

コンクリートと複合 (I)

—複合系としてのコンクリート—

Concrete as a Composite System

小林 一 輔*

Kazusuke KOBAYASHI

人間のつくった材料の中で最も古く、且つ普及している材料の1つであるコンクリートが、実は最も variable で、最も複雑な挙動を示す多相材料であることが知られている。本文では複合系としてのコンクリートについてその複合構成を明らかにするとともに、複合機構の解明に関するいくつかのアプローチについて解説し、さらにコンクリートに対して複合強化の手法を適用し、成果をあげた典型的なケースについて述べることにする。

1. はしがき

骨材を石灰と火山灰との混合物で固めたものもコンクリートに含めるならば、コンクリートの歴史は遠くローマ時代に遡るが、英国の Joseph Aspdin によってポルトランドセメントが発明され、近代的なコンクリートが出現してからもすでに約 150 年を経過している。この間に、コンクリートは木材や石材と着実におき代り、現在では鉄鋼材料とともに最も一般的な構造材料となっている。しかし、その性質と挙動に関しては、ごく最近までいくつかの性質が現象学的に把握され、若干の物理常数が明らかになったに過ぎず、このことはコンクリートに関する研究が純然たる経験工学的アプローチを出なかつたことを示している。

コンクリート工学の研究者がコンクリートの内部構造に注目するようになったのはこの 20 年来のことであって、この結果、人間の作った材料の中で最も古く、且つ最も普及しているコンクリートが、最も variable で、最も複雑な多相材料であることが明確になって来たのである。

一方、このような動きと並行してコンクリートの性能改善に対する努力もたえず続けられ、最近では所謂複合強化の手法を適用することにより、コンクリートの性質を飛躍的に向上させる試みも活発に進められている。

本文ではまずセメント系コンクリートの複合構造を明らかにし、次にコンクリート系複合材料の全容とこれらの複合構成について述べたものである。なお、次回にはコンクリートの複合機構について解説する予定である。

2. セメント系コンクリートにおける複合構成

2.1 概要

コンクリートは一般的には非活性の骨材をセメントペ

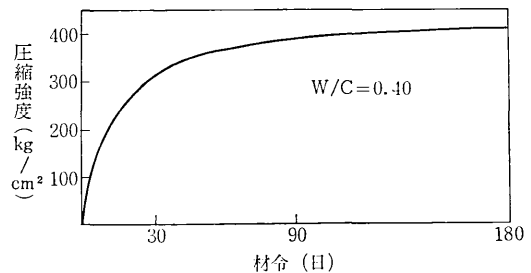


図1 コンクリートの圧縮強度における時間依存性

ーストによって固めてつくった脆性材料であるが、比較的低い応力下では粘弾性的な挙動を示し、極めて高い応力下では見掛け上の塑性挙動を示す。極めて複雑な性質をもつ材料である。

コンクリートはさらに、その硬化がセメントの水和反応に依存するために、以下に示すように他の工業材料にはみられない特性を有している。

- 1) 完全に硬化するまでに長期間を要するために、その力学的諸性質は少なくとも成形後1ヶ月間は顕著な時間依存性を示す (図1参照)。
- 2) 主として成形面での要請により、水和に必要な理論上の結合水量をはるかに上廻る水量を用いるために非常に複雑で多様な構造の空隙を内蔵する多孔材料となっている。
- 3) 成形時における water gain に基づく、巨視的異方性を示す。
- 4) セメントペーストの濃度を変えることにより、極めて広範囲に任意の強度のものを設計することが可能である。

以上により、セメントコンクリートの特性を理解するためにはまずセメントの水和反応とその生成物の挙動について述べておくことが必要である。

2.2 セメントの水和反応とコンクリートの硬化

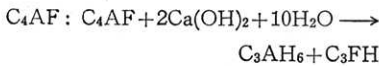
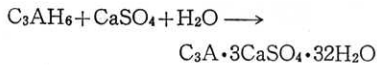
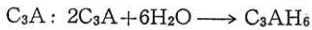
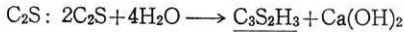
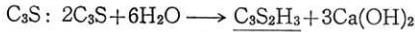
ポルトランドセメントを構成している主要な化合物は

