有機系融雪剤による安山岩骨材の崩壊について

鈴木哲也*・熊谷茂樹*

Disintegration of Andesite Aggregates by Organic Compounds

Tetsuya SUZUKI and Shigeki KUMAGAI

Abstract

Peculiar failures have been observed in asphalt pavement at the Chitose Airport. The main failures are deflections and erosions of the asphalt surface after a single winter exposure. The damage to asphalt has been attribute to disintegration of the altered andesite aggregate used. Since the rock itself does not weather rapidly, the only chemical process that might produce to known effect would be an interreaction between ethyleneglycol in deicing fluid and montmorillonite in aggregate. Aggregate is put into a state of internal stress as it makes complex with organic compounds. This stress leads to the formation of a network of cracks and if the cracks reach a critical point the aggregate will fail.

Andesite aggregates from twelve different occurrences in Hokkaido have been investigated, particular attention having been give to the deterioration on making montmorillonite-urea complex. Tests to distinguish such materials from normal aggregate are also discussed.

1. はじめに

近年砂利資源の枯渇に伴ない、火山岩の碎石を骨材として利用することが多い。とくに安山岩はわが国に広く分布することから、骨材として多用されている。しかし安山岩はその性質上変質作用を蒙り、膨潤性粘土鉱物のモンモリロナイトを含有する例があるので、使用にあたっては注意が必要である。

変質した安山岩碎石を骨材として使用した空港舗装が、有機系融雪剤により極めて短期間に劣化した事例をとりあげ、骨材中に含まれるモンモリロナイトの有害性について述べる。同時に有機系融雪剤を始めとする有機物質に対する骨材の安定性を評価するための試験方法についても検討したので報告する。

2. 空港アスファルト舗装路面の劣化現象

2.1 劣化現象の概要および使用材料の性質

北海道内の空港において、アスファルト舗装路面が施工後数カ月を経ずして劣化する現象がみられた。この舗装は 10 月に 20mm 級密粒度アスコンにより施工されたものであるが、ひき続く冬期間に舗装面に摩耗や波打ち

現象が発生した。特に劣化の著しい舗装表面においては粗骨材がほとんどみあたらず、多数の穴があきモルタル分のみが突出した状態を呈していた。骨材の存在したと考えられる部分が凹状をなし、そこに骨材の細粉が堆積していたことから、舗装面が劣化した原因は、何らかの理由により骨材が急激に崩壊したためと推定された。

原因究明のため使用材料の点検が行なわれたが、抽出アスファルト量、コア密度、回収アスファルトの針入度、軟化点といったアスファルト系の品質には問題点は認められなかった。一方使用された骨材は安山岩の碎石で、比重 2.67、吸水率 2.29%、すりへり減量 13.1%、安定性損失量 2.5% といった試験値を示し、JIS の道路用碎石の基準からみれば不良といえるものではなかった。しかし多少なりとも変質作用を受け、膨潤性粘土鉱物のモンモリロナイトを含有していたという点が疑問視された。

2.2 劣化原因の推定

積雪寒冷地の空港では冬期間除氷剤としてエチレングリコールを主成分とする不凍液 (deicing fluid) が航空機に散布される。わが国では北海道や東北地方の空港でそれが使用されており、なかには年間 10 万 l 以上の不凍液が消費される空港もある。

* 北海道開発局土木試験所

エチレングリコールはモンモリロナイトの層間に侵入し、2層のエチレングリコール分子層を形成することによってモンモリロナイトの層間を伸長させる。このためBradley¹⁾の提唱以来、粘土鉱物の判定に最も広く使用されている試薬である。層間の伸長は極性有機分子であるエチレングリコールが双極子モーメントによってモンモリロナイトと結合し、粘土-有機複合体を形成する²⁾ことに起因する。これは水分子がモンモリロナイト層間域の酸素面の陰電荷と交換性イオンの加水力により層間に引き入れられ、水分子のもつ双極子の性質により、層間域の酸素に対して水分子が水素結合をして配列する^{3), 4)}ことと原理的には同じである。したがってモンモリロナイトを多量に含有する土や岩は、水のみならずエチレングリコール等の有機分子に対しても膨潤し、容易に崩壊し細粒化する可能性を有している。

エチレングリコールが骨材に及ぼす影響について検討するために、2種類の安山岩骨材を使用して崩壊試験を行った。骨材は空港舗装に使用したモンモリロナイトを含むもの（以後A骨材と称する）およびモンモリロナイトを含まないもの（以後B骨材と称する）である。20%から100%迄5種類の濃度に調整したエチレングリコールおよびグリセリン溶液中に両骨材を10日間浸した結果、破壊細粒化した骨材の占める割合を示したものが図-1である。エチレングリコールによりA骨材では最大33%の破壊が生じたが、B骨材においては破壊は認められなかった。

