

平成 29 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14061

研究課題名(和文) 岩石中の粘土鉱物の層状構造変化に基づくコンクリート用骨材の乾燥収縮低減への挑戦

研究課題名(英文) Challenge to reduce drying shrinkage of concrete aggregate focused on clay minerals in rock

研究代表者

五十嵐 豪 (Igarashi, Go)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：10733107

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：コンクリートの収縮・膨張といった体積変化や、それに伴うひび割れの発生を制御するために、骨材を岩石学的観点からコンクリート用骨材として適切かどうか評価することが望まれる。本研究においては、主に骨材(岩石)中の粘土鉱物の層状構造の変化による乾燥収縮メカニズムに基づいて、コンクリートの体積変化の予測・制御に関して取り組んだ。その結果、層状鉱物の一種であるトバモライトの水蒸気吸着等温線に対して、拡張BET理論をもとに発展させた親水性の異なる水蒸気吸着サイトの存在を仮定した多相モデルを提案し分析したところ、3種類の異なる親水性をもった水蒸気吸着サイトが存在する可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：It should be recommended to evaluate whether a rock is better suited for as a concrete aggregate from the view point of petrography in order to calculate/control the volume shrinkage and expansion of concrete and the cracks due to the volume changes. In this study, it is focused on that calculate/control of volume change of concrete mainly based on the mechanism of drying shrinkage due to the shrinkage/swelling of layered structure of clay minerals in rocks. As a result, it is suggested that there are three kind of hydrophile adsorbed sites in tobermorite analyzed with modified BET theory.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：コンクリート 岩石 体積変化 ひび割れ 粘土鉱物 親水性 水蒸気吸着 拡張BET理論

1. 研究開始当初の背景

近年、骨材の過大な乾燥収縮に起因したコンクリートの過大な収縮やひび割れの問題が報告され、これまで行われてきたセメントペーストの乾燥収縮性状だけでなく、骨材の乾燥収縮性状についても活発に議論されている。一方で、古くから、アルカリ反応性のシリカ鉱物を含む骨材は、コンクリート内部で高アルカリ環境にさらされると、アルカリ骨材反応(AAR)を生じ、反応によって生じたアルカリシリカゲル(ASG)が膨張することでコンクリートの過大な膨張やひび割れを生じることが知られている。

骨材、特に良質な天然骨材は有限であること、骨材の輸送費はコンクリートの価格に大きく影響することや、骨材の輸送に伴うCO₂排出による環境負荷を鑑みると、各レディミクストコンクリートプラント周辺の採石場において乾燥収縮量が比較的大きな骨材やアルカリ反応性が比較的大きな骨材についても可能な限り有効利用することが求められる。

2. 研究の目的

前章に記述した背景を踏まえると、コンクリートの収縮・膨張といった体積変化やそれに伴うひび割れの発生を制御するためには、骨材を岩石学的観点からコンクリート用骨材として適切かどうか評価することが望まれる。本研究においては、主に骨材(岩石)中の粘土鉱物の層状構造の変化による乾燥収縮メカニズムに基づいて、骨材自体の改質に着目してコンクリートの乾燥収縮の制御に関して取り組んだ。加えて、骨材の乾燥収縮性状を迅速に判定するために、骨材中の粘土鉱物量に着目した評価手法に関して取り組んだ。同様に、アルカリ骨材反応性を迅速に判定するために、アルカリシリカゲルの蛍光反応を用いた画像分析に着目した評価手法に関して取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 骨材中の粘土鉱物の層状構造の変化による乾燥収縮メカニズムに関して、粘土鉱物のひとつであるトバモライトの水蒸気吸着性状に関して検討を行った。水蒸気吸着等温線の測定は、定容水蒸気吸着法により、20°C一定、許容圧力較差0.05mmHg、平衡時間120sec.で測定した(Quantachrome社製Hydrosorb1000)。試料は、ロータリーポンプ(装置到達圧力性能: 6.7×10^{-2} Pa)による真空脱気およびマントルヒータによる300°Cの加熱環境下で30分間の乾燥後、水蒸気吸着等温線の測定を開始した。測定点は、前述のロータリーポンプによる真空脱気圧力を0%RHと定義し、折り返し点を98%RHとした。得られた水蒸気吸着等温線から水蒸気吸着性状の分析を行うために、文献に示す拡張BET理論式をベースにした式(1)-(3)に示される三相モデルで回帰を行った。これは、本

