

明 細 書

発明の名称： 水硬性組成物、水硬性組成物混合材料および硬化体
技術分野

[0001] 本発明は、炭酸カルシウムを含有する水硬性組成物と、この水硬性組成物を含有する水硬性組成物混合材料と、水硬性組成物または水硬性組成物混合材料により形成された硬化体に関する。

背景技術

[0002] 建設部材を構築する際に、 CO_2 （二酸化炭素）排出量の削減や耐火性の向上を目的として、コンクリート、モルタル、セメントペーストに炭酸カルシウムを添加する場合がある。例えば、特許文献1には、セメントと、炭酸カルシウムと、骨材と、添加剤と、多孔質材料とを含むセメント系材料が開示されている。

近年、 CO_2 を回収して炭酸カルシウムを製造する技術が開発されている。この技術によって製造された炭酸カルシウムは、大気や排気ガス中の CO_2 を固定している。水硬性組成物中に炭酸カルシウムを含有させれば、 CO_2 を固定あるいは貯蔵し、 CO_2 排出量の低減化を図ることができる。さらに、炭酸カルシウムは、高温時に吸熱反応が生じるため、周囲の熱を吸収し、自己消火性を発現する。そのため、炭酸カルシウムを使用した建築材料は、火災に強い材料となる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2020-051117号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、大気中から回収した CO_2 の安定した保持や貯蔵が可能であるとともに、費用の低減化を図ることが可能な水硬性組成物、この水硬性組成物を含有する水硬性組成物混合材料、および、水硬性組成物または水硬性組成

物混合材料により形成された硬化体を提案することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、炭酸カルシウムを含む水硬性組成物と、この水硬性組成物を含む水硬性組成物混合材料と、水硬性組成物または水硬性組成物混合材料により形成された硬化体に関する。当該水硬性組成物に含まれる前記炭酸カルシウムの割合は30質量%～95質量%、好ましくは40質量%～95質量%、さらに好ましくは60質量%～95質量%の範囲内である。

水硬性組成物は、炭酸カルシウムに加えて、高炉スラグ、膨張材、消石灰、生石灰、フライアッシュおよびポルトランドセメントのうちの少なくとも1種類から選ばれる材料を含んでいるのが好ましい。特に、高炉スラグ、消石灰および膨張材を含んでいるのがより好ましい。

また、ポルトランドセメントを含む場合には、前記炭酸カルシウム以外の材料中の前記ポルトランドセメントの割合が70質量%以下であり、30質量%以下であるのがより好ましい。

また、膨張材は、水硬性組成物の材料全体に対して2～9質量%の割合であるのが好ましい。

かかる水硬性組成物によれば、硬化前に良好な流動性を発揮し、硬化後に必要な強度を発現するとともに、セメント使用量の減少によるCO₂排出量の低減化および炭酸カルシウムの使用によるCO₂の安定した保持や貯蔵が可能となる。また、当該水硬性組成物は、高炉スラグやフライアッシュなどの産業副産物を多く含むため、資源の有効利用に貢献し、さらに炭酸カルシウムを多く含むので、耐火性に優れた部材を製造することが可能となる。

また、かかる水硬性組成物によれば、炭酸カルシウムの使用によるCO₂の保持に加え、供用期間中に中性化反応を生じ、大気中のCO₂を取り込むことが可能になる。

[0006] 本発明による水硬性組成物を用いて鉄筋コンクリート構造を構成する場合には、供用期間中に必要以上に中性化反応が生じると、コンクリートの内部の鉄筋などの補強材の防錆効果が損なわれる場合がある。このような場合に

は、前記水硬性組成物 100 質量%に対して、硝酸イオン (NO_3^- 、式量 62) に換算して 1～3 質量%の割合で硝酸塩化合物を含んでいるのが好ましい。

また、本発明の水硬性組成物混合材料は、上記水硬性組成物と、繊維材料、骨材および化学混和剤の少なくとも一種の材料とを含んでいてもよい。

上記水硬性組成物または上記水硬性組成物混合材料に水を加えて混合し、所定の養生期間が経過すると、上記水硬性組成物または上記水硬性組成物混合材料により形成された硬化体が得られる。

発明の効果

[0007] 本発明の水硬性組成物、水硬性組成物混合材料および硬化体によれば、炭酸カルシウムを多く添加することで、 CO_2 排出量の低減化と CO_2 の安定した保持や貯蔵が可能になるとともに、費用の低減化を図ることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]水硬性組成物について実施した実験結果であって、炭酸カルシウムの割合と中性化速度との関係を示すグラフである。

[図2]水硬性組成物を含有する水硬性組成物混合材料の硬化体の材齢 28 日の強度と単位セメント量との関係を示すグラフである。

[図3]水硬性組成物の炭酸カルシウムの割合と、当該水硬性組成物を含有する水硬性組成物混合材料の硬化体の材齢 28 日における圧縮強度との関係を示すグラフである。

[図4]水硬性組成物の炭酸カルシウム以外の粉体中のポルトランドセメントの割合と、炭酸カルシウム以外の粉体中のポルトランドセメントの割合が 100%であるときを基準としたときの圧縮強度比の関係を示すグラフである。

[図5]水硬性組成物混合材料において膨張材の添加量を変化させた場合における凝結始発からの経過日数と収縮ひずみの関係を示すグラフである。

[図6]水硬性組成物混合材料において膨張材の添加量を変化させた場合における凝結始発からの経過日数と収縮ひずみの関係を示すグラフである。

[図7]硬化体に対して実施した促進対候性試験結果であって、色差と促進時間との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 本実施形態では、 CO_2 排出量の低減化と CO_2 の安定した保持や貯蔵を目的として、大気中から CO_2 を多量に回収可能な水硬性組成物、水硬性組成物混合材料および硬化体について説明する。

本実施形態の水硬性組成物は、炭酸カルシウム (CaCO_3) に加えて、高炉スラグ、膨張材、消石灰、生石灰、フライアッシュおよびポルトランドセメントのうちの少なくとも1種類とを含む粉体からなる。

本実施形態の水硬性組成物混合材料は、上記水硬性組成物に加えて、砂や砂利等の骨材、コンクリート用化学混和剤等の薬剤、金属や高分子材料による繊維材料などを含有するものである。

水硬性組成物の硬化体は、上記水硬性組成物に水を混練して得たペーストを硬化させたものである。また、水硬性組成物混合材料の硬化体は、上記水硬性組成物混合材料に水を混練して得た混練物（フレッシュモルタルやフレッシュコンクリートに相当）を硬化させたものであり、モルタルやコンクリートに相当するものである。

[0010] 炭酸カルシウム (CaCO_3) の前記粉体中の割合（水硬性組成物中に占める炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合）は、30質量%～95質量%の範囲内、好ましくは40質量%～95質量%、さらに好ましくは60質量%～95質量%の範囲内である。炭酸カルシウム (CaCO_3) として、例えば、石灰石を粉砕、分級した重質炭酸カルシウム (CaCO_3) と呼ばれる天然炭酸カルシウム、および化学反応で微細な結晶を析出させた軽質炭酸カルシウムと呼ばれる合成炭酸カルシウムを使用可能である。なお、 CO_2 を回収して製造された炭酸カルシウムも、カルシウムと CO_2 の反応により合成されていることから、軽質炭酸カルシウムとして扱うことができる。

[0011] 高炉スラグには、JIS（日本工業規格）R5211「高炉セメント」で 사용되는高炉スラグ微粉末またはJIS A6206「コンクリート用高

炉スラグ」に適合する高炉スラグ微粉末を使用するのが望ましい。また、高炉スラグは、比表面積が $2000 \sim 10000 \text{ cm}^2/\text{g}$ のもの、好ましくは $3500 \sim 7000 \text{ cm}^2/\text{g}$ のものを使用するのが望ましい。

