6. 混和材料

(1)概説

・セメント、水、骨材以外で、コンクリートの性質を改善するために、練混ぜ時に加えられる材料を総称して「混和材料」という。混和材料は便宜上、次の2つに区分される。

・混和剤:　使用量が少ないが、少量添加しただけでも効果を発揮するもの。

・混和材:　ある程度多く使用しないと効果を発揮しないもの。

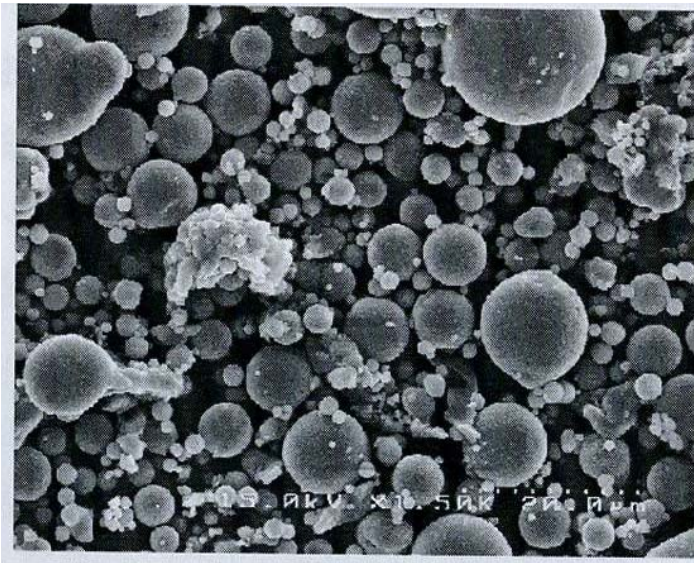
(2)混和材

・フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、シリカフューム、膨張材、石灰石微粉末など

(3)フライアッシュ:fly ash (FA)

・石炭火力発電所で微粉炭を燃焼した際に出来た灰が冷却されガラス質の球状になったものを電気集塵機で捕集した微粉粒子。石炭の種類や燃焼方法、捕集方法により、品質が変動する。FAの化学成分はSiO_2(50~60%)、Al_2O_3(25%程度)、Fe_2O_3、C など。

・ FA自体が水と化学反応して固まることはない(水硬性はない)。一方、セメントは水硬性がある(水硬性化合物C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF を有しているから)。しかし、FA はコンクリート中に存在する水酸化カルシウム$Ca(OH)_2$と、水の存在の下で常温で反応して、不溶性の化合物を形成する。これをポゾラン反応という。



3　フライアッシュの電子顕微鏡写真

・またこのような反応を起こす材料をポゾランという。FAはポゾラン反応を起こすので、長期強度や水密性が向上する。
・FAは人工のポゾランだが、天然のものとしては、火山灰や珪藻土がある。
・FAの粉末度は砂よりも相当に細かく、比表面積はセメントと同程度。
・セメント粒子はフロック（連鎖）しているが、FAがこの中に割り込んでセメント粒子を分散させ、水和しやすくする。
・フレッシュコンクリート中では FA のボールベアリング作用により、流動性が高まる。同じworkabilityを得るのに単位水量は少なくて済む。

(4) 高炉スラグ微粉末　Blast Furnace Slag

・製鉄所で鉄鉱石を溶かし、銑鉄を取り去った残りに水を噴霧して急冷し、微粉砕したもの。セメントの中に混合する方法もあるが（ex. 高炉セメント）、コンクリート中に混和するとFAと同様に効果が認められた。BFSの粉末度はセメントよりも大きい。比表面積は6000あるいは8000cm^2/gのものも実用化されている。
・粉末度の高いBFSは初期強度もそこそこ高い。
・BFSの反応はFAのようなポゾラン反応ではなく、潜在水硬性と言われる。長期間、水と接していると自然に固まっていくということ。さらに、周囲がアルカリ性であるとさらに硬化が促進される。FAはポゾラン反応、BFSは潜在水硬性。
・BFSをコンクリート用の混和材として使用し、細骨材の一部をこれで置き換える理由は、水和熱の低下、長期強度の向上、微粒であることから流動性の向上、微粉末であることから初期強度の向上などが挙げられる。

