

流動性研究委員会報告書

COMMITTEE REPORT ON FLUIDITY OF CEMENT CONCRETE

2003年 9 月
(September, 2003)

社団法人 セメント協会
JAPAN CEMENT ASSOCIATION

流動性研究委員会報告書

COMMITTEE REPORT ON FLUIDITY OF CEMENT CONCRETE

社団法人 セメント協会
JAPAN CEMENT ASSOCIATION

序

コンクリートは重要な土木・建築構造物の建設材料の一つである。コンクリートの流動性はコンクリートの打設時において非常に重要な物性であることはいうまでもない。

コンクリートの流動性を支配する要因は多岐にわたり、多くの研究が行われている。

近年、循環型社会の構築という社会的要請を受け、セメント製造においては産業廃棄物・副産物の原燃料としての有効利用が促進されている。コンクリート用混和材として高炉スラグ微粉末、フライアッシュおよびシリカフェームはその品質が日本工業規格として定められおり、石灰石微粉末は(社)日本コンクリート工学協会において品質規格(案)が作成されるなどして、混和材の利用技術も進みつつある。また、化学混和剤については高性能減水剤としてポリカルボン酸系混和剤の研究が多くみられる。他方、骨材に関しては良質な細骨材の不足という問題も提起されつつある。

このような状況において、コンクリートの流動性に関する最新の研究の調査および各種の研究が重要であると考えられ、種々の分野の研究者に参画願ひ、2001年にセメント協会に流動性研究委員会が設置された。

本研究委員会はコンクリートの流動性に関する主要なテーマの中から、

- ① セメントペーストとコンクリートの流動性の比較
- ② 流動モデル
- ③ 分散剤の分散機構

の3テーマを取り上げ、ワーキンググループを設置して調査・研究を行い、それらの内容は第2章～第4章として取りまとめた。また、コンクリートの流動性に及ぼす個々の要因に関する調査・研究は各委員がテーマを提案し、ワーキンググループの活動と併行して各自で進め、それらの内容は第5章として取りまとめた。

さらにこれらの結果をコンクリートの流動性制御に着目して整理し、今後の課題も含めて第6章として取りまとめた。

本報告書がコンクリートの流動性を研究する方々の一助となれば幸甚である。

最後に本研究委員会を積極的に推進いただいた坂井副委員長、委員各位に感謝の意を表すとともに、委員会の設置をご承認いただいた(社)セメント協会に感謝の意を表す次第である。

2003年9月11日

流動性研究委員会

委員長 魚本健人

流動性研究委員会 委員構成

委員長	魚本	健人	東京大学
副委員長	坂井	悦郎	東京工業大学
委員	浅賀	喜与志	帝京科学大学
	新	大軌	東京工業大学
	太田	晃	株式会社エヌエムビー
	兼松	学	東京大学
	狩野	和弘	住友大阪セメント株式会社
	岸	利治	東京大学
	齋藤	賢	コンクリート用化学混和剤協会 (日本シーカ株式会社)
	田中	久順	株式会社宇部三菱セメント研究所
	名和	豊春	北海道大学
	日比野	誠	九州工業大学
	前田	悦孝	新日鐵高炉セメント株式会社
	前田	禎夫	麻生セメント株式会社
	丸屋	英二	株式会社宇部三菱セメント研究所
	森濱	和正	独立行政法人土木研究所
	山田	一夫	太平洋セメント株式会社
事務局	山本	賢司	電気化学工業株式会社
	吉岡	一弘	株式会社トクヤマ
	高橋	茂	社団法人セメント協会
	青木	尚樹	社団法人セメント協会

(50 音順 敬称略)

WG 委員構成

WG1 報告書第2章担当

主査 山田 一夫(太平洋セメント㈱)
浅賀 喜与志(帝京科学大学)
日比野 誠(九州工業大学)

WG2 報告書第3章担当

主査 吉岡 一弘(㈱トクヤマ)
兼松 学(東京大学)
狩野 和弘(住友大阪セメント㈱)
田中 久順(㈱宇部三菱セメント研究所)
前田 悦孝(新日鐵高炉セメント㈱)
前田 禎夫(麻生セメント㈱)
丸屋 英二(㈱宇部三菱セメント研究所)
山本 賢司(電気化学工業㈱)

WG3 報告書第4章担当

主査 齋藤 賢(コンクリート用化学混和剤協会(日本シーカ㈱))
太田 晃(㈱エヌエムビー)
名和 豊春(北海道大学)

(50 音順 敬称略)

目 次

序

第1章 はじめに	1
第2章 セメント・コンクリートの流動性とは	3
2.1 はじめに	3
2.2 セメントの流動性とコンクリートのコンシステンシーの関係	3
2.2.1 セメントの流動性評価の必要条件	3
2.2.2 ペースト・モルタル・コンクリートの区分	4
2.2.3 粒子間ポテンシャルからコンクリートのワーカビリティまでの関係	5
2.3 流動性を記述する用語のまとめ	8
2.3.1 JIS	8
2.3.2 総合的解釈	8
2.3.3 流体の物理量	8
2.3.4 ダイラタンシーとチクソトロピー	11
2.4 セメントの流動性とコンクリートのコンシステンシーの関係の具体例	12
2.4.1 種々の水セメント比と細骨材を用いた場合のモルタルフローと コンクリートのコンシステンシーの関係	12
2.4.2 モルタルフローとコンクリートのコンシステンシーの相関の改善	16
2.4.3 経時変化に影響する要因	17
2.4.4 コンクリートの状態の意義	18
2.4.5 コンクリートの状態と単位水量	18
2.4.6 ペースト・モルタル・コンクリートの流動性の相関に影響する要因 1 ーナフタレンスルホン酸系高性能減水剤の場合	20
2.4.7 ペースト・モルタル・コンクリートの流動性の相関に影響する要因 2 ーポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の場合	22
2.5 セメントのばらつきの実状の一例	23
2.5.1 汎用コンクリートにおけるセメントのばらつきの影響の例	23
2.5.2 高流動コンクリートにおけるセメントの影響	24
2.6 まとめ	25

第3章 セメント・コンクリートの流動モデル	29
3.1 はじめに	29
3.2 分散系のレオロジー	30
3.2.1 セメント粒子の凝集	30
3.2.2 レオロジー基礎論	35
3.2.3 分散系レオロジーモデルの前提	37
3.2.4 希薄系単分散剛体球形粒子のレオロジーモデル	38
3.2.5 濃厚系単分散剛体球形粒子のレオロジーモデル	39
3.2.6 粒度分布の影響	41
3.3 セメントペースト	43
3.3.1 はじめに	43
3.3.2 セメントペーストの粘性係数の測定方法	43
3.3.3 セメントペーストのレオロジー方程式	55
3.3.4 粒子体積濃度を考慮した流動モデル	60
3.3.5 粒子の凝集速度を考慮したモデル	66
3.4 モルタル	71
3.4.1 はじめに	71
3.4.2 従来の粘度式を拡張したもの	71
3.4.3 圧力依存型粘塑性モデル	72
3.4.4 粒子集合体モデル	72
3.4.5 せん断ひずみ依存型粘塑性モデル	74
3.5 コンクリート	76
3.5.1 はじめに	76
3.5.2 コンクリートのレオロジー測定方法	76
3.5.3 コンクリートの流動モデル	80
3.5.4 流動解析例	87
3.5.5 流動性予測に関する最新の試み	96
3.6 ペースト、モルタルおよびコンクリートの流動モデルの関係	102
3.6.1 ペースト、モルタルおよびコンクリートのレオロジー定数の関係	102
3.6.2 フレッシュコンクリートの流動モデルとペーストやモルタルの 流動モデルの関係	104
3.6.3 コンクリートの流動性評価に基づく材料設計への課題	106
第4章 分散剤の分散機構とセメント・コンクリートの流動性	111
4.1 分散剤の使用量が流動性および吸着量に及ぼす影響	111
4.2 分散作用機構	114

4.2.1	ポテンシャルエネルギー曲線と粒子分散性	114
4.2.2	高性能減水剤による粒子間ポテンシャルエネルギー	115
4.2.3	粒子間ポテンシャルエネルギーの計算例	120
4.3	分散剤の種類と化学構造	130
4.3.1	高性能 AE 減水剤の種類	130
4.3.2	現在市販されている高性能 AE 減水剤の化学構造	130
第 5 章	流動性に及ぼす各種要因	135
5.1	セメント	135
5.1.1	セメントキャラクターの影響	135
5.1.2	間隙相量を増大した普通セメント	177
5.1.3	高炉セメント	184
5.1.4	強さ制御型セメント	191
5.2	混和材	200
5.2.1	混和材とポリカルボン酸系分散剤との相互作用	200
5.2.2	高炉スラグ微粉末	206
5.2.3	フライアッシュおよび石炭ガス化スラグ	213
5.2.4	石灰石微粉末	223
5.2.5	シリカフューム	229
5.2.6	高炉徐冷スラグ微粉末	233
5.2.7	再生微粉	240
5.3	混和剤	247
5.3.1	ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤	247
5.3.2	分離低減剤の影響	256
5.4	骨材	262
5.4.1	粘土鉱物の影響	262
5.4.2	余剰ペースト理論	272
5.4.3	細組混合骨材のかさ容積	279
5.5	練り混ぜ方法の影響	285
5.5.1	S.E.C.コンクリート工法	285
5.5.2	ダブルミキシングに関する研究	286
5.5.3	練混ぜが高性能減水剤の分散作用に及ぼす影響	288
第 6 章	流動性制御方法についての提言と今後の課題	293

第1章 はじめに

第1章 はじめに

コンクリートはセメントペーストと骨材またはモルタルと粗骨材で構成されている。コンクリートの流動性の検討において、セメントペーストまたはモルタルの流動性とコンクリートの流動性との関連性に着目した研究も多いが、必ずしもそれらの関係が同じとならないことも周知の事実である。その理由の一つとして、セメントペースト、モルタルおよびコンクリートの練混ぜ性状の違いが挙げられる。すなわち練混ぜによる構成粒子の分散の程度が異なることが推察される。また、化学混和剤による分散に着目した場合、セメントペーストとモルタルあるいはコンクリートでは骨材による化学混和剤の吸着も考慮に入れ検討する必要がある。さらにマクロに捉えた場合では骨材の形状・粒度などもコンクリートの流動性に影響を与える。

第2章は上記のセメントペーストとコンクリートの流動性の比較に着目し、種々の事例を示して取りまとめた。2.2節ではセメントペーストとコンクリートのコンシステンシーの関係について概説している。また、2.3節では「流動性」を示す種々の用語について取りまとめており、他の章を理解する上でも有用であるので参考にされたい。2.4節はセメントペースト、モルタルおよびコンクリートの流動性の関係について種々の事例を示して取りまとめている。

第3章は主に基本物理量で構成する流動モデルを扱った。この章においてもセメントペースト、モルタル、コンクリートに分け、それぞれの流動モデルと評価方法について取りまとめている。また、3.6節ではこれらの流動モデルの関係を横断的に整理している。

第4章は高性能減水剤を中心とし粒子間ポテンシャルエネルギーに基づいて分散作用機構について取りまとめた。

第5章は流動性に及ぼす各種要因について、①セメント、②混和材、③混和剤、④骨材、⑤練混ぜ方法 の5つに分類して取りまとめたものである。

5.1セメントの5.1.1ではセメントのキャラクターに着目し、セメントペースト、モルタル、コンクリートの流動性について述べている。セメントのキャラクターとしては、セメント中の C_3A 量、セッコウの種類と量、可溶性アルカリ量などの化学的性質、粒度分布、比表面積などの物理的性質が取り上げられており、広範囲に論述されている。5.1.2はセメントクリンカー中の間隙相(C_3A と C_4AF)量に着目し取りまとめた。5.1.3は高炉セメントを用いたセメントペーストおよびコンクリートのスランプについて概説した。5.1.4はセメントの圧縮強さおよびコンクリート中の紛体量に着目した、コンクリートのスランプ、材料分離抵抗性、ブリーディング特性などの実験結果を取りまとめている。

5.2混和材では、まず5.2.1で混和材とポリカルボン酸系分散剤との相互作用を概説した。また、各混和材の各論については5.2.2項以降で取りまとめている。

5.3混和剤では、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤と分離低減剤を扱った。5.3.1のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤は吸着特性に影響を及ぼす要因と吸着形態について述べ

ている。5.3.2 の分離低減剤では分離低減剤を使用した併用系高流動コンクリートに使用された場合について解説している。

5.4 骨材では、5.4.1 で骨材中の粘土鉱物に着目した場合、主に高性能 AE 減水剤を使用したコンクリートの流動性について概説している。また、5.4.2 は骨材を含む余剰ペーストに着目し、コンクリートの流動性を論じている。5.4.3 は細骨材と粗骨材を混合したものを細粗混合骨材としてとらえ、細粗混合骨材のかさ容積とコンクリートの流動性について述べている。

5.5 の練混ぜ方法の影響については、S.E.C.コンクリート工法、ダブルミキシングによる影響、および練混ぜ条件が高性能減水剤の分散作用に及ぼす影響について概説している。練混ぜ条件の影響については他の項でも述べられているので参照されたい。

上記のように第 2 章～第 5 章は種々の観点で、また広範囲にわたりセメントペースト、モルタル、コンクリートの流動性およびその関係について述べた。

第 6 章は主に第 5 章で述べたセメントペースト、モルタルおよびコンクリートの流動性に影響を与える種々の要因に着目して、流動性の制御の立場で取りまとめた。また、コンクリートの流動性を検討する上での今後の課題についても言及した。

第2章 セメント・コンクリートの流動性とは

第2章 セメント・コンクリートの流動性とは

2.1 はじめに

流動性の良いセメントを用いることで、流動性の良いコンクリートができるであろうという感覚は、多くの人が持っているだろう。では、流動性の良いセメントとは何であろうか？標準軟度水量が少ないセメント、減水剤が良く利くセメント、経時変化が少ないセメント、というようなものが考えられる。このようなセメントを用いると本当にコンクリートの流動性は良くなるのだろうか？さらに、「流動性」の良いコンクリートと言う内容も曖昧である。具体的には、分離なく素早く打ち込みができ取り回しの良い、というようなワーカビリティの意味であろうが、ここでは、まず、コンシステンシー(流動に対する抵抗性)について考え、さらにワーカビリティ(施工の容易さ)の重要性にも触れる。

まず、セメントの流動性品質とコンクリートのコンシステンシーの関係について考察する。この関係が明確になれば、セメントのキャラクターおよびセメントと減水剤の相互作用機構からコンクリートのコンシステンシーが予測できる条件を明らかにすることができ、その結果として第3章の流動モデルによりコンクリートのコンシステンシーを表す指標としてどのようなものを用いるべきか明らかになると期待できる。

しかし、以下でも述べるが、セメントの流動性品質に加え、種々の要因が交互作用を持って影響し合いコンクリートのコンシステンシーが決まると想定されるため、単純な回答を与えることは難しいであろう。そこで、まず、「2.1 はじめに」に続き、「2.2 セメントの流動性とコンクリートのコンシステンシーの関係」の概観を行い、「2.3 流動性を記述する用語」をまとめ、「2.4 セメントの流動性とコンクリートのコンシステンシーの関係の具体例」としてペーストもしくはモルタルのフローとコンクリートスランプ(フロー)の関係についての検討を紹介し、セメントの流動性とコンクリートのコンシステンシーが結びつくための条件を明らかにすることを試みる。最後に「2.5 現実のセメントのばらつきの一例」を紹介する。

2.2 セメントの流動性とコンクリートのコンシステンシーの関係

2.2.1 セメントの流動性評価の必要条件

セメントの流動性を評価するには、再現性の観点からセメント以外の材料が含まれないペースト、もしくは品質が制御された砂(例えばJIS標準砂)を用いたモルタルが想定される。これらの方法でセメントと減水剤の相互作用を比較・評価することも可能であろう。確かにこのような試験を行えば、セメントに序列をつけることもできるし、日常のセメントの流動性品質の変動を調査することもできる。しかし、セメントをペーストやモルタルとして使用する例は限られており、多くはコンクリートとして使用される。ならば、セメントの流動性の評価結果とコンクリートのコンシステンシーとの間に相関があって初めて、セメントの流動性評価に意味がある。

土木学会コンクリート委員会321章委員会の活動[1]は、まさにセメントの流動性評価をいかに行えば良いかというものであった。市場のコンクリートの多くはスランプ8cmから18cm程度であると考えられるが、コンクリートの種々の条件、例えば水セメント比や設定されるコンシステンシーにより、モルタルによる評価試験を行うには、材料や配合上の適切な評価の範囲があり、単純なモルタル試験ですべてを評価することは容易でないことが示されている。例えば、単位水量対策のポリカルボン酸

系高性能AE減水剤を水セメント比30%のモルタルにより試験しても、コンクリートでの性能予測には用いることは難しい。また、水セメント比55%のコンクリートでは、ペーストの流動性よりもむしろ、骨材のs/aを変えるかペースト量を増やすなどによる、コンクリートの状態がスランブに与える影響の方が大きいことが示されている。さらに、高流動コンクリートの例では、練混ぜ時間の差がその後の流動性の経時変化に大きな影響を与えていたが、モルタルではその状況を再現できなかった。練混ぜによりセメントの水和の進行状況が異なることが原因となっている可能性もある。

これらのことは、「セメントの流動性=(もしくは $\propto$)コンクリートのコンシステンシー」という関係が必ずしも成り立つものではないことを意味している。この関係が成り立つ条件については、「2.4 セメントの流動性とコンクリートのコンシステンシーの関係の具体例」にて、詳述する。セメントの流動性評価が何らかの簡易試験で実施できる前提となる必要条件としては、その評価結果がコンクリートのコンシステンシーと相関を持つことが示されていることが必要である。

2.2.2 ペースト-モルタル-コンクリートの区分

そもそも、ペースト、モルタル、コンクリートの区分は、工学的かつ便宜的なものと考えられる。これらは、水、セメントペースト、もしくはモルタルを分散媒とし、セメント粒子、および/または骨材を分散相とする分散系である。また、この分散系の流動性と言っても、具体的に何を表しているのか良く分からない。流動性の定義ができたとすれば、本来は、分散媒と分散相に区分して考え、3章の流動モデルによりその挙動を記述できるはずであるが、現状の技術は完全ではない。

ペースト、モルタル、コンクリートという区分については、物理的にあえて意味を見出すこともできるであろう。ペーストを構成する粒子寸法は、重力の影響よりもむしろ粒子間の凝集力の影響が卓越する範囲のものであり、減水剤がない、もしくはAE減水剤の標準使用量の範囲では骨材中の微粒分の上限である $63\mu\text{m}$ もしくは $75\mu\text{m}$ 程度(各々、prEN12620とJIS A 1103による)と推定される。

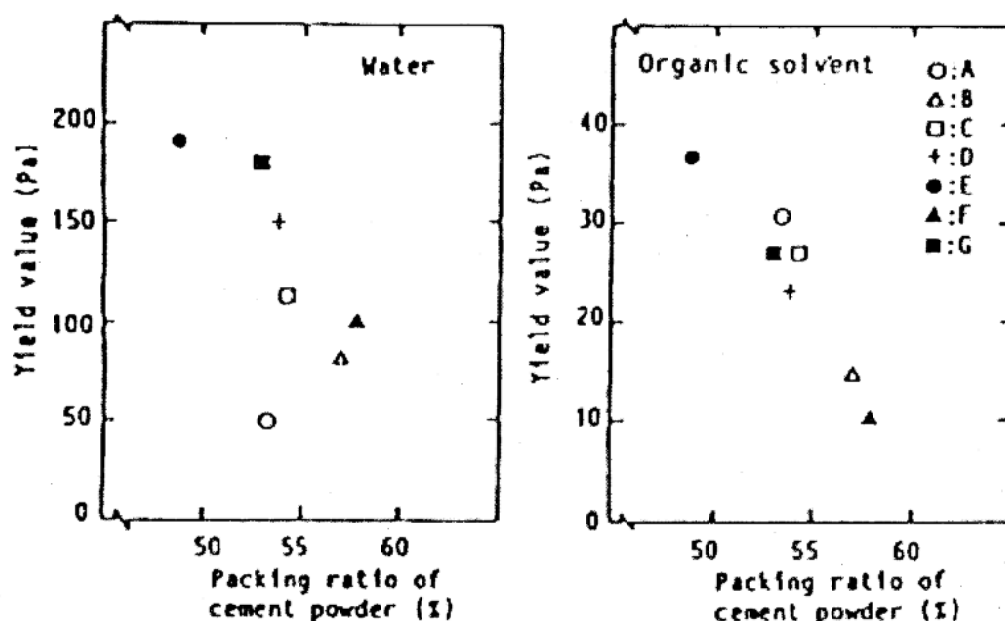


図 2.2-1 セメントの充填率と降伏値の関係[2]

セメント単体での流動性を考えた例がある(図 2.2-1[2])。水にセメントを分散させると粉体状態での充填密度と降伏値には相関がないが、セメント粒子間の相互作用力が弱まる有機溶媒に分散させた場合には、セメントの充填密度が高い場合には降伏値が下がり、粉体の特性が流動性に反映されるようになる。水で練混ぜた場合、セメント粒子は凝集しており、セメントの粒度分布の特性がペーストの流動性に必ずしも反映されないが、粒子間の相互作用力が小さくなると流動に関わる分散媒の量がペーストの流動性に影響したものと考えることができる。

セメント粒子の粒度分布の影響が顕著に現れるのが、セメント粒子を分散させる高性能減水剤使用時であることを考えると、高性能減水剤を使用する場合以外は、粒子は凝集していると考えて良い。ただし、厳密には高性能減水剤によっても完全に粒子は分散しているのではなく、凝集の程度が減じていると考えるべきであろう。セメントの粒子が完全に分散し、最密充填状態になったとすると、さらに低い水セメント比では、流動に関与する自由水がなくなる。この条件で流動性を確保するには、セメントの粒子で充填できない粒子間をより小さな粒子で充填することが必要である。このことで、流動に寄与する自由水を確保し、水セメント比を低くしても流動性を得ることが可能となると考えられる[3]。このとき、固相の比表面積が増加することになるため、減水剤はより多く必要となる。例えば、 $W/C=20\%$ 以下のような超高強度コンクリートではシリカフュームなど、平均粒径 10 数 μm のセメント粒子に比べより小さい粒径の粒子の添加が不可欠であり、この場合は、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子まで高性能減水剤により分散することで、流動に寄与する自由水を増加させることになる。

モルタルになると、系内に存在する粒子には微粒よりも大きいものが存在するようになり、これらの粒子では、粒子間の凝集力よりも重力の影響が卓越するようになる。コンクリートとモルタルの境界は多分に人為的であるが、感覚的に個別の粒子が認識できるかどうかということであろう。

2.2.3 粒子間ポテンシャルからコンクリートのワーカビリティまでの関係

以上、このような区分を議論する理由は、いくつかの流動モデルにおいて、分散相と分散媒という概念でモルタルやコンクリートというある分散系のレオロジー的挙動を記述しようとしているからである。これらの前提条件には、分散媒のレオロジーが分散系に反映するという考え方がある。セメントの粒子間相互作用力から、何らかのモデルを構築し、コンクリートのワーカビリティを評価するに際し、前提となる条件をまず考える。図 2.2-2[4]にコンクリートを構成するもっとも細粒な固相の粒子間相互作用から、最終的な検討の目標であるコンクリートのワーカビリティまでの関係の概念図を示す。

もっともミクロに考えると、分散相はセメント粒子であり、分散媒はペーストの液相である。セメント粒子は水と接することで、未水和のセメントから少なくとも表面は水和物に変化し、さらに新しい水和物、例えば $0.1\mu\text{m}$ 程度の短柱状のエトリンガイトや径 $1\mu\text{m}$ 長さ $10\mu\text{m}$ のオーダーの長柱状の二水セッコウなどを生じる。カルシウムシリケートの表面には C-S-H と水酸化カルシウムが生成する。これらの微粒子間の相互作用力は、材料定数(ハマーカー定数)の決定が必要ではあるが、分子間力の計算により評価することができるであろう。この場合、表面電荷に影響する液相のイオン組成も重要である。液相のイオン組成は、クリンカ中の硫酸アルカリの種類と量、セメント中のセッコウ種類などの他、温度などの環境条件も影響する。

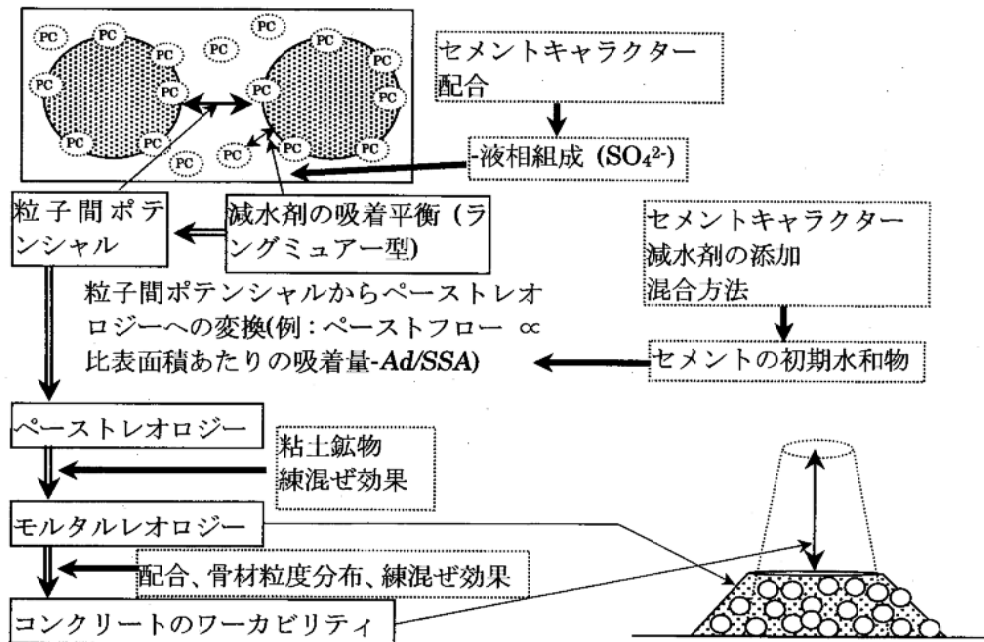


図 2.2-2 粒子間相互作用からコンクリートのワーカビリティまでの関係の概念図[4]

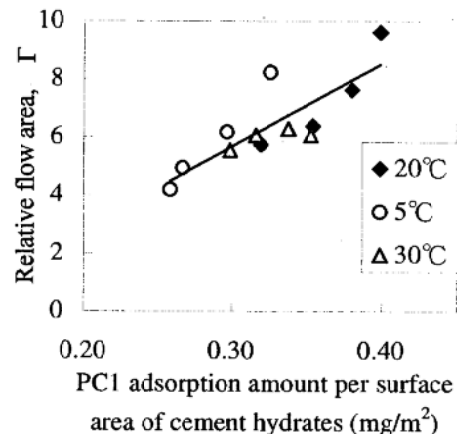
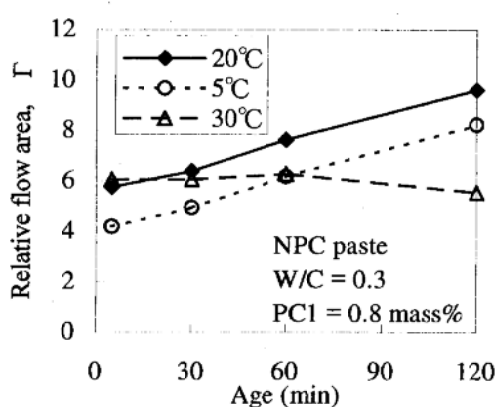


図 2.2-3 ペーストフローの温度ごとの経時変化[10] 図 2.2-4 表面積あたりの減水剤吸着量とフロー[10]

通常はさらに、コンクリート用減水剤と称される分散剤が関与する。分散剤の影響も吸着の取扱いなどに問題を残すが、粒子間ポテンシャルが計算できるようになってきている[5,6,7]。単純に考えれば、分散剤は固体粒子表面を覆うことで、凝集力となる粒子間に作用する分子間力を遮蔽すると考えられる。したがって、固体表面における分散剤密度が、粒子間ポテンシャルに影響すると考えられ、表面積あたりの分散剤吸着量が粒子間相互作用力の一つの指標になるものと推定できる[8,9]。実際にポリカルボン酸系減水剤を添加したセメントペーストのフローの経時変化を異なる温度条件で解析した例[10]を示す。図 2.2-3[10]に示すように、フローは温度や材齢により複雑な挙動を示す。このデータを水和物表面積あたりの減水剤吸着量(Ad/SSA)という指標で整理すると、図 2.2-4[10]に示すように両者には正の相関があり、この指標により減水剤を添加したセメントペーストの流動性は説明可能な場合もある。もちろん減水剤の種類により、 Ad/SSA が同一でも分散の効力は異なると考えられる。

注意する必要がある点は、減水剤の効果を支配するものは、減水剤の吸着量そのものではなく、固相表面における減水剤の吸着密度である点である。そして、固相の表面積はブレン法による測定では細粒部分の影響を無視しているため、減水剤の作用機構を考える際には評価法として適していない。BET 法により、ガス吸着から比表面積を求めることがより妥当であるとは考えられる。しかし、窒素ガスを用いることを考えると、分子量が窒素ガスでは 28、減水剤では数万と桁違いに分子寸法が異なること、吸着機構が両者で異なることなど、本質的には別のものを評価している可能性があることは認識しておかなければならない。

固液界面における分散剤の吸着は、固相の比表面積のみならず、固相表面の結晶構造および共存する液相中のイオン組成に影響される[11,12]。これらはセメントの初期水和により決定されるもので、セメントの種々のキャラクターや各種の練混ぜ条件、さらには分散剤の存在そのものの影響も受ける[13,14]。

粒子間ポテンシャルから、ペーストの粘度に変換する理論式としては HI 理論[15]があるが、降伏値を表す理論式は提案されていない。そこで、簡単に評価できるフローをペーストのレオロジー特性の代表値とし、粒子間相互作用力に関係が深いと考えられる固相表面積あたりの減水剤吸着量が、フロー値と比例するものと仮定することも一つの方法である。

もう少しマクロにみて、細骨材の影響を考える。この場合、分散相は細骨材であり、分散媒はペーストである。モルタルのレオロジーが予測できるためには、ペーストのレオロジーと細骨材粒子どうしの相互作用の二つを考える必要があるが、多くの場合は、二相系の全体のレオロジーを推定するには後者を無視しなければモデル化は難しい[16]。細骨材になると、粒子間の相互作用力を考える必要はないが、細骨材中の微粒分は分散媒としての挙動となる。特に、微粒分に粘土鉱物が含有されている場合には、ポリカルボン酸系減水剤の立体障害効果の原動力であるポリエーテル側鎖と粘土鉱物が相互作用(吸収)をする[17,18]ため、分散効果、特に経時保持性が得られない場合がある。粘土や骨材への減水剤の吸着を考える際には、セメントを混合した系とそうでない系では、液相の化学組成が変化し、減水剤の吸着に影響する。また、モルタルの練混ぜ方法が、セメントと砂を先に空練する場合には、砂の表面水とセメントが水和反応するので、いわゆる減水剤の後添加効果が生じ、ペーストとモルタルでは、減水剤の効果が変化するので、ペーストのレオロジーを前提にモルタルのレオロジー変化を予測することはできない場合もある[19, 20]。

最終的にはコンクリートのレオロジー、さらにワーカビリティを予測することが目的だが、この場合は、モルタルを分散媒と考え、粗骨材を分散相と考えてモデル化することが多い。より単純にはコンクリートを均一な流体として取扱うこともあるが、実施工で重要な材料分離や閉塞を考えるには、やはりコンクリートを 2 相材料として取扱う必要がある。モルタルとコンクリートの境界は多分に人為的であり、余剰ペーストに着目した検討を行う際にも、細粗骨材全体の粒度分布を考える必要があるとの指摘もある。モデル化やシミュレーションにおいて、モルタルを分散媒として扱う場合には、モルタルのレオロジーがコンクリートのレオロジーに反映されるような条件である必要がある。2.4 節で述べるように、コンクリートのレオロジーをスランプで評価する場合には、貧配合のコンクリートは明らかにモルタルのレオロジーを反映しない場合がある[21]。

以上をまとめると、セメントと減水剤の相互作用をもとに有スランプ領域のコンクリートのレオロジーを予測することは分散相構成粒子間の相互作用が十分小さい場合についてのみ可能と考えられる。

2.3 流動性を記述する用語のまとめ

2.3.1 JIS

JIS や各種規準は使うことが目的で、サイエンスではないので、厳密な定義が必要なわけではないが、明確になっていない用語や概念がある。実用の観点で、用語をまとめると以下のようなになる。いずれも次項で述べる物理量と直接結びつかないので、その挙動を数値的に予測するのは容易ではない。

流動性：「自重または外力によってフレッシュコンクリート、フレッシュモルタルおよびフレッシュペーストが流動する性質」

スランプ：フレッシュコンクリートの柔らかさの程度を示す指標の一つで、スランプコーンを引き上げた直後に測った頂部からの下がりで表す。

コンシステンシー：フレッシュコンクリートなどの変形または流動性に対する抵抗性。厳密な定義をすることは難しいが、感覚的にはスランプ=変形性能、フロー=流動性と認識されている。

ワーカビリティ：材料分離を生ずることなく、運搬、打ち込み、締固め、仕上げなどの作業が容易にできる程度を示すフレッシュコンクリートの性質。

2.3.2 総合的解釈

コンシステンシー：フレッシュコンクリートの流動に対する相対的移動度もしくは能力(ACI)。定量的に定義できない。非ニュートン体の変形に対する抵抗性 (ASTM E24-58T)。コンシステンシーの増加や減少、他よりも高いコンシステンシーとは言えるが、単位量を示すことはできない。状態や変化を示す形容詞である。レオロジー的立場からは、コンシステンシーは変形に対する抵抗性であり、変形は応力、ひずみ、時間の履歴の影響を含む。用語の解釈にかなり違いはあるが、よくスランプやフローがコンシステンシーの指標として使われる。コンクリートは妥当な労力、もしくは与えられた条件において準備した充填方法で最大密度に締固められるようなワーカビリティを持たなければならない。理化学辞典によると、コンシステンシー=稠性(ちゅうせい)：非常に粘い物質の変形抵抗性を言う、とある。

ワーカビリティ：流動予測を行う観点からは、施工法の種類に関わらず、何らかの物理的性質として定義されることが好ましい。例えば、締固めが、コンクリート中の巻き込み空気を追い出すためとするなら、コンクリート中の粒子間(内部摩擦)や型枠や鉄筋との摩擦(表面摩擦)に打ち勝ち、施工されなければならない。こう考えると、内部摩擦のみがコンクリート固有の性質なので、密充填のための内部仕事は締め固めに関するワーカビリティの定義となるであろう。ASTM C125-93: 均一性をできるだけ損なうことなく、フレッシュコンクリートを取扱うのに必要な労力を決める性質。

ACI115T90：練混ぜられ、打設され、締固められ、仕上げられる際の容易さと均一性を決めるフレッシュコンクリートやモルタルの性質。

2.3.3 流体の物理量

流体の物理量としては粘性率 η (もしくは流動曲線)のみが定義可能なパラメータと考えられる。問題は、ペーストやコンクリートは非ニュートン流体で η が定数ではなく、変形の履歴に依存することである。以下に、教科書的ではあるが、流体の物理的用語についてまとめる[22, 23, 24]。これらの概念は、第3章の流動化モデルの基礎知識となるものである。

レオロジー：物質の変形に関する科学。変形が時間とともに増大するのが流動であるから、変形という言葉には流動も含まれる。通常はニュートンの粘性の法則に従う粘性流体や理想弾性体は除く。粘弾性や塑性、破壊などの現象を、物質の構造との関連から議論する。

流体：ずれ変形に対して復元力が働かないという運動状態を示す物質の総称。

粘性：流体中で、流速が場所によって異なると、速度差をなくすように作用する応力が現れる。この応力を粘性という。粘性は流体の内部摩擦により生じる。

粘性流体：運動を議論する際に粘性を無視できないような流体が粘性流体である。ニュートン流体は Navie-Stokes 方程式に従う。

Navie-Stokes 方程式：密度 ρ 、粘性率 μ 、速度 $\mathbf{v}$ 、圧力 p 、単位質量あたりに作用する外力 $\mathbf{K}$ とすると、式 2.3-1 が成り立つ。

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \rho \mathbf{K} - \text{grad } p + \mu \Delta \mathbf{v} \quad (\text{式 2.3-1})$$

ニュートン流体については、連続の条件、 $\text{div } \mathbf{v} = 0$ を組み合わせて解を求めるが、解析的に解くことが難しく、種々の近似が行われている。第3章で述べる流動性モデルでも、基本的にはこの Navie-Stokes 式について、粘性率の与え方を工夫したり、種々の手法の数値計算により解いていくことになる。

粘性率：流体の速度がクエットの流れの中の各点で異なると、粘性のために速度の勾配に比例する接線応力が現れる。流体が x 軸に平行に流れ、速度 u が y 方向に変化しているとき、 y 軸に垂直な面には $\eta \partial u / \partial y$ の大きさの接線応力が現れる。ニュートン流体では、比例定数は流体によって定まる物質定数で、粘性率または粘度という。

クエットの流れ：距離 l の十分小さな2枚の平行平板 A、B の間隙を粘性流体で満たし、一方の板 A を固定し他方の板 B をその面に平行に一定速度で動かす。この時、流体は層流を行い、各層は A からの距離に比例する速度で層に平行に動く。このような一様な速度勾配の流れをクエットの流れという。半径の大きな同心回転円筒間の流体の流れは近似的にクエットの流れとみなされる。

層流：流体が運動する時、となりあった部分は互いに混じり合うことなく、薄い層が互いにすべるような運動をすることを言う。

流動曲線：クエットの流れで速度勾配を D 、ズリ応力を τ で表すと、非ニュートン流動では一般に $D = f(\tau)$ と書ける。この $f(\tau)$ を流動曲線という。

粘弾性体：緩和現象の結果として、弾性変形と粘性流動が重なって現れる現象。もっとも単純なものとしては、Maxwell モデル(最終的には粘性流動を示す)と Voigt モデル(最終的には弾性変形を示す)がある。この他、複雑なレオロジー挙動を示す物質を表現するため、バネとフォークトモデルを直列にした3要素モデル、3要素モデルとダッシュポットを直列にした4要素モデル(実在の粘弾性体の力学的挙動を表現)などがある。

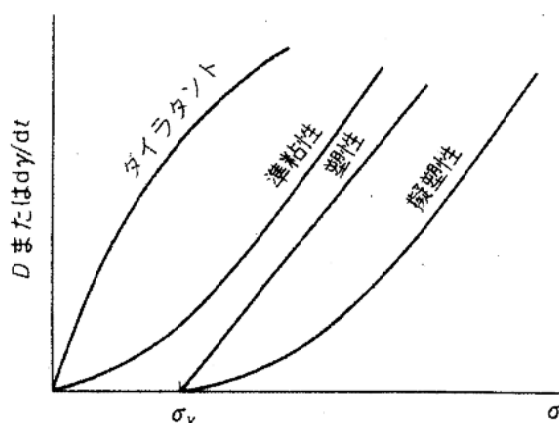


図 2.3-1 非ニュートン流体の挙動[24]

Maxwell モデル：ばねとダッシュポットが直列配置。応力 S 、時間 t 、ひずみ γ 、弾性率 G 、緩和時間 $\tau = \eta/G$ 、粘性率 η とすると、**式 2.3-2** が成り立つ。

$$dS/dt = -S/\tau + G(d\gamma/dt) \quad (\text{式 2.3-2})$$

Voigt モデル：ばねとダッシュポットが並列配置。**式 2.3-3** で表される。

$$S = G\gamma + \eta(d\gamma/dt) \quad (\text{式 2.3-3})$$

ダッシュポット：粘性流体で満たされた円筒の中をピストンが移動する装置で力学模型の 1 要素。

弾性：一般に固体に外力を加えると変形するが、外力を除けば変形は消える性質を言う。

流動度：粘性率の逆数。とすると、流動性は粘性の逆数で、流体に外力が加わる時、場所によって異なる速度が生じる性質と定義できる。

塑性：応力が弾性限界を超えると外力を除いても永久歪が残る性質。

見かけの粘性率：非ニュートン流体のクエットの流れでは、速度勾配は応力に比例しない。この場合の応力 τ と速度勾配 D との比を見掛けの粘性率という。これは物質定数ではなく、応力または速度勾配に依存する。

非ニュートン流動：ニュートン流体の流動曲線は原点を通るが、多くの流体は原点を通っても直線でなかったり、原点を通らなかったりする。**図 2.3-1** に種々の非ニュートン流体を示す。

ビンガム流体：**図 2.3-1** の塑性流動を示す流体。降伏値 σ_y を持ち、直線の傾きを塑性粘度と言う。ペースト・モルタル・コンクリートの流動性はしばしばビンガム流体に近似される。

Casson 方程式：ビンガム流体の σ_y は必ずしも明確に求めることができず、 σ_y 以上の関係を外挿して求められることが多い。しかし、速度勾配(ひずみ速度) D と σ の関係が直線ならば、 σ_y を求めることは容易である。ニュートン流体に固体粒子を分散させたサスペンションは、**式 2.3-4** に示す、Casson 方程式に従う。ただし、分散媒が非ニュートン流体の場合には適用できない。

$$\sigma^{1/2} = k_0 + K_1 D^{1/2} \quad (\text{式 2.3-4})$$

構造粘性：サスペンション、エマルション、ゾルなどの分散系に加えられる応力が増加すると、見掛けの粘性率が小さくなる性質。**図 2.3-1** の偽塑性に相当する。

見掛け粘度：ある速度勾配(歪速度) D とせん断応力 σ が観測された場合、 $\eta = \sigma/D$ を言う。また、流動曲線の傾き $d\sigma/dD$ を微分粘度と言う。

チクソトロピー：振とうと静置による等温可逆的なゾル-ゲル転移を言う。流動曲線にヒステリシスを生じる(**図 2.3-2** 参照)。せん断のために見掛け粘度が一時的に低下するが、静置すると元の高粘度の状態に回復する。粘度の低下は、サスペンション中の分散粒子がその引力により形成している連続的な構造が破壊される

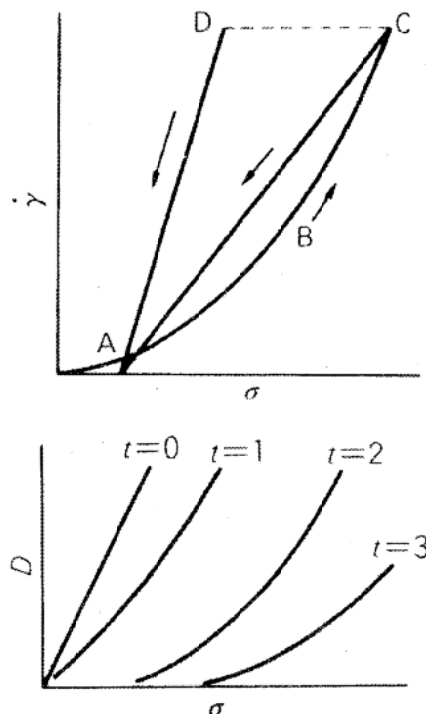


図 2.3-2 チクソトロピーの例
(上：ヒステリシスループ、下：攪乱後測定を行うまでの静置時間 t の影) [24]

ために生じ、逆に高粘度状態への回復は、一旦破壊された構造が系を静置すると再形成されるためと解釈されている。粒子間の引力が強い場合は、外力を除くと直ちに連続した構造を再形成し固体のような挙動となる。粒子間引力が弱い場合は、構造の再形成に長時間を要する。

ダイラタンシー：波打ち際の砂浜で砂を踏むと水が引いたようになる。砂が膨張(砂の粒子間距離が拡大)して、水が少なくなったためである。このような現象を Reynolds にしたがうダイラタンシーという。dilat-は膨張を意味する。砂浜の砂に急激に力を加えると、砂は最密充填の状態から少し疎な充填状態に変わり、水がその空隙全体を満たし得ないため、砂は流体を介さないで直説接触し、摩擦のために流動性が減るものと説明できる。この時、見掛けの体積が増加することになる。

2.3.4 ダイラタンシーとチクソトロピー

流動性の物理量として定義できる変数は本質的に粘性率であると考えられるが、粘性率の測定にはクエットの流れが前提となる。したがって、測定可能で実用化可能なのは、ペースト(モルタルも可能?)のみである。コンクリートは粗骨材を含み、現実的な測定装置では層流を実現できないので、厳密には測定困難と考えられる。ペーストやモルタルでは、材料が種々の測定条件で粘性率に与える影響は、評価できる。セメント、混和材料、減水剤、水粉体比などの材料パラメータ、変形履歴や温度などの環境パラメータを変化させ、実験的研究を行い、その因果関係を解析はできる。実用的には、流動曲線から、フレッシュコンクリートのどのような特性が予測できるのか、分かると良い。

ペーストやモルタルの流動曲線(変形の履歴を含む)が与えられれば、ポンプ圧送中、鉄筋通過時、スランプ時などをひずみ速度と対応させることで粘性率が分かり、粗骨材を分散相として数値計算を行えばコンクリートの流動性を予測できる可能性はある。材料分離、ブリーディングもコンクリートのワーカビリティとして必要と考えられるが、これらはさらに複雑なモデルが必要と考えられる。

粗骨材を考慮するという点について、さらにレオロジー的にコンクリートの挙動として考察してみる。理想的なコンクリートを考えると、施工中は分離することなく素早く流動しさらに型枠に充填し、充填後は流動性が消え固まるというものであろう。これを無振動で実現するにはチクソトロピーを最大限に利用することになるし、加振下で実現するにはダイラタンシーを利用することになる。無振動でダイラタンシーなコンクリ

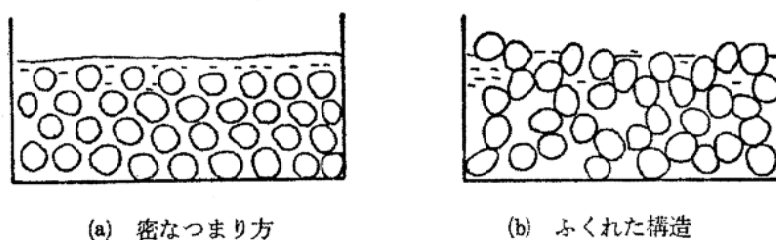


図 2.3-3 ダイラタンシー(a)とチクソトロピー(b)の粒子構造[23]

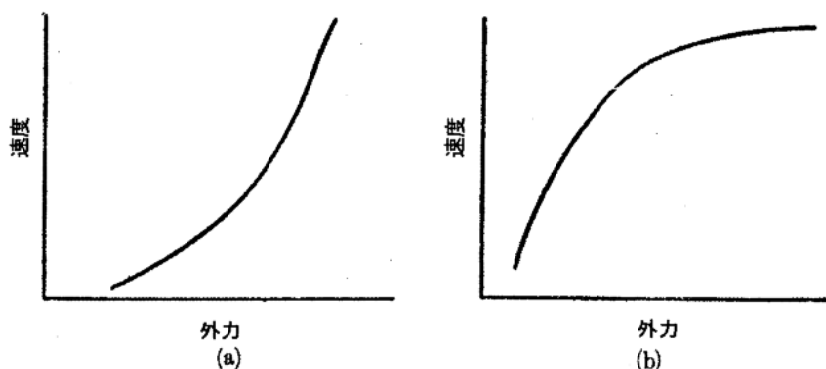


図 2.3-4 チクソトロピー(a)とダイラタンシー(b)の流動曲線[23]

ートであったとしても、振動が加わっているときには流体のようで、加振が終われば固まる。コンクリートの上に立っている人は、振動中は沈み込むが、振動が終わればまたその上を歩くことができる。また、ダイラタントなコンクリートは動き出すときの抵抗性が高い。以下の項でも述べるが、経験的には細粒が少ないとダイラタントになり、コンクリートの状態は悪くなり、スランプで流動性を評価しにくくなる。しかし、ダムコンクリートのような場合には強力な振動下で施工するので、ダイラタントなコンクリートでも問題ない。

このような挙動を粒子の凝集構造で表現したものが図 2.3-3[23]である。静止状態において、粒子が互いに独立し密な詰まり方をしているとダイラタント (a) になるし、粒子が互いに相互作用することで凝集し膨れた構造を取っている場合にはチクソトロピック (b) になる。外から力を加えるとダイラタンシー系では (a) の構造から (b) の構造に変化し、チクソトロピー系ではその逆の変化が起こるものと考えられる。力が除かれると、何れも時間の経過にともなって安定状態に復帰する。

これらの違いは、粒子の大きさ、形、表面の性質、分散媒の性質などによるが、ダイラタンシー系では概して粒子が比較的粗大で、粒子が溶媒と濡れやすい(分散しやすい)場合(荒々しいコンクリート)であり、チクソトロピー系では粒子が比較的小さく、粒子間に凝集力が作用する場合(プラスティシティーに富むコンクリート)である。これらの流動曲線は図 2.3-4[23]に示すように、(a)チクソトロピー、(b)ダイラタンシーである。何れも非ニュートン流動であるが、(a)はビンガム的であるが、(b)は対称的である。何れの場合にも時間により現象が支配されることが特徴的である。さらに細かい粒子の構造変化が水セメント比と減水剤添加量によりセメントペースト中にも起きえることが実験的に示され、そのモデル構造も提案されている[25]。

もう一度コンクリートにかえて考えるならば、ダムコンクリート、高炉スラグ微粉末を添加した低水セメント比のコンクリート、高性能 AE 減水剤を多量に使用した低水セメント比で材料分離が大きいコンクリートなどはダイラタンシー系である。有スランプ領域の状態が良好なコンクリート、高流動コンクリート、シリカフュームを添加した高強度コンクリートなどはチクソトロピー系といえる。

さて、コンクリートのコンシステンシーを考えると、チクソトロピーやダイラタンシーは避けて通ることはできないと思われるが、これらの挙動がペースト部分のみで決まるのではなく、分散媒の性質と分散相、つまり粒子の性質が組み合わさり初めて決まる。ならば、コンクリートのレオロジーをシミュレートするには、(1)分散媒と分散相の区別、(2)分散媒の流動曲線、(3)分散相の形状と粒度分布、のデータを基に、(4)分散媒中での分散相の運動を考慮しながら、系全体の運動を予測する、ということが必要と考えられる。

2.4 セメントの流動性とコンクリートのコンシステンシーの関係の具体例

2.4.1 種々の水セメント比と細骨材を用いた場合のモルタルフローとコンクリートのコンシステンシーの関係[26]

具体的に、セメントの流動性とコンクリートのコンシステンシーの関係について説明する。ここでは、ポンプ施工が前提の有スランプのコンクリートと高流動コンクリートを考察の対象とする。

先にも述べたが、セメントの流動性を評価するならば、ペースト、もしくは品質が制御された砂を用いたモルタルが作業性と再現性の観点から適している。セメントの流動性がこれらの方法で測定されるとして、コンクリートのコンシステンシーにセメントの流動性がどの程度反映されるのかという

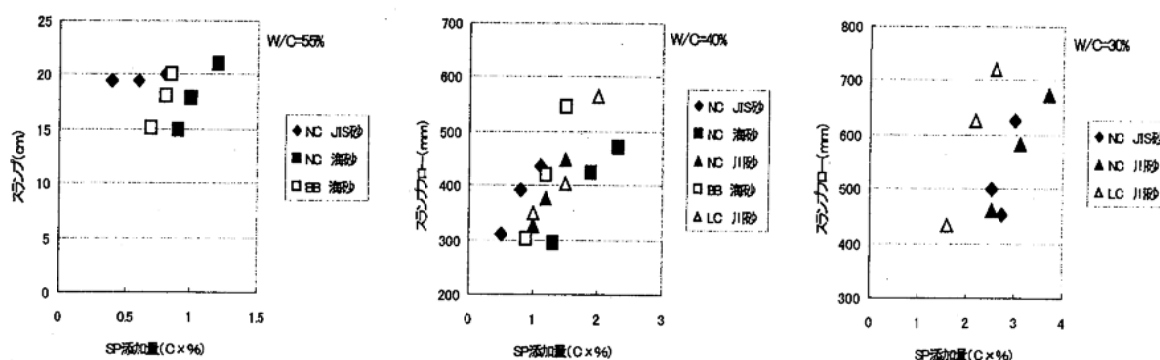


図 2.4-1 高性能 AE 減水剤添加量とスランプ（フロー）の関係[26]

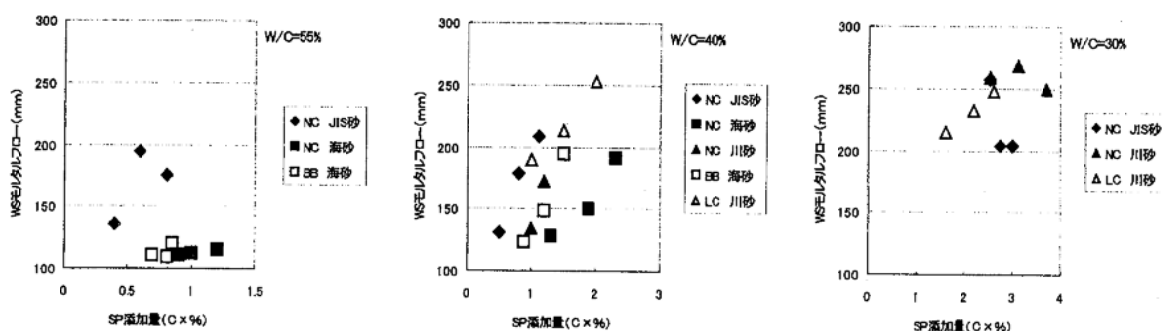


図 2.4-2 高性能 AE 減水剤添加量と WS モルタルフローの関係[26]

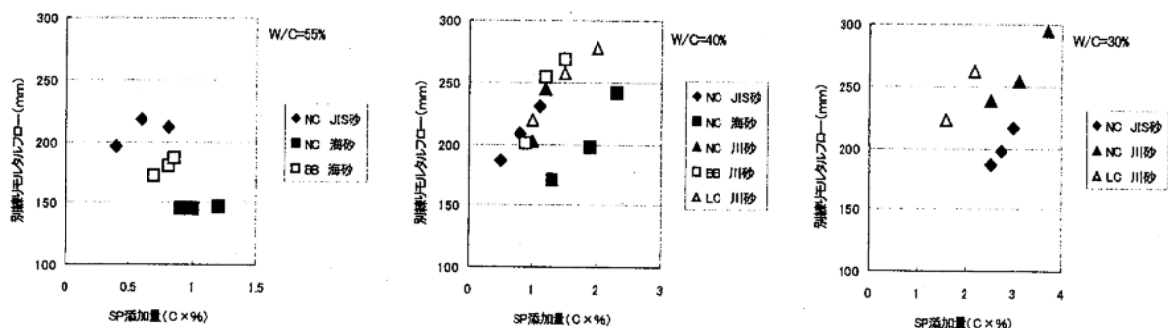


図 2.4-3 高性能 AE 減水剤添加量と別練りモルタルフローの関係[26]

観点から検討された例がある[26]。使用された減水剤は単位水量対策に用いられている市販のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤(SP1)である。セメントは普通ポルトランドセメント(NC)を中心に、一部高炉 B 種セメント(BB)、および低熱ポルトランドセメント(LC)を用いた。粗骨材は碎石、細骨材は JIS 標準砂(F.M.=2.44、密度=2.64g/cm³)、海砂(F.M.=2.45、密度=2.60g/cm³)、および川砂(F.M.=2.82、密度=2.60g/cm³)を用いた。

図 2.4-1 に水セメント比(W/C)が 55%、40%、30%の場合について、高性能 AE 減水剤(SP1)添加量とコンシステンシー(スランプまたはスランプフロー)の関係を示す。図 2.4-2 には SP1 添加量とウェットスクリーニング(WS)モルタルのフローの関係を示す。図 2.4-3 には SP1 添加量と別に粗骨材を除いた配合で作製したモルタルのフローを示す。コンクリートのコンシステンシー組み合わせる材料

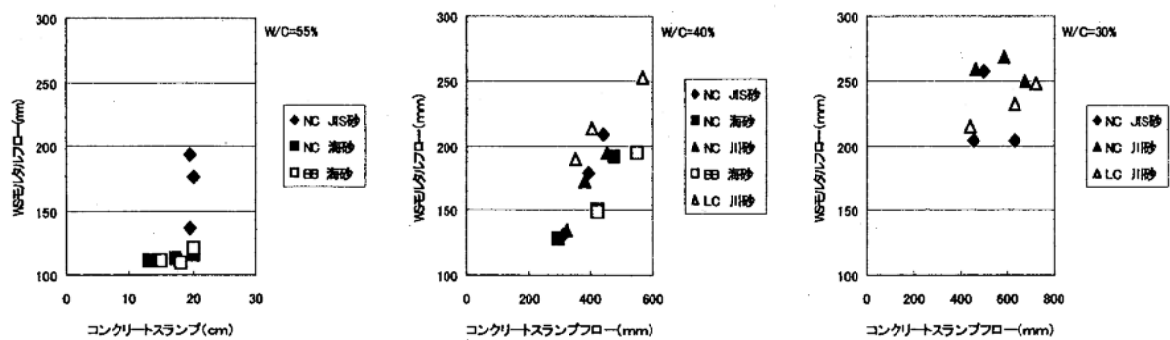


図 2.4-4 コンクリート流動性と WS モルタルフローの関係[26]

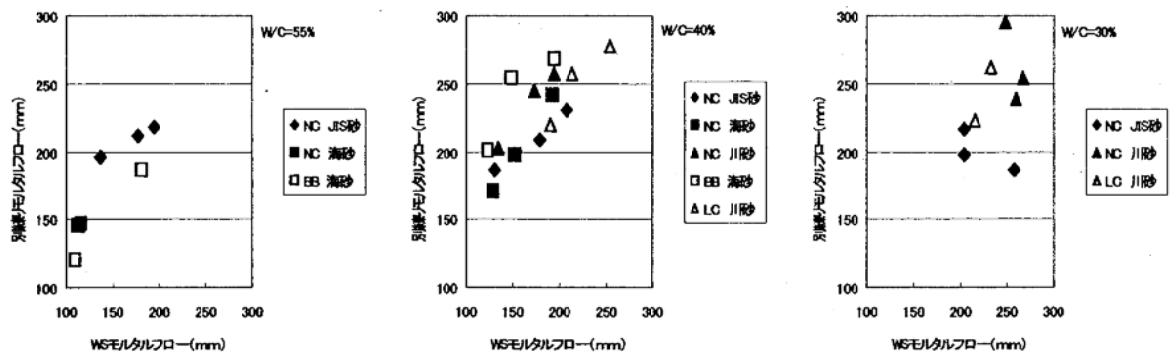


図 2.4-5 WS モルタルフローと別練りモルタルフローの関係[26]

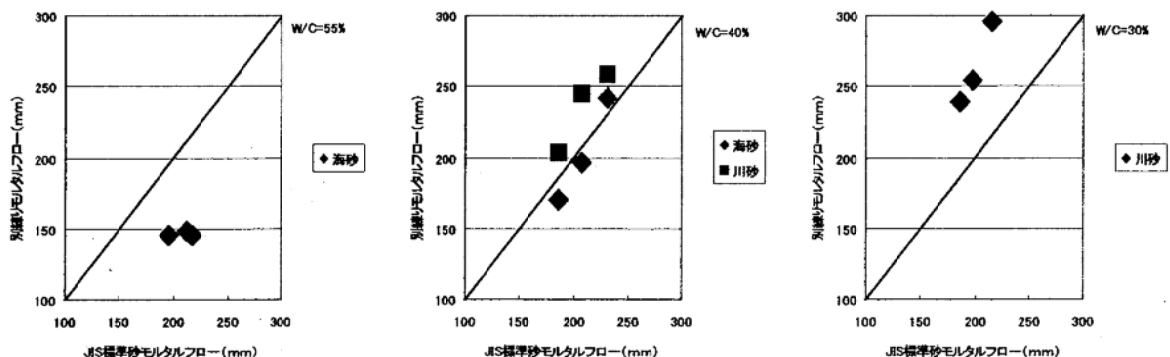


図 2.4-6 海砂、川砂使用別練りモルタルフローと JIS 標準砂モルタルフローの関係[26]

により SP1 添加量とコンシステンシーの関係は種々変化するが、いくつか奇妙な挙動が認められる。

図 2.4-1 では、W/C=55% の JIS 標準砂を細骨材としたコンクリートでは、SP1 添加量を増やしてもコンクリートスランブは変化していない。他の砂では SP1 添加量に応じスランブは増加している。しかし、図 2.4-2 によると SP1 添加量が増えると JIS 標準砂でも WS モルタルフローは増加しており、モルタルを分散媒と考えるならその流動性は高まっている。逆に、海砂を用いた水準では SP1 添加量の増加に従い、スランブは増加したが、WS モルタルフローは変化しなかった。別練りモルタルで流動性が SP1 添加量依存性を示したのは海砂+BB の水準のみであり、JIS 標準砂と海砂は SP1 添加量に敏感ではなかった。W/C=40% では、全体的に SP1 添加量が増えると何れの場合も流動性が高まる

と言う直感的に予想される結果となった。 $W/C=30\%$ では、別練りモルタルではSP1添加量とフローの間には正の相関があった。スランプフローとの相関も概ね良好である。しかし、WSモルタルでは、LC以外ではSP1添加量依存性が認められなかった。

図2.4-4と図2.4-5には各々、コンクリートのコンシステンシーとWSモルタルフローの関係、およびWSモルタルフローと別練りモルタルフローの関係を示す。 $W/C=40\%$ 以外では、良好な相関関係が認められない。セメントの流動性の評価は、個別の砂ではなく統一的に品質管理された砂で行うことが汎用性の観点からは好ましいので、JIS標準砂と各砂のモルタルフローの相関を図2.4-6に示す。 $W/C=40\%$ の場合は、1:1の線の近くにあり、JIS標準砂での評価が可能であるとも考えられる。しかし、それ以外については良好な関係は認められず、一般的にはJIS標準砂による試験の妥当性が得られない。

JIS標準砂に関するデータを同一の図2.4-7にまとめて示す。コンクリートのスランプフローとWSモルタルのフローは全体的に見るならば、それなりの相関がある。しかし、別練りモルタルとスランプフローの間の相関は $W/C=30\%$ で特に悪くなった。スランプフローもしくはWSモルタルフローはSP1添加量や経時変化により変化したが、別練りモルタルフローはほとんど変化しなかった。このような状況では、モルタルを分散媒と考えることはできない。

$W/C=40\%$ 領域では高性能AE減水剤はペースト部分の流動性に影響を及ぼし、コンクリートの流動性に結びついていると考えられるが、他の水準では、ペースト部分の流動性が必ずしもモルタルやコンクリートの流動性に結びつかないということである。

この原因については、 $W/C=55\%$ では粉体不足のため、コンクリートの状態が悪いためと考えられる。一方、 $W/C=30\%$ では使用した減水剤の粒子分散能力が小さく、添加量が2%を超えるなど適切な減水剤添加効果が現れなかったためと考えられる。後者について、より詳細に述べるなら、ポリカルボン酸系減水剤は、使用する水セメント領域において練混ぜ直後に分散性を発揮する成分と経時的

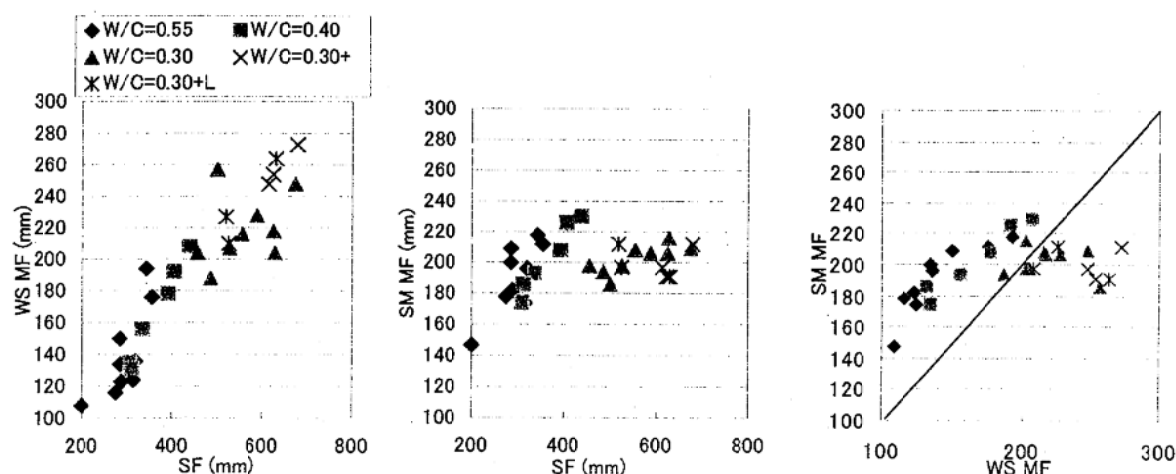


図2.4-7 JIS標準砂を用いた場合の各種流動性指標の関係

データは、添加量を3水準変え、経時変化を練混ぜ直後、30分、60分としたもの。

$W/C=0.30+$ ：粗骨材洗浄、ウエットスクリーニングを念入りにした。

$W/C=0.30+L$ ：上記に加え、練混ぜ時間を2倍に延長した。

WS MF：ウエットスクリーニングモルタルフロー。

SM MF：別練りモルタルフロー（練り時間5分）。

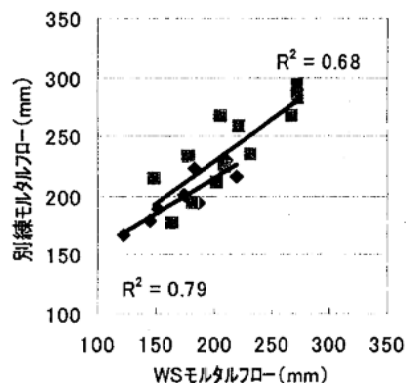
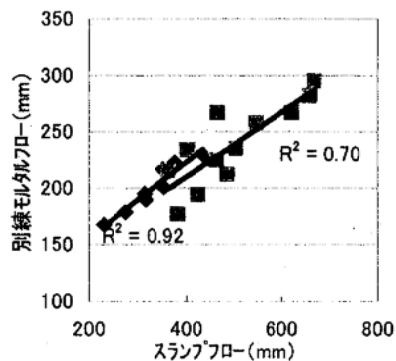
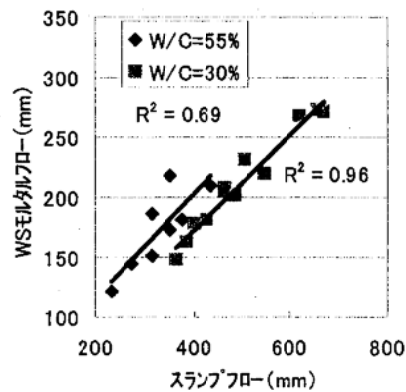


図 2.4-8 スランプフローと WS モルタルフローの関係[27]

フロー、スランプフローと別練りモルタルフロー、WS モルタルフローと別練りモルタルフローの各々の相関は、各々全体的には良い直線関係を示した。なお、W/C=55%ではスランプ 18cm を目標としたが、スランプフローとも高い相関を示したので、ここではスランプフローで示してある。

以上のことから、有スランプ領域では粉体量を確保しコンクリートの状態を良くすることが重要であり、水粉体比が下がる高流動領域では適切な分散能力を有する減水剤を選択することが重要であることが分かる。このような条件がそろって初めて、モルタル試験の結果をコンクリートの流動性に反映させることができるものと考えられる。

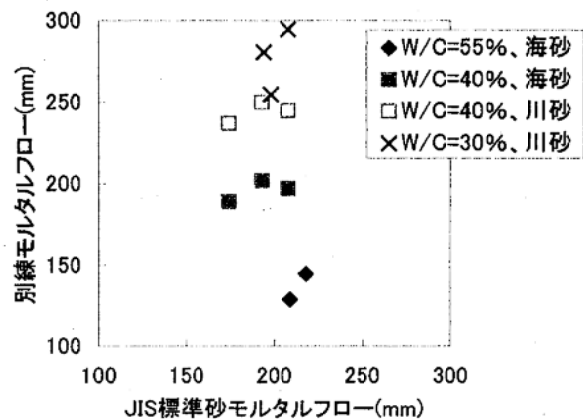


図 2.4-9 JIS 標準砂と各砂のモルタルフローに関する経時変化([26]のデータから作成)

に流動性を保持する成分が複合化されている。練混ぜ直後に作用する成分はセメントの種々の特性に依存しにくいことが分かっているが、流動性を保持する成分はセメントの特性に影響されやすく、モルタルやコンクリートなどの練混ぜ方法が異なったことに起因するセメントの水和状況のわずかな差に敏感に影響され、その分散性能が変化しえる。

2.4.2 モルタルフローとコンクリートのコンシステンシーの関連の改善[27]

上記の仮説を検証するため、W/C=55%の水準では、細骨材の 6% を石灰石微粉末で置換し、コンクリートの状態を改善する実験(前述の SP1 を使用)を行った。W/C=30%の水準では、より分散能力が高いポリカルボン酸系の減水剤(SP2)を使用し実験を行った。何れも JIS 標準砂を用いた検討である。フローは練混ぜ直後から材齢 2 時間まで測定した。

その結果を図 2.4-8 に示す。スランプフローと WS モルタル

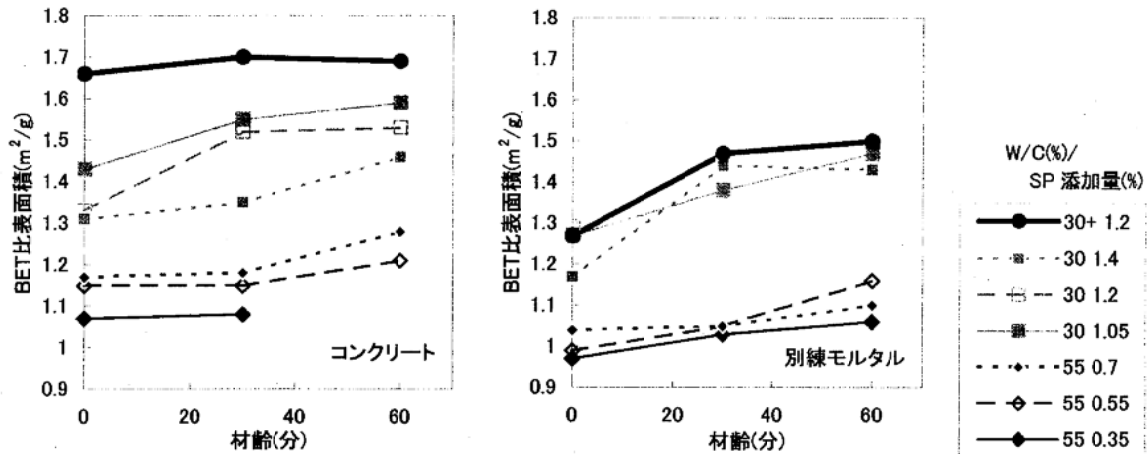


図 2.4-10 コンクリートと別練りモルタル中のセメントペーストの BET 比表面積の経時変化 (+は練混ぜ時間が 2 倍) [27]

2.4.3 経時変化に影響する要因[27]

ところが、流動性の経時変化について着目すると、コンクリートの状態や使用材料の適性に加え、さらに骨材種類と練混ぜ効率(モルタルかコンクリートかということ)の影響がある。SP1 を用いたの JIS 標準砂と各砂のモルタルフローに関する経時変化のデータを図 2.4-9 に示す [26]。経時変化については、スランプフロー、WS モルタルフロー、別練りモルタルフローの各流動性間の相関が良かった W/C=40%においても、JIS 砂モルタルと異なる種類の砂の別練りモルタルでは相関が無く、セメントの流動性の経時変化の評価が JIS 標準砂モルタルではできないことが分かる。

また、JIS 標準砂モルタルにおいても、練混ぜ方法の違いがセメントの初期水和に表れている例がある。図 2.4-8 に示した SP2 を用いた別練りモルタルとコンクリートからセメントペーストを 75 μ m のふるいで分離し、固相の BET 比表面積を測定した。粗骨材は洗いに濁りがなくなる程度まで洗ったものを使用しているので、セメント以外にペースト固相の比表面積に顕著な影響を及ぼす因子はないと考えられる。測定結果を図 2.4-10 に示す。コンクリートと別練りモルタルとを比較すると、何れの W/C においてもコンクリートの方で比表面積が大きくなっている。また、練混ぜ時間の影響を調べたところ、コンクリートでは練混ぜ時間を長くすることで BET 比表面積は増加したが、別練りモルタルでは練混ぜ時間によらずほぼ一定の値を示した。本検討結果の一つの解釈として、練混ぜ効率が高いコンクリートではセメントの水和が進んだが、モルタルでは比較的水和が進まない状況に留まったものと考えられる。

練混ぜ時間が流動性に及ぼす影響の具体例として、SP1 を用いた W/C=30%の高流動コンクリート

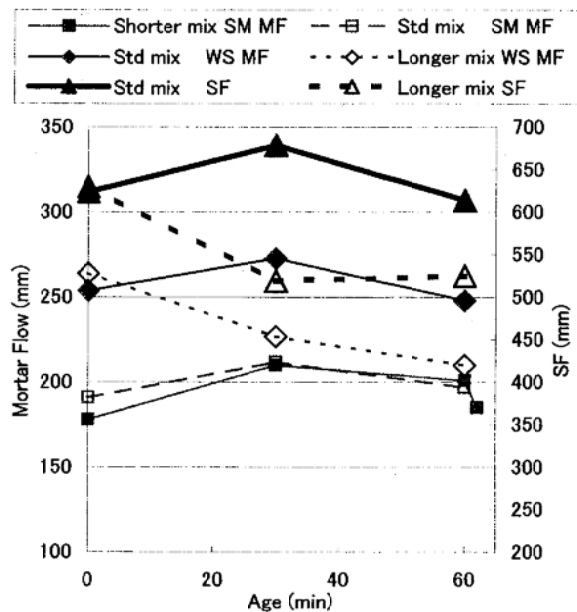


図 2.4-11 練混ぜ時間が流動性に及ぼす影響[27]

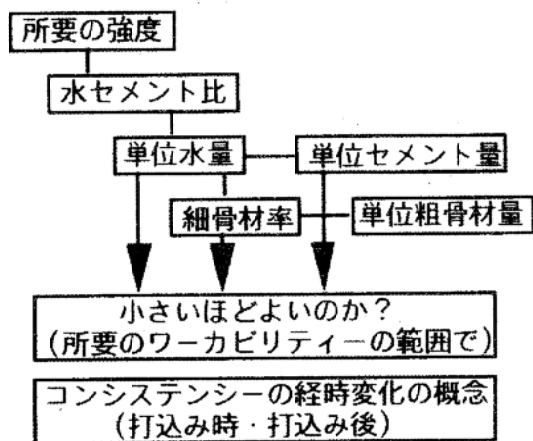


図 2.4-12 高性能 AE 減水剤を使用するコンクリートの配合選定[28]

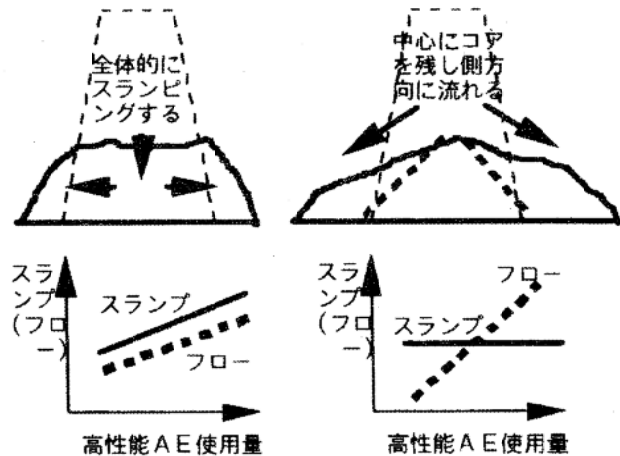


図 2.4-13 高性能 AE 減水剤を使用したコンクリートのスランピング挙動[28]

と別練りモルタルの流動性の経時変化を図 2.4-11 に示す。コンクリートのスランプフローは標準練混ぜ時間(90 秒)では、30 分で後伸びを示し、60 分では練混ぜ直後と同レベルのスランプフローとなった。練混ぜ時間を 180 秒とすると練混ぜ直後のスランプフローはほぼ同じであったが、後伸びすることなく経時低下を示した。WS モルタルはコンクリートと同様な挙動を示した。別練りモルタル(練混ぜ 240 秒)は練混ぜ直後の流動性は WS モルタルよりも低いものの、経時変化は WS モルタルと同様であった。しかし、練混ぜ時間を 90 秒に変化させても流動性の経時変化パターンは変わらなかった。練混ぜ時間の影響まで含めると、一般にはコンクリートの流動性予測を別練りのモルタルで実施することは困難と考えられる。

2.4.4 コンクリートの状態の意義

高性能 AE 減水剤を使用するコンクリートの配合選定(図 2.4-12)を考えると、所要のワーカビリティが得られる範囲で単位水量を最小にすることが必要であるが、特に高スランプのコンクリートでは所要のワーカビリティを定量的に判断する方法が無いために、どのようなコンクリートの状態が施工性に優れているのかを判断することは難しく、最小の単位水量、単位水量を最小とする細骨材率を適切に設定することは難しい[28]。細骨材率を下げれば単位水量は下がるが、状態が悪くなるため、ワーカビリティは悪化し、ジャンカがでやすくなるなどの弊害が生じる。図 2.4-13 に示すように状態が悪く、スランプ試験時に崩れるようなコンクリートに高性能 AE 減水剤を添加しても、スランプが変化しない(崩壊して測定できていない)ことが観察される場合もある[28]。

コンクリートのワーカビリティがスランプに関係していると考えられる事例は他にもある。次項には、コンクリートの状態が単位水量に与える影響について触れる。

2.4.5 コンクリートの状態と単位水量

スランプ試験の結果はコンクリートの状態を必ずしも表現しない。スランプ試験は、スランプコーンからの変形が、材料分離を示さずコンクリートが一体として変形することを前提としている。図 2.4-14 に状態の違いを端的に示す例をあげる。左のスランプ試験の結果は、スランプコーン引き抜き



図 2.4-14 コンクリートスランプの状態

後、コンクリートが分離し、手前右部分が上部から外側に崩壊している。このコンクリートの s/a を変え、単位水量を増加させ、ペースト部分を増加させることで右に示すように良好な変形を示すようになったが、これもコンクリートの状態を改善した例である。

このようにコンクリートの状態を改善することが分離のない施工性の良いコンクリートには重要であると考えられる[29]。この効果を強さの異なるセメントを用い、検討した例がある[30]。

4種類の異なる強さのセメント(EN197-1:2000 に対応する、28日強さが32.5, 42.5, 52.5クラス)を用い、3種類の呼び強度(24, 30, 36)ごとにスランプが12cmとなる配合設計をした例について図2.4-15に示す[30]。一般的コンクリートを想定し、AE減水剤をセメント質量の0.25%添加している。教科書的には、この呼び強度範囲であれば、いわゆる単位水量一定の法則が成り立ち、スランプは単位水量で決定されるのであり、水セメント比の影響は比較的小さいと考えられる。試験結果によると、BBにおいて特に顕著であるが、呼び強度が高くなり水セメント比が小さくなった場合に一定スランプを得るための単位水量が減少している。水セメント比が小さくなるということは、ペーストのコンシステンシーは高まり流動性は低くなっているはずである。それにもかかわらず単位水量が減少している。

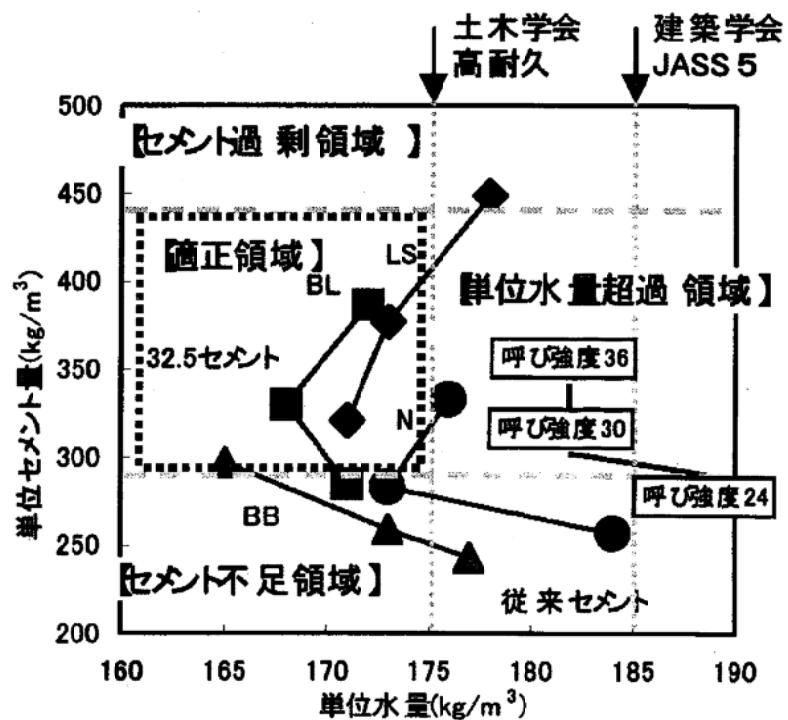


図 2.4-15 異なる強さのセメントを用いスランプと呼び強度を揃えたコンクリートの単位水量と単位セメント量の関係[30]

その原因として、呼び強度増加に伴う単位セメント量の増加がコンクリートの状態改善に貢献したことが考えられる。この傾向は他のセメントでも認められる。一定単位セメント量(290kg/m^3)を超えると、逆に一定スランブを得るための単位水量は増加する。より低い強さのセメントでは N や BB に比較し、一定呼び強度を得るにはより低い水セメント比が必要であり、より低い呼び強度の範囲から、呼び強度の増加とともに単位水量は増加する傾向にある。

1. コンクリートスランブ
↓ (①練混ぜ効率の影響)
2. WS モルタルフロー
↓ (②練混ぜ効率の影響)
3. 砕砂モルタルフロー
↓ (③細骨材の違いによる影響)
4. 表乾標準砂モルタルフロー(砕砂の表面水を模擬)
↓ (④骨材表面水の影響)
5. 標準砂モルタルフロー
↓ (⑤細骨材の存在による影響)
6. ペーストフロー

図 2.4-16 試験の階層構造に関する概念図[20]

全体的な傾向をみると、単位セメント量が 290kg/m^3 以下の場合には、水セメント比が下がり単位セメント量が増加することで、一定スランブを得るための単位水量は低下しており、この範囲のコンクリートは状態が悪いものと推定される。このような傾向から判断すると、コンクリート中には一定セメント量、もしくは粉体量が必要であり、その最低値は 290kg/m^3 程度であると考えられる。一方、低い強さのセメントをより高強度のコンクリートに使用すると、単位セメント量が過大となるので、やはりコンクリート強度レベルごとに適正なセメントの強さ範囲が存在することになる。

なお、このような傾向は他の骨材においても確認されている[31]。図 2.4-15 は、海砂と砕砂の混合砂の例であるが、より単位水量が少なくなる陸砂、およびより単位水量が多くなる砕砂でも同様の傾向を示す。すなわち、骨材ごとに一定スランブを得るための単位水量のレベルは異なるが、水セメント比を低下させた場合に一定スランブを得るための単位水量が減少から増加に転じる点が存在する。一定スランブを得るための単位水量が少なくなる砂では、より少ない単位セメント量で良く、単位水量が多くなる砂ではより多い単位セメント量が必要であるが、全体的にはほぼ 290kg/m^3 程度以上の単位セメント量があれば良好な状態を得ることができると判断される。

