

論文 高性能減水剤によるメタカオリンコンクリートの特性

安 台浩^{*1}・金 炳基^{*2}

要旨 : 高流動で高強度な特性を持つメタカオリンコンクリートを製造するために, シリカフェュームコンクリートとその特性を比較した。その結果, セメントにメタカオリンを 10%置換した場合, 水和 3 日以後より圧縮強度が向上することが確認できた。また, メタカオリンコンクリートの早期流動性減少は初期水和の時 C-A-H, AFt 及び AFm 相等の水和物生成によって影響を受けることが分かった。さらに, メタカオリンを利用して製造したモルタルとコンクリートは, 高性能減水剤の種類によって流動性及び圧縮強度に及ぼす影響が変化することを確認した。

キーワード : メタカオリン, シリカフェューム, ポゾラン材料, 高性能減水剤

1. はじめに

近年, 高強度及び高機能性コンクリートの需要が高まるにしたがって各種混和材料の使用が活発になり, このような高性能コンクリートに添加される混和材料には, フライアッシュ, スラグ, シリカフェューム等のポゾランが挙げられる。シリカフェュームの場合, 高強度及び化学的耐久性等が優れているため広く使用されているが, 輸入依存しなければならない実情のため, 韓国では使用時の単価が高くなるという問題点がある。このような観点より近年使用が検討されている材料がメタカオリンである。

メタカオリンとは, カオリンに特殊な前処理を行い, これを所定の条件で焼成させた後, 任意の粒度に微粉化したものを指す。メタカオリンは, 混和材料として約 10%前後セメントと混合して使うことでコンクリートの各種物性を著しく改善させる効果があると報告されている¹⁾。

図-1 にメタカオリンと多くの混和材料との化学組成を比較したものを示す。メタカオリンは, フライアッシュ及びポゾラン材料と類似の組成を持ち, 主に SiO_2 と Al_2O_3 成分で構成されていることが分かる。このようなメタカオリンは水和時, 短期的にエトリンガイト(Ettringite)の生成と,

セメント中の主要鉱物であるエーライト(Alite)の活性化による反応速度の増加で初期強度を増加させて中長期的にはセメントの水酸化カルシウム $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ とのポゾラン反応でコンクリート組織が緻密化し, 強度および耐久性を向上させ, 特に高強度用コンクリートに大きい効果を発揮すると報告されている²⁾。またメタカオリンはアメリカ, フランス, オーストラリアなど多くの国ではすでに商品化されており, 様々な用途に用いられている。現在, 高強度コンクリート製造時に使用するシリカフェュームの代替用及びコンクリートの物性改善用に広く使われている。

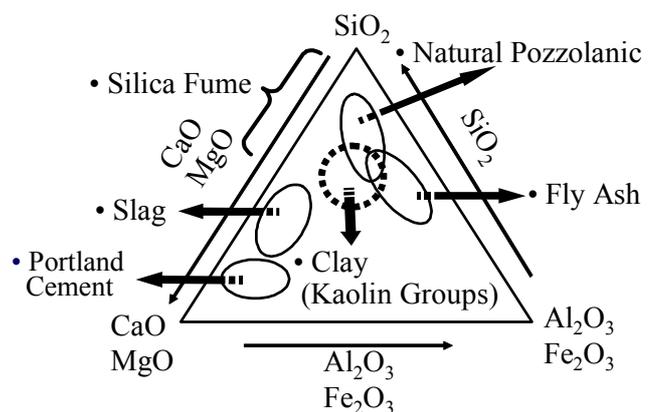


図-1 セメントと混和材料の一般的な化学組成

*1 東京大学 工学系研究科 社会基盤学専攻 (正会員)

*2 KG 化学工業株式会社 研究開発 センター 研究所長 工博 (正会員)

現在、韓国ではあまりメタカオリンは利用はされていないが、今後高価であるシリカフュームの代替に使用される可能性が高いと思われる。本研究では、今後韓国で使われる高価なシリカフュームと代替ができる可能性が高いメタカオリンを使って高性能コンクリートの製造を試み、このようなコンクリート製造時における流動性と圧縮強度特性に関して考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

