

## 第5回 混和材

講師：坂井 悦郎\*

## 1. はじめに

コンクリートに要求される品質としては、たとえば土木学会コンクリート標準示方書には、均質性、ワーカビリティ（充填性、圧送性、凝結特性）、強度、耐久性（コンクリートの耐久性、鋼材を保護する性能）、水密性、ひび割れ抵抗性があげられています<sup>1)</sup>。これらの品質を満たすことや、さらにコンクリートの品質に対するより高度な要求を満足させるためポルトランドセメントに加えて、特殊な機能を有する構成成分が必要になり、これを混和材として利用する方法が流通や使用の簡便さなどを考慮して重要になります。また、混合材の利用は、低炭素型コンクリートの製造によるCO<sub>2</sub>削減対策などとしても重要です。JISに規定されている混和材は、フライアッシュ（JIS A 6201）、

膨張材（JIS A 6202）、セメント混和用ポリマーディスパージョンおよび再乳化形粉末樹脂（JIS A 6203）、高炉スラグ微粉末（JIS A 6206）、およびシリカフェーム（JIS A 6207）です。その他に、石灰石微粉末、高炉徐冷スラグ微粉末、エトリンサイト生成系混和材などがあげられます。表-1に主な混和材とその主成分および作用機構や付与される性能などをまとめて示しました。ここでは、PC材料として重要と思われる混和材の作用と、使用において留意すべき事項などを作用機構とともに概説します。なお、混合材と高性能AE減水剤やAE減水剤を併用した際の相互作用を理解することも重要ですが、紙面の関係で省略しました。これらのことや最近の新たな知見も含めた著者らの出版物<sup>2)</sup>もありますので参考にいただければ幸いです。

表-1 混和材の主成分・作用機構と付与される性能

種類	主成分など	作用機構	付与される性能など
高炉スラグ微粉末 (BFS)	・CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 系ガラス	・潜在水硬性	・水和熱低減（低粉末度） ・硫酸塩抵抗性 ・塩害抵抗性 ・アルカリシリカ反応抑制 ・高強度 ・高流動 ・CO <sub>2</sub> 削減
フライアッシュ (FA)	・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 系ガラス、α-石英、ムライト	・ポゾラン反応	・水密性 ・長期強度増進 ・水和熱抑制 ・アルカリシリカ反応抑制 ・CO <sub>2</sub> 削減
膨張材	・カルシウムサルフォアルミネート系 ・生石灰系 ・複合系	・エトリンサイトや水酸化カルシウムの生成	・ひび割れ抵抗性 ・ケミカルプレストレス
シリカフェーム (SF)	・SiO <sub>2</sub> 系ガラス	・ポゾラン反応	・高強度 ・高耐久 ・高流動 ・塩害抵抗性
石灰石微粉末 (LSP)	・カルサイト (CaCO <sub>3</sub> )	・エーライトの水和促進 ・C <sub>3</sub> Aの反応抑制	・高流動 ・初期強度改善 ・CO <sub>2</sub> 削減
エトリンサイト生成系混和材	・無水セッコウなど ・非晶質カルシウムアルミネート、アウイン-無水セッコウ	・エトリンサイトの生成	・超早強性（早期脱枠も含む） ・高強度 ・急硬性
ポリマーディスパージョン・再乳化樹脂	・ゴム系（合成ゴム、天然ゴム） ・樹脂系（EVA、アクリル系、アスファルト系など） ・粉末型	・被膜形成や粒子分散複合化	・付着性 ・ひび割れ抵抗性 ・曲げ強度 ・物質遮断性
高炉徐冷スラグ微粉末	・メリライト ・チオ硫酸塩	・通常の養生では不活性 ・C <sub>3</sub> Aの反応抑制	・CO <sub>2</sub> 削減 ・炭酸化条件化で反応し緻密化

