

論文

[1047] マイクロ波のセメント水和反応促進性に関する研究

杉原 和忠\*1・太田 福男\*2

1. はじめに

プレキャスト部材の生産効率を上げるためのコンクリートの凝結・硬化および早期強度発現促進方法としては、凝結促進剤を用いる化学的に水和反応を促進する方法と蒸気養生に代表されるような加熱によって水和反応を促進する物理的な方法の2つに大別される。筆者らは後者の立場から、これまでマイクロ波加熱によるフレッシュコンクリートの凝結・硬化促進する方法について一連の実験を重ねてきた。その結果、混練直後のフレッシュコンクリートにマイクロ波を断続的に照射することによって、蒸気養生と同等もしくはそれ以上の凝結促進効果があることを明らかにした。しかし、このマイクロ波照射による凝結促進効果の原因は蒸気養生と同じ加熱によるものか、あるいはマイクロ波そのものにセメントの水和反応を促進する働きがあることによるものかはいままのところ不明である。ところが、食品加工の分野ではマイクロ波そのものに化学反応促進性があると言われている。

このため本研究ではマイクロ波そのものにセメントの水和反応促進性があるかどうかについて検討することを主目的とする。

2. 実験方法

マイクロ波によるセメントの水和反応促進効果を調べるための実験を以下の要領で行った。

2.1 実験の概要

セメントの水和反応速度を間接的に表わす指標としてセメントペーストの硬化速度をとりあげた。硬化速度は、ピーカー針の貫入抵抗値 (JIS R 5201 規定) を針の断面積で除したものに貫入深さを乗じた値とした。なお、マイクロ波そのものによる水和反応促進なのか、マイクロ波の加熱による水和反応促進なのかを識別するために、蒸気養生による加熱上昇温度がマイクロ波加熱上昇温度に近似するように心掛けた。また、フレッシュコンクリートについては、セメントペーストから得られた結果と同様の傾向がみられるかどうか検証するために ASTM C403-65Tに定められたコンクリートの凝結試験を行った。

2.2 調合

水和反応促進性を調べる実験ではJIS R 5201の凝結試験に定められたペーストを用いた。本実

表-1 コンクリートの調合

NO.	水セメント比 W/C(%)	セメント C(kgf)	水 W(kgf)	砂 S(kgf)	砂利 G(kgf)	混和剤量 (%)	単位: kg/m <sup>3</sup>
							備考 混和剤種類
1	5.2	31.7	16.5	85.7	97.5	C×0.03	A E (ビソル)
2	4.0	41.5	16.6	74.0	99.0	C×1.5	ナフタレン系高性能AE減水剤
3	3.0	53.3	16.0	62.6	103.9	C×1.15	ポリカルボン酸系高性能AE減水剤
4	38.2	45.0	17.2	70.7	107.6	C×3.0	ポリカルボン酸系高性能AE減水剤

\*1 大同工業大学大学院 工学研究科建築学専攻、(正会員)

\*2 大同工業大学教授 建設工学科、工博(正会員)

験に用いたコンクリートの調合は表-1に示す。

### 2.3 マイクロ波加熱装置の概要

マイクロ波加熱は最大出力1.25kwの加熱装置を2台連結したバッチ式装置にて行った。本装置の概要を図-1および以下に示す。

- ・マイクロ波出力：0～1.25kw  
連続可変（×2）
- ・発振周波数：2.5GHz
- ・所用電力：AC200V、30A（×2）
- ・加熱処理方法：バッチ式誘電加熱方式
- ・77°リクイター内寸法：940×900×800  
(mm)
- ・77°リクイター仕様：ターンテーブル方式
- ・許容積載重量：約20kg

なお、アプリケーション内からパワユニット部への逆反射波の進入および過熱防止のため、流量毎分5ℓ、流量圧2～3kg/cm<sup>2</sup>の水を循環させる。

### 2.4 Arrhenius 式の適用上の仮定

セメントの水和反応のように反応時に自己発熱を伴うような物性の反応速度を表わす式を導くことができないので、自己発熱のない化学反応速度を表わす式として一般的に用いられているArrhenius式(1)式を用いた。

$$\kappa = \chi \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \ln \chi = A \quad \dots\dots (1)$$

