論文　メタカオリン含有人工ポゾランを用いたコンクリートの強度発現性および塩分浸透抵抗性に関する研究

山本　大介[*1]・佐川　康貴[*2]・坂口　伸也[*3]・柏木　武春[*4]

要旨：現在，コンクリートの高耐久化を目指し，メタカオリン含有人工ポゾランの開発が進められている。本研究では，メタカオリン含有人工ポゾランを普通ポルトランドセメント，および高炉セメントに混和したコンクリートを作製し，その強度発現性，および塩分浸透抵抗性について検討を行った。その結果，メタカオリン含有人工ポゾランを混和した場合，その混和割合の増加とともに早期圧縮強度および塩分浸透抵抗性が向上することが確認された。

キーワード：メタカオリン含有人工ポゾラン，圧縮強度，電気泳動定常法，実効拡散係数，塩分浸透抵抗性

1. はじめに

我が国で供用される社会基盤構造物の多くは高度経済成長期に建設されたものであり，近年その老朽化に伴う維持管理費の増大が懸念されている。重ねて将来の社会情勢を鑑みるに，人口減少・高齢化社会による歳入減少が懸念され，社会基盤構造物のライフサイクルマネジメントの適正化がますます重要視されている。このような背景を受け，現在では橋梁長寿命化修繕計画が求められるなど，ライフサイクルコストの適正化が求められるようになった。同様の理由により，今後新設される社会基盤構造物に対しては，ライフサイクルコストの適正化を目指した高耐久なコンクリートが求められている。

上記の背景を受け，本研究ではコンクリート材料の高耐久化を目指し，現在開発途中である混和材料メタカオリン含有人工ポゾラン（以下，MKP）を用いたコンクリートに着目し，実験的検討を行った。MKP とは，石炭脈石と炭酸カルシウムを混合したものを焼成し，徐冷した後に，フライアッシュ，高炉スラグ微分末，石膏を加え粉砕することで生成される人工ポゾラン混和材料である。既往の研究では，この MKP を混和材として用いたコンクリートについて，圧縮強度の向上[1)]，ASR の抑制[2)]，耐硫酸抵抗性の向上[3)]および塩分浸透抵抗性の向上の効果[4)]があると報告されている。

そこで本研究では，普通ポルトランドセメント（以下，C），高炉セメント B 種（以下，BB）をベースセメントとし，MKP を混和材として用い，圧縮強度発現性，塩分浸透抵抗性について検討を行った。

2. メタカオリン含有人工ポゾランおよび使用材料

MKP は，**写真-1** に示すように灰白色をした粉体である。「ウルトラピクノメーター法」による密度は 2.75g/cm^3，JIS R 5201「セメントの化学分析方法」に準拠し求めた比表面積は 9030cm^2/g である。また，MKP，C および BB のレーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置による測定結果を**図-1** に示す。測定結果より MKP の平均粒径は 8.96μm であり，粒子分布および平均粒径から普通ポルトランドセメント粒子（平均粒径 18.33μm）や BB セメント粒子（平均粒径 20.28μm）に比べ，非常に細かい粉体であることがわかる。

写真-1　メタカオリン含有人工ポゾラン（MKP）

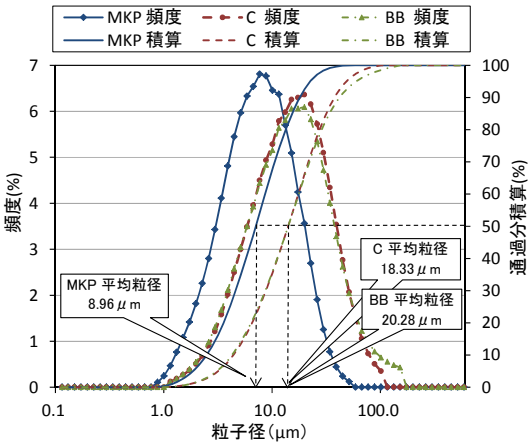

図-1　MKP, OPC および BB　各粒子分布測定結果

*1 九州大学大学院　工学府　建設システム工学専攻　技術職員　修士（理学）　（正会員）
*2 九州大学大学院　工学研究院　社会基盤部門　准教授　博士（工学）　（正会員）
*3 前田建設工業株式会社
*4 株式会社柏木興産

