

熱分析装置 (TG-DTA) を用いた再生骨材のアスファルト含有量測定方法の検討

下田 勝

日工株式会社 テクノセンター 開発部 開発3課

概要

舗装調査・試験法便覧G028アスファルトの抽出試験方法によると、再生骨材のアスファルト含有量測定方法として、ソックスレー抽出法が用いられている。ソックスレー抽出法は、アスファルト混合物のアスファルトを溶剤で抽出してアスファルト含有量を測定する方法で、溶剤を使用する。溶剤は一般的性状として毒性、可燃性、引火性をもつものが多い。

溶剤を使用しない試験方法の1つとして検討されているのが、G028に記載されている燃焼法であるが、今回の燃焼法に属する熱分析装置を用いた再生骨材のアスファルト含有量測定方法を検討したので報告する。

1. はじめに

当社では従来より再生骨材のアスファルト含有量をソックスレー抽出法により測定してきた。

ソックスレー抽出法は、再生骨材に含有するアスファルトを固液抽出(アスファルトを有機溶剤に溶出させる)させ、アスファルト含有量を測定する方法である。

ソックスレー抽出法では、アスファルトを溶解させる目的で多量の溶剤を使用する。

この溶剤に関しては、一般的性状として毒性、可燃性、引火性をもつものが多い。

従来より塩素系の溶剤が多く使用されてきたが、人体及び環境への影響が知られている。

特に環境への影響では、オゾン層の破壊物質として取りざたされており、モントリオール議定書によると、1,1,1トリクロロエタン(CH₂Cl₃)は1995年末をもって製造が禁止された。

最近では塩素系溶剤の代替として植物系及び石油系溶剤が検討されている。しかし、引火性を考慮した沸点が高いものが多い傾向にあり、抽出の際のハンドリングが難しいと考えられる。¹⁾

このような背景において、当社では溶剤を使用しないでアスファルト含有量を測定する熱分析装置を用いた再生骨材のアスファルト含有量測定方法について検討を行った。

2. 測定の概要



写真1 ハンマークラッシャー



写真2 破砕前の再生骨材



写真3 破砕後の再生骨材

2.1 前処理方法

再生骨材の代表的な規格として、粒径が13~0mm²⁾のものがある。この再生骨材は粒度の異なった骨材にアスファルトが付着したものであることから、アスファルト付着量は骨材粒度により差が生じる。この差をなくすために、ハンマークラッシャーにより再生骨材をパウダー状にして粒度を限りなく均一にする前処理が必要となる。

ハンマークラッシャーは、三庄インダストリー製のものを使用した。破砕方法として、第一段階でメッシュ2mmのスクリーンを使用、第二段階でメッシュ0.4mmのスクリーンを使用した。これは、メッシュの小さいスクリーンほど強度が弱く、スクリーンを粒度の大きい再生骨材の衝撃から守るために2段階で破砕を行った。

ハンマークラッシャーを写真1に、破砕前後の再生骨材を写真2、写真3に示す。

2.2 測定方法

JISK 0129:2005によると、熱分析は「物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法」³⁾⁴⁾と定義されている。

今回再生骨材のアスファルト含有量測定に差動型示差熱天秤を使用した。

差動型示差熱天秤は、示差熱分析(Differential Thermal Analysis)と熱重量測定(Thermo Gravimetry)の両方を兼ねそろえた装置である。以下TG-DTAとする。

DTA分析とは、試料を一定の速度で昇温し、試料と基準物質との温度差を測定することで、温度における試料の状態変化を知ることが出来る分析法である。再生骨材では、アスファルトの熱分解による燃焼、アスファルトの炭化残留物による燃焼、石粉(炭酸カルシウム)のCO₂分解の状態変化を知ることが出来る。

TG測定とは、試料を一定の速度で昇温し、試料の重量変化を記録することで、試料に含有する物質の含有量を測定することが出来る。再生骨材では、アスファルト含有量を測定することが出来る。

今回再生骨材のアスファルト含有量測定にリガク製の差動型示差熱天秤TG-DTA8121を使用した。差動型示差熱天秤の全景を写真4、装置の仕様を表1、装置の運転条件を表2に示す。



写真4 差動型示差熱天秤TG-DTA8121

表1 装置の仕様

測定温度範囲	室温~1500°C
昇温速度(最大)	100°C/min
測定方式	水平差動型トリプルコイル方式
試料量	最大1g
TGレンジ	500mg
TGレンジ分解能	0.1µg
DTAレンジ	2000µV

