

石灰石微粉末専門委員会報告書

REPORT OF COMMITTEE ON LIMESTONE FILLER

2001年 10月

(Oct. 2001)

社団法人 セメント協会

JAPAN CEMENT ASSOCIATION

石灰石微粉末専門委員会報告書

REPORT OF COMMITTEE ON LIMESTONE FILLER

社団法人 セメント協会

JAPAN CEMENT ASSOCIATION

序

今日、セメント・コンクリート産業において、環境・資源問題、国際化の流れ、耐久性、信頼性の向上など、さまざまな問題提起がなされており、セメント技術も機敏かつ的確な対応が必要とされている。

石灰石微粉末を混和した石灰石フィラーセメントは、わが国では一般化されていないが、諸外国には広く使われている例もある。

石灰石微粉末は、流動性向上、ブリーディングや材料分離の低減などによるコンクリートの耐久性向上に効果があるために、高流動コンクリートや高品質吹付けコンクリート用などのコンクリート混和材としての利用が広がっている。また、骨材品質の低下に対応するためにも有効であり、信頼性の高いコンクリート施工のために不可欠な混和材となっている。また、2000年に制定された欧州規格 EN 197-1:2000 ではポルトランド石灰石セメントが規定されており、環境負荷の小さい混合セメントの量的拡大の一助となっている。

(社)セメント協会は石灰石フィラーセメントを使用したモルタルおよびコンクリートの流動性、強度発現性、耐久性等に関し多角的な検討を行うことを目的として、1998年9月に「石灰石微粉末専門委員会」を設置し、約2年半の活動を実施した。これらの検討結果を踏まえ、「石灰石フィラーセメント」の標準情報(TR)案を作成するに至った。

本報告書は委員会で行った文献調査結果および実験結果を取りまとめたものである。また、本委員会で作成した「石灰石フィラーセメント」の標準情報(TR)案も参考として掲載した。本報告書が多くの研究者、使用者の方々の一助となれば幸甚である。

最後に本委員会を積極的に推進いただいた委員各位に感謝の意を表すとともに、故大賀宏行委員のご冥福をお祈りするしたいである。

2001年10月25日

石灰石微粉末専門委員会
委員長 大門 正機

石灰石微粉末専門委員会

委員長	大門 正機	東京工業大学
委 員	浅賀喜与志	帝京科学大学
	坂井 悅郎	東京工業大学
(故)	大賀 宏行	東京都立大学
	吉岡 一弘	株式会社トクヤマ
	(西村百合雄	株式会社トクヤマ
	市川 牧彦	太平洋セメント株式会社
	廣瀬 哲	太平洋セメント株式会社
	山口 博之	第一セメント株式会社
(廣島 明男		第一セメント株式会社
小西 和夫		株式会社宇部三菱セメント研究所
(浅上 修		株式会社宇部三菱セメント研究所
田中 久順		株式会社宇部三菱セメント研究所
飯田 達郎		電気化学工業株式会社
(丹野 信幸		電気化学工業株式会社
堤 博文		麻生セメント株式会社
堀辺 忍		日立セメント株式会社
本田 優		住友大阪セメント株式会社
高橋 茂		社団法人セメント協会
事務局	早川 友幸	社団法人セメント協会
	(野上 晓	社団法人セメント協会

(1999年 7月退任))

(2000年 1月退任))

(1999年 12月退任))

(1999年 12月退任))

(1999年 4月退任))

REPORT OF COMMITTEE ON LIMESTONE FILLER

In Japan there are no specifications of the limestone filler cement (LFC) at present. However, limestone powder has been used as a mineral admixture in the concrete that requires high fluidity, etc.

The committee carried out the investigation of the literature on LFC. Further the committee conducted various kinds of experiments of mortar and concrete using LFC that were prepared in laboratory or produced on trial at plant. Moreover, the draft of the Technical Report (TR) on LFC was prepared based on these results.

This report consists of the following compositions:

Part 1 Investigations on the literature on limestone filler cement

- Hydration reaction of LFC
- Compressive strength of mortar
- Physical properties of normal concrete^(*)
 - ^(*) Made using air-entraining and water-reducing admixture
- Physical properties of high flow concrete (high fluidity concrete)^(**)
 - ^(**) Made using air-entraining and high-range water-reducing admixture

Part 2 Properties of mortar and concrete using limestone filler cement prepared in laboratory or produced on trial at plant.

- Compressive strength of mortar
- Physical properties of concrete
- The effect on environmental load reduction

Appendix The draft of the Technical Report (TR) on limestone filler cement

目 次

序

第Ⅰ部 石灰石微粉末を含むセメント・コンクリートに関する既往の研究

1. はじめに	1
2. 石灰石の品質	3
2.1 石灰石の化学組成	3
2.2 規格、その他で規定されている石灰石の品質	4
3. 水和反応	7
3.1 炭酸カルシウムとクリンカー鉱物との反応	7
3.2 石灰石微粉末を混合したセメントの水和	13
3.3 エトリンガイトの遅延生成	15
3.4 タウマサイトの生成	17
3.5 硬化体の細孔構造	19
4. モルタルの圧縮強さ、標準軟度水量と凝結時間	22
4.1 モルタルの圧縮強さ	22
4.2 標準軟度水量と凝結時間	26
[参考資料]	28
5. 普通コンクリート	32
5.1 フレッシュコンクリート	32
5.1.1 ブリーディング	32
5.1.2 スランプ	34
5.1.3 材料分離	37
5.1.4 凝結	39
5.2 硬化コンクリート	42
5.2.1 強度特性	42
5.2.2 弹性係数	44
5.2.3 乾燥収縮	46
5.2.4 断熱温度上昇	48
5.2.5 蒸気養生	49
5.3 コンクリートの耐久性	51
5.3.1 中性化	51
5.3.2 凍結融解抵抗性	53
5.3.3 塩化物イオン透過による鉄筋腐食	54
6. 高流動コンクリート	57
6.1 フレッシュコンクリート	57
6.1.1 ブリーディング	57
6.1.2 スランプフロー	58

6.1.3 流動性	60
6.1.4 凝結時間	63
6.2 硬化コンクリート	66
6.2.1 強度	66
6.2.2 静弾性係数	71
6.2.3 自己収縮・乾燥収縮	71
6.2.4 クリープ	74
6.2.5 断熱温度上昇	75
6.3 コンクリートの耐久性	77
6.3.1 中性化	77
6.3.2 凍結融解抵抗性	80
6.3.3 塩化物イオン透過性（鉄筋腐食を含む）	84
6.3.4 耐硫酸塩性及び耐酸性	87
7. まとめ	91

第II部 試製の石灰石フィラーセメントを使用したモルタル、コンクリートの性状

1. 石灰石微粉末の置換率がモルタル圧縮強さの発現性に与える影響	97
1.1 目的	97
1.2 実験	97
1.2.1 使用材料	97
1.2.2 実験方法	98
1.3 実験結果	99
1.3.1 石灰石微粉末の置換率とモルタル圧縮強さ	99
1.3.2 粉末度の異なる石灰石微粉末とモルタル圧縮強さの関係	108
1.3.3 石灰石微粉末の置換率とモルタル圧縮強さの関係から求めた材齢28日のモルタル圧縮強さと石灰石微粉末の置換率の関係	109
1.3.4 材齢28日のモルタル圧縮強さを一定とした場合の石灰石微粉末の置換率が初期材齢のモルタル圧縮強さに与える影響	110
1.4 実験データ	115
2. 実験室で試製した石灰石フィラーセメントを使用したモルタル、コンクリートの性状	118
2.1 石灰石フィラーセメントの物理的性質に与える試製方法の影響	118
2.1.1 はじめに	118
2.1.2 試料	118
2.1.3 実験方法	119
2.1.4 結果および考察	120
2.1.5 まとめ	123
2.2 試製方法の異なる石灰石フィラーセメントを用いたコンクリートの性状	124
2.2.1 はじめに	124
2.2.2 使用材料	124
2.2.3 コンクリートの配合条件と試験項目	126
2.2.4 試験方法	128

2.2.5 結果および考察	129
2.2.6 まとめ	136
2.3 石灰石フィラーセメントの環境負荷低減効果	141
2.3.1 はじめに	141
2.3.2 計算方法	141
2.3.3 結果および考察	142
3. 実機で混合粉碎した石灰石フィラーセメントを使用したモルタル、コンクリートの性状	145
3.1 はじめに	145
3.2 実験	145
3.2.1 サンプル調製	
3.2.2 実験項目	146
3.3 実験結果	147
3.3.1 石灰石フィラーセメントの化学的性状および物理的性状	147
3.3.2 水和発熱速度	149
3.3.3 普通コンクリート	150
3.3.4 促進中性化試験	153
3.3.5 凍結融解試験	156
3.3.6 高流動モルタルの流動性	159
3.4 まとめ	162
4. 実機で混合粉碎したドロマイト質石灰石フィラーセメントを使用した モルタル、コンクリートの性状	164
4.1 はじめに	164
4.2 実験	164
4.2.1 サンプルの調製	164
4.2.2 実験項目	164
4.3 実験結果	166
4.3.1 ドロマイト質石灰石フィラーセメントの化学的性状および物理的性状	166
4.3.2 普通コンクリートの配合	166
4.3.3 ブリーディング	167
4.3.4 凝結	168
4.3.5 乾燥収縮	168
4.3.6 凍結融解	169
4.3.7 促進中性化試験	171
4.3.8 塩化物イオンの拡散	172
4.4 まとめ	173

〈参考資料〉

石灰石フィラーセメント標準情報 (TR) 案

第Ⅰ部

石灰石微粉末を含むセメント・コンクリート
に関する既往の研究

1. はじめに

石灰石微粉末をポルトランドセメントに内割置換したセメントを用いたコンクリート、及び、外割置換したセメントを用いたコンクリートの物性に及ぼす影響について文献調査の結果をとりまとめた。石灰石微粉末を含むセメント「石灰石フィラーセメント」を用いることで、コンクリートの施工性の向上、ブリーディングや材料分離の低減が期待できる。石灰石微粉末専門委員会では調査・実験を重ね「石灰石フィラーセメント標準情報(TR)案」を報告するに至った。

欧州では石灰石フィラーセメントの使用実績は多いものの、日本では石灰石フィラーセメントの使用実績はなく、このセメントを用いた場合のコンクリート品質に関する知見は十分でない。本調査ではTR案を作成するにあたり、石灰石微粉末を含むセメントを用いたコンクリートの品質について文献を調査し、品質向上が期待できる部分、使用する上で注意すべき部分を整理し提示した。加えて、他の文献と対比が行いやすいよう一部の文献のデータを基に作図し、配合表を付記した。石灰石微粉末をセメントに対し外割置換したものは、主に高流動コンクリートとして用いられ文献も多く、例えば、日本コンクリート工学協会「石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム」委員会報告書(1998)等に詳しく示されている。外割置換したものについては、これら報告書を参考に、これに最近のデータを追加し整理した。

石灰石フィラーセメントを用いたコンクリートは粗骨材等の材料分離が小さく、施工性の向上と施工欠陥の防止が期待される。これはポルトランドセメントと比較して、石灰石フィラーセメントの圧縮強さが小さく、コンクリートの圧縮強度を同一としたままで単位セメント量を多くすることができるためである。従って、ポルトランドセメントと石灰石微粉末を含むセメントについて、圧縮強度以外のコンクリート品質(例えば、耐久性)を比較する場合には、コンクリートの圧縮強度を同等とした配合で品質評価、比較を行うことが必要である。このような観点でデータを整理した報告は少なく、今後の調査・研究が必要と考える。

本文献調査の範囲と注意点は以下のとおりである。

(1) 調査範囲

1980年以降の国内外論文を対象とし、日本コンクリート工学協会「石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム」委員会報告書（1998）の参考文献も含めた。石灰石微粉末をセメントに対して内割置換（後述）したものについて、置換率35%以下を文献調査の対象とした。なお、置換率の影響を論じる上で必要なものは35%以上の文献も含めた。

(2) 石灰石フィラーセメント

石灰石微粉末を含むセメントのうち、TR序文の定義に該当するものを「石灰石フィラーセメント」とし、それ以外は「石灰石微粉末を含むセメント」と表記した。

(3) コンクリートの分類

普通コンクリート	AE減水剤を使用するもの
高流動コンクリート	高性能AE減水剤を使用するもの

(4) 内割置換の定義

粉体量一定でセメントの一部を石灰石微粉末で置換したものを「内割置換」とし、単位セメント量一定のもとで細骨材等の一部を石灰石微粉末で置換したものを「外割置換」と表記した。

(5) 記号

表 記号・略号の定義

記号・略号	定義
C	ポルトランドセメント
OPC	普通ポルトランドセメント
MPC	中庸熟ポルトランドセメント
P	ポルトランドセメントに石灰石微粉末を加えたもの。
比表面積	プレーン比表面積

(6) 高流動コンクリートの注記

	記載のない場合
目標スランプフロー	55cm、60cm、65cm
目標空気量	3.0～4.5%

[執筆担当：吉岡一弘]

2. 石灰石の品質

2.1 石灰石の化学組成

日本における石灰石、ドロマイトの化学分析値を表2.1-1[1]に示す。CaOの全平均値は53.43%、地質構造区分別の平均値は51.38~55.53%の範囲を示している。CaO含有量よりCaCO₃含有量を計算した値は全平均値が95.36%、地質構造区分別の平均値が91.70~99.10%となる。

表2.1-1 日本における石灰石、ドロマイトの化学分析値 [1]

	地質構造区分	試料番号	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	I.M. (%)	P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)
石灰石	常呂帯	7	55.52	0.12	0.16	0.05	0.51	0.015	0.005	242				79	64
	神居古潭帯	19	55.53	0.01	0.08	0.10	0.52	0.023	0.010	355	8			86	63
	岩泉帯	642	52.40	0.95	0.10	0.07	3.97	0.035	0.006						
	北部北上帯	43	50.10	2.69	0.56	0.32	3.82	0.047	0.032	288				46	390
	南部北上帯	26	53.15	0.52	0.15	0.11	3.48	0.017	0.073	436					
	阿武隈帯	129	52.17	0.24	0.64	0.38	4.53	0.040							
	飛驒帯	24	53.72	0.80	0.11	0.05	1.48	0.024							
	三郡帯	659	55.18	0.35	0.03	0.04	0.30	0.016	0.006	195		2.1	6.5	26	58
	丹波帯	952	53.40	1.41	0.11	0.05	1.21	0.063							
	足尾帯	122	51.38	3.17	0.18	0.11	1.17	0.044	0.091	181	6	3.3	25.7	42	76
ドロマイト	秩父一三宝山帯	860	54.45	0.86	0.11	0.14	2.14	0.039	0.005						
	神居古潭帯	7	35.96	15.32	0.24	0.09	3.68	0.030	0.008	214	8				
	岩泉帯	41	33.23	18.38	0.31	0.11	1.30	0.028	0.016	110					
	北部北上帯	105	32.99	16.85	0.93	0.39	4.20	0.069	0.403	61					
	飛驒帯	53	34.46	18.05	0.14	0.04	0.38	0.031							
	三郡帯	38	35.22	17.26	0.07	0.10	0.47	0.009							
	丹波帯	227	35.46	16.66	0.16	0.07	1.32	0.044	0.018	209		6	2.9	78.2	96
足尾帯	230	34.04	17.78	0.23	0.12	1.20	0.133	0.138	128				5.7	70	58
	秩父一三宝山帯	253	34.24	17.02	0.25	0.13	2.53	0.034	0.137	152					

【参考文献】

- 1) 石灰石鉱業協会：石灰石の用途と特性、pp.51-54 (1986)

[執筆担当：高橋 茂]

2.2 規格、その他で規定されている石灰石の品質

JIS R 5210-1997 に規定されている普通ポルトランドセメントに混合されるセメント製造用石灰石は炭酸カルシウム含有量が 95%以上と規定されている。

(社)日本コンクリート工学協会の石灰石微粉末研究委員会(委員長:大門正機)が作成したコンクリート用石灰石微粉末品質規格(案)[1]は表 2.2-1 のとおりである。この品質規格(案)はコンクリート又はモルタルに混和材料として用いる石灰石微粉末の品質を規定している。

欧洲規格の EN 197-1:2000 で規定されている石灰石の品質を表 2.2-2 に示す。この規格では TOC 量(全有機分含有量)により「L」と「LL」の 2 種類が規定されている。

表2.2-1 コンクリート用石灰石微粉末品質規格(案) [1]

(圧縮強度比を除く)

品質	規定値
比表面積	2500 cm ² /g以上
CaCO ₃ %	90以上
MgO ⁽¹⁾ %	5以下
SO ₃ ⁽²⁾ %	0.5以下
Al ₂ O ₃ ⁽³⁾ %	1.0以下
水分 %	1.0以下
メチレンブルー吸着量 mg/g	1.0以下

注(1) 石灰石微粉末の純度を90%としている。MgOは主に含まれるMgCO₃によるので最大で10%とし、MgOとしては5%以下とした。なお、MgCO₃以外のものが含まれていることが想定される場合には、コンクリートの物性に悪影響を与えないことを確認して使用すること。

注(2) 但し、SについてはFeSとして存在しないことを確認すること。また、石灰石微粉末は多量に使用するがあるので、SO₃の実績をみて定め、セメントなどの規格より厳しくした。

注(3) 粘土などの不純物の混入を考慮して定めた。

注(4) 有機物含有量の規定値は設けていないが、多量な有機物が混入している恐れがあるものは全有機炭素分析を行うこと。

注(5) 密度の規定値は設定していないが、配合には必要であり報告すること。

<備考> メチレンブルー吸着量はセメント協会標準試験方法 JCAS I-61(フライアッシュのメチレンブルー吸着量試験方法)により定量する。

表2.2-2 EN 197-1:2000で規定されている石灰石の品質

項目	規格値	
	L L	L
CaCO ₃ %	75以上	75以上
メチレンブルー吸着量 mg/g ⁽¹⁾	12.0以下	12.0以下
TOC (有機分含有量) % ⁽²⁾	0.20以下	0.50以下

注(1) EN 933-9 (Tests for geometrical properties of aggregates, Part 9:Assessment of fines - Methylene blue test)により測定する。原文の規格値は 1.20g/100g 以下である。

石灰石を比表面積で約 5000cm²/g に粉碎した試料を用いる。比表面積は EN 196-6 により測定する。

注(2) prEN 13639:1999 (Determination of total organic carbon content in limestone)により測定する。

メチレンブルー吸着量の規定値がコンクリート用石灰石微粉末品質規格(案)とEN 197-1とで大きく異なるが、これは試験方法の違いによると考えられる。表2.2-3にメチレンブルー吸着量試験の比較表を示す。

表2.2-3 メチレンブルー吸着量試験の比較表

規格	コンクリート用石灰石微粉末 品質規格(案)	EN 197-1
試験方法	セメント協会標準試験方法 JCAS I-61-1995	EN 933-9
メチレンブルー(MB) 溶液の濃度 (mg/l)	25	10000
定量方法	1)MB 溶液 25ml に試料 1g を加え、1 分間、激しく振とうする。 2)振とう後、ろ過してろ液の吸光度を測定する。 3)検量線より吸着量を求める。	1)500ml の水に試料(比表面積、約 5000cm ² /g)200g 以上を加え、5 分間、攪拌(600±60rpm)する。 2)MB 溶液 5ml を加え、少なくとも 1 分間、攪拌(600±60rpm)した後、着色の有無を調べる。 3)着色が認められない場合はさらに MB 溶液 5ml を加え、2)の操作を行う。 4)2)と 3)の操作を繰り返し着色が認められた時点を終点(*)とする。 5)MB 溶液の使用量より吸着量を求める。

(*) 終点の判定の詳細に関しては原文を参照のこと

松野ら[2]は粘土鉱物含有量の指標となるメチレンブルー吸着量が石灰石の純度とともに増大することを報告している(図2.2-1)。

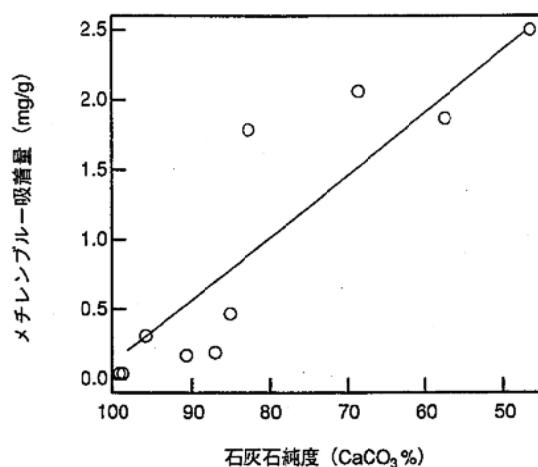


図2.2-1 石灰石微粉末の純度とメチレンブルー吸着量(*)との関係 [2]
(*) CAJS I-61-1995 により測定。

石灰石の化学分析方法は JIS M 8850:1994(石灰石分析方法)に規定されており、規定されている分析項目は強熱減量(Ig.loss)、二酸化けい素(SiO₂)、酸化鉄(III)(Fe₂O₃)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化りん(V)(P₂O₅)および全硫黄(Total S)の8項目である。

【参考文献】

- 1) (社)日本コンクリート工学協会 石灰石微粉末研究委員会：委員会報告書、pp.39-44 (1998)
- 2) 松野路雄、他3名：石灰石微粉末のキャラクターとモルタルの性質、「石灰石微粉末の特性とコンクリートの利用に関するシンポジウム」論文集、pp.151-158 (1998)

[執筆担当：高橋 茂]

3. 水和反応

3.1 炭酸カルシウムとクリンカー鉱物との反応

(1) C_3S 又はエーライトの水和反応に及ぼす炭酸カルシウムの影響

Ramachandran らは炭酸カルシウムを内割置換した C_3S の水和反応について詳細な検討を行っている[1]。図 3.1-1 に炭酸カルシウムを内割置換した C_3S の反応率を示す。0%、5%、15% 内割置換した材齢 1 日の C_3S の反応率はそれぞれ 23%、28%、36%、材齢 28 日ではそれぞれ 65%、68%、74% であり、炭酸カルシウムは C_3S の初期水和を促進する。また、発熱曲線より算出した材齢 1 日の積算発熱量も置換率(内割)の増加とともに大きくなる(図 3.1-2)。

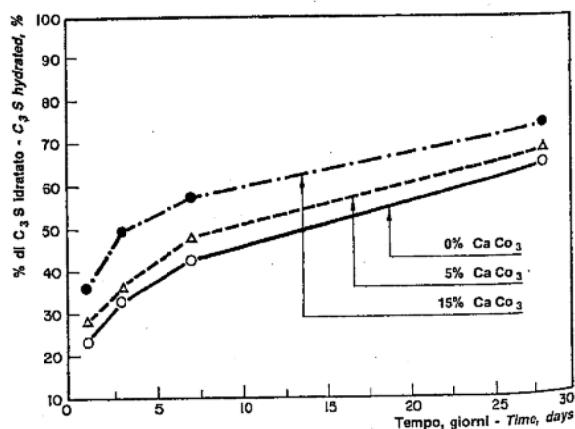


図 3.1-1 炭酸カルシウムを内割置換した C_3S の反応率 [1]

$W/(C_3S+CaCO_3) : 0.4$

水和温度 : 25°C (*)

炭酸カルシウム : 比表面積 $6.5\text{m}^2/\text{g}$

(窒素吸着)

50%残分粒径 $3\mu\text{m}$

(*) 文献では示されていないが、水和発熱の測定を 25°C で行っていることから、 25°C であると考えられる。

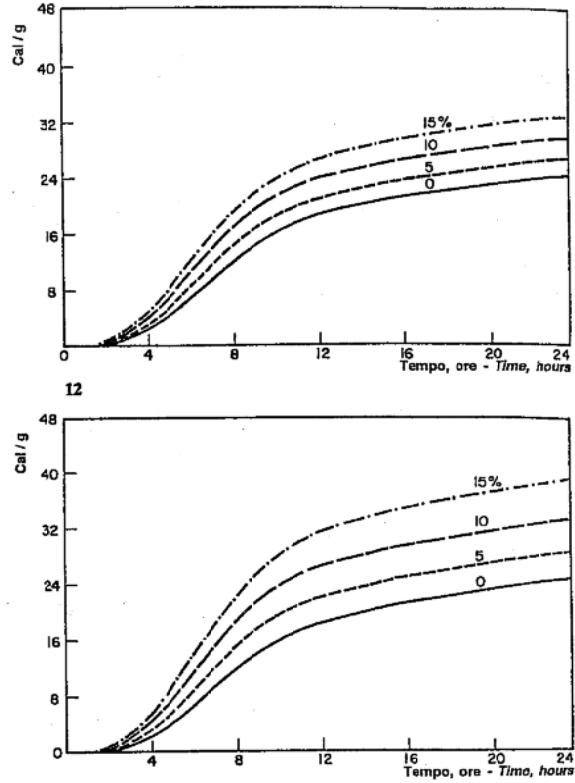
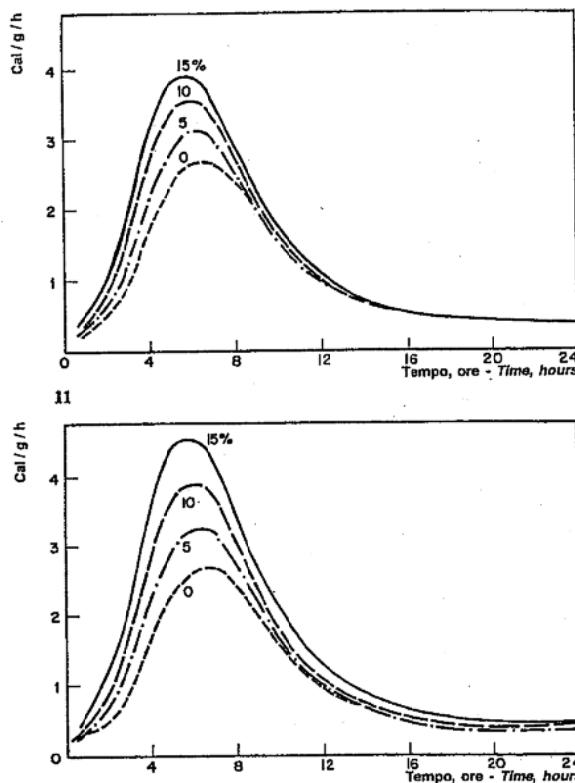


図 3.1-2 炭酸カルシウムを内割置換した C_3S の水和発熱曲線と積算発熱量 [1]

$W/(C_3S+CaCO_3) : 0.4$ 、水和温度 : 25°C 、その他の実験条件は図 3.1-1 と同じ

上段 : $C_3S+CaCO_3$ 基準 下段 : C_3S 基準

一方、炭酸カルシウム量は材齢 3 日において 5% 内割置換した場合には 1.34%、15% 内割添加した場合には 2.38% 減少している(図 3.1-3)。また、C-S-H の C/S 比も僅かに変化(図 3.1-4)しており炭酸カルシウムが C-S-H の中に取り込まれる(incorporated)ことが示唆された。

炭酸カルシウムの添加による C_3S の反応促進は、水和している C_3S 粒子表面の変化(modification)と C_3S 水和物の核生成が関与している可能性があるとしている。

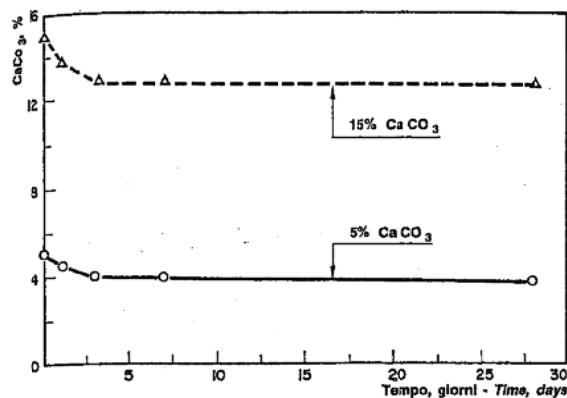


図 3.1-3 炭酸カルシウムを内割置換した C_3S 中の炭酸カルシウム量の変化 [1]

(*) 実験条件は図 3.1-1 と同じ

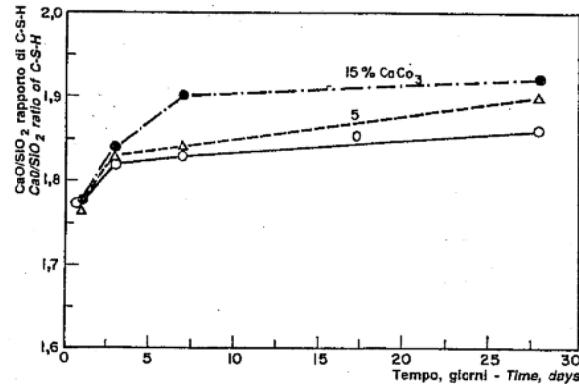


図 3.1-4 炭酸カルシウムを内割置換した C_3S の水和により生成した C-S-H の C/S 比 [1]

(*) 実験条件は図 3.1-1 と同じ

後藤ら[2]は石灰石微粉末を添加した場合のエーライトの SEM 観察結果から炭酸カルシウム表面に水和物が生成していることを確認した。この結果より、エーライトの外部水和物が石灰石微粉末表面にもエーライトの表面と同じ厚さで生成するとした水和モデルを提案している(図 3.1-5)。

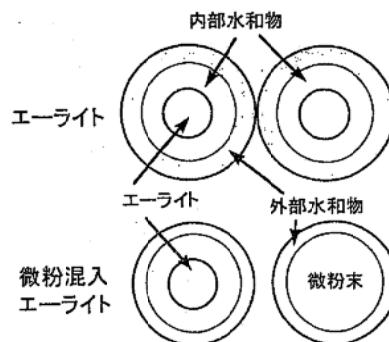


図 3.1-5 水和反応基本モデルと石灰石微粉末が混合されたエーライトの水和反応モデル [2]

粉体(エーライトと石灰石微粉末)の比表面積と水和発熱曲線における発熱ピークの高さは比例関係がある(図 3.1-6)ことから、水和モデルの妥当性が示された。

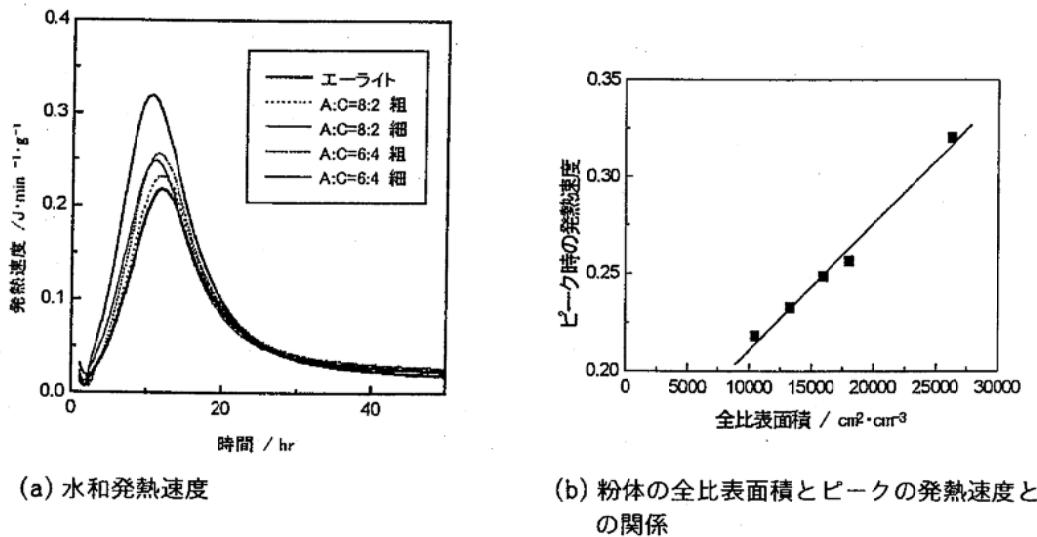


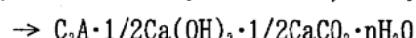
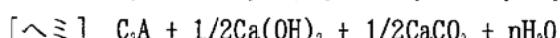
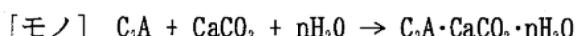
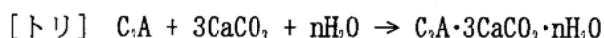
図 3.1-6 石灰石微粉末を内割置換した粉体の水和発熱速度、粉体の全比表面積とピークの発熱速度との関係

(a) : A はエーライト、C は石灰石微粉末を示す。

石灰石微粉末のブレーン比表面積、粗 : $3900\text{cm}^2/\text{g}$ 、細 : $8100\text{cm}^2/\text{g}$

(2) C_3A の水和反応に及ぼす炭酸カルシウムの影響

C_3A と炭酸カルシウムが反応し、カルシウムカーボアルミネートが生成する。



$\text{C}_3\text{A}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系の水和物の相組成について李ら [3] によって研究が行われた。 C_3A と CaCO_3 の質量割合は 0.85:0.15 と 0.70:0.30 の 2 通りであり、 $\text{CaCO}_3/\text{C}_3\text{A}$ のモル比はそれぞれ 0.48、1.16 である。

図 3.1-7 に水和時間と C_3A の反応率との関係を示す。 C_3A の反応は水和 3 時間以降から炭酸カルシウムの添加により促進されている。

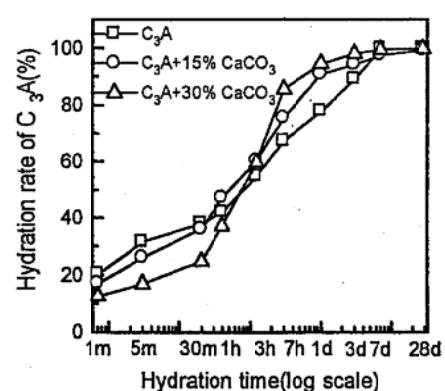


図 3.1-7 炭酸カルシウムを内割置換した C_3A の水和率 [3]

[炭酸カルシウムは石灰石を粉碎した BET 比表面積 $0.75\text{m}^2/\text{g}$ のもの]

図 3.1-8 に水和時間による相組成の変化を示す。図で "gel → hexagonal" はゲル状水和物や六方晶系水和物 (C_2AH_6 , C_4AHx) を示し、それらの量は C_3A 、 $CaCO_3$ 、 C_3AH_6 、ヘミカーボネート (Hc) よりモノカーボネート (Mc) を定量して、100%よりこれらの合量を差引いて求めたものである。水和 3 時間以内において、 $CaCO_3/C_3A$ モル比が 0.48 の場合は Mc と C_3AH_6 の質量割合がほぼ同じであるのに対し、 $CaCO_3/C_3A$ モル比が 1.16 の場合では材齢とともに Mc の生成量が増加し、 C_3AH_6 の生成は少ない。これらの結果より、水和 3 時間以降で C_3A の水和が炭酸カルシウムの添加により促進される理由を C_3A 表面に生成したゲル状水和物や六方晶系水和物が $CaCO_3$ と反応してヘミカーボネート、モノカーボネートが生成し、 C_3A 表面の被膜が破壊されることによると考察している。

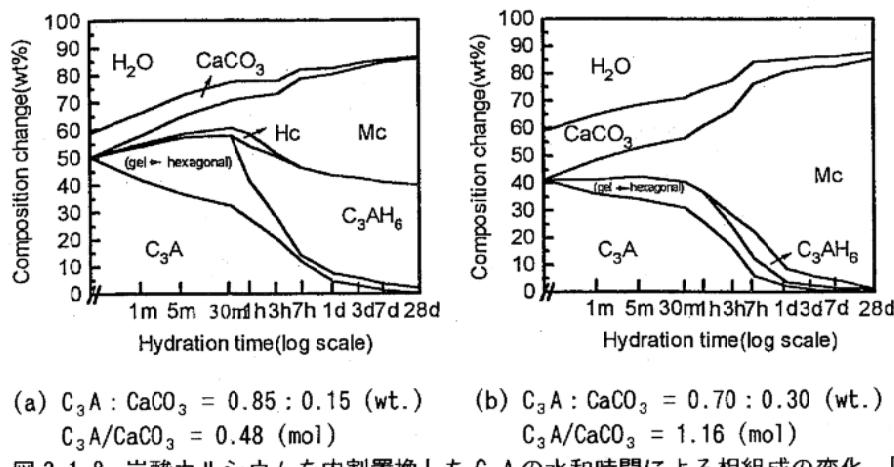


図 3.1-8 炭酸カルシウムを内割置換した C_3A の水和時間による相組成の変化 [3]
[炭酸カルシウムは石灰石を粉碎した BET 比表面積 $0.75\text{m}^2/\text{g}$ のもの]

$C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O-CaCO_3-H_2O$ 系の水和反応についても李ら [4] により研究が行われている。図 3.1-9 に C_3A 、二水セッコウおよび $CaCO_3$ の反応率を示す。12 時間以内の各水和時間において $CaCO_3$ が共存した場合の二水セッコウの反応率は共存しない場合に比較して低い。一方、 $CaCO_3$ の反応率は二水セッコウが残存している間は 5%程度と低く、二水セッコウが消費されるのと同時に反応率が高くなる。

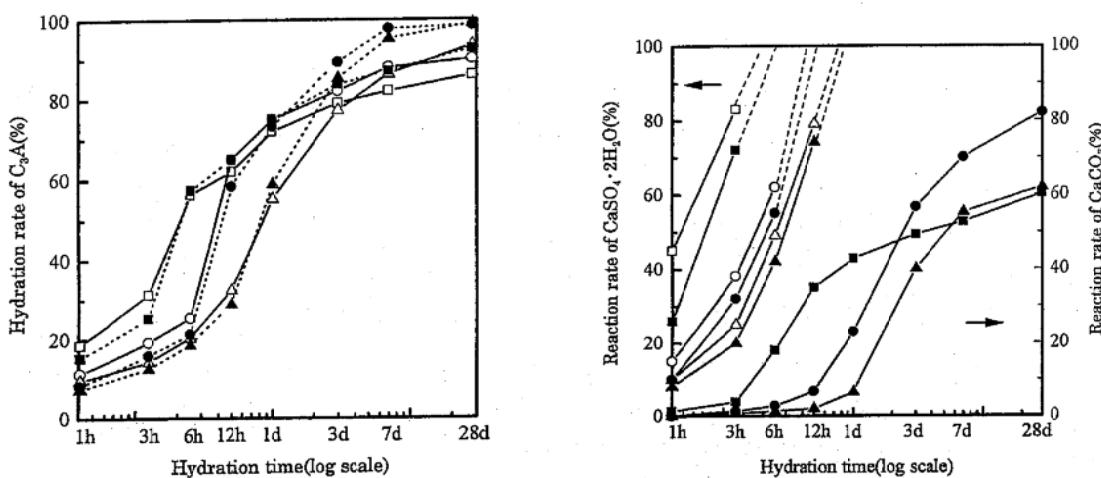


図 3.1-9 C_3A 、二水セッコウおよび $CaCO_3$ の反応率 [4]
[各試料のモル比] □ : $C_3A:CaSO_4 \cdot 2H_2O:CaCO_3=1:0.333:0.578$
○ : $C_3A:CaSO_4 \cdot 2H_2O=1:0.667$ ● : $C_3A:CaSO_4 \cdot 2H_2O:CaCO_3=1:0.667:0.679$
△ : $C_3A:CaSO_4 \cdot 2H_2O=1:1.000$ ▲ : $C_3A:CaSO_4 \cdot 2H_2O:CaCO_3=1:1.000:0.780$

図3.1-10に $C_3A:CaSO_4 \cdot 2H_2O = 1:2/3$ (モル比)の場合の相組成を示す。この比は普通ポルトランドセメントの C_3A 量を10%、 SO_3 量を2.0%とした時のモル比0.676に近いものである。 $CaCO_3$ を含まない場合は水和1日でほとんどがモノサルフェート水和物となる。 $CaCO_3$ を含む場合は水和1日以降でエトリンガイト、モノサルフェート水和物およびモノカーボネートが共存しており、モノカーボネート量が増加した。また、僅かであるがエトリンガイトは増加傾向を示し、モノサルフェート水和物は減少傾向を示した。このように $CaCO_3$ は C_3A と二水セッコウの反応において二水セッコウの反応をやや遅延するとともに、生成する水和物の相組成も変化させる。

$C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 系の水和反応速度に与える無機質微粉末の影響に関する浅賀ら[5]により研究が行われている。AFtおよびAFmの生成反応式を示す[6]。また、図3.1-11に炭酸カルシウムを C_4AF に添加した時の水和発熱速度を示す。(a)は水酸化カルシウムを含まない場合を示し、炭酸カルシウムの添加によりAFmの生成に対応するピークは僅かに遅延した。また、(b)は C_4AF に対し1.5%の水酸化カルシウムが共存している場合を示し、炭酸カルシウムの添加は反応を大きく遅延する。

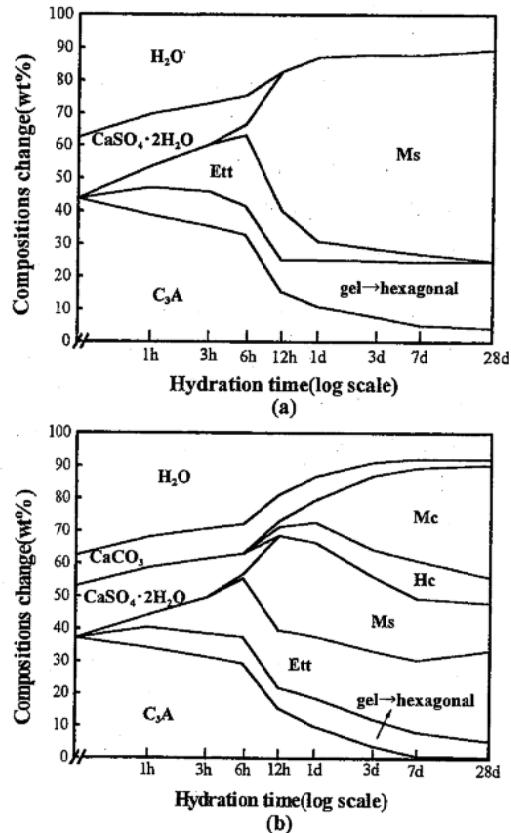


図3.1-10 $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O-CaCO_3$ 系の水和反応における相組成 [4]

(a) $C_3A:CaSO_4 \cdot 2H_2O = 1:0.667$

(b) $C_3A:CaSO_4 \cdot 2H_2O:CaCO_3 = 1:0.667:0.679$

[略記号] Ett : エトリンガイト

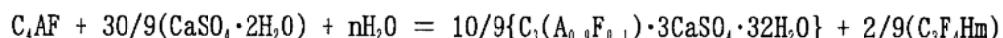
Ms : モノサルフェート

Mc : モノカーボネート

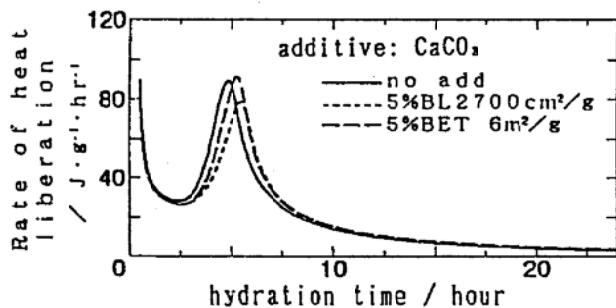
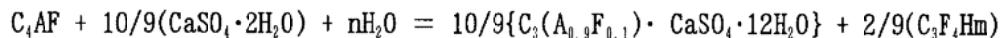
Hc : ヘミカーボネート

gel→hexagonal: 図3.1-8に同じ

【AFt】



【AFm】

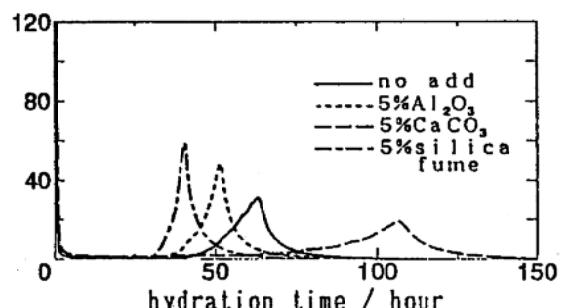


(a) 水酸化カルシウムを含まない場合

図3.1-11 $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 系(mol比で1:1)の水和反応速度に与える炭酸カルシウムの影響 [5]

[炭酸カルシウム: BL2700は試薬、BET6は軽質炭酸カルシウム]

[添加量: C_4AF に対し外割で5質量%添加、水和温度: 20°C]



(b) 水酸化カルシウムを添加した場合

【参考文献】

- 1) V.S.Ramachandran and Zhang Chun-mei : Influence of CaCO₃ on Hydration and Microstructural Characteristic of Tricalcium Silicate, *Il cemento*, Vol.3, pp.129-152(1986)
- 2) 後藤孝治、他3名：セメントの水和に及ぼす石灰石微粉末の影響、「石灰石微粉末の特性とコンクリートの利用に関するシンポジウム」論文集、pp.147-150 (1998)
- 3) 李琮揆、大場陽子、坂井悦郎： $C_3A-CaCO_3-H_2O$ 系の水和反応、セメント・コンクリート論文集、No.51、pp.38-43 (1997)
- 4) 李琮揆、他3名： $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCO_3$ 系の水和反応における二水セッコウの影響、無機マテリアル、Vol.5、May、pp.194-199 (1998)
- 5) 浅賀喜与志、久我比呂氏： $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ の水和反応速度に与える無機質微粉末の影響、セメント・コンクリート論文集、No.50、pp.68-73 (1996)
- 6) K.Asaga, et al. : Reaction Equation of C_4AF Hydration in the Presence of Gypsum, *Cement Technology (Ceramic Transactions Vol.40)*, pp.107-114 (1994)

[執筆担当：高橋 茂]

3.2 石灰石微粉末を混合したセメントの水和

炭酸カルシウムを含む普通ポルトランドセメントの水和について浅賀ら[1]は発熱量、エーライトの反応率、水酸化カルシウムの生成量、炭酸カルシウムの反応率の測定を行い検討を行っている。実験条件を表3.2-1に示す。

表3.2-1 炭酸カルシウムを含む普通ポルトランドセメントの水和に関する実験条件 [1]

CaCO_3 の置換率(内割換算)	16.7% (文献では外割で20%添加)
CaCO_3 の比表面積 (cm^2/g)	2700(試薬)、7100(試薬)、10000(石灰石を粉碎)
	0.5: 発熱量
W/C	0.4: エーライトの反応率、水酸化カルシウムの生成量 炭酸カルシウムの反応率

図3.2-1に水和24時間までの発熱曲線(縦軸はセメント1g当たりに換算した発熱速度)を示す。 CaCO_3 の比表面積の増加とともに誘導期間は短くなる。また、第2ピークの時間も短くなり、発熱速度(高さ)は大きくなる。24時間の積算発熱量も増加しており、 CaCO_3 の添加により普通ポルトランドセメントの初期水和が促進されることがわかる。

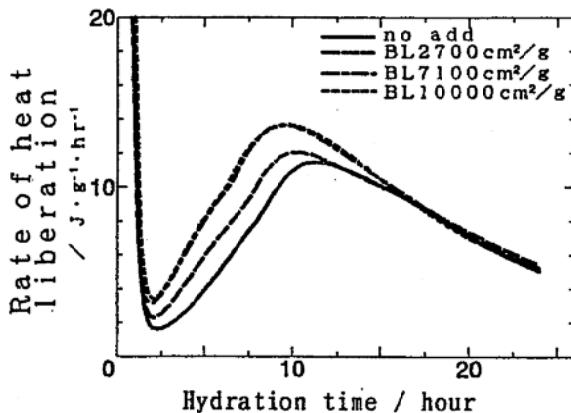


図3.2-1 水和24時間までの発熱曲線 [1]
[実験条件: 表3.2-1]

図3.2-2にエーライトの反応率、図3.2-3に水酸化カルシウムの生成量、図3.2-4に炭酸カルシウムの反応率を示す。エーライトの反応率は材齢1日において CaCO_3 が無添加の場合に45%であるのに対し、 CaCO_3 を添加した場合は55%となっている。材齢7日では添加の有無による差はほとんど認められない。この結果より、 CaCO_3 はエーライトの初期水和を促進するが、その後はむしろ抑制しているとしている。

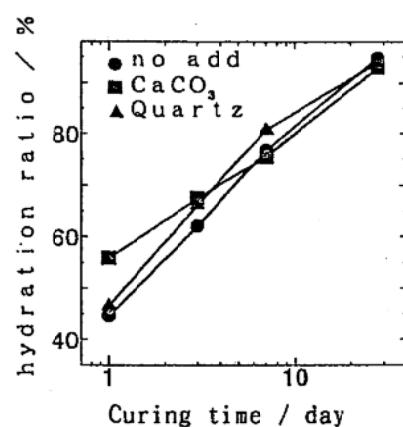


図3.2-2 エーライトの反応率
[実験条件: 表3.2-1
 CaCO_3 の比表面積: $2700\text{cm}^2/\text{g}$]

水酸化カルシウムの生成量は材齢1日において無添加に比較して僅かに多いが、材齢28日では3%(セメントベース)少ない。エーライトの反応率と水酸化カルシウムの生成量の関係から CaCO_3 を添加した場合、C/Sの高いC-S-Hが生成すると推測されるとしている。なお、炭酸カルシウムを内割置換した C_3S の反応においても同様の結果が得られている(3.1の(1)を参照のこと)。

CaCO_3 の反応率は材齢1日では2%以下であり、生成しているアルミネート系水和物に関しては無添加の場合と相違は認められないが、材齢28日では反応率が約8%と増加しており、カルシウムカーボネートの生成が僅かに認められた。

なお、石灰石 CaCO_3 の反応率や反応可能量は前述の反応機構から C_3A および C_4AF との相対量や $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)/\text{SO}_3$ 比に依存する考えられる。実際、内割置換率を5%とした研究例[2]では、28日材齢における反応率は18%となっている。また、セメントの SO_3 量の増加とともに反応率は減少するとしている。

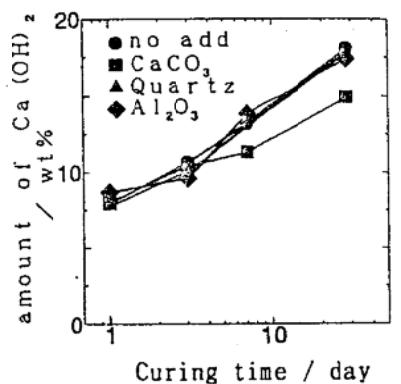


図3.2-3 水酸化カルシウムの生成量 [1]
[実験条件：表3.1-1
 CaCO_3 のブレーン比表面積： $2700\text{cm}^2/\text{g}$]

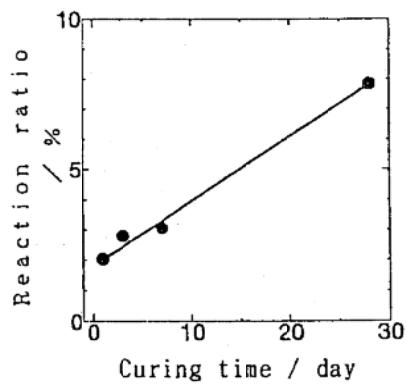


図3.2-4 炭酸カルシウムの反応率 [1]
[実験条件：表3.1-1
 CaCO_3 のブレーン比表面積： $2700\text{cm}^2/\text{g}$]

【参考文献】

- 1) 久我比呂氏、浅賀喜与志：ポルトランドセメントの水和反応に及ぼす無機質微粉末の影響、セメント・コンクリート論文集、No.50、pp.62-67 (1996)
- 2) M.Ichikawa,M.Kanaya and S.Sano : Effect of Triisopropanolamine on Hydration and Strength Development of Cements with Different Character, 10th ICCC, Vol.3, 3iii005 (1997)

[執筆担当：高橋 茂]

3.3 エトリンガイトの遅延生成

エトリンガイトの遅延生成(Delayed Ettringite Formation、以後 DEF と略する)の機構について Kuzel は炭酸化の立場より研究を行っている[1]。図 3.3-1 にポルトランドセメントの C₃A の水和反応に及ぼす CO₂ の影響を示す。セメント中の CO₂ 量がごく僅か(free)の場合は C₃A と二水セッコウが反応してエトリンガイトが生成し、その後、大部分はモノサルフェート水和物に変化する。硬化後、CO₃²⁻ イオンが供給されるとモノサルフェート水和物中の SO₄²⁻ イオンは CO₃²⁻ イオンと置換し、SO₄²⁻ イオンが液相に供給される。その結果、再びエトリンガイトが生成するとしている。それに対し、セメント中の CO₂ 量が 0.9% の場合はモノサルフェート水和物が生成されず、その結果として DEF は起きないとしている(但し、エトリンガイトの安定温度領域の限界である 80°C を超えて養生しないことを前提としている)。

また、石灰石骨材を用いた場合にもモノサルフェート水和物が生成しないことが確認されている[2]。

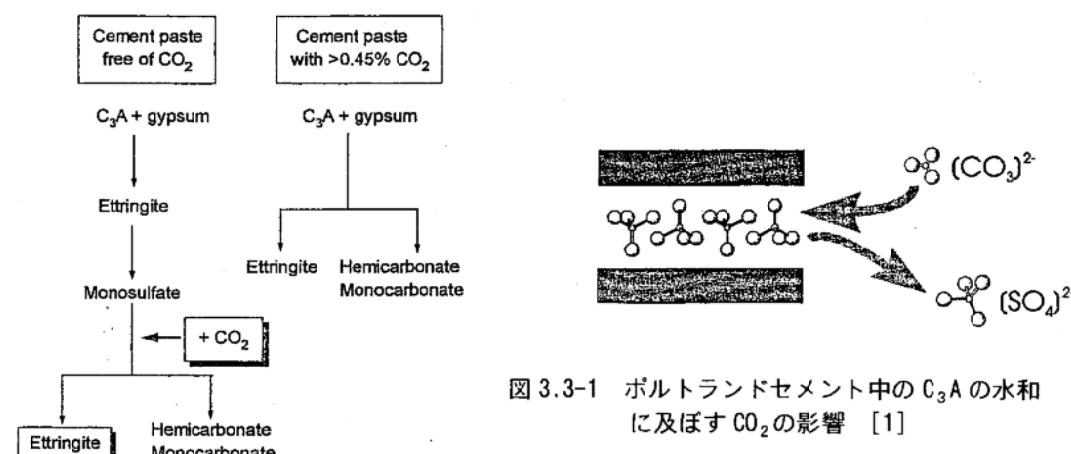


図 3.3-1 ポルトランドセメント中の C₃A の水和に及ぼす CO₂ の影響 [1]

Kelham は普通ポルトランドセメントに外割で 5%、15% の石灰石微粉末を加えたセメントを用い、成形後に高温で 12 時間の前養生を行ったモルタルの膨張試験を実施した[3](前養生後は 20°C の水中養生)。90°C で前養生した場合、石灰石微粉末の添加の有無によらず膨張(約 0.7%)し、その膨張時期は石灰石微粉末を添加した場合の方が早かったとしている。しかし、70°C および 80°C で同様に前養生をした場合では石灰石微粉末の添加の有無にかかわらず膨張は認められなかった。

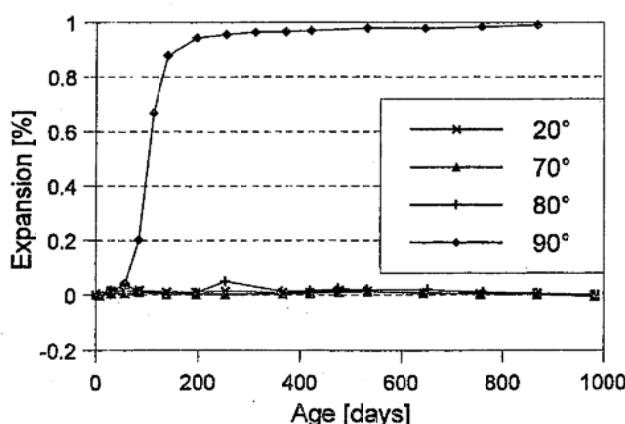


図 3.3-2 成形直後に高温で前養生したモルタルの膨張試験例 [3]

[セッコウの種類：無水

セメントの SO₃ 含有率：4.3%

セメントのブレーン比表面積：4560cm²/g]

<注> 石灰石微粉末を添加した実験ではセッコウは二水を使用している。本図は無水を使用した場合であるが二水を使用した場合の膨張量は約 0.7% である。

【参考文献】

- 1) H.-J.Kuzel : Initial Hydration Reactions and Mechanisms of Delayed Ettringite Formation in Portland Cements、Cement and Concrete Composites、Vol.18、No.3、pp.195-203(1996)
- 2) コンクリート専門委員会報告 F-46 : 石灰石骨材コンクリートに関する研究、(社)セメント協会、pp.60-61 (1992)
- 3) S.Kelham : The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated with Delayed Ettringite Formation、Cement and Concrete Composites、Vol.18、No.3、pp.171-179(1996)

[執筆担当：高橋 茂]

3.4 タウマサイトの生成

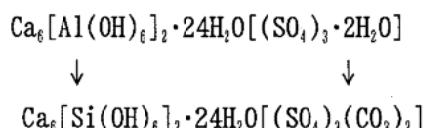
(1) はじめに

タウマサイト(thaumasite)は鉱脈や鉱体の空洞(晶洞)などに二次鉱物として天然に産する。化学組成は $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ で、六方晶系に属する。1965年、Erlinら[1]はコンクリート硬化体中にタウマサイトの存在を確認した。その後、いくつかの劣化したコンクリートにおいてその存在が確認され、劣化との因果関係について議論されてきた[2-5]。また、1990年以降、英国において地中埋設コンクリートの劣化が発生し、BRE(Building Research Establishment)を中心とした組織的かつ精力的な研究が行われている。1999年7月に公表された中間報告[6]では「タウマサイトは非常に限られた環境条件下でのみ生成する。生成しても劣化への影響は小さい。」と考察している。こうした研究活動は今後も継続されることになっており、2002年6月には国際会議の開催が予定されている。

(2) 生成条件と機構

上述の中間報告の冒頭に、タウマサイトが生成するための必要条件が示されている。すなわち、①硫酸塩や硫化物が存在する酸性土壌に接触している部位であること、②地下水などの介在による硫酸イオンの侵入があること、③石灰石骨材などを起源とする炭酸塩があること、④低温であることであり、こうした条件が同時に満たされた場合に生成するとしている。また、コンクリートの配合条件や品質が関係するとしている。

タウマサイトの生成機構には2つの説がある。下式のようにエトリンガイトのAlおよび $[(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ をSiおよび $[(\text{SO}_4)_3(\text{CO}_3)_2]$ で置換し固溶体を生成するという説[7]と、それそれが共存するという説[5]である。実際のコンクリートでは、こうした生成反応が同時に進行するとされているが[8]、必ずしも定量化されていない。



両説とも主たる Si⁴⁺源は C-S-H (セメントの主要水和物)、CO₃²⁻源は石灰石骨材と考えられている。SO₄²⁻源は少なくとも後者において外部から供給されるため、硫酸酸性土壌との接触や水の存在がタウマサイト生成のための必要条件となる。低温において反応が促進されるのは、生成に関わる成分の溶解度による。ただし、生成に必要な各成分の濃度や生成したタウマサイトの量など、不明確な点も多い。

(3) 劣化機構

タウマサイトは図3.4-1に示すような針状結晶として析出する[3]。したがって、その生成はいわゆる「Delayed ettringite formation」に類似した膨張ひび割れを起こすとされている。また、C-S-Hの消費によって水和組織そのものが劣化（軟化）する現象をともなうことが特徴的とされている[9]。図3.4-2はその一例である。

しかしながら、タウマサイトは通常の硫酸塩による劣化や凍結融解による劣化が十分起こりうる環境下で生成する。したがって、タウマサイトの生成とコンクリートの劣化の因果関係はまだ明確でない。冒頭で述べた国際会議などにおける進展が期待される。

なお、これまでの研究例の多くは炭酸塩の起源として石灰石骨材を対象としている。石灰石フライセメントや石灰石微粉末を使用したモルタル・コンクリートを対象とし、かつタウマサイトに着目した研究は数少ないが、タウマサイトの生成は認めるものの、石灰石の影響はほとんどなく、C₃Aの増加とともに劣化が進行するとしている報告がある[10]。

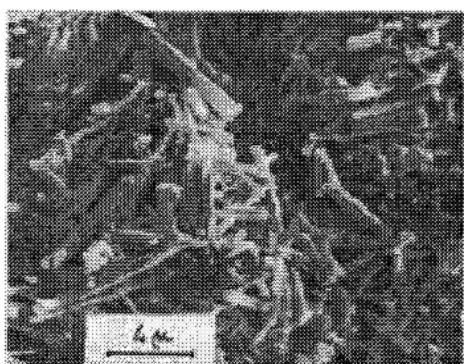


図3.4-1 コンクリート骨材表面に生成したタマサイト[3]



図3.4-2 タマサイト劣化とされる事例[9]
(破片が手で採取可能)

【参考文献】

- 1) B. Erlin and D.C. Stark, Highway Research Record, No.113, p.108 (1965).
- 2) J.H.P. van Aardt and S. Visser, Cem. Concr. Res., Vol.5, p.225 (1975)
- 3) W. Lukas, Cem. Concr. Res., Vol.5, p.503 (1975)
- 4) N.J.Crammond, Cem. Concr. Res., Vol.15, p.1039 (1985)
- 5) U. Ludwig and S. Mehr, 8th ICCC, Vol.5, p.181 (1986)
- 6) Thaumasite Expert Group, Department of the Environment, Transport, London (1999)
- 7) J. Bensted, Cement and Concrete Composite, Vol.21, p.117 (1999)
- 8) J.A. Grijalvo etc., 5th CANMET/ACI, Vol.2, SP192-71, p.1173 (2000)
- 9) J.A Bickley, Cement and Concrete Composite, Vol.21, p.155 (1999)
- 10) A.P. Barker and D.W. Hobbs, Cement and Concrete Composite, Vol.21, p.129 (1999)

[執筆担当：市川牧彦]

3.5 硬化体の細孔構造

浅賀らは炭酸カルシウムの添加によるセメントの水和反応および硬化体の微細構造への影響を検討している[1]。図3.5-1に普通ポルトランドセメントに各種の炭酸カルシウムを外割で20%添加(内割置換率に換算して16.7%)したセメントペーストの材齢と全細孔容積の関係を示す。材齢28日の全細孔容積はBL27>無添加>BET8の順であったが、それらの差は僅かであった。炭酸カルシウムを添加した場合、セメントペーストの単位質量当たりのセメント量は少なくなるが、炭酸カルシウムがセメント中のエーライトの水和を促進した結果、無添加とほぼ同じ全細孔容積になったと考察している。

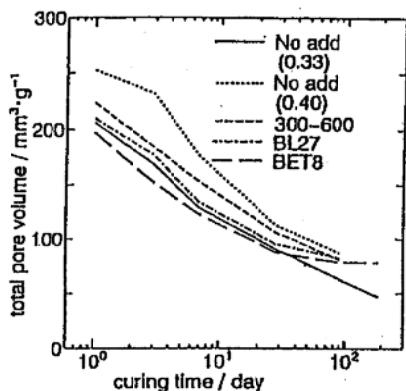


図3.5-1 炭酸カルシウムを置換したセメントペーストの全細孔容積と材齢の関係[1]
[W/Cは無添加(0.40)を除き0.33、
石灰石微粉末の粒度：
300-600：単位は μm 、石灰石を粉碎
BL27：ブレーン比表面積 $2700\text{ cm}^2/\text{g}$ 、試薬
BET8：BET比表面積 $7.6\text{ m}^2/\text{g}$ 、
軽質炭酸カルシウム]
<注> 試料は 110°C で乾燥し、縦軸は乾燥試料1g当たりの細孔量を示す。

図3.5-2は石灰石微粉末を20%内割置換したセメントペースト(W/P=0.35)の細孔径分布である。本結果も材齢7日以内の範囲では全細孔容積に与える石灰石微粉末の置換の影響は少ないといえる。

