

## 論文 コンクリート肌面美白化用高性能 AE 減水剤の開発

佐藤 孝洋\*1・倭 富士桜\*2・谷口 高雄\*3・佐々木 博隆\*4

**要旨:** フライアッシュや亜炭を含有する骨材を多量に使用した場合、硬化後のコンクリート肌面が黒ずむ現象が発生する。この黒ずみの原因はフライアッシュ中の未燃焼カーボンや、細・粗骨材に含まれる亜炭がその主成分である。本研究ではこの黒ずみに対して抑制効果のあるポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤について報告する。この高性能 AE 減水剤の使用による 28 日強度の低下はなかった。また、フライアッシュを配合する事で起るフレッシュコンクリートの経時的な空気量減少もこの高性能 AE 減水剤を使用する事で抑制できる事を確認した。更に、実打設実験でも黒ずみ抑制効果は確認された。

**キーワード:** フライアッシュ, 黒ずみ, 表面美観, 2次製品, 亜炭, 高性能 AE 減水剤

### 1. はじめに

国内のフライアッシュ生産量は 2002 年で約 880 万トン/年、その内約 80%がセメント原料等として利用、残りが埋め立て処理されている<sup>1)</sup>。更に、フライアッシュ生産量は 2010 年に約 1000 万トン/年にまで増加する見通しである<sup>2)</sup>。一方国内セメント生産量は減少傾向<sup>3)</sup>にあり、フライアッシュの利用開発は急務である。

フライアッシュの大量利用の方策として、フライアッシュを混和材として利用する事が上げられる。しかし、フライアッシュの使用量が多いコンクリート製品の肌面は黒ずむ場合があり、コンクリート製品の商品価値を下げてしまう。このほかフライアッシュ配合コンクリートは連行空気量の経時的減少<sup>4)</sup>を除いて諸物性に問題はないようであり<sup>5)</sup>、黒ずみの問題を解決する事の意義は大きいと考えた。

フライアッシュ以外に黒ずみの発生する混和材料に砕砂・砕石（頁岩）が存在する。頁岩はその形成過程に置いて亜炭を含む可能性の高い岩石であり、西日本に広く分布している。骨材事情の悪化に伴い使用されるようになってきたと思われる。

黒ずみはフライアッシュ中に含まれるカーボンや砕砂・砕石（頁岩）中の亜炭が充填時の振動等によりコンクリート肌面へ凝集する事で発生する。黒ずみの発生した製品表面及びその表面を手で擦った後の写真を写真-1に示す。この黒ずみは手で擦るなどすると容易に取れる事が特徴的であり、他の原因で発生した色むら等とは異なる点である。

ここで扱われるカーボンや亜炭は疎水性微粒子であり特定の界面活性剤を用いれば、黒ずみを抑制できる事はすでに報告した<sup>6)</sup>。本報では界面活性剤からコンクリート用減水剤へ一歩進めた黒ずみ抑制型のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤について報告する。



写真-1 左：黒ずみ写真 右：左の写真の製品を手で擦った後の写真

\*1 花王(株) 化学品研究所 工修 (正会員)

\*2 花王(株) 化学品研究所

\*3 花王(株) 化学品研究所

\*4 花王(株) 化学品研究所 農修

表－1 使用材料

材料	略号	種類	密度 g/cm <sup>3</sup>	比表面積 cm <sup>2</sup> /g	強熱減量 %
セメント	C	普通ポルトランドセメント	3.16	3300	2.05
粗骨材	G	家島産砕石 2005	表乾 2.63	—	—
細骨材 A	SA	君津産山砂	表乾 2.61	—	—
細骨材 B	SB	山口産頁岩砕砂	表乾 2.55	—	—
炭酸カルシウム	P	中部地区産	2.70	4600	0.1 以下
フライアッシュ A	FA	JIS II 種 碧南産	2.30	4100	2.4
フライアッシュ B	FB	JIS II 種 松浦産	2.20	4100	0.9
フライアッシュ C	FC	JIS II 種 新小野田産	2.30	4000	3.3
AE 剤	AE	天然樹脂系	—		
剥離剤	—	油性			
高性能 AE 減水剤 A	N	ナフタレン系高性能 AE 減水剤			
高性能 AE 減水剤 B	M	メラミン系高性能 AE 減水剤			
高性能 AE 減水剤 C	PC	一般ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤			
高性能 AE 減水剤 D	PB-1	ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 黒ずみ抑制型 一般コンクリート用			
高性能 AE 減水剤 E	PB-2	ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 黒ずみ抑制型 高流動コンクリート用			

