

光学顕微鏡を用いたC₃Aの初期水和形態観察

広島大学工学部 正会員 ○河合 研至
 鹿 島 建 設 原 田 正也
 大 阪 市 宮 崎 博明

1. はじめに

セメントの初期水和における凝集構造発達過程はセメントの硬化過程と密接に関連するのみならず、化学混和剤などのセメント鉱物に対する吸着特性ならびにセメント鉱物の形態変化に伴う吸着特性の変化が初期流動性に及ぼす影響とも関連し、極めて重要な問題である。そこで本研究では、セメントの初期水和反応を支配するカルシウムアルミネート化合物としてC₃Aを使用し、C₃Aの水和に伴う凝集構造発達過程ならびに水和結晶の発達過程を光学顕微鏡観察より明らかとし、併せて水和生成物の分析を行いカルシウムアルミネート化合物の水和反応を把握した。

2. 実験方法

カルシウムアルミネート化合物としてC₃Aを用い、混練水として濃度の異なる二水石膏溶液、0.0653 mol/l NaOH+0.0470 mol/l KOH+0.0018 mol/l Ca(OH)₂溶液（アルカリ混合溶液：コンクリート細孔溶液を模したもの）、化学混和剤を添加した溶液、化学混和剤添加+二水石膏溶液、脱イオン水を使用し、混練水の相違によるC₃Aの水和に伴う形態変化について観察を行った。観察には水中浸漬可能な対物レンズを装備した光学顕微鏡を使用し、接眼レンズ10倍、対物レンズ40倍とした。光学顕微鏡にはCCDカメラを介してビデオとモニターを接続し、水和反応の経時変化を追いやすくした。併せて、C₃Aを光学顕微鏡観察に用いた二水石膏溶液で水和させ、得られた試料を粉末X線回折、示差熱重量分析、走査型電子顕微鏡、X線マイクロアナライザーにより分析ならびに観察を行い、C₃Aの水和反応を分析、把握した。また、普通ポルトランドセメント、ジェットセメント、アルミナセメントの水和について観察を行い、純粹合成されたC₃Aの水和と比較した。

3. 実験結果及び考察

代表的な観察結果ならびに考察を以下に示す。

C₃A 10mgをアルカリ混合溶液に浸漬したときの形態変化を写真-1に示す。接水後1時間頃から、C₃A粒子表面に板状の結晶が生成し、結晶の成長とともにC₃A粒子は縮小した。液相中では接水後1時間頃に板状の結晶が生成し成長を続けたが、10時間頃に突然揺らぎながら消失し始め、全ての結晶が消失した。併せてC₃A粒子上の板状の結晶が粒状の結晶に変化した。その後は観察終了時まで変化は見られなかった。また、接水後2時間を経過した頃に微粒子が浮遊し、写真左側に位置するC₃A粒子表面に生成した水和物の先端に付着した。そして付着した微粒子が核となり粒状の水和物が生成し

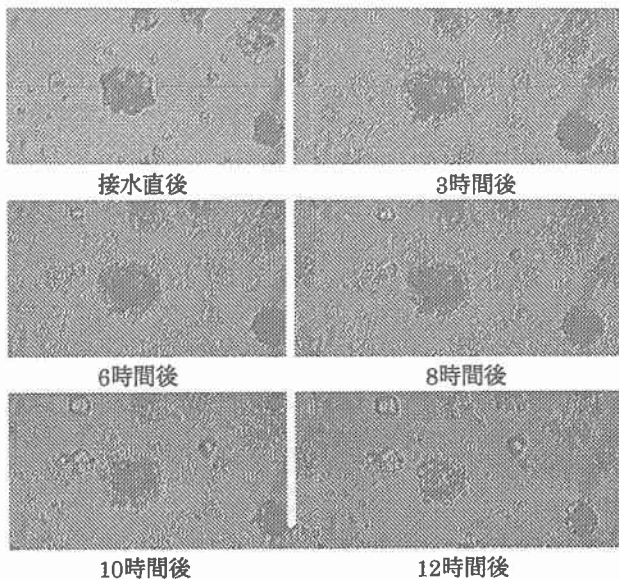


写真-1 アルカリ混合溶液に浸漬したC₃A

た。生成した水和物の成長とともに元の C_3A 粒子は縮小し始め、やがて消失した。この観察で見られた板状の結晶は C_4AH_{19} や C_2AH_8 、粒状の結晶は C_3AH_6 と思われる。 C_4AH_{19} や C_2AH_8 は安定相でないため容易に C_3AH_6 に変化する。したがって消失した板状の結晶が粒状の結晶に変化したものと思われる。また早い時間に液相中で核生成が起こり C_3AH_6 の結晶が生成していることが認められた。

