

骨材のアルカリ溶液への溶解

太平洋セメント株式会社 正会員 ○中村 秀三

正会員 富田 治

1. 目的

アルカリ骨材反応は、骨材の特定鉱物がコンクリート細孔溶液(アルカリ溶液)に溶解することで起こる現象であると言われている。ここでは、アルカリ骨材反応のメカニズムを理解するために骨材がアルカリ溶液へどのように溶解するかを明らかにすることを目的とした。

2. 試験方法

(1) 試料調整：骨材は、安山岩(碎石)とチャート(砂利)を使用した。それぞれの骨材を指で触りザラザラがなくなるまで($75\mu\text{m}$ 全通相当)粉砕したものを溶解用の試料とした。なお、両者の JIS A 1145 化学法の試験結果(mmol/l)は、安山岩：Sc=701, Rc=116、チャート：Sc=303, Rc=48 であった。

(2) 溶解操作：試料 25g (A: 安山岩 100%, B: 安山岩 90%チャート 10%の混合物)と所定濃度の Na(OH) 溶液 100ml を容器に入れ、 80°C で所定時間溶解した。

(3) 測定項目・方法：溶解後の溶解液中の Si 量, Na 量, アルカリ減少量を測定した。Si 量は ICP ならびにモリブデン黄法(吸光度計)を、Na 量は ICP を、アルカリ減少量は塩酸による滴定を測定に用いた。溶解前の試料と溶解後の溶解残渣の X 線回折($5\sim 70^\circ$)を測定した。

(4) 試験水準：試験水準を表-1 に示す。

表-1 試験水準概要

番号	試料		Na(OH) 濃度(N)	溶解時間(hr)
	安山岩	チャート		
A	100%	0	0.5, 1.0, 2.0	24, 72, 168
B	90%	10%	2.0	12, 24, 72

3. 試験結果と考察

(1) 溶解後溶液中の Si 量, Na 量, アルカリ減少量

図-1 に試料 A を溶解した時の溶解後溶液中の Si 量をモリブデン黄法で測定した結果と ICP で測定した結果を示す。両者は、ほぼ 1:1 の関係にあった。モリブデン黄法はモノケイ酸がモリブデン酸と反応し黄色を呈することを利用し Si を定量する方法¹⁾でポリケイ酸とは反応しない。ICP はモノケイ酸・ポリケイ酸両者の Si を区別せず合算定量する。両方法の測定値が 1:1 であるということは溶解液中の Si は、ほぼ全てモノケイ酸の状態で存在していることを示していると考えられる。

図-2 に試料溶解後溶液中の Si 量, Na 量, アルカリ減少量の測定結果を示す。Si 量は試料 A において 0.5N の溶液で溶解した場合、時間の経過に伴って増加しているが、1.0N 以上の濃度では、時間が経過しても顕著な増加は見られなかった。試料 B では 2.0N の場合も時間経過に伴って増加した。Na 量は溶液濃度の高い程、時間の長い程、液中から消失した。これは、骨材に Na が吸着されることによって起こったと考えられる。アルカリ減少量は Na 量とは逆に溶液濃度の高い程、時間の長い程、大きな値を示した。両者を合計するといずれの場合も溶解液の元の Na(OH) 濃度に等しかった。

以上のことより、試料 A をアルカリ溶液で溶解した場合に測定されるアルカリ濃度減少量は、シリカ溶解に消費されたものでなく、骨材に吸着される Na 量に等しいと考えられた。

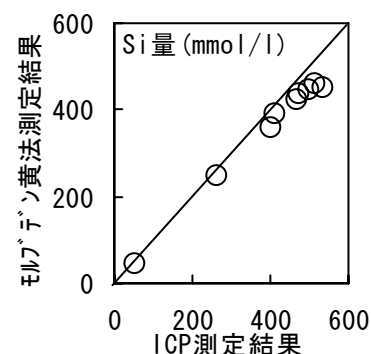


図-1 溶解後溶液中 Si 量

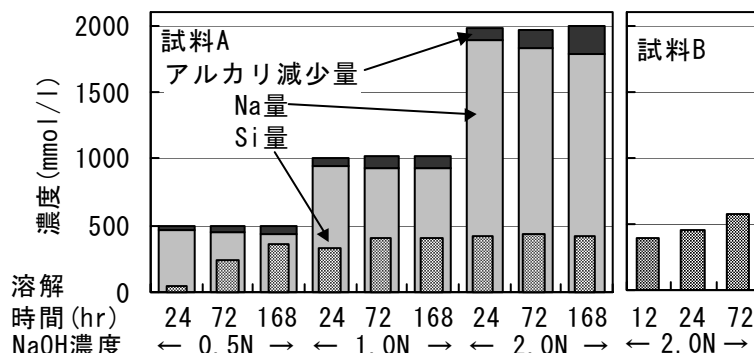


図-2 試料溶解後溶液中の Si, Na, アルカリ減少量

キーワード アルカリ骨材反応 溶解シリカ量 アルカリ消費量 鉱物

連絡先 〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 太平洋セメント株式会社中央研究所 TEL043-498-3884

(2) X線回折

図-3 に試料 A ならびに B の溶解前の X 線回折測定結果を示す。試料 A 安山岩の主要鉱物は 21.9° と $27\sim 28^\circ$ のピークからクリストバライトと長石と判定された。チャートを加えた試料 B は石英のピークが 26.6° に明瞭に認められた。

両試料とも、その他の鉱物によるピークは認められなかった。図-4 に試料 A の溶解前後における $21.4\sim 22.2^\circ$ ならびに $27.0\sim 29.0^\circ$ 区間の X 線回折結果を示す。 21.9° のピークは、 $0.5N$ の溶液で溶解した場合、時間経過と共に減少した。 $1.0N$ 以上では 24 時間以後のピークにほとんど変化が認められなかった。 $27.0\sim 29.0^\circ$ の区間は、溶解前後で顕著な変化は認められなかった。ただし、 $2.0N$ の溶液では若干の低下が認められるようにも見える。

