

正会員 ○ 森野 壱二 (愛知工大)
 " 大井 孝和 (")
 " 内藤 幸雄 (")

1 まえがき

この実験は、種々の養生温度のもとで、コンクリートの強度発現がどのようになされるかを調べた実験結果と関連させて行ったものである。従って、この実験では、前記の実験と同じ供試体から採取した試料を用いて、走査電顕観察とX線回折とを行い、コンクリート内部のミクロの状態を把握しようとした。コンクリート内部にはセメントペースト、骨材および空隙などがあるが、コンクリートの強度発現はセメントの水和反応によっているので、ここではセメント水和物の挙動に着目し、強度との関連において、その結晶形態、組織および水和程度などを調べた。

従来、コンクリートのマクロな物性(強度、ヤング率など)とミクロな性質(セメント水和物の結晶状態など)とは、それぞれ別個に求められており、直接に同一試料から求めた結果はほとんど見当らない。特にセメントの水和に関する研究は、セメントのみで行われるか、あるいはセメント水和物の複雑さから純粋化される場合が多い。純粋化された高度な結果は、実際のコンクリートとの関係において直接的でなく、また一般技術者にとっては難かしくもあるのであまり利用されていないようである。

今回のように強度を求めたものと同一試料の内部組織を調べることは、コンクリートの性質を一步深めて理解する上で有効なばかりでなく、このようなデータが集積されることによって、コンクリートの品質管理にも役立つものと思われる。

この実験の結果、走査電顕観察によっては、コンクリート内部の実際の状態を把握することができたが、X線回折の結果は極めて初歩的なものとなった。後者については、セメント鉱物間および骨材鉱物の影響をいかに除去するかが今後の課題となろう。

2 実験方法

(1) 使用材料 : 前述したようにこの実験に使用した材料は前報¹⁾のものと同じである。特にこの実験に必要な内容を追加するとセメントでは表-1となる。細骨材(矢作川川砂)の主要鉱物は石英、微斜長石および黒雲母であり、粗骨材(天竜川川砂利)は輝緑岩、片岩、片麻岩、花崗岩および砂岩などである。

表-1 セメントの鉱物組成

セメントの種類	Bogue法による鉱物組成(%)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
早強ポルトランドセメント	64	12	8	9
普通ポルトランドセメント	47	28	8	10
中庸熱ポルトランドセメント	40	37	4	12

(2) 走査電子顕微鏡観察

装置 : 顕微鏡装置は、日本電子社製のJSM-20走査電顕微鏡。分解能200Å、倍率35倍~30,000倍、加速電圧19KV、試料寸法10mmφ×10mmh(標準)。コーティング装置は、同上社製、JFC-1100形イオンスパッタリング装置、ターゲット、Au。撮影ネガ寸法は6×7cm(マミヤカメラ)である。

観察試料作成 : 電顕試料は、引張強度試験に用いた供試体を破断して、その破片を使用した。採取した破片をペンチで切断し、直径10mm以内、厚さ5mm以内の大きさに整形した。試料がぬれるとCa(OH)₂が溶け出し、観察面が汚染されるので、この点を最も注意した。その他、切断時に試料を乱さないよう、また微粉末をつけないように注意すると共に、最後に試料上面をエアブラシで清掃した。この試料を10mmφ×5mmhの真ちゅう製試料台にドータイト及び両面テープを用いて付着させ、コーティング装置の真空槽内に入れ、真空脱水させてそのままAuコーティングを行った。つまり、セメントの反応停止をこの真空装置を用いて併せて行った。Auコーティング膜厚は主に300~400Å(ターゲット印加電圧1200V、イオン電流10mA、約3分間保持)とした。

顕微鏡写真撮影 : 顕微鏡写真撮影用に用いたコンクリートの種類は、前報¹⁾のようにW/C = 57.9%では、セメントの種類を普通、早強、中庸熱と変えた3種類とW/C = 64.2%で普通セメント使用の1種類の計4種類であ

る。これらの配合に対して養生温度を 60、40、20、0℃ および -10℃ の 5 条件とし、試験材令は 1、3、7、14、28 日とした。その他に材令 28 日以降は 20℃ 一定で養生して材令 91 日で試験した試料を加えると合計 30 種類の試料となる。4 種類のコンクリートでは 120 試料となる。このすべてに対して写真撮影した。1 試料について、10 箇所ずつ撮影したので、撮影枚数は 1200 枚である。その他、セメント水和物の結晶形態を明瞭にするために C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF などの純粋物の水和物とか、オートクレーブ養生した水和物なども観察したので、この実験に関する撮影枚数は合計約 1500 枚となった。最も多い撮影倍率は 3500 倍 (28%) で次いで 7500 倍 (16%)、1500 倍 (12%) などである。

