

石灰石微粉末の各種特性と モルタルのフレッシュ性状の関係

丸岡正知¹・藤原浩己²・下山善秀³・富田六郎⁴

¹正会員 工修 宇都宮大学 工学部 建設学科 (〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東7-1-2)

²正会員 工博 宇都宮大学 工学部 建設学科 (〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東7-1-2)

³正会員 工博 太平洋セメント株式会社 中央研究所 (〒285-8655 千葉県佐倉市大作2-4-2)

⁴正会員 工博 太平洋セメント株式会社 中央研究所 (〒285-8655 千葉県佐倉市大作2-4-2)

石灰石微粉末の銘柄、製造工程の違いを把握し、化学的、および鉱物的、物理的特性が、石灰石微粉末を混和したモルタルおよびコンクリートのレオロジー特性に及ぼす影響について検討した結果、以下のことが明らかになった。

石灰石微粉末を混和したモルタルの流動性は石灰石微粉末のCaOの純度、原石に含まれる不純物、製造過程で混入するダスト、粉末度、セメントの一部を置き換える場合の置換率などの影響を受ける。これらは、粉体の拘束水量、高性能AE減水剤吸着量を変化させるためと考えられる。また、原石の結晶の大きさもわずかながら影響し、結晶の小さい原石を粉砕して製造した石灰石微粉末を混和したモルタルは流動性が向上した。

Key Words : limestone powder, mortal, rheology, plastic viscosity, flowability, crystal size

1. はじめに

近年、多数の高流動コンクリートに関する研究開発が進み、実施工にも数多く適用されている。なかでも粉体系高流動コンクリートにおいては、化学混和剤の急速な進化によって、比較的容易に製造可能なコンクリートとなりつつある。

粉体系高流動コンクリートの特徴として、使用する粉体量が大きい、使用できる粉体の種類の選択範囲が広いことが挙げられる。セメント以外の粉体として高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフェームなどの潜在水硬性を有す粉体や、ポゾラン反応を呈する粉体を使用することで高強度化する事が可能であるが、実施工では過剰強度となる場合が多い。

一方、微弱な水和活性しか有しない石灰石微粉末を混和材料として用いる研究も盛んに行われ¹⁾、実施工にも適用されている。この場合、セメントのみあるいは水硬性を有したりポゾラン反応を呈する混和材料を用いた場合に生じる過剰強度発現を避けるためのいわゆる増量材としての利用が多い^{1), 2)}。

石灰石微粉末の多くは、天然原料である石灰石を乾燥・粉砕・分級して用いる。天然原料であるが故、原石銘柄により結晶の品質・炭酸カルシウム純度・種類・結晶粒径、製造時における被粉砕性、微粉末の粒度分布などが異なると言われている。このような石灰石微粉末を混和したモルタルおよびコンクリートでは、フレッシュ性状に対する影響も無視できないものになると考えられる。しかしながら、石灰石微粉末のブレン比表面積を代表とする物理的な特性値とモルタルあるいはコンクリートのフレッシュ性状との関係についての研究・報告は数多くなされているが、石灰石微粉末の結晶の品質・種類・大きさとモルタルのフレッシュ性状との関係については、個別の要因ではいくらかの研究・報告がみられるが、これらの要因を複合的に検討した研究・報告はまだ数が少ないと思われる。

本研究は、銘柄の異なる石灰石微粉末を混和材料として適用した高流動モルタルの流動性を中心としたフレッシュ性状についての研究を行い、流動性に対して優れた特性を有する石灰石微粉末の性状について検討した結果をまとめたものである。

2. 石灰石微粉末の物理的粉体特性とモルタルのフレッシュ性状の関係

(1) 実験I 粉体の充てん率、円度とフレッシュ性状の関係

粉体の物理的性質がモルタルのフレッシュ性状に及ぼす影響を検討するために、使用粉体の充てん率および円度に着目し、それらとモルタルのフレッシュ性状の関係について検討した。

a) 使用材料

使用した材料を表-1に、石灰石微粉末の化学分析結果を表-2にそれぞれ示す。

市販品石灰石微粉末は、銘柄・加工工場によって原石の品質・製造方法が異なるため、その物理的、化学的特性は異なる。表-1に示すように、今回用いた市販品石灰石微粉末はブレン比表面積が1800~7200cm²/gの範囲で大きく異なるものであった。石灰石微粉末のブレンはモルタルの流動性に大きく影響するが、実験ではこの影響を小さくする目的で、入手した石灰石微粉末を試験ボールミルにていずれもブレン比表面積7000cm²/g程度になるように調整した。粒度調整後の各石灰石微粉末の物理特性を表-3に示す。

b) 測定項目

本実験における試験項目を表-4に示す。

ここで、充てん率はセメントと石灰石微粉末の混合粉体の充てん率であり、粉体容積(V_p)、練混ぜ水容積(V)のペーストを混練した後、遠心分離を行い上澄み水量(V_{wu})から求めた粒子間の水の容積($V_w = V - V_{wu}$)を求め、式(1)により求めた。遠心分離は3000rpm, 10分間行った。

$$\text{充てん率(\%)} = \frac{V_p}{V_p + V_w} \times 100 \quad (1)$$

ペーストの配合は表-5に示すモルタル中の細骨材を除いたペースト部とした。

円度は粉体の粒子形状を表す指標であり、電子顕微鏡により撮影した石灰石微粉末粒子の写真を画像処理する方法により求めた。円度は($4\pi \times \text{面積} / \text{周囲長}^2$)で表され、1に近いほど真円に近づくことを示し、円度が大きいほど粉体の流動性は高くなると予想される。

石灰石微粉末のn値は粒度分布を示す指標値であり、式(2)に示すRosin-Rammlerの式を用いて粒度分布を表した場合の定数であり、この値が小さいほど粒度分布範囲が広がるものである。

$$R_{(D_p)} = 100 \cdot \exp(-b \cdot D_p^n) \quad (2)$$

ここに、

D_p : 粒子径

$R_{(D_p)}$: 積算ふるい上質量(\%)

n, b : 定数

表-1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント 密度:3.15g/cm ³ , ブレーン:3000cm ² /g
石灰石微粉末	銘柄の異なる市販品6種類 (いずれも密度は2.70g/cm ³) A: ブレーン 5400cm ² /g n値 0.896 B: ブレーン 4110cm ² /g n値 0.851 C: ブレーン 7140cm ² /g n値 0.880 D: ブレーン 3850cm ² /g n値 0.953 E: ブレーン 6170cm ² /g n値 0.859 F: ブレーン 1880cm ² /g n値 0.921
細骨材	東京都青梅産砕砂 表乾密度 2.60g/cm ³ , F.M. 2.80
高性能AE減水剤	市販品ポリカルボン酸系高性能AE減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系化合物と分子内架橋ポリマーの複合物を主成分とする) 密度 1.05 g/cm ³ 記号:SP
消泡剤	市販品消泡剤

表-2 石灰石微粉末の化学分析結果

銘柄	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
A	42.2	2.61	0.59	0.32	51.4	2.12	0.02	0.08
B	42.7	1.31	0.28	0.15	54.4	0.25	0.02	0.06
C	40.3	5.18	1.46	1.00	50.4	0.50	0.14	0.52
D	40.6	3.99	1.05	0.50	52.3	0.52	0.13	0.13
E	43.5	0.26	0.16	0.16	54.9	0.40	0.01	0.01
F	43.2	0.50	0.12	0.06	55.4	0.21	0.02	0.03