2. 実験概要

2.1 使用材料及び配合

表－1 に使用材料を、表－2 にモルタル実験の配合を、表－3 にコンクリート実験の配合を示す。フライアッシュを大量に使用する事と、よりカーボンの凝集が起りやすい条件として高流動配合を選択した。炭酸カルシウムはフライアッシュと比較して殆ど黒ずみ成分を含有しないため粉体量の調節に用いた。また、モルタルでは高性能 AE 減水剤の違いにより生ずる黒ずみ状態の違いを示すため、フライアッシュの割合を増加した。モルタルはモルタルフローで 280～320mm、コンクリートはスランプフローで 600～700mm となるように高性能 AE 減水剤量で調節した。

2.2 練混ぜ条件

モルタルの練混ぜは DALTON 社製万能混合攪拌機を使用、材料一括投入後 63rpm で 1 分間練り混ぜ後、126rpm で更に、30 秒練り混ぜた。

コンクリートの練混ぜにはパン型ミキサ (50L) を使用、材料(30L)を一括投入後 3 分間練り混ぜた。環境温度は 20℃で統一した。

2.3 フレッシュコンクリートの空気量測定

フレッシュコンクリートの連行空気量は練り上がり時、30 分、60 分、90 分後の測定を行う

表－2 モルタル実験配合

配合 No	W (g)	C (g)	微粉体 (g)	S (g)
M1	340	600	FA400	SA 1600
M2			FB400	
M3			FC400	
M4			P400	
M5				SB 1600

表－3 コンクリート実験配合

配合 No	W/C (%)	S/a (%)	Air (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )						高性能 AE 減水剤	
				W	C	微粉体	S	G	AE	記号	添加量(kg)
C1	50	48	4.5	175	350	FA150	SA762	821	0.35	PC	4.50
C2									0.50		4.50
C3									0.10	PB-1	4.75
C4									0.10	PB-2	5.00
C5		49				P150	SB769		0.20	PC	5.00
C6									0.20	PB-1	5.00
C7									0.20	PB-2	5.25

た。練り上がりから空気量測定までのコンクリートの置かれた状態は静置及び傾動ミキサ（トンボ工業(株)社製 NGM-1.25C）により 2rpm の攪拌を受け続けたものの2条件であった。

## 2.4 肌面観察用サンプル及び型枠

モルタルは、予め剥離剤を塗布したポリプロピレン製透明カップ(直径約 8cm)に 300g 採取する事で、振動中及び硬化後のカーボン凝集過程の観察を可能とした。コンクリートは 8cm×20cm、高さ 40cm の型枠に流し込み硬化後脱型して表面観察を行った。養生は室温(20℃)で 24 時間行った。

## 2.5 強度測定用サンプル

混練から 90 分間静置したコンクリートを一般の強度測定用型枠（10φ×20cm）にサンプルリングした。標準養生後 28 日強度を測定した。

## 2.6 振動条件

モルタルは小型テーブルバイブレータ 45Hz で 5 分間、コンクリートは小型テーブルバイブレータ 60Hz で 5 分間振動を加えた。

## 2.7 黒ずみ抑制の評価

黒ずみは次の 3 段階目視評価に分けた。

×：側面、底面（型枠接触部位）及び上面（開放面）全てに黒ずみ凝集を観察

△：上面（開放面）のみに黒ずみ凝集を観察

○：全面黒ずみ凝集を観察されず

それぞれの状態の例を写真-2 に示す。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 モルタル実験結果

モルタル実験の結果を表-4 に示す。

実験 No1, 4, 7 からナフタレン系、メラミン系、ポリカルボン酸系のどの高性能 AE 減水剤も黒ずみ物資を含まない骨材を用いた場合は黒ずみは観察されなかった。しかし、実験 No5~6, 8~10 からメラミン系とポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤は黒ずみ成分含有材料がフライアッシュ、頁岩砕砂に関係なく黒ずみの発生が観察された。一方実験 No2~3 からナフタレン系高性能 AE 減水剤は黒ずみ成分含有材料がフ