C_3A 10mgを0.5g/l 二水石膏溶液に浸漬したときの形態変化を写真-2に示す。 C_3A を二水石膏溶液に浸漬したとき、まずエトリンガイトが生成する。その生成は二水石膏の濃度に依存し一般に濃度が薄いほど微細なエトリンガイトが生成し、 C_3A 粒子表面で局所的に行われるようになる。また、エトリンガイトの生成しない C_3A 粒子表面では、反応が全く生じていないのではなく、エトリンガイト以外のカルシウムアルミネート化合物が C_3A 粒子表面を覆い、エトリンガイトの生成を阻害しているものと思われる。すなわち、接水時に C_3A 粒子に接したイオン種によってその表面の局所的な生成物が決定されると思われる。

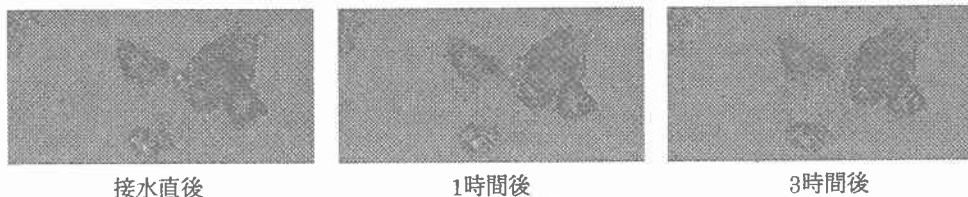


写真-2 0.5g/l 二水石膏溶液に浸漬した C_3A

Na_2O を2.5%固溶した C_3A 10mgを1.5g/l 二水石膏溶液に浸漬したときの形態変化を写真-3に示す。接水後30分頃から C_3A 粒子左側部分の液相中で板状の結晶が急激に発達し、空間を満たした。一方右側の液相中では、極めて微細な針状の結晶が生成したが観察終了時まで余り成長はみせなかった。これは、反応系内において各種のイオン濃度分布に不均一が生じているためではないかと思われる。

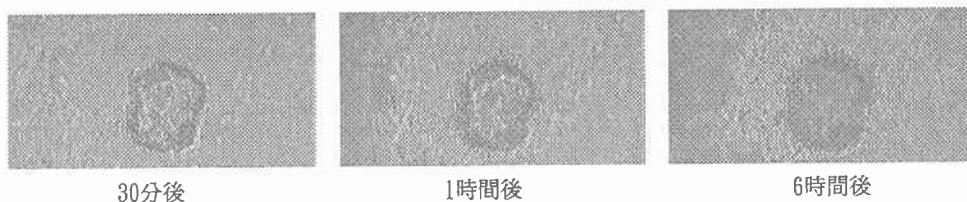


写真-3 1.5g/l 二水石膏溶液に浸漬した $C_3A(Na_2O$ 2.5%固溶体)

次に粉末X線回折、示差熱重量分析、走査型電子顕微鏡、X線マイクロアナライザーによる水和生成物の分析及び観察結果であるが、 C_3A の水和反応は画一的なものではないため、光学顕微鏡による観察結果との食い違いもみられ、観察において見られた水和生成物を完全に把握することはできなかった。

4. 結論

本研究の観察及び実験結果より以下の結論が得られた。

- (1) C_3A の水和にともなう形態変化の観察は、光学顕微鏡に水中浸漬可能な水浸レンズを装備することにより可能となり、併せてCCDカメラを介し、ビデオ録画を行うことによって C_3A の水和に伴う経時変化をより細やかに追うことが可能となる。
- (2) C_3A の水和にともなう形態変化及び水和生成物は、混練水の組成の影響によるところが大きく、水和物の生成には、①固相内で生成 ②固相から液相中に向かって生成 ③液相中で生成 の3通りがある。
- (3) 反応系におけるイオン濃度には局所的な片寄りがみられ、イオン濃度により局所的な水和反応、核生成、及び結晶の成長が支配される。