

## コンクリート用骨材中のスメクタイトの陽イオン交換 CATION EXCHANGE REACTIONS OF SMECTITE IN CONCRETE AGGREGATES

宇野 泰章\*  
By Yasuaki UNO

### 1. はじめに

コンクリートは構造材料として重要な素材であるが、近年アルカリ骨材反応や塩害などの早期劣化現象が顕在化し、大きな問題となっている。このような劣化を未然に防止するため、使用する骨材の化学的特質を正しく評価することが必要であり、その評価法として「化学法」が最も広く用いられている。この方法は骨材試料を水酸化ナトリウム溶液中に80℃で24時間処理し、溶解シリカ量 (Sc) とそれに消費されたアルカリ量、すなわちアルカリ濃度減少量 (Rc) を求め、有害・無害等の判定を下すものである。

しかしながら、「化学法」による骨材の良否の判定は膨張試験による結果と一致しない場合も多いことが指摘されている。また、処理時間を延長すればさらに溶解が進むことも多く、24時間処理による結果が必ずしもアルカリシリカ反応の平衡点を表すとは言えない。しかも、火山岩系骨材と堆積岩系骨材では反応の速度が異なるため、反応の経時変化にも差異が生ずる。立松ら (1989) はこのような問題点を考慮して、「改良化学法」による評価法を提案した。それによれば骨材試料を水酸化ナトリウム溶液中で12時間～48時間にわたって処理し、処理時間に対する変化曲線から反応時間0におけるアルカリ濃度減少量 ( $Rc^0$ ) を求め、この  $Rc^0$  を判定の基準としている。

骨材中にスメクタイト質粘土鉱物が含まれ、しかも、それが交換性陽イオンとしてCa、Mgなどアルカリ土類金属イオンを多く含む場合には、溶液中のNaがこれと交換されるため、化学法のRc値はシリカの溶解のみに対応するとはいえない。実際にスメクタイトを含む試料においてRcが大きくなる傾向にあることは、従前から指摘されているところである。従って粘土鉱物を含む骨材においては、その鉱物組成を明らかにすると同時に試料全体の化学組成と併せてスメクタイトの交換性陽イオンの組成をも分析する必要があると思われる。

本稿では、「改良化学法」により  $Rc^0$  を求めるとともに、骨材中の粘土鉱物の果たす役割について検討を加えた結果を報告する。

### 2. 骨材試料の鉱物組成

ここで検討した骨材試料は香川県豊島産シソ輝石安山岩 (以下香川産試料と呼ぶ) および佐賀県有明産複輝石安山岩 (以下佐賀産試料と呼ぶ) であり、いずれも従来の使用例からみてアルカリ骨材反応の報告がほとんどない試料である。偏光顕微鏡写真 (図1) に示すように、これらはいずれも造岩鉱物の変質し、粘土鉱物化が進んでいる。とくに斜長石の斑晶の一部がスメクタイト (後述のようにバイデライトである) に変化し、これと未変質の長石の部分が複雑に入り組んだモザイク状の組織を呈するのが特徴である。

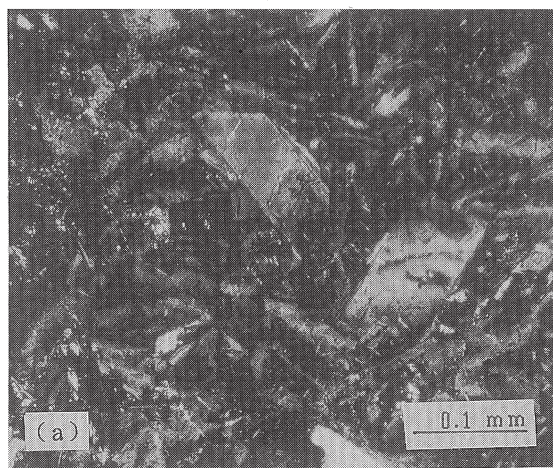
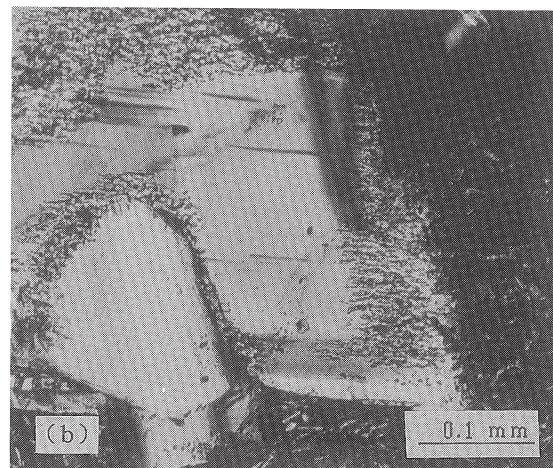


