

## 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変化

日大生産工(院) ○前田拓海 日大生産工 鶴澤正美

## 1 緒 言

オートクレーブ養生はコンクリート製品製造に広く一般的に用いられる手法の一つであり、180°C-1MPa の高温・高圧下で水和反応を活発に引き起こし、強度の源であるケイ酸カルシウム水和物を多量に生成させる事で早期に高強度を発現する<sup>1)</sup>。オートクレーブ養生によって生成されるケイ酸カルシウム水和物は養生時間、養生温度、ケイ酸源の種類などの条件により異なる形態へと変化する。既往の研究結果では、結晶質ケイ酸カルシウム水和物であるトバモライトの生成こそが高強度発現に必須<sup>2),3)</sup>とされてきた。しかし、近年の新たな研究結果では、非晶質ケイ酸カルシウム水和物である C-S-H の多量な生成でも十分に強度を発現する事は可能<sup>4),5)</sup>とされている。ケイ酸カルシウム水和物の形態が強度発現に大きく寄与していると言える。

そこで研究者らは、オートクレーブ養生の条件を変化させる事で多種のケイ酸カルシウム水和物を生成し、強度発現性と微細構造の変化を解析した。最も高強度を発現し、安定な構造を有するケイ酸カルシウム水和物の形態を特定する事は、コンクリートの高強度化や新たなオートクレーブ養生方法の確立に繋がり、非常に意義があると言える。

本研究は、ケイ酸カルシウム水和物の形態と強度発現の関連性を解明する事を目的としたものである。

## 2 実験方法

## 2・1 使用材料および配合

本実験に用いた使用材料は上水道水 (W)、普通ポルトランドセメント (C: 密度 3.16g/cm<sup>3</sup>)、シリカフェーム (SF: 密度 2.3g/cm<sup>3</sup>)、珪石粉末 (Q: 密度 2.6g/cm<sup>3</sup>)、珪砂 (S: 密度 2.56g/cm<sup>3</sup>)、高性能 AE 減水剤 (SP) である。配合は Table 1 に示す通りであり、シリカフェームはセメントの質量比で添加し、珪石粉末と置換した。

Table 1 Composition of hardened mortar.

W/C (%)	SF content (%)	(kg/m <sup>3</sup> )					
		W*	C	SF	Q	S	SP
30	0	195	650	0	294	1300	32.5
	10			65	219		
	20			130	144		

\*Including SP.

## 2・2 供試体作製

練り混ぜは 20°C の恒温室内で小型攪拌機を用いて行った。供試体は 1×1×2cm の角柱型とした。

## 2・3 養生条件

モルタル凝結後に 20°C の水中養生を 72 時間、65°C の蒸気養生を 4 時間行った後、オートクレーブ養生を行った。オートクレーブ養生温度は 180°C、150°C、130°C の 3 水準、オートクレーブ養生時間は 10、20、30、50、100、300、500 時間の 7 水準とした。

## 2・4 圧縮強度試験

圧縮強度試験では載荷速度を 0.5kN/sec とし、供試体 6 本の測定値の内、最上値と最下値を除外した 4 本の平均値を結果とした。

## 2・5 粉末 X 線回折測定

結晶質ケイ酸カルシウム水和物であるトバモライトの生成確認を目的として CuK $\alpha$  線による粉末 X 線回折測定を行った。測定条件は走査範囲 5~60°, 走査速度 2°/min とした。

## 2・6 微細構造の解析

微細構造の解析では水銀圧入法を用い、細孔直径測定範囲は 3nm~100 $\mu$ m とした。解析試料には、ダイヤモンドカッターで供試体を 3~5mm の角片に切断し、30 分間アセトンに浸け水和を停止させた後、72 時間の D-dry 処置を施したものを使用した。