2.4.6 ペースト - モルタル - コンクリートの流動性の相関に影響する要因 1—ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤の場合[19]

ペーストのコンシステンシーがコンクリートのコンシステンシーに反映される仮定を以下のように考える。全体概念図を図 2.4-16 に示す。

- ① コンクリートは粗骨材とモルタルから構成される 2 相材料とする。コンクリートのコンシステンシーの指標としては最も広く用いられているスランブを考える。コンクリートスランブはモルタルのコンシステンシーに支配されと考え、まず、ウェットスクリーニングモルタル(WS モルタル)のフローとの関係を調べる。その上で、以下のモルタルのフローと相関分析をする。
- ② コンクリートから粗骨材を除いたモルタルのみを別途練り混ぜ(砕砂モルタル)、粗骨材の存在によるコンクリートとモルタルの練混ぜ効率の差の影響を調べる。
- ③ より簡易的な方法としてモルタル試験を考えると、品質管理された細骨材としては JIS 標準砂を用いることが最も容易である。骨材の粒度分布の再現性などの再現性を考えても、現状では JIS 標準砂が唯一の選択肢とも言える。現実の細骨材は表乾もしくは湿潤状態で使用されるが、含水

表 2.4-1 ナフタレンスルホン酸系減水剤系を用いた場合の各種流動性試験間の相関[19]

種類	ペースト	JIS 砂	表乾 JIS 砂	砕砂
JIS 砂モルタル	0.90			
表乾 JIS 砂	0.22	0.30		
砕砂モルタル	0.10	0.17	0.76	
コンクリート	0.13	0.22	0.42	0.76

1. SP 配合試験コンクリートスランブ
 - ⬇ (1) コンクリートとしての練混ぜ効率の影響
2. 砕砂モルタルフロー(コンクリートの細骨材と同一)
 - ⬇ (2) 細骨材種類の影響
3. 表乾 JIS 砂モルタルフロー(砕砂の表面水を模擬)
 - ✕ (3) 表面水の影響
4. JIS 砂モルタルフロー
 - ⬇ (4) 細骨材の存在の影響
5. ペーストフロー

図 2.4-17 ナフタレンスルホン酸系減水剤を用いた場合の各試験間の相関[19]

率 0.2%以下と JIS 標準砂は絶乾に近い。そこで、現実の細骨材と同様に JIS 標準砂に表面水を与え、練り混ぜたモルタル(表乾標準砂モルタル)について検討する。

- ④ さらに簡便には、JIS 標準砂を購入時の含水状態(0.2%以下が保証値)で使用することが好ましい。そこで、骨材の表面水を考慮しないモルタル(標準砂モルタル)を考える。
- ⑤ 最も単純にはセメントペーストを考える。

なお、各階層間の相関を求めるにあたり、異なる工場で製造された 11 種類の普通ポルトランドセメントを用いた。このセメントは減水剤を添加しない $W/C=45\sim50\%$ のモルタルではフローは $200\pm 15\text{mm}$ 程度のばらつきであり、安定した流動性を示した。水セメント比 60%のリグニンスルホン酸系 AE 減水剤を用いたスランブ 8cm のコンクリートの単位水量のばらつきは標準偏差で 1.5kg/m^3 程度と限られたものであった。この流動性のばらつきが、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤(NS)やポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤(PC)を添加し、 $W/C=37.5\%$ と水セメント比を低くすることで拡大した。細骨材としては、JIS 標準砂(密度 2.64 kg/l 、粗粒率 2.44)と砕砂(密度 2.69kg/l 、粗粒率 2.88、表乾)を用いた。

NS の場合は、いわゆる後添加効果が存在する。セメントと砂を空練りすると、セメントと表面水を含んだ砂が先に接することで、軽微な後添加効果が生じるので、JIS 標準砂も表面水を模擬した水準を試験した。すなわち、表面水を持った砂とセメントを 30 秒間、空練りした。

各々、ペースト、モルタル、コンクリート間の流動性の相関係数の行列を表 2.4-1 に示す。ペーストは JIS 標準砂モルタルとは高い相関を示したが、ほかの練混ぜ方法とは何れも低い相関であった。JIS 標準砂モルタルと表乾 JIS 標準砂モルタルの相関は低く、NS の後添加効果により、セメントの流動性の序列が変化することが分かる。表乾 JIS 標準砂モルタルと砕砂モルタルは相関が高く、表面水を調整することで、砂が異なっても流動性の序列が維持される。コンクリートスランブとの相関については、砕砂モルタルとは相関が高いが、表乾 JIS 標準砂モルタルとは相関が低い。これは JIS 標準

表 2.4-2 ポリカルボン酸系減水剤を使用した場合の流動性の相関(練混ぜ直後→2 時間後)[20]

種類	ペースト	JIS 砂	表乾 JIS 砂	砕砂
JIS 砂モルタル	0.84→0.94			
表乾 JIS 砂	0.91	0.84		
砕砂モルタル	0.86→0.49	0.71→0.37	0.84	
コンクリート	0.68	0.40	0.57	0.78

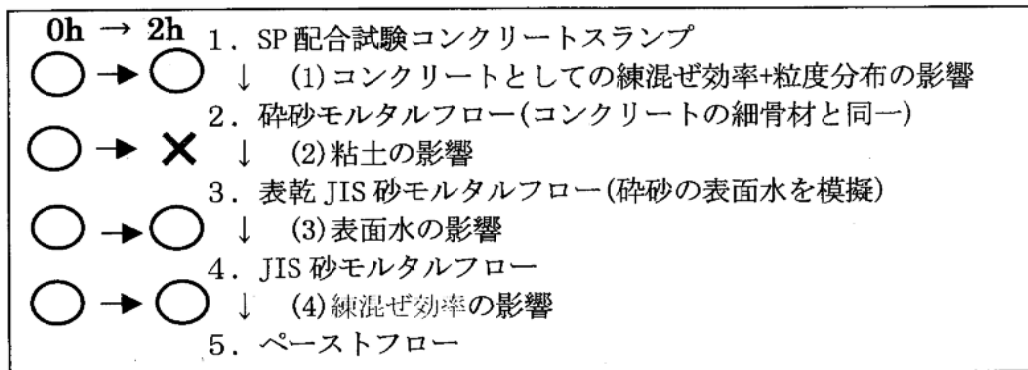


図 2.4-18 ポリカルボン酸系減水剤を用いた場合の各試験間の相関[20]

砂と砕砂では粒度分布が異なるため、粗骨材と細骨材を組み合わせた系全体の骨材の粒度分布が異なり、これらの骨材に対するセメントの流動性の序列が変わった可能性を考えることができる。

各階層間の相関を図 2.4-17 にまとめる。NS を使用した場合に最も重要な要因は、骨材の表面水であり、セメントが NS と接する前に多少でも水と接することで、初期水和活性が変化すると、セメントの流動性の序列が変化する。さらに骨材の粒度分布によっても、適するセメントが変化する可能性も示唆された。

2.4.7 ペースト - モルタル - コンクリートの流動性の相関に影響する要因 2—ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の場合[20]

上記と同様の検討を PC についても行った。NS は国内では主にコンクリート製品工場で使用され、練り混ぜ直後の流動性が重要であるのに対し、PC は生コンクリートに使用されるため流動性の経時変化も重要である。そこで、練混ぜ直後の流動性を材齢 2 時間の流動性を合わせて評価した。各方法での評価結果の相関行列を表 2.4-2 に、各階層の相関関係を図 2.4-18 に示す。

PC では、NS と異なり、練混ぜ直後に関しては、表面水の影響はなく、ペーストの流動性は他の方法の流動性とも一定の相関を示した。ただし、経時変化については、骨材種類が変わると相関が低下していた。使用した砕砂の成分詳細は不明であるが、粘土鉱物を含有していると考えられ、この影響で、流動性の経時変化が変わったものと推定される。また、NS と同様に、練混ぜ直後において、コンクリートとの相関は、コンクリートに用いた砕砂モルタルでは高い相関であるが、JIS 標準砂モルタルでは相関が低くなり、骨材の粒度分布の影響もあると考えられる。

PC の場合には、骨材の表面水の影響は少なかった。NS には見られなかったが、PC では骨材中の粘土鉱物の存在が経時変化に影響を及ぼすものと考えられた。また、NS の場合と同様に骨材の粒度分布によっても、適するセメントが変化する可能性も示唆された。

2.5 セメントのばらつきの実状の一例

2.5.1 汎用コンクリートにおけるセメントのばらつきの影響の例

現実のセメントでどの程度の流動性のばらつきが生じ得るのか例を紹介する。まず、水セメント比が 0.50 と比較的高い領域での検討例を示す。

昨今、耐久性が重視され、水セメント比に上限が課せられ、単位水量を抑制することが必要となっている。このような場合には、従来のリグニンスルホン酸系 AE 減水剤では減水能力が不足し、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤(PC)が使用される場合が増加している。そこで、汎用コンクリートとしてはやや高品質となるが水セメント比を 0.50 とし、最大粗骨材寸法 20mm の碎石、F.M.=2.77 の陸砂、減水剤として市販の PC を用い、空気量を 4.5%としたコンクリートのスランプを、製造工場が異なる 5 種類について評価した。スランプロスを抑制するには PC の添加量を推奨量以上とすることが望ましいので、PC の添加量を 0.8%に固定し、スランプを 8cm と 18cm の検討をするために、単位水量を変化させた。コンクリートの状態を調節するため、s/a を適宜変化させた。

試験結果を図 2.5-1 に示す。セメントの違いが流動性に及ぼす影響は、スランプ値により考えると最大で ± 2 cm 程度であった。実験の再現性から考えても、ばらつきが ± 2 cm 程度であれば、セメントの影響は限定的であると言える。

経時変化について、予備試験により経時変化の差が大きいことが分かっている 2 種類の製造工場が異なるセメント(C1、C2)を用いて検討した例を図 2.5-2 に示す。水セメント比は 0.55、最大粗骨材寸法 20mm の碎石、細骨材は海砂と砕砂の混合砂、減水剤としてリグニンスルホン酸系をセメントの 0.25mass%、空気量を 4.5%としたコンクリートを用いた。初期スランプを 19cm に設定したところ、C1 と C2 で各々単位水量は 185kg/m^3 と 189kg/m^3 であった。90 分後のスランプは各々 8.5cm と 12.5cm で 4cm のスランプロスの差があった。試験条件をそろえて 4cm の差があるということは必ずしも無視できる差ではないが、種々の要因が影響する現実を考えると比較的影響は小さいものと言える。

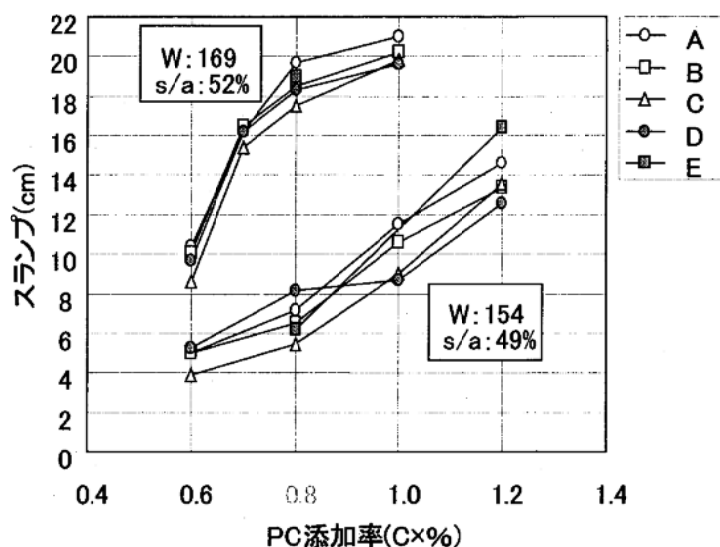


図 2.5-1 セメントの違いが汎用コンクリートの流動性に与える影響

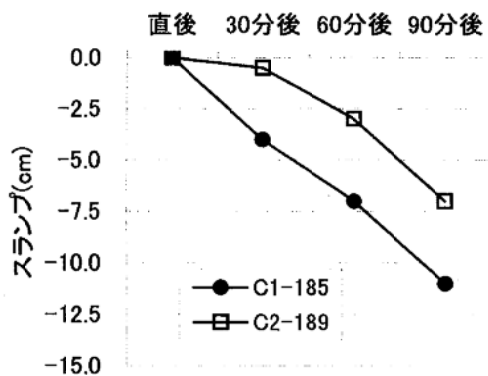


図 2.5-2 セメントの違いが汎用コンクリートのスランプロスに及ぼす影響

2.5.2 高流動コンクリートにおけるセメントの影響[13]

水セメント比が小さくなると、セメントと減水剤の相性が顕著になることが知られている[24]。ここでは、高流動コンクリートの例[21]を示す。配合条件は水セメント比 0.37、細骨材率 43%、単位セメント量 400kg/m^3 、空気量 $3.0\pm 1.5\%$ である。減水剤として、市販の 3 種類と試作品 1 種類の計 4 種類の PC を用いた。評価したセメントは、製造工場が異なるセメント 4 種類を予備試験し、もっとも挙動が異なる 2 種類(C2-2 と C3-2)とした。

PC 添加量とスランプフローの関係を図 2.5-3 に示す。全体的に C2-2 で一定流動性を得るための PC 添加量はより多量に必要である。添加量の差は PC の種類によっても異なる。PC9 ではスランプフロー 650mm を得

るための添加量の差は 0.6% にもなるが、PC11 では 0.15% 程度である。

経時変化を図 2.5-4 に示す。流動性の経時低下は逆に、C2-2 で小さく、C3-2 で大きかった。その差は減水剤の種類によっても異なる。練混ぜ直後のスランプフロー(650mm)から 60 分間に低下した量について、セメントの違いによる低下量の差を比較すると、PC1 と PC10 では 200mm 程度であったが、PC9 と

PC11 では 30~90mm 程度であった。PC1 や PC10 を用いるとセメントのばらつきが敏感に表れるが、PC11 のような PC を用いると、セメントが変化した場合についても一定流動性を得るための減水剤添加量の差も小さくでき、流動性の経時変化の差も小さくできる。セメントの違いにより確かに流動性とその経時変化は大きく異なるが、使用する減水剤によってもその影響の度合いが異なる。

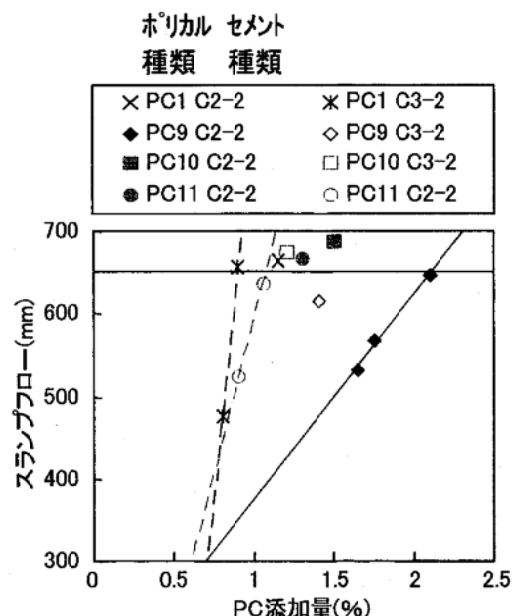


図 2.5-3 セメントの違いが高流動コンクリートのスランプフローに及ぼす影響[13]

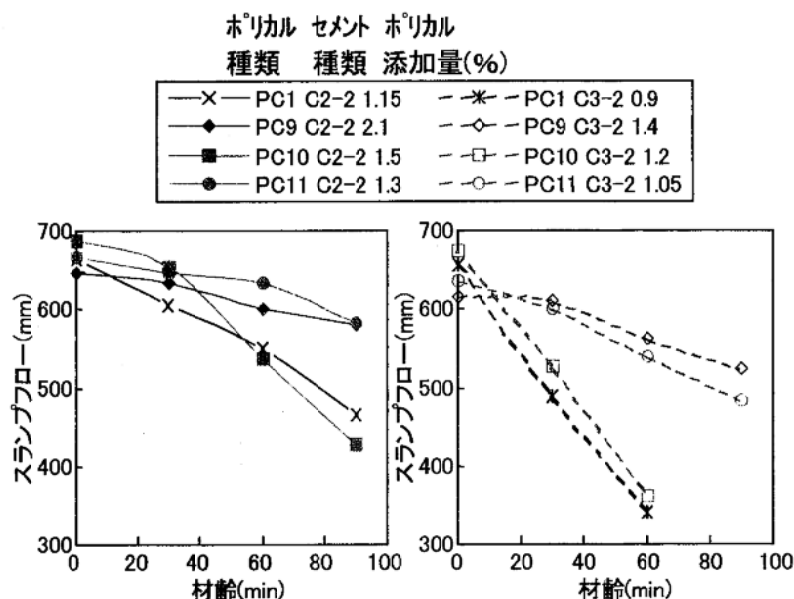


図 2.5-4 セメントの違いが高流動コンクリートのスランプフローに及ぼす影響[13]

2.6 まとめ

以上、考察してきたこと基に、第2章の要点をまとめる。

- 1) セメントの流動性品質は品質が制御された JIS 標準砂などを用いたモルタルで評価されるべきと考えられる。しかし、品質管理用途であり、コンクリートのワーカビリティに直接反映できない。
- 2) ペースト、モルタル、コンクリートの区分は、分散媒と分散相の境界が、水セメント比や減水剤により変化する。流動シミュレーションはすべての分散相の相互作用を考慮するか、分散媒が十分あり、分散相の相互作用が少ない条件で行うべきである。
- 3) ペーストのレオロジー一つをとっても、セメントキャラクター以外の種々の要因、練混ぜ方法とその効率、温度、減水剤種類と添加量、など多くの要因がある。その因果関係が明確になっていないとは言えない。
- 4) 減水剤を適切に選択しなければ、練混ぜ条件のわずかな差が大きな流動性の差となって現れる。このことは減水剤の評価には、現実の使用条件を加味した試験条件の設定が必要であり、単一の条件で統一的に試験をすることが難しいことを意味する。今後、代表的な用途ごとに試験条件を設定するなどの検討が必要と考えられる。
- 5) 流動性の経時変化を考えると、汎用的な JIS 標準砂モルタルによる評価は困難である。モルタルとコンクリートなど練混ぜ条件の違いによる明らかなセメントの初期水和への影響、骨材中の不純物の影響、材料の添加順序など練混ぜ方法の影響があるので、今後のさらなる検討が必要な分野である。
- 6) ペーストなど分散媒の物理的性質としては、流動曲線を明確にすべきである。単なるフローでは、複雑な運動条件下にあるコンクリートのワーカビリティを予測できない。流動曲線は、セメントの材料定数ではなく、少なくとも、練混ぜ条件、変形の履歴、温度などの環境条件、セメントの初期水和による経時変化、の影響を受け、これらを考慮した流動シミュレーションを行うのであれば、原理的には流動曲線もこれらの因子を含んだものである必要がある。
- 7) ダイラタンシーとチクソトロピーはコンクリートのワーカビリティを考える上で重要な性質である。ダイラタンシーは分散相の相互作用が顕著な領域であり、チクソトロピーは分散媒の微細な組織の影響が顕著であると考えられる。
- 8) 具体的なモルタルのフローとコンクリートスランプの相関の検討から、有スランプコンクリートでは、適切な量の粉体量を確保することが、コンクリートのワーカビリティ確保上重要である。このようなコンクリートで初めて流動シミュレーションが可能と考えられる。
- 9) 流動シミュレーションの目的が、コンクリートのワーカビリティの予測であれば、単にスランプ、フロー、フロー速度の再現ではなく、スランプの変形状態や落下時の粗骨材の飛散状態など、現実のコンクリートで耐久性上の問題となる施工性能を表現できる必要がある。
- 10) ポンプ施工を前提に考えると、最低粉体量の確保が必要であり、汎用強度のコンクリートには強さ制御型のセメントを使用することが好ましい。

参考文献

- 1) 化学混和剤の性能評価と規格研究小委員会編：コンクリート用化学混和剤の性能評価、コンクリート技術シリーズ 47、土木学会 (2002)
- 2) 岡村隆吉：流動性を重視したセメントの品質設計、東京工業大学博士論文 (1999)
- 3) 星野清一、大場陽子、坂井悦郎、大門正機：無機粉体の特性とセメントペーストのレオロジー、セメント・コンクリート論文集、No. 50, pp. 186-191 (1996)
- 4) K. Yamada and S. Hanehara : The working mechanism of polycarboxylate-type superplasticizer from aspects of both cement characteristics and chemical structure of the superplasticizer, 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 2, pp. 583-549 (2003)
- 5) Y. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon and A. Kitahara : Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete, J. Am. Ceram. Soc, Vol. 80, No. 10, pp. 2667-2671 (1997)
- 6) E. Sakai and M. Daimon : Dispersion mechanisms of alite stabilized by superplasticizers containing polyethylene oxide graft chains, V. M. Malhotra (ed.), Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, SP-173, ACI, Detroit, pp. 187-202 (1997)
- 7) R. J. Flatt, Y. F. Houst, P. Bowen and H. Hofmann : Electrosteric repulsion induced by superplasticizers between cement particles –an overlooked mechanism?, V. M. Malhotra (ed.), Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, SP-195, ACI, Detroit, pp. 29-42 (2000)
- 8) 根岸久美、檜垣徹、後藤孝治：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が流動性および水和に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No. 51, pp.246-251 (1997)
- 9) 山田一夫、羽原俊祐、本間健一：セメントの初期水和活性がポリカルボン酸系減水剤の分散能力に及ぼす影響、コンクリート工学論文集、Vol. 11, No. 2, pp.83-90 (2000)
- 10) 柳澤太一ほか：練混ぜ温度が高流動コンクリートの流動性に及ぼす影響の作用機構、コンクリート工学年次論文集、Vol. 21, No. 2, pp. 547-552 (1999)
- 11) 坂井悦郎ほか：ポリエチレンオキサイド側鎖を有する櫛型高分子の分散作用に及ぼす種々の無機塩の影響、J. Ceram. Soc. Japan, Vo. 108, No. 10, pp. 904-908 (2000)
- 12) 山田一夫、小津博、矢野真弓：セメント水和物に対するポリカルボン酸系減水剤の吸着挙動と硫酸イオンの影響、セメント・コンクリート論文集、No.55, pp.27-34 (2001)
- 13) 山田一夫、小津博、矢野真弓：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の最適化によるセメントとの相性改善コンクリート工学年次論文集、Vol.24, No.1, pp.909-914 (2002)
- 14) 姜珍圭ほか： $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-CaO}$ 系の水和反応に及ぼす分散剤の影響、セメント・コンクリート論文集、No. 54, pp. 22-27 (2000)
- 15) 服部健一、室博、和泉嘉一：新しい粘性理論によるセメントペーストの粘度のシミュレーション、セメント・コンクリート論文集、No. 50, pp. 192-197 (1996)
- 16) 近田孝夫：余剰ペースト厚さによるコンクリートのコンシステンシーの評価に関する基礎的研究、

九州大学博士論文 (1997)

- 17) 化学混和剤の性能評価と規格研究小委員会編：コンクリート用化学混和材の性能評価、3.5 不純物の影響、コンクリート技術シリーズ、土木学会、pp. I-58-61、No. 47 (2002)
- 18) 新大軌、大日方亮、坂井悦郎、大門正機：粘土鉱物への櫛型高分子の吸着特性、セメント技術大会講演要旨集、No. 57、pp. 52-53 (2003)
- 19) 小津博、山田一夫、矢野眞弓、鳥居南康一：セメントの違いによるペースト・モルタル・コンクリートの流動性の相関関係、コンクリート工学年次論文集、Vol. 23、No. 2、pp. 283-288 (2001)
- 20) 小津博、山田一夫、矢野眞弓：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた場合のペースト・モルタル・コンクリートの流動性の相関関係、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1、pp.915-920 (2002)
- 21) コンシステンシー評価指標小委員会編：フレッシュコンクリートのコンシステンシー評価指標に関する記述の現状と課題(II)、コンクリート技術シリーズ No. 54、土木学会、pp. 11-17 (2003)
- 22) 理化学辞典第4版、岩波書店 (1987)
- 23) 岡小天編著：レオロジー入門、工業調査会 (1970)
- 24) 小野木重治：科学者のためのレオロジー、化学同人 (1982)
- 25) 太田顕、名和豊春、大沼博志：セメント粒子の凝集構造とセメントペーストの流動性の関係、コンクリート工学年次論文集、Vol. 23、No. 2、pp. 271-276 (2001)
- 26) 大野晃、山田一夫、堤博文：種々のセメントと細骨材を用いた高性能 AE 減水剤添加モルタルとコンクリートの流動性の関係、コンクリート用化学混和剤の性能評価、コンクリート技術シリーズ 47、土木学会、pp. II-53-62 (2002)
- 27) 中西博、山田一夫、菅俣匠：投稿準備中
- 28) 化学混和剤の性能評価と規格研究小委員会編：コンクリート用化学混和剤の性能評価、コンクリート技術シリーズ 47、土木学会、pp. I-76-79 (2002)
- 29) 山田一夫、富田六郎：耐久的なコンクリート構造物に適するセメントの開発、コンクリート工学、Vol. 41、No. 2、pp. 10-17 (2003)
- 30) 三谷祐二、小早川真、山田一夫、大森啓至：強さクラス 32.5 セメントを使用した汎用コンクリートのフレッシュ性状および材料分離抵抗性、コンクリート工学年次論文集、Vol. 24、No. 1、pp. 879-884 (2002)
- 31) 小早川真、牧隆輝、中村秀三：投稿準備中

【担当：山田一夫、日比野誠】

第3章 セメント・コンクリートの流動モデル

第3章 セメント・コンクリートの流動モデル

3.1 はじめに

第3章では、分散系レオロジー基礎論の紹介をはじめとし、セメント・モルタル・コンクリートで提案されている流動モデルに関する文献をとりまとめた。

図3.1-1に第3章の位置づけを示した。第2章ではコンクリートの「望ましい流動性」とは何かを検討した。一方で、現状では「望ましい流動性」は多面的であり、具体的に明示できないことも示された。近い将来、このようにして明示された「望ましい流動性」を、本章で紹介した流動解析・流動シミュレーション等の手法を用いて再現することで、コンクリートに要求される性能がより具体的（定量的）に示されると考えられる。さらに、コンクリートとモルタル・ペーストの流動モデルの関係から、コンクリートの構成材料であるセメントや混和剤（材）等に求められる性能がより明確にされ、これらの材料設計を新たな視点から行うことも可能となる。

本章では、主に基本物理量で構成する流動モデルを紹介した。従って、現行のJISスランプ試験等のワーカビリティをモデルの構成要素にするものは対象外とした。なお、本章の基本物理量とはレオロジー定数またはこれに関連付けることができる定数である。

本章の流動モデルは①分散系の流動モデル、②セメントペースト、③モルタル、④コンクリートに分類し調査整理した。なお、④は普通コンクリートと高流動コンクリートを含めた。さらに、これら②～④の相互関連を調査整理し、今後の課題を提示した。

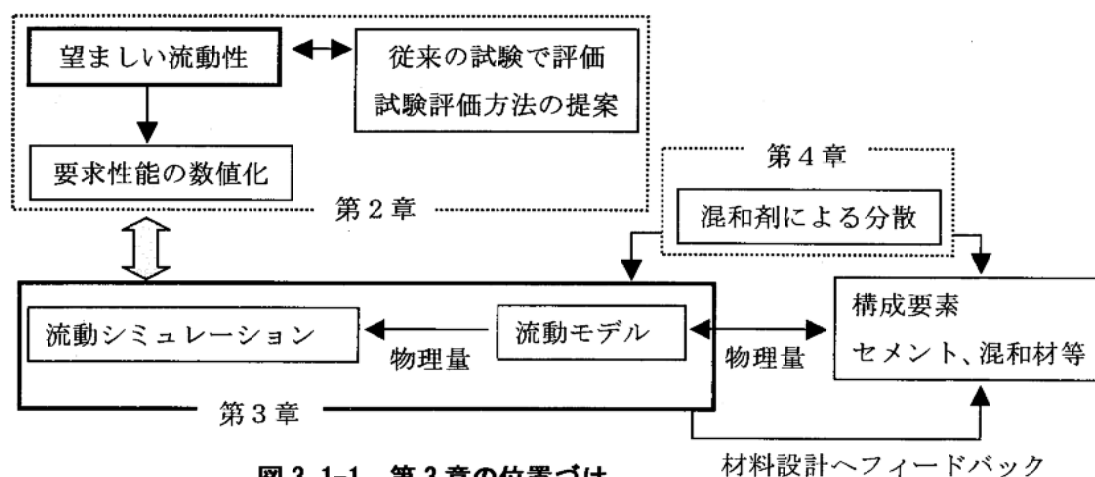


図3.1-1 第3章の位置づけ

【担当：吉岡一弘】

3.2 分散系のレオロジー

3.2.1 セメント粒子の凝集

一般の無機粒子からなるサスペンションと比較し、セメントペースト・コンクリートのレオロジーモデルを考察する上で、特別に配慮すべき点がある。例えば、

- ①セメント粒子は複数の鉱物粒子からなる集合体であること。
- ②セメント粒子は幅広い粒度分布を有するとともに、個々の粒子形状は一様でないこと。
- ③セメント粒子表面は水和反応によって経時変化するとともに、構成する各鉱物の反応性が大きく異なること。
- ④スラリーを構成する分散媒のイオン濃度は経時によって大きく変化すること。
- ⑤実際の系では、界面活性剤（混和剤）を用いることがあたりまえで、この薬剤の種類、濃度によってセメント粒子の凝集構造（レオロジー特性）が大きく異なること。加えて、この混和剤を構成する界面活性剤の組成が明らかでないこと、等である。

単一組成からなる無機粒子でさえ、その化学的性質（化学結合の種類や電荷の分布状態等）、表面特性、粒子形状、粒度分布、分散媒の状態によって、粒子間の凝集状態は大きく異なる。例えば[1]、カーボンブラック（および、ラテックス粒子）は団子状あるいは鎖状に、金属水酸化物は綿雲状態に、カオリン粒子は pH および置換基の種類によりカードハウス状やカードパック状に凝集することが多いとされる。凝集構造は凝集体の密度や強度あるいはレオロジー等の機械的性質（例えば、カオリンでは同一固体濃度であっても pH 値によりスラリーのせん断速度と粘度の関係は変化する。）に影響を与える。

図 3.2-1 は各種混和剤を同時および後添加して混練りしたフレッシュセメントペーストの注水 10 分後における ESEM 観察像である[2]。セメント粒子の凝集構造は混和剤の種類および添加時期により相違がみられる。このように、セメント粒子分散系（セメントペーストやコンクリート等）においては、先の①～⑤に示した特性から、セメント粒子は複雑な凝集構造を形成していることは容易に推測できる。

セメントペーストのブリーディング率はペーストを構成する粒子の凝集構造を反映していると考えられる。ブリーディング率が大きいものは、粒子は密な凝集体を形成し、一方、ブリーディング率が小さい場合は、粒子は嵩高く凝集していると考えられる。練混ぜ方法を変えたセメント鉱物単体のブリーディング測定結果から、練混ぜ直後に形成される凝集体の凝集力、嵩密度はセ

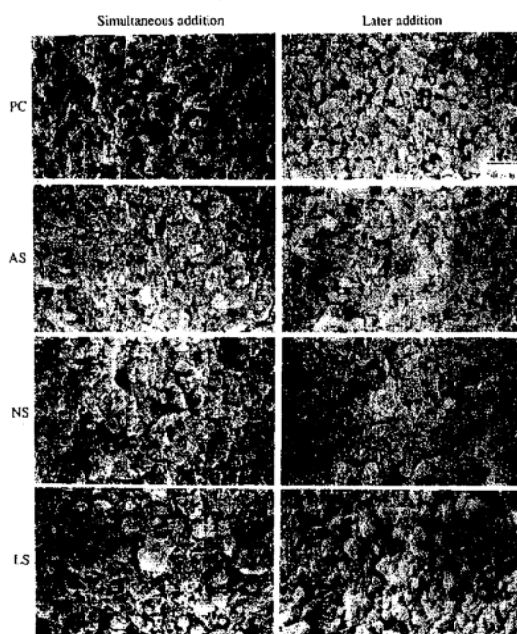


図 3.2-1 ESEM によるフレッシュセメントペーストの凝集構造[2]

メント構成鉱物によって大きく異なる事が示されている[3]。図 3.2-2 はセメント構成鉱物であるエーライト(C_3S)、ビーライト(C_2S) 粒子をエタノール、水で練り混ぜたスラリーのブリーディング率の経時変化を示している。SM は練混ぜ水を一括して投入した場合、DM はこの水を分割して加えた場合である。エタノール中で粒子はほぼ最密に充填したとすると、エーライト(C_3S EtOH)、ビーライト(C_2S EtOH) の最大ブリーディング

率はほぼ等しい。一方、水中ではエーライト(C_3S SM、DM) ではいずれの混練方法でもブリーディング率は小さく、ペースト中で粒子が高高く凝集していると推測できる。このような結果から、セメント構成鉱物によって粒子凝集状態は異なり、この違いが何らかの形でレオロジー特性に影響を与えていると考えられる。

セメントペースト・コンクリートのレオロジー特性は、練混ぜ方法(サスペンションの製造方法)によって大きく異なることが知られている。図 3.2-3 は練混ぜ水を分割し混練りしたセメントペーストのブリーディング率を示している。同じ W/C においても一次水(W_1) の違いによりブリーディング率が大きく異なる[4]。この他にも、練混ぜ方法として、例えば、分散媒(水)の加え方(分割の割合、時期)、界面活性剤の加え方(種類、添加時期)、練混ぜトルクの与え方がある。練混ぜ方法の違いは、初期に形成したセメント粒子の凝集体に対し、いくら練混ぜトルクを与え、どの時期にどの程度凝集体を解さい(破壊)するかを変えていることである。

練混ぜ方法によってレオロジー特性が大きく異なることは、セメント粒子は注水直後に凝集し、混練り後も、その凝集体がある程度は残っていることを示唆している。練置き時間によってもレオロジー特性が変わることは、出来上がった凝集構造が時間経過に伴い大きく変化することを示している。

界面活性剤(混和剤)の過剰添加によって、セメント粒子の濡れ性は向上し、ある程度、粒子は分散・安定化する。これはフレッシュセメントペーストの顕微鏡観察[5]からも推測できる。ところが、実用上、界面活性剤の添加量には、セメントの水和反応を阻害しないという制約条件がつくため、剤の使用量は限られてしまう。一方で、コンクリートにはモルタルと粗骨材の材料分離

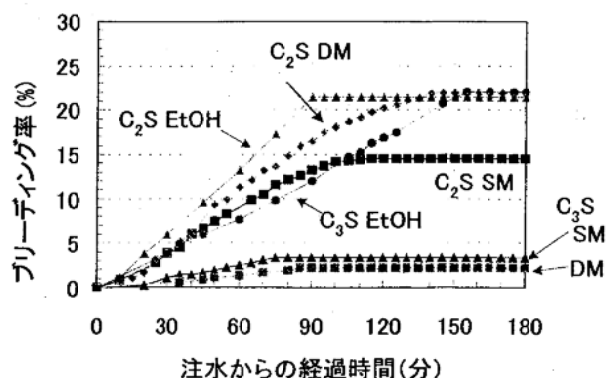


図 3.2-2 セメント構成鉱物の水中、エタノール中のブリーディング率[3]

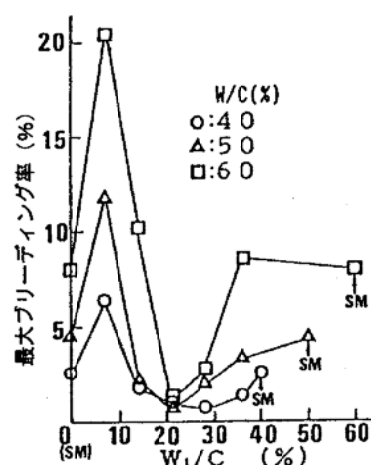


図 3.2-3 練混ぜ方法の違いによる普通セメントペーストのブリーディング率[4]

を防ぐために、ある程度の降伏値、塑性粘度が要求される。粉体体積濃度や増粘剤の添加量の調整といった制御手法を除くと、そのレオロジー特性はセメント粒子の凝集力に依存しているのが事実である。すなわち、セメント粒子の凝集力を最適な大きさに、経時で制御することが要求される性能であり、それを満足する材料設計の試みがなされている。従って、ペーストからコンクリートまで、それらを構成するセメント粒子はある程度凝集していることを念頭におかなければならない。レオロジーモデルを構築する上で、「セメント粒子は完全分散していない」ことに十分注意する必要がある。

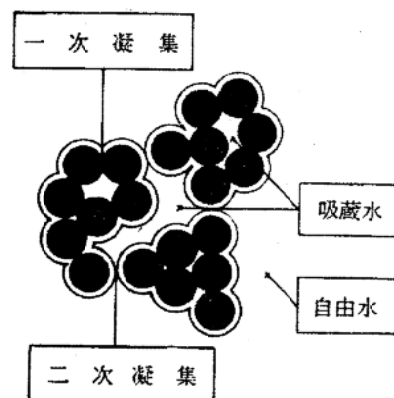


図 3.2-4 凝集構造の例[6]

図 3.2-4 に示すように凝集体は内部に固定化した水を含み、分散系全体では、自由水は少なくなる。その結果、粘度は増加する[6]。しかし、図 3.2-5 のように練混ぜを通じてこれら凝集体は徐々に破壊され、粒子基本単位は段階的に小さくなるとともに、拘束水（吸蔵水）を開放し自由水が多くなる。この自由水の開放は系の粘度低下を引き起こす。分散系レオロジーが擬塑性流動を示す一因である[6]。

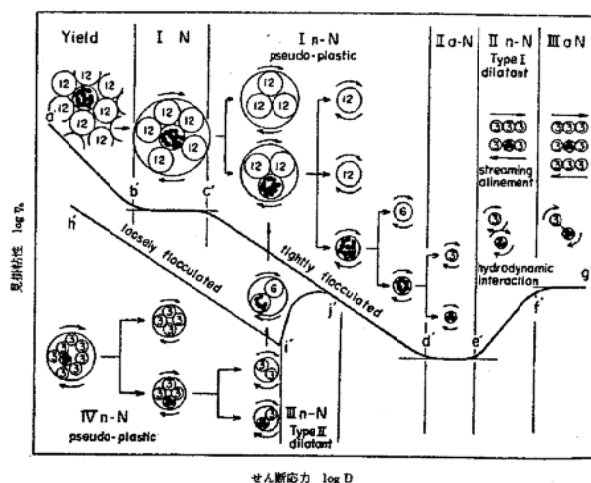


図 3.2-5 懸濁液の拡張 Ostwald 流動の各領域における凝集構造を示す模式図[6]

従ってセメントペースト・コンクリートのレオロジーモデルを考察する上で、セメント粒子の凝集体は存在することを前提に議論する必要がある、その凝集体の形状、大きさが流動性に大きな影響を与えることがわかる。加えて、これらセメント粒子の凝集体の大きさ、形状は、硬化セメントペースト・コンクリートの細孔構造に大きな影響を与えることも示されている（図 3.2-6）[7,8]。

凝集工学ではこのような粒子結合状態に名称が与えられている。図 3.2-7 に示すように粒子結合力が弱いほうから順に、

- ①フロキュレーション (flocculation)
- ②コアギュレーション (coagulation)

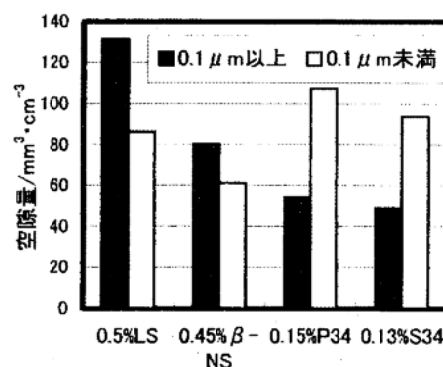


図 3.2-6 材齢 28 日の空隙量分布
(LS リグニン系、NS ナフタレン系、
P34 ポリカルボン酸系、S34 スルホン酸基
導入型ポリカルボン酸系高性能減水剤)[7]

③アグロメレーション (agglomeration)

④グラニュレーション (granulation) 等

がある。

また各操作によって得られる生成物は

①フロック (floc)

②コアギュレート (coagulate)

③アグロメレート (agglomerate)

④グラニュレート (granulate) と呼ばれる。[1]

但し、これら状態に対し厳密な区別はされておらず、対象とする物質によって、凝集状態に与える名称は異なるようである。例えば、水処理の分野では、粒子間の強さによって凝結、凝集、フロック等と区別され、それに応じてできた凝集体も固結体、固い凝集体柔らかい凝集体等と区別されている[9]。

本稿では、特に、「凝集体」を「アグロメレート」および「フロック」の総称とする。粒子の凝集構造（堆積状態）を考察するには、粒子表面の静電効果による分散に加えて、堆積層内の粒子間の接触、摩擦転がり、移動が重要な因子となる。セメント粒子は一般の無機粉体と異なり、表面は水和し、その生成物によって粒子間は強固に結合する。この点にも注意する必要がある。

T.C.Powers[10]はセメントペーストの濃厚溶液では、

①floculated state (団粒状態) と

②floculent state (凝集状態) を明確に区別する事を提唱している。Floculated state (団粒状態) 中には粒子の cluster はバラバラに存在し、それぞれの cluster からなる grain は粒子間相互作用によって、お互いに引っ付いたり、離れたりしている。バラバラになった cluster は floccules と呼ばれ、希薄溶液で確認される。一方、floculent state (凝集状態) は floccules からなるサスペンションで、floccules の濃度が極限まで高まった結果、全体が一つの連続相(a single large floc)を形成した状態と定義している。

この概念を参考に、先の図 3.2-7 を用いてセメントペースト中の粒子凝集構造を考えてみる。T.C.Powers の「cluster」は「アグロメレート」に、「grain」は「アグロメレートフロック」に相当するであろう。「floccules」は「二次粒子フロック」に、「floculent state」は「二次粒子フロックの集合体（または堆積体）」に相当すると考えられる。

また、この floc の形成においては、練混ぜ効果に注意しなくてはならないことも指摘している。すなわち、水とセメントが接触した瞬間、floc はすぐ形成され、粒子が安定に分散する位置まで移動するに十分な時間が無い。この系に高せん断応力を与え練混ぜると floc は"fine"な構造を形成し、一方、この練混ぜ力が小さいと、この floc の構造は"coarse"となるとした。これは練混ぜ

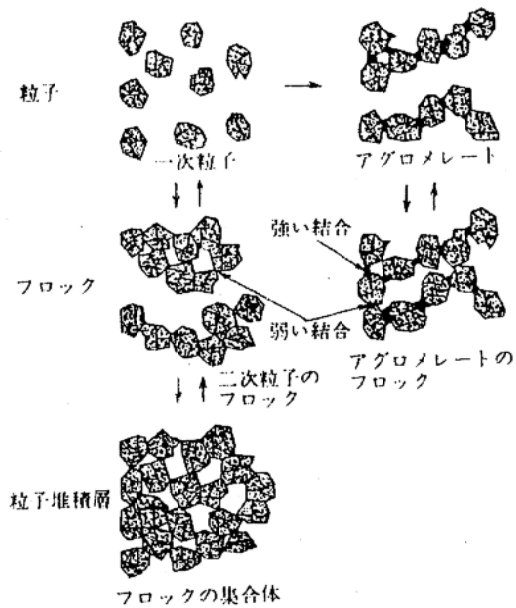


図 3.2-7 凝集構造の名称例[1]

方法によってフロックが破壊されること、そのせん断応力の程度によってその破壊の程度が変わり、フロックの大きさが変わることを示唆している。

従って、セメントコンクリートのレオロジーを考察する場合、①注水直後に形成される凝集体と、②粒子同士の再凝集に分けて考える必要がある。

一度分散したセメント粒子も、セメントの水和反応の進行に伴い、粒子表面の表面電位が経時変化し、また、分散媒のイオン濃度が変化すること等で再凝集する。セメント粒子が分散した後の粒子の再凝集（上記②）するメカニズムは粒子表面電位による静電引力とファンデルワールス引力により説明されている（第4章参照）。しかし、セメント粒子は一般的な無機粒子と異なり、一度再凝集した粒子間に水和物が形成し、より凝集（結合）を強くしている可能性もある（表3.2-1および表3.2-2）[11]。

一方、セメント粒子が注水直後に凝集するメカニズム（上記①）は良くわかっていない。筆者は、このような粒子間力の一つとして、静電的な凝集に加え粒子間液体架橋の可能性を考察した。すなわち、注水直後にセメント粒子が接し（付着し）この粒子間にはわずかな空気残り、その微少量の空気存在によって、粒子表面に粒子間液体架橋を引き起こし、強固な凝集体を形成している可能性もある。

いずれにしても、セメント粒子の凝集体に関する研究は十分でない。実際の凝集体を定量的に評価する方法が見出されていないのもその一因である。

表 3.2-1 粒子間の結合力の種類[11]

結合力の種類	粉体の状態	バインダ	圧縮強さのオーダー (kgf/cm ²)
液体の表面張力による保形		ある	$10^{-1} \sim 10^{-1}$
液体の毛細管力による保形			
1 次 結 合	からみ合いによる保形	ない	$10^{-1} \sim 10^0$
減圧密封による保形			
粘性体による粘着保形		ある	10^{-1}
分子間力 (Van Der Waals 力)		ない	—
静電引力			
2 次 結 合	化学反応による結合	ある	$10^0 \sim 10^1$
焼結による結合			$10^0 \sim 10^1$
液体蒸発による結合			$10^0 \sim 10^1$

表 3.2-2 付着凝集の作用機構[11]

付着要因、付着機構の種類	内 容
1. *ファン・デル・ワールス力	電子の移動性に起因して変動する双極子間に働く双極子相互作用
2. *静電気接触ポテンシャル	2種の物質の接触によって発生する接触ポテンシャルに起因する静電引力
3. *静電気過剰電荷	接触時の過剰電荷の不均一性に起因する力
4. 磁 力	
5. *液架橋（自由に移動可能）	粒子と粒子の間に対称形に付着した液による力
6. 粒子間の空隙を満たした液による毛管力	液の体積が粒子によって分割されている場合の力
7. 高粘性結合剤による力	
8. 固体架橋	粒子間に析出した結晶による架橋
(1) 結晶化塩	固体原子の相互の拡散あるいは流動状態による移動によって粒子—粒子間に形成された固相によるもの
(2) 固化した溶解架橋	
(3) 固化した結合剤	
(4) 焼結架橋	

注) Rumpfはこのほか 8.5 Adhesion due to chemical reaction, 9 Hydrogen bonds (e.g. fibrous materials), 10. Form-closed bondsなどをあげているが、特に説明を加えてもならず、通常付着力としてあげないものなので、本表中に入らなかった。なお一般的に付着力として絶対の対象になっているものには・印を付した。

3.2.2 レオロジー基礎論[9,12,13,14]

レオロジー (Rheology) とは「物体に力を加えたとき“流れる“あるいは“変形する“量の相互関係を時間とともに取り扱おうとする広範な学問分野」とされる。

物質の各点の流動速度 u が時間的に変化しない定常流動の場合、流体中に仮想的な層を考え、それらの層が平行にずれる流れ (せん断ずり流動) を考える (図 3.2-8)。

流動速度 u は

$$u = dx/dt \quad [\text{式 3.2-1}]$$

せん断ひずみ γ は

$$\gamma = x/h \quad [\text{式 3.2-2}]$$

面積 A の板を平行にずらすために必要な接線力 F とすると、

そこに働くせん断応力は

$$\sigma = F/A \quad [\text{式 3.2-3}]$$

従ってずり速度は、

$$\dot{\gamma} = d\gamma/dt = 1/h \times dx/dt = u/h \quad [\text{式 3.2-4}]$$

となる。このとき、流動曲線は、

X 軸は $\dot{\gamma}$ 、Y 軸は σ で表される。

分散系の示す代表的な流動曲線を図 3.2-9 に示す。

物体に加わるひずみや応力が十分に小さく、応力とひずみ、あるいはひずみ速度の関係が線形

方程式で表せる場合を「線形粘弾性」とよび、得られる粘弾性

関数は応力、ひずみ、ひずみ速度に依存しない。

図 3.2-9 の流動曲線の分類から流動特性とせん断応力依存性を分類する。

ニュートン流動はせん断応力を σ 、せん断速度 $\dot{\gamma}$ 、粘度 (粘性率) を η とすると、

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad [\text{式 3.2-5}]$$

となる。ニュートン流体では η は一定となる。

非ニュートン流動には、「準粘性流動」と「ダイラタント流動」がある。前者は原点を通り上に凸、

後者は原点を通り下に凸となる。準粘性流動はせん断速度の増加に伴い粘度が低下することから、

一般に「構造粘性」と呼ばれることもある。しかし、これら粘性の変化は必ずしも系の構造変化に起因しない場合もあるので注意が必要である。非ニュートン流動は比較的狭いせん断応力の範囲で、指数法則によって示される場合がある。但し、ここの k は粘度の次元を持たない曖昧な定数となっている。

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n \quad [\text{式 3.2-6}]$$

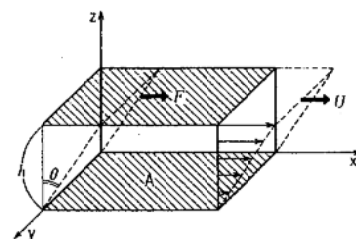


図 3.2-8 せん断ずり流動[12]

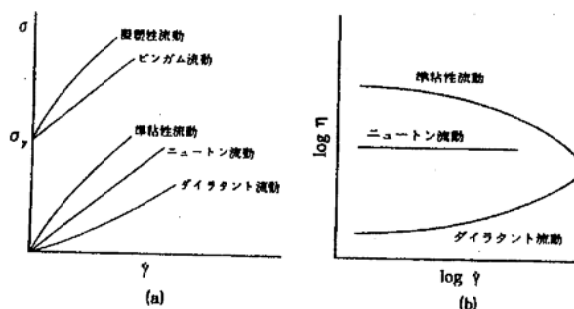


図 3.2-9 流動曲線の名称[13]

$n=1$ ニュートン流動、 $n<1$ 準粘性流動、 $n>1$ ダイラタント流動

原点を通らない流動曲線は「ビンガム流動」、「塑性流動」と呼ばれ、塑性粘度を η_{pl} とすると、

$$\sigma = \sigma_y + \eta_{pl} \dot{\gamma} \quad \text{[式 3.2-7]}$$

また、原点を通らない流動曲線は「擬塑性流動」とされる。これはよく、Casson の式で表される。

$$\sigma^{1/2} = k_0 + k_1 \dot{\gamma}^{1/2} \quad \text{[式 3.2-8]}$$

この式は、凝集粒子の分散系に関し、一次粒子がせん断場において数珠状につながると仮定して導かれた理論式である。この式は板状粒子に良く当てはまるとされる。図 3.2-10 の流動曲線から、応力がある値 σ_y 以下では流動を起こさず、その値を超えると流動する。ここで、 σ_y を「降伏応力」または「降伏値」とし、 σ_B は「ビンガムの降伏値」(高せん断の直線部分をせん断速度 0 まで外挿した切片の応力値)、 σ_a は「見かけの降伏値」(上限降伏値)、 σ_y は「真の降伏値」(下限降伏値)とされる。

Casson 流体であれば、 $k_0^2 = \sigma_y$ となり、 σ_y は降伏応力である。しかし、実際は σ_y 、 σ_B は装置の性能に依存し、これら値を正確に測定することはできない。特に、凝集力が大きい場合の降伏応力はあいまいな数値になる。流動曲線から求まる降伏応力は必ずしも塑性のみに依存しないことに注意する必要がある。

スラリー粘度のせん断応力依存性はオストワルド流動曲線で表される[13,14]。(図 3.2-11 および図 3.2-12)

- ①第一ニュートン領域では、変形を加えられても流体の変形が小さいため、サスペンション中の粒子構造が破壊されていない。この領域では粘度一定である。低せん断ニュートン粘度 η_L 、ゼロずり粘度 η_0 とも呼ばれる。
- ②非ニュートン領域では、せん断による粒子構造の破壊力と粒子の構造成成力が釣り合うところまで構造が破壊され、構造粘性を示す。この領域ではずり速度増加に伴い粘度は低下する。
- ③第二ニュートン領域では、破壊できる構造はすべて破壊され層状構造を成して流動するため、

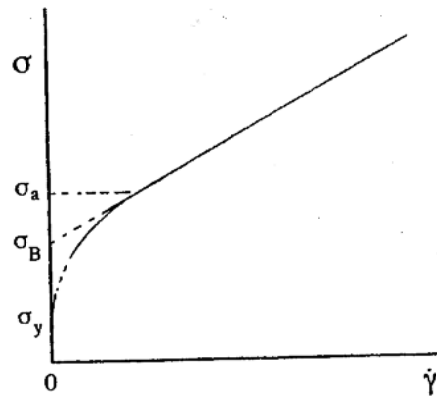


図 3.2-10 降伏値の例[13]

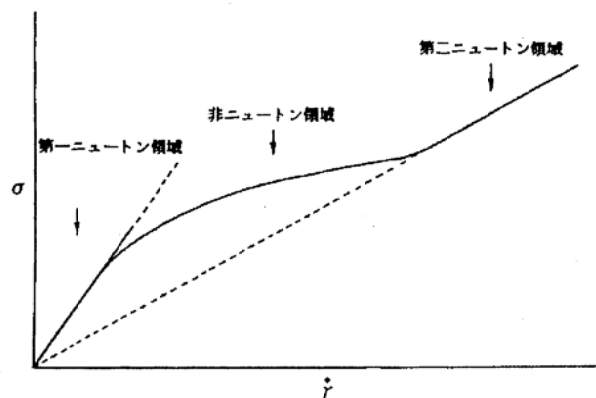


図 3.2-11 オストワルド流動曲線[13]

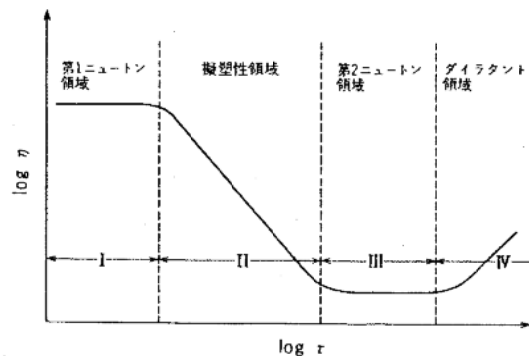


図 3.2-12 粘度のせん断応力依存性[9]

せん断力応力の少しの変化では粘度が粘度一定となる。この粘度を高せん断ニュートン粘度 η_H 、高周波極限粘度 η_∞ と呼ばれることもある。

- ④ダイラタント領域では流れ方向に粒子が並んで形成していた層状構造が高せん断力流により破壊され、粘度が高くなる現象を示し、分散系はダイラタンシィを示す。非凝集で、粒子濃度が 45vol%を超えるとダイラタント流動を示すとされる。セメントペースト・コンクリートのレオロジーモデルはどの領域を示しているか、注意する必要がある。通常、流動モデルは第一、第二ニュートン領域に対して考えられているものが多い。

分散粒子の影響は高せん断速度領域よりも、低せん断速度領域においてより顕著に現れる。低応力、低せん断速度側が相対的に拡大される流動曲線は両対数プロットが推奨される。(図 3.2-13) 粒子濃度が増大するにつれ、低 $\log \dot{\gamma}$ 側で $\log \sigma$ が増加する。

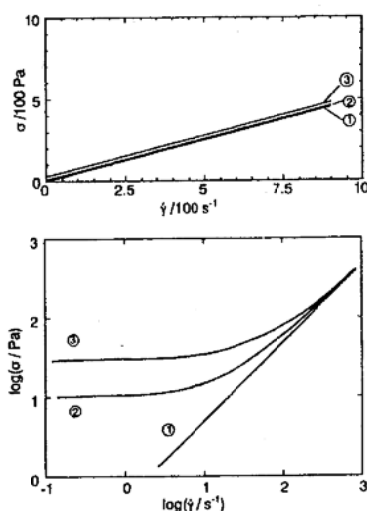


図 3.2-13 流動曲線の対数表示[13]

3.2.3 分散系レオロジーモデルの前提

サスペンション（固体粒子が液体中に分散している系）の粘度は、粒子形状、粒度分布、粒子間力（粒子の表面特性）によって、塑性粘度をはじめとするレオロジー特性が大きく異なる。サスペンションレオロジーモデルを考察する場合、注目する特性を特定（限定）する必要がある。普遍的なモデルを考えると、系は最も単純化されたものとなる。これは単分散剛体球形粒子モデルであり、

- ①粒子形状は球形粒子である。従って、配向すべき軸を持たない。

(粒子配向の異方性によるずり応力の寄与を考慮しない)

- ②粒度分布のない単分散サスペンション

- ③分散粒子が硬い固体で、粒子間が剛体反発する。

となる。セメントペーストやコンクリートを構成する各材料は、ここで示されたレオロジーモデルの対象となる単純化された粒子とは程遠い。これら単純化された分散系に、直接これらモデルを当てはめるのは困難である。ただし、相対的な評価として用いる場合や、適用範囲を理解して用いる場合は有効であろう。

分散媒と比較し分散系の粘度が大きい理由は、分散媒に粒子を加えることで、流体の流れに影響を与え、粒子が存在しない場合と比較して、エネルギー逸散速度が大きいと説明されている。流体に及ぼす影響の程度は分散粒子の濃度に依存し、粒子の形状、流動方向に対する粒子の

配向の度合いにも影響を受ける。

ニュートン流体に剛体粒子を分散した場合、希薄系では流体は層流であり、粒子間の流体力学的相互作用が無視できる。この場合の流動モデルは球状粒子、非球状粒子について理論的に考察されている。一方、濃厚系ではこれら相互作用が無視できず、系が複雑になり、レオロジーモデルは実験的研究の域を出ていない。

粒子濃度が低い希薄系において、球状粒子からなる分散系はニュートン流動を示す。希薄系においても、分散粒子の形が球形からおおきくずれた場合（例えば、棒状、円盤状）では、粒子の回転、ブラウン運動の粘度への寄与が無視できなくなる。粒子の回転拡散係数の逆数を境に、それよりも高いずり速度では、顕著な非ニュートン性を示す。

球形粒子であっても粒子濃度が高い濃厚分散系では非ニュートン性を示し、降伏値を有する。

3.2.4 希薄系単分散剛体球形粒子のレオロジーモデル[9,12,13]

希薄系球形粒子のレオロジーモデルは、 $[\eta]$ は固有粘度とすると、

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} (\eta_r - 1) / \phi \quad [\text{式 3.2-9}]$$

ここで、 ϕ は粒子体積濃度、 η_r は相対粘度である。

固有粘度 $[\eta]$ は粒子の形状や、やわらかさの尺度となる。

せん断流動を受けている希薄分散系の相対粘度について、粒子のブラウン運動の寄与がない場合、

$$\eta_r = \eta / \eta_m \quad [\text{式 3.2-10}]$$

ここで、 η_r は相対粘度、

$$\eta_r = 1 + k(p)\phi \quad [\text{式 3.2-11}]$$

$k(p)$ は粒子軸 p に依存する無次元数である。

球形の場合、 $k(p) = 2.5$ とされ、これは Einstein の式として知られている。

$$\eta_r = \eta / \eta_m = 1 + 2.5\phi \quad [\text{式 3.2-12}]$$

ここで、 ϕ は粒子体積分率、 η_m は溶媒粘度である。

このとき η_r はずり速度あるいは周波数に依存せず、サスペンション粘度は一定となる。一方、非球形粒子では $k(p)$ は粒子形状により異なる。

$$k(p) = \frac{p^2}{6(\ln 2p - a)} (\sin^4 \theta \sin^2 2\phi) \quad [\text{式 3.2-13}]$$

例えば、回転楕円体 $a = 1.80$ 、棒状粒子 $a = 1.5$ となる。ここで、 θ 、 ϕ は流動方向に対する粒子の配向角を、 p は軸比で、 $p = (\text{回転軸の } 1/2) / (\text{赤道半径})$ である。

3.2.5 濃厚系単分散剛体球形粒子のレオロジーモデル[9,12,13]

体積分率 $\phi > 0.01$ になると粒子間相互作用（流体力学的相互作用）を無視することができなくなり、Einstein の式はもはや適用できない。複数の粒子の存在によって、それぞれの粒子が感じる流動場が変化を受けるため理論的に扱うのは困難である。多くの場合粒子は凝集し、この場合系は著しい非ニュートン性あるいは降伏値を示す。従って、レオロジーモデルを考察する上で、系のいかなる状態における粘度を問題としているか、明確に区別して議論を進める必要がある。当然、低い粒子濃度から高い濃度まで当てはまる理論式はない。

一般的に、濃厚分散系の粘度の粒子濃度依存性を議論する場合には、ニュートン領域（粘度がせん断速度或いは応力に依存しない領域）の粘度を用いている場合が多い。

液体中に分散した粒子（凝集体）は粒子間力により凝集体を再形成する（凝集体の集合体）。凝集体を構成する粒子から独立した運動性が失われ、その間隙に分散媒が不動化され、分散系の粘度は増大する一方、せん断場に置かれるとこの凝集体は容易に破壊されるが、静置下で再び可逆的に凝集体を形成する。このようなサスペンションは擬塑性流動、チクソトロピーを示す。

Brinkman は Einstein の式を濃厚系に拡張した。すなわち、分散系に粒子を微小量ずつ添加した場合、各々の過程で Einstein の粘度式が成立すると仮定する。 $d\phi$ を粒子の体積分率の増加分とし、

$$\eta + d\eta = \eta(1 + 2.5d\phi') \quad [\text{式 3.2-14}]$$

$$d\phi' = d\phi / (1 - \phi) \quad [\text{式 3.2-15}]$$

$$\frac{1}{\eta} d\eta = 2.5 \frac{d\phi}{1 - \phi} \quad [\text{式 3.2-16}]$$

$$\eta_r = (1 - \phi)^{-2.5} \quad [\text{式 3.2-17}]$$

分散粒子の濃度が高くなり、最密充填状態では分散粒子が一つの粒子塊とみなされるので、最密充填状態での体積分率を ϕ_c とすると、

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^{-2.5} \quad [\text{式 3.2-18}]$$

となり、この式は $\phi = 10 \sim 50\%$ まで適用できるとされる。

他には下記のレオロジーモデルがある。Rutgers らは粘度式を分類し表 3.2-3 に示した。

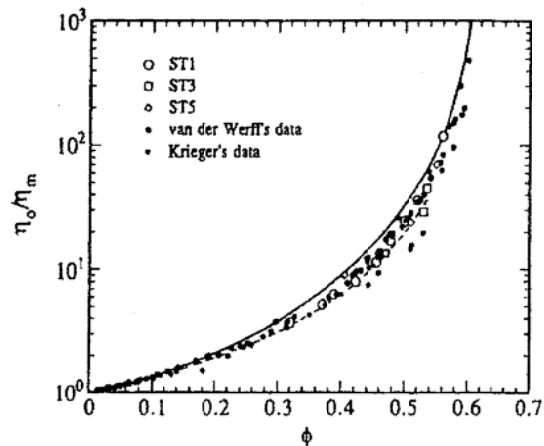


図 3.2-14 相対粘度の粒子濃度依存性[13]
(シリカ/エチレングルコール分散系(ST1, ST2, ST3))

表 3.2-3 分散系の粘度式[13]

1. Power formula	
$\eta_r = 1 + a\phi + b\phi^2 \dots$	Einstein, Smoluchowski
$\eta_r = (1 + a\phi)^2$	Baker, Philippoff-Hess
2. Fluidity functions	
$1/\eta_r = 1 + a\phi + b\phi^2 \dots$	De Bruijn
$1/\eta_r = (1 + a\phi)^n$	De Bruijn
3. $f(\phi)/g(\phi)$	
$\eta_r = 1 + a\phi/(1 + b\sqrt{\phi})$	Fuoss-Strauss
$\eta_r = 1 + a\phi/(1 - \phi) + b\phi^2/(1 - \phi)^2$	Guth-Simha
4. Logarithmic formula	
$\ln \eta_r = a\phi + b\phi^2 \dots$	Arrhenius, Flory
$\ln \eta_r = a\phi/(1 - b\phi)$	Mooney, Arrhenius
$\ln \eta_r = a\phi + b \log \phi$	Ferry
$\log[(\eta_r - 1)/\phi] = a + b\phi$	Bungenberg de Jong

このなかから、Simha、Mooneyらの式が推奨されている。

Simha の式

$$\eta_r = 1 + 2.5\lambda\phi$$

$$\lambda = 4(1 - y^7)/4[(1 + y^{10}) - 25y^3(1 + y^4) + 42y^5] \quad [\text{式 3.2-19}]$$

$$y = 2(\phi/\phi_m)^{1/3} / [1 - 2(\phi/\phi_m)^{1/3}]$$

Mooney の式

$$\ln \eta_r = \frac{k\phi}{1 - s\phi} \quad [\text{式 3.2-20}]$$

($k=2.76$, $s=1.29$) あるいは ($k=2.50$, $s=1.40$)

s は 1.00~1.47 にあり、粒子が大きくなるに従い、 s は小さくなる。

Sherman、Matsumotoらによって d を粒子直径として、 s に関する実験式が提案されている。

$$s = 1.079 + \exp\left(\frac{0.01008}{d}\right) + \exp\left(\frac{0.00290}{d^2}\right) \quad [\text{式 3.2-21}]$$

実験結果に良く合う実験式として以下が提案されている。

$$\eta = \eta_m (1 - \phi/k)^{-2} \quad k : \text{定数} \quad [\text{式 3.2-22}]$$

$$\eta_\infty = \eta_m (1 - \phi/0.71)^{-1.6} \quad [\text{式 3.2-23}]$$

$$\eta_\infty = \eta_m \{1 + 2.5/(1/\phi - 1/0.68)\} \quad [\text{式 3.2-24}]$$

$$\eta_0 = \eta_m (1 - \phi/0.63)^{-2} \quad [\text{式 3.2-25}]$$

3.2.6 粒度分布の影響

種々の大きさの粒が種々の割合で分散している媒とみなし、この粒子の間により大きな粒子が分散系の粘度式を導出する。

1 種類目の粒子分散系の粘度

$$\eta_1 = \eta_m (1 + k\phi_1) \quad [\text{式 3.2-26}]$$

これに 2 種類目の粒子を加える。

$$\eta = \eta_m (1 + k\phi_1)(1 + k\phi_2) \quad [\text{式 3.2-27}]$$

多分散系では、相対粘度 η_r は、

$$\eta_r = (1 + k\phi_1)(1 + k\phi_2)(1 + k\phi_3) \cdots \quad [\text{式 3.2-28}]$$

$$\eta_r = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdots \quad [\text{式 3.2-29}]$$

ここで、 η を最小にする粒子濃度は

$$\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = \cdots = \phi$$

となる。

大粒子と床粒子からなる二様分散系では、大粒子と小粒子の直径比 D/d が大きいほど相対粘度は低くなる。これは大粒子の間にある小粒子がコロの役割をし、粒子間の摩擦を少なくするとともに、大粒子のつくる隙間に小粒子が入り、見かけの体積粘度が増加するためとされている。この効果は多分散系よりも二様分散系で顕著である。全体の体積分率に占める小粒子の体積分率が 0.25 のとき、相対粘度は最小で、充填体積は最大となる。

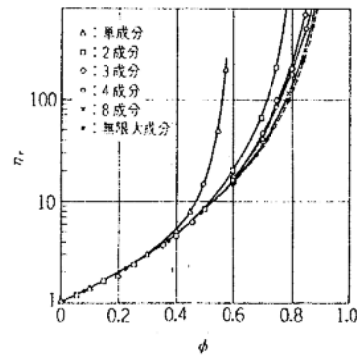


図3.2.21 多成分スラリーにおいて最も低い粘度を与える粒子体積分率における粘度の体積分率依存性 (理論値)³⁶⁾

図 3.2-15 粘度の体積分率依存性 (理論値) [9]

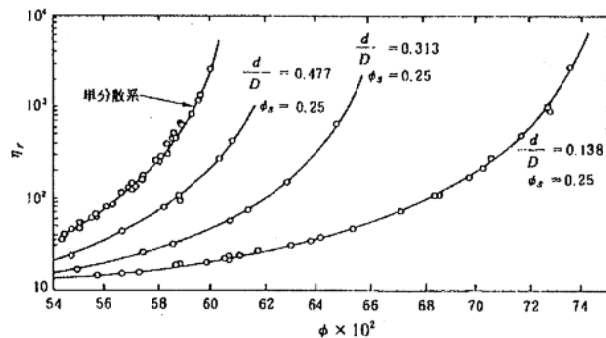


図 3.2-16 二様分布分散系の相対粘度と粒子濃度の関に及ぼす混合の影響[13]

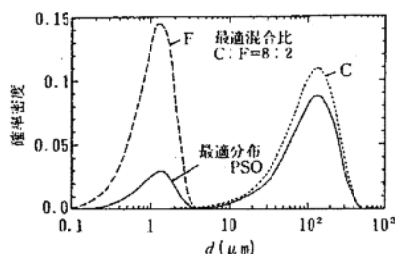


図 3.2-17 最密充填体積を与える最適粒径分布[13]

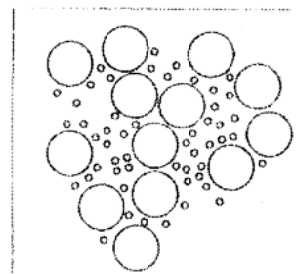


図 3.2-18 二様分布分散系の充填様式[13]

参考文献

- 1) 日本粉体工業技術協会編：凝集工学－基礎と応用－、日刊工業新聞社 (1982)
- 2) H.Uchikawa et al.: INFLUENCE OF KIND AND ADDED TIMING OF ORGANIC ADMIXTURE ON THE COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTY OF FRESH CEMENT PASTE, Cement and Concrete Research, Vol.25, No.2, pp.353-364 (1995)
- 3) 吉岡一弘：セメント粒子の凝集構造に及ぼす鉱物組成ならびに練混ぜ方法の影響、学位論文 (1999)
- 4) 笠井哲郎：コンクリートの新しい練混ぜ方法に関する研究、学位論文 (1990)
- 5) 内川浩ほか：初期材齢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、pp.91-101 (1993)
- 6) 梅屋薫：分散系の流動特性、化学工学、第46巻第9号、pp.470-476 (1982)
- 7) 坂井悦郎ほか：分散剤を添加したセメントの水和と硬化体の微細構造、コンクリート工学論文集、Vol.25、No.1、pp.197-202 (2003)
- 8) 社団法人セメント協会：セメント硬化体研究委員会報告書、pp.164-167 (2001)
- 9) 神保元二他：粉体＜その機能と応用＞、日本規格協会 (1991)
- 10) T.C.Powers : The Properties of Fresh Concrete, John Wiley & Sons,inc. (1968)
- 11) 粉体工学会編：粉体工学便覧、日刊工業新聞社 (1990)
- 12) 中江利明監修：レオロジー工学とその応用技術、フジテクノシステム (2001)
- 13) 松本孝芳著：分散系のレオロジー、高分子刊行会 (1997)
- 14) 日本レオロジー学会編：講座・レオロジー、高分子刊行会 (2001)

[担当：吉岡一弘]

3.3 セメントペースト

3.3.1 はじめに

モルタルやコンクリートの流動性を解析・予測するために、セメントペーストの流動性を解析することは重要なことであり、これまでに多くの流動モデルが提案されてきた。本項では既往の文献を調査し、セメントペーストを対象とした流動モデルを紹介する。まず始めに、セメントペーストの粘性係数の測定方法を紹介する。また、得られた流動曲線をもとに考案されたレオロジー方程式を示す。一方で、Einstein の式をもとにした粒子体積濃度を考慮した経験的な流動モデルも紹介する。これは、セメントペーストを均質な粘塑性体と仮定し、測定されたセメントペーストの流動曲線を解析して求められたモデル(経験式)である。また、粒子の凝集速度を考慮し、理論的に導かれた流動モデルも紹介する。

3.3.2 セメントペーストの粘性係数の測定方法

液体やサスペンションの粘性係数を測定する方法(装置)をいくつか紹介する[1]。まず、粘性の低い液体の粘性係数を測定する基礎的な方法である毛細管粘度計について説明し、次にセメントペーストなどのサスペンションや液体の粘性係数を測定する方法である同心円筒回転粘度計、円錐平板型回転粘度計、鋼球落下法について、実際に測定する物理定数と粘性係数の関係を説明する。

また、グラウトの流動性試験方法と粘性係数の関わりについても示す。グラウトのコンシステンシー試験方法として、簡易に測定が可能なロート法が広く用いられているが、得られる試験値とグラウトの物性値との関連について理論的に解析した研究は少ない。ここでは、ロート試験および傾斜管試験を理論的に解析した研究例を示す。

(1) 毛細管粘度計 (Ostwald 毛細管粘度計)

図 3.3-1 に示すように、面積 S の 2 つの平行平板の間に粘性係数 η の液体があるとする。この片方の平板を力 F で平板と平行方向にずらすとき、もう片方の平板との速度差が dv であるとき、Newton は以下の式が成り立つとした。

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} \quad \text{[式 3.3-1]}$$

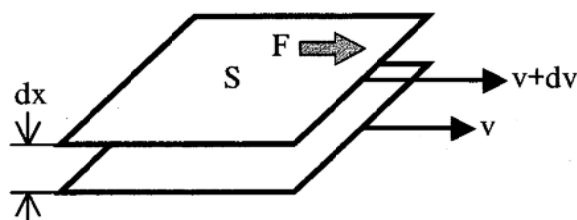


図 3.3-1 Newton 流動

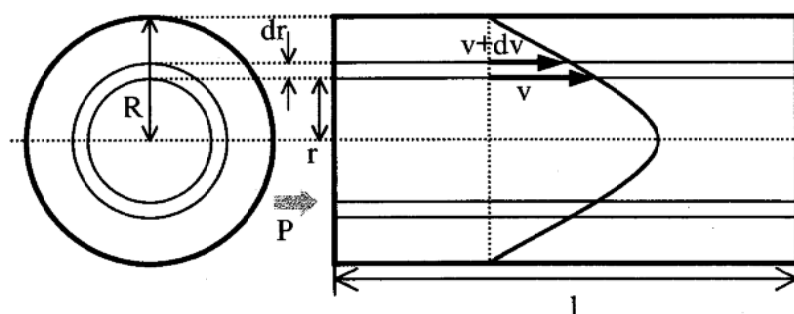


図 3.3-2 毛細管中の液体の流れ

図 3.3-2 に示すような管の半径 R 、長さ l の毛細管内を流れる液体を考える。液体は管内を層状に定常流動し、管壁に接する液体はすべらないものとする。半径 r の円筒型の層流について考えると、円筒型部分を押し出す力と粘性抵抗力が釣り合い、式 3.3-1 に

$$F = \pi r^2 P \quad [\text{式 3.3-2}]$$

$$A = 2\pi r l \quad [\text{式 3.3-3}]$$

を代入すると、

$$\pi r^2 P = -2\pi r l \eta \frac{dv}{dr} \quad [\text{式 3.3-4}]$$

η : 液体の粘性係数、 P : 管の両端の圧力差、 v : 液体の速度

が成り立つ。ここで、粘性抵抗力は押し出す力と反対向きの力なので符号はマイナスとなる。

境界条件 $r=R$ のとき $v=0$ から、式 3.3-4 を積分すると、

$$v = \frac{P}{4l\eta} (R^2 - r^2) \quad [\text{式 3.3-5}]$$

が得られる。

半径 r 、厚さ dr 、速度 v の管状層流を考えると、時間 t の間に流れる液体の流量 V_r は、

$$V_r = 2\pi r \cdot dr \cdot vt \quad [\text{式 3.3-6}]$$

となるため、管全体を流れる液体の流量 V は、 V_r を $r=0$ から R まで積分して、

$$V = \int_0^R 2\pi r t v dr = \frac{\pi P t}{2l\eta} \int_0^R r(R^2 - r^2) dr = \frac{\pi P R^4 t}{8l\eta} \quad [\text{式 3.3-7}]$$

(Hagen-Poiseuille の式)

となる。よって、液体の粘性係数は以下の式で表される。

$$\eta = \frac{\pi R^4 P t}{8lV} \quad [\text{式 3.3-8}]$$

粘性係数の測定は図 3.3-3 のような装置を用いる。液面が G にくるように液体を注入し、次に左側の液面が B より高い位置になるように A から吸い上げる。A を解放すると左右の液面の落差に応じた重力を受けて左側の液面が落下する。左側の液面が B から C まで落下する時間を測定することにより液体の粘性係数を測定することができる。

左右の液面の落差を h 、液体の密度を ρ とすると圧力 P は、

$$P = \rho g h \quad [\text{式 3.3-9}]$$

であるから、落差 h の変化を無視すると、式 3.3-8 より、

$$\eta = \frac{\pi R^4 h g}{8lV} \rho t = K \rho t \quad [\text{式 3.3-10}]$$

が得られる。 K は測定容器によって決まる定数であり、粘性係数が既知の液体（例えば水）と未知試料の流下時間（それぞれ t_0 、 t_1 ）を測定し、密度（それぞれ ρ_0 、 ρ_1 ）を使うことにより、以下の式から粘性係数を求めることができる。

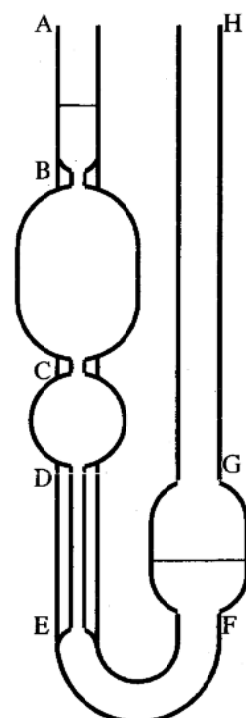


図 3.3-3
Ostwald 粘度計

$$\frac{\eta_1}{\eta_0} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_0 t_0} \quad [\text{式 3.3-11}]$$

実際には左右の落差が変化するため、粘性係数が圧力によって変わるような場合には適当でない。

また、Hagen-Poiseuille の式を導き出す際に、式 3.3-4 に示したように液体を押し出す力と粘性抵抗はつり合うと仮定したが、実際には、一部が流れ出す液体の運動エネルギーに消費される。厚さ dr の円筒状薄層を考えると、1 秒間に流れる液体の運動エネルギーは、

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(2\pi r dr v \rho)v^2 = \pi\rho v^3 r dr \quad [\text{式 3.3-12}]$$

となり、粘性流動に必要な圧力を P' とすると式 3.3-5 から、

$$v = \frac{P'}{4l\eta}(R^2 - r^2) \quad [\text{式 3.3-13}]$$

となるため、管全体を流れる液体の運動エネルギーは、式 3.3-12 を $r=0$ から R まで積分して、

$$E = \int_0^R \pi\rho \left(\frac{P'}{4l\eta} \right)^3 (R^2 - r^2)^3 r dr = \pi\rho \left(\frac{P'}{4l\eta} \right)^3 \frac{R^8}{8} \quad [\text{式 3.3-14}]$$

となる。単位時間の流量を Q とすると、式 3.3-7 から、

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{\pi R^4 P'}{8l\eta} \quad [\text{式 3.3-15}]$$

となるため、運動エネルギーは、

$$E = \frac{\rho Q^3}{\pi^2 R^4} \quad [\text{式 3.3-16}]$$

となる。単位時間に流量 Q の液体が、長さ l の毛細管の下方に流れ出たものとする、液体が失った位置エネルギーから運動エネルギーを引いたエネルギーが内部摩擦に対する仕事に等しいから、

$$P'Q = mgl - E = Q\rho gl - E = QP - \frac{\rho Q^3}{\pi^2 R^4} \quad [\text{式 3.3-17}]$$

が得られる。ゆえに、液体の粘性係数は、式 3.3-15 および式 3.3-17 より、

$$\eta = \frac{\pi R^4 P}{8lQ} - \frac{Q\rho}{8\pi l} \quad [\text{式 3.3-18}]$$

となる。実際には、液体は毛細管の下端で自由放出されないため、上式の第 2 項に補正因子 m を乗じ、さらに毛細管の両端付近におこる乱流に対する補正として l の代わりに有効長 $(l+nR)$ を用いると、

$$\eta = \frac{\pi P R^4}{8(l+nR)Q} - \frac{mQ\rho}{8\pi(l+nR)} \quad [\text{式 3.3-19}]$$

と表される。この式の (第 2 項) / (第 1 項) 比は補正項の相対誤差を表し、近似的に $Q=V/t$ として式 3.3-7 および $P=\rho gx$ を代入すると、補正項の相対誤差 Δ は、

$$\Delta = \frac{\frac{mQ\rho}{8\pi(l+nR)} = \frac{mx\rho^2 gR^4}{\pi PR^4}}{\frac{64l^2\eta^2}{8(l+nR)Q}} \quad [\text{式 3.3-20}]$$

となる。誤差を小さくするには、毛細管の内径 R を小さくするか、長さ l を長くすればよいことが分かる。毛細管の内径をあまり小さくすると、ゴミなどの引っ掛かりにより誤差の原因となりやすいため、長さを長くする方がよい。

(2) 同心円筒回転粘度計

図 3.3-4 に示すように、半径 R_1 の内円筒が固定されており、半径 R_2 の外円筒が角速度 ω で回転し、2つの円筒管に試料が満たされているとする。半径 r および $(r+dr)$ の位置にある試料の速度差 dv は、

$$dv = (r+dr)(\omega+d\omega) - r\omega \approx \omega dr + r d\omega \quad [\text{式 3.3-21}]$$

より、

$$\frac{dv}{dr} = \omega + r \frac{d\omega}{dr} \quad [\text{式 3.3-22}]$$

となる。この式の第2項が粘性力に有効な相対速度差であり、

$$\frac{dv}{dr} = r \frac{d\omega}{dr} \quad [\text{式 3.3-23}]$$

を Newton の粘性流動式

$$f = \eta \frac{dv}{dx} \quad [\text{式 3.3-24}]$$

f : 応力

に当てはめると、

$$f = \eta \frac{dv}{dr} = \eta r \frac{d\omega}{dr} \quad [\text{式 3.3-25}]$$

円筒状薄層にかかる内部応力のトルクは、試料の慣性トルクを無視すれば円筒壁での外力によるトルクに等しい。円筒管に入っている試料の深さを h 、トルクを T とすると、

$$T = 2\pi r h \cdot f \cdot r \quad [\text{式 3.3-26}]$$

となるため、この式と式 3.3-25 から、

$$\frac{d\omega}{dr} = \frac{T}{2\pi h \eta r^3} \quad [\text{式 3.3-27}]$$

が得られる。半径 r の位置にある試料の角速度 ω は、内円筒面の条件 $(x, \omega) = (R_1, 0)$ より、式 3.3-27 を積分して、

$$\omega = \int_{R_1}^r \frac{d\omega}{dx} dx = \int_{R_1}^r \frac{T}{2\pi h \eta x^3} dx = \frac{T}{4\pi h \eta} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{r^2} \right) \quad [\text{式 3.3-28}]$$

