

論文 種々の骨材のアルカリ溶液による溶解挙動

森 大介^{*1}・中村 秀三^{*2}

要旨：アルカリ骨材反応における骨材溶解挙動を明らかにすることを目的に、アルカリ溶液 (NaOH, KOH) に石英, クリストバライトおよびトリジマイトの含有量が異なる 12 種類の骨材を浸漬し, Si の溶解, 溶液中の Na および K の変化を測定した。石英, クリストバライトおよびトリジマイトの Si の溶解挙動は異なった。Na および K の挙動は, アルカリ溶液から骨材への吸着が推察された。

キーワード：骨材, アルカリ溶液, 溶解試験, アルカリ骨材反応, 反応性鉱物

1. はじめに

骨材のアルカリ骨材反応性の判定・評価には, JIS A 1146(モルタルバー法), JIS A 1145(化学法), JIS A 1804(迅速法), ASTM C1260, デンマーク法¹⁾等の多くの試験方法がある。これらの試験の判定および評価結果は, 工学的に有用であるが, 必ずしも同一でない場合も見受けられる。アルカリ骨材反応(AAR)は, コンクリート中の細孔溶液中のアルカリが, 骨材中の反応性鉱物(石英(Qu), クリストバライト(Cr), トリジマイト(Tr)等)を溶解し, アルカリシリカゲルが生成, これが吸水により膨張するものと言われる。各種試験方法は, この溶解と膨張に着目している。しかし, その溶解挙動と膨張の関係等のメカニズムを量的な関連から説明するには十分なデータ蓄積がされていないと考えられる。

筆者らは, これらの点の検討を進めるにあたり, 溶解挙動の基礎的検討を行ない, 鉱物により溶解の量や速度が異なる

ことを報告した²⁾。また, Na, K の骨材からの溶解による AAR への影響も懸念されている^{3), 4)}。

本研究では, 溶解挙動の量的評価を目的とし, 反応性鉱物(Qu, Cr, Tr)の含有量が異なる 12 種類の骨材をアルカリ(NaOH, KOH)溶液に浸漬し, Si 溶解や Na, K の挙動の検討をした。

2. 実験概要

2.1 使用骨材

実験に使用した骨材の性状を表-1 に示す。骨材は, Qu, Cr および Tr を含有する 10 種類, および, 比較として石灰石砕石 2 種類を選定した。

表-1 使用骨材の性状

試料記号		An-O	An-K	Sn-O	Sn-I	Ru-A	Ch-F	Ch-O	L-G	L-T	S-S	S-Y	S-C	
密度(g/cm³)		2.66	2.52	2.63	2.63	2.60	2.57	2.63	2.68	2.69	2.59	2.54	2.50	
吸水率(%)		1.67	2.84	0.64	0.59	0.73	1.12	0.69	0.60	0.48	1.99	2.51	2.73	
化学組成 (%)		SiO ₂	59.28	57.10	70.74	71.98	74.10	92.50	73.62	0.94	0.25	74.10	74.40	70.20
		CaO	7.14	9.08	3.12	2.56	0.89	0.25	1.25	53.07	56.52	3.58	3.78	4.49
		MgO	2.57	2.19	1.16	1.52	0.17	0.28	1.26	2.78	0.69	1.54	1.51	1.23
		Na ₂ O	3.14	2.63	3.81	2.96	2.79	0.49	3.38	0.00	0.00	2.06	2.06	2.72
		K ₂ O	1.90	0.67	3.03	3.88	4.79	1.00	2.48	0.03	0.01	1.51	1.53	1.68
鉱物 構成 ¹⁾ (XRD)	石英	1	1	6	7	7	9	6	0	0	5	5	4	
	長石類	7	9	4	3	3	1	4	0	0	5	5	5	
	Cr ²⁾	1	+	0	0	0	0	0	0	0	+	++	+++	
	Tr ³⁾	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	カルサイト	0	0	0	0	0	0	0	9	10	0	0	0	
	ドロマイト	0	0	0	0	0	0	0	1	+	0	0	0	
化学法 ⁴⁾ (mmol/l)	Sc	685	20	49	34	52	332	76	2	5	121	139	152	
	Rc	101	272	42	29	45	45	42	299	40	114	116	132	
骨材種類など		砕石 安山岩		砕石 砂岩		砕石 流紋岩		川砂利 チャート		砕石 石灰岩		山 砂		

