

シリカフェームを用いたコンクリートの  
オートクレーブ養生温度の低温化に関する研究

山口 晋



# 目 次

<b>第 1 章 緒論</b> .....	1
1.1 研究の背景.....	2
1.2 既往の研究.....	8
1.2.1 オートクレーブ養生の発展.....	8
(1) 地中杭の高強度化.....	8
(2) オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化理論.....	9
1.2.2 コンクリートの高強度化.....	17
1.3 研究の目的.....	22
1.4 本論文の概要・構成.....	24
参考文献[第1章].....	28
<b>第 2 章 けい石微粉末を用いたオートクレーブ養生による強度の発現性</b> ..	33
2.1 概要.....	34
2.2 実験方法.....	35
(1) 使用材料および配合.....	35
(2) 供試体の作製方法.....	36
(3) 養生装置と養生方法.....	36
(4) 圧縮強度試験.....	39
(5) 粉末 X 線回折.....	39
2.3 実験結果および考察.....	41
2.3.1 圧縮強度.....	41
(1) 圧縮強度とセメント水比.....	41
(2) 圧縮強度とけい石微粉末の置換率.....	43
2.3.2 粉末 X 線回折.....	45
2.4 まとめ.....	46
参考文献[第2章].....	48

<b>第3章 シリカフェーム混入プレミックス粉末を用いたオートクレーブ養生温度の低温化</b>	51
3.1 概要	52
3.2 シリカフェーム混入プレミックス粉末を用いたオートクレーブ養生による強度の発現性とケイ酸源としての反応性	54
3.2.1 実験の目的および概要	54
3.2.2 実験方法	54
(1) 使用材料および配合	54
(2) 供試体の作製方法	55
(3) 養生装置と養生方法	56
(4) 圧縮強度試験	57
(5) 粉末X線回折	58
3.2.3 実験結果および考察	58
3.2.3.1 圧縮強度	58
3.2.3.2 粉末X線回折	59
3.3 前置き養生時間の違いがオートクレーブ養生による強度の発現性と細孔空隙ならびに微細構造に及ぼす影響	61
3.3.1 実験の目的および概要	61
3.3.2 実験方法	62
(1) 使用材料および配合	62
(2) 供試体の作製方法	62
(3) 養生装置と養生方法	63
(4) 圧縮強度と静弾性係数	64
(5) 細孔空隙	64
(6) 粉末X線回折	66
(7) 生成水和物の形態観察	67
3.3.3 実験結果および考察	67
3.3.3.1 力学的特性	67
(1) 圧縮強度	67
(2) 静弾性係数	69
3.3.3.2 細孔空隙	71



3.3.3.3 微細構造	74
(1) 粉末X線回折	74
(2) 生成水和物の形態観察	75
3.4 オートクレーブ養生時間と養生温度の違いが強度の発現性と細孔空隙 ならびに微細構造に及ぼす影響	76
3.4.1 実験の目的および概要	76
3.4.2 実験方法	76
(1) 使用材料および配合	76
(2) 供試体の作製方法	77
(3) 養生装置と養生方法	77
(4) 圧縮強度	78
(5) 細孔空隙	79
(6) 粉末X線回折	79
(7) 生成水和物の形態観察	79
3.4.3 実験結果および考察	79
3.4.3.1 圧縮強度と細孔空隙	79
(1) オートクレーブ養生時間が3時間の場合	79
(2) オートクレーブ養生時間が72時間の場合	82
(3) 細孔空隙と圧縮強度の関係	86
3.4.3.2 微細構造	88
(1) 粉末X線回折	88
(2) 生成水和物の形態観察	89
3.5 まとめ	91
参考文献[第3章]	93

## 第4章 シリカフェームを用いたオートクレーブ養生温度の低温化 97

4.1 概要	98
4.2 最適な水セメント比およびシリカフェーム添加率の検討と強度の発現 要因に関する検討	98
4.2.1 実験の目的および概要	98
4.2.2 実験方法	99

(1) 使用材料および配合	99
(2) 供試体の作製方法	100
(3) 養生装置と養生方法	101
(4) 圧縮強度	102
(5) 細孔空隙	102
(6) 粉末X線回折	102
(7) 生成水和物の形態観察	103
4.2.3 実験結果および考察	104
4.2.3.1 圧縮強度と細孔空隙	104
(1) 圧縮強度	104
(2) 細孔空隙	108
(3) 細孔空隙と圧縮強度の関係	110
4.2.3.2 微細構造	114
(1) 粉末X線回折	114
(2) 生成水和物の形態観察	115
4.3 最適な前置き養生時間に関する検討と強度の発現要因に関する検討	117
4.3.1 実験の目的および概要	117
4.3.2 実験方法	117
(1) 使用材料および配合	117
(2) 供試体の作製方法	118
(3) 養生装置と養生方法	119
(4) 凝結時間試験方法	120
(5) 圧縮強度	120
(6) 細孔空隙	120
(7) 粉末X線回折	121
(8) 生成水和物の形態観察方法	121
4.3.3 実験結果および考察	122
4.3.3.1 凝結時間	122
4.3.3.2 前置き養生時間と圧縮強度	123
(1) 前置き養生後の圧縮強度	123
(2) 常圧蒸気養生後の圧縮強度	124
(3) オートクレーブ養生後の圧縮強度	127

(4) 積算温度と圧縮強度の関係	129
4.3.3.3 細孔空隙	131
4.3.3.4 微細構造	133
(1) 粉末X線回折	133
(2) 生成水和物の形態観察	134
4.4 低温オートクレーブ養生の提案	135
4.5 まとめ	136
参考文献[第4章]	138

## 第5章 オートクレーブ養生によるトバモライトの生成が高強度の発現に及ぼす影響

5.1 概要	140
5.2 実験方法	141
(1) 使用材料および配合	141
(2) 供試体作製と養生方法	143
(3) 生成水和物の組成分析方法	146
(4) 圧縮強度	148
(5) 細孔空隙	148
(6) 粉末X線回折	148
(7) 生成水和物の形態観察	148
5.3 実験結果および考察	149
5.3.1 微細構造	149
(1) 生成水和物の組成分析	149
(2) 粉末X線回折	153
(3) 生成水和物の形態観察	155
5.3.2 圧縮強度と細孔空隙	157
5.4 オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化	159
(1) 11Å Tobermoriteの生成と強度発現への影響	159
(2) オートクレーブ養生による高強度の発現要因	160
5.5 まとめ	164
参考文献[第5章]	167

<b>第6章 オートクレーブ養生温度の低温化による環境負荷低減効果</b> .....	169
6.1 概要 .....	170
6.2 実験方法 .....	171
6.2.1 養生装置と養生方法 .....	171
(1) 養生装置 .....	171
(2) 養生方法 .....	172
6.2.2 温室効果ガスとその算定方法 .....	172
6.3 実験結果および考察 .....	175
(1) 重油使用量から算出したCO <sub>2</sub> 排出量 .....	175
(2) 重油使用量から算出したオートクレーブ養生費 .....	175
6.4 まとめ .....	177
参考文献[第6章] .....	178
<b>第7章 総括</b> .....	179
<b>謝 辞</b> .....	189

# 第 1 章

## 緒 論

## 1.1 研究の背景

近年、高強度コンクリート二次製品のひとつである地中杭の需要が高まっている。経済産業省による窯業・建材統計年報<sup>1-1),1-2)</sup>によれば、国内の出荷量は平成22年度の約2,080千tに対し、平成24年度では約2,250千tと約170千tも増加している。その要因としては、近年の超高層マンション建設の増加が主因であり、今後もその需要は増加するとしている<sup>1-3)</sup>。また、電波塔としては世界第1位となった2012年2月に竣工した「東京スカイツリー：全高637.3m」をはじめ、ドバイの「ブルジュ・ハリファ：全高828.0m」や台湾の「台北101：全高509.2m」などを代表とする超高層ビルが多数建設されており、その高さの上位は表1-1に示す通りで、ここ数年に建設されたものが多い<sup>1-4)</sup>。これら構造物の高さはその国の経済を象徴<sup>1-5)</sup>し、競って建設していることも鑑みると、世界規模においてこれら構造物の基礎となる地中杭の需要は増加していると考えられる。

表 1-1 世界の超高層ビル<sup>1-4)</sup>

順位	ビル名	都市	国	高さ(m)	階数	到達年
1	ブルジュ・ハリファ	ドバイ	UAE	828.0m	162	2010
2	アブラージュ・アル・ベイト・タワーズホテル棟	メッカ	サウジアラビア	601.0m	95	2011
3	ウィリス・タワー (旧シアーズ・タワー)	シカゴ	アメリカ	527.3m	108	1974
4	台北101	台北	台湾(中華民国)	509.0m	101	2004
5	上海環球金融中心	上海	中国	492.0m	101	2008
6	環球貿易広場 (ICC)	香港	中国	484.0m	118	2010
7	ジョン・ハンコック・センター	シカゴ	アメリカ	457.2m	100	1969
8	ペトロナスツインタワー (2棟)	クアラルンプール	マレーシア	452.0m	88	1998
9	紫峰タワー	南京	中国	450.0m	89	2009
10	エンパイア・ステート・ビルディング	ニューヨーク	アメリカ	448.7m	102	1931
11	京基100	深圳	中国	442.0m	100	2011
12	広州国際金融センター (広州西塔)	広州	中国	440.2m	103	2009
13	トランプ・インターナショナル・ホテル&タワー	シカゴ	アメリカ	423.4m	92	2009
14	ジンマオタワー (金茂大廈)	上海	中国	421.0m	88	1998
15	香港国際金融中心・第二期	香港	中国	415.8m	88	2003
16	プリンセス・タワー	ドバイ	UAE	414.0m	101	2012
17	アル・ハムラ・タワー	クウェートシティ	クウェート	414.0m	80	2011
18	23マリーナ (en)	ドバイ	UAE	393.0m	90	2011
19	CITICプラザ (中信広場)	広州	中国	391.1m	80	1997
20	信興広場	深圳	中国	384.0m	69	1996

これら構造物の基礎となる地中杭は、主として既製コンクリート杭とよばれる高強度コンクリート二次製品の一つに区分され、コンクリート二次製品の専用工場で製造している。地中杭は図1-1に示す種類に分類<sup>1-6)</sup>され、用途や要求性能に合わせた製品が存在する。

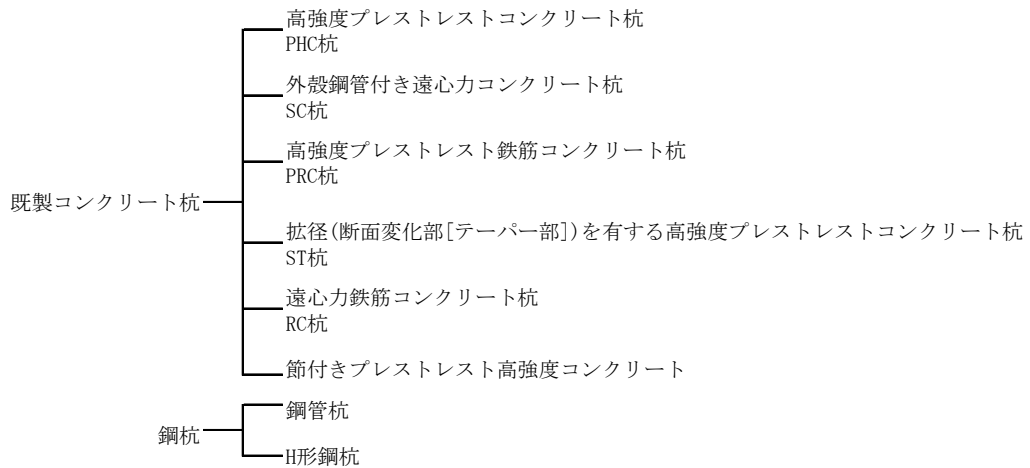


図 1-1 既製杭の分類<sup>1-6)</sup>

地中杭をはじめとした高強度コンクリート二次製品は、オートクレーブ養生とよばれる促進養生によるのが一般的である。このオートクレーブ養生は、密閉された圧力容器に約180°C-1MPa(10気圧)にもおよぶ高温高圧蒸気を供給することにより水熱反応を起こし、内部構造が緻密化することで高強度化するとしている<sup>1-7)</sup>。このオートクレーブ養生による高強度化論は、国内においては約50年前に総説<sup>1-8),1-9)</sup>され、現在でもその理論に基づく製造が行われている。

コンクリートの高強度化を目的とするオートクレーブ養生で使用する主要な設備は、高温高圧の蒸気を発生させる高压ボイラーと、その高压に耐える鋼製の大型円筒状の圧力容器である<sup>1-10)</sup>。この圧力容器は、直径2.5~4.0m、長さ20~60m程度の大型の気密養生槽を用いるが、これは地中杭をはじめとしたコンクリート二次製品が数十mにもおよぶ大型製品を対象としているためである。製造工場では、生産性や合理性を向上させ効率良く製品を出荷する必要があることに加え、製品が大型となることから、製造場所と貯蔵場所が異なることが多く、コンクリートが比較的若材齢のうちに製品の場内運搬(移

動)が必要となる。そこで、コンクリートを型枠に打設した後に数時間程度の前置き養生を行い、さらにその後、常圧蒸気養生を行うのが一般的である<sup>1-7)</sup>。コンクリート二次製品の製造費用に影響を及ぼす要因の一つが型枠費であり、型枠ごとオートクレーブ養生を実施すると型枠の損傷が大きく型枠の劣化が早まるため、前置き養生、常圧蒸気養生を行い、製品を脱型した後にオートクレーブ養生を実施する。つまり、前置き養生や常圧蒸気養生は脱型強度を確保することも意味している。前置き養生を含む常圧蒸気養生は一次養生、オートクレーブ養生を二次養生と総称しており、一般の製造工程<sup>1-11)</sup>と養生温度勾配<sup>1-12)</sup>は図1-1、図1-2に示す通りである。

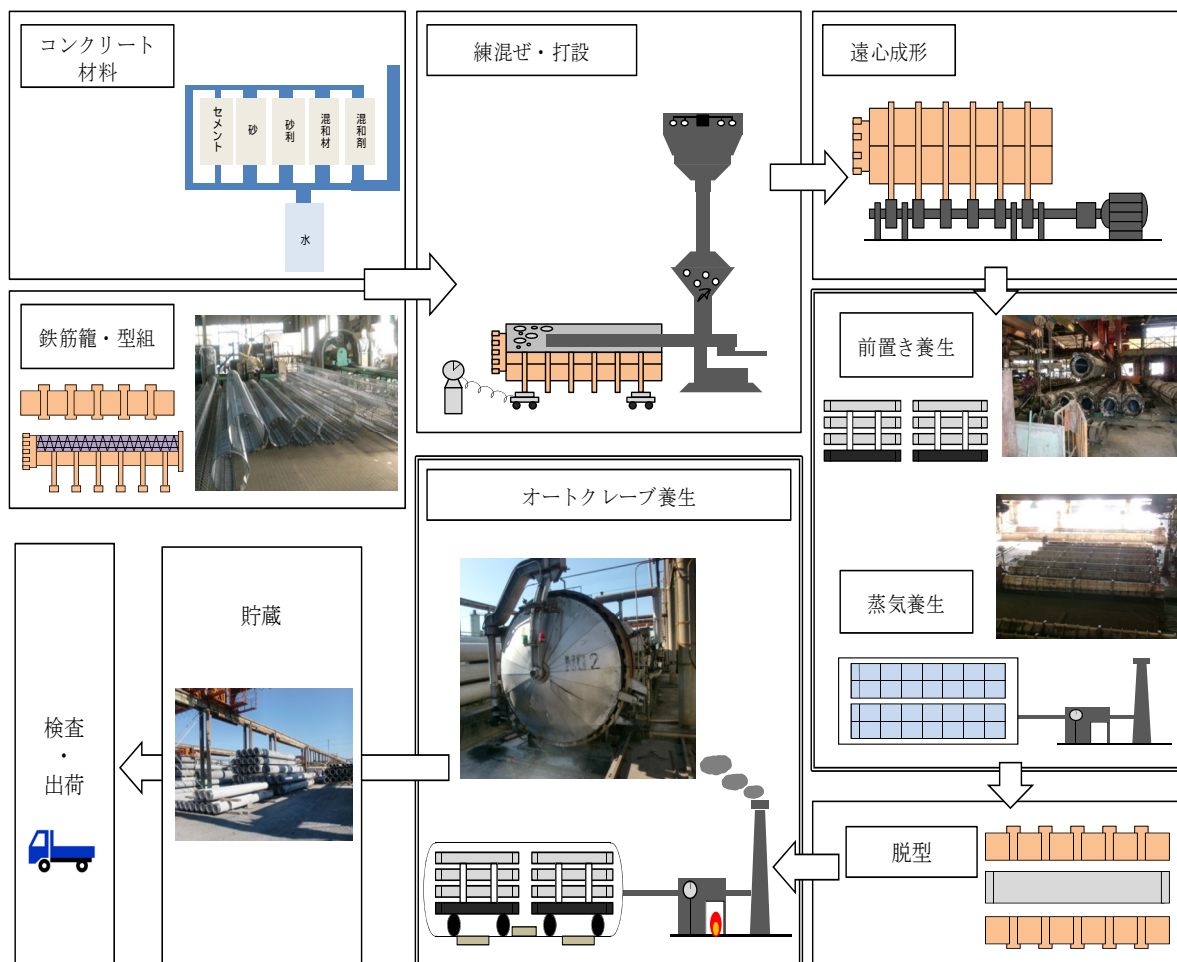


図 1-1 地中杭の製造工程の一例<sup>1-11)</sup>



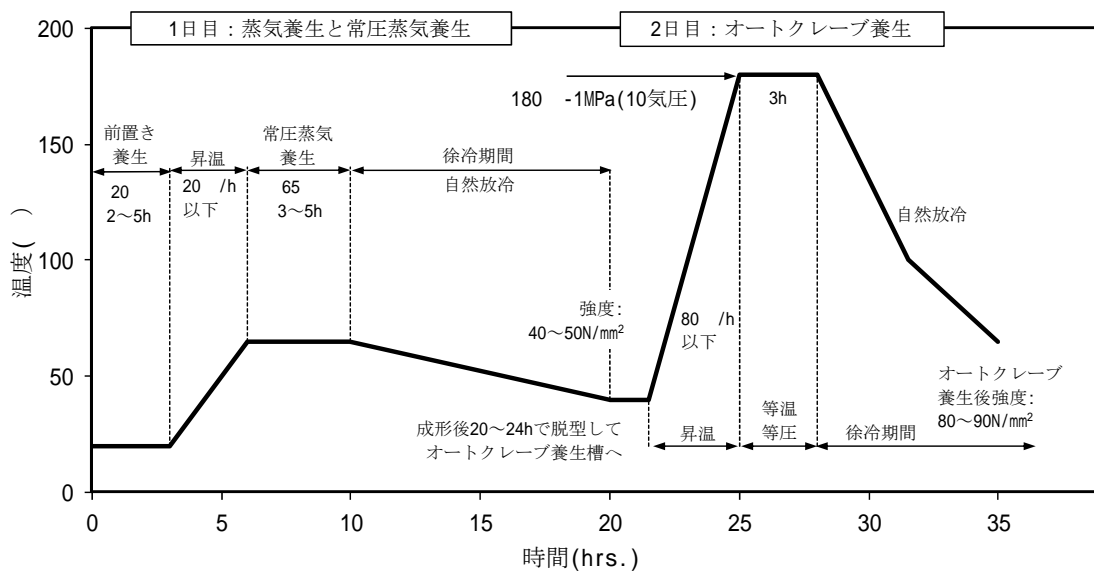


図 1-2 オートクレーブ養生の温度勾配の一例<sup>1-12)</sup>

オートクレーブ養生による高強度コンクリート二次製品の製造方法は、養生直後に所要の高強度が得られ、規格化された製品の安定供給を可能とする大きな利点がある。しかし、オートクレーブ養生は、大型の養生槽内を養生温度180°C-1MPaという高温高压の製造条件とするため、高温高压の蒸気を供給するボイラーの燃焼には、非常に多くの化石燃料が必要となる。さらにこのことは、化石燃料の多量消費による多くのCO<sub>2</sub>排出を意味している。

表1-2はアスファルト混合物とコンクリート二次製品の温室効果ガス排出量の比較をしたものであるが、原料となるセメント製造に伴う

表 1-2 アスファルト混合物とコンクリート二次製品の CO<sub>2</sub> 排出量<sup>1-13)</sup>

認定製品 [kg-CO <sub>2</sub> /ton-製品]									
アスファルト混合物					コンクリート二次製品				
製品	原料製造	原料輸送	製造工程	合計	製品	原料製造	原料輸送	製造工程	合計
1	3.5	1.5	32.1	37.1	1	198.5	1.5	46.9	246.8
2	4.1	1.2	36.6	41.9	2	141.7	2.0	42.6	186.3
3	4.2	2.3	51.2	57.8	3	105.1	0.4	81.9	187.4
4	2.5	1.3	24.5	28.2	4	121.7	0.9	18.2	140.8
5	3.4	3.0	31.8	38.2	5	124.2	0.9	37.6	162.7
6	3.5	1.9	39.5	44.9	6	124.2	0.9	26.8	151.9
7	2.6	0.6	29.7	32.8	7	122.2	1.8	108.8	232.7
8	3.5	2.1	28.3	33.9	8	128.3	0.9	36.8	166.0
9	3.3	1.4	40.6	45.3	9	173.6	2.8	17.2	193.5
10	2.3	1.4	11.8	15.5	10	140.4	0.6	61.3	202.2
11	2.3	1.3	11.7	15.3	11	127.2	1.7	5.4	134.3
12	3.6	1.0	45.0	49.6					

温室効果ガスの排出を除き，製造工程に大きな差が生じているのはオートクレーブ養生によることからである<sup>1-13)</sup>。

従来から，土木構造物を構築する上で主要な建設材料となるコンクリート分野から排出されるCO<sub>2</sub>の影響が大きいことは常識とされている．表1-3に示す100m<sup>3</sup>の鉄筋コンクリートを想定した場合<sup>1-14)</sup>においては，コンクリートが主となる構成材料のCO<sub>2</sub>排出量が全体の84.9%を占めており，鋼材によるものを考慮してもその影響が大きいことは明らかである．また，コンクリート二次製品は，現場打ちコンクリートと比較しても，表1-4に示す通り約3倍に近いCO<sub>2</sub>排出量が試算<sup>1-15)</sup>されている．

表 1-3 大気への排出物質について各工程が占める割合<sup>1-14)</sup>

	排出量(%)			
	CO <sub>2</sub>	SOx	NOx	ばいじん
構成材料	84.9	63.2	40.6	27.9
施工	4.9	9.5	16.0	19.2
解体	5.3	14.9	28.7	31.4
廃棄・リサイクル	1.2	1.9	1.6	2.1
輸送	3.6	10.5	13.1	19.4

表 1-4 現場打ちコンクリートとコンクリート二次製品のCO<sub>2</sub>排出量の比較<sup>1-15)</sup>

	材料	運搬	製造・施工	廃棄	合計
現場打ちコンクリート	206.1	13.2	7.5	2.0	228.8
コンクリート二次製品	203.1	7.3	22.4	1.2	234.0

このような背景の中，国内の全産業の約40%も占めるとされている建設業界から排出されるCO<sub>2</sub><sup>1-16)</sup>の削減への取組みは，現代の社会においては必須事項であり，年々その関心が高まっている．特に影響の大きいコンクリート業界においては，(社)コンクリート工学会を含む8団体が環境保全の重要性や持続的発展の観点から2012年に「コンクリートサステナビリティ宣言」を発表<sup>1-17)</sup>するなど，環境への負荷低減を目指した技術開発の重要度はますます高まっている．さらに世界に視野を広げると，これら温室効果ガスとなるCO<sub>2</sub>排出に関する課題は，1992年に制定された「気候変動に関する国際連合枠組み条

約(United Nations Framework Convention on Climate Change)」<sup>1-18)</sup>をはじめとした国を上げて取組むべき課題でもある。また、図1-3に示す環境省による「世界のエネルギー起源CO<sub>2</sub>排出量」<sup>1-19)</sup>によれば、日本は世界第5位のCO<sub>2</sub>排出国であり、世界における日本の現状を鑑みてもCO<sub>2</sub>の削減は急務である。

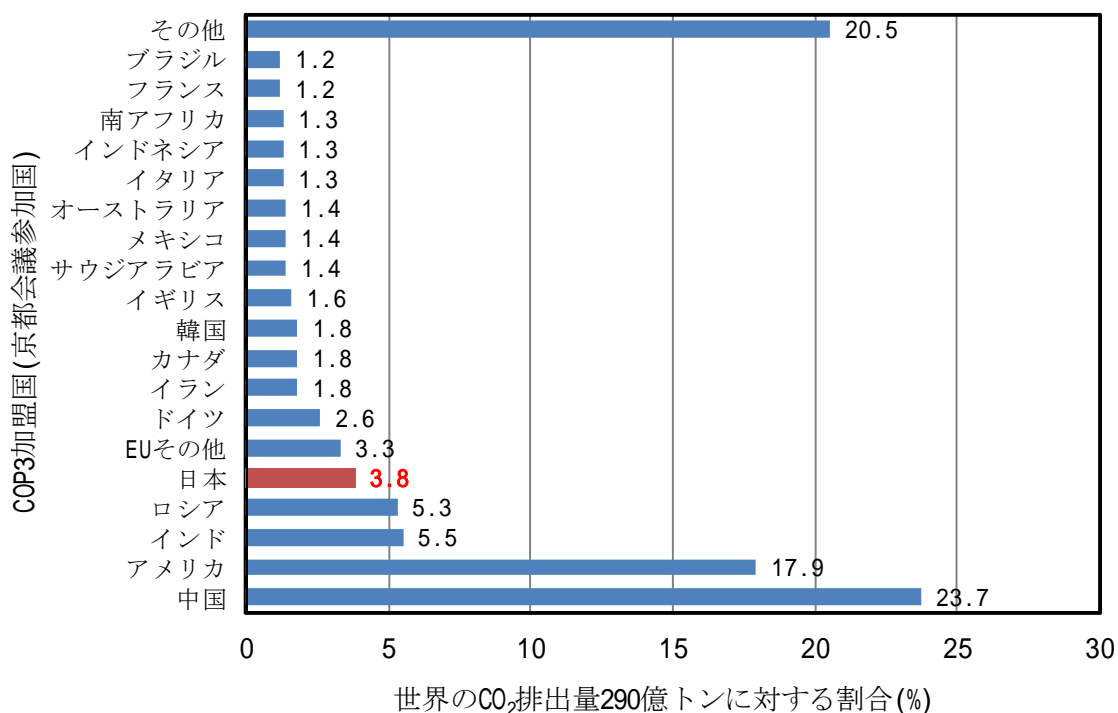


図 1-3 世界のエネルギー起源 CO<sub>2</sub> 排出量(2009)<sup>1-19)</sup>

以上のことから、オートクレーブ養生は、コンクリートの高強度化手法の一つとして、約50年前の総説<sup>1-8),1-9)</sup>に基づき今現在でも一般的に用いられていること、ならびにオートクレーブ養生には多くの化石燃料の消費と多量のCO<sub>2</sub>を排出する課題があることから、オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化技術の更なる発展、そして環境への負荷低減などの観点から、多くの研究余地が残されている。

## 1.2 既往の研究

### 1.2.1 オートクレーブ養生の発展

#### (1) 地中杭の高強度化<sup>1-20)</sup>

1934年に古くから使用されてきた木製杭に変わり、工場生産による既製コンクリート杭がJR(旧国鉄)成田駅に採用された。この既製コンクリートは腐食をせずに、大きな支持力が得られる当時では画期的なもので、遠心成型のみにより製造されていた。この遠心成型を用いた製造方法は現在でも採用されており、コンクリートが均一に締固められ、余剰水が排出されるため、良質なコンクリート杭の製造を可能とする。

コンクリート杭の施工方法は、大型ハンマーによる打込み工法が1960年代まではほとんどであったが、騒音・振動問題の観点から埋込み工法が現在の主流である。当時の打込み工法は、コンクリート杭を打ち込んでいる途中で、硬い地層や転石、傾斜して打込むことが原因で破損することが課題となっていた。また、コンクリートは引張力に弱く、打込み中の反発力による一時的な引張力によりひび割れが生じることもあった。

このような背景から開発されたのが、予め圧縮力を与えるプレストレスを導入した遠心成型プレストレスコンクリート杭(PC杭)である。当時のコンクリート杭の圧縮強度が $30\text{N/mm}^2$ であったのに対し、PC杭の圧縮強度は $50\text{N/mm}^2$ 程度であった。PC杭は首都高速1号線の橋脚に用いられたのが最初である。

コンクリートの高強度化は、杭の径を小さくできること、つまり同じ径で大きな支持力を得られることになる。現場打ち鉄筋コンクリート杭は、数メートルの抗径のものでも施工できるが、建築用に使用されていた既製コンクリート杭の抗径は600mmまでもあった。そのため、階層が10階を超えるような更なる支持力を必要とする建築物のほとんどは、場所打ち鉄筋コンクリート杭が採用されていた。そこで、開発されたのがオートクレーブ養生を用いた高強度鉄筋コンクリートである。この技術はALC (Autoclaved Lightweight aerated Concrete : 軽量気泡コンクリート) 製品に用いられていた技術で、遠

心成型した杭にオートクレーブ養生を実施すると養生直後にコンクリートの圧縮強度が $70\text{N/mm}^2$ 程度に達し、短時間で出荷を可能とするものである。

1970年には、現在でも最も多く採用されている遠心力高強度プレストレスコンクリート杭(PHC杭)が開発され、コンクリートの強度は $80\text{N/mm}^2$ までに達し、打込みにも強い高強度杭が開発された。なお、JISに制定されたPHC杭の抗径は、制定された1982年で1000mm、現在では1200mmまで規定されている。

## (2)オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化理論

オートクレーブ養生による促進養生技術は、1880年にMichaelis<sup>1-21)</sup>が考案した石灰と珪砂の混合物を金型に押し込み、2～3時間の高圧蒸気により化学的硬化を速める手法を用いて、けい灰レンガを製造したことが原点である。次に、1912年にはR.J.Wig<sup>1-22)</sup>が、高圧蒸気中でセメントモルタルを養生すれば、顕著な硬化促進と強度増加があることを明らかにした。1930年代に入り、C.A.Menzel<sup>1-23)</sup>がポルトランドセメントにシリカ質混合材を混入してオートクレーブ養生を行えば、強度発現に効果があることを明らかにし、この研究がオートクレーブ養生の実用化への道を開いた。そして、H.F.W.Taylor<sup>1-24)</sup>など多くの研究者によって理論の礎が構築され、その後欧州におけるALCパネルの製造に本格的に採用されるようになった<sup>1-13)</sup>。

国内においては、石綿セメント製品が1931年頃から製造され、その後1962年頃からALCパネルが製造された。そして、1965年に竹本<sup>1-8)</sup>がオートクレーブ養生によるセメントの水和に関してC.A.Menzel, 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に関わる研究成果<sup>1-23),1-24)</sup>を自身の実験結果と併せた総説を行った。同様に1969年には須藤<sup>1-9)</sup>により高圧養生の理論が総説された。

現在、製造現場で行われている高強度コンクリートの二次製品を量産する手法として、高性能減水剤を用いて高温・高圧蒸気養生、つまりオートクレーブ養生する方法が一般化されている。JIS A 0203「コンクリート用語」によれば、オートクレーブ養生とは「高温高

圧の蒸気がまの中で、常圧より高い圧力下で高温の水蒸気を用いて行う蒸気養生」と定義<sup>1-25)</sup>されている。具体的には、対象となる製品を高圧に耐えられる圧力容器に静置し、その密閉された容器内で約180°C-1MPaの環境条件で養生を行うものである。オートクレーブ養生においては、雰囲気温度と圧力が密接に関与するが、主な作用は温度であり、圧力は図1-4に示すように、飽和蒸気圧<sup>1-26)</sup>として温度によって二次的に定まるものに過ぎない。

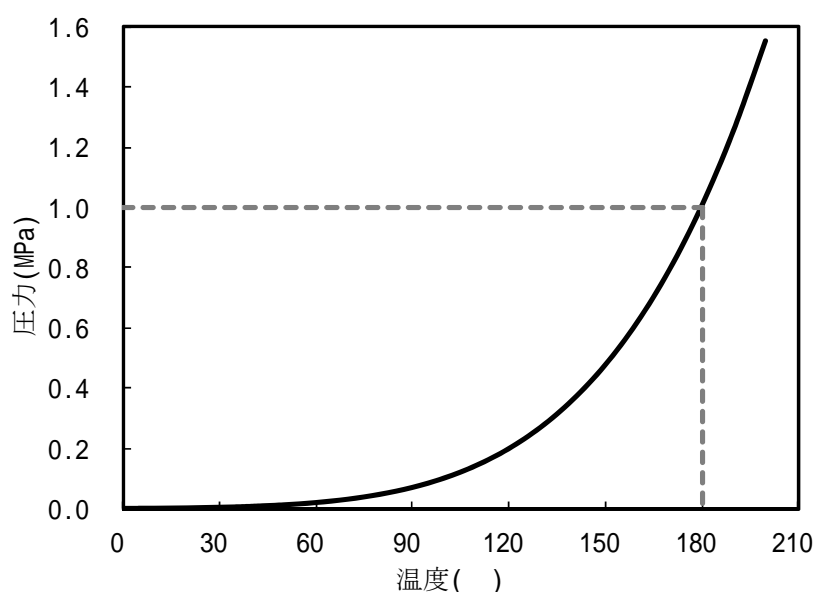


図 1-4 飽和水蒸気圧<sup>1-26)</sup>

このようにオートクレーブ養生は、約180°C-1MPaにもおよぶ高温高圧蒸気により、結晶性のケイ酸カルシウム水和物である Tobermorite( $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )を生成することで、コンクリートは高強度化<sup>1-7)</sup>するとしている。しかし、この理論が国内で総説されたのは1960年代に竹本や須藤らによるもので、約50年前のことである。

竹本や須藤らによるオートクレーブ養生による高強度化理論<sup>1-8),1-9)</sup>によれば、オートクレーブ養生は、コンクリート内に生じる硬化反応が常温の養生とは全く異なるものとしている。オートクレーブ養生中の化学反応を常温下における水和反応と区別して水熱反応と呼ぶが、この水熱反応によりセメントやその他の関連物質の水和や結合反応が著しく促進され、完成されたセメント硬化体の組織は常温養生の供試体と異なったものになる。オートクレーブ養生によ

るコンクリートの高強度化は、このセメント化合物の水熱反応による水和の促進に加え、セメントの石灰( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )とシリカ( $\text{SiO}_2$ )の結合反応によるカルシウムシリケート( $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ )系水和物の生成にあるとしており、シリカ質材の混和により不安定な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を容易に固定することで強度の向上を図っている。つまり、特定の $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の水和物を多量に生成させることがコンクリートの高強度化に重要な指針になるとしている。したがって、一般のオートクレーブ養生では、セメントにシリカ質混和材の粉末を適当量混入して使用することが多い。水熱条件下で生成する $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系における水和物は、竹本、須藤両者ともに図1-5に示すH.F.W.Taylorが示した $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系水和物の生成図<sup>1-27)</sup>を用いて論じている。

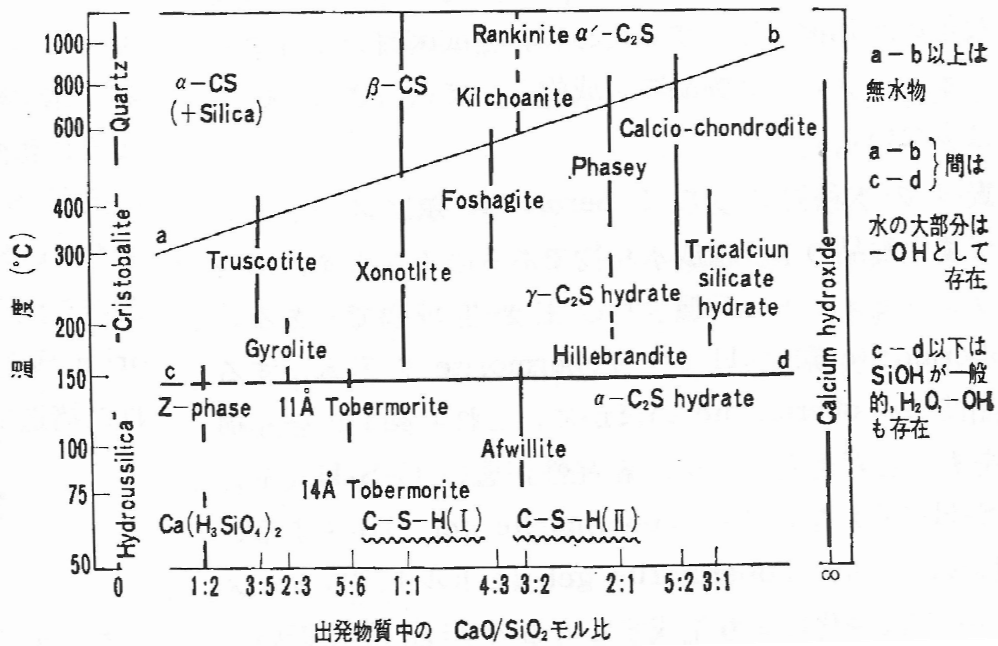


図 1-5  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系水和物の生成図<sup>1-27)</sup>

横軸は出発配合におけるカルシウムとシリカの比( $\text{Ca/Si}$ 比)の範囲を意味し、 $a-b$ 線より上側域では無水物の存在、 $a-b$ 、 $c-d$ 線で囲まれた領域では水の大部分が $\text{OH}^-$ として存在し、 $c-d$ 線以下では水和物の構造中に $\text{Si-OH}$ を含むものが多い。

このようなCaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系における水和物におけるオートクレーブ養生製品に関わる水和物の生成は，原材料の配合や組成，養生条件などの他に水和物自体の安定性や生成速度などに支配されている。例えば，14Å Tobermoriteは，11Å Tobermoriteより低温度領域にあり層間水の多い化合物であるが，60°Cで脱水して14Å Tobermoriteに変わるため不安定なものである。Afwilliteも比較的低温で安定する化合物のように思えるが，その生成はC<sub>3</sub>SやC<sub>2</sub>Sスラリーの常温水和と石灰とシリカ混合物の110°C～160°Cの水和により報告はされているが，純合成は困難である。Afwilliteもオートクレーブ養生製品の研究には確認されておらず，同様にHillebranditeにおいてもその合成は困難である。

工業的な養生条件や出発配合のCa/Si比等により，オートクレーブ養生製品では表1-5に示す水和物が結合組織を構成しており，主に11Å Tobermoriteを基本とする結晶性の高いTobermorite類と，結晶性が低いCSH( )とCSH( )および非晶質のTobermoriteゲルが存在する。CSH( )とCSH( )は，Tobermoriteゲルよりも結晶性は良く，石灰とケイ酸を含む水(ケイ酸アルカリ溶液)との100°C以下の水和反応または100°C以上の水熱反応によって得られる。

CSH( )はCa/Si比<1.5，CSH( )はCa/Si比≥1.5としているが，これらCSH( )とCSH( )とは別に，Ca/Si比が1.5以上の組成となるCSHが存在するとし，これをTobermoriteゲルまたはCSHゲルと称している。

表 1-5 オートクレーブ養生製品に現れる CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系水和物の諸性質<sup>1-28),1-29)</sup>

名称	化学組成		生成温度 ( )	結晶性	形状
	標準	範囲			
Tobermorite 類					
CSH ( I )	C <sub>&lt;1.5</sub> SH <sub>n</sub>	C <sub>0.8~1.5</sub> SH <sub>0.5~2.5</sub>	<100	半結晶性	巻いた箔状
		C <sub>&gt;1.5</sub> SH <sub>n</sub>	C <sub>1.5~2.0</sub> SH <sub>1.0~4.0</sub>	<100	半結晶性
11Å Tobermorite	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C/S=0.8~1.0	110~140	斜方	板状，繊維状，ラス状
Xonotlite	C <sub>6</sub> S <sub>6</sub> H	(C <sub>5</sub> S <sub>5</sub> H?)	150~400	斜方	ラス状，繊維状
-C <sub>2</sub> S hydrate	C <sub>2</sub> SH		100~200	斜方	短形，柱状，ラス状
Tricalcium silicate hydrate	C <sub>6</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> S <sub>3</sub> H <sub>1.5</sub> ?)	150~500		長繊維状
Gyrolite	C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	(C <sub>3</sub> S <sub>4</sub> H <sub>3</sub> , CS <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ?)	120~220	斜方	六角状
Hillebrandite	C <sub>2</sub> SH	(C/S変化)	100~350	単斜	針状，柱状
Phase F]	C <sub>5</sub> S <sub>3</sub> H <sub>2</sub>				



オートクレーブ養生によるこれら水和物の具体的な相互関係は、遊離したCa(OH)<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>の反応において、SiO<sub>2</sub>粒子表面にCSH( )またはそれに類似した水和物が生成する。全体のCa/Si比が低いときには、この生成反応がCa(OH)<sub>2</sub>がなくなるまで継続する。その後、CSH( )とSiO<sub>2</sub>が反応してCSH( )に変化し、十分な養生温度と養生時間によりCSH( )は次第に11Å Tobermoriteに転移し、最終的なCa/Siは0.8まで下がる。これらCSH( )とCSH( )、11Å Tobermoriteの強度の発現力はCa/Siが低い方が硬化機能に富むとされ、J.Jambor<sup>1-30)</sup>によれば図1-6や表1-6に示すようにTobermoriteの生成こそが強度発現の要因であることを示している。

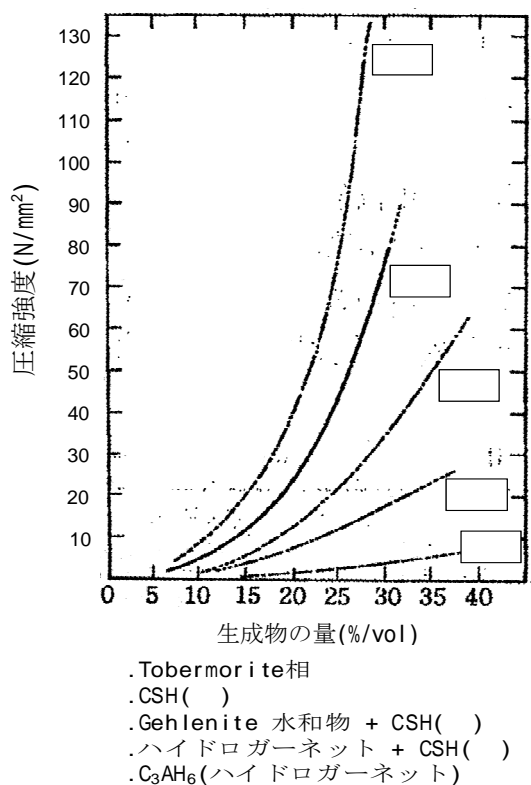


図 1-6 各種水和物の生成量と強度<sup>1-30)</sup>

表 1-6 水和物の強度発現性<sup>1-30)</sup>

化合物	強度比率(%)
Tobermorite	100
CSH( )	56~62
70~80%gehlenite水和物+20~30%CSH(I)	28~32
70~80%hydrogarnet+20~30%CSH(I)	13~20
hydrogarnet C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	3~4

C.A.Menzelは、オートクレーブ養生の特徴を發揮し高強度を得るためにはシリカ質材粉末をセメントに混合することが有効となることを自身の研究で明らかにしている<sup>1-31)</sup>。C.A.Menzelは、普通ポルトランドセメントにけい石微粉末を40%混入したセメントペーストを用いてオートクレーブ養生条件と圧縮強度に関する実験<sup>1-31)</sup>を行い、図1-7に示すように200°C-15.9MPaのときに最高強度を示した。

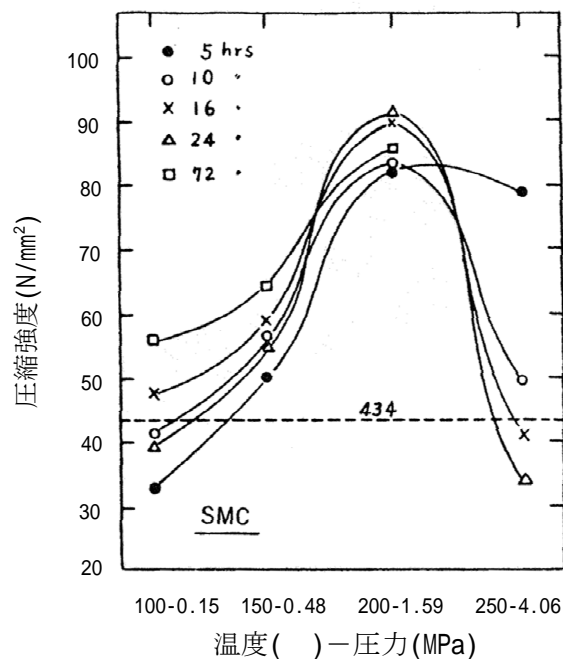


図 1-7 シリカ質材料混合セメントの養生条件と圧縮強度<sup>1-31)</sup>

X線回折によればこれらの養生条件における硬化体は、最高強度の時にTobermorite量は最大としている。このTobermoriteは、11Å Tobermoriteであることに加え、低結晶のCSH( )が存在する可能性を示唆しており、これらTobermorite量が最大となるシリカ質材の混合量で最高強度となることを明らかにしている。J.Jamborが示したTobermoriteの生成こそが強度発現の要因<sup>1-30)</sup>であることは、これを裏付けるもので、11Å Tobermoriteこそがオートクレーブ養生による高強度の発現要因となる。

また、C.A.Menzelは、普通ポルトランドセメントにけい石微粉末を40%混入したセメントペーストによる実験<sup>1-31)</sup>において、11Å Tobermorite

の生成は115°C以下では起こらず，159°C以下では少なく，約180°Cで最大となると述べており，シリカ質混合材の量が多い場合は，バインダーの希釈効果により強度は低下することも明らかにしている(図1-8参照).

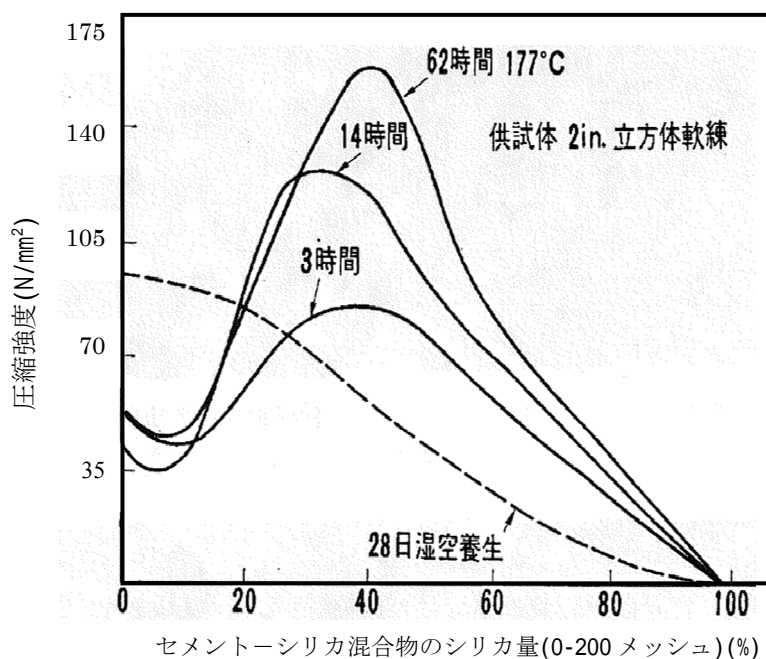


図 1-8 セメント-シリカ混合物のオートクレーブ養生強度<sup>1-32)</sup>

なお須藤<sup>1-9)</sup>によれば，P.I.Bozhenovら<sup>1-32)</sup>が普通ポルトランドセメントにけい石微粉末を混入したセメントペーストを用いれば200～225°C(1.6MPa～2.5MPa)の条件で最高強度を示したことに対し，通常の工業的オートクレーブ養生では，要求される硬化体の圧縮強度，または圧縮強度以外の諸物性および製造工場の経済的観点から，175°C-0.9MPaで8時間保持するオートクレーブ養生条件が一般的としている。

これまで述べてきたオートクレーブ養生による強度の発現要因となる11Å Tobermoriteについて，竹本<sup>1-8)</sup>が市販のALC (Autoclaved Lightweight aerated Concrete：軽量気泡コンクリート)建材の電子顕微鏡観察を行ったところ，板状の11Å Tobermoriteと考えられる層状の柱状集塊とそのマトリックスからなる組織が観察され，このような組織である以上，これらの量的な割合や集合状態などが強さに影響すると述べている。当時の画像ではないが，現在市販されているALC

パネル(図1-9参照)を走査型電子顕微鏡で鏡観すると図1-10の通りである。



図 1-9 ALC パネル<sup>1-33)</sup>

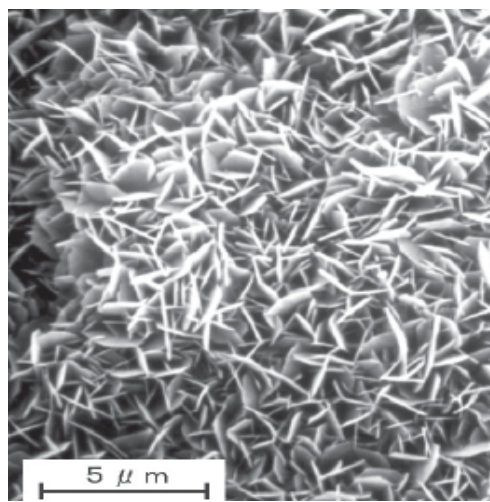


図 1-10 ALC パネルの電子顕微鏡観察による 11Å Tobermorite<sup>1-34)</sup>

以上のように、C.A.Menzel, 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に関わる研究成果をもとに、1960年代に竹本, 須藤らによって国内で総説されたオートクレーブ養生による高強度化理論<sup>1-8),1-9)</sup>により、これ以降、1971年頃には高強度コンクリート地中杭が製造されるようになり急激な普及<sup>1-10)</sup>を見せた。しかし、それ以降のオートクレーブ養生による研究は、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オートクレーブ養生と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。

近年では、超高層構造物の需要増加による地中杭の高強度化が進み、2006年には150N/mm<sup>2</sup>級の地中杭の開発<sup>1-35)</sup>に関する報告もなされている。しかし、現在においても約50年前に総説された高強度化理論をもとに、製造現場による経験的な知見や試行錯誤の中で製造しているのが現状である。

### 1.2.2 コンクリートの高強度化

コンクリートは、人間が生活する上での社会基盤構築の根底を支える重要な建設材料であり、古くから多くの研究が行われてきた。前述した1.2.1「オートクレーブ養生の発展」でも述べたように、オートクレーブ養生は、コンクリートの高強度化を目的とした促進養生の一つである。そもそもコンクリートの高強度化は、要求された圧縮強度を満足するだけでなく、構造物を長寿命化することで環境への負荷を低減することを可能としている。コンクリートの長寿命化には、塩害や凍害、中性化などコンクリートの劣化要因をできるだけ少ない高耐久なコンクリートを使用することが一つの手段となる。つまり、水和組織などの微細構造に着目すれば、超緻密化することで劣化要因の遮断を可能とするため、高強度化による長寿命化の手段も一つの方策である。そこで、コンクリートの高強度化の変遷や理論が、オートクレーブ養生による高強度化理論への要求にも関連する本研究に重要な役割を担うと考え、コンクリートの高強度化の歴史について、以下の通り既往の文献を調査した。

土木構造物に関連した高強度のコンクリートの出現は、1973年のPCトラス方式橋梁の現場打ちで $60\text{N/mm}^2$ 、プレキャスト部材では $80\text{N/mm}^2$ のコンクリート<sup>1-36)</sup>が使用されている。一方、建築構造物では1988年の建築基準法の改正により、国内の建築構造物は飛躍的に高層化し、1992年には45階建て建築物に $60\text{N/mm}^2$ のコンクリートが、1999年には $100\text{N/mm}^2$ のコンクリートによる構造物<sup>1-37),1-38)</sup>が出現している。さらに最近では $150\text{N/mm}^2$ を超える $200\text{N/mm}^2$ 級のコンクリートが実用化<sup>1-39),1-40)</sup>されている。高強度化の基礎的な研究は、セメント硬化体の最高強度を目指した研究が行われてきた。これら高強度化の研究は、低水セメント比や緻密化に着眼した実験からはじまっている。セメント硬化体高強度化の変遷は、1972年にBajza<sup>1-41)</sup>が乾燥セメントを加圧成型し養生する方法や、水セメント比を変えて加圧成型し養生した場合の圧縮強度を測定し、それらの空隙率から空隙を極限まで減らした場合の圧縮強度の推定を行っている。具体的な実験方法は、 $32\text{mm}\times 100\text{mm}$ のシリンダーに乾燥セメントとセメン

トペースト充填し，最高 $190\text{N/mm}^2$ の加圧成型を3分間行い，脱型した後に真空容器に30分間放置し，大気圧に戻しながら水を流入させ $20^\circ\text{C}$ で養生する方法である．供試体の最高強度は $160\text{N/mm}^2$ であり，空隙率は約20%であった．空隙率と圧縮強度の関係から，空隙率が0%の場合の圧縮強度は $218\text{N/mm}^2$ であると予想している(図1-11参照)．

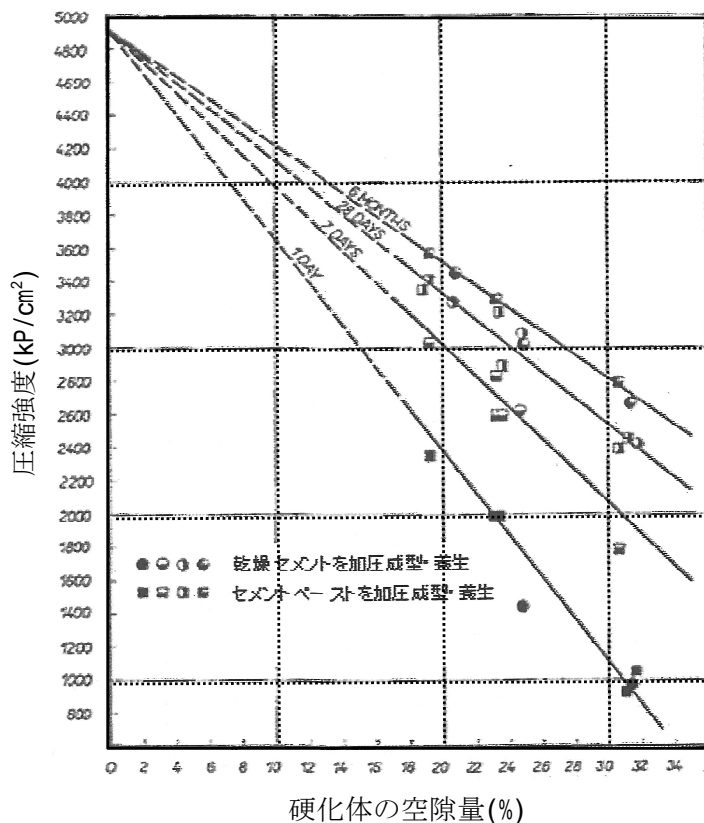


図 1-11 Bajza の最高圧縮強度の推定<sup>1-42)</sup>

一方，1972年Royら<sup>1-42)</sup>は，加圧成型に加えて更に加熱する方法で強度を向上させている．Royらの実験方法は，約130mm角の供試体を約 $350\text{N/mm}^2$ で加圧し， $150^\circ\text{C}$ のホットプレスを続け，次に真空容器に30分間放置し大気圧に戻しながら水を流入させ $20^\circ\text{C}$ で養生を行っている．28日養生後の圧縮強度は $510\text{N/mm}^2$ であり，水セメント比はわずか9.3%であった．さらに翌年の1973年にはBajzaと同様に，加熱温度を $250^\circ\text{C}$ に上げることにより， $650\text{N/mm}^2$ を超えるに至った<sup>1-43)</sup>．この時の空隙率は1.78%と記録されている．Royらもホットプレスをした場合のセメント硬化体の圧縮強度について、非常に少ない空隙

率での圧縮強度を対数近似しており，この推定によれば空隙率1%の圧縮強度は， $760\text{N/mm}^2$ としている(図1-12参照).

