

## 遠心浮き水量と流動性の規則性に基づいた拘束水に関する一考察

BASF ポゾリス株式会社 正会員 ○永峯 秀則  
 東京大学 正会員 岸 利治

## 1. 背景

フレッシュコンクリートの配合条件は、固体粒子の間隔あるいはその充填状況に影響を及ぼす。また、粒子間隔や充填状況には、単に配合条件だけでなく、セメントの水和や粒子の凝集の影響も考慮しなければならないと考えられる。しかし、セメントの水和反応に関しては、主に化学分析的手法によってその概要が明らかにされているものの、フレッシュコンクリートの流動性に、より直接的に影響を及ぼす粒子間隔や粒子の充填状況に関する研究例は少ない。筆者らは別報<sup>1)</sup>でモルタルに遠心力を作用させたときの浮き水量と流動性状との関係から流動に寄与する自由水を同定する手法を提案した。本手法によって、流動に寄与しない水としての拘束水を詳細に検討することが可能となり、ある仮定に基づけば、粒子の充填状況や水和の形態について考察することが可能になると考えた。

## 2. 仮定条件

本報告では、水粉体容積比( $V_w/V_p$ )から流動に寄与する自由水と粉体の容積比( $W_{fp}$ )を差し引いた値を拘束水比( $WhP$ )と定義し、以下の4種類に分類した。なお便宜上、各拘束水はセメント容積で除した値で取り扱う。

## (1) 化学結合水(比)

山口ら<sup>2)</sup>の接水5分後の水和率から水和反応式<sup>3)</sup>によって消費される水の量を算出し、粉体量で除した百分率( $V_{hw}/V_p$ )を算出した。

## (2) 表面吸着水(比)

接水直後の BET 比表面積を  $20,000\text{cm}^2/\text{g}$  と仮定し、水分子が3分子層吸着したと仮定し、表面吸着水量を算出し、粉体量で除した百分率( $V_{sw}/V_p$ )を算出した。

## (3) 水和生成層内拘束水(比)

セメント粒子を直径  $10\mu\text{m}$  の同径の球状と仮定し、水和反応は、セメント粒子表面に直径  $0.5\mu\text{m}$  のエトリングタイトの針状結晶のみが生成するモデルを想定した。このときの針状結晶間の間隙を埋めるための水を水和生成層内拘束水とし、これを粉体量で除した百分率( $V_{lw}/V_p$ )を算出した。

## (4) 間隙水(比)

表面に水和生成層をまとったセメント粒子が接触して配列した際に、各粒子間の間隙を埋めるための水を間隙水とし、これを粉体量で除した百分率( $V_{gw}/V_p$ )を算出した。

まず、自由水がゼロの状態を想定し、上記4つの拘束水をそれぞれ算出した。この自由水がゼロの状態とは粒子が密に配列した状態であり、このときの  $WhP$  は  $72.6\%$ であった<sup>1)</sup>。化学結合水と表面吸着水は、セメント容積のみに依存すると考えると、セメント容積で除すことによって一定値となる。次に一定の水和生成層厚を持ったセメント粒子が同径の球状で細密充填したと仮定すると、その充填率は常に  $74.26\%$ である。したがって、式(1)、(2)が導かれる。

$$(V_{hw}/V_p) + ((V_{sw}/V_p) + (V_{lw}/V_p) + (V_{gw}/V_p)) = 72.6 \quad (1)$$

$$(V_{lw} + V_{ett} + V_p) : V_{gw} = 74.26 : 25.74 \quad (2)$$

ただし、 $V_{ett}$  はエトリングタイトの生成容量

一方で、(1)で仮定したエトリングタイト生成量および(3)で仮定した針状結晶の直径が  $0.5\mu\text{m}$  であることから、水和生成層厚が定まり、同時に式(1)、(2)より水和生成層内拘束水および間隙水が定まる。更に、

キーワード 自由水, 拘束水, 粒子の充填, 水和物

連絡先 〒253-0071 神奈川県茅ヶ崎市萩園2722 BASFポゾリス(株) 開発センター TEL 0467-87-8084

高流動モルタルや通常モルタルを想定した  $V_w/V_p=88\%$ , 120%におけるモルタルについても各拘束水を算出した。

3. 結果および考察

上記の仮定条件に基づき自由水がゼロの状態における各拘束水比を算出した。次に図-1 に示す  $V_w/V_p$  と  $WhP$  の関係から,  $V_w/V_p=88\%$ , 120%におけるモルタルの各拘束水を算出した (表-1 参照)。なお, これらのモルタルの全拘束水は, 図-1 の回帰式から求め, それぞれ 82.7%, 106.2%であった。更に, 上記の  $V_w/V_p$  における水和生成層厚(エトリンタイトの長さ), エトリンタイトの本数および面積占有率も表-1 に示した。また, 自由水がゼロのときの概念図を図-2 に示した。

