論文　粉末X線回折によるアルカリ反応性鉱物の同定に関する研究

乾　義尚*1、二村誠二*2、村上あい*1

要旨：粉末X線回折によるアルカリ反応性鉱物の同定は、NaOH濃度3(mol/l)、溶質溶媒比4(g)：40(ml)、反応温度80(℃)、骨材粒度0.30～0.15(mm)、反応時間1(日)で可能である。各反応性鉱物は反応前後におけるカーボランダムとの強度の相対比が変化することで同定を行えばよい。すなわち、クリストバライトおよびトリジマイトは各々の第1ピーク(d=4.05)、(d=4.27)の相対比が反応後に低下し、潜晶質石英は第3ピーク(d=1.82)の相対比が反応後には上昇する、また、火山ガラスは(CuKα2θ＝25°)のバックグラウンドの高さの相対比が反応後には低下するので、各々同定が可能となる。

キーワード：粉末X線回折、アルカリ反応性鉱物、鉱物同定、アルカリシリカ反応

1．はじめに

コンクリートはその優れた種々の性質によって、最も多用されている建設材料の一つであるといわれている。しかしながら、ＡＳＲなどによるコンクリート構造物の早期劣化の事例が多数報告されている。現在、ＡＳＲ判定試験法としてJIS A 5308の化学法（附属書７）およびモルタルバー法（附属書８）があげられるが、両判定法とも「無害でない」と判定されても、アルカリ反応性鉱物を同定することができないために判定結果の信頼性に問題がある。また、岩石記載学的方法による有害鉱物の同定方法は、専門的な知識や技術が必要であり、一般的な同定方法とはいえない。そこで本報は、JIS化学法およびJISモルタルバー法などで「無害でない」と判定された骨材に対し、粉末X線回折法によってアルカリ反応性鉱物を同定する方法について研究を行ったものである。

2．実験計画

アルカリ反応性鉱物としては、クリストバライト（C）、トリジマイト（T）、潜晶質石英（Q）、火山ガラス（G）があげられる。粉末X線回折法を用いてこれらアルカリ反応性鉱物を同定するにあたっては、インジケーターとしてカーボランダムを反応前後の骨材に混入し、反応前後のピークの変化から同定することとした。これらアルカリ反応性鉱物が高アルカリ環境下で反応して溶出する為には、1)NaOH濃度、2)溶質溶媒比、3)反応温度、4)骨材粒度、5)反応時間などの要因が影響する。ここでは、予備的実験結果に基づいて、NaOH濃度、溶質溶媒比、反応温度一定のもとで、4)、5)を変化させて検討した。実験要因の組み合わせを表－１に示す。

表－１　実験要因の組み合わせ

骨材粒度 (mm)	NaOH濃度 (mol/l)	溶質溶媒比 (g)：(ml)	反応温度 (℃)	反応時間（日） 1	2	3
0.30～0.15	3	4：40	80	○	○	○
0.15～0.074				○	○	○
0.074～0.038				○	○	○
0.038以下				○	○	○