\* Etsuo SAKAI：東京工業大学物質理工学院材料系 特任教授

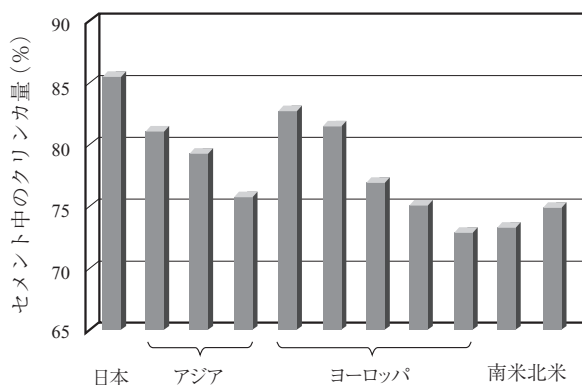


図 - 1 セメント中のクリンカ量

## 2. 混和材の作用と留意すべき点

### 2.1 高炉スラグ微粉末

製鉄所の高炉から副生される高炉スラグを水砕急冷シガラス質とし、それを所定の粉末度に粉砕し高炉スラグ微粉末 (BFS) が製造されています。水砕スラグの生産量は2015年1969万tで、輸出が1034万tです。BFSは高炉セメントとして利用される場合が多い。図-1は世界で使用されているセメント中のクリンカ比率で、わが国に比べて諸外国の比率が低く、混合セメントが主に利用されています<sup>2)</sup>。日本では市場の20%程度が高炉セメントですが、諸外国ではフライアッシュ、石灰石微粉末あるいは複合型を混合材としたセメントも主に利用されています<sup>3)</sup>。

粉末度により異なる目的に利用され、通常は4000 cm<sup>2</sup>/g程度 (JISのBFS4000) のものが使用されていますが、高強度や高流動化では6000 cm<sup>2</sup>/gや8000 cm<sup>2</sup>/g程度のものも使用されます。低発熱を目標とする場合には3000 cm<sup>2</sup>/g程度のものを利用する必要があります<sup>2)</sup>。BFSの主成分はCaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスです。潜在水硬性を有するため、セメントから放出されるCa(OH)<sub>2</sub>や添加されるセッコウなどの作用により反応し、組織を緻密にし、塩化物イオンなどの物質移動を抑制します。また、塩化物イオンや六価クロムなど微量成分の固定、アルカリ骨材反応抑制、耐塩害性、耐硫酸塩抵抗性などを示します。しかし、粉末度などの調整を適正に行わないと、水和熱や自己収縮の影響によりひび割れ抵抗性に劣ることなどが指摘されています。水和熱は、長期にゆっくり反応すると考えられていたBFSが図-2に示すように、材齢28日までの初期にほとんど反応が進行していることによります<sup>4)</sup>。BFSの反応は、粉末度、塩基度やセッコウの種類や添加量に影響されます。微量成分や塩化物イオンの固定は、ポルトランドセメントに比べて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分が多くモノサルフェート (AFm相) の生成量が多いことによります。また、各種イオンの拡散が難しいことは、空隙構造がポルトランドセメントの場合と比べて、異なるためと考えることができます。セメント単独よりも、BFSを混和すると高性能AE減水剤の使用量が少なくてすむなどの利点もありますが、自己収縮が大きくなるなどの指摘もあり、置換率や粉末度あるいはセッコウ

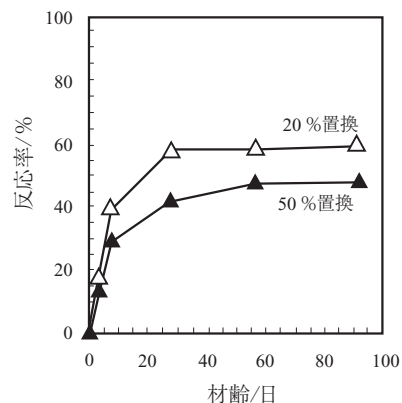


図 - 2 高炉セメント硬化体の高炉スラグの反応率に及ぼす置換率の影響 (W/C=0.50, 養生温度: 20°C, スラグ塩基度: 1.89, スラグ粉末度: 4200 cm<sup>2</sup>/g)

ウ添加量を的確にして、欠点を補い上記の特徴を活かした使用方法が望まれます。近年、置換率を高炉セメントC種相当としたものや早強セメントとの組合せなども検討されています。置換率が多い場合には、無水セッコウなどを添加して自己収縮や乾燥収縮の低減を図ることや、さらには専用の化学混和剤の利用が必要となります<sup>2)</sup>。

### 2.2 フライアッシュ

石炭火力発電所の副産物であるフライアッシュ (FA) は、2014年に副生量は1262万tで、68%程度がセメントの原料や混合材として利用されています。FAはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスを主成分として、ムライトやα-石英を結晶として含みます。常温では、ムライトやα-石英は反応せず、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスのボゾラン反応により、組織を緻密とし、普通ポルトランドセメントの場合とは異なる空隙構造を形成します。また、10~20%程度の低置換率でもアルカリシリカ反応抑制効果があります。FAのボゾラン反応は、材齢7日程度までは、ほとんど生じないため、置換率に準じた水和熱抑制効果が顕著に現れます。6ヵ月以上の長期ではFAの品質によるボゾラン反応への影響は小さいですが、炭種によりガラス相量とガラスの組成が異なり、材齢56日~180日では、ボゾラン反応に影響があります<sup>5)</sup>。また、未燃焼カーボン混入量や形態も含めた品質の変動が大きく、流動性への影響を考慮する必要があります。中性化抵抗性や初期強度が低いなどの欠点が指摘されていますが、最近、セメント中のエーライト量を増加させ、これらの欠点を改善する検討が行われています<sup>2)</sup>。