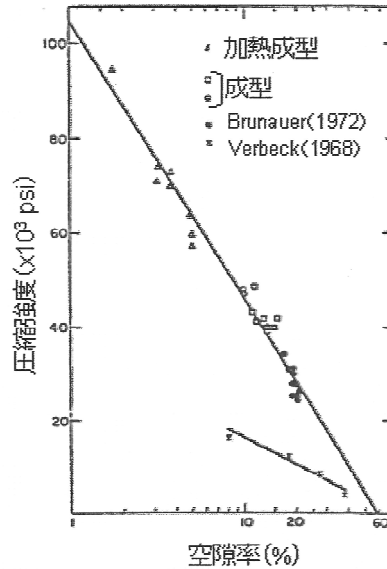


図 1-12 Roy の最高圧縮強度の推定<sup>1-43)</sup>

その後，セメント硬化体による超高強度化の報告は長年なされていなかったが，1992年にP.Luら<sup>1-44)</sup>が $800\text{N/mm}^2$ の圧縮強度を持つセメント硬化体の報告をしている．この報告によれば，1981年にBacheによって提唱された「超微粒子をセメントに加えることにより充填性が高まり，高強度化する」というDensified by Small Particles(DSP)理論<sup>1-45)</sup>を新たに使用し，減水剤と併用することでより効果的に高強度化することからとしている．P.Luらは，セメントにシリカフュームを添加したセメント硬化体を $420\text{N/mm}^2$ の加圧成型と $160^\circ\text{C}$ の加熱を同時に行うホットプレスを行って1時間行い，さらに $200^\circ\text{C}$ で24時間のオープン乾燥養生を行ったセメント硬化体の圧縮強度は， $804\text{N/mm}^2$ を記録した．今現在においてもホットプレス養生にDPS理論を導入し，高温養生を行うことによって実現したこの圧縮強度を上回る研究報告はなされていない．

1994年にRichardら<sup>1-46)</sup>は，粒径 $0.15\sim 0.4\text{mm}$ の細かな珪砂と平均粒径 $4\mu$ のけい石微粉末，シリカフューム，セメント，減水剤と長さ約 $3\text{mm}$ の金属繊維を使用し， $800\text{N/mm}^2$ に近い圧縮強度の供試体作製を実現している．全ての実験方法は明らかにされていないが，無加圧

で成型し、硬化後90°Cで48時間の蒸気養生を行い、400°Cの乾燥養生を行った場合の圧縮強度が520N/mm<sup>2</sup>、また、珪砂の代わりに鉄粉を加えた場合の圧縮強度は776N/mm<sup>2</sup>であったが、この結果は測定中に試験機の容量を超えてしまったためであり、最終的には800N/mm<sup>2</sup>に到達していたであろうと論文中で述べている。RichardらはDSP理論に基づき、超微粒子のシリカフェーム以外に、中間粒子としてけい石微粉末を使用して充填性を向上させ、靱性を付与するために金属繊維を使用している点で画期的であり、これらをReactive Powder Concrete(RPC)理論<sup>1-46)</sup>と称している。このような供試体の作製方法や超高強度化はあまり実用的ではないが、コンクリートの高強度化の可能性を熟慮する上で興味深く、図1-13に示すコンクリート高強度化の基礎的な研究となるセメント硬化体の最高強度を目指した研究は大変意義のある成果である。実際に、これまで述べてきた高強度化の研究をもとに課題であった流動性を向上させ自己充填を可能とした200N/mm<sup>2</sup>級の超高強度繊維補強コンクリートが実用化され今日に至っている<sup>1-47)</sup>。

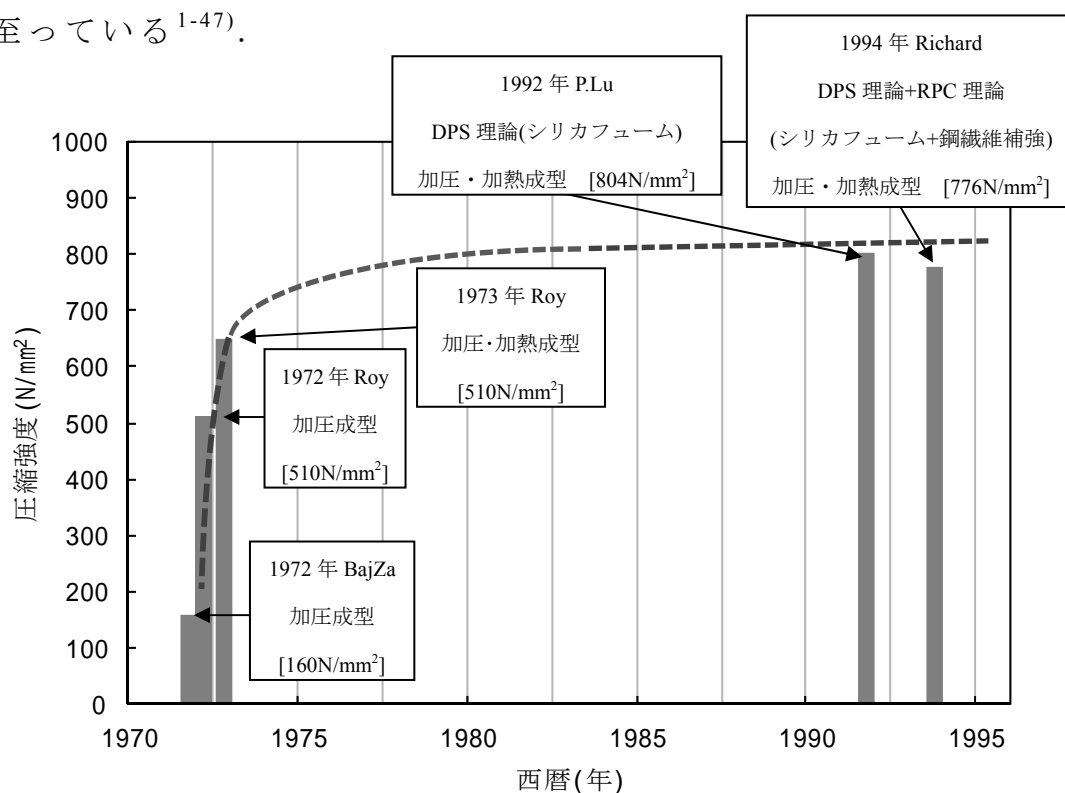


図 1-13 コンクリート高強度化の基礎的研究におけるセメント硬化体の最高強度を目指した研究の変遷と最高強度の推移



2002年にはこれらに関連した超高強度繊維補強コンクリートのみによる人道橋<sup>1-48)</sup>が開通され, PC橋梁や補修部材等多数の施工実績を残している<sup>1-49)</sup>.

### 1.3 研究の目的

本論文は、これまでに研究例のない地中杭をはじめとした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の要因の解明と現行の約180°Cのオートクレーブ養生温度の低温化の二つを目的としている。

高強度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、約50年前に総説されたオートクレーブ養生による高強度化理論が基となり、現在でもこの方法が用いられている。オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化は、オートクレーブ養生によって生成した11Å Tobermoriteが主な要因とされ、今日においても11Å Tobermoriteを多量に生成することが高強度化の必須条件とされている。

オートクレーブ養生に関する11Å Tobermoriteの生成とコンクリートの高強度発現に関する研究は、現在においても盛んに行われているが、その全てがALC (Autoclaved Lightweight aerated Concrete : 軽量気泡コンクリート)製品に関する研究報告であり、地中杭など高強度コンクリート二次製品を対象とした既往の研究は文献調査した結果皆無であった。そのため、現在の製造現場では、前述した約50年前の考え方をもとに、圧縮強度が当時よりも格段に上昇しているにもかかわらず、現場の経験論や試行錯誤によって対応しているのが現状である。

環境面においても、数十mにおよぶ地中杭のような製品を養生するためには非常に大型な養生槽を使用するため、オートクレーブ養生による養生条件約180°C-1MPaとするためには、膨大な化石燃料を消費量することが課題となっている。さらに、化石燃料の多量消費は、多くのCO<sub>2</sub>を排出することを意味するため、環境への負荷を低減する観点からも、新しい製造方法の提案は重要であり、急務でもある。

以上のことから、本研究は、オートクレーブ養生による高強度発現の要因の解明と従来の養生条件約180°C-1MPaのオートクレーブ養生の低温化に関して実験を行ったものである。なお、供試体にはモルタルを使用し、小型の実験用オートクレーブ養生装置による検討

を行った。

オートクレーブ養生では、セメントにシリカ質混和材の粉末を適当量混入して使用することが一般的である。そこでまず、シリカ質混和材となるケイ酸源の反応性に着目した検討により、オートクレーブ養生の低温化を試みた。

次に、オートクレーブ養生による製造工程には必要となる前置き養生時間ならびに水セメント比やケイ酸源の添加量などの配合条件に関わる検討を行い、提案する低温オートクレーブ養生による高強度コンクリート製造条件の最適化を行った。なお、これらの検討は、圧縮強度試験により強度の発現性を確認した。さらに種々のオートクレーブ養生の低温化に関する検討において、オートクレーブ養生による高強度の発現要因の解明に関する実験を行っている。具体的には、コンクリートの強度の発現性や生成する水和物と密接に関係する細孔空隙の測定や微細構造に関する検討である。ここで、微細構造の検討は、粉末X線回折により生成した水和物の確認ならびに走査型電子顕微鏡による水和物の形態観察を行い、生成水和物が強度発現性に及ぼす影響について検討を行った。

## 1.4 本論文の概要・構成

本論文は、全7章で構成されており、各章の要旨は以下の通りである。

第1章「緒論」では、本研究の背景と既往の研究を述べ、本研究の意義を明確にし、本研究の目的を述べている。また、本研究の概要と構成を示した。

第2章「けい石微粉末を用いたオートクレーブ養生による強度の発現性」では、オートクレーブ養生に必要なケイ酸源として「けい石微粉末」を混和したセメント硬化体を用いて、養生温度が180°Cのオートクレーブ養生と150°Cのオートクレーブ養生の場合における強度の発現性、および11Å Tobermoriteの生成に関する基礎的実験を行った。すなわち、オートクレーブ養生温度の30°Cの低温化が、ケイ酸源として「けい石微粉末」を用いた場合の圧縮強度に及ぼす影響を確認すること、ならびにオートクレーブ養生による高強度化には必須条件とされる11Å Tobermoriteの生成を確認することを目的としている。なお、30°Cの低温化は、オートクレーブ養生によって二次的に定まる飽和水蒸気圧が、従来の養生温度180°C時の1MPaに対して約半分の0.5MPaとなることからである。

得られた成果より、オートクレーブ養生温度の低温化には、従来の養生温度180°C以下の養生温度でも反応するケイ酸源の選定が必要であることを示した。また、粉末X線回折によるトバモライトの生成は認められなかったことから、その他のCaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系水和物にも着目した検討の必要性について述べ、本論文の目的であるオートクレーブ養生温度の低温化と高強度の発現要因の解明に関する実験の方向性を示した。

第3章「シリカフェーム混入プレミックス粉末を用いたオートクレーブ養生温度の低温化」では、第2章において「オートクレーブ養生温度が、従来の180°C以下の場合においても反応するケイ酸源選定の必要性」を示したことから、本章ではまず、ケイ酸源として「シリカフェーム」に着目し検討した。そのシリカフェームに着目した理由は、フィラー効果とポゾラン反応性が高く、セメントの水和反応で生成する水酸化カルシウムと反

応して強固な結晶体を生成するとの既往の知見から、オートクレーブ養生温度の低温化には、有効な材料となる可能性が高いと判断したためである。そこで、水セメント比およびケイ酸源の添加量という強度の発現要因の変動を排除するため、規定量のシリカフュームが予め混入されている「(公社)土木学会編超高強度繊維補強コンクリート設計・施工指針(案)」に準拠した既存のプレミックス粉末を用いたモルタルで基礎的実験を行った。

得られた成果より、オートクレーブ養生温度が150°Cの場合においても従来の養生温度180°Cの場合とほぼ同等の強度の発現性が認められ、シリカフュームの添加がオートクレーブ養生の低温化に有効となることを示した。さらに、高強度を得ることを目的として、オートクレーブ養生前に実施する養生温度20°Cで実施する前置き養生の養生時間、および第2章で検討したオートクレーブ養生温度150°C以下の低温度領域ならびにオートクレーブ養生時間に着目し検討を行った。

得られた結果より、オートクレーブ養生温度の低温化には、十分な前置き時間の確保が重要であること、ならびにオートクレーブ養生温度の低温化には150°Cの養生温度が必要であることを述べた。また、高強度化には必須条件とされる11Å Tobermoriteの存在が無くとも十分な高強度が得られる新たな知見について述べた。

第4章「シリカフュームを用いたオートクレーブ養生温度の低温化」では、水セメント比およびシリカフューム添加率といった配合条件に関する検討を行った。さらに、第3章で示した「低温化には十分な前置き養生時間が必要である」との知見が得られていることから前置き養生時間に関する検討を行った。さらにこの前置き養生時間については、実製造における前置き養生は2～5時間程度であり、配合条件によってはコンクリートがまだ固まっていないことから、既往の文献によれば硬化初期に高温履歴を受けるとセメント硬化体の強度増進に影響があるとの報告によることから、凝結時間に着目した検討を行った。これらの検討により、提案する低温オートクレーブ養生による高強度コンクリートの作製条件の最適化を図った。なお、検討にはモルタルを使用した。

得られた成果より、オートクレーブ養生の低温化を目的としたシリカフュームを混和したモルタルの最適な水セメント比およびシリカフュームの添加率と低温化に有効となる前置き養生時間を示し、実製造に適用するための最適な配合条件等の作製条件の最適化により、オートクレーブ養生温度を低温化した新しいオートクレーブ養生方法を提案した。また、粉末X線回折および走査型電子顕微鏡の形態観察、ならびに水銀圧入式ポロシメーターによる細孔空隙測定により、高強度化の主な要因はCSHの生成であるとの知見を示した。

第5章「オートクレーブ養生によるトバモライトの生成が高強度の発現に及ぼす影響」では、第3章で得られた「オートクレーブ養生による高強度化の主因はCSHの生成であり、11Å Tobermoriteの生成は必要ない」との知見に関して、11Å Tobermoriteの生成が高強度の発現性に及ぼす影響に着目した検討を行った。そこで、ここでの検討では、11Å Tobermoriteを強制的に生成させることを目的としたオートクレーブ養生の養生間が100時間、300時間の長時間のオートクレーブ養生を実施している。なお、用いた供試体は、第4章で示した提案した低温オートクレーブ養生方法で作製したモルタルを用いた。

得られた成果より、第1章「1.2既往の研究」で述べた約50年前に総説されたオートクレーブ養生によるコンクリート高強度の発現性理論とは異なる新たな知見を示した。

第6章「オートクレーブ養生の低温化による環境負荷低減効果」では、第4章で提案したオートクレーブ養生温度を低温化した新しいオートクレーブ養生方法の環境負荷低減効果の検証を行った。なお、検証には、実際の工場で使用されている実機のオートクレーブ養生装置を用いた。検討は、各オートクレーブ養生温度で実機を空運転し、ボイラーの燃料となるA重油の使用量から、環境省・経済産業省が提案している温室効果ガス排出量算定・報告マニュアルによる「エネルギー起源CO<sub>2</sub>算定の基礎式」を用いてCO<sub>2</sub>排出量を算出し行った。

得られた成果より、一般的なオートクレーブ養生温度に対して、養生

温度を低温化することで、CO<sub>2</sub>削減効果があることを示した。

第7章「総括」では、各章で行った実験検討により得られた成果を要約し、統括した。

なお、本論文の構成は、図1-14に示す通りである。

第1章	<b>緒論</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>・研究の背景と目的</li> <li>・既往の研究</li> <li>・本研究の実験方針と論文の概要・構成</li> </ul>	
第2章	<b>けい石微粉末を用いたオートクレーブ養生による強度の発現性</b>	
	けい石微粉末による検討	
第3章	<b>シリカフューム混入プレミックス粉末を用いたオートクレーブ養生温度の低温化</b>	
	シリカフューム混入プレミックス粉末による検討	
第4章	<b>シリカフュームを用いたオートクレーブ養生温度の低温化</b>	
	配合条件に関する検討	前置き養生時間に関する検討
第5章	<b>オートクレーブ養生によるトバモライトの生成が高強度の発現に及ぼす影響</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>・圧縮強度</li> <li>・細孔空隙測定</li> <li>・粉末X線回折試験</li> <li>・走査型電子顕微鏡による形態観察</li> <li>・EPMAによる水和物組成分析</li> </ul>	
第6章	<b>オートクレーブ養生温度の低温化による環境負荷低減効果</b>	
第7章	<b>総括</b>	

ケイ酸源の反応性

製造条件の最適化

トバモライトと強度発現

図 1-14 本論文の構成

## 参考文献[第1章]

- 1-1) 経済産業省大臣官房調査統計グループ：窯業・建材統計年報平成23年度-2011-, p.16, 経済産業省, 2012.
- 1-2) 経済産業省大臣官房調査統計グループ：窯業・建材統計年報平成24年度-2012-, p.17, 経済産業省, 2013.
- 1-3) 中山健志, 橋本真一：着工統計資料からみた超高層建築物の供給実態と市場に関する考察(住宅供給, 建築社会システム), 日本建築学会学術講演梗概集 F-1 都市計画, 建築経済・住宅問題 2011, pp.1405-1406, (社)日本建築学会, 2011.
- 1-4) COMMONS, Skyscrapercompare :  
<<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Skyscrapercompare.svg>>(2013/05/15 アクセス)
- 1-5) 中山健志, 橋本真一：超高層建築物の供給実態と市場について, 総研レポート, 第7号, pp.37-42, (財)建設物価調査会, 2012.
- 1-6) 小川慧：コンクリートパイル工場の見学, 地盤工学会誌, No.59, pp.40-41, (社)地盤工学会, 2011.
- 1-7) (社)日本コンクリート工学会：コンクリート便覧 第二版, p.258, 1996.
- 1-8) 竹本国博：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, (社)窯業協会, 1965.
- 1-9) 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.
- 1-10) 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, Vol.32, No.3, pp.64-65, (社)コンクリート工学協会, 1994.
- 1-11) 日本ヒューム(株)：コンクリートパイル総合カタログ, PHC パイル製造工程 2011.
- 1-12) (社)日本コンクリート工学会：コンクリート技術の要点'11, p.258, 2011.
- 1-13) 佐伯孝, 山口直久：大迫政浩道府県リサイクル認定製品の環境負荷の評価に関する研究－建設資材系製品を対象とした温室効果ガス排出削減効果－廃棄物資源循環学会論文誌, Vol.22, No.3, pp.167-177, (社)廃棄物資源循環学会, 2011.
- 1-14) (社)土木学会：コンクリート技術シリーズ 62 コンクリートの環境負荷評価



- (その 2), p.34-36, 2004.
- 1-15) (社)日本コンクリート工学会：コンクリートの環境テキスト(案), p.35, 2013.
- 1-16) 漆崎昇, 水野稔, 下田吉之, 酒井寛二：産業連関表を利用した建築業の環境負荷推定, 日本建築学会計画系論文集, Vol.549, pp.75-82, (社)日本建築学会, 2001.
- 1-17) (社)日本コンクリート工学会：コンクリートサステナビリティ宣言, <<http://www.jci-net.or.jp/j/jci/proposal/index.html>>, (2013/07/20 アクセス).
- 1-18) 環境省：気候変動に関する国際連合枠組条約, <<http://www.env.go.jp/earth/cop3/kaigi/jouyaku.html>>(2013/03/15 アクセス).
- 1-19) 環境省：世界の温室効果ガス排出量, 気候変動枠組条約・京都議定書, 世界のエネルギー起源 CO<sub>2</sub> 排出量(2010), <[http://www.env.go.jp/earth/cop/co2\\_emission\\_2010.pdf](http://www.env.go.jp/earth/cop/co2_emission_2010.pdf)>(2013/03/15 アクセス).
- 1-20) (財)日本建築センター：既製コンクリート杭の変遷, らびど, No.10, p.4-p.7, 2002.
- 1-21) Mortimer J. Adler(Author, Editor), Clifton Fadiman(Editor), Philip W.Goetz(Editor)：西洋世界の偉大な書籍第 2 版, 第 60 巻-ブリタニカ百科事典, コーポ, 1994.
- 1-22) R.J.Wig：TECHNOLOGIC PAPERS OF THE BUREAU OF STANDARDS, No.5, 1912.
- 1-23) C.A. Menzel：Strength and Volume Change of Steam-Cured Portland Cementmortar and concrete. Journal of the American Concrete Institute, No.31, pp.221-244, 1934.
- 1-24) H.F.W.Taylor：The Chemistry of Cement, I, II, London, 1964.
- 1-25) (財)日本規格協会：JIS ハンドブック 2012, 土木コンクリート製品, p.30, 2012.
- 1-26) (社)日本機械学会：1999 日本機械学会蒸気表, p.11, 1999.
- 1-27) H.F.W.Taylor：The Chemistry of Cement, I, p.215, London, 1964.
- 1-28) L.Heller, H.F.W.Taylor：Cristallographic Data for the Calcium Silicates, London, 1956.
- 1-29) H.F.W.Taylor：The Chemistry of Cement, I, p.167-232, p.417-432,

London, 1964.

- 1-30) J.Jambor : V-ISCC, Part -Session5, Written Discussion, Tokyo, 1968.
- 1-31) C.A.Menzel : Journal of the American Concrete Institute, No.31, pp.125-149, 1934.
- 1-32) P.I.Bozhenov, V.I.Kavalerova, V.S.Salnikova and G.F.Suvorova : Proc.Sympo sium on Chemistry of Cement, Washington1960, Vol. I , pp327-348, 1962.
- 1-33) ALC 協会 : 入門 ALC パネル改訂版, p.8, 2013.
- 1-34) (社)日本セラミックス : ALC(軽量気泡コンクリート), セラミックス, No.43, No.2, pp.127, 2008.
- 1-35) 菅一雅 : 遠心成型高強度コンクリートの長期物性に及ぼす養生方法の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.635-640, (社)日本コンクリート工学会, 2006.
- 1-36) 中根淳, 一之瀬賢一 : 超高強度コンクリートに関する最近の動向, 石膏と石灰, No.246, pp.302-308, 石膏石灰学会, 1993.
- 1-37) 並木哲, 沢井布兆, 黒羽健嗣, 原考文 :  $F_c1000\text{Kgf/cm}^2$  の高強度コンクリートを用いた超高層建築物の施工, (社)コンクリート工学, Vol.37, No.3, pp.35-38, (社)コンクリート工学協会, 1999.
- 1-38) 陣内浩, 黒羽健嗣, 並木哲, 黒岩秀介, 川端一三, 原考文, 稲津秀明, 後藤和正 : 設計基準強度  $100\text{N/mm}^2$  の高強度コンクリートを用いた超高層建築物の施工, 日本建築学会技術報告集, 第 9 号, pp.7-12, (社)日本建築学会, 1999.
- 1-39) 村上雄一, 片桐誠, 木村秀樹, 北風野歩, 菅野俊介, 上田宣人, 小幡一博 : 鋼材で補強した超々高強度コンクリートの圧縮特性に関する研究, 日本建築学会中国支部研究報告集, 第 26 巻, pp.163-164, (社)日本建築学会, 2003.
- 1-40) 北風野歩, 菅野俊介, 木村秀樹, 片桐誠:超々高強度コンクリートを用いた柱の圧縮特性に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.2, pp.847-852, (社)コンクリート工学, 2003.
- 1-41) A.Bajza : On the factors influencing the strength of cement compact, Cement and Concrete research, Vol.2, No.1, pp.67-68, 1972.
- 1-42) D.M.Roy, G.R.Gouda, A.Bobrowsky : Very high strength cement pastes prepared

- by hot pressing and other high pressure techniques, Cement and Concrete Research, Vol.2, No.3, pp.349-366, 1972.
- 1-43) D.M.Roy, G.R.Gouda : Porosity-strength relation in cementitious materials with very high strength, Journal of the American ceramic society, Vol.56, No.19, pp.549-551, 1973.
- 1-44) P.Lu, J.F.Young : Hot pressed DSP cement paste, Material Research Society Symposium Proceedings, No.245, pp.321-328, 1992.
- 1-45) H.H.Bache : Densified cement ultra-fine particle-based materials, CBL Rapport, NR.40, AALBORG PORTRAND, 1981.
- 1-46) P.Richard, M.H.Cheyrezy : Reactive powder concretes with high ductility and 200-800 MPa compressive strength, Metha, P.K(ed.), Concrete Technology: Past, Present and Future, SP144-24, pp.507-517, 1994.
- 1-47) (公社)土木学会 : コンクリートライブラリー113号 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案), 土木学会コンクリート委員会超高強度繊維補強コンクリート研究小委員会, 2004.
- 1-48) 武者浩透, 大熊光, 大竹明朗, 児玉明彦, 関文夫, 小林忠司 : 無機系複合材料を用いた酒田みらい橋の設計と施工, 橋梁と基礎, Vol.36, No.11, pp.1-10, (株)建設図書, 2002.
- 1-49) 太平洋セメント(株) : 超高強度繊維補強コンクリート, 施工事例 < [http://www.taiheiyo-cement.co.jp/service\\_product/ductal/case.html](http://www.taiheiyo-cement.co.jp/service_product/ductal/case.html) > (2013/07/29 アクセス).



## 第2章

# けい石微粉末を用いたオートクレーブ養生 による強度の発現性

## 2.1 概要

第1章では、本研究の背景と既往の研究を踏まえ、本研究の目的を述べた。具体的には、近年の超高層物の建設増加に伴い、構造物の基礎となる地中杭の需要が増加していること、そして地中杭をはじめとした高強度コンクリート二次製品の製造に用いられるオートクレーブ養生方法とその課題について述べた。さらに、オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化理論について既往の文献を調査し、現在の製造方法の基となっている約50年前に総説されたオートクレーブ養生による高強度化理論について取りまとめた。これらことから、本研究は、これまでに研究例のない地中杭をはじめとした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の発現要因の解明と現行の養生条件約180°C-1MPの高温高压によるオートクレーブ養生の低温化の二つを目的とする本研究課題の意義を明確に示した。

オートクレーブ養生は前章でも述べた通り歴史は古く、C.A.Menzel<sup>2-1)</sup>やH.F.W.Taylor<sup>2-2)</sup>らの研究成果を基に竹本ら<sup>2-3)2-4)</sup>によって約50年前に総説されたオートクレーブ養生による高強度化理論によるオートクレーブ養生を用いたコンクリートの高強度化は、11Å Tobermoriteの生成であることに起因し、この11Å Tobermoriteが多量に生成されるようにケイ酸源となるシリカ質材を混合することが一般的とされ、そして今現在においてもこの理論に基づいた180°C-1MPaのオートクレーブ養生条件が採用されている。

そこで本章は、オートクレーブ養生を低温化した場合でも従来のオートクレーブ養生と同等の高強度が得られる最適な材料選定を導くことに主眼を置いた基礎的な実験検討を行った。具体的には、ケイ酸源として汎用的な比表面積4000cm<sup>2</sup>/g程度の「けい石微粉末」を混和し、オートクレーブ養生が従来の養生条件180°Cの場合と30°C低温化した150°Cの場合の強度の発現性の比較と、オートクレーブ養生による高強度化には必須とされるTobermorite<sup>2-3)2-4)</sup>の生成確認に関する検討を行った。なお、従来の養生条件180°Cの比較対象として、30°C低温化した150°Cを選定した理由は、飽和水蒸気圧が180°Cの

1MPaに対して、約半分となる0.5MPaとなることからであり、オートクレーブ養生温度の低温化の一つの判断基準としてまずは150°Cで試みた。

## 2.2 実験方法

### (1) 使用材料および配合

本実験で用いたセメントは、太平洋セメント(株)社製の普通ポルトランドセメント(密度：3.16g/cm<sup>3</sup>，比表面積：3370cm<sup>2</sup>/g，SiO<sub>2</sub>：20.3%，CaO：64.3%)で、ケイ酸源となるシリカ質混和材には、比表面積3780cm<sup>2</sup>/gとなる汎用的なけい石微粉末(密度：2.66g/cm<sup>3</sup>，SiO<sub>2</sub>：94.2%，CaO：0.04%)を用いた。

配合は表2-1に示す通りで、水(W)とセメント(C)+けい石微粉末(Q)[C+Q=B]の割合W/Bを25%と一定にした。そして、けい石微粉末を添加した量が0～45%となるようにセメントの量を変化させた。つまり、セメントの質量に対する内割りで置換し、計6水準の配合でセメント硬化体を作製した。

表 2-1 セメント硬化体の配合

配合 No.	けい石 微粉末 置換率 (%)	水粉 体比 W/B (%)	水セメント比 W/C※ (%)	kg/m <sup>3</sup>		
				水 W	B	
					セメント C	けい石微粉末 Q
1	0	25	25.0 [4.0]	441	1765	0
2	15		29.4 [3.4]		1500	265
3	25		33.3 [3.0]		1324	441
4	35		38.5 [2.6]		1147	618
5	40		41.7 [2.4]		1059	706
6	45		45.5 [2.2]		971	794

※[ ]内数値はC/W

## (2) 供試体の作製方法

セメント硬化体の練混ぜ方法は、温度20°Cの恒温室内で、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」<sup>2-5)</sup>に準拠した5リットルのモルタルミキサーを用いて練混ぜを行った。練混ぜは、セメントとけい石微粉末を30秒間空練りした後、注水を開始した。次に、低速で60秒間練混ぜた後、30秒間練混ぜを休止し、ミキサーの内壁に練さじによるかき落としを行い、その後高速で90秒間練混ぜを行った。

練あがり後、図2-1に示すようにφ50×100mmの鋼製の円柱型枠に流し込み、1/2の高さ毎に数回程度突棒で突いた後、図2-2に示すテーブルバイブレータを用いて30～60秒間の締固めおよび脱泡を行った。締固めを行った後は、打設面をガラス板で蓋をして、濡れウェス、ビニールの順で覆い養生を開始した。



図 2-1 φ50mm×100mm 鋼製型枠



図 2-2 テーブルバイブレータ

## (3) 養生装置と養生方法

打設後の供試体は、まず前置き養生とよばれる脱型を目的とした常圧蒸気養生前に実施する養生を実施のことで、従来の製造工程では、常温(20°C)で2～5時間実施している。よって本章では、前置き養生として20°Cの恒温室内における湿空養生を4時間実施した。



次に、本実験で用いた養生装置を以下に示す。セメントペーストを練混ぜ、型枠に打設した後に前置き養生を実施し、その次に図2-3に示すエスペック(株)社製の小型環境試験機(型式：SU-221，温度範囲：-20°C～150°C)を用いて常圧蒸気養生を行った。この装置は温度可変のみ可能となるため、

なお、蒸気の供給は、図2-4に示す耐熱容器を用いて行った。具体的には、耐熱容器の下部に10mmの土台を置き、土台の上に設置した供試体が浸らないように高さを維持し、耐熱容器を密封加熱することで湿潤飽和状態を保った。



図 2-3 小型環境試験機



図 2-4 耐熱密閉容器



図 2-5 オートクレーブ養生装置

次に、オートクレーブ養生装置は、図2-5に示す小型オートクレーブ装置[(株)筑波丸東社製，型式：NU型，圧力容器式，耐圧1.5MPa，耐温度200°C]を用いて行った。なお，この装置は電気式で釜内部の温度を熱電対により測定し，温度制御はPID制御によって行った。

これらの装置を用いて本実験で検討した養生パターンを図2-6に示す。本実験では実製造工程に合わせて，練混ぜ成型直後の前置き養生は，養生条件20°C-3時間とした。次に，脱型を目的とした常圧蒸気養生は，小型環境試験機を用いて昇温および降温速度を20°C/hとした養生条件65°C-4時間とし，常圧蒸気養生終了後注水から24時間後に脱型を行った。そして，オートクレーブ養生は，昇温および降温速度を80°C/hとし，従来の養生条件180°C-1MPaとそれから30°C低温化した150°C-0.5MPaの2水準とした。養生時間は3時間とし，オートクレーブ養生後の供試体の圧縮強度を測定した。なお，常圧蒸気養生およびオートクレーブ養生の昇温速度ならびに養生時間は前置き養生と同様に，従来の実製造工程に準拠した。また，比較検討のため，養生条件65°C-4時間の常圧蒸気養生後(注水から24時間後)の圧縮強度も測定した。

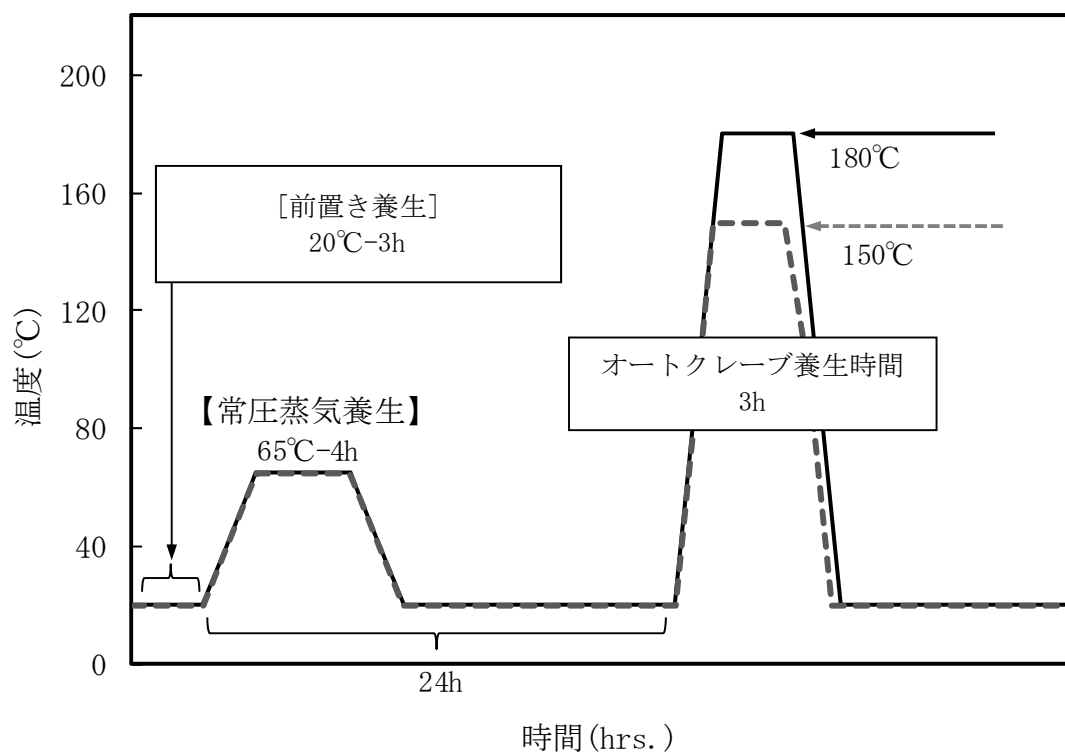


図 2-6 養生パターン

#### (4) 圧縮強度

圧縮強度試験は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方法」<sup>2-6)</sup>に準拠し，(株)島津製作所製の万能試験機(型式：UH-1000kN/最大載荷荷重1000kN)を用いて試験を行った．圧縮強度試験は，オートクレーブ養生後に行い，載荷速度は0.2N/mm<sup>2</sup>とした．

試験は，供試体の端面をダイヤモンド研磨機で平坦にしたものを使用し，圧縮強度は測定結果3点の平均値として求めた．

#### (5) 粉末X線回折

本実験における粉末X線回折は，オートクレーブ養生による11Å Tobermorite生成の確認を目的としており，CuK $\alpha$ 線により行った．使用した装置は，図2-7に示す(株)リガク社製の粉末X線回折装置(型式：MiniFlex II)である．測定条件は，管電圧40kV，管電流20mA，走査範囲は2 $\theta$ (5～60°)で走査速度2°/minとした．

粉末X線回折で得られる回折X線強度は，さまざまな方向をランダムに向いた単結晶からの回折の総和となり，既知の物質については入射角と回折強度がデータベース化されている．測定の対象となるのが，既往の研究で述べた通り，結晶性の11Å Tobermoriteである．11Å Tobermoriteの回折ピークは，7.8°(002面)と29.1°，30.1°(220面)



図 2-7 粉末 X 線回折装置

および50°(040面)に強いピークが認められるが、220面と040面はC3S(エーライト)やQuartz等と回折ピークが重なるため、図2-8に示す通り、11Å Tobermorite以外の生成水和物の回折ピークが現れない、回折角7.8°(002面)により11Å Tobermorite生成の有無を確認した。

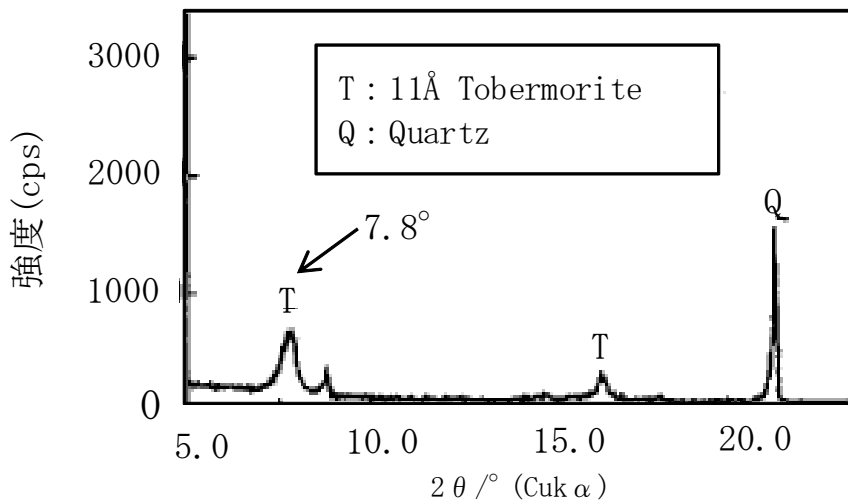


図 2-8 ALC パネルの粉末 X 線回折例<sup>2-9)</sup>

粉末X線回折に用いる試料は、均一で非常に細かい粉末状態である。そこで用いた試料は、作製したφ50×100mmの円柱供試体より、ダイヤモンドカッターを用いて3.0~5.0mmの細粒試料を切り出す。さらに粉末状態とするために、水和を停止し乾燥させる必要があるため、図2-9に示す(株)宝製作所社製の真空凍結乾燥機を用いて、図2-10に示す手順により乾燥を行った<sup>2-10)~2-12)</sup>。乾燥後の細粒試料は、めのう乳鉢により粉末化した。



図 2-9 真空凍結乾燥機<sup>2-10)</sup>

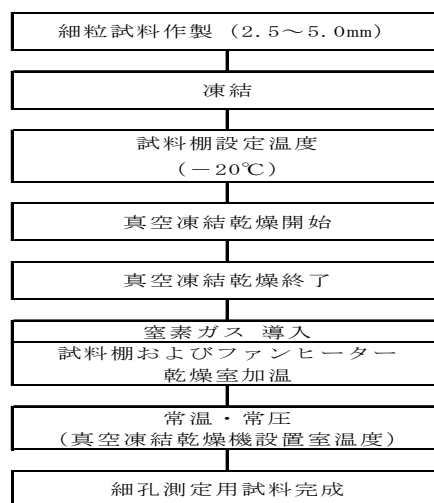


図 2-10 真空凍結乾燥手順<sup>2-11,2-12)</sup>

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 圧縮強度

#### (1) 圧縮強度とセメント水比

図2-11に各養生温度でオートクレーブ養生を実施したセメント硬化体の圧縮強度と水セメント比の関係を示す。その結果、従来の養生温度180°Cより30°C低温化した150°C、ならびに養生温度65°Cの場合、圧縮強度はセメント水比に比例してほぼ直線的に増加する一般的な傾向が認められた<sup>2-13)</sup>。これらの圧縮強度は、セメント水比が4.0の場合において、養生温度150°Cの場合で120N/mm<sup>2</sup>、養生温度65°Cの場合で73.3N/mm<sup>2</sup>と各養生温度の中で最も圧縮強度が高くなった。

次に、従来の養生温度180°Cの場合、セメント水比3.0付近までは、前述した養生温度150°Cと65°Cの場合と同様に圧縮強度は増加し、セメント水比3.0で148.0N/mm<sup>2</sup>と本実験範囲の中での最大圧縮強度を示した。しかし、セメント水比3.0以降の圧縮強度は低下し、セメント水比3.4の場合138.4N/mm<sup>2</sup>、セメント水比4.0の場合は91.4N/mm<sup>2</sup>まで圧縮強度が低下する結果となった。

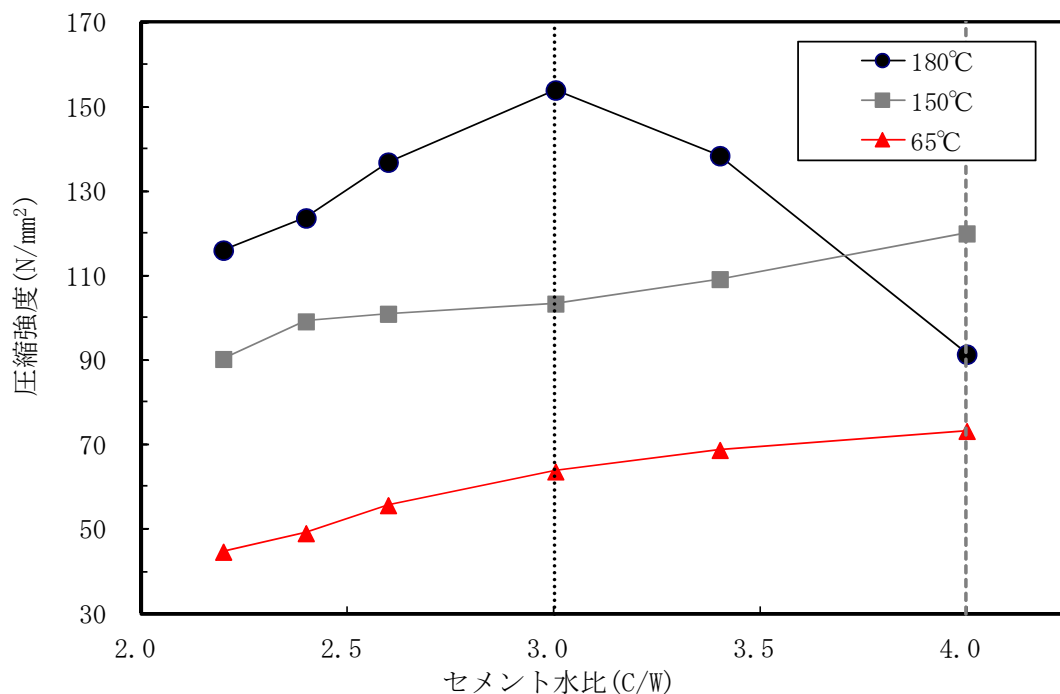


図 2-11 オートクレーブ養生温度の違いによる  
セメント水比と圧縮強度の関係

従来のオートクレーブ養生温度の180°C以下となる養生温度150°Cの場合や65°Cの常圧蒸気養生では，圧縮強度がセメント水比の増加によって直線的に増加し，セメント水比4.0でそれぞれ最大圧縮強度を示した．これに対し，従来の養生温度180°Cの場合はセメント水比3.0で最大圧縮強度を示したことから，ケイ酸源として比表面積3780cm<sup>2</sup>/gのけい石微粉末を用いた場合は，従来の180°Cのオートクレーブ養生では反応することを明らかにした．

しかし，図2-12に示すC.A.Menzel<sup>2-1)</sup>が行った普通ポルトランドセメントにけい石微粉末を混入したセメントペーストによる実験において，実験に用いた配合条件やけい石微粉末の種類等は，明らかにされていないが，水セメント比が30%でけい石微粉末を40%混和したセメントペーストの場合において，オートクレーブ養生温度が約180°Cで最大強度を示しており，P.I.Bozhenov<sup>2-14)</sup>らは200~225°Cの養生条件で最高強度を示したとしているが，養生温度約150°Cの場合においてもオートクレーブ養生による強度発現が認められる．

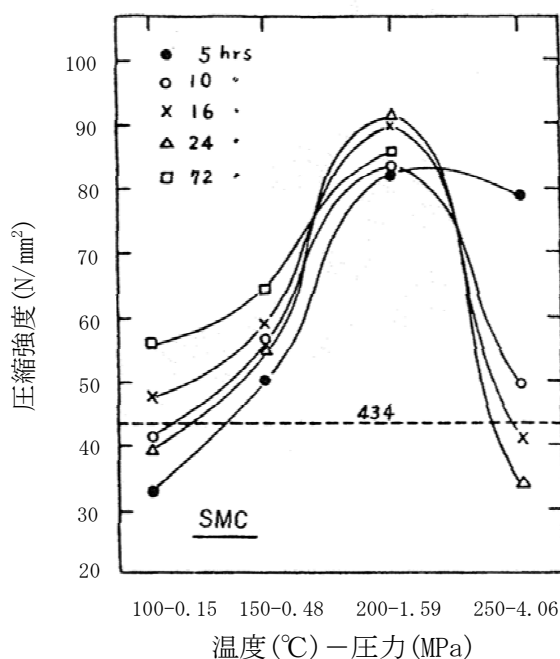


図 2-12 シリカ質材料混合セメントの養生条件と圧縮強度<sup>2-1)</sup>

本実験では，前述(1)使用材料および配合で述べた通り，けい石微粉末の添加量をセメントの内割り置換としてW/B=25%と一定として

いるため、C/Wが大きい程けい石微粉末の添加量は少なくなるが、単位水量が一定で単位セメント量は大きくなる。このことから、オートクレーブ養生温度が150°Cの場合は、オートクレーブ養生による反応が無かったのではなく、オートクレーブ養生の水熱反応による強度の発現性が、セメント水比による強度の発現性よりも小さいことを表している。さらに、従来のオートクレーブ養生温度180°Cの場合は、これと異なる挙動を示したことから、けい石微粉末を用いた場合、養生温度180°C以下の場合には反応しないことを示すものである。

以上のことは、従来の養生温度180°C以下の場合、比表面積4000cm<sup>2</sup>/g程度のけい石微粉末ではオートクレーブ養生による高強度の発現性は得られないことを示しており、オートクレーブ養生の低温化には、養生温度が低温の場合でも十分に反応する高活性なケイ酸源の選定の必要性を示すものである。

## (2) 圧縮強度とけい石微粉末の置換率

図2-13に圧縮強度とけい石微粉末置換率(W/B)の関係を示す。

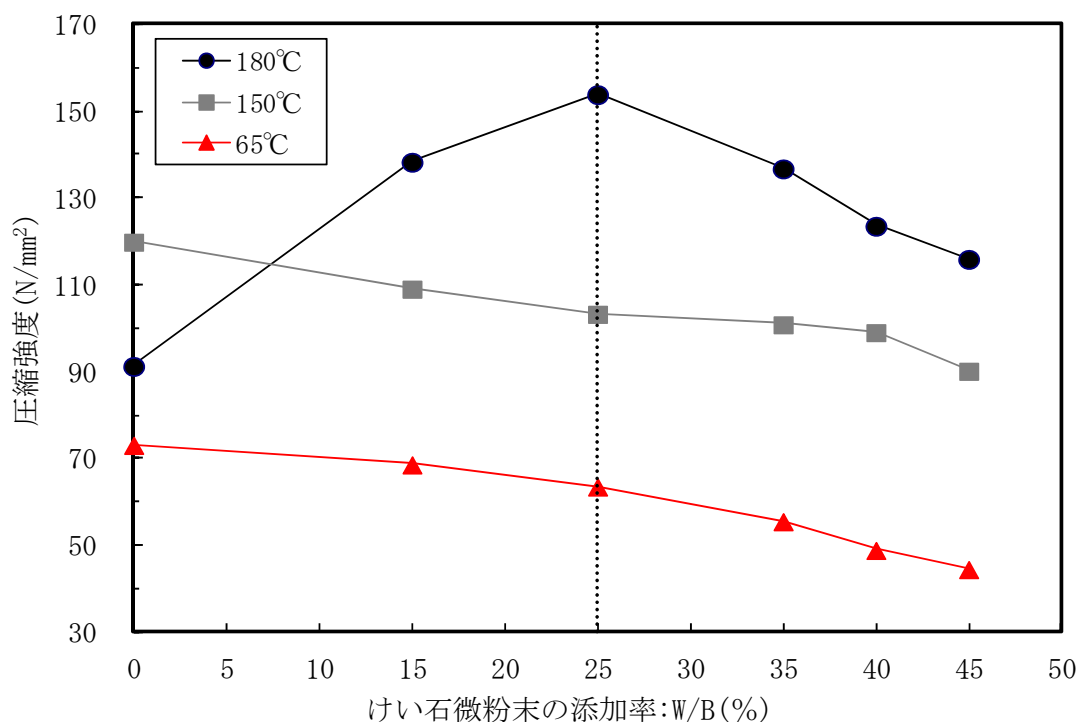


図 2-13 オートクレーブ養生温度の違いによる  
けい石微粉末置換率(W/B)と圧縮強度の関係

養生温度180°Cの場合、けい石微粉末のセメントとの置換率が0%から25%までは、ほぼ直線的に圧縮強度は増加している。しかし、それ以降の置換率では圧縮強度は低下した。この結果に対し、養生温度150°Cおよび65°Cの場合では、置換率増加に伴い圧縮強度は直線的に低下する結果となった。

これらの結果は、本実験で用いた配合におけるけい石微粉末の添加量が、単位セメント量の内割り置換としているため、けい石微粉末の添加量の増加に伴い単位セメント量が減少、つまりセメント水比が低下しているためと考えられる。しかし、前述(1)圧縮強度とセメント水比で述べた通り、従来の養生温度180°Cの場合、それ以下の養生温度150°Cや65°Cに対しては別の挙動を示し、けい石微粉末が25%で最大圧縮強度を示した。

このことは、オートクレーブ養生温度が従来の180°Cであれば、比表面積4000cm<sup>2</sup>/g程度のけい石微粉末を用いても、オートクレーブ養生による強度の発現性が得られる、つまりケイ酸源としての役割を果たしていることを示すものである。さらに、シリカ質混合材(けい石微粉末)の量が多い場合、バインダーの希釈効果により強度は低下する<sup>2-1)</sup>との既往の研究より、本実験条件においては、けい石微粉末置換率25%以上の場合は過剰添加による強度低下を起こしたものと推察した。以上は、(1)「圧縮強度」とセメント水比で述べた反応性の高いケイ酸源の選定の必要性に加え、その反応性を考慮したケイ酸源の添加量も考慮する必要性を示した。



### 2.3.2 粉末X線回折

図2-14に粉末X線回折の結果を示す．なお，図中に記する7.8°付近の線は，オートクレーブ養生による高強度化の要因とされている結晶性の水和物11Å Tobermoriteの回折ピークが現れる回折角である．

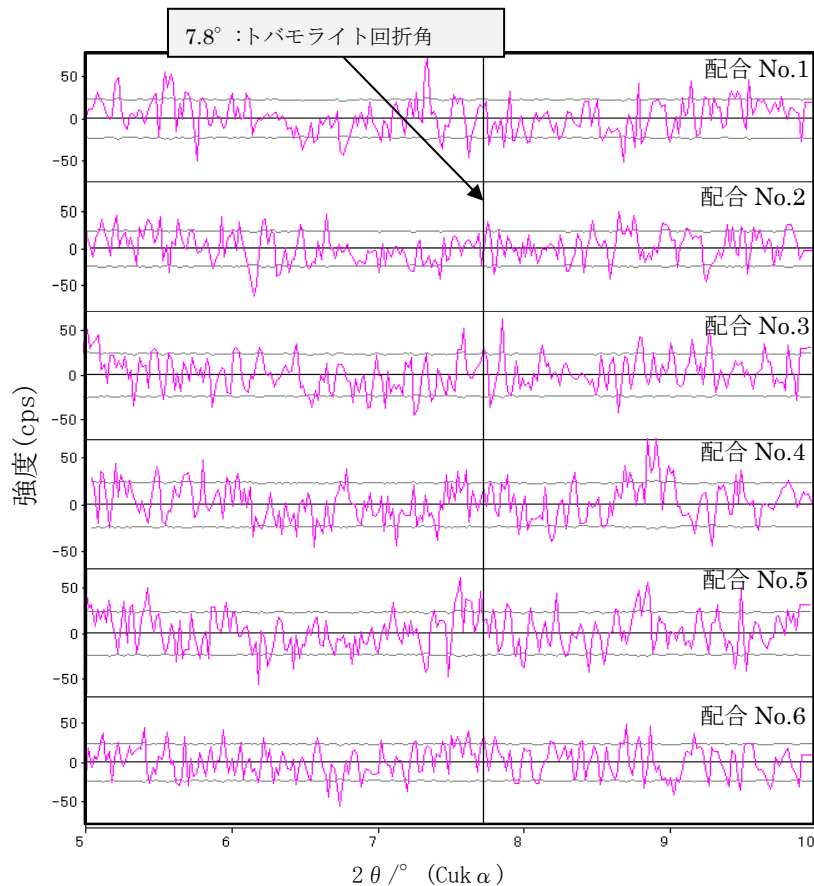


図 2-14 配合条件の違いによる粉末 X 線回折図  
(オートクレーブ養生温度 180°C の場合)

この結果によれば，どの水準においても回折角7.8°(002面)に回折ピークは認められなかった．2.3.1圧縮強度で示した結果では，従来の養生温度180°Cの場合において，けい石微粉末置換率25%でオートクレーブ養生による強度の発現性が認められている．このことは，けい石微粉末置換率25%の場合で，オートクレーブ養生による強度の発現要因となる11Å Tobermoriteの生成<sup>2-15)</sup>を意味するものと推察していたが，オートクレーブ養生と11Å Tobermorite生成による強度の発現性に関わる相関性は確認できなかった．本実験では，従来の養

生温度180°Cの場合で認められたオートクレーブ養生による強度の発現要因はわからなかったが、11Å Tobermoriteの生成こそが強度の発現要因とするJ.Jambor<sup>2-15)</sup>や竹本ら<sup>2-3) 2-4)</sup>の研究報告とは違う結果となった。これらのことから、結晶性の高い11Å Tobermoriteよりも強度の発現性は低いとされる低結晶のCSH等にも着目した更なる検討の必要性を示すものと考えた。

## 2.4 まとめ

本章では、ケイ酸源として汎用的な比表面積4000cm<sup>2</sup>/g程度のけい石微粉末を混合したセメント硬化体を用いて、オートクレーブ養生温度が従来の養生温度180°Cの場合と30°C低温化させた150°Cの場合の強度の発現の比較と、オートクレーブ養生による高強度化の必須条件とされている11Å Tobermoriteの生成確認を検証した。得られた知見は以下の通りである。

- 1) オートクレーブ養生温度が150°Cの場合および65°Cの常圧蒸気養生後の圧縮強度は、セメント水比に比例して増加したのみで、オートクレーブ養生による強度の発現性は認められなかった。
- 2) オートクレーブ養生温度が180°Cの場合、セメント水比3.0で本実験における最高強度を示したが、養生温度150°Cならびに65°Cのように、セメント水比に比例した圧縮強度の増加傾向とは違う挙動を示した。これは、オートクレーブ養生による強度の発現性を目的とした混合するケイ酸源として比表面積4000cm<sup>2</sup>/g程度のけい石微粉末を用いた場合、従来の養生条件180°Cが必要であることを明らかにした。つまり、オートクレーブ養生の低温化には、従来の養生条件180°C以下の養生温度でも反応する高活性なケイ酸源の選定の必要性を示すものである。
- 3) オートクレーブ養生温度が150°Cならびに65°Cの場合は、セメント置換によるけい石微粉末の添加量の増加、つまり単位セメント

量の減少により，圧縮強度は低下したが，従来の養生条件180°Cの場合，単位セメント量が減少しているのにも関わらず，けい石微粉末の置換率が25%で最大の圧縮強度を示した．このことから，オートクレーブ養生の低温化には，高活性なケイ酸源の選定に加え，ケイ酸源となる混和材の添加量も考慮する必要性を示した．

- 4) 本章の実験条件においては，オートクレーブ養生による高強度化の必須条件とされている11Å Tobermoriteの生成は確認できなかった．しかし，従来の養生条件180°Cの場合のけい石微粉末の置換率が25%の場合において，オートクレーブ養生による強度の発現性が認められたことから，11Å Tobermoriteよりも結晶性の低いCSH等の水和物にも着目した検討が必要である．

## 参考文献[第2章]

- 2-1) C.A.Menzel : Journal of the American Concrete Institute, No.31, pp.125-149, 1934.
- 2-2) H.F.W.Taylor : The Chemistry of Cement, I , II , London, 1964.
- 2-3) 竹本国博 : 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, (社)窯業協会, 1965.
- 2-4) 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.
- 2-5) (財)日本規格協会 : JISハンドブック2011, コンクリート製品, p.1443, 2011.
- 2-6) (公社)土木学会編 : 2010年制定コンクリート標準示方書[基準編]土木学会規  
準および関連基準 : p.287-288, 2010.
- 2-7) 松下文明, 青野義道, 柴田純夫, 濱幸雄 : 水蒸気吸着等温線による珪酸カ  
ルシウム水和物の細孔構造解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.28,  
No.1, pp.599-604, (社)コンクリート工学協会, 2006.
- 2-8) 稲垣順一, 岡本康男, 服部正明, 日比野剛 : 一般焼却灰の水熱剛性による  
無害化資源科学技術の開発(第2報), 三重県工業技術総合研究所研究報告,  
No.24, pp58-68, 2000.
- 2-9) 荒井康夫 : セメントの材料化学, p.141, 大日本図書(株), 1984.
- 2-10) 山口晋, 越川茂雄, 鵜澤正美, 伊藤義也 : セメント硬化体の水銀圧入式  
細孔測定における脱気条件に関する研究, セメント・コンクリート論文  
集, No.61, pp.136-141, (社)セメント協会, 2007.
- 2-11) 伊藤義也, 越川茂雄, 鵜澤正美, 山口晋 : セメント硬化体中のエトリン  
ガイトを変質させない条件によるフリーズドライとそれによる細孔径分  
布, 材料, Vol.59, No.2, pp.131-136, (社)日本材料学会, 2010.
- 2-12) 伊藤義也, 越川茂雄, 鵜澤正美, 山口晋, エトリンガイトを含むセメン  
ト硬化体の機器分析における前処理条件, セメント・コンクリート論文  
集, No.63, pp.85-90, (社)セメント協会, 2010.
- 2-13) 村田二郎 : コンクリート技術100講, p.126, (株)山海堂, 1990.
- 2-14) P.I.Bozhenov, V.I.Kavalerova, V.S.Salnikova and G.F.Suvorova : Proc.Syamposium  
on Chemistry of Cement, Washington1960, Vol. I , pp327-348, 1962.
- 2-15) J.Jambe, proceedings conference of pore structure and properties of materials,

Vo.11-2, D75-D96, 1973.