となる。この式に外円筒面の条件 $(x, \omega) = (R_2, \Omega)$ を代入すると、粘性係数 η は、

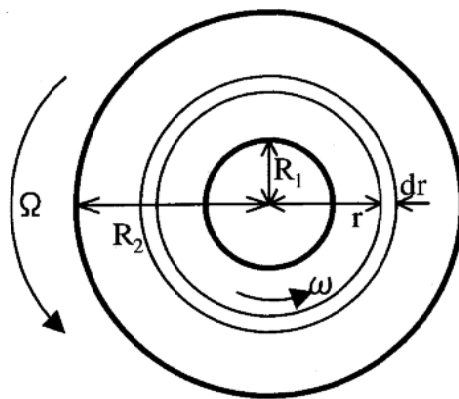


図 3.3-4
同心円筒回転粘度計

$$\eta = \frac{T}{4\pi h \Omega} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad [\text{式 3.3-29}]$$

となり、外円筒の角速度 Ω と内円筒のトルクから粘性係数が求められる。

また、速度勾配 D は式 3.3-27 および式 3.3-29 から、

$$D = r \frac{d\omega}{dr} = \frac{T}{2\pi h \eta r^2} = \frac{2\Omega}{r^2 \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right)} \quad [\text{式 3.3-30}]$$

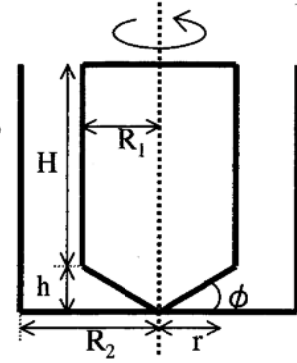


図 3.3-5
回転粘度計

となる。この式から、速度勾配 D は半径 r の関数となり、内円筒に近い部分の方が速度勾配が大きいことが分かる。

しかし、このような二重円筒式回転粘度計による粘度測定上の問題点として、試料と円筒壁面との間にスリップが存在することや内円筒端面と外円筒底面との間に吸収トルクが発生することが考えられる。このため、これらの影響を消去する必要がある。

流体をビンガム体とすると、式 3.3-24 は以下のように書きかえられる。

$$f = \eta \frac{dv}{dr} + \tau \quad [\text{式 3.3-31}]$$

τ : 降伏値

この式に式 3.3-23 および式 3.3-26 を代入すると、

$$\frac{d\omega}{dr} = \frac{T}{2\pi h \eta r^3} - \frac{\tau}{\eta r} \quad [\text{式 3.3-32}]$$

が得られる。

図 3.3-5 に示すような内円筒回転粘度計を考えると、試料はロータから離れるほど角速度が小さくなっていき、ある半径で角速度が 0 となる。この半径を R とし、任意半径 r における試料の角速度 ω を求めると、式 3.3-31 を $x=r$ から R まで積分して、

$$\omega = \int_r^R \frac{d\omega}{dx} dx = \int_r^R \left(\frac{T}{2\pi h \eta x^3} - \frac{\tau}{\eta x} \right) dx = \frac{T}{4\pi h \eta} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2} \right) + \frac{\tau}{\eta} \ln \left(\frac{r}{R} \right)$$

R : 試料の流動領域の外側半径

[式 3.3-33]

となる。また、セメントペーストと内円筒（ロータ）壁面との間に生じるスリップの程度をスリップ係数 a とし、以下の式で定義する。

$$a = \frac{\Omega - \omega_1}{\Omega} \quad [\text{式 3.3-34}]$$

Ω : ロータの角速度、 ω_1 : ロータに接する試料の角速度 ([式 3.3-33]より計算)

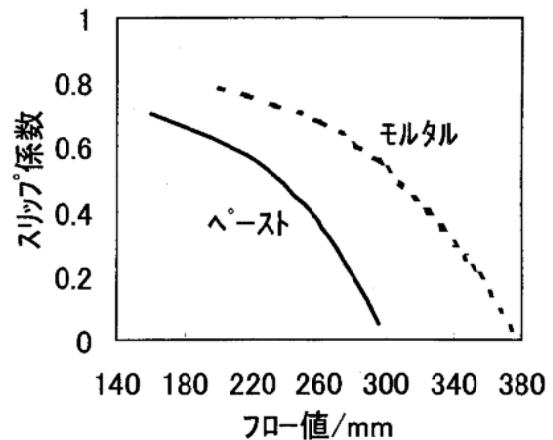


図 3.3-6 ペーストおよびモルタルの
コンシステンシーとスリップ係数

このとき、**図 3.3-6**に示すように、セメントペーストの場合、フロー値約 300 以上で、モルタルの場合、フロー値約 380 以上でスリップは実用上無視できる。ただし、このような軟練りの場合、粒子が沈降する恐れがあるため注意が必要である。

また、ロータ端末が円錐形の場合、試料がニュートン体または降伏値が十分小さいビンガム体とすると、粘性係数は**式 3.3-29** となる。詳しくは円錐平板型回転粘度計の項で示すが、円錐面と容器底面との間の速度勾配 D は、

$$D = \frac{\omega_1}{\tan \phi} \quad [\text{式 3.3-35}]$$

となる。半径 r から $(r+dr)$ までのロータ表面の受けるトルク dT は、**式 3.3-24** および**式 3.3-35** より、

$$dT = 2\pi r dr \cdot f \cdot r = 2\pi r dr \cdot \eta D \cdot r = 2\pi r^2 \eta \frac{\omega_1}{\tan \phi} dr \quad [\text{式 3.3-36}]$$

となるため、ロータ表面全体が受けるトルク T は、

$$T = \int_0^{R_1} 2\pi r^2 \eta \frac{\omega_1}{\tan \phi} dr = \frac{2\pi \eta \omega_1 R_1^3}{3 \tan \phi} \quad [\text{式 3.3-37}]$$

となる。ロータの換算長さを H' とすると、**式 3.3-29** に $\Omega = \omega_1$ 、 $h = H'$ を代入した式と**式 3.3-37** から、

$$H' = \frac{R_1^3}{6 \tan \phi} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad [\text{式 3.3-38}]$$

が得られる。ロータの長さに**式 3.3-38** による換算長さを加算することによりロータ端末の影響を消去することができる。

また、ロータ底面が平面の場合、ロータ底面の吸収トルク T_e は、

$$T_e = \int_0^{R_1} r dF = \int_0^{R_1} r \cdot 2\pi r dr \cdot \eta \frac{r\Omega}{h} = \frac{\pi \eta \Omega R_1^4}{2h} \quad [\text{式 3.3-39}]$$

となる。これとロータ壁面に作用するトルク T との比は**式 3.3-29** から、

$$\frac{T_e}{T} = \frac{R_1^4}{8Hh} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) = b \quad [\text{式 3.3-40}]$$

となり、トルクの実測値を T_0 とすると、

$$T = \frac{T_0}{1+b} \quad [\text{式 3.3-41}]$$

を用いることにより、トルクの補正を行うことができる。

(3) 円錐平板型回転粘度計

同心円筒型回転粘度計では、式 3.3-30 に示すように、試料中の速度勾配が一定でない。非 Newton 粘性を示す試料では、流動の速度勾配によって粘性が変化するため、速度勾配が一定であるような測定方法が必要となる。

円錐と平板の間に試料を満たし円錐を回転するとき、半径 r の位置にある幅 dr の円環部分の試料について考える。 θ が極めて小さいならば円錐面と平板面は平行であると見なされ、速度勾配 D は以下の式で表される。

$$D = \frac{dv}{dx} = \frac{r\Omega}{r \tan \theta} \approx \frac{\Omega}{\theta} \quad [\text{式 3.3-42}]$$

この式から、速度勾配は半径 r に関係せず、試料のどの部分に対しても一定となることがわかる。円錐面上の幅 dr の円環部分が受ける粘性力 dF は、

$$dF = \eta \cdot dS \cdot D = \eta \cdot 2\pi r dr \cdot \frac{\Omega}{\theta} \quad [\text{式 3.3-43}]$$

より、全面積が受けるトルク T は、

$$T = \int_0^R r dF = \int_0^R 2\pi r^2 \eta \frac{\Omega}{\theta} dr = \frac{2\pi\eta\Omega R^3}{3\theta} \quad [\text{式 3.3-44}]$$

となる。粘性係数は角速度およびトルクを測定することにより求められる。

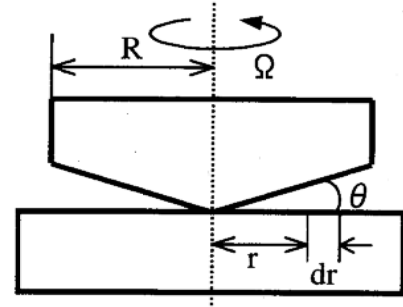


図 3.3-7
円錐平板型回転粘度計

(4) 鋼球落下法

液体中を球体が運動するときに受ける粘性抵抗力 F は、Stokes の法則により、

$$F = 6\pi r \eta v \quad [\text{式 3.3-45}]$$

η : 液体の粘度、 r : 球体の半径、 v : 球体の速度

定常状態においては、重力、浮力、粘性抵抗の3つが釣り合うから、

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 g - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g - 6\pi r \eta v = 0 \quad [\text{式 3.3-46}]$$

ρ_0 : 球体の密度、 ρ : 液体の密度

よって、粘性係数は、

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_0 - \rho)g}{9v} \quad [\text{式 3.3-47}]$$

となり、球の落下速度から粘性係数を求めることができる。また、粘度が既知の液体と未知の液体について、同一距離の球の落下時間を測定することにより、次式から液体の粘度を求めることができる。

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{\rho_0 - \rho_2}{\rho_0 - \rho_1} \cdot \frac{t_2}{t_1} \quad [\text{式 3.3-48}]$$

η_1 、 ρ_1 、 t_1 : 粘度が既知の液体の粘度、密度、球の落下時間

η_2 、 ρ_2 、 t_2 : 粘度が未知の液体の粘度、密度、球の落下時間

鋼球落下法では、球の落下速度が等速運動をしていなければならない。初速度を 0 としたとき、時間 t における球の落下速度 v は、

$$ma = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_0 - \rho) - 6\pi r \eta v \quad [\text{式 3.3-49}]$$

終速度を V とすると、加速度 $a=0$ から、

$$V = \frac{2r^2(\rho_0 - \rho)}{9\eta} \quad [\text{式 3.3-50}]$$

式 3.3-49 に式 3.3-50 を代入して、 $(t, v) = (0, 0)$ として解くと、

$$\ln\left(\frac{V-v}{V}\right) = -\frac{9\eta}{2r^2\rho_0}t \quad [\text{式 3.3-51}]$$

が得られる。この式から、粒子の沈降速度 v が終速度 V の 99.9% に達する時間は、半径 1cm の粒子が 0.01poise の液体を沈降する場合は 410 秒、半径 0.001cm、10poise の場合は 4.1×10^{-7} 秒となり、粒径が大きく、粘性の小さい液体の方が平衡に達する時間が長くなり、実測にあたり注意が必要である。

また、Stokes の法則が成立するためには、Reynolds 数が 1 より小さくなければならない。

$$R = \frac{\rho v r}{\eta} = \frac{2r^3(\rho_0 - \rho)\rho g}{9\eta^2} < 1 \quad [\text{式 3.3-52}]$$

R : Reynolds 数

この式から、鋼球落下法は粘性の大きい液体に限られ、球の大きさにも限度があることがわかる。さらに、Stokes の式は無限に広い液体について成立するから、有限の大きさの容器では Ladenburg による次の補正式から粘度が計算される。

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_0 - \rho)g}{9v\left(1 + 2.4\frac{r}{R}\right)\left(1 + 3.1\frac{r}{H}\right)} \quad [\text{式 3.3-53}]$$

R, H : 円筒形容器の半径、深さ

この式は $R \geq 10r$ でよく成立する。管によると、さらに広い範囲で適用できる次の補正式が提案されている。

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_0 - \rho)g}{9v} \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{-2.1} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \quad [\text{式 3.3-54}]$$

この式は $R \geq 3r$ でよく成立する。

また、セメントペーストを非圧縮性ビンガム流体と仮定すると、流体中を一定速度で運動する球が受ける抵抗は、以下ようになる。

$$F = 4\pi r^2 \left(\frac{3\eta v}{2r} + \theta\right) \quad [\text{式 3.3-55}]$$

F : 球の受ける抵抗力、 r : 球の半径、 η : 塑性粘度、 θ : 降伏値

(5) ロート試験[3]

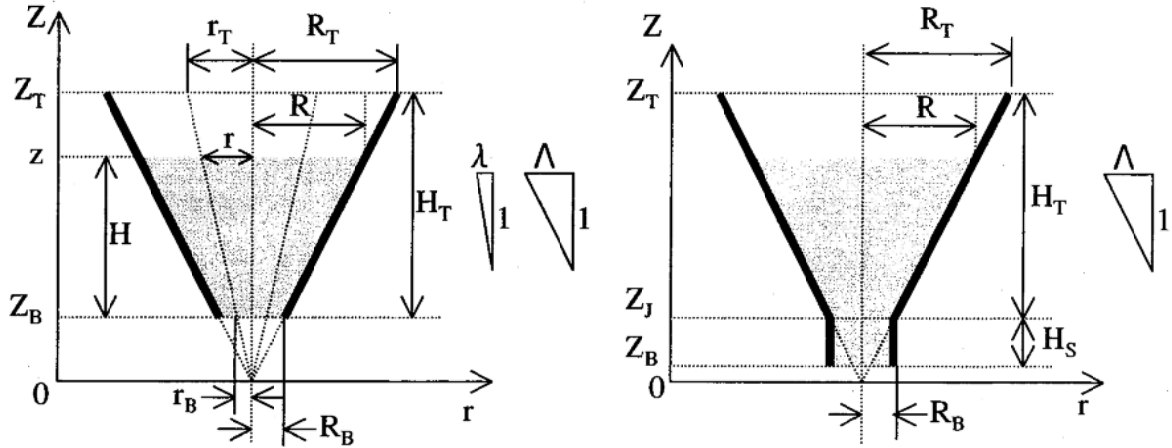


図 3.3-8 ロート試験（直管なし・あり）

図 3.3-8 の直管なし（左図）のロートに示すように、セメントペーストがロート内を層流で流下すると仮定すると、せん断面は円錐側面となる。高さ z における任意半径 r の勾配を λ 、ローートの勾配を Λ とすると、

$$z = \frac{r}{\lambda} = \frac{R}{\Lambda} \quad [\text{式 3.3-56}]$$

となる。また、せん断面の内側の試料体積 V は、

$$V = \frac{\pi}{3} r^2 z - \frac{\pi}{3} r_B^2 Z_B = \frac{\pi H}{3} (r^2 + r r_B + r_B^2) \quad [\text{式 3.3-57}]$$

となり、せん断面面積 S は、

$$S = \int_{Z_B}^z 2\pi r \sqrt{1 + \lambda^2} dZ = \pi \sqrt{1 + \lambda^2} (r + r_B) H \quad [\text{式 3.3-58}]$$

となるため、せん断応力 f は、

$$f = \frac{\rho V g}{S} = \frac{\rho g (r^2 + r r_B + r_B^2)}{3(r + r_B) \sqrt{1 + \lambda^2}} = \frac{\rho g r_B (b^2 + b + 1)}{3 \sqrt{1 + \lambda^2} (b + 1)} \quad [\text{式 3.3-59}]$$

となる。ここで、 $b = r/r_B$ である。このせん断応力が降伏値よりも小さい場合はロートが閉塞する。

セメントペーストを Newton 流体とし、半径 R の断面の単位時間あたりの流量 Q は、Hagen-Poiseuille の理論を適用すると式 3.3-7 から、

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{dp}{dz} \quad [\text{式 3.3-60}]$$

となる。圧力勾配は、この式と重力から、

$$\frac{dp}{dz} = \frac{8\eta Q}{\pi R^4} - \rho g \quad [\text{式 3.3-61}]$$

となる。よって圧力差 P は、

$$P = \int_{z_B}^z \left(\frac{8\eta Q}{\pi R^4} - \rho g \right) dZ = (z - Z_B) \left(\frac{8\eta Q}{3\pi \Lambda^4} \frac{z^2 + zZ_B + Z_B^2}{z^3 Z_B^3} - \rho g \right) \quad [\text{式 3.3-62}]$$

となる。しかし、試料の最上端と最下端においては自由表面なので $P=0$ であるため、

$$Q = \frac{3\pi \Lambda^4 \rho g}{8\eta} \frac{z^3 Z_B^3}{z^2 + zZ_B + Z_B^2} \quad [\text{式 3.3-63}]$$

により Q が求まる。試料上面の下降速度は、

$$\frac{dz}{dt} = \frac{Q}{\pi R^2} = \frac{3\Lambda^2 \rho g}{8\eta} \frac{z Z_B^3}{z^2 + zZ_B + Z_B^2} \quad [\text{式 3.3-64}]$$

となるから、流下時間 t は、

$$\begin{aligned} t &= \int_z^{z_T} \frac{dt}{dz} dz = \int_z^{z_T} \frac{8\eta}{3\Lambda^2 \rho g} \frac{z^2 + zZ_B + Z_B^2}{z Z_B^3} dz \\ &= \frac{8\eta}{3\Lambda^2 \rho g} \left[\frac{(Z_T - z)(Z_T + z + 2Z_B)}{2Z_B^3} + \frac{1}{Z_B} \ln \left(\frac{Z_T}{z} \right) \right] \end{aligned} \quad [\text{式 3.3-65}]$$

となる。ロートが細長い形状の場合、上式の第2項はほとんど0に近くなるため、流下時間は z の2次関数で近似され、初期状態からペーストが流下しきるまでの時間 t_B は $z=Z_B$ から、

$$t_B = \frac{4\eta H_T (R_T + 3R_B)}{3\rho g R_B^3} \quad [\text{式 3.3-66}]$$

となる。

図 3.3-8 のように直管部があるロートの場合 (右図)、直管部では半径と高さが無関係なので、式 3.3-61 から直管部での圧力差 P' は、

$$P' = \int_{z_B}^{z_J} \left(\frac{8\eta Q}{\pi R^4} - \rho g \right) dz = \left(\frac{8\eta Q}{\pi R^4} - \rho g \right) (Z_J - Z_B) \quad [\text{式 3.3-67}]$$

となる。圧力差は0なので、この式および式 3.3-62 に $Z_B=Z_J$ を代入した式から $P+P'=0$ より、同様に Q を求めることができる。さらに、流下時間 t を求めると以下ようになる。

$$t = \frac{8\eta}{3\Lambda^2 \rho g} \left[\frac{(4Z_J - 3Z_B)(Z_T - z)(Z_T + z + 2Z_B)}{2Z_J^4} - \frac{(Z_J - Z_B)^2 (Z_J^2 + 2Z_J Z_B + 3Z_B^2)}{Z_B Z_J^4} \ln \left(\frac{Z_T - Z_B}{z - Z_B} \right) + \frac{1}{Z_B} \ln \left(\frac{Z_T}{z} \right) \right] \quad [\text{式 3.3-68}]$$

ロートの形状が細長い場合、上式の第2項および第3項はほとんど0に近くなるため、流下時間は z の2次関数で近似される。初期状態からペーストが流下しきるまでの時間は同様に $z=Z_J$ を代入することにより求められる。

ペーストを Buckingham 体とみなした場合、せん断応力が降伏値以下となる管軸付近でせん断層流が起こらず、試料が変形せずに移動する栓流現象が起こる。栓流部分の半径を r_y とすると、流量 Q は、

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{dp}{dz} \left(1 - \frac{4r_y}{3R} + \frac{r_y^4}{3R^4} \right) = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{dp}{dz} \alpha \quad [\text{式 3.3-69}]$$

となる。ここで、 α は栓流半径 r_y と管の半径 R の関数であるが、これを一定値として扱うと、圧力勾配は、

$$\frac{dp}{dz} = \frac{8\eta Q}{\pi \alpha R^4} - \rho g \quad [\text{式 3.3-70}]$$

となり、式 3.3-61 の Newton 体の場合とよく似た式となる。Buckingham 体の場合も Newton 体と同様にこの式から流下時間を計算することができる。

(6) 傾斜管試験[4,5,6]

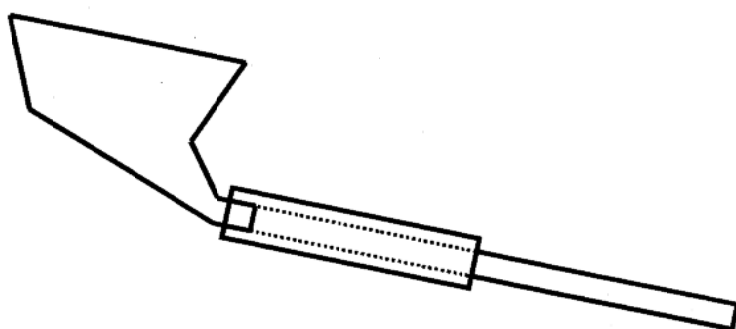


図 3.3-9 傾斜管試験装置

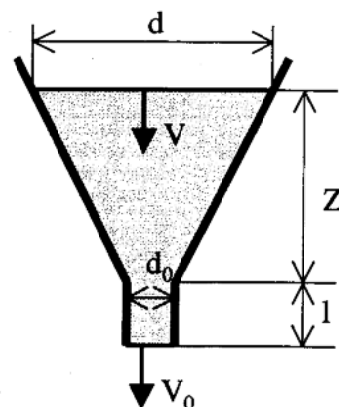


図 3.3-10 ロート試験

図 3.3-9 に示す傾斜管試験はロート試験を改良したものである。図 3.3-10 に示すようなロート内の試料の液面と流出管出口にエネルギー方程式を適用すると、

$$\frac{1}{2} V^2 + g(Z+l) = \frac{1}{2} (1+\delta) V_0^2 + gh \quad [\text{式 3.3-71}]$$

δ : ロートから流出管に流入するまでの損失エネルギーの度合いを示すパラメータ

h : 流出管における損失水頭

となる。また、セメントペーストをビンガム体と仮定すると式 3.3-69 が成り立ち、試料を水頭差 h によって流動させる場合は、

$$Q = \frac{\pi \alpha R^4 \rho gh}{8\eta l} \quad [\text{式 3.3-72}]$$

となる。よってロートの流出管における平均流速 V_0 は、

$$V_0 = \frac{Q}{\pi R^2} = \frac{\alpha R^2 \rho gh}{8\eta l} \quad [\text{式 3.3-73}]$$

となり、損失水頭は、

$$h = \frac{8\eta l V_0}{\alpha R^2 \rho g} = \frac{l V_0}{K} \quad [\text{式 3.3-74}]$$

となる。上式および下式

$$d^2V = d_0^2V_0^2 \quad [\text{式 3.3-75}]$$

を式 3.3-71 に代入して V_0 について解くと、

$$V_0 = \frac{2}{\frac{l}{K(Z+l)} + \sqrt{\frac{l^2}{K^2(Z+l)^2} + \frac{2}{g(Z+l)} \left\{ 1 + \delta - \left(\frac{d_0}{d} \right)^4 \right\}}} \quad [\text{式 3.3-76}]$$

が得られる。

ローットの流出管がない場合は $l=0$ を代入して、

$$V_0 = \sqrt{\frac{2gZ}{1 + \delta - \left(\frac{d_0}{d} \right)^4}} \quad [\text{式 3.3-77}]$$

となり、流出速度はローットの形状とヘッドに関係し、試料の性質の影響が小さいことが分かる。

流出管の長さが十分長い場合（傾斜管試験装置の場合）は、式 3.3-76 の平方根内の第 2 項を 0 として、

$$V_0 = \frac{Z+l}{l} K = \frac{\alpha \rho g R^2 (Z+l)}{8\eta l} \quad [\text{式 3.3-78}]$$

となり、流出速度は試料の粘性係数 η および降伏値の関数 α の関係式となる。このように、流出管が長いほど試料の物性値が流出速度に反映されるため、傾斜管試験装置はコンシステンシー試験方法として有効である。

3.3.3 セメントペーストのレオロジー方程式

セメントペーストのレオロジーは、回転粘度計を用いた周期的せん断試験で検討されることが多い。前述のとおりセメントは測定中にも水和反応が進行するため、測定開始から終了までの時間や最大せん断速度が異なると、流動曲線の形状も異なることが知られている。これは、凝集構造の破壊と形成が同時に進行していることを示しており、Banfill らはこれを5つのタイプに分類している[7]。

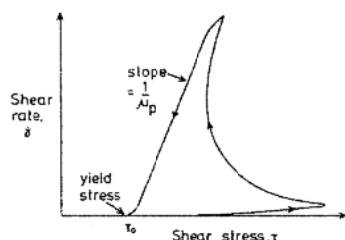


FIG. 1
Cement Paste Flow Curve (Type 1)

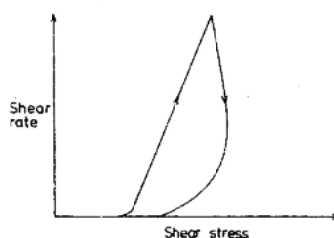


FIG. 2
Cement Paste Flow Curve (Type 3)

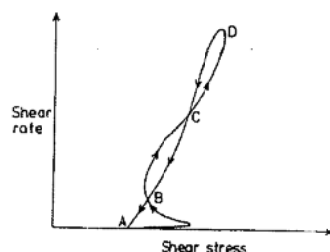


FIG. 3
Cement Paste Flow Curve (Type 2a)

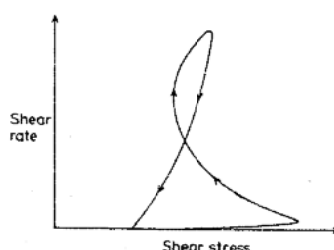


FIG. 4
Cement Paste Flow Curve (Type 2b)

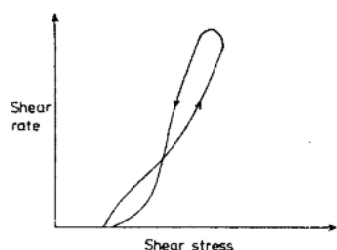


FIG. 5
Cement Paste Flow Curve (Type 2c)

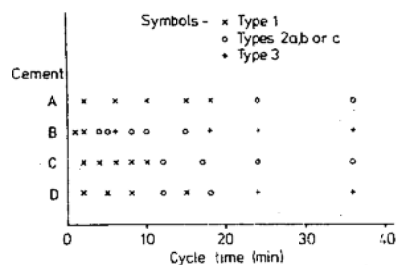


FIG. 6
Effect of Cycle Time on Flow Curve Type

図 3.3-11 セメントペーストの流動曲線の分類[7]

セメントペーストのレオロジーは、せん断速度と時間により変化する。セメントペーストの流動曲線を表す式(レオロジー方程式)として、これまでに検討されているものを以下に示す[8,9,10]。

① Bingham の式

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} \quad \tau : \text{せん断応力} \quad \tau_0 : \text{降伏値} \quad \eta_p : \text{塑性粘度}$$

$$\dot{\gamma} : \text{せん断速度}$$

[式 3.3-79]

② Eyring の式

$$\tau = a \sinh^{-1}(b \dot{\gamma}) \quad a, b : \text{定数}$$

[式 3.3-80]

③ Casson の式

$$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \dot{\gamma} + 2(\tau_0 \eta_\infty)^{1/2} \gamma^{1/2} \quad \eta_\infty : \dot{\gamma} = \infty \text{における系の粘度}$$

[式 3.3-81]

④ Williamson の式

$$\tau = \eta_\infty \dot{\gamma} + \tau_f \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma} + A} \quad \tau_f : \text{流動曲線における漸近線と } \tau \text{ 軸の切片}$$

$$A : \text{ビンガム挙動からの偏差を決定するパラメータ}$$

[式 3.3-82]

⑤ Vom Berg の式

$$\tau = \tau_0 + b \sinh^{-1}(\dot{\gamma}/c) \quad b, c : \text{定数}$$

[式 3.3-83]

⑥ Herschel-Bulkley の式

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (n < 1) \quad K : \text{コンシステンシー指数} \quad n : \text{べき指数}$$

[式 3.3-84]

⑦ Sisko の式

$$\tau = a \dot{\gamma} + b \dot{\gamma}^c \quad (c < 1) \quad a : \eta_\infty \text{に対応} \quad b, c : \text{定数}$$

[式 3.3-85]

⑧ Robertson-Stiff の式

$$\tau = A(\dot{\gamma} + B)^c \quad A, B, C : \text{定数}$$

[式 3.3-86]

⑨ Shangraw-Grim-Mattocks の式

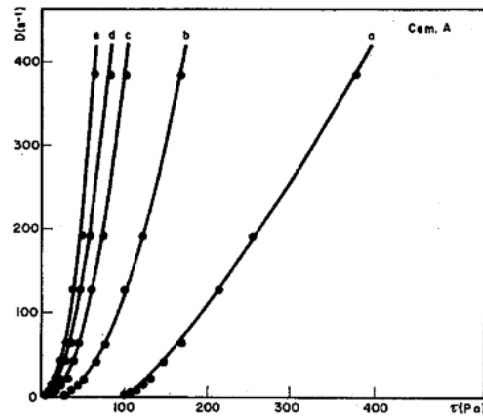
$$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \dot{\gamma} + \alpha_1 [1 - \exp(-\alpha_2 \dot{\gamma})] \quad \alpha_1, \alpha_2 : \text{パラメータ}$$

[式 3.3-87]

⑩ Atzeni-Massidda-Sanna の式

$$\tau = \alpha \tau^2 + \beta \tau + \delta \quad \alpha, \beta, \delta : \text{定数}$$

[式 3.3-88]



1 - Cement A - Curve di flusso (ramo discendente) per differenti rapporti acqua/cemento. a) $w/c = 0,30$; b) $w/c = 0,35$; c) $w/c = 0,40$; d) $w/c = 0,45$; e) $w/c = 0,50$
 ● punti sperimentali
 — modello

1 - Cement A - Flow curves (down curve) for different w/c ratios. a) $w/c = 0,30$; b) $w/c = 0,35$; c) $w/c = 0,40$; d) $w/c = 0,45$; e) $w/c = 0,50$
 ● experimental points
 — model

図 3.3-12 実測値と計算値の比較[11]

⑪ Atzeni-Massidda-Sanna の式(時間依存性)

$$\tau = \tau_e + (\tau_p - \tau_e) \exp^{-B\infty t - B\infty T\alpha (1 - e^{-t/T})}$$

t : 時間 τ_e : 平衡せん断応力

τ_p : 初期最大せん断応力 α 、 $B\infty$ 、 T : 定数

[式 3.3-89]

⑫ Lapasin-Papo-Rajgely の式

$$\tau = \tau_0 + \{A_0 + (A_1 - A_0) \exp(-\dot{\gamma} / (a + b\dot{\gamma}) * t)\} \sinh(-\dot{\gamma} / B)$$

A_0 、 A_1 、 B 、 a 、 b : 定数

[式 3.3-90]

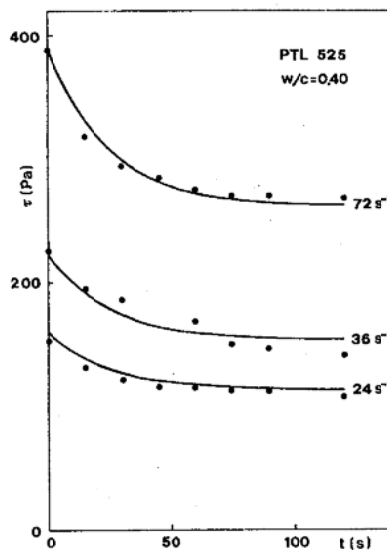


Fig. 5. Comparison between experimental and calculated transient data for the 0.40 w/c PTL 525 paste

図 3.3-13 実測値と計算値の比較[12]

PAPO らは、水セメント比 0.34~0.42 のポルトランドセメントペーストを調製し、周期的せん断を 2 度与えた場合の下降曲線に対して、上記のうち①~⑨のレオロジー方程式の適用性を検討している[9,10]。フィッティング時の偏差や水セメント比の変化に伴うパラメータの変化を比較し、実験の範囲で Herschel-Bulkley の式が最も良く適合すると報告している。Atzeni らも、同様に水セメント比 0.30~0.45 のセメントペーストについて、数種のレオロジー方程式の適合性を検討し、Eyring および Herschel-Bulkley の式が良いことを報告している[13]。

表 3.3-1 偏差平方和[9]

Model employed	Water/cement ratio				
	0.34	0.36	0.38	0.40	0.42
Bingham	35.8	19.1	23.6	3.78	0.916
Eyring	193	159	67.7	56.0	30.7
Casson	4.42	4.16	2.82	1.01	1.97
Herschel-Bulkley	4.07	2.87	1.20	0.533	0.219
Williamson	7.87	4.68	2.95	0.502	0.201
Vom Berg	4.63	4.48	2.46	1.14	0.419
Ellis	4.66	3.03	1.34	0.397	0.174
Robertson-Stiff	4.04	2.95	1.45	0.653	0.495
Equation 9	11.0	3.00	1.45	0.451	0.198

表 3.3-2 偏差平方和[13]

		(+ up-curve; + down-curve)							
cement equation	w/c	0.30		0.35		0.40		0.45	
		+	+	+	+	+	+	+	+
1	Herschel/Bulkley	131	28	25	42	12	10	23	24
	Ellis	120	529	339	45	620	10	504	35
	Casson	118	224	27	228	49	412	15	332
	Eyring	26	5	124	56	33	39	33	16
	Vom Berg	276	71	12	110	20	104	51	154
	parabola	99	25	6	32	13	4	20	16
2	Herschel/Bulkley	43	38	71	30	61	73	76	88
	Ellis	498	657	207	38	750	131	238	70
	Casson	234	239	48	108	200	64	61	180
	Eyring	22	5	161	8	66	13	71	72
	Vom Berg	103	83	1	145	41	144	121	199
	parabola	58	43	10	20	38	42	64	60
3	Herschel/Bulkley	20	8	98	25	39	62	52	84
	Ellis	392	27	372	21	337	68	128	86
	Casson	351	48	42	185	63	367	78	364
	Eyring	20	22	78	24	88	57	120	58
	Vom Berg	110	101	11	120	37	138	29	171
	parabola	22	15	7	14	31	23	29	45

また、薄井らは CWM に対して提案した Herschel-Bulkley の式をセメントペースト用として次のように修正し、レオロジーパラメータに及ぼすポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の添加率、石灰石粉添加率の影響を検討している[14]。この式はセメントペーストが凝集のような構造をもち、それがせん断を受けて破壊されるという考えに基づいて求められたものである。

$$\tau = \tau_0 + \tau_s \quad \tau : \text{せん断応力} \quad \tau_0 : \text{平衡応力} \quad \tau_s : \text{構造応力}$$

[式 3.3-91]

$$\tau = m \dot{\gamma}^n + \tau_y \quad \text{-----} \quad m: \text{コンシステンシー指数} \quad n: \text{ベキ指数}$$

$$\dot{\gamma}: \text{せん断速度} \quad \tau_y: \text{降伏応力}$$

[式 3.3-92]

$$\frac{d\tau}{dt} = -K(\eta \dot{\gamma}^2)^x \tau_s \quad \text{-----} \quad K: \text{内部構造の破壊パラメータ}$$

$$t=0; \tau_s = C(0) \quad \quad \quad C(0): \text{せん断開始時の構造応力}$$

[式 3.3-93]

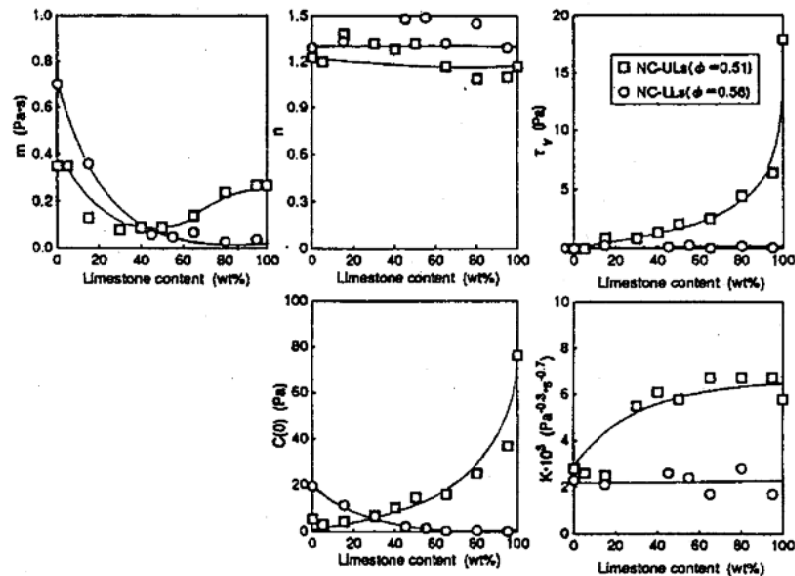


図 3.3-14 石灰石粉を添加したセメントペーストのレオロジーパラメータ[14]

実際に測定されたセメントペーストの流動曲線は、セメントの性質や水セメント比、混和剤および混和材の種類や添加量によって多様に変化する。例えば、高性能 AE 減水剤を適量添加したセメントペーストは近似的にニュートン流動を示し、この場合、粘度の値は定数として取扱うことが可能である。しかし、多くの場合ではセメントペーストは非ニュートン流動であり、粘度を評価するためには上記のように様々な流動曲線を表す式の適用を検討しなければならない。セメントペーストの挙動を 1 種類の流動パターンで記述できることはないと理解することが重要である。セメントペーストの調製条件および測定条件と、流動曲線の定量的な関係が望まれるところであろう。

3.3.4 粒子体積濃度を考慮した流動モデル

粒子体積濃度に対する粘度式として Einstein の式

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi \quad [\text{式 3.3-94}]$$

η_r : サスペンションの相対粘度、 ϕ : 粒子の体積分率

がある。この式は、以下のような条件のもとで提案されている[15]。

- ① 粒子が完全な剛体かつ球形である。
- ② 粒子の大きさが均一である。
- ③ 粒子半径が粒子の平均間隔に比べて極めて小さいほど稀薄濃度である。
- ④ 粒子半径が溶媒分子半径に比べて極めて大きく、媒質を連続体とみなせる。
- ⑤ 粒子半径が測定器具に比べて極めて小さい。
- ⑥ 溶媒和をしない。

これらの条件に当てはまらないサスペンションに対しては Einstein の式は成り立たない。例えば、Einstein の式を元にして、粒子濃度が高濃度であるサスペンションに適用できるようにした式が Brinkman の式である。

$$\eta_r = (1 - \phi)^{-2.5} \quad [\text{式 3.3-95}]$$

さらに Roscoe は、粒子が溶媒を包含して粒子の有効体積分率が增加しているとし、以下の式に改良した。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-2.5} \quad [\text{式 3.3-96}]$$

$\phi_{\max}$: 粒子の最高体積分率

また、粒子形状を球形から回転楕円体に発展させた式が Jeffery、Kuhn らによる以下の式である。

$$\eta_r = 1 + K\phi \quad [\text{式 3.3-97}]$$

$$(0 < P < 1) : K = 2.5 + \frac{32}{15} \left(\frac{1}{P} - 1 \right) - 0.628 \frac{1/P - 1}{1/P - 0.075} \quad [\text{式 3.3-98}]$$

$$(1 < P < 15) : K = 2.5 + 0.4075(P - 1)^{1.508} \quad [\text{式 3.3-99}]$$

$$(P > 15) : K = 1.6 + \frac{P^2}{5} \left\{ \frac{1}{3(\ln 2P - 1.5)} + \frac{1}{\ln 2P - 0.5} \right\} \quad [\text{式 3.3-100}]$$

K : 形状係数、P : 主軸比

これらのように、Einstein の式を元にして、高濃度系、粒子形状や粒子間相互作用などを考慮した様々な粘度式が提案されている。

ここで、式 3.3-97 に様々なサスペンションの粘性係数を当てはめてみると、K 値は表 3.3-3 のようになる。K 値は粒子形状に関する係数で、球形剛体粒子の場合は $K=2.5$ となり、疎水コロイドである卵白アルブミン、硫黄、ガンボーシ、ゴムラテックスの K 値が 2.5 に近い値となっている。蔗糖の K 値がやや大きいのは、蔗糖分子が水分子に比べて極めて大きいとはいえないことと、多少の水和が起こっているためであると考えられる。粘土は粒子が板状であり、且つ水合も起きているため K 値が大きな値となる。高分子物質であるゼラチンやゴムは K 値が著しく大きくなる。

表 3.3-3 様々なサスペンションのK 値

分散系	分散媒	K 値
卵白アルブミン	水	2.3
硫黄	水	3.0
ガンボージ	水	3.1
ゴムラテックス	水	2.5
蔗糖	水	4.0
粘土	水	22.5
ゼラチン (40℃)	水 (等電点)	15
ゼラチン (20℃)	水 (等電点)	75
ゴム	ベンゼン	750~1300

セメントペーストの粘度式として、上記のような粒子体積濃度で表した流動モデルが提案されており、粒子の充填性、粒子の分散凝集性状、初期水和反応等を考慮して、ブレン比表面積、混和剤添加量等をパラメータとして加えた式が提案されている。例えば、セメントペーストの粘性係数を以下の式に当てはめるとものが提案されている[16]。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{C}\right)^{K_1\phi + K_2} \quad [\text{式 3.3-101}]$$

η_r : セメントペーストの相対粘度、 ϕ : セメントの体積分率

C : セメントの実績率、 K_1 、 K_2 : 定数 ($K_1=16.3$ 、 $K_2=-13.6$)

表 3.3-3 に示す様々なサスペンションの K 値とセメントペーストを比べてみる。式 3.3-101 を $C=0.625$ として展開すると $K=-K_2/C=21.76$ となり、これは粘土と同程度の値となる。セメントペーストの場合も粘土と同様に、K 値が 2.5 に比べて大きいのは、粒子形状に加えて水和反応による要因が大きいと考えられている。

また、それらの式を基に実験定数やセメントの粉末度などの修正項を付記したものがある。流動モデルの多くは、次の二つの式を基礎式としている。

① Krieger-Dougherty の式

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad \text{-----} \quad \eta_r : \text{相対粘度 (＝サスペンション粘度／分散媒粘度)}$$

ϕ_v : 固体体積濃度 ϕ_m : 最大体積濃度

$[\eta]$: 固有粘度

[式 3.3-102]

② Brinkman の式

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_m}\right)^{-K} \quad \text{-----} \quad \phi_v : \text{固体体積濃度} \quad \phi_m : \text{最大体積濃度}$$

K : 粒子の形状係数

[式 3.3-103]

Struble らは、3 種類のポルトランドセメントを用い、ナフタレン系混和剤を多量に添加した完全分散に近いセメントペースト ($\phi=0.50\sim0.60$) と、混和剤無添加のセメントペースト ($\phi=0.35\sim0.50$) を調製し、せん断速度 25 s^{-1} および 500 s^{-1} における粘度について、Krieger-Dougherty の式が良く適合することを報告している[17]。彼らは、式のパラメータを比較し、混和剤無添加のセメントペーストの最大体積濃度 ϕ_M が小さいのは、粒子凝集のためであることを解説している。但し、これらのパラメータは、粒子形状や粒度分布によっても影響を受け、定量的な説明は十分にできていない。

表 3.3-4 Krieger-Dougherty 式のパラメータ[17]

Cement	Strain Rate (s^{-1})	ϕ_M	$[\eta]$
Type I, dispersed	25	0.64	5.1
	500	0.76	6.2
Type I, flocculated	500	0.64	6.3
White cement,	25	0.67	5.7
dispersed	500	0.80	6.8
Type V cement,	Low strain rate limit	0.70	4.7
dispersed	25	0.68	4.5
	500	0.75	5.2

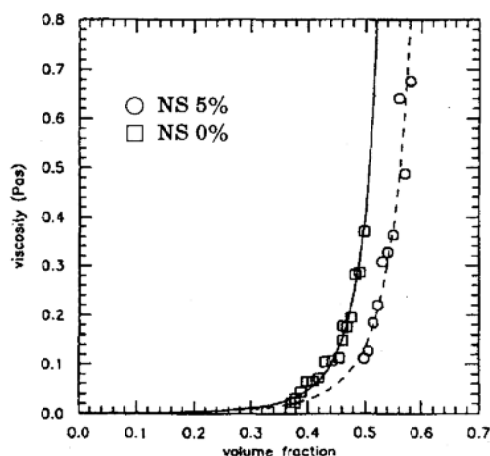


図 3.3-15 Krieger-Dougherty 式の曲線[17]

同様に、Mansoutre らは CaSO_4 のペーストで ($\phi=0.31\sim0.43$)、Krieger-Dougherty の式が適合することを報告している[18]。

また、川上らは、櫛形高分子を添加した CaCO_3 サスペンションにおいて、ポテンシャルエネルギーの計算と実測の流動性との相違が団粒構造に起因するとして、Brinkman の式の適用を検討している[19]。

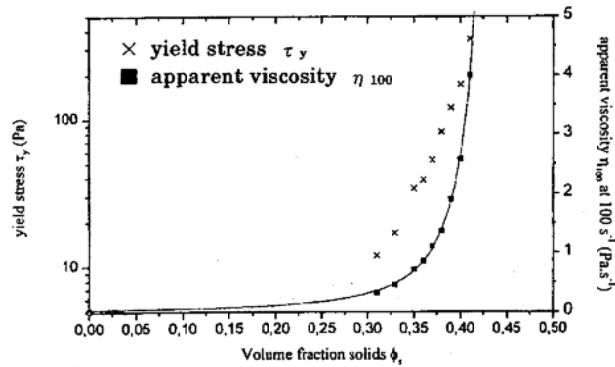


図 3.3-16 Krieger-Dougherty 式の曲線[18]

また、サスペンションの粘度式を基に、実験により提案されている粘度式としては、次のようなものがある。

① 角田・明石の式[20]

角田らは森・乙竹のサスペンション粘度式を基礎式として、セメント粒子が球形に近く、粒子の最高容積濃度が simple cubic packing であることを仮定し、次式を導いた。

$$\eta_r = 1 + \frac{3}{1/x_v - 1/x_{vc}} \quad \text{[式 3.3-104]}$$

η_r : 相対粘度 x_v : 固体分容積濃度 x_{vc} : 固体分最高容積濃度 (=0.52)

角田らは普通ポルトランドセメントに AE 減水剤を添加し、 $x_v=0.1 \sim 0.5$ の範囲で調製したセメントペーストについて上式の適用を検討した結果、金属球引上試験や回転粘度計によって得られた相対粘度が計算値よりも大きいことから、セメント粒子が団粒を形成していると考察した。 x_v が 0.1 を超えると降伏値が現れることから、最終的なセメントペーストの構成式として、次式を提案している。

$$\tau = \eta_0 \left(1 + \frac{3}{1/X_v + 1/0.52} \right) \dot{\gamma} + \tau_y \quad \text{[式 3.3-105]}$$

τ : せん断応力 η_0 : 分散媒粘度 X_v : 団粒の容積濃度
 $\dot{\gamma}$: せん断速度 τ_y : 降伏値

彼らはまた、セメントペーストの沈降高さと固体分容積濃度との関係を求め、 $X_v = 1.609x_v$ なる関係を導いている。当然ながら、この関係はセメントと混和剤の組合せにより変化することに注意しなければならない。

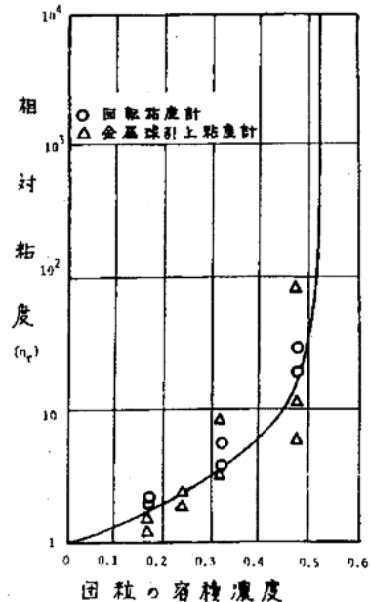


図 3.3-17 ペーストの相対粘度[20]

② W. vom Berg の式[21]

Berg は共軸円筒型回転粘度計を用いて、水セメント比が 0.40 から 0.80 (セメントの体積分率は 0.44~0.29) までのペーストの流動曲線を評価し、せん断速度が 380s⁻¹ までのずり流動化 (準

粘性流動) 領域について次のような式を提案した。

$$\dot{\gamma} = B \sinh \frac{\tau - \tau_y}{A} \quad [\text{式 3.3-106}]$$

$\dot{\gamma}$: せん断速度、 τ : せん断応力、 τ_y : 降伏値、 A 、 B : 定数

$\dot{\gamma} = 0$ における初期の塑性粘度 : $\eta_0 = A/B$

Berg はせん断速度上昇時と下降時とで、 τ_y が同一の値となること、また、この値はせん断履歴に依存しないことを述べている。また、プレーン比表面積の異なるセメント (130~690m²/kg) を用い、セメントの体積分率およびプレーン比表面積と各パラメータとの関係式を次のように決定している。これらのデータは、定められた実験範囲でのみ適合するものである。

$$\tau_y = 2.99 \times 10^{-4} \times e^{26.0C_v} S_{VB}^{3.83} \quad [\text{式 3.3-107}]$$

$$\eta_0 = 7.72 \times 10^{-5} \times e^{18.8C_v} S_{VB}^{2.47} \quad [\text{式 3.3-108}]$$

$$A = 4.09 \times 10^{-2} \times e^{17.1C_v} S_{VB}^{1.45} \quad [\text{式 3.3-109}]$$

C_v : セメント体積分率 S_{VB} : プレーン比表面積

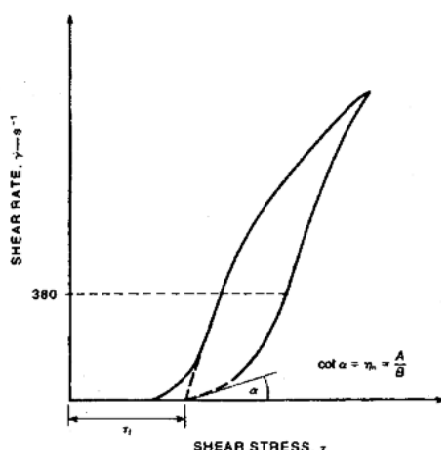


図 3.3-18 ペーストの流動曲線[21]

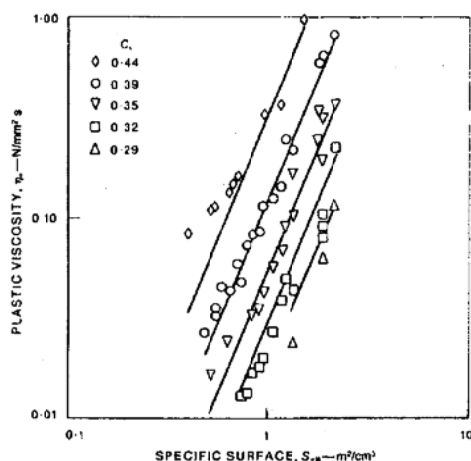


図 3.3-19 セメントの比表面積と η_0 の関係[21]

③ 村田・菊川の式[22]

村田と菊川は、溶質粒子が団粒した巨大粒子の概念を導入した Roscoe 式についてさらに、団粒の形状係数に任意性を与えた式を提案した。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{V}{c}\right)^{-K} \quad (\text{Brinkman の粘性式}) \quad [\text{式 3.3-110}]$$

η_r : 相対粘度 V : セメント体積濃度 c : セメントの実積率

K : 団粒の形状係数

実験結果から、 K はセメントの体積濃度と比表面積の指数関数で表されることを明らかにし、次の式を導いている。実測値から α 、 β 、 γ を求めると、 $\alpha = -1.00$ 、 $\beta = -1.03$ 、 $\gamma = 0.08$ となる。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{V}{c}\right)^{-\alpha V^\beta \Phi^\gamma}$$

[式 3.3-111]

Φ : プレーン比表面積 α 、 β 、 γ : 実験定数

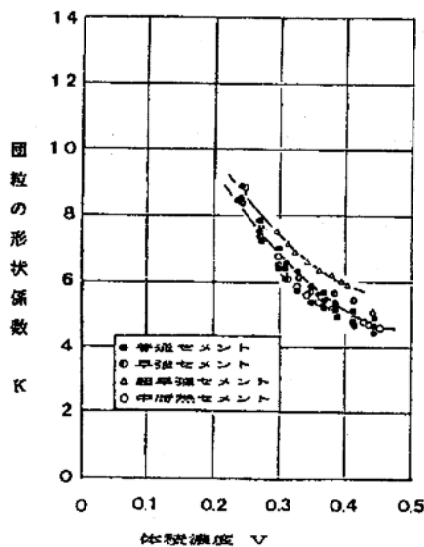


図 3.3-20 団粒の形状係数と体積濃度[22]

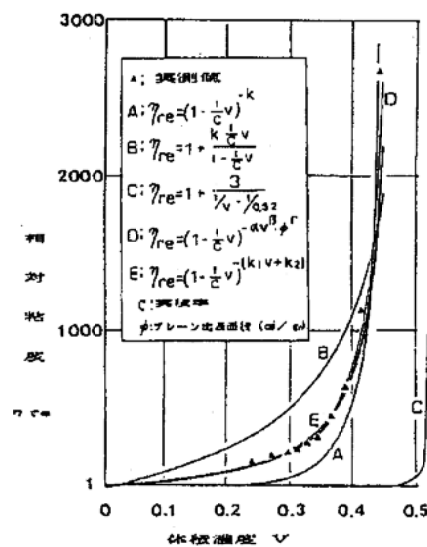


図 3.3-21 各種粘度式の比較[22]

④ 菊川の式[23]

菊川は、上記と同様に Roscoe 式を基礎とし、高流動コンクリートを対象としたセメントペーストの粘度式を実験的に求めている。

$$\eta_r = \left[1 - \frac{V}{c} \left(1 - \zeta P^n\right)\right]^{-[K_1 \Phi + K_3 (C/W)^j]}$$

[式 3.3-112]

V : セメント体積濃度 c : セメントの実積率

P : 高性能 AE 減水剤の添加率 C/W : セメント水比

ζ 、 n 、 K_1 、 K_3 、 j : 実験定数

以上のような経験的流動モデルは、ある実験条件の範囲では、セメントペーストの流動性を精度良く捉えている。但し、いずれも使用するセメントや混和剤の種類、体積濃度の範囲、粘度の測定条件などが限られた実験で導かれており、適用範囲を明確にする必要がある。この点が考慮されれば、実用的な価値が高まるであろう。

また、サスペンションの粘度式は粒子の凝集・分散モデルから誘導されている場合が多い。そのモデルにおいては、セメントペーストのように凝集構造の破壊と形成が同時に生じ、せん断や時間によって様々な凝集構造をとる非ニュートン流体は必ずしも考慮されていない。混和剤を添加した場合は、体積濃度の増加とともにさらに複雑な変化を示すであろう。したがって、その粘度式（あるいは改良式）によって、特定の条件範囲におけるセメントペーストの流動性を精度良く表せたとしても、その式が基礎としているモデルと同じことが実際に起こっているとは限らない点にも注意が必要である。

3.3.5 粒子の凝集速度を考慮したモデル[24,25,26]

粒子分散系の粘性は、アインシュタインの式あるいはこれを変形した種々の式を基礎とし、粒子体積濃度を要素に持つ式で表されることが多い。しかしながら、これらの式は経験的な要素が強く、非ニュートン流体であるセメントペーストのレオロジーを十分に説明するには至っていない。

一方、服部らは、粒子の体積濃度に加えて、凝集構造（結合数）と DLVO 理論による凝集速度論を導入し、濃厚分散系の粘性理論（HI 理論）を提案した。このモデルによると、分散系の粘度は、液体分子間、液体分子－固体粒子間、固体粒子間の摩擦による三種に分割され、このうち固体粒子間摩擦に基づく粘度が、時間およびせん断速度に依存するため、非ニュートン粘性となることが示されているのが特徴である。以下、同理論の概要を示す。

HI 理論においては、分散系の粘度が液体分子間、液体分子－固体粒子間、固体粒子間の摩擦粘度で表される。また、各摩擦粘度は、単位摩擦点当りの運動量（すなわち摩擦係数）と、単位せん断面上の摩擦点数（結合数）との積として、次式のように表される。ここでは、粒子が鎖状の凝集体を形成すると仮定しており、従って、完全凝集系の結合数は一次粒子数と等しくなる。

$$\eta_s = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 = \sum_{i=1}^3 B_i J_i^{2/3} = \sum_{i=1}^3 B_i \left(n_i \frac{J_i}{n_i} \right)^{2/3} = \sum_{i=1}^3 B_i n_i^{2/3} (U_i)^{2/3} \quad [\text{式 3.3-113}]$$

ここで、 η_i : 液体分子間摩擦粘度 ($i=1$)、液体分子－粒子間摩擦粘度 ($i=2$)、粒子間摩擦粘度 ($i=3$)
(Pa·s)

B_i : 液体分子および粒子間の摩擦係数 (N·s)

J_i : 単位体積中の粒子間の結合数 (m^{-3})

n_i : 単位体積中の一次粒子数 (m^{-3})

U_i : 結合比 ($U_i = J_i / n_i$ ($=0 \sim 1$))

分散系の粘度は、主に η_s により決まり、パラメータ U_3 が重要となる。HI 理論では、自然凝集や機械エネルギーで生成・破壊される粒子間結合数を、凝集速度論的に決定している。

(1) 完全分散系から自然凝集により生成する粒子間結合数

完全分散系を放置した場合、ブラウン運動や重力によって粒子は接近し、一定の確率で凝集する。したがって、任意の時間 t における粒子数 n_t は次式で表される。

$$n_t = n_3 - J_t \quad [\text{式 3.3-114}]$$

ここで、 J_t : 任意の時間 t における粒子間結合数 (m^{-3})

粒子数の減少速度は、DLVO 理論より二粒子間衝突を仮定すると、次式で表される。この式は、二分子反応の反応速度が分子数および分子の衝突確率に依存することと同様に、二粒子間の凝集速度が粒子数と凝集確率（安定度比、4.2 参照）に従うことを意味している。

$$-\frac{dn_t}{dt} = 2K \kappa a \exp\left(-\frac{V_{\max}}{kT}\right) n_t^2 \quad [\text{式 3.3-115}]$$

これを積分し、 $t=0$ における粒子数が n_3 であることから、次式を得る。

$$\frac{1}{n_t} - \frac{1}{n_3} = 2K \kappa a t \exp\left(-\frac{V_{\max}}{kT}\right) \quad [\text{式 3.3-116}]$$

式 3.3-114 と式 3.3-116 より、 U_3 は次式のように表される。

$$U_3 = \frac{J_t}{n_3} = \frac{Ht}{Ht+1} \quad [\text{式 3.3-117}]$$

ここで、 H ：凝集速度定数 $= \frac{2K \kappa a n_3}{\exp(V_{\max}/kT)} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

a ：粒子半径 (m)、 $V_{\max}/kT$ ：DLVO 理論曲線の極大値

t ：理論時間 (完全分散系 $U_3=0$ からの時間) (s)

また、 K および κ は、それぞれ Smoluchowski の急速凝集速度定数および Debye-Huckel パラメータであり、次式で表される。

$$K = \frac{4kT}{3\eta_1} \quad [\text{式 3.3-118}]$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000N_A e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}} \quad [\text{式 3.3-119}]$$

ここで、 N_A ：アボガドロ数 (mol⁻¹)、 e ：電気素量 (C)、 I ：イオン強度 (mol/l)

ϵ_r 、 ϵ_0 ：誘電体の比誘電率、真空の誘電率 (F/m)

(2) 完全凝集系から機械かくはんにより破壊されずに残る粒子間結合数

完全凝集系にかくはんによる機械エネルギーを与えた場合、粒子はポテンシャル障壁を乗り越えて分散する。HI 理論においては、かくはんによる機械エネルギーを粒子のポテンシャルエネルギーと同様に無次元化し、単位時間内に系に与えられる無次元化機械エネルギー q を次式により定義している。

$$q = \frac{E_m}{kTt} \quad [\text{式 3.3-120}]$$

ここで、 E_m ：全機械エネルギー

q の次元はせん断速度と等しく [s⁻¹] であり、せん断速度 γ も系に対する機械エネルギーの入力速度として、 q と同様に扱われる。この場合におけるパラメータ U_3 は、以下の二通りの誘導法が示されている。

① かくはんにより破壊される結合数は、単位時間の機械エネルギーとその時存在する結合数に比例すると仮定すれば、次式で表される。

$$J_2 = J_1 \gamma t \quad [\text{式 3.3-121}]$$

ここで、 J_2 ：破壊される結合数、 J_1 ：存在する結合数

初期の結合数を J_0 とすると、

$$J_1 = J_0 - J_2 \quad [\text{式 3.3-122}]$$

$$J_2 = J_0 - J_1 \quad [\text{式 3.3-123}]$$

$$J_0 \cong n_3 \quad [\text{式 3.3-124}]$$

従って、式 3.3-121～式 3.3-124 より、以下の式を得る。

$$J_1 = J_t = n_3 \left(\frac{1}{\gamma t + 1} \right) \quad [\text{式 3.3-125}]$$

$$U_3 = \frac{J_t}{n_3} = \frac{1}{\gamma t + 1} \quad [\text{式 3.3-126}]$$

②式 3.3-117 における $H \cdot t$ を結合を増加させる無次元化凝集エネルギー、 $\gamma \cdot t$ を結合を減少させる無次元化機械エネルギーと考える。この場合、粒子間結合が壊れる割合は、式 3.3-117 と同様に $\gamma t / (\gamma t + 1)$ であり、残存する結合数の割合は次式のように表される。

$$U_3 = \frac{J_t}{n_3} = 1 - \frac{\gamma t}{\gamma t + 1} = \frac{1}{\gamma t + 1} \quad [\text{式 3.3-127}]$$

ここで、 γ : せん断速度 (s^{-1})、 t : 理論時間 (完全凝集系 $U_3=1$ からの時間) (s)

(3) 自然凝集と機械かくはんによる破壊が同時に進行する場合の粒子間結合数

現実の分散系においては、自然凝集と機械かくはんによる破壊が同時に起こっていることが多い。かくはんにより破壊されず残された結合数と、かくはんにより数が増加した粒子が再び自然凝集することを考慮し、実験時間 t における粒子間結合数は、次式のように表される。なお、上記①、②の理論式中の t は理論時間であり、実測値との比較の際には、実験時間を補正する必要があった。これを避けるため、次式では、分散系の粘度測定を開始する瞬間 (実験時間 $t=0$) における系が、完全凝集系または完全分散系の中間の状態にあると仮定し、初期分散状態パラメータ U_0 を導入している。

$$J_t = J_0 \frac{1}{\gamma t + 1} + J_0 \frac{Ht}{Ht + 1} \cdot \frac{\gamma t}{\gamma t + 1} + n_0 \frac{Ht}{Ht + 1} \cdot \frac{1}{\gamma t + 1} = \frac{n_3 \{U_0 (\gamma Ht^2 + 1) + Ht\}}{(Ht + 1)(\gamma t + 1)} \quad [\text{式 3.3-128}]$$

ここで、 J_0 、 n_0 : 実験開始時の結合数および粒子数 (但し、 $J_0 + n_0 = n_3$) (m^{-3})

U_0 : 実験開始時の結合定数 ($= J_0 / n_3$)、 t : 実験時間 (s)

式 3.3-113 および式 3.3-128 より、次の一般粘度式が表される。

$$\eta_3 = B_3 \cdot n_3^{2/3} \left\{ \frac{U_0 (\gamma Ht^2 + 1) + Ht}{(Ht + 1)(\gamma t + 1)} \right\}^2 \quad [\text{式 3.3-129}]$$

服部らは、任意の時間における懸濁液の粘度、流動曲線およびヒステリシスループの本理論を用いた計算例を提示している。また、完全分散系から放置されたセメントペーストの粘度に及ぼすセメントの密度、比表面積、溶出イオン、分散剤添加、フライアッシュ添加あるいは水セメント比の影響や、かくはん中に粘度が一定となる条件式などを示し、アジテーションやミキシング、スランプロスとの対応などを理論的に検討している。なお、本理論は DLVO 理論を計算の基礎としており、ナフタレン系分散剤を添加した場合のような静電反発作用による分散系に適用することができる。一方、ポリカルボン酸系分散剤のような立体障害作用を利用した分散剤を添加した

セメントペーストでは、凝集速度の基礎となる粒子間ポテンシャルエネルギーの極大を有しない。
この場合の分散については十分な検討がされておらず、今後の研究が待たれるところである。

参考文献

- 1) 平井英二：化学技術者のためのレオロジー、科学技術社、pp.27-44 (1978)
- 2) 村田二郎、菊川浩治：回転粘度計によるフレッシュペースト、モルタルおよびコンクリートのレオロジー定数測定法、フレッシュコンクリートの物性値の測定ならびに挙動に関するシンポジウム論文集、pp.9-16 (1983)
- 3) 谷川恭雄ほか：セメント系粘性材料のロータ試験に関するレオロジー的考察、セメント系充填材に関するシンポジウム論文集、pp.1-6 (1992)
- 4) 村田二郎、鈴木一雄：グラウトの管内流動に関する研究、土木学会論文集、354、pp.99-108 (1985)
- 5) 村田二郎、鈴木一雄：傾斜管試験法によるグラウトの粘度測定、フレッシュコンクリートの物性値の測定ならびに挙動に関するシンポジウム論文集、pp.1-8 (1983)
- 6) 鈴木一雄：傾斜管試験法によるグラウトのコンシステンシー評価、セメント系充填材に関するシンポジウム論文集、pp.7-14 (1992)
- 7) P.F.G.Banfill and D.C.Saunders : On the viscometric examination of cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 11, [3], pp.363-370 (1981)
- 8) 梶内俊夫、薄井洋基：分散系レオロジーと分散化技術、信山社サイテック
- 9) A.Papo : Rheological models for cement pastes, *Materials and Structures*, 21, pp.41-46 (1988)
- 10) A.Papo and B.Caufin : A Class of Rheological Models for Portland Cement Pastes, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 16, pp.279-298 (1988)
- 11) C.Atzeni, L.Massidda and U.Sanna, *Cemento*, 80 (3), pp.141-148 (1983)
- 12) R.Lapasin and S.Rajgelj and A.Papo, *Rheologica Acta*, 22 (4), pp.410-416 (1983)
- 13) C.Atzeni, L.Massidda and U.Sanna : Comparison between rheological models for portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 15, pp.511-519 (1985)
- 14) 薄井洋基ほか：セメントペーストの流動性に及ぼす石灰石粉の影響、セメント技術大会講演集、47、pp.80-85 (1993)
- 15) たとえば、後藤廉平：レオロジーとその応用、共立出版
- 16) 村田二郎ほか：セメントペーストおよびモルタルにおけるコンシステンシーのレオロジー的考察、セメント技術年報、26、pp.268-271 (1972)
- 17) L.Struble and G.K.Sun : Viscosity of Portland Cement Paste as a Function of Concentration, *Advanced Cement Based Materials*, 2, pp.62-69 (1995)
- 18) S.Mansoutre, P.Colombet and H.V.Damme : Water retention and granular rheological behavior of fresh C_3S paste as a function of concentration, *Cement and Concrete Research*, 29, pp.1441-1453 (1999)
- 19) 川上晃ほか：楕形高分子を添加した $CaCO_3-H_2O$ サスペンションの流動特性、*Journal of*

- the Ceramic Society of Japan, 106, [11], pp.1110–1113 (1998)
- 20) 角田忍、明石外世樹：セメントペーストの粘度式について、セメント技術年報、32、pp.86–91 (1978)
 - 21) W.V.Berg : Influence of specific surface and concentration of solids upon the flow behaviour of cement pastes, Magazine of Concrete Reserch, 31, [109], pp.211–216 (1979)
 - 22) 村田二郎、菊川浩治：ポルトランドセメントペーストの粘度式に関する研究、土木学会論文集、354、pp.109–118 (1985)
 - 23) 浅井崇、石川靖晃、菊川浩治：粉体系高流動セメントペーストの粘度式に関する研究、土木学会第 55 回年次学術講演会講演概要集、V-91、pp.182–183 (2000)
 - 24) K.Hattori and K.Izumi : A Rheological Expression of Coagulation Rate Theory, J.Dispersion Science and Technology, 3, [2], pp.129–145, pp.147–167, pp.169–193 (1982) ; 11, [3], pp.307–321 (1990)
 - 25) 服部健一、室博、和泉嘉一：新しい粘性理論によるセメントペーストの粘度のシミュレーション、セメント・コンクリート論文集、50、pp.192–197 (1996)
 - 26) K.Hattori and K.Izumi : Calculation of Viscosities of Cement Pastes Based on a New Rheological Theory, Electrical Phenomena at Interfaces, (1998)

【担当：狩野和弘、丸屋英二、田中久順】

3.4 モルタル

3.4.1 はじめに

従来よりモルタルの流動モデルの検討は、コンクリートの流動性の把握と流動解析による流動性の予測からコンクリート工事における作業性の予測または合理化を図る目的で行われていたケースが多い。

モルタルを対象にしたこれらの流動モデルには、従来からビンガムモデルが多く利用されており、このモデルを用いることにより流動性の高い領域（軟練りのモルタル）について、おおむねその流動性を表現できるとされてきた。

しかしながら、より詳細な流動モデルの構築を考えた場合、従来のビンガムモデルでは考慮していない内部応力状態、経時変化、温度、細骨材間の相互作用等の影響により、ミクロに表現できていない領域も存在する。これらの問題を解決すべく、近年は従来より詳細な流動モデルを構築する目的で、さまざまな提案が行われている。

本章では、これらのモルタルの流動モデルに加え、従来から提案されている粘度式をモルタルおよびコンクリートに拡張したものについても一部紹介する。

3.4.2 従来の粘度式を拡張したもの

従来からモルタルの粘度式には、高濃度サスペンションの粘度式理論に骨材等の影響を考慮するなどしてモルタル・コンクリートに適用できるように拡張したものが提案されている。これらの粘度式においては、塑性粘度は連続相であるセメントペーストに対する相対粘度として表されることが多い。表 3.4-1 に提案されている代表的な粘度式を示す。

表 3.4-1 モルタルで提案されている粘度式の例

著者	基礎となった粘度式	提案された粘度式	因 子
角田ら[1]	Einstein-Roscoe の粘度式	$\eta_{re} = 1 + \frac{3}{(1/x_r - 1/x_{rc})}$	x_v : 細骨材の固体容積濃度 x_{vc} : 細骨材の最高容積濃度
菊川[2]	Robinson 森,乙竹の式	$\eta_{re} = \left(1 - \frac{1}{C}V\right)^{-(a\mu+b)}$	μ : 細骨材の粗粒率 C : 細骨材の実積率 a, b : 実験定数※ V : 懸濁質の体積濃度 ※モルタルの場合 $a=0.57, b=3.40$

角田ら[1]はセメントペーストに適用した森・乙武の式をモルタルに応用している。ここでは、骨材粒子が粒度分布に関係なく立方体に近いと仮定しており、細骨材の最高容積濃度を決定すれば、森,乙武の粘度式を適用できるとしている。

菊川[2]はビンガムモデルと見なせる比較的軟練りのモルタル（フロー値で 200mm 程度）を対象にセメントペーストを連続相、細骨材を分散相としてモルタルを粘度式の提案を行っている。

粘度式には主として火山地質学等で用いられた高濃度サスペンションに関する Einstein-Roscoe の粘度式をベースとし粒形、粒度および体積濃度をパラメータとする粘度式を

提案している。

また菊川[2]は、降伏値に関してもミニスランプ値と降伏値との関係から、以下の**実験式 3.4-1**を提案している。

$$\tau = A \log SL + B \cdots \text{[式 3.4-1]}$$

τ : 降伏値、A,B : 実験定数（モルタルの場合 : A=-2.71, B=3.36）、SL : ミニスランプ値

3.4.3 圧力依存型粘塑性モデル

森ら[3]フレッシュモルタルおよびコンクリートのビンガム定数が圧力依存性を有することを実験的に検証している。このモデルでは、従来のビンガムモデルによる構成則に Mohr-Coulomb の降伏条件を導入し、粘塑性体と粉粒体双方の性状を連続的に扱うことが可能な構成則を提案している。橋爪ら[4]はこれらのモデルをベースに、コンクリート運搬中および打設中のレオロジー挙動を定量的に評価する目的で、降伏値を対象とし森らの圧力依存性粘塑性モデルにさらに時間依存性を考慮した以下の**モデル式 3.4-2**を提案している。このモデル式は Mohr-Coulomb の降伏条件に経過時間に関する項を加えたもので、フレッシュモルタルの降伏値の経時変化は練り混ぜ終了から 1 時間程度は経過時間の直線式で表されるとしている。

$$\tau_y = C + p \cdot \tan \phi + \Delta C_{p=c} t \cdots \text{[式 3.4-2]}$$

τ_y ; 降伏値(Pa)、C ; 粘着力(Pa)、 ϕ ; 内部摩擦角(Rad)、 $\Delta C_{p=c}$; 平均圧力における経時変化量(Pa)、P ; 圧力(Pa) t ; 経時変化(min.)