(3) X線回折

装置 : X線回折装置は日本電子社製 JDX-5B 型で、X線管 2 Kw、高圧 10Kv~60Kv、管電流 5mA~60mA。

粉末試料作成 : 試料は電顕と同じ供試体から採取した。骨材の混入をできるだけ避けるために、供試体表面のペーストの多い部分をガラス片でかき取り、乳鉢にて粉末にして試料とした。(この方法は再検討を要す)。また、同時に作成したセメントペースト供試体 (5φ×10cm) から粉末試料 (内部から採取) を作成した。

X線回折 : 電顕の場合と同様で 120 試料について行った。またこれと同数のセメントペーストによる試料および骨材の構成鉱物を石英、長石、雲母などに選別した試料などについても分析したので、合計約 250 種類の試料について X線回折を行った。粉末試料を 15mm のくぼみのあるガラス板に詰めるだけで、標準物質は用いなかった。X線回折条件は、管球 CuK_{α_1} 、Ni、20mA、28KV、2 分、200~400 cps、2400^{mm} 時。

3 実験結果および考察

1. 強度試験結果の概要 : 前報¹⁾の実験結果を図-1 に示した。図-1 には、上段に圧縮強度、中段に圧縮強度試験のときひずみを測定して求めたヤング率、下段に引張強度が示されている。また左から普通 (I, $W/C=57.9\%$)、早強、中庸熱および普通 (II, $W/C=64.2\%$) セメントを使用コンクリートの順である。どの図からも、養生温度の影響が顕著であることが分る。

2. 走査電子顕微鏡観察 : コンクリートの内部を微視的にみると、種々のセメント水和物と大小の空隙 (毛細管空間、ゲル空隙)²⁾ とが混在しており、微細組織は不均一となっている。この不均一性のために電顕で観察する場合には多くの箇所をみななければならない。しかも強度に最も関係するトベルモライトなどの結晶形態³⁾ および組織が鮮明になりだすのは、3500 倍位からであるから、鏡下の視野が狭く、この傾向は助長される。また一方、水和物の結晶は空隙が大きければ大きく成長するが、小さければ緻密となる。結晶の形態も空隙によって異なる。勿論このことは、温度一時間が同じ条件でのことであるが、この条件が異なれば、一層、組織及び結晶の変化は著しくなる。このようなコンクリートの微細組織を正しく示すには、写真は大きいほどよい。しかし、今回は各種の温度一材令での関係でとらえたかったので、写真枚数が増加した。従って、1 枚の写真を小さくせざるを得なかった。そこで主な特徴にのみ着目した。以下は、いろいろな試料の局所的な組織及び形態を示したものである。

写真-1 は、普通セメント使用コンクリート (I) の電顕写真である。最上段が 60℃ 養生で、次いで 40、20、0、-10℃ 養生である。なお、-10℃ 養生のみ他と条件が異なり、成形後 20℃ に 1 日置いた後 -10℃ 養生を行った。

