

論文 アルカリ骨材反応性に関する一考察

中村秀三*1・富田治*1・小島明*1

要旨:山砂を対象に反応鉱物の溶解を制御する因子ならびに膨張について考察を加えた本試験の範囲内において、山砂はアルカリを吸収し、その能力は BET 比表面積に比例すること、吸収によってアルカリ濃度が減少すると反応鉱物の溶解が抑制され、コンクリートの膨張が低減されることが結果として得られた。

キーワード:アルカリ骨材反応, 化学法, 膨張, 溶解シリカ量, アルカリ消費量

1. はじめに

アルカリ骨材反応は、骨材中の特定の鉱物(シリカ質)がコンクリート(セメント)中のアルカリと反応し、生じたアルカリシリカゲルが吸水膨張することによりコンクリートにひび割れを生じさせるものと言われている。

そして、コンクリート中のアルカリ濃度が高い程、アルカリーシリカ反応の速度が速く、かつ、アルカリシリカゲルの生成量が多くなること、生成したアルカリシリカゲルの量が多いほどコンクリートの膨張量が大きくなること示されている^{1),2),3)}。

しかし、アルカリ濃度と鉱物の溶解、鉱物の溶解と膨張の間にどのようなメカニズム的また量的関係があるかを十分説明するには蓄積された知見が十分とはいえない。

そこで本研究では、鉱物の溶解特性とコンクリートの膨張量とのメカニズム的かつ量的関連性を解明することを目的に、試料に1採取場の20箇所から採取した山砂を用い、砂の特性をX線回折ならびに BET 比表面積により、溶解特性を JIS A 1145 化学法により、膨張量を JIS A 1804 迅速法に準じた方法で評価し、それぞれの関連性を解析、考察した結果を報告する。

2. 試験概要

2.1 試料砂採取

色や粒度の異なる砂が水平層状に堆積している山から土砂を採掘している現場切羽より適当

に場所を変え、20箇所より試料(1試料約20kg)を表層からスコップを用いて採取した。現場は、大昔に河川により運ばれた砂が堆積した場所が隆起(水位が下がり)し山となった場所なので、砂は粘土等をも含む多様な鉱物を含有するものである。

採取した試料には砂利を含むものもあったので5mmふるいで粗大粒を取り除き、絶乾状態に乾燥したものを以下の試験に供する試料とした。

2.2 試料砂中の鉱物同定

試料砂より約100gを採取し、ディスクミルで粉砕(75 μ m全通)したものをX線回折装置(CuK- α)にかけ5°~60°の範囲を0.02°ステップでX線回折パターンを測定した。

なお、化学法用に調整した試料の内、任意の9試料については、溶解前ならびに化学法にて溶解した残渣についてもX線回折パターン(5°~70°)を測定した。

2.3 比表面積の測定

化学法用に調整した試料の内、6試料について BET 比表面積を測定した。

2.4 溶解シリカ量とアルカリ消費量の測定

JIS A 1145 骨材のアルカリシリカ反応性試験方法(化学法)に準じて、試料の溶解シリカ量(Sc)とアルカリ消費量(Rc)を測定した。なお、選択した6試料については、化学法を行った後の液中のNa, Ca, Alイオンの定量をICP(誘導結合プラズマ分析装置)を用いて行った。

*1 太平洋セメント(株)中央研究所 研究開発部 資源開発チーム (正会員)

2.5 膨張量の測定

JIS A 1804 コンクリート生産工程管理用試験方法—骨材のアルカリシリカ反応性試験方法(迅速法)に準じて、試料を用いたモルタルバーの長さ変化率、相対動弾性係数、重量変化を測定した。ここに、迅速法の試料は粒度調整をせず縮分し分取しただけのものを用いた。また、試験に用いたセメントは、 $R_2O=0.46\%$ ($Na_2O=0.22\%$, $K_2O=0.37\%$), $Na(OH)$ を添加してモルタル中の全アルカリ量がセメント質量の2.5%となるよう調整した。なお、モルタルバーを水浸してオートクレーブする時の水量は、モルタルバー1本あたり400ccとした。

