論文　石灰石粗骨材の微粒分量がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響

長塩　靖祐[*1]・藤田　仁[*2]・吉本　稔[*3]・伊與田　紀夫[*4]

要旨：石灰石粗骨材の微粒分量がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響について，微粒分量を変化させて検討を行った。その結果，石灰石粗骨材の微粒分量が増加すると，コンクリートの圧縮強度が高くなる結果にあった。その理由としては，石灰石粗骨材の微粒分量の増加により，カルシウムカーボアルミネート水和物の生成量が増加し，それらの水和物が空隙を充填したため，強度発現に関係する空隙が少なくなったことが考えられた。

キーワード：石灰石粗骨材，微粒分量，圧縮強度，カルシウムカーボアルミネート，細孔径分布

1. はじめに

コンクリート用石灰石粗骨材は，最近注目されている骨材の一つである。これは，石灰石粗骨材がアルカリ骨材反応に対する心配が少ないことや，石灰石粗骨材を使用したコンクリートは乾燥収縮が小さくなること[1)]など，近年のコンクリート構造物の高耐久化が求められる背景があるものと推察することができる。

石灰石粗骨材は，方解石の塊であることからやや角張っており，摩擦による粉化がしやすいこともあって，微粒分量が増加しやすい傾向にある。微粒分量の増加はコンクリート中の粉体量が増加することから，ブリーディング防止や材料分離抵抗性の向上などコンクリートの品質向上が考えられている[2)]。

筆者らは，前報[3), 4)]において，石灰石粗骨材を用いた場合のコンクリートの基本性状について検討しており，摩砕により石灰石粗骨材の微粒分量が増加した場合を想定して，石灰石粗骨材の微粒分量を 1%，3%および 5%と変化させ，セメントの種類の影響，石灰石粗骨材の産地の影響などを含めて報告した。その中で，石灰石粗骨材の微粒分量が多くなると，圧縮強度が高くなる傾向にあり，その傾向はセメントの種類および石灰石粗骨材の産地によらず同様であったことが判明している。圧縮強度が高くなる理由については，強度発現に関係する空隙が少ないことを挙げて整理を行った。しかしながら，コンクリートの圧縮強度がコンクリートの総合的な品質と密接に関係していることを考慮すれば，圧縮強度が高くなる傾向にあることについてはもう少し詳細に検討を行い，微粒分量の影響について明確に把握しておく必要があると考えている。

本報告は，石灰石粗骨材の微粒分量がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響について，微粒分量を 1%，3%および 5%とし前報の結果に，追加検討したものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表－1 に使用材料を示す。セメントには普通ポルトランドセメント，中庸熱ポルトランドセメントおよび高炉セメント B 種の 3 種類を使用した。細骨材には山砂を使用し，粗骨材には石灰石粗骨材と比較用として硬質砂岩砕石を使用した。混和剤にはリグニンスルホン酸系の AE 減水剤を使用した。**表－2** にセメントの化学成分を，**表－3** にセメントの物理的性質を示す。また，**図－1** には使用した細骨材の粒度分布を示す。図中の点線は，JIS A 5005 に記載されている粒度範囲である。使用した細骨材は、標準的な粒度範囲にあるものである。**表－4** に粗骨材の化学成分を，**表－5** に粗骨材の物理的性質を示す。石灰石粗骨材の物理的性質は，硬質砂岩砕石と比較した場合，表乾密度が高く，吸水率が低い特徴がある。

表－１　使用材料

セメント(C)	N：普通ポルトランドセメント M：中庸熱ポルトランドセメント BB：高炉セメント B 種
細骨材(S)	山砂（密度:2.61g/cm^3，F.M:2.76）
粗骨材(G)	GL：石灰石粗骨材 GI：硬質砂岩砕石
AE 減水剤(Ad)	リグニンスルホン酸系
空気量調整剤(AE)	界面活性剤

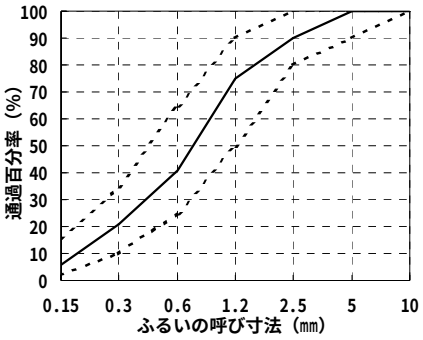
表－2　セメントの化学成分

セメント	化学成分（%）					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
N	21.7	4.8	2.9	64.6	1.8	2.2
M	23.3	3.7	4.2	63.5	1.0	2.4
BB	25.8	8.9	1.9	54.7	2.9	2.4

