

堆積岩系骨材における改良化学法の指標 — Rc^0 の発現について —

Index of Modified Chemical Method on Sedimentary Rocks for Concrete Aggregates.

— Origin of Rc^0 —

石田良二*・佐々木孝彦**

by Ryoji ISHIDA, Takahiko SASAKI

1. はじめに

アルカリ骨材反応の評価は現状では化学法とモルタルバー法により行われている。しかし、これらの方法は以前から多くの問題点が指摘されている¹⁾。1989年に建設省を主体にこれらの方法の改善がなされ、JISが改正されたが、判定基準等はほとんど変わっていない。また、1991年にコンクリートのアルカリシリカ反応性判定試験方法(案)²⁾が提案され、より実際に近い条件での判定方法が規定された。ところが上記の各方法は、骨材を有害・無害あるいは反応性あり・なしというふいふ分け的な判定であり、有害と判定されて実際の構造物に被害を及ぼしている例は極めて少ない。骨材の積極的な利用のためには、どのようにしたら使えるかを示唆できるような評価法を考えていく必要がある。

立松ら(1989)³⁾は、このような考え方に基づく評価法として改良化学法を提案している。この方法は、化学法を改良した溶液試験によって得られる指標(Rc^0 , Sc^{24} , Sc^{48})を活用することによって、コンクリートに対する限界アルカリ量を推定しようとするものである。改良化学法では、火山岩系骨材と堆積岩系骨材の反応速度の違いに注目し、反応温度を40℃または80℃として、 Sc と Rc の12~48時間の経時変化を測定する。その経時変化曲線から反応時間0時間におけるアルカリ濃度減少量を外挿して求め、この値を Rc^0 と定義している。

Rc^0 は、シリカの溶解以外に消費されるアルカリ量であり、吸着あるいはイオン変換などによって直接かつ極めて短時間で骨材に取り込まれるアルカリ量である。宇野(1991)⁴⁾および宇野ら(1992)⁵⁾は火山岩系骨材に含まれるスメクタイトおよびその交換性陽イオンが Rc^0 の発現に大きく寄与することを明らかにしている。しかし、堆積岩系骨材ではスメクタイトが存在しなくても Rc^0 の大きいものがある。

本研究では、堆積岩系骨材の Rc^0 の発現を検討する目的で、8種類の砂岩系骨材について偏光顕微鏡・X線回

折による岩石・鉱物学的試験、化学法・改良化学法による反応性試験を行った。

2. 骨材の鉱物組成

実験に用いた骨材は、いずれも中〜古生代の砂岩および砂岩起源のホルンフェルスであり、通称、硬質砂岩と呼ばれている骨材である。

骨材の岩石・鉱物学的特徴の一覧表を表-1に、偏光顕微鏡写真を口絵写真および写真-1に示した。いずれの骨材も石英、長石、黒雲母を含み、石英はどの骨材にも最も多く含まれている。石英のうちでアルカリと反応を引き起こすとされている反応性シリカ鉱物は、 ϕ 数 μm 以下の微小石英(カルセドニーを含む)で、 SI , SN を除く砂岩骨材に含まれている。特に、 ST および SZ に多く、これらの骨材では、岩片として微小石英を含むチャートが入っているばかりでなく、珪化によりマトリックス中にも微小石英が生成しているのが観察される。 SO , SI , SN は微小石英はほとんど存在しない。黒雲母は $SH \sim SO$ の砂岩骨材では鉱物片として含まれていることが多く、含有量は少ない。これに対し、 SI , SN のホルンフェルスでは再結晶により、比較的粗粒な結晶が組織全体にかなり多く分布する。

粘土鉱物としては、イライトと呼ばれるような雲母粘土鉱物がホルンフェルスを除く6試料に含まれ、緑泥石が SN を除く7試料に含まれている。また、 SH , SK にはスメクタイトの存在が確認された。スメクタイトは砂岩骨材中に僅かに含まれている細粒砂岩〜頁岩中に存在しており、砂岩全体としてみればスメクタイトの含有量はごく僅かであると推定される。さらに、 SN にはカオリン鉱物の存在がX線により確認された。

その他の鉱物としては、全ての骨材に不透明鉱物(硫化鉱物)が含まれ、全体に含有量は少ないが、 SH , ST , SN には比較的多く含まれている。ホルンフェルスを除く砂岩6試料に炭酸塩鉱物が同定された。特に、 ST , SA , SO は炭酸塩鉱物の含有量が多く、そのうち ST , SA は組織全体にわたり細粒かつ不定形なものが多い。これに対し SA は主として脈状に分布し、結晶粒径が大きく、結晶性がよいと判断される。

* 前田建設工業(株)技術研究所 地盤研究室
(〒179 東京都練馬区旭町1-39-16)

