

# 論文 セメント混合用の活性高嶺土微粉末の製造に関する研究

崔熙容\*1・黄惠柱\*2・金文漢\*3・金武漢\*4

**要旨**：本研究では天然資源の高嶺土を建設資源化させて、セメントの混和材料として使用するために、活性化温度の範囲別、粒子の最大寸法別、冷却方法別の実験とXRD分析および活性化高嶺土によるモルタルの圧縮強度、耐塩性および耐薬品性の影響について検討したものである。

その結果、高嶺土の適正粒子サイズは2 $\mu$ m程度で、活性化温度の範囲は450℃～1000℃で、冷却方法は急冷方式が有利であった。また、XRD分析の結果、ポゾラン反応とStraetlingite反応があることで認められた。活性高嶺土をモルタルに適用する場合、圧縮強度の増進、塩化物イオンの侵入防止効果および酸などの侵食防止性能向上に効果があると考えられる。

**キーワード**：活性化、ポゾラン反応(CSH相)、Straetlingite反応(CASH相)

## 1. はじめに

高嶺土は韓国に2億トン以上埋蔵されている豊富な天然資源で、主に陶磁器製造などの目的として使用されているが、セメントの混合用材料には全く使用されていない。したがって、本研究では天然資源の高嶺土をセメント用混和材料として使用するため、高嶺土の特性と高嶺土の活性化メカニズムの関係さ調べによる活性高嶺土を開発する方法を提案した。

また、活性高嶺土を用いたセメントモルタルの性質を検討するために、活性化温度の範囲別、粒子の平均サイズ別、冷却方法別の実験を通じて高嶺土の活性化手法を提示した。その上で、活性高嶺土と非活性高嶺土の化学反応メカニズムの差異をXRD分析により検証し、活性高嶺土混入モルタル(AKM)の圧縮強度と耐塩性および耐薬品性の影響について既存モルタル(P-M)および非活性高嶺土混入モルタル(NKM)と比較・分析し、その適用性について検討を行った<sup>1),2),3),4)</sup>。

## 2. 粘土鉱物の分類

粘土鉱物の分類は表-1に示す<sup>5)</sup>。粘土鉱物は広く、1次粘土と2次粘土に分類され、韓国で産出される

高嶺土は1次粘土に属する鉱物で、四面体層の[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>と八面体層のAl(O,OH)<sub>6</sub>が結合して2層構造に2個の水分子が含まれている構造である<sup>6)</sup>。

表-1 粘土鉱物の特性

区分	種類	1次粘土		2次粘土
		高嶺土	黄土	一般粘土
成因		岩石 風化		風化物 堆積
主産地		山	(山,畑)	川(田圃)
構造		1:1 構造(2層)		1:2 構造(3層)
主成分 (%)	SiO <sub>2</sub>	40~50	35~45	60~70
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30~40	25~35	10~20
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 以下	5~10	3 以下
粒子サイズ		粗粒	粗粒	微粒

## 3. 実験計画

### 3.1 実験概要

実験概要は図-1に示した。ここでは、高嶺土活性化の実験後、セメント混合用材料の開発のための高嶺土の建設資源化への可能性を確認した。

### 3.2 実験材料

本実験に用いたセメント、高嶺土、細骨材および粗骨材の特性と、その物性値は表-2~4の通りである。

\* 1 大韓民国 忠南大学校 建築工学科, 博士修了, (株)G-plus 前任研究員 (正会員)

\* 2 大韓民国 木浦大学校 建築造景学科, 専任講師・工博

\* 3 大韓民国 ソウル大学校 建築学科, 名誉教授・工博

\* 4 大韓民国 忠南大学校 建築工学科, 教授・工博 (正会員)



図-1 実験概要

表-2 セメントの物理的性質

種類	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	比重	凝結時間		圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )		
			初結	終結	3日	7日	28日
普通ポルトランドセメント	3,200	3.28	3:54	5:47	20	26	36

表-3 高嶺土の物理・化学的性質

産地	化学式	比重	化学組成 (%)				
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
慶南	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>	2.55	40	30	1	1	10
山青	· 4H <sub>2</sub> O		50	40	2	2	15