3. 試験結果

3.1 X線回折の結果

(1) 試料中の鉱物の同定

X線回折で得られたチャートを図-1に示す。20試料の回折パターンに顕著な差は見られなかった。

通り一遍のX線回折から正確な鉱物を同定することは難しいが、 20.8° , 26.6° , 36.5° , 39.5° , 40.2° , 42.5° , 45.8° , 50.1° に明瞭なピークが見られることから、主要鉱物は石英であると判定した。石英の5重線から求めた結晶度⁴⁾(ここでは 67.7° 位置と 67.8° 位置の強度比)は、 $0.55\sim 0.66$ (化学法用10試料)であった。ちなみに、結晶 SiO_2 粉末試薬は0.8程度の値であった。

次に、 $27.7^\circ\sim 28.0^\circ$ の連続して現われる大きなピークから長石類がかなり含有しているものと判定し、 23.5° , 24.5° , 25.6° のピークから長石類は灰長石、曹長石、正長石と判定した。さらに、各ピークの強度比から長石類の中では灰長石の存在が大きいと判断した。なお、 30° 付近のピークならびに 35° 付近のピークは、第n強度の長石類のピークと判定した。

クリストバライト 21.9° のピークは灰長石のピークと重なり、X線回折の結果のみから存在を明確に同定するには至らなかった。

20° 以下には、ほとんどピークは認められず、

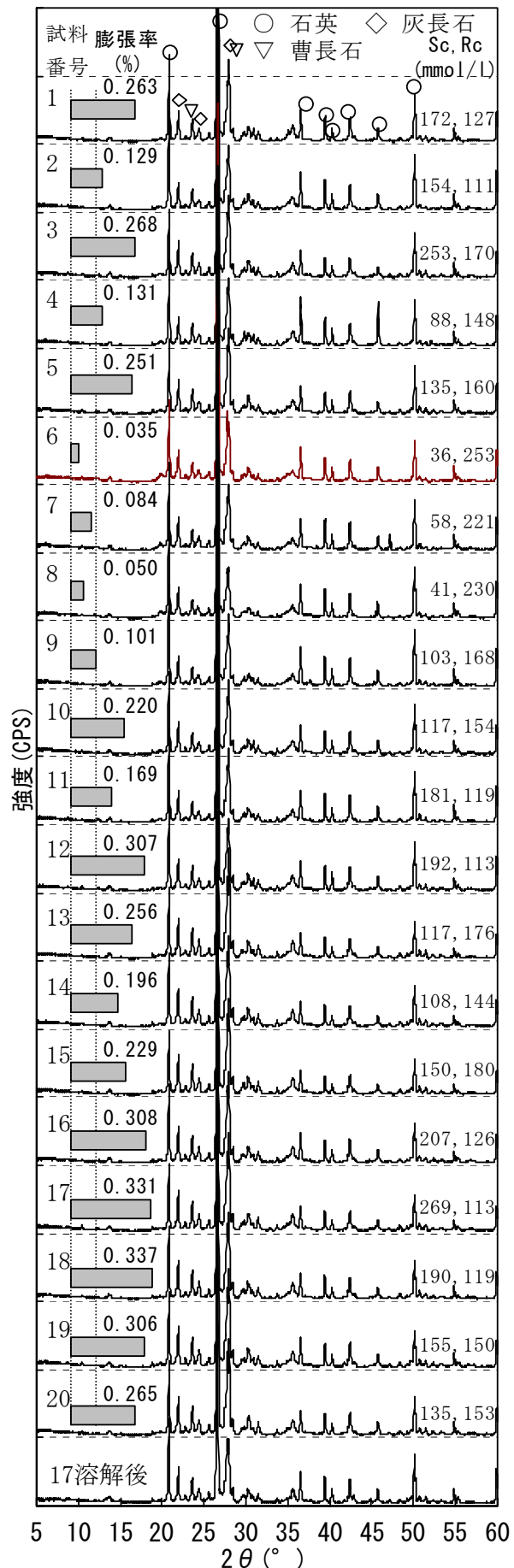


図-1 砂のX線回折測定結果

沸石類や粘土類の顕著な存在はないものと思われた。

(2) 化学法溶解前後の X 線回折パターン之差

図-1 の一番下に化学法で Sc の一番多かった試料 17 の化学法後の溶解残渣の X 線回折パターンを示す。特に溶解によって消失したピークは無く、全体的にパターンそのものに溶解前後で顕著な差は見られなかった。

