

## 学位論文の要旨

氏名

江口 康平

学位論文題目

メタカオリン含有人工ポゾランを利用したコンクリートの  
品質改善に関する基礎的研究

近年、人類の活発な産業活動によって産業廃棄物の排出量が増加しており、建設産業の分野でも産業廃棄物の有効利用が推奨されている。その中でも、製鉄所から排出される高炉スラグ微粉末や、石炭火力発電所から排出されるフライアッシュといった産業廃棄物はコンクリート混和材として広く使用されている。これらを使用したコンクリートは、高い耐久性が得られる反面、若材齢時の強度が低下する問題がある。一方、中国において小型の高炉から排出される除塵灰と呼ばれる産業廃棄物がある。既往の研究より、これをセメントに混合することでコンクリートの初期強度を向上出来ることが判明しており、同国内では実際に使用されていた。しかし、中国の近代化に伴い、小型の高炉が減少し採取が困難になることが予想された。そこで石炭灰や炭鉱ボタ等の産業廃棄物を利用し、除塵灰を模して製造されたものが本研究で主題であるメタカオリン含有人工ポゾランである。この材料は除塵灰のようにセメントの初期強度を向上することが期待されるが、実際の品質改善効果については十分に明らかとなっていない。

そこで本論文では、メタカオリン含有人工ポゾランを利用したコンクリートおよびモルタル供試体を用いて、強度特性、収縮特性、塩害や中性化に対する耐久性および化学的侵食抵抗性に関する実験的検討を行い、メタカオリン含有人工ポゾランの品質改善効果、および最適な適用方法について提案するものとした。

本論文は、以下に示すように8章からなる。

第1章は、過去から現在に至るまでのコンクリートに要求される性能の変遷を時代に沿って記述し、コンクリートの性能を向上出来る可能性を有するメタカオリン含有人工ポゾランの開発の経緯について述べ、セメントにこの材料を混合する有意性を説明することで背景と目的とした。

第2章は、本論文で使用した、メタカオリン含有人工ポゾランおよびその前身となった除塵灰の製造方法、物性、化学組成等の諸性能について検討を行い、コンクリート中での反応メカニズムについて検討を行った。また、現在、コンクリート用混和材料として広く使用されている高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを用いたコンクリートの特徴について既往の研究を整理し、それらが有する長所と問題点をそれぞれ提示した。

第3章は、コンクリートの品質を表す重要なパラメーターの一つである圧縮強度に着目して、メタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートを作製し、品質改善効果が得られる配合バランスについて検討を行った。その結果、以下の結論が得られた。

- ・メタカオリン含有人工ポゾラン、普通セメント、高炉スラグ微粉末を適切な割合で混合することで、100-400nmの細孔を減少させ、緻密化することで高炉セメントB種コンクリートの長所である長期強度を損なうことなく初期強度を改善できる。

・フライアッシュセメントに混合した場合、初期・長期共に強度改善には至らなかった。これは、フライアッシュ、メタカオリン含有人工ポゾラン、いずれの材料もポゾラン材料であることから、セメント中の水酸化カルシウムが不足し、十分な反応が生じなかったことが原因と考えられる。

第4章では、コンクリートに生じる初期欠陥の中でも、耐久性に与える影響度の大きい乾燥収縮特性についての検討を行った。メタカオリン含有人工ポゾランを混合することでコンクリートの緻密化を図り、メタカオリン含有人工ポゾランの品質向上効果を乾燥収縮試験の結果を基に評価した。その結果、以下の事が明らかとなった。

- ・メタカオリン含有人工ポゾランを混合することでコンクリートの乾燥収縮に対する抵抗性を向上することが出来る。特に、収縮抵抗性の低い高炉セメントに混合した場合、普通セメントコンクリートと同程度まで改善できることを確認した。

第5章では、沿岸環境を想定した塩害と中性化の複合作用する促進環境を作製し、メタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートの塩分浸透性、中性化および鉄筋腐食に対する抵抗性に関して検討を行った。また、その際のパラメーターとして、結合材の配合バランスや初期養生期間を変化させその影響についても確認し、以下に得られた知見を示す。

- ・メタカオリン含有人工ポゾランを混合することでコンクリートの遮塩性を向上出来る。
- ・メタカオリン含有人工ポゾランを混合することで、相対的にセメント量が低下することや、ポゾラン反応によりセメント中の水酸化カルシウムが消費されるため、中性化に対する抵抗性は低下する。
- ・塩害と中性化が複合作用した場合、中性化によって表層部に濃縮していた塩分が内部へ移動し、コンクリートの防食効果が低下する可能性がある。
- ・十分に養生を行い、コンクリート内部を緻密化させることで中性化抵抗性をある程度回復できる。

第6章では、第5章で行った塩害と中性化の促進試験の結果を踏まえ、メタカオリン含有人工ポゾランを高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュセメントと併用した三成分系コンクリートを実海洋環境に暴露することでコンクリート中に埋設された鋼材の実環境下における防食効果に関して検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ・促進試験の時ほど顕著ではないが、実環境下においても中性化抵抗性は幾分劣る。
- ・メタカオリン含有人工ポゾランを混合することで、塩分浸透抵抗性は大きく向上する。
- ・高炉セメントにメタカオリンを混合する場合、結合材中のセメント割合が低下することから、僅かな塩分の浸透で腐食が生じる可能性があった。

第7章では、下水道や温泉環境で見られる酸性環境での適用性を検討するため、配合バランスや初期養生条件を変化させたメタカオリン含有人工ポゾラン混合モルタルを作製し、硫酸塩溶液および硫酸溶液に浸せきすることでその抵抗性および反応メカニズムについて検討を行った。その結果、以下の結果が得られた。