## 2・7 走査型電子顕微鏡による観察

モルタル内部に生成された水和物の観察には走査型電子顕微鏡を用いた。観察倍率は 1000 倍、3000 倍、5000 倍の 3 倍率とした。

## Strength Development and Change in Microstructure of Hardened Mortar Cured by Long Term Autoclave

Takumi MAEDA and Masami UZAWA

### 3 試験結果および考察

#### 3・1 圧縮強度試験に関する検討結果

Fig. 1 にオートクレーブ養生温度毎の養生時間と圧縮強度の関係を示す。

まず、養生温度毎の圧縮強度の挙動について考察する。どの養生条件の場合でも、養生温度の低下に伴い強度は低下する傾向が認められるが、その低下傾向にはシリカフェーム無添加時と添加時では大きな差が表れた。シリカフェーム無添加時には養生温度が低下すると強度が大きく低下するのに対し、シリカ

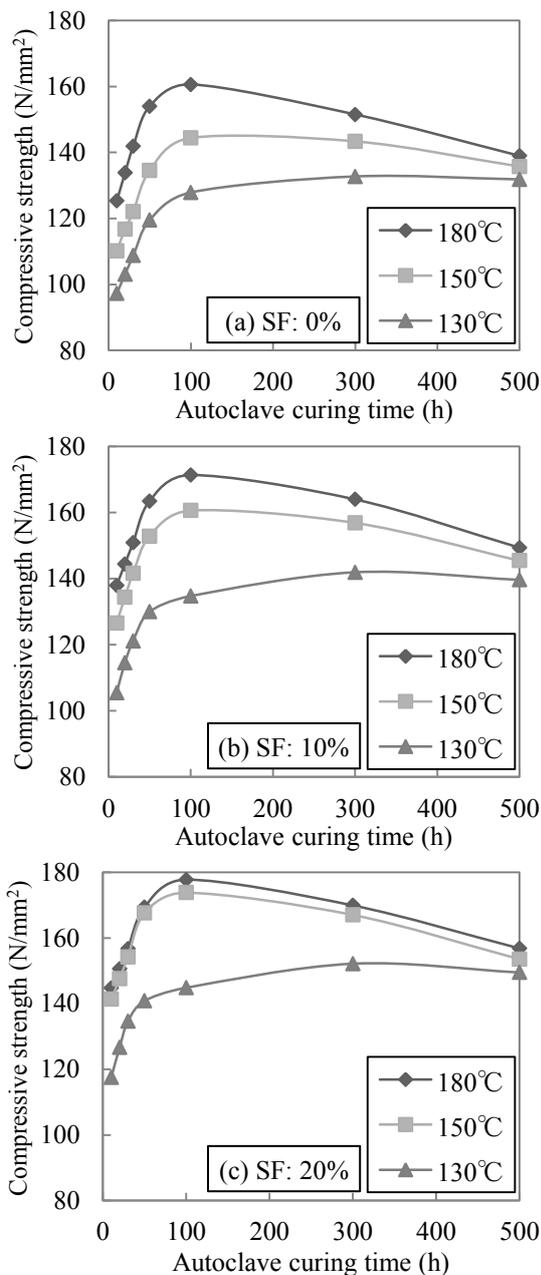


Fig. 1 Relationships between autoclave curing time and compressive strength at different temperatures with (a) SF: 0%, (b) SF: 10%, (c) SF: 20%.

フェーム添加時には 150°C 低温養生時でも強度低下が抑制されている事がわかる。この傾向はシリカフェーム添加率が大きい程顕著に表れ、特にシリカフェーム 20% 添加時には強度低下が抑制され、150°C 低温養生時の強度が 180°C 養生時とほぼ同等程度発現されている事がわかる。しかし、養生温度を 130°C まで低下させた際には、シリカフェーム 20% 添加時であっても強度が大きく低下してしまう事がわかる。

次に、養生時間毎の圧縮強度の挙動について考察する。長時間養生を行った際には強度の低下傾向が確認されるが、その低下傾向は養生温度毎に異なる。養生温度 180°C、150°C では 100 時間養生時に最高強度が発現されたのに対し、養生温度 130°C では最高強度が発現されたのは 300 時間養生時であった。また、長時間養生時の強度低下傾向も高温養生時より低温養生時の方が緩やかであった。これらの強度の挙動の違いは、養生温度の低下による水和反応の遅延や生成される水和物の形態変化などが主因であると推察した。