3.4.4 粒子集合体モデル

李ら[5,6]は Eyring の粘性理論を拡張し、村山の剛体粒子集合体の力学挙動の理論を用いフレッシュモルタルの力学モデルを提案している。

Eyring の粘性理論は図 3.4-1 にある概念図のように分子レベルで「単位粒子が流動する条件としては、必ず隣接した空孔が必要とされる」といった定義のもと成り立つ理論であり、粘塑性

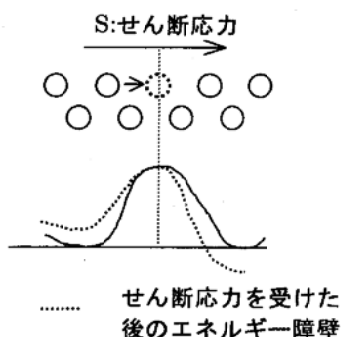


図 3.4-1 Eyring 空孔理論の概念図[7]

表 3.4-2 各状態における粒子の挙動[5]

粒子の分類 \ 応力状態	弾性状態	弾塑性状態	破壊状態	
			開始	全破壊
破壊粒子		➤ E粒子※1	●	●
転位粒子		└─●	●	
塑性粒子		└─●	●	
滑動粒子	●	└─●	●	➡ LB粒子※2
不動粒子	○	└─○	○	

※1.elastic particle ,※2.load-bearing particle

の諸機構を定量的に説明できるとされている[7]。また、村山の剛体粒子集合体理論では、非粘着

性粒子の各応力状態での挙動を表 3.4-2 にあるように分類し、これらの粒子集合体のせん断応力下における力学挙動を検討・実証している。

李らは、これらの理論に加え粘性抵抗をもつフレッシュモルタルを、

骨 材 : 力学的挙動が時間に依存せず、境界面で Coulomb の摩擦法則に従う滑動抵抗を示す

セメント : 力学的挙動に時間に依存し、滑動抵抗と粘性抵抗を示す

の 2 種類の粒子群から組織される粒子集合体と見なしていえう。これら粒子集合体により表現される力学モデルにおいては、フレッシュモルタルが受けるせん断応力の増加に伴い図 3.4-2 にあるような①粘弾性状態②粘弾塑性状態③破壊状態の 3 通りの応力状態に移行するとしている。

また、この粒子集合体モデルより導き出されたせん断応力-ひずみ-载荷時間の関係より、各応力状態下での粘性係数が算出され、以下のような関係があることが示されている。

(1) 粘弾性状態

見かけの粘性係数は垂直応力および载荷持続時間の増加に伴って大きくなる。また、 τ_0 が無視できない大きさの場合は、せん断応力の増加とともに減少する。

(2) 粘弾塑性状態

見かけの粘性係数は垂直応力および载荷持続時間の増加に伴って大きくなり、せん断応力の増加とともに急速に減少する。

(3) 破壊状態

見かけの粘性係数は垂直応力とともに増加し、载荷持続時間およびせん断応力の増加に伴い減少する。

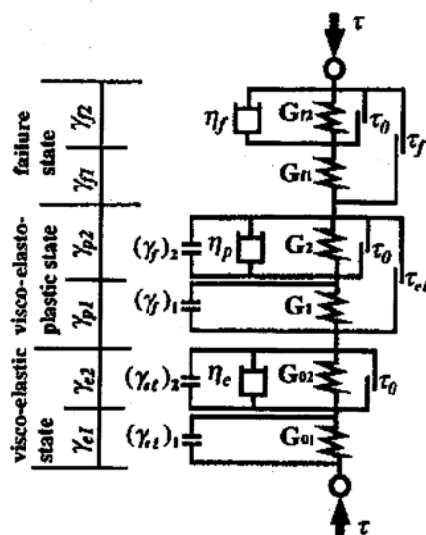


図 3.4-2 フレッシュモルタルの力学モデル[5,6]

3.4.5 せん断ひずみ依存型粘塑性モデル

三島ら[8,9]はビンガムモデルでは表現できないとされているミクロの流動性状を解析する目的で、粉粒体及び高濃度サスペンションにみられる特有なダイラタンシーに着目し、流動特性の定量化を行っている。ここでは、フレッシュモルタルのせん断応力 τ は正のダイラタンシーによる間隙水圧の低下に大きく影響を受け、そのコンシステンシー曲線はせん断ひずみ γ に依存して変化することに着目し、せん断ひずみに依存する粘塑性モデルを提案している。図 3.4-3 にレオロジーモデルの概要を示す。

このせん断ひずみ依存型粘塑性モデルでは、図 3.4-4 にあるせん断ボックス試験によって導か

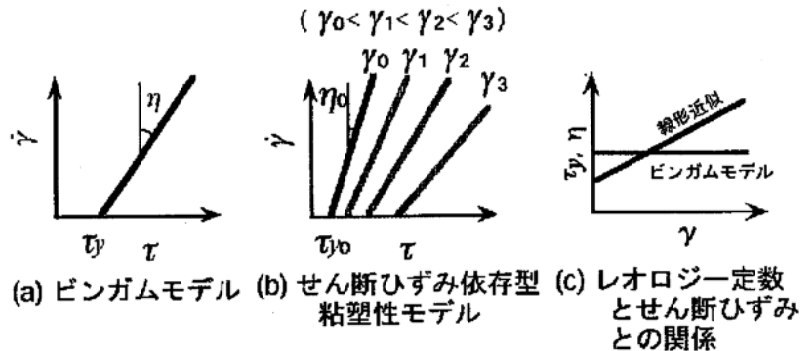


図 3.4-3 レオロジーモデルの概要[10]

れたビンガム定数 (τ_y , η) とせん断ひずみ γ の関係はほぼ直線であるとの知見を得て、降伏値 τ_y 及び塑性粘度 η がせん断ひずみ γ に依存する以下の式 3.4-3 および式 3.4-4 を提案している。

$$\tau_y = \tau_{y0} + \tau_{y1} \cdot \gamma \quad \text{[式 3.4-3]}$$

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 \cdot \gamma \quad \text{[式 3.4-4]}$$

τ_{y0} , η_0 : せん断ひずみ $\gamma=0$ の状態における降伏値及び塑性粘度

τ_{y1} , η_1 : せん断ひずみ γ に比例する降伏値及び塑性粘度の増加係数

また、李ら[10]は上式で表されるモルタルの降伏値が明らかな曲線的な増加傾向を示していることに着目し、実験的に式中のせん断ひずみの3乗 ($n=3$) に比例する構成モデルを提案した。

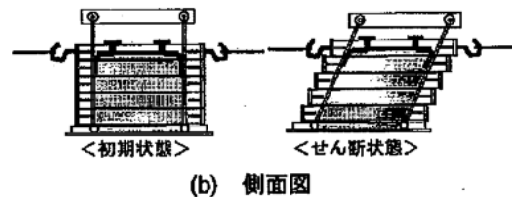
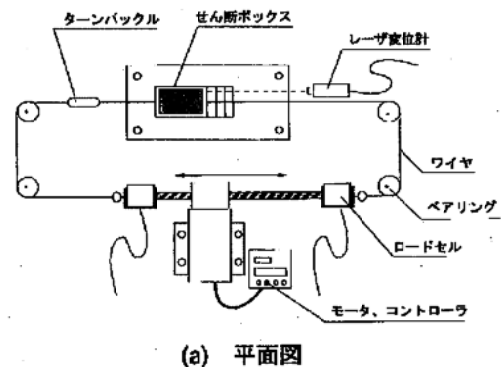


図 3.4-4 せん断ボックス試験機[10]

参考文献

- 1) 角田忍、藤井学、明石外世樹：フレッシュコンクリートの粘度式について、セメント技術年報、vol.33、pp 227-230 (1979)
- 2) 菊川浩治：モルタル及びコンクリートの粘度式に関する研究、土木学会論文集、第 414 号 /V-12、pp 109-118 (1990.2)
- 3) 森博嗣ほか：フレッシュコンクリートの構成則に関する研究、日本建築学会構造系論文集、第 396 号、pp 9-16 (1989.2)
- 4) 橋爪進ほか：圧力依存性及び経時変化を考慮したフレッシュモルタルの降伏値に関する実験的研究、日本建築学会構造系論文集、第 555 号、pp25-30 (2002.5)
- 5) 李柱国ほか：粒子集合体モデルに基づくフレッシュモルタルの構成則に関する研究、日本建築学会構造系論文集、第 523 号、pp17-27 (1999.9)
- 6) 李柱国ほか：粒子集合体モデルに基づくフレッシュモルタルの変形抵抗に及ぼす応力状態および載荷持続時間の影響に関する研究、日本建築学会構造系論文集、第 526 号、pp1-8 (1999.12)
- 7) 村上謙吉：やさしいレオロジー、産業図書、pp79-80
- 8) 三島直正ほか：せん断ボックス試験による高濃度サスペンションのレオロジー性質に関する研究、日本建築学会構造系論文集、第 528 号、pp13-19 (2000.2)
- 9) 三島直正ほか：せん断ひずみ依存型粘塑性モデルを用いたフレッシュモルタルの流動シミュレーションに関する研究、日本建築学会構造系論文集、第 541 号、pp31-55 (2001.3)
- 10) 李建哲ほか：細骨材の混入がフレッシュモルタルのせん断ひずみ依存性に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文集、vol24、No.1、pp849-854 (2002)

[担当：前田禎夫]

3.5 コンクリート

3.5.1 はじめに

コンクリートの施工において合理化・省力化を図るには、作業性の予測や施工設計の確立が重要である。セメントペーストやモルタルと同様にコンクリートのレオロジーを直接測定した試みも知られているが、測定条件によって値が異なり、評価が難しいのが現状である。そこでコンクリートの変形・流動特性を予測する目的で流動解析が多く行われている。すなわちせん断応力とせん断歪みの関係を表現する流動モデル（構成則）を設定し、数値解析の手法によりコンクリートが自重や各種外力を受けた場合に示す複雑な変形挙動を表現する。塑性粘度、降伏値などのレオロジー定数を用いてコンクリートの流動性を評価でき、これにより作業性を予測することができる。

本節ではまず、3.5.2 でコンクリートにおけるレオロジーの測定方法を紹介する。次に 3.5.3 で流動解析を行うための流動モデル（構成則）について述べ、3.5.4 でこれらの流動モデルを適用した流動解析の一例を示す。3.5.5 では流動性予測に関する最新の試みを紹介する。

3.5.2 コンクリートのレオロジー測定方法

現在提案されているフレッシュコンクリートの流動モデルの多くは、コンクリートをビンガムモデルとして単純化したモデルを基本に構成されており、ビンガム定数である塑性粘度および降伏値を直接測定する為の多くの研究がなされてきた。そもそもフレッシュコンクリートがビンガム体とみなせるか？という疑問は以前から多く指摘されているが[1,2]、現実的な流動モデルの多くはビンガム体の仮定に立脚していることから、ビンガム定数の実測には大きな意味があると考えられる。

ビンガムモデルに立脚したこれら2つの定数を求める試験には、鋼球引上げ粘度計、回転粘度計、平行板プラストメータ、管内流動試験などの試験方法が主として利用されてきたが、近年ではせん断ボックス試験を用いた測定手法などが多く研究されている。

各試験方法の理論的背景は既に 3.2.2 でセメントペーストを中心とした測定方法の概略を示しており、流体をビンガム体をみなせばどちらにも理論的差異は見当たらないが、本項ではコンクリートに用いられる手法に関して概説する。

(1) 鋼球引上げ試験 [3,4,5]

ビンガム流体中をゆっくり運動する場合に球のうける抵抗力は、ニュートンモデルにおける Stokes の法則をビンガムモデルに拡張した手法か、ビンガムモデルを対象とした Ansley 式かどちらかの手法により求められ、鋼球のうけているせん断応力、ひずみ速度を求めることが可能である。Stokes 近似の拡張モデルは Ansley 近似の 3 倍の値が算定されるが、実測値との比較の結果、現在では Ansley 式が正しいとされ算定に用いられ、ビンガム定数は以下に示す式で算定される。

$$\text{せん断応力 } \tau = \frac{P}{12\pi r^2} \quad [\text{式 3.5-1}]$$

$$\text{ひずみ速度 } \dot{\gamma} = \frac{v}{2r}$$

[式 3.5-2]

ここに、 P ：鋼球に作用する抗力、 r ：鋼球の半径

コンクリートに適用される場合、①粗骨材の状況を容器内で均一に保つ事が難しいとされ、容器の上下で異なる値を示す。②層流を仮定するために、粗骨材寸法に対して充分大きな球を用いる必要がある。③球の表面でのすべり、あるいはペースト付着による見掛けの半径の増大などが生じるなど、その適用範囲などが限定されるので注意が必要である。

(2) 回転粘度計[6]

フレッシュコンクリートの回転粘度計は、二重円筒型のものが一般的である。これは、円筒間の試料の流れが層流であること、円筒が無限に長い事、すべりを生じないことを前提として、理論解析を行う事ができるからである。その数式展開は 3.2.2 で示したとおりであり、内円筒回転粘度計の場合、任意半径における試料の角速度は式 3.5-3 であらわされ、最終的なせん断応力およびせん断速度は以下の式 3.5-4 および式 3.5-5 により求められる。

$$\theta = \frac{\frac{M}{4\pi h} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2} \right) + \tau \ln \left(\frac{r}{R} \right)}{\eta} \quad [\text{式 3.5-3}]$$

$$\eta_{pl} = \frac{1}{\alpha} \quad [\text{式 3.5-4}]$$

$$\tau_f = \frac{\frac{-\beta}{\alpha} \cdot \left(\frac{r_0^2}{R} \right)^2 - 1}{2 \ln \left(\frac{r_0}{R} \right)} \quad [\text{式 3.5-5}]$$

実際のコンクリートへの適用は、村田らによって試みた例[6]があげられるが、流動時には円筒壁面でのすべりが観測され、高速回転時には容器内前試料が流動していない現象が見られたことから、試料の流速分布を実測する事が重要であると指摘している。

(3) 平行板プラストメーター[7]

平行版プラストメーターは比較的固練りのコンクリートのレオロジー測定に利用され、試料に一定荷重を載荷して、試料高さ方向の変形速度を測定し、その結果から流動曲線を求める手法である。

その理論解析としては、岡らにより組み立てられた次式が一般的である。

$$F = \left(\frac{-3\pi R^4 \eta}{2h^3} \right) h + \frac{\pi R^3 \tau_y}{3h} \quad [\text{式 3.5-6}]$$

ここに、 F ：荷重、 R ：平行版の半径、 h ：平行板間の距離

これに対して、森らは平行版プラストメーターによる流動解析を行っているが、式 3.5-6 の導

出過程で $\dot{h}$ が十分に微小であるという仮定を用いる場合、その適用範囲に限界があることを指摘している。

(4) 回転翼粘度計[8,9]

回転翼型試験は、厳密な理論解析による説明がなされておらず、ここで得られた数値を直接数値解析モデルに導入する事もできない。もとは G.H.Tattersall が考案したもので、トルクと回転数の関係から、コンクリートをビンガム体として仮定した場合の見掛けの塑性粘度及び降伏値が求まるが、これらをビンガムモデルの塑性粘度、降伏値に変換することはできない。

呉らはこれを改良し円柱旋回型レオメーターの開発を行っており (図 3.5-1) [9]、本試験装置によりコンクリートの塑性粘度・降伏値の実測を行っている。以下にその数式展開の概略を示す。

図 3.5-2 に示すように、円柱の微小区間 Δx における速度 V および微小区間のうける抗力 ΔF は、微小区間に作用するトルク $\Delta T'$ により、式 3.5-7 および式 3.5-8 のように表すことが可能でこれに Stokes 近似を適用すると、式 3.5-9 のようになる。

$$V = \omega x \quad [\text{式 3.5-7}]$$

$$\Delta F = \frac{\Delta T'}{x} \quad [\text{式 3.5-8}]$$

$$\Delta F' = \frac{8\pi\omega x \eta_{pl}}{1 + 2 \log \left(\frac{l_c}{r} \right)} \quad [\text{式 3.5-9}]$$

ここに、 ω : 角速度、 η_{pl} : 塑性粘度

ビンガム流体に拡張すると以下が成り立つ。

$$\frac{\Delta F}{\Delta F'} \cong X = 1 + \alpha \frac{2r\tau_y}{\omega x \eta_{pl}} \quad [\text{式 3.5-10}]$$

これを $\Delta T'$ について整理し、両辺を区間 R から $R+L$ まで積分すると、円柱がうける総トルク値 T は、以下の式で与えられる。

$$T = \frac{8\pi}{1 + 2 \log \left(\frac{l_c}{r} \right)} \left\{ \left(\omega R^2 L + \omega R L^2 + \frac{1}{3} \omega L^3 \right) + \alpha (2r R L + r L^2) \tau_y \right\} \quad [\text{式 3.5-11}]$$

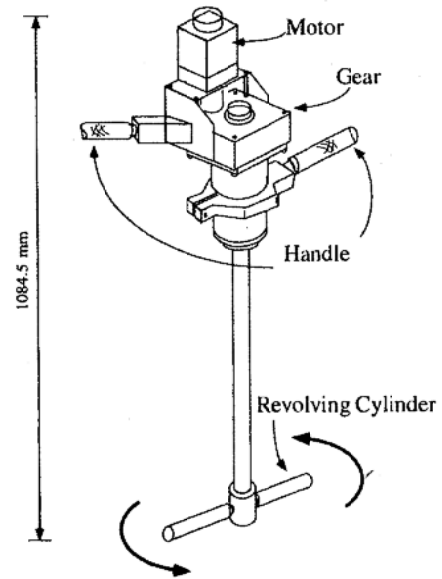


図 3.5-1 円柱旋回型レオメーター[9]

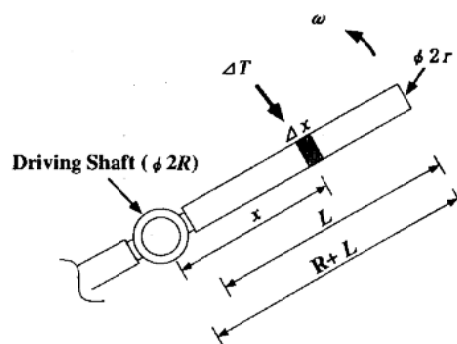


図 3.5-2 円柱周りの流動解析[9]

これを $\tau = \gamma \eta pl + \tau_y$ の形に整理すると、せん断応力およびひずみは以下式により理論的に得られることになる。

$$\text{せん断応力 } \tau = \frac{T \left\{ 1 + 2 \log \left(\frac{l_c}{r} \right) \right\}}{8 \alpha \pi r L (2R + L)} \quad [\text{式 3.5-12}]$$

$$\text{ひずみ速度 } \dot{\gamma} = \left\{ \frac{\omega (R^2 + RL + \frac{1}{3} L^2)}{\alpha r (2R + L)} \right\} \quad [\text{式 3.5-13}]$$

(5) せん断ボックス試験[1,10,11]

以上に説明してきた試験方法は、主に円柱または球を仮定した試験方法であり、回転型粘度計、回転翼型粘度計ではトルクをせん断応力に、角速度をせん断速度に変換する必要があった。

図 3.5-3 に示すようなせん断ボックス試験機により、せん断変形をそのまま実現する手法が提案されている。本試験方法ではせん断速度とせん断応力を正確に実測でき、得られた結果を数式展開することなく直接ビンガム定数として利用できるメリットがあり、モール・クーロンモデルなど精緻なモデルの実測にも有効である。

特に、側面の抵抗の、スライド抵抗、などの低減が課題であり、各装置ごとに若干のキャリブレーションが必要となる。

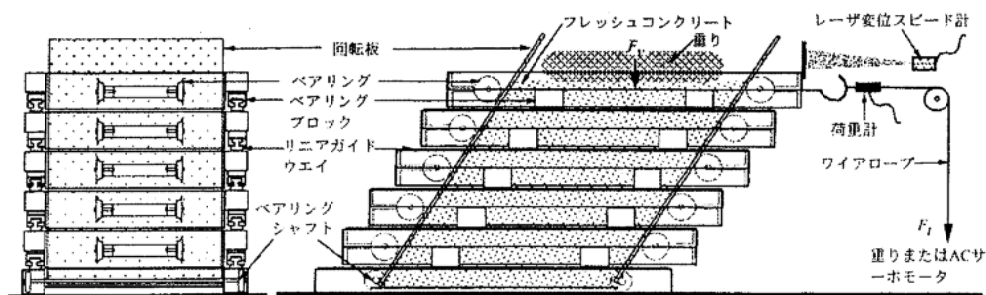


図 3.5-3 せん断ボックス試験[1]

(6) まとめ

以上のように、コンクリートをビンガム体と仮定して行う試験全般にいえることであるが、測定器との界面において層流を仮定しているため、粗骨材の影響やすべりなどは無視できない。また、練混ぜ効果を伴う場合が多いため、チクソトロピー性による変化を避けるために試験ごとに試料を練り返すなど工夫が必要なが多い。

さらにビンガムモデル自体の適用性にもかかわる問題として、圧力依存性や寸法効果、粗骨材のインターロックなどの影響は未だに充分検討がなされているとはいえず、そもそもチクソトロピーックなりダイラタンティックな挙動を示すフレッシュコンクリートの流動曲線をシンプルなビンガムモデルで表現する場合、近似方法によってはその降伏値・塑性粘度が大きく異なる事が

指摘されており、統一的なコンセンサスも得られているとはいいがたい。このことを踏まえると、実用の上では、数値流動解析による試験機の解析技術を向上することで、ビンガム定数の予測手法を確立することは非常に意義深い事であるといえる。

3.5.3 コンクリートの流動モデル

コンクリートの流動モデルで代表的なものとしてビンガムモデル、クーロンモデル、複合モデル、超過応力理論より導出した流動構成式、間隙通過性評価モデルなどが知られている。これらについて個別に述べた後、各モデルの相互関係を示す。

(1) ビンガムモデル

フレッシュコンクリートの流動解析に広く用いられる簡便な流動モデル[11]である。Bingham によって単純せん断状態にある粘塑性材料を表現するモデルとして提案され、式 3.5-14 のようにコンクリートのせん断ひずみ速度とせん断応力の関係において近似的に直線関係が成り立つと仮定して、流動性質を表現したものである（図 3.5-4 参照）。

$$\tau = \eta \dot{\gamma} + \tau_y$$

[式 3.5-14]

ここで、 τ : せん断応力

η : 塑性粘度

$\dot{\gamma}$: せん断ひずみ速度

τ_y : 降伏値

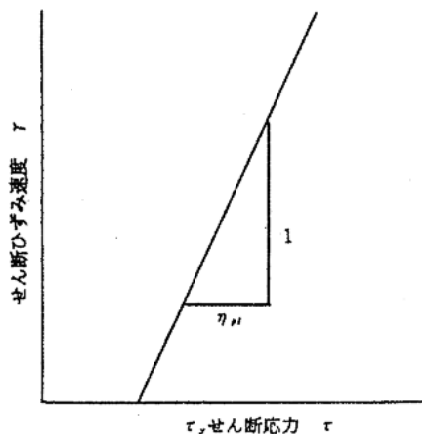


図 3.5-4 ビンガムモデル

また Hohenmser、Prager らにより、任意の応力状態に拡張した流動モデル（式 3.5-15 参照）が提案されている[12]。式 3.5-15 で表現される降伏条件は降伏値と内部応力の大小関係で決定され、降伏値は応力状態に依存しない一定値をとり、図 3.5-5 に示すような降伏曲面によって表現される。

$$2\eta V_{ij} = \begin{cases} 0 & (F < 0) \\ F\sigma'_{ij} & (F \geq 0) \end{cases} \quad [\text{式 3.5-15}]$$

$$F = 1 - \tau_y / \sqrt{J_2}$$

ここに、 V_{ij} : 変形速度テンソル

σ'_{ij} : 偏差応力テンソル

J_2 : 偏差応力テンソル 2 次不変量

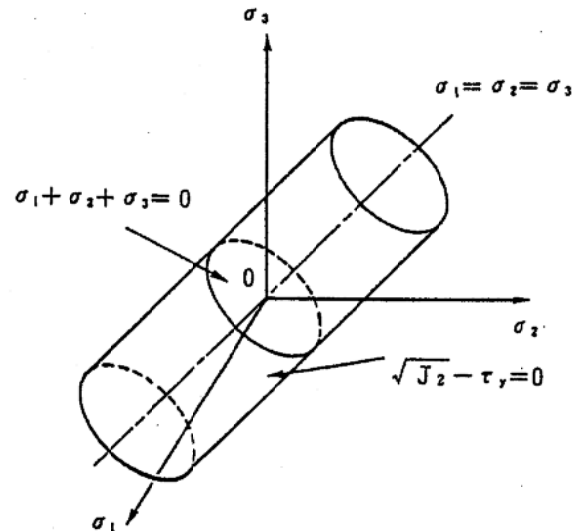


図 3.5-5 Von Mises の降伏曲面

(2) クーロンモデル

ビンガムモデルの適用が困難な、比較的硬練りのコンクリートを想定しており、コンクリート中の内部摩擦を考慮した流動モデルとして知られている[13]。クーロンモデルは式 3.5-16 で表され、図 3.5-6 のようにモールの応力円がクーロン線に接したときに破壊または降伏することを示す。また、Drucker と Prager は式 3.5-16 を任意応力状態に拡張し、図 3.5-7 に示す円錐形の降伏曲面を提案している。フレッシュコンクリートの流動解析に内部応力依存の降伏条件を導入すれば、骨材のインターロックによる流動抵抗を表現することができる。

$$\tau_y = C + \sigma_n \cdot \tan \phi \quad [\text{式 3.5-16}]$$

ここに、 C : 粘着力、 σ_n : 垂直応力、 ϕ : 内部摩擦角

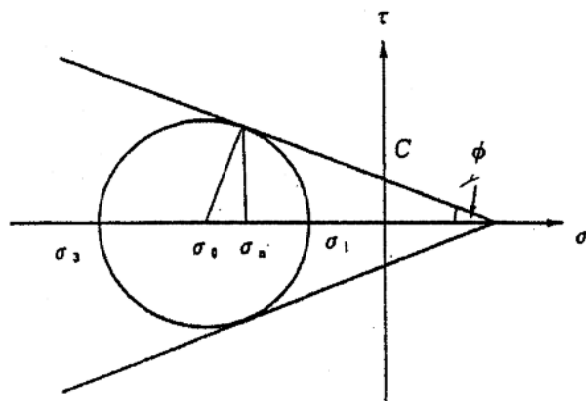


図 3.5-6 モール・クーロンの降伏条件

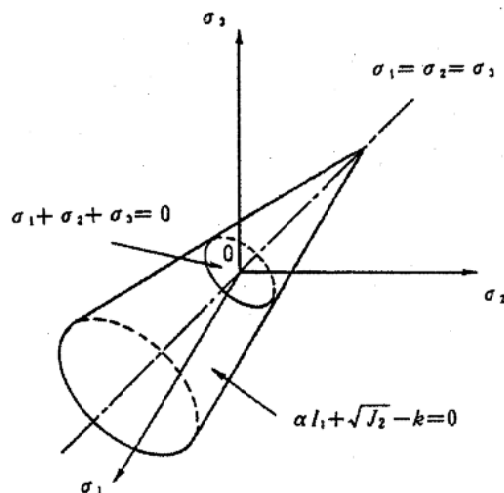


図 3.5-7 Drucker・Prager の降伏曲面

(3) 複合モデル

硬練りおよび軟練りのコンクリートを連続的に取扱うために、ビンガムモデルとクーロンモデルの両者を表現できるモデルが谷川・森らによって提案[2]されており、式 3.5-17 で表現される。

$$2\eta V_{ij} = \begin{cases} 0 & (F < 0) \\ F\sigma_{ij} & (F \geq 0) \end{cases} \quad [\text{式 3.5-17}]$$

$$F = 1 - \tau_y / \sqrt{J_2}$$

$$\tau_y' = \begin{cases} 0 & (I_1 > 0) \\ (\tau_y, k - \alpha I_1)_{\max} & (I_1 \leq 0) \end{cases} \quad \begin{aligned} \alpha &= \tan \phi / \sqrt{9} + 12 \tan^2 \phi \\ k &= 3C / \sqrt{9} + 12 \tan^2 \phi \end{aligned}$$

ここに、 τ_y : マトリックスの降伏値

τ_y' : フレッシュコンクリートの降伏値

複合モデルの降伏曲面は図 3.5-8 に示すように円柱形と円錐形を組み合わせたものであり、円柱形の部分は流動するマトリックス部分の降伏面を、円錐形の部分は骨材の崩れに対する抵抗力を表している。すなわち、平均垂直応力の比較的小さい範囲ではビンガムモデルで表現されるマトリックス部の降伏値が支配的であり、平均垂直応力が大きくなると、骨材のインターロックによる抵抗力が見かけ上降伏値を大きくする効果をもつ。

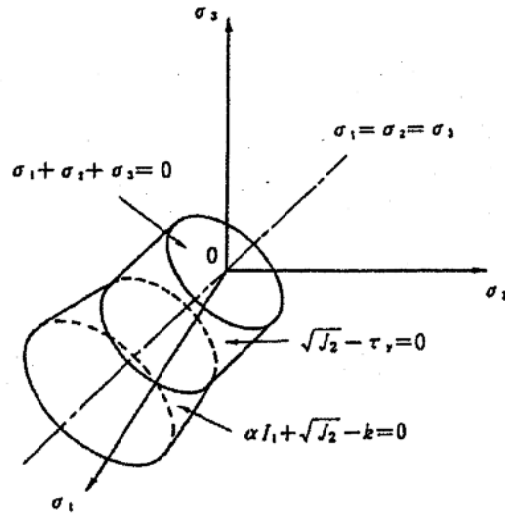


図 3.5-8 複合モデルの降伏曲面

(4) 超過応力理論より導出した、様々な流体モデルに適応可能な流動構成式

フレッシュコンクリートの流動性状が、ひずみ速度にともない軟化性状を示す場合や硬化性状を示す場合など、様々な流体モデルに適応可能な流動構成式が、超過応力理論より導出されている[14]。フレッシュコンクリートの流動時の粘塑性構成式は式 3.5-18 で表され、これを純せん断応力状態のせん断応力と粘塑性せん断ひずみ速度の関係で表すと式 3.5-19 のようになる。式 3.5-19 中のべき乗数と降伏値を以下のように設定することによって、様々な流体を表すことができる。これらの式の関係を図 3.5-9 にまとめて示す。

$$\tau'_{ij} = \frac{\tau_y + \left(\frac{2\sqrt{I}}{\sqrt{1/4\mu^2}} \right)}{\sqrt{I}} \quad [\text{式 3.5-18}]$$

$$\tau'_{xy} = \tau_y + \left\{ \left(\dot{\epsilon}_{xy}^{vp} \right)^{1/n} / (1/2\mu)^{1/n} \right\} \quad [\text{式 3.5-19}]$$

式 3.5-19 において、

$$\tau'_{xy} = 2\mu\dot{\epsilon}_{xy}^{vp} \quad \text{べき乗数 } n=1, \text{ 降伏値 } \tau_y=0 \text{ の場合 (ニュートン流体)}$$

$$\tau'_{xy} = \tau_y + 2\mu\dot{\epsilon}_{xy}^{vp} \quad \text{べき乗数 } n=1, \text{ 降伏値 } \tau_y \neq 0 \text{ の場合 (ビンガム流体)}$$

$$\text{べき乗数 } n \neq 1, \text{ 降伏値 } \tau_y \neq 0 \text{ の場合 (非ビンガム流体)}$$

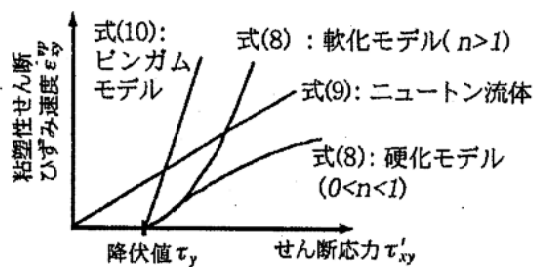


図 3.5-9 各流体モデルのせん断応力と粘塑性せん断ひずみ速度の関係

(5) 間隙通過性評価モデル

1) 基礎的モデル

高流動コンクリートの性能の中でも重要な特性のひとつに間隙通過性が挙げられる。

黒川らは、鉄筋間通過時の閉塞メカニズムに関して基礎的な考察を行っており、鉄筋間を通過するコンクリートに作用する最大せん断応力 ($\tau_{MAX} = pw/2R$) が、コンクリートの降伏値より小さい場合に閉塞が起ると指摘しその基本的概念を示した。

また、一般的には鉄筋間隙通過時の閉塞現象は、モルタルの先送りによる粗骨

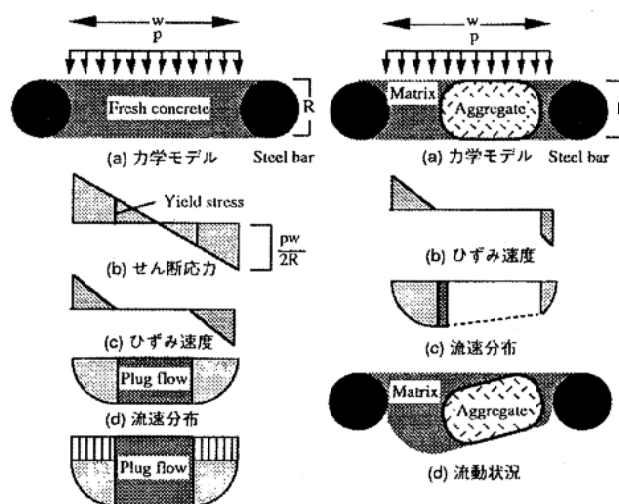


図 3.5-10 鉄筋間隙を通過する流体の力学モデル

材の閉塞と、コンクリート全体の流動が停止する場合とに分類されるが、鉄筋通過時のコンクリートの挙動は、高吸水性ポリマーを用いた可視化実験により、鉄筋近傍においてマトリクスと骨材間の相対速度差が生じることが確認されている (図 3.4-11)。また、呉らはこれらの結果を踏まえて、相対余剰膜厚理論による間隙通過性評価に関するモデルの提案を行っている。

2) リング間入試験による間隙通過性評価

間隙通過時の見かけのレオロジー定数を
知ることは、実際の間隙通過性を評価する上
で有効な手段であると考えられる。寺西らは、
リング貫入試験により間隙通過時の見かけ
のレオロジー定数を Ansley 理論に基づき算
定しており、半径がリングの断面半径と等し
い n 個の球（体積の総和がリングの体積と等
しい）で近似することで得られる。

$$\tau = \frac{W}{12\pi r^2} \frac{1}{n} = \frac{W}{18\pi Rr} \quad [\text{式 3.5-20}]$$

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{2r}$$

ここに、 τ ：せん断応力、 $\dot{\gamma}$ ：ひずみ速度、

W ：载荷荷重、 V ：沈下速度、 n ：球の数

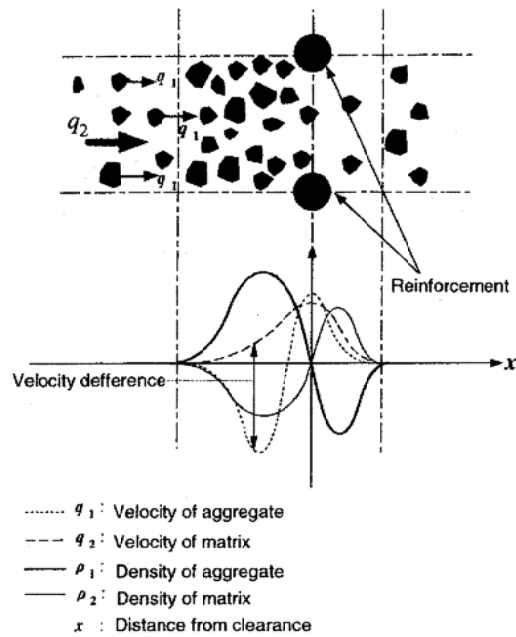


図 3.5-11 間隙通過時の混相流（固液 2 相流体）
の流動速度と密度変化の関係[9]

3) 相対余剰膜厚理論に基づく間隙通過性評価[9]

これに対し、呉らは、鉄筋間隙を模したボックスを試料中から引上げる、ボックス型間隙通過性試験装置により、同様に、Ansley 理論を基本とした算定式により見かけのレオロジー定数を
得ており、ここで得た結果をもとに余剰ペースト膜厚理論を拡張した、相対余剰膜厚理論を提案し、
間隙通過性のモデル化を行っている。

相対余剰ペースト膜厚理論は、鉄筋間隙通過時のコンクリート中の骨材割合が変化し、見かけ
上レオロジー定数が変化する現象を表したものである。フレッシュコンクリートの鉄筋間隙通過
時の体積変化を以下の式で表す。

$$V_{af} = kV'_{af} \quad [\text{式 3.5-21}]$$

ここに、 V_{af} ：間隙通過前の骨材割合、 V'_{af} ：通過時の骨材割合、 k ：間隙の寸法と骨材サイズ

の関係、およびペーストのレオロジー特性による関数

ここで、 k は骨材寸法と鉄筋径の関係から以下のとおり表されると仮定すると、 a 、 b はペース
トの塑性粘度により一意に定められる関係が得られるものとし、最終的には、間隙通過時の相対
粘度はペーストの塑性粘度と、間隙寸法、鉄筋の直径の関数で表されることになる。

$$k = aC_p^{-b} + 1 \quad [\text{式 3.5-22}]$$

$$C_r = \frac{1}{l+d}$$

[式 3.5-23]

ここに、 C_r ：相対間隙比、 l ：間隙寸法（鉄筋間隔）、 d ：鉄筋の直径、 a, b ：ペーストの塑性粘度により一意な定数。

(6) 振動時の流動モデル

土木・建築分野におけるコンクリート施工では、バイブレータによる加振・締固めを前提としており、強制振動力を受けるコンクリートの挙動を正確に把握・表現できるモデルが必要である。このような観点から、加振を伴うレオロジー試験を行って、振動時のレオロジー定数を測定している研究[15]や、コンクリート中の振動伝播に関して理論と実験の双方から検討している研究[16,17]などがあり、さらに振動力を純粋に外力と考え、静的なレオロジー定数を用いて振動時の流動を解析することが可能な流動モデルなども提案されている[18]。

(7) 各モデルの相互関係

これまでに取り上げた流動モデルの相互関係を図 3.5-12 に示す。超過応力理論より導出した流動構成式はニュートン流体等を含めた様々な流体モデルに適用可能な点で画期的といえる。

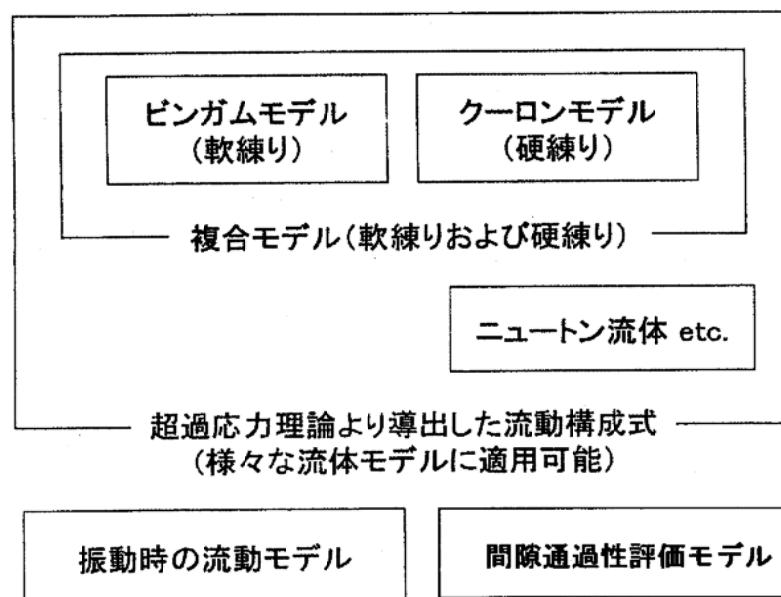


図 3.5-12 各流動モデルの相互関係

3.5.4 流動解析例

(1) 粘塑性有限要素法によるスランプ試験の流動解析 [19,20]

1) 構成則

粘塑性有限要素法 (VFEM) による流動解析に用いられる構成則、降伏条件および動的近似の手法を表 3.5-1 に示す。フレッシュコンクリートの流動特性がビンガムモデル (任意応力状態に拡張した Hohenmser・Prager による構成則) で表現できるものと仮定し、レオロジー定数である降伏値および塑性粘度を入力値として用いている。

表 3.5-1 粘塑性有限要素法の概要

Constitutive law and yield function	Method of analysis (Flow-chart of program)
$2\eta V_d = 0 \quad (F < 0)$ $F \sigma_d \quad (F \geq 0)$ $F = 1 - \tau_y / \sqrt{J_2}$ η : plastic viscosity V_d : tensor of deformation rate σ_d : tensor of stress-deviation τ_y : yield value J_2 : second invariant of stress-deviation	<pre> graph TD START([START]) --> Init[Set initial condition (t=0)] Init --> Load[Calculate load term] Load --> Stiff[Calculate stiffness matrix] Stiff --> BC[Set boundary condition] BC --> Stress[Calculate stress] Stress --> StrRate[Calculate strain rate] StrRate --> Dummy[Calculate dummy force] Dummy --> Assemble[Assemble dummy force vector] Assemble --> Solve[Solve incremental displacement] Solve --> Check[Check boundary condition] Check -- no --> Stress Check -- yes --> Write[Write result to Disk] Write --> End([End]) subgraph Loop [Loop over each time (t=t+Δt)] BC Stress StrRate Dummy Assemble Solve Check end </pre>
Approximation of dynamic behavior (Consideration of inertia) $V = (V_0 - V_1) \exp(-t/t_1) + V_1$ V : deformation rate V_0 : deformation rate of former step V_1 : deformation rate by statical analysis t : time t_1 : retardation time (parameter of inertia)	

2) 解析方法

表 3.5-1 に示すように、まず弾性計算によって得られる応力を構成則に代入し、得られた要素ひずみ速度に弾性剛性マトリックス $[D]$ を乗じて見かけの弾性応力 $\{\sigma^*\}$ を求める。次に $\{\sigma^*\}$ を生じさせるのに必要な節点力 $\{F^*\}$ を積分して逆算し、全体の変形を見かけの節点力 $\{F^*\}$ に対して弾性計算で求める。その結果として粘性変形によって生じる単位時間あたりの変形を算定する。解析は比較的単純な計算の繰返しであり、パソコンでも充分実行可能である。

3) 慣性力 (動的挙動) の考慮

ここまでの解析では、基本的には静的なつり合いを得るための解であり、速度変化が少ない場合には適用可能であるが、スランピングは動的挙動であり、停止状態から流動し、流動状態から再び停止する。そこで図 3.5-13 に示す要素モデルを考え、式 3.5-24 を用いた近似動的解析を行い、速度変化におよぼす慣性力の影響を考慮している。ここでポイントとなるのは式 3.5-24 中の遅れ時間 t_1 である。コンクリートの流動において、流動が進んで次第に安定した形状になるとコンクリート内部の応力が小さくなり、やがて全域で降伏値以下となるが、この瞬間直ちに流動が停止するわけではない。速度が 0 になるまでにはさらに若干の時間が必要であり、これを慣性力のパラメータとして設定している。

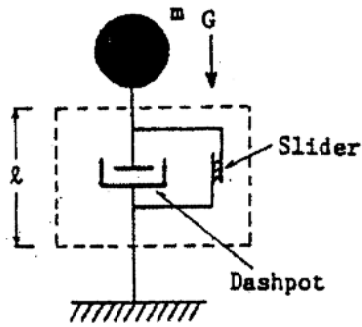


図 3.5-13 要素モデル

$$V^* = (V_0 - V)t'/\Delta t + V' \quad [\text{式 3.5-24}]$$

4) 解析例

スランプ試験において、コンクリートの体積が一定であり、スランピングが停止したときの形を円錐台と仮定する。また、コンクリートにかかる荷重はその自重であるため、簡単のため最下部に垂直応力のみが作用すると仮定すると、スランプ値 (Sl.) と降伏値 (τ_y) の近似的な関係は式 3.5-25 で得られる。図 3.5-14 に示すように要素を分割し、表 3.5-2 に示すパラメータを用いてシミュレーションを行った結果を図 3.5-15 に示す。また、2つのレオロジー定数である降伏値と塑性粘度がスランプ値に与える影響を図 3.5-16 に示す。これらはフレッシュコンクリートの密度をそれぞれ 3.0、2.3、1.8 とした場合であり、重量、普通、および軽量コンクリートを想定している。図 3.5-16 より降伏値と塑性粘度が小さくなるほどスランプ値は大きくなるが、スランプ値は塑性粘度よりも降伏値に敏感であることがわかる。

また、VFEM と同様にコンクリートを連続体として扱う方法として MAC (Marker and Cell) 法が知られている[21]。

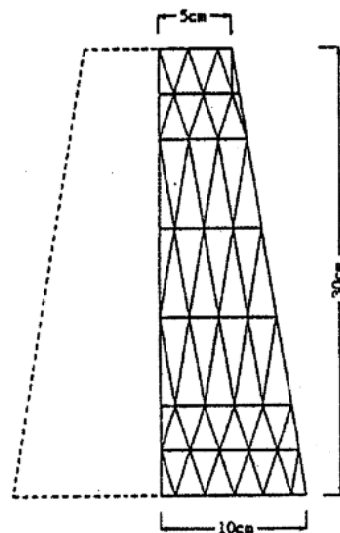


図 3.5-14 スランプ試験解析用要素分割

$$Sl. = 30 - 5250 / (875 \rho / \tau_y + 5a \sqrt{35 \rho / \tau_y + a^2})$$

[式 3.5-25]

ここに、 τ_y : 降伏値 (gf/cm²)

表 3.5-2 解析に用いたパラメータ

Series	η	τ_y	μ	t^*	a_x	a_y	ρ
H10~19	0.10	0~18	0.3	0.23	0.0	0.0	2.3
H20~29	0.14	0~18	0.3	0.16	0.0	0.0	2.3
H30~39	0.18	0~18	0.3	0.13	0.0	0.0	2.3
H40~49	0.22	0~18	0.3	0.10	0.0	0.0	2.3
H50~59	0.26	0~18	0.3	0.09	0.0	0.0	2.3
H60~69	0.30	0~18	0.3	0.08	0.0	0.0	2.3
L10~19	0.10	0~18	0.3	0.18	0.0	0.0	1.8
L20~29	0.14	0~18	0.3	0.13	0.0	0.0	1.8
L30~39	0.18	0~18	0.3	0.10	0.0	0.0	1.8
L40~49	0.22	0~18	0.3	0.08	0.0	0.0	1.8
L50~59	0.26	0~18	0.3	0.07	0.0	0.0	1.8
L60~69	0.30	0~18	0.3	0.06	0.0	0.0	1.8
H10~19	0.10	0~18	0.3	0.31	0.0	0.0	3.0
H20~29	0.14	0~18	0.3	0.22	0.0	0.0	3.0
H30~39	0.18	0~18	0.3	0.17	0.0	0.0	3.0
H40~49	0.22	0~18	0.3	0.14	0.0	0.0	3.0
H50~59	0.26	0~18	0.3	0.12	0.0	0.0	3.0
H60~69	0.30	0~18	0.3	0.10	0.0	0.0	3.0
I01~0f	0.10	4	0.3	0.02~0.3	0.0	0.0	2.3
I11~1f	0.10	10	0.3	0.02~0.3	0.0	0.0	2.3
I21~2f	0.22	4	0.3	0.02~0.3	0.0	0.0	2.3
I31~3f	0.22	10	0.3	0.02~0.3	0.0	0.0	2.3
X00~09	0.10	0~36	0.3	0.23	1.0	0.0	2.3
X10~19	0.10	0~36	0.3	0.23	1.0	0.0	2.3
X20~29	0.22	0~36	0.3	0.10	1.0	0.0	2.3
X30~39	0.22	0~36	0.3	0.10	2.0	0.0	2.3
Y00~09	0.10	0~36	0.3	0.23	0.0	0.5	2.3
Y10~19	0.10	0~36	0.3	0.23	0.0	1.0	2.3
Y20~29	0.22	0~36	0.3	0.10	0.0	0.5	2.3
Y30~39	0.22	0~36	0.3	0.10	0.0	1.0	2.3

[Notes]

μ :Coefficient of frictional resistance

t^* :Retardation time (sec.), ρ :Specific gravity

η :Plastic viscosity (kPa·s), τ_y :Yield value (gf/cm²)

a_x :Lateral acceleration (×G), a_y :Vertical acceleration (×G)

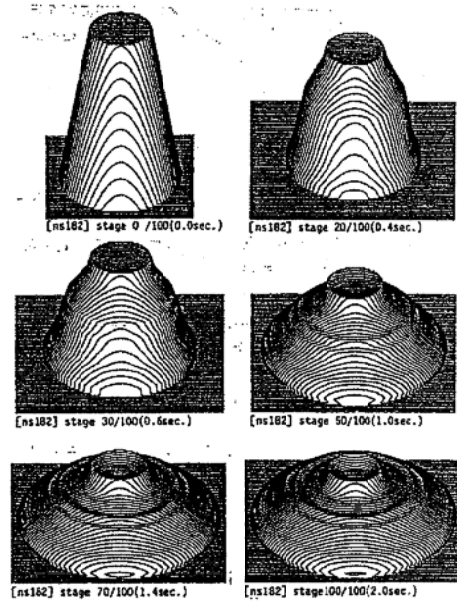


図 3.5-15 シミュレーション結果

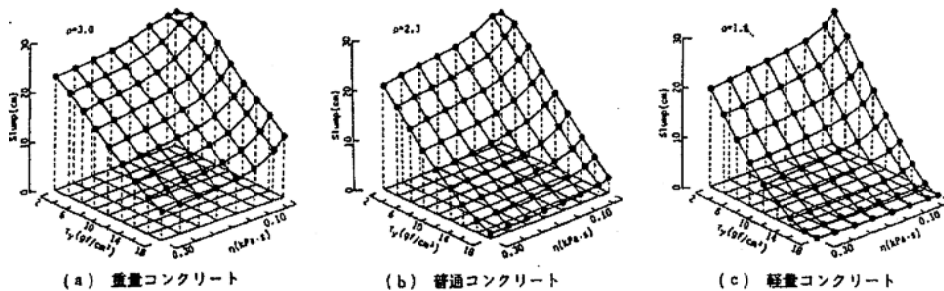


図 3.5-16 スランプ値とレオロジー定数の関係

(2) サスペンション要素法によるコンクリートの鉄筋回避流動の解析[22]

1) サスペンション要素

サスペンション要素法 (SEM) は、コンクリートを骨材とマトリックスからなる二相材料として取扱う。コンクリートの流動を骨材間のマトリックス部の変形によるものとみなし、レオロジー流動する粘塑性体中に点在するある大きさの球体 (剛体) の運動をシミュレートする。図 3.5-17 に示すようにある程度接近した 2 つの骨材の間に円柱形の要素 (サスペンション要素) を設け、この要素の変形量から全骨材の移動量を計算する。サスペンション要素の変形としては図 3.5-18 に示すように軸方向およびせん断方向のひずみを考える。SEM では要素の個数や要素と節点の構成関係が固定したものではなく、流動に応じて変化する点が通常の連続体の有限要素法と大き

く異なる。

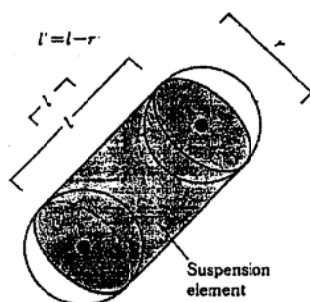


図 3.5-17 サスペンション要素

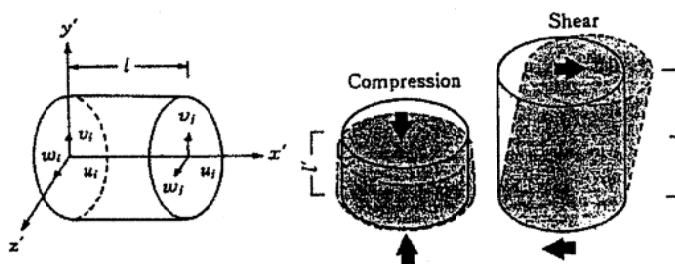


図 3.5-18 サスペンション要素の座標系と変形

2) 境界条件

図 3.5-19 に示すようにコンクリートが容器や型枠などの壁面に接している部分にもサスペンション要素が形成される。この場合、仮定の固定節点が壁面上に作られ、サスペンション要素の変形によってコンクリートと壁面のすべりを表現する。

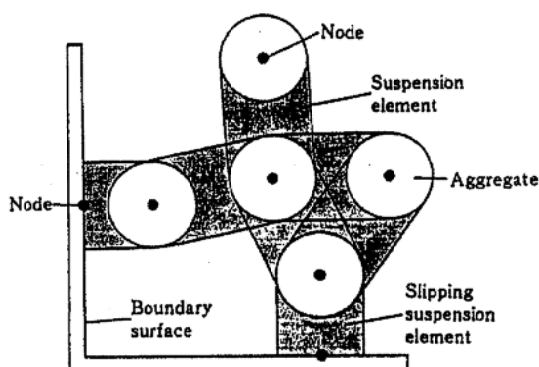


図 3.5-19 サスペンション要素の構成

表 3.5-3 サスペンション要素に用いる構成則

Constitutive law and yield function	
$2\eta V_{ij} = \begin{cases} 0 & (F < 0) \\ F \sigma'_{ij} & (F \geq 0) \end{cases}$	
$F = 1 - \tau_y / \sqrt{J_2}$	
η : plastic viscosity V_{ij} : rate of deformation tensor σ'_{ij} : tensor of stress-deviation τ_y : yield stress J_2 : second invariant of stress-deviation	

3) 構成則

サスペンション要素に用いる構成則は表 3.5-3 に示すようにビンガムモデルの構成則である。SEM では粗骨材のインターロックは節点間のメカニズムとして考慮できるが、マトリックス自身に発生する内部摩擦を考慮する場合には複合モデルを導入する必要がある。

4) 解析手法

SEM 解析には2つのタイプの計算手順が考えられる。1つは先述した粘塑性有限要素法 (VFEM) の計算方法を用いるもの (静的サスペンション要素法、SSEM) であり、図 3.5-20 に示す方法で計算を行う。SSEM では非定常問題に対して静的な力の釣り合いから解を求め、VFEM と同様に慣性力も考慮する。

もう1つは振動理論による多質点非定常解析によって計算する、図 3.5-21 に示す手法 (動的サスペンション要素法、DSEM) である。速度変化の激しい問題に対して DSEM は比較的高い精

度が期待できるが、安定した解を得るためには時間分割をかなり細かくする必要がある。

VFEM の場合にはコンクリートのレオロジー性質を入力データとして用いたのに対し、SEM ではマトリックス部のレオロジー性質を解析に用いる。SEM はコンクリートを二相材料として取扱う解析手法であり、骨材の挙動を考慮に入れた解析が可能となる点に特徴があるが、ある程度大きな計算能力、時間が必要となる。

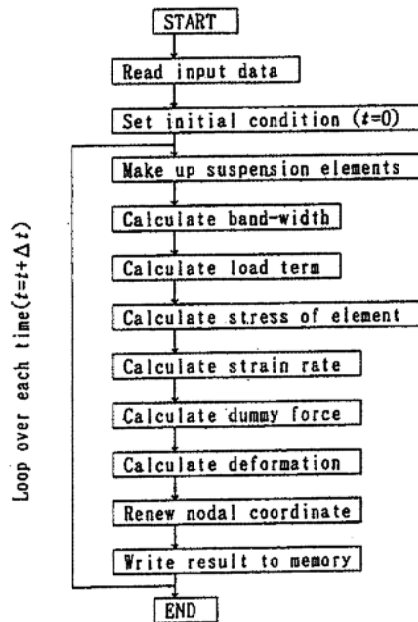


図 3.5-20 静的サスペンション要素法 (SSEM) のフローチャート

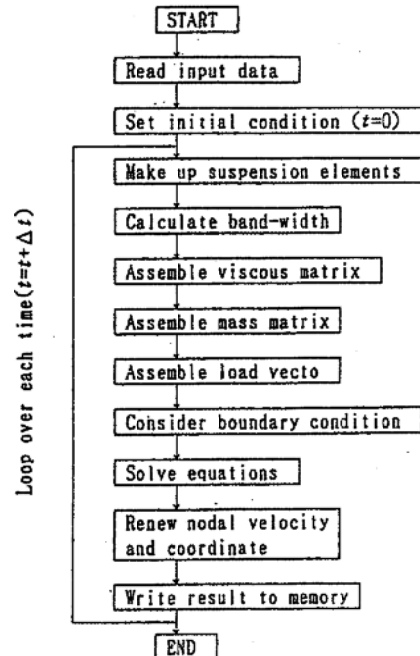


図 3.5-21 動的サスペンション要素法 (DSEM) のフローチャート

5) 解析例

フレッシュコンクリートの鉄筋回避流動について簡単なモデル実験を行い、シミュレーション結果と比較検討した例を示す。図 3.5-22 に示す装置を用い、容器上部に充填したコンクリートが振動を受け、鉄筋の隙間から流動して下部容器に充填されるまでのようすを VTR で撮影した。実験結果の一例を図 3.5-23 に、SEM によってシミュレートした結果を図 3.5-24 に示す。骨材の崩れによる流動は VFEM ではシミュレートすることができず、SEM を用いることによって、より正確なシミュレーションが可能となり、試料のレオロジー性質、骨材の量・寸法、振動の各種要因が充填時間におよぼす影響を解析的に予測することができる。

また、SEM と同様にコンクリートを骨材とマトリックスからなる二相材料として取扱う解析方法として個別要素法が知られている[23]。

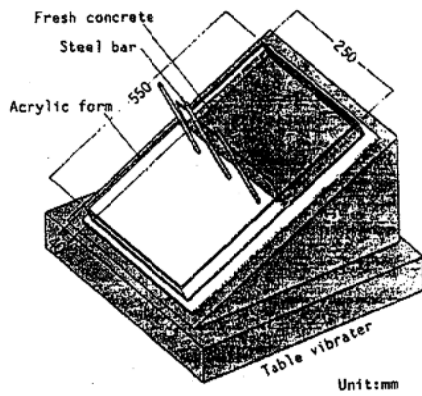


図 3.5-22 振動試験装置

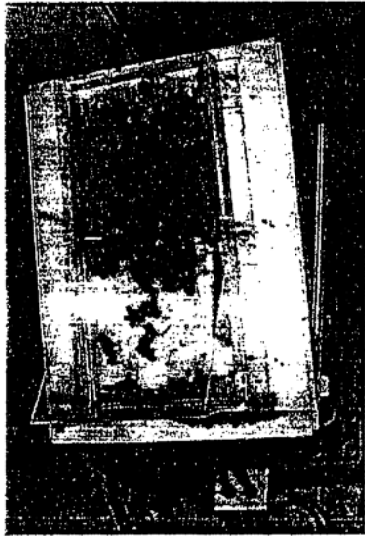


図 3.5-23 鉄筋回避流動（実測）

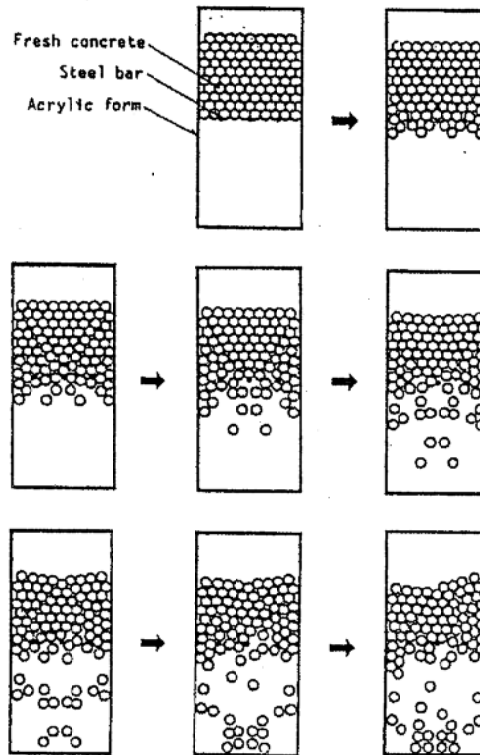


図 3.5-24 鉄筋回避流動（シミュレーション）

(3) 差分法による非ニュートン流体の非定常解析[24]

1) 構成則

構成則として、表 3.5-4 に示す Navier-Stokes 式および非圧縮性の連続式を用いている。

表 3.5-4 構成則 (Navier-Stokes 式および連続式)

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u^2}{\partial x} + \frac{\partial uv}{\partial y} &= F_x - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \\
 \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial uv}{\partial x} + \frac{\partial v^2}{\partial y} &= F_y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \\
 \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} &= 0
 \end{aligned}$$

2) 解析手法

非定常圧縮性流れの数値解析法として提案されている MAC 法を非ニュートン流体に拡張している。空間を有限個の直交メッシュ要素に分割して解析を行い、図 3.5-25 に示すように圧力を要素の中心で、流速を各辺の中点で定義する。

計算を時間分割のステップで繰り返す。時刻 n における流速と圧力を求め、Poisson 方程式により圧力を調整し、次ステップの時刻 $n+1$ における流速を計算する。同時に流速に依存する粘性係数を入力データから求め、各要素の粘性を刻々と変化させる。自由表面に対しては図 3.5-26 のように液体部分に仮定の粒子（マーカー）を設置し、マーカーのない空の要素との間を自由表面とする。

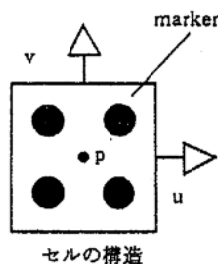


図 3.5-25 要素の構成

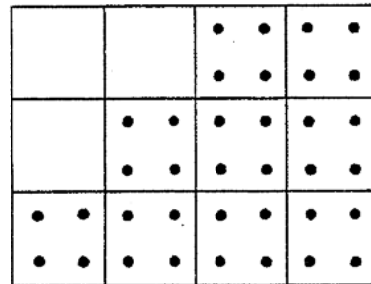


図 3.5-26 マーカーの配置

3) 解析例

連続地中壁へのトレミー管による打設を想定したときのシミュレーション結果を図 3.5-27 に示す。本解析法は液状に近い配合のコンクリートに対しては、各種条件下の流動状況を予測することが可能であり、汎用性が高い。また、種々の配合に対して測定されているレオロジー定数を実際の現場施工に反映させるための数値シミュレーションのひとつとして意義が認められる。しかし解析の妥当性は実験に頼るしかなく、計算結果の安定性や収束性の検討、3次元問題へのプログラムの拡張が課題とされている。

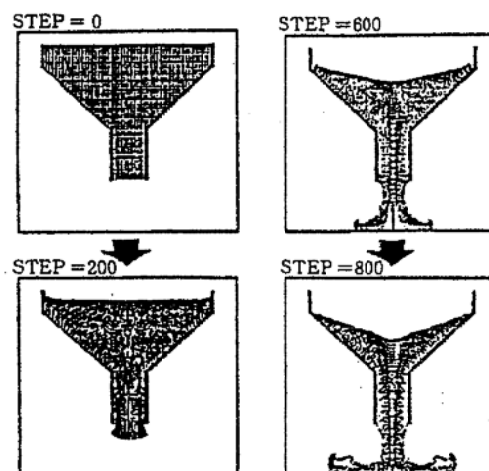


図 3.5-27 トレミー管のシミュレーション結果

(4) フリーメッシュ法 (FMM) による流動解析[25]

フリーメッシュ法はメッシュレス法的一种である。有限要素法をベースとした解析方法で、入力データとして節点情報のみでよく、全ての処理を節点毎に行うことができ、アダプティブ解析や並列計算に適している。

1) 構成則

流動開始値を超えるまではフレッシュコンクリートを非常に高い粘性流体として扱い、その流動速度を非常に小さくすることで不動状態とみなす。一方、ある流動開始値を超えた後は、図 3.5-28 に示すビンガムモデルの応力とひずみ速度関係を満足するような粘塑性流体として扱う。流動時、および不動時の構成モデルを図 3.5-29 に示す。

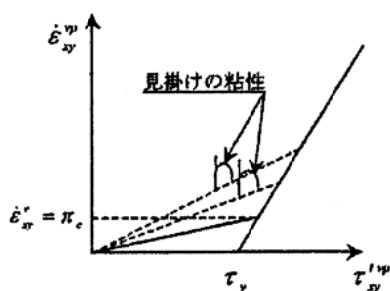


図 3.5-28 ビンガムモデル

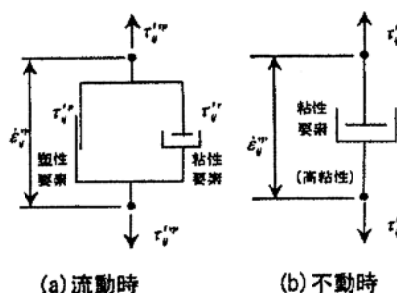


図 3.5-29 構成モデル

2) 解析方法

図 3.5-30 に示すように領域内の各節点毎(中心節点または着目節点)にその付近の他の節点(衛星節点)と中心節点から一時的に仮要素(局所要素)を生成し、これらの要素剛性マトリックスから中心節点に寄与する成分を求め、全体剛性マトリックスを生成する。図 3.5-31 のように回転自由度を有する改良要素を使用し、図 3.5-32 に示すように節点ごとに物理量の評価を行う。

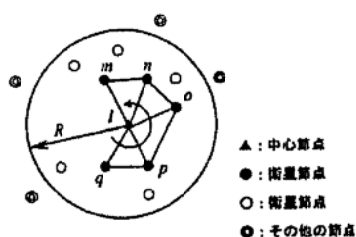


図 3.5-30 衛星節点とローカル要素

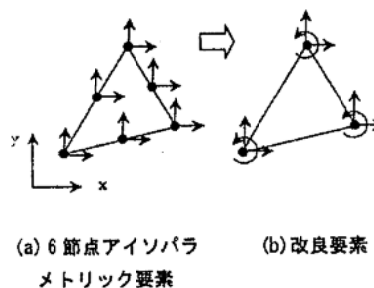


図 3.5-31 回転自由度を有する改良要素

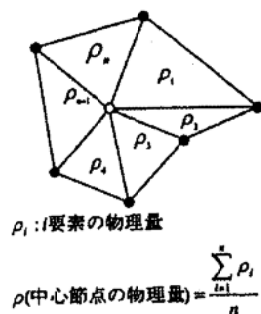


図 3.5-32 節点の物理量

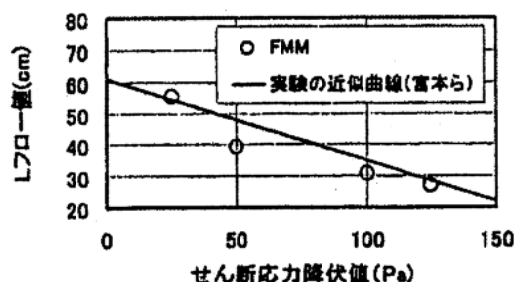


図 3.5-33 降伏値とLフローの関係

3) 解析例

Lフロー試験の解析結果と実験値とを比較した例を示す。本解析における結果は図 3.5-33 に示すように降伏値が小さくなるにつれて L フロー値が大きくなり、実験値の近似曲線に近い値を得ている。また、図 3.5-34 に示す変形進行状況よりフレッシュコンクリートが開口部より膨らみ出し、時間とともに流動する様子がシミュレートできているのが確認されている。

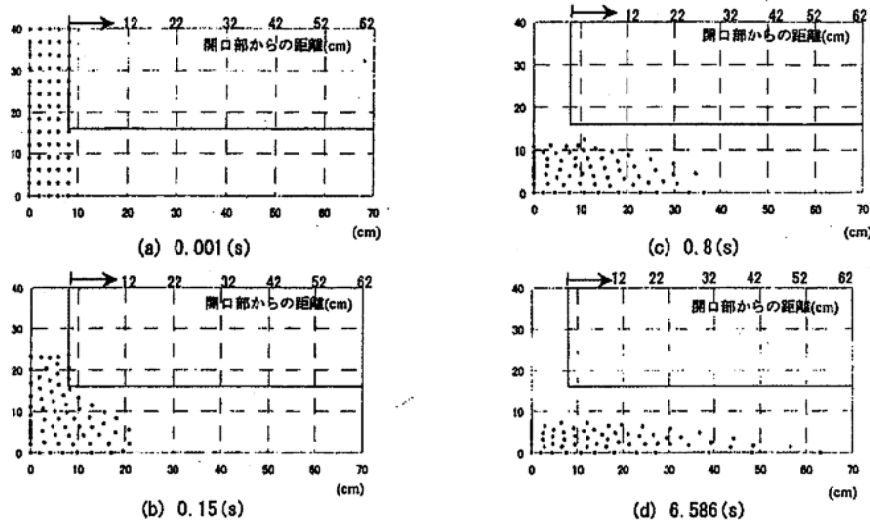


図 3.5-34 変形進展状況

(5) VOF 法[26]

石黒らはコンクリートを連続流体と仮定し、Navier-Stokes の運動方程式および流体質量の保存式を基本構成則としたモデルで、これに自由表面の評価方法として VOF (Volume of Fluid) 法を適用した解析をおこなっている。VOF 法は、流動現象を解析するための解析領域内流体要素に、その要素内に流体が占める流体体積の比率 (流体体積率 VOF) を定義し、移流計算によって、変化する自由表面を求めるものである。VOF 値は 0.0 から 1.0 の範囲の値で、(VOF=0.0: 気相、VOF=1.0: 液層、0.0<VOF<1.0: 表面要素) であり、各要素の VOF が決定すれば表面形状が定まる。

$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{\partial u}{\partial t} &= \rho X - \frac{\partial p}{\partial x} + \eta \nabla^2 u \\ \rho \frac{\partial v}{\partial t} &= \rho Y - \frac{\partial p}{\partial y} + \eta \nabla^2 v \\ \rho \frac{\partial w}{\partial t} &= \rho Z - \frac{\partial p}{\partial z} + \eta \nabla^2 w \\ \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned} \right\} \quad \text{[式 3.5-26]}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad [\text{式 3.5-27}]$$

$$\frac{\partial VOF}{\partial t} + \frac{\partial VOF * u}{\partial X} + \frac{\partial VOF * v}{\partial Y} + \frac{\partial VOF * w}{\partial Z} = 0 \quad [\text{式 3.5-28}]$$

ここに、 X, Y, Z : 位置座標、 u, v, w : X, Y, Z の流体速度、 t : 時間、 ρ : 密度、 η : 粘性係数、 VOF : VOF 値

また、降伏関数として、図 3.5-35 に示すような粘性係数を用いた解析を行っている。

見かけの粘性係数を使用した降伏関数

$$\tau = \eta' \cdot \dot{\gamma}$$

$$\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{LIM} \rightarrow \eta' = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + \eta$$

$$\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{LIM} \rightarrow \eta' = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}_{LIM}} + \eta$$

[式 3.5-29]

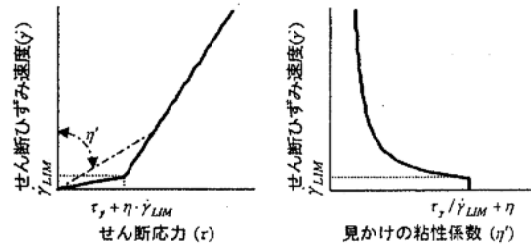


図 3.5-35 見掛けの粘性係数を使用した降伏関数

ここに、 τ : せん断応力、 η : 塑性粘度、 $\dot{\gamma}$: せん断ひずみ速度、 τ_y : 降伏値、 η' : 見かけの粘性係数、 $\dot{\gamma}_{LIM}$: 定数

境界条件は流体と固体面にはすべりが無いものとし、境界面の応力条件は速度分布に比例するものとしているが、実際の 3 次元解析においては、境界部分の影響を考慮する必要があるため、モデル中では境界部分のレオロジー定数に VOF 値を乗ずるとともに境界部分においてはさらに $1/2$ に低減する方法を提案している。このことにより、複雑な形状の型枠中での流動挙動をシミュレートできるとしている。

3.5.5 流動性予測に関する最新の試み

これまで述べてきたように、コンクリートの流動解析においては、従来有限要素法や MAC 法などの手法が利用されてきた。これらの手法はいずれも、コンクリートの流動という事象全体を表現する方程式を数値的に解こうとするものであった。

非常に簡単な例として、図 3.5-36 のような力学系があったとすると、この系の構成則は式 3.5-30 で表される。

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = f(x) \quad [\text{式 3.5-30}]$$

このような支配方程式をたてることを通じて我々は対象となる事象を定式化し、模擬・予測しようとしているのである。例えば、式 3.5-30 は外力がない場合(i.e $f(x) = 0$)には解析解を求めることができる。しかしより複雑な

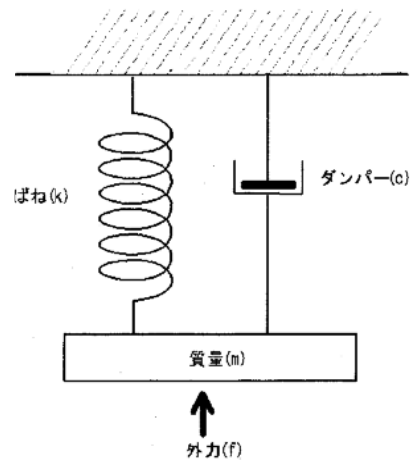


図 3.5-36 一般的な流動モデル

例を考えてみると、解析的に解ける場合は非常に少ないことが知られている。ナビエ・ストークス方程式(式 3.5-31)の場合、かなり限定した条件下でしか解析的に解くことが出来ないことが知られており、建築のような工学分野で対象となる複雑な事象を現実に近い形で計算してみようとしても、手計算による解析解を得ることは難しい事が多い。

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \frac{1}{\rho} \cdot \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} \quad \text{[式 3.5-31]}$$

有限要素法や MAC 法といった手法はいずれも、コンクリートの流動挙動という複雑な事象があるモデルを用いて定式化した上で、その支配方程式を差分化することで数値計算上の近似解を求めようとする手法である。このような系全体についての支配方程式の導出から数値計算を行うという一連の手順は、複雑な対象を扱う工学分野全般にわたってごく一般的なアプローチであったが、対象物が非常に複雑な場合に支配方程式の導出自体が困難となる。特にフレッシュコンクリートの流動挙動は、現実には様々なスケールの固体と水あるいはペーストの混相流であることを考慮しなければならず、さらには水和が同時に進行しているなど、非常に複雑で支配方程式の導出にも相当の仮定が必要となる。

しかしこのような複雑な流れを解析するために新しい手法が、近年開発されつつある。

これらの新手法では系全体についての支配方程式の導出により数値計算をおこなうという一般的なアプローチをとらない。代わりに、空気の分子間相互作用といった流れを構成しているミクロな事象をモデル化し数値解析を行う。すなわち、系を構成するミクロな関係則のみから全体系の挙動を数値計算により把握するアプローチである。これにより単純なモデル(関係則)から複雑な事象を模擬し予測することが可能となるのである。このような手法としては格子ガス法、格子ボルツマン法、DPD、分子動力学法などが挙げられる。

コンクリートの流動解析にこのような手法を適用した例としてはアメリカの国立研究所 NIST(National Institute of Standards and Technology)による Dissipative Particle Method による解析がある。以下では NIST の QDPD を例に引きながら新しい手法がどのような特徴を持っているかを述べる。

(1) Dissipative Particle Method(DPD)とは

DPD は、複雑な境界条件を持つ流れや多相流れのような”複雑流れ”と呼ばれる現象に対して有用性が着目されているあたらしい手法で、計算機上の仮想空間に粒子が配置され、それらの粒子が Conservation force, Dissipative force, Random force の三種類の力を受けながら運動する (図 3.5-37) ことでモデル化される。これら三つの構成則が、DPD の系を構成するミクロな構成則にあたるわけであり、ナビエ・ストークスなどの支配構成則を与える必要はない。この構成則は以下のような特徴をもつ。(ここでは文献[27]の QDPD モデルを元に記述する)

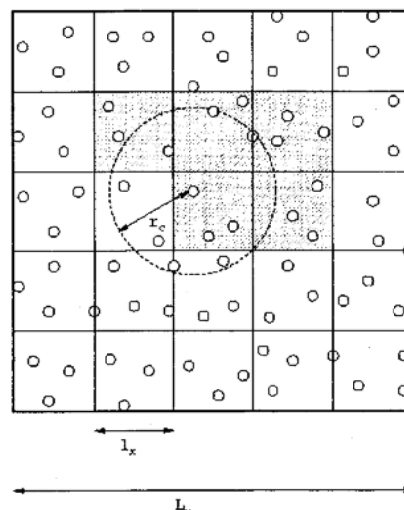


図 3.5-37 DPD の概念図

1)全ての構成則は系に対して質量保存則と運動量保存則を満たすように働いている。

2)Dissipative force は粒子の相対速度を小さくする。

3)Random force は運動エネルギーを一定にするように働く。

以上の3つのミクロな関係則を仮定することで、系をマクロに見た場合にナビエ・ストークス方程式を満たすことが確認されている。さらに、コンクリート流動現象をモデル化する場合、粘性が一般の流体よりかなり高くなるが、DPD においてはこのような単純化されたミクロな構成則から高い粘性を発現させることが出来る。

ここで注意しなければならないのは、粒子は分子そのものを表現しているのではなく、ある仮想的な分子の集合を表現しているということである。このようなメゾスコピックなスケールでモデル化することによって、シンプルな構成則から”複雑流れ”の解析が可能となるのである。逆にいえば、系を構成するミクロな関係則を導出し数値計算を行うというアプローチにおいては、従来のように系の支配方程式を求めるのではなく、ミクロな構成則のスケールと特徴を見極め的確にモデル化することが要点となるのである。

(2) DPD のコンクリート分野での適用例

楕円球が密度の小さい状態で配置された状態でせん断応力をかけると楕円球は回転することが知られている。これを Jeffrey's Orbit とよぶ。NIST では DPD を用いてこの現象のシミュレーションに成功している (図 3.5-38)。また、密度を上げた状態では、これらの楕円球が整列する傾向を示したことを報告している。(図 3.5-39) この整列によって同体積、同数量の真球の場合よりも粘性が低減されることを指摘している。このような傾向は従来の数値計算手法では定性的傾向さえ導出することが難しかったものである。このような骨材形状による流動特性の違いは、鉄筋近傍での流動やレオメーター内部の流動といった境界条件の異なるものにも容易に適用できる。例えば、図 3.5-40 では鉄筋付近においてもコンクリートの流動が充填に十分であることを検証している。このように、境界条件の変化にたいして強靱で、数値発散が起きにくいのも特徴である。

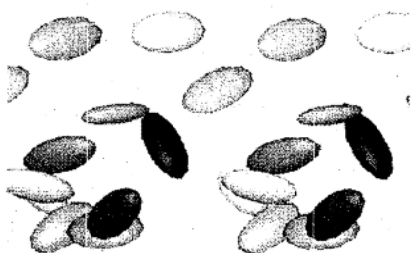


図 3.5-38 NIST の流動モデル 1

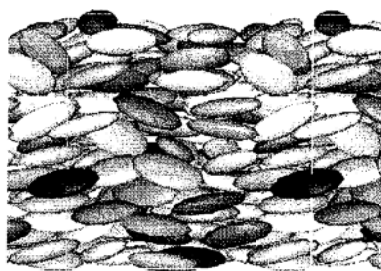


図 3.5-39 NIST の流動モデル 2

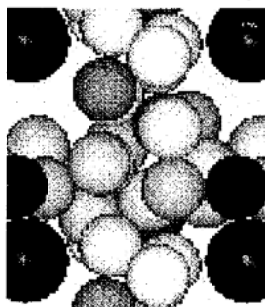


図 3.5-40 NIST のモデル 3

(3) DPD の他分野での適用例

コンクリート以外の分野、例えば有機化学分野では、より先駆的なモデルが提案されており、今まで検証できなかった現象のシミュレーションに成功している。例えば図 3.5-41 に示すのは固体壁にはさまれた熔融ポリマーのシミュレーション例[28]である。このようなずり流動も再現できる。このような高分子モデルにおいては、図 3.5-42 に示すように分子の配向性を考慮してモデル化されることが多くある。セメント反応においても高性能 AE 減水剤など方向性のある高分子が利用されていることを考えると、コンクリート分野においてもこのようなモデルが有用であるだろう。

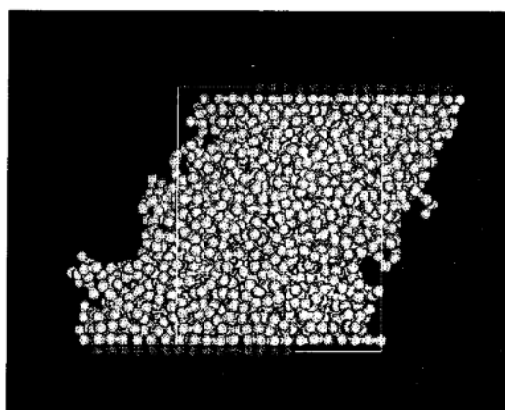


図 3.5-41 熔融ポリマーのシミュレーション例

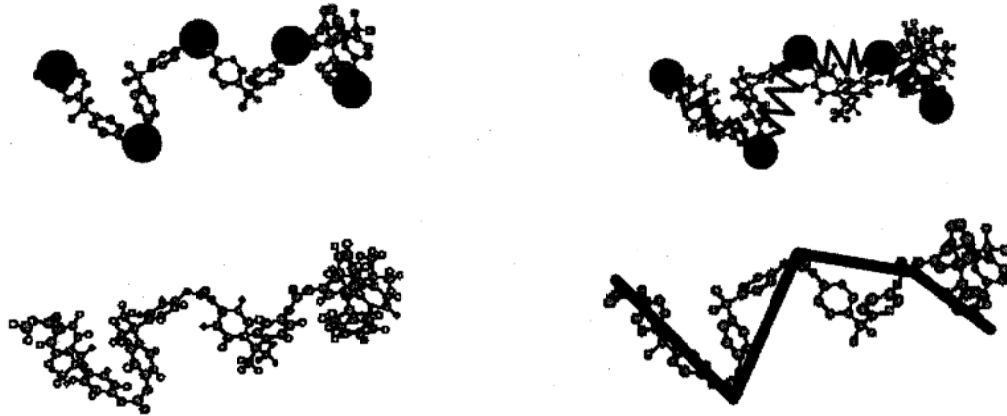


図 3.5-42 分子の配向性のモデル化

(4) 今後の展望

コンクリートの流動解析は非常に難しいトピックである。支配方程式を導出しにくい点では工学分野でも群を抜いているだろう。上から駄目なら下から攻めてみる。ミクロなアプローチは難しいと敬遠されがちだが、複雑なものを単純に表現する点では支配方程式より優れていると思える。また、支配方程式の解析では観察できない現象の非対称性を観察できることも大きな利点である。今後の適用が期待される場所である。

参考文献

- 1) 李柱国、大久保孝昭、谷川恭雄ほか：高流動コンクリートのせん断流動挙動に関する理論的考察、日本建築学会構造系論文集、No.563、pp.1-8 (2003)
- 2) 森博嗣、谷川恭雄：フレッシュコンクリートの流動解析技術の現状、コンクリート工学、vol.32、No.12、pp.30-40 (1994)
- 3) 水口裕之、安永正三：フレッシュモルタルのレオロジー定数の測定方法 セメント技術大会 pp.186-191 (1973)
- 4) 森博嗣、谷川恭雄：フレッシュコンクリートの構成則に関する研究、日本建築学会構造系論文報告集、No.396、pp.9-16 (1989)
- 5) 小門武、宮川豊章：スランプフロー試験による高流動コンクリートのレオロジー定数評価法に関する研究、土木学会論文集、No.634/v-45、pp.113-129 (1999)
- 6) 村田二郎、菊川浩治：まだ固まらないコンクリートのレオロジー定数測定方法に関する一提案、土木学会論文報告集、No.284 (1979)
- 7) 森博嗣、谷川恭雄：フレッシュコンクリートの各種コンシステンシー試験方法に関するレオロジー的考察、日本建築学会構造系論文報告集、No.377、pp.16-26 (1987)
- 8) 和美広喜、笠井浩、柳田克巳ほか：回転翼型粘度計による高強度コンクリートの流動特性値測定方法に関する実験的研究、コンクリート工学論文集、vol.1-1、pp.133-141 (1990)
- 9) 呉相均：高流動コンクリートのレオロジー評価および流動設計、東京大学学位論文 (1999)
- 10) 寺西謙一、谷川恭雄、森博嗣ほか：せん断ボックス試験に基づくモデル材料を用いたフレッシュコンクリートのレオロジー性質に関する研究、日本建築学会構造系論文集 No.511、pp.17-24 (1998.9)

- 11) 例えば、村田二郎、岡田清：フレッシュコンクリートのレオロジー・コンクリートの弾性とクリープ、山海堂、pp.41-51 (1981)
- 12) 森博嗣、谷川恭雄：粘塑性有限要素法によるフレッシュコンクリートの流動解析、日本建築学会構造系論文報告集、No.374、pp.1-9 (1987)
- 13) 下山喜秀：静的外力による硬練りコンクリートの変形に関する研究、土木学会論文集、No.390、pp.141-149 (1988)
- 14) 山田義智、大城武：フレッシュコンクリートの粘塑性構成式とその流動特性に関する解析的検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1、pp.855-860 (2002)
- 15) 岸谷孝一、友沢史紀、岡成一、村瀬欣伸：流動化コンクリートに関するレオロジー的評価、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.3、pp.33-36 (1981)
- 16) 遠藤孝夫：ローラーコンパクトドコンクリートの締固め解析、土木学会年次学術講演会概要集、pp.479-480 (1986)
- 17) 村田二郎、川崎道夫、関史朗：振動締固めによるコンクリートの挙動、フレッシュコンクリートの物性とその施工への適用に関するシンポジウム論文集、pp.107-112 (1986)
- 18) 森博嗣、谷川恭雄：振動力を受けるフレッシュコンクリートの流動解析法、日本建築学会構造系論文報告集、No.388、pp.18-27 (1988)
- 19) 森博嗣、谷川恭雄：粘塑性有限要素法によるフレッシュコンクリートの流動解析、日本建築学会構造系論文報告集、No.374、pp.1-9 (1987)
- 20) 森博嗣、谷川恭雄：フレッシュコンクリートの各種コンシステンシー試験方法に関するレオロジー的考察、日本建築学会構造系論文報告集、No.377、pp.16-26 (1987)
- 21) 山田義智、大城武、榊田佳寛：フレッシュコンクリート流動解析への MAC 法の適用、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.1、pp.131-136 (1998)
- 22) 谷川恭雄、森博嗣、梅本宗宏、渡辺健治：サスペンション要素法によるフレッシュコンクリートの流動シミュレーション方法、材料、Vol.38、No.431 (1989)
- 23) 例えば、鍋田克己、町田篤彦、岩下和義、佐々木尊廣：個別要素法を用いたフレッシュコンクリートの流動シミュレーション、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、pp.479-484 (1994)
- 24) 例えば、小谷勝昭、神田亨：流動シミュレーションの実施工への適用に関する一考察、フレッシュコンクリートの物性とその施工への適用に関するシンポジウム論文集、pp.37-42 (1986)
- 25) 富山潤、山田義智、伊良波繁雄、矢川元基：フリーメッシュ法によるフレッシュコンクリートの粘塑性流動解析、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1、pp.861-866 (2002)
- 26) 石黒和浩、森博嗣、富谷潤一ほか：壁型枠への高流動コンクリート打設の流動シミュレーション、日本建築学会構造系論文集、No.538、pp.7-14 (2000.10)
- 27) Simulation of Sheared suspensions with a parallel implementation of QDPD, James S. Sims, Nicos Martys national Institute of Standards and Technology
- 28) Large Scale molecular dynamics on parallel computers using the link cell algorithm. Mol. Simul. D.Tildesley M. Pince W. Smith. Mol. Simul., 6:51-87. (1991)

[担当：兼松学、山本賢司]

3. 6 ペースト、モルタルおよびコンクリートの流動モデルの関係

現在研究が進められている数値解析による流動シミュレーションは、スランプ試験や鉄筋通過性試験などの比較的小規模な領域における流動を対象としたものが多く、実際の工事におけるコンクリートの流動挙動を細部まで正確に表現できる段階には至っていない。その実用化に向けては、変形・流動特性のモデル化、振動下の流動性評価、境界条件、数値解析手法における計算の安定と効率などに関する多くの課題が残されている[1]。設計・施工条件を満たす適正な流動性を有するコンクリートのレオロジー特性の数値化は、今後の研究により確かなものになると期待されるが、さらに、コンクリートの流動性とペーストやモルタルの流動性を定量的に関係づけることができれば、適正な流動性を有するコンクリートを得るための材料および配・調合の選定をペーストのレオロジー特性に基づいて検討することも可能となる。また、ペースト実験やモルタル実験に基づくセメントや混和材料の性能評価や材料設計の妥当性が確保され、新たな材料の適用性の評価も進めやすくなるものと考えられる。

本章では、前節までにサスペンションレオロジーの基礎ならびにペースト、モルタルおよびコンクリートに関する流動モデルを個別に示した。本節では、これらの調査を基にペーストからコンクリートに至る流動モデルの関係を横断的に整理し、流動解析技術の材料設計への展開という視点から、ペーストやモルタルのレオロジー定数とコンクリートのレオロジー定数の関係、ペースト、モルタルおよびコンクリートの流動や変形を表す力学モデルの相互関係について述べ、コンクリートの流動解析結果をセメントや混和材料の物理化学的特性と関係づけるための課題を探究した。

3.6.1 ペースト、モルタルおよびコンクリートのレオロジー定数の関係

ペースト、モルタルおよびコンクリートを固体粒子とマトリックス相から構成されるサスペンションととらえ、マトリックス相のレオロジー定数に対するサスペンションのレオロジー定数の比を求める算定式が幾つか提案されている。これらは、いずれもビンガム体を前提とした相対塑性粘度または相対降伏値の算定式であり、実験定数を含む回帰モデルである。その対象は比較的流動性の大きいコンクリートとされている。

表 3.6-1 は、ペースト、モルタル、コンクリートにおける固体粒子とマトリックス相の一般的な組合せを示したものである。ペーストの塑性粘度からコンクリートの塑性粘度までを系統的に関係づけて取り扱った研究としては、菊川の研究が挙げられる[2]。菊川の提案したペースト、モルタルおよびコンクリートの相対塑性粘度式は、いずれも Roscoe の高濃度サスペンションの式を基礎としており、図 3.6-1 に示すように、まず、ペーストの粘度式によりペーストの塑性粘度を推定し、次にこれをモルタルの粘度式に代入してモルタルの塑性粘度を推定し、さらに、これをコンクリートの粘度式に代入することにより、コンクリートの塑性粘度を推定できることが示されている。このようにして求めた推定値と回転粘度計で測定したコンクリートの塑性粘度の実測値を比較した結果では、両者の差は変動係数で 9% 前後であったと報告されている。

コンクリートをペーストと骨材から構成されるサスペンションと捉えた研究では、余剰ペースト理論によって算出される相対余剰ペースト厚さ（骨材分散距離と骨材粒子径の比）と相対塑性粘度および相対降伏値の關係に着目した呉らの研究がある[3]。それによれば、ペーストのレオロ

ジー定数が変化しても、高流動コンクリートの相対塑性粘度および相対降伏値は、それぞれ余剰ペースト厚さ比をパラメータとして一本の曲線で近似できることが示されている。(余剰ペースト理論および呉らの研究については後述 5.4.2 参照)

3.6.2 に後述するように、コンクリートをビンガムモデルとして取り扱うことには限界がある。従って、これらの算定式の適用範囲は、誘導の際に対象とされた比較的スランプの大きいコンクリートや高流動コンクリートに限定されるものと考えられる。

このほか、ペーストおよびモルタルに関しては、3.3 節および 3.4 節に示されているように、多くの粘度式が提案されているが、上述の研究例以外には、セメントおよび細骨材の体積濃度および物理的性質に基づいて粘度を推定した例は少ないようである。また、降伏値については、スランプなどのコンシステンシー試験値との関係、単位水量や粗骨材最大寸法との関係を実験的に求めて定式化したものがあるが[4]、ペースト、モルタルおよびコンクリートの降伏値の関係を定式化した研究例は少ないようである。

