

論文 表面美観効果を有する新規化学混和剤の開発

高山 勝行^{*1}・齋藤 賢^{*2}・菅 彰^{*3}・新藤 健司^{*4}

要旨：コンクリートの色むらは、プレキャスト製品において深刻な問題である。今回、新たに開発した黒ずみ抑制機能を有する薬剤は、リン酸基含有の減水ポリマーである。リン酸基の導入量によって減水ポリマーの親水性および疎水性が変化する。この減水ポリマーの曇点およびセメントに対する吸着量を測定した結果、リン酸基の導入量の増加に伴い、曇点は高くなり、セメントへの吸着量は増加した。リン酸基を増加したポリマーは黒ずみ抑制の効果が高くなることを見出した。また、この減水ポリマーを含有した高性能減水剤を使用したコンクリートの黒ずみ抑制効果は、既存の高性能減水剤と比べ優れていることが明らかになった。

キーワード：高性能減水剤、フライアッシュ、表面美観、黒ずみ、プレキャスト製品、高流動コンクリート

1. はじめに

通常、硬化したコンクリートの色は均一になりにくく、その色は、主にセメント原料、骨材および混和材（フライアッシュ、シリカフューム）の作用によって変化する。コンクリート表面の色むらは、様々な要因の複合作用によって生じる現象であり、解決が困難な問題の一つとされており、プレキャスト製品の構造性能や耐久性に影響することはほとんど無いが、意匠や景観を重視するプレキャスト製品の場合では、顧客苦情として問題視され得る¹⁾。

近年、建設産業への環境負荷低減の方策として、産業副産物であるフライアッシュや高炉スラグ微粉末の積極使用が推進されている。フライアッシュをコンクリートへ使用した場合、コンクリート表面ではフライアッシュ由来の黒ずみが発生し、コンクリートの美観を損なうこと²⁾や、型枠剥離剤が黒色の色むらを生じる一つの原因であると報告されている³⁾。

黒ずみ抑制の高性能 AE 減水剤の使用もコンクリート表面美観を改善すると報告されている⁴⁾。コンクリート表面の黒ずみの発生原因となるフライアッシュに含まれる未燃焼カーボンや、砕砂、碎石に含まれる亜炭は、水に対する親和性が低く、水に不溶である。これらは疎水性が高い粒子であり、水溶液中では凝集しやすく、分散は困難である。

よって、コンクリート表面美観性を向上させるためには、疎水性が高い粒子を分散させることが重要である。今回新たに開発した黒ずみ抑制機能を有する減水剤ポリマーを含有した高性能減水剤は、黒ずみの原因となりうる疎水性粒子をコンクリート中に分散することにより、疎水性粒子の凝集とコンクリート表面への移動を抑制し、

プレキャスト製品の表面美観の改善が期待される。

今回、コンクリート表面の色むらに関して、コンクリート表面に発生する黒ずみに着目し、新たに開発した黒ずみ抑制機能を有する減水剤ポリマー（以下 BPA）および BPA を含有した高性能減水剤の各種性状について検討した。

2. BPA の黒ずみ抑制効果の検討

新たに開発した BPA 開発品 A、開発品 B および開発品 C（以下、A、B、C）は、リン酸基含有の減水ポリマーである。A、B、C は、それぞれリン酸基の導入量が調整されたものである。その導入量の多少は、相対的に B>A>C であり、リン酸基は B が最も多くなっている。リン酸基はアニオン性であるため、ポリマー中では親水基として作用する。ポリマーの親水性および疎水性はリン酸基の導入量によって変化する。A、B、C について、曇点の測定およびセメントに対する吸着量を測定し、BPA の黒ずみ抑制効果の検討を行った。

2.1 曇点の測定

SP および BPA3 点（A、B、C）の疎水性を調査するためそれらの曇点を測定した。SP および BPA3 点の固形分を 30% に調整した水溶液を 100ml ビーカーに 60ml 仕込んだ。ビーカーを加熱し、液温ごとに液相の外観を観察した。溶液が白濁した温度を曇点とした。