膨張材には、例えば、JIS A6202「コンクリート用膨張材」に規定される膨張材を使用すればよい。膨張材は、水硬性組成物全体に対して2～9質量％割合で添加するのが望ましい。

消石灰には、例えば、JIS R9001「工業用石灰」に規定されるものを使用すればよい。また、生石灰は水と接触すると消石灰になるため、例えば、JIS R9001「工業用石灰」に規定される生石灰を消石灰の代わりに使用することができる。なお、この場合には、生石灰が消石灰に変化する際に必要な水の量を補正しておくといよい。

フライアッシュには、例えばJIS A6201「コンクリート用フライアッシュ」に適合するものを使用すればよい。

ポルトランドセメントには、普通ポルトランドセメントを使用するが、ポルトランドセメントには、この他、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメント等、JIS R5210「ポルトランドセメント」において規定されるもの、およびJIS R5214「エコセメント」も使用可能である。

[0012] 水硬性組成物中にポルトランドセメントを含む場合には、炭酸カルシウム(CaCO_3)以外の粉体中のポルトランドセメントの割合を70質量％以下とし、30質量％以下とすることが好ましい。

また、ポルトランドセメントと、高炉スラグまたはフライアッシュを用いる場合には、当該成分を予め混合してある、例えばJIS R5211「高炉セメント」、または、例えばJIS R5213「フライアッシュセメント」をそれぞれ単独で、あるいは混合して用いてもよい。

[0013] 本実施形態の水硬性組成物によれば、硬化後に必要な強度を発現する。さらに、本実施形態の水硬性組成物によれば、セメント使用量の削減あるいは

ポルトランドセメントの省略により、ポルトランドセメントの製造に伴う CO_2 排出量の低減化と、大気や排気ガスから回収して固定した CO_2 の安定した保持や貯蔵が可能となる。高炉スラグと、膨張材、消石灰、生石灰、フライアッシュおよびポルトランドセメントのうちの少なくとも1種類とを含む高環境配慮型の水硬性組成物に炭酸カルシウム(CaCO_3)を配合した本実施形態の水硬性組成物は、普通ポルトランドセメントに炭酸カルシウム(CaCO_3)を配合した水硬性組成物に比べて、粉体量に対する炭酸カルシウム(CaCO_3)の比率を増加させても、強度低下を抑制することができる。また、高炉スラグを多く含む配合では強度低下をより抑えることができる。

また、本実施形態の水硬性組成物は、炭酸カルシウム(CaCO_3)を多く含んでいるので、耐火性に優れた部材を製造することが可能となる。炭酸カルシウム(CaCO_3)は、高温($500\sim 900^\circ\text{C}$)時に $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ の吸熱反応を生じるため、本実施形態の水硬性組成物は、火災時の自己消火性を有している。

[0014] 以下、本実施形態の水硬性組成物について実施した実験結果について説明する。

(1) 中性化速度

まず、水硬性組成物に占める炭酸カルシウム(CaCO_3)の割合を0～50質量%とし、その他の材料を表1の割合で混合した水硬性組成物の硬化体(ケースa～j)に対し、大気中の CO_2 を吸収する速度(すなわち中性化速度)を、 CO_2 濃度を5%とした促進条件下にて測定した。表1に示すように、ケースa～cは、水硬性組成物を構成する炭酸カルシウム(CaCO_3)以外の粉体材料として、高炉スラグ、膨張材、消石灰をそれぞれ異なる配合で含有させた。ケースdでは、粉体材料としてポルトランドセメントと高炉スラグのみを含有させ、ケースeでは、水硬性組成物を構成する粉体材料として炭酸カルシウム(CaCO_3)、ポルトランドセメントおよび高炉スラグを含有させた。また、ケースfでは粉体材料としてポルトランドセメントと高炉スラグとフライアッシュを含有させた。なお、ケースd、fは、炭酸カル

シウム (CaCO_3) を使用せずに環境負荷の低減を図る場合の配合である。
ケース g では粉体材料として炭酸カルシウム (CaCO_3)、ポルトランドセメント、高炉スラグおよびフライアッシュを含有させた。さらに、ケース h ~ j では、炭酸カルシウム (CaCO_3) 以外の粉体材料として、ポルトランドセメントのみを 50 ~ 100 質量% の範囲で添加した。

ここで、水硬性組成物の材料全体に対する炭酸カルシウム (CaCO_3) の量が 30 質量% に満たないケース a, b, d, f, h, i は比較例であり、30 質量% 以上のケース c, e, g, j は実施例である。

[0015] 実験には、以下の材料を使用した。

水 : 上水道水

炭酸カルシウム (CaCO_3) : 軽質炭酸カルシウム 密度 2.67 g/cm³、
BET 比表面積 5.0 m²/g

ポルトランドセメント : 普通ポルトランドセメント 密度 3.16 g/cm³、
ブレン比表面積 3270 cm²/g、JIS R5210

高炉スラグ : 高炉スラグ微粉末 4000 密度 2.89 g/cm³、ブレン
比表面積 4480 cm²/g、JIS A6206

膨張材 : 膨張剤 30 型 (石灰系膨張材) 密度 3.15 g/cm³、ブレン
比表面積 3810 cm²/g、JIS A6202

消石灰 : 消石灰特号, 密度 2.20 g/cm³、600 μm ふるい全通、JIS
R9001

フライアッシュ : フライアッシュ II 種 密度 2.30 g/cm³、ブレン比表
面積 4640 cm²/g、JIS A6201

[0016]

[表1]

	CaCO ₃ の割合 (%)	CaCO ₃ 以外の粉体に占めるポルトランドセメントの割合 (%)	W/P	水 W (g)	水硬性組成物 P (g)					
					ポルトランドセメント	高炉スラグ	膨張材	消石灰	フライアッシュ	CaCO ₃
ケース a	8.6	0.0	0.50	50.0	0.0	77.1	6.9	7.4	0.0	8.6
ケース b	25.0	0.0	0.50	50.0	0.0	63.3	5.6	6.0	0.0	25.0
ケース c	50.0	0.0	0.50	50.0	0.0	42.2	3.8	4.0	0.0	50.0
ケース d	0.0	30.0	0.50	50.0	30.0	70.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ケース e	50.0	30.0	0.50	50.0	15.0	35.0	0.0	0.0	0.0	50.0
ケース f	0.0	30.0	0.50	50.0	30.0	40.0	0.0	0.0	30.0	0.0
ケース g	50.0	30.0	0.50	50.0	15.0	20.0	0.0	0.0	15.0	50.0
ケース h	0.0	100.0	0.50	50.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ケース i	25.0	100.0	0.50	50.0	75.0	0.0	0.0	0.0	0.0	25.0
ケース j	50.0	100.0	0.50	50.0	50.0	0.0	0.0	0.0	0.0	50.0

[0017] 表 1 の配合による水硬性組成物 P に対して、水粉体比 W/P が 0.50 となるように水 W を加えて混練し、得られた混練物（ペースト）で ϕ 約 3 cm $\times$ 高さ約 5 cm の供試体を作製し、封かん養生した。供試体は、材齢 28 日で脱型し、脱型後 7 日間、気温 20℃、湿度 60% で保管した。その後、底面の 1 面以外をアルミニウム製の接着テープでコーティングして、気温 20℃、湿度 60%、CO₂ 濃度 5% の環境に静置して、促進中性化試験を行った。