エチレングリコールのアスファルト混合物に対する影響については、マーシャル安定度試験用と同等の供試体を作成して検討した。供試体はA骨材、B骨材をそれぞれ使用して2種類作成した。この供試体をカッターで2個に切断し、切断面をエチレングリコールで浸潤させた。15日後A骨材を使用した供試体ではモルタルと骨材の間に分離面が生じ、一部の骨材は膨潤して突出する

とともに細粒化が認められた。一方B骨材を使用した供試体では、30日後においても異常は認められなかった。

このように空港舗装の劣化は、使用骨材中に含まれるモンモリロナイトの層間にエチレングリコールが入りこんだ結果、骨材を破壊させたことが原因と考えられる。したがって有機系融雪剤による骨材の劣化を防ぐためには、骨材と有機系融雪剤の接触を断てばよいわけであり、このためにはストレータスファルト、ゴム化アスファルト、タイユコート等の表面塗付による対処が有効である⁴⁾ことは既に報告した。しかしこのようなシーコート工法はあくまでも既設舗装に対する対応策であり、基本は骨材の選択にある。

3. 尿素による骨材の崩壊試験

3.1 試験方法の検討

モンモリロナイトはエチレングリコールと同様に、多くの有機分子に対しても複合体を形成して膨潤する²⁾。モンモリロナイトと複合体を形成する有機物には、グリセリン [$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$]、アミン類 [$\text{R}-\text{NH}_2$, $\text{RR}'-\text{NH}$, $\text{RR}'\text{R}''-\text{N}$]、尿素 [$\text{CO}(\text{NH})_2$]、ピペリディン [$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$] 等がある。特に尿素は、モンモリロナイトのみならず通常膨潤が問題とされない二層構造のカオリナイトとも複合体を形成する⁵⁾程結合力が強く劣化促進剤として適している。このため有機物として尿素、骨材としてA骨材（空港舗装に使用されたもの）を使用し、有機物と安山岩骨材の反応に伴う骨材の崩壊試験方法の検討を行った。

反応試験による骨材崩壊の程度は、安定性試験と同様にフルイを通過する骨材の損失量で表示した。ただし安定性試験ではフルイを通過する骨材の重量を損失量としているが、ここではフルイを通過する骨材数を損失量とした。理由は図-2に示すように損失重量、損失個数のいずれの方法であっても損失量の表現方法としての差異はなく、水洗、乾燥、重量測定といった操作手順を省略できる損失個数法の利便性による。

試験試料の粒径は取り扱いやすさ等から、業界の慣例で「砂利」と呼ばれる5mm~10mmのサイズのなかで最小のものを選択し、5~10mmとした。他の粒径、例えば10~15mmの骨材を使用しても同じ傾向を示し（図-2）本質的な差異は認められない。特に一定濃度以上の溶液を使用すればほぼ同じ結果が得られる。

一回の試験に使用する骨材数は200個とした。これは100個以下の少数試料による試験では試験毎に誤差が生じ、結果の再現性に乏しいからである。

図-1 有機液溶液の濃度と骨材の破壊率

図-2 尿素溶液濃度と骨材の損失率

尿素と骨材の反応は 図-3 に示すように、最初の 2 週間でその大半が終了し、ほぼ 1 週間で終息することから、試験期間は 10 日間とした。

骨材の崩壊は尿素溶液の濃度が 5% を越えると発生しはじめ、その後 30% に至るまで損失率の濃度依存性が認められるが、それ以上では濃度依存性がなくなる。このことから試験に使用する尿素溶液濃度は 30% とした。

図-3 30% 尿素溶液による骨材の損失率の時間変化

3.2 試験方法

試験方法は上述の結果を考慮し、以下の手順とした。

- ① 10mm フルイを通過し 5mm フルイに残留する骨材を用意する。
- ② 1 回の試験に使用する骨材数は 200 個とし、全量をガラス容器に入れ、30% 尿素溶液で浸した後静置する。容器はラップ等でおおい溶液濃度が変化しないように留意する。
- ③ 10 日後試験試料を 5mm フルイにてふるい、フルイに残留する骨材数を数える。
- ④ 試料の損失率を求める。

