

論文 中庸熱フライアッシュセメントを用いたコンクリートの気泡組織に及ぼすブリーディングの影響

作樂二郎*1・橋本 学*2・菅俣 匠*3・坂田 昇*4

要旨: 中庸熱フライアッシュセメントを用いたコンクリートの気泡組織に及ぼす影響としてブリーディングによる気泡の合一と破泡に着目した。それを AE 剤の成分と細骨材の種類によるブリーディングの違いに対して、浮力法によるフレッシュコンクリートの気泡間隔係数と気泡分布および空気量の経時変化から評価した。その結果、ブリーディングが多く発生する条件では連行される気泡が大きくなる傾向を示し、AE 剤の成分によっては気泡間隔係数の経時変化が著しく大きくなることを確認した。この要因として、気泡径が大きいほどブリーディングによる気泡の移動が容易となり、合一および破泡が生じやすくなるためと推察された。

キーワード: 中庸熱フライアッシュセメント, ブリーディング, 気泡間隔係数, 経時変化, AE 剤

1. はじめに

ダムコンクリートでは水和熱に起因する温度ひび割れの抑制を目的として、一般的に中庸熱ポルトランドセメントにフライアッシュをセメント質量の 20~30% 置換したセメント（以下、中庸熱フライアッシュセメントと称す）が使用されている。しかし、フライアッシュを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性は、普通ポルトランドセメントを用いた場合に比べて低下する傾向にあることが報告されている¹⁾。その要因として、フライアッシュに含有される未燃カーボンに AE 剤が吸着することで連行された空気が時間の経過に伴って低下し、気泡間隔係数が大きくなることが考えられている²⁾。

また、凍結融解抵抗性はブリーディングと相関が認められ、ブリーディングの過多はブリーディング水の移動により粗骨材の下面やコンクリート上層部に気泡が移動し、これらが重なり合って粗大化することで、気泡間隔係数が大きくなるためとされている^{3,4)}。

著者らはこれまでに、中庸熱フライアッシュセメントおよび普通ポルトランドセメントを使用したダムコンクリートならびに普通コンクリートの凍結融解抵抗性について、気泡間隔係数や各気泡径の空気量分布といった気泡組織に及ぼす影響を検討し、以下のことを報告している^{5,6,7,8)}。

- 1) 中庸熱フライアッシュセメントを用いたコンクリートは、主に凝結の遅延に起因するブリーディングの増加により、普通ポルトランドセメントを用いた場合に比べてフレッシュコンクリートから硬化コンクリートへ至る凝結過程において空気量の低下が大きくなること⁵⁾。
- 2) 凍結融解抵抗性は硬化コンクリートの気泡径 0.15mm

未満の空気量と高い相関が認められ、耐久性指数 60 以上が得られる閾値として普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートでは 0.45% 以上、中庸熱フライアッシュセメントを用いた場合には 1.36% 以上必要となること⁶⁾。

3) 普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートのフレッシュコンクリートの気泡間隔係数の経時変化を浮力法⁹⁾により確認したところ、ブリーディングが多いほど経時に伴う気泡間隔係数の増加が大きくなること⁷⁾。

4) 中庸熱フライアッシュセメントを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性を成分の異なる 3 種類の AE 剤を用いて評価したところ、ブリーディングが多い条件では AE 剤の成分によって気泡径 0.15mm 未満の空気量が大きく低下し、凍結融解抵抗性が低下すること⁸⁾。

これらの知見から、AE 剤によって連行された気泡がコンクリート内部を上昇するブリーディング水によって合一あるいは破泡し、気泡径が増大したり空気量が減少することで凍結融解抵抗性が低下すると考えられ、中庸熱フライアッシュセメントを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性は、普通ポルトランドセメントを用いた場合に比べて低下する傾向にあることを確認した。

本研究では凍結融解抵抗性が低下する傾向にある、中庸熱フライアッシュセメントを用いたコンクリートの気泡組織に及ぼすブリーディングの影響を明らかにすることを目的に、ブリーディングによる気泡の合一と破泡の影響について実験的検討を行った。