注) 1): 数値は相対量, +:微量, 2): クリストバライト, 3): トリジマイト, 4): JIS A 1145

*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 工修 (正会員)

*2 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 チームリーダー (正会員)

2.2 実験方法

(1) 骨材溶解試験

骨材は、5mm 以下に粉碎し、粒度分布を JIS A 1146 で使用する細骨材の粒度に調整して溶解試験に使用した。なお、S-S、S-Y および S-C は、0.15mm 未満および 5mm 以上を除去し、粒度調整せずに使用した。アルカリ溶液は、1mol/L の NaOH 溶液および 1mol/L の KOH 溶液の 2 種類とした。溶解試験の方法は、既往の文献³⁾を参考した。骨材試料 200g およびアルカリ溶液 800ml を 1L の蓋付きのポリプロピレン容器に入れ、60℃の恒温層内に試験材齢 56 日まで保管した。各容器の溶液を、7 日間ごとに 10mL ずつ採取した。採取した溶液は、ICP(誘導結合プラズマ)発光分析装置を使用して Si、Na および K 濃度の測定をした。なお、材齢 56 日のみ Al および Ca 濃度を測定した。

(2) 試料質量測定および XRD 分析

材齢 56 日で浸漬終了後、骨材試料(溶解後試料)の質量を測定した。その後、溶解鉱物の同定を行なうため、溶解後試料は粉碎し、溶解前と同一の試料と共に XRD 分析を行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 浸漬溶液中の各種イオン

(1) Si の溶解挙動

図-1 に溶解試験におけるアルカリ溶液中の Si 濃度の経時変化を示す。Cr および Tr を含有する An-O は、NaOH 浸漬で材齢 28 日以降、KOH 浸漬で 35 日以降に Si 濃度が一定となり、Si の溶解はほぼ終了したと考えられた。一方、反応性鉱物のうち、主に Qu を含有する An-K、Sn-O、Sn-I、Ru-A、Ch-F、Ch-O、S-S、S-Y および S-C は、Si の溶解は終了していない。

NaOH 溶液に浸漬した場合は、KOH 溶液に浸漬した場合に比べ Si の溶解

速度は速く、その速度比は骨材によって異なっていた。既往の文献⁵⁾によると、Qu を含有する骨材の NaOH 溶液と KOH 溶液への Si 溶解速度が異なることが報告されている。An-O の NaOH 溶液と KOH 溶液での最終溶解量は同等なことから、Cr および Tr を含む骨材でも同様な傾向が確認された。

図-2 に、化学法の Si 溶解量(S_c)と溶解試験の NaOH 浸漬による Si 溶解量の関係を示す。両者の浸漬溶液の量および骨材試料の量が異なるため、Si 溶解量は、浸漬溶液中の Si 量を骨材試料の単位質量当りに換算して比較した。化学法の

