

論文 石灰石砕砂を用いたモルタルの強度発現と乾燥収縮に関する研究

石森 正俊*1・名和 豊春*2・胡桃澤 清文*3

要旨: 本研究は、天然細骨材、石灰石砕砂および水で洗浄し石灰石微粉末を除去した石灰石砕砂を用いたモルタル硬化体の3水準を比較し、石灰石砕砂が圧縮強度と乾燥収縮に及ぼす影響を調べた。材齢3日以降20℃、RH60%で養生したモルタルの圧縮強度は、石灰石砕砂を用いた場合に小さく、水洗浄による差異は認められなかった。一方、乾燥収縮は微粉末を除去した石灰石砕砂を用いると低減されることが判明した。内部相対湿度と乾燥収縮ひずみの関係が微粉末の有無で異なることから、石灰石微粉末が存在すると水和が促進され自己乾燥を引き起こし、内部相対湿度を低下させるため乾燥収縮を増大させていることが示唆された。

キーワード: 石灰石砕砂, 圧縮強度, 収縮低減, 乾燥収縮, 石灰石微粉末, 内部相対湿度, モノカーボネート

1. はじめに

資源の枯渇や環境保全の観点から、コンクリート用骨材として使用してきた良質な天然砂の安定供給が厳しい現状にある。代替材として、国内に豊富に存在する石灰石が注目されており、広く用いられるようになった。石灰石を粗骨材として使用したセメント硬化体は、一般の骨材に比べ自己収縮および乾燥収縮が低減されること¹⁾が報告されている。しかし、その低減メカニズムは解明されていなく、骨材自体の乾燥収縮や比表面積に着目した研究などが行われている^{2),3)}。

一方、石灰石骨材表面には微粉末が存在するが、浅賀らは石灰石微粉末を併せ用いたセメントの水和について検討を行い、石灰石微粉末の置換によりエーライトの初期水和が促進されることを明らかにしている⁴⁾。また、坂井らはアルミネートが石灰石微粉末と反応し、カーボネート系水和物が生成することを定量的に明らかにしている⁵⁾。以上の既往の研究から、石灰石骨材を用いたセメント硬化体の収縮低減の原因として、石灰石骨材の表面に付着した石灰石微粉末がペーストマトリックスと反応している、あるいは石灰石骨材とペーストマトリックスが直接反応していることが考えられる。しかし、上記の水和促進効果と乾燥収縮との関係について、現在までに明確に報告した例はない。なお、石灰石微粉末の効果があるならば、石灰石砕砂も乾燥収縮に影響を及ぼすことが予想される。

このような背景から、本研究では天然細骨材、石灰石砕砂および水で洗浄し石灰石微粉末を除去した石灰石砕

砂を細骨材として用い、石灰石微粉末の有無に着目してモルタルの圧縮強度および乾燥収縮に及ぼす影響を検討した。また、セラミックセンサーの電気抵抗の相対湿度による変化を利用し⁶⁾、供試体の内部相対湿度を測定した。さらに、乾燥収縮ひずみ量と内部相対湿度の関係を明らかにし、硬化体の水和生成物の違いに着目し考察を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

セメントは普通ポルトランドセメント(密度3.16g/cm³, ブレーン比表面積3510cm²/g)を用いた。細骨材には峯朗産の石灰石砕砂および苫小牧樽前産海砂を使用した。図-1に石灰石砕砂(S-LS1)と石灰石砕砂を水で洗浄したもの(S-LS2)を24時間、105℃にて乾燥させた後、振動ふるいにかけて、ふるいに残った量から粒度分布を測定した結果を示す。S-LS2において、石灰石砕砂の洗浄によって除去された粒径106μm以下の微粉末は重量比で全石灰石砕砂の0.64%となりほぼ全量が除去できたことが確認された。なお、S-LS1の粒径106μm以下の微粉末は全体に約10%程度含まれていた。

