

論文 フェノール樹脂含浸した琉球石灰岩碎石のコンクリート用骨材としての適用性に関する研究

藤掛 一典*1・佐藤 匡浩*2・桑原 直也*3・笹谷 達也*3

要旨：琉球諸島に広く分布している琉球石灰岩は、強度が弱く吸水率が高いためにコンクリート用粗骨材としては適していないと考えられている。本研究では、琉球石灰岩碎石にフェノール樹脂を含浸することにより 1) 琉球石灰岩碎石の吸水率を低減することは可能かどうか実験により調べることに、および 2) それを粗骨材として用いたコンクリートの力学的特性を把握することを目的とした。その結果、フェノール樹脂含浸を 2 回程度繰り返し行うことで、琉球石灰岩碎石の吸水率を 3.0%以下にすることができること、ならびに一般的な石灰岩碎石を用いた場合と同程度の圧縮強度ならびに割裂引張強度を期待できることも分かった。

キーワード：琉球石灰岩碎石, 吸水率, フェノール樹脂, 真空含浸, 通常含浸, 圧縮強度, 割裂引張強度

1. はじめに

琉球諸島に広く分布している琉球石灰岩は、サンゴ礁堆積物が固結したものであるが堆積年代が新しいため、固結度が弱く空隙が多いという特徴を有している。そのため吸水率が 3.0%を超えるものが多くコンクリートの粗骨材として用いるには問題も多く、水セメント比をいくら小さくしても圧縮強度の増加には限界があることが知られている¹⁾。

コンクリート用骨材として用いる場合に多孔質な琉球石灰岩と同様に高い吸水率が問題になる骨材として、再生骨材や人工軽量骨材がある。これらの骨材に対して、アクリル系樹脂やシラン系樹脂を含浸させることにより吸水率を下げる試みが行われている²⁾。

そこで本研究では、基礎的な研究として、琉球石灰岩にフェノール樹脂を含浸することにより、1) その吸水率を改善することは可能かどうかを実験的に調べるとともに、2) フェノール樹脂を含浸した琉球石灰岩碎石を粗骨材として使用したコンクリートの力学的特性を把握することを目的とした。

2. 樹脂含浸による琉球石灰岩碎石の吸水率特性の改善

2.1 実験の概要

(1) 実験で使用する琉球石灰岩碎石

今回、実験で使用する琉球石灰岩碎石は、沖縄県糸満産の水洗いして微粒分を除去した粗骨材の最大寸法 25mm のものを用いた。この琉球石灰岩碎石の吸水率、絶乾密度、表乾密度および粗粒率は、それぞれ 4.53%、2.29g/cm³、2.39g/cm³ および 7.48 であった。

(2) 実験で使用する樹脂および実験パラメータ

表-1 に本実験で用いるフェノール樹脂の概要を示す。フェノール樹脂は熱硬化性を有しており、温度 150℃ の状態で 15~30 分で硬化する性質を有している。なお、フェノール樹脂は粘度が高く原液のままでは琉球石灰岩碎石の空隙に含浸させることは難しいと考え、水道水で濃度 25 および 50% にそれぞれ希釈して用いることにした。

本実験パラメータは、表-2 に示す通り 1) フェノール樹脂の濃度、2) 含浸方法、および 3) 含浸回数である。

(3) 真空含浸装置の概要

本実験では、フェノール樹脂を骨材の内部空隙まで含浸させるため、図-1 に示す真空含浸装置を用いた。この真空含浸装置は、真空ポンプによって真空タンク内を -100kPa (大気圧基準) にまで減圧できる装置であり、真空ポンプと真空タンクの間には調圧弁が取り付けられ、減圧値を任意に調整できるものとなっている。実験では、真空タンク内を 1/100 気圧まで減圧し骨材内部に存在する空気等を脱気することで、樹脂が内部空隙まで含浸するのを促進することを期待した。

