

【土木学会論文集 第402号／V-10（討議・回答） 1989年2月】

西山 孝 共著 “アルカリシリカ反応生成物の染色と顕微鏡観察”
日下部吉彦
への討議・回答

(土木学会論文集 第390号／V-8 1988年2月掲載)

▶討議者 (Discussion)――

小林一輔・白木亮司 (東京大学)

By Kazusuke KOBAYASHI and Ryoji SHIRAKI

本論文には以下に示すような疑問点がありますので、これに対して著者の見解を伺いたいと存じます。

本論文の107ページの右の段の上から4行～9行には「そこで、アルカリシリカ反応生成物を着色させることによって、顕微鏡下で容易に観察できる方法を検討した。染色の方法としてはシラン系接着剤に赤色の色素を加えたものを使用し、アルカリシリカ反応生成物を着色させるとともにクラックや空隙を赤色の接着剤で充填させた。」と記されています。着色によってアルカリシリカ反応生成物を容易に観察できれば、アルカリシリカ反応の機構を解明するうえで有効な手段を与えるものと考えます。しかし、本論文を繰り返し熟読しましたが、何故にシラン系接着剤に赤色の色素を加えたものによってアルカリシリカ反応生成物を着色させることができるのか?……という疑問に対する解答はどこにも見出せませんでした。107ページの右の段の後半から108ページの左の段にわたって記されている(1)染色剤の選定の箇所では「……染色にあたっては次のような条件を考慮した。すなわち、①アルカリシリカ反応生成物には着色するが造岩鉱物その他とは反応しないもの、②強い接着力をもっていること、③クラックや空隙に沿って深く浸透する材料であること、……」と述べられており、「……種々の接着剤が開発されているが、そのなかで粘性度が低く、親水性に富んだ接着剤としてシアノアクリレートがあり、この接着剤が最も上記の条件に適合していると判断された。」とのことであります。しかし、“シアノアクリレートが最も上記の条件に適合していると判断された”根拠が示されておりません。具体的に指摘しますと、どのような根拠に基づいて“粘性度が低く、親水性に富んだ接着剤であるシアノアクリレート”が、①“アルカリシリカ反応生成物には着色するが造岩鉱物その他とは反応しない”接着剤であると判断されたのか? この点は本論文の核心ともいいくべき点であり、この点を曖昧模糊とさせることなく、科学的な裏付けを明示する必要があ

ると思われます。

本論文において上記の点に関係のありそうな記述を探せば、108ページの左の段の上から1行～5行の「シアノアクリレートは一般に被着材表面のわずかな水分と反応し、瞬間に固結するもので、アルカリシリカ反応生成物のように多量の水分をもったゲルとは容易に反応するが、造岩鉱物やセメントなどとは反応しにくい。」という箇所と、引き続く5行～10行の「……しかしながら市販のシアノアクリレートは無色透明であるためそのままでは使用できず、これに染料の添加を試みた。着色剤としては……赤色が最も効果的であることが明らかになった。」と述べられている箇所ではないかと思います。

以上の著者らの記述の内容を分析してみると、以下のようになると思います。

① “シアノアクリレートは一般に被着材表面のわずかな水分と反応し、瞬間に固結する”：瞬間接着剤であるシアノアクリレートの硬化機構の説明

② “アルカリシリカ反応生成物のように多量の水分をもったゲルとは”：ASRによって生成したゲルの性質、特に保水性の説明

③ “多量の水分をもったゲルとは容易に反応する”：シアノアクリレートとゲルとの相互作用についての説明

④ “造岩鉱物やセメントなどとは反応しにくい”：シアノアクリレートとゲル以外のコンクリートの構成要素との相互作用についての説明

以上の①～④の構成から著者のいわんとするところを推察すると、“シアノアクリレートはわずかな水分と反応するので、多量の水分を保有するゲルとはなおさらよく反応する。反応を生じた箇所にはシアノアクリレートに添加した染料のために着色される。しかし、水分をほとんど保有しない造岩鉱物などとは反応しにくい。これによってアルカリシリカ反応生成物の識別が可能である。”ということではないかと思います。

