

(株) 鴻池組 正員 川上正史
同 上 正員 大橋 昭
同 上 正員 蔵野彰夫

1) 2) 3) 4)
1. まえがき 既報においては各種のコンクリート練り混ぜ方法として、配合量の水を一括して混練する通常の方法（以後、普通方式と呼ぶ）、配合量の水を分割して混練する方法（以後、分割方式と呼ぶ）、配合量の水を分割し、かつ1次水の混練後に振動を加える方法（以後、Vibrated Cement-Paste を略し VCP方式と呼ぶ）、ならびにセメントを粉体のまま振動を加えた後に配合量の水を分割して混練する方法（以後、Vibrated Cement を略し VC方式と呼ぶ）で作製したセメントペーストのレオロジー特性を比較検討し、普通方式に比べて他の3方式ではセメント粒子の分散性が著しく改善され構造粘性が強められることを明らかにした。しかし、これらの研究はあくまでセメント懸濁体としてのレオロジカルな物性面から導かれた相対的な評価に止まっており、セメント化学の観点から、練り混ぜ方法がセメントの水和反応に及ぼす影響を明らかにすることが重要な課題として残されている。セメントの水和反応には極めて複雑な反応過程が関与するものとされ、練り混ぜ方法に関わる水和反応の相連を十分に解明することは困難であるが、これまでの研究結果を総合すると、凝結始発までの反応過程において何らかの変化が現れるものと予測することができる。それゆえ、凝結硬化に重要な役割を果たす液相組成の過飽和現象に着目し、誘導期間中の Ca^{2+} 濃度を精査した結果、普通方式と他の練り混ぜ方式との間に明確な差異が認められたので以下に報告する。

2. 実験装置および方法 セメントペースト試料の作製手順および Ca^{2+} 濃度の測定時期を表1に示す。使用材料には新鮮な普通ポルトランドセメント200gfと蒸留水を用い、1次水添加後の W/C は0.3一定とし、練り上後の W/C は 0.40, 0.50, 0.60である。また、VCP方式およびVC方式における加振作業には、既報で詳述した特殊な加振装置（加振条件；加速度 $\pm 20 \cdot g$ 、 $9 \cdots$ 重力加速度、時間2.5min）を使用した。液相中の Ca^{2+} 濃度の測定については、加圧ろ過器（圧力0.5kgf/cm²、ろ紙No.4A）を用いてセメントペースト中の遊離水を分離し、JIS K 0102（キレート滴定法）に従って実施した。さらに、ろ液については総合的なイオン状態を推し量るために補足的に導電率も測定した。ただし、導電率を適切な測定範囲に収めるためにろ液を10倍に希釈した。セメントペーストの作製ないし静置にはSUS製密封容器（700cm³）を用い、室内雰囲気中の CO_2 ならびに試料の乾湿による影響を極力防止した。なお、ろ過作業には数分を要するが、 Ca^{2+} 濃度の測定時期、すなわち、水和時間 t はろ過直前の時間とし、またろ液採取後は直ちに Ca^{2+} 濃度を測定した。セメントペーストの温度は $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 、測定時のろ液温度は $20 \pm 1^\circ\text{C}$ である。

3. 実験結果および考察 Ca^{2+} 濃度の測定においてはそれぞれの練り混ぜ方式について数ケースの平均を測定値としたが、測定値の再現性は極めて高く、2%以下の測定精度が得られている。図1は普通方式の水和時間 $t=3, 12\text{min}$ 、および他の方式の $t=12\text{min}$ における Ca^{2+} 濃度と W/C の関係を示している。測定結果によると、全ての方式において Ca^{2+} 濃度が過飽和状態（飽和濃度710ppm、 20°C ）にあり、この水和時間では普通方式の Ca^{2+} 濃度が最も高くなることが分かる。普通方式を除く3方式については Ca^{2+} の溶出が大幅に抑制されており、なかでもVC方式が若干低い値を示している。また、 Ca^{2+} 濃度は各方式とも W/C の増加に伴い高くなっている。図2は $W/C=0.5$ 一定とした各方式における Ca^{2+} 濃度および導電率の経時変化を測定した結果であり、水和時間 t として凝結始発まで求めている。

表1 セメントペーストの作製および実験フロー

min	0	3	9	12	t
普通方式	W C	測定 混練	静置	測定	測定
分割方式	W ₁ C	→	→	W ₂	測定
VCP方式	W ₁ C	→	2 2.5 1.5 → 加振	W ₂	測定
VC方式	0 2.5 → 加振	1 → W ₁	→	→	W ₂ 測定