ライアッシュ、頁岩砕砂に関係なく黒ずみの発生は観察されなかった。

実験 No11~15 から PB-1, PB-2 のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた場合は黒ずみ成分含有材料がフライアッシュ、頁岩砕砂に関係なく黒ずみの発生は観察されなかった。

実験 No1~15 からフライアッシュ類の違いによる黒ずみ発生の差は観察されなかった。また、頁岩砕砂とフライアッシュを比較しても黒ずみの発生に差は無かった。このことから黒ずみ発生の主成分は疎水性微粒子であり、これを制御

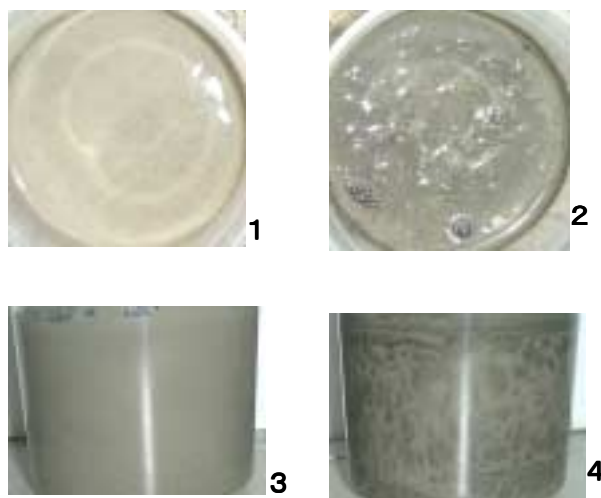


写真-2 黒ずみの状態例（1と3の組み合わせ○，2と3の組み合わせ△，2と4の組み合わせ×，1と4の組み合わせ無し）

表-4 モルタル実験結果

実験 No	配合 No	高性能 AE 減水剤		黒ずみ抑制
		記号	使用量(g)	
1	M4	N	15.5	○
2	M3		19.0	○
3	M5		20.5	○
4	M4	M	15.0	○
5	M2		17.0	×
6	M5		21.0	×
7	M4	PC	10.0	○
8	M1		13.0	×
9	M2		11.5	×
10	M5		14.0	×
11	M1	PB-1	13.0	○
12	M5		13.5	○
13	M2	PB-2	12.0	○
14	M3		12.5	○
15	M5		14.0	○

できれば黒ずみは発生しないものと考えられた。

### 3.2 コンクリート実験結果

コンクリート実験の結果を表-5に示す。

フライアッシュを配合したコンクリート製品



写真-3 フライアッシュ使用コンクリート肌面の違い (左 PB-2, 中央 PB-1, 右 PC)



写真-4 頁岩砕砂使用コンクリート肌面の違い (左 PB-2, 中央 PB-1, 右 PC)

の肌面の黒ずみの違いについては写真-3に示す。ポリカルボン酸系 (PC) の場合全面に黒ずみが観察されたが、黒ずみ抑制型の PB-1, PB-2 の場合黒ずみを観察されなかった。亜炭含有頁岩砕砂を配合したコンクリート製品の肌面の黒ずみの違いについては写真-4に示す。こちらもポリカルボン酸系 (PC) の場合全面に黒ずみが観察されたが、PB-1, PB-2 の場合黒ずみを観察されなかった。

フライアッシュを配合したフレッシュコンクリートでの連行空気量の経時変化について図-1に示す。静置系ではPC使用の配合C1の場合練混ぜ直後4.2%→90分後2.0%, C2の場合練混ぜ直後8.6%→90分後4.0%となった。この結果はフライアッシュが配合されたコンクリートは連行空気量の安定性に劣る結果を示している<sup>4)</sup>。これに対してPB-1, PB-2を使用した配合C3, C4も練混ぜ直後と比べて90分経過後は空気量が減少しているがその減少量は0.3~0.6%程度と、比較的減少量の少ない配合C1の減少量2.2%と比較しても小さかった。傾動ミキサによるアジテート系の結果も静置系と同じ傾向を示す。ただし攪拌されることで空気量がより減少する傾向が観察された。