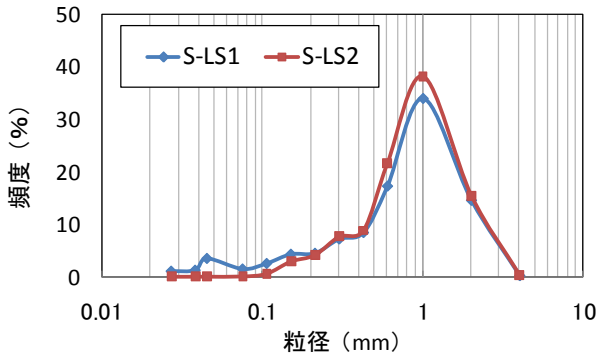
表-1に細骨材としてS-LS1, S-LS2および苫小牧樽前産海砂(S-N)を使用したモルタルの配合を、表-2に細骨材の物理的性質を示す。水セメント比は0.5とし、供試体は低速でセメントと砂を60秒間空練りした後に、水を投入し、その後低速で90秒間練り混ぜた後に掻き落としを行い、さらに90秒間高速で練り混ぜて作製した。また、

*1 北海道大学 大学院工学研究科 環境循環システム専攻

*2 北海道大学 大学院工学研究科 教授 工博

*3 北海道大学 大学院工学研究科 准教授 博士(工学)

表一 2 より、水洗浄後、吸水率および BET 比表面積は小さくなったことが確認された。



図一 1 石灰石砕砂の粒度分布

表一 1 モルタルの配合

配合種別	細骨材種別	W/C	S/C	単位量(kg/m ³)		
				W	C	S
LS1	S-LS1	0.5	2.2	345	690	1518
LS2	S-LS2			345	690	1518
N	S-N			346	692	1522

表一 2 細骨材の物理的性質

	密度(g/cm ³)	吸水率(%)	BET比表面積(m ² /g)
S-LS1	2.58	1.11	2.70
S-LS2	2.58	0.30	1.73
S-N	2.60	2.27	3.18

2. 2 試験項目および測定方法

供試体は φ50×100mm の円柱供試体とし、型枠投入後、各種項目に応じて、埋め込み型ひずみゲージ、セラミックセンサーを供試体中心に位置するように埋設した。供試体打設 24 時間後に脱型し、材齢 3 日まで 20±2℃で水中養生を行った。その後、水中から供試体を取り出し、20℃、RH60%の恒温恒湿槽で測定を開始した。測定項目は圧縮強度、ひずみ量および内部相対湿度とした。また熱分析法および X 線回折により、水和生成物の定性を行った。

(1) 圧縮強度

圧縮強度の測定は、材齢を 3, 7, 14, 28 日とし、所定の材齢に到達したモルタル供試体の打設面をダイヤモンドカッターで研磨した後、一軸圧縮試験機を用いて行った。なお、材齢 3 日は水中養生であり、それ以降は気中養生を行った試料を用いた。

(2) 乾燥収縮

乾燥収縮は、材齢 3 日まで 20±2℃で水中養生を行い、水中から供試体を取り出した後、20℃、RH60%の恒温恒湿槽に入れた時点から測定を開始した。材齢 20 日まで測定を行った。

(3) 自己収縮

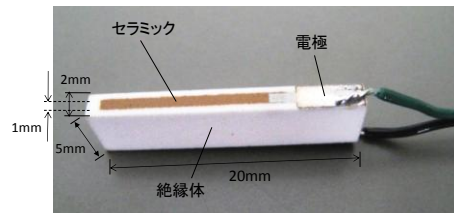
自己収縮の測定は、市販の低弾性型ひずみゲージを用いて行った。型枠と試料との間に生じる摩擦を低減するため、型枠の内側にテフロンシートを敷いた。試料の打ち込み後は、水分の逸散を防ぐため上部端面をパラフィルムで封緘した。作製した供試体は 20℃、RH60%の恒温恒湿槽で脱型せずに封緘養生し、材齢 14 日まで測定を行った⁷⁾。

