

論文 アルカリ溶液に浸漬したアルカリ反応性堆積岩骨材の内部組織変化

白坂 徳彦^{*1}・魚本 健人^{*2}

要旨：遅延型膨張を示す堆積岩系骨材を促進条件(80°C)で NaOH 溶液に 7～30 日間浸漬し、アルカリシリカ反応におけるミクロレベルでの元素の移動を検討した結果を述べる。化学分析および EPMA 測定結果から Na は骨材をアタックしても骨材中には残留しないと考えられる。従って、本研究で対象とした骨材のアルカリシリカ反応の進行程度を評価するには、Si の濃度分布を定量的に測定するのが良い。

キーワード：アルカリシリカ反応、遅延型膨張骨材、反応性評価、元素濃度分布、元素溶出

1.はじめに

アルカリシリカ反応を反応速度論に基づき解析した報告がなされている[1]が、ミクロレベルの元素の移動に関しての検討は殆どなされていない[2]。本報告では、ミクロレベルでの元素の移動を明らかにすることを目的に、遅延膨張を示す堆積岩系骨材を対象とし、促進条件(80°C)での 7～30 日の浸漬実験を行い、所定材令で取り出した骨材を主に EPMA を用いて解析・検討した。

2. 試料と実験方法

2.1 試料と調製方法

堆積岩系骨材には、遅延型の膨張を特徴とするアルカリシリカ反応を引き起こすものがあると報告されている[3]。用いた試料は遅延型の膨張を示すとされる骨材 4 種であり、骨材の産地、岩石名、比重と JIS A 5308 で規定される化学法試験結果を表-1 に示す。実験には、各骨材を約

表-1 骨材の産地、岩石名、比重と化学法による分析値

試料名	産地	岩石名	見掛け 比重	Sc (mmol/l)	Rc (mmol/l)	判定
A	神奈川県	緑泥石砂岩	2.63	95	68	無害でない
B	愛知県	緑泥石砂岩	2.68	42	24	無害でない
C	愛媛県	緑泥石砂岩	2.66	86	52	無害でない
D	宮崎県	緑泥石砂岩	2.62	52	40	無害でない

10mm 角の大きさに切断したものを用いた。このカット骨材を、80°C 1N NaOH 25ml 溶液中に 7、14、30 日間浸漬した。浸漬個数は、EPMA 測定用には 1 個、溶出シリカ量・アルカリ消費量測定用には 2 個とした。

2.2 骨材の構成鉱物同定と骨材の内部組織

構成鉱物の同定には主に XRD 法を用い、さらに偏光顕微鏡を用いて薄片観察を行い同定鉱物の確認と XRD 法では困難な鉱物の同定を行った。また、骨材中の各鉱物粒の大きさ・分布等の内部組織の観察を薄片観察により行った。

*1 秩父小野田(株)中央研究所開発第 4 グループ (正会員)

*2 東京大学教授 生産技術研究所 第 5 部、工博 (正会員)

2.3 カット骨材切断面の色調

所定日数浸漬後、NaOH 溶液からカット骨材を取り出し、1インチのリングに入れ、樹脂含浸を行った。その後、カット骨材のほぼ中間部をリング・樹脂と共に低速カッターで切断し、表面研磨を行い、研磨後のカット骨材の色調を肉眼で観察した。

2.4 EPMAによる元素の2次元濃度分布の測定

表面研磨した切断面にカーボンを蒸着し、EPMAを用い、Si, Na の2次元濃度分布を測定した。アルカリを定量精度良く測定するためには、出来る限りプローブ電流を下げると共にプローブ径を大きくする必要があることが知られている[4]が、測定時間が長くなるという制約がある。そこで、測定条件は加速電圧 15kV, プローブ電流 $5 \times 10^{-8} A$, プローブ径 $15 \mu m$, 1ピクセル当たりの測定時間を 0.08 秒とした。Si の濃度分布測定では、石英(SiO_2)およびウォラストナイト($CaSiO_3$)を標準試料として用い、検量線法により X 線カウント数を SiO_2 濃度に変換した。Na の濃度分布に関しては、外部から移動・浸透する Na のみを表示するために、 Na_2O を最大 10.8% 含む斜長石中の Na が表示されないよう、EPMA に付属する画像処理システムでデータ処理を行った。