注 * 水溶性アルカリ量 0.05

** 水溶性アルカリ量 0.32

表-3 粒度調整後の石灰石微粉末の物理的性質

銘柄	ブレン(cm ² /g)		n値		円度	充てん率	
	調整前	調整後	調整前	調整後		調整後	20%*
A	5400	7270	0.896	0.932	0.72	53.6	54.4
B	4110	7020	0.851	0.874	0.66	53.3	55.0
C	7140	調整無	0.880	調整無	0.66	53.6	53.5
D	3850	7030	0.953	0.985	0.66	53.2	54.5
E	6170	6980	0.859	0.850	0.67	53.3	55.3
F	1800	7100	0.921	0.975	0.70	53.3	54.5

注 * セメントに対する体積置換率

セメントのみの場合の充てん率は52.4%。

表-4 粉体およびモルタルの測定項目

粉体特性	
n値	Rosin-Rammler式より算定
ブレン比表面積	JIS R 5201-1997に準じる
充てん率	本文参照
円度	SEM写真および画像解析
モルタルフレッシュ性状	
降伏値	回転粘度計
塑性粘度	同上
0打フロー (降伏値の 代替特性値)	JIS R 5201-1997に準じ振動を加えない時のフローを測定
J ₁₁ 漏斗流下時間 (塑性粘度の 代替特性値)	JSCE-F542-1993に準じJ ₁₁ 漏斗中のモルタルが全量流出するまでの時間を測定

表-5 モルタルの配合(実験1)

置換率 (vol.%)	W/P (%)	セメント (ℓ/m^3)	LS (ℓ/m^3)	水 (ℓ/m^3)	細骨材 (ℓ/m^3)	SP (P×%)
0	34	232	0	250	503	2.0
20		186	46			
40		139	93			

(水+高性能AE減水剤+消泡剤)投入

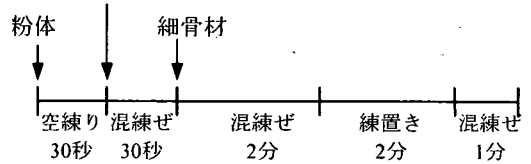


図-1 モルタルの練混ぜ方法

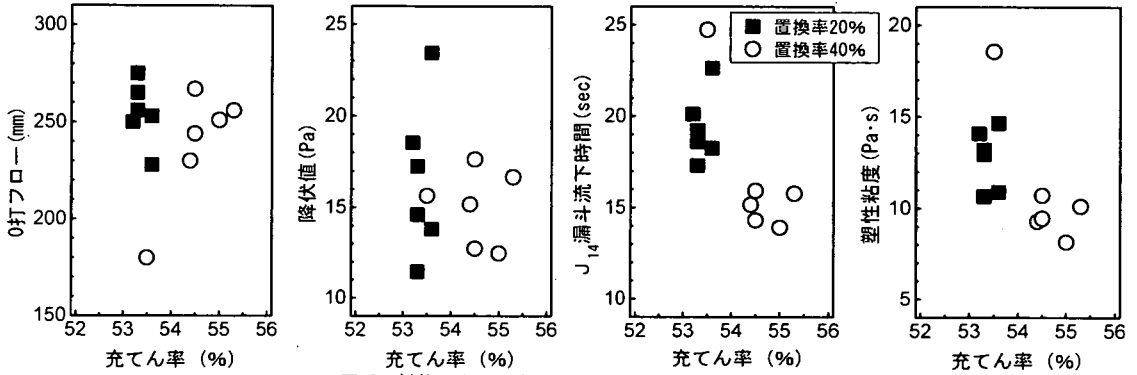


図-2 粉体の充てん率とモルタルのフレッシュ性状

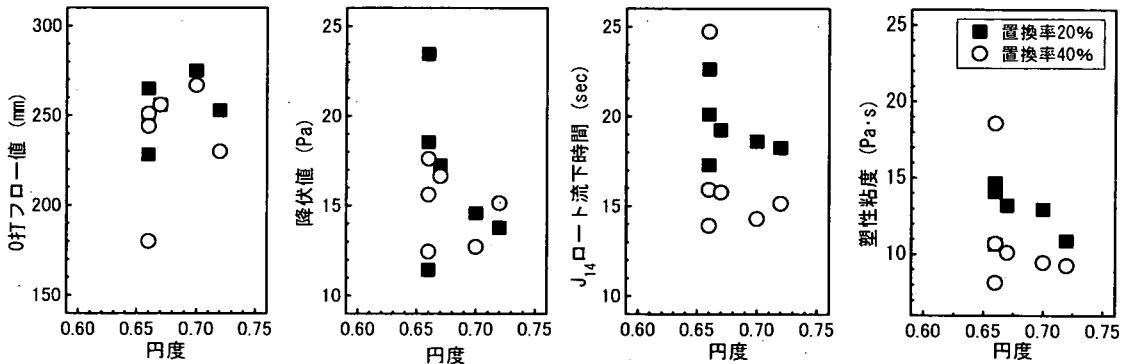


図-3 石灰石微粉末の円度とモルタルのフレッシュ性状

なお、n値算出のための粒度分布の測定は、粉体をエタノールに分散させ、レーザー光を照射し、ブラウンホフアー回折を利用するレーザー型粒度分布測定装置にて測定した。

c) モルタルの配合および練混ぜ方法

レオロジー特性の評価に使用したモルタルの配合条件を表-5に示す。これは、高流動コンクリートにおける単位粉体量 $500\text{kg}/\text{m}^3$ 、単位粗骨材絶対容積 $0.32\text{m}^3/\text{m}^3$ 、単位水量 $170\text{kg}/\text{m}^3$ の配合条件から定めたものである。

また、SP添加率は粉体質量の2.0%とし、すべての配合において一定とした。これは、粉体として普通ポルトランドセメントのみを用いた高流動コンクリートにおけるスランプフロー値が600mm程度となるようにあらかじめ配合試験を行った結果に準じたものである。

モルタルの混練ぜ方法を図-1に示す。

モルタルの練混ぜには公称容量 2ℓ のモルタルミキサー

を用い、すべて低速で練混ぜた。1バッチの練混ぜ量は 1.5ℓ とした。

試験回数は配合毎に3回とし、それぞれの結果を配合条件毎に平均した値を用いて評価した。

d) 測定結果

石灰石微粉末の粒度調整前後のブレン値、n値、調整後の円度および充てん率の測定結果を表-3に示す。

また、石灰石微粉末でセメントの一部を置換した場合の粉体の充てん率とモルタルのフレッシュ性状の関係を図-2に示す。

充てん率についてみると、セメントのみの充てん率は52.4%であるが、セメントに対して20vol.%置換した場合の充てん率は53%程度、40vol.%置換した場合は54%程度となり、セメントの一部を石灰石微粉末で置換することにより粉体全体としての充てん率は向上するため、空隙は減少することがわかる。空隙の減少により、流動性向

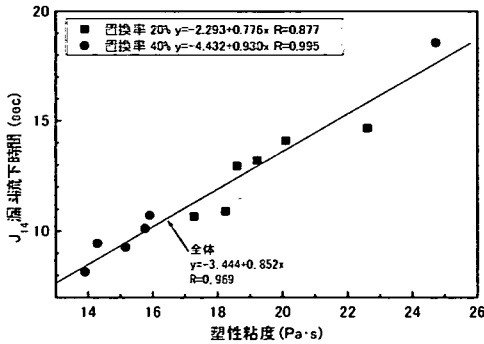


図-4 モルタルの J_{11} 漏斗流下時間と塑性粘度の関係

上に寄与する余剰水膜厚が増加し、流動性向上の面で有利と考えられるため、石灰石微粉末の利用はモルタルの流動性向上に寄与する一因子であると考えられるが、明確ではない。