＊１大阪工業大学大学院　工学研究科建築学専攻（正会員）
＊２大阪工業大学講師　工学部建築学科、工修（正会員）

表－２ 使用骨材の品質

	記号	岩石の種類	表乾比重	吸水率(%)	主な鉱物組成	化学法				モルタルバー法	
						Sc	Rc	Sc/Rc	判定	膨張率(%)	判定
反応性	ＴＳ	輝石安山岩	2.55	2.17	Ｃ・Ｇ・曹長石・輝石	640	207	3.09	D	0.207	D
	ＹＭ	輝石安山岩	2.46	4.44	Ｃ・Ｔ・曹長石・輝石	680	120	5.67	D	0.041	I
	ＳＤ	玄武岩	2.86	1.15	Ｇ・灰曹長石・ｶﾝﾗﾝ石	262	172	1.52	D	0.065	I
	ＹＳ	流紋岩	2.58	1.75	石英・曹長石・微斜長石	135	84	1.61	D	0.028	I
	ＤＷ	硬砂岩	2.61	1.70	石英・曹長石・方解石	109	89	1.22	D	0.020	I
	ＯＫ	硬砂岩	2.62	1.48	石英・灰曹長石・方解石	97	83	1.17	D	0.032	I
	ＹＲ	チャート	2.64	0.52	Ｑ	401	92	4.36	D	0.155	D
非反応性	ＳＲ	チャート	2.69	0.37	Ｑ	32	52	0.62	I	0.077	I
	ＵＮ	流紋岩	2.61	1.14	石英・曹長石	37	66	0.56	I	0.012	I
	ＫＹ	流紋岩	2.62	0.59	石英・曹長石	33	74	0.45	I	0.005	I
	ＮＪ	溶結凝灰岩	2.61	1.18	石英・曹長石・微斜長石	42	57	0.74	I	0.021	I
	ＴＴ	硬砂岩	2.70	0.62	石英・曹長石・方解石	33	76	0.43	I	0.033	I
	ＹＧ	川砂	2.61	0.87	石英・灰曹長石	31	62	0.50	I	0.012	I
	ＮＲ	川砂	2.60	1.90	石英・灰曹長石	38	65	0.59	I	0.017	I
	ＨＵ	海砂	2.57	2.41	石英・灰曹長石	26	98	0.27	I	0.011	I

注）ＪＩＳ化学法・モルタルバー法において、Ｄ：「無害でない」、Ｉ：「無害」を示す

２．１　使用骨材

骨材は、JIS A 5308の化学法（附属書７）・モルタルバー法（附属書８）のいずれか一方で「無害でない」と判定された骨材７種と阪神地区で一般に使用されている非反応性骨材８種を対象とした。使用骨材の品質をＡＳＲ判定試験結果を含めて表－２に示す。

２．２　試験方法

骨材中のアルカリ反応性鉱物を溶出させるための条件としてNaOH濃度３(mol/l)、溶質溶媒比４(g):40(ml)、反応温度80(℃)[１]で、各骨材は所定時間反応させ、フェノールフタレイン溶液を用いて赤色を呈さなくなるまで洗浄してから乾燥した。反応前後の骨材をメノウ乳鉢で粒を感じない程度まで微粉砕(300メッシュ以下)後、インジケーターとしてカーボランダム(＃3000)を外割で10(%)混入し、粉末Ｘ線回折法（ターゲット:Cu、フィルター:Ni、電圧:40kV、電流:40mA、走査速度:7.0°/min、スリットD.S:1 deg R.C:0.15mm）によって同定した。

３．結果および検討

３．１　クリストバライトについて

クリストバライトの第１ピークは(d=4.05)、第２ピークは(d=2.49)、第３ピークは(d=2.84)である。しかし、明確にピークとして判別できるのは第１ピーク(d=4.05)なので、クリストバライトの同定は第１ピーク(d=4.05)で判断するのが良いと思われる。クリストバライトを含有する骨材は、第１ピーク(d=4.05)と曹長石のピーク(d=4.03)が重なる可能性がある。粉末Ｘ線回折の結果、(d=4.05)付近にピークをもつ骨材は、ＹＲ・ＳＲのチャート以外である。クリストバライトの同定方法は(d=4.05)とカーボランダムのピーク(d=2.52)との強度の相対比が反応後に低下することを利用するものである。代表例としてＴＳ・ＹＭ・ＮＪ・ＴＴの測定結果を骨材粒度0.30～0.15、0.15～0.074、0.074～0.038、0.038(mm)以下について図－１(a)～(d)に示す。

反応前後のＴＳの相対比を比較すると、全ての骨材粒度で、反応時間１(日)相対比が著しく低下していた。ＴＳは阪神地区で大きな被害の原因となった輝石安山岩砕石の中の１つであり、反