このような考え方に対するわれわれの見解を明らかに

しておきたいと存じます。

1) 着色されたシアノアクリレートによってコンクリートの構成要素が着色されるための条件は、シアノアクリレートが硬化することあります。もし硬化しなければシアノアクリレートは研磨の際に失われるであります。硬化したシアノアクリレートによってコンクリート組織上のある特定の場所が着色されるとすれば、重合体としてのシアノアクリレートがその場所に固定されなければなりません。これがシアノアクリレートの接着剤としての機能に依存する条件である。被着体の表面に存在する必要以上の水は硬化に影響を与えるのみでなく、接着も阻害すると考えられます。

本論文の記述（108ページの1行～5行）をみると「…ゲルとは反応するが、造岩鉱物やセメント（セメント水和物？）などとは反応しにくい」という表現がありますが、著者らは、水との反応によるシアノアクリレート自体の硬化と同時に生じる被着体である固相との接着剤としての作用機構に関する認識が欠けているように思われます。シアノアクリレートは、ゲルや造岩鉱物またはセメントなどの固相と“化学反応”するのではなく、それ自体が水の作用によって“硬化”すると同時にこれらの固相と“接着”するのであります。

2) シアノアクリレートが硬化するための水分は微量でよく（この点については著者らも①のように確認している）、多量の水は必要ではありません。その理由は、シアノアクリレートの硬化は重合反応によって起こるが、その際水は触媒として作用するので微量で十分であるということあります。すなわち、シアノアクリレートは被着材表面の微量の水分または空気中の水分を触媒として瞬間に重合し、硬化するといわれており、このような特性のためにシアノアクリレートは金属・ガラス・ゴム・プラスチックなどの接着剤として広く用いられているのであって、接着に際しては、たとえ金属の場合でも大気中でそのまま被着面にシアノアクリレートを塗布するだけで十分に硬化することはわれわれが経験するところであります。それは、金属の表面に、大気湿度に応じてある厚さの水分子層が存在するからであり、たとえば、相対湿度が55%の場合、約15層の水分子層が形成されているといわれております。この場合、大気中の水分もその硬化反応に寄与していることはもちろんです。

3) アルカリシリカ反応生成物であるゲルが常に多量の水を含んでいるとは限りません。低い湿度環境や加熱によって乾燥されればその水は失われます。本論文のコンクリート試片においてもシアノアクリレートを塗布する時点においてゲルが多量の水を含んでいるとは考えに

くいのです。それは塗布に先立ってその面をホットプレート（約80°C）上で30分間、たとえ低温であっても加熱乾燥させているからであります。

4) 上記の2)の観点から、アルカリシリカ反応生成物であるゲル以外のコンクリート組織、たとえば造岩鉱物やセメント硬化体の表面でもシアノアクリレートの硬化は生ずると考えるのが妥当であります。それでは、本論文の写真1～3にみられるように何故にこれらの部分着色を生じないのでしょうか？

図1の(1)において試料の切断面シアノアクリレートを塗布したのち、この面を研磨することになっていましたが、シアノアクリレートは微量の水分と反応して瞬間に重合するので、塗布したときにクラックや気泡などのマクロな空隙は充填するが、ゲル粒子やセメント硬化体中のミクロな空隙にはほとんど浸透しないはずであります。この状態の面を研磨するので赤色に着色されるのは表面より内部に奥深くシアノアクリレートが充填されているクラックや気泡などの空隙のみとなります。

5) それでは、著者らの写真1～3に示されている赤色の部分は何か？ 討議者らは、これらはすべて空隙部分であってゲルではないとみなしています。要するに赤色部分は硬化したシアノアクリレートそのものを示しており、色調の濃淡は表面からの深さを表わしていると考えます。もし、これらが本当にアルカリシリカ反応生成物としてのゲルであるならば、写真1～3にみられるような透明に近い色調は示さないでしよう。たとえば、写真3のA, B, C, Dには気泡がある種の物質によって一様に充填されたように見受けられますが、このような状態は、ある時点において一度に物質が気泡内に流入したときにみられるものです。アルカリシリカ反応生成物としてのゲルがこのようにして気泡などの空隙を充填するケースはきわめて少ないと考えられます。いずれにしても、着色部分について、EDXまたはWDXによる点分析を実施すれば結論は即座に得られるのではないかと思います。討議者らは写真1～3のE, Fのほぼ全面を占めている球形の部分を充填しているものがアルカリシリカ反応生成物であると考えています。この部分は写真より明らかなように、一部の凹んだ部分を除き着色はされておりません。この部分の組成を分析し、着色部分の組成と比較されることを希望します。