$$\text{損失率} = \frac{\text{試験前の試料数} - \text{残留骨材数}}{\text{試験前の試料数}} \times 100$$

3.3 試験結果

北海道内各地の代表的な安山岩骨材 12 試料について、尿素溶液による崩壊試験を行った。表-1 には崩壊試験結果と対応する骨材の材質および陽イオン交換量を示し

表-1 骨材の物性値と尿素溶液による崩壊試験結果

骨 材	30% 尿素溶液 による損失率(%)	比 重	吸水率(%)	ロサンゼルス すりへり減量(%)	安定性試験 損失率(%)	陽イオン交換量 (meq/100g)
A	95	2.67	2.3	13	3	12.04
B	0	2.69	2.3	18	5	5.60
C	0	2.67	1.8	18	7	4.52
D	1	2.71	1.9	20	3	4.44
E	0	2.64	2.7	24	6	2.25
F	0	2.63	1.8	24	5	4.43
G	4	2.68	2.1	19	3	6.28
H	0	2.66	1.2	20	3	2.26
I	0	2.70	2.1	—	1	4.35
J	0	2.61	1.0	—	—	7.31
K	95	2.52	2.4	—	—	13.80
L	5	2.52	3.0	—	6	10.87

た。12 試料中 10 試料の骨材の損失率はいずれも数%以内にとどまり、有機剤が散布されるような環境下においても品質に問題はない。一方試験に供された骨材の材質がいずれも道路用碎石一種の基準を満たすものであるにもかかわらず、2 試料の骨材の損失率は 95% にも達した。このように現在の碎石の基準に合格する骨材のなかにも、有機物により崩壊するものがある。そのような骨材を使用したアスファルト舗装は、使用環境によっては著しい破壊を受ける。したがって寒冷地の空港舗装のように特殊条件下にさらされる骨材の選択にあたっては、劣化環境を考慮に入れた十分な調査、試験が必要である。

4. 骨材の崩壊と有害物質含有量

ベンチジン ($C_{12}H_{12}N_2$) やパラフェニレンジアミン ($p-C_6H_4N_2$) といった有機物の水飽和溶液をモンモリロナイト塊に滴下すると、青色～濃青色を呈する。この呈色反応は試薬滴下後ただちにみられ、更にモンモリロナイトの含有量により呈色に濃淡があることからモンモリロナイトの判別法として利用されている⁶⁾。

変質作用を受けモンモリロナイトを含む安山岩について、パラフェニレンジアミンによる呈色試験を行ない、

図-4 安山岩の比重、吸水率と呈色反応

呈色反応の強弱に応じて無色、青色、濃青色の 3 種類に区分し、それらの区分に対応する岩の物性値を示したも

表-2 パラフェニレンジアミンによる呈色と岩片の物性値

P- $C_6H_4N_2$ による呈色	比 重	吸水率 (%)	一軸圧縮強度 (kg·f/cm ²)	試料数
無 色	2.49 (2.68~2.22)	2.5 (9.7~0.3)	694 (1816~140)	70
青 色	2.33 (2.53~2.00)	5.6 (19.9~1.1)	280 (821~27)	50
濃青色	2.06 (2.27~1.70)	13.9 (24.8~1.8)	101 (271~17)	15

図-5 骨材の粉末X線回折図形

のが表-2である。呈色反応が強くなるにしたがって比重、一軸圧縮強度は低下し、一方吸水率は増加する。つまりモンモリロナイトの含有量が増加するにしたがい、骨材としての品質は低下してゆく。JIS の定める道路用碎石一種の品質は、比重 2.45 以上、吸水率 3% 以下、すりへり減量 35% 以下である。図-4 の比重、吸水率と呈色反応の関係にみられるように、呈色反応で青色を呈しかかなりの量のモンモリロナイトを含有する骨材のなかにも、JIS の基準を上回るものが存在する。つまり有害物質を相当量含み潜在的に問題を有する骨材も、JIS の基準をクリアにするという理由で使用される恐れがある。事実空港舗装に使用され、有機剤の散布により急速に劣化した安山岩骨材の材質は、比重 2.67、吸水率 2.31%、すりへり減量 13.1% であり、いずれも JIS の基準を満たしていた。したがって空港舗装に代表されるような、有機物と接触するといった特殊な条件下で使用される骨材の材質については、JIS 基準に加えて化学的な指標による規制が必要と思われる。

尿素溶液による崩壊試験を実施した骨材の粉末 X 線回折図形を 図-5 に示す。尿素溶液に浸潤させた結果崩壊した骨材 (A および K) はいずれもモンモリロナイトを含有する。一方モンモリロナイトを含みながらも非崩壊の骨材 (G および L) もあり、モンモリロナイトの有無のみでは崩壊、非崩壊の判別はできない。