- ・メタカオリン含有人工ポゾランを混合することで、高炉セメントの耐硫酸塩性を向上することが出来る。
- ・メタカオリン含有人工ポゾランを混合することで、モルタル内部の水酸化カルシウムを消費することや、緻密化により硫酸抵抗性が向上する。

第8章では、これら一連の結果を総括し、メタカオリン含有人工ポゾランのコンクリートに対する品質改善効果を評価し、最適な適用方法について提案する。

## Summary of Doctoral Dissertation

Title of Doctoral Dissertation:

Fundamental Study on Quality Improvement of Concrete

by Using Artificial Pozzolan Based on Metakaolin

Name: Eguchi Kohei

Recently, increase in industrial waste due to human activity which causes destruction of environment has been a concern. Therefore construction industry is strongly recommended to use industrial waste, such as blast furnace slag (here in after called “GGBS”) and fly ash (here in after called “FA”) more effectively to reduce industrial waste. Previous research reported that GGBS concrete or FA concrete has high resistance to chloride attack, chemical erosion and other deteriorations. However, blended concretes have some disadvantages compared to ordinary Portland cement concrete, like lower initial strength and higher dry shrinkage. Therefore, for wider use of GGBS and FA, it is necessary to avoid such problems. On the other hand, in order to solve those problems, firstly, blast furnace fume (here in after called “BFF”) was examined. BFF is obtained by collecting the gas discharged from small blast furnaces in China. It has pozzolanic reactivity that can be expected to generate Calcium Silicate Hydrates and Calcium Aluminate Hydrates by its rapid reaction with  $\text{Ca(OH)}_2$  present in concrete in early age. According to previous experimental results, it is possible to improve not only the initial strength but also resistance against chloride penetration of GGBS concrete by adding BFF. However, continuous produce of BFF cannot be expected anymore, because of reduction of the gas emissions from the blast furnaces in China due to recent modernization of the system.

Recently, as an alternative material to BFF, an artificial pozzolanic material made of coal mines and coal ash, etc. has been developed having similar characteristic with BFF. This material is called Artificial Pozzolan Based on Metakaolin (here in after called “MKP”).

The present research aims at confirming the effect of improvement in physical and chemical properties of GGBS concrete and FA concrete, such as compressive strength, drying shrinkage, and resistance against neutralization, chloride ingress and chemical erosion, by using MKP.

This doctoral dissertation consists of 8 main chapters and the contents of each chapter are briefly explained as follows;

Chapter 1 includes the general background and objective of the study. Composition of the dissertation is also described here.

Chapter 2, explains the manufacturing method, physical property and chemical composition of MKP. In addition, this chapter presents the advantages and disadvantages of concrete using FA and GGBS.

Chapter 3, Compressive strength test was carried out to select optimum replacement ratio of MKP by focusing on compressive strength which is a parameter representative of concrete quality. As a result,

followings were obtained.

- By replacing optimum ratio of binder with MKP, initial strength of GGBS concrete can be improved, maintaining the long term strength as same level with GGBS concrete.

- In the case of FA concrete using MKP, initial and long term strength was lower. This is because; MKP and FA both have pozzolanic reactions, which results in insufficient amount of calcium available for reaction.

In chapter 4 presents the confirmation of effect of improvement in dry shrinkage property of concrete using MKP, which using MKP aims to be denser. As a result, followings were obtained.

- Drying shrinkage of concrete can be reduced by using MKP, due to early pozzolanic reaction and latent hydraulicity by MKP in concrete. Especially, in case of GGBS concrete using MKP, dry-shrinkage reduces to same level as ordinary Portland cement concrete.

In the chapter 5, accelerate test for confirming durability of concrete using MKP such as salt attack, neutralization and rebar corrosion, which simulate coastal environment is discussed. In addition, it was also confirmed that changing the initial curing period and mixing ratio of the binder affected durability. Following results were obtained from experiments;

- Concrete mixed with MKP can improve resistance to salt attack.
- It should be considered that MKP concrete may be affected easily by neutralization. this is because of reduction in cement amount in addition to reduction of calcium hydroxide due to pozzolanic reaction.
- If the neutralization and salt damage were combined, there is a possibility that fixed salt which has been concentrated in the surface layer portion by the neutralization is moved to the inside, thereby, anti corrosion effect of the concrete is reduced.
- Resistance to neutralization can be recovered by extending curing period which makes more dense condition in concrete.

In Chapter 6, durability test in actual marine environment in reference to results of the neutralization and salt attack in Chapter 5 is presented. Concretes are made with three component cement mixed with MKP, GGBS or FA and ordinary cement. Specimens are examined for rebar corrosion protection and chloride penetration in the actual environment. Following results were obtained.

- It is not as pronounced as in the case of accelerated test, but neutralization resistance is inferior in marine environment.
- By mixing MKP, chloride ion penetration resistance is improved greatly.
- When GGBS concrete is made with MKP, since the proportion of cement in the binder is reduced, it has risk of corrosion for slight penetration of chloride ion.

Chapter 7. In order to examine the applicability of blended concrete in acidic zone seen in hot spring environments or sewerage, MKP is used in making mortar specimens with varying initial curing conditions and mix proportion and immersed in sulphate. The resistance against sulphate attack and the reaction mechanism has been analyzed. From the experimental results,

- it is confirmed that it is possible to improve the sulfate resistance of GGBS cement by mixing MKP.

Chapter 8 includes the general conclusions of this study and recommendations and scope for further study.