14 日間または 28 日間経過後に、供試体を割裂し、断面に濃度 1% のフェノールフタレインのアルコール溶液を噴霧し、呈色しない範囲を中性化が進行した範囲として、促進中性化深さを測定した。測定結果を表 2 に示す。中性化は中性化期間の平方根に比例して進行することが知られており、中性化期間の平方根に対する促進中性化深さの変化の関係を直線で近似（線形近似）したときの、直線の傾きを中性化速度とすることができる。すなわち、中性化速度は促進中性化期間の平方根の変化に対する中性化深さの変化の割合を示したものである。図 1 に炭酸カルシウム (CaCO₃) の割合と中性化速度の関係を示す。

[0018]

[表2]

	CaCO ₃ の割合 (%)	CaCO ₃ 以外の粉体に占める ポルトランドセメントの割合 (%)	促進中性化 14 日後 (cm)	促進中性化 28 日後 (cm)	中性化速度 (cm/ $\sqrt{d}$)
ケース a	8.6	0.0	1.78	2.72	0.507
ケース b	25.0	0.0	2.42	3.42	0.646
ケース c	50.0	0.0	3.22	5.0cm 以上	0.861
ケース d	0.0	30.0	1.03	1.21	0.237
ケース e	50.0	30.0	2.17	3.05	0.577
ケース f	0.0	30.0	1.31	1.55	0.303
ケース g	50.0	30.0	2.75	3.94	0.743
ケース h	0.0	100.0	0.03	0.03	0.006
ケース i	25.0	100.0	0.84	0.93	0.185
ケース j	50.0	100.0	1.80	2.49	0.473

[0019] 表2および図1に示すように、ケースa～cでは炭酸カルシウム (CaCO₃) の量を8.6質量%、25質量%、50質量%と増やしており、これらの配合の中性化速度は、それぞれ0.507、0.646、0.861 cm/ $\sqrt{d}$ となり、炭酸カルシウム (CaCO₃) の量が増えるにつれ中性化速度が増加している結果となった。

また、W/P=0.5で固定した同一条件で粉体構成の違いの効果を確認しているケースd～gにおいても炭酸カルシウム (CaCO₃) の量が増えるにつれ中性化速度が増加する結果となった。

さらに、ケースh～jでも炭酸カルシウム (CaCO₃) の量が増えるにつれ中性化速度が増加している。

このように、炭酸カルシウム (CaCO₃) の量が増えるほど、中性化速度が速くなる傾向にあった。なお、ケースjの中性化速度は、同量の炭酸カルシウム (CaCO₃) を含有するケースc, e, gよりも小さい値であった。

[0020] そして、図1に示されるように、炭酸カルシウム (CaCO₃) を添加しない場合のケースh, d, fの比較から、炭酸カルシウム (CaCO₃) 以外の粉体中のポルトランドセメントの量を30質量%以下に減じると中性化速度を大きな値とすることができる。

一方、水硬性組成物 (粉体) の材料全体に対する炭酸カルシウム (CaCO₃) の量を30質量%以上とすると、炭酸カルシウム (CaCO₃) 以外の

粉体の配合にかかわらず、ポルトランドセメントの量を30質量%以下としたケースf（炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）を使用せずに環境負荷の低減を図る場合の配合）と同等以上の中性化速度になることが期待でき、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）の量を40質量%以上とすると、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）以外の粉体の配合にかかわらず、ポルトランドセメントの量を30質量%以下としたケースd（炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）を使用せずに環境負荷の低減を図る場合の配合）と同等以上の中性化速度になることが期待できる。

すなわち、粉体中の炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）の量を30質量%以上、好ましくは40質量%以上とすれば、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）以外の粉体の構成に関わらず粉体中のポルトランドセメントの割合を低下させた場合と同等以上の効果がえられる。

このようにして、中性化速度を大きくした水硬性配合物は、硬化後において、大気中の CO_2 をより多く取り込む事が期待でき、供用中に大気中の CO_2 を固定する量の増加が期待できることが確認できた。

[0021] 水硬性組成物に占める炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）の割合が等しいケースc, g, e, jを比較すると、水硬性組成物に占める高炉スラグの割合が増えたと（すなわち、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）以外の粉体に占める高炉スラグの割合が増えたと）、中性化速度が早くなる傾向にあった。したがって、水硬性組成物に高炉スラグを含有させる場合には、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）以外の粉体に占める高炉スラグの割合を、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）以外の粉体（高炉スラグ、ポルトランドセメント、膨張材、消石灰、フライアッシュ）の中で大きくすることが好ましく、さらには、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）以外の粉体に占める高炉スラグの割合を40質量%以上とすることがより好ましい。

[0022] （2）圧縮強度

水硬性組成物を構造部材として使用する場合には、作用荷重に耐え得る圧縮強度を有していることが望ましい。そこで、水硬性組成物と細骨材（砂）

とを含有する水硬性組成物混合材料について、水硬性組成物における炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合、水硬性組成物における炭酸カルシウム (CaCO_3) 以外の各材料の種類や量、水粉体比、を変更した場合における硬化後の圧縮強度（材齢 7 日強度、材齢 28 日強度）を測定した。

[0023] 実験には、以下の材料を使用した。

水 : 上水道水

ポルトランドセメント : 普通ポルトランドセメント 密度 3.16 g/cm^3 、
比表面積 $3270 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、JIS R5210

高炉スラグ : 高炉スラグ微粉末4000 密度 2.89 g/cm^3 、ブレン比表面積 $4480 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、JIS A6206

膨張材 : 膨張剤30型（石灰系膨張材） 密度 3.15 g/cm^3 、ブレン比表面積 $3810 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、JIS A6202

消石灰 : 消石灰特号 密度 2.20 g/cm^3 、 $600 \mu\text{m}$ ふるい全通、JIS R9001

フライアッシュ : II種 密度 2.30 g/cm^3 、比表面積 $4640 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、
JIS A6201

炭酸カルシウム (CaCO_3) : 軽質炭酸カルシウム 密度 2.67 g/cm^3 、
BET比表面積 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$

細骨材 : 君津産山砂、津久見産砕砂、度会産砕砂の混合物 表乾密度 2.60 g/cm^3 吸水率 2.07%

[0024] 表3に配合を示す。また、表4に強度試験結果を示す。なお、表4には、水硬性組成物に高炉スラグを含むケース1～4と、水硬性組成物がポルトランドセメントと炭酸カルシウム (CaCO_3) とからなるケースA、Bとの間で、水粉体比 (W/P) および炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合が同一の場合における強度の比率（圧縮強度比＝ケース1～4／ケースA、B）を示す。ここで、ケース1～4およびケースA、Bの後に付加した「25」、「50」等の数字は、水硬性組成物に占める炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合（質量%）を示している。したがって、ケース1～4およびケースA、B

のうち、「0」、「25」、「99」の数字が付されたものは比較例であり、それ以外は実施例である。また、表4において、例えば、ケース1-50およびケース2-50の欄に記載された圧縮強度比は、ケースA-50の強度に対する比率であり、ケース4-70の欄に記載された圧縮強度比は、ケースB-70の強度に対する比率である。また、ケース1-25およびケース2-25の欄に記載された圧縮強度比は、ケースA-25の強度に対する比率である。

[0025] [表3]