** (財)鉄道総合技術研究所 立松研究室(無機材料)
(〒185 東京都国分寺市光町2-8-31)

表－１ 骨材の鉱物組成一覧表

試料（骨材）			組 成 鉱 物											備 考
記号	産 地	岩 石 名	Qz	Fl	Bi	Mu	MC	Ch	Sm	Ca	Opq	その他	MQ	
S H	東京都八王子市	砂岩	◎	○	tr		△	○	(△)	tr	△		少	Smは頁岩中
S T	神奈川県津久井郡	"	◎	○	tr		○	△		○	△		多	
S K	東京都五日市市	"	◎	○	tr		△	○	(tr)	tr	tr		中	Smは細粒砂岩中
S A	東京都青梅市	"	◎	◎	△		○	○		◎	tr	Ag	少	Ca脈状
S Z	大阪府泉南市	"	◎	○	△		○	○		tr	tr	Gc	多	
S O	栃木県大塚町	"	◎	○	tr	○	tr	△		○	tr		無	変質度大
S I	茨城県石岡市	ホルンフェルス	◎	△	○			tr			tr		無	黒雲母ホルンフェルス
S N	茨城県新治郡	"	◎	△	○			tr			△	Ka	無	"

含有量の目安

◎：多い
○：中位
△：少ない
tr：僅か

凡 例

Qz --- Quartz
Fl --- Feldspar
Bi --- Biotite
Mu --- Muscovite
MC --- Mica Clay Minerals
Ch --- Chlorite
Sm --- Smectite
Ca --- Calcite
Opq --- Opaque Minerals
Ag --- Augite
Gc --- Glauconite
Ka --- Kaoline Minerals
MQ --- Micro Quartz

３．骨材のアルカリ反応性

骨材のアルカリ反応性は化学法（JIS A 5308）および改良化学法³⁾に準拠した方法で行った。ただし、化学法については改良化学法との比較のために、試料重量10gとIN-NaOH溶液10mLを反応させた。また、改良化学法における処理温度は反応にかかわるシリカ鉱物が石英（微小石英）であることから80℃とした。

表－２に化学法の結果および改良化学法の指標を示す。また図－１，２に代表骨材のSc，Rcの経時変化を示す。まず、ScについてはS T，S Zが大きな値を示しているが、これらの骨材中には結晶粒径数 μm 以下の微小石英が多く含まれていることによると考えられる。他の試料も石英含有量が多いが、結晶径が大きいため、アルカリとの反応性が小さかったものと考えられる。Rc^oについてはS Tが90mmol/Lで最も大きく、S H，S A，S Z，S O，S Nが50～70mmol/Lであり、比較的大きな値を示す。これに対し、S K，S Iは40mmol/L以下で相対的に小さい値を示している。

ここでRc^oと鉱物組成について考える。本来、Rc^oはアルカリとの接触直後の比較的短時間のうちに発現するものであり、スメクタイトの陽イオン交換や骨材への吸着等がこれに当たる。一方、骨材中に炭酸塩鉱物（カルサイト、ドロマイト）や不透明鉱物（硫化鉱物）が含まれると、これらがアルカリに溶解し、その溶解は反応初期ばかりではなく、それ以後も続くことが確かめられている^{6)，7)}。測定されたRcはシリカ鉱物の溶解の他に、炭酸塩鉱物などの溶解による消費量も加えられた値であり、これらの値から推定されたRc^oは、見かけのRc^oというべき

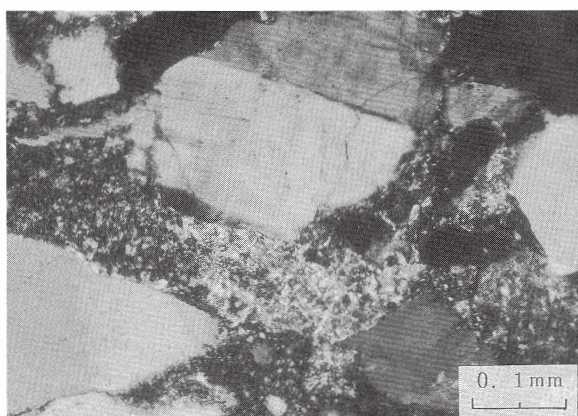
表－２ 化学法の結果と改良化学法の指標

骨材	化 学 法 の 結 果			改良化学法における指標		
	Sc (mmol/L)	Rc (mmol/L)	判定	Rc ^o (mmol/L)	Sc ²⁴ (mmol/L)	Sc ⁴⁸ (mmol/L)
S H	50	76	無害	65±5	50	95
S T	58	110	"	90±5	58	116
S K	44	59	"	40±5	44	111
S A	46	70	"	60±5	46	95
S Z	145	100	有害	60±5	145	230
S O	41	62	無害	60±5	41	107
S I	30	40	有害	35±5	30	55
S N	33	60	無害	55±5	33	73

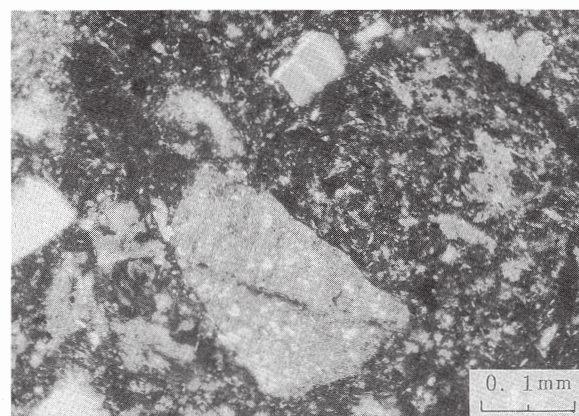
ものである。したがって、これらの見かけのRc^oは、炭酸塩鉱物など共存鉱物の影響を考慮した補正を行う必要がある。