検討で得られたトバモライトの水蒸気吸着等温線には、H3型のヒステリシスパターンかつ低湿度域での結合水の回復とみられる挙動が確認されたためであり、図1の概念図に示されるように結合水、粘土鉱物の層状構造の層間への吸着水、粘土鉱物の粒子の凝集構造への吸着水の三相の重ね合わせによるモデルを考えた。このとき、凝集構造には毛管凝縮が生じることが考えられるが、本モデルは、界面化学に基づくBET理論を応用したものであり、水蒸気ポテンシャルのつり合いを水の表面張力ではなく、固体表面のエネルギーとして計算したため、疎水性の吸着と表現する。

$$v = v_c + v_l + v_o \quad (1)$$

$$\frac{v_{lorO}}{v_{m,lorO}} = \frac{c_{lorO} \alpha_{lorO} P}{(P_0 - \alpha_{lorO} P) [1 + \alpha_{lorO} (c_{lorO} - 1) P / P_0]} \quad (2)$$

$$L_{max,lorO} = \frac{2c_{lorO} \alpha_{lorO}}{(1 - \alpha_{lorO}) [1 + \alpha_{lorO} (c_{lorO} - 1)]} \quad (3)$$

ここで、 v は水蒸気吸着量(g/g) (添字C: 結合水、l: 層間への吸着水、o: 凝集構造への吸着水) P/P_0 は相対圧() v_m は単分子吸着量(g/g) c は吸着エネルギーに関する定数() α は二面間の相互作用エネルギーに関する定数() L_{max} は二面間の吸着サイトにおける気体の最大吸着層数()である。

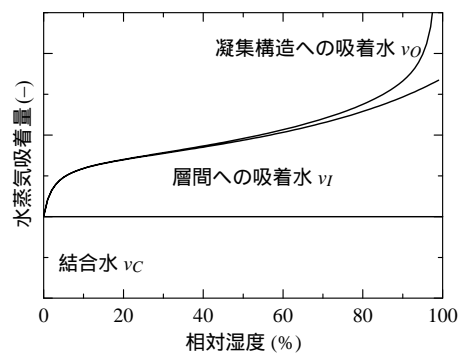


図1 三相モデル

(2) 骨材の乾燥収縮性状を迅速に判定するために、骨材中の粘土鉱物量に着目した評価手法に関して取り組んだ。骨材は、日本国内から採掘された砂岩系骨材11種(A-K)について検討を行った。

骨材の熱分析による結合水量とカルサイト量の測定には、TG-DTA 2010 SA (BrukerAXS社製)を用いた。試料は、気乾状態の骨材をディスクミルで粉碎後、90μm以下に分級した粉末を、定温乾燥器により105°C下で24時間乾燥したものを測定に供した。測定条件は、試料重量 20.0 ± 2.0 mg、N₂ フロー環境下で室

温から 1000°C まで昇温速度 10°C/min.とした。得られた TG 曲線に対して、DTA 曲線、DTG 曲線を比較して、600-800°C 間で生じるカルサイトの分解による減量からカルサイトを定量した。結合水量は、105-1000°C 間の強熱減量からカルサイトの分解による減量を差し引いた値とした。得られた結合水量とカルサイト量は、105°C 時点の骨材質量あたりの値として整理した。