また、充てん率と降伏値の関係では、同程度の充てん率において幅広く降伏値が分布するため、充てん率自体がモルタルの降伏値に及ぼす影響は小さい。

J_{11} 漏斗流下時間は充てん率が高い40%置換の方が20%置換と比較して低下する傾向が見られた。回転粘度計による測定結果では、塑性粘度は J_{11} 漏斗流下時間とほぼ同様の傾向を示した。図-4に J_{11} 漏斗流下時間と回転粘度計による塑性粘度測定結果の関係を示したが、この図から漏斗流下時間塑性粘度との間に高い相関関係が認められるため、塑性粘度の代替特性値として漏斗流下時間を用いることが可能であると考えられる。

石灰石微粉末の円度とモルタルのフレッシュ性状の関係を図-3に示す。円度の変化によるモルタルのフレッシュ性状への影響はあまり明確ではないが、円度が0.66程度の場合、同程度の円度において用いる石灰石微粉末の銘柄によりフレッシュ性状の試験値も幅広く分布するが、円度が0.70より大きくなると、試験値もある値へ収束するような傾向が認められた。

(2) 実験Ⅱ 粉体の粒度特性とモルタルのフレッシュ性状の関係

ここでは、石灰石微粉末の粒度特性に着目し、混和粉体の粒度特性とモルタルのフレッシュ性状の関係について検討した。

a) 使用材料および配合

石灰石微粉末は、これまでの結果より、流動性が良好であった銘柄Bのものを用いた。粒度特性を変化させるために、試験ミルにて再粉碎、混合し、ブレン比表面積で4000、5000、7000、9000および11000 cm^2/g の5種類を設定した。そのうち5000~9000 cm^2/g については、粒度分布の特性値であるn値をそれぞれ3水準に調製した。これら石灰石微粉末のブレン比表面積とn値の関係を図-5に、粒

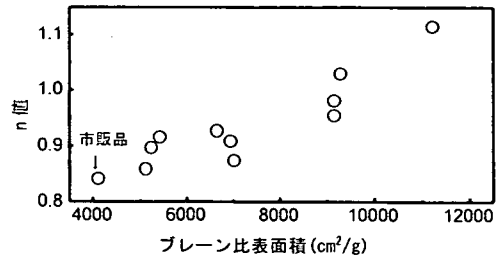


図-5 石灰石微粉末のブレン比表面積とn値

表-6 モルタルの配合

置換率 (vol. %)	Vw/Vp (%)	セメント (t/m^3)	LS (t/m^3)	水 (t/m^3)	細骨材 (t/m^3)	SP (P%)
0	100.0	257.4	0	257.4	470.6	1.8
15	100.0	218.8	38.6			
30	100.0	180.2	77.2			
45	100.0	141.6	115.8			

度分布を図-6にそれぞれ示す。

その他の材料については実験Ⅰと同様とした。

モルタルの配合を表-6に示す。この配合は単位セメント量550 kg/m^3 の高流動コンクリートのモルタル部分に相当するものであり、粉体に普通ポルトランドセメントのみを用いた高流動コンクリートにおいて、スランブフローが600mm程度となるように事前に行った予備試験によって定めたものである。

b) 測定項目および練混ぜ方法

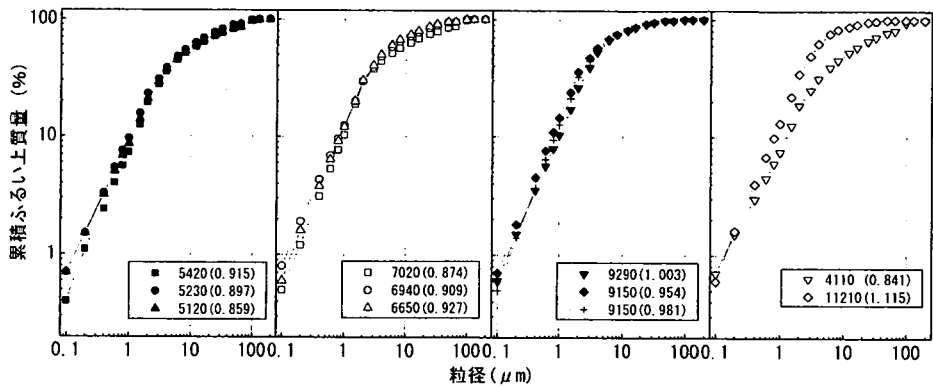
モルタルについての測定項目およびモルタルの練混ぜ方法は実験Ⅰと同様とした。

c) 試験結果

図-7に石灰石微粉末の置換率とモルタルの0打フローの関係を示す。0打フローは置換する石灰石微粉末のブレン比表面積により変化の傾向が異なった。ブレン4000 cm^2/g の場合、置換率が30vol.%までは0打フロー値は増大し、45vol.%では30vol.%とあまり変わらない。ブレン5000および7000 cm^2/g の場合、ややばらつくものの、置換する事により無置換の場合と比較して0打フロー値は大きく変化するが、置換した配合同士では置換率の違いによる大きな0打フロー値の変化は認められない。ブレン9000 cm^2/g の場合、置換率15vol.%で最大となり、置換率30vol.%以上では減少した。また、n値が0打フロー値へ及ぼす影響は明確ではなかった。

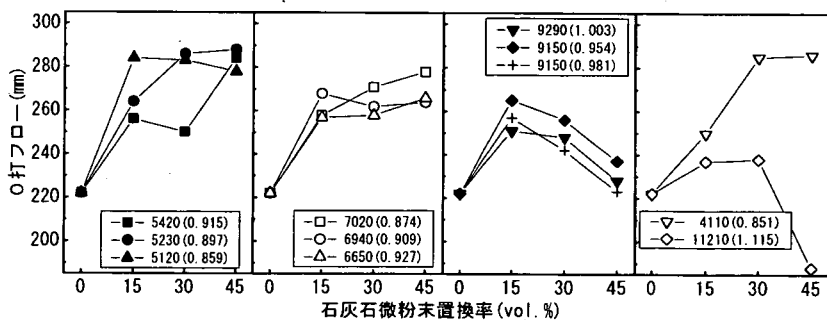
従って、低ブレンの石灰石微粉末でセメントを置換する場合、置換率の増大に伴いモルタルの0打フロー値は小さくなる。一方、高ブレンの石灰石微粉末では低置換率では無置換と比較して0打フロー値は大きくなるが、置換率の増大に伴い0打フロー値は減少する傾向が認められた。

図-8に石灰石微粉末置換率と降伏値の関係について示す。石灰石微粉末置換率による降伏値の変化は、0打フ



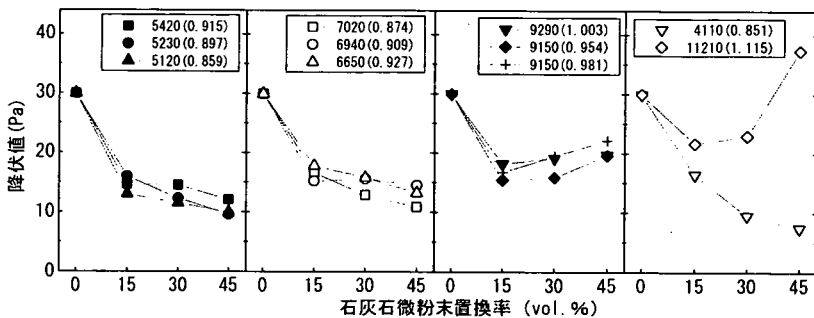
(凡例の数字はブレン比表面積、()内は α_n 値を示す)