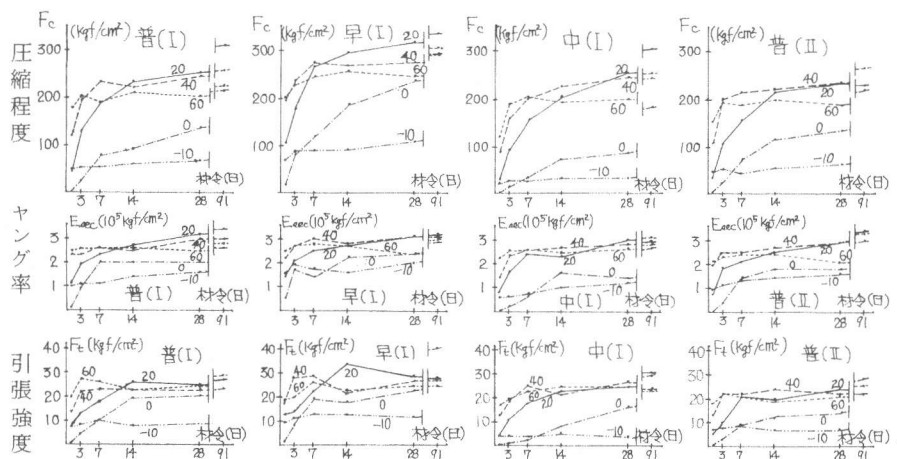


図-1 コンクリートの力学的諸性質と材令の関係

横方向は左から順に材令 1、3、

7、14、28日である。これらの写真は1試料の撮影写真の中の $\frac{1}{10} \times \frac{1}{8} = \frac{1}{80}$ であり、全体の状態を知るのには、無理である。強度発現に最も寄与するのはCSH(C_3S 、 C_2S の水和物)であるからCSHと思われる繊維状及び網目状の形態を選んで載せた。この場合、 $Ca(OH)_2$ の繊維状、生成初期のエトリンガイトの針状などとの区別がつきにくい、周囲の状況から微妙な違いを識別した。ただし高温では $Ca(OH)_2$ が、低温ではエトリンガイトが同時に撮れている。写真-1には、上下左右の比較がしやすいように同一倍率(撮影倍率3500倍)の写真を載せた。

写真-2は、養生温度-材令の関係で顕著な特徴を示した形態をとりまとめて、代表的な写真を載せた。縦方向は同じ種類の水和物であって、養生温度が異なっている。4種類とも上から60、40、20、0℃養生である。横方向には4種類の結晶形態を示した。左から、CSH、 $Ca(OH)_2$ 、C-A-H、およびエトリンガイトの結晶である。これらの鉱物はX線マイクロアナライザー付きの走査電顕で確認したわけではなく、純粋物の観察と文献^{3,4)}を参考に

