

論文 コンクリートの耐凍害性に及ぼす砕砂中のカーボンの影響

袴田 豊^{*1}・藤原 忠司^{*2}・小山田 哲也^{*3}・川代 すが子^{*4}

要旨：実際に製造されている生コンクリートを対象とした凍結融解試験において、耐凍害性に劣った例について、その原因解明のための実験を行った。使われていた骨材は、石灰岩質であり、微粒分が多量に含まれていたが、これらは耐凍害性を損ねる原因ではないと推察された。この骨材の特徴として、黒色の物質の混在が挙げられ、成分分析によれば、カーボンが含まれていた。このカーボンが、使用していた混和剤の空気連行性を阻害し、結果的に耐凍害性を低下させたことが一連の実験により明らかとなった。骨材にも、場合によっては、カーボンが含まれる恐れがあり、注意を要すると指摘できる。

キーワード：生コンクリート, 耐凍害性, カーボン, 微粒分, 混和剤, 空気量

1. はじめに

岩手県生コンクリート工業組合では、かつて実際に製造されている生コンクリートを対象として、硬化コンクリートの耐凍害性を調べたことがある。その結果によれば、調査した 59 工場のうち、たいていの工場のコンクリートは、優れた耐凍害性を有していたが、中には、使用骨材の密度や吸水率などの物理的性質が良好で、フレッシュコンクリートの空気量も適切であるにもかかわらず、耐凍害性に極めて劣る例が存在していた¹⁾。岩手県のような寒冷地の場合、生コン業としては、耐凍害性に優れたコンクリートを供給する責務があり、この例の原因を解明し、改善策を打ち立てる必要に迫られた。

原因を模索する中で、注目したのは骨材である。該当する工場で使用していた骨材は、石灰岩質の砕石および砕砂であり、石質そのものに問題があつて、コンクリートの耐凍害性が損なわれた可能性があるかと推察された。また、砕砂の洗い試験で失われる量、すなわち微粒分量の多いことも特徴であり、これが耐凍害性に関連している可能性も考えられた。本研究の目的は、

これらの推察をもとに、真の原因を実験的に追求することにある。

2. 実験概要

実験は、考えられる原因の真偽を確かめながら、いくつかの段階で行われており、それぞれの実験内容は、該当する箇所で述べる。

各段階に共通しているコンクリートの凍結融解試験は、寒冷地のコンクリート構造物のほとんどが空中で凍結するため、JIS A-1148 に準拠し、空中凍結・水中融解試験方法 (B 法) で行った。供試体は、寸法 100×100×400mm の角柱とし、材齢 14 日まで 20℃の標準水中養生を行った後、凍結融解試験を開始した。また、硬化コンクリートの空気量および気泡間隔係数は、ASTM C-457 に示されるリニアトラバース法により求めた。

3. 骨材の石質の影響

3.1 実験概要

はじめに、骨材の石質による耐凍害性への影響を調べる実験を行った。表-1 に、用いた骨材

*1 岩手県生コンクリート工業組合 中央技術センター (正会員)

*2 岩手大学 工学部建設環境工学科教授 工博 (正会員)

*3 岩手大学 工学部建設環境工学科助手 博士 (工学) (正会員)

*4 岩手県生コンクリート工業組合 中央技術センター

表-1 使用骨材およびコンクリートの耐久性指数

種類		粗粒率 FM	表乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	微粒分量 (%)	耐久性指数
a	砕砂	2.65	2.65	1.32	4.9	97
	砕石	6.30	2.70	0.41	1.6	
b	砕砂	2.67	2.63	1.65	8.6	98
	砕石	6.50	2.70	0.42	1.2	
c	砕砂	3.29	2.66	0.99	2.8	101
	砕石	6.54	2.70	0.36	1.6	
d	砕砂	2.68	2.81	1.70	4.2	95
	砕石	6.54	2.92	0.87	0.4	

を示す。

該当する工場で使用している骨材を産出する砕石場から、目視により、性質が異なると思われる2種類の砕石および砕砂を採取しており、それらは、表中のaおよびbである。bの砕砂には、規準(7%)を超える微粒分が含まれている。比較のため用いたcは、石灰岩質であり、dは斑れい岩質である。

セメントには普通ポルトランドセメント、混和剤にはA社のAE減水剤およびAE剤を用いた。水セメント比を58.5%とし、スランプを8.0±2.5cmおよび空気量を4.5±1.0%を目標にして配合を設定した。