* 東京大学生産技術研究所 第5部

次の4種(注1)であって、水和の際にはさらに石膏が関与する。



セメントに水を加えて混合すると、セメント粒子は水中に分散して次のような水和反応がほぼ並列的に進行し、それぞれ水和物を生成する。



C_3S と C_2S はセメント化合物中の 70~80% を占めている。これらは水和の過程で若干組成の異なる水和物を形成するが、最終的には上記のように $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ で代表されるカルシウムシリケートゲル(所謂 Tobermorite)を生成する。これは微細な結晶の集合体から成るコロイド状の粒子であって、その形状は3~4分子層の厚み(30~40 Å)をもち、(0.3~0.4 μ)×(1~5 μ)程度の拡がりのシート状である。これが顕微鏡下では写真1に示すように、針状、繊維状、薄片状をなしている。

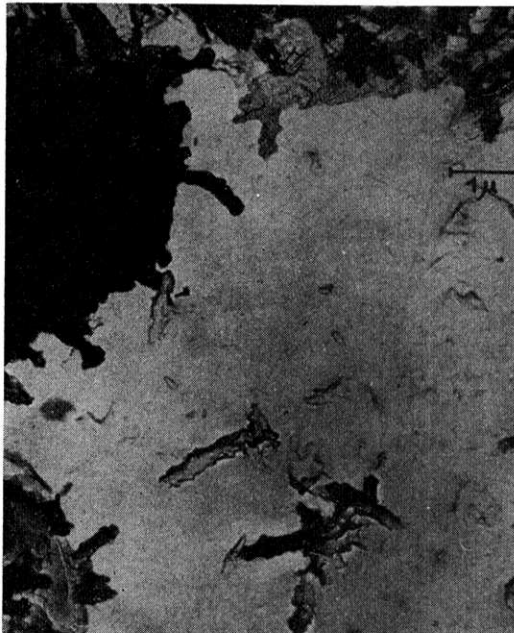


写真1 水と反応して1時間後のセメント粒子(×10,000)

(注1) この4成分の比率がセメントの硬化速度、収縮、発熱、化学抵抗性などを左右する。例えば早強性のセメントは C_3S に比べて C_2S の配合比率が高い。

このゲルは次に述べるようにセメントの硬化に極めて重要な役割を果す。すなわち、セメントに水を加えると前述のように水和反応が開始され、先ず液相は石膏や水酸化カルシウムについて直ちに飽和または過飽和に達し、数分後にはセメント粒子の表層に水和物を生成する。数時間後にはセメント粒子のコーティングが相互に接着し、水和によって生じたゲルが連続した状態となり(図2)、“こわばり”を生ずる。さらに時間が経過するとゲルの生成が増大して、セメント粒子間の水で満たされた空隙はゲルによって次第に密に充填される。すなわち、ゲルが大きい表面エネルギーで互いに凝集し、交錯して緻密な網状構造ができ、強度が発現してゆくものと考えられる。このように、ポルトランドセメントの凝結硬化は、カルシウムシリケートゲルの生成によってもたらされる。

2.3 セメント系コンクリートにおける複合構成

さて、以上のようにして水和が進行した場合、次第に未水和のセメントと毛管空隙が減少し、ゲルと水酸化カルシウムが増大するが、セメントの全部が水和するためには理想的な条件で養生を行なった場合でも10年は要するであろうと言われている(注2)。

しかも、セメントペーストの濃度が或る一定値以上の場合には、系としての水和が終了したのちも未水和のセメント粒子が残されているのである(図3)。従って、硬化コンクリートは一般にそのセメント硬化体中に、固体成分としてカルシウムシリケートゲル、水酸化カルシウムゲルなどの結晶の他に未水和セメント粒子を含んでいるものと考えてよい。セメント硬化体中にはさらに空隙部分として、セメント粒子間の毛管空隙、ゲル粒子間のゲル空隙およびその他の空隙(例えば硬化収縮による空隙、成形時の water gain によって骨材下面に生じた空隙、混合や成形の過程で混入した気泡など)が存在する。