表-1　蛍光 X 線分析　MKP 化学成分分析結果（%）

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl	K_2O	CaO	TiO_2	Mn_2O_3	Fe_2O_3
0.00	1.04	14.49	52.37	0.00	7.56	0.00	1.05	20.90	0.65	0.06	1.88

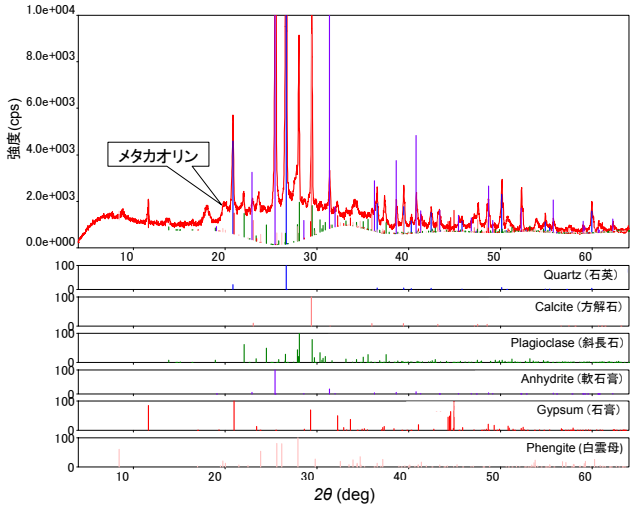

図-2　粉末 X 線回折　MKP 分析結果

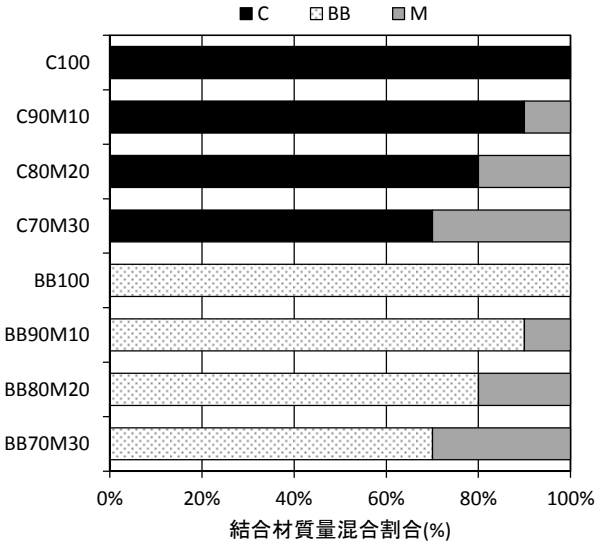

図-3　結合材混合割合（質量%）

表-2　WPPF 法による定量結果(%)

Quartz（石英）	Calcite（方解石）	Plagioclase（斜長石）	Anhydrite（硬石膏）	Gypsum（石膏）	Phengite（白雲母）
7.7	2.1	60	27.7	0.7	1.7

表-3　MKP10%置換　活性度指数

	圧縮強度(N/mm^2)				活性度指数(%)			
材齢	1日	7日	28日	91日	1日	7日	28日	91日
基準モルタル	17.1	45.1	63.3	71.4	100.0	100.0	100.0	100.0
MKP 10%内割り	14.6	45.3	63.2	72.0	85.4	100.4	99.8	100.8

次に，MKP の蛍光 X 線分析による化学成分分析結果を**表-1** に示す。また粉末 X 線回折を行い，各鉱物の定量分析を行うことを目的に WPPF（Whole Powder Pattern Fitting）法による多重ピーク分離を行い，分析を行った。これらの分析結果を，各鉱物成分のピークとともに**図-2** に，定量分析結果を**表-2** に示す。上記の測定結果より，MKP は SiO_2 や CaO，Al_2O_3 を主成分とし，メタカオリン鉱物を含有し，かつ非晶質を含む粉体であることがわかる。そのためポゾラン活性を有する可能性が考えられる。既往の研究では，MKP はセメント中の水酸化カルシウム（CH）と急速に反応し，C-S-H や C-A-H を生成するポゾラン反応性を有すると報告されている [3)]。なお，事前の検討で MKP をセメント質量に対し 10%内割り置換する条件でモルタルを用いた活性度試験を行い，**表-3** の結果を得た。このことからも MKP はポゾラン活性を有する混和材であることがわかる。なお，本研究では**表-4** に示す材料を用いてコンクリートを作製した。