3.2 実験結果および考察

コンクリートの耐久性指数が、表-1に示されている。いずれの骨材を用いたコンクリートとも、95%以上の耐久性指数を示し、試験終了後の供試体に、劣化の兆候は観察されていない。この結果からすれば、骨材が石灰岩質であっても、耐凍害性に問題はないことになる。文献調査を行ってみても、石灰岩質の場合に、ことさら耐凍害性が劣るとする例は見当たらず、ここでも、骨材の石質が、該当する工場のコンクリートの耐凍害性を低めた原因ではないと考えることにした。

生コンクリートを対象とした凍結融解試験では、該当工場のコンクリートが著しく耐凍害性に劣る結果を示した。これに対し、ここでの実験では、耐凍害性を確保しており、実験は先の

試験結果を再現できなかったことになる。実験での使用材料や配合は、該当工場と同じようにしており、唯一異なるのは、混和剤である。ここでの実験では、A社の混和剤を用いたが、当該工場では、B社の混和剤を用いている。

表-1から明らかのように、該当工場が用いている骨材には、微粒分量が多い。この微粒分と混和剤との組合せにより、耐凍害性が劣った可能性もあり、次の段階では、この点に着目することにした。

4. 骨材の微粒分の影響

4.1 実験概要

再び上記の砕石プラントから骨材を採取したところ、砕砂に含まれる微粒分量は9.5%であった。この砕砂については、コンクリートの耐凍害性に対する微粒分量の影響を把握するため、水洗いによって、微粒分量をできるだけ取り除いた砕砂も準備した。この砕砂の微粒分量は、0.9%となっている。

表-2に微粒分量に着目したコンクリートの配合を示す。基本的に、前段階の実験と変わらないが、混和剤としては、前段階のA社のほかに、該当工場で使用しているB社、さらにC~F社の4種類を加え、合計6種類とした。いずれもAE減水剤標準型およびAE剤であり、AE剤に関してはBおよびFが非イオン系で、これ以外はいずれも陰イオン系である。

これら混和剤の種類による影響を厳密に検討

表-2 微粒分量に着目したコンクリートの配合

微粒分量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	目標 Air (%)	単位量 (kg/m ³)			
				水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G
9.5	58.5	48.0	4.5	184	315	866	939
0.9				170	291	896	968

※ 混和剤は、A, B, C, D, E, Fの6種類を使用

するためには、ほぼ同一の空気量で比較する必要がある。そこで、フレッシュコンクリートの目標空気量は4.5%とし、許容差を±0.3%と通常より厳しく設定して、比較を厳密にした。

4.2 実験結果および考察

コンクリートの耐久性指数を、図-1に示す。配合を同一にし、フレッシュコンクリートの空気量をほぼ一定にしているにもかかわらず、コンクリートの耐凍害性は、砕砂の微粒分量および混和剤の種類によって、大きく異なっている。

砕砂の微粒分量が9.5%で、混和剤Bを使用した場合に注目すると、耐久性指数は50で、耐凍害性に劣っている。実際に製造されている生コンクリートを対象とした凍結融解試験の際、該当工場の砕砂の微粒分量は9.5%に近く、混和剤はB社であった。したがって、この実験では、先の凍結融解試験の結果を再現できたことになる。

砕砂の微粒分量が9.5%の場合、混和剤AとDでは、耐久性指数が100に近く、優れた耐凍害性を示している。両者のAE剤は、陰イオン系であるが、同じ陰イオン系であっても、混和剤CとEは、小さな耐久性指数を示しており、AE剤のタイプで、耐凍害性を論じるには、無理がある。換言すれば、混和剤Bを用いたコンクリートの耐凍害性が劣る理由を、AE剤が非イオン系であることに求めるわけにはいかない。

砕砂を水洗いして、微粒分量を0.9%にした場合、混和剤Aを除きいずれの混和剤を用いても、コンクリートの耐凍害性は、微粒分量9.5%に比べ、劣る結果となっている。これを単純に受け止めれば、微粒分の多さが、コンクリートの耐凍害性を低下させる主因ではない、ということ

