

令和元年6月27日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06436

研究課題名(和文)天然ゼオライト混和コンクリートの環境復元機能の向上に関する研究

研究課題名(英文) Study on improvement of environmental restoration function of concrete incorporating natural zeolite

研究代表者

徳重 英信 (Tokushige, Hidenobu)

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：80291269

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：(1)積雪寒冷地での適用を想定して低温下でのモルタル中の塩化物イオンの移動について定性的傾向を実験で明らかにした。またそれにより塩化物イオンの吸着性能確認のための基礎的データを得ることができた。(2)天然ゼオライト混和ポーラスコンクリートのリン酸イオン吸着性能について明らかにし、セシウム吸着性能の確認のための基礎的データを得た。(3)サンゴ育成基盤としてのポーラスコンクリートの可能性について、現場試験によってその性能確認を行い適用の可能性を明らかにした。(4)天然ゼオライト混和モルタルおよびポーラスコンクリートの凍結融解環境下での変形挙動を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境負荷低減性能を有した新たなセメントコンクリート系材料の開発を目的として、その基本的性能として、汚染物質吸着機能やサンゴ育成機能、さらに積雪寒冷地における劣化抑制機能の検証などを行った。特にリン酸イオン吸着機能についてはセメントモルタル単体やゼオライト単体よりも性能向上が認められること、低温下では塩化物イオンがモルタル中で移動するため塩害等の劣化機構の解明に寄与すること。サンゴ育成にセメント系材料が有効であることなど、環境復元機能としての有効性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：(1) Qualitative trend was clarified by experiment about movement of chloride ion in mortar under low temperature supposing the application in cold region. In addition, basic data to confirm the adsorption performance of chloride ion could be obtained. (2) Phosphate ion adsorption performance of natural zeolite mixed porous concrete was clarified, and basic data for confirmation of cesium adsorption performance were obtained. (3) Regarding the possibility of porous concrete as a coral growth base, its performance was confirmed by field test and the possibility of application was clarified. (4) The deformation behavior of natural zeolite mixed mortar and porous concrete under freezing and thawing environment was clarified.

研究分野：土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：ポーラスコンクリート 天然ゼオライト 吸着 塩化物イオン 凍害 サンゴ リン酸イオン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1)天然ゼオライトを用いたコンクリートの材料特性

天然ゼオライトは秋田県内ではクリロプチロライト型の良質なものが産出されており、研究代表者はこれまで凍害劣化機構の解明に努め、各種物性について検討を行ってきている。天然ゼオライト自体は合成ゼオライトや人工ゼオライトよりもその機能は落ちるものの、イオン交換機能や物質吸着機能に優れた材料であり、これまで様々な用途に用いられてきている。申請者らは特にその保水・吸着機能に着目し、植栽基盤としての性能照査や、吸着機能を有したコンクリート基盤としての性能評価について検討を行っており、天然ゼオライトを骨材や混和材としてコンクリートに用いることによって、様々な環境復元機能を付与できることを明らかにしてきている。

(2)天然ゼオライトを用いたコンクリートの海中生態系復元機能

上記(1)に示した天然ゼオライトを用いたコンクリート基盤材料の諸特性を基に、秋田県沿岸部の漁港で3年間の浸漬試験により、磯焼けの復元を目的とした藻場再生コンクリート基盤としての実証試験を行い、その性能を明らかにしている。一方で沖縄～北関東における国内のサンゴ再生基盤として基礎的検討を開始し、申請者らが明らかにしている天然ゼオライトモルタル基盤の低電気抵抗率を用いた微弱電流負荷基盤の開発に平成25年度末より着手している。これらの性能は経年変化とその結果をフィードバックした基盤の性能改善が必要であり、本申請課題の「環境復元機能」の一つとして設定している。