	CaCO ₃ の割合 (%)	W/P	単位量 (kg/m ³)							
			水 W	水硬性組成物P						細骨材
				ポルトランドセメント	高炉スラグ	膨張材	消石灰	フライアッシュ	CaCO ₃	
ケース1-25 (比較例)	25	0.50	239	0	302	27	29	0	119	1431
ケース1-50	50		237	0	200	18	19	0	237	1422
ケース1-70	70		237	0	120	11	11	0	332	1422
ケース1-90	90		237	0	40	4	4	0	427	1422
ケース2-25 (比較例)	25		240	108	252	0	0	0	120	1440
ケース2-50	50		238	72	167	0	0	0	238	1430
ケース2-70	70		238	43	100	0	0	0	333	1427
ケース2-90	90		237	14	33	0	0	0	426	1420
ケース3-25 (比較例)	25		238	54	232	0	0	71	119	1427
ケース3-70	70		237	21	92	0	0	28	331	1420
ケース4-25 (比較例)	25	0.35	180	326	29	31	0	0	129	1545
ケース4-70	70		179	130	12	12	0	0	358	1535
ケースA-0 (比較例)	0	0.50	244	487	0	0	0	0	0	1461
ケースA-25 (比較例)	25		241	362	0	0	0	0	121	1448
ケースA-50	50		240	240	0	0	0	0	240	1440
ケースA-70	70		238	143	0	0	0	0	334	1430
ケースA-80	80		238	95	0	0	0	0	380	1425
ケースA-90	90		237	47	0	0	0	0	427	1422
ケースA-95	95		237	24	0	0	0	0	450	1422
ケースA-99 (比較例)	99		237	5	0	0	0	0	468	1419
ケースB-25 (比較例)	25	0.35	183	392	0	0	0	0	131	1568
ケースB-50	50		182	260	0	0	0	0	260	1557
ケースB-70	70		180	155	0	0	0	0	361	1545

[0026] [表4]

	CaCO ₃ の割合 (%)	CaCO ₃ 以外の 粉体に占める ポルトランド セメント の割合 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)		圧縮強度比	
			7d	28d	7d	28d
ケース1-25 (比較例)	25	0	17.6	24.9	0.662	0.743
ケース1-50	50	0	13.6	19.7	1.12	1.13
ケース1-70	70	0	8.68	9.23	1.69	1.10
ケース1-90	90	0	1.61	3.96	1.04	1.54
ケース2-25 (比較例)	25	30	19.7	29.3	0.741	0.875
ケース2-50	50	30	12.9	18.4	1.07	1.06
ケース2-70	70	30	8.21	11.6	1.59	1.39
ケース2-90	90	30	2.02	3.93	1.30	1.53
ケース3-25 (比較例)	25	15	13.0	18.4	0.489	0.549
ケース3-70	70	15	5.26	12.2	1.02	1.46
ケース4-25 (比較例)	25	0	25.2	36.3	0.655	0.831
ケース4-70	70	0	13.7	17.4	1.22	1.12
ケースA-0 (比較例)	0	100	39.1	51.9	—	—
ケースA-25 (比較例)	25	100	26.6	33.5	—	—
ケースA-50	50	100	12.1	17.4	—	—
ケースA-70	70	100	5.15	8.37	—	—
ケースA-80	80	100	3.41	5.43	—	—
ケースA-90	90	100	1.55	2.57	—	—
ケースA-95	95	100	0.916	1.19	—	—
ケースA-99 (比較例)	99	100	硬化せず	硬化せず	—	—
ケースB-25 (比較例)	25	100	38.5	43.7	—	—
ケースB-50	50	100	21.9	29.3	—	—
ケースB-70	70	100	11.2	15.6	—	—

[0027] 図2は、単位セメント量 (kg/m³) と材齢28日 (28d) における圧縮強度 (表4参照) をグラフにしたものである。水硬性組成物混合材料の特性を明確にするため、W/Pを0.5に統一し、W/Pを0.5とした混練物の硬化体 (モルタル) の結果を掲載した。ケースA (水硬性組成物を構成する粉体材料のうち、炭酸カルシウム (CaCO₃) 以外の粉体材料を全てポルト

ランドセメントとしたケース)では、炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合が高くなり、ポルトランドセメントの使用量 (単位セメント量) が少なくなる
と強度が低下した。一方、ケース 1～3 (水硬性組成物を構成する粉体材料
のうち、炭酸カルシウム (CaCO_3) 以外の粉体材料としてポルトランドセ
メント以外の粉体を含むケース) は、単位セメント量が少ない配合において
もケース A と比較して圧縮強度は顕著に大きくなった。このように、炭酸カ
ルシウム (CaCO_3) を含有する水硬性組成物は、ポルトランドセメントの
使用量を大きく減じても実用上、十分な強度を有する。

[0028] 図 2 において、点線 A～D は、水硬性組成物に占める炭酸カルシウム (CaCO_3) が同じ割合の配合物の強度を結んだ近似線である。水硬性組成物に
占める炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合が 25 質量%である点線 A (比較
例) は、単位セメント量が小さくなると強度が低下し、水硬性組成物の使用
材料や割合を調整しても強度の改善効果が得られていない。一方、水硬性組
成物に占める炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合が 50～90 質量%である
点線 B～D (実施例) においては、単位セメント量が小さくなると強度が増
加していることがわかる。すなわち、本実施形態による水硬性組成物および
水硬性組成物混合材料は、水硬性組成物に占める炭酸カルシウム (CaCO_3)
の割合が高いほど、圧縮強度を弱めることなく単位セメント量を削減でき
るという大きな効果が得られる。

[0029] また、図 2 における直線 i～iv は、各ケースについて、炭酸カルシウム (CaCO_3) を除いた粉体に占めるポルトランドセメントの割合が等しい配合
物の強度変化の近似線を引いたものである。近似線は水硬性組成物に占める
炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合が 50 質量%以上であり、強度の効果が
認められた測定点を対象としている。直線 i は炭酸カルシウム (CaCO_3)
を除いた粉体に占めるポルトランドセメントの割合が 100 質量%の場合で
あり、直線 ii、iii、iv はそれぞれ、30 質量%、15 質量%、0 質量%の場
合である。図 2 の直線 i～iii から分かるように、炭酸カルシウム (CaCO_3)
を除いた粉体に占めるポルトランドセメントの割合が小さいほど、単位セ

メント量の増加に対する強度の増加率が大きくなる。すなわち、炭酸カルシウム (CaCO_3) を除いた粉体として、高炉スラグ、膨張材、消石灰、フライアッシュを使用し、ポルトランドセメントの割合を減らせば、単位セメント量を大きく増やさずとも圧縮強度を高めることができるという大きな効果が得られる。

[0030] 図3は、表4に示した28日(28d)における圧縮強度比をグラフにしたものである。図2および図3、表4に示すように、炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合が25質量%(ケース1-25, 2-25, 3-25, 4-25)では、炭酸カルシウム (CaCO_3) とポルトランドセメントのみのケースA-25, B-25よりも圧縮強度が低くなる結果となった。一方、炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合が50質量%以上(ケース1-50, 1-70, 1-90, 2-50, 2-70, 2-90, 3-70, 4-70)になると、炭酸カルシウム (CaCO_3) とポルトランドセメントのみのケースA-50, A-70, A-90, B-50, B-70よりも圧縮強度が高くなることが確認できた。すなわち、炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合が25質量%を超えると圧縮強度比が1を超える可能性があり、図3のグラフから、炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合が30質量%を超えると圧縮強度比が1を超えることが確認できる。したがって、水硬性組成物に占める炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合が30質量%以上であれば、ポルトランドセメントを、高炉スラグと、膨張材、消石灰、生石灰、フライアッシュおよびポルトランドセメントのうちの少なくとも1種類を用いた材料に置き換えた場合であっても、炭酸カルシウム (CaCO_3) とポルトランドセメントのみの水硬性組成物混合材料と同等以上の強度を発現できる。水硬性組成物に占める炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合が40質量%以上であると、圧縮強度比が概ね1.2を超えるため好ましく、さらには60質量%以上であると圧縮強度比が概ね1.4を超えるためより好ましい。

[0031] 図4は、図2に示した直線ii~ivの傾きについて、直線iに対する比率を示したものである。直線i~ivの傾きは単位セメント量あたりの圧縮強度を

示すものであるから、直線 i に対する直線 ii～iv の傾きの比率は、同一の単位セメント量における圧縮強度の比率とみなすことができ、縦軸にはこれを圧縮強度比として示した。