ここに、

$\kappa$ ：化学反応速度定数、

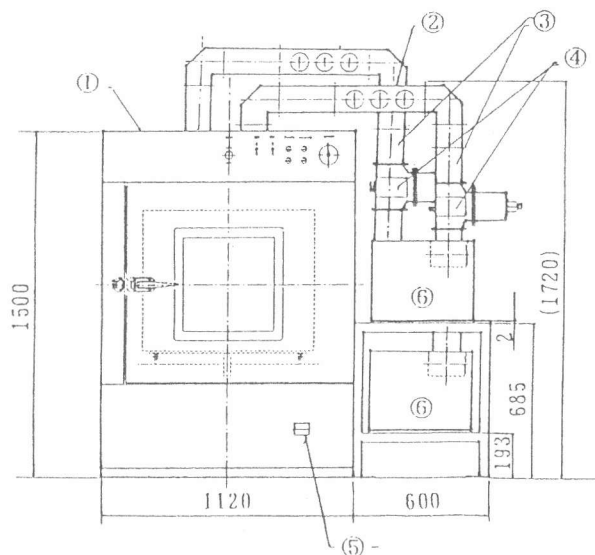
$E_A$ ：活性化エネルギー

$\chi, A$ ：定数

$R$ ：気体定数

$T$ ：絶対温度

(1)式は化学反応時に発熱しない物性の化学反応速度定数( $\kappa$ )と絶対温度( $T$ )との間に一定の関係があるとする実験式である。いまこの(1)式を化学反応熱を生じるセメントの水和反応速度式として用いるために、次のような仮定をして式中



- ① マイクロ波アプリケーション
- ② ターンテーブル
- ③ パネル
- ④ アイソレータ
- ⑤ プレーカ
- ⑥ マイクロ波パワユニット

図-1 マイクロ波加熱装置

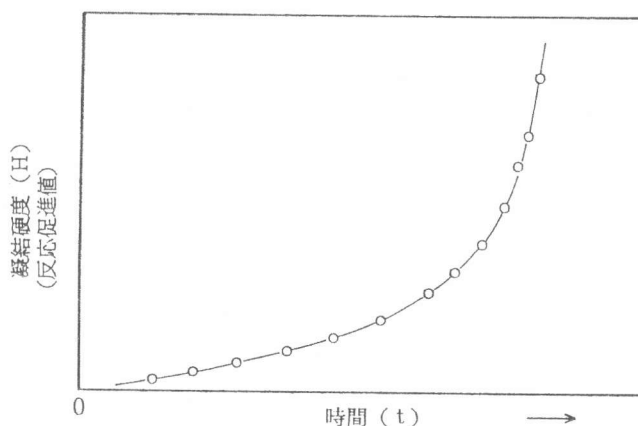


図-2 水和反応速度概念図(反応時間-反応促進値)

の値を求めた。

すなわち、セメントに水を加えると水和反応が始まり、セメントの水和反応の進行（経過時間）につれて凝結硬化する。図-2の縦軸の凝結硬度（H）は反応促進値を示す。したがって、(1)式の水和反応速度定数（ $\kappa$ ）はセメントの凝結硬度（H）をその時の経過時間（t）で除した値とみなすことができる。

$$\kappa = H / t \quad \dots\dots (2)$$

一方、化学反応進行時に反応熱を出さない物質についての反応促進による上昇温度（T）の測定は容易であるが、セメントのように反応時に図-3（セメントの水和反応過程）<sup>1)</sup>に示すような自己発熱をする物質の反応促進による上昇温度（T）の測定は反応促進による上昇温度の他に自己発熱による温度も混在するため

にきわめてむずかしい。Tは反応物質温度（セメントペースト温度）から反応による発熱温度を差引く必要がある。実際にはこのようなことは不可能である。したがって、ここで取り扱うTには、水和反応に伴う発熱量が誤差として含まれている。しかしながら、本研究のように、マイクロ波の加熱による促進の他に、マイクロ波そのものの水和反応促進性の有無のみを判定するには、図-4に示すように、高温の蒸気そのものに化学反応促進性のない蒸気養生によってマイクロ波加熱と同等の加熱を行い、マイクロ波加熱による反応速度との差異の有無を調べることによって定性的な判断は可能であると思われる。しかし、厳密には反応速度の差分だけ誤差が残る。以上の点に留意してマイクロ波による水和反応促進効果を次の要領で調べた。

まず、水和反応時の反応温度（T）と反応時間（t）との関係を図-4の(A)の範囲でプロットする。

次に、(1)式を対数表示すると $\kappa$ は $1/T$ の1次関数であり、 $E_A$ はその勾配を表す定数となることから、(2)式の数値定数（ $\kappa$ ）の対数を縦軸に $1/T$ を横軸にとり、その回帰直線の傾きを求めた。この傾きが $E_A$ の大小関係を間接的に表すものとした。