メタカオリンを含んだモルタル及びコンクリートの特性を観察するために PNS(Poly Naphthalene Sulfonate), 2 種類の PNS based blends(PNS+PC1, PNS+PC2) などの3種類の高性能減水剤を使用し、その種類によるコンクリートの特性を考察した。使用された2種類のPC(Polycarboxylate based superplasticizer)は以下の通りである。

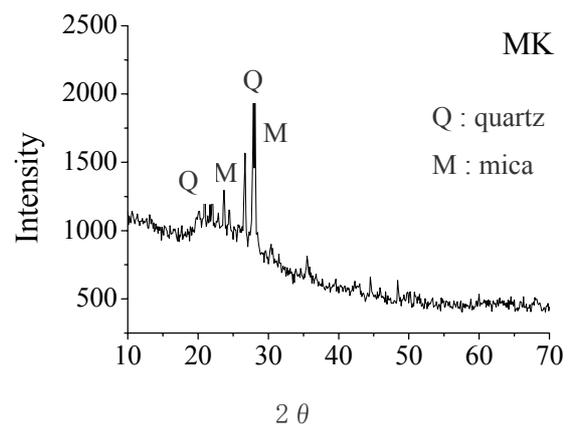
PC1 : Copolymer of acrylic acid and acrylic ester

PC2 : Copolymer of acrylic acid, acrylic ester and maleic acid

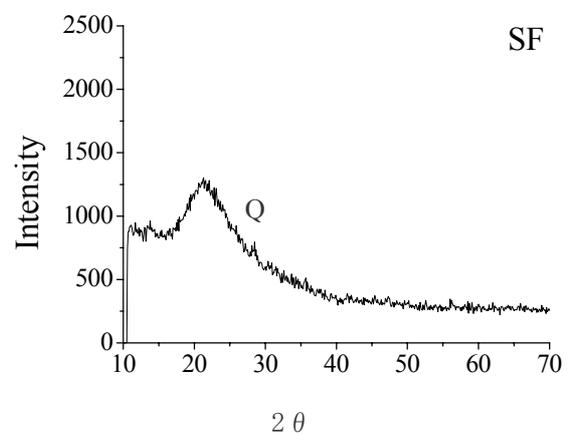
表-1 各鉱物混和材料の化学組成

Content	OPC (%)	SL (%)	FA (%)	MK (%)	SF (%)
SiO ₂	21.0	35.2	58.6	56	94.0
Al ₂ O ₃	5.4	13.5	23.6	37	0.6
Fe ₂ O ₃	3.13	0.6	7.45	2.4	1.3
MgO	3.06	8.8	0.9	0.3	0.1
CaO	62.11	39.7	3.13	2.4	0.3
TiO ₂	-	0.1	1.15	0.2	-
Blaine (cm ² /g)	3,386	6,000	3,900	12,000	200,000
Specific Gravity	3.16	2.85	2.23	2.6	2.2
Color	Gray	Light Gray	Gray	Light Pink	Gray

OPC : Ordinary Portland Cement, FA : Fly Ash, SL: Blast Furnace Slag, MK:Metakaolin, SF:Silica Fume



(a) メタカオリン



(b) シリカフューム

図-2 シリカフュームとメタカオリンの XRD 結果

鉱物混和材料として使用したシリカフュームはチェコ産であり、フライアッシュ、スラグ、メタカオリンは韓国産を使用した。以下にフライアッシュは FA, スラグは SL, メタカオリンは MK, シリカフュームは SF と表記する。表-1 に実験で使用したメタカオリンとシリカフュームの物性を示す。メタカオリンの場合組成の 56%が SiO₂, 37%が Al₂O₃ で構成されているため、これはフライアッシュに類似した組成であると言える。また、図-2 の XRD 分析結果, silicate 成分が一般的なカオリンに比べて低い水酸化性能を持っていることが分かった。

