

V-25 硬化セメントペーストの微小硬度 に関する二、三の考察

函館工業高等専門学校 正員 藤 井 卓

石戸谷 幸 司

今 野 秀 一

1. まえがき

複合材料であるコンクリートのマトリックスとしての硬化セメントペーストは、コンクリートの劣化に最も大きな影響を及ぼす。硬化セメントペーストの劣化に関連する材料特性としては、圧縮、引張などの強さ、ヤング率、破壊靱性などがある。これらの機械的特性値は、一般に同一材料から作られた供試体から得られるが、その値は供試体を構成する材料のマクロな値、すなわち組織レベルの特性値である。一方、硬化セメントペーストの組織は、CSH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, エトリンガイト、モノサルフェートなどのセメント水和物粒子および空隙から構成されている。コンクリートの強さ発現あるいは劣化の基本的なメカニズムを解明するためには、硬化セメントペーストの微構造、すなわちセメント水和物の粒子レベルにおける材料特性の変化を明かにすることが不可欠である。しかし、セメント水和物粒子の大きさは数 μm ~数10 μm であり、組織の構成要素としての粒子レベルでの機械的特性値を、直接的に求めることは現在のところ不可能である。

材料の各種の強さ、ヤング率、破壊靱性などの機械的特性値に対応する物理量として硬さ(硬度)が知られている。測定装置としては微小硬度計として実用化されており、ヴィッカース硬さの場合には、ピラミッド形のダイヤモンド圧子に荷重 $P(\text{gf})$ を載荷したとき、試料に生じた圧痕の対角線長 $d(\mu\text{m})$ を測定し、微小硬度は $H_v = 1854.4P/d^2$ により求められる。圧痕の対角線長の範囲としては数10 μm から200 μm 程度である。硬化セメントペーストの硬度測定におけるマイクロヴィッカース硬度 H_v の短所は、圧痕の端部が明瞭でないため測定に時間を要し、かつ精度が低いこと、およびセメント水和物粒子の寸法に比較して、圧痕の対角線長が大きい粒子レベルの測定が困難なことなどである。このような短所を幾分改善した装置として、最近、ダイナミック超微小硬度計が開発された。この装置では圧子の押込み深さ $d(\mu\text{m})$ を自動的に検出し、標準圧子使用の場合、微小硬度は $H_d = 37.838P/d^2$ により求められる。圧痕の範囲を数10 μm 以下にすることは可能であるが、顕微鏡下で目的の部位に圧子を正確に当てることが困難である。

各種材料の硬度に関連した研究は、岩石の分野では1945年頃から、金属の分野では1951年頃から行われ、最近ではファインセラミックスの分野において盛んである。コンクリートの分野では、1966年カナダNRCのP.J.Seredaらによって試みられたのが最初と言われている¹⁾。その後 A.Grudem²⁾, V.Kadlecek³⁾等の基礎的な研究があり、J.J.Beaudoin⁴⁾はマイクロヴィッカース硬度 H_v と破壊靱性 K_c , G_c , J_c との関係を検討した。また最近ではS.Wei⁵⁾らが硬化セメントペーストの鋼繊維による補強のメカニズム解明に硬度を用いている。さらにM.Saito⁶⁾は、硬化セメントペーストと骨材の付着領域のひびわれ進展に対する抵抗に関して、マイクロヴィッカース硬度を応用している。以上のようにコンクリートの分野においても硬度に関する研究が行われてきたが、その数は極めて少ない。

本研究においては、硬化セメントペーストを対象に、ダイナミック超微小硬度計を用いて硬度 H_d を測定すると共に圧縮強さを測定し、硬度に及ぼす材令、W/Cの影響、硬度と圧縮強さとの関係を検討した。さらに、硬度の確率分布と硬化セメントペーストの構成粒子との関係についても検討した。

2. 実験方法

実験－1：セメントは普通ポルトランド、高炉B種、フライアッシュB種を用いた。non AEではW/C=45、50、56、60、70%とし、練混ぜたセメントペーストをΦ8x25mmのテフロンチューブに詰め、凝結するまでスウィングローラー（回転および上下運動45rpm）にかけ、その後20℃の水中で養生した。養生期間は1、3、7、14、28日とした。AEではW/C=56%，材令は7日とした。所定の養生後、供試体を成型し圧縮試験用はΦ8x10mm、硬度測定用はΦ8x3mmとした。