骨材の乾燥収縮ひずみの測定は、湿度制御型熱機械分析装置 (BrukerAXS 社製 TMA4000SA+HC9700) を用いて測定を行った。試験体長を約 8mm に切断して、各相対湿度ステップでの長さ変化を測定し、ひずみを算出した。乾燥収縮ひずみを測定する湿度は、相対湿度 98%、80%、60%、40%、20%、0%においてそれぞれ 4 時間静置して、長さ変化を測定した。堆積岩である砂岩の異方性を考慮するために、3 方向についてそれぞれ測定をおこない、長さ変化等温線は、98%を 0 とした 3 方向の平均ひずみとして整理した。

(3) アルカリ骨材反応性を迅速に判定するために、アルカリシリカゲルの蛍光反応を用いた画像分析に着目した評価手法に関して取り組んだ。本検討に用いた試験体は、既報の AW-CPT を実施後のコンクリートプリズムである。AW-CPT における最大膨張量を図 2 に示す。試験体のパラメータは、粗骨材種類、促進温度、アルカリ量である。試験体の表記は、粗骨材種類 促進温度 アルカリ量の順で示し、例えば、N30-60-550 は、粗骨材総重量に対して N 骨材を 30%用いた促進温度 60°C ,アルカリ量 5.50kg/m³ の試験体である。N 骨材は、オパールを含む安山岩であり、30%のペシマム配合で用いた。T 骨材は、カルセドニーや隠微小質石英を含むチャートである。細骨材は、ASR 非反応性の石灰石砕砂である。本検討では、文献 0 にされる参納らの開発した ASR 蛍光試薬を用いて、促進温度とアルカリ量が ASR に及ぼす影響について観察を試みた。

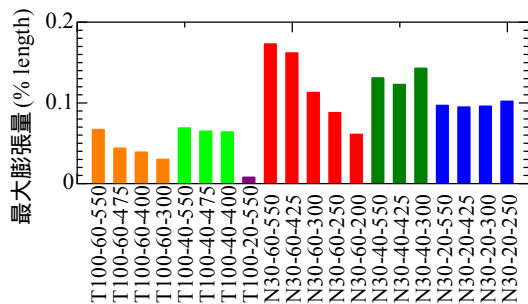


図 2 促進試験中の最大膨張量

CPT 後の 75 × 75 × 250 mm コンクリートプリズムから水による湿式切断で厚さ約 2cm の平板を切り出し、断面を水と研磨粉 (粒度#800) で湿式研磨を行った。その後、速やかに研磨

面を霧吹きで十分に濡らし、アクリル板を押し当てた状態でアクリル板ごと平板を PVDC 製フィルムで密封し、数日間静置した。

上述の前処理条件を行った後、研磨面をこすらないようにフィルムとアクリル板を取り外し、ASR 蛍光試薬を塗布した。塗布から 10 分後、表面を軽く水洗し、ドライヤーで乾燥を行った後に観察を行った。観察は、波長 254nm の UV 光源下で観察を行った。撮影は、ASR ゲル呈色試薬 (FAST 製, 特許 5192432 号) を試験片表面に塗布してから 30 分後に、暗室内で高性能デジタルカメラ (SONY 製 7R11, 4240 万画素 35mm フルサイズ CMOS センサー, レンズ: SEL30M35) を用いて行った。撮影条件は、波長 254nm の UV ランプ (8W × 2 本) 光源下で絞り値: f/22, ISO 速度: ISO-1600, 露出プログラム: 絞り優先とした。

4. 研究成果

(1) トバモライトの水蒸気吸着等温線を図 3 に示す。併せて、文献 に示す 11%RH で調湿された白色ポルトランドセメントを用いた W/C=0.55 のセメントペースト (以下 HCP) の等温線を示す。図に示されるように、トバモライトは、原点から 1%RH 付近の立ち上がり HCP よりも親水的な挙動、80%RH から飽和点にかけては HCP よりも疎水的な挙動を示していることが確認できる。この急激な吸着挙動の変化は、吸着に伴う単相の吸着サイトの親水性の変化というよりは、親水性の異なる多相の吸着サイトが存在していると考えられる。