詳細に溶解によるピーク変動を見るため、任意の 10 試料について溶解前後のピーク差を示した図(上), さらに 21.9° のピーク差と Sc(下左)ならびに 21.2° ~22.2° のピーク差の積分値減少比と Sc(下右)の関係の図をまとめて図-2 に示す。溶解後に明らかにピークの減少が見られたのは 21.9° の位置のみであった。21.9° のピーク減少量と Sc の間には相関が見られないが、付近を積分して測定変動の影響を少なくすると Sc との相関が見られた。20.8° , 26.6° の石英のピークならびに 27.7° ~28° の長石のピークでは増加したものと減少したものがあり、また、これらの角度前後まで積分してみてもやはり増加したものと減少した試料の両者が存在した。

3.2 比表面積の測定

BET 比表面積の測定結果を表-1 に示す。化学法用の試料は、粒度を 0.15~0.3mm に揃え、かつ、水洗されているが、BET 比表面積は 2.85~9.47m²/g と試料により大きく異なった。

3.3 溶解シリカ量とアルカリ消費量の測定

化学法の測定結果(Sc,Rc:mmol/l)を図-1 中の右端に記載した。Sc は 36~269mmol/l 平均 143mmol/l, Rc は 111~253mmol/l 平均 157mmol/l で、JIS の判定が「無害のもの」11 個, 「無害でない」もの 9 個であった。

Sc と Rc の関係を整理したものを図-3 に示す。SiO₂ の溶解のためにアルカリが消費されているのだとすると、Sc の増加に伴って Rc が増加するはずである。しかし、結果は逆で、Sc の増加に伴って Rc が減少した。

化学法後のろ液中の Na, Ca, Al イオン濃度の測定結果を表-2 に示す。

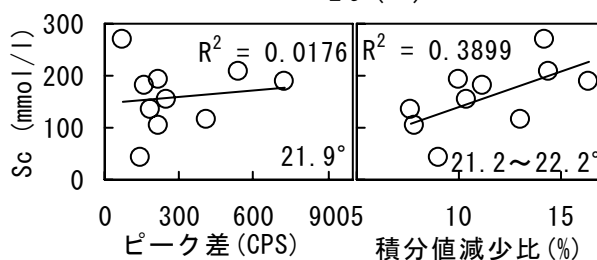
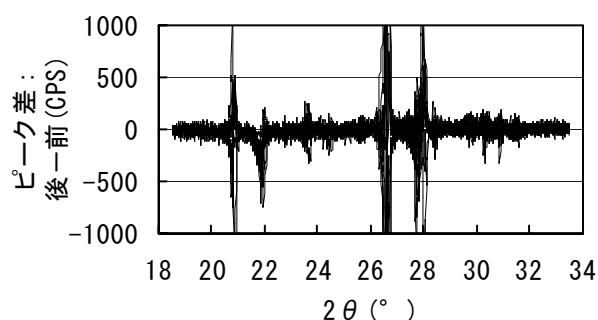


図-2 化学法溶解前後の X 線回折差

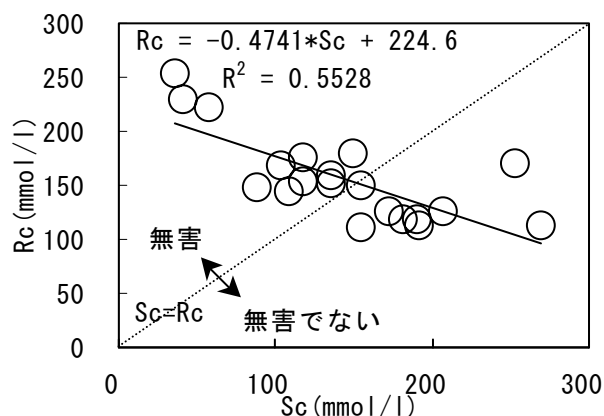


図-3 化学法の Sc と Rc の関係

表-1 試料(化学法用)の BET 比表面積 (m²/g)

| 試料 | 2 | 4 | 6 | 15 | 17 | 19 |
|-----|------|------|------|------|------|------|
| 測定値 | 2.93 | 4.18 | 9.47 | 5.35 | 2.85 | 4.42 |