図4はコンクリートの複合構成を示したものであるが、この図より、硬化したコンクリートは厳密には少なくとも7成分から構成される多相材料であるとみなされる。但しこれらの各成分は、粒子径が40 mmもある極めてマクロな成分から、たかだか100 Åオーダーのミクロな成分に至るまで、それぞれのデメンションを異にする。従って、図5に示すように、コンクリートを相対的に均一系とみなされるマトリックス中に粗粒を埋込んだ2相系の多重構造と考えれば、第1近似的には2相材料として取扱うことが可能となる。

3. コンクリート系複合材料とその複合特性

3.1 概要

(注2) 20 μ以下の比較的小さい粒子はその反応が早い、これより大きい粒子は極めて遅い。一般に水和の速度は1週間以内では全体の1/4程度、1カ月で1/2程度進む。

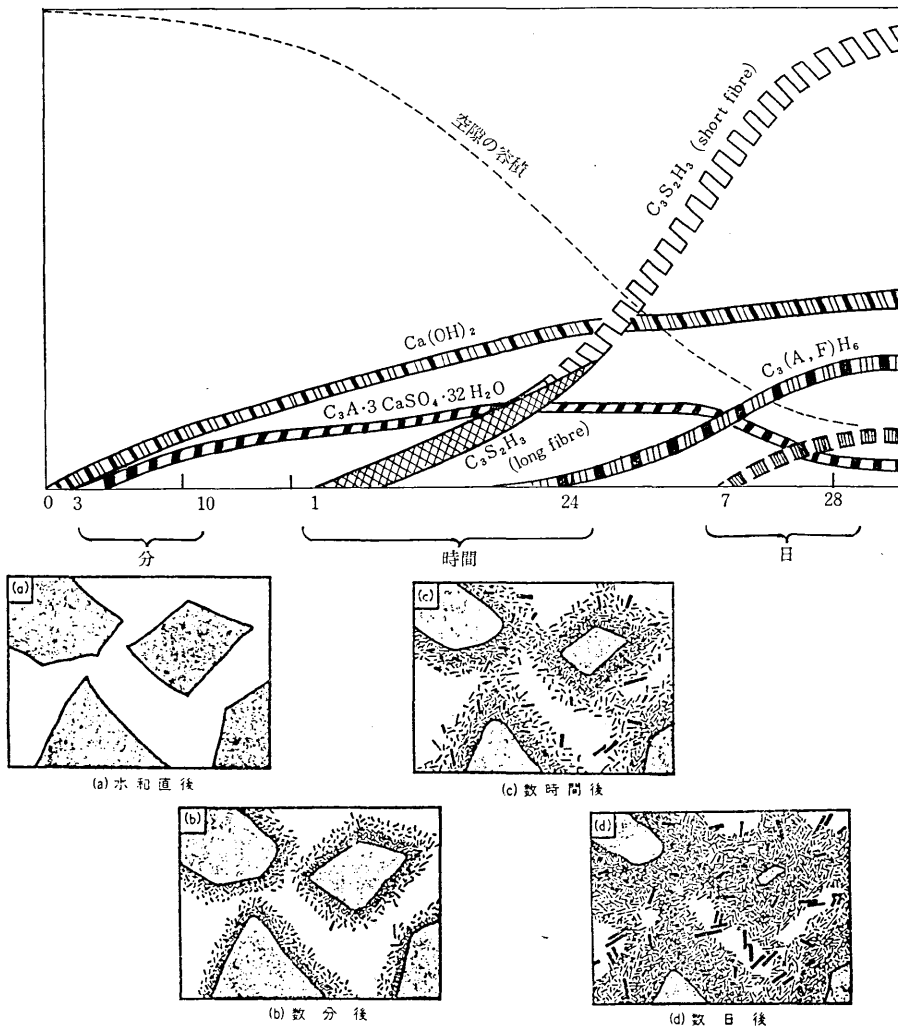


図 2 水和物の生成とセメントの硬化過程

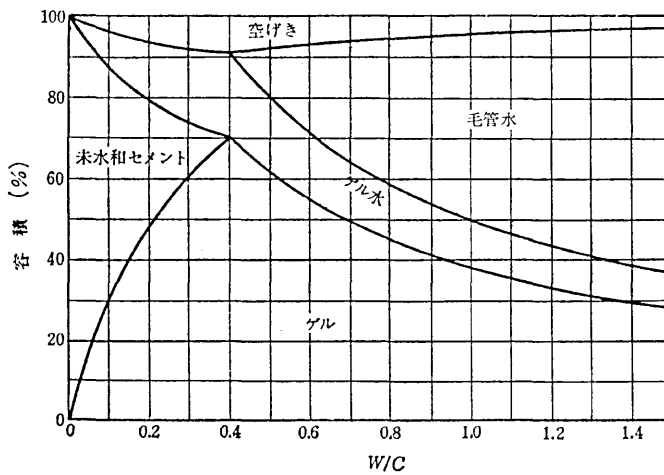


図 3 セメントペーストの濃度 (水セメント比) とセメント硬化体中の各成分の容積比 (水和度 100%)