表-4 細骨材および粗骨材の物理的性質

種類(産地)	粗粒率 (F · M)	比重	吸水率 (%)	単位重量 (kg/l)	最大寸法 (mm)
除塩砂(仁川)	2.71	2.61	0.77	1.654	5mm
碎石(河南)	5.76	2.63	0.56	1.603	20mm

### 3.3 実験方法

(1)モルタルの圧縮強度実験はモルタルの圧縮強度実験(KS L5105)の規定によって実験した<sup>7)</sup>。

(2)フェノールフタレインによる活性高嶺土の反応性の確認実験は加熱温度が異なる高嶺土を強アルカリ成分のCa(OH)<sub>2</sub>飽和溶液に混入後、その反応性を確認した。すなわち、フェノールフタレイン溶液が無色の反応を見せたらポズラン反応が発生し、赤色の反応を見せたら非活性高嶺土でポズラン反応が発生しないことで、高嶺土の活性有無を判断した。

(3)凝集-凝結の実験は高嶺土を強アルカリ成分のCa(OH)<sub>2</sub>飽和溶液と3:1の比率で攪拌して材齢4週で養生して硬化させた後、硬化体が水に分散すれば物理的凝集、水に分散しなければ化学的凝結のポズラン反応が発生して不溶性の化合物が生成していると判断した。

(4)耐塩性実験はJCI(日本コンクリート工学協会)のセメントモルタルの耐塩性深さ試験方法(案)の規定により実験を行い、測定した<sup>8)</sup>。

(5)耐薬品性実験はJCIのセメントモルタルの耐薬品性試験方法(案)の規定により実験を行い、測定した。

### 3.4 実験調査

高嶺土の活性化方法およびセメント混和材としての適用実験調査を表-5に示した。ただし、普通モルタルの調査をP-Mとして、活性高嶺土の添加調査をAKMとして、非活性高嶺土の添加調査をNKMとした。

表-5 モルタル調査

実験記号	セメント (kg)	高嶺土 (kg)	細骨材 (kg)	水量 (kg)
基準調査(P-M)	250	0	750	125
活性高嶺土調査(AKM)	225	25	750	125
非活性高嶺土調査(NKM)	225	25	750	125

## 4. 高嶺土の活性化実験

### 4.1 高嶺土の粒子サイズによる実験

高嶺土の粒子サイズを表-6に示した。高圧空気分出機のAir Zet Millによる粉砕で、粒子の平均粒径を1μm, 2μm, 10μmおよび20μmで変化させ950℃で加熱したものを混和し、実験を行った。

実験結果を表-6および図-2に示した。高嶺土の平均粒径サイズが小さいほど、圧縮強度は大きくなった。しかし、高嶺土粉砕の難易度、粉砕費用などにより高嶺土の平均粒径サイズは2μm程度が有利であると考えられる。

### 4.2 加熱温度の範囲に関する実験

高嶺土の加熱温度の範囲によるポズラン反応性の実験結果を表-7と図-3に示した。実験結果では、常温から400℃までは高嶺土の活性化が軽微で、

表-6 粒子サイズによる効果 (材令28日)

記号	平均粒径 サイズ(μm)	加熱温度 (℃)	加熱時間 (分)	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
KF01	1	950	20	46.3
KF02	2	950	20	45.7
KF10	10	950	20	41.3
KF20	20	950	20	41.4

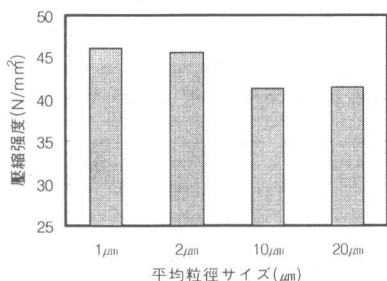


図-2 高嶺土の平均粒径による圧縮強度の変化

Ca(OH)<sub>2</sub>飽和溶液内にあるアルカリと高嶺土は無反応で、フェノールフタレイン溶液の投入時、赤色の反応を示した。また、凝集-凝結の実験結果、物理的凝集現象として、硬化体が水に分散した。

しかし、600℃から800℃までの試料は活性化が進行しポゾラン活性を持っており、Ca(OH)<sub>2</sub>飽和溶液中のアルカリ成分と反応してアルカリ成分を完全に消費し、フェノールフタレイン溶液に投入した場合、無色の反応を示した。凝集-凝結の実験では、化学的凝結によるポゾラン反応で不溶性化合物を形成し、硬化体が水に溶けなかった。1000℃以上の温度では常温から400℃の実験と同一な傾向であった。

