

コンクリートの機械的性質は、セメントペーストと骨材の機械的性質およびセメントペーストと骨材の境界の性質に依存している。セメントペーストと骨材の境界面はコンクリートの最も弱い領域である。このため、一般的にはセメントの水和過程における乾燥収縮、ブリーディング、体積変化、引張りおよび圧縮の応力は主としてセメントペーストと骨材の境界に発達し、境界から境界へと伝播すると見られている。特に、最近、コンクリートの耐久性向上が重要視されているが、セメントペーストと骨材の結合を一層密実化することがこの課題を解決するための一助となるものと考えられる。

セメントペーストとコンクリートの結合は、骨材表面と水和セメントの機械的結合、両者の間に生起するファン・デル・ワールス力、および両者間の化学反応に基づくものである。このセメントペーストと骨材の結合の良否は、主としてコンクリートの施行、養生方法に最も大きく依存するものと見なされている。ここでは、電子顕微鏡写真を主体としてセメントペースト、セメントペースト-骨材境界面の構造的変化について述べる。

1. セメントペースト硬化体の構造

セメントに適当量の水を加えてかき混ぜると固まり、硬化ペーストを形成する。この硬化ペーストは、水和反応により生成した各種水和物(珪酸カルシウム水和物、ポルトランドイト、アルミン酸カルシウム水和物、アルミン酸硫酸カルシウム水和物)と未水和のセメント粒子と、両者が満した残りの空間とから成り立っている。この空間のうち平均孔径 20 \AA 以下のものを毛細管空間 (capillary space) といい、それ以下の孔径の微細水和物間に存在する細孔をゲル空隙 (gel pore space) と呼んでいる。前者が機械的強度の発現に大きく関与し、後者が乾燥収縮などの性質に深く関係することがよく知られている。

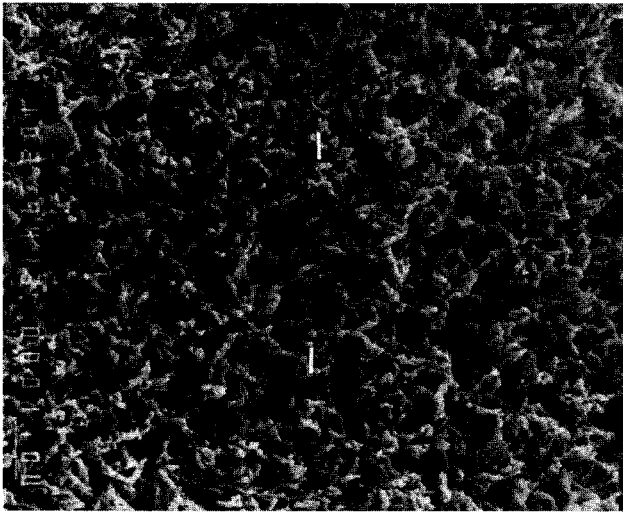
硬化ペーストを構成する水和物のうち最も量的に多いのが C-S-H という記号で、包括的に表わされる種々の組成と結晶度を持つ珪酸カルシウムである。この水和物は、写真-1 に示すように SEM (Scanning Electron Microscope) で観察された形をもとに、おおまかに、繊維状 (Type I)、二次元網状 (Type II)、三次元等寸法状 (Type III) および内部水和物 (Type IV) の4つに分類されている。Type I, II は水和空間の大きい、初期水和の過程で生成し、比較的粗な構造を形成する。また、Type II は熱処理された硬化ペースト中に生成しやすい。Type IV は未水和物との境に析出する水和物であり、一般には観察されることが少ない。これらの水和物の外形の大きさは $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度である。