前報<sup>9)</sup>で述べた事と同様に、黒ずみ発生を押さえることはフライアッシュを配合したコンクリートの空気量の経時的安定化に寄与していると考えられる。空気量が経時的に減少する主たる要因は含まれるカーボンが一種の界面活性剤である空気連行剤を経時的に吸着してしまうた

表-5 フライアッシュ配合コンクリート実験結果

配合 No	高性能 AE 減水剤	黒ずみ抑制	28日 強度 N/mm <sup>2</sup>	フレッシュコンクリート空気量(%)						
				0分	30分		60分		90分	
					静置	傾動	静置	傾動	静置	傾動
C1	PC	×	45.2	4.2	2.9	2.2	2.4	2.1	2.0	1.9
C2	PC	×	40.3	8.6	5.7	5.1	4.5	4.1	4.0	3.7
C3	PB-1	○	40.5	5.4	5.0	4.5	4.6	4.0	4.4	3.9
C4	PB-2	○	42.0	4.5	4.2	4.0	4.0	3.7	3.9	3.6
C5	PC	×	46.7	4.6	—		—		—	
C6	PB-1	○	42.2	4.5	—		—		—	
C7	PB-2	○	43.0	5.0	—		—		—	

めと考えているが、そのカーボンを PB-1, PB-2 が被覆する事で空気連行剤の損失が少なくなり空気量が安定化したと考えた。事実、PB-1, PB-2 を使用した場合は AE 剤の使用量も少なかった (表-3 参照)。

表-5 から 28 日強度を比較すると、PC を使用した配合 C1 が 45.2N/mm<sup>2</sup> であるのに対して PB-1 を使用した配合 C3 が 40.5N/mm<sup>2</sup>, PB-2 を使用した配合 C4 が 42.0N/mm<sup>2</sup> と、黒ずみ抑制型の高性能 AE 減水剤を使用する事で強度が下がったように見えるが、PC を使用した配合 C2 では 40.3N/mm<sup>2</sup> と差が無い。配合 C1 の強度が高かった理由は 90 分静置後の空気量が 2.0% まで下がったためであると考えられる。一方配合 C2, C3, C4 の 90 分静置後の空気量は同程度である。空気量が 1% 下がると圧縮強度が数% 高くなる事は良く知られている事であり矛盾は無いと考える。配合 C5~C6 の結果も同様であった。以上より黒ずみ抑制型の PB-1, PB-2 を使用する事で圧縮強度に及ぼす影響はないと考えた。

#### 4. 実機打設結果

2 次製品メーカー A で PB-2 を使用した実打設実験を行った。打設した製品の写真を写真-5 に示す。2 次製品メーカー A では亜炭含有の頁岩砕砂及び砕石を使用して実験を行った。写真-5 の上部は PC を使用した製品であり、黒ずみが観察された。下部は PB-2 を使用した製品であり黒ずみは観察されなかった。

2 次製品メーカー B で PB-1 を使用した実打設実験を行った。打設した製品の写真を写真-6 に示す。2 次製品メーカー B の実験では JIS II 種フライアッシュ (強熱減量 3.1%) を約 100kg/m<sup>3</sup> 使用して実験を行った。写真-6 の上部は打設時の写真であり、右が PC, 左が PB-1 使用コンクリートである。写真-6 の下部は PC を使用した製品であり、打設時と同じように脱型後も黒ずみが観察された。中央部は PB-2 を使用した製品であり黒ずみは観察されなかった。

