

[33] ガラス質斜方輝石安山岩のアルカリ・シリカ反応性

正会員 岸谷 孝一(東京大学工学部)

正会員 ○ 尹 在 煥(東京大学大学院)

1. 序

最近、コンクリート用砕石中にアルカリ・シリカ反応を生じる鉱物が存在し、コンクリート構造物に有害な膨張ひび割れを発生している例が報告されている。今まで報告されたアルカリ・シリカ反応を生じる鉱物は、火山岩の石基中に存在するトリジマイト、クリストバライトなどのシリカ鉱物および火山ガラスであり、反応のメカニズムの究明、防止、補修などの対策が切望されている。本研究では、アルカリ・シリカ反応に端を発した瀬戸内海地域に分布するガラス質斜方輝石安山岩(以下サヌキトイドという。)を用い、その岩石学的調査、ASTMによるアルカリ・シリカ反応性、ベシマム量の変動および単位アルカリの限界量などを検討した。

2. 実験の概要

実験1: サヌキトイドの地質、岩石学的考察; サヌキトイドの地域分布および偏光顕微鏡、粉末X線回折法により分析を行なった。

実験2: ASTM・C289(化学法)およびASTM・C227(モルタルバー法)によりサヌキトイドの反応性を検討した。モルタルバーの作製には $\text{Na}_2\text{O eq}$ が0.74%の普通ポルトランドセメントを用い、 NaOH を添加してモルタルのアルカリ量を0.74, 1.13, 1.52, 1.90%の4水準に変化させた。

実験3: モルタルの調合およびアルカリ量によるベシマム量の変動を調べるため、表1のような要因についてモルタルバーで検討した。反応性骨材の粒度は、モルタルバー法と同様あるいはJIS・1級とし、反応性骨材の他は標準砂あるいは大井川産川砂を用いた。セメントのアルカリ量は $\text{Na}_2\text{O eq}$ が0.74あるいは0.81%のセメントに NaOH を添加し、表1のようなアルカリ量とした。モルタルバーの反応温度は43℃とした。

実験4: 表1の実験結果からモルタルのアルカリ量と膨張量との関係を検討し、膨張を生じない単位アルカリの限界量を求めた。また、モルタルと比較するため、10×10×40cmのコンクリート供試体を用いて単位アルカリの限界量を求めた。コンクリートの調合は、セメント:粗骨材:細骨材:水=350:875:875:210(Kg/m^3)とし、サヌキトイドを粗骨材($G_{\max}=20\text{mm}$)として用い、その他は大井川産川砂利、大井川産川砂を用いた。 $\text{Na}_2\text{O eq}$ が0.81%のセメントに NaOH を添加して、単位アルカリ量を3, 4, 5, 6 Kg/m^3 とした。なお、サヌキトイドはすべてcriticalアルカリシリカ比で混合した。供試体の反応温度は43℃、本数は各条件につき2本とした。

実験5: 膨張によるモルタルの強度低下を調べるため、4×4×16cmのモルタル供試体を用いて43℃で所定期間反応させた後、JIS・R5201によりモルタルの圧縮および曲げ強度を求めた。調合はセメント:骨材:水=1:2.5:0.65であり、サヌキトイドの混合率は0, 15, 30, 45, 60, 80%であり、反応骨材の他は大井川産川砂を用いた。セメントの $\text{Na}_2\text{O eq}$ は0.81%であり、 NaOH を添加して全 $\text{Na}_2\text{O eq}$ を1.5%とした。

3. 実験結果および考察

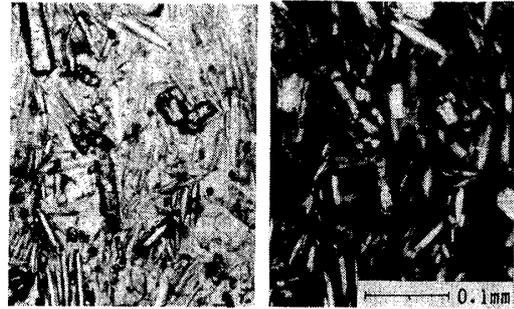
3.1 サヌキトイドの地質、岩石学的考察

サヌキトイド(Sanukitoid)は、瀬戸内火山岩類に属し、斜長石班晶を含まないマグネシウムに富む安山岩を指す。瀬戸内火山岩類は¹⁾千葉県銚子から九州東部まで瀬戸内海を軸として延長約1000Kmにわたって帯状分布する。サヌキトイドの一般的特徴は²⁾、班晶として斜長石を含まない反面、石基は流状の斜長石、斜方輝石、単斜紫蘇輝石、カンラン石およびその間隙を埋めている填間状の褐色のガラスで構成されている。今回用いた試料は、

