

論文 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

佐藤 孝洋^{*1}・泉 達男^{*2}・倭 富士桜^{*3}・森井 良和^{*4}

要旨：フライアッシュを多量に使用したコンクリートは粉体中に含まれるカーボンのために肌面が黒ずんでしまう。このカーボンをコンクリート中に分散すると共に再凝集を起こさない界面活性剤の構造について検討した結果、疎水部に炭素数 12 以上を有し親水部にカルシウムキレート基を末端に持つ構造が効果的である事を見出した。界面活性剤の添加により強度への影響はなかった。フライアッシュを配合する事で起るコンクリート連行空気量の経時的減少も界面活性剤を添加する事で抑制できる事を確認した。またこの界面活性剤は頁岩骨材による黒ずみにも抑制効果を示した。

キーワード：フライアッシュ, 黒ずみ, カーボン, 表面美観, 2 次製品, 空気連行性

1. はじめに

現在, 国内の石炭火力発電所から発生するフライアッシュ量は約 760 万トン/年, その約 80%がセメント原料等として利用され, 残りが埋め立て処理されている¹⁾。更に資源エネルギー庁の試算でフライアッシュ量は 2010 年に約 1000 万トン/年にまで増加する見通し²⁾でありながら国内セメント生産量は減少の一途³⁾であり, フライアッシュ利用開発は急務であると考えられる。

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生コンクリート及びコンクリート 2 次製品に利用する事が考えられる。この場合より多くフライアッシュを使用できる配合が望ましいが, フライアッシュの配合量が増加するに従いコンクリート製品肌面の黒ずむ現象が発生する場合があります, コンクリート製品の商品価値を下げてしまう問題が発生する。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⁴⁾を除いて諸物性に問題ははないようである⁵⁾。

黒ずみはフライアッシュ中に含まれるカーボン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。コンクリートは軟らかい程カーボンの凝集は起り易いが, 微粉体であるフライアッシュを多く配合する場合はワーカビリティへの配慮から流動化する方が取り扱い性がよく, 二律背反の関係にある。

カーボンは疎水性の黒色物質であることから界面活性剤を用いる事でコンクリート中への分散が期待できる。そこで本報はフライアッシュ大量利用の目的から, フライアッシュに含まれるカーボンをコンクリート中に分散させる技術について研究を行い解決手段を示した。

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 にモルタル試験の配合を、表-3 にコンクリート試験の配合を、表-4 に用いた界面活性剤を示す。ここで界面活性剤は図-1 に示した構造を有しているものを指し、疎水部と親水部から成り、親水部末端に特徴ある末端基を有する構造をとっている。本報では親水基はポリエチレンオキサイドである。なお、表-4 中には後述のモルタル実験の結果も併せて示している。フライアッシュを大

*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 工修 (正会員)

*3 花王(株) 化学品研究所

*4 花王(株) 化学品研究所

表－１ 使用材料

材料	略号	種類	密度 g/cm ³	比表面積 cm ² /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 規格外	2.05	5200	14.0
フライアッシュ B	FB	JIS II 種 碧南産	2.30	4100	2.4
フライアッシュ C	FC	JIS II 種 松浦産	2.20	4100	0.9
フライアッシュ D	FD	JIS II 種 新小野田産	2.30	4000	3.3
高性能減水剤	AD	ポリカルボン酸系	——		
AE 剤	AE	天然樹脂系	——		
剥離剤	—	油性	——		

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。炭酸カルシウムは黒ずみを発生しないため粉体量の調節に用いた。またモルタルでは最適な界面活性剤を選定するため、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 となるようにポリカルボン酸系減水剤で調節した。

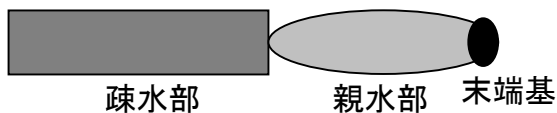
2.2 練混ぜ条件

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ー (50L) を使用、材料(30L)を一括投入後 3 分間練り混ぜた。

2.3 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



図－１ 界面活性剤の構造

表－２ モルタル実験配合

配合 No	W (g)	C (g)	微粉体 (g)	S (g)
M1	170	300	FB200	SA 800
M2			FC200	
M3			FD200	
M4	205		FA200	
M5	195		FA150+ FB50	
M6	185		FA100+ FB100	
M7	175		FA50+ FB150	
M8			FA30+ FB170	
M9			FC50+P150	
M10	170		FD30+P170	
M11			P200	