以上を要するに、著者らの方法はモルタルやコンクリート中のクラックや気泡などの空隙の観察には有効であるが、アルカリシリカ反応生成物としてのゲルの識別には適用できないということであります。

これに対する著者のご見解を頂きたいと存じます。

(1988.8.20・受付)

▶回答者 (Closure)――

西山 孝・日下部吉彦 (京都大学)

By Takashi NISHIYAMA and Yoshihiko KUSAKABE

著者らの論文に対し有益なご討論を頂き、深く感謝いたします。ご討議に対する著者らの考え方ならびに確認実験の結果についてご報告します。まず、著者らは顕微鏡下における形状と光学的性質からシアノアクリレートにより赤色に着色した部分はアルカリシリカ反応生成物および空隙であると判断いたしました。しかし、討議者らは赤色の部分はすべて空隙であってアルカリシリカ反応生成物は含まれていないとの見解を示され、また即座に結論の得られる方法として、EPMAによる分析の実施をすすめられております。そこで、代表的な資料について点分析を行ってみました。定性分析結果は以下のとおりです(図-1)。

A. 安山岩骨材中にみられるクラック状の赤色物質
(論文写真-1 A と同種のもの)。

検出されました元素は、Si, Al, Ca, Mg, K, S であります(図-1 A)。

B. 石英片および長石片とモルタル境界部に形成された赤色物質 (論文写真-2 E, F と同一試料)。

代表的な3点における分析結果は図-1 B のとおりであります。1ではAl, Si, Kが、2ではSi, Alが、3ではCa, Si, Al, Mgが検出されております。

C. モルタル中の球形の赤色物質 (論文写真-3 C, D と同一試料)。

3点を分析しました。検出された元素の含有量は全般に少ないので、赤色の薄い部分(2)、中間の濃度の部分(1)からはいずれもSi, Alが検出され、両者の間にほとんど差は認められません。一方、赤色の濃い部分(3)からはSi, Ca, Al, Mg, S, K?が検出されています。

D. モルタル中の球形の赤色物質 (論文写真-3 E, F と同一試料)。

6点を分析しました。中間の濃度の赤色部分(1)からはSi, Ca, Al, K, S, Mg, Na?が、薄い赤色の部分(2)からはSi, Ca, K, Al, Cl, Sが、濃い赤色の部分(3)からはSi, Ca, Kが認められます。さらに着色していない4の部分はSi, Ca, K, Al, Mg, Naが、5の部分はS, Ca, Si, Alが、6の部分はSi, Ca, K, Cl, Sが検出されています。

分析結果は以上のとおりですが、赤色の染料を添加したシアノアクリレートにはC, H, O, Nおよび微量のSが含まれております。また研磨剤にはカーボランダム(SiC)を、研磨盤にはアルミナを含んだセラミックスを使用しております。したがって不純物としてSi, S,

Alの混入を考慮する必要があります。しかしSi, Alについては検出がごく微量かあるいは検出されていない試料があり、Sについては特に多量に含まれている試料(試料D-5)がありますので、Si, Al, Sの全量が不純物とは考えられません。以上のことから判断しますと、赤色部分にはシアノアクリレート以外にSi, Ca, Al, K