加熱温度によるモルタル圧縮強度の測定結果を表-7および図-3に示した。常温から400℃までは圧縮強度の変化が現われず、それ以上の温度(600℃、800℃)で急激に圧縮強度が増進した。しかし、1000℃以上では常温と類似の圧縮強度の様相を見せた。したがって、高嶺土活性化の最適温度は400℃以上1000℃未満の範囲であると判断できる。

#### 4.3 活性化可能加熱温度の範囲選定実験

活性化可能加熱温度の詳細な範囲を選定する実験の結果を表-8と図-4に示した。活性高嶺土の活性温度別試料の種類は活性化開始温度区間(400~600℃)の5水準(400℃,450℃,500℃,550℃,600℃)

と活性化終了温度区間(800~1000℃)の5水準(800℃,850℃,900℃,950℃,1000℃)で実験を行った。

実験結果から、加熱温度450℃まで圧縮強度の変化が現われず、加熱温度500℃から急激に圧縮強度が増進した。したがって、高嶺土の活性化開始の加熱温度区間は450℃と500℃間に存在することが認められた。また、活性化終了の加熱温度区間に関する実験では、950℃まで高い圧縮強度を見せるものの、1000℃以上から圧縮強度が大きく低下した。したがって、高嶺土の活性終了の加熱温度区間は950℃と1000℃間に存在すると判断出来る。

表-7 加熱温度によるポゾラン反応性および圧縮強度実験

記号	加熱温度 (℃)	フェノールフタ レイン反応性	凝集-凝結 実験	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
K00	常温	× (赤色)	凝集(soluble)	27.2
K02	200	× (赤色)	凝集(soluble)	28.4
K04	400	× (赤色)	凝集(soluble)	31.9
K06	600	◎ (無色)	凝結(insoluble)	37.3
K08	800	◎ (無色)	凝結(insoluble)	43.0
K10	1000	× (赤色)	凝集(soluble)	31.1
K12	1200	× (赤色)	凝集(soluble)	28.3

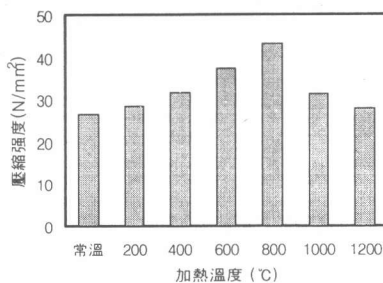


図-3 高嶺土の加熱温度による圧縮強度の変化

表-8 活性開始および活性終了の温度区間のモルタル圧縮強度(材令28日)

実験 記号	加熱温度 (℃)	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	実験 記号	加熱温度 (℃)	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
K40	400	31.0	K80	800	43.4
K45	450	31.2	K85	850	42.6
K50	500	35.8	K90	900	45.8
K55	550	37.3	K95	950	44.9
K60	600	37.4	KT	1000	31.1

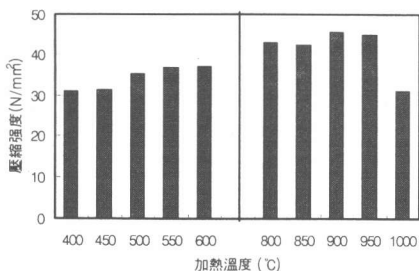


図-4 活性開始温度および活性終了温度区間による圧縮強度変化

#### 4.4 高嶺土の冷却方法による実験

高嶺土の冷却方法による実験結果を表-9に示した。冷却方法の種類は徐冷方式(温度加熱後炉中冷却)、空冷方式(温度加熱後気中冷却)、水冷方式(温度加熱後水中冷却)の3水準とした。

実験結果、冷却方法による圧縮強度は徐冷  $33.4\text{N/mm}^2$ 、空冷  $44.7\text{N/mm}^2$ 、水冷  $46.2\text{N/mm}^2$  で、空冷および水冷方式が徐冷方式より非常に高い圧縮強度を示した。したがって、高嶺土のポゾラン作用を極大化するためには、空冷方式および水冷方式を用いた急冷方法が効果があると判断できる。

表-9 冷却方法による効果 (材齢 28日)