2.5 溶出シリカ量・アルカリ消費量の測定

溶出シリカ量・アルカリ消費量は、JIS A 5308 で規定されている化学法に準拠して行った。試料形態が 10mm 角で重量が 4.8~6.7g、浸漬日数が 7, 14, 30 日とした以外の測定条件および分析方法は全て化学法と同一とした。但し、試料重量が一定ではないので、Sc, Rc の値は試料重量が 25g の場合の値となるよう比例計算で補正した。

3. 実験結果

3.1 骨材の構成鉱物と内部組織

写真-1 に骨材の偏光顕微鏡写真を示す。XRD 法による同定結果は 4 種の骨材とも同じで、

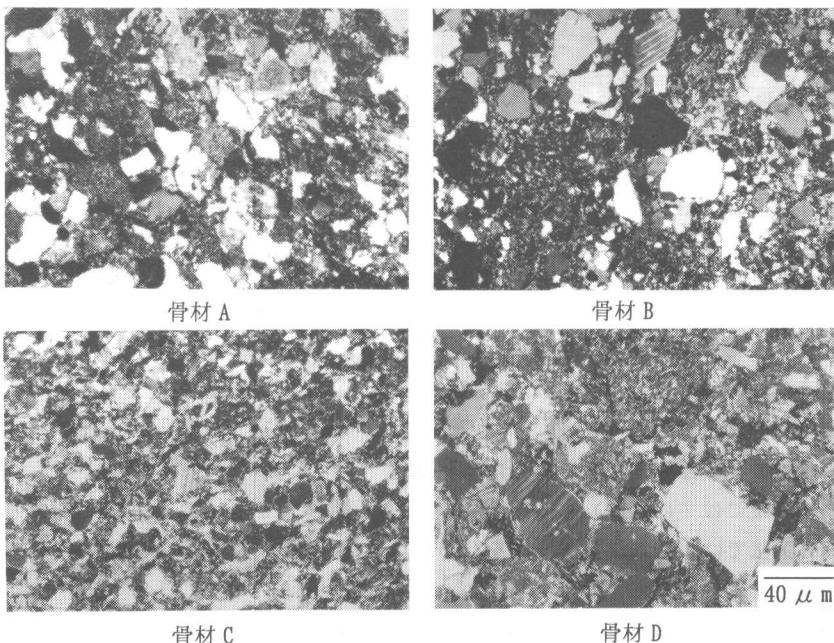


写真-1 骨材の偏光顕微鏡写真（クロスニコル）

石英、斜長石、緑泥石、粘土鉱物の4種であった。薄片観察では、全試料で微少量の方解石が認められた。骨材Aは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 程度と等粒の石英、斜長石、緑泥石が主で、緑泥石の変質の程度は一番進んでいた。骨材Bは、石英が数ミクロンから $40\text{ }\mu\text{m}$ 程度と粒度分布の幅が広く、緑泥石の変質の程度は骨材Aについて進んでいた。骨材Cは $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度と等粒の石英が主で、緑泥石の変質の程度は様々であった。骨材Dは、石英が数ミクロンから $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度と粒度分布の幅が広く、緑泥石の含有量は最も少なかった。

3.2 カット骨材切断面の色調

写真-2に4種の骨材の各浸漬日数でのカット骨材切断面の色調を示す。全骨材において、浸漬日数7日で最表面から $0.5\sim2\text{mm}$ 厚の外周部、14日で約 2mm の厚の外周部が中心部に見られる元来の黒色から白色に変化した。さらに30日となると 10mm 角のカット骨材断面全域が白色に変化した。各試料についてEPMAにより採取したSi, Naの濃度分布と比較すると全試料において各浸漬日数で色調変化とSiの濃度分布とほぼ一致した。即ち、白色部ではSi濃度が低く、黒色部では高かった。また、Naの濃度分布とは全試料で対応しなかった。このことから白色化の主原因はSi濃度の低下によるものであると考えられる。

浸漬日数が7日の試料間で白色部の厚さが異なるのは、同一骨材中のバラツキの方が試料間の相違よりも大きい可能性が高いと考えられるので、今後、再実験を行い試料間の相違と同一骨材中のバラツキとどちらの影響が大きいのかを確認する予定である。