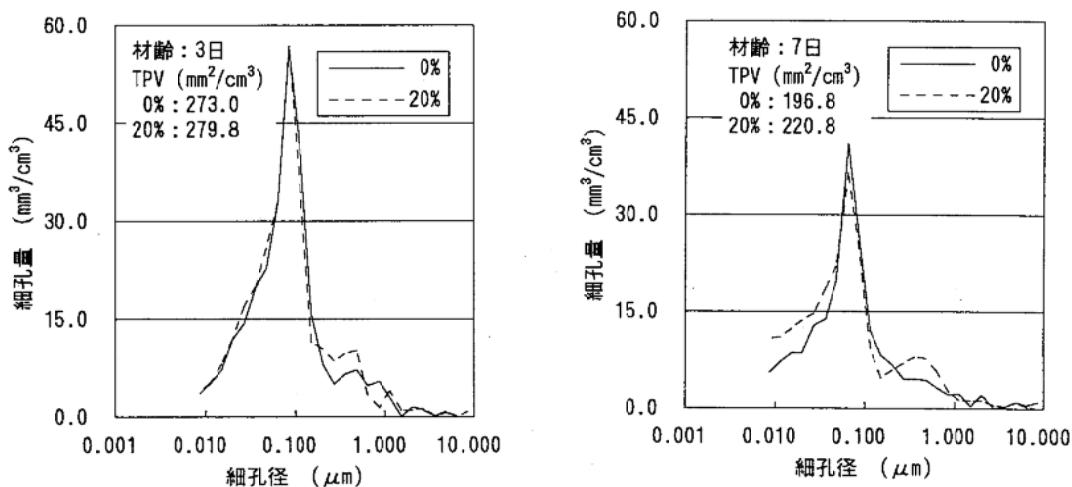


図3.5-2 炭酸カルシウムを20%内割置換したセメントペーストの細孔径分布
[W/P=0.35、石灰石微粉末の粒度： $6000\text{ cm}^2/\text{g}$]
<注>文献[2]の試料を用い測定した結果

Moir らは異なるセメントに石灰石微粉末(セメントごとに石灰石微粉末も異なる)を置換したセメントを用い、モルタルについて水を用いて細孔量の測定を行った[3]。図 3.5-3 に測定結果を示す。モルタルの空隙率は石灰石微粉末の内割置換率に比例して大きくなるが、その増加の割合は小さい。なお、図中の E は粘土量が多く EN 197-1 で規定されている石灰石の品質を満たしていない石灰石を使用したものであり、置換率に対する増加量が大きい。

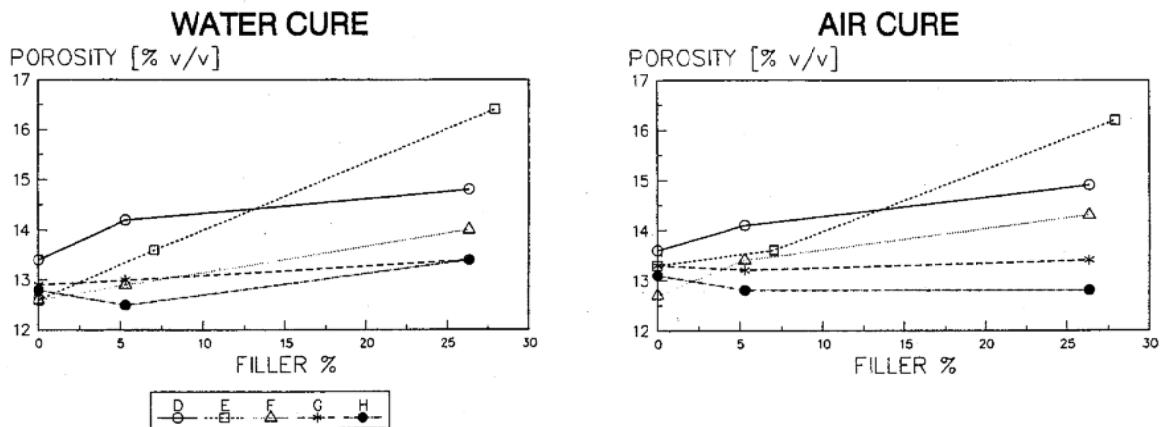


図 3.5-3 炭酸カルシウムの置換率とモルタルの空隙率との関係 [3]

<注 1> 空隙率は水の吸着試験試験の質量変化から求めた。

<注 2> ベースセメントの種類

D,E,F : 普通ポルトランドセメント

G,H : 早強ポルトランドセメント

[モルタルの配合 : P=300kg/m³、骨材 BS4550

脱型 : 1日、材齢 28 日まで水中および空気中で養生後、105°Cで 6 日間乾燥

水中は 20°C、空気中は 20°C、RH50%]

平田らは石灰石微粉末を内割で 10~80%置換したセメントを用い、コンクリートの各種物性について研究をしている[4]。図 3.5-4 に全細孔容積の測定結果を示す。全体的な傾向として置換率の増加にともない全細孔容積が増加する。細孔径の範囲を S、M、L の 3 つの区間に分けて比較をすると、細孔径(直径)0.0036~0.028 μm の S 細孔量は置換率による差がない。しかし、石灰石微粉末の置換率の増加にともない 0.028~0.48 μm の M 細孔、0.48~30 μm の L 細孔が増加しており、これは置換率の増加にともなう単位セメント量の減少によってセメント水和物が減少するためとしている。また、M 細孔と L 細孔の合量と凍結融解試験における耐久性指数との関係に着目しコンクリートの凍結融解抵抗性に関し考察を行っている(参照 5.3.2、6.3.2)。

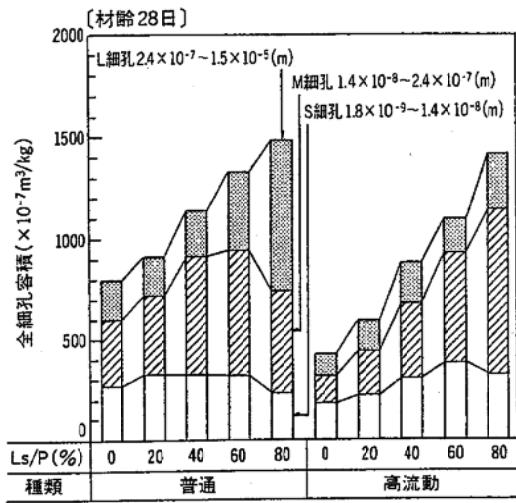


図 3.5-4 石灰石微粉末を置換したセメントを用いたコンクリートの全細孔容積 [4]

[配合]

<普通> W/P : 50%
スランプ : 13.5 ± 1.5 cm
P : 300kg/m^3
<高流動> W/P : 30%
スランプフロー : 65.0 ± 5.0 cm
P : 550kg/m^3

【参考文献】

- 1) 浅賀喜与志、久我比呂氏：粒度の異なる炭酸カルシウム添加がセメントの水和反応に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No.51、pp.20-25(1997)
- 2) セメント硬化体研究委員会報告書、セメント協会、pp.100-103 (2001)
- 3) G.K.Moir and S.Kelham : Paper 7 "Durability 1"、Building Research Establishment Report "Performance of limestone-filled cements"、Building Research Establishment、(1993)
- 4) 平田隆祥、他 2 名：石灰石微粉末を多量に添加したコンクリートの強度と耐久性、セメント・コンクリート、No.611、pp.51-58 (1998)

[執筆担当：高橋 茂]

4. モルタルの圧縮強さ、標準軟度水量と凝結時間

4.1 モルタルの圧縮強さ

石灰石微粉末を含むセメントのモルタル圧縮強さについては多くの報告がなされている。Sprung らは 33 種の石灰石の品質、それらを 15%内割置換したセメントのモルタル圧縮強さ(3 種のセメントについては 25%内割置換も実施)および標準軟度水量を報告している[1]<参考資料にデータを示す>。図 4.1-1 に内割で 15%、25%置換したセメントのモルタル圧縮強さ比を示す。なお、ベースセメントは旧 DIN 1164 で規定されていた PZ 35 F(EN 197-1 の 32.5R に相当)である。置換率 15%の場合、K15 を除きどの材齢においても圧縮強さ比は 85%以上である。置換率 25%の場合には K0 を除きどの材齢においても圧縮強さ比は 75%を下回っている。

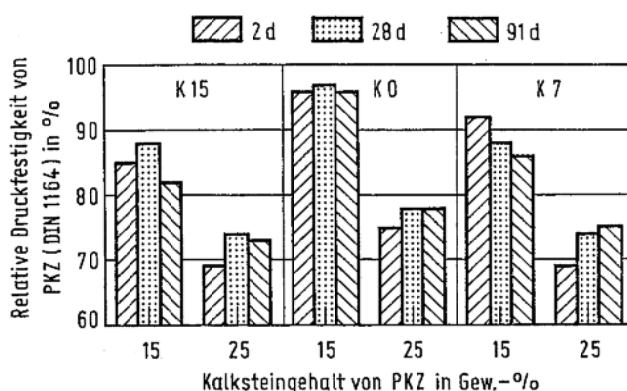


図 4.1-1 石灰石微粉末の内割置換率と圧縮強さ比 [1]

Livesey の報告[2]では EN 197-1 の 42.5、42.5R および 52.5 の強さのクラスに相当する普通ポルトランドセメントと早強ポルトランドセメントをベースセメントとし、石灰石微粉末を 5%および 25%内割置換したモルタル圧縮強さが報告されている。表 4.1-1 に試験結果を示す。また、図 4.1-2 に圧縮強さ比を示す。

普通ポルトランドセメントクリンカーと混合粉碎したセメント E では、内割置換率 25%の比表面積は $6760\text{cm}^2/\text{g}$ と大きくなっている、モルタルの圧縮強さ比はどの材齢でも 75%以上となっている。

早強ポルトランドセメントに石灰石微粉末を混合(分離粉碎)したセメント G およびセメント H をみると内割置換率 25%では材齢 3 日と 7 日におけるモルタルの圧縮強さ比はほぼ同じであるが、材齢 28 日では小さくなる。なお、材齢 28 日の圧縮強さ比はセメント G は約 75%、セメント H は約 71%となっている。

表 4.1-1 石灰石微粉末を内割置換したモルタルの圧縮強さ

セメントの種類	セメントの記号	置換率(内割)%	比表面積 cm ² /g	モルタルの圧縮強さ (N/mm ²)				
				1日	2日(*)	3日	7日	28日
普通ポルトランド	E (Inter-ground)	0	3430	18.8	29	35.0	42.3	55.1
		5	4020	19.1	30	37.5	42.2	53.3
		25	6760	15.3	22	27.2	35.4	42.6
早強ポルトランド	G (Inter-blended)	0	4940	21.8	35	42.6	51.7	60.9
		5	5110	24.7	37	44.3	53.0	63.0
		25	5300	15.0	27	35.0	43.2	46.1
	H (Inter-blended)	0	4860	24.5	35	41.0	51.6	59.5
		5	5030	23.1	35	42.8	47.8	56.8
		25	5150	15.9	26	31.6	39.2	42.5

(*) 1日と3日の結果から推定した値

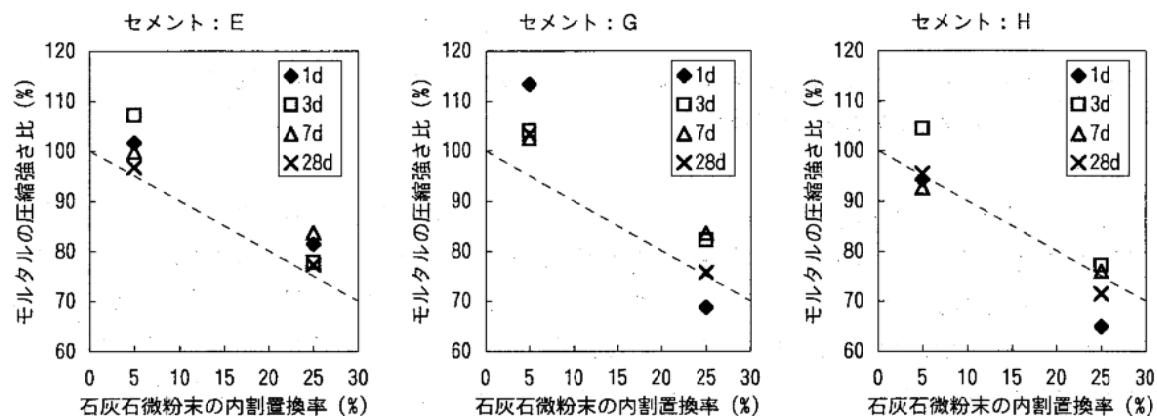
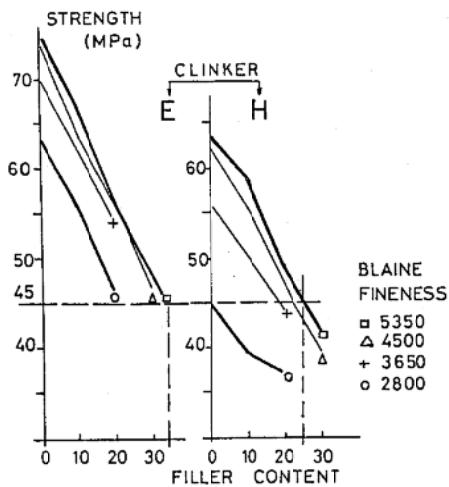


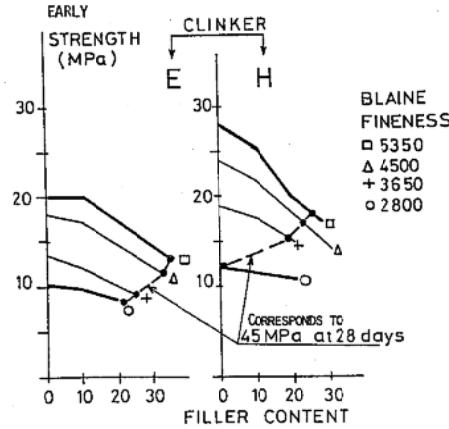
図 4.1-2 石灰石微粉末の内割置換率とモルタルの圧縮強さ比との関係 [2]

[注]表 4.1-1 のモルタル圧縮強さより計算して作図

Baron ら[3]は同一クリンカーを異なる比表面積に粉碎したものに石灰石微粉末を内割置換した時のモルタル圧縮強さに関し報告している(図 4.1-3 の(a))。所定の圧縮強さとなる石灰石微粉末の置換率は粉碎したクリンカーの比表面積に依存し、比表面積が大きいほど石灰石微粉末を多く置換できる。クリンカー H では材齢 28 日の所定の圧縮強さを 45N/mm²とした場合、クリンカーの比表面積が 5350cm²/g の時で 25%の石灰石微粉末を置換できるとしている。また、前記で求めた置換率における初期材齢(材齢 2 日又は 3 日)の圧縮強さはクリンカーの比表面積の増加に伴い大きくなることが示されている(図 4.1-3 の(b))。



(a) 材齢 28 日



(b) 初期材齢

[注]2 日か 3 日かは不明

図 4.1-3 同一クリンカーを異なる比表面積に粉碎した時の石灰石微粉末の内割置換率とモルタル圧縮強さとの関係 [3]

大賀ら[4]はベースセメントを普通ポルトランドセメント(混合材が含まれていない)とし、石灰石微粉末の比表面積がモルタルの圧縮強さに及ぼす影響について検討している(置換率は内割で容積百分率 25%。普通ポルトランドセメントの密度を 3.15g/cm^3 、石灰石微粉末の密度を 2.77g/cm^3 として計算すると内割置換率で 22.7wt%)(図 4.1-4)。石灰石微粉末を置換しない基準モルタルに対する圧縮強さ比は材齢 3 日および 7 日では石灰石微粉末の比表面積が $8380\text{cm}^2/\text{g}$ までは比表面積の増加に伴い大きくなるが材齢 91 日では石灰石微粉末の比表面積による差は小さい。Sprung らの結果も同様な結果となっている。なお、モルタルのフロー値は石灰石微粉末の置換によりやや大きくなる傾向が認められる(図 4.1-5)。

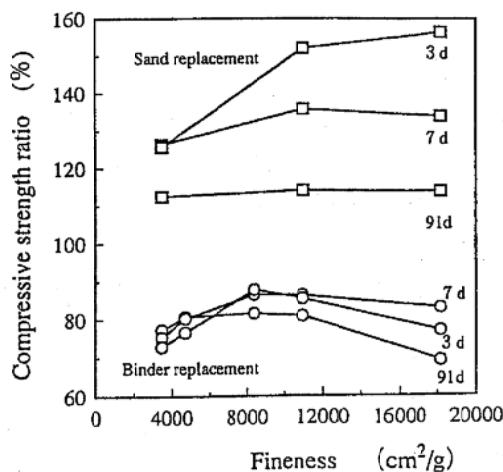


図 4.1-4 置換する石灰石微粉末の比表面積とモルタルの圧縮強さ比との関係 [4]

[注]内割で 22.7% を置換

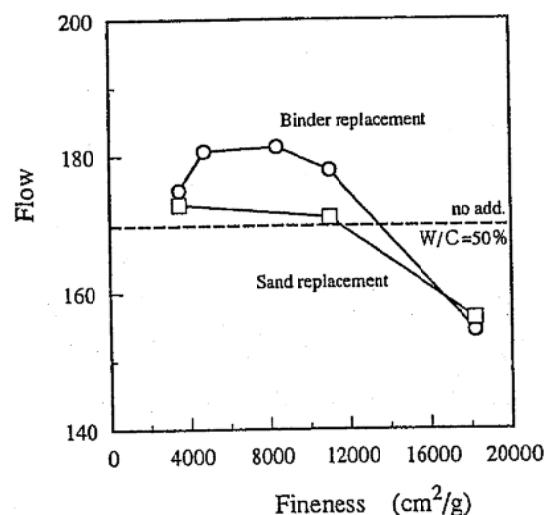


図 4.1-5 置換する石灰石微粉末の比表面積とモルタルフロー値との関係 [4]

[注]内割で 22.7% を置換

【参考文献】

- 1) S.Sprung and E.Siebel : Assessment of the suitability of limestone for producing portland limestone cement(PKZ),ZKG,No.3,pp.43-48 (1991)
< Translation ZKG, No.1, pp.1-11 (1991) >
- 2) P.Livesey : Paper 6 "Strength development characteristics of limestone-filled cements"、Building Research Establishment Report "Performance of limestone-filled cements"、Building Research Establishment (1993)
- 3) J.Baron and C.Dourve : Technical and economical aspects of the use of limestone filler additions in cement,World Cement,April,pp.100-104 (1987)
- 4) 大賀宏行、他 3 名 : 石灰石微粉末を用いたモルタルの諸特性に及ぼす配合条件および養生条件の影響、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.356-360 (1998)

[執筆担当：高橋 茂]

4.2 標準軟度水量と凝結時間

普通ポルトランドセメントクリンカーと石灰石を同時粉碎し、EN 197-1 の強さのクラス 42.5 に適合するように試製されたセメントの標準軟度水量と凝結時間を表 4.2-1 に示す[1]。

石灰石の内割置換率が 16~28% の範囲において、標準軟度水量は石灰石を置換しない場合に比較しプレーン比表面積が大きくなっているのにもかかわらず、同等か小さくなっている。

Jackson[1]は標準軟度水量を小さくするための最適なセメントの粒度分布(図 4.2-1)を示し、混合および分離の粉碎方法によらず、石灰石を置換したセメントの粒度分布を最適粒度分布に近づけることにより水量を小さくすることができるとしている。

表 4.2-1 普通ポルトランドセメントクリンカーと石灰石を同時粉碎して試製したセメントの

標準軟度水量と凝結時間 [1]

クリンカー	石灰石	置換率 (%)	プレーン比表面積 (cm ² /g)	45 μm 残分 (%)	90 μm 残分 (%)	標準軟度水量 (%)	凝結時間	
							始発 (分)	終結 (分)
U	No.5	0	2750	15	2.9	26.5	140	220
		4.2	3200	18	4.8	26.5	185	275
		16	4700	17	5.4	23.0	130	200
V	No.6	0	3150	12	2.1	27.0	145	200
		5.0	3550	16	2.8	26.5	160	215
		22	4650	12	3.0	27.0	180	260
W	No.9	0	3100	12	3.0	27.0	180	260
		5.1	3650	14	3.2	25.0	165	220
		18	6100	19	9.5	25.0	140	220
E	No.7	0	3450	15	2.7	26.5	145	195
		6.6	3900	14	3.8	25.5	150	210
		26	6300	17	6.6	27.0	145	180
Y	No.10	28	—	21	7.6	26.0	155	220
		0	2650	15	2.0	28.0	160	230
		5.9	3250	17	3.1	28.0	130	195
		16	4100	22	5.2	28.0	100	165

備考) 試験方法

標準軟度水量 : BS 4550 Part3 Section3.5:1978

凝結時間 : BS 4550 Part3 Section3.6:1978

これらの規格は ISO 9597(EN 196-3)に置き換えられ、JIS R 5201-1997 の附属書 1 と同じ試験方法である

<石灰石の品質>

番号	CaCO ₃ 含有量 (%)	メチレンブルー吸着量 (mg/g)	TOC (有機物含有量) (%)
No. 5	87.5	13	0.07
No. 6	98.6	4	0.02
No. 9	91.0	9	0.07
No. 7	64.6	27	0.38
No. 8	99.6	1	0.03
No.10	92.1	13	0.19

凝結時間に関しては Brookbanks[2]は表 4.2-1 の結果およびモルタルの凝結試験結果から石灰石の置換により始発および終結時間ともに短くなる傾向があるとしている。

天野ら[3]も同様に石灰石微粉末を内割置換することにより凝結時間が短くなることを示している(図 4.2-2)。

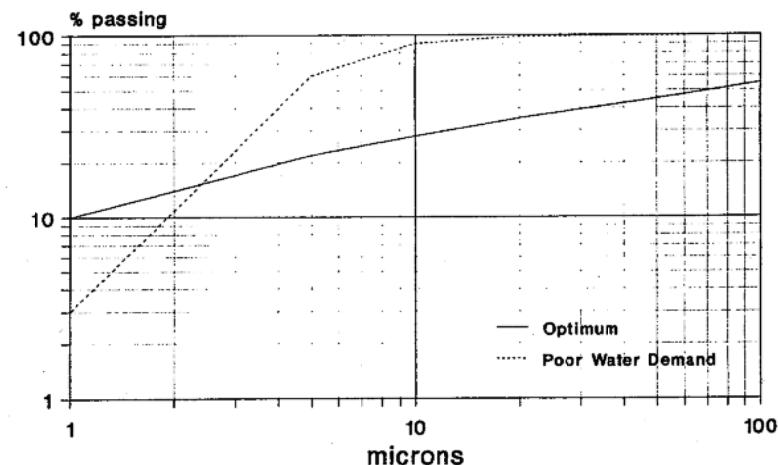


図 4.2-1 セメントペーストの標準軟度水量を小さくするためのセメントの最適粒度分布 [1]

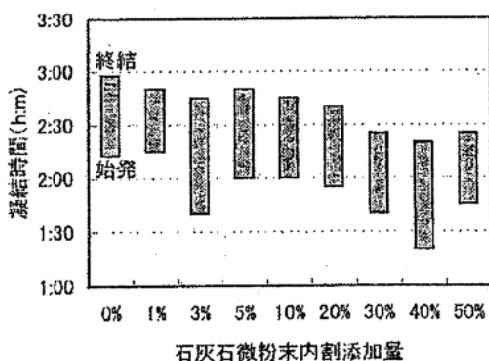


図 4.2-2 セメントペーストの凝結時間に及ぼす
石灰石微粉末の置換率の影響[3]

【参考文献】

- 1) P.J.Jackson : Paper 3 "Manufacturing aspects of limestone-filled cements", Building Research Establishment Report "Performance of limestone-filled cements", Building Research Establishment (1993)
- 2) P.Brookbanks : Paper 4 "Properties of fresh concrete", Building Research Establishment Report "Performance of limestone-filled cements", Building Research Establishment (1993)
- 3) セメント硬化体研究委員会報告書、セメント協会、p.69 (2001)

[執筆担当：高橋 茂]

<参考資料>

"Assessment of the suitability of limestone for producing portland
limestone cement" で示されているデータ

S.Sprung and E.Siebel : ,ZKG,No.3,pp.43-48 (1991)
< ZKG, No.1, pp.1-11 (1991) の英訳>

(1) 石灰石の品質

地質年代 区分又は 産地 (*)	記号	CaCO ₃ (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	insol. (%)	メチレン ブルー吸 着量 (%)	TOC (%)	比表面積	
								ブレーン (cm ² /g)	BET (m ² /g)
デボン紀	K8	97.9	0.41	0.00	1.06	0.07	0.06	4930	2.0
三疊紀・ 下部	K3	86.5	0.80	0.06	12.58	0.83	0.26	5390	7.2
	K20	79.1	1.11	0.21	18.72	0.50	0.16	5380	5.9
	K21	85.2	0.99	0.20	12.98	0.53	0.15	5200	4.8
	K26	84.4	3.12	0.13	12.18	0.30	0.10	5700	3.3
	K28	86.0	1.12	0.18	11.85	0.49	0.12	4820	4.8
	K34	83.4	0.78	0.04	-	0.86	0.11	4750	5.8
三疊紀・ 上部	K30	83.2	1.14	0.18	13.27	0.60	0.13	5380	5.2
	K32	77.3	1.98	0.59	19.94	0.69	0.12	5540	6.1
ジュラ紀	K4	95.5	0.17	0.00	4.04	0.30	0.12	5670	3.8
	K9	91.3	0.60	0.00	7.43	0.32	0.13	5370	4.8
	K10	83.9	0.76	0.04	13.34	1.10	0.13	5160	9.8
	K11	91.0	0.43	0.00	7.55	0.63	0.14	5050	6.4
	K15	89.8	0.71	0.00	7.87	0.27	0.11	5260	4.2
	K17	88.6	1.50	0.00	6.01	0.30	0.08	5150	3.6
	K29	90.0	0.74	0.00	8.20	1.06	0.13	6590	6.7
	K31	85.4	0.90	0.31	10.27	1.12	0.37	6010	8.7
	K33	84.3	0.88	0.15	12.23	1.32	0.41	5800	11.8
	K0	97.3	0.01	0.00	2.33	0.27	0.13	6970	2.4
白亜紀・ 上部	K1	58.3	0.99	0.23	36.94	2.53	0.31	5460	14.9
	K2	70.4	0.93	0.20	24.77	1.77	0.28	5630	12.0
	K12	77.7	0.57	0.14	20.27	2.43	0.24	5730	10.0
	K22	79.2	0.54	0.09	18.05	0.83	0.20	5600	7.6
	K23	68.3	0.89	0.15	26.15	1.16	0.22	6400	9.4
	K24	74.0	0.56	0.12	22.46	0.92	0.17	6400	6.5
	K25	74.0	0.13	0.18	23.64	1.09	0.32	5650	6.9
	K7	98.3	0.17	0.00	1.36	0.32	0.06	5480	2.0
フランス	K13	89.9	0.51	0.51	7.17	0.30	0.30	5030	3.1
	K14	98.0	0.17	0.00	0.52	0.08	0.14	5840	1.9
	K16	87.3	0.36	0.44	9.36	0.33	0.25	5070	2.7
	K18	94.9	0.23	0.01	4.23	0.26	0.08	6900	2.8
オースト リア	K19	-	(12.06)	0.05	-	0.56	0.09	6100	3.9
スイス	K27	94.3	0.14	0.22	2.40	0.20	0.14	5940	3.0

(*) 地質年代区分別はドイツ

(2) 石灰石中の粘土鉱物、パイライトおよびドロマイド含有量

(単位: %)

地質年代 区分又は 産地 (*)	記号	粘土鉱物			パイライト	ドロマイド
		イライト	カオリナイト	モンモリロナイト		
デボン紀	K8	0.3	-	-	<<1	1.9
三疊紀・ 下部	K3	5.4	0.3	<<1	0.1	3.7
	K20	7.3	1.0	-	0.4	5.2
	K21	4.9	0.9	-	0.4	2.7
	K26	1.7	0.3	-	0.2	13.9
	K28	4.0	0.8	-	0.4	3.8
	K34	6.1	0.5	-	0.1	3.7
三疊紀・ 上部	K30	6.9	0.4	-	0.3	5.3
	K32	7.0	0.7	-	1.1	9.1
ジュラ紀	K4	0.6	0.1	<<1	<<1	0.8
	K9	1.2	-	-	<<1	2.7
	K10	4.2	0.6	<<1	0.1	3.5
	K11	3.0	0.5	-	<<1	2.0
	K15	1.6	-	-	0.1	3.3
	K17	1.8	0.2	-	0.2	7.0
	K29	3.1	-	<<1	<<1	3.4
	K31	4.8	0.2	-	0.6	4.2
	K33	5.5	0.2	-	0.3	4.1
	K0	0.7	-	-	-	-
白亜紀・ 上部	K1	11.5	4.4	<<1	0.4	4.6
	K2	8.7	1.4	<<1	0.4	4.3
	K12	7.7	0.1	<<1	0.3	2.6
	K22	2.5	0.2	-	0.2	2.5
	K23	4.8	0.7	-	0.3	4.1
	K24	3.7	0.5	-	0.2	2.6
	K25	4.3	0.3	<<1	0.3	0.6
	K7	0.3	<0.1	<<1	<0.1	0.8
フランス	K13	1.4	0.1	-	1.0	2.3
	K14	0.2	<0.1	-	<0.1	0.8
	K16	2.5	0.1	-	0.9	1.7
	K18	1.3	0.2	0.7	<0.1	0.2
オースト リア	K19	2.1	1.0	-	0.1	(55.5)
スイス	K27	0.2	0.2	-	0.4	0.6

(*) 地質年代区分別はドイツ

(3) (1)の石灰石微粉末を 15%内割添加したセメントの標準軟度水量とモルタル圧縮強さ

ベースセメント	石灰石	標準軟度水量 (%)	圧縮強さ (N/mm ²)				
			1日	2日	7日	28日	91日
I	Base	27	14	25	40	49	54
	K11	25	12	21	36	43	48
	K0	26	14	25	40	49	54
	K1	27	11	21	34	41	43
	K2	25	13	22	36	43	48
	K7	26	14	24	36	44	48
	K13	25	13	22	35	42	47
	K14	24	11	20	34	43	50
V	base	26	16	25	39	49	57
	K8	25	-	21	35	44	-
	K20	26	13	21	35	43	47
	K21	26	12	21	34	42	47
	K26	26	14	22	35	43	48
	K28	27	12	21	35	42	47
	K10	27	13	21	35	43	-
	K15	25	12	22	34	44	46
	K17	26	12	22	35	43	49
	K22	24	14	24	37	45	49
	K23	25	14	24	36	43	48
	K24	25	14	23	37	44	48
	K25	25	13	23	36	43	47
	K16	25	13	22	35	42	49
	K18	25	12	23	36	43	50
	K19	26	13	21	34	41	45
	K27	25	13	22	35	41	48
IX	Base	27	14	27	43	52	58
	K34	26	11	20	35	43	49
	K30	26	12	21	37	44	49
	K32	27	11	21	36	43	50
	K29	25	13	22	37	44	49
	K31	27	12	22	36	44	50
	K33	25	12	22	37	44	50
	K0	24	14	25	40	48	-

(4) 石灰石の品質と凍結融解抵抗性との関係

下記の表中の凍結融解抵抗性は 100 サイクルにおける質量減少率が 10%以上の場合に●印が付けられてい。10%未満の場合は凍結融解抵抗性があるとみなされる。

石灰石	石灰石の品質				凍結融解抵抗性 100 サイクルにおける質量減少率 が 10%以上
	CaCO ₃		メチレンブルー吸着量	TOC	
	75%未満	75%以上 80%未満	1.20%以上	0.20%以上	
K 0					
K 1	●		●	●	●
K 2	●		●	●	●
K 7					
K10					
K11					
K13				●	●
K14					
K15					
K16				●	●
K17					
K18					
K20		●			●
K21					
K22				●	
K23	●			●	
K24	●				
K25	●			●	●
K26					
K27					
K28					
K29					
K30					
K31				●	
K32		●			
K33			●	●	
K34					

5. 普通コンクリート

5. 1 フレッシュコンクリート

5. 1. 1 ブリーディング

コンクリート中の単位粉体量を一定とし、石灰石微粉末をセメントに対し内割置換した場合、コンクリートのブリーディング率は、石灰石微粉末使用量（以下、置換率と記す）の増加に伴い減少することが報告されている [1][2][3]。

また、石灰石微粉末の比表面積の増大に伴い、ブリーディング率は減少することが報告されている [4]。但し、セメントよりも粒子径の大きな石灰石微粉末を内割置換した場合のブリーディング性状については報告が数少ないため、このような石灰石微粉末を使用する際には注意が必要である。

石灰石微粉末を中庸熱ポルトランドセメントに対し内割置換した場合の置換率とブリーディング率との関係を 図 5.1-1 に、コンクリートの配合表を 表 5.1-1、-2 に示す [1]。図中 MCC の記号で示す普通コンクリートのブリーディング率は、石灰石微粉末の置換率增加に伴い減少する傾向がある。石灰石微粉末の置換によるブリーディングの抑制のメカニズムは、セメントより粒子径の小さい石灰石微粉末が増加することによりブリーディング水の移動流路が長くなることや、セメントより石灰石微粉末の比重が軽いために石灰石微粉末の沈降速度が遅くなり、ブリーディングの発生速度が遅くなることなど、物理的な影響が大きいと考えられる [1]。

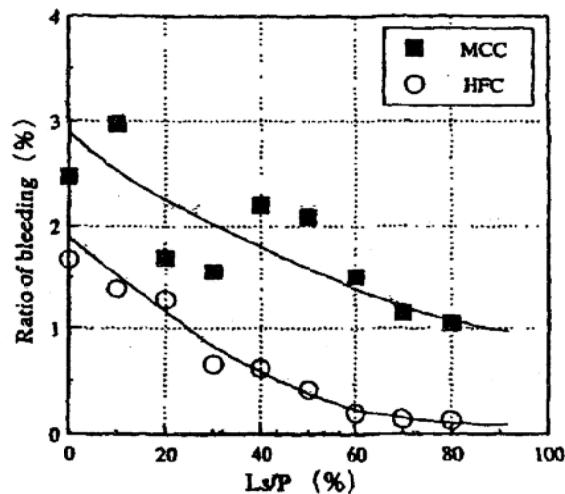


図 5.1-1 石灰石微粉末の置換率とコンクリートのブリーディング率との関係 [1]

表 5.1-1 図 5.1-1 の配合表【普通コンクリート：図中記号MCC】

置換率 (%)	W/P (%)	W	単位量 (kg/m ³)				
			P		S	G	混和剤
			C	L			
0	50	150	300	0	774	1094	0.75
10			270	30	772	1092	0.72
20			240	60	770	1088	0.66
30			210	90	768	1085	0.66
40			180	120	766	1082	0.66

注 C : 中庸熱ポルトランドセメント

混和剤はリグニン系 AE 減水剤を使用

L : 石灰石微粉末の密度 2.70g/cm³, 比表面積 4980cm²/g

表 5.1-2 図 5.1-1 の配合表【高流動コンクリート：図中記号HFC】

置換率 (%)	W/P (%)	W	単位量 (kg/m ³)				
			P		S	G	混和剤
			C	L			
0	30	165	550	0	746	875	8.80
10			495	55	738		8.25
20			440	110	733		7.15
30			385	165	723		6.60
40			330	220	715		6.60

注 C : 中庸熱ポルトランドセメントを使用

混和剤はポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用

L : 石灰石微粉末の密度 2.70g/cm³, 比表面積 4980cm²/g

石灰石微粉末を普通ポルトランドセメントに対し内割置換した場合の置換率とブリーディング率との関係を高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを内割置換した場合と比較して 図 5.1-2 に、コンクリートの配合表を 表 5.1-3 に示す [2]。コンクリートのブリーディング率は、石灰石微粉末の置換率増加に伴い減少し、その減少割合は、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュの場合と比較して大きくなる。

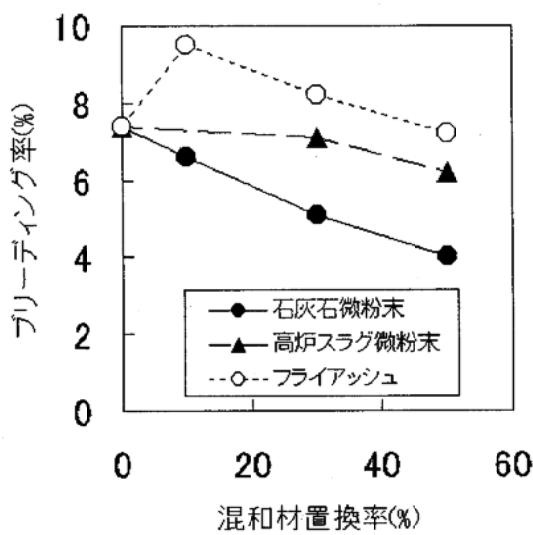


図 5.1-2 石灰石微粉末の置換率とコンクリートのブリーディング率との関係 [2]
(文献より作図)

表 5.1-3 図 5.1-2 の配合表

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)					
		W	P		S	G	混和剤
			C	L,SL,FA			
0	55	165	300	0	807	1035	0.75
10			270	30			
30			210	90			
50			150	150			

注 C : 普通ポルトランドセメントを使用

混和剤はリグニン系 AE 減水剤を使用

L : 石灰石微粉末の密度 2.71g/cm³, 比表面積 5880cm²/g

SL : 高炉スラグ微粉末の密度 2.88g/cm³, 比表面積 4390cm²/g

FA : フライアッシュの密度 2.28g/cm³, 比表面積 4370cm²/g

5. 1. 2 スランプ

コンクリート中の単位粉体量を一定とし、石灰石微粉末をセメントに対し内割置換した場合、コンクリートの流動性は大きくなることが報告されている [1][2][3]。この要因として石灰石微粉末が化学的に不活性で、粒度分布がなだらかであり、高炉スラグ微粉末・フライアッシュ等の混合材料と比較して拘束水比 (β_p) が小さいことなどが挙げられる [5]。

石灰石微粉末を中庸熱ポルトランドセメントに対し内割置換した場合の置換率と目標スランプを得るために必要な混和剤添加量との関係を図 5.1-3 に、コンクリートの配合表を表 5.1-4、-5 に示す [1]。目標スランプを得るために必要な混和剤の添加量（図中記号 MCC が普通コンクリート）は、石灰石微粉末の置換率増加に伴い減少する。これはセメントに比べ、石灰石微粉末の方が混和剤の吸着量が少ないためと考えられる [1]。

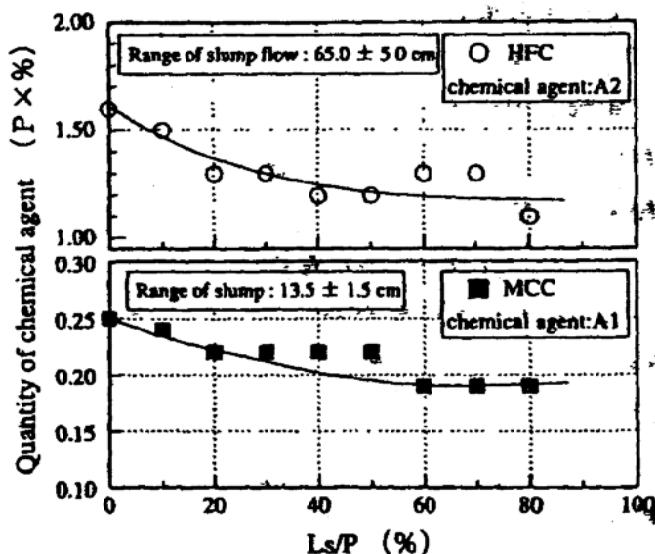


図 5.1-3 石灰石微粉末の置換率と目標スランプを得るために必要な混和剤量との関係 [1]

表 5.1-4 図 5.1-3 の配合表【普通コンクリート：図中記号MCC】

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)					
		W	P		S	G	混和剤
			C	L			
0	50	150	300	0	774	1094	0.75
10			270	30	772	1092	0.72
20			240	60	770	1088	0.66
30			210	90	768	1085	0.66
40			180	120	766	1082	0.66

注 C : 中庸熱ポルトランドセメントを使用

混和剤はリグニン系 AE 減水剤を使用

L : 石灰石微粉末の密度 2.70g/cm³, 比表面積 4980cm²/g

表 5.1-5 図 5.1-3 の配合表【高流動コンクリート：図中記号 HFC】

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)					
		W	P		S	G	混和剤
			C	L			
0	30	165	550	0	746	875	8.80
10			495	55	738		8.25
20			440	110	733		7.15
30			385	165	723		6.60
40			330	220	715		6.60

注 セメントは中庸熱ポルトランドセメントを使用

混和剤はポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用

L : 石灰石微粉末の密度 2.70g/cm³, 比表面積 4980cm²/g

石灰石微粉末を普通ポルトランドセメントに対し内割置換した場合の置換率とスランプとの関係を 図 5.1-4 に、コンクリートの配合表を 表 5.1-6 に示す [2]。混和剤添加量一定の場合、コンクリートのスランプは、石灰石微粉末の置換率増加に伴い大きくなる。

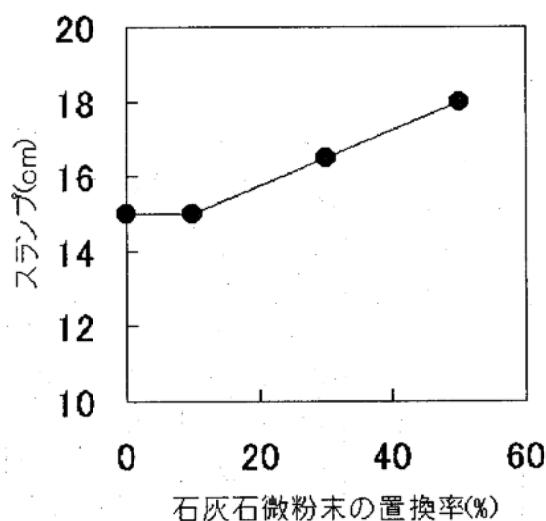


図 5.1-4 石灰石微粉末の置換率とコンクリートのスランプとの関係 [2] (文献より作図)

表 5.1-6 図 5.1-4 の配合表

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)					
		W	P		S	G	混和剤
			C	L			
0	55	165	300	0	807	1035	0.75
10			270	30			
30			210	90			
50			150	150			

注 C : 普通ポルトランドセメントを使用

混和剤はリグニン系 AE 減水剤を使用

L : 石灰石微粉末の密度 2.71g/cm³, 比表面積 5880cm²/g

5. 1. 3 材料分離

レオロジーに関する研究は、主に高流動コンクリートについて行われており、コンクリート中の単位粉体量を一定とし、石灰石微粉末を内割置換した場合、コンクリートの流動性は大きくなるが、置換率増加とともにコンクリートおよびセメントベーストの粘性は小さくなり、材料分離抵抗性は低下することが報告されている [6][7][8]。

しかし、材齢 28 日圧縮強度が同等の配合で比較した場合、石灰石微粉末を普通ポルトランドセメントに 25% 内割置換 (N クリンカ、石灰石および二水石膏をパイロット規模の閉回路ミルにて同時に粉砕し製造) したセメントの材料分離は、普通ポルトランドセメントよりも小さいことが報告されている [9]。この報告では、材料分離抵抗性を図 5.1-5 に示す四角錐コーンにコンクリートを落とさせ、その広がり状態を分離指数により定量化した。

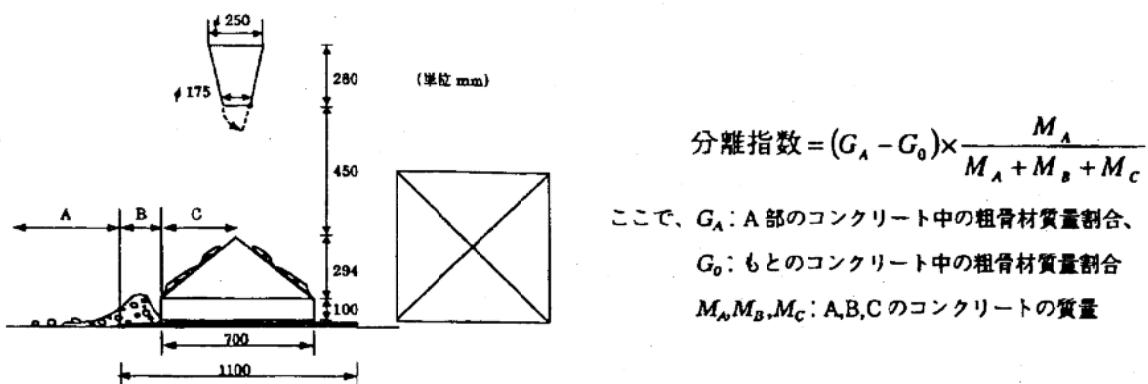


図 5.1-5 材料分離試験方法 [9]

石灰石微粉末を普通ポルトランドセメントに 25%内割置換 (N クリンカ, 石灰石および二水せっこうをパイロット規模の閉回路ミルにて同時粉碎し製造) したセメントの材齢 28 日圧縮強度と分離指数との関係を普通ポルトランドセメントと比較して 図 5.1-6 に、コンクリートの配合表を 表 5.1-7 に示す [9]。同一強度ならば普通ポルトランドセメント (図中記号 N) よりも石灰石微粉末を普通セメントに 25%内割置換したセメント (図中記号 LfC) のほうが落下時の材料分離が小さい [9]。

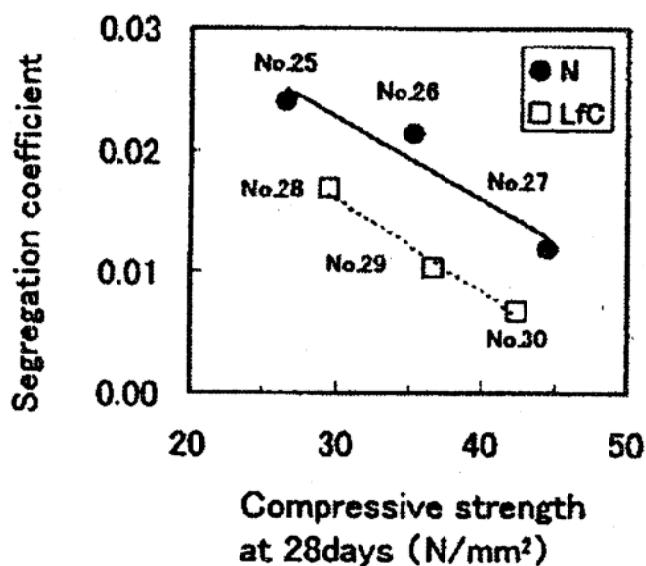


図 5.1-6 材齢 28 日圧縮強度と分離指数との関係 [9]

表 5.1-7 図 5.1-6 の配合表

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m³)				材齢 28 日 圧縮強度 (N/mm²)	図 5.1-6 中の No.	
		W	P		S	G		
			W	C	L			
0 (N)	76.0	184	242	0	945	965	26.6	25
	60.9	171	281	0	890	1025	34.9	26
	50.8	167	329	0	839	1047	44.6	27
25 (LfC)	56.7	170	225	75	870	1023	29.5	28
	48.7	165	254	85	823	1050	36.5	29
	42.7	168	295	98	780	1035	42.6	30

注 C : 普通ポルトランドセメント

LfC : N クリンカ, 石灰石および二水せっこうをパイロット規模の閉回路ミル
にて同時粉碎し製造 (粉末度 : 4250cm²/g)

混和剤はリグニン系 AE 減水剤を使用

5.1.4 凝結

コンクリート中の単位粉体量を一定とし、石灰石微粉末を内割置換した場合、置換率がコンクリートの凝結時間に与える影響は小さいことが報告されている [1][2][10]。

石灰石微粉末を中庸熱ポルトランドセメントに対し内割置換した場合の置換率とコンクリートの凝結時間との関係を図 5.1-7 に、コンクリートの配合表を表 5.1-8、-9 に示す [1]。図中記号 MCC で示す普通コンクリートの凝結時間は、石灰石微粉末の置換率が 70%程度までは大きな変化はなく、置換率が 70%を越えると始発時間、終結時間ともに遅れる。これは、石灰石微粉末の置換率增加に伴い粉体中のセメント量が減少し、セメント量に対する AE 減水剤の添加量が、標準添加量の 4 倍程度になったことが原因であると考えられる [1]。

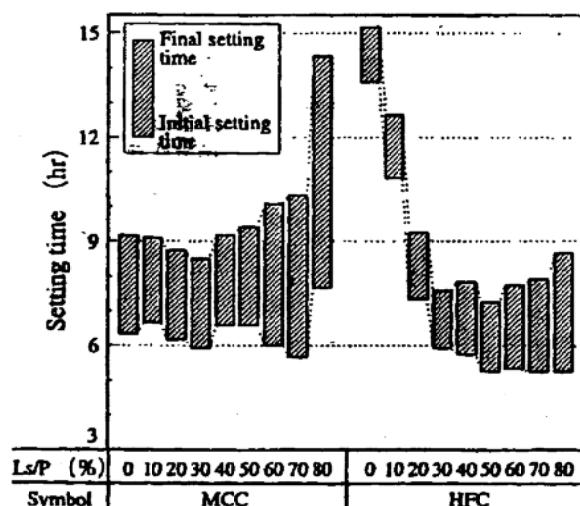


図 5.1-7 石灰石微粉末の置換率とコンクリートの凝結時間との関係 [1]

表 5.1-8 図 5.1-7 の配合表【普通コンクリート：図中記号MCC】

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)					注	
		W	P		S	G		
			C	L				
0	50	150	300	0	774	1094	0.75	
10			270	30	772	1092	0.72	
20			240	60	770	1088	0.66	
30			210	90	768	1085	0.66	
40			180	120	766	1082	0.66	
50			150	150	764	1080	0.66	
60			120	180	762	1079	0.57	
70			90	210	761	1075	0.57	
80			60	240	759	1072	0.57	

- ・ C : 中庸熱ポルトランドセメント
- ・ 混合剤はリグニン系 AE 減水剤
- ・ L : 石灰石微粉末の密度 2.70g/cm³,
比表面積は 4980cm²/g

表 5.1-9 図 5.1-7 の配合表【高流動コンクリート：図中記号 H F C】

置換率 (%)	W/P (%)	W	単位量 (kg/m ³)				
			P		S	G	混和剤
			C	L			
0	30	165	550	0	746	875	8.80
10			495	55	738		8.25
20			440	110	733		7.15
30			385	165	723		6.60
40			330	220	715		6.60

注 C : 中庸熱ポルトランドセメント

混和剤はポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用

L : 石灰石微粉末の密度 : 2.70g/cm³, 比表面積 : 4980cm²/g

石灰石微粉末を普通ポルトランドセメントに対し内割置換した場合の置換率とコンクリートの凝結時間との関係を高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを内割置換した場合と比較して図 5.1-8 に、コンクリートの配合表を 表 5.1-10 に示す [2]。石灰石微粉末の置換率がコンクリートの凝結時間におよぼす影響は、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュの場合と比較して小さい。

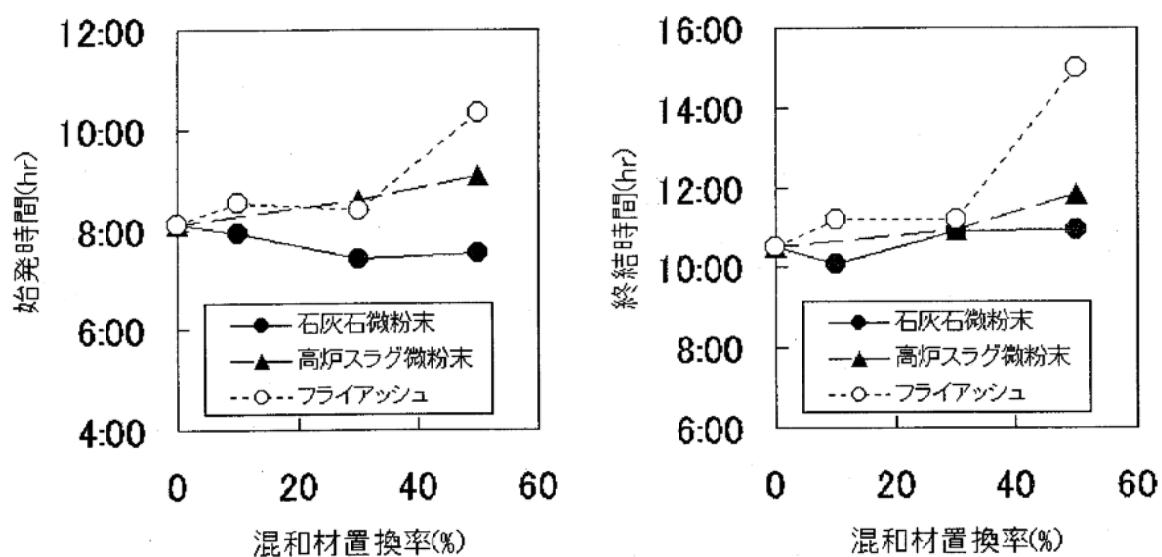


図 5.1-8 石灰石微粉末の置換率とコンクリートの凝結時間との関係 [2] (文献より作図)

表 5.1-10 図 5.1-8 の配合表

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)				
		W	P		S	G
0	55		C	L,SL,FA		
	165	300	0	807	1035	0.75
		270	30			
		210	90			
		150	150			

注 C : 普通ポルトランドセメントを使用

混合剤はリグニン系 AE 減水剤を使用

L : 石灰石微粉末の密度 2.71g/cm³, 比表面積 5880cm²/g

SL : 高炉スラグ微粉末の密度 2.88g/cm³, 比表面積 4390cm²/g

FA : フライアッシュの密度 2.28g/cm³, 比表面積 4370cm²/g

参考文献

- 1) 平田隆祥、竹田宣典、十河茂幸 : 石灰石微粉末の多量添加がコンクリートの強度特性に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.204-209 (1995)
- 2) 大塩明、曾根徳明、松井淳 : 各種微粉末混和材がコンクリートの諸性質におよぼす影響、小野田研究報告、Vol.40、No.118、pp.41-65 (1988)
- 3) 竹田宣典、平田隆祥、三浦律彦 : 石灰石微粉末によるブリーディングの制御と自重の影響に関する実験的研究、土木学会年次学術講演概要集、V-523、pp.1046-1047 (1994)
- 4) 古屋信明ほか : 石灰石微粉末を多量に用いたマスコンクリート用低発熱高流動コンクリート、土木学会論文集、No.466、V-19、pp.51-60 (1993)
- 5) 枝松良展、下川浩児、岡村甫 : モルタルフロー値に及ぼす粉体特性の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、pp.77-82 (1994)
- 6) 十河茂幸、竹田宣典、平田隆祥 : 高流動コンクリートの性質に及ぼす石灰石微粉末の混合率の影響、土木学会年次学術講演概要集、V-515、pp.1030-1031 (1995)
- 7) 石田良平ほか : 各種粉体を使用した高充填性コンクリートの評価試験、土木学会年次学術講演概要集、V-472、pp.970-971 (1993)
- 8) 井戸勇二、土谷正 : 混合粉体のフロー値に及ぼす高性能減水剤の影響、土木学会年次学術講演概要集、V-515、pp.1000-1001 (1995)
- 9) 本間健一ほか : 石灰石フィラーセメントを用いたコンクリートの耐久性、セメント・コンクリート論文集、No.54、pp.236-243 (2000)
- 10) 横内清二ほか : 石灰石粉を混入したコンクリートの基礎特性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.15、No.1、pp.333-338 (1993)

[執筆担当 : 山口博之]

5. 2 硬化コンクリート

5. 2. 1 強度特性

石灰石微粉末をセメントに対し内割置換した場合の普通コンクリートの強度特性として、石灰石微粉末の置換率の増加に伴い、強度は直線的に低下するという報告が一般的である(図 5.2-1～図 5.2-4)[1][2][3][4]。

内割置換の場合、石灰石微粉末の使用量の増加に伴い、水セメント比 (W/C) が大きくなるので必然的に強度は低下する。ただし、石灰石微粉末を使用しない場合の W/C と強度の関係から予測されるほど強度は低下しない[5]。王らは置換率 10%程度であれば圧縮強度に及ぼす影響は極めて小さいと報告しており(図 5.2-2) [1]、平田らも 10%程度までなら初期強度の発現を促進できるだけでなく、長期強度も若干改善する効果が認められると報告している[6]。しかし両者とも置換率 20%を超えるとセメント量の減少にほぼ比例して強度は減少すると言う見解は一致している。

石灰石微粉末を細骨材の一部に外割置換した場合では、石灰石微粉末量の増加に伴い圧縮強度および引張強度の増加が見られ、特に初期材齢において増加が大きいとされている[7][5]。今後の良質な骨材の枯渇問題を背景に、石灰石微粉末で骨材の微粉分を補うことによりコンクリートの強度特性や耐久性の向上が期待される。

RCD コンクリートについて、石灰石微粉末を高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを使用した三成分系のセメントに対して内割置換することによりボーリングコアの材齢 91 日圧縮強度は増加し、内割置換率 20%で圧縮強度が最大となると報告されている[8]。

これらの強度発現への影響の機構としては、共存する結合材を分散させることによる水和反応の促進作用、物理的な充填作用、それらによる骨材との遷移帯の改善効果、石灰石微粉末自体の反応等が考えられる。しかし、石灰石微粉末そのものの反応は強度増進にほとんど寄与せず、これらを期待した配合設計を行ってはならないとされている[5]。

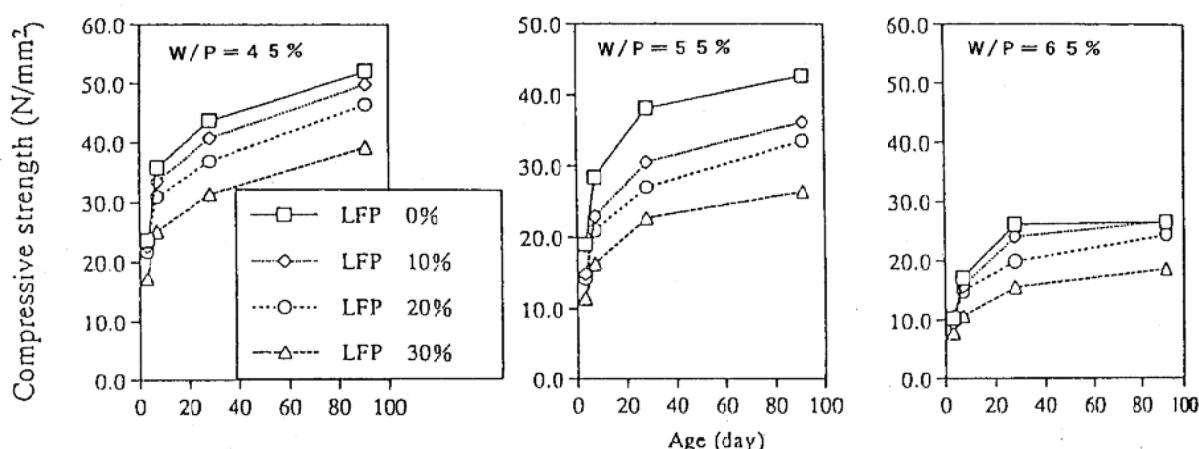


図 5.2-1 材齢と圧縮強度 [1]

(配合は表 5.2-1 を参照)

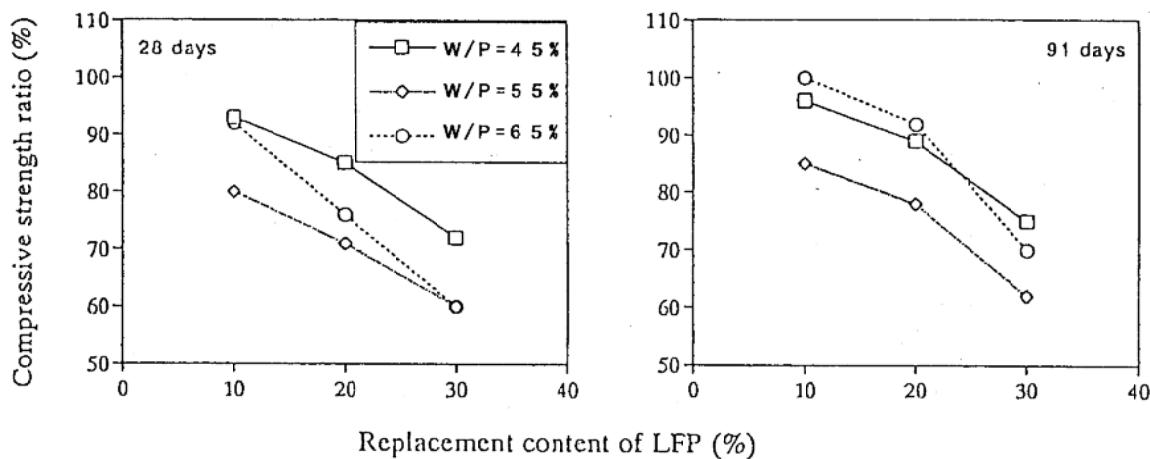


図 5.2-2 石灰石微粉末の置換率と圧縮強度比の関係 [1]

(配合は表 5.2-1 を参照)

表 5.2-1 図 5.2-1 および図 5.2-2 の配合表

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)				
		W	P		S	G
			C	L		
0	45	172	382	0	662	1015
10			344	38		
20			300	76		
30			267	115		
0	55	172	312	0	794	1012
10			281	31		
20			250	62		
30			218	84		
0	65	185	285	0	824	969
10			257	28		
20			228	57		
30			199	86		

注 セメントは普通ポルトランドセメントを使用

L:石灰石微粉末の比表面積 5000 cm²/g

スランプ 8±2 cm 空気量 4.5±1.5%

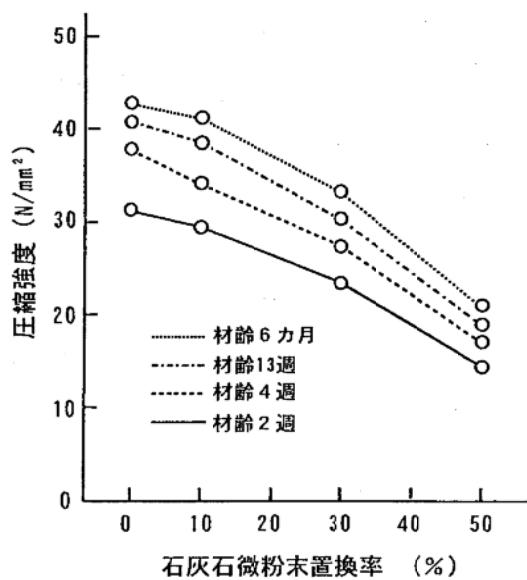


図 5.2-3 石灰石微粉末置換率と
圧縮強度の関係 [4]
(文献より作図、配合は表 5.2-2 を参照)

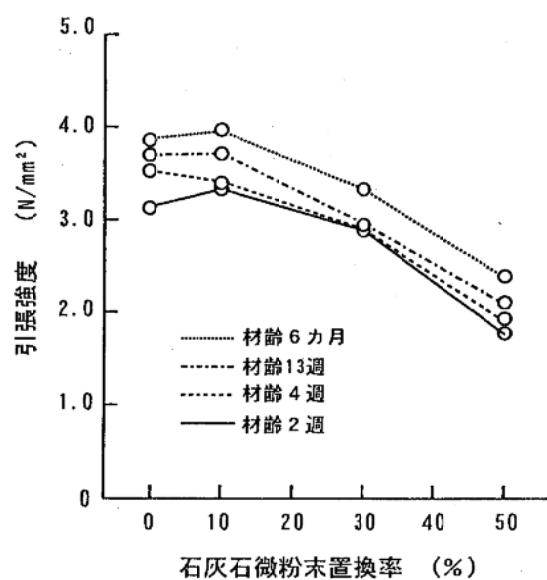


図 5.2-4 石灰石微粉末置換率と
引張強度の関係 [4]
(文献より作図、配合は表 5.2-2 を参照)

表 5.2-2 図 5.2-3 および図 5.2-4 の配合表

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m^3)					
		W	P		S	G	減水剤
			C	L			
0	55	165	300	0	807	1035	0.75
10			270	30			
30			210	90			
50			150	150			