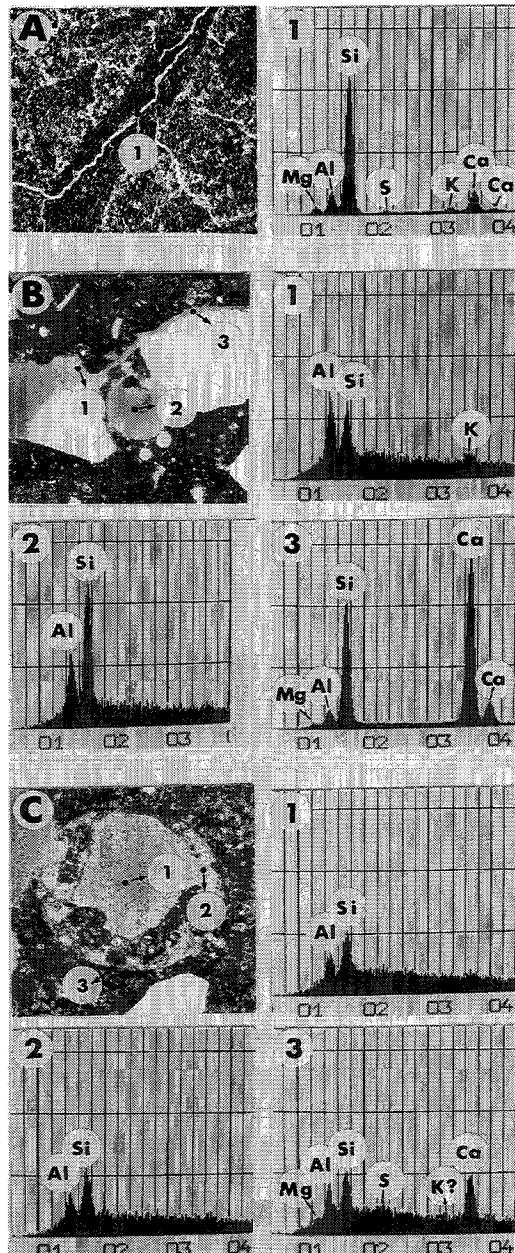


図-1 EDXによる3点分析結果

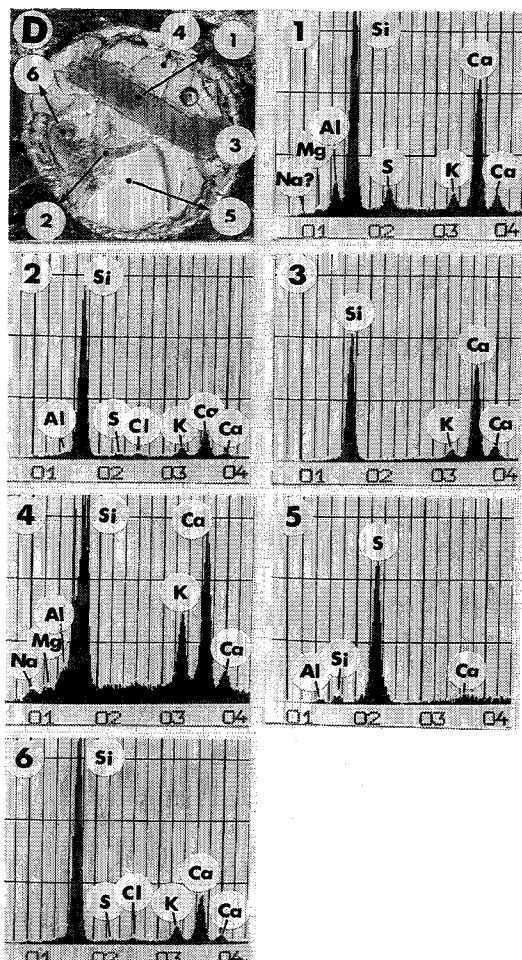


図1 EDXによる3点分析結果(つづき)

などからなる物質が存在していると判断されます。ご討議にございます、試料Dの着色している部分と着色していない部分を比較してみると、分析点により値はかなり変動しておりますが、着色している部分（たとえば試料D-1）も着色していない部分（たとえば試料D-4）もゲルと判断してさしつかえないようです¹⁾。少なくともゲルの一部は着色するようです。しかしながら、試料によって、同じ試料でも分析箇所によって構成元素種、含有量が大きく異なっており、またSが異常に多い部分も存在しております。これについては今後さらに検討したいと思っております。

次に、ゲルが着色する理由ですが、ご指摘のようにシアノアクリレートはアルカリ骨材反応生成物ゆえにポリマー化反応が起こるわけではありません。著者らの考えはシアノアクリレートがゲルの中にある空隙に浸透し、その表面に水分があるのでポリマー化反応が起り、赤色染料が固定されるのではないかと考えております。多

くのゲルは多孔質な状態になっているもの（これにはホットプレートによる加熱も考慮する必要があるかもしれません）と推察しております。しかし一部では空隙の少ないゲルができることがあります、その場合試料Dのように着色しない部分が表われるものと思われます。この点に関しては論文中の説明が不十分であったかと存じます。空隙の存在状況については今後さらに詳細な検討をしたいと考えています。なお、論文にも記載しましたように、ゲルに充填されていない気泡などもシアノアクリレートにより着色しますが、この場合、気泡ではシアノアクリレートが固結するときに収縮してできる空間に特色があり、一方、ゲルが充填している球形物では周辺における特徴のある鉱物（炭酸塩鉱物と思われます）の存在が認められ、これらが区別の目安になります。