1



2



3



4

写真－１～４ 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－3 コンクリート実験配合

配合 No	W/C (%)	S/a (%)	Air (%)	単位量(kg/m³)							
				W	C	微粉体	S	G	AD	AE	Sa10
C1	50	48	4.5	175	350	FB150	SA762	821	4.00	0.40	—
C2									4.20	0.40	Active0.050
C3									4.50	0.40	Active0.100
C4		49				4.50	0.60		—		
C5						5.00	0.60		Active0.100		
C6						5.00	0.60		Active0.130		
						P150	SB769				

して表面観察を行った。養生は室温(20℃)で 24 時間行った。

2.4 振動条件

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

2.5 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－1～4に示した。

3. 試験結果及び考察

3.1 黒ずみを抑制する界面活性剤の検討

モルタル配合 M1 で界面活性剤を 0.1g 加えた場合の黒ずみ抑制の結果を表－4に示した。

界面活性剤疎水部中の炭素数に着目してみると, 炭素数のより多いものがカーボンの分散効果が高い事が分かる。特に炭素数は 12 以上がより効果的であった。炭素数は即ち界面活性剤疎水部の大きさを現しており, カーボンへの界面活性剤の吸着性は疎水部が大きいほど効果が高いため, この様な結果になったものと思われた。

更に振動を加えると通常の界面活性剤では分散されたカーボンが剥離剤を塗布した型枠へ再凝集してしまい黒ずみが観察された。しかしカルシウムキレート基を有する界面活性剤は振動を加えても再凝集を起こさず黒ずみも観察され

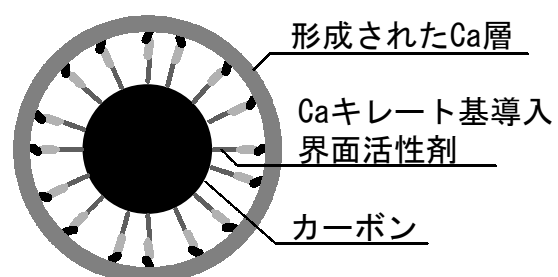
なかった。詳細なメカニズムは未だ検討段階であるが, 図－2に示したようにカーボンを取り囲んだ形で吸着している界面活性剤がカルシウムを捕縛する事で, 剥離剤の疎水液膜に対して保護膜を形成しているのではないかと考えている。

3.2 フライアッシュの強熱減量と黒ずみ抑制の関係

界面活性剤に Sa10 を用いモルタル配合 M1～M10 にて強熱減量と黒ずみ抑制の関係について

表－4 実験に用いた界面活性剤

No	疎水部中炭素数	Ca キレート基	カーボン分散	黒ずみ抑制
Sa1	6	無	分散せず	×
Sa2	8	無	やや分散	×
Sa3	12	無	分散	×
Sa4	15	無	分散	×
Sa5	18	無	分散	×
Sa6	22	無	分散	×
Sa7	6	有	分散せず	×
Sa8	12	有	分散	●
Sa9	18	有	分散	●
Sa10	22	有	分散	●



図－2 Ca層による保護膜

て検討した結果を表－５,図－３に示した。界面活性剤が存在しない場合, 系中に含まれる強熱減量が0.5mgと低い場合はカーボン濃度が低い
ため凝集が発生せず黒ずみは観察されなかったが, 強熱減量が1g以上になると黒ずみが観察されるようになった。更に強熱減量が増加するに伴い, カーボンの凝集を抑制するには界面活性剤 Sa10 の添加量を増加させる必要があった。図－３から黒ずみを抑制するための界面活性剤 Sa10 の必要添加量は強熱減量に対して正の相関がある事が分かった。これはフライアッシュの強熱減量から界面活性剤の必要添加量が推測可能となる事を示唆している。フライアッシュが含有するカーボン量は強熱減量に対して正の相関がある。