(4) 含浸方法

琉球石灰岩碎石へのフェノール樹脂の含浸は真空含浸および通常含浸の 2 種類を行った。

真空含浸では、真空含浸装置を用いて行ったものである。琉球石灰岩碎石及び樹脂液を入れたガラス製の容器を真空タンク内に設置・密閉し、真空ポンプ及び調圧弁で減圧した。減圧の速さは、減圧されることにより泡立った樹脂液がガラス製容器から吹きこぼれない程度に調整した。減圧時間は真空タンク内が 1/100 気圧に到達した時刻から計測を開始し、事前実験の結果から、一律に

*1 防衛大学校 システム工学群建設環境工学科教授 (正会員)

*2 防衛大学校 理工学研究科前期課程学生 (学生会員)

*3 日鉄高炉セメント (株) SL 事業部

表－1 本実験で用いるフェノール樹脂の概要

呼び名	フェノール樹脂
常温時の樹脂の状態	 黄～赤褐色液体
主成分	水溶性レゾール型フェノール樹脂
不揮発分 (%)	73.0～77.0
粘度 (mPa·s)	500～1,300
pH	8.4～9.2
硬化方法	熱硬化(150℃で15～30分)
用途	結合剤や補強材

表－2 実験ケースの一覧

実験ケース名	濃度 (%)	含浸方法	含浸回数
P-50-V	50	真空含浸	最大4回
P-50-N		通常含浸	
P-25-V	25	真空含浸	
P-25-N		通常含浸	

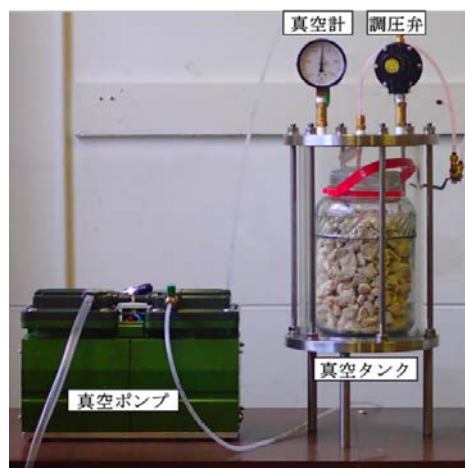
30分と設定した。その後、真空タンク内を速やかに大気圧状態まで戻し、樹脂が含浸された琉球石灰岩砕石を取り出し、プラスチック製の水切り容器にあげ砕石と余分な樹脂を分離するために30分以上放置した。

通常含浸では、大気圧の下で骨材をフェノール樹脂液中に浸すだけである。樹脂の含浸時間は、真空含浸にあわせて一律に30分とした。その後は、真空含浸と同様に、水切り容器を用いて砕石と余分な樹脂を分離するため、30分以上放置した。

(5) フェノール樹脂の繰り返し含浸実験要領

フェノール樹脂の繰り返し含浸実験では、まず樹脂の含浸作業を実施する前に、その状態における試料の吸水率及び密度試験を実施した。その後、105℃で24時間乾燥し絶乾状態にした試料に対して、前項に示した要領で真空含浸または通常含浸により樹脂を含浸した。樹脂含浸後は、液だれが起きないまで十分気中で放置した後、155℃に設定した乾燥炉で3時間加熱することにより硬化させた。その後は、室温で十分に冷ました後、骨材同士が樹脂により付着した部分を手作業でばらした。この状態で試料の質量を記録するとともに、吸水率及び密度試験を実施し、樹脂含浸後の変化を測定した。

以後、同様の手順で同一サンプルに対し繰り返し含浸を最大4回まで行った。



図－1 真空含浸装置

2.2 琉球石灰岩砕石に対する樹脂含浸実験の結果

(1) 樹脂含浸後の琉球石灰岩砕石の状況

図－2 および図－3 に濃度50%のフェノール樹脂を繰り返し真空含浸して得られた骨材の外観ならびに骨材表面に形成されたコーティング層の状況をそれぞれ一例として示す。コーティング層の状況は、フェノール樹脂含浸した骨材を切断して観察したものである。フェノール樹脂については含浸を繰り返すことで、表面に付着する樹脂の量が増加し赤褐色になっていくことが確認できる。本実験では、砕石表面の凹凸によりばらつきは生じるが、含浸1回あたり約10μm、含浸4回で約50μmの樹脂コーティング層が形成されることも確認できた。なお、含浸方法やフェノール樹脂の濃度による骨材表面の状況の相違は認められなかった。