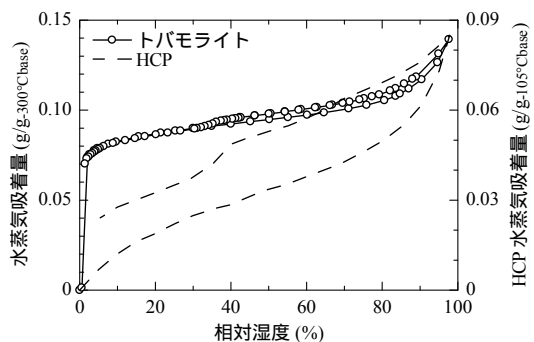


図 3 水蒸気吸着等温線

このことから、実験値について式(1)-(3)を用いて三相モデルによる分析を行った結果を図 4 に示す。図に示されるように、トバモライトの水蒸気吸着等温線のカーブの形状を決定する支配的要因は、層間への吸着水であることがわかる。図 3 と同様に、HCP と比較すると、どちらも H4 型のヒステリシスパターンを示しているが、30%以下の低圧ヒステリシスは、HCP のみ存在することがわかる。

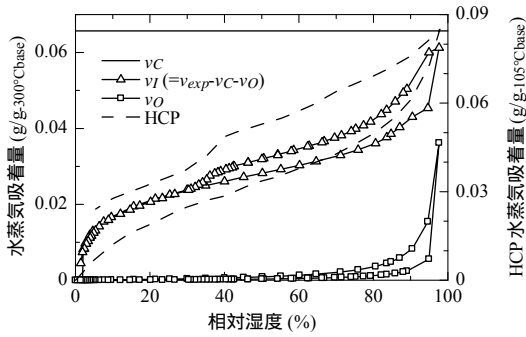


図 4 三相モデルによる回帰結果

上記の挙動の違いを各パラメータの値から考察を行うために、図 5、図 6、図 7 に吸着等温試験中の変化を HCP と比較した。図 5、図 6 に示されるように、脱着・高湿プロセス時の値で除した単分子吸着量比 $r_{vm,l}$ および最大吸着層数 $L_{max,l}$ は、HCP と同じ挙動を示しており、このことが、吸着等温線の形状が類似した理由と考えられた。一方、図 7 に示されるように、親水性を表すパラメータ c_l に着目すると、HCP は、吸着過程と脱着過程で大きく値が変化するが、 v_l については、吸着等温試験全域にわたりほとんど変化していないことがわかる。特に、低湿度の c_l に着目すると、吸着過程と脱着過程でほとんど同じ値を示しており、このことが低湿ヒステリシスを生じない原因と考えられる。これは、前処理乾燥や水蒸気の吸脱着に伴い、結晶性の低い HCP 中の C-S-H は層状構造の積層の規則性が容易に変化するのに対して、結晶性の高いトバモライトは、層状構造の積層の規則性は容易に変化しないことが推察された。

