

論文 ゾノトライト高含有型と在来型モルタルの耐熱性評価

山本 武志^{*1}・廣永 道彦^{*2}

要旨：低 Ca/Si 比のセメント系材料を用い、オートクレーブ養生を施すことでゾノトライト高含有型硬化体の製造手法を開発した。その圧縮強度は約 40N/mm^2 ，そして 110°C 乾燥条件下で 1 年間に生じる収縮量は $0.04\sim 0.06\%$ であった。乾燥条件下ではゾノトライト高含有型モルタルから逸散する結晶水は非常に少なく、ゾノトライト高含有型硬化体中の合成化合物が安定していることを明らかにした。一方、在来型のセメント系モルタルの乾燥収縮量は $0.1\sim 0.13\%$ であり、C-S-H コロイド表層部から逸散する結合水量が多いために C-S-H コロイド間の細孔を肥大化させることを明らかにした。

キーワード：ゾノトライト，トバモライト，収縮，耐久性，オートクレーブ

1. はじめに

在来型のポルトランドセメント系材料を使用する一般的なコンクリートは、高温かつ湿潤状態に長期間曝される場合は、水和反応の進行とともに主要なセメント水和物であるカルシウム・シリケート水和物 (C-S-H) が結晶性のトバモライトに変化する¹⁾と推測される。しかし、高温かつ乾燥状態に置かれる場合、主要構成水和物である C-S-H の結合水が逸散することで、硬化体組織が多孔化するとともにコンクリートが収縮すると考えられる。高温乾燥条件下で長期間に亘り使用するコンクリートに対して、収縮に起因するひび割れの発生量を抑制させる場合は、収縮量の少ないコンクリートを使用することが望ましい。

本研究は、トバモライトよりも耐熱性に優れるとされるゾノトライト²⁾をコンクリート中で多量に合成する製造技術の開発を目的とした。そして、そのゾノトライト高含有型硬化体を高温乾燥状態に置いた場合の物理的・化学的諸特性の変化を評価し、通常使用されるポルトランドセメント系の諸材料と比較した耐熱性能の評価を行った。なお、基礎的検討を行うため、モルタルおよびペースト硬化体を供試体とした。

2. 試験の概要

2.1 使用材料

(1) ゾノトライト高含有型モルタル

SiO₂ 材料として、平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の微粉末石英、ブレン値が各々 3080, 8960, $6220\text{cm}^2/\text{g}$ となる普通ポルトランドセメント (OPC), 消石灰, 石膏を用いた。なお、骨材として粒径範囲が $0.05\sim 0.6$, $0.85\sim 2.36\text{mm}$ となる 2 種類のケイ砂 (5 号, 3 号) を用いた。

(2) 在来型セメント系硬化体

上述の OPC と合わせ、ブレン値が 3420, $3900\text{cm}^2/\text{g}$ となる低熱ポルトランドセメント (LPC), フライアッシュ (FA) を用いた。なお、FA は、JIS A 6201 の II 種相当であり、強熱減量および SiO₂ 量は各々 1.0%, 72.4% である。モルタル試験体製造時は、骨材として JIS R 5201 準拠の標準砂 (ケイ砂) を用いた。

2.2 試験体

(1) ゾノトライト高含有型モルタル

表-1 に示す配合を適用し、モルタルミキサーによる練混ぜ後にテーブルバイブレーター上での $4\times 4\times 16\text{cm}$ の柱状型枠に打設した。 20°C -R.H.95%の湿空養生を 24 時間実施し、脱型後に 220°C -2.3MPa のオートクレーブ養生を配合 a, b

*1 電力中央研究所 地球工学研究所 バックエンド研究センター主任研究員 (正会員)

*2 電力中央研究所 地球工学研究所 バックエンド研究センター上席研究員 (正会員)

表-1 ゾノトライト高含有型モルタルの配合（質量比）

配合種類	粉体材料（結合材）				水	細骨材 ケイ砂
	OPC	微粉末 石英	消石灰	石膏		
a	52	30	18	0	49	100（5号）
b	52	30	18	0	49	100（3号） +100（5号）
c	48	30	17	5	49	100（5号）

表-2 在来型セメント系硬化体の配合（質量比）

配合種類	粉体材料（結合材）		水	細骨材 標準砂
	OPC（LPC）	FA		
O(L)-M	100	0	50	300
O(L)F-M	75	25	50	300
O(L)-P	100	0	35	0
O(L)F-P	75	25	35	0

