

論文 CASB 化合高性能減水剤を使用した超高強度コンクリートの基礎的特性検討

韓 千求*1・李 建哲*2・柳 承暉*3・金 英姫*4

要旨： 本研究では、CASB 化合高性能減水剤を使用した超高強度コンクリートの基礎的特性について検討した。目標流動性を満足するための混和剤添加量は、一般的なN-SP を使用した場合よりもCASB- SP を使用した場合がわずかに多くなり、凝結時間は、N-SP を使用した場合よりもCASB- SP を使用した場合が短縮された。圧縮および引張り強度は、シリカフェーム (SF) 置換率に関わらずN-SP を使用した場合よりもCASB-SP を使用した場合が増加した。また、自己収縮は、CASB-SP+SF4%以上の場合、N-SP+SF8%より小さくなった。したがって、超高強度コンクリートにCASB-SP を使用すると、SF の代替材料として効果が期待される。

キーワード： カーボンブラック, CASB 化合高性能減水剤, 超高強度コンクリート

1. はじめに

コンクリートの高強度化手法として、セメント系マトリックスの強度改善、骨材の強度改善、マトリックスと骨材との付着強度改善などいくつかの方法が考えられるが、最も有効であるのはセメント系マトリックス（以下、結合材）の強度を改善することである。なお、結合材の強度を向上するための一般的な方法としては、高性能減水剤などを用いてW/Bを低くすること、高炉スラグ微粉末（以下、BFS）、フライアッシュ（以下、FA）シリカフェーム（以下、SF）などの鉱物質混和材を置換して結合材の粒度分布を連続粒度化し、毛細管空隙を緻密に充填させる方法などがある。

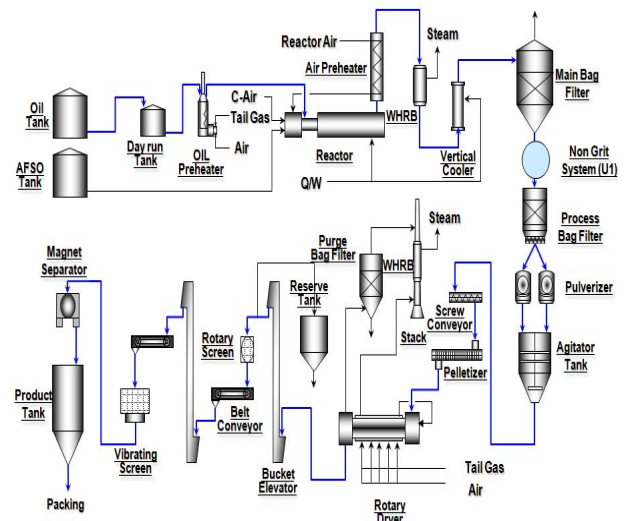
一方、最近にはこれらの鉱物質混和材料とナノシリカ (Nano silica)、カーボンブラック (Carbon black) などのナノ粒子を充填材として用い、セメントペーストの毛細管空隙をさらに緻密に充填させることでコンクリートの品質を向上させる研究が報告されている^{1), 2)}。特に、カーボンブラックは、合成樹脂着色剤、インク、顔料、塗料製造時の黒色発現や太陽熱吸収塗料の電気伝導度向上などのために様々な産業で広く使われている素材であり、最近、アミノ (Amino) およびシリカ (Silica) との合成を通じてカーボン・アミノ・シリカ・ブラック (Carbon Amino Silica Black : 以下、CASB) の生産が可能となり、これをコンクリートに活用すると、空隙充填効果やポズラン反応による空隙構造改善などのメリットがある。また、CASB は、カーボンブラックの表面に塩基性を付与してポリカルボン酸系高性能減水剤との開発と酸塩基反応でCASB 化合高性能減水剤 (以下、CASB-SP) の製造が可能になると判断される。

したがって、本研究では、CASB-SP を使用した 超高強度コンクリートの特性を検討するため、SF 8%と一般の高性能減水剤（以下、N-SP）を使用する一般の超高強度コンクリートと SF および CASB-SP を使用した超高強度コンクリートの工学的特性を比較することで、CASB-SP の効率性分析について検討する。