注 セメントは普通ポルトランドセメントを使用

L:石灰石微粉末の比表面積: $5580 \text{ cm}^2/\text{g}$ 密度 2.71 g/cm^3

5.2.2 弹性係数

石灰石微粉末を普通ポルトランドセメント及び中庸熟ポルトランドセメントに対し内割置換した普通コンクリートの弾性係数は、材齢の経過および強度の増大に伴って大きくなる。また、置換率の増加に伴い圧縮強度と同様に直線的に低下する(図 5.2-5、図 5.2-6) [1][6]。但しその材齢経過における増加率は、圧縮強度の伸びに比べると、徐々に小さくなる傾向が見られる。同一圧縮強度で比較すると石灰石微粉末を置換したコンクリートの弾性係数は無置換のそれより大きくなるとの報告がある[1]。また、石灰石微粉末の置換による、細孔構造の微細化によって、ヤング率の增大傾向またはクリープ係数の低下傾向が示唆されたとの報告も見られる[10]。

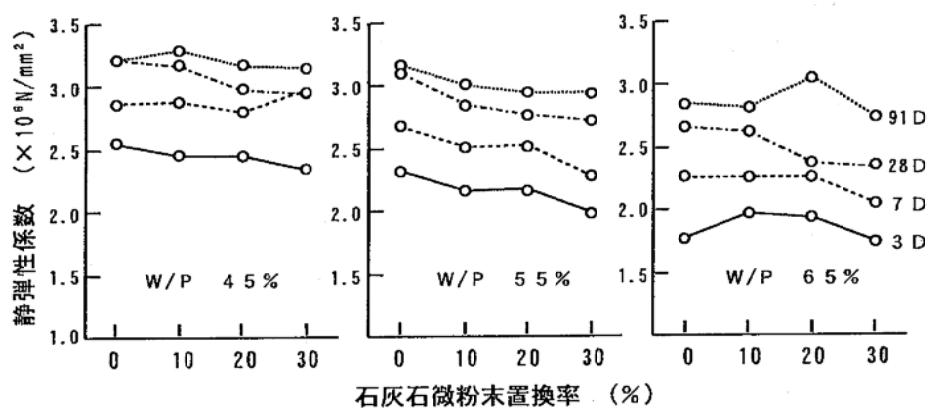


図 5.2-5 静弾性係数試験結果[1]（文献より作図。配合は表 5.2-1 を参照。）

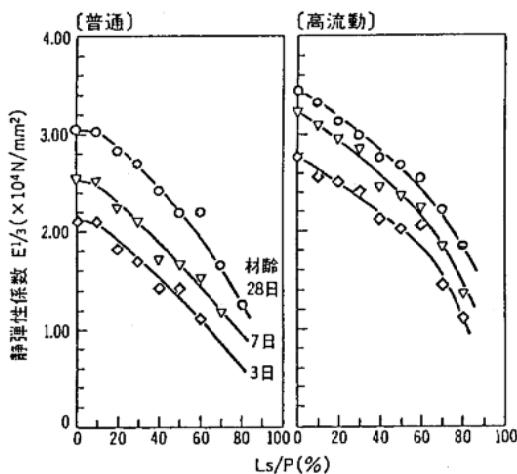


図 5.2-6 静弾性係数試験結果[6]（配合は表 5.2-3 参照）

表 5.2-3 図 5.2-6 の配合表（普通コンクリート）

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)				
		W		S	G	混和剤
		C	L			
0	50	300	0	774	1094	0.75
10		270	30	772	1092	0.72
20		240	60	770	1088	0.66
30		210	90	768	1085	0.66
40		180	120	766	1082	0.66
50		150	150	764	1080	0.66
60		120	180	762	1079	0.57
70		90	210	761	1075	0.57
80		60	240	759	1072	0.57

注 C: 中庸熱ポルトランドセメント

L: 石灰石微粉末の比表面積: 5980 cm²/g 密度: 2.70 g/cm³

スランプ: 13.5 ± 1.5 cm、

混和剤はリグニンスルホン酸系 AE 減水剤、空気量 4.5 ± 0.5%

※高流動コンクリートの配合については省略

5.2.3 乾燥収縮

大塩らは、石灰石微粉末をセメントに対して内割置換すると乾燥収縮が低減し、置換率の増加とともに低減効果は増す傾向にあると報告している（図5.2-7）[4]。しかし、JCIの報告においては、内割置換の場合は相対的にセメントに化学的・物理的に固定される水量が減って、乾燥可能な自由水量が増すため、乾燥収縮量は大きくなるとされている[5]。

石灰石微粉末をセメントに対し外割置換した場合（細骨材の一部として置換した場合）では、外割置換率10%付近で自由収縮ひずみ・乾燥収縮ひずみが最大となり、それ以上の置換ではひずみ量は徐々に低減し、置換率30～35%付近で無置換のものと同等になるとの報告もある。[9]。また、国府らも石灰石微粉末をセメントに対し外割置換した場合、石灰石微粉末の使用による物理的な充填効果のため微細構造が緻密化し、これによって水分蒸発が抑制され、膨張性水和物等の生成により乾燥収縮が低減されると報告している（図5.2-8）[10]。この外割置換の場合で拘束収縮ひずみの実験を行った例を図5.2-9に示す。これによると高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートは、比表面積の大きなものほどひび割れ発生が早まるのに対し、石灰石微粉末を混入したものについては比表面積の影響はほとんど見られず、また無添加のものと同等であるとされている[10]。平田らも石灰石微粉末の外割置換において、ひび割れ抵抗性が向上することを示している[7]。

石灰石微粉末を用いたコンクリートの収縮挙動については、定量的に十分に明らかにされていない。また、普通コンクリートの内割置換の場合には報告例が少ないため、使用に際しては注意が必要である。特に対象配合のコンクリートの収縮挙動については予め試験によって十分把握する必要がある[5]。

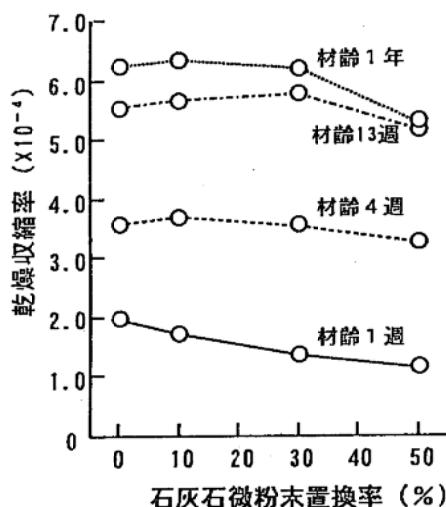


図5.2-7 長さ変化試験結果例 [4]
(文献より作図、配合は表5.2-2を参照)

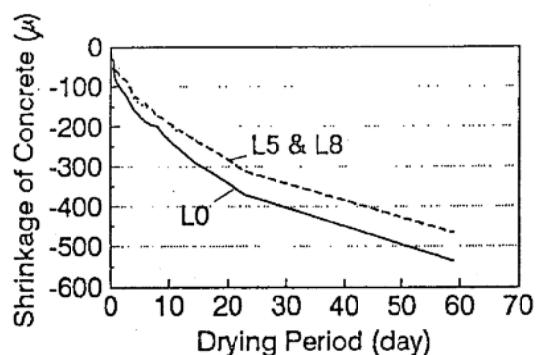


図5.2-8 乾燥収縮試験結果例[10]
(配合は表5.2-4を参照)

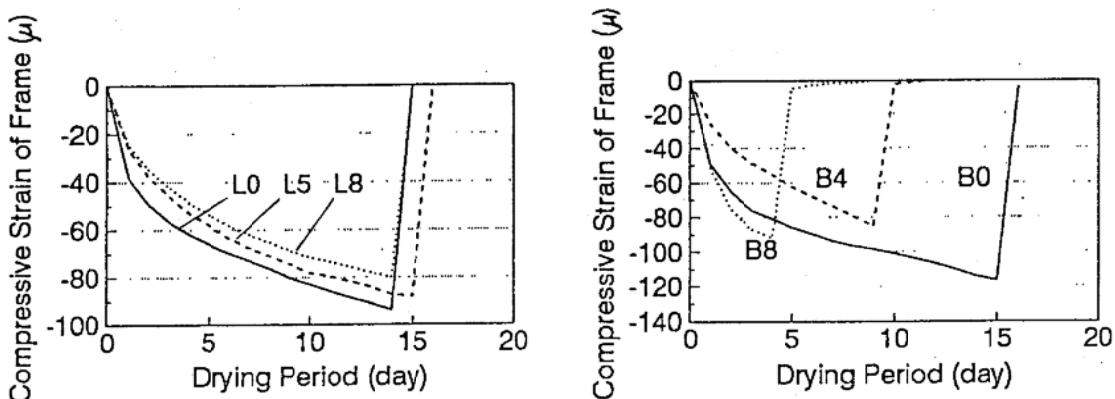


図 5.2-9 高炉スラグ微粉末・石灰石微粉末を置換したコンクリートの拘束収縮ひずみの比較 [10] (配合は表 5.2-4 および表 5.2-5 参照)

表 5.2-4 図 5.2-8 及び 5.2-9 の配合表 (石灰石微粉末使用例)

No	置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m^3)					
			W	P		S	G	混和剤
				C	L			
L0	0	55	172	313	0	846	1059	1.21
L5	34	36	160	291	150	688	1145	4.40
L8	34	36	160	291	150	688	1145	4.40

注 セメントは普通ポルトランドセメントを使用

L5 石灰石微粉末比表面積 $4940 \text{ cm}^2/\text{g}$

L8 石灰石微粉末比表面積 $7840 \text{ cm}^2/\text{g}$

石灰石微粉末密度 $2.71\text{g}/\text{cm}^3$ スランプ 8cm

表 5.2-5 図 5.2-9 の配合表 (高炉スラグ微粉末使用例)

No	置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m^3)					
			W	P		S	G	混和剤
				C	L			
B0	0	50	175	356	0	759	1086	0.89
B4	53	50	175	165	185	759	1085	3.50
B8	53	50	175	165	185	759	1085	3.50

注 C : セメントは普通ポルトランドセメントを使用

B4 : 高炉スラグ微粉末比表面積 $4060 \text{ cm}^2/\text{g}$

B8 : 高炉スラグ微粉末比表面積 $8010 \text{ cm}^2/\text{g}$

高炉スラグ微粉末密度 $2.89\text{g}/\text{cm}^3$ スランプ 8cm

5.2.4 断熱温度上昇

普通コンクリートの場合において、断熱温度上昇試験の報告はあまり見られない。石灰石微粉末の有無にかかわらず、最終の断熱温度上昇量がセメント量に依存することは普通コンクリートも高流動コンクリートも同様と見られる（図 5.2-10）。つまり内割置換の場合は石灰石微粉末の増加に伴い、最終の断熱温度上昇量は低下する。石灰石微粉末 30% の置換により、最終断熱温度上昇量が 25~30% 低減されるとの報告が見られる。（図 5.2-11）[11][12]。

しかし、内割置換で初期の若材齢での発熱速度が大きくなる、または助長されるなど、加速期の発熱速度が大きくなることが報告されており[11][12]、温度ひび割れが懸念される施工条件・状況下では注意が必要である。特に初期発熱速度が問題となるケースでは、対象配合のコンクリートの発熱挙動を試験により把握する必要がある。

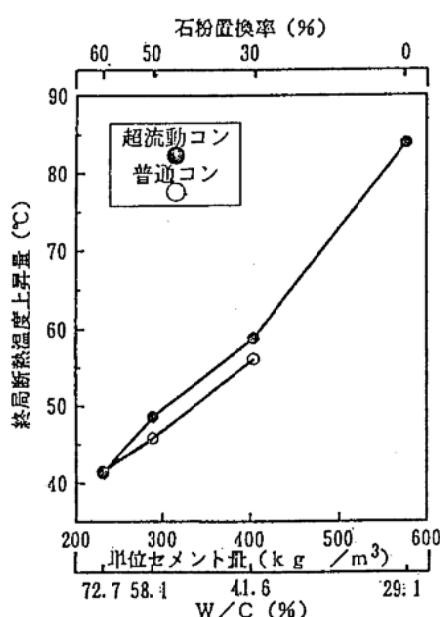


図 5.2-10 単位セメント量および石灰石紛量と終局断熱温度上昇量の関係 [11]

（高流動コンクリート例、配合は表 5.2-6 を参照）

表 5.2-6 図 5.2-10 の配合表（高流動コンクリート例）

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m³)						
		W	P		S	G	混和剤	増粘剤 g/m³
			C	L				
0	29	168	577	0	814	816	14.43	20
26	31		404	146			9.90	
46	32		289	244			9.06	
56	32		231	293			8.91	

注 C: 普通ポルトランドセメント

混和剤はポリカルボン酸エーテル系

増粘剤はセルロース系

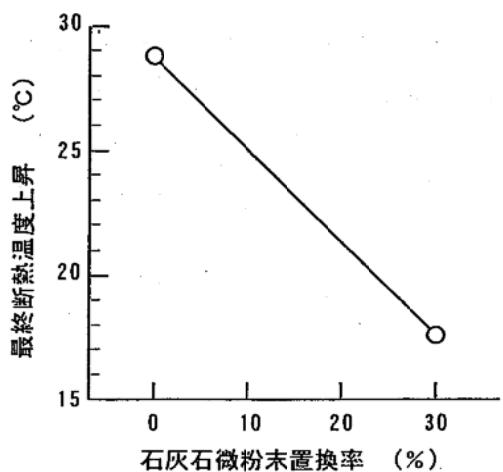


図 5.2-11 断熱温度上昇試験結果例[12]（文献より作図）

※図 5.2-11についての配合詳細は不明、

セメントは高ビーライトセメントを使用、単位セメント量 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 一定
スランプ $12.0 \pm 1.5\text{cm}$ 、空気量 $4.0 \pm 1.0\%$ に調整し配合設定

5. 2. 5 蒸気養生

コンクリート製品工場にて、振動機の締め固めに伴う周辺地域への騒音が問題となることがある。近年その対応策として、石灰石微粉末を適量混入したコンクリート製品打設用の高流動コンクリートの研究が行われている。本調査の範囲では蒸気養生に関する報告はそれら高流動コンクリートのものが主であり、普通コンクリートに関する報告は見あたらない。

後記の高流動コンクリートの項と重複するが、それらの報告では、蒸気養生開始までの前置き養生時間が長いほど長期強度が大きくなる傾向にあることを確認している。ただし、石灰石微粉末をセメントに対して外割置換した場合の、置換量が強度発現に及ぼす影響は小さいようである[13]。

参考文献

- 1) 王鉄成、長岡誠一、中野錦一：セメントの一部を石灰石粉末で置換したコンクリートの強度特性、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.564-569、(1995)
- 2) Krstulovic,P., Kamenic,N., Popovic,k.:A new approach in evaluation of filler effect in cement.
I .Effect on strength and workability of mortar and concrete, ,Cement and Concrete Research, Vol.24, pp.721-727 (1994)
- 3)Krstulovic,P., Kamenic,N., Popovic,k.:A new approach in evaluation of filler effect in cement.
II.The effect of filler fineness and blending procedure., Cement and Concrete Research, Vol.24, pp.931-936 (1994)
- 4) 大塙明、曾根徳明、松井淳大：各種微粉末混和材がコンクリートの諸性質に及ぼす影響、小野田研究報告 Vol.40、No.1、pp.41-65、(1988)
- 5) 日本コンクリート工学協会、石灰石微粉末の特性とコンクリート利用に関するシンポジウム委員会報告書、p.60、1998
- 6) 平田隆祥、竹田宣典、十河茂幸：石灰石微粉末を多量に置換したコンクリートの強度と耐久性、セメント・コンクリート、No.611, pp51-58、(1998)
- 7) 平田隆祥、竹田宣典、十河茂幸：石灰石微粉末がコンクリートのひび割れ抵抗性に及ぼす影響に関する基礎的研究、土木学会年次学術講演概要集、No.206、pp.438-439、(1993)
- 8) 岡田行雄ほか：石粉を用いた RCD コンクリートに関する研究、土木学会年次学術講演概要集、No.61、pp.138-139、(1991)
- 9) Celik,T., Marar,K. : Effect of crushued stone dust on some properties of concrete., Cement and Concrete Research, Vol.26, pp.1121-1130 (1996)
- 10) 国府勝郎、兼安真司、黒済世雄：鉱物微粉末を用いたコンクリートの乾燥収縮とひび割れ性状、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.620-625、(1995)
- 11) 横内静二ほか：石灰石粉を混入したコンクリートの基礎特性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.15、No.1、pp.333-338、(1993)
- 12) 谷村充ほか：高ビーライトセメントー鉱物質微粉末混和材系低発熱コンクリートの強度・発熱特性、土木学会年次学術講演概要集、No.102、pp.204-205、(1994)
- 13) 山口昇三ほか：自己充填コンクリートの蒸気養生による強度発現、自己充填コンクリートセミナー論文報告集、pp.141-146、(1997)

[執筆担当：堀辺 忍]

5. 3 コンクリートの耐久性

5. 3. 1 中性化

石灰石微粉末をセメントに対し内割置換したモルタルやコンクリートにおいて、単位セメント量および水セメント比が一定の場合、図 5.3-1 のように石灰石微粉末の置換率が大きくなるほど中性化速度は大きくなる[1][2]。これは、細孔容積増加によるものもあるが、置換率の増加に伴うセメント量の減少が大きく影響しているとされている[2]。

同一圧縮強度で比較した場合には、石灰石微粉末をセメントに対し内割置換(置換率 15~40wt%)したセメントは普通ポルトランドセメントに比べ中性化速度は若干大きい程度であり[3][4][5](図 5.3-2)、高炉セメント B 種より小さいとされている[3]。中性化深さをクリン力量で補正した場合、図 5.3-3 に示すように石灰石微粉末で内割置換したセメントを使用したものと普通セメントを使用したものとでは、28 日圧縮強度と中性化深さは同一の関係となる。これは、同一圧縮強さを得るためのセメント量が石灰石微粉末で置換した方が少なくなり、その割合だけ中性化深さが大きくなつたためとしている[4]。

石灰石微粉末の比表面積の中性化への影響は、比表面積 3000~8000cm²/g の範囲では影響ない[1]が、比表面積が 18000cm²/g 程度になると図 5.3-4 に示すように中性化係数が著しく大きくなるとされている[6]。

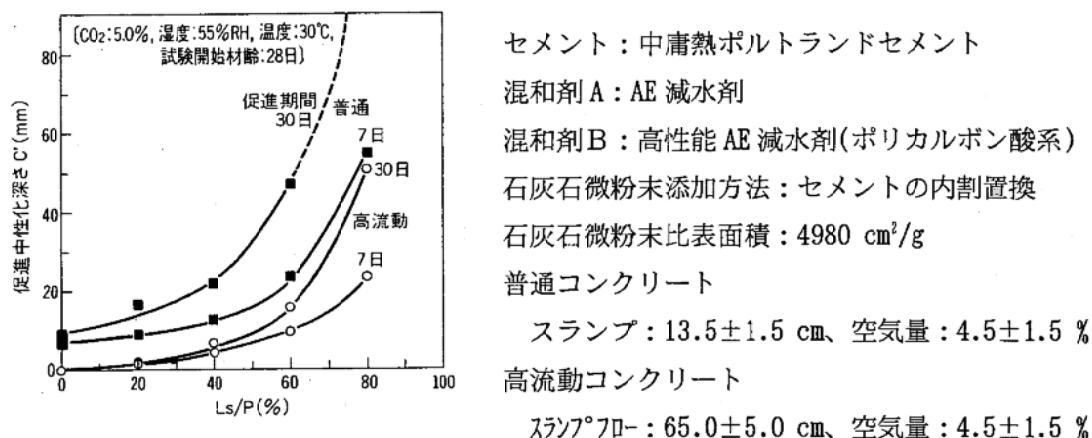


図 5.3-1 石灰石微粉末置換率と促進中性化深さ[2]

表 5.3-1 図 5.3-1 の配合表

W/P (%)	W	単位量 (kg/m ³)					
		P		S	G	混和剤 A	混和剤 B
普通	150	300	0	774	1094	0.75	—
		240	60	770	1088	0.66	
		180	120	766	1082	0.66	
		120	180	762	1079	0.57	
		60	240	759	1072	0.57	
高 流 動	165	550	0	746	875	—	8.80
		440	110	733			7.15
		330	220	715			6.60
		220	330	699			7.15
		110	440	681			6.05

NC: 普通セメント Lfc: 石灰石置換セメント

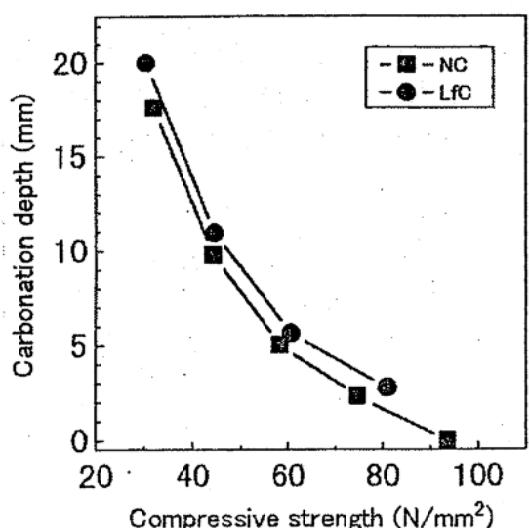


図 5.3-2 圧縮強度と中性化深さの関係[4]

NC: 普通セメント Lfc: 石灰石置換セメント

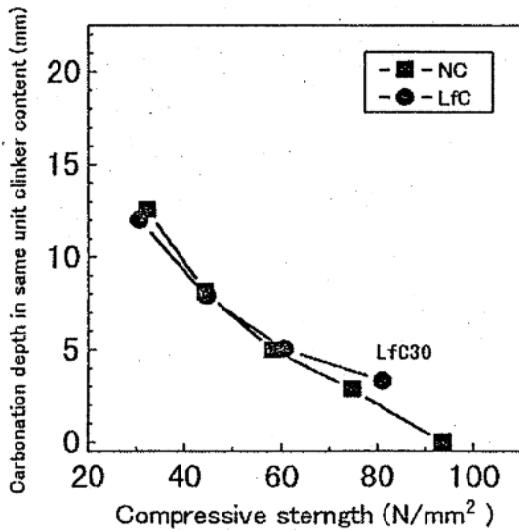
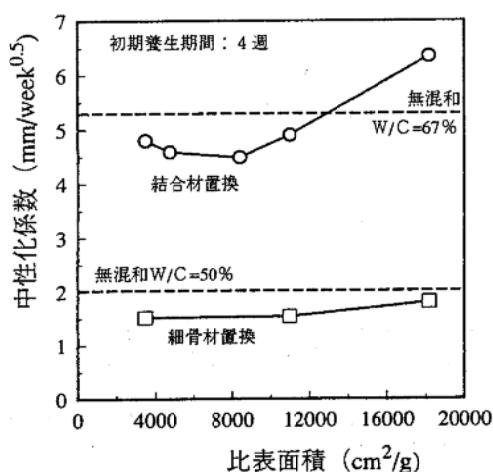


図 5.3-3 圧縮強さと単位セメント量で
補正した中性化深さの関係[4]

表 5.3-2 図 5.3-2、-3 の配合表

W/P	W/C	W (g)	P (g)		S (g)
			C	L	
0.30	0.30	225	750	0	774
0.40	0.40		563		770
0.50	0.50		450		766
0.60	0.60		375		762
0.70	0.70		321	180	759
0.81	0.42		540		746
0.42	0.56		405		733
0.52	0.69		324		715
0.63	0.83		270	90	681

セメント: 普通ポルトランドセメント
石灰石微粉末の内割置換率: 25 wt%
石灰石微粉末比表面積: 5000 cm²/g



セメント: 普通ポルトランドセメント
砂: セメントの強さ試験用標準砂
W/C=50 %
砂: セメント = 3:1
石灰石微粉末の内割置換量: 25 vol.%

図 5.3-4 中性化係数に及ぼす石灰石微粉末の比表面積の影響[6]

5.3.2 凍結融解抵抗性

石灰石微粉末をセメントに対し内割置換したコンクリートの凍結融解抵抗性については、内割置換によって凍結融解抵抗性が向上するとするものもあれば、低下するとの報告もある。図5.3-5に一例を示すように4~5%程度の空気量を連行していれば、石灰石微粉末置換率が30%程度までは、普通ポルトランドセメントと同様に充分な凍結融解抵抗性を示すとされている[1][3][7]。一方で、図5.3-6に示すように石灰石微粉末の置換率の増加に伴い凍結融解抵抗性は低下するとされており[2]、置換率20%でも凍結融解抵抗性は低下している報告もある。後者の場合、石灰石微粉末の置換率の増加に伴い単位セメント量の減少によりセメント水和生成物が減少し、全細孔容積が増加するとともに細孔の平均半径が大きくなる方向へシフトするためとされる。また、本間らは、28日圧縮強度が30N/mm²以上では、セメントの種類によらず凍結融解抵抗性はほぼ同等としている[3]。

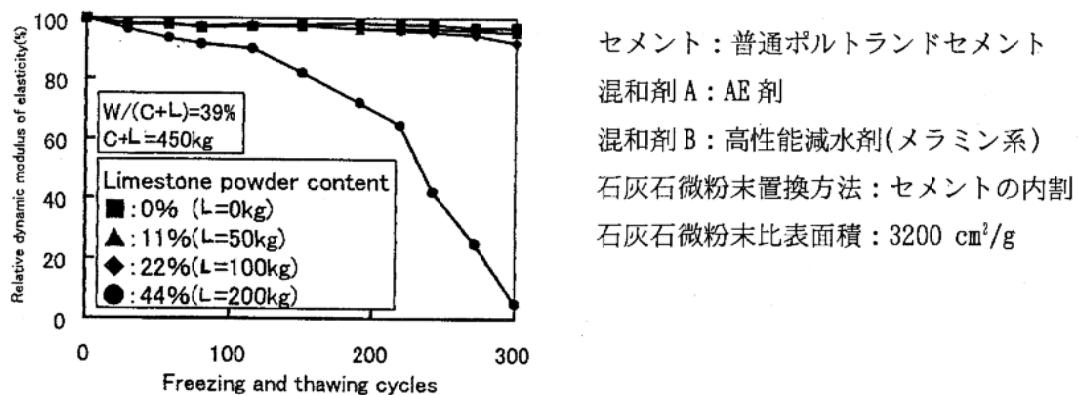


図5.3-5 凍結融解抵抗性の石灰石微粉末置換率の影響[7]

表5.3-3 図5.3-5の配合表

記号	置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)						圧縮強度 28日 (N/mm ²)	
			W	P		S	G	混和剤 A	混和剤 B	
				C	L					
■	0	39	175	450	0	735	940	6.30	0.0675	58.9
▲	11			400	50	731	936	5.60	0.0675	52.9
◆	22			350	100	728	932	6.65	0.0945	45.7
●	44			250	200	722	924	4.50	0.0855	30.9

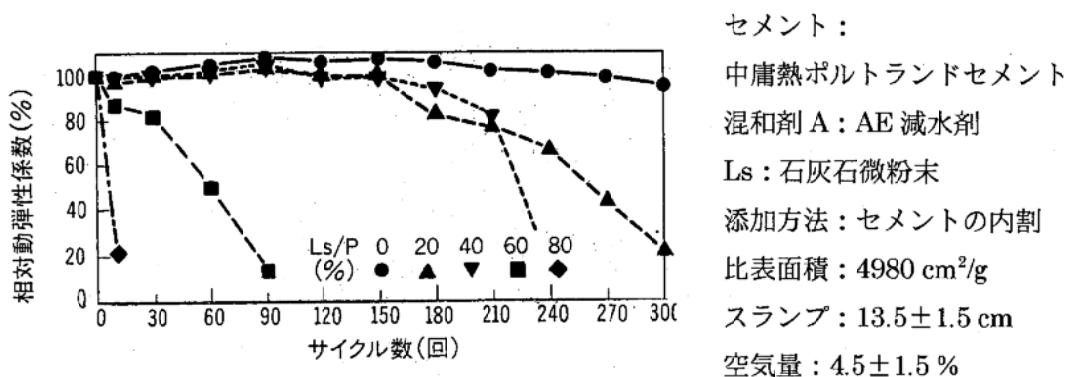


図 5.3-6 セメントの一部を石灰石微粉末で置換したコンクリートの凍結融解試験結果[2]

表 5.3-4 図 5.3-6 の配合表

記号	W/P (%)	単位量 (kg/m^3)					
		W	P		S	G	
			C	L			
●	50	150	300	0	774	1094	0.75
▲			240	60	770	1088	0.66
▼			180	120	766	1082	0.66
■			120	180	762	1079	0.57
◆			60	240	759	1072	0.57

5.3.3 塩化物イオン透過による鉄筋腐食

石灰石微粉末をセメントに対し内割置換したコンクリートの鉄筋腐食については、腐食因子である水や塩化物の透過移動について検討が行われている。水密性に及ぼす石灰石微粉末置換量の影響を図 5.3-7 に示す。透水係数は石灰石微粉末の置換率が 60%までは、若干ではあるが置換率の増加に伴い大きくなる。これは、図 5.3-8 に示すように石灰石微粉末の置換によって、全細孔容積が増加するとともに細孔半径が大きくなる方向へシフトするからと考えられている[2]。

水粉体比が一定で石灰石微粉末をセメントで内割置換した場合、その置換量が増加するにつれ、圧縮強度が低下する。本間らは、石灰石微粉末をセメントの一部(内割 13~36wt%)に置換したコンクリートの塩化物イオン浸透深さは、圧縮強度を増加させることによって小さくなることを明らかにし、圧縮強度が同等であれば、置換しない普通ポルトランドセメントのみを使用した場合の塩化物イオン浸透深さと同じであったとしている[3]。

急速塩化物イオン透過性試験における電気量と石灰石微粉末の比表面積との関係を図 5.3-9 に示す。急速塩化物イオン透過性試験は 6 時間に供試体に流れた電気量により塩化物イオンの透過性を評価する試験であり、電気量が少ないほど遮塩効果が高いことを示す。石灰石微粉末をセメントに対し内割置換したモルタルの電気量は、普通ポルトランドセメントのみより少なく、遮塩性に優れた結果となっている。これは、石灰石微粉末を用いることによる粉体粒度の改善効果および充填効果、ブリーディングの抑制による組織の均質化などによるものと考えられている[6]。

一方、これまで石灰石微粉末をセメントに対し内割置換したコンクリートは、未置換のものと比較して細孔径分布の増加や中性化速度が増加することなども示されている。モルタルやコンクリート中の塩化物イオンや二酸化炭素の移動現象における石灰石微粉末の影響について、さらなる検討が必要であると思われる。

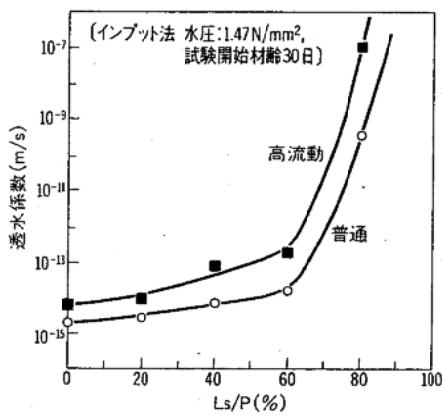


図 5.3-7 石灰石微粉末置換率と透水係数[2]

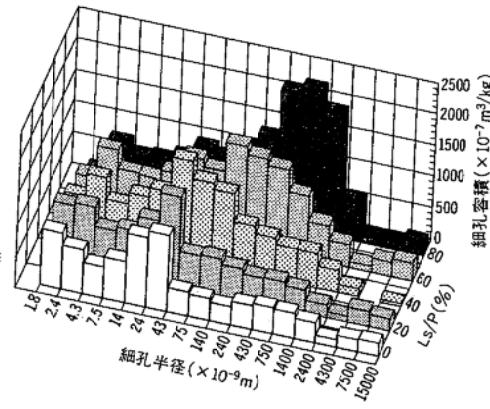


図 5.3-8 石灰石微粉末置換率と細孔分布[2]

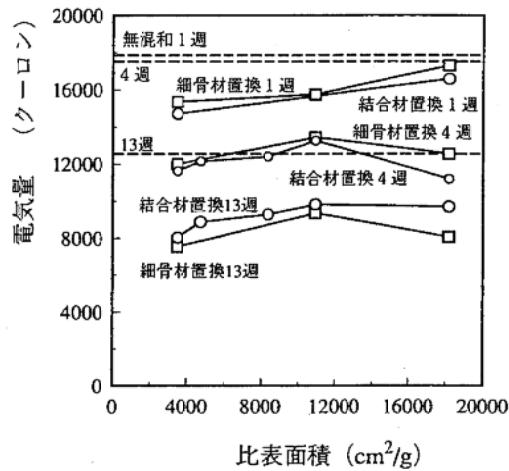


図 5.3-9 急速塩化物イオン透過性試験の電気量と石灰石微粉末の比表面積の影響[6]

参考文献：

- 1) 植田厚元ほか：ポルトランド石灰石セメントを用いたコンクリートの諸物性、第 54 回セメント技術大会講演要旨、pp62-63 (2000)
- 2) 平田隆祥、竹田宣典、十河茂幸：石灰石微粉末を多量に置換したコンクリートの強度と耐久性、セメント・コンクリート、No.611、pp.51-58 (1998)
- 3) 本間健一ほか：石灰石フィラーセメントを用いたコンクリートの耐久性、セメント・コンクリート論文集、No.54、pp241 (2000)
- 4) 星野清一、後藤孝治：石灰石フィラーセメントを用いたモルタルの諸特性、セメント・コンクリート論文集、pp68-69 (2000)
- 5) 星野清一、小川邦英、後藤孝治：石灰石微粉末を置換したモルタルの中性化速度に関する一考察、コンクリート工学論文集、第 11 卷第 3 号、p116 (2000)
- 6) 大賀宏行、平石剛紀：モルタルの耐久性に及ぼす石灰石微粉末混和の影響、石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム、p165-166 (1998)
- 7) 藤平顯次、須藤裕司、鮎田耕一：石灰石微粉末を用いた低振動コンクリートの耐凍害性および強度発現について、セメント・コンクリート論文集、No.53、pp.363 (1999)

[執筆担当：堤 博文]

6. 高流動コンクリート

高流動コンクリートはフレッシュ時の材料分離抵抗性を損なうことなく流動性を高めたコンクリートである。石灰石微粉末は高流動コンクリートの構成材料のひとつとして注目され、研究が進められている。

6. 1 フレッシュコンクリート

6. 1. 1 ブリーディング

石灰石微粉末をセメントに対して内割置換したコンクリートのブリーディング率は、置換率の増大とともに減少する傾向にある（図6.1-1）。平田ら[1]によると、セメントより粒子径の小さい粒子が増加することで水の移動経路が長くなること、セメントと比較し石灰石微粉末の密度が小さいため石灰石微粉末の沈降速度が遅く、ブリーディングの発生速度が遅くなること、などが影響していると考察している。

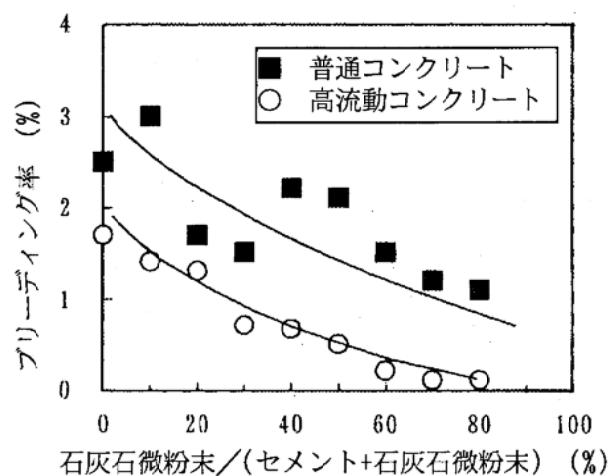


図6.1-1 石灰石微粉末の置換率（内割り置換）とブリーディング率の関係[1]

表6.1-1 図6.1-1の配合表

種類	W/P (%)	W	単位量(kg/m ³)				
			P		S	G	混和剤
			C	L			
普通コンクリート	50.0	150	300	0	774	1094	0.75
			270	30	772	1092	0.72
			240	60	770	1088	0.66
			210	90	768	1085	0.66
			180	120	766	1082	0.66
			150	150	764	1080	0.66
			120	180	762	1079	0.57
			90	210	761	1075	0.57
			60	240	759	1072	0.57
高流動コンクリート	30.0	165	550	0	746	875	8.80
			495	55	738		8.25
			440	110	733		7.15
			385	165	723		7.15
			330	220	715		6.60
			275	275	704		6.60
			220	330	699		7.15
			165	385	686		7.15
			110	440	681		6.05

注 C : 中庸熱ポルトランドセメントを使用

混合剤はリグニンスルホン酸系のAE減水剤(普通コンクリート)及び、

ポリカルボン酸系高性能AE減水剤(高流動コンクリート)を使用

L : 石灰石微粉末の比表面積は、4980cm²/g

6. 1. 2 スランプフロー

三浦ら[2]は、セメントに対して一定量(セメント×%)の高性能AE減水剤を添加したコンクリートのスランプフローを測定しており、石灰石微粉末の置換率(内割置換)が10%までであれば、石灰石微粉末添加の影響は小さいと言える(図6.1-2)。

十河ら[3]は、石灰石微粉末の置換率(内割置換)と所定のスランプフローを得るための高性能AE減水剤量((セメント+石灰石微粉末)×%)の関係について、置換率が増加するほど高性能AE減水剤は減少することを報告している(図6.1-3)。三浦らの結果も、高性能AE減水剤の添加量を粉体(セメント+石灰石微粉末)に対する添加量として見なおしてみると、石灰石微粉末の置換率(内割置換)と所定のスランプフローを得るための高性能AE減水剤量((セメント+石灰石微粉末)×%)の関係は、十河らの報告と同様な結論となる。

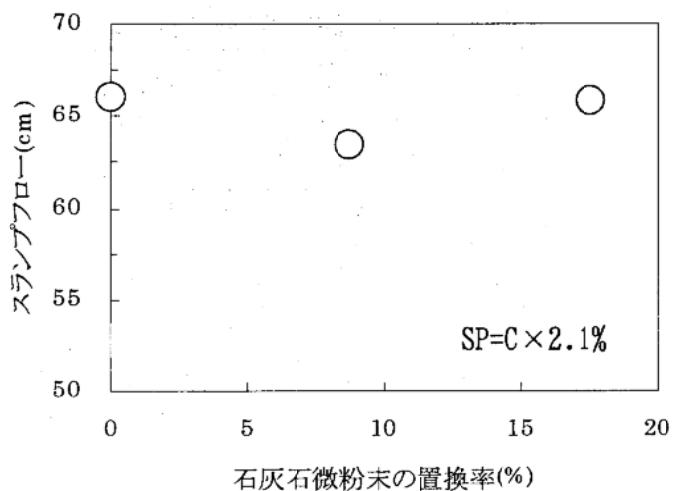


図6.1-2 石灰石微粉末の置換率（内割置換）とスランプフローの関係
(高性能AE減水剤一定) [2] (文献より作図)

表6.1-2 図6.1-2の配合表

W/P (%)	W	単位量(kg/m ³)				混和剤 (C×%)	
		P		S	G		
		C	L				
28.0	160	571	0	707	975	2.1	
		521	50	704	969	2.1	
		471	100	701	965	2.1	

注 C : 低熱ポルトランドセメント
混和剤はポリカルボン酸系高性能AE減水剤
L : 石灰石微粉末は200メッシュ以下

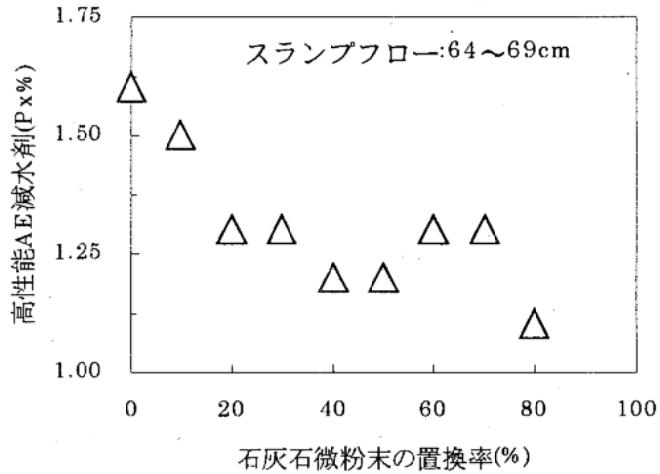


図6.1-3 石灰石微粉末と所定のスランプフローを得るための
高性能AE減水剤量の関係[3] (文献より作図)

表6.1-3 図6.1-3の配合表

W/P (%)	W	単位量(kg/m ³)			混和剤 P×%	
		P		S		
		C	L			
30.0	165	550	0	746	1.6	
		495	55	738	1.5	
		440	110	733	1.3	
		385	165	723	1.3	
		330	220	715	1.2	
		275	275	704	1.2	
		220	330	699	1.3	
		165	385	686	1.3	
		110	440	681	1.1	

注 C : 中庸熱ポルトランドセメント

混和剤はポリカルボン酸系高性能AE減水剤

L : 石灰石微粉末の比表面積は5000cm²/g

6. 1. 3 流動性

十河ら[3]は、石灰石微粉末の置換率（内割置換）が大きいほど、所定のスランプフローを得るために要する高性能AE減水剤は減少する、即ち流動性が向上することを報告している（図6.1-3）。一方、○漏斗流下時間は、置換率（内割置換）が大きいほど短くなり、粘性は低下する（図6.1-4）。

コンクリートのL型フロー速度は、置換率が大きいほど速くなる（図6.1-5）。また、土木学会高流動コンクリート委員会で提案している、「自己充填型の高流動コンクリートの試験方法(案)」に準拠したU型充填試験により自己充填性を評価した場合、石灰石微粉末の置換率（内割置換）が大きいほど、充填可能範囲が大きくなる傾向にあることが報告されている（図6.1-6）。これによると、石灰石微粉末は水和による水の取り込みがないため、同一粉体量では、石灰石微粉末の置換率（内割置換）が大きいほど、みかけの自由水が増加するためであると考察している。

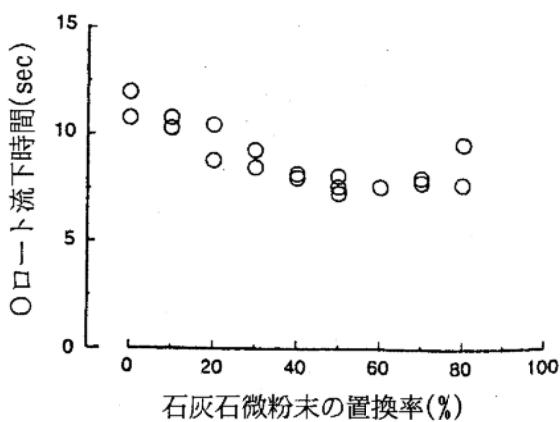


図6.1-4 石灰石微粉末の置換率（内割置換）と○漏斗流下時間の関係[3]

表6.1-4 図6.1-4の配合表

W/P (%)	W	単位量(kg/m ³)			混和剤 (P×%)	
		P		S		
		C	L			
30.0	165	550	0	746	1.6	
		495	55	738	1.5	
		440	110	733	1.3	
		385	165	723	1.3	
		330	220	715	1.2	
		275	275	704	1.2	
		220	330	699	1.3	
		165	385	686	1.3	
		110	440	681	1.1	

注 C : 中庸熱ポルトランドセメント

混和剤はポリカルボン酸系高性能AE減水剤

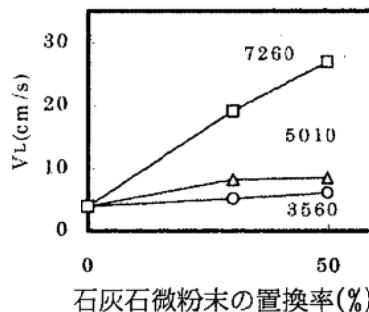
L : 石灰石微粉末の比表面積5000cm²/g図6.1-5 石灰石微粉末の置換率（内割置換）とL型フロー速度の関係[4]
(文献より作図)

表6.1-5 図6.1-5の配合表

W/P (%)	W	単位量(kg/m ³)				G	
		P		S			
		C	L				
34.0	170	500	0	819	859	G	
		350	150	810	859		
		250	250	803	842		

注 C : 普通ポルトランドセメント

混和剤は変性リグニンアルキルスルホン酸系AE減水剤

L : 石灰石微粉末の比表面積3560,5010,7260cm²/g

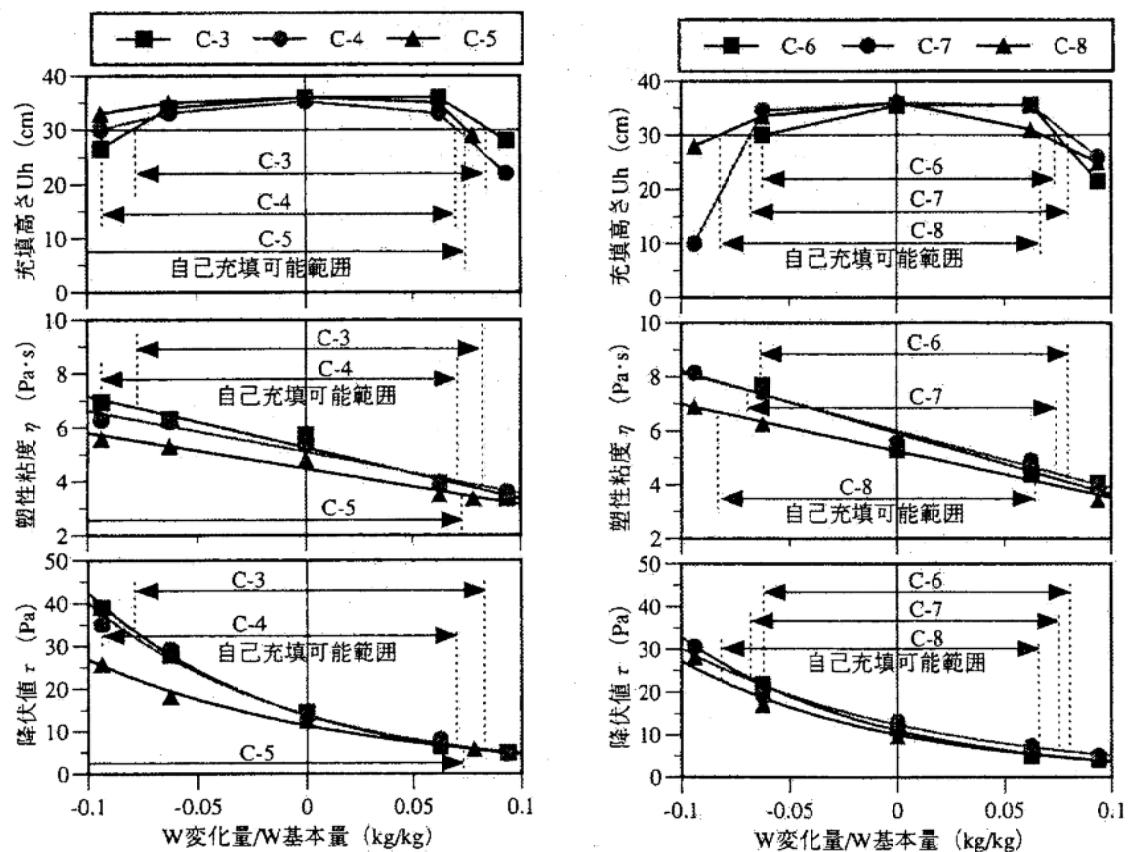


図6.1-6 水量変化と充填高さの関係[5]

表6.1-6 図6.1-6の配合表

記号	W/P (%)	単位量(kg/m ³)						
		W	P			S	混和剤	
			C1	C2	L		高性能AE 減水剤	増粘 剤
C-3	32.0	160	400	—	100	827	7.50	0.5
C-4			350	—	150	827	7.00	
C-5			300	—	200	827	6.50	
C-6			—	400	100	855	8.75	
C-7			—	350	150	850	8.25	
C-8			—	300	200	848	7.50	

注 C1 : 3成分系低発熱セメント(C-3,4,5)

C2 : 低熱ポルトランドセメント(C-6,7,8)

混和剤はポリカルボン酸エーテル系高性能AE減水剤及び、
グルコース系天然多糖類グルカンの増粘剤

L : 石灰石微粉末の比表面積は3000cm²/g

6. 1. 4 凝結時間

高性能AE減水剤の添加量を調節し、スランプフローを一定とした高流動コンクリートでは、石灰石微粉末の置換率（内割置換）を増大することにより、凝結時間は短縮するか、同程度となる（図6.1-7,6.1-8）。石灰石微粉末の置換率（内割置換）が増大することにより、所定のスランプフローを得るための高性能AE減水剤量が減少するためと考えられる。

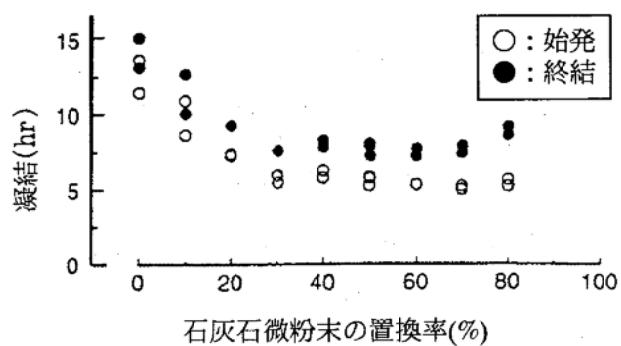


図6.1-7 石灰石微粉末の置換率（内割置換）と凝結時間の関係[3]

表6.1-7 図6.1-7の配合表

W/P (%)	W	単位量(kg/m ³)			混和剤 (P×%)	
		P		S		
		C	L			
30.0	165	550	0	746	1.6	
		495	55	738	1.5	
		440	110	733	1.3	
		385	165	723	1.3	
		330	220	715	1.2	
		275	275	704	1.2	
		220	330	699	1.3	
		165	385	686	1.3	
		110	440	681	1.1	

注 C : 中庸熱ポルトランドセメント

混和剤はポリカルボン酸系高性能AE減水剤

L : 石灰石微粉末の比表面積は5000cm²/g

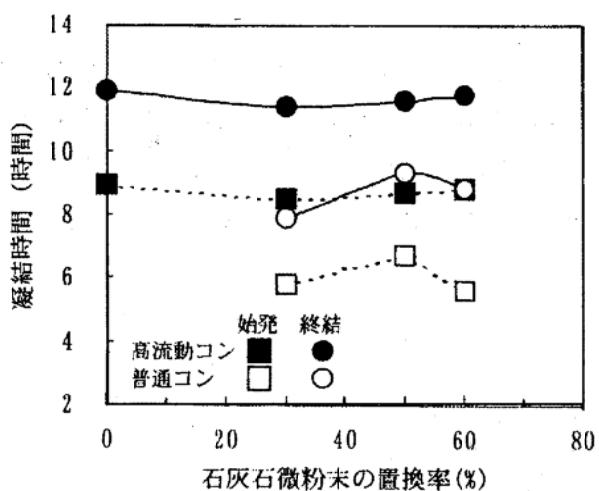


図6.1-8 石灰石微粉末の置換率（内割置換）と凝結時間の関係[6]
(文献より作図)

表6.1-8 図6.1-8の配合表

種類	W/P (%)	単位量(kg/m ³)						
		W	P		S	G	混和剤	
			C	L			高性能AE 減水剤	増粘剤
高流动コン	29.1	168	577	0	814	816	14.23	0.02
	30.5		404	146			9.90	
	31.5		289	244			9.06	
	32.1		231	293			8.91	
普通コン	41.6	168	404	0	887	889	4.44	
	58.1		289	0	936	938	2.89	
	72.7		231	0	960	962	1.39	

注 C : 普通ポルトランドセメント

混合剤はポリカルボン酸エーテル系と架橋ポリマーの複合体高性能

AE減水剤及び、セルロース系増粘剤を使用

L : 石灰石微粉末の比表面積2100cm²/g

参考文献：

- 1) 平田隆祥、竹田宣典、十河茂幸：石灰石粉末の多量添加がコンクリートの強度特性に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No. 49、pp. 204 – 209 (1995)
- 2) 三浦律彦、青木茂、十河茂幸：促進剤や微粉末材料がビーライト高含有セメントを用いた高強度コンクリートの初期性状に及ぼす影響、土木学会年次学術講演概要集（第V部門）、No. 192、pp. 384 – 385 (1994)
- 3) 十河茂幸、竹田宣典、平田隆祥：高流動コンクリートの性質に及ぼす石灰石微粉末の混合率の影響、土木学会年次学術講演概要集（第V部門）、No. 515、pp. 1030 – 1031 (1995)
- 4) 吉野公ほか：高流動コンクリートの流動性評価に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 15、No. 1、pp. 119 – 124 (1993)
- 5) 横井謙二ほか：石灰石微粉末を用いた併用系高流動コンクリートの品質、石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム・報告集、JCI-C44、pp. 191 – 198 (1998)
- 6) 横内静二ほか：石灰石粉を混入したコンクリートの基礎特性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 15、No. 1、pp. 333 – 338 (1993)

[執筆担当：田中久順]

6. 2 硬化コンクリート

6. 2. 1 強度

(1) 石灰石微粉末の置換率と強度発現性

コンクリート中の単位粉体量(セメント+石灰石微粉末量)が同一であっても、石灰石微粉末のセメントに対する内割置換率により強度発現性は異なる。図6.2-1は単位粉体量を 550kg/m^3 一定とした高流動コンクリートにおいて、中庸熱ポルトランドセメントに対し石灰石微粉末の内割置換率を0~80%まで変化させた場合の標準養生圧縮強度の発現例である[1]。

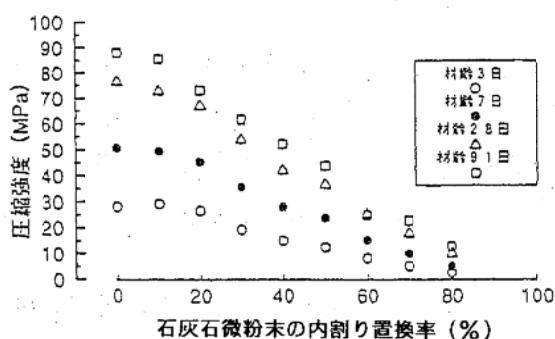


図6.2-1 石灰石微粉末内割置換率と圧縮強度 [1]

表6.2-1 図6.2-1の配合表

W/P (%)	単位量(Kg/m ³)		
	W	P	
		C	L
30	165	550	0
		495	55
		440	110
		385	165
		330	220
		275	275
		220	330
		165	385
		110	440

注 C : 中庸熱ポルトランドセメント
L : 比表面積 = $5000\text{cm}^2/\text{g}$
G : $330\text{kg}/\text{m}^3$ で一定
混和剤 : 高性能AE減水剤、添加量は配合毎に調整

図6.2-1から置換率0%の圧縮強度を100として10、20、30、40%の相対強度比を読み取った値を表6.2-2に示す。

表6.2-2 石灰石微粉末内割り置換率と相対強度比(図6.2-1を基に作成)

置換率	材齡3日	材齡7日	材齡28日	材齡91日
0%	100	100	100	100
10%	100	100	95	95
20%	100	90	85	75
30%	65	70	70	60
40%	50	60	55	50

材齢 3 日、7 日の初期材齢域では、置換率 20%までは強度低下の割合は少ないが、材齢が長くなるに従い置換率増加に対する強度低下の傾向が顕著になる。また、いずれの材齢においても 20%と 30%の間で大きな強度低下が見られる。

高流动コンクリートの場合、これまでの実績から石灰石微粉末の内割置換率が 20%を超える粉体を使用することが一般的と推察される。従って、このような領域では置換率の増加に伴い初期圧縮強度の発現性と比較し長期圧縮強度が減少することを念頭において、高流动コンクリートの配合設計を行なう必要がある。

図 6.2-2 は前述の同一のコンクリートについて圧縮強度と引張強度の関係を調べた結果である。全体的には圧縮強度と引張強度には一定の相関関係が認められ、石灰石微粉末の内割置換率の影響は圧縮強度より小さいと思われる。

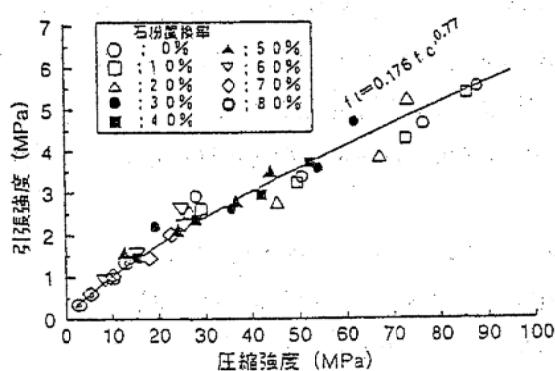


図 6.2-2 圧縮強度と引張強度 [1]

(2) 混合材の種類と強度発現性

図 6.2-3 は中庸熟ポルトランドセメントをベースとした粉体において、単位粉体量 500kg/m³、混合材の内割り置換率が 20%、混合材として高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石粉を使用した場合の高流动コンクリートの圧縮強度発現性を比較したものである[2]。

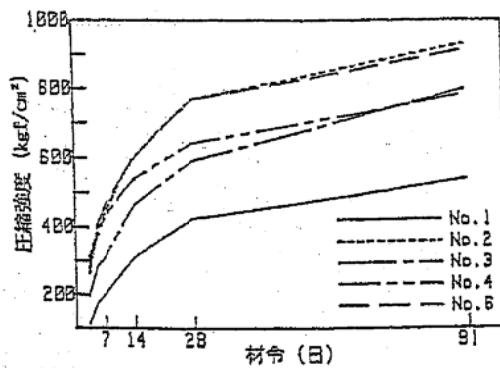


図 6.2-3 同一内割り置換率における混合材別の圧縮強度 [2]

表 6.2-3 図 6.2-3 の配合表

W/P (%)	単位量(Kg/m ³)			混和剤 ×P%	
	W	P			
		C	混合材		
32	160	400	100	1.8~1.85	
		500	0	2.05	

注 C : 中庸熟ポルトランドセメント、

G : 310 kg/m³で一定、混和剤 : 高性能AE減水剤

混合材 : No.2:高炉スラグ微粉末(比表面積 6420cm²/g)、

No.3:フライアッシュ(比表面積 4070cm²/g)、

No.4:石灰石微粉末(比表面積 3860cm²/g)

図中、No.2 が高炉スラグ微粉末、No.3 がフライアッシュ、No.4 が石灰石微粉末を使用したものを示す。また、No.6 は中庸熟ポルトランドセメントのみのコンクリートである。石灰石微粉末使用の場合、材齢 7 日以降になると強度発現性が低下し、高炉スラグ微粉末系と比較すると材齢 28 日で約 90%、材齢 91 日では約 85% の発現性になる。また、フライアッシュ系との比較では、材齢 28 日前後までは石灰石微粉末系の方が良好な発現性を示しているが、材齢 91 日では逆転している。

のことから、ポルトランドセメントのみの場合や混合セメントの場合と比較して、石灰石微粉末をセメントに対して内割置換したセメントの材齢に伴う強度の伸びは小さいことが考えられ、長期材令での強度保証を要するコンクリートの配合設計や工程管理には注意が必要と思われる。

(3) ベースセメントの種類と強度発現性

図 6.2-4 は単位粉体量 470kg/m³、石灰石微粉末のベースセメントに対する内割置換率が 37% の高流動コンクリートにおいて、ベースセメントを普通ポルトランドセメントと早強ポルトランドセメントにした場合の強度発現性を比較したものである [3]。図中、「□」が普通ベース、「▽」が早強ベースを示している。

材齢 3 日では早強ベースの方が高い強度発現性を示しており、短期強度が重要視される場合は早強ベースの粉体が有用である。但し、材齢 7 日以降の強度については早強ベースの優位性はなくなる傾向がみられる。

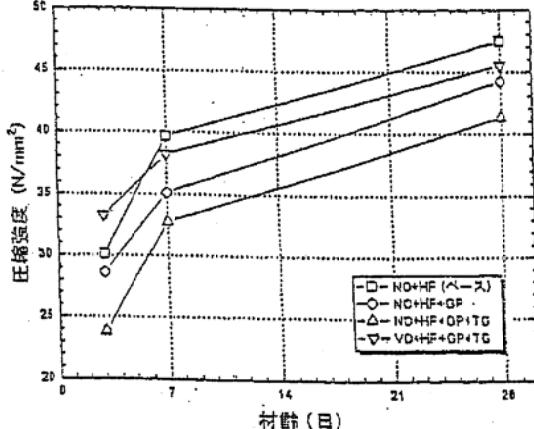


図 6.2-4 同一内割り置換率におけるベースセメント別の圧縮強度 [3]

表 6.2-4 図 6.2-4 の配合表

W/P (%)	単位量(Kg/m ³)					
	W	P				
		C	L	S	G	混和剤
37	174	297	173	817	812	10

注 C : ①普通ポルトランドセメント、②早強ポルトランドセメント、

混和剤 : 高性能AE減水剤

(4) 蒸気養生による強度発現性

振動や騒音等の作業環境改善を目的に、コンクリート製品の製造に高流動コンクリートを適用する例も多い。粉体の一部を石灰石微粉末で置換した高流動コンクリートを常圧蒸気養生した場合の強度発現性の一例を以下に示す[4]。当該コンクリートの蒸気養生条件は図 6.2-5 に示すとおりで、前置き時間を 1、2、4 時間と変化させた場合についての強度発現性を検討している。また同一コンクリートについて、標準水中養生を行なった場合の強度との比較も行っている。

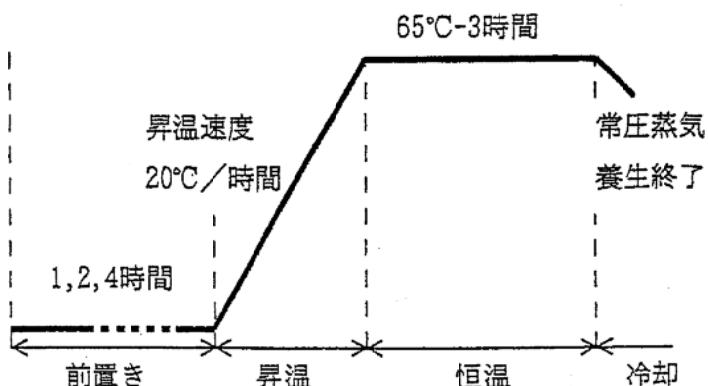
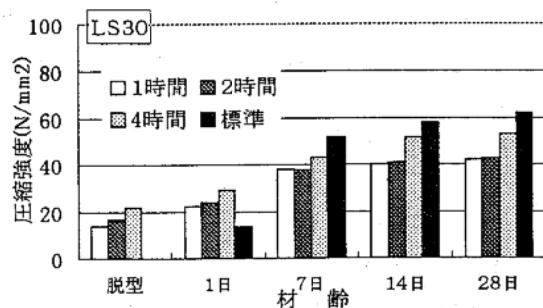


図 6.2-5 常圧蒸気養生条件 [4]

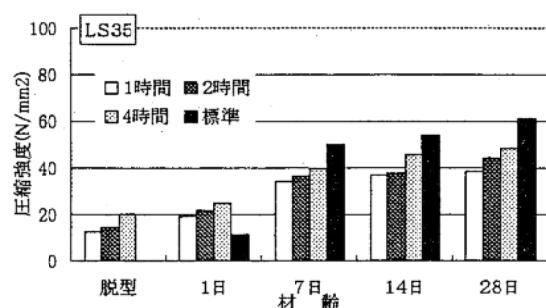
結果を図 6.2-6 に示す。いずれの材齢においても前置き時間を長くとる程高い強度が得られているが、これは通常のコンクリートの傾向と一致するものである。

材齢 28 日において、標準水中養生強度に対する蒸気養生強度比を見ると、例えば前置き 4 時間の場合で 60~80%程度であり、水粉体比が小さい程、強度比が大きくなっている。また、強度自体も高い値を示している。