*1 太平洋セメント株式会社　中央研究所研究開発部　建設・資源材料チーム（正会員）
*2 太平洋セメント株式会社　中央研究所技術企画部　TBC チーム　工修　（正会員）
*3 太平洋セメント株式会社　中央研究所研究開発部　建設・資源材料チームリーダー　工修　（正会員）
*4 太平洋セメント株式会社　資源カンパニー鉱業部　資源グループリーダー　理修

表－3　セメントの物理的性質

セメント	密度 (g/cm^3)	比表面積 (cm^2/g)	凝結 (h-min)		圧縮強さ (N/mm^2)	
			始発	終結	7d	28d
N	3.16	3150	2-35	4-10	42.3	62.8
M	3.21	3100	2-45	4-00	29.0	56.0
BB	3.04	3840	2-50	4-20	36.4	62.5



図－1　細骨材の粒度分布

表－4　粗骨材の化学成分

骨材種類	化学成分(%)				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
GL	0.26	0.20	0.14	55.2	0.58
GI	75.3	11.4	2.31	1.82	1.13

表－5　粗骨材の物理的性質

骨材種類	表乾密度 (g/cm^3)	吸水率 (%)	単位容積質量 (kg/L)	実積率 (%)	粗粒率	微粒分量 (%)
GL	2.69	0.30	1.62	60.4	6.74	0.90
GI	2.64	0.66	1.58	59.8	6.74	0.57

2.2 微粒分の性状

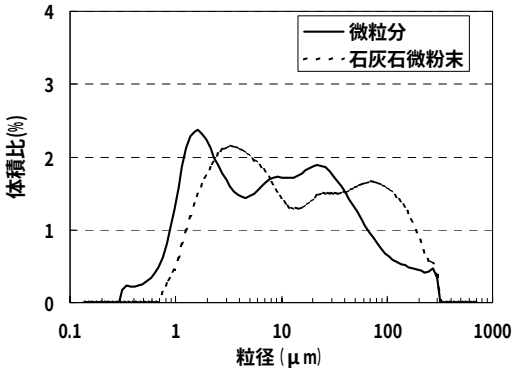
石灰石粗骨材の微粒分の作製方法については，前報[3), 4)]に記載している。本実験では摩砕により石灰石粗骨材の微粒分量が増加した場合を想定し，微粒分を作製している。摩砕により作製した微粒分は，微粒分量 1%以下の水準である石灰石粗骨材に，微粒分量で 3%および 5%となるように追加添加し，所定の微粒分量を持った石灰石粗骨材を作製した。

表－6 に作製した微粒分の比表面積と化学成分を示す。また**図－2** には，レーザ回折式粒度分布計にて測定した微粒分の粒度分布を示す。なお比較として，一般に市販されている石灰石微粉末の結果も併せて示す。

微粒分の化学成分の結果は，**表－4** 中の値と同じであり，石灰石粗骨材より作製したことが明らかである。市販されている石灰石微粉末と比較した場合，化学成分は，ほぼ同様の値であり，大きな違いは見受けられない。比表面積は，今回作製した微粒分の方が，石灰石微粉末よりも高い結果にあった。粒度分布は，ブロード気味である傾向は似ているが，微粒分の方が，石灰石微粉末より全体的に小さい粒径側にシフトしている結果にあった。なお，本実験では，摩砕する前の石灰石骨材に付着している微粒分量についての性状確認は実施していないが，例えば，石灰石骨材に付着している微粒分は比表面積が 3230（g/cm^3）との報告[5)]もある。したがって，本実験のように摩砕により増加した微粒分量の影響について評価する場合には，実状にあわせて，石灰石粗骨材を摩砕させ微粒分を作製し，評価することが必要ではないかと考えている。

表－6　微粒分の比表面積および化学成分

種類	比表面積 (cm^2/g)	化学成分(%)				
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
微粒分	8520	0.27	0.19	0.16	55.0	0.59
微粉末	5690	0.34	0.11	0.11	55.6	0.18