ポルトランドイト ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) は六角板の大きな結晶性

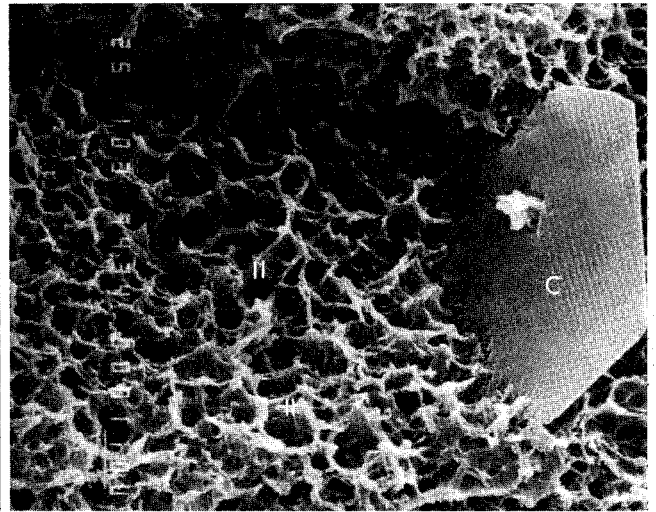
水和物であり、硬化ペースト中では通常重なり合って存在している。その集積組織は材令とともに、また、低温養生ほど粗大化する傾向があり、 W/C が増加しても大きくなる。その大きさは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ に及ぶ。

アルミン酸カルシウム水和物は一般に六角状 ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ など) を示し、まれに24面体状のもの ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) も観察される。アルミン酸硫酸カルシウム水和物には柱状のエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)、六角板状の一硫酸塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) とがあり、前者は $0.1 \sim 0.2^\phi \times 0.5 \sim 2^l \mu\text{m}$ の大きさを有し、後者は $0.5 \sim 3^\phi \times 0.1^h \mu\text{m}$ の大きさで、トランプカードを組合せたようなカードハウス構造を形成する。

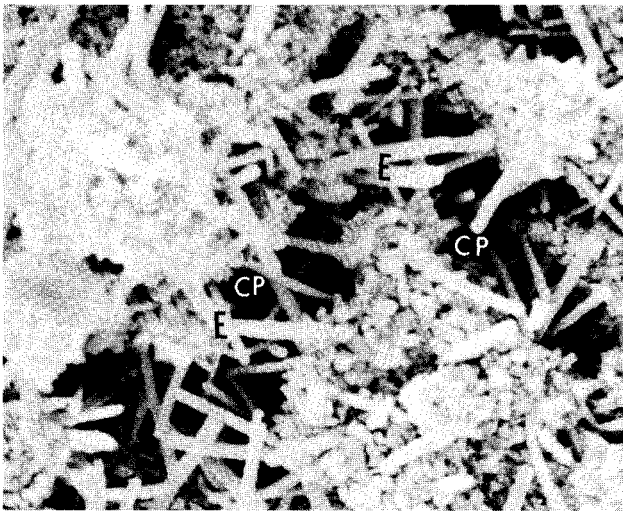
アルミン酸硫酸カルシウムは写真-1 に示すように一般に毛細管空間に沿って生成しやすく、水和空間が大きいほど結晶が大型化する傾向がある。写真-1 (f) は数十年といった長期間水中養生されたコンクリート硬化体の大きな空隙に析出したエトリンガイドおよびポルトランドイトを示す。水中養生では難溶性の結晶性水和物も



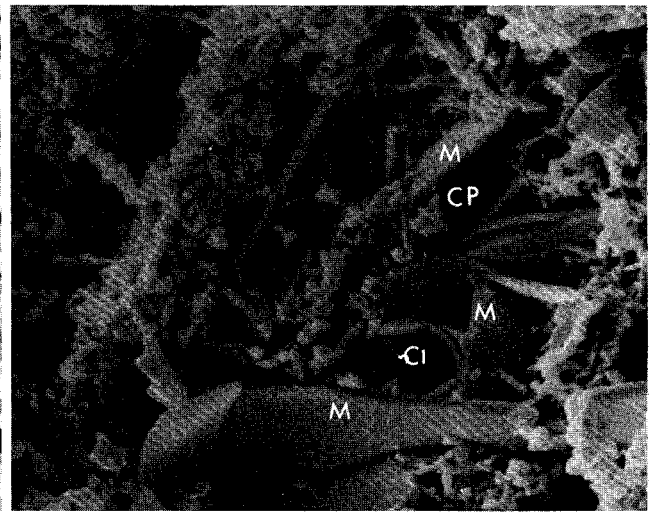
(a) I; Type I C-S-N



(b) II; Type II C-S-H



(d) E; エトリンガイト (1.3cmで約1 μ)



(e) モノサルフェート水和物 (1cmで1 μ)