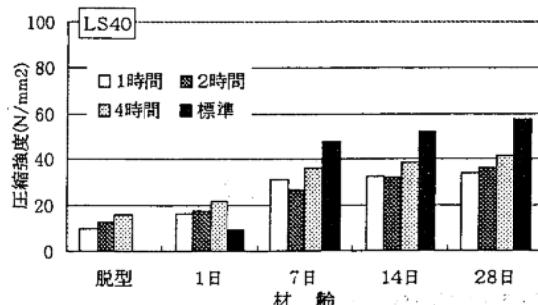
更に当該コンクリートでは、粉体中のセメント量が一定で、水粉体比が小さくなるほど粉体中の石灰石微粉末量が増加する配合であるが、通常のセメントコンクリートと同様に水粉体比が小さくなるに従い圧縮強度が高くなっている。この理由としては、石灰石微粉末置換量が増加することによる空隙の充填効果や粉体への分散効果の可能性が示唆されている。



LS(W/P=30%)の強度発現



LS(W/P=35%)の強度発現



LS(W/P=40%)の強度発現

図 6.2-6 各コンクリートの強度発現 [4]

表 6.2-6 図 6.2-6 の配合表

W/P (%)	単位量(Kg/m³)					
	W	P		S	G	混和剤
		C	L			
30	180	360	240	768	825	6.00
35			154	852		5.29
40			90	915		4.95

注 C : 普通ポルトランドセメント、 混和剤 : 高性能 AE 減水剤

6. 2. 2 静弾性係数

図6.2.1で示したものと同じ高流動コンクリートにおける、静弾性係数と圧縮強度との関係を図6.2.7に示す[5]。尚、図中のHFCが高流動コンクリートである。静弾性係数は石灰石微粉末置換率の増加に伴い減少するが、ほぼ圧縮強度との関係で表すことができる。但し、圧縮強度が30N/mm²以上の範囲では、圧縮強度が同等でも石灰石微粉末の置換率が増加すると静弾性係数は低下する傾向が認められた。一般に静弾性係数はコンクリートの強度と密度に関係することが知られているが、多量の石灰石微粉末を使用する高流動コンクリートではコンクリートの密度が小さくなるので、静弾性係数が小さくなると推察される。

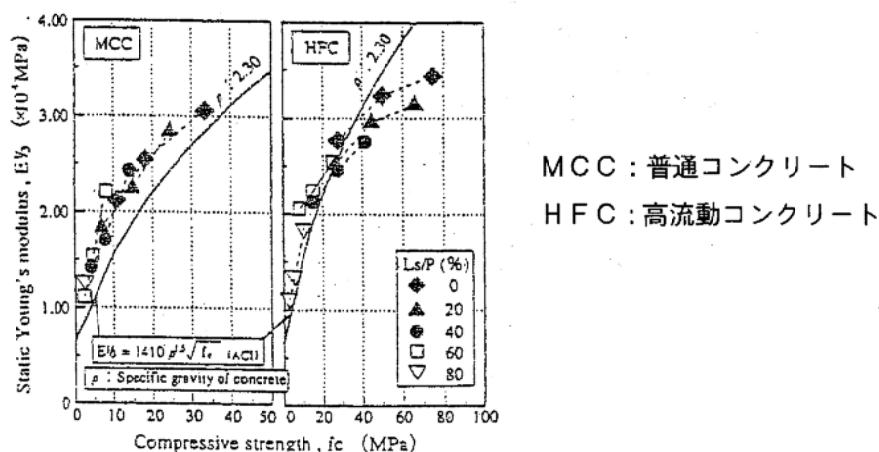


図 6.2.7 静弾性係数と圧縮強度の関係 [5]

6. 2. 3 自己収縮・乾燥収縮

(1) 自己収縮

石灰石微粉末をセメントに対し内割置換した高流動コンクリートの自己収縮挙動の一例を図6.2.8に示す[6]。図中、No.1は粉体のベースセメントが普通-高炉スラグ-フライアッシュの3成分系セメント、No.2は低熱ポルトランドセメントを示し、その後に続く-1、2、3は各々、石灰石微粉末置換率20%、30%、40%を示す。

石灰石微粉末の置換率が多くなるにつれ自己収縮量は少なくなる方向にある。また、ベースセメントとして、混合セメントよりもポルトランドセメントを使用する方が、自己収縮量は抑制される傾向が見られる。

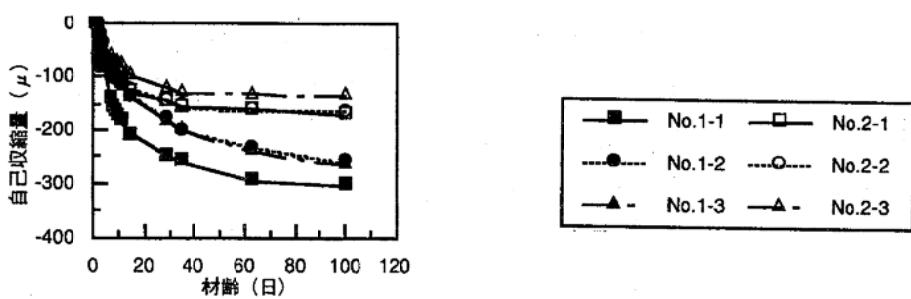


図 6.2-8 石灰石微粉末置換率と自己収縮量 [6]

表 6.2-8 図 6.2-8 の配合表

W/P (%)	単位量(Kg/m ³)			S/a (%)	
	W	P			
		C	L		
32.0	160	400	100	52.0	
		350	150		
		300	200		

注 C : ①3成分系セメント、②低熱ポルトランドセメント、

混合剤 : 高性能AE減水剤、添加量は配合毎に調整

(2) 乾燥収縮

乾燥収縮挙動についての一例を図 6.2-9 に示す [7]。図中、Mは粉体のベースが中庸熱ポルトランドセメント、Nは同様に普通ポルトランドセメントであることを表す。

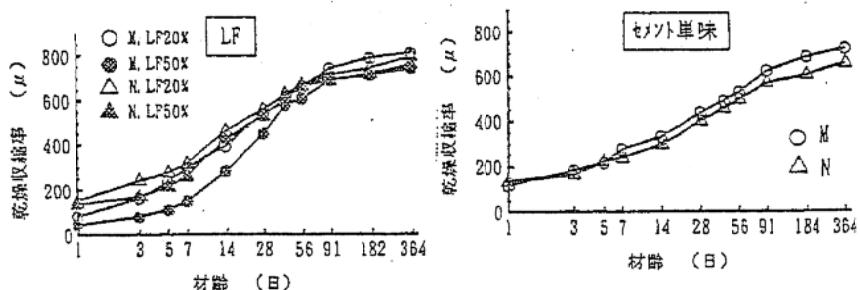


図 6.2-9 乾燥収縮率 [7]

表 6.2-9 図 6.2-9 の配合表

W/P (%)	単位量(Kg/m ³)			
	W	P		
		C	L	
32	160	500	0	C : ①中庸熱ポルトランドセメント、②普通ポルトランドセメント、
		400	100	L : 比表面積 = 3860cm ² /g、G : 310kg/m ³ で一定、
		250	250	混和剤 : 高性能AE減水剤、添加量は配合毎に調整

このデータでは石灰石微粉末をセメントに対し内割置換することにより、セメント単味の場合よりも収縮率が大きくなっている。また置換率に対する収縮率は中庸熱ベースと普通ベースで異なる傾向がみられる。普通コンクリートの項でも述べたが、乾燥収縮に及ぼす置換率の影響については統一的な見解は得られておらず、組み合わせるベースセメントとの関係も明確になっていないこともあり、更なる検討が必要と考える。

次に図 6.2-10 は上記と同一配調合のコンクリートにおいて、混合材に高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフュームを使用した場合の材齢 364 日での乾燥収縮率の比較を示したものである [7]。石灰石微粉末は他の 3 種類の混合材よりも長期材齢における乾燥収縮率が大きく、水和反応に関与しない特性の影響と考えられる。

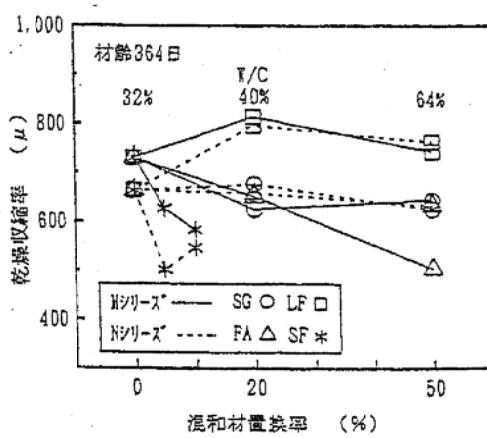


図 6.2-10 他の混合材を使用した場合の乾燥収縮の比較 [7]

6. 2. 4 クリープ

粉体の一部を石灰石微粉末で内割置換した高流動コンクリートのクリープ挙動の一例を図 6.2-11 に示す [8]。

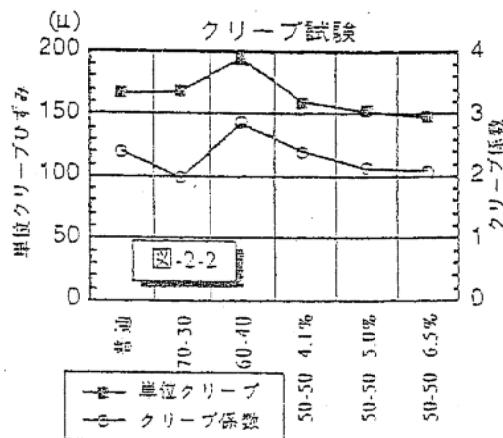


図 6.2-11 石灰石微粉末の内割置換率とクリープ [8]

表 6.2-11 図 6.2-11 の配合図

W/P (%)	単位量(Kg/m ³)			混和剤 ×P%	
	W	P			
		C	L		
34	170	250	250	1.4	
		300	200	1.5	
		350	150	1.3	

注 C : 普通ポルトランドセメント、
L : 石灰石微粉末 比表面積 = 7260cm²/g
混和剤 : 高性能AE減水剤

内割置換率 40%において単位クリープひずみが大きくなり、それに伴ってクリープ係数も大きい値を示しているが、概して、石灰石微粉末をセメントに対して内割置換したことによるクリープの顕著な変化は認められない。

6. 2. 5 断熱温度上昇

図 6.2-12 はベースセメントを普通、中庸熱、低熱、耐硫酸塩の各ポルトランドセメントとし、各々について石灰石微粉末を 0、5、35% と内割置換した高流動コンクリートの最終断熱温度上昇量を測定した結果である [9]。

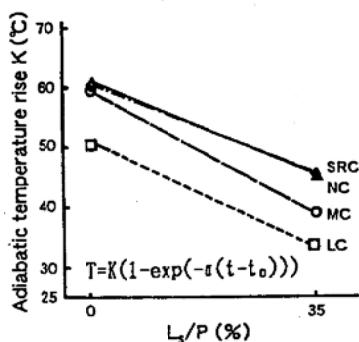


図 6.2-12 石灰石微粉末の置換量と最終断熱温度上昇量 [9]

表 6.2-11 図 6.2-11 の配合表

セメント 種類	W/P (%)	単位量(Kg/m ³)			
		W	P		S
			C	L	
NC	30.1	170	564	0	730
	30.0		539	28	
	32.0		346	186	
MC	29.7	170	573	0	883
	30.0		539	28	
	31.6		350	188	
LC	29.5	170	576	0	883
	29.8		542	29	
	31.5		351	189	
SRC	29.7	170	573	0	883
	30.0		539	28	
	30.4		475	84	
	31.6		350	188	

注 L : 石灰石微粉末 比表面積 = 4850cm²/g、

混和剤 : 高性能 AE 減水剤、添加量は配合毎に調整

置換率 0% と比較して内割置換率 35% では、普通セメントベースと耐硫酸塩セメントベースでは断熱温度上昇量が約 25% 低下、中庸熱ベースと低熱ベースでは約 35% の低下が認められる。高流動コンクリートでは、石灰石微粉末の内割置換率が 35% よりも多くなるケースが一般的と思われる所以、断熱温度上昇の抑制効果が大きく期待される。

参考文献：

- 1) 十河茂幸、竹田宣典、平田隆祥：高流動コンクリートの性質に及ぼす石灰石微粉末の混合率の影響、土木学会年次学術講演概要集、pp.1030-1031 (1995)
- 2) 中根淳ほか：原子力発電所における高流動コンクリートに関する研究 その2：硬化コンクリートの性状、日本建築学会大会学術講演集、No1361、pp.721-722 (1994)
- 3) 小川鑑ほか：高流動コンクリートの収縮低減に関する研究 その3：早強セメントを用いた場合の検討結果、日本建築学会大会学術講演集、No1008、pp.15-16 (1996)
- 4) 山口昇三ほか：自己充填コンクリートの蒸気養生による強度発現、自己充填コンクリートセミナー論文報告集、pp.141-146 (1997)
- 5) 平田隆祥、竹田宣典、十河茂幸：石灰石微粉末の多量添加がコンクリートの強度特性に及ぼす影響、第49回セメント技術大会講演集、pp.228-233 (1995)
- 6) 横井謙二、新藤竹文、横田和直：低発熱型高流動コンクリートの収縮特性、土木学会年次学術講演概要集、No349、pp.698-699 (1996)
- 7) 神代泰道、大池武、中根淳：各種混和材を使用した高流動コンクリートに関する実験的研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.17、No1、pp.129-134 (1995)
- 8) 小林孝一ほか：石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートの乾燥収縮、クリープ性状、土木学会年次学術講演概要集、No137、pp.274-275 (1994)
- 9) 松永篤、大西利勝、黒澤功：ポルトランドセメント—石灰石微粉末系高流動コンクリートの性質、セメント・コンクリート論文集、No48、pp.220-225 (1994)

[執筆担当：飯田達郎]

6.3 コンクリートの耐久性

石灰石微粉末を含む高流動コンクリートの耐久性を考察する場合、水セメント比一定とした配合条件と水粉体(セメント+石灰石微粉末)比一定とした配合条件では、耐久性に及ぼす石灰石微粉末の置換率の影響が異なることが指摘されている[1]。ここでは、主に石灰石微粉末をセメントに対して内割置換した場合(水粉体比を一定)の高流動コンクリートの耐久性に及ぼす石灰石微粉末の置換率および比表面積の影響を中心にとりまとめた。

6.3.1 中性化

高流動コンクリートでは、図6.3-1に示すように石灰石微粉末のセメントに対する内割置換率を高くするほど、中性化の進行が速くなる[2][3][4]。これは、置換率が高くなるほど、単位セメント量が減少し、かつ水セメント比が高くなるためであり、とりわけ単位セメント量が中性化速度を支配していると報告されている[5]。

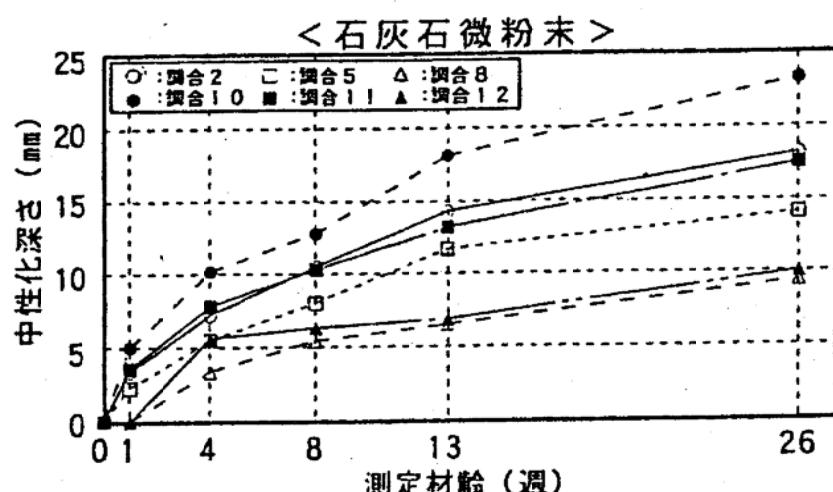


図6.3-1 石灰石微粉末の置換率の異なるセメントを用いた高流動コンクリートの中性化深さ[4]

表6.3-1 図6.3-1の供試体の配合

W/P (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)			粗骨材 かさ容積 (m ³ /m ³)	混 和 剤 (%)		
		W	P					
			C	L				
2	35	175	300	200	0.5	2.7		
5			340	160				
8			380	120				
10	60	180	300	0	0.64	2.0		
11	52.9		340	0		1.8		
12	47.4		380	0		1.6		

注 C:普通ポルトランドセメント

混和剤はポリカルボン酸系高性能減水剤を使用

中性化が顕著となるのは、図6.3-2に示すように40%を超えるような内割置換率の場合や、単位セメント量が約250kg/m³以下と少ない場合である。

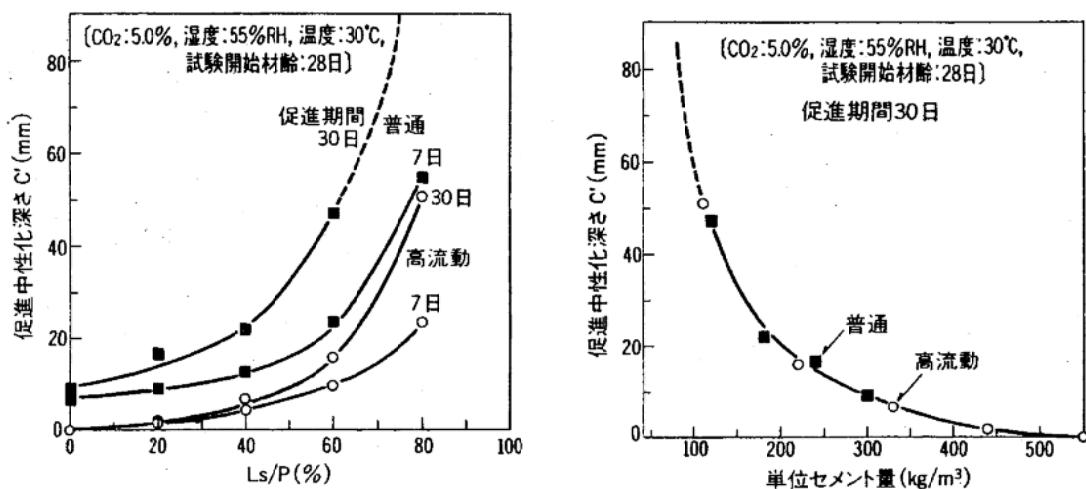


図 6.3-2 石灰石微粉末の置換率あるいは単位セメント量と促進中性化深さとの関係[5]

表 6.3-3 図 6.3-2 の供試体の配合

種類	W/P (%)	単位量 (kg/m³)						
		W	P		S	G	混和剤	
			C	L			A1	A2
高 流 動	30	165	550	0	746	875	8.80	—
			440	110	733		7.15	
			330	220	715		6.60	
			220	330	699		7.15	
			110	440	681		6.05	
普通	50	150	300	0	774	1094	—	0.75
			240	60	770	1088		0.66
			180	120	766	1082		0.66
			120	180	762	1079		0.57
			60	240	759	1072		0.57

注 C : 中庸熱ポルトランドセメント

混和剤 A1 : ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤

混和剤 A2 : リグニンスルフォン酸系 AE 減水剤

石灰石微粉末の比表面積が大きくなると中性化速度が大きくなるという報告がある（図 6.3-3）[2][6]。これについての原因は報告されていない。

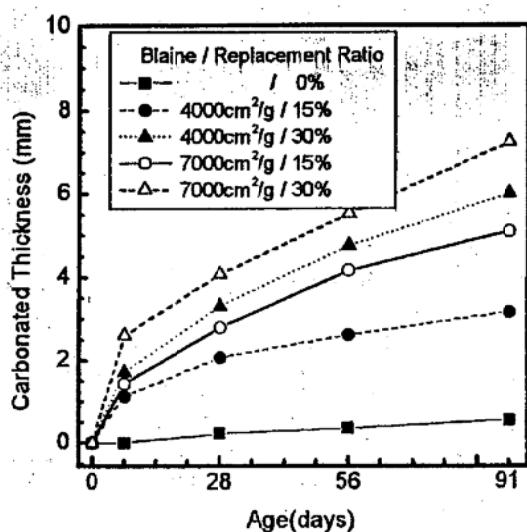


図 6.3-3 石灰石微粉末の粉末度の異なる高流動コンクリートの中性化[2]

表 6.3-3 図 6.3-3 の供試体の配合表

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m³)							
		W	P			S	G	混和剤	
			C	L4000	L7000				
0	30.9	175	550	0	0	928	852	7.70	
15	32.4		468	71	0			7.55	
				0	71			8.08	
30	33.2		385	142	0			7.11	
				0	142			7.90	

注 C : 普通ポルトランドセメント

混和剤はポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用

L4000 : 石灰石微粉末のブレーン比表面積 4000cm²/g

L7000 : 石灰石微粉末のブレーン比表面積 7000cm²/g

6.3.2 凍結融解抵抗性

高流動コンクリートにおいて、凍結融解抵抗性に及ぼす石灰石微粉末の置換量の影響は今だ不明な点が多い。例えば、石灰石微粉末をセメントに対して30%程度まで内割置換した場合では、石灰石微粉末の比表面積や置換率にかかわらず、5%程度の空気量を連行すれば、凍結融解抵抗性が確保できるとの報告がある（図6.3-4）[2][7]。この場合、石灰石微粉末の置換率が増大した場合、または石灰石微粉末の比表面積が大きい場合は、空気連行性が悪化し、所定の空気量を得るためにAE助剤量を若干増加させる必要がある[2]。

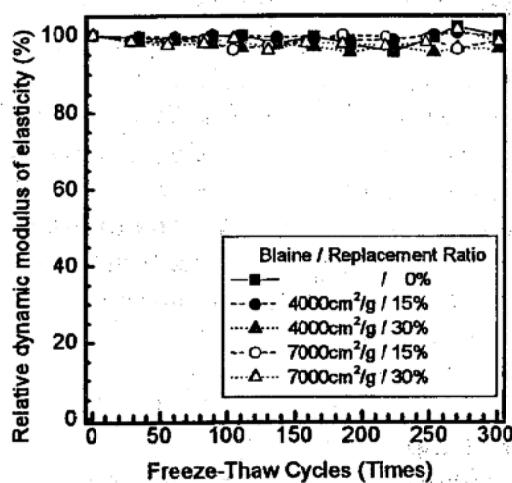


図6.3-4 石灰石微粉末の置換率及び粉末度の異なる高流動コンクリートの凍結融解抵抗性[2]

（注 フレッシュコンクリートの空気量 $5.5 \pm 1.5\%$ ）

表6.3-4 図6.3-4の供試体の配合

置換率 (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m³)							
		W	P			S	G	混和剤	
			C	L4000	L7000				
0	30.9	175	550	0	0	928	852	7.70	
15	32.4		468	71	0			7.55	
			0	71				8.08	
30	33.2		385	142	0			7.11	
			0	142				7.90	

注 C：普通ポルトランドセメント

混和剤はポリカルボン酸系高性能AE減水剤を使用

L4000：ブレーン比表面積 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ の石灰石微粉末

L7000：ブレーン比表面積 $7000\text{cm}^2/\text{g}$ の石灰石微粉末

これに対し、石灰石微粉末をセメントに対して内割置換した場合、置換率が高くなると凍結融解抵抗性が低下する傾向がみられという報告がある（図6.3-5）[5][7]。ちなみに、石灰石微粉末を

セメントに対して 20% 内割置換したコンクリートは、40%よりも低い凍結融解抵抗性を示しているが、これについては説明されてない。

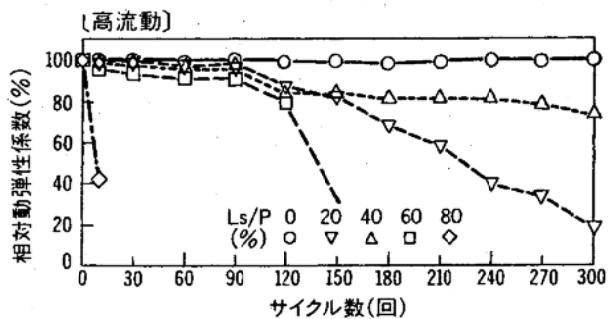


図 6.3-5 石灰石微粉末の置換率を変化させた高流動コンクリートの凍結融解抵抗性[5]
(フレッシュコンクリートの空気量 $4.5 \pm 0.5\%$)

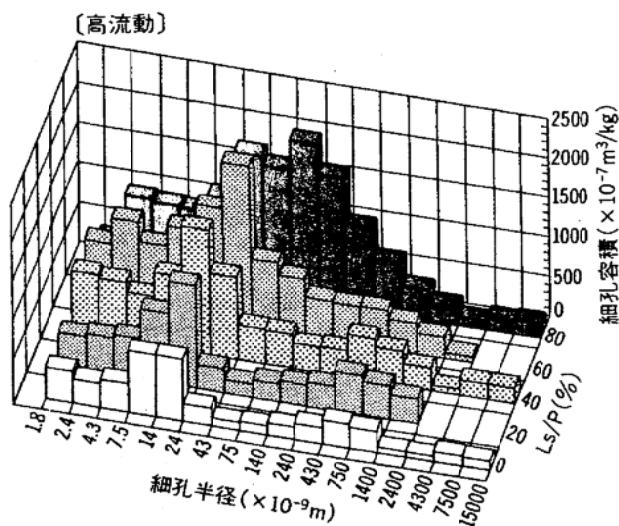


図 6.3-6 高流動コンクリートの細孔径分布[5]

表 6.3-5 図 6.3-5 および図 6.3-6 の供試体の配合

W/P (%)	単位量 (kg/m³)					
	W	P		S	G	
		C	L			
30	165	550	0	746	875	8.80
		440	110	733		7.15
		330	220	715		6.60
		220	330	699		7.15
		110	440	681		6.05

注 C : 中庸熟ポルトランドセメント

混合剤はポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用

石灰石微粉末の置換率が高くなるにつれて凍結融解抵抗性が低下するのは、石灰石微粉末の置換率が増加していくと単位セメント量の減少によりセメント水和物が減少し、凍結温度が細孔径(直径)に依存する $0.028\sim0.48\mu\text{m}$ の細孔(M細孔)と事実上 0°C 付近で凍結する $0.48\sim30\mu\text{m}$ の細孔(L細孔)の容積が小さくならないためと考えられている(図 6.3-6) [5]。

なお、フレッシュコンクリートの空気量が 5%程度であっても石灰石微粉末の置換率が高くなると気泡間隔係数が $250\mu\text{m}$ 以上になり、凍結融解抵抗性が低下する場合があると報告されている(図 6.3-7; B)。これは、石灰石微粉末をセメントに対して内割置換したため、モルタル部分の粘性が低下し、気泡が消失しやすくなり、硬化コンクリート中の空気量が低減したためと推察されている[8]。

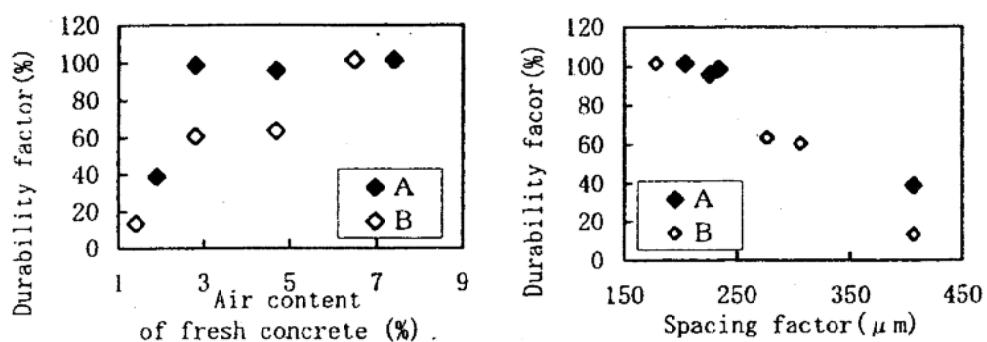


図 6.3-7 フレッシュコンクリートの空気量および気泡間隔係数と耐久性指数との関係[8]

表 6.3-6 図 6.3-7 の供試体の配合

記号	W/P (%)	単位量 (kg/m^3)						空気量 (%)	
		W	P		S	G	SP		
			C	L					
A	27	184	496	182	766	865	7.46	—	1.9
		182	491	180	759	857	7.38	0.054	2.8
		179	482	176	744	841	7.24	0.079	4.7
		174	468	171	723	817	7.03	0.129	7.4
B	29	180	397	226	826	870	6.23	—	1.4
		177	391	223	814	857	6.14	0.061	2.8
		174	384	218	798	841	6.02	0.084	4.7
		171	376	214	738	825	5.90	0.086	6.5

注 C : 普通ポルトランドセメント

L : 石灰石微粉末 密度 $2.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積 $5000\text{cm}^2/\text{g}$

混和剤はポリカルボン酸系高性能減水剤 (SP) と AE 剤 (AE) を使用

さらに、高性能減水剤の種類によってはフレッシュ時の空気量を確保しても気泡間隔係数が250 μm 以上となり、凍結融解抵抗性が低下するという報告もある（図6.3-8）[7]。

石灰石微粉末と化学混和剤との関係が明確にされてないが、凍結融解抵抗性が問題になる場合、化学混和剤の選定にも十分な配慮が必要である。

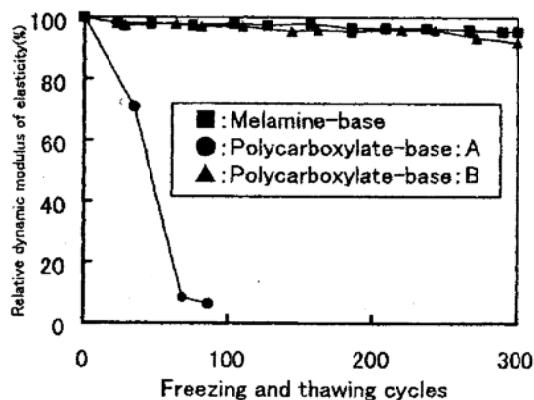


図6.3-8 凍結融解抵抗性に及ぼす高性能AE減水剤の影響[7]

表6.3-7 図6.3-8の供試体の配合

記号	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤(C×%)		
		W	P		S	G	I	II
			C	L			—	—
■	39	175	350	100	728	932	1.9	—
●		—	—	—	—		0.4	—
▲		—	—	—	—		—	0.4

注 C：普通ポルトランドセメントを使用

混和剤I：メラニン系高性能減水剤を使用

混和剤II：ポリカルボン酸系Aの高性能AE減水剤

混和剤III：ポリカルボン酸系Bの高性能AE減水剤

6. 3. 3 塩化物イオン透過性（鉄筋腐食を含む）

石灰石微粉末をセメントに対して内割置換した場合は、置換率が高くなるにつれて塩化物イオンが透過しやすくなる（図 6.3-9）[9][10]。これは単位セメント量が減少し、水セメント比が高くなつた結果、全細孔容積が増加することが影響していると考えられている。

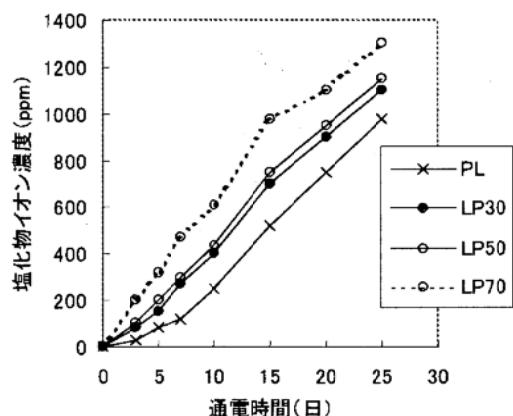


図 6.3-9 モルタルの塩化物イオン透過性試験結果

(材齢 28 日)[10] (注 文献より作図)

表 6.3-8 図 6.3-9 の供試体の配合

記号	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)			
		W	P		S
			C	L	
PL			575	0	
LP30	47	270	402.5	172.5	1311
LP50			287.5	287.5	
LP70			172.5	402.5	

注 C : 普通ポルトランドセメント

L : 石灰石微粉末は炭酸カルシウム純粋

図 6.3-10 に石灰石微粉末をセメントに対して内割置換した場合の石灰石微粉末の比表面積と急速塩化物イオン透過性試験による電気量の関係を示す。この急速塩化物イオン透過性試験は、6 時間に供試体に流れた電気量により塩化物イオンの透過性を評価するもので、電気量が少ないほど遮塩効果が高いことを示している。この結果、石灰石微粉末の比表面積の増大とともに若干電気量が増大する傾向を示すことが報告されている[6]。但し、無添加と比べて石灰石微粉末を置換した場合は内割や外割に関係なく遮塩効果が高く、上記塩化物イオン透過性試験結果と異なる結果となつてゐる。

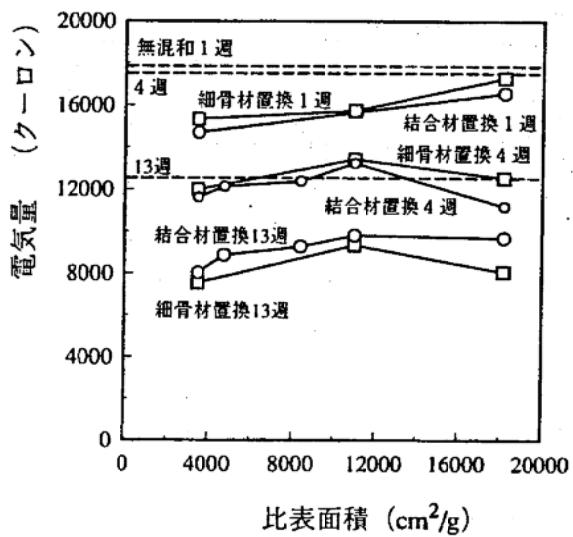


図 6.3-10 急速塩化物イオン透過性試験による石灰石微粉末の比表面積と電気量との関係[6]

表 6.3-9 図 6.3-10 の供試体の配合

記号	W/C (%)	W/P (%)	石灰石微粉末内割置換率 (%)		S/C	
			絶対容積百分率	質量百分率	絶対容積百分率	質量百分率
無混和	50	50	0	0		3
結合材置換	67	52	25	22.6	3.57	3.1
細骨材置換	50	41	20	18.0		3

注 C : 普通ポルトランドセメント

石灰石微粉末の密度 2.76~2.79

文献より作表。

図 6.3-11 及び図 6.3-12 は、塩害により劣化したRC部材に対して、かぶり部分を石灰石微粉末で置換した高流動コンクリートを用いて補修することを想定して、 Cl^- を単位水量の3%混入した基材(X)と補修材(Y)を一体化した供試体に塩分濃度3%(Cl^- 換算)の人工海水を1日1回散水した時の鉄筋の自然電位の経時変化を示したものである。この結果、SH-4(石灰石微粉末の内割置換率26%)よりSL-4(内割置換率46%)の配合の自然電位が僅かに卑な値を示しており、石灰石微粉末の内割置換率が高くなると鉄筋が腐食しやすい傾向がみられた。[11]。

以上のように、高流動コンクリートにおいては、セメントに対して石灰石微粉末の内割置換率が高まるとともに塩化物イオンがわずかに浸透しやすくなると思われる。但し、モルタルにおける塩化物イオン透過性の結果のように、石灰石微粉末の内割置換率の影響が試験方法により異なる結果があり、その原因は明らかにされてない。

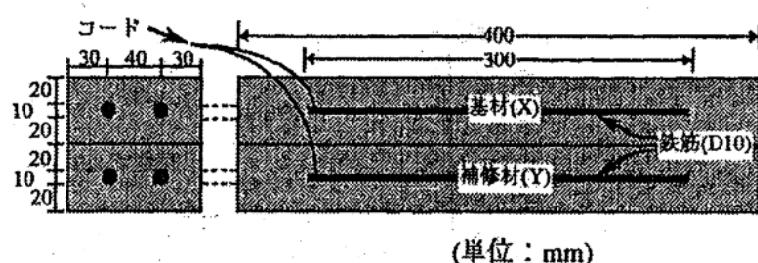


図 6.3-11 コンクリート中の鉄筋腐食試験の供試体 [11]

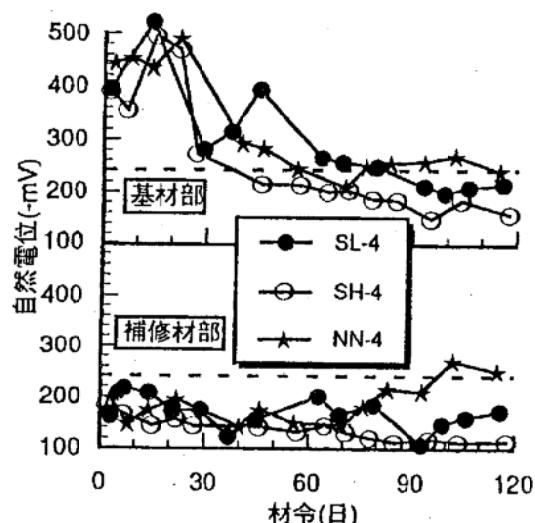


図9 水平打継供試体の自然電位

図 6.3-12 コンクリート中の鉄筋の自然電位の経時変化 [11]

(<90(-mV):非腐食領域, 90~240(-mV):不確定領域, >240(-mV):腐食領域)

表 6.3-10 図 6.3-11 および 12 の供試体の配合

記号	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)					混和剤 (P × %)	
		W	P		S	G		
			C	L				
SL-4	32.4	170	283	242	780	800	2.1~2.2	
SH-4	33.1	174	387	138	783	891	0	
NN-4	60	183	305	0	867	891	2.2	
NB-4					858		0.25	
							9.15	

注 C:普通ポルトランドセメント、 L:石灰石微粉末は比表面積 6770cm²/g

混和剤はSL-4 及びSH-4 はポリアルキルカルボン酸エーテル系高性能 AE 減水剤を使用

NN-4 及びNB-4 はリグニンスルフォン酸系AE減水剤

基材(X):NB-4、補修材(Y):SL-4, SH-4, NN-4

6. 3. 4 耐硫酸塩性及び耐酸性

図 6.3-13 には石灰石微粉末をセメントに対して内割置換した場合の蒸気養生した高強度高流動コンクリート硬化体を 10% 硫酸ナトリウム水溶液に浸漬した時の圧縮強度及び曲げ強度の経時変化を示す[13]。石灰石微粉末の内割置換率が 50% 程度と高くなつても、高強度（約 70N/mm²）でかつ常温の条件においては、硫酸塩による劣化の兆候はほとんど見られていない。

なお、耐硫酸塩性及び耐海水性に及ぼす石灰石微粉末の比表面積の影響についての報告は、このたびの調査範囲では見当たらなかつた。

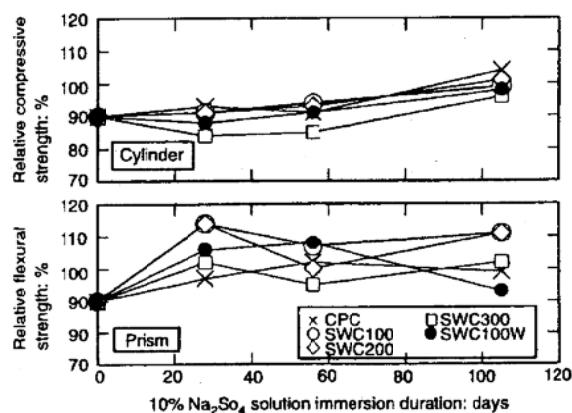


図 6.3-13 高流動コンクリートの耐硫酸塩試験結果[13]

(注 SWC100W は SWC100 配合を水中養生のみ)

表 6.3-11 図 6.3-13 の供試体の配合

記号	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)					混和剤 (P × %)	
		W	P		S	G		
			C	L				
CPC	31.9	161	505	0	758	1146	2.0	
SWC100	30.6	185	505	100	817	869	2.0	
SWC200	30.8	185	400	200	841	866	2.0	
SWC300	30.8	185	300	300	857	854	2.0	

注 C : 早強ポルトランドセメント

L : 石灰石微粉末は比表面積 7310cm²/g

混和剤はポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用

5°Cにおける硫酸マグネシウムあるいは硫酸ナトリウム水溶液 (SO_3 として 0.35%) に浸漬した高水セメント比のモルタルの長さ変化を図 6.3-14 に示す。水セメント比が 75%と高い場合は、石灰石微粉末をセメントに対し内割置換した場合は普通セメントよりも膨張率が小さいものの、外観観察の結果では耐硫酸塩性は低い。ちなみに、石灰石微粉末をセメントに対して置換したモルタルの硫酸塩に侵食された部分にはエトリンガイトやタウマサイトの生成が確認されている[14]。

この対策としては、水セメント比を低くして透水性を低くすることが有効とされており[12]、今後、その条件を明らかにする必要がある。

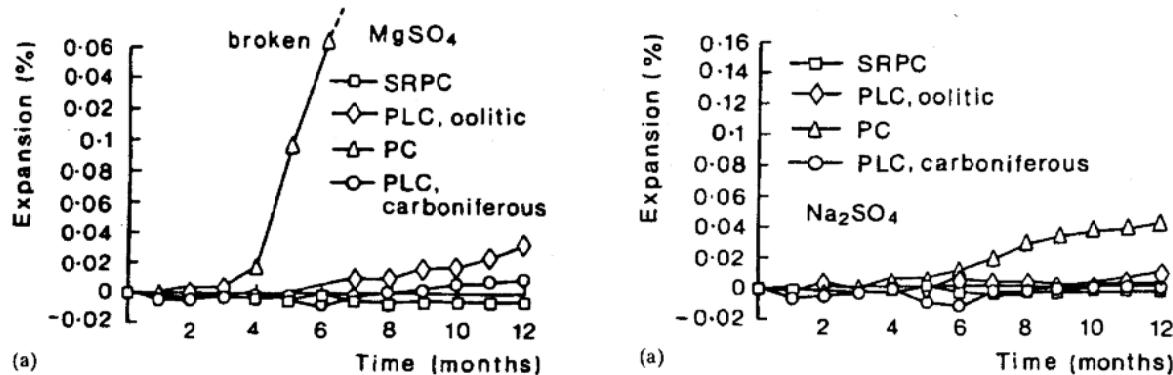


図 6.3-14 5°Cの各種硫酸塩水溶液におけるモルタル供試体の長さ変化[14]

表 6.3-12 図 6.3-14 の配合表

記号	W/C (%)	W/P (%)	石灰石微粉末 置換率 (%)	S/C
SRPC	75	75	—	4.5
PC	75		—	
PLC	88		15	

注 SRPC : 耐硫酸塩ポルトランドセメント

PC : 普通ポルトランドセメント (C_3A 10%)

PLC : 普通 + 石灰石微粉末 15%

Oolitic : 石灰石微粉末 (CaO 52.6%)

Carboniferous : 石灰石微粉末 (CaO 54.2%、 $469\text{m}^2/\text{kg}$)

モルタル供試体 : BS EN 196-1、 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$

養生条件 : 20°C水中養生 (28日)

硫酸塩水溶液 : MgSO_4 (SO_3 として 0.35%) 及び Na_2SO_4 (SO_3 として 0.35%)

硫酸溶液に対しては、石灰石微粉末とナフタレンスルホン酸系高性能減水剤の適量添加により腐食速度を大幅に低減できるという報告がある（図 6.3-15）[15]。これは、石灰石微粉末が硫酸を薄くすることやせっこうの析出層を形成することが一因と考えられている。しかし、硫酸の濃度にも左右されると推察され、今後の研究で明らかにする必要がある。

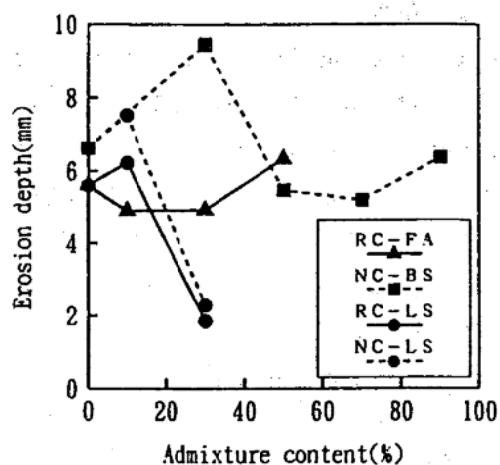


図 6.3-15 5%H₂SO₄ 溶液に 13 週間浸漬したモルタル供試体の侵食深さ [15]

表 6.3-13 図 6.3-15 の配合表

記号	W/P (%)	S/P (%)	混和剤 (P × %)
RC-FA			
NC-BS			
RC-LS			
NC-LS			

注 RC : 耐硫酸塩ポルトランドセメント

NC : 普通ポルトランドセメント

BS : 高炉スラグ

LS : 石灰石微粉末 (比表面積 7000cm²/g)

化学混和剤はナフタレンスルフォン酸系高性能減水剤を使用

参考文献：

- 1) 石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム、日本コンクリート工学協会委員会報告書、JCI-C 44、pp.23-26 (1998)
- 2) 丸岡正知ほか：石灰石粉を用いた高流動コンクリートの諸特性、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.350-354 (1998)
- 3) 櫻井重英：早強型高流動コンクリートの研究、熊谷組技術研究報告、No.55、pp.27-32 (1996)
- 4) 芝池達司ほか：高流動コンクリートに関する研究開発、鴻池組技術研究報告、pp.49-68 (1995)
- 5) 平田隆祥、竹田宣典、十河茂幸：石灰石微粉末を多量添加に添加したコンクリートの強度と耐久性、セメント・コンクリート、No.611、pp.51-58 (1998)
- 6) 大賀宏行ほか：石灰石微粉末を用いたモルタルの諸特性に及ぼす配合条件および養生条件の影響、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.356-361 (1998)
- 7) 藤平顕次、須藤裕司、鮎田耕一：石灰石微粉末を用いた低振動コンクリートの耐凍害性及び強度発現について、セメント・コンクリート論文集、No.53、pp.360-365 (1999)
- 8) 小山田哲也ほか：石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートの諸性質に及ぼす空気量の影響、セメント・コンクリート論文集、No.53、pp.373-378 (1999)
- 9) 笠井英志、吉賀康男、飛坂基夫：高流動コンクリートの力学特性・耐久性に関する研究 その11：塩化物イオンの浸透性、日本建築学会大会学術講演集（材料施工）、No.1151、pp.301-302(1995)
- 10) 梅村靖弘、露木尚光、原田宏：モルタル硬化体の塩化物イオンの透過に及ぼす混和材の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.19、No.1、pp.991-996 (1997)
- 11) 渡辺佳彦ほか：塩害により劣化したRC部材の高流動コンクリートによる補修、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.1、pp.383-388 (1998)
- 12) 山田一夫：石灰石フィラーセメント：欧州規格までの軌跡、コンクリート工学、Vol.38、No.11、pp.66-70 (2000)
- 13) T.Nagai, T.Kojima and T.Miura : Application of high-strength/superworkable concrete to thin-wall prestressed concrete products, Magazine of Concrete Research, Vol.51, No.3, pp.153-162(1999)
- 14) A.P.Barker and D.W.Hobbs : Performance of portland limestone cements in mortar prisms immersed in sulfate solutions at 5°C, Cement and Concrete Composites, No.21, pp.129-137 (1999)
- 15) 浅上修、五十嵐秀明、米田俊一：各種混和材料添加モルタルの耐硫酸性に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.51、pp.642-647 (1997)

[執筆担当：小西和夫]

7. まとめ

本文献調査は石灰石の品質(2章)、水和反応(3章)、モルタルの圧縮強さ、標準軟度水量と凝結時間(4章)、普通コンクリート(5章)および高流動コンクリート(6章)からなる。以下に各章のまとめを示す。なお、普通コンクリートはAE減水剤の使用、高流動コンクリートは高性能AE減水剤の使用で区別し、各々の特徴および注意点を表にまとめ示した。

普通コンクリートについては報告が少なく、使用に際しては対象配合の各物性を事前の試験により十分把握することが必要と考える。普通コンクリートの耐久性に関しては、報告数は極めて少なく、試験方法によっても結果が異なる。

(1) 石灰石の品質

現在、セメントに混合する石灰石の品質はJIS R 5210で炭酸カルシウム含有量(95%以上)が規定されているほか、欧州規格のEN 197-1:2000でも規定されている。また、(社)日本コンクリート工学協会の石灰石微粉末研究委員会はコンクリート又はモルタルに混和材料として用いる石灰石微粉末の品質を「コンクリート用石灰石微粉末品質規格(案)」として規定している。

粘土鉱物含有量の指標となるメチレンブルー吸着量は石灰石のCaCO₃含有率の低下とともに増大する傾向にある。

(2) 水和反応

- 1) 炭酸カルシウムはC₃Sの初期水和反応を促進するとともに、自身も僅かであるが反応する。この促進機構としては、炭酸カルシウムの添加によるC₃S水和物の核生成の促進、またはC₃S水和物の析出サイトの増加が考えられる。
- 2) C₃A-二水セッコウ-炭酸カルシウム系の水和反応において、炭酸カルシウムの反応率は二水セッコウが残存している間は5%程度と低く、二水セッコウが消費されるのと同時に反応率が高くなる。また、材齢3日以降もエトリンガイトが生成しており、材齢とともに僅かであるが増加する傾向がある。
- 3) 炭酸カルシウムを置換したセメントの初期水和は無置換に比較し促進される。材齢1日においてエーライトの反応率も高く、積算発熱量も増加する。材齢28日においてエーライトの反応率は無置換とほぼ同等である。炭酸カルシウムの反応率は置換率に依存し、カルシウムカーボネートの生成が僅かに認められた。また、水酸化カルシウムの生成量は無置換に比較して小さく、C/Sの高いC-S-Hが生成することが考えられる。
- 4) 炭酸カルシウムを置換した場合、Delayed Ettringite Formationは特に起きないと考えられる。但し、エトリンガイトの安定温度領域の限界である80°Cを超えて養生された場合、モノサルフェート水和物中のSO₄²⁻イオンがCO₃²⁻イオンと置換し、SO₄²⁻イオンが液相に供給される場合などはDEFが起きるとの指摘もある。
- 5) タウマサイトの生成は①硫酸塩や硫化物が存在する酸性土壤に接触している部位であること、②地下水などの介在による硫酸イオンの侵入があること、③石灰石骨材などを起源とする炭酸塩があること、④低温であること、の条件が同時に満たされた場合に生成する正されている。石灰石微粉末を含むセメントを使用したモルタル・コンクリートについてタウマサイトの生成に着目した研究は数少ないが、石灰石微粉末の影響はほとんどないとの

報告がある。

- 6) セメントペーストまたはモルタルの全細孔容積は炭酸カルシウムの内割置換率が20%以内であれば、置換の有無による大きな差は認められない。但し、W/P一定の場合に炭酸カルシウムの置換率がそれ以上に大きくなるとW/Cが大きくなる(単位質量当たりのセメント量が減少する)ため、比較的大きな細孔が水和物によって充填されなくなるとの報告がある。

(3) モルタルとペースト

- 1) 石灰石微粉末の置換率の増加にともない、モルタルの圧縮強さは低下する。なお、初期材齢(2日、3日)のベースセメントに対する圧縮強さ比は材齢28日に比較し大きいことが多い。
- 2) 普通ポルトランドセメントクリンカーと石灰石を同時粉碎した場合では、石灰石の内割置換率が16~28%の範囲において、標準軟度水量は石灰石を置換しない場合に比較しブレン比表面積が大きくなっているのにもかかわらず、同等か小さくなっている。
- 3) 凝結時間は石灰石微粉末の置換により始発および終結時間ともに短くなる傾向がある。

(4) 石灰石微粉末を内割置換した「普通コンクリート」の特徴・注意点

		特徴	注意点
フレッシュ性状	ブリーディング	<ul style="list-style-type: none"> 置換率の増加に伴い、ブリーディング率は減少。 他の混和材と比較し、石灰石微粉末のブリーディング抑制効果は大。 	<ul style="list-style-type: none"> セメントより石灰石微粉末の粒径が大きい場合の報告は少ない。
	スランプ	<ul style="list-style-type: none"> 粉体量が同じ場合、置換率の増加に伴い、スランプ大。 混和剂量一定の場合、置換率增加に伴いスランプ大。 目標スランプにするための混和剤の添加量は置換率の増加に伴い減少。 	
	材料分離抵抗性	<ul style="list-style-type: none"> 置換率の増加に伴い、コンクリートの粘性が小さくなり、材料分離抵抗性は低下。 28日圧縮強度が同一の配合では、無置換のものと比較して材料分離抵抗性は大。 	
	凝結	<ul style="list-style-type: none"> 置換率の凝結時間に及ぼす影響は小。 	
硬化特性	圧縮強度	<ul style="list-style-type: none"> 置換率の増加に伴い、圧縮強度は低下。 置換率10%までは強度低下は小。 	<ul style="list-style-type: none"> 石灰石微粉末の置換により、若材齢では圧縮強度の増加傾向が見られる場合があるが、石灰石微粉末そのものの反応は強度増進にはほとんど寄与しない。
	静弾性係数	<ul style="list-style-type: none"> 置換率の増加に伴い、静弾性係数は直線的に低下。 無置換のものと比較して、同一圧縮強度の静弾性係数は大。 	
	乾燥収縮	<ul style="list-style-type: none"> 置換率の増加に伴い、乾燥収縮が増加する報告と減少するとの報告あり。 	<ul style="list-style-type: none"> 予め試験により収縮量を把握することが望ましい。
	断熱温度上昇	<ul style="list-style-type: none"> 置換率の増加に伴い、最終断熱温度上昇量は低下。 初期の発熱速度は大。 	<ul style="list-style-type: none"> 初期材齢の断熱温度上昇量により、温度ひび割れが懸念される条件では試験による確認が望ましい。
耐久性	中性化	<ul style="list-style-type: none"> 水粉体比が同じ場合、置換率が大きいほど中性化速度は大。 圧縮強度が同等であれば、置換率が中性化速度に及ぼす影響は小。 	
	凍結融解抵抗性	<ul style="list-style-type: none"> 無置換と比較して凍結融解抵抗性は同等である報告と、低下するとの報告あり。 	<ul style="list-style-type: none"> 凍結融解作用に対する耐久性を必要とする場合では、試験による確認が望ましい。
	塩化物イオン透過性	<ul style="list-style-type: none"> 塩化物イオン透過性試験では、圧縮強度が同等の場合、浸透深さは置換率の影響を受けない。 急速塩化物イオン透過性試験では、無置換のものに比べ、透過性は低。 	

(5) 石灰石微粉末を内割置換した「高流動コンクリート」の特徴・注意点

		特徴	注意点
フ レ ツ シ ユ 性 状	ブリーディング	・置換率の増加に伴い、ブリーディング率は減少。	
	スランプフロー	・所定のスランプフローを得るための高性能AE減水剤の使用量は、置換率の増加に伴い減少。 ・置換率10%程度まではスランプフローへの影響は小さい。	
	流動性	・置換率の増加に伴い、水量の変化に対する自己充填可能範囲が大。 ・O漏斗流下時間は置換率が大きいほど短くなり、粘性は低下。	
	凝結	・水粉体比一定においては、置換率30%程度まで、置換率の増加に伴い凝結時間が短縮。	
硬 化 特 性	圧縮強度	・置換率の増加に伴い、圧縮強度は低下。 ・置換率20%までは置換率による初期強度低下は小。 ・無置換の場合や、高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュを置換した場合と比較すると、材齢に対する圧縮強度の伸びは小。 ・材齢3日の圧縮強度が重要視される場合は早強セメントベースの粉体が有用。	・石灰石微粉末の置換により、若材齢では圧縮強度の増加傾向が見られる場合があるが、石灰石微粉末そのものの反応は強度増進にはほとんど寄与しない。
	蒸気養生	・通常のコンクリートの場合と同様に、前置き時間を長くする程、圧縮強度は大。	
	静弾性係数	・置換率の増加に伴い静弾性係数は低下。 ・圧縮強度30N/mm ² 以上では、圧縮強度が同等でも、置換率の増加に伴い静弾性係数が低下。	・圧縮強度と静弾性係数の関係は普通コンクリートと高流動コンクリートで異なる。
	自己収縮 乾燥収縮	・自己収縮量は置換率の増加に伴い少。	・乾燥収縮に及ぼす置換率の影響、および組み合わせるベースセメントの種類の影響は明確になっていない。
	クリープ	・置換率の影響をあまり受けない。	
	断熱温度上昇	・置換により断熱温度上昇は低下するが、同一強度での低下率はベースセメントの種類により異なる。	

		特徴	注意点
耐久性	中性化	・置換率が40%を超える場合や、単位セメント量が250kg/m ³ 以下になる場合は、中性化が顕著。	・同一置換率において石灰石微粉末の比表面積が大きくなると、中性化速度が大きくなるとの報告がある。
	凍結融解抵抗性	・無置換と比較して凍結融解抵抗性は同等である報告と、低下するとの報告あり。	・凍結融解作用に対する耐久性を必要とする場合では、試験による確認が望ましい。
	塩化物イオン透過性	・無置換と比較して塩化物イオン透過性は大きくなる報告と、小さくなるとの報告あり。	・石灰石微粉末の比表面積が大きくなると、塩化物イオン透過性は大きくなるとの報告がある。
	耐硫酸塩性・耐硫酸性	・石灰石微粉末を足しても高強度では硫酸塩による劣化はほとんど見られない。ただし、浸漬温度が5°Cでは表面の劣化が起こるとの報告がある。 ・置換率が30%程度では5%硫酸溶液に対する抵抗性が向上するとの報告がある。	

[(1)～(3)執筆担当：高橋 茂]
[(4)、(5)執筆担当：吉岡一弘]

第II部

試製の石灰石フィラーセメントを使用した
モルタル、コンクリートの性状

1. 石灰石微粉末の置換率がモルタル圧縮強さの発現性に与える影響

1. 1 目的

石灰石フィラーセメントを分離粉碎によって製造した場合を想定し、粉末度の異なる石灰石微粉末を用いて、石灰石微粉末の置換率(内割)がモルタル圧縮強さの発現性に与える影響を検討する。

1. 2 実験

1. 2. 1 使用材料

(1) ベースセメント

セメントは普通セメント(記号:OPC)4種類、早強セメント(記号:H)2種類、中庸熟セメント(記号:M)1種類、低熱セメント(記号:L)1種類、耐硫酸塩セメント(記号:SR)1種類、高炉セメントB種(記号:BB)1種類を使用した。それぞれのセメントの化学分析結果および物理試験結果を表1.1、表1.2に示す。

表1.1 セメントの化学分析結果(JIS R 5202) (%)

セメント種類	lg.loss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	全アルカリ	Cl
OPC-1	0.6	0.1	21.6	5.3	2.3	64.5	2.1	1.8	0.22	0.59	0.31	0.23	0.09	0.61	0.008
OPC-2	1.2	0.1	21.4	5.4	2.7	63.9	1.8	1.9	0.27	0.45	0.34	0.35	0.12	-	0.005
OPC-3	1.7	0.1	21.3	5.4	2.8	64.1	1.3	1.8	0.28	0.36	0.25	0.20	0.13	0.52	0.011
OPC-4	0.7	-	-	-	-	-	1.5	2.0	-	-	-	-	-	0.65	0.008
H-1	1.1	-	-	-	-	-	1.4	3.0	-	-	-	-	-	0.52	0.005
H-2	1.4	0.2	20.4	4.4	3.1	65.5	0.8	3.0	0.20	0.30	0.20	0.10	0.04	-	0.001
M	0.9	0.1	23.8	3.6	3.8	64.1	0.7	2.1	0.17	0.30	-	-	-	0.37	0.004
L	0.4	-	-	-	-	-	0.9	2.1	-	-	-	-	-	0.52	0.003
SR	1.1	0.1	22.1	3.3	4.7	65.0	0.8	2.0	0.16	0.34	-	-	-	0.38	0.004
BB	1.0	0.7	25.2	8.1	2.5	54.8	4.4	1.4	0.34	0.31	0.47	0.10	0.17	0.54	0.006

表1.2 セメントの物理試験結果(JIS R 5201、JIS R 5203)

セメント種類	密度(g/cm ³)	比表面積(cm ² /g)	凝結			安定性	フロー(mm)	圧縮強さ(N/mm ²)				水和熱(J/g)	
			水量(%)	始発h-min	終結h-min			2d	3d	7d	28d	7d	28d
OPC-1	3.15	3160	27.6	1-58	2-45	良	-	-	26.0	42.5	58.8	-	-
OPC-2	3.16	3340	26.8	2-20	3-25	良	203	20.9	25.9	40.5	59.5	-	-
OPC-3	3.16	3420	28.2	2-25	3-30	-	-	-	-	-	-	-	-
OPC-4	3.16	3370	27.8	2-09	3-12	良	-	-	28.2	45.4	61.1	323	382
H-1	3.14	4500	30.0	1-48	2-47	良	-	-	48.0	57.6	67.1	-	-
H-2	3.12	4390	30.4	1-35	2-45	良	-	-	45.6	58.4	69.0	-	-
M	3.20	3300	27.0	2-20	3-25	-	-	20.9	30.4	57.1	-	267	324
L	3.22	3210	-	3-55	5-25	良	-	-	-	-	-	182	258
SR	3.20	3330	26.4	3-06	4-12	-	-	-	26.5	40.0	54.6	-	-
BB	3.05	3860	28.4	3-10	4-20	-	-	11.3	18.5	34.7	-	-	-

(2) 石灰石微粉末

石灰石微粉末は宇部マテリアルズ株式会社製のものを使用した。石灰石微粉末の品質、粒度分布およびふるい通過率を表 1.3、図 1.1、図 1.2 に示す。なお、石灰石微粉末は $150\mu\text{m}$ のふるいの通過率が 90%以上のものを 100mesh、 $45\mu\text{m}$ のふるいの通過率が 90%以上のものを 330mesh とした。

表 1.3 石灰石微粉末の品質

石灰石の種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	CaCO ₃ (%)	湿分 (%)	ふるい通過率 (%)		
					45 μm	75 μm	150 μm
100mesh	2.71	4520	99.4	0.2	-	74.1	91.4
330mesh	2.71	7030	99.4	0.0	98.2	100	-

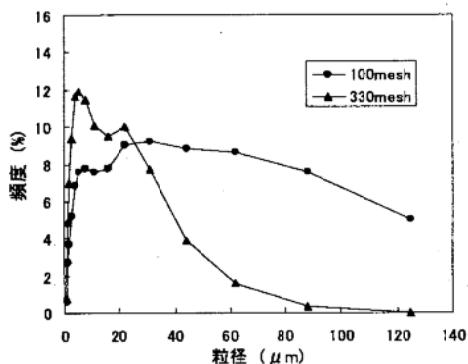


図 1.1 石灰石微粉末の粒度分布

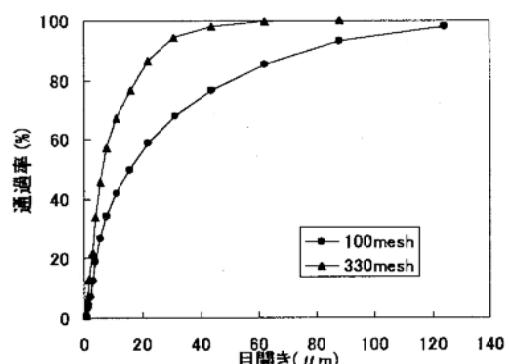


図 1.2 石灰石微粉末のふるい通過率

1. 2. 2 実験方法

モルタル強さ試験を JIS R 5201-1997 により行った。なお、ベースセメントと石灰石微粉末を表 1.4 の所定の置換率(内割)になるように別々にはかりとり、バッチ毎に軽く混合し試製の石灰石フィラーセメントとした。なお、材齢は 2 日、3 日、7 日、28 日とした。

表 1.4 セメント種類と石灰石微粉末の置換率 (mass%)

置換率	0	5	10	15	20	30	40
OPC-1	○	○	○	○	○	○	○
OPC-2~4	○	-	○	-	○	○	○
H-1	○	-	○	-	○	○	○
H-2	○	-	○	-	○	○	○
M	○	-	○	-	○	○	○
L	○	-	○	-	○	○	○
SR	○	-	○	-	○	○	○
BB	○	○	○	○	○	-	-

1. 3 実験結果

1. 3. 1 石灰石微粉末の置換率とモルタル圧縮強さ

石灰石微粉末の置換率とモルタル圧縮強さの関係を図 1.3-1、図 1.3-2、図 1.3-3 に示す。また、材齢(対数表示)とモルタル圧縮強さの関係を図 1.4-1、図 1.4-2、図 1.4-3 に示す。石灰石微粉末の置換率とモルタル圧縮強さの関係は、セメントの種類によらず、石灰石微粉末の置換率の増加に伴いモルタル圧縮強さは直線的に低下した。

