

# 論文審査の結果の要旨

氏名 片山 哲哉

本論文は4章からなり、各章はそれぞれ下記の内容に関して述べている。

第1章 過去の研究・明らかにすべき課題・試料および試験手法の説明

第2章 アルカリシリカ反応の進展に伴う組織と生成物の変化

第3章 アルカリ炭酸塩反応の進展に伴う組織と生成物の変化

第4章 アルカリ骨材反応の膨張メカニズム

また各章の詳細と学問的価値は以下のようなものである。

## 第1章

アルカリ骨材反応は、コンクリート中のセメントのアルカリ金属 (Na, K) と、骨材中の岩石に含まれる鉱物との間に生ずる膨張現象で、アルカリシリカ反応とアルカリ炭酸塩反応とに大別される。構造物にひび割れを生じ、長期耐久性を損なうことから、コンクリート工学の分野で 70 年以上の研究史がある。しかしながら、岩石・鉱物の変質現象であるにもかかわらず、この分野での研究が少なく、反応形態や生成物の性質、反応機構に関して不明確な点が多く、論争がある。最近になり、わが国でも進行の遅いものが知られるようになったが、診断法が確立されていない。そのため岩石学的な観点から問題点を指摘し、必要な試料や分析手法を提案した。

## 第2章

本研究では薄片の偏光顕微鏡観察により、アルカリシリカ反応の進展状況を診断した。反応は急速性・遅延性の区別なく、①骨材の反応リムの形成、②骨材内におけるひび割れの形成、③セメントペースト中のひび割れの形成、④気泡内へのゲルの沈殿、の順に進展する。SEM 観察により、急速性の反応はクリストバライト・トリディマイト・火山ガラスの、遅延性の反応は隠微晶質石英・微晶質石英の反応であること、及びこれらの鉱物がゲルに変化していく過程を、初めて直接的に確認した。EDS 分析の結果、反応生成物はアルカリシリカゲル (ASR ゲル) であり、その組成は反応の進行とともに、アルカリに富むゲルからカルシウムに富むゲルに変化し、最後は安定なセメント水和物 (CSH ゲル) の組成に収斂することを、新たに提案した  $\text{Ca}/\text{Si}-\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$  図上で明らかにした。アルカリに富むゲル  $[\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K}) < 1]$  はロゼット状の集合体に結晶化しやすく、その組成は提案した原子配位図 (4 面体イオン・8 面体イオン・層間イオン) 上で、骨材の岩種・反応の緩急・反応性鉱物の種類に関係なく、クリプトフィライト・ロゼサイト系列の鉱物群を結ぶ線上に連続して並ぶこと、一部(マウンテナイト・シュリコバイト)は固溶体を形成する可能性のあることを示唆した。

### 第3章

既往の研究では、ドロマイト質岩石はアルカリ炭酸塩反応による有害膨張を生ずるとされてきたが、議論が絶えなかった。実際にどのような変化を生ずるか、模式地の野外コンクリート、室内コンクリートを、通常より薄い研磨薄片を作製して検証した。その結果、骨材中のドロマイト結晶は脱ドロマイト反応によりブルーサイトと方解石に分解し、反応リムを形成するとともに、セメントペースト中には方解石より成る炭酸塩ハロを形成するが、ひび割れを生じないことを明らかにした。一方、膨張ひび割れを生ずるのはアルカリシリカゲルを伴う場合で、このゲルはドロマイト質骨材中の隠微晶質石英より生じていることを、SEM 観察・EDS 分析により直接初めて確認した。この石英は熱リン酸処理により、もとの岩石中からも初めて抽出できたが、ゲルも含めて微細なため、通常の厚さの薄片を用いた既往の分析手法では、マトリックスの炭酸塩鉱物に隠されて、見逃されていたことが説明できた。ゲルの組成は通常のアルカリシリカ反応のものと同様で、アルカリに富むものは結晶化していた。このほかに種々の Mg-シリケートゲルが生成するが、これは膨張ひび割れを形成しない。以上の観察は、アルカリ炭酸塩反応の有害膨張の原因がアルカリシリカ反応にあることを初めて示したものである。

### 第4章

2 種類のアルカリ骨材反応は、石英のアルカリシリカ反応に帰着できる。長年、論争のあったアルカリ炭酸塩反応の膨張機構は、無害な脱ドロマイト反応と、有害な隠微晶質石英によるアルカリシリカ反応の複合したものであることを、初めて明らかにした。生成するブルーサイトや Mg-シリケートゲルは、反応後の固相の分子体積の比較からも膨張を生じず、観察事実が裏付けられている。従来、アルカリ炭酸塩反応において、大きな粒径の骨材がより大きく膨張することが知られていたが、その理由は、従来不明とされてきた。これは大きな骨材内部には、膨張性のアルカリシリカゲルが残りやすいためと解釈される。

アルカリシリカ反応のゲル状生成物は、吸水膨潤を生ずる。ロゼット状の結晶は、天然の鉱物と類似する。組成が連続するのは、連続的な組成を有するゲルより結晶化したことを示唆する。また、コンクリート中のセメントの最小アルカリ量の推定手法として岩石学的手法を提案し、未水和セメント粒子の主要鉱物相の組成の EDS 分析によって、コンクリート中のアルカリ量  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  が JIS 規格で抑制対策として推奨する  $3\text{kg/m}^3$  以下であっても、反応性の高いクリストバライトを含む骨材が存在する場合には、反応を生ずることを明らかにした。

以上、片山氏のこれらの研究成果は、コンクリートの組織内での化学反応やセメント鉱物に関する安定性など、岩石学・鉱物学に多くの新しい知見を与えるものであり、片山 哲哉氏に博士（理学）を授与できると認める。