2.2 セメントに対する吸着量の測定

普通ポルトランドセメント（以下、セメント）100g、イオン交換水 100g をビーカーに量り取り、20℃に調節した水浴中で、マグネチックスターラーを用いて 5 分間攪拌混合した。攪拌混合後、遠心分離（エッペンドルフ社製 Centrifuge 5702 RH、回転数 4400 rpm、10 分間）を行

*1 日本シーカ（株） 技術研究所 副主任研究員 工修 （正会員）

*2 同 技術研究所 基盤技術グループ マネージャー 博（工） （正会員）

*3 東邦化学工業（株） 千葉研究所 高分子・土建・繊維薬剤研究室 理修 （正会員）

*4 日本シーカ（株） 技術研究所 所長（正会員）

った。遠心分離後、上澄み液を採取し液相中の BPA 濃度を全有機炭素計（島津製作所製 TOC-L）により測定した。BPA の残存濃度とセメントのブレン比表面積から、セメント表面に対する BPA の単位吸着量を求めた。

3. 試験結果
3.1 曇点測定結果

SP および BPA の A, B, C の曇点測定結果を表－1 に示す。既存のポリカルボン酸系高性能減水剤（SP）では曇点が検出されなかったが、A, B, C は曇点が検出された。疎水性の高いものほど曇点が低いこと⁵⁾より、BPA の疎水性は SP よりも高い。BPA 3 点の曇点は(高)C>A>B となり、BPA 3 点のうち B の疎水性は低く、すなわち親水性が高い結果となった。これは、リン酸基導入量に応じた結果となっている。BPA の疎水性は SP よりも高いが、BPA 3 点の比較においては、曇点が高いほど、すなわち親水性が高いほど黒ずみ抑制効果に優れる結果であった。

表－1 BPA の曇点測定結果

種類	曇点 (°C)
SP	非検出
A	58
B	70
C	56

3.2 セメントに対する吸着量の測定結果

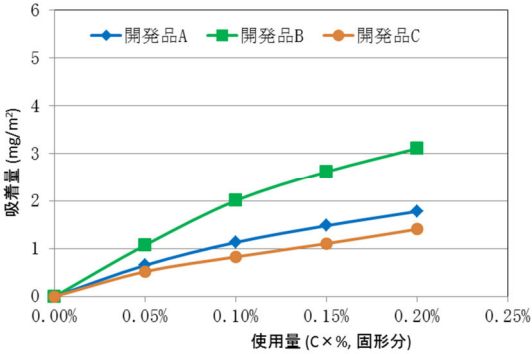
BPA を使用した場合のセメントに対する BPA 吸着量測定結果を図－1 示す。
セメントに対する BPA 吸着量は、B>A>C となり、B を使用した場合のセメントへの吸着量が最も大きい結果であった。これも曇点の傾向と同様にリン酸基導入量に応じた結果となっている。ポリマーの構造中でアニオン基であるリン酸基は、セメントに対しては吸着基として作用する。リン酸基量が多いほどセメントに対する吸着性は高い結果であった。3 種の BPA のうち、黒ずみ抑制効果は B がもっとも高かったため、BPA のリン酸基量を増やすことは、セメントへの吸着性を高めることに加え、あわせて黒ずみ抑制効果を向上させることにも寄与すると推察される。