石灰石微粉末の置換により、モルタル圧縮強さは直線的に低下すると仮定して計算した「計算圧縮強さ比」(すなわち置換率を 10%とした場合、計算圧縮強さ比は 90%) と実測圧縮強さ比を比較すると次のとおりである(表 1.5-1、表 1.5-2)。

330mesh の石灰石微粉末を用いた場合、普通セメント(OPC-3 を除く)では、置換率 30% において材齢 7 日までの実測圧縮強さ比は計算圧縮強さ比より大きいが、材齢 28 日ではほぼ同等であった。OPC-3、早強セメントおよび中庸熱セメントでは上記の様な傾向は認められず、置換率が 30% において、材齢によらず実測圧縮強さ比が計算強さ比より下回る場合が多くあった。また、低熱セメントでは置換率 10%、20% において普通セメントと同様の傾向が見られ、高炉セメント B 種は普通セメントと同様な傾向を示した。なお、置換率 40% においてはセメントの種類によらず実測圧縮強さ比は計算圧縮強さ比を下回った。

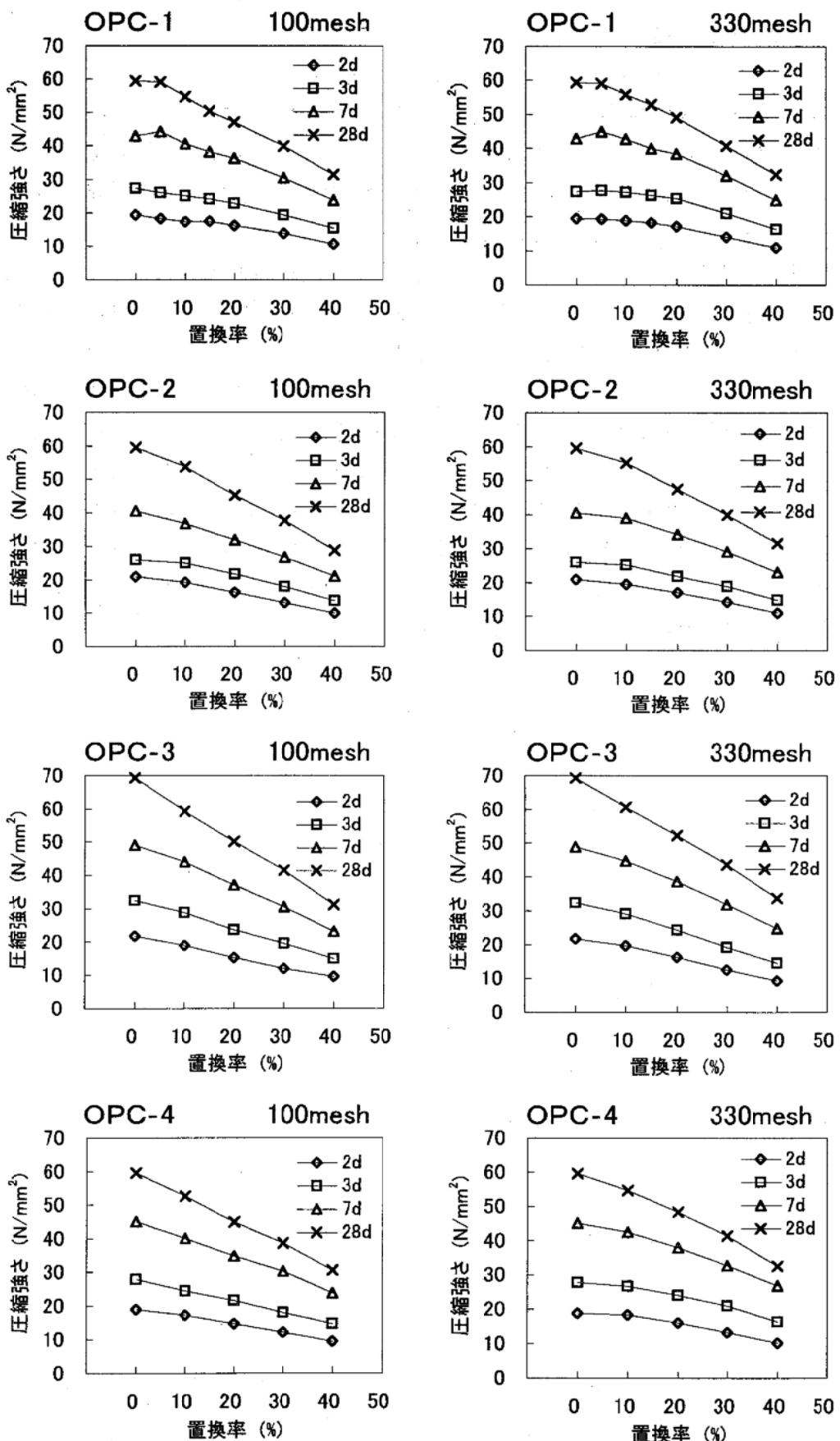


図1.3-1 石灰石微粉末の置換率とモルタル圧縮強さの関係

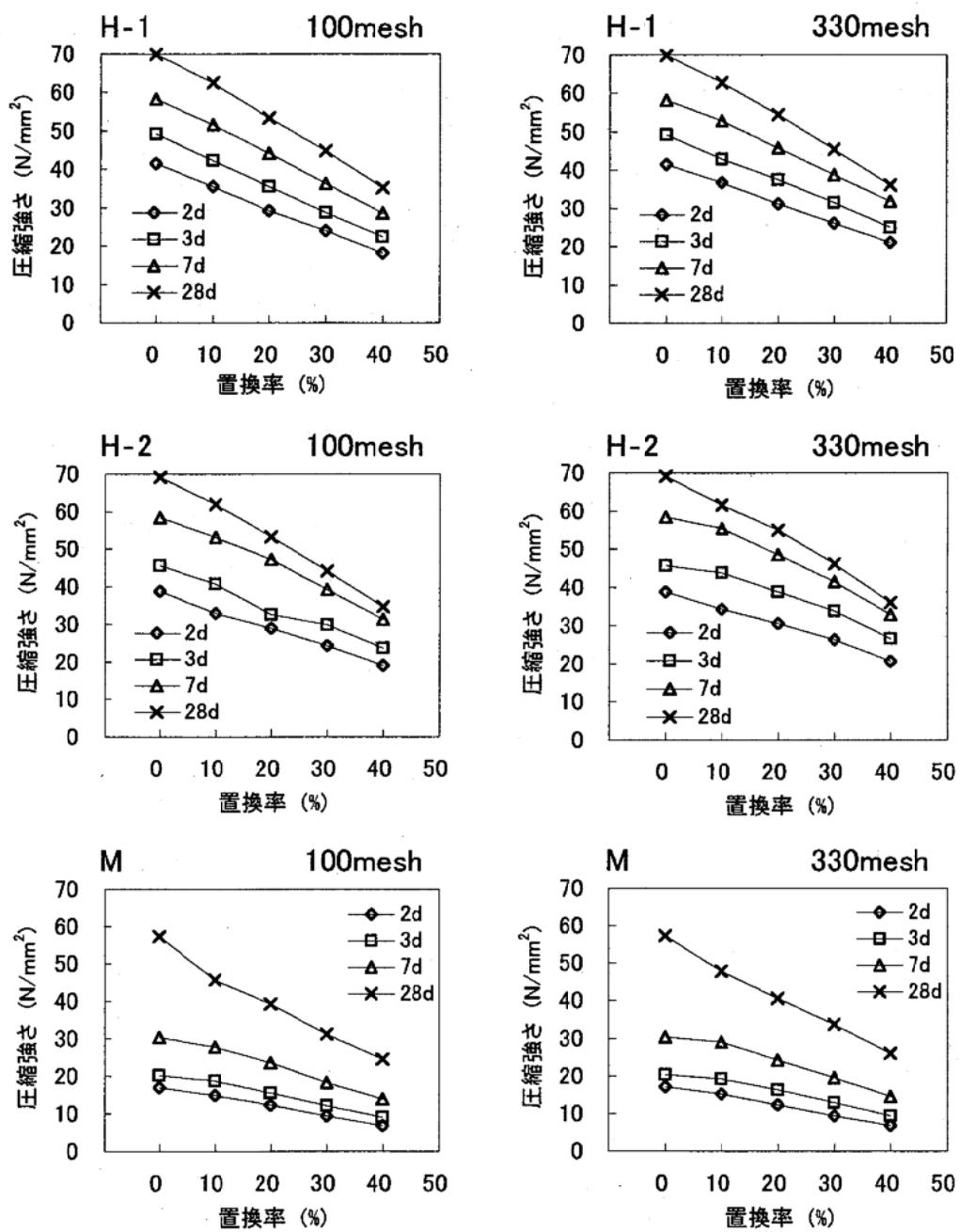


図1.3-2 石灰石微粉末の置換率とモルタル圧縮強さの関係

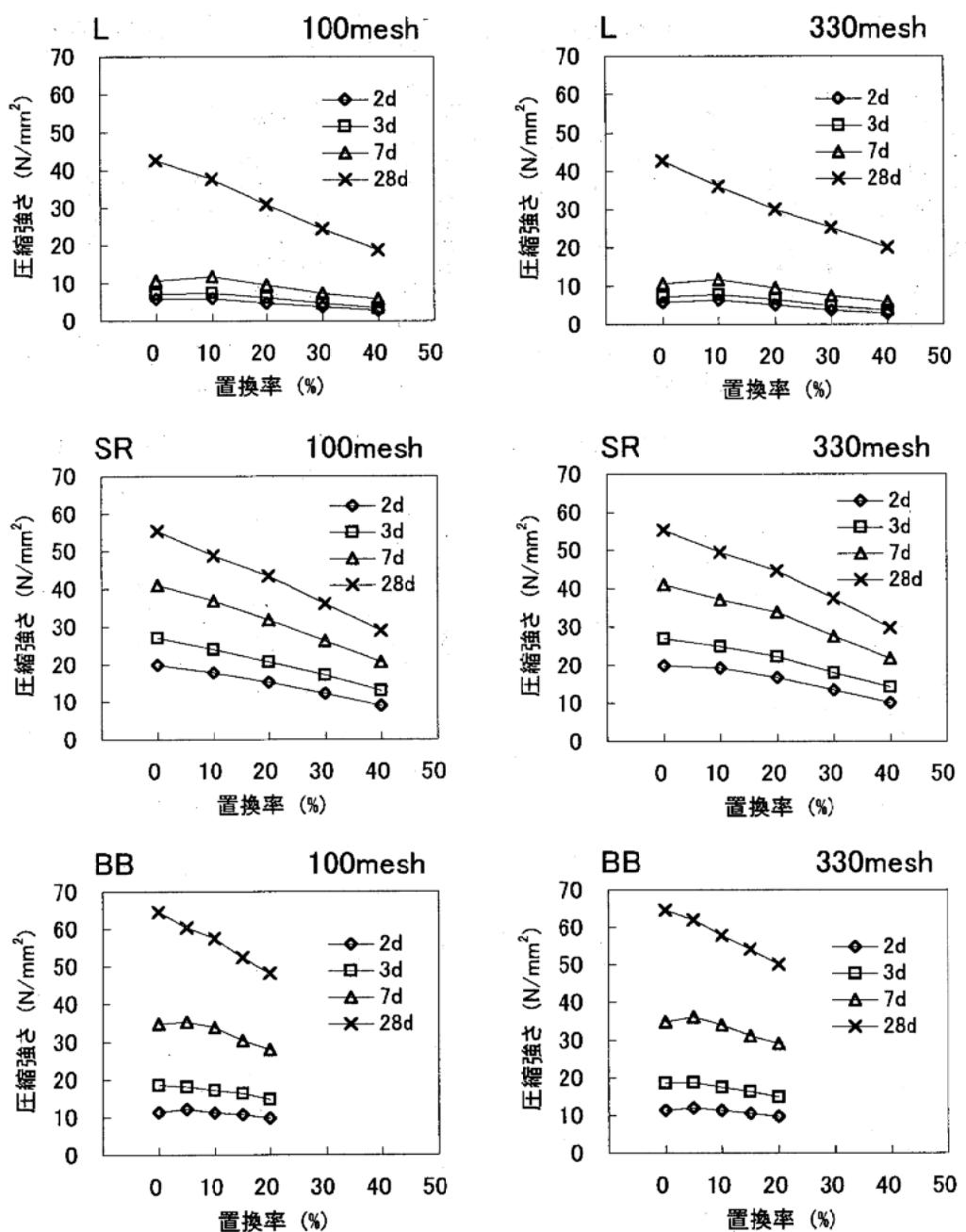


図1.3-3 石灰石微粉末の置換率とモルタル圧縮強さの関係

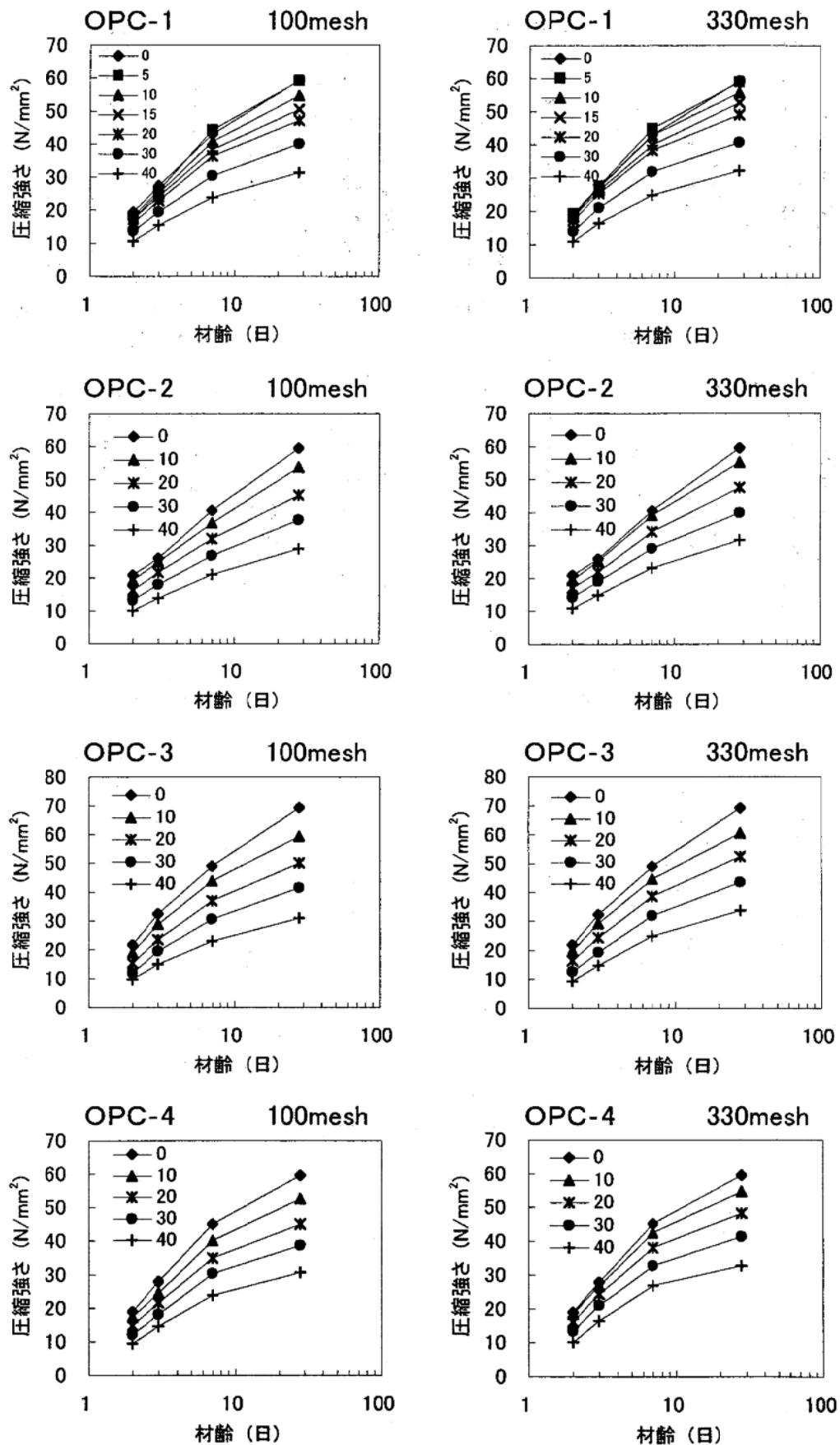


図1.4-1 材齢とモルタル圧縮強さの関係

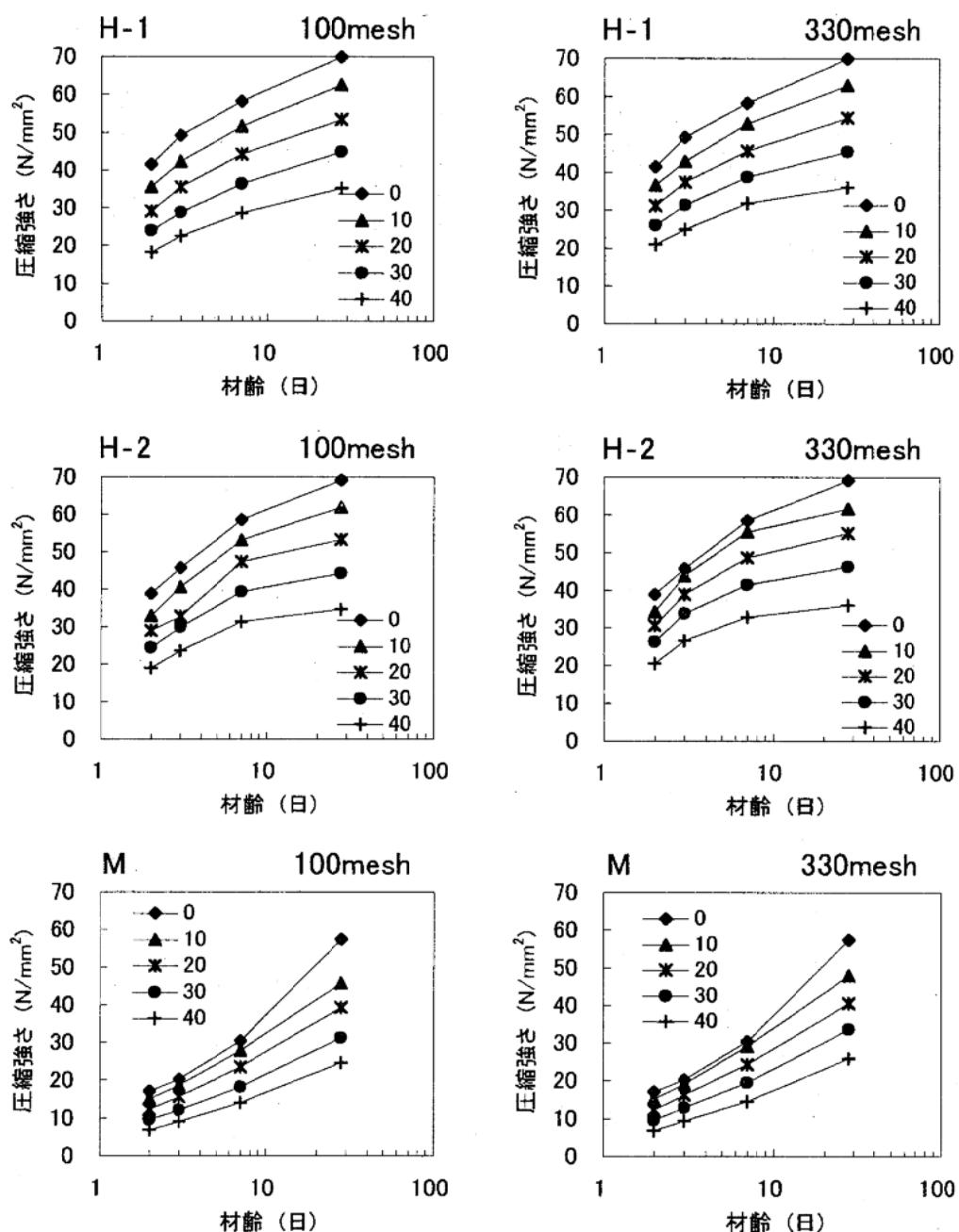


図1.4-2 材齢とモルタル圧縮強さの関係

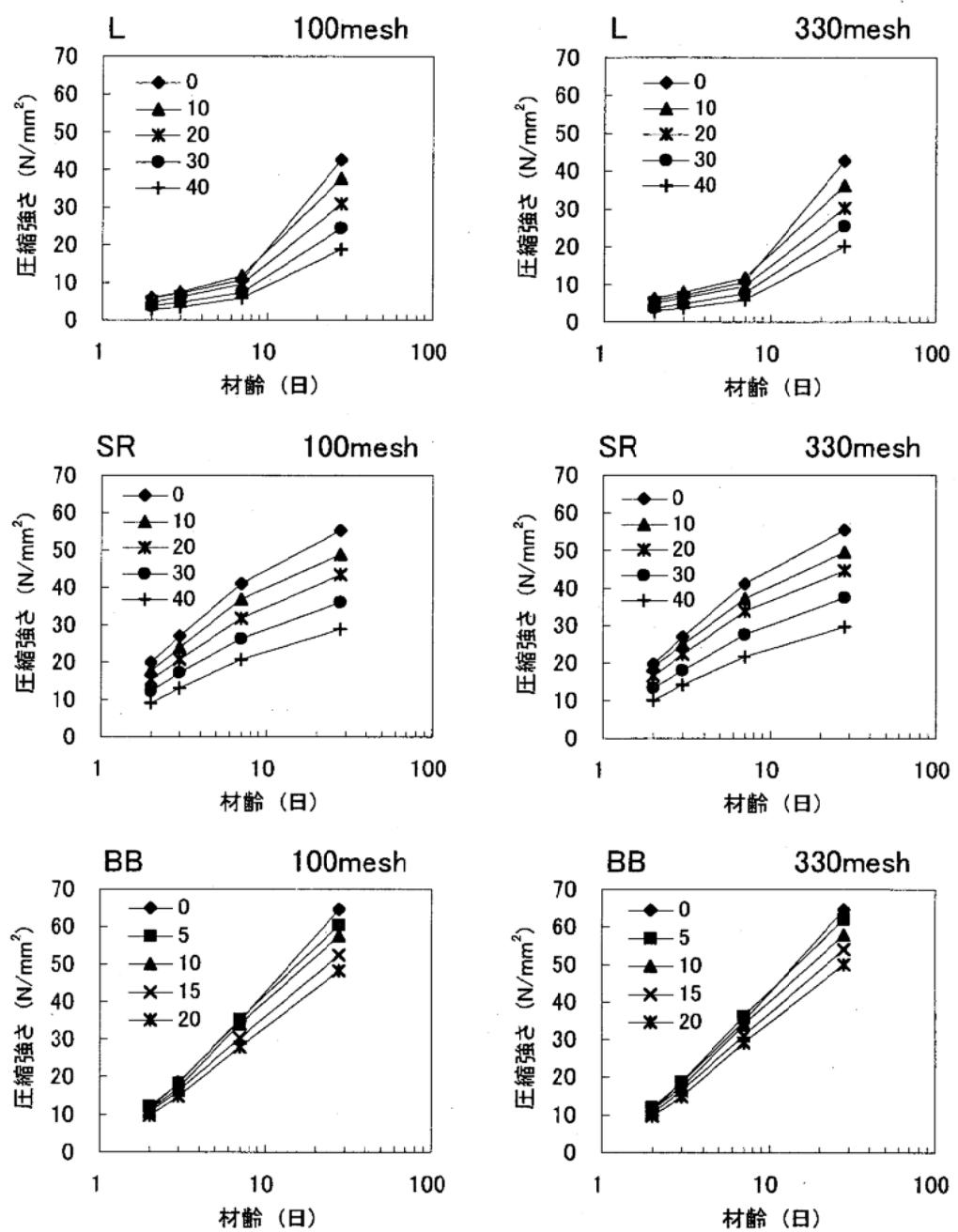


図1.4-3 材齢とモルタル圧縮強さの関係

表1.5-1 ベースセメントに対する石灰石微粉末で置換したモルタルの圧縮強さ比

石灰石微粉末:100mesh						(%)				
セメントの種類	置換率	実測圧縮強さ比				実測圧縮強さ比 - 計算圧縮強さ比				計算圧縮強さ比
		2	3	7	28	2	3	7	28	
OPC-1	5	93.8	94.9	103.0	99.7	-1.2	-0.1	8.0	4.7	95.0
	10	89.2	91.6	94.6	92.1	-0.8	1.6	4.6	2.1	90.0
	15	89.7	88.3	88.8	85.0	4.7	3.3	3.8	0.0	85.0
	20	83.0	83.5	84.6	79.4	3.0	3.5	4.6	-0.6	80.0
	30	70.6	71.1	70.9	67.5	0.6	1.1	0.9	-2.5	70.0
	40	54.6	56.4	55.5	53.0	-5.4	-3.6	-4.5	-7.0	60.0
OPC-2	10	91.9	96.1	90.6	90.3	1.9	6.1	0.6	0.3	90.0
	20	77.0	83.8	78.5	76.0	-3.0	3.8	-1.5	-4.0	80.0
	30	62.7	69.1	65.9	63.4	-7.3	-0.9	-4.1	-6.6	70.0
	40	47.4	52.9	51.9	48.4	-12.6	-7.1	-8.1	-11.6	60.0
OPC-3	10	87.1	88.9	89.8	85.5	-2.9	-1.1	-0.2	-4.5	90.0
	20	70.0	72.8	75.7	72.3	-10.0	-7.2	-4.3	-7.7	80.0
	30	54.8	60.1	62.4	59.8	-15.2	-9.9	-7.6	-10.2	70.0
	40	44.2	46.1	47.0	44.8	-15.8	-13.9	-13.0	-15.2	60.0
OPC-4	10	91.5	87.8	88.9	88.4	1.5	-2.2	-1.1	-1.6	90.0
	20	78.2	77.7	77.3	75.5	-1.8	-2.3	-2.7	-4.5	80.0
	30	64.4	64.7	67.1	64.9	-5.6	-5.3	-2.9	-5.1	70.0
	40	50.0	52.5	52.9	51.3	-10.0	-7.5	-7.1	-8.7	60.0
H-1	10	85.7	85.8	88.8	89.5	-4.3	-4.2	-1.2	-0.5	90.0
	20	70.3	72.2	75.9	76.4	-9.7	-7.8	-4.1	-3.6	80.0
	30	58.0	58.3	62.5	64.2	-12.0	-11.7	-7.5	-5.8	70.0
	40	43.7	45.5	49.2	50.4	-16.3	-14.5	-10.8	-9.6	60.0
H-2	10	84.8	89.0	90.9	89.6	-5.2	-1.0	0.9	-0.4	90.0
	20	74.2	71.5	80.8	77.1	-5.8	-8.5	0.8	-2.9	80.0
	30	62.6	65.4	67.3	64.1	-7.4	-4.6	-2.7	-5.9	70.0
	40	48.7	51.8	53.4	50.1	-11.3	-8.2	-6.6	-9.9	60.0
M	10	87.6	92.6	91.4	79.6	-2.4	2.6	1.4	-10.4	90.0
	20	71.8	76.7	77.6	68.4	-8.2	-3.3	-2.4	-11.6	80.0
	30	55.3	59.9	60.1	54.4	-14.7	-10.1	-9.9	-15.6	70.0
	40	39.4	44.6	45.9	42.8	-20.6	-15.4	-14.1	-17.2	60.0
L	10	105.3	104.2	110.4	88.0	15.3	14.2	20.4	-2.0	90.0
	20	82.5	85.9	89.6	72.5	2.5	5.9	9.6	-7.5	80.0
	30	64.9	64.8	67.9	57.3	-5.1	-5.2	-2.1	-12.7	70.0
	40	49.1	47.9	53.8	44.1	-10.9	-12.1	-6.2	-15.9	60.0
SR	10	89.4	88.8	89.8	88.2	-0.6	-1.2	-0.2	-1.8	90.0
	20	76.8	76.6	77.3	78.5	-3.2	-3.4	-2.7	-1.5	80.0
	30	61.1	63.6	63.9	65.1	-8.9	-6.4	-6.1	-4.9	70.0
	40	45.5	48.0	50.2	52.3	-14.5	-12.0	-9.8	-7.7	60.0
BB	5	107.1	97.8	101.4	93.3	12.1	2.8	6.4	-1.7	95.0
	10	98.2	91.9	97.4	88.9	8.2	1.9	7.4	-1.1	90.0
	15	93.8	87.6	87.0	81.0	8.8	2.6	2.0	-4.0	85.0
	20	85.0	79.5	80.1	74.5	5.0	-0.5	0.1	-5.5	80.0

表1.5-2 ベースセメントに対する石灰石微粉末で置換したモルタルの圧縮強さ比

石灰石微粉末:330mesh

セメントの種類	置換率	実測圧縮強さ比				実測圧縮強さ比 - 計算圧縮強さ比				計算圧縮強さ比 (%)
		2	3	7	28	2	3	7	28	
OPC-1	5	99.0	101.1	104.4	99.5	4.0	6.1	9.4	4.5	95.0
	10	96.9	99.3	99.5	93.9	6.9	9.3	9.5	3.9	90.0
	15	93.8	96.0	93.2	89.0	8.8	11.0	8.2	4.0	85.0
	20	88.1	92.7	89.3	82.6	8.1	12.7	9.3	2.6	80.0
	30	71.6	76.9	74.4	68.6	1.6	6.9	4.4	-1.4	70.0
	40	56.2	59.7	58.0	54.5	-3.8	-0.3	-2.0	-5.5	60.0
OPC-2	10	93.3	97.3	96.3	92.6	3.3	7.3	6.3	2.6	90.0
	20	81.3	84.2	84.4	79.8	1.3	4.2	4.4	-0.2	80.0
	30	67.9	73.0	71.6	67.1	-2.1	3.0	1.6	-2.9	70.0
	40	52.2	57.1	57.0	53.1	-7.8	-2.9	-3.0	-6.9	60.0
OPC-3	10	90.3	90.1	91.2	87.4	0.3	0.1	1.2	-2.6	90.0
	20	74.7	75.2	78.9	75.6	-5.3	-4.8	-1.1	-4.4	80.0
	30	57.6	59.1	65.2	62.9	-12.4	-10.9	-4.8	-7.1	70.0
	40	42.9	45.2	50.7	48.7	-17.1	-14.8	-9.3	-11.3	60.0
OPC-4	10	97.3	96.0	94.2	91.8	7.3	6.0	4.2	1.8	90.0
	20	85.1	86.7	84.4	81.0	5.1	6.7	4.4	1.0	80.0
	30	70.7	75.2	72.7	69.4	0.7	5.2	2.7	-0.6	70.0
	40	53.7	58.6	59.8	54.8	-6.3	-1.4	-0.2	-5.2	60.0
H-1	10	88.4	87.2	90.7	90.0	-1.6	-2.8	0.7	0.0	90.0
	20	75.1	76.0	78.5	77.9	-4.9	-4.0	-1.5	-2.1	80.0
	30	62.8	63.8	66.6	65.0	-7.2	-6.2	-3.4	-5.0	70.0
	40	50.7	50.6	54.7	51.6	-9.3	-9.4	-5.3	-8.4	60.0
H-2	10	88.1	96.1	94.9	89.3	-1.9	6.1	4.9	-0.7	90.0
	20	78.6	85.1	83.0	79.7	-1.4	5.1	3.0	-0.3	80.0
	30	67.5	74.1	70.9	66.8	-2.5	4.1	0.9	-3.2	70.0
	40	53.1	58.1	56.2	52.2	-6.9	-1.9	-3.8	-7.8	60.0
M	10	88.8	94.6	95.7	83.4	-1.2	4.6	5.7	-6.6	90.0
	20	71.8	80.2	79.9	70.7	-8.2	0.2	-0.1	-9.3	80.0
	30	55.3	63.4	64.0	58.6	-14.7	-6.6	-6.0	-11.4	70.0
	40	39.4	46.0	47.9	45.2	-20.6	-14.0	-12.1	-14.8	60.0
L	10	110.5	109.9	110.4	84.7	20.5	19.9	20.4	-5.3	90.0
	20	87.7	90.1	89.6	70.7	7.7	10.1	9.6	-9.3	80.0
	30	64.9	67.6	70.8	59.4	-5.1	-2.4	0.8	-10.6	70.0
	40	50.9	52.1	54.7	47.2	-9.1	-7.9	-5.3	-12.8	60.0
SR	10	96.5	92.2	90.5	89.3	6.5	2.2	0.5	-0.7	90.0
	20	83.8	82.5	82.2	80.5	3.8	2.5	2.2	0.5	80.0
	30	67.2	66.5	67.1	67.6	-2.8	-3.5	-2.9	-2.4	70.0
	40	50.5	52.8	52.9	53.5	-9.5	-7.2	-7.1	-6.5	60.0
BB	5	105.3	101.1	104.0	96.0	10.3	6.1	9.0	1.0	95.0
	10	99.1	94.1	97.7	89.5	9.1	4.1	7.7	-0.5	90.0
	15	92.9	88.1	89.3	83.6	7.9	3.1	4.3	-1.4	85.0
	20	85.0	80.0	83.6	77.4	5.0	0.0	3.6	-2.6	80.0

1. 3. 2 粉末度の異なる石灰石微粉末とモルタル圧縮強さの関係

100mesh の石灰石微粉末を用いた場合のモルタル圧縮強さに対する 330mesh の石灰石微粉末を用いた場合のモルタル圧縮強さの比を表 1.6 に示す。圧縮強さ比が 1.00 未満の場合がいくつか見られたが、モルタル圧縮強さ比の平均は約 1.05 となり、同一の置換率では粉末度の細かい石灰石微粉末を用いた方がモルタル圧縮強さは大きくなる。

表 1.6 粉末度の異なる石灰石微粉末とモルタル圧縮強さの関係

セメントの種類	置換率	330mesh/100mesh (モルタル圧縮強さ比)			
		2	3	7	28
OPC-1	5	1.05	1.07	1.01	1.00
	10	1.09	1.08	1.05	1.02
	15	1.05	1.09	1.05	1.05
	20	1.06	1.11	1.06	1.04
	30	1.01	1.08	1.05	1.02
	40	1.03	1.06	1.05	1.03
OPC-2	10	1.02	1.01	1.06	1.03
	20	1.06	1.00	1.08	1.05
	30	1.08	1.06	1.09	1.06
	40	1.10	1.08	1.10	1.10
OPC-3	10	1.04	1.01	1.02	1.02
	20	1.07	1.03	1.04	1.05
	30	1.05	0.98	1.05	1.05
	40	0.97	0.98	1.08	1.09
OPC-4	10	1.06	1.09	1.06	1.04
	20	1.09	1.12	1.09	1.07
	30	1.10	1.16	1.08	1.07
	40	1.07	1.12	1.13	1.07
H-1	10	1.03	1.02	1.02	1.00
	20	1.07	1.05	1.03	1.02
	30	1.08	1.09	1.07	1.01
	40	1.16	1.11	1.11	1.02
H-2	10	1.04	1.08	1.04	1.00
	20	1.06	1.19	1.03	1.03
	30	1.08	1.13	1.05	1.04
	40	1.09	1.12	1.05	1.04
M	10	1.01	1.02	1.05	1.05
	20	1.00	1.05	1.03	1.03
	30	1.00	1.06	1.07	1.08
	40	1.00	1.03	1.04	1.06
L	10	1.05	1.05	1.00	0.96
	20	1.06	1.05	1.00	0.97
	30	1.00	1.04	1.04	1.04
	40	1.04	1.09	1.02	1.07
SR	10	1.08	1.04	1.01	1.01
	20	1.09	1.08	1.06	1.03
	30	1.10	1.05	1.05	1.04
	40	1.11	1.10	1.05	1.02
BB	5	0.98	1.03	1.03	1.03
	10	1.01	1.02	1.00	1.01
	15	0.99	1.01	1.03	1.03
	20	1.00	1.01	1.04	1.04

1.3.3 石灰石微粉末の置換率とモルタル圧縮強さの関係から求めた材齢 28 日のモルタル圧縮強さと石灰石微粉末の置換率の関係

石灰石微粉末(330mesh)の置換率とモルタル圧縮強さの関係(図 1.3-1～図 1.3-3)から、材齢 28 日のモルタル圧縮強さが $37.5\sim57.5\text{N/mm}^2$ となる石灰石微粉末の置換率を普通セメントと早強セメントについて計算した。計算結果を表 1.7、図 1.5 に示す。なお、 $37.5\sim57.5\text{N/mm}^2$ のモルタル圧縮強さは EN 197-1:2000 で規定されている強さのクラス 32.5、42.5 の圧縮強さの範囲である。

OPC-3 を除く普通セメントにおいて、強さのクラス 32.5 の中心値 42.5N/mm^2 となる石灰石微粉末の置換率は 26.6～28.3% であり、強さのクラス 42.5 の中心値 52.5N/mm^2 となる置換率は 13.3～15.4% となった。OPC-3(1.3.1 を参照)と早強セメントにおいてはそれぞれ 31.0～33.6%、19.8～22.8% となった。

表 1.7 材齢 28 日のモルタル圧縮強さが $37.5\sim57.5\text{N/mm}^2$ となる石灰石微粉末(330mesh)の置換率 (%)

セメントの種類	材齢 28 日のモルタル圧縮強さ (N/mm^2)					ベースセメントのモルタル圧縮強さ (N/mm^2)
	37.5	42.5	47.5	52.5	57.5	
OPC-1	33.8	27.8	21.8	15.4	7.3	59.3
OPC-2	32.9	26.6	20.0	13.4	4.5	59.5
OPC-3	36.1	31.0	25.5	19.8	13.7	69.2
OPC-4	34.4	28.3	21.0	13.3	4.1	59.5
H-1	38.4	33.1	27.7	22.1	16.3	69.8
H-2	38.5	33.6	28.4	22.8	16.2	69.0

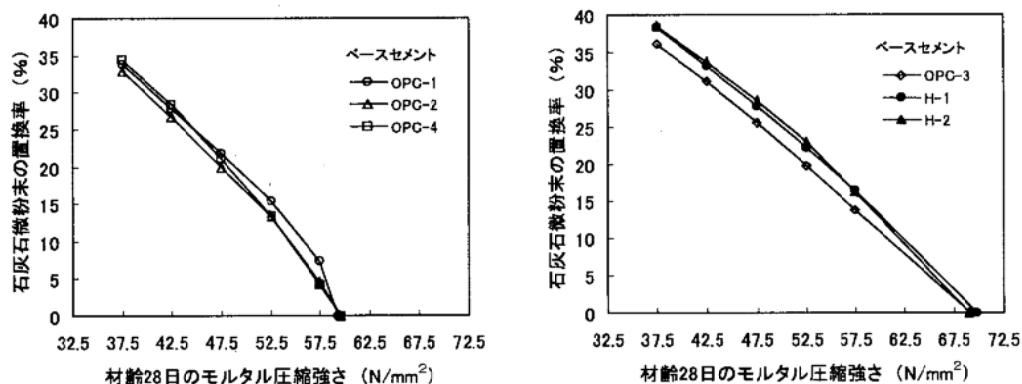


図 1.5 材齢 28 日のモルタル圧縮強さが $37.5\sim57.5\text{N/mm}^2$ となる石灰石微粉末(330mesh)の置換率

1. 3. 4 材齢 28 日のモルタル圧縮強さを一定とした場合の石灰石微粉末の置換率が初期材齢のモルタル圧縮強さに与える影響

普通セメントおよび早強セメントをベースセメントとした場合の石灰石微粉末の置換率に対するモルタル圧縮強さおよび計算モルタル圧縮強さ(1.3.1 を参照)を図 1.6-1、図 1.6-2 に示す。また、それぞれのセメントについて材齢 28 日のモルタル圧縮強さが 42.5N/mm^2 および 52.5N/mm^2 となる石灰石微粉末の置換率(R_{28} と呼ぶ)を併せて示す。図 1.6-1、図 1.6-2 より求めた材齢 2 日、3 日および 7 日のモルタル圧縮強さと計算モルタル圧縮強さの差を図 1.7-1、図 1.7-2 に示す。なお、OPC-3 は初期材齢では一般的な普通セメント程度であるが、材齢 28 日では早強セメント並みのモルタル圧縮強さがあることより検討から除外した。

図 1.7-1、図 1.7-2 から、ベースセメントを普通セメントとし、材齢 28 日のモルタル圧縮強さを 52.5N/mm^2 とした場合、330mesh の石灰石微粉末を用いると材齢 2 日、3 日および 7 日のモルタル圧縮強さは計算モルタル圧縮強さより高くなり、モルタル圧縮強さを 42.5N/mm^2 とした場合も同様の結果が見られた。100mesh の石灰石微粉末を用いた場合はそのような傾向は認められなかった。ベースセメントが早強セメントでは、330mesh の石灰石微粉末で置換した場合のモルタル圧縮強さは計算モルタル圧縮強さより低くなる傾向にあり、100mesh の石灰石微粉末で置換した場合、その程度は大きかった。

以上の結果より普通セメントを 330mesh 程度の細かさの石灰石微粉末で置換すると、材齢 2 日、3 日および 7 日におけるモルタル圧縮強さは計算モルタル圧縮強さより大きく、初期材齢の圧縮強さの増加が期待できる。

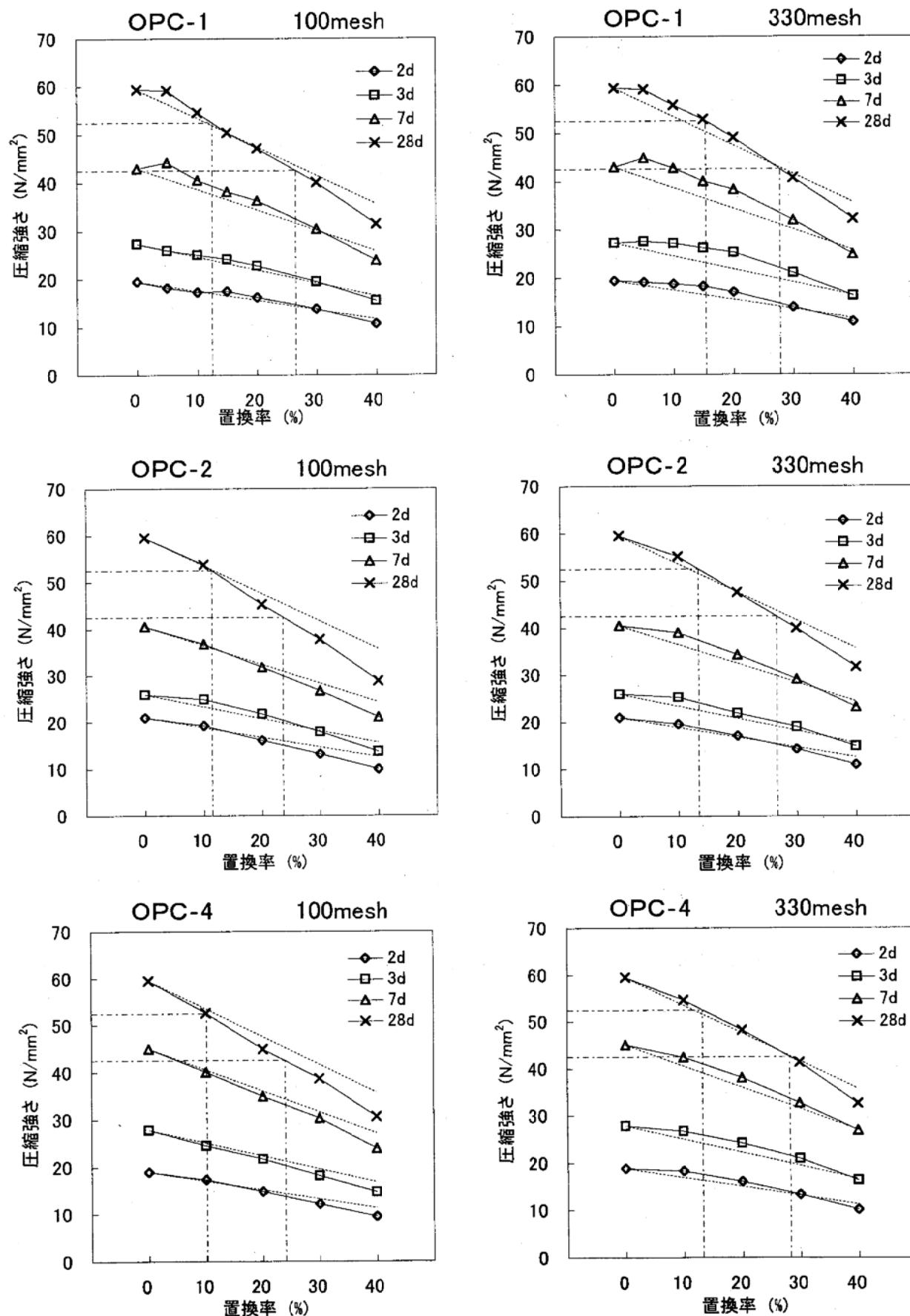


図1.6-1 石灰石微粉末の置換率に対するモルタル圧縮強さと計算モルタル圧縮強さの関係

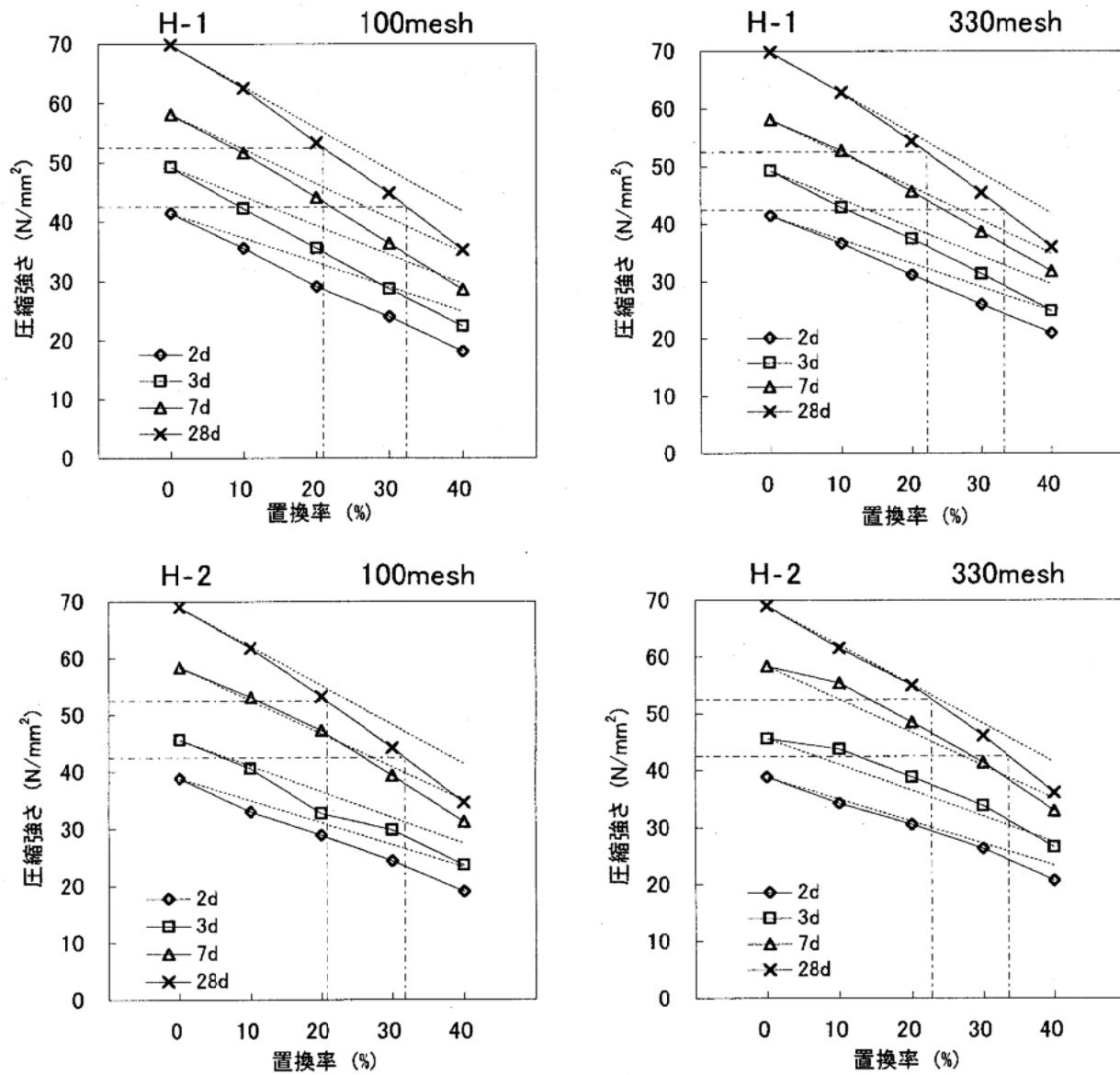
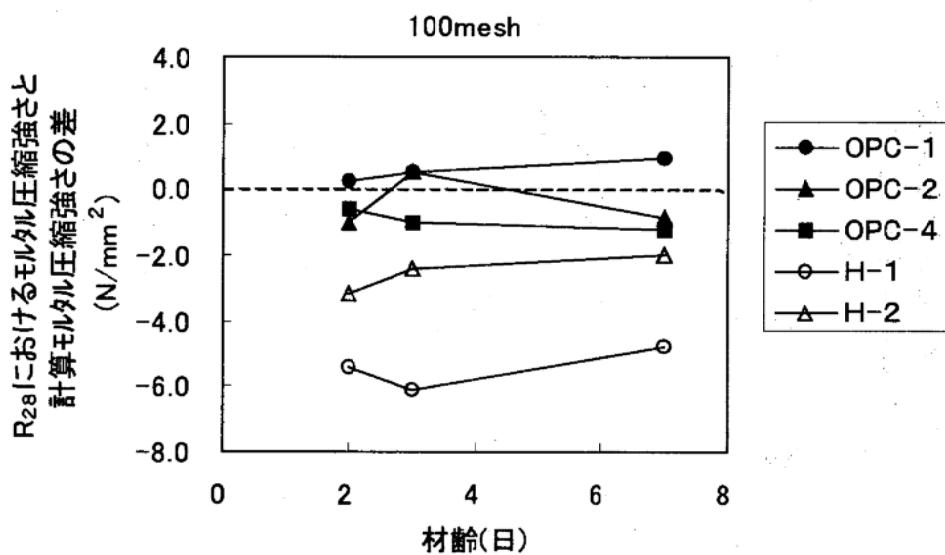
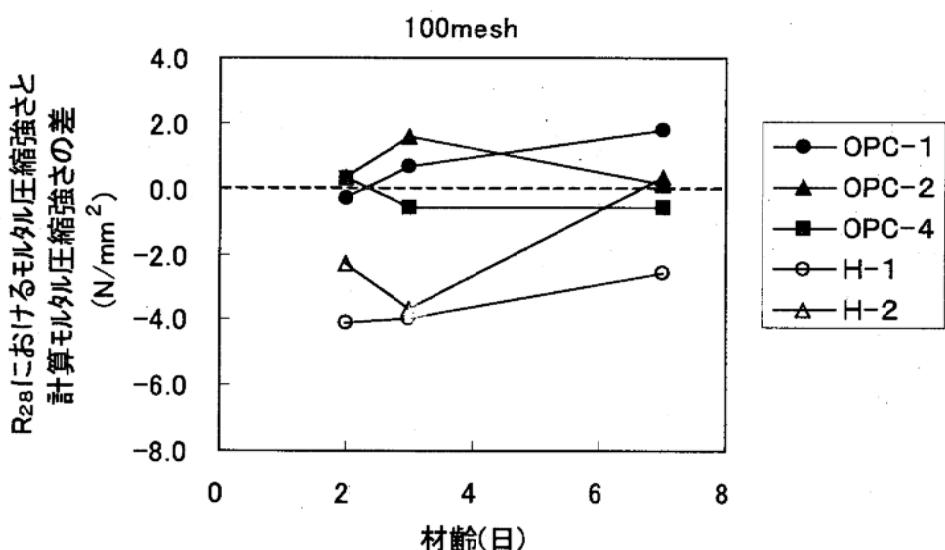


図1.6-2 石灰石微粉末の置換率に対するモルタル圧縮強さと計算モルタル圧縮強さの関係

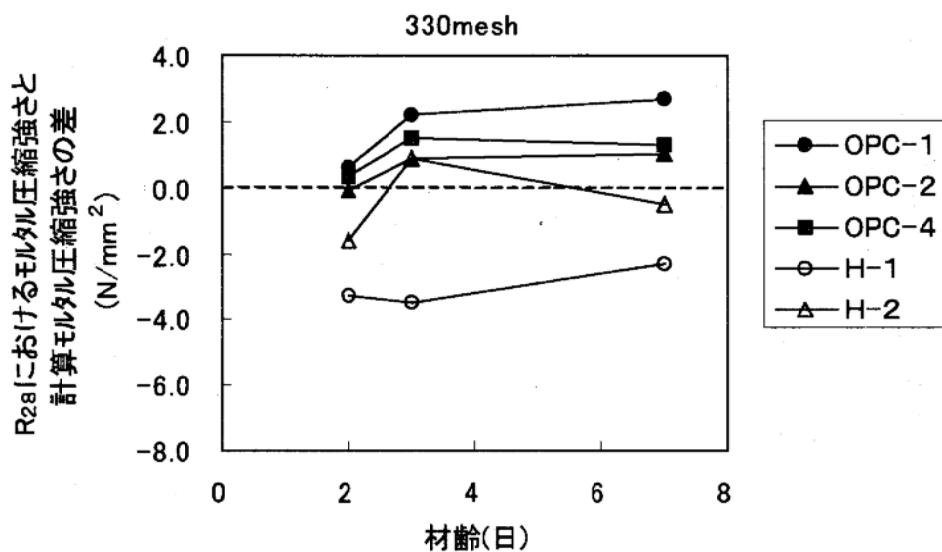


(a) 材齢 28 日のモルタル圧縮強さを 42.5N/mm^2 とした場合

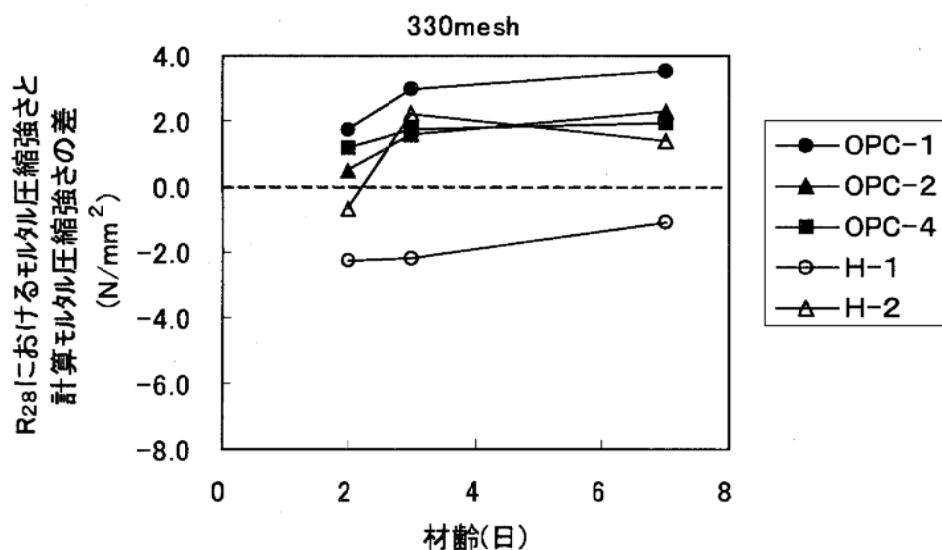


(b) 材齢 28 日のモルタル圧縮強さを 52.5N/mm^2 とした場合

図 1.7-1 R_{28} におけるモルタル圧縮強さと計算モルタル圧縮強さの差



(a) 材齢 28 日のモルタル圧縮強さを 42.5 N/mm^2 とした場合



(b) 材齢 28 日のモルタル圧縮強さを 52.5 N/mm^2 とした場合

図 1.7-2 R_{28} におけるモルタル圧縮強さと計算モルタル圧縮強さの差

1. 4 実験データ

モルタル圧縮強さ、モルタル曲げ強さの一覧を表 1.8-1、表 1.8-2 に示す。

表1.8-1 モルタル圧縮強さ

(N/mm²)

セメント種類	置換率	100mesh				330mesh			
		2	3	7	28	2	3	7	28
OPC-1	0	19.4	27.3	42.9	59.3	19.4	27.3	42.9	59.3
	5	18.2	25.9	44.2	59.1	19.2	27.6	44.8	59.0
	10	17.3	25.0	40.6	54.6	18.8	27.1	42.7	55.7
	15	17.4	24.1	38.1	50.4	18.2	26.2	40.0	52.8
	20	16.1	22.8	36.3	47.1	17.1	25.3	38.3	49.0
	30	13.7	19.4	30.4	40.0	13.9	21.0	31.9	40.7
	40	10.6	15.4	23.8	31.4	10.9	16.3	24.9	32.3
OPC-2	0	20.9	25.9	40.5	59.5	20.9	25.9	40.5	59.5
	10	19.2	24.9	36.7	53.7	19.5	25.2	39.0	55.1
	20	16.1	21.7	31.8	45.2	17.0	21.8	34.2	47.5
	30	13.1	17.9	26.7	37.7	14.2	18.9	29.0	39.9
	40	9.9	13.7	21.0	28.8	10.9	14.8	23.1	31.6
OPC-3	0	21.7	32.3	48.9	69.2	21.7	32.3	48.9	69.2
	10	18.9	28.7	43.9	59.2	19.6	29.1	44.6	60.5
	20	15.2	23.5	37.0	50.0	16.2	24.3	38.6	52.3
	30	11.9	19.4	30.5	41.4	12.5	19.1	31.9	43.5
	40	9.6	14.9	23.0	31.0	9.3	14.6	24.8	33.7
OPC-4	0	18.8	27.8	45.0	59.5	18.8	27.8	45.0	59.5
	10	17.2	24.4	40.0	52.6	18.3	26.7	42.4	54.6
	20	14.7	21.6	34.8	44.9	16.0	24.1	38.0	48.2
	30	12.1	18.0	30.2	38.6	13.3	20.9	32.7	41.3
	40	9.4	14.6	23.8	30.5	10.1	16.3	26.9	32.6
H-1	0	41.4	49.2	58.1	69.8	41.4	49.2	58.1	69.8
	10	35.5	42.2	51.6	62.5	36.6	42.9	52.7	62.8
	20	29.1	35.5	44.1	53.3	31.1	37.4	45.6	54.4
	30	24.0	28.7	36.3	44.8	26.0	31.4	38.7	45.4
	40	18.1	22.4	28.6	35.2	21.0	24.9	31.8	36.0
H-2	0	38.8	45.6	58.4	69.0	38.8	45.6	58.4	69.0
	10	32.9	40.6	53.1	61.8	34.2	43.8	55.4	61.6
	20	28.8	32.6	47.2	53.2	30.5	38.8	48.5	55.0
	30	24.3	29.8	39.3	44.2	26.2	33.8	41.4	46.1
	40	18.9	23.6	31.2	34.6	20.6	26.5	32.8	36.0
M	0	17.0	20.2	30.3	57.3	17.0	20.2	30.3	57.3
	10	14.9	18.7	27.7	45.6	15.1	19.1	29.0	47.8
	20	12.2	15.5	23.5	39.2	12.2	16.2	24.2	40.5
	30	9.4	12.1	18.2	31.2	9.4	12.8	19.4	33.6
	40	6.7	9.0	13.9	24.5	6.7	9.3	14.5	25.9
L	0	5.7	7.1	10.6	42.6	5.7	7.1	10.6	42.6
	10	6.0	7.4	11.7	37.5	6.3	7.8	11.7	36.1
	20	4.7	6.1	9.5	30.9	5.0	6.4	9.5	30.1
	30	3.7	4.6	7.2	24.4	3.7	4.8	7.5	25.3
	40	2.8	3.4	5.7	18.8	2.9	3.7	5.8	20.1
SR	0	19.8	26.9	41.0	55.3	19.8	26.9	41.0	55.3
	10	17.7	23.9	36.8	48.8	19.1	24.8	37.1	49.4
	20	15.2	20.6	31.7	43.4	16.6	22.2	33.7	44.5
	30	12.1	17.1	26.2	36.0	13.3	17.9	27.5	37.4
	40	9.0	12.9	20.6	28.9	10.0	14.2	21.7	29.6
BB	0	11.3	18.5	34.7	64.6	11.3	18.5	34.7	64.6
	5	12.1	18.1	35.2	60.3	11.9	18.7	36.1	62.0
	10	11.1	17.0	33.8	57.4	11.2	17.4	33.9	57.8
	15	10.6	16.2	30.2	52.3	10.5	16.3	31.0	54.0
	20	9.6	14.7	27.8	48.1	9.6	14.8	29.0	50.0

表1.8-2 モルタル曲げ強さ

(N/mm²)

セメント種類	置換率	100mesh				330mesh			
		2日	3日	7日	28日	2日	3日	7日	28日
OPC-1	0	4.5	5.8	7.4	8.7	4.5	5.8	7.4	8.7
	5	4.3	5.7	7.6	9.1	4.4	6.0	8.0	9.1
	10	4.2	5.6	7.4	8.9	4.4	5.8	7.8	8.8
	15	4.1	5.5	7.2	8.4	4.3	5.8	7.4	8.7
	20	3.8	5.3	6.9	8.1	4.0	5.5	7.0	8.4
	30	3.5	4.5	6.2	7.5	3.2	4.8	6.2	7.4
	40	2.8	3.9	5.0	6.6	2.8	3.9	5.2	6.6
OPC-2	0	-				-			
	10	-				-			
	20	-				-			
	30	-				-			
	40	-				-			
OPC-3	0	4.4	5.7	7.6	8.6	4.4	5.7	7.6	8.6
	10	3.4	5.3	6.8	8.5	4.0	5.6	7.4	8.0
	20	3.1	4.8	6.1	6.7	3.6	4.9	6.6	7.6
	30	2.9	4.1	5.8	6.2	2.9	4.3	6.1	6.9
	40	1.4	3.0	4.0	5.7	2.4	3.2	4.8	6.3
OPC-4	0	4.6	5.8	7.4	8.8	4.6	5.8	7.4	8.8
	10	4.3	5.6	7.6	8.8	4.7	5.9	7.8	9.0
	20	3.9	5.3	6.8	8.4	4.3	5.3	7.3	8.6
	30	3.5	4.4	6.1	8.0	3.6	5.0	6.5	7.8
	40	2.7	3.7	5.3	6.6	2.9	4.2	5.7	7.2
H-1	0	7.2	8.1	8.5	9.4	7.2	8.1	8.5	9.4
	10	6.8	7.3	8.4	9.5	6.9	7.6	8.1	9.7
	20	6.0	7.0	8.0	8.9	6.3	6.9	7.6	8.5
	30	5.3	6.0	7.0	8.0	5.7	6.5	7.1	7.8
	40	4.4	5.2	5.9	7.2	5.0	5.5	6.5	7.2
H-2	0	-				-			
	10	-				-			
	20	-				-			
	30	-				-			
	40	-				-			
M	0	4.3	4.9	6.3	8.9	4.3	4.9	6.3	8.9
	10	4.0	4.5	6.1	8.3	3.9	4.5	6.1	8.6
	20	3.6	4.0	5.4	7.6	3.4	3.9	5.3	7.7
	30	2.7	3.0	4.1	6.9	2.9	3.3	4.5	6.7
	40	2.3	2.7	3.9	5.7	2.2	2.7	3.7	5.9
L	0	1.7	2.0	2.8	7.4	1.7	2.0	2.8	7.4
	10	1.7	2.1	3.1	7.0	1.8	2.1	3.0	6.9
	20	1.3	1.7	2.6	6.0	1.5	1.8	2.6	6.4
	30	1.1	1.3	2.0	5.2	1.2	1.4	2.0	5.4
	40	0.9	1.1	1.7	4.3	0.8	1.1	1.7	4.8
SR	0	4.5	5.7	7.0	9.0	4.5	5.7	7.0	9.0
	10	4.4	5.4	6.7	8.6	4.6	5.6	7.2	8.3
	20	4.0	5.0	6.6	8.0	4.3	5.2	6.7	7.9
	30	3.4	4.4	5.7	7.3	3.6	4.6	6.0	7.3
	40	2.8	3.6	4.9	6.3	3.0	3.8	5.0	6.2
BB	0	2.8	3.9	6.0	9.1	2.8	3.9	6.0	9.1
	5	3.0	3.9	6.2	9.2	2.9	3.9	6.4	9.7
	10	2.9	3.8	6.0	9.5	2.8	3.8	6.2	9.5
	15	2.8	3.6	5.7	9.2	2.7	3.6	5.8	8.9
	20	2.5	3.5	5.4	8.3	2.5	3.4	5.4	8.4