図－2　微粒分の粒度分布

2.3 コンクリート配合

表－7にコンクリート配合を示す。コンクリート配合はW/C＝50%，単位粗骨材かさ容積および AE 減水剤添加量（C×0.25%）一定とし，目標スランプ 12±2.5cm，目標空気量 4.5±1.5%となるように，微粒分量 1%以下の水準を基準に，単位水量の調整により決定した。微粒分量を増加した場合も，上述で決定した配合で固定した。なお，微粒分を増加させた水準については，前述したように所定の微粒分量をもつように後添加していることから，微粒分は粗骨材の外割となっている。

表－7　コンクリート配合

セメント	W/C (%)	単位粗骨材かさ容積 (m^3/m^3)	単位量（kg/m^3）					
			W	C	S	GL	GI	Ad
N	50	0.63	163	326	808	1024	－	0.82
N	50	0.63	163	326	821	－	995	0.82
M	50	0.63	163	326	812	1024	－	0.82
M	50	0.63	163	326	825	－	995	0.82
BB	50	0.63	161	322	806	1024	－	0.81
BB	50	0.63	161	322	819	－	995	0.81

2.4 試験項目とその方法

(1) 圧縮強度および静弾性試験

圧縮強度試験はJIS A 1108に準拠して行った。供試体寸法はφ10×20cmとし，養生は標準養生，材齢は3，7，28および91日とした。

(2) 生成水和物

材齢28日時のコンクリートの水和物の定性を粉末X線回折（XRD）により行った。

(3) 細孔径分布

材齢28日のコンクリート硬化体の細孔径分布について，水銀圧入式ポロシメーターにより測定を行った。

なお，生成水和物および細孔径分布用の試料は，φ10×20cmのコンクリート供試体を作製し，所定の材齢において，供試体中心部より，厚さ10mm程度のスライス片を採取し，各々の試験に供した。

2.5 試験水準

試験水準を**表－8**に示す。圧縮強度は全水準で実施した。生成水和物および細孔径分布については，石灰石粗骨材を用いた場合について実施し，セメントがNの場合のみ，硬質砂岩砕石の水準も実施した。

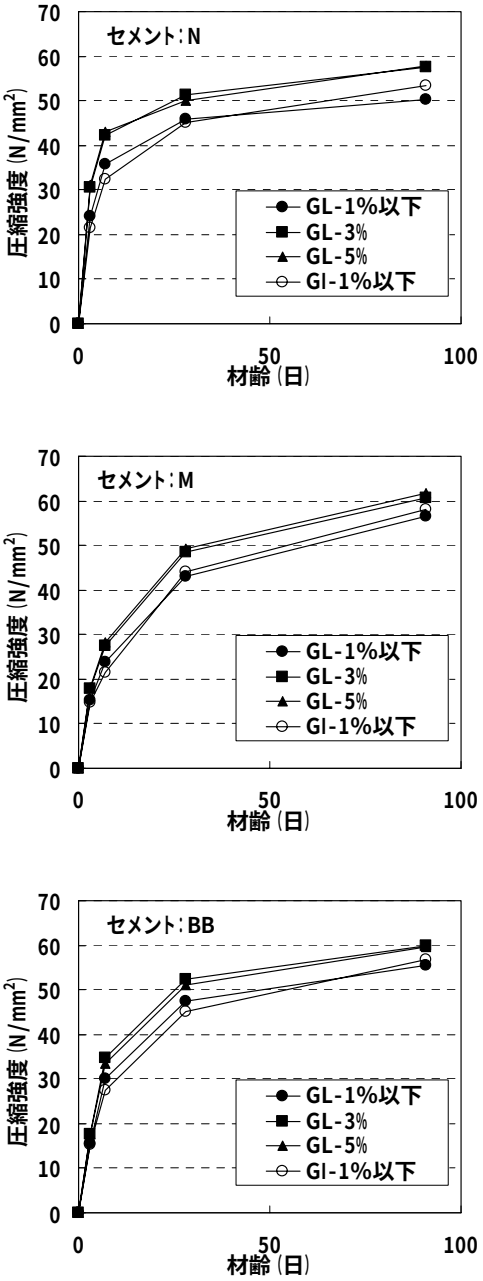
表－8　試験水準

セメント	粗骨材種類	微粒分量(%)	試験項目	
			圧縮強度	水和物・細孔径
N	GL	1%以下	○	○
		3%		○
		5%		○
	GI	1%以下		○
M	GL	1%以下		○
		3%		○
		5%		－
	GI	1%以下		－
BB	GL	1%以下		○
		3%		○
		5%		－
	GI	1%以下		－