2. ブリーディングによる気泡の合一および破泡の影響

液中に発生した気泡は気泡径が大きいほど浮上しやすく、浮上するとともに気-液界面で個々が集まって泡

*1 BASF ジャパン (株) 建設化学品事業部 修士 (工学) (正会員)

*2 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 修士 (工学) (正会員)

*3 BASF Australia Ltd Construction Chemicals Technical Services Admixture Systems 博士 (工学) (正会員)

*4 鹿島建設 (株) 土木管理本部 土木技術部長 博士 (工学) (正会員)

表-1 使用材料

材料	記号	種類および物性値
セメント	C	中庸熟フライッシュセメント (密度:2.85g/cm ³ , 比表面積:3720 g/cm ³ , 強熱減量:1.40%)
細骨材 1	S1	陸砂 (表乾密度:2.57g/cm ³ , 吸水率:2.06%, 損失質量分率:1.0%, 粗粒率:2.73, 骨材修正係数:0%)
細骨材 2	S2	石灰砕砂 (表乾密度:2.68g/cm ³ , 吸水率:1.03%, 損失質量分率:1.1%, 粗粒率:2.83, 骨材修正係数:0%)
粗骨材	G	硬質砂岩碎石 (表乾密度:2.66g/cm ³ , 吸水率:0.72%, 損失質量分率:1.3%, 最大寸法:20mm, 骨材修正係数:0%)
AE 減水剤	Ad1	リグニルスルホン酸化合物とポリオール複合体
AE 剤	AE-1	アルキル系陰イオン界面活性剤
	AE-2	変性リグニルスルホン酸化合物系陰イオン界面活性剤
	AE-3	高アルキル系陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の複合体
練混ぜ水	W	上水道水

沫と呼ばれる気泡の集合体を形成する (図-1(a)参照)。気泡の接している点 P はプラトーボーダーと呼ばれ (図-1(b)参照), 曲率の大きな領域を形成し, 曲面部分には負の毛管圧力が働く。このとき, 泡膜両平面が平行になっている AB および A'B' から泡膜中の液体が曲面部分に流れ出し, この作用によって泡膜は自然に薄くなるうとすることから, 気泡の膜を維持する力が減少して, やがて細かいものが合わさる「合一」あるいは消滅する「破泡」に至ることが知られている¹⁰⁾。

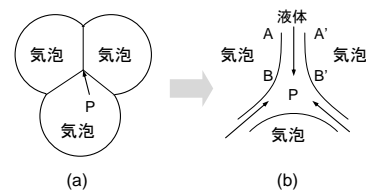


図-1 (a) 三つの気泡の接触 (b)前図(a)に示した点 P¹⁰⁾

AE 剤の気泡は泡膜の両表面に配列した AE 剤層によって形成した電気二重層による静電反発力で安定した気泡を形成する。AE 剤の分子が拡散すれば泡膜を維持する分子が減少して合一あるいは破泡に至り気泡は消えることになる。これをコンクリート中の挙動に置き換えると, AE 剤によって連行された気泡がブリーディング水により粗骨材の下面やコンクリート上層部に移動して泡沫を形成すれば, AE 剤の分子が溶け出して泡膜を維持する分子が減少するために, 合一や破泡が生じることになると考えられる。気泡の合一は仮に空気量の変化が生じなくても気泡径分布は粗大な側に移行し, 破泡は空気量の減少および気泡間隔係数の粗大化を生じさせるため, 結果的に気泡間隔係数は大きくなることが考えられる。

本研究では, ブリーディングによる気泡の合一と破泡の影響について, AE 剤の成分と細骨材の種類によるブリーディングの違いに対して, 浮力法によるフレッシュコンクリートの気泡間隔係数と気泡分布および空気量の経時変化から検討を行った。

3. 試験概要

3.1 使用材料

使用材料を表-1 に示す。セメントは表-2 に示す中庸熟ポルトランドセメントに, 表-3 に示すフライアッシュをセメント質量の 30% 混入したものである。細骨材は発生するブリーディングの違いを目的に陸砂および石灰砕砂を使用した。粗骨材は硬質砂岩碎石を使用した。混和剤はリグニルスルホン酸化合物を主成分とする AE