(3)天然ゼオライトを用いたコンクリートの吸着機能を用いた放射性物質吸着機能

2011年の東日本大震災の復旧・復興が進む今日であるが、放射性物質の除染・除去については様々な検討が未だ継続している。ゼオライト自体の、放射性物質、特にセシウム吸着性能はよく知られているところであるが、実環境でゼオライトを用いた除染を行うためには、特に山間部などの林間部において運搬が用意であり、かつ水路などに設置しやすい形状が要求されてきている。本研究ではこのセシウム吸着機能について既に明らかとなっている天然ゼオライトを用い、用水路等のコンクリート製品用材料として用いることを想定し、その吸着性能の基本的性能とコンクリートとしての配合を明らかにすることを、目的としている。コンクリートとゼオライトで構成される複合材料としての細孔径分布と物性、そして機能との関係を明らかにすることでオーバーラップしており、環境復元材料としてコンクリート工学的なアプローチが必要なものである。水際で使用するには、積雪寒冷地における耐凍害性付与が必要である。

(4)天然ゼオライトを用いた塩分吸着性能

例えば秋田県沿岸部は冬期の季節風による日本海からの飛来塩分や凍結防止剤による飛散塩分などの影響により塩害が著しく、さらに凍害と塩害の複合劣化が近年多く認められる。これまで飛来塩分環境とコンクリート中の塩化物イオンに浸透について、10年以上の実環境測定によってその傾向を明らかにしてきている。一方、天然ゼオライトはイオン吸着機能としては陽イオンの吸着のみであり、塩化物イオンのような陰イオンの吸着はこれまで認められない。しかし、その保水・吸水能力によって塩化物水溶液を取り込むことは知られており、例えばコンクリート構造物の極表層に薄層の天然ゼオライト混和ペーストを塗布することで、コンクリート構造物の浸透塩化物イオン量の抑制への効果が期待できる。そこで本研究では前述の(1)～(3)に示したものと同様に、複合材料としての細孔径分布の特性を評価し、吸着機構の解明を行うことを目的とした。この内容は一見、環境復元機能と関係ないようにもみえるが、塩分と凍結の影響を受けるコンクリート構造物の性能を保持する上で、厳しい環境要因の一つである塩化物イオンの浸透を抑制することで、構造物の設置環境をマイルドな環境に復元(保持)することを目的としているため、検討目的の一つとしている。

2. 研究の目的

(1)積雪寒冷地での適用を想定した天然ゼオライト混和コンクリートの塩化物イオン吸着機能

日本海沿岸部などの積雪寒冷地でコンクリート構造物が曝される塩分と凍結の環境を、コンクリート躯体に対してマイルドな環境とするために、躯体コンクリート表層に塗布することを想定した天然ゼオライト混和モルタルの塩化物イオン吸着機能の解明を行う。結合剤～混和材～骨材のミクロレベルからマクロレベルまでの空隙分布の定量化を、秋田大学共同利用施設内にある窒素ガス吸着装置を用いて計測する。また現有の低温冷蔵庫を用いた凍結融解試験によって低温下での塩化物イオン浸透とその保持性能の実験を行い、両者の結果からその性能の照査を行う。

(2)天然ゼオライト混和コンクリートのセシウム吸着機能

秋田大学内では放射性物質の使用が制限されているため、非放射性物質である塩化セシウム水溶液を用いて、ゼオライト自体の吸着性能のキャリブレーションから、モルタル、さらにコンクリートならびにポーラスコンクリートとしての吸着性能試験を、現有の分光光度計などを用いて定量評価し、配合と吸着性能の関係、さらにコンクリート製品を想定した強度などの一般性能との照査から、適切な吸着性能を有した材料の開発を行い、上記(1)と同様な空隙分布の