写真-1 典型的なセメント水析

徐々にではあるが、何回となく溶解・析出が繰り返され、大きな空隙に再結晶化水和物が析出するという特異な現象も起こる。

一方、毛細管空間は水和反応の進行とともに水和物によって埋られてゆくが、水セメント比に大きく影響される。水比の大きいセメント硬化体では、水和物、特に結晶性水和物が粗大化し、長期材令においても大きい孔径の毛細管空間が残存する。写真-2は $W/C=0.6$, 0.3 の場合のペースト硬化体の組織を示す。 W/C が大きい場合、Type III C-S-H および孔径の大きい空隙が長期材令でも残存する様子がよく分る(写真-2)。

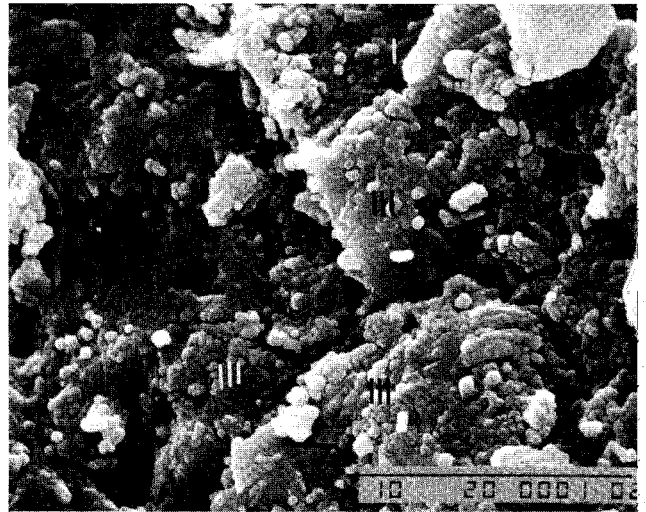
このように、セメントペーストは形態や大きさ、化学組成および結晶度の異なる化合物の複合体であり、水和条件により多種・多様な構造を形成する¹⁾。優れた物性のコンクリートを製造するためにはこれらの組成と構造をうまく制御することが重要である。

2. セメントペーストと骨材の境界組織

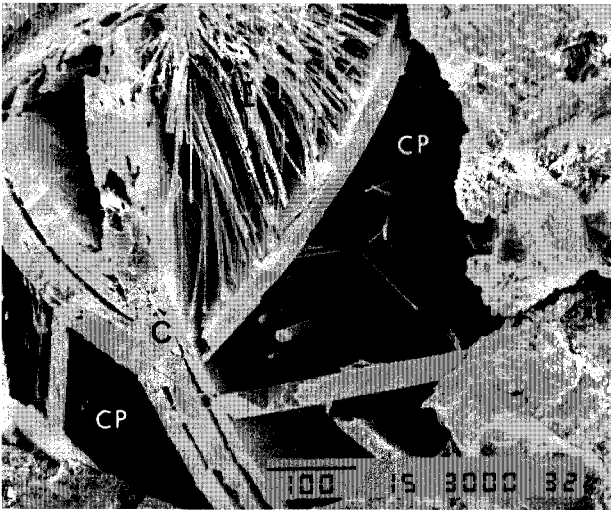
セメントペーストと骨材の結合様式に関する知見は十分でなく、ごく最近になってこの領域の研究が盛んに行われるようになった²⁾。



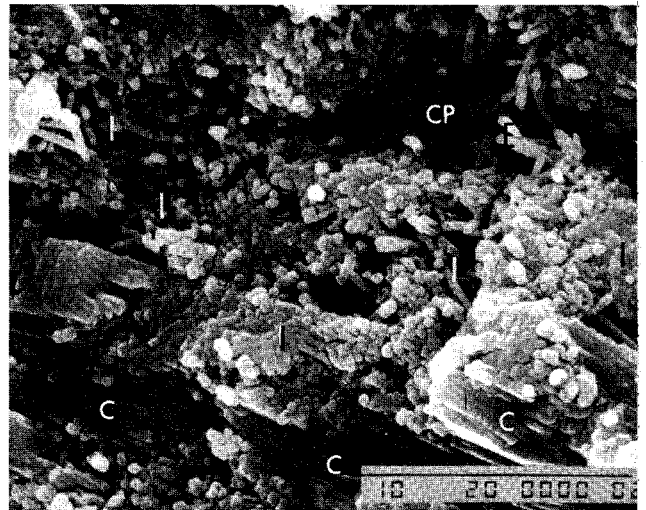
(c) III; Type III C-S-H, C:Ca(OH)₂, (1cmで約2μ)