2. 理論的考察

2.1 カーボンブラック

カーボンブラックは、商業的に製造されるカーボングループの総称であり、粒子の大きさ、凝集状態、表面性状などの特性が調節されるプロセス条件下で製造された炭素元素である。



図ー 1 カーボンブラック製造工程

*1 韓国清州大学校 建築工学科教授 工博 (正会員)

*2 韓国建設生活環境試験研究院 防水防蝕技術チーム先任研究員 工博 (正会員)

*3 東洋セメント (株) 技術研究所研究員 工博 (正会員)

*4 韓国清州大学校 建築工学科大学院生 (正会員)

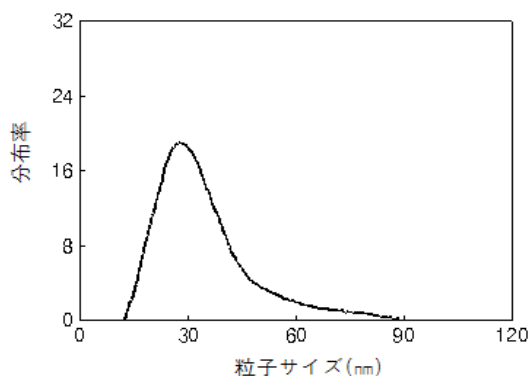


図-2 カーボンブラック粒度分布の一例

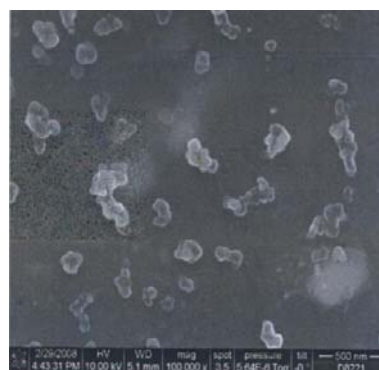
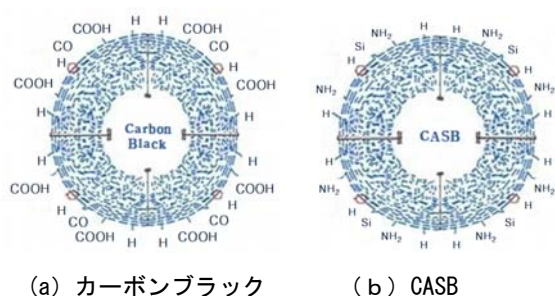


写真-1 カーボンブラック粒子形状の一例(×100 000)



(a) カーボンブラック (b) CASB

図-3 カーボンブラックおよびCASBの表面作用基

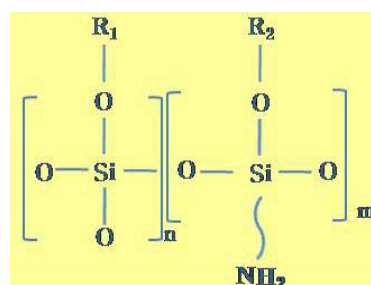


図-4 アミノシリカ化合物の分子構造

現在生産されている汎用のカーボンブラックは、ほとんど図-1のファーネスプロセスで製造されており、その粒度分布、粒子形状および表面作用基を図-2、写真-1および図-3(a)に示す。カーボンブラックの一般的な性質として、主成分が炭素(95~99%)であり、残り0.3~0.7%の水素、0.1~2.8%の酸素、0.1~1.0%の水分、0.01~0.5%の灰分などで造成されており、粒子サイズは10~100nm、比表面積は100~200 m²/g、密度は1.7~2.1 g/cm³である。

2.2 CASB-SPの製造

CASB-SPは、カーボンブラックの表面を改質させ、図-3(b)に示すように表面作用基として有機塩基性およびシリカ成分を付与し、ポリカルボン酸系高性能減水剤と化合したものであり、その製造方法は以下のである。