2. 実験室で試製した石灰石フィラーセメントを使用したモルタル、コンクリートの性状

2. 1 石灰石フィラーセメントの物理的性質に与える試製方法の影響

2. 1. 1 はじめに

セメントの欧州規格(EN197)が2000年に制定された。この活動はウィーン協定に基づくもので、これが成立した段階でISOの原案となる。本規格では多種多様なセメントを認めており、上限のある3つの強度クラス(モルタル強さ)と2つのタイプ(普通:N、早強:R)を設けている。この規格がISO規格となり日本でも認知されるようになれば、要求性能、環境負荷および地域性(原料事情)などを勘案した自由度の高いセメント・コンクリートの設計が可能となろう。

実際欧州では、粉末度あるいは混合材の種類および量を様々にコントロールしたセメントが汎用化しており、32.5強度クラスのセメントが主流になっている国も多い¹¹⁾。とくにフランスでは、石灰石をセメント混合材として積極的に使用している。また、少なくとも生コン用には、ほとんど32.5Rの性能を満たす石灰石フィラーセメント(EN規格でいうポルトランド石灰石セメント)が使用されている¹¹⁾。一方日本では、5%以下の混合材を含む普通ポルトランドセメントと30%を超える60%以下の高炉スラグを含む高炉セメントB種が大半を占め、少なくとも28日モルタル強さは52.5クラスに相当する。また、石灰石フィラーセメントも規格化されていない。

ここでは、石灰石フィラーセメントに関する基礎データの収集を目的として、処方の異なる石灰石フィラーセメント(以下Lfc)を試製し、モルタル強さを中心とした物理的性能との関係について解析した。また、フランスから入手した各強度クラスの市販セメントのキャラクターおよび物理的性能を評価した。

2. 1. 2 試料

(1) 試製セメント

表1に示す石灰石量、ブレーン比表面積、粉碎方法(同時、分離粉碎)、ボールミル仕様(バッチ:実験室、閉回路:パイロット規模)の異なるセメントを試製した。用いた材料の化学成分は表2のとおりである。

同時粉碎のセメントは、SO₃が2.0wt%となる量の二水せっこうおよび所定量の石灰石を予め混合し、粉碎した。分離粉碎品は、表1のプランクセメント(ブレーン比表面積3250cm²/g)に、別途閉回路ミルにて粉碎した石灰石微粉末(ブレーン比表面積4730cm²/g)を内割りで所定量添加した。したがって、セメントのSO₃は石灰石微粉末添加量に応じて低下し、ブレーン比表面積は上昇する。バッチおよび閉回路ボールミルの仕様および粉碎条件は表3のとおりである。

表1 試製セメント一覧

ミル	粉碎方法	石灰石量 (wt%)	ブレーン比表面積 (cm ² /g)	粉碎時間 (min)
バッチ (開回路)	同時粉碎	0 (プランク)	3250	45
		10	3260	32
		20	3290	24
		30	3240	19
		40	3250	12
		20	4250	35
		20	5140	52
	分離粉碎	5	3310	—
		10	3400	—
		20	3560	—
		30	3710	—
		40	3790	—
		0 (プランク)	3300	—
		20	4250	—
	閉回路	20	5150	—

表2 各材料の化学成分

	化学成分 (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ig. loss
クリンカー	22.3	5.3	3.3	65.9	1.1	0.58	0.37	0.41	0.01
石灰石	0.02	0.1	0.0	55.6	0.3	0.00	0.01	0.03	—
石灰石微粉末	0.47	0.1	0.1	54.9	0.5	0.00	0.00	0.01	—
二水せっこう	—	—	—	—	—	45.2	—	—	—

表3 ボールミルの仕様および粉碎条件

仕様					粉碎条件		
ミル	ミル径 (mφ)	ミル長さ (m)	分級機	パグフィルター ファン 風量	碎量 (原料挿入量)	媒体径 (mm)	充填率 (%)
バッチ	0.45	0.45	—	—	10kg/1バッチ	20	31
閉回路	15.24	48.77	遠心分級 (自由渦+強制 渦)型 φ750×300h	118m ³ /min	1.0t-クリンカ/hr	20 25 30(等量)	20

(2) フランス製市販セメント

フランス国内の同一工場で製造された52.5、52.5R、42.5Rおよび32.5R強度クラスの市販セメントを入手し、実験に供した。

2. 1. 3 実験方法

(1) セメントの物理試験

凝結およびモルタル強さ試験をJIS R 5201-1997の方法に準じて行った。

(2) 同時粉碎試製Lfc中の石灰石の粒度構成

エアージェットシートを用いて5μmふるい上残分を求めた。バルク試料とふるい上残分の

980°Cおよび550°Cの強熱減量を測定し、添加した石灰石のうち $5\mu\text{m}$ 以下に粉碎された割合を算出した。

2. 1. 4 結果および考察

(1) 試製セメントの評価

図1にバッチャミルを用いて同時および分離粉碎で試製したセメントの石灰石量とモルタル強さの関係を示す。モルタル強さは石灰石量の増加とともに直線的に低下しているが、その程度は同時粉碎において大きい。これは、同時粉碎の場合表1の右端に示した所定のプレーン比表面積を得るために粉碎時間の短縮から容易に推察されるように、被粉碎性の高い石灰石が選択的に粉碎され、強度発現に寄与するクリンカーの粒度が粗いためと考えられる。また、既往の結果²⁾と同様に石灰石による強度低下は材齢の経過とともに拡大した。なお、別途石灰石量20%同時粉碎の水準において、石灰石無添加の場合と同時間（45分）粉碎したセメントを試製した。図中●で示すようにプレーン比表面積は $1000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上（約35%）上昇したが、モルタル強さの上昇率は材齢3, 7日で約15%, 28日で約10%であった。

図2にバッチャミルおよび閉回路ミルにてそれぞれ同時粉碎した、石灰石量およびプレーン比表面積の異なる3水準のセメントのモルタル強さを示す。バッチャミルにて粉碎したLfcのモルタル強さは閉回路ミルで粉碎した同水準のものと比較して相対的に低く、プレーンの上昇に伴う強度増進も小さい。一般に、バッチャミルにて粉碎したセメントは粒度分布の広がりが大きく（粒度分布定数が小さく）、強度発現性に劣るとされているが³⁾、少なくとも本実験で試製した石灰石を含まないセメントにおいて大差はない。したがって、本実験でのLfcにおけるモルタル強さの差違は、セメント全体の粒度分布ではなく、石灰石およびクリンカーそれぞれの粒度構成によるものと考えられた。実際、強度発現性が大きく異なったプレーン比表面積 $5200\text{cm}^2/\text{g}$ 程度のものを用いて $5\mu\text{m}$ 以下の粒子に含まれる石灰石の添加量に対する割合を求めたところ、バッチャミル24%、閉回路ミル11%と前者において高く、この差によって強度発現性が異なったものと結論される。またこの結果から、閉回路ミルであってもその循環率（戻り粉量/製粉量）によって、粒度構成ひいては強度発現性が変化するものと推測される。すなわち、循環率が高いほど石灰石の微粉側への偏りが軽減され、強度発現性が向上すると考えられる。なお、今回の閉回路ミル粉碎時の循環率は250～300%であり、プレーン $5200\text{cm}^2/\text{g}$ のものは欧州規格の52.5R、 $4200\text{cm}^2/\text{g}$ のものは42.5Rの性能を満たしている。また、表4に示すとおり凝結時間に大差はなかったが、 $5200\text{cm}^2/\text{g}$ としたLfcの標準軟度水量が増加した。

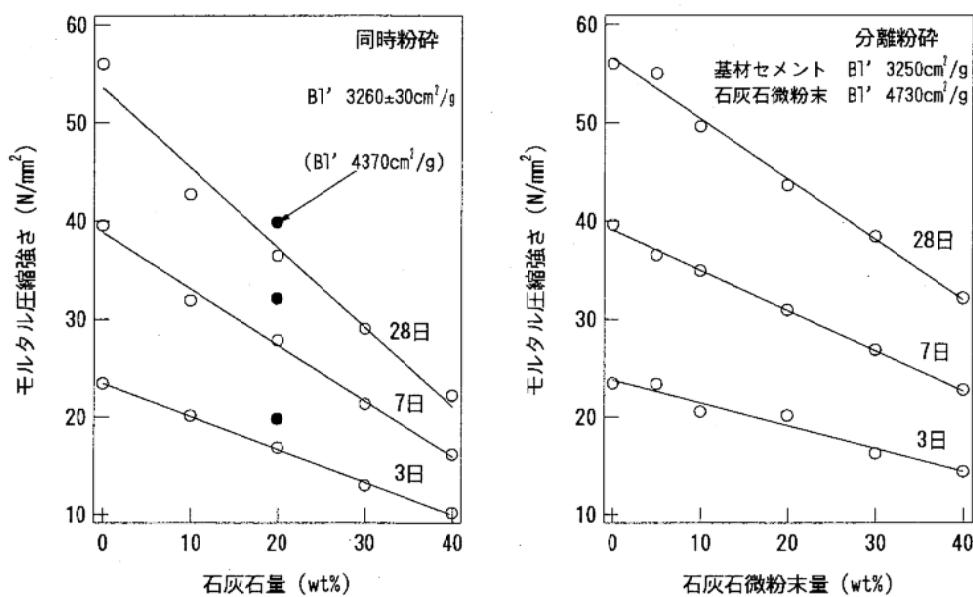


図1 バッチミルで粉碎した試製セメントのモルタル強さ

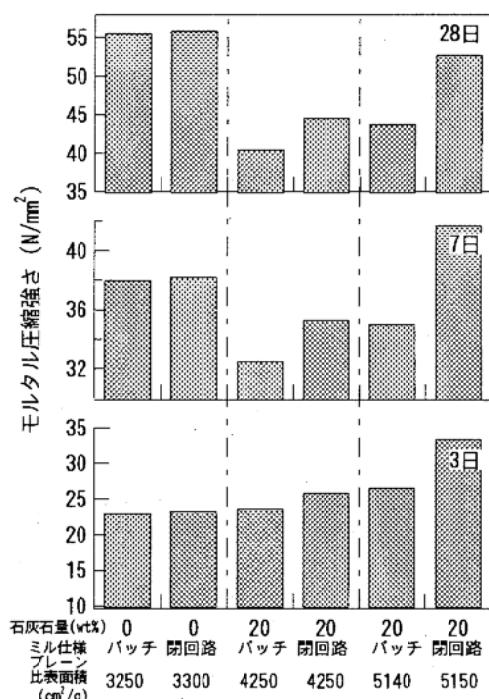


図2 仕様の異なるミルで試製したセメントのモルタル強さ

表4 閉回路ミルで試製したセメントの凝結時間

セメント		始発 (hr-min)	終結 (hr-min)	標準軟度水量 (%)
石灰石量 (wt%)	ブレーン比表面積 (cm²/g)			
0	3300	2-28	3-13	29.5
20	4250	2-27	3-33	29.0
20	5150	2-15	3-10	33.2

(2) フランス製市販セメントの評価

フランスから入手した各強度クラスのセメントのキャラクターを表5に、モルタル強さ試験結果を図3に示す。52.5と52.5Rの主要4成分および石灰石量（980°Cと550°Cの強熱減量の差から算出）はほぼ同様であり、Rタイプの早強性はクリンカー組成ではなく、プレーン比表面積およびSO₃を高めることによって付与されていると推測される。一方、42.5Rおよび32.5R強度クラスへの調整は明らかに石灰石量によってなされている。また、モルタル強さの実測値は規格値をやや上回る程度であった。フランスにおいてこうした32.5強度クラスのセメントが汎用化しているのは、過剰強度を避けながら粉体量を確保することによって、材料分離抵抗性の高い耐久的なコンクリートを得ようとする意識の現れと理解される。実際フランスでは、52.5強度クラスのセメントは40Mpa以上の28日強度が要求されるコンクリートへのみその使用が推奨されている⁴⁾。

表5 フランス製市販セメントのキャラクター

強度 クラス	プレーン 比表面積 (cm ² /g)	化学成分(%)								石灰石量 (wt%)	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O		
52.5	2990	20.0	5.1	2.7	65.0	1.0	2.6	0.11	0.98	2.26	2.7
52.5R	4590	19.8	5.1	2.7	64.3	1.0	3.4	0.12	0.98	2.20	2.6
42.5R	2940	18.7	4.7	2.5	64.0	0.9	2.8	0.09	0.90	5.06	9.5
32.5R	3440	15.0	3.9	2.1	61.8	0.9	2.5	0.09	0.77	12.56	24.6

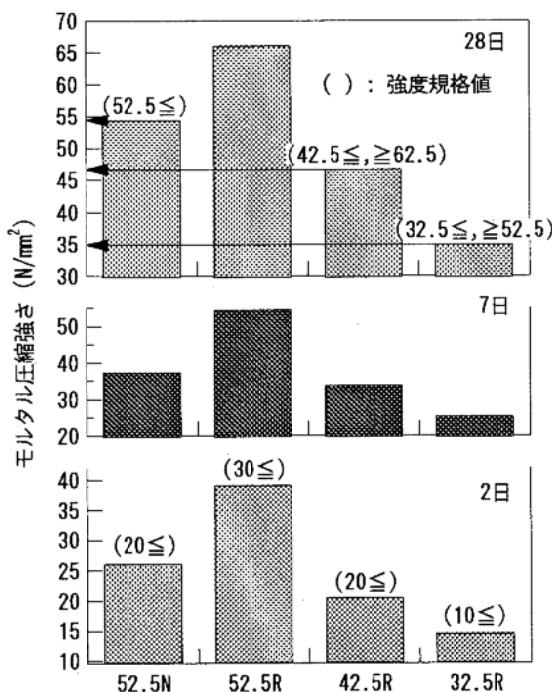


図3 フランス製市販セメントのモルタル強さ

2. 1. 5 まとめ

石灰石フィラーセメント (Lfc) に関し、本研究で得られた知見をまとめると次のようになる。

(1)石灰石添加量の増大によってモルタル強さは直線的に低下したが、その程度は粉碎方法（同時および分離粉碎）およびボールミルの仕様（バッチおよび閉回路ミル）によって変化した。同時粉碎の場合、被粉碎性の高い石灰石が微粉側に偏り強度発現に寄与するクリンカーの粒度が相対的に粗くなるため、モルタル強さの低下率が大きい。また、閉回路ミルで粉碎すると石灰石の微粉側への偏りが軽減され、低下率も小さくなる。

(2)同時粉碎したLfcのプレーン比表面積を上昇させると、モルタル強さは増大するが、その効果は閉回路ミルにて粉碎したものにおいて大きい。この現象も石灰石とクリンカーの被粉碎性の違いによって説明された。

(3)フランス製の各強度クラスの市販セメントは、プレーン比表面積、SO₃および石灰石量を様々にコントロールすることによって規格値を満足していた。

【参考文献】

- 1)後藤孝治、羽原俊祐：セメント規格の国際化、セメント・コンクリート、No.631、pp.1-8(1999)
- 2)松野路雄、ほか3名：石灰石微粉末のキャラクターとモルタルの性質、日本コンクリート工学会：石灰石微粉末の特性とコンクリートの利用に関するシンポジウム論文集、pp.151-158(1998)
- 3)G.Frigione, S.Marra : Relationship between Particle size distribution and Compressive strength in Portland cement, Cement and Concrete Research, vol6,pp.113-127(1975)
- 4)Technical Association of the Industry of Hydraulic Binder : Practical Guide for the use of Cements, (In French), Edited by Eyrolles, Paris, p.74(1998)

[執筆担当：市川牧彦]

2. 2 試製方法の異なる石灰石フィラーセメントを用いたコンクリートの性状

2. 2. 1 はじめに

欧州標準化委員会(CEN)においてコンクリート規格(EN206)の策定作業が進められている。この規格では、耐久性の面からコンクリート構造物の欠陥となる材料分離とブリーディングを最小にすることが要求され、様々な環境条件に対応したコンクリート配合における単位セメント量の最小値と水セメント比の最大値が規定されている。したがって、過剰な強度を避けながら上記の要件を満たすコンクリートを得るためにには異なる強度クラスのセメントが不可欠となる。たとえば、フランスでは52.5強度クラスのセメントは設計基準強度40Mpa以上のコンクリートにのみ、その使用が推奨されている¹⁾。

ここでは、フランスにおいて32.5および42.5強度クラスのセメントとして汎用化している石灰石フィラーセメントを用いたコンクリートの配合条件と強度発現性および耐久性の関係について解析することを目的とした。

2. 2. 2 使用材料

セメントは表1に示す12種類を用いた。市販普通ポルトランドセメント(N)ならびに高炉セメントB種(BB)は比較試料として用いた。高炉セメントは、普通ポルトランドセメントに内割りで45wt%の市販スラグ微粉末が添加されている。石灰石フィラーセメント(LfC)は異なる強度レベルのものを得るために石灰石添加量および粉末度、粉碎方式を様々に変化させた。シリーズは後述するコンクリート試験のシリーズに相当する。No.2-7のLfCは、分離粉碎方式でNに添加する石灰石の量および粉末度を変化させた。No.9-12も同様であるが、シリーズ1の基本コンクリート配合として設定したNを300kg/m³(石灰石混合材を含む)配合したコンクリートと強度増進対策を施したLfCを用いたコンクリートの28日強度が同等となるように石灰石の添加量を一部変更した。No.12はパイロット規模のミルを用いて、クリンカーおよび石灰石などの各材料を予め混合し同時に粉碎する同時粉碎方式で試製した。使用した石灰石および同微粉末のキャラクターは表2のとおりである。

表1 使用したセメントの一覧

シリーズ	No.	セメント種	石灰石ブレーン比表面積(cm²/g)	石灰石量(wt%)	セメントブレーン比表面積(cm²/g)	モルタル圧縮強さ(N/mm²)			対応する強度クラス(28日材齢)
						3日	7日	28日	
1	1	Lfc	4730	-	3250	28.0	43.6	61.2	52.5
	2			13	3500	24.9	38.7	53.2	52.5
	3			27	3770	21.6	32.5	43.9	42.5
	4			41	4030	18.2	26.2	34.4	32.5
	5		8900	13	4170	25.0	39.1	53.6	52.5
	6			27	5150	21.9	33.2	44.8	42.5
	7			41	6140	18.7	27.1	35.8	32.5
2	-	N	-	-	3250	No.1と共通			52.5
	8	BB	-	-	3700	19.7	34.0	60.4	52.5
	-	Lfc	4730	13	3500	No.2と共通			52.5
	9			22	3620	22.7	34.8	47.2	42.5
	-		8900	27	3770	No.3と共通			42.5
	-			13	4170	No.5と共通			52.5
	10			22	4660	23.0	35.3	47.9	42.5
	11			36	5510	19.9	29.4	39.1	32.5
3	-	N	-	-	3250	No.1と共通			52.5
	12	Lfc	同時粉碎	25	4250	22.4	33.5	45.4	42.5

表2 石灰石のキャラクター

	フレーン比表面積(cm²/g)	密度(g/cm³)	化学成分							
			SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	SO₃	Na₂O	K₂O
石灰石微粉末	4730	2.70	0.47	0.09	0.06	54.90	0.49	0.00	0.00	0.01
	8900	2.70	2.70	0.18	0.19	53.32	0.90	0.01	0.00	0.02
石灰石(同時粉碎用)	-	2.71	0.02	0.10	0.00	55.60	0.30	0.00	0.01	0.03
										43.10

表3にコンクリートに用いたその他の材料を示す。各シリーズによって細骨材・粗骨材の密度が変わっているが、これは単に入手ロットが異なるためで、意図的に使い分けたものではない。トライソプロパノールアミン(TIPA)は特に石灰石を含むセメントに対して有効な強度増進剤である²⁾³⁾。

表3 使用材料

材料	記号	種類・キャラクター			備考					
セメント	N	市販普通ポルトランドセメント 密度3.15g/cm³			シリーズ1~3共通					
	BB	市販高炉セメントB種 密度3.05g/cm³			シリーズ2					
	Lfc	試製石灰石フィラーセメント(表1参照)			シリーズ1~3					
細骨材	S	S1	北九州産碎砂 密度2.69g/cm³			S1:S2=1:1	シリーズ1, 2共通			
		S2	長崎県郷ノ浦産海砂 密度2.58g/cm³							
		S3	北九州産碎砂 密度2.72g/cm³			S3:S4=4:6	シリーズ3			
		S4	長崎県郷ノ浦産海砂 密度2.59g/cm³							
粗骨材	G	G1	北九州産碎石 密度2.80g/cm³			シリーズ1				
		G2	同上 密度2.82g/cm³			シリーズ2				
		G3	同上 密度2.84g/cm³			シリーズ3				
AE減水剤	AE	リグニンスルホン酸系			シリーズ1~3共通					
高性能AE減水剤	SP	ポリカルボン酸系			シリーズ1, 2共通					
強度増進剤	TIPA	トライソプロパノールアミン水溶液			シリーズ1, 2共通					

2. 2. 3 コンクリートの配合条件と試験項目

表4に示す3シリーズのコンクリート試験を行った。スランプは 12.0 ± 1.5 cmを目標とし、空気量はAE助剤、消泡剤を適宜使用することによって $4.5 \pm 1.5\%$ となるように調整した。混和剤は、セメント(石灰石微粉末を含む)に対してAE減水剤C×0.25%、高性能AE減水剤C×0.8%とした。試験項目は表の右端に示すとおりである。

シリーズ1は、Lfc中の石灰石の増加に伴う強度発現性の低下を補うためのコンクリートの配合条件を明らかにすることに観点をおいた。具体的には高性能AE減水剤の使用によるW/Cの低減やTIPAの添加ならびにそれらの併用などの強度増進策を施した。配合に当たっては、まずNを用いたAE減水剤配合のコンクリートにおいて、単位セメント量 300kg/m^3 、W/C=0.55に固定し、目標スランプとなるようにs/aを調整した(基準コンクリート)。その他のセメントを用いたコンクリートについては、単位セメント量および単位粗骨材量を固定し、単位水量と細骨材量でスランプを調整した。高性能AE減水剤配合のコンクリートについても同様とした。

シリーズ2は、Lfcを用いたコンクリートの耐久性評価に観点をおいた。上記の各強度増進策を施したコンクリートの28日強度が基準コンクリートと同等となるように石灰石量を調整したLfcを用いて、シリーズ1と同様に配合した。ここで、単位骨材量がシリーズ1と異なるのは用いた粗骨材の密度の違いによる。また、W/C = 0.45および0.65に変化させたコンクリートも配合した。この際、まずNを用いたAE減水剤配合のコンクリートにおいて粗骨材量一定下でW/C=0.45および0.65で目標スランプが得られるように配合した。その他については、セメント量をそれぞれ一定(367 および 257kg/m^3)として、単位水量と細骨材量を変化させることによって目標スランプが得られるように配合した。

シリーズ3は、コンクリートの欠陥に関するブリーディングおよび材料分離抵抗性の評価に観点をおいた。配合に当たっては、高性能AE減水剤やTIPAを使用することなく、セメント量を増加させることによってW/Cを低減し、Lfcを用いたコンクリートの強度を確保した。W/Cは設計基準強度24、30および 36N/mm^2 を満たすように設定した。細骨材率は所要のワーカビリティーが得られる範囲内で、単位水量が最小となるように予備試験を行って定めた。

各シリーズにおいてNとLfcを用いたコンクリートの強度がほぼ同等となるように考慮したのは、強度がコンクリートの最も基本的な性能であることに加えて、耐久性も硬化体の細孔構造ひいては強度に依存し、セメント品種間の比較が難しいと考えたからである。

表4 試験したコンクリートの配合と試験項目

	混和剤	セメント	TIPA (ppm)	石灰石ブレーン 比表面積 (cm ² /g)	石灰石量 (wt%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				試験項目					No.	
								W	C	S	G	圧縮 強度	中性化 速度	塩化物イオ ン浸透性	凍結融解 抵抗性	材料 分離		
シリーズ1	AE	Lfc	N	-	-	0	55.0	44.1	165	300	806	1089	○	-	-	-	-	1
			4730	-	4730	13	55.7	43.8	167	300	796	1089	○	-	-	-	-	2
						27	55.7	43.6	167	300	790	1089	○	-	-	-	-	3
						41	54.0	43.8	162	300	798	1089	○	-	-	-	-	4
			8900	-	8900	13	55.0	43.9	165	300	802	1089	○	-	-	-	-	5
						27	55.7	43.6	167	300	790	1089	○	-	-	-	-	6
						41	55.7	43.4	167	300	784	1089	○	-	-	-	-	7
			200	-	4730	13	55.0	43.9	165	300	802	1089	○	-	-	-	-	8
						27	54.3	43.9	163	300	802	1089	○	-	-	-	-	9
						41	54.3	43.8	163	300	796	1089	○	-	-	-	-	10
						13	55.0	43.9	165	300	802	1089	○	-	-	-	-	11
			8900	-	8900	27	55.0	43.8	165	300	796	1089	○	-	-	-	-	12
						41	55.0	43.6	165	300	790	1089	○	-	-	-	-	13
			200	-	4730	13	50.0	45.2	150	300	842	1089	○	-	-	-	-	14
						27	47.7	45.5	143	300	854	1089	○	-	-	-	-	15
						41	46.0	45.7	138	300	862	1089	○	-	-	-	-	16
						13	49.0	45.4	147	300	850	1089	○	-	-	-	-	17
			SP	Lfc	8900	27	48.3	45.3	145	300	848	1089	○	-	-	-	-	18
						41	46.7	45.6	140	300	856	1089	○	-	-	-	-	19
						13	49.3	45.3	148	300	846	1089	○	-	-	-	-	20
						27	47.0	45.7	141	300	860	1089	○	-	-	-	-	21
			200	-	4730	41	46.7	45.6	140	300	856	1089	○	-	-	-	-	22
						13	48.3	45.5	145	300	854	1089	○	-	-	-	-	23
						27	47.3	45.6	142	300	856	1089	○	-	-	-	-	24
						41	45.3	45.8	136	300	866	1089	○	-	-	-	-	25
シリーズ2	AE	Lfc	N	-	-	0	45.0	42.4	165	367	752	1097	○	○	○	○	-	26
			BB	-	0	55.0	44.1	165	300	808	1097	○	○	○	○	-	27	
						64.2	45.2	165	257	844	1097	○	○	○	○	-	28	
						43.6	42.4	160	367	753	1097	○	○	○	○	-	29	
			13	200	4730	54.0	44.1	162	300	806	1097	○	○	○	○	-	30	
						55.0	44.8	167	257	831	1097	○	○	○	○	-	31	
						45.0	42.2	165	367	745	1097	○	○	○	○	-	32	
						55.0	44.0	165	300	802	1097	○	○	○	○	-	33	
			8900	-	13	64.2	45.1	165	257	839	1097	○	○	○	○	-	34	
						45.0	42.2	165	367	745	1097	○	○	○	○	-	35	
						55.0	44.0	165	300	802	1097	○	○	○	○	-	36	
						64.2	45.1	165	257	839	1097	○	○	○	○	-	37	
	SP	Lfc	4730	-	22	36.8	44.5	135	367	819	1097	○	○	○	○	-	38	
						48.3	45.4	145	300	851	1097	○	○	○	○	-	39	
						59.1	46.0	152	257	870	1097	○	○	○	○	-	40	
						36.8	44.5	135	367	819	1097	○	○	○	○	-	41	
			8900	-	27	48.3	45.4	145	300	851	1097	○	○	○	○	-	42	
						59.1	46.0	152	257	870	1097	○	○	○	○	-	43	
						36.8	44.4	135	367	816	1097	○	○	○	○	-	44	
						48.3	45.4	145	300	849	1097	○	○	○	○	-	45	
	AE	Lfc	200	-	27	59.1	45.9	152	257	868	1097	○	○	○	○	-	46	
						36.8	44.3	135	367	811	1097	○	○	○	○	-	47	
						47.3	45.5	142	300	853	1097	○	○	○	○	-	48	
						59.1	45.8	152	257	865	1097	○	○	○	○	-	49	
			25	-	36	76.0	51.0	184	242	945	965	○	-	-	-	○	50	
						60.9	48.0	171	281	890	1025	○	-	-	-	○	51	
						50.8	46.0	167	329	839	1047	○	-	-	-	○	52	
						56.7	47.5	170	300	870	1023	○	-	-	-	○	53	
シリーズ3	AE	Lfc	石灰石同時粉砕	-	25	48.7	45.5	165	339	823	1050	○	-	-	-	○	54	
						42.7	44.5	168	393	780	1035	○	-	-	-	○	55	

2. 2. 4 試験方法

コンクリートのスランプ試験、空気量測定および標準養生した供試体の圧縮強度試験（3、7、28d）はそれぞれJIS A 1101、JIS A 1128およびJIS A 1108に準拠した。

促進中性化試験は、日本建築学会コンクリートの促進中性化試験方法（案）に準拠し、材齢28日まで標準養生した供試体を温度20°C、相対湿度60%の室内で28日間乾燥させた後、CO₂濃度5%、温度20°C、相対湿度60%の条件下で行った。中性化深さはフェノールフタレイン1%エタノール溶液を噴霧し、未着色部分の厚さから求めた。

塩化物イオン浸透性試験は、（財）高速道路技術センター「高性能コンクリートの研究」に掲載されている方法に準拠し、材齢7日まで標準養生した供試体を温度20°C、相対湿度60%の室内で21日間乾燥させた。その後、浸漬3日間（20°C、3%NaCl水溶液）、乾燥4日間（20°C、相対湿度60%）を1サイクル（1W）とし、26Wまで繰り返した。塩化物イオン浸透深さは0.1%フルオレスセン溶液および0.1M硝酸銀溶液を噴霧し、着色部分の厚さから求めた。

凍結融解抵抗性試験はJIS A 6204付属書2に準拠して、300サイクルまで行った。前養生は14日とした。また、気泡間隔係数をASTM C 457のリニアトラバース法により測定した。

ブリーディング試験はJIS A 1123に準拠した。材料分離試験は、吉本らの方法⁴⁾を参考にして図1に示す四角錐コーンにコンクリートを落下させ、粗骨材とモルタルの分離状態を式[1]に定義する分離係数により定量化した。この分離係数が大きいほど分離抵抗性が小さいことを意味する。

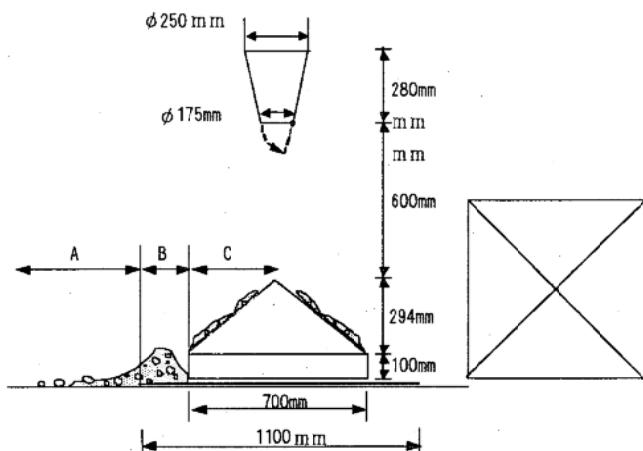


図1 材料分離抵抗性試験方法

$$S = (G_A - G_0) \times M_A / (M_A + M_B + M_C) \quad [1]$$

ここで、

S： 分離係数

G_A : A部のコンクリート中の粗骨材質量割合

G₀ : 落下前のコンクリート中の粗骨材質量割合

M_A, M_B, M_C : A, B, C部のコンクリートの質量

2. 2. 5 結果および考察

実験結果の一覧を添付資料に示す。

(1) 単位水量

単位セメント量300kg/m³（石灰石微粉末を含む）一定としたシリーズ1の結果に基づいて、Lfc中の石灰石量と単位水量の関係を整理すると図2のようになる。高性能AE減水剤配合では、石灰石の増加とともに明らかな単位水量の低減が認められている。これに対してAE減水剤配合では系統的な変化は認められなかった。こうした傾向は従前の研究⁵⁾においても確認されており、両減水剤の分散力の違いによって説明されている。なお、今回の試験は粗骨材量を一定とした配合であり、s/aを最適化することによりAE減水剤配合でも単位水量を低減できる可能性がある。また、両配合とも石灰石の粉末度の影響は小さかったが、粉末度をより広範囲に変化させた高性能AE減水剤配合のモルタルにおいて、プレーン比表面積10000cm²/g程度まではその上昇とともにフロー値が大きくなるとしている研究例⁵⁾もある。

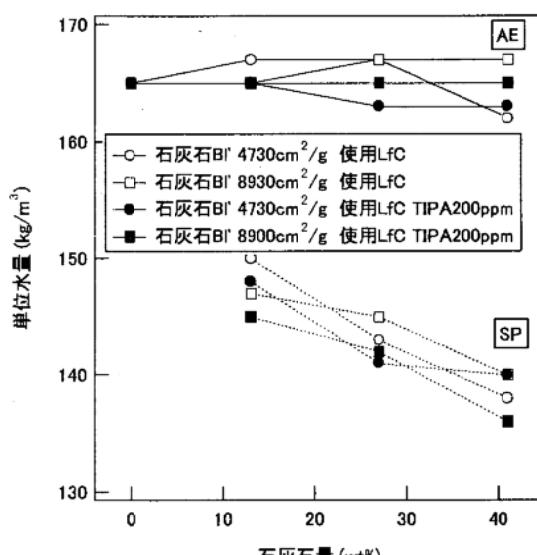


図2 石灰石量と単位水量の関係

(2) 圧縮強度

シリーズ1の結果に基づいて、Lfc中の石灰石量と28日圧縮強度の関係を整理すると図3のようになる。圧縮強度の値は、硬化体中の空気量がフレッシュコンクリートの空気量と同じであると仮定して式[2]により圧縮強度を補正した。

$$S = \{1 + (a - 4.5) \times 0.05\} \times S_1 \quad [2]$$

ここで

S : コンクリートの圧縮強度

a : フレッシュコンクリートの空気量

S₁ : 測定値

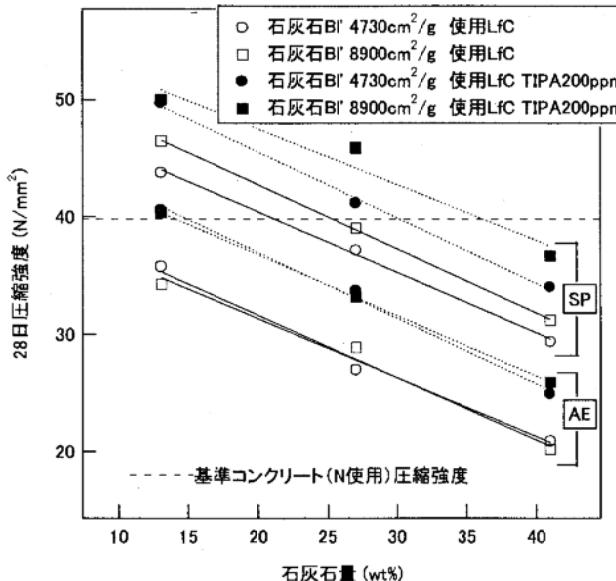


図3 石灰石量と28日圧縮強度の関係

前述のモルタル強さと同様に圧縮強度は石灰石量の増加とともに直線的に低下しているが、高性能AE減水剤の使用によるW/Cの低減やTIPAの添加およびそれらの併用により明らかに改善している。たとえば、上述の強度増進対策を併用すれば、LfC中の石灰石量が30wt%以上であっても普通ポルトランドセメントを用いた基準コンクリートとほぼ同等となっている。また、高性能AE減水剤配合のコンクリートにおいてのみ、石灰石の粉末度の上昇による圧縮強度の改善効果が認められたが、その程度は僅かであった。

図中の各ラインと基準コンクリートの強度が交差する点の石灰石量を求め、その量に相当する石灰石を含むLfCを試製し、シリーズ2のコンクリート試験を行った。結果を図4に示す。ここでも空気量により圧縮強度を補正した。

図4(a)に示すセメント量300kg/m³の場合、LfCを用いたコンクリートの28日強度はNを用いた基準コンクリートとほぼ同等となっており、シリーズ1の結果が再現されている。ただし、3日および7日強度は、LfCを用いたコンクリートにおいて高い。これは、28日モルタル強さの低下量に対して、初期強さの低下量が相対的に小さいというLfCの特長¹⁾が反映された結果と言える。一方、BBを用いたコンクリートはモルタル強さの発現パターンと同様に初期において低く、長期強度に優れていた。単位セメント量をそれぞれ367および257kg/m³とした(b)、(c)では、LfCを用いた高性能AE減水剤配合のコンクリートの28日強度は、Nを用いたコンクリートと比較して(b)において相対的に高く、(c)において低い傾向を示した。(a)で認められた初期材齢に優れるというLfCの特長は、(b)において助長され、(c)においてもNを用いたコンクリートと同等であった。こうした傾向は、石灰石をセメントの内割りとして考えた今回の実験において、図5に示すようにセメント量を増減した場合のN/W比（ここで言うNは石灰石を除く普通ポルトランドセメントの量）の変化量がLfC中の石灰石量に応じて増大したためと解釈される。たとえば、単位セメント量367および257kg/m³とした際のN/Wの差は、N（石灰石微粉末無添加）の場合0.63であるのに対して、図の右端に示す石灰石を36wt%含むLfCでは0.74であった。28日強度がほぼ同等となった単位セメント量300kg/m³の配合においては、石灰石量とともにN/Wが減少する傾向が認められた。シリーズ1お

より2の結果を合わせてN/Wと圧縮強度の関係を減水剤の種類、TIPAの有無ごとに整理すると図6のようになる。いずれの場合においても良好な直線関係が認められている。また、TIPAを添加していないAE減水剤配合のコンクリートのプロットにはセメントの種類(N, LfC)およびLfC中の石灰石の量や粉末度の異なるものが含まれているが、それらとは無関係に直線性が保たれている。それぞれの結果を直線近似すると図7のようになる。図から明らかなように、それぞれの場合の近似線は必ずしも一致しておらず、TIPA、高性能AE減水剤の使用およびそれらの併用によって上方へシフトしている。すなわち、N/Wが同一であっても28日圧縮強度が増大することを意味する。TIPAによるこうした効果はセメントの水和促進によって容易に説明できるが²⁾³⁾、高性能AE減水剤による効果がLfCに対して特徴的なものか否かについては、対象としたセメントがすべてLfCであるため明確でない。仮にそうであると仮定すれば、良く分散した石灰石微粉末の効果⁶⁾と考えられる。いずれにせよ、図5に示した28日強度がほぼ同等で、単位セメント量300kg/m³(石灰石を含む)としたコンクリートにおいて、LfC中の石灰石量とともに同一強度となるN/Wが減少するという現象はあくまで見掛け上であり、TIPAや高性能AE減水剤による強度増進が直接的な原因と判断される。

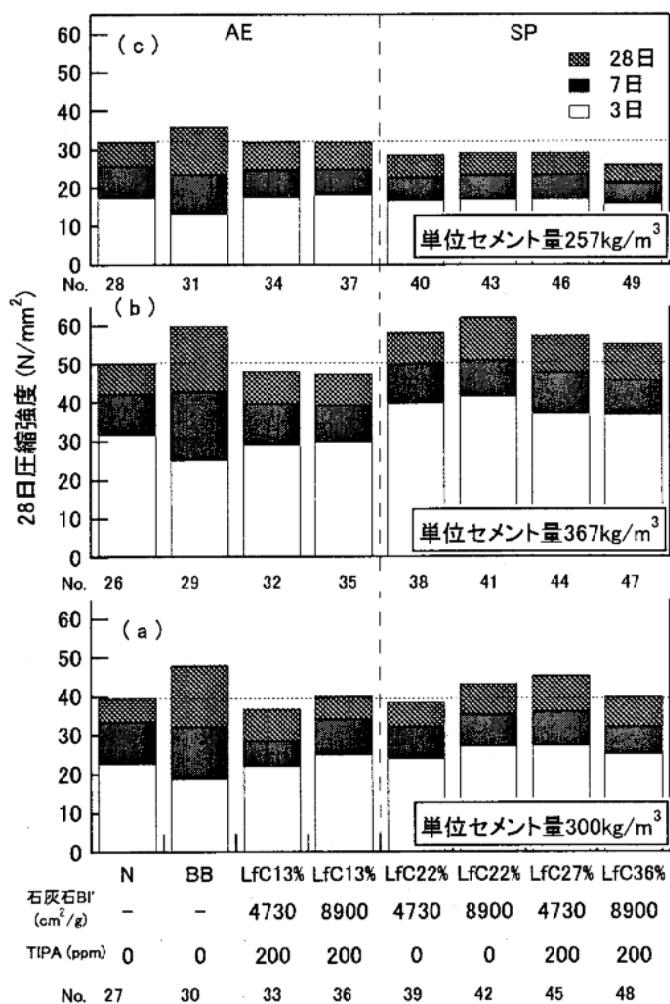


図4 各セメントを使用したコンクリートの圧縮強度

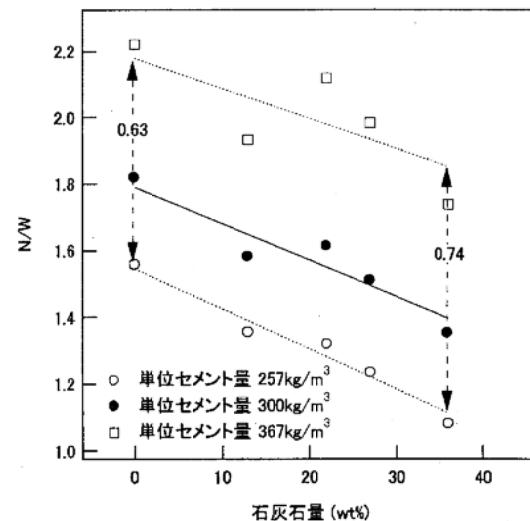


図5 N/WとLfC中の石灰石量の関係

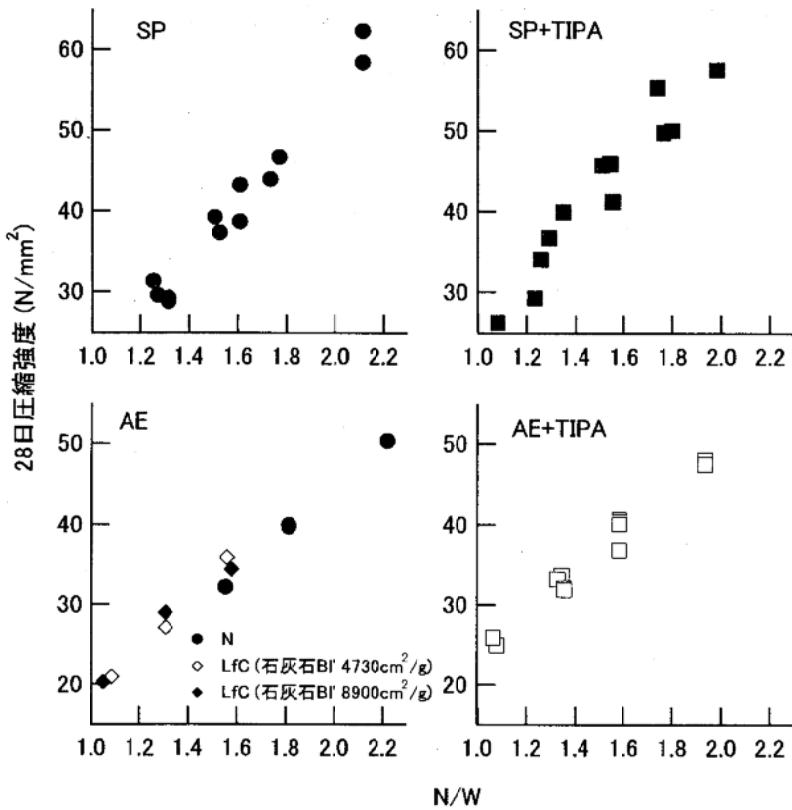


図6 各配合毎のN/Wと28日圧縮強度の関係

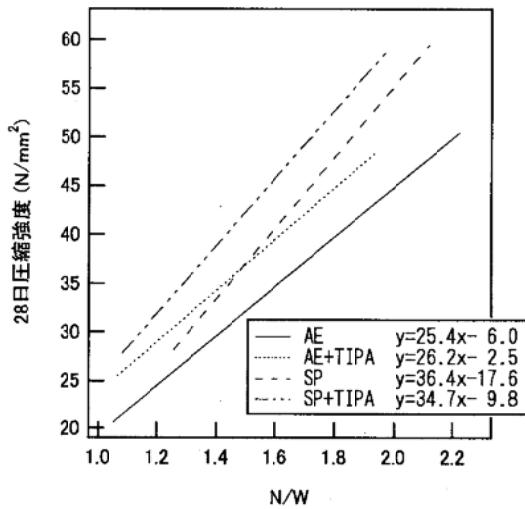


図7 各配合毎のN/Wと28日圧縮強度の近似直線

(3) 中性化

シリーズ2のコンクリートにおける28日圧縮強度と中性化速度係数の関係を図8に示す。いずれのセメントを用いた場合においても、圧縮強度の増加に伴い中性化係数は明らかに小さくなつた。また、同一強度レベルで比較すると、中性化係数はNを用いたコンクリートが最も小さく、BBを用いたコンクリートが最も大きくなつた。Lfcを用いたコンクリートの中性化係数はNとBBの中間で、Nよりわずかに大きかつた。中性化速度は、強度と相関のある空隙量と消石灰の供給源となる単位セメント量(クリンカー量)に依存するとされている¹¹⁾。また、今回の配合条件では石灰石微粉

末を含めたセメント量を3水準に固定し、高性能AE減水剤の使用によるW/Cの低減やTIPAの添加によりコンクリート強度の改善を図った。実際に28日圧縮強度と石灰石微粉末を除いたN量の関係をプロットすると図9のようになり、Lfcを用いたコンクリートはNを用いたコンクリートに対して相対的にN量の少ないところで同一強度が得られている。中性化速度係数と28日圧縮強度およびN量の重回帰式を求める式[3]のようになり、得られた計算値と実測値をプロットすると図10のようになる。セメントの品種(N, Lfc)によらず良好な相関関係が認められている。

$$\text{中性化速度係数} = 10.59 - 0.105 \times 28\text{日圧縮強度} (\text{N/mm}^2) - 0.008 \times N\text{量} (\text{kg/m}^3) \quad (\gamma^2 = 0.916, n=21, \gamma = 0.961 > \gamma (18, 0.05) : \text{有意}) \quad [3]$$

したがって、混和剤の変更などを行うことなくLfc量を増加させることによって強度を確保する配合条件下では、中性化速度はNを用いたコンクリートとほぼ同等になると考へるのが妥当である。BBにおける中性化速度の上昇が、実質クリンカー量が少ないとおび高炉スラグの水和反応により消石灰が消費されることに起因していることは既往の研究により明らかにされている¹¹⁾。

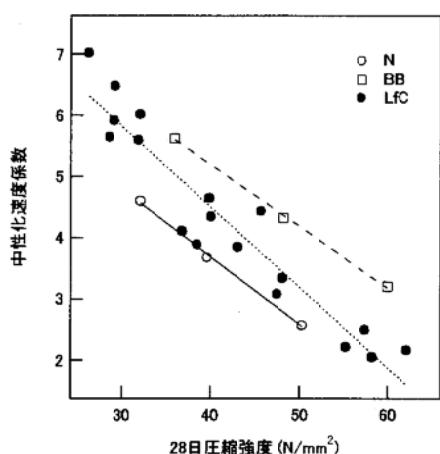


図8 各セメントを使用したコンクリートの28日圧縮強度と中性化速度係数の関係

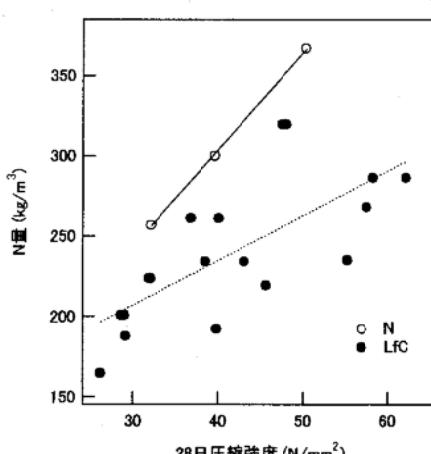


図9 28日圧縮強度とセメント(N)量の関係

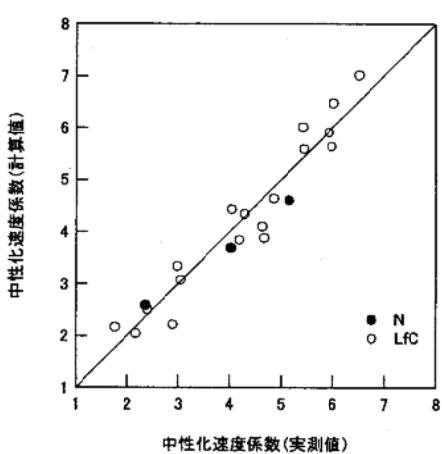


図10 中性化速度係数の実測値と計算値の関係

(4) 塩化物イオン浸透性

図11にシリーズ2のコンクリートにおける28日圧縮強度と26週塩化物イオン浸透深さの関係を示す。これまでLfcを用いたコンクリートは塩化物イオン浸透性に劣ることが報告されている¹¹⁾。しかしながら、本結果では塩化物イオン浸透深さは圧縮強度を増加させることによって小さくなり、圧縮強度が同等であればLfcを用いたコンクリートの塩化物イオン浸透深さはNを用いた場合と同じであった。またBBを用いたコンクリートの塩化物イオン浸透深さは、同一強度で比較した場合でもNやLfcを用いたコンクリートより小さかった。塩化物イオン浸透性に影響を及ぼす因子としては空隙量等の物理的要因と、フリーデル氏塩等の水和物による塩化物イオンの固定や、水酸化カルシウムと塩化物イオンの反応による硬化体の多孔化といった化学的要因が報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。同一強度においても、BBを用いたコンクリートが優位であった本結果は、主に高炉スラグの反応に伴う塩化物イオン固定水和物の生成ならびに消石灰の消費という化学的要因が関

与しているものと考えられる。

(5) 凍結融解抵抗性

図12にシリーズ2のコンクリートにおける28日圧縮強度と耐久性指数(DF)の関係を示す。圧縮強度が30N/mm²以上では、セメントの種類の違いによらず凍結融解抵抗性はほぼ同等であった。ただし、石灰石を36wt%含むLfCおよびBBを用いたコンクリートにおいては28日圧縮強度が約40 N/mm²の場合でもDFが低下した。一般に凍結融解抵抗性に影響を及ぼす因子としては気泡組織と特定径の細孔量が報告されている¹²⁾¹³⁾。表5に28日圧縮強度がほぼ同程度であった単位セメント量300kg/m³としたコンクリートの気泡間隔係数を示す。DFが低かった石灰石を36wt%含むLfCを用いた配合において、気泡間隔係数は他の配合のばらつき範囲内であった。また、別途測定した特定径の細孔容量も大差なく、DF低下の原因は特定できなかった。なお、同LfCを367kg/m³配合したコンクリートのDFは正常であり、石灰石を多く含むLfCにおいてこうした現象が常に起るわけではない。BBを用いたコンクリートにおける低下原因としては、初期の強度発現が小さいために、凍結融解試験を開始した14日材齢での強度が他の配合より小さくなっていたことが考えられる。

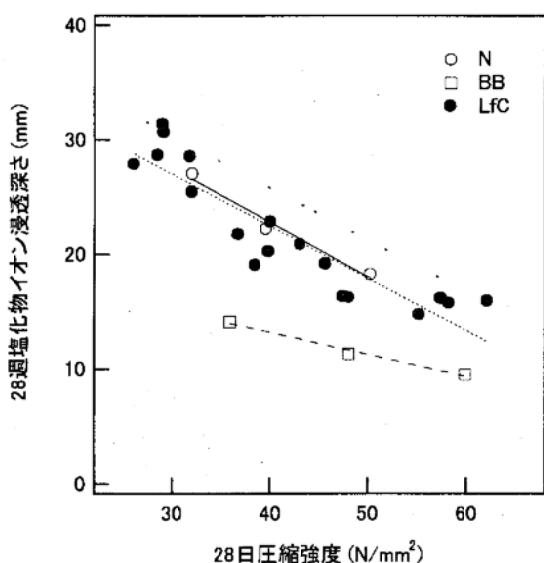


図11 各セメントを使用したコンクリートの28日圧縮強度と26週塩化物イオン浸透深さの関係

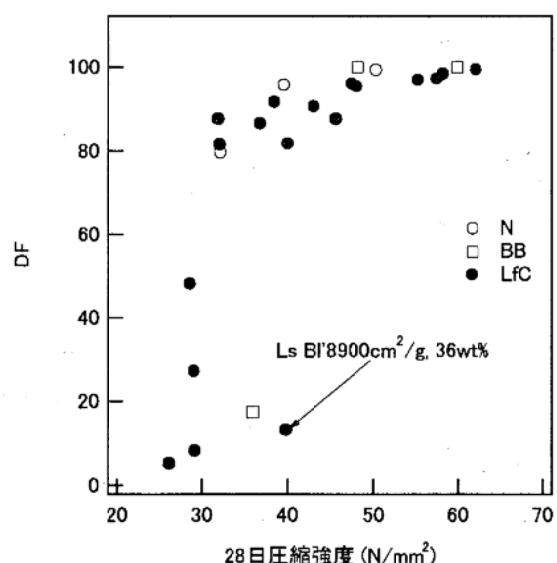


図12 各セメントを使用したコンクリートの28日圧縮強度と耐久性指数(DF)の関係

表5 各コンクリートの耐久性に関する気泡間隔係数

セメント	石灰石 ブレーン 比表面積 (cm ² /g)	石灰石量 (wt%)	混和剤	TIPA添加量 (ppm)	DF	気泡間隔 係数 (μm)
N	-	-	AE	-	95.7	220
BB	-	-	AE	-	100	280
LfC	4730	13	AE	200	86.4	345
	4730	22	SP	-	91.6	317
	4730	27	SP	200	87.5	212
	8900	36	SP	200	13.0	280

(6) プリーディングおよび材料分離抵抗性

図13にシリーズ3のコンクリートを用いて行ったプリーディング量と28日圧縮強度の関係を示す。シリーズ3では、減水剤の種類の変更やTIPAの添加を行わずに、単にLfcを用いたコンクリートの単位セメント量を増大させてW/Cを下げているが、この場合でもLfcを用いたコンクリートの強度は改善された。また、強度レベルによらず、Lfcを用いたコンクリートのプリーディング量はNを用いたコンクリートより大幅に小さかった。一般に、プリーディングは単位水量や水セメント(粉体)比などに影響される^[14]。したがって、本結果は当然とも言えるが単位セメント量と単位水量が最も近い表4に示したNo.52(N使用)とNo.53(Lfc使用)においても、後者の方がプリーディング量が大幅に少なく、石灰石微粉末による低減効果が確認された^[15]。単位セメント量を増やすことなくW/Cの低減によって強度を補償したシリーズ2の高性能AE減水剤配合においては、さらにプリーディングが低減されると考えられる。

図14に28日圧縮強度と材料分離係数の関係を示す。同一圧縮強度で比較すると、Nを用いたコンクリートに比べて、Lfcを用いたコンクリートの分離係数は小さくなつた。図15にコンクリート中の単位セメント量と分離係数の関係を示す。セメントの種類によらず、単位セメント量と分離係数は同一の直線上にプロットされることから、Lfcを用いたコンクリートの材料分離抵抗性が向上したのは、コンクリート中の単位セメント量の増大とW/Cの低減によってコンクリートの粘性が確保されたためと結論される^[15]。

以上のことから、Lfcは要求される強度を遵守しながら、すなわち過剰な強度を避けながらコンクリートの欠陥となるプリーディングや材料分離を抑制するのに極めて効果的と言える。

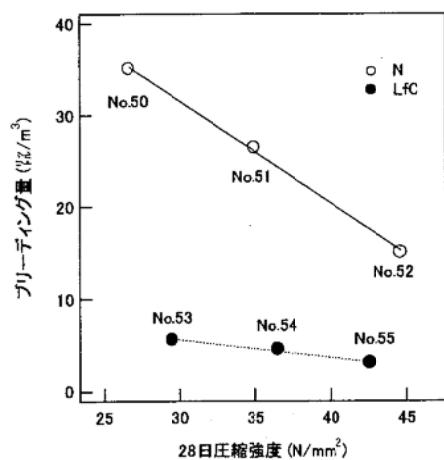


図13 各セメントを使用したコンクリートの28日圧縮強度とプリーディング量の関係

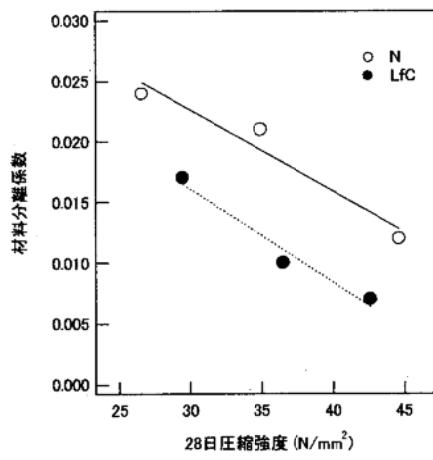


図14 各セメントを使用したコンクリートの28日圧縮強度と材料分離係数の関係

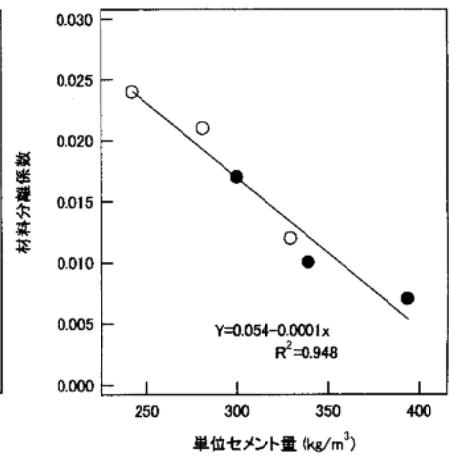


図15 各セメントを使用したコンクリートの単位セメント量と材料分離係数の関係

2. 2. 6 まとめ

- (1) 石灰石フィラーセメントを用いることによるコンクリート強度の低下は、高性能AE減水剤の使用による単位水量の減少、強度増進剤TIPAの添加およびそれらの併用によって改善することができた。
- (2) 減水剤の種類の変更やTIPAの添加を行わずに、単に単位セメント量を増大させて水セメント比を下げることによっても改善できた。
- (3) 普通ポルトランドセメントおよび石灰石フィラーセメントを用いたコンクリートの中性化速度は、28日圧縮強度と石灰石微粉末を除いたセメント(N)量に依存し、セメントの種類によらず下式で表せた。

$$\text{中性化速度係数} = 10.59 - 0.105 \times 28\text{日圧縮強度 (N/mm²)} - 0.008 \times N\text{量 (kg/m³)}$$

- (4) 塩化物イオン浸透性もコンクリートの圧縮強度に依存し、同一強度レベルで比較すると、高炉セメント < 普通ポルトランドセメント ≈ 石灰石フィラーセメントの順であった。
- (5) 耐凍害性はコンクリートの28日強度30N/mm²を境に急激に低下した。
- (6) 石灰石フィラーセメントを用いたコンクリートのブリーディングおよび粗骨材とモルタルの材料分離抵抗性は極めて良好であった。

【参考文献】

- 1)ATLILH (仏 水硬性セメント技術協会) 編 : Guide pratique pour l'emploi des ciments (現場でのセメント使用手引)、Chapitre V、Eyrolles社
- 2) Gartner, E. and Myers, D. : Influence of tertiary alkanolamines on portland cement hydration, Journal of American Ceramic Society, 76[6], pp.1521-1530 (1993)
- 3) Makihiko ICHIKAWA et. al. : Effect of Triisopropanolamine on Hydration and Strength Development of Cements with Different Character, 10th ICCC, Vol. 3, III.A, 3iii005 (1997)
- 4) 吉本彰、湯口啓 : 落下によるコンクリートの分離、セメント・コンクリート、No. 282, pp.22-28 (1970)
- 5) 松野路雄 [ほか] : 石灰石微粉末のキャラクターとモルタルの性質、日本コンクリート工学協会 : 石灰石微粉末の特性とコンクリートの利用に関するシンポジウム論文集、pp.151-158(1998)
- 6) H.F.W.Taylor : Cement Chemistry Second Edition, Thomas Telford社, pp.289-290
- 7) 星野清一 [ほか] : 石灰石微粉末を添加したモルタルの中性化速度に関する一考察、コンクリート工学論文集、Vol.11、No.3、pp.111-119 (2000)
- 8) 長滝重義 [ほか] : 高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートの中性化、高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム論文集、pp.143-150 (1987)
- 9) 笠井英志 [ほか] : 高流動コンクリートの力学特性・耐久性に関する研究 (その11、塩化物イオンの浸透性)、日本建築学会学術講演概要集、土木学会、pp.301-302 (1995)
- 10) 岸谷孝一編著 : コンクリート構造物の耐久性シリーズ 塩害II、技報堂出版、pp.16-21
- 11) 岸谷孝一編著 : コンクリート構造物の耐久性シリーズ 化学的腐食、技報堂出版、pp.36-44
- 12) 鎌田英治 : 凍結融解抵抗性(耐凍害性)、コンクリート工学、vol.22, No.3, pp.38-46 (1984)
- 13) 平田隆祥 [ほか] : 石灰石微粉末を多量に添加したコンクリートの強度と耐久性、セメント・コンクリート、No.611、pp.51-58 (1998)
- 14) 日本コンクリート工学協会編 : コンクリート便覧第二版、技報堂出版、pp.218-219
- 15) 日本コンクリート工学協会編 : コンクリート便覧第二版、技報堂出版、pp.209-210

[執筆担当 : 市川牧彦]