では 18 時間、配合 c では 24 時間実施した。さらに、試験体中の含水量管理のために、60℃乾燥炉中で 7 日間の乾燥処理を実施し、20℃室温まで冷却した状態で初期の諸物性値を取得した。

(2) 在来型セメント系硬化体

表-2 に示す配合で 4×4×16cm の試験体を製造した。20℃-R.H.95%湿空養生を 24 時間実施し、水和反応を促進させるために 50℃-水中養生を 91 日間実施した。試験体名として O, L, OF, LF は各々 OPC, LPC, FA 混合 OPC, FA 混合 LPC を表し、M, P は各々モルタルとペーストを表す。例えば、O-M は OPC 使用モルタルを表す。

(3) 耐熱性評価用試験体

110℃乾燥、1000 日間ではコンクリートの質量減少量が多いが、圧縮強度の低下量が比較的少なくなる³⁾とされているので、上記の初期養生後のゾノトライト高含有型硬化体、および初期養生を施した在来型セメント系硬化体を 110℃乾燥炉中に 1 年間曝露した。110℃曝露後の各試験体は、乾燥炉中で 110℃から 20℃室温まで約 1 日間かけて徐冷した後に諸物性値を取得した。なお、試験体の初期長さは全て型枠脱型時の試験体長とし、脱型時～養生直後、養生直後～110℃-54 週における試験体長の変化を求めた。

2.3 化学特性評価方法

(1) 水和物の同定および格子間隔の評価

アセトンに 12 時間浸漬した後に質量変化が収束するまで真空ポンプによる乾燥処理を数日間

行った後に微粉碎した試料を粉末 X 線回折装置（XRD, Cu-K α ）により分析した。

(2) 細孔径分布の評価

アセトンに 12 時間浸漬した後に D ドライ法による乾燥処理を 24 時間行った硬化体片に対して水銀圧入式細孔径分布測定装置による細孔径分布測定を実施した。

(3) 逸散水量の評価

XRD 分析に用いる試料と同じ乾燥処理を行った後に、示差熱・熱重量同時測定装置（TG/DTA）により、結合水の逸散量を求めた。加熱温度曲線（TG 曲線）から、室温～70℃、70～300℃、300～780℃、780～950℃の各温度域における質量減少率⁴⁾を評価した。

(4) 水和物相および細孔の形態

細孔径分布測定に用いる試料と同じ乾燥処理を行った後に、走査型電子顕微鏡（SEM）により、C-S-H およびゾノトライト等の結晶形態と細孔の形態の観察を行った。

3. 耐熱性能評価試験

(1) 試験体長、質量および圧縮強度の経時変化

モルタル試験体の養生直後、110℃乾燥曝露 27 週、54 週における長さ変化、質量変化、そして圧縮強度の変化を各々図-1～図-3 に示す。ゾノトライト高含有型モルタル（配合 a, b, c）の養生直後～110℃-54 週における乾燥収縮量は、乾燥炉内の湿度変化の影響で経時的な微変動を伴うが、いずれの硬化体も 0.04～0.06%程度であった（図-1）。これらの 3 試料では、繊維状のゾノトライト結晶および板状のトバモライト結晶が成長する過程で結晶間に細孔を多く形成したため、型枠脱型時～養生直後において約 0.1%膨張したと考えられる。一方、4 種類の在来型セメント系モルタル（O-M, OF-M, L-M, LF-M）は、養生直後を基準とした場合、0.1～0.13%の乾燥収縮率を示し、セメント種類の違いによる差異は認められなかった。

