

石灰石骨材を用いたコンクリートの諸性質

PROPERTIES OF LIMESTONE AGGREGATE CONCRETE

中野 錦一*・村田 芳樹**
by Kinichi NAKANO, Yoshiki MURATA

1. はじめに

昭和30年代の終わりから河川産の砂利の枯渇に伴い、玉碎石や山碎石といわれる碎石が、川砂利とともにコンクリート用粗骨材として使用されるようになった。これらの碎石とともに安定した供給源として、石灰石をコンクリート用碎石に利用することも検討されるようになってきた。

その歴史と実績は数多くある。例えば、フーバーダム（1936年建設）では約31%，オーガステューラダム（1949年建設）では、100%が石灰石骨材であり、1985年には、約1.6億トン使用されている。そのほか、カナダやポルトガル等でも多量に使用されている。

わが国でコンクリート用に使用された石灰石骨材の量は、1991年度の統計で約0.33億トンとコンクリート用碎石の約20%を占めており、量的にはまだ伸びている。

一方、石灰石をコンクリート用骨材として使用している実績また、実用的な研究成果の蓄積が十分であるとはいがたいため、コンクリート用に適した岩種・岩質のものを明確にし、フレッシュコンクリートの性状、硬化コンクリートの特性についての検討も必要とされている。

このため、（社）セメント協会 コンクリート専門委員会では、わが国に産する石灰石でコンクリート用に適する結晶構造と岩種、さらに使用実績の多い産地のものから代表的な3種を選定し、フレッシュコンクリートの性状、硬化コンクリートの特性を、粗骨材に付着している石灰石粉量の影響も加えて検討を実施した。さらに、乾燥収縮や圧縮強度に影響すると考えられる石灰石骨材とセメントペーストとの反応性を調べる実験も行った。

本報告は、これらをとりまとめた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」を要約したものである。

* 大阪セメント株式会社 取締役

中央研究所 所長 工博

(社)セメント協会 コンクリート専門委員会委員長

** (社)セメント協会・研究所 コンクリート研究部

コンクリート研究課 課長代理

2. 研究概要

2. 1 使用材料

セメントは、普通ポルトランドセメントを使用した。粗骨材としては、硬質砂岩碎石（記号：N）および石灰石の結晶度および構成鉱物に着目して石灰石鉱業協会編「日本の石灰石」に基づき、BS破碎値の大きい結晶質に分類されているものを除き、使用実績を勘案して隠微晶質に分類されているもの（記号：A），微晶質に分類されているもの（記号：B）およびドロマイ特質に分類されているもの（記号：C）を用いた。細骨材としては、石灰石碎砂（記号：L，石灰石碎石Aと同产地）および砂岩碎砂（記号：S）を用いた。

これら石灰石の化学成分とX線回折図を表1および図1に示す。各骨材の粗粒率および物理的性質を表2に示す。また、粗骨材に付着する石粉量の影響を検討するため、それぞれの粗骨材と同じ岩質の石粉を「洗い試験で失われるもの（%）」の量が2および4%となるように付着させて調整した。なお、表2に示す粗骨材の物理的性質は、目標石粉量2%の骨材により試験したものである。混和剤はAE減水剤標準型また、空気量の調整にはAE助剤を用いた。

表1 石灰石碎石の化学成分

項目 種類	化学成分(%)						
	ig.loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅
A	44.1	0.08	0.03	0.06	55.3	0.26	0.007
B	44.0	0.12	0.03	0.03	55.4	0.37	0.008
C	43.9	2.06	0.14	0.26	43.4	9.80	0.201

