

# コンクリート用骨材の有効利用について — 改良化学法の活用 —

## PRACTICAL USE OF CONCRETE AGGREGATES — APPLICATION OF MODIFIED CHEMICAL METHOD —

立松 英信\*・佐々木孝彦\*\*・水野 清\*\*\*  
By Hidenobu TATEMATSU, Takahiko SASAKI, Kiyoshi MIZUNO

### 1. はじめに

昭和50年代の後半以降、アルカリ骨材反応と呼ばれるコンクリートの早期劣化が大きな社会問題となるや否や、産・官・学を中心に活発な調査研究活動が展開されて、その発生機構から診断に至るまで多くの成果<sup>1, 2)</sup>が得られている。そして、使用骨材のアルカリ反応性は事前にチェックされるのが通例になっている。

現在、コンクリート用骨材のアルカリ反応性に関する試験法としては、化学法とモルタルバー法が汎用されている。しかし、総説でも述べられているように、良質な天然骨材の枯渇化という昨今の骨材事情を考慮し、限りある岩石資源を有効に利用するためには、現行法による良否の区分ではなく、コンクリート用骨材としていかに使用するかを示しうる評価法が望ましい。

本報告では、最も簡便で迅速な化学法について、その問題点を明らかにするとともに、それを補完する新しい評価法「改良化学法」の概要<sup>3, 4)</sup>と利用法を述べる。

### 2. 化学法

#### 2.1 化学法の概要

化学法はアルカリ骨材反応が初めて見出されたアメリカで考案され、ASTMに規格化された試験法である。粒度調整した骨材を水酸化ナトリウム溶液中に80℃で24時間処理し、溶解したシリカ量(溶解シリカ量:Sc)とそれに消費されたアルカリ量(アルカリ濃度減少量:Rc)を判定図上にプロットし、有害、潜在的有害、無害のいずれかに区分する方法である。判定図の基準線は、多くの被害例をもとにモルタルバー試験をも参考にして経験的に定められたものである。

化学法は簡便で短時間で結果が得られるため、世界各国で最もよく使われており、それぞれの国の骨材事情にあわせて判定基準線を変更するなどの改良がなされている。わが国でも、最近、建設省総合技術開発プロジェクト「コンクリートの耐久性技術の開発」の成果として、

有害と潜在的有害の区分線をなくして「無害でない」領域としたり、「無害」と「無害でない」領域の判定基準線を僅かに変更する試みがなされているが、本質的にはASTM法と何ら変わりはない。

#### 2.2 わが国の骨材の化学法による判定

わが国の骨材は複雑な地質構造を反映して実績のある岩種も多岐に亘っている。わが国の骨材の化学法による結果をプロットしたのが図-1であり、岩石の起源により異なった特徴が見出される。火山岩系骨材では判定図上に二つの部分集合があり、一つは潜在的有害から有害域にかけての集合、他は無害域の集合である。一方、堆積岩系骨材では有害/無害の判定基準線を中心とした集合で、そのほとんどが判定基準線近傍に位置している。

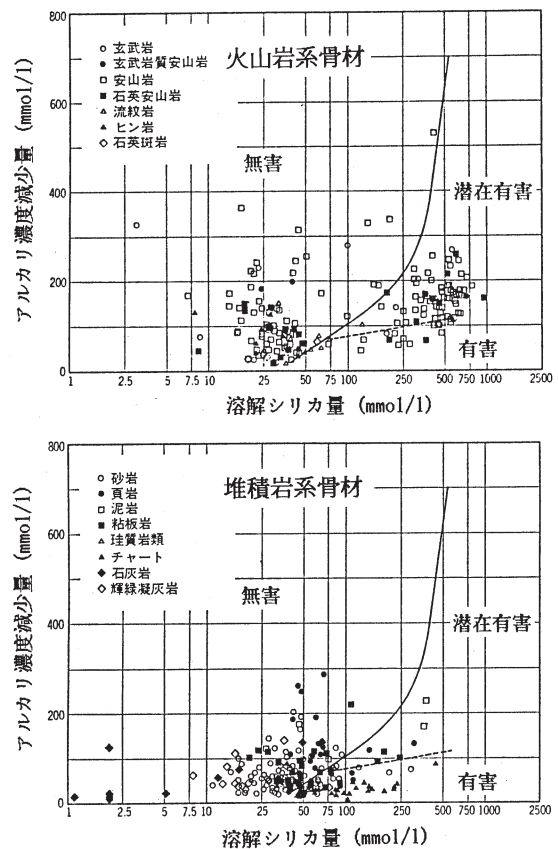


図-1 わが国の骨材の化学法による測定結果<sup>5)</sup>

\* 助鉄道総合技術研究所 立松研究室(無機材料)室長  
(〒185 東京都国分寺市光町2-8-38)