炭酸カルシウム (CaCO_3) 以外の粉体中のポルトランドセメントの割合が小さくなると、圧縮強度比は高くなり、本発明の効果を確認することができる。炭酸カルシウム (CaCO_3) 以外の粉体中のポルトランドセメントの割合が 70 質量%以下になると圧縮強度比は 2 を超え、30 質量%以下になると圧縮強度比はおおむね 4 を超えることから、炭酸カルシウム (CaCO_3) 以外の粉体中のポルトランドセメントの割合は 70 質量%以下とすることが好ましく、30 質量%以下とすることがより好ましい。

[0032] また、炭酸カルシウム (CaCO_3) 以外の粉体中に占めるポルトランドセメントの割合を 30 質量%以下としたケース 1-50、1-70、1-90 と、2-50、2-70、2-90 の結果から分かるように、高炉スラグの割合が増えるにつれて圧縮強度が高くなる傾向にある。したがって、水硬性組成物において、炭酸カルシウム (CaCO_3) 以外の粉体中に占めるポルトランドセメントの割合が 30 質量%以下である場合には、炭酸カルシウム (CaCO_3) 以外の粉体中に占める高炉スラグの割合を 70 質量%以上とすることが好ましく、80 質量%以上とすることがより好ましい。

[0033] (3) 炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合を 42～70% の間で変化させた場合の圧縮強度

次に、本実施形態の水硬性組成物と細骨材（砂）と粗骨材（砂利）とを含有する水硬性組成物混合材料について、水硬性組成物に占める炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合を 42～70% の間で変化させ、性状を確認した。具体的には、水硬性組成物混合材料と水との混練物（以下「フレッシュコンクリート」と称する場合がある。）のスランプまたはスランプフローと、混練物の硬化体（以下「コンクリート」と称する場合がある。）の圧縮強度（材齢 1 日強度、材齢 7 日強度、材齢 28 日強度）を測定した。圧縮強度用の試験体（コンクリート）は材齢 2 日で脱型し、その後は 20℃ 標準水中養生を

行った。また、実施例 33, 35, 38 では 20℃ で 2 時間の封かん養生を行ってから 60℃ で 2.5 時間の蒸気養生を行い、材齢 1 日の圧縮強度を測定した。

[0034] 実験には、以下の材料を使用した。

水 : 上水道水

高炉スラグ : 高炉スラグ微粉末 4000 密度 2.89 g/cm³、ブレン比表面積 4480 cm²/g、JIS A6206

膨張材 : 膨張剤 30 型 (石灰系膨張材) 密度 3.15 g/cm³、ブレン比表面積 3810 cm²/g、JIS A6202

消石灰 : 消石灰特号 密度 2.20 g/cm³、600 μm ふるい全通、JIS R9001

炭酸カルシウム (CaCO₃) : 軽質炭酸カルシウム 密度 2.67 g/cm³、BET 比表面積 5 m²/g

細骨材 : 君津産山砂, 津久見産砕砂, 度会産砕砂の混合物 表乾密度 2.60 g/cm³ 吸水率 2.07 %

粗骨材 : 青梅産碎石 最大粒径 20 mm 表乾密度 2.66 g/cm³ 吸水率 0.60 %

表 5 に本実験の配合を示す。また、表 6 に強度試験結果を示す。

[0035] [表 5]

	CaCO ₃ の割合 (%)	W/P	単位量 (kg/m ³)						
			水 W	水硬性組成物 P				細骨材	粗骨材
				高炉スラグ	膨張材	消石灰	CaCO ₃		
実施例 31	42.3	0.292	200	333	30	32	290	503	794
実施例 32	43.0	0.230	155	333	30	32	290	633	781
実施例 33	45.0	0.241	155	310	28	29	277	617	832
実施例 34	45.0	0.305	175	269	24	26	256	623	839
実施例 35	45.0	0.399	155	182	16	17	173	720	971
実施例 36	49.0	0.226	155	333	30	32	280	538	887
実施例 37	52.1	0.212	175	333	30	32	430	432	793
実施例 38	70.0	0.281	155	140	13	13	386	635	893

[0036]

[表6]

	スランプ (cm)	スランプ フロー (cm)	1d 強度 (N/mm ²)	7d 強度 (N/mm ²)	28d 強度 (N/mm ²)	蒸気養生 1d 強度 (N/mm ²)
実施例 3 1	—	63.8×62.0	5.85	29.5	40.7	—
実施例 3 2	—	64.4×60.0	5.96	38.9	50.8	—
実施例 3 3	—	48.0×46.0	13.1	35.7	44.1	27.0
実施例 3 4	—	60.0×57.9	—	26.3	34.4	—
実施例 3 5	13.5	—	—	17.7	22.4	12.4
実施例 3 6	—	67.4×63.6	1.40	37.7	53.7	—
実施例 3 7	—	60.0×60.0	1.83	40.4	55.7	—
実施例 3 8	20.0	—	—	18.2	26.0	12.5

* 「—」は測定せず。

[0037] 表6に示すように、実施例3 1, 3 2, 3 3, 3 4, 3 6, 3 7のフレッシュコンクリートは、いずれもスランプフローが46.0 cmを超えており、高い流動性を示した。これらは、材料分離も起こらず、高流動コンクリートとして施工可能なフレッシュコンクリートであった。また、実施例3 5、3 8のフレッシュコンクリートは、スランプが13.5 cm、20 cmある。このように、高流動でない通常のフレッシュコンクリートも製造可能である。なお、JIS A 5308において普通コンクリートのスランプまたはスランプフローの範囲が定められている。JISの規定によると、スランプが5.5～22.5 cm、または、スランプフローが37.5～70.0 cmであることが求められるが、今回製造したフレッシュコンクリートはいずれもこの水準を満足していた。

[0038] 実施例3 1～3 8は、材齢7日の時点で圧縮強度が17～40 N/mm²となり、材齢28日では、22～55 N/mm²であった。水和活性のない炭酸カルシウム (CaCO₃) を水硬性組成物の全粉体中の42～70%と多量に添加しても、20 N/mm²以上の圧縮強度を担保することができた。また、W/Pを0.241以下とすることで、40 N/mm²を超える高強度のコンクリートを製造できた。

以上のとおり、水硬性組成物を構成する粉体中の炭酸カルシウム (CaCO₃) の割合を42～70質量%とした配合について、鉄筋コンクリートなどの構造部材に使用される一般的なコンクリートと同様のワーカビリティを有

するフレッシュコンクリートを製造できること、および、一般的なコンクリートの同程度の圧縮強度を有するコンクリートを製造できることを確認できた。

[0039] (4) 硝酸塩化合物または亜硝酸塩化合物を含有する水硬性組成物混合材料の中性化速度

炭酸カルシウム (CaCO_3) の割合を45質量%、その他の材料を表7の割合とした水硬性組成物と硝酸塩化合物の混合材料(水硬性組成物混合材料)に対し、 W/P が0.305となるように水を混合して水硬性組成物混合材料のペーストを作製し、これを硬化させた。なお、硝酸塩化合物に結合水が含まれる場合、添加する水の量はその結合水の値を除いたものとした。また、添加する硝酸塩化合物の量は、水硬性組成物100質量%に対し、窒素原子(N)の量が0.45質量%(硝酸イオン(NO_3^-)に換算して2質量%)となるようにした。なお、硝酸塩化合物は、粉体の状態で水硬性組成物と混合してもよいし、水に溶解させてから、水硬性組成物と混合してもよい。なお、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaNO_2 は、亜硝酸塩化合物であるが、本発明においては亜硝酸塩化合物として記載し、亜硝酸イオン(NO_2^-)は硝酸イオン(NO_3^-)として換算した。