(4) 供試体内部相対湿度

供試体内部相対湿度の測定は、図一 2 に示す板状のセラミックセンサーを使用した。電気抵抗の測定では、供試体中に埋設したセラミックセンサーの電極部における電解質の電気分解を避けるため 1kHz の交流を用い、印加電圧は 1V とした。内部相対湿度と電気抵抗値の校正曲線の決定には、セメントの水和反応による微細組織の影響を避けるために、2 週間 40℃で促進養生を行った校正用の供試体にて、表一 3 に示す各塩類の過飽和溶液を用いて行った。図一 3 に平衡に達した電気抵抗値と過飽和水溶液の相対湿度の実測値を示す。セラミックの形状の相違性より、両者の関係は既報の指数関数的な関係⁹⁾から線形関係になり、式(1)で表すことができた。

$$RH = (92326 - \rho) / 931.28 \quad (1)$$

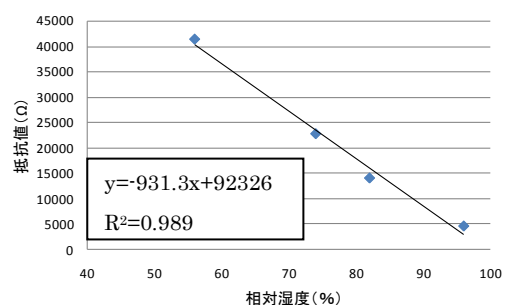
ここで、RH：内部相対湿度(%), ρ：電気抵抗値(Ω)である。



図一 2 セラミックセンサーの概要

表一 3 各飽和塩の平衡相対蒸気圧

塩の種類	平衡相対蒸気圧(20℃)
K ₂ SO ₄	97.0±0.6
KCl	85.1±0.3
NaCl	75.5±0.2
NaBr	59.1±0.5



図一 3 電気抵抗値と相対湿度の関係

(5) 熱重量分析法

熱重量分析法(以降 TG とする)には、モルタル硬化体を所定の材齢に達した時点で粉砕し、これを大量のアセトンに24時間浸漬させ水和を停止させた後、真空デシケーターにて真空脱気を行った試料を用いた。測定温度は30~600℃とし、加熱時からの質量減少から結合水量を測定した。

(6) X線回折法

X線回折(以降 XRD とする)の試料は、材齢を1, 3, 7, 14日とし、(4)と同様に水和を停止させ解析に供した。石灰石砕砂と一般の細骨材および石灰石微粉末の有無による水和生成物の違いに着目し、エトリンガイト(Ett, $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, $2\theta : 9.1^\circ$), モノサルフェート(Ms, $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, $2\theta : 9.9^\circ$), モノカーボネート(Mc, $C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 11H_2O$, $2\theta : 11.6^\circ$), ヘミカーボネート(Hc, $C_3A \cdot 1/2Ca(OH)_2 \cdot 1/2CaCO_3 \cdot 12H_2O$, $2\theta : 10.7^\circ$), フェライト(Fe, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, $2\theta : 12.2^\circ$)の回折ピークを確認した⁸⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度

図-4に圧縮強度試験の経時変化を示す。モルタルの圧縮強度は、配合Nのほうが配合LS1およびLS2よりも大きく、材齢28日では8N/mm²程度の差が生じた。藤田らは石灰石粗骨材を使用した場合の圧縮強度は材齢7日までの初期材齢では増加することを報告しており³⁾、本研究で得られた結果は既往の研究結果と異なった。これは、材齢3日ではN, LS1 および LS2 では圧縮強度に大きな差が見られないことから、材齢3日以降、20℃, RH60%の乾燥条件下に供し養生条件が変化するため組織に影響を与えたと考えられる。

