

石灰岩骨材のアルカリ反応性

Alkali Reactivity of Limestone Aggregate

佐々木 孝彦*・中村 亨*・石田 良二**

By Takahiko SASAKI, Tohru NAKAMURA, Ryoji ISHIDA

1. まえがき

従来からコンクリート用骨材として使用されてきた川砂利などの天然骨材資源の枯渇化と、近年の建設ブームによる需要増があいまって、石灰岩の使用が急増しており¹⁾、この傾向は今後も続くと考えられる。また、アルカリ骨材反応や塩害などの早期劣化が社会問題化したのを契機に、コンクリート用骨材としての適否に対して単位容積重量、比重、吸水率などに代表される物理的性状だけでなく、化学的な安定性、なかでもアルカリ反応性も重要な因子と考えられるようになってきた。

そこで、本報では、わが国に産する石灰岩で骨材またはセメント原料として使用実績のあるものについて、化学法に準じてアルカリ反応性を調べ、鉱物化学的性質との相関を検討した結果を述べる。

2. 実験

2.1 試料

試料は、石灰岩あるいはドロマイト岩と称されるもの8種と、比較検討用としてマグネシウム系炭酸塩鉱物1種(マグネサイト)を選定した。表1には、これらの偏光顕微鏡観察、粉末X線回折および蛍光X線分析結果から求めた鉱物組成や化学組成などの岩石・鉱物学的特徴を示した。また、写真1~8には、これらの偏光顕微鏡写真を示した。

表および写真によれば、試料1~5はいわゆる石灰岩(Limestone)に属するもので、試料2と3は基質が数 μm 以下のミクライト質なものからなる砕屑性の石灰岩であり、試料1、4および5はそれより粗粒な基質よりなる。試料6は、ドロマイト岩に属するものであり、50~100 μm の自形~半自形のドロマイトを主体とする。試料7と8は、粗粒・等粒状でモザイク状組織を呈する結晶質石灰岩である。

2.2 実験方法

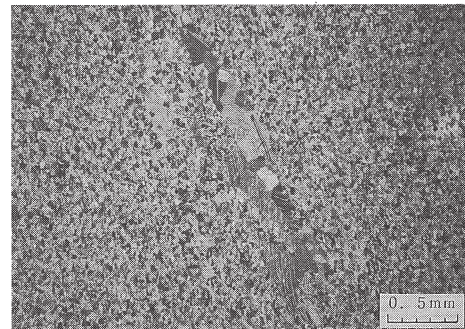
アルカリ反応性試験は、基本的には化学法に準じて行

* (財)鉄道総合技術研究所 立松研究室(無機材料)

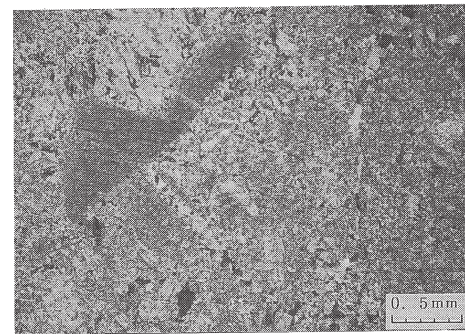
研究員(〒185 東京都国分寺市光町2-8-38)

**前田建設工業(株)技術研究所 地盤研究室 主任研究員

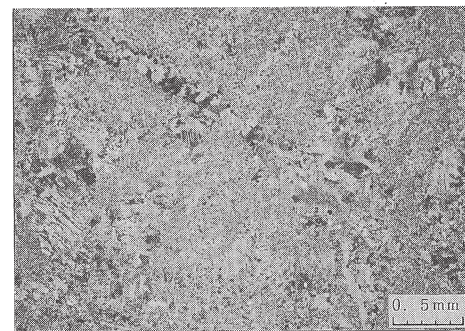
(〒179 東京都練馬区旭町1-39-16)