次に粉碎した骨材の陽イオン交換量と 30% 尿素溶液による骨材損失率の関係を 図-6 に示した。陽イオン交換量が一定の値 (約 11 me./100 g) を超えない骨材は、尿素溶液により崩壊しない。骨材中に含まれる粘土鉱物はモンモリロナイトのみであることから、陽イオン交換量は骨材中のモンモリロナイト量を示していると考えてよい。したがって骨材中のモンモリロナイト含有量が一定割合を超えない限り崩壊による損失率は数%以内にと

図-6 30% 尿素溶液による骨材の損失率と陽イオン交換量

どまるが、一定割合を超えると骨材は急激に有機物と反応し、その大部分が崩壊する。換言すれば骨材が有機物により崩壊するか否かについて境界値が存在し、有害物質含有量がこの値を超えない骨材については使用上問題は生じないと考えてよい。

このように骨材としての使用可否は、骨材中のモンモリロナイト量によって決定される。モンモリロナイトの定量は吸収係数を用いたり、標準鉱物添加による反射強度から算出^{7)・8)}したりする。標準鉱物添加法によれば、空港舗装に使用された骨材のモンモリロナイト含有量は 32% であった。一方尿素溶液による非崩壊試験におけるその最大値は 28% であった。したがって骨材中のモンモリロナイト含有量が 30% 程度以下であれば問題は生じないと考えられる。

上述の手法により骨材中のモンモリロナイト量を測定し、骨材の品質を管理する方法が最良であるが容易な方法ではない。最良ではないがルーチンの仕事として可能な方法として、尿素溶液による崩壊試験がそれにかわりうる。すなわちモンモリロナイト含有量が 30% 以下の骨材の崩壊試験による損失率が 10% を超えないことから、損失率を 10% 以下におさえるように品質管理するのが実用的と思われる。

以上述べてきたようにモンモリロナイトと複合体を形成する有機物と接触する可能性のある場所に使用される骨材の評価にあたっては、有機物に対する骨材の耐久性評価の手順 (図-7) に示すように、骨材物理試験のみならず、X 線粉末回折や尿素による崩壊試験が不可欠であろう。

図-7 有機物に対する安山岩骨材の耐久性評価の手順

5. 結 論

本稿においては有機物による安山岩骨材の崩壊とその原因となったモンモリロナイトの有害性について調査研究を行った。これらの研究から判明した事項は以下のとおりである。

(1) 現在の道路用碎石一種の規格に合格する骨材のなかにも、有機物により崩壊するものがあり、そのような骨材を使用したアスファルト舗装は使用環境により著しい破壊を受ける。

(2) 崩壊は骨材中のモンモリロナイトが有機物と反応し、モンモリロナイト-有機複合体を形成することが原因で生じる。

(3) 骨材中のモンモリロナイト含有量が一定値を超えない限り、有機物による骨材の崩壊は生じない。

(4) 有機物に対する骨材の耐久性の評価は、尿素溶液を用いた崩壊試験によるのが実用的である。

(5) 有機物と接触する場所に使用する骨材は、崩壊試験による損失率が 10% 以下のものが望ましい。

謝 辞

本研究は北海道大学針谷有教授の御指導によるものであり記して深く感謝致します。また御教示頂きました北海道大学鎌田英治助教授、北海道開発局土木試験所久保宏第三研究部長に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Bradley, W. F. (1945): Molecular associations between montmorillonite and organic liquids, J. Am. Chem. Soc., Vol. 67, pp. 975-981.
 - 2) Brindley, G. W. and Brown, G. (1980): Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society, London, pp. 197-242.
 - 3) 仲野良紀 (1964): 由比地すべり母岩 (泥岩) の軟弱化と物性の変化について (その 1), 土と基礎, Vol. 12, No. 11, pp. 27-33.
 - 4) 熊谷茂樹, 鈴木哲也, 山西信雄 (1984): 舗装用碎石の膨潤崩壊について, 土木試験所月報, No. 376, pp. 33-47.
 - 5) Weiss, A., Thielepape, W. and Orth, H. (1966): New kaolinite interlamellar complexes, Proc. Int. Clay Conf. 1966, Jerusalem, Vol. 1, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, pp. 276-293.
 - 6) 須藤俊男 (1974): 粘土鉱物学, 岩波書店, pp. 276-277.
 - 7) Alexander, L. and Klug, H. P. (1948): Basic aspects of X-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures, Analyt. Chem., Vol. 20, pp. 886-889.
 - 8) Johns, W. D., Grim, R. E. and Bradley, W. F. (1954): Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods, J. Sedim. Petrol., Vol. 24, pp. 242-251.
 - 9) Schultz, L. G. (1960): Quantitative X-ray determinations of some aluminous minerals in rocks, Clays Clay Miner., Vol. 7, pp. 216-224.
- (昭和 60 年 7 月 16 日受付, 昭和 60 年 10 月 1 日受理)