そこで、炭酸塩鉱物、硫化鉱物の含有量や結晶粒径等を考慮し、測定されたRc^oを整理してみる。S Z，S K，S Iについては炭酸塩鉱物、硫化鉱物とも少なく、Rc^oを補正する必要はないと考えられる。S Aは炭酸塩鉱物を多く含むものの、結晶粒径が大きくかつ結晶性も良いため溶解する量も少ないと思われ、これもRc^oの補正は必要ないと考えられる。これらの補正の必要のない骨材をRc^oの値により、３段階に区分し、Rc^oが60以上のS A，S Zを〔Ⅰ〕、Rc^oが40～60のS Kを〔Ⅱ〕、Rc^oが40より少ないS Iを〔Ⅲ〕とする。

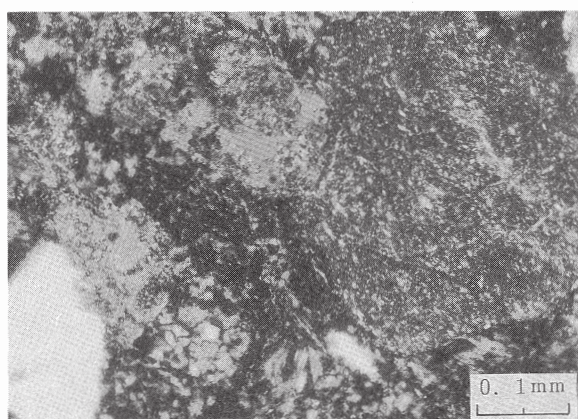
次に補正の必要な骨材であるが、S Tは見かけのRc^oが90と大きい、炭酸塩鉱物、硫化鉱物も多く、特に炭酸塩鉱物は不定形で細粒なため溶解し易いと思われる。



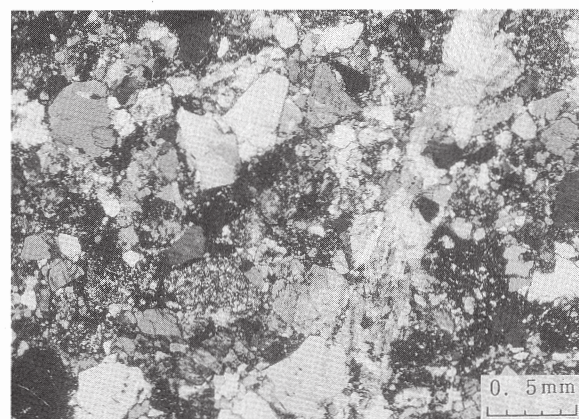
[S H]



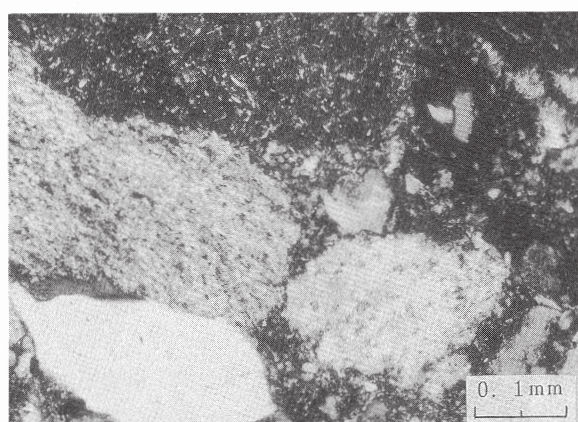
[S T]



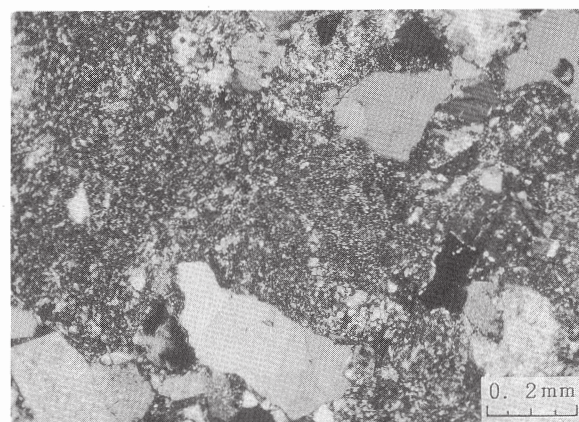
[S K]



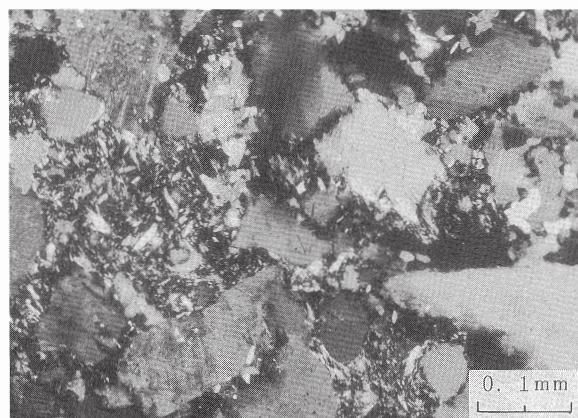
[S A] (方解石脈あり)