表1. 実験3の水準

Alkali Content ($\text{Na}_2\text{O eq}$)	Sanukitoid Content (%)						
	A/C 0.75	A/C 1.25	A/C 1.50	A/C 2.25	A/C 2.50	A/C 3.50	A/C 5.0
	W/C 0.40	W/C 0.45	W/C 0.50	W/C 0.60	W/C 0.72	W/C 0.70	W/C 0.87
0.74				16.5		10.6	7.4
0.84			20,40,50 60,70,90				
1.0	20,40,60 80,90,100	20,40 60,80	20,40,60 70,80,100		20,40,50 60,80,100		
1.25			30,50,70 80,90,100				
1.5		20,40,60 80,100					
2.0		20,40,60 80,100					
2.5		20,40,60 80,100					

瀬戸内火山岩類に含まれる地域で産した碎石で無班晶安山岩である。石基には微班晶として斜長石、斜方輝石を含み、褐色のガラスがやく60~70%を占めている。この試料の偏光顕微鏡写真を図1に示す。また、化学分析結果および物理的性質を表2に示す。顕微鏡観察では、石基が非顕晶質であるためクリストバライトの存在は判断しにくい。粉末X線回折法によると、図1のようにクリストバライトの存在も確認できる。



(左:単ニコル, 右:直交ニコル)

写真1. サヌキトイドの偏光顕微鏡写真

しかし、森野によって示されたように、この種の岩石では同一切羽で採取されたものでも有害な鉱物の混合比率は採取箇所により変化するので、ここでの実験結果はこの種の岩石を代表するものとは思わない。

表2. サヌキトイドの化学分析および物理的性質

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	HgO	比重	吸水率
66.0	0.30	15.8	3.3	0.04	3.7	2.97	2.15	0.05	3.4	2.54	2.48

3. 2 化学法およびモルタルバー法による試験結果

化学法による結果では、溶解シリカ量 (Sc) が 615.1 mmol/l, アルカリ濃度の減少量 (Rc) が 185.1 mmol/l で、溶解シリカ量が多く、潜在的有害の範囲に入る。また、モルタルバー法による結果を図2に示す。図2より、セメントのアリカリ量が 1.9% の場合は、材令半月で 0.2% 以上の膨張率、アルカリ量が 1.5% の場合は材令 1ヶ月で 0.13% の膨張率に達し、モルタルバー法の許容値を大きく上回る膨張率を示している。このことは、NaOHでセメントのアルカリ量を増加させることにより、モルタルバー法の促進試験を可能とし、早期判定をも可能せしめることを示すものである。また、全アルカリ量が 1.13% および 0.74% の膨張率はわずかであり、モルタルバー法の判定によれば無害である。このように、高アルカリ環境下では著しい反応を示す骨材でも、モルタルあるいはコンクリートのアルカリ濃度がある限界値以下になると膨張しないことが分かる。したがって、モルタルバー法により反応性を検討する場合は、ある程度アルカリ量が高める必要がある。膨張を示さない理由は、アルカリ量他に反応性骨材の混合割合によるベシマム効果が考慮されてないためと思われる。

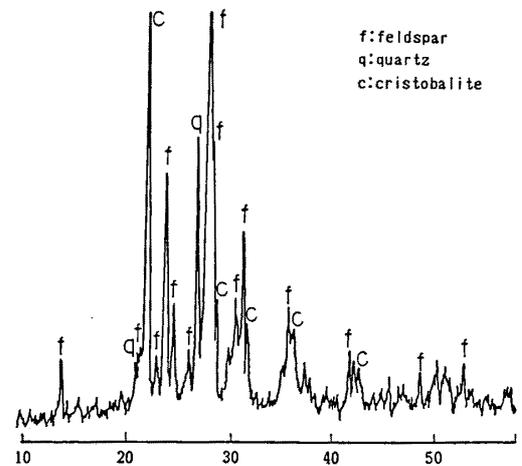


図1. サヌキトイドのX線回折図

3. 3 モルタルの調合およびアルカリ量の変化によるベシマム量の変動

アルカリ・シリカ反応による膨張は、反応性骨材の粒度および混入率により変化し、最大膨張を生じるベシマム粒度およびベシマム量が存在することが知られている。また、筆者らはベシマム量は、モルタルの調合およびセメントのアルカリ量により変動するが、最大膨張を生じるアルカリシリカ比は一定であることを報告した。ここでは、サヌキトイドへの適用を試みた。