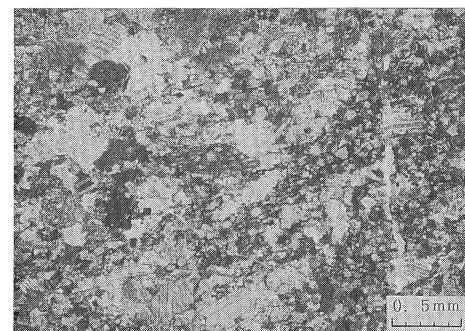
試料1



試料2

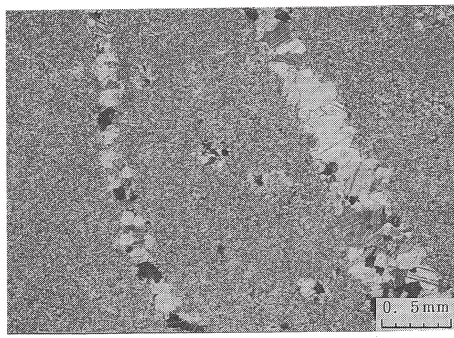


試料3

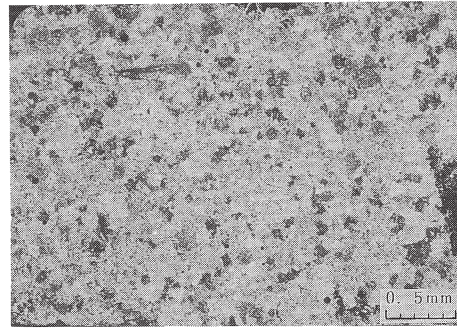


試料4

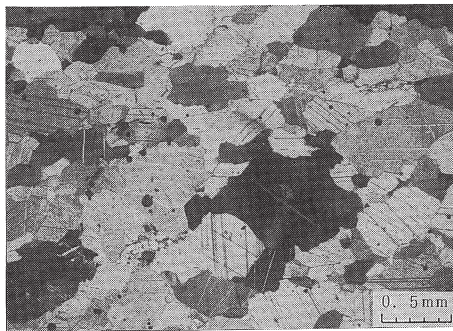
図1 偏光顕微鏡写真(その1)



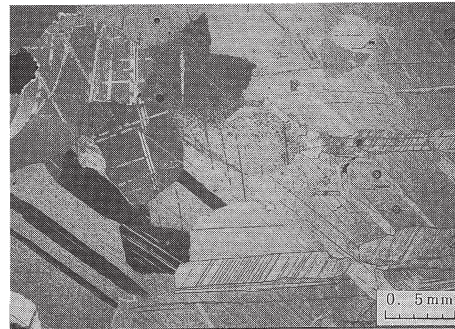
試料5



試料6



試料7



試料8

図1 偏光顕微鏡写真(その2)

表1 試料の鉱物組成と化学組成および岩石・鉱物学的特徴

試料	産地	色	鉱物組成				化学組成		偏光顕微鏡下での特徴
			Calcite	Dolomite	Magnesite	その他	CaCO ₃	MgCO ₃	
1	高知県	灰白色	+++			Quartz	100	—	10~30 μmの細等粒状のモザイク状方解石を主体とする。
2	山口県	灰白色	+++	+			100	—	粗粒な碎屑粒子とミクライト質な基質を有する碎屑性の石灰岩である。
3	岩手県	灰白色	+++			Quartz	99	—	50~500 μmの碎屑粒子とミクライト質な基質よりなり、方解石脈が多く分布する。
4	大分県	灰色	+++	+		Quartz	99	0.9	50~1000 μmの化石及び碎屑粒子(方解石)を多く含み、基質の少ない砂質な石灰岩である。
5	北海道	黒灰色	+++	+			96	3.2	全体的に5~20 μmの隠微晶質~微晶質の不定形なモザイク状方解石よりなる。
6	栃木県	黒色	++	+++		Quartz Feldspar	61	37	50~100 μmの自形~手自形のドロマイトを多く含み、隠微晶質な方解石を基質とする。
7	茨城県	白色	+++			Quartz	100	—	0.2~1mm程度の粗粒・等粒状の結晶質石灰岩。全体にやや汚れた感じがある。
8	福島県	白色	+++			Quartz	99	—	0.2~2mmの粗粒・等粒状のモザイクな結晶質石灰岩。
9	(不明)				+++	Talc		100	—————