3. コンクリート配合およびフレッシュ性状

3.1 コンクリート配合

本研究で設定した，ベースセメントと MKP の質量混合比を**図-3** に示す。ここで，結合材の記号はそれぞれ C：普通ポルトランドセメント，BB：高炉セメント B 種，M：MKP である。この結合材混合割合にて，水結合材比

表-4　コンクリート使用材料

材料		種類	記号	品質
結合材	セメント	普通ポルトランドセメント	C	密度3.16g/cm^3，比表面積3220cm^2/g
		高炉セメントB種	BB	密度3.04g/cm^3，比表面積3780cm^2/g C：BFS = 55：45
	混和材	MKP	M	密度2.75g/cm^3，比表面積9030cm^2/g
細骨材		細砂	－	海砂，表乾密度2.56g/cm^3
		砕砂	－	石灰石砕砂，表乾密度2.68g/cm^3
粗骨材		砕石2005	－	石灰石砕石，表乾密度2.70g/cm^3
混和剤		AE減水剤	－	有機酸系誘導体
		AE減水剤（高機能タイプ）	－	リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸系化合物の複合体
		AE剤	－	アルキルエーテル型陰イオン界面活性剤

表-5　コンクリート配合

水結合材比	配合名	単位量(kg/m^3)								混和剤(g/m^3)		フレッシュ性状		
		水	結合材				細骨材		粗骨材	AE減水剤	AE剤	スランプ(cm)	空気量(%)	コンクリート温度(℃)
		W	C	BB	F	M	細砂	砕砂	砕石					
W/B =40%	C100(40)	160	400	0	0	0	156	654	980	300	6.0	9.0	4.0	18.9
	C90M10(40)	160	360	0	0	40	156	651	977	200	14.0	8.5	5.5	18.3
	C80M20(40)	160	320	0	0	80	156	651	977	600	18.0	9.5	5.4	18.1
	C70M30(40)	160	280	0	0	120	154	649	972	800	22.0	8.5	5.1	18.1
	BB100(40)	160	0	400	0	0	154	649	975	300	12.0	9.5	4.8	18.1
	BB90M10(40)	160	0	360	0	40	154	649	972	400	18.0	7.5	4.4	19.2
	BB80M20(40)	160	0	320	0	80	154	649	972	600	25.9	7.0	4.2	19.5
	BB70M30(40)	160	0	280	0	120	154	649	967	※280	18.0	7.0	3.5	19.8
W/B =50%	C100(50)	160	320	0	0	0	161	678	1021	240	4.9	8.0	4.3	24.4
	C90M10(50)	160	288	0	0	32	161	678	1015	319	9.6	9.0	5.1	24.8
	C80M20(50)	160	256	0	0	64	161	675	1015	319	14.5	8.5	4.9	24.7
	C70M30(50)	160	224	0	0	96	161	673	1013	481	16.0	8.5	4.8	24.8
	BB100(50)	160	0	320	0	0	161	675	1013	240	8.1	9.5	4.6	23.8
	BB90M10(50)	160	0	288	0	32	161	673	1010	320	14.4	9.5	4.8	14.5
	BB80M20(50)	160	0	256	0	64	161	673	1010	320	19.1	9.0	5.0	14.2
	BB70M30(50)	160	0	224	0	96	161	670	1007	480	19.1	9.5	4.4	14.0