3.3 フライアッシュ配合コンクリート

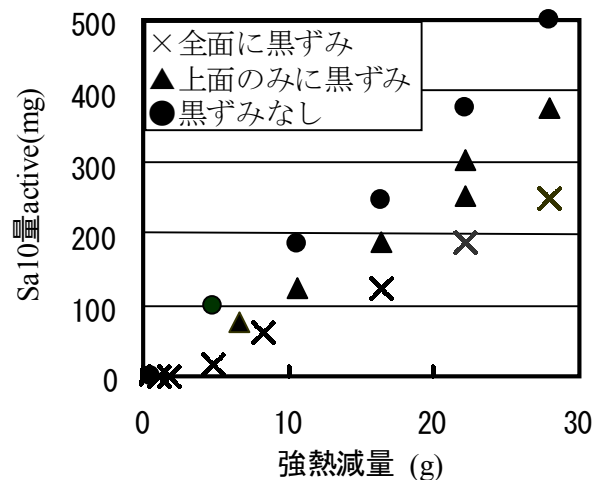
フライアッシュを配合したコンクリート製品の肌面の黒ずみを抑制する検討を界面活性剤 Sa10 を用いて行い結果を表－６に示した。

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－５に示した。界面活性剤 Sa10 無添加の場合全面に黒ずみが観察された。界面活性剤 Sa10 を0.05kg/m³を添加した場合カーボン分散は観察された。振動を加えると上面へカーボンが浮き上がり黒ずんだが側面は黒ずみを観察されなかった。界面活性剤 Sa10 を0.10kg/m³を添加した場合コンクリート肌面へのカーボンの凝集は抑制され通常のコンクリート製品程度に白色なコンクリート製品が得られた。

界面活性剤 Sa10 を0.10kg/m³を添加したC3と無添加であるC1の14日強度を比較するとC3が55.6N/mm²でC1が54.0N/mm²とC3方が僅かに強度が高いが, 界面活性剤 Sa10 を0.05kg/m³を添加したC2の強度52.7N/mm²を考慮する

表－５ 強熱減量と黒ずみ抑制の関係

配合 No	フライアッシュ含有強熱減量 (g)	Sa10 量 active (mg)	黒ずみ抑制
M1	4.8	100	●
		18	×
M2	1.8	0	×
M3	6.6	75	▲
M4	28	500	●
		375	▲
		250	×
M5	22.2	375	●
		300	▲
		250	▲
		188	×
M6	16.4	250	●
		188	▲
		125	×
M7	10.6	188	●
		125	▲
M8	8.3	63	×
M9	0.5	0	●
M10	1.1	0	×
M11	0	0	●



図－３ 強熱減量とSa10添加量の関係

表－６ フライアッシュ配合コンクリート実験結果

配合 No	Sa10 量 (kg/m ³)	黒ずみ抑制	14 日強度 N/mm ²	空気量(%)			
				0 分	30 分	60 分	90 分
C1	—	×	54.0	4.6	3.6	3.3	2.8
C2	0.050	▲	52.7	4.4	4.2	4.0	4.0
C3	0.100	●	55.6	4.5	4.3	4.2	4.2

と、界面活性剤 Sa10 の添加の有無が強度に及ぼす影響はないと考えられる。

界面活性剤 Sa10 添加による連行空気の経時安定性について検討を行った。静置状態で、練混ぜ直後から 90 分後までの空気量を測定した。空気量の経時変化について図-6 に示した。界面活性剤 Sa10 を無添加の場合(C1)練混ぜ直後 4.6%あった空気量は経時的に減少し 90 分後 2.8%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⁴⁾。これに対して界面活性剤 Sa10 を添加した C2, C3 も練混ぜ直後と比べて 90 分経過後は連行空気量が減少しているが、その減少量は 0.3~0.4%程度と無添加 C1 の減少量 2.8%と比較して小さかった。60 分~90 分の変化に着目してみると界面活性剤 Sa10 添加 C2, C3 では連行空気の減少は観察なかったが、無添加 C1 では 0~60 分間と同様に空気量が減少しており 90 分以降も減少傾向が続くのではないかと考えられた。界面活性剤 Sa10 の添加はフライアッシュを配合したコンクリートの空気量の安定化に寄与しているものと考えられる。フライアッシュを配合したコンクリートで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にあると思われる。その理由は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めと考えている。そのカーボンを界面活性剤 Sa10 が被覆してしまう事で、空気連行剤の吸着による損失が少なくなりより有効に機能するようになることで、空気量が安定化したと考えた。