	セメント	TIPA(ppm)	混和剤	石灰石 ブレーン 比表面積 (cm ² /g)	石灰石量 (wt%)	W/C(%)	実質 W/C (%)	s/a (%)	混和剤 添加量 (P × %)	単位量(kg/m ³)				モルタル圧縮強さ(N/mm ²)			圧縮強度(N/mm ²)			耐久性			材料分離			No.				
										W	C	S	G	3d	7d	28d	3d	7d	28d	中性化係数	26W塩化物イオン浸透深さ (mm)	DF	気泡間隔 係数	分離指数	ブリーディング率(%)	ブリーディング 量(kg/m ³)				
シリーズ1	N	—	AE	0.25	—	0	55.0	55.0	44.1	165	300	806	1089	28.0	43.6	61.2	26.0	33.3	39.8	—	—	—	—	—	—	1				
	LfC	200			4730	13	55.7	64.0	43.8	167	300	796	1089	24.9	38.7	53.2	21.2	28.3	35.8	—	—	—	—	—	—	2				
						27	55.7	76.3	43.6	167	300	790	1089	21.6	32.5	43.9	16.9	22.0	27.0	—	—	—	—	—	—	3				
						41	54.0	92.0	43.8	162	300	798	1089	18.2	26.2	34.4	12.4	15.7	20.9	—	—	—	—	—	—	4				
	8900	4730				13	55.0	63.2	43.9	165	300	802	1089	25.0	39.1	53.6	24.5	32.4	34.3	—	—	—	—	—	—	5				
						27	55.7	76.3	43.6	167	300	790	1089	21.9	33.2	44.8	18.6	24.5	28.9	—	—	—	—	—	—	6				
						41	55.7	94.9	43.4	167	300	784	1089	18.7	27.1	35.8	12.9	16.6	20.2	—	—	—	—	—	—	7				
	200	SP			4730	13	55.0	63.2	43.9	165	300	802	1089	24.9	38.7	53.2	21.9	30.0	40.6	—	—	—	—	—	—	8				
						27	54.3	74.4	43.9	163	300	796	1089	18.2	26.2	34.4	13.2	18.9	24.9	—	—	—	—	—	—	9				
						41	54.3	92.6	43.8	165	300	802	1089	25.0	39.1	53.6	23.1	32.0	40.4	—	—	—	—	—	—	10				
	8900	4730				13	55.0	63.2	43.9	165	300	796	1089	21.9	33.2	44.8	20.0	27.7	33.2	—	—	—	—	—	—	11				
						27	55.0	75.3	43.8	165	300	790	1089	18.7	27.1	35.8	15.3	21.6	25.9	—	—	—	—	—	—	12				
						41	55.0	93.8	43.6	165	300	790	1089	18.7	27.1	35.8	15.3	21.6	25.9	—	—	—	—	—	—	13				
シリーズ2	LfC	200	SP	0.8	4730	13	50.0	57.5	45.2	150	300	842	1089	24.9	38.7	53.2	30.8	38.2	43.8	—	—	—	—	—	—	14				
						27	47.7	65.3	45.5	143	300	854	1089	21.6	32.5	43.9	26.8	33.8	37.2	—	—	—	—	—	—	15				
						41	46.0	78.4	45.7	138	300	862	1089	18.2	26.2	34.4	21.1	26.4	29.4	—	—	—	—	—	—	16				
	8900	4730				13	49.0	56.3	45.4	147	300	850	1089	25.0	39.1	53.6	32.8	41.2	46.5	—	—	—	—	—	—	17				
						27	48.3	66.2	45.3	145	300	848	1089	21.9	33.2	44.8	26.2	32.1	39.1	—	—	—	—	—	—	18				
						41	46.7	79.5	45.6	140	300	856	1089	18.7	27.1	35.8	20.1	24.5	31.2	—	—	—	—	—	—	19				
	200	SP			4730	13	49.3	56.7	45.3	148	300	846	1089	24.9	38.7	53.2	31.1	40.7	49.7	—	—	—	—	—	—	20				
						27	47.0	64.4	45.7	141	300	860	1089	21.6	32.5	43.9	26.2	34.8	41.2	—	—	—	—	—	—	21				
						41	46.7	79.5	45.6	140	300	856	1089	18.2	26.2	34.4	20.8	26.7	34.0	—	—	—	—	—	—	22				
	8900	4730				13	48.3	55.6	45.5	145	300	854	1089	25.0	39.1	53.6	34.9	46.4	50.0	—	—	—	—	—	—	23				
						27	47.3	64.8	45.6	142	300	856	1089	21.9	33.2	44.8	31.7	38.5	45.9	—	—	—	—	—	—	24				
						41	45.3	77.3	45.8	136	300	866	1089	18.7	27.1	35.8	24.6	31.9	36.7	—	—	—	—	—	—	25				
シリーズ3	N	—	AE	0.25	4730	0	45.0	45.0	42.4	165	367	752	1097	28.0	43.6	61.2	31.8	42.0	50.3	2.57	18.20	99.30	—	—	—	26				
	BB	—				0	55.0	55.0	44.1	165	300	808	1097	22.6	33.2	39.6	3.68	22.20	95.70	220	—	—	—	—	—	—	27			
						0	64.2	64.2	45.2	165	257	844	1097	17.5	25.6	32.1	4.60	27.00	79.50	—	—	—	—	—	—	28				

2. 3 石灰石フィラーセメントの環境負荷低減効果

2. 3. 1 はじめに

近年、地球温暖化に代表される様々な環境問題への関心が集まっている。また、日本国内特有の事情として、廃棄物最終処分場枯渇の問題は極めて深刻な状況にある。セメント産業は、オイルショック以降の省エネルギー対策や現在盛んに進められている他産業から発生した廃棄物・副産物の再資源化等により各種環境負荷低減・処分場延命に貢献している¹⁾。

石灰石フィラーセメント（以下 LfC）は、省エネルギー・環境負荷低減型のセメントとして注目されている²⁻⁴⁾。また、石灰石フィラーセメントを使用したコンクリートにおいても、環境負荷低減に有効であるとする研究例がある⁵⁾。

ここでは、先のコンクリート試験から得られた結果に基づき、同コンクリートの CO₂排出量を算出した。また、LfC を使用したコンクリートの耐久性（中性化）を考慮した CO₂排出量をライフサイクルアセスメント（LCA）手法を用いて定量化した。

2. 3. 2 計算方法

(1) 計算対象

先に述べたシリーズ 2 で用いた LfC（分離粉碎）およびこれらのセメントを用いた粉体量（石灰石を含む）300kg/m³一定で、28 日圧縮強度が約 40N/mm² のコンクリート（No. 33, 36, 39, 42, 45, 48）を計算対象とした。評価に際しては、普通ポルトランドセメント（以下 N）を用いたコンクリート（No.27）を基準とした。表 1 にコンクリートの配合条件を示す。

表 1 コンクリートの配合条件および圧縮強度

No.	セメント	TIPA (ppm)	混和剤	石灰石微粉末		W/C (%)	s/a (%)	混和剤 添加量 (C×%)	単位量(kg/m ³)				
				ブレーン 比表面積 (cm ² /g)	添加量 (wt.%)				W	C	S	G	
27	N	—	AE	—	0	55.0	44.1	0.25	165	300	808	1097	
33	LfC	200		4730	13	55.0	44.0		165	300	802	1097	
36				8900	13	55.0	44.0		165	300	802	1097	
39		—	SP	4730	22	48.3	45.4	0.8	145	300	851	1097	
42		200		8900	22	48.3	45.4		145	300	851	1097	
45				4730	27	48.3	45.3		145	300	849	1097	
48				8900	36	47.3	45.5		142	300	853	1097	

(2) 計算範囲（システム境界）

図 1 に環境負荷を計算した範囲を示す。ここでは、セメント・細骨材および粗骨材の製造および各種コンクリートが製造されてから供用するまでとした。したがって、混和剤、コンクリート練り混ぜ電力、各原材料量のコンクリート製造プラントまでの輸送は考慮していない。

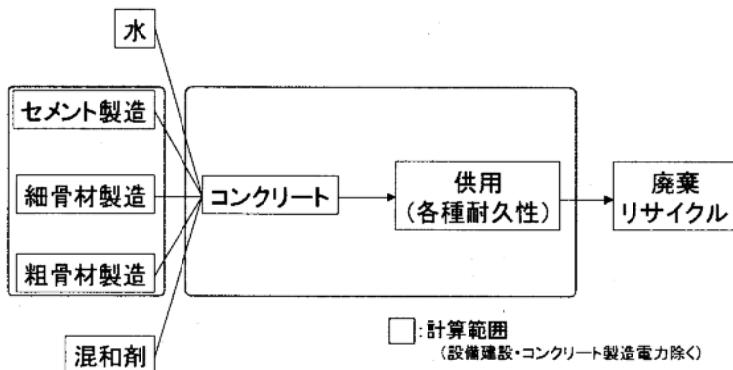


図 1 システム境界

(3) インベントリ (CO_2 排出量)

N の CO_2 排出量は、セメント協会 LCAWG において調査した 1998 年度国内 26 工場で製造されたポルトランドセメントの平均値を使用した⁶⁾。LfC は、LCAWG にて調査した石灰石の採掘・セメント工場までの輸送にともなう燃料・電力使用量に、粉碎電力分⁷⁾を加算して石灰石微粉末製造時の CO_2 排出量を求め、 N の CO_2 排出量と加重平均することによって算出した。骨材は既往の公表値を用いた⁸⁾。

コンクリートの CO_2 排出量は、セメント (C)・細骨材 (S) および粗骨材 (G) の単位重量あたりの CO_2 排出量から、下式を用いて積み上げ法により計算した。

$$\text{コンクリートの } \text{CO}_2 \text{ 排出量} = \sum (C, S, G \text{ 1m}^3 \text{あたりの各使用量} \times C, S, G \text{ 各単位量あたりの } \text{CO}_2 \text{ 排出量}) [1]$$

また、2. 2 の式 [3] から中性化速度係数を求め、それを考慮した CO_2 排出量を算出した。すなわち、コンクリートの寿命（耐久性）が中性化に支配されると仮定し、LfC を用いたコンクリートにおいて得られた中性化係数を N を用いたコンクリート (No.27) の値で除し、それを実際の CO_2 排出量に乘じた。なお、28 日圧縮強度については各配合ごとに多少のばらつきはあるものの、先のシリーズ 1 で計算されたとおりの圧縮強度 (40N/mm^2) であったことから、定数として 40N/mm^2 を代入した。

2. 3. 3 結果および考察

表 2 に各種セメントおよび石灰石微粉末の CO_2 排出量を示す。LfC の CO_2 排出量は、石灰石微粉末製造に伴う排出量が少ないため、粉末度によらずその量に比例して低減される。

表 3 にコンクリートとしての CO_2 排出量および前述の方法によって算出した中性化係数の違いを考慮した CO_2 排出量を示す。また、図 2 に LfC 中の石灰石微粉末添加量と CO_2 低減率の関係を示す。LfC 中の石灰石量とともに最大 31% の CO_2 低減が図れていることが分かる。中性化を考慮すると低減率はやや小さくなるものの、全体的な傾向に変わりはない。

表2 セメントおよび石灰石微粉末のCO₂排出量

	石灰石微粉末		CO ₂ 排出量 (kg/t)
	ブレーン比表面積 (cm ² /g)	添加量 (wt.%)	
N	-	-	749.5
LfC (分離粉碎)	4730	13	655.5
		22	590.4
		27	554.2
		13	658.6
	8900	22	595.7
		36	497.8
		4730	-
	8900	-	26.1
石灰石微粉末			50.3

表3 コンクリートのCO₂排出量

No.	セメント	石灰石微粉末		CO ₂ 排出量 (kg-CO ₂ /m ³)	中性化を考慮 したCO ₂ 排出量 (kg-CO ₂ /m ³)	中性化速度 係数
		ブレーン比表面 積 (cm ² /g)	添加量 (wt.%)			
27	N	-	-	239.3	239.3	3.99
33	LfC (分離粉碎)	4730	13	211.0	242.8	4.30
36		8900		212.0	225.6	4.30
39		4730	22	191.8	222.5	4.52
42		8900		193.4	201.1	4.52
45		4730	27	181.0	181.3	4.64
48		8900	36	164.1	198.0	4.85

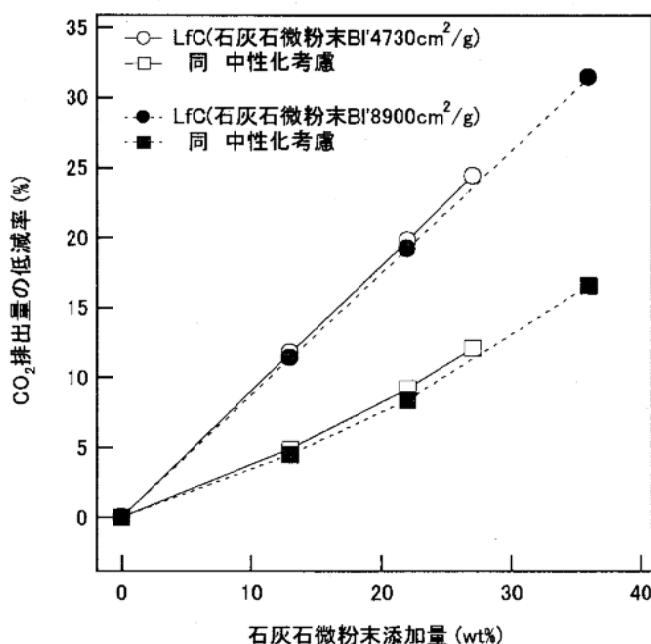


図2 LfC 中の石灰石微粉末量とコンクリートの CO₂ 低減率の関係

【参考文献】

- 1) 土木学会地球環境委員会編：建設業の環境パフォーマンス評価とライフサイクルアセスメント，鹿島出版会(2000)
- 2) 小沼栄一、田熊靖久：フィラーセメントのエコロジカル評価、秩父小野田研究報告、No.129、pp.126-132(1995)
- 3) 佐野獎、渡辺次郎、下山善秀、市川牧彦：各種セメントおよびコンクリートのエコバランス、セメントコンクリート論文集、No.54、pp.697-704(1999)
- 4) Jacques Baron et.al. : Technical and economical aspects of the use of limestone filler additions in cement, World Cement, April, pp. 100-104 (1987)
- 5) 横山良ほか：各種セメントを用いたコンクリートの性能とエコバランス、土木学会コンクリート技術シリーズ 29、コンクリートと資源の有効利用シンポジウム論文集、pp. 177-182(1998)
- 6) 佐野獎、セメント協会 LCAWG：リサイクル原料の利用にともなうセメント製造の環境影響評価、第4回エコバランス国際会議、pp. 497-500(2000)
- 7) 佐野獎、松野路雄、市川牧彦：フィラーセメント・コンクリートのエコバランス、太平洋セメント研究報告、No.138、pp. 16-23(2000)
- 8) 日本建築学会：建物の LCA 指針（案）～地球温暖化防止のための LCCO₂を中心として～、丸善（株）(1999)

[執筆担当：市川牧彦]

3. 実機で混合粉碎した石灰石フィラーセメントを使用したモルタル、コンクリートの性状

3. 1はじめに

石灰石微粉末はフレッシュコンクリートの作業性や流動特性あるいは材料分離抵抗性を向上させるためコンクリート混和材料として使用されるようになってきた。一方、諸外国、特に欧州では、複合ポルトランドセメントが規格化されおり、石灰石を20~35%添加したセメントが大量に使用されている国もある。

現在、我が国で使用されている普通ポルトランドセメントには、5%の混合材の添加が認められており、石灰石も混合材として使用されているが、5%以上添加された混合セメントは分離粉碎方式によりごく少量特殊用途向けに製造されているだけである。また、我が国において工場実機仕上ミルで混合粉碎により石灰石を多量添加した混合セメントが製造されたことはなく、諸特性に関する知見はない。

ここでは、工場実機仕上ミルを用い石灰石とセメントクリンカーを混合粉碎して製造した石灰石フィラーセメントの性状を調べ、石灰石微粉末を添加混合した分離粉碎石灰石フィラーセメントとの比較検討を行なった。

3. 2実験

混合粉碎方式および分離粉碎方式により調製した石灰石フィラーセメントの化学的、物理的性状の測定およびコンクリートによる各種試験を行ない、混合粉碎石灰石フィラーセメントと分離粉碎石灰石フィラーセメントの比較検討を行なった。サンプルの調製方法および実験評価項目を以下に示す。

3. 2. 1サンプル調製

(1) 混合粉碎石灰石フィラーセメント

石灰石フィラーセメントは、ポルトランドセメントクリンカーに石灰石を内割りで18%添加し、工場実機仕上ミルを使用して、プレーン比表面積 $4,000\text{cm}^2/\text{g}$ および $5,500\text{cm}^2/\text{g}$ を目標として2サンプルを調製した。粉碎に使用した実機仕上ミルの仕様を以下に示す。

ミルサイズ： $3.2\text{ mm}\phi \times 11.0\text{ mL}$, 1,500kwh 2室閉回路チューブミル

分級機 : エースエプトタイプ

粉碎助剤 : ジエチレングリコール 添加量 200g/t

時産能力 : 普通ポルトランドセメント粉碎時 : 42t/h(プレーン $3400\text{cm}^2/\text{g}$)

石灰石フィラーセメント粉碎時 : 47t/h(プレーン $4000\text{cm}^2/\text{g}$)

(2) 分離粉碎石灰石フィラーセメント

混合粉碎石灰石フィラーセメントのサンプル調製時にセメント添加用の粒状石灰石を採取し、プレーン比表面積 $7,000\text{cm}^2/\text{g}$ および $15,000\text{cm}^2/\text{g}$ を目標にバッチ式テストミルで粉碎した。この石灰石微粉末を普通ポルトランドセメントに対し内割りで18%添加・混合して分離粉碎石灰石フ

フィラーセメントを調製した。

(3) サンプルの種類および略記号

本実験のために調製したサンプルの種類および略記号を以下に示す。

F40：プレーン比表面積 $4,000\text{cm}^2/\text{g}$ の混合粉碎石灰石フィラーセメント

F54：プレーン比表面積 $5,500\text{cm}^2/\text{g}$ の混合粉碎石灰石フィラーセメント

B40：プレーン比表面積 $7,000\text{cm}^2/\text{g}$ の石灰石微粉末を混合した分離粉碎石灰石フィラーセメント

B45：プレーン比表面積 $15,000\text{cm}^2/\text{g}$ の石灰石微粉末を混合した分離粉碎石灰石フィラーセメント

N：分離粉碎フィラーセメントの調製に使用した混合材無添加普通ポルトランドセメント

3. 2. 2 実験項目

(1) 化学分析、モルタル強さ、凝結および粉末度

石灰石フィラーセメント(F40,F54,B40,B45)およびNの化学組成はJIS R5202-1999により、モルタル強さ、凝結および粉末度はJIS R 5201-1997により測定した。

また、石灰石フィラーセメントをエアージェットシーブを使用し $10,20$ および $30\mu\text{m}$ で篩分け、各篩残分およびバルク試料のTG-DTAの測定値から各篩の篩下中の石灰石混入率を算出した。

(2) 水和発熱速度

コンダクションカロリーメータを使用し、温度 20°C 、水セメント比50%の条件で各セメントの水和発熱速度を測定した。

(3) 普通コンクリート

1) コンクリートの配合試験

水セメント比を40,50および60%の3水準とし、スランプ $8\pm1\text{cm}$ および $18\pm1.5\text{cm}$ となるようコンクリートの配合試験を行なった。また、AE減水剤添加量は0.25%とし、空気量は4±1%にAE助剤により調整した。使用した細骨材、粗骨材およびAE減水剤は以下の通りである。

細骨材：滋賀県野州川産川砂(表乾比重：2.56 粗粒率：3.03 実積率：66.9% 吸水率：1.17%)

粗骨材：大阪府高槻産碎石(表乾比重：2.70 粗粒率：6.87 実積率：58.6% 吸水率：0.62%)

AE減水剤：リグニンスルフォン酸系AE減水剤(ポゾリスNo.70), AE助剤(No.303)

2) 圧縮強度試験

コンクリートの配合試験により決定した各配合のコンクリートについて材齢2,7および28日の圧縮強度を測定した。

3) 凍結融解試験

コンクリートの配合試験で決めた各配合のコンクリートについて「土木学会規準(JSCE-G501-1999)」に準じて300サイクルまで凍結融解試験を行なった。供試体は $10\times10\times40\text{cm}$ で、 $20\pm2^\circ\text{C}$ の水中で14日間前養生を行なった。

4) 促進中性化試験

コンクリートの配合試験で決めた各配合のコンクリートについて「コンクリートの促進中性化試験方法(案)(日本建築学会)」を参考に、試験温度 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ を $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に変更し、相対湿度 $60 \pm 5\%$ 、炭酸ガス濃度 $5 \pm 0.2\%$ の条件で試験を行なった。測定材齢は 28, 56, 84 及び 112 日とし、中性化深さはコンクリート破断面にフェノールフタレンインーエタノール溶液(1W/V\%)を噴霧し、未着色部分の幅から求めた。供試体は $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ で、 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の水中で 28 日間養生後、相対湿度 $60 \pm 5\%$ 、温度 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ で 28 日間乾燥し前養生した。

(4) 高流動モルタルの流動性

細骨材容積比(モルタル容積に対する細骨材容積の比) 0.40 で、水粉体容積比(V_w/V_p)および高性能 AE 減水剤添加率(SP/V_p : 対粉体容積比)を任意に変化させたモルタルの静フロー試験および V ロート試験を行い、高流動コンクリートのモルタル部分としての変形性および流動性を評価した。また、任意のモルタルに容積比で 20% のガラスピーブ(直径 10mm)を加え V ロート試験を行ない自己充填性を評価した。使用した細骨材および高性能 AE 減水剤は以下の通りである。

細骨材：滋賀県野州川産川砂(表乾比重 : 2.56 粗粒率 : 3.03 実積率 : 66.9% 吸水率 : 1.17%)

高性能 AE 減水剤：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤(マイティ 21VS)

3. 3 実験結果

3. 3. 1 石灰石フィラーセメントの化学的性状および物理的性状

混合粉碎石灰石フィラーセメント 2 サンプル、分離粉碎石灰石フィラーセメント 2 サンプル並びに分離粉碎に用いた普通ポルトランドセメントの物理試験結果を表 3.1 に、化学分析結果を表 3.2 に、石灰石微粉末の粉末度および化学分析結果を表 3.3 に示す。また、エアージェットシードで篩い分けた $10, 20$ および $30\mu\text{m}$ 篩下中の石灰石混入率を図 3.1 に示す。

表 3.1 セメントの物理試験結果(JIS R 5201)

粉碎方式	記号	石灰石 微粉末 ブレーン	密度 (g/cm^3)	フーン 比表 面積 (cm^2/g)	凝結			安定性	圧縮強さ (N/mm^2)			曲げ強さ (N/mm^2)		
					水量 (%)	始発 (h-m)	終結 (h-m)		3日	7日	28日	3日	7日	28日
混合	F40	—	3.07	4170	27.2	2-30	3-30	良	30.0	42.2	51.4	5.9	7.2	8.2
	F54	—	3.07	5400	29.0	2-14	3-14	良	37.0	48.5	56.3	7.2	8.1	8.3
分離	B40	7380	3.08	4010	28.0	1-37	2-37	良	36.1	47.9	55.9	7.1	8.0	8.7
	B45	15570	3.08	4550	28.4	1-35	2-25	良	37.1	47.4	55.1	6.7	7.4	8.7
N			3.17	3440	28.6	1-50	2-50	良	34.2	50.0	64.7	6.4	7.7	8.7

表 3.2 セメントの化学分析結果(JIS R 5202)

粉碎方式	記号	石灰石 微粉末 ブレーン	化学分析値(%)														
			ig.loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	S	Cl
混合	F40	—	8.9	0.1	16.8	4.1	2.7	63.0	1.4	1.8	0.28	0.41	0.18	0.11	0.10	0.00	0.003
	F54	—	8.7	0.1	16.8	4.2	2.8	62.9	1.4	1.8	0.28	0.41	0.18	0.07	0.10	0.00	0.003
分離	B40	7380	6.8	0.1	17.7	4.8	2.3	63.9	1.4	1.8	0.29	0.41	0.20	0.12	0.11	0.00	0.003
	B45	15570	7.0	0.1	17.6	4.8	2.3	63.8	1.4	1.8	0.28	0.40	0.19	0.12	0.10	0.00	0.004
N			0.5	0.1	20.8	5.0	3.4	65.1	1.5	2.1	0.34	0.50	0.23	0.13	0.12	0.00	0.003

表 3.3 石灰石微粉末の品質試験結果

記号	ブレーン 比表面積 (cm ² /g)	密度 (g/cm ³)	化学分析値(%)						メレンブルー吸着量 JCAS I-61 (mg/g)
			ig.loss	湿分	Al ₂ O ₃	CaO	CaCO ₃	MgO	
LS7	7380	2.73	42.4	0.0	0.1	53.9	96.2	1.0	0.0
LS15	15570								0.34

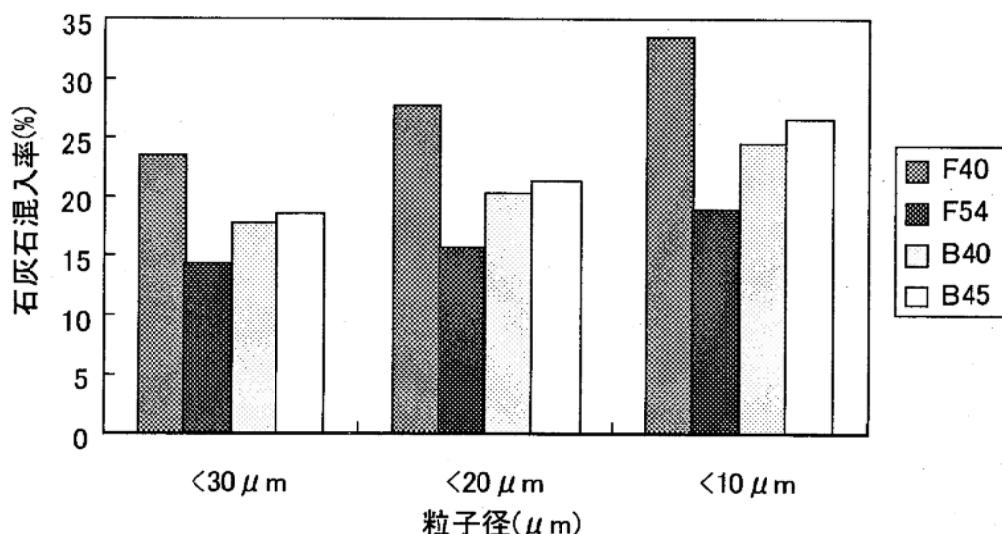


図3.1 石灰石フライーセメントの粒度別石灰石混入率

混合粉碎の F40 および F54 の石灰石混合率は、強熱減量値からの推定で 18% 前後であることが確認できたが、分離粉碎の B40 および B45 の強熱減量値は石灰石の添加率に比べやや低目の値となっている。

F40 のモルタル強さは、材齢 28 日で 51N/mm² 程度で EN 規格の 32.5 または 42.5 クラスに相当し、F54, B40 および B45 のモルタル強さは 55~57N/mm² で 42.5 または 52.5 クラス相当となった。

F40 は、図 3.1 に示すように粒径の小さい側に石灰石が多く混入しており、セメントクリンカーに比べ被粉碎性が高い石灰石が微粉側に偏在しやすく、クリンカー粒子は NC に比べ粗粒になっている。このため、F40 のモルタル強さは分離粉碎の B40 および B45 に比べ低くなっていると考えられる。ブレーン比表面積を高めた F54 では B40 および B45 と同等のモルタル強さが得られており、混合粉碎ではブレーン比表面積を F54 程度まで高めることにより、図 3.1 で微粉側から粗粉までの石灰石混入率の差が小さくなっていることからわかるようにクリンカー単味の粒度分布も N に近いものになると考えられる。また、B40 と B45 のモルタル強さがほとんど変わらないことから、石灰石の粉末度を 8000cm²/g より上げてもモルタル強さの増進効果は期待できないことがわかる。

3. 3. 2 水和発熱速度

コンダクションカロリメータによる水和発熱速度の測定結果を図2に示す。水和発熱の第1ピークを比較すると、ピーク時間は、普通セメント単独より石灰石微粉末を混合したものの方が早く、ピーク高さはB40を除きNより低くなっている。また、混合粉碎のF40,F54より分離粉碎のB40,B45の方がピーク時間は早く、ピーク高さも高い。

水和発熱の第2ピークを比較すると、ピークの立ち上り時間は、普通セメント単独より石灰石微粉末を添加したものの方が早く、石灰石添加によりエーライトの水和が促進されるという既往の研究結果と一致している。第2ピークの立ち上り時間には、粉碎方式およびブレーン比表面積の影響はほとんど認められない。

ピーク高さは、混合粉碎のF40,F54ではブレーン比表面積の大きいF54の方がピークは高いが、分離粉碎ではブレーン比表面積の小さいB40の方がB45より高い。

混合粉碎のF40では粗粉側にクリンカー粒子が偏在しているため、第2ピークの高さが低くなってしまっており、一方、分離粉碎のB45のピーク高さが低くなっている原因としては高粉末度の石灰石微粉末が十分分散されず団粒となっていることが考えられる。

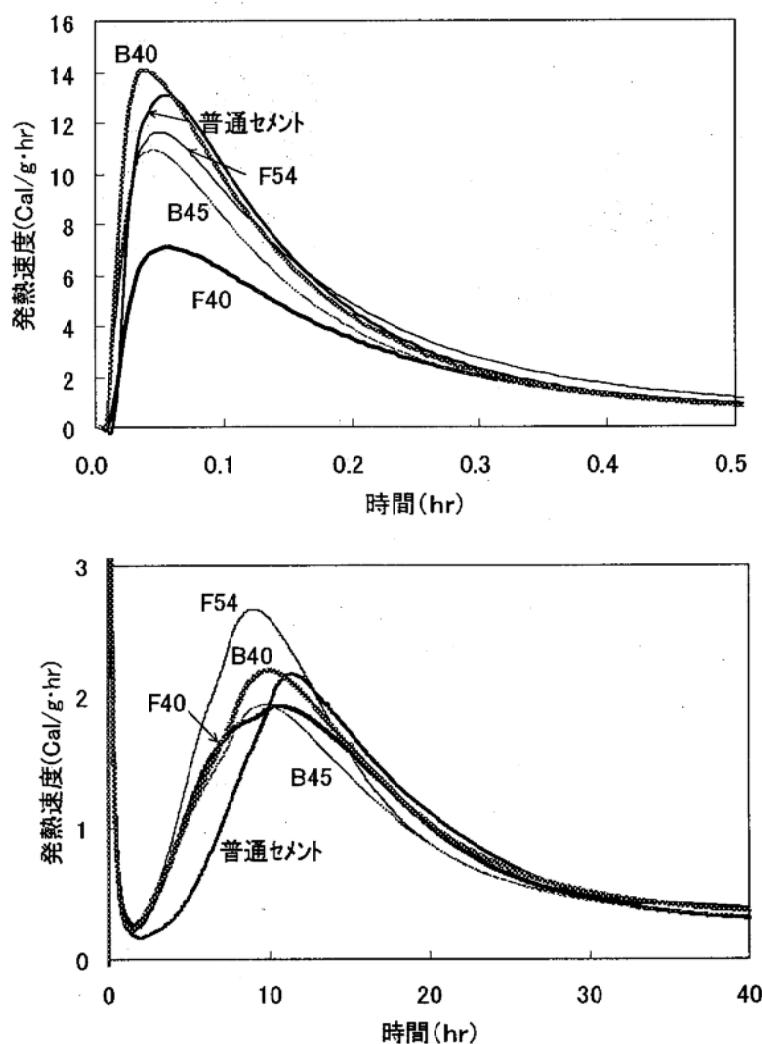


図3.2 水和発熱速度の比較

3. 3. 3 普通コンクリート

(1) 配合試験

水セメント比 40、50、60%の3水準で、スランプ $8 \pm 1\text{cm}$ および $18 \pm 1.5\text{cm}$ 、空気量 $4 \pm 1\%$ となるよう試験練りで決定した。その結果を付属表に示す。

(2) 単位水量の比較

図3.3は、各セメントを用いたコンクリートの同ースランプを得るために必要な単位水量を比較したものである。単位水量は、プレーン比表面積の高いセメントほど大きくなっている。また、比表面積のほぼ等しいF40とB40を比較すると、スランプ8cmでは単位水量が等しいものの、スランプ18cmでは分離粉碎のB40の方が大きくなっている。

N 単独と比較すると、プレーン比表面積がほぼ等しい場合には、石灰石微粉末を混合することにより単位水量を削減できることがわかる。

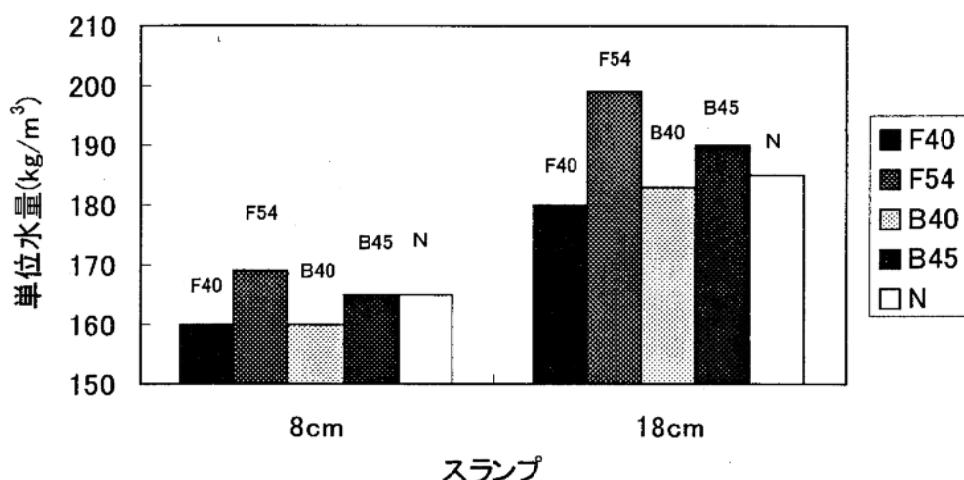


図3.3 単位水量の比較

(3) コンクリートの圧縮強度

図3.4は、セメント水比と圧縮強度の関係を示したものである。また、図3.5は、材齢と圧縮強度の関係を示したものである。

プレーン比表面積のほぼ等しいF40とB40で同一セメント水比における圧縮強度を比較すると、材齢2日および7日では、分離粉碎のB40の方が高くなっているが、材齢28日では、両者の差はほとんど認められなくなっている。また、B40は、材齢7日までは、Nとほぼ同等の強度発現性を示しているが、材齢28日では、Nより低強度となっている。

F54は、いずれの配合および材齢においても、Nとほぼ同等の強度発現性を示している。

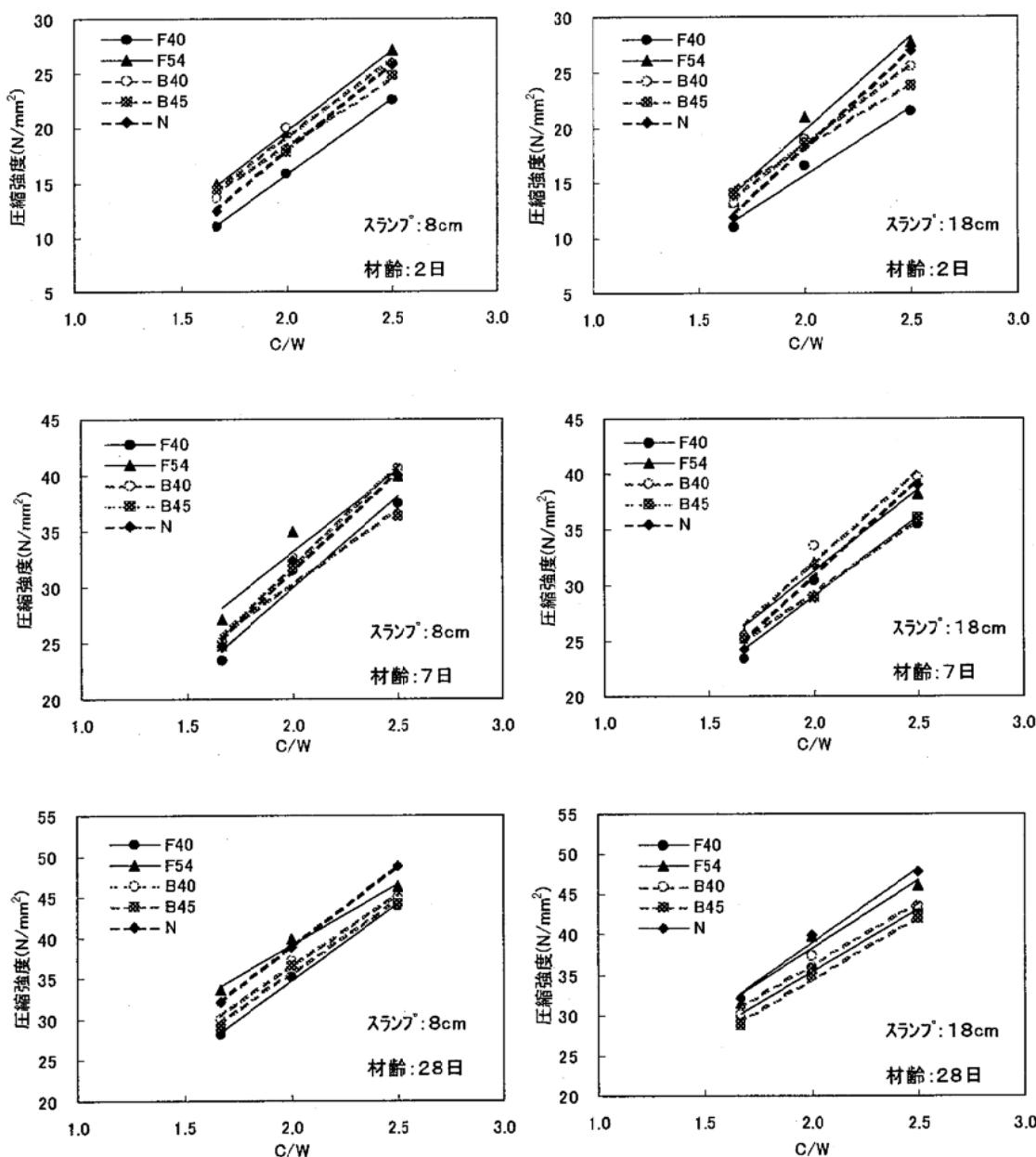


図3.4 セメント水比(C/W)と圧縮強度の関係

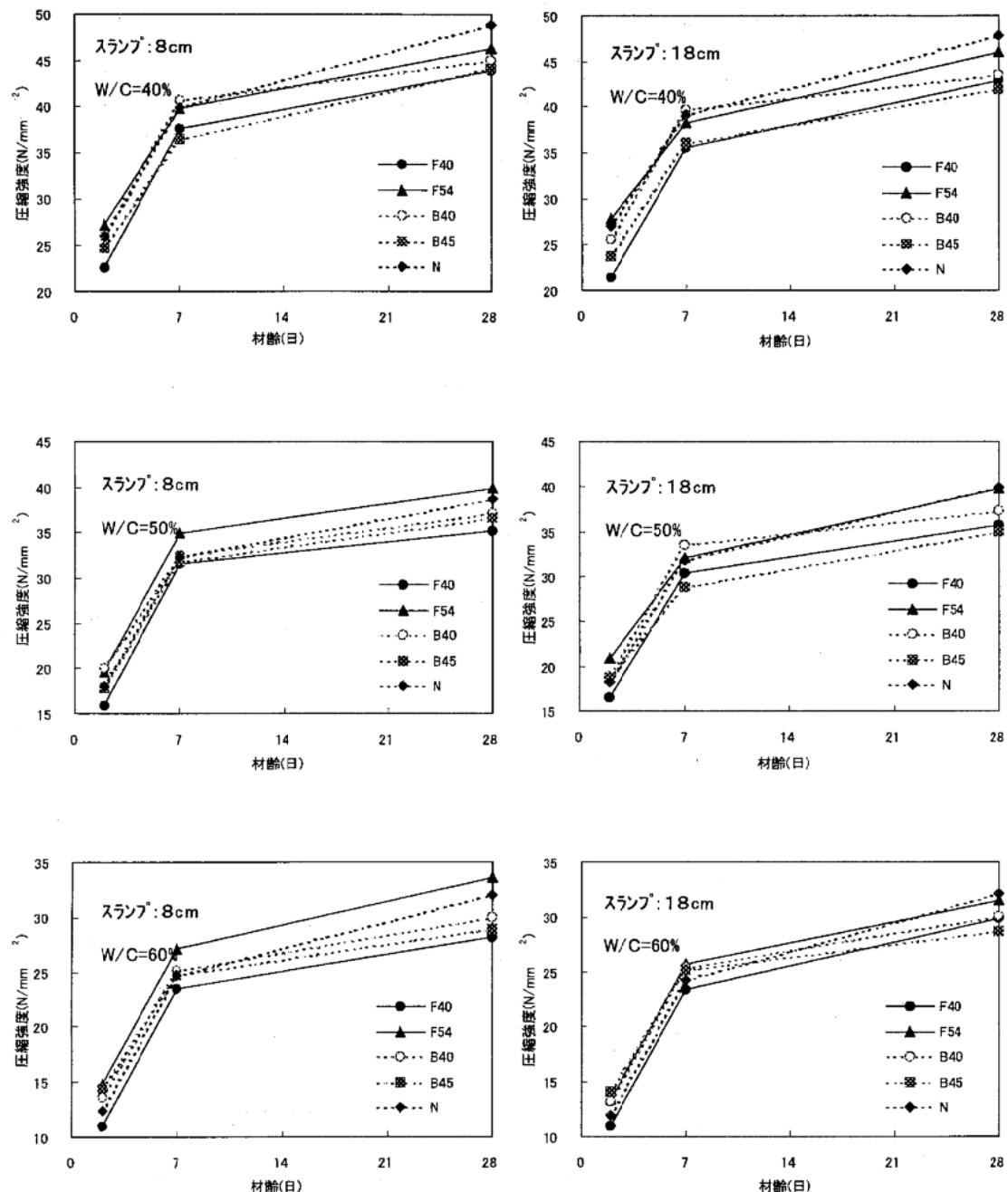


図 3.5 材齢と圧縮強度の関係

3. 3. 4 促進中性化試験

中性化深さの測定結果を付属表に、経時変化を図3.6に示す。

中性化深さと促進中性化期間の平方根との関係は、直線関係で表される。各コンクリートにおける直線の傾き（中性化速度係数と呼ぶ）を水セメント比との関係で表したのが図3.7である。中性化速度係数と水セメント比の関係は直線関係となる。図3.7に示す各直線のY切片（a）と傾き（b）を比較したのが図3.8である。図3.8に示す $-1/a$ およびbは、これらの値が大きいものほど中性化速度係数が大きいことを表している。

図3.8に示すF40とB40を比較すると、これらのbはほぼ等しいものの、 $-1/a$ はF40の方が大きく、この傾向はスランプに拘わらず同じである。このことから、中性化速度係数は分離粉碎方式の方が小さいことが分かる。また、F40とF54、B40とB45の間に一定の傾向が認められないことから分かるように、プレーン比表面積の影響は少ないと考えられる。

図3.9は材齢28日のコンクリートの圧縮強度と中性化速度係数の関係（セメント水比と強度の関係および中性化速度係数と水セメント比の関係から算出した）を示したもので、同一圧縮強度で比較した場合、F40とB40の中性化速度係数は同等となり、石灰石の粉碎・混合方式の影響は少ないようである。一方、F54の中性化速度係数はF40およびB40に比べ大きくなっている。これは同一圧縮強度を得るための水セメント比が他のセメントより高いためと考えられる。

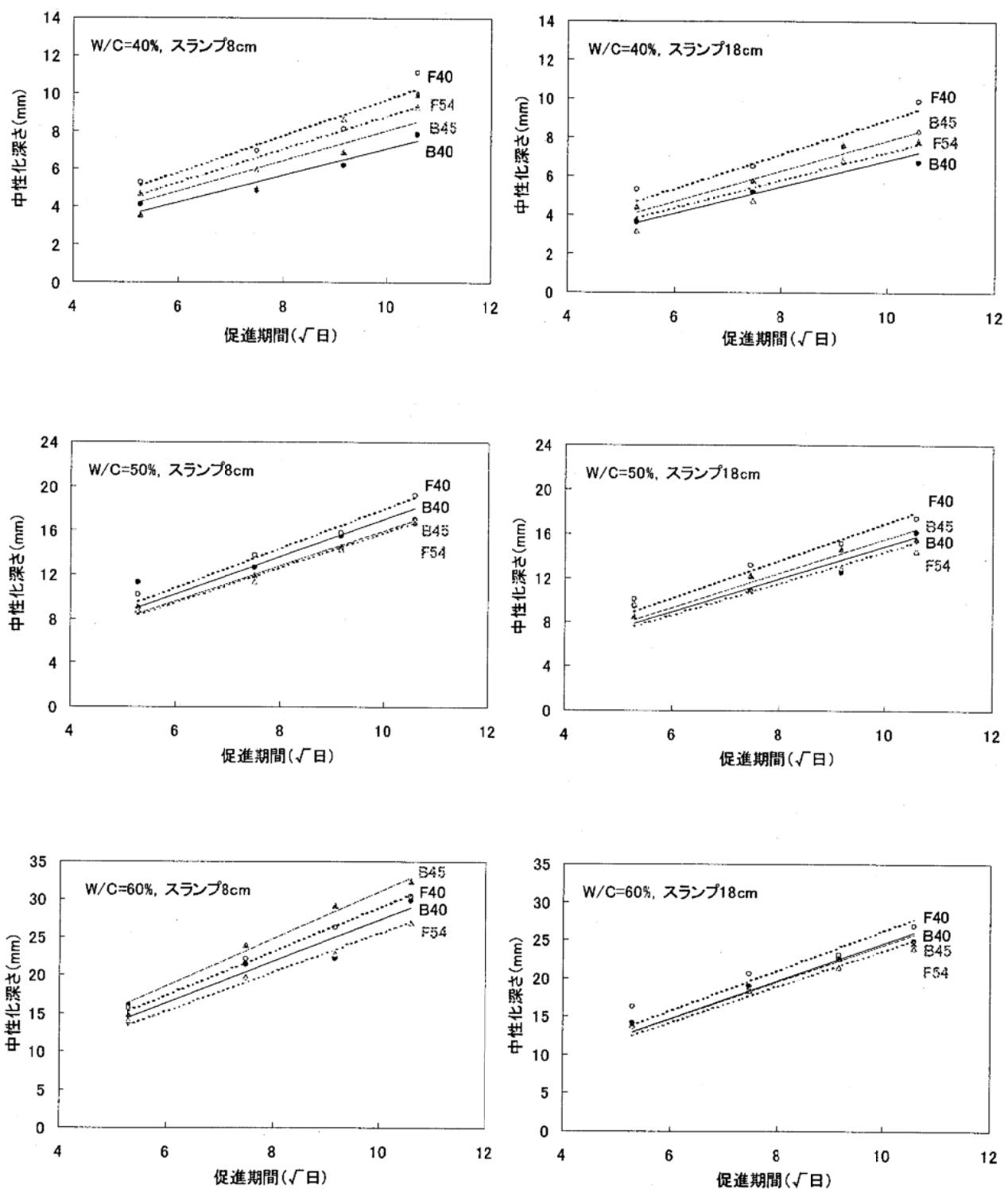


図 3.6 中性化深さの経時変化

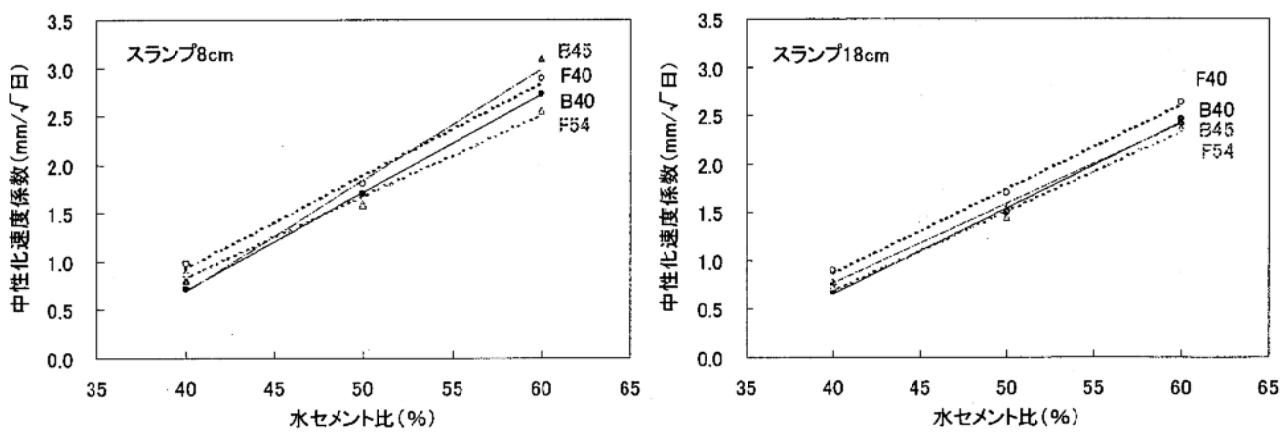


図 3.7 中性化速度係数と水セメント比の関係

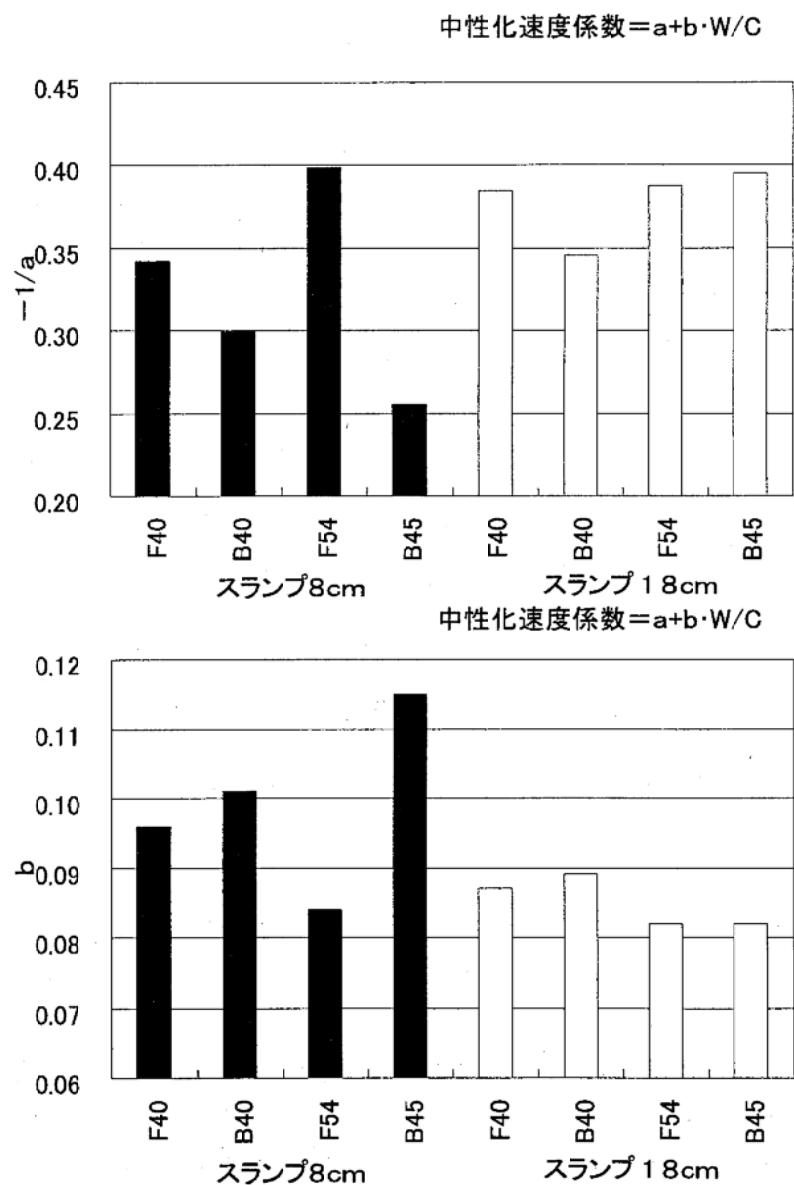


図 3.8 中性化速度係数と水セメント比の関係における直線回帰式の比較

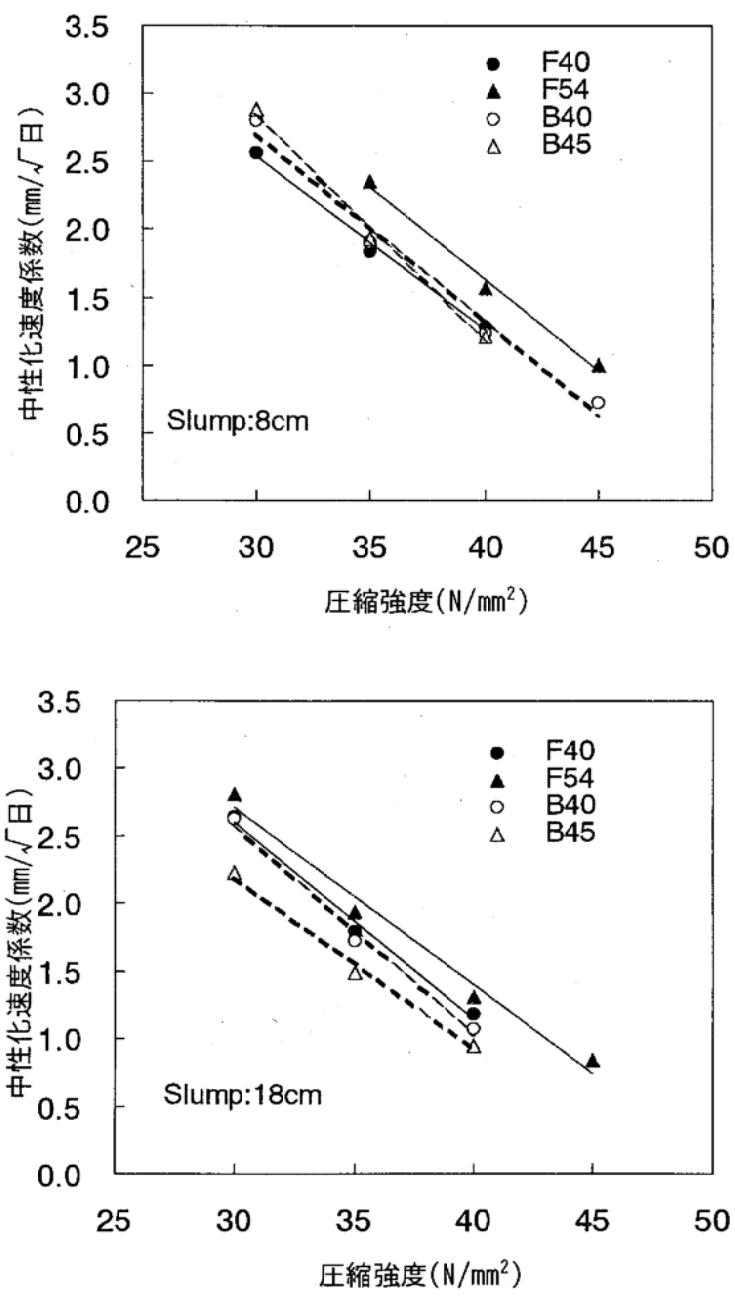


図 3.9 コンクリートの圧縮強度と中性化速度係数の関係

3. 3. 5 凍結融解試験

土木学会規準 (JSCE-G501) に従い行なった凍結融解試験結果から耐久性指数 $DF(\%) = PN/M$ ($P:N$ サイクル時の相対動弾性係数、 $N:P$ が 60% となった時のサイクル数、 P が 60% 以下とならない場合は M サイクル、 M : 規定のサイクル数一本試験では 300 サイクル) を算出し比較したものを図 3.10 に示す。また、相対動弾性係数および質量減少率の変化をそれぞれ図 3.11、図 3.12 に示す。

B40 と F40 を比較すると、60% - 8cm および 50% - 18cm の場合に F40 がやや大きくなっているが、他の水セメント比とスランプの組み合わせを含めた全体で評価すると、耐久性指数に及ぼす石灰石フィラーセメントの粉碎・混合方式の影響は小さいと考えられる。

B45 の場合、他に比べて耐久性指数が小さくなっている。同一水セメント比における圧縮強度、空気量とともに、他のセメントと大差がないが、高粉末度の石灰石粉が凝集しその部分が欠陥となっていることも考えられる。気泡間隔係数や細孔径分布などからの検討も必要と考えられる。

耐凍害性を考慮する場合、水セメント比の上限は B45 以外では 50%、B45 では 40% となる。

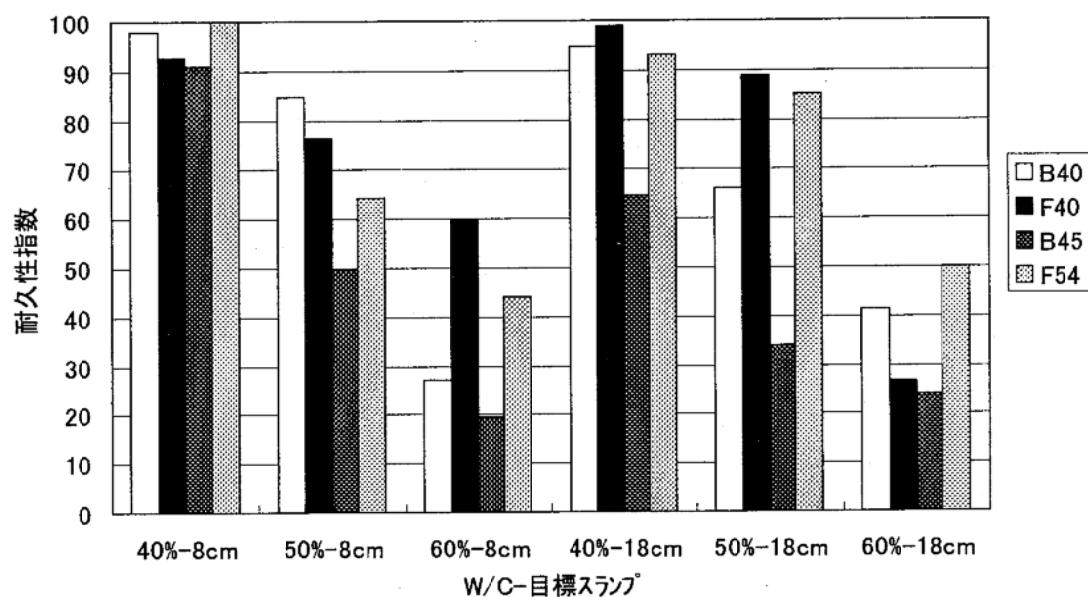


図 3.10 耐久性指数の比較

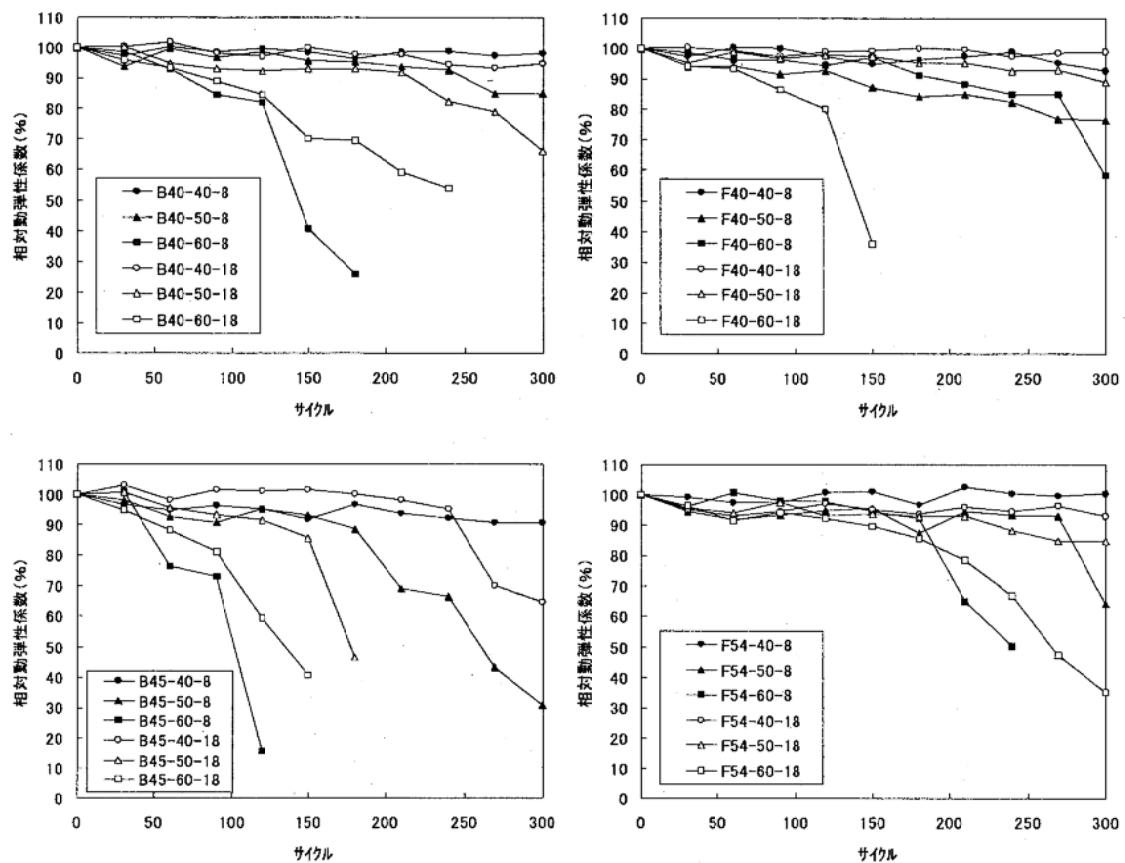


図 3.11 相対動弾性係数の経時変化（凡例：セメント種別-W/C-スランフ[°]）

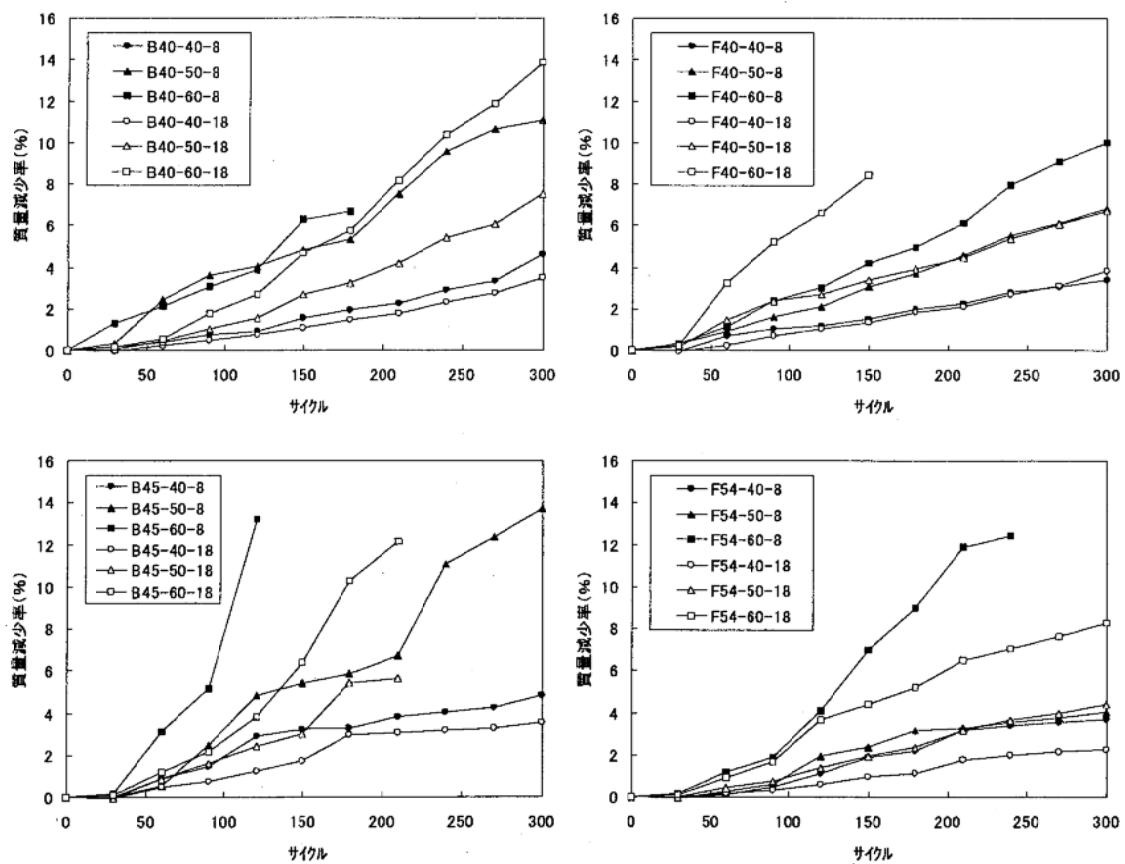


図 3.12 質量減少率（凡例：セメント種別-W/C-スランフ[°]）

3. 3. 6 高流動モルタルの流動性

(1) フレッシュモルタルの変形性・流動性

モルタルの静フロー試験およびVロート試験により変形性・流動性を検討した。

モルタルの試験結果は相対フロー面積比 $\Gamma_m = (F_m/100)^2 - 1$ (F_m : 静フロー値 (mm)) および相対ロート速度比 $R_m = 10/t_m$ (t_m : Vロート流下時間(秒)) で整理し、 Γ_m と R_m の関係を水セメント容積比 V_w/V_p 每に $R_m = A \cdot \Gamma_m^{0.4}$ で近似した。図 3.13 は、 V_w/V_p と各モルタルの係数 $A (= R_m / \Gamma_m^{0.4})$ の関係をセメントごとに直線近似したものである。これは、各セメントを用いたモルタルについて“水による粒子の分散性”を比較したもので、係数 A が大きいほど分散性が高いと評価される。