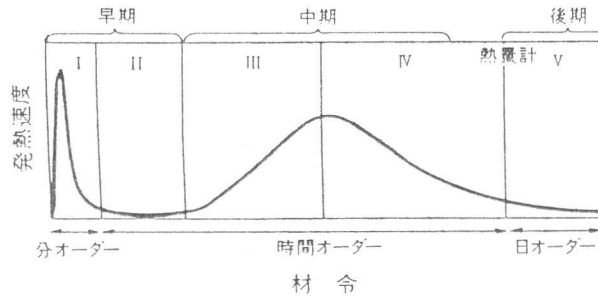


図-3 セメントの水和反応過程<sup>1)</sup>

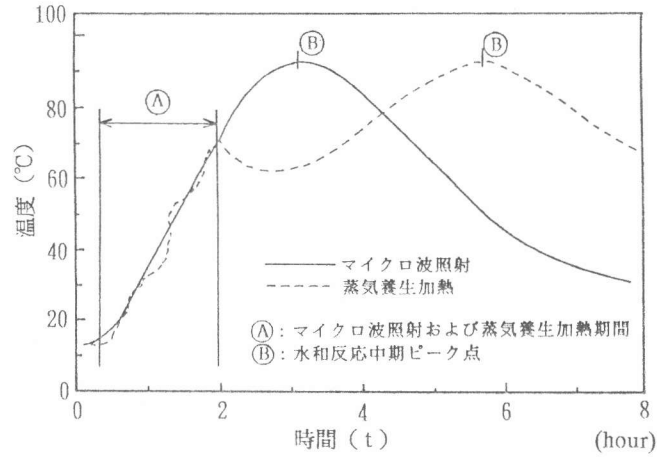


図-4 マイクロ波照射ペースト内部温度

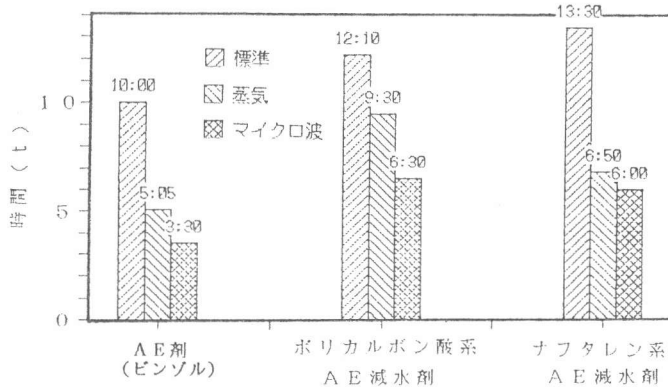


図-5 マイクロ波照射による水和反応促進効果（セメント注水から(B)点までの時間）

### 3. 実験結果とその考察

#### 3.1 マイクロ波照射によるセメントの水和反応促進状況

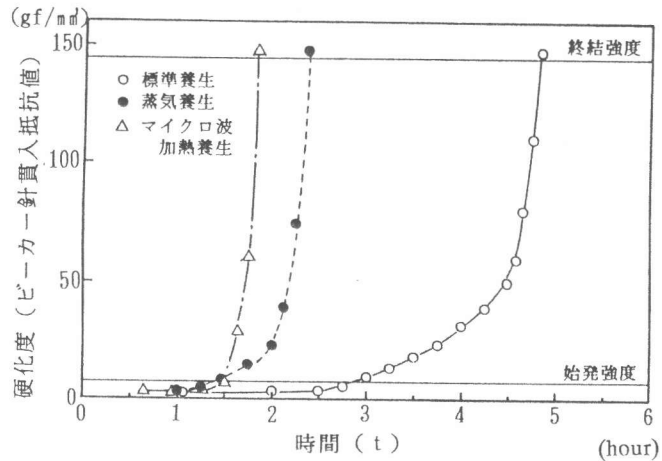
セメントの水和反応進行過程で水和反応による発熱量のピーク時は図-3に示すようにI期とIII, IV期の中間期に表われる。いま、マイクロ波による水和反応促進効果を調べるために、III, IV期の中間時のピーク(図-4の③点相当)の表われる時間を比較した結果を図-5に示す。なお、ここではマイクロ波の加熱による水和反応促進効果を除き、マイクロ波そのものの水和反応促進効果を見るために、マイクロ波照射によって生ずるペースト内部温度上昇曲線に合うような蒸気加熱養生を行った場合の結果ならびに標準養生を(20℃±1℃)行った場合の結果も併示してある。図-5から、セメントペーストにマイクロ波を照射すると、混和剤の種類にかかわらずかなり水和反応促進性が大きいことがわかる。特に、蒸気養生に比して、ポリカルボン酸系混和剤を使用したペーストの促進性が大きい。