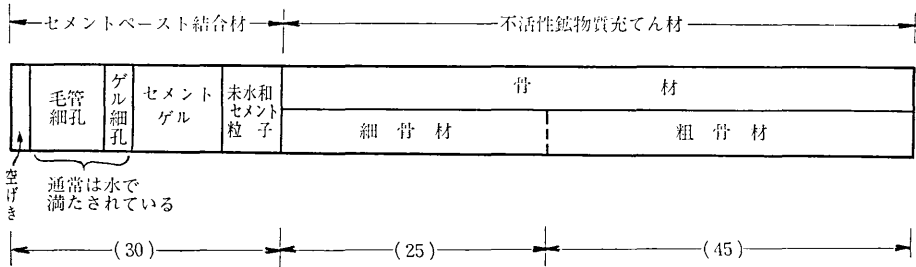


図 4 硬化コンクリートの組成

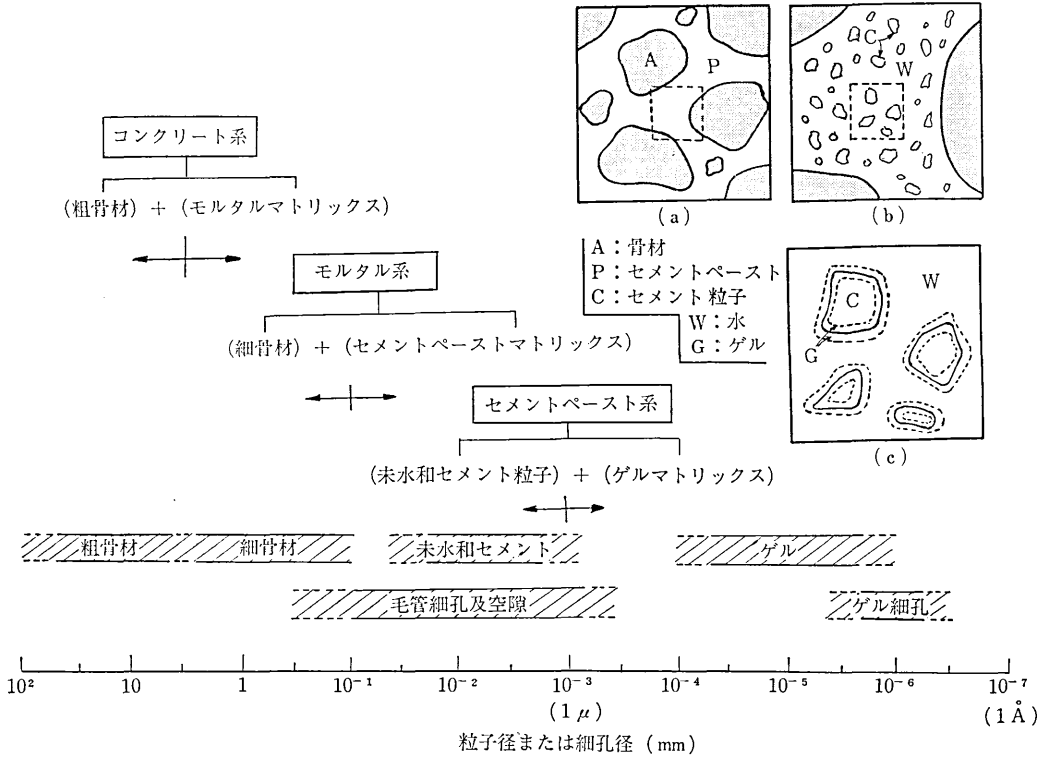


図 5 コンクリートにおける複合構成

セメント系コンクリートには元来、次にかかげるような欠点がある。

- 1) 引張強度が小さく、種々の原因によってひびわれが生じやすい。
- 2) 硬化に時間を要し、その間の養生に手間がかかる(水分の供給と最適温度の維持)。
- 3) 硬化初期に大きい乾燥収縮を示す(ひびわれの原因となる)。
- 4) 断面の大きい構造物では水和熱による温度上昇が著しい(温度応力によるひびわれの原因となる)。
- 5) 各種の酸ならびに塩類により侵食される。
- 6) 吸湿、吸水性がある。また、非透水性とするためには配合ならびに施工に特別の考慮を要する。

以上の欠点のうち、2), 3), 4) に関しては結合材であるセメントの組成または添加材を検討することにより改

善することが可能であるが、5) と 6) に関しては高分子系の結合材を使用しない限り大幅な改善は期待できない。さらに 1) について結合材と骨材のみの系による改善は不可能に近く、繊維系材料などの複合化が必要となる。

一方、近年になって高速道路、海峡横断橋、海底トンネル、などの交通施設の整備、原子力発電所や海底貯油タンクなどのエネルギー関連施設の建設などが活発に進められているが、これにともなってコンクリートに要求される性能も次第に高度化し、かつ多様化しつつある。