また、樹脂含浸した骨材の表面をマイクロSCOPEで観察した状況を図－4に示す。樹脂含浸前の琉球石灰岩砕石の表面には、非常に多くの空隙が認められる。フェノール樹脂を1回含浸した骨材の表面にも樹脂が完全に充填されずに残った状態になっている空隙の存在が認められる。これに対して、フェノール樹脂を2回含浸すると、ほぼ表面の空隙は樹脂で充填されてることがわかる。これは、1回目の樹脂含浸がプライマーのような効果を発揮して2回目以降の骨材表面への樹脂含浸が効率よく行われたものと推察される。

次に、樹脂含浸方法の違いが骨材内部への樹脂の含浸状況に及ぼす影響を調べた。図－5および図－6にP-50-VとP-50-Nの樹脂含浸した骨材をグラインダーで切断して得られた断面の状況をそれぞれ示す。この図の中で、赤褐色に見える部分がフェノール樹脂を含浸した部分である。真空含浸した場合には、通常含浸した場合に比較して骨材内部の空隙への樹脂含浸領域が増えていることが確認できる。また、1回目の含浸より2回目の含浸による内部含浸された領域が増加している。しかしながら、

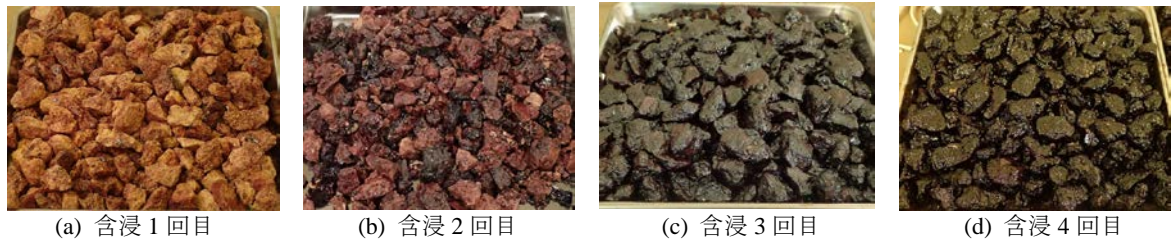


図-2 P-50-V シリーズにおけるフェノール樹脂含浸後の外観

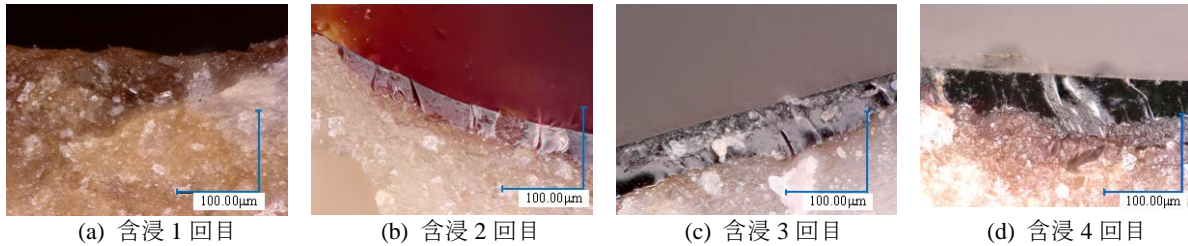
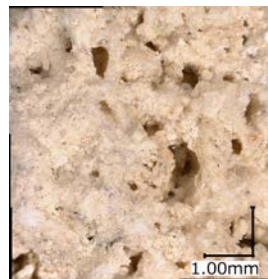
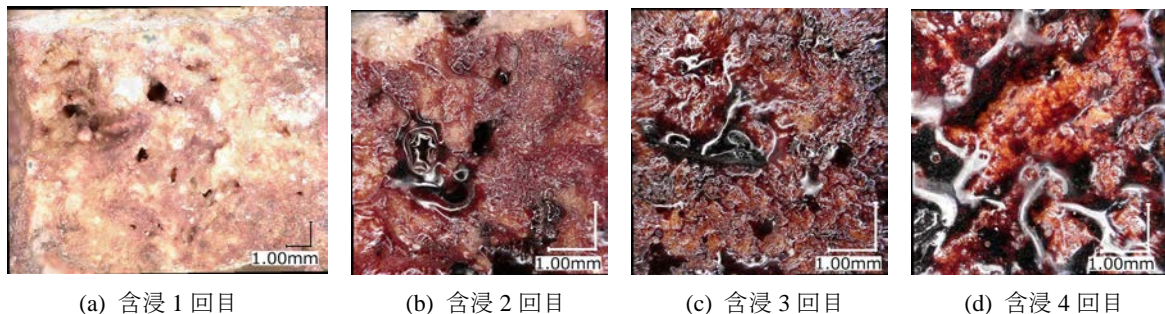