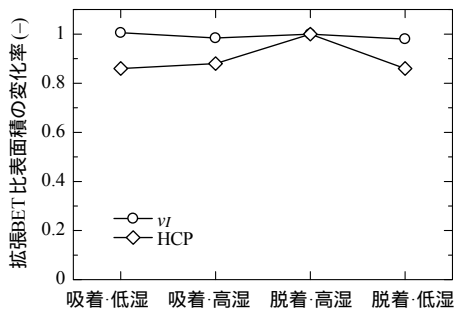


図 5 単分子吸着量比 $r_{vm,l}$ と湿度の関係

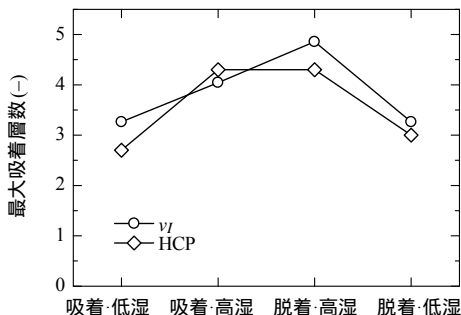


図 6 最大吸着層数 $L_{max,l}$ と湿度の関係

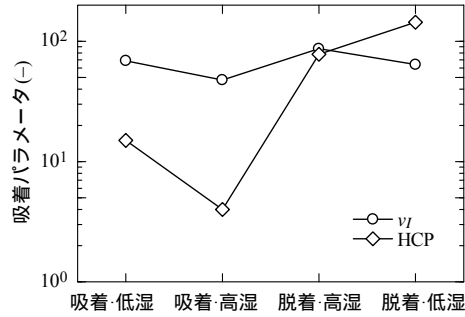


図 7 吸着パラメータ c_l と湿度の関係

(2) 熱分析から得られた強熱減量とカルサイト量を図 8 に、結合水量を図 9 に示す。両図に示されるように、砂岩系骨材であってもカルサイトを含まないものから、約 20% を含むものまである。結合水量についても、0.2% から 3% と差が確認された。

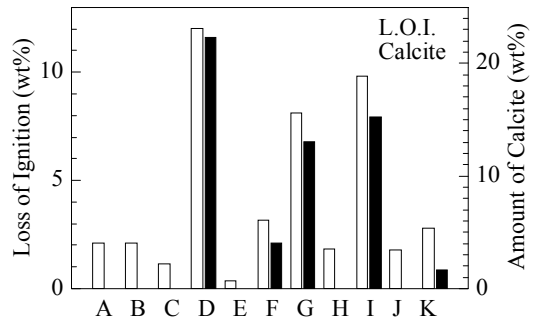


図 8 強熱減量とカルサイト量

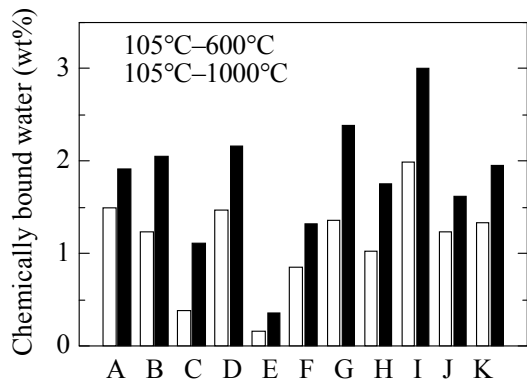


図 9 結合水量

長さ変化等温線を図 10 に示す。図に示されるように、窒素フロー下において、100 μ m 程度しか収縮しないものから、700 μ m も収縮するものが存在する。この砂岩系骨材の乾燥収縮ひずみの差異を簡易に評価することを目的として、熱分析から得られた結合水量と比較を行った結果を図 11 に示す。図に示されるように、ばらつきはみられるものの、結合水量が大きいほど、乾燥収縮ひずみは大きくなることが確認された。また、カルサイトの定量を省略化し、より簡易に評価することを目的として、カルサイトの分解を生じない温度域における 105-600 $^{\circ}$ C 間の結合水量に