表-2 中庸熟ポルトランドセメントの試験結果

項目	単位	JIS R 5210	試験結果	
密度	g/cm ³	—	3.21	
比表面積	cm ² /g	2500 以上	3600	
凝結	始発	h-min	1-00 以上	2-40
	終結	h-min	10-00 以下	4-35
圧縮強さ	3d	N/mm ²	7.5 以上	18.0
	7d	N/mm ²	15.0 以上	27.3
	28d	N/mm ²	32.5 以上	63.9
水和熱	7d	J/g	290 以下	268
	28d	J/g	340 以下	322
化学成分	酸化マグネシウム	%	5.0 以下	0.95
	三酸化硫黄	%	3.0 以下	2.54
	強熱減量	%	3.0 以下	1.06
	全アルカリ	%	0.75 以下	0.42
	塩化物イオン	%	0.02 以下	0.007
鉱物組成	けい酸三カルシウム	%	50 以下	36
	アルミニウム三カルシウム	%	8 以下	6

* JIS R 5210 の中庸熟ポルトランドセメントに準拠

表-3 フライアッシュの試験結果

項目	単位	JIS A 6201(II種)	試験結果
二酸化けい素	%	45.0 以上	56.8
湿分	%	1.0 以下	0.1
強熱減量	%	5.0 以下	2.76
密度	g/cm ³	1.95 以上	2.28
粉末度	cm ² /g	2500 以上	3970
フロー値比	%	95 以上	114
活性度指数 28 日	%	80 以上	84
活性度指数 91 日	%	90 以上	99
メレンブル吸着量	mg/g	—	0.45

* JIS A 6201 のフライアッシュ II 種に準拠

減水剤を用い、AE 剤は一般土木・建築向けであるアルキルエーテル系陰イオン界面活性剤(以下、AE-1 と称す)および変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤(以下、AE-2 と称す)と主にフライアッシュを用いたコンクリートに使用される高アルキルカルボン酸系陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の複合体(以下、AE-3 と称す)のいずれも市販品を使用した。

試験に供したコンクリートの配合を表-4 に示す。水セメント比を55%とし、単位水量が155kg/m³の条件で細骨材の種類を変え、目標スランプ10.0±2.5cm、目標空気量4.5%±0.5%になるようにAE減水剤と各種AE剤の使用量を調整した。

3.2 試験項目

試験項目はスランプ、空気量、ブリーディング、フレッシュコンクリートの気泡間隔係数とフレッシュコンクリートの気泡間隔係数の測定により得られる気泡分布および空気量とした。フレッシュコンクリートの気泡間隔係数以外の試験項目はそれぞれJISに準じて行った。

フレッシュコンクリートの気泡間隔係数の測定は、写真-1に示すGERMANN INSTRUMENTS A/S社製のAir Void Analyzer(以下、AVAと称す)を用いて測定を行った。2000mlの水で満たされた円柱容器の底面を200mlのグリセリン水溶液で満たし、そこへウェットスクリーニングしたモルタルを20ml注入し、マグネットスターラーで30秒間の攪拌を行うことで水が懸濁することなくモルタル中の気泡のみが水中に放出される。水中を上昇する気泡は径の大きなものほど上昇速度は早い特徴を有しており、気泡径0.05~2.0mmまでの浮上した気泡をペトリ皿で捕捉して質量の経時変化を測定することでストークスの法則が適用され、フレッシュコンクリートの気泡間隔係数が算出される⁹⁾。

気泡間隔係数の測定用の試料は練上り直後のコンクリートを寸法φ150×300mmの軽量型枠3本に打ち込み、練上り直後、1時間および2時間後に供試体1本の打込み面から約30mm分のコンクリートを網目5mmのふるいでウェットスクリーニングし、得られたモルタルを20ml採取して測定を行った。なお、経時1時間および2時間後のコンクリートの採取にあたっては、表面のブリーディング水をスポイトで取り除いた後で行った。

4. 試験結果

4.1 AE剤の使用量

フレッシュコンクリートの空気量を4.5%程度とするために要する各種AE剤の使用量を図-2に示す。陸砂を用いた条件では、AE-1はC×0.024%、AE-2はC×0.020%、AE-3はC×0.064%とAE-3の使用量が最も多くなった。石灰砕砂を用いた条件ではAE-1はC×0.018%、AE-2は