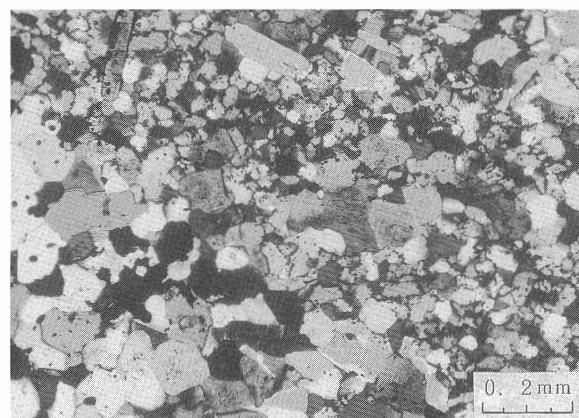
[S Z]



[S Z] (微小石英の多い不部分)



[S O]



[S N]

写真-1 骨材の偏光顕微鏡写真(直交ニコル)

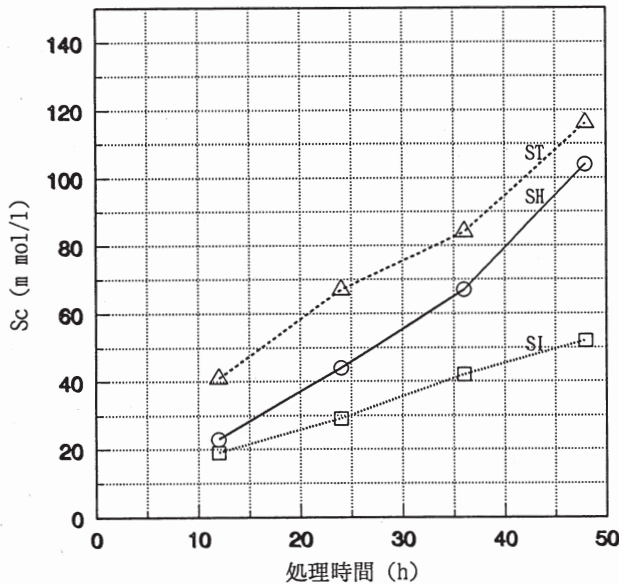


図-1 代表骨材のScの経時変化

したがってSTの Rc° は50~70程度と推定される。他の骨材より大きいのは雲母粘土鉱物の含有量が多いためと思われる。SOは見かけの Rc° が60であるが、不定形で細粒の炭酸塩鉱物が多く、SKと同様40程度と見積もられる。SNは見かけの Rc° が55であるが、硫化鉱物が非常に多く、SKと同様40程度と推定される。SHについては見かけの Rc° は65であるが、硫化鉱物が多く、50以下でこれもSKと同程度になると推定される。

以上の補正を考慮し、全ての骨材を[I]~[III]の区分に当てはめると以下になる。

[I] ($Rc^\circ \geq 60$): ST・SA・SZ

[II] ($60 > Rc^\circ \geq 40$): SH・SK・SO・SN

[III] ($Rc^\circ < 40$): SI

表-1によると、粘土鉱物である緑泥石が7種類の骨材に、雲母粘土鉱物（イライトやセリサイトなどの微細な雲母）がホルンフェルスを除く砂岩骨材全てに含まれている。これらの粘土鉱物は、岩石の風化や変質により二次的に生成されることが多く、その含有量、化学組成、結晶性などは、含有される岩石により大きく異なる。このうち、雲母粘土鉱物は、雲母と同じ結晶構造を有するが、白雲母などの結晶性の良い雲母に比べサイズが微細であり、化学組成、結晶性が不完全であることが多い。今回の結果では、再結晶によって粒径の大きな黒雲母を多く含むホルンフェルスのSI、SNと微細な雲母粘土鉱物を多く含む他の砂岩では、砂岩の方が Rc° が大きい傾向にあり、雲母と雲母粘土鉱物の結晶粒径や結晶度など結晶性の違いが Rc° の発現に何らかの影響を与えていることが考えられる。

4. 雲母類および緑泥石の結晶性に関する検討

Rc° の大小と鉱物組成の関係をみると、砂岩中に含まれる雲母類（雲母や雲母粘土鉱物）の結晶性が Rc° の発現

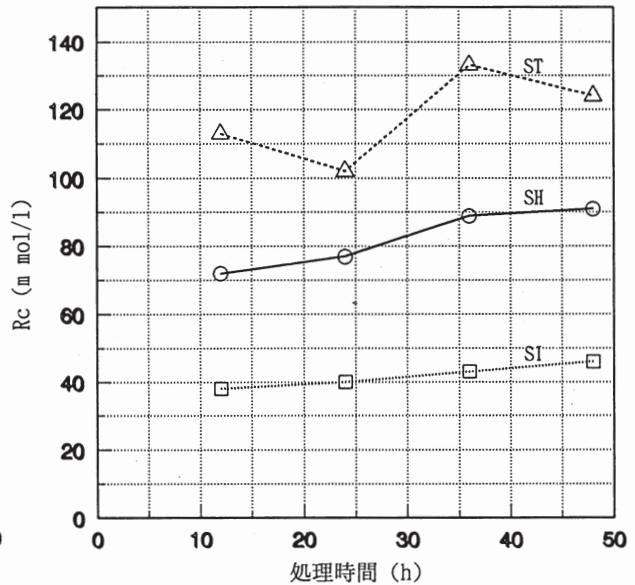


図-2 代表骨材のRcの経時変化

に何らかの関わりを持つことが推定された。ここでは、今回の骨材に含まれる雲母類、緑泥石の結晶性についてX線回折により検討し、 Rc° との関係を調べた。

粘土鉱物は結晶のサイズが微細であり、また、結晶の不規則性が広く認められ、その程度にも大きな差異がある場合が多い。このような結晶の性質についてはX線回折のピークプロファイルを用いて調べることができる⁸⁾。X線回折のピークの広がり度で試料によるものとして、