実験記号	冷却方法	平均粒径サイズ( $\mu\text{m}$ )	加熱温度(°C)	加熱時間(分)	圧縮強度( $\text{N/mm}^2$ )
KR	徐冷	2	950	20	33.4
KA	空冷	2	950	20	44.7
KW	水冷	2	950	20	46.2

#### 4.5 高嶺土の活性化解析実験(XRD分析)

高嶺土の反応性有無の解析のため、加熱温度種別XRD分析実験結果を図-5～図-8に示した。

試料の調合は高嶺土と消石灰の比率を2.5:1の比率で、各温度条件(400°C, 600°C, 800°Cおよび1000°C)で加熱した後冷却した。ここに、水を添加してモルタルを製作しXRD分析を行った。

分析結果、加熱温度400°Cでは高嶺土と石灰の反応による生成物質が現われなかった。だが、高嶺土のHalloysiteと消石灰が現われた。しかし、活性化温度領域の加熱温度600°Cおよび800°CではHalloysiteのMeta-halloysite化および高嶺土の非晶質化によ

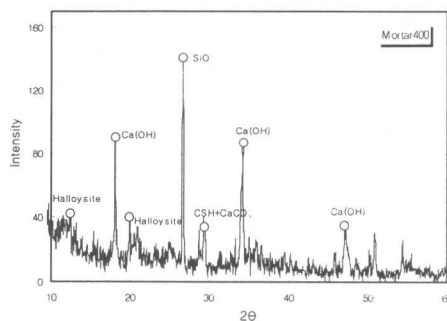


図-5 400°C(高嶺土と消石灰加熱後急冷)試料に水を混入したモルタルのXRD分析結果

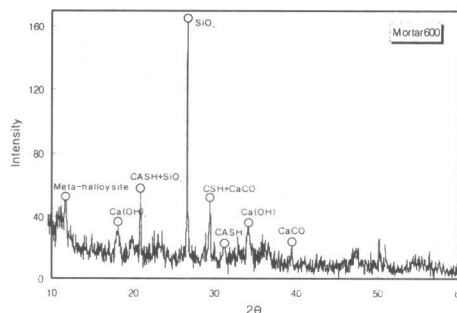


図-6 600°C(高嶺土と消石灰加熱後急冷)試料に水を混入したモルタルのXRD分析結果

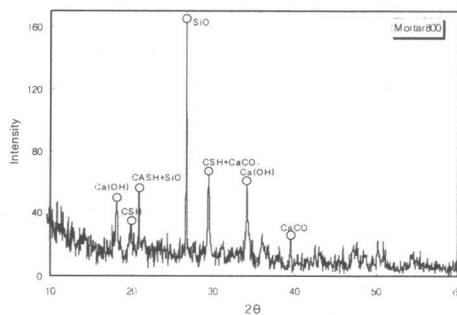


図-7 800°C(高嶺土と消石灰加熱後急冷)試料に水を混入したモルタルのXRD分析結果

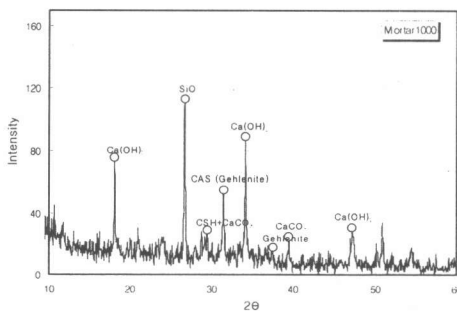
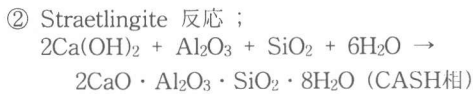
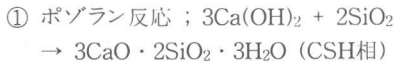


図-8 1000°C(高嶺土と消石灰加熱後急冷)試料に水を混入したモルタルのXRD分析結果

り、高嶺土の活性SiO<sub>2</sub>成分と石灰(Ca(OH)<sub>2</sub>)が化合するポズラン反応(CSH相の生成)および活性シリカとアルミナ成分が消石灰と化合するStraetlingite反応(CASH相の生成)が現われた。このような結晶相の生成はモルタルの圧縮強度を向上させるものと考えられる。