ったが、多くの試験水準を実施するために試料量と溶液量は化学法の1/2.5の10g、10mlとした。実験は、300~150 μ mに粒度調整した試料を80°Cで所定時間、1規定水酸化ナトリウム溶液を用いて処理した後、固相と液相を分離し、液相を用いて溶解シリカ量(Sc)とアルカリ濃度減少量(Rc)を測定した。また一部の試料は、イオンクロマトグラフィーにより炭酸イオン濃度も調べた。

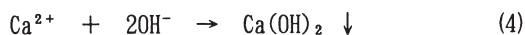
3. 実験結果および考察

3.1 石灰岩の溶解とアルカリ濃度減少量

各試料をアルカリ処理した場合のScとRcの測定結果を表2に示す。カルシウムおよびマグネシウムを含む石灰岩が溶解すれば、次式のように、2価のアルカリ土類金属イオンと炭酸イオンを生ずる。



これらの陽イオンは、アルカリ溶液中では存在せず、次式のように水酸化物として沈殿する。



従って、Rcの発現は、以上のような溶解と沈殿の過程で生じたものと考えられる。

以上の推察を確認するためには、溶解した陽イオンの検出が望ましい。しかし、(4)、(5)式のごとく、溶解した陽イオンは水酸化物として沈殿するため、陽イオンの検出が困難である。そこで、Rcの異なる試料3種(試料1、5および6)と比較検討用としてマグネサイト(試料9)の合計4種を用い、溶解する過程で生ずる炭酸イオンの濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定した。

その結果は図1に示すとおりで、アルカリ溶液中でも

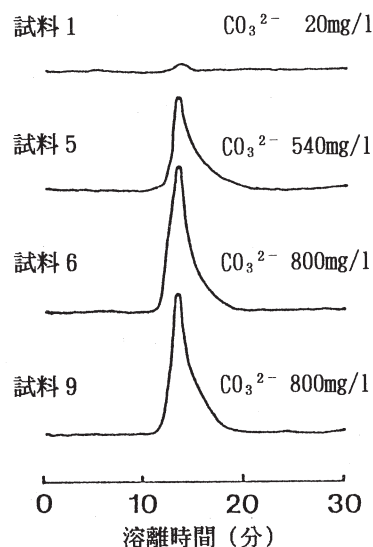


図2 液相のイオンクロマトグラム (溶離液: H₂O)

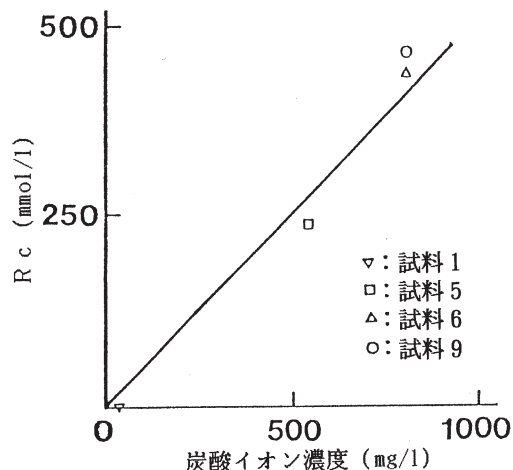


図3 炭酸イオン濃度とRcの関係

ある種の石灰岩は溶解することが判った。また、Rcと炭酸イオン濃度の関係は、図2に示すとおりで、これらの間には1次の相関を見出すことができ、本報告では石灰岩の溶解量の尺度としてRcを用いることとする。