4. BPA の練混ぜ方法と添加時の影響

BPA の A, B, C を使用したモルタルの黒ずみの発生を練混ぜ方法を変えて検討した。

4.1 モルタルの使用材料

モルタルの使用材料を表－2 に示す。ここでは、カーボンプラックを擬似的な黒ずみ成分としている。また、



図－1 セメントへの吸着量

表－2 モルタルの使用材料

種類	記号	概要
セメント	C	普通ポルトランドセメント、密度 3.16g/cm³
細骨材	S	陸砂、表乾密度 2.62g/cm³, FM 2.66
カーボンブラック	CB	粒子径 24nm, 着色力 127% 窒素比表面積 110m²/g
フライアッシュ II 種	FA	フライアッシュ II 種 密度 2.33g/cm³, MB 吸着量 0.95mg/g
水	W	イオン交換水
化学混和剤	SP	ポリカルボン酸系高性能減水剤
黒ずみ抑制ポリマー	BPA	開発品 A, 開発品 B, 開発品 C リン酸基導入量 (高) B>A>C

黒ずみ問題が報告されているフライアッシュも使用した。

4.2 モルタル配合および練混ぜ条件

モルタル配合を表－3 に示す。モルタルの練混ぜは、ハイパワーミキサー（丸東製作所製 CB-34）を用いて、条件 1～3 の練混ぜ条件および添加方法の違いで黒ずみ発生の有無を確認した。

条件 1 は、擬似的に黒ずみを発生させる目的とし、カーボンプラックを使用した。

条件 2 はフライアッシュ II 種を使用した。

条件 3 は、BPA を後添加することにより、BPA が黒ずみ抑制機能とセメント分散性を両立していることの確認として行った。

条件 1：一括添加：低速 120 秒→高速 120 秒→測定

条件 2：一括添加：低速 90 秒→高速 90 秒→測定

条件 3：後添加：条件 2, 練り上がり 5 分後に BPA 添加し、低速 30 秒→高速 90 秒→測定

フローコーン寸法：φ55 mm, 高さ 50 mm

SP および BPA は練混ぜ水の一部として計量した。（後添加の場合は水の一部としていない）

4.3 振動条件

モルタル 500ml を PP 製ディスポカップに充填し、試験管ミキサー HM-10（アズワン株式会社製, 2600 rpm）で 60

秒間振動を加えた。振動後、モルタルの表面の状態を目視にて観察し、黒ずみの発生有無を確認した。

表－３ モルタル配合

条件	添加方法	W/B (%)	S/C	バッチ量(g)				
				W	C	CB	FA	S
1	一括	35	1.75	175	500	0.05	0	875
2	一括	35	1.82	168	336	0	144	875
3	後添加	35	1.75	175	500	0.05	0	875

B : C+FA

5. モルタル試験結果

各練混ぜ条件によるモルタル試験結果を表－４～表－６に示す。黒ずみ判定の状況を写真－１に示す。条件１の場合、A、B、Cを使用した場合では、振動後のモルタル表面には黒ずみが確認されなかった。条件２の場合、条件１において黒ずみの発生が確認されなかったAおよびCは、黒ずみがわずかであるが確認された。Bを使用した場合、黒ずみは確認されなかった。BPAの使用量は条件１と２では、条件２の方が多く必要であり、FAを使用した場合に、擬似的な条件であるカーボンブラック添加セメント系よりも黒ずみが生じやすいものと推察される。条件３は、条件２のモルタル試験において、Bは高い黒ずみ抑制効果が確認された一方で、モルタルフローはA、Cと比べ小さくなったため、Bが高い黒ずみ抑制効果と、セメント分散性を兼ね備えているかを確認するために実施した。B添加前のモルタルフローは76mm、88mmであり、この状態にBを0.080%後添加したときのモルタルフローの増加は、97mm、102mmとなり、Bを後添加した後のモルタルフローは、添加前のフローの大小に連動し、いずれも約100mm増加した。また、同時に黒ずみも発生していないことから、Bはセメント分散性と黒ずみ抑制機能の両方を兼ね備えていることが確認できた。以上のことを考慮し、以降のコンクリート試験においては、BPAの種類はBを使用するとした。

