

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18132

研究課題名(和文) オートクレーブ養生によるコンクリート二次製品の高強度発現機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of the mechanism of high strength development in concrete secondary products by autoclave curing

研究代表者

山口 晋(YAMAGUCHI, Shin)

日本大学・生産工学部・講師

研究者番号：60582468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：高強度コンクリート二次製品を製造する際は、オートクレーブ養生と呼ばれる高温高圧蒸気養生が用いられる。この理由は、180℃-1MPaという製造条件により、トバモライトと呼ばれる水和物が生成されるためであり、これはALCパネル等の製造に用いられる高強度化理論に基づくものである。本研究で得られた成果により、CSHの多量生成と結晶化前のトバモライトゲルの混相が微細空隙を充填し、緻密化することが、高強度化の主な要因であることを明らかにした。これは、従来のトバモライトの生成を目的とした従来の製造条件に限らない、環境負荷低減型のオートクレーブ養生技術の提案を可能とする新しい高強度化理論を示すものである。

研究成果の概要(英文)：High strength concrete secondary products are manufactured by applying the autoclaving method which is performed at elevated temperatures and pressures. The purpose of curing at 180℃ and 1 MPa is to activate formation of a hydrate called tobermorite, based on the theory of high strength development employed in manufacturing of autoclaved lightweight aerated concrete (ALC) panels and similar products. The current study revealed that the major occurrence factors of the high strength development would be massive formation of C-S-H and the mixed phase of tobermorite gels before crystallization filling the micropores and densifying the microstructure. This finding suggests a new theoretical concept about high strength development which can lead to a proposal of a low environmental impact autoclaving technique beyond the limit of conventional manufacturing conditions for tobermorite formation.

研究分野：土木材料

キーワード：オートクレーブ養生 トバモライト C-S-H 細孔空隙 粉末X線回折 EPMA

1. 研究開始当初の背景

コンクリートのオートクレーブ養生は、構造物の基礎となる地中杭をはじめ、高強度コンクリート二次製品の製造に広く一般的に用いられている高強度化手法の一つである。この養生方法は、180°C-1MPa の高温・高圧蒸気養生により養生直後に所要の高い強度が得られ、早期出荷を可能とする大きな利点がある。しかし、熱源となる化石燃料の消費が膨大であり、環境への負荷が大きいことが課題とされてきた。

そこで研究者らは、高活性なシリカフェームを用いて、十分な前置き養生時間を確保することでオートクレーブ養生温度の低温化を実現した新たな環境負荷低減型のオートクレーブ養生方法の可能性を示した。また、これらを可能とする要因が、オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化に必須とされる 11Å Tobermorite の生成によるものではなく、C-S-H の生成が主たる要因である知見が得られている。しかし、これまでの検討において、11Å Tobermorite の生成がセメント硬化体の高強度発現性に及ぼす影響が明らかにされていない。

そもそも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、ALC パネルの製造に用いられる養生技術が起源であり、国内で 1960 年代に高圧養生理論として総説されて以降、高強度コンクリートの二次製品を量産する手法として一般化されてきた。しかし現状は、製造現場の経験的知見に基づく場合も多く、上記で述べた新たなオートクレーブ養生技術の確立には、これらを明らかにする必要があると考えた。

2. 研究の目的

オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化は、11Å Tobermorite の生成が必須とされており、H.F.W.Taylor をはじめとしたオートクレーブ養生による高強度化理論を原点とし、国内ではじめて総説された理論により、

1960 年代以降、その技術の急激な普及を見せた。しかし、オートクレーブ養生による 11Å Tobermorite の生成に関する研究は、ALC 製品を対象とする報告がほとんどであり、地中杭をはじめとした高強度コンクリート二次製品を対象とした 11Å Tobermorite の生成による強度発現に関する研究報告は、文献調査した結果皆無であった。つまり、11Å Tobermorite の生成が強度発現に及ぼす影響を明確に示すことで、オートクレーブ養生による 11Å Tobermorite の生成に限定されないオートクレーブ養生理論への展開の足掛かりとなり提案している環境負荷を低減したオートクレーブ養生方法の基礎となると考えた。