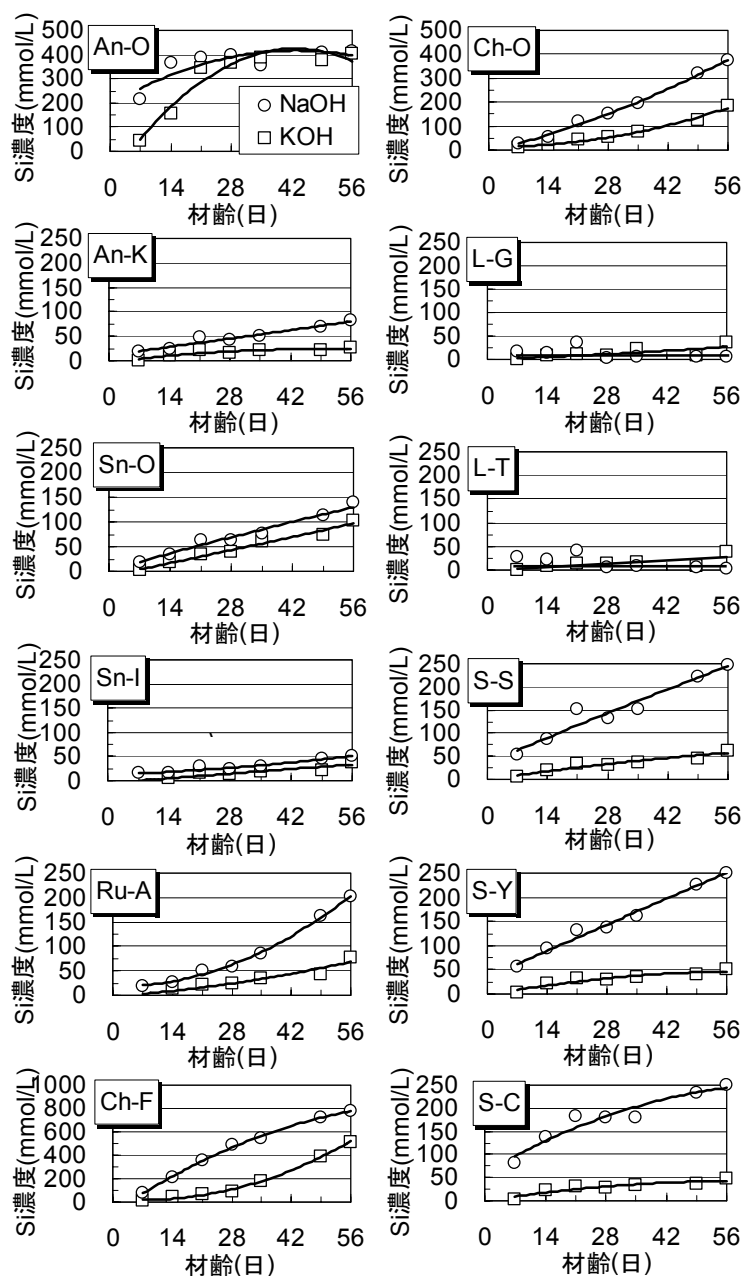


図-1 Si 濃度測定結果

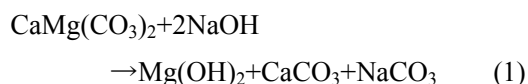
S_cと溶解試験の材齢 7 日溶解量は、直線的な関係があるが、材齢 28 日および 56 日では、直線関係が認められなかった。骨材により Si の溶解速度および最終溶解量が異なることの影響と考えられた。

(2) Na, K の挙動

図-3 に材齢 56 日における NaOH 溶液中の Na 濃度および KOH 溶液中の K 濃度の測定結果を示す。材齢 0 日の Na および K 濃度は、1000mmol/L であったのに対し、材齢 56 日で濃度が減少した骨材が認められた。Na および K 濃度の減少量は、骨材によって異なり、0~150mmol/L 程度であった。図-4 に材齢 56 日の NaOH 浸漬溶液における K 濃度および KOH 浸漬溶液における Na 濃度の測定結果を示す。浸漬溶液の Na, K の増加は、ブランク(材齢 0 日)の溶液の測定結果と比較して 0~3 mmol/L, 多いもので 8 mmol/L 程度であった。本実験の範囲では、骨材からの溶解は殆どないと考えられた。

図-5 に、NaOH 溶液浸漬の Na 濃度と KOH 浸漬溶液の K 濃度の関係の経時変化を示す。材齢 7 日では、Na の方が K よりも濃度の減少が多いが、材齢 56 日では、両者の減少量は概ね同等であった。図-6 に化学法の R_c(OH⁻の減少量)と NaOH 溶液の Na 濃度の関係を示す。両者の実験条件は異なるが、いずれの材齢の Na 濃度も R_cと概ね直線的な関係があった。筆者らは、産地が同様の骨材で R_cと Na の関係を検討し、R_cに Na の骨材への吸着が関連することを既報で報告した⁶⁾。本実験により、様々な産地の骨材でも既報と同様に考察することが可能と考えられた。

