

V-289

混和材の骨材・セメントペースト界面領域の化学組成に及ぼす影響

——コンクリートの耐久性に関連して——

金沢工業大学 正員 ○ 斉藤 満

金沢大学 正員 川村清紀

1. 目的

コンクリートの諸性質は、セメントペーストや骨材の性質のみならず、セメントペースト・骨材界面部分の性質によっても大きく影響を受ける。界面部分は、一般に骨材表面によって影響されないセメントペースト部分に比べて多孔質であり、結晶性の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ やエトリンガイトの生成量も多い特異な領域であることが知られている^{1), 2), 3)}。このような界面領域は、コンクリートの耐久性に関係する種々の成分の移動を容易にし、さらにその領域における水和生成物の特徴(例えば $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量の多いこと)は外部から供給される侵食性媒体によるアタックを容易にする可能性がある。本研究は、X線回折および蛍光X線分析によって石灰岩とセメントペーストの界面領域の化学組成の特徴を明らかにするとともに、混和材の添加がその領域の化学組成に及ぼす影響を明らかにするものである。

2. 実験概要

使用したセメント、混和材および骨材は、表1に示す化学成分をもつ普通ポルトランドセメント、フライアッシュ、高炉スラグおよび石灰岩である。石灰岩はカッティングし、 $4.0 \times 1.5 \times 1.5 \text{ cm}$ のブロックに成形した。成形に際しては、180番、400番および800番のカーボランダムを用いて研磨した。以上に述べた材料を用いて、図-1(a)に示すモデルコンクリートを作製した。混和材の添加量は、内割りでフライアッシュ15%、30%の2種、高炉スラグ30%、60%の2種とした。水セメント比あるいは水結合材比は総て35%である。モデルコンクリートは材令3日あるいは36日まで温度20℃の水中で養生した。モデルコンクリートの種類は、混和材添加の有無、混和材の種類および材令の相違による10種である。養生の終了したモデルコンクリートを界面で曲げ破壊し、図-1(b)に示す界面領域観察用試料を作製した。この試料片を界面に垂直な方向に400番のエメリーペーパーで研磨することによって、界面から約100 μm までは5-20 μm 間隔になる各平面および界面から1000 μm のセメントペースト部分における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶粒子の配向性、エトリンガイト、カルシウムカーボアルミネート、硫黄(S)およびシリコン(Si)の量をX線回折装置と蛍光X線分析装置を用いて測定した。界面からの距離は、研磨によつて削りとられたセメントペーストの質量を感度0.05mgの化学天秤を用いて測定することによって求めた。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶粒子の配向の度合は、次式によって求まる指標(I)によって評価した。

$$I = \{ (001) \text{ 面の X 線回折強度} / (101) \text{ 面の X 線回折強度} \} \div 0.74$$

従って、Iが1.0のとき、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶が配向性をもつことなくランダムに存在することを意味する。

3. 結果および考察

(1) 混和材無添加ペースト 図-2に測定結果の一部を示す。混和材無添加の場合(図-2(a))、Iは一般に界面に近い程大きい値となり、界面に近い程 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶のC軸が界面に垂直となる傾向の強いこと

表1 セメント、混和材および骨材の化学成分(%)
(a) 普通ポルトランドセメント

Ig.loss	Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
0.7	0.2	22.3	5.5	2.9	62.6	2.7	1.8

Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
0.17	0.29	0.41	0.06	0.23

(b) フライアッシュ

Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
3.3	55.7	25.1	5.6	5.9	1.6	0.6	0.38	0.63

(c) 高炉スラグ

Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
0.3	33.4	13.8	0.5	41.0	6.3	2.0	0.20	0.33

(d) 石灰岩

Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
43.07	0.16	0.14	0.02	52.08	0.01	0.12	0.02

がわかる。I は界面より80 μm 程度ではば 1.0となる。Si の量は、界面より離れるに従って大きくなり、界面より60–80 μm 程度ではば一定値となる。Si の増加傾向は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子の配向性 (I) の減少傾向に対応しているようである。Si 量や I の大きく変化する領域が骨材の表面の影響を受ける界面領域と考えられる。S の量は、界面における大きい値から急速に低下し、その後徐々に増大する。さらに、いずれの材令においても界面におけるエトリンガイトのX線回折強度が非常に大きいことより考えて、骨材表面より10 μm 以内にエトリンガイトが形成されていることがわかる。材令36日では、界面より35 μm 程度までカルシウムカーボアルミネートの生成が見られる。