6. コンクリート試験

6.1 ブリーディング試験

一般に水みちはブリーディングが多い場合に発生しやすいとされている。また、コンクリート型枠側面に沿って水みちになる場合もある。但し、単位水量が多く流動性のあるコンクリートでは、構成材料に締固め時の振動が伝わりにくくなり、ブリーディング水が引き出される勢いが弱くなるため、ブリーディング水が型枠側面に停滞すると考えられている⁶⁾。従って、コンクリート表面美観を向上させたい場合、ブリーディングは少ないほうが好ましい。BPAのB含有ポリカルボン酸系高性能減

表－４ 条件１のモルタル試験結果

No.	SP	開発品	BPA	フロー (mm)	黒ずみの判定
	使用量 (C×固形分%)		使用量 (C×固形分%)		
1-1	0.220	—	—	139	×
1-2	0.200	A	0.025	135	○
1-3	0.200	B	0.025	142	○
1-4	0.200	C	0.025	136	○

表－５ 条件２のモルタル試験結果

No.	SP	開発品	BPA	フロー (mm)	黒ずみの判定
	使用量 (C×固形分%)		使用量 (C×固形分%)		
2-1	0.240	—	—	105	×
2-2	0.270	—	—	179	×
2-3	0.210	A	0.060	162	△
2-4	0.210	B	0.060	154	○
2-5	0.210	C	0.060	159	△

表－６ 条件３のモルタル試験結果 (B使用)

No.	SP	フロー (mm)	BPA 開発品 B : 後添加	後添加フロー (mm)	黒ずみの判定
	使用量 (C×固形分%)		使用量 (C×固形分%)		
3-1	0.220	143	—	—	×
3-2	0.195	76	0.080	173	○
3-3	0.200	88	0.080	190	○

黒ずみの判定：○：目視で黒ずみが確認されなかった
△：目視でわずかに黒ずみが確認された
×：目視で多くの黒ずみを確認された
黒ずみの確認：60秒振動後の表面を目視で確認



写真－１ 黒ずみの判定 左○、真中△、右×

水剤 (SFI) と既存の高性能減水剤 (SP) を用いて、ブリーディング試験を行った。

(1) 使用材料

使用材料を表－７に示す。化学混和剤は、SP と SFI を使用した。

(2) コンクリート配合

コンクリート配合を表－８に示す。W/C=50%，スランプ 21±2cm，空気量 4.5±1.5%とした。

(3) 試験項目および練混ぜ条件

コンクリートの試験項目を表－９に示す。コンクリート練混ぜは強制二軸ミキサーを用いて，１バッチ 30 リットルで行った。コンクリートの練混ぜは，粗骨材，細骨材，セメントの順番で投入後，空練りを 10 秒行い，水（化学混和剤含む）を投入し，90 秒間練混ぜた。

表－７ コンクリート使用材料

種類	記号	概要
セメント	C	普通ポルトランドセメント，密度 3.16g/cm ³
細骨材	S	陸砂，表乾密度 2.64g/cm ³ ，FM 2.63
粗骨材	G	硬質砂岩碎石，表乾密度 2.64g/cm ³ FM 6.72，実積率 59%
水	W	上水道
化学混和剤	SP	ポリカルボン酸系高性能減水剤
	SFI	BPA 開発品 B 含有ポリカルボン酸系高性能減水剤
	AE	空気連行剤

表－８ コンクリート配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)			
		水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G
50	50.7	175	350	896	870

表－９ コンクリートの試験項目

分類	項目	試験方法	備考
フレッシュコンクリート	スランプ	JISA 1101	21±2cm
	空気量	JISA 1128	4.5±1.5%
	温度	JISA1156	
硬化過程	ブリーディング	JISA1123	
硬化性状	圧縮強度	JISA1108	標準水中養生 7，28 日

