

セメントモルタルを用いたオートクレーブ養生による 高強度発現機構に関する基礎的研究

山口 晋*, 鵜澤正美**, 伊藤義也***

Basic Study on the Mechanism of High Strength Development of Cement Mortar by Autoclave Curing

*Shin YAMAGUCHI**, *Masami UZAWA*** and *Yoshinari ITO****

The purpose of this study is to determine the mechanism of high strength development of high-strength concrete secondary products by autoclave curing. Using hardened mortar after extended autoclave curing, investigation was made on compressive strength, porosity, formation of hydrates observed by x-ray diffractometry and C-S-H compositions by electron probe microanalysis (EPMA). The results showed that compressive strength was extremely low when the amount of 11 Å tobermorite formed was the maximum, and that the cause was the coarsening of the internal microstructure due to the increase in total porosity with the increase in capillary porosity of 6 to 50 nm. This was confirmed by the finding that compressive strength decreased with the lowering of C/S and the progress toward excessive formation of the crystalline 11 Å tobermorite.

Keywords: Autoclave curing, Strength development, EPMA, C-S-H, 11 Å tobermorite

1. 序論

近年、i-Constructionの推進に伴い建設業の生産性向上の柱の一つとして、プレキャストの積極的な利用を中心とするコンクリート工の効率化が図られている。しかし、その利用普及率は、i-Constructionが提言された2016年度以降ほぼ横ばいとなっており、コンクリート構造物のプレキャスト化の促進は、発注者、設計者、施工者、そして製品メーカーが一体となった改革が必要とされている。¹⁾その一方で、製品製造においては、製造効率を高めるために実施する蒸気養生等による品質確保はもちろん、コスト削減や環境負荷低減といった技術的または環境的観点からも、まだ多くの研究余地が残され

ている。筆者らはこれまでに、地中杭等を対象とする高強度コンクリート二次製品に用いられるコンクリートのオートクレーブ養生に着目した研究を行ってきた。このオートクレーブ養生は、大型の養生装置を約180°C-1 MPaの高温・高圧環境下に供する必要があること、その熱源となる化石燃料の消費が膨大であることから、経済性ならびに多量のCO₂排出に伴う環境負荷の大きさが従来から課題とされてきた。^{2), 3)}

そこで我々は、シリカフェームを使用し、十分な前置き養生時間を確保することで、従来の180°C-1 MPaの養生（製造）条件に限定されない低温型の新しいオートクレーブ養生方法を提案した。⁴⁾これは、低温化によって使用するエネルギーを抑制し、前述した環境負荷の低減を可能とするものである。これらを可能とする要因

*日本大学生産工学部土木工学科専任講師

**日本大学生産工学部環境安全工学科教授

***日本大学生産工学部土木工学科教授

は、オートクレーブ養生による高強度化に必須と言われてきた 11Å Tobermorite の生成^{5), 6)}が支配的要因ではないという新しい知見によるもので、オートクレーブ養生によるセメント硬化体の高強度化は、非晶質のケイ酸カルシウム水和物である C-S-H の多量生成による空隙の充填であることを示している。^{7), 8)}さらに、11Å Tobermorite の生成量増加に伴い、強度低下を起こす知見も得られている。⁹⁾なおこの知見は、これまでの研究成果において一般的な数時間程度のオートクレーブ養生時間の場合では 11Å Tobermorite の生成が認められなかったことから、10×10×20mm の微小な角柱供試体を用いて長時間のオートクレーブ養生を実施した場合の検討結果である。ここで最も強度を発現したのは、C-S-H の多量生成だけではなく、非晶質から結晶質へと変化する過程の Tobermorite gel, そして結晶質の 11Å Tobermorite が混在する場合である可能性が示されている。そもそも、オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化は、1960 年代に竹本¹⁰⁾や須藤¹¹⁾によりその理論が国内で初めて総説され、1970 年代に入り地中杭等の製造にも用いられるようになった¹²⁾。そして技術が普及した後、現在の製造現場においても 11Å Tobermorite の生成を目的とした 180°C・1 MPa の製造条件で製造されている。そのため、我々が提案している C-S-H の多量生成による緻密化を主とする低温型のオートクレーブ養生方法を確立するためには、従来から必須とされてきた 11Å Tobermorite の生成が、オートクレーブ養生によるセメント硬化体の強度発現性に及ぼす影響を明らかにする必要がある。しかし、強度発現の主たる要因としている C-S-H 組成を含めた検討はまだ行っておらず、11Å Tobermorite の影響を明らかにするには、これらの検討が必要と考えた。

以上のことから本研究は、コンクリートのオートクレーブ養生による高強度発現機構の更なる解明を目的として、JSCE-G505「円柱供試体を用いたモルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験」¹³⁾に準拠したφ 50×100mm のモルタル円柱供試体を用いて、11Å Tobermorite の生成を目的とした長時間のオートクレーブ養生を実施し、

11Å Tobermorite の生成と強度発現性、細孔空隙ならびにペースト試料を用いた電子プローブマイクロアナライザ（以下、EPMA）を活用した C-S-H 組成との関連に着目した検討を行ったものである。

2. 実験方法

2.1 使用材料

使用材料は、セメント、シリカフューム、細骨材（水洗珪砂 5 号）、高性能減水剤および消泡剤である。使用したセメントは、普通ポルトランドセメント（密度：3.16 g/cm³、比表面積：3370cm²/g、SiO₂:20.3%、CaO:64.3%）で、ケイ酸源となるシリカ質混和材は、シリカフューム（密度：2.30 g/cm³、SiO₂:96.7%、BET 比表面積：11.8m²/g）、さらに、セメント硬化体の高強度化として充填密度向上に伴う中間粒子の役割を果す珪石微粉末¹⁴⁾（密度：2.66 g/cm³、比表面積：3670cm²/g SiO₂:93.3%、平均粒径 6 μm）、そして珪砂（水洗珪砂 5 号、絶乾密度：2.66 g/cm³、吸水率：0.5%、粒度 280～980 μm）、ならびに高性能減水剤には超高強度コンクリート用 SP8HU（ポリカルボン酸エーテル系、密度：1.05 g/cm³）および消泡剤にはマスターエア 404（ポリアルキレングリコール誘導体系、密度：0.99 g/cm³）を使用した。