ついて検討した結果を図 1 2 に示す。図に示されるように、105-1000°C の結合水量と同様に乾燥収縮ひずみを評価できることが確認された。

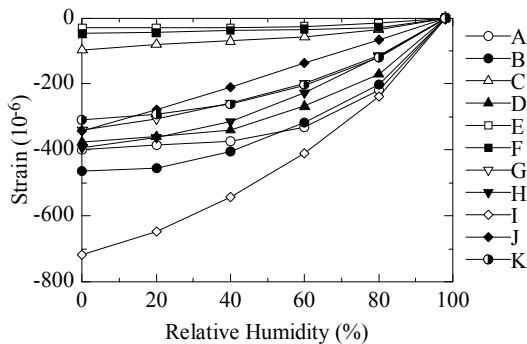


図 1 0 長さ変化等温線

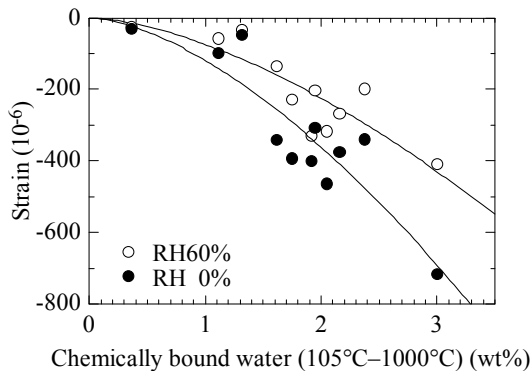


図 1 1 乾燥収縮ひずみと結合水量 (105°C-1000°C) の関係

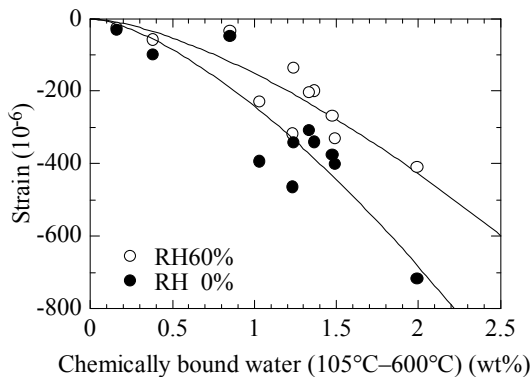


図 1 2 乾燥収縮ひずみと結合水量 (105°C-600°C) の関係

(3) 蛍光発色部分の面積を画像分析によって定量した結果を図 1 3 に示す。T 骨材のシリーズに着目すると、促進温度とアルカリ量による影響が確認できる。大まかな傾向としては、蛍光面積は、促進温度 40°C、60°C、20°C の順に多くなり、20°C ではほとんど確認されなかった。一方、アルカリ量の影響については、促進温度 60°C では、アルカリ量と蛍光面積は正の相関がみられるものの、促進温度 40°C では、あまり相関がみられなかった。N 骨材のシリーズに着目すると、T 骨材と比

較して、蛍光面積の増加が確認された。N 骨材はペシマム配合であったにも関わらず、蛍光面積の増加がみられたのは、N 骨材よりも反応性が高い骨材であったためと考えられる。促進温度に着目すると、N30-60-425、N30-40-425、N30-20-425 を比較したとき、あまり促進温度の影響は見られないが、温度に対して正の相関があることが示唆された。この傾向は、T 骨材とは異なる。アルカリ量に着目すると、促進温度 60°C に限ってみると、アルカリ量の増加に対して、蛍光面積が増加する傾向が確認された。

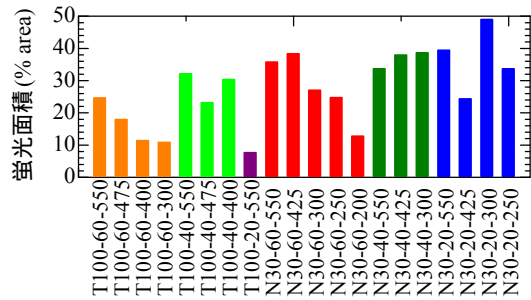


図 1 3 蛍光面積

ここで、蛍光面積と膨張の関係について考察するために、AW-CPT 中に示したコンクリートプリズムの最大膨張量と蛍光面積の関係について整理したものを図 1 4 に示す。図に示されるように、おおよその傾向としては、ASR ゲル量に対応していると考えられる蛍光面積が増加するほど、最大膨張量は増加する正の線形相関が確認された。一方で、各パラメータに細かく着目してみると、N 骨材の促進温度 20°C のシリーズでは、上述の線形相関から外れていることが確認できる。これは、前処理条件のラッピング期間において、試験体 N30-40-300、N30-20-550、N30-20-300、N30-20-250 は、他の試験体において 3、4 日間であったのに対して、8 日間と長く設定したことが原因と考えられた。これは、研磨面に現れた反応性骨材からラッピング期間において骨材中にたまった ASR ゲルが研磨面にすべて染み出するのに 1 週間程度の時間がかかるためだと推察される。このことから、試験体間で研磨面の ASR ゲルとみなせる蛍光面積の比較を行う場合には、前処理条件でのラッピング期間を統一する必要があると考えられた。