表-4 コンクリートの配合

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m ³)					AE減水剤 Ad1
		水 W	セメント C	細骨材 S1	細骨材 S2	粗骨材 G	
55	45	155	282	810	-	1027	2.26
		155	282	-	844	1027	2.82

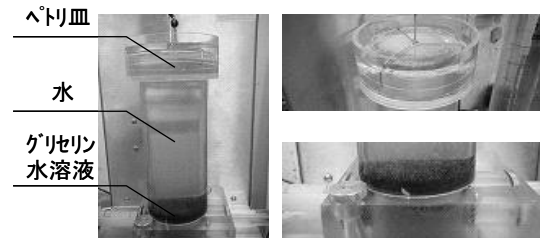


写真-1 AVAによる気泡間隔係数の測定

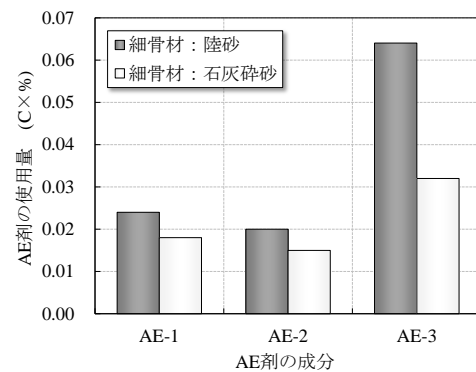


図-2 各種AE剤の使用量

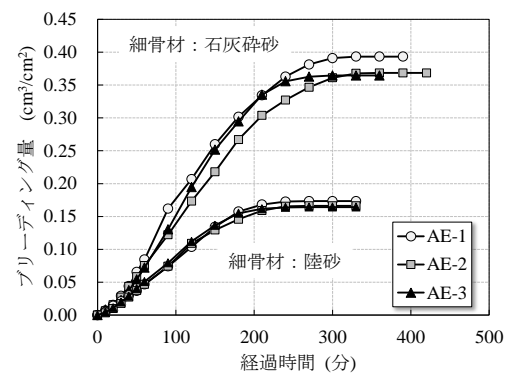


図-3 ブリーディング試験結果

C×0.015%、AE-3はC×0.032%といずれのAE剤も陸砂を用いた条件に比べて使用量が少なくなるものの、使用量の位置づけはAE-3が最も多くなる傾向にあった。

AE-3の使用量が多くなる理由としては、AE-3に含まれる高アルキルカルボン酸系陰イオンのAE剤は、フライアッシュに接触後短時間で吸着が終了し、その後の吸着がほとんど進行しなくなるため、時間の経過による空気量の低下が抑制される特徴を有している¹¹⁾。この特性により、高アルキルカルボン酸系陰イオンを含むAE-3