(a) W/C=0.30, 材令28d



(f) 水中養生した長期コンクリート硬化体中の大きな空隙に析出したエトリンガイトとボルトラングイト



(b) W/C=0.60, 材令28d

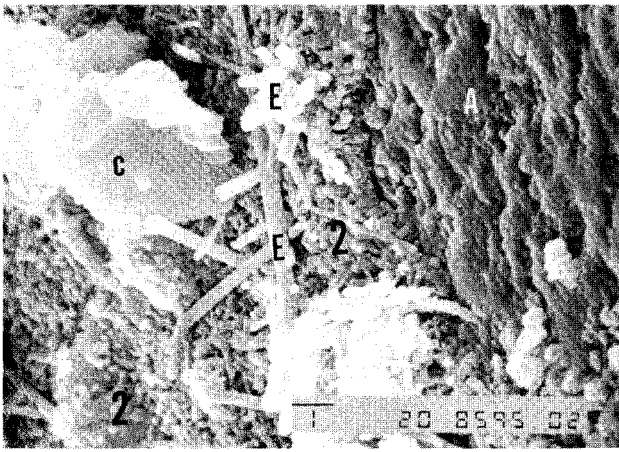
査型電子顕微鏡写真

写真-2 W/Cの異なるセメントペーストの走査型電子顕微鏡写真(記号は写真-1と同じ)

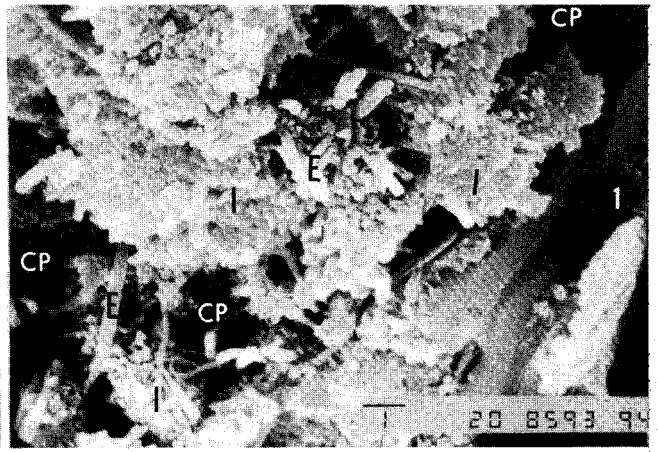
これらのうちから幾つかの研究結果を要約すると次のようなことが明らかにされている。すなわち①この領域にはマトリックスのセメントペーストとは異なる遷移帯 (transitional ring) が形成する, ②この遷移帯はまず緻密な骨材の表面に厚さ数 μm の水膜を形成し, そこへ水和物が溶解析出律速過程で析出し材令とともに密実化していく, ③この遷移帯は一般にポーラスで接着が弱い, ④この領域への水和物の析出は骨材の鉱物学的な相違により影響される, などである。

この遷移帯は, 非反応性骨材の場合 1 μm 厚の複雑層膜 (Ca(OH)₂+C-S-H の混合相) が形成され, これがマトリ

ックスペーストへと繋がるという見解や, 骨材表面に Ca(OH)₂ 結晶が一定の軸をもって生長し, その上に大型 Ca(OH)₂ が析出してマトリックスペーストへと繋がるという見方, あるいは骨材表面にはエトリンガイトが生成しその上に板状の Ca(OH)₂ が析出するという見解もある³⁾。このように, 境界面の組織はきわめて複雑であり, 配合条件や養生条件により各種の形態をとることがうかがえる。いずれにせよ, 骨材とセメントペースト間で生起する境界面の組織は骨材の種類や水和条件により変化し, 各種水和物が材令とともに粗なる組織から密なる組織へと変化する。また, セメントペーストと骨材