カーボンブラックと図-4の分子構造を持つアミノシリカ化合物を混合した後、常温または、120℃の範囲で0.5~2時間反応させた後、乾燥させてCASBを製造する。この場合、R1、R2はそれぞれ独立的として、Hまたは、Siである。

上記のように製造されたCASBは、カーボンブラックの表面に少量存在する親水性作用基とアミノシリカ化合物が化学的に結合して付加されたアミノ基により化学的反応性を増加させる。この時、付加されたアミノ作用

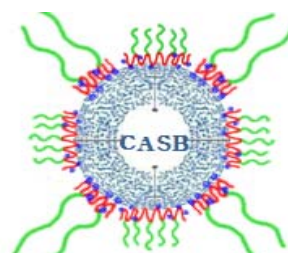


図-5 化合ポリカルボン酸系高性能減水剤の模式図



写真-2 インラインミキサー

基とポリカルボン酸系高性能減水剤のカルボン酸と酸塩基反応で和合することで図-5に示すようなCASB-SPの製造が可能になる。写真-2に、混合装置であるインラインミキサーを示す。

表-1 実験計画

実験要因			実験水準				
調査事項	基本調査	W/B(%)	1	25			
		目標スランブフロー(mm)	1	600±100			
	置換変数	高性能減水剤の種類	2	・N-SP ¹⁾ ・CASB-SP ²⁾			
SF置換率(%)		5	0, 2, 4, 6, 8				
実験事項	フレッシュコンクリート		4	・スランブフロー ・空気量 ・単位容積質量 ・凝結時間			
	硬化コンクリート		4	・圧縮強度(3, 7, 28日) ・引張り強度(28日) ・自己収縮長さ変化率 ・SEM写真分析			

- 1) 一般の高性能減水剤, シリカフェーム置換率 8%に限って適用
2) CASB 化合高性能減水剤

表-2 コンクリート調合

記号	W/B ¹⁾ (%)	SF置換率(%)	AD(%)	単位質量(kg/m ³)						
				W	C	BSF	FA	SF	S	G
N-8	25	8	1.6	158	329	190	63	50	716	846
C-0		0	2.0	158	379	190	63	0	725	857
C-2		2	2.2	158	366	190	63	13	722	854
C-4		4	1.4	158	354	190	63	25	720	851
C-6		6	1.6	158	341	190	63	38	718	849
C-8		8	2.0	158	329	190	63	50	716	846

- 1) 単位結合材量は, SFを置換した場合としていない場合ともに一定条件である。

3. 実験概要

3.1 実験計画

表-1に本研究の実験計画を, 表-2にコンクリート調合を示す。

まず, 実験要因として W/B=25%, 目標スランブフロー600±100 mm のものを基本調合とした。また, CASB-SP の性能を検討するための基準調合はコンクリート打設実務現場で一般的に使われている SF 8% とポリカルボン酸系高性能減水剤を適正量使用する調合を用いた。また, 比較変数として CASB-SP と SF 0, 2, 4, 6, 8% を使用する調合を用いた。実験条件としてフレッシュコンクリートは, スランブフロー, 空気量, 単位容積質量および凝結時間を測定し, 硬化コンクリートとしては, 圧縮強度, 引張り強度および自己収縮長さ変化率の測定を行った。

2.2 使用材料

表-3~9に, 本実験に用いた材料の物理・化学的性質を示す。本実験に使用した使用材料として, セメント

表-3 セメントの物理的性質

区分	化学成分(%)					物理的性質	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	粉末度(cm ² /g)	密度(g/cm ³)
1種	20.50	5.20	3.29	61.63	3.41	3 414	3.15

表-4 骨材の物理的性質

区分	密度(g/cm ³)	粗粒率(FM)	吸水率(%)	0.08mm 以下の通過率(%)	
細骨材	川砂	2.57	2.59	1.58	1.44
	砕砂	3.21	2.61	1.85	2.40
粗骨材	6.38	2.61	1.11	0.10	

表-5 高炉スラグ微粉末の物理・化学的性質

区分	化学成分(%)					物理的性質	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	粉末度(cm ² /g)	密度(g/cm ³)
3種	34.04	15.61	0.50	43.28	2.63	4 646	2.90