(5) シリカフューム　Silica Fume　Blast Furnace Slag

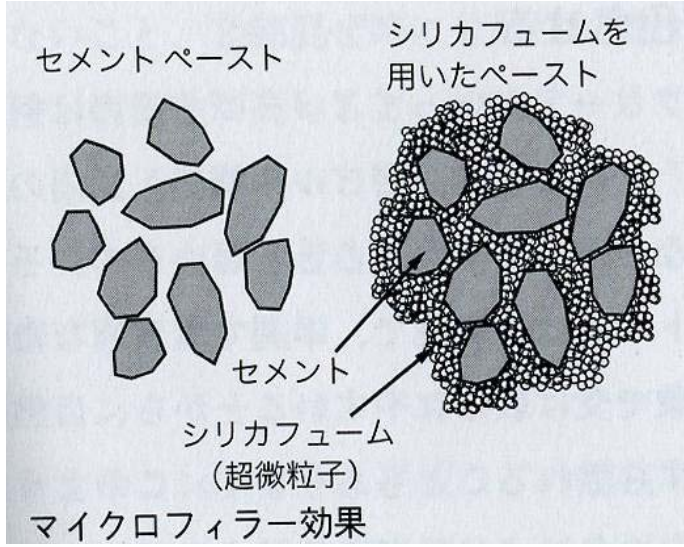
・金属シリコンを製造する際に、発生する廃ガスを集塵機で回収して得られる。SFは球形の超微粒子。主成分はSiO_2。平均粒径は0.1μm=100nm程度。比表面積は20,000cm^2/g。これはタバコの煙よりも小さい。

・FAと同じように、セメントの水和反応でできた$Ca(OH)_2$と反応して、不溶性物質を生成。

・SFをセメントの10～20%と置き換えると、超微粒子であるため、コンクリートが緻密化する。その結果、強度、水密性、化学的抵抗性の高いコンクリートを製造できる。

・超高強度コンクリート(>100N/mm^2)の製造には必須の材料。

・SFのマイクロフィラー効果（Micro Filler Effect）：　SFがセメント粒子の間隙を隙間なく、充填し、緻密で超高強度のコンクリートの製造を可能とする。マイクロフィラー効果で、空隙中の水分量を減ずる。ボールベアリング作用で、セメント粒子間の摩擦を低減する。少ない単位水量で、高い流動性を付与できる。



(6) 膨張材

・コンクリートの欠点の一つは、乾燥すると収縮すること（乾燥収縮）。自由に収縮できれば全く問題はないが、外的あるいは内的な拘束より、コンクリートに引張応力が発生する。この引張応力がコンクリートの引張強度を超えると、ひび割れが発生する。コンクリートには通常、鉄筋（鋼材）が配置されているので、ひび割れは破壊に結び付かないが、大きなひび割れは美観や水密性を減じ、鉄筋の腐食の原因となり、耐久性を低下させる。コンクリートにとっては、無視できない問題である。