また、活性高嶺土と石灰の水和反応メカニズムを、①および②に示す。



加熱温度1000℃では、高温(1000℃以上)による高嶺土のシリカとアルミナが消石灰とともに熔融する固相反応によりCAS相が生成するため、水和時に生成するCSH相およびCASH相が減少したと考えられる。

## 5. セメント混和材への適用性実験

### 5.1 活性高嶺土の混入率と圧縮強度

活性高嶺土の混入率別実験の調査および圧縮強度(材令28日)の測定結果を表-10に示した。

実験結果から、活性高嶺土混入率の増加による圧縮強度が増加したものの、混入率20%以上では圧縮強度が減少することが確認された。したがって、活性高嶺土のモルタル適用時には適正混入率は5%~20%範囲であることが分かった。

### 5.2 耐塩性

耐塩性実験は、モルタルの塩化物イオンの浸透深さの測定を目的として、塩化ナトリウムの溶液を使用して、実験方法はJCIの「ポリマセメントモルタルの塩化物イオンの浸透深さ試験方法」により塩化物イオンの浸透深さを測定した。塩化物イオンの浸透深さ測定位置を図-10に示した。

活性および非活性の高嶺土混入モルタルの塩化物イオンの浸透深さ測定の結果は表-11および図-11に示した。活性高嶺土混入モルタル(AKM)は基準モルタル(P-M)と比較して塩化物イオンの浸透深さが35.8%減少した。また、非活性高嶺土混入モルタル

表-10 モルタル調合および圧縮強度の結果

実験記号	活性高嶺土混入率(%)	セメント(g)	高嶺土(g)	細骨材(g)	水(g)	圧縮強度(N/mm <sup>2</sup> )
KM00	0	500	0	1500	250	33.3
KM05	5	475	25	1500	250	39.2
KM10	10	450	50	1500	250	44.9
KM15	15	425	75	1500	250	46.3
KM20	20	400	100	1500	250	37.8
KM25	25	375	125	1500	250	36.0

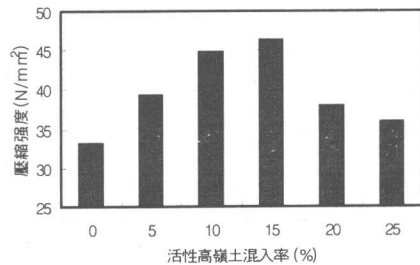


図-9 活性高嶺土混入率による圧縮強度の変化

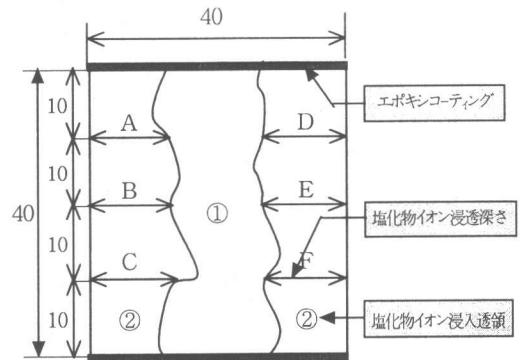


図-10 塩化物イオン浸透深さ測定位置(mm)

ル(NKM)は、基準モルタルと比較して塩化物イオンの浸透深さが3.4%増加した。したがって、活性高嶺土の混入はセメントモルタルの水密性増加による塩化物イオンなどの有害物の浸入防止効果があることが考えられる。

### 5.3 耐薬品性

本実験では活性高嶺土混入セメントモルタルの耐薬品性能の検証のために塩酸(HCl)侵食による質量減少率の測定結果を表-12に示した。活性高嶺土混入モルタル(AKM)は基準モルタル(P-M)より質量減少率が6.2%で、非活性高嶺土混入モルタル

表-11 活性および非活性の高嶺土混入モルタルの塩化物イオン浸透深さ 単位(mm)