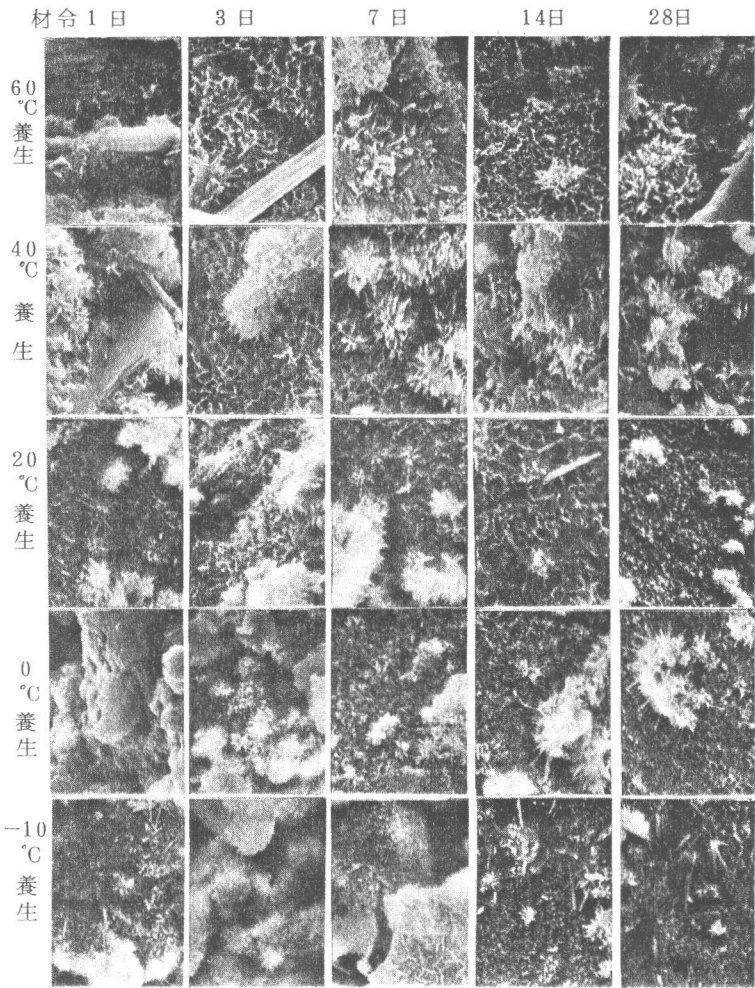


写真-1 コンクリート破断面の走査型電子顕微鏡写真 5μ

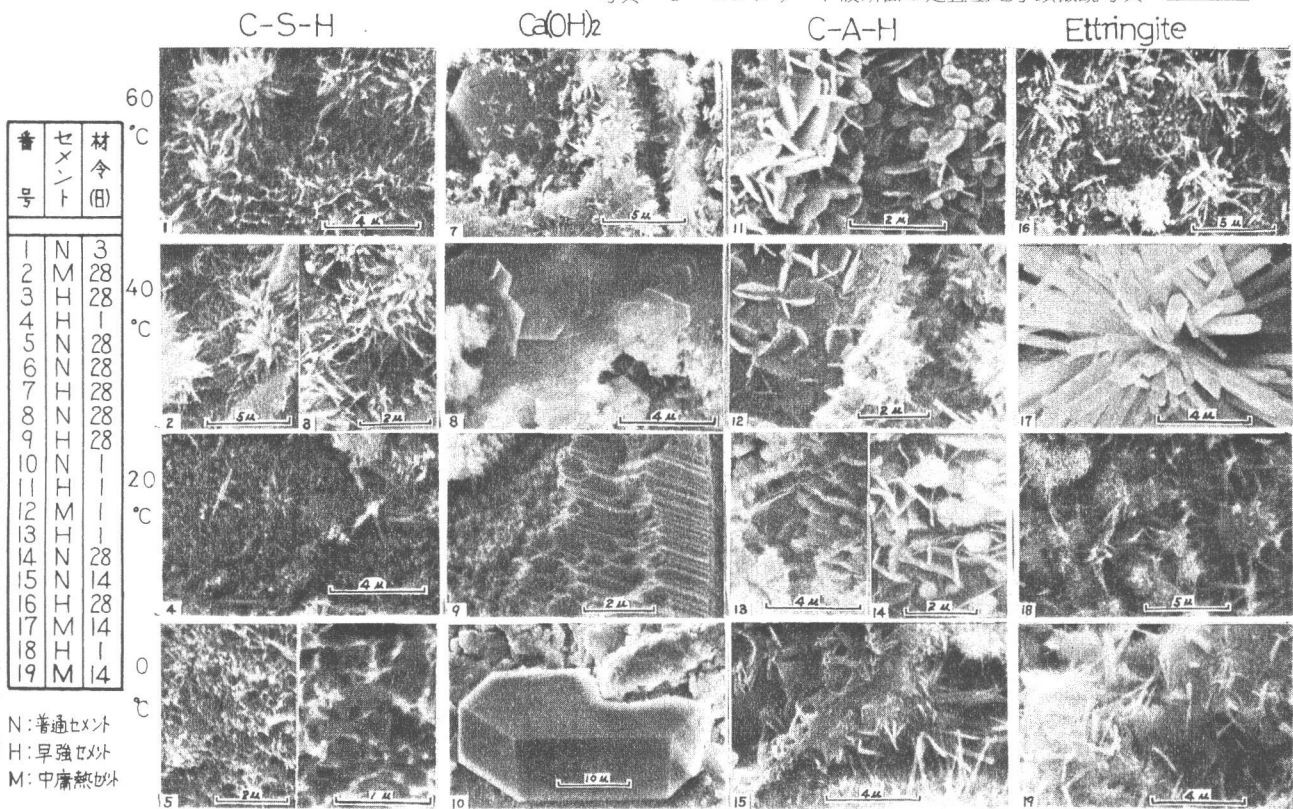


写真-2 コンクリート中のセメント水和物の養生温度と材令に伴う変化および各水和物の顕著な形態

して形態のみから判断したものである。コンクリート内部では、CSHの結晶に比べて、その他の結晶は、その形態が六角板状、小板状、針状などと明瞭であるから観察しやすい。しかし、CSHの結晶でも40℃養生以上では、材令1日からはっきりした繊維状の形態がみられた。さらに高温(例えば180℃-10.2^{kg/cm²})のオートクレーブ養生を行うと、短時間で一層大きく明瞭となった。このとき今回の砂のように石英があると11Åトベルモライトの細長い板状、針状、網目状が鮮明となり、常圧のときは全く異なる。しかし、シリカを入れない状態では、常圧の延長にあるように思われた。温度が高くなるほど繊維は太く長くなっているが繊維と繊維の間隔が広く、毛細管空間が広いように見受けられた(写真2-1)。そしてこの空間は材令が1日から28日へ経過してもあまり満たされない(写真1、写真2-2、3、7)。高温での強度の増進がみられない理由の1つはここにあると思われる。20℃養生以下では、初期材令で細かい繊維状(写真1、写真2-4)を示し、材令が経過すると網目状(写真1、写真2-5、6)になり、緻密になる傾向がうかがえる。