また、LS1とLS2のモルタルの圧縮強度を比較すると、両者の間に圧縮強度の差が生じていないことが分かる。LS2では粒子径106μm以下の石灰石微粉末を10%程度除去していることから、置換率10%までの範囲において106μm以上の石灰石砕砂と106μm以下の石灰石微粉末を置換しても強度に影響を与えなかったことになる。田村ら⁹⁾は市販の石灰石砕砂とそれを擦りもみ処理を行った粒径および粒度分布の異なる石灰石砕砂の圧縮強度を比較し、粒径および粒度の違いにより強度差が生じることを報告している。また、坂井ら¹⁰⁾は石灰石微粉末の粉末度が大きくなるほど、初期材齢の強度が増進するとしている。本研究において取り除いた粒径106μm以下の石灰石微粉末の比表面積は約1800cm²/gであり、既往の研究で使用されている石灰石微粉末の4000~8000g/cm²に比べ粗い。これより、LS1の強度が増進しなかった原因として、粒径、粒度および粉末度の影響を受けたことが考

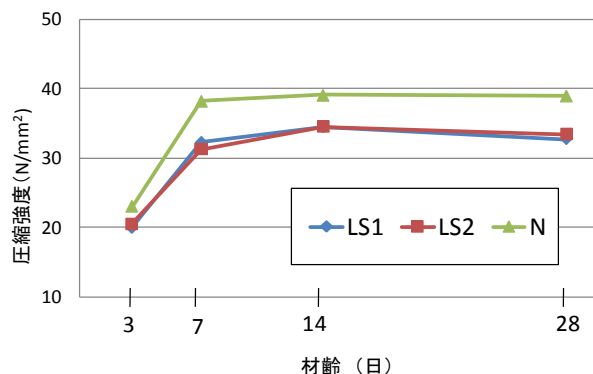


図-4 圧縮強度試験結果

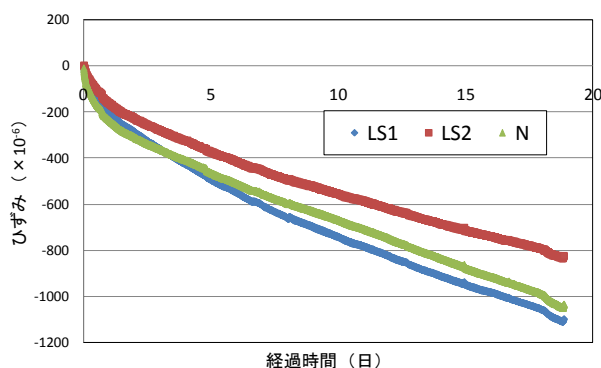


図-5 乾燥収縮の経時変化

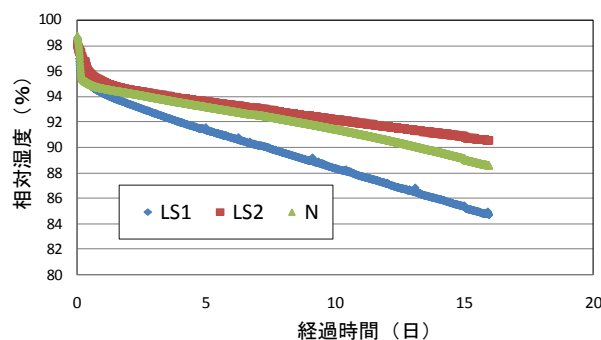


図-6 材齢と内部相対湿度の関係

えられる。

3.2 収縮と内部相対湿度

(1) 乾燥収縮挙動

図-5に乾燥収縮の経時変化を示す。材齢が経つにつれLS1, LS2 および N の収縮量の差が大きくなり、LS2 がもっとも収縮が低減される結果となり、石灰石微粉末の除去により更なる収縮低減効果が得られることが示された。石灰石を粗骨材として使用した場合、自己収縮および乾燥収縮が低減されることが報告されているが²⁾、LS1はNよりも収縮量が大きい値を示し既往の研究と異なる結果となった。