2.2 モルタルおよびコンクリートの実験方法

混和材料種類によるモルタル及びコンクリートの流動性と圧縮強度特性を確認するために次

のような実験を行った。モルタルの配合を表-2に示す。Water/Binder は 40% で一定とし、Sand/Binder は 2.14 で固定して実験を行った。混和材料の置換はセメントに対してそれぞれ 質量比で 10% ずつ置換し、混和剤添加量は初期モルタルフローの値(180mm)を得るために 1.25-2.5% までそれぞれ添加した。またメタカオリンの水和過程を観察するために水和時の XRD 及び SEM 分析を行った。モルタル製造及び圧縮強度測定は ASTM C 109 によって実施した。コンクリートの場合は W/B を 0.3, S/A を 0.42 にし、ASTM C 39 によってコンクリートを製造してスランプ及び圧縮強度を測定した。表-3 にコンクリートの配合を示す。

表-2 モルタルの配合

Water/Binder	Binder (B)	Sand (S)	Water (W)	Admixture (AD)
40 %	900 g	1926 g	360 g	1.25-2.50 %

Binder: OPC(90%)+Mineral Admixture(10%)

表-3 種々の高性能減水剤を含んだコンクリートの配合

Sample	W/B (%)	AD (%)	Unit Weight (kg/m ³)			
			W	B	S	G
MK Series	30	2.5	150	500	719	1004
SF Series	30	2.5	150	500	716	1001

3. モルタルおよびコンクリート実験

3.1 鉱物混和材料種類による流動性及び圧縮強度特性

各種鉱物混和材料とメタカオリンとの流動性及び圧縮強度特性を比較観察するために、まず最初に混和材料をセメントに対してそれぞれ 10% ずつ置き換えしたモルタルに PNS を添加して打設した。図-3 と図-4 に打設したモルタルのフローと圧縮強度測定結果を示す。図-3 において、PNS 1.25% 添加の時フライアッシュとスラグを置換した配合では OPC とほぼ類似した流動性を

示すことが確認できた。ここでメタカオリンとシリカフェームを 10% 置換した配合では初期フローが急激に減少したため、目標フロー(180mm)を得るため PNS 添加量を増加させている(メタカオリンの場合には 1.75%, シリカフェームの場合には 2.25% 添加した)。しかし、メタカオリンを置換した配合では高性能減水剤添加量の増加にかかわらず時間による流動性減少幅が他の材料に比べて大きく現われ、混和剤使用量を 2% 以上増加させた場合には材料分離が発生し始め、混和剤添加量を増加させて流動性を高める方法は適切ではないと言える。