[0040] 実験には、以下の材料を使用した。

水 : 上水道水

高炉スラグ : 高炉スラグ微粉末4000 密度2.89g/cm³、ブレン比表面積4480cm²/g、JIS A6206

膨張材 : 膨張剤30型(石灰系膨張材) 密度3.15g/cm³、ブレン比表面積3810cm²/g、JIS A6202

消石灰 : 消石灰特号 密度2.20g/cm³、600μmふるい全通、JIS R9001

炭酸カルシウム (CaCO_3) : 軽質炭酸カルシウム 密度2.67g/cm³、BET比表面積5.0m²/g

$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 関東化学社製、関東化学社1級規格適合品(純度

90.0%以上（滴定法））

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ：関東化学社製、JIS K8549（純度99.0%以上（差数法））

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ：関東化学社製、JISK8567（純度99.0%以上（滴定法））

NaNO_2 ：関東化学社製、JISK8019（純度98.5%以上（滴定法））

NaNO_3 ：関東化学社製、JISK8542（純度99.0%以上（滴定法））

KNO_3 ：関東化学社製、JISK8548（純度99.0%以上（滴定法））

NH_4NO_3 ：関東化学社製、JISK8545（純度99.0%以上（滴定法））

[0041] [表7]

硝酸塩化合物の種類	CaCO_3 の割合(%)	W/P	NO_3^- (P×%)	水W(g) (硝酸塩化合物中の結合水を含む)	水硬性組成物P (g)				硝酸塩化合物(g)
					高炉スラグ*	膨張材	消石灰	CaCO_3	
硝酸塩化合物なし	45.0	0.305	0.0	305	46.4	4.18	4.42	45.0	0.0
$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45.0	0.305	2.0	305					33.9
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	45.0	0.305	2.0	305					53.3
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45.0	0.305	2.0	305					57.9
NH_4NO_3	45.0	0.305	2.0	305					20.1
NaNO_2	45.0	0.305	2.0	305					15.6
NaNO_3	45.0	0.305	2.0	305					19.2
KNO_3	45.0	0.305	2.0	305					33.9

[0042] 表7の配合からなる水硬性組成物混合材料に所定量の水を混合して得たペーストを用いてφ約3cm×高さ約5cmの供試体を作製し、封かん養生した。材齢28日で脱型し、脱型後7日間、気温20℃、湿度60%で保管した。その後、底面の1面以外をアルミニウム製の接着テープでコーティングして、気温20℃、湿度60%、 CO_2 濃度5%の環境に静置して、促進中性化試験を行った。

所定の期間経過後に、供試体を割裂し、断面に濃度1%のフェノールフタ

レインのアルコール溶液を噴霧し、呈色しない範囲を中性化が進行した範囲として、促進中性化深さを測定した。測定結果を表8に示す。中性化は中性化期間の平方根に比例して進行することが知られており、中性化期間の平方根に対する促進中性化深さの変化の関係を直線で近似（線形近似）したときの、直線の傾きを中性化速度とすることができる。すなわち、中性化速度は促進中性化期間の平方根の変化に対する中性化深さの変化の割合を示したものである。

[0043] [表8]

硝酸塩化合物の種類	促進中性化 14 日後 (cm)	促進中性化 28 日後 (cm)	促進中性化 56 日後 (cm)	中性化速度 (cm/ $\sqrt{d}$)	中性化速度の比率 (硝酸塩化合物なしを1とする)
硝酸塩化合物なし	—	1.39	2.30	0.299	1.00
Ca(NO ₂) ₂ ・H ₂ O	0.50	0.73	—	0.137	0.46
Ca(NO ₃) ₂ ・4H ₂ O	0.70	0.88	—	0.170	0.57
Mg(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	0.66	1.00	—	0.187	0.62
NH ₄ NO ₃	1.12	1.70	—	0.317	1.06
NaNO ₂	1.40	1.51	—	0.302	1.01
NaNO ₃	1.11	1.69	—	0.315	1.05
KNO ₃	1.09	1.58	—	0.297	0.99

* —：測定せず

[0044] 表8に示すように、亜硝酸カルシウム1水和物(Ca(NO₂)₂・H₂O)、硝酸カルシウム4水和物(Ca(NO₃)₂・4H₂O)、硝酸マグネシウム6水和物(Mg(NO₃)₂・6H₂O)を添加した際には顕著な中性化抑制効果がみられ、硝酸塩を含まない場合に比べて、中性化速度は60%以下に減少した。

したがって、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウムの添加により、水硬性組成物混合材料の硬化体について、中性化速度を抑制できることが確認できた。

[0045] (5) 化学混和剤を含有する水硬性組成物混合材料の中性化速度

炭酸カルシウム(CaCO₃)の割合を45質量%、その他の材料を表9の割合とした水硬性組成物と化学混和剤の混合材料(水硬性組成物混合材料)に対し、W/Pが0.305となるように水を混合して水硬性組成物混合材

料のペーストを作製し、これを硬化させた。得られた硬化体に対し、促進中性化試験を行い、中性化速度を算出した。測定結果を表 10 に示す。

[0046] なお、本実験には、以下の材料を使用した。

水 : 上水道水

高炉スラグ : 高炉スラグ微粉末 4000 密度 2.89 g/cm³、ブレン比表面積 4480 cm²/g、JIS A6206

膨張材 : 膨張剤 30 型 (石灰系膨張材) 密度 3.15 g/cm³、ブレン比表面積 3810 cm²/g、JIS A6202

消石灰 : 消石灰特号 密度 2.20 g/cm³、600 μm ふるい全通、JIS R9001

炭酸カルシウム (CaCO₃) : 軽質炭酸カルシウム 密度 2.67 g/cm³、BET 比表面積 5.0 m²/g

化学混和剤 : マスターセット FZP99、ポゾリスソリューションズ社製、硝酸イオン換算含有量 24 質量%

[0047] [表9]

	CaCO ₃ の割合 (%)	W/P	NO ₃ ⁻ (P×%)	水 W(g) (化学混和剤を含む)	水硬性組成物 P (g)				化学混和剤 (g)
					高炉スラグ	膨張材	消石灰	CaCO ₃	
硝酸塩化合物なし	45.0	0.305	0.0	30.5	46.4	4.18	4.42	45.0	0.0
化学混和剤 6%	45.0	0.305	1.44	30.5					6.0
化学混和剤 8%	45.0	0.305	1.92	30.5					8.0
化学混和剤 10%	45.0	0.305	2.40	30.5					10.0
化学混和剤 12%	45.0	0.305	2.88	30.5					12.0

* 化学混和剤は水に溶解させて添加した

[0048] 表 9 の配合からなる水硬性組成物混合材料に所定量の水を混合して得たペーストを用いて φ 約 3 cm × 高さ 約 5 cm の供試体を作製し、封かん養生した。材齢 28 日で脱型し、脱型後 7 日間、気温 20℃、湿度 60% で保管した。その後、底面の 1 面以外をアルミニウム製の接着テープでコーティングして、気温 20℃、湿度 60%、CO₂ 濃度 5% の環境に静置して、促進中性

化試験を行った。

所定の期間経過後に、供試体を割裂し、断面に濃度 1 % のフェノールフタレインのアルコール溶液を噴霧し、呈色しない範囲を中性化が進行した範囲として、促進中性化深さを測定した。測定結果を表 10 に示す。中性化は中性化期間の平方根に比例して進行することが知られており、中性化期間の平方根に対する促進中性化深さの変化の関係を直線で近似（線形近似）したときの、直線の傾きを中性化速度とすることができる。すなわち、中性化速度は促進中性化期間の平方根の変化に対する中性化深さの変化の割合を示したものである。

[0049] [表10]