#### 3・2 粉末 X 線回折測定に関する検討結果

Fig. 2 にトバモライトの回折角度である 7.8° 近傍の粉末 X 線回折結果を示す。結晶質ケイ酸カルシウム水和物であるトバモライトの 3 強線の回折角度は 7.8°, 29°, 30° (PDF カード番号: 00-045-1480) であり、非晶質ケイ酸カルシウム水和物である C-S-H の 3 強線の回折角度は 28.6°, 29.1°, 31.6° (PDF カード番号: 00-029-0374) である。回折角度 29~30° はトバモライトと C-S-H 両水和物の回折角度であるため、トバモライトの生成確認は回折角度が重複していない 7.8° に着目して検討を行った。既往の研究結果では、トバモライトの生成は高強度発現に必須<sup>2),3)</sup>とされているが、ピークがはっきりと検出されたのは強度が減少傾向を示した長時間養生時のみであった。最高強度が発現された 100 時間養生時や高強度が発現されたシリカフェーム 20% 添加時ではピークの検出はわずかしかなかった。これらの結果から、トバモライトの生成は強度発現の必須要因ではなく、むしろ強度発現に悪影響を及ぼす可能性があると考えられる。少なくともトバモライトは強度発現の支配的要因ではなく、別の形態のケイ酸カルシウム水和物が強度発現に大きく寄与していると推察した。

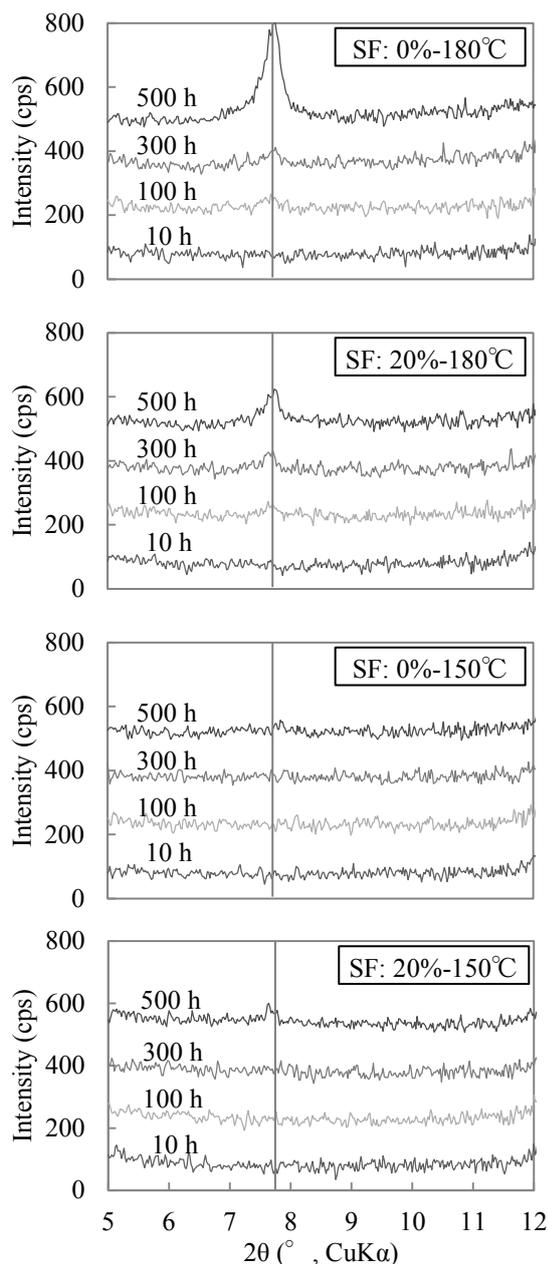


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of tobermorite in the hardened mortars cured by autoclaving. (The line shows the tobermorite diffraction angle.)