(出)資源・素材学会 建設用原材料部門委員会副委員長

\*\* 同 立松研究室(無機材料)研究員

\*\*\* 同 企画室 課員

筆者らは、化学法の判定とモルタルやコンクリートの膨張との関係を明らかにするため、典型的な骨材を使用して検討を続けている。これらの骨材の化学法の結果を図-2に示し、化学法の判定と膨張試験結果との対応を要約すると次のようである。すなわち、判定基準線から離れた位置にプロットされる骨材については、化学法の判定とモルタルやコンクリートの膨張とはよく対応し、化学法は有用であると言える。しかし、潜在的有害あるいは判定基準線近傍に位置する骨材については、判定と膨張の有無とは一致しないことがしばしばあり、化学法による判定には注意を要する。

2. 3 化学法の問題点

化学法による判定の意味を検討するため、前述の骨材について、化学法に準拠してScとRcの経時変化を調べた結果を図-3および4に示す。火山岩系骨材の反応は、初期に著しく進み、判定時期は飽和あるいはほぼ飽和段階に近い。これに対し、堆積岩系骨材の反応は48時間を

経過してもなお進行中であり、判定時期は未だ反応の途中段階であることが判った。わが国の堆積岩系骨材はその大半が判定基準線近傍に位置することに加えて、反応の途中で判定することになるため、化学法の結果をそのまま使うのは危険であると言えよう。

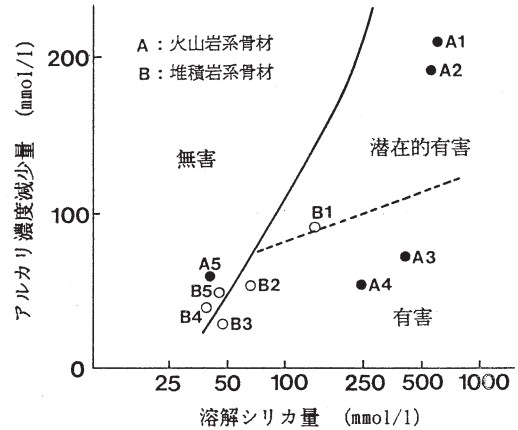


図-2 典型的な骨材の化学法による測定結果

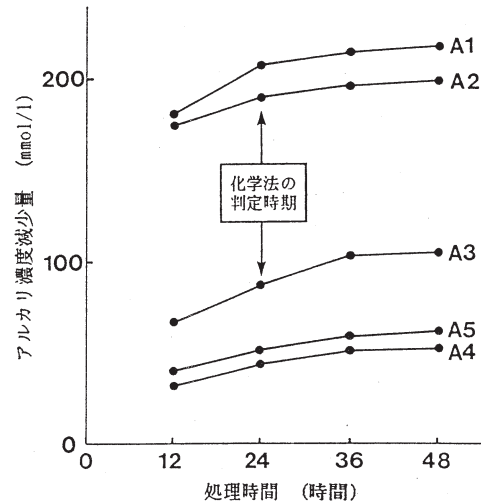
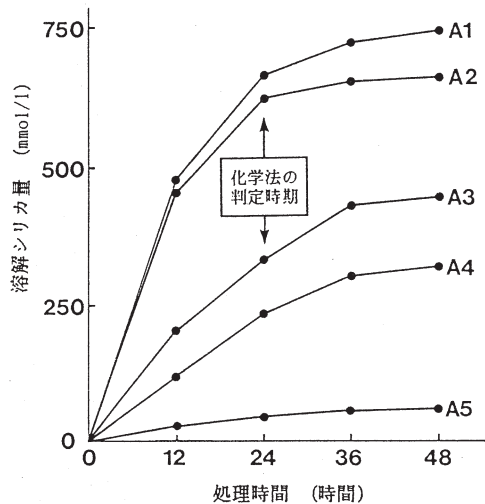