表-1 より, 拘束水の大半が粒子表面に拘束される水ではなく, 峽間水であると考えられ, 筆者らが考える流動に寄与しない水(拘束水)とは, 主に峽間水であると考えられる。

また,  $V_w/V_p$  の増加によって水和生成層内拘束水が増加しているのが分かる。つまり, 水和生成層内のエトリンタイトが, より嵩高い粗な状態にあると言え,  $V_w/V_p$  の増加による自由空間の増加が一因であると考えられる。同時に  $V_w/V_p$  の増加によって峽間水も増加していることが分かる。これは,  $V_w/V_p$  の増加による強固な凝集体の増加によるものと筆者らは考えているが<sup>1)</sup>, いずれにしても  $V_w/V_p$  の増加によって自由水が増加するだけではなく, 峽間水も増加することによって, 粒子の配列や充填状況が粗な状態になっていることが想定される。

一方で, セメント粒子表面に生成したエトリンタイトは, 針状結晶と言えないほどにアスペクト比が小さく, 太くて短い結晶であり, これがセメント粒子表面の 20~45%の面積を覆っているモデルとなった。ただし, 本報告ではセメント粒子表面にエトリンタイトの針状結晶が生成するモデルを考えたが, 水和生成物の前駆体とも言うべきものが, 粒子表面のごく近傍に存在すると考えるほうが, より実際の系に近いかもしれない。

参考文献

- 1)永峯秀則:遠心浮き水量に基づく自由水の同定とモルタルの流動性支配機構に関する研究, 東京大学学位論文, 2006
- 2)G.Yamaguchi et al: Rate of Hydration of Cement Compounds and Portland Cement Estimated by X-Ray Diffraction Analysis, Proc. of 4th Int' l Symp. on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.495-499(1960)
- 3)セメント協会編:セメント硬化体研究委員会報告書, pp.190-191, 2001

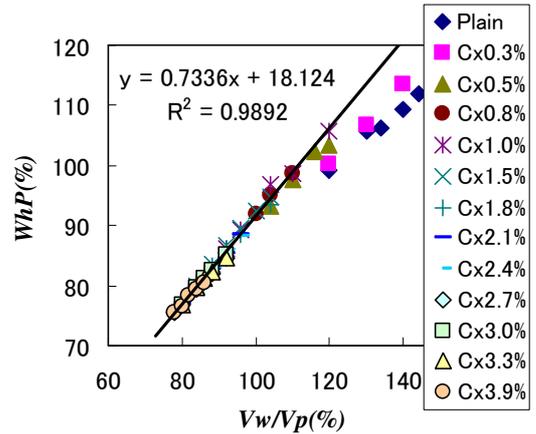


図-1  $V_w/V_p$  と  $WhP$  の関係

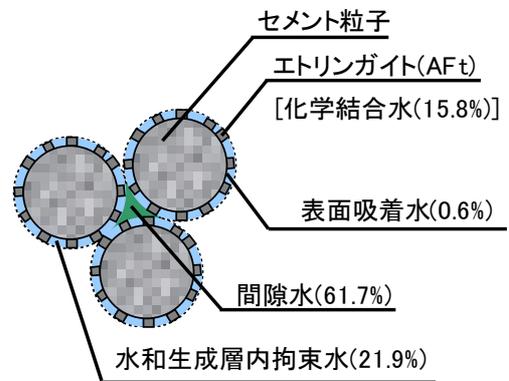


図-2 自由水がゼロの時の概念図

表-1 自由水がゼロの時の概念図

$V_w/V_p$ (%)	$WfP$ (%)	上: 拘束水/セメント容積(%), 下: 構成比				エトリンタイトの針状結晶		
		$V_{hw}/V_p$	$V_{sw}/V_p$	$V_{lw}/V_p$	$V_{gw}/V_p$	長さ ( $\mu m$ )	本数 (本/粒子)	面積占有率 (%)
72.6	0.0	11.5 [15.8%]	0.5 [0.7%]	15.9 [21.9%]	44.7 [61.6%]	0.42	573	45.6
88.0	5.3	11.5 [13.8%]	0.5 [0.6%]	23.7 [28.5%]	47.5 [57.1%]	0.58	417	33.2
120.0	13.8	11.5 [9.6%]	0.5 [0.4%]	40.7 [42.5%]	53.5 [47.6%]	0.87	274	21.8