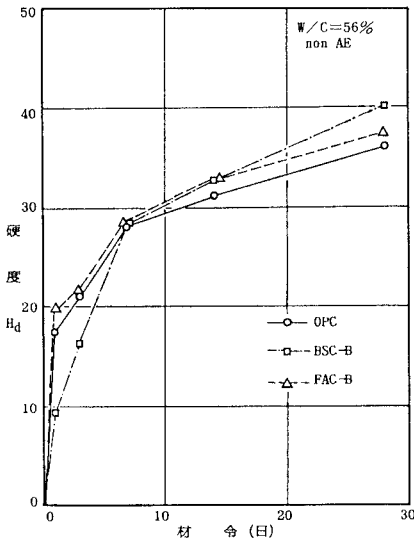
実験－2：セメントは普通ポルトランド、W/C=56%，AE，材令7日とした。供試体寸法は40x40x160mmとし、鋼製3連型枠を用いた。型詰め方法は2種類とした。一つは練り混ぜ後直ちに型詰めする場合（no remix）、もうひとつは練り混ぜ後5時間静置した後、練り返してから形詰めする場合（remixed）である。所定の養生後、供試体から作製時の上表面および中心を含む部分を、精密切断機により切り出し、5x10x25mmの試料を作製した。

実験－1，2ともに硬度測定用試料の測定面は、最終的に3000番のエメリー紙で研磨仕上げた。硬度の測定は、ダイナミック超微小硬度計（DUH-50、島津製作所）により載荷荷重P=10gfとして、また圧縮強さはデジタル式荷重測定器（Model-1131、アイコーエンジニアリング）により行った。さらに硬度測定後の試料表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、X線マイクロアナライザ（EDXA）により元素分析を行った。

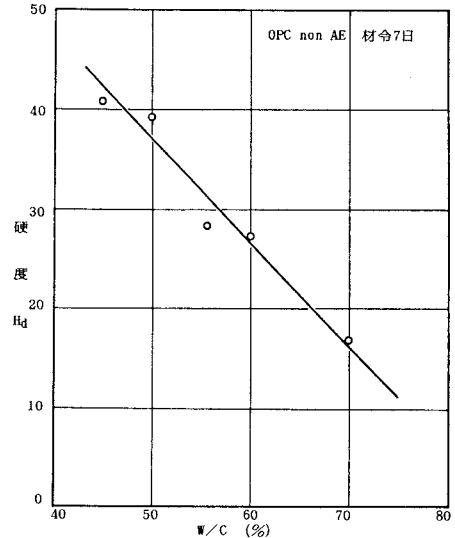
3. 実験結果および考察

（1）硬度におよぼす材令の影響

硬度の増大に及ぼす材令の影響を図－1に示す。材令3日から7日までは、硬度は急激に増大するが、その後は比較的緩やかに増大する。これは圧縮強さの発現とほぼ同様の傾向である。しかし、圧縮強さの場合は、混合セメントは普通ポルトランドに比較して、強さ発現が遅い傾向があるのに対して、硬度ではセメントの種類による相違は、圧縮強さに比較してそれ程大きくない。これは硬度が組織を構成する水和物粒子自身の特性に依存し、粒子相互の付着特性に大きく影響されないことを示唆すると考えられる。



図－1 材令～硬度関係



図－2 W/C～硬度関係

(2) 硬度に及ぼすW/Cの影響

図-2は普通ポルトランドセメントの材令7日の場合において、各種のW/Cに対する硬度を示したものである。W/Cの増加と共に硬度は、ほぼ直線的に減少している。このことは硬度が、圧縮強さと同様に個々の水和物粒子の特性はもとより組織の緻密さ、すなわち空隙率に影響されていることを示唆している。したがって、硬度の測定値は、個々の水和物粒子および空隙の寸法と圧子の圧痕との相対的大きさ、すなわち載荷荷重の大きさによって変化するものと考えられる。

(3) 硬度と圧縮強さとの関係

セメントの種類、W/C、材令の異なる測定値について、硬度～圧縮強さ関係を求めると図-3に示すとおりである。同一セメントにおいてもそれぞれ直線関係が認められるが、その差はわずかであり、全体としてほぼ直線関係が成り立つ。したがって、硬度を測定することによって圧縮強さの推定が可能であると考えられる。