2.2 配合条件および供試体作製

本実験で用いた供試体は、後述する圧縮強度試験、細孔空隙測定はモルタル硬化体、粉末 X 線回折ならびに EPMA はセメントペースト硬化体を用いた。まず、モルタルの配合は Table 1 に示す通りで、実製造条件を考慮して W/C は 30% とし、シリカフュームは W/B = 20% となるように珪石微粉末を混合した。なお、添加率は、0%、5%、10% の 3 水準とした。高性能減水剤の量は、型枠への充填性や材料分離を考慮し、一定のフロー値に調整した。次に、セメントペーストの配合を Table 2 に示す。この配合は、上記で述べたモルタル配合を基準とした。

練り混ぜは、20°C の環境室内で 5 リットルのモルタルミキサーを用いて行った。まず、モルタル硬化体の練

Table 1 Composition of mortar

| W/C (%) | Percentage of added Silica fume (%) | (kg/m ³) | | | | | | |
|---------|-------------------------------------|----------------------|--------|-------------|---------------|------|--------------|-------------------|
| | | Water ^{**} | Cement | Silica fume | Quartz powder | Sand | Waterreducer | Antifoaming agent |
| | | W | C | SF | Q | S | SP | T |
| 30 | 0 | 195 | 650 | 0.0 | 294.1 | 1300 | 19.5 | 39.0 |
| | 5 | | | 32.5 | 256.6 | | | |
| | 10 | | | 65.0 | 219.0 | | | |

※：Including Water-reducer + Antifoaming agent

Table 2 Composition of paste

| W/C (%) | Percentage of added Silica fume (%) | (kg/m ³) | | | |
|---------|-------------------------------------|----------------------|--------|-------------|---------------|
| | | Water | Cement | Silica fume | Quartz powder |
| | | W | C | SF | Q |
| 30 | 0 | 390 | 1300 | 0.0 | 528.3 |
| | 5 | | | 65.0 | 453.0 |
| | 10 | | | 130.0 | 377.9 |

り混ぜは、混合性を考慮して珪砂を分割して投入し混合している。すなわち、約半分の量の珪砂、セメント、珪石微粉末、シリカフューム、そして残りの珪砂の順に投入し、低速で30秒間攪拌した後に注水し、60秒間低速で練り混ぜた。その後、掻き落としを行い、高速で180秒間練り混ぜた。型枠はφ50×100mmのサミット缶を使用し、JSCE-G505¹³⁾に準拠した円柱供試体を作製した。

次に、セメントペースト硬化体の場合は、モルタル硬化体の場合と同様に練混ぜ、20×20×20mmの鋼製型枠を用いて立方供試体を作製した。

2.3 養生条件

各種養生における温度勾配を Fig. 1 に示す。練り混ぜ後、脱型前に行う前置き養生は、20°Cの環境室内で72時間の湿空養生を⁴⁾行った。次に、小型環境試験機(S社製:SU-221)を用いて昇温・降温速度を20°C/hとした65°C・4時間の常圧蒸気養生を実施し、その後、脱型を行った。オートクレーブ養生は電気式(T社製:NU型、圧力容器式、耐圧1.5MPa)のオートクレーブ装置を用いた。養生温度は、従来法の180°C・1MPaの1水準とし、オートクレーブ養生時間は一般的な3時間に加え、10時間、50時間、100時間、200時間、300時間、500時間の合計7水準で検討を行った。なお、供試体は自然放冷後に取り出したが、これらの工程は、前置き養生時間ならびに長時間のオートクレーブ養生時間を除

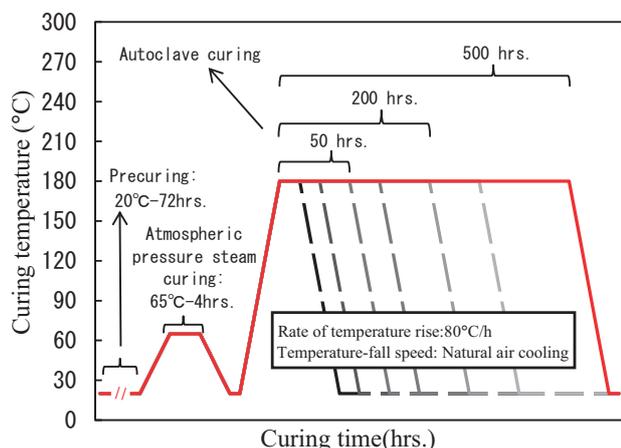


Fig.1 Curing condition of hardened mortar

き、実製造工程¹⁵⁾に準拠したものである。

2.4 試験方法

2.4.1 圧縮強度試験

圧縮強度試験は、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」¹⁶⁾に準拠しφ50×100mmのモルタル供試体を用いて試験を行った。試験は、各オートクレーブ養生後に端面を研磨した後、載荷速度を0.4N/mm²とし、3点の平均値として求めた。

2.4.2 細孔空隙測定

セメント硬化体の細孔空隙は、水和反応によって生成される水和物と密接に関わり、強度発現性にも関係する。そこで、細孔直径測定範囲が100 μm～3 nm(水銀圧力0.1～400MPa)の水銀圧入式ポロシメータによる細孔空隙測定を行った。

測定試料は、オートクレーブ養生後のφ50×100mmのモルタル供試体からダイヤモンドカッターで切り出し、直ちにアセトン浸漬、ならびにD乾燥によって水和を停止¹⁷⁾した約3～5mmの細粒試料を用いた。

2.4.3 粉末X線回折

前述1.で述べたオートクレーブ養生によるセメント硬化体の強度発現に大きく寄与するとされている11Å Tobermoriteの生成は、CuKα線による粉末X線回折により確認した。

測定条件は、走査範囲5～60°で走査速度2°/min.とし、20×20×20mmのセメントペースト供試体からダイヤモンドカッターを用いて約3～5mmの細粒試料を切り出し、細孔空隙測定と同様水和を停止した後、めのう乳鉢で粉末としたものである。