図-3 火山岩系骨材の溶解シリカ量とアルカリ濃度減少量の経時変化

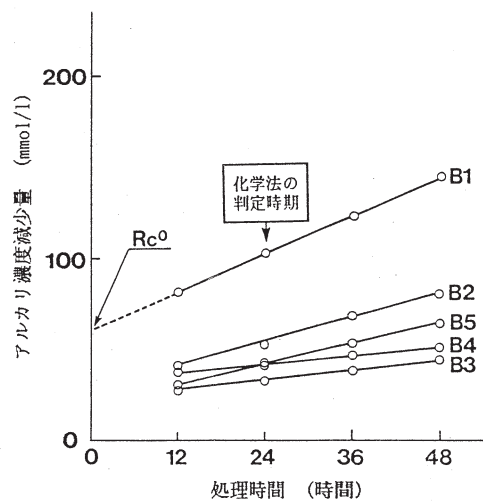
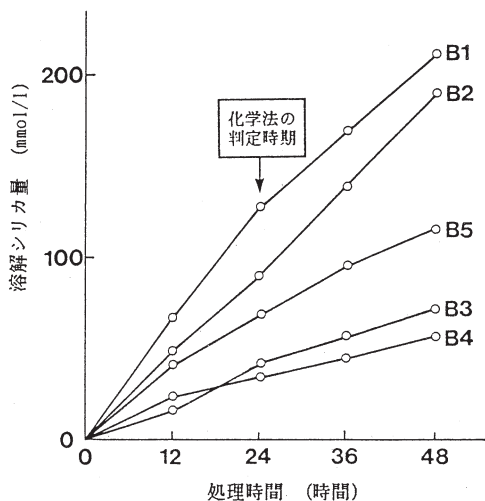


図-4 堆積岩系骨材の溶解シリカ量とアルカリ濃度減少量の経時変化

### 3. 改良化学法

#### 3. 1 新しい指標の導出

化学法の欠点を補い適切に骨材を評価するためには、同じレベルでの指標が必要である。堆積岩系骨材における反応の経時変化をもう一度みてみよう。ScもRcもほぼ直線的に増加し、かつ、Scは原点からの直線であることに注目すると、Rcの経時変化の直線を外挿する(図-4において点線の矢印で示した)ことによって、「シリカの溶解以外に消費されるアルカリ量」を考えることができる。この量は、吸着あるいはイオン交換などによって直接骨材に取り込まれるアルカリ量で、筆者らは骨材に固有な値として、『 $Rc^0$ 』と名付けた。

$Rc^0$  がこのような性質をもつ値であるとすれば、当然のことながらいかなる骨材についても求められなければならない。火山岩系骨材について、アルカリ処理温度を変えた場合のRcの経時変化を図-5に示す。この骨材はクリストバライトが反応を支配しているため、反応速度は非常に大きく24時間でほぼ飽和し、Rcの経時変化は12~48時間の範囲内では直線性を示さない。しかし、処理温度を40℃として反応を遅らせると、Rcの経時変化は直線で近似できることが判り、 $Rc^0$  を求めることが可能となった。

#### 3. 2 改良化学法の概要

新しい指標 $Rc^0$  を考慮すると、コンクリート中で消費されるアルカリはシリカの溶解に直接関与しない量と関与する量に二分することができる。この関係を示したのが図-6で、前者に相当する $Rc^0$  が充分大きければ、後者は相対的に小さくなり、結果としてアルカリ骨材反応は起こりにくくなると予想される。従って、 $Rc^0$  は、コンクリートとして膨張を起こさない、許容できるアルカリ量(これを、限界アルカリ量と定義する)と密接に関連することになる。

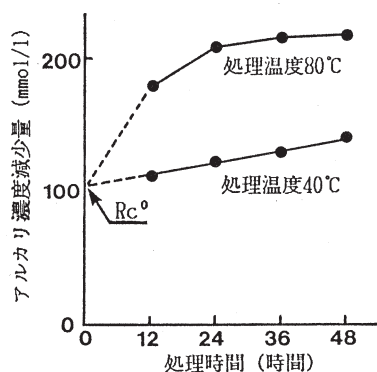


図5 温度の違いによるRcの経時変化

$Rc^0$  の発現に関しては、アルカリがイオンとして骨材に吸着されることによる結果と考えられる。この発現物質としては粘土鉱物が考えられるが、とりわけ、スメクタイトと呼ばれる陽イオン交換能の大きい粘土鉱物が含まれる骨材では $Rc^0$  が大きくなり、この機構については別途報告する。