そこで本課題は、オートクレーブ養生によるコンクリート二次製品の高強度発現機構の解明を目的とした 11Å Tobermorite の生成が強度発現に及ぼす影響に着目した検討を行った。

3. 研究の方法

本課題は、これまで検討してきたシリカフェームを配合したモルタルを基本とし、既にオートクレーブ養生時間が 3 時間程度では 11Å Tobermorite の生成が認められないことから、オートクレーブ養生時間が一般的に実施されている 3 時間の場合を含む、10, 30, 50, 100, 200, 300, 500 時間までのオートクレーブ養生を実施し、11Å Tobermorite の生成と圧縮強度の関係、そしてこれらの要因を明らかにすることを目的とした検討を行った。研究の方法は、以下に示す通りである。

(1) 供試体作製

使用材料は、セメントは普通ポルトランドセメント(密度: 3.16g/cm³, 比表面積: 3370 cm²/g, SiO₂: 20.3%, CaO: 64.3%)で、ケイ酸源となるシリカ質混和材には、平均粒径 0.15 μm のシリカフェーム(密度: 2.30g/cm³, SiO₂: 96.7%), さらに中間粒子となる粒径 24 μm のけい石微粉末(密度: 2.30g/cm³, SiO₂: 93.3%), 細骨材は、水洗珪砂 5 号(絶乾密度: 2.66g/cm³, 吸水率: 0.5%, 粒径 0.8~0.3mm)を

用いて、 $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ のモルタル硬化体を作製した。なお、高性能減水剤として超高強度コンクリート用減水剤(SP8HU：ポリカルボン酸エーテル系、密度： 1.05g/cm^3)を使用した。

配合は、水セメント比を30%とし、シリカフュームの添加率が、セメント質量比(C%)で、0%、5%、10%の3水準の配合とした。

養生条件は、まず練混ぜ直後に養生温度 20°C 、養生時間が72時間一定とする前置き養生を実施した後、昇温および降温速度を 20°C/h とした養生条件 65°C -4時間の常圧蒸気養生を行い、その後脱型を行った。オートクレーブ養生条件は、一般的な 180°C -1MPaの1水準とし、養生時間は従来の3時間に加え、10、30、50、100、200、300、500時間の合計8水準で検討を行った。なお、オートクレーブ養生の昇温および降温速度は 80°C/h とするが、オートクレーブ養生時間を除き、これらは実製造工程に準拠したものである。

(2)検討項目および試験方法

①圧縮強度

圧縮強度は、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠し、各水準で実施したオートクレーブ養生後に試験を行った。なお、載荷速度は 0.2N/mm^2 とした。

②細孔空隙性状

細孔空隙測定は、水銀圧入式ポロシメーターを用いて、 $100 \mu\text{m} \sim 3 \text{nm}$ (水銀圧力 $0.1 \sim 400 \text{MPa}$)の範囲の空隙量を測定した。測定試料は、オートクレーブ養生後のモルタルから、ダイヤモンドカッターを用いて $3 \sim 5 \text{mm}$ の細粒試料を切り出し、D乾燥法で3日間乾燥させたものである。

③生成水和物の定量測定と組成分析

オートクレーブ養生の高強度の発現要因とされる 11\AA Tobermoriteの生成確認は、粉末X線回折による $\text{CuK}\alpha$ 線により行った。主な測定対象水和物は、結晶性の 11\AA Tobermoriteであるが、他の水和物の回折ピークと重ならない

第1ピークが現れる回折角 $7.8^\circ(002)$ 面により、生成の有無を確認した。

生成水和物の組成分析は、電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いた。測定条件は、加速電圧 15kV、ピクセルサイズは $1 \mu\text{m}$ 間隔で、ピクセル数 $150 \times 150 = 22500$ 点の分析を3視野行う。よって、合計分析点は67500点となり、この結果から面分析を行いCa/Si比を算出する。なお、分析試料は粉末X線回折結果により決定した。