### 2.3 膨張材

膨張材は、初期にコンクリートを膨張させ、収縮補償用コンクリートやケミカルプレストレス用コンクリートに利用されています。膨張材の販売量は2015年で7.7万t程度です。膨張材は、ロータリーキルンによる焼成法により製造されています。Ye'elimit (3CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>)、遊離石灰および無水セッコウを主成分とするカルシウムサルホアルミネート (CSA) 系膨張材やアルミン酸三カルシウムとセッコウの反応によりエトリンガイト生成させるもの、酸化カルシウムを主成分としCaO-SO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系化合物を

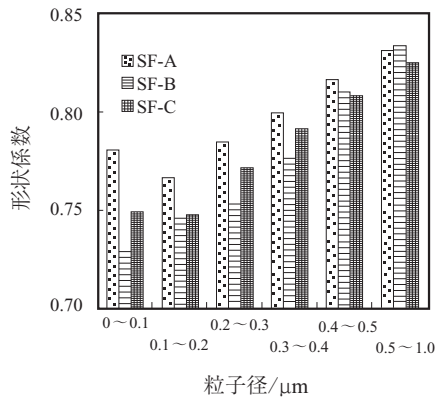


図 - 3 シリカフェームの形状係数 (1.0 が円形)

む生石灰系膨張材、および遊離石灰量を増大させ、エトリンガイトを生成させる系を併用した複合系に分類されていますが、いずれの系もセメントと併用した場合には、エトリンガイトと  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を生成します。ほかのセメントと同様、膨張材も水和反応から考えると体積は収縮しますが、自己体積変化を測定すると自己膨張します。これは、膨張材は水和反応して生成する水和物中に微細な空隙を含み、大きな体積を確保し、水和収縮させることなく膨張が生じると考えることができます<sup>6)</sup>。拘束条件下では、この膨張により硬化体中の大きな空隙を減少させ緻密化させます。

膨張材を用いたコンクリートでは、コンクリートを初期に膨張させることにより、その後の乾燥収縮によるひび割れ低減や水密性の向上が可能となります。また、よりコンクリートを積極的に膨張させ、鉄筋や鋼管に拘束された場合にはプレストレスが導入され曲げ耐力を向上させることができます。土木学会コンクリート標準示方書〔施工編：特殊コンクリート〕では、前者を収縮補償用コンクリート、後者をケミカルプレストレスコンクリートと分類しています<sup>1)</sup>。収縮補償を目的とする場合のコンクリートの膨張率は、 $150 \times 10^{-6}$  以上、 $250 \times 10^{-6}$  以下、ケミカルプレストレス用は  $200 \times 10^{-6}$  以上、 $700 \times 10^{-6}$  以下、工場製品では  $1000 \times 10^{-6}$  以下としています。一般には、膨張力の大きさは膨張材の使用量により制御され、コンクリート中の単位膨張材量が目安となり、収縮補償用コンクリートの場合には  $20 \sim 30 \text{ kg/m}^3$  程度が、ケミカルプレストレス用コンクリートの場合には、現場打ちコンクリートでは  $35 \sim 45 \text{ kg/m}^3$  程度、工場製品の場合には  $30 \sim 60 \text{ kg/m}^3$  程度としている場合が多く見られます<sup>1)</sup>。なお、従来のものより、単位量を少なくしても同様な膨張性能を発揮するものや早強性を付与した膨張材も開発されており、収縮補償用コンクリートでは、使用量  $30 \text{ kg/m}^3$  の従来型から  $20 \text{ kg/m}^3$  程度の低添加型の膨張材が主流となっています。また、水和熱抑制剤を添加した水和熱抑制型の膨張材もマスコンクリートを主体に利用されています。

#### 2.4 シリカフェーム

シリカフェーム (SF) は鋼を製造する際の脱酸剤、脱硫剤あるいは鋼に合金元素を加えるために用いられるフェロシリコンなど合金鉄や半導体材料の原料等となる金属シ

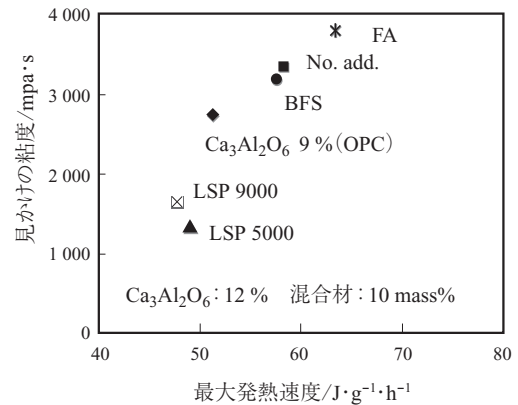


図 - 4 初期水和と流動性の関係 (LSP の数字は粉末度)