※ AE減水剤（高機能タイプ）を使用

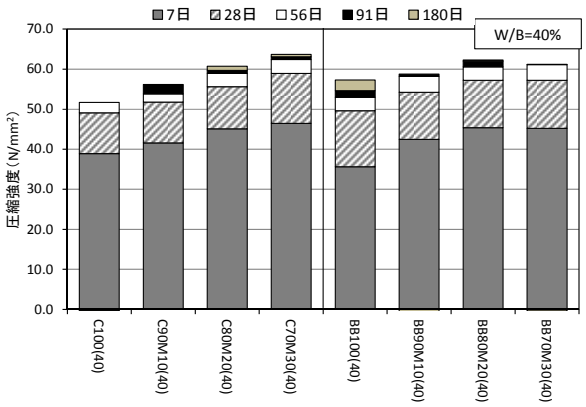

図-4　各材齢の圧縮強度試験値（W/B=40%）

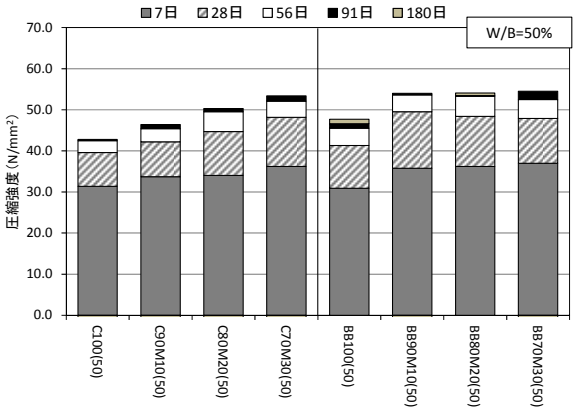

図-5　各材齢の圧縮強度試験値（W/B=50%）

W/B=40%，および W/B=50%のコンクリート供試体を作製した。配合を**表-5** に示す。なお，C100 と BB100 を基準配合とし，MKP の混合割合を変化させた時の強度特性，塩分浸透抵抗性について検討した。供試体は φ100×200mm 円柱供試体とし，打設後 24 時間 20℃気中で静置した後に脱型し，所定の材齢まで 20℃標準水中養生を行った。

なお，コンクリート配合設計については，単位水量 160kg/m^3，細骨材率 s/a=45.6%を共通事項とし，目標スランプ 8±2.5cm，目標空気量 4.5%±1.5%となるよう AE 減水剤，AE 剤にて調整を行い，配合を決定した。

3.2 フレッシュ性状

表-5 中の基準配合 C100 と C90M10, C80M20, C70M30, また基準配合 BB100 と BB90M10，BB80M20，BB70M30 の添加混和剤量とスランプ値，空気量を比較すると，MKP の混和割合が増加するごとに，同一ワーカビリティーを得るための AE 減水剤，AE 剤量も増加していることがわかる。これは，MKP の平均粒径が小さいため，MKP を混和したコンクリート中に含まれる，粉体に由来する保水力が増大し，その結果，同一単位水量の条件でワーカビリティーが低下したため，と推測される。そのため，MKP を混和材として用いた場合，スランプと空気量は減少するが，それらは AE 減水剤などの混和剤量の調整や，その種類の選定によって調節可能な範囲であることがわかった。

4. コンクリート強度特性

コンクリートの圧縮強度試験を材齢 7 日，28 日，56 日，91 日，180 日にてそれぞれ 3 本行い，その平均値を圧縮強度とした。各配合，材齢における圧縮強度について，W/B=40%の場合を**図-4** に，W/B=50%の場合を**図-5** に示す。また，**図-6**，**図-7** に，下から順に「7 日強度」，「7～28 日の強度増加量」，「28 日～56 日の強度増加量」，「56 日～91 日の強度増加量」，「91 日～180 日の強度増加

