

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22008

研究課題名（和文）岩石鉱物のコンクリート中での長期反応特性と物性への影響に関する研究

研究課題名（英文）Impact of chemical reaction of rock-forming minerals in aggregates on long-term properties of concrete

研究代表者

丸山 一平（MARUYAMA, IPPEI）

名古屋大学・環境学研究科・教授

研究者番号：40363030

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：従来、コンクリート中の骨材は非活性な材料であり、セメントの水和反応には関与されていないとされていた。しかしながら、材齢50年の高経年化したコンクリート構造物について詳細な物性試験および化学分析を行ったところ、コンクリート中の長石類が水酸化カルシウムと反応する傾向を示唆した。本研究ではこれらの背景に順次、コンクリート中に用いる岩石鉱物を選定し、セメントの水和物として代表的な水酸化カルシウムとの反応の有無、ならびに温度依存性について確認した。その結果、各鉱物と水酸化カルシウムの反応があること、アルミノ珪酸カルシウム水和物ならびにゼオライトを生成すること、それらの温度依存性について明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

社会基盤となるコンクリート構造物ならびに建築ストックである鉄筋コンクリート構造物の寿命を評価することや、長期に利用する上での物性変化を正確に予測・評価することは経年マネジメントにおいて重要な基礎事項である。日本では、スクラップアンドビルドの文化があって、特に鉄筋コンクリート構造物の長期的な物性変化に資するデータの整備は十分でなく、また、それを支配する科学的な反応についても不明瞭な事が多い。本研究では、セメントの水和物と特定の岩石鉱物が反応し、水和物を生成し、好意的な物性の変化（強度の増大）をもたらすことを突き止めた。また、その反応の温度依存性について明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Aggregate in concrete is considered to be an inactive material and is not involved in the hydration reaction of cement. However, detailed physical tests and chemical analyses of 50-year-old concrete structures suggest that feldspars in concrete tend to react with calcium hydroxide. In this study, we selected rock minerals that can be used in concrete, and confirmed whether or not they react with calcium hydroxide, which is a typical hydrate of cement, and the temperature dependence of the reaction. The results showed that the minerals reacted with calcium hydroxide to form calcium aluminosilicate hydrate and a kind of zeolite, which contributes to the strength development in concrete.

研究分野：建築材料工学

キーワード：曹長石 水酸化カルシウム 珪酸カルシウム水和物 温度依存性 ゼオライト

1. 研究開始当初の背景

申請者は、電力会社との共同研究（2015～2019、一部は資源エネルギー庁の補助事業）において、建設後 47 年経過した鉄筋コンクリート造重要構造物の物理化学的な詳細分析を実施した。その結果、壁厚 1.5m の打放コンクリートの中央部は表層部の約 1.5 倍の圧縮強度を持つことを明らかにした（図 1、上に凸の強度分布）。しかし、この強度分布は、セメントの水和反応率からは説明できなかった。

走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析による元素マッピング、および粉末 X 線回折・リートベルト法による粉末の結晶相量の同定と非晶質物質量の定量により、中心部でアモルファス量が多いこと（図 2、上に凸）、また、セメントの水和物の主要成分である水酸化カルシウムが消滅していること（図 2、下に凸）を確認した。また、非晶質物質部に着目した元素構成比率では、内部であるほど、カルシウム (Ca) の量が少なく、シリカ (Si) の量が多い傾向にあることを確認した（図 3、矢印の移動）。（文献 1）

ここから明らかになったことは、コンクリートの内部でアルカリ性を担保する水酸化カルシウムが、骨材の中のある種の鉱物と反応し、非晶質物質を生成、その結果、コンクリート内部の空隙が効率的に充填されることで強度が増大した、というものである。

従来、骨材の反応としては、アルカリシリカ反応によるコンクリート劣化の観点からの研究はあったものの、このようにコンクリートの長期強度特性において、肯定的な影響を特に長期間供用したコンクリートから実証的に明らかにした研究はなかった。