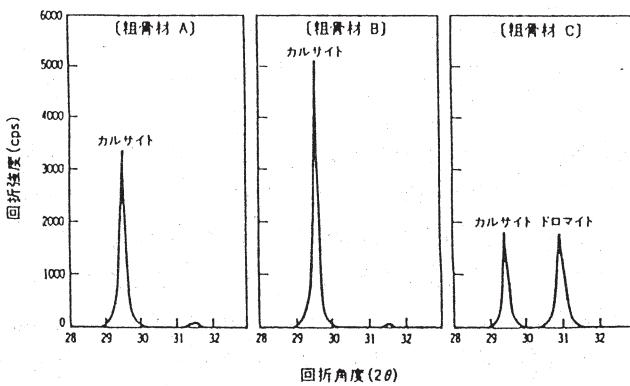


図1 石灰石碎石のX線回折結果

表2 骨材の粒度および物理的性質

骨材の種類		記号	粗粒率	表乾比重	吸水率	単位容積質量	実積率	洗い試験で失われるもの(%)	粘土塊	安定性試験損失重量(%)	比重1.95に浮くものの(%)	有機不純物	塩分含有量(%)	すりへり減量(%)	軟石量(%)	破碎値(%)
粗骨材	石灰石碎石	A	6.66	2.71	0.70	1670	61.6	2.3	0.0	1.6	0.0	—	—	21	0.0	18.9
		B	6.49	2.71	0.63	1660	61.4	2.3	0.0	4.0	0.0	—	—	27	0.5	20.2
		C	6.37	2.75	0.92	1680	61.6	2.2	0.0	4.8	0.0	—	—	20	0.2	16.9
細骨材	砂岩碎石	N	6.62	2.65	0.71	1620	61.6	1.9	0.0	6.3	0.0	—	—	15	1.9	13.0
	石灰石砂	L	3.12	2.68	0.81	1780	67.0	0.2	0.0	5.9	0.0	合格	0.00	—	—	—
	砂岩碎砂	S	2.70	2.65	1.18	1620	61.7	2.7	0.8	6.4	0.1	合格	0.00	—	—	—

2.2 配合条件および試験項目と試験方法

コンクリートの配合条件は、建築用のコンクリートを想定して、水セメント比を50, 60, 70%, スランプを18cm, 空気量を4%と設定した。ただし、乾燥収縮およ

び凍結融解試験には、それぞれ単位水量一定および空気量を変化させたものも追加した。

フレッシュコンクリートと硬化コンクリートの試験項目と試験方法は、表3に示すとおりであり、石灰石骨材とセメントベーストとの反応性を検討する実験も併せて実施した。

表3 試験項目と方法

項目	W/C (%)	養生方法	試験材齢	試験方法
ブリーディング	60	—	—	JIS A 1123に準じた。
凝結	60	—	—	ASTM C 403に準じた。
圧縮試験	50 60 70	20°C 水中・気中	7日, 28日, 91日, 1年, 2.5年	JIS A 1108 供試体寸法: $\phi 10 \times 20\text{cm}$
静弾性係数				コンプレッソメータを用いて最大応力の $\frac{1}{4}$ での割線弾性係数を求めた。供試体は圧縮強度試験と兼用。
引張強度	60	20°C 水中・気中	7日, 28日, 91日, 1年, 2.5年	JIS A 1113に準じた。 供試体寸法: $\phi 15 \times 20\text{cm}$
乾燥収縮 ^{*1}	60	7日まで20°C 水中	貯蔵期間2.5年まで(所定期間毎に計測)	JIS A 1129に準じた。 供試体寸法: $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ 貯蔵条件: 20°C, 65% RH
凍結融解 ^{*2}	60	14日まで20°C 水中	300サイクルまで	JIS A 6204附録2に準じた。 供試体寸法: $10 \times 10 \times 40\text{cm}$
中性化	50 60 70	7日まで20°C 水中, 以後28日まで屋内 気中(20°C, 65% RH)	1, 2, 4, 13週(促進試験期間) 6ヶ月, 1年, 2.5年(屋内および屋外暴露期間)	供試体寸法: $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ 促進条件: 20°C, 65% RH, CO ₂ 濃度10% 屋内条件: 20°C, 65% RH 供試体割裂面にフェノールフタレイン1%アルコール溶液を噴霧し、赤変しない部分の深さを測定した。
熱膨張係数	60	20°C 水中	28日	供試体寸法: $\phi 15 \times 30\text{cm}$ (ふた付き銅缶内に密封) 供試体中心に設置したゲージ長10cmのカールソンメータにより20°Cおよび80°Cにおけるひずみを測定し、温度との関係により求めた。
細孔径分布	60	20°C 水中	7日, 28日, 91日	水中養生した圧縮強度試験用供試体中心部から5~2.5mmのモルタルを採取、D-dry後水銀圧入式ポロシメータを使用し細孔半径5~7500nmの細孔容積を測定した。

(注) *1 単位水量一定の配合を追加

*2 空気量5%の配合を追加

3. 試験結果

3.1 フレッシュコンクリートの性質

骨材の種類と単位水量との関係を図2に示す。この図から粗骨材Nに比較して、石灰石碎石の単位水量は4~8kg/m³小さく、細骨材Sに比較してLの単位水量は11~13kg/m³小さかった。したがって、細・粗骨材ともに石灰石骨材を用いると砂岩骨材に比べて15~20kg/m³程度単位水量を減少させができると考えられる。また、水セメント比を50, 60, 70%と一定にしたため、単位セメント量も30kg/m³程度石灰石骨材を用いた方が少なかった。