リコン製造時に副生します。電力多消費型産業であるフェロシリコンの製造は、電力の安価な諸外国に移行しており、SF は輸入品に頼らざるを得ないため品質管理などに留意が必要となります。世界では中国や欧州・北欧などで 230 万 t 程度副生し、5 万 t 程度が日本に輸入され、コンクリートには  $0.3 \sim 0.5$  万 t 程度が利用されています。

SF は、そのボゾラン反応性と充填効果により、コンクリートの高強度化や高耐久化に利用されています。超微粒子であるため、その使用には高性能 AE 減水剤を併用します。とくに低い水結合材比での流動性やポンプ圧送性などの確保が可能となります<sup>2)</sup>。しかし、SF を混和した低水結合材比のコンクリートでは自己収縮が大きいことや初期のプラスチック収縮などに配慮が必要です。各種の合金鉄が製造されているので、副生する SF の化学組成も大きく異なります。SF の平均粒子径は  $0.1 \mu\text{m}$  程度あり、通常、比表面積は  $150000 \text{ cm}^2/\text{g}$  以上を示します。構成化合物は、 $\text{SiO}_2$  ガラスですが、不純物として  $\alpha$ -石英やマグネシアフェライト ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) などが含まれています。JIS では  $\text{SiO}_2$  含有量 85% 以上としています。SF は高強度コンクリートに主に利用されるため、JIS の活性度指数は水結合材比が 0.3 で、高性能 AE 減水剤を使用することとしています。なお、SF の使用目的は低水結合材比での流動性の確保であり、その際には、SF の形状も重要となります。SF-A、SF-B および SF-C は、JIS の規格をすべて満足していますが、低水結合材比で SF-A を用いた場合には良好な流動性が得られますが、SF-B と SF-C では十分な流動性の確保が困難となっています。図 - 3 は円形度ですが、 $0.3 \mu\text{m}$  以下の SF-A がほかのものに比べて大きな値を示しています<sup>7)</sup>。なお、SF の粒子径は  $0.3 \mu\text{m}$  以下が主体です。

#### 2.5 石灰石微粉末

石灰石微粉末 (LSP) は BFS や FA に比べて粒子形状が良好で、流動性の点からは高流動コンクリート用の混和材として適しています。また、 $\text{C}_3\text{A}$  の反応を抑制する効果が大きく、今後の廃棄物使用量が増大した場合のアルミネート相が増加したセメントの流動性を改善する材料としては有用です。図 - 4 は  $\text{C}_3\text{A}$  量を 12% に増加させたセメント

の初期水と流動性の関係です<sup>8)</sup>。従来のセメント ( $C_3A$  量 9%) に比べて、 $C_3A$  を 12% に増加させると初期水とが活性化し、流動性が低下します。しかし、LSP を添加すると初期水とが抑制され、流動性も改善されています。10% 程度の置換では、FA や BFS では効果が小さいが、LSP で大きな効果を示しています。また、LSP は、BFS と同様に、それを混和すると同一の流動性を得るための高性能 AE 減水剤の添加量が少なくても良いなどのメリットもあります。なお、アルミネート相とは反応してモノカーボネートなどを生成しますが、長期強度発現性などには寄与しないため不活性の無機粉体として、材料分離抵抗性やワーカビリティ改善を目的として高流動コンクリートや高品質吹付けコンクリートなどに実用されています<sup>9)</sup>。LSP の主要構成化合物は炭酸カルシウムであり、その多形にはカルサイト、アラゴナイトおよびバテライトがありますが、利用されているのは、カルサイトです。わが国では、石灰岩とドロマイト ( $MgCO_3$  と  $CaCO_3$  が 1:1 の複塩  $CaMg(CO_3)_2$ ) 系岩石の化学組成による分類からするとカルサイト含有率が 95% 以上でドロマイト含有率が 5% ( $MgO$  含有率が 1.01% の) 以下の石灰岩に含まれるものが主に分布し、従って得られる石灰石の純度も欧州などと比べて高くなります<sup>10)</sup>。粘土などの不純物の混入は高性能 AE 減水剤の作用などに悪影響を及ぼします。

