

論文 余剰ペースト理論とレオロジー一定数を用いた粗骨材の表面改質ペーストの膜厚に関する研究

崔 希燮*1・北垣 亮馬*2・野口 貴文*3

要旨：本研究では、粗骨材の完全リサイクルの技術開発のため、予めセメント系材料を用いた改質ペーストで原骨材の表面をコーティングする表面改質方式を採用している。その時、界面は改質ペーストの粘着力と粘度に依存して、その膜厚が決定されると仮定した。よって、改質ペーストをビンガム流体として考え、余剰ペースト理論とレオロジー一定数(降伏値)を用い、フレッシュ時の改質ペーストの流動特性把握および膜厚調節に関する検討した結果、改質ペーストの定量的な膜厚設計ができ、改質砕石骨材を用いたコンクリートにおいて、定量的な調合設計が可能であると考えられる。

キーワード：余剰ペースト理論, レオロジー, 降伏値, 改質ペースト, 改質骨材の膜厚

1. はじめに

現在、各産業分野では 3R (Reduce, Reuse, Recycle) のため、解体性を考慮した材料設計が重要視されつつある。このような設計は、解体後のリサイクルのためだけではなく、異なる部品のメンテナンスとアップグレードを容易にするため、既に多くの産業分野で導入され、建設分野でも解体性は重要な設計要素の一つとして位置づけられてきた。一方、土木構造物・建築物に利用されるコンクリートは全世界で大量に消費され、これまでストックとして蓄積されてきている。近年、一層高まる環境問題においてコンクリート分野が担う役割は大きく、特にコンクリート体積の大部分を占める骨材のリサイクルは極めて重要である¹⁾。そのため、全世界で様々な角度から研究され、日本国内でも再生骨材の JIS 規格が制定されている。しかし、高品質の再生骨材を製造するには膨大なエネルギーが必要となり、かつ破碎時に微粉末が大量に発生するという問題があり、一方、低品質で利用する場合にはコンクリートの性能が低下するというジレンマが再生骨材の利用促進を妨げている。また、新たに利用できる骨材資源は限られているため、廃コンクリート塊から骨材を回収し再利用するクローズドリサイクルを実現する骨材の完全リサイクル技術の開発が求められている。上記の背景に対し、筆者らは、骨材の完全リサイクルを達成するため、表面改質処理によるコンクリートの強度向上と解体性を考慮した材料設計による骨材回収性能の向上というトレードオフ関係の克服を可能とする技術開発に関する研究に取り組んでいる。本技術は、図-1 に示すように、骨材表面のコーティング層(改質ペースト)に骨材とセメントマトリクス間の機械的摩擦力および化学的結合力の向上を可能にする改質材料(ボゾラン材料など)を加え、コンクリー

トの弱点部とされる遷移帯を改善し、コンクリートの力学特性の向上を実現するものである。これと併せて、予め骨材の表面に高誘電率を有する酸化鉄 (Fe_2O_3) をバインダーでコーティングし、建設物解体後の再生骨材製造時には、この骨材界面部分をマイクロ波によって選択的に加熱・脆弱化させることで、低エネルギーで高品質の骨材を回収し、骨材の完全リサイクル化の実現が可能なるものである¹⁾。

よって、本研究では、その技術開発の一環として、余剰ペースト理論に基づき、原骨材の表面の改質処理材として使用される改質ペースト(非ニュートン流体、ビンガム流体)のレオロジー一定数の「降伏値 (Yield Value)」と「その時の付着値」を用い、フレッシュ時の改質ペーストの流動特性把握および膜厚調節に関する検討を目指した。つまり、これを用い、改質骨材コンクリートの定量的な調合システム構築のためのパラメータとして 利用しようとするものである。

