

カルシウムアルミネート水和物の微視的観察

広島大学 正会員 田澤 榮一 広島大学 学生員 ○ 原田 正也
 広島大学 正会員 河合 研至 和 歌 山 県 上山 孝誠

1. まえがき

セメントの水和反応過程や水和に伴う凝集構造の発達過程などについては、微視的観察に基づく情報が十分に提供されているとは言えない。初期水和反応過程において生ずる現象は、現在多用されている化学混和剤の作用機構とも関連し、工学的に特に重要である。そこで本研究では、セメント鉱物の中でも初期水和反応性の高いカルシウムアルミネート化合物（以下C-A系化合物）に着目し、光学顕微鏡を用いてその構造変化並びに水和結晶発達過程の微視的観察を行った。

2. 実験概要

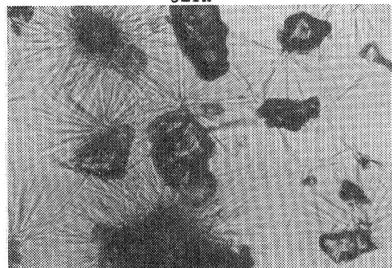
同一鉱物であっても水和反応による反応生成物は溶液の組成によって異なる。そこで鉱物を混練する溶液の組成を変化させ、反応生成物の形態並びに水和結晶の発達過程を光学顕微鏡を用いて一定時間間隔ごとに観察し、写真撮影を行った。C-A系化合物は主に、 C_3A 、 C_4AF を使用し、混練水は二水石膏、半水石膏、無水石膏、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウムを単独あるいは適宜組み合わせで所定の濃度の溶液として用いた。光学顕微鏡には、接眼レンズに10倍、対物レンズに40倍のものを使用し、対物レンズには水中浸漬可能な水浸レンズを使用した。写真撮影に当たっては、像の状態により反射光と透過光を適宜使い分けた。また、光学顕微鏡により顕著な反応が見られた組み合わせについて、加速電圧を10~15kV、倍率を400、1000、1500倍とした走査型電子顕微鏡により像観察を行い、光学顕微鏡における像観察との比較・検討を行った。

3. 観察結果及び考察

写真-1に C_4AF と無水石膏の反応系内におけるモル比を1:3に調整した時の光学顕微鏡による観察像の経時変化の一例を示す。注水後30分で極めて長いエトリンガイトの生成が見られた。その後も時間の経過と共に、エトリンガイトが長さ方向に成長し、液相が充填されていくのが認められた。また、注水後30分以後の写真から、全くエトリンガイトの生成の見られない粒子や、同一粒子表面においてもエトリンガイトの生成している部分と、生成していない部分が存在するのが認められた。これは、注水直後の極短時間に粒子表面を膜状の水和生成物が覆い、それがエトリンガイトの生成を妨げたためと考えられる。しかしながら、それがどのような水和生成物なのかは、今回の実験では明らかにできなかった。写真-2に同一反応系内（ C_4AF : 9mg+二水石膏: 0.5g/ℓ+ 0.02N NaOH: 0.8ml/100cc）における注水後2時間経過したものの観察像を示す。（a）ではエトリンガイトが見られ、（b）では六角板状のカルシウムアルミネート水和物が見られた。このように、観察点の相違により水和生成物が異なっており、同一反応系内において同じ水和反応が起こっていないことが確認された。写真-3は走査型電子顕微鏡により像観察したものである。電子顕微鏡による像観察は観察時に試料を真空中におくため、水和生成物が形態変化を生じ、さらに各時間における像の観察をするためには、それぞれ試料を用意せねばならず、水和に伴う形態変化を追ってゆく観察には不向きであると言える。



5min



30min



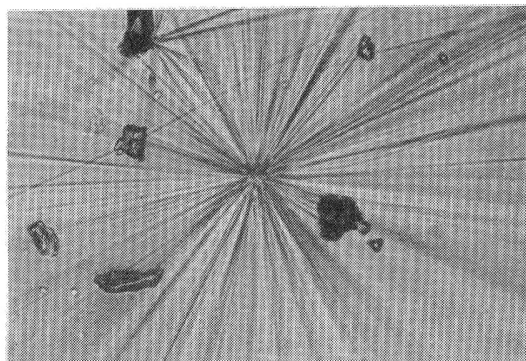
60min



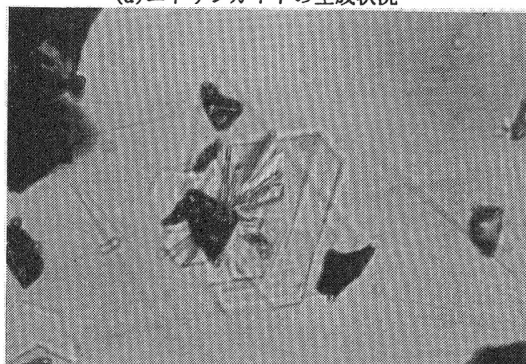
120min

20μm

写真-1 $C_4AF:CaSO_4=1:3$ の光学顕微鏡による像観察の経時変化



(a)エトリンガイトの生成状況



(b)六角板状のC-A系水和物

20μm

写真-2 $C_4AF+CaSO_4 \cdot 2H_2O(0.5g/\ell)+0.02N NaOH(0.8\text{ml}/100\text{cc})$ を使用した場合の注水後4時間後の状況

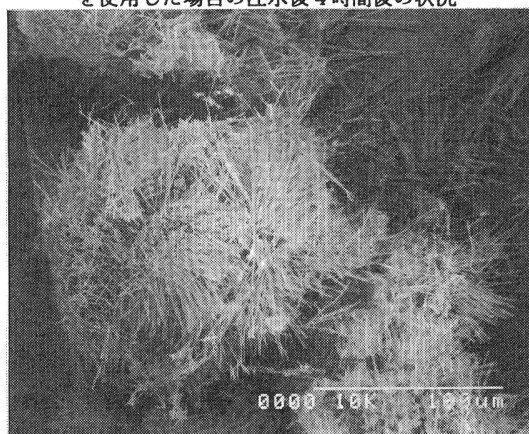


写真-3 $C_3A:CaSO_4 \cdot 2H_2O=1:1$ の走査型電子顕微鏡による像観察

4. まとめ

- (1) 水浸レンズを使用した光学顕微鏡を用いることで、C-A系化合物の水和に伴う形態変化の観察は、十分可能である。
- (2) C-A系化合物の水和に伴う形態変化及び水和生成物は混練水の影響による所が大きい。
- (3) 同一反応系内において水和反応は一樣でなく、場所により水和生成物が違う。
- (4) 走査型電子顕微鏡は、水和に伴う形態変化の像観察には不向きである。