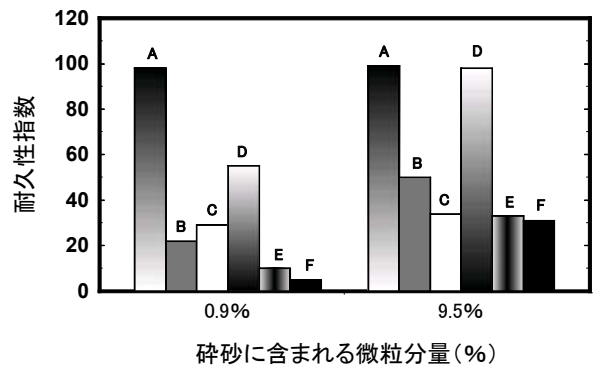


図-1 コンクリートの耐久性指数

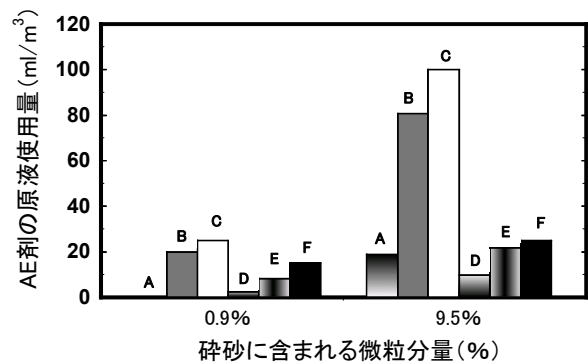


図-2 AE剤の原液使用量

になる。

この実験では、フレッシュコンクリートの空気量を所定の値(4.5±0.3%)とするため、いずれの混和剤の場合でも、AE減水剤の使用量を各メーカーの推奨値としたうえで、空気量の不足分をAE剤で補った。図-2は、AE剤の原液使用量を示している。

混和剤の性能がそれぞれ異なるため、混和剤の種類による原液使用量の違いを比較するのは無意味であるが、注目すべきは、同じ混和剤でも、砕砂の微粒分量によって原液使用量が異なる点であり、いずれの混和剤でも、微粒分量の多い場合に、AE剤の使用量は多くなる。すなわ

ち、微粒分量が多いほど、所定の空気量を確保するために、多量の AE 剤を要し、換言すれば、微粒分の存在が、空気泡の連行を妨げていることになる。

図-3 は、硬化コンクリートの気泡間隔係数と耐久性指数との関係を示している。両者には一定の関係が見受けられ、気泡間隔係数が小さいほど、耐久性指数が高い。

砕砂の微粒分量で比較すれば、微粒分量の多いほど、気泡間隔係数が小さく、耐久性指数が大きくなる傾向にある。微粒分が多ければ、所定の空気量を確保するために、AE 剤の量を多くする必要がある。この結果によれば、AE 剤によって連行される空気泡は、AE 減水剤でもたらされる気泡に比べ、安定性がよく、硬化後のコンクリートにより多く残留して、気泡間隔係数を小さくし、耐凍害性を相対的に向上させると推察される。

この真偽はともかく、ここで着目すべきは、同じ微粒分量であっても、混和剤の種類により、気泡間隔係数に大きな違いが見られ、結果的に、耐凍害性も著しく異なる点であろう。微粒分が AE 剤の使用量を増大させるとしても、微粒であることそのものが直接的に硬化後の気泡形成に影響するとは考え難く、混和剤の種類による耐凍害性の違いは、別の理由によると受け止めざるを得ない。

5. 骨材に含まれる異物の影響

5.1 実験概要

写真-1 は、ビーカー内で砕砂を水で洗い、静

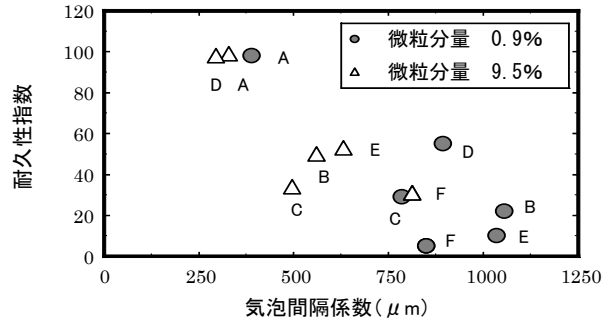


図-3 気泡間隔係数と耐久性指数の関係



対象としている砕砂



通常の砕砂

写真-1 砕砂に浮遊する黒色物

置しておいた様子である。通常の砕砂では、水が澄んでいるのに対し、ここで対象としている砕砂の場合は、水面近くに黒色の異物が浮遊している。この現象は、砕石プラントでも生じており、洗浄水槽には、多量の黒色物が浮遊していた。この物質が、耐凍害性に影響を及ぼしている可能性があると考え、プラントから黒色物を採取し、検討することとした。

表-3 は、黒色物と耐凍害性との因果関係を明らかにするための実験で設定したコンクリートの配合である。砕砂をあらかじめ洗浄し、それに黒色物を加えた。無添加と併せ、黒色物の添加割合は、3水準となる。混和剤には、AとBを用いた。この実験でも、フレッシュコンクリートの空気量は、 $4.5 \pm 0.3\%$ に設定している。