通常のシアノアクリレートが固化する時間は数秒で、著者らはこれでも薄片作製に必要な程度の厚みまで浸透し得ると考えています。実際に著者らが使用したシアノアクリレートは赤色染料添加の関係もあって固化するには1分程度かかりますので、論文では固化時間については特に触れませんでした。次にシアノアクリレート以外の固化剤、カナダバルサムやエポキシ系接着剤とシアノアクリレートとの比較であります、まずエポキシ系接着剤と比較しますとシアノアクリレートは流動性が優れています（シアノアクリレートの粘度は25°Cで2cps、エポキシ系接着剤は200~1000cpsです）。また細孔への浸透が毛管現象で生ずるとすれば、毛管内の液の高さに影響のある表面張力はシアノアクリレートが34dyne/cm、エポキシ系接着剤は30~45dyne/cmといわれ、これは同じ程度です。さらにエポキシ系接着剤は固化させるためには一般に120~200°Cに温度を上げて使用され、常温反応型ですと固化に数時間~24時間を要します。温度の点ではカナダバルサムを用いる古典的な方法も温度が高くなり適当とは思われません。このほかにも作業性等を配慮してシアノアクリレートを採用いたしました。しかしながら、現在も、より優れた接着剤を検索しており、最近では別種のアクリル化合物による空隙の充填を試みておりますが、シアノアクリレートと同等あるいはそれ以上の良い結果を得つつあります。

以上、ご討議に対して、EPMAによる赤色物質の分析を中心に著者らの考え方を述べました。

参考文献

- Poole, A. B. and Al-Dabbagh, I. : Reactive Aggregates and the Products of Alkali-Silica Reaction in Concretes, In Proc. of 6th International Conference on Alkalies in Concrete, Copenhagen, pp. 175~185, 1983.
(1989.1.23・受付)

●土木学会出版案内●

構造工学シリーズ1

構造システムの最適化～理論と応用～

土木学会構造工学委員会構造物最適性研究小委員会 編

B5判 300ページ 定価 7 000円、会員特価 6 300円(送料 350円)

本書は、土木学会構造工学委員会構造物最適性研究小委員会（山田善一委員長）がとりまとめたもので、近年種々の工業設計の分野で応用されている最適設計法について、その基本的な考え方、理論および多くの構造設計における応用について、初心者にも容易に理解できるように書かれたものである。最適設計法の理論そのものは、多くの数学者により研究・開発され、それらの著書もたくさんあるが、本書の大部分は、構造設計に関する研究者、実務者により書かれており、実務への応用を第一の目標としているのが、他書とは異なる大きな特徴の一つである。工学者が書いた本格的な最適設計法の著書としては、国内では最初のものであり、土木工学のみでなく、他の工学の分野でも利用できる内容になっている。

本書は、3編、29章から構成されている。第I編は「構造設計と最適設計法」で、最適設計法はなぜ必要か、さらに構造設計の基本構成との関わりなどが説明されている。第II編は「理論」で、構造設計の種々の要求に対応する最適化理論、および数値計算上の工夫などが説明されている。第III編は「応用」で、各種の構造設計への15の応用例が平易に説明されている。

以上のように、本書は、大学における構造設計のテキストとして、実務の設計における手引書として、あるいは、最適設計法の現状を理解し、今後の研究の方向を探る参考書として、それぞれの立場からの目的に応じて利用できる内容になっている。

●総論

第I編 構造設計と最適設計法

- 1.概説／2.構造設計における最適化の概念／3.設計基準にみられる最適性と安全性／4.構造設計の基本構成／5.構造最適設計における最大荷重設計と最小重量設計

第II編 理論

- 1.概説／2.構造最適設計における基礎的事項／3.数理計算法／4.双対法／5.最適性規準法／6.感度解析法／7.多段階決定による最適設計法／8.計算効率をあげるための工夫