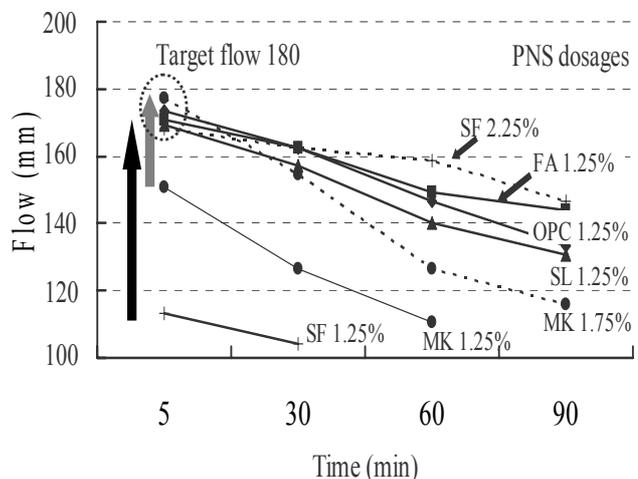


図-3 PNS 高性能減水剤が添加された各モルタルの流動特性

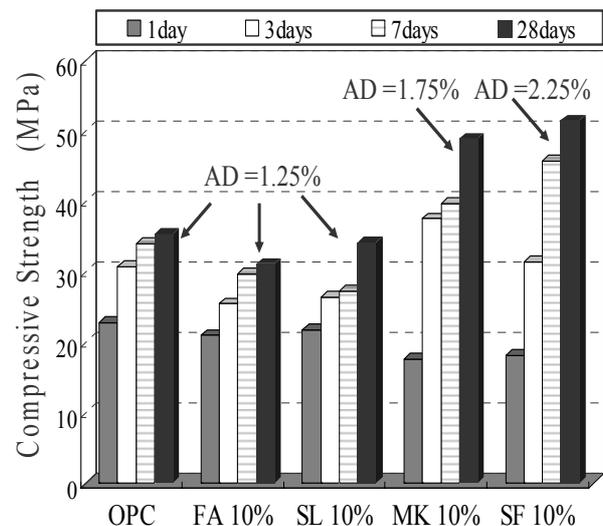


図-4 フライアッシュ、スラグ、メタカオリ、シリカフェームを含んだモルタルの圧縮強度

図-4 は PNS 高性能減水剤を添加して打設したモルタル圧縮強度測定結果である。打設後 3 日以後メタカオリンとシリカフュームの場合、高い反応性により圧縮強度が増加し、材齢 28 日では約 50MPa 前後の強度を発現していることから、シリカフュームのように高いパフォーマンスを示すことが確認できた。次に他の混和材料に比べ、大きく強度が増加する理由を明らかにするために XRD 及び SEM 分析を施行した。写真-1 の SEM 分析結果を見ればメタカオリンを