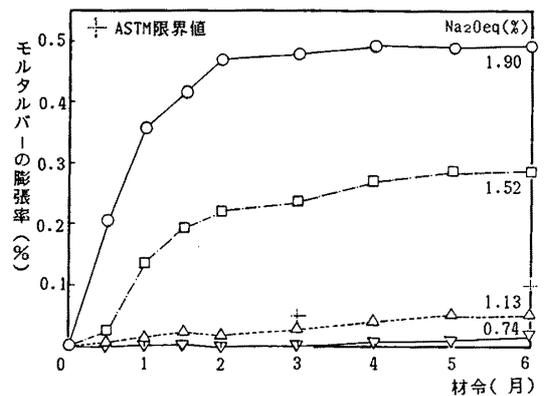


図2. ASTM・C 227の試験結果

3. 3. 1 モルタルの調合によるベシマム量の変動

Na₂Oeqが 0.74% の普通ポルトランドセメントを用い、NaOHを添加し全Na₂Oeqを1%に保ちモルタルの調合を変化させた場合のモルタルバーの膨張率と反応性骨材の混入率の関係を図3に示す。骨材セメント比が小さくなるほどベシマム量は大きい方へ移動し、それに従い膨張率も増加している。

3. 3. 2 アルカリ量によるベシマム量の変動

モルタルの調合を一定 (C:A:W=1:1.25:0.45) とし、Na₂Oeqが 0.81% のセメントにNaOHを添加し、アルカリ量を4水準に変化させた場合のモルタルバーの膨張率と反応性骨材の混入率の関係を図4に示す。モルタルのアルカリ量が増加するほどベシマム量は増加し、それに伴い膨張率も増加している。

以上の各々の膨張率および表1でのモルタルバーの膨張率とアルカリシリカ比（アルカリ量／反応骨材量）の関係を図5に示す。モルタルの膨張は、アルカリシリカ比が増加するに従い、急激に増加し最大に達した後、緩やかに減少する。この図から、モルタルの調合およびアルカリ量が変化しても最大膨張を生じるアルカリシリカ比は一定であり、これをcriticalアルカリシリカ比と呼ぶ。したがって、ある試料のcriticalアルカリシリカ比が分かれば、任意の調合およびアルカリ量のときのベシマム量を予測することができる。即ち、

$$S = W_a / W_r$$

しかし、 $W_a = Na_2O_{eq} (\%) \times C$, $W_r = A / C \times C \times P$ (%) であるから

$$S = Na_2O_{eq} / ((A / C) \times P)$$

ここでS: criticalアルカリシリカ比, W_a : アルカリ量, W_r : ベシマム時の反応骨材量, A/C : 骨材セメント比, C: セメント量, P: ベシマム割合 (%)

である。図5より、criticalアルカリシリカ比はやく0.02である。この値を上式に代入し、モルタルの調合およびアルカリ量が変動するときのベシマム量を予想すると図6のようになる。アルカリ量が増加するとベシマム量は増加する。A/Cが大きくなるとベシマム量は減少し、調合によるベシマム量の変動幅は少なくなる。図6より、普通コンクリートの調合にこれらを適用すると、コンクリートの調合のA/Cの範囲では、ベシマム量は極く少量の反応性骨材の混入で生じ得ることである。図6には、水セメント比と反応温度の影響は考慮されていないが、水セメント比は全膨張率の大きさのみに影響し、ベシマム量には影響しないと思われる。また、モルタルバーの反応温度が60℃を越えると反応のメカニズムが変わり、通常のベシマム量と異なることが予想される。ある岩石試料のベシマム量がいくらであるという表現より、criticalアルカリシリカ比がいくらであると表わす方が妥当である。

3. 4 膨張を生じない単位アルカリ量の限界量

図2および図4より、モルタルのアルカリ量が増加すると膨張が増進することは明らかである。図1より反応性骨材でも低アルカリ環境下ではなんら反応を示さないが、モルタルあるいはコンクリートのアルカリ濃度がある限界値に達すると反応すると考えることができる。S. Diamondは⁵⁾アルカリ・骨材反応を生じさせ、更に継続させるために必要な細孔溶液中の水酸化アルカリの濃度にはある限界値が存在するとし、仮定の限界値として0.25N (PH13.4に相当)を設定している。しかし、アルカリ量の限界値は、反応性骨材の反応度の大小により大きく変化すると思われる。図3, 図4より分かるように、同一調合、同一アルカリ量の場合にも、反応性骨材の混入量によりモルタルバーの膨張率は大きく変化する。したが