(4) 断面内の硬度分布

断面内の硬度分布の一例を図-4に示す。この図は深さ2mmまでは100 μ m間隔で、それ以上では1mm間隔で測定した結果である。練り返さない場合は、硬度の平均値は大きく($H_d=38.6$) ばらつきも大きい($V=19.8\%$)のに対して、練り返した場合は、平均値は小さく($H_d=24.3$) ばらつきも小さい($V=11.0\%$)。また、全データを順序統計量として扱い、硬度と確率の関係を図-5のように処理した場合、より明確に判定できる。すなわち、確率50%に対応する硬度が平均値を与え、またほぼ直線近似可能な線の勾配が、ばらつきを示すことになる。このように硬度を測定することによって、硬度～圧縮強さ関係(図-3)から断面内の微小部分の強さの推定も可能となる。

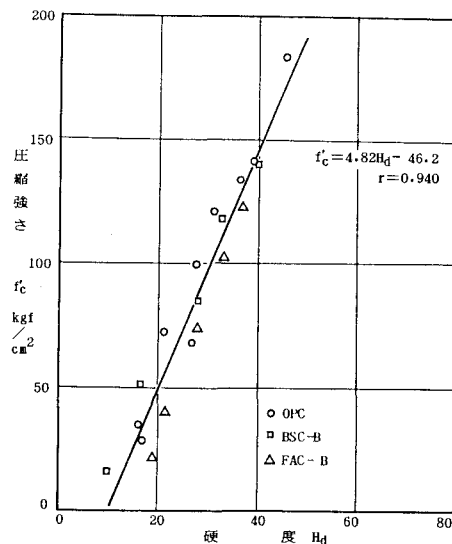


図-3 硬度～圧縮強さ関係

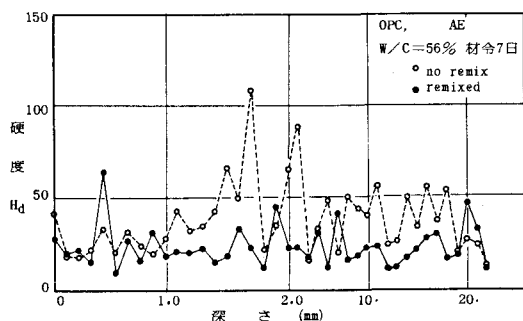


図-4 断面内の硬度分布

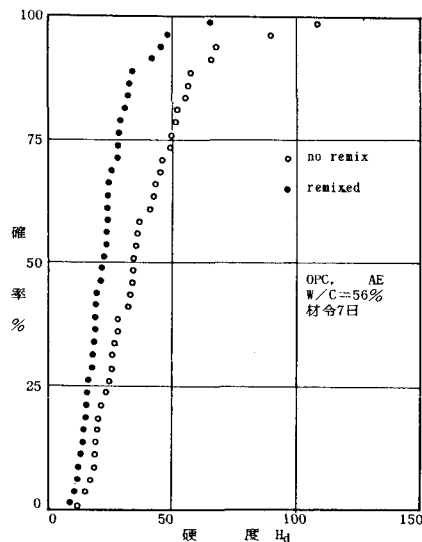


図-5 硬度～確率関係

(5) ワイブルプロットによる検討

図-4のデータをワイブル確率紙にプロットした結果を、図-6に示す。セラミックスなどの脆性材料の強さは、表面や内部に存在する欠陥により生じ、その強さは存在する欠陥の大きさに依存することから、その破壊確率は、一般にワイブル分布することが知られている⁷⁾。しかし、図-6の場合、データは一本の直線に乗らず、大略 3本の直線上にプロットされているとみなすことができる。そこで、それぞれの直線上のデータを一つのグループとし扱い、改めてそれぞれのグループのデータをワイブルプロットすると、ほぼ直線上に乗ることが確かめられた。

(6) 微構造と硬度との関係

硬化セメントペーストの代表的な微構造を、写真-1～3に示す。材令初期(写真-1)の水和物粒子(主にCSH)の寸法は数 μm である。しかし、十分に水和した場合、CSH粒子の寸法は10 μm 程度(写真-2)であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ では結晶の配位方向によって若干異なるが、粒子寸法は数 μm から数10 μm 程度(写真-3)である。一方、圧子の押し込みによって生じる圧痕の大きさは、当然のことながら荷重Pの大きさおよび試料の特性によって異なるが、本実