ゾノトライト高含有型モルタルの質量変化は、図-2 に示すように、脱型時と養生直後の間で 12

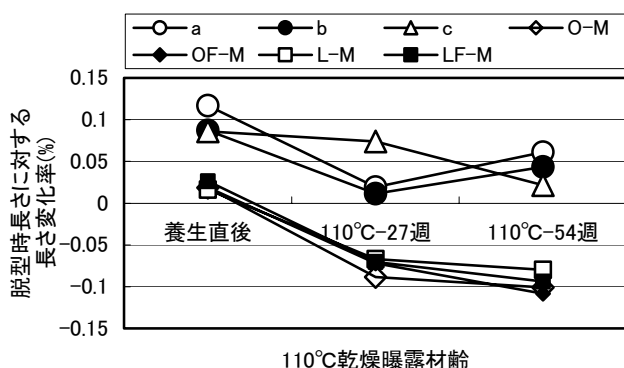


図-1 110°C曝露後の収縮量

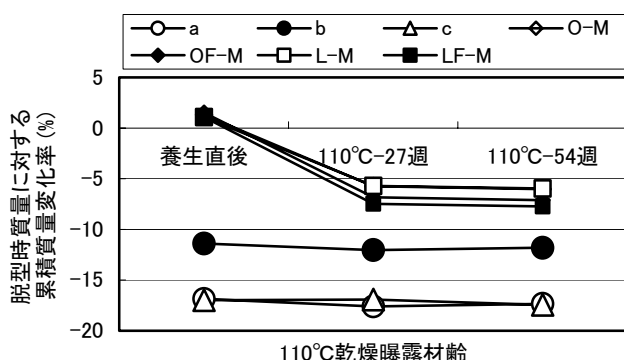


図-2 110°C曝露後の質量変化量

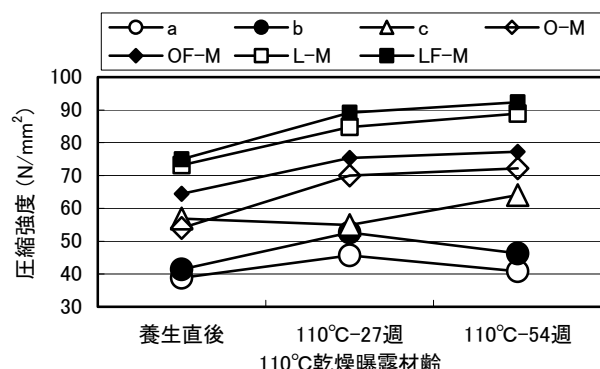


図-3 110°C曝露後の圧縮強度の変化

～17%の質量減少が生じた。これは、オートクレーブ養生中の水熱合成で結晶生成に関与しなかった余分な練混ぜ水が、オートクレーブ養生および 60°C-1 週間の乾燥処理中に蒸発したことによると考えられる。しかし、それらのモルタルは、養生直後～110°C-54 週において大きな質量減少を生じなかった。これは、在来型セメント系硬化体の主要構成水和物である C-S-H に比べて、ゾノトライトおよびトバモライトの結合水量が少なく、さらにこれらの結晶が乾燥条件下でも安定していることによると考えられる。一方、在来型セメント系モルタルはセメントの種

類によらず、脱型時と養生直後の間で 1%程度の質量増加が認められたが、110°C-27 週で 6～7%の質量減少が生じ、その後は少ない変化に留まった。在来型セメント系硬化体から逸散する水分量が多いことを確認した。

110°C乾燥条件に曝露した各試験体のうち、ゾノトライト高含有型モルタルの圧縮強度は、いずれも僅かな増加傾向を示した (図-3)。また、在来型セメント系モルタルにおいても 110°C-54 週までの範囲では圧縮強度が増加し、曝露期間 1 年程度では、110°C乾燥条件が圧縮強度に大きな影響を及ぼさないことを確認した。

(2) 水和物相の格子間隔の評価

初期養生後の在来型セメント系ペーストにおいては、使用材料の違いによりエトリンガイト、モノサルフェート水和物等の生成量が異なるが、110°C乾燥曝露試験後においては、O-P (図-4) と同様にエトリンガイトおよびモノサルフェート水和物を示すピーク高さが減少、もしくは消失するとともに未水和クリンカー (エーライト、ビーライト) の減少傾向が認められた。このことから、乾燥曝露後は、エトリンガイト、モノサルフェート水和物の格子間隔が変化するとともに、曝露開始後短期間に試験体中で逸散せずに残存した自由水がセメント水和反応およびフライアッシュのポズラン反応を進行させたと推察した。

一方、ゾノトライト高含有型モルタル (配合 c, 図-5) では、110°C乾燥曝露前後における各ピーク強度、ピーク位置の変化が認められず、トバモライトとゾノトライトの結晶格子間隔に変化が生じないことを確認した。

