

クリストバライト、トリジマイト及びオパールの 混合比率・微細構造がASR膨張に及ぼす影響

愛知工業大学 正会員 岩月 栄治
愛知工業大学 学生員 皿井 剛典
愛知工業大学 正会員 森野 奎二

1. はじめに

アルカリシリカ反応(ASR)の反応性は、反応性鉱物の種類・含有量や骨材自体の組織などが影響するが、天然材料であるためその反応性は多様である。本研究は、クリストバライト、トリジマイト及びオパールの混合比率が異なるシリカ鉱物を用いたモルタルバー膨張に差がみられたので、その原因を調べるためにシリカ鉱物のX線回折分析(XRD)、走査電子顕微鏡観察(SEM)等を用いて、微視的に検討した。

2. 実験方法

シリカ鉱物は、同一採取地で採取(鹿児島県硫黄島産)したクリストバライト、トリジマイト及びオパールからなる極めて反応性の高い鉱物であり、赤～薄赤～白色を呈している。本実験では、赤色(薄赤色を含む)と白色に分けて使用した。

モルタルバーは1984年にASTM C227に準じて作製したもので、形状は28×28×286mmである。シリカ鉱物の混入比は5, 10, 15, 20, 25, 30及び100%であり、非反応性骨材として矢作川川砂を使用した。セメントは普通ポルトランドセメント($\text{Na}_2\text{Oeq}0.81\%$)を使用した。供試体は底部に水を入れた密閉容器に貯蔵し、8ヶ月までは38℃の恒温室に、それ以後は常温の実験室(約10～25℃)に設置した。

シリカ鉱物に含まれる鉱物の定量はX線回折法で行った。定量の手順は、非晶質のオパールの混入率を測定し、その残りを結晶質のクリストバライト及びトリジマイトとした。定量方法は内標準法とし、非晶質のオパールと同質のバイレックスガラスを用いた。検量線は、標準物質にフッ化リチウム(30%混入)、希釈物質に光学用珪砂を使用し、バイレックスガラスを一定の割合で混入した試料を作製して求めた(図-1)。測定角度は $2\theta=25^\circ$ とし、ブロードの高さを測定した。

またシリカ鉱物の表面構造の観察にはSEMを用いた。

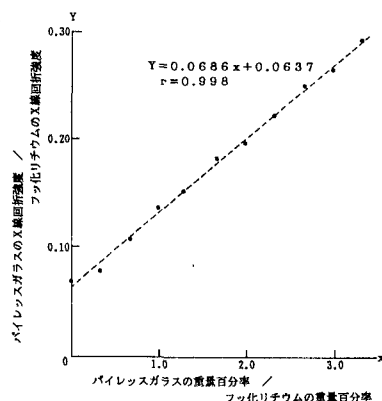


図-1 X線回折によるオパールの検量線(内標準法)

3. 結果及び考察

3. 1 シリカ鉱物のモルタルバー膨張挙動

図-2 に赤色、図-3 に白色のシリカ鉱物を使用したモルタルバー膨張挙動を示す。赤色はシリカ鉱物5%

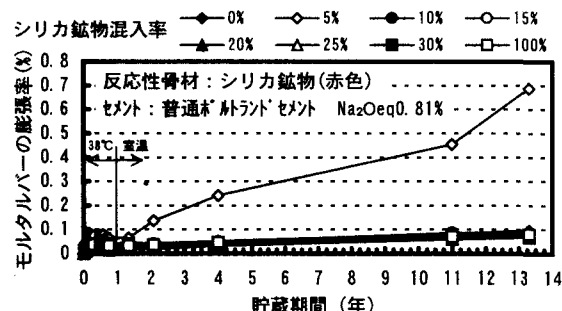


図-2 赤色のシリカ鉱物を使用したモルタルバー膨張挙動

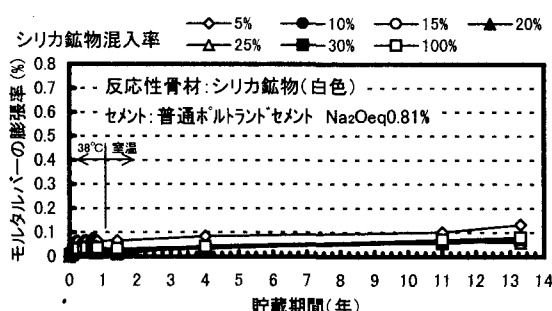


図-3 白色のシリカ鉱物を使用したモルタルバー膨張挙動

混入のみが1年後から膨張を開始し、貯蔵13年においても膨張が継続している。しかし白色はいずれの混入率でもほとんど膨張していない。このことからほぼ同様のシリカ鉱物であっても、反応性が異なるので以下、詳細に検討した。