・乾燥収縮に対する対策 ⇒ コンクリートを膨張させる。

(6) 膨張材

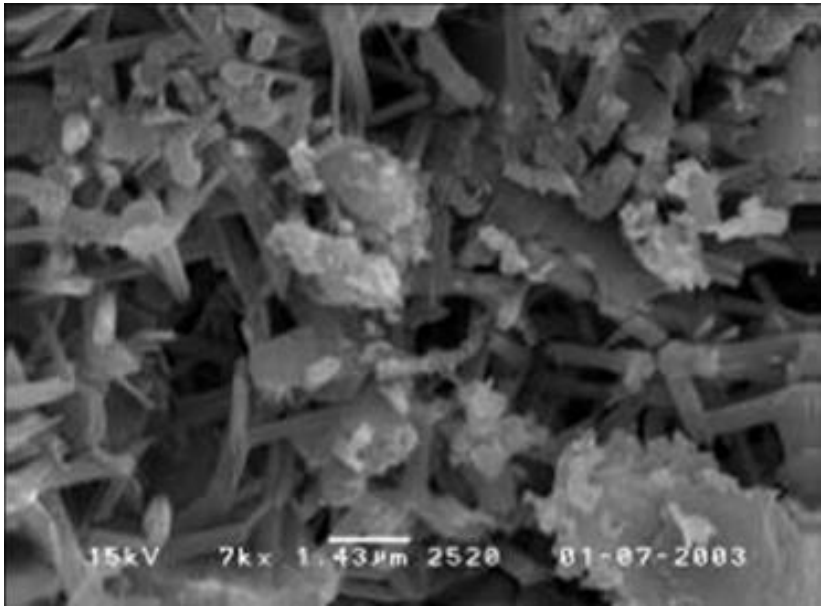
・種類は大きく2つに別れる。エトリンガイト系と石灰系。

・エトリンガイト系：　生石灰、石膏などを混合して焼成したもの。水とセメントと練り混ぜるとエトリンガイトの針状結晶を生成して、コンクリートを膨張させる。

・石灰系：　生石灰と粘土から作成。水酸化カルシウムの結晶ができる際の膨張圧を利用。

・膨張材を用いるコンクリート：　水密性を要するタンク、貯水槽、プール、コンクリートの剥落を防止したい道路橋の床版などに使用されている。収縮補償と剥落防止。

・膨張の積極的な利用 ⇒ ケミカルプレストレス



エトリンガイトの針状結晶（JCI2003、内田・鎌田・国枝・六郷より）

・コンクリート中に鉄筋を配置して、膨張コンクリートを打込む。コンクリートは膨張しようとするが、鉄筋がこれを拘束する。鉄筋はそれによって少し伸びて引張力を受ける。逆にコンクリートは力の釣合から圧縮力を受ける。内部拘束によるケミカルプレストレスの例。コンクリートにプレストレスを導入する場合、通常は高強度のPC鋼材を緊張し、コンクリートに定着することによって、コンクリートに圧縮力を導入し、ひび割れが生じないようにする。ケミカルプレストレスは、PC鋼材を要しないプレストレスの導入方法である。

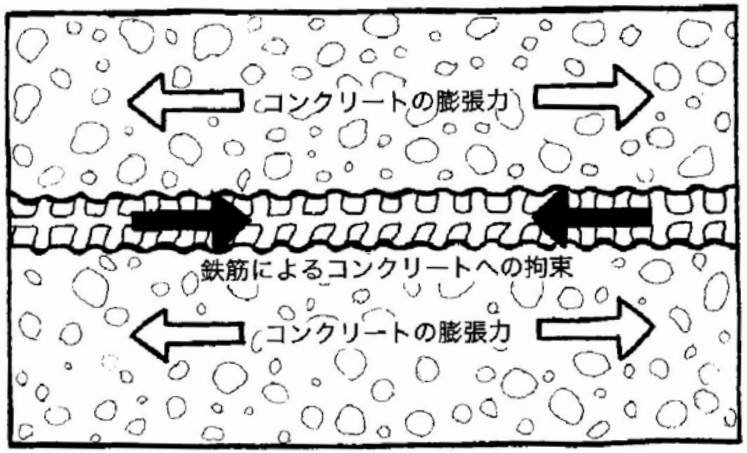


図3·10　ケミカルプレストレスの原理

(7) 石灰石微粉末

・石灰石を微粉砕したもの。主成分は炭酸カルシウム$CaCO_3$。

・高流動コンクリートでは、コンクリートの材料分離抵抗性を高めるために、多量の粉体が必要となる。しかし、セメントや反応性の混和材を用いると、水和熱の発生が問題となる。

・石灰石微粉末は、化学的な活性度が低いので、粉体量を増加させても、水和熱が大きくはならない。

・石灰石微粉末を用いると、フレッシュコンクリートの流動性が向上する。材料分離抵抗性が向上する。水和熱の増加が抑制できる。

(8) 混和剤

・AE剤、減水剤、高性能減水剤、高性能AE減水剤、促進剤、遅延剤、流動化剤、増粘剤、防錆剤など

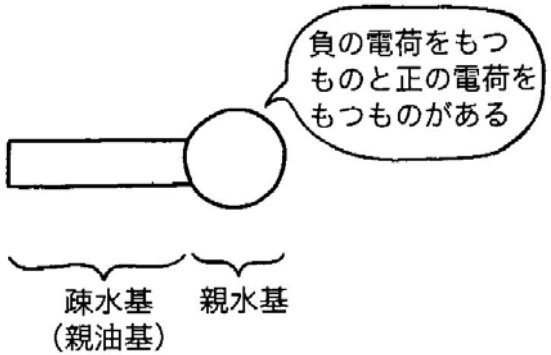


図 3・2　界面活性剤の分子構造

(9)AE剤 air-entraining agent

・独立した微小な空気泡（直径0.025mm～0.25mm程度）を、コンクリート中に一様に分散させるための界面活性剤（surface active agent）である。界面活性剤は一端が親水基、多端が疎水基となっていて、小さい気泡の周囲に取り付き、水中や空気中での気泡の存在を安定させる。