### 3・3 微細構造の解析に関する検討結果

前述した粉末 X 線回折結果より、トバモライトではない別の形態のケイ酸カルシウム水和物が強度発現に大きく寄与していると推察したため、結晶質ケイ酸カルシウム水和物であるトバモライトのみに留まらず、非晶質ケイ酸カルシウム水和物である C-S-H に着目して微細構造の解析を行った。3-6nm の微細な空隙径であるゲル空隙は C-S-H の層間部を指すため、3-6nm のゲル空隙量から C-S-H 生成量を推測する事ができる。

供試体を水銀圧入法で解析した空隙径分布を Fig. 3 に示す。どの養生条件の場合でも、強度が増加傾向を示した 10~100 時間養生時では全空隙量が減少し、全空隙量に対する 3-6nm のゲル空隙の割合が増加した。C-S-H の空隙径充填による組織の緻密化が強度増加の主因であり、3-6nm のゲル空隙の増加は強度増進に対して正の影響を及ぼすと推察した。また、強度が減少傾向を示した 100~500 時間養生時では、全空隙量の増加と空隙径の大型化が認められた。ケイ酸カルシウム水和物が結晶化によって粗大に成長し、組織の粗大化が引き起こされる事によって強度が減少したと推察した。

次に、150°C の低温養生時について考察する。養生 100 時間以降ではゲル空隙よりも大型の空隙径の増加傾向はわずかしか認められなかった。これは、養生温度が低温の 150°C であったため、ケイ酸カルシウム水和物の結

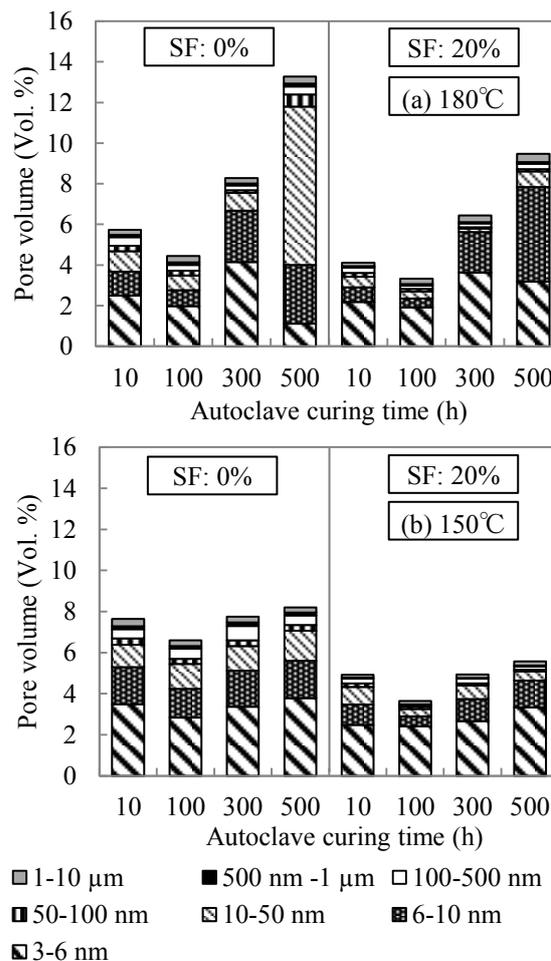


Fig. 3 Pore volume diagrams for the hardened mortars cured by autoclaving at (a) 180°C, (b) 150°C.

晶化が十分に引き起こされなかった事が主因であると考えられる。養生 100 時間以降の強度減少傾向が高温養生時よりも低温養生時の方が緩やかであった主因は、低温の養生環境下ではケイ酸カルシウム水和物の結晶化が促進されにくく、強度への悪影響が少なかったためであると推察した。

シリカフェーム添加率について考察すると、どの養生温度の場合でも、シリカフェームの添加に伴い全空隙量が減少し、空隙径が小型化する傾向が認められた。シリカフェーム添加時に強度が増加したのは、反応性の高いシリカフェームが C-S-H を多量に生成し、空隙径を充填させた事が主因であると推察した。150°C の低温下においてもシリカフェームを用いる事により、高強度の発現は可能である事を明らかにした。