2.4.4 EPMAによるC-S-H組成

水和物の組成分析は、EPMAにより行った。20mm×20mm×20mmのセメントペースト供試体を用いて、各養生時間のオートクレーブ養生を実施した後、硬化体表面を含まないように注意しながら、約5mm角の試験片をダイヤモンドカッターで切り出した。そして、新しく得られた面が測定面となるようにエポキシ樹脂で含浸し硬化させ、表面を鏡面状に研磨した後、導電性を目的として研磨面に炭素を蒸着したものをを用いた。

測定条件は、加速電圧 15kV、ピクセルサイズは 1 μm 間隔で、3つの視野の中心部 150×150 μm の領域について分析した。この結果による面分析により CaO/SiO₂ 比を計算し、C-S-H 組成に関する検討を行った。

3. 実験結果

3.1 圧縮強度試に関する検討結果

Table 3 および Fig. 2 にシリカフェーム添加率毎のオートクレーブ養生時間と圧縮強度の関係を示す。まず、一般的な養生時間 3 時間の場合、シリカフェームの添加率が 0%, 5%, 10% それぞれで、129.2 N/mm², 134.7 N/mm², 142.1 N/mm² とシリカフェームの添加率が高いほど圧縮強度は高くなった。次に、養生時間が 10 時間で圧縮強度が急激に増加し、養生時間 3 時間の場合を 1.00 とする圧縮強度比は約 1.20 であった。その後、圧縮強度は緩やかに増加し、養生時間が 200 時間の場合、どのシリカフェーム添加率の場合においても、圧縮強度比は 1.30 まで増加する傾向が認められた。しかし、これ以降はシリカフェーム添加率の違いによって異

Table 3 Strength development value

| Curing time (hrs.) | Compressive strength (N/mm ²) | | | | | |
|--------------------|---|--------|-------|--------|-------|--------|
| | SF0% | | SF5% | | SF10% | |
| 3 | 129.2 | (1.00) | 134.7 | (1.00) | 142.1 | (1.00) |
| 10 | 151.4 | (1.17) | 161.7 | (1.20) | 171.6 | (1.21) |
| 50 | 156.1 | (1.21) | 165.4 | (1.23) | 175.7 | (1.24) |
| 100 | 162.8 | (1.26) | 169.6 | (1.26) | 177.4 | (1.25) |
| 200 | 169.3 | (1.31) | 176.0 | (1.31) | 185.1 | (1.30) |
| 300 | 170.0 | (1.32) | 186.8 | (1.39) | 173.0 | (1.22) |
| 500 | 146.5 | (1.13) | 177.7 | (1.32) | 161.4 | (1.14) |

() : Compared with the compression strength when making one in case of cure for 3 hours 1.00

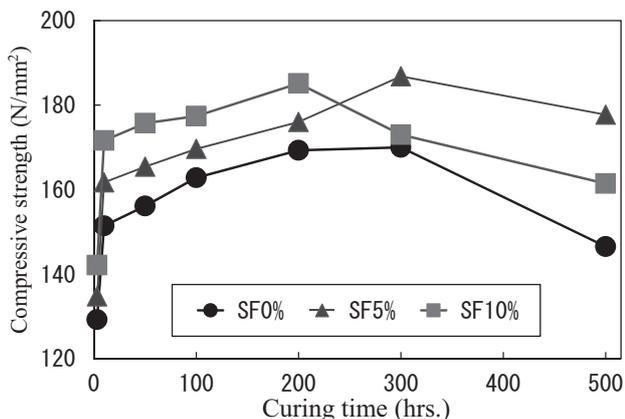


Fig. 2 Relationships between autoclave curing temperature and compressive strength

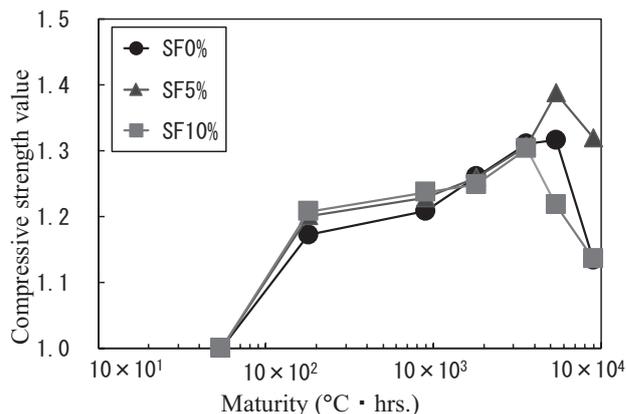


Fig. 3 Relationships between Maturity and compressive strength value

なる傾向を示し、シリカフェームを添加していない 0% の場合と添加率 5% の場合は、養生時間が 200 時間以降も圧縮強度は増加し、養生時間 300 時間で最高強度となり、シリカフェーム添加率が 0%, 5% でそれぞれ 170.0 N/mm², 186.8 N/mm² となった。そして養生時間 500 時間においては、どちらのシリカフェーム添加率の場合も圧縮強度は減少し、それぞれ 146.5 N/mm², 177.7 N/mm² まで低下した。これに対し、シリカフェーム添加率が 10% の場合、シリカフェームの添加率が 0%, 5% の場合と異なり、養生時間 200 時間の 185.1 N/mm² が最高圧縮強度となり、養生時間 300 時間で 173.0 N/mm², 養生時間 500 時間で 161.4 N/mm² と圧縮強度は低下していった。

これらの結果は、Fig. 3 に示すオートクレーブ養生時間終了時 (3 ~ 500 時間) までの積算温度と圧縮強度比の関係においても、シリカフェーム添加率に関わらずオートクレーブ養生が 200 時間までは同じ挙動を示しているのに対し、養生時間 300 時間でその傾向は大きく異なることを示した。