④微細構造性状

生成水和物の形態観察は、走査型電子顕微鏡によって観察を行った。観察試料は細粒試料の破断面を観察し、観察倍率は、3000倍、5000倍、10000倍とした。

4. 研究成果

(1)実験結果

①圧縮強度試験結果

圧縮強度試験結果を Fig.1 に示す。この結果によれば、一般的なオートクレーブ養生時間が3時間の場合に対し、10時間の場合で急激な強度増加が認められ、それ以降の養生時間200時間までは、どのシリカフューム添加率の場合でも、養生時間の増加に伴い圧縮強度が増加する傾向だった。その後、シリカフュームの添加率10%の場合において、300時間以降で圧縮強度の低下が認められた。それに対し、シリカフュームの添加率0%、5%の場合は、養生時間が300時間まで圧縮強度が増加する傾向を示したが、養生時間が500時間の場合では、どちらのシリカフューム添加率の場合も圧縮強度は低下する結果となった。

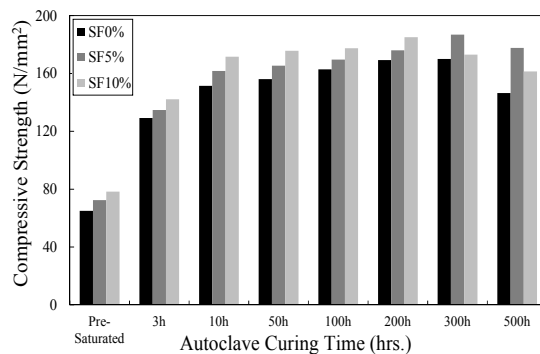


Fig.1 圧縮強度試験結果

②細孔空隙性状

Fig.2 に細孔空隙測定の結果を示す。シリカフュームの添加率に関わらず、最も圧縮強度が低かった養生時間 3 時間の場合と養生時間 10 時間を比べると全空隙量は極端に減少し、それ以降は養生時間の増加に伴い、徐々に全空隙量は増加したが、主な空隙の増加は 3-6nm のゲル空隙量であり、これに比例して圧縮強度も高くなる傾向であった。圧縮強度が低下し始めたシリカフューム添加率 10%養生時間 300 時間の場合で、6-10nm の空隙量がやや増加する傾向が認められ、極端に圧縮強度が低下した養生時間 500 時間の場合、それが顕著となったことに加え、10-50nm の空隙量も増加したことで全空隙量も最大値を示した。これに対し、シリカフューム添加率 0% および 5% の場合は、圧縮強度が最も高かった養生時間 300 時間までは、3-6nm のゲル空隙量は増加していたが、圧縮強度が低下した養生時間 500 時間の場合は、シリカフューム添加率 10% の場合と同様に、毛管空隙に相当する 6-10nm、10-50nm の空隙量が増加し、全空隙量は増加した。

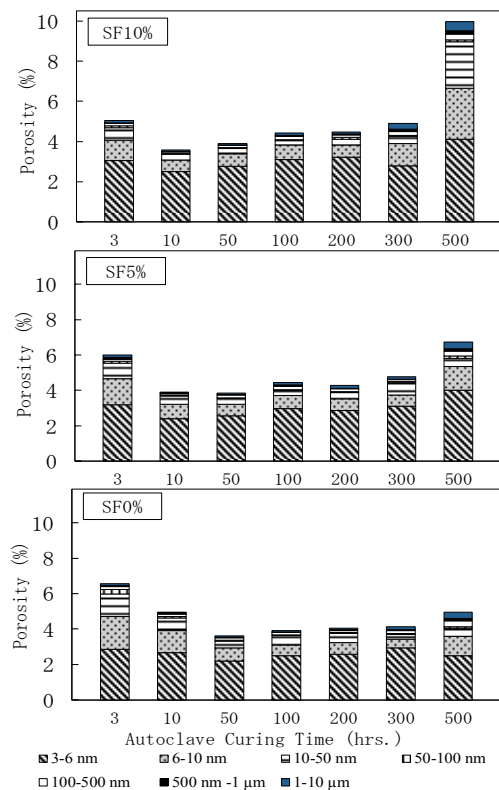


Fig.2 細孔空隙測定結果

以上のことは、圧縮強度試験結果を良く表しており、圧縮強度の増加は、C-S-H の層間となる 3-6nm のゲル空隙量が支配的要因であるこれまでの知見を裏付けるものであるが、圧縮強度の低下は、6-10nm、10-50nm の毛細管空隙量が増加したことによる全空隙量の増加によるものである新たな知見が得られた。