本検討においては、ラッピング期間に対する課題は明らかになったものの、コンクリート切断面の湿式加工後の湿潤環境における保管と ASR 蛍光試薬を用いた ASR ゲルの蛍光観察によって、反応性骨材中にたまった ASR ゲルの観察が容易になること、また、蛍光面積とコンクリートプリズムの膨張量には正の相関があることが示唆された。加えて、本前処理条件においては、コンクリートプリズムのペーストマトリックス中に存在するであろう ASR ゲルは、湿式加工によってすべて

洗い流す手法であるため、乾式加工や、油式加工による前処理によって、ペーストマトリックス中のASRゲルと反応性骨材中のASRゲルを分離評価する手法の構築を進める予定である。

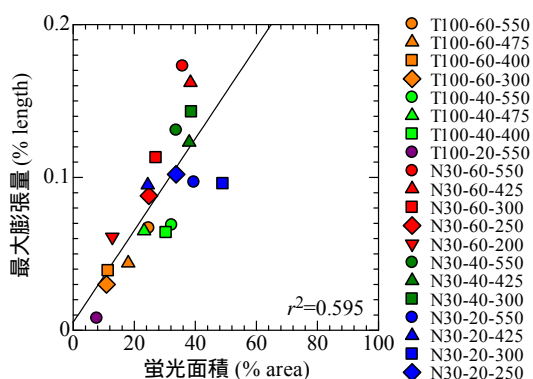


図 1.4 最大膨張量と蛍光面積の関係

<引用文献>

五十嵐豪：ポルトランドセメント系カルシウムシリケート水和物の水蒸気吸着性状に関する研究，名古屋大学博士学位論文，2014

K. Yamada et al, Exact effects of temperature in increase and alkali boosting in concrete prism tests with alkali wrapping, Proc. 15th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction, 2016

参納千夏男，丸山達也，山戸博晃，鳥居和之：ゲルフルオレッセンス法によるASR簡易診断手法の開発，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，pp.973-978，2013

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

五十嵐豪，山田一夫，小川彰一，ゲルフルオレッセンス法によるASRゲルの観察条件に関する一考察，コンクリート工学会年次論文集，Vol.38，pp.1047-1052，2016(査読有)

G. Igarashi，I. Maruyama，Y. Nishioka，H. Yoshida，Influence of mineral composition of siliceous rock on its volume change，Construction and Building Materials，Vol.94，pp.701-709，2015(査読有)

[学会発表](計 4 件)

五十嵐豪，山田一夫，アルカリラッピングを施した促進反応試験後のASRゲルの画像分析による定量に関する基礎的実

験，日本建築学会大会学術講演会，2016.8.24-26，福岡大学(福岡県・福岡市)

G. Igarashi，K. Yamada，Y. Xu，H. Wong，S. Hirono，S. Ogawa，Image analysis of alkali-aggregate gel in concrete prism test with alkali-wrapping，15th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction，2016.7.4-7，Sao Paulo (Brazil)

G. Igarashi，K. Yamada，S. Ogawa，A trial of image analysis to quantify the amount of alkali-silica gel formed in concrete prism test with alkali-wrapping，セメント技術大会，2016.5.10-12，ホテルメトロポリタン東京池袋(東京都)

五十嵐豪，橋本大地，丸山一平，拡張BET理論を用いたトバモライトの水蒸気吸着性状に関する一考察，日本建築学会大会学術講演会，2015.9.4-6，東海大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

五十嵐 豪 (Go IGARASHI)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：10733107