Ca(OH)₂はあまり強度に寄与しないといわれているが、CSHと共存していて、CSHの周囲と間隙にみられるのでその挙動は無視できない。普通は不定形であるが自形を示すと六角板状、その集連晶、六角柱状などが明瞭である(写真2-7、8、9、10)。0℃養生では格別大きな自形結晶ができ易いようである。(写真2-10)

CAH(C₃A、C₄AFの水和物)は、最後には粒状(24面体、6面体)となるので、長期強度には寄与しないといわれている。初期に生成する六角小板状、半円小板状の集合状態は、40℃以上では、材令1日で鮮明になり(写真2-11、12)、養生温度が低いほど生成が遅くなった(写真2-13、14)。高温養生の短期強度発現がこの小板状の生成にもよることがうかがえる。

エトリンガイトは注水直後から生成しており、すべての試料でいつでも容易にみる事ができた。初期材令で最もよく生成しているのは、この針状結晶であり、また温度が低いほど他の結晶の成長が悪いのでこの結晶が目立つ。この針状は初期強度に寄与するであろうことは容易に分る。

3. X線回折

普通セメント中の温度と材令の関係でC₃S、C₂Sの水和率はすでに詳しく求められている⁵⁾が、今回は、コンクリートから採取した試料をそのまま粉末にするだけで回折図を得てみた。回折図形に最も明瞭に現われたのはCa(OH)₂のd=490(0001)の回折線とセメントにも最も強く現われたd=278、とd=274付近の回折線でC₃S、C₂Sが重なって現われる位置での回折線であった。Ca(OH)₂は(0001)面でへき開し易く、その面が平行に並び、その面の反射だけが強く現われ、(101)面の強度と逆転した方が多かった。これも簡単に扱ったときの1つの傾向としてとらえ、両回折線の強度をプラスしたものをCa(OH)₂の代表値とした。この値を上記のd=278と274の強度の和で除した値を水和程度を示す値とした。この値を縦軸に材令を横軸にして図-2に示した。図-2は、図-1の強度とよく似た傾向を示す

場合とそうでない場合があり、今後の検討課題である。

参考文献

- 1)大井、森野、内藤：本誌別報
- 2)森茂二郎編、新しいセメントとコンクリート P89-92 1975
- 3)例えばH. F. W. Taylor, The Chemistry of Cements vol.I P182-185 1964
- 4)R. Kond and S. Ueda. Proc. 5th Int. Symp. On the Chemistry of Cement, Vol2 P203-248. 1968
- 5)L. E. Copeland and D. L. Kantro. Proc. 5th Int Symp. Vol2 P387-420. 1968

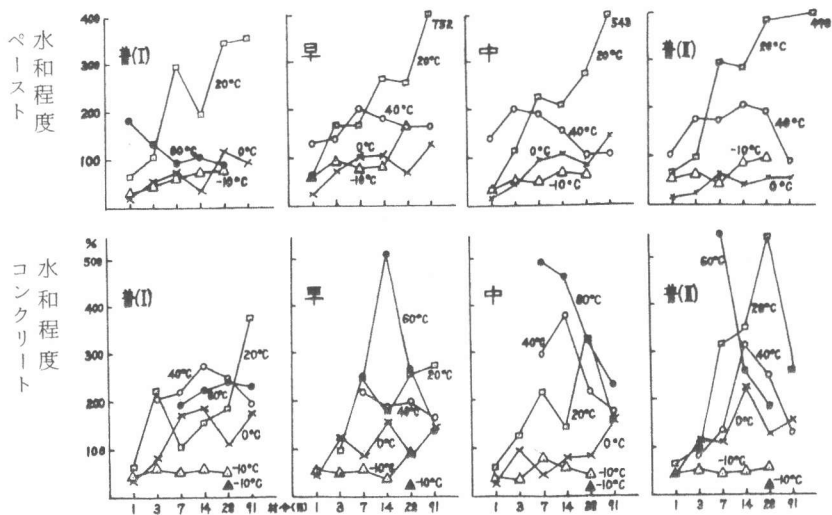


図-2 遊離水酸化カルシウムの挙動と材令の関係