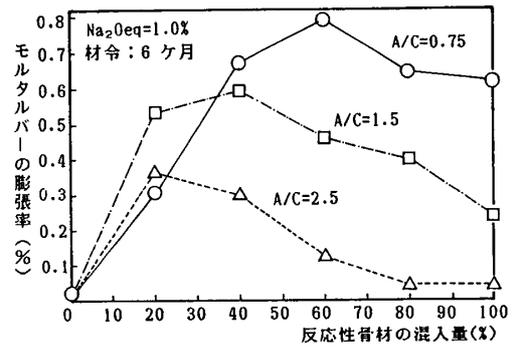


図3. 調合の変化によるベシマム量の変動

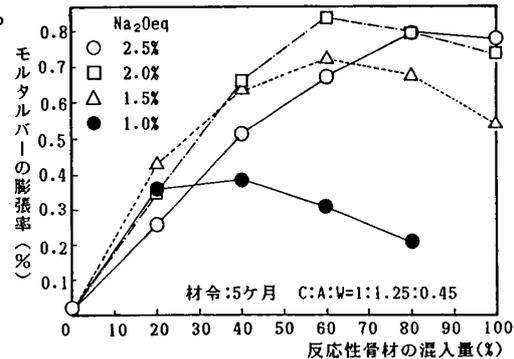


図4. アルカリ量によるベシマム量の変動

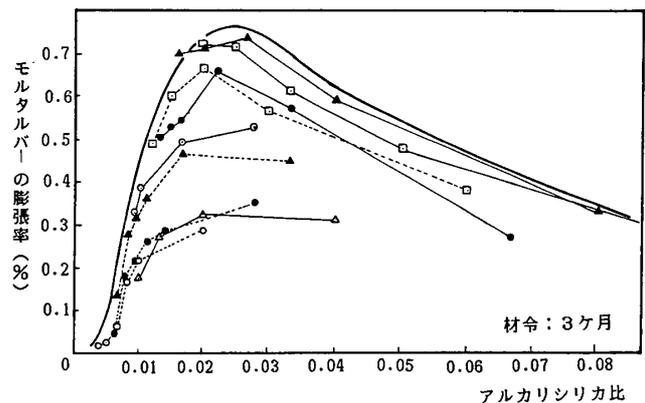


図5. アルカリシリカ比と膨張率との関係

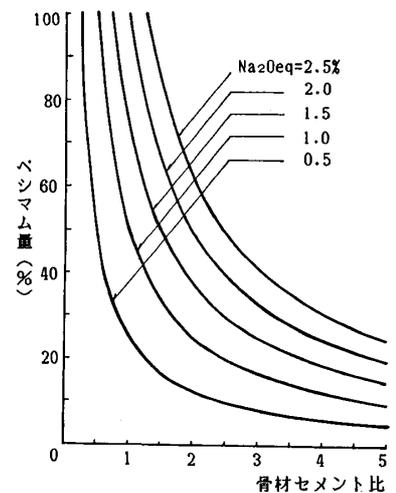


図6. ベシマム量の予測曲線

って、膨張を生じない単位アルカリ量の限界値を求めるためには、反応性骨材の混入量は、criticalアルカリシリカ比でなければならない。

図7にモルタルのアルカリ量と膨張率の関係を示した。同一アルカリ量でも反応性骨材の混入量により膨張率は大きく変動するが、一般的に、アルカリ量が増えるに従い膨張率も増加している。NaOHの添加によるアルカリ量の増加あるいは骨材セメント比が減少すると、図6より反応性骨材のベシマム量も増加し、それによりモルタルの膨張率も増加すると思われる。また、各々のアルカリ量での最大膨張は、アルカリ量が増えると図7のように増加するが、ある限界を越えると減少し、単位アルカリ量でもベシマムのな量が存在する。

モルタルバーは、低アルカリ量のときはほとんど膨張を示さず単位アルカリ量が、 4 kg/m^3 を越えると急激に膨張し始める。したがって、膨張を生じないアルカリの限界量は 3 kg/m^3 と考えられる。また、モルタルと比較するため、 $10 \times 10 \times 40 \text{ cm}$ のコンクリート供試体を用いた結果を図8に示す。コンクリートでは、単位アルカリ量が 5 kg/m^3 を越えると膨張し始め、モルタルより大きい値になっているが、これは反応性骨材の粒度の差およびコンクリートに膨張を引き起こすに必要なエネルギーがモルタルより高いためと思われる。

