

## セメントの水和進行に伴うコンクリート 内部の顕微鏡的形態変化について

大 井 孝 和

### On the Microscopic Features of the Composition of Concrete and the Variation with Long Term Progress of Cement Hydration

Takakazu OOI

Microscopic features of cement hydrates in concrete were observed by optical and scanning electron microscopy during long term progress of hydration. The characteristic shapes and structures are shown here, mainly by selected micrographs obtained in this study, and discussed briefly with special reference to the effects of curing temperature and to the development of mechanical properties of concrete.

Specimens for scanning electron microscopy were sampled directly from concrete test cylinders, immediately after the mechanical tests had finished. The features of cement hydrates were evaluated numerically from the micrographs by measuring several characters of the typical shapes, as was already reported in reference<sup>9)</sup> in detail.

The comparison of the evaluations for microscopic features with mechanical properties of concrete pointed out that much attention should be paid to the massive gel-permeated structure of hardened paste, whose inside composition is invisible by scanning electron microscope.

Optical microscope with polarizer attachment and specially devised specimens enabled to observe the inside of the structure. The result also indicates how largely the composition varies during rather long term of hydration.

#### 1. 序

鉄筋コンクリート構造解析手法の発達に対応してコンクリートに関する諸理論の精密化が促がされている時勢にあって、コンクリートの複雑な力学的挙動に対する基本的認識として、コンクリートまたは硬化したセメントペーストの微細構造に関する知識が建築工学の分野においても重要性を増している。

ポルトランドセメントの水和反応機構と硬化セメントペーストの微細構造については、セメント化学の主要な一分野であり、従来からの学説に加えて、近年の著しい化学分析機器の発展により、きわめて多くの研究成果が蓄積されつつあるが、それらの研究方法の極度の専門性によって、コンクリート工学分野からの接近は少なからず困難であったように思われる。また、セメント化学におけるこの分野の主要な関心はやはり水和反応機構の解明にあり、電子顕微鏡による水和生成物の形態学的研究においても、分子レベルの微細構造を反応速度論的考察に従って論じられることが多い。

一方、コンクリートの力学的特性を追求する立場からすれば、硬化セメントペーストの構成相に対する興味を中心は、まずそれらの形状、量的比率、分布または集合形態、境界と接続など空間的な存在の形態であり、また硬化の全過程を通じての各相の力学特性の変化、レオロジカルな移動現象などである。この方面の研究は未だ始まったばかりの段階にあるが<sup>1)</sup>、走査型電子顕微鏡技術の普及がコンクリート工学側からのこのような接近にも道をひらいたと考えられる。

筆者は、コンクリートの強度発現の傾向について調べるため、養生温度条件を広範囲に変化させた1978年の実験において、供試体コンクリート破断面の微視的形態を走査型電子顕微鏡で観察して以来、同様の研究を少しずつ進めてきた。それらの実験で得た観察結果と写真の一部をここに報告したい。

なお、この研究の一部は本学土木工学科 内藤幸雄教授、森野奎二助教授と共同で行なったものである。明記して謝意を表する。

## 2. 実験方法

実験は全部で3シリーズある。シリーズI<sup>2)</sup>とII<sup>3)</sup>の実験は、上述のように養生温度条件がコンクリートの強度発現に及ぼす影響を詳細に調べることを主目的としたが、同時にコンクリート供試体内部におけるセメント水和の進行を直接に測定して、力学的諸性質の変化と比較しようとした。この目的のために、コンクリート供試体破断面の走査型電子顕微鏡観察と、供試体から採取した試料の粉末X線回折測定を行っている。X線回折の結果については別に報告したい。両シリーズの主な実験条件は次の通りである。

シリーズI実験の養生温度は、コンクリート混練2時間後から材令4週まで一定で、 $-10^{\circ}\text{C}$ 、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $40^{\circ}\text{C}$ および $60^{\circ}\text{C}$ の5段階にとり、材令1日、3日、1週、2週、4週および13週で各種の試験を行なった。但し、 $-10^{\circ}\text{C}$ の条件は材令1日まで $20^{\circ}\text{C}$ で養生、また材令4週以降13週まではすべての供試体を $20^{\circ}\text{C}$ 一定温度で養生している。

シリーズII実験の養生温度条件は、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $10^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $30^{\circ}\text{C}$ の一定温度に、 $\pm 0^{\circ}\text{C}$ 、 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の1日周期の温度変動を重ね合せたもので、 $0 \pm 20^{\circ}\text{C}$ と $30 \pm 20^{\circ}\text{C}$ を除く10組の養生条件を1週間継続した。コンクリートの力学的性質の試験は上記の養生条件を1週毎に変化させて材令4週まで行なったが、電子顕微鏡観察とX線回折測定は材令1日、2日、3日および1週までとした。両シ

リーズともコンクリートの混練から2時間までは積極的な温度調節を行なわなかったため、その間のコンクリート温度はバッチによって異なり、 $19^{\circ}\text{C}$ ～ $27^{\circ}\text{C}$ の範囲に分布している。

両シリーズの実験に使用した骨材およびコンクリート配合は全く同一である(シリーズIIは配合Iのみ)。セメントは同一製造工場でそれぞれの年に製造された新鮮なものを用いた。使用したセメントの諸性質を表-1に、骨材の諸性質を表-2に、またコンクリート配合を表-3に示す。コンクリート供試体の大きさは $\phi 10\text{cm} \times 20\text{cm}$ 円柱試験体とし、試験材令まではほぼ完全な密封養生を行なった。

電子顕微鏡観察のためのコンクリート試料は、各試験材令で割製法引張強度試験を終えた直後の供試体中心部から、工具で小片を割り出すようにして採取した。

各養生条件の各試験材令毎に1個ずつ試料を製作したので、その個数はシリーズI実験で120個、シリーズII実験では40個となった。それぞれの試料について位置と倍率を変えて10枚以上の写真を撮影したので、得られた写真の総数は、シリーズI実験で1,340枚、シリーズII実験で500枚にのぼる。

