

V-458 コンクリートの凝結メカニズムに関する基礎的研究

藤沢薬品筑波コンクリート研究所 正会員 大下 健二

東京大学生産技術研究所 正会員 魚本 健人

1. はじめに

コンクリートの凝結とは、ある特定の粘りになった時点と定められており[1]、水セメント比がある一定の範囲内では、凝結時間の差は小さく脱型などの作業に影響を与えない。しかしながら、最近コンクリートの諸性質を改善する目的でさまざまな材料および配合のコンクリートが製造され、凝結時間が極めて遅延する場合がある[2]。しかし、この凝結遅延がどのような作用で起こっているのかは明らかとされていない。そこで本研究は、凝結時間に影響を与えるさまざまな要因のひとつである水セメント比の影響について、セメントの水和反応を考察することにより検討したものである。

2. セメントの初期水和反応

凝結とはセメントの水和反応の一過程であり、図-1に示す一般的に説明されているセメントの水和反応を[1]、次の様に解釈する。

セメント中には C_3A 、 C_4AF 、 C_3S 、 C_2S および石膏と多種類の成分が混合されており各成分の凝結に対する寄率は異なる。 C_3A などの間隙質の反応は接水後、極めて短時間に反応は収束する。したがって、凝結は C_3S の水和反応による影響が大きいと考えられる。そこで、近藤らのように C_3S の各反応過程の反応メカニズムを[3]、図-2のように考えた。一方、凝結までの反応量は小さく全体の反応率としては小さいから、以下の反応速度式が成立し、拡散物質は水であると考えた。

第Ⅰ期：一般的な固体反応の多くは、粒子表面から内部方向への拡散律速の反応であり、 C_3S の第Ⅰ期の反応も水の拡散律速反応であると考えられる。粒子表面でのCSHの生成過程は、極めて反応が速く粒子表面の近傍で過飽和に達することによる結晶の形成と考えられる。反応率を α とすると反応速度は、

$$d\alpha/dt = k/\alpha \quad \cdots (1)$$

第Ⅱ期：一定の膜厚に達し粒子表面から液相方向への拡散の方が速くなると、セメント粒子内部で反応生成物は過飽和にならず生成されるCSHは極めて少ないと考えることができる。そこで第Ⅱ期は、厚さ一定の膜内を通過する物質移動抵抗が反応の律速となっている段階と考え、ここでは、反応速度は一定に近似できると考える。反応速度は、

$$d\alpha/dt = \text{Const.} \quad \cdots (2)$$

第Ⅲ期：第Ⅱ期の反応が進み液相内で生成物が過飽和となり、生成物の結晶核が形成されることにより、第Ⅲ期の活発な反応が開始する。ここでは第Ⅲ期の反応が極めて速いと考え、第Ⅲ期の開始時間と凝結(始発)時間が同一とみなすこととする。

3. 水セメント比の影響

第Ⅱ期の開始時間を t_1 、第Ⅲ期の開始時間(凝結時間)を t_2 とし、水セメント比の影響について考察する。

第Ⅰ期の反応は、主に粒子内部での反応であり、拡散物質が水で粒子と水との接触が完全であれば水セメント比の影響を受けない。すなわち、 t_1 は一定値となる。また、第Ⅱ期の反応は液相への反応生成物を放出し、過飽和になり結晶を析出するまでの反応であるから水セメント比の影響を受ける。す

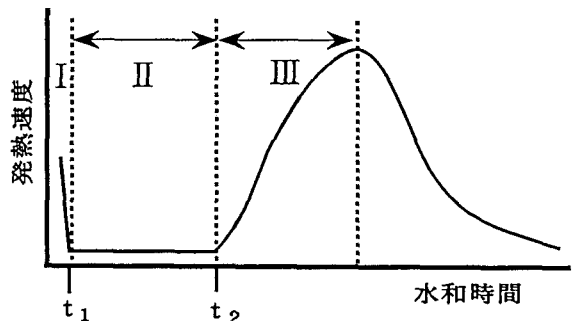


図-1 セメントの水和反応速度

なわち、 t_2 は水セメント比が大きくなるほど遅延する。第Ⅰ期に液相に放出される反応生成物量は少ないと仮定すると、前出の式（2）で示した水和速度は一定であるから、例えば液相の容積が2倍となれば第Ⅱ期の期間も2倍となる。すなわち、第Ⅱ期の期間とW/C は比例することとなる。