第III編 応用

- 1.概説／2.骨組構造物の設計における応用／3.斜張橋の最適設計／4.幾何形状の最適化問題における応用／5.塑性設計における応用／6.橋梁振動問題における応用／7.耐震設計における応用／8.ファジイ理論の構造最適化への応用／9.信頼性設計における応用／10.鋼構造の設計・製作システムにおける応用(1)／11.鋼構造の設計・製作システムにおける応用(2)／12.コンクリート構造物の設計における応用／13.土構造物の設計における応用／14.建築工学における応用／15.機械工学における応用／16.造船工学における応用

鋼構造シリーズ2

座屈設計ガイドライン

B5判 361ページ 定価 8 000円 会員特価 7 000円(送料 350円)

鋼構造シリーズ3

鋼構造物設計指針

B5判 上製2分冊

(PART.A・Bセット購入時の送料 500円)

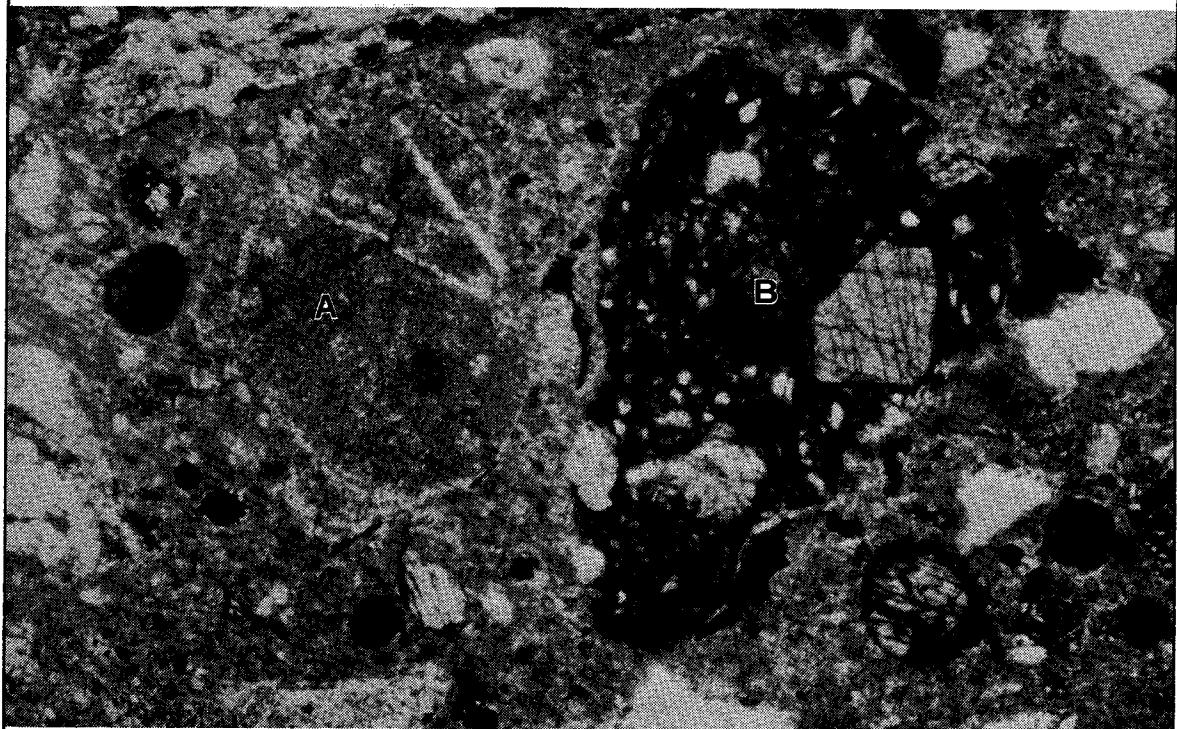
●PART.A 一般構造物 157ページ 定価 2 500円、会員特価 2 200円(〒350)

●PART.B 特定構造物 225ページ 定価 7 000円、会員特価 6 300円(〒350)