骨材の種類とブリーディング率との関係を図3に示す。この図から粗骨材の種類による影響は認められなかった。石粉量の影響は、石粉量が増加するとブリーディング率が小さくなり、石粉量4%の場合、石粉量0%の場合に比べて約半分であった。細骨材SとLでは、細骨材Lの方がブリーディング率が大きい傾向であった。これは、細骨材の微粒分の相違と考えられる。

凝結時間に関しては、砂岩碎石に比べ石灰石碎石の方がまた、石粉量が増加すると短かった。

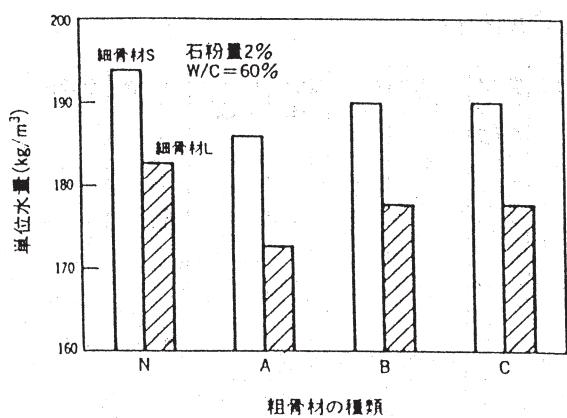


図2 骨材の種類と単位水量との関係

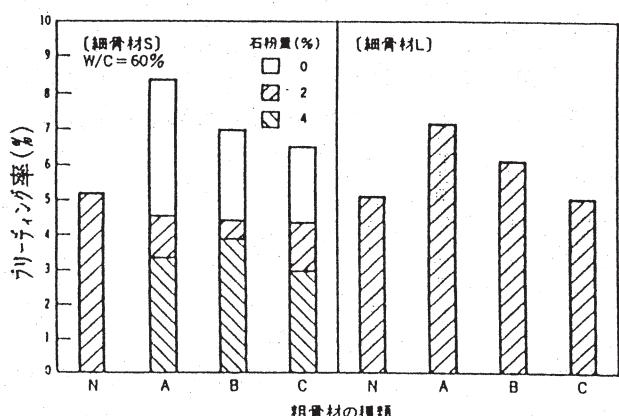


図3 骨材の種類とブリーディング率との関係

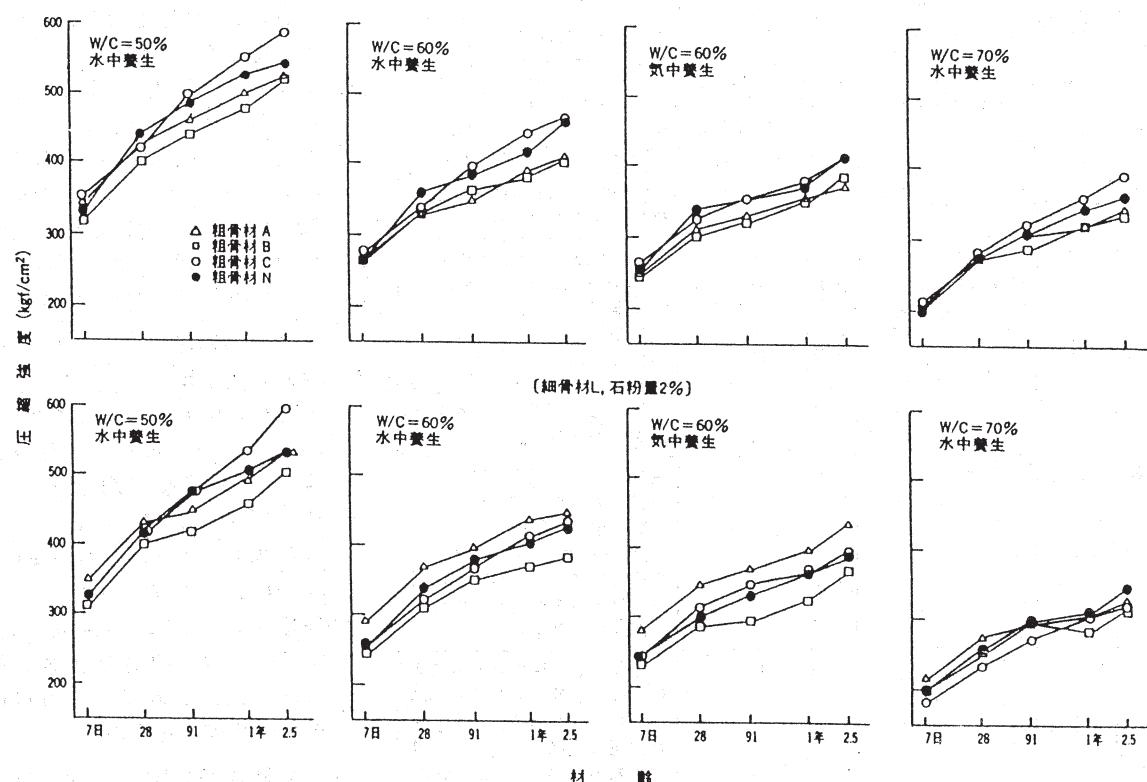


図4 材齢と圧縮強度との関係 (細骨材S, 石粉量2%)

3.2 強度および弾性的性質

材齢と圧縮強度との関係を図4に示す。この図から粗骨材Nに比較して、粗骨材A, Bとも初期材齢(7日)での強度発現性が比較的良好で5%程度大きいが、28日以降の長期材齢では同等かやや小さかった。一方、粗骨材Cは、28日以降の強度発現性が大きく、材齢1年以降では粗骨材Nに比べ5%程度大きく、粗骨材A, Bと傾向を異にしていた。この傾向は、気中、水中ともほぼ同様であった。既往の研究¹⁾からもドロマイト質石灰石碎石は、一般の石灰石碎石に比べて長期材齢での強度発現が良好な特性を有すると報告されている。砂岩碎砂と石灰石碎砂による相違は、認められなかった。石粉量の影響は、石粉量が増加するとやや圧縮強度が大きい傾向が認められた。

引張強度についても粗骨材Nに比較して、粗骨材A, B, Cともやや大きい傾向があり、粗骨材Cが長期材齢で粗骨材Nより大きくなり、圧縮強度と同傾向であった。

