

# レコサールの製造方法（バラツキ低減に関する一考察）

研究開発企画部  
レコサール事業化グループ  
ほりい ひでゆき  
堀井 秀之



中央技術研究所  
化学研究所 先端材料グループ  
もりひろ としお  
森弘 敏夫



## 1. はじめに

### 1.1 背景

製品の高性能化や軽量化を行う上で、材料物性値が高いことは重要であるが、そのバラツキが小さいことも重要である。その理由は、バラツキの中で最も小さい値で製品設計するためであり、材料物性が高いという特徴を十分に活かすことができない場合がある。従って、材料物性値のバラツキを小さくすることは、重要な取り組みである。

一方、骨材に天然骨材やスラグを用い、結合材に硫黄を用いたレコサールは土木材料として研究がなされているが、著者らの研究<sup>1)</sup>において材料物性にバラツキがあることがわかった。さらに、破断面の観察の結果、圧縮強度の低い供試体には気泡が多く、圧縮強度の高い供試体には気泡が少ないことがわかった。そこで気泡の少ない供試体を製造することができれば、強度のバラツキを低減できると考えた。本報文では骨材にスラグを用いたレコサール（以下、スラグ系レコサールと称す）について、製造方法に着目して検討を行い、材料物性のバラツキ低減方法を見出したので報告する。さらに、寒冷地を想定して、供試体を水中に入れて凍結と融解の繰り返しを行う試験を行い、その耐久性への影響についても調査したので報告する。

### 1.2 圧縮強度のバラツキの状況<sup>1)</sup>

#### (1) 圧縮強度のバラツキ

図1にスラグ系レコサールにおける供試体温度と圧縮強度の変動係数の関係を示す。レコサールの材料物性は供試体の温度に依存するが変動係数は温度依存性がなく、1.8～12.3%であった。

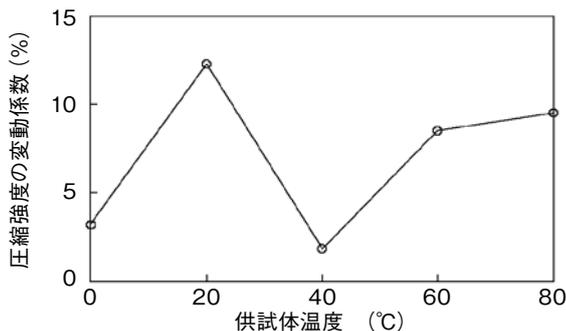


図1 圧縮試験時の供試体温度と圧縮強度の変動係数の関係

#### (2) 破断面の状況

写真1に供試体温度 20°Cにおける圧縮強度が 59.5N/mm<sup>2</sup>と低いスラグ系レコサールの圧縮試験後の打設面側の破断面を示す（同条件で製造・試験した供試体の最大値は 80.3 N/mm<sup>2</sup>であった）。なお、打設とは生コンや熔融状態のレコサールなどの固化前の材料を型枠へ注入することを意味する。打設面とは、固化前の材料を型枠へ打設する時の型枠側の注入口の面のことを指す。

圧縮強度が低い供試体の破断面には $\phi 3 \sim 5$ mm程度の気泡が認められ、特に打設面側に多く存在していることがわかった。従って、打設面近傍の気泡を低減することができれば、強度のバラツキが低減できると考えた。

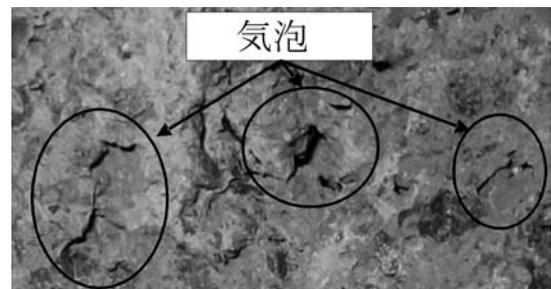


写真1 スラグ系レコサールの圧縮試験後の破断面（圧縮強度=59.5N/mm<sup>2</sup>）

## 2. 使用材料と配合<sup>1)</sup>

表1にスラグ系レコサールの使用材料を、表2にその配合表を示す。

表1 使用材料の性状

項目	使用材料の性状
硫黄	新日本石油精製（株）室蘭製油所産 純度 99.97%以上
添加剤	オレフィン系炭化水素
石炭灰	JIS A 6201:1999 フライアッシュⅡ種品 単位容積質量：960kg/m <sup>3</sup> 、吸水率：0.83%、 表乾密度：2.11g/cm <sup>3</sup> 、絶乾密度：2.10g/cm <sup>3</sup>
スラグ	①粗骨材 粒度：5～20mm 粗粒率：6.45、単位容積質量：1760kg/m <sup>3</sup> 、 表乾密度：3.23g/cm <sup>3</sup> 、絶乾密度：3.14g/cm <sup>3</sup> 、吸水率：3.15% ②細骨材 粒度：0.3～5mm 粗粒率：3.92、単位容積質量：2040kg/m <sup>3</sup> 、 表乾密度：3.22g/cm <sup>3</sup> 、絶乾密度：3.11g/cm <sup>3</sup> 、吸水率：3.49%