3.3 EPMAによるSiの2次元濃度分布

各試料の白色化した外周部の平均 SiO_2 質量%を表-2に示す。また、4種の試料の中で浸漬日数に伴いSi濃度分布が最も大きく変化した試料CのSiの2次元濃度分布を写真-3に示す。Si濃度ベースではなく、実験方法で述べたように SiO_2 質量%で表示しており、レベルバー上端の最も白い部分で SiO_2 質量%が100%、中央部の灰色の部分が50%に相当する。浸漬日数が7日の場合では、骨材中の約数mmの厚さの最外周部を除き、 SiO_2

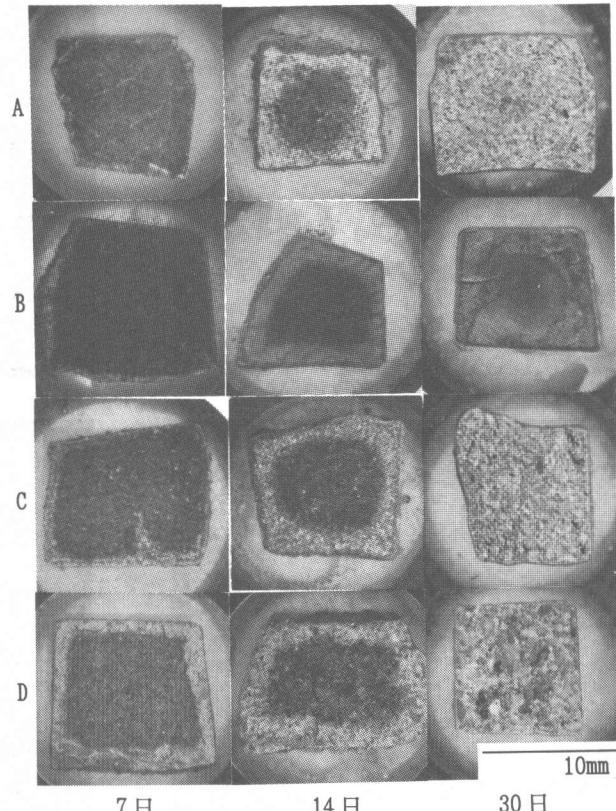
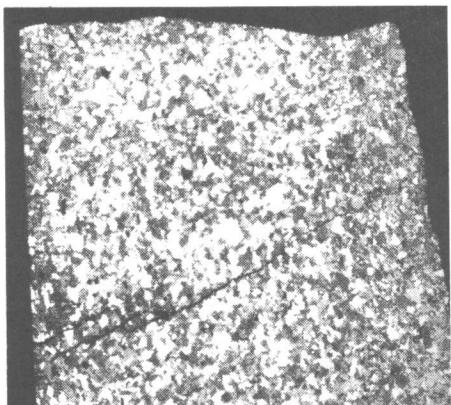


写真-2 カット骨材切断面の色調

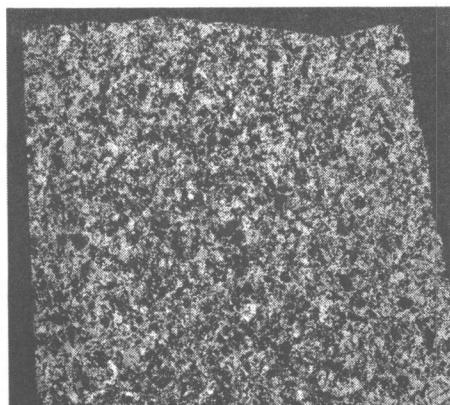
表-2 外周部の平均 SiO_2 質量%

試料名	浸漬 14 日	浸漬 30 日
A	47	44
B	66	32
C	45	42
D	66	61

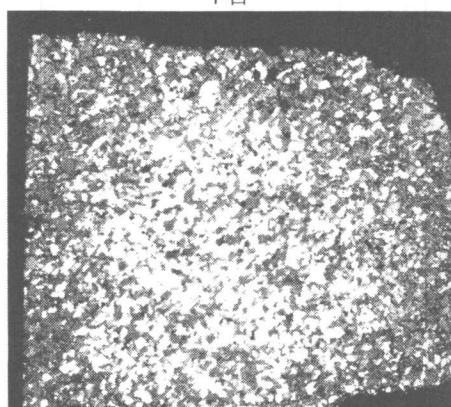
質量%は各組成鉱物の本来の SiO_2 含有量に等しい。浸漬日数が 14 日となると、約 2mm の厚さの最外周部の平均 SiO_2 質量%が約 50%に低下した。さらに浸漬日数が 30 日では、石英の SiO_2 質量%が約 80%に減少した。石英以外の鉱物部分の平均 SiO_2 質量%は 50%以下であった。このことから促進条件(80°C)下で浸漬日数が 7 日以上の場合、Si が移動・溶出し、30 日となると 20 μm 程度と隠微小質でない石英からも Si が移動・溶出すると言える。