図-3 P-50-V シリーズにおける骨材表面に形成されたフェノール樹脂コーティング層の状況



含浸なし



(a) 含浸 1 回目 (b) 含浸 2 回目 (c) 含浸 3 回目 (d) 含浸 4 回目

図-4 P-50-V シリーズの骨材表面の状態

2 回目以降は、内部の樹脂含浸された領域はさほど増えないことが分かる。これは、2 回目の含浸によって骨材表面の樹脂コーティングがほぼ完成し、内部への樹脂含浸が困難になることに起因していると考えられる。これは、マイクロスコープによる樹脂含浸された骨材の表面観察の結果とも一致している。

図-7 に代表的な内部空隙のフェノール樹脂による充填状況を示す。この図から、内部空隙へ充填された樹脂はその壁面に数 $10\mu\text{m}$ のコーティング層を形成しており、内部空隙すべてを樹脂で充填するには至っていないことがわかる。したがって、直径が約 $100\mu\text{m}$ 以上の空隙に対してフェノール樹脂を用いて完全に充填することは困難であることが分かった。

(2) 実験パラメータが吸水率・密度に及ぼす影響

図-8 に本実験で得られた吸水率とフェノール樹脂の含浸回数との関係を示す。この図から、いずれのケースにおいても樹脂の含浸を繰り返すことで吸水率が低下し、含浸を 1 回あるいは 2 回繰り返せば吸水率が 3.0% 以下となり JIS 基準 (JIS A 5005) に示される値を満たすことが分かる。また、ケース P-50-V、P-50-N が含浸 4 回後の吸水率が約 1% だったのに対し、ケース P-25-V、P-25-N の含浸 4 回目の吸水率は 2% であった。したがって、濃度 50% のものの方が 25% のものと比較して、琉球石灰岩の吸水率の低減に有効であることが分かった。ただし、濃度をこれ以上に増すと樹脂溶液の粘度も増すことから逆に吸水率を下げることができないことも懸念される。