図-6は縦軸に水和反応進行程度を間接的に表わす指標としてセメントペーストの硬化度(ビーカー針貫入抵抗値)を、横軸にセメント注水からの時間をとり、セメントペーストの硬化速度(水和反応速度)を示したものである。この図から、マイクロ波照射したペーストの硬化速度は蒸気養生よりも速いことがわかる。

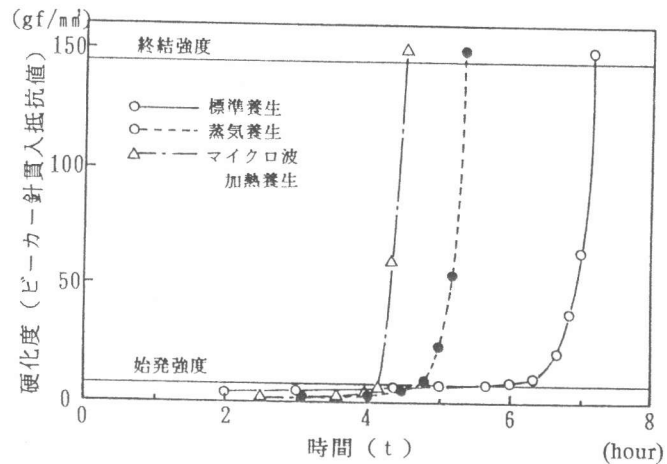
従来 of AE 剤を用いた場合も、高性能 AE 減水剤を用いた場合でも同様にマイクロ波照射によるペーストの反応促進効果があることがわかる。

#### 3.2 マイクロ波の水和反応促進効果

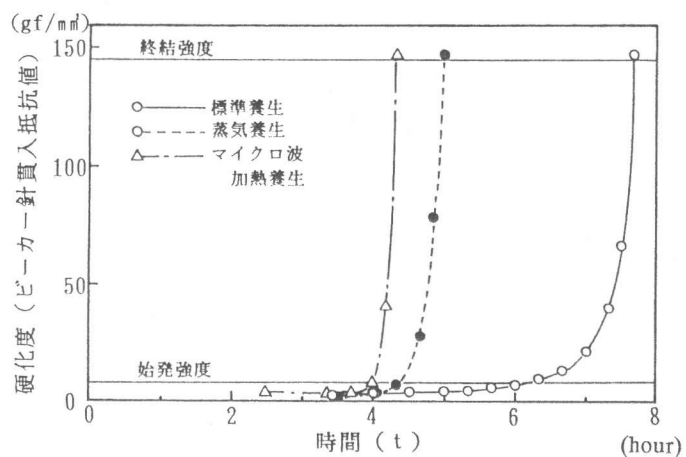
前節において、セメントペーストにマイクロ波を照射すると同一加熱条件で行った蒸気養生よりも水和反応促進効果があることが明らかとなったが、この原因はマイクロ波加熱促進効果によ



(a) AE 剤 (ベンゾル)



(b) ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤



(c) ナフタレン系高性能 AE 減水剤

図-6 セメントペーストの硬化速度

るものか、マイクロ波そのものの化学反応促進性によるものかはっきりしない。この点を明かにするために、図-4の④の範囲すなわち、同一加熱養生期間内においてマイクロ波加熱と蒸気養生加熱との間に水和反応速度差があるのかどうかについて調べた。その結果を図-7~9に示す。図の縦軸は水和反応硬化速度を表わす指標として、セメントペーストの硬化度をそのときの時間で除して対数表示したものであり、(1)式の反応速度定数 $\kappa$ に相当する。横軸はセメントペーストの内部温度(絶対温度)の逆数である。