また、アルカリ骨材反応が起こるか否かは、アルカリ濃度減少量の経時変化から得られる $Rc^0$  に加えて、もう一つの因子、すなわち、溶解シリカ量の経時変化も考慮しなければならない。この指標として、溶解シリカ量の24時間処理の値( $Sc^{24}$ )と48時間処理の値( $Sc^{48}$ )を用いることにした。

上述の三つの特性値、すなわち、 $Rc^0$ 、 $Sc^{24}$ 、および $Sc^{48}$ を求めて、アルカリ量を変化させたモルタルやコンクリート供試体による膨張試験データベースを参考にしつつ、アルカリ骨材反応を起こさない限界アルカリ量を推定するのが「改良化学法」で、そのフローを図7に示す。ここで、反応性試験Ⅰは温度80℃でよいが、ScとRcが直線性を示さない場合は、反応性試験Ⅱとして40℃で測定を行い、 $Rc^0$  を求める。

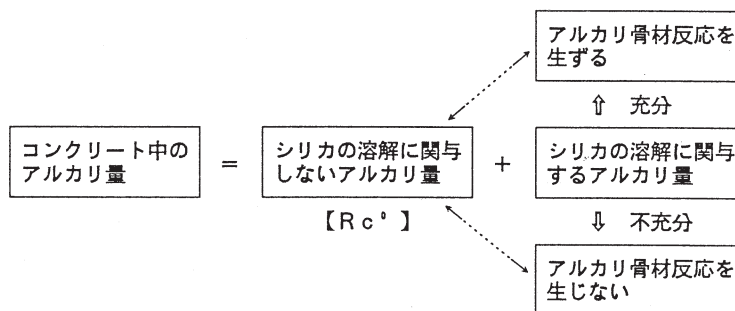


図6 コンクリート中におけるアルカリの消費区分

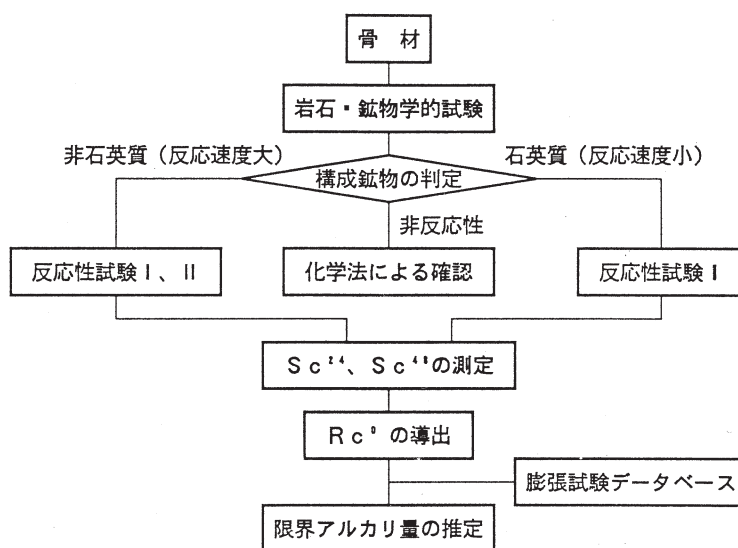


図7 改良化学法のフロー

3.  $3Rc^0$  に及ぼす骨材の粒径および混合の効果

コンクリート用骨材としては、粒径の異なる粗骨材と細骨材の2種類があることは言うまでもないが、適正な粒度分布を遵守するなどのために数種の骨材を混合して用いることがある。そこで、これらの場合の $Rc^0$ の変化について検討した結果を述べる。

大きな $Rc^0$ をもつ典型的な火山岩系骨材と堆積岩系骨材について、粒径を調整した試料を用いて化学法に準じた固液比で $Rc^0$ を測定した結果を図-8に示す。いずれも粒径が大きくなると $Rc^0$ は小さくなるが、 $Rc^0$ が大きいものほど急激に低下するようである。

次いで、 $Rc^0$ の大きい骨材に $Rc^0$ の小さい骨材を混合した時の $Rc^0$ の変化を示したのが図-9である。混合した試料の $Rc^0$ は、混合しない試料、すなわち、図中において両端の骨材の $Rc^0$ を結んだ線上に位置し、 $Rc^0$ は加算性が成り立つものであることが判った。