測定結果から定量的な照査をも行う。

(3)天然ゼオライト混和コンクリートのサンゴ育成基盤としての適用性能

これまでの成果から天然ゼオライトを用いたコンクリートは、その保水性能からコンクリート自体の電気抵抗率が普通コンクリートに比較して低いことが明らかとなっている。しかし、一方で含有シリカによるポゾラン反応により材齢とともに緻密化することも明らかとなっている。環境復元材料としてのサンゴ育成基盤への利用を想定した場合、既に研究協力者（関西大学 高橋智幸教授ら）と開始している室内検証実験のためには低電気抵抗率の基盤が必要であるため、ポゾラン反応による緻密化と保水性能による電気抵抗率の低下・上昇に及ぼすメカニズムを明らかにする。また、実環境である海中に試験的に改良供試体を移植し、実環境下での性能の照査も行い、環境復元機能の実証試験より、その性能と機構を明らかにする。

3. 研究の方法

本課題の研究目的である主たる 3 つの課題を達成するには、3 つの課題に共通した物質浸透・吸着についての理論的ならびに実験的検討が必要である。これらは試験を行いながら構築していくが、水分を媒体とした物質移動モデルの考察には研究協力者との情報交換が必要であり、また海中生態系復元機能の向上には研究協力者の協力が必要である。研究初年度では塩分吸着試験とセシウム吸着試験をまず常温下で開始する。またサンゴ育成基盤については微弱電流を流すことを想定しているために腐食に耐える適切な電極の選定を実験により選定する。2 年目以降は、吸着試験について低温下での試験も開始し、サンゴ育成基盤についてもより実用を目指したものとなる。最終年度は総括的試験となり、各年度途中でも研究協力者と情報交換を密に行い、客観的視点からの随時評価によって研究内容を照査することが可能である。

4. 研究成果

(1)積雪寒冷地での適用を想定した天然ゼオライト混和コンクリートおよびモルタル内の塩化物イオンの移動挙動

凍結融解環境下における天然ゼオライトを骨材に用いたポーラスコンクリートの、コンクリート内の水分移動に関して、温度降下時、 $-20 \sim -30$ 近傍の温度一定時、温度上昇時について、氷晶生成・融解によるコンクリート自体の変形挙動から実験的・理論的に明らかにし、ゼオライトを骨材として用いた場合に、変形挙動が一部抑制されることを明らかにした。さらに凍結融解作用環境において、天然ゼオライトを混和したポーラスコンクリートの耐凍害性機能について、骨材として使用した天然ゼオライトの細孔系分布および骨材周囲のセメントペーストの細孔系分布の計測から、凍結時および融解時のコンクリート内部の水分移動に及ぼす駆動力の予測のための基礎的データの蓄積を行なうことが可能となった。以上の結果から、凍結融解作用によって、凍結融解を受ける端部の塩化物イオン量が低下し、モルタル内部の塩化物イオン量が増加する傾向を定性的に捉えることができた。

秋田県内に既に設置したあったモルタル供試体を回収し、凍結防止剤がコンクリート表面に付着・浸透する量、日本海から飛来する塩分が付着する量について、橋梁・トンネル等の構造物の差異、地域環境の差異が及ぼす影響を測定により明らかにした。この基礎データは実環境における塩化物イオン供給の外力として重要なデータであることが明らかとなった。

凍結融解作用環境下で、モルタルおよびコンクリートに対して塩化物イオンがどのように浸透するのか、実験による検討を行なった。塩化物イオン濃度の差異、水セメント比の差異等をパラメータとして平成 28 年度は試験方法の妥当性について特に検討を行い、水セメント比が低い場合が必ずしも塩化物イオン浸透抑制に影響する要因とならないことを明らかにした。

さらに凍結融解作用環境下におけるゼオライト骨材とゼオライト粉末を混和した場合の、細孔分布の変遷について明らかにした。

(2)天然ゼオライト混和コンクリートのセシウム吸着機能検討のためのリン酸イオン吸着性能とその機構の解明

セシウム吸着機能検討のための基礎的データとして、リン酸イオン吸着性能の検討を行い、以下の結果が得られた。

天然ゼオライトを混和したポーラスコンクリートの有機リン吸着機能について明らかにした。天然ゼオライト自体は陽イオン吸着機能を有するために、陰イオンであるリン酸イオンの吸着は殆ど認められない。