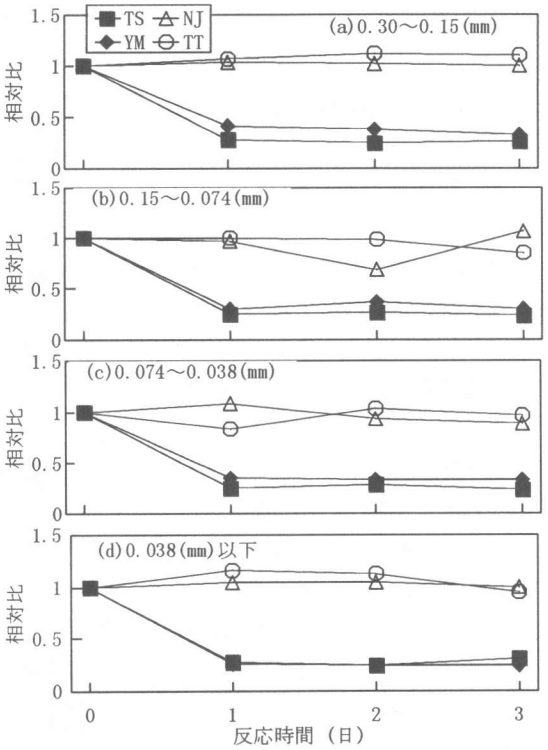
応性鉱物としてはクリストバライトであることが確認できた。また、YMも山陰地方で被害が確認された骨材[2]であり、反応に起因する鉱物はクリストバライトであることが確認できた。

以上より、クリストバライトの同定は、骨材粒度0.30～0.15(mm)、反応時間1(日)で可能である。

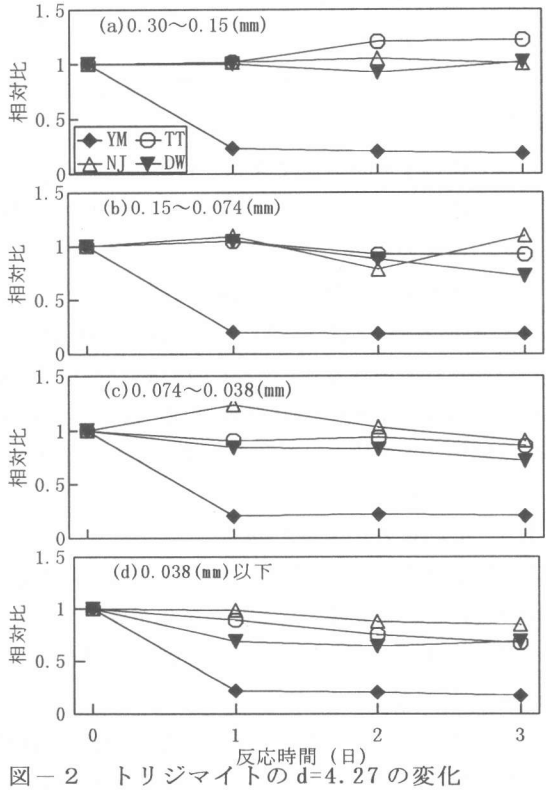
3．2　トリジマイトについて

トリジマイトの第1ピークは(d=4.27)、第2ピークは(d=4.08)、(d=3.80)である。トリジマイトの第1ピーク(d=4.27)は石英の第2ピーク(d=4.26)と重なって存在している。トリジマイトの同定は、これら代表的なピークのうちのどれかを用いればよいが、①明確にピークの判別が可能なのは第1ピーク(d=4.27)であり、②石英はアルカリ劣化をほとんど受けない、ので第1ピーク(d=4.27)で判断するのが良いと思われる。しかし、YR・SRのように潜晶質石英を多く含むチャートでは、(d=4.26)のピーク値が大きく変動し、判断が難しくなる。そこで、このような場合には第2ピーク(d=3.80)の反応前における存在と反応後における消滅を補助的に利用すれば、同定は可能である。従って、同定方法としては、反応前後の(d=4.27)とカーボランダムの(d=2.52)との強度の相対比の低下とした。粉末X線回折の結果、(d=4.27)付近にピークを持つ骨材は、TS・SD以外である。代表例としてYM・DW・NJ・TTの測定結果を図－2(a)～(d)に示す。

反応前後のYMの相対比を比較すると、全ての骨材粒度で、反応時間1(日)で著しく低下している。このことから、YMはクリストバライト以外に、トリジマイトも含有していること