表-6 フライアッシュの物理・化学的性質

区分	化学成分(%)					物理的性質	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	粉末度(cm ² /g)	密度(g/cm ³)
2種	51.89	29.48	6.92	4.91	0.98	4 155	2.20

表-7 シリカフェームの物理・化学的性質

区分	化学成分(%)					物理的性質	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	粉末度(cm ² /g)	密度(g/cm ³)
Densified	91.26	2.01	0.85	1.20	0.40	200 000	2.20

表-8 一般高性能減水剤の物理的性質

区分	密度(g/cm ³)	pH	粘性(cp)
ポリカルボン酸系	1.09	6.50	50

表-9 CASB 化合高性能減水剤の物理的性質

区分	固形分(%)	シリカ組成比率(CASB×%)
CASB	35	2.5

は韓国産 T 社の 1 種普通ポルトランドセメントを使用した。骨材として細骨材は, 川砂と砕砂を 6 : 4 比率で混合した混合砂を, 粗骨材は, 韓国産砕石を用いた。また, 混和材料として, 高炉スラグ微粉末は韓国 T 社の 3 種のも

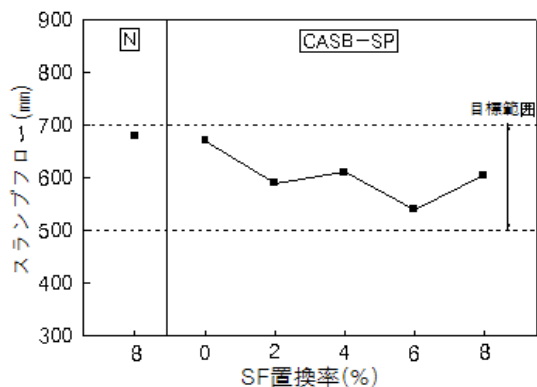


図-6 SF置換率とスランプフローの関係

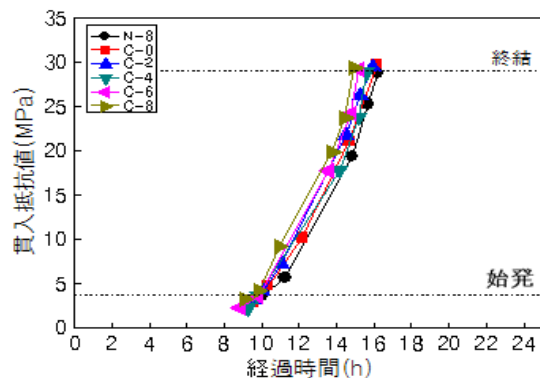


図-8 経過時間による貫入抵抗値

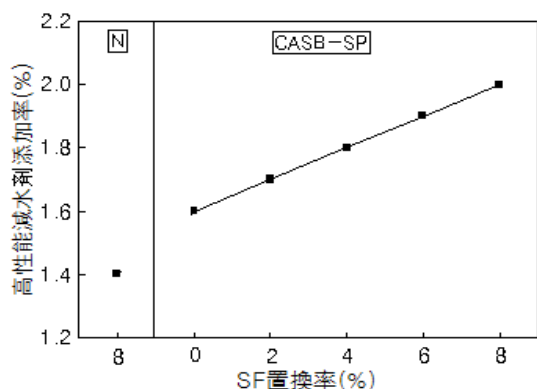


図-7 SF置換率と高性能減水剤添加率の関係

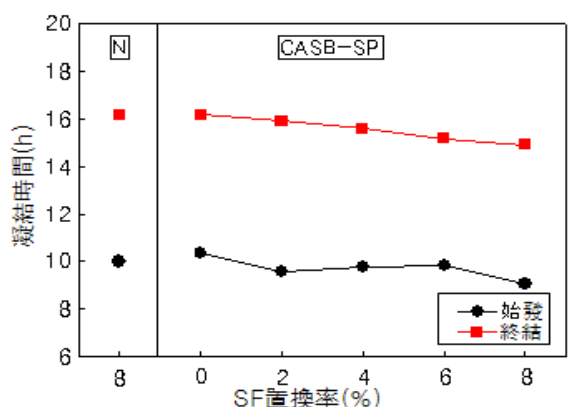


図-9 SF置換率と凝結時間の関係

のを、フライアッシュは韓国 B 社のもの 2 種のを、シリカフェームは中国産のものを用いた。高性能減水剤は韓国産の一般高性能減水剤 CASB 化合高性能減水剤を用いた。