また、混和剤としてA E剤(ピンゾル)を用いた場合、ポリカルボン酸系高性能A E減水剤を用いた場合およびナフタレン系高性能A E減水剤を用いた場合についてそれぞれ示したものである。したがって、(1)式の $\chi$ はこの $\ln \kappa - 1/T$ 直線のy切片から求め、活性エネルギー $E_A$ はこの直線の傾きから求まる。この $E_A$ は、水和反応によって吸収される熱に相当する量を表わすことから、Arrheniusプロットの直線の傾きが小さい程、水和反応が活発であることを表わしている。その結果、マイクロ波照射した場合のArrheniusプロットの直線の傾きは蒸気養生のそれに比べて、いずれの混和剤を用いたセメントペーストの場合も小さい値を示している。ただし、ナフタ

レン系の高性能A E減水剤を用いたペーストについては蒸気養生とほとんど差異はない。これに対して、ポリカルボン酸系高性能減水剤を用いたペーストについては、マイクロ波の方が蒸気養生に比してかなり傾きが小さく、水和反応速度が大きいことがわかる。

以上のことから、マイクロ波照射によるセメントの水和反応促進性は、マイクロ波加熱による水和反応促進性が蒸気養生と同等であるとするならばマイクロ波そのものの水和反応促進性があるとみなすことができる。特に、ポリカルボン酸系高性能A E減水剤を用いた場合にマイクロ波

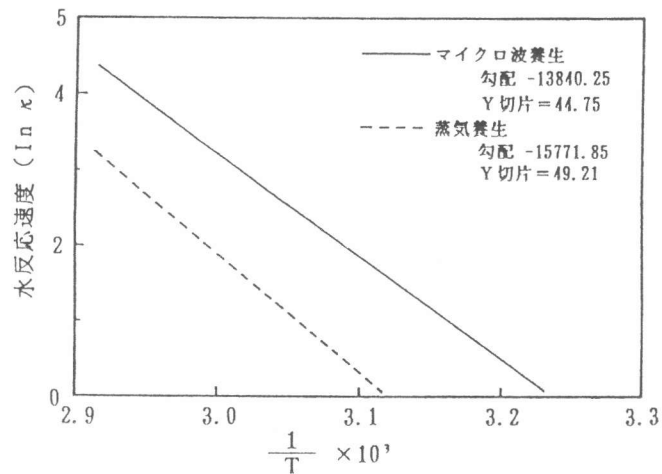


図-7 Arrheniusプロット (A E剤ピンゾル)

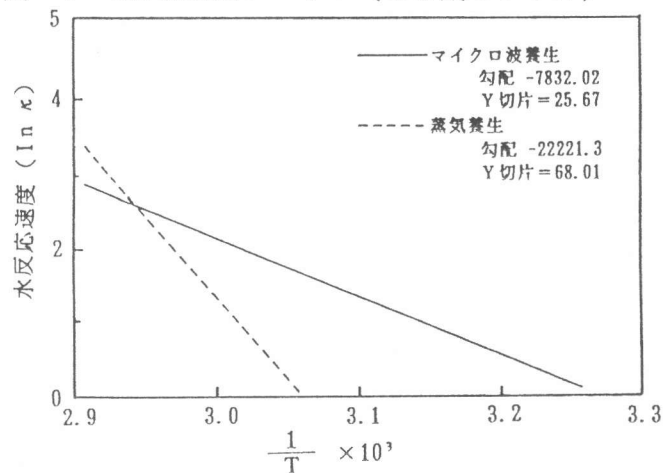


図-8 Arrheniusプロット (ポリカルボン酸系)

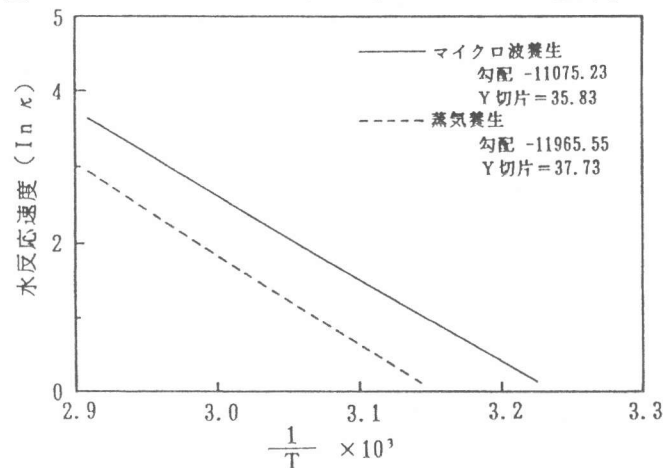
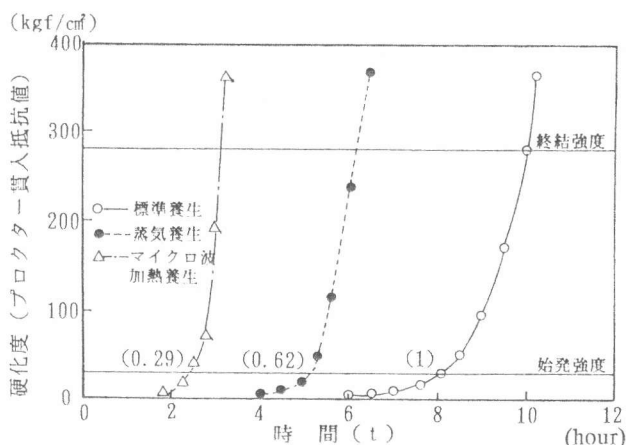