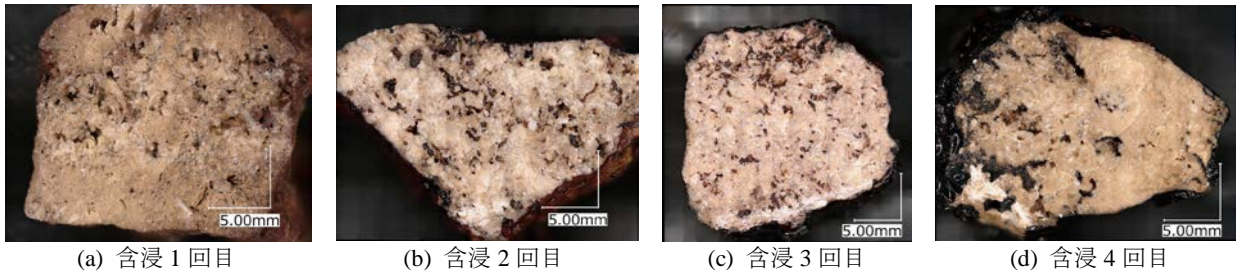


図-5 P-50-V シリーズにおける骨材切断断面の樹脂含浸状況

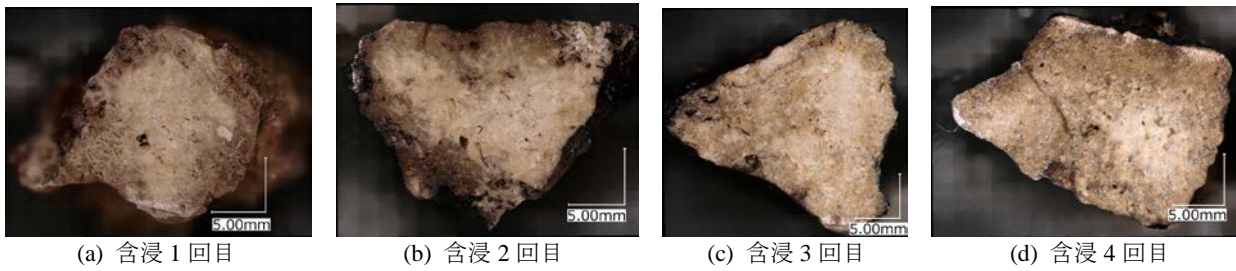


図-6 P-50-N シリーズにおける骨材切断断面の樹脂含浸状況

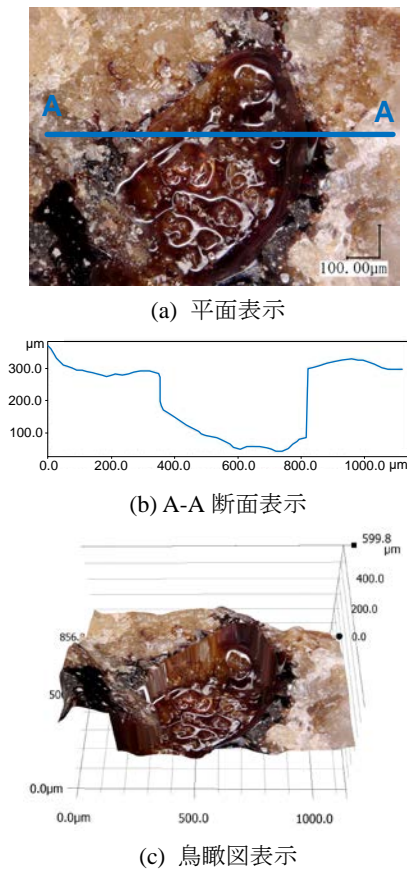


図-7 フェノール樹脂による内部空隙の充填状況

次に、図-9 に表乾密度と含浸回数との関係を示す。この図から、樹脂含浸した骨材の表乾密度は、含浸回数が増えるのにも関わらず緩やかに減少する傾向にあることが分かる。これは、琉球石灰岩砕石の密度と比較して小さなフェノール樹脂を骨材表面にコーティングしたために表乾密度が減少したことが一要因として考えられる。