3.3 実験方法

試験方法としてコンクリートの練混ぜは、強制式 2 軸ミキサーを用いた。また、フレッシュコンクリートのスランプフローおよび空気量試験は、JIS と類似である KS F 2594, 2421 および 2436 に準じて行い、硬化コンクリートの圧縮強度、引張り強度および自己収縮長さ変化率は、KS F 2405, 2423 および JIS の規定に準じて行った。

4. 実験結果および分析

4.1 フレッシュコンクリートの特性

SF 置換率と目標スランプフローおよび高性能減水剤添加率の関係を図-6および図-7にそれぞれ示す。

スランプフローは、全試料において目標範囲の 600±100 mm を満足するように調査設計を行ったが、CASB-SP の場合、スランプフローの目標範囲を満足させるための高性能減水剤の添加率が増加した。これは、CASB の粉体混入および SF 置換量による粘性増加の影響によるものと考えられる。

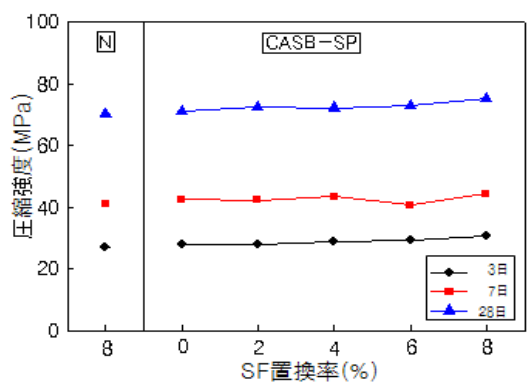


図-10 SF置換率と圧縮強度の関係

経過時間による貫入抵抗値および SF 置換率と凝結時間の関係を図-8および図-9にそれぞれ示す。

全般的に N-SP を使用した場合より CASB-SP を使用した場合の凝結時間が短縮された。特に、SF 8%および CASB-SP を併用した場合、始発および終結時間が 2 時間程度、短くなった。これは、CASB 表面の SiO₂ 成分およびシリカフェームの微細粉末による水和反応の活性化に起因したものと考えられる。