なお、L-G は R_cに比較して Na 濃度の減少がなく、他の骨材と傾向が異なった。図-7 に溶解試験前後の L-G 試料の XRD 分析結果を示す。L-G に含有するドロマイト(CaMg(CO₃)₂)からのブルーサイト(Mg(OH)₂)の生成が認められた。反応式は(1)式のようになる⁷⁾。



Mg(OH)₂ の溶解度(0.98mg/L(H₂O at 18℃))は、

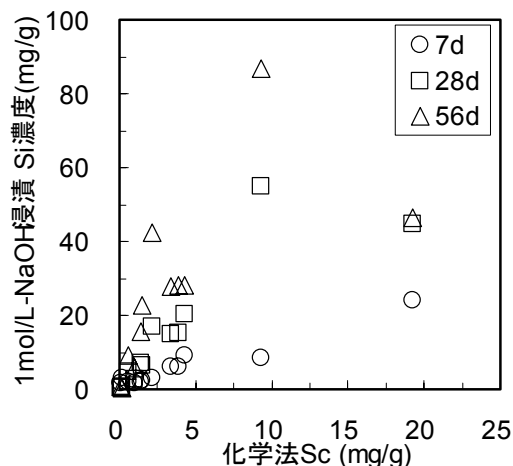


図-2 溶解試験の Si 濃度と化学法 S_c の関係

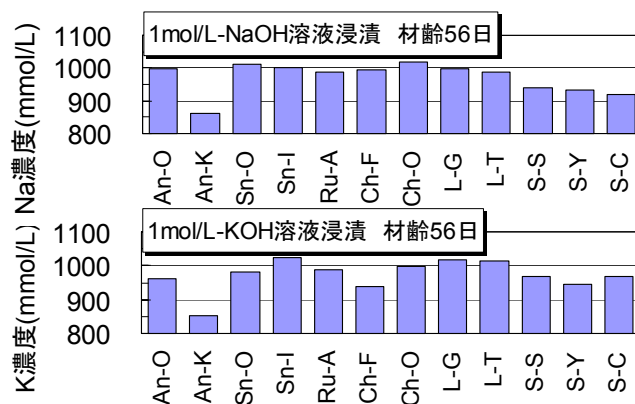


図-3 材齢 56 日の NaOH 溶液の Na 濃度および KOH 溶液の K 濃度

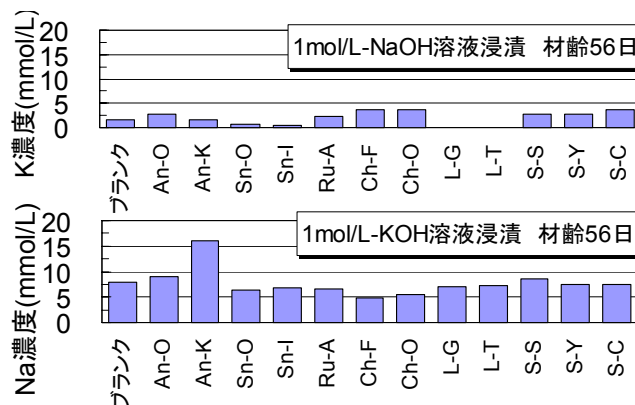


図-4 材齢 56 日の NaOH 溶液の K 濃度および KOH 溶液の Na 濃度

CaCO₃(0.81g/L(H₂O at 25℃))および NaCO₃(29.4 g/L(H₂O at 25℃))よりも小さく、溶液中の Na 濃度は変化しないが、Mg(OH)₂ は溶解しにくいいため溶液中の OH⁻が減少し、R_c が大きい値を示したと推測された。

