

[32] オートクレーブ養生シリカフュームコンクリートへの ポリマー含浸

正会員 ○大 浜 嘉 彦 (日本大学工学部)

正会員 村 西 良 司 (日本大学大学院)

1. はじめに

フェロシリコンや金属ケイ素などを製造する際に、多量のシリカが副生する。この副産シリカは、シリカフューム (Silica Fume) と呼ばれ、微細な球状粒子からなる極めて活性なボゾラン材料である。そのため、最近、このシリカフュームのコンクリート用混和材としての利用に関心が高まっている。これまでに、演者らは、このシリカフュームを用いた高強度コンクリート製造のための最適製造条件及び養生方法を見だし、圧縮強度 1500kg/cm^2 以上の高強度コンクリートの製造に成功している。^{1),2)} そこで、本研究は、この高強度のオートクレーブ養生シリカフュームコンクリートへのポリマー含浸に当たっての重要な要因となる乾燥条件を定め、ポリマー含浸により圧縮強度 2300kg/cm^2 以上の超高強度コンクリートを製造すると同時に、その基礎的性状を明らかにするものである。

2. 使用材料

(1) セメント及びシリカフューム

セメントには市販の普通ポルトランドセメントを、シリカフュームにはフェロシリコンを製造する際に副生するシリカフュームを使用した。シリカフュームの化学成分及び物理的性質を表-1に示す。

表-1 シリカフュームの化学成分及び物理的性質

Chemical Compositions (%)								
ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
3.0	88.9	1.8	2.4	0.5	0.8	0.32	1.6	99.33

Physical Properties					
Specific Gravity	Blaine's Specific Surface Area (cm ² /g)	Particle Size (μm)	Size of Agglomerate (μm)	Particle Shape	Moisture Content (%)
2.212	26016	0.1-0.3	10 - 50	Sphere	1.6

(2) 骨 材

骨材には、粗骨材として山梨県初狩産安山岩碎石 (粒径、5～20mm)、細骨材として福島県阿武隈川産川砂及びか焼ボーキサイト (粒径、2.5mm以下)を使用した。骨材の諸性質を表-2に示す。

表-2 骨材の性質

Type of Aggregate		Grading (mm)	Fineness Modulus	Specific Gravity	Water Absorption (%)	Organic Impurities
Coarse Aggregate	Hatsukari Crushed Andesite	5-20	6.65	2.62	2.58	Nil
	Abukumagawa River Sand	<2.5	2.64	2.60	2.57	Nil
Fine Aggregate	Calcined Bauxite		2.85	3.27	2.12	Nil

(3) 減水剤

減水剤には、市販のポリアルキルアリルスルホン酸塩系高性能減水剤を使用した。

(4) 含浸材

含浸用モノマーには、JIS K 6716 (メタクリル酸メチル)に規定するメタクリル酸メチルモノマー (MMA) を、触媒には、過酸化ベンゾイルの50% dioctyl phthalate ベースト (BPO)、カップリング剤には、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (Silane) を使用した。

3. 試験方法

(1) 基材コンクリートの作製

表-3 オートクレーブ養生シリカフュームコンクリートの調合

表-3に示す2種類の調合のコンクリートを、JIS A 1138 (試験室におけるコンクリートの作り方) に準じて練り混ぜ、JIS A 1132 (コンクリートの

Water-Cement Ratio (%)	Slump (cm)	Air Content (%)	Sand-Aggregate Ratio (%)	Silica Fume Content (%)	Water-Reducing Agent Content (%)	Unit Water Content (kg/m ³)	Mix Proportion by Weight (kg/m ³)				
							Cement	Silica Fume	Fine Aggregate River Sand	Coarse Aggregate	Water-Reducing Agent
27	0	2.0	48	30	2.0	178	660	198	616	672	13.2
		2.7							775		

Note; * wt% to cement.