3.2 細孔空隙に関する検討結果

Fig. 4, Fig. 5 および Fig. 6 に細孔空隙測定の結果を示す。ここで、本研究における細孔空隙に関する定義は、これまでの研究成果^{7), 8), 9)}において、再現性を含み得られた現象の傾向を良く表していることから、これまでと同様に既往の報告^{18), 19), 20)}の定義に基づくものとした。具体的には、3-6 nm の範囲は C-S-H の層間に生成されるゲル空隙量、6-50 nm の範囲はセメントマトリックスに生成される毛細管空隙量とし、その他粗大な空隙と定義した。

まず、シリカフェームを添加していない 0% の場合、極端な圧縮強度の増加が認められた養生時間 10 時間で全空隙量が減少し、特に 10-50 nm の空隙量の減少が顕著であった。この傾向は、養生時間が 50 時間まで同様の傾向を示したが、養生時間が 100 時間以降は養生時間の増加に伴い、3-6 nm のゲル空隙量が徐々に増加する傾向が

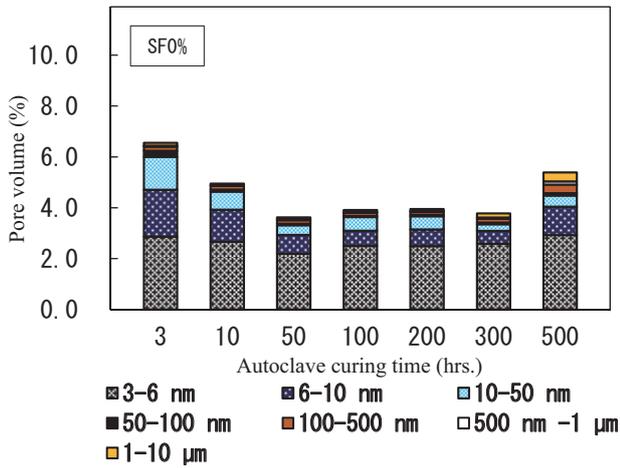


Fig. 4 Pore distribution diagram of hardened mortar (SF0%)

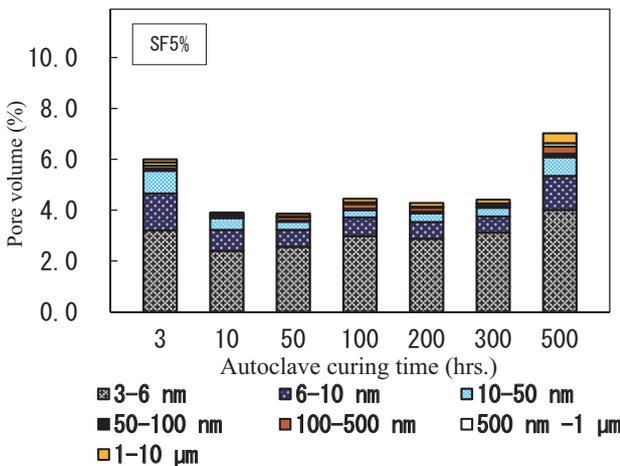


Fig. 5 Pore distribution diagram of hardened mortar (SF5%)

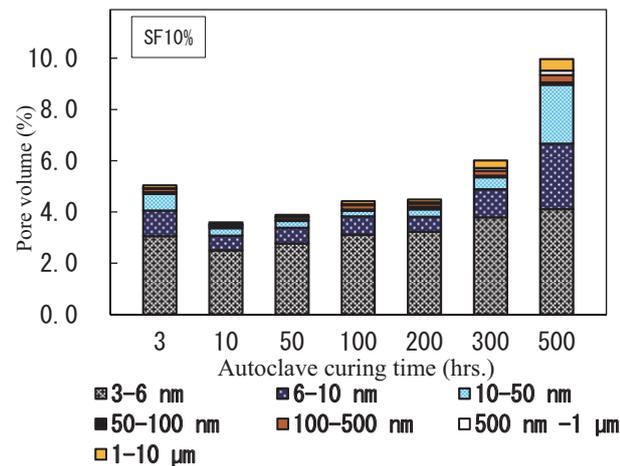


Fig. 6 Pore distribution diagram of hardened mortar (SF10%)

認められた。同添加率の中で最高強度となった養生時間300時間の際の結果を見ると、これ以降の養生時間の場合と比べ、3-6 nmのゲル空隙量は大きく、6-10nm、10-50nmの毛管空隙量は小さくなり、全空隙量は最も小さくなった。しかし、強度低下が認められた500時間の場合とは異なり、3-6 nmのゲル空隙量は若干増加したものの、6-10nm、10-50nmの毛管空隙量はやや

大きくなり、全空隙量は極端に増加する結果となった。

次に、シリカフェーム添加率5%および10%の場合は、シリカフェームを添加していない0%の場合と同様に、養生時間10時間で全空隙量が急激に減少したが、これ以降は養生時間の増加に伴い、3-6 nmのゲル空隙量が増加する傾向が顕著であった。また、6-10nm、10-50nmの毛管空隙量も養生時間に比例して徐々に増加する傾向が認められた。特に、圧縮強度が低下した500時間の場合で毛管空隙量の増加が顕著であった。