表-2 化学法ろ液中のイオン濃度 (mmol/l)

| 試料 | ろ液中イオン濃度 | | | Rc | Na+Rc |
|----|----------|------|------|-----|-------|
| | Na | Ca | Al | | |
| 2 | 883 | 5.0 | 0.02 | 111 | 994 |
| 4 | 862 | 7.8 | 0.00 | 148 | 1010 |
| 6 | 749 | 17.6 | 0.00 | 253 | 1002 |
| 15 | 839 | 6.0 | 0.03 | 180 | 1019 |
| 17 | 893 | 4.5 | 0.16 | 113 | 1006 |
| 19 | 857 | 6.0 | 0.01 | 150 | 1007 |

ろ液中に若干の Ca イオンは認められたが、Al イオンはほとんど認められなかった。

ろ液中の Na イオン量(ろ液中でアルカリシリカゲルの沈殿は見られず、かつ、測定法が ICP なので SiO₂ と反応したのものも含む)は当初の溶解液 1000mmol/l より減少しており、千野⁵⁾、森野⁶⁾らが指摘しているように、骨材へ吸収された分があることが示された。

つまり、本試験では化学法により測定される Rc が骨材への Na の吸収による溶解液の Na 濃度の低下を示し、この吸収により低下した濃度により骨材の溶解が抑制されていると考えられる。

3.4 膨張量の測定結果

迅速法に準じた膨張率の測定結果を図-1 の左端に数値と棒グラフで記載した。膨張率が 0.1%(破線)を下回ったもの(無害判定)はわずかに 3 試料のみであった。これらの化学法の結果はいずれも「無害」かつ Sc が少ないもの 3 つであった。最も膨張したものの長さ変化率は 0.34%を記録した。

図-4 に長さ変化率と相対動弾性係数ならびに重量変化率との相関を示す。本実験では長さ変化率 0.1%の時の相対動弾性は約 70%で 85%以上(無害)となったものは無かった。

長さ変化率が増加するに従い重量は増加し、重量変化は吸水によって起こったとすると、長さ変化率から求めた体積増加量の約 3 倍の吸水量があったことになる。

4. 考察

4.1 Sc と長さ変化率の関係

化学法の Sc と迅速法の長さ変化の関係を図-5 に示す。Sc が増加すると長さ変化率も増加し、両者の間には良い相関が見られる。骨材のアルカリによる溶解性の難易がコンクリートの膨張の大小を制御していると思われる。