・AE剤によって、コンクリート中に生じた空気をエントレインドエア(entrained air)と称する。その他の勝手に取り込まれた空気をエントラップ

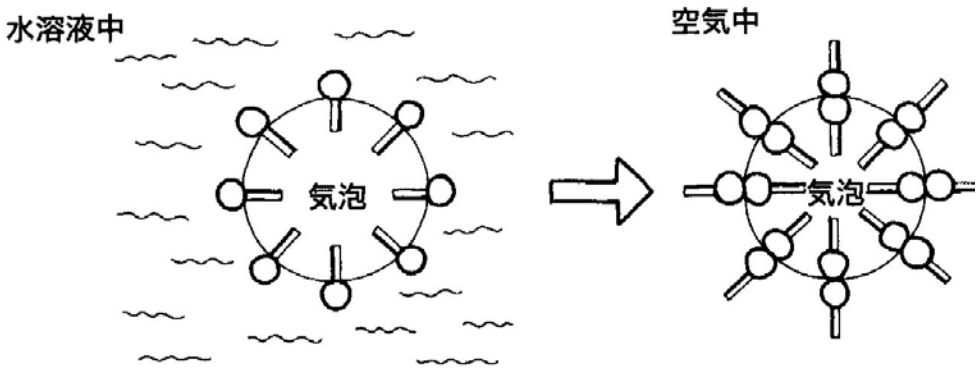


図 3・4　界面活性剤の気泡性

トエア (entrapped air)と称する。エントレインドエアは、フレッシュコンクリート中でボールベアリングのように働き、コンクリートの流動性を高める。単位水量が同じとき、AE剤を用いたコンクリートと用いないコンクリートでは、流動性が異なる。同一の流動性を得るために、AE剤を用いたコンクリート（AEコンクリート）では単位水量を減じることができる（減水効果）。

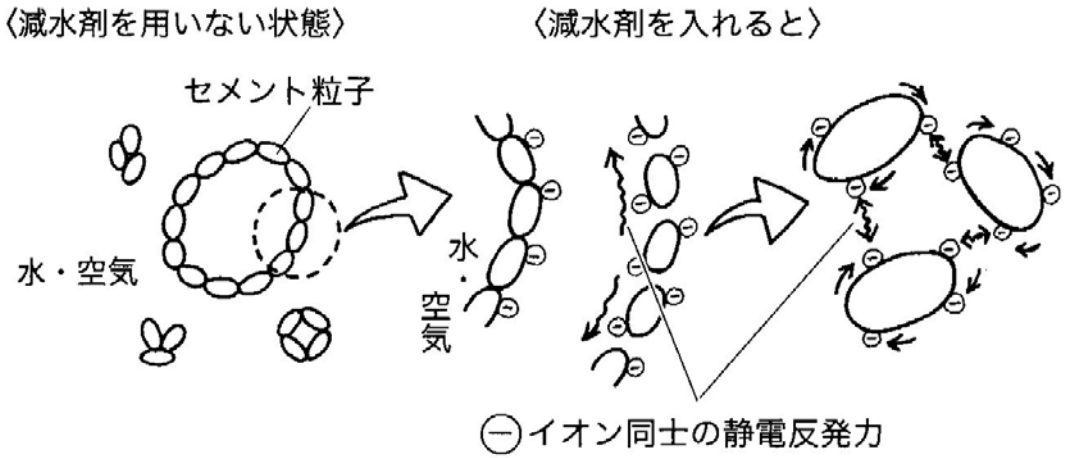
・AE剤のもう一つの重要な役割。凍結融解に対する抵抗性（耐凍害性）の向上。

・気温の低下によってコンクリート中の空隙に存在している水が凍結すると、水の体積は膨張する。膨張分を吸収する空隙がなければ、コンクリートは内部から割れていく。AE剤によりもたらされた微小空隙は水分の膨張を吸収する。すなわち、AEコンクリートは凍結・融解の繰返しに対する抵抗性が大きい。厳しい気象環境に置かれるコンクリートは必ずAEコンクリートとしなければならない。

・コンクリート中の空隙が増えると硬化コンクリートの強度は低下する。AEコンクリートは強度が低いのか？　否。同一の流動性を得るために、AEコンクリートでは単位水量を減じることができる。コンクリートの強度はセメントと水の質量比に依存するので、空気量の増加による強度低下は十分にカバーできる。

(10) 減水剤　(water-reducing agent)

・セメント粒子を分散させて（FAの機能に似ている）、フレッシュコンクリートに必要なworkability を得るための水量を減少させるイオン系の界面活性剤。



3·5　静電反発力によるセメント粒子の分散作用