強度試験用供試体の作り方) に準じて、圧縮及び引張強度試験用供試体を、寸法 $7.5 \times 15 \text{ cm}$ に、曲げ強度試験用供試体を、寸法 $6 \times 6 \times 24 \text{ cm}$ に成形し、24 時間湿空養生 (20°C 、80%R.H.) した。その後、オートクレープ養生 (180°C 、 10 kg/cm^2 、3 時間保持) を行い、オートクレープ養生シリカフェームコンクリートを作製した。更に、オートクレープ養生シリカフェームコンクリートを、150、180、200、250 及び 300°C で恒量になるまで乾燥した後、常温 (約 20°C) まで冷却して、基材コンクリートを作製した。

(2) ポリマー含浸

基材コンクリートを 1 mm Hg 以下で 1 時間脱気し、 $\text{MMA}:\text{BPÖ}:\text{Silane} = 100:2:1$ (重量比) で混合した含浸材を、 20 kg/cm^2 の圧力下で 10 時間含浸し、その後、 90°C の熱水中で 3 時間熱重合して、ポリマー含浸オートクレープ養生 (シリカフェーム) コンクリート (PIAC) を作製し、供試体とした。

なお、引張及び曲げ強度試験用供試体は、オートクレープ養生シリカフェームコンクリート及び 250°C で乾燥して製造したポリマー含浸オートクレープ養生コンクリートについてのみ作製した。

(3) 強度試験

JIS A 1182 (ポリエステルレジンコンクリートの圧縮強度試験方法)、JIS A 1185 (ポリエステルレジンコンクリートの引張強度試験方法) 及び JIS A 1184 (ポリエステルレジンコンクリートの曲げ強度試験方法) に準じて、圧縮、引張及び曲げ強度試験を行った。更に、オートクレープ養生シリカフェームコンクリート及び 250°C で乾燥して製造したポリマー含浸オートクレープ養生コンクリートについてのみ圧縮強度試験時に、ワイヤストレーンゲージを用いて、縦ひずみ及び横ひずみを測定し、弾性係数及びポアソン比を算出した。

(4) 細孔径分布の測定

圧縮強度試験終了後の供試体内部を金づちで破砕して、粒径 $2.5 \sim 5 \text{ mm}$ 程度の試料を採取した。採取した試料をアセトンで洗浄し、その後、D-dry 法によって処理した。処理した試料の細孔径分布を、細孔半径 $37.5 \sim 75000 \text{ \AA}$ の範囲について、水銀ポロシメーターで測定した。

4. 試験結果及び考察

乾燥温度と基材コンクリートの乾燥後の空げき率及びポリマー充てん率の関係を図-1 に示す。なお、乾燥後の空げき率及びポリマー充てん率は次式により算出した。

$$\text{乾燥後の空げき率 (vol\%)} = \frac{W_A - W_D}{P_W \cdot V} \times 100$$

$$\text{ポリマー充てん率 (vol\%)} = \frac{W_P - W_D}{P_P \cdot V} \times 100$$

ここに、 W_A : オートクレープ養生後の供試体重量 (g)

W_D : 乾燥後の供試体重量 (g)

W_P : 重合後の供試体重量 (g)

V : 供試体の容積 (cm^3)

P_W : 水の比重

P_P : ポリマーの比重 (≈ 1.19)

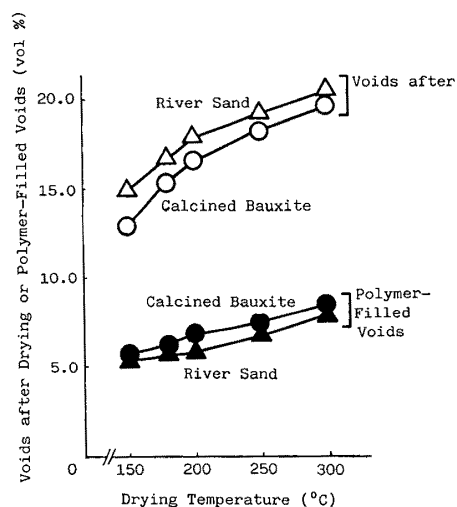


図-1 乾燥温度と基材コンクリートの乾燥後の空げき率とポリマー充てん率の関係

細骨材に川砂、か焼ボーキサイトのいずれを用いた場合においても、乾燥温度の上昇に伴って、乾燥後の空げき率及びポリマー充てん率は増加する。一方、乾燥温度にかかわらず、細骨材に川砂を用いた基材コンクリートの乾燥後の空げき率は、か焼ボーキサイトを用いた場合のそれに比べ、大きな値を与える。しかし、細骨材にか焼ボーキサイトを用いた場合のポリマー充てん率は、川砂を用いた場合のそれに比べて高い。このことから、細骨材にか焼ボーキサイトを用いた基材コンクリートは、川砂を用いた場合のそれに比較して、よりポリマーが含浸しやすい組織構造を有するものと推察される。