3.4 頁岩砕砂を用いたコンクリート

フライアッシュ意外にも黒ずみの発生する混和材料―頁岩（砕砂或いは砕石）が存在する。頁岩は亜炭（生物の死骸が完全に炭化していない 300~500℃で分解する疎水性黒色物質）を含んでいる場合が多く、西日本に広く分布している。骨材事情の悪化に伴い、このような骨材も積極的に使っていかなければならない。

この頁岩由来の黒ずみに対しても界面活性剤



写真-5 界面活性剤 Sa10 の有無によるフライアッシュ使用コンクリート肌面の違い
(左 Sa10 無添加, 右 Sa100.1kg/m³ 添加)

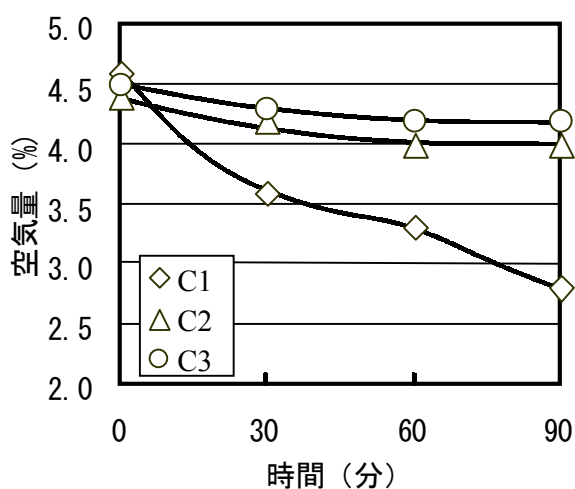


図-4 界面活性剤Sa10の有無がフライアッシュ配合コンクリートの空気安定性へ及ぼす影響

表-7 頁岩砕砂配合コンクリート実験結果

配合 No	Sa10 量 (kg)	黒ずみ抑制
C4	—	×
C5	0.100	▲
C6	0.130	●

Sa10 は効果を示すのか頁岩砕砂を配合したコンクリートで検討を行った。結果を表-7に示した。コンクリート肌面の黒ずみの違いについては写真-6に示した。界面活性剤 Sa10 無添加の場合亜炭の凝集が著しく黒ずみが観察された。界面活性剤 Sa10 を $0.100\text{kg}/\text{m}^3$ を添加した場合亜炭の分散が観察された。振動を加えると上面へ亜炭が浮き上がり黒ずんだが側面は黒ずみが観察されなかった。界面活性剤 Sa10 を $0.130\text{kg}/\text{m}^3$ を添加した場合コンクリート肌面への亜炭の凝集は抑制された。

4. まとめ

本研究ではフライアッシュの大量利用を目的に、フライアッシュを配合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見出した。得られた知見は以下の通りである。

- 1) フライアッシュ配合による肌面の黒ずみはカーボンの凝集によって発生する。カーボンを系中に分散させるための界面活性剤は疎水部に 12 個以上の炭素原子を含む必要がある。
- 2) 振動による型枠へのカーボンの再凝集を防ぐためには親水部位末端にカルシウムキレート基を有する界面活性剤が有効である。この事は捕縛されたカルシウムが保護膜を形成し型枠剥離剤への再凝集を防ぐ事によるものと推察した。
- 3) 黒ずみ抑制に必要な界面活性剤の添加量はフライアッシュの強熱減量に正の相関を示した。
- 4) フライアッシュ JIS II 種品を多量に配合しても適切な界面活性剤を相応量添加する事で黒ずみの抑制は可能である。
- 5) 黒ずみを抑制する界面活性剤を添加する事によるコンクリート強度への影響はない。
- 6) 黒ずみを抑制する界面活性剤を添加する事により、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る。
- 7) 黒ずみ抑制界面活性剤は亜炭含有頁岩骨材に



写真-6 界面活性剤 Sa10 の有無による頁岩砕砂使用コンクリート肌面の違い(図 Sa10 無添加, 右 Sa10 $0.130\text{kg}/\text{m}^3$ 添加)

よる黒ずみも抑制可能であった。

参考文献

- 1) (財) 石炭灰総合利用センター：石炭灰全国実態調査報告書（平成 11 年度分），2001.3
- 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，2002 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