	促進中性化 28 日後 (cm)	促進中性化 56 日後 (cm)	促進中性化 91 日後 (cm)	中性化速度 (cm/ $\sqrt{d}$)	中性化速度の比率 (硝酸塩化合物なし を 1 とする)
硝酸塩化合物なし	1.39	2.30	—	0.299	1.00
化学混和剤 6%	0.81	1.28	1.80	0.168	0.56
化学混和剤 8%	0.64	1.03	1.77	0.135	0.45
化学混和剤 10%	0.47	0.86	1.39	0.110	0.37
化学混和剤 12%	0.46	0.77	1.39	0.100	0.33

* —：測定せず

[0050] 表 10 に示すように、硝酸イオン (NO_3^-) を含む化学混和剤を水硬性組成物 100 質量% に対して 6 質量% 以上 (NO_3^- に換算して 1 質量% 以上) 添加した際には顕著な中性化抑制効果がみられ、硝酸塩を含まない場合に比べて中性化速度は半減した。さらに、化学混和剤の量を増やすほど、中性化速度は小さくなった。

したがって、水硬性組成物 100 質量% に対し、硝酸塩を硝酸イオンに換算して 1 質量% 以上添加することで、水硬性組成物混合材料の硬化体の中性化速度を抑制できることが確認できた。

[0051] (6) 膨張材の添加量を変化させた場合の性状

次に、膨張材を含有する水硬性組成物について、性状を確認した。膨張材は、水硬性組成物（粉体）に占める割合を 2～9 質量% の範囲内で変化させた。本実験では、水硬性組成物と細骨材（砂）と粗骨材（砂利）とを含む水

硬性組成物混合材料を水と混練し、得られた混練物（以下「フレッシュコンクリート」と称する場合がある。）についてスランプまたはスランプフロー、凝結の始発および終結時間を測定し、さらに、混練物の硬化体（以下「コンクリート」と称する場合がある。）について圧縮強度（材齢28日強度）および自己収縮ひずみを測定した。

凝結の始発時間および終結時間の測定方法はJIS A 1147:2019 コンクリートの凝結時間試験方法に準拠して実施した。

[0052] また、自己収縮ひずみの測定方法は、公益社団法人日本コンクリート工学会・超流動コンクリート研究委員会報告書IIに記載の高流動コンクリートの自己収縮試験方法に準拠して実施した。すなわち、10cm×10cm×40cmのコンクリート角柱供試体の中央に埋め込み型ひずみ計を設置し、コンクリート打設後、材齢2日で脱型し、気温20℃の室内においてビニールにて封かんした後、材齢30日までの収縮量を測定し、その測定値を自己収縮ひずみとした。

表11に本実験の配合を示す。また、表12および図5、6に圧縮強度試験の結果を示す。

[0053] なお、実験には、以下の材料を使用した。

水 : 上水道水

高炉スラグ : 高炉スラグ微粉末4000 密度2.89g/cm³、ブレン比表面積4480cm²/g、JIS A6206

膨張材 : 膨張剤30型（石灰系膨張材） 密度3.15g/cm³、ブレン比表面積3810cm²/g、JIS A6202

消石灰 : 消石灰特号 密度2.20g/cm³、600μmふるい全通、JIS R9001

炭酸カルシウム（CaCO₃） : 軽質炭酸カルシウム 密度2.6g/cm³、BE T比表面積5.0m²/g

細骨材 : 君津産山砂，津久見産砕砂，度会産砕砂の混合物 表乾密度2.60g/cm³ 吸水率 2.07%

粗骨材 : 青梅産碎石 最大粒径 20 mm 表乾密度 2.66 g/cm³ 吸水率 0.60 %

[0054] [表11]

	CaCO ₃ の割合 (%)	膨張材 の割合 (%)	W/P	単位量 (kg/m ³)						
				水 W	水硬性組成物 P				細骨材	粗骨材
					高炉 スラグ	膨張材	消石灰	CaCO ₃		
実施例 6 1	39.8	2.2	0.242	155	340	14.0	32.0	255	618	982
実施例 6 2	44.5	4.2	0.242	155	300	27.0	29.0	285	618	982
実施例 6 3	47.4	6.4	0.242	155	271	41.0	26.0	303	618	982
実施例 6 4	51.9	8.9	0.242	155	229	57.0	22.0	332	621	834
実施例 6 5	49.8	7.9	0.276	175	245	50.0	23.0	316	601	808
実施例 6 6	44.5	5.2	0.305	175	263	30.0	25.0	256	626	842

[0055] [表12]

	スランプ (cm)	スランプ フロー (cm)	凝結始発 時間 (h)	凝結終結 時間 (h)	28d 強度 (N/mm ²)	自己収縮 ひずみ (×10 ⁻⁶)
実施例 6 1	19.5	—	7.8	11.6	45.4	−442
実施例 6 2	—	54.6 × 54.4	12.1	16.3	46.2	−417
実施例 6 3	—	54.7 × 52.5	11.0	15.7	48.0	−347
実施例 6 4	—	58.7 × 49.0	8.4	13.2	43.7	−0.16
実施例 6 5	—	56.9 × 54.9	10.7	16.4	39.1	−222
実施例 6 6	—	59.4 × 58.8	13.2	19.1	34.3	−353

* 自己収縮ひずみは、膨張を正、収縮を負の値で示す。「—」は測定せず。

[0056] 表 12 に示すように、全ての実施例においてスランプが 19 cm またはスランプフローが 40.0 ~ 60.0 cm であり、普通コンクリートとして JIS A 5308 に定められるスランプが 6.5 ~ 22.5 cm、または、スランプフローが 37.5 ~ 70.0 cm の範囲にあり、適切な流動性を示した。また、材齢 28 日の圧縮強度は 30 N/mm² を超えており、十分な圧縮強度を有していた。すなわち、実施例 6 1 ~ 6 6 の水硬性組成物混合材料は、水硬性組成物に占める膨張材の割合を 2 ~ 9 質量% (膨張材の使用量を 1

4～57 kg/m³)と変化させた場合にも、コンクリートとして製造および施工可能な性質を有していた。

[0057] また、表12および図5に示すように、実施例61および実施例62は、自己収縮ひずみがそれぞれ -4.42×10^{-6} 、 -4.17×10^{-6} と大きい値を示した。一方、水硬性組成物に占める膨張材の割合を6質量%または9質量% (膨張材の使用量を41 kg/m³または57 kg/m³) にした実施例63および実施例64は、自己収縮ひずみがそれぞれ -3.47×10^{-6} 、 -0.16×10^{-6} と大きく減少した。実施例61～64よりも単位水量が大きい実施例65、66においても、膨張材の割合を増やすことで、自己収縮ひずみが減少した (図6参照)

水硬性組成物に占める炭酸カルシウム (CaCO₃) の割合が40～52質量%である配合において、膨張材の割合を2～9質量%と変化させた場合に、通常のコンクリートと同様の手法でコンクリートを製造可能であること、自己収縮ひずみを膨張材の添加で制御可能であることを確認できた。

[0058] (7) 繊維材料を添加した場合の性状

次に、本実施形態の水硬性組成物、繊維材料、細骨材および粗骨材を含有する水硬性組成物混合材料の硬化体 (以下「コンクリート」と称する場合がある。) について、性状を確認した。具体的には、水硬性組成物混合材料と水との混練物 (以下「フレッシュコンクリート」と称する場合がある。) のスランプまたはスランプフローと、混練物の硬化体の圧縮強度 (材齢1日強度、材齢2日強度、材齢28日強度) を測定した。