3.3 粉末X線回折に関する検討結果

Fig. 7 に11Å Tobermoriteに着目した粉末X線回折の

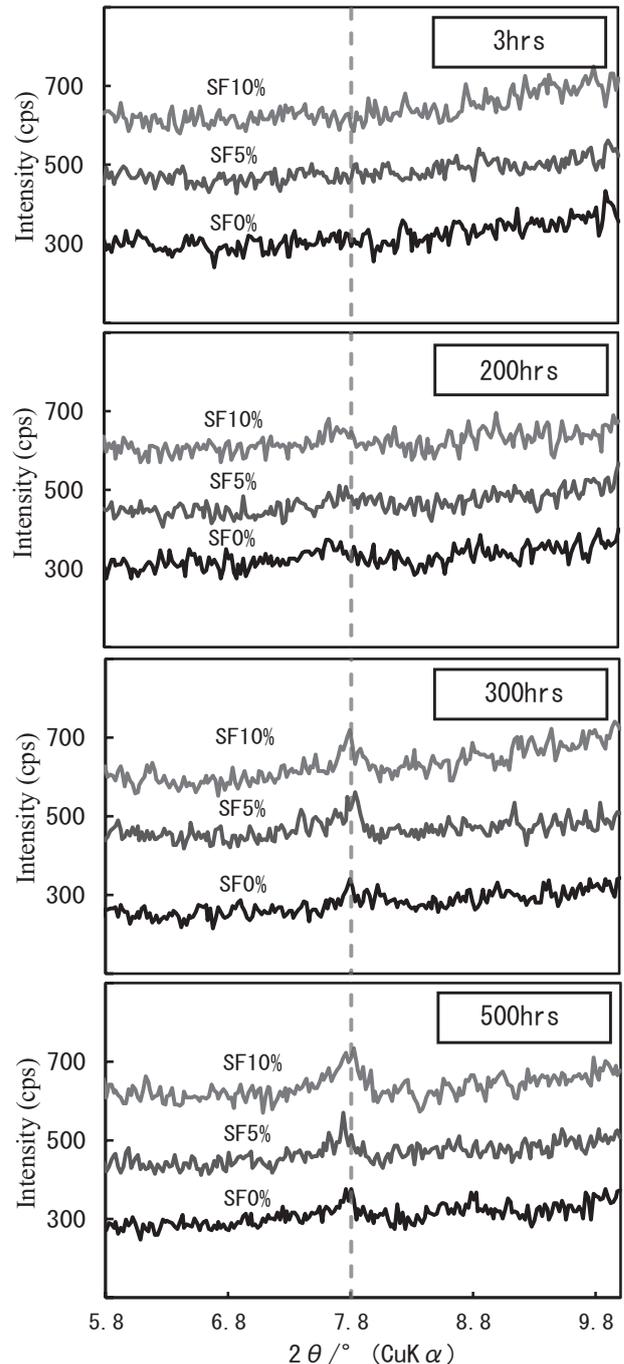


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of hardened mortar cured by autoclave (7.8°)

結果を示す。なお、ここでは 11\AA Tobermorite の回折角度が他の生成水和物と干渉しない回折角 7.8° (002 面) 付近²¹⁾で検討を行った。

この結果によれば、どのシリカフェーム添加率の場合においても、養生時間が 200 時間で極僅かな反応が認められ、毛細管空隙量の増加に伴い圧縮強度の低下が認められた養生時間 300 時間、500 時間の場合において、 11\AA Tobermorite の回折ピークが全水準で確認できた。

3.4 EPMA による C-S-H 組成に関する検討結果

Fig. 8, Fig. 9, Fig.10 に反射電子画像と EPMA による CaO と SiO₂ の mass% および CaO/SiO₂ モル比の分布画像の一例として、シリカフェーム添加率が 10% の結果を示す。この結果は、オートクレーブ養生時間が 3 時間の場合および 500 時間の場合であるが、オートクレーブ養生による水熱反応による水和の進行に伴い、CaO 濃度は平均化し、SiO₂ 濃度は非クリンカ部分では上昇している。

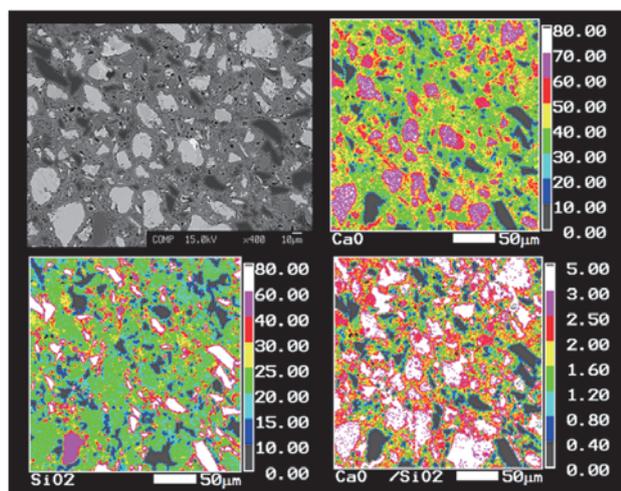


Fig. 8 CaO and SiO₂ image(3hrs.)

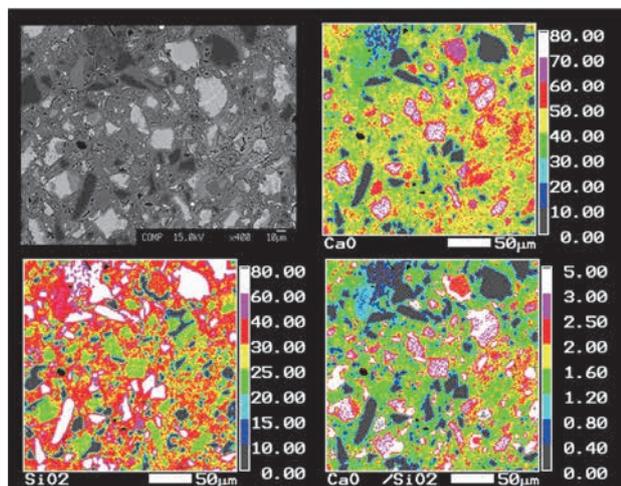


Fig. 9 CaO and SiO₂ image(200hrs.)

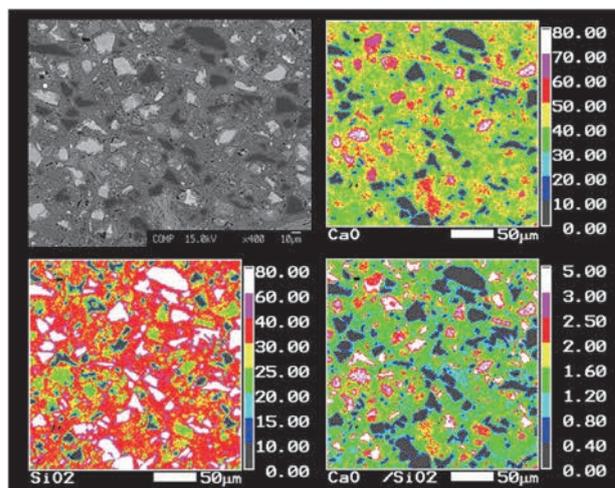


Fig.10 CaO and SiO₂ image(500hrs.)