図-6に材齢と供試体内部相対湿度の関係を示す。図

より、LS1 の内部相対湿度の低下が顕著であり、LS2 および N においては大きな差は示さなかったが、経時的にその差は増加し LS2 がもっとも内部相対湿度が高く、乾燥収縮と同様の傾向が得られた。石灰石微粉末の除去によって LS2 は内部相対湿度の低下が抑制される結果が示された。

(2) 自己収縮挙動

図-7 に自己収縮の経時変化を、図-8 に内部相対湿度の経時変化の結果を示す。LS1 では自己収縮および内部乾燥が確認でき、石灰石微粉末の除去により、自己収縮量は低減することが示された。このことから石灰石微粉末の有無により乾燥収縮量が異なるのは水分の逸散だけではなく、硬化体内部の自己乾燥も一因であることが確認された。また、N は膨張挙動を示したことから、細骨材の種類により、細骨材自体の収縮が異なるか、もしくは細骨材の影響で水和生成物が異なることが考えられる。

3. 3 組織構造

図-9 に材齢 14 日の TG 曲線の結果を示す。図-9 において、300℃までの質量減少は試料中の付着水や AFt, AFm および CSH などからの脱水に起因するものであり、400℃弱～500℃の付近では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水による質量減少が確認できる。30～600℃の範囲において、LS1 の質量減少量が大きいことから、LS1 は LS2 および N に比べ結合水量が多く水和が促進していることが考えられる。G.Kakali ら¹⁰⁾は TGA を用いて、石灰石微粉末の置換率 10～35%程度の範囲において、結合水量および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を測定した。その結果、材齢初期から材齢 28 日の間、結合水量および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が増加するとしている。本報における TG の結果についても同様の結果となった。これより、LS1 では石灰石微粉末の影響を受けて初期材齢において水和が促進し、結合水量が増加した結果、自己乾燥が生じ内部相対湿度を低下させたと推察される。

図-10 に内部相対湿度と乾燥収縮の関係を示す。内部相対湿度と乾燥収縮ひずみの関係において、LS1 と LS2 および N の曲線が異なる結果が得られ、同一の内部相対湿度において、LS1 の乾燥収縮量が LS2 および N に比べ小さいことがわかる。これは図-9 より、LS1 は C-S-H, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量が多いことが示され、石灰石微粉末存在下での水和組織の相違が乾燥収縮に影響を与えているためと考えられる。また、LS2 と N の内部相対湿度と乾燥収縮ひずみの関係は同一曲線を示しているが、LS2 よりも N のほうが内部相対湿度は低下し、乾燥収縮量は増加する傾向にある。図-9 において、LS2 と N を比較すると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水量を示す 400℃弱～500℃の質量減少量および 500℃以降の質量減少量に差異は見られない。すなわち、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および C-S-H の生成量は変わらないた