①結晶子の大きさ、②不均一歪、③積層不整などがある。このうち、②、③は結晶の不完全性を示すものである。一般には、結晶粒径が小さく、結晶が不完全であるような結晶のピークプロファイルはピークの裾が広いブロードな形状になる。X線のピークプロファイルから結晶性の良否を決定する方法として、ピーク強度の1/2の強度におけるピークの幅である半価幅($\beta_{1/2}$)と、ピーク面積(積分強度)をピーク高さで割った積分幅(β_i)がある。半価幅を求める方法は簡便ではあるが、積分幅の方が精度の良い結果が得られる。今回の結晶性の検討は積分幅を用いて行った。

結晶性の検討に用いるX線のプロファイルは、ピーク強度が弱すぎるとバックグラウンドや他のピークなどの影響を受け、算出された積分幅の誤差が大きくなると考えられる。粘土鉱物は一般に微粒で結晶性も高くないため、石英や長石などに比べピーク強度は低い。また、本骨材中の粘土鉱物含有量は、石英、長石に比べかなり少ない骨材が多い。そこで、本実験では骨材を200メッシュ以下に粒度調整し、その粉碎試料を水簾し、数 μm 以下とした試料を定方位法によって測定した。積分幅の算出に用いた回折線は、雲母類が約10Å($2\theta = 8.8^\circ$ 付近)、緑泥石が約7Å($2\theta = 12.5^\circ$ 付近)のものを用いた。