そこで、Fig.11, Fig.12, Fig.13 にそれぞれの濃度をプロットしたシリカフェーム 10% の場合の CaO-SiO₂ 分布図の一例を示す。なお、ここでの検討は、2.4.4 で述べた通り 3 つの視野で行っているため、各視野の測定結果を青・赤・緑で示している。

まず、未水和のセメント鉱物であるエーライト (C₃S) は CaO : SiO₂ = 70 : 25 (mass%) 付近に分布し、ベーライト (C₂S) は CaO : SiO₂ = 60 : 30 (mass%) 付近に分布していることがわかる。セメントの水和によって生成した C-S-H は、CaO : SiO₂ = 40 : 23 (mass%) 付近に分布しているが、養生時間によってその分布範囲は異なり、養生時間の増加に伴い SiO₂ リッチ側にシフトしている。この C-S-H 中の CaO/SiO₂ mol 比 (以下、C/S 比) は、3 つの視野 (青・赤・緑) が重なり、色が濃く示されている分布 (紺色分布) の中央部が平均的な組成と判断して計算すると、オートクレーブ養生時間が 3 時間の場合は 1.87 となり、一般の通常セメントの水和反応で

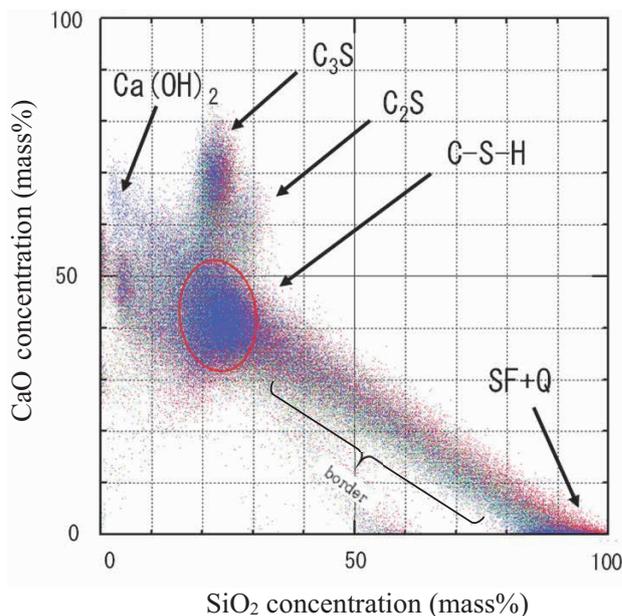


Fig.11 CaO-SiO₂ concentration map(3hrs.)

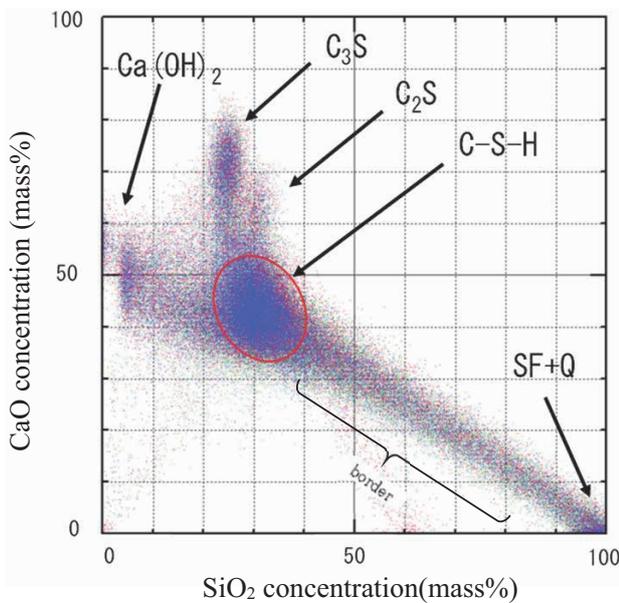


Fig.12 CaO-SiO₂ concentration map(200hrs.)

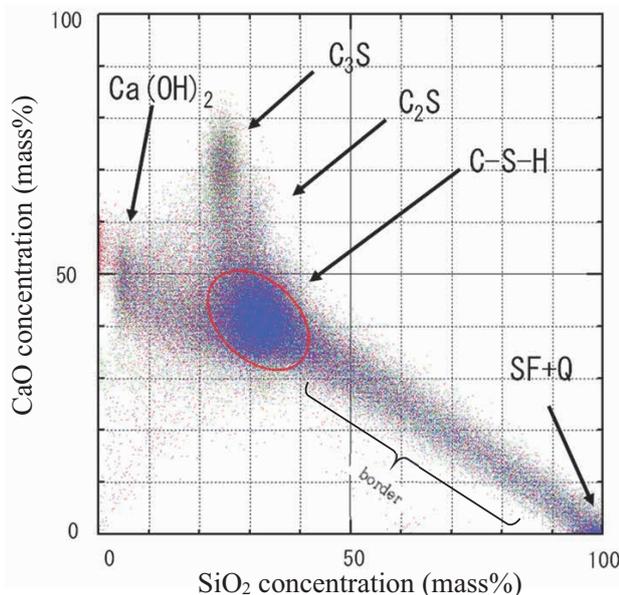


Fig.13 CaO-SiO₂ concentration map(500hrs.)