そのうちの数例をあげれば下記の通りである。

- 1) 構造成コンクリートの軽量化
- 2) 放射線の遮へい性
- 3) 耐摩耗性、耐水性、耐久性および耐疲労性のすぐれた舗装材の開発

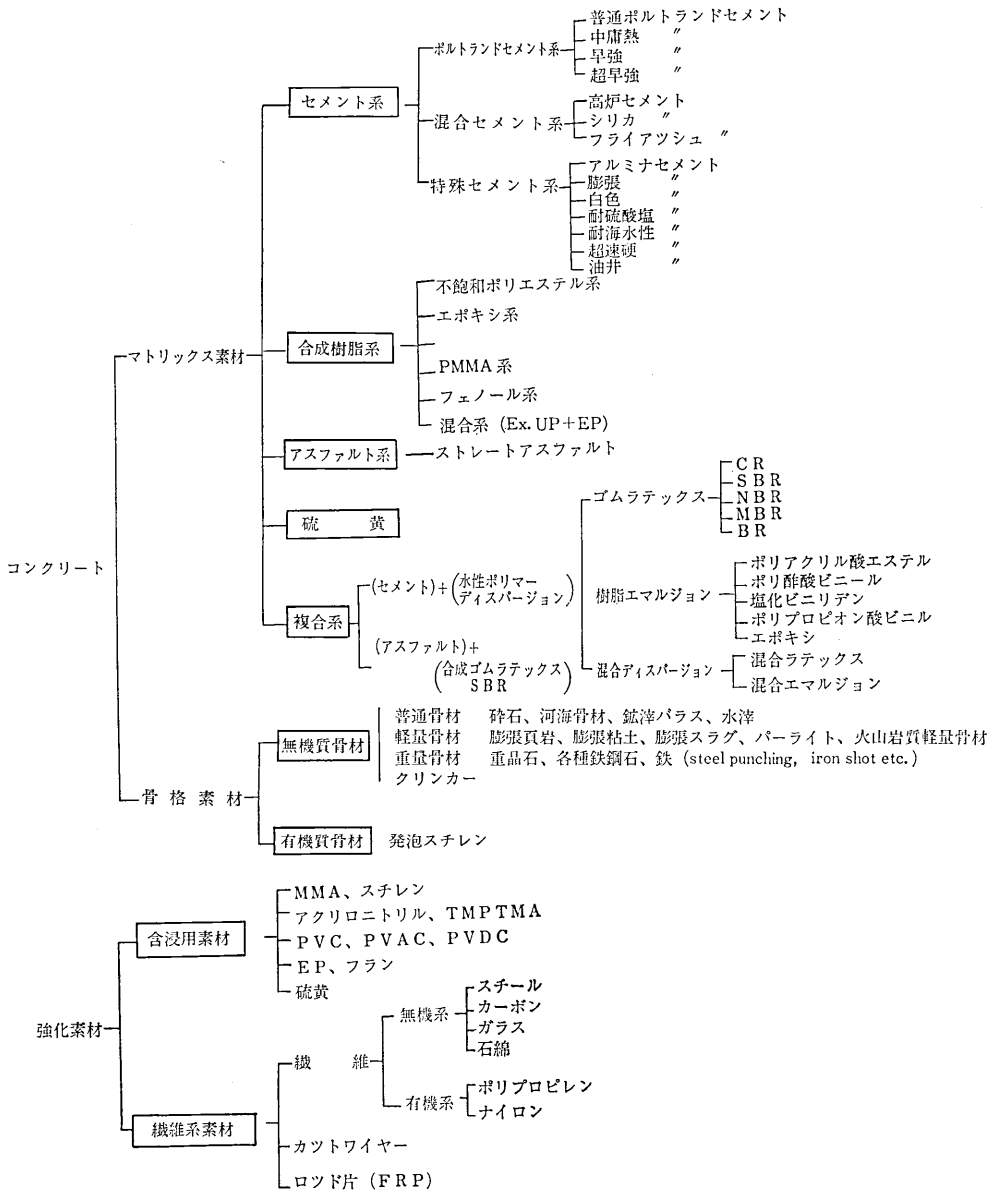


図 6 コンクリート系複合材料

4) 早期における高強度の発現

以上のうち、1) と 2) については主として骨材の性質に大きく依存するので、特殊な骨材の使用が必要であり、3) と 4) については高分子系の結合材、セメント系結合材と高分子系結合材の複合系もしくはセメント系結合材と繊維材料との複合系などを用いたコンクリートを考える必要がある。

すなわち、コンクリートに要求される性能が多様化し且つ高度化するにつれて、これらの性能を満足させるためには必然的に合成高分子材料、鉄鋼、ガラスなどとの複合化を図らざるを得なくなっている。現在、この種の複合化されたコンクリートの種類は非常に多く、これを総称してここではコンクリート系複合材料と呼ぶことに

する。

3.2 コンクリート系複合材料の種類

図 6 はコンクリート系複合材料を、マトリックス素材、骨格素材および補強素材に分けて分類したものである。

a. マトリックス素材について

セメント系のうち、ポルトランドセメント系のもはその主要な組成化合物である C_3S , C_2S , C_3A および C_4AF 相互間の比率と粉末度を変えることにより、早強型または低発熱型のセメントを得ている。混合セメント系のもは高炉水滓、フライアッシュなどの産業副産物または、けい酸白土などのシリカ質天然材をポルトランドセメントの混和材として 10~70% 程度おきかえたも

のであって、一般にこの種のものは水和熱の発生が少なく、しかもこれらの混和材成分がポルトランドセメント中の遊離石灰を固定する作用があるので、水密性、耐海水性などがすぐれている。以上の7種のセメントはすべて、JISにその品質が規定されている。

特殊セメント系のうち、アルミナセメントはボーキサイトと石灰石を原料としてつくられたもので、耐火性がすぐれているためこれまで耐火物の製作に用いられて来たが、極めて短時間に高強度を発揮する特性があるので、最近では滑走路や道路などの応急工事に用いられている。膨張セメントは、ボーキサイト、石灰石および石膏を原料としてつくったカルシウムサルホアルミネートクリンカーを、ポルトランドセメントに混和したもので、水和により32分子の結晶水をもつ複塩($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)を生成して膨張し、その後の乾燥収縮を補償してひびわれを防止する(図7)。膨張を鋼材などで機械的に拘束すると、ケミカルプレストレスの導入が可能であり、すでにヒューム管などに実用化されている。白色セメントは、ポルトランドセメント中の Fe_2O_3 を極端に減ずることにより、灰緑色を白色とした装飾用セメントである。耐硫酸塩セメントはポルトラン