### 第3章

## シリカフェーム混入プレミックス粉末を用いた オートクレーブ養生温度の低温化

### 3.1 概要

第2章では、ケイ酸源として比表面積 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度のけい石微粉末を混合したセメント硬化体を用いて、オートクレーブ養生が従来の養生温度 $180^\circ\text{C}$ の場合と $30^\circ\text{C}$ 低温化させた養生温度 $150^\circ\text{C}$ の場合の圧縮強度の比較と、オートクレーブ養生による高強度化の必須条件とされている $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成を検証した。その結果、けい石微粉末を用いた場合、オートクレーブ養生が従来の養生温度 $180^\circ\text{C}$ の場合では反応するが、それ以下の養生温度 $150^\circ\text{C}$ では反応しないことを示した。さらに、養生温度 $180^\circ\text{C}$ の場合においてもけい石微粉末の過剰添加は、圧縮強度が低下することを示した。これらのことから、オートクレーブ養生の低温化には「従来の養生温度 $180^\circ\text{C}$ 以下でも反応する高活性なケイ酸源の選定、およびケイ酸源の添加量の検討が必要である」ことを明らかにした。なお、従来の養生温度 $180^\circ\text{C}$ の場合において、オートクレーブ養生による強度の発現性が認められたにも関わらず、オートクレーブ養生による高強度化の必須条件とされている $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成は確認できていない。

本章は、オートクレーブ養生が従来の養生温度 $180^\circ\text{C}$ 以下でも反応するケイ酸源の選定を目的として、高活性なシリカ質混和材であるシリカフェームが予め混合されている「シリカフェーム混入プレミックス粉末」を用いた実験を行った。このシリカフェーム混入プレミックス粉末は、低熱ポルトランドセメントとシリカフェーム、けい石微粉末、けい砂が予め規定量混合された既存のプレミックス粉末である。このプレミックス粉末は「(公社)土木学会編 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案)<sup>3-1)</sup>」に準拠した標準材料であり、その標準配合についても土木学会編指針(案)に規定されている。なお、各種材料の物性値の詳細は公開されておらず、プレミックス粉末を構成する主な材料の構成範囲<sup>3-2)</sup>が示されているのみである。

このプレミックス粉末を用いた理由は、水セメント比やケイ酸源の添加量など、オートクレーブ養生による強度の発現以外の要因に左右されず、シリカフェームのケイ酸源としての反応だけに着目す



るためである。なお、高活性なケイ酸源としてシリカフュームを選定した理由は以下の通りである。

シリカフュームは、二酸化ケイ素の超微粒子として近年では高強度コンクリートの施工性や強度発現性の改善における効果的な材料として一般的に認識されている。シリカフュームは、電気炉によるフェロシリコンや電融ジルコニア、金属シリコンの精錬過程で生じる副産物であり、工場煙突より廃棄される産業廃棄物であった。しかし、1940年代から北欧でその回収技術と再利用の研究がはじまり、1970年代には現在普及されている形式が出来あがった。

シリカフュームは、原料となる $\text{SiO}_2$ を主な成分とするけい石が、電気炉内において炭素により還元されることによってSiが生成され、この課程で中間物質のSiOガスが空気中の酸素と再度結び付き $\text{SiO}_2$ に再酸化される。この酸化が、反応炉内の $2000^\circ\text{C}$ 以上の高温から一気に冷却されながら起こるため、シリカフュームは超微粒子の球体で、非晶質の状態とならしている。シリカフュームの球体微粒子は、 $45\mu\text{m}$ 程度のセメント粒子に対して、約100分の1以下となる $0.5\mu\text{m}$ 以下の超微粒子であり、セメントや骨材の隙間に配置され粒子間を充填するフィラー効果を発揮し、ポゾラン反応性が高くセメントの水和反応で生成する水酸化カルシウムと反応して強固な結晶体を生成し、著しい強度増加が生じる。また、強固な球体がセメント中でベアリング作用として働き、水セメント比は20%程度まで下げることにも強度向上に貢献している<sup>3-3)-3-6)</sup>。

これらシリカフュームの特徴により、コンクリートの性能向上に大きく寄与する材料として高く評価され、多くの研究報告<sup>3-7),3-8)</sup>がなされている。以上の特徴を有することから、比表面積 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度のけい石微粉では反応しなかった、従来の養生温度 $180^\circ\text{C}$ 以下のオートクレーブ養生においても反応する材料となると考え検討を試みた。

## 3.2 シリカフェーム混入プレミックス粉末を用いたオートクレーブ養生による強度の発現性とケイ酸源としての反応性

### 3.2.1 実験の目的および概要

3.2「シリカフェーム混入プレミックス粉末を用いたオートクレーブ養生による強度の発現性とケイ酸源としての反応性」の実験では、オートクレーブ養生が従来の180°C以下の養生温度の場合においても反応するケイ酸源となるシリカ質混和材の選定を目的として、シリカフェームのケイ酸源の反応性に着目し検討した。

具体的には、3.1「概要」で述べたシリカフェーム混入プレミックス粉末を用いて作製したモルタルを使用し、オートクレーブ養生が従来の養生温度180°Cの場合と30°C低温化した養生温度150°Cの場合の圧縮強度の比較と、オートクレーブ養生による高強度化には必須条件となる11Å Tobermorite<sup>3-9),3-10)</sup>の生成確認を行った。これらの検討は、圧縮強度試験および粉末X線回折により行った。なお、養生方法は第2章と同様で、オートクレーブ養生を含む、前置き養生、常圧蒸気養生の各養生条件は、実製造条件に準拠した。

### 3.2.2 実験方法

#### (1) 使用材料および配合

本実験で使用した材料は、「(公社)土木学会編 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案)<sup>3-1)</sup>」に準拠した材料となる太平洋セメント社製のプレミックス粉末を使用した。このプレミックス粉末を用いた理由は3.1「概要」で述べた通りである。このプレミックス粉末は、低熱ポルトランドセメント、シリカフェーム、けい石微粉末、けい砂で構成されており、予め規定された量で混合されたものである。なお、各種材料の物性値は公開されておらず、その構成範囲<sup>3-2)</sup>が示されているのみである。

同様に、配合についても同(公社)土木学会編指針(案)<sup>3-1)</sup>に準拠した標準配合による検討を行った。その配合は、表3-1に示す通りである。

表 3-1 モルタルの配合<sup>3-1)</sup>

単位体積重量(kg/m <sup>3</sup> )			
水	プレミックス粉体	けい砂	高性能減水剤
180*	2254	53	22

※高性能減水剤を含む

なお、本実験のモルタルは、鋼繊維の影響を排除するために同材料を混入しないで、その相当量のけい砂を置換している鋼繊維無混入のモルタルとした。なお、用いた減水剤は、プレミックス粉末専用の太平洋セメント(株)社製の高性能減水剤である。

## (2) 供試体の作製方法

モルタルミキサー練混ぜ方法は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」<sup>3-11)</sup>に準拠し20°Cの恒温室で行った。容量5リットルの低速および高速の切り替えが可能なモルタルミキサーを使用し、低速2分、高速3分間行った。型枠は、φ50mm×100mmの円柱鋼製型枠を使用し、打設は図3-1に示すようにエントラップトエアをできるだけ巻き込まないように連続的に打込みをした。

打設終了後の締固めは、図3-2に示す通り、テーブルバイブレーターで30秒間振動を加えた。締固めを行った後は、図3-3に示すように打設面をガラス板で蓋をして、濡れウェス、ビニールの順で覆い養生を開始した。



図 3-1 打設状況



図 3-2 振動締固め状況



図 3-3 前置き養生前

### (3) 養生装置と養生方法

本実験で用いた養生装置は、図3-4～図3-6に示す常圧蒸気養生装置ならびにオートクレーブ養生装置である。

常圧蒸気養生は、図3-4に示すエスペック(株)社製の小型環境試験機(型式：SU-221，温度範囲：-20°C～150°C)を使用した。なお，蒸気の供給は，図3-5に示す耐熱容器に純水を浸し，密封加熱することで湿潤飽和状態を保った。

オートクレーブ養生装置は，図3-6に示す小型オートクレーブ養生装置[(株)筑波丸東社製，型式：NU型，圧力容器式，耐圧1.5MPa，耐温度200°C]を用いて行った。なお，この装置の温度制御はPID制御である。



図 3-4 小型環境試験機



図 3-5 耐熱密閉容器



図 3-6 オートクレーブ養生装置

これらの装置を用いて本実験で用いた養生パターンを図3-7に示す。この養生パターンは第2章のけい石微粉末を用いた検討と同様で、実製造工程<sup>3-12)</sup>に準拠した。練混ぜ成型直後の前置き養生は、養生条件20°C-3時間、脱型を目的とした常圧蒸気養生は、昇温および降温速度を20°C/hとした養生条件65°C-4時間とした。なお、脱型は常圧蒸気養生終了後注水から24時間後に行った。脱型後に実施するオートクレーブ養生は、昇温および降温速度は80°C/hで従来の養生温度180°Cと150°Cの2水準で養生時間は3時間とした。

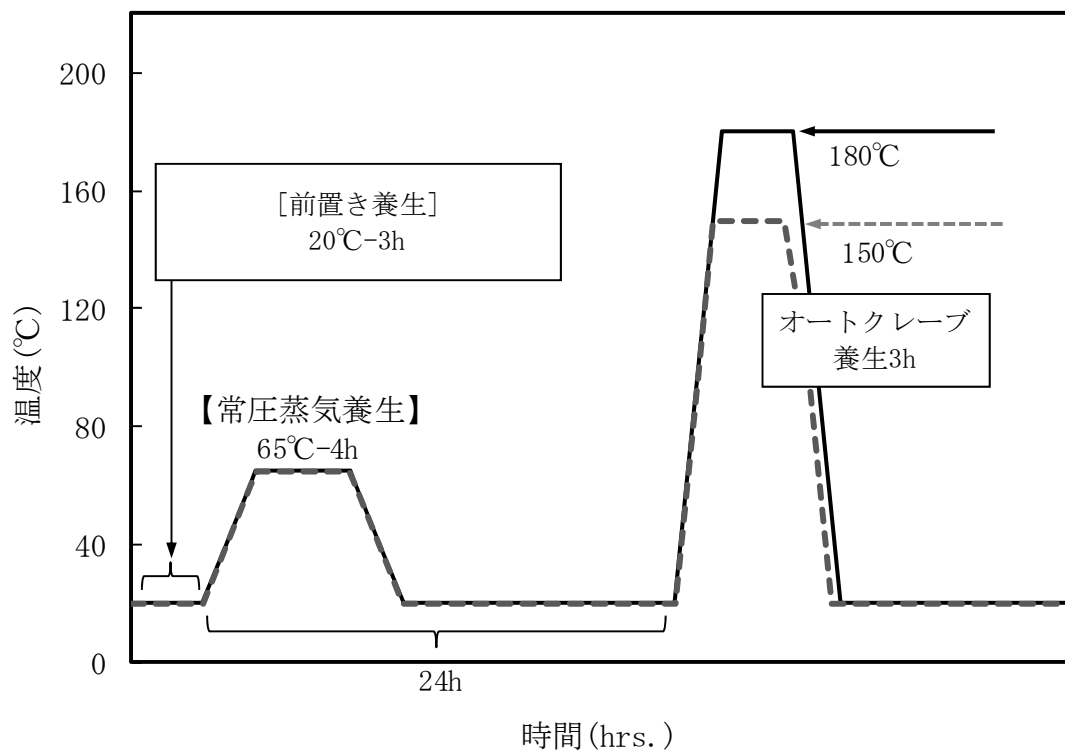


図 3-7 養生パターン

#### (4) 圧縮強度

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」<sup>3-13)</sup>に準拠し、(株)島津製作所社製の万能試験機(型式:UH-1000kN/最大載荷荷重1000kN)を使用した。圧縮強度試験は、オートクレーブ養生後に行い、載荷速度は0.2N/mm<sup>2</sup>とした。試験は、供試体の端面をダイヤモンド研磨機で平坦にしたものを使用し、圧縮強度は測定結果6点の平均値として求めた。

### (5) 粉末X線回折

オートクレーブ養生の高強度の発現要因とされる11Å Tobermoriteの生成確認は、粉末X線回折によるCuK $\alpha$ 線により行った。使用装置は、(株)リガク社製の粉末X線回折装置(型式：MiniFlex II)を使用した。測定条件は、管電圧40kv、管電流20mA、走査範囲2 $\theta$ (5~60°)、走査速度は2°/minとした。

測定対象水和物は、結晶性の11Å Tobermoriteであるため、他の生成水和物の回折ピークと重ならない11Å Tobermoriteの第1ピークが現れる回折角7.8°(002面)<sup>3-14)</sup>の回折ピークにより、生成の有無を確認した。

## 3.2.3 実験結果および考察

### 3.2.3.1 圧縮強度

シリカフェーム混入プレミックス粉末を用いて作製したモルタルの圧縮強度の試験結果を図3-8に示す。その結果、従来の養生温度180°Cの場合は213.3N/mm<sup>2</sup>、150°Cの場合は198.9N/mm<sup>2</sup>となった。第2章の「けい石微粉末を用いたオートクレーブ養生による強度の発現性」の検討においては、オートクレーブ養生によって強度発現性が得られた

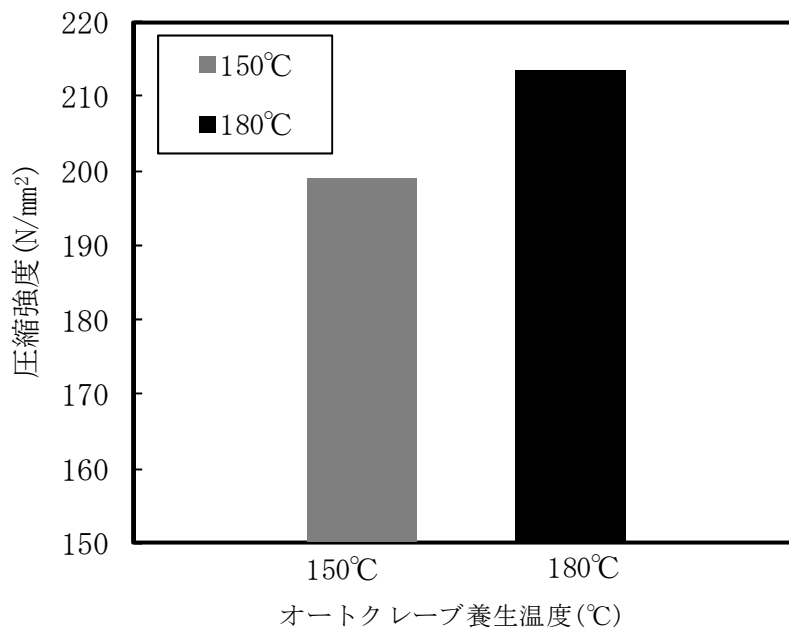


図3-8 オートクレーブ養生温度の違いによる圧縮強度試験結果

けい石微粉末の置換率が25%の場合で、従来の養生温度180°Cの圧縮強度に対する150°Cの場合の相対圧縮強度は約67%程度であった。これに対し、シリカフェーム混入プレミックス粉末を用いた本検討結果においては、従来の養生温度180°Cの圧縮強度に対する150°Cの場合の相対圧縮強度は約90%であり、養生温度180°C、150°Cの場合において、ほぼ同等の圧縮強度が得られた。

このことは、プレミックス粉末に混入されているシリカフェームが、オートクレーブ養生の低温化には有効となることを示しており、従来の養生温度180°C以下となる150°Cの場合においても、ケイ酸源として十分に反応することを明らかにした。

### 3.2.3.2 粉末X線回折

粉末X線回折の結果を図3-9に示す。なお、図中に記する7.8°付近の線は、オートクレーブ養生による高強度化の要因とされている結晶性の水和物11Å Tobermoriteの回折ピークが現れる回折角である<sup>3-14</sup>。

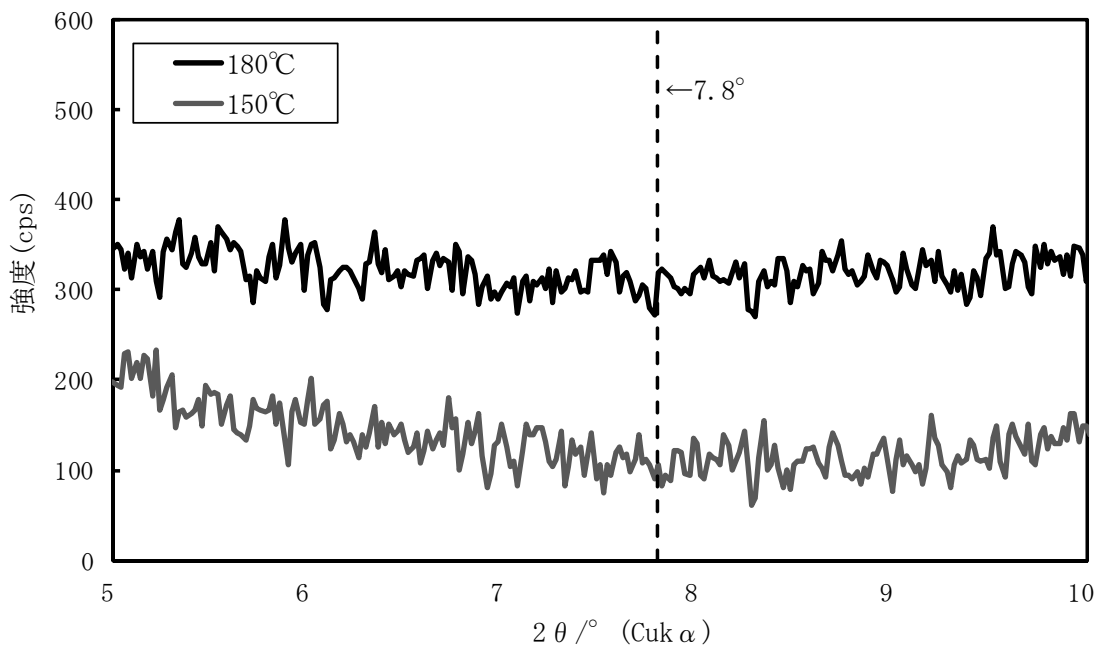


図3-9 オートクレーブ養生温度の違いによる粉末X線回折図

この結果によれば,従来の養生温度180°Cと150°Cの両場合とも,回折角7.8°(002面)に回折ピークは認められなかった. 3.2.3.1「圧縮強度」においてオートクレーブ養生による強度の発現性が認められたが,その発現要因となる11Å Tobermoriteの生成<sup>3-9),3-10)</sup>は認められず,11Å Tobermorite生成による高強度の発現性に関わる相関性は確認できなかった.



### 3.3 前置き養生時間の違いがオートクレーブ養生による強度の発現性と細孔空隙ならびに微細構造に及ぼす影響

#### 3.3.1 実験の目的および概要

3.2「シリカフェーム混入プレミックス粉末を用いたオートクレーブ養生による強度の発現性とケイ酸源としての反応性」の実験では、高活性なケイ酸源の選定を目的として、シリカフェームのケイ酸源の反応性に着目し検討を行った。その結果、従来の養生温度180°Cの圧縮強度に対する150°Cの場合の相対圧縮強度は約90%であり、ほぼ同等の強度発現性が認められ、シリカフェームの有効性を示した。

本実験では、従来の養生温度180°Cと同等の圧縮強度が得られる、つまり養生温度を低温化しても従来の養生温度180°Cに対する相対圧縮強度が90%以上とすることを目的として、オートクレーブ養生前に実施する前置き養生の養生時間に着目し検討を行った。なお、前置き養生時間に着眼した理由は、実製造では前置き養生を2～5時間行っているが、配合条件によってはコンクリートがまだ固まっていないこともあり、既往の文献によれば「硬化初期に高温履歴を受けるとセメント硬化体の強度増加に影響がある」との報告<sup>3-15)</sup>によることからである。そこで、前置き養生時間は、型枠へ打設直後を0時間とし、そして実製造に準拠した3時間、さらに18時間および長時間の72時間の4水準の検討を行った。強度の発現性の確認は、各前置き養生時間後に従来のオートクレーブ養生温度180°Cおよび養生温度150°Cの2水準で養生時間を3時間実施した後に行った圧縮強度試験により確認した。なお、本実験では力学的特性に関する検討として、静弾性係数の測定も試みた。

オートクレーブ養生による強度の発現要因に関する検討では、3.2.3.2「粉末X線回折」によって11Å Tobermoriteの生成が認められなかったことから、水銀圧入式ポロシメーターによる細孔空隙の測定、および粉末X線回折と走査型電子顕微鏡を使用した水和物の形態観察による微細構造の検討も試みた。

### 3.3.2 実験方法

#### (1) 使用材料および配合

使用したシリカフェーム混入プレミックス粉末は、前述3.2.2「(1) 使用材料および配合」で述べた太平洋セメント(株)社製のプレミックス粉末と同一ロットで製造されたもので、「(公社)土木学会編 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案)<sup>3-1)</sup>」に準拠したものをを用いた。

本実験においても、鋼繊維の影響を排除するために同材料を混入しないで、その相当量のけい砂を置換している鋼繊維無混入のモルタルとし、プレミックス粉末専用の太平洋セメント(株)社製の高性能減水剤を使用した。なお、配合条件も同(公社)土木学会編指針(案)に準拠した表3-2に示す通りとした。

表 3-2 モルタルの配合<sup>3-1)</sup>

単位体積重量(kg/m <sup>3</sup> )			
水	プレミックス粉体	けい砂	高性能減水剤
180*	2254	53	22

※高性能減水剤を含む

#### (2) 供試体の作製方法

モルタルミキサー練混ぜ方法は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」<sup>3-11)</sup>に準拠し20°Cの恒温室で行った。容量5リットルの低速および高速の切り替えが可能なモルタルミキサーを使用し、低速2分、高速3分間行った。型枠はφ50mm×100mmの鋼製円柱型枠を使用し、エントラップトエアをできるだけ巻き込まないように連続的に打込みをした。

打設終了後の締固めは、テーブルバイブレーターで30秒間振動を加えた。締固めを行った後は、打設面をガラス板で蓋をして、濡れウエス、ビニールの順で覆い養生を開始した。

### (3) 養生装置と養生方法

使用した常圧蒸気養生装置は，エスペック(株)社製の小型環境試験機(型式：SU-221，温度範囲：-20°C~150°C)で，蒸気の供給は，耐熱容器に純水を浸し，密封加熱することで湿潤飽和状態を保った．次に，オートクレーブ養生装置は，小型オートクレーブ装置[(株)筑波丸東社製，型式：NU型，圧力容器式，耐圧1.5MPa，耐温度200°C]を用いた．

これらの装置を使用して本実験で用いた養生パターンを図3-10に示す．練混ぜ後に行う前置き養生は，養生温度20°C一定で，養生時間は型枠へ打設直後を0時間とし，実製造に準拠した3時間，さらに18時間，72時間の4水準で検討を行った．各前置き養生時間後，脱型を目的とした常圧蒸気養生はエスペック(株)社製の小型環境試験機(型式：SU-221，温度範囲：-20°C~150°C)を用いて昇温および降温速度を20°C/hとした養生条件65°C-4時間とし，常圧蒸気養生終了後注水から24時間後に脱型を行った．オートクレーブ養生は，昇温および降温速度は80°C/hで従来の養生温度180°Cと150°Cの2水準で，養生時間は3時間とした．

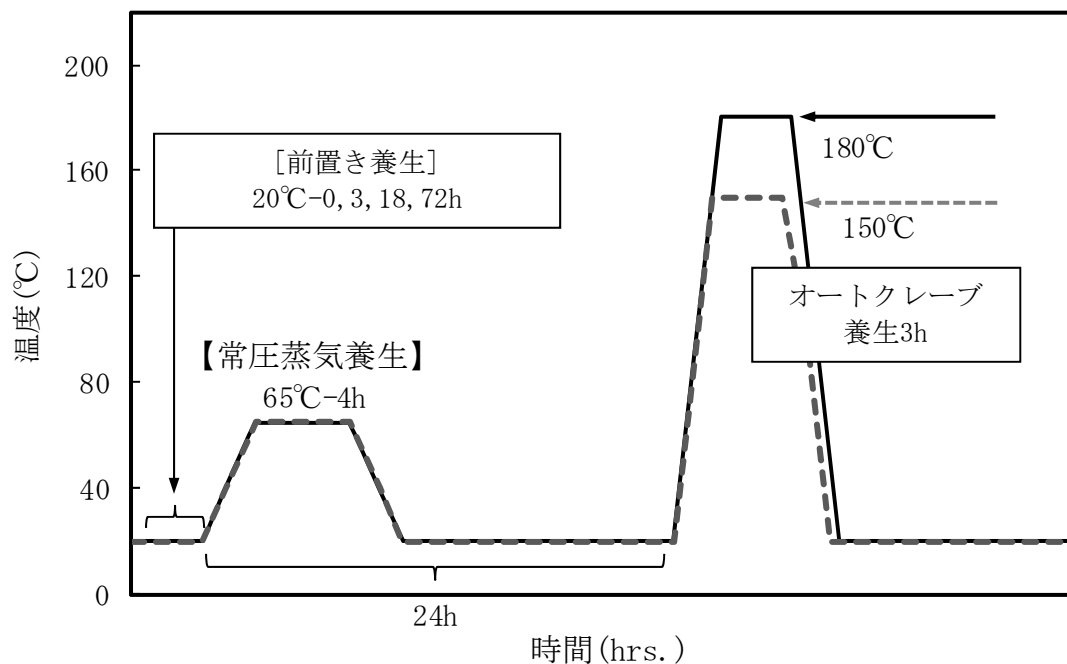


図 3-10 養生パターン

#### (4) 圧縮強度と静弾性係数

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」<sup>3-11)</sup>に準拠し、(株)島津製作所社製の万能試験機(型式：UH-1000kN/最大載荷荷重1000kN)を使用した。圧縮強度試験は、オートクレーブ養生後に行い、載荷速度は $0.2\text{N}/\text{mm}^2$ とした。試験は、供試体の端面をダイヤモンド研磨機で平坦にしたものを使用し、圧縮強度は測定結果6点の平均値として求めた。

静弾性係数の測定は、(株)東京測器研究所社製の長さ30mmのひずみゲージ(PFL-30-11)を用いて、図3-11に示す通り縦方向の対象面に2枚貼り付け、JIS A 1149「コンクリートの静弾性係数試験方法」<sup>3-16)</sup>に準拠して行った。

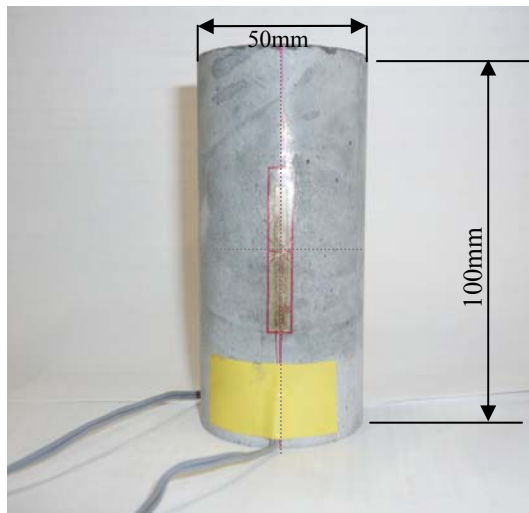


図 3-11 静弾性係数測定用供試体

#### (5) 細孔空隙

セメント硬化体の強度の発現や耐久性などの諸物性に対して、空隙構造つまり、細孔空隙量や細孔空隙分布が重要な役割を果たすことは極一般的である<sup>3-17)</sup>。細孔空隙は、エントレンドエアおよびエントラップドエアはじめとした粗大な空隙と水和反応に費やされなかった自由水の部分にあたる毛細管空隙、さらにCSH等の結晶間の層間距離に対応する層間水部分のゲル空隙に分類される。

材齢にともなう強度の増進は、水和の進行により生成した水和物

が、セメント粒子が占めていた空隙を埋めるとともに、体積の増加分で毛細管空隙を満たし、セメント硬化体の全空隙量を低下させることが最大の理由である<sup>3-17)</sup>。つまり、水和物の生成は、水和物の層間部分と定義されているゲル空隙の増加を意味している。なお、ゲル空隙のゲルとは、セメントペーストがコロイドに近いきわめて微細な水和物の粒子が水に分散し固化した、いわゆるゲルと類似した構造を持つためにセメントゲルをよばれていたことに由来する<sup>3-18)</sup>。

オートクレーブ養生による強度の増進は、水熱反応による水和促進と生成される Tobermorite グループに属する 11Å Tobermorite によって緻密化することが要因とされている。つまり、マトリックス中に存在する細孔は、最初、未水和粒子間が水で満たされていた毛細管空隙にオートクレーブ養生により生成した水和物が充填され、次第に全空隙量が減少することで緻密化する。更に反応が進むと細孔空隙は粗い方から、細かい方へ移行する<sup>3-19)</sup>。

これらのことから細孔空隙の測定は、ゲル空隙や毛細管空隙を測定することにより、オートクレーブ養生によって生成した水和物量の指標となり、圧縮強度にも大きく寄与する。よって細孔空隙の測定は、オートクレーブ養生の低温化さらにはオートクレーブ養生による強度の要因解明と密接に関連する重要な要素の一つと考えた。なお、本実験では既往の文献<sup>3-20)</sup>を参考として、図3-12に示すように細孔空隙を定義し考察を行った。

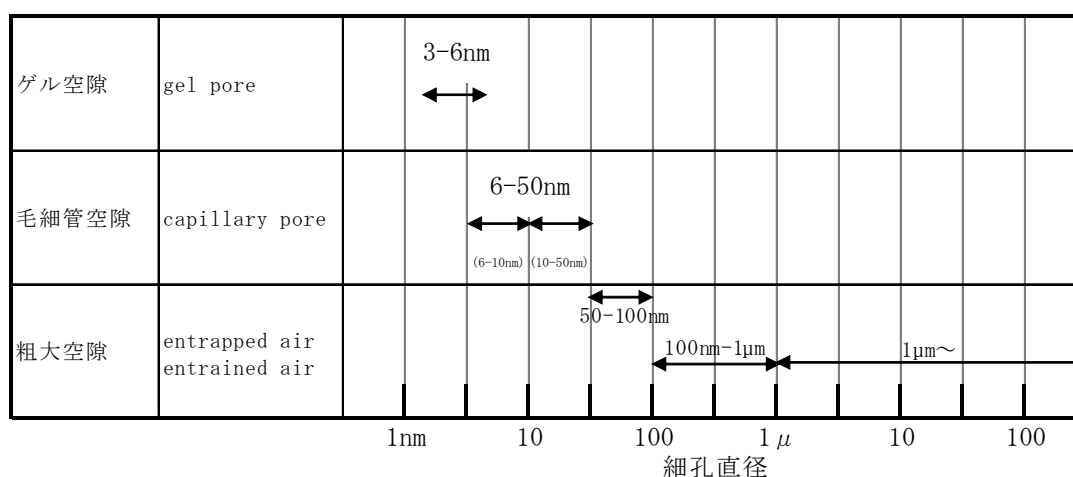


図 3-12 細孔空隙の定義

細孔空隙の測定は、図3-13に示すThermo Fisher Scientific Co.社製(Pascal/140/440)の水銀圧入式ポロシメーターを使用した。この装置の測定可能な細孔直径は100 $\mu$ m $\sim$ 3nm(水銀圧力0.1 $\sim$ 400MPa)である。測定試料は、オートクレーブ養生終了後のモルタルから、ダイヤモンドカッターを用いて3 $\sim$ 5mmの細粒試料を切り出し、アセトンで水分の除去を行い、水和を停止させた後に、D乾燥法で3日間乾燥させたものである。



図 3-13 水銀圧入式ポロシメーター

#### (6) 粉末X線回折

オートクレーブ養生の高強度の発現要因とされるTobermoriteの生成確認は、粉末X線回折によるCuK $\alpha$ 線により行った。使用した装置は(株)リガク社製の粉末X線回折装置(型式：MiniFlex II)である。測定条件は、管電圧40kv、管電流20mA、走査範囲2 $\theta$ (5 $\sim$ 60 $^{\circ}$ )、走査速度は2 $^{\circ}$ /minとした。主な測定対象水和物は、結晶性の11 $\text{\AA}$  Tobermoriteである。そこで、他の水和物の回折ピークと重ならない11 $\text{\AA}$ Tobermoriteの第1ピークが現れる回折角7.8 $^{\circ}$ (002面)<sup>3-14)</sup>により、生成の有無を確認した。なお用いた試料は、(5)「細孔空隙」で述べた3 $\sim$ 5mmの細粒試料をめのう乳鉢で粉砕したものである。

### (7) 生成水和物の形態観察

生成水和物の形態観察方法は、図3-14に示す日本電子(株)社製の走査型電子顕微鏡(Carry Scope JCM-5700)によって観察した。観察試料は、(5)「細孔空隙」の測定方法で述べた細粒試料の破断面を観察した。なお、観察倍率は、3000倍、5000倍、10000倍とした。



図 3-14 走査型電子顕微鏡

## 3.3.3 実験結果および考察

### 3.3.3.1 力学的特性

#### (1) 圧縮強度

各前置き養生時間後にオートクレーブ養生を実施した圧縮強度試験の結果を図3-15に示す。この結果によれば、まだ固まらない打設直

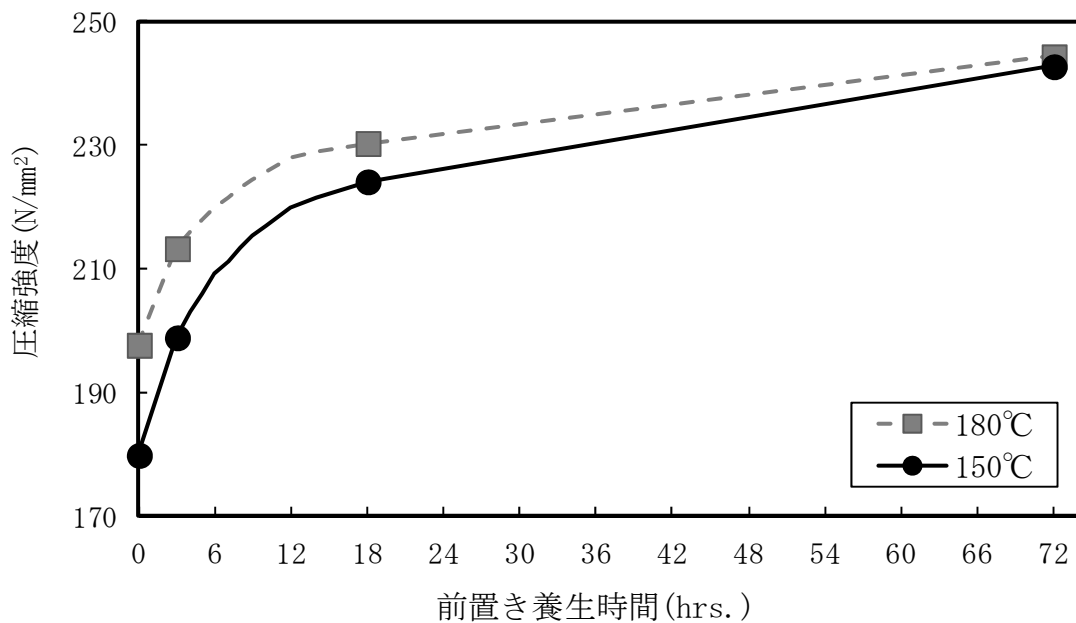


図 3-14 各前置き養生時間後にオートクレーブ養生を実施した圧縮強度

後の前置き養生時間0時間の養生温度180°Cと150°Cの圧縮強度は、180°Cで197.7N/mm<sup>2</sup>、150°Cで179.9N/mm<sup>2</sup>で、従来の養生温度180°Cに対する150°Cの相対圧縮強度は、約90%程度に留まった。同様に、実製造に準拠した前置き養生時間3時間の場合では、180°Cで198.9N/mm<sup>2</sup>、150°Cで213.3N/mm<sup>2</sup>であった。なお、180°Cに対する150°Cの相対圧縮強度は前置き養生時間3時間の場合に比して若干増加し、約93%であった。

これらの結果に対し、従来の前置き養生時間3時間よりも長時間となる前置き養生時間18時間および72時間の場合、前置き養生時間の経過とともに圧縮強度差は小さくなる結果となった。具体的には、前置き養生時間が18時間の場合、養生温度180°Cと150°Cの圧縮強度は、それぞれ230.3N/mm<sup>2</sup>、224.1N/mm<sup>2</sup>で従来の養生温度180°Cに対する150°Cの相対圧縮強度は、約97%まで増加した。

さらに、前置き養生時間が72時間の場合では、従来の養生温度180°Cで244.3N/mm<sup>2</sup>、150°Cで242.7N/mm<sup>2</sup>と同等の圧縮強度が得られ、養生温度180°Cに対する150°Cの相対圧縮強度は約99%となった。

以上のことから、ケイ酸源にシリカフュームを用いることで従来の前置き養生時間3時間の場合でも、オートクレーブ養生を低温化しても十分な圧縮強度は得られるが、さらに前置き養生時間を確保することで、従来の養生温度180°Cと150°Cの圧縮強度の差は小さくなり、前置き養生時間72時間の場合で同等の圧縮強度が得られることを明らかにした。つまり、オートクレーブ養生の低温化には、前置き養生時間の確保が有効な手段の一つとなることを示唆した。

しかし、現在の製造工場においては、製品の製造工場内の移動や早期型枠脱型を目的とした常圧蒸気養生前に実施されている前置き養生時間は、生産効率の観点から2～5時間程度しか確保していない。よって、前置き養生時間を72時間確保することは難しいと推察できる。そのため、製造工程も考慮したより詳細な前置き養生時間の検討が必要であると考えた。



## (2) 静弾性係数

図3-16, 図3-17に本実験で最大強度を示した前置き養生72時間の場合におけるオートクレーブ養生の養生条件180°Cと150°Cの場合によるモルタルの圧縮応力-ひずみ曲線を示す。

どの場合においても5000 $\mu$ 以上の大きなひずみを生じ, 4000 $\mu$ までは, 直線的であった。なお, 静弾性係数は平均で53kN/mm<sup>2</sup>であった。

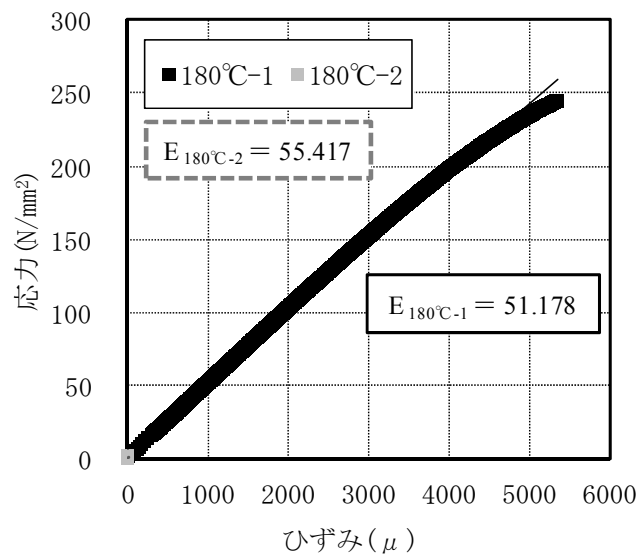


図 3-16 前置き養生 72 時間のオートクレーブ養生後モルタルの  
応力-ひずみ曲線(180°C)

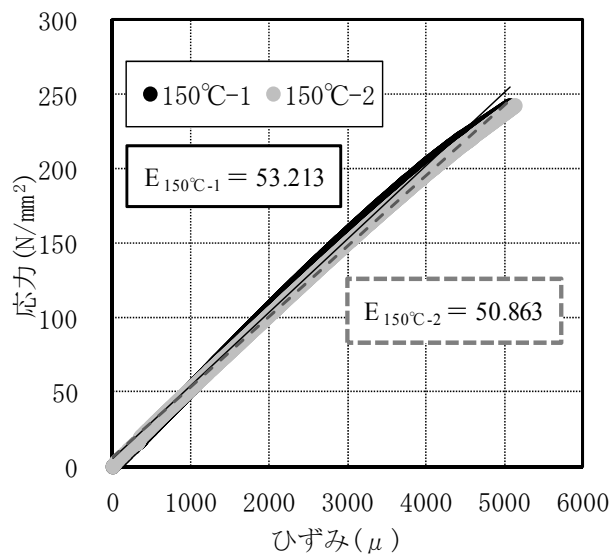


図 3-17 前置き養生 72 時間のオートクレーブ養生後モルタルの  
応力-ひずみ曲線(150°C)

次に、前置き養生時間が0、3、18および72時間の場合でオートクレーブ養生の養生条件を180°Cと150°Cで実施した時に得られた静弾性係数を表3-3にまとめた。静弾性係数の検討では、オートクレーブ養生による強度の発現性に関して、力学的特性の見地からその一つとして検討試みたが、静弾性係数は、どの前置き養生時間でも49.0～53.3kN/mm<sup>2</sup>の範囲であり、オートクレーブ養生による縮強度増加に対して、変化の割合は小さいことを示した。

表 3-3 静弾性係数の測定結果

オートクレーブ 養生温度(°C)	前置き養生時間 (hrs.)	静弾性係数 (kN/mm <sup>2</sup> )	
150	0	47.205	} 48.99
		50.781	
	3	50.323	} 50.74
		51.161	
18	49.577	} 50.51	
	51.435		
72	53.213	} 52.04	
	50.863		
180	0	49.279	} 50.08
		50.887	
	3	49.206	} 51.45
		53.690	
18	58.136	} 51.77	
	45.396		
72	51.178	} 53.30	
	55.417		

### 3.3.3.2 細孔空隙

図3-18に各前置き養生時間後に実施した養生温度180°Cおよび150°Cのオートクレーブ養生を実施した細孔空隙径の測定結果を示す。

この結果によれば、前置き養生時間が短くなるほど3-6nmのゲル空隙量は増加し、6-10nmおよび10-50nmの毛細管空隙量は減少した。また、全細孔空隙量も減少する結果となった。その傾向は、オートクレーブ養生の養生温度180°Cと150°Cで比較すると、従来の養生温度180°Cの場合の方が顕著であった。

これらは、オートクレーブ養生による強度の増進が組織の緻密化によるものを良く表しており、ゲル空隙の増加はオートクレーブ養生によって生成した水和物を示しているとともに、それにより毛細管空隙が充填された結果、毛細管空隙は減少し、全空隙量が減少していることを示すものである。さらに、オートクレーブ養生の反応が進むにつれて細孔空隙は粗大から微小の方へ移行しており、前置き養生時間が長く、オートクレーブ養生温度が高い方が反応性は高く、圧縮強度が高くなる(1)「圧縮強度」で述べた結果を裏付けるものである。

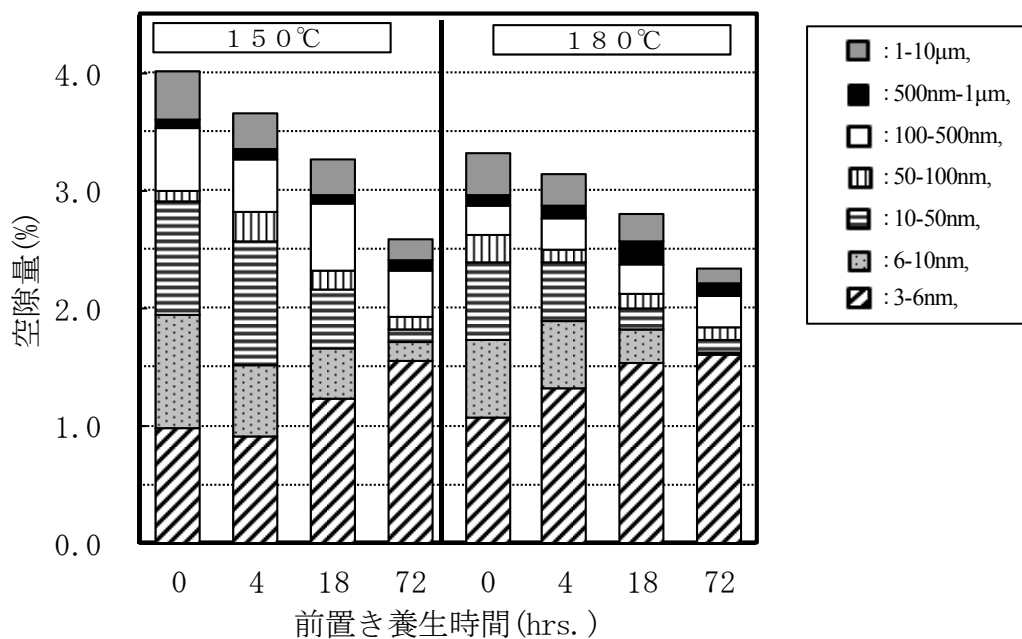


図3-18 各前置き養生時間後にオートクレーブ養生を実施したモルタルの細孔空隙分布の変化

次に、図3-19には、全空隙量と圧縮強度の関係を示す。その結果によれば、全空隙量が少ないほど圧縮強度は大きくなる傾向であった。これは一般的に言われている関係<sup>3-21),3-22)</sup>と同じで、図3-20や図3-21に示すセメントの空隙と圧縮強度の関係からも明らかなように、全空隙量が少ないほど圧縮強度は増加し、高い相関性が認められた。

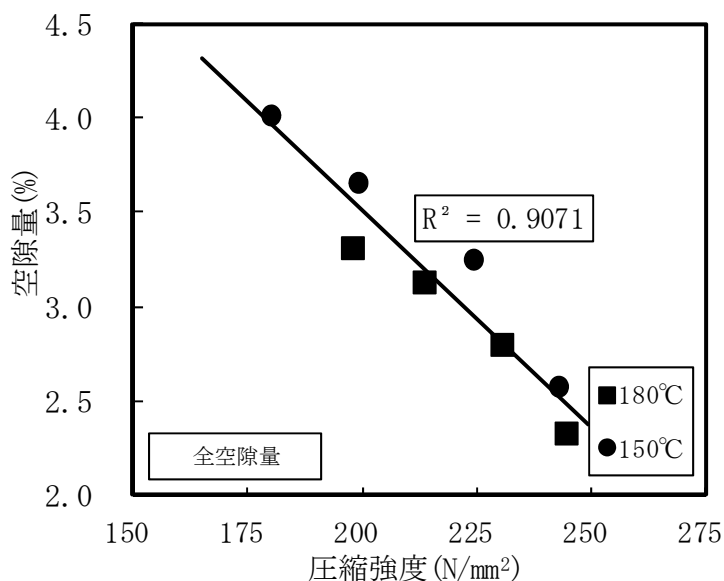


図 3-19 全空隙量と圧縮強度の関係

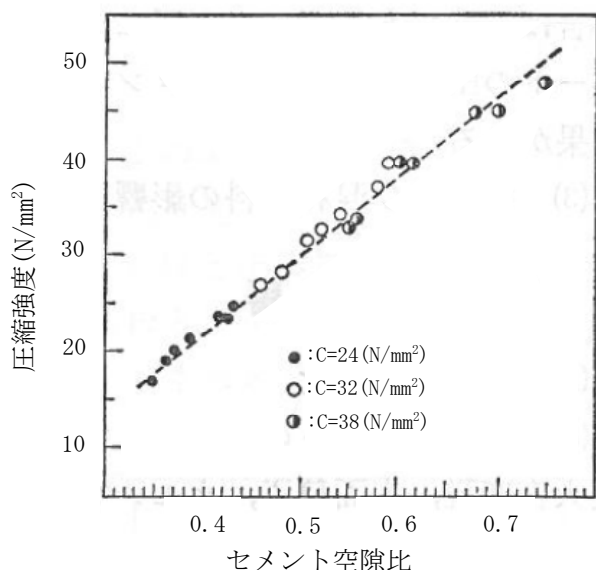


図 3-20 全空隙量と圧縮強度の関係<sup>3-21)</sup>

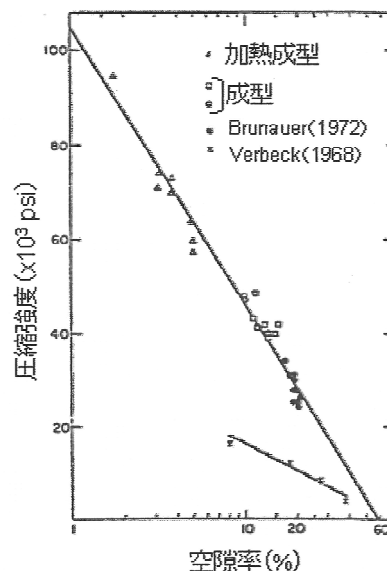


図 3-21 セメントペーストの空隙量と圧縮強度<sup>3-22)</sup>

次に、3-6nmのゲル空隙量と圧縮強度の関係を図3-22に示す。その結果によれば、ゲル空隙が多いほど圧縮強度は高まっており、直線近似で相関係数も比較的高かった。

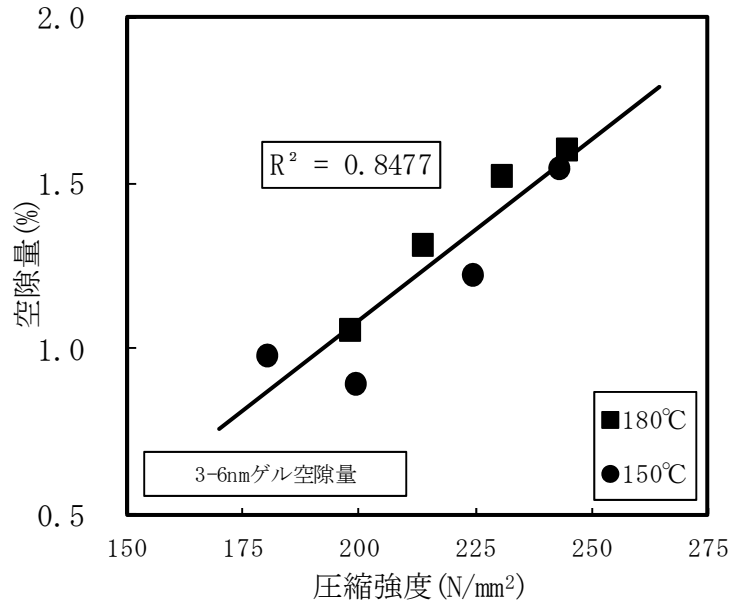


図 3-22 3-6nm のゲル空隙量と圧縮強度の関係

全空隙量のうち、ゲル空隙量の割合が増加するにつれて、セメント硬化体の強度が増進することが報告されているが、本実験においてもその報告の通りの結果となった。なお、生成した水和物の空隙量と圧縮強度の関係は、全細孔空隙量のものであるが、図3-23に示す関係があるとされている<sup>3-23)</sup>。

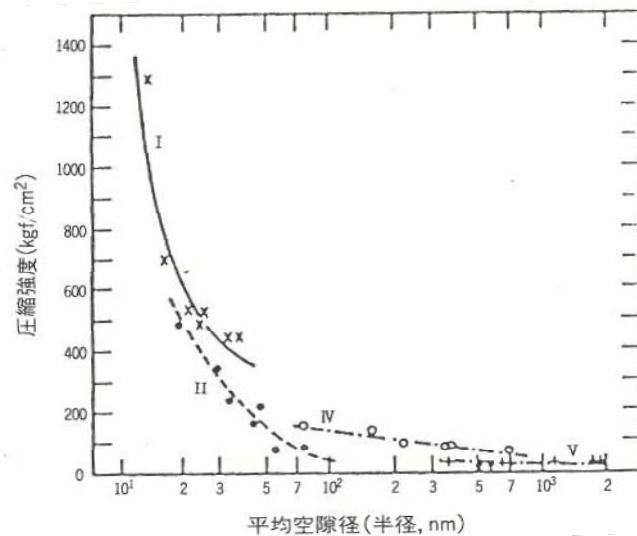


図 3-23 圧縮成型したセメント水和物と圧縮強度<sup>3-23)</sup>

本実験結果においては、生成された水和物まで特定していないが、二次的な相関性が高いことから、オートクレーブ養生により生成された水和物が強度増進に大きく寄与していることも裏付けている。

### 3.3.3.3 微細構造

#### (1) 粉末X線回折

図3-24に(1)「圧縮強度」で最も圧縮強度が大きかった前置き養生が72時間の場合でオートクレーブ養生の養生温度180°Cと150°Cのときのモルタルの粉末X線回折結果を示す。なお、図中に記する7.8°付近の線は、オートクレーブ養生による高強度化の要因とされている結晶性の水和物11Å Tobermoriteの回折ピークが現れる回折角である<sup>3-14)</sup>。

この結果によれば、どのオートクレーブ養生温度の場合においても、トバモライトに対応する回折は確認できなかった。このことから、本実験においてはトバモライトの生成はないものと判断した。

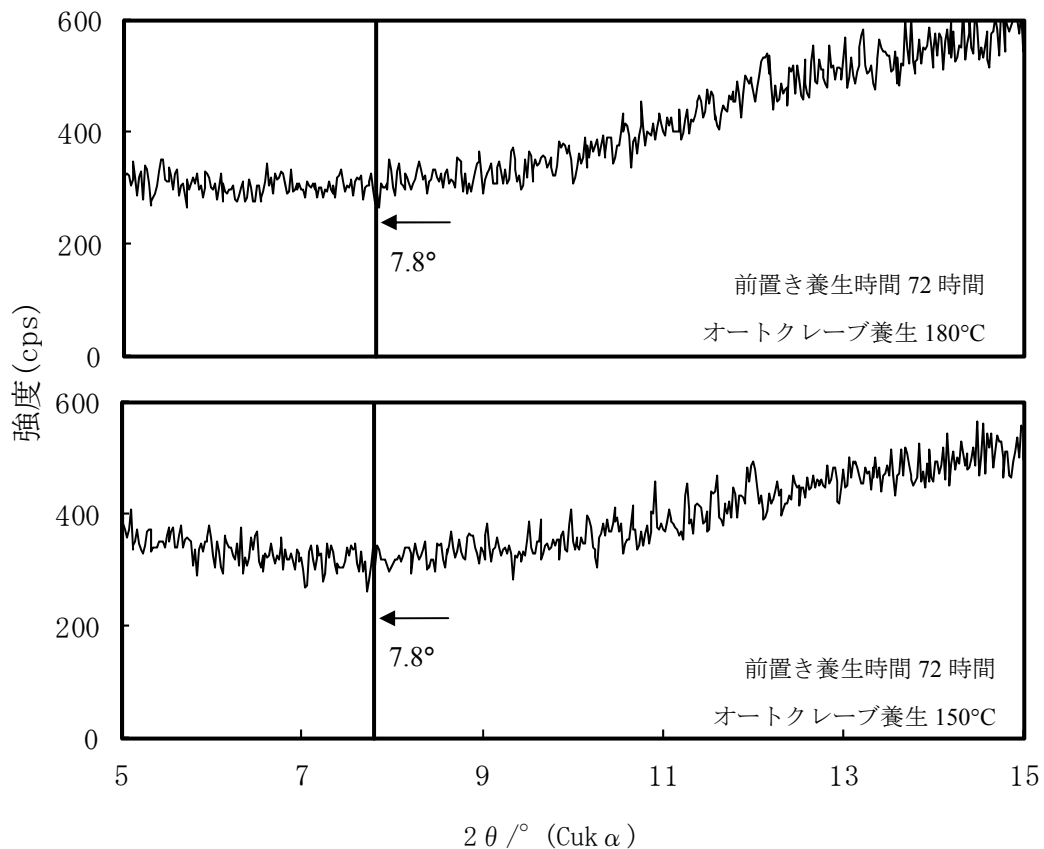
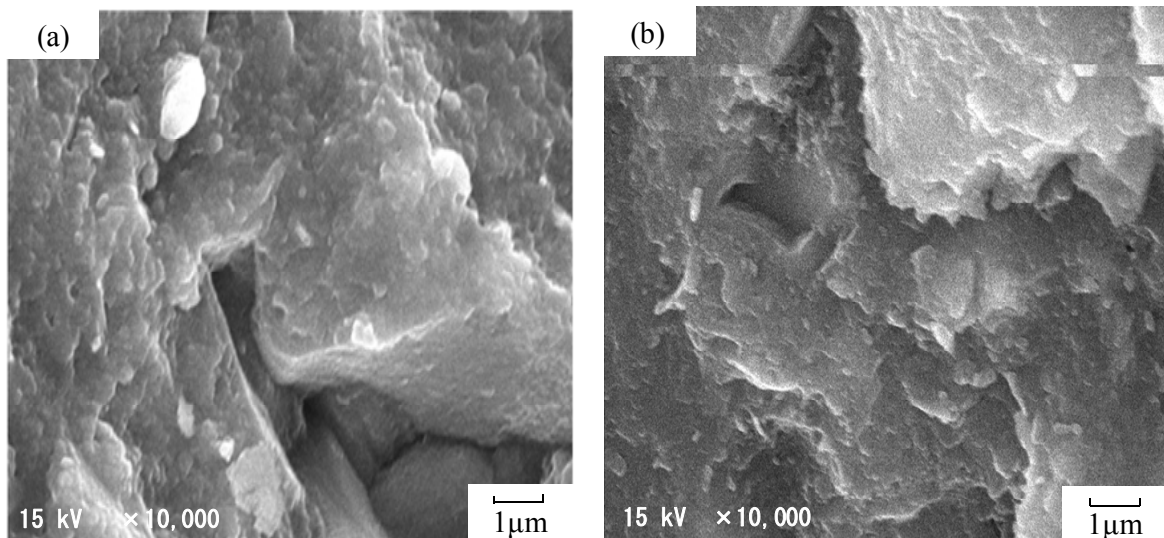