以上より、溶液中の Na および K 濃度の増減は、主に骨材からの溶解および骨材への吸着と考え

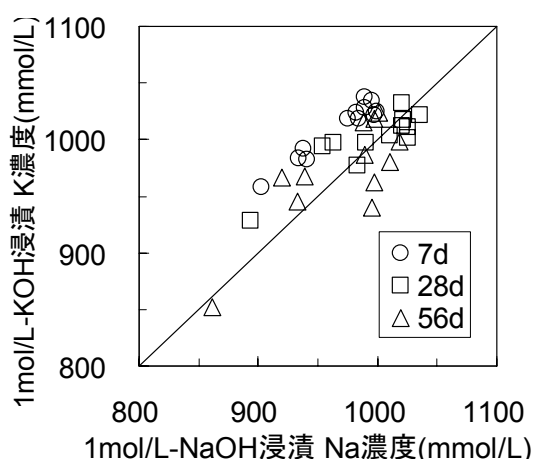


図-5 NaOH 溶液の Na 濃度および KOH 溶液の K 濃度の関係の経時変化

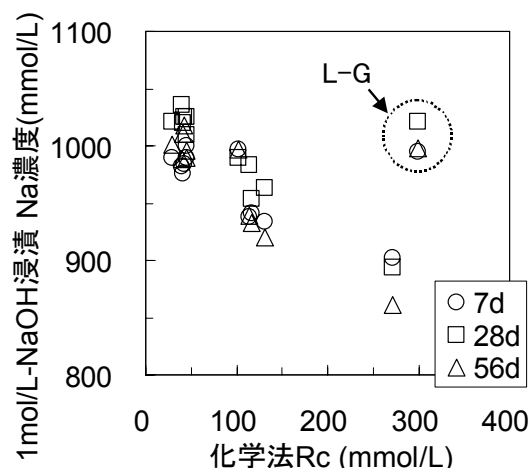


図-6 化学法 Rc と NaOH 溶液の Na 濃度の関係

られたが、実験結果において、吸着および溶解のほとんどない骨材、吸着のみの骨材、溶解と吸着がある骨材(An-K)等のさまざまな挙動が確認され、単純な吸着と溶解では説明ができなかった。AAR への影響を確認していくと共に、今後メカニズムの検討が必要と考えられた。

(3) 骨材の溶解前後の質量変化

図-8 に、溶解試験材齢 56 日の Si 溶解量と骨材質量減少量の関係を示す。Si 溶解量は、 SiO_2 に換算し、骨材試料 1g 当りの質量で示した。図-8 によると、各溶液、各骨材で質量減少量と Si 溶解量はほぼ同等なことより、骨材からの溶解は、殆どが Si と考えられた。なお、質量減少量が Si 溶解量より若干少ないのは、溶液の Na, K の骨材への吸着の影響と考えられた。また、材齢 56 日の溶液中から Ca および Al が殆ど認められなかったこと、XRD 分析結果でも長石類(Fe)ピークの減少は認められなかったことから、Fe から Si は溶解していないと考えられた。よって、Si は骨材の Qu, Cr および Tr から溶解したと考えられた。そのため、3.2 の溶解前後の XRD 分析結果は、Qu, Cr および Tr に関して考察した。

3.2 溶解試験後の骨材中の鉱物量の変化

(1) 各鉱物量の変化

図-9 に、XRD 分析結果の一例として、An-O 骨材の溶解試験前後について示す。Qu($2\theta=26.64^\circ$ 、以降の角度は 2θ)、Cr(21.98°)および Tr(21.64°)の

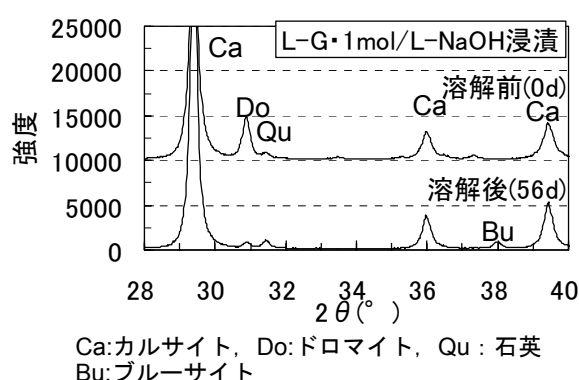


図-7 XRD 分析結果(L-G)