③生成水和物の定量測定と組成分析

Fig.3 に 11Å Tobermorite の粉末 X 線回折の結果の一例を示す。なお、11Å Tobermorite の回折角度は他の生成水和物と干渉しない回折ピークが現れる回折角 7.8°(002 面)付近に着目し検討した。この結果によれば、11Å Tobermorite 回折ピークは、Fig 中に記す 7.8°付近に現れるが、一般的な養生時間 3 時間の場合を含み、養生時間 200 時間までの場合においては、11Å Tobermorite の顕著なピークは認められなかった。しかし、これ以降の養生時間が 300 時間、および養生時間 500 時間の場合、養生時間の増加に伴い 11Å Tobermorite の回折ピークが認められた。

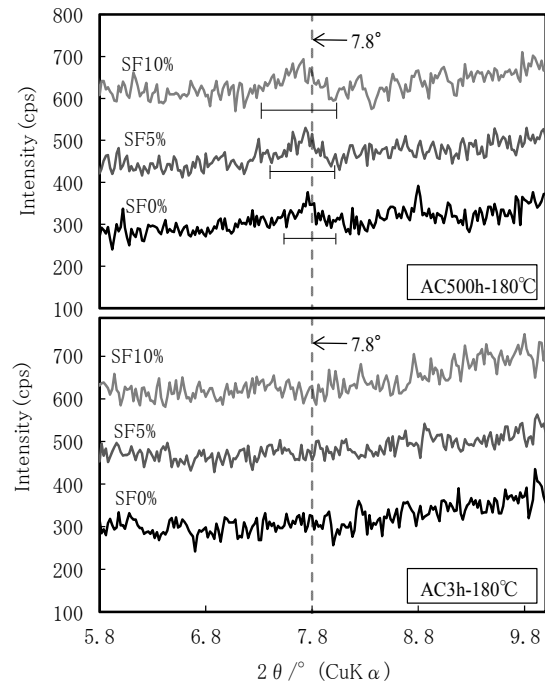


Fig.3 粉末 X 線回折結果 (7.8°)

次に、電子線マイクロアナライザー(EPMA)で得られた結果の一例を Fig.4 に示す。この結果によれば、オートクレーブ養生時間が一般的な 3 時間の場合、CaO : SiO₂=40 : 23 付近に

集中しており、CSHの質量比からCa/Si比を計算すると1.27~1.30程度であった。従来、水中養生で生成するCSHのCa/Si比は1.7~2.0程度とされており、オートクレーブ養生によって生成されるTobermoriteグループには、11Å TobermoriteおよびCSH(IまたはII)であるが、11Å Tobermoriteの生成を意味する7.8°付近に回折ピークが最も顕著に現れた500時間の場合のCa/Si比は0.97~1.02であった。11Å Tobermoriteが多く生成されている場合、Ca/Si比が0.8~1.0まで低くなることから、一般的な養生時間3時間で主に生成されている水和物はCa/Si≤1.5となるCSH(I)またはCa/Si≤1.5となるCSH(II)であり、それ以降は養生時間が長くなるにつれてCa/Si比は低下する傾向であったことから、粉末X線回折で確認した通り、300時間、500時間の場合は11Å Tobermoriteの生成が主な生成水和物であると推察した。