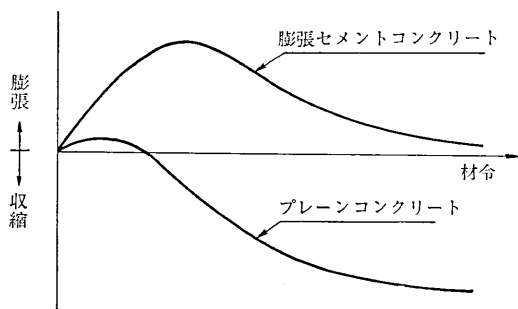


図7 乾燥によるコンクリートの長さ変化特性

ドセメント中の C_3A 量を極端に減じ、 C_4AF 量を多くすることにより、硫酸塩による化学侵食に対して抵抗性を与えたものである。耐海水性セメントは海水中の塩類による化学侵食に抵抗するセメントであるが、目下開発が進められている段階である。超速硬セメント(regulated set cement)は一般にジェットセメントと称されているポルトランドセメント系のセメントで、凝結調節可能な形のアルミン酸カルシウム($\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$)をつくり、有機カルボン酸を適量添加することによってモルタルおよびコンクリートの凝結時間を任意に調節することができる。極めて短時間に強度を発生し、乾燥収縮が小さいという特性がある。油井セメント(oil well cement)は、油井掘削のさいのケーシングパイプと抗壁との環状の空隙部をセメントスラリーとして充填し、パイプを固定するとともにガスや水などの流入を防ぐものである。現在の油井セメントは坑底温度が 170°C 、圧力が $1,545$

kg/cm^2 の条件(深度 $6,100\text{ m}$ に相当する)で使用できるものがつくられている。

合成樹脂系の材料をマトリックスとしたものが、所謂レジンコンクリートである。セメント系コンクリートとその特性を比較すると次のようになる。

- | | |
|----|-------------------------------|
| 長所 | 1) セメントコンクリートの約3倍程度の高強度が得られる |
| | 2) 化学抵抗性が大きい |
| | 3) 速硬性である |
| | 4) 水密性、気密性が大きい |
| | 5) 凍結融解作用に対する抵抗性が大きい |
| | 6) 乾湿による容積変化が少ない |
| 短所 | 1) 硬化時の収縮が著しいものが多い |
| | 2) 硬化時の発熱が大きい |
| | 3) 強度、弾性係数およびクリープなどの温度依存性が著しい |
| | 4) 耐熱性が小さい |
| | 5) 乾燥した骨材を必要とする |

大体においてコンクリート重量に対して10%前後の樹脂が使用される。不飽和ポリエステル系が最も一般的であるが、道路舗装材などにはエポキシ系が使用される。フラン系はソ連や東欧諸国で一般的に使用されている。アスファルト系のはストレートアスファルトを加熱処理してアスファルトコンクリートをつくるのに用いられる。使用量はコンクリート重量に対して5~6%程度である。

イオウをマトリックスとするものは、これを融点(115°C)以上に加熱して液状としたものを骨材と混合し、冷却させて硬化させるもので、数時間で $350\text{ kg}/\text{cm}^2$ 程度の圧縮強度が得られる。耐火性の点から、我国では道路の路盤材料として検討されている。

複合系のうち、セメントの5~20%を水性ポリマーエンプションでおきかえた、所謂ポリマーセメントコンクリートは防水性、耐摩耗性、耐衝撃性などがすぐれているので、これまで主として船のデッキ被覆材として使用されていたが、最近では床材、舗装材、防食ライニング材などに用いられている。アスファルトに約10%程度の合成ゴムラテックス(SBRラテックスが一般的である)を混合することにより、耐衝撃性、耐摩耗性、耐劣化性、耐水性、低温脆化性などが著しく改善されるとともに弾性が付与される。主として道路舗装が対象である。

b. 骨格素材について

無機質骨材のうち水滓は細骨材として使用するもので、急冷によりガラス化しているため潜在水硬性による強度の増進が期待される。重量骨材は大体において放射線遮へい用に用いられる。クリンカーはそれ自体が極めて高強度であることと、セメントペーストの化学的結合