表2 配合表(単体量 kg/m<sup>3</sup>)

石炭灰	改質硫黄	粗骨材	細骨材
211	423	1059	1342

表3 打設方法と熱養生方法の試験水準

試験水準	内容
打設方法1	突き棒+テーブル振動(30秒)
打設方法2	突き棒+テーブル振動(60秒)
打設方法3	手振動(30秒)
熱養生方法1	空中放冷
熱養生方法2	加熱温度:140℃, 加熱時間:1hr
熱養生方法3	加熱温度:140℃, 加熱時間:2hr

3. 円柱供試体を用いた製造方法の検討

3.1 実験の流れ

レコサールは、熔融状態の改質硫黄が冷えて固まる現象を利用して製造する(レコサールの製造フローについては、井上らの報文<sup>2)</sup>に記載)。混練時や打設時に巻き込まれた空気が気泡となって上部(打設面側)へ上昇する途中で打設面が外気温によって冷却され固化してしまうため、結果として気泡が内部の特に打設面側に残留する。このような内部状態の供試体の圧縮強度を測定すると、図1のように変動係数が大きくなる。

そこで、打設時のガス抜きを十分に行う工夫(打設方法)と打設面が早期に固化しない工夫(熱養生方法)を適用することとした。これら2つの工夫を考慮した作業工程を図2に示す。打設方法として、まず表3の3水準を検討し、その中で良好なものについて3水準の熱養生工程を検討した。実験に用いた供試体はφ100×200mmの円柱供試体で、予め型枠は140~150℃に加熱して使用した。圧縮試験はJIS A 1108に準拠し、供試体温度は20℃に調整して行った。また、最終的に求めた熱養生方法で100×100×400mmの角柱供試体を製作し、凍結融解試験を行った。

3.2 打設方法とその効果

(1) 打設方法

打設方法1, 2はJIS A 1132に規定の突き棒を使った打設とテーブル振動機を用いた外部振動を併用したもので、打設方法1では振動時間30秒、打設方法2では60秒とした(これまで行っていた打設方法は打設方法1である)。テーブル振動の振動条件は周波数60Hz、加速度45.5m/s<sup>2</sup>、両振幅0.65mmで一定とした。突き棒とスコップといった熔融状態のレコサールと接触する工具は約150℃に加熱して用いている。また打設方法3とは手作業で型枠を左右連続して約30度ずつ傾けて混練物に振動を与えて打設する方法である。

(2) 打設の効果

表4に打設方法の違いと圧縮強度・静弾性係数の測定結果を示す。打設方法2(振動時間60秒)の方が打設方法1(振動時間30秒)よりも変動係数が高い結果となった。これはテーブル振動時間が長いと、打設面の固化が始まり内部の気泡が抜けきれず残留することで、結合材である硫黄量が部分的に少なくなる。気泡の残留は打設面側に多く観察されたが、気泡の大きさや数量が一定していないため、圧縮強度と静弾性係数の変動係数が高くなったと考えられる。

また、打設方法3は手振動で打設する方法であるが、この程度の振動では内部の気泡を十分に抜くことが出せないため、結果として変動係数は高くなった。従って、打設方法1が良いと判断した。

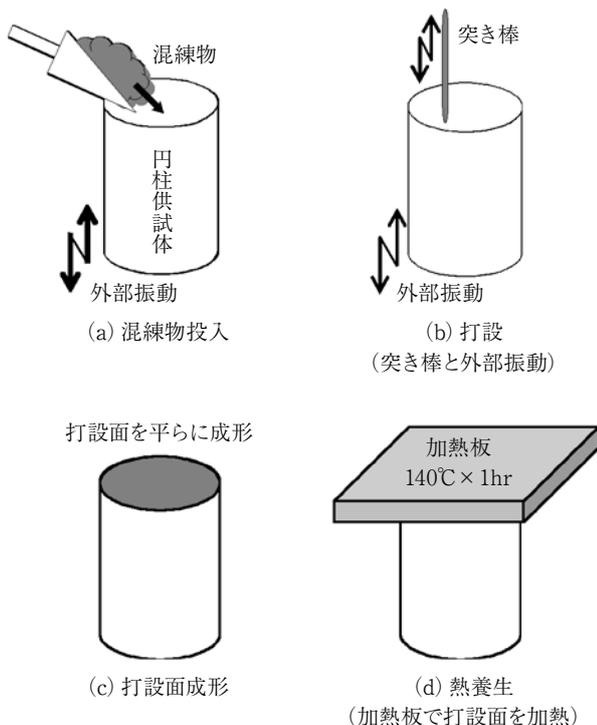


図2 レコサールの打設から熱養生までの工程

表4 スラグ系レコサールにおける打設方法の違いと圧縮強度・静弾性係数(n数=4)