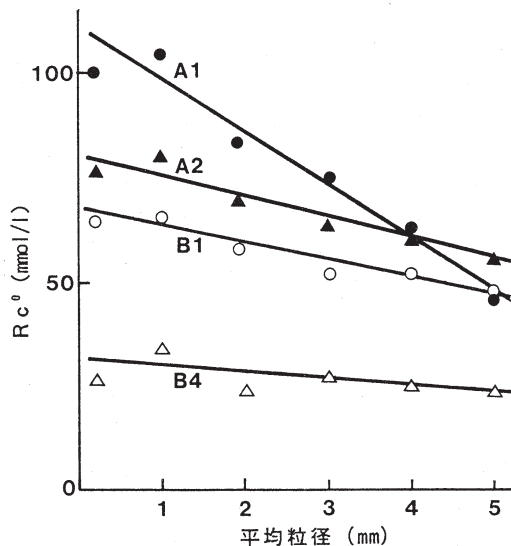


図-8  $Rc^0$  に及ぼす骨材粒径の効果

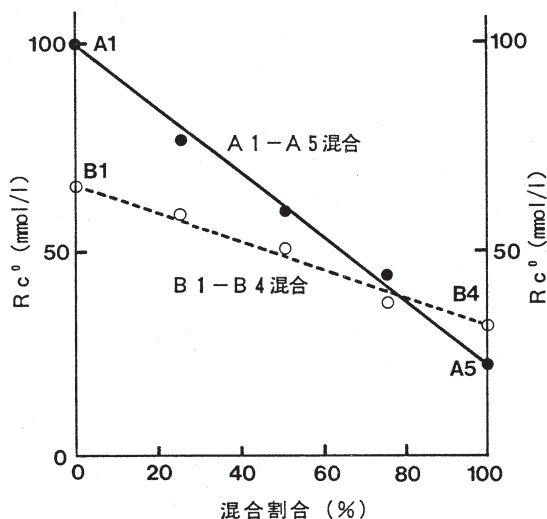


図-9  $Rc^0$  に及ぼす骨材混合の効果

4. 共存鉱物の溶解による補正

改良化学法においては、 $Rc^0$ は非常に重要な指標であり、できるだけ正確な値を求めなければならない。骨材にシリカ鉱物の他アルカリ溶液に溶解する鉱物が共存すると、 $Rc$ の測定値にはこれらの物質の溶解に消費されるアルカリも含まれるため、 $Rc^0$ は本来の値より大きくなる恐れがある。堆積岩にしばしば含まれる硫化鉄、海砂に含まれる貝殻などの炭酸塩鉱物の溶解による $Rc$ の補正法を以下に述べる。

4.1 硫化鉄の溶解による補正

硫化鉄の溶解による $Rc$ を補正するため、結晶構造の異なる3種の硫化鉄鉱を試料とし、化学法に準拠してアルカリ反応性試験を実施した結果を表-1に示す。本実験に用いた試料の化学組成は、磁硫鉄鉱： $Fe_{1-x}S$ 、白鉄鉱および黄鉄鉱： $FeS_2$ であり、X線回折パターンは図-10に示すとおりである。不定比化合物である磁硫鉄鉱は化学的に最も活性で、定比化合物では黄鉄鉱がより安定である。

表-1 硫化鉄のアルカリ反応性試験結果

試料	S c (mmol/l)	R c (mmol/l)
磁硫鉄鉱	2	180
白鉄鉱	-	100
黄鉄鉱	6	70

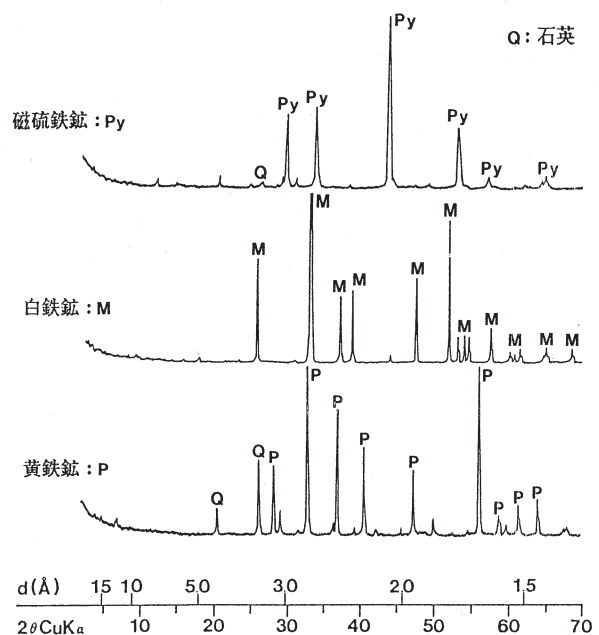
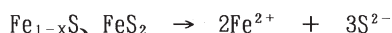