図一2に、乾燥温度と基材コンクリート及びポリマー含浸オートクレープ養生コンクリートの圧縮強度の関係を示す。

細骨材に川砂、か焼ボーキサイトのいずれを用いた場合においても、乾燥温度の上昇に伴って、その基材コンクリートの圧縮強度は低下する。150℃程度の乾燥においては、セメントゲルのコロイド粒子間ファンデルワールス結合の部分に介在している水が乾燥により消失することによって、基材コンクリートの強度は増大するが、それ以上の温度で乾燥を行うと、熱膨張率の相違によるマトリックスと骨材界面の付着力の低下、結合水の離脱及び微細ひび割れの発生などによって、これらの強度は低下するものとする。乾燥温度の差異にかかわらず、細骨材にか焼ボーキサイトを用いた基材コンクリートの圧縮強度は、川砂を用いた場合に比べて大きい。これは、か焼ボーキサイトを細骨材として使用することにより、耐熱性に優れたムライト及びコランダムが生成されるため、そのオートクレープ養生シリカフェームコンクリートの耐熱性が向上するこ

とに起因するものと推察される。細骨材に川砂を用いたポリマー含浸オートクレープ養生コンクリートは、基材コンクリートの乾燥温度200℃で、最高圧縮強度2380kg/cm²を与える。しかし、250℃で乾燥した場合のそれは、2340kg/cm²と同じであり、又、乾燥温度200℃に比べて乾燥時間が約半分で済むことから、250℃で乾燥することが望ましい。細骨材にか焼ボーキサイトを用いたポリマー含浸オートクレープ養生コンクリートは、乾燥温度250℃で、最高圧縮強度2650kg/cm²を与える。

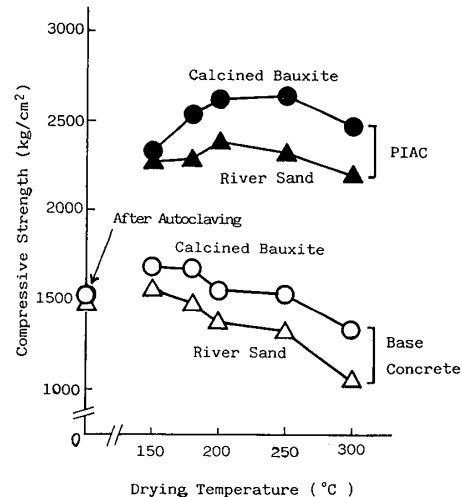
250℃で乾燥した基材コンクリート及びポリマー含浸オートクレープ養生コンクリートの細孔径分布を図一3に示す。

細骨材に川砂、か焼ボーキサイトのいずれを用いた場合でも、ポリマーを含浸することにより多くの細孔が充てんされ、全細孔容積は、60~80%程度減少する。又、基材コンクリートのような細孔半径の差異による細孔容積の著しい差はなくなり、各細孔半径の細孔容積はほぼ同程度になる。このこ