図-3に水簾試料の定方位のX線回折図を示し、表-3に雲母類と緑泥石の積分幅の計算結果を示した。まず、

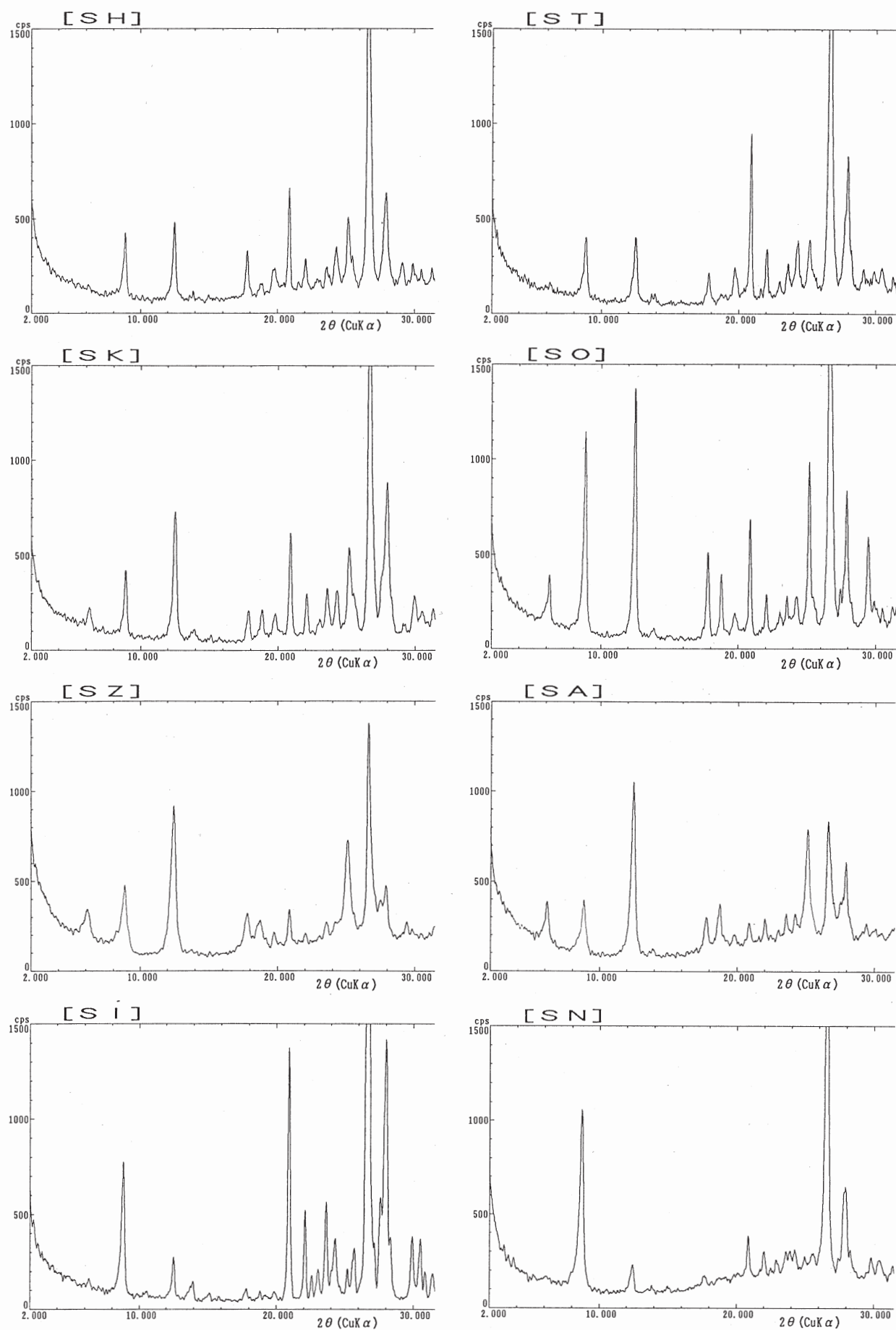


図-3 骨材のX線回折図(定方位)

表－３ 骨材中の雲母類と緑泥石の積分幅

	雲 母 類		緑 泥 石		Rc°の 区分
	積分強度 (CPS)	積分幅 ($\lambda/\text{\AA}$)	積分強度 (CPS)	積分幅 ($\lambda/\text{\AA}$)	
S H	4645	0.283	6503	0.321	II
S T	5237	0.341	5138	0.316	I
S K	4558	0.278	10865	0.336	II
S A	7744	0.517	18921	0.398	I
S Z	8882	0.516	19036	0.464	I
S O	13475	0.272	15309	0.249	II
S I	10299	0.313	1489	0.179	III
S N	15906	0.351	(1936)*	(0.297)	II

*カオリン鉱物の可能性大

雲母類に注目する。S A, S Zが0.5以上の積分幅で今回の骨材中ではとび抜けて大きい。S T, S I, S Nは0.3～0.4、S H, S K, S Oは0.3以下である。

Rc°と積分幅の関係については、表－３に見かけのRc°から炭酸塩鉱物や硫化鉱物の影響を見積もって推定した真のRc°の区分も合わせて記した。これによると、Rc°の大きい〔I〕のS T, S A, S Zは積分幅が0.341, 0.517, 0.516とかなり大きい。これに対し、区分〔II〕の骨材はホルンフェルスを除き、積分幅が0.272～0.283と〔I〕に比べ小さな値を示している。これより、ホルンフェルスを除く砂岩骨材についてはRc°と結晶性との間には明らかに相関性が認められ、結晶性が低いほどRc°が大きい傾向がある。

一方、ホルンフェルスの2試料に含まれる黒雲母は鏡下における観察では、粘土鉱物のサイズよりかなり大きく、結晶性は高いと判断できる（口絵写真参照）。ところが、積分幅は0.31～0.35とやや大きい。これは黒雲母の含有量が多いことに加え、結晶サイズが大きいために応力的な歪を生じたり、また結晶の一部が変質して結晶性が低くなり、それらのためにピークが広がったものと思われる。しかし、これらのホルンフェルス骨材はS Z, S A等の積分幅の大きい砂岩骨材と比較してその値はかなり小さく、結晶性は高いと見なすことができ、Rc°との相関性は良いと考えられる。

緑泥石については、S A, S Zが雲母粘土鉱物と同様に積分幅が大きく、Rc°も大きい。またS O, S Iは積分幅が0.2前後で小さく、Rc°も小さい。したがって、これらの骨材についてはRc°と結晶性には相関性が認められる。しかし、S H, S T, S Kは同程度の積分幅であるにもかかわらず、Rc°の区分が異なる。特にS Kは積分幅が0.336とやや大きく、かつ緑泥石含有量は多いがRc°は小さく、雲母類との関係を考慮してもRc°との関係をうまく説明できない。

表－４ 各鉱物の鉱物名および産地

試料	鉱 物 名	産 地
A	イライト	Morris, Illinois, USA (API No.36)
B	白雲母	福島県石川郡石川町
C	黒雲母	Nellore, andhra, Pradesh, India
D	微斜長石	Nellore, Andhra, Pradesh, India
E	曹長石	Ontario, Canada
F	曹灰長石	Lake St. John's area, Quebec, Canada
G	灰長石	北海道余市町

表－５ 各鉱物の反応性試験結果

試料	鉱 物 名	Rc° (mmol/ℓ)	Rc (mmol/ℓ)	Sc ²⁺ (mmol/ℓ)	Sc ⁴⁺ (mmol/ℓ)
A	イライト	95	105	30	60
B	白雲母	0	0	0	0
C	黒雲母	0	0	0	0
D	微斜長石	0	5	20	20
E	曹長石	10	15	5	10
F	曹灰長石	15	15	5	10
G	灰長石	15	15	10	15

以上のことより、緑泥石についても雲母類と同様に、Rc°と結晶性には、基本的には相関性が認められるものの、雲母粘土鉱物に比べRc°に与える影響の程度は小さいと考えられる。

５．雲母類のアルカリ反応性に関する検討

これまで、雲母類や緑泥石の結晶性がRc°の発現に深く関わっている可能性のあることを述べた。このことを確認する目的で、結晶性の異なる雲母を試料として反応性試験を行った。試験に供した鉱物は表－４に示すとおりである。なお、反応性の比較検討用に長石類についても試験を行った。アルカリ反応性試験は改良化学法によったが、多くの試験水準を実施するため、試料量は1g、固液比は1:10とした。