これらの考えから、W/C=25% の普通ポルトランドセメントの、 t_1 、 t_2

（始発時間）が既知であるとするとき、凝結時間Tの水セメント比の影響は次式で示される。

$$T = t_1 + ((W/C)/25) \cdot (t_2 - t_1) \cdots (3)$$

そこで、普通ポルトランドセメントを用いたいくつかのコンクリート配合率を用いた発熱速度試験結果[4] から第Ⅰ期の反応速度が十分に低下した時点をも $t_1=1.0$ hrs.、また普通ポルトランドセメントの凝結始発時間は2.0～3.0hrs.程度であるので $t_2=2.5$ hrs. と仮定すると図-3となる。

図-3に示す測定値は以下の様に試験をおこなった。W/C=25% は普通ポルトランドセメントであり、これを基準として、W/C=50% および W/C=100% については「リーゾン」による分離の影響をできるだけ小さくする為に、絶乾砂を単に保水材と考えてモルタルとした。混合した砂量はW/C=100%のセメントに砂を加え、そのモルタルの状態からセメント重量の2倍量の砂で置換することとした。練混ぜはオート型ミキサーで5分間とした。凝結試験はコンクリートの凝結試験方法[5]に準拠し、始発時間を貫入抵抗値で35kgf/cm²、また終結時間を280kgf/cm²とした。実験値と計算値は同様な傾向を示し、セメントの水和反応の解釈は基本的には正しいと思われる。

4. まとめ

水セメント比の凝結への影響をC₃Sの水和反応の一過程として考えると、

- (1) C₃Sの水和反応は、第Ⅰ期は水の拡散、第Ⅱ期はCSH膜内の水の移動が律速とみなすことができる。
- (2) 凝結（始発）時間は反応生成物の結晶核生成開始時にほぼ対応する。
- (3) 第Ⅱ期の期間と水セメント比はほぼ比例する。

参考文献

- [1] 山田順治・有泉昌、"わかりやすいセメントとコンクリートの知識"、鹿島出版会、pp42-43
- [2] 十河茂幸・近松竜一・金沢克義・古屋信明、三成分系低発熱セメントを用いた高流動コンクリートの基礎的性質、コンクリート工学年次論文報告集14-1、pp39-44、1992
- [3] 近藤連一・植田俊郎・小玉正雄、3CaO・SiO₂の水和反応過程、セメント技術年報 No. 21、pp83-91、1967
- [4] 例えば、内川浩・羽原俊祐・沢木大介・白坂徳彦、初期材令におけるセメントと有機混和剤との相互作用、コンクリート工学論文集第4巻第1号 pp91-101、1993-1
- [5] JIS A 6204、コンクリート用化学混和剤、附属書1、コンクリートの凝結時間測定方法

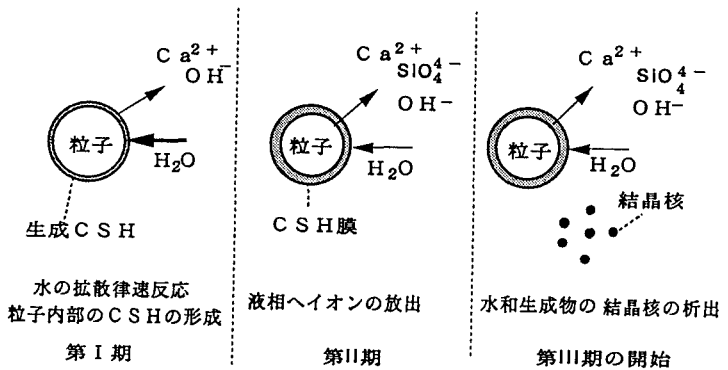


図-2 C₃Sの水和反応メカニズム

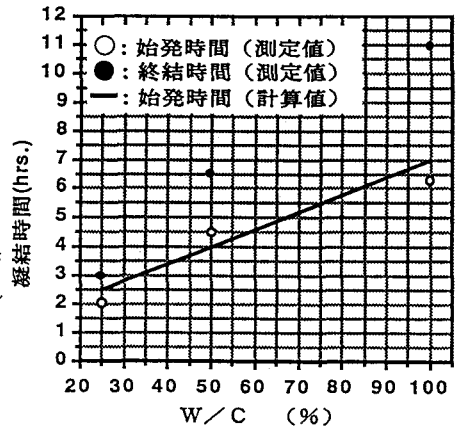


図-3 水セメント比と凝結時間の関係