6.2 コンクリート表面美観の検討

SFI と SP を用いて，コンクリート表面の黒ずみ発生状況およびコンクリートの諸性状について室内試験および実機試験で検討した。

(1) 使用材料

使用材料を表－１０に示す。黒ずみの発生を擬似的に行うため，カーボンブラックを使用した。

(2) コンクリート配合

コンクリート配合を表－１１に示す。黒ずみが発生し

やすい条件として，高流動コンクリートで検討した。W/C=30%，スランプフロー 60±10cm，空気量は 2.0±1.5%とした。カーボンブラックはコンクリート配合の外割りで 0.2kg/m³用いた。

(3) 試験項目および練混ぜ条件

コンクリートの試験項目を表－１２に示す。コンクリート練混ぜは強制二軸ミキサーを用いて，１バッチ 30 リットルで行った。コンクリートの練混ぜは，粗骨材，細骨材，セメント，カーボンブラックの順番で投入後，空練りを 10 秒行い，水（化学混和剤含む）を投入し，180 秒間練混ぜた。その後，5 分間ミキサー内で静置後，30 秒間練混ぜて排出した。

(4) 黒ずみの発生

コンクリート表面に発生する黒ずみの確認は，SFI と SP を使用したコンクリートを φ15×30cm の型枠に入れ，テーブルバイブレータ（47.5HZ）で 30 秒間振動を加えて行った。

表－１０ コンクリート使用材料

種類	記号	概要
セメント	C	普通ポルトランドセメント，密度 3.16g/cm ³
細骨材	S	陸砂，表乾密度 2.64g/cm ³ ，FM 2.63
粗骨材	G	硬質砂岩碎石，表乾密度 2.64g/cm ³ FM 6.72，実積率 59%
水	W	上水道
カーボンブラック	CB	粒子径 24nm，着色力 127% 窒素比表面積 110m ² /g
化学混和剤	SP	ポリカルボン酸系高性能減水剤
	SFI	BPA 開発品 B 含有ポリカルボン酸系高性能減水剤

表－１１ コンクリート配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)			
		水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G
30	47	165	550	795	896

表－１２ コンクリートの試験項目

分類	項目	試験方法	備考
フレッシュコンクリート	スランプフロー	JISA 1150	60±10cm
	空気量	JISA 1128	2.0±1.5%
	温度	JISA1156	
硬化過程	凝結試験	JISA1147	
硬化性状	圧縮強度	JISA1108	標準水中養生 7，28 日

7. コンクリート試験結果

7.1 ブリーディング試験

(1) フレッシュコンクリート試験結果

フレッシュコンクリートの試験結果を表-13に示す。

SP と SFI の使用量は同一とした。SP と SFI のスランブ、空気量は目標値を満足した。

表-13 フレッシュコンクリート試験結果

高性能減水剤	使用量 (C×%)	スランブ (cm)	スランブ フロー (cm)	空気量 (%)	CT (°C)
SP	0.90	23.0	43.5	3.4	20
SFI	0.90	23.0	45.5	4.1	20

(2) ブリーディング試験結果

ブリーディング試験結果を図-2に示す。SFI のブリーディング量は SP と比べ約 40%低減された。今回スランブコンクリートを対象としており、コンクリートの粘性の評価や凝結時間を測定していないため、ブリーディングへの影響はわからないが、後述の高流動コンクリートでは、SFI を使用したスランブフロー50cm 到達時間は、SP よりも遅く、コンクリートの粘性が高いと考えられる。

今回の結果においても、SFI を使用したコンクリートの粘性が SP よりも高いため、ブリーディング量が少なくなったと考えられる。コンクリートの粘性や凝結時間に着目し、今後の検討課題としていきたい。

(3) 圧縮強度試験

圧縮強度試験結果を図-3に示す。SFI の圧縮強度は SP に比べ、若干低いとその差は僅かであった。

7.2 コンクリート表面美観の検討結果

(1) フレッシュコンクリート試験結果

フレッシュコンクリートの試験結果を表-14に示す。フレッシュコンクリート性状は、所定条件を満足することができた。SFI を使用したコンクリートの 50cm フロー到達時間は 8.7 秒であったのに対し SP は 7.4 秒であった。この結果から、SFI を使用したコンクリートのフロー50cm 到達時間は長くなり、コンクリートの粘性は高い結果であった。