3．試験結果および考察

3.1 圧縮強度

図－3に材齢と圧縮強度の関係を示す。前報[3), 4)]では，材齢28日までの結果を示している。圧縮強度はセメント種類によらず，微粒分量を増加させた3%および5%では，微粒分量1%以下のものより，いずれの材齢においても圧縮強度が高くなる結果にあった。特に，微粒分量を増加させると，初期材齢となる3日および7日強度が高い結果にあった。圧縮強度の伸びは，3日から7日では微粒分量の増加により大きくなっているが，7日から28日，28日から91日と材齢が経過すると，同程度かやや小さくなる傾向にあり，微粒分量1%以下の水準との差が縮まる傾向にあった。砂岩砕石と比較した場合は，石灰石粗骨材の微粒粉量を増加させた場合の方が圧縮強度が高い結果にあった。一方，圧縮強度に及ぼす要因として空気量の減少が考えられるが，前報[3), 4)]において微粒分量が増加した場合の空気量の減少は，おおよそ1%程度であることが判明している。そのため，空気量の減少が圧縮強度に及ぼす影響は小さいものと考えられ，後述するように微粒分量が増加したことによる組織の緻密化の影響が大きいものと考えている。石灰石粗骨材の微粒分量が増加すると，初期から圧縮強度が高くなり，それはセメント種類よらず同様であった。石灰石粗骨材の微粒分量の増加により，材齢91日までの圧縮強度は，高くなることが判明したことから，圧縮強度が高くなる理由について，生成水和物および細孔径分布の観点から検討を行った。