図1 骨材試料の偏光顕微鏡写真 (直交ニコル)  
(a) 香川産試料、(b) 佐賀産試料

\* 名古屋工業大学 地学教室 助教授 (〒466 名古屋市昭和区御器所町)

一方輝石は部分的に変質して緑泥石を生じているものも僅かに認められるが、全体として変質の程度は弱い。斜長石の屈折率は香川産試料は $n_1=1.558$ 、佐賀産試料は $n_1=1.553$ である。これより斜長石の組成を求めると前者はAn=58%、後者はAn=47%で、いずれもソウ長石と灰長石の間に近い組成を有している。斜長石の多くは累帯構造を有するので、上の値は灰長石成分の最小値を表すものであり、長石の平均組成は上の値よりさらに灰長石成分に富むと見なされる。

各試料の粉末X線回折パターンを図2に示した。主要構成鉱物は斜長石、輝石、スメクタイト、およびクリストバライトである。クリストバライトの(101)の回折ピーク(4.04 Å)は斜長石のピークと重複し判別が困難であるが、アルカリ処理に伴う両者の溶解の程度が大きく異なることを利用すれば、クリストバライトのおおよその存在量を見積もることができる。

図3は香川産試料のアルカリ処理物の回折パターンを処理前のそれと比較したものである。アルカリ処理に伴い斜長石の(130)による3.75 Åのピークはほとんど変化していないが、4.04 Åのピークは顕著に減少している。この回折ピークの強度変化から未処理試料中にクリストバライトが存在し、これがアルカリ処理により分解したものと推定できる。一方スメクタイトの底面反射は未処理の場合は15 Åであり、層間陽イオンがCaないしMg型であることを表しているが、アルカリ処理によりこれが12.8 Åに変化することから、層間イオンがNaに交換されたことが明らかである。

図4は各試料の電子顕微鏡写真である。いずれも不定形薄板状で辺縁がカールした、スメクタイトに特徴的な形態を示す粒子が含まれている。

スメクタイトは、2枚の四面体シートが1枚の八面体シートを挟むように積層した結晶構造を有するが、四面体シートにおいてSi→Alの置換、八面体シートにおいてAl→Mg、Feの置換を生じ、それに応じて鉱物学的性質が著しく異なることが知られている。四面体シートおよび八面体シートの層荷電の分布を調べる方法としてGreene-Kellyテストが知られている。これは層間の陽イオンをLiで置換したのち試料を300℃に加熱し、グリセロール処理を行ってスメクタイトの層間隔が膨張するか否かをみるものである。各シートの荷電の分布状態により膨張の度合いが異なるので、その結果から三層構造の同形置換を推定できる。