反応条件が異なるので、迅速法での骨材の溶解量が化学法の場合と同じとは言えないが、Sc=100mmol/l で 0.12%の膨張を生じたとすると、

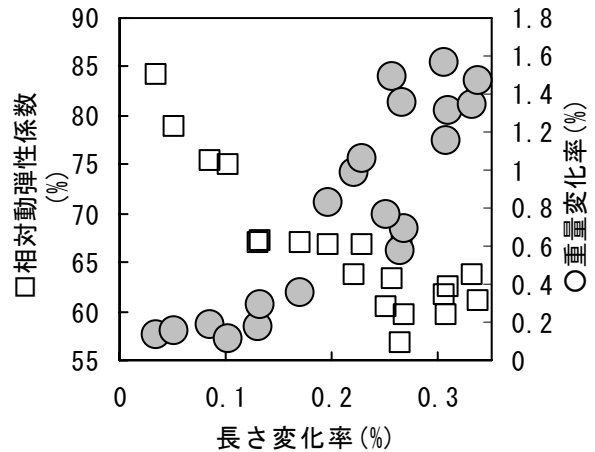


図-4 迅速法の結果の相関

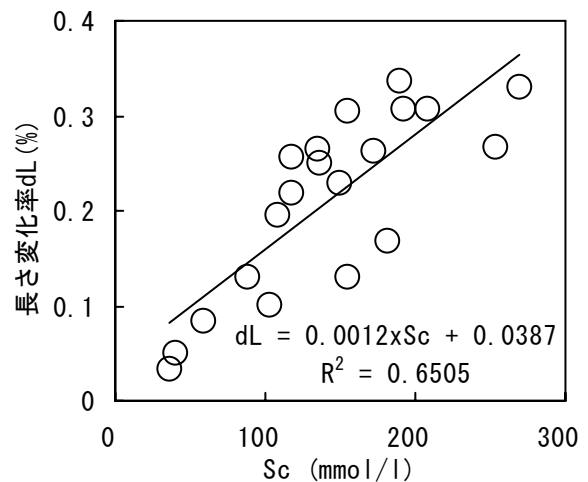


図-5 Scと長さ変化の関係

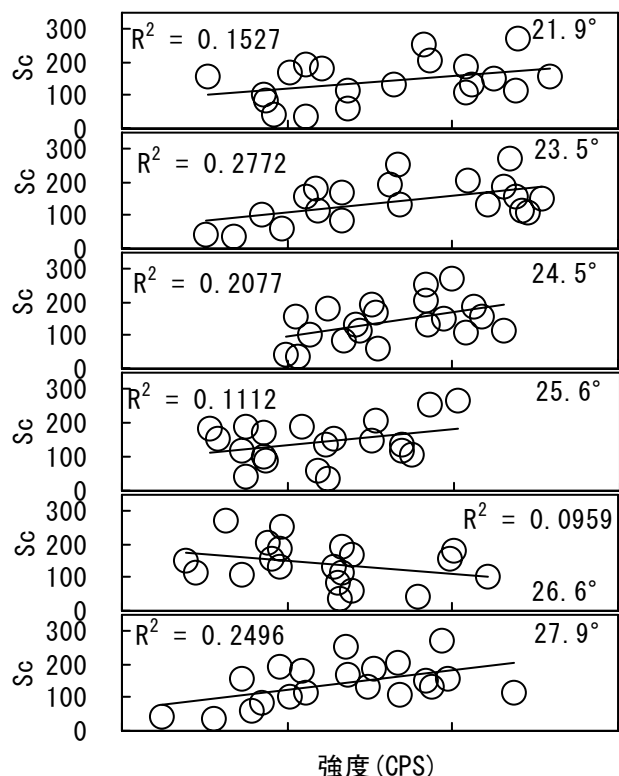


図-6 各ピーク強度と Sc の関係

モルタルバー1 本中の骨材の SiO₂ 溶解量は 0.372cc, モルタルバーの体積膨張量は 0.922cc となる。溶解した SiO₂ の膨張がすべてモルタルバーの膨張に現われたとすると, 溶解した SiO₂ により生成したアルカリシリカゲルは 2.5 倍膨張したことになる。

4.2 反応鉱物の推定

図-2に示した21.9° ピークの化学法溶解による減少から, クリストバライトが反応しているものと思われる。ただし, 相関の悪さなどから, 反応全てがクリストバライトで賄われているとは思えない。

溶解前試料の 21.9°, 23.5°, 24.5°, 25.6°, 26.6°, 27.9° のピーク強度と Sc との関係を図-6に示す。21.9°, 23.5°, 27.9° の各ピーク強度と Sc の間には非常に弱い相関が見られ, 化学法における長石類, 特に灰長石の溶解を疑わせる。溶解前後の X 線回折差を示した図-2において 27.9° に明確な減少が示されなかったのは, Sc が最大の 269mmol/l のものでも骨材質量の 1.6% (SiO₂ 換算) が溶解したのみで, 通り一遍の X 線回折では誤差に埋もれて検出できなかったものと思われる。また, 迅速法の長さ変化(dL) との関係を示した図-7からは, 21.9°, 23.5°, 27.9° の各ピーク強度と長さ変化の間に比較的強い相関が認められ反応条件のより厳しい迅速法では, 灰長石の反応も比較的大きなものであったと思われる。