図－3　材齢と圧縮強度（セメント種類別）

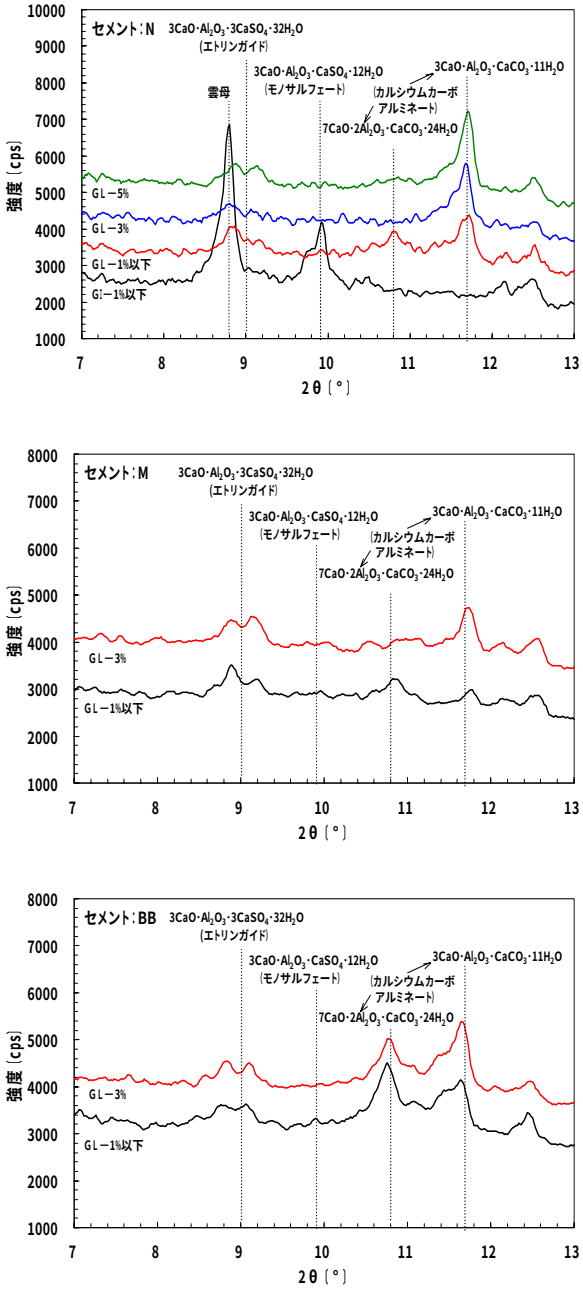
3.2 生成水和物

図−4 には，材齢 28 日時点における生成水和物の X 線回折結果を示す。ここでは，回折強度 2θ[°]が 7〜13°における水和物を示した。砂岩砕石を用いた場合は，骨材関連鉱物である雲母とモノサルフェートの高いピークが認められた。モノサルフェートのピークは，砂岩砕石を用いた場合において，材齢の経過に伴う水和が正常に進行していることを示唆している。一方，石灰石粗骨材を用いた場合の特徴としては，エトリンガイドやモノサルフェートのピークではなく，カルシウムカーボアルミネート水和物（$7CaO・2Al_2O_3・CaCO_3・24H_2O$ ，$3CaO・Al_2O_3・CaCO_3・11H_2O$）のピークが認められている。微粒分量の増加に伴い，その生成量が増加しており，特に $3CaO・Al_2O_3・CaCO_3・11H_2O$（モノカーボネイト）の生成量が微粒分量の増加に伴い増加していた。この傾向は，セメント種類によらず同様であった。石灰石粗骨材の微粒分量の増加により，カルシウムカーボアルミネート水和物の量が増加することが判明した。

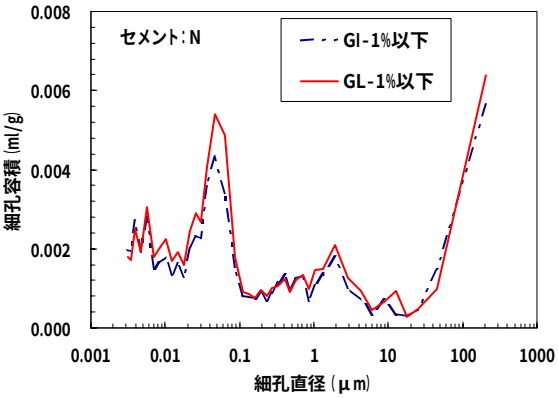
3.3 細孔径分布

図−5 には，微粒分量 1%以下の石灰石粗骨材と砂岩砕石を比較した場合の細孔径分布を示す。骨材による違いの特徴として，直径 0.1μm 以下の領域で明確に現れる結果にあった。石灰石粗骨材を用いた場合には，砂岩砕石を用いた場合よりも 0.1μm 以下の小径側の空隙が多い。全細孔容積は石灰石粗骨材を用いた場合に 0.0758（ml/g），砂岩砕石を用いた場合に 0.0668（ml/g）であった。前報において報告した強度発現に関係する 0.05μm 以上の空隙量[6]は，微粒分量が 1%以下の場合，骨材種類によらずほぼ同量である。そのため，石灰石粗骨材の全細孔容積が多いのは，小径側の空隙が多いことによるものである。小径側の空隙が多い理由としては，石灰石粗骨材の場合，粉末 X 線回折の結果から，カルシウムカーボアルミネート水和物（$7CaO・2Al_2O_3・CaCO_3・24H_2O$ ，$3CaO・Al_2O_3・CaCO_3・11H_2O$）が生成しており，これらの水和物の生成が影響しているのではないかと考えられる[7]。

図−6 には，石灰石粗骨材の微粒分量が増加した場合の細孔径分布をセメント種類別に示す。また**表−9** に今回実施した石灰石粗骨材の細孔径分布の結果をまとめたものを示す。表中には，全細孔容積の他に全細孔比表面積および平均細孔直径を示した。全細孔比表面積は，細孔形状が円筒形であると仮定したときの全細孔の比表面積を，平均細孔径は細孔を円筒であると仮定して全細孔容積および細孔比表面積より求めた値である。**図−5** より，微粒分量の増加により，大径側の空隙が少なくなり，小径側の空隙が多くなる結果にあった。また，**表−9** より，微粒分量の増加により，全細孔比表面積が大きく，平均細孔直径が小さくなっており，小さい径の空隙が数多くあることが分かった。小さい空隙が増加したのは，粉末 X 線回折の結果から，石灰石粗骨材の微粒分量の増加により，カルシウムカーボアルミネート水和物の量が増加して