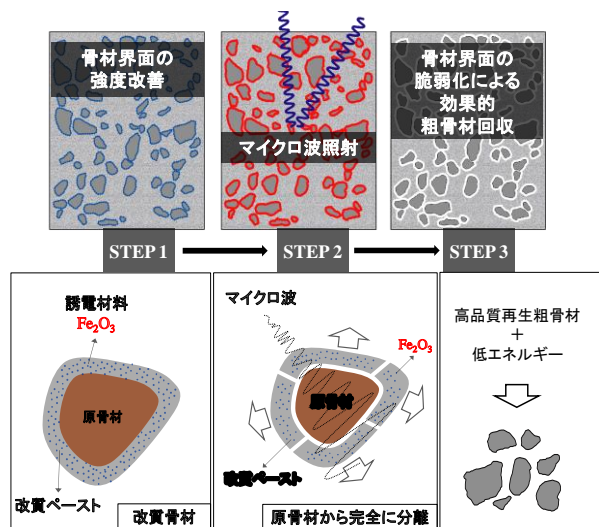


図-1 マイクロ波加熱による表面改質骨材回収の概念図

*1 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 (現 北見工業大学 社会環境工学科) 助教 博士(工学) (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻講師 博士 (工学) (正会員)

*3 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻准教授 博士 (工学) (正会員)

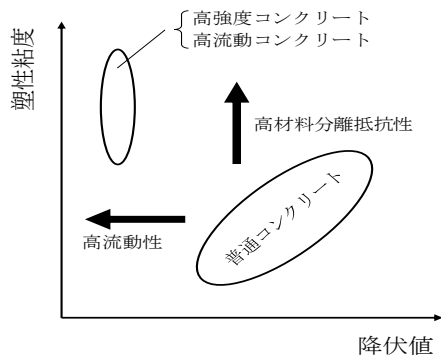


図-2 コンクリートの流動化²⁾

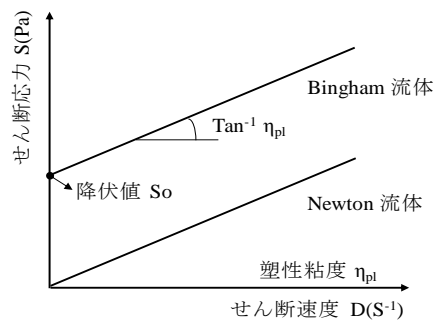


図-3 ビンガムモデル²⁾

2. 改質ペーストの膜厚モデル化

2.1 概要

本研究での、原骨材の表面の改質処理材として使用される改質ペーストは高流動・高強度の概念に基づいた低水結合材比で膜厚をできる限り薄くするための良好なワーカビリティが要求されることを前提条件とした。そのため、改質ペーストは、原骨材表面に被覆される際、原骨材表面とフレッシュ状態の改質ペースト間の粘着力と粘度に依存して、その膜厚が決定されると考えられる。すなわち、図-2のように、既存の普通コンクリート調合より高い粘性及び流動性が要求され、この膜厚の定量的な評価のためのフレッシュ状態の改質ペーストの

流動特性が非常に重要である。従って、改質ペーストのフレッシュ状態の定量的な膜厚の評価方法を提案するためには、図-3のように、フレッシュ状態コンクリートを連続体と仮定してこれをビンガム流体 (Bingham Fluid) にモデリングして解析・考察をする高流動コンクリートのレオロジー的解析の適用が可能である²⁾。従って、本研究では、骨材表面でのビンガム流体である改質ペーストによる膜厚及び移動距離を求め、塗膜が被覆するメカニズムを明らかにすることで、ビンガム流体のレオロジー定数(降伏値)及び改質ペーストの粘着力を統合し、改質ペーストの膜厚決定に必要なモデル化の検討を目指した。