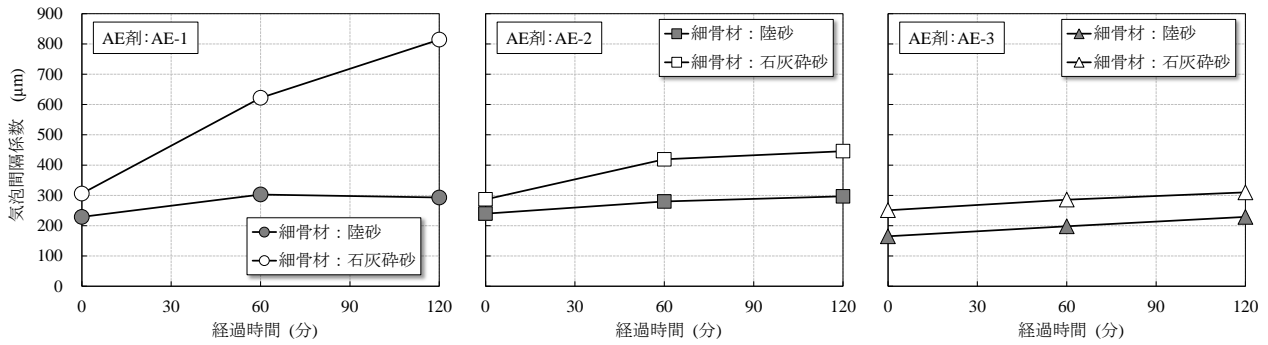


図-4 フレッシュコンクリートの気泡間隔係数の経時変化

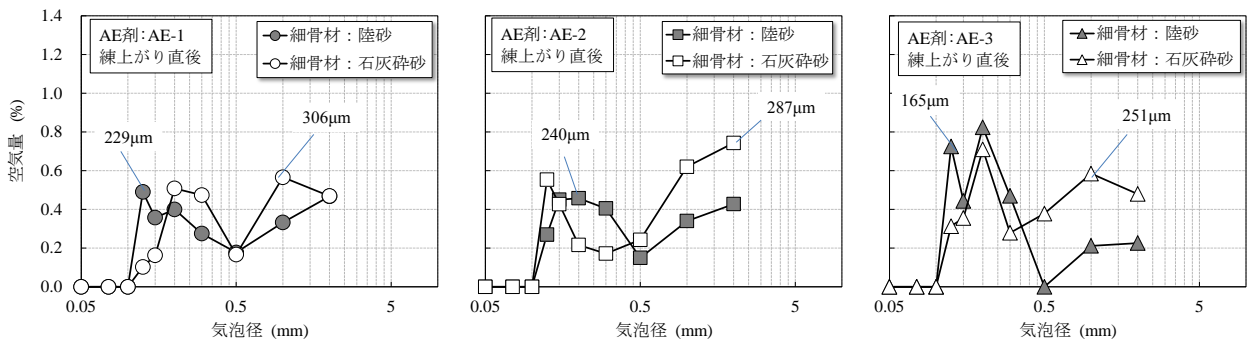


図-5 練上がり直後の気泡分布

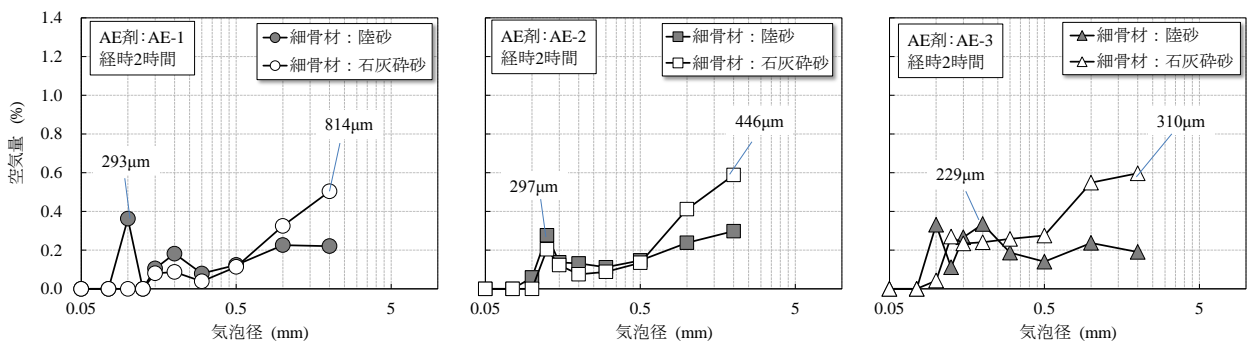


図-6 経時2時間後の気泡分布

の使用量が多くなったものと推察される。

4.2 ブリーディング量

細骨材の種類と AE 剤の成分の違いによるブリーディング試験結果を図-3 に示す。AE 剤の成分によらず、陸砂を用いた条件ではブリーディング量が $0.17\text{cm}^3/\text{cm}^2$ 程度、石灰砕砂を用いた条件では $0.38\text{cm}^3/\text{cm}^2$ 程度と陸砂を用いた条件に比べて約 2 倍のブリーディング量であった。細骨材の種類が異なることでブリーディング量に違いが認められるものの、AE 剤の成分とブリーディング量の関係は、同じ種類の細骨材であれば概ね同等のブリーディング量であり、AE 剤の成分の違いによるブリーディングへの影響は認められなかった。