同一圧縮強度での静弾性係数は、粗骨材A, CではNよりも大きく、粗骨材Bでは、Nと大差ない傾向を示した。既往の研究²⁾からも同一圧縮強度での静弾性係数は、石灰石碎石が他の碎石に比べて大きいといわれるが、本実験の結果から隠微晶質の粗骨材Aやドロマイト質の粗骨材Cの場合に顕著なことがわかった。また、細骨材Sを用いた場合に比べてLを用いた場合の方が同一圧縮強度での静弾性係数が大きく、細骨材に石灰石骨材を用いても静弾性係数が大きくなる傾向となつた。

3.3 凍結融解

骨材の種類と耐久性指数との関係を図5に示す。この図から、粗骨材A, Bは細骨材の種類や石粉量にかかわらず、Nと耐久性指数がほぼ同程度であるが、粗骨材Cを用いた場合はやや小さい傾向となった。また、細骨材Sを用いた場合に比べて細骨材Lを用いた場合の方が耐久性指数がやや大きい傾向となった。なお、粗骨材Cの耐久性指数が小さくなかったのは、凍結融解抵抗性に有効なエントレインドエアの量が少なかったためと考えられた。そのため、AE助剤量を増加させ空気量を5%とすると、耐久性指数の改善が認められた。したがって、粗骨材Cのような骨材を凍結融解作用が想定されるところで使用するには、空気量を増す等の対策が必要であると考えられる。

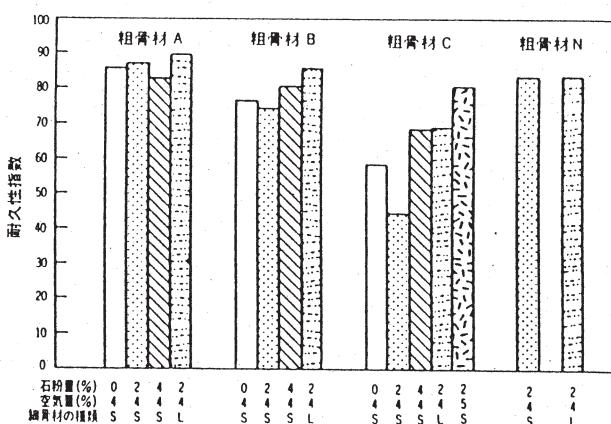


図5 骨材の種類と耐久性指数との関係

3.4 中性化

細骨材Sを用い、石粉量2%の場合の粗骨材の種類と促進中性化深さ(平均深さ)を図6に示す。この図から粗骨材の種類による相違また、細骨材SとLの相違や石粉

量の影響は、認められなかった。屋内および屋外暴露条件においても、本実験の放置期間2.5年までは、促進中性化試験結果と同じ傾向であった。なお、中性化深さは、促進4週と屋内暴露2.5年がほぼ同等で、屋外暴露は屋内暴露の1/3程度であった。