表 3.6-1 各種粘度算定式における固体粒子とマトリックス相の組合せ

	ペースト	モルタル	コンクリート	
固体粒子	セメント	細骨材	粗骨材	細骨材、粗骨材
マトリックス相	水	ペースト	モルタル	ペースト

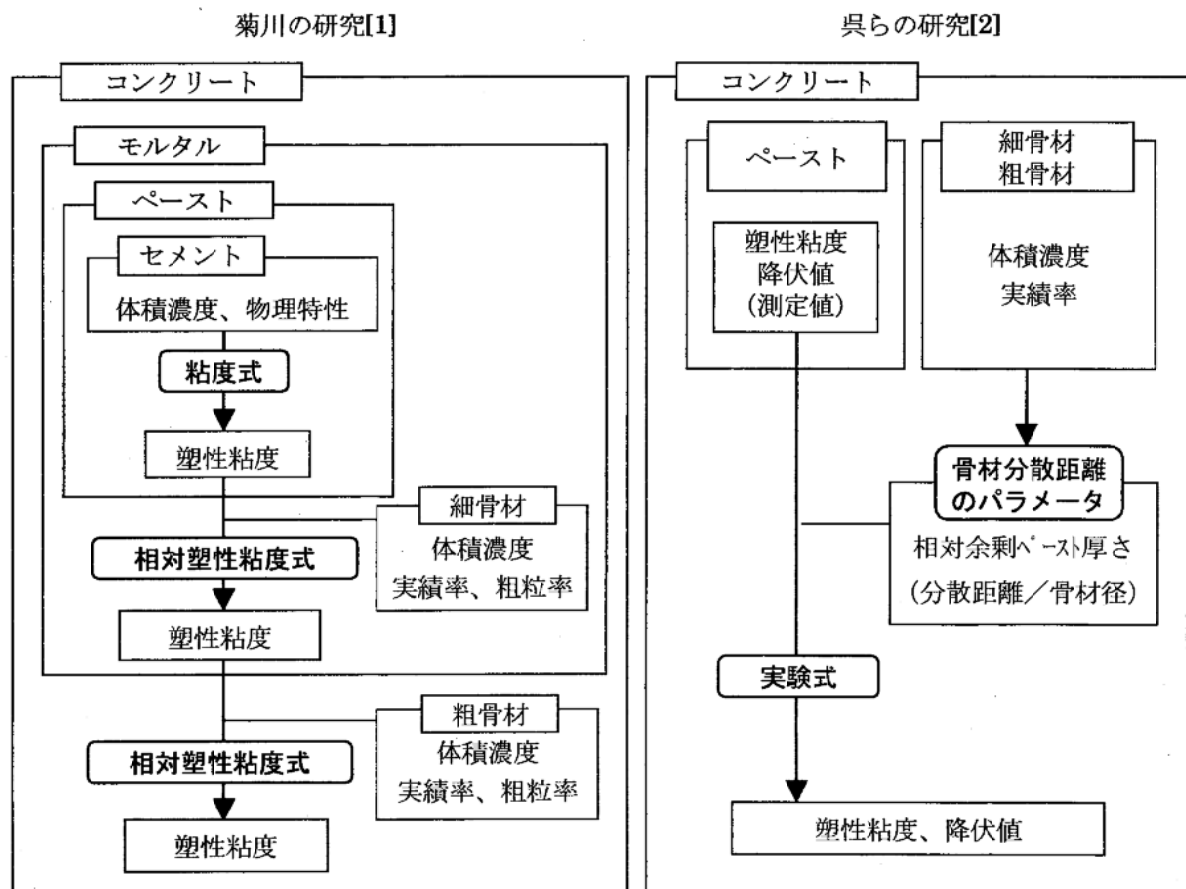


図 3.6-1 コンクリートのレオロジー定数推定方法

3.6.2 フレッシュコンクリートの流動モデルとペーストやモルタルの流動モデルの関係

ペースト、モルタル、コンクリートの流動や変形を表す力学モデルは、表 3.6-2 および表 3.6-3 に示すように単相連続体ならびに二相連続体および離散型の多相モデルに分類される。ここでは、これらの分類に沿って、ペーストとモルタルまたはコンクリートに適用されている各流動モデルの特徴や指摘されている問題点について述べる。

表 3.6-2 単相連続体の流動や変形を表す力学モデル

モデル	ペースト 軟 ←	モルタル	コンクリート → 硬	モデルの特徴
Herschel - bulkley Eyring ・・・	↔			各種流動曲線の表示式 各種パラメータ、実験定数及 びべき乗数で構成。
Bingham モデル	↔	↔		Bingham 定数 (降伏値, 塑 性粘度) をレオロジー定数と する非圧力依存モデル (任意応力状態拡張版)
Hohenmser・Prager 構成則 (Von Mises 降伏条件)		↔	↔	
せん断ひずみ依存型粘塑性モデル		↔	↔	Bingham 定数の増加係数 がせん断ひずみに比例
モール・クーロン Drucker・Prager 降伏条件		↔	↔	圧力に依存する降伏条 件を使用したモデル
複合モデル		↔	↔	Drucker・Prager と Hohenmser・Prager の 複合モデル
圧力依存性粘塑性モデル		↔	↔	塑性粘度が応力状態の 影響を受けるモデル
超過応力理論 粘塑性構成式	↔	↔	↔	各種降伏条件および関 連・非関連流動則の適用 が可能

↔ は適用可能と考えられるが、今回の調査では流動解析への適用例が確認できなかった範囲

表 3.6-3 二相連続体としての流動解析や離散型モデルに適用されている力学モデル

モデル	ペースト 軟 ←	モルタル	コンクリート → 硬	モデルの特徴
二 相 連続体 モデル	HI 理論	↔		粒子の体積濃度に加えて、凝集構造と凝集速度を導入し、固体粒子間摩擦による非ニュートン粘性を表示できる
	固液二相流	↔	↔	液体と固体が相互に作用する力を連成させる数値解析法
	粘塑性スパンション要素モデル		↔	骨材間に設定したモルタルスパンションの変形量から全骨材の移動量を計算
離散型 モデル	個別要素法	↔	↔	要素間にパネとダッシュポットからなる接触点モデルを設定

↔ は適用可能と考えられるが、今回の調査では流動解析への適用例が確認できなかった範囲

(1) 単相連続体

単相連続体のモデルは、コンクリート全体をひとつの均質な連続体として扱うので、マトリックスと固体粒子という概念は存在せず、ペーストやモルタルの流動性を要素として取り込んでいたモデルはない。従って、ひとつのモデルについて、ペースト、モルタルおよびコンクリートの関係をみることはできないが、単相モデルの構成則は、多相モデルにおけるマトリックス部分のモデルとしての適用も考えられる。ここでは、単相連続体をモデルとした流動解析結果をペーストのレオロジー特性と関係づけるうえでの課題抽出に際し、ペーストやコンクリートを単相連続体として取り扱っている各モデルの適用範囲、指摘されている問題点について述べる。

ペーストの流動モデルは、流動曲線を表示するために多くのレオロジー方程式が提案されているが、セメントペーストの流動性は、調整条件や測定条件によって複雑に変化し、その非ニュートン挙動をひとつのモデルで表現することは困難と考えられている。(3.3.2 参照)。

ペーストに適用されているレオロジーモデルのうち、グラウトの流動解析にはビンガムモデルの適用例がある[5]。ビンガムモデルは、比較的軟らかいモルタルやコンクリートにも適用されており、ペーストからコンクリートまで幅広く適用されている最もシンプルなレオロジーモデルといえる。しかし、球引き上げ試験で得られた降伏値と塑性粘度を用いて高流動コンクリートの流動シミュレーションを行なった研究によれば、降伏値と塑性粘度の条件によっては、解析値と実験値が一致しない場合があり、実際の流動を良好に再現できる条件は、塑性粘度／降伏値の比が1.0 (sec) 以上とされている[6]。また、近年、モルタルやコンクリートの降伏値および塑性粘度は、圧力やひずみによって変化することが確認されており、レオロジー定数一定のビンガムモデルをコンクリートに適用することには限界がある。最近の研究では、骨材同士の接触による局所的な内部応力増加やレオロジー定数の変化を反映した現実に近いコンクリートの流動現象を表現するために、ビンガムモデルを拡張した圧力依存型モデルやひずみ依存型モデルなど、より高度な構成則の開発と適用が図られている[7,8]。

様々な粘塑性流体に適用可能な構成則を導く手法としては、超過応力理論のフレッシュコンクリートへの適用が研究されている[9]。本理論は、圧力依存性を考慮した場合や、軟化性状あるいは硬化性状を示す粘塑性流体の構成式を構築することができ、その適用範囲もペーストからコンクリートまで幅広い。最近の研究では、せん断履歴の影響を反映させたペーストの構成式も提案されている[10]。

なお、単相連続体モデルに共通する特徴は、数値解析の計算容量が比較的小さく、マクロな流動を表現するのに適している反面、閉塞現象や材料分離を直接的に表現することは困難とされており、単相モデルで近似できる限界の明示が課題とされている[1]。

(2) 多相モデル

二相連続体のモデルでは、ペースト、モルタル及びコンクリートを表 3.6-1 に示すような固体粒子とマトリックスから構成されるサスペンションとして扱う。

ペーストを対象とした理論モデルには、その非ニュートン性が主にセメント粒子間摩擦に起因すると考え、DLVO 理論を基礎として、新たに展開された濃厚分散系の一般粘度式が提案されており、セメントの密度や比表面積および混和剤添加量を変化させた場合の粘度および経時変化の

予測例も報告されている[11]。(HI 理論 3.3.4 参照)

コンクリートの複雑な挙動を表現するための厳密な理論解析手法としては、水、セメント、骨材が相互に及ぼす作用を連成させる混相流モデルが考えられるが、非常に大きな計算容量を必要とするため数値シミュレーションの例は少なく、解析例としては、モルタルと粗骨材の二相モデルとしてテーバー管や分岐管における粗骨材の運動に関する報告がある[12]。より単純化した解析手法としては、粗骨材とマトリックスモルタルでコンクリートを構成する粘塑性サスペンション要素法が提案されている[13]。この手法は、球形粗骨材の中心を接点として、隣接する粗骨材間にサスペンション要素を立体トラスのように構築する。コンクリートの変形・流動はモルタルの変形量から計算され、骨材の分離やインターロックによる閉塞などの表現が可能である。(3.4.4 参照)。表 3.6-2 および表 3.6-3 に示すように、モルタルの構成則は各種提案されているものの、粘塑性サスペンション要素モデルのモルタル部分に適用されている構成則はビンガムモデルに限られているようである[1]。なお、今回の調査の範囲では、粘塑性サスペンション要素モデルをペーストと細骨材からなるモルタルに適用した例は見当たらなかった。

離散型モデルには、モルタル膜で覆われた粗骨材粒子や粗骨材とモルタルを別々粒子と見なす個別要素法がある[14]。この手法では、要素間にダッシュポットやバネを組み合わせた接触点モデルを設定する[15,16]。接触点モデルの各定数を直接実験で得ることは難しいため、これらの値は流動シミュレーションの結果が流動現象に一致するように決定されている。しかし、境界条件などが異なる場合には同じ値が必ずしも適用できないようであり[17]、理論的根拠に基づく接触点モデル定数の設定方法の確立が望まれる。

以上述べたように、コンクリートの流動シミュレーションに用いられている 2 相系力学モデルの変形成分はほとんどがモルタルであり、しかも均質体として扱われ、モルタル部分にペーストの流動特性を反映させたものはない。すなわち、セメントペーストの流動性については、セメントや混和剤の物理化学的性質からペースト粘度を予測できるモデルの提案もなされているが、セメントや混和材料の影響をペーストの流動特性を介してコンクリートの流動モデルに取り込んだ解析手法が構築されるには至っていない。また、流動シミュレーションの結果が実際のコンシステンシー試験で観察される流動現象と一致するようにモルタルのレオロジー特性を設定した場合、それらの値は、ウェットスクリーニングしたモルタルや別練りモルタルのレオロジー特性とは大きく異なるとの指摘があるものの、コンクリート中のモルタルやペーストのレオロジー特性については不明な点が多い。

3.6.3 コンクリートの流動性評価に基づく材料設計への課題

コンクリートの流動シミュレーションの結果をセメント、混和材および混和剤の品質設計までフィードバックさせるための課題は、コンクリートの力学モデルによって異なる。ここでは、単相連続体モデルと多相モデルに分けて課題を探った。

(1) 単相連続体

単相連続体の力学モデルを用いた流動解析では、望ましい流動を示すコンクリートについて、コンクリート全体を均質な連続体とした場合のレオロジー特性値が得られる。これらの値に影響を及ぼすセメントや混和材料の物理化学的特性を評価するためには、解析で得られたコンクリー

トのレオロジー特性値をペーストのレオロジー特性値と関係づける必要がある。コンクリートおよびペーストをビンガムモデルと見なした場合には、骨材量とその物理的性質のみを考慮した3.6.1の手法によってもコンクリートのレオロジー定数からペーストのレオロジー定数を推定することが可能と考えられる。その場合、表現可能な流動現象や配・調合条件など、適用範囲の明確化が必要である。一方、最近の研究で用いられている圧力依存型モデルやひずみ依存型モデルのレオロジー特性値は一定ではなく、また、セメントペーストも実際には非ニュートン性を示す。従って、両者の関係を結びつけるためには、レオロジー定数変化の機構解明とそれに立脚した新たな関係式の確立が必要である。

(2) 多相モデル

現在提案されている多相モデルは、いずれも均質なモルタルと粗骨材から構成されている。しかし、粘塑性サスペンション要素モデルでは、モルタル部分が粘性変形する要素として扱われ、降伏後の粘性を具体的な値を用いて表現できるが、個別要素法については、接触点モデルの定数もしくはモルタル要素の定数は、現在の測定方法によって得られるペーストやモルタルのレオロジー特性値と直接関係づけられない点が課題とされている。従って、ここでは、粘塑性サスペンション要素法のみを対象として、セメントや混和材料の特性と関係づけるための課題について考えた。

粘塑性サスペンション要素法では、分離や閉塞、局所的欠陥などの現象を精度よく表現するための課題として、粗骨材同士の相互作用が生じる相対距離、粗骨材の形状や粒度分布の設定方法などが挙げられている。また、流動解析において、実際の現象を再現するように定めたマトリックスモルタルのレオロジー定数については、同一配合のモルタルで実測されるレオロジー定数から乖離しているとの指摘があり、マトリックス相のレオロジー定数の決定方法は、流動解析技術とセメントの材料設計を結びつけるうえでの重要な課題と考えられる。

マトリックス相のレオロジー定数がモデルと実測で乖離する原因としては、練り混ぜや流動によるせん断履歴の違い、骨材の摩滅に伴う粉体の増加、骨材界面における不均一相（水膜）の影響、ビンガム近似の限界などが考えられる。また、骨材相互の影響が、逆解析で求められるマトリックス相のレオロジー特性に含まれているとも考えられる。

これらに加えて、骨材間に存在するマトリックス相が流動中に受ける作用が考慮されていないことも原因のひとつと考えられる。セメントの材料設計へのフィードバックを考えるうえでは、実際のセメントペーストは、液相と粉体から構成され、それ自体が複雑な流動性を示す。セメントの粒子径とはオーダーが異なる細骨材や粗骨材を混入したモルタルやコンクリートでは、さらに多相材料としての複雑な挙動が増すことに留意しておく必要がある。ほとんどの力学モデルでは、セメントや混和材料の特性が関係するモルタルマトリックス相は、均質なビンガムモデルとして扱われている。しかし、実際には固体と液体からなるサスペンションであり、粗骨材と細骨材の相互作用が生じれば、マトリックス相の見掛けのレオロジー定数も変化すると考えられる。また、骨材の多いコンクリートにおいては、骨材間の分散距離がセメント粒子のサイズより小さくなる場合もあり[18]、そのように骨材が接近した狭い空間に存在して流動するペーストの構成則は、ペーストを単独で測定するレオロジー試験の際とは異なるものと考えられる。

また、レオロジー定数の測定方法については、コンクリートをウェットスクリーニングして得られるモルタルと別途練混ぜたモルタルの流動性は必ずしも一致しない[19]、測定方法や条件によって得られる値は大きく異なり、場合によっては桁違いの差が生じるといった問題がある[20]。

従って、流動解析結果に基づいて、セメントや混和材料の設計を行ない、その妥当性をペーストやモルタルによる実験値で検証できるようにするためには、フレッシュコンクリートの様々な流動状況を正確に表現できるように流動モデルの改良や数値解析手法の向上が図られるとともに、流動しているコンクリート中のマトリックス相の挙動に着目した検討が必要であり、ペーストやモルタルが存在する空間や応力の作用を考慮した力学モデルの開発、レオロジー定数の測定・推定方法の確立が求められる。

セメントや混和材料の物理化学的性質に基づいてコンクリートの流動性を評価できるようになるまでには、上述した以外に非常に多くの課題が存在するものと考えられる。今後、流動解析技術が発展する過程において、コンクリートの流動現象を精度良く再現できる手法が確立されたならば、逆解析によって得られるコンクリートのレオロジー特性値やマトリックス相のレオロジー特性値を実測で得られるペーストやモルタルのレオロジー特性値と理論的に関係づけることができなくても、配・調合の範囲などを限定したうえで、両者の関係を回帰式などで精度よく表現することができれば、セメントや混和材の材料設計へフィードバックするための一つの方策となり得るのではないかと考えられる。

参考文献

- 1) 土木学会 コンクリート技術シリーズ 54、フレッシュコンクリートのコンシステンシー評価に関する技術の現状と課題 (II)、pp. 69-97 (1990)
- 2) 菊川浩治：モルタルおよびコンクリートの粘度式に関する研究、土木学会論文集、第 414 号/V-12、pp. 109-118 (1990)
- 3) 呉相均、野口貴文、友澤史紀：余剰ペースト膜厚を用いた高流動コンクリートのレオロジー定数の予測、材料、Vol.48、No.10、pp.1193-1198、Oct 1999
- 4) 菊川浩治：フレッシュペースト、モルタルおよびコンクリートの降伏値推定方法に関する研究、日本コンクリート境界フレッシュコンクリートの挙動とその施工への応用に関するシンポジウム論文集、pp.1-6 (1989)
- 5) A. Yahia et al. : Simulating the Grout flow in Post-Tensioned Concrete Structure Ducts to Predict the Filling Performance, The 1st fib Congress 2002, pp.249-256 (2002)
- 6) 小門武、細田尚、宮川豊章：数値流体解析による高流動コンクリートのレオロジー定数評価方法に関する研究、土木学会論文集 No.648/V-47、pp.109-125 (2000)
- 7) 三島直生、黒川善幸：フレッシュコンクリートのレオロジーモデルの構築とその定量化に関する研究、セメント・コンクリート、No.664、pp.52-59 (2002)
- 8) 李建哲ほか：細骨材の混入がフレッシュモルタルのせん断ひずみひずみ依存性に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1、pp.849-854 (2002)

- 9) 山田義智、大城武：フレッシュコンクリートの粘塑性構成式とその流動特性に関する解析的検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1、pp.855-860 (2002)
- 10) 桃原睦、山田義智、富山潤：粘塑性流体の流動構成式に関する研究、日本建築学会九州支部研究報告、第42号、pp.65-68 (2003)
- 11) 服部健一、室博、和泉嘉一：新しい粘性理論によるセメントペーストの粘度のシミュレーション、セメント・コンクリート論文集、No.50、pp.192-197 (1996)
- 12) A.Nanayakkara, K.Ozawa and K.Maekawa : Deformational Compatibility of Aggregate Phase for Tapering Flow of Dense Liquid-Solid Material, Proc. of JSCE No.420/V-13, pp.279-290 (1990)
- 13) 森博嗣、谷川恭雄：フレッシュコンクリートの流動解析技術の現状、コンクリート工学、Vol. 32、No. 12、1994 pp30-40 (2002)
- 14) 鍋田ほか：個別要素法を用いたフレッシュコンクリートの流動シミュレーション、コンクリート工学年次論文集、Vol.16、No.1、pp.479-484 (1994)
- 15) 白石誠史ほか：フレッシュコンクリートの流動解析におけるパラメータ設定に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.23、No.2、pp.259-264 (2001)
- 16) M.A.Noor and T.Uomoto : Three - Dimensional Discrete Element Simulation lifting Sphere Viscometer Test for Fresh Concrete, コンクリート工学年次論文集、Vol.21、No.2、pp.565-570 (2001)
- 17) 東京大学技術 生研リーフレット：3次元個別要素法による自己充填コンクリートのスランプフロー解析、No.303 (2000)
- 18) 松下博通、近田孝夫、前田悦孝：コンクリートの配合設計への余剰ペースト理論の適用に関する基礎的研究、土木学会論文集、No.578/V-37、57-70 (1997)
- 19) 五味信治ほか：高流動コンクリートからウェットスクリーニングしたモルタルに関する実験的検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.25、No.1、pp.965-970 (2003)
- 20) 土木学会 コンクリート技術シリーズ 54、フレッシュコンクリートのコンシステンシー評価に関する技術の現状と課題 (II)、pp. 82 -83 (1990)

[担当：前田悦孝]

第4章 分散剤の分散機構と

セメント・コンクリートの流動性

第4章 分散剤の分散機構とセメント・コンクリートの流動性

4.1 分散剤の使用量が流動性および吸着量に及ぼす影響

一般的に高性能 AE 減水剤は、それぞれの標準使用量範囲が定められている。使用量と流動性の概念図を、図 4.1-1 に示す。また、それぞれの使用量領域に於ける、高性能 AE 減水剤に配合されている分散剤ポリマーの吸着概念図を図 4.1-2 に示す。

A の領域では、初めセメント粒子表面への分散剤ポリマーの吸着が少なく、粒子を分散させるに至っていないが、その後セメント粒子への吸着量が増大するに従い、立体的効果により分散性が現れ流動性は向上する。B の領域では、セメント粒子表面へ更に吸着し、飽和状態となり流動性は大きく向上する。C の領域では、セメント粒子表面に対する吸着が飽和状態となり吸着される面がなくなり、液相中に未吸着ポリマーが多量に存在している状態となる。

従って、高性能 AE 減水剤には、減水性・流動性を高めるための分散剤やスランプ保持性・流動保持性を高めるための分散保持剤が配合されている。特にポリカルボン酸系の分散剤やスランプ保持剤は、その特有の化学構造や類似の化学構造でも主鎖と側鎖のバランスによりセメント粒子への吸着形態や吸着量が大きく異なることが、明らかにされている[1]。例えば、セメント粒子に対する分散性の大きな分散剤を得るためには、分散剤ポリマー中の主鎖（幹）の分子量が小さく、グラフト鎖（側鎖）が長く、間隔が広くグラフト鎖が伸びやすい環境を与えると、セメント粒子への吸着量が増大し極めて分散性が大きくなる[1]。

また、これらのポリカルボン酸系分散剤の分散作用としては、電気的反発力（DLVO 理論など）と立体的効果（エントロピー効果、浸透圧効果）によるものと推定されており[2]、特に立体的効果の作用力として立体障害作用を吉岡・坂井らが計算し、ポリカルボン酸系分散剤の分散作用はこの立体障害作用によるところが大きいと論じている[3]。更に、DLVO 理論、エントロピー効果や浸透圧効果においても説明の付かない作用が存在し、デプレッション効果やトライポロジー作用効果、表面張力低減効果も作用していることが推定され始めた[4,5]。しかし、どのようにそれぞれの作用効果が働いているかは依然不明である。

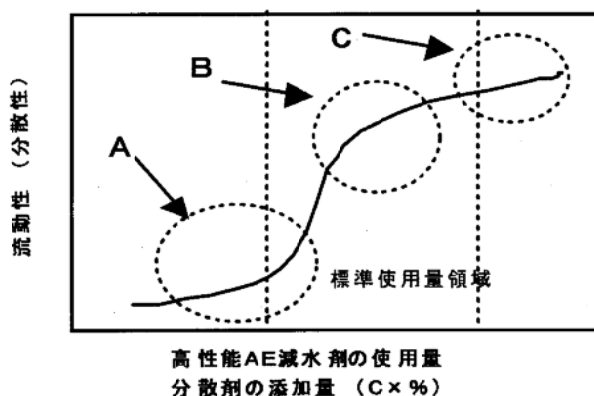


図 4.1-1 高性能 AE 減水剤の使用量と流動性の概念図

また、吸着量と流動性の関係を推定すると図 4.1-3 のようになる。

セメント粒子に吸着した分散剤の吸着層が、水和反応に起因する水和物により埋没するため消失する[6] とⅠ領域の添加量では余剰ポリマーが少ないため、分散剤が補充されず流動性の経時的低下が生じる。しかし、この領域では、吸着量と分散性に相関関係があり、流動性はある程度推定できることが報告されている[7]。Ⅱの領域は余剰ポリマーが多い状態である。この場合、吸着量は既に飽和量に達しており、添加量の増加に伴い余剰ポリマー量が増大する。また、液層中に残存ポリマー量が多い場合、流動性は更に向上すると言われており[8]、このように過剰添加された場合、微粉末ペーストの分離現象が生じていると推定される。

高流動コンクリートでは、図 4.1-3 中Ⅱの横線部分のように余剰ポリマーが存在し、且つ材料分離が生じないゾーンで使用されることが多い。その理由は、高流動コンクリートが練混ぜ後の流動性を維持し続けるため、水和反応が進行しセメント水和物の比表面積が増大しても、分散剤が新たに吸着できる余剰分散剤の存在が必要となる。従って、増粘材や高粉体量により材料分離抵抗性を発現させる高流動コンクリートの場合、余剰分散剤ポリマーが存在し、且つコンクリートの材料分離抵抗性を損なわない範囲の分散剤添加量を調べる必要がある。

また、Ⅱの領域の横線ゾーンを広くすることができる剤の開発が行なわれている。そのため、練り混ぜ後に吸着性が弱いポリマーを添加することにより、余剰ポリマーを意図的に作り出す方法が採られている。それらの手法としては、架橋ポリマーや徐放性高分子の利用である。最近では分散剤の分子構造中の側鎖が分子内で配位[9,10]して練混ぜ後直ちに分散性を発揮しない分子内配向ポリマーも提案されている[11]。

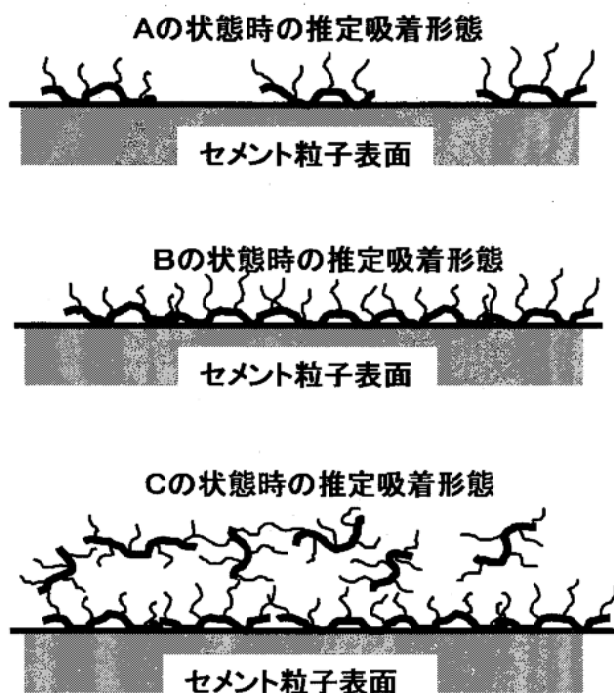


図 4.1-2 分散剤の吸着概念図

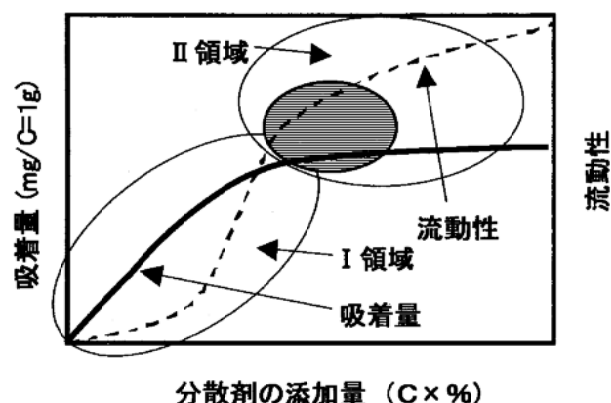


図 4.1-3 分散剤の吸着量と流動性の概念図

参考文献

- 1) Ohta, A. et al : Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate - Based Superplasticizers、Fifth CANMET/ACI Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. pp.359-378 (1997)
- 2) 田中義夫・太田 晃：高性能 AE 減水剤の化学構造と作用機構、エヌエムビー研究所報、No.9、pp.5-11 (1992.7)
- 3) 吉岡一弘・坂井悦郎・大門正樹・北原文雄：セメント粒子の分散に及ぼす高性能 AE 減水剤の立体障害効果の役割、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16, No.1、pp.335-340 (1994.7)
- 4) 内川 浩：高性能・環境共存型コンクリート用の先進結合材料、JCI.30th Anniversary Commemorative Events, pp.1-31 (1995.5)
- 5) 太田 晃：超高強度コンクリート用高性能 AE 減水剤の現状、コンクリート工学、Vol.34、No.5、pp.23-32 (1996.5)
- 6) 児玉和巳：高強度化のための材料－混和剤－特集コンクリートの高性能・高機能化、Vol.32、No.7、pp.23-27 (1994.7)
- 7) 太田 晃・魚本健人：各種結合材粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.2、pp.85-90、(1998.7)
- 8) 根岸 久美、檜垣 徹、後藤 孝治：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が流動性および水和に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No.51、pp.246-251、(1997)
- 9) P. Anton、P. Koberle、A. Laschewsky、Macromol. Chem., 194、1 (1993)、
- 10) 例えば 網島 良祐「高分子ミセル入門」p.6、(1997.1)
- 11) 松尾 茂美、矢口 稔、杉山 知巳、永峯 秀則：「ポリカルボン酸系新規高性能 AE 減水剤のスランプ保持特性」、セメントコンクリート論文集、No.52、pp.242-247 (1998)

[担当：太田 晃]

4.2 分散作用機構

4.2.1 ポテンシャルエネルギー曲線と粒子分散性

現在、自然界では4つの力の存在が確認されている[1]。そのうち2つは、中性子、陽子、電子、その他の素粒子間に働く強い相互作用と弱い相互作用である。これらの作用範囲は、非常に小さく 10^{-5} nm 以下の世界であり、核物理学、高エネルギー物理学の領域で研究されている。更なる2つは、原子間、分子間、粒子間に働く、電磁的相互作用と重力相互作用である。この二つの相互作用により、粒子間に働く代表的な力の静電力、van der Waals 力および溶媒和力等が説明される。そして、粒子間に作用している力を粒子間ポテンシャルエネルギーとして下記のように説明される。

コロイド粒子の分散安定性は粒子間ポテンシャルエネルギー (V) と粒子間距離の関係 (ポテンシャルエネルギー曲線) から推定できる[2,3,4,5,6]。図 4.2-1 にポテンシャルエネルギー曲線の例を示す[5]。図 4.2-1(a) の場合、ブラウン熱運動による衝突で粒子は第1次極小に落ち込み、粒子同士は強く凝集する。しかし、この曲線に極大値 ($V_{\max}$) が存在し、これが $15 kT$ 以上であると粒子同士が接近することに対して障害となる。(図 4.2-1(b)) この場合、凝集速度が遅くなり、見かけ上、粒子は分散状態を保つ。一方、 $V_{\min}$ が深い場合、この粒子間距離で粒子は弱く凝集する (図 4.2-1(c))。

計算して得られたエネルギー曲線と実際に測定される粒子の凝集速度は、この極大値 $V_{\max}$ を用いて関係づけることができる。従って、2つの粒子間にエネルギー障壁がない場合は、粒子は急速に凝集する。凝集速度定数 k_0

は、式 4.2-1 で示される。一方、図 4.2-1(b) のようにエネルギー障壁がある場合、凝集速度は緩やかになる。これを緩慢凝集とよび、凝集速度は k' で表される。粒子の衝突回数の $1/W$ だけ凝集を引き起こすと考え、このときの W を安定度比とよび、図 4.2-1(b) の $V_{\max}$ と式 4.2-2 で示される。

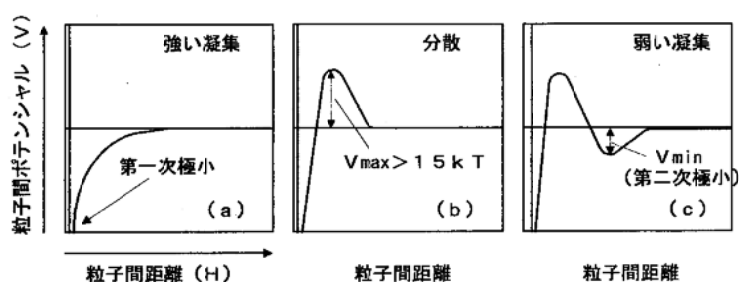


図 4.2-1 粒子間ポテンシャルエネルギー曲線と粒子分散性の概念図

$$k_0 = \frac{4kT}{3\eta}$$

[式 4.2-1]

$$W = \frac{k_0}{k'} \approx \frac{1}{2\kappa a} \exp\left(\frac{V_{\max}}{kT}\right)$$

[式 4.2-2]

なお、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η は：溶媒の粘性係数、 a は粒子半径である。

高性能減水剤で覆われた粒子間ポテンシャルエネルギー (V_{tol}) は式 4.2-3 で示される。

$$V_{tot} = V_{vdw} + V_{elect} + V_{steric} + V_{dip} \quad [\text{式 4.2-3}]$$

通常、同じ粒径、同じ表面特性を有する 2 粒子間について、 V_{vdw} は引力、一方、 V_{elect} 、 V_{steric} は反発力として働く。 V_{steric} は Evance と Napper ら[7,8]によって提案された吸着高分子の立体的効果に基づくものである。

立体的効果が存在しない場合の粒子の分散は DLVO 理論で示される (式 4.2-4)。

$$V_{dlvo} = V_{vdw} + V_{elect} \quad [\text{式 4.2-4}]$$

4.2.2 高性能減水剤による粒子間ポテンシャルエネルギー

(1) ファンデルワールスポテンシャルエネルギー

van der Waals 力は、もともと分子 (または原子) 間に作用する力であるが、粒子と粒子などのマクロな物体が極至近距離まで接近したときにも生じる電磁氣的な力である。

その特徴として、(1)長距離力であるが、状況により(10 nm 以上の)遠距離から(約 0.2 nm の)原子間距離まで作用する。(2)斥力にも引力にもなりうる力で、一般に 2 個の分子あるいは大粒子間の分散力は単純なべき法則に従わない。(3)分子を互いに引き寄せるばかりでなく、分子を相互に配列させたり、配向させたりする傾向がある。(4)2 個の物体間の分散力相互作用は、近くにある他の物体の影響を受ける[1]。

式 4.2-5~7 にファンデルワールス粒子間ポテンシャルエネルギー(V_{vdw})の計算式を示す。同じ粒径でかつ、粒子表面特性が同じ場合、及び、表面特性は同一で粒子径が異なる場合を示す。同種同粒子径の場合

$$V_{vdw} = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{B^2 - 4} + \frac{2}{B^2} + \ln \left(\frac{B^2 - 4}{B^2} \right) \right\} \quad [\text{式 4.2-5}]$$

$$B = (H/a) + 2 \quad [\text{式 4.2-6}]$$

同種異粒子径の場合

$$V_{vdw} = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \left(\frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right) \right\} \quad [\text{式 4.2-7}]$$

ここで、 A はハマーカー定数 (J)、 H は二粒子間の表面距離 (m)、 R は各粒子の中心間距離、 a は粒子半径 (m)。

服部ら[4]は、水和した普通ポルトランドセメントのハマーカー定数 A を 1.7×10^{-21} (J) とした。この値はベータナフタレンスルホン酸系分散剤 (BNS) を用いたコンクリートスランプ値とゼータ電位から算出される粒子の衝突に伴う粒子数の減少の関係から導かれている。

概要を以下に示す。粒子数が半分となる時間 ($t_{1/2}$) を、コンクリートのスランプが半分となる時間に相当すると仮定して、DLVO 理論に基づく粒子間ポテンシャルエネルギーの最大値を時間 ($t_{1/2}$) の関数で示した (式 4.2-8)。

$$t_{1/2} = \frac{1}{2D\kappa a n_0} \exp(V_{\max}/kT) \quad [\text{式 4.2-8}]$$

D: 実験定数、 κ : デバイヒッケルパラメーター (—)、 a : 粒子半径 (m)、
 n_0 : 水和前の単位体積あたりの粒子数 (m^{-3})、 k : ボルツマン定数 (J/K)、
 T : 絶対温度 (K)

セメント粒子のハマーカー定数 A は、式 4.2-8 を使って算出した $V_{\max}$ から DLVO 理論を用いて算出した。この算出には表面電位 -15 mV 、粒子直径は $1 \mu\text{m}$ を用いている。

また、坂井ら[9]は alite、C-S-H の電磁吸収スペクトルを測定し、Lifshitz 理論からハマーカー定数を求めた。Alite- H_2O -alite のハマーカー定数は $4.55 \times 10^{-20} \text{ (J)}$ であり、一般的な、酸化物-水系のハマーカー定数[2] ($1.71 \sim 4.17 \times 10^{-20} \text{ (J)}$) とほぼ同等であった。一方、C-S-H- H_2O -C-S-H のハマーカー定数は $6.12 \times 10^{-21} \text{ (J)}$ で、服部らと近い値を示した。吉岡らは、接水後のセメント粒子表面には水和物 C-S-H 層が形成されていることから、その後のエネルギー計算に於いて、服部が得たハマーカー定数を用いて計算している[5]。

図 4.2-2 に等しい径の 2 球形粒子間に於ける van der Waals 反発エネルギーに及ぼす粒子表面間距離の影響を示す。図より、van der Waals 力は粒子間距離により大きく変化することが分かる。

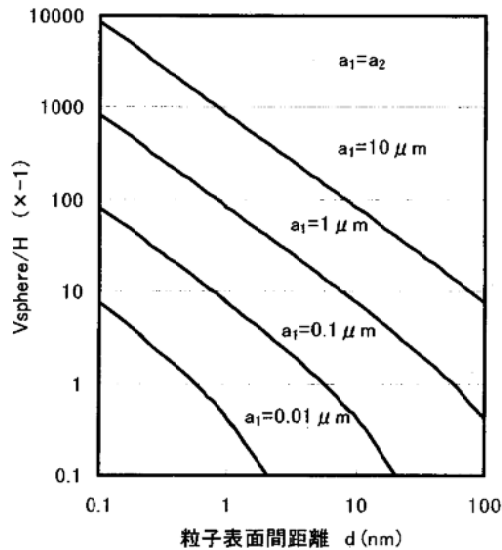


図 4.2-2 等径 2 球形粒子間の van der Waals 反発エネルギーに及ぼす粒子表面間距離の影響

一般に粒子表面は凹凸があり、この表面の凹凸は粒子表面間の距離を変えることになる。言い換えると、表面の粗さが Van der Waals 力を変化させる。ランダムな表面粗さを持つ 2 つの球形粒子同士の Van der Waals ポテンシャルエネルギーは以下の式で表される[10]。

$$V_{\text{rough}} = -\frac{d}{d + 0.5(B_1 + B_2)} V_{\text{sphere}} \quad [\text{式 4.2-9}]$$

ここに、 B_1 、 B_2 は表面粗さの大きさであり、式 4.2-9 より表面の粗さが大きくなるとポテンシャル

ルエネルギーが大きく後退することが分かる。例えば、 $0.1\mu\text{m}$ の範囲でランダムな粗面を有する粒子径 $10\mu\text{m}$ の粒子間の van der Waals ポテンシャルエネルギーは、粒子同士の距離 d を 0.4nm とすると、

$$\{d+0.5(B_1+B_2)\}/d=251$$

[式 4.2-10]

となり、van der Waals ポテンシャルエネルギーは 250 倍も小さくなる。

図 4.2-3 に、粒子半径が $5\mu\text{m}$ のときに、ランダムな凹凸が $0.1\mu\text{m}$ のサイズで存在した粗面を有する粒子と、スムーズな表面を有する粒子の粒子間の全ポテンシャルエネルギー曲線を示す。なお、イオン強度は 0.2mol/l 、粒子表面の表面電位は -15mV とした。図より、スムーズな表面を有する粒子は van der Waals 引力の作用が卓越しているのに対し、ランダムな粗面を有する粒子の方は静電反発力が卓越し、粒子が分散することになる。したがって、粒子表面の凹凸は粒子間の全ポテンシャルエネルギーに影響を与え、粒子の凝集・分散に影響を与えるものと考えられる。なお、シリカフュームなどの微粒子がセメント粒子表面に付着した場合にも同様な効果が生じ、Hamaker 定数が低減することが想定される。実際、米澤ら[11]はレーザ回折式粒度分布測定装置の測定結果、走査型電子顕微鏡およびレーザ顕微鏡による観察結果から、高強度コンクリート中のシリカヒューム粒子がセメント粒子表面をコーティングするように存在していることを報告している。したがって、シリカフュームなどの微粉末がセメントペーストの流動性を改善する一因として、このようなセメント粒子表面の物理的な性状による van der Waals 相互作用の変化を挙げることができる。

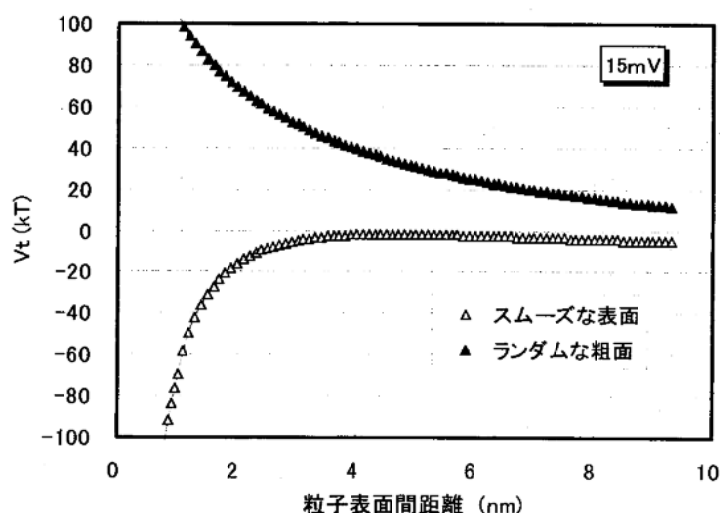


図 4.2-3 球形粒子間の全ポテンシャルエネルギー曲線に及ぼす表面性状の影響

(2) 静電効果ポテンシャルエネルギー

電解質溶液の中に分散しているコロイド粒子を考えると、粒子の表面電荷と反対符号の電荷をもつイオン（対イオン）と同符号の電荷を持つイオン（副イオン）が存在する。粒子表面は、表面に存在する解離基によって帯電したり、或いは溶液からのイオン吸着により帯電している。このように粒子表面の表面電荷と対イオンが電気二重層を形成しているが、二重層内でイオンの熱運動のため対イオン側がぼやけている。このため、拡散電気二重層と呼ばれている[6]。この電位と表面電荷の関係を記述したのが、Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)理論である[6]。

同じ表面電位を有する2粒子間の静電効果によるポテンシャルエネルギーは式 4.2-11~13 で表わされる。

同種同径粒子の場合、

$$V_{elect} = 2\pi\epsilon\epsilon_0 a \phi_0^2 \ln\{1 + \exp(-\kappa H)\} \quad [\text{式 4.2-11}]$$

同種異径粒子の場合

$$V_{elect} = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 a_1 a_2 (\phi_{01}^2 + \phi_{02}^2)}{4(a_1 + a_2)} \left[\frac{2\phi_{01}\phi_{02}}{(\phi_{01}^2 + \phi_{02}^2)} \ln\left\{ \frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right\} + \ln\{1 - \exp(-2\kappa H)\} \right]$$

[式 4.2-12]

$$\kappa = \sqrt{\frac{2\pi C_i Z^2 e^2}{\pi\epsilon\epsilon_0 kT}}$$

[式 4.2-13]

ここで、 ϵ は媒質の誘電定数、 ϵ_0 は真空中の誘電定数 ($\epsilon\epsilon_0 = 4\pi \times 6.95 \times 10^{-10} \text{ Fm}^{-1}$)、 ϕ_0 は粒子の表面電位 (V)、 κ はデバイヒュッケルパラメータ (—)、 C_i はイオン濃度 (mol/l)、 Z は電荷 (—)、 e は電気素量 ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)、 k はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) そして T は絶対温度 (K) である。括弧内は単位及び定数を示す。イオン濃度は服部[4]のデータである[5]。

(3) 立体的効果ポテンシャルエネルギー

粒子の表面電位がゼロで、この表面が高分子で覆われた粒子がお互いに近づくと、高分子吸着層の重なりから粒子間に反発力が作用する。この作用は、混合効果 (mixing effect) と容積制限効果 (volume restriction effect) の和で示される[5]。前者は高分子吸着層の重なりで高分子セグメント間の相互作用が減少することから生じる効果で、用いる溶媒の性質で効果の大きさが著しく変化する。後者は吸着層の圧縮による吸着高分子の配座エントロピーが減少して反発力が発生する。一般的に、後者の粒子間相互作用は粒子が極めて近接した場合しか働かない。

式 4.2-14~16 は粒子表面に吸着した高分子層による立体的効果粒子間ポテンシャルエネルギー (V_{steric}) を示している。これは Evance らによって提案された[7,8]。

$$V_{steric} = \left[(2\pi)^{5/2} \left\langle r^2 \right\rangle^{3/2} v^2 (\alpha^2 - 1) a S k T \right] \quad [\text{式 4.2-14}]$$

$$\langle r^2 \rangle = \langle r_0^2 \rangle \times \alpha^2 \quad [\text{式 4.2-15}]$$

$$S = S_{\text{loop}} + S_{\text{tail}} \quad [\text{式 4.2-16}]$$

$$S_{\text{loop}} = \exp \left\{ -2.00055 - 5.11621 \times \ln \delta_0 - 5.17073 \times (\ln \delta_0)^2 - 3.70087 \times (\ln \delta_0)^3 - 3.52966 \times (\ln \delta_0)^4 - 4.4757 \times (\ln \delta_0)^5 \right\}$$

$$S_{\text{tail}} = \exp \left\{ -0.394845 - 2.43473 \times \ln \delta_0 - 1.38274 \times (\ln \delta_0)^2 - 0.40259 \times (\ln \delta_0)^3 - 0.950023 \times (\ln \delta_0)^4 - 1.03117 \times (\ln \delta_0)^5 \right\}$$

$$\text{但し、} \delta_0 = H / \langle r^2 \rangle^{1/2}$$

ここで、 $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ は自由溶液における鎖の根二乗平均末端間距離 (m)、 ν は単位面積当たりの吸着高分子鎖数 (m^{-2}) である。 α は鎖の膨張係数 (—)、 S は最近接粒子間距離によるセグメント密度の関数 (—) である。式 4.2-16 の S 値は高分子鎖のループによる S_{Loop} とテイルによる S_{tail} の和で示される。あわせて式 4.2-16 に、これの近似式を示した。

また、坂井ら[9]は Napper らの理論を基として粒子間ポテンシャルエネルギーを式 4.2-17 に示した。使用するパラメーターを以下に示した。

同種同径粒子

$$V_{\text{steric}} = 2\pi N_A \omega^2 \left(\nu_2^2 / \bar{V} \right) \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) a S k T + 2\pi L \nu a k T \left(\frac{2}{3} - \delta/2 - \delta^3/6 + \delta \ln \delta \right)$$

$$S = 2(1 - d_0/2L)^2 \quad (L \leq d_0 < 2L)$$

$$S = 3 \ln(L/d_0) + 2(d_0/L) - 15 \quad (0 \leq d_0 < L)$$

$$\delta = d_0/L$$

[式 4.2-17]

ここで、 N_A はアボガドロ数 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)、 ω は単位面積あたりのポリマー質量、 ν_2 はポリマーの単位体積 (m^3/kg)、 V_1 は溶媒分子の体積 (m^3/mol)、 χ_1 は相互作用パラメーター ($[(1/2) - \chi_1] = \phi_1 [1 - (\theta/T)] = (-0.007)[1 - (390/T)]$ (—)、ここで、 ϕ_1 は古典的パラメーター、 θ は θ 温度) である。 a は粒子半径 (m)、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度 (K)、 L は溶媒中の高分子吸着膜厚、 ν は単位表面積の全セグメント数、 d_0 は二粒子表面間距離である。

(4) デプレッション効果粒子間ポテンシャルエネルギー

粒子表面に吸着しないで溶液中に溶存している高分子が、粒子の分散・凝集に関与する現象が注目されている。粒子が互いに接近すると、有限の広がりをもつ溶存高分子が粒子の間隙から排除され、高分子の枯渇した領域が存在するため、高分子の負吸着による効果であり、今から 20 年以上前に日本の物理学者、朝倉、大沢により初めて見いだされた効果であり[6]、その後、Napper らにより説明された。

このデプレッション効果を坂井ら[9]によって、粒子間ポテンシャルエネルギー曲線式 式 4.2-18 に示された。

$$\delta(\Delta G) = (kT\delta V/V_1)[v_1 \ln v_1 + (v_2/\chi) \ln v_2 + \chi v_1 v_2] \\ + (kT\delta V/V_1) \left\{ \ln v_1 + v_2 - Q(1 + \ln v_2) + (Q + Q \ln v_2 - v_2)/\chi \right. \\ \left. + \chi(Qv_1^2 - Qv_2^2 + v_2^2) + v_1 v_2 (Qv_1 + Qv_2 - v_2) \frac{d\chi}{dv_2} \right\}$$

[式 4.2-18]

ここで、 δ_v は吸着膜厚体積、 v_1 は溶媒の体積分率、 v_2 はポリマーの体積分率を、 Q はポリマーのバルク体積分率を表す。

4.2.3 粒子間ポテンシャルエネルギーの計算例

(1) 静電反発効果を主要因とする高性能減水剤の場合

立体障害効果が存在しない場合、式 4.2-19 に示すように、粒子間ポテンシャルエネルギー(V_{dlvo})はファンデルワールスポテンシャルエネルギー(V_{vdw})と静電反発ポテンシャルエネルギー(V_{elect})の和で計算される。

$$V_{dlvo} = V_{vdw} + V_{elect} \quad \text{[式 4.2-19]}$$

この場合、セメント粒子を長時間安定に分散させるには、4.2.1 ですでに述べられているように、 V_{dlvo} 曲線に $V_{max} = 15 \text{ kT}$ 以上のエネルギー障害が必要である。そして、粒子間ポテンシャルエネルギー(V_{dlvo})は、粒径を用いて計算される。市販のセメント粒子の粒径は、一般的に 1 から $100 \mu\text{m}$ の範囲の幅広い粒度分布を有している。粒子の質量及び粒子数を基にして、平均粒径を算出すると、それぞれ $10 \mu\text{m}$ と $1 \mu\text{m}$ である。後者はセメントペーストの流動性に大きく影響すると考えられた。

セメントペースト中には OH^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} イオン等が含まれる。服部の報告[4]を参考にして、誘導期の溶液中のイオン濃度を合計し 0.35 mol/l とした。電荷は 1 を用いた。図 4.2-4(a)、(b)は先の式を用いて計算した -10 、 -20 、 -30 mV の表面電位を示す粒子直径が $1 \mu\text{m}$ (a)、 $10 \mu\text{m}$ (b)の同種同粒径 V_{dlvo} 曲線である。この曲線は名和らの報告[12]と一致した。この曲線から、表面電位が -20 または -30 mV であれば、粒子間距離が約 0.5 nm でポテンシャルエネルギー障壁は 15 kT 以上となる。この場合、粒子は急速凝集しない。

一方、表面電位が -10 mV の V_{dlvo} 曲線は最大値 (V_{max}) を示さない。この場合、粒子は急速に凝集する。また、後者の表面電位の場合、静電効果による粒子反発力はファンデルワールス力に比べて著しく小さく、粒子の分散に及ぼす静電効果ポテンシャルエネルギー (V_{elect}) の効果は無視することが可能と考えられている[5]。

粒子直径が $1 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ のものを比較すると、 $10 \mu\text{m}$ が極大値は大きく、 $1 \mu\text{m}$ の 10 倍となった。名和は、静電効果によってセメント粒子が分散する場合、これらポテンシャルエネルギー曲線から、粒子径が大きいほど粒子は凝集しないと報告した。しかしながら、高いエネルギー障壁と同時に深い第二極小も存在するため、この極小を示す粒子間距離では、粒子が凝集している可能性があることも示唆されている[5]。これらはさらに検討する必要がある。

ゼータ電位の測定結果を表 4.2-1 に示す。ナフタレン系高性能減水剤(BNS)は-23、-28mVを示したが、ポリカルボン酸系(PC)は-0.3~-5.0mVとゼータ電位の絶対値はBNSと比べて小さな値を示した。

表 4.2-1 ゼータ電位測定結果[5]

高性能減水剤	主要成分	ゼータ電位 (mV)
A 社製	ポリカルボン酸系 (PC)	1 -5.0
		2 -0.3
		3 -1.0
B 社製	ポリカルボン酸系 (PC)	1 -4.0
		2 -4.0
C 社製	ポリカルボン酸系 (PC)	-2.0
D 社製	アミノスルホン酸系	1 -2.0
		2 -2.0
E 社製	ナフタレン系 (BNS)	-23.0
F 社製	ナフタレン系 (BNS)	-28.0

太田ら[13]、Gartner ら[14]、は同様なゼータ電位測定結果を報告している。ポリカルボン酸系高性能減水剤を使用した場合、 V_{dlvo} 曲線は粒子反発のポテンシャル障壁を示さない。従って、この系では、主にセメント粒子を分散させているのは静電反発力ではなく、立体的効果と考えられる。

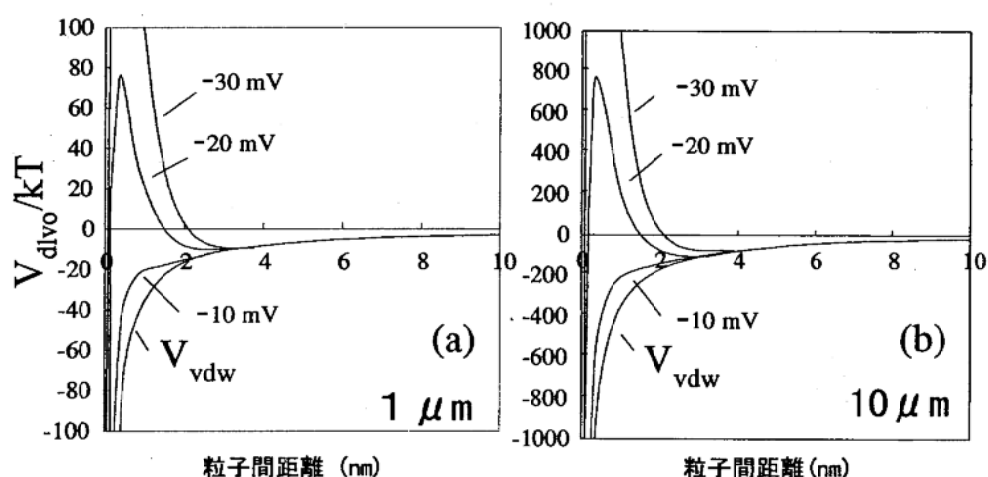


図 4.2-4 静電反発効果による粒子間ポテンシャルエネルギー曲線

(2) 立体的効果を主要因とする高性能減水剤の場合

ポリカルボン酸系高性能減水剤は図 4.2-5 に示すように、グラフト鎖(側鎖)とカルボキシル基を有する主鎖からなる。立体的効果は式 4.2-14~16 に従って計算した。粒子間力を考察するのに主鎖の存在を無視し、側鎖のみが吸着していると仮定した[5]。

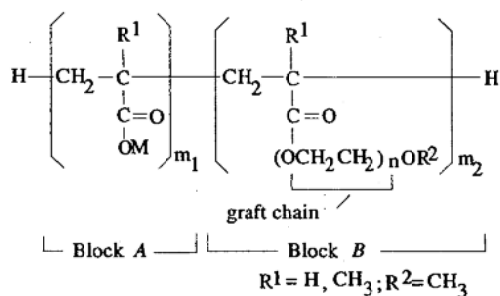


図 4.2-5 ポリカルボン酸系高性能減水剤の分子構造

図 4.2-6 のように高分子はセメント粒子表面に吸着し、溶液中にポリエチレンオキサイド鎖 $((\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n)$ を延ばしていると仮定し、この吸着モデルの概念を図 4.2-7 に示した。ポリエチレンオキサイド鎖の水溶液中の膨張係数は Napper[15] が示した 1.3 を用いた。鎖の末端間根二乗平均距離は式 4.2-20 で得ることができる。

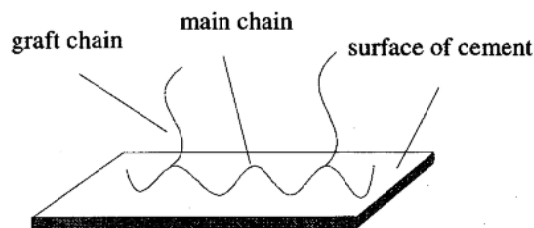


図 4.2-6 ポリカルボン酸系

$$\langle r_0^2 \rangle^{1/2} = 0.06 M_w^{1/2} = 0.06 \times (44 \times n)^{1/2} \quad (\text{nm}) \quad [\text{式 4.2-20}]$$

ここで M_w はひとつのグラフト鎖の分子量を、 n はひとつのグラフト鎖中のエチレンオキサイドの数を示している。以後 $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ を有効鎖長と呼ぶこととする。有効鎖長は K の値が増加するにつれ、増加する。 K は鎖の有効鎖長と鎖の間隔の比である。これは式 4.2-21 で示される。

$$K = \left(\frac{\text{グラフト鎖有効鎖長}}{\text{グラフト鎖間隔}} \right) = \frac{\langle r_0^2 \rangle^{1/2}}{d} \quad [\text{式 4.2-21}]$$

従って、ひとつのグラフト鎖が占める面積は $[\langle r_0^2 \rangle^{1/2} / K]^2 \text{ (nm}^2\text{)}$ であり。

図 4.2-7 に示すように、もし n が一定ならば（すなわち有効鎖長が一定ならば）単位面積当たりのグラフト鎖数 (ν) は K が増加するに従い増加する。つまり、グラフト鎖間隔が小さいほど、増加する。また、もし、 K が一定ならば、 ν はグラフト鎖の分子量 (M_w) が増加するに従い減少する。それゆえ次のように、 ν は K^2 と n に関係づけられる（式 4.2-22）。

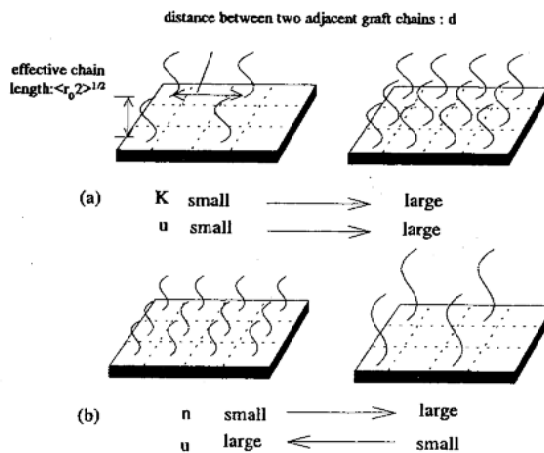


図 4.2-7 グラフト鎖吸着モデル

$$\nu = \frac{1}{d^2} = \frac{K^2}{\langle r_0^2 \rangle} = \frac{K^2}{\left[0.06 \times (44 \times n)^{1/2} \right]^2} = 6.31 \times \left(\frac{K^2}{n} \right) \quad (\text{nm}^{-2}) \quad [\text{式 4.2-22}]$$

ひとつのグラフト鎖の分子量は $[(44 \times n) / (6.02 \times 10^{23})] \text{ (g)}$ で与えられる。ゆえに、吸着高分

子の単位面積当たりの分子量は次のように計算できるとしている（式 4.2-23）[5]。

単位面積当たりの吸着量

$$= \left[\frac{(44 \times n)}{6.02 \times 10^{23}} \right] \times 6.31 \times \left(\frac{K^2}{n} \right) = 4.61 \times 10^{-22} \times K^2 \quad (g/nm^2) \quad \text{[式 4.2-23]}$$

(3) 立体的効果による粒子間ポテンシャルエネルギーの計算例

吸着モデルを用いて、全粒子間ポテンシャルエネルギー（ V_{tol} ）曲線を n と K の関数として計算されている。式 4.2-8 で示されるように V_{tol} は主に、 V_{vdw} 、 V_{elect} そして V_{steric} の合計で示される。図 4.2-8(a) は粒子直径 $1 \mu\text{m}$ の場合の全粒子間ポテンシャルエネルギー（ V_{tol} ）曲線を n と K の関数で示した。図 4.2-8(b) は粒子直径が $10 \mu\text{m}$ の場合の V_{tol} 曲線である。エネルギー曲線は第二極小を示し、粒子間距離が小さくなるに従い立体障害効果により強力な反発障壁を示した。ある K 値では、 n 値が増加するに従い第二極小を示す粒子間距離が増加する。ここで、 n 値が増加するに従い第二極小（ V_{tolmin} ）値は増加した。

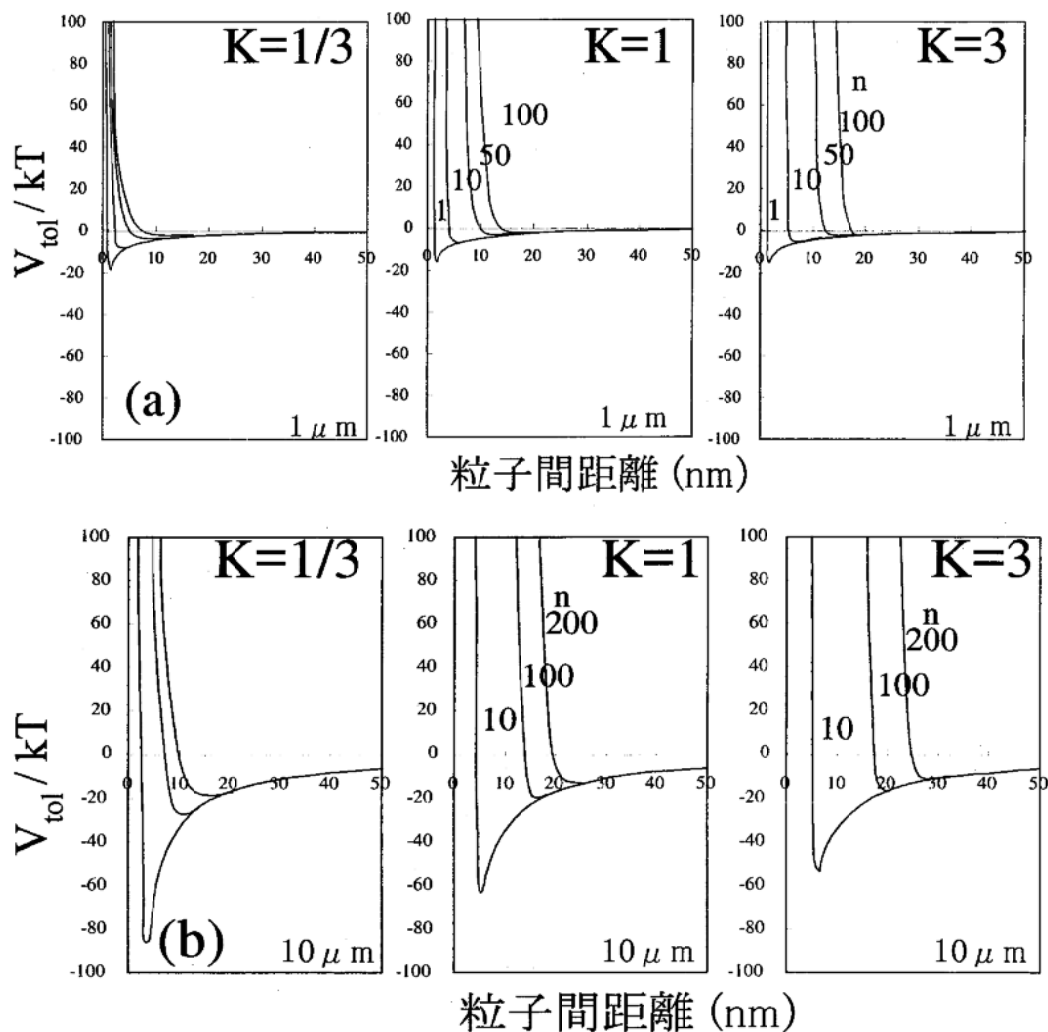


図 4.2-8 立体的効果による粒子間ポテンシャルエネルギー曲線
(粒子直径 a = $1 \mu\text{m}$ 、b = $10 \mu\text{m}$)

図 4.2-4 の静電反発効果によるポテンシャルエネルギー曲線と比較すると、立体的効果によるエネルギー曲線は極大値は示さず、より離れた粒子間距離でエネルギー曲線は急激に増加する。例えば、表面電位が -30mV の場合、エネルギーが増加し始める粒子間距離は約 2nm である。一方、立体的効果のそれは 6nm 以上である。従って、立体的効果によってセメント粒子は分散することが示唆された。

Hesselink ら[16]によれば、ポテンシャル曲線の最小値がおよそ -5kT より小さい場合、分散している粒子は互いに凝集する。この値がおよそ -5kT より大きくなると、緩く凝集した粒子は、攪拌といった機械的エネルギーによって再び分散する。

図 4.2-9 はひとつのポリエチレングラフト鎖の分子量 (M_w) とポテンシャルエネルギーの極小値 (V_{tolmin}) の関係を、単位面積当たりのポリエチレンオキサイドグラフト鎖の吸着量について示したものである。ここで図 4.2-9(a)は粒子直径 $1\mu\text{m}$ を、(b)は $10\mu\text{m}$ を示す。

ある特定のグラフト鎖吸着量では、 V_{tolmin} は M_w の増加に伴い増加する。 V_{tolmin} の増加の度合いは M_w が 1000 を超えると緩やかとなる。グラフト鎖の吸着量が急激に増加しても V_{tolmin} は大きく増加しない。ある M_w では、 V_{tolmin} はグラフト鎖の吸着量が多くなるにつれて増加する。もし M_w が小さければ、セメント粒子が安定に分散するにはグラフト鎖の吸着量は大きいことが必要である。しかし、 M_w が大きければ少量の吸着量でセメント粒子を十分分散できる。 $10\mu\text{m}$ の粒子を分散させるに必要な M_w は 10^4 より大きい。

松尾ら[17]は、図 4.2-5 の高性能減水剤分子構造に含まれるポリエチレンオキサイドグラフト鎖の有効鎖長が増加するに伴い、コンクリートの流動性は向上すると報告している。これら実験結果は V_{tol} から予測されることと良く一致する。

太田ら[18]によると、グラフト鎖数 $n = 12$ でコンクリートの流動性を最も改善させる効果を示し、それ以上のグラフト鎖長では逆に流動性は低下すると報告している。しかし、本計算ではグラフト鎖 n 数が大きくなるほどセメント粒子の分散性の目安である極小値の絶対値は減少し、分散性の低下は示唆され

なかった。この違いは計算モデルにおいてはグラフト側鎖だけに分子構造を単純化したためと考えられた。市販されている高性能減水剤の中には種々の形態の分子構造を持つものが混在しており、それらの吸着速度が異なることや、グラフト鎖が長くなりすぎると吸着速度が遅くなることなどの影響が想

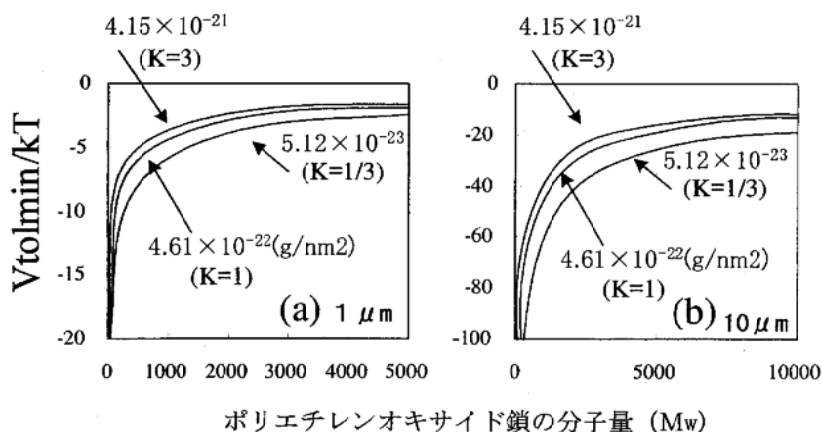


図 4.2-9 立体障害全ポテンシャルエネルギー曲線の極小値とポリエチレンオキサイド鎖分子量の関係 (図中の数字は単位面積当たりの鎖の吸着量)

定される。この点については、高分子の形態と吸着速度論的な更なる議論が必要である。

このポテンシャルエネルギー曲線の計算には、高性能減水剤の吸着モデルが必要である。このモデルを正確に組み上げるには、高性能減水剤の分子構造、溶液中での縮みや会合、セメント粒子等への吸着状態、添加物等の正確な情報が必要がある。特に、ポリカルボン酸は比較的自由的な分子構造を設計することが可能であり、同じ化学構造でも、主鎖と側鎖のバランスが異なる様々なタイプや、分子量、分子量分布が異なるタイプが考えられる。ポリカルボン酸と一まとめに議論することは難しく、個々の分子構造を詳細に検討する必要がある。

たとえば、高性能減水剤の側鎖長さと主鎖の長さが等しい場合と比べて、側鎖の長さが主鎖より長い場合、全吸着量は減少するが、吸着している側鎖のセグメント総数は増大することがある。このように、構造の異なる高性能減水剤による粒子分散性を比較する場合、吸着量のみで判断すると誤ることがある。

吸着状態等を考慮することで、優れた分散能力を有する分子構造を設計することが試みられている。坂井ら[19,20]は、側鎖の長さ、側鎖の間隔のバランスを最適化することで、吸着量は少なく、かつ、良好な流動性を有する高性能減水剤の開発ができることを示した。

(4) デプレッション効果による粒子間ポテンシャルエネルギー曲線

枯渇 (depletion) 効果は、ポリマーがセメント粒子表面に吸着しないで、溶液中に溶存しているポリマーが分散または凝集する効果であり、図 4.2-10 にデプレッション効果によるセメント粒子の分散を示す。

この効果は、朝倉、大沢らにより見いだされ、1980 年に D.H. Napper[15]により説明された。デプレッション効果には、デプレッション凝集とデプレッション再安定化効果がある。デプレッション凝集は、分散系にポリマーが添加された時に粒子間の隙間にポリマーが入り込めなくなり、分散系と隙間においてポリマー粒子が接近する力が働き粒子間の凝集を引き起こすものである。しかし、セメント粒子の分散系では、図 4.1-1 の A 領域に於いてもある程度粒子表面に分散剤が吸着されていることから、デプレッション凝集がそのまま起きていることは考えにくい。

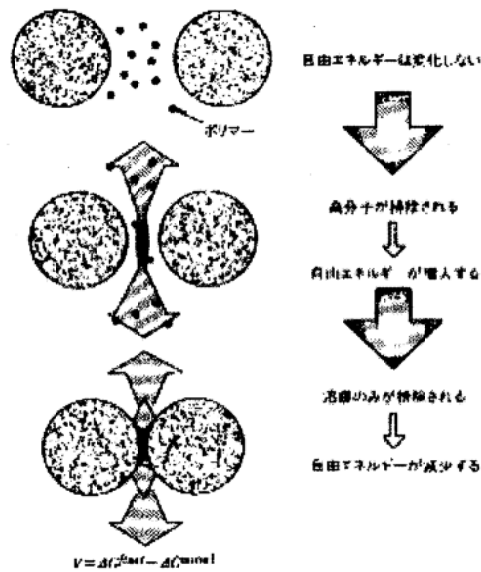


図 4.2-10 デプレッション効果の概念図

デプレッション再安定化効果は、ポリマーが粒子表面に吸着している場合、粒子間の反発力も存在するので凝集は起こらなくなり、更に過剰量のポリマーを粒子間に添加すると粒子間の接近を妨害し粒子が凝集できない作用を示す効果である。セメント粒子分散系では、分散剤ポリマーの飽和吸着以上の添加量領域に於いて、考慮する必要があると考えられる。

坂井ら[9]は、ある吸着セグメント密度でエーライトに吸着した高分子の粒子間ポテンシャルエネルギーを求めた。半径1ミクロンのエーライト粒子にグラフト鎖 $n=11$ の高分子が吸着した際のエネルギー曲線を図 4.2-11 に示した。デプレッション効果は極めて近距離しか働かず、0.5 wt%という実用的な濃度では強い反発力にならないことを示した。ただし、濃厚系サスペンションでは考慮する必要があると考えられる。

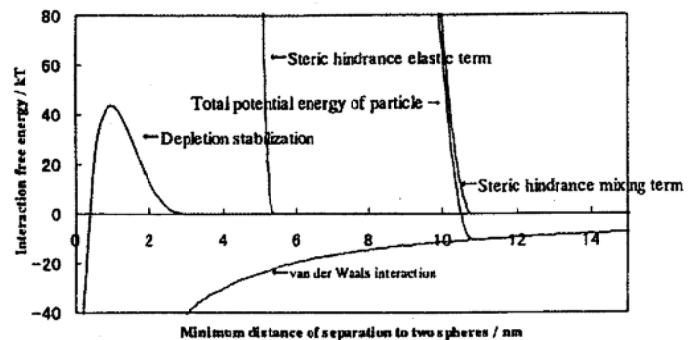


図 4.2-11 デプレッション効果

(5) 分散機構の違いによる粒子間ポテンシャルエネルギー曲線の比較

図 4.2-12 に粒子間ポテンシャルエネルギー曲線を示した。ファンデルワールスポテンシャルは粒子間距離が小さくなるにしたがって急激に減少する（凝集効果）。一方、静電反発効果、立体的効果のポテンシャル曲線はともに増加する（分散効果）。また、静電反発効果と比較して、立体的効果は離れた粒子間距離から作用し、ポテンシャルは急激に増加する。さらに、グラフト鎖長が長いほど（ n が大きいほど）離れた粒子間距離から作用する。

図 4.2-12 の V_{dlvo} 曲線において、表面電位が -30mV 以上であっても、粒子間距離 3nm 付近に $V_{tolmin} \approx -9\text{kT}$ が存在する。また、立体障害効果によってセメント粒子を分散している図 4.2-12 の V_{tol} においても $n=10$ で粒子間距離 6nm 付近に $V_{tolmin} \approx -5\text{kT}$ が存在する。Hesselink[16]ら、Marijorie [21]によれば、粒子は V_{tolmin} の位置で弱く凝集する。 V_{tolmin} と粒子凝集状態の関係は表 4.2-2 となる。 V_{max} が存在し、静電反発によってセメント粒子が分散している系でも、

V_{tolmin} の位置で粒子は弱く凝集している可能性がある。

同様に、立体的効果によりセメント粒子が分散している系でも、グラフト鎖が短い場合、粒子は凝集する可能性を示している[5]。

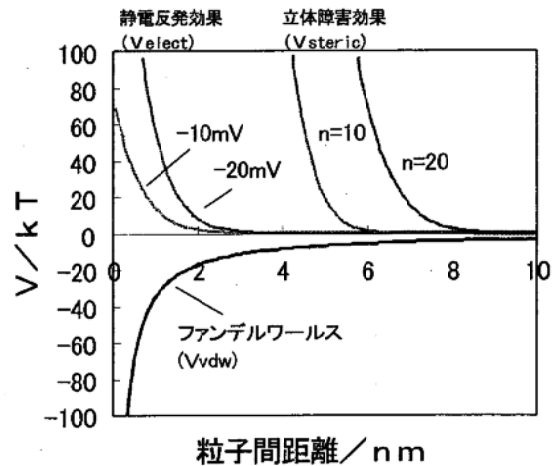


図 4.2-12 粒子間ポテンシャル曲線

(6) エネルギー曲線を計算するうえでの問題点

正確なエネルギー計算を行ううえで、基礎パラメーターに関する情報が不足している。

例えば、セメント、混和材系では、①セメント構成鉱物、水和物、混和材のそれぞれのハマーカー定数、②構成鉱物割合、③構成鉱物ごとの粒径、④ペースト溶液部分のイオン濃度、分布、経時変化、⑤初期粒子濃度、濡れ性、⑥粒子形状、⑦表面形状がある。高性能減水剤では、①分子構造、分子量、吸着官能基、②吸着機構、③添加物（不純物）、④熱、溶媒による変化等がある。これらの影響も考慮した上での基礎データの集積が望まれる。

立体的効果によるセメント粒子の分散を考える場合、高性能減水剤の吸着形態（状態）、分子構

表 4.2-2 V_{tolmin} と粒子分散状態[5]

V_{tolmin}	分散状態
-1kT 以上	安定分散状態 粒子は凝集することなく、単一粒のまま存在
$-1\text{kT} \sim -5\text{kT}$ (又は) $-1\text{kT} \sim -10\text{kT}$	チキソトロピック状態 粒子は弱く凝集しているが、単純かくはんによって再分散安定化する。
-5kT 以下 (又は) -10kT 以下	粒子は互いに凝集する。

造、溶液中での縮み（会合）をモデル化する必要がある。しかし、これらは各混和剤メーカーの新製品開発のノウハウになっており、一般的な化学構造が明らかにされているだけである。特に、ポリカルボン酸は比較的自由的な分子構造を設計することが可能であり、次々に主鎖と側鎖のバランスを変えた製品が開発されている。

たとえば、共重合体で、側鎖の長さが相対的に長い場合、吸着専有面積は減少するが、吸着している単位面積当たりの吸着量は増大することとなる。構造の異なる高性能減水剤を比較する場合、単位重量当たりの吸着量のみで判断すると誤ることがある。

吸着状態をコントロールすることで、優れた分散能力や分散保持能力を有する高性能減水剤の分子構造の設計が試みられている。側鎖の長さ、側鎖の間隔のバランスを最適化することで、要求性能に適切な高性能 AE 減水剤の材料設計の可能性があると考えられる。

参考文献

- 1) J.N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Force" Academic Press (1992)
- 2) 北原文雄、古澤邦夫:最新コロイド化学、講談社 (1990)
- 3) 北原文雄、渡辺昌編：界面電気現象、共立出版、pp.259-266 (1972)
- 4) 服部健一:スランプロスのメカニズムおよびその対策、材料、vol.29、No.3、pp.34-40 (1980)
- 5) JCI 材料設計研究委員会「材料設計とコンクリート構造物の性能に関するシンポジウム」委員会報告書、吉岡ら、第3章、「凝集・分散」、pp.194-213 (1999.5)
- 6) 日本化学会編「コロイド科学 I 基礎および分散・吸着」東京化学同人 (1998.5)
- 7) Evans.R. Napper.D.H. : Steric stabilization I Comparison of theories with experiment, Kolloid-Z.u.Z.Polymere, Vol.251, pp.409-414 (1973)
- 8) Evans.R. Napper.D.H. : Steric stabilization II A generalization of Fischer's solvency theory, Kolloid-Z.u.Z.Polymere, Vol.251, pp.329-336 (1973)
- 9) 坂井悦郎、田中丈士、神谷利夫、大門正機、「高分子分散剤によるエーライトの分散」、セメントコンクリート論文集、No.50、pp.886-891 (1996)
- 10) J.Czarnecki and V. Itschenskij: van der Waals Attraction Energy between Unequal RoughSpherical Particles, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.98, No.2, pp.590-591 (1984)
- 11) 米澤敏男ほか：高強度コンクリート中でのシリカフェームの分散状態の研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.15、No. 1、pp.69-74 (1993)
- 12) 名和豊春、江口仁、大久保正弘：セメントペーストおよびモルタルの流動性に及ぼすセメントの粉末度および粒度の影響、土木学会論文集、No.433/V-15、pp.139-147 (1991.8)
- 13) 田中義夫、太田 晃、エヌエムビー研究所報、vol.9、p.5 (1992)
- 14) Gartner. E.M., Koyata.H. and Scheiner.P. : Influence of aqueous phase composition on the zeta potential of cement in the presence of water-reducing admixtures, pp.131-140, in "Cement Technology", Ceramic Transactions, Vol.40, American Ceramic Society (1994)
- 15) Napper.D.H. : Steric Stabilization and the Hofmeister Series, J.Colloid and Interface

- sci., Vol.33(3), pp.384-392 (1970)
- 16) Hesselink.F.Th., Vrij. A. and Overbeek. J.Th.G.: On the Theory of the Stabilization of Dispersions by Adsorbed Macromolecules II Interaction between Two Flat Particles, J.Physical Chemistry, Vol.75(14), pp.2094-2103 (1971)
 - 17) 松尾茂美、菅俣匠、太田晃、“超高強度コンクリート用高性能減水剤の構造と特性”、第 47 回セメント技術大会講演集、pp.282-287 (1995)
 - 18) 太田晃、古沢孝男、土谷正、「架橋ポリマーを配合した高性能 AE 減水剤のメカニズム」セメント・コンクリート論文報告集、pp.35-40 (1998)
 - 19) 坂井悦郎ら：高性能 AE 減水剤の作用機構、第 25 回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集、pp.35 - 40 (1998)
 - 20) A. Ohta, T. Sugiyama, Y. Tanaka "Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-based Superplasticizers. Fifth CANMET/ACI International Conference, Superplasticizers and Other chemical admixtures in concrete, pp.359-378 (1997)

[担当：名和豊春、吉岡一弘、齋藤 賢]

4.3 分散剤の種類と化学構造

4.3.1 高性能AE減水剤の種類

現在市販されている高性能AE減水剤は、減水性を発揮する成分、言い替えるとセメント粒子を分散させる主化学成分で便宜的に4種に大別されており、更にスランプ保持成分等により更に細分化されている。表4.3-1に高性能AE減水剤の化学成分組成による分類を示した[1~4]。

4.3.2 現在市販されている高性能AE減水剤の化学構造

現在、化学混和剤協会加盟各社から種々の高性能AE減水剤が市販されているが、それらを主成分から分類すると、ナフタレン系、メラミン系、ポリカルボン酸系、およびアミノスルホン酸系の4系統に大別することができる。主な成分の推定構造式を図4.3-1①~③に示す[3,4]。

(1) ナフタレン系 [図4.3-1 (A)]

β -ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物（以後BNSと略記）は、一般にナフタレンスルホン酸塩、ポリアルキルアリルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、あるいはアルキルアリルスルホネートと呼ばれている。

ナフタレン系高性能AE減水剤には、第二成分としてスランプ保持成分あるいは活性持続ポリマー、反応性高分子あるいは変性リグニン等が添加されている。

(2) メラミン系 [図4.3-1 (B)]

メラミンスルホン酸塩ホルマリン縮合物（以後MSと略記）は、通常メラミン、変性メチロールメラミン、スルホン化メラミン、高縮合トリアジン等と呼称されている。

(3) ポリカルボン酸系 [図4.3-1 (C) ~ (N)]

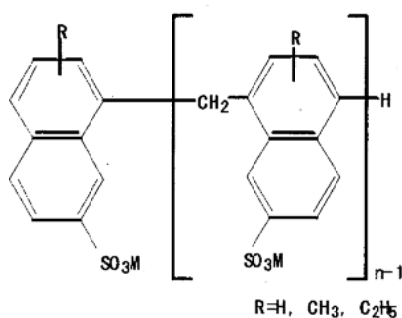
ポリカルボン酸系減水剤として、種々の剤が開発されそれを用いた高性能AE減水剤が市販されている。ポリカルボン酸系を分類すると、オレフィン-マレイン酸塩共重合体系[図4.3-1 (C)]とアクリル酸塩-アクリル酸エステル系の2種に分けることができる。この系の中に、通常ポリカルボン酸エーテル系(I)、ポリエーテルカルボン酸系、カルボキシル基(-COOH)-スルホン基(-SO₃H)含有多元ポリマー(J)と呼称されている化合物が含まれると考えられる。ポリカルボン酸系は、今後も新しい機能を有した種々の剤が開発される可能性を残している。それはポリカルボン酸系減水剤の化学構造がBNSやMS等と異なり、グラフトや共重合反応により新たな機能を有する側鎖を導入することが可能な構造を有しているので、化学構造とその分子量をコントロールすることにより新たな機能を付加させることができる可能性があるためである[4]。

(4) アミノスルホン酸系 [図 4.3-1 (P)]

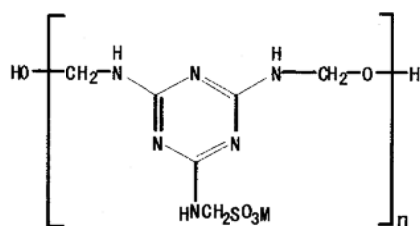
芳香族アミノスルホン酸系高分子化合物は、三次元的縮合物であるとされている[3,4]。

表 4.3-1 高性能 AE 減水剤の種類[4]