表2 装置の運転条件

項目	条件
試料セル	アルミナ容器
基準物質	アルミナ (Al ₂ O ₃)
測定雰囲気	Air
昇温速度	20°C/min
測定温度	常温~1000°C

2.3 空気雰囲気下における再生骨材中のアスファルトの燃焼について

石油系の試料を空気雰囲気下で燃焼させた場合、熱分解による燃焼と炭化残留物による燃焼の2段階燃焼が起こることが知られている。³⁾⁵⁾よって、熱分析装置を用いて再生骨材を空気雰囲気下で燃焼させた場合も2段階燃焼が起こることが予想される。

ここで、熱分析測定前にすでに再生骨材の中に加熱により生成したカーボンが存在するのかが検証する必要がある。再生骨材中のカーボン有無における熱分析測定前後のアスファルト状態変化を図1に示す。

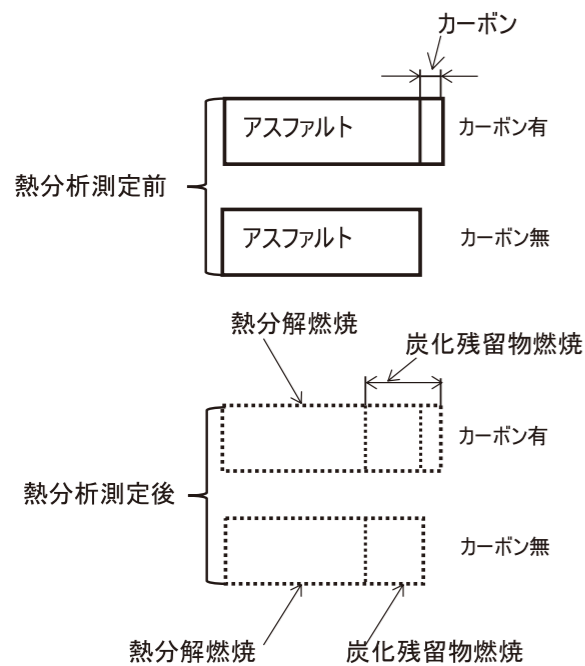


図1 再生骨材中カーボン有無における熱分析測定前後のアスファルト状態変化

カーボンが存在しない場合は、熱分析測定後の熱分解による燃焼と炭化残留物による燃焼の合計がアスファルト量になる。カーボンが存在する場合は、熱分析測定後の炭化残留物の燃焼にこのカーボンが含まれることになり、熱分解による燃焼と炭化残留物による燃焼の合計が実際のアスファルト量よりも多い結果となって、正確にアスファルト量を測定出来ない。これらの検証は、クロスチェックとしてソックスレー抽出法によるアスファルト含有量測定を行い、熱分析のデータと比較する。

仮にカーボンが存在する場合は、補正が必要となり、その補正方法は、カーボンがゼロと考えられるストレートアスファルトを熱分析装置にかけ、熱分解による燃焼と炭化残留物による燃焼の比率を求めて補正する。

しかし、補正において上記比率がアスファルトの種類、再生骨材中のアスファルトにおいては劣化度合いにより差異が生じることも考えられる。よって、ストレートアスファルトを使用して補正を行うことの整合性についても検証が必要となる。この場合の検証も熱分析のデータとクロスチェックのデータを比較する。なお、ストレートアスファルトは80-100を使用する。

3. 結果と考察

3.1 再生骨材TG-DTA測定結果

図2に再生骨材のTG-DTA測定結果を示す。

図よりDTA分析では、横軸は常温～1000℃までの温度、右の縦軸は状態変化の大きさを電圧(μV)で表している。再生骨材の状態変化は、390℃付近のピークが示すアスファルトの熱分解による燃焼、530℃付近のピークが示すアスファルトの炭化残留物による燃焼、830℃付近のピークが示す石粉(炭酸カルシウム)のCO₂分解となる。

アスファルトの熱分解による燃焼及び炭化残留物による燃焼は発熱反応であり、ピークは上向きになる。石粉のCO₂分解は吸熱反応でありピークは下向きとなる。

TG測定では、横軸は温度、左の縦軸は重量変化をmg又は%で表している。DTA分析の各ピーク温度における重量変化より再生骨材に含有する成分の含有量を得ることが出来る。今回測定する再生骨材のアスファルト含有量は、アスファルトの熱分解による燃焼の重量減量分をもとに求められる。アスファルトの熱分解による燃焼減量分は、図2に示す測定開始から熱分解による燃焼の傾き接線と炭化残留物による燃焼の傾き接線の交点(変曲点)までとした。