示す1.5程度の高C/S型のC-S-H^{22), 23)}と同数となっている。以下同様に計算すると、養生時間が長くなるにつれてC/S比は低下し、養生時間200時間の場合は1.49、養生時間500時間の場合は1.41まで低下した。さらに、これらC-S-Hが生成するCaO : SiO₂ = 40 : 30 (mass%)程度付近から、CaO : SiO₂ = 0 : 100 (mass%)付近に分布している珪石微粉末 (Q), またはシリカフューム (SF) までの境界付近を詳しく観察すると、養生時間が3時間の場合に対し、200時間、500時間の場合において、C-S-Hの分布領域の形状が異なっていることがわかる。養生時間が3時間の場合、Y軸に平行な楕円形に対し、養生時間が200時間を超える長時間の場合は、珪石微粉末またはシリカフュームが明示されるSiO₂ = 100% (mass%)方向に向きを変える傾向が認められた。さらに、500時間の場合は分布がやや細長くなる傾向が認め

られた。

4. 考察

本実験で得られた試験結果を用いて総合的に考察すると、圧縮強度試験結果において、シリカフューム添加率の違いによりオートクレーブ養生時間が200時間以降で挙動がそれまでとは異なってくる。本実験範囲で最もシリカフュームの添加率が高い10%の場合、養生時間300時間以降で大幅に圧縮強度が低下し、シリカフュームを添加していない0%および添加率5%の場合においても、養生時間500時間で圧縮強度は低下した。従来、シリカフュームを含むセメント硬化体をオートクレーブ養生した場合、水熱反応によって水和が促進し、さらにシリカフュームによるポズラン反応も加わることでC-S-Hの生成量が増加する。^{7), 8), 9)}そのため、シリカフュームを添加していない0%の場合には、セメントと珪石微粉末が持つSiO₂がシリカ源となるため、シリカフュームを添加した5%, 10%の場合に比してC-S-Hの生成を意味する3-6nmのゲル空隙量は少ない傾向となっている。さらに、全水準の中で最高強度が得られた養生時間が200時間や300時間の場合は、C-S-Hの生成による緻密化によって高強度を発現したと考えられるが、ゲル空隙よりも粗大な空隙となる毛細管空隙量も僅かに増加していることが認められている。圧縮強度が極端に低下した養生時間が500時間の場合においては、毛細管空隙の増加が顕著であることから、内部に粗大な空隙が形成され、微細構造が粗大化したことにより、強度低下が起きたと考えた。これに、粉末X線回折結果によるオートクレーブ養生時間と圧縮強度増加に比例して認められた11Å Tobermoriteの回折ピークおよびピーク面積による反応性も考慮すれば、本実験の範囲内でその生成量が明らかに最大となった養生時間500時間の場合において圧縮強度は極端に低下している。これは11Å Tobermoriteの生成量が、本研究で対象としている高強度コンクリート二次製品を対象とした場合の強度発現性に関与することを示すものである。つまり、長時間のオートクレーブ養生によって、細孔空隙に関する検討結果による6-50nmの毛細管空隙量が増大し、全空隙量が増加する内部の微細構造の粗大化が圧縮強度低下の要因であると考えた。これらは、EPMAによるオートクレーブ養生前または養生初期の高C/S比からは、11Å TobermoriteのC/S比0.83に対応するC/S比分布は確認されなかったものの、C/S比が1.87, 1.49, 1.41へと低下する結果が認められていることに加え、Fig. 8 ~ Fig.10の第4象限に示す元素定量画像を詳しく観察すると、養生時間に比例してCaO/SiO₂ = 1.2~0.8 (mass%/ratio), つまり1.1~0.7程度のC/S比の領域が顕著に

観察できることから、C-S-Hと低Ca成分である非晶質のTobermorite gelの分布からなるC/S比1.4程度の領域とそこから更に結晶化が進んだC-S-Hと11Å Tobermoriteの分布からなるC/S比1.1程度のSiO₂リッチとなる領域、つまりこれらの混相こそが、セメント硬化体のオートクレーブ養生による高強度発現機構の根幹ではないかという仮説を立てた。現状はこれらを分析・解析する手法が存在しておらず、これ以上の推定は、現状不可能であるため、想像の域を出ないことを付記するが、今後、微小部X線回折装置²⁴⁾の適用も検討したいと考えている。また、C/S比が低下し、結晶性の11Å Tobermorite生成過多の方向に進行するにしたがって圧縮強度は低下した結果についても、これまでの知見を裏付けるものとなったが、結晶性の11Å Tobermoriteが多量に生成されるC/S比0.83以下のC-S-H組成に関しても今後検討を行う必要がある。

5. まとめ

本研究で得られた成果は、以下の通りである。

- (1)長時間のオートクレーブ養生によって圧縮強度が低下することに加え、その挙動は、シリカフェーム添加率ならびにオートクレーブ養生200時間以降で異なることがわかった。
- (2)シリカフェームの添加率に関らず、オートクレーブ養生時間が200時間まで養生時間に比例して圧縮強度は増加しており、これに伴いゲル空隙量も増加していることから、圧縮強度の増加は、長時間のオートクレーブ養生によってC-S-Hの生成が活性化し、内部の微細構造の緻密化を示すゲル空隙量の増加による微細空隙の充填によることを示した。
- (3)粉末X線回折において、オートクレーブ養生時間が200時間の場合で11Å Tobermoriteの回折が認められたが、これはブロードであることから、結晶性の点では高くない。しかし、養生時間300時間、500時間の場合では、養生時間に比例して11Å Tobermoriteの結晶性の高度化が明確に確認された。
- (4)11Å Tobermoriteの生成量が最大となった養生時間500時間の場合、圧縮強度が極端に低下した。11Å Tobermoriteの生成量は6-50nmの毛細管空隙量が増大し、全空隙量が増加する内部の微細構造の粗大化が圧縮強度低下の要因であることを裏付けた。ただし、一般のコンクリート二次製品の製造に用いられているオートクレーブ養生は3時間程度であるため、特段の条件変更は必要ない。
- (5)EPMAによるC-S-H組成の検討によって、C/S比が低下し、結晶性の11Å Tobermorite生成過多の方向に進行するにしたがって、圧縮強度は低下する結果が