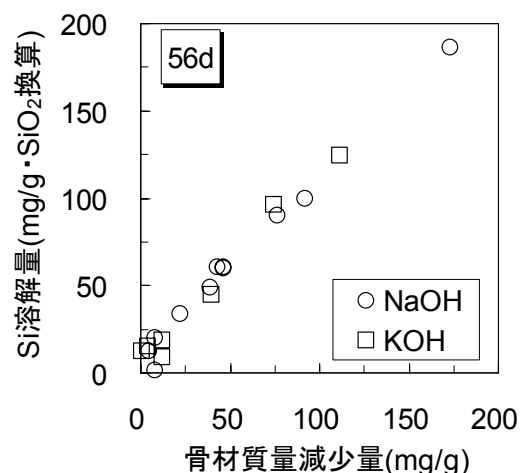


図-8 Si 溶解量と骨材質量減少量の関係

溶解後のピークの減少が確認された。図-10 に Qu, Cr, Tr および Fe($27.9\sim 28.0^\circ$ 付近)の各骨材の溶解前後の量をピーク面積で示す。なお、Si の溶解により、Fe の含有量が相対的に増加するため、Fe のピーク面積の増加割合で、溶解後の Qu, Cr, Tr のピーク面積を補正した。Qu は全ての骨材において溶解後にピークが消失しておらず、全て溶解しなかった。21.98°のピークは Fe のピ

ークと重なっているため、Cr の溶解量が明確にわからない。溶解後のそれは、Fe の 27.9~28.0° 付近のピークの 20~30% であるので、Cr はほぼ溶解していると推察された。Tr は、ピークが消失しているため、全て溶解したと推察された。

図-10 に、図-9 の溶解前後のピーク面積の差を示す。An-K、Sn-O、Sn-I、Ru-A、Ch-F、Ch-O、S-S、S-Y および S-C は、図-1 の Si 溶解量と溶解前後の Qu のピーク面積の差に概ね相関があったことから、これらの骨材の Si 溶解挙動は、Qu の特性によるものと考えられた。An-O は、図-10 によると、主に Cr および Tr が溶解しており、図-1 の溶解試験結果で溶解速度が他の骨材と比べて速かったのは、Cr および Tr の特性によるものと考えられた。よって、Cr および Tr は、Qu に比べ溶解の速度は速く、含有量が少なくても短期間に溶解量が多い傾向があると推察された。

(2) 石英(Qu)の溶解挙動

石英の結晶度は Si の溶解挙動に影響し、結晶度は、XRD 回折パターン of 5 重線およびそれから求まる結晶度指数(CI)により評価できる⁸⁾。図-12 に、XRD 分析結果の 67~69° の回折パターン(Qu の 5 重線)および CI を示す。なお、CI は、式(2)で表され、図-12 では F=1.0 で示した。CI は小さいほど Si 溶解速度は大きい傾向がある⁸⁾。

$$CI = F(10a/b) \quad (2)$$

ここに、F：実験定数(本実験では 1.0)

a, b：図-12 に示す部分の強度

図-12 により、各骨材の Qu は、結晶度が異なるため、図-1 の Si 溶解速度が異なると推察された。

図-13 に各骨材の Qu 含有量および結晶度(CI)と材齢 56 日の Si 溶解量の関係を示す。Qu の骨材中の含有量を図-10 の溶解前の Qu の XRD ピーク面積とし、横軸はこれを図-12 の CI で除した値で示した。図-13 によると、骨材からの Qu の Si 溶解量は、結晶度および含有量で整理できると考えられた。以上より、様々な骨材で確認が必要であるが、各反応性鉱物を分類して評価