4.2 硬化コンクリートの特性

SF の置換率と圧縮強度の関係および圧縮強度増加率の関係を図-10および図-11にそれぞれ示す。

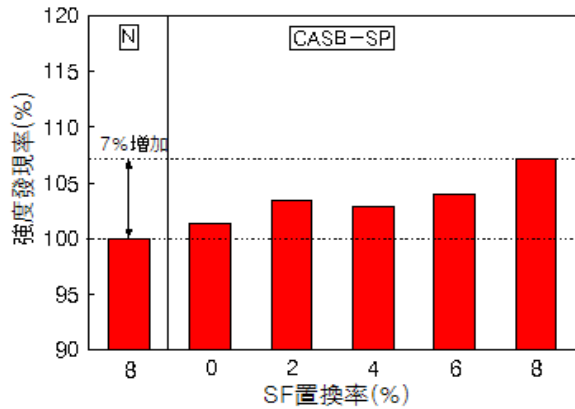


図-1 1 SF置換率と圧縮強度増加率の関係

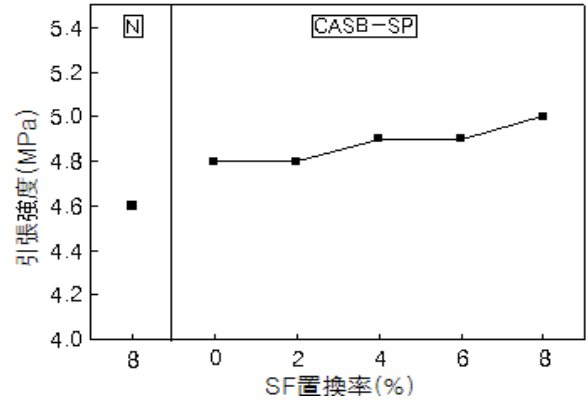


図-1 3 SF置換率と引張り強度の関係

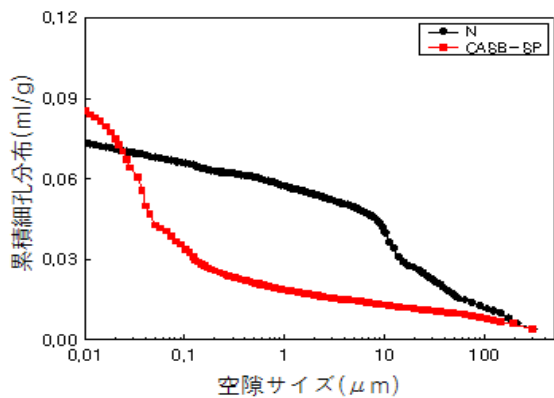


図-1 2 高性能減水剤の種類別累積細孔分布

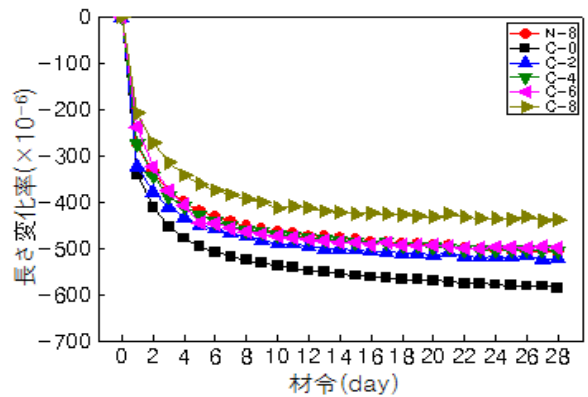


図-1 4 SF置換率と自己収縮長さ変化率

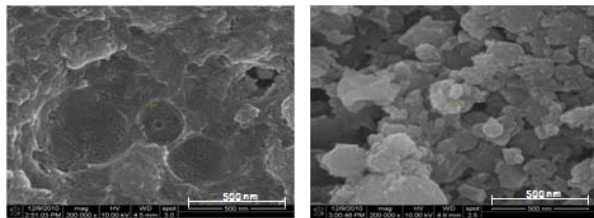


写真-3 材齢28日のコンクリート内部 SEM (×200 000)

圧縮強度は、材齢の経過とともに増加した。ここで、N単独よりもCASB-SPおよびSFを組み合わせることで圧縮強度の増加が顕著となった。特に、材齢28日の圧縮強度で顕著な差を示したが、N-SP+SF8%置換の場合70MPa、CASB-SP+SF8%置換の場合75MPaであり、約7%程度の強度増加傾向を示した。また、SFを置換せずCASB-SPを単独使用した場合でもN-SP+SF8%より同程度以上の圧縮強度を得られた。

図-1 2に、高性能減水剤の種類別累積細孔分布を示す。全体的な細孔分布特性として、N-SPよりCASB-SPを混入した調合の場合が50nm以上の空隙量が減少したが、これは、10~100nm範囲であるCASBが毛細管空隙を良好