図－1　クリストバライトのd=4.05の変化



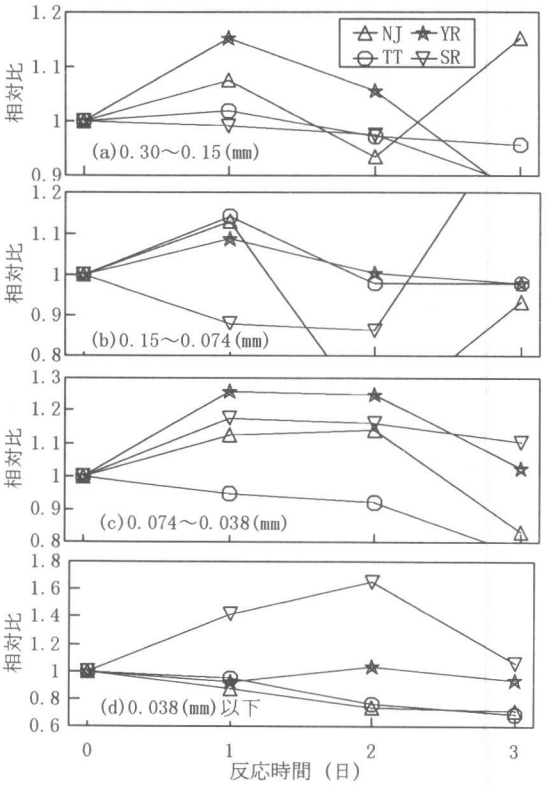
図－2　トリジマイトのd=4.27の変化

が明らかにできた。

以上より、トリジマイトの同定は骨材粒度0.30～0.15(mm)、反応時間1(日)で可能である。

3．3　潜晶質石英について

潜晶質石英を含有している可能性がある骨材は、粉末X線回折の結果から、石英の五重線が見られるTS・YM・SD以外である。石英の第1ピーク(d=3.34)および第2ピーク(d=4.26)は、各々火山ガラスやトリジマイトと重なっている可能性があるので、ここでは第3ピーク(d=1.82)の変化に着目した。すなわち、結晶度の低い潜晶質石英は、強いアルカリ中に溶出しやすいので、反応後には、結晶度の高い石英が残り、カーボランダムのピーク(d=2.52)との強度の相対比が上昇することを利用しようとするものである。代表例としてYR・SR・NJ・TTの測定結果を図－3(a)～(d)に示す。



図－3　潜晶質石英のd=1.82の変化

3.3.1　YRの場合

YRは岐阜産のチャート砕石であり、極めて強い反応性を示す骨材である。骨材粒度0.30～0.15、0.15～0.074、0.074～0.038(mm)における変化に着目すると、反応時間1(日)において著しい相対比の上昇が確認できた。しかしながら、骨材粒度0.038(mm)以下の場合には、反応面積の増大に伴う石英の劣化によってかえって相対比の低下を引き起こすようである。

3.3.2　SRの場合

JISの試験法で「無害」と判定されたチャートのSRについて検討してみる。骨材粒度0.30～0.15(mm)において反応時間1・2(日)では相対比の著しい変化は確認できなかったが、反応時間3(日)および骨材粒度0.15～0.074(mm)の反応時間1・2(日)では低下していた。また、骨材粒度0.15～0.074(mm)の反応時間3(日)および骨材粒度0.074～0.038、0.038(mm)以下の全ての反応時間では上昇する。これらの変化は、強いアルカリにより、本来健全な石英が影響を受けたためと考えられる。

3.3.3　それ以外の骨材の場合

NJ・TTはJISの試験法で常に「無害」のものである。これらも骨材粒度の低下や反応時間の増加に伴い、本来健全な石英の劣化が確認できた。以上のことから、潜晶質石英を同定するための試験条件としては骨材粒度0.30～0.15(mm)、反応時間1(日)が良いようである。