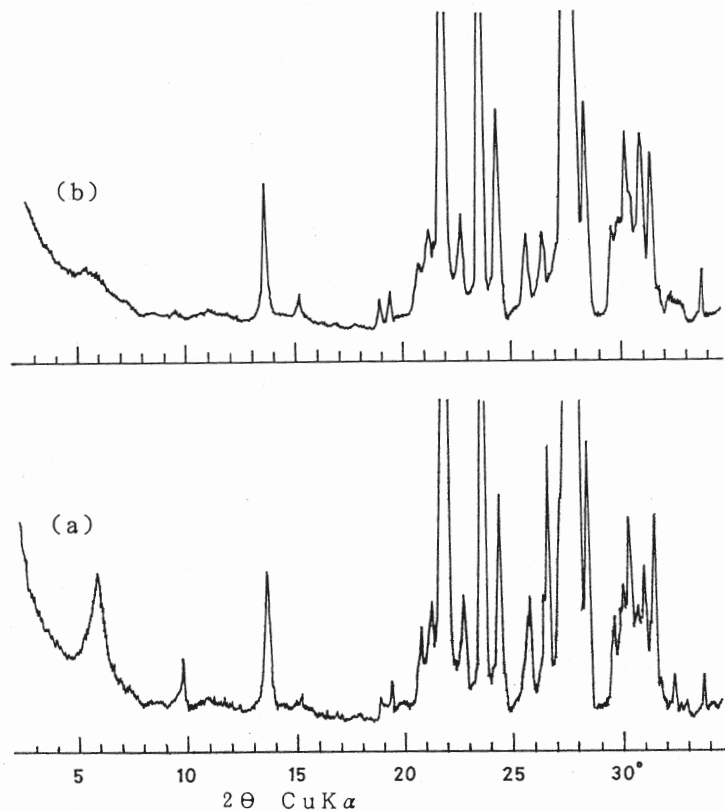


図2 骨材試料のX線回折像  
(a) 香川産試料、(b) 佐賀産試料

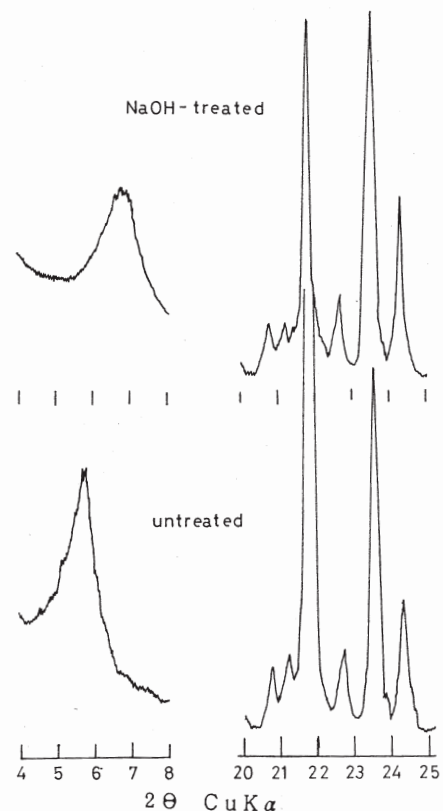


図3 アルカリ処理によるX線回折像の変化  
(香川産試料)

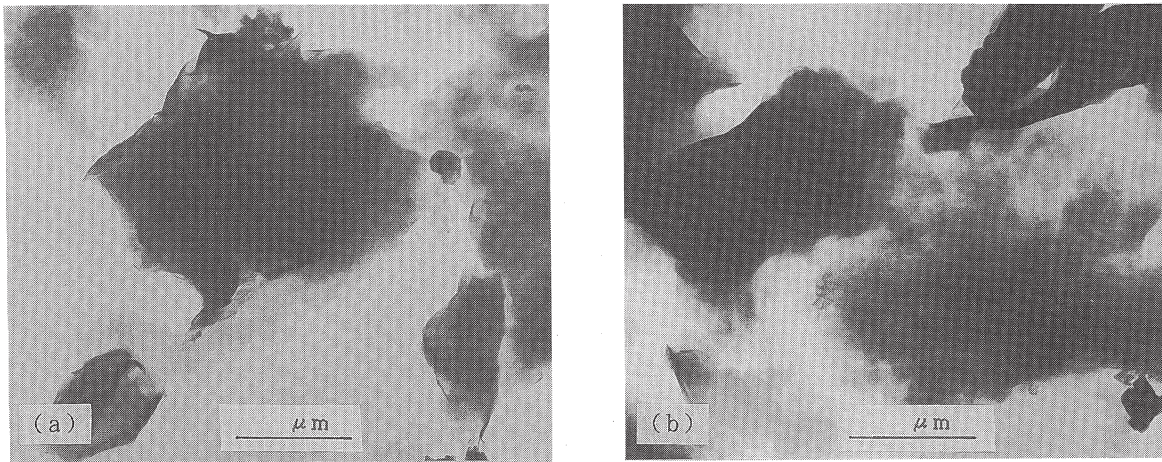


図4 骨材中の粘土鉱物の電子顕微鏡写真  
(a) 香川産試料、(b) 佐賀産試料

図5に示すように、加熱後のグリセロール処理によって層間隔が18Åに膨張していることから、これらの試料に含まれるスメクタイトは四面体シートにAl置換の多いバイデライトであることがわかる。ただし10Å付近に弱く巾広いピークが残存していることから、モンモリロナイト（八面体のMg置換が多い）成分が混在していると推定される。

各試料を粉碎処理したのち、沈降法により2μ以下の部分のみを集め、示差熱分析(DTA)を行った。図6は常温~300℃の範囲のDTA曲線である。吸熱曲線は滑らかではなくノイズが多い。これはスメクタイトの含有量が少ないのみならず、上述したように、これらの試料のスメクタイトは長石等の造岩鉱物と複雑に入り組んだ組織をもっているため、スメクタイトの吸着水や層間水の解離が様には行われなためであろう。

しかし、不規則な曲線の乱れは別として、180℃および240℃付近にピークを有する二重の吸熱反応を明らかに識別することができる。これは、層間にCaおよびMgを交換性陽イオンとしてもつスメクタイトに特徴的な吸熱パターンであり、上記のX線回折による判定結果と調和的である。