使用した顕微鏡は日本電子製JSM-T20型走査顕微鏡(分解能 $200\text{\AA}$ 、加速電圧 $19\text{kV}$ )およびJFC-1100型イオンズパタリング装置(ターゲットAu板、印加電圧 $1.2\text{kV}$ 、イオン電流 $10\text{mA}$ 約3分間保持)である。

シリーズIIIの実験は、硬化したニートセメントベース

表1 使用セメントの諸性質 \* Bogue式による。

セメント種類	比重	粉末度 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	凝結時間( $h\cdot m$ )		圧縮強さ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )			鉱物組成(%)*				備考
			始発	終結	3日	1週	4週	$\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_4\text{AF}$	
普通	3.16	3150	2-25	4-04	122	218	373	47	28	8	10	シリーズI
早強	3.13	4230	2-17	3-41	238	305	429	64	12	8	9	〃
中庸熟	3.20	3180	3-22	4-54	92	171	357	40	37	4	12	〃
普通	3.16	3210	2-25	4-10	146	241	408	45	30	9	10	シリーズII
普通	3.16	3230	2-15	3-40	147	260	409	43	31	10	9	シリーズIII

表2 使用骨材の諸性質

種類	最大粒径	比重	吸水率	粗粒率	備考
粗骨材	25 mm	2.67	0.8%	6.85	天竜川産
細骨材	2.5mm	2.56	1.5%	2.59	矢作川産

表3 コンクリートの配合

種類	水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	絶対容積配合比( $\ell/\text{m}^3$ )				実測スランブ の平均(cm)
			水	セメント	細骨材	粗骨材	
配合1	57.9	43.4	183	100	305	397	6.8
配合2	64.2	41.8	203	100	285	397	18.8

トの微視的形態を反射型光学顕微鏡で観察しようとしたもので、平滑な試料表面を持ち、かつコンクリート中に分散したセメントペーストの状態を再現するように、プレパラートの作製には工夫を凝らした。

シリーズIII実験に使用した普通ポルトランドセメントの諸性質を表一に併記する。セメントペーストの配合は水セメント比50%で、補助的に水セメント比30%と70%の試料を加えた。セメントペーストは混練後、清浄なスライドガラスの上にステンレスさじで1滴ずつ付着させ、直ちにもう一枚のスライドガラスを上からかぶせ、全体を塩化ビニリデンフィルムで密封して、スライドガラスの両端を事務用バインダークリップで押えた。このクリップの力でセメントペーストは拡がって薄い層となるが、硬化した層の厚さはほぼ60~80 $\mu\text{m}$ であった。これ

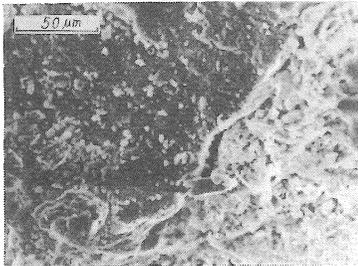


写真1 セントペースト部分(右)と細骨材(左)、普通セメントコンクリート、20°C養生、材令1日、500倍

はセメント粒子径から考えて自然な値であり、コンクリート中におけるペースト層の条件に近いものであると思われる。

このようにして出来上がった試料は、注水後30分から観察材令まで、シリーズI、II実験と同じ全自動温湿度調節式養生槽に装入し、所定の一定温度で相対湿度100%を保ちつつ養生した。養生温度は0°C、20°C、40°C、60°Cの4種類である。観察は注水後3時間から始めて材令1年余りまで継続したが、60°Cと40°C養生の試料は材令2週まで、0°C養生の試料は材令13週までで観察を終えた。

使用した顕微鏡はオリンパス光学製 model PME 倒立型金属顕微鏡で、簡単な偏光装置を備えている。このシリーズで撮影した写真枚数は約1,080枚であった。

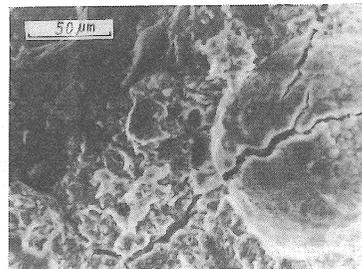


写真2 セメントペースト部分の破断面、半球状のくぼみは空気泡、普通セメントコンクリート、30°C養生、材令7日、500倍

### 3. 走査型電子顕微鏡による観察結果

まず、走査型電子顕微鏡によるコンクリート供試体破断面のイメージを低倍率の写真2葉で示す。このような試料面を高倍率で撮影すれば、以下に示すような微細な結晶形態の写真が得られる。

その微視的形態を分類し、水和の進行に伴う変化を調べるために、本研究の最初の段階において、水和生成物の形状を一旦基本的な図形に還元して捉え、その寸法を出現頻度または見かけ単位面積当たりの個数などと共に全試料の写真について実測した。このような数値化の作業は、水和生成物の消長と材令・養生温度との関係を知るのに便利であったばかりでなく、微視的形態の分類に際しても有用であった。

しかし、このようにして形状と生成密度を測定しようのは、外部生成物<sup>4)</sup>と呼ばれるもののみであって、内部生成物(水和した層の深さ)は電子顕微鏡写真から直接測定することが困難である<sup>\*1</sup>。

本研究ではそれに代わる指標として、セメント粒子の変形<sup>\*2</sup>、連続した硬化ペースト構造の形成<sup>\*3</sup>、ペーストク

ラック<sup>\*4</sup>などに着目し、それらの指標を数値化して評価することに大きな努力を払った。

その詳しい作業内容と膨大な観察結果の検討は文献<sup>5)</sup>が報告している。ここでは本研究で撮影した写真を中心にして観察結果の概要を述べたい。

- \*1 実際には試料の破断面に内部生成物の微視的形態が露出していたのであるが、そのことを理解したのは次章の光学顕微鏡による観察結果を得てからであった。
- \*2 隣接セメント粒子との融合、セメント粒子分布の粗な部分と密な部分の割合など。但し、粗な部分とは個々のセメント粒子表面の大部分が外部生成物で被われているところ、密実部とはセメント粒子が外見上区別できないほど一体化したところを指す。
- \*3 三次元壁状構造あるいは毛細管水隙の形状、硬化ペースト密実部の破断面積と空水隙部の面積の比など。
- \*4 ペーストクラックの発生、き裂の長さ、開口巾、平均間隔など。