図 3-24 オートクレーブ養生後のモルタルの粉末 X 線回折図  
(前置き養生 72 時間の場合)

## (2) 生成水和物の形態観察

図3-25に試料破断面の走査型電子顕微鏡観察画像を示す。画像全体に示すように非常に小粒かつ鱗片上のCSHが観察された。このようなCSHは低水比でシリカフェームを含む場合に特徴的<sup>3-24)</sup>であることが既を示されており、CSHはセメント中に含まれるAliteなどの鉱物相のほか、シリカフェームによるポゾラン反応によるものも加わり、その量を増すと考えられている<sup>3-25)</sup>。J.Jambe<sup>3-9)</sup>によれば、オートクレーブ養生を行った試料は、11 Å Tobermoriteの生成が高強度発現の主因であって、CSHの生成は11Å Tobermoriteよりも強度を発現しにくいとしている。しかし、本研究の試料においては、11Å Tobermoriteの生成は確認できなかった。

以上のことから、積極的にトバモライトを生成する条件がなくとも、CSHが高強度化の主因になりうると判断される。



(a) : オートクレーブ養生温度 150°C / 前置き養生時間 72 時間(10000 倍)

(b) : オートクレーブ養生温度 180°C / 前置き養生時間 72 時間(10000 倍)

図3-25 オートクレーブ養生温度の違いによる走査型電子顕微鏡観察画像  
(前置き養生 72 時間の場合)

### 3.4 オートクレーブ養生時間と養生温度の違いが強度発現性と細孔性状ならびに微細構造に及ぼす影響

#### 3.4.1 実験の目的および概要

前述の3.3「前置き養生時間の違いがオートクレーブ養生による強度の発現性と細孔空隙ならびに微細構造に及ぼす影響」の検討では、十分な前置き養生時間を確保することで、養生温度150°Cの場合において、従来の養生温度180°Cと同等の高強度の発現性が得られている。

そこで、3.4「オートクレーブ養生時間の違いが強度発現性と細孔性状ならびに微細構造に及ぼす影響」では、オートクレーブ養生時間と養生温度に着目し検討を行った。この検討では、オートクレーブ養生の低温化を可能とする養生温度の導出を目的として、150°Cを含む130°Cおよび110°Cの低温領域でオートクレーブ養生を実施し、その強度の発現性について従来の養生条件180°Cの場合と圧縮強度の比較検討を行った。

さらに、これら養生温度と従来の養生時間3時間および長時間の72時間のオートクレーブ養生を実施し、養生温度と養生時間の違いが強度の発現性に及ぼす影響について検討した。なお、強度の発現性の確認は、各水準で実施したオートクレーブ養生後のモルタルの圧縮強度試験により確認した。オートクレーブ養生による強度発現の要因に関する検討では、3.3.3.2「細孔空隙」および3.3.3.3「微細構造」の検討と同様に、水銀圧入式ポロシメーターによる細孔空隙の測定、および粉末X線回折ならびに走査型電子顕微鏡を使用し、オートクレーブ養生には必須条件とされる11Å Tobermoriteの生成確認を行った。

#### 3.4.2 実験方法

##### (1) 使用材料および配合

使用したシリカフェーム混入プレミックス粉末は、前述3.2.2実験方法で述べた太平洋セメント(株)社製のプレミックス粉末と同一ロットで製造されたもので、「(公社)土木学会編 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案)」<sup>3-1)</sup>に準拠したものをを用いた。



本実験においても，鋼繊維の影響を排除するために同材料を混入しないで，その相当量のけい砂を置換している鋼繊維無混入のモルタルとし，プレミックス粉末専用太平洋セメント(株)社製の高性能減水剤を使用した．なお，配合条件も「(公社)土木学会編 同指針(案)」に準拠した表3-4に示す通りとした．

表 3-4 モルタルの配合<sup>3-1)</sup>

単位体積重量(kg/m <sup>3</sup> )			
水	プレミックス粉体	けい砂	高性能減水剤
180*	2254	53	22

※高性能減水剤を含む

## (2) 供試体の作製方法

モルタルミキサーによる練混ぜ方法は，JIS R 5201「セメントの物理試験方法」<sup>3-11)</sup>に準拠し，20°Cの恒温室で行った．モルタルミキサーは，低速および高速の切り替えが可能な容量5リットルの装置を使用し，低速2分，高速3分間行った．型枠は，φ50mm×100mmの鋼製型枠を使用し，エントラップトエアをできるだけ巻き込まないように連続的に打込みをした．

打設終了後の締固めは，テーブルバイブレーターで30秒間振動を加えた．締固めを行った後は，打設面をガラス板で蓋をして，濡れウエス，ビニールの順で覆い養生を開始した．

## (3) 養生装置と養生方法

用いた常圧蒸気養生装置は，エスペック(株)社製の小型環境試験機(型式：SU-221，温度範囲：-20°C～150°C)を使用し，蒸気の供給は，耐熱容器に純水を浸し，密封加熱することで湿潤飽和状態を保った．次に，用いたオートクレーブ養生装置は，小型オートクレーブ養生装置[(株)筑波丸東社製，型式：NU型，圧力容器式，耐圧1.5MPa，耐温度200°C]を用いた．

これらの装置を用いて本実験で用いた養生パターンを図3-26に示す。まず、練混ぜ後の前置き養生時間は、低温化に有効であることを確認している72時間一定とした<sup>3-26),3-27)</sup>。次に、小型環境試験機を用いて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った。その後実施するオートクレーブ養生は、オートクレーブ養生温度を110°C、130°C、150°C、従来の180°Cの4水準のとし、オートクレーブ養生時間は3時間、72時間の2水準で合計8水準行った。なお、オートクレーブ養生における昇温および降温速度は80°C/hである。

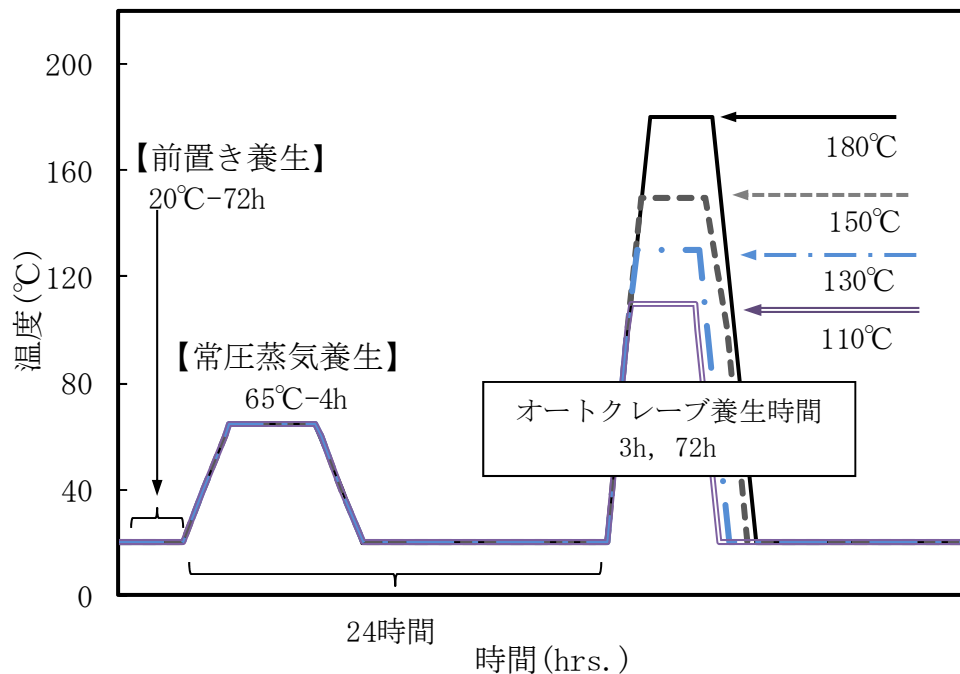


図 3-26 養生パターン

#### (4) 圧縮強度

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」<sup>3-11)</sup>に準拠し、(株)島津製作所社製の万能試験機(型式：UH-1000kN/最大載荷荷重1000kN)を使用した。圧縮強度試験は、各水準で実施したオートクレーブ養生後に行い、載荷速度は0.2N/mm<sup>2</sup>とした。

試験は供試体の端面をダイヤモンド研磨機で平坦にしたものを使用し、圧縮強度は測定結果6点の平均値として求めた。

## (5) 細孔空隙

細孔空隙の測定は、Thermo Fisher Scientific Co.社製(Pascal/140/440)の水銀圧入式ポロシメーターを使用した。この装置の測定可能な細孔直径は、100 $\mu$ m～3nm(水銀圧力0.1～400MPa)である。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3～5mmの細粒試料を切り出し、アセトンで水分の除去を行い、水和を停止させた後に、D乾燥法で3日間乾燥させたものである。

## (6) 粉末X線回折

オートクレーブ養生の高強度の発現要因とされる11Å Tobermoriteの生成確認は、粉末X線回折によるCuK $\alpha$ 線により行った。使用装置は、(株)リガク社製の粉末X線回折装置(型式：MiniFlex II)で、測定条件は、管電圧40kv、管電流20mA、走査範囲2 $\theta$  (5～60 $^{\circ}$ )、走査速度は2 $^{\circ}$ /minとした。

主な測定対象水和物は、結晶性の11Å Tobermoriteである。そこで、他の水和物の回折ピークと重ならない11Å Tobermoriteの第1ピークが現れる回折角7.8 $^{\circ}$ (002面)<sup>3-14)</sup>により、生成の有無を確認した。なお、用いた試料は(5)「細孔空隙」で述べた3～5mmの細粒試料をめのう乳鉢で粉砕したものである。

## (7) 生成水和物の形態観察

生成水和物の形態観察は、日本電子(株)社製の走査型電子顕微鏡(Carry Scope JCM-5700)によって観察した。観察試料は、(5)「細孔空隙」で述べた細粒試料の破断面を観察した。なお、観察倍率は、3000、5000、10000倍とした。

### 3.4.3 実験結果および考察

#### 3.4.3.1 圧縮強度と細孔空隙の関係

##### (1) オートクレーブ養生時間が3時間の場合

従来のオートクレーブ養生の養生時間が3時間の場合における各養生温度でオートクレーブ養生を実施した圧縮強度の試験

結果を図3-27に示す。圧縮強度は、特にオートクレーブ養生の養生温度が高くなるほど増加して、養生温度が150°Cの場合は238.4N/mm<sup>2</sup>、180°Cの場合で241.4N/mm<sup>2</sup>とほぼ同等の圧縮強度が得られた。

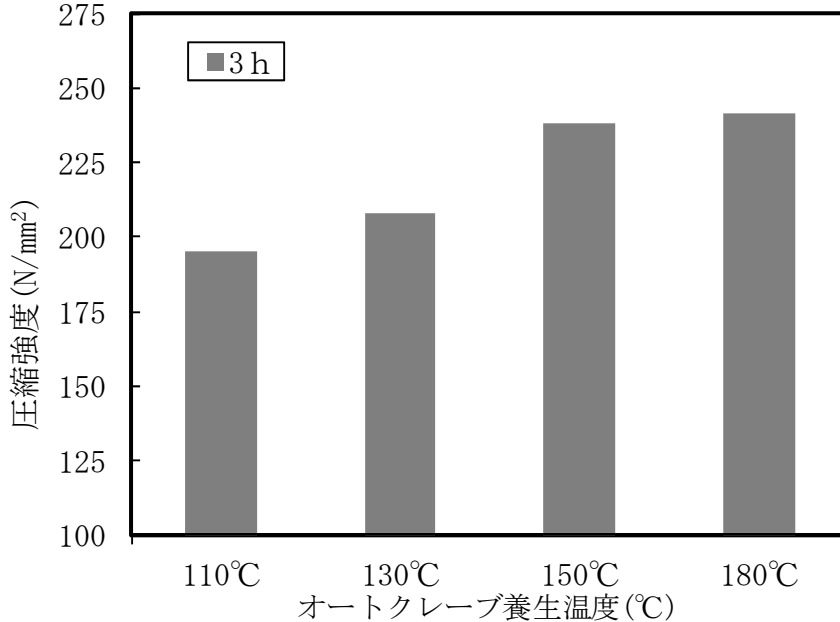


図3-27 オートクレーブ養生温度の違いによる圧縮強度の変化  
(オートクレーブ養生3時間の場合)

これに対し、養生温度が低い130°Cの場合は208.3N/mm<sup>2</sup>、110°Cの場合は195.3N/mm<sup>2</sup>と養生温度180°Cならびに150°Cに比して大きく低下した。その圧縮強度の低下率を表3-5に示す。オートクレーブ養生の養生温度180°Cの圧縮強度を1.00にすると130°C、110°Cはそれぞれ0.86、0.81の減少比となり、圧縮強度は大きく低下した。

このことは、高活性なシリカフェームを用いることにより、オートクレーブ養生の従来の養生温度180°Cに対して、低温度領域である

表3-5 オートクレーブ養生温度の違いによる圧縮強度減少比  
(オートクレーブ養生3時間の場合)

オートクレーブ養生時間 (hrs.)	養生温度 (°C)	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	180°Cに対する圧縮強度減少比
3	110	195.3	0.81
	130	208.3	0.86
	150	238.4	0.99
	180	241.4	1.00

130°Cおよび110°Cの場合では圧縮強度が大きく低下するが，養生温度が150°Cまでであれば従来のオートクレーブ養生の養生温度を低温化することが可能であることを示している。

次に，図3-28に各養生温度でオートクレーブ養生を実施した細孔空隙量の空隙分布を示す。この結果から，オートクレーブ養生の養生温度が高くなるにつれて6-10nmおよび10-50nmの毛細管空隙量が減少し，全空隙量は約2.4%から約2.0%に減少した。これに対し，全空隙量のうち大部分を占めている3-6nmのゲル空隙量は，約1.2%から約1.6%に増加した。

そこで，オートクレーブ養生時間が3時間の場合における全空隙量に対する各空隙量が占める割合を表3-6に示す。

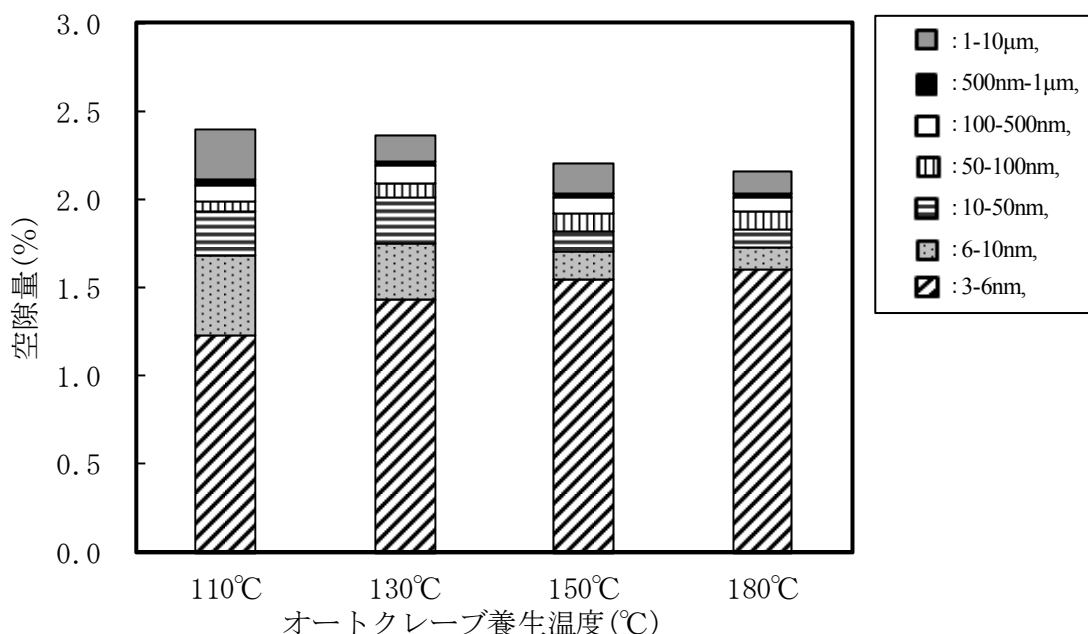


図 3-28 オートクレーブ養生温度の違いによる細孔空隙分布の変化  
(オートクレーブ養生 3 時間の場合)

表 3-6 オートクレーブ養生の違いによる各空隙が全空隙量に占める割合  
(オートクレーブ養生 3 時間の場合)

オートクレーブ養生時間 (hrs.)	オートクレーブ養生温度 (°C)	全細孔空隙量 (%)	各空隙量 (%)	
			3-6nm	6-50nm
3	110	2.40 (1.00)	51.2 (1.00)	29.1 (1.00)
	130	2.36 (0.99)	60.6 (1.18)	24.4 (0.84)
	150	2.20 (0.92)	70.3 (1.37)	12.4 (0.43)
	180	2.08 (0.87)	77.1 (1.51)	10.9 (0.38)

6-10nmと10-50nmのそれぞれの毛細管空隙量を合計した6-50nmの空隙量および3-6nmのゲル空隙量が占める割合は、それぞれ全体の約10～30%、約51～77%と両方で空隙の大部分を占めていることがわかった。

## (2) オートクレーブ養生時間が72時間の場合

オートクレーブ養生の養生時間が72時間の場合における各養生温度でオートクレーブ養生を実施した圧縮強度の試験結果を図3-29に示す。なお同図には、前述(1)「オートクレーブ養生時間が3時間の場合」の圧縮強度の結果を記している。

従来の養生時間3時間の場合と同様に、養生温度が高くなるほど圧縮強度は増加し、従来の養生温度180°Cの場合は271.8N/mm<sup>2</sup>、養生温度150°Cの場合で269.8N/mm<sup>2</sup>と同等の圧縮強度が得られた。また、養生温度が130°C、110°Cの低温度領域の場合、養生温度130°Cの場合で257.2N/mm<sup>2</sup>、養生温度110°Cの場合で235.0N/mm<sup>2</sup>と、養生時間が3時間の同様に従来の養生温度180°Cおよび150°Cの場合に比して圧縮強度が低下した。

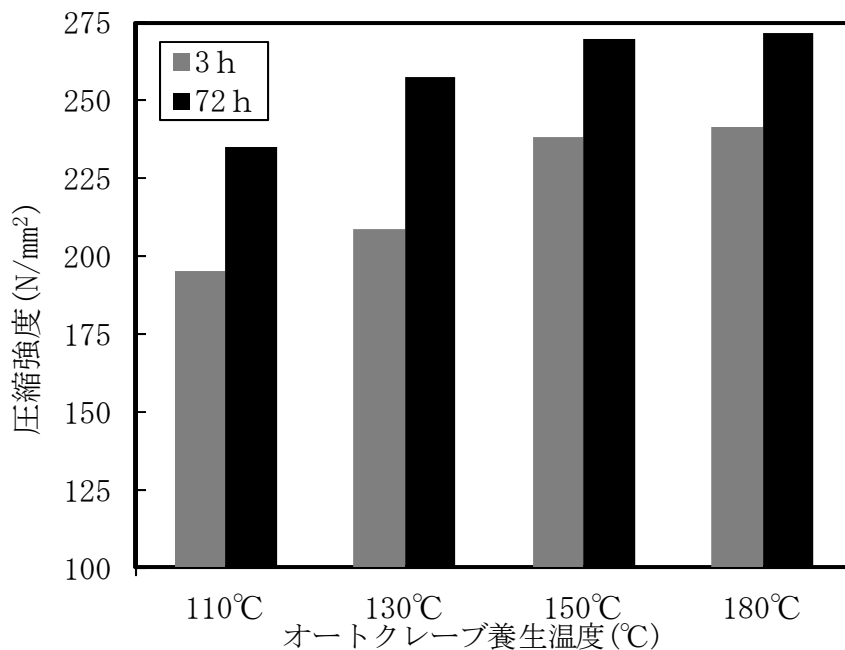


図 3-29 オートクレーブ養生温度の違いによる圧縮強度の変化  
(オートクレーブ養生 72 時間と 3 時間の場合の比較)

ここで、その圧縮強度の低下率を表3-7に示す。オートクレーブ養生の養生温度72時間および養生温度180°Cの圧縮強度を1.00とした場合、従来の養生時間3時間に比して養生時間72時間の方が減少比は小さい傾向が顕著であった。また、養生時間3時間の場合、養生温度130°Cで0.86、養生温度110°Cで0.81まで圧縮強度が低下した結果に対し、養生時間が72時間の場合、養生温度130°Cの場合においても、従来の養生温度180°Cならびにそれと同等の圧縮強度が得られた養生温度150°Cの場合に対し0.95とほぼ同等の圧縮強度が得られた。しかし、養生温度が110°Cの場合、0.86と圧縮強度は大きく低下した。

次に、オートクレーブ養生の養生時間が72時間と従来の3時間の場合で比較をすると、養生時間が3時間において最高強度を示した養生温度180°Cにおいても減少比は0.89となり、72時間で強度が最も低かった110°Cとほぼ同等となることを示した。

表 3-7 オートクレーブ養生温度の違いによる圧縮強度減少比  
(オートクレーブ養生 72 時間と 3 時間の場合の比較)

オートクレーブ 養生時間(hrs.)	養生温度 (°C)	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	オートクレーブ養生の養生条件 180°C-72時間に対する 圧縮強度減少比
3	110	195.3	0.72
	130	208.3	0.77
	150	238.4	0.88
	180	241.4	0.89
72	110	235.0	0.86
	130	257.2	0.95
	150	269.8	0.99
	180	271.8	1.00

このことから、従来のオートクレーブ養生の養生温度が180°Cよりも50°C低い130°Cの場合においても、オートクレーブ養生を長時間実

施することで十分な強度発現性が得られることを示した。このことは、オートクレーブ養生の低温化には、養生温度のみならず養生時間も包括して検討する必要性を示している。特に、オートクレーブ養生温度が130°Cの場合、槽内圧力は0.27MPaであり、従来の養生温度180°Cの場合に比べて約1/3の圧力となる。これにより、オートクレーブ養生槽に要求される耐圧力が軽減され、養生槽の製造コストやメンテナンス等によるコスト削減など、本研究の目的の一つであるオートクレーブ養生の低温化による環境への負荷低減以外の貢献も考えられる。しかし、オートクレーブ養生の長時間化は、化石燃料を長時間燃焼することを意味しており、一義的に判断するのは困難であり、化石燃料消費量、装置への圧力負荷、さらには製造工程など、多面的に検討する必要がある。そのため、オートクレーブ養生の養生時間の長時間化の実用化は、今後の検討課題とした。

次に、オートクレーブ養生の養生時間が72時間の場合における各養生温度でオートクレーブ養生を実施した細孔空隙の分布を図3-30に示す。なお同図には、前述(1)「オートクレーブ養生時間が3時間の場合」の細孔空隙の分布を記している。

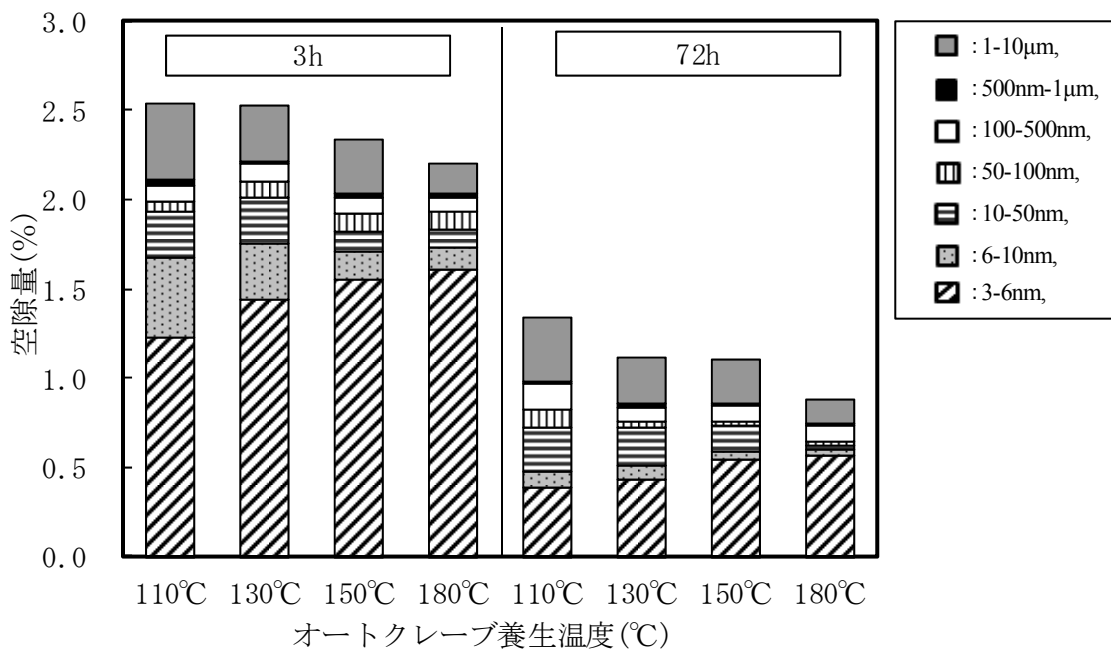


図 3-30 オートクレーブ養生温度の違いによる細孔空隙分布の変化  
(オートクレーブ養生 72 時間と 3 時間の場合の比較)



この結果によれば、養生時間が72時間の場合も、従来の養生時間3時間の場合と同様に、オートクレーブ養生温度が高くなるにつれ全空隙量は減少した。その量は、養生時間が3時間の場合に比して、半分以下の約1.1%から約0.8%と極端に少なくなった。また、これと同様に6-10nmと10-50nmのそれぞれの毛細管空隙量を合計した6-50nmの空隙量も同様に、約0.33%から約0.05%と減少した。なお、3-6nmのゲル空隙量は、約0.38%から約0.56%と増加した。

そこで、オートクレーブ養生時間が72時間の場合における全空隙量に対する各空隙量が占める割合を表3-8に示す。6-50nmの毛細管空隙量およびゲル空隙量の全空隙量に対する占める割合は両者とも大きく、全空隙量のうち約60~70%が毛細管空隙とゲル空隙であることがわかった。これらの空隙量は、表3-7で示した養生時間3時間の場合における養生温度の上昇に比例して増減する割合は異なった。なお、養生温度が低い110°Cの場合を1.00にすると、3-6nmのゲル空隙量は約2倍に増加している。また、6-50nmの毛細管空隙量の減少の割合は、養生時間3時間の場合に比して顕著に異なり、養生時間が3時間の場合には約1/3程度だったのに対し、養生時間が72時間の場合は1/5まで減少した。

表 3-8 オートクレーブ養生の違いによる各空隙が全空隙量に占める割合  
(オートクレーブ養生 72 時間の場合)

オートクレーブ養生時間 (hrs.)	オートクレーブ養生温度 (°C)	全細孔空隙量 (%)	各空隙量 (%)	
			3-6nm	6-50nm
72	110	1.12	34.1	30.1
		(1.00)	(1.00)	(1.00)
	130	0.97	44.2	29.6
		(0.86)	(1.30)	(0.98)
	150	0.94	57.8	19.4
		(0.84)	(1.70)	(0.64)
180	0.83	67.9	6.1	
	(0.74)	(1.99)	(0.20)	

### (3) 細孔空隙と圧縮強度の関係

全空隙量と圧縮強度の関係を図3-31に示す。この結果によれば、本研究で得られている全空隙量が少ない程、圧縮強度が高くなるという特徴的な傾向を示した。しかし、その傾向は一次近似で相関係数は $R^2=0.702$ に留まった。

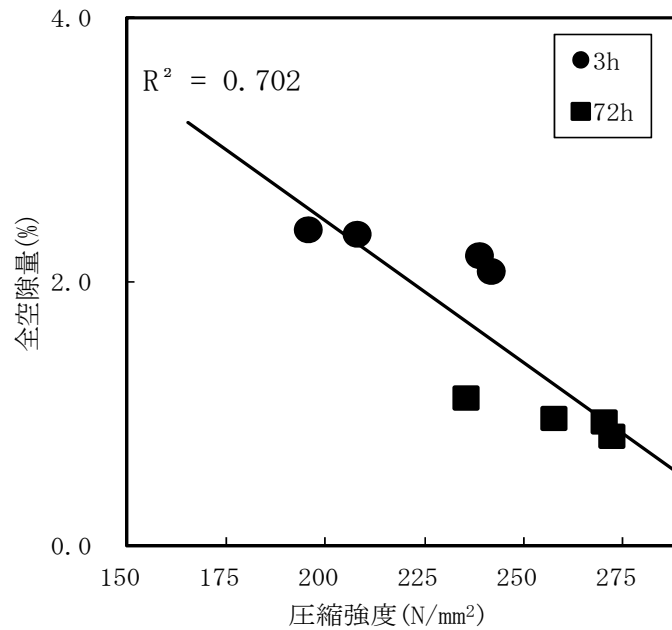


図 3-31 全空隙量と圧縮強度の関係

これに対し、図3-32に示す6-50nmの毛細管空隙量と圧縮強度の関係は、毛細管空隙量の減少に比例して圧縮強度が大きくなり、一次近似で相関係数も $R^2=0.905$ と高かった。

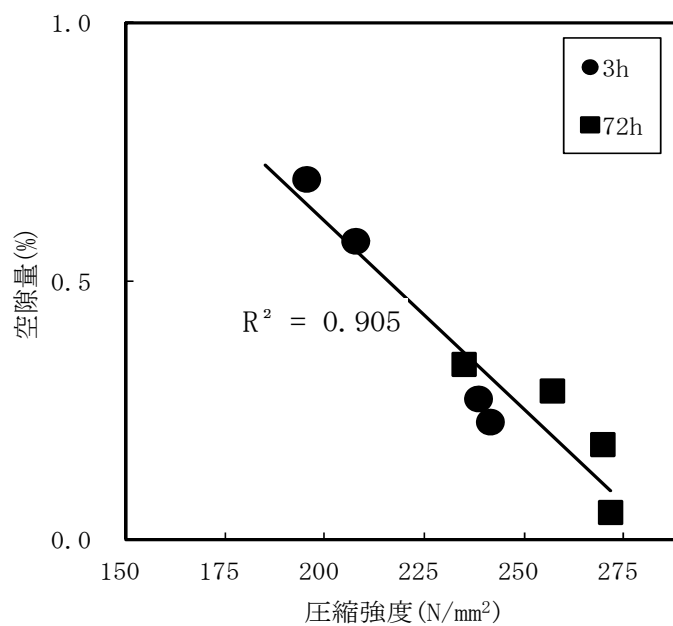


図 3-32 6-50nm の毛細管空隙量と圧縮強度の関係

3-6nmのゲル空隙量と圧縮強度の関係を図3-33に示す。この結果によれば、6-50nmの毛細管空隙量と圧縮強度の関係とは異なり、養生時間が3時間、72時間の場合とも一次的な相関性が認められたが、全空隙量および毛細管空隙量の場合とは違い、ゲル空隙量の場合は、養生時間によって相関性が異なることがわかった。

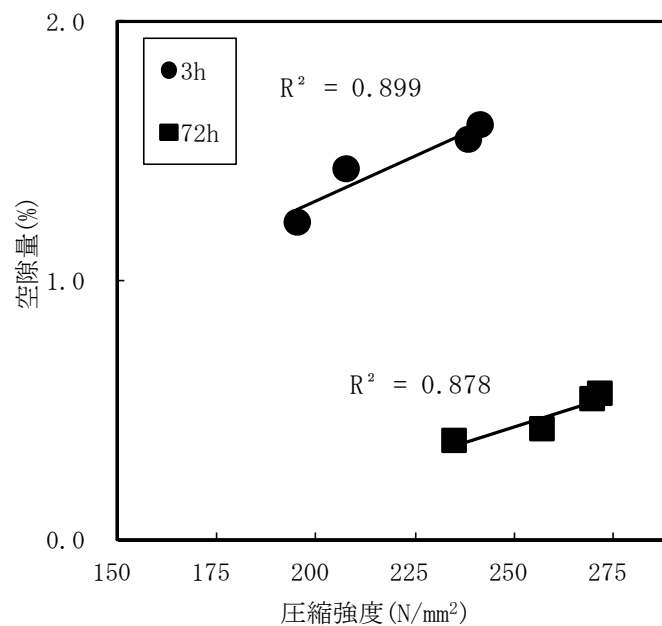


図3-33 3-6nmのゲル空隙量と圧縮強度の関係

このことは、高活性なシリカフェームを用いたオートクレーブ養生コンクリートの高強度化は、これまでに筆者が行った研究成果<sup>3-18),3-19)</sup>より考察すると、生成したゲル空隙量の増加により緻密化し、全空隙量が減少することが主な要因であると示唆できる。しかし、オートクレーブ養生の養生時間の違いを考慮した場合、6-50nmの毛細管空隙に着目する必要がある。この理由については十分に解析できていないが、200N/mm<sup>2</sup>程度級の圧縮強度を持つモルタルでは、全空隙量や3-6 nmのゲル空隙量による密実さだけでなく、微細な6-50nmの毛細管空隙量の増加が、強度を低下させる欠陥として寄与するならば、それを少なくすることが必要となる。

### 3.4.3.2 微細構造

#### (1) 粉末X線回折

図 3-34 および図 3-35 に各オートクレーブ養生条件で実施したときのモルタルの粉末 X 線回折結果を示す。なお，図中に記する  $7.8^\circ$  付近の線は，オートクレーブ養生による高強度化には必須条件とされている結晶性の水和物  $11\text{\AA}$  Tobermorite の回折ピークが現れる回折角である<sup>3-14)</sup>。

この結果によれば，全ての水準において  $11\text{\AA}$  Tobermorite に対応する回折ピークは確認できなかった。すなわち，本検討による全ての水準においては  $11\text{\AA}$  Tobermorite が生成されていないことを意味する。

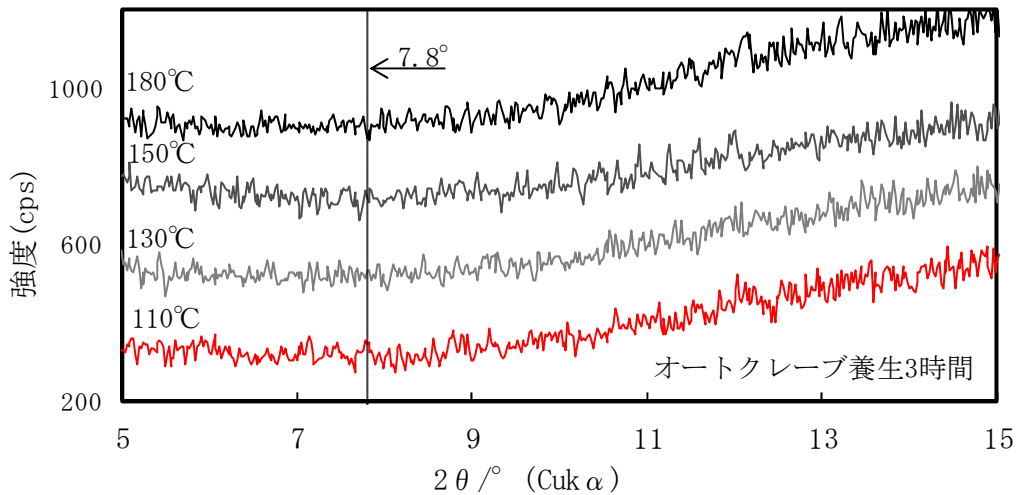


図 3-34 オートクレーブ養生温度の違いによる粉末 X 線回折図  
(オートクレーブ養生 3 時間の場合)

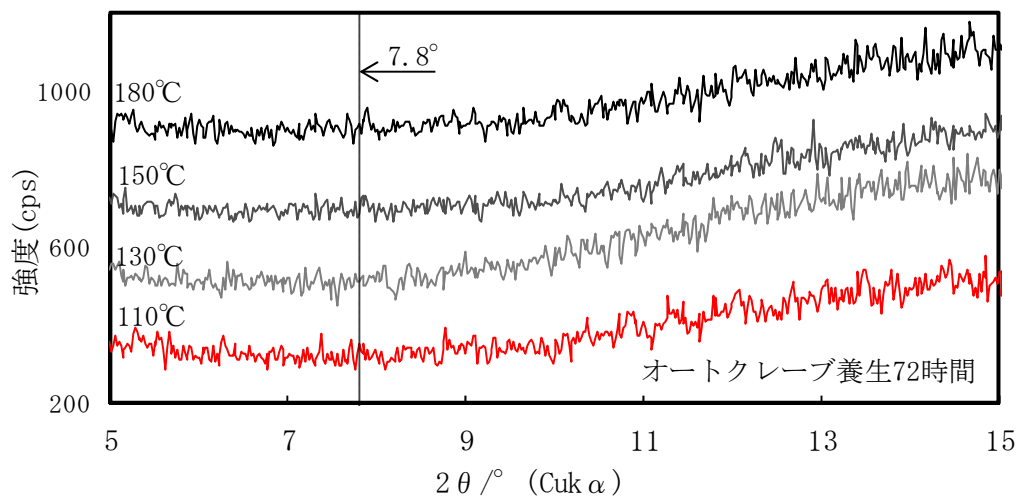
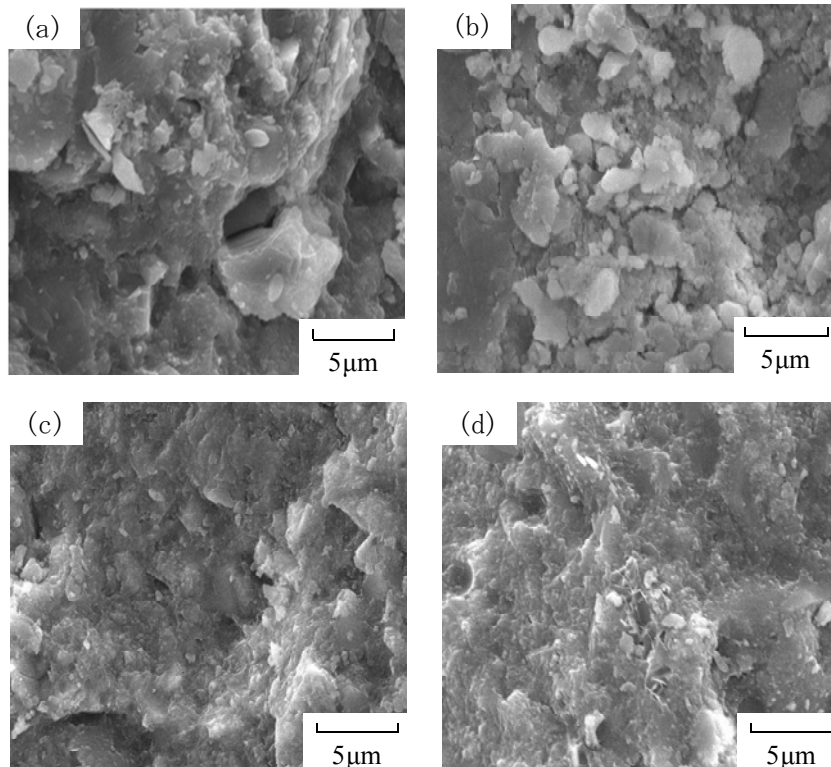


図 3-35 オートクレーブ養生温度の違いによる粉末 X 線回折図  
(オートクレーブ養生 72 時間の場合)

## (2) 生成水和物の形態観察

図3-36に試料破断面の走査型電子顕微による観察画像を示す. この結果によれば, 小粒かつ鱗片上のCSHが観察され, オートクレーブ養生時間が3時間に比べ72時間の方がその大きさは小さく密になる傾向が認められた.

このようなCSHは既往の報告<sup>3-24)</sup>のように, 低水比のセメント硬化体にシリカフェームを添加することによって, ポズラン反応が促進されCSHの生成量が増加しているためと推察される<sup>3-25)</sup>. また, オートクレーブ養生の養生温度が180°Cで72時間の場合には, 粉末X線回折では検出されない5%未満の極少量の11 Å Tobermoriteに類似した水和物が確認された.



(a) : オートクレーブ養生3時間-150°C, (b) : オートクレーブ養生3時間-180°C  
(c) : オートクレーブ養生72時間150°C, (d) : オートクレーブ養生72時間-180°C

図 3-36 オートクレーブ養生条件の違いによる走査型電子顕微鏡観察画像(3000 倍)

J.Jambe<sup>3-9)</sup>や須藤<sup>3-29)</sup>によれば, オートクレーブ養生したセメント硬化体は, 11 Å Tobermoriteの生成こそが高強度の発現要因であって,

CSHの生成は11 ÅTobermoriteよりも強度を発現しにくいとしている。しかし本研究においては、多量の11 ÅTobermoriteの生成を目指さなくても、CSHの生成のみでも十分に高強度化を図ることが可能であると考える。

### 3.5 まとめ

本実験では、オートクレーブ養生を低温化しても、けい酸源としてシリカフュームが予め混入されている既存のプレミックス粉末を用いれば、従来行われている養生温度180°Cの場合と同等の強度発現性が得られることを明らかにした。すなわち、けい酸源として高活性な反応性を有する可能性を持つシリカフュームが予め混入されている既存のプレミックス粉末を用いてモルタルによる基礎的実験を行った。その結果、以下に示す知見が得られた。

- 1) 高活性なシリカフュームが予め混入されているプレミックス粉末を用いることにより、養生温度が150°Cであれば、養生温度を低温化することが可能である。
- 2) ケイ酸源にシリカフュームを用いることで従来の前置き養生時間3時間の場合でも、オートクレーブ養生を低温化しても十分な圧縮強度は得られるが、前置き養生時間を確保することで、従来の養生温度180°Cと150°Cの圧縮強度の差は小さくなり、前置き養生時間72時間の場合で同等の圧縮強度が得られる。つまり、オートクレーブ養生の低温化には、前置き養生時間の確保が有効な手段の一つとなることを示唆した。
- 3) オートクレーブ養生の養生温度130°Cおよび110°Cの低温度領域では、圧縮強度は大きく低下した。しかし、同養生温度でもオートクレーブ養生の養生時間を長くすることで、従来の180°Cの場合と同等の圧縮強度を得ることが可能である。これらのことから、圧縮強度に限定した場合、養生温度130°C-0.27MPaの場合でも十分な圧縮強度が得られ、50°Cの低温化が可能であるが、本研究の目的の一つである環境負荷の低減の観点から、長時間による化石燃料の消費量や製造工程へ及ぼす影響を考慮する必要がある。

- 4) オートクレーブ養生による圧縮強度の向上は，水熱反応の進行によってゲル空隙が増加し，全空隙量が減少する緻密化によるものである．さらに，毛細管空隙量と圧縮強度の関係から，毛細管空隙の減少に比例して圧縮強度が増加し一次近似で相関係数も高いことから，6-50nmの毛細管空隙を減少させることも，オートクレーブ養生の低温化には重要な要素となることを明らかにした．
  
- 5) 本研究範囲では，11Å Tobermoriteの生成が高強度化の必須条件ではなく，CSHの生成により非常に高い強度を発現することを示した．



### 参考文献[第3章]

- 3-1) (公社)土木学会：コンクリートライブラリー113号 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案)，土木学会コンクリート委員会超高強度繊維補強コンクリート研究小委員会，p.54-58，(公社)土木学会，2004.
- 3-2) (公社)土木学会：コンクリートライブラリー113号 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案)，土木学会コンクリート委員会超高強度繊維補強コンクリート研究小委員会，p.59，(公社)土木学会，2004.
- 3-3) 吉澤啓典：シリカフュームを混和材として用いたコンクリート，アース&eco コンクリートマガジン，第1号，pp.67-68，(株)セメントジャーナル社，2008.
- 3-4) 安藤哲也：仕事がひろがるコンクリートの話，p.80-84，(株)セメントジャーナル社，1995.
- 3-5) (社)セメント協会：C3クリップボード，p.117-118，2008.
- 3-6) (社)セメント協会：C&Cエンサイクロペディア，p.104，2004.
- 3-7) 松尾久幸，丸山武彦，土田伸治：シリカフュームを用いた超高強度コンクリートの研究，日本建築学会 学術講演概要集，Vol.61，No.9，pp.195-196，(社)日本建築学会，1989.
- 3-8) 小泉信一，井元晴丈，菅俣匠：超高強度コンクリートの潜在的な強度発現性および水和反応に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.30(2)，pp.115-120，(社)コンクリート工学協会，2008.
- 3-9) J.Jambor：V-ISCC，PartIII-Session5，Written Discussion，Tokyo，1968.
- 3-10) C.A. Menzel：Journal of the American Concrete Institute，No.31，pp.125-149，1934.
- 3-11) (財)日本規格協会：JIS ハンドブック 2011，コンクリート製品，p.1443，2011.
- 3-12) (社)日本コンクリート工学会：コンクリート技術の要点'11，p.258，2011.

- 3-13) (財)日本規格協会：JIS ハンドブック 2011, コンクリート製品, p.1618, 2011.
- 3-14) 荒井康夫：セメントの材料化学, p.141, 大日本図書(株), 1984.
- 3-15) 森寛晃, 久我龍一郎, 高橋晴香, 高温履歴を受けたセメント硬化体の強度発現メカニズムと添加材による物性改善の試み, 材料, Vol.59, No.10, pp.743-750, (社)日本材料学会, 2010.
- 3-16) (財)日本規格協会：JIS ハンドブック 2011, コンクリート製品, p.1732, 2011.
- 3-17) (社)セメント協会：C&C エンサイクロペディア, p.169, 2004.
- 3-18) (社)セメント協会：C&C エンサイクロペディア, p.171, 2004.
- 3-19) (社)セメント協会：C3 クリップボード, p.55, 2008.
- 3-20) (社)セメント協会：わかりやすいセメント科学, p.81, 1997.
- 3-21) 神田衛：コンクリート強度の早期推定に関する一研究, 土木学会論文報告集, No.209, pp.123-130, (公社)土木学会, 1973.
- 3-22) D.M.Roy, G.R.Gouda：Porosity-strength relation in cementitious materials with very high strength, Journal of the American ceramic society, Vol.56, No.19, pp.549-551, 1973.
- 3-23) J.Jambor：Pore structure and properties of materials, Proc. conf, Vol. II, pp.D115-D128, 1973.
- 3-24) 鵜澤正美, 羽原俊祐, 内川浩：種々の条件で養生した高強度モルタルの微細構造と強度, セメント・コンクリート論文集, Vol.52, pp.96-103, (社)セメント協会, 1998.
- 3-25) 鵜澤正美, 下山善秀, 越川茂雄：シリカフェーム混合セメントの各種養生条件における水和反応の違いと RPC の超高強度発現メカニズムの推定, 材料 55(1), pp.114-121, (社)日本材料学会, 2006.
- 3-26) 山口晋, 町長治, 越川茂雄, 伊藤義也, 鵜澤正美ほか：低環境負荷型オートクレーブ養生に関する基礎研究, (公社)土木学会第 65 回年次学術講演会 V-414, pp.827-828, (公社)土木学会, 2010.
- 3-27) 山口晋, 越川茂雄, 町長治, 鵜澤正美, 伊藤義也ほか：低温

オートクレーブ養生セメント硬化体の強度発現性に関する研究，第 43 回日本大学生産工学部学術講演会，pp.127-128，2010.

- 3-28) 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.



## 第4章

# シリカフェームを用いた オートクレーブ養生温度の低温化

## 4.1 概要

第3章では、オートクレーブ養生が従来の養生温度180°C以下でも反応するケイ酸源の選定を目的として、高活性なシリカ質混和材であるシリカフュームが予め混合されている「シリカフューム混入プレミックス粉末」を用いた実験を行った。その結果、高活性なシリカフュームが予め混入されているプレミックス粉末を用いることにより、養生温度が150°Cであれば、養生温度を低温化することが可能である知見が得られた。

しかし、検討に用いたプレミックス粉末は、「(公社)土木学会編 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案)<sup>4-1)</sup>」に準拠した標準材料および標準配合であり、オートクレーブ養生の低温化の技術の実製造現場への適用には、水セメント比やシリカフュームの添加量などの配合条件の導入が必要となる。さらに、第3章では「前置き養生時間の確保が有効な手段の一つとなること」を示唆しており、最適な前置き養生時間について検討することが必要である。

そこで本章は、オートクレーブ養生の低温化による高強度コンクリートの作製条件の最適化を目的とし、水セメント比およびシリカフュームの添加量の違いが、圧縮強度に及ぼす影響について検討した。さらに、前置き養生時間に関する検討では、硬化初期に高温履歴を受けるとセメント硬化体の強度増進に影響があるとの既往の研究<sup>4-2)</sup>により、コンクリートの凝結時間に着目し検討を行った。

## 4.2 最適な水セメント比およびシリカフューム添加率の検討と強度の発現要因に関する検討

### 4.2.1 実験の目的および概要

4.2「水セメント比およびシリカフュームの添加率が強度発現性と細孔性状ならびに微細構造に及ぼす影響」の実験では、水セメント比やシリカフュームの添加量などの配合条件の導入を目的とした検討を行った。

実験は、第3章でオートクレーブ養生の低温化に有効となるシリカフ

ュームを混合したモルタルを用いて，水セメント比およびシリカフュームの添加率の最適な配合条件について検討した．試験は，種々の配合条件により作製したモルタルを用いて従来の養生温度180°Cならびに150°Cおよび130°Cでオートクレーブ養生を実施し，圧縮強度試験により評価した．また，これらの配合条件およびオートクレーブ養生条件において，オートクレーブ養生による強度の発現要因に関する検討として，オートクレーブ養生には必須条件とされる11Å Tobermoriteの生成確認を行った．

これらの検討は，水銀圧入式ポロシメーターによる細孔空隙の測定，さらに微細構造の検討では，粉末X線回折と走査型電子顕微鏡を使用した水和物の形態観察により検討を試みた．

## 4.2.2 実験方法

### (1) 使用材料および配合

本実験で使用した材料を表4-1に示す．セメントは，普通ポルトランドセメント(太平洋セメント(株)社製/密度：3.16g/cm<sup>3</sup>，比表面積：3370cm<sup>2</sup>/g，SiO<sub>2</sub>：20.3%，CaO：64.3%)で，ケイ酸源となるシリカ質混

表 4-1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント	太平洋セメント(株) 密度:3.16g/cm <sup>3</sup> ，比表面積:3370cm <sup>2</sup> /g，SiO <sub>2</sub> :20.3%，CaO:64.3%
砂	けい砂	(有)竹折礫業所/水洗い珪砂5号/岐阜県産 密度:2.66g/cm <sup>3</sup> ，吸水率0.5%，平均粒度:280~980μm
混和材	シリカフューム	巴工業(株)/電融ジルコニア/中国産 密度:2.30g/cm <sup>3</sup> ，比表面積:BET比表面積11.8m <sup>2</sup> /g，SiO <sub>2</sub> :96.7%
	けい石微粉末砂	(有)竹折礫業所/300メッシュ 密度:2.30g/cm <sup>3</sup> ，比表面積:3670cm <sup>2</sup> /g，SiO <sub>2</sub> :93.3%
減水剤	高性能減水剤	BASFジャパン(株)/超高強度コンクリート用/高性能減水剤：SP8HU ポリカルボン酸エーテル系，密度1.05g/cm <sup>3</sup>

和材には、BET比表面積 $11.8\text{m}^2/\text{g}$ の電融ジルコニア系のシリカフューム(巴工業(株)社製/密度： $2.30\text{g}/\text{cm}^3$ ， $\text{SiO}_2$ ：96.7%)，さらに中間粒子として比表面積 $3670\text{cm}^2/\text{g}$ のけい石微粉末((有)竹折礫業所社製/密度： $2.30\text{g}/\text{cm}^3$ ， $\text{SiO}_2$ ：93.3%，平均粒度 $6\mu\text{m}$ )を用いた．砂は、岐阜県産の水洗珪砂5号((有)竹折礫業所社製/絶乾密度： $2.66\text{g}/\text{cm}^3$ ，吸水率：0.5%，粒度：280~980 $\mu\text{m}$ )，および高性能減水剤には超高強度コンクリート用SP8HU(BASFジャパン(株)社製/ポリカルボン酸エーテル系，密度： $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ )を使用した．

配合は表4-2に示す通りで、水セメント比は、30%、40%、50%の3水準、シリカフュームの添加率は、セメント質量比(C×%)で、0%、10%、20%の3水準とし、合計9配合でモルタルを作製し検討した．なお、高性能減水剤の量は、型枠への充填性や材料分離を考慮フロー値(250mm $\pm$ 10mm)となるように調整した．

表 4-2 モルタルの配合

水セメント比	シリカフューム添加率	(kg/m <sup>3</sup> )					
		水※	セメント	シリカフューム	けい石微粉末	けい砂	減水剤※
W/C (%)	SF (%)	W	C	SF	Q	S	SP
30	0	195	650	0	294	1300	32.5
	10			65	219		
	20			130	144		
40	0	260	650	0	284	1138	5.2
	10			65	209		
	20			130	133		
50	0	325	650	0	273	975	0
	10			65	198		
	20			130	123		

## (2) 供試体の作製方法

セメント硬化体の練混ぜ方法は、温度20°Cの恒温室内で、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」<sup>4-3)</sup>に準拠した5リットルのモルタルミキサーを用いて練混ぜを行った．練混ぜは、セメントとシリカフュームおよびけい石微粉末を30秒間空練りした後、注水を開始した．練混ぜ時間は、水セメント比30%の場合、低速3分、高速4分、水セメント比40%、50%場合は、低速2分、高速3分で練混ぜを行った．



練混ぜ終了後、エントラップトエアをできるだけ巻き込まないように連続的に $\phi 50\text{mm} \times 100\text{mm}$ の鋼製円柱型枠に流し込み、テーブルバイブレータを用いて30秒間の締固めを行った。その後、打設面にラップを被せ、濡れウェス、ビニールの順で覆い養生を開始した。

### (3) 養生装置と養生方法

本実験で用いた養生装置は、第2章および第3章の検討と同様である。まず、常圧蒸気養生は、エスペック(株)社製の小型環境試験機(型式：SU-221, 温度範囲： $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ )を使用し、蒸気の供給は耐熱容器に純水を浸し、密封加熱することで湿潤飽和状態を保った。また、オートクレーブ養生装置は、小型オートクレーブ装置[(株)筑波丸東社製, 型式：NU型, 圧力容器式, 耐圧 $1.5\text{MPa}$ , 耐温度 $200^{\circ}\text{C}$ ]を使用し、PID制御により温度勾配を制御した。

次に、これらの装置により本実験で用いた養生パターン図4-1に示す。前置き養生は、第3章の3.3「前置き養生時間の違いがオートクレーブ養生による強度の発現性と細孔空隙ならびに微細構造に及ぼす影響」の検討結果およびこれまでの研究成果<sup>4-4),4-5)</sup>から72時間と一定にした。

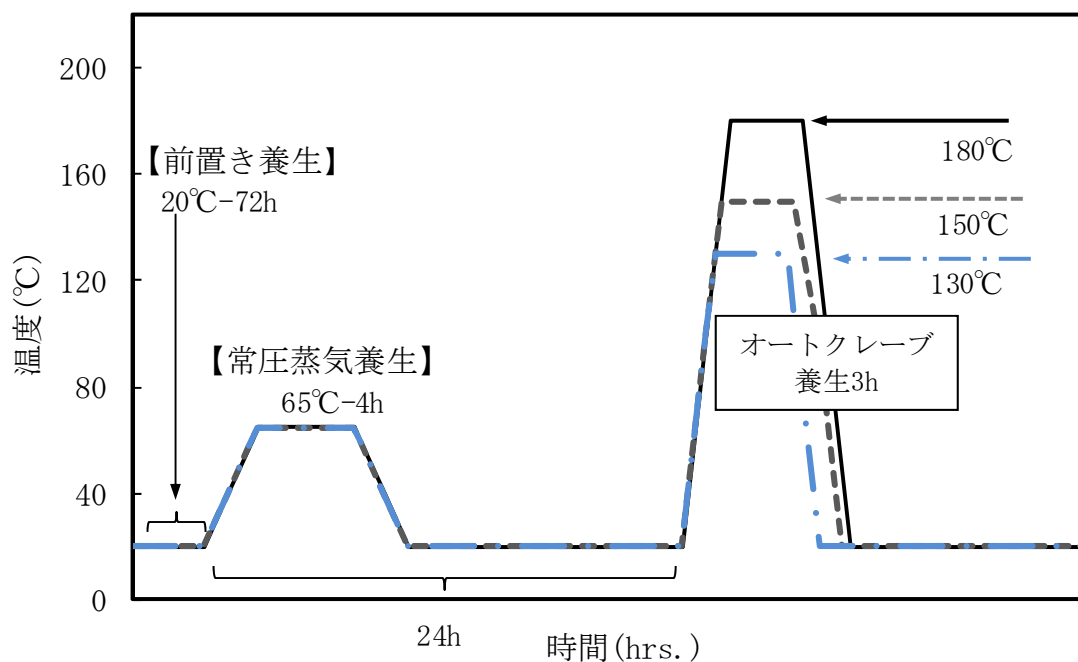


図 4-1 養生パターン

これは、本実験では水セメント比およびシリカフュームの添加率に着目した検討であり、72時間までの前置き時間を十分に確保した場合は、オートクレーブ養生後の圧縮強度は前置き時間によらないことを明らかにしていることからである。そこで本実験では、前置き養生条件を養生温度20°C、養生時間72一定とした。次に、小型環境試験機を用いて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。次に実施するオートクレーブ養生は、オートクレーブ養生温度を130°C、150°Cおよび従来の180°Cの3水準のとし、オートクレーブ養生時間は従来の養生時間3時間とし、合計3水準の検討を行った。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である。

#### (4) 圧縮強度

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」<sup>4-6)</sup>に準拠し、(株)島津製作所社製の万能試験機(型式：UH-1000kN/最大載荷荷重1000kN)を使用した。圧縮強度試験は、各水準で実施したオートクレーブ養生後に行い、載荷速度は0.2N/mm<sup>2</sup>とした。

なお、試験は供試体の端面をダイヤモンド研磨機で平坦にしたものを使用し、圧縮強度は測定結果6点の平均値として求めた。

#### (5) 細孔空隙

細孔空隙測定は、Thermo Fisher Scientific Co.社製(Pascal/140/440)の水銀圧入式ポロシメーターを使用した。この装置の測定可能な細孔直径は、100μm～3nm(水銀圧力0.1～400MPa)である。測定に用いた試料は、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3～5mmの細粒試料を切り出し、アセトンで水分の除去を行い、水和を停止させた後に、D乾燥法で3日間乾燥させたものである。

#### (6) 粉末X線回折

オートクレーブ養生の高強度の発現要因とされるTobermoriteの生成

確認は、粉末X線回折によるCuK $\alpha$ 線により行った。使用装置は、(株)リガク社製の粉末X線回折装置(型式：MiniFlex II)で、測定条件は、管電圧40kV、管電流20mA、走査範囲2 $\theta$ (5～60°)、走査速度は2°/minとした。主な測定対象水和物は、結晶性の11Å Tobermoriteである。そこで、他の水和物の回折ピークと重ならない11Å Tobermoriteの第1ピークが現れる回折角7.8°(002面)<sup>4-7)</sup>により、生成の有無を確認した。なお、用いた試料は(5)「細孔空隙」の測定方法で述べた3～5mmの細粒試料を粉砕したものである。

#### (7) 生成水和物の形態観察

生成水和物の形態観察は、日本電子(株)社製の走査型電子顕微鏡(Carry Scope JCM-5700)によって観察した。観察試料は、(5)「細孔空隙」で述べた細粒試料の破断面を観察した。なお、観察倍率は、3000倍、5000倍、10000倍とした。

## 4.2.3 実験結果および考察

### 4.2.3.1 圧縮強度と細孔性状

#### (1) 圧縮強度

図4-2, 図4-2, 図4-4に各水セメント比およびシリカフュームの添加率で作製したモルタルの各養生温度で実施したオートクレーブ養生後の圧縮強度試験結果を示す.