図-6 石灰石微粉末の粒度分布



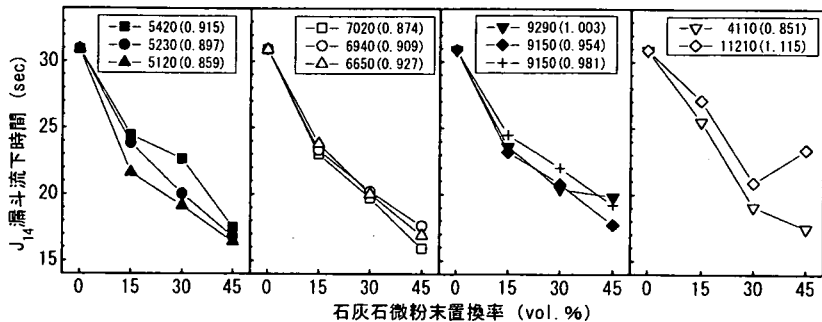
(凡例の数字はブレン比表面積、()内は α_n 値を示す)

図-7 石灰石微粉末置換率と0打フローの関係



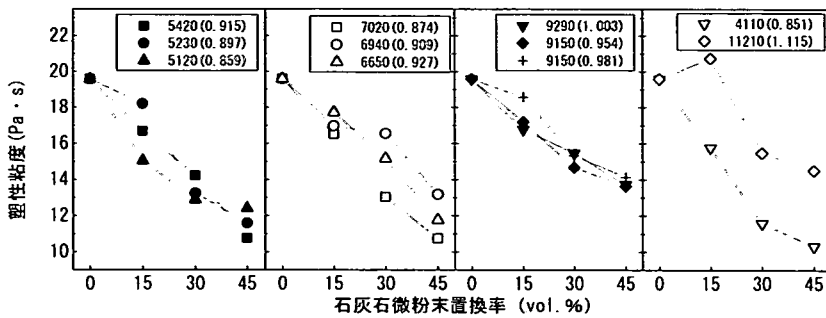
(凡例の数字はブレン比表面積、()内は α_n 値を示す)

図-8 石灰石微粉末の置換率と降伏値の関係



(凡例の数字はブレン比表面積、()内は α_n 値を示す)

図-9 石灰石微粉末の置換率と J_{14} 漏斗流下時間の関係



(凡例の数字はブレン比表面積, ()内はn値を示す)
 図-10 石灰石微粉末の置換率と塑性粘度の関係

ロー値の変化と類似している。ブレン4000cm²/gの石灰石微粉末の場合、置換率の増大に伴い降伏値は大幅に減少する。ブレン5000および7000cm²/gの石灰石微粉末の場合、置換することにより降伏値は大幅に低下するが、置換率による降伏値減少の割合は4000cm²/gの場合と比較して小さい。ブレン9000cm²/gの石灰石微粉末の場合、置換することにより降伏値は低下するが、置換率の増大に伴い、降伏値は次第に増大した。さらに高ブレンの石灰石微粉末で置換した場合、置換率45vol.%では無置換の場合より降伏値は大きくなった。

図-9に石灰石微粉末置換率とJ₁₀漏斗流下時間の関係について示す。J₁₀漏斗流下時間は、多少のばらつきはあるものの、いずれの粉末度の石灰石微粉末においても置換率の増大に伴い減少することがわかった。

図-10に石灰石微粉末置換率と塑性粘度の関係について示す。石灰石微粉末の置換率による塑性粘度の変化はJ₁₀漏斗流下時間の場合とほぼ同傾向を示し、多少のばらつきは認められるものの、石灰石微粉末置換率の増大に伴い、塑性粘度は減少する傾向が認められた。

従って、ブレン4000~9000cm²/g程度の粉末度の範囲の石灰石微粉末でセメントの一部を置換したモルタルのJ₁₀漏斗流下時間および塑性粘度は、石灰石微粉末の置換率を増大してもいずれも減少する傾向が認められ、0打フロ値および降伏値の場合における変化の傾向とはやや異なるものとなった。

このように、高性能AE減水剤添加率を一定とし、セメントの一部を石灰石微粉末で置換することによりモルタルの降伏値および粘度が低下する現象は、拘束水量および高性能AE減水剤吸着量がセメントより少ない石灰石微粉末を混和した効果と、微粉による粉体の充てん率が高まることにより流動に必要な自由水の膜厚が増大したためと考えられる。

また、置換する石灰石微粉末のブレンが9000cm²/g以上、置換率30%以上の場合に降伏値が増大する現象は、置換する粉末中の微粉の割合が増大し、全粉体としても粉末度が大きくなるため、拘束水量や高性能AE減水剤吸

着量の増大などが原因であると考えられる。

3. 石灰石微粉末の化学的および鉱物的特性とモルタルのフレッシュ性状の関係

本章では、石灰石微粉末の化学的、鉱物的な特性に着目し、市販品および原石を試験ミルにより粉碎し調製した石灰石微粉末(以下、原石粉砕品)を用いて化学分析値、不純物、ダストがモルタルのフレッシュ性状に及ぼす影響について検討を行った。また、原石については化学分析値以外に鉱物的特性(結晶粒径)についても検討した。

(1) 実験 I 石灰石微粉末の化学分析値とモルタルのフレッシュ性状の関係

a) 使用材料および測定項目

本実験の使用材料は表-1に示したものと同様である。

また、本実験の測定項目は表-2のうち、ブレン比表面積および0打フロ、J₁₀漏斗流下時間について測定した。また、石灰石微粉末については、蛍光X線による全分析および強熱減量(ig. loss)を測定した。

b) モルタルの配合および練混ぜ方法

本実験のモルタルの配合は表-5に示したものと同一とした。また、モルタルの練混ぜ方法も図-1に示した方法と同一とした。

c) 結果および考察

本試験で使用した各石灰石微粉末の化学分析結果を表-7に示す。

分析結果における特徴としては、銘柄CおよびDはSiO₂の含有率が大きく、銘柄CはK₂Oの含有率が大きい。また、銘柄Cのみ水溶性アルカリを含有することが分かった。

石灰石微粉末が純粋なカルサイト(CaCO₃, 分子量=100)であった場合、CaCO₃は加熱により酸化カルシウム(CaO)と二酸化炭素(CO₂)に分解され、化学分析結果において酸化カルシウム(CaO, 分子量=56)の含有量は56%となる。残りのCO₂は、強熱減量ig. lossとして現れ44%となる。これ

より、CaOの値が56%に近いほど石灰石微粉末中のCaOの純度が高いといえる。このことから、銘柄B、EおよびFは比較的CaOの純度が高いといえる。

また、石灰石微粉末が純粋なCaCO₃であるならば、ig. lossは最大値44%をとる。したがってig. lossが44%に近いものは不純物が少なく、反対にig. lossが小さいものは不純物が多く含まれると考えられる。このことから、銘柄CおよびDは不純物が多く、銘柄EおよびFは不純物が少ない石灰石微粉末であると考えられる。