#### 〔針状、毛状生成物〕

ほぼ一様な断面を持つ細い棒状をなし、セメント粒子表面から外部に向かって放射状に成長するものと、方向性を持たずに骨材表面など広い範囲に分散するものがある。最も初期の材令から出現し、長期材令に至るまで少

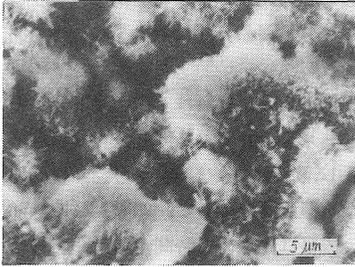


写真3 針状(毛状)生成物および苔状生物, 普通セメントコンクリート, 0℃養生, 材令7日, 3500倍

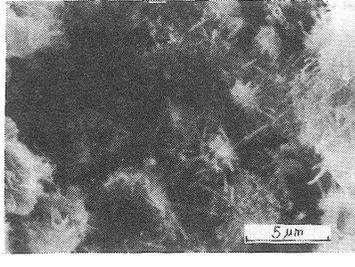


写真4 針状生成物および苔状(芝生状)生成物, 普通セメントコンクリート, 30℃養生, 材令1日, 5000倍

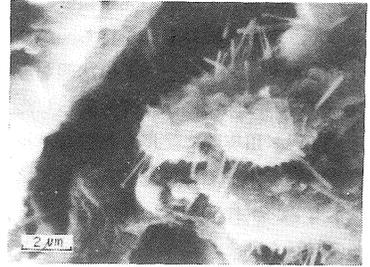


写真5 針状生成物および不規則板状生成物, 普通セメントコンクリート, 20℃養生, 材令2週, 7500倍

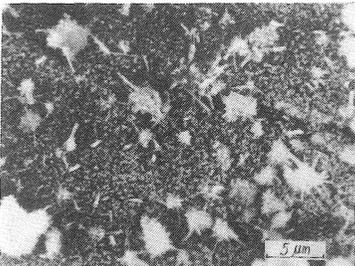


写真6 骨材表面に付着した針状生成物と芝生状生成物, 普通セメントコンクリート配合2, 20℃で1日養生後-10℃養生, 材令2週, 3500倍

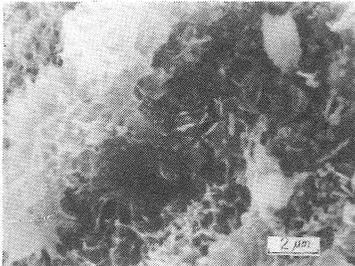


写真7 骨材表面に付着した芝生状(ラス状)生成物, 普通セメントコンクリート, 40℃養生, 材令3日, 7500倍

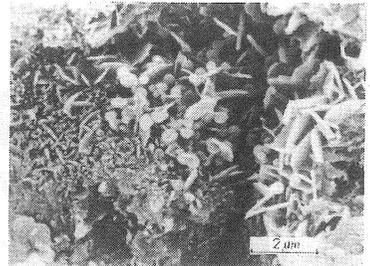


写真8 小半円板状生成物と小粒状生成物, 早強セメントコンクリート, 60℃養生, 材令1日, 10000倍

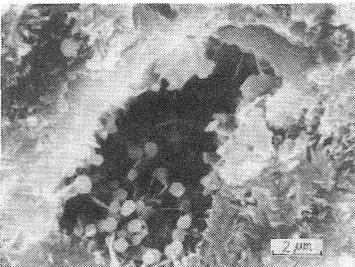


写真9 小粒状生成物と小半円板状生成物, 周囲の密実部にはラス状生成物と不規則板状生成物, 普通セメントコンクリート, 60℃養生, 材令7日, 7500倍

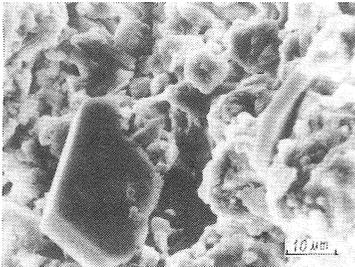


写真10 大型の六角板状生成物と初期材令のセメント粒子, 普通セメントコンクリート, 0℃養生, 材令1日, 1500倍

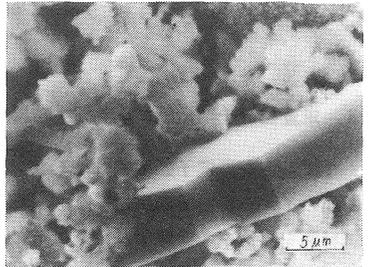


写真11 大型の六角板状生成物, セメント粒子表面の微細な毛羽立ち, 早強セメントコンクリート, 0℃養生, 材令1日, 3500倍

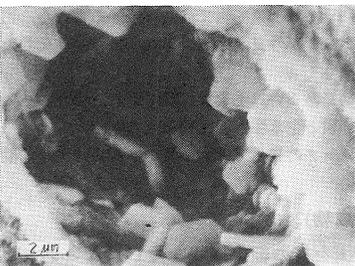


写真12 やや小型の薄い六角板状生成物, 普通セメントコンクリート, 0℃養生, 材令3日, 7500倍

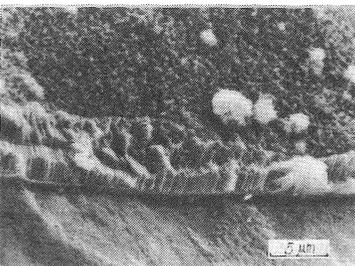


写真13 骨材表面に付着した薄い六角板状生成物の集連, 早強セメントコンクリート, 20℃養生, 材令4週, 3500倍

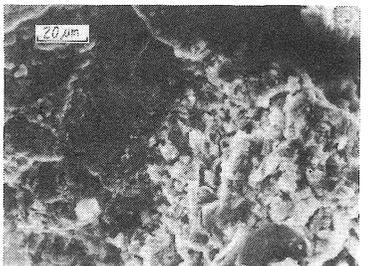


写真14 硬化スベート構造(右), 大規模な板状(層状)構造が見え隠れしている, 普通セメントコンクリート, 20℃養生, 材令7日, 750倍

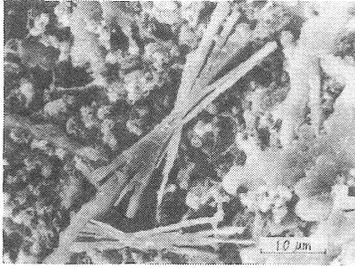


写真15 板状生成物の破断面の1例, 早強セメントコンクリート, 60°C養生, 材令3日, 2000倍

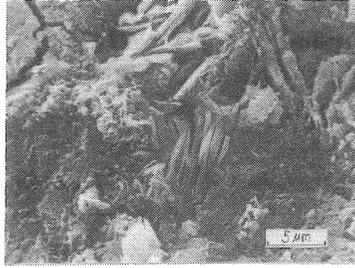


写真16 硬化セメントペーストの破断面, 早強セメントコンクリート, 60°C養生, 材令3日, 3500倍

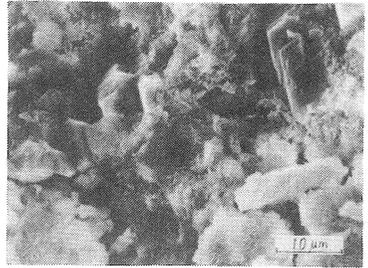