(2) 凝結試験

凝結試験結果を図-4に示す。SFI の凝結時間は SP と比べ若干早い傾向であり、SFI は凝結遅延性のないことが確認された。

(3) 圧縮強度試験

圧縮強度試験結果を図-5に示す。SFI の圧縮強度は SP と比べ差異はなく、SFI を使用したコンクリートによる圧縮強度への影響はなかった。

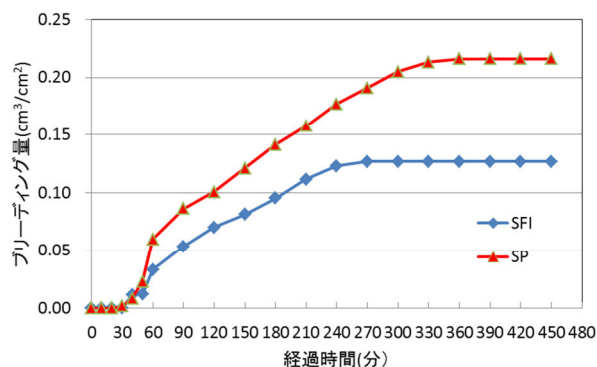


図-2 ブリーディング試験結果

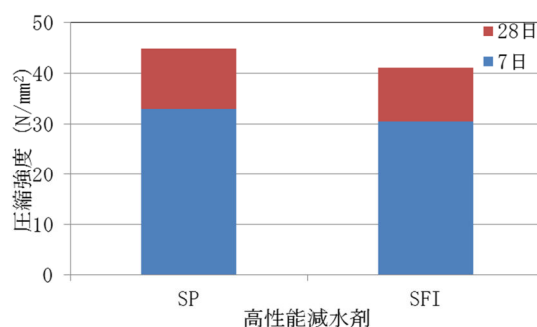


図-3 圧縮強度結果 (W/C50%)

表-14 フレッシュコンクリート試験結果

高性能減水剤	使用量 (C×%)	フロー 時間※ (秒)	スランブ フロー (cm)	空気量 (%)	CT (°C)
SP	1.20	7.4/49.8	64.5	0.9	24
SFI	1.20	8.7/39.9	67.5	1.7	23

※フロー50cm 達時間/停止時間

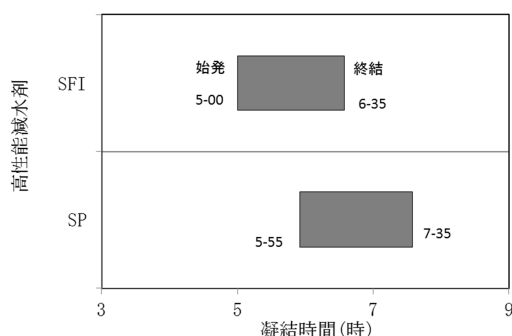


図-4 凝結試験結果

(4) 黒ずみの発生状況

SFI と SP を使用したコンクリートについて、振動後のコンクリート表面の状態を写真-2に示す。

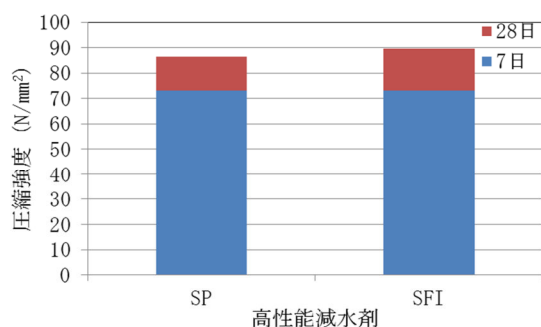


図-5 圧縮強度結果 (W/C30%)