(3) 細孔径分布の変化

初期養生後の在来型セメント系モルタルの細孔径分布 (図-6) では、主に C-S-H コロイド間に形成された細孔に相当する孔径 3～20nm の範囲でピークが現れ、そのピーク径および細孔率に関してセメントの種類の違いによる相違が認められた。L-M では、O-M に比べて孔径 20nm 以下の範囲における細孔率が少なかった。これ

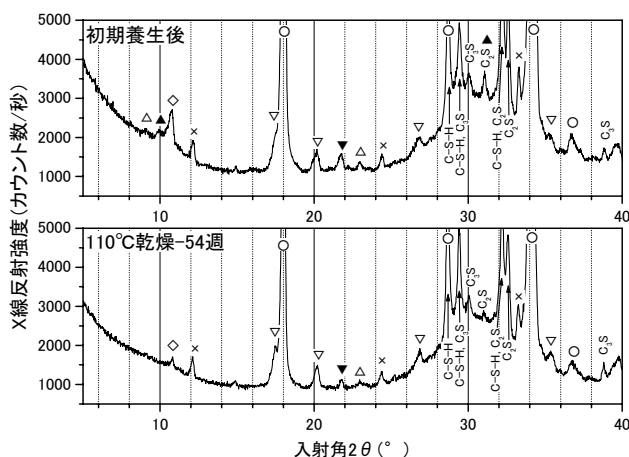


図-4 O-Pの水和物相の比較

注) ○ : CH △ : AFt ▲ : $C_3A \cdot CS \cdot H_{12}$ ▼ : $C_7A_2 \cdot CC \cdot H_{24}$ ◇ : $C_3A \cdot CC \cdot H_{12}$ ▽ : Katoite (C_3ASH_4) × : C_4AF
Xn : ゾノトライト Tb : トバモライト Q : 石英, ただし, CS, CCは各々石こう, 炭酸カルシウムを表す。

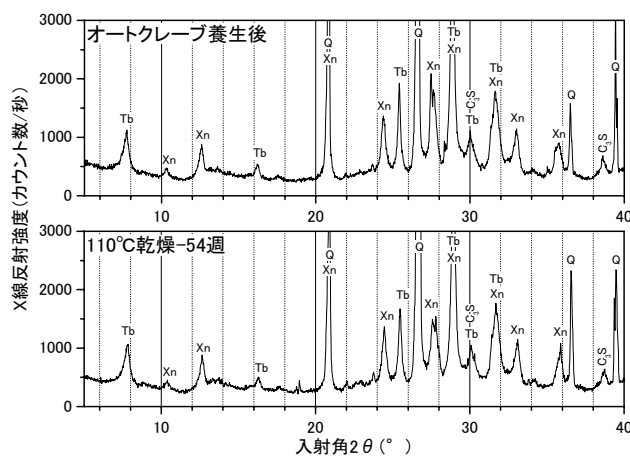


図-5 ゾノトライト高含有モルタル(c)の結晶相の比較

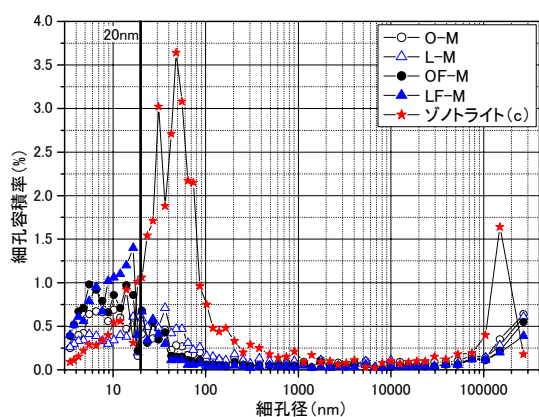


図-6 初期モルタルの細孔径分布

はLPCがOPCに比べてビーライトを多く含むため、水和反応の進行が遅くなり、C-S-Hコロイドの生成量の減少、つまりC-S-Hコロイド間の細孔量の減少によって考えられる。また、OF-M、LF-Mは、各々O-M、L-Mに比べて20~330nmの範囲に相当する細孔量が少なく、水和物相間の練混ぜ余剰水が形成する細孔を充填するポズラン反応による組織緻密化現象⁵⁾を確認した。なお、ペースト試料においても同様の傾向を確認した。