写真17 硬化セメントペーストの破断面, 普通セメントコンクリート, 30°C養生, 材令7日, 2000倍

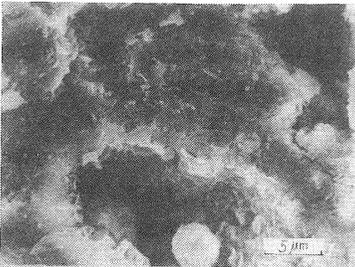


写真18 硬化セメントペーストの破断面, ゲル状水和物と不規則板状生成物, 普通セメントコンクリート, 40°C養生, 材令3日, 3500倍

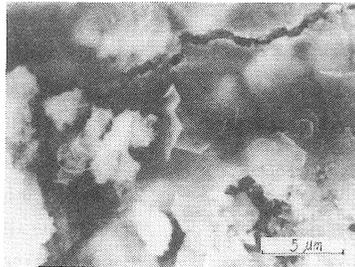


写真19 ペーストクラック, ゲル状水和物と浮き出した小さな六角形, 普通セメントコンクリート, 60°C養生, 材令4週, 5000倍

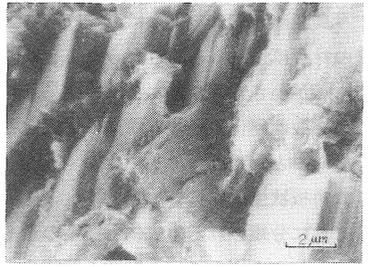


写真20 硬化ペーストの破断面, 層状構造の1例, 普通セメントコンクリート配合2, 40°Cで4週養生後20°C養生, 材令13週, 7500倍

しずつ成長する。長さ1~3 $\mu\text{m}$ , 巾0.1~0.3 $\mu\text{m}$ 程度のもが多いが, なかには長さ6~8 $\mu\text{m}$ , 巾0.7~0.9 $\mu\text{m}$ に達する場合も珍しくない。

写真3, 4, 5, 6にその代表的な形態を示す。写真3~5はセメント粒子の表面に生成したものであり, 写真6は骨材表面に付着したものの例である。また, 生成物の形状が養生温度によっても少し変化することが写真3, 4の比較によく表われている。

#### 〔苔状, 芝生状, ラス状生成物〕

最も初期の材令から認められる形態のひとつで, セメント粒子, 特にアリットの水和した表面に生成し, また骨材表面に付着して, 広い範囲を覆うように分布する。

その形状は最初, セメント粒子表面の微細な毛羽立ちのようであるが, 材令の増加につれて, 苔状, 芝生状, そしてラス状と形容されるように成長する。この基本形状を三角形の薄板と考えると, その高さは20°C換算材令<sup>5)</sup>10日で0.3~0.4 $\mu\text{m}$ , 材令4週で0.5 $\mu\text{m}$ 程度である。出現密度は, 低温養生若材令で比較的高い値が観測されたが, 20°C以上の材令3日以降では大体500~1,500個/100 $\mu\text{m}^2$ であった。

この形態は, 硬化したセメントペーストのきわめて広い範囲に生成するため, ここに示すほとんどの写真にお

いて多少とも認められるが, 典型的な例として写真3, 4, 6, 7を挙げることができよう。写真3, 4, 6では前項の針状生成物と混在している。

この生成物は, 既応の研究によるカルシウムシリケート水和物(CSH)タイプIおよびタイプIIの分類<sup>6)</sup>に該当するものであるが, 後述のように硬化ペースト構造の形成に深い関係を有することが予想される。

\*5 改良積算温度方式による。文献3), 5)参照。

#### 〔小半円板状および小粒状生成物〕

小半円板状生成物は, 薄い半円板形でセメント粒子表面から立ち上るように成長し, その群れている形からであろうかカードハウスと呼ばれている。生成場所がセメント粒子表面の比較的狭い範囲に限定され, CSH系生成物とは混在しない。出現時期は針状生成物より少し遅れ, 20°C養生で材令1日, 0°C養生で材令3日頃から認められる。円板の直径は1 $\mu\text{m}$ 前後で厚さは0.1 $\mu\text{m}$ 弱, 大きさは材令によってほとんど変化しない。分布密度は100~300個/100 $\mu\text{m}^2$ で, 20°C換算材令1週頃まで増加の傾向にあるが, 以後はほとんど変化しない。養生温度の影響を受け, 低温養生では出現頻度が減少する。