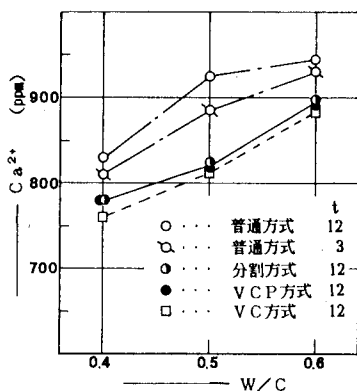


図1 W/Cと Ca^{2+} 濃度の関係

Ca^{2+} 濃度の測定結果によると、普通方式では水和時間の広い範囲にわたり Ca^{2+} 濃度が高く緩かな変動特性を示すが、他の方式では水和初期において Ca^{2+} の溶出が抑制されているために $t=60\text{min}$ 前後に明瞭なピーク値が得られている。また、各方式はともに $t=100\text{min}$ 前後において平衡状態に収まるようである。普通方式以外の方式においては

V C方式が最も Ca^{2+} 溶出の抑制効果が強く現れており、分割方式とV C P方式間には差異が認められない。以上の結果より、普通方式と他の方式には明らかに水和反応初期における進行過程に違いが生じているといえよう。なお、導電率の測定結果については、 Ca^{2+} と共に存在する他のイオンの影響を受けて各方式間に差異がほとんどみられない。ところで、V C P方式においては最適な加振範囲を越えて長時間にわたり加振を継続すると、セメントペーストの分散構造が劣化し始め、ひいては強度特性が損なわれる現象を報告³⁾しているが、この原因としては水和の初期における反応過程が加振の継続により影響を受け、V C P方式の特徴が失われていくためと考えられる。

セメントの初期水和反応において、 Ca^{2+} を封鎖⁶⁾し、あるいはセメント粒子に水和防止膜を生成させて液相中への Ca^{2+} 溶出を抑制させる化学的な方法論が一般的に知られている。現段階では特殊な練り混ぜ方法における Ca^{2+} 溶出の抑制効果とセメント粒子の分散効果に関わる主因を明確にすることは困難であるが、前述の方法論に基づいて一つの推論を導くことは可能であろう。すなわち、セメントと水が接すると直ちに反応し、その液相では遊離した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がイオンとして過飽和の状態が存在するが、液相を形成する遊離水が十分でなければ遊離した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解が抑制され、セメント粒子表面ないし近傍において水和・吸着水と共に一種の水和防止膜として固溶した形で存在するような状態を想定することができる。また、この一種の水和防止膜は水溶性であるために持続期間が短く、かつ水和反応の初期に生成されるセメントゲルの成長に伴い破壊されるような性質のものであると推測される。さらに、この水和防止膜の介在によりセメント粒子の凝集現象が緩和され、分散性が向上するものと考えられる。

参考文献

- (1) 松生, 他2名, 土木学会年次講概集, 昭59
- (2) 大橋, 他2名, 土木学会年次講概集, 昭59
- (3) 川上, 他2名, 土木学会年次講概集, 昭59
- (4) 大橋, 他2名, 土木学会年次講概集, 昭60
- (5) 大橋, 川上, 土木学会年次講概集, 昭57
- (6) 笠井, コンクリート工学, Vol.22 No.2, 昭59

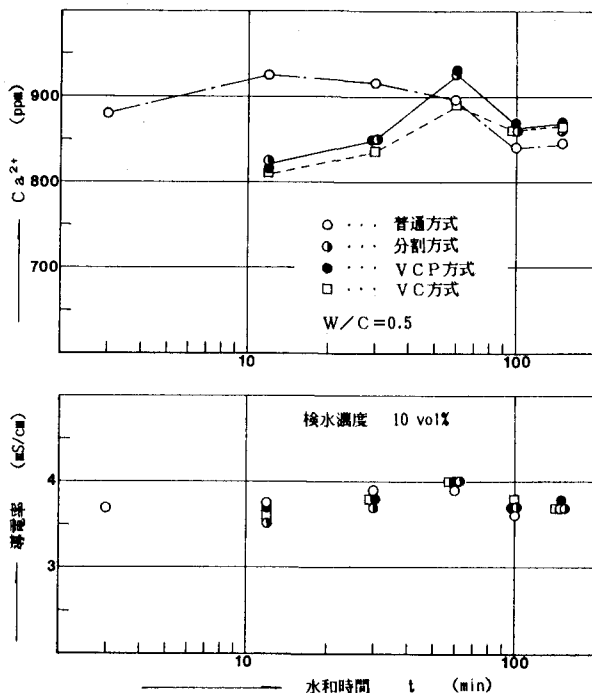


図2 水和時間と Ca^{2+} 濃度の関係