図4-2に示す水セメント比30%の圧縮強度は, まず, オートクレーブ養生温度に着目すると, オートクレーブ養生温度が高い程ほど圧縮強度は高まり,  $180^{\circ}\text{C} > 150^{\circ}\text{C} > 130^{\circ}\text{C}$ の順で圧縮強度は高くなった. なお, この傾向は, シリカフュームの添加率に関わらず, どのシリカフュームの添加率の場合においても同様の傾向が認められた. シリカフュームの添加率の違いによる圧縮強度への影響は, シリカフュームの添加率が大きい程圧縮強度は高まり, シリカフューム20%で従来のオートクレーブ養生の養生温度 $180^{\circ}\text{C}$ の場合において, 本実験の最高強度となる $174.8\text{N}/\text{mm}^2$ を示し, 養生温度 $150^{\circ}\text{C}$ の場合で $167.1\text{N}/\text{mm}^2$ となった.

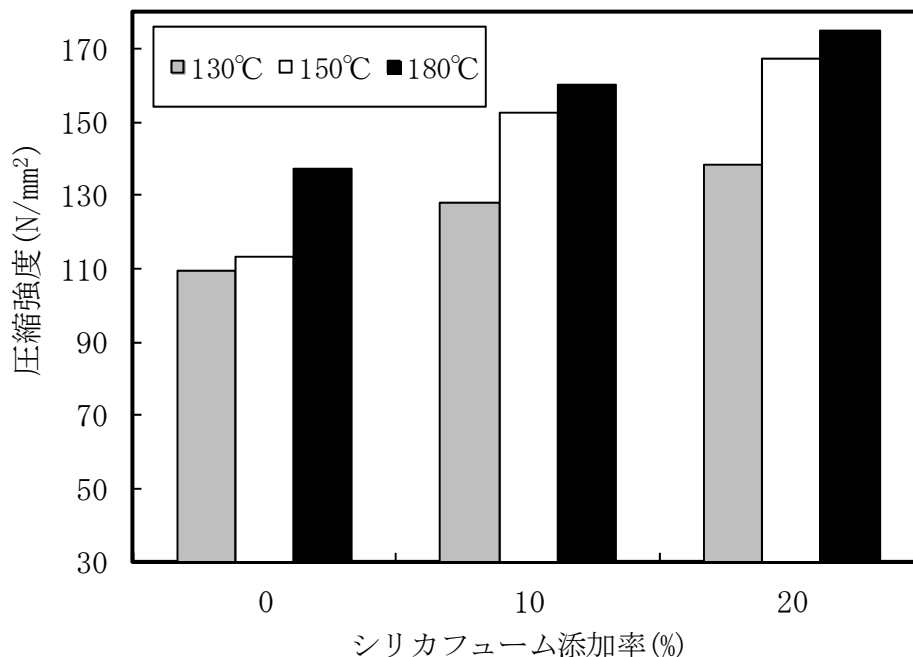


図 4-2 シリカフューム添加率とオートクレーブ養生温度の違いによる圧縮強度の比較(水セメント比 30%)

同様にシリカフュームの添加率が10%の場合, 従来の養生温度 $180^{\circ}\text{C}$ の場合は $160.1\text{N}/\text{mm}^2$ , 養生温度 $150^{\circ}\text{C}$ の場合で $152.6\text{N}/\text{mm}^2$ となり, 従

来の180°Cに対する相対圧縮強度比は、それぞれ約95%であった。

しかし、シリカフュームを添加していない添加率が0%の場合、養生温度180°Cの場合で137.4N/mm<sup>2</sup>、養生温度150°Cの場合113.1N/mm<sup>2</sup>となり、従来の180°Cに対する相対圧縮強度比は、約82%まで低下した。

次に、図4-3に示す水セメント比40%の場合の圧縮強度を示す。この結果によれば、水セメント比が30%の場合と同様に、オートクレーブ養生の養生温度が高く、シリカフュームの添加率が大きい程圧縮強度は高まり、シリカフュームの添加率が20%、およびオートクレーブ養生の養生温度180°Cの場合において、水セメント比が40%の場合における最高圧縮強度となる123.5N/mm<sup>2</sup>を示したが、水セメント比が30%の場合に比べ、圧縮強度は大きく低下した。

さらに、水セメント比が30%の場合は、シリカフュームを添加したシリカフュームの添加率20%と10%の圧縮強度に対し、シリカフュームを添加していない0%の圧縮強度が大きく低下する傾向であったが、水セメント比が40%の場合、シリカフュームの添加率が10%と0%の圧縮強度の差は小さくなる傾向であった。

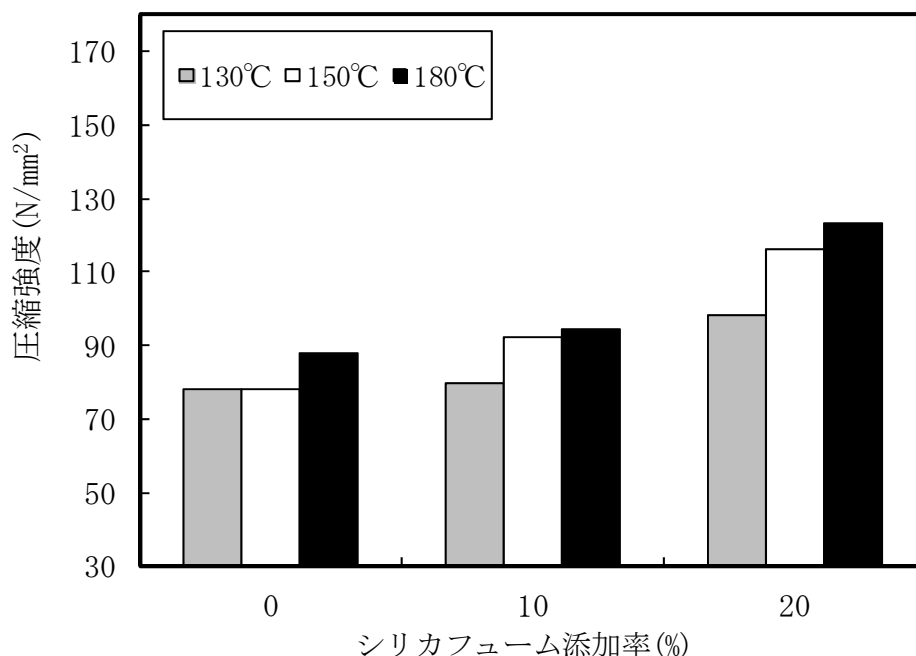


図 4-3 シリカフューム添加率とオートクレーブ養生温度の違いによる圧縮強度の比較(水セメント比 40%)

次に、水セメント比50%の場合の圧縮強度を図4-4に示す。この結果によると、水セメント比が30%および40%の場合とは異なり、オートクレーブ養生温度ならびにシリカフュームの添加率の違いによる圧縮強度の差は小さくなった。従来のオートクレーブ養生の養生温度180°Cの場合、シリカフュームの添加率が20%で72.5N/mm<sup>2</sup>、10%の場合で68.0 N/mm<sup>2</sup>、養生温度130°Cで73.6N/mm<sup>2</sup>を示し、シリカフュームの添加率の違いによる影響は小さかった。さらに、シリカフュームの添加率の違いの影響もなくなり、シリカフューム添加率が0%の場合の圧縮強度と20%の圧縮強度の差は殆どなく、約61 N/mm<sup>2</sup>～約74 N/mm<sup>2</sup>の範囲であった。

これらの結果から、オートクレーブ養生による高強度の発現における水セメント比の影響は、シリカフュームの添加率ならびにオートクレーブ養生の養生温度に比して、最も支配的要因となることが認められた。また、シリカフュームの添加率の違いの影響は、添加率が高い程高強度となることを示したが、水セメント比によってその傾向は異なり、シリカフュームを添加していない0%に対する強度増加の割合は水セメント比が高くなるほど小さくなり、水セメント比50%の場合ではオートクレーブ養生の養生温度によらず、どの水準においても圧縮強度の差はあまり変わらないことが認められた。

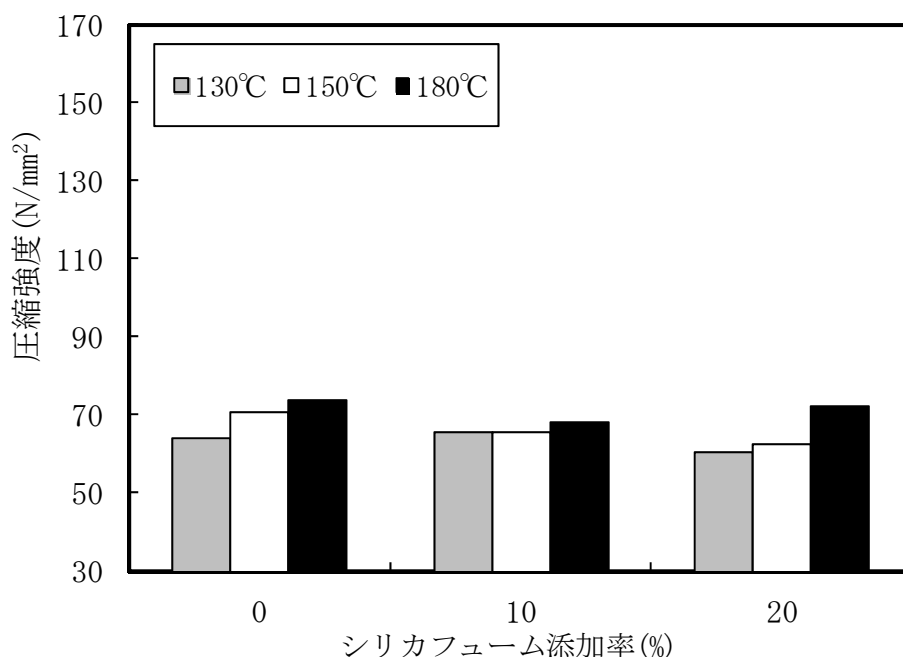


図 4-4 シリカフュームの添加率とオートクレーブ養生温度の違いによる圧縮強度の比較 (水セメント比 50%)

ここで、本実験で最高圧縮強度が得られた水セメント比30%、シリカフュームの添加が20%でオートクレーブ養生温度が従来の180°Cの場合に対する圧縮強度減少比を表4-3に示す。この結果によれば、本実験水準の中では水セメント比が大きい40%および50%の場合、約0.70以下と圧縮強度は大きく低下している。水セメント比30%の場合、シリカフューム20%および10%であれば、オートクレーブ養生温度が150°Cの場合においても、圧縮強度減少比はそれぞれ0.96と0.87と従来の養生温度180°Cとほぼ同等の圧縮強度が得られた。

以上より、オートクレーブ養生の低温化における最適配合条件は、水セメント比30%程度、ならびにケイ酸源となるシリカフュームの添加率は10%以上とすればよいことを明らかにした。

表 4-3 従来のオートクレーブ養生温度 180°C の場合に対する圧縮強度減少比  
(水セメント比 30%, シリカフュームの添加 20% の場合)

水セメント比 (%)	シリカフューム添加率 (%)	オートクレーブ養生温度 (°C)	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	水セメント比30%/シリカフュームの添加率20% [最高圧縮強度] に対する圧縮強度減少比
30	0	130	109.3	(0.63)
		150	113.1	(0.65)
		180	137.4	(0.79)
	10	130	127.9	(0.73)
		150	152.6	(0.87)
		180	160.1	(0.92)
	20	130	138.3	(0.79)
		150	167.1	(0.96)
		180	174.8	(1.00)
40	0	130	77.9	(0.45)
		150	78.2	(0.45)
		180	88.1	(0.50)
	10	130	79.9	(0.46)
		150	92.0	(0.53)
		180	94.4	(0.54)
	20	130	98.1	(0.56)
		150	116.3	(0.67)
		180	123.5	(0.71)
50	0	130	64.3	(0.37)
		150	65.4	(0.37)
		180	60.4	(0.35)
	10	130	71.0	(0.41)
		150	65.6	(0.38)
		180	62.5	(0.36)
	20	130	73.6	(0.42)
		150	68.0	(0.39)
		180	72.5	(0.41)

## (2) 細孔空隙

図4-5および図4-6に、水セメント比が30%、40%の細孔空隙の測定結果を示す。まず、図4-5に示す水セメント比が30%の場合、オートクレーブ養生温度が高いほど全空隙量は減少し、養生温度130°Cの場合、シリカフュームの添加率によらず、概ね約8%程度であったが、従来の養生温度180°Cの場合は約6%まで減少した。3-6nmのゲル空隙量は、シリカフューム0%の場合、オートクレーブ養生の養生温度の上昇に比例して増加したが、シリカフュームの添加率が10%および20%の場合、シリカフュームを添加していない0%の場合に比して、その影響は小さく従来の養生温度180°Cに対して、養生温度150°C、130°Cの場合においても約3%であった。また、6-50nmの毛細管空隙量は、シリカフューム0%の場合、オートクレーブ養生の養生温度の上昇に比例して減少し、特に10-50nmの空隙量の減少が大きい傾向となったが、シリカフューム10%および20%の場合はシリカフューム0%の場合では、従来の養生温度180°Cに対して、養生温度150°C、130°Cの場合においても6-50nmの毛細管空隙量は約2.8%~3.4%程度でオートクレーブ養生の養生温度の影響は小さかった。

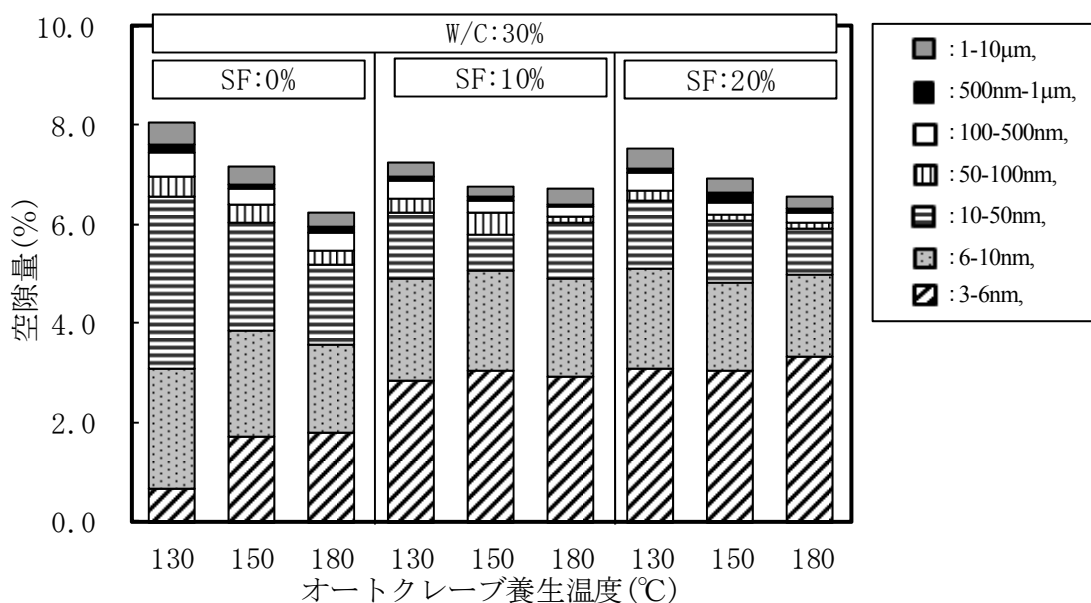


図4-5 各配合条件および各オートクレーブ養生温度で作製したモルタルの細孔空隙分布の変化(水セメント比30%の場合)



次に、示す水セメント比40%の場合における細孔空隙の測定結果を図4-6に示す。この結果によれば、全空隙量は、シリカフュームの添加率が10%および20%の場合、水セメント比が30%の場合と同様に、オートクレーブ養生の養生温度が高いほど減少したが、シリカフュームを添加していない0%の場合は、どの養生温度の水準においても約16%程度であった。3-6nmのゲル空隙量は、シリカフュームの添加率の増加によらず、概ね約1%~2%の範囲にとどまり、オートクレーブ養生の養生温度の影響が小さいことが認められた。また、6-50nmの毛細管空隙量は、オートクレーブ養生の養生温度の上昇に比例して若干の減少が認められたが、6-10nmの空隙量はシリカフュームの添加率およびオートクレーブ養生の養生温度の上昇に伴い若干増加し、水セメント比が30%の場合とは異なる傾向を示した。

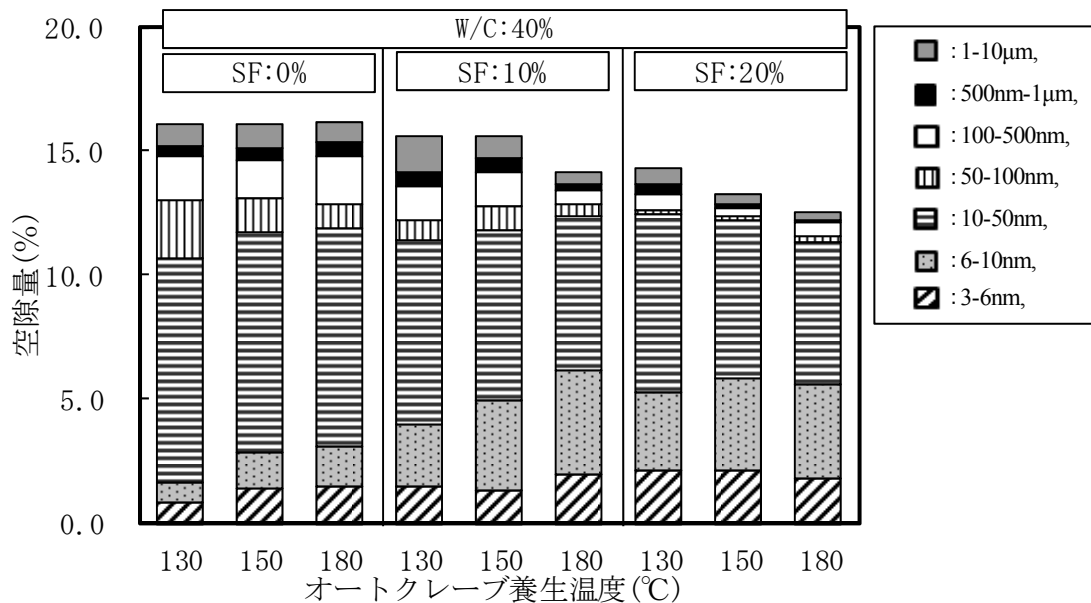


図 4-6 各配合条件および各オートクレーブ養生温度で作製したモルタルの細孔空隙分布の変化(水セメント比 40%の場合)

以上のことより、圧縮強度の試験結果を含めて考察すると、配合条件にシリカフュームを添加してオートクレーブ養生を実施すると微細構造のならびに強度の発現性が大きく変化する。すなわち、3-6nmのゲ

ル空隙量の増加によって高強度化することが特徴的である。その上で、6-50nmの毛細管空隙量の減少とそれに伴う全空隙量の低下によって高強度化していく。さらに、ゲル空隙量は、オートクレーブ養生温度が従来の養生温度180°Cの場合に対し、低温度領域となる150°Cの場合においても大きな変化を示さないことが明らかとなった。

### (3) 細孔空隙と圧縮強度の関係

図4-7は、各配合条件およびオートクレーブ養生条件で作製したモルタルの全空隙量と圧縮強度の関係を水セメント比ごとに示した。既往の研究結果<sup>4-8)</sup>でも得られていた全空隙量が少ないほど圧縮強度が高くなる一般的な傾向<sup>4-9),4-10)</sup>を示したが、水セメント比が30%の場合と水セメント比40%、50%の場合で異なる傾向を示した。つまり、水セメント比が低い30%の場合は、全空隙量が少なく圧縮強度が高い領域において相関が認められたのに対し、水セメント比が40%および50%の場合は、全空隙量が大きく圧縮強度も低い領域において相関性が認められた。

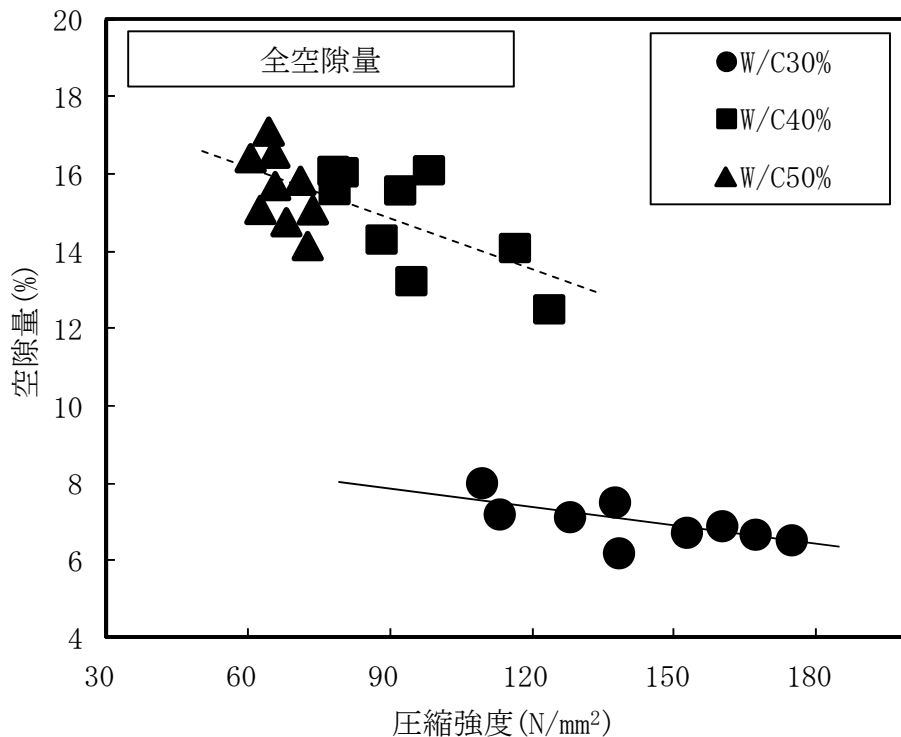


図 4-7 全空隙量と圧縮強度の関係

J.Jambor<sup>4-10)</sup>によれば、水セメント比は全空隙量に影響するだけでなく、生成される水和物の性質を決定づけることにも影響するとしている。特に水セメント比が低い時には、生成水和物の結合力が高い構造を取り、結合力は生成水和物の構造や形態と関係し、空隙量をも左右するとしている。

このことから、シリカフュームをケイ酸源として用いてオートクレーブ養生を行った場合、水セメント比が低い30%の場合において、結合力が強く、その結合力を生む生成水和物が存在することを表している。

次に、図4-8は本実験で最も高い圧縮強度が得られた水セメント比が30%の場合の全空隙量と圧縮強度の関係を示す。この結果より、シリカフュームの添加率に関わらず、全空隙量の減少に伴い圧縮強度が増加する傾向が認められた。その傾向はシリカフューム添加率によって異なり、シリカフュームを添加していない0%の場合、全空隙量の変化は大きいが圧縮強度の増進は小さかった。これに対して、シリカフュームの添加率が10%、20%の場合は緩やかな強度増進が認められた。

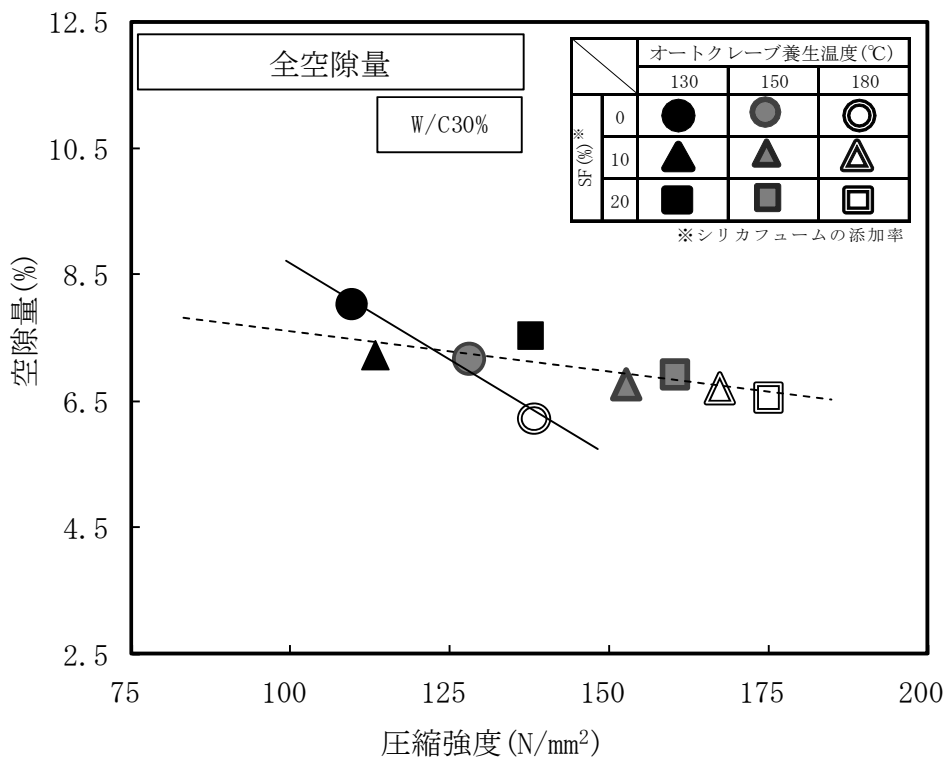


図 4-8 全空隙量と圧縮強度の関係(水セメント比 30%)

図4-9に水セメント比30%の場合における6-50nmの毛細管空隙量と圧縮強度の関係を示す。この結果より、どの水準においても、毛細管空隙の減少に比例して圧縮強度が増加する傾向であった。その傾向は、全空隙量と圧縮強度の関係と同様に、シリカフュームを添加していない0%に対し、10%、20%添加した場合には全く異なる挙動を示した。シリカフュームを添加しない0%の場合が最も急な勾配であり、養生温度が130°Cの場合、6-50nmの毛細管空隙量は約5.9%程度であったがその後養生温度の上昇に伴い急激に減少し、養生温度180°Cの場合では約3.4%まで減少した。これに対し、シリカフュームの添加率が10%、20%添加した場合には、オートクレーブ養生温度が低い130°Cの場合においても、6-50nmの毛細管空隙量は約3.4%程度と小さく、養生温度180°Cの場合では約2.6~2.7%となった。このようにシリカフュームを添加しない0%に比べ、シリカフュームを添加した場合の方が養生温度の上昇に伴う6-50nmの毛細管空隙量の減少割合は小さいが、圧縮強度の伸びはシリカフュームを添加した場合の方が顕著に高いことが認められた。なお、シリカフュームを添加していない0%とシリカフュームを添加し

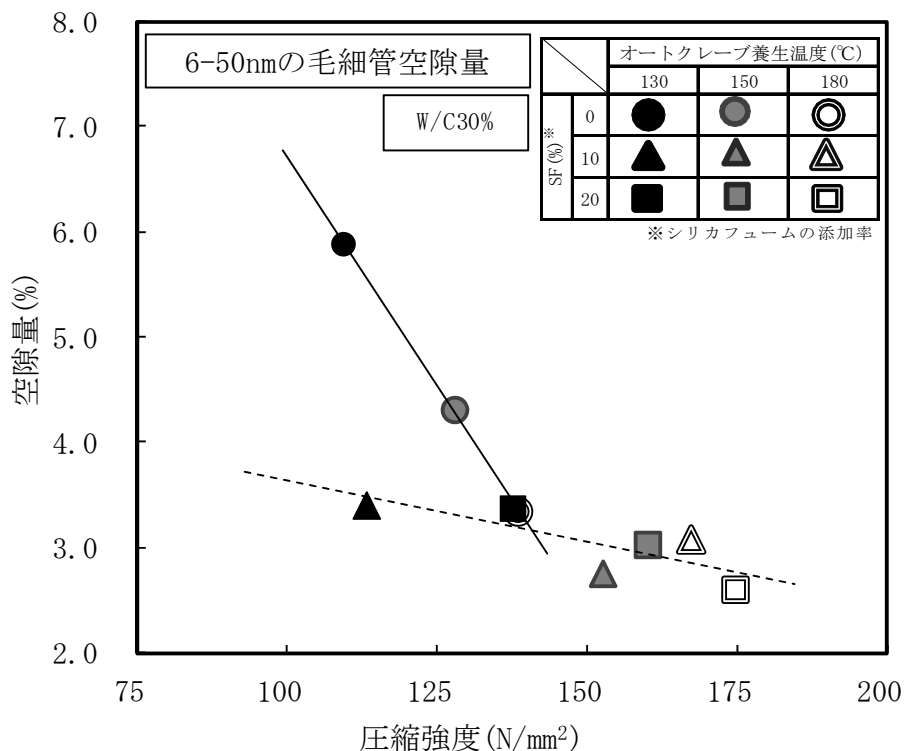


図 4-9 6-50nm の毛管空隙量と圧縮強度の関係(水セメント比 30%)

ている10%、20%の場合で直線関係が異なるのは、シリカフュームを添加した場合はシリカフューム特有の粒子間を充填するフィラー効果によりオートクレーブ養生前から空隙間が充填されており、シリカフュームを添加していない0%の場合は、粒子間が充填されていないことが原因と考えられる。

図4-10に水セメント比30%の場合における3-6nmのゲル空隙量と圧縮強度の関係を示す。この結果より、6-50nmの毛細管空隙量と圧縮強度の関係とは異なり、ゲル空隙量の増加に比例して圧縮強度は増加した。シリカフュームを添加していない場合は、オートクレーブ養生の養生温度の上昇により、増加する傾向が顕著で最も急な勾配となったが圧縮強度は低い結果となった。これに対し、シリカフュームを添加している10%および20%の場合は、オートクレーブ養生の養生温度が130°Cの場合においてもゲル空隙量が多く、養生温度に比例して緩やかに圧縮強度は増進していったが、ゲル空隙量の増加は、シリカフュームを添加していない場合に対して小さく、シリカフュームを添加している10%および20%では殆んど変化しなかった。

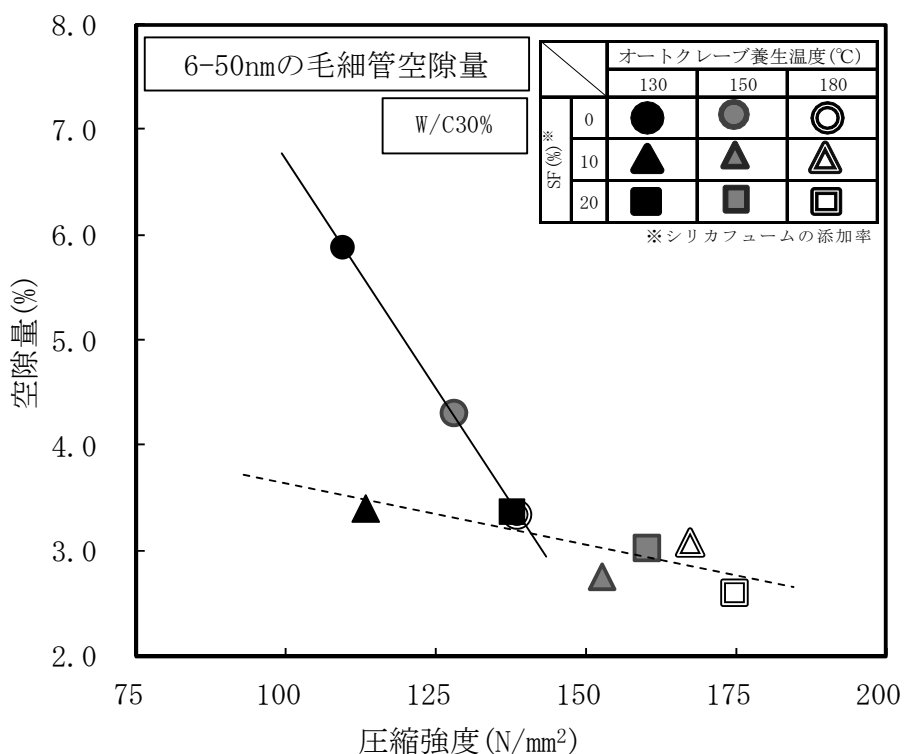


図 4-10 3-6nm のゲル空隙量と圧縮強度の関係(水セメント比 30%)

以上このことは、既往の研究報告<sup>4-11)</sup>で示されている通り、低水セメント比ならびにシリカフュームを添加することにより、ポズラン反応が活発に行われ、ゲル空隙に対応するCSHが生成していることが推察される。さらに、オートクレーブ養生温度の上昇に伴いCSHが多量に生成され、6-50nmの毛細管空隙量を充填することにより、全空隙量が減少することによる組成の緻密化が、高強度の発現要因である。

#### 4.2.3.2 微細構造

##### (1) 粉末X線回折

図4-11に各配合およびオートクレーブ養生温度で作製したモルタルの粉末X線回折結果を示す。

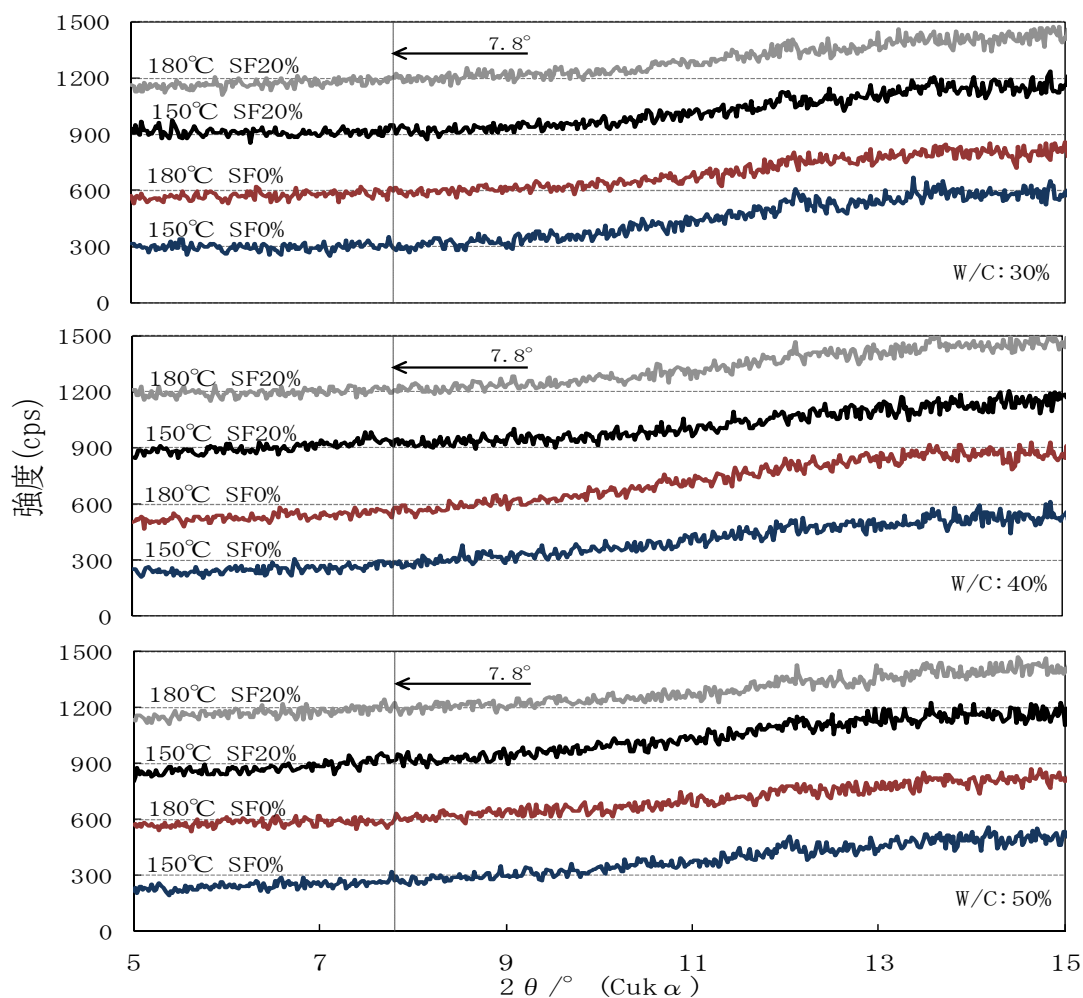
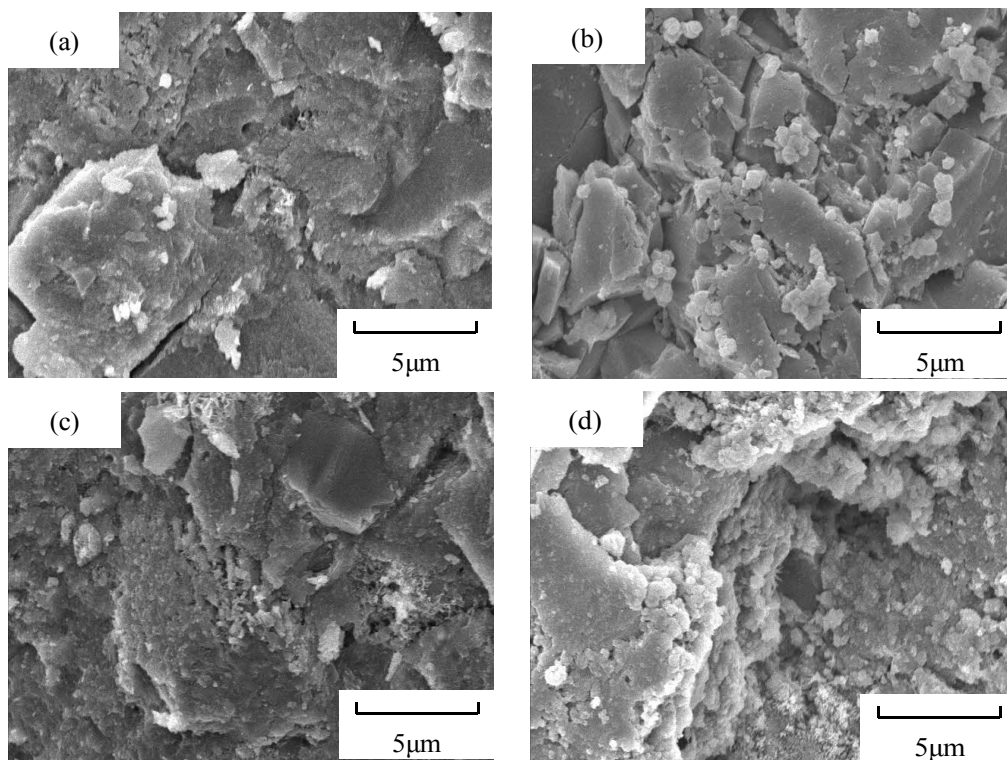


図 4-11 配合条件とオートクレーブ養生温度の違いによる粉末X線回折図

なお、図中に記する $7.8^\circ$ 付近の線は、オートクレーブ養生による高強度化には必須条件とされている結晶性の水和物 $11\text{\AA}$  Tobermoriteの回折ピークが現れる回折角である<sup>4-6)</sup>。どの水準においても、その回折が確認できなかつたため、本実験水準の範囲では $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成はないと判断した。

## (2) 生成水和物の形態観察

図4-12に走査型電子顕微鏡による観察画像の一例を示す。前述(1)「粉末X線回折」と同様に、どの水準においてもオートクレーブ養生による高強度化には必須条件とされている結晶性の水和物 $11\text{\AA}$  Tobermoriteは認められなかつたが、鱗片状のCSHが観察された。その形態は、水セメント比に関わらず、オートクレーブ養生の養生温度が高く、シリカフェュームの添加率が大きいほど、細かく密になる傾向であった。



- (a): オートクレーブ養生温度 $150^\circ\text{C}$  / シリカフェューム添加率10%
- (b): オートクレーブ養生温度 $180^\circ\text{C}$  / シリカフェューム添加率10%
- (c): オートクレーブ養生温度 $150^\circ\text{C}$  / シリカフェューム添加率20%
- (d): オートクレーブ養生温度 $180^\circ\text{C}$  / シリカフェューム添加率20%

図 4-12 オートクレーブ養生温度とシリカフェューム添加率の違いによる走査型電子顕微鏡観察画像(水セメント比 30%の場合)

オートクレーブ養生したコンクリートでは、CSHの生成はトバモライトよりも強度を発現しにくいとされており、J.Jambe<sup>4-12)</sup>や須藤<sup>4-13)</sup>によれば、11Å Tobermoriteの生成こそが高強度発現に必須であるとしている。しかし、本研究結果は、CSHのみでも十分な高強度化が可能であることを示すとともに、積極的なトバモライトの生成が、オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化の方策ではないことを示すものであると考える。



## 4.3 最適な前置き養生時間に関する検討と強度の発現要因に関する検討

### 4.3.1 実験の目的および概要

4.3「前置き養生時間の違いが強度発現性と細孔性状ならびに微細構造に及ぼす影響」の実験では，オートクレーブ養生の低温化による高強度コンクリートの作製条件の最適化を目的とした前置き養生時間の検討を行った．特に，本実験では，硬化初期に高温履歴を受けるとセメント硬化体の強度増進に影響があるとの既往の研究<sup>4-2)</sup>により，コンクリートの凝結時間に着目し検討を行った．用いた供試体は，同4.3の検討結果より，モルタルの水セメント比は30%とした．シリカフュームの添加率は，オートクレーブ養生を低温化しても，高強度の発現要因となるゲル空隙量が，シリカフュームの添加率10%と20%で大きな差がなかったこと，ならびに実製造における製造コストを考慮して，本実験ではシリカフューム10%を採用した．なお，比較検討として水セメント比が40%の場合についても検討した．

試験は，まずコンクリートの凝結時間試験を行い，各配合で作製したモルタルの終結時間を求めた．次に，オートクレーブ養生前に実施する前置き養生時間は，モルタルの終結時間前後を含む，3，6，12，18，24，36，48，72時間の8水準および従来の養生温度180°Cならびに150°Cおよび130°Cでオートクレーブ養生を実施した後に，圧縮強度試験により評価した．また，各前置き養生ならびに各オートクレーブ養生条件により受ける積算温度と圧縮強度の関係について検討を試みた．さらに，オートクレーブ養生による強度の発現要因に関する検討として，オートクレーブ養生には必須条件とされる11Å Tobermoriteの生成確認を行った．これらの検討は，水銀圧入式ポロシメーターによる細孔空隙の測定，さらに微細構造の検討では，粉末X線回折と走査型電子顕微鏡を使用した水和物の形態観察により検討した．

### 4.3.2 実験方法

#### (1) 使用材料および配合

本実験で使用した材料は，4.2.2実験方法述べた材料と同様で，セメ

ントは、普通ポルトランドセメント(太平洋セメント(株)社製/密度：3.16g/cm<sup>3</sup>，比表面積：3370cm<sup>2</sup>/g，SiO<sub>2</sub>：20.3%，CaO：64.3%)で、ケイ酸源となるシリカ質混和材には、BET比表面積11.8m<sup>2</sup>/gの電融ジルコニア系のシリカフューム(巴工業(株)社製/密度：2.30g/cm<sup>3</sup>，SiO<sub>2</sub>：96.7%)，さらに中間粒子となる比表面積3670cm<sup>2</sup>/gのけい石微粉末((有)竹折砒業所社製/密度：2.30g/cm<sup>3</sup>，SiO<sub>2</sub>：93.3%，平均粒度6μm)を用いた．砂は岐阜県産の水洗珪砂5号((有)竹折砒業所社製/絶乾密度：2.66g/cm<sup>3</sup>，吸水率：0.5%，粒度：280~980μm)，および高性能減水剤には超高強度コンクリート用P8HU(BASFジャパン(株)社製/ポリカルボン酸エーテル系，密度：1.05g/cm<sup>3</sup>)を使用した．

配合は、表4-4に示す通りで、4.3「水セメント比およびシリカフュームの添加率が強度発現性と細孔性状ならびに微細構造に及ぼす影響」の検討結果より、モルタルの水セメント比は30%、シリカフュームの添加率はセメント質量比の10%とした．なお、比較検討として水セメント比が40%の場合についても検討した．

表 4-4 モルタルの配合

水セメント比	シリカフューム添加率	(kg/m <sup>3</sup> )					
		水 <sup>*</sup>	セメント	シリカフューム	けい石微粉末	けい砂	減水剤 <sup>*</sup>
W/C(%)	SF(%)	W	C	SF	Q	S	SP
30	10	195	650	65	219	1300	32.5
40	10	260	650	65	209	1138	5.2

\*高性能減水剤含む

## (2) 供試体の作製方法

セメント硬化体の練混ぜ方法は、温度20°Cの恒温室内で、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」<sup>4-5)</sup>に準拠した5リットルのモルタルミキサーを用いて練混ぜを行った．練混ぜは、セメントとシリカフュームおよびけい石微粉末を30秒間空練りした後、注水を開始した．練混ぜ時間は、水セメント比30%の場合、低速3分、高速4分、水セメント比40%、50%場合は、低速2分、高速3分で練混ぜを行った．

練混ぜ終了後、エントラップトエアをできるだけ巻き込まないように

に連続的にφ50mm×100mmの鋼製円柱型枠に流し込み，テーブルバイブレータを用いて30秒間の締固めを行った．その後，打設面にラップを被せ，濡れウェス，ビニールの順で覆い養生を開始した．

### (3) 養生装置と養生方法

本実験で用いた常圧蒸気養生は，エスペック(株)社製の小型環境試験機(型式：SU-221，温度範囲：-20°C～150°C)を使用し，蒸気の供給は耐熱容器に純水を浸し，密封加熱することで湿潤飽和状態を保った．また，オートクレーブ養生装置は，小型オートクレーブ装置[(株)筑波丸東社製，型式：NU型，圧力容器式，耐圧1.5MPa，耐温度200°C]を使用し，PID制御により温度勾配を制御した．これらの装置により本実験で用いた養生パターン図4-13に示す．

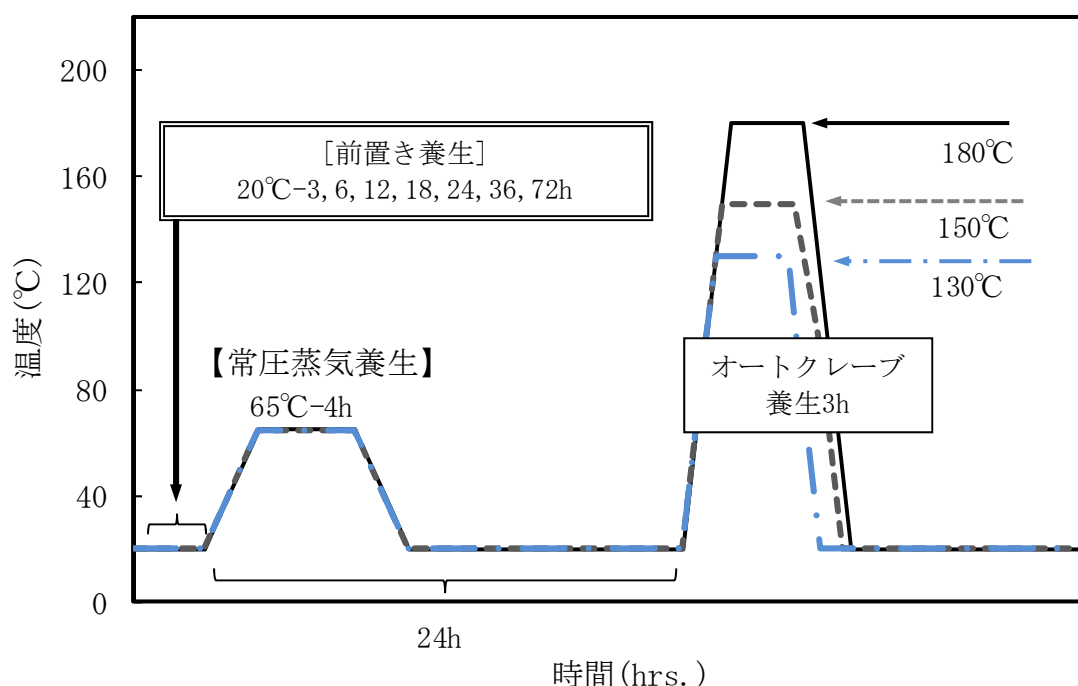


図 4-13 養生パターン

前置き養生時間は，コンクリート凝結前に受ける高温履歴がコンクリートの強度発現性に影響を及ぼすとの既往の報告<sup>4-2)</sup>より，凝結時間前後を含む3，6，12，18，24，36，48，72時間の8水準で検討を行った．次に，小型環境試験機を用いて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実施し，脱型を行った．オートク

レーブ養生は、養生温度を130°C、150°C、および従来の180°Cの3水準とし、オートクレーブ養生時間は従来の3時間とした。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である。

#### (4) 凝結時間試験

凝結時間試験は、JIS A 1147「コンクリートの凝結時間試験」に準拠して行った。本研究で用いたモルタルの配合を粗骨材粒を除去したモルタル部分と見なし、φ150mm×150mmの容器に詰め、プロクター貫入抵抗試験器を用いて時間経過と共に貫入針が深さ10mm貫入するに要する力を測定した。なお、この力を針の面積で除して貫入抵抗力を算出し、貫入抵抗値が3.5N/mm<sup>2</sup>で始発、28N/mm<sup>2</sup>で終結である。

#### (5) 圧縮強度

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」<sup>4-5)</sup>に準拠し、(株)島津製作所社製の万能試験機(型式：UH-1000kN/最大載荷荷重1000kN)を使用して行った。載荷速度は0.2N/mm<sup>2</sup>とし、試験は供試体の端面をダイヤモンド研磨機で平坦にしたものを使用し、圧縮強度は測定結果6点の平均値として求めた。なお、圧縮強度試験は、各水準で実施した前置き養生後と常圧蒸気養生後、さらに各前置き養生ごとにオートクレーブ養生を実施した後に行った。前置き養生後に



図 4-14 アンボンドキャッピング

実施するモルタルの圧縮強度試験においては、モルタルの凝結前(若材齢)の供試体は、ダイヤモンド研磨機による研磨ができないため、図 4-14に示す鋼製のアンボンドキャッピングを用いて試験を行った。

#### (6) 細孔空隙

細孔空隙測定は、Thermo Fisher Scientific Co.社製(Pascal/140/440)の

水銀圧入式ポロシメーターを使用した。この装置の測定可能な細孔直径は、 $100\mu\text{m}\sim 3\text{nm}$ (水銀圧力 $0.1\sim 400\text{MPa}$ )である。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、アセトンで水分の除去を行い、水和を停止させた後に、D乾燥法で3日間乾燥させたものである。

#### (7) 粉末X線回折

オートクレーブ養生の高強度の発現要因とされる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。使用装置は、(株)リガク社製の粉末X線回折装置(型式：MiniFlex II)で、測定条件は、管電圧 $40\text{kV}$ 、管電流 $20\text{mA}$ 、走査範囲 $2\theta(5\sim 60^\circ)$ 、走査速度は $2^\circ/\text{min}$ とした。主な測定対象水和物は、結晶性の $11\text{\AA}$  Tobermoriteである。そこで、他の水和物の回折ピークと重ならない $11\text{\AA}$  Tobermoriteの第1ピークが現れる回折角 $7.8^\circ(002\text{面})^{4-6)}$ により、生成の有無を確認した。なお、用いた試料は(6)「細孔空隙」で述べた $3\sim 5\text{mm}$ の細粒試料をめのう乳鉢で粉砕したものである。

#### (8) 生成水和物の形態観察

生成水和物の形態観察は、日本電子(株)社製の走査型電子顕微鏡(Carry Scope JCM-5700)によって観察した。観察試料は、(6)「細孔空隙」で述べた細粒試料の破断面を観察した。なお、観察倍率は、 $3000$ 倍、 $5000$ 倍、 $10000$ 倍とした。

### 4.3.3 実験結果および考察

#### 4.3.3.1 凝結時間

図4-15に凝結時間試験結果を示す。その結果より、水セメント比が30%の場合、注水開始から15時間46分後に貫入抵抗が始発となる $3.5\text{N/mm}^2$ となり、17時間37分後に終結となる $28.0\text{N/mm}^2$ を示した。次に、水セメント比が40%の場合は、注水開始から6時間41分後に始発を向かえ、9時間30分後に終結を示した。