図−4　X 線回折結果（セメント種類別）



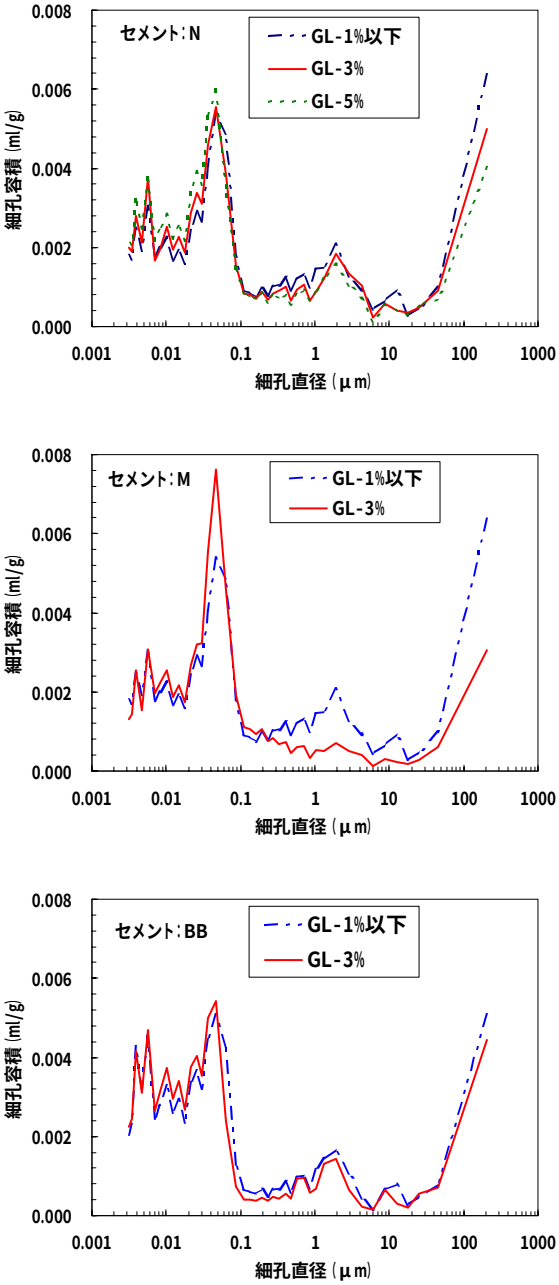
図−5　細孔径分布（骨材の影響）

おり，大きい空隙が充填されたためと考えられる。石灰石粉末がセメントの水和および硬化組織形成に及ぼす影響は，カルシウムカーボアルミネートの生成[8), 9)]の他に，微粉によりセメント水和が物理的に促進されること（フィラー効果）が言われている[10)]。小径側の空隙が多くなるということは，セメントの物理的な水和促進の影響も受けているのではないかと考えられる。今回の実験では，微粒分の物理性状として，一般に市販されている石灰石微粉末より，比表面積が高いこと，粒度分布からは小さい粒径のものが多いことが判明している。石灰石粉末の比表面積の高い方がセメントに対する水和促進効果が大きいこと[11)]，また，前報で報告した微粒分量の増加により，凝結が早くなった結果と併せて考えれば，水和促進の影響を受けている可能性が高く，今後，検討する必要があると考えている。また，本実験の範囲内では，微粒分量が増加した場合の影響について，材齢91日までの強度発現にその効果が認められる結果にあった。微粒分の増加が長期強度発現に及ぼす影響については，現段階では定かではないが，材齢に伴う強度発現については水和の影響についても検討する必要があると考えている。そのため，微粒分量の増加が長期強度に及ぼす影響については，硬化組織形成と水和促進の影響を併せて，検討していく必要があると考えている。