3.5 熱膨張係数

骨材の種類と熱膨張係数との関係を図7に示す。この図から、粗骨材Nを用いたものに比べ、粗骨材A, BおよびCを用いると約10~20%小さくなる。これは、既往の研究³⁾から石灰石はシリカ含有量が少ないため、硬質砂岩を用いたコンクリートより熱膨張係数が小さくなるという報告と同傾向である。また、粗骨材A, B, Cについて骨材自体の熱膨張係数がそれぞれ、 $3.5, 5.4, 8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、この傾向がコンクリートの熱膨張係数に影響していると考えられる。

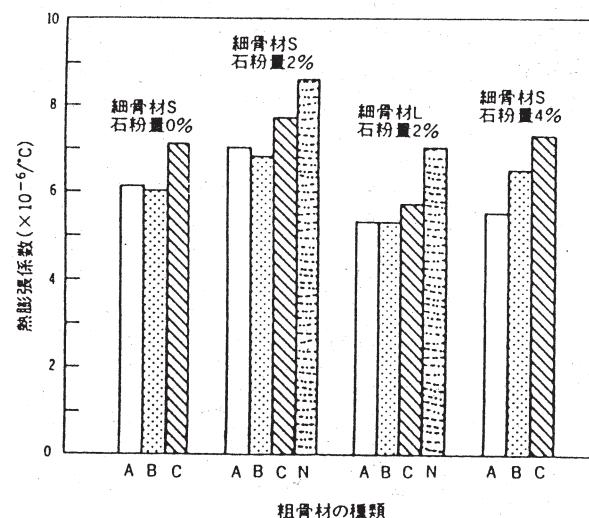


図7 骨材の種類とコンクリートの熱膨張係数との関係

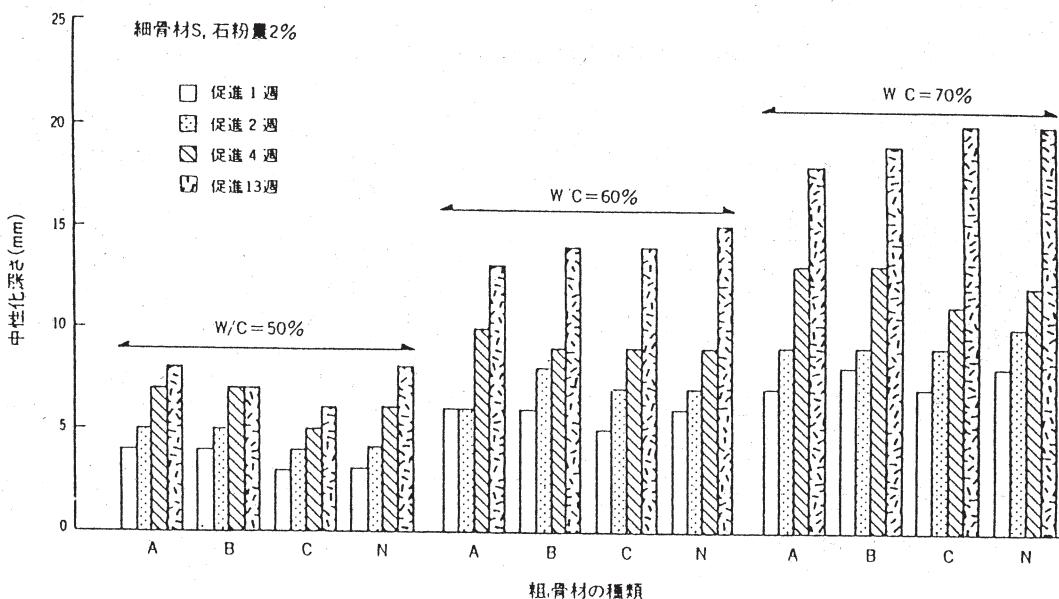


図6 粗骨材の種類とコンクリートの中性化深さとの関係

〔促進試験による〕中性化試験結果

3. 6 乾燥収縮

骨材の種類と乾燥収縮との関係を図8に示す。この図から粗骨材Nに比較して、粗骨材A, B, Cは乾燥収縮が小さく、材齢52週(12ヶ月)では、粗骨材Nに比較して細骨材Sを用いた場合約23~30%，細骨材Lを用いた場合約33%減少した。また、細骨材にLを用いた場合は、Sを用いた場合に比べて乾燥収縮が22%程度小さくなり、石灰石骨材を細・粗骨材いづれに用いても乾燥収縮が小さくなかった。細・粗骨材とも石灰石骨材を用いると砂岩骨材を用いた場合に比べて乾燥収縮が約40%小さくなる。なお、石粉量による影響は認められなかった。

乾燥収縮に影響する要因は、主として単位水量であり、3.1項から石灰石骨材を用いると砂岩骨材に比べて単位水量が $15\sim 20\text{kg/m}^3$ 程度減少したため、乾燥収縮が小さくなつたと考えられた。そこで、単位水量の影響を検討するため、細骨材Sを用い、単位水量を 190kg/m^3 一定とした場合の粗骨材の種類と乾燥収縮との関係を図9に、粗骨材Nを用い、単位水量を 183kg/m^3 一定とした場合の細骨材の種類と乾燥収縮との関係を図10に示す。これらの図から乾燥収縮は、単

位水量が一定の場合でも粗骨材Nよりも粗骨材A, B, Cのほうが小さく、細骨材Sよりも細骨材Lのほうが小さかった。

この原因の説明のため、コンクリートの細孔構造や石灰石骨材とセメントペーストとの反応性の検討を次項で行った。

3. 7 細孔径分布

コンクリート供試体の中心部から $5\sim 2.5\text{mm}$ のモルタルを採取し、D-dry後細孔半径 $5\sim 7500\text{nm}$ の細孔容積を測定した。表4に細孔半径 $5\sim 5120\text{nm}$ の全細孔量を示す。この表より全細孔量は、粗骨材Nに比べ粗骨材A, B, Cの方がやや小さい傾向となり、細骨材の種類の相違は、Sに比べLの方が小さかった。また、材齢が経過すると全細孔量が減少し、7日から28日にかけて減少は大きかった。これは、セメントの水和の進行によるものと考えられる。このことは、骨材とセメントペースト間で反応が起こっていると考えられたため、次項での反応性を確認する実験を行った。