●お申込みは土木学会または全国主要書店へ●

〒160 東京都新宿区四谷1丁目無番地 土木学会 電話03-355-3441・振替東京6-16828

コンクリートの耐久性診断に



反応性岩石を含むコンクリート薄片の偏光顕微鏡写真

(A: 潜晶質石英を含む堆積岩・B: ガラス質安山岩) 東京大学生産技術研究所 小林研究室 ご提供

だれにでもプレパラートが作れます

骨材観察用薄片試料作製機

プレパラップ MG-300

用途

- 反応性岩石・鉱物の判定
- マイクロクラックの観察
- コンクリート組織の変化の観察
- 中性化の判定
- セメントの水和物組織の観察

「鉱物プレパラートの作り方」小冊子、無料進呈いたします。

(開放実験室)… ● 東京本社 ● 名古屋分室 ☎ 052-251-8771・西村科学機器内 ● 京都分室 ☎ 075-451-3975・京都試験機内

コンクリート・岩石等研究用試料作製機メーカー

株式会社 **マルト** [®]

本社 〒113 東京都文京区湯島1-1-10

☎ 東京(03)251-0727(代表)FAX: 東京(03)251-2478

福岡連絡事務所

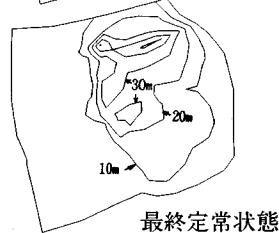
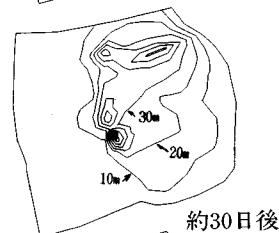
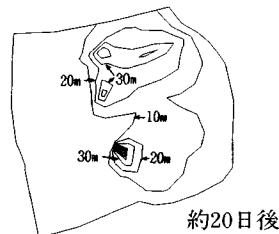
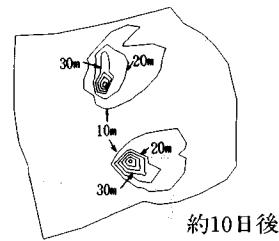
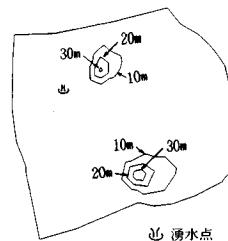
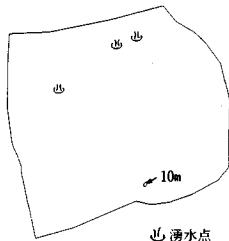
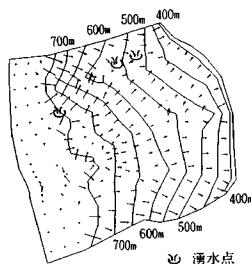
〒815 福岡市南区大橋1-21-5 岩田ビル TEL 092-512-2755

地下水解析のことなら CRC

日本初!!逆解析手法による
地下水変動解析プログラム

UNISSF

スピーディな同定・安価な解析



特長 ○有限要素法による準3次元解析を中心とした
地下水の流れのトータルシステムです。

○観測水位と計算水位より、非線形最小二乗法を用いて
帶水層定数の同定が可能です。(逆解析手法)

○建設・土木工事(掘削・ディープウェルその他)の
解析に対応する多くの機能を備えています。

○メッシュ・ジュネレータにより、
モデル(要素分割)作成の手間を軽減できます。

○図化処理プログラムにより、
結果の確認が容易に行えます。

機種: FACOM-Mシリーズ, HITAC-Mシリーズ
IBM303X, 308X, 43XX, CRAY
NEC ACOSシリーズ, DEC VAX11 他

このシステムは、情報処理振興事業協会の委託を受けて開発したものです。

IPA 情報処理振興事業協会

CRC センチュリリサーチセンター 株式会社

大阪市中央区久太郎町4丁目1-3
(06-241-4121) 営業担当: 浜口・岩崎

〈Mr.SOIL 無償提供のご案内〉

おかげさまで、弊社も創立30周年を迎える事ができました。
これも ひと重に皆様のおかげと感謝しております。

記念事業の一つとして、日本の大学・高校・公共機関 等で、地盤関係を研究されている研究者の方々に、Mr.SOIL を無償で提供させて頂き、研究の一助になれば幸いと考えております。

対 象：大学・高校・公共機関に従事する研究者

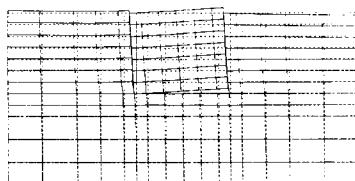
申し込み期間：昭和64年1月～3月まで

(ご提供は、昭和64年4月以降とさせて頂きます)