市販品石灰石微粉末のCaO含有率と0打フローの関係を図-11に、また、漏斗流下時間との関係について図-12にそれぞれ示す。

本試験では、CaO含有率の高い石灰石微粉末を用いたモルタルは流動性が高く、粘性が低くなる結果となった。また、石灰石微粉末の置換率が大きい40vol.%のモルタルでその傾向がより顕著となって現れている。これらから、モルタルのフレッシュ性状は混和する石灰石微粉末のCaO含有率、すなわち純度の影響を受けることがわかった。

市販品石灰石微粉末の純度に及ぼす影響として、原石の特性および製造工程での混入物(ダスト)等が考えられるため、これらについての検討を重ねた。

(2) 実験Ⅱ 石灰石微粉末の原石の鉱物的評価とモルタルのフレッシュ性状の関係

a) 使用材料および試験項目

使用材料は表-1に示したものと同一とした。なお、石灰石微粉末については、製造工場で粉碎前の未加工の原石が入手できたA~Eの5種類とした。それぞれの顕微鏡写真を写真-1~写真-5にそれぞれ示す。比較すると、銘柄AおよびEの結晶粒サイズは他と比較して明らかに微細であり、銘柄Dについてはかなり大きく、他とは明らかに異なる。なお、微粉末への調製に際しては、いずれも実機製造工程の影響を避けるため、原石を電気炉で一定質量になるまで乾燥させた後、試験ミルで粉碎し、ブレン比表面積が4000および7000cm²/g程度になるように調製して試験に供した。また、銘柄Cの石灰石微粉末に関するモルタルのフレッシュ性状に関する試験は行わなかった。これは、根岸らの研究^{3), 4)}により、水溶性アルカリを多く含有するセメントを使用した場合、ポリカルボン酸系の高性能AE減水剤とは相性が悪く、流動性に悪影響が現れることが報告されており、本試験でも事前に行った予備試験により同様の結果を得たためである。

原石および粉体についての試験項目を表-8に示す。粉体の高性能AE減水剤(SP)吸着量は、粉体の分散性やモルタルのフレッシュ性状に影響すると考えられる。また、その吸着量は結晶粒径による粉体粒子表面の形状にも影響されると考えられるため、BET比表面積についても検討した。

表-7 石灰石微粉末の化学分析結果(単位:質量%)

銘柄	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
A	42.2	2.61	0.59	0.32	51.4	2.12	0.02	0.08
B	42.7	1.31	0.28	0.15	54.4	0.25	0.02	0.06
C	40.3	5.18	1.46	1.00	50.4	0.50	0.14	0.52 ^{**}
D	40.6	3.99	1.05	0.50	52.3	0.52	0.13	0.13
E	43.5	0.26	0.16	0.16	54.9	0.40	0.01	0.01
F	43.2	0.50	0.12	0.06	55.4	0.21	0.02	0.03

注 * 水溶性アルカリ量 0.05

** 水溶性アルカリ量 0.32

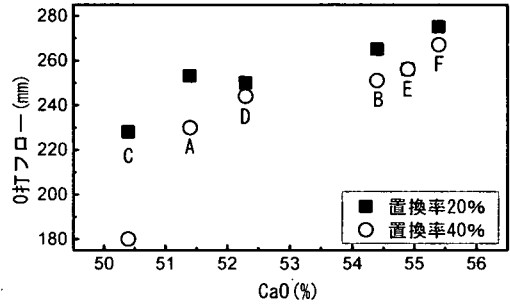


図-11 石灰石微粉末のCaO含有率とモルタルの0打フローの関係

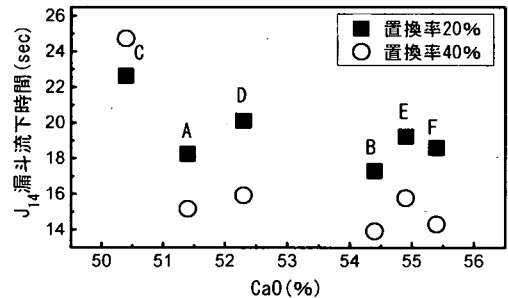


図-12 石灰石微粉末のCaO含有率とモルタルのJ14漏斗流下時間の関係

SP吸着量は、粉体、水およびSPを3分間混練し、3分間練置きした後、ペーストを吸引濾過し、抽出した溶液中のSP量を全有機炭素計(TOC)により測定した。

モルタルに関する測定項目は表-2と同様とした。

b) モルタルの配合および練混ぜ方法

モルタルの配合は表-5に示したものと同一とした。また、モルタルの練混ぜ方法は図-1に示した方法と同一とした。

c) 試験結果

原石を結晶粒径および化学組成に関して分類したものを表-9に示す^{1), 5)}。

原石の結晶粒径による分類では、銘柄Dの場合、他と比較して結晶が大きく、結晶度が高い。銘柄Bは結晶径が不均一で広範囲にわたり分布していることから隠微晶質から微晶質に分類される。銘柄Cは結晶径が比較的小さいことから隠微晶質に分類される。銘柄AおよびEは結晶径が極めて小さいことから微晶質に分類される。

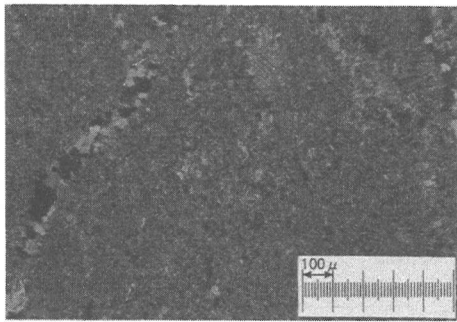


写真-1 原石の顕微鏡写真(銘柄A)

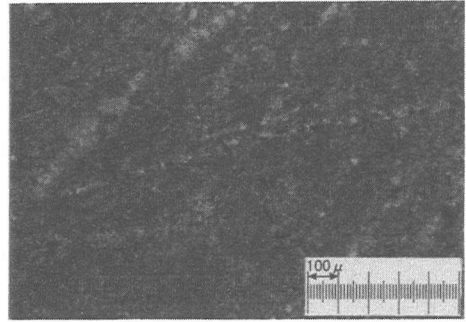


写真-5 原石の顕微鏡写真(銘柄E)

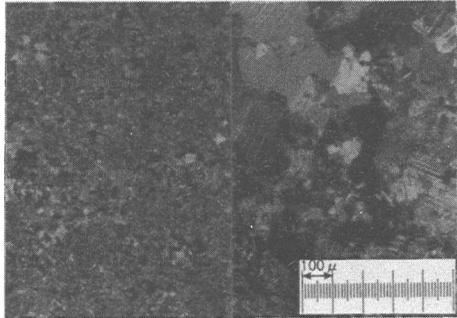


写真-2 原石の顕微鏡写真(銘柄B)

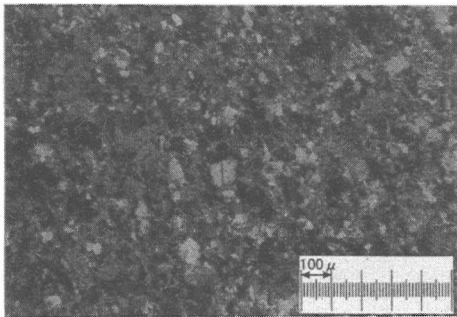


写真-3 原石の顕微鏡写真(銘柄C)