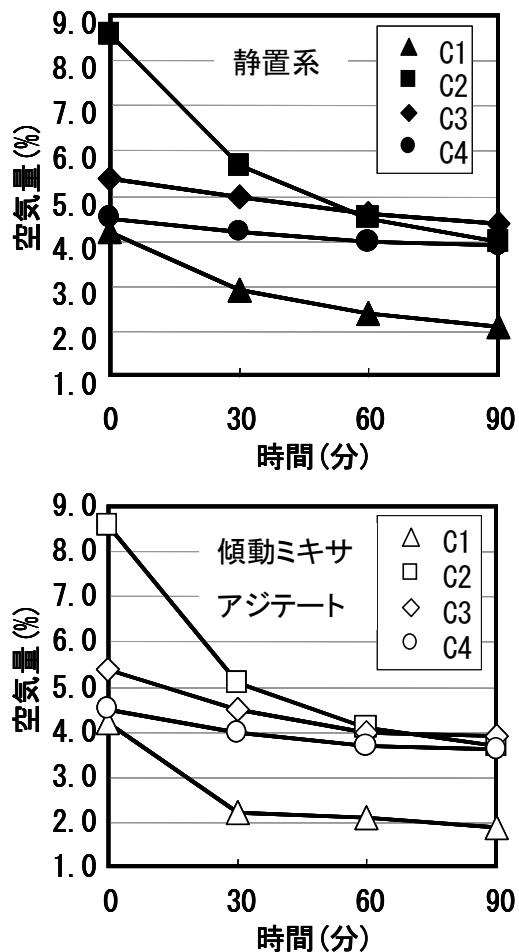


図-1 PB-1, PB-2 がフライアッシュ配合コンクリートの空気安定性へ及ぼす影響 (上 : 静置系, 下 : 傾動ミキサアジテート系)

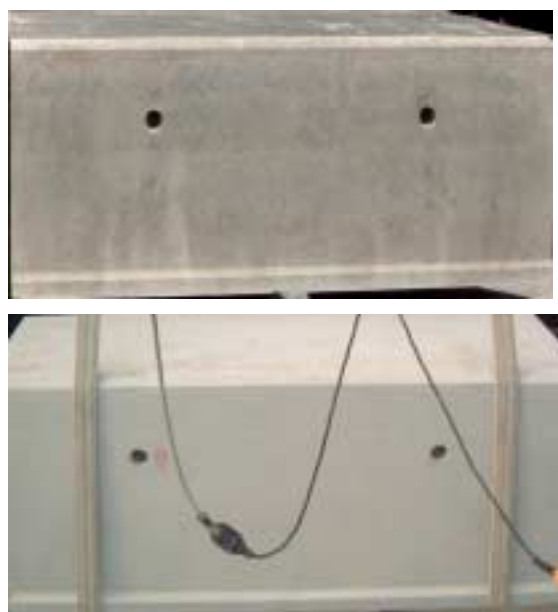


写真-5 実打設(亜炭含有頁岩砕砂, 砕石使用)コンクリート (上 : PC 使用, 下 : PB-2 使用)

## 5. まとめ

本研究ではフライアッシュや亜炭含有骨材の利用を目的に、これら骨材を利用した場合のコンクリート肌面の美白化を検討し解決手段を報告した。得られた知見は以下の通りである。

- 1) 黒ずみを抑制できない高性能 AE 減水剤はメラミン系とポリカルボン酸系であった。
- 2) ポリカルボン酸系でありながら PB-1, PB-2 は黒ずみの抑制効果があった。
- 3) 黒ずみを抑制する PB-1, PB-2 を使用する事により、フライアッシュ配合コンクリートであってもフレッシュコンクリートでの空気量が経時的に安定となった。また、AE 剤の使用量も少なくなった。



写真-6 実打設(フライアッシュ使用)コンクリート (上: 打設中 左部 PB-1 使用, 右部 PC 使用, 中: PB-1 使用, 下: PC 使用)

- 4) 黒ずみを抑制する PB-1, PB-2 を使用する事によるコンクリート圧縮強度への影響はなかった。
- 5) 黒ずみを抑制する PB-1, PB-2 の効果は実打設実験でも確認された

## 謝辞

本実験を行うに際し多大なご協力及びご指導を戴いた(株)ヤマウ株式会社 宮崎工場の広池様, 河内山様, 田中様ならびに(株)ホクコン若狭工場の武田様, 友竹様に深く感謝致します。

## 参考文献

- 1) (財)石炭総合利用センター: 石炭灰発生量データ(平成6年度~平成13年度), 2003
- 2) 総合資源エネルギー調査会総合部会: 需給部会報告書「今後のエネルギー政策について」(H13.7), 2001.7
- 3) (社)セメント協会: セメント需給実績, 2003年11月度記者会見資料
- 4) 松永篤ほか: 石炭灰を細骨材に置換して用いたコンクリートの流動性および空気連行性, セメント・コンクリート論文集, Vol.53, pp.366~372, 1999
- 5) 船本憲治ほか: フライアッシュを多量に使用した高流動コンクリートの特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.117-122, 2002
- 6) 佐藤孝洋ほか: フライアッシュを用いたコンクリート肌面の美白化に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.137-142, 2003