打設方法	圧縮強度		静弾性係数	
	最小値, 最大値(N/mm <sup>2</sup> )	変動係数(%)	最小値, 最大値(kN/mm <sup>2</sup> )	変動係数(%)
打設方法1	66.5, 74.5	4.98	42.4, 43.2	0.73
打設方法2	69.6, 81.9	5.88	42.1, 44.7	1.20
打設方法3	60.2, 78.1	10.8	41.3, 47.4	6.20

3.3 熱養生方法とその効果

(1) 加熱温度について

硫黄の融点は斜方晶112.8℃、単斜晶119.3℃であり、約160℃以上からゴム状に変質するが、この約160℃に近

づくにつれて粘度が増す性質がある。熔融状態のレコサールを取り扱う場合は119℃～160℃の温度範囲で制御しなければならないという基本的な制約がある。ここでの加熱温度に関してもこの温度範囲の中で最適値を求めることになるが、これまでの経験から140℃とした。

#### (2) 加熱時間について

φ100mm×高さ200mmの円柱供試体を空中放冷した場合、内部が完全に固化するまでに約1時間を要する。従って、加熱時間1時間とし、さらに打設面を加熱することから固化するまでにかかる時間がさらに長くなることを想定して加熱時間2時間で行うこととした。また比較として従来方法である打設後熱養生を行わず空中放冷する方法でも供試体を製造した。

#### (3) 熱養生の効果

表5に熱養生方法の違いと圧縮強度・静弾性係数の測定結果を示す。熱養生方法1、つまり打設後空中放冷すると、打設面が早期に固化し内部の気泡が抜けきらないため、結果として圧縮強度の変動係数が高くなった。熱養生方法2及び熱養生方法3のように打設面の早期固化を防止すると、打設面から気泡が抜けて、内部が密実かつ均一になることで、圧縮強度及び静弾性係数の変動係数は共に十分小さくなったと考えられる。なお、熱養生方法3の静弾性係数の変動係数が熱養生方法1よりも高いが理由は明らかではない。

表5 スラグ系レコサールにおける熱養生方法の違いと圧縮強度・静弾性係数 (n数=4)

熱養生方法	圧縮強度		静弾性係数	
	最小値, 最大値 (N/mm <sup>2</sup> )	変動係数 (%)	最小値, 最大値 (kN/mm <sup>2</sup> )	変動係数 (%)
熱養生方法1	66.5, 74.5	4.98	42.4, 43.2	0.73
熱養生方法2	77.5, 80.8	1.86	42.5, 43.6	0.13
熱養生方法3	80.6, 82.3	0.85	42.6, 45.0	1.72

## 4. 耐凍結融解性

### 4.1 凍結融解試験の概要

凍結融解試験は、寒冷地における材料の耐久性を評価する方法として広く用いられている試験方法である。試験の原理は、①水が材料中に浸入し、外気温等により冷却されると、水が氷になる。②このときの体積膨張で材料内の内圧が高まる。③この発生した内圧が材料強度以上になると、材料は破壊する。④内圧が材料強度以下であっても凍結と融解を繰り返すことで、徐々に破壊は進展していき、破断などの最終破壊に至ることがある。その凍結と融解の繰り返し回数毎の材料変化を、材料の質量減少率と相対動弾性係数の変化で調べる方法が凍結融解試験である。

### 4.2 供試体の製造方法

打設方法1(突き棒+外部振動30秒)で熱養生を行わない製造方法を旧製造方法とし、打設方法1で熱養生方法2(加熱温度140℃で加熱時間2時間)の製造方法を新製造方法とし、供試体を製造した。

### 4.3 試験方法

新・旧製造方法の異なる供試体で凍結と融解の繰り返し回数300回までの凍結融解試験をJIS A 1148に従って行った。

1回当たりの凍結と融解は、供試体の中心部温度が原則として5℃から-18℃まで下がり、また、-18℃から5℃に上がるものとし、1回に要する時間は、3時間以上、4時間以内でなければならない。この工程を全て水中で行った。供試体は、100×100×400mmの角柱供試体である。