今回、コンクリートに黒ずみを発生させるため、擬似的にカーボンブラックを用いて行った。その結果、30秒間振動を加えた後の SFI を使用したコンクリート表面では、黒ずみの発生はほとんど観察されなかった。一方、SP を使用したコンクリートの表面では、黒ずみが観察された。SFI 中の BPA の開発品 B による黒ずみ抑制効果が確認できたと考えられる。



写真-2 コンクリート表面 (左 : SFI, 右 : SP)

8. 実機試験結果

プレキャスト工場において、SFI を使用し実機試験を行い、コンクリート表面に発生する黒ずみ抑制効果の確認を行った。亜炭含有の砕砂、砕石を用い、作製したコンクリートはスランプフロー65cm～70cm の高流動コンクリートを用いた。SP と SFI を使用したコンクリートの脱型後の製品外観を写真-3 に示す。コンクリートは写真下部より打設した。SP を使用したコンクリートの脱型面は、側面部に黒ずみの発生が確認された (写真○部) が、SFI を使用したコンクリートでは黒ずみの発生はほとんど確認されなかった。

9. まとめ

新たに開発した黒ずみ抑制機能を有する減水剤ポリマー (BPA) 開発品 A, B, C の黒ずみ抑制効果および BPA を含有した高性能減水剤を使用したコンクリートの各種性状について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

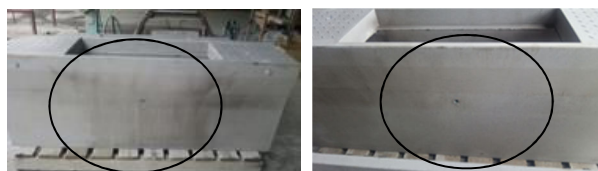


写真-3 脱型後製品の的外観 (左 : SP, 右 : SFI)

- (1) BPA の疎水性は SP よりも高く、黒ずみ抑制効果を有している。BPA の疎水性はリン酸基の導入量により変化し、BPA の親水性を高めるほど黒ずみ抑制効果は高まる結果であった。
- (2) BPA を使用した場合のセメントに対する吸着量の測定結果もリン酸基導入量に応じた結果が得られ、B のセメントへの吸着性が高い結果であった。
- (3) W/C50%, B を含有した高性能減水剤のブリーディング量は、既存の高性能減水剤と比べ約 40% 低減した。
- (4) W/C30% では、B を含有した高性能減水剤は、既存の高性能減水剤と比べ、凝結時間は若干早い、圧縮強度への影響は無い結果であった。一方、W/C50% の材齢 7 日および 28 日圧縮強度は、若干低いとその差は僅かであった。
- (5) B を含有した高性能減水剤を使用したコンクリートの黒ずみ抑制効果は、亜炭含有の砕砂、砕石を用いた実機試験でその効果が確認された。

参考文献

- 1) プレキャストコンクリート製品の設計と利用研究委員会報告書、コンクリート工学協会、139p., 2009.8
- 2) 佐藤孝洋, 倭富士桜, 谷口高雄, 森井良和 : 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, Vol.25, No.1, pp.137-142, 2003
- 3) 渡邊賢三, 坂田昇, 温品達也, 柳井修司 : コンクリートの色むらに及ぼす剥離剤の影響に関する一考察, コンクリート工学, Vol.35, No.1, pp.673-678, 2013
- 4) 佐藤孝洋, 倭富士桜, 谷口高雄, 佐々木博隆 : コンクリート肌面美白化用高性能 A E 減水剤, コンクリート工学, Vol.26, No.1, pp.249-254, 2004
- 5) 藤本武彦 : 新・界面活性剤入門, 三洋化成株式会社, 100p., 1992
- 6) 三田勝也, 加藤佳孝 : ブリーディング水がコンクリート表層部の品質に与える影響に関する実験的検討, コンクリート工学, Vol.33, No.1, pp.1385-1390, 2011