表-3 黒色物に着目したコンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	目標 Air (%)	黒色物 ^{※1} (%)	炭素量 ^{※1} (ppm)	単位量 (kg/m ³)				
					W	C	S	黒色物	G
58.5	43.5	4.5	0.000	0.0	170	291	807	0.000	1054
			0.020	9.8				0.161	
			0.500	245.0				4.035	

※1 黒色物および炭素量は、砕砂に対する割合

※2 混和剤は、AおよびBの2種類を使用

5.2 実験結果および考察

図-4は、凍結融解に伴う相対動弾性係数の変化を示している。凍結融解300サイクルでそれほどの差が認められなかったため、540サイクルまで試験を延長した。

混和剤Aの場合、黒色物を添加しても、相対動弾性係数の低下は見られない。これに対し、混和剤Bでは、黒色物の添加により、耐凍害性は明らかに低下する。

硬化後の空気残存率と540サイクル時の相対動弾性係数との関係を図-5に示す。ここでの空気残存率とは、フレッシュコンクリートの空気量に対する硬化後の空気量の百分率割合である。

混和剤AおよびBともに、黒色物を添加するほど空気残存率は小さくなり、混和剤Bで、その傾向が著しい。

図-6は、気泡間隔係数測定用供試体(90×90mm)内で観察された気泡弦長50μm毎の気泡の累積個数を示している。混和剤Aに比べて、混和剤Bを用いたコンクリートは、耐凍害性の確保に有効な100μm程度以下の微細な気泡が少ない。この傾向は、黒色物の含有量が多くなるほど顕著である。したがって、混和剤Bの場合、黒色物の存在によって、硬化コンクリートに残存する空気泡が少なくなり、しかも、微細な気泡が少なくて、耐凍害性が低下することになる。

黒色物の正体を突き止めるべく、JIS G 1211の附属書3 高周波誘導加熱炉燃焼-赤外線吸収法に準じて、分析を行ってみた。その結果、黒色物には、4.9%の炭素(カーボン)が含まれていることが判明した。この骨材は、古生代石炭紀の石灰岩と粘板岩により、ほぼ7:3の割合で構成されている。粘板岩は、泥岩が強い圧密を受けてきたもので、年代が比較的新しい場合、あるいは圧密の程度が小さい場合、カーボンが含まれることがあるといわれている。

たとえば、未燃カーボンを多く含むフライアッシュを混和材として用いた場合、混和剤の種類によっては、コンクリートの耐凍害性が損なわれる恐れのあることは、よく知られている²⁾。

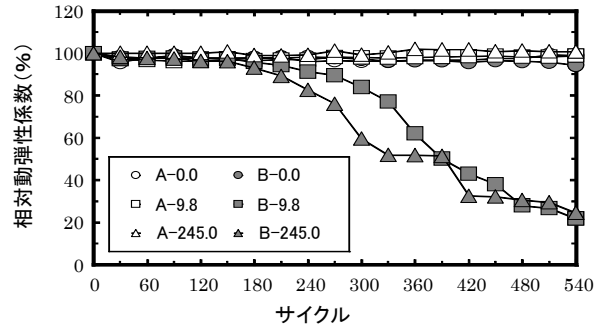


図-4 相対動弾性係数の変化

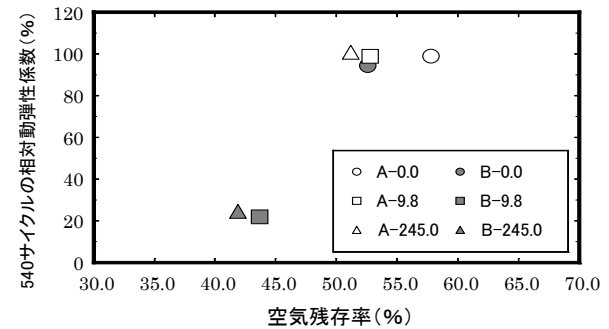


図-5 空気残存率と540サイクルの相対動弾性係数の関係

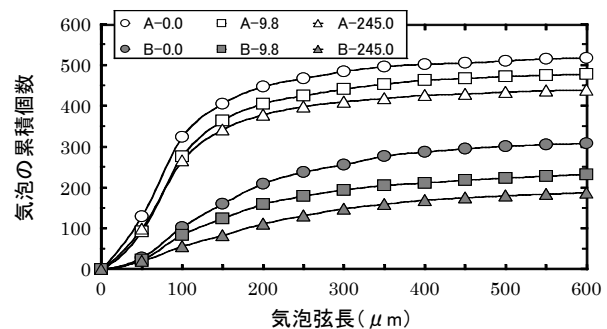


図-6 気泡の累積個数

ここでも、これと同じ理由で、黒色物に含まれるカーボンと、混和剤Bとの組合せが、コンクリートの耐凍害性を低下させた可能性が強いと考えられる。

耐凍害性を確保する上で重要な働きをするのが、混和剤によって生成される気泡である。気泡の泡立ちやすさは、混和剤の表面張力と関連があるといわれている^{3) 4)}。そこで、AE剤AとBを希釈した水溶液およびこれに黒色物を加えた水溶液の表面張力の時間的な変化を測定してみた。測定には、動的接触角測定装置を用いた。