(3) フェノール樹脂含浸量と含浸回数との関係

琉球石灰岩砕石の内部空隙へのフェノール樹脂の含浸

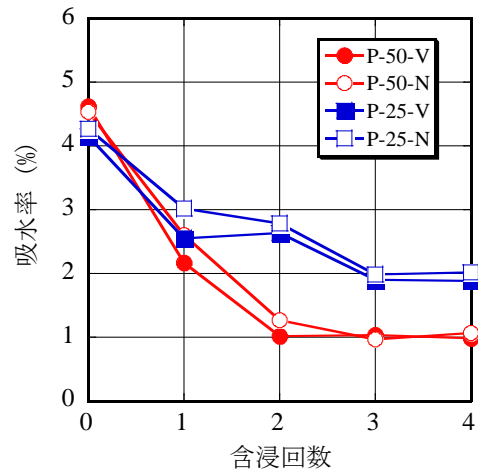


図-8 吸水率と含浸回数との関係

の状況が吸水率特性に与える影響を確かめるため、樹脂の含浸回数と樹脂含浸量の関係を調べた。ここで樹脂含浸量とは、樹脂含浸前の絶乾状態の骨材から、樹脂の含浸および硬化後に絶乾状態にした際、増加した質量であり次式で求められる。

$$m_{pi} = (m_{ci} - m_0) / m_0 \times 100 (\%) \quad (1)$$

ここに、 m_{pi} : i 回目の樹脂含浸量、 m_{ci} : i 回目の樹脂含浸後の骨材の絶乾質量、 i : 樹脂の含浸回数、 m_0 : 樹脂を含浸していない状態の骨材の絶乾質量である。

図-10 に含浸回数-樹脂含浸量の関係を示す。フェノール樹脂の含浸方法の相違が樹脂含浸量に及ぼす影響を見ると、通常含浸よりも真空含浸の方が樹脂含浸量が多くなる事が分かる。いずれのケースでも、含浸方法による骨材表面への樹脂の付着量は変わらないとすると、この樹脂含浸量の差は内部空隙を充填した樹脂の量の差だと考えられる。したがって、樹脂含浸量の結果から、

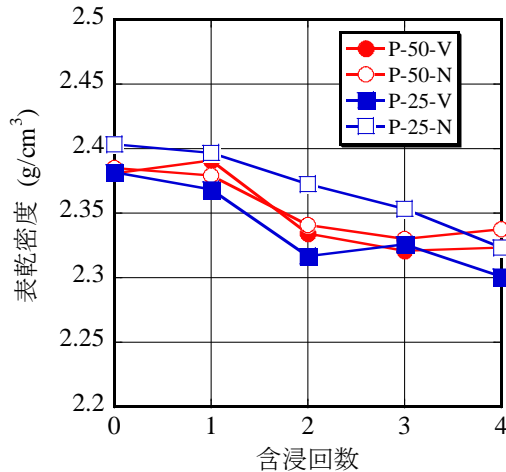


図-9 表乾密度と含浸回数の関係

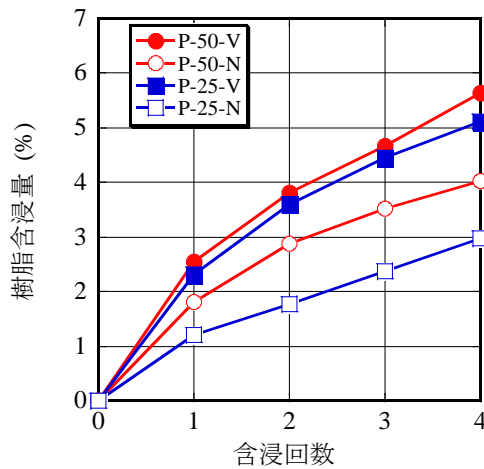


図-10 樹脂含浸量と含浸回数

真空含浸の方がより内部空隙を樹脂によって充填していることが考えられる。ただし、これは今回のケースにおいては含浸2回目までであり、含浸3回目以降樹脂含浸量の増分がほぼ等しいので、含浸3回目以降は碎石の内部空隙に含浸される樹脂含浸量の増分は減少すると考えられる。

3. 樹脂含浸した琉球石灰岩碎石を使用したコンクリートの力学的特性

3.1 実験の概要

ここでは、フェノール樹脂の含浸によって吸水率が改善された琉球石灰岩碎石を粗骨材として使用したコンクリートの力学的特性を調べるために表-3に示す各種粗骨材を準備した。前章における吸水率試験の結果を踏まえ、フェノール樹脂の濃度および含浸回数は、それぞれ50%および2回とした。なお、比較のために樹脂含浸を行わない琉球石灰岩碎石(Control-RL)ならびに高知県産の石灰岩碎石(Control-KL：表乾密度2.60g/cm³、吸水率0.31%、粗粒率7.28)をそれぞれ粗骨材として用いるこ