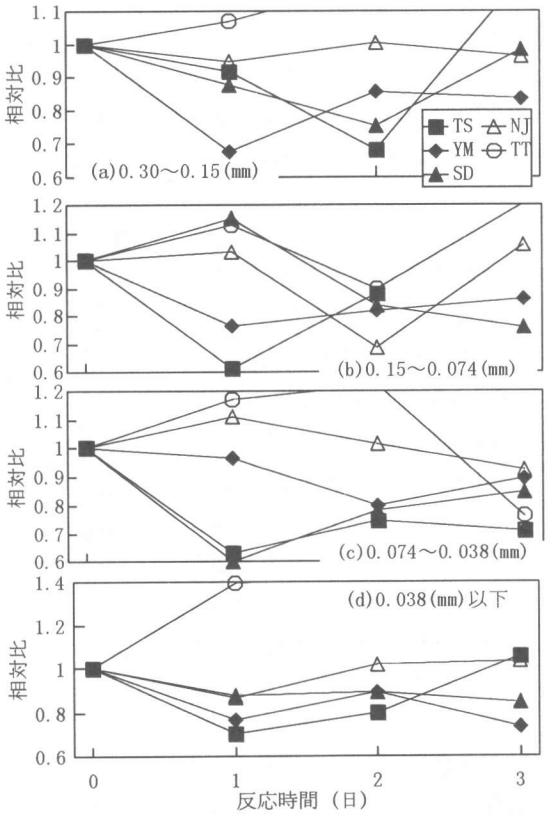
3．4　火山ガラスについて

火山ガラスのようなアモルファス成分は、粉末X線回折では(CuKα 2θ=25°)付近のバックグラウンドとして測定される。従って、火山ガラスの同定は、反応前後の(CuKα 2θ=25°)のバッ

クグラウンドの高さ(強度)とカーボランダムのピーク(d=2.52)との強度の相対比の変化とした。すなわち、火山ガラスの溶出に伴って、バックグラウンドが低下し、反応後には強度の相対比が低下することを利用するものである。火山ガラスの存在が予想される骨材は、チャートを除く全ての骨材が考えられる。代表例としてＴＳ・ＹＭ・ＳＤ・ＮＪ・ＴＴの測定結果を図－４(ａ)～(ｄ)に示す。

3.4.1　反応性骨材の場合

ＴＳの場合、全ての骨材粒度で、反応時間１(日)で相対比の低下が確認できた。しかしながら、反応時間を２・３(日)と増加させると、相対比は上昇する傾向が見られた。これは反応時間の増加に伴い、強いアルカリによる劣化のために、アモルファス成分が増加したためと考えられる。同様の傾向はＹＭ・ＳＤでも確認できた。



図－４　CuKα２θ=25°の変化

3.4.2　非反応性骨材の場合

ＪＩＳの試験法で常に「無害」と判定されるＮＪ・ＴＴについて検討してみる。ＮＪでは骨材粒度0.30～0.15(mm)の場合、全ての反応時間においてほぼ一定の結果が得られているが、骨材粒度0.15～0.074、0.074～0.038、0.038(mm)以下では反応時間２・３(日)と増加させると測定結果がバラツクようである。また、ＴＴでは全ての骨材粒度で相対比の上昇が見られた。これはＡＳＲに関与しない鉱物の劣化によりアモルファス成分が増加した為と考えられる。

以上より、火山ガラスを同定する為の試験条件としては、骨材粒度0.30～0.15(mm)、反応時間は１(日)が良いようである。

４．粉末Ｘ線回折によるアルカリ反応性鉱物の同定

粉末Ｘ線回折をアルカリ反応性鉱物の同定に利用する場合、その試験条件をどの様に定めるか問題となる。そこで、粉末Ｘ線回折による測定結果を参考にして、前提条件を次のように定めることとした。すなわち、

(１) 作業の簡便さを考慮すると、骨材粒度はできるだけ大きいものとする.

(２) 迅速な同定方法とする為には、できるだけ短い反応時間において反応前後で明確な相対比の変化が確認できること.

この条件を用いると、粉末Ｘ線回折による試験条件としては、

(１) 骨材粒度は0.30～0.15(mm)とする.

(２) 反応時間は１(日)とする.