## 2.6 エトリンサイト生成系混和材

エトリンサイト生成系混和材としては、すでに述べた膨張材のほかに、高強度混和材、超早強材や急硬材などが実用されています<sup>2)</sup>。高強度混和材は、天然あるいは副生する無水セッコウを主成分としてケイ酸質微粉末を併用しています。急硬材としては、非晶質カルシウムアルミネートあるいはアウインと無水セッコウを主成分とするものが主体です。急硬材を混和すると、エトリンサイトが生成し、それにより組織が形成され、短時間での強度確保を可能にします。普通セメントと同様の成分が、その後反応し、長期的には、普通コンクリートと同様の微細組織を形成することで、長期の耐久性を確保しています。急硬性は、初期の強度の確保がエトリンサイト生成にのみ依存しています。急硬コンクリートは緊急工事を中心に使用されてきていますので、耐久性など強度以外のコンクリートの特性に関するデータの蓄積は十分ではありません。急速施工などの新施工技術に応用し、永久的な構造物に利用する場合には、通常の普通セメントよりエトリンサイト生成量が多いということは考慮する必要があり、今後のさらなる長期耐久性に関するデータの蓄積が望まれます。

## 2.7 セメント混和用ポリマーディスペーション

ポリマーディスペーションやそれを粉末とした再乳化樹脂は、一般には補修材などのモルタルとして利用される場合がほとんどであり、コンクリートとして利用されることはほとんどありません。セメントモルタル用としては、樹脂系 (EVA、アクリル系) とゴム系のものが主に利用されています。高分子エマルジョンを無機粉体などとともに噴

霧乾燥させたものが、プレミックスモルタルなどに利用されており、再乳化形粉末樹脂と呼ばれています。高分子としては EVA や酢酸ビニル-パーサミック酸エステル共重合体 (VAc-VeoVa) などが知られています。いずれも、エマルジョンの合一による被膜形成や弾性係数の小さな粒子が分散することによる複合効果により性能が付与され、曲げ強度やひび割れ抵抗性さらには物質遮断性などが向上します。

## 2.8 高炉徐冷スラグ微粉末

高炉徐冷スラグ微粉末は、BFS と同様の工程で副生したものを徐冷して、それを粉砕することで製造されます。2015 年で 438 万 t 程度副生してはいますが、路盤材や骨材などとして利用され微粉末としてコンクリートにはほとんど利用されていません。粉末度は BFS と同様に  $4000 \sim 8000 \text{ cm}^2/\text{g}$  程度のものが検討されています。BFS とは異なり、主成分はメリライト (ゲーレンライト  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  とアケルマナイト  $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$  の固溶体) で、そのほかの結晶としては  $\alpha$ -ワラストナイト ( $2CaO \cdot SiO_2$ ) もわずかに含まれます。微量成分としてイオウ成分が含まれており、僅かに硫酸塩と硫化物も存在するものの、その主体はチオ硫酸塩です。これは  $C_3A$  の水とを抑制します<sup>11)</sup>。高炉徐冷スラグ微粉末は不活性であり、水と熱低減効果がありますが、炭酸化反応により硬化します。

## 3. おわりに

混和材は低炭素型コンクリートに重要となっているものや機能を付与するために利用されているものも多くあります。とくに施工性や硬化中や硬化後の要求性能の多様化や  $CO_2$  削減に対応するために、ますます混和材の重要性は増加するものと思われます。主な混和材の主成分、作用機構やさらには使用上の留意点などを理解して利用することが重要と思われます。また、組み合わせるセメントの品質にも留意が必要です。本稿が、混和材を選定するための一助になれば幸いです。

## 参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート標準示方書 施工編 2012
- 2) 坂井悦郎・大門正機編：新・社会環境マテリアル、セメント新聞社 2017
- 3) M.Schneider et al.: Cement & Concrete Res., Vol.41, pp642-650, 2011
- 4) 井元晴丈ほか：セメント・コンクリート論文集, No.57, pp.30-37, 2003
- 5) E.Sakai et al.: Cement & Concrete Res., 35, 1135, 2005
- 6) 盛岡実ほか：コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp111-116, 2000
- 7) E.Sakai et al.: J.Advanced Concrete Tech., Vol.7, No.1, pp13-20, 2009
- 8) 日本コンクリート工学協会：石灰石微粉末委員会報告書 1998
- 9) E.Sakai et al.: ibausil, pp.1-0067-0078, 2012
- 10) セメント協会：石灰石微粉末専門委員会報告 2001
- 11) 盛岡実ほか：J.Soc.Inorganic. Materials, Japan, Vol.10, pp.180-188, 2003

【2017年3月12日受付】