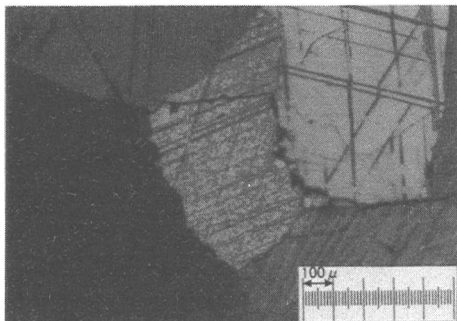


写真-4 原石の顕微鏡写真(銘柄D)

また、化学分析の結果から、原石をおおまかに分類すると、CaOの純度の高い銘柄BおよびEは石灰岩、純度がやや低い銘柄DおよびMgO含有率が高めの銘柄Aはマグネシウム石灰岩またはドロマイト質石灰岩に分類される。

表-8 粉体の測定項目

原石の特性	
結晶粒径・形状	原石塊から薄片を作成し、光学顕微鏡にて観察
化学分析	蛍光X線による全分析 強熱減量
粉体特性	
ブレーン比表面積	JIS R 5201-1997に準じる
高性能AE減水剤吸着量	粉体、水およびSPを3分間混り練ぜ、3分間練置きした後、ペーストを吸引濾過し、抽出した溶液中のSP量をTOCにより測定した。
BET比表面積	窒素吸着量を測定

表-9 石灰石微粉末用原石の分類

銘柄	結晶粒径による分類	粒径 (μm)	化学組成に関する分類
A	微晶質	5~10	マグネシウム石灰岩 ~ドロマイト質石灰岩
B	隠微晶質 ~微晶質	5~300	石灰岩
C	隠微晶質	20~100	ドロマイト質石灰岩
D	結晶質	1000以上	マグネシウム石灰岩 ~ドロマイト質石灰岩
E	微晶質	5以下	石灰岩

次に、モルタルのフレッシュ性状試験結果における、それぞれの石灰石微粉末の置換率と0打フローの関係を図-13に示す。

いずれのブレーンの石灰石微粉末を用いても、0打フロー値において、石灰石微粉末の銘柄間の差異が明確であり、純度が高いと考えられる銘柄BおよびEは良好な流動性を示した。また、結晶粒度においては、銘柄AおよびEは同じ隠微晶質と分類されるが、流動性は大きく異なる。これは化学組成において銘柄Eは純度の高い石灰岩であるのに対して、銘柄Aは他銘柄と比較してMgOの多いマグネシウム石灰岩あるいはドロマイト質石灰岩であることが原因と考えられる。

図-14に石灰石微粉末の置換率とモルタルの J_{11} 漏斗流下時間の関係を示す。

J_{11} 漏斗流下時間は、良好な流動性を示した銘柄Bおよ

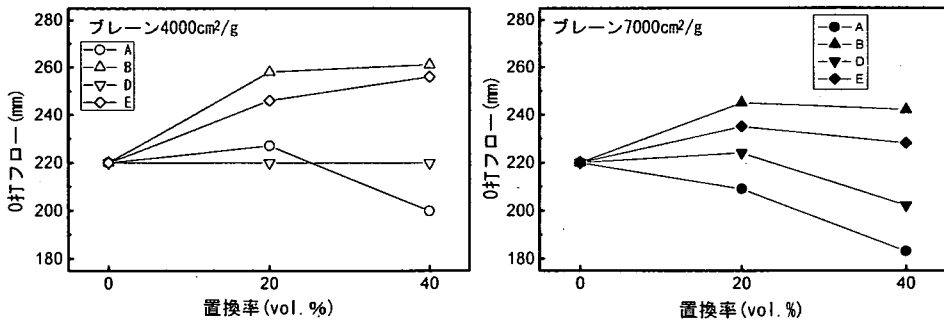


図-13 石灰石微粉末の置換率と0打フロー値の関係

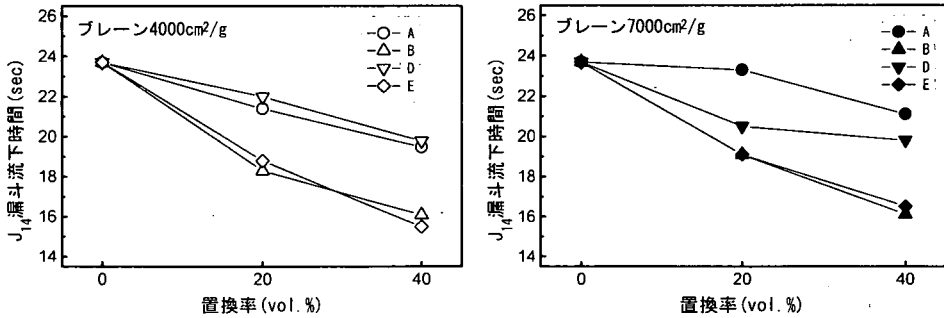


図-14 石灰石微粉末の置換率とJ₁₄漏斗流下時間の関係

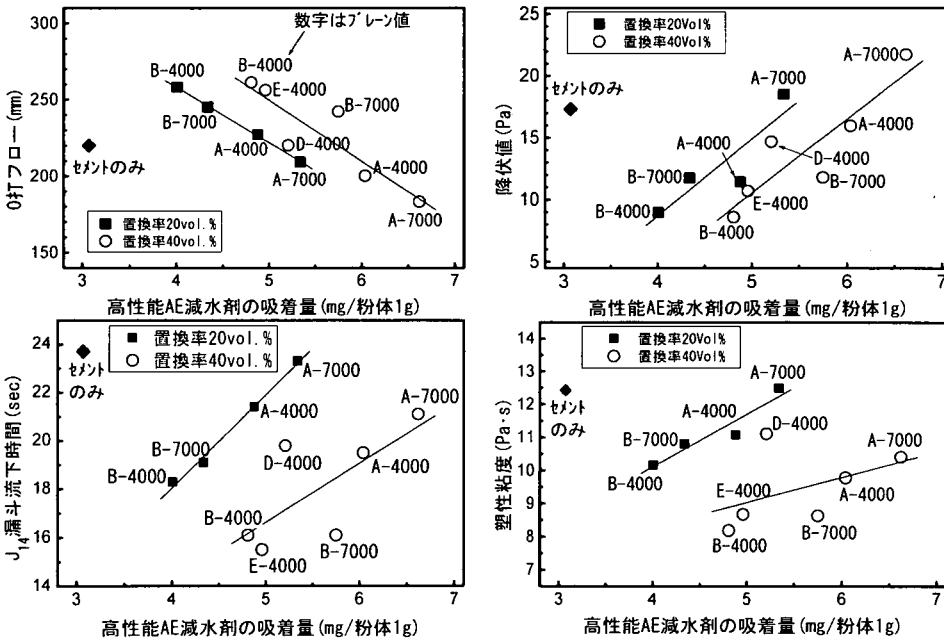


図-15 高性能AE減水剤吸着量とモルタルのフレッシュ性状の関係

ひねが短くなり、流動性が低いとした銘柄AおよびDは流下時間が長くなった。

SP吸着量とモルタルのフレッシュ性状の関係を図-15に示す。同一置換率で比較すると、各銘柄の石灰石微粉末を使用したモルタルのフレッシュ性状とSP吸着量の関係はややばつづくものの、多くのデータは一回帰直線