図-10 硫化鉄のX線回折パターン



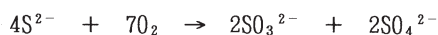
硫化鉄がアルカリ溶液中で溶解すると、次式のように鉄イオンと硫黄イオンが生ずる。



しかし、鉄イオンはアルカリ溶液中では溶解度が極めて低いため水酸化鉄として沈澱する。



一方、硫黄イオンは溶存酸素により直ちに酸化されて、殆どが安定な硫酸イオンへと変化すると推定される。



イオンクロマトグラフィにより濾液中の陰イオン分析を行った結果、硫酸イオンが検出され、硫化鉄の溶解が確認された。硫化鉄の溶解に起因するRcは、鉄イオンが水酸化鉄として沈澱する際に水酸基を消費して生じたものであると考えられる。

硫化鉄のアルカリ溶液中での溶解反応の特徴を把握するため、経時変化と試料量の違いによる反応量の変化を

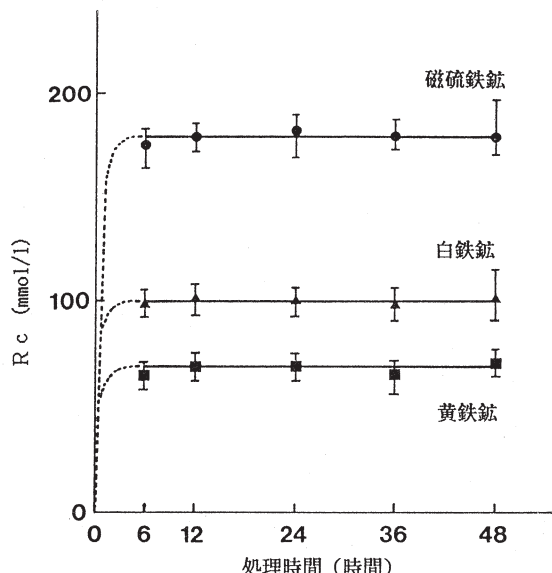


図-11 硫化鉄のRcの経時変化

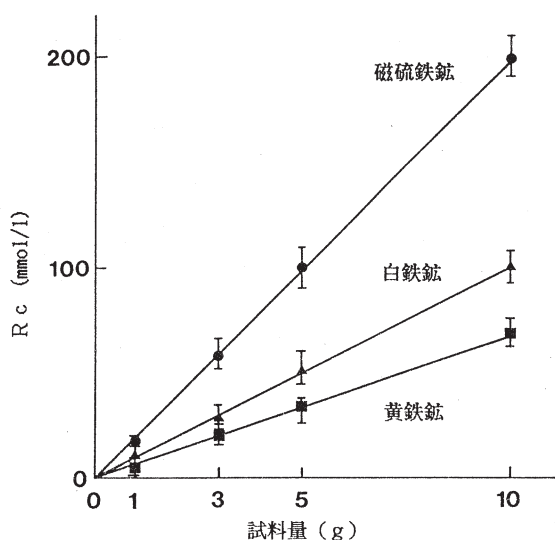


図-12 硫化鉄試料量とRcの関係

調べた結果を図-11および12に示す。硫化鉄の溶解反応の特徴としては以下のようである。

- ① 6時間以上の処理ではほぼ飽和する。
  - ② 溶解量は硫化鉄の種類と含有量により異なる。
- 従って、硫化鉄の溶解によるRcの補正にあたっては、硫化鉄の種類と含有量を正確に把握しなければならない。しかし、骨材に含まれる少量の硫化鉄の化学組成や構造を明らかにすることは困難な場合が多い。そこで、安定な形に変化した硫酸イオン濃度とRcの相関性を検討したところ、図-13に示すように、両者は極めて良好な一次の相関があることが判り、硫化鉄の溶解に起因するRcの補正は硫酸イオン濃度を測定することによって可能であることが判った。