図-5 に溶解前試料と溶解後試料の 21.9° ピークの強度差と溶解液中の Si 濃度の関係を示す。両者の間には非常に良い相関が認められる。図-2 に示した Si 溶解量と図-4 に示した X 線回折の変化ならびに図-5 の結果から、試料 A では、クリストバライトが非常に早い速度で溶解し、溶解し尽すと長石は溶解せず溶解が停止したと考えられる。

図-6 にチャートを加えた試料 B の溶解前後における $21.4\sim 22.2^\circ$ ならびに $26.0\sim 27.0^\circ$ 区間の X 線回折結果を示す。なお、クリストバライトならびに石英のピーク以外で顕著な変化を示したピークはなかった。また、チャートに含まれる石英の $67^\circ\sim 69^\circ$ に表れる 5 重線から求まる結晶度²⁾(ここでは 67.7° と 67.8° の強度比)は 0.44 で試薬の結晶質石英 0.8 の約半分であった。

21.9° のクリストバライトのピークは溶解時間 12 時間でほぼ消失し、以後検出されているピークは長石の 21.9° のピークであると考えられる。 26.6° の石英のピークは溶解時間 12 時間では減少が見られず、24 時間から減少が認められ 72 時間にはかなりの消失が認められた。

以上から、ともに組成が SiO_2 であるクリストバライトと結晶度の高くない石英とのアルカリ溶液への溶解性はクリストバライトの方が石英に比較して高いと言える。

4. まとめ

安山岩とチャートを試料として骨材のアルカリ溶液 ($Na(OH)$) への溶解を検討した結果、以下の結論が得られた。

- 1) 溶液中の Na は骨材に吸着され溶液のアルカリ度が低下すると考えられた。
- 2) 骨材中のケイ酸はモノケイ酸となって溶解すると考えられた。
- 3) クリストバライトと結晶度の高くない石英が共存する場合。まず、クリストバライトが溶解し、次に石英が溶解した。
- 4) 長石類は、ほぼ溶解することがなかった。

参考文献

- 1) 無機化学全書 XII-2 ケイ素 Si, 岩崎岩次偏, 丸善, 昭和 61 年 p281
- 2) K. J. MURATA, M. B. NORMAN, II, AN INDEX OF CRYSTALLINITY FOR QUARTZ, American Journal of Science, Vol. 276, Nov., 1976, pp. 1120-1130

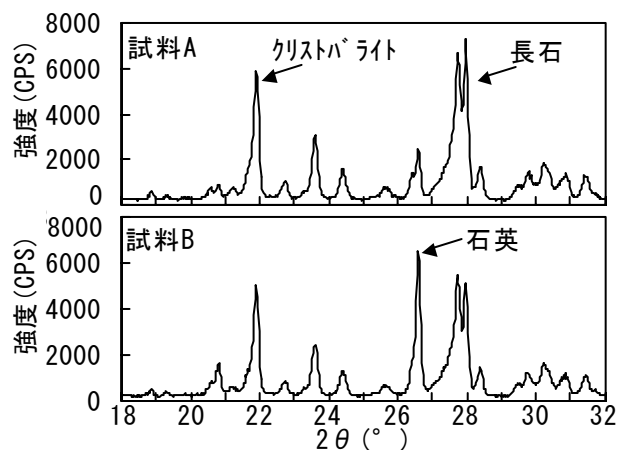


図-3 溶解前試料のX線回折(18-32°分)

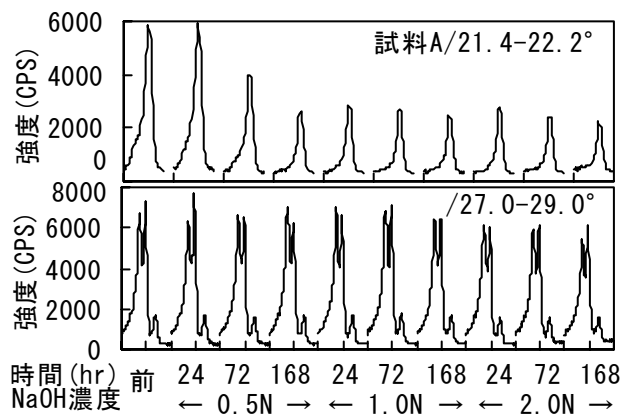


図-4 溶解前後のX線回折ピークの変化

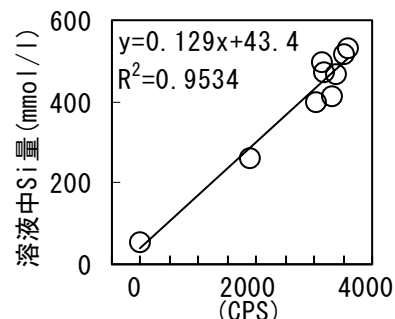
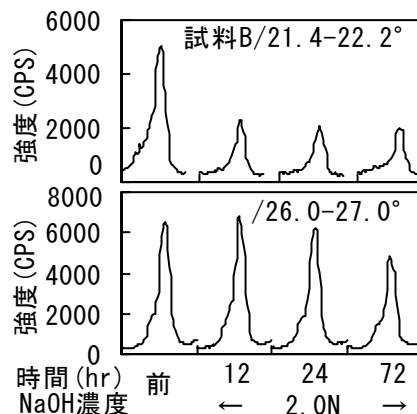
図-5 21.9° 強度減少量と溶液中Si量の関係

図-6 溶解前後のX線回折の変化