上にプロットすることができると思われる。SP吸着量が小さい銘柄の石灰石微粉末を使用した場合、0打フローが大きくなり、J₁₄漏斗流下時間も短くなる。また、混和する石灰石微粉末のブレンが大きくなるほど、0打フローおよびJ₁₄漏斗流下時間が大きくなる傾向は、SP吸着量からも説明することができると思われる。

BET比表面積とSP吸着量の関係を図-16に示す。BET比表面積とSP吸着量の関係は一次回帰直線で表すことができ、CaOの純度が高い銘柄の石灰石微粉末を混和した場合、BETの値は小さくなる傾向が認められた。BETの値が大きい銘柄の石灰石微粉末は、原石中に粘土鉱物、MgOなどの不純物の含有率が高くなっていることが影響していると思われる。

また、結晶の大きさとBET比表面積の関係は、本実験では明確にはなっていないが、銘柄DのBETの値が比較的小さいのは、原石が結晶質に分類され、結晶サイズが大きく、粉末にした場合、粉末粒子表面が比較的平滑であり表面に吸着しにくいことが一つの原因ではないかと推察される。

(3) 実験Ⅲ 石灰石微粉末に含まれるダストの影響

市販されている石灰石微粉末は、製造工程上ダスト等の不純物が混入する場合がある。そこで、この不純物が混和した場合のモルタルのレオロジー特性に及ぼす影響について検討した。

a) 使用材料

使用する石灰石微粉末は、実験Ⅱで用い製造工程が異なる銘柄A, B, DおよびEの4種類とした。これらの製造過程の違いについて簡単に述べる。石灰石微粉末の実機製造では、原石の粉碎前に乾燥工程が必要な場合が多く、熱源から得た熱風を回転式の乾燥機(ロータリードライヤー)へ送り込む場合が多い。銘柄別の乾燥方法を調べると、銘柄Bは、重油吹きボイラーで発生した熱風を乾燥機に吹き込んでいる。銘柄AおよびDはセメント工場において製造され、乾燥にはクリンカの焼成工程で排出される高温の排ガスを再利用している。銘柄Eについては、原石の産出状況から乾燥工程が不要であり、乾燥機を通してない。

本実験ではダスト混入の影響を確認するために、各銘柄の石灰石微粉末の原石を24時間、110℃の電気炉内で乾燥し試験ミルを用いてそれぞれの製品粒度と同等に調製し実験に供した。表-10に市販品および原石調製石灰石微粉末(原石粉碎品)のブレン比表面積を示す。また、本実験における市販品および原石粉碎品石灰石微粉末の銘柄別の粒度分布を図-17に示す。市販品は実機ミルにて粉碎しセパレータにより分級された粉体であり、また、原石粉碎品は試験用ボールミルによる粉碎であったが、図-17より、いずれの銘柄の粒度分布も市販品と原石粉碎品との間に有意な差は認められないと考えられる。なお、本実験Ⅲでは、実験ⅠおよびⅡで使用した各銘柄の石灰石微粉末と試料の入手時期が異なってしまったため、化学分析値、物理特性などの基本物性を改めて測定したことを付け加える。また、混入ダストとして比較するために銘柄AおよびDの工場て入手できた電気集塵機で捕集し

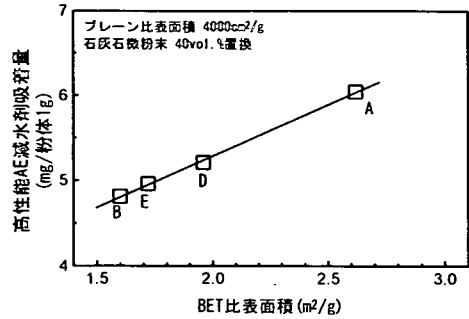


図-16 BET比表面積と高性能AE減水剤吸着量の関係

表-10 市販品と原石粉碎品のブレン比表面積

銘柄	ブレン比表面積 (cm²/g)	
	市販品	原石粉碎品
A	4630	4600
B	4090	4000
D	3920	4000
E	5370	5350

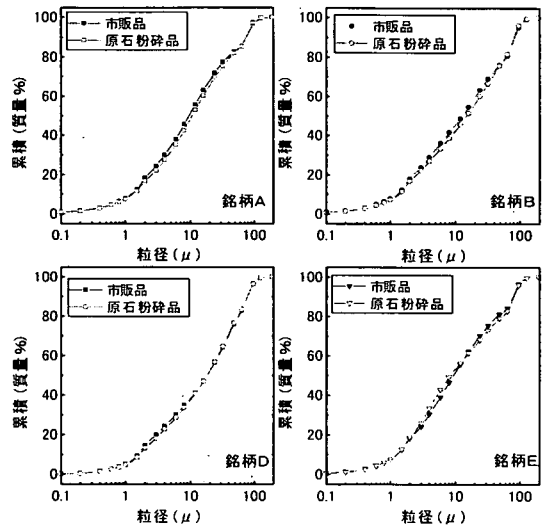


図-17 市販品および原石粉碎品石灰石微粉末の粒度分布

表-11 粉体の測定項目

粉末の化学特性	
化学分析	蛍光X線による全分析 強熱減量 (ig. loss) 不溶残分 (insol)
粉体特性	
ブレン比表面積	JIS R 5201-1997に準じる
高性能AE減水剤 (SP) 吸着量	粉体、水およびSPを3分間混り練せ、3分間練置きした後、ペーストを吸引濾過し、抽出した溶液中のSP量をTOCにより測定した。
BET比表面積	窒素吸着量を測定

たダストを用いた。

その他の材料は表-1と同様とした。

b) 試験項目

表-11に本実験における粉体に関する試験項目を示す。なお、モルタルに関する試験項目は表-2と同一とした。また、表-12に試験項目の組み合わせを示す。

c) モルタルの配合および混練方法

モルタルの配合は表-3に示すものと同一とした。また、練混ぜ方法については、図-1に示す方法と同一とした。

d) 試験結果

市販品石灰石微粉末とその原石の化学分析値を表-13に示す。これらは本実験のため各銘柄の石灰石微粉末について再測定した結果である。

原石にあらかじめ含まれる粘土鉱物などの不純物および製造工程で混入するダストの影響は、CaOおよびig. loss以外の値に現れると思われる。銘柄AおよびDにおけるSiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂Oなどの化学成分の一部は、乾燥工程において混入したダストによるものであると考えられる。これらの多くはキルン排ガス中に混入した微細なセメント原料に含まれるものと考えられる。

市販品および原石を粉砕した石灰石微粉末の不溶残分(insol.)、SP吸着量、BET比表面積をまとめたものを表-14に示す。

銘柄AおよびBのいずれもSP吸着量およびBET比表面積は原石を粉砕したものより市販品の石灰石微粉末の方が大きい。

これは、実機ミルにて粉砕し、分級機により分級することにより製造・調製された市販品と、試験用ボールミルを用いて原石から分級することなしに調製した石灰石微粉末粒子の表面形状の違いによるもの、粉砕時に発生するきわめて細かな粉体の混入量の差によるものと考えられる。

原石粉砕品を基準とした増加量は、BET比表面積はいずれも0.4m²/g程度であるが、SP吸着量は、ダストが混入していると考えられる銘柄Aが0.42mgであるのに対し、ダストの混入がないと考えられる銘柄Bが0.29mgであった。以上より、製造過程で混入するダストはSP吸着量に影響を及ぼすと考えられる。