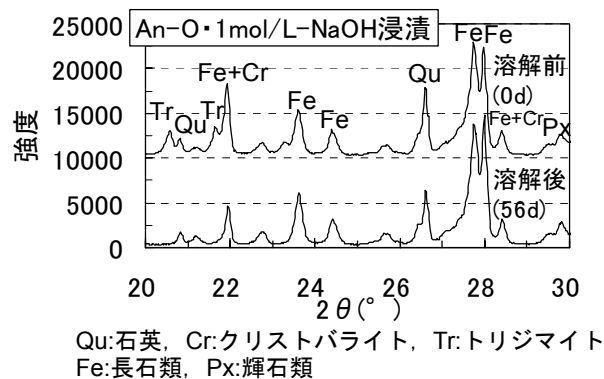


図-9 XRD 分析結果(An-O)

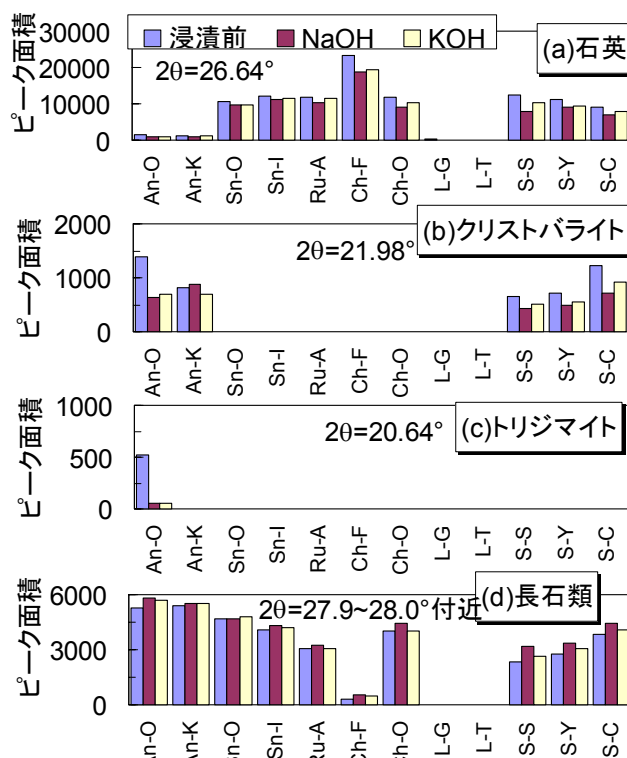


図-10 SiO₂ 鉱物 XRD ピークの溶解前後の変化

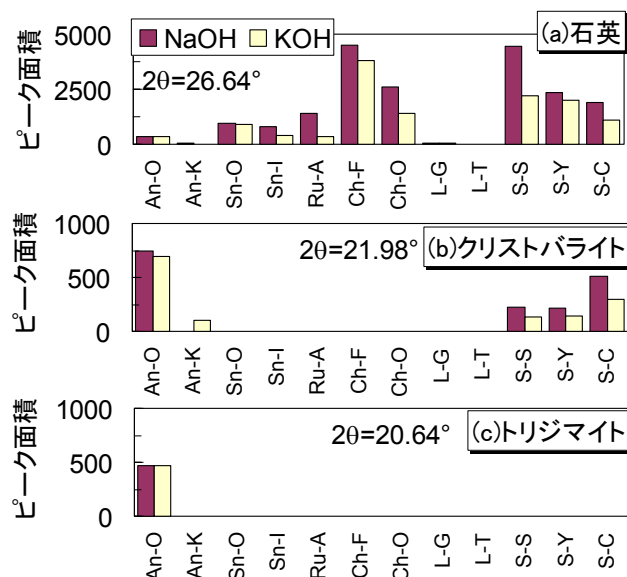
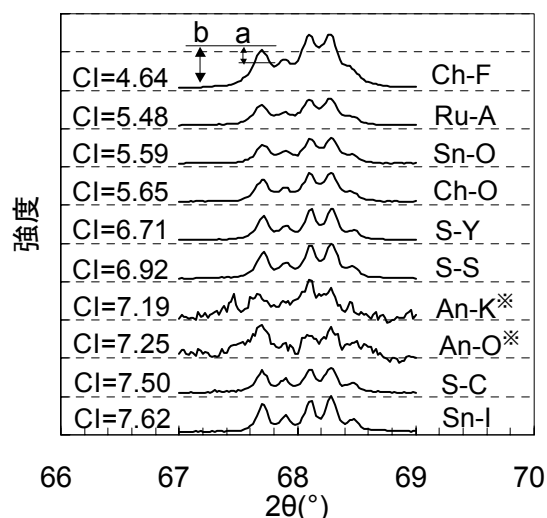