3.2 石灰岩のアルカリ反応性

石灰岩のアルカリ溶液中での溶解反応の特徴を把握するため、前述の4種(①カルサイトのみからなる試料1、②カルサイトを主としドロマイトを僅かに含む試料5、③ドロマイトを主としカルサイトを僅かに含む試料6、④マグネサイトを主とする試料9)を、6~36時間アルカリ処理し、Rcの変化を求めた。

この結果は図3に示すとおりで、カルサイトのみからなる試料は殆ど溶解しない。また、ドロマイトあるいはマグネサイトを含む試料はいずれも溶解し、24時間でほぼ飽和に達する。飽和溶解量は、試料1 < 5 < 6 < 9と大きくなり、溶解は石灰岩中、すなわち炭酸塩岩中のマグネシウムの含有量と関係することが推察される。

表2 反応性試験結果

試料	Sc (mmol/l)	Rc (mmol/l)
1	1.7	5.0
2	—	9.9
3	1.5	5.7
4	—	19.7
5	1.2	230
6	—	435
7	—	0.8
8	—	2.5
9	—	472

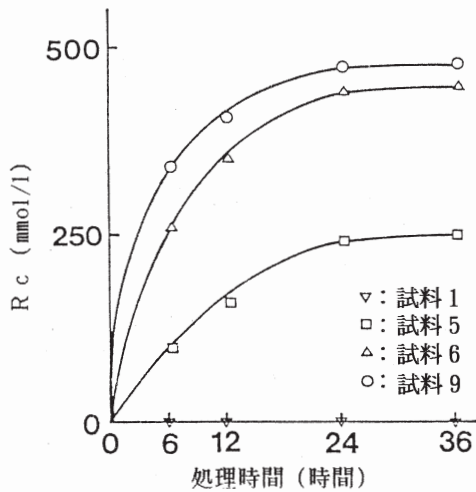


図4 R cの経時変化

3. 3 石灰岩中の炭酸マグネシウム量とアルカリ反応性の相関

石灰岩中のマグネシウム量とアルカリ反応性の尺度であるR cとの相関を調べるために、前述の4種の試料に、カルサイトを主成分とする試料5とマグネサイトを主成分とする試料9とを適当な割合で混合した5試料を加えた合計9試料について、アルカリ処理し、R cを測定した。この結果を図4に示す。なお、図中の横軸「石灰岩中の炭酸マグネシウムのモル分率」は、化学組成を参考に次式によって求めた。

$$\text{モル分率} = \frac{(\text{MgCO}_3\text{wt}\% / \text{分子量})}{(\text{CaCO}_3\text{wt}\% / \text{分子量}) + (\text{MgCO}_3\text{wt}\% / \text{分子量})} \times 100$$

この図から、R cは、炭酸マグネシウムのモル分率が20%程度までは急激に増加するが、50%以上になると増加率は極端に低下し、ほぼ一定の値を示すようである。また、ドロマイトを主とする試料6と同じモル分率のマ

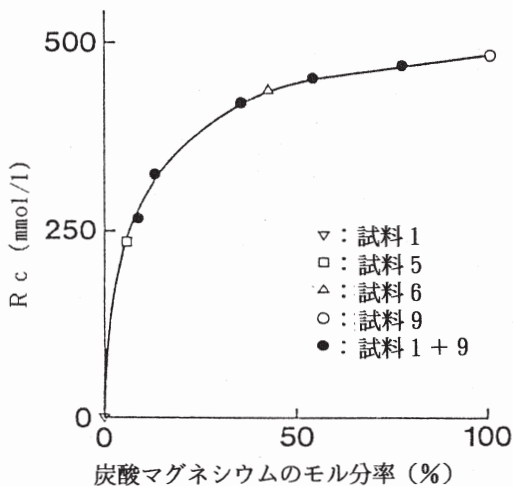


図5 石灰岩中の炭酸マグネシウム量とR cの関係

グネシウムを含むように調整した混合試料のR cに違いはないことから、石灰岩の溶解はドロマイトかマグネサイトといった鉱物の違いには関わらず、石灰岩中のマグネシウム量のみが大きく依存することが明らかになった。