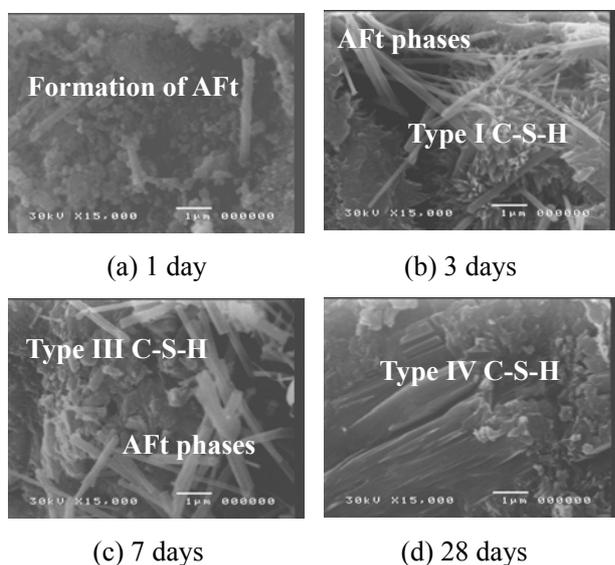


写真-1 メタカオリンセメントペーストの SEM 像

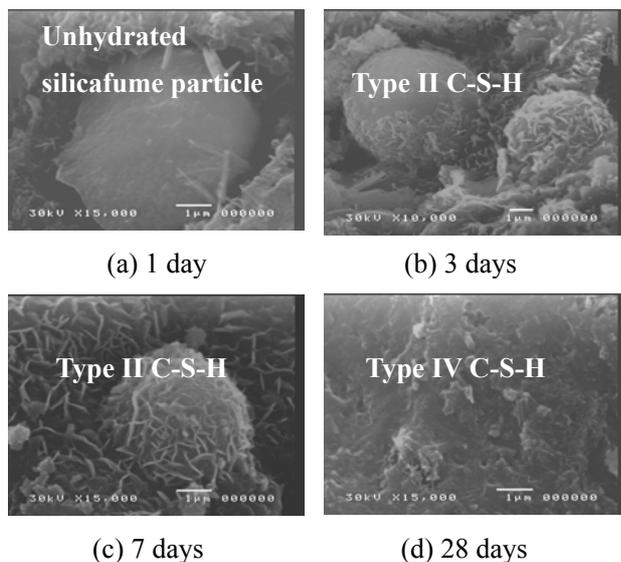


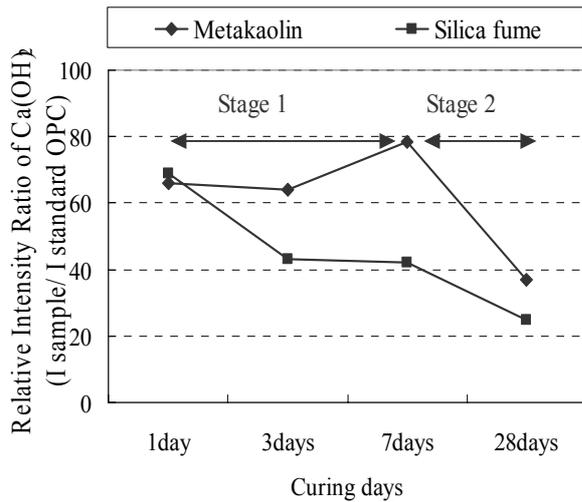
写真-2 シリカフュームセメントペーストの SEM 像

添加した場合、水和初期において C-A-H 及びエトリンサイト相などに Type I の C-S-H 相の生成が確認でき、28 日ではこのような AFt 相とともに硬化した Type IV の C-S-H 相などが見られた。また、XRD 分析結果から 7 日以後からは C-A-S-H [$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{H}_2\text{O}$](Stratlingite)系水和物の生成が確認することができた。

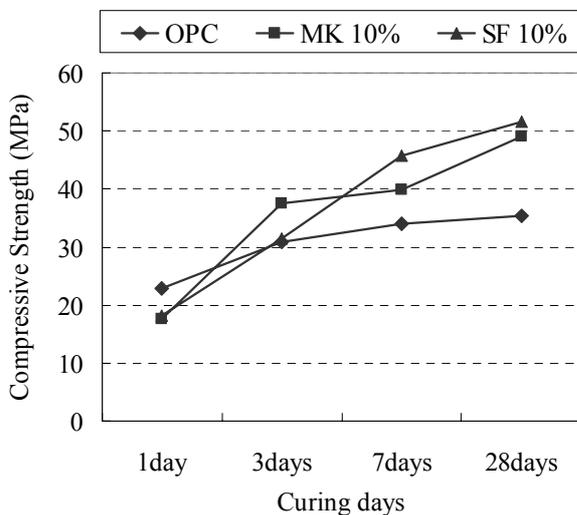
さらに写真-2 では SEM 分析結果 3 日でシリカフューム粒子が部分的に水和が進行していることが見られ、7 日では水和が全体的に進行し、Type II の C-S-H 相が生成したことを確認することができた。また 28 日ではメタカオリンと同じく Type IV の C-S-H 相が生成して空隙を緻密化していることを確認することができた。

図-5 に Ca(OH)_2 と圧縮強度との相関関係を示す。(a)は各試料の XRD の Ca(OH)_2 生成ピークを OPC 生成ピークと対照させた結果としてシリカフュームの場合 SiO_2 の継続的なポゾラン反応によって Ca(OH)_2 が経時的に減少することが分かった。特に 7 日以後からはポゾラン反応が活性化し、 Ca(OH)_2 が大きく減少することを分かった。メタカオリンの場合、初期 (Stage 1)には、 Ca(OH)_2 が主に Al_2O_3 と反応して AFt, AFm, および C-A-H 相を生成する際に消費され、このような AFt 相などは初期水和速度が早くとも 3 日で圧縮強度がシリカフュームに比べ大きく増加する傾向が見られた。しかしその後は AFt 相などの反応がほとんど完了するので、 Ca(OH)_2 消費がシリカフュームに比べて相対的に減少するということが分かった。Stage 2 以後からはシリカフュームと同じくメタカオリン成分の中で SiO_2 水和による C-S-H 及び C-A-S-H 相の生成によって Ca(OH)_2 消費が増加することが分かった。このような結果は 1995 年 Zhang と Malhotra の実験³⁾ 及び 2001 年 Sabir と Wild の実験結果¹⁾ と類似した傾向を確認することができた。したがってメタカオリンを使ったセメントでの水和メカニズムは次のように推察することができる。