図-7は、その結果である。

AE 剤を溶かした水溶液の表面張力は、純水に比べ大幅に低下し、時間が経過しても低下したままの値を維持する。低下の程度は、AとBとで大差ない。これに黒色物を添加すると、ただちに、すなわち図では経過時間0分に示してあるように、表面張力が増加する。この実験では、比較のため、きわめて大きな比表面積を有する活性炭を混入した場合も検討しているが、黒色物混入による表面張力の増加は、活性炭の場合に匹敵する。

この現象は、コンクリートの練混ぜ時に発生すると考えられ、AE 剤の働きが損なわれる分は、AE 剤の量を増やすことで対応し、フレッシュコンクリートの空気量を確保する。問題は、その後の経過であり、図によれば、AE 剤Aの場合、活性炭によって、表面張力は増大するが、黒色物によっては、その後の表面張力に変化が見られない。これに対し、AE 剤Bの場合には、黒色物の混入によって、活性炭と同じ程度に表面張力が増大している。この現象は、コンクリートの凝結過程で発生すると考えられ、AE 剤Bの場合には、この過程で黒色物の影響を受け、一旦生成した気泡の皮膜の表面張力が徐々に大きくなる。表面張力が大きくなる気泡は、気泡としての安定感に欠け、生成した気泡のいくつかが凝結過程で消失して硬化後の空気残存率が小さくなり、結果的に耐凍害性が損なわれると推察される。

6. おわりに

実際に製造されている生コンクリートを対象とした凍結融解試験において、骨材の物理的性質が良好で、フレッシュコンクリートの空気量も適切であったにも関わらず、耐凍害性に劣った例について、原因解明のための実験を行った。

その結果、骨材中にカーボンが含まれており、使用した混和剤が、このカーボンの影響を受けて、コンクリート硬化後の空気量が不十分となり、そのために耐凍害性が損なわれたと推察さ

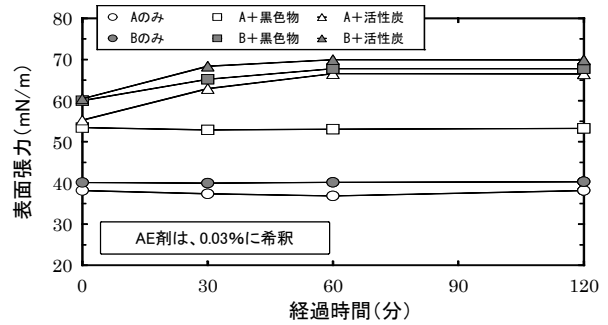


図-7 表面張力の時間的な変化

れた。

本研究の結果を受けて、該当する砕石プラントでは、洗浄を徹底してカーボンの除去に努めており、その骨材を使用している生コン工場でも、混和剤を変更した。これにより、現在では、耐凍害性を確保できる生コンクリートが供給されている。

カーボンに関しては、フライアッシュ等で問題視される場合が多いが、骨材でも、カーボンが含まれる可能性のあることを、本研究で明らかにした。そのような骨材の場合、耐凍害性に注意を要すると指摘できる。

本研究は、岩手県生コンクリート工業組合の技術委員会のもとに設置されているワーキンググループが行ったものであり、中央および県南技術センター、西岩手生コンクリート(株)、岩手レミコン(株)、盛岡カイハツ生コンクリート(株)・雫石工場の方々の御協力を頂いた。

参考文献

- 1) 藤原忠司ほか：実際に製造されている生コンクリートの耐凍害性，セメント・コンクリート論文集，Vol.49，pp.668-673，1995
- 2) 長瀧重義ほか：フライアッシュコンクリートの空気連行性と耐凍害性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.9-1，pp.199-204，1987.6
- 3) 笠井芳夫・小林正几編：セメント・コンクリート用混和材料，技術書院，pp.410-411，1986
- 4) シーエムシー編集部編：コンクリート混和剤の開発技術，シーエムシー，pp.16，2000