一方で、セメント硬化体は吸着機能を有する。本研究では骨材に天然ゼオライトを用いたポーラスコンクリートの粒子状供試体を用いた吸着試験をおこなった結果、本来セメント硬化体がある吸着量より、天然ゼオライトを骨材に用いたセメント硬化体粒子の吸着量の方が増加する結果が明らかとなり、セメント硬化体と天然ゼオライト硬化体の付着界面の細孔構造が影響を及ぼしている可能性が明らかとなった。

(3)天然ゼオライト混和コンクリートのサンゴ育成基盤としての適用性能

酸化チタン粉末混和モルタルおよびポーラスコンクリートの配合要因と電気抵抗率の関係について、長期材齢における測定結果から、酸化チタン粉末混和の有効性について明らかにした。

さらに海洋環境下において実際に供試体を設置し、サンゴ育成基盤としての可能性に関する検討を開始した。またインドネシアにおけるサンゴ育成金網に対する電流供給状況の現地調査から今後の基盤設計の基礎資料を得た。

酸化チタン粉末混和セメントモルタルを珊瑚育成基盤として用いる暴露試験を行なった。和歌山県串本町沿岸、沖縄県那覇市沿岸および石垣市沿岸に供試体を設置し、経過観察を行なっているが、サンゴ幼苗は順調に成長していることが確認され、本研究で研究開発しているモルタル基盤の有効性の確認ができた。

天然ゼオライト混和コンクリートのサンゴ育成基盤としての適用性能について、和歌山県串本町に加えて、鹿児島大学と連携して鹿児島県与論町における暴露試験を開始した。サンゴ幼苗をモルタル基盤に植え付け、その成長に対して天然ゼオライトを混和したモルタル、酸化チタン粉末を混和したモルタルの差異に対して実験的検討を行い、環境復元基盤用材料としての適用性を明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

佐川奈津子, 徳重英信: 天然ゼオライトを骨材に用いたポーラスコンクリートおよびモルタルの凍結融解作用下での劣化挙動, セメント・コンクリート論文集, Vol. 70, pp. 363-370 (2017)
齋藤憲寿, 徳重英信: 凍結融解作用を受けたコンクリート表層部の劣化に対する算術平均粗さをを用いた評価に関する研究, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol. 74, pp. 53-65 (2018)

〔学会発表〕(計6件)

柳垣俊太, 鈴木信一郎, 徳重英信, 高橋良輔, 高橋智幸: 酸化チタン粉末混和モルタルの電気抵抗率と材齢の関係, 平成28年度土木学会東北支部技術研究発表会 (2017.3.4)

夏堀格, 佐藤想, 近藤佑哉, 徳重英信, 高橋良輔: 凍結融解を受けるコンクリートの塩化物イオン浸透特性に関する研究, 平成28年度土木学会東北支部技術研究発表会 (2017.3.4)

Natsuko Sagawa and Hidenobu Tokushige: A Study on Frost Damage Mechanism of Porous Concrete Incorporating Natural Zeolite, Proc. of the 7th International Conference of Asian Concrete Federation(2016, Hanoi, Vietnam)

藤谷和平, 佐川奈津子, 徳重英信, 高橋良輔: 天然ゼオライト混和ポーラスコンクリートのリン酸イオン吸着特性, 平成30年度土木学会東北支部技術研究発表会 (2019.3.2)

佐川奈津子, 徳重英信, Thomas A. Bier, 高橋良輔: 凍結融解作用を受けたモルタルの細孔構造変化について, 平成30年度土木学会東北支部技術研究発表会 (2019.3.2)

Natsuko Sagawa, Thomas A. Bier, Hidenobu Tokushige and Ryosuke Takahashi: Pore Size Distribution of Mortar Incorporating Pozzolanic Materials due to Freeze-Thaw Action, Proc. of the 3rd ACF Symposium 2019, (2019, Sapporo, Japan) *in print*.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

http://akitauiinfo.akita-u.ac.jp/html/553_ja.html

6. 研究組織

研究分担者はなし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。