イライトと白雲母のX線回折図を図－４に示す。イライトと白雲母の10 $\text{\AA}$ (001)のピーク形状は明らかに異なっており、イライトは非常にブロードであり、極めて結晶性が低いことが判る。なお、イライトには不純物として微細な石英が含まれている。

各鉱物の反応性試験結果を表－５に、図－５、６に各鉱物のScおよびRcの経時変化を示した。イライトのScは原点からほぼ直線的に増加し、48時間処理で60mmol/ℓとなるが、これは主として不純物として混入している微細な石英の溶解によるものと考えられる。これに対し、白雲母や黒雲母のScは、いずれの処理時間でも数mmol/ℓの値が測定される程度で、ほとんど溶解していないと考え

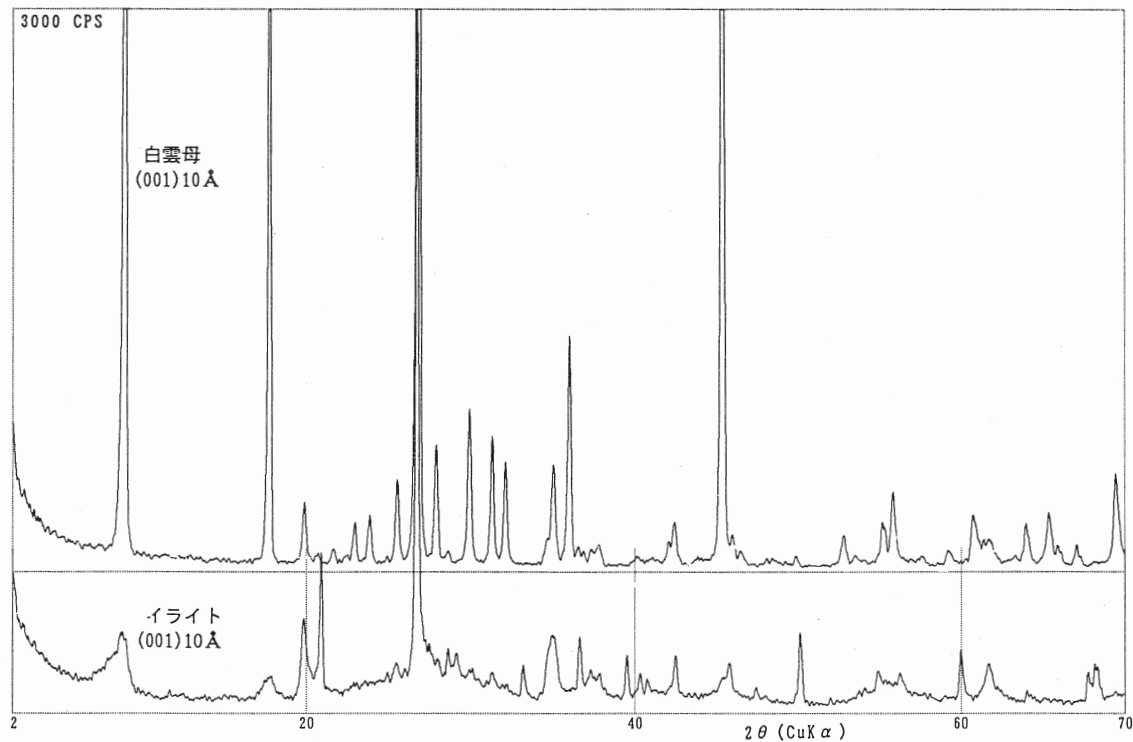


図-4 イライト・白雲母のX線回折図

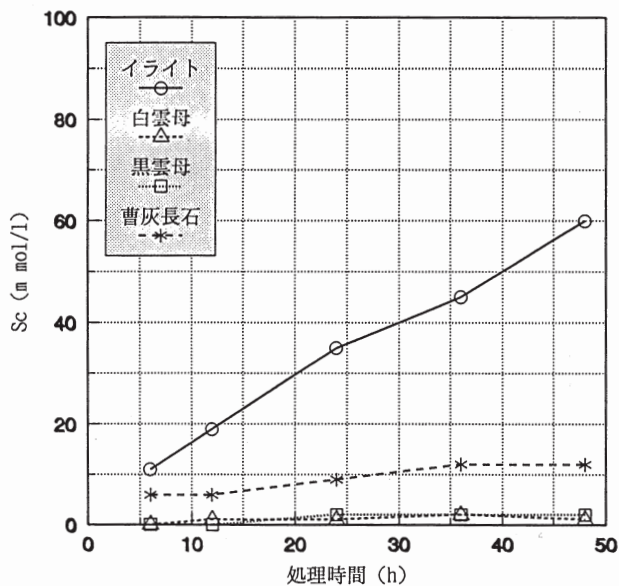


図-5 代表鉱物のScの経時変化

られる。また比較のために行った長石類も白雲母・黒雲母と同様の値を示した。一方、イライトのRcは初期から約95mmol/lと大きく、その後処理時間とともに僅かに増加するような経時変化を示す。白雲母・黒雲母、長石類はScと同様にいずれの処理時間でもほとんど測定されなかった。