表-3 粗骨材の一覧

粗骨材名	粗骨材の種類	濃度 (%)	含浸方法	含浸回数
P-50-V	琉球石灰岩	50	真空	2
P-50-N		50	通常	2
Control-RL				
Control-KL	高知県産石灰岩			

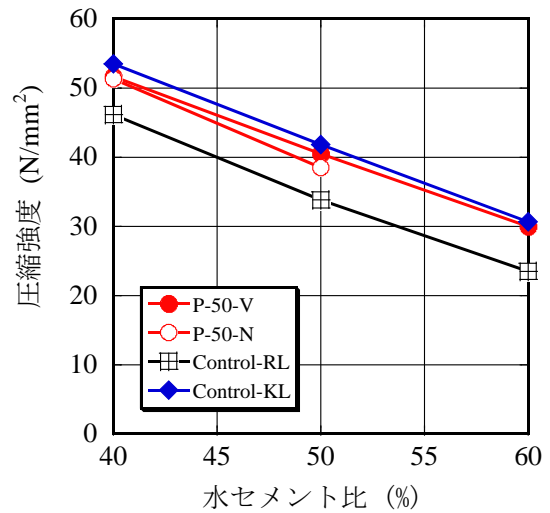


図-11 圧縮強度と水セメント比の関係

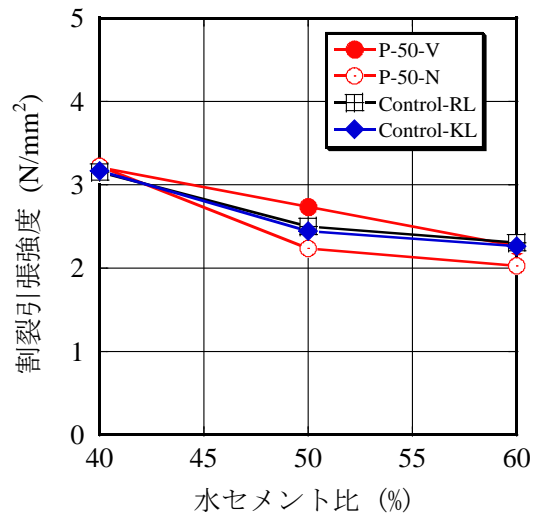


図-12 割裂引張強度と水セメント比の関係

とにした。なお、どちらの骨材も水洗いして微粒分を除去するとともに粗骨材の最大寸法を25mmとした。

表-3に示す各粗骨材に対して、単位水量を180kg、細骨材率を50%として、水セメント比を40%、50%、60%の3種類としたコンクリートを配合し、コンクリート円柱供試体(直径100mm、高さ200mm)を製作した。セメントには普通ポルトランドセメント(密度3.15g/cm³)を使用し、細骨材には千葉県君津市利根産の砂(表乾密度2.50g/cm³、吸水率2.63%、粗粒率2.17)を使用した。な

お、コンクリート円柱供試体は、打設後1日で脱型した後、28日間水中養生（水中温度20℃）を行った。供試体の端面は、研磨機を用いて平滑にした。その後、圧縮強度試験ならびに割裂引張強度試験を行った。

3.2 実験結果

(1) コンクリートの圧縮強度に及ぼす影響

図-11に圧縮強度試験で得られたコンクリートの圧縮強度と水セメント比の関係を示す。ただし、P-50-Nの水セメント比60%の圧縮強度に関しては、樹脂含浸骨材の準備が間に合わず予定通りに実験を行うことができなかったために図中への記載がない。この図から各水セメント比でコンクリートの圧縮強度が最大になったのは高知県産の石灰岩砕石を用いたControl-KLであった。これに対して、樹脂を含浸していない琉球石灰岩砕石を用いたControl-RLでは、各水セメント比においてControl-KLの圧縮強度よりも約10N/mm²程度小さな値となっている。これは、用いた琉球石灰岩自体の強度が小さいためと考えられる。