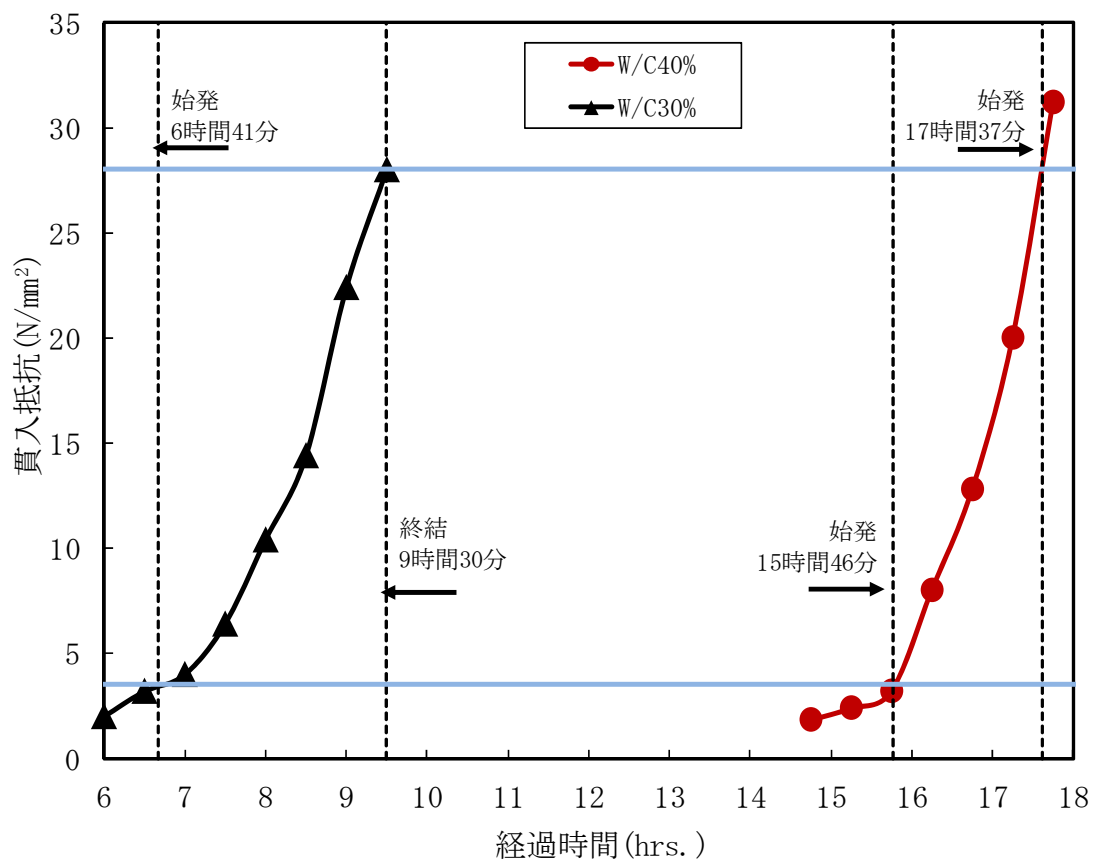


図 4-15 凝結時間試験結果

一般的に、凝結の始発時間、終結時間は、シリカフェーム置換率あるいは高性能AE減水剤の添加率が大きいほど遅くなる<sup>4-14)</sup>とされている。水セメント比30%の場合の配合が、40%の配合よりも始発、終結時間が遅くなった主因は、水セメント比40%の配合よりも高性能AE減水剤の添加量が多かったこと影響が大きく寄与していると考えられる。

### 4.3.3.2 前置き養生時間が圧縮強度に及ぼす影響

#### (1) 各前置き養生時間後の圧縮強度

図4-16に前置き養生時間後の圧縮強度試験結果は示す。水セメント比30%の場合の前置き養生後の圧縮強度は、終結直後の18時間で $1.7\text{N/mm}^2$ を示し、養生時間に比例して強度は増加し、その後、72時間で $71.1\text{N/mm}^2$ となった。

水セメント比40%の場合、終結直後の12時間で $4.6\text{N/mm}^2$ を示し、養生時間に比例して強度は増加し、72時間で $42.1\text{N/mm}^2$ となった。水セメント比30%の場合と比較すると、40%のほうが強度増加の割合は緩やかであり、水セメント比30%の場合の方が強度発現の直線的で勾配が大きかった。なお、28時間程度までは水セメント比40%の場合の方が、強度が高くなるのは、高性能AE減水剤の添加量の影響である。

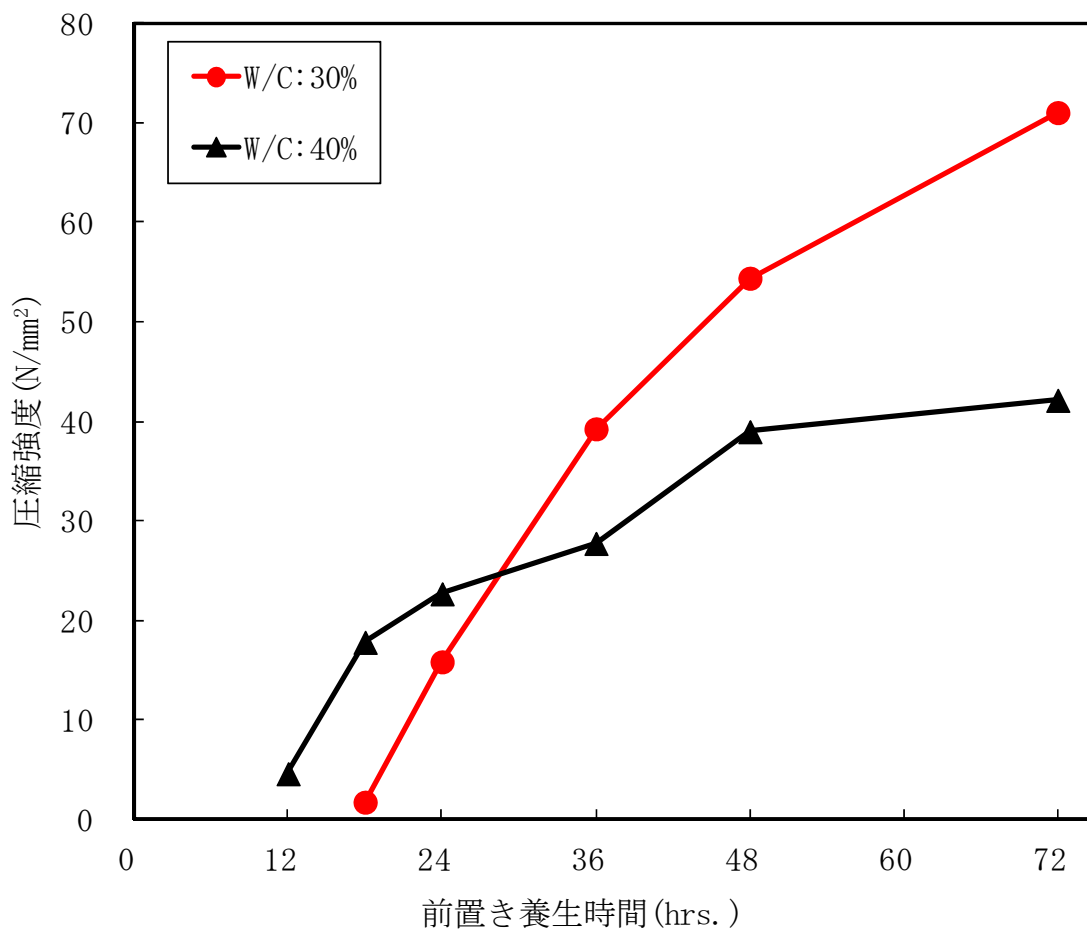


図 4-16 各前置き養生時間後の圧縮強度

## (2) 常圧蒸気養生後の圧縮強度

図4-17に水セメント比30%の場合における各前置き養生時間ごとに実施した常圧蒸気養生後の圧縮強度試験結果を示す。その結果によれば、圧縮強度は前置き養生時間が6時間の場合で16.9N/mm<sup>2</sup>、12時間の場合で65.1N/mm<sup>2</sup>となった。3時間の場合は凝結固化しておらず、脱型ができず圧縮強度は測定できなかったため、前置き養生時間が6時間の場合の圧縮強度を1.00とすると、12時間の場合では3.85と前置き養生時間が12時間までは、常圧蒸気養生後の圧縮強度が大きく増進することが認められた。

しかし、前述(1)「各前置き養生時間後の圧縮強度」で述べた前置き養生後の直線的な強度発現の傾向とは異なり、終結時間以降の強度増進の割合は小さく、前置き養生12時間の場合を1.00とした場合、それ以降の前置き養生時間ごとの圧縮強度発現率は、18時間で1.08、36時間で1.22、最も前置き養生時間が長い72時間の場合でも1.49となった。

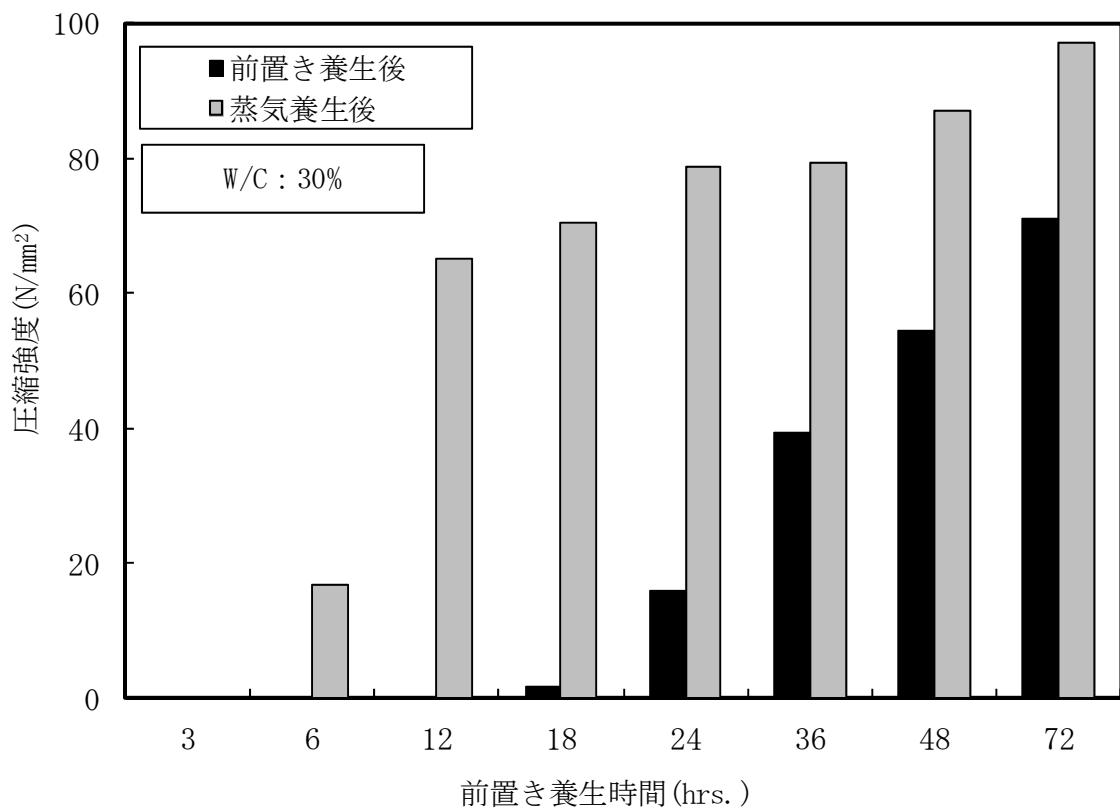


図 4-17 各前置き養生時間ごとに実施した常圧蒸気養生後の圧縮強度(水セメント比 30%)



次に、水セメント比40%の場合における各前置き養生時間ごとに実施した常圧蒸気養生後の圧縮強度試験結果を図4-18に示す。この結果によると、圧縮強度は前置き養生時間が3時間で43.8N/mm<sup>2</sup>、24時間で46.5 N/mm<sup>2</sup>と、3時間から24時間程度までは前置き養生時間に関わらずほぼ同等の圧縮強度となった。

その後、圧縮強度は緩やかに増加し、前置き養生時間48時間の場合で61.0 N/mm<sup>2</sup>、72時間の場合で63.0N/mm<sup>2</sup>を示した。水セメント比が30%の場合は、前置き養生時間が12時間までは急激に圧縮強度が増加し、それ以降は緩やかに増加する傾向であったのに対し、水セメント比が40%の場合は、前置き養生が3時間から24時間までの圧縮強度の変化は小さく、前置き養生時間が短い3時間の場合に対し、最も前置き養生時間が長い72時間の場合と比べその増加の割合は小さかった。その割合は、前置き養生時間が3時間の場合の圧縮強度を1.00とした場合、72時間の圧縮強度発現率は1.44程度であった。

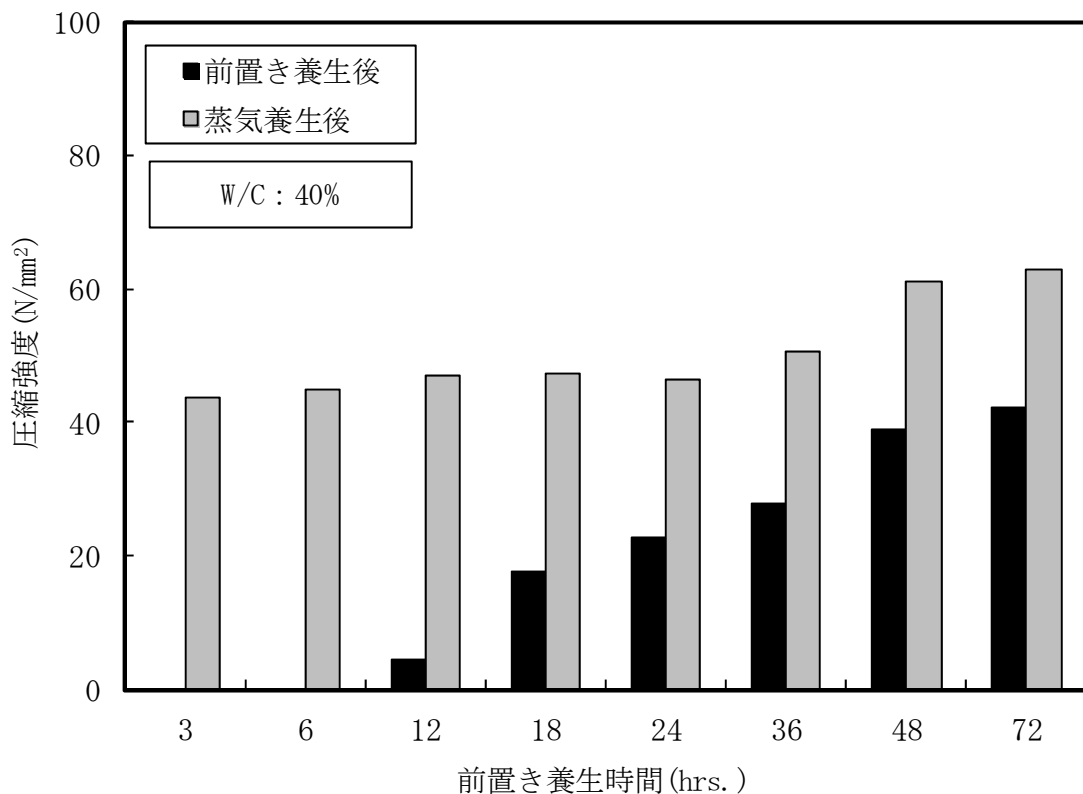


図 4-18 各前置き養生時間ごとに実施した常圧蒸気養生後の圧縮強度(水セメント比 40%)

そこで、図4-19に水セメント比が30%の場合と40%の場合における各前置き養生ごとに実施した常圧蒸気養生後の圧縮強度結果をまとめた。

この結果によると、水セメント比が30%の場合は、前置き養生時間が12時間までの強度増加が大きいですが、それ以降の強度増加は小さい。これに対し、水セメント比が40%場合は、前置き養生時間の短い3時間から最も前置き養生時間が長い72時間までの強度増加の割合は緩やかな直線的な増加傾向であった。

これらは、一般的にセメント硬化体の水和初期に常圧蒸気養生をすると短期強度は増大するが、長期における強度が伸びにくくなるのが一般的<sup>4-15)</sup>であることから、本研究においては水セメント比が30%の場合において、前置き養生時間が短い3時間ならびに12時間の場合においては、同様の挙動を示したものであると考える。

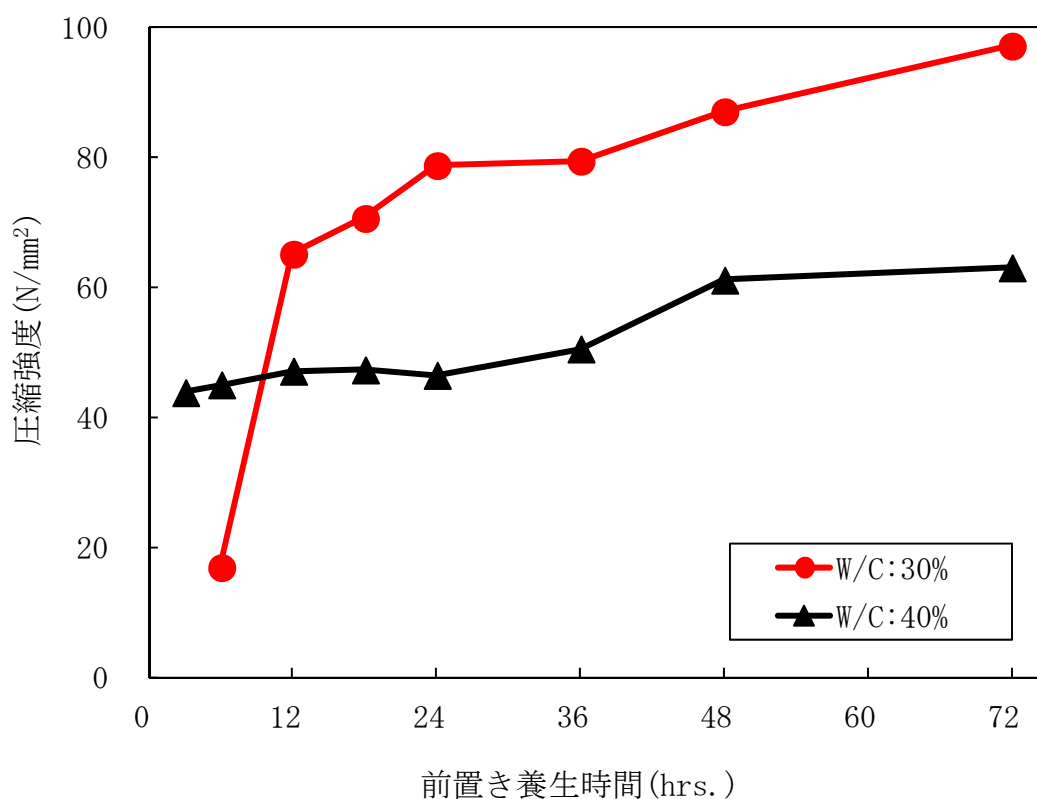


図 4-19 各前置き養生時間ごとに実施した常圧蒸気養生後の圧縮強度

### (3) オートクレーブ養生後の圧縮強度

図4-20に水セメント比30%における各前置き養生ごとに実施したオートクレーブ養生後の圧縮強度試験結果を示す。オートクレーブ養生の養生温度が従来の180°Cの場合、終結後の18時間で163.6N/mm<sup>2</sup>の圧縮強度が認められた。

しかし、それ以降の大きな圧縮強度増進は認められず、前置き養生時間72時間の場合の167.9N/mm<sup>2</sup>とほぼ同等であった。オートクレーブ養生温度が150°Cおよび130°Cの場合は、18時間以降も強度の増加が認められ、72時間まで緩やかな強度増進が認められた。150°Cの場合は36時間で159.4N/mm<sup>2</sup>と、180°Cに対して約95%の強度発現が認められた。

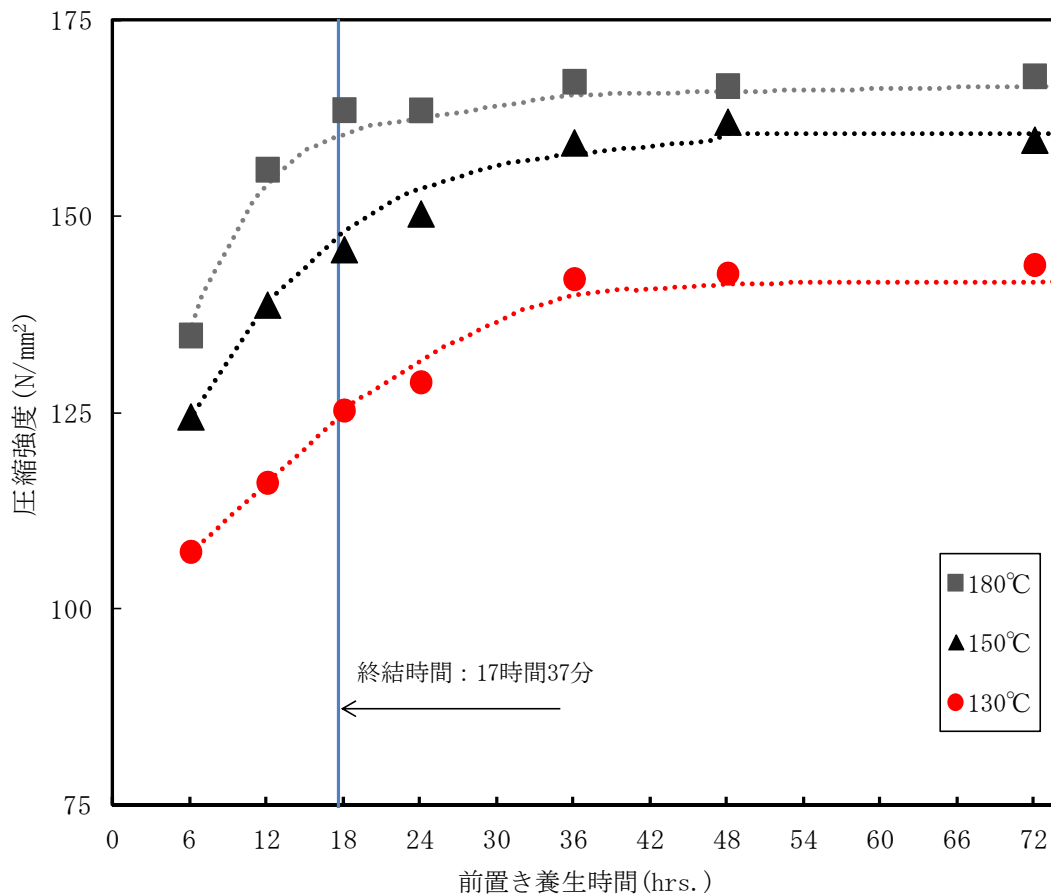


図 4-20 各前置き養生時間ごとに実施したオートクレーブ養生後の圧縮強度(水セメント比 30%)

次に、図4-21に水セメント比40%における各前置き養生時間ごとに実施したオートクレーブ養生後の圧縮強度試験結果を示す。オートクレーブ養生温度180°Cの場合は、終結直後の12時間で100.1N/mm<sup>2</sup>の強度発現が認められたが、水セメント比30%の場合と同様に、それ以降の圧縮強度の増進は認められず、72時間の101.0N/mm<sup>2</sup>とほぼ同等の値となった。オートクレーブ養生温度が150°C、130°Cの場合は、水セメント比30%の場合とは異なり、12時間以降の圧縮強度の増加は認められず、72時間の場合とほぼ同等の値となった。水セメント比40%の場合は、養生温度に関わらず、ある一定の前置き養生までは強度増加が認められるが、以降は強度増進が認められない結果となった。

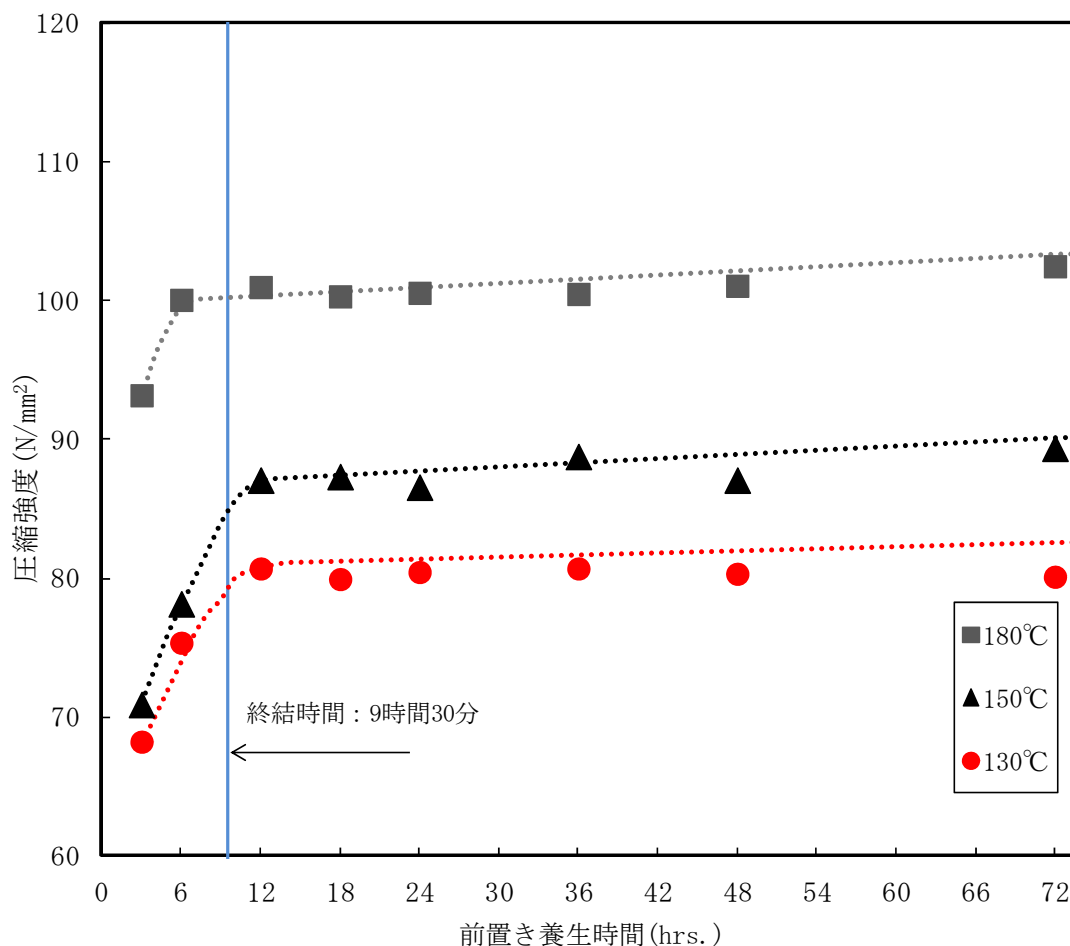


図4-21 各前置き養生時間ごとに実施したオートクレーブ養生後の圧縮強度(水セメント比40%)

以上の結果より，オートクレーブ養生温度の低温化，つまり実製造で従来行われているオートクレーブ養生温度が180°Cの場合と圧縮強度を得るためには，十分な前置き養生時間の確保が必要であることを示しており，終結時間を一つの目安とすることを明らかにした。

#### (4) 積算温度と圧縮強度の関係

図4-22に水セメント比30%の前置き養生，常圧蒸気養生，オートクレーブ養生による積算温度と圧縮強度の関係を示す。なお，ここで積算温度を-10°Cを基準温度とする以下の(4.1)に示す積算温度式<sup>4-16)</sup>で算出した。

$$M = \sum (T + 10) \Delta t \cdots (4.1)$$

ここで，

M：積算温度(°C・h)

T：部材温度(°C)

$\Delta t$ ：温度T(°C)である期間(h)

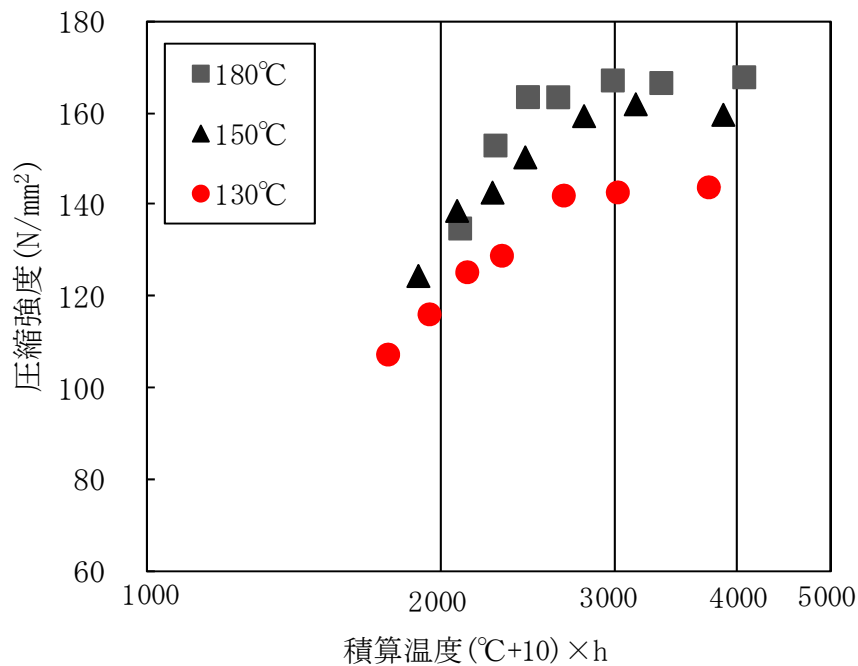


図 4-22 積算温度と圧縮強度(水セメント比 30%)

この結果によれば、どのオートクレーブ養生温度の場合においても、積算温度に比例して強度は増加し、養生温度180°Cの場合、2500(°C・h)まで強度増進が認められたが、養生温度150°Cおよび130°Cの場合は3000(°C・h)程度まで強度は増進した。

次に、図4-23に示す水セメント比が40%の場合、養生温度130°Cおよび150°Cの積算温度が2000(°C・h)程度まで圧縮強度は増加し、養生温度180°Cの場合も同様には2100(°C・h)程度まで圧縮強度は増加したが、それ以降の強度増加が見られなかった。

オートクレーブ養生温度が180°Cの場合、150°C、130°Cの場合に比べて同じ積算温度でも圧縮強度が大きくなる傾向が顕著となり、同一積算温度においても強度発現性が早いことが認められた。これらの結果から、オートクレーブ養生による高強度の発現は、オートクレーブ養生温度の温度依存性が高いことを示すものと考えられる。

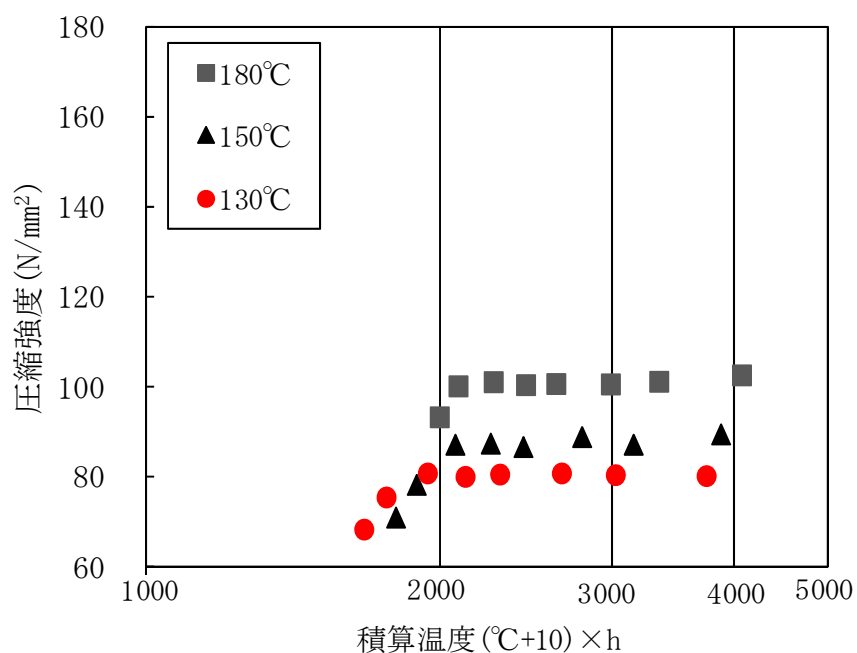
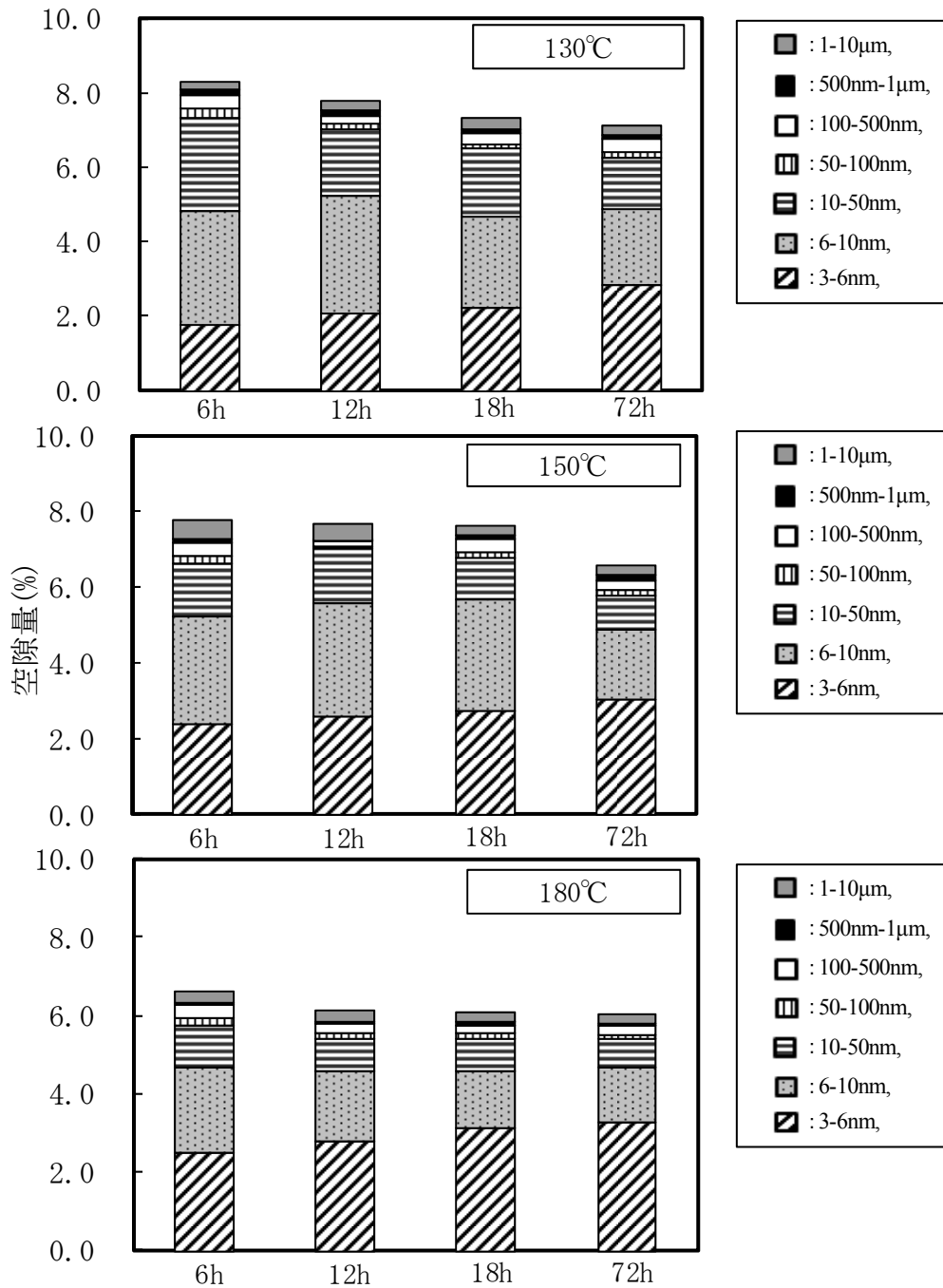


図 4-23 積算温度と圧縮強度(水セメント比 40%)

### 4.3.3.3 細孔空隙

図4-24に水セメント比30%における前置き養生時間と各空隙量の関係を示す。なお、細孔空隙は、脱型不可の前置き養生3時間の場合を除き前置き養生時間が短い6時間，終結前の12時間，終結直後の18時間，ならびに長時間の72時間の場合で測定した。



前置き養生時間 (hrs.)  
 図4-24 オートクレーブ養生温度の違いによる細孔空隙分布の変化  
 (水セメント比 30%の場合)

まず，前置き養生時間と全空隙量との関係は，オートクレーブ養生温度が130°C，150°Cの場合では，前置き養生時間が長くなるほど全空隙は減少した．これに対し，オートクレーブ養生温度が180°Cの場合は12時間で6.7%を示し，それ以降の全空隙の減少は認められず72時間の場合とほぼ同等であった．

次に，前置き養生時間と3-6nmのゲル空隙量の関係は，オートクレーブ養生温度が130°C，150°Cの場合は，前置き養生時間が長くなるほどゲル空隙量の増加する傾向であったが，養生温度180°Cの場合は，6時間から72時間でゲル空隙量の増加は認められなかった．

これらのことは，一般に前置き養生時間を短くすると， $C_3S$ の加速期における反応活性の場を少なくすると共に，緻密な内部水和物層の形成によって以後のCaの拡散反応が抑制される<sup>4-17)</sup>．前置き養生時間が長い程，このような抑制による影響が小さくなったことが主因となり，Caの拡散が十分に行われ，ゲル空隙量が増加すると推察した．また，ゲル空隙量の増加による毛細管空隙が充填され，全空隙量が減少したと推察した．

また，オートクレーブ養生温度が180°Cの場合が，最もゲル空隙量が増加し，全空隙量が減少したのはオートクレーブ養生温度が高い方がより良好なポゾラン反応<sup>4-18)</sup>を起こし，セメントの水和反応で生成する水酸化カルシウムと反応して強固な結晶体(CSH)を生成し，内部の組織をより緻密にすることができからと考えられるが，本結果により150°Cの場合においても十分にCaの拡散が行われていることが明らかとなった．



#### 4.3.3.4 微細構造

##### (1) 粉末X線回折

図4-25に水セメント比30%, 前置き養生時間72時間における各養生温度で実施したオートクレーブ養生後のモルタルの粉末X線回折結果を示す。なお, 図中に記する7.8°付近の線は, オートクレーブ養生による高強度化には必須条件とされている結晶性の水和物11Å Tobermoriteの回折ピークが現れる回折角である<sup>4-6)</sup>。

この結果によれば, 本検討においても全ての水準において11Å Tobermoriteに対応する回折ピークは確認できず, 11Å tobermoriteが生成されていないことを確認した。

S.Mitsudaら<sup>4-18),4-19),4-20)</sup>の報告によれば, オートクレーブ養生の養生温度が180°Cの場合で非晶質シリカ源を用いた場合, 水熱反応等の反応が急激に進み, ケイ酸カルシウム水和物(CSH)を生成するが, その後の11Å tobermoriteへの結晶化が著しく遅くなると述べている。

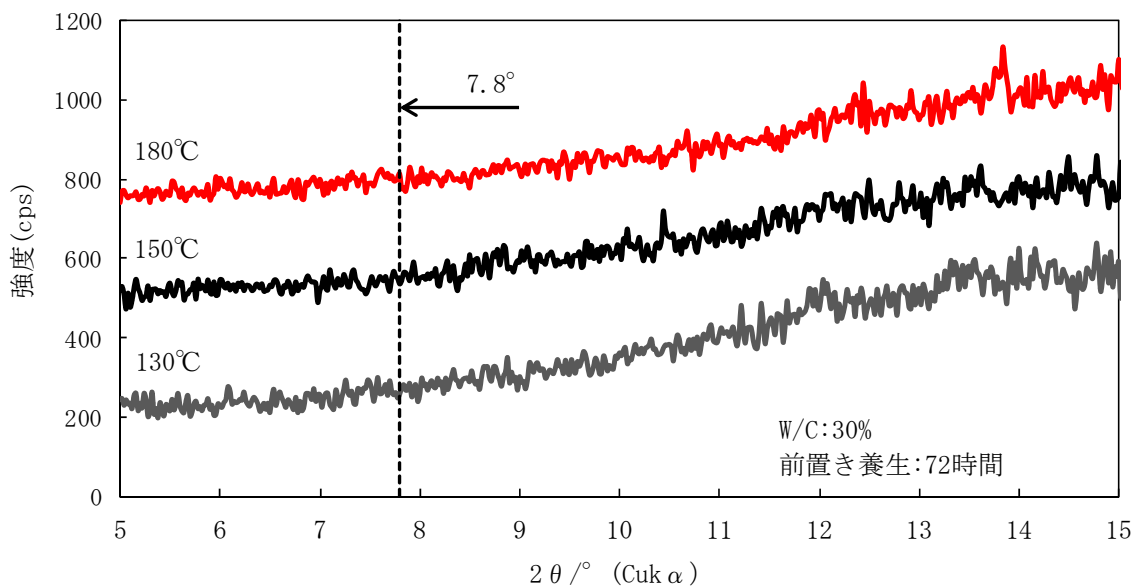


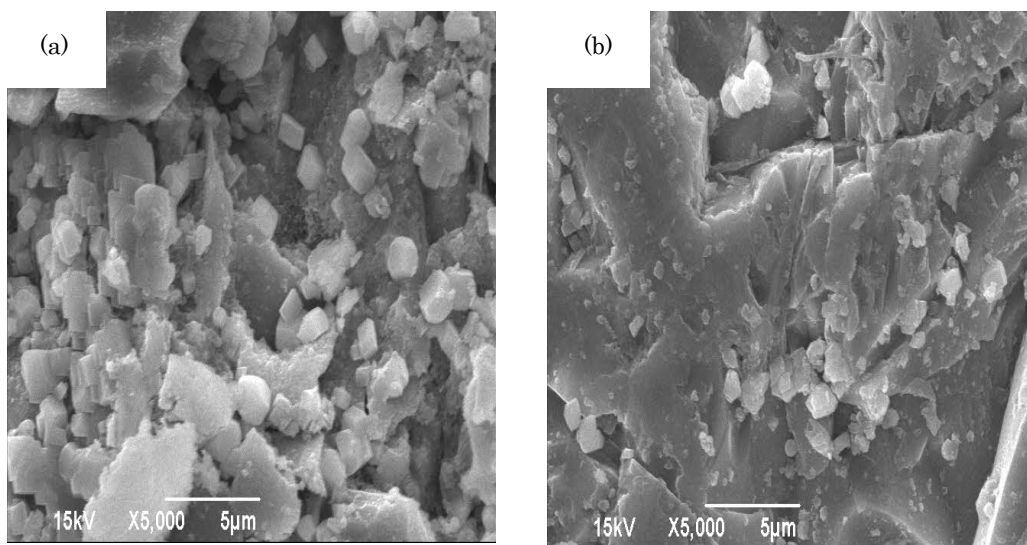
図4-25 オートクレーブ養生温度の違いによる粉末X線回折図  
(水セメント比30%, 前置き養生時間72時間の場合)

本実験は, オートクレーブ養生の低温化には有効となる高活性なシリカフュームを用いているが, シリカフュームは非晶質シリカであるため, 現状のオートクレーブ養生温度180°Cで養生時間3時間の範囲,

または第3章における3.4「オートクレーブ養生温度と養生温度の違いが強度発現性と細孔性状ならびに微細構造に及ぼす影響」の検討で実施したオートクレーブ養生時間72時間までの範囲においては、11Å Tobermoriteの生成されなかったことから、11Å Tobermoriteの生成には、さらに水熱反応を進行させる必要があることを示した。

## (2) 生成水和物の形態観察

図4-26に走査型電子顕微鏡による観察画像を示す。前述で述べた通り、一般的にオートクレーブ養生にともなう高強度化には必須とされている11Å Tobermoriteは認められなかった。しかし、多くのCSHが認められた。そのCSHは、前置き養生時間が長い程、およびオートクレーブ養生温度が高い程多く、その形態は細かく蜜になる傾向が認められた。以上の結果は、CSHが高強度に大きく寄与していることを示すものである。



(a): 前置き養生6時間-オートクレーブ養生温度130°C

(b): 前置き養生72時間-オートクレーブ養生温度180°C

図4-26 前置き養生時間ならびにオートクレーブ養生温度の違いによる  
走査型電子顕微鏡観察画像(5000倍)

## 4.4 低温オートクレーブ養生の提案

本章における4.2「最適な水セメント比およびシリカフェーム添加率の検討と強度の発現要因に関する検討」ならびに4.3「最適な前置き養

生時間に関する検討と強度の発現要因に関する検討」果により，オートクレーブ養生の低温化を可能とする新しいオートクレーブ養生方法を表4-5，図4-27に示す通りに提案した．なお，本研究はケイ酸源にシリカフュームを混入したモルタルならびに小型のオートクレーブ養生装置を用いて実験検討を行っており，ここで提案した実製造の最適化を目的とした配合条件や製造条件を用いたコンクリートによる検討は今後の検討課題とした．

表 4-5 低温オートクレーブ養生の製造条件

配合条件	水セメント比：30%		
	ケイ酸源：シリカフューム		
	ケイ酸源の添加量：セメント質量比×10%以上		
製造条件	前置き養生	養生温度	20℃
		養生時間	コンクリートの終結時間以上
	常圧蒸気養生(実製造に準拠) <sup>※1</sup>	養生温度	65℃
		養生時間	4時間程度
	オートクレーブ養生 <sup>※2</sup>	養生温度	150℃
		養生時間	3時間

※1 昇温・降温速度は実製造に準拠(昇温：20℃/h以下，降温：自然放冷)

※2 昇温・降温速度は実製造に準拠(昇温：80℃/h以下，降温：自然放冷)

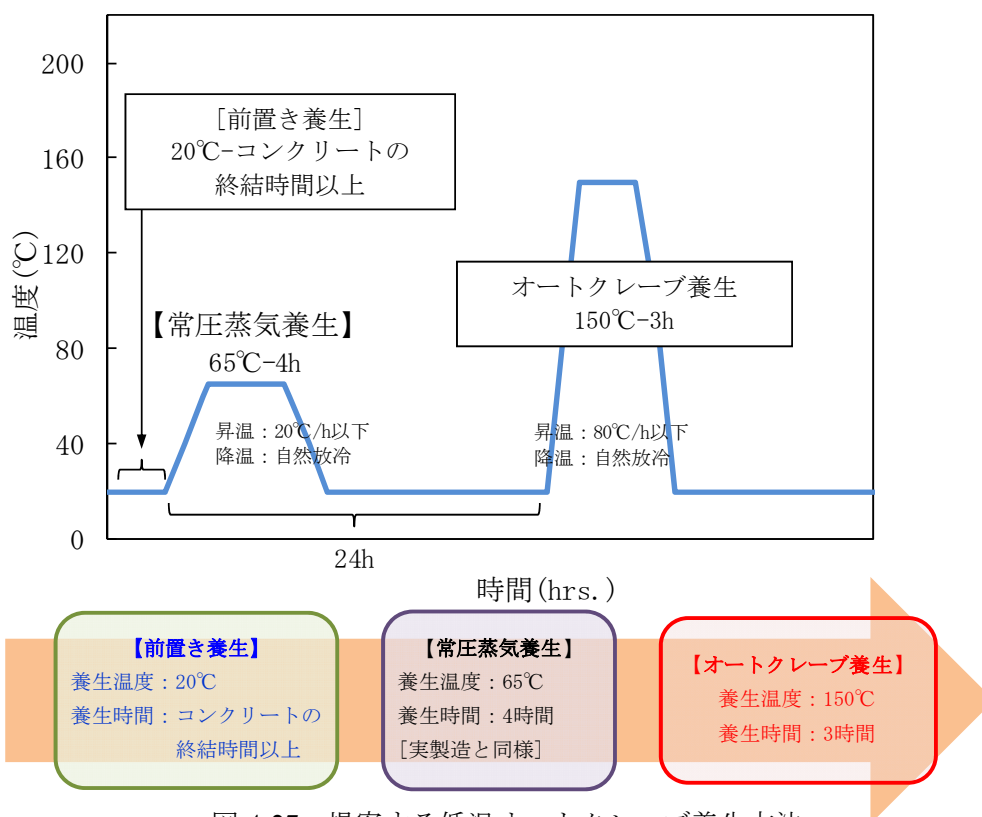


図 4-27 提案する低温オートクレーブ養生方法

## 4.5 まとめ

本実験は、オートクレーブ養生の低温化の技術の実製造現場への適用に必要な水セメント比やシリカフェームの添加量など配合条件、および最適な前置き養生時間について検討を行った。その結果、得られた知見は以下に示す通りである。

- 1) 圧縮強度は、本実験の範囲で最も水セメント比が低い30%の場合において最高強度を示した。水セメント比による強度発現性への影響は、オートクレーブ養生温度、シリカフェーム添加率よりも大きくなる。
- 2) シリカフェームの添加率の違いによる圧縮強度への影響は、添加率が大きいほど圧縮強度は大きくなる。しかし、水セメント比が50%の場合その影響は小さくなることを明らかにした。
- 3) オートクレーブ養生の低温化に最適な配合条件は、オートクレーブ養生による高強度化の要因の一つであるゲル空隙量の増加が、シリカフェームの添加率が10%と20%で大きな変化を示さないこと、さらに実製造における製造コストも考慮すれば、シリカフェームの添加率はセメント質量比10%以上とし、水セメント比は30%程度とすれば良い。
- 4) 十分な前置き養生時間の確保は、オートクレーブ養生の低温化に有効となる。その目安は終結時間以上とすれば良いことを示した。つまり、オートクレーブ養生の低温化は、ケイ酸源としてシリカフェームを混和し、前置き養生時間を終結時間以上行い、オートクレーブ養生温度を150°Cとすれば良い。
- 5) 前置き養生時間が長いほど、CSHの生成によるゲル空隙量の増加、全空隙量の減少により緻密化し、高強度化する。

- 6) オートクレーブ養生温度の低温化を可能とする高強度化の支配的要因は、シリカフェームの添加によるゲルの生成に伴うゲル空隙量の増加，ならびに全空隙量が減少したことであることを示した．また，オートクレーブ養生の温度変化が，ゲル空隙量すなわちCSHゲル生成量の変化に与える影響が小さいことも要因の一つとなることが判明した．
  
- 7) 本実験では，高強度化には必須条件とされている11 Åtobermoriteは，前置き養生時間，オートクレーブ養生温度および時間に関わらずどの水準でも生成されていなかった．しかし，多くのCSHが認められ，圧縮強度に大きく寄与していることを示した．

#### 参考文献[第4章]

- 4-1) (公社)土木学会：コンクリートライブラリー113号 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案)，土木学会コンクリート委員会超高強度繊維補強コンクリート研究小委員会，(公社)土木学会，2004.
- 4-2) 森寛晃，久我龍一郎，高橋晴香，高温履歴を受けたセメント硬化体の強度発現メカニズムと添加材による物性改善の試み，材料，Vol.59，No.10，pp.743-750，(社)日本材料学会，2010.
- 4-3) (財)日本規格協会：JISハンドブック2011，コンクリート製品，p.1443，2011.
- 4-4) 山口晋，越川茂雄，鵜澤正美，岩崎直郁ほか：低温度化オートクレーブ養生によるシリカフェーム混入セメント硬化体の強度発現と細孔空隙に関する研究，(公社)土木学会第67回年次学術講演会，V-409，pp.817-818，(公社)土木学会，2012.
- 4-5) 山口晋，鵜澤正美，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誌，Vol.20，pp.9-14，(社)無機マテリアル学会，2013.
- 4-6) (財)日本規格協会：JISハンドブック2011，コンクリート製品，p.1618，2011.
- 4-7) 荒井康夫：セメントの材料化学，p.141，大日本図書(株)，1984.
- 4-8) 神田衛：コンクリート強度の早期推定に関する一研究，土木学会論文報告集，No.209，pp.123-130，(公社)土木学会，1973.
- 4-9) H.Uchikawa：ADVANS IN CEMENT MANUFACTURE AND USE，ENGINEERRING FOUNDATION CONFERENCE，pp.271-294，1988.
- 4-10) J.Jambor：Proceeding of 6<sup>th</sup> International Congress on Chemistry of Cement(Moscow)，preprint，1974.
- 4-11) 鵜澤正美，下山善秀，越川茂雄：シリカフェーム混合セメントの各種養生条件における水和反応の違いとRPCの超高強度発現メカニズムの推定，材料55(1)，pp.114-121，(社)日本材料学会，2006.

- 4-12) J.Jambor : Influence of phase composition of hardened binder pastes on its pore structure and strength, proceedings conference of pore structure and properties of materials, Vol. II, book2, pp.D75-D96, 1973.
- 4-13) 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.
- 4-14) 菅田紀之，寺澤貴裕：高強度モルタルの凝結および強度発現に及ぼすシリカフュームと高性能 AE 減水剤の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26, No.1, pp.1311-1316, (社)コンクリート工学協会，2004.
- 4-15) 荒井康夫，セメントの材料化学，大日本図書，pp.191(1984).
- 4-16) 番地成朋，三谷裕二，谷村充，丸山一平：高温度履歴を受けた低水結合材比シリカフューム混和セメントの強度・水和反応特性：その1 実験計画，強度特性，空隙構造(高強度コンクリート(3)材料施工)，日本建築学会学術講演梗概集.A-1，材料施工 2009，pp.913-914，(社)日本建築学会，2009.
- 4-17) 三谷裕二，番地成朋，谷村充，丸山一平：高温度履歴を受けた低水結合材比シリカフューム混和セメントの強度・水和反応特性：その2 シリカリユーム反応率，水酸化カルシウム量(高強度コンクリート(3)，材料施工)，日本建築学会学術講演梗概集.A-1，材料施工 2009，pp.915-916，(社)日本建築学会，2009.
- 4-18) S.Mindess : J.Am.Ceram.Soc, Vol.53(11), pp.621, 1970.
- 4-19) J.R.Barnes, A.D.H.Clague, N.J.Clayden, C.M.Dobson, C.J.Hayes, G.W.Groves, S.A.Rodger : Hydration of Portland cement followed by 29 Si solid-state NMR spectroscopy, Journal of Materials Science Letters, Vol.4, Issue 10, pp.1293-1295, 1985.
- 4-20) 松野信也：軽量気泡コンクリート建材の材料評価法の開発－水熱反応過程の in-situ 計測－，Spring8, Vol.16, No.4, pp.255-260, 2011.