ゾノトライト高含有モルタル(配合c, 220℃-2.3MPa, 24時間養生)は、在来型セメント系モルタルに比べて総細孔量が多いが、孔径20nm以下の微細細孔量が比較的少ないこと、そして、孔径50nmをピーク値として孔径5,000nm(5μm)まで広範囲な細孔径をもたらし。これは、ゾノトライトおよびトバモライト間に形成された細孔径が大きいことによる。

110℃乾燥曝露前後の各細孔径における細孔容積率の差分を求め、乾燥の影響を評価した。在来型セメント系材料を使用したいずれの硬化体においても、図-7に示すO-PおよびO-Mと同様に110℃乾燥曝露後は孔径約20nm以下の微細細孔が減少し、孔径20~400nm程度の範囲における細孔が多く形成され、110℃乾燥の影響で細孔は、孔径約20nmを境界値として肥大化する傾向を確認した。これは、各種水和物相の結合水が逸散したことに起因するが、前述のXRDの分析結果で顕著な変化が認められたエトリンガイトおよびモノサルフェート水和物は、ともに構成量が少ないため、結晶水逸散に伴う格子間隔の変化、すなわち結晶体積の縮小の影響は少ないと考えられる。したがって、在来型セメント系硬化体で生じる細孔の肥大化は、主にC-S-Hコロイド間の細孔が拡大することによりもたらされると判断した。一方、ゾノトライト高含有型モルタル(配合c)の110℃乾燥曝露前後における細孔径分布の変化は認められなかった(図-8)。

(4) 結合水の逸散性状の比較

初期養生後の在来型セメント系ペーストは、セメントの種類によらず、いずれも約19%の全逸散水量を示した(図-9)。しかし、フライアッシュ混合ペーストでは、セメント単味ペーストに比べて分析温度70℃以下における逸散水量が多く、300~780℃における逸散水量が少なかった。

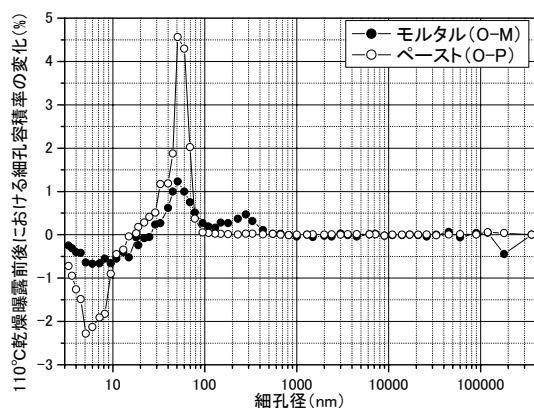


図-7 O-PとO-Mの細孔径分布の変化

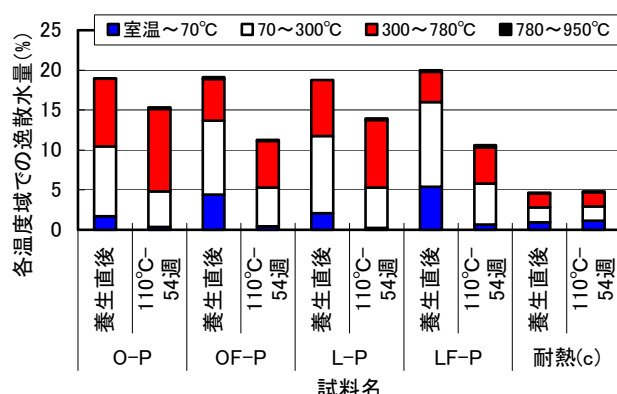


図-9 各加熱温度域 (TG) における逸散水量

た。前者は、ポゾラン反応がもたらす組織の緻密化による分析前の乾燥状態の違いが原因であり、後者は、ポゾラン反応に伴う CH 消費によると考えられる。そして、110°C 乾燥曝露後では、フライアッシュを混合したペーストの方がセメント単味のペーストに比べて全逸散水量が少なく、特に 70~300°C の範囲で逸散水量が大きく低下し、緻密化した硬化体においても 110°C 曝露時に自由水が十分に逸散したことを確認した。