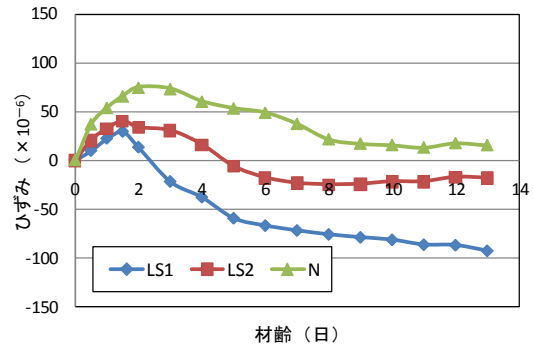


図-7 自己収縮の経時変化

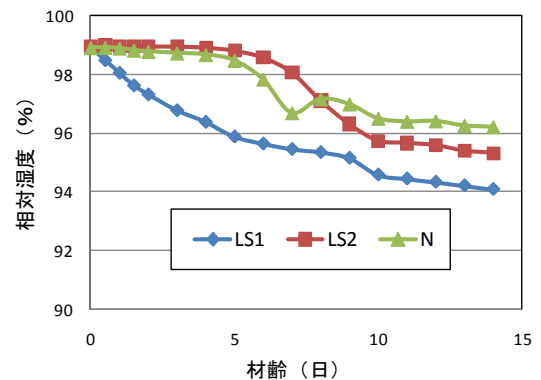


図-8 材齢と内部相対湿度の関係

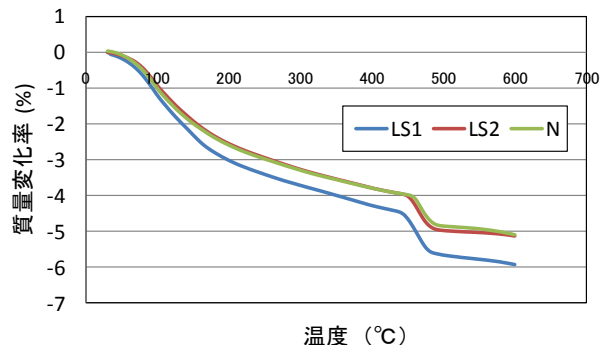


図-9 LS1, LS2 および N の TG 曲線

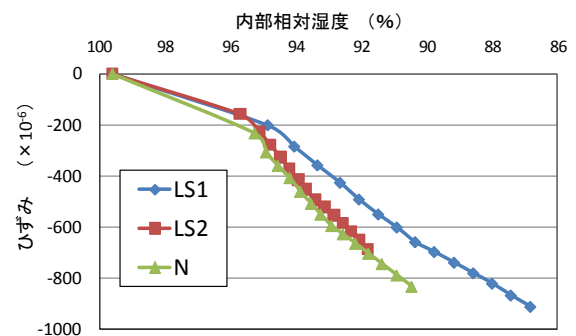


図-10 内部相対湿度と乾燥収縮ひずみの関係

め、LS2 と N の差異は他の水和生成物に起因していることが推察される。

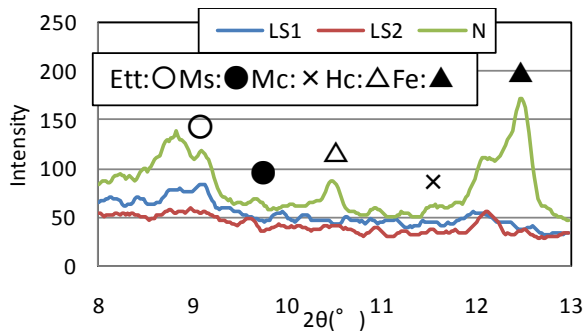


図-1 1 XRD の回折ピーク (材齢 1 日)

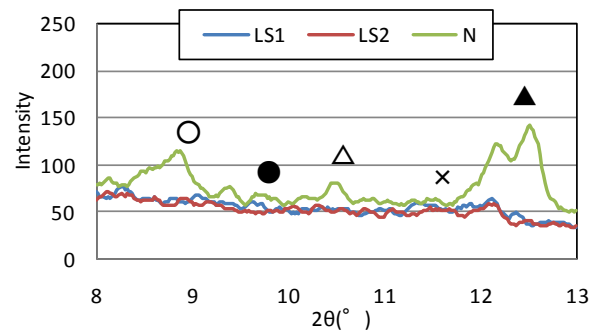


図-1 2 XRD の回折ピーク (材齢 3 日)