4.3 フレッシュコンクリートの気泡間隔係数

細骨材の種類と AE 剤の成分の違いによるフレッシュ

コンクリートの気泡間隔係数の経時変化を図-4 に示す。陸砂を用いた条件で練上がり直後から経時 2 時間後の気泡間隔係数を比較すると、AE-1 は練上がり直後の気泡間隔係数 $229\mu\text{m}$ に対して経時 2 時間後は $293\mu\text{m}$ 、AE-2 は練上がり直後の $240\mu\text{m}$ に対して経時 2 時間後は $297\mu\text{m}$ 、AE-3 は練上がり直後の $165\mu\text{m}$ に対して経時 2 時間後は $229\mu\text{m}$ と、AE 剤の成分によって練上がり直後の気泡間隔係数に違いはあるものの、いずれの AE 剤も約 $60\mu\text{m}$ の増加であった。一方、石灰砕砂を用いた条件では AE 剤の成分によって挙動が異なっている。AE-1 は練上がり直後の気泡間隔係数 $306\mu\text{m}$ に対して経時 2 時間後は $814\mu\text{m}$ と約 $500\mu\text{m}$ 増加し、AE-2 は練上がり直後の $287\mu\text{m}$ に対して経時 2 時間後は $446\mu\text{m}$ と約 $160\mu\text{m}$ 増加し、AE-3 は練上がり直後の $251\mu\text{m}$ に対して経時 2 時間後は $310\mu\text{m}$

と約 60 μm の増加であった。陸砂を用いた条件では AE 剤の成分によらず気泡間隔係数の経時変化は同等であったが、石灰砕砂を用いた条件では AE 剤の成分によって異なる傾向にあった。この要因として、練上がり直後の気泡間隔係数の違いが考えられた。液中に発生した気泡は気泡の径が大きいほど上昇速度が速くなり、浮力法による気泡間隔係数もこの原理を応用して算出されている。練上がり直後の気泡間隔係数が大きい傾向にあった石灰砕砂を用いた条件では、発生するブリーディングも多い傾向にあったことから、ブリーディングの流れによって気泡が移動しやすい環境にあると推察され、経時に伴う気泡分布に違いが生じていることが考えられた。

細骨材の種類と AE 剤の成分の違いによる練上がり直後と経時 2 時間後の気泡分布を図-5, 6 に示す。なお、図中に示した数値は気泡間隔係数をあらわしている。練上がり直後の気泡分布を細骨材の種類で比較すると、石灰砕砂を用いた条件では陸砂を用いた条件に比べて気泡径 0.50mm 以上の空気量が多い傾向にあった。このことから、石灰砕砂を用いた条件では連行される気泡の径が大きいために気泡間隔係数が大きくなったことが示唆された。単一粒径の細骨材に AE 剤を加えて空気量を測定した結果では、特に粒径 0.15~0.60mm は空気が連行しやすいことが報告されている¹²⁾。このことから、本研究も細骨材の種類とそれに伴う粒径の違いが連行される気泡の径に影響を及ぼしたものと推察された。練上がり直後と経時 2 時間後の気泡分布を比較すると、いずれの条件でも経時 2 時間で全体的に空気量が少なくなる傾向にあり、各気泡径の空気量を比較すると、気泡径 0.50mm 以上の空気量は変化が小さく、それより小さい気泡径 0.30mm 未満の空気量の低下が大きくなる傾向にあった。その違いを AE の成分と細骨材の種類から評価した。

浮力法によるコンクリートの空気量の経時変化を図-7, 8 に示す。圧力法による練上がり直後の空気量はいずれの条件でも $4.5 \pm 0.5\%$ の範囲であったが、浮力法では 2.5~3.0% の範囲にあった。これは既往の研究⁹⁾においても同様の挙動が確認されており、測定手法の違いによるものと推察された。陸砂を用いた条件では経時 2 時間後の空気量は、AE 剤の成分によらず約 1.2% 低下する傾向にあった。石灰砕砂を用いた条件では AE-1 では 1.3%、AE-2 では 1.4%、AE-3 は 0.7% 低下し、AE-1 と AE-2 は AE-3 に比べて低下が大きい傾向にあった。次に気泡径 0.30mm 未満の空気量の経時変化を図-9, 10 に示す。練上がり直後の気泡径 0.30mm 未満の空気量は、陸砂を用いた条件では AE-1 および AE-2 は約 1.5%、AE-3 は約 2.2% と他の AE 剤に比べて多いものの、経時 2 時間後の変化量はいずれの AE 剤も約 0.9% の低下であった。石灰砕砂を用いた条件では、練上がり直後は AE 剤の成分に