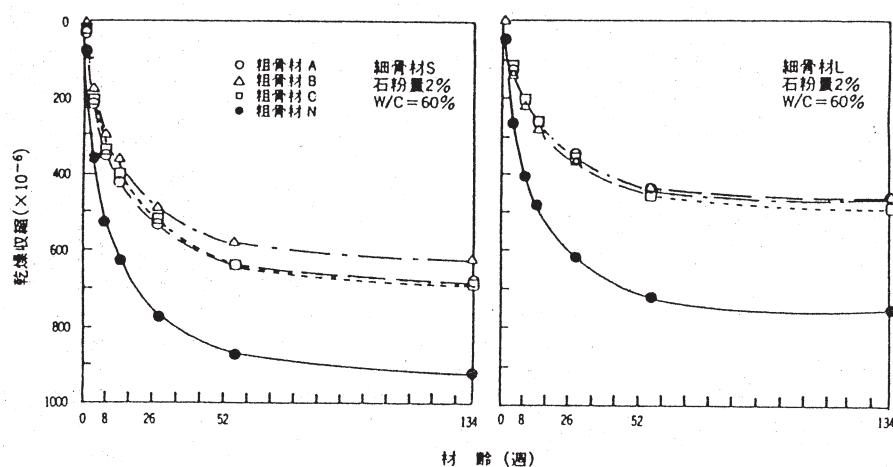


図8 骨材の種類と乾燥収縮との関係

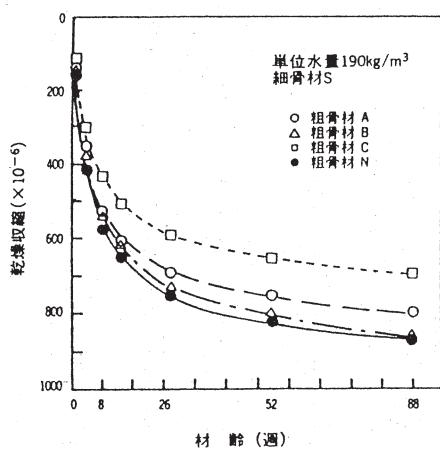


図9 単位水量一定の場合の粗骨材の種類と乾燥収縮との関係

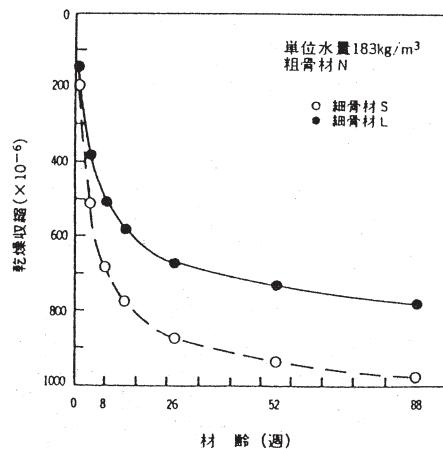


図10 単位水量一定の場合の細骨材の種類と乾燥収縮との関係

表4 全細孔量（細孔半径5~5120nm）の比較

(単位: mm³/g)

粗骨材 の岩種	粗骨材 の記号	細骨材 の記号	7日				28日				91日			
			粗骨材の石粉量(%)				粗骨材の石粉量(%)				粗骨材の石粉量(%)			
			0	2	4	平均	0	2	4	平均	0	2	4	平均
石灰石	A	S	82.64	80.66	82.82	82.04	56.61	62.36	64.39	61.12	-	57.12	62.09	59.60
		L	-	71.20	-	-	-	51.32	-	-	-	50.27	-	-
	B	S	82.93	81.68	88.75	84.45	59.68	57.00	63.77	60.15	57.21	51.67	53.06	53.98
		L	-	79.10	-	-	-	60.54	-	-	-	51.53	-	-
	C	S	78.66	78.87	79.39	78.97	61.98	63.63	60.00	61.87	49.72	54.21	50.02	51.32