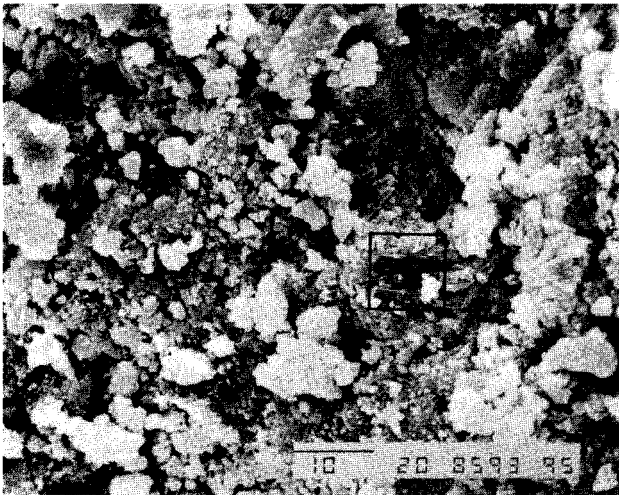


A: 骨材,
I: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を主体とした境界面析出水和物
2: C-S-H を主体とした境界面析出水和物

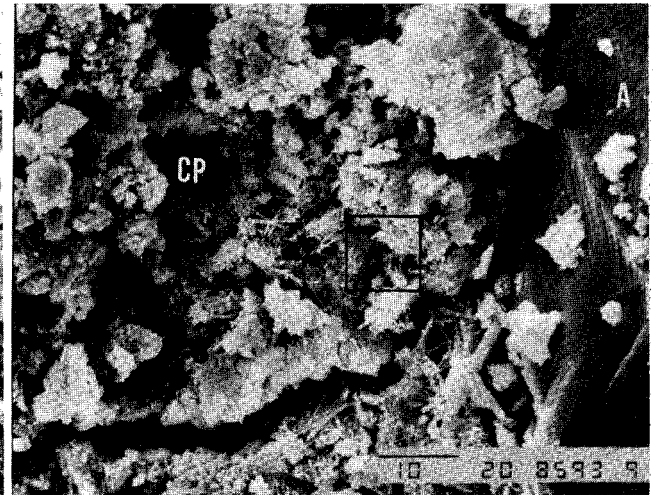


I: Type I C-S-H, III: Type III C-S-H
E: エトリングタイト, cp: 毛細管空間

写真-3 骨材表面の水和物析出状態を示す走査型電子顕微鏡写真



(a) マトリックスペースト



(b) 骨材との境界面, 材令28d, W/C=0.60

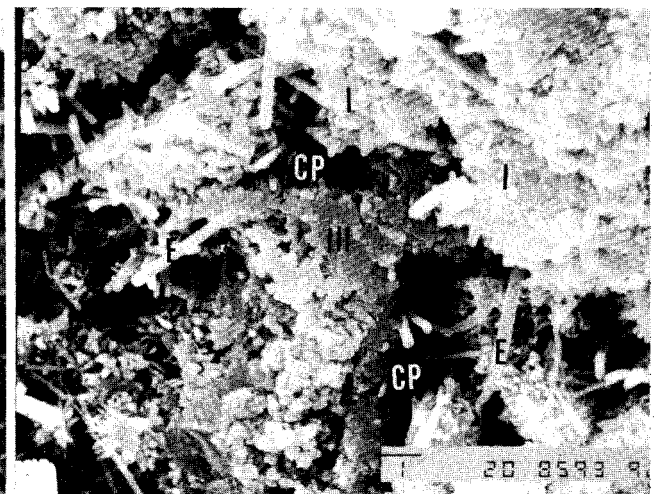
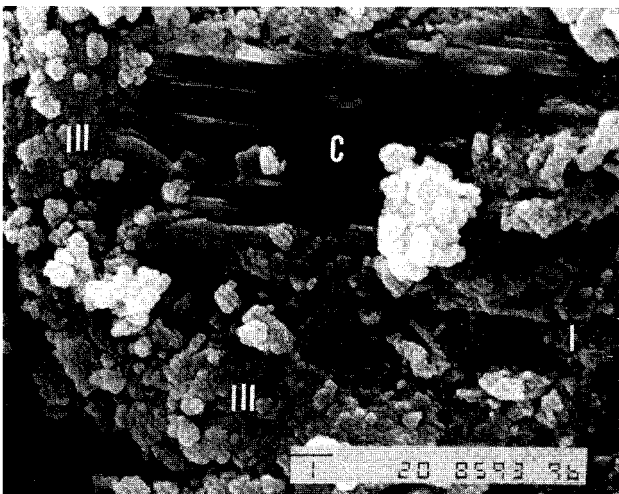
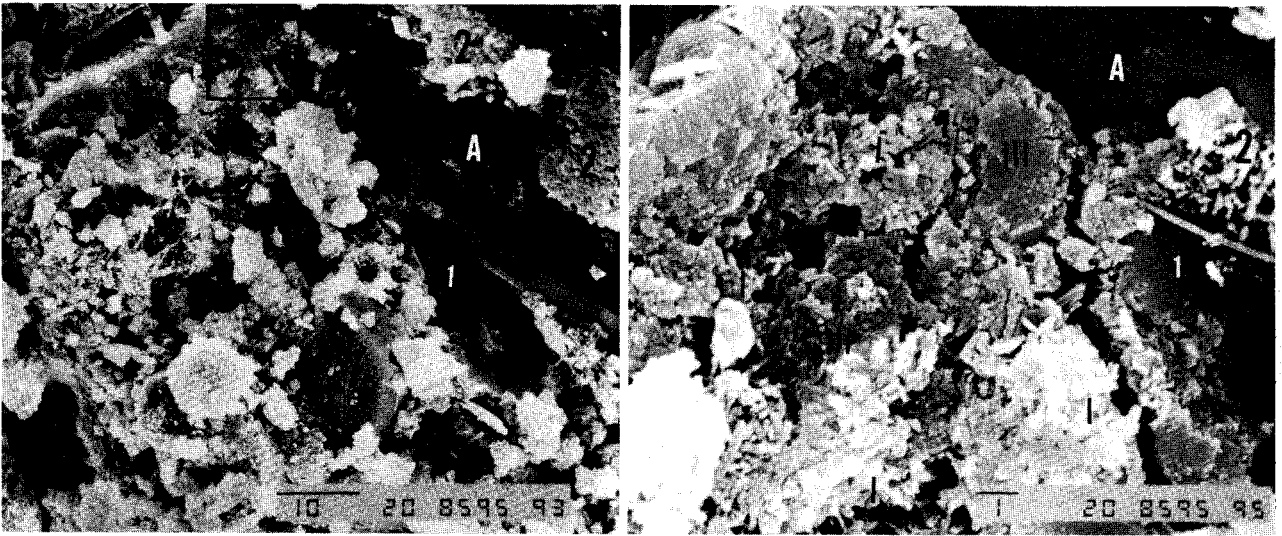


写真-4 施行後2日で開放したコンクリート硬化体の走査型電子顕微鏡写真(記号は写真-1と同じ)



材令28d, W/C=0.60

写真-5 施行後7日で開放したコンクリート硬化体の走査型電子顕微鏡写真(記号は写真-3と同じ)

との境界の組織の緻密化は、マトリックスペーストの場合より相当遅れることを示している。このような境界面の粗の組織は骨材の種類や W/C 比に依存するが、ごく一般の場合で約 $50\ \mu\text{m}$ 厚にもなるといわれている⁹⁾。骨材表面に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を主体とした水和物の上に粗の組織を有するマトリックスの水和物が析出した状態を示し、(a) は骨材表面に C-S-H を主体し、エトリングライトを含む水和物の析出状態を示している。

写真-4 にセメントペーストと骨材の境界付近の組織と骨材の場所から離れたマトリックスペーストの組織とを比較して示す。境界の組織は大きな孔径を有する毛細管空間が多く、細長く成長したエトリングライト、Type I C-S-H が多いものとなっており、ペーストマトリックスよりも粗となっている。

3. 骨材境界領域の組織変化に及ぼす要因

上述のようにセメントペースト-骨材の境界面ではマトリックスペーストの組織よりも高 W/C 比の条件が生起され、結晶性水和物が大きく成長し、粗な組織が形成される。そこで、いったん粗な骨格構造ができあがると密実化し難くなり、密実化までに時間がかかる。