3. 4 石灰岩の溶解におよぼす処理溶液のpHの影響

これまで、アルカリ処理溶液の種類と濃度や反応温度は一定にして、石灰岩の鉱物化学的性質とアルカリ反応性の関連を検討してきた。ここでは、pHなど処理溶液の濃度が石灰岩のアルカリ反応性に及ぼす影響についても検討するため、最も溶解量の大きいマグネサイトを主とする試料9を、pHを変えたアルカリ溶液で処理し、R cを測定した。なお、ここでのpHの調整は水酸化ナトリウム溶液の濃度を変えることで行った。

この結果は図6に示すとおりで、pHが13になると僅かづつ溶解が始まり、13.5前後で急増するような変化を示した。したがって、炭酸マグネシウムを含む石灰岩が高い反応性を有するとしても、溶解はアルカリがかなり付加された条件で起こることを示唆する。

モルタル中で強いアルカリ性を示す細孔溶液のpHについて、小林らは『練り混ぜた当初は添加アルカリ量とともに高くなるが、初期に大きな低下を示し、最終的にはアルカリ量に関係なく12~13の範囲に収束する』と報告²⁾している。細孔溶液のpHがこの程度であれば、反応性の高い石灰岩であってもほとんど溶解しないと考えられる。

いずれにせよ、マグネシウムを含むと反応性自体は高くなるが、溶解はpHがかなり高く(13以上)ならないと起こらないようである。さらに、pHが高くなるなどの条件が整えば、反応は容易、かつ急激に進むことになり、石灰岩を使用する際には、骨材中のマグネシウム量を調べるのはもちろんのこと、アルカリ量の管理は特に重要であろう。

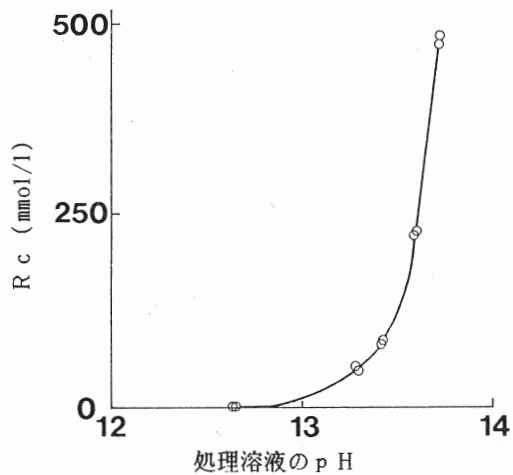


図6 pHとR cの関係

4. まとめ

わが国に産する典型的な石灰岩を試料として、化学法に準じたアルカリ反応性を調べた結果、以下のことが判った。

- (1) 石灰岩の一部はアルカリ溶液で溶解し、アルカリ濃度減少量によって、溶解量を評価できる。
- (2) 石灰岩のなかで、カルサイトはアルカリ溶液で殆ど溶解しないが、ドロマイトやマグネサイトを含む試料は溶解する。
- (3) 石灰岩の溶解は鉱物の違いには関わらず、石灰岩中に含まれる炭酸マグネシウム量のみ大きく依存する。
- (4) 炭酸マグネシウムを含むアルカリ反応性の高い石灰岩の溶解は、pHが13以上で始まり、さらになくなるとともに急激に進む。

【謝辞】

本報告は、(株)資源・素材学会建設用原材料部門委員会に設置された「石灰石骨材を用いたコンクリートの耐久性に係わるワーキンググループ」の活動の一環として行った内容の一部を取りまとめたものである。ワーキンググループ幹事の清水建設(株)技術研究所 桑原隆司主任研究員、日鉄鉱業(株) 小川敬三部長には種々御協力を賜った。ここに記して厚く謝意を表する次第である。

【参考文献】

- 1) 石灰石鉱業協会：石灰石骨材とコンクリート，1989
- 2) 小林一輔・瀬野康弘・河合研至・宇野祐一：反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組成(Ⅲ)，生産研究，Vol.40，No.7，pp.40，1988