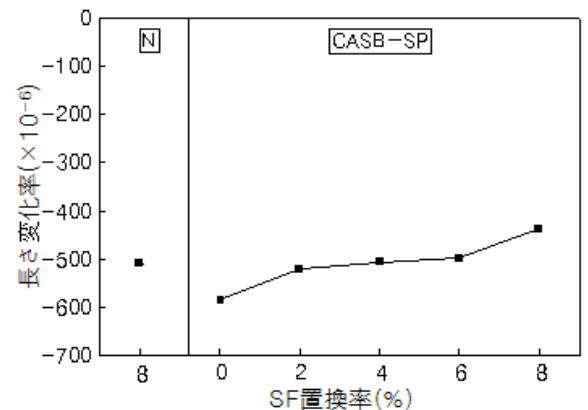


図-1 5 SF置換率と自己収縮長さ変化率(28日)の関係

に充填したことによる結果と考えられる。また、これは写真-3に示すSEMの観察結果からも予想が可能である。

図-1 3に、SF置換率と引張り強度を示す。圧縮強度よりも顕著な増加率が現れたものの、全般的には同様な傾向を示した。

SF置換率と自己収縮長さ変化率および材齢28日の自己収縮の長さ変化率の関係を図-1 4および図-1 5にそれぞれ示す。

CASB-SPの使用による自己収縮は、SFの置換有無によ

り大きく異なる傾向を示した。すなわち、材齢 28 日における長さ変化率は、CASB-SP+SF4%以下では N-SP より同等またはそれ以上の大きな増加傾向を示した。しかし、CASB-SP+SF8%の場合、N+SF8%より約 8~10%ほど減少する傾向を示した。これは、SF 使用量の増加により水和反応に影響を及ぼすセメント量の減少および CASB の微細粒子による毛細管空隙の充填効果に起因した結果であると考えられる。一方、CASB-SP を単独に使用する場合、自己収縮が大きくなるため CASB-SP と SF を 2~6%程度併用する必要がある。

5. まとめ

本研究では、CASB-SP を使用した超高強度コンクリートの工学的特性について N-SP を使用した場合との比較を通じて CASB-SP の効率性に関する検討を行った。その結果を以下に示す。

1) CASB-SP を使用する場合は、スランプフローを目標範囲に定めるために添加率を引き上げる必要がある。

2) 凝結時間は、N-SP よりも CASB-SP を使用した場合が短縮される。

3) 圧縮強度および引張り強度の場合、SF 置換率に関わらず、N-SP よりも CASB-SP を使用した場合が大きくなった。また、CASB-SP の単独使用した場合でも、N-SP+SF8%を使用した場合より同等以上の圧縮強度を得られる。

4) 自己収縮は、N-SP を使用した場合よりも CASB-SP と SF を併用した場合で小さくなったが、CASB-SP を単独に使用する場合は、むしろ最も大きくなる。したがって、自己収縮が問題になる場合は SF を併用する必要がある。

参考文献

- 1) Han Cheon Goo, Yoo Seung Yeup, Property Analysis of the Ultra High Strength Cement Paste Using Mineral Admixtures Depending on the Contents of CASB , Proc of AIK, Vol. 27, No. 4, 2011
- 2) Kim Kyoung Min, Ryu Dong Woo, Park Sang Joon, Kim Jong Back, Jo Sung Hyun, Field Application of the Corrosion Protection Method for Marine Concrete with Nano-Silica, Proc. of Spring Conference. Korea Concrete Institute, Vol. 21, No. 1, 2009, pp. 399~ 400
- 3) Lee Jun, Cho Ku Young, Seo Jung Pil, Back Byoung Gyo, Kang Suk Pyo, Cho Sung Hyun, An Experimental Study on the Properties of Cement Composite Using Nano-silica , Korea Concrete Institute, Vol. 22, No. 1, 2010, pp. 377~ 378
- 4) Oriental Chemical Industries ; Amino-carbon black and preparing method for the same, Korean Intellectual Property Office, 2007

- 5) Oriental Chemical Industries ; Amino-carbon black and preparing method for the same by using amino-nitro compounds, Korean Intellectual Property Office, 2007
- 6) V. S. Ramachandran, Mini Slump of Research Techniques, Concrete Admixture Handbook, pp. 78~ 79, 1995
- 7) P. K. Mehta & P. J. Monteiro, Concrete-Microstructure, Properties, and Materials, 2005.9
- 8) Jean-Baptiste Donnet, Carbon black : Science and Technology, 1993.5
- 9) International Carbon black Association, Carbon black User's Guide, 2004. 6
- 10) Ryu Hyun Gi, Kwon Yong Ju, An Analysis on the Properties of Concrete Used as the Mixture Material with Carbon Black, KIC, Vol. 10, No. 2, 2010