### 4.4 質量減少率と相対動弾性係数について

式(1)に質量減少率の算出式、式(2)に相対動弾性係数の算出式を示す。

$$W_n = (w_0 - w_n) / w_0 \times 100 \quad (1)$$

ここに、 $W_n$ ：凍結融解n回後の質量減少率(%)、

$w_n$ ：凍結融解n回後の供試体の質量(g)、

$w_0$ ：凍結融解0回(初期)における供試体の質量(g)。

$$P_n = (f_n^2 / f_0^2) \times 100 \quad (2)$$

ここに、 $P_n$ ：凍結融解n回後の相対動弾性係数(%)、

$f_n$ ：凍結融解n回後のたわみ振動の一次共鳴振動数(Hz)、

$f_0$ ：凍結融解0回(初期)におけるたわみ振動の一次共鳴振動数(Hz)。

質量減少の原因は、例えば表面からの材料の剥離による減肉や成分の溶出が考えられる。また相対動弾性係数の減少の原因は、例えば、材料内部でのクラックや骨材と結合材の剥離の進展が考えられる。一般に、質量減少、相対動弾性係数の減少がないことが望ましい。(著者の聞き取り調査においては、相対動弾性係数が90%以上は良いとされているようであった)。

### 4.5 試験結果

表6に凍結融解の繰り返し回数300回後の質量減少率と相対動弾性係数を示す。また、図3に凍結融解回数と質量減少率の関係を、図4に凍結融解回数と相対動弾性係数の関係を示す。旧製造方法では、3本中1本の供試体が試験の途中で破断に至った。破断箇所を観察した結果、φ5mm程度の大きい気泡を確認することができたため、気泡に水が進入し凍結による体積膨張で破断したと考えられる。一方、新製造方法で製造した供試体は3本とも繰り返し回数300回まで大きな変化はなく、供試体が破断することはなかったことから、破壊に至るような気泡はなかったと考えられる。

表6 製造方法の違いによるスラグ系レコサールの凍結融解試験結果

	供試体 番号	凍結融解の繰り返し回数 300回後の質量減少率%	凍結融解の繰り返し回数 300回後の相対動弾性係数%
旧製造方法	1	0.01% (減少)	98.5%
旧製造方法	2	-0.06% (増加)	99.3%
旧製造方法	3	0.06%(76~100回の間で破壊)	99.2%(76~100回の間で破壊)
新製造方法	1	-0.2% (増加)	96.7%
新製造方法	2	-0.1% (増加)	98.9%
新製造方法	3	-0.1% (増加)	98.3%

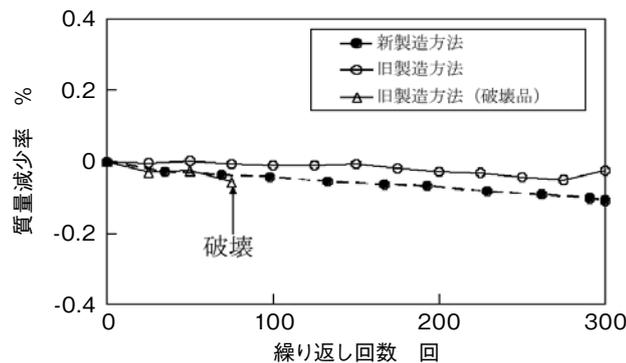


図3 質量減少率の変化

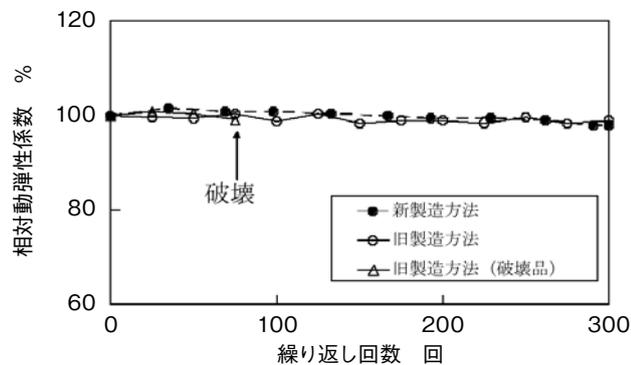


図4 相対動弾性係数の変化

## 5. まとめ

- (1) 打設方法として溶融状態のレコサールを短時間に十分締め固め、熱養生方法として加熱板にて打設面 140℃×1時間以上加熱することで、圧縮強度の変動係数2%未満の供試体を製造することができる。
- (2) 上記の製造方法でレコサールを製造することで、耐凍結融解性が向上する。また、この製造方法を適用することで、凍結融解試験における繰り返し回数 300 回後の相対動弾性係数が 96%以上という高い耐凍結融解性を有する供試体を製造することができる。

- (3) レコサールの材料物性のバラツキは製造方法に影響を受けるが、打設方法と熱養生方法を最適化することで、そのバラツキを低減することができる。

## — 参考文献 —

- 1) 濱田秀則・堀井秀之・審良善和；数種類の骨材を用いたレコサールの材料物性，港湾空港技術研究所資料 No.1129 (2006)
- 2) 井上陽佳・田中真人；改質硫黄固化体「レコサール」の二酸化炭素排出量削減ポテンシャル，ENEOS Technical Review, Vol.49, No.4, p.18 (2007),