26.6° 石英のピーク強度と Sc には相関は見られなかった。また, 迅速法の長さ変化とは逆相関を示した。これらのことから, 化学法ならびに迅速法では本試料に含まれる石英の反応は無かったものと思われる。

4.3 骨材の反応量を制御する因子

骨材の反応量(Rq)は, 反応鉱物の含有量(Mr)と反応に関与するアルカリ量(A)によって決定されると考えられる。反応に関与するアルカリ量は, 本試験では骨材への吸収量によって左右され, その吸収量は Rc に等しい。そこでアルカリ量が減少することで反応量が減少すること

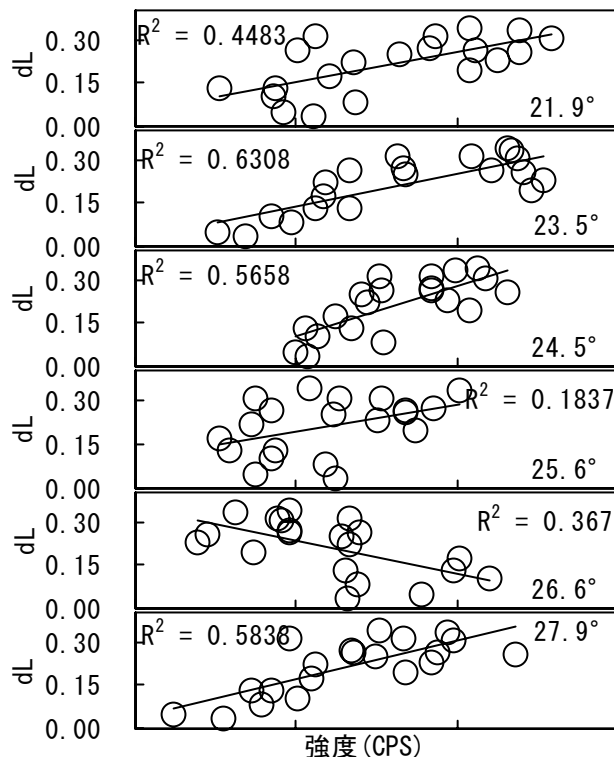


図-7 各ピーク強度と長さ変化(dL)の関係

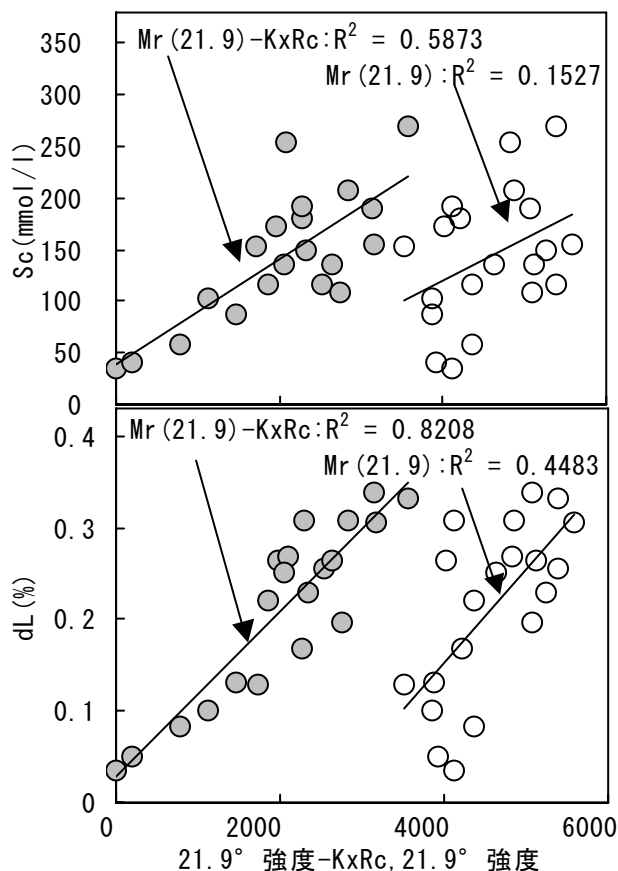


図-8 骨材の反応量と反応鉱物量関与・アルカリ量の関係

を、反応鉱物が R_c 分減少したと見立てて

$$R_q = M_r - K \times R_c \quad (1)$$

(ここに K は実験定数)