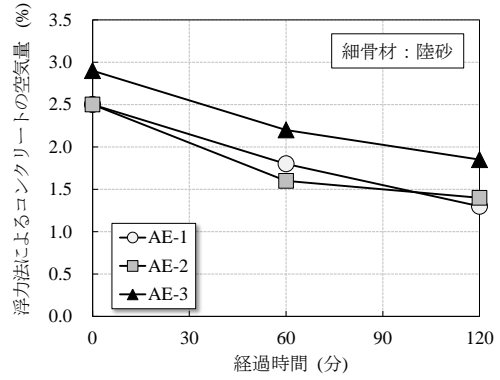


図-7 浮力法による空気量の経時変化(陸砂)

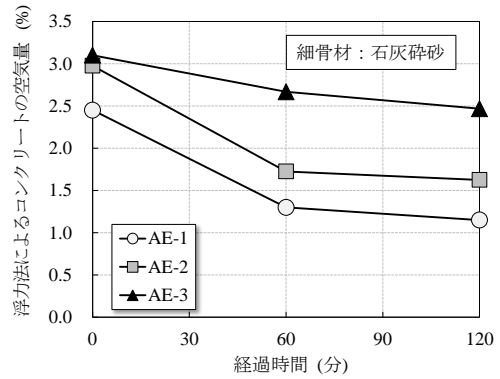


図-8 浮力法による空気量の経時変化(石灰砕砂)

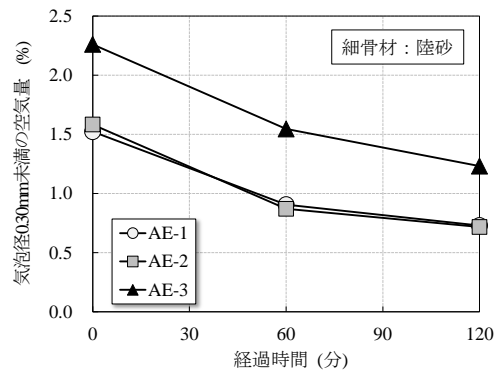


図-9 気泡径 0.30mm 未満の空気量の経時変化(陸砂)

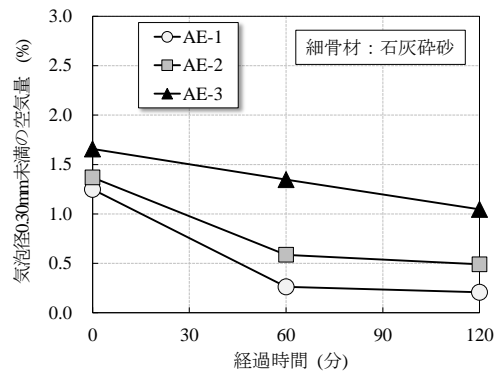


図-10 気泡径 0.30mm 未満の空気量の経時変化(石灰砕砂)

よらず約 1.5%であったが、経時 2 時間後の変化量は AE-1 では 1.1%、AE-2 は 0.9%、AE-3 は 0.6%と AE-1 と AE-2 は AE-3 に比べて低下が大きい傾向にあった。

陸砂を用いた条件では、AE 剤の成分によって練上がり直後の気泡間隔係数と気泡分布に違いがあっても、気泡径 0.30mm 未満の空気量と浮力法による空気量の経時変化は大きく変わらない傾向にあった。それに対して、石灰砕砂を用いた条件では練上がり直後の気泡間隔係数が大きい場合、経時に伴う気泡径 0.30mm 未満の空気量と浮力法による空気量の低下が大きくなることが認められた。このことから、連行される気泡の径が大きい場合、気泡は浮上しやすい条件となり、そこにブリーディング水の移動が生じると、粗骨材の下面やコンクリート上層部に気泡が移動し、泡沫を形成することで合一および破泡が生じ、結果的に気泡間隔係数の経時変化が大きくなったものと推察された。一方で、ブリーディングが多く発生する条件でも連行される気泡が微細であれば、ブリーディングによる影響が小さくなることを確認した。