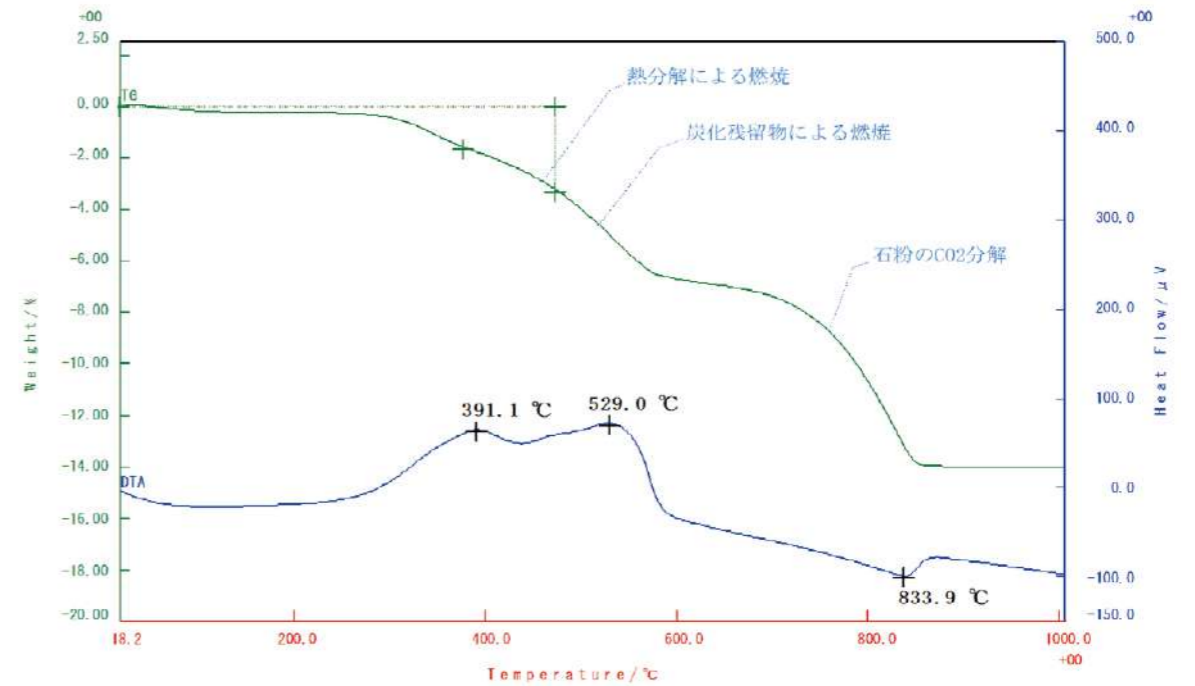


図2 再生骨材のTG-DTA測定結果

3.2 ストレートアスファルト(80-100)による補正

図3にストレートアスファルト(80-100)のTG測定結果を示す。測定結果より、アスファルトの熱分解による燃焼と炭化残留物による燃焼の比率が62.54%:37.22%となった。今回この結果を用いて再生骨材のアスファルト含有量を補正する。具体的には、TG測定の熱分解による燃焼減量分は、実際のアスファルト含有量の62.54%に相当する。100%時のアスファルト含有量に換算してアスファルト含有量を補正する。

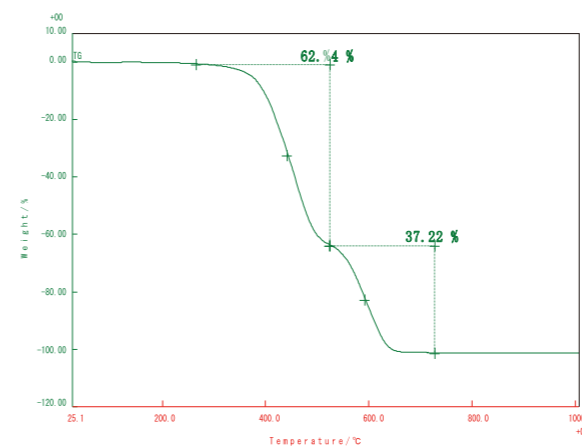


図3 ストレートアスファルトのTG測定結果

3.3 再生骨材のアスファルト含有量における熱分析測定結果とクロスチェック測定結果の比較検証

再生骨材のアスファルト含有量について熱分析測定結果とクロスチェック測定結果を比較し検証する。熱分析の測定では、A現場及びB現場の2現場について、同一試料で5回繰り返しを行い、平均値及び変動係数を求めた。3.2の補正をしない測定結果を表3、表4に、クロスチェック測定結果を表5に示す。なお、クロスチェックによる測定は、今回、道路コンサルタントに依頼した。