の関係を考える。

反応鉱物含有量をクリストバライトと灰長石の X 線回折の合成ピークである 21.9° の強度とし、反応量を S_c とした両者の関係ならびに反応量を迅速法の長さ変化(dL)とした両者の関係を 図-8 に示す。ここに K=16.2 とした。

反応に関与するアルカリ量により反応鉱物量を補正することにより、骨材反応量との相関性が強まり、式(1)に示した考え方は妥当であると考えられた。しかし、S_c との相関では 図-3 に示した S_c と R_c の相関性とほぼ変わらなかったのは、化学法の反応条件では、主にクリストバライトが反応し、その定量精度が良好でないことによると考えられる。

4.4 反応関与アルカリ量を制御する因子

図-9 に、化学法試料の BET 比表面積と R_c の関係を示す。両者の間には非常に良好な相関があり、溶解液中からのアルカリの消失は試料表面に吸着することで起こったと考えられる。なお、X 線回折結果(図-1)から、比表面積を増加させている粘土等特定の鉱物を同定することはできなかった。

5. まとめ

アルカリ骨材反応について、反応鉱物の溶解を制御する因子ならびに膨張について考察を加えた本試験の範囲内において以下の結果が得られた。

- (1)アルカリ骨材反応に関与する鉱物としてクリストバライトと灰長石が考えられ、クリストバライトは容易に反応する鉱物であると考えられた。
- (2)骨材の反応量と反応によって生じる膨張量は比例すると考えられた。
- (3)骨材の反応量は、反応鉱物量と関与アルカリ

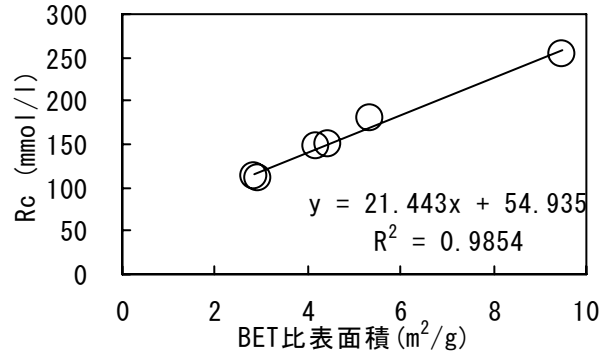


図-9 化学法試料の BET 比表面積と R_c の関係

量によって制御され、関与アルカリ量は添加アルカリ量から骨材へ吸収された分を除いたものであると考えられた。

(4)溶解液中のアルカリは、骨材表面に吸着することで液中から消失し、吸着量は BET 比表面積に比例すると考えられた。

参考文献

- 1)中野錦一：アルカリ骨材反応の種類、メカニズムおよび特徴、コンクリート工学, Vol.24, No.11, pp.17-22, 1986
- 2)小林一輔,森弥広：アルカリシリカ反応によるコンクリートの膨張挙動とゲルの組成、コンクリート工学年次論文報告集, Vol.11, No.1, pp.87-92, 1989
- 3)魚本健人,古澤靖彦：アルカリ・シリカ反応によるモルタルバーの膨張挙動を予測するモデルの構築、コンクリート工学論文集, Vol.3, No.1, pp.109-119, 1992
- 4)MURATA,K.J. and NORMANM.B. II : AN INDEX OF CRYSTALLINITY FOR QUARTZ, American Journal of Science, Vol.276, Nov., pp.1120-1130, 1976
- 5)千野裕之ほか,アルカリ液中での骨材によるアルカリ濃度減少に関する実験検討,コンクリート工学年次講演論文集, pp.69-72, 1986
- 6)森野奎人ほか：スメクタイトを含む安山岩のアルカリ骨材反応性,粘土科学, Vol.27, No.3, pp.170-179, 1987