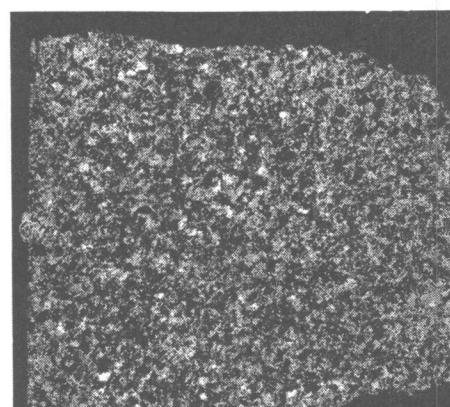
7 日



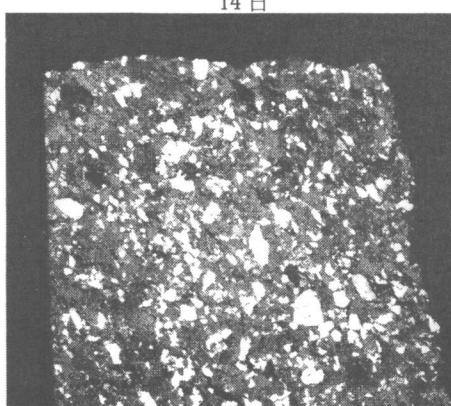
7 日



14 日



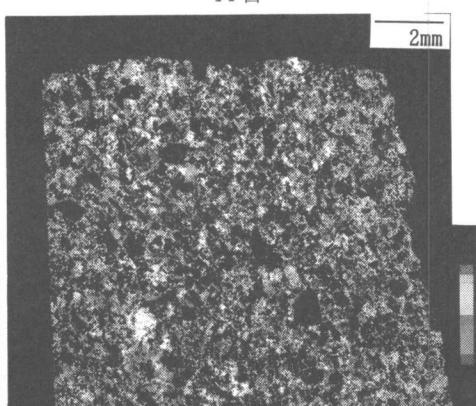
14 日



30 日



写真-3 骨材 C の SiO_2 質量%濃度分布



30 日



写真-4 骨材 C の Na の濃度分布

3.4 EPMAによるNaの2次元濃度分布

斜長石中のNaが表示されないようデータ処理を行った結果、4種の骨材のいずれの浸漬日数においてもNaの濃度分布にSiの濃度分布に見られたような外周部と中心部での濃度の相違は認められなかった。1例として骨材CのNaの濃度分布を写真-4に示す。レベルバー横の値はX線カウント数を示しており、30, 60, 500という値はNa₂O質量%換算にすると、それぞれ0.2, 0.4, 3.1%に相当する。後述するように、4種の骨材のアルカリ消費量がいずれの浸漬日数でも約200mmol/lとほぼ一定であったことと考え合わせると、データ処理をして得られた外部から移動・浸透するNaの濃度分布が一様であったことと矛盾しないと考えられる。

石英粒子がNaOH溶液に接触した際に、シロキサン結合が切断されると共にシラノール基の中和反応が起こるという図-1のようなモデルが知られている[5]。本報告で使用したいずれの骨材においても浸漬日数に関わらず外部から移動・浸透するNaの濃度分布が一様であったという実験結果より、シロキサン結合が切断されると共にシラノール基がNaにより中和され、ゲルが生成するものの、新たなシロキサン結合が切断されるために、NaOHの供給が必要であるとは考え難い。むしろある個数のシロキサン結合が切断されシラノール基が中和した時点で、Siは石英の結晶格子から外れて溶出し、これと同時にSi-ONaとしてトラップされていたNaが再度NaOHとなり、このNaOHが再び石英粒子をアタックするものと考えられる。本実験で使用した骨材をモルタル・コンクリートに使用した場合、どのようになるかが今後の検討課題である。