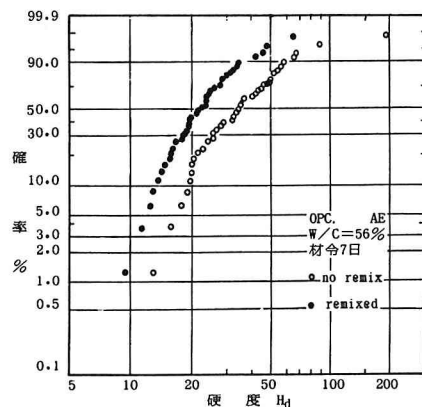


図-6 硬度のワイブルプロット

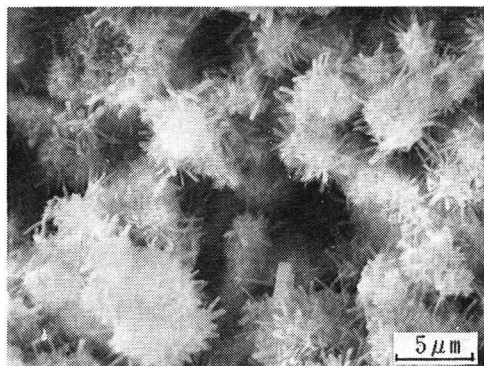


写真-1 W/C=70%、材令1日

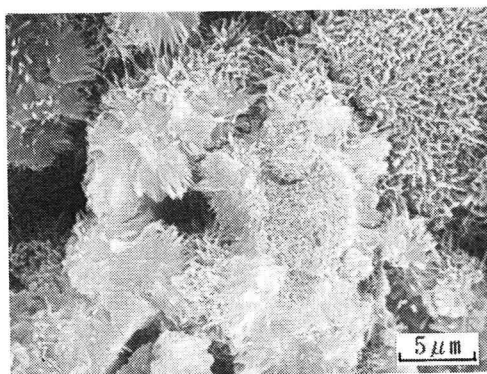


写真-2 W/C=70%、材令28日

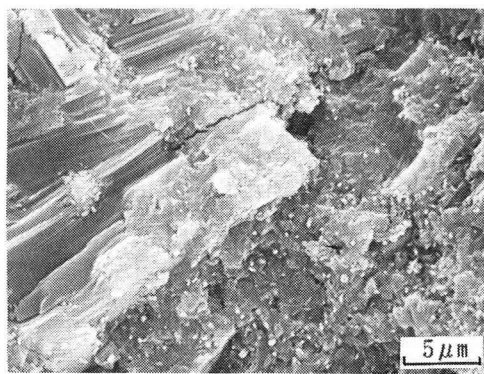


写真-3 W/C=45%、材令28日

験の硬度測定に用いた $P=10\text{gf}$ の場合(写真-4)では10 μm 前後であり、比較のため行った $P=50\text{gf}$ (写真-5)では50 μm 程度であった。したがって、 $P=10\text{gf}$ では水和物粒子の寸法と圧痕の寸法がほぼ一致していることがわかる。

図-7は写真-4に示した圧痕の中央部約 $7\times 5\mu\text{m}$ 範囲の元素分析結果である。この部分では他に比較してCa, Siが減少し、Mg, Fe, Alが増大しており、さらにCa/Si比も大きくなっている。なお、この部分の硬度は $H_d=75.0$ であり、この付近の他の硬度に比べて著しく大きい値となっている。したがって、硬度測

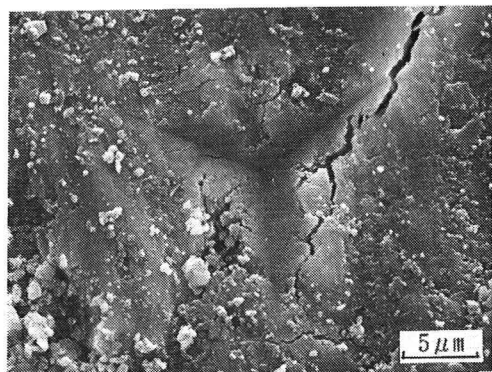


写真-4 P=10gfの場合の圧痕の一例
($d=2.3\mu\text{m}$, $H_d=75.0$)