### 3・4 走査型電子顕微鏡観察の検討結果

Fig. 4 に養生時間毎の走査型電子顕微鏡による観察画像を示す。10 時間養生時では小粒且つ鱗片状の非晶質ケイ酸カルシウム水和物である C-S-H の生成が認められ、100 時間養生

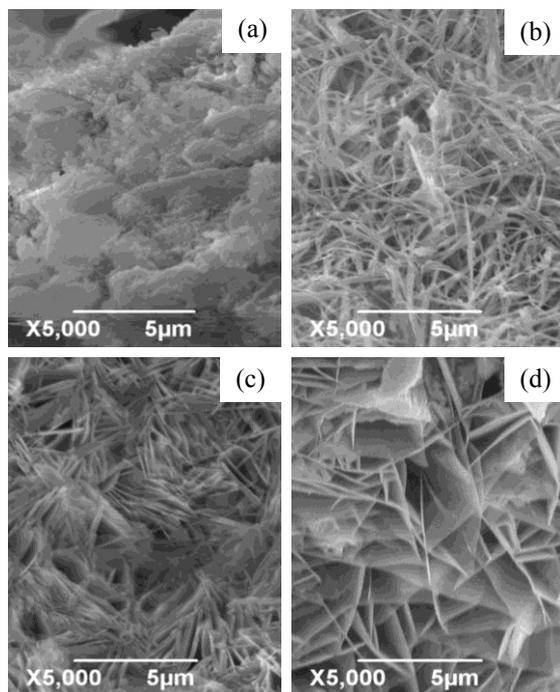


Fig. 4 Scanning electron microscope images of the hardened mortars after different autoclave curing times.

- (a): C-S-H after 10h autoclave curing.
- (b): Dense C-S-H after 100h autoclave curing.
- (c): Tobermorite after 300h autoclave curing.
- (d): Coarse tobermorite after 500h autoclave curing.

生時では C-S-H が緻密な構造へと変化している様子が確認された。養生 300 時間以降では結晶質ケイ酸カルシウム水和物であるトバモライトの生成が確認され、500 時間の長時間養生時には粗大な形態へと成長している様子が確認された。走査型電子顕微鏡による観察画像からも、ケイ酸カルシウム水和物が養生の進行と共に結晶化していく様子が確認できる。同じトバモライトであっても、500 時間養生時と 300 時間養生時を比べると、500 時間の長時間養生時の方が層間の大きい粗大な形態へと変化している様子がわかる。過度な養生はケイ酸カルシウム水和物の結晶化を引き起こし、組織を粗笨な構造に変化させる事で強度が減少する事を明らかにした。

## 4 結 言

(1) 養生 10~100 時間と養生 100~500 時間では強度発現メカニズムが異なり、養生 10~100 時間で高強度が発現されたのは C-S-H の多量生成による空隙径の充填が主因であり、養生 100~500 時間で強度が低下したのはケイ酸カルシウム水和物の結晶化による空隙径の粗大化が主因である事を明らかにした。

(2) 反応性の高いシリカフェームの添加により、150°C 低温養生時でもケイ酸カルシウム水和物を多量に生成し、高強度を発現できる事を明らかにした。

### 「参考文献」

- 1) Japan Cement Association, "CEMENT & CONCRETE Encyclopedia", (1996) p.28.
- 2) H. F. W. Taylor, "Cement chemistry", Academic Press, (1990) p.215.
- 3) 竹本 国博, オートクレーブ養生によるセメントの水和, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.73, No.834, (1965) C91-C97.
- 4) 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, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.62, No.10, (2013) pp.615-620.
- 5) 前田 拓海, 高田 卓志, 佐藤 平, 鶴澤 正美, 山口 晋, 古川 茂樹, 亀井 真之介, 長時間オートクレーブ養生が高強度モルタルの強度発現性と微細構造に及ぼす影響, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.21, No.386, (2014) pp.15-21.