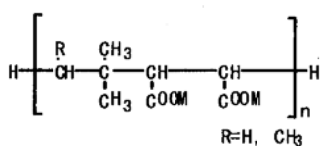
分 類	主 成 分
ナフタレン系 (BNS系)	ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物 + 特殊リグニンスルホン酸 ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物 + 活性持続ポリマー (徐放性高分子)
メラミン系 (MS系)	メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物 + スランブロス低減剤
ポリカルボン酸系	ポリカルボン酸化合物、ポリカルボン酸エーテル系、 ポリカルボン酸化合物 + 架橋ポリマー
アミノスルホン酸系	芳香族アミノスルホン酸



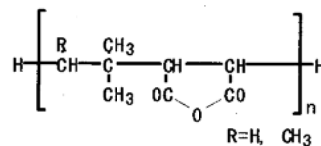
[A] Condensate of β -Naphthalene sulfonate with formalin



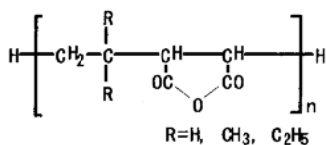
[B] Condensate melamine sulfonate with formalin



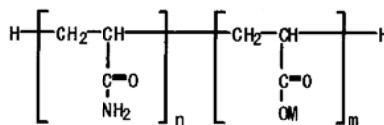
[C] Copolymer of olefin-maleic acid



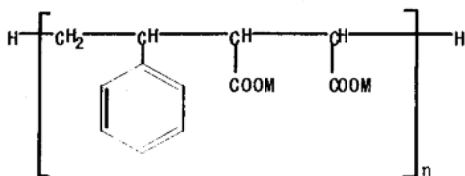
[D] Slow releasing polymer



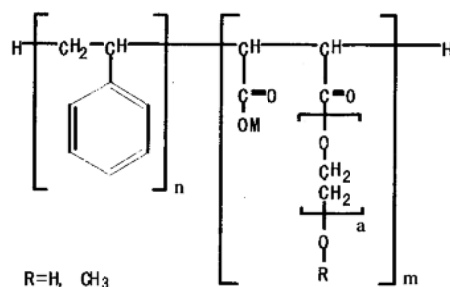
[E] Alkali reactive polymer



[F] Partially hydrolysed polyacrylamide

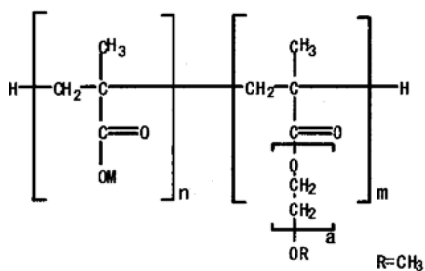


[G] Copolymer of styrene and maleic acid

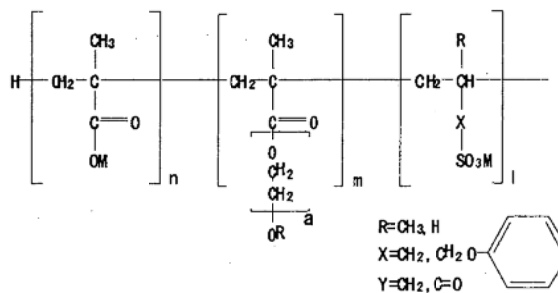


[H] Copolymer of styrene and maleic ester

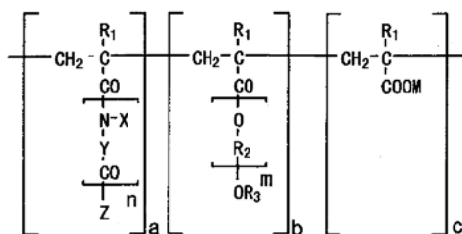
図 4.3-1① 各種高性能 AE 減水剤の主成分の推定化学構造[4]



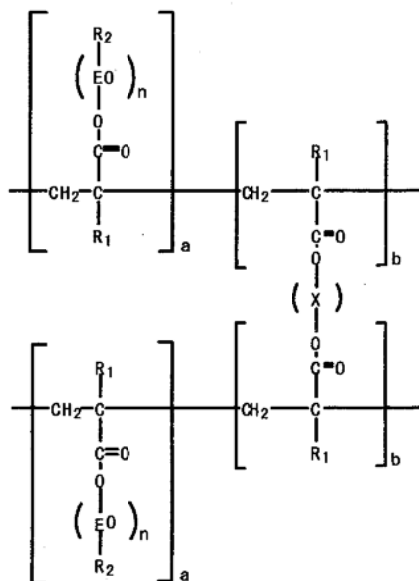
[I] Copolymer of acrylic acid and acrylic ester



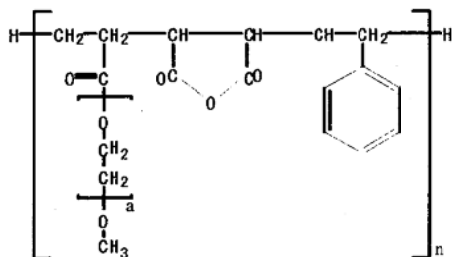
[J] Copolymer of acrylic acid and acrylic ester



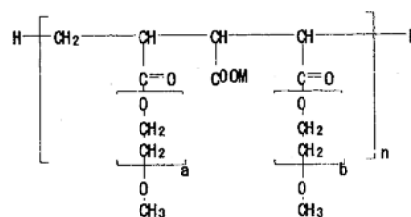
[K] Copolymer of acrylic acid with acrylic ether, polyamide derives



[L] Acrylic acid ester crosslinked polymer

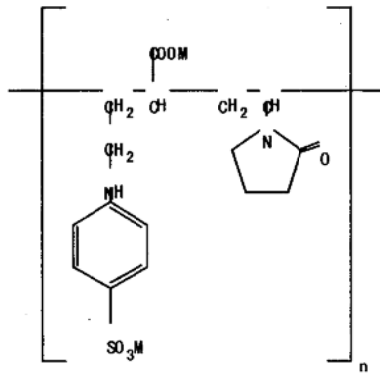


[M] Copolymer of styrene, maleic acid and allyl ether

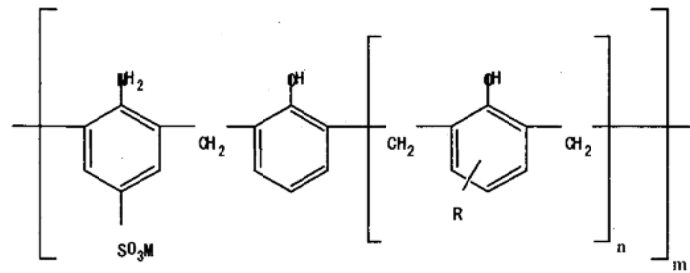


[N] Copolymer of allyl ether and maleic ester

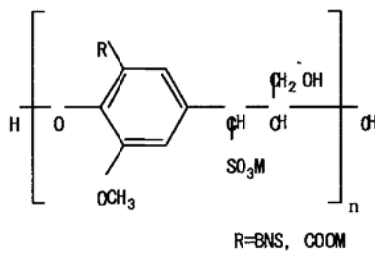
図 4.3-1② 各種高性能 AE 減水剤の主成分の推定化学構造[4]



[O] Sulfated vinyl copolymer



[P] Aromatic aminosulfonic acid polymer



[Q] Improved liguno sulfonate

図 4.3-1③ 各種高性能 AE 減水剤の主成分の推定化学構造

参考文献

- 1) 日本建築学会「高性能 AE 減水剤コンクリートの調合・製造および施工指針(案)・同解説」
- 2) 土木学会「高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートの施工指針(案)」コンクリートライブラリー 74
- 3) 田中・太田「高性能 AE 減水剤の化学構造と作用機構」エヌエムシー研究所報 No.9、pp5-11 (1992.8)
- 4) 守屋慶隆、太田晃「高性能 AE 減水剤の最近の動向」材料、Vol.43、No.491、pp.919-929 (1994)

[担当：太田 晃]

第5章 流動性に及ぼす各種要因

第5章 流動性に及ぼす各種要因

5.1 セメント

5.1.1 セメントキャラクターの影響

セメントの種々のキャラクターがセメントの流動性に影響しており、もしくは各種減水剤の性能に影響を及ぼしている。第2章でも述べられたように、セメントの流動性は配合条件でも変化する。そこで、まず、どのような条件でセメントキャラクターの差が重要となるのかを考える。個々の影響要因については、検討要因以外を固定し、細かく調べていくことで多種多様なキャラクターが流動性に影響を及ぼすことを独立・分離して検出することができ、その作用機構を考察することができる。しかし、まずは現実のセメントで強く影響を及ぼす因子について理解することが重要である。その上で、詳細に各因子の影響について述べる。

流動性には練混ぜ直後とその経時変化という二面性がある。本項では、まず練混ぜ直後の流動性を中心に(1)～(3)項にて解説し、(4)項にて経時変化の観点から解説する。

(1) 高性能 AE 減水剤の性能に影響を及ぼすセメントキャラクターの概説

1) セメントの品質変化が影響する条件

セメントの品質変化が減水剤の性能に及ぼす影響は水セメント比条件によって異なる。強い影響を及ぼすのは、主に水セメント比が低い領域である。図 5.1.1-1 に製造工場が異なる 4 種類の普通ポルトランドセメントペーストの流動性を示す[1]。減水剤を添加しない水セメント比 40% のペーストのフロー値はほぼ一定の値である。水セメント比を 30% に下げ、 β -ナフタレンスルホン酸系の高性能減水剤、もしくはポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を適量添加した場合

には、セメントによりフロー値が変化することが分かる。また、フロー値の順序は使用する減水剤の種類によっても異なる。水セメント比が高い場合には、比較的、セメントの品質差が流動性の差となって現れにくく、水セメント比が低い場合に、その差が顕著となると考えられる。この例はペーストであるが、第2章でも述べたようにコンクリートにおいても同様な現象は確認され、流動性のばらつきが顕著となる第一の条件は水セメント比が低いことであり、減水剤の存在そのものはその次の要因と考えることができる。

したがって、セメントと減水剤の流動性に関する相性問題は、 β -ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤(BNS)が発明され、より低い水セメント比のコンクリートが広く使用されるようになった1970年代以降に深刻さを増したと推定される。この時期以前の流動性に関する問題といえば、偽凝結にまつわるものが多かったようではないだろうか。なお、ここで言う相性問題とは、何らかの原因により使用者にとって予期しない、もしくは都合が悪く、しかも制御が難しい挙動を

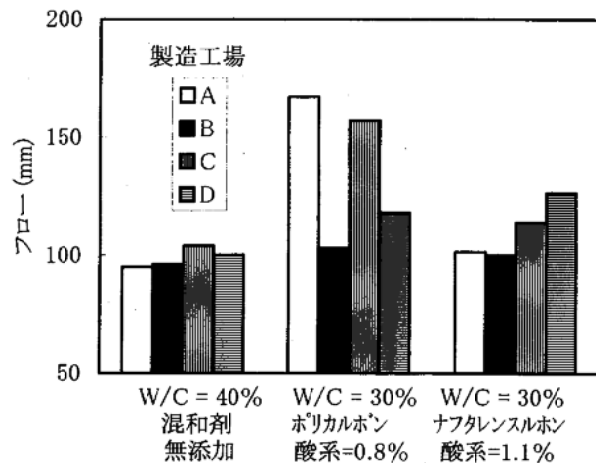


図 5.1.1-1 普通セメントの製造工場の違いによる流動性の差[1]

するフレッシュコンクリートの種々の現象を指している。

2) 減水剤の性能に影響を及ぼすセメントキャラクター

セメントと減水剤の流動性に関する相性の問題は、既に 20 年近くにわたり検討が繰り返されて来ている。多種類のセメントを用い、どのようなセメントキャラクターが減水剤の性能に影響を与えるか研究した例をまとめて表 5.1.1-1 に示す。表には減水剤種類ごとに重要な因子を列挙した。各因子の作用については、(2)項以降で説明する。

BNS の発明者である服部らにより、16 製造会社 14 銘柄 25 試料の普通ポルトランドセメント(NPC)を用いて、BNS の性能に NPC のどのようなキャラクターが影響するのか総括的に検討された[2]。これ以前には、米国において既に、 C_3A 量、アルカリ量、ブレーン値が影響することが報告されていたと服部らは記述している。国内で初の総括的研究によると、BNS 添加により流動性の変動は拡大すること、BNS をペースト練混ぜ後に添加するいわゆる後添加と練混ぜ水と共に添加する前添加では後添加の場合に変動幅は小さくなること、セメントキャラクターとしては、 SO_3 量、粉末度、アルカリ量、 C_3A 量が影響すること、BNS の見かけの吸着量が多い場合に流動性は低下しこれは BNS の初期水和物への吸収と考えられることなどが記述されている。

BNS については、さらに名和ら[3,4]が詳細な研究を行っておりセッコウ種類と硫酸アルカリ量が重大な影響を与えることを示した。

服部らの研究の約 10 年後、山口らにより、18 ロットの NPC を用い、減水剤を BNS に加え、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤(PC)、メラミンスルホン酸系高性能減水剤(MS)、リグニンスルホン酸系 AE 減水剤(LS)とセメントとの相性問題が、モルタルとペーストの実験により解析された[5]。この結果、スルホン酸系減水剤の支配要因は概ね同一で、セッコウ種類の影響が大きいこと、PC の場合は可溶性アルカリ量と粉末度の影響があること、ペーストとモルタルの流動性の傾向は減水剤種類によっては一致しない場合があることなどが報告された。根岸らは PC と BNS について 21 種類の NPC を用いた実験から、さらに考察を深めた。セッコウの種類で層別することで、水和活性が PC と BNS の性能に与える影響を考察した[6]。初期水和をペースト固相の結合水量と水和の第 1 ピークから解析し、PC では初期水和速度が比較的早く水和物量が少

表 5.1.1-1 減水剤の性能に影響する代表的セメントキャラクター

文献	減水剤種類	主な作用因子
[2]	BNS	SO_3 、粉末度、アルカリ量、 C_3A 量
[3, 4]	BNS	セッコウ種類、可溶性アルカリ(硫酸アルカリ)
[5]	MS, BNS, LS	セッコウ種類
	PC	可溶性アルカリ量、粉末度
[6]	PC, BNS	セッコウ種類で層別→初期水和活の影響
[7]	BNS	水和ペーストの BET 比表面積、半水セッコウ量
	PC	可溶性アルカリ量
[8, 9]	PC, BNS, MS	限界添加量：初期水和活性、分散効率：可溶性アルカリ量(硫酸イオン濃度)
[10]	PC	PC の効果と W/C の効果に分離：PC の効果- C_3A 、 K_2SO_4 、半水セッコウ量

LS: リグニンスルホン酸系 AE 減水剤、MS: メラミンスルホン酸系高性能減水剤、

BNS: ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤、PC: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤

ない場合に、BNS では初期水和速度が比較的遅く水和物量が多い場合に高い流動性となった。この現象を後の研究から定性的に解釈するならば、初期水和の第 1 ピークが高くなる場合は C₃A の初期水和が収束する速度が速く、その結果、流動性を評価する数分から数 10 分という時間スケールでの初期水和物(エトリンガイトやその他のカルシウムアルミネートサルフェート系水和物)の生成量は抑制される。減水剤の分散力が固相表面積あたりの吸着量に比例すると考えると、PC の場合は初期水和物への吸収がないので、初期水和物が少ないことが重要である。一方、BNS では練混ぜ直後の初期水和活性が高いと、初期水和物への吸収により、分散に帰与できる割合が減るので、初期水和活性が低い方がその後の水和物量が増えるよりも重要となる。

同様な検討が松久ら[7]によってもなされ、セメントの製造工場が異なる場合、ペーストの流動性のばらつきは減水剤の使用により拡大すること、減水剤無添加ではセメントの充填率と正の相関があること、BNS の練混ぜ直後の流動性は BET 比表面積や半水セッコウ量と正の相関を示すこと、PC では材齢によらず可溶性アルカリ量(液相の SO₄²⁻濃度に対応する)と強い負の相関を示すことが示された。

3) 複数の流動性指標による解析

より多様なセメントを用いた検討もなされている。従来は減水剤を一定量添加した条件におけるフロー値の違いが考察されてきた。しかし、減水剤添加量とフロー値の関係を調べると同じフロー値であっても異なる挙動の結果である可能性があることが分かってきた[8]。図 5.1.1-2 に PC 添加量とペーストのフロー値から計算した相対フロー面積比の関係を示す。セメントとしては、数は少ないものの、国内の NPC3 種類と海外の特性が大きく異なるセメント 3 種類が使用された。全体的な傾向としては、ある添加量までは流動性が変化しないが、一定量を超えると添加量の増加に従い直線的に流動性が増加する傾向が認められる。このような状況では、セメント毎に x 切片と傾きの双方が異なり、同一添加量の流動性で減水剤の性能を表すことが難しいことが分かる。そこで、図 5.1.1-3 に示すように x 切片を限界添加量、限界添加量以上での直線領域での直線の傾きを分散効率と定義しセメントキャラクターとの相関分析が実施された。その結果、図 5.1.1-4 に示すように限界添加量は初期水和活性と正の相関を示し、水和物の表面積が重要な因子となると考えられた。分散効率は、図 5.1.1-5 に示すように可溶性アルカリ量と負の相関を示し、後述するように本質的には SO₄²⁻濃度が高い場合に分散効率が低下することが分かっている。この解析からは、セメントキャラクターの本質的影響は減水剤を添加し、ある条件で練混ぜた状態における、水和物を生成した固相の表面積と、セメントの初期水和の結果を反映した液相の化学組成の二つの因子であることを示している。詳細は以降の項で述べるが、セメントキャラクターを固相の表面積に影響するものと液相の化学組成に影響するものとに分けて考えることで、セメントと減水剤の相互作用機構をより理解しやすくなる。

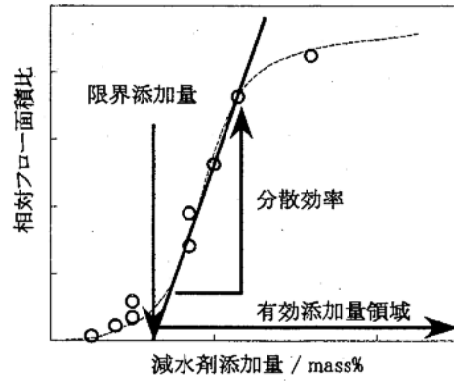
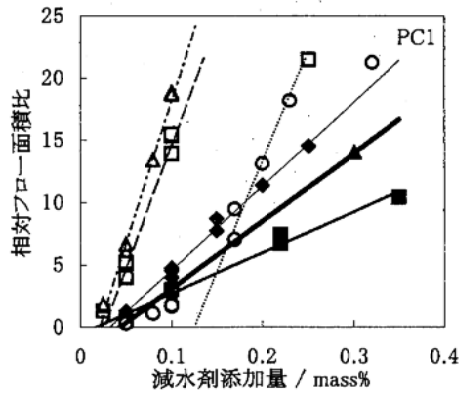


図 5.1.1-2 減水剤添加量とペーストの流動性[8]

図 5.1.1-3 限界添加量と分散効率の概念図[8]

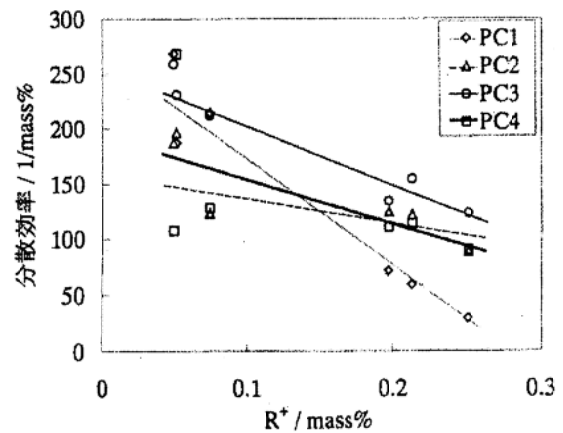
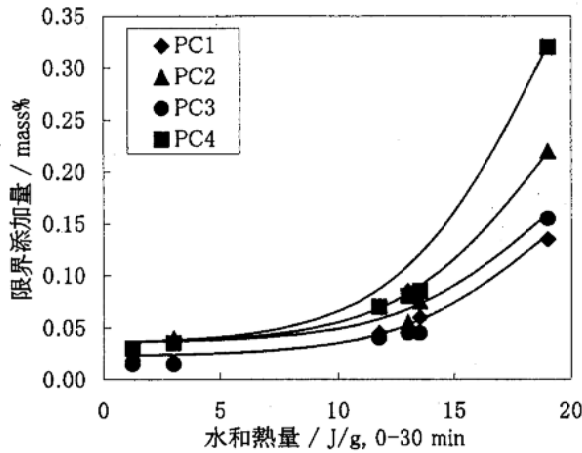


図 5.1.1-4 初期水和発熱量と限界添加量[8]

図 5.1.1-5 可溶性アルカリ量と分散効率[8]

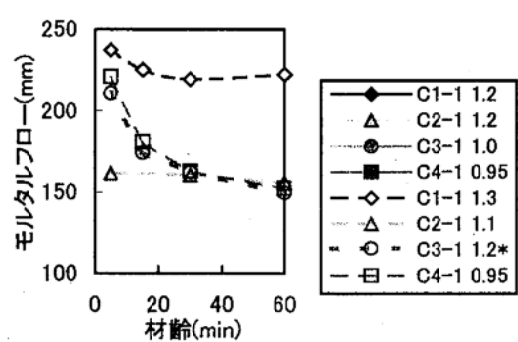
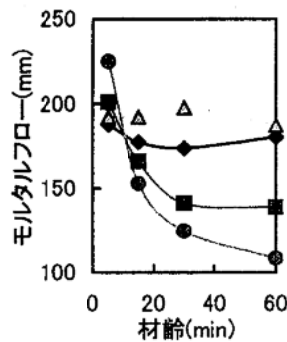
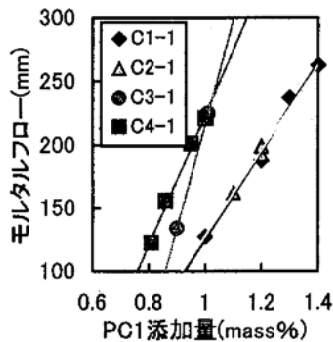


図 5.1.1-6 PC 添加量と 4 種類の NPC モルタルの流動性と経時変化[9]

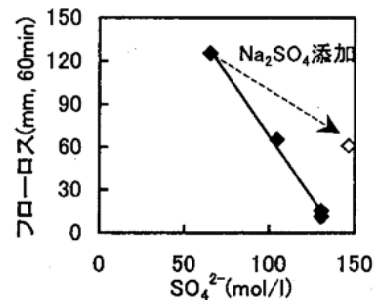
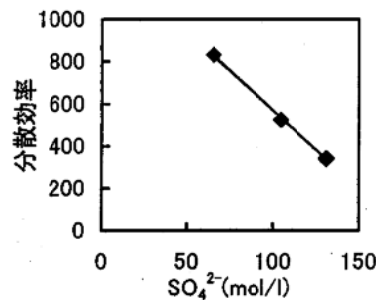
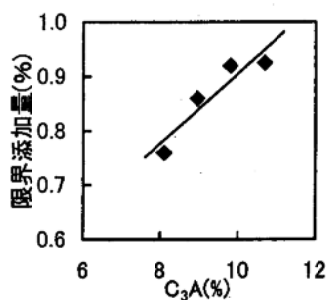


図 5.1.1-7 ペーストキャラクターと限界添加量、分散効率、および流動性の経時変化との関係[9]

この結果は、製造工場が異なる4種類の普通ポルトランドセメントを用いたモルタル試験によっても確認されている[9]。図5.1.1-6にPC添加量とモルタルフローの関係、およびモルタルフローの経時変化を示す。水セメント比は37.5%である。図5.1.1-2と同様にPC添加量とフローの間には直線関係が認められた。限界添加量と分散効率をセメントキャラクターと関係付けたものが図5.1.1-7である。この場合においても、限界添加量は初期水和活性に対応すると考えられるC₃A量と正の相関を示し、分散効率は液相中のSO₄²⁻濃度と負の相関を示した。また、フロー値の経時低下量は液相のSO₄²⁻濃度と負の相関を示し(図5.1.1-7)、液相のSO₄²⁻濃度が高い場合に流動性の経時低下が少ないことが示された。予め、SO₄²⁻濃度が高くなるように、Na₂SO₄を練混ぜ水に添加して試験すると、図5.1.1-6左のC5.1の水準に示すように、初期流動性は低下するが、経時低下量は減少した。

この機構は以下のように考えることができる。液相SO₄²⁻濃度とPCの吸着量は負の相関を有している。練混ぜ直後のSO₄²⁻濃度にもっとも影響するのは、セメント中の硫酸アルカリである。セッコウ種類も影響し、溶解速度が速い半水セッコウが二水セッコウに比べ多いと、練混ぜ直後のSO₄²⁻濃度は高くなるが、経時的な低下量は大きくなる。高SO₄²⁻濃度環境下ではPCのセメント水和物表面に吸着する割合が減少し、液相に残存する割合が増える。材齢の経過とともにセメントの水和は進行するので水和物表面積は増加するが、SO₄²⁻濃度が低下するので、液相に残存したPCは水和物表面により多く吸着できるようになる。高SO₄²⁻濃度条件で初期流動性を一定とするには、より多量のPCを添加しなければならないが、SO₄²⁻濃度が低下する際により多量のPCが吸着できるため、流動性の経時低下はより少ないと説明できる。すべての減水剤でこの機構が適用できるかどうか不明であるが、このように考えることで、少なくとも上記の現象は説明可能である。

上記は感覚的に単純な解析の例であるが、複数のレオロジー指標を用いた解析例もある。大内ら[13]は、種々の水セメント比と減水剤を用い、ペーストやモルタルのフロー値とロート流下時間を同時に評価した検討により、図5.1.1-8に示すように、水セメント比の効果と減水剤による粒子分散効果を分離することを提案した[11]。大野ら[10]はこの方法を用い、試製したビーライト系低熱ポルトランドセメントにC₃A、K₂SO₄、半水セッコウまたは二水セッコウを添加し、各成分のPCを添加したモルタルの流動性への影響を調べた。この結果、C₃A、K₂SO₄、半水セッコウは、PCの分散性能を低下させることが分かった。経時的にはPCの分散性能は微増する場合が多かったが、C₃Aが多い場合、半水セッコウの場合には経時低下した。水セメント比(自由水量)の効果は、いずれの添加でも大きく変化しなかったが、経時的に低下した。

同様な試みは、粘度計によりせん断降伏値と塑性粘度を評価するなど、異なる特性を評価することでも可能と考えられる[12]。図5.1.1-9に示すように、減水剤の効果と水セメント比の効果は異なるレオロジー指標を用いることで、分離して表現することができる。この関係を用い、経時的なレオロジー指標の変化を調べると、PCを添加したペーストの流動性の経時変化は、見かけ上、水セメント比が増加し、PCの添加量が増加するように変化した。つまり、材齢の経過と共に水和物が徐々に生成し、液相中のSO₄²⁻濃度が低下することで、PCの吸着量が増加したと解釈された。

(2) セメントの物理的性質が流動性に及ぼす影響

本項以降はセメントの個別のキャラクターが減水剤の性能に及ぼす影響の各論について説明する。セメントキャラクターを物理的性質と化学的性質に区分し、先ず、物理的性質から説明する。

1) 充填率(かさ密度)

コンクリートの流動性に骨材の粒度分布が強い影響を及ぼすが、セメントペーストの場合でも同様な効果がある。セメントの充填率とセメントペーストの流動性(降伏値)の関係を図 5.1.1-10 に示す[14]。流体相を水とした場合と、有機溶媒とした場合では結果が異なり、有機溶媒の場合には高充填率で明確に降伏値が低下するが、水の場合にはこの関係が不明確になる。この原因としては、水によりセメントペーストを作製すると水和により固相の粒度分布が変化していること、水ではセメント粒子間に何らかの相互作用が働くが有機溶媒ではこの作用力の影響がほとんどないことが考えられる。粒子間作用力の観点では、減水剤を添加しない系や分散力が弱い減水剤を使用した系(例えば AE 減水剤)は、水の系に相当し、高性能 AE 減水剤を添加した場合は有機溶媒の系に近いと考えられる。粒子間相互作用力強い場合には、細粒粒子は凝集構造を生成し流動しにくい状況にあると考えられる。分散により流動性が高まる現象は、水セメント比が等しい場合、充填率の高いセメントほど自由水が多くなり、流動に寄与する水が多くなるため、もしくは粒子表面の水膜厚さが厚くなるためと考えられる。

セメントの粒度分布の指標としてロジンラムラー式から求められる n 値がしばしば使用され、これは粒度分布の幅が狭いほど大きな値を示す。図 5.1.1-11 に示すように、粒度分布が広い n 値が小さいセメントほど、セメントの充填率は高い[15]。これは同じ大きさの粉体粒子の集合よりも、小さい粒子と大きな粒子が適度な比率で混合した方が充填率は高く、同様のことがセメントにもあてはまるためである。図 5.1.1-12 は、普通ポルトランドセメントに粒径の異なる石灰石微粉末を添加した粉体を用いたペーストの流動性を示したものである[16,18]。ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を粉体の 1.6mass% 添加してある。セメント粒子とは平均粒径が異なる粒子の添加により粉体の粒度分布が広がることで、充填率が高まり流動性が増加したのと考えられる。

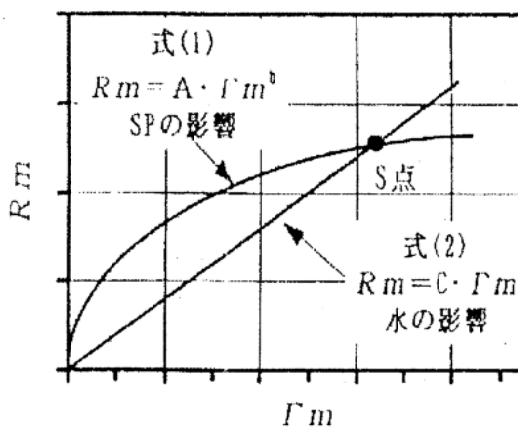


図 5.1.1-8 水と高性能 AE 減水剤の作用の違い[11]

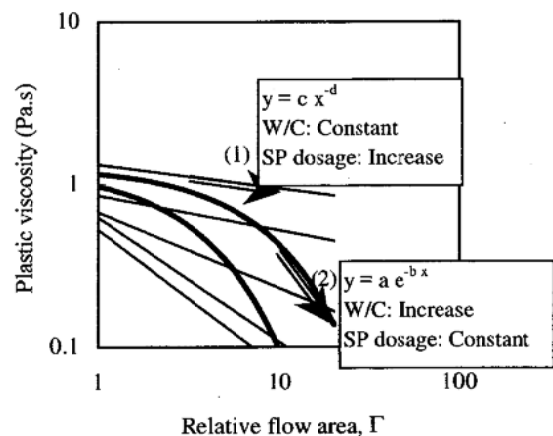


図 5.1.1-9 W/C と PC 添加の影響[12]

充填率はセメント粒子の形状の影響も受け、図 5.1.1-13 に示すように粉体の長短軸比が小さく球形になるほど、空隙率が低く充填性が高くなっている[15]。一般には、同じ組成のものを粉砕した場合、粒子の形状は粒径によらず一定であるとされている。セメントの場合、40 μ m 程度までの粒子の球形度は粒径に関わらず、ほとんど同じであるが、70 μ m 以上の粒子では不規則な形状を持つベーライト結晶がほとんどであるため、セメントに大きな粒子が多い場合には充填率が小さくなると考えられている[14]。

モルタルの場合は、細骨材が関与するため、セメント単体ではなく細骨材を含めた系全体の充填率が影響する。図 5.1.1-14 にセメントと細骨材を含めた系全体の充填率とモルタルフローとの関係を示す。この図から分かるように、充填率が高いほど流動性が良好である[17]。しかし、表 5.1.1-2 に示すようにモルタルの充填率はセメントおよび砂のそれぞれの粒度分布や粒度により適合性が存在する。図 5.1.1-15 に示すように、セメント単体では前述のように n 値が低いほど充填率は高まる。微粉がなく単粒度の豊浦旧標準砂との組合せでは、 n 値は逆に高く粒度分布が揃っている方が高い充填率となった。F.M.=2.6~2.7 程度の陸砂の場合には n 値が 1.0 程度のセメントで充填率が最大となった。この砂をふるい分け、JIS の細骨材の粒度範囲の上下限とした細骨材 II、細骨材 III でも n 値が 1.0 程度であれば高い充填率を示すようである[17]。

コンクリートスラップとモルタルフローに高い相関が存在する場合は、図 5.1.1-16 に示すようにセメントと細骨材の充填率が高いほど、モルタルの流動性が高まるためにコンクリートのスラップも大きい[14]。

2) ブレーン比表面積

図 5.1.1-17 にブレーン値の異なるセメントペーストの流動曲線を示す。セメントの粉末度が大きいほど降伏値および塑性粘度が大きくなり、ペーストの流動性は低くなる[18]。この場合は、単純なビンガム流体ではなく、擬塑性流動を示している。

BNS を使用した場合には、図 5.1.1-18 に示すようにセメントのブレーン値が大きいものほど減水剤の飽和吸着量が多くなり、流動性が低下する[2]。BNS の吸着量が多い場合に流動性が低下するメカニズムについては(3)項で解説する。また、セメントの風化はブレーンが大きいほど早く進行する[20]。いわゆる風化というような大きな性質の変化でなくとも、わずかな初期水和活性の変化が減水剤の性能に影響することが分かっており、しかも減水剤の種類によりその影響が異なることが分かっている[21]。

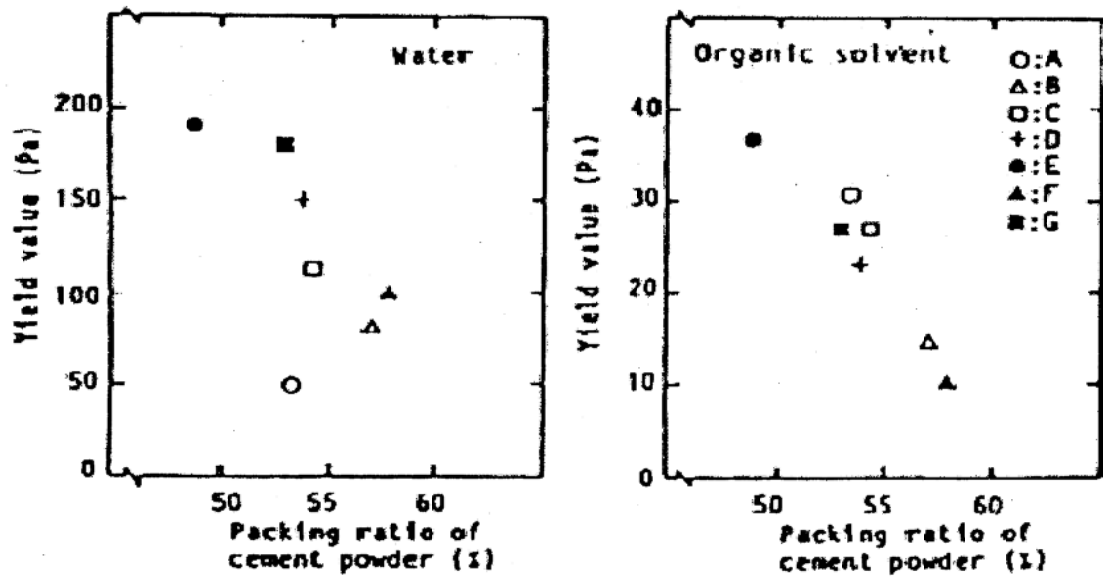


図 5.1.1-10 セメントの充填率とペースト軟度[14]

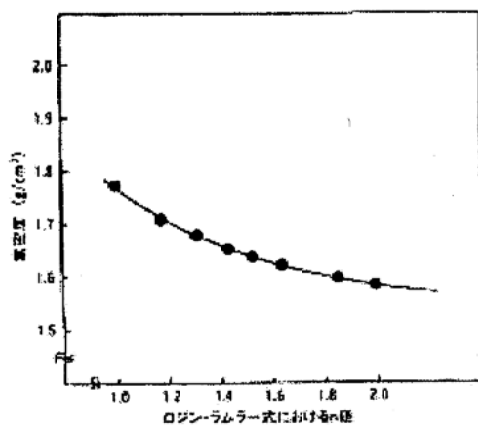


図 5.1.1-11 セメントのn値とかさ密度の関係[15]

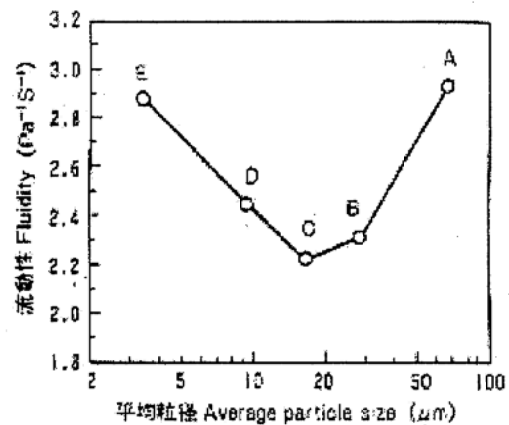


図 5.1.1-12 NPCに添加した石灰石粉末の平均粒径とペーストの流動性[16]

表 5.1.1-2 高充填率となる細骨材とセメントの組合せ[14, 17]

条件	細骨材キヤラクター	セメントキヤラクター
	粒径が小さい 粒度分布の幅が狭い	粗大な粒子が少ない 粒度分布の幅が狭い
	粒径が大きい 粒度分布の幅が広い	粗大な粒子が多い 粒度分布の幅が広い
低 S/C	粒度分布が狭い	粒度分布が広い
高 S/C	粒度分布が広い	粒度分布が狭い

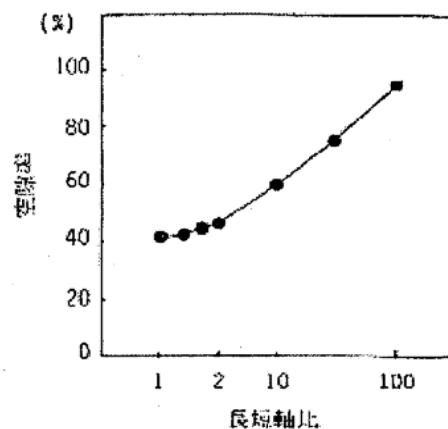


図 5.1.1-13 粉体の長短軸比と空隙率の関係[15]

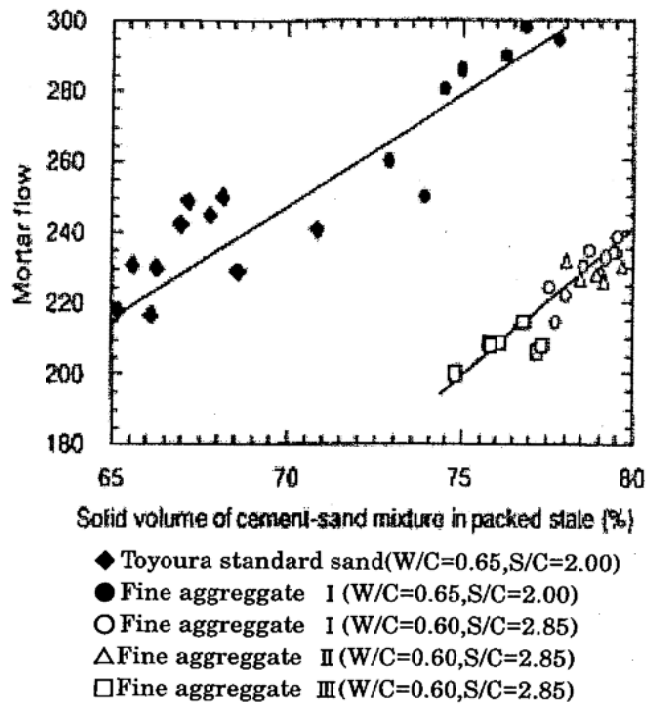


図 5.1.1-14 セメント-細骨材の充填率とモルタルフロー[17]

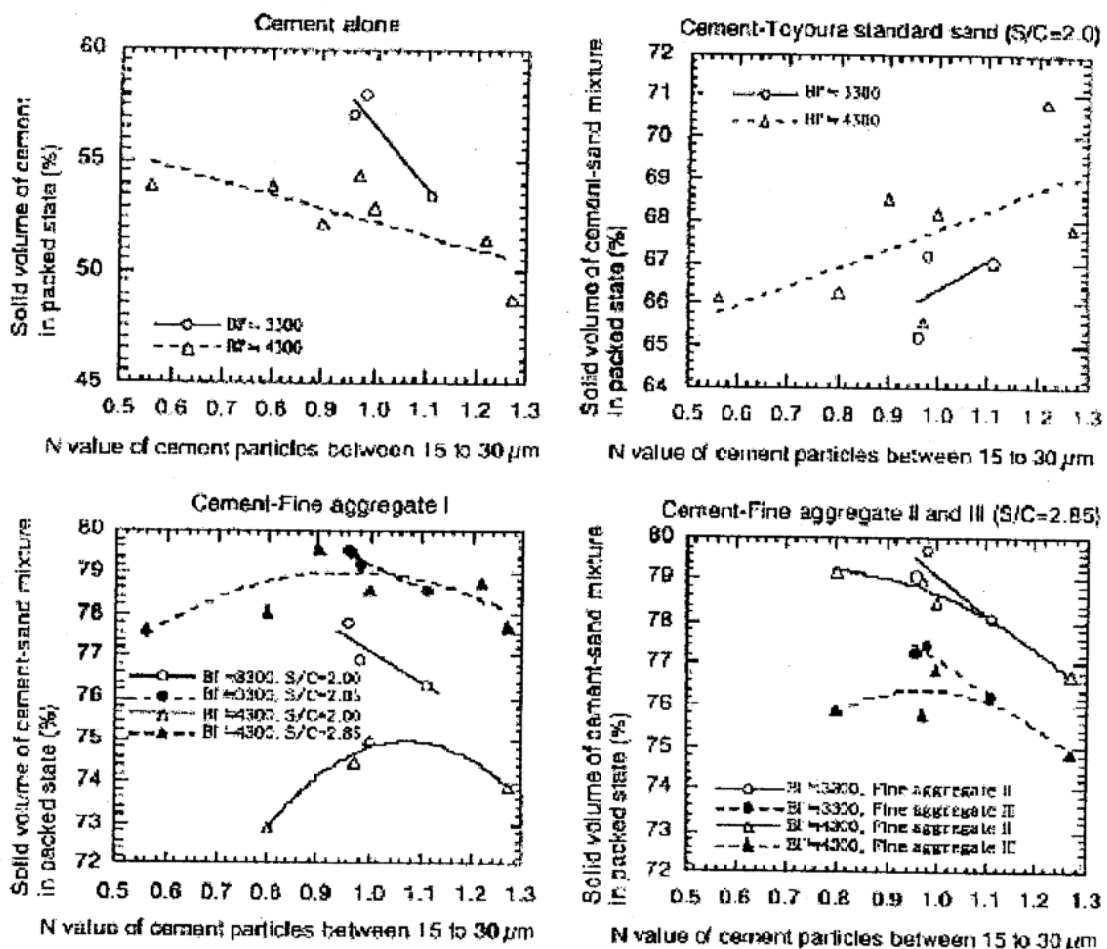


図 5.1.1-15 セメントのn値がセメントおよび細骨材の混合物の充填率に及ぼす影響[17]

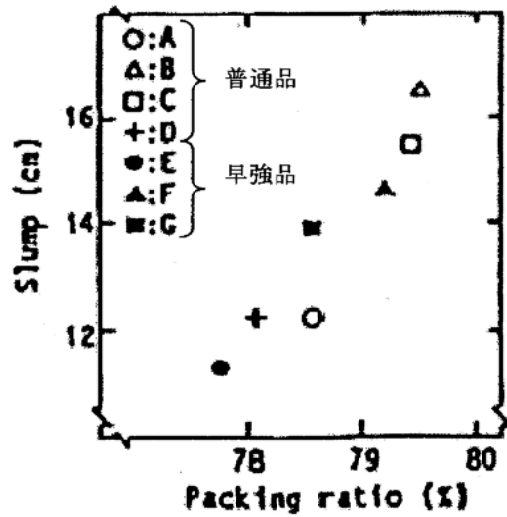


図 5. 1. 1-16 セメントおよび細骨材の混合物の充填率とコンクリートスランプの関係[14]

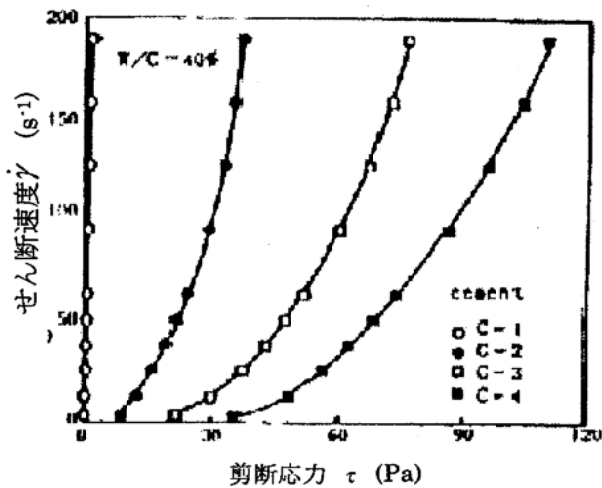


図 5. 1. 1-17 粉末度と流動特性の関係[18]

ブレン (cm²/g) : C1=2170、C2=3020、C3=4010、C4=4680

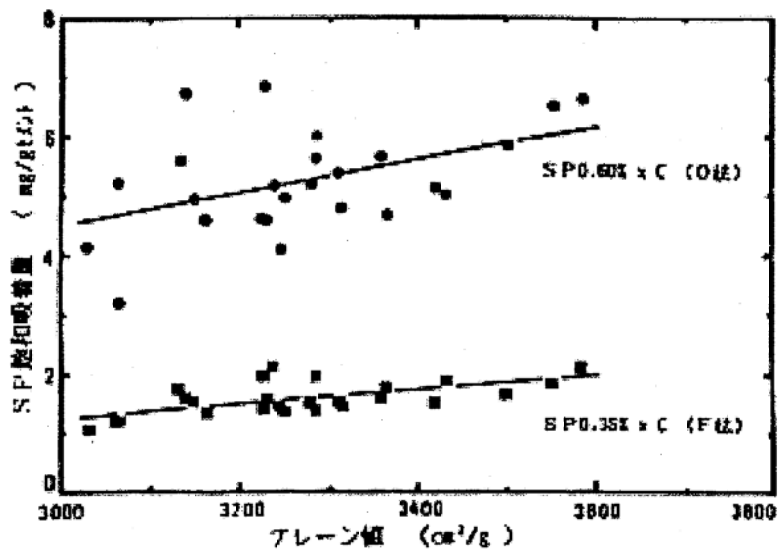


図 5. 1. 1-18 ブレン比表面積と BNS 飽和吸着量の関係[2]

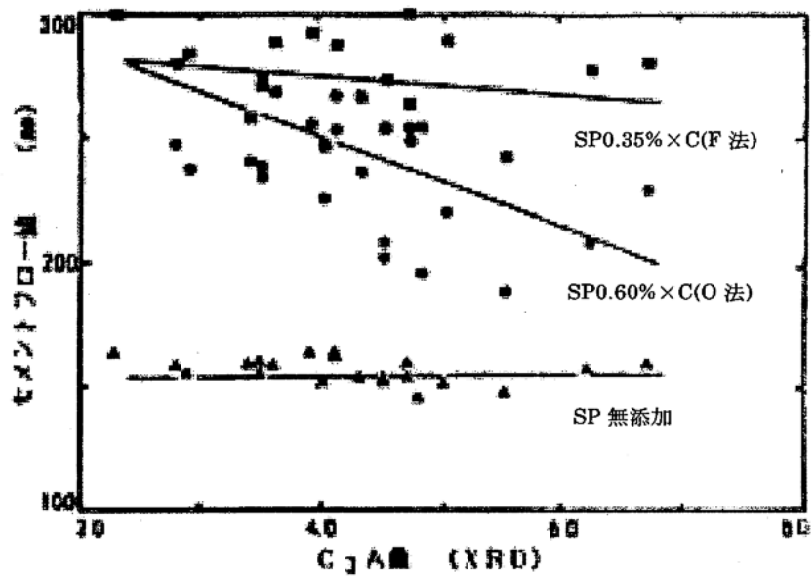


図 5.1.1-19 C_3A 量とセメントペーストフロー値[2]

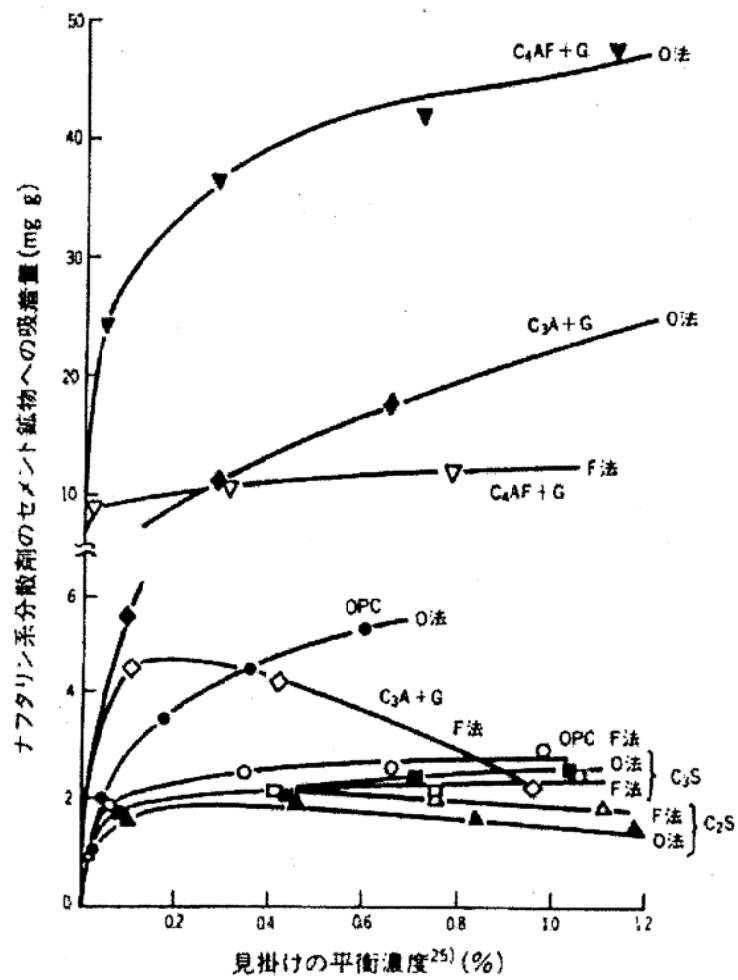


図 5.1.1-20 セメント鉱物に対する BNS の吸着等温線[2]

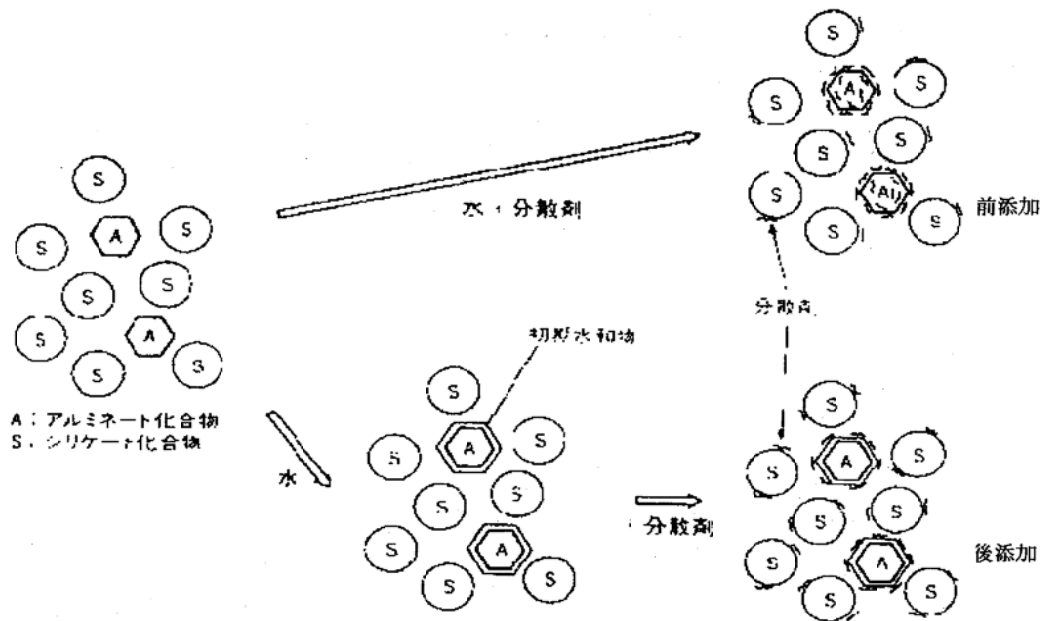


図 5.1.1-21 前添加法および後添加法における BNS の吸着モデル[22]

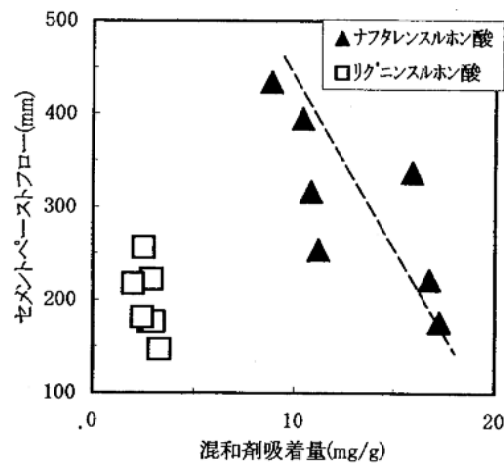


図 5.1.1-22 セメントへの BNS 吸着量とペーストフローの関係[1]

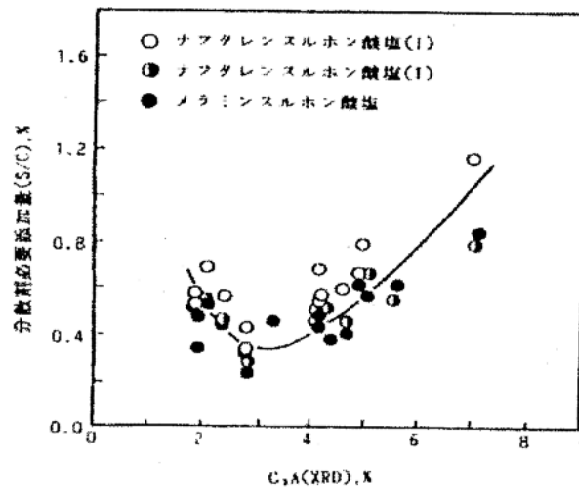


図 5.1.1-23 C₃A 量と減水剤の必要添加量の関係[23]

(3) セメントの化学的性質が流動性に及ぼす影響

前項で述べたように、減水剤の性能に影響を及ぼす主要なセメントの化学的性質は、間隙質、セッコウ、可溶性アルカリなどの微量成分である。本項ではこれらの影響を説明する。

1) 間隙質

減水剤の作用機構に関する研究は 1990 年代後半に大きく進歩したため、特にセメントの各種成分の影響について、それ以前の研究成果をそのまま引用することが適切でない場合もある。例えば、以下の説明で C_3A および C_4AF には C_3S の 10 倍程度吸着することが述べられているが、水和物の表面積と液相のイオン組成に十分な配慮が払われていないため、厳密には誤った解釈の可能性がある。ここでは、従来の実験結果を尊重しつつ、可能な限り最新の情報を加味した解説を試みた。

① ナフタレンスルホン酸系減水剤を使用した場合

図 5.1.1-19 に示すように減水剤無添加の場合、流動性は C_3A 量により影響をほとんど受けない。しかし、練混ぜ水と減水剤をあらかじめ混合してペーストを練混ぜた前添加(O 法)の場合、 C_3A 、特に C_3A/C_4AF 比が増えるとフローが低下する[2]。また、あらかじめセメントと水でペーストを練混ぜた後に減水剤を添加した後添加(F 法)では間隙質量の増加によるフローの低下は小さい。

β -ナフタレンスルホン酸系減水剤(BNS)が前添加と後添加で流動性が異なる原因は、従来では各セメント鉱物に対する減水剤のみかけの吸着量が、後添加では前添加に比べて少ないことによると説明されてきた。実際にみかけの各セメントの鉱物への吸着量は図 5.1.1-20 に示すように、 C_3A および C_4AF には C_3S の 10 倍程度も異なる[2]。これは減水剤の吸着を液相中の減水剤残存量の変化により評価しており、そのすべてが未水和セメント粒子の表面に吸着したと想定している。近年の研究では、セメント粒子の比表面積は水和により大きな変化を示し[12]、図 5.1.1-21 に示すように前添加の場合には BNS が水和物内に吸収されることが示唆されている[22]。見かけ上の C_3A への減水剤の吸着量は、 C_3A から生じる高い比表面積の水和生成物に減水剤が取り込まれたために他のセメント鉱物よりも高い値を示したと考えられる。後添加の場合には間隙質の接水により、間隙質表面にエトリンガイトなどが先に析出し、急激な反応が収束した後に減水剤が添加されるため、減水剤の水和物中への吸収が減少する。また、従来用いられてきた吸着という用語は、本来は収着と表現されるべきであった。収着とは物質内部への吸収と表面への吸着を同時に表す用語である。間隙質が多い場合には、図 5.1.1-21 に示すように間隙質から生成する水和物に収着される減水剤が多いために、シリケート相(C_3S 、 C_2S)の水和物の固体表面積あたりの減水剤吸着量が少なく、流動性が低下したと解釈されていた[22]が、吸収量が多いということは実質的に BNS の添加量が減少したことと同じ効果となり、表面への吸着量が減少するために流動性が低下したと考えられる。逆に後添加の場合は、間隙質から生成する水和物への吸収が少なくなるために、間隙質量による影響が小さいと想定される。図 5.1.1-22 は減水剤を一定量添加した場合の減水剤吸着(収着)率とペーストフローの関係を示し、減水剤吸着(収着)量の高いセメントで流動性が低下している[1]。

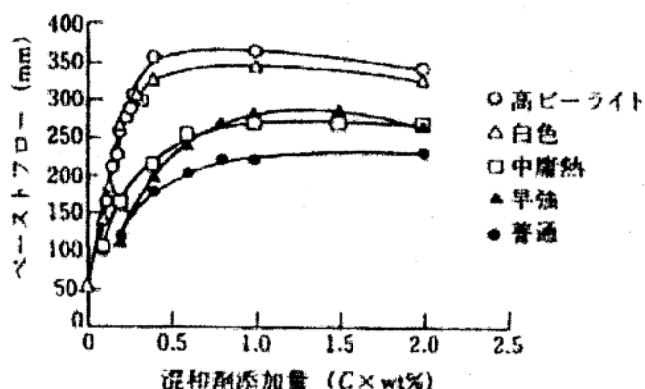


図 5.1.1-24 PC 添加量とペーストフロー[25]

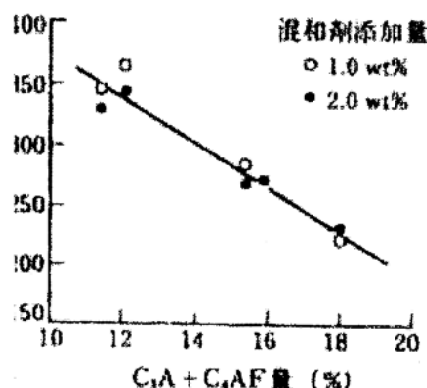


図 5.1.1-25 $C_3A + C_4AF$ 量と PC 添加ペーストのフロー[25]

BNS はこのように間隙質の初期水和反応により吸収されるため、 C_3A 量が少ない方が流動性は高まる。図 5.1.1-23 に C_3A 量とセメントペーストの流動性を一定値にするための BNS 添加量関係を示す。BNS とメラミンスルホン酸系高性能減水剤はほぼ同様な挙動を示し、 C_3A 量が 3% 程度で必要添加量は最低となる[23]。 C_3A 量が極端に少ない領域では逆に減水剤必要添加量が高くなるが、その理由は説明されていない。最近の研究例[24]を参考に考えると、 C_3A 量が減ると相対的に硫酸アルカリによる SO_4^{2-} 濃度の増加の効果が、BNS の初期水和物への吸収を抑制する作用に比べ、水和物表面への吸着を阻害する作用が卓越したとも推定できる。 C_3A 量は作用機構的には少ない方が良いのだが、他の因子との関連で見かけ上、最適値が現れたのかもしれない。

また、減水剤の吸収量は溶液中の SO_4^{2-} との競争的吸収により減少し、その結果として流動性が向上する場合がある。詳しくは 5.1.1(3)3)①イ)項で解説する。

② ポリカルボン酸系減水剤を使用した場合

5.1.1 項で説明したように、ポリカルボン酸系減水剤(PC)も初期水和活性の影響を受けるので、 C_3A 量が増えると流動性は低下する。図 5.1.1-24 に種々のセメントを用いた場合について、PC 添加量とセメントペーストのフローの関係を示す[25]。セメントの種類により流動性が大きく変わり、 C_3A 量の少ないピーライト系で高い流動性が得られている。図 5.1.1-25 によると、 C_3A および C_4AF の合計量が多いほどペーストフローが低下するように見える[25]。ただし、図 5.1.1-24 によると PC 添加量 1.0 以上は流動性が飽和している領域であり、 C_3A と C_4AF がどのような作用でペーストフローに影響しているのか不明である。一般に C_3A と C_4AF を比較すると、 C_3A の方が初期水和活性は高く、流動性に対する影響は強い。

PC も BNS と同様に C_3A および C_4AF (の水和物) に減水剤が多く吸着し、そのため間隙質が多い場合、カルシウムシリケート間での立体障害効果が大きくなり流動性が低下すると考えられることも多い。しかし、BNS と同様に、単に C_3A 量で流動性が決定するわけではなく、水和物の比表面積の影響が存在する。減水剤が固相表面に吸着することで作用し、その分散性能が比表面積当りの吸着量に比例する[6,15]と考えるならば、ペースト固相の比表面積と減水剤の吸着挙動が重要である。未水和の普通ポルトランドセメントの BET 比表面積は $0.8-0.9m^2/g$ 程度である

が、水和することにより $1.1\text{--}1.5\text{m}^2/\text{g}$ 程度まで増加する[27]。この増加はエトリンガイトなどの水和物の生成によると考えられ、 C_3A が多い場合や粉末度が高い場合はエトリンガイトが多く生成するために、水和ペーストの比表面積はより大きくなると考えられる。注意しなければならないのは、 C_3A の全量が水和直後に反応するのではないということである。微風化などにより水和活性が低下した場合は、エトリンガイトなどの水和物の生成量が少なくなるために、減水剤が吸着する表面積が少なくなるため、偽凝結を別として考えるならば、一定添加量での分散性能が高まる[21]。

③ リグニンスルホン酸系減水剤を使用した場合

図 5.1.1-26 に BNS とリグニンスルホン酸系減水剤(LS)の C-S-H およびエトリンガイトに対する吸着等温線を示す[26]。エトリンガイトの表面積あたりの LS の吸着量は BNS とほぼ等しく、C-S-H より多量に吸着するものと考えられる。そのため、BNS のメカニズムと同様に、間隙質量が多いセメントではエトリンガイトが多く生成するので、一定の比表面積あたりの吸着量を得るには多くの減水剤が必要となると想定される。減水剤添加量を等しくした場合では、間隙質量の多いセメントでは流動性が低くなるであろう。

LS も添加量を増加させるならば、吸着量が増加し、セメントに対する分散効果も高めることができる。しかし、LS 中に含まれる糖類など凝結遅延成分のため、通常はセメント質量の 0.25% に固定して使用される場合が多い。半透膜などにより、遅延成分を除去することで、遅延を起こすことなく添加量を増加させることが可能となり、高性能減水剤としての使用も可能となることが報告されている[28, p.127]。

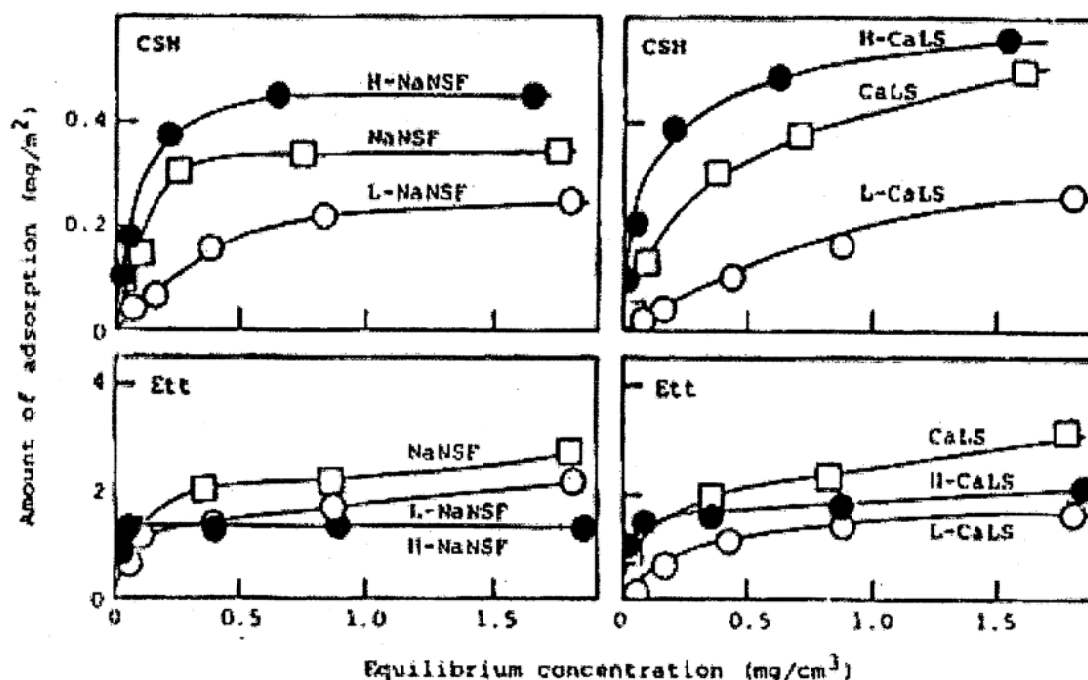


図 5.1.1-26 BNS とリグニンスルホン酸系減水剤の CSH およびエトリンガイトに対する吸着等温線
NaNSF: ナフタレン系, CaLS: リグニン系, H: 高分子量型, L: 低分子量型[26]

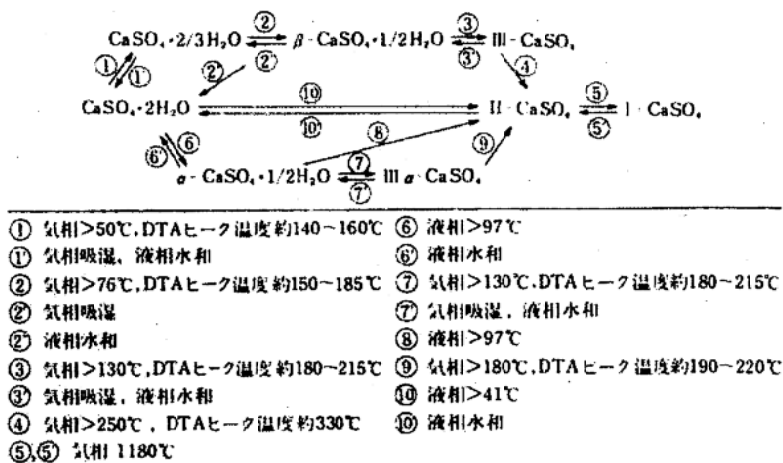


図 5.1.1-27 硫酸カルシウム各相間の転移関係[29]

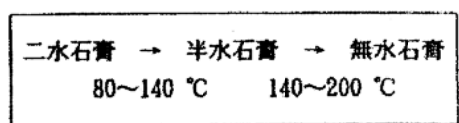


図 5.1.1-28 セッコウの加熱による脱水温度[31]

2) セッコウの影響

① セッコウについて

セッコウは $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の分子式をもつ物質で結晶水量の観点から、二水、半水、無水の 3 種類があり、さらに結晶構造の違いにより、様々な多形がある[29,30,1](図 5.1.1-27、表 5.1.1-3)。セメントには練混ぜ後の瞬結を防止するために添加され、日本では原料供給上の理由からそのほとんどが二水セッコウ(排煙脱硫セッコウ)として添加される。二水セッコウは一般に図 5.1.1-28 に示すような温度で脱水し、二水セッコウから半水セッコウ、そして無水セッコウになる。脱水温度は結晶形態、不純物、水蒸気圧により影響を受ける。例えば、結晶形態が針状、板状と比表面積が減るほど半水セッコウとなる温度は高くなり、脱水速度も遅くなる。また、水蒸気分圧が高い場合、半水セッコウから無水セッコウへの脱水温度が高くなる。セメントのセッコウ半水化率の測定は、二水セッコウから半水セッコウへの脱水反応と半水セッコウから無水セッコウへの脱水反応のそれぞれの重量減少量より求める。

セッコウは天然のセッコウよりも産業副産物として生成した物が多く使用され、その生成過程により排煙脱硫セッコウ、りん酸セッコウ、チタンセッコウおよびふっ酸セッコウと区別される(表 5.1.1-4)。それらは特有の不純物を含む場合がある。

セッコウの純水に対する理論的溶解度は表 5.1.1-5 に示すように異なる。半水セッコウは、初期には二水セッコウや無水セッコウの 2 倍以上の溶解度を示すが、後に二水セッコウが再析出し、溶解度は低下する(図 5.1.1-29)。粉碎により生成する III 型無水セッコウの溶解度は II 型無水セッコウより高い[31]。また、ナフタレンスルホン酸系減水剤溶液中であるが、図 5.1.1-30 に示すように半水セッコウのなかでも α 型よりも β 型半水セッコウのほうが溶解速度は速い[34]。ここで言う β 型は、クリンカ粉碎中に二水セッコウが脱水して生成したものに相当し、 α 型は、 β 型がさらに高温で脱水し III 型無水となったものが再び半水セッコウとなったものと本稿では便宜

表 5.1.1-3 セッコウの各結晶相の生成条件と物性[29]

分類	二水石膏	半水石膏		Ⅲ型無水石膏		Ⅱ型無水石膏		Ⅰ型無水石膏
		α 型	β 型	α 型	β 型	難溶性	不溶性	
平衡生成温度(°C)		>97 水中	>45 大気中	>50真空中 100大気中 107大気中		α 型半水石膏から177 β 型半水石膏から300		>1180
工業的生成温度(°C)		105-150	125-160	110-220	180-220	>350	>400	
示性式	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\alpha \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\beta \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Ⅲ α · CaSO_4	Ⅲ β · CaSO_4	Ⅱ · CaSO_4		Ⅰ · CaSO_4
分子量	172.17	145.15		136.14		136.14		136.14
結晶水(%)	理論値	20.92	6.21	0.00		0.00		0.00
	実験値	20.92	6.21-8.0	6.21-8.9	0.02-0.05	0.2-0.9	0.00	
比重(g/cm ³)	2.315	2.757	2.619 -2.637	2.587	2.484	2.93-2.98		
比熱(cal/mol)	21.84 + 0.076T	16.95 +0.039T	11.48 +0.061T	14.10+0.033T		14.10+0.033T		
水和熱(cal/mol)		4100 ±20	4600 ±20	6150 ±20	7210 ±10	4030±20		
溶解度(g/100g水)	3°C	0.1810	0.825	1.006	1.15	0.377		
	50°C	0.2038	0.426	0.426	0.48	0.184		

表 5.1.1-4 化学セッコウに含まれる可能性のある不純物[k]

石膏の種類	不純物
① 排煙脱硫石膏	CaSO_3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ C(未燃炭素) 灰分 吸収材に起因する残存可溶性塩類
② リン酸石膏	H_3PO_4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ CaHPO_4 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Na_2SiF_6 K_2SiF_6 CaF_2 有機物(平均炭素数10-35のカルボン酸類・アミン類・ケトン類)
③ チタン石膏	FeSO_4 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
④ ふっ酸石膏	CaF_2 H_2SO_4

表 5.1.1-6 各種溶液中のセッコウ溶解度(mg/100g-20°C) [m]

溶媒	純薬	天然	リン酸	乙酸A	乙酸B
無添加	193	196	208	195	193
LSC I	0.38 (171) (89)	177 (177) (90)	197 (197) (95)	197 (197) (101)	119 (119) (62)
	1.00 (159) (82)	151 (151) (77)	165 (165) (79)	168 (168) (86)	42 (42) (22)
	2.00 (188) (97)	191 (191) (98)	206 (206) (98)	185 (185) (96)	125 (125) (65)
PL	0.38 (178) (92)	183 (183) (93)	190 (190) (91)	186 (186) (95)	133 (133) (69)
	1.00 (169) (88)	165 (165) (84)	174 (174) (84)	173 (173) (89)	97 (97) (50)
	2.00 (215) (111)	211 (211) (109)	242 (242) (116)	237 (237) (122)	168 (168) (87)
I-テル系	0.38 (206) (97)	172 (172) (88)	210 (210) (90)	224 (224) (115)	176 (176) (91)
	1.00 (232) (120)	228 (228) (116)	260 (260) (115)	237 (237) (122)	206 (206) (107)
	2.00 (191) (99)	202 (202) (103)	211 (211) (101)	215 (215) (110)	193 (193) (100)
DEG	0.38 (193) (100)	199 (199) (102)	200 (200) (96)	216 (216) (111)	196 (196) (102)
	1.00				

() 内は無添加に対する%

的に定義する。ただし、一般的に言われるα型半水セッコウである保証はないので注意が必要である。半水セッコウのα型、β型は加熱脱水させた際のⅡ型、Ⅲ型無水セッコウへの転移率が異なり、加熱処理後吸湿させた場合に生じるⅢ型無水セッコウの半水セッコウへの再転移量が異なる。従って、半水セッコウのα型、β型の相対量は、図5.1.1-31に示すように加熱・吸湿処理前後の半水セッコウ量を測定することで求めることができる[34]。

表 5.1.1-5 純水中の理論的溶解度[29]

温度 (°C)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{III } \alpha\text{-CaSO}_4$	$\text{III } \beta\text{-CaSO}_4$	$\text{II } \beta\text{-CaSO}_4$
0	1.756	8.838	10.919	8.876	11.721	3.793
10	1.934	7.801	9.494	7.793	10.182	3.513
20	2.047	6.841	8.198	6.784	8.789	2.879
30	2.104	5.956	7.024	5.852	7.508	2.486
40	2.115	5.144	5.965	4.997	6.362	2.134
50	2.087	4.403	5.018	4.220	5.336	1.820

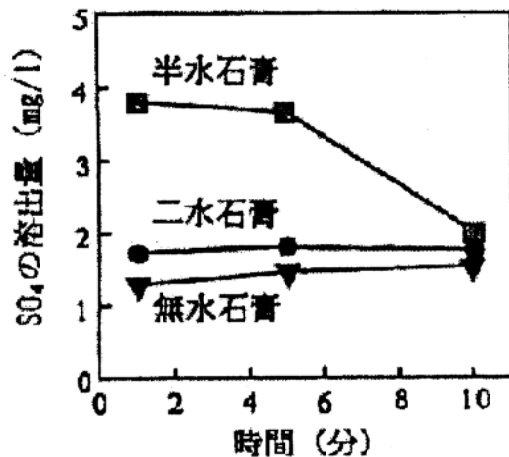


図 5.1.1-29 二水、半水、無水セッコウの水への溶出速度[31]

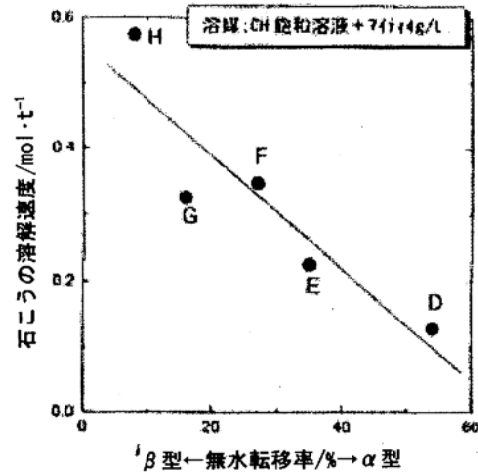


図 5.1.1-30 無水転移率とセッコウの溶解速度の関係[39]

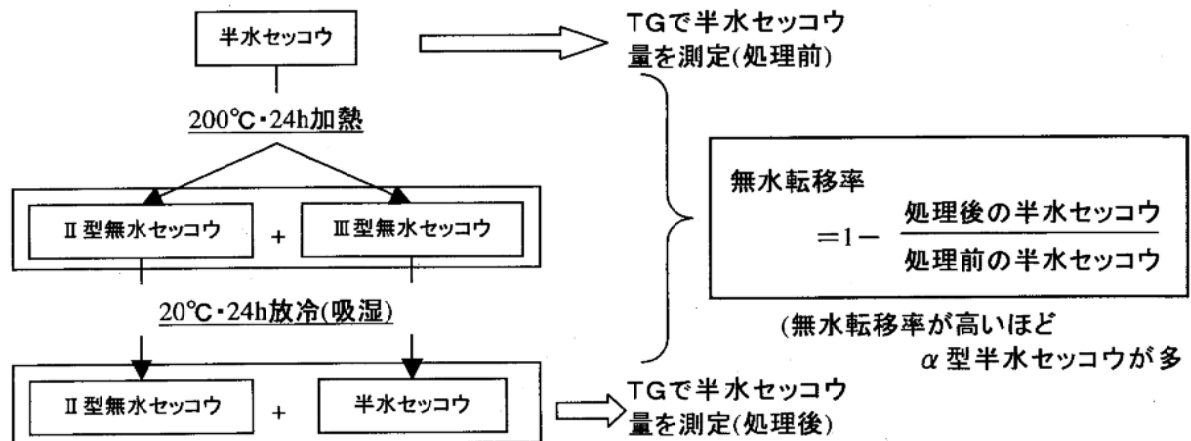


図 5.1.1-31 半水セッコウ種類の評価方法

セッコウの溶解度は各種減水剤溶液中で異なり、リグニンスルホン酸系およびポリオール系減水剤溶液中ではやや低下し、オキシカルボン酸塩溶液中では高くなる[32](表 5.1.1-6)。C₃A-二水セッコウ-CaO 共存系において、C₃A の反応率を調べた結果によると、ポリカルボン酸系減水剤(PC)の添加により C₃A の反応率は高まっている。また、この C₃A の反応の促進は PC 中のカルボキシル基の存在が関与すると考えられており、PC が一定添加量であっても PC 中のカルボキ

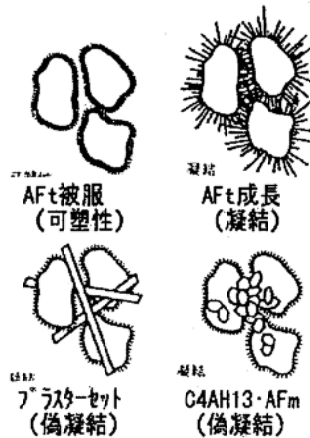


図 5.1.1-32 凝結の模式図[31]

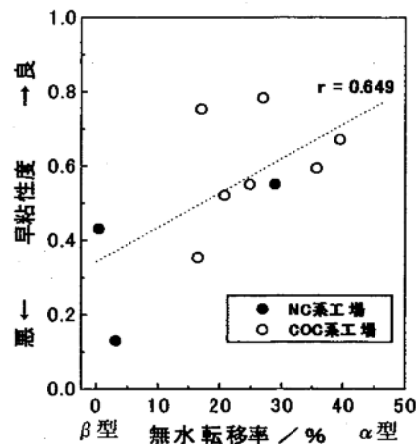


図 5.1.1-33 半水セッコウの種類と早粘性度[34]

シル基量が多い場合や PC 添加量が多い場合には C_3A の反応が促進される可能性が示唆されている[27]。

② セッコウと擬凝結

偽凝結は、① 半水セッコウの水和による二水セッコウの析出(プラストーセット)、② 間隙質の活発な水和、により生じる。

半水セッコウから再析出する二水セッコウは、大型の結晶であり、絡み合った組織をつくり粘性を上げる(図 5.1.1-32)[33]。ただし、半水セッコウの中でも α 型半水セッコウは溶解速度が遅いために、図 5.1.1-33 に示すように偽凝結(早粘性)を生じにくいとされる[34]。通常の偽凝結という観点では、溶解速度が遅いということは、継続的に半水セッコウが析出することであり、攪拌により偽凝結が解消された後にもさらに偽凝結が再発する可能性もある。ここで言う早粘性とは、通常の凝結試験よりも練混ぜ時間を短くし、弱い擬凝結を敏感に検出したものである。

C_3A は単独では急激に水和するが、溶液中の Ca^{2+} 、 OH^- および SO_4^{2-} 濃度が高い場合は微細なエトリンガイトの結晶となり、 C_3A 表面がすばやく被覆され、水和が遅延される(図 5.1.1-32)。これらのイオンを供給する鉱物は f-CaO とセッコウである。無水セッコウのように溶解度が低い場合、大きく長いエトリンガイトがネットワーク状に発達するので流動性が低下する。また、セッコウ量が少なく SO_4^{2-} の供給が少ないと粒径の大きい C_4AH_{13} および AFm が生成し、 C_3A の水和抑制効果が正常に作用しないため偽凝結が生じる[33]。

偽凝結はセッコウの供給源により異なり、図 5.1.1-35 に示すようにセメントに対する添加量が一定の時、高品位である天然 A、リン酸 A および B を用いたセメントは顕著な偽凝結を示している[32]。この場合は原料の二水セッコウを半水化させて使用しており、半水セッコウを過剰添加したためにプラストーセットが生じたものと考えられる。セッコウは種類により適正添加量が存在する。図 5.1.1-36 にセッコウの添加量と標準軟度棒の針入度(5 分および 10 分の平均値)を示す[35]。高品位天然セッコウは添加量の適正範囲が普通品位天然セッコウより狭くなる。また、 P_2O_5 や F が含まれているリン酸セッコウ C は、他より適正範囲が狭く、添加量も少ない[35]。また、クリンカ中の SO_3 量によってもセッコウ量の適正範囲は変化する。

表 5.1.1-7 注水直後のセメントペーストの粘性変化[31]

フリール	二水	半水	無水
多い	○	△	△
少ない	△	×	×
原因	二水石膏の再析出		間隙質の水和促進

○: 小, △: 大, ×: 非常に大(偽凝結)

表 5.1.1-8 セッコウ種類とモルタルフロー(旧 JIS)[37]

記号	起源	種類	フロー(mm)
N1	天然	二水・無水混合	235
N2	天然(低品位)	二水	228
P1	リン酸	二水	248
P2	リン酸	二水	260
F	フッ酸	無水(一部二水)	250
N3	天然(高品位)	二水	258

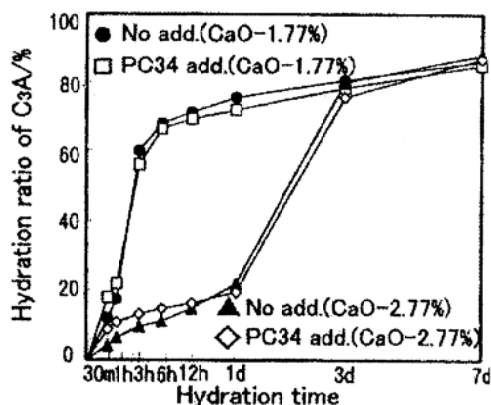


図 5.1.1-34 C_3A ・二水セッコウ・CaO 共存系における C_3A の反応率(減水剤無添加および PC 添加)[55]