3. 化学組成と交換性陽イオン

各試料の主成分元素を湿式分析法により定量した結果を表1に示す。SiO<sub>2</sub>は61~65%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は15~16%で通常の安山岩の組成であるが、香川産試料の方が佐賀産試料よりSiO<sub>2</sub>がやや多くAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が少ない。Na<sub>2</sub>Oはいずれも4%程度であるが、その多くは斜長石中に含まれているものと思われる。CaOは佐賀産試料の方が含有量が多いが、これは香川産試料においてはCaは主に斜長石中に含まれるのに対して佐賀産試料では斜長石以外に単斜輝石中にもCaが含まれるためであると思われる。

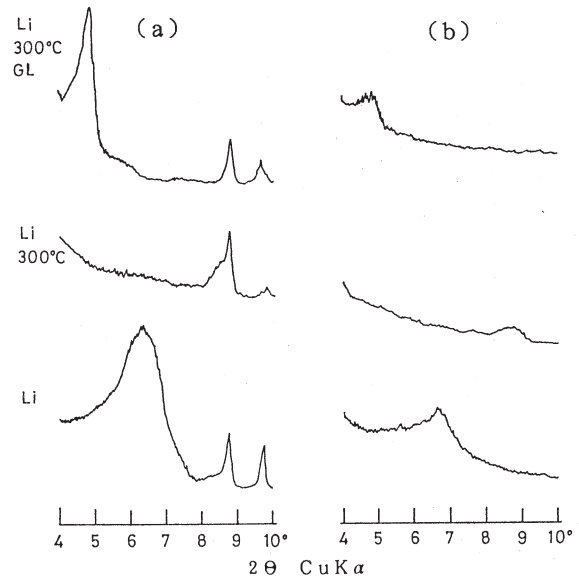


図5 Greene-Kelly テストによるX線回折像の変化  
(a) 香川産試料、(b) 佐賀産試料

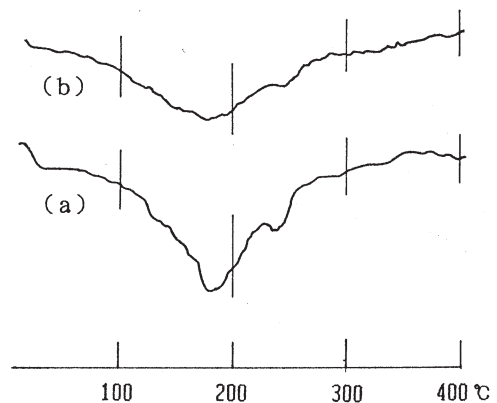


図6 骨材中の粘土鉱物の示差熱分析曲線  
(a) 香川産試料、(b) 佐賀産試料

表2は化学法および改良化学法により求めたSc、Rc、 $Rc^0$ の値と、交換性陽イオンの分析値を示す。いずれの試料も大きなRc値を有し、また交換性陽イオンはCaおよびMgが主であり、その和は $Rc^0$ にほぼ近い。

前節で述べたように、斜長石の斑晶の一部は変質して粘土鉱物化している。粘土化に伴う主成分元素の変動をEPMAにより調べた。火山岩中の斜長石は灰長石成分に富むものとソウ長石成分に富むものが累帯構造をなしているため、内部で組成の変動が大きい。粘土化部のみに限定して観察すると、口絵写真1に示すように、スメクタイトの生成によりAl、CaおよびNaが減少し、Siが相対的に増加する傾向が明らかになった。

#### 4. 骨材中のスメクタイトの特性

安山岩質の骨材の変質により粘土化が進む場合、斜長石からスメクタイトへの変化が顕著に認められる。一般にスメクタイトの結晶構造の四面体シートのSiの一部をAlが、また八面体シートのAlの一部をMg、Feが置換している。長石の斑晶中にスメクタイトが生成される場合にはMgの供給に乏しいので、モンモリロナイトのようなMg置換の大きなスメクタイトよりAl置換の大きなバイデライトを生じやすいと思われるが、ここで分析した骨材の鉱物組成はこれを裏づけるものである。

モンモリロナイトの端成分のSi/Al比は2.40であり、バイデライトのそれは1.68である。ここで扱った試料はバイデライトを主とし少量のモンモリロナイトを含むものであり、また層間イオンとしてMgを含むことから推定してバイデライト自体も三層構造に若干量のMgを含む中間的な組成のものである可能性が高い。従って、スメクタイト全体としてのSi/Alの平均組成は1.9~2.0前後と見積もられる。