2.2 余剰ペースト理論による改質ペーストの膜厚モデル

三宅らは、図-4の(a)のように、1940年のC.T.Kennedyの余剰ペースト膜厚理論³⁾と骨材の平均粒径を利用した指標による評価法で、フレッシュコンクリート中の液相をペースト、固相を骨材にした場合、コンクリートの変形性を評価するための指標は平均余剰ペースト膜厚/骨材粒子の比表面積平均粒径⁴⁾で定義した。この時、平均余剰ペースト膜厚は一定とし、実際の余剰ペースト膜の平均膜厚と等しいと言っている。ここで、余剰ペースト膜厚は、骨材粒子間の潤滑に寄与する有効ペースト膜厚と骨材表面に付着して骨材粒子とともに挙動する付着ペースト膜厚の2つの膜厚で定義した³⁾⁴⁾。本研究では、改質ペーストによって原骨材の表面をコーティングすることで、三宅らが提案した平均余剰ペースト膜厚理論と平均粒径を利用する。その時、C.T.Kennedyのペースト膜厚理論に基づき、すべての粒径の原骨材および改質ペーストの粒形は球体で仮定し³⁾、改質ペーストの膜厚に関し、図-4の(b)のように、骨材粒子間の潤滑に寄与する有効ペースト膜厚を除いた付着ペースト膜厚のみを原骨材で被覆される改質ペースト膜厚と定義する。

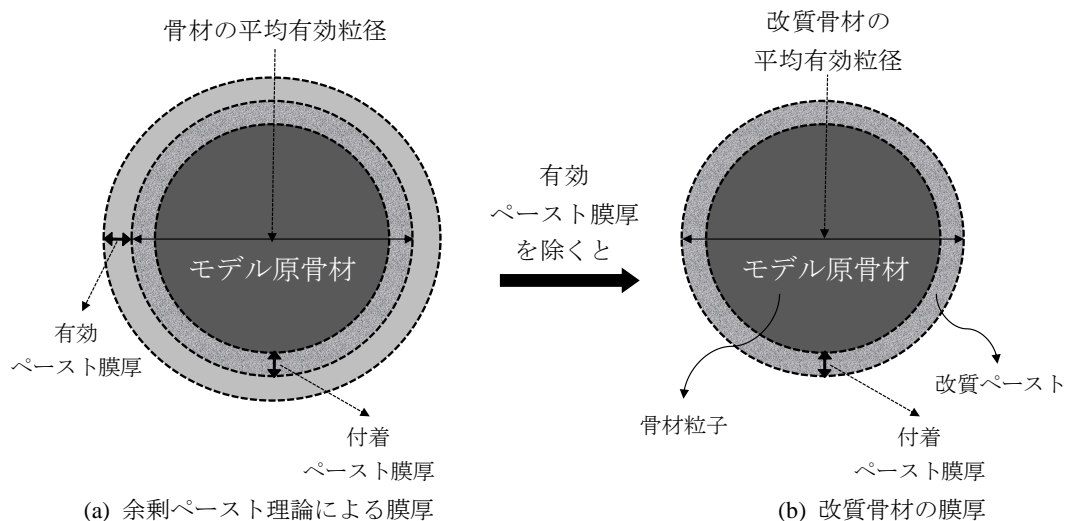


図-4 改質骨材の膜厚の概念図

これと併せて、原骨材の表面に被覆される改質ペーストの膜厚は流体力学と塗料の流動学における改質ペーストの挙動および膜厚形成によって変動していると考えられる⁵⁾。特に、塗料の流動学における流体の降伏値によってニュートン流体の特性を持つ「たれ」と非ニュートン流体の特性を持つ「たるみ」で区分することができる⁵⁾。ここで、改質ペーストの定量的な膜厚を計算するため、本文の式(1)から式(4)までの内容は、TEMPLE C.PATTONの塗料の流動と顔料分散(1971)の「たれ」と「たるみ」の関係を適用した⁵⁾。従って、本研究の目的である改質ペーストの膜厚を計算するため、まず、ニュートン流体の流動で発生される「たれ」のレオロジーの考察によって非ニュートン流体(ビンガム流体)である改質ペーストの流動特性を把握し、改質ペーストの膜厚を求めた。