3. 2 シリカ鉱物に含まれるクリストバライト、トリジマイト及びオパールの混合比率

図-4に赤色、図-5に白色のシリカ鉱物のX線回折図を示す。赤色はクリストバライトのピークが大きく、トリジマイトのピークは非常に小さく、また $2\theta=23^\circ$ 付近のバックグラウンドが盛り上がっていることから、非晶質のオパールの混入量が多い。白色はクリストバライトに加えてトリジマイトのピークも高くなっており、 $2\theta=23^\circ$ 付近のバックグラウンドの盛り上がりはほとんどなく、オパールの混入量は少ない。表-1に内標準法で定量した結果を示す。赤色はオパール、クリストバライト・トリジマイトともに50%、白色は同順で5%、95%である。著しい膨張を示した赤色はクリストバライトやトリジマイトが少ない。非晶質のオパールが多いことが反応性が高いといえる。

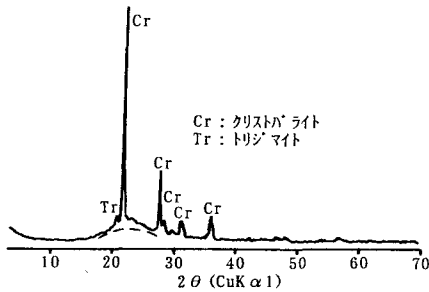


図-4 赤色のシリカ鉱物のX線回折図

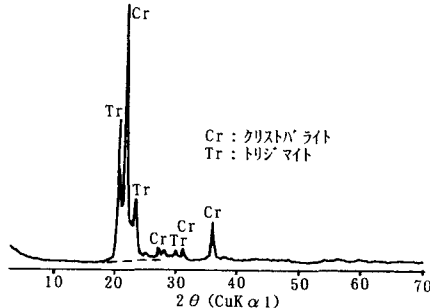


図-5 白色のシリカ鉱物のX線回折図

3. 3 シリカ鉱物の電子顕微鏡観察

写真-1に白色、写真-2に赤色のシリカ鉱物のSEM写真を示す。赤色は白色よりも空隙が多くみられ、その大きさは10~30 μm である。また空隙の内部やその周囲には、2~5 μm の球状や0.5~1 μm 程度の微細なオパール粒子が多量にみられた(写真-3)。

表-1 X線回折分析によるシリカ鉱物のオパール、クリストバライト、トリジマイトの定量結果

シリカ鉱物	オパール (%)	クリストバライト・トリジマイト (%)
赤 色	50	50 クリストバライト:トリジマイト=+++++
白 色	5	95 クリストバライト:トリジマイト=+++++

註) 表中の+はピークの高さから混入比率を想定した

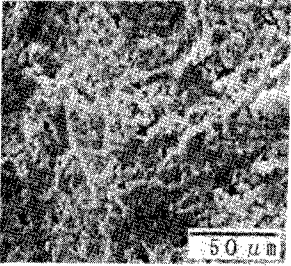


写真-1 白色のシリカ鉱物のSEM写真

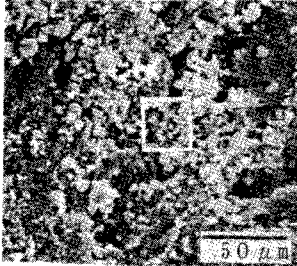


写真-2 赤色のシリカ鉱物のSEM写真



写真-3 赤色のシリカ鉱物のSEM写真(写真-2の口部分拡大)

以上から、鉱物学的性質では、赤色はオパールを50%含むが、白色はクリストバライト・トリジマイトを95%含むものであった。また内部に、赤色は白色よりも空隙が多くみられ、オパール粒子は微細となっている。これらのことが白色よりも赤色のASRモルタルパー膨張が大きくなった理由であると考えられる。

4. まとめ

本実験で得られた結果では、①シリカ鉱物のオパールによる膨張が最も大きく、クリストバライトやトリジマイトによる膨張はあまりみられなかった。②反応性鉱物の寸法・空隙状態が膨張に大きな影響を及ぼす。