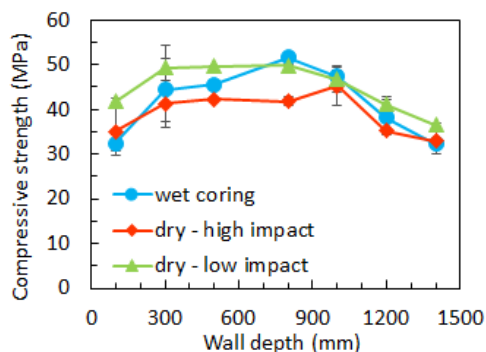


図 1 壁内部の強度分布

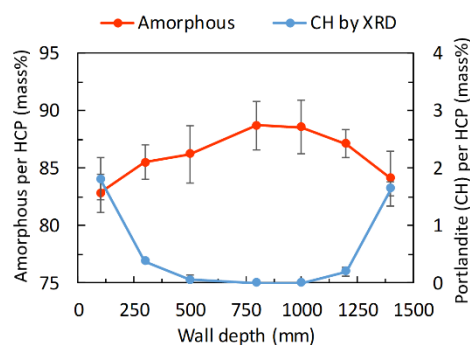


図 2 粉末 X 線回折による相の同定

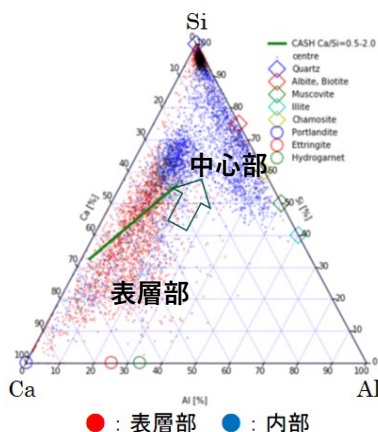


図 3 アモルファス部の元素構成（表層部と内部の比較）

2. 研究の目的

本研究の目的は、従来、非反応性と考えられているコンクリート用骨材のコンクリート中の長期にわたる反応性について、科学的理解を促進することである。

3. 研究の方法

実験では、長石を主とした岩石を粉砕し、水酸化カルシウムと混練して異なる温度で養生し、水和物の生成に着目した実験を行った。粉末 X 線回折リートベルト解析を実施するとともに、熱重量測定、液相について ICP 分析を行った。

4. 研究成果

各鉱物について XRD/Rietveld 分析により反応率を計算した。反応期間にしたがって反応率は大きくなることが確認された。反応温度が高いほど、反応率も大きくなることが確認された。ポルトランドイトについては、反応温度 80 °C の 182 日の段階でほとんどが反応し、消失していることが考えられる。ポルトランドイトが消失したことによって反応期間 364 日の段階で曹長石と石英の反応率は反応期間 182 日からほとんど変化が認められず、溶解が停止したことが示唆される。反応温度 20 °C については、反応期間 182 日までは各結晶において反応はほとんど起こっておらず、364 日の時点で反応率が上昇していることから、今後他の温度環境下と同様に反応が進行していくと考えられる。

X 線回折のチャート（非掲載）からは反応温度 20 °C と 50 °C の XRD チャートの横軸 $2\theta = 11.72^\circ$ （図中の Zeolite X, $d = 7.55 \text{ \AA}$ ）、反応温度 65 °C と 80 °C の反応期間 91 日までの試験体において、 $2\theta = 8.90^\circ$ （図中の Zeolite Y, $d = 9.93 \text{ \AA}$ ）付近に新たなピークが確認された。反応温度 20 °C と 50 °C の新たなピークはピーク位置 2θ の値と試料中の組成から、ゼオライトのひとつである ZSM-5, Calcined ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) もしくは、ZSM-12, Calcined ($\text{Si}_56\text{O}_{112}$) の一方が生成したと推察される。反応温度 65 °C と 80 °C の新たなピークは前者と同様に、ピーク位置 2θ の値と試料中の組成より、ゼオライトのうち、Na-X hydrated ($[\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{220}][\text{Si}_{104}\text{Al}_{188}\text{O}_{384}]$) が生成したと推察された。

また、反応温度 80 °C の試験体において、反応期間 182 日以降、Zeolite Y が消失し、トバモライト (Tobermorite 11 \AA , $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) が新たに生成されていることが確認された。トバモライトはケイ酸カルシウム水和物の一種で組成がセメントペースト中の C-S-H に類似しており、強度の増大に寄与すると考えられている結晶質である。