これらを踏まえて、非晶質のC-S-Hが長時間のオートクレーブ養生により結晶化し、11Å Tobermoriteとなる前の水和物であるトバ

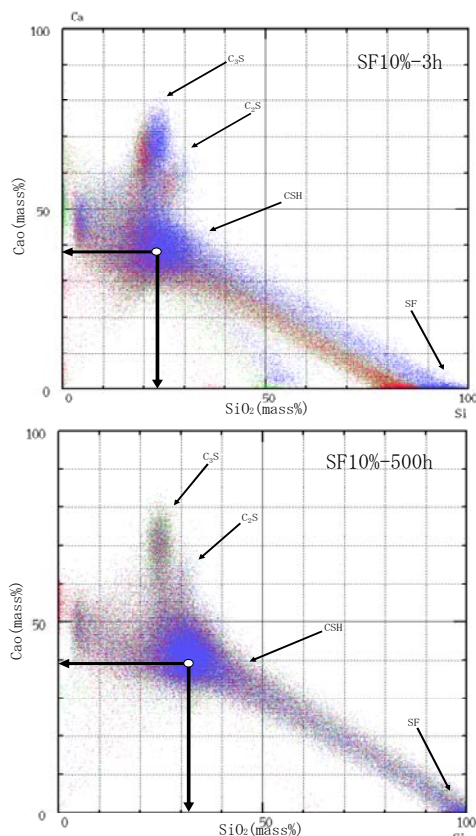


Fig. 4 EPMA 測定結果

モライトゲルに着目し、その回折ピークが現れる回折角29~30°付近の粉末X線回折の結果をFig.5に示す。非晶質のC-S-HとTobermorite gelは、干渉性散乱回折強度分布となるため、両水和物の回折ピークが重なる回折角29.5°付近の、回折ピーク強度の高さおよびピーク幅を含めたピーク面積で検討を行った。この結果によれば、養生時間300時間まで、回折角29.5°付近のピーク幅がブロード化し、ピーク面積が増大する傾向を示したことから、オートクレーブ養生時間の進展に伴い、非晶質のC-S-HおよびTobermorite gelの生成が促進されと推察した。さらに、養生時間300時間の添加率が0%、5%の場合、11Å Tobermoriteの回折ピークが僅かに現れると共に、C-S-HおよびTobermorite gelのピーク面積が増大する傾向を示したことから、非晶質のC-S-Hが、極僅かな結晶質11Å Tobermoriteで構成される結晶構造の隙間を充填することで、内部構造が緻密化し、圧縮強度が増加したと考えた。このことは、C-S-HおよびTobermorite gel、そして僅少な11Å Tobermoriteの混相がセメント硬化体の高強度発現の要因となる可能性を示唆している。また、圧縮強度が低下した養生時間300時間の添加率10%の場合、C-S-HおよびTobermorite gelのピーク面積の増大以上に、11Å Tobermoriteの回折ピークが顕著に確認され、さらに500時間

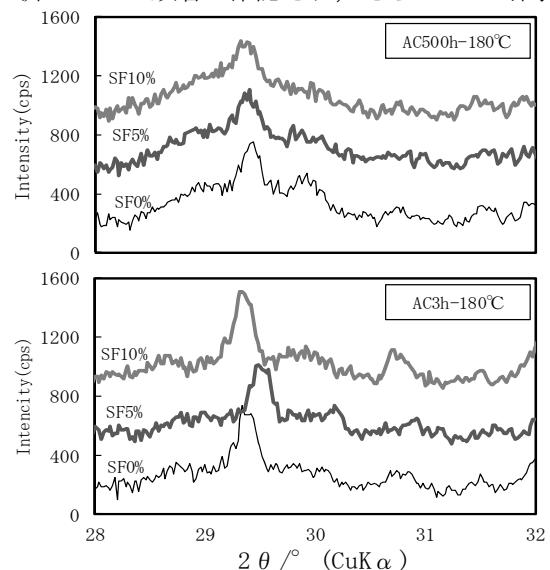


Fig. 5 粉末X線回折結果(29~30°)

の養生時間では、添加率が 5%、10%の場合で、Tobermorite gel の回折ピークが僅かに減少し、11Å Tobermorite の回折ピークが増大した。