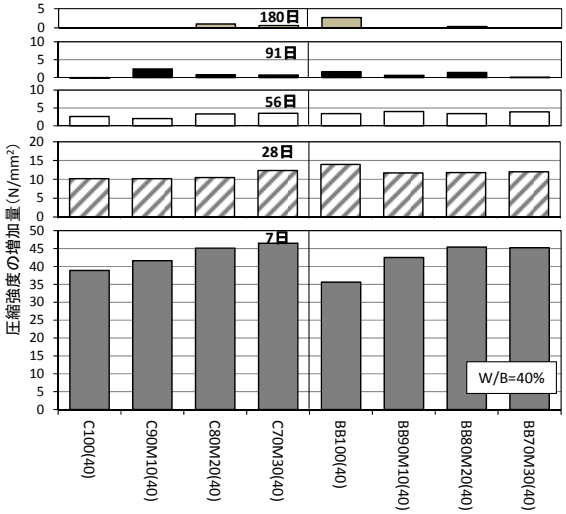

図-6　各材齢間の圧縮強度増加量（W/B=40%）

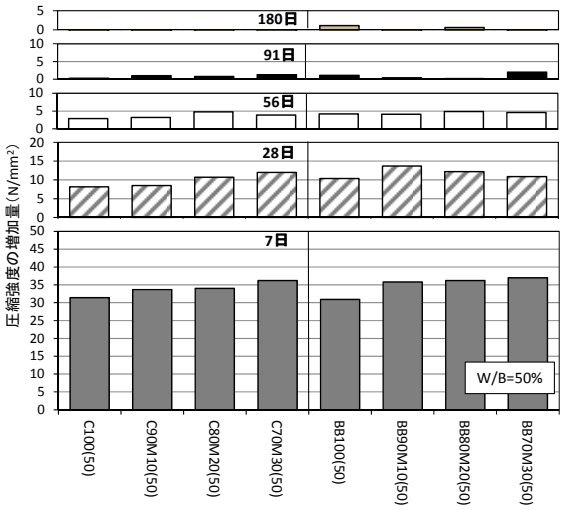

図-7　各材齢間の圧縮強度増加量（W/B=50%）

量」を示す。

まず, C に MKP を混和した C90M10, C80M20, C70M30 に着目する。W/B=40%の場合, W/B=50%の場合ともに, 材齢 7 日までの早期強度の増進が C100 に比べて大きく, その割合は MKP の混和割合増加とともに大きい。しかし，材齢 28 日以降の強度増進と MKP の混和割合とには明確な関係は見られなかった。なお，C に MKP を混合したコンクリートの材齢 180 日の圧縮強度は, C100 に比べ 10%～20%の強度増加を示しており，その値は MKP 混和割合が高いほど大きい。このことより，C に MKP を混和した場合，材齢 7 日までの早期材齢では MKP は水和活性に寄与するが，中・長期強度では寄与しないことがわかる。しかし早期材齢の強度増進が長期材齢圧縮強度に影響を及ぼすため，MKP 混和割合が大きいほど，材齢 180 日圧縮強度が大きい結果となった。

次に BB に MKP を混和した BB90M10，BB80M20，BB70M30 に着目する。ベースセメントが C の場合と同様に, W/B=40%の場合, および W/B=50%の場合ともに, 材齢 7 日までの早期強度は BB100 よりも大きく, その増加量は MKP 混合割合が高いほど大きい。しかし，その増加量は C の場合よりは小さい結果であった。なお，C と同様に材齢 28 日以降の強度増進と MKP の混和割合とには明確な関係は見られなかった。よって，MKP の早期強度増加の寄与の程度は異なるものの，C と同様に早期材齢では MKP は水和活性に寄与するが，中・長期強度では寄与しないことが確認された。

なお，材齢 180 日の圧縮強度は，W/B=50%の場合は MKP の混和率に関わらず同等の値を示すが，いずれも BB100 よりも大きい結果となった。W/B=40%の場合についても，MKP を混和したものがいずれも BB100 よりも大きく，BB80M20 が BB70M30 より若干大きいものの，ほぼ MKP 混合割合の増加とともに大きい結果となった。

5. MKP 混和コンクリートの塩分浸透抵抗性（電気泳動法）

MKP を混和したコンクリートの塩分浸透抵抗性について検討するため，JSCE-G571-2003「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法」に基づき供試体を作製し，実効拡散係数を求めた。