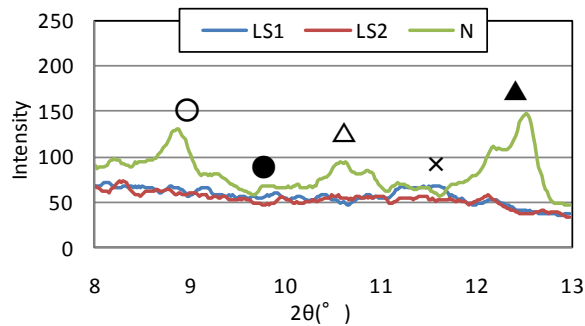


図-1 3 XRD の回折ピーク (材齢 7 日)

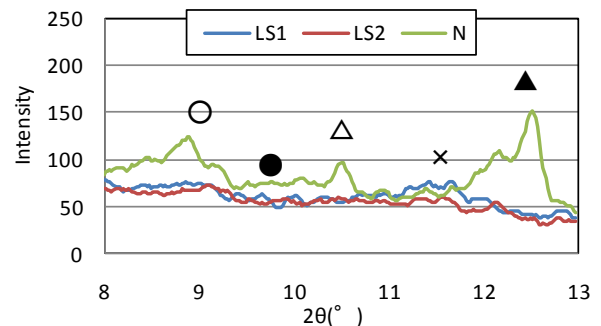


図-1 4 XRD の回折ピーク (材齢 14 日)

3. 4 C-S-H, Ca(OH)₂ 以外の水和生成物

図-1 1 ~ 1 4 に所定の材齢のモルタル供試体を粉碎した試料の XRD 回折ピークを示す。石灰石微粉末に関する既往の知見^{5),8),12),13),14)}からカーボネート系の水和生成物に着目した。石灰石微粉末の存在下ではエトリングサイトがモノサルフェートに転移せずに残存することが報告されている^{5),12),14)}。石灰石微粉末が存在する LS1 では材齢 1 日ではエトリングサイトのピークが検出されているが、材齢 3 日以降は確認できないほど減少し、さらに材齢 7 日よりモノカーボネートのピークが検出され生成が確認できた。なお、モノサルフェートのピークは検出されなかったことから、既往の研究と同様にエトリングサイトからモノサルフェートへの転移は起きていないものと考えられる。他方、LS2 では材齢 3 日以降はエトリングサイトもモノカーボネートのピークも確認できなかった。これより、モノカーボネートは石灰石微粉末の存在下においてのみ生成する可能性が示唆された。

一方、N では材齢 1 日でエトリングサイトの生成が確認され、材齢 3 日以降はエトリングサイト以外に、モノサルフェートおよびヘミカーボネートのピークが確認できた。先に述べたように、LS2 ではモノカーボネートのピークは検出されておらず、かつ材齢 3 日は、図-1 0 の内部相対湿度と乾燥収縮ひずみの関係における相対湿度 100%~95%の範囲であり、LS2, N とともに、相対湿度 95%を境にして乾燥収縮量は増大し、相対湿度と乾燥収縮の

関係は変化することが確認できる。つまり LS2 と N の乾燥収縮量の差異は材齢初期の水和生成物の違いからも説明できない。また、LS1 は相対湿度 95%以降、LS2, N とは異なる挙動を示している。LS1 において、モノカーボネートの生成が確認できたのは材齢 7 日であることから、モノカーボネートの生成が乾燥収縮に直接影響を与えているとは断定できない。

以上の結果より、石灰石骨材自体の性状が、特に表面性状自体が乾燥収縮に影響を与えることが予想される。

Adams ら¹³⁾は、水セメント比や石灰石の鉱物組成を考慮する必要があるが、石灰石のプレーン比表面積と乾燥収縮に相関があることを示唆しており、比表面積の低下により収縮量も低下することを報告した。LS1, LS2 の比表面積は 2.70m²/g, 1.73m²/g と異なり、比表面積の差はすなわち石灰石微粉末の有無を意味していることから、LS1 と LS2 の収縮量に差が生じたことが伺える。また、モノカーボネートが生成する石灰石微粉末の臨界比表面積が存在し、それが乾燥収縮に何らかの影響を与えることが予想されるが、本報では明確でないため、今後の研究課題としたい。