以上のことから、長時間のオートクレーブ養生により、Tobermorite gel が 11Å Tobermorite となることで、内部構造が粗密化され、粗大な空隙が増大した結果、圧縮強度が低下したことを示すものであると考えた。

④微細構造型状

Fig.6 に走査型電子顕微鏡による観察結果を示す。まず養生時間 3 時間の場合には、小粒かつ鱗片状の非晶質性 C-S-H の生成が観察でき、圧縮強度が増加した 100 時間の養生時間では C-S-H が半結晶化した Tobermorite gel の生成が認められた。次に、圧縮強度が著しく増加した養生時間 200 時間の添加率が 10%の場合では、Tobermorite gel と C-S-H が混相した非晶構造が構築され、層間が小さくなっていることが確認できる。同様に、圧縮強度が増加した養生時間 300 時間の添加率 5%の場合では、僅少な針状の 11Å Tobermorite の隙間に Tobermorite gel が混相したことにより、結晶構造の層間が縮小している。これらは、非晶質性 C-S-H の多量な生成が、結晶構造の微小な隙間を充填し、微細構造を緻密化させたと推察した。圧縮強度の著しい低下が認められ

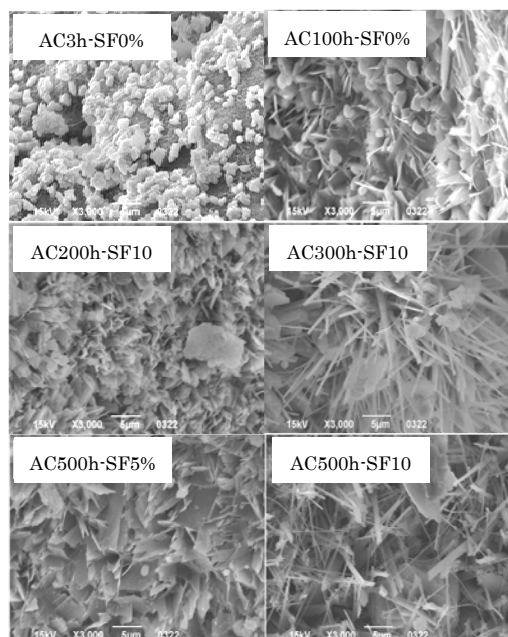


Fig.6 粉末 X 線回折結果 (29~30°)

た 500 時間のオートクレーブ養生では、シリカフェームの添加率が 5%の場合、針状および薄箔状の Tobermorite が混相し、層間の大きな結晶構造を構成していることが確認できる。また、相対的に圧縮強度が小さいシリカフェーム添加率が 10%の場合で、針状の Tobermorite 群が結晶の層間を大きくしていると考えた。

以上の結果は、多量な結晶性 11Å Tobermorite の生成が、セメント硬化体の結晶層間を増大させ、内部の微細構造を粗密化することの裏付けとなるものである。

(2)まとめ

本課題で得られた成果は、以下の通りである。

①オートクレーブ養生によるコンクリート二次製品の高強度化は、非晶質性 C-S-H の多量な生成および半結晶化によるセメント硬化体の微小な空隙の充填に伴う内部構造の緻密化が主な要因であり、結晶質の 11Å Tobermorite の多量な生成は微細構造を粗密化させることから、オートクレーブ養生によるセメント硬化体の高強度化に必ずしも必須ではないことを確認した。

②①のことは、研究者が提案している CSH のみで高強度化する低温型の新しいオートクレーブ養生理論となるものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

山口晋, 伊藤義也, 根本竜太郎: コンクリート二次製品を対象としたオートクレーブ養生による、高強度発現性に関する基礎的研究 土木学会 全国・会 第 73 回年次学術講演会, 2018 年 9 月発表予定。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 晋 (YAMAGUCHI, Shin)
日本大学・生産工学部・講師
研究者番号: 60582468

(2) 研究協力者

伊藤 義也 (ITOH, Yoshinari)
日本大学・生産工学部・教授
鶴澤 正美 (UZAWA, Masami)
日本大学・生産工学部・教授