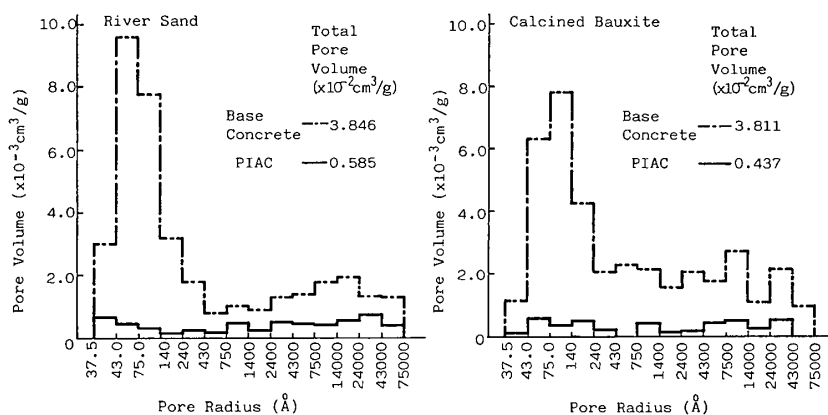
とから、本研究の範囲では、ポリマー含浸を行うと、半径37.5Å以上の細孔がポリマーによってほとんど充てんされるものと考えられる。

図一4に基材コンクリート及びポリマー含浸オートクレープ養生コンクリートの圧縮強度と全細孔容積の関係を示す。

近藤、吉田は、通常のセメントコンクリート硬化体においても、多孔質材料の強度と全細孔容積の間に成り立つKnudsen式が適用できることを、³⁾又、Manning、Hope及び石崎らは、ポリマー含浸コンクリートの圧縮強度と弾性係数とその全細孔容積に依存することを報告している。⁴⁾⁵⁾本研究においても、基材コンクリート及びポリマー含浸オートクレープ養生コンクリートの圧縮強度と全細孔容積の間には、高い相関性が認められ、次のような実験式(一般式)で表される。図一4の中には、使用した細骨材別に実験式を示す。



図一2 乾燥温度と基材コンクリート及びポリマー含浸オートクレープ養生コンクリートの圧縮強度の関係



図一3 250℃で乾燥した基材コンクリート及びポリマー含浸オートクレープ養生コンクリートの細孔径分布

$$\sigma_c = A \exp(-Bp)$$

ここに、 σ_c : 基材コンクリート及び

ポリマー含浸オートク

レーブ養生コンクリー

トの圧縮強度 (kg/cm^2)

p: 基材コンクリート及び

ポリマー含浸オートク

レーブ養生コンクリー

トの全細孔容積 ($\times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$)

A, B: 実験定数

表-4 にオートクレーブ養生シリ

カフェームコンクリート及びポリマ

ー含浸オートクレーブ養生コンクリ

ートの強度性状を示す。

オートクレーブ養生シリカフェームコンクリ

ートにポリマーを含浸することにより、各種強

度は著しく改善され、細骨材に川砂を用いた場

合では、 $2300 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上、細骨材にか焼ボーキ

サイトを用いた場合では、 $2600 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上の圧

縮強度を有する超高強度コンクリートを製造する

ことが可能である。又、これは、他の研究者の

成果と比較すると、イタリアの A. Rio らと同等

の値である。⁶⁾ 更に、本研究におけるポリマー

含浸オートクレーブ養生コンクリートは、産業

副産物であるシリカフェームの使用及びこのシリカフェームの使用によって基材コンクリートを密実化し、強度

低下させることなく含浸材量を低減できることから、福地、大浜のポリマー含浸オートクレーブ養生コンクリ

ートに比べて、⁷⁾ 同程度の圧縮強度を有しながら、単位体積当りの材料コストを 10,000 円以上引き下げることができ

る。

4. 総括

オートクレーブ養生シリカフェームコンクリートへのポリマー含浸のための最適乾燥温度は、 250°C である。

細骨材に川砂を用いたオートクレーブ養生シリカフェームコンクリートにポリマーを含浸することによって、圧

縮強度 $2300 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上、細骨材にか焼ボーキサイトを用いた場合では、圧縮強度 $2600 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上の超高強度コン