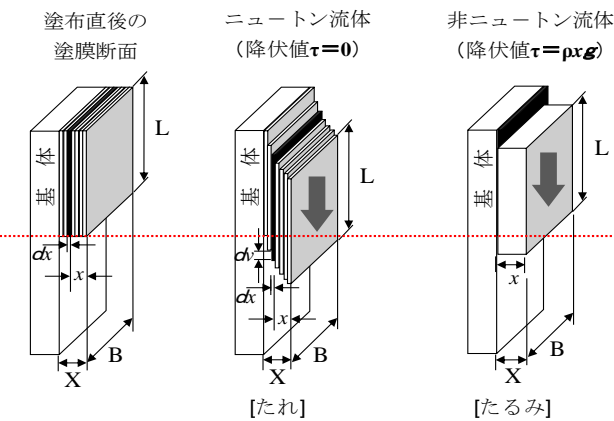


図-5 ニュートン・非ニュートン流体の挙動

「たれ」のレオロジーで、均一な厚さ X の湿潤膜厚は、多数の薄膜から成立され、その厚さは dx で、この層が垂直面上にちょうど本の頁のようにたくさん重なっていると考えられる。図-5のように、「たれ」は、表面から x のところにある 1 枚の薄膜を dx とする。その点ではこの薄膜はその外側に重なっている多くの他の層によって下方に引き下げられようとしている。この力はこの層から外側にある層の重量の総和に等しく、その時、ニュートン流体では溶剤の蒸発がなく、温度の変化もない理想条件が適用される。ここで、層の長さを L、幅を B とすると x より外側の部分の体積 V は式(1)で示される。

$$V = LBx \quad (1)$$

この流体の密度を ρ とすれば、この点で下方に動く力は式(2)となる。

$$F(\text{下方に動く力}) = LBx\rho g \quad (2)$$

この力に抗するものは流体の粘性であり、それが「たれ」を起こさせまいとする。粘度に関する基本的な式から、この抵抗力は式(3)で与えられる。

$$F(\text{塑性粘度}) = LB\eta \left(\frac{dv}{dx} \right) \quad (3)$$

また、「たれ」を大きく支配している第2の重要な原因は、流体の非ニュートン性である。一般的に大部分の非ニュートン流体は降伏値があり、重力によるずり応力とその流体の降伏値を越さないかぎり問題となるような「たれ」は発生しない。しかし、本研究での改質ペーストはセメント系材料を用いたペーストを利用することで、比較的降伏値が大きい流体で分類することができ、非ニュートンの粘性流体(ビンガム流体)として考え、原骨材の垂直平面に比較的厚く被覆した時「たるみ」という効果が発生する。すなわち、ある程度の降伏値を有している非ニュートン流体では、図-5の「たるみ」のように、液厚 x のところで「たるみ」が発生する。この時、発生する「たるみ」は式(4)のように示すことができる。よって、もし降伏値が十分に大きい改質ペーストなら、式(4)の x は X と等しくなり、その時は改質ペーストの下方への移動は完全に拘束される。

$$x = \frac{\tau}{\rho g} \quad (4)$$

従って、改質ペーストの膜厚は、図-6のように、改質ペーストが骨材の上部 90° 支点から連続的に流れる場合、塗料の流動学と流体力学による垂直抗力の関係を通じて計算することができる。すなわち、角度 θ が点 A から点 B の距離まで流動する時、x1 から x2 まで、膜厚が変化しながら流動することと考えられる。ここで、改質ペーストの降伏値による付着ペーストの膜厚は流体力学において重力による垂直抗力が発生し、この時、角度 θ の変化によって膜厚も変化するようになり、これとともに式(4)に従って式(5)のように示すことができる。すなわち、改質ペーストの膜厚は角度 θ が 90° である点で最大の膜厚を示し、角度 θ が 0° である点では最小の膜厚を示すようになる。

$$x = \frac{\tau}{\rho g} (1 + \cos\theta) \quad (5)$$

一方、本研究での改質骨材の製作方法は、原骨材を強制的に回転させながら骨材の表面を改質ペーストで被覆する方法を採択している。そのため、本改質骨材の膜厚は、原骨材の垂直面(90°)に対する膜厚のみが作用され、球形で仮定された改質骨材の全面の膜厚は原骨材の垂直面に作用される改質ペーストの降伏値との関係を通じて表現