これらの結果は、実構造部材中の挙動（文献 2）と整合的であった。

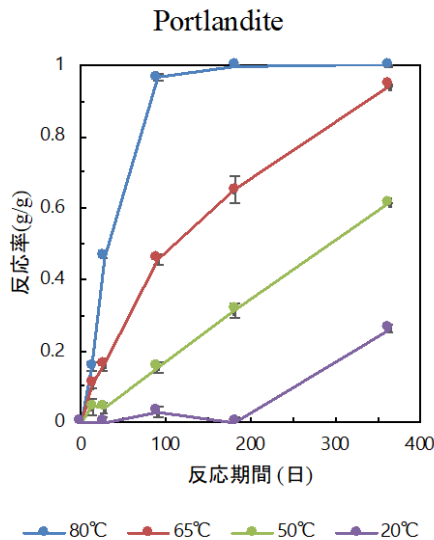


図 4 ポルトランドイトの反応率

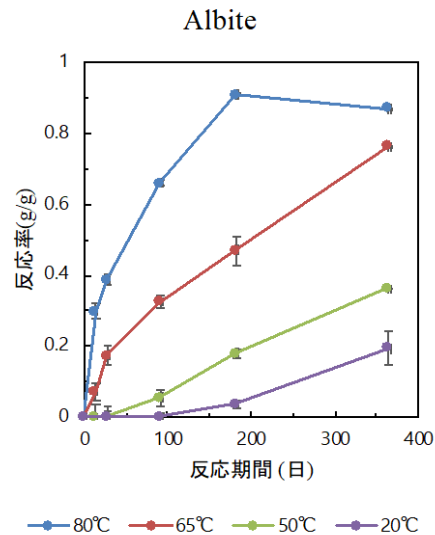


図 5 曹長石の反応率

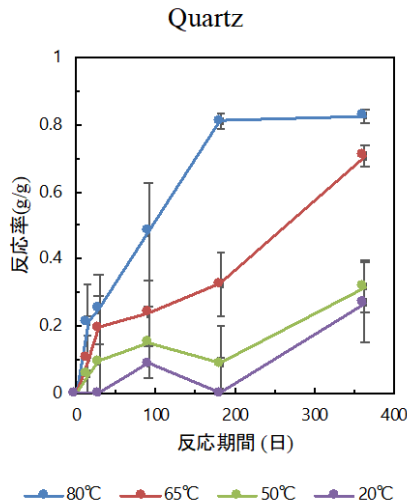


図 6 石英の反応率

参考文献

1 : [J. Rymeš, I. Maruyama, R. Shimamoto, A. Tachibana, Y. Tanaka, S. Sawada, Y. Ichikawa, O. Kontani, Long-term material properties of a thick concrete wall exposed to ordinary environmental conditions in a nuclear reactor building: The contribution of cement hydrates and feldspar interaction, *J. Adv. Concr. Technol.* 17 (2019) 195–215. <https://doi.org/10.3151/jact.17.5.195>.

2 : I. Maruyama, J. Rymeš, A. Aili, S. Sawada, O. Kontani, S. Ueda, R. Shimamoto, Long-term use of modern Portland cement concrete: The impact of Al-tobermorite formation, *Mater. Des.* 198 (2021) 109297. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109297>.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 常川晃輝, 栗原諒, 丸山一平	4. 巻 42
2. 論文標題 FUNDAMENTAL STUDY ON FORMATION OF ZEOLITE FROM REACTION BETWEEN ALBITE AND PORTLANDITE	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 41-46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 常川晃輝, Jiri Rymes, 栗原諒, 丸山一平	4. 巻 41
2. 論文標題 長石類のC-S-H生成反応に関する基礎的研究	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本コンクリート工学会年次論文集	6. 最初と最後の頁 59-64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 常川晃輝, 丸山一平
2. 発表標題 Fundamental study on formation of zeolite and tobermorite from the reaction between albite and portlandite
3. 学会等名 2020年度日本建築学会大会(関東)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 常川晃輝, 丸山一平
2. 発表標題 Study on quantitative phase evaluation of mortar
3. 学会等名 第74回セメント技術大会講演要旨
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 常川晃輝, 栗原諒, 丸山一平
2. 発表標題 Fundamental study on C-S-H formation by reaction of albite and portlandite
3. 学会等名 2019年度日本建築学会大会(北陸)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsunekawa Koki, Rymes Jiri, Kurihara Ryo, Maruyama Ippei
2. 発表標題 Fundamental study on C-S-H formation by an interaction between Portlandite and Albite
3. 学会等名 第73回セメント技術大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉田 英一 (YOSHIDA EIICHI) (30324403)	名古屋大学・博物館・教授 (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------