一方、ゾノトライト高含有型モルタル(配合 c, 220°C-2.3MPa, 24 時間養生)は、オートクレーブ養生後の初期状態における全逸散水量が約 4.6%であり、在来型セメント系ペーストを砂結合材比 1 のモルタルに換算した場合の推定全逸散水量である約 10%よりも少なくなり、110°C 乾燥曝露に伴う逸散水量が少ないことを明らかにした。そして、乾燥曝露後においても、その逸散水量の温度域分布に変化が認められなかったことから、トバモライトおよびゾノトライトの結合水の逸散は、ほぼ生じないと判断した。

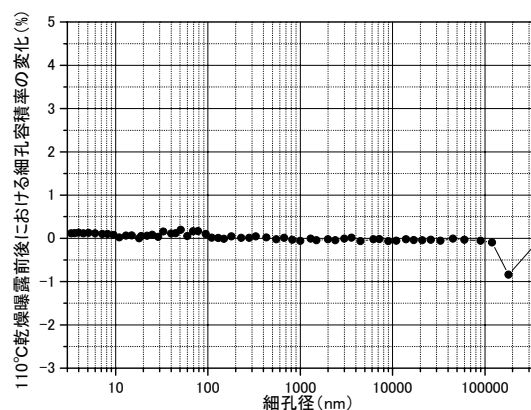


図-8 ゾノトライト高含有モルタル(c)の細孔径分布の変化

(5) 水和物相の形態変化

初期状態の O-P 中の C-S-H コロイドは、直径約 20nm の C-S-H コロイドが密着しており、そのコロイド群の間に孔径数 10nm の細孔が形成される⁵⁾ことを確認した(写真-1)。しかし、110°C 乾燥曝露後は初期と同程度の粒径(約 20nm)となるコロイドの密着度が低下し、孔径が 50~数 100nm となる細孔が多く形成されることを確認した(写真-2)。110°C の乾燥条件では、C-S-H コロイドは極端に収縮せず、僅かな形態変化に留まると判断した。

初期状態のゾノトライト高含有型モルタル(配合 c)を構成する結晶は、大きな板状結晶(トバモライト)と長い繊維状結晶(ゾノトライト)が絡まり合うように多量に生成していることを確認した(写真-3)。それらの結晶間には、孔径が数 100nm となる比較的大きな細孔が多く形成されるが、ゾノトライトとトバモライトの結晶が立体的に結合するために硬化体強度は高まると考えられる。また、110°C 乾燥曝露前後におけるそれらの結晶相の形態変化は認められなかった(写真-4)。

4. まとめ

(1) ゾノトライト高含有型モルタルの開発

微粉末石英と OPC 等の粉体材料と骨材を混練し、220°C-2.3MPa 程度のオートクレーブ養生を施すことにより、ゾノトライトを多く含む硬化体を製造できる。硬化体中には、孔径 50~数 100nm の細孔が多く形成されるが、ゾノトライ

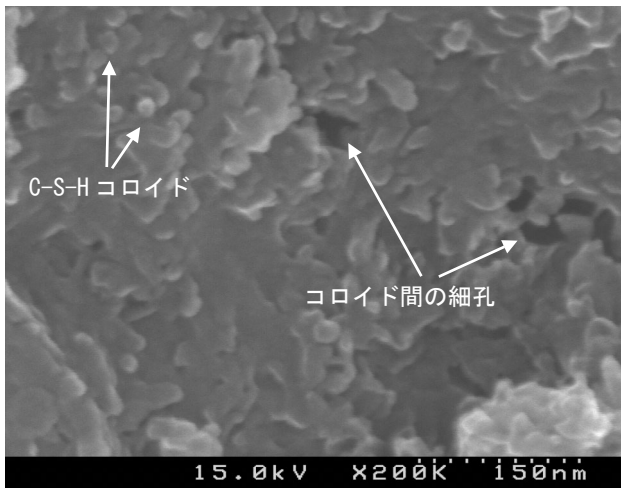


写真-1 初期状態の C-S-H コロイド (0-P)