供試体は 28 日標準水中養生後，コンクリートカッターにて φ100×50mm の試験片を切り出し, 試験片をゴム枠に設置し止水処理を施した。その後，蒸留水中に浸漬し，真空ポンプを用いて減圧吸水を 3 時間施し，さらに 24 時間水中に静置させた後，電気泳動セルに設置した。その後，温度 20℃の室内にて，直流安定化電源を用いて電極間に 15V 電圧を印可し, 試験中は NaOH 側では塩化物イオンが 0.005mol/L を上回らない様，また NaCl 側では塩化物イオン濃度が 0.45mol/L を下回らない様，適宜溶液を交換した。また，実効拡散係数は以下の式(1)，式(2)を用いて算出した。

$$J_{Cl} = \frac{V}{A} \cdot \frac{\triangle C_{Cl}}{\triangle t} \tag{1}$$

$$D_e = \frac{J_{Cl} \cdot R \cdot T \cdot L}{|Z_{Cl}| \cdot F \cdot C_{Cl} \cdot (\triangle E - \triangle E_C)} \times 100 \tag{2}$$

ここで，J_{Cl}：塩化物イオンの定常状態における流速(mol/cm^2・年)，V：陽極側の溶液体積(L)，A：供試体断面積(cm^2)，$\triangle C_{Cl}/\triangle t$：陽極側塩化物イオンの増加割合((mol/L)/年)，De：実効拡散係数(cm^2/年)，R：気体定数(8.31J/(mol・K))，T：絶対温度測定値(K)，Z_{Cl}：塩化物イオンの電荷(=-1)，F：ファラデー定数(96,500C/mol)，C_{Cl}：陰極側の塩化物イオン濃度測定値(mol/L)，$\triangle E$-$\triangle E_C$：供