前述のように、 Ca^{2+} および OH^- 濃度が高い場合には C_3A の水和が抑制されるので、 C_3A の異常水和による偽凝結の抑制には f-CaO の添加が有効である[34](表 5.1.1-7)。特に、溶解速度の遅いセッコウを用いる場合には一定量の f-CaO の確保が必要である。図 5.1.1-34 は C_3A ・二水セッコウ・f-CaO 共存系における C_3A の反応率に及ぼす f-CaO 量の影響を示し、f-CaO を多く添加したものは材齢 3 日までの C_3A 反応率が小さく、急激な水和は認められない[36]。また、

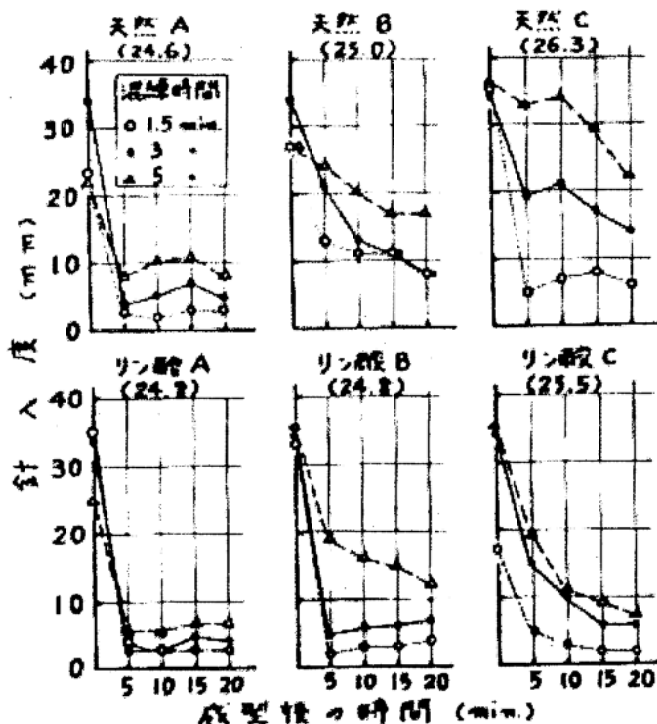


図 5.1.1-35 JIS 偽凝結試験結果[35] () : 標準軟度水量

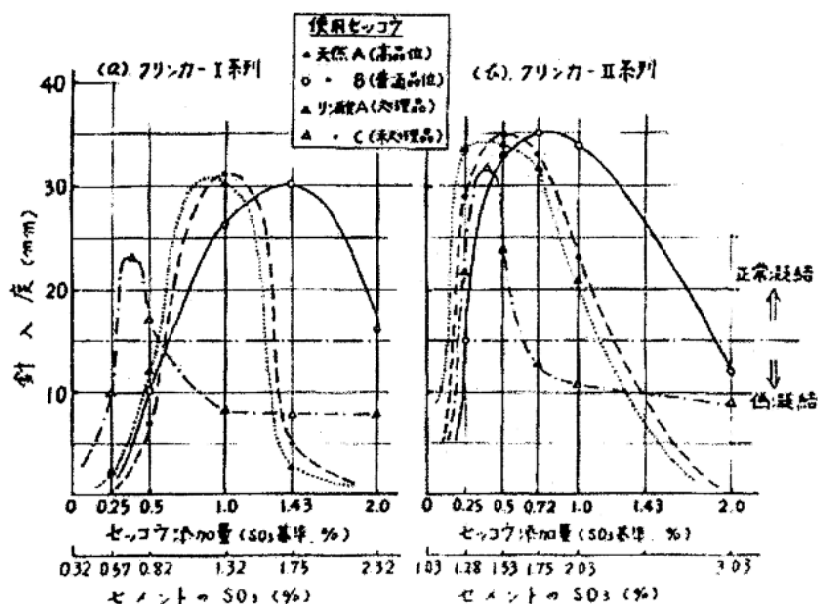


図 5.1.1-36 セッコウの品質および添加量と偽凝結との関係[35]

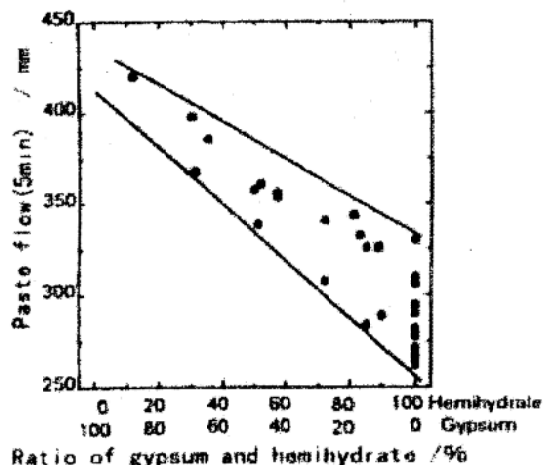


図 5.1.1-37 半水化率とペーストフローの関係 (NS 添加) [39]

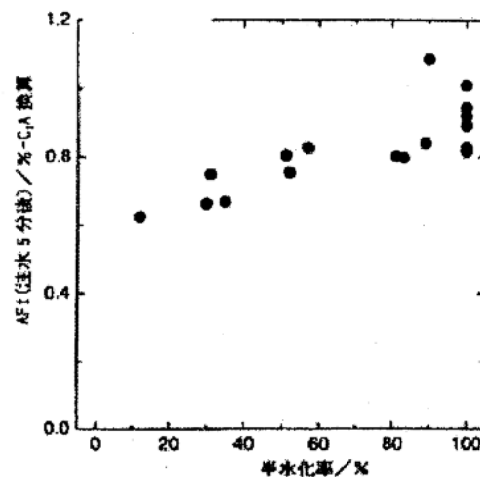


図 5.1.1-38 半水化率とエトリンガイト生成量 (NS 添加) [39]

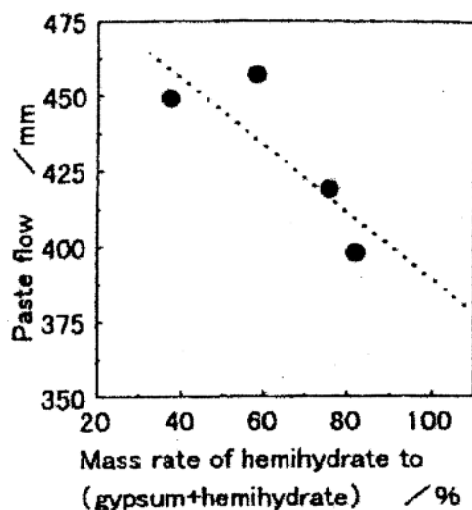


図 5.1.1-39 半水化率とペーストフローの関係 (PC 添加) [6]

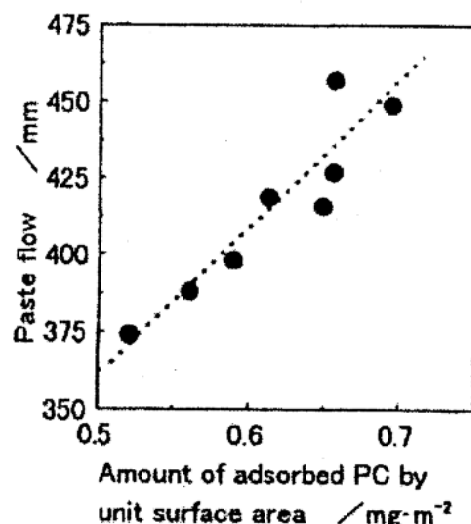


図 5.1.1-40 BET 比表面積あたりの PC 吸着量とペーストフロー [6]

減水剤を添加した場合、BNS は無添加とほとんど変化がなく、PC は材齢 30 分までに無添加の 1.5 倍の C_3A が反応するとしている。しかし、BNS であっても初期水和に影響を与える場合もあり [12]、BNS を後添加するか前添加するにより、練混ぜ直後の水和物の比表面積やその後の比表面積の経時変化が変化し得る可能性もある。

③ セッコウの起源と種類

表 5.1.1-8 に示すように使用するセッコウの種類によりモルタルの流動性は異なる。高品位のセッコウは流動性が高く、粘土等の不純物のある天然セッコウは流動性が低いという報告がある [37]。そのメカニズムは、5.4.1 で詳述するように、粘土が影響するためと考えられる。また、副産セッコウはリン酸やフッ酸のなど不純物量次第では、 C_3A の異常水和による偽凝結や C_3S の水和抑制による凝結遅延の懸念がある。

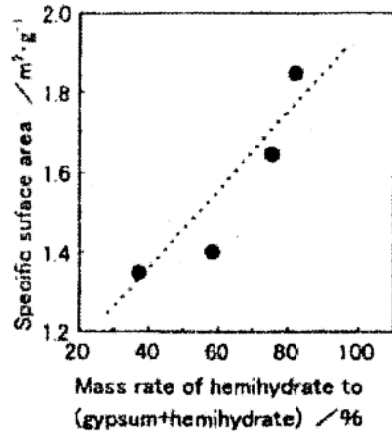


図 5.1.1-41 半水化率と BET 比表面積の関係 (PC 添加) [6]

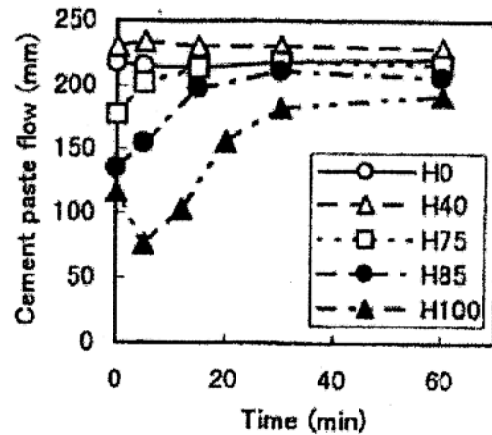


図 5.1.1-42 半水化率とペーストフローの経時変化の関係 (PC 添加) [38]

④ 半水化率

先に述べたように、日本ではセメントに添加されるセッコウの多くは排脱セッコウであり、二水セッコウである。少なくとも一部は粉砕中に半水セッコウとなる場合が多い。二水セッコウと半水セッコウの合計に対する半水セッコウの質量比を半水化率と定義する。BNS を使用した場合、図 5.1.1-37 に示すように市販品では半水化率が高いと流動性は低いという報告がある[39]。これは図 5.1.1-38 に示すように、半水化率が高いものほどエトリンガイトが多く生成すると考えられることと関係があるとしている[39]。

ポリカルボン酸系減水剤を使用した場合も、図 5.1.1-39 に示すように半水化率が高いほどペーストフローが小さい[6]。図 5.1.1-40 に示すように、ペーストフローは BET 比表面積あたりの減水剤吸着量が多いほど高い値を示す[6]。PC は液相の SO_4^{2-} 濃度と競争的に吸着するもしくは分子収縮すると考えられるので、 SO_4^{2-} 濃度が高いほど減少する(5.1.4 項参照)。そのため、溶解速度の高い半水セッコウ量が多いほど練混ぜ直後の流動性が低い。加えて、図 5.1.1-41 に示すように半水化率が高いほど、エトリンガイト生成量が多いために BET 比表面積が大きくなる。そのため、半水化率が高い場合は大きい BET 比表面積と、かつ高い SO_4^{2-} 濃度のために、BET 比表面積あたりの減水剤吸着量が減少し、練混ぜ直後の流動性は低下する[6]。半水化率が高いと初期の流動性は低い、その後の二水セッコウの晶出により、液相の SO_4^{2-} 濃度が低下するため、図 5.1.1-42 に示すように流動性は後伸びする場合もある[38]。

以上の結果はペースト試験に基づくものであり、コンクリートでの挙動とは異なる可能性がある。作用機構の観点では、水和物のキャラクターと減水剤の性能の関係はペーストとコンクリートでも同様と期待できるが、練混ぜ方法の違いにより水和物のキャラクターが変化することで、見かけ上、材料キャラクターが減水剤の性能に及ぼす影響が変化する可能性はある。実際、コンクリート試験では半水化率が高いほうがむしろ、初期流動性が高いという実験結果もある。

⑤ 半水セッコウの種類

α 型と β 型の半水セッコウの存在比は無水転移率(図 5.1.1-31)により相対的に示され、無水転移率が高いほど α 型半水セッコウの占める割合が高い[34]。ナフタレンスルホン酸系減水剤を使

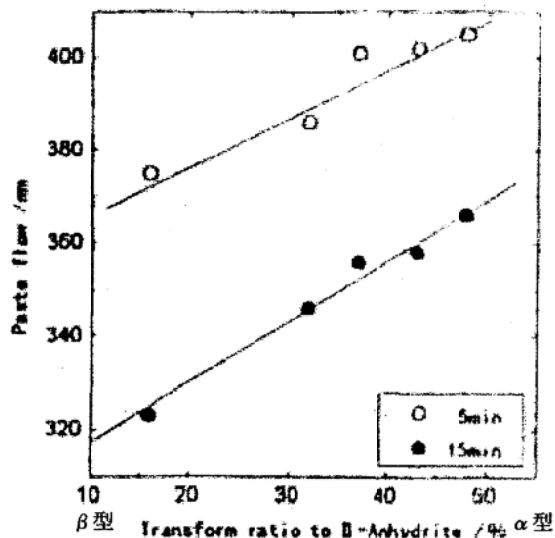


図 5.1.1-43 無水転移率とペーストフロー (NS 減水剤) [34]

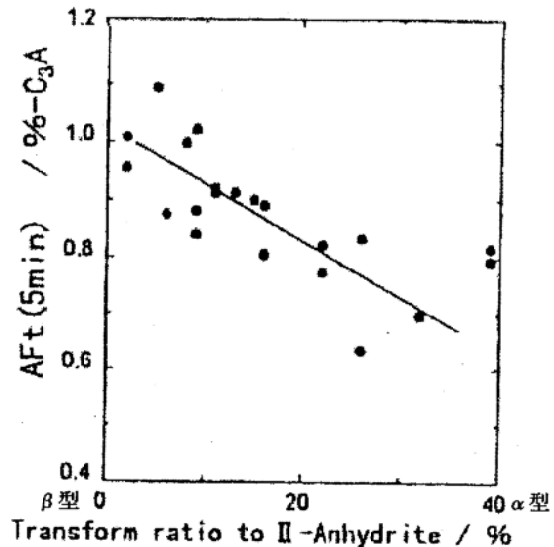


図 5.1.1-44 無水転移率とエトリンガイト生成量 (NS 添加) [34]

用した場合、図 5.1.1-43 に示すように無水転移率が高く α 型半水セッコウが多いほどペーストフローが大きい。これは α 型半水セッコウが多いほどセッコウの溶解速度は遅く、接水直後には多量のエトリンガイトが生成するものの、 C_3A の反応をより早期に収束させる。したがって、流動性を測定する材齢においては図 5.1.1-44 に示すようにエトリンガイトの生成量が α 型の方が少なくなり、流動性は高くなると考えられる [34]。

半水セッコウの α 型と β 型に関する検討は、BNS を用いた場合の早粘性という観点で実施されてきたため、他の減水剤を用いた場合の流動性やその経時変化については十分なデータがない。BNS での検討から類推するならば、溶解速度が α 型で遅く、 β 型で早いことがエトリンガイト生成に影響を及ぼすし、 α 型でエトリンガイト生成量が減少することが重要と考えられる。したがって、減水剤がない条件ではエトリンガイト生成量が少ない α 型で流動性は高いものと考えられる。リグニンスルホン系減水剤でも同様である。PC では、 β 型では液相中の SO_4^{2-} 濃度が高まり、エトリンガイト生成量も多いことの双方が影響すると考えられるが、やはり α 型の方が練混ぜ直後の流動性は高いと推定される。

経時変化については、図 5.1.1-43 の結果では顕著には α 型と β 型で差は現れていない [34]。作用機構的には、初期に C_3A の反応が十分進行した方がその後の反応をより効率的に抑制でき、エトリンガイトの総生成量は経時的には少なくなる可能性もあるので、 α 型の方が少なくなる可能性も考えられる。詳細は今後の検討が必要である。

3) 微量成分

① アルカリ量が及ぼす影響

ア) セメント中のアルカリ

セメント中のアルカリおよび SO_3 を主成分とする鉱物としては表 5.1.1-9 に示すものが存在する。その他、Na は C_3A にも固溶する [40]。これらの中でもアルカリ硫酸塩はすばやく水に溶解

表 5.1.1-9 クリンカ中のアルカリおよび SO_3 を含む鉱物[40]

組成	名称
K_2SO_4	canite
$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	langbeinite
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$	hithitalite
Na_2SO_4	senardite
CaSO_4	hydrite
$\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})(\text{SO}_4)$	uminosulfate
$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$	icosulfate

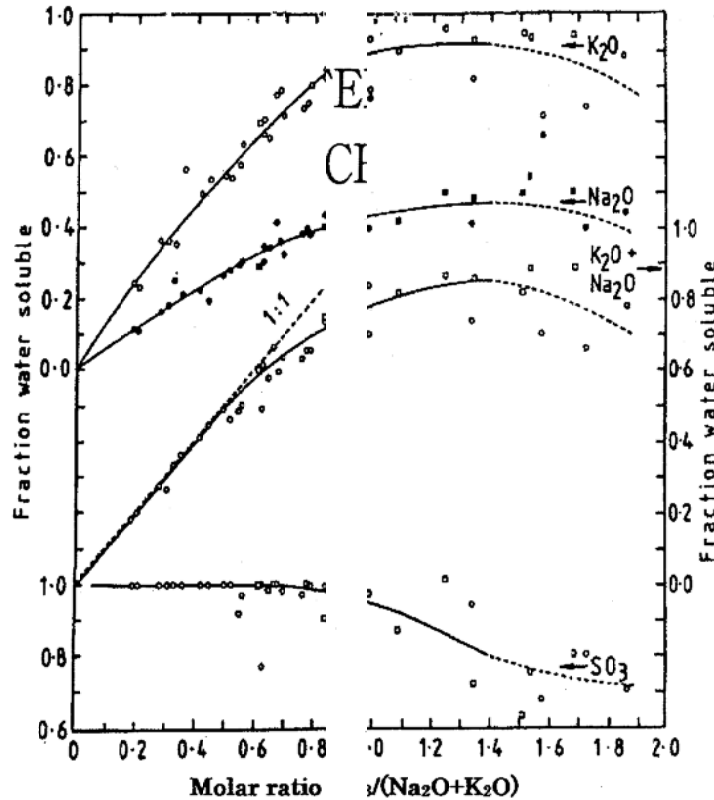


図 5.1.1-45 クリンカの $\text{SO}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ モル比と水溶性アルカリおよび SO_3 量の関係[41]

し、液相のアルカリイオンおよび SO_4^{2-} 濃度を高くとされている。

図 5.1.1-45 にクリンカの $\text{SO}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ モル比と水溶性アルカリおよび SO_3 量の関係を示す。 $\text{SO}_3/\text{R}_2\text{O}$ モル比が 1 以下の場合、クリンカが水溶性となる[41]。このとき、クリンカ中に SO_3 が水溶性アルカリおよび SO_3 量は増加する。 $\text{SO}_3/\text{R}_2\text{O}$ モル比が 1 以上の場合、溶解速度の遅い無水セメントや Ca langbeinite が生成し、クリンカが

日本の多くの市販セメントの $\text{SO}_3/\text{R}_2\text{O}$ モル比が 1 以下であり、 R_2O の一定量はクリンカ鉱物中に固溶していると思われるが、全体的には水溶性アルカリ量はセメントの R_2O 量に比例的で約半分が水溶性である。ただし、同じセメントの R_2O 量でも水溶性アルカリ量はばらつきを持つことには注意が必要である($\text{R}_2\text{O}=0.6\text{mass\%}$ で $\text{s.R}_2\text{O}$ CaF_2 $1\sim 0.5\text{mass\%}$)。これは例えば A 工場と B 工

し、セメントの流動性に大きな影響を及ぼす

比と水溶性アルカリおよび SO_3 量の関係を示す。 SO_3 はアルカリ硫酸塩中に存在しほとんど水が増加し、 $\text{SO}_3/\text{R}_2\text{O}$ モル比が 1 に近づくと水溶性の SO_3 は飽和してくる。

以下であり、 R_2O の一定量はクリンカ鉱物中に固溶していると思われるが、全体的には水溶性アルカリ量はセメントの R_2O 量に比例的で約半分が水溶性である。ただし、同じセメントの R_2O 量でも水溶性アルカリ量はばらつきを持つことには注意が必要である($\text{R}_2\text{O}=0.6\text{mass\%}$ で $\text{s.R}_2\text{O}$ CaF_2 $1\sim 0.5\text{mass\%}$)。これは例えば A 工場と B 工

場では水溶性アルカリ量が同程度でも、A のクリンカ SO_3 量は B より多く、 $\text{SO}_3/\text{R}_2\text{O}$ モル比が異なるためと推定される。C 工場のクリンカの $\text{SO}_3/\text{R}_2\text{O}$ モル比が例えば 2.0 とすると、 SO_3 はアルカリ硫酸塩以外に無水セッコウや Ca langbeinite に含まれ、無視できない量がアルカリ硫酸塩以外の独立相として固定されていると考えられる。

後に述べるが、減水剤の性能に影響するのはアルカリそのものではなく、アルカリの存在により濃度が変化する SO_4^{2-} の影響が大きい。

図 5.1.1-46 に材齢 1 日までのセメントペースト中の各種イオン濃度を示す [41]。 SO_4^{2-} 濃度は材齢 4 時間までは練混ぜ直後の濃度とほとんど変化がない。そのため、 SO_4^{2-} 濃度は練混ぜ直後に水溶する SO_3 量に依存するようにも見える。しかし、このデータは希薄系での結果であり、現実の濃厚系の結果とは異なると考えられる。また、セッコウ-石灰共存系ではアルカリイオン濃度が増加するとセッコウの溶解平衡が移動し、 SO_4^{2-} 濃度も増加する [44]。フレッシュコンクリートにおいても少なからず SO_4^{2-} 濃度にセッコウ-石灰の溶解平衡が影響すると思われ、水溶性の SO_3 量を評価する際には、目的とする水セメント比のペーストから液相を抽出する必要がある。さらに、練混ぜ直後においては、過飽和状態からの水和物の生成が起きているのであり、溶解平衡状態からの解離の程度が重要となる。

実際にコンクリート液相中の SO_4^{2-} 濃度を測定した例を図 5.1.1-47 に示す [42]。セメントにより初期の SO_4^{2-} 濃度は異なるが、何れも経時的に減少する傾向を示した。

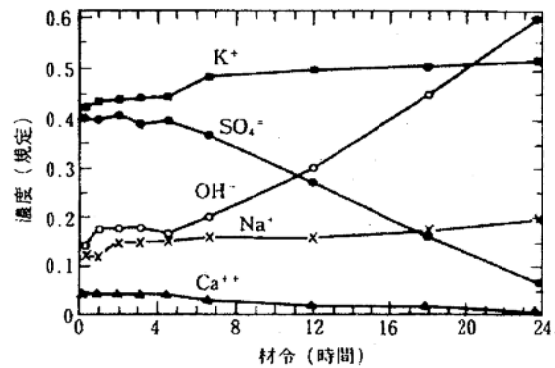


図 5.1.1-46 材齢 1 日までのペースト空隙水の各種イオン濃度 [41]

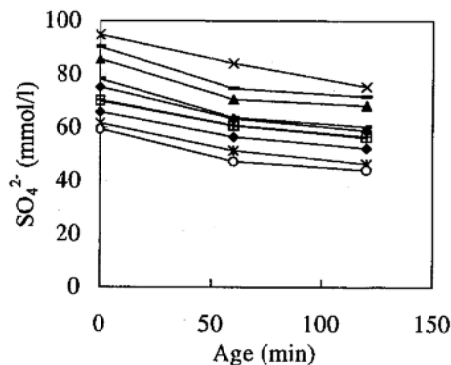


図 5.1.1-47 コンクリートの SO_4^{2-} 濃度の経時変化 ($W/C=0.375$ 、PC 添加、複数工場の NPC) [42]

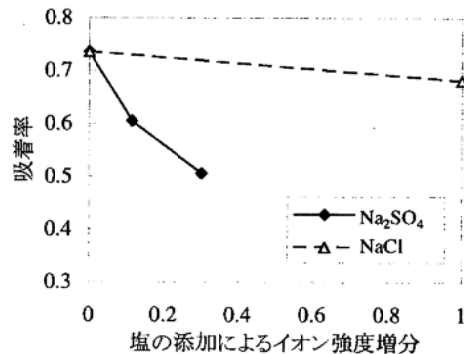


図 5.1.1-48 BNS の吸着率に及ぼす無機塩の添加の影響 ($W/C=0.30$ 、 $BNS=1.2\text{mass}\%$ 、NPC) [43]

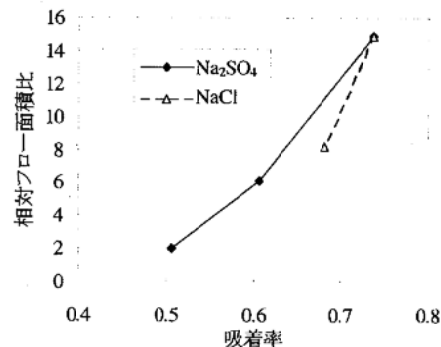


図 5.1.1-49 BNS 吸着率と流動性の関係に及ぼす無機塩の添加の影響 (条件は前図に同じ) [43]

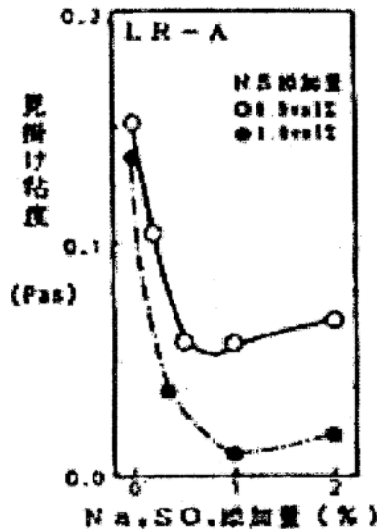


図 5.1.1-50 Na_2SO_4 添加による BNS 添加ペーストの見掛け粘度変化[117]

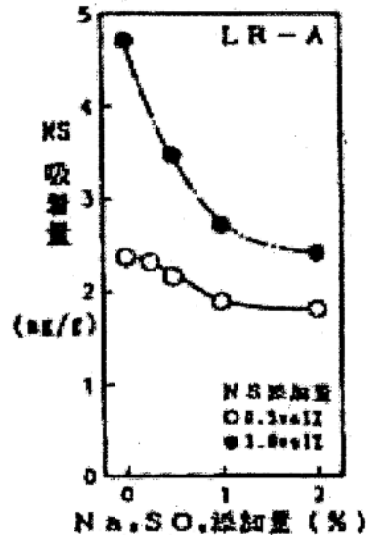


図 5.1.1-51 Na_2SO_4 添加によるペーストの BNS 吸着量の変化[117]

イ) ナフタレンスルホン酸系減水剤(BNS)を使用した場合

前述のように C_3A と C_4AF の水和生成物に対して、BNS は SO_4^{2-} と競争的に吸着する。BNS は C_3A の水和時にエトリンガイトもしくは C-S-A-H 系のゲルに吸収され[45]、その吸収が SO_4^{2-} と競争的に進行する[23]。吸収された BNS はセメント粒子の分散作用を有さない。分散剤として作用するには固相表面に吸着することが必要である。この BNS の固相への吸着も SO_4^{2-} と競争的な吸着平衡状態にある可逆的なものである[43]。BNS を添加した NPC セメントペーストに無機塩を添加した影響を調べた例がある。塩の種類により影響度は異なるが、図 5.1.1-48 に示すように塩の添加により BNS の吸着率が減少し、図 5.1.1-49 に示すように吸着率の減少と共に流動性が低下している[43]。高塩濃度下における液相イオン強度の増加による電気二重層の圧縮が BNS の性能低下の原因と考えられる場合も多いが、この結果からは BNS の吸着量も重要である

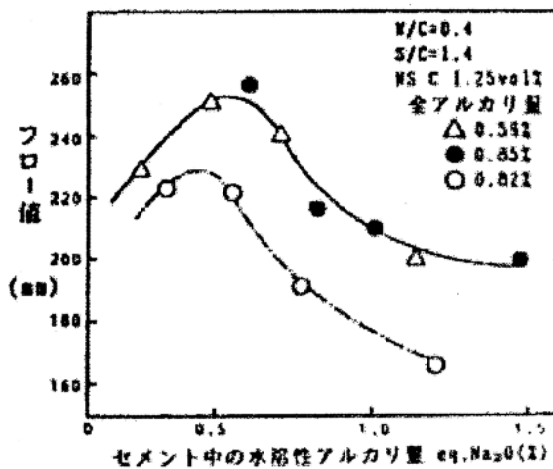


図 5.1.1-52 BNS を添加したモルタルのフロー値に及ぼす硫酸アルカリの影響[23]

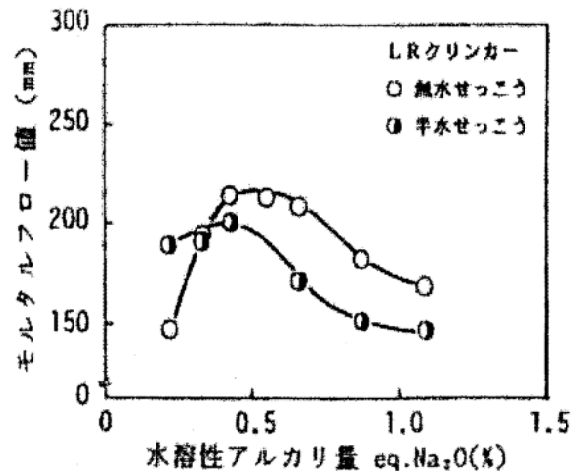


図 5.1.1-53 NS を添加したモルタル流動性に及ぼすセッコウ種類の影響[23]

と考えられる。BNS の分散力は静電反発力によると考えられているが[46]、実際にどの程度静電力の効果があるのか見直す必要があることを示唆している。

セメントに硫酸アルカリを添加した場合について、図 5.1.1-50 および図 5.1.1-51 に、BNS を添加したペーストの流動性と吸着率(見かけの収着率)変化をそれぞれ示す[4]。比較的少量の添加では硫酸アルカリ添加量が増加するほど減水剤の水和物に対する収着量は減少する。このとき、ある添加量までは水和物内への吸収量の減少により、水和物表面への吸着量が増加し、見掛け粘度は低下する(図 5.1.1-50)。しかし、硫酸アルカリが過剰となると粘度が増大する[4]。

硫酸アルカリがモルタルフローに及ぼす影響を図 5.1.1-52 に示す[23]。水溶性アルカリ量には最適値がある[23, 47]。水溶性アルカリ量が 0.6% までは SO_4^{2-} の増加により BNS の水和物中への吸収が軽減されフローが増大する。しかし、0.6% を超えると SO_4^{2-} により BNS の水和物表面への吸着が阻害されるためにフローが低下すると解釈される。硫酸アルカリ量は BNS と競争的に練混ぜ直後の水和物に吸収される SO_4^{2-} を供給する作用で流動性に影響するので、その最適値は C_3A 量やその反応性によっても異なると考えられる。現実に硫酸アルカリの影響が顕著であると考えられる例がある。ある低熱セメントでは BNS による良好な分散効果が得られない場合があるが、これは水溶性アルカリ量が 0.3% 前後と低いためであると考えられている[24]。

また、セッコウの種類により SO_4^{2-} の供給速度が異なることから、セメントに使用したセッコウの種類により硫酸ナトリウムの添加によるフロー値のピークがシフトする。図 5.1.1-53 に示すように半水セッコウの場合、無水セッコウより 0.2% (SO_4^{2-} 濃度で 81mmol/l) 早く低下し始める[23]。これは、半水セッコウの方が練混ぜ直後の液相中の SO_4^{2-} 濃度を高くするためであると考えられる。

以上に示した BNS の挙動について、BNS と SO_4^{2-} の競争吸着を Langmuir 型と仮定し、吸着平衡式(式 5.1.1-1)を用いることで、水和物表面積あたりの BNS 吸着量をペーストのフロー値に結びつけることが可能なことが示されている [74,75,76]。

$$\theta_{NS} = \frac{1.3[NS]}{1 + 1.3[NS] + 0.027[SO_4^{2-}]} \quad [\text{式 5.1.1-1}]$$

ここに、 θ_{NS} : 全吸着サイト中に占める BNS の吸着割合(水和物比表面積あたりの BNS 吸着量に相当)

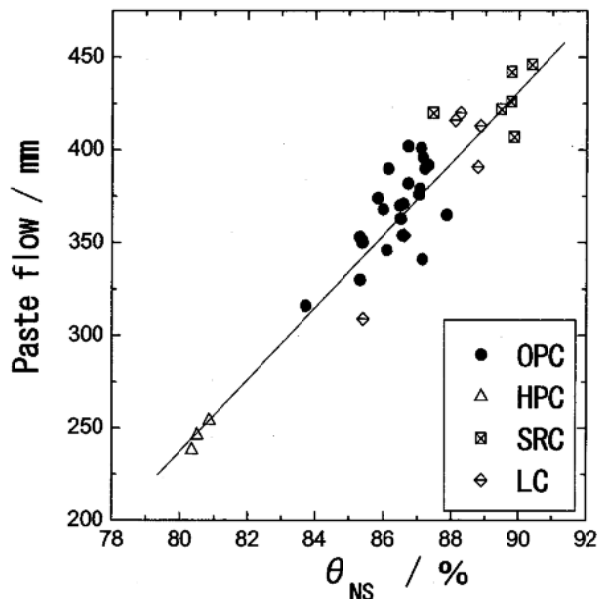


図 5.1.1-54 θ_{NS} とペーストフロー (BNS は 0.48mass% を練混ぜ水に添加)

[NS]: 液相中の BNS モル濃度

[SO₄²⁻]: 液相中の SO₄²⁻ モル濃度。

この関係式を用い、種々のセメントを用いたペーストについて、液相中の BNS 濃度と SO₄²⁻ 濃度を測定し、フロー値との相関を調べた結果を図 5.1.1-54 に示す。両者には正の直線関係があり、BNS の分散能力が主に水和物表面積あたりの吸着量で決定されることを示している。BNS の粒子分散作用は水和物表面に負の電荷を与えることによる静電反発力であることが、第 4 章においても説明されているが、上記の結果からは、BNS の吸着量がまずは支配的な因子となっていると考えられる。

式 5.1.1-1 の重要な点は、BNS と SO₄²⁻ を吸着平衡の関係にあると考えることで、練混ぜ直後の BNS の水和物への吸収を直接的に評価することなく、水和物表面に吸着された BNS を推定できることである。液相の BNS 濃度を評価するのみでは、水和物への吸収と水和物表面への吸着を区別できないため、BNS の分散能力と吸着量の関係を評価することは難しかったが、BNS と SO₄²⁻ を吸着平衡にあると考えることで、この問題を回避している。

ウ) ポリカルボン酸系減水剤(PC)を使用した場合

PC を使用した場合は BNS と異なり、図 5.1.1-55 に示すように水溶性アルカリが多いほど流動性が低下する[38]。この原因としては、PC の基本的分散力とされる立体障害効果が、分子収縮により減少する可能性と、PC の吸着量が変化する可能性が考えられる。液相のイオン組成を変化させ、光散乱により、PC の分子寸法を評価した結果によると、PC の側鎖であるポリエーテル鎖の立体寸法は液相のイオン濃度にほとんど影響されないが、主鎖は高イオン強度環境下では収縮し、この影響を受け、PC も主鎖が収縮するものと考えられている[48,12]。

PC の分散能力に対する水溶性アルカリの効果、は市販セメントの調査によっても検出されるような影響力が強いものである(図 5.1.1-56)[5]。市販セメントは水溶性アルカリ量以外の種々のキャラクターも異なるため、特定の因子の効果は希釈されることになるが、一般に多くの PC については液相 SO₄²⁻ 濃度に強い影響を受けるため、このような場合には SO₄²⁻ 濃度を大きく変化する水溶性アルカリ量の影響が強く現れることになる。同じ PC でも SO₄²⁻ 濃度の影響を受けにくい構造のものもあり[49, 50]、このような場合には水溶性アルカリの効果は限定的であると考えられる。

同一の NPC を用い各種の可溶性塩の PC の分散能力に対する影響を図 5.1.1-57 に示す[51]。塩の種類により効果は異なる。図 5.1.1-58 に PC 吸着率とペーストの流動性に及ぼす可溶性塩の添加の影響を示す[52]。

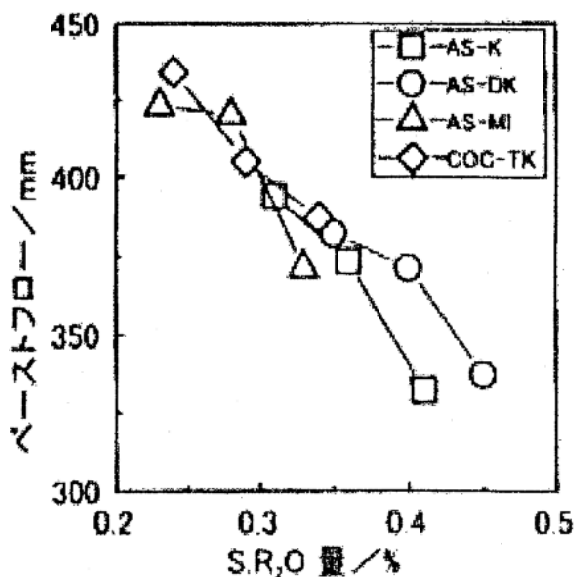


図 5.1.1-55 水溶性アルカリ量と PC 添加ペーストフロー[78]

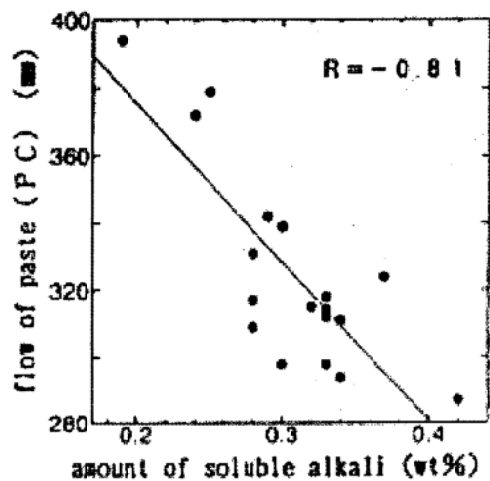


図 5.1.1-56 市販セメントにおける水溶性アルカリ量と PC 添加ペーストフローの関係[5]

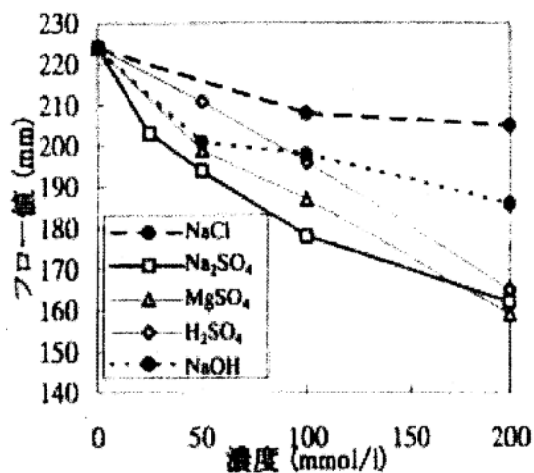


図 5.1.1-57 塩添加濃度と PC 添加ペーストの流動性[51]

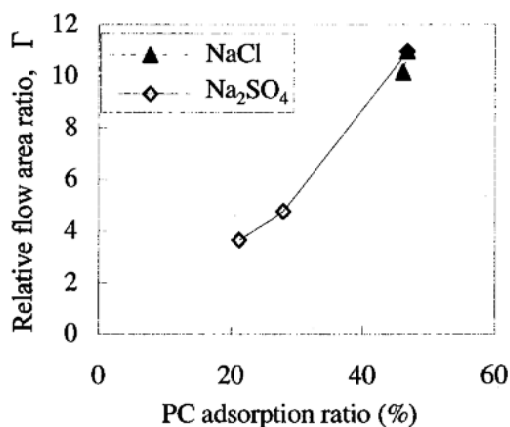


図 5.1.1-58 PC 吸着率と流動性の関係に及ぼす可溶性塩の添加の影響[52]

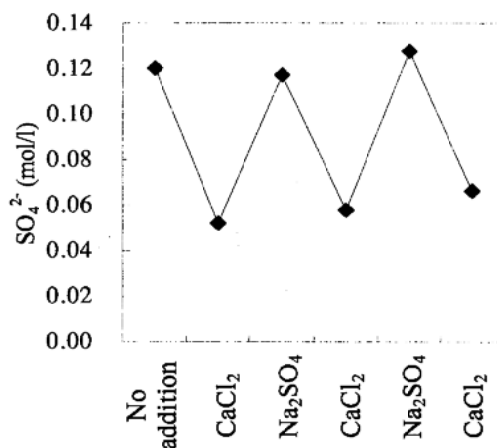


図 5.1.1-59 可溶性塩の添加による硫酸イオン濃度制御[52]

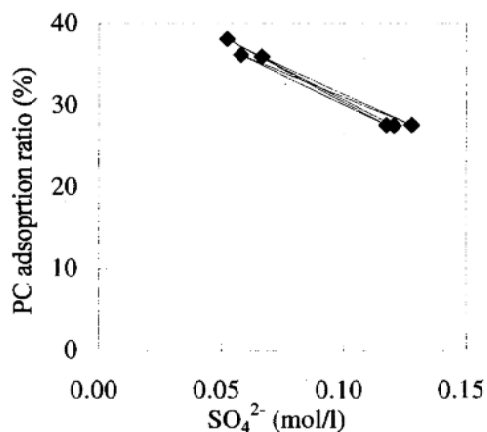


図 5.1.1-60 可溶性塩の繰返し添加による硫酸イオン濃度と PC 吸着率の関係[52]

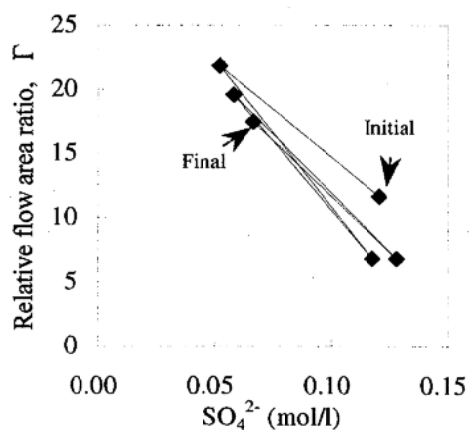


図 5.1.1-61 可溶性塩の添加による硫酸イオン濃度とペースト流動性の関係[52]

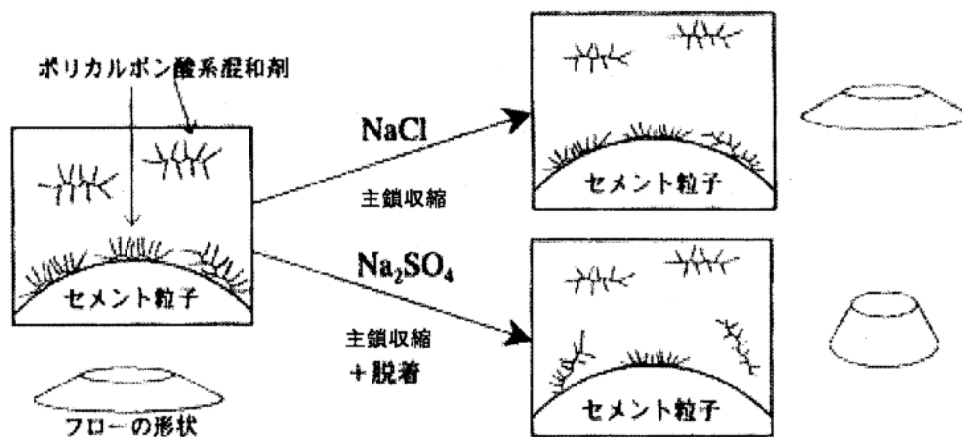


図 5. 1. 1-62 塩の添加による PC の液相中での挙動[51]

Na_2SO_4 は吸着率を低下させることで流動性を低下させているように解釈できる。 Na_2SO_4 の本質的効果が SO_4^{2-} と考えられるので、 Na_2SO_4 と CaCl_2 を交互に添加することで、 SO_4^{2-} 濃度を繰返し制御することができる(図 5. 1. 1-59)[52]。可溶性塩の繰返し添加により SO_4^{2-} 濃度は変化し、この変化に伴い PC 吸着率は同じ傾向を可逆的に増減する(図 5. 1. 1-60)の結果は、PC の吸着が強固なものではなく、むしろ水和物固相上に吸着平衡状態にあり、液相中の SO_4^{2-} 濃度変化にともない、吸脱着を起こしえるものであることを示唆している。この SO_4^{2-} 濃度の変化により、図 5. 1. 1-61 に示すようにペーストの流動性も増減する。しかし、PC 吸着率と比較すると完全に回復してはならず、可溶性塩の繰返し添加により流動性は徐々に低下している。この原因は、 Na_2SO_4 と CaCl_2 の繰返し添加による NaCl 濃度の増加によるイオン強度の高まりを反映しているものと推定される[52]。

可溶性塩が PC に与える影響を模式的に図 5. 1. 1-62[51] を一部修正]に表す。イオン強度の影響により、主鎖が収縮する。 SO_4^{2-} 濃度が高い場合には、PC が脱離側に移動する。

セメントペースト液相に存在する主なイオン種は、カチオンとして、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、アニオンとして、水酸化物イオン、硫酸イオン、アルミン酸イオン、珪酸イオンがある。この他、弗化物イオンやリン酸イオンも不純物から供給されることがありえる。このようなイオンがセメントにもたらされると強い凝結遅延などの異常現象となる。これらのイオンは PC の吸着挙動にも強く影響することが分かっている。これらのイオンはカルシウムイオンとの親和性が強く、坂井ら[53, 54]により、ごく少量でも PC の流動性を低下させることが示されている。

② 遊離石灰(f-CaO)量が及ぼす影響

f-CaO が多量に存在すると、その生成物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に BNS が多く吸着し、図 5. 1. 1-63 に示すように流動性が低下する[23]。ただし、f-CaO が少なすぎる場合には、BNS を添加した場合には初期水和が進行しやすくなり[55]、BNS の性能が発揮されにくくなると考えられる。

PC を添加した場合も、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はエトリンガイトに次いで PC を多く吸着する作用を有して

いるため、やはり流動性には悪影響を及ぼす[56]。

減水剤がない場合であっても、f-CaO は微小な水和物を生成するという点では流動性は低下する傾向にあると考えられる。

f-CaO には C_3A の水和を抑制し、偽凝結を抑制する効果もあるので、 C_3A 量に対して一定量(おそらくセメントあたりで 0.3%程度)は必要である。

経時変化についても、悪影響を及ぼすものと推定されるが今後の検討が必要である。

③ MgO 量が及ぼす影響

MgO 量が増加すると、 C_3S および C_2S への MgO の固容量は増加するが、 Al_2O_3 および Fe_2O_3 の固容量は減少するために、シリケート相に固溶できない Al_2O_3 および Fe_2O_3 により間隙質量が増加する(図 5.1.1-64)[57]。ピーライト系セメントによる検討では、この間隙質の増加のため、PC を使用した場合、流動性が低下する(図 5.1.1-65)[57]。MgO 量が 0% の場合に流動性が低い理由は、図 5.1.1-66 に示すように間隙質のほとんどが C_3A であり、初期の水和生成物が多いためと考えられる。

ただし、この検討結果は、もともと C_3A 量が少ないピーライト系セメントでの検討結果であり、普通セメントでは傾向が異なることも予想できる。国内の工場の中には原料事情から MgO 量が多くなる工場もあるが、その工場の NPC の流動性が低いわけではなく、

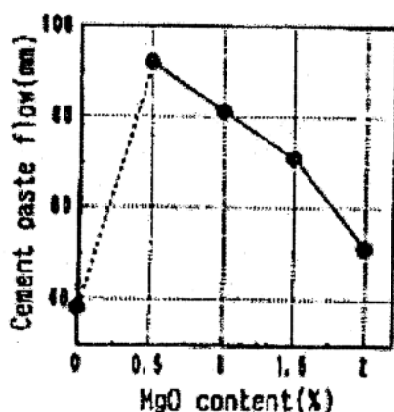


図 5.1.1-65 MgO 量と PC 添加ペーストフロー[57]

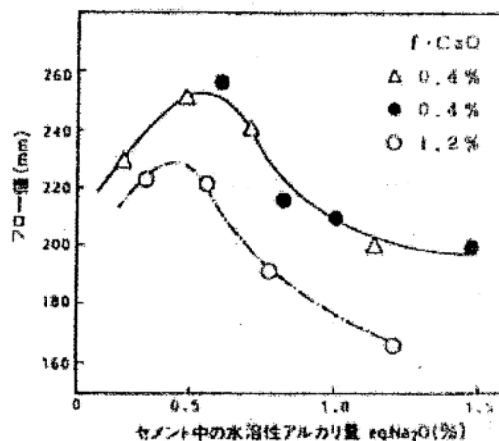


図 5.1.1-63 BNS 添加モルタルの流動性に及ぼす f. CaO の影響[23]

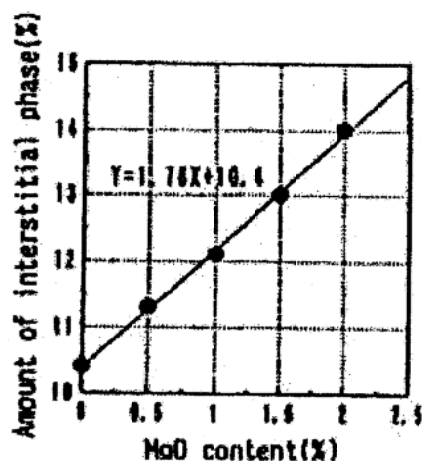


図 5.1.1-64 MgO 量と間隙相量[57]

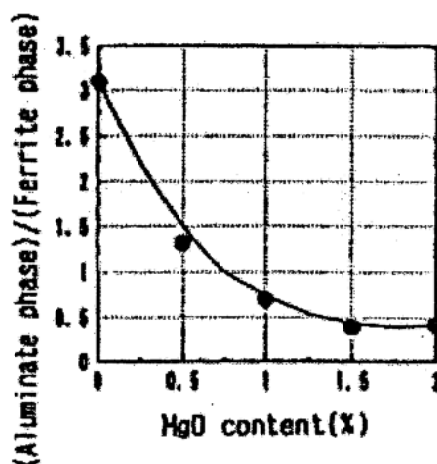


図 5.1.1-66 MgO 量とアルミニート相/フェライト相比[57]

むしろ、流動性の経時変化は良好で場合もある。この工場では比較的アルミナ量が多くボーグ式上は高 C_3A であるが、 MgO 量が多いため、フェライト相の組成が Al に富む($C_4AF \rightarrow C_6A_2F$)ようになり、 C_3A の量が相対的に低下していると考えられる。

(4) 流動性の経時変化に影響を及ぼすセメントキャラクター

1) 減水剤の効果に影響を及ぼす種々の要因

練混ぜ直後のセメントの流動性もしくはセメントがフレッシュコンクリートの練混ぜ直後の流動性に及ぼすセメントキャラクターの影響については、前項(2)および(3)で詳細に述べた。本項では、流動性の経時変化に及ぼすセメントキャラクターをまとめる。考慮すべき要因を列挙すれば表 5.1.1-10 のようになる。

多くのセメントキャラクターが影響するが、その作用は複雑である。例えば、高 C_3A のセメントは一般には流動性の経時低下が大きい。しかし、常に大きいわけではなく、適切なセメントの設計を行ったり、適切な減水剤を用いたり、適切な練混ぜ方法を選択したりすることで、経時変化を抑制できる場合もある。また、セメントがある試験で高流動性と評価されたものであっても、組み合わせる減水剤、骨材、配合条件によっては、急激な流動性低下が起きる場合もある。 C_3A 量と言っても、ボーグ式で計算される C_3A 量は現実の C_3A 量とは異なる。同じクリンカ組成であっても、 C_3A 量は種々の製造条件の影響により変化しえる。また、 C_3A の反応性は共存するセッコウ種類や量、粉末度、セメントの輸送状態や保管、練混ぜ方法によっても変化する。このように、要因間の複雑な交互作用はあるものの、個々の要因の影響についてはそれなりに説明することはできる。しかし、これらは他の条件をすべて固定し、着目した条件のみを変化させた場合に初めて検出可能なものである。しかも、その特定の要因の影響も評価の方法や他の要因の水準次第によっては逆に作用することもある。

このように多様な現象について、より深く作用機構の研究は進んで来ている。しかし、これらの研究のすべてを紹介することは困難であるし、多くの研究結果を紹介することは、その中には一見矛盾した結果も多く含まれることから、読者の混乱を招くかもしれない。予期しない流動性に関する相性が認められることもしばしばある。そこで、以下に述べるような作用機構を前提とした方が理解しやすいと考えられる。

2) 減水剤の粒子分散とその経時変化の機構

減水剤の粒子分散機構としては、いくつかのものが提案されている[58, 59]が、もっとも単純には、セメント水和物粒子表面に吸着して、粒子間の相互作用力に影響すると考えられる[60, 61, 62]。さらにその影響力は粒子表面に吸着した量と正の相関があるものと考えられ

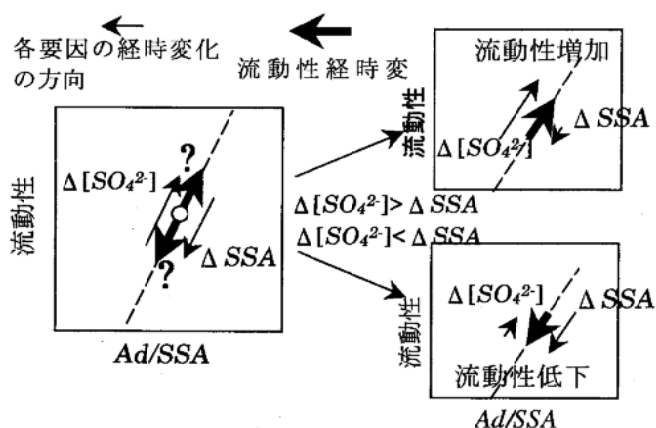


図 5.1.1-67 表面積あたりの吸着量と流動性の関係

る。このような考察から、ここでは主な流動性の経時変化の作用機構として、同じ種類の減水剤に対しては、流動性がペースト固相の表面積あたりの減水剤吸着量(Ad/SSA)に依存するものと仮定し、流動性の経時変化も Ad/SSA の経時変化に依存するものと考えて説明する。この考え方の概念図を図 5.1.1-67 に示す。ただし、このような現象は比較的減水剤添加量が少ない領域で顕著であり、減水剤添加量が増加し、添加量に対し流動性の増加が飽和に近づくような領域では、かならずしも吸着量と流動性は対応しないので注意が必要である。また、 Ad/SSA と流動性の関係は、減水剤の種類ごとに異なると考えられる。

この仮説に基づくと、セメントペーストの流動性の経時変化は以下のように考えることができる[63]。練混ぜにより、セメントと水が減水剤の影響を受けながら水和反応を起こす。練混ぜ後、凝結が始まるまでは誘導期と呼ばれる水和が停滞する時期となるが、水和が完全に停止するわけではなく、徐々に水和は進行する。水和の進行により、セメントの表面積は増加する[64]。固相が増えるのであるから、流動性は低下することになる。つまり Ad/SSA の分子が増えるので、 Ad/SSA は小さくなる。

この水和の進行は、固相の変化のみならず液相組成の変化を引き起こす。特に SO_4^{2-} 濃度が低下する過程が重要である。 SO_4^{2-} 濃度が低下することで、 SO_4^{2-} 濃度が高い条件では固相に吸着できず液相に残存していた減水剤が、固相に吸着できるようになる。この効果は Ad/SSA の増加となる。

Ad (減水剤の吸着量)と SSA (固相の比表面積)の変化のバランスにより、流動性の経時変化は決まると考えることができる。 SSA の変化は、この時期の反応で重要な C_3A の反応過程が強い影響を及ぼす。 Ad の変化は、 SO_4^{2-} 濃度の変化量と液相に残存する減水剤の量に依存する。ある一つの減水剤を考えると、減水剤は分子量分布を持っており、もしくは複数の成分からなっており、吸着能力が異なる成分を含む。この成分ごとに、固相に吸着できる SO_4^{2-} 濃度の上限が決まっている。練混ぜ直後の SO_4^{2-} 濃度がある値になると、その値に対応した減水剤の一部が固相に吸着する。その後、 SO_4^{2-} 濃度が別の値に低下すると、その差に対応した分量が固相に吸着する。この結果として、 Ad/SSA が増えれば流動性は経時増加し、 Ad/SSA が減少すれば流動性は経時低下する。

もちろんこの仮説のみで説明できない現象、例えば粘土鉱物の影響[65]、分散粒子の物理的な凝集[66]など、多々ある。単純化のため、これらについては、ここでは考慮しないこととする。減水剤の影響に及ぼすセメントキャラクターの解説をする際にもう一つ理解しておかなければならないことがある。構造中にスルホン基を含む減水剤(リグニンスルホン酸、メラミンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸を基本構造とするもの)はいわゆる後添加効果[67]を示すということである。これはこれらの減水剤が練混ぜ直後の C_3A の激しい反応時に、有機・無機複合水物を生成し、水和物中に吸収されるものと考えられている[68]。減水剤は固液界面に存在することで、粒子間相互作用力に影響するので、水和物中に吸収されては減水効果を示すことができない。この初期水和物への吸収は SO_4^{2-} 濃度と競争的に起き[23]、 SO_4^{2-} 濃度が高い場合には吸収量が減じ、減水剤として機能できる割合が増加する。また、この吸収が C_3A と水の接触直後にのみ起きるため、減水剤を添加する前に C_3A を水と接触させることで、この吸収の効果を除去できる。

表 5.1.1-10 フレッシュコンクリートの品質の経時変化に影響を及ぼす主な要因とその機構

分類	要因	想定される機構
セメントの物理的キャラクター	比表面積、粒度分布	・ 反応生成物の経時的増加に影響する反応の場の多少に影響 ・ 粒子の凝集に影響する系内の粒子個数に影響 ・ 自由水量に影響
セメントの化学的キャラクター	C ₃ A 量	・ 反応生成物の経時的増加 ・ MgO 量、冷却速度、アルカリ固容量によっても存在量に変化し、微風化などの影響も受け活性度が変化
	セッコウ種類と量	・ C₃A の反応速度に影響 ・ 減水剤の吸着を妨げるペースト液相中の硫酸イオン濃度の経時変化に影響 ・ 二水セッコウの析出による偽凝結
	硫酸アルカリ	・ ペースト液相中の硫酸イオン濃度レベルに影響し、減水剤の吸着平衡を変えることで、経時変化に影響 ・ シンゲナイトの析出(カリウムが多く水セメント比が低い場合)
	遊離石灰量	・ 初期(練混ぜ直後)水和物の生成量に影響、おそらくは水和物の経時的増加にも影響
	C ₄ AF 量	・ C₃A ほどではないが、練混ぜ直後の水和物量とその経時変化に影響
	他の微量成分	・ 成分ごとに作用機構は異なると考えられるが、クリンカの鉱物組成に影響することで初期水和物の生成速度に影響
減水剤	種類	・ スルホン基型の分散剤は顕著な後添加効果を示し、後添加では流動性の経時低下が減少
	分散機構	・ 静電反発力型の減水剤は液相のイオン強度の影響を受けやすいが、立体障害型の減水剤は比較的影響を受けにくい
	吸着能力	・ 減水剤の吸着は液相中の硫酸イオン濃度の影響を受けるが、吸着力が高い減水剤はその影響が小さく、練混ぜ直後に減水性を発揮するため、減水能力の経時低下が大
	分子量分布もしくは複数成分の混合	・ 硫酸イオン濃度が経時的に減少するので、練混ぜ時に液相に残存していた減水剤が、経時的に液相から吸着するが、それに対応した分子量分布もしくは複数成分が、流動性の経時低下の抑制に必要
骨材	粘土	・ ポリカルボン酸系減水剤を吸着することで経時低下が拡大
	凝集剤	・ 碎石中の微粉除去に用いられ、微少量で減水剤の効果を減少
練混ぜ方法	水の添加順序、二段混合、減水剤の後添加、練混ぜ時間	・ 練混ぜ時のレオロジー特性で練混ぜ効率が変化し、粒子の水和と分散の状態が変化 ・ セメントと水の接触順序、練混ぜ方法、練混ぜ時間により、セメントと減水剤の相互作用とセメントの初期水和過程が変化
環境	温度	・ 水和反応の違いによる、水和物生成量と液相イオン濃度の経時変化の差
配合	水セメント比	・ 平均粒子間距離の違いが、水和生成物による凝集構造生成に及ぼす影響の差 ・ 液相イオン濃度、特に硫酸イオン濃度の差

(3) 経時変化に影響を及ぼすセメントキャラクター

1) 比表面積と粒度分布

粒子間に作用する凝集力は細粒粒子ほどその分散に強い影響を及ぼす[59]。流動性の経時変化が水和物の増加により起きると考えるならば、細粒の粒子がより多くある場合の方が粒子間の平均距離がより小さく、わずかな量の水和物の生成により、粒子が相互作用し凝集しやすくなると考えられる。微粒子が凝集しやすいということは、流動に寄与する自由水が少なくなるということでもある。また、水和反応が固体の表面反応であると考えれば、比表面積が大きいということは経時的な水和反応量が多いということで、流動性の経時低下は大きいと考えることができる。なお、ここでいう水和による比表面積の変化は、セメント粒子のもっとも細かい部分で起きており、ブレーン法では検出できず、BET法により測定する必要がある。

2) C_3A 量

練混ぜ直後から、流動性が重要な時間範囲においては C_3A の水和反応が最も重要なものと考えることができる。 C_3A がより多いということは、より多くの水和物が生成するという事なので、流動性の経時低下はより大きくなる。ただし、 C_3A 量は一般的に計算されるボーグ式による値は実際にセメント中に存在する量とは異なる。X線回折法の測定結果をリートベルト法により解析するなどして、構成相の定量評価が重要である。たとえクリンカの化学組成が一定であっても、冷却速度や MgO などの微量成分の影響を受け、固溶体であるフェライト相($Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$, $0 < x < 0.7$)の相組成が変化し、フェライト相として固定される Al の量が増えるため、 C_3A 量が増える[70]。冷却速度はクリンカクーラーの能力にも影響されるが、主にはクリンカの粒径に依存する。クリンカの粒径はキルンの運転条件に強く影響される。また、 C_3A には Na が固溶し、結晶系も正方晶から斜方晶へ変化する。クリンカ中の Na 量は用いる原料により変化する。この変化に伴い、 C_3A の反応性が変わることが指摘されている[71]。しかし、どちらが活性であるかについては意見が分かれている。これは、 C_3A のセメント中における水和活性が別の要因の影響を受けていることを示唆している可能性もある。また、 K が非常に多い場合には、 K を含んだ C_3A 相が生成し、この相の反応性はきわめて高いと考えられている[77]。国内では、 K のみが高いセメントは少ないが、国外では原料となる石灰石の特性から、 K が高くなる場合もある。

さらに、 C_3A への Na の固溶量は、クリンカ原料中のアルカリ量だけではなく、 SO_3 量にも依存する。 SO_3 量が高い場合はアルカリが R_2SO_4 として固定化される反応が競合する。反応できる SO_3 量は、原料中の SO_3 量だけではなく、クリンカ焼成中のキルン内の SO_3 濃度にも依存する。 SO_3 は揮発性であるので、キルン内の燃焼ガスの循環方式により、系外に持ち出される SO_3 量が大きく変動するからである。 SO_3 は高硫黄含有の燃料からも供給され、燃料の構成比率は使用燃料の化学組成や廃棄物の使用割合により変動する可能性がある。

以上のように、 C_3A 量一つをとっても現実のセメント製造プロセスでこれを制御することは容易ではない。現実にはさらに複雑な現象がありえる。 C_3A の水和活性はわずかな風化によっても大きく変化する[72]。袋セメントをポリ袋に密閉して数ヶ月保管しておくのみで、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤の効果が増加するというようなことは実験室的にはありえることである。セメントの全流通過程において、 C_3A の水和活性が多少なり変化する可能性を否定することはで

きない。

3) セッコウ種類と量

セッコウ種類の違いは練混ぜ直後の SO_4^{2-} 濃度と練混ぜ後の SO_4^{2-} 濃度の経時変化に影響する[73]。日本では廃ガス脱硫セッコウを用いることが一般的なので、クリンカミルには二水セッコウが投入される。粉砕時にミルの運転条件により、二水セッコウは一部もしくは全部が半水セッコウ化する。ペースト試験によれば、同量の SO_3 で二水セッコウと半水セッコウの違いを評価すると、半水セッコウを用いると、練混ぜ直後の SO_4^{2-} 濃度がより高くなり、経時的にあるレベルに低下・収束する[74]。二水セッコウを用いると初めから半水セッコウの場合に経時的に収束したレベルを示し、経時変化は小さい。しかし、コンクリート試験によると、二水セッコウであっても液相の SO_4^{2-} 濃度の低下は起きる[64]。練混ぜ方法により、 SO_4^{2-} の消費反応が異なるものと想定される。初期に SO_4^{2-} 濃度が高くなるということは、スルホン基型の減水剤は初期水和物への吸収がなくなり、液相に多く残存できるので、経時低下が抑制されることになる。半水セッコウが多い場合に SO_4^{2-} 濃度の経時低下が大きいことも重要で、この経時低下により、液相に残存している減水剤が経時的により多量に固相に吸着することができるようになるため、流動性の経時低下は軽減される。使用する減水剤によっては経時増加する。

セメント中の SO_3 量は多くの場合は適切な強度発現を示すように設計されている。その量が流動性の面で適切なセッコウ量となっているかどうかは、必ずしも検討されていない。流動性の面から考えると、 C_3A の初期水和を抑制するに足るセッコウ量が必要である。硫酸アルカリ量が多いなどの場合は、セッコウ量が不足している場合もありえる。セメント製造プロセス上、多くの場合に SO_3 量を制御しているため、何らかの原因で硫酸アルカリが多くなったり、化学組成は一定でも実質的に C_3A 量が増加したりした場合など、セッコウ量が不足し、 C_3A の初期水和制御が不十分となり、流動性の経時低下が大きくなる場合も原理的にはありえる。

4) 硫酸アルカリ

硫酸アルカリは溶解度が高く、練混ぜ時にもっとも素早く液相に SO_4^{2-} を供給する。セメントペーストの液相は、基本的にはアルカリ存在下のセッコウ-石灰飽和溶液である。現実には、セメントが水と接触した後は、溶解反応が進み、各種溶解イオンは過飽和状態になり、何らかの水和物の析出に伴い、平衡状態に近づくものと考えられる。

硫酸アルカリは、練混ぜ直後のアルカリイオン濃度を決定する最も重要な要因であり、このアルカリイオン濃度により、 SO_4^{2-} 濃度のレベルが左右される[44]。 SO_4^{2-} 濃度が高い場合には、スルホン基系の減水剤では、 SO_4^{2-} が減水剤の初期水和物への吸収を妨げる[23]ため、初期分散性を高めると同時に、液相により多くの減水剤を残存させるので、経時低下をより抑制する。 SO_4^{2-} にはスルホン基型の減水剤を水和物表面に対する吸着量に対しても抑制効果を持つ[12]ので、吸収抑制と吸着抑制の相反する効果が存在することになり、 C_3A 量に依存して、最適な硫酸アルカリ量がある[23]。ポリカルボン酸系減水剤では、初期水和物への吸収はないが、高硫酸アルカリ量の場合にはより多くの減水剤が液相に残存するので、経時低下は抑制されると推定される[9]。硫酸アルカリ量が多くなれば、ポリカルボン酸系減水剤の初期分散能力は低下するが、経時低下は

より少なくなり、現実的な硫酸アルカリ量の範囲では最適値のようなものはない。

5) 遊離石灰

遊離石灰は練混ぜ直後の液相にカルシウムイオンを供給する。 C_3A の水和抑制が SO_4^{2-} とカルシウムイオンによるものであるので、遊離石灰量も最低限は必要であると予想される。しかし、遊離石灰量の影響を調べた多くのペースト試験では、初期水和物量が増えるという結果を示しており、初期流動性には悪影響を及ぼし、おそらくは経時低下も大きくするものと想定される[62]。しかし、コンクリート試験を行った例は見当たらず、その影響の程度と機構については、不透明な部分を残している。

6) C_4AF 量

C_4AF 量は C_3A 量の項で述べたように間接的に影響している。 C_4AF 自体も初期水和活性は他のカルシウムシリケート相よりは高く[23]、 C_4AF 量も多い場合には流動性は悪くなる方向の影響があると考えられる。しかし、経時的な水和は限定的であり、流動性の経時低下に与える影響は余り大きくないと予想される。 C_3A と C_4AF の影響を調べるには、X線回折法による測定結果をリートベルト法などにより解析した上で、議論する必要がある、いくつか報告[57]はあるものの、その影響度が必ずしも明らかになっているとは言えない。

7) その他の微量成分

可溶性のリン酸、フッ化物、炭酸などがあれば、 SO_4^{2-} よりも一桁少ない量でも流動性には大きな影響を及ぼす[54]。しかし、セメント中には問題となるような量では存在しないので、セメントキャラクターとしては重要ではない。むしろ、セメント原料として種々の微量元素が存在する場合には、クリンカ鉱物へ固溶することで、その構成比と反応性を変え、その結果として流動性が影響を受ける可能性はある。しかし、その影響は定量的には明確になっていない。

(5) まとめ

セメントの流動性もしくはフレッシュコンクリートの品質およびその経時変化に及ぼすセメントキャラクターの影響は多岐に渡り、その作用機構も複雑である。本項では代表的なセメントキャラクターを列挙し、推定される作用機構とともに示した。水セメント比が高い領域では、セメントの差は限定的である。しかし、水セメント比が低い領域ではその差は顕著となる。しかし、その差の程度は使用する減水剤によっても異なるし、使用する骨材や鉱物質混和材との特異的な組合せによっても予期せぬ相性がありえる。現実にはコンクリートのコンシステンシーを制御するには、多方面からの検討が必要であると考えられる。

参考文献

- 1) 羽原俊祐、山田一夫：コンクリートにおけるセメントと有機混和剤との組合せによる相性問題、秩父小野田研究報告、No. 135, pp. 18-179 (1998)
- 2) 服部健一、岡田英三郎、水沼達也：普通ポルトランドセメントの性質と高性能減水剤による

- 分散、セメント技術年報 38, pp122~125 (1984)
- 3) 名和豊春、江口仁：せっこう形態がセメントの流動性に及ぼす影響、セメント技術年報 41、pp46-49 (1987)
 - 4) 名和豊春、江口仁：セメントの流動性に及ぼす硫酸アルカリの影響、セメント技術年報 42、pp425 (1988)
 - 5) 山口修、中島裕、菅谷秀幸、高橋真理：各種の減水剤を添加したペースト及びモルタルの流動性、セメント・コンクリート論文集、No. 49, pp. 216-221 (1995)
 - 6) 根岸久美、中島裕、後藤孝治、山口修：各種高性能減水剤添加時のモルタルの流動性とセメントの特性値の関係、セメント・コンクリート論文集、No.50、pp898-903 (1996)
 - 7) 松久真人、山田一夫、石森正樹、金田由久：セメントのキャラクターが β -ナフタレンスルホン酸系またはポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.2、pp.67 (1998)
 - 8) 山田一夫、羽原俊祐、松久真人：作用機構から考えた高性能AE減水剤の分散能力を表す二つの作用パラメーター限界添加量と分散効率、コンクリート工学論文集、Vol.10, No.3、pp. 61-68 (1999)
 - 9) 山田一夫、小津博、矢野真弓：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の最適化によるセメントとの相性改善、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1、pp.909 (2002)
 - 10) 大野晃、植松良展、菅俣匠、大内雅博：フレッシュモルタルの流動性に及ぼすセメント成分の影響、第56回セメント技術大会講演要旨、pp64-65 (2002)
 - 11) 菅俣匠、日比野誠、大内雅博、岡村甫：セメント粒子の分散性に及ぼすポリカルボン酸ポリマーの分子構造の影響、No.655/V-49、pp.17-27 (2000)
 - 12) K. Yamada and S. Hanehara: Interaction mechanism of cement and superplasticizers -The roles of polymer adsorption and ionic conditions of aqueous phase, Concrete Science and Engineering, Vol. 3, pp. 135~145 (2001)
 - 13) 大内雅博、日比野誠、菅俣匠、岡村甫：自己充填コンクリート用高性能AE減水剤の効果の定量評価法、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.2、pp.355 (1998)
 - 14) 内川浩、宇智田俊一郎、岡村隆吉：まだ固まらないセメントペースト、モルタル及びコンクリートの流動性に及ぼすセメントの粉末度及び粒子組成の影響、セメント・コンクリート論文集 No.43、pp42-47 (1989)
 - 15) 羽原俊祐：セメント-低水セメント比の限界と高強度コンクリート用セメントの可能性、月刊 生コンクリート、Vol.9、No.11、pp.92-107 (1990)
 - 16) 坂井悦郎、大門正機：無機質微粉末の性質とコンクリートの特性、月刊 生コンクリート、Vol.16、No.5、pp.18~24 (1997)
 - 17) 岡村隆吉：流動性を重視したセメントの品質設計、東京工業大学博士論文 (1998)
 - 18) 星野清一、大場陽子、坂井悦郎、大門正機：石灰石微粉末添加によるセメントペーストのレオロジー特性変化の解析、セメント・コンクリート論文集 No.49 pp414-438 (1995)
 - 19) 名和豊春、江口仁：セメント粒子の分散性状と流動性に関する一考察、セメント技術年報、Vol.39、pp.182-185 (1985)

- 20) 渡辺幸三郎、田中尚：化学組成及び粉末度のセメント風化に及ぼす影響（第4報）、セメント技術年報、Vol.6、pp.27-38 (1952)
- 21) 山田一夫、羽原俊祐、本間健一：セメントの初期水和活性がポリカルボン酸系減水剤の分散能力に及ぼす影響、コンクリート工学論文集、Vo.11, No.2、pp. 83-90 (2000)
- 22) 岡田英三郎：流動化剤の化学と流動化機構、セメント・コンクリート化学とその応用、セメント協会、pp.135.147 (1986)
- 23) 名和豊春：分散剤を用いたモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響、東京工業大学博士論文 (1992)
- 24) 山田一夫、本間健一、羽原俊祐：ナフタレン系混和剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼすセメントの鮮度（風化度）の影響、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp130-137 (1998)
- 25) 名和豊春：ビーライト系セメントの現状、コンクリート工学、Vol.34、No.12、pp.16-25 (1996)
- 26) Y. Fukaya and K. Kato : Adsorption of superplasticizers on CSH(I) and Ettringite, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, THEME 2 Vol.III、pp.142-147 (1986)
- 27) 山田一夫、岡田和寿、小津博、矢野真弓：硫酸イオンにより分散性能が高まるポリカルボン酸系減水剤、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.23、No.2、pp.79 (2001)
- 28) V.M. Malhotra(ed.) : 6th CANMET/ACI Interational Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, SP-195, ACI (2000)
- 29) セメント・セッコウ・石灰ハンドブック、無機マテリアル学会 (1995)
- 30) 内田清彦、吉田秀司：セメント用セッコウ、C&C エンサイクロペディア、セメント協会、pp.53-56 (1996)
- 31) 沢木大介：凝結硬化過程に及ぼすセメント中の石こうの作用、C&C エンサイクロペディア、セメント協会、pp.57-59 (1996)
- 32) 杉智光、亀島範昭、山田収三、岡田幸三：セメント中のせっこうの溶解量におよぼす減水剤の影響、セメント技術年報、Vol.28、pp.87-90 (1974)
- 33) 松里広昭：硫酸塩の作用、C&C エンサイクロペディア、セメント協会、pp.50-52 (1996)
- 34) 菅谷秀幸・後藤孝治：半水セッコウとセメントペーストのこわばりに関する一考察、セメント・コンクリート論文集、No.54、pp. 15-22 (2000)
- 35) 鈴川論一、小林和一：セッコウの品質が新鮮セメントの偽凝結現象へおよぼす影響、セメント技術年報、Vol.22、pp.107-115 (1968)
- 36) 姜珍圭、大場陽子、坂井悦郎、大門正機： $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{CaO}$ 系の水和反応に及ぼす分散剤の影響、セメント・コンクリート論文集、No.54、pp.22-27 (2000)
- 37) 長野蘭蔵、車田則充：コンクリートの性質におよぼすセッコウの影響、セメント技術年報、Vol.23、pp.303 307 (1969)
- 38) 加藤弘義、吉岡一弘：ポリカルボン酸系高性能AE減水剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす硫酸イオンの影響、セメント・コンクリート論文集 No.52 pp144-151 (1998)
- 39) 中島裕、根岸久美、菅谷秀幸、後藤孝治：高性能減水剤添加時のセメントペーストの流動性

- への半水セッコウのキャラクタの影響、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.174-179 (1998)
- 40) H.F.W.Taylor : Cement chemistry 2nd edition、Thomas Telford、pp.47 (1997)
 - 41) S. Diamond : Alkali reactions in concrete-pore solution effects、Proc. 6th Int. Conf. Alkalies in Concrete、Copenhagen、pp.155-166 (1983)
 - 42) 山田一夫：高性能(AE)減水剤-作用機構でスランプは説明できるか？-、太平洋セメント研究報告、No. 140、pp. 39-46 (2001)
 - 43) 山田一夫：セメントの初期水和と液相の組成変化を考慮したポリエーテル系セメント分散剤の作用機構、東京工業大学博士論文 (2000)
 - 44) W.C.Hansen and E.E.Pressler : Solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Dilute Alkali Solutions Application to Portland Cement Pastes、Industrial and Engineering Chemistry, Vol.39、pp.1280-1282 (1947)
 - 45) U. Costa, et al. : Mechanisms of cement and admixture interaction, 10th Int. Cong. Chemistry of Cement, 3iii003 (1997)
 - 46) H. Uchikawa, et al. : The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 1, pp. 37-50 (1997)
 - 47) B.G.Kim, et al. : The Adsorption Behavior of PNS Superplasticizer and its Relation to Fluidity of cement paste, Cement and Concrete Research, Vol. 30, No. 6, pp. 887-893 (2000)
 - 48) 太田晃、魚本健人：ポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21、No.2、pp.79 (1999)
 - 49) 坂井悦郎、川上晃、中村明則、大門正機：高性能AE減水剤の分散作用に及ぼす各種リン酸塩の影響、セメント・コンクリート論文集 No.54 pp87-92 (2000)
 - 50) 小川彰一、山田一夫、岡田和寿、羽原俊祐：硫酸イオンの影響を受けにくいポリカルボン酸系高性能AE減水剤を用いたコンクリートの流動性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.22、No.2、pp.169 (2000)
 - 51) 山田一夫、羽原俊祐、松久真人：混和剤の吸着現象から解析したポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動化機構、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.2、pp.73 (1998)
 - 52) 山田一夫、羽原俊祐、本間健一、須藤俊吉：液相中の硫酸イオン濃度によるポリカルボン酸系高性能AE減水剤の吸着挙動と分散能力の制御、セメント・コンクリート論文集 No.53 pp128-133 (1999)
 - 53) 川上晃、坂井悦郎ほか：高分子分散剤を添加した $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ サスペンションの流動性に及ぼす無機電解質の影響、Vol. 108, No. 1, pp. 74-79 (2000)
 - 54) 坂井悦郎ほか：櫛形高分子の分散作用に及ぼす無機電解質の影響、J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 108, No. 10, pp. 904-908 (2000)
 - 55) E. Sakai, J-K. Kang, M. Daimon: Influence of superplasticizers on the very early

hydration of $C_3A_2O_6$ in the presence of gypsum, $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ and CaO , Cement Science and Concrete Technology, No.56, pp.36-41 (2002)

- 56) 山田一夫、小津博、矢野真弓：セメント水和物に対するポリカルボン酸系減水剤の吸着挙動と硫酸イオンの影響、セメント・コンクリート論文集、No.55、pp27-34 (2001)
- 57) 天野正弘、田崎哲哉、石本竜二：高ビーライト系セメントにおける MgO の流動特性に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集 No.50 pp654-659 (1996)
- 58) H. Uchikawa : Function of organic admixture supporting high performance concrete, J. G. Gabrera and R. Rivera-Villareal (eds.), Proceedings of the International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete, RILEM Publications s.a.r.l, Chachan, France, pp. 69-96 (1999)
- 59) E. Sakai and M. Daimon : Dispersion mechanisms of alite stabilized by superplasticizers containing polyethylene oxide graft chains, V. M. Malhotra (ed.), Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, SP-173, ACI, Detroit, pp. 187-202 (1997)
- 60) 柳澤太一ほか：練混ぜ温度が高流動コンクリートの流動性に及ぼす影響の作用機構、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 21、No. 2、pp. 547-552 (1999)
- 61) 根岸久美、檜垣徹、後藤孝治：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が流動性および水和に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No. 51, pp. 246-251 (1997)
- 62) 中島裕ほか：高性能減水剤添加時のセメントペーストの流動性への半水セッコウのキャラクターの影響、セメント・コンクリート論文集、No. 52, pp. 174-179 (1998)
- 63) K. Yamada and S. Hanehara : The working mechanism of polycarboxylate-type superplasticizer from aspects of both cement characteristics and chemical structure of the superplasticizer, 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 2, pp. 583-549 (2003)
- 64) K. Yamada : Superplasticizers – Is it possible to explain the slump based on the working mechanisms? -, 太平洋セメント研究報告、No. 140, pp. 39-46 (2001)
- 65) 中村秀三、小川彰一、阿隅一将：粉体の凝集分散に関する実験的研究、セメント・コンクリート論文集、No. 53, pp. 455-461 (1999)
- 66) 服部健一、室博、和泉嘉一：新しい粘性理論によるセメントペーストの粘度のシミュレーション、セメント・コンクリート論文集、No. 50、pp. 192-197 (1996)
- 67) P.C. Aictin, C. Jolicoeur and J.G. MacGregor : Superplasticizers: How they work and why they occasionally don't, Concrete International, Vol. 5, 45-52 (1994)
- 68) F. Massazza and U. Costa: Effects of superplasticizers on the C_3A hydration, Proceedings of 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 4, pp. 529-534 (1980)
- 69) 名和豊春：分散剤を用いたモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響、東京工業大学博士論文 (1992)
- 70) M. Ichikawa, S. Ikeda, and Y. Komukai : Effect of cooling rate and Na_2O content on the character of the interstitial materials in Portland cement clinker, Cement and Concrete

Research, Vol. 24, No. 6, pp. 1092-1096 (1994)