前報では強度発現に関係する空隙が少ないため，圧縮強度が高くなったことについて整理を行ったが，その理由についてまでは判明していなかった。今回の実験結果から，石灰石粗骨材の微粒分量が増加すると，カルシウムカーボアルミネート水和物の生成量が増加し，それらの水和物がコンクリート硬化体の大きな空隙を充填し，小さい空隙が増加したことが判明した。その結果，強度発現に関係する空隙が少なくなり，圧縮強度が高くなったと考えられる。石灰石粗骨材の微粒分量の増加に伴い，コンクリート硬化体中の空隙が小さくなっており，組織の緻密化がうかがえ，検討する必要はあるものの耐久性の面でも品質向上が期待できるのではないかと考えられる。前述したように，今回使用した石灰石粗骨材の微粒分は，一般に市販されている石灰石微粉末と比較して，比表面積は高いが，その化学成分に大きな違いは見受けられない。またコンクリート用石灰石微粉末の品質規格[12)]と比較しても，その品質を十分満足するものと考えられる。前報および今回の試験結果から，石灰石粗骨材の微粒分量の増加は，コンクリートの品質に悪影響を及ぼすことは少なく，品質向上に及ぼす影響の方が大きいのではないかと考えられる。ただし，今回の一連の実験では微粒分量の最大が5%であることから，その量の影響については検討する必要があると考えており，耐久性も含めて今後検討していく予定である。

5．まとめ

本報告は，石灰石粗骨材の微粒分量がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響について，微粒分量を1%，3%および5%



図−6　細孔径分布（セメント種類別）

表−9　細孔径分布のまとめ（石灰石粗骨材）

セメント	微粒分量(%)	全細孔容積(ml/g)	全細孔比表面積（m^2/g）	平均細孔直径（μm）
N	1%以下	0.0758	17.59	0.0172
	3%	0.0740	19.51	0.0152
	5%	0.0764	21.89	0.0140
M	1%以下	0.0718	16.39	0.0175
	3%	0.0678	17.38	0.0156
BB	1%以下	0.0807	24.82	0.0130
	3%	0.0778	25.90	0.0120

と変化させ検討を行った。本実験結果をまとめると以下の通りである。

(1) 石灰石粗骨材の微粒分量が増加すると，初期から圧縮強度が高く，材齢 91 日においても高い結果にあり，その傾向はセメント種類によらず同様であった。

(2) 石灰石粗骨材の微粒分量が増加すると，カルシウムカーボアルミネート水和物の生成量が増加した。

(3) 石灰石粗骨材の微粒分量が増加すると，大径側の空隙が少なくなり，小径側の空隙が多くなる結果にあった。

(4) 石灰石粗骨材の微粒分量の増加により，圧縮強度が高くなった理由としては，石灰石粗骨材の微粒分量の増加により，カルシウムカーボアルミネート水和物の生成量が増加し，それらの水和物が空隙を充填したため，強度発現に関係する空隙が少なくなったことが考えられた。

参考文献

1) 石灰石骨材とコンクリート，石灰石鉱業協会，2005

2) 坂井悦郎ほか：コンクリート用材料，コンクリート工学，Vol.40，No.5，pp.39-46，2002

3) 長塩靖祐ほか：産地の異なる石灰石粗骨材を使用したコンクリートのフレッシュおよび強度性状，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.29，No.1，pp.129-134，2007

4) 藤田仁ほか：石灰石粗骨材を使用したコンクリートのフレッシュおよび強度性状に及ぼすセメント種類の影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.29，No.1，pp.135-140，2007

5) 中村秀三ほか：石灰石骨材の微粒分，太平洋セメント研究報告，第 148 号，pp.48-57，2005

6) 内川浩ほか：混合セメントモルタル及びコンクリートの硬化体構造が強度発現に及ぼす影響，セメントコンクリート論文集，No.44，pp.330-335，1990

7) J. JAMBOR：Influence of $3CaO.AL_2O_3.nH_2O$ on the structure of cement paste，7th Int'l Cong. On the Chemistry of Cement(Paris), Vol.4, pp.487-492，1980

8) 大原功ほか：高炉セメントの諸特性におよぼす石灰石粉末の影響，セメント技術年報，32，pp.104-107，1978

9) G. S. Bobrowski, J. L. Wilson, K. E. Daugherty：Limestone substitutes for gypsum as a cement ingredient, Rock Products February, pp.64-67, 1977

10) 山崎寛司；コンクリートライブラリー 第 8 号，土木学会，1963

11) 井本晴丈ほか：石灰石フィラーセメントの水和反応解析，セメントコンクリート論文集，No.56、pp.42-48，2002

12) 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，社団法人日本コンクリート工学協会，pp.39-44，1998