4. まとめ

天然細骨材、石灰石砕砂および水で洗浄し石灰石微粉末を除去した石灰石砕砂を細骨材として用い、石灰石微粉末に着目して石灰石砕砂がモルタルについて圧縮強度

および乾燥収縮に及ぼす影響を検討した。さらに、セラミックセンサーにより求めた内部相対湿度と水和生成物の違いから考察を行った。得られた結果をまとめると以下に示す通りである。

- (1) 材齢3日まで水中養生し、それ以降 20°C, RH60%で養生したモルタルの圧縮強度は、石灰石砕砂を用いた場合小さく、また洗浄による石灰石微粉末の除去による効果は認められなかった。
- (2) 石灰石砕砂を洗浄し、表面に付着している石灰石微粉末を取り除くことによって、モルタルの乾燥収縮を低減できることが認められた。
- (3) 石灰石微粉末の存在下では初期材齢で水和が促進し、結合水量の増加が認められ、その結果として内部相対湿度と乾燥収縮ひずみの関係が微粉末の除去により、異なる結果となった。
- (4) 石灰石砕砂から石灰石微粉末を除去したモルタル硬化体からは、モノカーボネートの生成は認められなかった。
- (5) 以上の結果より、石灰石の比表面積、粒度および粒径の違いにより圧縮強度、乾燥収縮挙動が異なり、これらは石灰石微粉末が水和反応や水和生成物に及ぼす効果と関係していることが示唆された。なお、石灰石砕砂による乾燥収縮の低減は、石灰石骨材自体の効果によるものと推論されるが、その作用機構については不明であり、今後の検討が必要である。

参考文献

- 1) 宮田和明ほか：石灰石骨材を利用したコンクリートの基礎的研究, 日本建築学会東海支部研究報告集, Vol.40, pp.117-120, 2002.2
- 2) 石灰石鉱業協会：石灰石骨材とコンクリート, 石灰石鉱業協会, pp.35-37, 2005.3
- 3) 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集, Vol.29, No.1, pp.135-140, 2007
- 4) 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
- 5) 井元晴丈, 坂井悦郎, 大門正機：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.42-49, 2002
- 6) 名和豊春ほか：モルタル硬化体中の湿度変化と自己収縮の関係, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.218-225, 2001
- 7) 堀田智明, 名和豊春：セメントペーストの自己収縮に及ぼす水セメント比の影響, 日本建築学会構造系論文集, No.565, pp.1-7, 2003.3
- 8) 坂井悦郎ほか：石灰石微粉末を多量に添加した $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 系の水和反応, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.2, 1998
- 9) 田村雅起ほか：市販石灰石砕砂・粒径改善石灰石砕砂を用いた完全リサイクルコンクリートの標準調合と基礎物性, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.899-905, 1999
- 10) 坂井悦郎ほか：石灰石微粉末研究委員会報告, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.1, 1998
- 11) G. Kakali et al. : Hydration products of C_3A , C_3S and Portland cement in the presence of $CaCO_3$, Cement and Concrete Research, 30, pp.1073-1077, 2000
- 12) Barbara Lothenbach : Influence of limestone on the hydration of Portland cements, Cement and Concrete Research, 38, pp.848-860, 2008
- 13) Jean Pera, Sophie Husson, Bernard Guilhot : Influence of finely ground limestone on cement hydration, Cement and Concrete Composites, 21, pp.99-105, 1999
- 14) 星野清一ほか：石灰石微粉末を添加したセメントの X 線回折/リートベルト法による水和反応解析と強度発現機構に関する検討, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.47-54, 2006
- 15) Lawrence D. Adams and Ronald M. Race : Effect of Limestone Additions Upon Drying Shrinkage of Portland Cement Mortar, CARBONATE ADDITIONS TO CEMENT, STP1064, ASTM, pp.41-50, 1990