Stage 1 では基本的に C-S-H, C-A-H, AFt, AFm, C-A-S-H 相などが生成されるが Ca(OH)_2 を消耗す



(a) XRD によるセメント対比 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少比



(b) メタカオリンとシリカフェームモルタルの圧縮強度

図-5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と圧縮強度との相関関係

る主反応は C-A-H, AFt 及び AFm 相によるものと考えられ, Stage 2 では C-S-H, C-A-S-H によって水和が進行しながら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費すると思われる。すなわち, メタカオリンの水和メカニズムを考慮して考えると, 同じ初期フローを得るためにはシリカフェームに比べ少量の PNS 添加で水和初期 C-A-H, AFt 及び AFm 相などの水和物が早く生成されることにより, PNS 吸着消費量が大きくなり, 早期の流動性減少が発生するものと考えられる。したがってメタカオリンの流動性は初期段階(Stage 1)水和の時 C-A-H, AFt, AFm 相の生成と密接な関係があると推察できる。

3.2 高性能減水剤種類によるメタカオリンコンクリートの流動性及び圧縮強度特性

メタカオリンを用いたコンクリートの流動性を高めるために, 高性能減水剤によるメタカオリンコンクリートの特性を調べた。今回は PNS, PNS+PC1, PNS+PC2 の3種類の高性能減水剤を使用した。図-6 に, メタカオリン及びシリカフェームをセメントに対してそれぞれ 10%ずつ置換して製造したコンクリートのスランプフロー値を示す。PNS の場合,他の混和剤に比べて早いフローロスが確認できた。メタカオリンコンクリートの場合 PNS 添加時,初期スランプフローが 58cm で 60 分後 27cm に減少したが, PNS と PC を混合して添加した場合, 全般的に 60 分までスランプフローが維持されることを確認した。

図-7 は製造されたメタカオリンコンクリートとシリカフェームコンクリートの圧縮強度測定結果であり, PNS+PC が PNS に比べてメタカオリンコンクリートの圧縮強度が増化したことが確認できた。したがってメタカオリンまたはシリカフェームを含有したフレッシュコンクリートでは, PNS より PNS と PC を混合した高性能減水剤が流動性においてもっと効果的に働くと言える。一般的にセメントに PNS

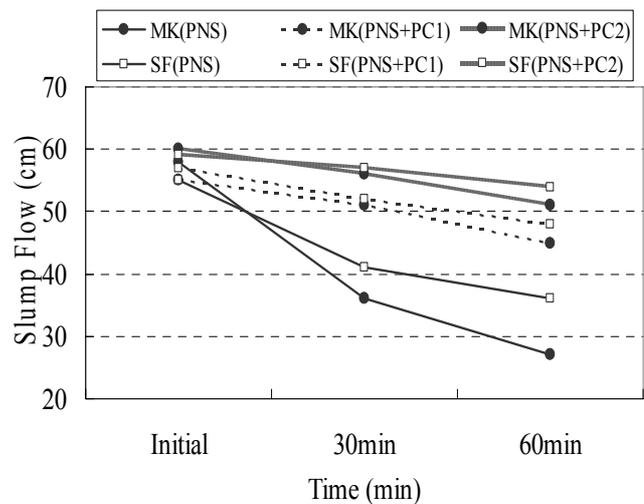
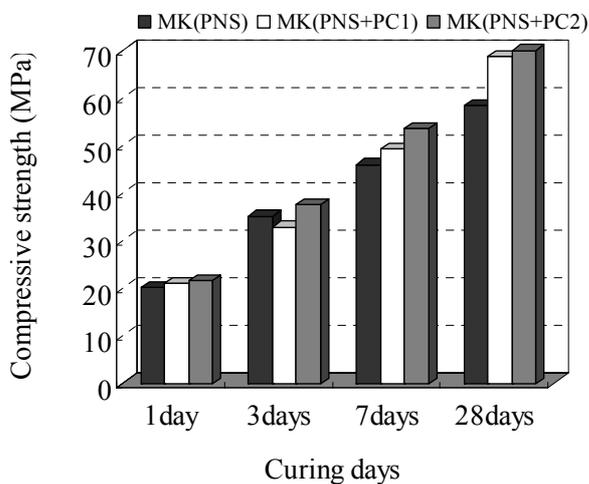
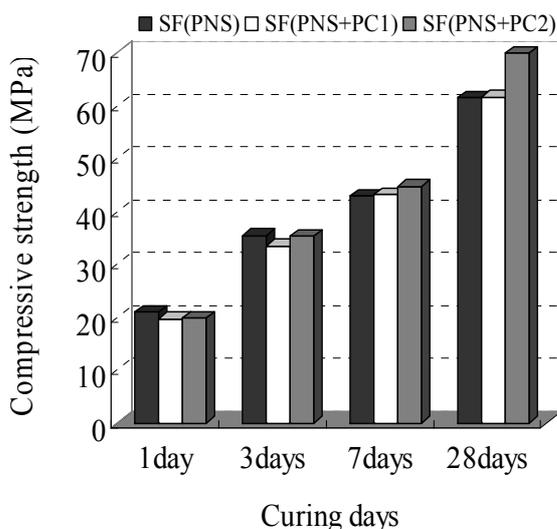