		L	-	68.62	-	-	-	55.89	-	-	-	50.49	-	-
	砂 岩	N	-	85.12	-	-	-	62.97	-	-	-	57.58	-	-
		L	-	71.13	-	-	-	55.58	-	-	-	52.67	-	-

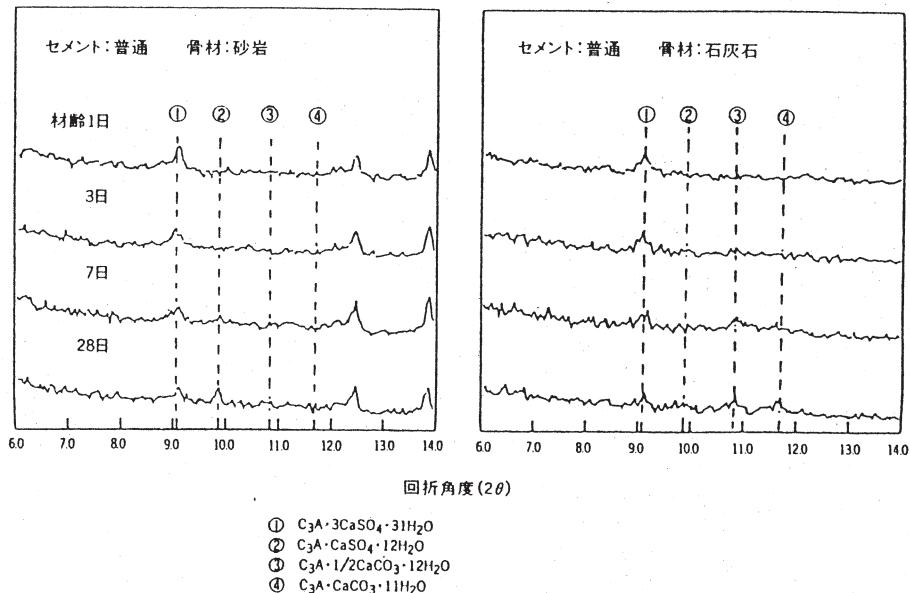


図11 砂岩および石灰石碎砂を用いたモルタルのX線回折結果

3. 8 石灰石骨材とセメントペーストとの反応性

砂岩碎砂および石灰石碎砂を粉碎し、 $63\sim105\mu m$ に分級した試料と混合材を含まない普通ポルトランドセメントを等量混合し、水セメント比が60%となるように蒸留水を加えて練りませ、所定時間まで水和させた後モルタルを粉碎し、X線回折試験を行った。その結果を図11に示す。この図から、砂岩骨材を使用した場合は、一般的なセメントの水和反応である材齢とともに $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$ が $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ へ移転する傾向となった。石灰石骨材を使用した場合、材齢にともなって $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$ が減少する傾向は、砂岩骨材と同様であったが、 $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ は材齢28日でも認められなかった。