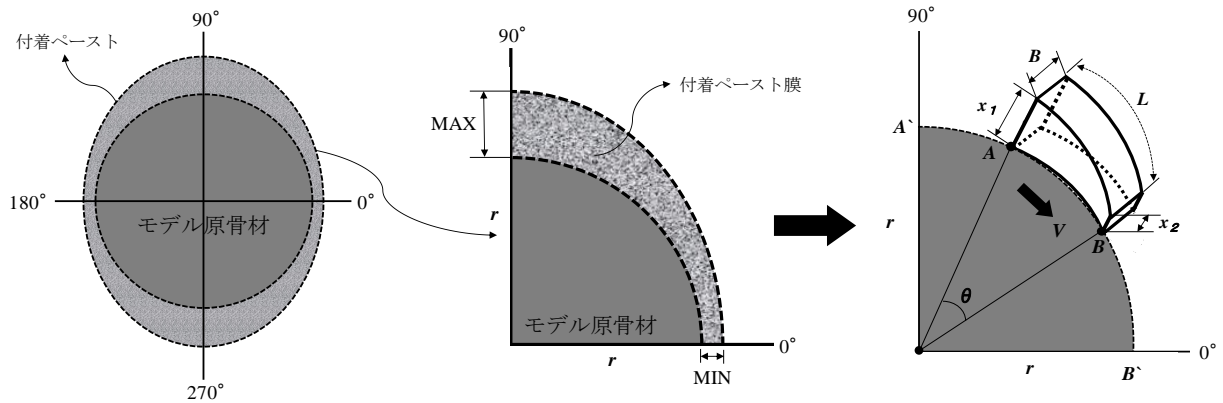


図-6 改質骨材における改質ペーストの膜厚の変化

することができる。すなわち、原骨材の全面に被覆される改質ペーストの膜厚は、図-6のMIN(最小厚さ)値のみを適用し、図-7の(a)と(b)のように示すことができる。また、この時、改質骨材の膜厚計算は式(5)で $\cos\theta$ が垂直である面(90°)に対してのみ作用されるから式(6)のように示し、つまり式(5)と等しくなる。その時、重力による影響は関係せず、降伏値のみによってその膜厚が形成されるため、モデル粗骨材と原碎石粗骨材の表面状態が等しいと仮定すると、回転方式による改質骨材の製作方法によって、改質ペーストはモデル粗骨材と原碎石粗骨材の表面にすべて均一に被覆され、この時のモデル粗骨材および原碎石粗骨材の膜厚は等しくなると考えられる。

$$x = \frac{\tau}{\rho g} (1 + \cos 90^\circ) \quad (6)$$

改質ペーストのレオロジーの実験は、回転粘度計を用い、回転速度の上昇過程においてのずり応力を測定し、ここで、セメントのみの改質ペーストの降伏値は4.05Pa、最大付着荷重は0.33Nを求めた。よって、レオロジー定数の降伏値を式(6)に代入すると、球形で仮定した骨

材表面に被覆される改質ペーストの x が求められ、この膜厚は0.14mmとなる。ここで、骨材全体に塗布される改質ペーストの膜厚は0.14mmになり、すなわち、膜厚が0.14mmで一定な改質ペーストが原骨材表面の全体に塗布される附着ペーストと考えられる。

3. 幾何学的な碎石粗骨材の比表面積の膜厚計算

3.1 概要

上述のモデル化によって求められた改質ペーストの膜厚計算はKennedyの余剰ペースト理論(1940年)によって、原粗骨材を球形と仮定して原粗骨材表面に均一にペーストが被覆されるメカニズムを適用した。この時、改質ペーストの膜厚は球形で仮定した原粗骨材表面に均一に附着する余剰ペースト理論の附着ペースト量を意味し、この附着ペースト量は改質ペーストのレオロジー実験によって得た降伏値と附着実験によって得た最大付着強度との関係に基づき、原粗骨材表面に附着した改質ペーストの膜厚を計算することができる。しかし、本研究での改質骨材は、現在、土木・建築分野のコンクリート構造物の構成材料として広く使われる碎石粗骨材を対象にし、前項のモデル化で球形で仮定した原粗骨材