3.5 溶出シリ力量・アルカリ消費量

4種の骨材の各浸漬日数における溶出シリ力量(Sc)とアルカリ消費量(Rc)を図-2に示す。アルカリ消費量は骨材種・浸漬日数に関わらず約200mmol/lであったのに対し、溶出シリ力量は浸漬日数と共に増加し、EPMAのSi濃度分布測定結果から得られたSiが移動・溶出するという結果を裏づけるものと考えられる。また、骨材Dの浸漬30日での溶出シリ力量が約1400mmol/lと最も少なく、骨材Bで約2500mmol/lと最も多いという結果は、浸漬日数30日のEPMAのSi濃度分布において骨材Dの外周部の平均SiO₂質量%が約60%と最も高く、骨材Bで約30%と最も低かったことと良く対応した。

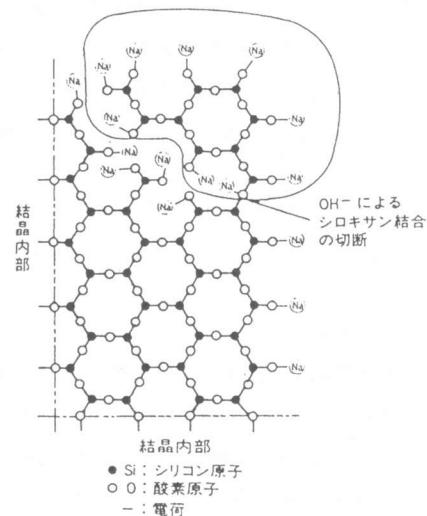


図-1 シロキサン結合切断モデル

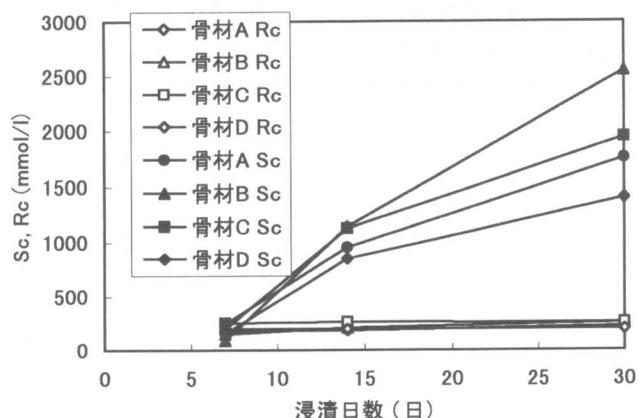


図-2 溶出シリ力量とアルカリ消費量の経時変化

4. 結論

アルカリシリカ反応において遅延膨張を示す堆積岩系骨材を対象に、促進条件下で NaOH 溶液に浸漬し、所定材令で取り出した試料のミクロレベルでの元素の移動を解析・検討し、以下のような結論を得た。

- (1) 骨材の構成鉱物は、石英、斜長石、緑泥石、粘土鉱物と微少量の方解石であった。
- (2) 浸漬した骨材の切断面は、浸漬日数が長くなるに伴い、外周部から白色化が進むのが認められた。この白色化の主原因は Si 濃度の低下によるものである。
- (3) 化学分析および EPMA 測定結果から浸漬日数が長くなるに伴い Si は骨材からの溶出量が増加するのに対し、Na では骨材中の濃度分布に変化が認められなかった。このことから Na は骨材をアタックしても骨材中には残留しないと考えられる。
- (4) 本研究で対象とした骨材のアルカリシリカ反応の進行程度を評価するためには、Si の濃度分布を定量的に測定するのが良い。

謝辞 本研究の中で EPMA による測定を行うにあたり、株式会社 島津製作所からは貴重な御助言を頂きました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- [1]古澤靖彦,魚本健人:アルカリ・シリカ反応の進行を定量的に予測する新しい判定システム、コンクリート工学論文集、Vol.3、No.2, pp.15-25、1992.7
- [2]Diamond, S., Barneybeck Jr, R.S. and Struble, L.J.: On the Physics and Chemistry of Alkali-Silica Reactions, Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S252/22, Mar./Apr. 1981
- [3]田村 博,高橋利一,大橋正治:コンクリートのアルカリ骨材反応性判定試験,コンクリート供試体によるアルカリ骨材反応判定試験方法に関するシンポジウム, 社団法人日本コンクリート工学会, pp.67-74、1991.7
- [4]正木俊行:電子線照射下におけるガラス中のナトリウムの挙動、島津評論、Vol.47、No.1, pp.133-139、1990.5
- [5]中野錦一:アルカリ骨材反応の機構、セメント・コンクリート化学とその応用、pp.93-101、1987.8