しかし、材齢3日で $C_3A \cdot 1/2CaCO_3 \cdot 12H_2O$ に相当するピークが認められ、その強度は、7日および28日で増大した。また、材齢28日で $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ のピークが認められた。

以上のことから、 $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ は中間生成物質で

ある $C_3A \cdot 1/2CaCO_3 \cdot 12H_2O$ を経て生成したものと考えられ⁴⁾、石灰石骨材とセメントペーストとの反応性が確認された。

また、本研究において、砂岩碎砂を用いた場合に比べて石灰石碎砂では細孔半径20~80nmの細孔量が減少している傾向が認められ、骨材とセメントペーストとの界面、いわゆる遷移帯（transition zone）空隙が細孔半径25nm~1μmでは、外部のセメントペースト部分が細孔半径1.5~25nmの空隙からなっているとの既往の研究⁵⁾から石灰石とセメントペーストとの反応によつて骨材界面の緻密化が起きていると考えられる。

4.まとめ

わが国に産する石灰石でコンクリート用骨材に適する結晶構造と岩種さらに、使用実績が多い産地のものから代表的な3種を選定し、コンクリートの諸特性を検討した。得られた結果を以下にとりまとめる。

- 1) 単位水量は、石灰石骨材を用いると少なくできる。
- 2) プリーディングは、石粉量の増加によって減少する。
- 3) 圧縮強度は、石灰石骨材を用いると7日強度が高くなる傾向であるが28日以降では、岩種によって異なり、ドロマイト質石灰石が大きい傾向である。
- 4) 引張強度は、砂岩骨材と同程度か大きい傾向である。
- 5) 弾性係数は、岩質によって差があるが、初期材齢(7日)で砂岩骨材より大きい。
- 6) 凍結融解抵抗性は、岩質によって異なり、ドロマイト質石灰石でやや劣るが、1%程度導入空気量を増加させると砂岩骨材コンクリートと同程度となる。
- 7) 中性化は、砂岩骨材コンクリートと同程度となる。
- 8) 熱膨張係数は、砂岩コンクリートより約10~20%小さい。
- 9) 乾燥収縮は、石灰石骨材を用いると著しく減少し、粗・細骨材とも石灰石骨材を用いると砂岩骨材コンクリートに比べ、約40%も減少する。
- 10) 石灰石骨材を用いたコンクリートが砂岩骨材のそれより初期(7日)の圧縮・引張強度が高く、乾燥収縮が著しく小さいことから、この原因を検討した結果、石灰石とセメントとが反応しその生成物によって骨材界面の組織の緻密化が起き、骨材とセメントベースト間の付着力が向上したためと考えられる。

以上のことから、これらの諸特性を考慮して、石灰石骨材をコンクリート用に使用すれば、石灰石の有効な利用が可能である。

最後に、本研究を推進していただいた(社)セメント協会コンクリート専門委員会の委員(銀山功, 米田俊一, 小野義徳, 富田六郎, 栗木隆, 和多田克己, 今橋太一, 檀康弘, 牛山宏隆, 富田嘉雄, 高橋茂, 長野基司)およびご協力いただいた石灰石鉱業協会や多数の方々に深謝の意を表します。

参考文献

- 1) 宮川秀和, 古谷賢二, 下村祥: 結晶粒径の異なる石灰石を用いたコンクリートの物性, セメント技術年報39, pp.73~76 (1985)
- 2) 大塩明, 加藤泰義, 川島清: 石灰石骨材を用いたコンクリートの基礎的諸物性, セメント技術年報41, pp.106~109 (1987)
- 3) 川口徹: コンクリートの熱膨張係数に関する既往の研究成果について, マスコンクリートの温度応力発生メカニズムに関するコロキウム論文集, 日本コンクリート工学協会, pp.15~18 (1982)
- 4) C.Z.Yuan and W.G.Guo Bond Between Marble and Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol.17, No.4, pp.544~552 (1987)
- 5) 内川浩: 組成と構造の観点から見た硬化セメントベースト, モルタルおよびコンクリートの類似点と相違点, セメント・コンクリートNo.507, pp.33~46 (1989)