一方、上記の斜長石は灰長石成分がやや多く、Si/Al比は1.5前後であろう。従って、長石からスメクタイトへの変質に伴い、Alが減少してSiが相対的に増加することになる。

スメクタイトの三層構造の置換に伴う荷電の不足は、Ca、Mg、Na、Kなどの陽イオンにより補われているが、これらの層間陽イオンは水溶液中においてイオン交換反応により容易に溶液中の他のイオンと交換する。スメクタイトの層間陽イオンが交換性陽イオン(Exchangeable Cations)と呼ばれるのはこのためであり、その総量(水素イオンを含む)が陽イオン交換容量(Cation Exchange Capacity)、すなわちCECである。スメクタイトの陽イオン交換反応は粘土鉱物粒子が水中に十分に分散している場合には極めて短時間(数分ないし数10分)で平衡に達する。スメクタイトの交換性陽イオンがCa、Mgを主とする場合には溶液中のアルカリイオン(この場合は主にNa)がスメクタイト中のCa、Mgと速やかに交換して、

表1 骨材試料の化学組成

元素名	香川産	佐賀産
SiO <sub>2</sub>	65.64 %	61.84 %
TiO <sub>2</sub>	0.37	0.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.14	16.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.13	2.92
FeO	1.03	2.85
MnO	0.03	0.09
MgO	2.52	2.63
CaO	3.59	5.28
Na <sub>2</sub> O	4.37	4.04
K <sub>2</sub> O	2.78	2.17
Ig. Loss	0.99	0.63
H <sub>2</sub> O	0.75	0.56
Total	99.34	99.67

表2 化学法、改良化学法による結果

	香川産	佐賀産
		(m mol/ℓ)
Sc	700	625
Rc	195	190
$Rc^0$	100±5	70±5
		(meq/ℓ・10g)
ex. cation		
Ca	48	34
Mg	49	23
Na	9	7
K	1	1
Total	107	65

スメクタイトに取り込まれるため、 $Rc^0$ がこの交換量に相当すると考えるのが妥当である。今回検討した試料はいずれも安山岩質の骨材であり、スメクタイトの交換性陽イオンはCaおよびMgが主であるのでこのような関係が成立する。ただし通常のNaベントナイトの主成分であるNa型モンモリロナイトなどの場合にはこの関係は成り立たないことは当然である。つまり今回分析した試料にみられるように、スメクタイトの存在がRc値に影響を及ぼすか否かは、スメクタイトの組成により決まることなのであって、骨材の評価にあたっては、化学法および改良化学法の結果と併せて交換性陽イオンの組成を十分に検討する必要があるといえる。

また、コンクリート中で骨材中のスメクタイトがセメント硬化体中のアルカリイオンと反応する場合に、その反応速度や反応量は骨材中のスメクタイトの集合様式、つまり鉱物の組織に大きく影響されることに注意しなければならない。

化学法における実験では試料をかなり細粒に調整して溶液中で反応を行うため、イオン交換は速やかに進行し、かつ交換量も多くなる。しかし実際の骨材では粘土化部と未変質の長石の結晶が細かく組み合された組織を有するため、スメクタイトがセメント硬化体中のアルカリイオンを取り込む反応およびその反応量は、骨材の粒径や水の存在状態などに影響されるものと推定される。

#### 謝辞

この報告をまとめるに際し、化学法および改良化学法による試験ならびにEPMA分析について、鉄道総合技術研究所立松研究室の立松英信室長並びに佐々木孝彦氏に大変御世話になった。また、両氏をはじめ立松研究室の皆様にはアルカリ骨材反応のメカニズムについて種々懇切な御教示を頂いた。ここに記して厚く感謝の意を表します。

#### 〔参考文献〕

- 1) 立松英信・佐々木孝彦：コンクリート用骨材評価法の問題点と改良 —— 改良化学法の開発 ——, JREA, Vol. 32, No. 12, 18912-18915, 1989.
- 2) 森野奎二・柴田国久・岩月栄治：スメクタイトを含む安山岩のアルカリ骨材反応性, 粘土科学, Vol. 27, 170-179, 1987.
- 3) Greene-kelly, R.: Dehydration of the montmorillonite minerals, Mineral. Mag. Vol. 30, 604-615, 1950.
- 4) Hendricks, S. B., R. A. Nelson and L. T. Alexander: Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite Saturated with Various Ions, Jour. Amer. Chem. Soc., Vol. 62, 1457-1464, 1940.
- 5) 立松英信・高田 潤・滝永・進：アルカリ骨材反応生成物のキャラクターゼーション, 粘土科学, Vol. 26, No. 3, 143-150, 1986.