3. 5 膨張によるモルタルの強度低下

材令28日でのモルタル供試体の膨張率と圧縮および曲げ強度との関係を図9に示す。モルタルの強度は反応性骨材無混入の場合を100とした。ベシマム量は予測量と一致しており、ベシマム時およびその付近での曲げ強度の低下率が大きい。また、28日圧縮強度は反応による膨張にほとんど影響されなかった。

4. 結論

1) ガラス質斜方輝石安山岩(サヌキトイド)の岩石学的調査により反応性鉱物として火山ガラスとクリストパライトの存在が確認された。2) ASTM・C289により潜在的有害の範ちゅうに属し、ASTM・C227によつてはアルカリ量が1.5%以上高められたときに有害な膨張を示した。したがって、モルタルバー法により骨材の反応性を判断するときには、セメントのアルカリ量を高める必要がある。2) 最大膨張を生じるベシマム量は、モルタルの割合およびセメントのアルカリ量により変動するがcriticalアルカリシリカ比は一定である。3) criticalアルカリシリカ比が分かれば任意の割合、アルカリ量のときのベシマム量を予測することができる。4) サヌキトイドの膨張を生じないアルカリの限界量はモルタルでは 3 kg/m^3 、コンクリートでは 5 kg/m^3 である。5) アルカリ・シリカ反応によるモルタルの強度低下は、最大膨張を示すベシマム時の曲げ強度の低下が大きく、28日圧縮強度はほとんど影響されない。

謝辞：本研究を行なうに当たり、御指導・御協力戴いた東京大学岩石学研究室の小沢、永原両先生および小野田セメント研究所の中島節治、石井四郎両氏に深く謝意を表します。

参考文献 1) 巽 好幸：瀬戸内火山岩類の火山活動時期および分布範囲について、火山，第2集，第25巻，1980。2) Yoshiyuki Tatsumi: Origin of High-Magnesian Andesites in Setouchi Volcanic Belt, Southwest Japan, I. Petrographical and Chemical Characteristics, Earth and Planetary Science Letter, 60, 1982. 3) 森野：アルカリ反応性骨材の岩石学的考察，第6回コンクリート工学年次講演会論文集，1984。4) 岸谷，尹：アルカリ・シリカ反応に関する2, 3の実験，日本建築学会関東支部，1984。5) S. Diamond: Alkali Reactions in Concrete-Pore Solution Effects, 6th International Conference, Alkalies in Concrete, June, 1983.

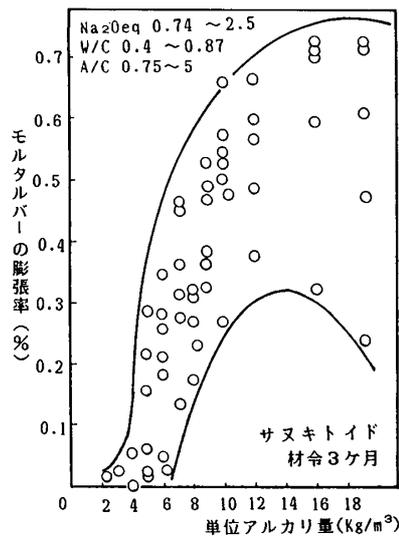


図7. モルタルの単位アルカリ量と膨張率との関係

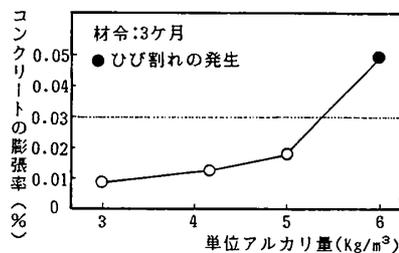


図8. コンクリートの単位アルカリ量と膨張率との関係

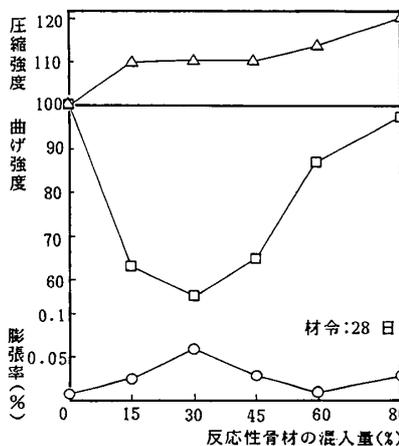


図9. 膨張によるモルタルの強度低下