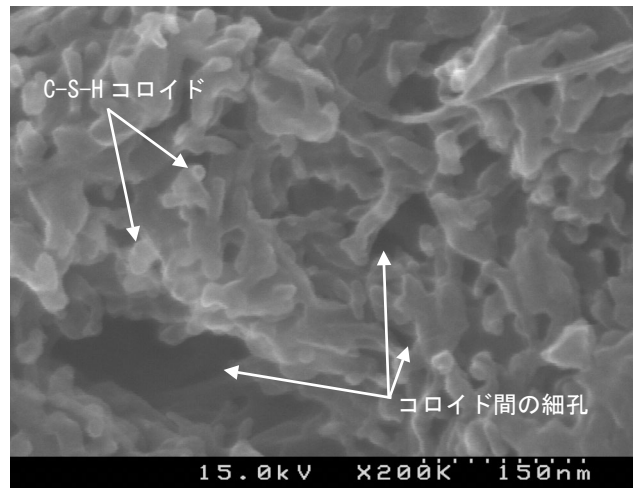


写真-2 110°C曝露後の C-S-H コロイド (0-P)

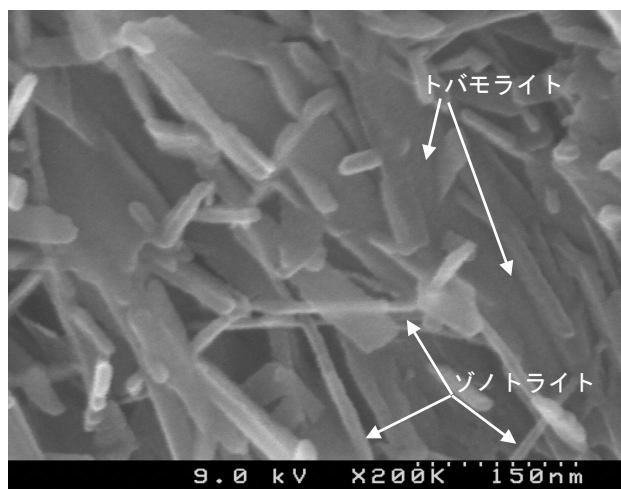


写真-3 初期状態の結晶 (配合 c)

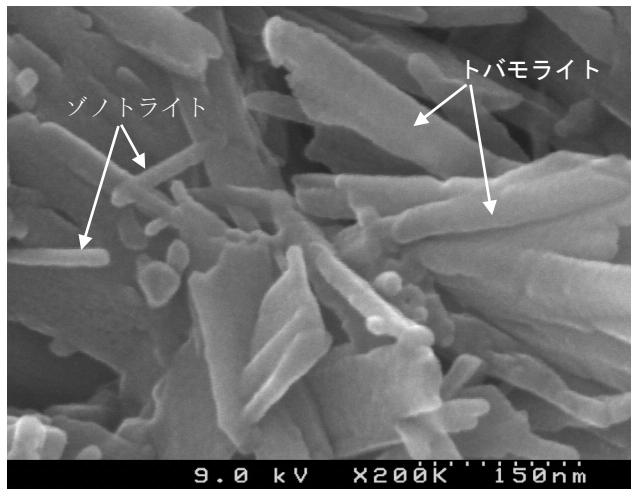


写真-4 110°C曝露後の結晶 (配合 c)

トとトバモライトが立体的に絡み合う結晶構造になるため、圧縮強度が 40N/mm^2 程度となる高強度な硬化体を形成する。

(2) 高温乾燥に対する耐久性評価

110°C乾燥条件下に1年間曝露した場合、ゾノトライト高含有型モルタルの乾燥収縮量は、養生直後の試験体長に比較して 0.04~0.06%であり、収縮量が非常に少ない。これは、結合水の逸散量が非常に少ないことによる。一方、在来型セメント系モルタルは、0.1~0.13%の収縮量を示した。C-S-H コロイドおよびポズラン反応相の構成要素となるコロイドの結合水の逸散に伴い、コロイドが僅かに縮小するために硬化体の乾燥収縮が生じる。そして、コロイド間の付着度が低下するために孔径 20nm 以上の細孔量の増大（細孔の肥大化）がもたらされる。

参考文献

- 1) 水熱化学ハンドブック, 技報堂出版株式会社, pp.302-320, 1997
- 2) セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 技報堂出版株式会社, pp.474-481, 1995
- 3) 岸谷孝一ほか: 20~300°Cの高温に長期間さらされたコンクリートの諸状に関する研究, 建築学会学術講演概要集, pp.317-320, 1982
- 4) 田代忠一ほか: セメント・コンクリート中の水の挙動, セメント・コンクリート研究会水委員会, pp.21-25, 1993
- 5) 山本武志, 金津努: フライアッシュのポズラン反応に伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的考察, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.52-65, 2007