写真-5 に成型後7日間型枠養生したコンクリート表面のペースト-骨材境界面を示す。成型後2日間で開放した場合(写真-4)と比較して、十分養生したコンクリートではコンクリート硬化体中最も弱い領域でも組織の密実化が進行していることが判る。

セメントペースト-骨材の境界はコンクリート中では

体積の少ない部分で、コンクリートは主として骨材とセメントペーストであると見なされている。しかし、研磨されたコンクリート面を観察すると、近接する骨材間の平均的距離は相当ばらついているものの約 $75\sim 100\ \mu\text{m}$ であるとされている⁵⁾。このことは、もし境界層が約 $50\ \mu\text{m}$ であると考えればクラックは境界を主として伝播する。これがセメントペースト-骨材の境界における物性支配説の根拠である。

コンクリートの物性を高位に維持するためには、この境界層の密実化、境界層をできるだけ薄くすることが大切である。また、施工時の水セメント比の増加を最小限度に留めること、一定量以上のセメント量を確保すること、初期養生を十分に行うことの重要性はこのこと由来する。

近年、コンクリートの耐久性の向上に対し、各材料の厳選や施工法の見直しが議論されているが、上述した事項は、従来から指摘されている施工法の基本を遵守すべきことの大切さを示唆するものである。

参考文献

- 1) 内川 浩：セメント・コンクリート，No. 407, p. 46, 1981年。
- 2) 宇智田俊一郎・小川賢治：石膏と石灰，No. 180, p. 241, 1982年。
- 3) 須藤儀一：セラミックスデータブック'81，工業製品技術協会編，p. 302, 1981年。
- 4) Grandet, J. and Ollivier, J.P.; 7th Inter. Cong. on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. III (1980) p. VII-127.
- 5) Diamond, S., Mindess, S. and Lovell, J.: Proc. Inter. Symp. on Liaisons Pastes de Ciment Materiaux Associes, Toulouse, Nov. (1982).

(1985. 1. 10・受付)

水理公式集 昭和60年版 全面改訂

委員長 室田 明 副委員長 中川 博次・堀口 孝男 幹事長 和田 明

定 価 14 000 円

会員特価 12 000 円
(送料とも)

B5活版刷 642頁

上製本・プラスチック

特製ケース入り

昭和56年10月以来、3年有余の歳月を費やして全面改訂した60年新版。水のバイブルとして定評ある大閲覧。昭和23年以来5回目の大改訂。

●主要目次●

第1編 基礎水理編 (主査 日野幹雄 ほか10名) 1. 水理の基礎 2. 開水路の水理 3. 管水路の水理 4. 浸透流 5. 渦 6. 拡散 7. 噴流 8. 密度流 9. 流体力および流力弾性振動 10. 波 11. 環境水理 12. 資料解析 13. 数値解析

第2編 水文編 (主査 日野幹雄 ほか14名) 1. 水文統計 2. 流域と流出過程 3. 流出解析 4. 水文予測 5. 水資源計画

第3編 河川編 (主査 中川博次 ほか7名) 1. 流れと観測 2. 河川の不等流 3. 局所流 4. 洪水流 5. 流砂 6. 土砂生産と流出 7. 河床変動 8. 河川構造物の水理

第4編 発電編 (主査 和田 明 ほか5名) 1. せきと越流頂 2. ゲートおよびバルブ 3. 跳水と減勢工 4. 水撃作用 5. サージタンク 6. 地震時動水圧 7. 貯水池の環境水理 8. 冷却水取放水

第5編 上下水道・水質保全編 (主査 粟谷陽一 ほか8名) 1. 地下取水とその保全 2. 送配水と下水の集水 3. 流量計およびポンプ 4. 水処理 5. 市街地雨水流出・汚濁流出 6. 汚泥の流動と脱水 7. 水域の水質環境

第6編 海岸・港湾編 (主査 堀内孝男 ほか9名) 1. 波浪 2. 波浪推算と波浪の長期統計 3. 波の変形 4. 波と構造物 5. 漂砂および海浜過程 6. 潮汐・潮流および長周期水位変動と流れ 7. 津波および高潮 8. 沿岸域における密度流現象 9. 沿岸における水質拡散

ご注文が多いため発送が一部遅れておりますことをお詫び申し上げます。お申込みには本誌2月号に挿入した申込書をご利用下さい。