(2) フライアッシュ添加ペースト フライアッシュを添加すると (図-2 (b)), I は、材令 3日の場合、界面ではば 1.0 という極めて小さい値より増大し、約10 μm で最大となり、その後再び減少する。いずれの材令においても、I の最大値は混和材無添加の場合に比べて小さくなる。界面におけるエトリンガイトによるX線回折強度もまた混和材無添加の場合に比べて小さい値となる。

(3) 高炉スラグ添加ペースト 高炉スラグを添加すると (図-2 (c)), I は、材令 3日では界面ではば 1.0, 材令36日でも相対的に小さい値となり、フライアッシュ添加の場合と同様の傾向となる。このような I の傾向は、フライアッシュや高炉スラグの添加が界面領域における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶の配向性を減ずることを示すものである。S の量は界面で特に大きい値となることはなく、混和材無添加の場合とは異なっている。材令36日では界面より60 μm 程度までの広い範囲にカルシウムカーボアルミネートの生成することがわかる。

(4) 考察 以上の実験結果より、フライアッシュや高炉スラグの添加によって、骨材表面より約50 μm 以内に形成される界面領域における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の形成状況およびエトリンガイトの生成量が抑制されることが明らかになった。このことは、フライアッシュや高炉スラグの添加はセメントペースト相だけでなく、骨材・セメントペースト界面領域の種々の侵食性媒体に対する抵抗性に影響することを示唆している。

文献

- 1) S. Diamond, 8th Int. Congr. Chem. Cem., Rio de Janeiro, Vol.1, 1986.
- 2) M. Saito and M. Kawamura, Cem. Concr. Res., Vol.16, No.5, 1986.
- 3) 岩崎・富山, セメント技術年報, XXX, 90, 昭和51年.

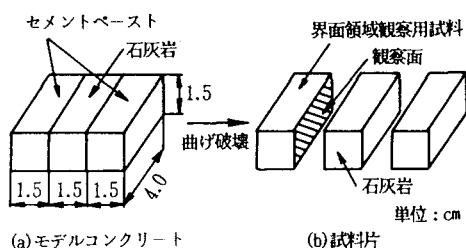


図-1 モデルコンクリートと界面領域観察用試料

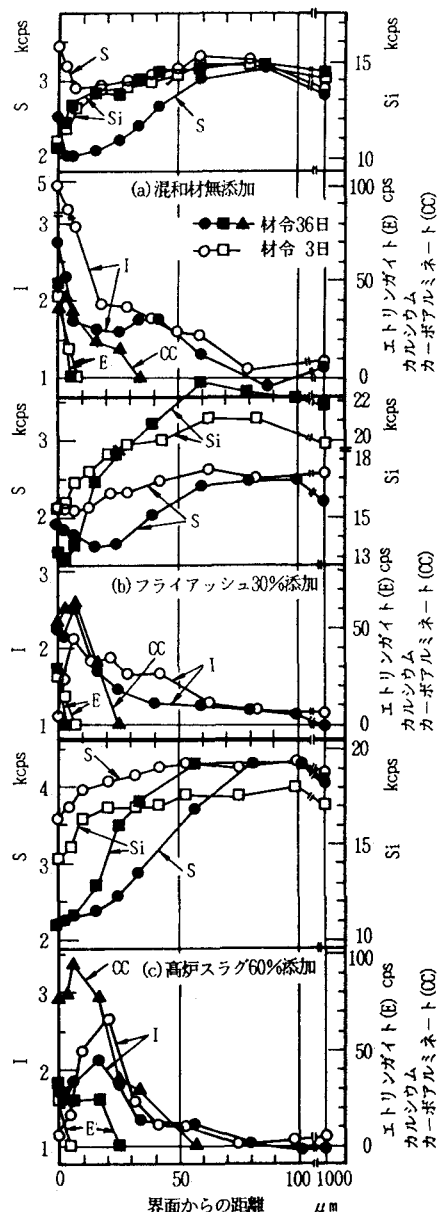


図-2 界面領域における化学組成の変化