小粒状生成物は, 小半円板状生成物の上層に散布されたように生成する。その直径はほぼ0.2 $\mu\text{m}$ 程度である

が、長期材令では $0.4\mu\text{m}$  ぐらいまで大きくなる。出現時期は小半円板状より遅く、 $20^\circ\text{C}$ 換算材令3日頃からである。材令の経過につれてその個数も増加し、分布密度 $200\sim 2,000$ 個/ $100\mu\text{m}^2$ と、遂には小半円板状生成物を覆い隠すほどに密集する。

小半円板状と小粒状生成物の典型的な生成状態を写真8, 9に示す。

ここでいう小半円板状生成物は文献による六方晶系 $\text{C}_2\text{AH}_8$ の平板状結晶、小粒状生成物は同じく $\text{C}_3\text{AH}_6$ の24面体結晶の写真と全く同様の形態である<sup>7)</sup>。また、その生成場所がクリンカー-鉱物の間隙質がセメント粒子表面に露出した所と考えられる点でも合致する。

写真9にみられるように、これらの生成物は、ある程度の材令に達すると、きまっただよりに硬化ペースト中の空水隙が小さく入り込んだ所で発見されるようになる。この特徴は硬化ペースト構造の形成を考える場合に興味深いものと思われる。

#### 〔六角板状生成物〕

これに分類される生成物も観察の最も初期の材令から認められ、まずセメント粒子の間隙やセメント粒子群と空水隙または骨材表面との境界部分に生成する。

最初のうち、この生成物のさまざまな形態をいずれも水酸化カルシウムの結晶であると予想し、ひとつの分類にまとめていたが、光学顕微鏡による観察を経たあと、再び走査型電子顕微鏡写真について計測した形状寸法と形態の特徴を見直して、再分類の必要を感じている。とりあえず代表的な形態の写真を示す。

写真10, 11は低温若材令で生成する大型で厚みのある結晶で、六角形の一边の長さ $10\sim 30\mu\text{m}$ 、厚さ $5\sim 10\mu\text{m}$ に達する。

それから、材令とともにその個数を増す小型で薄い板状結晶がある。写真12, 13は多少珍しい写真であるが、形態がよくわかる。

また、六角板状生成物は写真17, 19, 20にも見られるように、水和の進行によって密実化した硬化ペースト破断面にしばしばその特徴ある形態を現わし、ゲル状水和物とともに、硬化セメントペーストの内部構造に深く関与していることが示唆される。

#### 〔硬化ペースト構造〕

上の各項で述べた外部生成物の諸形態はいずれも初期材令で生成し、その後の変化が小さいため、コンクリートの強度発現とはかなり異なった傾向を示す。また実測した基本形状の体積と出現頻度をかけて求めた各形態の生成量もそれほど多くはならない。

それに対し、セメント粒子の融合状態、ペーストクラックなど硬化セメントペーストの形態変化に着目して数

値化した諸指標は、いずれも供試体コンクリートの強度発現とよく対応する変化を示した。この点からコンクリート中におけるセメントの水和進行と密実な硬化ペースト構造の形成の間にはきわめて深い関係があると考えられる。

写真14~20に、その硬化ペースト密実部の破断面に現われた種々な形態を示す。これらの写真から、硬化ペースト密実部はいろいろな形態の板状結晶とゲル状水和物の充填によって形成されると見ることができ、詳しくは次章において光学顕微鏡による観察結果と併せて考察したい。

なお、写真19に示すような硬化ペースト密実部に発生するペーストクラックは、 $20^\circ\text{C}$ 換算材令2日頃(コンクリート強度 $80\text{kg}/\text{cm}^2$ 相当)から発生が認められ、養生温度が高く、材令が増加するほど発生頻度が高くなる。

クラック開口巾は $1\mu\text{m}$ ほどで、 $3\mu\text{m}$ を超えることはほとんどない。開口巾、きれつ長さおよび発生密度は $20^\circ\text{C}$ 換算材令5週頃まで徐々に増大するが、材令5週の時点できれつ長さは $30\sim 600\mu\text{m}$ 、平均 $250\mu\text{m}$ 、きれつの平均間隔<sup>\*6)</sup>は $20\sim 300\mu\text{m}$ 、平均 $60\mu\text{m}$ ほどである。

中庸熟セメント使用のコンクリートはペーストクラックの発生が遅く、平均間隔もやや大きい。また、軟練り配合のコンクリートは硬化ペースト密実部の成長が遅れ、ペーストクラックの発生も少ない。

\*6 密実部断面積をきれつ総延長で割ったもの。

## 4. 光学顕微鏡による観察結果

走査型電子顕微鏡によって得られる情報が試料の表面に限定されるのに対し、光学顕微鏡には、試料が透明または半透明物体である場合、その内部にある程度まで透視でき、更に反射照明と偏光フィルターを使用して試料の表面の情報と内部の情報を分離することができるという特記すべき機能がある。

また、走査型電子顕微鏡の場合、試料は金属イオンをコーティングする前処理の段階でゲル状水和物中に含まれていたゲル水まで失なった状態となるが、光学顕微鏡ならばゲル水を含んだありのままの状態で水和中のセメントペースト試料の観察が可能である。

ここではそのような光学顕微鏡の特徴に着目し、セメントペーストが水和の進行とともに形成する硬化体の構造を観察した結果を示す。得られた結果は走査型電子顕微鏡による観察と互いに補完の関係にあるであろう。

以下に示す写真の拡大率は、顕微鏡倍率が600倍のとき、縦横がほぼ $50\mu\text{m}\times 75\mu\text{m}$ となる。なおまた原図の色彩を伝えられないのはきわめて残念である。