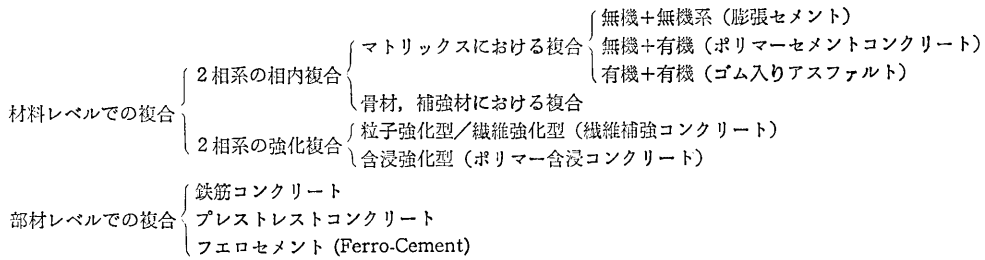


図 8 コンクリート系複合材料における複合構成

を期待して、コンクリート二次製品を対象とした高強度コンクリートを得ようとするものである。

発泡スチレン (比重: 0.3~1.6, 直径: 1 mm 程度) を骨材としたコンクリートは非常に断熱性がすぐれているので、寒冷地における道路やスラブ直結軌道の凍上防止層として用いられる。

c. 強化素材

含浸または繊維混入によりマトリックスを強化し、コンクリートの性質を改善するための素材である。

含浸用素材としては、コンクリートの耐水耐食性のみならず強度を改善する目的からはメタクリル酸メチルやスチレンなどの熱可塑性樹脂が適しているが、耐水耐食性や摩耗性に重点をおく場合には、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が適している。なお、硫黄をコンクリートに含浸させると、含浸率 8% の場合で約 1,760 kg/cm² に及ぶ高い圧縮強度が得られたことが明らかにされている。

繊維系素材は一般に短繊維をコンクリート中にランダムに分散させることにより、コンクリートの引張強度、ひびわれ強度、靱性などを向上させようとするものであるが、一般的に言って有機系の繊維はヤング率が小さいため構造用に適さず、無機系のもので直径が 15 μ 前後のものは FRP 製品のように極めて薄肉の部材をつくるのに適している。換算直径が 200~600 μ, 長さが 20~50 mm 程度の鋼繊維は一般のコンクリートに混入することにより補強効果が得られ、とくに滑走路や道路舗装、コンクリート二次製品などに有効である。

3.3 コンクリート系複合材料の複合構成

セメント系コンクリートそのものが、相対的に均一なマトリックス中に粗粒を埋込んだ 2 相系の多重構造をもつ複合材料であることは、すでに述べた通りであるが、本節で論じたコンクリート系複合材料では最初から所要

の性能が得られるように積極的に複合化を行なって得られたものであるからその複合化も種々のレベルで行なわれており、ここで概念を統一しておく必要がある。

図 8 に示した“材料レベルでの複合”とは 2 相系における骨材、粒子または補強材などのインクルージョンがマトリックス中にランダムに分散しており、少なくとも巨視的には配向性をもたない場合の複合をさすものである。これはさらに 2 相系の相内複合と、2 相系の強化複合とに分けられているが、前者は例えばマトリックスそのものが複合材料となっている場合であり、後者は 2 相系複合材料を第 3 の材料を用いて複合強化しようとする場合である。2 相系の相内複合については、不均一性の尺度に関連して複合材料の定義が問題になるものと思われる。ここでは、一応次の条件をすべて満足するものを以て複合材料とみなした。

- 1) man-made である。
- 2) 少なくとも化学的に異なる 2 種の材料を組合せたもので、しかもこれらの中に明確な界面が存在する。
- 3) 界面効果が存在する。

2 相系の相内複合の骨材、補強材における複合とは、発泡スチレンや、FRP ロッド片などを指す。

2 相系の強化複合において、繊維補強コンクリートが粒子強化と繊維強化の二面性を有することについては、次回以降に明らかにする予定である。

“部材レベルでの複合”とは補強材を一方向または二方向に配向させ、主として素材の機械的集合によって複合機能を発揮させようとするもので、鉄筋コンクリートやプレストレストコンクリートなどがこの例である。これらは広義の複合材料と考えてよいであろう。

(1974 年 9 月 25 日受理)