図-11 SiO₂ 鉱物 XRD ピークの溶解前後の差



※の回折パターンは強度を 10 倍で表示
図-12 石英の 5 重線および CI(F=1.0)

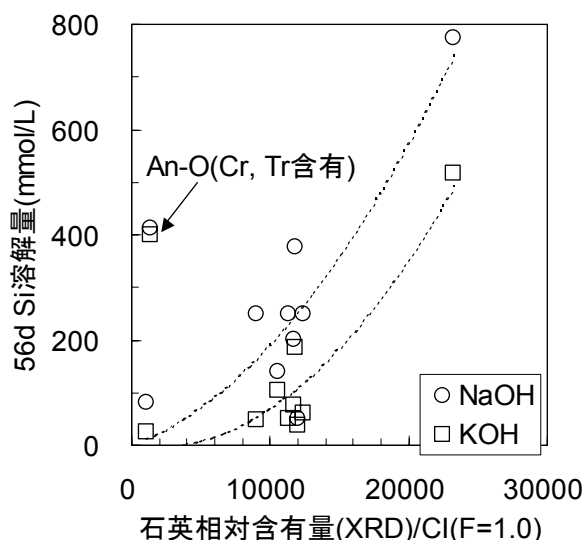


図-13 石英含有量・結晶度と Si 溶解量の関係

することにより，溶解挙動を説明できると考えられた。今後，溶解挙動とモルタル膨張挙動との関係を検討することにより，コンクリート構造物の AAR 抑制に貢献すると考えられる。

4. まとめ

骨材のアルカリ溶液に対する溶解挙動に関して検討した結果，以下の知見が得られた。

- (1) 骨材からの Si 溶解は，NaOH 溶液の方が KOH 溶液より溶解速度が大きかった。
- (2) 本実験の範囲では，アルカリ溶液中の Na, K の骨材への吸着が多く，骨材からの溶出は少ないと推察された。
- (3) アルカリ溶液中でドロマイトからブルーサイトが生成されていることが確認された。
- (4) XRD により骨材中の石英，クリストバライト，トリジマイトの溶解前後の含有量を分析し，Si 溶解量との関係进行评估した。クリストバライト，トリジマイトは溶解速度が石英よりも速いと推察された。
- (5) 骨材中の石英からの Si 溶解量は，石英の結晶度および骨材中の含有量により整理できると考えられた。
- (6) 反応性鉱物毎に溶解挙動が異なることから，これらを分類した評価により，溶解挙動を説明できると考えられた。

参考文献

- 1) S.Chatterji : An Accelerated Method for The Detection of Alkali-Aggregate Reactivities Of Aggregate, Cement and Concrete Research, Vol.8, pp647-650, 1978
- 2) 中村秀三，富田治：骨材のアルカリ溶液への溶解，土木学会第 60 回年次学術講演会講演概要集，第 5 部，pp.3-4，2005
- 3) M.A. Berube, B. Fournier : Alkalies releasable by aggregates in concrete-significance and test methods, Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp.17-30, 2004
- 4) 山田一夫：最近の国際的なアルカリ骨材反応対策-関連規準の動向 RILEM TC-191-ARP の指針の概要，セメント・コンクリート，No.704，pp.17-25，2005
- 5) 佐々木孝彦，立松英信，岩崎孝：骨材のアルカリ反応特性—とくに石英質について—，骨材資源，No.76，pp184-190，1988
- 6) 中村秀三，富田治，小嶋明：アルカリ骨材反応性に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，No27，Vol.1，pp.133-138，2005
- 7) 岸谷孝一，西澤紀昭他編：アルカリ骨材反応，技報堂出版，pp.47，1987
- 8) Morino K : Alkali Aggregate Reactivity of Cherty Rock, Proceeding of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, pp.501-506, 1989