## 第5章

# オートクレーブ養生によるトバモライトの 生成が高強度の発現に及ぼす影響

## 5.1 概要

第4章では、第3章で得られたオートクレーブ養生温度の低温化に有効となるシリカフュームを用いて、オートクレーブ養生の低温化技術を実製造現場に適用するための、水セメント比ならびにシリカフュームの添加率に関する配合条件の検討、および前置き養生時間に関する検討により、提案する低温オートクレーブ養生による高強度コンクリートの作製条件の最適化を行った。その結果、配合条件としては、水セメント比30%程度、シリカフュームの添加率はセメント質量比10%以上とし、前置き養生時間は終結時間以上を確保すれば、オートクレーブ養生温度が150°Cの場合においても、従来の養生温度180°Cと同等の圧縮強度を得ることを可能とする新しい低温オートクレーブ養生方法を提案した。

このオートクレーブ養生の低温化を可能とする要因は、シリカフュームを混和することによって、多量に生成されたCSHによりゲル空隙が増加し、毛細管空隙を充填することで全空隙を減少させることである。そして、このゲル空隙は、オートクレーブ養生温度が、180°Cと150°Cの場合において変化の割合が小さいことからである。また、約50年前に総説された竹本<sup>5-1)</sup>、須藤<sup>5-2)</sup>らによるオートクレーブ養生理論において、オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化には必須条件としている11Å Tobermoriteは、これまでの実験検討において生成しておらず、CSHの生成だけで十分高強度化することを明らかにしている。

しかし、現在の地中杭をはじめとした高強度コンクリート二次製品は、1.2「既往の研究」で述べた通り、11Å Tobermoriteの生成を目的としたオートクレーブ養生条件である180°C-1MPaの製造条件で製造しており、11Å Tobermoriteがコンクリートの強度の発現に及ぼす影響について明らかにする必要がある。

そこで、本実験では、11Å Tobermoriteを強制的に生成させ、圧縮強度に及ぼす影響について検討した。なお11Å Tobermoriteは、第3章ならびに第4章の検討におけるオートクレーブ養生時間が72時間までの範囲において、その生成が認められていないことから、養生時

間を100時間、300時間とする長時間のオートクレーブ養生を実施し、さらに水熱反応を進行させることによって11Å Tobermoriteを生成させた。実験は、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA：Electron Probe Micro Analyzer)により、オートクレーブ養生によって生成される水和物のCaO/SiO<sub>2</sub>モル比(以下、Ca/Si比)から水和物組成の特定を行った。さらに微細構造の検討として、粉末X線回折、ならびに走査型電子顕微鏡による生成水和物の形態観察、そして水銀圧入式ポロシメーターによる細孔空隙を測定した。これらの検討結果より、圧縮強度試験によって求めた各オートクレーブ養生時間の圧縮強度と11Å Tobermoriteの関係について考察した。

以上このことから、オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化の必須条件とされている11Å Tobermoriteが、地中杭をはじめとした高強度コンクリート二次製品の製造において果たす役割について新しい知見を示した。また、その知見からオートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化に関する新しい仮説を立て、理論モデルを構築した。

## 5.2 実験方法

### (1) 使用材料および配合

使用したセメントは、普通ポルトランドセメント(太平洋セメント(株)社製/密度：3.16g/cm<sup>3</sup>，比表面積：3370cm<sup>2</sup>/g，SiO<sub>2</sub>：20.3%，CaO：64.3%)で、ケイ酸源となるシリカ質混和材には、BET比表面積11.8m<sup>2</sup>/gの電融ジルコニア系のシリカフェーム(巴工業(株)社製/密度：2.30g/cm<sup>3</sup>，SiO<sub>2</sub>：96.7%)を用いた。さらに、中間粒子の比表面積3670cm<sup>2</sup>/gのけい石微粉末((有)竹折砒業所社製/密度：2.30g/cm<sup>3</sup>，SiO<sub>2</sub>：93.3%，平均粒度6μm)を用いた。砂は、岐阜県産の水洗珪砂5号(竹折砒業所社製：絶乾密度：2.66g/cm<sup>3</sup>，吸水率：0.5%，粒度280~980μm)，そして高性能減水剤には超高強度コンクリート用SP8HU(BASFジャパン(株)社製/ポリカルボン酸エーテル系，密度：1.05g/cm<sup>3</sup>)を使用し、モルタルを作製した。

なお，これら材料ならびに諸物性は表5-1に示す通りである．

表 5-1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント	太平洋セメント(株) 密度:3.16g/cm <sup>3</sup> ，比表面積:3370cm <sup>2</sup> /g，SiO <sub>2</sub> :20.3%，CaO:64.3%
砂	けい砂	(有)竹折礫業所/水洗い珪砂5号/岐阜県産 密度:2.66g/cm <sup>3</sup> ，吸水率0.5%，平均粒度:280~980μm
混和材	シリカフューム	巴工業(株)/電融ジルコニア/中国産 密度:2.30g/cm <sup>3</sup> ，比表面積:BET比表面積11.8m <sup>2</sup> /g，SiO <sub>2</sub> :96.7%
	けい石微粉末砂	(有)竹折礫業所/300メッシュ 密度:2.30g/cm <sup>3</sup> ，比表面積:3670cm <sup>2</sup> /g，SiO <sub>2</sub> :93.3%
減水剤	高性能減水剤	BASFジャパン(株)/超高強度コンクリート用/高性能減水剤:SP8HU ポリカルボン酸エーテル系，密度1.05g/cm <sup>3</sup>

配合は，表5-2に示す通りで，第4章「シリカフュームを用いたオートクレーブ養生方法の低温化」で提案したオートクレーブ養生の低温化に最適な配合条件によりモルタルを作製した．つまり，水セメント比は30%，ケイ酸源として混和するシリカフュームはセメント質量比で添加し，セメント量一定でけい石微粉末とセメント重量比で10%置換とした．なお，本実験では比較用としてシリカフュームの添加率5%の場合の検討を行った．

表 5-2 モルタルの配合

水セメント比 (%)	シリカフューム添加率 (%)	(kg/m <sup>3</sup> )					
		水*	セメント	シリカフューム	けい石微粉末	けい砂	減水剤
W/C	C×%	W	C	SF	Q	S	SP
30	5	195	650	32.5	254	1300	32.5
	10			65.0	219		

## (2) 供試体作製と養生方法

本実験で用いた常圧蒸気養生装置は前章までと同様で，エスペック(株)社製の小型環境試験機(型式：SU-221，温度範囲：-20°C～150°C)を使用し，蒸気の供給は耐熱容器に純水を浸し，密封加熱することで湿潤飽和状態を保った。

次に，オートクレーブ養生装置は，図5-1に示す定温乾燥機(アドバンテック東洋(株)社製，型式：DRN320DB，設定温度範囲40°C～270°C，PID制御式)および，図5-2に示す耐熱耐圧密閉容器(オーエムラボテック(株)社製，型式MR9，最高温度250°C，最高耐圧力5MPa，外壁ステンレス，内壁テフロン)を用いた。これらを用いた理由は，本実験において11Å Tobermoriteを強制的に生成することを目的に，オートクレーブ養生の養生時間を100時間ならびに300時間の長時間のオートクレーブ養生により検討を行う。そのため，前章までの検討に使用してきた小型オートクレーブ装置の許容連続運転時間の範囲を超えてしまうためである。また，耐熱耐圧密閉容器は内容量が98mlと小さいため，図5-3に示す10mm×10mm×20mmおよび20mm×20mm×20mm鋼製型枠により小型の供試体を作製した。



図 5-1 オートクレーブ養生に用いた定温乾燥機



図 5-2 オートクレーブ養生に用いた耐熱耐圧密閉容器

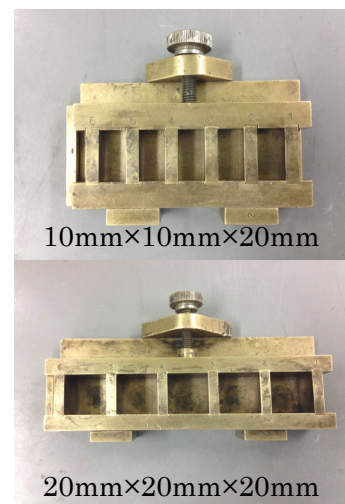


図 5-3 供試体型枠

練混ぜに使用した装置は、図5-4に示す小型攪拌機(東京理化学機(株)製、型式：MAZELAZ-1110型、回転速度範囲(rpm)、無負荷時20～1200、最大トルク1200rpm)を使用した。小型攪拌機を用いた理由は、本実験においては供試体が小さく、練混ぜ量が少ないことからであり、練混ぜ量が少なくても十分な攪拌を可能とするためである。

練混ぜは、まず内容量500mlのプラスチック製容器に投入した水とセメントを低速で2分間の練混ぜを行った。その後、シリカフューム、けい石微粉末ならびに珪砂を加え、高速で3分間練混ぜた。

練混ぜ終了後は、図5-3に示した鋼製型枠10mm×10mm×20mmならびに20mm×20mm×20mmに流し込み、テーブルバイブレーターで30秒間の振動締固めを行った。その後、図5-5に示すように打設表面にラップを被せ、濡れウエスで覆い、養生を開始した。

なお、作製した2種類の供試体は、後述する試験方法ごとで使い分けた。つまり、10mm×10mm×20mm供試体は、圧縮強度試験、細孔空隙の測定、粉末X線回折、生成水和物の形態観察、20mm×20mm×20mm供試体は、水和物組成の分析に用いた。



図 5-4 小型攪拌機



図 5-5 モルタル打設後

図5-6に本実験で用いた養生パターンを示す．まず，前置き養生時間は，72時間までの前置き時間を十分に確保した場合，オートクレーブ養生後の圧縮強度は前置き時間によらないことから，本実験では，前置き養生条件を養生温度20°C，養生時間72時間と一定とした．

次に，小型環境試験機を用いて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は，第3章ならびに第4章の検討におけるオートクレーブ養生時間が72時間の場合においても，その生成が認められていないことから，さらに水熱反応を進行させることによって11Å Tobermoriteを生成させることを目的とし，100時間，300時間の長時間のオートクレーブ養生を180°Cで実施した．なお，オートクレーブ養生の養生の昇温および降温速度は80°C/hとした．

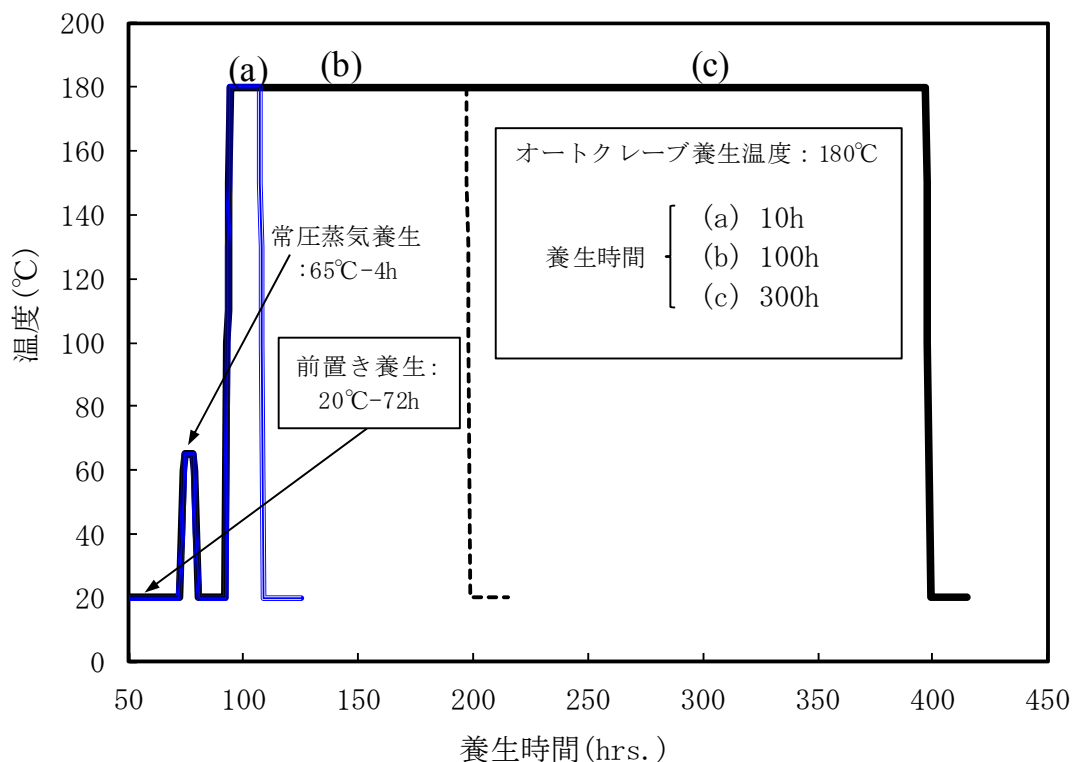


図 5-6 養生パターン

### (3) 生成水和物の組成分析方法

水和物の組成分析は，電子プローブマイクロアナライザ(EPMA : Electron Probe Micro Analyzer)により行った。

分析試料の作製方法は，図5-7に示す通りで，まず，オートクレーブ養生後の20mm×20mm×20mmの供試体から硬化体表面を含まないように約5mm角の試験片を割裂により取り出し，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る。さらに，その表面を鏡面状に研磨した後，導電性を持たせる目的で研磨面に炭素を蒸着したものを測定用試料とした。

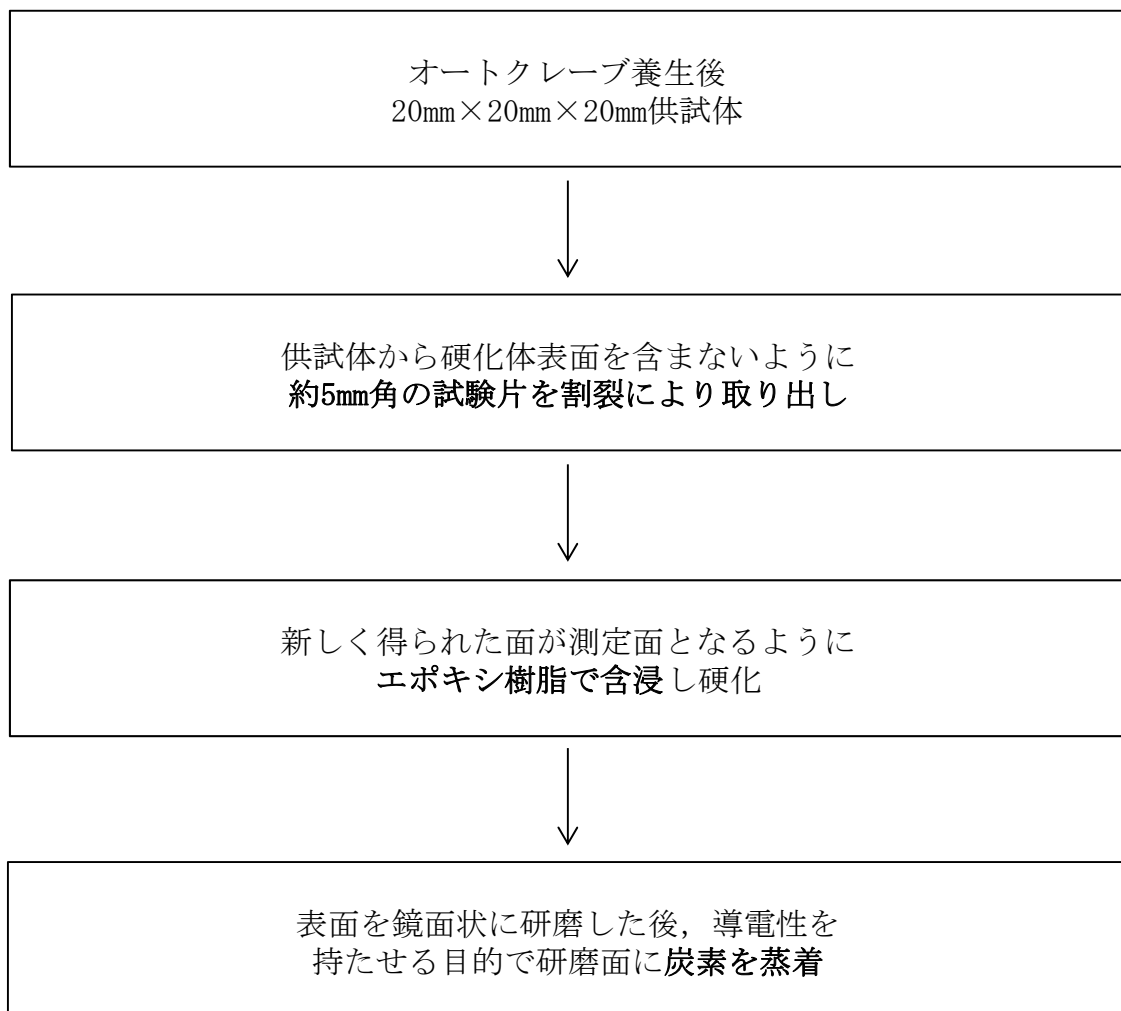


図 5-8 EPMA 分析試料の作製方法



なお、用いたEPMA装置を図5-8に示す通りで、日本電子社製の電子線マイクロアナライザーJXA8200である。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視野行った。よって、合計分析点は67500点である(図5-9参照)。この結果を用いて、図5-10に示す面分析結果によるCa/Si比を計算し、生成水和物の組成分析を行った。



図 5-8 電子線マイクロアナライザー

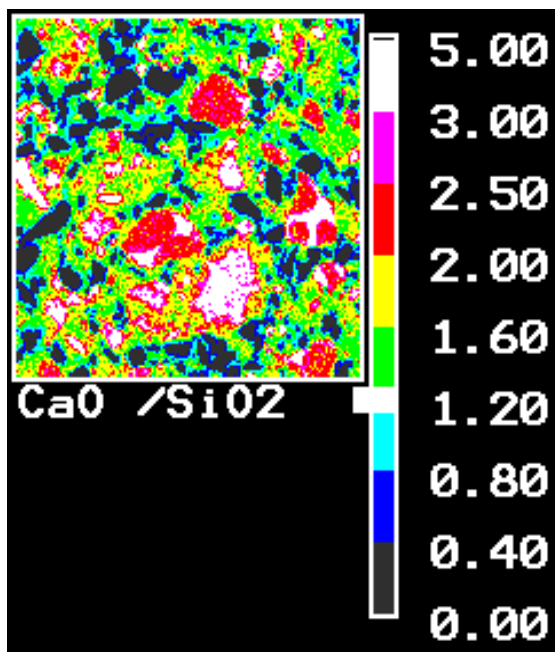


図 5-9 分析結果一例

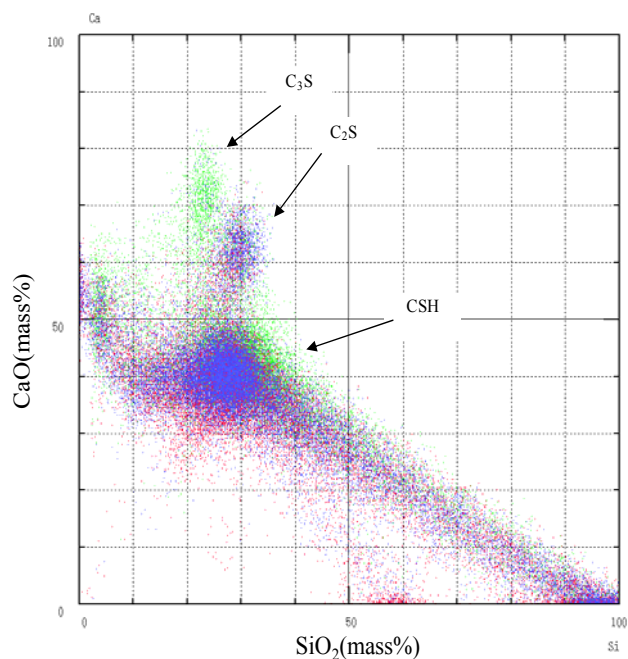


図 5-10 CaO と SiO<sub>2</sub> の分析結果一例

#### (4) 圧縮強度の測定方法

圧縮強度試験は、島津製作所社の製万能試験機(型式：UH-1000kN/最大載荷荷重1000kN)を使用した。試験は、各水準で実施したオートクレーブ養生後の10mm×10mm×20mmの圧縮強度試験用の角柱供試体を用いた。載荷速度0.5kN/secで試験を行い、6本の測定値の最上下限値を除外した4本の平均値を測定結果とした。

#### (5) 細孔空隙

細孔空隙測定は、Thermo Fisher Scientific Co.社製(Pascal/140/440)の水銀圧入式ポロシメーターを使用した。この装置の測定可能な細孔直径は、100 $\mu$ m～3nm(水銀圧力0.1～400MPa)である。測定試料は、(3)「生成水和物の組成分析」で作製したオートクレーブ養生後の10mm×10mm×20mm供試体から、ダイヤモンドカッターを用いて3～5mmの細粒試料を切り出し、アセトンで水分の除去を行い、水和を停止させた後に、D乾燥法で3日間乾燥させたものである。

#### (6) 粉末X線回折

オートクレーブ養生の高強度の発現要因とされるTobermoriteの生成確認は、粉末X線回折によるCuK $\alpha$ 線により行った。使用装置は、リガク社製の粉末X線回折装置(型式：MiniFlex II)で、測定条件は、管電圧40kv、管電流20mA、走査範囲2 $\theta$ (5～60°)、走査速度は2°/minとした。主な測定対象水和物は、結晶性の11Å Tobermoriteである。そこで、他の水和物の回折ピークと重ならない11ÅTobermoriteの第1ピークが現れる回折角7.8°(002面)<sup>5-3)</sup>により生成の有無を確認した。なお、用いた試料は(5)「細孔空隙」の測定方法で述べた3～5mmの細粒試料を粉砕したものである。

#### (7) 生成水和物の形態観察方法

生成水和物の形態観察は、日本電子社製の走査型電子顕微鏡(Carry Scope JCM-5700)によって観察した。観察試料は、(5)「細孔空隙」で述べた細粒試料の破断面を観察した。なお、観察倍率は、1000倍、3000倍、

5000倍，10000倍とした．

### 5.3 実験結果および考察

#### 5.3.1 微細構造

##### (1) 生成水和物の組成分析

図5-11にEPMAによる測定箇所での代表的な反射電子像を示す．白色または薄い灰色の部分には，未水和で不定形なセメント粒子であり，セメント粒子を囲んでいる灰色部分がセメント水和物である．

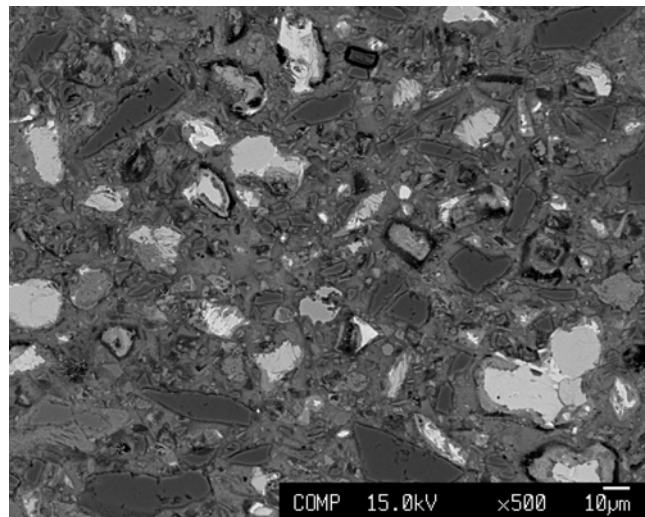


図 5-11 EPMA による代表的な反射電子画像

図5-12に示す面分析結果は，濃度分布を色分けにより表示し，画像の右にそれぞれの元素の酸化物形態の質量濃度をパーセントで示している．

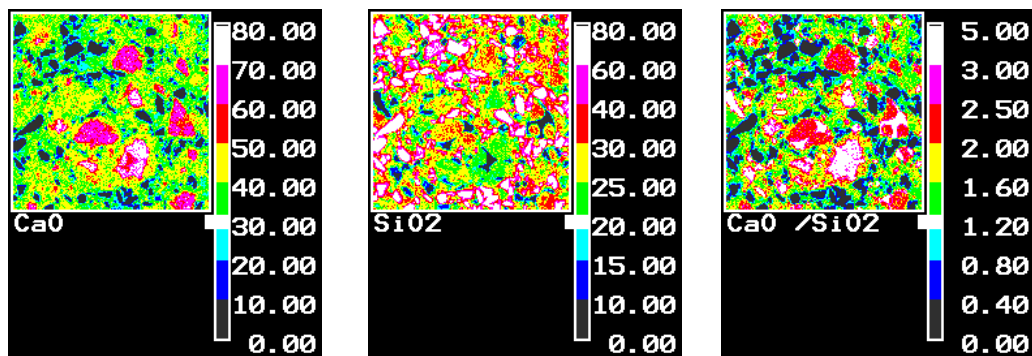


図 5-12 EPMA による反射電子像一例

図5-12で組成分析したCaOとSiO<sub>2</sub>の濃度分布図を図5-13～図5-16に示す。

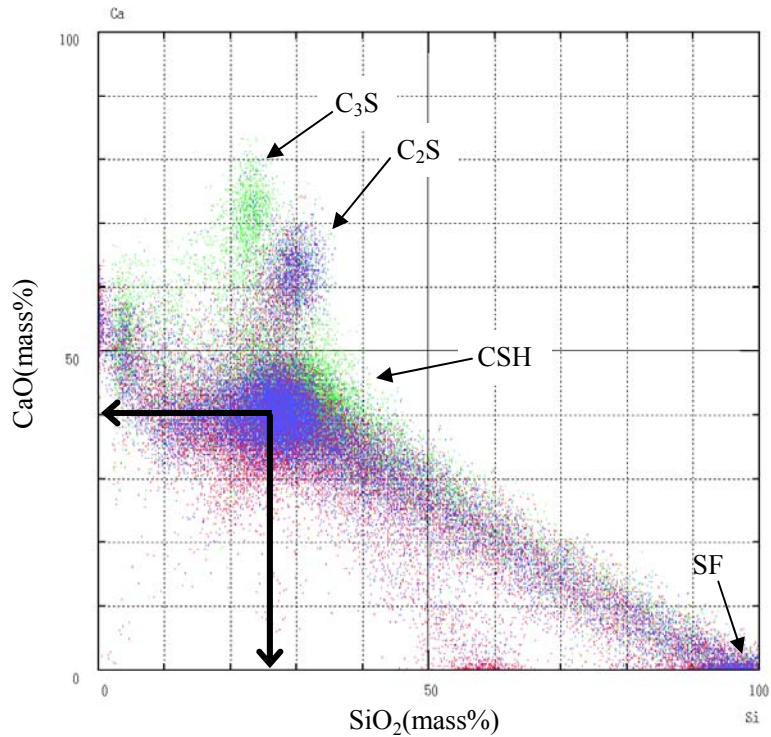


図 5-13 CaO と SiO<sub>2</sub> の EPMA 分析結果 (W/C30%-SF10%-10h)  
[3 視野 67500 点データプロット]

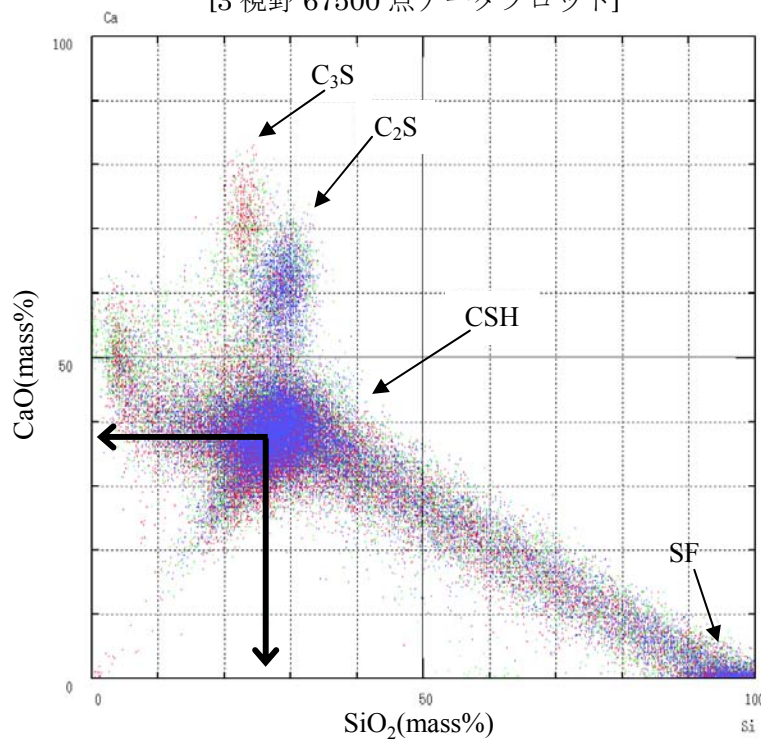


図 5-14 CaO と SiO<sub>2</sub> の EPMA 分析結果 (W/C30%-SF10%-300h)  
[3 視野 67500 点データプロット]

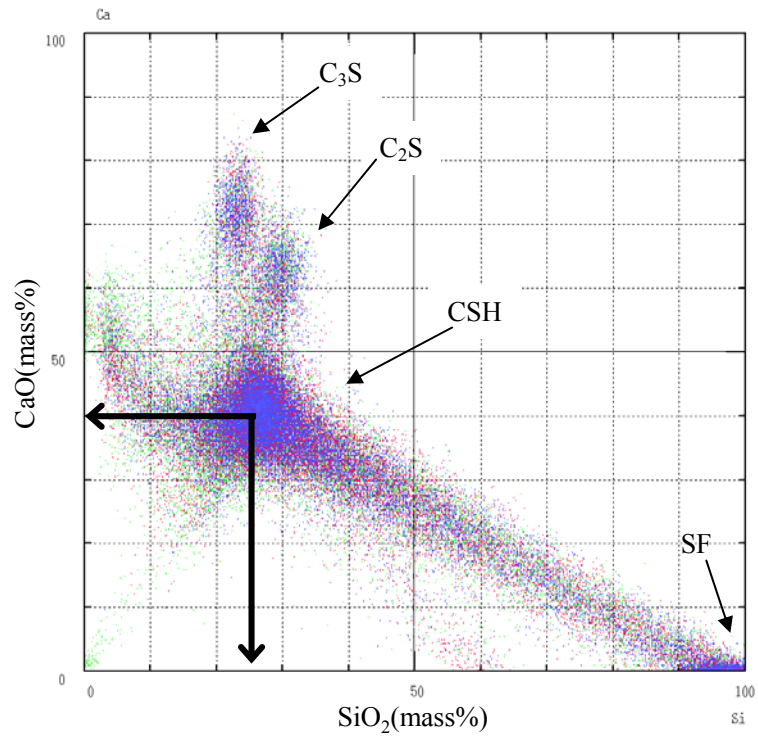


図 5-15 CaO と SiO<sub>2</sub> の EPMA 分析結果 (W/C30%-SF5%-10h)  
[3 視野 67500 点データプロット]

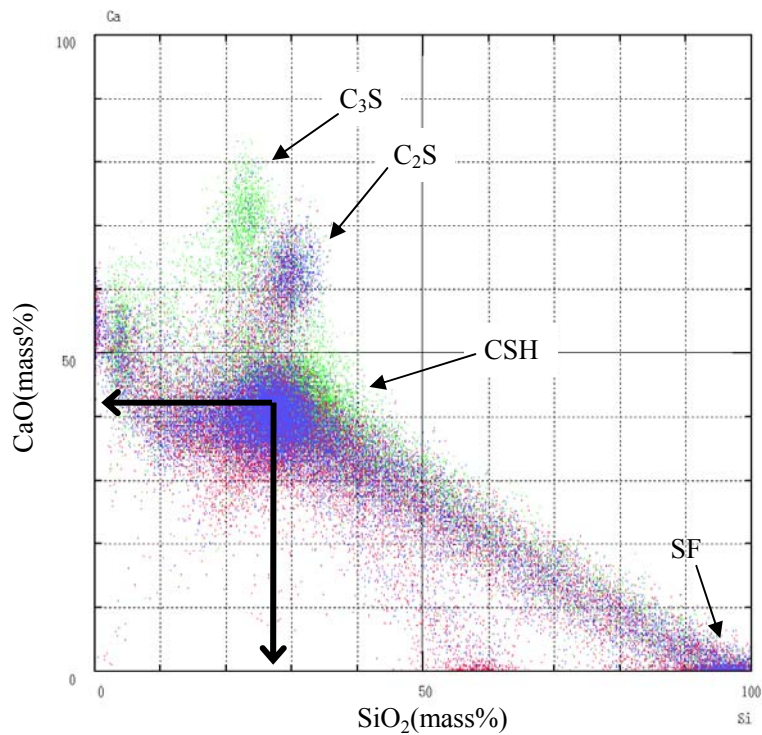


図 5-16 CaO と SiO<sub>2</sub> の EPMA 分析結果 (W/C30%-SF5%-300h)  
[3 視野 67500 点データプロット]



これらの図は、EPMAによる分析した面分析結果をコンピューター処理したのもで、1視野につき縦横1 $\mu$ m間隔で150点、合計22500点の分析を行い、3視野で67500点全てのCaOとSiO<sub>2</sub>の分析値がグラフ上にプロットされている。このグラフにはCSHおよび未水和のセメント鉱物であるC<sub>3</sub>S(エーライト)およびC<sub>2</sub>S(ビーライト)が検出されている。

これらの結果より得られたCa/Si比を表5-3に示す。まず、シリカフュームの添加率が10%の場合、オートクレーブ養生時間が10時間においてCaO : SiO<sub>2</sub>=40 : 26付近に集合しているCSHの質量比からCa/Si比を計算すると1.53であった。次に、養生時間が300時間の場合においては、CaO : SiO<sub>2</sub>=37 : 26付近に集合しているCSHの質量比から、Ca/Si比は1.37まで減少し、養生時間の増加に伴いCa/Si比は若干小さくなった。同様に、シリカフュームの添加率が5%の場合のCa/Si比は、10時間の場合で1.60、300時間の場合で1.55と、10%の場合と同様に養生時間に比例してCa/Si比は小さくなった。シリカフュームの添加率で比較すると、シリカフュームの添加率が高い10%の場合の方が、Ca/Si比は小さくなった。

表 5-3 オートクレーブ養生時間変化による Ca/Si 比

水セメント比 (%)	シリカフューム 添加率(%)	オートクレーブ養生 時間(hrs.)	Ca/Si比
W/C	C×%		
30	5	10	1.53
		300	1.37
	10	10	1.60
		300	1.55

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、シリカフュームを混和したオートクレーブ養生を実施したモルタルの場合は、Ca/Si比が小さくなることを示している。既往の研究<sup>5-4)</sup>では、シリカフュームがCa(OH)<sub>2</sub>とのポゾラン反応によってCSHを生成し、Ca(OH)<sub>2</sub>を消費し終えたのちの結合水量は増えることなくシリカフュームはさらに反応してCSHの中に取り込まれ、通常なりうるCa/Si比よりも小さくなることから、本実験結果においても同様の結果が得られた。

## (2) 粉末X線回折

図5-17および図5-18に粉末X線回折結果を示す．なお，図中に記する7.8°(002面)付近の線は，オートクレーブ養生による高強度化の要因とされている結晶性の水和物11Å Tobermoriteの回折ピークが現れる回折角である<sup>5-3)</sup>．

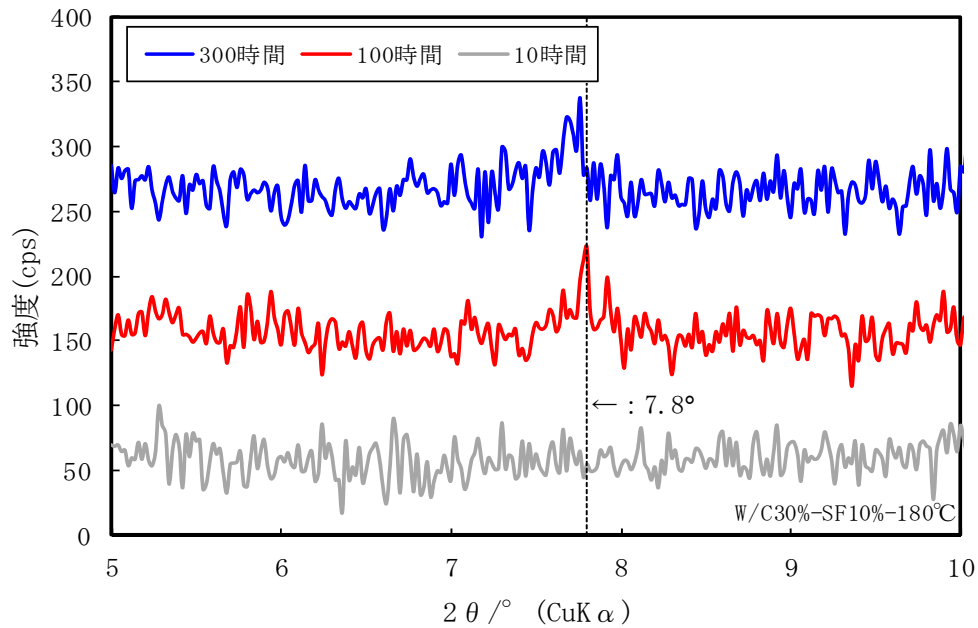


図 5-17 オートクレーブ養生時間変化による粉末X線回折図  
(シリカフェーム添加率 10%)

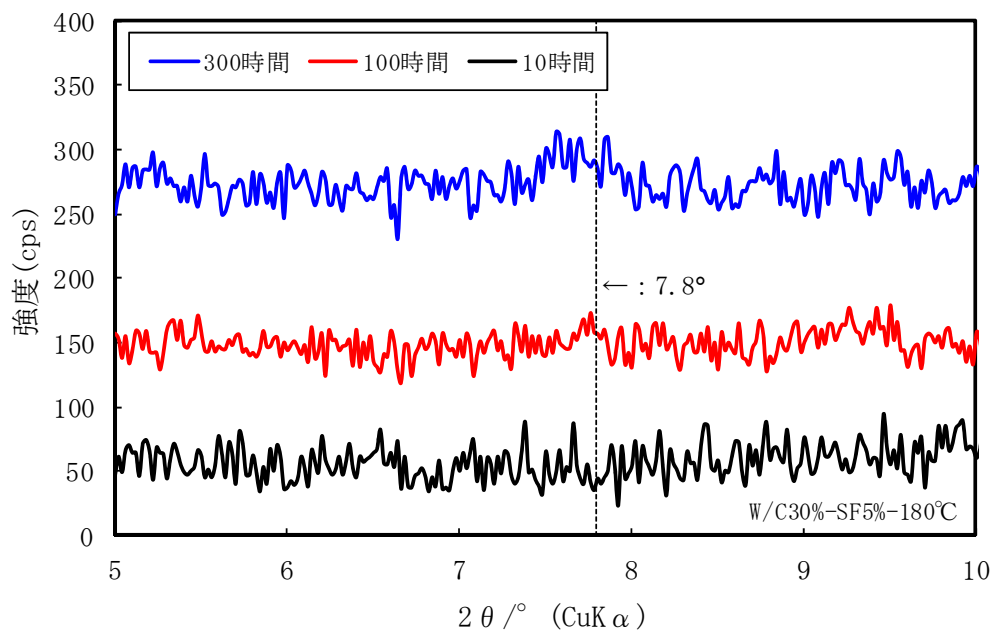


図 5-18 オートクレーブ養生時間変化による粉末X線回折図  
(シリカフェーム添加率 5%)

この結果によれば、シリカフェームの添加率が10%の場合、オートクレーブ養生時間の短い10時間の場合においては、 $7.8^\circ(002\text{面})$ 付近に回折ピークが現れる $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成は認められなかった。これに対し、オートクレーブ養生時間が100時間、300時間の場合において、 $11\text{\AA}$  Tobermoriteの回折ピークが認められた。次に、シリカフェームの添加率が5%の場合、300時間において $11\text{\AA}$  Tobermoriteの微小な回折ハローが認められたが、10時間および100時間の場合においては $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成は認められなかった。これらの結果および(1)「生成水和物の組成分析」におけるEPMAより算出したCa/Si比から、生成された水和物組成を推察すると、図5-19に示すCaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系化合物組成<sup>5-5)</sup>において3成分系三角座標の中にプロットされたCSH相組成<sup>5-7)</sup>に分類され、この中心部に散在するTobermoriteグループに属する水和物であることがわかる。

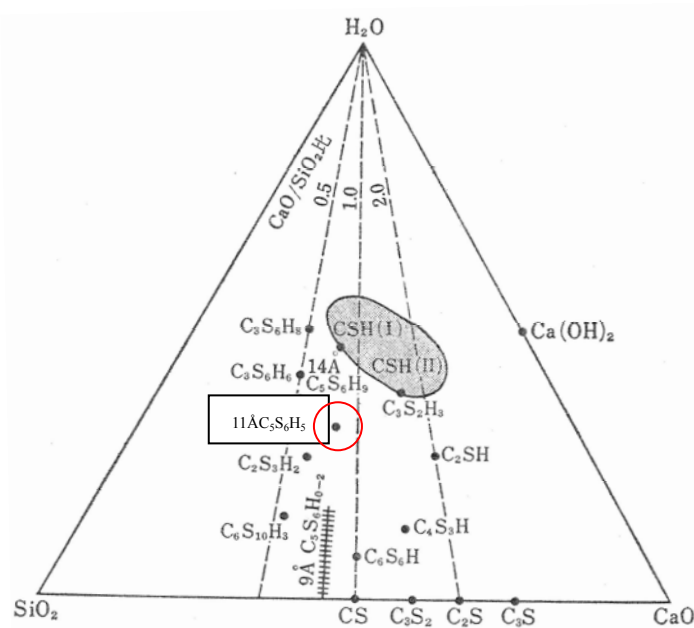


図 5-19 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系化合物組成<sup>5-5)</sup>

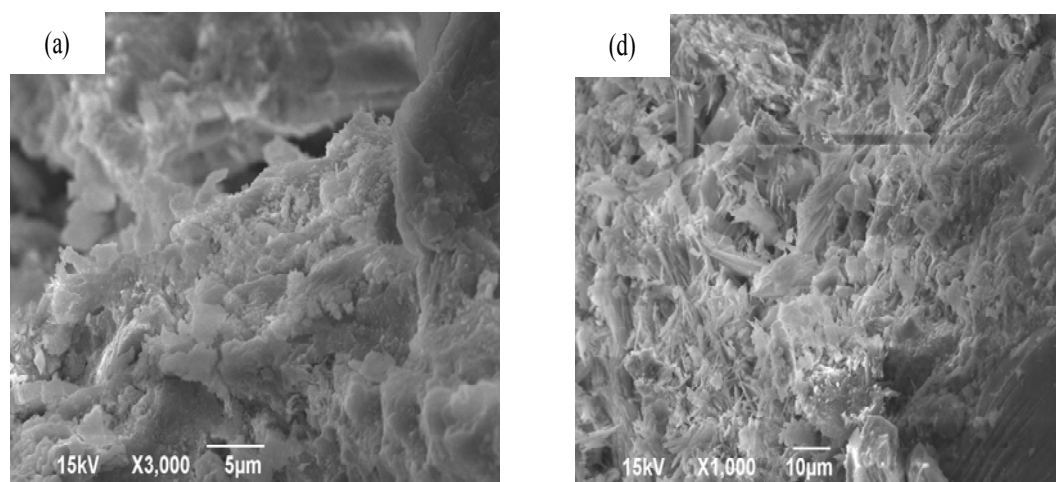
オートクレーブ養生によって生成されるTobermoriteグループには、 $11\text{\AA}$  TobermoriteおよびCSH(IまたはII)<sup>5-6),5-7)</sup>であるが、(1)「生成水和物の組成分析」におけるEPMAの検討においては、 $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成を意味する $7.8^\circ(002\text{面})$ 付近に回折ピークが最も顕著に現れた



300時間のCa/Si比は1.37であった。11Å Tobermoriteが多く生成されている場合、一般的にCa/Si比が0.8~1.0まで低くなる<sup>5-6),5-7)</sup>ことから、本実験で主に生成されている水和物はCa/Si $\leq$ 1.5となるCSH(I)またはCa/Si $\leq$ 1.5となるCSH(II)である。そして、粉末X線回折によって7.8°(002面)付近に回折ピークが認められたオートクレーブ養生時間100時間および300時間で生成した11Å Tobermoriteは、生成した水和物の一部が結晶化したものと推察した。

### (3) 生成水和物の形態観察

走査型電子顕微鏡による観察画像を図5-20、図5-21に示す。まず、図5-20にはシリカフェームの添加率5%の場合の(a)オートクレーブ養生時間10時間、(b)オートクレーブ養生時間300時間の変化を示す。この結果によれば、オートクレーブ養生時間が10時間の場合、小粒かつ鱗片状の非結晶のケイ酸カルシウム水和物であるCSHの存在が確認された。オートクレーブ養生が100時間の場合では、そのCSHの生成量が増える傾向であった。また、養生時間が300時間の場合においては極少量の針状または薄箱状の水和物の生成が確認された。



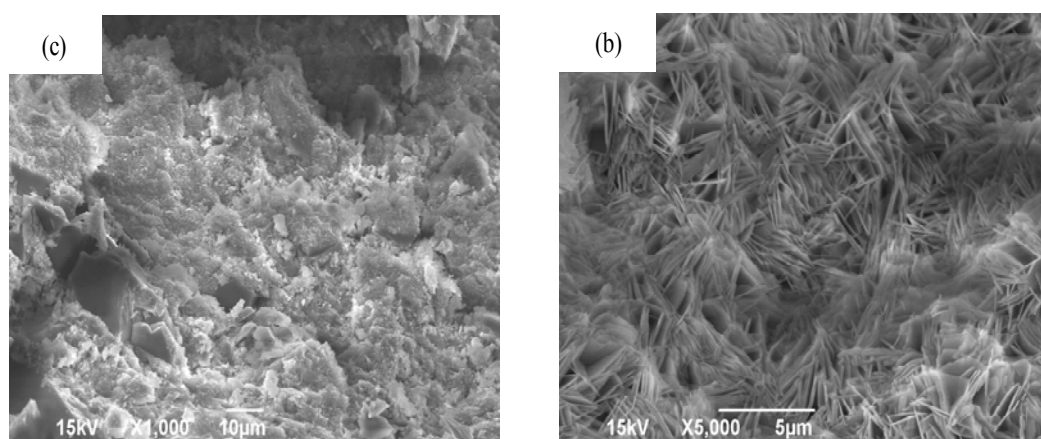
(a) : オートクレーブ養生温度180°C-10時間、(b) : オートクレーブ養生温度180°C-300時間  
(3000倍) (1000倍)

図5-20 オートクレーブ養生時間の違いによる走査型電子顕微鏡観察画像

この極少量の針状の水和物が11Å Tobermoriteであるとの判断は困

難であるが，粉末X線回折結果によれば，シリカフェームの添加率5%のオートクレーブ養生時間300時間の場合において，養生時間10時間ならびに100時間では認められなかった $2\theta$ ， $30^\circ$ 付近に回折ハローが得られていることから， $11\text{\AA}$  Tobermoriteまたは $11\text{\AA}$  Tobermoriteへの結晶化前の比較的結晶性の高い水和物であると判断した．

次に図5-21には，シリカフェームの添加率10%の場合の(a)オートクレーブ養生時間10時間，(b)オートクレーブ養生時間300時間の変化を示す．この結果によれば，オートクレーブ養生時間が10時間の場合，小粒かつ鱗片状のCSHがシリカフェームの添加率が5%の場合に比べ，さらに細かく密になる傾向でその量も増えることが確認された．さらに，オートクレーブ養生が300時間の場合では，針状または薄箱状の結晶性 $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成が多く確認された．



(c) : オートクレーブ養生温度 $180^\circ\text{C}$ -10時間，(d) : オートクレーブ養生温度 $180^\circ\text{C}$ -300時間  
(1000倍) (5000倍)

図5-21 オートクレーブ養生時間の違いによる走査型電子顕微鏡観察画像

これらのことは，(2)「粉末X線回折」結果を良く反映しており，オートクレーブ養生を長時間実施することで，水熱反応が進行し， $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成量および，シリカフェームの添加によるCSHの量が増加することを示している．また，提案している水セメント比30%およびシリカフェームの添加率が10%の配合条件においては，オートクレーブ養生の高強度化には必須条件とされてきた $11\text{\AA}$  Tobermoriteが，養生時間100時間では極少量であるが，養生時間300時間の場合，その量は増えることが認められた．

### 5.3.2 圧縮強度と細孔空隙

図5-22にオートクレーブ養生時間ごとに実施した圧縮強度試験結果を示す。この結果によれば、オートクレーブ養生時間が100時間までは、シリカフェームの添加率の違いにかかわらず、養生時間の増加に伴い圧縮強度も増加し、養生時間が100時間の場合において、シリカフェームの添加率が10%の場合で $171.4\text{N/mm}^2$ 、シリカフェームの添加率5%の場合で $160.7\text{N/mm}^2$ とそれぞれの添加率における最高強度を示した。

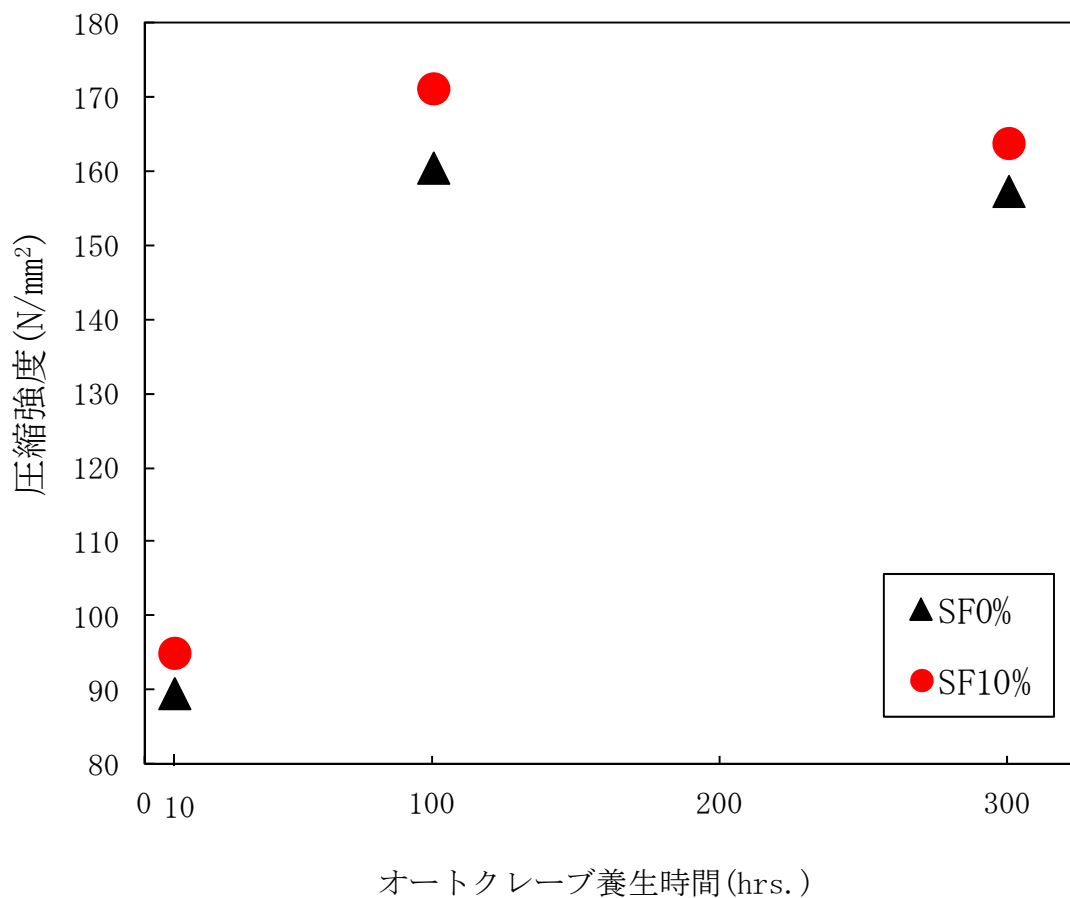


図 5-22 オートクレーブ養生時間変化による  
圧縮強度の変化

しかし、養生時間が300時間の場合においては圧縮強度が低下し、シリカフェームの添加率が10%の場合で $163.9\text{N/mm}^2$ 、シリカフェームの添加率5%の場合で $157.5\text{N/mm}^2$ となった。

次に、図5-23に細孔空隙測定結果を示す。シリカフェームの添加率5%ならびに10%の両場合とも、養生時間100時間までは3-6nmのゲル空隙量の増加に伴い、6-50nmの毛細管空隙が減少し、全空隙量も減少した。特に6-50nmのうち、6-10nmの毛細管空隙の減少の割合が大きかった。その後、オートクレーブ養生時間が300時間まで実施した場合においては、3-6nmのゲル空隙量は増加したものの、100時間では減少した6-50nmの毛細管空隙量が顕著に増加し、全空隙量も増加する結果となった。

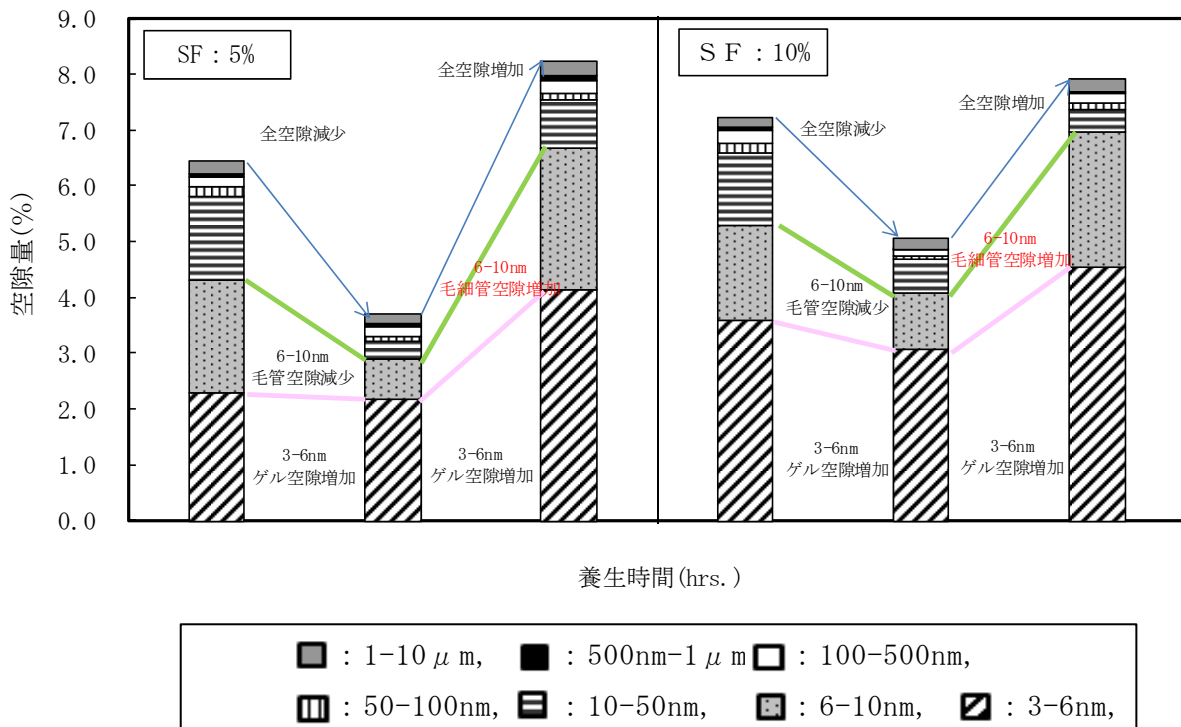


図 5-23 オートクレーブ養生時間変化による細孔空隙測定変化

これらオートクレーブ養生時間が100時間までの結果は、圧縮強度試験結果を良く反映しており、オートクレーブ養生による高強度化は、シリカフェームの添加によるゲルの生成、つまり、ポゾラン反応によって生成されたCSHによってゲル空隙が増加し、毛細管空隙を充填することで全空隙量が減少したことによることである第4章で得られている知見の通りである。

次に、オートクレーブ養生を300時間まで実施すると、水熱反応が進行し生成されたCSHの量が増加し、さらに細かく密になることに加え、(2)「粉末X線回折」および(3)「生成水和物の形態観察」で認められた  $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成により、3-6nmのゲル空隙は増加する。しかし、養生時間が100時間の場合と比べ、圧縮強度は低下する結果が得られている。つまりこのことは、養生時間を300時間まで実施したことで生成された $11\text{\AA}$  Tobermoriteが、6-50nmの毛細管空隙の中の特に6-10nmの空隙を増加させ、毛細管空隙が増加することで全空隙量が増加し、圧縮強度を低下させることを明らかにした。

#### 5.4 オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化

##### (1) $11\text{\AA}$ Tobermoriteの生成と強度発現への影響

オートクレーブ養生による高強度発現の必須条件が $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成<sup>5-1),5-2)</sup>であれば、5.3.1「微細構造」および5.3.2「圧縮強度と細孔空隙」の結果より、 $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成が認められた養生時間300時間の場合が最高強度となるはずである。しかし、図5-24に示す

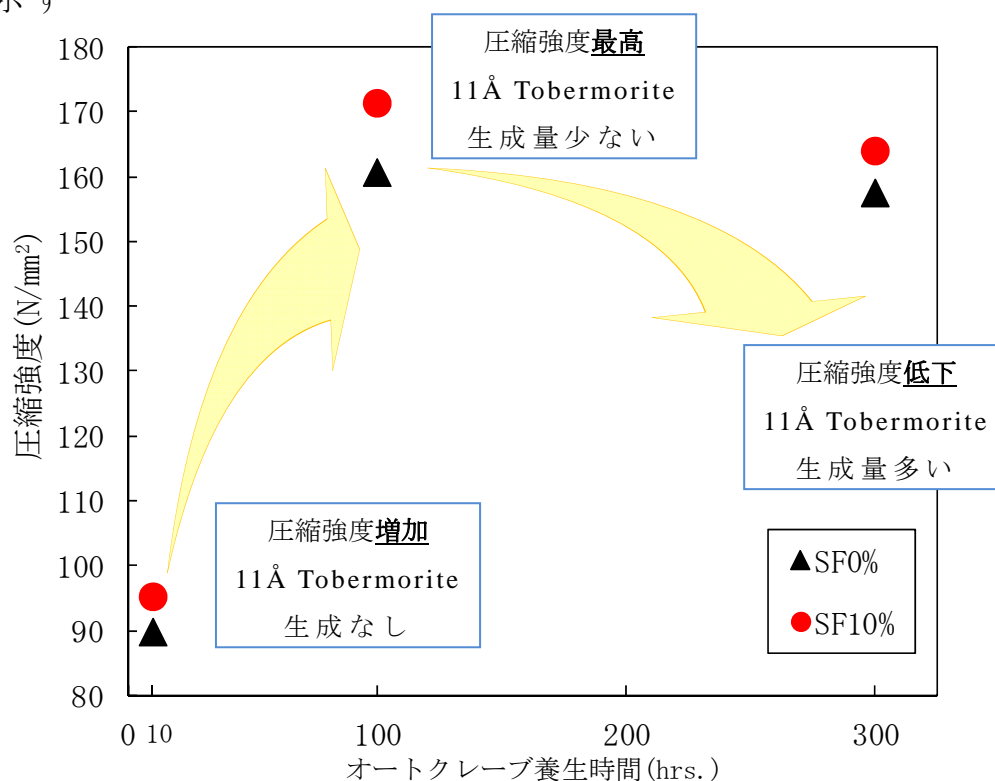


図 5-24  $11\text{\AA}$  Tobermorite の生成と圧縮強度の変化

通り，11Å Tobermoriteの生成が認められた養生時間300時間の圧縮強度は，養生時間100時間の場合より低下した。

このことから，地中杭をはじめとしたコンクリート二次製品の実製造においては，2～5時間程度のオートクレーブ養生時間しか実施していないことを考慮しても，11Å Tobermoriteの生成が高強度コンクリート二次製品の高強度化には必須条件ではないことを示し，シリカフュームの添加により生成したCSHのみで十分な高強度を発現することを示した。