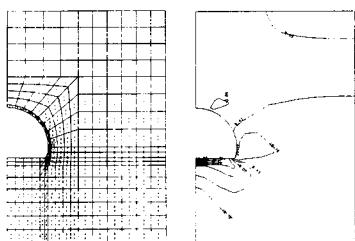
Mr.SOIL Version-2.0

<機能>

- ・弾性及び弾塑性解析が可能
- ・掘削機能、盛土機能がある。
- ・地盤の不連続性や、構造物との相互作用が扱える。
- ・三角形要素、四角形要素、梁・棒要素、joint要素の準備。
- ・大型モデルは、CRCネットワークでメインフレーム処理が可能。



不連続性を考慮した地盤と構造物の解析



- ・地震荷重、分布荷重が扱える
- ・荷重の段階的載荷が可能。
- ・弾性解での安全率（モール・クーロン基準）評価。
- ・充実したグラフィック機能（変形図、応力ベクトル図、応力センター図、拡大機能）

トンネル掘削による応力ベクトル/センター図

販売価格:64万円 機種:NEC PC-9801シリーズ, IBM5550
150万円 機種:SONY NEWS, 他

CRC センチュリリサーチセンター 株式会社

大阪市中央区久太郎町4丁目1-3
(06-241-4121)営業担当:浜口・岩崎

圧密解析ソフトパソコンに上陸!!

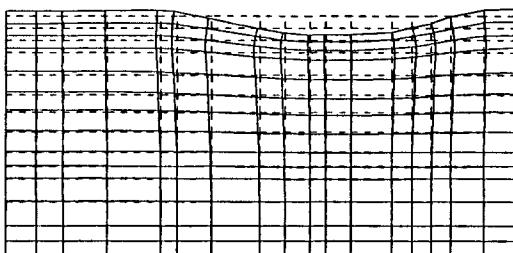
地盤の非定常圧密解析プログラム



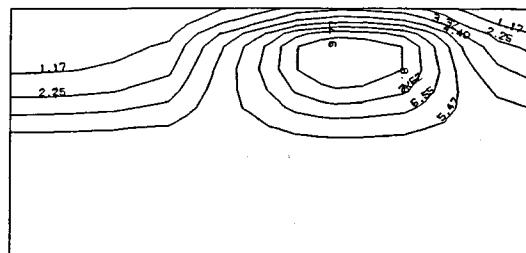
(特長)

- 非定常FEMによる線形弾性解析(christian系の解法)。
- 二次元平面歪解析。
- 要素として三角形・任意四角形が扱える。
- スケーリングをしているので安定して解が求まる。
- リスタート機能の完備。
- 入力はわかりやすいコマンド形式を採用(フリーフォーマット)。
- 図化処理(プロッタ、画像出力)等、豊富な機能を持つポストプログラムを完備。
- ジェネレート機能(長方形要素)により簡単にモデル作成が可能。
- 大モデルはそのままCRCネットワークでも(ホスト処理)可能。

販売価格：60万円 機種：NEC PC9800シリーズ 他



変形図



STACC

(Shield Tunnel Analysis Program by Characteristic Curve)

四

- ・二次元有限要素法解析と地表面沈下特性曲線を融合し、三次元的効果を考慮すると共に、各種施工条件をも考慮した地表面沈下量解析プログラム。

四

- ・三次元的効果を、効率良く解析できる。
 - ・粘弾性的な時間依存性地山が解析可能。
 - ・施工による経時的な沈下量が解析可能。
 - ・現場での施工条件が考慮できる。
 - ・シールド掘進速度
 - ・テールクリアランス
 - ・圧気圧
 - ・セグメントの構築
 - ・双設トンネルの施工手順
 - ・メッキュジエネレータ内蔵。

対応機種

- 各種汎用機
 - 各種EWS

地表面の経時沈下量

シールドトンネル研究会参加メンバー

 センチュリリサーチセンタ 株式会社

IPA 情報処理振興事業協会

このシステムは、情報処理振興事業協会の委託を受けて開発したものです。

問合せ先
大阪市中央区久太郎町4丁目1-3
(06-241-4121)営業担当:浜口・岩崎