5. まとめ

中庸熱フライアッシュセメントを用いたコンクリートのブリーディングによる気泡の合一および破泡に着目し、異種細骨材でブリーディング発生量と AE 剤の成分を変えて浮力法によるフレッシュコンクリートの気泡間隔係数と気泡分布および空気量の経時変化を検討した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 目標空気量を満足するための AE 剤使用量は AE 剤の成分によって異なるものの、ブリーディング量は同じ種類の細骨材であれば AE 剤の成分によらず概ね同等であった。
- (2) 浮力法によるフレッシュコンクリートの気泡間隔係数の経時変化は、陸砂を用いた条件では練上がり直後の気泡間隔係数が AE 剤の成分によって異なっても、経時に伴う変化量は同等であった。一方、ブリーディングが多い石灰砕砂を用いた条件では AE 剤の成分によって大きく異なることが認められた。
- (3) 練上がり直後の気泡分布は気泡径 0.30mm 未満の空気量と気泡径 0.50mm 以上の空気量に違いが認められ、ブリーディングが多く発生する石灰砕砂を用いた条件では気泡径 0.50mm 以上の空気量が多くなることが認められた。
- (4) 気泡径 0.30mm 未満の空気量と浮力法による空気量の経時変化は、練上がり直後の気泡間隔係数とその後のブリーディングが影響を及ぼし、練上がり直後の気泡間隔係数が大きくブリーディングが多く発生する条件で顕著となった。その要因として、連行される気泡の径が大きい場合、気泡は浮上しやすい

条件となり、そこにブリーディング水の移動が生じると、粗骨材の下面やコンクリート上層部に移動した気泡が泡沫を形成し、合一および破泡が生じていることが推察された。

参考文献

- 1) 長瀧重義, 大賀宏行, 嶋田久俊: フライアッシュを混和したコンクリートの耐凍害性評価, セメント技術年報, No.41, pp.371-374, 1987
- 2) 千歩修, 劉宏涛: フライアッシュコンクリートの静置による気泡組織・耐凍害性の変化, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.963-964, 2004
- 3) 庄谷征美, 杉田修一, 月永洋一: フェロニッケルスラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究, 材料, Vol.43, No.491, pp.976-982, 1994.8
- 4) 阿波稔, 庄谷征美, 杉田修一, 後藤努: コンクリートの組織構造に及ぼすブリーディングの影響に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.54, No.491, pp.195-201, 2000
- 5) 坂田昇, 菅俣匠, 林大介, 橋本学: フライアッシュコンクリートの凝結過程における空気量の変化および耐凍害性への影響, コンクリート工学論文集, Vol.22, No.3, pp.47-57, 2011
- 6) 坂田昇, 菅俣匠, 林大介, 橋本学: コンクリートの気泡組織と耐凍害性の関係に関する考察, コンクリート工学論文集, Vol.23, No.1, pp.35-47, 2012
- 7) 坂田昇, 菅俣匠, 林大介, 作榮二郎: コンクリートの凍結融解抵抗性に及ぼすブリーディングの影響に関する一考察, コンクリート工学論文集, Vol.23, No.2, pp.59-69, 2012
- 8) 坂田昇, 菅俣匠, 林大介, 作榮二郎: 中庸熱フライアッシュセメントを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性に及ぼす各種 AE 剤の空気安定性の検討, コンクリート工学論文集, Vol.24, No.3, pp.149-159, 2013
- 9) 浜幸雄, 太田宏平: フレッシュコンクリートによる気泡間隔係数の測定方法に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.669-674, 2004
- 10) 石井淑夫, 泡のエンジニアリング, ㈱テクノシステム, pp.39-43, 2005
- 11) 浅野研一, 木村貞雄, 村山 守, 中川 脩: フライアッシュコンクリート用空気量調整剤 AE-775 について, 日曹マスターズビルダーズ(株)研究所報, pp.52-57, 1983
- 12) 山宗化学(株), AE 剤 ヴィンソル(について(続)), pp.14, 1978