[0059] 実験には、以下の材料を使用した。

水 : 上水道水

高炉スラグ : 高炉スラグ微粉末4000 密度2.89 g/cm³、ブレン比表面積4480 cm²/g、JIS A6206

膨張材 : 膨張剤30型 (石灰系膨張材) 密度3.15 g/cm³、ブレン比表面積3810 cm²/g、JIS A6202

消石灰 : 消石灰特号 密度2.20 g/cm³、600 μmふるい全通、JIS

R 9 0 0 1

炭酸カルシウム (CaCO_3) : 軽質炭酸カルシウム 密度 2.67 g/cm³、
ブレン比表面積 4350 cm²/g

細骨材 : 行方産陸砂と佐野産石灰砕砂の混合物 表乾密度 2.64 g/cm³
吸水率 1.91%

粗骨材 : 佐野産石灰砕石 最大粒径 20 mm 表乾密度 2.71 g/cm³ 吸水率 0.97%

繊維材料 : 鋼繊維、35 mm 長 (Dramix3D、ベカルトジャパン社製)

化学混和剤 : マスターセット F Z P 99、ポゾリスソリューションズ社製、
硝酸イオン換算含有量 24 質量%

表 13 に本実験の配合を示す。また、表 14 に強度試験結果を示す。

[0060] [表13]

	CaCO ₃ の割合 (%)	W/P	単位量 (kg/m ³)								
			水 W	水硬性組成物 P				細骨材	粗骨材	化学混和剤	繊維材料
				高炉スラグ	膨張材	消石灰	CaCO ₃				
実施例 7 1	44. 6	0. 305	175	263	30	25	256	753	775	34. 4	39. 0
実施例 7 2	44. 6	0. 305	175	263	30	25	256	753	775	0	39. 0
実施例 7 3	44. 6	0. 305	184	277	32	26	270	723	747	0	39. 0
実施例 7 4	46. 4	0. 305	184	270	50	15	290	719	740	0	39. 0

[0061] [表14]

	繊維材料混入後のスランプフロー (cm)	1d 強度 (N/mm ²)	2d 強度 (N/mm ²)	7d 強度 (N/mm ²)	28d 強度 (N/mm ²)
実施例 7 1	67.2×64.9	10.6	23.1	—	58.1
実施例 7 2	58.1×56.4	8.02	17.1	—	43.2
実施例 7 3	56.2×54.3	5.52	14.3	27.6	40.1
実施例 7 4	56.3×55.9	5.35	16.3	—	46.0

* — : 測定せず

[0062] 表 14 に示すように、実施例 7 1、7 2、7 3、7 4 は、フレッシュコンクリート（鋼繊維添加後の水硬性組成物混合材料）のスランプフローが 50.0 cm を超えており、高い流動性を示した。鋼繊維や骨材の材料分離も生じ

ておらず、良好に施工可能なフレッシュコンクリートを製造できた。なお、JIS A 5308において普通コンクリートのスランプフローの範囲が定められており、スランプフローが37.5～70.0 cmであることが求められている。今回製造した鋼繊維混入後のフレッシュコンクリートはいずれもこの水準を満足していた。

[0063] 実施例71、72、73、74は、材齢1日の時点で圧縮強度が5～10 N/mm²となり、材齢2日の時点で圧縮強度は14～23 N/mm²であった。また、材齢28日の時点で圧縮強度は40～58 N/mm²であった。炭酸カルシウム (CaCO₃) は、水和活性を有しないが、水硬性組成物に占める炭酸カルシウム (CaCO₃) の割合を46.4質量%と多量にしても、40 N/mm²以上の圧縮強度を担保することができた。また、鋼繊維を添加することにより曲げ強度に加えて圧縮強度の増強が期待できる。例えば、実施例72は、実施例66（表11参照）に対して鋼繊維が添加された材料と実質的に同一であるが、材齢28日の圧縮強度を比較すると、鋼繊維が添加されていない実施例66は34 N/mm²であったのに対し、鋼繊維を添加した実施例72は43 N/mm²であった。

以上の結果から、水硬性組成物に占める炭酸カルシウム (CaCO₃) の割合を高くし、さらに、繊維材料を添加した水硬性組成物混合材料でも、通常の繊維補強コンクリートと同様のワーカビリティ、圧縮強度を備えたコンクリートを製造可能であることを確認できた。

[0064] (8) 研磨の効果

次に、本実施形態の水硬性組成物と細骨材と粗骨材とを含有する水硬性組成物混合材料の硬化体について、硬化体の表面を研磨した場合の効果を確認した。以下の水硬性組成物混合材料では、水硬性組成物中に占める炭酸カルシウム (CaCO₃) の割合を41.3質量%とした。そして、水硬性組成物混合材料（水硬性組成物、細骨材および粗骨材）に水を加えて混練し、混練物（フレッシュコンクリート）を型枠に流し込んで硬化させ、15 cm×15 cm×厚さ1 cmの直方体の供試体を作製した。作製した供試体は、材齢14日ま

で屋外（外気温0～7℃）にて封かん養生した後に脱型し、その後、石材研磨機を用いて粒度#400による研磨を行った。表15に配合を示す。

[0065] なお、実験には、以下の材料を使用した。

水 : 上水道水

高炉スラグ : 高炉スラグ微粉末4000 密度2.89g/cm³、ブレン比表面積4480cm²/g、JIS A6206

膨張材 : 膨張剤30型（石灰系膨張材） 密度3.15g/cm³、ブレン比表面積3810cm²/g、JIS A6202

消石灰 : 消石灰特号 密度2.20g/cm³、600μmふるい全通、JIS R9001

炭酸カルシウム（CaCO₃） : 軽質炭酸カルシウム 密度2.67g/cm³、BET比表面積 5.0m²/g

細骨材 : 稲田産花崗岩砕砂 表乾密度2.60g/cm³ 吸水率 0.38%

粗骨材 : 稲田産花崗岩碎石 最大粒径12mm 表乾密度2.62g/cm³ 吸水率 0.64%

[0066] [表15]

	CaCO ₃ の割合(%)	W/P	単位量(kg/m ³)						
			水 W	水硬性組成物P				細骨材	粗骨材
				高炉 スラグ	膨張材	消石灰	CaCO ₃		
実施例81	41.3	0.291	190	319	28.7	30.3	277	672	677

[0067] 供試体（水硬性組成物混合材料の硬化体）を気温20℃の室内で保管し、材齢28日後に促進耐候性試験機（XER-W75：岩崎電気製）を用いて、乾湿サイクル2時間（乾燥102分、湿潤18分）、照射強度60W/m²、の条件で促進試験を5000時間行った。0, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000時間にて、分光色差計（NF333：日本電色工業製）を用いて、供試体の24か所の硬化部分（非骨材部分）のL*a*b*色空間（JIS Z8781-4）を測定して平均値を算出し、0時間の時の供試体

との色差を評価した。図7に促進時間と色差の関係を示す。

[0068] 作製した供試体は研磨により平滑となり、骨材の欠けなどの欠損もなく、大理石などの石材を模した仕上げ材とすることができた。図7に示すように、5000時間経過しても色の変化は観察されず、紫外線による変色などを受けないことを確認できた。

また、別途作製した直径10cm、高さ20cmの円柱供試体を封かん養生し、材齢28日にて圧縮強度試験したところ、圧縮強度は36.2N/m²であった。

炭酸カルシウム(CaCO₃)を多量に含む水硬性組成物混合材料の硬化体に対して研磨仕上げを施すことにより、石材を模した仕上げ材とすることができた。また、耐候性試験により、硬化体に変色などが生じないことが確認できた。

[0069] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は、前述の実施形態に限られず、前記の各構成要素については本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更が可能である。

例えば、炭酸カルシウム(CaCO₃)、高炉スラグ、膨張材、消石灰、生石灰、フライアッシュおよびポルトランドセメントを構成する材料は、前記実施形態で示したものに限定されるものではない。