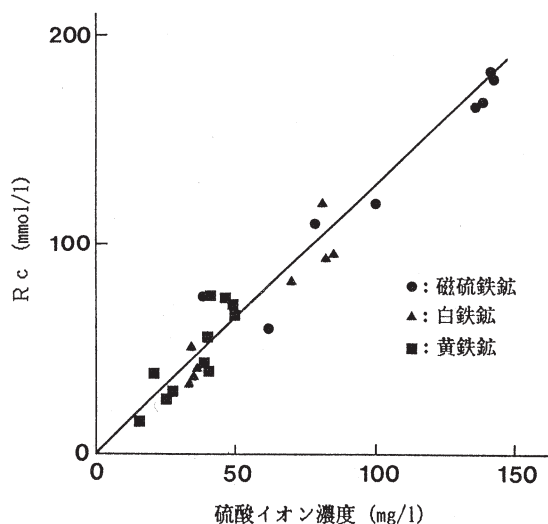


図-13 硫酸イオン濃度とRcの関係

#### 4. 2貝殻の溶解による補正

貝殻の主成分である炭酸カルシウムの溶解に伴うRcを補正するため、3箇所の海砂から取り出した貝殻を試料とし、化学法に準拠してアルカリ反応性試験を実施した結果を表-2に示す。本実験に用いた試料のX線回折パターンは図-14に示すとおりで、いずれもアラゴナイトとカルサイトの炭酸カルシウムを主成分とし、貝殻に付着する石英も僅かに含まれている。

表-2 貝殻のアルカリ反応性試験結果

試料	Sc (mmol/l)	Rc (mmol/l)
貝殻A	6	53
貝殻B	5	50
貝殻C	4	46

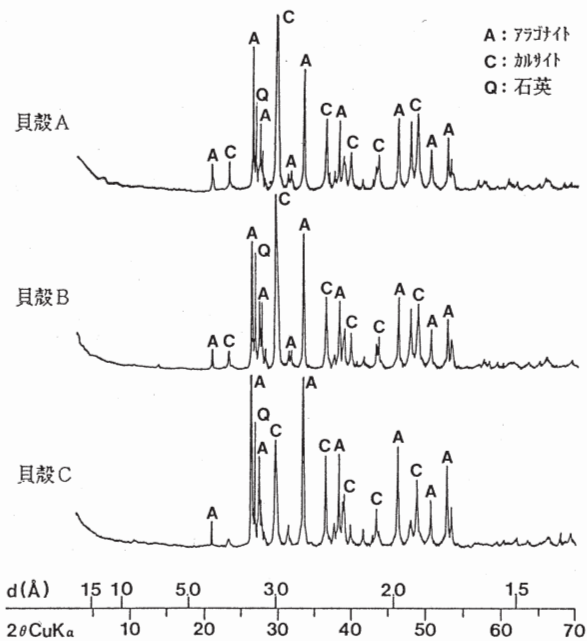
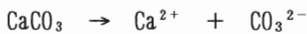


図-14 貝殻のX線回折パターン

貝殻に含まれる炭酸カルシウムがアルカリ溶液中で溶解すると、カルシウムイオンと炭酸イオンが生ずる。



しかし、カルシウムイオンはアルカリ溶液中では溶解度が低く、水酸化カルシウムとして沈澱する。



イオンクロマトグラフィにより濾液中の陰イオン分析を行った結果、炭酸イオンが検出され、炭酸カルシウムの溶解が確認された。Rcの発現は、先の硫化鉄の場合と同様、カルシウムイオンが水酸化物として沈澱する際に水酸基を消費して生じたものであると考えられる。

貝殻の溶解反応を調べた結果は図-15および16に示すとおりで、特徴は以下のようである。

- ①12時間以上の処理ではほぼ飽和し、6時間では飽和時のおよそ1/2である。
- ②溶解量は、貝殻の産地の違いにはよらず、試料量に占める貝殻の割合の増加に伴ってほぼ直線的に増加する。

従って、貝殻の溶解によるRcの補正にあたっては、濾液中の炭酸イオンを分析すればよい。しかし、このイオンは安定ではなく測定も難しいため、海砂に含まれる貝殻、すなわち、炭酸カルシウムの割合を見積もることができれば、補正は可能となる。示差熱分析を用いると、炭酸カルシウムの熱分解反応に伴う吸熱ピークと減量により、炭酸カルシウムを定量することができる。貝殻の溶解によるRcの補正は、炭酸カルシウムの量を調べることによって可能であることが判った。なお、6時間処理における補正は、溶解が未だ反応の途中であることを考慮して、飽和時の補正量のおよそ1/2相当量でよい。