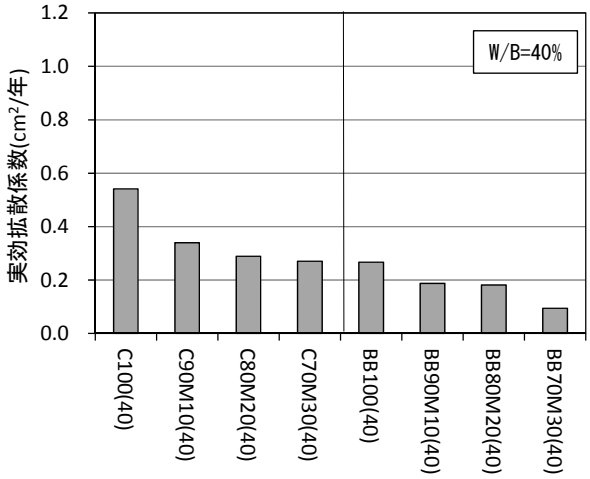

図-8　実効拡散係数（W/B=40%）

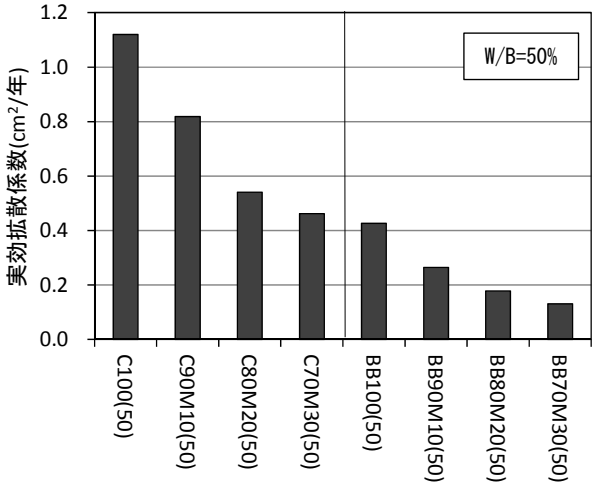

図-9　実効拡散係数（W/B=50%）

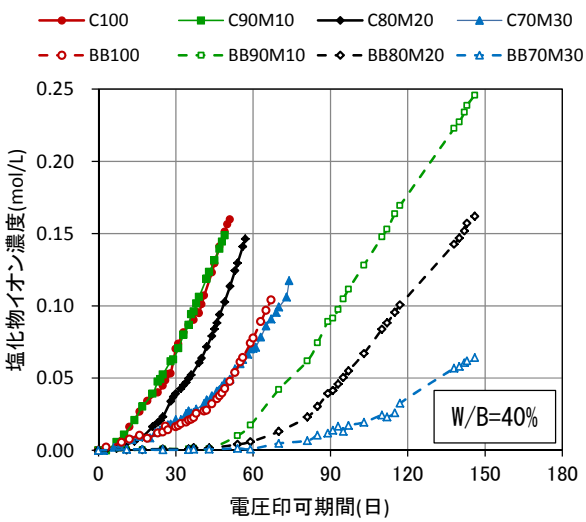

図-10　陽極側塩化物イオン濃度経時変化（W/B=40%）

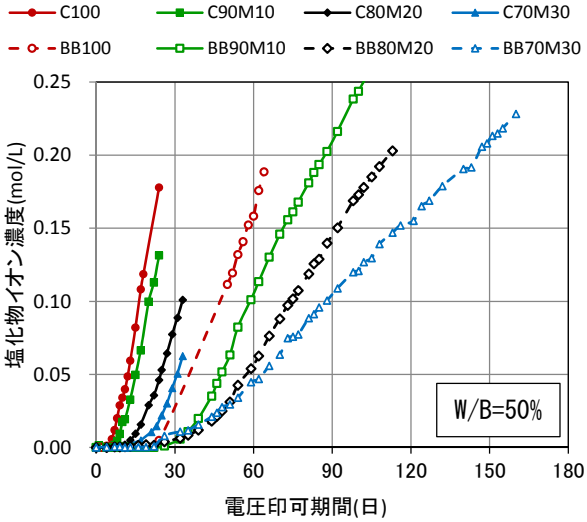

図-11　陽極側塩化物イオン濃度経時変化（W/B=50%）

試体表面間の測定電位(V)，L：供試体厚さ(mm)である。

図-8 に W/B=40%の実効拡散係数を，図-9 に W/B=50%の実効拡散係数をそれぞれ示す。図より，W/B=40%と W/B=50%で各結合材混合割合の大小関係の傾向は全体的に同様であるが，W/B=40%の方が小さい実効拡散係数となっていることがわかる。また，ベースセメントとして BB を用いた方が，C に比べ実効拡散係数が小さい。

MKP を C に混和した C90M10，C80M20，C70M30 に着目すると，W/B=40%，W/B=50%のどの結合材混合割合でも C100 よりも小さく，また MKP の混合割合の増加とともに実効拡散係数が小さくなることがわかる。また BB に MKP を混和した BB90M10，BB80M20，BB70M30 に着目すると，ベースセメント C の場合と同様，BB100 より実効拡散係数は小さく，また MKP 混合割合の増加とともに実効拡散係数は小さい結果となった。また，全配合中で W/B=40%，BB70M30 の実効拡散係数が最小となり，塩分浸透抵抗性に最も優れた配合であることがわかった。

ここで，C および BB と MKP を混和したものについて，電気泳動における電圧印可期間と陽極側塩化物イオンの経時変化を図-10（W/B=40%），図-11（W/B=50%）に示す。これらの図より，ベースセメントが C の場合でも BB の場合でも，MKP 混和割合を増加させた場合，定常状態に至るまでの立ち上がり期間が長くなることがわかる。特に BB をベースセメントとした BB90M10，BB80M20，BB70M30 に着目すると，W/B=50%でも立ち上りまで 30 日を要したが，W/B=40%ではその 2 倍の 60 日を要している。なお実効拡散係数の結果から，立ち上がり期間が長いものほど実効拡散係数は小さい結果となった。

ここで定常状態に至るまでの立ち上がり期間の長さは，コンクリートの塩化物イオン固定化能力を反映して

いる[5]。通常，電気泳動法による実効拡散係数は，立ち上り後の曲線の傾きなどから算出されるため，塩化物イオン固定化能力については評価されない。しかし，MKP を混和した場合の立ち上がり期間の長さを考慮すると，実効拡散係数で評価される塩分浸透抵抗性に加え，塩化物イオン固定化能力も高いことが伺える。