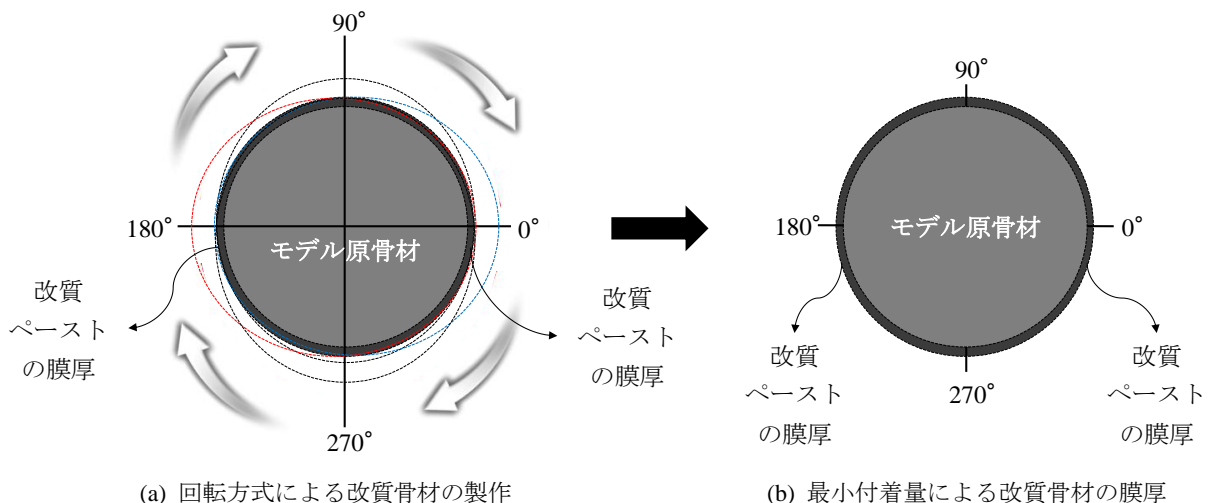


図-7 垂直面に作用する改質骨材の膜厚形成のメカニズム

に比べ、比表面積は多少大きくなっていると判断される。よって、それぞれの骨材の体積が等しくても、碎石粗骨材の比表面積が大きくなるほど、改質されるペーストの量に差が生じる。この時、球形である原粗骨材と幾何学的形象である碎石粗骨材の改質ペースト膜厚は等しくなると仮定し、本研究の碎石粗骨材において、骨材の比表面積の増加による改質ペーストの増加量とその時の膜厚検証を実施する。

3.2 碎石粗骨材の比表面積の計算

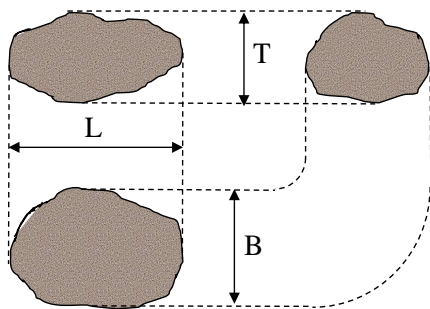
改質骨材において、原碎石粗骨材の比表面積を計算するため、本節では、粉粒体工学の理論に基づいて、実験によらずに骨材の比表面積を算定する手法について以下のような検討を行った。Heywoodは、図-8のように、不規則な形をした骨材の3次元を厚さ(T)、幅(B)、および長さ(L)の3つのパラメータで表し、この手法を用いて形状パラメータ、偏平度(m)と長短度(n)を式(7)と(8)のように定義して投影面積径(Dp)とふり目開き(Do)との関係を調べて式(9)を得た⁶⁾。

$$m = \frac{B}{T} \quad (7)$$

$$n = \frac{L}{B} \quad (8)$$

$$\frac{D_p}{D_o} = \left(\frac{2nm^2}{m^2+1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