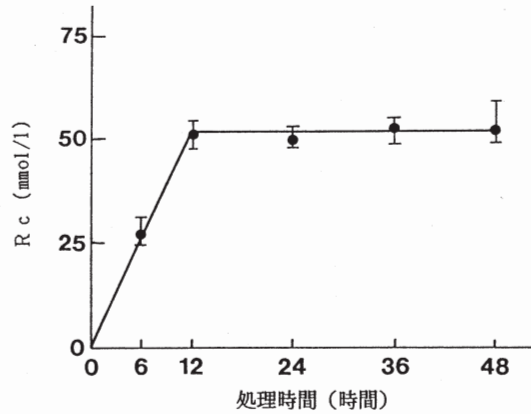


図-15 貝殻のRcの経時変化

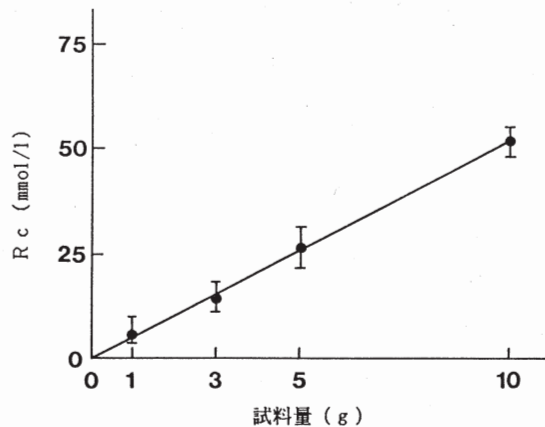


図-16 貝殻試料量とRcの関係

#### 4. 骨材の有効利用法

これまで、化学法の問題点の提起、その問題点を解消し補完する「改良化学法」の概要を記述するとともに、この評価法において最も重要な指標である「Rc<sup>0</sup>」について、骨材の粒径や異種骨材の混合による効果、正確に求めるための補正法などを検討してきた。これらの検討結果を総合的に判断して、「改良化学法」を利用するのが望ましい骨材と、利用に際して注意すべき点に触れておこう。

第一は、化学法で潜在的有害（現在では、「無害でない」の一部）と判定される骨材である。この種の骨材は大きなRc<sup>0</sup>をもつことが多く、特別な対策を講ずることなく利用の拡大が期待される。粒径や混合による効果を考慮すると、基本的には粒径の小さい範囲で使用する、すなわち粗骨材よりは細骨材に使用するのがよく、他の骨材との混合使用はできるだけ避けるべきである。さらにこの種の骨材は細骨材は勿論、組み合わせる粗骨材にも使用するのが望ましい。わが国の安山岩系の碎石にはこの種の骨材が多く、粗骨材にも細骨材にも使用すると最も効果的であり、骨材資源の有効活用にも繋がることから、一石二鳥といえる。

第二は、化学法で判定基準線近傍に位置する骨材である。この種の骨材は、測定誤差の範囲内で無害にも有害（現在では、「無害でない」）にもなりうることに加えて、反応の途中段階で判定することが多いため、誤った判定を下す恐れがある。わが国の堆積岩系骨材の一部がこの種の岩石で、反応の傾向を正しく把握し、膨張試験データベースから得られる「限界アルカリ量」の管理によって危険を回避できる。

なお、第一に述べた骨材が特別な対策を講ずることなく利用できる理論的根拠は、宇野の報告「コンクリート用骨材中のスメクタイトの陽イオン交換」を、第二に述べた骨材が誤った判定を下す恐れがあることを含めて、「限界アルカリ量」管理の実用性は、佐々木・石田の報告「改良化学法の指標とモルタルの膨張挙動との相関」を参照されたい。

#### [参考文献]

- 1) 小林一輔：「コンクリート構造物の早期劣化と耐久性診断」, コンクリート構造物の耐久性診断シリーズ 第1巻, 森北出版, 1991
- 2) 小林一輔・丸 章夫・立松英信：「アルカリ骨材反応の診断」, コンクリート構造物の耐久性診断シリーズ 第2巻, 森北出版, 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, 1989
- 4) Hidenobu TATEMATSU・Takahiko SASAKI : Proposal of A New Index for A Modified Chemical Method, Proc. of 8th Int. Conf. on AAR, 1989
- 5) 脇坂安彦・守屋 進：鉱物学的にみた岩石のアルカリ反応性, セメント・コンクリート, No.499, 1988