不溶残分について市販品と原石粉砕品を比較すると、銘柄Bはほぼ同一であるのに対し、銘柄Dでは市販品がわずかに大きく、銘柄Aでは市販品が大幅に大きくなった。これは、製造工程におけるダスト混入の影響であると考えられる。

市販品および原石を粉砕した石灰石微粉末を用いたモルタルの0打フローおよび漏斗流下時間について図-18に示す。銘柄BおよびEについては、市販品と原石を粉砕したものと間に優位な差は認められず、0打フローおよびJ₁₁漏斗流下時間はほぼ同等であった。一方、銘柄Aおよ

表-12 試験項目

銘柄	種類	フレッシュ	insol	SP吸着量	BET比表面積
A	市販	○	○	○	○
	原石	○	○	○	○
B	市販	○	○	○	○
	原石	○	○	○	○
D	市販	○	○	—	○
	原石	○	○	—	○
E	市販	○	—	—	○
	原石	○	—	—	○

(○印は試験を実施)

表-13 市販品石灰石微粉末と原石の化学分析結果(単位:質量%)

銘柄	種類	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
A	市販	41.1	5.13	0.89	0.56	50.3	1.72	0.02	0.15
	原石	42.3	2.78	0.63	0.51	52.0	1.58	0.02	0.12
B	市販	42.7	2.04	0.29	0.18	54.1	0.43	0.01	0.05
	原石	43.2	1.30	0.21	0.13	54.9	0.34	0.02	0.04
D	市販	41.3	3.67	1.04	0.61	52.4	0.60	0.09	0.14
	原石	41.4	3.53	0.98	0.52	52.6	0.61	0.10	0.13
E	市販	43.7	0.35	0.12	0.08	55.3	0.38	0.01	0.01
	原石	43.6	0.27	0.10	0.07	55.5	0.38	0.01	0.01

表-14 市販品と原石粉砕品の特性値の比較

銘柄	種類	不溶残分	SP吸着量	BET比表面積
		insol.	(mg/粉体1g)	(m ² /g)
A	市販	6.77	6.72	3.23
	原石	3.57	6.30	2.79
	ダスト	21.57	—	—
B	市販	2.60	5.10	2.01
	原石	2.61	4.81	1.60
D	市販	5.93	—	2.34
	原石	5.43	—	1.96
	ダスト	14.25	—	—
E	市販	—	—	2.22
	原石	—	—	1.72

びDは市販品を用いると、原石を粉砕したもので置換した場合と比較して0打フローは小さく、J₁₁漏斗流下時間は長くなる。この傾向は、石灰石微粉末の置換率が大きくなると明確に現れた。

これらの結果は、前述した石灰石微粉末を製造する工程に起因するものと考えられ、乾燥工程にキルン排ガス等を用いた場合、排ガス中に含まれる不純物、ダストなどが混入する。このように製造された石灰石微粉末を高流動コンクリートあるいはモルタルの混和材として用いると、流動性が低下する場合があると考えられる。

以上より、市販品と原石から調製した石灰石微粉末を用いたモルタルのレオロジー特性の違いは、ダストなどの不純物の混入によるSP吸着量の違いによるものが最も大きな原因であると考えられ、次いで粒子表面形状によるものなどが考えられる。

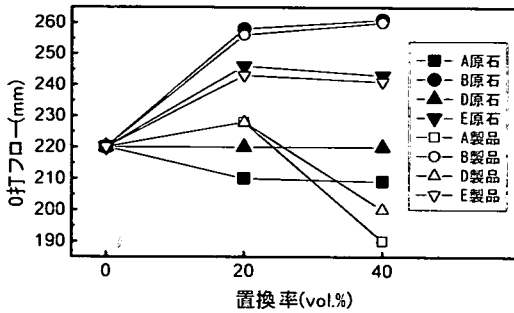
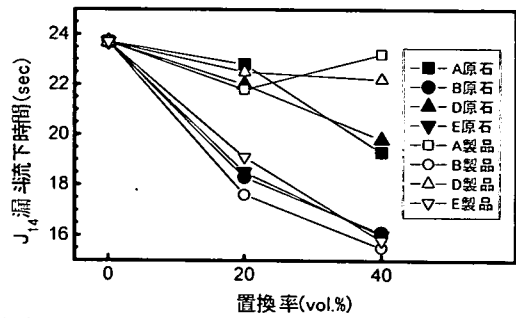


図-18 市販品と原石粉砕品石灰石微粉末を混和したモルタルのフレッシュ性状の比較



4. まとめ

石灰石微粉末の銘柄、製造工程の違いを把握した上で、それらの化学的、鉱物的および物理的特性が、混和したモルタルのフレッシュ性状に及ぼす影響について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- ① 石灰石微粉末を混和したモルタルの流動性はCaO含有率の影響を受ける。CaO含有率が高い石灰石微粉末でセメントの一部を置換したモルタルは高い流動性を示す。
- ② 石灰石微粉末を混和したモルタルの流動性は、石灰石微粉末の原石に含まれる不純物および製造工程で混入するダストなどの影響を受け、不純物や混入ダストの少ない石灰石微粉末を混和したモルタルの流動性は良好であった。
- ③ 石灰石微粉末混和モルタルの流動性は、原石の結晶粒径もわずかながら影響する。結晶粒径の小さい原石から製造した石灰石微粉末を用いた場合、モルタルの流動性は向上した。

また、これらの影響はコンクリートとなった場合にもわずかながらではあるが現れると考えられる。したがって、一定のコンシステンシーを得るためには、CaO含有率

が高く、結晶粒径の小さい石灰石微粉末を用いることにより、混和剤使用量を低減でき、コンクリート製造コストを抑制可能ではないかと考えられる。特に高粉体量となり、多量に混和剤を必要とする高流動コンクリートにこのような石灰石微粉末を適用する場合、その優位性はさらに顕著なものとなると考えられる。

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利用に関するシンポジウム 委員会報告・論文集、JCI-C44、1998。
- 2) 土木学会：高流動コンクリート施工指針、コンクリートライブラリー93、1998。
- 3) 根岸久美、中島裕、後藤孝治、山口修：各種高性能減水剤添加時のモルタルの流動性とセメント特性値の関係、セメント・コンクリート論文集 No. 50、pp. 898-903、1996。
- 4) 根岸久美、中島裕、菅谷秀幸、後藤孝治：ポリカルボン酸系高性能AE減水剤添加時のペーストの流動性に対するセッコウと水溶性アルカリの影響、セメント・コンクリート論文集 No. 52、pp. 152-157、1998。
- 5) 石灰石工業協会：石灰石骨材とコンクリート、1989。

(2002. 1. 25 受付)

STUDY ON RELATIONSHIP BETWEEN PROPERTIES OF LIMESTONE POWDER AND FRESH PROPERTIES OF MORTAL

Masanori MARUOKA, Hiromi FUJIWARA, Yoshihide SHIMOYAMA and Rokuro TOMITA

The purpose of this study is to investigate the effect or rheology of mortal that contains limestone powder. already known its chemical and physical properties, place of production and manufacturing process. The flowability of mortal with limestone powder is influenced by CaO content ratio, impurities of raw ore of limestone powder, impurities mixed with limestone powder on manufacturing process, Blaine surface area of limestone powder, replacement ratio of limestone powder. These factors change the restrained water of powder and absorption value of AE high-range water-reducing agent, and effected plastic viscosity and yield value of mortal. And the crystal size of raw ore affects fresh properties of mortal slightly. For flowability of mortal, limestone powder with small crystal size is better.