次に、フェノール樹脂を含浸させたP-50-VおよびP-50-Nの圧縮強度は、各水セメント比においてControl-KLに匹敵することは特筆に値する。フェノール樹脂でコーティングされた琉球石灰岩砕石は、モルタルペーストとの界面における付着特性は低下する可能性も考えられるが、コーティングされたことで応力集中が緩和されたことや、コーティング層による拘束効果により強度が増したことが圧縮強度を増加させた要因として考えられる。これらの結果から、琉球石灰岩を粗骨材として用いる場合、そのコンクリートの圧縮強度を一般的な石灰岩砕石と同様な圧縮強度に上げるためにはフェノール樹脂を含浸させることが有効であるといえる。

(2) コンクリートの割裂引張強度に及ぼす影響

図-12に割裂引張強度試験から得られた割裂引張強度と水セメント比の関係を示す。高知県産の一般的な石灰岩砕石を粗骨材として用いたControl-KLの割裂引張強度を基準とすると、樹脂含浸なしの琉球石灰岩を用いたControl-RLの割裂引張強度はControl-KLと同程度となった。フェノール樹脂を含浸した琉球石灰岩砕石を用いたケース（P-50-VおよびP-50-N）の割裂引張強度は、Control-KL及びControl-RLの場合のそれらと同程度になっているが、各水セメント比で真空含浸したケース（P-50-V）の方が通常含浸したケース（P-50-N）と比較して大きくなる傾向を有していることが分かる。これは真空含浸したことによって、琉球石灰岩砕石の内部空隙への樹脂含浸量が増えたことにより骨材の強度が改善されたことが一要因として考えられる。したがって、コンクリ

ートの割裂引張強度に着目すると、琉球石灰岩砕石に対してフェノール樹脂を真空含浸することが有効であるといえる。このように琉球石灰岩砕石に対する樹脂の含浸方法が、それらを粗骨材として用いたコンクリートの圧縮強度と割裂引張強度に及ぼす影響は若干異なることから、今後更なる実験が必要であると考えている。

4. 結論

本研究の範囲内において得られた結果を、まとめて以下に示す。

- (1) フェノール樹脂含浸を繰り返すことで琉球石灰岩砕石の吸水率を低減することができる。2回程度繰り返すことによってJIS基準を満足する3.0%以下にすることができる。
- (2) 通常含浸よりも真空含浸の方が内部の空隙まで樹脂含浸させることができる。ただし、真空含浸によっても内部の空隙を完全に充填することは困難である。
- (3) 効率よく琉球石灰岩砕石の吸水率を減少させるためには、通常含浸で十分である。
- (4) フェノール樹脂を含浸した琉球石灰岩砕石を粗骨材として使用したコンクリートは、水セメント比40~60%の範囲で一般的な石灰岩砕石を用いた場合と同程度の圧縮強度ならびに割裂引張強度を期待できる。
- (5) フェノール樹脂の含浸において含浸方法の相違がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響は小さいため、通常含浸という簡易な含浸方法で圧縮強度を向上させる方が得策である。

謝辞

本実験に関して防衛大学校システム工学群建設環境工学科4学年の日高圭祐君ならびに郡司嘉一朗君の協力を得た。ここに記し謝意を表す。

参考文献

- 1) 大岡督尚, 川崎健二郎, 成瀬義幸: 粗骨材に宮古島産琉球石灰岩砕石を用いたコンクリートの圧縮強度および耐久性, 東急建設技術研究所報, No.35, pp.27-32, 2010
- 2) Shi, C., Li, Y., Zhang, J., Li, W., Chong, L., Xie, Z.: Performance enhancement of recycled concrete aggregate- A review, Journal of Cleaner Production, No.112, pp.466-472, 2011