表3 再生骨材アスファルト含有量測定結果(A現場)補正なし

測定回数 (N=5)	1	2	3	4	5
再生骨材アス含有量(%)	6.62	6.49	6.60	6.66	6.28
平均値(%)	6.53				
変動係数(%)	2.10				

表4 再生骨材アスファルト含有量測定結果(B現場)補正なし

測定回数 (N=5)	1	2	3	4	5
再生骨材アス含有量(%)	5.24	5.25	5.32	5.10	5.52
平均値(%)	5.29				
変動係数(%)	2.59				

表5 再生骨材アスファルト含有量
クロスチェック測定結果

各現場	A現場	B現場
再生骨材アス含有量(%)	5.32	4.63

※ ソックスレー抽出法

※ 使用溶剤 1-プロモプロパン¹⁾

表3及び表4の測定結果は、表5のクロスチェック測定結果よりもアスファルト含有量が大きい結果となった。よって、再生骨材の中には、熱分析測定前にすでにカーボンが存在している可能性が高いと考えられる。

この結果より、3. 2による補正が必要と考えられるため、実際に3. 2の補正を行った結果を表6、表7に示す。

表6 再生骨材アスファルト含有量
測定結果(A現場)補正あり

測定回数 (N=5)	1	2	3	4	5
再生骨材アス含有量(%)	5.26	5.36	5.39	5.44	5.34
平均値(%)	5.36				
変動係数(%)	1.11				

表7 再生骨材アスファルト含有量
測定結果(B現場)補正あり

測定回数 (N=5)	1	2	3	4	5
再生骨材アス含有量(%)	4.67	4.62	4.56	4.65	4.67
平均値(%)	4.63				
変動係数(%)	0.89				

表6及び表7の測定結果は、表5のクロスチェック測定結果とほぼ一致する。この結果より、3. 2の補正方法は正しいと考えられる。さらに、3. 2のストレートアスファルトを使用した補正で、再生骨材中のアスファルト含有量を測定出来る目途が立ち、2. 3に記載した内容を検証出来たと考えられる。

そして、熱分析装置を用いて再生骨材のアスファルト含有量を測定出来る結果を得たと考える。

3.4 測定結果のばらつきについて

測定結果のばらつきについて考察すると、表6及び表7に示すA現場及びB現場の再生骨材アスファルト含有量の変動係数は、それぞれ1.11と0.89と小さいことから、ばらつきが小さい結果となった。このばらつきは、前処理のばらつきと差動型熱天秤による測定の結果の和であり、このばらつきが小さいことにより、前処理の再生骨材をパウダー状にして骨材粒度の差を小さくする操作と差動型熱天秤による測定が良好であると考えられる。

さらに、トータルのばらつきを考慮すれば、再生骨材集積場からの採取においても粒度のばらつきがあり、その結果アスファルト含有量にばらつきが生じることが考えられる。

骨材試験では、均一化をはかるために、従来より四分法又は試料採取器による縮分⁶⁾が実施されてきた。しかし、縮分後の試料が同じ粒度であるかはわからない。よって、トータルのばらつきをより小さくするためには、採取した再生骨材の粒度調整が必要と考えられる。

4. おわりに

再生骨材のアスファルト含有量測定は従来より有機溶剤を使用したソックスレー抽出法が採用されてきた。有機溶剤を使用する以上なんらかの有害性は発生する。そのため、有機溶剤を使用しない方法でアスファルト含有量を測定出来ないか検討してきた。そこで注目したのが熱分析装置である。熱分析装置は、試料の物性あるいは含有量を測定する目的でいろいろな分野で使用されている。

今回試行錯誤した結果、熱分析装置を用いて再生骨材のアスファルト含有量の測定を行うことが出来たと考える。

参考文献

- 舗装調査・試験法便覧(第4分冊)
(平成31年版)
公益社団法人日本道路協会
pp. [4]-329, [4]-331-332, 2019
- 舗装再生便覧(平成22年度版)
公益社団法人日本道路協会
pp.173, 2010
- 熱分析 原理とデータの読み方
株式会社島津製作所
分析計測事業部GADC
- 熱分析の高分子材料評価
最新熱分析での新しいアプリケーション
- JOGMEC 石油・天然ガス資源情報
ウエイブサイト
- JISA1158:2014(試験に用いる骨材の縮分方法)の制定について
建材試験センター
建材試験情報7' 14

筆者紹介



SHIMODA Masaru
下田 勝

1992年入社
開発部 開発3課