〔針状、毛状生成物〕

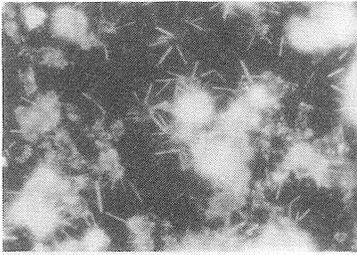


写真21 針状生成物とセメント粒子表面の水和, 水セメント比50%, 20℃養生, 材令2日, 600倍



写真22 針状生成物とセメント粒子表面の水和, 水セメント比50%, 0℃養生, 材令3週, 600倍



写真23 六角板状生成物, 水セメント比50%, 60℃養生, 材令6時間, 600倍

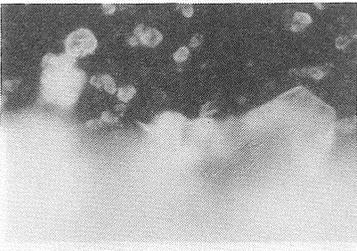


写真24 六角板状生成物, 水セメント比50%, 0℃養生, 材令3日, 600倍



写真25 大型の板状生成物, 初期材令における硬化ペースト構造の形成, 水セメント比50%, 20℃養生, 材令1日, 600倍

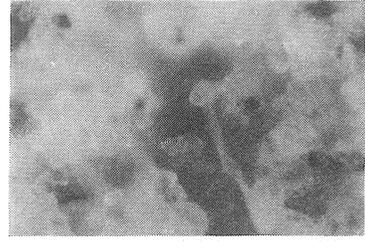


写真26 大型の板状生成物, 水セメント比50%, 20℃養生, 材令2日, 600倍

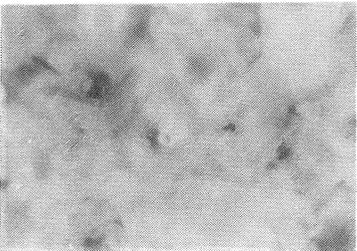


写真27 板状生成物の集合形態, 初期の硬化ペースト構造, 水セメント比50%, 40℃養生, 材令1日, 300倍

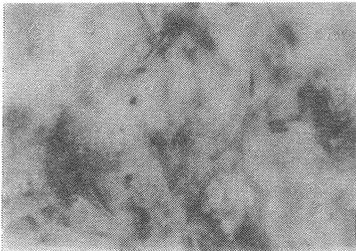


写真28 板状生成物の集合形態, 硬化ペースト構造, 水セメント比50%, 40℃養生, 材令3日, 300倍, クロスニコル

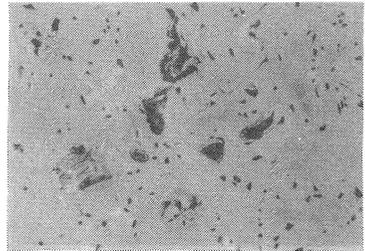


写真29 硬化セメントペースト密実部の表面, 水セメント比50%, 20℃養生, 材令11日, 75倍, 平行ニコル

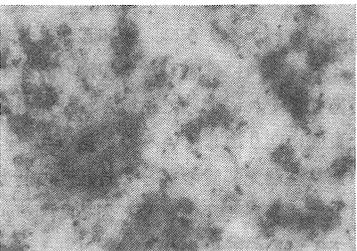


写真30 硬化セメントペースト密実部の内部, 写真29と同じ, クロスニコル

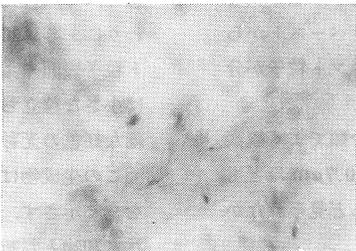


写真31 硬化セメントペースト密実部の内部, 毛管水隙の近傍, 写真29の右上部分, 300倍, クロスニコル

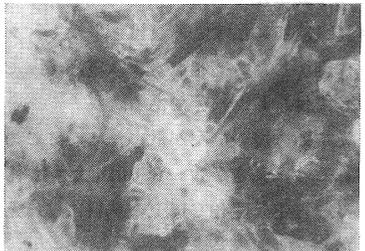


写真32 不規則板状生成物, 水セメント比30%, 20℃養生, 材令2週, 300倍, クロスニコル

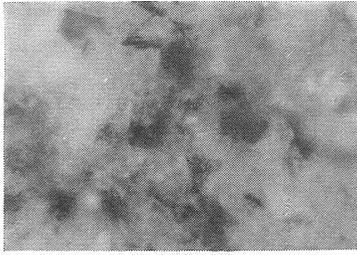


写真33 硬化セメントペーストのある形態，水セメント比50%，40℃養生，材令2週，300倍

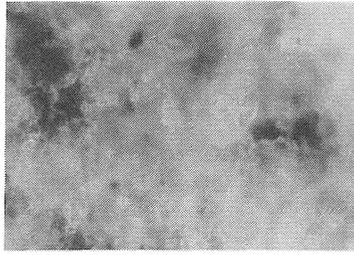


写真34 硬化セメントペーストのある形態，水セメント比50%，20℃養生，材令5週，300倍，クロスニコル

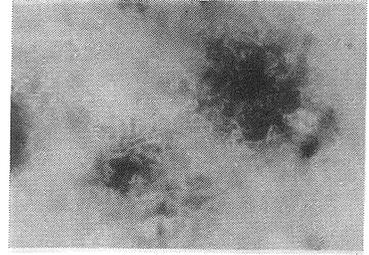


写真35 硬化ペースト構造の均質化の進行，水セメント比50%，20℃養生，材令13週，300倍，クロスニコル

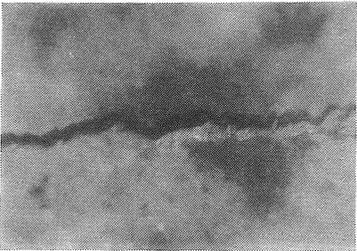


写真36 ペーストクラック，密実部の表面，水セメント比50%，20℃養生，材令2週，300倍，平行ニコル

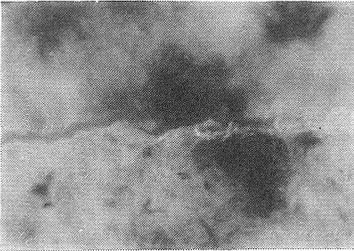


写真37 密実部の内部，写真36と同じ，クロスニコル

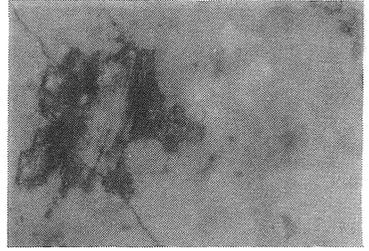


写真38 均質化が進行した密実部の表面，ペーストクラック，水セメント比50%，20℃養生，材令13週，300倍，平行ニコル

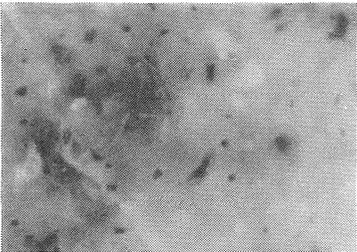


写真39 均質化が進行した密実部の内部，写真38と同じ，クロスニコル

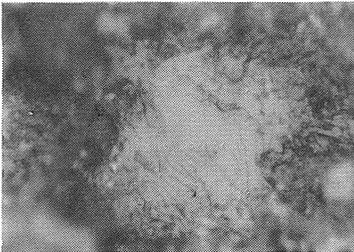


写真40 硬化ペースト表面，平坦なところがスライドガラスに接していた，水セメント比50%，20℃養生，材令1年，300倍，平行ニコル

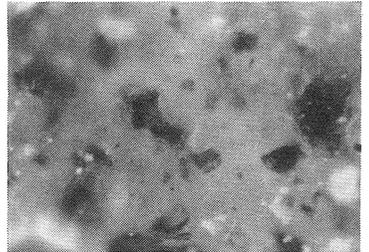


写真41 硬化ペーストの内部，写真40と同じ，クロスニコル