図-6 メタカオリンとシリカフェームを含んだコンクリートスランプフローにおいて高性能減水剤の効果

及び PMS などの高性能減水剤を添加すると、セメント粒子間では静電気力が発生してセメント粒子が互いに反発し合い、その結果流動性が維持される。しかし、メタカオリンを含有している場合、PNS 添加時吸着消費量の増加により流動性が減少したと推定できるので、PNS 及び PMS を単独で使うより PNS と PC を適切な混合比で使うのが望ましいと考えられる。これは PC が他の混和剤とは違い、立体的な反発力によってセメント粒子などが分散することによって AFt 相及び AFm 相との反応性に乏しくなったためと推定できる。



(a) メタカオリン



(b) シリカフューム

図-7 高性能減水剤を含んだコンクリートの圧縮強度

従って、メタカオリンの水和時に生成する AFt 相及び AFm 相が相対的に PNS や PMS に比べて吸着消費量が減少したものと考えられ、PNS と PC の比率を適切に調節することで PNS を単独で使うよりも流動性及び圧縮強度の面でより良い効果が現われることが期待される。

4. 結論

高流動及び高強度特性を持つ高性能コンクリートを製造するためにメタカオリンを使ってモルタル及びコンクリートを製造した結果、次のような結論を得た。

- 1) セメントにメタカオリンを 10% 置換したモルタル及びコンクリートを製造した結果、圧縮強度の向上を確認することができた。
- 2) メタカオリンの早期の流動性減少は初期水和時 (Stage 1) の C-A-H, AFt 及び AFm 相等の水和物生成に影響を受けることが分かった。
- 3) メタカオリンを利用して製造したモルタルとコンクリートでは、高性能減水剤の種類によって流動性及び圧縮強度が影響を受けることが分かり、その中で PNS と PC を混合して製造した混和剤は PNS の単独使用よりも流動性及び圧縮強度においてもより良い性能を発現できることが確認できた。

参考文献

- 1) Sabir, B.B. and Wild, S : Metakaolin and Calcined Clays as Pozzolans for Concrete, Cement & Concrete Composites, Vol. 23, pp.441-454, 2001
- 2) Caldarone, M.A., Gruber, K.A. and Burg, R.G : High Reactivity Metakaolin [A New Generation Mineral Admixture], Concrete International, pp.37-40, Nov., 1994
- 3) Zhang, M.H. and Malhotra, V.M. : Characteristics of a Thermally Activated Alumino-Silicate Pozzolanic Material and Its Use in Concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 8, pp.1713-1725, Dec., 1995