Rc⁰については、イライトが95mmol/lと大きな値を示している。これに対して、結晶性の高い白雲母、黒雲母は10~20mmol/l程度であり、雲母類の中でも結晶性の良否によってRc⁰が著しく異なることが明らかとなった。イライトは結晶が微細でかつ結晶度が極めて低いため、化学的に活性な結晶粒界等の界面がかなり大きいと考え

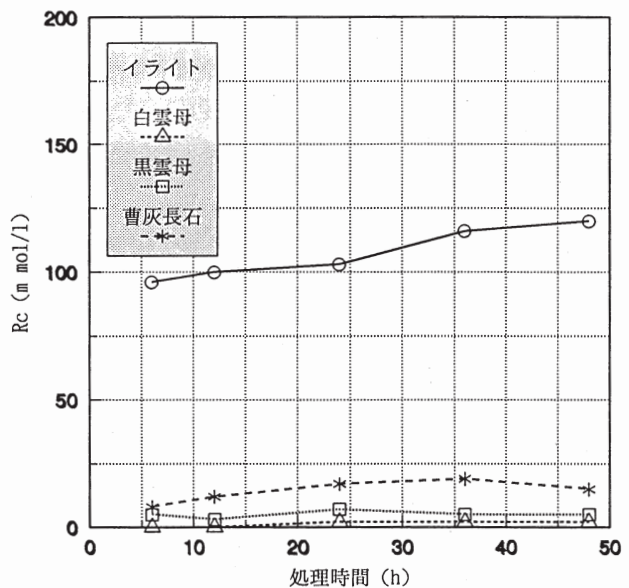


図-6 代表鉱物のRcの経時変化

られる。したがって、この部分にアルカリが吸着されることにより、Rc⁰が発現するものと推察できる。

以上のようなことから、イライトのような結晶性の低い雲母粘土鉱物の存在はRc⁰を大きくする要因の一つであり、雲母類の結晶サイズや結晶度などの結晶性の良否とRc⁰の発現には良い相関があることが確認された。

6. まとめ

堆積岩系骨材のRc⁰の発現を検討する目的で、砂岩系骨材(砂岩、ホルンフェルス)を用い、アルカリ反応性試験を実施しRc⁰を求め、この値と鉱物組成や組織との関係を比較検討した結果、以下のことが明らかになった。

- ① 砂岩系骨材のうち、結晶サイズが大きく結晶性の高い黒雲母を多く含むホルンフェルスと、微細な雲母粘土鉱物や緑泥石を多く含む砂岩では、砂岩の方が R_c° が大きい傾向がある。
- ② 骨材中に含まれる雲母類（雲母および雲母粘土鉱物）と緑泥石について、X線のプロファイルを測定して積分幅をとると、結晶性の違いを明瞭に表すことができ、 R_c° と良い相関が認められた。
- ③ 雲母類のうちで結晶性が著しく異なるイライトと白雲母・黒雲母について鉱物毎に反応性試験を行った。その結果、イライトのような結晶性の低い雲母粘土鉱物は R_c° の発現が著しく大きく、結晶サイズや結晶度などの結晶性の良否と R_c° は大きく関わっていることが確認された。

今回は堆積岩系骨材のうち砂岩およびホルンフェルスのみについて検討したものであり、他の岩種や砂岩でもスメクタイトや沸石等イオン交換性の大きい鉱物を含有するものについては実施しなかった。さらに、 R_c° の発現については、細孔径分布などの岩石組織の影響等も考慮する必要があると考えられる。これらについては、現在検討中であり、今後の課題としたい。

謝辞

本論文は、資源・素材学会建設用原材料部門委員会アルカリ骨材反応ワーキンググループ活動の成果の一部をとりまとめたものである。本稿作成にあたり、鉄道総合技術研究所立松研究室の立松英信室長には懇切な御指導、御助言をして頂いた。また、前田建設工業(株)技術研究所地盤研究室の神藤健一室長には、研究を進める上で多くの御支援を得た。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1)川村満紀・榎場重正：アルカリ・シリカ反応とその防止対策，土木学会論文集，No. 348/V-1, 13-26, 1984
- 2)日本コンクリート工学協会：コンクリートのアルカリ・シリカ反応性判定試験方法(案)，コンクリート法によるアルカリ骨材反応判定試験方法研究委員会報告書，72-83, 1991
- 3)立松英信・佐々木孝彦・水野清：コンクリート用骨材の新しい評価法－改良化学法－，鉄道総研報告，Vol. 3, No. 2, 51-57, 1989
- 4)宇野泰章：コンクリート用骨材中のスメクタイトの陽イオン交換，建設用原材料，Vol. 1, No. 2, 14-18, 1991
- 5)宇野泰章・佐々木孝彦・立松英信：コンクリート骨材中のスメクタイト－その骨材評価法との関係－，粘土科学，Vol. 31, No. 4, 212-221, 1992
- 6)佐々木孝彦・中村亨・石田良二：石灰岩骨材のアルカリ反応性，建設用原材料，Vol. 1, No. 2, 39-43, 1991
- 7)立松英信・佐々木孝彦・水野清：コンクリート用骨材の有効活用について－改良化学法の活用－，建設用原材料，Vol. 1, No. 2, 7-13, 1991
- 8)理学電機(株)：X線回折の手引き，改訂第四版，pp76, 1986