これら MKP を混和したコンクリートの実効拡散係数が小さく，塩化物イオン固定化能力が高い理由として，MKP のポゾラン反応によるコンクリートの緻密化と，ポゾラン反応生成物が塩化物イオン固定化能力向上に寄与した可能性が挙げられる[6]。また BB に MKP を混和した場合，MKP のポゾラン反応に加え高炉スラグ微粉末の潜在水硬性も発現するため，ベースセメントが C の場合に比べさらに緻密化され，塩化物イオン固定化能力も高くなったと考えられる。これらの事象については，今後詳しく検討する予定である。

以上の実験結果より，強度発現性および塩分浸透抵抗性の観点から，本実験の範囲内においてはベースセメントを BB とし MKP を混和する結合材混合方法が最も優れた性能を発揮する配合条件であることがわかった。

6. まとめ

本論文では，普通ポルトランドセメント，高炉セメント B 種をベースセメントとした場合の，メタカオリン含有人工ポゾラン混和コンクリートを用いて実験を行った。メタカオリン含有人工ポゾラン混合割合をパラメーターとしてコンクリートの圧縮強度特性，および塩分浸透抵抗性について検討を行った。本実験で得られた知見を以下にまとめる。

(1) メタカオリン含有人工ポゾランは，メタカオリンを含み，SiO_2 や CaO，Al_2O_3 を主成分とする，非晶質成分を有する非常に細かい粉体である。モルタル試験による活性度も確認されることから，コンクリート用混和材として使用可能であることが示された。

(2) MKP を混和材として用いた場合，混和割合の増加に伴いスランプと空気量は減少するが，それらは AE 減水剤などの混和剤量の調整や，その種類の選定によって調節可能な範囲であることがわかった。

(3) MKP を混和材としたコンクリートの圧縮強度は，ベースセメントが普通ポルトランドセメント，高炉セメント B 種の場合の双方で，材齢 7 日までの早期圧縮強度の増進が基準配合に比べて大きく，その割合は MKP の混和割合増加とともに大きくなることがわかった。しかし，材齢 28 日以降の強度増進と MKP の混和割合とには明確な関係は見られなかった。

(4) MKP を混和材としたコンクリートの電気泳動による実効拡散係数は，ベースセメントが普通ポルトランドセメント，高炉セメント B 種の場合の双方で，MKP 混和割合の増加に伴い小さくなることがわかった。また，MKP 混合割合が高いほど，コンクリートの塩分固定化能力も高くなることがわかった。

謝辞　本研究は「メタカオリン含有人工ポゾラン（MKP）実用化共同研究会」における研究成果の一部である。本研究を遂行するに当たって，九州大学大学院工学府　山下祐司君および工学部　梅山寛崇君の協力を得た。

参考文献

1) 江口康平，武若耕司，山口明伸，畠山優成：メタカオリン含有人工ポゾランと普通セメントおよび各種混和材料を混合した三成分系セメントペーストの強度特性，土木学会第 69 回年次学術講演会概要集，pp.413-414，2014

2) 田中暁大，山下祐司，佐川康貴，濵田秀則：メタカオリン含有人工ポゾランを混和したモルタルのアルカリシリカ反応による膨張挙動に関する研究，土木学会第 69 回年次学術講演会概要集，pp.409-410，2014

3) 江口康平，武若耕司，山口明伸，畠山優成：メタカオリン含有人工ポゾランを利用したモルタルの硫酸抵抗性に関する検討：コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，pp.226-pp231，2014

4) 江口康平，武若耕司，山口明伸，久徳貢大：海洋環境下に 3 年間暴露した人工ポゾランを用いたコンクリートの耐久性に関する検討：コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.682-pp687，2014

5) 烏田慎也，佐川康貴，山時翔，濵田秀則：電気泳動法の実効拡散係数と浸漬法の見かけの拡散係数との関係に関する実験的考察：コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，pp.859-pp864，2013

6) 三浦正純，一色正広，武知隆男，上田隆雄：フライアッシュの塩素固定能力に関する基礎研究：コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.851-pp856，2011