この投影面積径を用いることにより一般に骨材の体積(v)と表面積(s)は、式(10)および(11)から求められる。また、骨材の比表面積(S)は、式(12)から求められる。ここで、kおよびfは骨材の形状により定まる定数であり、球の場合には $k=\pi$ 、 $f=\pi/6$ になって、 $f/k=6$ になる。また、砂利(天然骨材)について測定し



T (厚さ) : 粒子をはさむ平行平板の間隔の最小値

B (幅) : 厚み(T)を決定した平面に直角な粒子をはさむ平行平板の間隔の最小値

L (長さ) : 厚み(T)とB(幅)を決定した平面に互いに直交する方向で粒子をはさむ平行平面の間隔

図-8 骨材形状の定量化⁶⁾

た結果、 f/k の値は6.5程度、碎石粗骨材で7.5くらいであると報告されている⁷⁾。

$$v = kD_p^3 \quad (10)$$

$$s = fD_p^2 \quad (11)$$

$$S = \frac{s}{v} = \frac{f}{kD_p} = \frac{7.5}{D_p} \quad (12)$$

ここに、s:骨材の比表面積、k:体積形状係数、
f:面積形状係数

球形で仮定した原粗骨材の形状係数は、上記の骨材形状係数であるfとkの関係によって、式(13)となる。

$$\frac{f}{k} = 6 \quad (13)$$

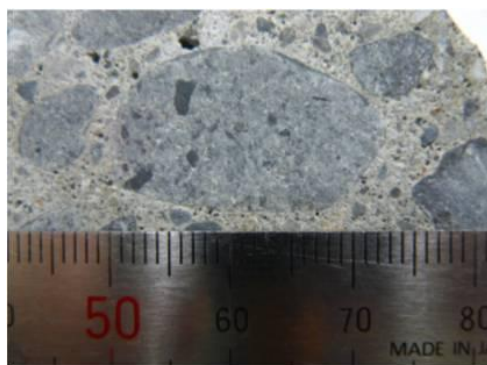
幾何学的形象の碎石粗骨材の形状係数は、上記の骨材形状係数であるfとkの関係によって、式(14)となる。

$$\frac{f}{k} = 7.5 \quad (14)$$

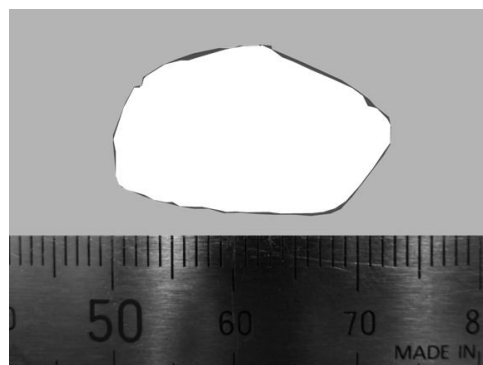
ここで、球形で仮定した原粗骨材の改質ペーストの膜厚(x_0)は、モデル化によって求められ、球形の場合である骨材の形状係数比(f/k)が6のとき、改質ペーストの膜厚(x_0)はモデル化によって求められた膜厚になる。従って、本研究で適用している碎石粗骨材の比表面積は球形の場合より大きくなり、その時の形状係数比(f/k)は球形の場合より1.5が大きい7.5になる。すなわち、球形の場合の形状係数とその時の改質ペースト膜厚の関係を通じ、碎石粗骨材の比表面積が大きくなるほど改質ペーストの増加分を計算することができる。その時、改質ペーストの増加分は比表面積の増加による影響であり、改質されるペーストの厚さは球形の場合と等しくなる。従って、碎石粗骨材において、改質ペーストの均一な膜厚形成を検討するため、改質骨材コンクリート円柱試験体($\phi 100\text{mm} \times 200\text{mm}$)をランダムな間隔で切断し、まず原骨材とセメントマトリクスとの改質ペーストの肉眼識別が最も容易な改質骨材(20-15mm)の切断試料を選別した。また、改質骨材の断面で、断面の最も長い径(L)になるように切断面を研磨し、その後、デジタルカメラを用いて一定倍率で切断面を撮影し、画像解析を行った。画像解析は、原粗骨材と改質ペーストの部分が明確に識別されるように明度および色度を調整し、原粗骨材と改質ペーストの面積および膜厚の関係を評価した。図-9の(a)は、改質粗骨材(20-15mm)の切断試験体、(b)は、原粗骨材と改質ペーストの表面