光学顕微鏡で見た針状または毛状生成物の形態の例を写真21, 22に示す。写真はともにセメントペーストから引き剥がしたスライドガラス表面で，セメント粒子が分散して付着した部分である。

光学顕微鏡の倍率が低いためか，この分類でよく観察されるのは長さが3～8 μm，太さは平均0.7 μmほどもある。養生温度40℃以上の試料にはほとんど見られなかった。

#### 〔ゲル状水和物 その1〕

前章の観察で顕著であった芝生状またはラス状生成物，および小半円板状と小粒状生成物のような微小な形

態は，今回の光学顕微鏡では観察されなかった。そのかわりに，写真20, 21でもわかるように，水和したセメント粒子表面やスライドガラスに付着した水和物の表面には小さな粒立ちがあり，それによって屈折された光が微細な虹色の光彩を表面に作り出しているのが見られる。

この生成物は，簡易型偏光装置のもとで結晶性の偏光を全く示さず，材令に伴う形態変化と考え合せて，ゲル状水和物と判断してよいものと思われる。

#### 〔板状生成物〕

セメントペースト試料の光学顕微鏡観察において，最も興味深い形態は，きわめて早い材令から見られる幾種

類かの大型板状結晶と、やや小型で薄く外縁の不規則な板状生成物である。

写真23, 24に、まず輪郭の明瞭な六角板状結晶を示す。この形態はいずれの養生温度でも最も初期の材令から見られ、大きいもので六角形の一辺が5~20 $\mu\text{m}$ 、厚さ1 $\mu\text{m}$ あるいはそれ以下であるが、層状に重なったり横に連らなって成長することも多い。板状の結晶面が平滑で平行に近いと、虹のような干渉縞が現われる。走査型電子顕微鏡による写真12はこの形態を示すものと思われる。

写真25, 26には、大型板状の他の形態を示す。写真25の中央部には薄い大型の板状結晶が、その右側と写真26には更に大型で部厚い板状結晶がある。これらの輪郭は明瞭な六角形を示さず、また表面がそれほど平滑でないためか、虹色の干渉縞も見られない。厚みのある結晶の側面には層状の線が認められる。これらの形態は最も初期の材令から長期材令に至るまで、硬化ペースト構造の形成に密接に関わっていると見られる。走査型電子顕微鏡による写真14, 15, 16, 20などの形態と対応し、多くの共通点を有している。

このほか、同様に最も初期の材令から、いずれの養生温度でも見られるもので、長方形の大型板状生成物がある。

#### 〔板状生成物の生成位置と集合形態〕

写真27, 28は若材令における硬化セメントペーストの構造をよく示している。

まず、写真27において、中央に見える松葉模様はおそらく長方形の板状生成物が立体的に交差してできたものである。そのほか、輪郭の明瞭な六角板状、薄い大型の板状、未水和セメント粒子などが写っており、セメント粒子が密集した部分と板状生成物の松葉状模様との位置の関係もよくわかる。

写真28は、写真27と同様の場所についてももう少し材令が経過した状態を示し、その間の変化を比較することができる。

また、これらの写真を走査型電子顕微鏡による写真15, 16と対比して見るとき、多くの示唆が得られる。

#### 〔ゲル状水和物 その2〕

セメントの水和進行につれて、硬化ペーストは次第に密実部の領域を拡げるが、その密実部では、ある材令またはある状態に達したとき、それまでの若材令で顕著であった各種の板状の形態が急に目立たなくなる。

この変化の原因として、実際に写真から一部の板状生成物の形態変化を予想することもできるが、もうひとつ注意すべきことに、透明なゲル状水和物による板状結晶の間隙およびセメント粒子間隙の充填がある。

この充填物質と板状結晶について、顕微鏡に付属した簡単な偏光装置では結晶の光学的常数まで測定することはできないが、直交ニコル間で結晶による偏光の有無を調べることにより、それらが光学的等方体（非晶質または等軸晶系の結晶）か異方体（等軸晶系以外の結晶）かを識別することはできるようである。

ここでいうゲル状水和物（その1, その2）はいずれもニコル直交位の視野内で透明で、他の物質による異常光の反射がなければ視野は暗黒となる。

写真29は、ニコル平行位で硬化ペースト密実部の表面形状を強調したもので、ゲル状水和物が表面をほぼ覆っており、残された空隙と表面に対して異なる角度で露出した板状生成物が暗く見える。