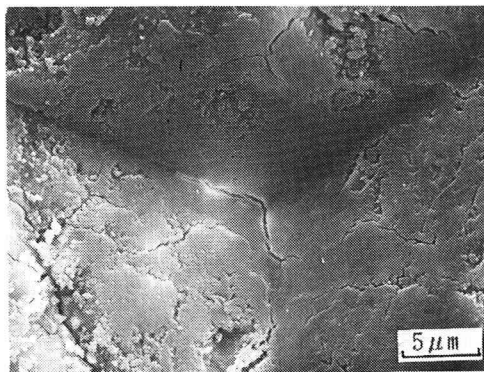


写真-5 P=50gfの場合の圧痕の一例
($d=10.6\mu\text{m}$, $H_d=17.0$)

定点の元素組成が何等かの形で、硬度に影響しているものと考えられる。

以上のように微小硬度の測定値が、硬化セメントペーストを構成するCSH, Ca(OH)_2 その他の水和物粒子、未水和セメント核および空隙などの個々の粒子等の特性に大きく依存していることを示唆するものと考えられる。したがって、ワイブルプロット(図-6)における各グループに対応する硬化セメントペーストの構成要素が明かになれば、各粒子の強さをより定量的に求めることが可能となる。

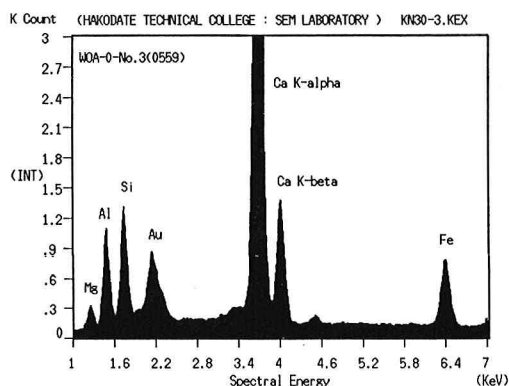


図-7 圧痕部のEDXスペクトル

4. むすび

コンクリートの強度発現あるいは劣化の基本的なメカニズムを解明することを最終目標に、硬化セメントペーストを構成する個々の水和物粒子の強さを、硬度を測定することにより推定することの可能性について検討した。この結果、水和物粒子を特定する手法の開発が必要ではあるが、組織を構成する粒子を幾つかのグループに分けて強さを推定することの可能性を示唆する結果を得た。本研究のまとめとして、以下のことが言える。

- (1) 硬度と圧縮強さの間には直線関係が認められ、硬度から圧縮強さを推定できる。
- (2) 硬度測定において荷重の大きさを適当に選択することにより、硬化セメントペーストの組織を構成する水和物粒子の圧縮強さを推定できる。
- (3) 以上の結果から硬化セメントペーストの強さ発現あるいは劣化のメカニズムを、粒子レベルで把握できる可能性のあることがわかった。

参 考 文 献

- 1) Sereda, P.J.: Significance of Microhardness of Porous Inorganic Materials, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.2, No.6, pp.717-729, 1972
- 2) Grudemo, A.: Strength-Structure Relationships of Cement Paste Materials, Part 2, CBI Research, No.8, pp.68-84, 1979

- 3) Kadleček,V. und Dohnálek,J.:Mikrohärteprüfung von Beton, BETON, Heft 5-6, 32 Jahrgang, S.189-192,229-232, 1982
- 4) Beaudoin,J.J.:Microhardness-Fracture Studies:High Alumina Cement Systems, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.12, No.3, pp.289-299, 1982
- 5) Wei,S.,Mandel,J.A. and Said,S.:Study of the Interface Strength in Steel Fiber-Reinforced Cement-based Composites, Journal of ACI, Proceedings Vol.83, No.4, pp.597-605, 1986
- 6) Saito,M. and Kawamura,M.:Resistance of the Cement-Aggregate Inter-facial Zone to the Propagation of Cracks, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.16, No.5, pp.653-661, 1986
- 7) 奥田博、伊藤正治：セラミックスの信頼性とその評価、材料、Vol.32, No.358, pp.119-125, 1983