モルタルが流動を始める際の V_w/V_p (係数 A が 0 の点) に着目すると、F40、B40、B45 および N はほぼ等しく、F54 より小さくなっている。混合粉碎と分離粉碎の差よりはブレーン比表面積の影響が大きい。

一方、モルタルが流動を始めた後の同一 V_w/V_p における分散性は、ブレーン比表面積のほぼ等しい F40 と B40 を比較すると、分離粉碎の B40 の方が高くなっている。また、モルタル流動開始後の分散性は、F54 を除いて何れも N より高くなっている。

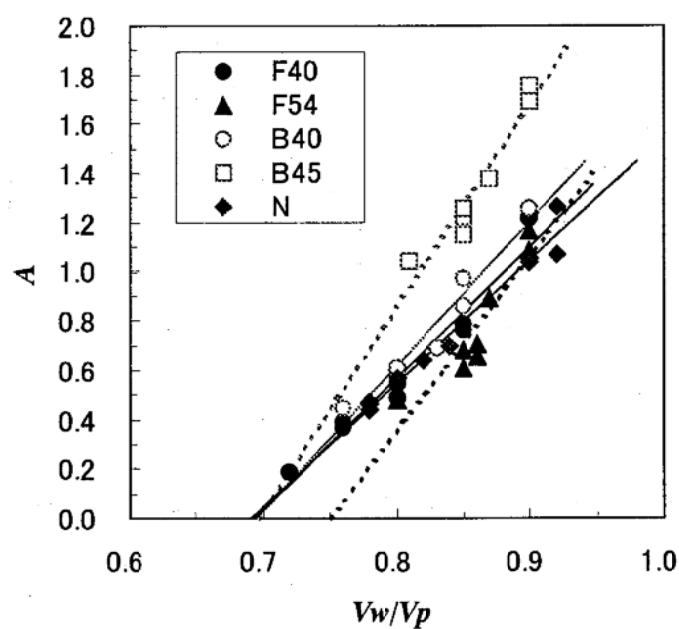


図 3.13 水セメント容積比 V_w/V_p と係数 A の関係

図3.14は、各モルタルの Γ_m/R_m を高性能AE減水剤添加率 SP/V_p との関係で整理し、各セメントごとに直線近似²⁾したものである。これは、各セメントを用いたモルタルについて“高性能AE減水剤による粒子の分散性”を比較したものであり、 Γ_m/R_m が大きいほど分散性が高い評価となる。

モルタルが流動を始める際の SP/V_p は、F40、B40、B45およびNがほぼ等しく、F54はこれらより大きい値である。モルタルが流動を始める SP/V_p も、水による分散性と同様に、分離粉碎と混合粉碎の差は認められない。

一方、モルタルが流動を始めた後の同一 SP/V_p における分散性は、ブレーン比表面積のほぼ等しいF40とB40を比較すると、混合粉碎のF40の方が高いことが認められる。また、F40とB40のモルタル流動開始後の分散性は、Nより高くなっている。また、B45は石灰石の粉末度が高すぎるため石灰石微粉末の分散が不十分になり、特異な傾向を示していると思われる。

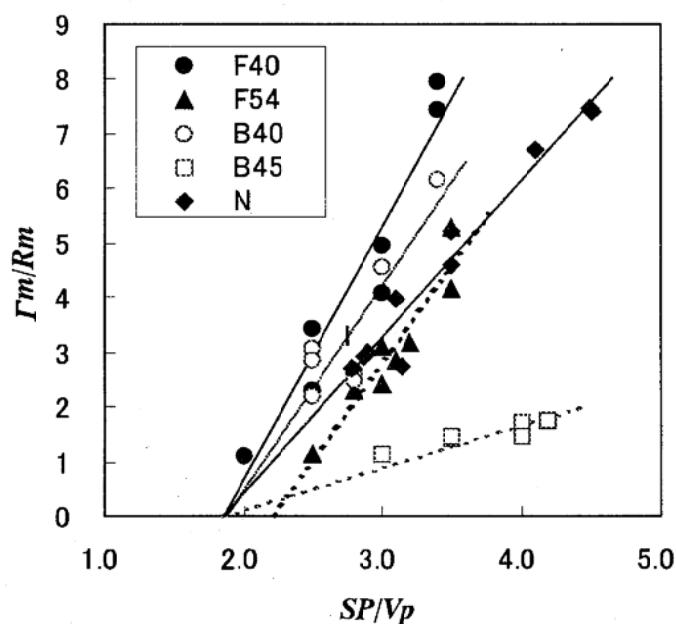


図3.14 高性能AE減水剤添加率 SP/V_p と Γ_m/R_m の関係

(2) 高流動モルタルの自己充填性

相対ロート速度比 R_m が $1 \leq R_m \leq 2$ 、且つ、相対フロー面積比 Γ_m が $3 \leq \Gamma_m \leq 7$ の条件に該当するモルタルにモルタル容積に対して 20% のガラスピーブを混合し、V ロート流下時間を測定した。この V ロート流下時間 (t_{mb}) からガラスピーブ混合モルタルの相対ロート速度比 $R_{mb} = 10/t_{mb}$ を算出した。

図 3.15 は、各セメントを用いたモルタル（細骨材容積比 0.40）の R_{mb}/R_m を比較したものである。混合粉碎と分離粉碎の差はあまり認められない。しかし、粉末度の高い石灰石微粉末を混合した B45 の場合は他に比べて大きな R_{mb}/R_m であった。なお、何れの場合も $R_{mb}/R_m \geq 0.65$ となることから、これらのセメントを用いたコンクリートの自己充填性は十分高いという評価となった。

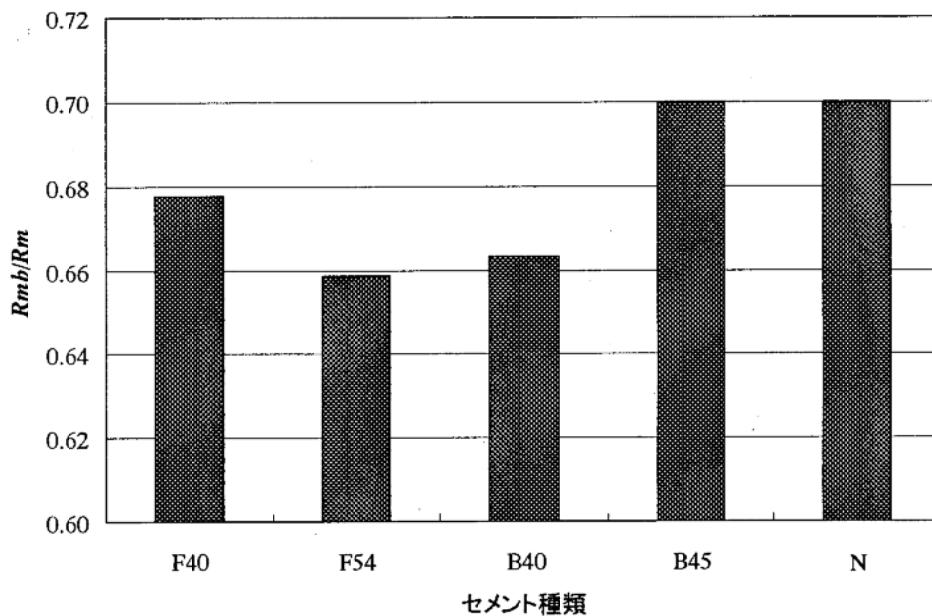


図 3.15 R_{mb}/R_m の比較

3. 4まとめ

- (1) 混合粉碎方式で工場実機により製造した石灰石フィラーセメントは、プレーン比表面積が $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度までの範囲においては、クリンカーが粗粉部分に偏在し易いため分離粉碎方式に比べモルタル強さが低くなつた。プレーン比表面積を $5000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上に高めることによりモルタル強さの向上を図ることができる。石灰石添加率を高めた場合にはプレーン比表面積を高める必要が生じると考えられる。
- (2) 同一セメント水比におけるコンクリートの圧縮強度は、プレーン比表面積が同程度の場合、若材齢では分離粉碎の方が高く、材齢の経過に伴い分離粉碎と混合粉碎の差は小さくなり、材齢28日ではその差はほとんどなくなる。
- (3) 高流動コンクリートに用いるモルタル部分の流動性を水による粒子の分散性と高性能AE減水剤による粒子の分散性で評価した結果、高性能AE減水剤による粒子の分散性は同時粉碎の方が高くなつた。同様の傾向はスランプの大きい普通コンクリートでも認められ、流動性の高いコンクリートほど石灰石の粉碎・混合方式の影響を強く受けるものと考えられる。
- (4) コンクリートの凍結融解作用に対する抵抗性は、石灰石の粉碎・混合方法より水セメント比の影響が大きい。
- (5) コンクリートの中性化速度は同一水セメント比で比較すると分離粉碎の方が若干小さくなっているが、同一強度での比較ではプレーン比表面積が同程度の場合、分離粉碎と混合粉碎の差は小さくなる。
- (6) 分離粉碎方式では、石灰石微粉末のプレーン比表面積を $15000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上に高めても、モルタル・コンクリートの強度増進効果はみられず、石灰石微粉末のプレーン比表面積増加に伴う単位水量の増加および凝集による凍結融解抵抗性の低下等の弊害が生ずる。

参考文献:

- 1)日本コンクリート工学協会, 石灰石微粉末の特性とコンクリートへの量に関するシンポジウム, pp6-7(1998)
- 2)大内雅博ほか,自己充填コンクリート用モルタルの配合設計法,コンクリート工学年次論文集, Vol.19, No.1, pp19-24(1997)

[執筆担当: 本田 優]

付属表 普通コンクリートの配合、圧縮強度、中性化および凍結融解試験の結果

セメント種類	W/C	s/a	単位量(kg/m ³)			AE減水剤(%)	AE剤(%)	スラング(cm)	空気量(%)	圧縮強度(N/mm ²)			中性化深さ(mm)	中性化速度係数	耐久性指数					
			水	セメント	石灰石					2日	7日	28日								
F40	40	43	160	400	—	738	1028	0.25	0.0035	8.2	4.0	22.6	37.5	43.9	5.3	7.0	8.1	11.1	0.97	93
	50	44	160	320	—	785	1049	0.25	0.0040	7.0	4.3	15.9	31.5	35.1	10.2	13.7	15.8	19.1	1.80	77
	60	45	160	266	—	823	1056	0.25	0.0025	9.0	4.5	10.9	23.4	28.1	15.6	22.1	26.3	30.4	2.89	60
F54	40	43	169	423	—	720	1002	0.25	0.0030	7.1	4.4	27.2	39.8	46.3	4.7	6.0	8.7	9.3	0.88	100
	50	44	169	338	—	768	1026	0.25	0.0025	7.5	4.1	19.6	34.9	39.8	8.8	11.3	14.3	17.1	1.58	64
	60	45	169	282	—	806	1034	0.25	0.0030	7.9	4.2	14.8	27.1	33.6	14.1	19.7	22.7	26.9	2.55	44
B40	40	43	160	328	72	738	1028	0.25	0.0035	8.7	4.4	25.9	40.6	44.9	4.1	4.9	6.2	7.9	0.71	98
	50	44	160	262	58	785	1049	0.25	0.0030	7.3	4.2	20.1	32.5	37.1	11.3	12.6	15.5	17.0	1.70	85
	60	45	160	219	48	823	1056	0.25	0.0030	7.7	4.2	13.7	25.2	29.9	16.0	21.4	22.2	29.9	2.73	27
B45	40	43	165	338	74	728	1014	0.25	0.0040	8.5	3.9	24.8	36.4	44.1	3.5	4.9	6.9	10.0	0.80	91
	50	44	165	271	59	775	1036	0.25	0.0030	8.6	4.5	17.8	31.8	36.6	9.2	11.9	14.5	16.7	1.60	50
	60	45	165	225	50	813	1044	0.25	0.0050	8.1	4.4	14.4	24.7	28.9	14.9	23.9	29.2	32.3	3.10	19
NC	40	43	165	413	—	732	1019	0.25	0.0025	7.1	4.1	25.8	39.9	48.8	—	—	—	—	—	—
	50	44	165	330	—	778	1041	0.25	0.0020	8.8	4.8	18.1	32.3	38.7	—	—	—	—	—	—
	60	45	165	275	—	816	1048	0.25	0.0020	8.5	4.8	12.4	24.7	32.0	—	—	—	—	—	—
F40	40	49	180	449	—	796	870	0.25	0.0025	18.1	4.5	21.4	35.5	42.9	5.3	6.5	7.5	9.9	0.89	99
	50	50	180	359	—	850	893	0.25	0.0020	18.1	4.1	16.6	30.4	35.8	10.1	13.1	15.1	17.4	1.69	89
	60	51	180	300	—	892	899	0.25	0.0020	18.8	3.8	10.9	23.3	29.8	16.2	20.6	23.1	26.8	2.63	27
F54	40	49	199	495	—	723	857	0.25	0.0050	17.5	3.9	27.7	38.2	46.0	3.2	4.7	6.9	8.4	0.73	93
	50	50	199	396	—	778	885	0.25	0.0050	18.7	3.8	20.9	32.1	39.7	9.6	10.9	12.9	14.5	1.44	85
	60	51	199	332	—	819	896	0.25	0.0100	19.2	4.1	13.3	25.7	31.5	13.8	18.3	21.5	24.0	2.36	50
B40	40	49	183	375	82	788	862	0.25	0.0015	18.4	3.8	25.5	39.7	43.5	3.6	5.2	6.7	6.7	0.68	95
	50	50	183	300	66	842	885	0.25	0.0015	18.6	3.7	18.9	33.5	37.3	9.4	10.8	12.5	16.2	1.49	66
	60	51	183	250	55	885	894	0.25	0.0020	18.7	3.8	13.2	25.4	30.1	14.1	19.0	22.6	24.9	2.45	41
B45	40	49	190	389	86	757	861	0.25	0.0015	17.6	4.1	23.8	36.0	42.0	4.4	5.8	7.6	7.8	0.78	64
	50	50	190	312	68	811	887	0.25	0.0025	18.9	4.4	18.6	28.9	34.9	8.5	12.2	14.7	15.5	1.55	34
	60	51	190	260	57	854	897	0.25	0.0030	17.9	4.0	14.1	25.2	28.7	13.9	18.6	22.6	24.7	2.43	24
NC	40	49	185	463	—	789	863	0.25	0.0020	17.4	4.2	27.0	39.1	47.7	—	—	—	—	—	—
	50	50	185	370	—	843	885	0.25	0.0015	19.3	4.2	18.3	31.8	39.9	—	—	—	—	—	—
	60	51	185	308	—	885	893	0.25	0.0015	19.3	3.9	11.9	24.2	32.1	—	—	—	—	—	—

4. 実機で混合粉碎したドロマイト質石灰石フィラーセメントを使用した モルタル、コンクリートの性状

4. 1はじめに

石灰石微粉末を混合したコンクリートおよび石灰石フィラーセメントの性能の検討にあたっては、炭酸カルシウム含有率の高い石灰石が使用された例が多く、ドロマイト質石灰石を混合材とした例はない。ドロマイト質石灰石中に含まれるマグネシウムは、炭酸マグネシウムであり、セメント中の遊離マグネシウムのように、硬化体の膨張破壊の原因とはならない。一方、欧州においてポルトランド石灰石セメントに大量に使用されている添加材用石灰石の品質は、EN197-1に炭酸カルシウム 75%以上と規定されている。

我が国では良質の石灰石が多く産するが、有限な資源である高純度の石灰石を温存するため、ドロマイト質石灰石を石灰石フィラーセメント用混合材として使用することについても検討しておく必要がある。

ここでは、ドロマイト質石灰石を添加し工場実機仕上ミルにより混合粉碎した石灰石フィラーセメントの性状を調べ、炭酸カルシウム含有率 95%以上の石灰石を添加した石灰石フィラーセメントと比較検討した。

4. 2実験

ドロマイト質石灰石を添加し混合粉碎した石灰石フィラーセメントを調製し、化学分析、物理試験およびコンクリートによる各種試験を実施した。

4. 2. 1サンプルの調製

3章と同様、工場実機仕上ミルを用いて混合粉碎により石灰石フィラーセメントを調製した。使用した石灰石はドロマイト質および炭酸カルシウム 95%以上の石灰石の 2種類であり、石灰石混入率は 15%とした。粉碎に使用した実機仕上ミルは 3章に記載したものと同一設備である。

調製したサンプルの略記号は以下の通りである。

LFC : 石灰石フィラーセメント

DLFC : ドロマイト質石灰石フィラーセメント

NC : 混合材無添加普通ポルトランドセメント

LS : 炭酸カルシウム 95%以上の石灰石

DLS : ドロマイト質石灰石

4. 2. 2実験項目

(1) 化学組成、モルタル強さ、凝結および粉末度

石灰石フィラーセメントおよび普通ポルトランドセメントの化学組成は JIS R 5202-1999「セメントの化学分析方法」により、モルタル強さ、凝結および粉末度は JIS R 5201-1997「セメントの物理試験方法」により測定した。また、LFC および DLFC の石灰石混入率を TG-DTA の測定値から算出した。

(2) 普通コンクリート

a. コンクリートの配合試験

水セメント比 45、55 および 65% の各コンクリートの配合は、スランプが 12 ± 1.5 cm、空気量が $4.5 \pm 1\%$ を満足するように、NC を用いて試し練りを行ない決定した。なお、AE 減水剤添加量はセメント質量に対して 0.25%とした。LFC および DLFC のコンクリート配合は、決定した NC の各配合と同一とした。したがって、これらのコンクリートのスランプは必ずしも 12 ± 1.5 cm を満足しない。なお、空気量は AE 助剤により $4.5 \pm 1\%$ に調整した。使用した細骨材、粗骨材および AE 減水剤は 3 章で使用したものと同一である。

コンクリートの配合試験により材齢 28 日圧縮強度で 30 および 50N/mm^2 程度が得られた配合についてフレッシュコンクリートのブリーディング、凝結時間を測定した。また、硬化後のコンクリートについて乾燥収縮、凍結融解、促進中性化および塩化物イオン浸透性の試験を実施した。

b. 圧縮強度試験

コンクリートの配合試験を実施した各配合のコンクリートについて材齢 2,7 および 28 日の圧縮強度を測定した。

c. ブリーディング試験

フレッシュコンクリートのブリーディング率を JIS A 1123-1997「コンクリートのブリーディング試験方法」に準じて測定した。

d. 凝結時間の測定

フレッシュコンクリートの凝結時間を JIS A 6204-2000 付属書 1「コンクリートの凝結時間試験方法」に準じて測定した。

e. 乾燥収縮の測定

コンクリートの乾燥収縮を JIS A 1129-1993「モルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法」に準じて測定した。

f. 凍結融解試験および促進中性化試験

3 章と同一条件で凍結融解試験および促進中性化試験を実施した。

g. 塩化物イオン促進浸透性試験(電気泳動法)

図 4.1 に示す装置を用いて電気泳動現象を支配的な起動力とする塩化物イオンの促進浸透試験を行なった。

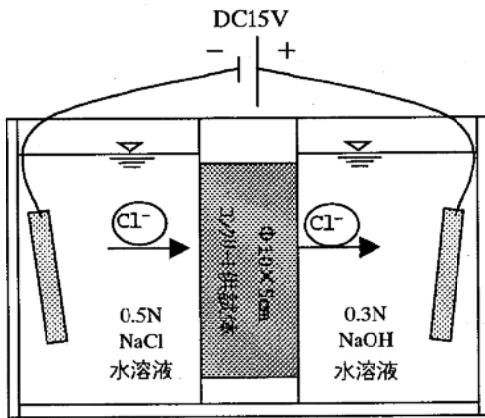


図 4.1 塩化物イオン促進浸透性試験装置

4. 3 実験結果

4. 3. 1 ドロマイト質石灰石フィラーセメントの化学的性状および物理的性状

LFC、DLFC、NC、LS および DLS の化学分析結果を表 4.1 に、LFC、DLFC および NC の物理試験結果を表 4.2 に示す。

表 4.1 セメントおよび石灰石の化学分析結果

試料名 (記号)	化 学 成 分 (%)														
	ig. loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	R ₂ O
LFC	7.04	0.12	18.21	4.52	2.32	62.95	1.51	1.76	0.21	0.14	0.11	0.23	0.54	99.66	0.59
DLFC	6.08	0.50	19.13	4.54	2.15	61.46	2.72	1.96	0.27	0.19	0.08	0.22	0.59	99.89	0.61
NC	0.39	0.07	21.23	5.32	2.70	64.53	1.60	1.95	0.25	0.18	0.11	0.28	0.58	99.19	0.66
LS	43.13	-	0.41	0.14	0.05	54.32	0.94	0.00	-	0.01	-	0.00	0.01	99.01	0.01
DLS	44.23	-	1.96	0.46	0.33	42.93	8.84	0.19	-	0.05	-	0.08	0.08	99.15	0.13

表 4.2 セメントの物理試験結果

試料名 (記号)	密 度 (g/cm ³)	粉 末 度		凝 結			安定性 バット法	水 和 热 (J/g)	モルタル圧縮強さ (N/mm ²)				
		45μ R	ブレーン	水量(%)	始発	終結			7d	28d	2d	3d	7d
LFC	3.10	10.2	4020	26.7	2.45	3.43	良	334	380	19.6	26.5	40.2	53.1
DLFC	3.11	11.0	3500	27.6	2.45	3.50	良	-	-	21.2	27.1	37.9	47.8
NC	3.17	5.7	3510	28.0	2.05	3.07	良	363	415	21.4	29.1	47.4	66.2

DLFC は、酸化マグネシウムの含有量が高くなっているが、炭酸マグネシウムの形態で存在しているため、セメントの安定性試験結果に問題はみられなかった。また、石灰石混入率は LFC が 15.5%、DLFC が 14.5% であった。

LFC および DLFC のブレーン比表面積は、表 4.2 に示すように DLFC の方が約 500cm²/g 低くなってしまっており、この影響で材齢 28 日のモルタル強さは、DLFC の方が 10%程度低いが、材齢 2 日の強さは、LFC よりも高く、NC と同等である。LFC および DLFC を欧州規格の強度区分にあてはめると、LFC は 32.5N、32.5R、42.5N、52.5N クラスに、DLFC は 32.5N、32.5R、42.5N クラスに相当する。

4. 3. 2 普通コンクリートの配合

コンクリートの配合試験結果を表 4.3 に示す。

表 4.3 コンクリートの配合、スランプおよび圧縮強度

セメント 記号	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				AE減水剤 (C × %)	AE助剤 (C × %)	スランプ [°] (cm)	圧縮強度(N/mm ²)		
			W	C	S	G				2日	7日	28日
LFC	42.5	47	170	400	798	945	0.25	0.0010	11.5	20.0	39.6	47.2
	45.0	47	170	378	798	945	0.25	0.0010	12.2	19.8	38.2	46.3
	55.0	48	170	309	842	959	0.25	0.0010	11.7	14.3	31.1	37.4
	63.7	48	170	267	877	959	0.25	0.0015	12.5	8.4	20.7	28.9
	65.0	49	170	262	879	961	0.25	0.0010	10.0	9.3	19.6	28.6
DLFC	38.7	46	170	439	758	935	0.25	0.0020	13.8	23.2	36.5	46.4
	45.0	47	170	378	798	945	0.25	0.0010	14.5	18.6	32.3	40.8
	55.0	48	170	309	842	959	0.25	0.0010	13.2	10.8	23.1	29.3
	65.0	49	170	262	879	961	0.25	0.0010	12.0	5.4	17.1	23.1
NC	45.0	47	170	378	802	950	0.25	0.0010	11.3	21.8	41.0	52.4
	47.1	47	170	361	802	950	0.25	0.0010	12.5	18.1	38.5	48.7
	55.0	48	170	309	845	962	0.25	0.0010	12.8	14.2	31.5	42.2
	65.0	49	170	262	882	964	0.25	0.0010	12.0	9.3	22.2	33.2
	71.0	49	170	239	908	955	0.25	0.0010	9.5	6.7	15.5	26.7

材齢 28 日の圧縮強度が 50N/mm²程度になる配合(以下 50N/mm²配合とする)の水セメント比は LFC で 42.5%、DLFC で 38.7%、NC で 47.1%、30N/mm²程度の圧縮強度が得られる配合(以下 30N/mm²配合とする)の水セメント比は LFC で 63.7%、DLFC で 55.0%、NC で 71.0%となつた。

4. 3. 3 ブリーディング

LFC、DLFC および NC の 30N/mm²配合および 50N/mm²配合のフレッシュコンクリートについて測定したブリーディング率を図 4.2 に示す。

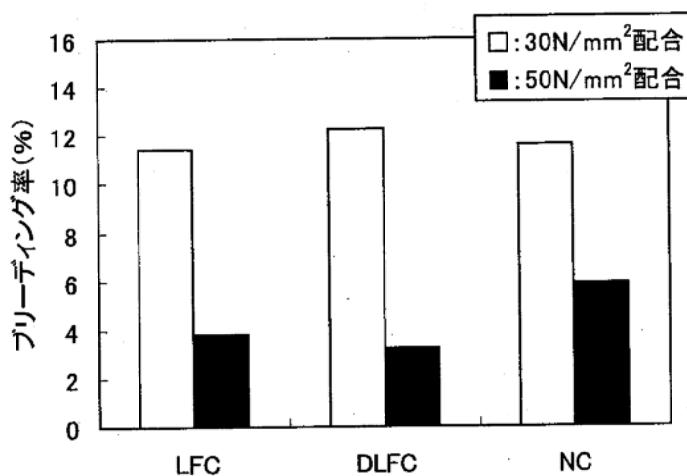


図 4.2 フレッシュコンクリートのブリーディング率

30N/mm²配合では、LFC と NC は同等で、DLFC はやや高目の値になつてゐる。50N/mm²配合では、石灰石を添加した LFC、DLFC の方が NC に比べブリーディング率は低くなつてゐる。石

灰石微粉末をセメントに対し内割り置換した場合、石灰石の添加量の増加に伴いコンクリートのブリーディング率が低下することが報告されている。これまでコンクリートに使用されてきた石灰石微粉末はセメントよりも細かいものが一般的で、本実験で調製した DLFC のように石灰石が混入されたセメントで普通ポルトランドセメントと同程度のプレーン比表面積の場合、セメントクリンカー部分の粉末度が低くなることと、石灰石部分も粗粒分が多くなりフィラー効果が低下するため水セメント比の高い場合に、ブリーディングが増加するものと考えられる。

4. 3. 4 凝結

LFC、DLFC および NC の 30N/mm^2 配合および 50N/mm^2 配合のフレッシュコンクリートについて測定した始発凝結時間を図 4.3 に示す。 30N/mm^2 配合では、LFC、DLFC の凝結時間は NC より若干長くなり、 50N/mm^2 配合では、逆に NC に比べ LFC、DLFC の方が短くなっている。水セメント比が高い場合には、セメントクリンカー部分の粉末度が低い程、凝結時間は長くなる傾向であるが、その差は大きなものではない。

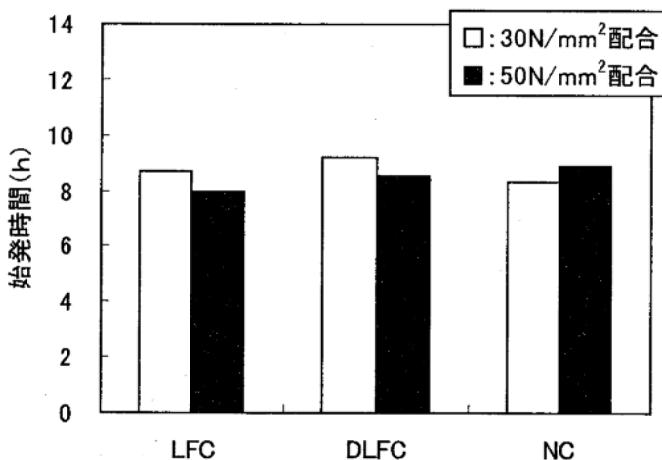


図 4.3 フレッシュコンクリートの凝結時間

4. 3. 5 乾燥収縮

乾燥期間 25 週までの乾燥収縮ひずみの変化を図 4.4 に示す。また、乾燥期間 25 週における水セメント比と乾燥収縮ひずみの関係を図 4.5 に示す。いずれのセメントも水セメント比の違いが、乾燥収縮ひずみに及ぼす影響は小さく、その中で、DLFC の乾燥収縮ひずみは LFC、NC よりも若干小さい。

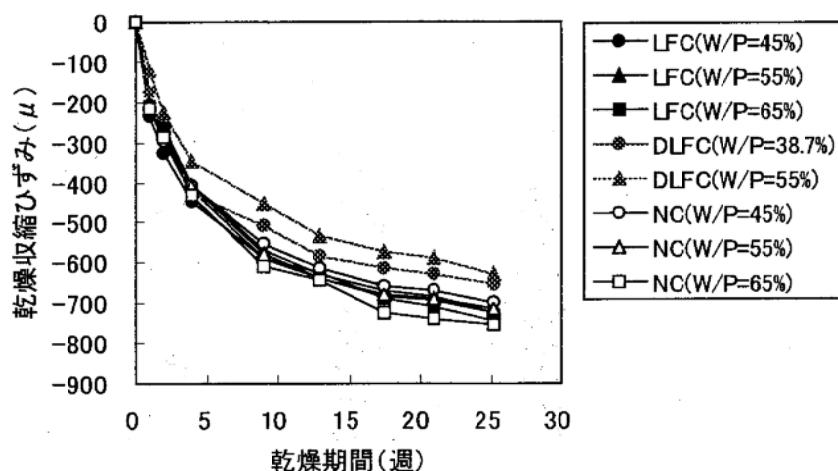


図 4.4 乾燥収縮ひずみの経時変化

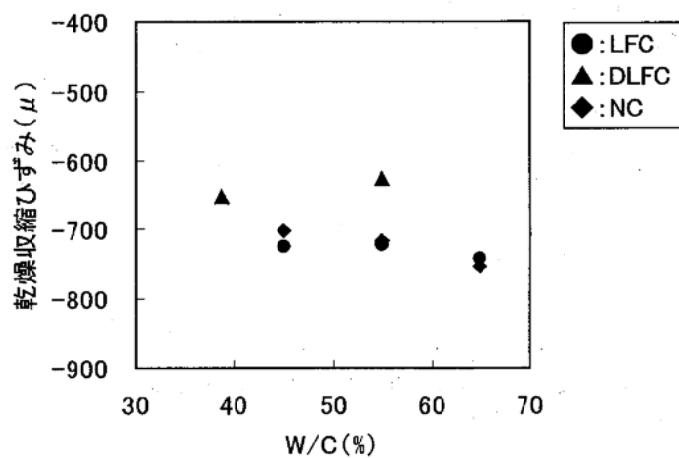


図 4.5 水セメント比と乾燥収縮ひずみの関係

4. 3. 6 凍結融解

凍結融解試験結果から3章に示す式により算出した耐久性指数とセメントの種類およびコンクリートの配合との関係を図4.6に示す。また、相対動弾性係数および質量減少率の経時変化をそれぞれ図4.7および図4.8に示す。50N/mm²配合ではどのセメントも耐久性指数が80%以上で良好な耐凍結融解抵抗性を示したのに対し、30N/mm²配合では凍結融解100サイクル以下で相対動弾性係数は60%以下となった。3章における実験結果と同様、耐凍害性を考慮すると石灰石フライセメントを使用したコンクリートの水セメント比の上限値は50%程度になると考えられる。

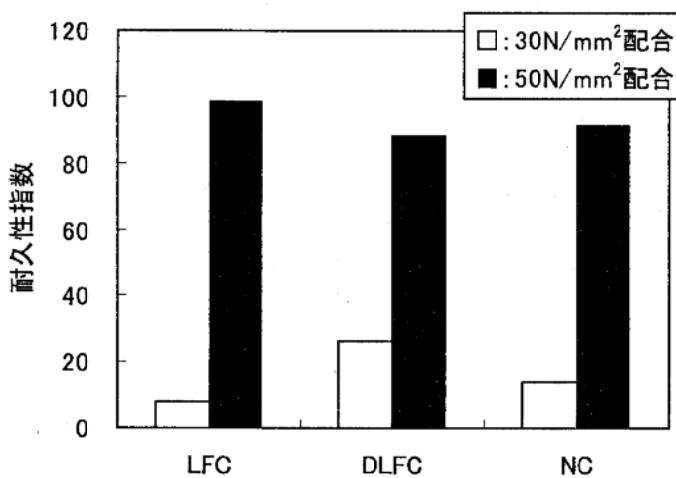


図 4.6 耐久性指数とセメントの種類およびコンクリートの配合の関係

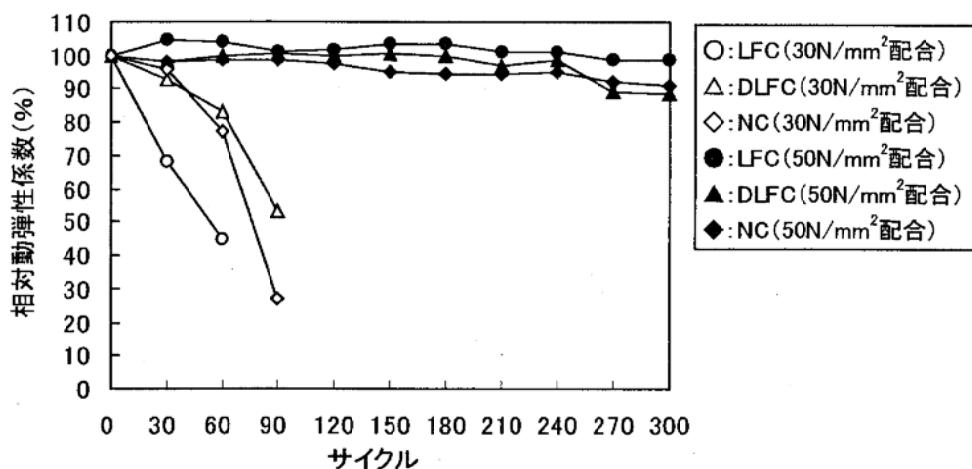


図 4.7 相対動弾性係数の経時変化

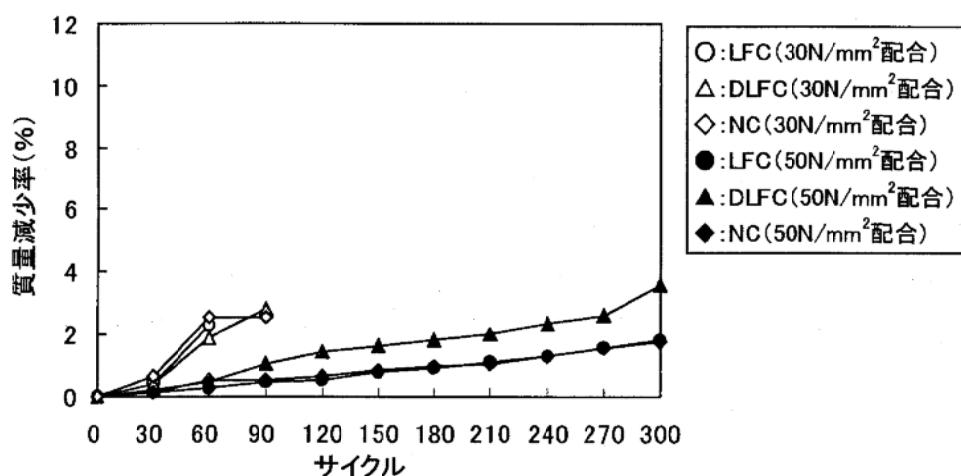


図 4.8 質量減少率

4. 3. 7 促進中性化試験

中性化深さの経時変化を図4.9に、3章と同様の手順で求めた中性化速度係数とコンクリートの材齢28日圧縮強度と水セメント比の関係をそれぞれ図4.10および図4.11に示す。図4.10に示す各セメントの直線の傾きはモルタル強さの低いセメントほど小さくなる傾向が見られる。これは、コンクリート強度が 30N/mm^2 以下の範囲では、モルタル強さの低い石灰石フィラーセメントの方が同一強度のコンクリートの中性化を抑制することができる事を示している。一方、コンクリート強度が 40N/mm^2 を超える範囲では、低モルタル強さのセメントを使用した場合の方が中性化の進行は早くなる。

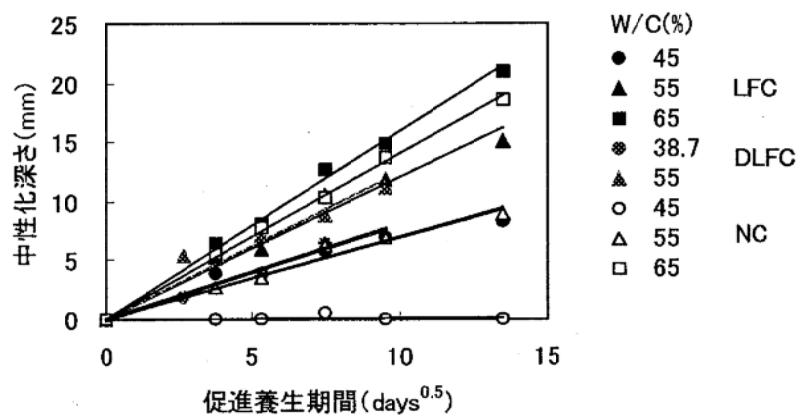


図4.9 中性化深さの経時変化

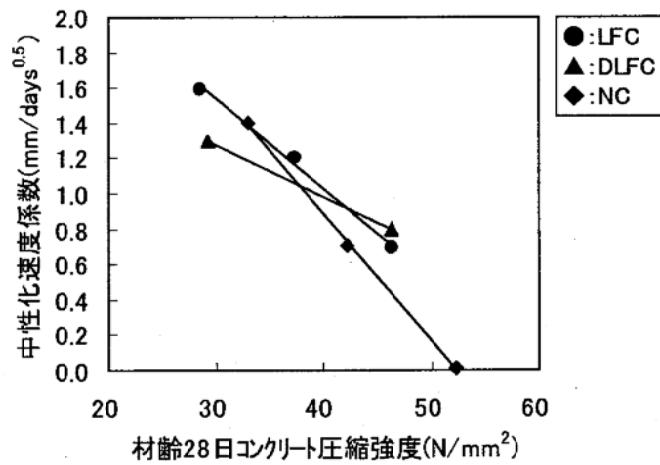


図4.10 コンクリートの圧縮強度と中性化速度係数の関係

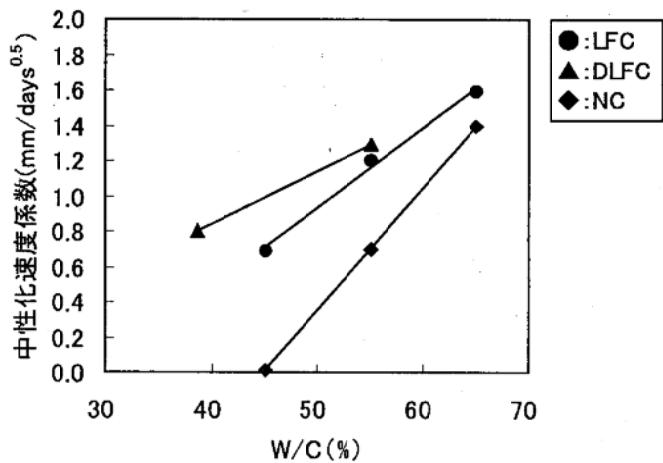


図 4.11 水セメント比と中性化速度係数の関係

4. 3. 8 塩化物イオンの拡散

急速塩化物イオン透過性試験の試験結果から式 4.1 により求めた塩化物イオンの拡散係数とコンクリートの圧縮強度の関係を図 4.12 に示す。セメントの種類に係わらず、コンクリート圧縮強度の増加に伴い拡散係数は小さくなる。また、30N/mm²配合では NC、LFC、DLFC の順に拡散係数が小さくなっていること、同一強度を得るための水セメント比が NC、LFC、DLFC の順に低下していることと対応していると考えられる。

$$D_{cl} = \frac{J_{cl}RT\lambda}{Z_{cl}FaC_{cl}(\Delta E - \Delta Ec)} \quad (\text{式4.1})$$

D_{cl} : 塩化物イオン拡散係数(cm²/s)

J_{cl} : 定常状態における塩化物イオンのフラックス(mol/(cm²·s))

R : 気体定数(=8.3J/(mol·K))

T : 絶対温度(K)

λ : 供試体厚さ(cm)

Z_{cl} : 塩化物イオンの電荷(=1)

Fa : ファラデー定数(96490C/mol)

C_{cl} : 陰極側溶液の塩化物イオン濃度(=0.51mol/L)

ΔE : 電位差(V)

ΔEc : 電極における接触電位(V)

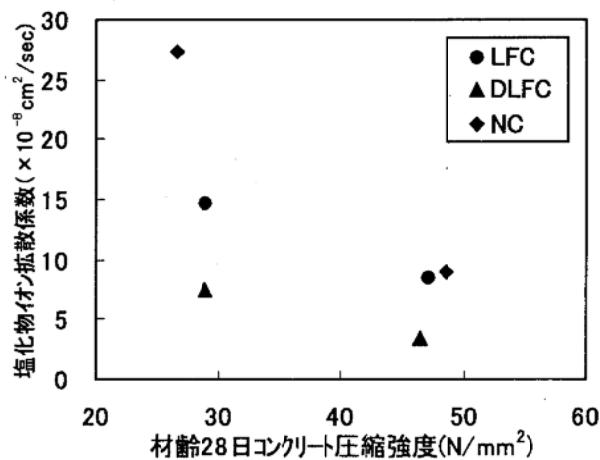


図 4.12 コンクリートの圧縮強度と塩化物イオン拡散係数の関係

4. 4まとめ

- (1) ドロマイト質石灰石を添加・混合粉碎して調製した石灰石フィラーセメント(DLFC)の安定性は良好で、コンクリートの諸物性にも影響のないことが確認され、ドロマイト質石灰石を石灰石フィラーセメントに使用しても問題の無いことが確認された。
- (2) コンクリートのブリーディング率は 30N/mm^2 配合においては石灰石フィラーセメント方が普通ポルトランドセメントより増加し、 50N/mm^2 配合では逆の傾向となった。
- (3) コンクリートの凝結時間および凍結融解抵抗性は、コンクリートの圧縮強度を同等とした場合、石灰石フィラーセメントと普通ポルトランドセメントは同等である。
- (4) コンクリートの中性化速度は、コンクリートの圧縮強度が 40N/mm^2 より高い範囲においては石灰石フィラーセメントの方が普通セメントより早く、一方、 30N/mm^2 程度では、石灰石フィラーセメントの方が中性化速度は遅い。モルタル強さの低い石灰石フィラーセメントを使用することにより、同一強度のコンクリートであれば中性化を遅くできる。
- (5) 塩化物イオンの拡散係数は、セメントの種類に係わらず、コンクリート圧縮強度の増加に伴い低下し、コンクリート圧縮強度が 30N/mm^2 程度では石灰石フィラーセメントの方が普通ポルトランドセメントより拡散係数が小さい。
- (6) 石灰石フィラーセメントのブレーン比表面積を $3000\sim3500\text{cm}^2/\text{g}$ 程度まで下げるこにより 32.5 クラスのセメントの製造が可能である。

参考文献：

- 1) 土木学会コンクリート委員会腐食防食小委員会：鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向(その 2)，コンクリート技術シリーズ，No.40，103-182(2000)

[執筆担当：本田 優]

<参考資料>

石灰石フィラーセメント標準情報(TR)案

標準情報（TR）案
石灰石フィラーセメント
Limestone filler cement

目次

序文	1
1. 適用範囲	1
2. 引用規格	1
3. 種類	1
4. 品質	1
5. 原材料	2
5.1 クリンカー	2
5.2 石灰石	2
5.3 少量添加成分	2
5.4 せっこう	2
6. 製造方法	3
7. 試験	3
8. 検査	3
9. 包装	3
10. 表示	3
11. 報告	3
解説	解 1

標準情報 (TR) 案
石灰石フィラーセメント
Limestone filler cement

序文 この標準情報 (TR) は、石灰石フィラーセメント、すなわち 6 質量%以上 35 質量%以下の石灰石を含むセメントで、欧州規格 (EN197-1:2000) でいうポルトランド石灰石セメント (Portland - limestone cement) に関するものである。かかる石灰石フィラーセメントの品質規格の早期公開ならびに正しい位置付けの明確化を目的に、標準情報として制定するものである。

1. 適用範囲 この標準情報 (TR) は、石灰石フィラーセメントについて規定する。

2. 引用規格および試験方法 次に掲げる規格および試験方法は、この標準情報 (TR) に引用されることによってこの規格の一部を構成する。これらの引用規格および試験方法は、その最新版を適用する。

JIS A 6201 コンクリート用フライアッシュ

JIS M 8850 石灰石分析法

JIS R 5201 セメントの物理試験方法

JIS R 5202 ポルトランドセメントの化学分析方法

JIS R 5210 ポルトランドセメント

JIS R 5211 高炉セメント

JIS R 5212 シリカセメント

JIS R 9151 セメント用天然せっこう

JIS Z 1505 セメントクラフト紙袋

JCAS I-03 ポルトランドセメントの蛍光X線分析方法 (セメント協会標準試験方法)

3. 種類 石灰石フィラーセメントの種類は、圧縮強さのクラスによって表1の4種類とする。

表1 石灰石フィラーセメントの種類

種類
32.5N
32.5R
42.5N
42.5R

4. 品質 石灰石フィラーセメントの品質は、7.によって試験し、表2、表3及び表4の規定に適合しなければならない。

表2 圧縮強さ

(単位: N/mm²)

種類 材齢	32.5N	32.5R	42.5N	42.5R
2d	—	10.0 以上	10.0 以上	20.0 以上
7d	16.0 以上	—	—	—
28d	32.5 以上 52.5 以下	32.5 以上 52.5 以下	42.5 以上 62.5 以下	42.5 以上 62.5 以下

表3 物理的品質

項目		品質
密度 g/cm ³ ⁽¹⁾		-
比表面積 cm ² /g		2500以上
凝結	始発 min	60以上
	終結 h	10以下
安定性 ⁽²⁾	バット法	良
	ルシャテリエ法 mm	10以下

注(1) 測定値を報告する。

(2) 安定性の測定は、JIS R 5201の本体のバット法
又は同規格の附屬書1のルシャテリエ法による。

表4 化学的品質

項目	品質
酸化マグネシウム %	5.0以下
三酸化硫黄 %	3.0以下
全アルカリ ⁽¹⁾ %	0.75以下
塩化物イオン %	0.02以下

注(1) 全アルカリは化学分析の結果から、次の式によつて算出し、小数点以下2けたに丸める。

$$R_2O_{eq} = Na_2O + 0.658K_2O$$

ここに、

R_2O_{eq} : 石灰石フィラーセメント中の全アルカリの含有率 (%)

Na_2O : 石灰石フィラーセメント中の酸化ナトリウムの含有率 (%)

K_2O : 石灰石フィラーセメント中の酸化カリウムの含有率 (%)

5. 原材料

5.1 クリンカー クリンカーは、JIS R 5210に規定するクリンカーを用いる。

5.2 石灰石 石灰石は表5の品質を満たすものを用いることを推奨する。

表5 石灰石の品質

品質	規定値
$CaCO_3$ ⁽¹⁾ %	90以上
MgO ⁽²⁾ %	5以下
SO_3 ⁽³⁾ %	0.5以下
Al_2O_3 ⁽⁴⁾ %	1.0以下

注(1) $CaCO_3$ 含有率は、JIS M 8850により定量したCaO含有率を用いて、次式により算出する。

$$CaCO_3 \text{含有率} (\%) = CaO \text{含有率} (\%) \times (100.09 / 56.08)$$

注(2) MgO の含有率は、JIS M 8850により定量する。

MgO は主に $MgCO_3$ として含まれ、 $MgCO_3$ の含有量は10%以下となるので MgO としては5%以下とした。

注(3) SO_3 含有率は、JIS M 8850のS(全硫黄)含有率を用いて、次式により算出する。但し、S(全硫黄)については硫化鉄として存在しないことを確認すること。

$$SO_3 \text{含有率} (\%) = S \text{含有率} (\%) \times (80.07 / 32.07)$$

注(4) Al_2O_3 の含有率は、JIS M 8850により定量する。

なお、規定値は粘土などの不純物の混入を考慮して定めた。

注(5) 有機物含有量の規定値は設けていないが、多量の有機物が混入している恐れがあるものは全有機炭素分析を行うこと。

5.3 少量添加成分 少量添加成分は、クリンカー製造過程で得られた無機鉱物物質、JIS R 5211の4.2(高炉スラグ)に規定する高炉スラグ、JIS R 5212の4.2(シリカ質混合材)に規定するシリカ質混合材、JIS A 6201に規定するフライアッシュとする。

5.4 せっこう せっこうは、JIS R 9151に規定するセメント用天然せっこう又はこれに準じるものを用いる。

6. 製造方法 石灰石フィラーセメントは、クリンカー、石灰石及び少量添加成分に適量のせっこうを加え、粉碎して製造するか、又はクリンカー、石灰石、少量添加成分及びせっこうを別々に、若しくは適宜組み合わせて粉碎したものを十分に混合して製造する。なお、石灰石は石灰石フィラーセメントに対し6質量%以上35質量%以下とし、少量添加成分は5質量%以下とし、かつ石灰石と少量添加成分の合量は石灰石フィラーセメントに対し35質量%以下としなければならない。また、せっこうの含有量は石灰石フィラーセメントの三酸化硫黄含有率が4.に規定する値以下となる量でなくてはならない。

なお、粉碎助剤を用いる場合は、セメントの品質に悪影響を及ぼさないことを確かめなければならない。その使用量は、石灰石フィラーセメントに対し1質量%以下とする。

7. 試験 石灰石フィラーセメントの試験は、JIS R 5201、JIS R 5202あるいはJCAS I-03による。

8. 検査 石灰石フィラーセメントの検査は、合理的な抜取方式によって試料を採取し、4.について7.によって試験を行い、合否を決定する。

9. 包装 石灰石フィラーセメントを包装する場合は、JIS Z 1505に規定する紙袋を用いる。

10. 表示 石灰石フィラーセメントを包装する場合は、袋の外面に次の事項を表示する。

なお、出荷日は、受渡当事者間の協定によって適當な形式の表示を記入することができる。

- － 名称
- － 種類
- － 石灰石と少量添加成分の合量
　石灰石と少量添加成分の合量が20質量%以下のときは「A」、20質量%を超えるときは「B」と記載する。
- － 正味質量
- － 製造業者名又はその略号

11. 報告 生産者は、購入者から要求があった場合には、試験成績表を提出しなければならない。試験成績表の標準の様式は、表6～9による。

なお、これらの様式は必要に応じて合併してもよい。

表6 試験成績表の標準様式

セメント試験成績表					
○○○○年○○月度		生産者名 ○○○○○○○○○○			
名称および種類		石灰石フィラーセメント 32.5N			
品質		規定値	試験成績		
			平均値	標準偏差	最大値 (最小値)
密度	g/cm ³	—	—	—	—
比表面積	cm ² /g	2500 以上	—	—	—
凝結	水量 %	—	—	—	—
	始発 min	60 以上	—	—	(最小値)
	終結 h	10 以下	—	—	最大値
安定性 ⁽¹⁾	パット法	良	—	—	—
	ルシャテリエ法 mm	10 以下	—	—	最大値
圧縮強さ N/mm ²	2 d	—	—	—	—
	7 d	16.0 以上	—	—	—
	28 d	32.5 以上、52.5 以下	—	—	—
酸化マグネシウム %	5.0 以下	—	—	最大値	—
三酸化硫黄 %	3.0 以下	—	—	最大値	—
全アルカリ %	0.75 以下	—	—	最大値	—
塩化物イオン %	0.02 以下	—	—	最大値	—
石灰石の含有率 ⁽²⁾	—	—	—	—	—

注⁽¹⁾ パット法又はルシャテリエ法のいずれかの試験結果を報告する。

注⁽²⁾ 石灰石と少量添加成分の合量が 20 質量%以下のときは「A」、20 質量%を超えるときは「B」と記載する。

備考

連絡先 社名・担当
所 在 地
電 話 番 号

表7 試験成績表の標準様式

セメント試験成績表					
○○○○年○○月度		生産者名 ○○○○○○○○○○			
名称および種類		石灰石フィラーセメント 32.5R			
品質		規定値	試験成績		
			平均値	標準偏差	最大値 (最小値)
密度 g/cm ³		—	—	—	—
比表面積 cm ² /g		2500 以上	—	—	—
凝結	水量 %	—	—	—	—
	始発 min	60 以上	—	—	(最小値)
安定性 ⁽¹⁾	終結 h	10 以下	—	—	最大値
	パット法	良	—	—	—
圧縮強さ N/mm ²	ルシャテリエ法 mm	10 以下	—	—	最大値
	2 d	10.0 以上	—	—	—
	7 d	—	—	—	—
28 d		32.5 以上、52.5 以下	—	—	—
酸化マグネシウム %		5.0 以下	—	—	最大値
三酸化硫黄 %		3.0 以下	—	—	最大値
全アルカリ %		0.75 以下	—	—	最大値
塩化物イオン %		0.02 以下	—	—	最大値
石灰石の含有率 ⁽²⁾		—	—	—	—

注⁽¹⁾ パット法又はルシャテリエ法のいずれかの試験結果を報告する。

注⁽²⁾ 石灰石と少量添加成分の合量が 20 質量%以下のときは「A」、20 質量%を超えるときは「B」と記載する。

備考

連絡先 社名・担当

所 在 地

電 話 番 号

表8 試験成績表の標準様式

セメント試験成績表

○○○○年○○月度

生産者名 ○○○○○○○○○○

名称および種類		石灰石フィラーセメント 42.5N		
品質	規定値	試験成績		
		平均値	標準偏差	最大値 (最小値)
密度 g/cm ³	—	—	—	—
比表面積 cm ² /g	2500 以上	—	—	—
凝結	水量 %	—	—	—
	始発 min	60 以上	—	(最小値)
	終結 h	10 以下	—	最大値
安定性 ⁽¹⁾	パット法	良	—	—
	ルシャテリエ法 mm	10 以下	—	最大値
圧縮強さ N/mm ²	2 d	10.0 以上	—	—
	7 d	—	—	—
	28 d	42.5 以上、62.5 以下	—	—
酸化マグネシウム %	5.0 以下	—	—	最大値
三酸化硫黄 %	3.0 以下	—	—	最大値
全アルカリ %	0.75 以下	—	—	最大値
塩化物イオン %	0.02 以下	—	—	最大値
石灰石の含有率 ⁽²⁾	—			

注⁽¹⁾ パット法又はルシャテリエ法のいずれかの試験結果を報告する。注⁽²⁾ 石灰石と少量添加成分の合量が 20 質量%以下のときは「A」、20 質量%を超えるときは「B」と記載する。

備考

連絡先 社名・担当

所 在 地

電 話 番 号

表9 試験成績表の標準様式

セメント試験成績表				
○○○○年○○月度		生産者名 ○○○○○○○○○○○○		
名称および種類		フィラーセメント 42.5R		
品質	規定値	試験成績		
		平均値	標準偏差	最大値 (最小値)
密度 g/cm ³	—	—	—	—
比表面積 cm ² /g	2500 以上	—	—	—
凝結	水量 %	—	—	—
	始発 min	60 以上	—	(最小値)
	終結 h	10 以下	—	最大値
安定性 ⁽¹⁾	パット法	良	—	—
	ルシャテリ法 mm	10 以下	—	最大値
	圧縮強さ N/mm ²	2 d	20.0 以上	—
7 d		—	—	—
28 d		42.5 以上、62.5 以下	—	—
酸化マグネシウム %	5.0 以下	—	最大値	—
三酸化硫黄 %	3.0 以下	—	最大値	—
全アルカリ %	0.75 以下	—	最大値	—
塩化物イオン %	0.02 以下	—	最大値	—
石灰石の含有率 ⁽²⁾	—	—	—	—

注⁽¹⁾ パット法又はルシャテリエ法のいずれかの試験結果を報告する。

注⁽²⁾ 石灰石と少量添加成分の合量が 20 質量%以下のときは「A」、20 質量%を超えるときは「B」と記載する。

備考

連絡先 社名・担当
所 在 地
電 話 番 号

石灰石フィラーセメント 解説

この解説は、本体に規定した事項及びこれに関連した事項を説明するもので、規格の一部ではない。

1. 制定の趣旨と目的

環境・資源問題、国際化の流れ、耐久性、信頼性の向上など、さまざまな問題提起がなされ、セメント技術も機敏かつ的確な対応が求められており、大きく変化しようとしている。

石灰石微粉末を混和した石灰石フィラーセメントは、わが国では一般化されていないが、諸外国には広く使われている例もある。2000年に制定された欧州規格EN 197-1:2000には、石灰石微粉末を6質量%以上20質量%以下あるいは21質量%以上35質量%以下を含むポルトランド石灰石セメントが規定されており、環境負荷の小さい混合セメントの量的拡大の一助となっている。わが国においても、その規格化の是非について早急に検討する必要がある。

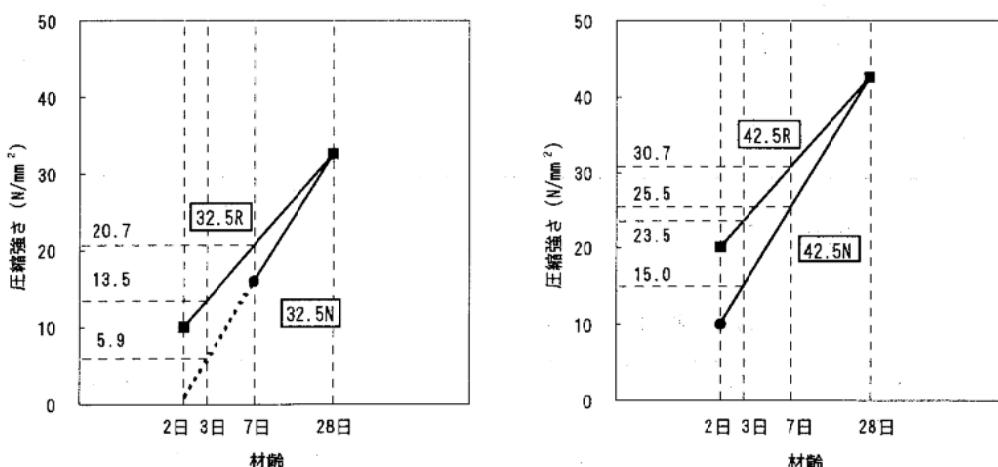
石灰石微粉末は、流動性向上、ブリーディングや材料分離の低減などによるコンクリートの耐久性向上に効果があるために、高流動コンクリートや高品質吹付けコンクリート用などのコンクリート混和材としての利用が広がっている。また、骨材品質の低下に対応するために有効であり、信頼性の高いコンクリート施工のために不可欠な混和材となっている。こうした背景から、すでに日本コンクリート工学協会の石灰石微粉末研究委員会において、混和材としてのコンクリート用石灰石微粉末品質規格(案)が作成されている。

以上のような状況に鑑み、石灰石フィラーセメントの正しい位置づけを模索することを目的とし本標準情報を提案した。

2 制定の要点

2.1 石灰石フィラーセメントの種類と品質

EN 197-1に準拠して石灰石フィラーセメントの種類及び品質を定めた。ただし、種類は同規格の強さのクラスである32.5N、32.5R、42.5N及び42.5Rを取り入れ、4種類とした。52.5N及び52.5Rの強さのクラスを規定しなかったのは、石灰石フィラーセメントはコンクリートのワーカビリティーを重視した品質設計がなされるべきセメントであり、高いモルタル強さを得るために粉末度を高くすれば、その特長を損なうことになるからである。なお、32.5Nについては材齢7日と28日、32.5R、42.5N及び42.5Rについては材齢2日と28日の圧縮強さの規定値を定めた。解説図1に材齢と圧縮強さの規定値(最小値)との関係を示す。参考までに規定しなかった材齢の圧縮強さの最小値を図中に示した。



解説図1 材齢と圧縮強さの規定値(最小値)との関係

すべての種類の石灰石フィラーセメントが製造され流通するとは考えられないが、当面は製造者と使用者の間で試行が繰り返され、日本あるいは日本国内の各地域において、最適な石灰石フィラーセメントのありかたが決まるべきである。欧州の実績から判断すると、早い機会に流通する可能性の大きい種類は、32.5Rあるいは42.5Nであろう。なお、32.5及び42.5の強さのクラスへの対応は高炉セメントA種やフライアッシュセメントA種によっても可能である。地域によって原料事情や環境が異なるため、それら混和材を組み合わせて使う技術も重要となる。

粉体量の確保による材料分離抵抗性の向上や水セメント比を下げ強度を確保することにより耐久性の向上を図ることの重要性が指摘されており、わが国においても、今後はより低い強さのクラスのセメントの本格的流通が求められるであろう。この動向は、欧州のコンクリート規格(EN 206-1:2001)へのJIS規格の整合化が進めば、さらに加速される可能性もある。

粉末度には上限を設けないが、所定の流動性あるいは作業性を得るために必要な水量を低減できるという石灰石フィラーセメントの特長を損なわない場合には、プレーン比表面積 $5000\text{cm}^2/\text{g}$ 以下が望ましい。その他の品質は、すでにJIS化されているセメントに準拠し、それを逸脱しない範囲で規定した。

2.2 石灰石の品質

石灰石フィラーセメントに使用できる石灰石の品質は前述のコンクリート用石灰石微粉末品質規格(案)に準拠して規定値を定めた。ただし、コンクリート用混和材としての規定値である比表面積、圧縮強度比、湿分及びメチレンブルー吸着量は削除した。なお、EN 197-1では石灰石の品質を解説表1のように定めており、メチレンブルー吸着量はEN 933-9:1998、有機物含有量(TOC)はprEN13639:1999により測定される。

解説表1 EN197-1:2000で規定されている石灰石の品質

項目	規格値	
	L L	L
CaCO ₃ %	75以上	75以上
メチレンブルー吸着量 mg/g	12.0以下	12.0以下
有機物含有量(TOC)	0.20以下	0.50以下

本標準情報では、メチレンブルー吸着量と有機物含有量を規定しなかったが、石灰石の純度(CaCO₃)を高く規定したことと加えて、メチレンブルー吸着量については粘土分の指標となる Al₂O₃量を定めたこと、有機物含有量については少なくとも国内産石灰石に有機物が混入する可能性は極めて低いことから問題ないと判断した。また、コンクリート用石灰石微粉末品質規格(案)は、すでに使用実績が豊富で、同微粉末が最大 300kg/m³と大量に使用される高流動コンクリート用の混和材を念頭において規定されたものであり、石灰石量に上限が設けられている石灰石フィラーセメント(35質量%以下)をコンクリートの1材料として用いた場合において、石灰石微粉末の量が 300kg/m³を超えるとは考え難い。ただし、いずれにしてもこれら不純物の混入が予測される場合には、上述の方法に準拠して分析しておく必要がある。なお、CaCO₃含有率が90%未満のドロマイト質石灰石もEN 197-1で規定されているCaCO₃含有率以上であれば使用可能であると言えるが、ドロマイト質石灰石を使用した場合のモルタル、コンクリートの物性についての検討が十分でないため、本標準情報では石灰石の品質としてCaCO₃含有率を90%以上、MgO含有率を5%以下と推奨することとした。

ISBN4-88175-047-X C3358 ¥2000E

石灰石微粉末専門委員会報告書

定価 2,100 円 (本体 2,000 円+税)

2001 年 10 月 19 日 印刷

社団法人 セメント協会

2001 年 10 月 25 日 発行

東京都中央区八丁堀 4 丁目 5 番 4 号 秀和桜橋ビル 7 階

電話 03 (3523) 2701 (代)

発行所 社団法人 セメント協会 研究所

東京都北区豊島 4 丁目 17 番 33 号

電話 03 (3914) 2691 (代)

印刷所 有限会社 プリントニューライフ

東京都千代田区三崎町 2 丁目 12 番 5 号

電話 03 (3263) 0633

JCA