		試料 1			試料 2			試料 3			全体平均
基準モルタル (P-M)	A	13.3			15.3			13.9			14.8
	B	14.7			16.0			15.8			
	C	15.3	14.5		14.7	15.0		14.9	14.9		
	D	15.4	(100%)		14.2	(100%)		16.0	(100%)	(100%)	
	E	13.5			16.0			13.7			
	F	14.8			13.8			15.1			
活性高嶺土混入モルタル (AKM)	A	10.2			8.9			10.2			9.5
	B	9.4			10.7			8.6			
	C	8.5	9.3		8.5	9.8		8.5	9.4		
	D	8.1	(64.1%)		10.1	(65.3%)		9.3	(63.1%)	(64.2%)	
	E	10.0			9.9			10.7			
	F	9.6			10.7			9.1			
非活性高嶺土混入モルタル (NKM)	A	13.3			15.5			15.5			15.3
	B	14.8			16.1			13.6			
	C	15.9	14.6		17.4	16.3		15.0	15.0		
	D	15.4	(100.7%)		15.2	(108.7%)		16.4	(100.7%)	(103.4%)	
	E	13.5			16.5			16.0			
	F	14.7			17.1			13.5			

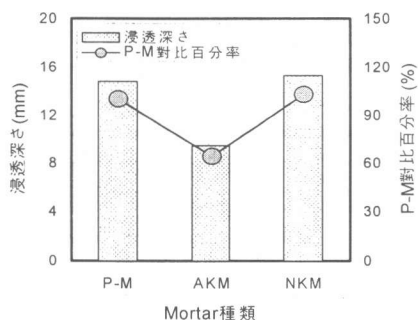


図-11 モルタル種類別塩化物イオン浸透深さ

(NKM)は基準モルタル(P-M)より質量が0.4%増加した。したがって、活性高嶺土の混入は耐薬品性能を増進させ酸などによる侵食防止性能向上に効果があると考えられる。特に、高嶺土の活性有無しにより、セメントモルタルの耐薬品性能に大きな差があると考えられる。

表-12 活性高嶺土と非活性高嶺土の耐薬品性の実験結果

実験記号	試料 1			試料 2			試料 3			平均減少率 (%)
	前質量 (g)	後質量 (g)	減少率 (%)	前質量 (g)	後質量 (g)	減少率 (%)	前質量 (g)	後質量 (g)	減少率 (%)	
P-M	535.7	409.1	23.6	542.6	411.3	24.2	539.3	410.9	23.8	23.9
AKM	547.5	450.1	17.8	537.8	440.5	18.1	546.8	452.8	17.2	17.7
NKM	539.3	404.3	24.3	548.1	417.1	23.9	531.2	400.5	24.6	24.3

## 6. まとめ

セメント混合用の活性高嶺土微粉末の製造に関する研究の結果をまとめると以下のとおりである。

- (1)高嶺土の適正粒子サイズは、圧縮強度の増加効果と粉砕の難易度および粉砕費用などを考慮すると2 $\mu$ m程度が有利になると考えられる。
- (2)高嶺土の最適加熱温度の範囲は、450℃～1000℃間に存在することが認められた。
- (3)活性高嶺土と石灰の水和反応の確認結果、ボゾラン反応とStraetlingite反応があることが認められた。
- (4)活性高嶺土をモルタルへ適用する場合、セメントの適正混入率は5%～20%範囲であることが分かった。
- (5)耐塩性および耐薬品性の実験結果から活性高嶺土の混入は、セメントモルタルの塩化物イオンなどの有害物の侵入防止効果および耐薬品性能の増進による酸などの侵食防止性能向上に効果があると考えられる。

## 参考文献

- 1) Michael A. Caldarone, Karen A. Gruber, and Ronal G.Burg : high-reactivity metakaolin : a new generation mineral admixture, Concrete International Nov. pp37-40.1994.
- 2) M.Frias:The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars, Cement and Concrete Research, 2000. Feb., pp. 209~216
- 3) A.M.Dunster:The pozzolanic reaction of metakaolin and its effects on Portland cement hydration, Journal of materials science 28, 2000. Apl., pp. 1345~1350
- 4) N.J.Coleman:The solid state chemistry of metakaolin-blinded ordinary Portland cement, Journal of materials science 35, 2000. Jun., pp. 2701~2710
- 5) 金文漢,黄惠柱,崔熙容:セメント混合用の活性高嶺土粉末物質およびその製造方法,韓国建資材実験研究員,建資材2月号.pp36-54.2000.
- 6) 文喜秀:粘土鉱物学,民音社,1996.3.
- 7) KS規準案:韓国工業標準協会,1998.
- 8) 笠井芳夫:コンクリートの実験方法,技術書院,1996. pp.179, 214.