得られたが、結晶性の11Å Tobermoriteが多量に生成されるC/S比0.83以下のC-S-H組成について今後検討が必要である。

謝辞：本研究は、JSPS科研費（若手研究（B）, JP16K18132, 代表者：山口晋）の助成を受けたものである。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 那須将弘：プレキャストコンクリート製品の活用の現状と普及のための課題，コンクリート工学，Vol.55, No.9, pp.800-803, 2017.9
- 2) 北垣亮馬，三谷卓摩，長井宏憲，野口貴文，兼松学，藤本郷史：プレキャストコンクリート製品の使用による環境負荷削減に関する研究，日本建築学会学術講演梗概集．A-1, 材料施工，pp.581-582, 2010.7
- 3) 柿澤英明：コンクリート二次製品製造におけるCO₂低減の取組み，コンクリート工学，Vol.48, No.9, pp.102-105, 2010.9
- 4) 山口晋，越川茂雄，町長治，鶴澤正美，伊藤義也：シリカフェーム混入高強度モルタルのオートクレーブ養生温度低温化，無機マテリアル学会誌，No.18, Vol.354, pp.254-259, 2011.
- 5) 須藤儀一：オートクレーブ養生の高強度発現機構，コンクリート工学，Vol.14, No.3, pp.20-24, (社)コンクリート工学協会，1976.
- 6) 丸山武彦，土田伸治，川崎徹：オートクレーブ養生，コンクリート工学，Vol.32, No.3, pp.64-65, 1994.
- 7) 山口晋，鶴澤正美，町長治，伊藤義也：低温オートクレーブ養生の養生時間に着目した超高強度モルタルの強度発現性に及ぼす影響，無機マテリアル学会，No.20, Vol.362, pp.9-14, 2013.
- 8) 山口晋，鶴澤正美，岩崎直郁，小川洋二，伊藤義也，町長治：水セメント比およびシリカフェームの添加率に着目した低温オートクレーブ養生に関する基礎的研究，材料，No.62, Vol.10, pp.615-620, 2013.
- 9) 前田拓海，鶴澤正美，山口晋：長時間オートクレーブ養生モルタルの強度発現性と微細構造の変化：材料，No.64, Vol.6, pp.471-478, 2015.
- 10) 竹本國博：オートクレーブ養生によるセメントの水和，窯協，No.73, pp. C91-C97, 1965.
- 11) 須藤儀一：高圧養生，セメント・コンクリート論文集，No.271, pp.27-35, (社)セメント協会，1969.
- 12) (財)日本建築センター：既成コンクリート杭の変遷，らびど，No.10, pp.4-7, 2002.
- 13) (公)土木学会：2018年度制定コンクリート標準示方書〔基準編〕土木学会基準および関連基準，

- pp.369-369, 2018.10
- 14) 鶴澤正美：シリカ質系紛体の反応性を考慮した高流動化超高強度繊維補強コンクリートに関する研究，博士論文，日本大学，pp.65-66, 2007.2
 - 15) (公) 日本コンクリート工学会：コンクリート技術の要点' 11, pp.258, 2011.
 - 16) 日本工業規格 JIS A 1108：2018. コンクリートの圧縮強度試験方法
 - 17) (社) セメント協会：C & Cエンサイクロペディア，pp.44, 2004.
 - 18) 内川浩，羽原俊祐，沢木大介：硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移帯厚さと強度との関係，コンクリート工学論文集，第4巻第2号，pp.1 -pp.8, 1993.7
 - 19) 平尾宙，内川浩，羽原俊祐：硬化セメントペーストの湿度及び硬化体構造の変化と自己収縮，コンクリート工学年次論文報告集，Vo.18, No.1, pp.705-710, 1996.
 - 20) 小早川真，黄光律，羽原俊祐，友澤史紀：フライアッシュを内割・外割でセメントに混合したモルタル硬化体の空隙・組織構造，コンクリート工学年次論文報告集，Vo.20, No.2, pp.739-744, 1998.
 - 21) 荒井康夫：セメントの材料化学，pp.141, 大日本図書(株)，1984.
 - 22) 坂井悦郎，加藤昌宏，浅賀喜与志，大門正機：セメント水和の相組成モデル，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20, No.1, pp.101-106, 1998.6
 - 23) 斎藤豪：近藤連一博士らによるセメント化学，コンクリート工学，Vol.51, No.9, pp.764-768, 2013.
 - 24) 鈴木功，山下務：微小領域X線回折法によるアルミニウム合金中の微小析出物の同定，分析化学，Vol.36, No.11, pp.808-811, 1987.

(R 2 . 2 . 10 受理)

Biographical Sketches of the Authors



Shin Yamaguchi received the M. Eng. degree in civil engineering from Nihon University and joined IHI Construction Materials Co., Ltd in 2006. He became a Research Associate in 2010 and then an Assistant Professor in 2014 at the Department of Civil Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University. He has been a full-time Senior Lecturer since 2017 at the same institution. As a member of the Department of Civil Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University, he has been actively studying low-temperature autoclave curing of silica fume-blended concrete for reduction in both environmental impact and production costs, utilizing his experience in the production field of secondary concrete products. He was awarded his Dr. Eng. degree for his research work entitled "A Study on Low-temperature Autoclave Curing of Silica Fume-blended Concrete" in 2013. His current research focus is on establishment and practical application of the technology. He is a member of the Japan Society of Civil Engineers (JSCE), the Japan Concrete Institute, the Society of Inorganic Materials and the Society of Materials Science, Japan.



Masami Urawa is a professor of the College of Industrial Technology, Nihon University, Japan. He was born in Tokyo, Japan, on January 2, 1963. He received his M. Sc. from Chuo University, in 1987 and D.Eng. from Nihon University, in 2007.

Dr. M.Uzawa has been engaged in the study of cement science, fresh and hardened concrete property, and civil engineering materials. He is a member of JCI, JSCE, SIMJ and ACI.



Yoshinari Ito is a Professor with the College of Industrial Technology, Nihon University. He was born in Tokyo, Japan, on March 21, 1956. Dr. Ito received his Master of Engineering in 1983 and Doctor of Engineering in 2010 from Nihon University. He specializes in the study of concrete. His research areas are: (1) concrete engineering; (2) civil engineering materials/ construction/construction management; and (3) structural engineering. Among his research subjects are: (1) Study on Permeability of Concrete; (2) Study on Rationalization for Field Work of Concrete; and (3) Study on Utilization of Rubber Waste Material for Concrete. He is a member of JSMS (The Society of Materials Science, Japan), JCI (Japan Concrete Institute) and JSCE (Japan Society of Civil Engineers).