さらに，11Å Tobermoriteも生成は，毛細管空隙量を増加させ，全空隙量を増加することで強度を低下させる要因になることを示した。

## (2) オートクレーブ養生による高強度の発現要因

オートクレーブ養生時間が，実製造の2～5時間程度ならびに第4章までの検討における数十時間程度のオートクレーブ養生においては，高強度発現の要因がCSHであることを細孔空隙測定ならびに走査型電子顕微鏡による生成水和物の形態観察により明らかにしている。

このCSHが何型であるかは今後の検討課題であるが，養生時間が100時間までは生成されたCSHによってゲル空隙が増加し，毛細管空隙を充填することで全空隙量が減少する緻密化によって高強度化する。しかし，養生時間100時間においても極微小な11Å Tobermoriteの生成が認められていることから，オートクレーブ養生による高強度化には，これらが構成する最適なマトリックスが存在すると考えられる。

H.F.W.Taylorによれば，Ca/Siが1.5以上の組成となり，CSH(IまたはII)とは別のCSHが存在するとしており，これをTobermorite gelと称している<sup>5-8)</sup>。H.F.W.Taylor<sup>5-9)</sup>は，図5-25に示すTobermorite系CSH相のX線回折図形を示している。ここで示されているTobermorite gelの回折ハローは，回折角30°(220面および400面)および50°(040面)付近としている。

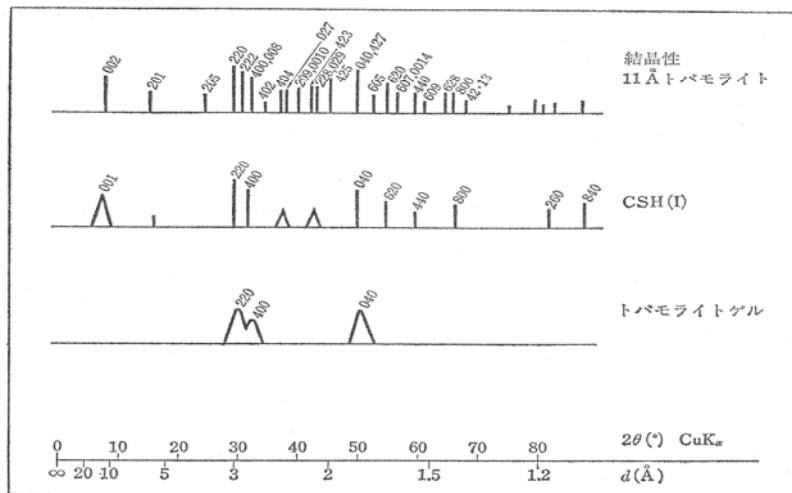


図 5-25 トバモライト系 C-S-H 相の X 線回折図形<sup>5-9)</sup>

そこで、本実験における粉末 X 線回折結果を図 5-26 に示す。この結果によれば、セメント水和物や石英と回折ピークが重なるため、本研究における判断は困難である。しかし、これら対象となる回折角に回折ピークまたはハロー認められ、オートクレーブ養生の進行に伴い生成量が増加する水和物の存在を示しており、CSH(I または II) は、 $C_3S$  や  $C_2S$  の水和によって得られる準安定相であり、最終的には  $11\text{\AA}$  Tobermorite に変化しないことから、 $11\text{\AA}$  Tobermorite の基となる結晶性の高いまたは準結晶性の水和物の存在があると推察した。

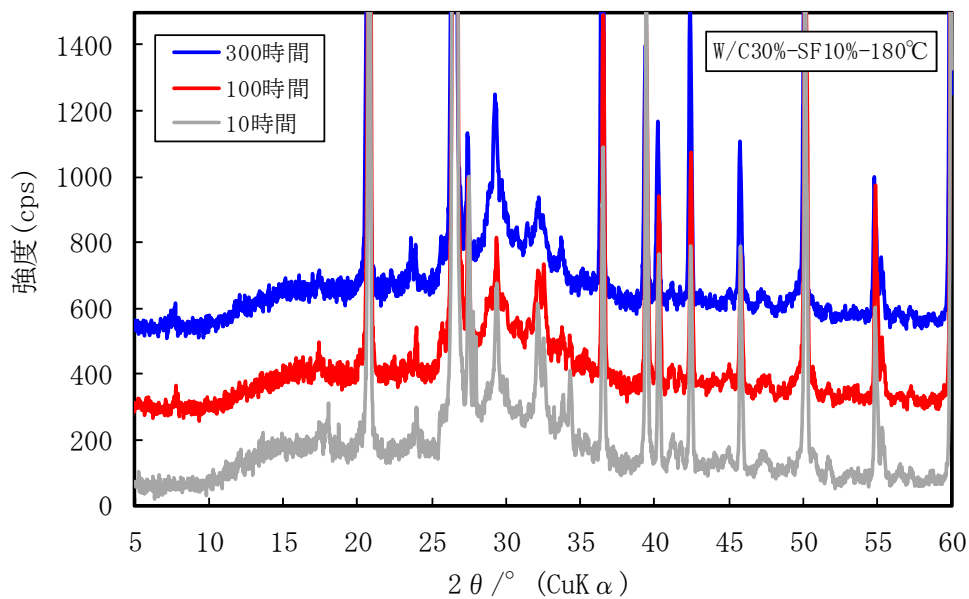


図 5-26 オートクレーブ養生時間の違いによる粉末 X 線回折図  
(シリカフェーム添加率 10%)

さらに、本実験におけるオートクレーブ養生時間100時間の場合において、粉末X線回折による回折角 $7.8^\circ$ (002面)において $11\text{\AA}$  Tobermoriteの回折ピークが若干認められ、走査型電子顕微鏡による形態観察においても極微量の $11\text{\AA}$  Tobermorite が観察されたこと、EPMA分析によってCa/Si比が約1.4~1.6程度を示したことを考慮すると、H.F.W.Taylorが示したTobermorite gelとCSHの混相こそが、オートクレーブ養生による高強度発現の要因となる仮説を立てた。

ここで、その仮説をもととしたTobermorite gelとCSHの混相および $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成による、オートクレーブ養生による高強度の発現過程を図5-27に、そのモデル図を図5-28に示す。

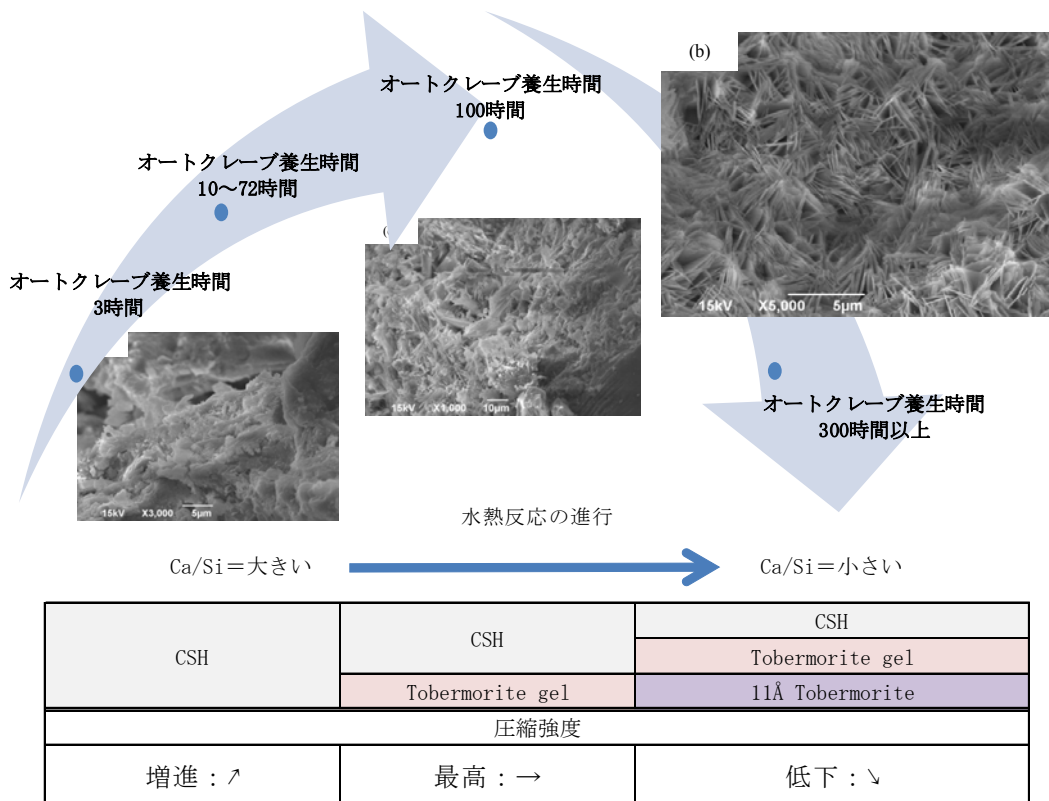


図 5-27 オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度の発現過程



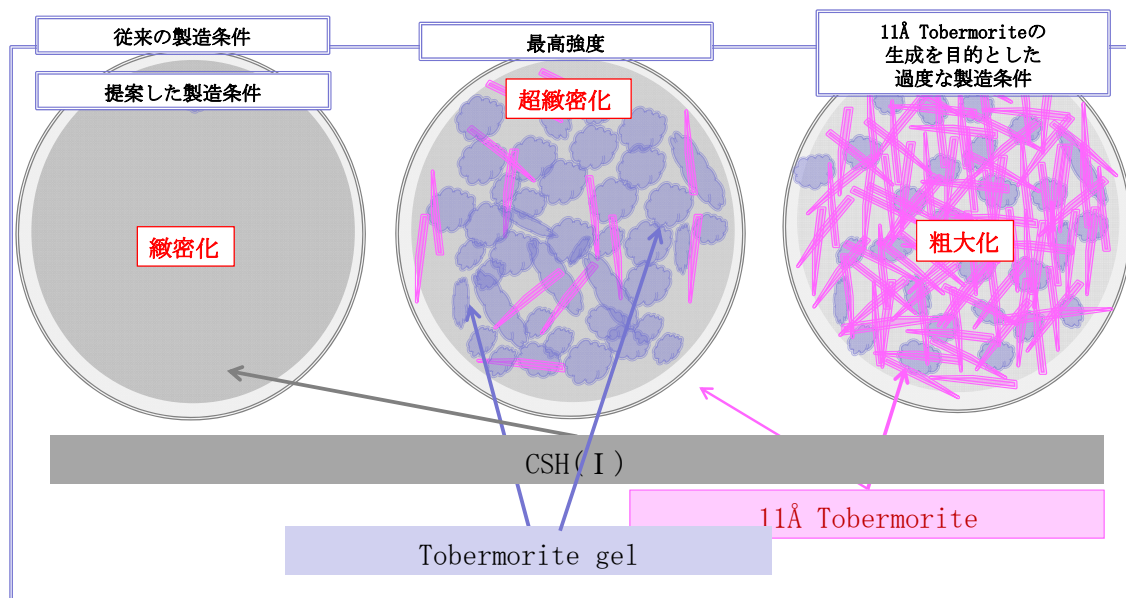


図 5-28 オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度発現のモデル図

本実験において、実製造条件となるオートクレーブ養生時間が3時間の場合においては、約50年前に総説された竹本<sup>5-1)</sup>、須藤<sup>5-2)</sup>らによるオートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化には必須条件とされてきた11Å Tobermoriteは生成しておらず、CSHの生成のみで高強度化していることを確認している。さらに、オートクレーブ養生を300時間まで実施することで、強制的に生成した11Å Tobermoriteによって毛細管空隙が増え、全空隙が増加することで圧縮強度が低下することを明らかにしている。しかし、実用的な範囲ではないが、養生時間が100時間の場合において最高圧縮強度が得られている。このことは、(2)「オートクレーブ養生による高強度の発現要因」で述べた通り、生成される水和物で構成する最適なマトリックスが存在することを意味しており、本研究においては、H.F.W.Taylorが示したTobermorite gelとCSHの混相が、最大の圧縮強度を得るマトリックスであると位置付けた。Tobermorite gelについてはより詳細な検討が必要で今後の検討課題でもあるが、Tobermorite gelは11Å Tobermoriteの生成のもととなる比較的結晶性の高いゲルであり、これを多く生成させることが、オートクレーブ養生によるコンクリートの更なる高強度化へと導くものと考察した。

## 5.5 まとめ

現在の地中杭をはじめとした高強度コンクリート二次製品は、11Å Tobermoriteの生成を目的としたオートクレーブ養生条件180°C-1MPaの製造条件で製造している。そして、11Å Tobermoriteは、ケイ酸源としてシリカフェームを混和したモルタルを用いた第3章ならびに第4章の検討におけるオートクレーブ養生時間が72時間までの範囲において、その生成が認められていない。そこで本実験では、オートクレーブ養生時間を100時間、300時間とする長時間のオートクレーブ養生を実施し、水熱反応を進行させることによって11Å Tobermoriteを生成させ検討を行った。また、EPMA、粉末X線回折、走査型電子顕微鏡による形態観察、細孔空隙に関する検討を実施し、圧縮強度試験によって求めた各オートクレーブ養生時間の圧縮強度と11Å Tobermoriteまたは生成された水和物との関係について考察した。得られた知見は以下の通りである。

- 1) シリカフェームの添加率が10%の場合、オートクレーブ養生時間が10時間においてCa/Si比は1.53、養生時間が300時間の場合においては、Ca/Si比は1.37まで減少した。同様に、シリカフェームの添加率5%の場合、10時間で1.60、300時間で1.55と、養生時間に比例してCa/Siは小さくなった。これは、シリカフェームがCa(OH)<sub>2</sub>とのポズラン反応によってCSHを生成し、Ca(OH)<sub>2</sub>を消費し終えたのちの結合水量は増えることなくシリカフェームはさらに反応してCSHの中に取り込まれ、通常なりうるCa/Si比よりも小さくなることからである。
- 2) シリカフェームの添加率10%の場合において、オートクレーブ養生時間が100時間、300時間で粉末X線回折による、7.8°(002面)付近に現れる11Å Tobermoriteの回折ピークが認められた。通常、11Å Tobermoriteが多く生成されるCa/Si比の値は0.8~1.0まで低くなるが、本実験においては回折ピークが最も顕著に現れた300時間のCa/Si比は1.37であったことから、主に生成されている水和物

はCSH(IまたはII)であり、オートクレーブ養生時間100時間および300時間で生成した11Å Tobermoriteは、生成した水和物の一部が結晶化したものであることを示した。

- 3) 走査型電子顕微鏡による水和物の形態観察によって、オートクレーブ養生時間が10時間の場合、小粒かつ鱗片状の非結晶のケイ酸カルシウム水和物であるCSHの存在が確認され、養生時間が100時間の場合では、そのCSHの生成量が増え細かく密になる傾向となることを示した。さらに、養生時間が300時間の場合においては針状または薄箱状の11Å Tobermoriteの生成が確認された。
- 4) シリカフェュームの添加率で比較すると、シリカフェュームの添加率が高い10%の場合の方が、Ca/Siは小さくなった。シリカフェュームの添加率に関わらず、オートクレーブ養生時間が100時間までは、養生時間の増加に伴い圧縮強度が増加し、養生時間100時間で最高強度を示した。しかし、養生時間300時間の場合においては、圧縮強度が低下した。
- 5) オートクレーブ養生による高強度化は、シリカフェュームの添加によるゲルの生成、つまり、ポゾラン反応によって生成されたCSHによってゲル空隙が増加し、毛細管空隙を充填することで全空隙量が減少したことによることである第4章で得られている知見を裏付けた。さらに、オートクレーブ養生が進行すると、水熱反応が進行し生成されたCSHの量が増加し、さらに細かく密になることに加え、11Å Tobermoriteの生成により、3-6nmのゲル空隙は増加する。しかし、養生時間が100時間の場合と比べ、圧縮強度は低下することから、養生時間を300時間まで実施したことで生成された11Å Tobermoriteが、6-50nmの毛細管空隙の中の特に6-10nmの空隙を増加させ、毛細管空隙が増加することで全空隙量が増加し、圧縮強度を低下させることを明らかにした。

- 6) 11Å Tobermoriteが，毛細管空隙を増加させ，毛細管空隙が増加することで全空隙量が増加し，圧縮強度を低下させるが，オートクレーブ養生時間が100時間までは生成されたCSHによってゲル空隙が増加し，毛細管空隙を充填することで全空隙量が減少する緻密化によって高強度化し，養生時間100時間においても極微小な11Å Tobermoriteの生成が認められていることから，オートクレーブ養生による高強度化には，生成される水和物で構成される最適なマトリックスが存在する可能性を示した．
- 7) オートクレーブ養生が100時間の場合における最高強度は，H.F.W.Taylorが示したTobermorite gelとCSHの混相による新たなオートクレーブ養生によるコンクリートの高強度発現理論の仮説を立てた．

## 参考文献[第5章]

- 5-1) 竹本国博：オートクレーブ養生によるセメントの水和，窯業，No.73，pp.C91-C97，(社)窯業協会，1965.
- 5-2) 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.
- 5-3) 荒井康夫：セメントの材料化学，p.143，大日本図書(株)，1984.
- 5-4) 鶴澤正美，下山善秀，越川茂雄：シリカフェーム混合セメントの各種養生条件における水和反応の違いとRPCの超高強度発現メカニズムの推定，材料 55(1)，pp.114-121，(社)日本材料学会，2006.
- 5-5) 荒井康夫：セメントの材料化学，p.141，大日本図書(株)，1984.
- 5-6) J.Jambor：V-ISCC，PartIII-Session5，Written Discussion，Tokyo，1968.
- 5-7) 須藤儀一：オートクレーブ養生の高強度発生機構，コンクリート工学，Vol.14，No.3，pp.50-53，(社)コンクリート工学協会，1976.
- 5-8) 荒井康夫：セメントの材料化学，p.142，大日本図書(株)，1984.
- 5-9) H.F.W.Taylor：The Chemistry of Cements,Vol. I，Academic Press，p.183，1964.



## 第6章

# オートクレーブ養生温度の 低温化による環境負荷低減効果

## 6.1 概要

本研究論文は、第1章1.3「研究の目的」で述べた通り、これまでに研究例のない地中杭をはじめとした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の低温化を研究目的の一つとしている。これは、対象とするコンクリート二次製品が数十m規模に及ぶ大型製品となり、その製品をオートクレーブ養生するためには、非常に大型な養生槽を使用するため、オートクレーブ養生による従来の養生条件180°C-1MPaによる養生方法では、膨大な化石燃料を消費量する。さらに、化石燃料の多量消費は、多くのCO<sub>2</sub>を排出することを意味するため、環境への負荷を低減する観点からも、新しい製造方法の提案は現代社会において急務とされていることからである。

これらのことから、第2章から第4章により、ケイ酸源として高活性なシリカフュームを混和し、水セメント比が30%程度、シリカフュームの添加率はセメント質量比10%以上とし、前置き養生時間は終結時間以上確保すれば、オートクレーブ養生温度が150°Cの場合においても、従来の養生温度180°Cと同等の圧縮強度が得られる新しい低温オートクレーブ養生方法を提案した。この提案したオートクレーブ養生の低温化により、使用する熱エネルギーを抑制し、消費する化石燃料量を低減することで排出されるCO<sub>2</sub>排出量の削減を可能とするが、これまでの検討に用いてきた小型オートクレーブ養生装置は電気式であるため、実際のCO<sub>2</sub>排出量の削減効果の検討は困難である。

そこで本章では、実際の製造現場で使用されているオートクレーブ養生装置を用いた検討を行った。検討は、従来のオートクレーブ養生温度180°Cの場合と提案した新しいオートクレーブ養生方法による養生温度150°Cの場合および比較検討として養生温度130°Cの場合で実機のオートクレーブ養生装置を各設定温度で空運転を行い、熱源を発生させるボイラーの燃料となるA重油の消費量から、環境省・経済産業省の温室効果ガス排出量算定・報告マニュアルによる「エネルギー起源CO<sub>2</sub>算定の基礎式」<sup>6-1)</sup>を用いてCO<sub>2</sub>排出量を算出した。これらにより、提案した低温オートクレーブ養生方法の環境への負荷低減効果を確認した。



## 6.2 実験方法

### 6.2.1 養生装置と養生方法

#### (1) 養生装置

使用した養生装置は，日本ヒューム(株)北海道苫小牧工場にご協力頂き，図6-1に示す実際の地中杭をはじめとしたコンクリート二次製品の製造に用いられている実機のオートクレーブ養生槽<sup>6-2)</sup>である．

このオートクレーブ養生槽の概要は，内径：2.85m，有効長さ：32m，内容積：236m<sup>3</sup>，使用圧力：1MPa(最高圧力1.2MPa，試験圧力1.8MPa)である．



図 6-1 使用したオートクレーブ養生装置

(日本ヒューム株式会社苫小牧工場)<sup>6-2)</sup>

既往の文献<sup>6-3)</sup>によれば，オートクレーブ養生で使用する養生槽は，高圧ボイラーとその高圧に耐えうる鋼製の大型円筒状の圧力容器で，直径2.5～4.0m，長さ20～60m程度としており，一般的なPHC杭の場合長さ30m程度が使用されている<sup>6-4)</sup>ことから，本検討で用いた養生槽は，オートクレーブ養生を実施するにあたり汎用的な養生槽である．

## (2) 養生方法

養生パターンは、実際の某コンクリート二次製品の製造を参考に、(1)「養生装置」で述べた実製造設備の性能または製造条件等を考慮し、オートクレーブ養生温度の違いごとの重油消費量を求めることを目的として設定した。その養生パターンの概略は図6-2に示す通りである。オートクレーブ養生の養生温度は、従来の養生温度180°Cと提案している150°C、さらに比較検討として130°Cの3水準で検討した。なお、オートクレーブ養生時間は従来の3時間とした。

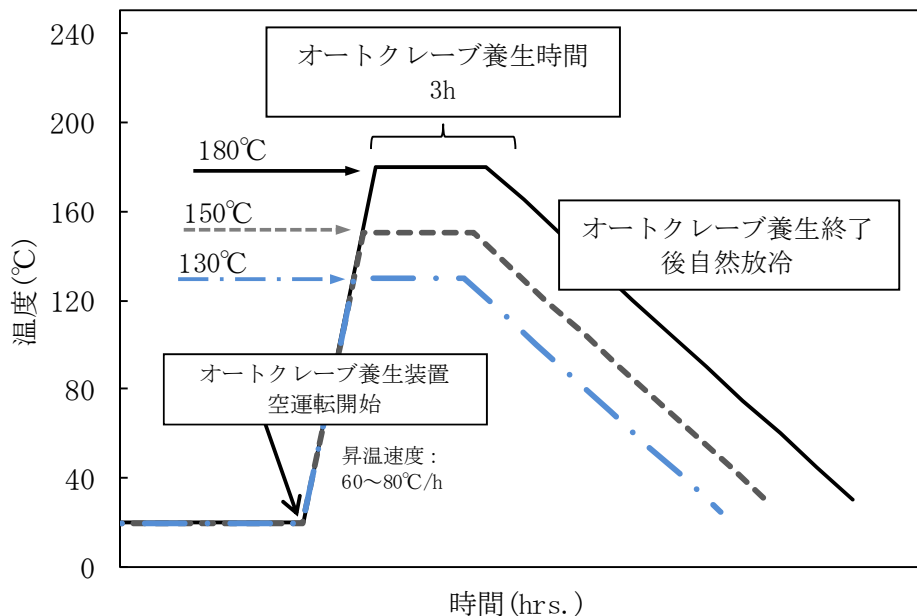


図 6-2 養生パターン

### 6.2.2 温室効果ガスとその算定方法

温室効果ガスは、2005年「京都議定書」の発効に伴い、2006年に温室効果ガスの排出量の報告を求める「地球温暖化対策の推進に関する法律」(以下、温対法と記す)の大幅な改定施行<sup>6-5)</sup>が行われ、憲法上これを遵守しなければならない。温対法は京都議定書の趣旨を国内で法的に有効にさせるための法律として位置づけられており、表6-1に示す温室効果ガスは、京都6ガス<sup>6-6),6-7)</sup>とも呼ばれている。なお、本実験で対象とする温室効果ガスは、コンクリート二次製品製造に最も影響の高い二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)とした。

表 6-1 温対法の対象とされている温室効果ガス[6 ガス]<sup>6-6)</sup>

温室効果ガス[6ガス] 京都議定書の削減対象ガスに同じ，京都6ガス			報告		
1	CO <sub>2</sub>	二酸化炭素	温対法に基づく算定・報告・公表制度	省エネ法の定期報告による報告で代えることができる	前年度の排出量
2	CH <sub>4</sub>	メタン		温対法による報告(5.5ガス)	
3	N <sub>2</sub> O	一酸化窒素			
4	HFC <sub>s</sub>	ハイドロフルオロカーボン類			前年の排出量
5	PFC <sub>s</sub>	パーフルオロカーボン類			
6	SF <sub>6</sub>	六ふっ化硫黄			

CO<sub>2</sub>排出量の算定には，オートクレーブ養生におけるボイラーの燃焼により消費する燃料の量を計測し，以下に示す環境省・経済産業省の温室効果ガス排出量算定・報告マニュアルによる「エネルギー起源CO<sub>2</sub>算定の基礎式」<sup>6-1)</sup>により式(6.1)を用いた。

燃料の使用に伴うエネルギー起源のCO<sub>2</sub>排出量

$$= \text{燃料使用量} \times \frac{\text{単位使用量}}{\text{当たり発熱量}} \times \frac{\text{単位発熱量}}{\text{当たりの炭素排出量}} \times 44/12 \cdots (6.1)$$

ここで，

単位使用量当たりの発熱量：温対法で定めた燃料種別の発熱量

単位発熱量当たりの炭素排出量：温対法で定めた燃料種別の排出係数

44/12：炭素Cベースの排出係数(tC/GJ)を二酸化炭素ベースに換算する係数<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>炭素C原子量12+酸素O<sub>2</sub>分子量32＝二酸化炭素CO<sub>2</sub>分子量44，炭素の単位重量当たりに発生する二酸化炭素分子量=44/12で表記される

なお，本実験で用いたオートクレーブ養生装置の燃料はA重油である。そこで，温対法の算定省令(「特定排出者の事業活動に伴う温室効果ガスの排出量の算定に関する省令」)で定めた，燃料種別の発熱

量，および燃料の使用に関する単位発熱量あたりの炭素排出係数を表6-2に示す。

表 6-2 燃料種別の発熱量<sup>6-8),6-9)</sup>

エネルギーの種類		燃料種別の発熱量		単位発熱量あたりの炭素排出係数		
		数値	単位	数値	単位	
燃料 及 び 熱	原油(コンデンセートを除く)	38.2	GJ/kl	0.0187	tC/GJ	
	原油のうちコンデンセート(NGL)	35.3	GJ/kl	0.0184	tC/GJ	
	揮発油	34.6	GJ/kl	0.0183	tC/GJ	
	ナフサ	34.1	GJ/kl	0.0182	tC/GJ	
	灯油	36.7	GJ/kl	0.0185	tC/GJ	
	軽油	38.2	GJ/kl	0.0187	tC/GJ	
	A重油	39.1	GJ/kl	0.0189	tC/GJ	
	B・C重油	41.7	GJ/kl	0.0195	tC/GJ	
	石油アスファルト	41.9	GJ/t	0.0208	tC/GJ	
	石油コークス	35.6	GJ/t	0.0254	tC/GJ	
	石油ガス	液化石油ガス(LPG)	50.2	GJ/t	0.0163	tC/GJ
		石油系炭化水素ガス	44.9	GJ/千m <sup>3</sup>	0.0142	tC/GJ
	可燃性天然ガス	液化天然ガス(LNG)	54.5	GJ/t	0.0135	tC/GJ
		その他可燃性天然ガス	40.9	GJ/千m <sup>3</sup>	0.0139	tC/GJ
	石炭	原料炭	28.9	GJ/t	0.0245	tC/GJ
		一般炭	26.6	GJ/t	0.0247	tC/GJ
		無煙炭	27.2	GJ/t	0.0255	tC/GJ
	石炭コークス	30.1	GJ/t	0.0294	tC/GJ	
	コールタール	37.3	GJ/t	0.0209	tC/GJ	
	コークス炉ガス	21.1	GJ/千m <sup>3</sup>	0.0110	tC/GJ	
	高炉ガス	3.4	GJ/千m <sup>3</sup>	0.0266	tC/GJ	
	転炉ガス	8.4	GJ/千m <sup>3</sup>	0.0384	tC/GJ	
	都市ガス	45.0	GJ/千m <sup>3</sup>	0.0138	tC/GJ	
	産業用蒸気	1.0	GJ/GJ	0.060	tCO2/GJ	
	産業用以外の蒸気	1.4	GJ/GJ	0.057	tCO2/GJ	
	温水	1.4	GJ/GJ	0.057	tCO2/GJ	
冷水	1.4	GJ/GJ	0.057	tCO2/GJ		

よって、燃料の使用に伴うエネルギー起源のCO<sub>2</sub>排出量の算定式は以下に示す式(6.2)の通りである。

$$\text{CO}_2 = \boxed{\text{燃料使用量}} \times \boxed{\begin{array}{c} \text{単位使用量} \\ \text{当たり発熱量} \\ 39.1 \\ \text{(MJ)} \end{array}} \times \boxed{\begin{array}{c} \text{単位発熱量} \\ \text{当たりの炭素排出量} \\ 0.0189 \\ \text{(tC/GJ)} \end{array}} \times 44/12 \cdots(6.2)$$

### 6.3 実験結果および考察

#### (1) 重油使用量から算出したCO<sub>2</sub>排出量

各オートクレーブ養生温度で実施したボイラーの燃焼により消費したA重油量から算出したCO<sub>2</sub>排出量の結果を図6-3に示す。この結果によれば、従来のオートクレーブ養生温度180°Cの場合のCO<sub>2</sub>排出量が、3.66(t-CO<sub>2</sub>)であったのに対し、提案している養生温度150°Cの場合のCO<sub>2</sub>排出量は3.00(t-CO<sub>2</sub>)と約18%のCO<sub>2</sub>削減効果が認められた。

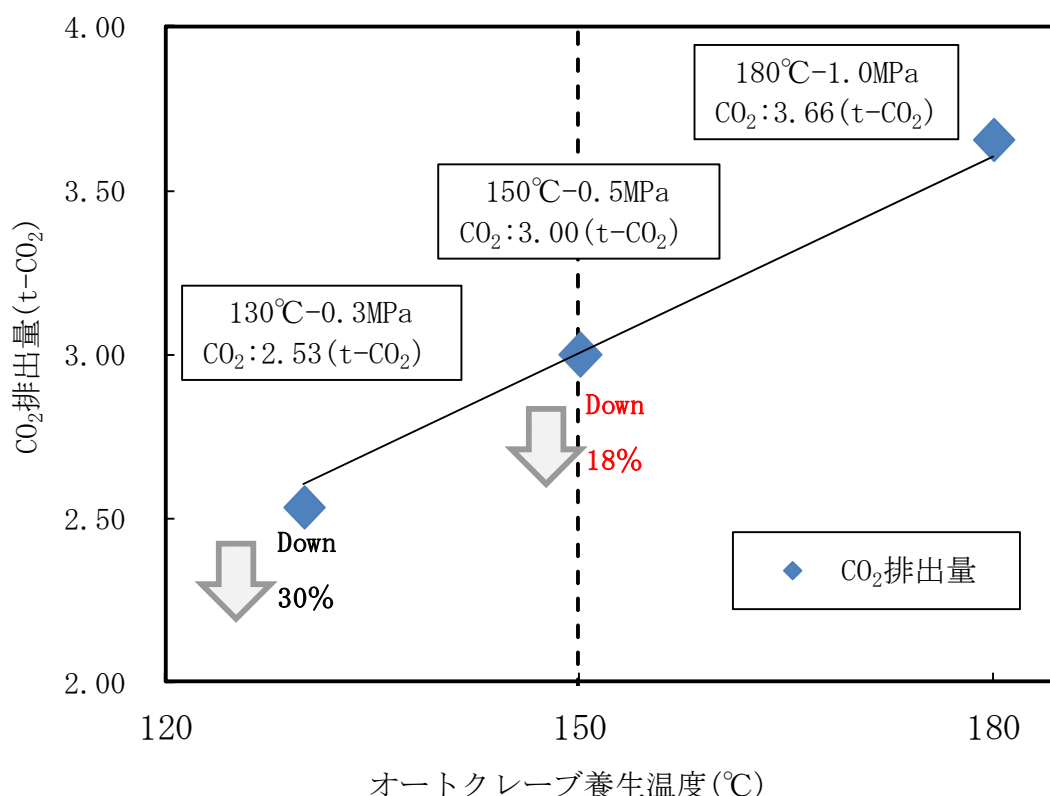


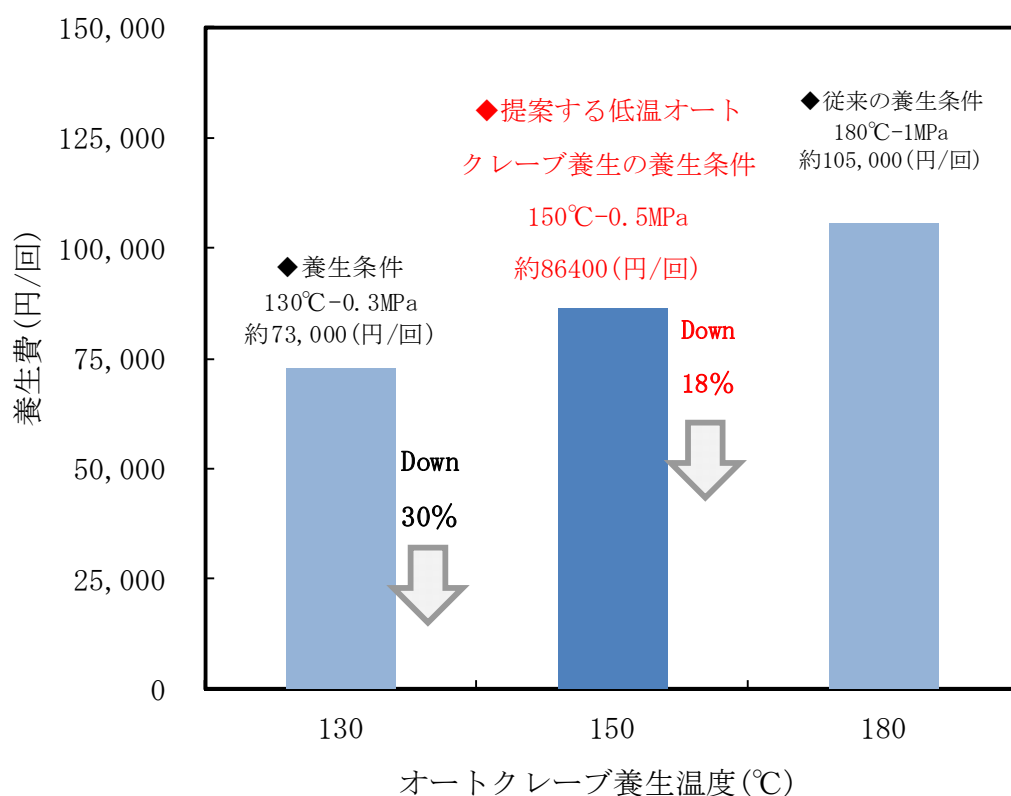
図 6-3 重油使用量から算出したCO<sub>2</sub>排出量

さらに、比較検討としてオートクレーブ養生温度130°Cまで低温化した場合におけるCO<sub>2</sub>排出量は2.53(t-CO<sub>2</sub>)と約30%のCO<sub>2</sub>削減効果が認められた。

#### (2) 重油使用量から算出したオートクレーブ養生コスト

(1)で示したA重油使用量から算出したオートクレーブ養生コストの低減は、A重油の価格を一般財団法人日本エネルギー経済研究所石油情報センターによる2012年2月分の大型ローリー納入全国価格78.1

円/リットル(北海道局80円/リットル)で試算した場合、1回のオートクレーブ養生ごとの燃料コストは図6-4に示す通りである。養生温度が低くなるにつれて燃料コストも低減され、従来のオートクレーブ養生温度180°Cの場合に対し、提案している養生温度150°C場合では、約18%程度、比較検討の130°Cの場合においては約30%程度の燃料コスト削減が可能である試算結果が得られた。



この算出結果は、CO<sub>2</sub>排出量の算出と同様に重油使用量から算出した結果であるため、その削減の割合は同じとなる。しかし、使用圧力は、従来のオートクレーブ養生条件180°Cの場合の1MPaに対して、提案している150°Cのオートクレーブ養生においては、約半分の0.5MPaとなる。このことから、オートクレーブ養生槽の消耗品となるガスケットやシール材などの消耗品はもちろん、維持管理を含めたメンテナンス費用の削減効果も考慮すればさらなるコスト削減が期待できる。その検討は今後の課題としたが、図6-4で示した養生コス

ト削減効果以上のコスト削減効果が可能となる。

#### 6.4 まとめ

本章は、実際の製造現場で使用されているオートクレーブ養生装置を用いて、従来のオートクレーブ養生温度180°Cの場合と提案した新しいオートクレーブ養生方法による養生温度150°Cの場合における環境負荷の低減効果の確認をCO<sub>2</sub>排出量により比較検討した。その結果、以下に示す知見が得られた。

- 1) 従来のオートクレーブ養生温度180°Cの場合のCO<sub>2</sub>排出量は3.66(t-CO<sub>2</sub>)であったのに対し、提案している養生温度150°Cの場合のCO<sub>2</sub>排出量は3.00(t-CO<sub>2</sub>)と、約18%のCO<sub>2</sub>削減効果が認められた。
- 2) オートクレーブ養生により燃料コストは、CO<sub>2</sub>排出量と同様に、従来のオートクレーブ養生温度180°Cの場合に対して、提案している養生温度150°Cの場合では約18%の燃料コスト削減が可能であることを示した。しかしこれは、重油使用量から算出したCO<sub>2</sub>排出量と同様に算出したためであり、使用圧力が、従来のオートクレーブ養生条件180°Cの場合の1MPaに対して、提案している150°Cのオートクレーブ養生においては、約半分の0.5MPaとなることから、オートクレーブ養生槽の維持管理費やメンテナンス費の削減の効果も考慮すれば更なる削減効果が期待できる。

## 参考文献[第6章]

- 6-1) 環境省・経済産業省：温室効果ガス排出量算定・報告マニュアル，2013.5.
- 6-2) 日本ヒューム株式会社：日本ヒューム株式会社苫小牧工場オートクレーブ養生装置
- 6-3) 村田二郎：コンクリート技術 100 講，p.400，(株)山海堂，1990.
- 6-4) 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，Vol.32，No.3，pp.64-65，(社)コンクリート工学協会，1994.
- 6-5) 経済産業省資源エネルギー庁・省エネルギーセンター：改正 省エネ法の概要パンフレット，2010.
- 6-6) 向井憲一：温室効果ガスの算定と報告ー工場又は事務所その他の事業所の排出量について，財団法人省エネルギーセンター，2011.
- 6-7) 資源エネルギー庁独立行政法人経済産業研究所：「統合エネルギー統計の解説」，2010.
- 6-8) 環境省：「2008 年度(平成 20 年度)の温室効果ガス排出量(確定値)について(お知らせ)」(2010).
- 6-9) 経済産業省・環境省令，経済産業省・環境省令第三号 特定排出者の事業活動に伴う温室効果ガスの排出量の算定に関する省令，最終改正平成 22 年 3 月 31 日.



## 第 7 章

### 総 括

本論文は、これまでに研究例のない地中杭をはじめとした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化要因の解明と、養生温度を180°Cとする現行のオートクレーブ養生温度の低温化により環境への負荷を低減する新しいオートクレーブ養生方法の提案の二つを目的とした実験検討を行ったものである。各章で得られた結論を以下にまとめる。

**第1章「緒論」**では、研究の背景ならびに既往の研究において、現代のオートクレーブ養生による高強度コンクリートの製造方法から、約50年前に総説されたオートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化理論に関して、その詳細について述べ本研究の意義を明確にした。そして、これまでに研究例のない地中杭をはじめとした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化要因の解明と、現行のオートクレーブ養生温度の低温化により環境への負荷を低減する新しいオートクレーブ養生方法の提案の二つを目的とする本研究論文の目的を述べた。さらに、本論文の概要ならびに構成を示した。

**第2章「けい石微粉末を用いたオートクレーブ養生による強度の発現性」**では、オートクレーブ養生を低温化しても従来の養生温度180°Cのオートクレーブ養生の場合と同等の高強度が得られる最適な材料選定を導くことに主眼を置いた基礎的な実験検討を行った。具体的には、ケイ酸源として汎用的な比表面積4000cm<sup>2</sup>/g程度の「けい石微粉末」を混和し、オートクレーブ養生が従来の養生温度180°Cの場合と30°C低温化した150°Cの場合の強度の発現性の比較を圧縮強度試験により確認した。さらに、オートクレーブ養生による高強度化には必須とされる11Å Tobermoriteの生成確認に関する検討を粉末X線回折により行った。

その結果、ケイ酸源として比表面積4000cm<sup>2</sup>/g程度のけい石微粉末を用いた場合、オートクレーブ養生による強度の発現性を得るためには、従来のオートクレーブ養生条件となる180°Cの養生温度が必要

であることを示した。つまり、オートクレーブ養生の低温化には、従来のオートクレーブ養生温度が、180°C以下の場合でも反応する高活性なケイ酸源の選定が必要であることを明らかにした。さらに、本実験条件においては、けい石微粉末置換率25%以上の場合は過剰添加による強度低下を起こしたことから、高活性なケイ酸源の選定に加え、その反応性を考慮したケイ酸源の添加量も考慮する必要性を明らかにした。

また、オートクレーブ養生による高強度化には必須条件とされる11Å Tobermoriteの生成確認の検討においては、オートクレーブ養生による強度の発現が顕著に認められた従来の養生条件180°Cの場合においても、11Å Tobermoriteの生成は認められなかった。このことから、11Å Tobermoriteよりも結晶性の低いCSH等の水和物にも着目した検討が必要であることを示した。

第3章「シリカフェーム混入プレミックス粉末を用いたオートクレーブ養生温度の低温化」では、第2章の結果より、「比表面積4000cm<sup>2</sup>/g程度のけい石微粉末を用いた場合、オートクレーブ養生が従来の養生温度180°Cでは反応するが、それ以下の養生温度150°Cでは反応しない」ことを示した。さらに、「養生温度180°Cの場合においてもけい石微粉末の過剰添加は、圧縮強度を低下させる」ことを示した。そこで第3章では、オートクレーブ養生が従来の養生温度180°C以下でも反応するケイ酸源の選定を目的として、高活性なシリカ質混和材であるシリカフェームが予め混合されている「シリカフェーム混入プレミックス粉末」を用いた実験を行った。

そこでまず、シリカフェーム混入プレミックス粉末で作製したモルタルを用いて、オートクレーブ養生が従来の養生温度180°Cの場合と30°C低温化した150°Cの場合の圧縮強度の比較検討を行った。その結果、従来の養生温度180°Cの圧縮強度に対する150°Cの場合の相対圧縮強度は約90%であり、養生温度が従来の180°Cの場合と30°C低温化した150°Cの場合でほぼ同等の圧縮強度が得られた。これらのことから、プレミックス粉末に混入されているシリカフェームが、オ

オートクレーブ養生の低温化には有効となることを示した。

次に、養生温度が従来の180°Cの場合と30°C低温化した150°Cの場合でほぼ同等の圧縮強度が得られたシリカフェーム混入プレミックス粉末を用いて、さらなる高強度化を目的として、前置き養生の養生時間およびオートクレーブ養生温度と時間に着目し検討を行った。前置き養生時間に関する検討を行った結果、ケイ酸源にシリカフェームを用いることで従来の前置き養生時間3時間の場合でも、オートクレーブ養生を低温化しても十分な圧縮強度は得られるが、前置き養生時間を十分に確保することで、従来の養生温度180°Cと150°Cの圧縮強度の差は小さくなり、前置き養生時間72時間の場合で同等の圧縮強度が得られることを明らかにした。つまり、オートクレーブ養生の低温化には、前置き養生時間の確保が有効な手段の一つとなることを示した。次に、オートクレーブ養生温度と養生時間に関する検討においては、オートクレーブ養生の養生温度130°Cおよび110°Cの低温領域では、圧縮強度は大きく低下するが、同養生温度の場合でもオートクレーブ養生時間を長くすることで、従来の180°Cの場合と同等の圧縮強度を得ることを明らかにした。このことから、圧縮強度に限定した場合、養生温度130°C-0.27MPaの場合でも十分な圧縮強度が得られ、50°Cの低温化を可能とするが、本研究の目的の一つである環境負荷の低減の観点から、長時間による化石燃料の消費量や製造工程へ及ぼす影響を考慮する必要があることを示した。

なお、これら種々の検討において、オートクレーブ養生による高強度化には必須条件とされる11Å Tobermoriteの生成確認に関する検討を水銀圧入式ポロシメーターによる細孔空隙の測定、ならびに粉末X線回折、走査型電子顕微鏡による生成水和物の形態観察を行った結果、オートクレーブ養生による圧縮強度の向上は、水熱反応の進行によってゲル空隙が増加し、全空隙量が減少する緻密化によるものであることを明らかにした。そして、11Å Tobermoriteの生成はオートクレーブ養生による高強度化の必須条件ではなく、CSHの生成だけでも非常に高い強度を発現することを明らかにした。

第4章「シリカフュームを用いたオートクレーブ養生の低温化」では、オートクレーブ養生の低温化による高強度コンクリートの作製条件の最適化を目的とした検討を行った。具体的には、水セメント比およびシリカフュームの添加量の違いが、圧縮強度に及ぼす影響について検討、ならびにコンクリートの凝結時間に着目した前置き養生時間に関する検討を行った。これらを検討した理由は、第3章で得られた知見が「(公社)土木学会編 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案)」に準拠した標準材料となるシリカフューム混入プレミックス粉末を用いた結果であり、オートクレーブ養生の低温化の技術の実製造現場への適用には、水セメント比やシリカフュームの添加量などの配合条件の導入が必要となるためである。さらに、第3章では「前置き養生時間の確保が有効な手段の一つとなること」を示唆しており、さらに、硬化初期に高温履歴を受けるとセメント硬化体の強度増進に影響があるとの既往の研究により、コンクリートの凝結時間に着目し検討を行った。なお、これらの検討は、圧縮強度試験に加え、オートクレーブ養生による高強度の発現要因に関する検討として、水銀圧入式ポロシメーターによる細孔空隙の測定、ならびに粉末X線回折、走査型電子顕微鏡による生成水和物の形態観察を行った。

これらを検討した結果、オートクレーブ養生の低温化に最適な配合条件は、オートクレーブ養生による高強度化の要因の一つであるゲル空隙量の増加が、シリカフュームの添加率が10%と20%で大きな変化を示さないこと、さらに実製造における製造コストも考慮すれば、シリカフュームの添加率はセメント質量比10%以上とし、水セメント比30%とすれば良いことを示した。そして、前置き養生時間は、コンクリートの終結時間以上とし、オートクレーブ養生温度を150°Cとする新しい低温オートクレーブ養生方法を提案した。次に、オートクレーブ養生の低温化を可能とする高強度の発現は、シリカフュームの添加によるCSHの生成を主因とするゲル空隙量の増加、ならびに全空隙量が減少したことであることを示した。また、オートクレーブ養生の温度変化が、ゲル空隙量すなわちCSH生成量の変化に

与える影響が小さいことも一つの要因となることを明らかにした。

第5章「オートクレーブ養生によるトバモライトの生成が高強度の発現に及ぼす影響」第4章で得られた「オートクレーブ養生による高強度化の主因はCSHの生成である」との知見に関して、 $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成が高強度の発現性に及ぼす影響に着目し検討を行った。なお本章では、 $11\text{\AA}$  Tobermoriteを生成させるために養生時間を100時間および300時間の長時間のオートクレーブ養生を実施した。その結果、実製造における3～5時間程度のオートクレーブ養生時間に近い10時間の場合では、粉末X線回折による $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成は認められなかったが、養生時間100時間の場合では若干の生成が認められ圧縮強度も増加した。しかし300時間の場合では、 $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成は認められたものの、圧縮強度は低下する結果となった。この現象について、粉末X線回折および走査型電子顕微鏡観察、水銀圧入式ポロシメーターによる細孔空隙の測定により検証を行った。

その結果、オートクレーブ養生による高強度化は、シリカフェュームの添加によるゲルの生成、つまり、ポゾラン反応によって生成されたCSHによってゲル空隙が増加し、毛細管空隙を充填することで全空隙量が減少したことによることであることを示した。そして、オートクレーブ養生を300時間まで実施したことで強制的に生成された $11\text{\AA}$  Tobermoriteが、6-50nmの毛細管空隙の中の特に6-10nmの空隙を増加させ、この毛細管空隙が増加することで全空隙量が増加し、圧縮強度を低下させることを明らかにした。しかし、養生時間100時間においても極微小な $11\text{\AA}$  Tobermoriteの生成が認められていることから、オートクレーブ養生による高強度化には、生成される水和物で構成される最適なマトリックスが存在する可能性を示し、オートクレーブ養生時間100時間の場合における最高強度は、H.F.W.Taylorが示したTobermorite gelとCSHの混相による新たなオートクレーブ養生によるコンクリートの高強度発現理論を構築した。

第6章「オートクレーブ養生温度の低温化による環境負荷低減効果」では、第4章で提案した新しい低温オートクレーブ養生方法について、これまで用いてきた実験室水準の小型のオートクレーブ養生装置ではなく、実際の製造現場で使用されているオートクレーブ養生装置を用いた検討を行った。検討は、従来のオートクレーブ養生温度180°Cの場合と提案した新しいオートクレーブ養生方法による養生温度150°Cの場合および比較検討として養生温度130°Cの場合で実機のオートクレーブ養生装置を各設定温度で空運転を行い、熱源を発生させるボイラーの燃料となるA重油の消費量から、環境省・経済産業省の温室効果ガス排出量算定・報告マニュアルによる「エネルギー起源CO<sub>2</sub>算定の基礎式」を用いてCO<sub>2</sub>排出量を算出し、提案した低温オートクレーブ養生方法の環境への負荷低減効果を検討した。

その結果、従来のオートクレーブ養生温度180°Cの場合のCO<sub>2</sub>排出量に対し、提案している養生温度150°Cの場合は、約18%のCO<sub>2</sub>削減効果が認められた。さらに、燃料コストに関してもCO<sub>2</sub>排出量と同様に、従来のオートクレーブ養生温度180°Cの場合に対して、提案している養生温度150°Cの場合では約18%の燃料コスト削減が可能であることを示した。しかしこれは、重油使用量から算出したCO<sub>2</sub>排出量と同様に算出したためであるが、使用圧力が従来のオートクレーブ養生条件180°Cの場合の1MPaに対して、提案している150°Cのオートクレーブ養生においては、約半分の0.5MPaとなることから、オートクレーブ養生槽の維持管理費やメンテナンス費の削減の効果も考慮すれば更なる削減効果が期待できることを示した。

これら各章で得られた研究成果を総括すると以下の通りである。

本論文は、今現在においても約50年前に総説されたオートクレーブ養生による高強度化理論に基づく製造を行っている現状について、これまでに研究例のない地中杭をはじめとしたオートクレーブ養生による高強度の発現要因の解明と、近年、益々関心が高まっている環境への負荷低減の観点から、オートクレーブ養生を低温化することで使用する化石燃料と排出されるCO<sub>2</sub>を低減する新しい低温オー

トクレーブ養生方法の提案を目的とした研究の成果を取りまとめたものである。

その結果、水セメント比が30%程度、ケイ酸源としてシリカフュームの添加量をセメント質量比10%以上混和することに加え、前置き養生時間を終結時間以上確保することで、オートクレーブ養生の養生温度を150°Cとする低温オートクレーブ養生方法を提案することができた。

また、この低温化を可能とする理由は、地中杭をはじめとした高強度コンクリート二次製品の場合、オートクレーブ養生による高強度化の要因が、約50年前に総説された11Å Tobermoriteの生成ではなく、CSHの生成でも十分に高強度化することからである。つまり、ケイ酸源としてシリカフュームを混和することでCSHが多量に生成されゲル空隙が増加し、そのゲル空隙が毛細管空隙を充填することで全空隙量を減少させることである。また、そのゲル空隙の量が、従来のオートクレーブ養生の養生温度180°Cの場合と150°Cの場合において、その量に変化がないことが、オートクレーブ養生温度の低温化を可能とする理由である。さらに、ALC製品を代表とする11Å Tobermoriteの生成による高強度化は、これをコンクリート二次製品について対象とした場合、この生成に伴い毛細管空隙の増加することにより圧縮強度は低下し、ALC製品の高強度化とは異なることを明らかにした。そして、オートクレーブ養生によるコンクリートの高強度化には、生成される水和物の最適なマトリックス構造が存在する新しい知見を示した。

これらの成果をもとに、新たに提案した低温オートクレーブ養生の環境への負荷低減効果を製造現場における実機のオートクレーブ養生槽を用いて検証した結果、従来のオートクレーブ養生温度180°Cの場合に対し、CO<sub>2</sub>排出量と燃料コストを約18%削減可能であることを示した。さらに、使用圧力が従来の1MPaに対して、約半分の0.5MPaとなることから、オートクレーブ養生槽の維持管理費やメンテナンス費の削減の効果も期待できることを示した。

今後の検討課題としては、提案した低温オートクレーブ養生技術



を実際の製造現場へ適用し、実製品を用いた実験検討を実施することである。さらに、本技術を有効とするシリカフェームは、金属シリコンや電気炉における煙霧を回収した副産物のため、シリカフェーム生成に伴うCO<sub>2</sub>排出に関しては考慮する必要はないが、輸送に伴うCO<sub>2</sub>排出はもちろん、一連の養生工程を含めたCO<sub>2</sub>排出量の検証を行う必要がある。

以上のことから、オートクレーブ養生温度の低温化により、環境への負荷を軽減し、更なるオートクレーブ養生技術の発展にも寄与する有益な成果が得られた。



## 謝 辞

本論文をとりまとめるにあたり，常日頃からご指導頂いており，主査を務めて頂きました日本大学生産工学部土木工学科 教授 博士(工学) 伊藤 義也 先生には，終始ご厚意なる多くのご指導ならびにご教示を賜りました．ここに深甚なる謝意を表します．

本論文の副査を務めて頂きました日本大学生産工学部土木工学科 教授 博士(工学) 柳内 睦人 先生には，コンクリート工学分野におけるご助言と論文執筆に関わる詳細なご指導を賜り，心から厚くお礼申し上げます．同じく副査を務めて頂きました日本大学生産工学部環境安全工学科 教授 工学博士 町長 治 先生には，セメント科学分野におけるご助言を賜りました．ここに厚くお礼申し上げます．また，同環境安全工学科 教授 博士(工学) 鶴澤 正美 先生におかれましては，研究を遂行する上で，様々なアイデアとご指導を賜りました．心から厚くお礼申し上げます．

本論文は，2009年から約5年間にわたり実施した研究成果をとりまとめたものです．本研究の実験を遂行するにあたっては，日本ヒューム株式会社 技術研究所長 井川 秀樹 博士ならびに同課長 小川 洋二 博士には，工場見学をはじめとした資料の提供，実際の製造工場における実機による検証など，多くのご協力を賜りました．また，同国際事業部 顧問 大関 宗孝 氏，株式会社太平洋コンサルタント代表取締役社長 下山 善秀 博士 におかれましては，多大なるご支援を賜りました．心から厚くお礼申し上げます．また，日本大学生産工学部土木工学科コンクリート研究室の大学院生ならびに卒業研究生の皆様方には，多大なるご協力を賜りました．特に，同大学院 田沢 和之 氏(現：西松建設株式会社)，岩崎 直郁 氏(現：日本ヒューム株式会社)，木村 裕介 氏(現：株式会社太平洋コンサルタント)，山内 佑馬 氏(現：大学院2年生)，前田 拓海 氏(現：大学院1年生)におかれましては，夜を徹し実験を行い，多くの困難を共にしました．ここに心から厚く感謝申し上げます．

学生時代に卒業研究のご指導を賜り、常に向上心を持つことの大切さを教えて頂きました株式会社レールウェイエンジニアリング代表取締役社長 山口 泰男 博士には、格別なるご配慮と激励を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

そして、約10年間にわたるご指導、ご教示を賜り、本論文をとりまとめる機会を与えて下さったと共に、日本大学生産工学部土木工学科に奉職させて頂きました故 越川 茂雄 先生(元日本大学生産工学部環境安全工学科 教授)におかれましては、研究者としての心構えや姿勢を学びました。ここに深甚なる謝意を表します。

最後に、本論文を作成するにあたり、私が所属させて頂いております日本大学生産工学部土木工学科の教職員の皆様方、そして優しく見守って頂いた父、母に、格別なるご配慮とご支援、そして激励を頂きました。この場を借りて感謝の意を表します。

このように、本論文は多くの方々のご指導、ご支援の結果の賜物であり、改めて感謝の意を表します。

平成25年10月吉日