写真30は、写真29と同じ場所の硬化ペーストについてニコル直交位で内部形態を見たものである。ニコル直交位の視野で明るく見える形態には、未水和セメント粒子、薄い板状結晶、また次に述べる不規則板状生成物などがある。

写真31は、写真29右上部分の内部を拡大透視したもので、毛管水隙に沿ってゲル状水和物の流動を思わせる表面の下に不規則板状生成物の構成がある。

#### 〔不規則板状生成物の積層〕

ゲル状水和物による硬化ペーストの密実化が進行する段階で、まだ未水和のセメント粒子は次第に水和して、小型で薄く外縁の形状が不規則な板状生成物が重なった、ひだ状の外縁を持つ積層組織を形成する。

この形態は写真31以後の随所で見られるが、典型的な例を写真32に示す。また走査型電子顕微鏡による写真5, 9の周辺密実部、16, 17, 18などの形態がこれに対応する。

この不規則板状生成物は、簡単な偏光観察（多色性）により、これ自身がまた微細な結晶の集合体であることを見ることができる。

この形態は以後材令の増加につれて、硬化ペースト中でゆっくり領域を拡げつつ成長し、硬化ペースト構造は徐々に、より均質で単純な形状へと変化して行くように思われる。

そのような硬化ペースト構造の形態変化を写真33~41に示す。写真36と37, 38と39, 40と41は、写真29, 30と同様に、試料の同じ場所に対するニコル平行位と直交位の写真が組になっており、表面のゲル状水和物の形態と内部の硬化ペースト構造の形態を対比したものである。

なお、写真34, 36~39はペーストクラックが貫通した密実部表面とその内部透視を示すもので、走査型電子顕微鏡による写真19と対応する。

## 5. 結び

以上のように本報告は、コンクリート内部にあるセメント水和物の微細な形態と水和進行に伴うその形態の変化を、走査型電子顕微鏡と光学顕微鏡による写真を中心にして示したものである。

本報告における作業の重点は、写真の形態を識別し、周到で矛盾の少ない解釈によって体系的な認識を得るまでの過程に置かれている。そのために多くの文献を参照したが、分類した水和生成物諸形態の化学組成に関する予想あるいは水和反応理論との対応については本文中でほとんど触れなかった。視覚的な形態だけからその水和物の化学組成を同定することは現在のところ無理であり、安易な両者の結び付けを排することのほうが重要と考えられたからである。

観察結果の要点は次のようになるであろう。

(1) 初期材令における板状生成物の挙動に注目したこと。ゲル状水和物(その1)とともに、コンクリートの凝結硬化に及ぼす影響が大きいものと思われる。

(2) 外部生成物の生成量よりも、硬化セメントペースト密実部の形成に着目した指標のほうが、コンクリートの強度発現と密接な関係を有すること。

(3) 硬化セメントペースト密実部の内部組織を明らかにし、光学顕微鏡による観察を材令1年以上にわたって継続したこと。

観察結果は、コンクリート中のセメントペースト部分について、いつ、どこに、どのような水和生成物が、どれだけあったかを、実際のコンクリート供試体中で実測したひとつの記録にしか過ぎないが、コンクリート工学の各分野に対する示唆を含んでいる。

観察の主題であったコンクリート中のセメントペーストに水和反応によって起る変化は、最も簡単にはその全体を、セメント粒子の離散的な堆積から接続した固体へ、それからより均質な連続体へと、その密度分布を変える過程として工学的にとらえることもできると思われる。

## 参考文献

- 1) 例えば: S. Mindess, S. Diamond "A Preliminary SEM Study of Crack Propagation in Mortar" Cement and Concrete Research, Vol.10, p.509~519, No.4, 1980  
S. Mindess, S. Diamond "A Device for Direct Observation of Cracking of Cement Paste or Mortar under Compressive Loading within a Scanning Electron Microscope" Cement and Concrete Research, Vol.12, p.569~576, No. 5, 1982: など
- 2) 森野奎二, 大井孝和, 内藤幸雄「種々の養生温度におけるコンクリートの強度と微細組織の関係について」第1回コンクリート工学年次講演会論文梗概集 p.9~12, 1979. 5  
大井孝和, 加藤康彦「コンクリートの硬化過程と養生温度条件の影響」日本建築学会大会学術講演梗概集 [1044], 1979. 9  
T. Ooi, K. Morino, Y. Naito "Influence of Curing Temperature and Age on the Micro Structure of Concrete" Proc. of the 23rd Japan Congress on Materials Research, 1980. 3
- 3) 大井孝和, 加藤康彦「養生温度の変動がコンクリートの強度発現に及ぼす影響」日本建築学会大会学術講演梗概集[1048], 1980. 9  
大井孝和「養生温度の変動がコンクリート強度発現に及ぼす影響——積算温度方式の適合性に関連して——」日本建築学会論文報告集 第307号 p.1~11, 1981. 9
- 4) 例えば: 近藤連一, 植田俊朗「セメント水和反応の機構と速度(その1)」セメントコンクリートNo.268, p.6, 1969. 6  
: Michaelis, Terrier と Moreau, 近藤, 大門, 植田ら(第2表)などによるトポ化学反応の理論についての解説  
R. Kondo, S. Ueda "Kinetics and Mechanism of the Hydration of Cements" Proc. of the 5th International Conference on the Chemistry of Cement, Session II-4 Principal paper, p.213
- 5) 加藤康彦「コンクリート硬化過程に及ぼす養生温度条件の影響」愛知工業大学修士論文, 1981. 3  
大井孝和, 加藤康彦「コンクリート中で形成されるセメント水和物の形態について」日本建築学会東海支部研究報告 第19号 p.1~4, 1981. 2
- 6) S. Diamond "Hydraulic Cement Pastes; their structure and properties" Cement and Concrete Assoc., Slough, p.2~30, 1976  
H. F. W. Taylor "Mechanism and Products of Portland Cement Hydration" 1979. 5. 31 名古屋工業大学における講演要旨
- 7) 多くの資料があるが、例えば: 森茂二郎編「新しいセメントとコンクリート」建設総合資料社, p.107 図1.94: など  
(受理 昭和58年1月16日)