表-1 モデル粗骨材と実際改質粗骨材との改質ペーストの膜厚比較

原粗骨材の表面		改質粗骨材の表面		改質ペーストの 平均膜厚 (mm)
周囲長 (mm)	面積 (mm ²)	周囲長 (mm)	面積 (mm ²)	
70.11	309.84	73.61	329.83	0.13



(a) 改質粗骨材(20-15mm)の切断試験体



(b) 改質ペーストの表面抽出画像

図-9 画像解析による実際改質ペーストの膜厚

抽出画像を示す。この改質ペーストの画像解析結果より、改質粗骨材の実際被覆厚さは、表-1のように、モデル粗骨材の膜厚である0.14mmより0.01mm程度小さい0.13mmであることを確認した。しかし、その差は、試験体の研磨による改質ペーストとセメントマトリクスの境界が多少不分明になり、発生したと判断し、その時の画像解析の結果を勘案すると、実際改質ペーストの膜厚はモデル粗骨材とほぼ等しくなると考えられる。

4. まとめ

本研究では、余剰ペースト理論とレオロジー定数を用いた粗骨材の表面改質ペーストの膜厚に関する設計を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1) 改質ペーストは降伏値が高い原骨材表面全体における被覆材料として、余剰ペースト理論とビンガム流体 (Bingham Fluid) にモデリングして、その界面の定量的な膜厚設計が可能であることを分かった。
- 2) 改質骨材において、原骨材を被覆する改質ペーストは余剰ペースト理論に基づき、原骨材表面をコーティングするための最適な付着ペースト量のみで定義し、本モデル化を行った。その付着ペーストの膜厚は流体力学と塗料の流動学における改質ペーストの挙動予測および膜厚計算が可能となる。
- 3) 本研究での改質骨材は、原骨材を回転させながら骨材の表面を改質ペーストで被覆する。その時、重力による影響は関係せず、原骨材の垂直面に対する膜厚のみが形成され、球形で仮定された改質骨材の全面の膜厚は改質ペーストの降伏値との関係によって求めることができる。

- 4) 本研究で適用している砕石粗骨材の比表面積は粉粒体工学の理論に基づき、球形の場合より大きくなり、その時の形状係数比は7.5を適用した。これを用い、比表面積による改質ペーストの増加分を計算した結果、原骨材表面を被覆する改質ペーストの厚さは球形の場合と等しくなることを確認した。

今後、上記の膜厚設計方法に基づき、混和材の種類によるレオロジー特性 (降伏値) 及び各界面の付着力に及ぼす影響に関して実験的検討が必要である。

参考文献

- 1) 崔 希燮, 北垣 亮馬, 野口 貴文: マイクロ波加熱方式を用いた表面改質骨材の完全回収および有効利用に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1582-1587, 2012
- 2) 吳相均: 高流動コンクリートのレオロジー評価および流動設計, 東京大学大学院建築学専攻, 博士論文, 1999
- 3) Kennedy, C. T.: The design of concrete mixes, J. of ACI, Vol.36, No. 2, pp. 373-400, 1940
- 4) 三宅 淳一 ほか: フレッシュコンクリートの変形性を最大にする細骨材率に関する研究, 土木学会論文集 E, Vol.64, No. 2, pp. 361-370, 2008.6
- 5) TEMPLE C.PATTON: 塗料の流動と顔料分散(日本語版), pp. 84-119, 1971.5
- 6) J.K.Beddo: Particulate Science and Technology, Chemical Publ.Co., New York, 1980
- 7) 加藤順吉: コンクリートの配合とワーカビリティの関係および関連問題について, セメント技術年報, pp.333-337, 1965