図-9 Arrheniusプロット (ナフタレン系)

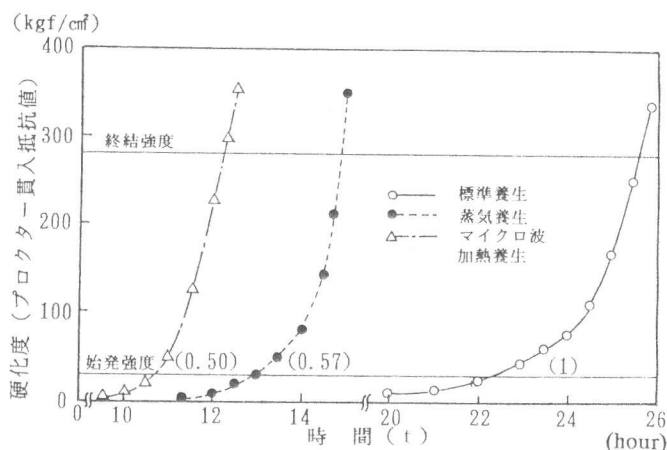
そのものの水和反応促進性が高い。

### 3.3 マイクロ波加熱によるフレッシュコンクリートの凝結促進効果

マイクロ波そのものがセメントの水和反応を促進させる結果があるならば、フレッシュコンクリートについても同様の傾向がみられるはずである。このことを確認するためにフレッシュコンクリートにマイクロ波加熱を行った場合の硬化速度を調べ、蒸気加熱養生および標準養生による硬化速度と比較した。実験に使用した混和剤は高性能A E減水剤のポリカルボン酸系とナフタレン系の2種類とA E剤（ビンゾル）である。図-10に高性能A E減水剤使用コンクリートの結果を示す。なお、図中の（）内数値は、硬化速度率（E）＝各養生凝結時間／標準養生凝結時間を示す。図-10によれば、マイクロ波加熱養生では、ナフタレン系高性能A E減水使用コンクリートの硬化速度（0.50）が蒸気加熱養生



(a) ポリカルボン酸系高性能A E減水



(b) ナフタレン系高性能A E減水

図-10 マイクロ波によるコンクリートの凝結促進効果

(0.57) とほぼ同程度であるのに対して、ポリカルボン酸系の高性能A E減水剤を用いたコンクリートの硬化速度（0.29）は、蒸気加熱養生（0.57）に比べてかなり大きいことがわかる。この原因については前節で明記した様にセメントペーストと同様の傾向がみられることから、マイクロ波そのものにセメントの水和反応促進効果によるものと考えられる。

したがって、ポリカルボン酸系の高性能A E減水剤を使用したフレッシュコンクリートについてはマイクロ波そのものによるセメントの水和反応促進効果が大きいものとみなすことができる。

#### 4. まとめ

本研究の結果を要約するとおおよそ次の通りである。

- (1) マイクロ波照射によるセメント水和反応促進効果はマイクロ波加熱による促進効果の他に、マイクロ波そのものに水和反応促進効果があることを、Arrheniusの式より明らかにした。
- (2) マイクロ波照射によるコンクリートの凝結促進効果でも、マイクロ波加熱による促進効果の他に、マイクロ波そのものに水和反応促進効果があるといえる。
- (3) 高性能A E減水剤のうちポリカルボン酸系のものについてはとくにマイクロ波そのものによる水和反応促進効果が高い。

#### [参考文献]

- 1) 羽原俊祐: コンクリートの構造とその物性、セメントコンクリート、NO. 549、pp. 31-43、1992. 11
- 2) 佐藤 弦, 玉虫伶太: 基礎化学選書6 化学反応の速度と平衡、裳華房、pp. 7-52、1977