クリートの製造に成功した。この種のコンクリートの用途としては、機械基礎、薄肉構造部材などが考えられる。

参考文献

- 1) Ohama, Y., Demura, K., and Muranishi, R., "Development of Superhigh Strength Concrete Made with Silica Fume Addition and Polymer Impregnation," Proceedings of ACI Symposium on Polymers in Concrete (Kansas City) (投稿中).
- 2) Ohama, Y., and Muranishi, R., "Relation between Curing Conditions and Strength of Silica Fume Modified Concrete," Proceedings of the Twenty-Seventh Japan Congress on Materials Research (投稿中).
- 3) 近藤連一、吉田洋三郎、"O₂S系固溶体のペースト水和反応による細孔構造の変化と水和反応速度及びモルタル強度について"、セメント技術年報 23、Jan. 1969, pp. 76-80.
- 4) Manning, D.G., and Hope, B.B., "The Effect of Porosity on the Compressive Strength and Elastic Modulus of Polymer Impregnated Concrete," Cement and Concrete Research, V.1, No.6, June 1971, pp.631-644.
- 5) 石崎寛治郎、深谷泰文、浅見晃、荒岡喜久雄、"ポリマー含浸ペースト・モルタルに関する一考察"、セメント技術年報 28、Dec. 1974, pp. 382-386.
- 6) Rio, A., and Biagini, S., "Recent Progress in the Field of Polymer-Impregnated Concretes," Proceedings of the First International Congress on Polymer Concretes (Polymers in Concrete), The Construction Press, Lancaster, 1976, pp.14-23.
- 7) Fukuchi, T., and Ohama, Y., "Process Technology and Properties of 2500 kg/cm²-Strength Polymer Impregnated Concrete," Proceedings of the Second International Congress on Polymers in Concrete, Austin, Texas, U.S.A., 1978, pp.45-46.

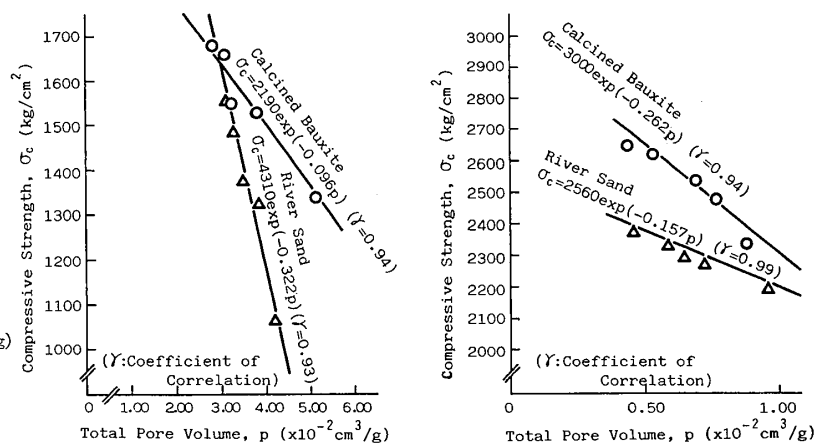


図-4 基材コンクリート及びポリマー含浸オートクレーブ

養生コンクリートの圧縮強度と全細孔容積の関係

表-4 オートクレーブ養生シリカフェームコンクリート及びポ

リマー含浸オートクレーブ養生コンクリートの強度性状

Type of Concrete	Autoclaved Silica Fume Concrete Using River Sand	Polymer-Impregnated Autoclaved Concrete Using River Sand	Strength Improvement Factor	Autoclaved Silica Fume Concrete Using Calcined Bauxite	Polymer-Impregnated Autoclaved Concrete Using Calcined Bauxite	Strength Improvement Factor
Compressive Strength (kg/cm^2)	1500 (100)	2380 (100)	1.59 (=2380/1500)	1650 (100)	2700 (100)	1.64 (=2700/1650)
Modulus of Elasticity (kg/cm^2)	3.73×10^5	4.17×10^5	—	4.30×10^5	4.52×10^5	—
Poisson's Ratio	0.24	0.24	—	0.22	0.21	—
Splitting Tensile Strength (kg/cm^2)	55.3 (3.5)	125 (5.3)	2.27 (=125/55.0)	98.6 (6.0)	168 (6.2)	1.70 (=168/98.6)
Flexural Strength (kg/cm^2)	101 (6.7)	218 (5.3)	2.16 (=218/101)	156 (9.5)	266 (9.9)	1.70 (=266/156)

Note: Relative values to compressive strength are in ().