が適当である。この試験条件に照らし合わせて、反応性骨材のピーク強度の相対比を、反応前を1として表－3に示す。これからも明らかなように、全ての反応性鉱物は骨材粒度0.30～0.15(mm)、反応時間1(日)で同定が可能である。以上で検討した結果に基づいた粉末X線回折によるアルカリ反応性鉱物の同定方法のフローチャートは図－5のようになる。

5．まとめ

粉末X線回折によるアルカリ反応性鉱物の同定について研究した結果をまとめると次のようなことが言える。

（1）粉末X線回折によるアルカリ反応性鉱物の同定は可能である。

（2）粉末X線回折によるアルカリ反応性鉱物の同定は、作業の簡便さ、迅速性およびASRに関与する反応性成分だけの溶出を考慮すると、反応条件としては骨材粒度0.30～0.15(mm)、反応時間1(日)が最も適当である。

（3）試験方法のフローチャートは、図－5に示す通りであり、各アルカリ反応性鉱物の同定方法は付表による。

なお、反応性シリカ量によるASR判定試験法[3]と組み合わせることで高信頼性の迅速試験法とすることが可能と思われるので、さらに研究を進める予定である。

主な参考文献

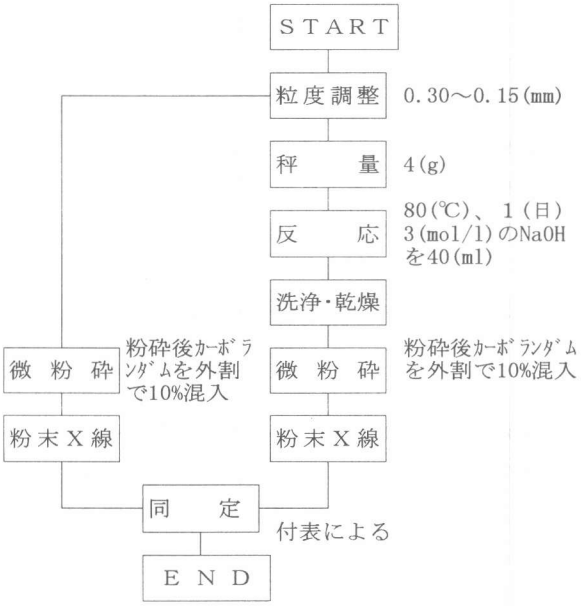
[1]二村誠二、乾　義尚、村上あい:反応性シリカ量による骨材のASR判定試験法の試験条件に関する一考察 日本建築学会大会学術講演梗概集、1997.9（投稿中）

[2]村田清逸、関　慎吾、藤木洋一:アルカリ骨材反応を起こしたコンクリートの一例、セメント・コンクリート、No.220、pp.7-13、1965

[3]村上あい、二村誠二、乾　義尚：反応性シリカ量による骨材のASR判定試験法に関する研究(その1)反応性シリカ量による判定基準について、日本建築学会大会学術講演梗概集、pp.635-636、1996.9

表－3 各アルカリ反応性鉱物の測定結果（反応性骨材）

骨材	d=4.05	d=4.27	d=1.82	Cukα2θ=25°
TS	0.28	－	－	0.91
YM	0.41	0.24	－	0.68
SD	0.83	－	－	0.87
YS	0.93	0.89	0.86	1.89
DW	1.03	1.00	1.03	1.23
OK	0.88	0.92	0.94	1.01
YR	－	－	1.15	－



付表 アルカリ反応性鉱物の同定方法

C	クリストバライトの第1ピークd=4.05とカーボランダムのd=2.52のピークとの強度の相対比が反応後に低下することから同定する。
T	トリジマイトの第1ピークd=4.27とd=2.52のピークとの強度の相対比が、反応後低下しトリジマイトの第2ピークが消滅することから同定する。
Q	石英の第3ピークd=1.82とカーボランダムd=2.52のピークとの強度の相対比が、反応後上昇して石英の結晶性がよくなることから同定する。
G	2θ＝25°のバックグラウンドの高さとd=2.52のピークとの強度の相対比が、反応後低下することから同定する。

図－5 試験方法のフローチャート