- 71) A. Tagnit-Hamou and S. Bouraoui : Effect of alkali sulfates on cement hydration at low and high water-cement ratios, Proceedings of 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Vol. 2, pp. ii012 (1997)
- 72) 山田一夫、羽原俊祐、本間健一：セメントの初期水和活性がポリカルボン酸系減水剤の分散能力に及ぼす影響、コンクリート工学論文集、Vol. 11, No. 2, pp. 83-90 (2000)
- 73) H. Uchikawa, S. Uchida, K. Ogawa, and S. Hanehara : Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the initial hydration of clinker having different burning degree, Cement and Concrete Research, Vol. 14, pp. 645-656 (1984)
- 74) Y. Nakajima and K. Yamada : The effect of the kind of calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly-beta-naphthalene sulfonate condensate superplasticizer, Cement and Concrete Research (in press)
- 75) Y. Nakajima, T. Goto, Kazuo Yamada : Modeling the working mechanism of poly β -naphthalene sulfonate condensate superplasticizer considering the interaction with cement (in submission)
- 76) Y. Nakajima, T. Goto, Kazuo Yamada : Cement characteristics affecting the performance of β -naphthalene sulfonate superplasticizer and modeling the working mechanism, V.M. Malhotra (ed.), Proceedings of the 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ACI, Detroit (2003)
- 77) 金昌範、山田一夫、星野清一、市川牧彦：ナフタレンスルホン酸系減水剤を使用したモルタルおよびコンクリートの流動性におよぼすセメントキャラクターの影響、セメント技術大会講演要旨集、No.57、pp.54-55 (2003)
- 78) 菅谷秀幸、中島裕、根岸久美：流動性モデルの研究、太平洋セメント(株)社内未公開資料

【担当：山田一夫】

5.1.2 間隙相量を増大した普通セメント

(1) はじめに

セメントは多種多様な産業廃棄物や副産物を原燃料に利用して製造されているが、さらにそれらの使用量の増大が望まれている。一般に、セメント原料に使用されている廃棄物および副産物は、図 5.1.2-1 に示すように SiO_2 や Al_2O_3 成分を比較的多く含んでいることから[1]、クリンカー中の間隙相量を増大することにより、これらの使用量を増大できる可能性がある。このようなセメントの代表的なものとして、JIS R 5214 で規定されるエコセメントがあるが、従来の普通セメントとは異なり、カルシウムクロロアルミネート化合物を含む、あるいは C_3A を多量に含むことが特徴である。

現状のセメントの物性を維持しつつ、廃棄物使用量を増大するという観点では、大崎らが線形計画法と相組成モデルとを組み合わせ、クリンカー組成と廃棄物処理能力との関係の検討、あるいはセメントの物性の予測を行っている[2]。これによると、間隙相量を増大し、 C_3A 量を制限することで、普通セメントに相当する組成と比べて大きな物性の変化を伴うことなく、廃棄物使用量が増大できる可能性が示唆されている。

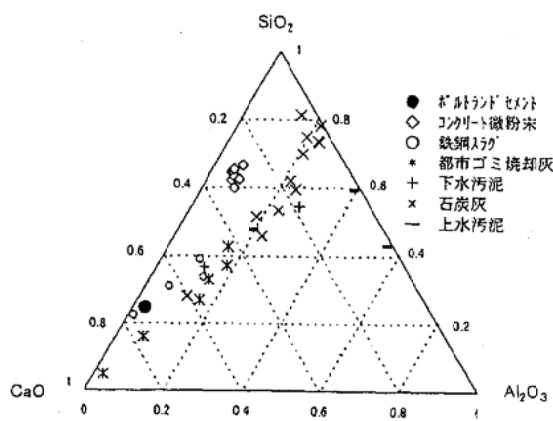


図 5.1.2-1 廃棄物原料の化学組成[1]

一方、間隙相量の多少はセメントの初期水和に大きく影響を及ぼし、一般には間隙相量、特に C_3A 量の増加がセメントの流動性を低下すると考えられている（詳細は、5.1.1 項「セメントキャラクターの影響」を参照されたい）。著者らは、間隙相量を増大させたセメントの流動性に及ぼす間隙相の組成の影響を調べるため、表 5.1.2-1 に示したクリンカーを試製し、セメントペーストの流動性を検討した[3]。本項では、この実験結果と既往の研究成果とを照らし合わせて、間隙相量を増大させたセメントの混和剤の吸着性状、初期水和性状および流動性と間隙相の組成との関係、あるいはセッコウの種類および量の影響についてとりまとめた。なお、ここでは、普通セメントの主要な用途である一般的な生コンクリート、あるいは二次製品コンクリートで多用されている、リグニンスルホン酸塩系混和剤およびナフタレン系混和剤を調査の対象とした。

表 5.1.2-1 試製クリンカーの鉱物組成[3]

試料 No.	鉱物組成 (%)				
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	$\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF}$
#1	56	22	8	10	18
#2	56	17	3	21	24
#3	57	16	6	18	24
#4	57	17	9	15	24
#5	56	16	12	12	24
#6	55	18	15	9	24
#7	54	12	15	15	30

#1：現行の普通ポルトランドセメントクリンカーに相当

(2) 間隙相の組成と混和剤の吸着

混和剤の吸着量は、セメントペーストあるいはモルタル・コンクリートの流動性に影響を及ぼす重要な指標である。両者の関係を検討するにあたっては、セメントの単位質量当りの吸着量で考える場合が多いが、水和セメントの単位表面積当りの吸着量で考えるべきとの指摘もある。いずれにしても、見かけの吸着量および水和セメントの表面積は、どちらも間隙相の組成に影響を受ける。ここではまず、間隙相量を増大したセメントの間隙相の組成が見かけの吸着量に及ぼす影響について、調査結果を述べる。

鈴江ら[4]や名和ら[5]は、各セメント鉱物へナフタレン系混和剤を添加した場合の吸着等温線を測定し、図 5.1.2-2 および図 5.1.2-3 に示すように、 C_3A あるいは C_4AF への吸着量が多いこと、また、セッコウや硫酸アルカリの有無により吸着量が異なることを報告している。

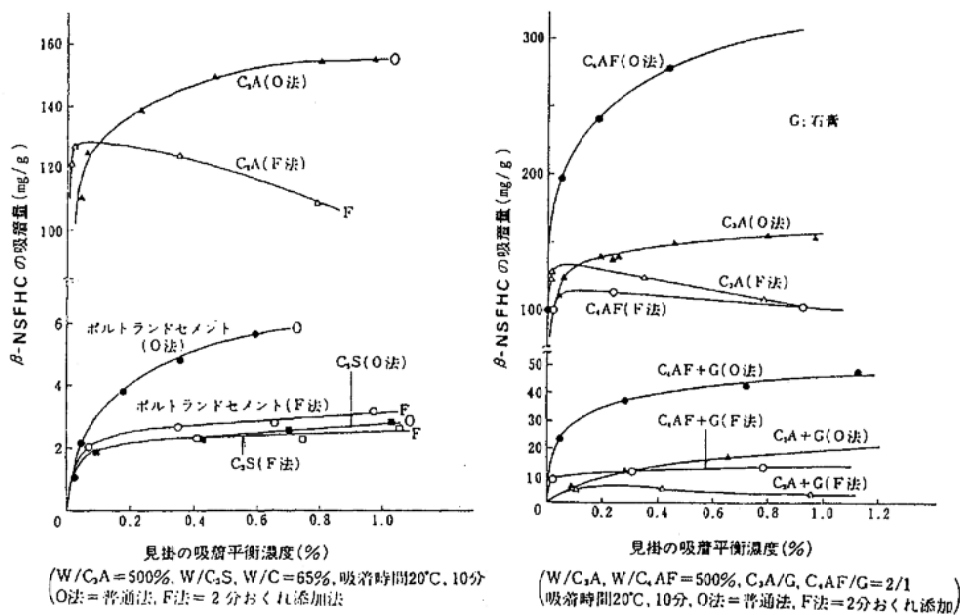


図 5.1.2-2 ナフタレン系混和剤の吸着等温線[4]

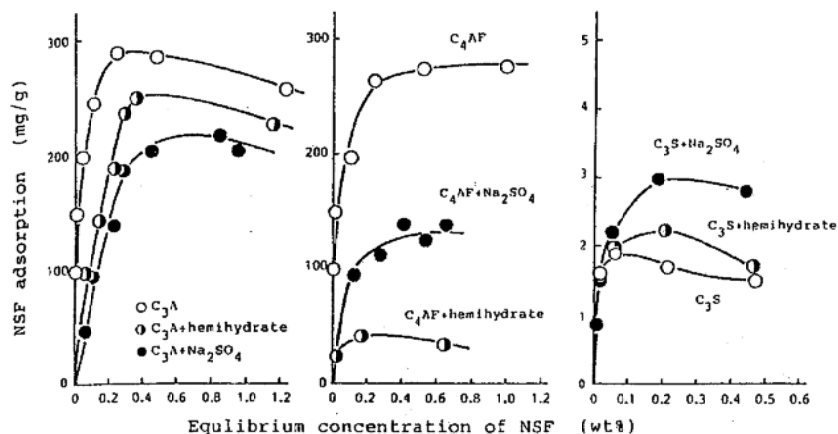


図 5.1.2-3 ナフタレン系混和剤の吸着等温線[5]

また、内川らは、合成した各セメント鉱物について、リグニンスルホン酸塩系混和剤およびナフタレン系混和剤の吸着特性を評価し、表 5.1.2-2 に示すように、いずれの混和剤も C_3A あるいは C_4AF への吸着量が多いことを報告している[6]。

表 5.1.2-2 混和剤の吸着量[6]

混和剤	混和剤 ¹ 添加量 (%) (mg/g)	セメント組成化合物					混合材 ² 731 732 733	セメント水和物		
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	CaO		$C-S-H$	Aft	$Ca(OH)_2$
β -NS	2.0 20 200	5.9	11.1	19.6 190	19.6 186	19.2 134	9.1 4.9	17.1	19.0	16.6
LS	0.5 5 50	2.5	2.6	4.7 47.6	4.5 11.7	4.2 28.0	2.5 1.3	2.9	4.4	4.2

*1: 固相に対する重量比

図 5.1.2-4 は、表 5.1.2-1 に示したクリンカーに半水セッコウを添加した試料 ($SO_3=2.0\%$) の吸着等温線を示したものであるが、実用的な添加範囲では、 C_3A 量が多いほど見かけの吸着量は増大することがわかる。間隙相の組成が異なるセメントを用いて吸着量を比較した例としては、井ノ川ら[7]、朝倉ら[8]の報告があるが、同様の結果を示している。

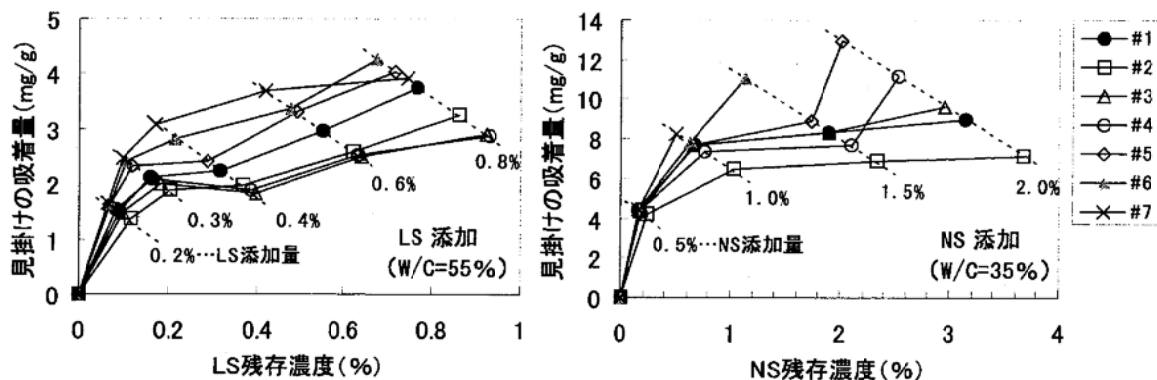


図 5.1.2-4 試製セメントに対する混和剤の吸着等温線

以上のことから、セメント中のセッコウ種類や硫酸アルカリ量等の条件が一定であれば、リグニンスルホン酸塩系混和剤およびナフタレン系混和剤の吸着量は、 C_4AF 量よりも C_3A 量が支配的であると考えられる。

(3) 間隙相の組成と初期水和反応

セメントの初期水和において、間隙相の組成が重要な役割を持つことは古くから知られており、多くの研究が行われている。ここでは初期の水和生成物として、流動性に最も関係が深いと考えられるエトリンガイト生成量との関係を述べる。

間隙相の組成とエトリンガイト生成量の関係については、宇智田らが数種のセメントの水和発熱量およびエトリンガイト生成量を測定し、注水後 1 時間までの水和発熱量は間隙質、特に C_3A 量が多いほど大きく、図 5.1.2-5 に示すように、水和発熱量が高いほどエトリンガイト生成量が増加することを報告している[9]。

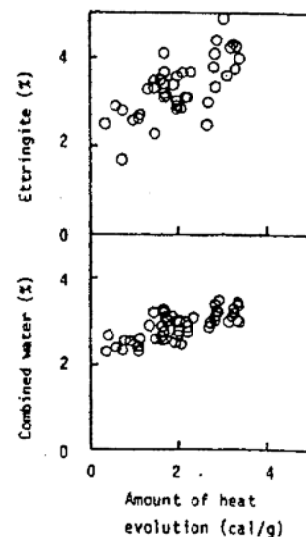


図 5.1.2-5 水和発熱量と結合水量、エトリンガイト生成量との関係[9]

井ノ川らも、表 5.1.2-3 に示す 3 種のクリンカーに二水セッコウを 1~3% 添加 (SO_3 換算) したセメントについて、混和剤無添加およびナフタレン系混和剤を添加した場合の水和発熱速度が、 C_3A 量の増加とともに増大することを報告している (図 5.1.2-6 [7])。図 5.1.2-7 は、表 5.1.2-1 に示したクリンカーに半水セッコウを添加した試料 ($\text{SO}_3=2.0\%$) の C_3A 量とエトリンナイト生成量の関係を示したものであるが、上記の研究と同様な傾向が得られている。

表 5.1.2-3 合成したクリンカーの鉱物組成 [7]

クリンカー	化学成分からの鉱物組成 (%)				モード法による鉱物組成 (%)			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	アリット	ベリット	アルミニート	フェライト
A	60	27	3	10	64	21	1	14
B	60	24	6	10	68	14	3	15
C	60	21	9	10	67	8	10	15

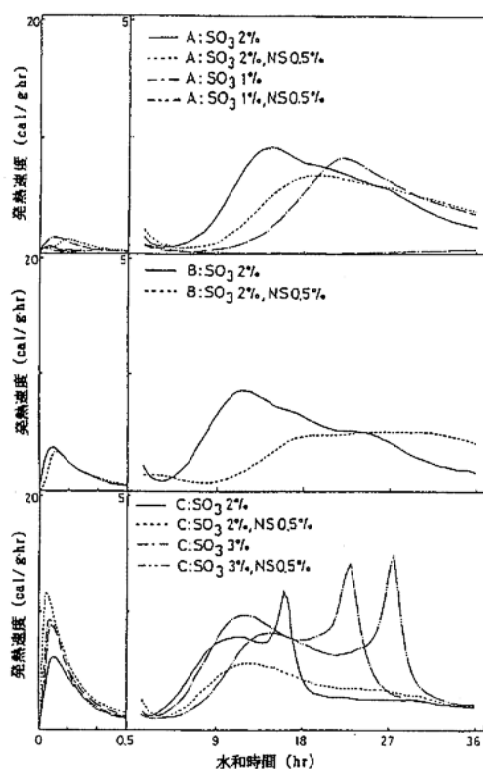


図 5.1.2-6 水和発熱速度 [7]

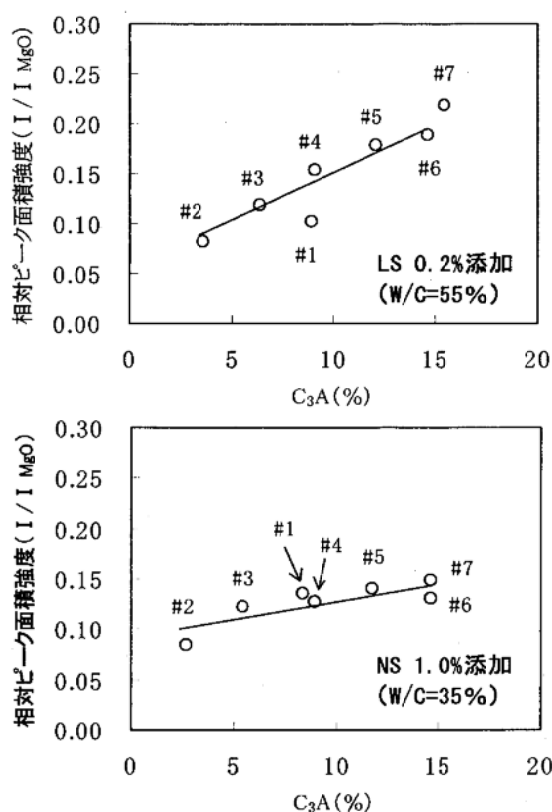


図 5.1.2-7 試製セメントの C_3A 量とエトリンナイト生成量との関係 (注水 10 分後)

以上のことから、リグニンスルホン酸塩系混和剤およびナフタレン系混和剤を添加した場合のエトリンナイト生成量に関しては、 C_4AF 量よりも C_3A 量が支配的であると考えられる。ただし、 C_3A 量の反応速度は、共存するセッコウの種類や量、硫酸アルカリや f.CaO 等の少量成分の影響があることが知られている [10,11]。このため、調製条件が異なるセメント間の C_3A 量とエトリンナイト生成量とは、対応しない可能性もあることに注意が必要である。

(4) 間隙相の組成とペースト流動性

間隙相の組成と流動性との関係は、多くの研究者により検討がなされ、前述のように間隙相量、特に C_3A 量の増加がセメントの流動性を低下すると考えられてきた。

図 5.1.2-8 は、表 5.1.2-1 に示したクリンカーに半水セッコウを添加した試料 ($SO_3=2.0\%$) の C_3A 量とペーストの見かけ粘度との関係を示したものであるが、リグニンスルホン酸塩系混和剤およびナフタレン系混和剤を添加した場合は、既往の研究と同様な傾向が得られている。しかし、同図に示すように、混和剤添加量が多い場合には、間隙相組成の影響が現れていない。これは、混和剤の吸着が飽和状態にあるのか否かによって、影響の現れ方も異なることを示している。

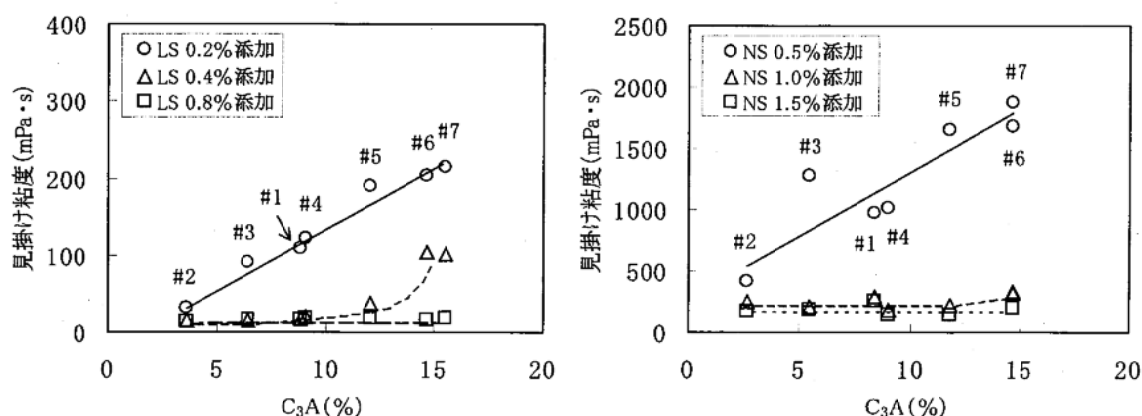


図 5.1.2-8 試製セメントの C_3A 量とペーストの見かけ粘度との関係（注水 10 分後）

また、流動性に関しては、注水後比較的初期の性状だけでなく、経時変化も重要である。長滝らは、普通セメント ($C_3A 9\%$) および耐硫酸セメント ($C_3A 1.2\%$) のペーストについて、降伏値 τ_0 および低せん断速度での粘度 η_1 の経時変化を測定し、図 5.1.2-9 の結果より、コンシステンシーの経時変化の低減には、遅延剤の添加または C_3A 量が少ないセメントの使用が有効であると報告している[12]。

図 5.1.2-10 は、表 5.1.2-1 に示したクリンカーに半水セッコウまたは二水セッコウを添加した試料 ($SO_3=2.0\%$) について、注水 10 分および 60 分後の C_3A 量とペーストの見かけ粘度との関係を示したものであるが、二水セッコウ添加系においては、長滝らと同様な結果が得られている。しかし、半水セッコウ添加系では逆に C_3A 量が増加するほど、経時変化が大きい結果となっている。

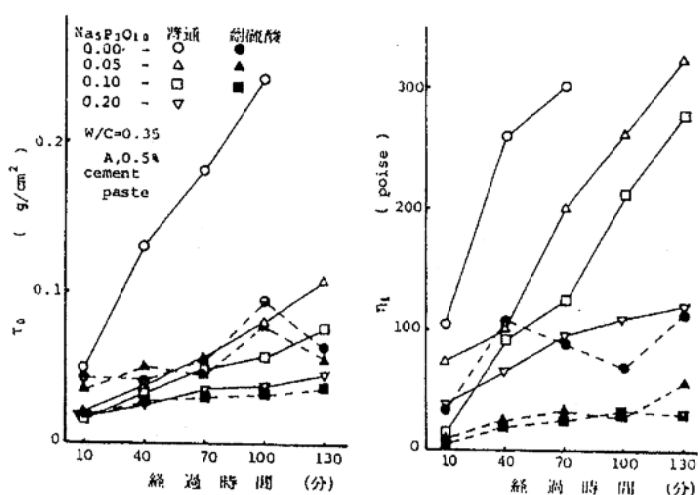


図 5.1.2-9 τ_0 および η_1 の経時変化[12]

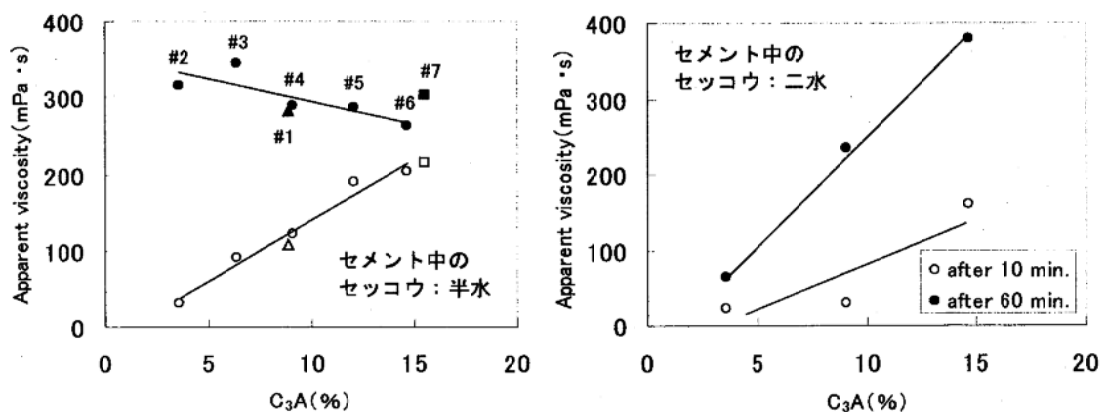


図 5.1.2-10 試製セメントのペーストの見かけ粘度の経時変化

これは、図 5.1.2-11 に示すように、 C_3A 量が少ないほど半水セッコウが過剰となり、二水セッコウが析出することに起因すると考えられる。さらに、図 5.1.2-12 に示すように、注水から 60 分が経過したペーストの見かけ粘度は、二水セッコウを添加した系ではセッコウ量の影響をあまり受けないのに対して、半水セッコウを添加した系ではセッコウ量の影響が顕著に現れることが確認されている。また、同図より、流動性の経時変化に及ぼすセッコウ種類の影響は、 C_3A 量およびセッコウ量によって変化することがわかる。

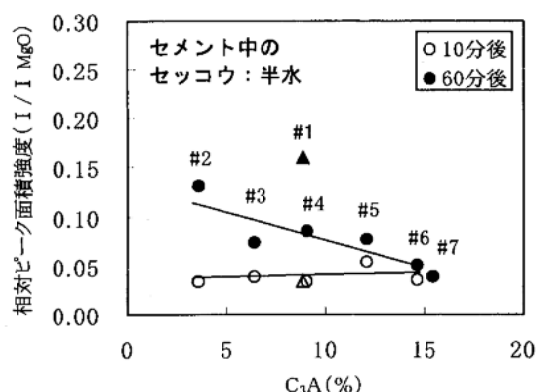


図 5.1.2-11 二水セッコウの生成量

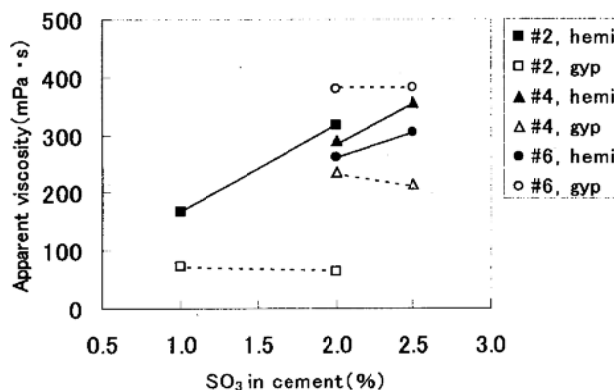


図 5.1.2-12 60 分後のペーストの見かけ粘度に及ぼすセッコウの種類および量の影響[3]

(3) まとめ

間隙相量を増大したセメントについて、混和剤の吸着性状、初期水和性状、および流動性に及ぼす間隙相の組成の影響を調査した。リグニンスルホン酸塩系混和剤やナフタレン系混和剤を添加した場合、多くの研究者が指摘するように、混和剤の吸着量やエトリンガイトの生成量は、 C_4AF よりも C_3A 量に大きく依存することを確認した。また、セメントペーストの流動性は C_3A 量に依存するが、混和剤添加量が多いと C_3A 量の影響を受けないことが示された。さらに、リグニンスルホン酸塩系混和剤を添加した場合、流動性の経時変化は、添加したセッコウの種類によって異なり、半水セッコウを添加した系ではセッコウ量の影響が顕著に現れることが分かった。

今後、混和剤の種類や C_3A 量、セッコウの種類および量などの要因の組合せと、セメントの水

和あるいは流動性の変化とを体系的に整理・検討することにより、間隙相量が多いセメントの流動性を制御することが可能になるものと考えられる。

参考文献

- 1) 五十嵐秀明：セメントと廃棄物リサイクルに関する研究動向、セラミックス、Vol.34、No.12、pp.1023-1026 (1999)
- 2) 大崎雅史ほか：廃棄物処理能力の増大に伴うセメントクリンカーの組成と物性の予測手法、日本セラミックス協会年会講演予稿集、p.265 (2000)
- 3) 丸屋英二、大崎雅史、坂井悦郎、大門正機：間隙相量を増大したセメントの流動性に及ぼす C_3A 量およびセッコウの影響、セメント・コンクリート論文集、No.57、投稿中 (2003)
- 4) 鈴江重俊、岡田英三郎、服部健一：高性能減水剤のセメントへの吸着挙動、セメント技術年報、No.35、pp.202-205 (1981)
- 5) 名和豊春、江口仁：高性能減水剤の吸着挙動に及ぼす硫酸塩の影響、セメント・コンクリート論文集、No.43、pp.90-95 (1989)
- 6) 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、Vol.4、No.1、pp.91-101 (1993)
- 7) 井ノ川尚、高橋賢次、内田清彦：減水剤存在下における合成クリンカーの流動特性と水和、セメント技術年報、No.38、p.70-73 (1984)
- 8) 朝倉悦郎、吉田久嗣、中永秀彦：鉱物組成の異なるセメントの流動性状に及ぼす高性能減水剤の影響、セメント・コンクリート論文集、No.46、pp.104-109 (1992)
- 9) 宇智田俊一郎、岡村隆吉、武広実、内川浩：有機混和剤共存下におけるフレッシュセメントペースト及びモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響、セメント・コンクリート論文集、No.44、pp.86-91 (1990)
- 10) 姜珍圭、坂井悦郎、李琮揆、盛岡実、大門正機： $3CaO \cdot Al_2O_3$ 水和反応に及ぼす各種セッコウの影響、無機マテリアル、Vol.6、pp.99-104 (1999)
- 11) I.Jawed and J.Skalny : Alkalies in Cement : A Review II . Effects of Alkalies on Hydration and Performance of Portland Cement, Cement and Concrete Research, Vol.8, pp.37-52 (1978)
- 12) 長滝重義、坂井悦郎、尾崎大輔：高性能減水剤を添加したコンクリートのスランプロス、セメント技術年報、No.35、pp.210-213 (1981)

[担当：丸屋英二]

5.1.3 高炉セメント

ここでは高炉セメントB種（以下、高炉セメント）について、高炉セメントを用いたペースト、モルタル、コンクリートの流動性について報告する。高炉セメントの流動性は主に含まれる高炉水砕スラグ微粉末（以下、高炉スラグ微粉末）の粉末度、混合率の影響を受ける。高炉スラグ微粉末を混合材にとらえ、これら要因がペースト、モルタル、コンクリートの流動性に及ぼす影響に関する報告は数多く、これらについては後述の「5.2.2 高炉スラグ」の項を参照されたい。

(1) 普通セメントと比較した高炉セメントの流動性

普通セメントを用いたものと比較し、高炉セメントを用いたコンクリートのワーカビリティは、良好であり、同一スランプで単位水量を2～3%程度低減することが可能とされる。この傾向は水セメント比が低い場合ほど、顕著に表れるとされる[1,2]。

高炉セメントのブレン比表面積を仮に $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度とし、高炉スラグ微粉末の含有率を40～50%とし、高炉セメントに含まれるセメントクリンカーが普通セメントと同程度の粉末度とした場合、これら粉末度の関係から高炉セメントに含まれる高炉スラグ微粉末のブレン比表面積は $4000\sim 5000\text{cm}^2/\text{g}$ となる。図 5.1.3-1、-2 は置換率、水結合材比、高炉スラグ微粉末の粉末度とコンクリートの単位水量の関係を示したものである[2]。普通セメントは無混入に相当し、高炉セメントは高炉スラグ微粉末の粉末度がほぼ $4000\text{cm}^2/\text{g}$ に相当する。いずれも、高炉セメント（高炉スラグ微粉末を含むもの）の方が同一スランプを得るに必要な単位水量は小さく、その傾向は水セメント比（結合材率）が小さいほど顕著である。

一方、高炉セメントとは異なり、普通セメントに高炉スラグ微粉末を置換し作製した混合セメントを用いたコンクリートのワーカビリティはほとんど変わらないか、若干悪くなるとの報告もある[3]。この場合、コンクリートのワーカビリティはコンクリートの配（調）合や含まれる高炉スラグ微粉末の性質（粉末度、塩基度等）の影響を受ける。特に、高炉スラグ微粉末を混合材として使い、含まれる高炉スラグ微粉末の粉末度が高い場合、セメントのエアライトの水和反応を促進し、時間経過に伴いコンクリートのスランプが大きく低下すること

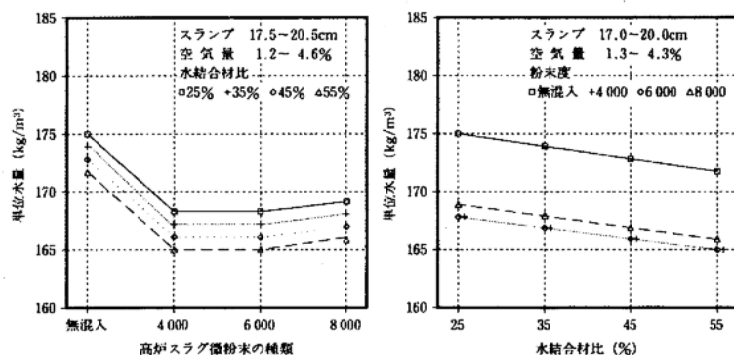


図 5.1.3-1 コンクリートに含まれる高炉スラグ微粉末の粉末度、水結合材比と単位水量の関係[2]

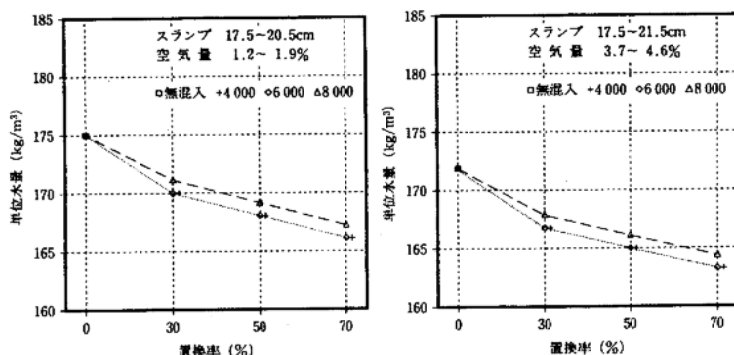


図 5.1.3-2 コンクリートに含まれる高炉スラグ微粉末の置換率と単位水量の関係[2]

もある (図 5.1.3-3) [2~8]。

図 5.1.3-4 は普通ポルトランドセメントに各種混合材を加えたペーストの降伏値を示す[6]。ペースト中の体積濃度の増加に伴い、ペーストの降伏値は増加する。降伏値(τ_0)と固体体積濃度(v)の関係は式 5.1.3-1 で示され、

$$\tau_0 = p_f \exp[P_s(V-0.5)] \quad [\text{式 5.1.3-1}]$$

この関係から粒子の粉末度に関係した定数(P_f)と固体の塑性と粒子の形状に関係した定数(P_s)が示される。ここで得られた P_f 、 P_s が図 5.1.3-4 の付表に示されている。直線の傾きが P_s 値で、 P_s 値が小さいほど粒子は球に近いとされる。これによるとポルトランドセメントに粗い高炉スラグ微粉末を加えると P_s 値は大きくなるが、細かいものを加えると P_s 値は小さくなる。一般に高炉セメントに含まれる高炉スラグ微粉末は粗く、形状は球形ではないため、球状粒子であるフライアッシュを混合した場合と比較すると、流動性は小さい。一方で、同粉末度のセメント (クリンカー) からなるペーストと比較すると、高炉スラグ微粉末を含むことで流動性は向上する。これは、普通セメントと比較すると水和反応が穏やかであること、混和剤の吸着量が少ないこと (図 5.1.3-5) 等が理由と考えられる[5]。

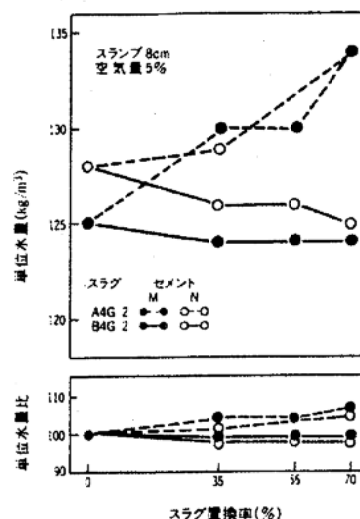
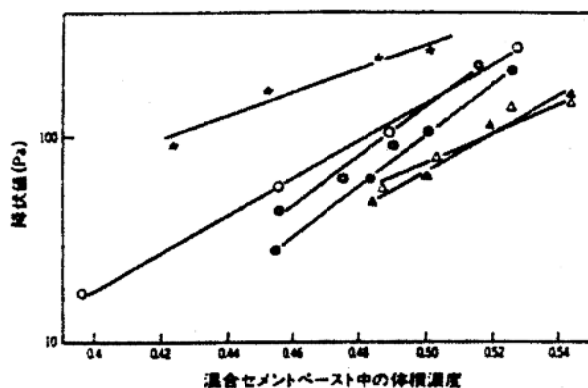


図 5.1.3-3 スランプ 8cm を得るコンクリートの単位水量[3]



	混合率(%)	$P_f(Pa)$	P_s
●: 微粉スラグ	50	103	28.9
○: 微粉スラグ	50	147	21.0
△: 通常のフライアッシュ	25	68	21.0
△: 高カルシウムフライアッシュ	25	74	16.6
☆: シリカフューム	10	274	13.0
○: 普通ポルトランドセメント		137	27.3

図 5.1.3-4 各種セメントペーストにおける固体の体積濃度と降伏値の関係 (20℃) [6]

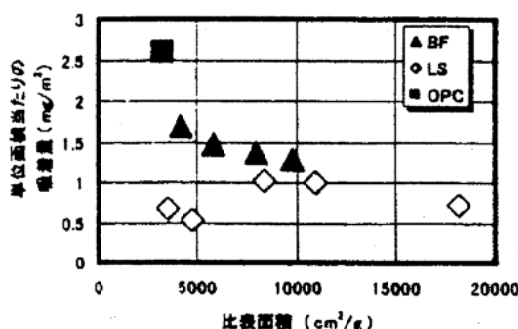


図 5.1.3-5 混和材の比表面積と単位面積あたりの吸着量の関係[5]
(OPC: 普通セメント、BF: 高炉スラグ微粉末)

(2) 高炉セメント製造方法と流動特性

高炉セメントを用いたコンクリートの流動性は、含まれる高炉スラグの粉碎方法により異なる[6]。ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末の混合（製造）方法には、

- ①混合粉碎方法：セメントクリンカー等と高炉スラグを混合粉碎する方法、
- ②分離粉碎方法：セメントクリンカー等と高炉スラグを個別粉碎する方法がある。

また、用いる粉碎機によって、

- ③ボールミルでの粉碎、
- ④堅型ミルでの粉碎、
- ⑤ボールミルと堅型ミルを併用する粉碎、に大別される。

図 5.1.3-6 に示すように、セメントクリンカーと高炉スラグを分離粉碎する場合（②の場合）、高炉スラグ微粉末の混合量の増加に伴いコンクリートスランプは増加する。この場合、同一スランプを得るための水量は約 5% 低減できる。高炉スラグ微粉末の混合により、一般に塑性粘度の低下はわずかであるが、降伏値の低下は顕著であるとされる[6]。

①の混合粉碎する方法においては、得られた高炉セメントを用いたコンクリートの塑性粘度と降伏値はともに増加するとされる。これは、セメントクリンカーと比較して、高炉スラグは被粉碎性が小さいため、同時粉碎の場合、セメントクリンカーの方がより高く粉碎されるためと説明される[6]。

②の個別粉碎する方法では高炉セメントに含まれる高炉スラグ微粉末の粒度分布が流動性に影響し、高炉スラグ微粉末の粒度 6~16 ミクロン量が多いほど流動性が増加するとされる（図

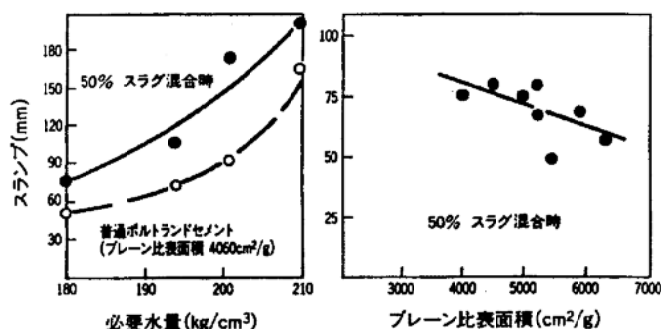


図 5.1.3-6 高炉スラグ微粉末を含むコンクリートスランプおよび比表面積の関係[6]

5.1.3-7) [9]。また、③ボールミルと比較し、④堅型ミル（ローラミル）で粉碎した高炉スラグ微粉末の粒度分布はほとんど変わらないという報告（図 5.1.3-8）[2]と、図 5.1.3-9 のように粒度分布の広がり小さく、シャープとなる測定例もある[10]。

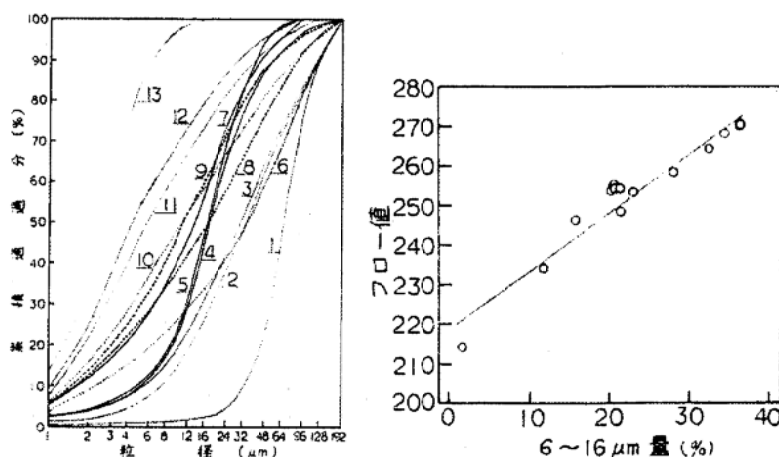


図 5.1.3-7 試製高炉スラグ微粉末の粒度分布と JIS フロー値[9]

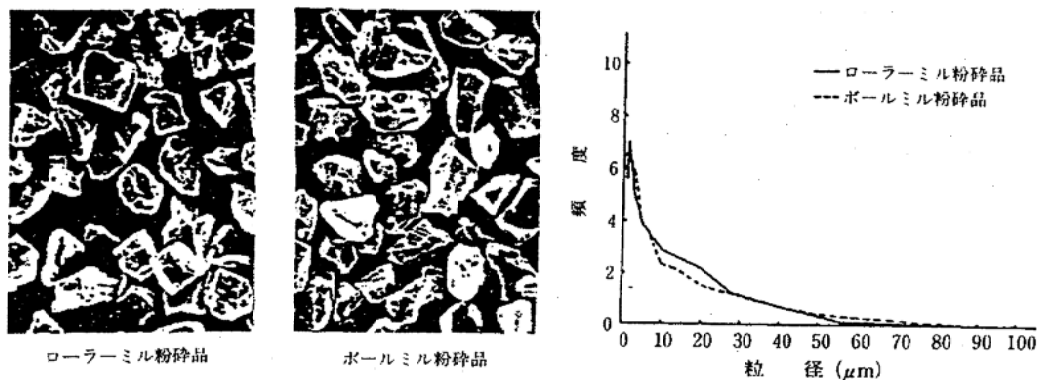


図 5.1.3-8 粉砕方法の違いによる高炉スラグ微粉末の顕微鏡写真と粒度分布[2]
(ローラーミルは堅型ミルに相当する)

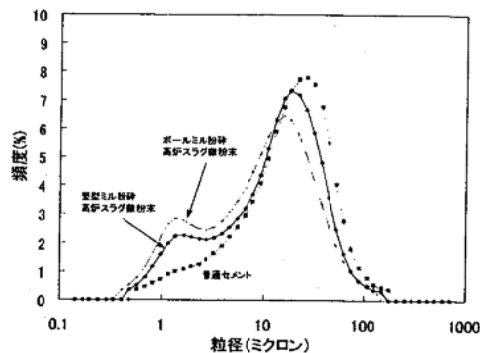


図 5.1.3-9 粉砕方法の違いによる
高炉スラグ微粉末の粒度分布の測定例[10]

(3) 高炉セメントに含まれるセッコウの種類と流動性

低水セメント比で、かつ、高性能 AE 減水剤を用いるペースト、モルタル、コンクリートの流動性は、高炉セメントに含まれるセッコウの種類の影響を受けるとされる。例えば、図 5.1.3-10 は普通ポルトランドセメントと（セッコウを含まない）高炉スラグ微粉末を同量混合したセメントに、外割で 3 種類のセッコウをそれぞれ加えた試製セメントについて、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を加えた高流動コンクリートのスランプフローとペースト液相イオン濃度の変化を示したものである。含まれるセッコウが二水セッコウや無水セッコウの場合は流動性に大きな影響を与えないが、半水セッコウは初期の流動性を低下させるとともに、その後の急激な変化をもたらす。これら流動性の経時変化は、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変動の影響を受けていると考えられる[11]。

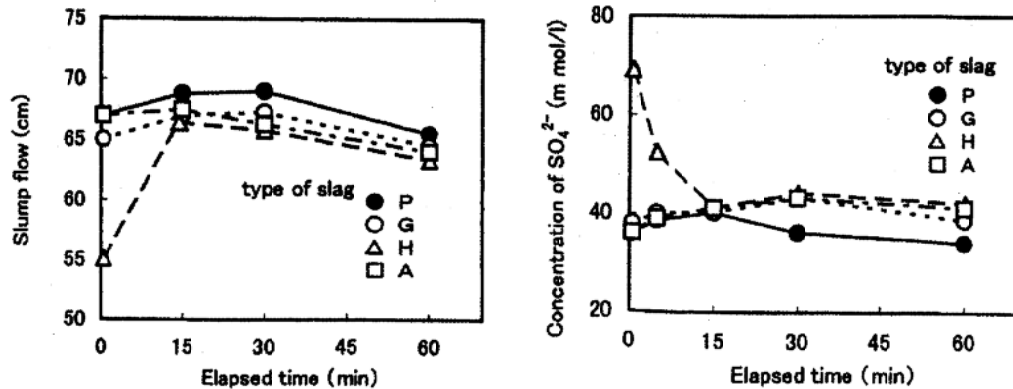


図 5.1.3-11 セッコウの種類が高流動コンクリートスランプに及ぼす影響とセメントペーストの液相硫酸イオン濃度[11]
(P: セッコウなし、G: 二水セッコウ、H: 半水セッコウ、A: 無水セッコウ)

(4) リグニン系 AE 減水剤を含む高炉セメントペースト・コンクリート流動性測定例[12]

ここで、高炉セメントを用いた場合の特定のコンクリート配合について、コンクリートとセメントペーストのフレッシュ性状に何らかの関係があるか検討した。

セメントは普通ポルトランドセメント(OPC)1種類と、コンクリートのフレッシュ性状に特徴のある高炉セメントB種(BB)7種類(BB-A~G)を用いた。混和剤はリグニン系AE減水剤を用いた。セメントペーストはW/C=46%、AE減水剤はC×0.125%で混練りした。セメントの分散性がフローに影響しやすいようにW/Cを小さくし、ハンドミキサーまたはホバートミキサーを使用しペーストを混練りした。混練り時間はハンド、ホバートミキサーとも低速1分+中速1分である。経過時間は注水時間を起点とした。特に断りのない場合は、ハンドミキサーを用いて混練りしたものである。コンクリートは表5.1.3-1に示す配合で100リットル強制パン型ミキサーを用い90秒混練りした。経過時間はミキサー排出を基準とした。

表 5.1.3-1 コンクリート配合[12]

	目標 SL (cm)	W/C (%)	S/a (%)	単位量 (kg/m ³)				AE 減 水剤
				W	C	S	G	
OPC	18	40	43.0	178	445	699	974	C× 0.25%
	12	50	45.6	163	326	803	1008	
	8	60	45.6	160	267	829	1040	
BB	—	40	41.6	178	445	672	992	C× 0.25%
	—	50	44.4	163	326	779	1024	
	—	60	44.4	160	267	806	1056	

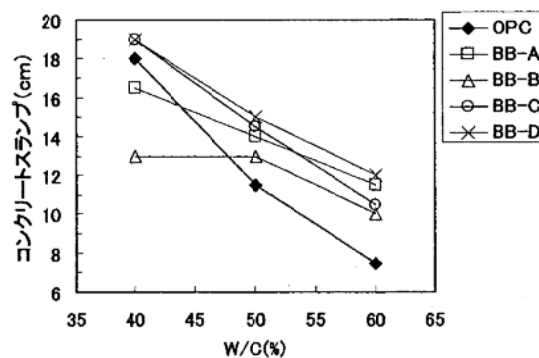


図 5.1.3-12 高炉セメントを用いたコンクリートスランプ[12]

図 5.1.3-12 に、普通セメント、高炉セメントを用いた場合のコンクリートスランプを示した。 $W/C=0.6$ では、普通セメントと比較して高炉セメントのスランプは大きく、スランプのばらつきは少ない。一方、 $W/C=0.4$ の場合、高炉セメントによりスランプは異なった。BB-A、-B は普通セメントと比較しスランプが小さくなった。

図 5.1.3-13 から、いずれの高炉セメントも経時によってペーストフローは低下した。低下の度合いは試料によって異なった。

ペースト、コンクリートそれぞれの経過時間について、両者のフレッシュ性状を比較した。図 5.1.3-14 から、コンクリート $W/C=0.6$ では、ペーストフローとコンクリートスランプには相関関係は認められなかった。一方、図 5.1.3-15 から、コンクリート $W/C=0.4$ においては両者に何らかの相関関係が認められた。

ペーストフローは主にセメントの分散性の影響を受ける。両者に何らかの相関関係がある $W/C=0.4$ のコンクリートスランプは、主にセメント分散性の影響を受けていると考えられる。一方、 $W/C=0.6$ のコンクリートでは、セメントの分散性とは異なる別の要因が、コンクリートの流動性により強い影響を与えていると考えられる。このようにセメントペーストとコンクリートのフレッシュ性状を比較する場合、比較対象とするコンクリートの W/C に注意する必要がある。

図 5.1.3-16 から、ホバートミキサーの場合と比較し、ハンドミキサーで混練りしたペーストの方がペーストフローは大きく

なった。本実験の W/C では、ペーストの混練り方法がペーストフローに与える影響は大きいと考えられた。コンクリートスランプとペーストフローの関係を考察する場合、セメントペーストの最適な混練り方法を選択する必要がある。混練り方法が異なるものの流動性を示すデータを比較検討する場合は、十分な注意を要する。

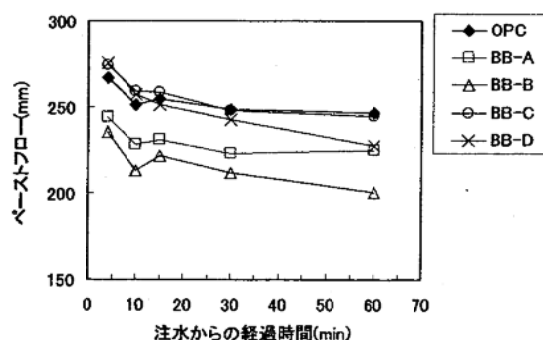


図 5.1.3-13 高炉セメントペーストフロー[12]

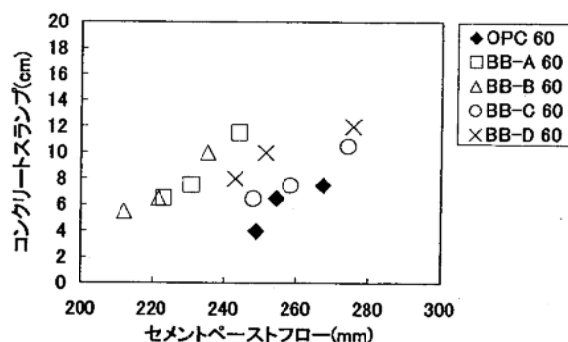


図 5.1.3-14 高炉セメントを用いたコンクリートスランプ ($W/C=0.6$) とセメントペーストフローの関係[12]

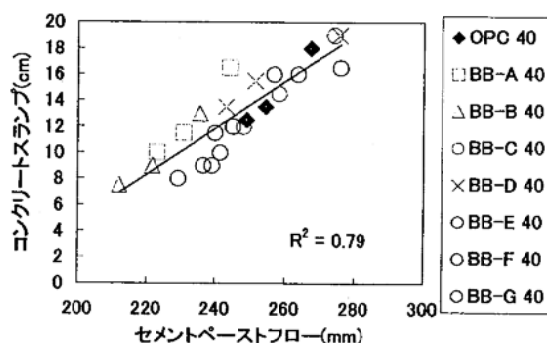


図 5.1.3-15 高炉セメントを用いたコンクリート ($W/C=0.4$) スランプとセメントペーストフローの関係[12]

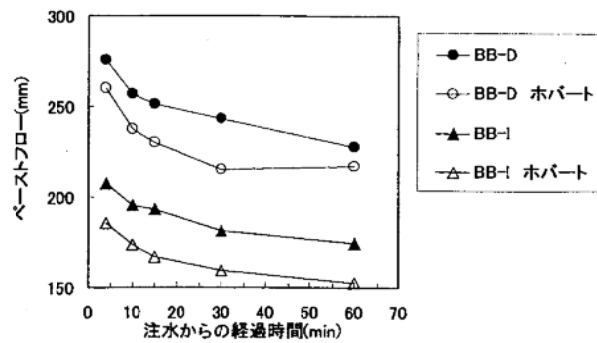


図 5.3.1-16 ハンドミキサーまたは
ホバートミキサーで混練した場合の
高炉セメントペーストフローの経時変化[12]

参考文献

- 1) 日本建築学会：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの技術の現状 pp.11-15 (1992)
- 2) 日本建築学会：高炉スラグ微粉末を使用するコンクリートの調合設計・施工指針（案）・同解説(1996)
- 3) セメント協会：わかりやすいセメント科学、pp.9-13 (1993)
- 4) 笠井芳夫、小林正几編著：セメントコンクリート用混和材料、技術書院、pp.44-46 (1993)
- 5) 土木学会：コンクリート用化学混和剤の性能評価、pp.84-87 (2002)
- 6) 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合材の効果《その3》、セメント/コンクリート、No.486、pp.35-39 (1987)
- 7) 笠井芳夫編著：コンクリート総覧、技術書院、pp.34-35 (1998)
- 8) 原田裕治、志澤三明、小谷博：高炉セメントの諸物性におよぼすスラグ微粉末および石灰石微粉末の影響、セメント技術年報、no.40、pp.67-70 (1986)
- 9) 瀬尾文一郎、奥栄二、後藤政勝：粒度構成の異なる高炉水砕スラグ粉末を用いた高炉セメントの諸性質、セメント技術年報、No.40、pp.71-74 (1986)
- 10) トクヤマ社内報告
- 11) 加藤弘義ほか：高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートの流動性に与えるセッコウの影響、材料、Vol.49、No.10、pp.1109-1114 (2000)
- 12) 吉岡一弘、土井宏行：高炉セメントを用いたコンクリートとセメントペーストのフレッシュ性状に関する研究、第57回セメント技術大会講演要旨、pp.246-247 (2003)

[担当：吉岡一弘]

5.1.4 強さ制御型セメント

(1) 開発の経緯

日本における強さ制御型セメントの議論は、1990年代半ばのJIS規格のISO規格への完全整合化への関心の高まりにより始まった[1,2]。しかし、その後、1999年に修正による整合化が認められ、各国規格をISO規格とまったく同じものとする必要はなくなった。ISO規格は世界共通で用いることができるいわば公約数的なものとなり、各国への適用に関しては、ISO規格の枠内で、より現実的な対応を認めるというものと解釈できる。性能照査の流れもあるが、従来の日本の考え方とはまったく異なる部分を含む規格体系で建設を行ってきた欧州の材料や技術を日本に展開できる可能性を開くという観点では、ISO規格は技術の多様性をもたらすものである。もちろん材料は設計や施工技術と一体になって使用されるので、日本と欧州のセメントを日本の基準で直接比較して、優劣を論ずるのは妥当ではない。

この流れとは別に、欧州の石灰石フィラーセメントと結果的にはほとんど同じコンクリートとなるような、石灰石微粉末の利用に関する研究が日本でも行われてきた。一つはCO₂排出量削減を目指した石灰石フィラーセメントの開発であり、もう一つは粉体系高流動コンクリートへの適用である。前者の観点から述べるならば、石灰石微粉末を混入しても普通ポルトランドセメントと同様のセメント強さ(28日モルタル強さ)を発揮するセメントの開発が行われた例がある[3]。後者の例としては、石灰石微粉末の混和材としての利用は、5.2.4項で説明するが、日本コンクリート工学協会およびセメント協会の委員会報告としてまとまっている[4,5]。

一方、1999年の新幹線福岡トンネル内でのコンクリート片落下事件後、学識者の検討の結果を踏まえ、旧建設省、運輸省、農林水産省の合同として、「土木コンクリート構造物耐久性検討委員会の提言について」発表がなされた[6]。この中の一つとして、「使用材料としてのセメントについては、早期に強度を発現するセメントより、耐久性の性能要求に応じたセメントが必要となっている。すなわち、耐久性から決まる水セメント比の下で所定の強度が得られるセメントや混和材の開発を促進する。」と報告されている。これは「近年のセメントの高粉末度化は初期強度発現には有効だが、長期強度増進に劣り、耐久性を損なっている」という問題提起に関連していると考えられる。この問題については、既に国内のセメント品質の変遷を整理した上で定量的な説明がなされている[7]。欧州のセメントとの比較がなされ、その上で、国内のセメントは種々の面で高品質と考えられていたり、セメント業界は環境貢献にも重要な役割を果たしたり、高性能セメントも開発したりしてきたことにも触れられている。

このように、ISO整合化の機運の高まりにより種々の強さクラスを有する欧州型のセメント規格を意識したこと、および耐久的なコンクリート構造物の建設のために適切な強度発現を示す強さ制御型のセメントが必要であるという考えが合致し、種々の検討が行われてきた。これらの検討結果を基に、本項ではISO原案として検討されているEN197-1:2000を紹介するとともに、最近の欧州のセメント事情を紹介し、国内で行われている強さ制御型セメントの開発の事例を紹介する。その上で、汎用コンクリート構造物に適する汎用セメントという観点から強さ制御型のセメントの意義について、特に流動性の観点から説明する。

表 5.1.4-1 EN197-1:2000 に基づく一般的セメントの分類(簡略化/mass%)[10]

種類	名称	記号	主成分		少量添加成分
			クリンカ	混合材	
CEM I	ポルトランドセメント	CEM I	95-100	-	0-5
CEM II	ポルトランド〇〇セメント ^{a)}	CEM II/A-△ ^{a)}	80-94	6-20	0-5
		CEM II/B-△ ^{a)}	65-79	21-35	0-5
CEM III	高炉セメント	CEM III/A	35-64	36-65	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	0-5
		CEM III/C	8-19	81-95	0-5
CEM IV	ポゾランセメント ^{b)}	CEM IV/A	65-89	11-35	0-5
		CEM IV/B	45-64	36-55	0-5
CEM V	複合セメント ^{c)}	CEM V/A	40-64	各18-30	0-5
		CEM V/B	20-38	各18-31	0-5

a) 〇〇は、スラグ(S)、シリカヒューム(D)、ポゾラン(天然:P、工業:Q)、フライアッシュ(珪酸質:V、石灰質:W)、焼成頁岩(T)、石灰石(不純物量でL、LL-5.2.4(1)項参照)、前記の複合(M)の9種類に分類される。()内は△に対応する記号。

b) シリカヒューム(10%まで)、ポゾラン、フライアッシュの組合せ。

c) スラグ、および(ポゾランもしくは珪酸質フライアッシュ)の2種類の組合せであり、各々の混合割合が規定されている。

表 5.1.4-2 EN197-1:2000 強さに基づく分類[10]

強さクラス	圧縮強さ N/mm ²			
	初期強さ		標準強さ	
	2 日	7 日	28 日	
32.5N	-	≥16.0	≥32.5	≤52.5
32.5R	≥10.0	-	≥32.5	≤52.5
42.5N	≥10.0	-	≥42.5	≤62.5
42.5R	≥20.0	-	≥42.5	≤62.5
52.5N	≥20.0	-	≥52.5	-
52.5R	≥30.0	-	≥52.5	-

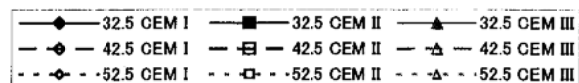


図 5.1.4-1 ドイツでのセメント構成比率変化[11]

(2) 欧州のセメント

汎用セメントの欧州規格 EN197-1:2000 では、セメントを組成と強さにより二通りの区分を行っている。組成による分類を表 5.1.4-1 に、強さによる分類を表 5.1.4-2 に示す[10]。

特徴的なことは、種々の混合セメントを用いていること、および強さに上限が設定されていることである。フランスでの石灰石フィラーセメントの開発をまとめた総説によると、現在の日本と同様のセメント製造はより高い強さを求める競争から、より安定した品質を提供するように変化するという意義が記述されている[12]。

現実には使用されているセメントを調べてみると、EN197-1 の成立に前後して、欧州では石灰石フィラーセメントの使用量が増大している。5 年前には欧州各国で使用される混合セメントの種類は各々の産業事情を反映したものとされていた。例えば、以下のようなものである。

ドイツ：高炉セメント(CEM III)

フランス：石灰石フィラーセメント(CEM II/L)

スペイン：フライアッシュセメント(CEM II/V)

イタリア：天然ポゾランセメント(CEM II/P)

スイス：普通ポルトランドセメント(CEM I)のみ。

あわせて各国共通にポルトランドセメントが製造されていた。ところが、ここ数年でこの内容が大きく変化している。ドイツの例を VDZ のデータ[8]を元に述べるならば、図 5.1.4-1 に示すように 1998 年以降、CEM II 32.5/LL(石灰石フィラーセメント)が急増している。これは CO₂ 対策も一因であろう。強さクラス別には 32.5 が 60～65%、42.5 が 30～33%、52.5 が 5～6%で、この 10 年でほとんど変化していない。イタリアでは CEM II/L が 65%を占めるに至っている。

東南アジアや中国においても ISO 規格準拠のセメントが製造され、使用されている。ただし、32.5 や 42.5 クラスのセメントは、製造技術の点で高強度セメントの製造が難しい場合もあることから、必然的に使用されているという面もあるかもしれない。日本ではセメントユーザのより高い強さのセメントに対する長年の要望から、52.5 クラスのセメントが安定的に製造され、国内のどの工場であっても強さレベルに大差はない。32.5 クラスや 42.5 クラスのセメントは 52.5 クラスのセメントを製造する技術を持って、安定的に強さを制御したセメントであり、低強度セメントではなく、強さ制御型のセメントと称されるべきである。

(3) コンクリート強度とセメント強さ

欧州では長年、呼び強度 24～30 の汎用的なコンクリートには強さクラス 32.5 のセメントを用いている。フランスではコンクリート強度毎に適するセメントの強さクラスを表にし、使用の目安を示している(表 5.1.4-2)[9]。汎用強度コンクリートに高強度セメントを用いると、単位粉体量が減少し、コンクリートの状態が悪化し、材料分離や施工欠陥などが生じる可能性が増加すると考えられる。しかし、明確な技術的理由は実はなく、欧州では歴史的に 32.5 セメントを汎用コンクリートに用いてきただけのようなのである。逆に日本では特に疑問を抱くことなく 52.5 セメントを用いつづけてきたと考えられる。

このような背景から、もう一度、耐久的なコンクリート構造物に適するセメントを考える必要がある。以下に、強さ制御型セメントを用いる意義について、特にフレッシュ性状に着目して検討した例を紹介する。石灰石微粉末や高炉徐冷スラグなど個別の挙動に関しては、5.2 節で詳述するのでここでは特に触れない。

(4) 強さ制御型セメントと流動性

本項では、硬化体の挙動については触れないが、流動性もしくはより広い意味のワーカビリティが硬化体の耐久性に影響することは良く知られている。試験体のコンクリートと実構造物のコ

表 5.1.4-2 コンクリート強度レベルとセメント強さクラス毎のセメント量の関係 (G_{max}=20mm) [11]

セメント強さクラス	セメントの 28 日標準強さ (N/mm ²)	コンクリートの目標強度 (N/mm ²)				
		20	25	30	35	40
32.5	45	320	360	400	440	490
42.5	55	280	310	350	380	420
52.5	65	250	280	310	340	370

太字はセメント量の適正範囲を示す。

ンクリートは、多くの場合には異なる特性を示し、実構造物では試験体の特性を発揮できないこともしばしばある。これは、施工により欠陥が生じることも重要な要因である。施工欠陥の代表的なものとして、打ち込み時の落下によるジャンカの生成とブリーディングによる鉄筋下部のコンクリートとの密着部不良を考えることができる。

最近、このようなより低い強さの強さ制御型セメントが汎用コンクリートに用いられる技術的背景について総合的に検討した事例が報告され[10,11,13~30]、その中ではセメントの強さがコンクリートのフレッシュ性状に及ぼす影響についても検討されているものもあるので、これらを中心にセメント強さクラスの違いが、コンクリートのフレッシュ性状に与える影響についてまとめる。

1) 粉体量がコンクリートの状態と流動性に及ぼす影響

2.4.5 項でも述べたが、コンクリートの状態がコンクリートのワーカビリティには重要である。コンクリートのコンシステンシーを評価するスランブ試験は状態の良いコンクリート(すなわち、変形時に崩れたりせず、外形を保ちつつスランブする場合)に適用することが前提であるので、スランブ試験の結果はコンクリートの状態を必ずしも表現しない。また、2.4.5 項の図 2-23 に粉体量が不足する領域では良好な変形性が得られないため、スランブが出にくい領域があることが示唆されている。

先に述べた異なる強さのセメントを用い、呼び強度ごとにスランブが 12cm となる配合設計を 3 種類の細骨材に対し実施した例を図 5.1.4-2 に示す。用いたセメントは表 5.1.4-3 に示す 4 種類のセメントである。一般的コンクリートを想定し、AE 減水剤をセメント質量の 0.25% 添加している。骨材は、単位水量が比較的少なくなる形状の丸い陸砂、形状が悪く単位水量が比較的多くなる砕砂、砕砂の粒度を細粒で粒度分布が狭い海砂で補った中間的な細骨材の 3 種類を用いた。

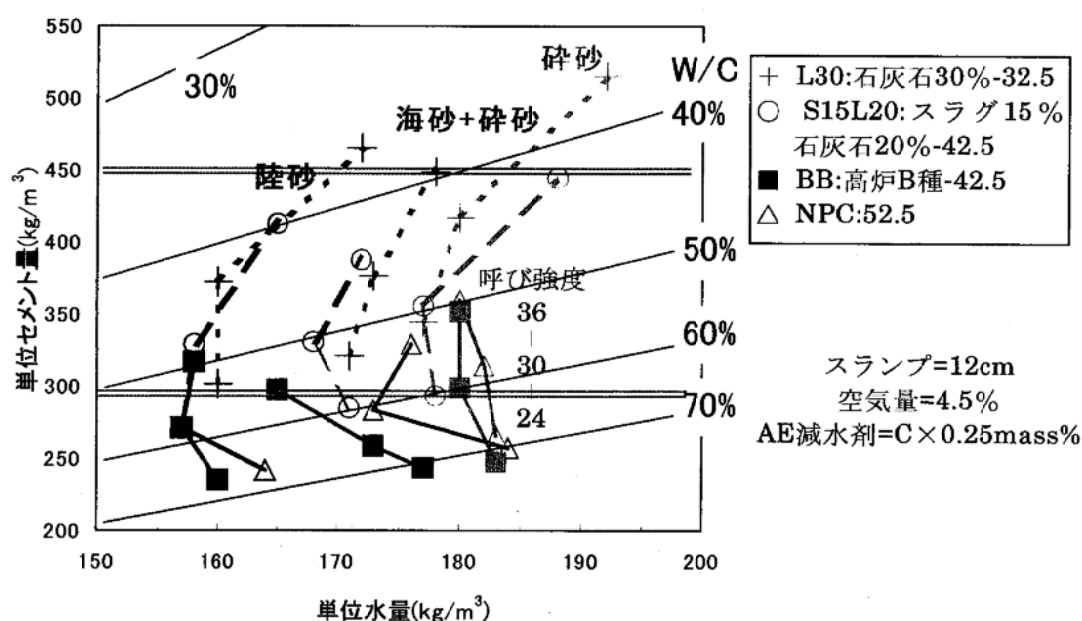


図 5.1.4-2 異なる強さのセメントを用いスランブと呼び強度を描えたコンクリートの単位水量と単位セメント量の関係

骨材の違いによる単位水量の差は 20kg/m^3 以上に及び、骨材が流動性に与える影響が極めて大きいことが室内試験によっても分かる。いずれの骨材を用いた場合でも、強さの異なるセメントを用い、コンクリートの呼び強度を変化させた条件下での、単位推量と単位セメント量の関係は、同様な「く」の字の挙動を示すことが分かる。全体的に捕らえるならば、どのような骨材においても単位セメント量を 290kg/m^3 以上を確保することが、良好なコンクリートの状態、すなわち、ペースト部分の流動性がコンクリートの流動性に反映するような条件には不可欠であると考えることができる。

表 5.1.4-3 評価対象のセメント[29]

セメント (置換率 mass %)	強さクラス	密度 (g/cm^3)	ブレン比表面積 (cm^2/g)
BL(高炉スラグ微粉末 15:石灰石微粉末 20)	32.5N	3.00	4210
LS(石灰石微粉末 30)	32.5N	3.00	4200
N	52.5N	3.15	3390
BB	42.5N	3.02	3890

表 5.1.4-4 配合表 (スランプ 12cm) [29]

呼び強度	目標強度	セメント種類	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m^3)					AE 減水剤 (C × %)	AE 助剤 (A)
					水	セメント	海砂	砕砂	粗骨材		
24	28.8	BL	60.0	47.5	171	285	348	521	1035	0.25	1.8
		LS	53.3	46.0	171	321	331	496	1047		1.8
		N	71.6	50.5	184	257	369	553	975		0.8
		BB	72.7	49.5	177	243	367	550	1007		2.3
30	36	BL	50.9	46.0	168	330	330	495	1047	0.25	2.0
		LS	45.9	45.0	173	377	313	470	1035		2.4
		N	61.1	47.5	173	283	349	523	1038		1.5
		BB	66.9	48.5	173	259	358	538	1027		2.2
36	43.2	BL	44.5	44.5	172	387	308	463	1041	0.25	1.5
		LS	39.6	40.5	178	449	269	404	1070		2.0
		N	53.5	46.0	176	329	329	493	1044		0.8
		BB	55.6	46.0	165	297	337	506	1070		2.2

2) 粉体量確保による材料分離抵抗性改善

一定強度のコンクリートを製造することを考えると、強さクラスが異なるセメントを用いる場合に変化するの、水セメント比を変化させて強度を制御するので、単位水量を一定と考えるとコンクリート中のセメント(粉体)量である。より低い強さクラスのセメントを用いると、セメント量が増え、教科書的にもコンクリートのプラスティシティが増加し、コンクリートの材料分離抵抗性は高まるものと期待できる。以下に、この様子を実験的に検証した例を示す。

セメントとしては、表 5.1.4-3 に示す、国内で汎用的に用いられる普通ポルトランドセメント(N)、高炉 B 種セメント(BB)、およびより低い強さクラスに属する石灰石フィラーセメント(LS)、石灰石-高炉スラグ-三成分系混合セメント(BL)の 4 種類が用いられた。BB は 28 日強さは 52.5 クラスを満たすが、初期強さが低いために 42.5 クラスとなる。BL は 42.5 クラスとしても区分可能である。スランプ 12cm、呼び強度 24~36 となるコンクリートの配合設計を行った結果を表 5.1.4-4 に示す。より低い強さのセメントでは単位セメント量が増加する。呼び強度が高くなると、当然、どのセメントであっても単位セメント量は増加する。

図 5.1.4-3 にこれらのコンクリートのスランプと DIN フローの関係を示す(配合決定の過程でのデータと経時変化のデータも含む)。粉体量が増える配合では、同一のスランプであっても落下フローは小さくなり、粘性が高まることを示す。粘性の増加はポンプ圧送時の圧力の増加や、取扱いやすさの観点から悪いイメージがあるかもしれないが、材料分離防止の観点からは極めて重要である。次項でその例を示す。

ワーカビリティの一つの指標としてブリーディングや加圧ブリーディングもある。先に示したセメントを用い、一定呼び強度で一定スランプのコンクリートについて、ブリーディングの挙動を調べた例を図 5.1.4-4 に示す。

ブリーディングはセメントの種類によって大きく異なることが分かる。高い強さの N と BB でブリーディング量が大きく、低い強さの BL と LS でブリーディング量は少ない。呼び強度が高まることでもブリーディングは減少しており、ブリーディング量は単位セメント量と関連していることが分かる。ブリーディング量はコンクリートの耐久性にも大きな影響を示すことが分かっており、打ち重ね部の耐久性には粉体量確保が重要であることが示されている[31]。

ブリーディング量は粉体量のみならず、粉体の粉末度にも影響される。粉末度を大きく変化させた例

(図 5.1.4-5)では低粉末度となるとブリーディング量が顕著に増加する[11]。強さ制御型のセメントの設計には一定の配慮を要する。

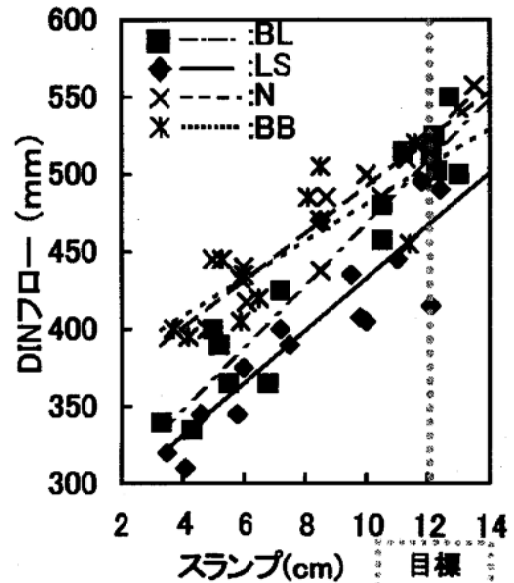


図 5.1.4-3 異なる強さのセメントを用いたコンクリートのスランプと落下フローの関係[29]

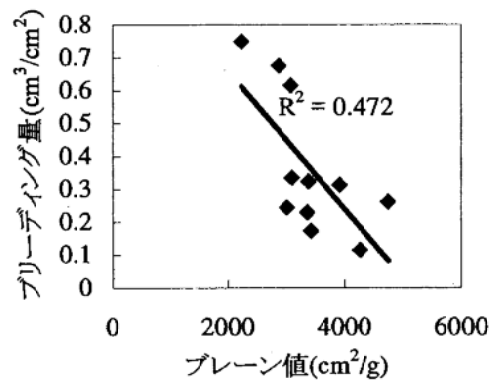


図 5.1.4-5 セメントのブレン値とブリーディング[11]

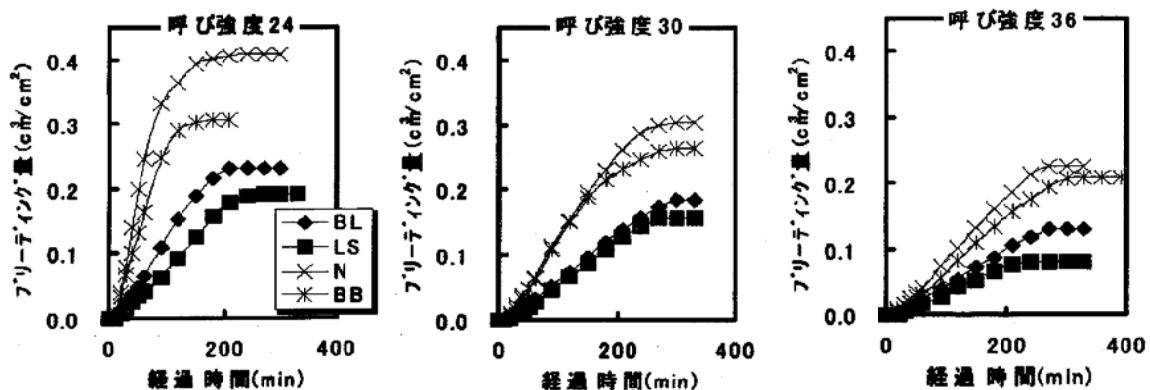


図 5.1.4-4 異なる強さのセメントを用いたコンクリートのブリーディング特性[29]

現実の施工を考えると、加振下での移動速度や間隙通過性も重要である。この観点から、加振 BAR フロー試験が提案されている[33]。加振 BAR フロー試験はスランプ試験を振動台上で行い、スランプコーンの外側に鉄筋かごを配置することで、加振下のコンクリートの移動速度と間隙通過性が同時に評価できる。間隙通過性は、鉄筋かご内外の粗骨材比率の差による分離指数と、鉄筋かご内に残ったコンクリートの閉塞高さにより評価される。試験結果によると、高炉 B 種セメ



ントのワーカビリティが石灰石フィラーセメントや普通ポルトランドセメントに比較し劣ることが示されている。

(5) まとめ

スランプ以外のコンクリートのコンシステンシーを含め、実施工上、重要なワーカビリティについて、強さクラスが異なるセメントを使うことがどのような影響を及ぼすか説明した。セメントの強さクラスが異なる場合には、たとえスランプ一定であっても、ブリーディング特性、材料分離抵抗性、コンクリートの状態が変化する。これらのワーカビリティには単位セメント量、もしくは粉体量が深く関与しており、コンクリートの強度に応じて、異なる強さのセメントを使い分ける必要がある。汎用強度のコンクリートを前提に考えると、材料分離抵抗性などそのフレッシュ性状を良好に保つには、強さ制御型のセメントを用い、単位セメント量の確保(例えば 290kg/m³)が重要である。

参考文献

- 1) 後藤孝治、羽原俊祐：報告 セメント規格の国際化 欧州規格の概要と方向性、セメント・コンクリート、No. 631、 pp. 1-8 (1999)
- 2) 辻幸和：国際情報 欧州規格原案 prEN206(コンクリートの仕様、性能、製造および適合性)、コンクリート工学、 Vol. 37、 No. 2、 pp. 65-68 (2000)
- 3) 市川牧彦ほか：セメントのキャラクターとトリイソプロパノールアミンによる強度増進効果の関連性、セメント・コンクリート論文集、No. 50、 pp. 110-115 (1996)
- 4) 石灰石微粉末研究委員会：石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム 委員会報告書・論文集、日本コンクリート工学協会、 pp. 39-44 (1998)
- 5) セメント協会：石灰石微粉末専門委員会報告書、 p.129 (2001)
- 6) 建設省、運輸省、農林水産省、「土木コンクリート構造物耐久性検討委員会の低減について」平成 12 年 3 月 28 日
- 7) 君島健之、セメントの未来を考える、セメント・コンクリート、No. 661、 pp. 10-21、 (2002 年 5 月)
- 8) VDZ、 Activity report、 1993-96 & 1999-2001
- 9) ATILH(仏水硬性セメント技術協会)編、Guide pratique pour l'emploi des ciments (現場でのセメント使用手引き)、Eyrolles (1998)
- 10) 羽原俊祐、山田一夫：混合セメントに対する時代の流れ-21 世紀の日本の汎用セメントの姿-、電力土木、No. 298、 pp. 3-10 (2002)
- 11) 山田一夫、富田六郎：耐久的なコンクリート構造物に適するセメントの開発、コンクリート工学、Vol. 41、 No. 2、 pp.10-17 (2003)
- 12) J. Baron and C. Douvre, Technical and economical aspects of the use of limestone filler additions in cement, World Cement, Vol.18, No.3, pp. 100-104 (1987)
- 13) 佐野奨ほか：処方異なる石灰石フィラーセメントの物的性能とエコバランス、セメント・コンクリート論文集、No. 54、 pp.229-235 (2000)
- 14) 本間健一ほか：石灰石フィラーセメントを用いたコンクリートの耐久性、セメント・コンクリート論文集、No. 54、 pp.236-243 (2000)
- 15) 枝松良展ほか：石灰石の粉砕方法がモルタルおよびコンクリートの品質に及ぼす影響、セメ

- ント・コンクリート論文集、No. 54、pp.244-251 (2000)
- 16) 盛岡実ほか：早強セメントと石灰石微粉末から調整した石灰石混合セメントの特性、セメント・コンクリート論文集、No. 55、pp.83-88 (2001)
 - 17) 小津博ほか：汎用セメントとしての 3 成分系混合セメントの提案—いくつかの基礎物性—、セメント・コンクリート論文集、No. 55、pp.89-94 (2001)
 - 18) 伊藤智章ほか：コンクリートの耐久性に及ぼすセメントの種類の影響、セメント・コンクリート論文集、No. 55、pp.431-437 (2001)
 - 19) 井元晴丈ほか：石灰石フィラーセメントの水和反応解析、セメント・コンクリート論文集、No. 56、pp.42-49 (2002)
 - 20) 枝松良展ほか：低粉末度混和材を用いたコンクリートの耐久性、セメント・コンクリート論文集、No. 54、pp.471-477 (2002)
 - 21) 盛岡実ほか：高炉徐冷スラグを用いた 32.5 セメントの物性とエコロジカル評価、セメント・コンクリート論文集、No. 56、pp.79-85 (2002)
 - 22) 盛岡実ほか：高炉徐冷スラグ微粉末が流動性に及ぼす影響とその機構、セメント・コンクリート論文集、No. 56、pp.72-78 (2002)
 - 23) 盛岡実ほか、高炉徐冷スラグを用いた低環境負荷型セメントの提案、コンクリート工学年次論文集、Vol.23、No.2、pp.7-12 (2001)
 - 24) 島崎泰ほか：欧州のセメントを使用したコンクリートの諸物性について、セメント・コンクリート論文集、No. 54、pp.224-231 (2002)
 - 25) 小津博ほか：養生期間が三成分系混合セメントモルタルの中性化速度に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No. 56、pp.463-470 (2002)
 - 26) 本間健一ほか：石灰石フィラーセメントおよび石灰石-高炉 3 成分系セメントの耐海水性、耐硫酸塩性、セメント・コンクリート論文集、No. 54、pp.455-462 (2002)
 - 27) 羽原俊祐、山田一夫：21 世紀に必要とされる汎用セメントの姿 もう一度、セメントを見つめ直してみよう、コンクリートテクノ、Vol. 20、No. 9、pp. 70-78 (2001)
 - 28) 三谷祐二ほか：強さクラス 32.5 セメントを使用した汎用コンクリートのフレッシュ性状および材料分離抵抗性、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1、pp.879-884 (2002)
 - 29) 小早川真ほか：強さクラス 32.5 セメントを使用した汎用コンクリートの耐久性評価について、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1、pp.627-632 (2002)
 - 30) 陶佳宏、松下博通、相原康平、内藤哉良：32.5 クラスセメントを用いた打重ねコンクリートの耐久性向上に関する研究、セメント技術大会講演要旨、No. 57、pp. 138-139 (2003)
 - 31) 清崎里恵、松下博通、陶佳宏：強さ 32.5 クラスのセメントを用いたモルタルにおける初期ひび割れの強度回復特性、コンクリート工学年次論文集、Vol. 25、No. 1、pp.605-610 (2003)
 - 32) B. P. Huges : Development of an apparatus to determine the resistance to segregation of fresh concrete、Civil Eng. and Public Works Reviews、Vol. 56、No. 658、pp. 633-634 (1961)
 - 33) 原田貴典、山川正泰、橋本親典、水口裕之：加振 BAR フロー試験による強さクラス 32.5 セメントを用いたフレッシュコンクリートのコンシステンシー評価、コンクリート工学年次論文集、Vol. 25、No. 1、pp. 923-928 (2003)

[担当：山田一夫]

5.2 混和材

5.2.1 混和材とポリカルボン酸系分散剤との相互作用

(1) はじめに

高流動コンクリートや、高強度コンクリートを製造するためには、高い減水性能を有し、かつ良好なスランプ・フロー保持性能を発揮する高性能 AE 減水剤の使用は、必要不可欠なものになっている。

また、これらのコンクリートには、セメントのほかに高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末、フライアッシュあるいは、シリカフェーム等を使用するのが一般的である。これらの微粉末を使用する場合には、予め設定した配合において試練りを行い、流動性や材料分離抵抗性を最適化するために配合の修正および高性能 AE 減水剤の添加量の確認を行う必要がある。この場合、高性能 AE 減水剤の添加量は使用する微粉末の化学組成だけではなくその比表面積にも大きな影響を受ける。

本節においては、高性能 AE 減水剤の主成分として最も一般的な、ポリカルボン酸系セメント分散剤（以下 PA と略記する）について、粉末度の異なる種々の微粉末に対する吸着特性とペーストの流動特性の関係について概説する。

なお、本節では、図 5.2.1-1 に示す分散剤の添加量に対する吸着量と流動性の関係から、二つの領域に分けて概説する。すなわち一つ目は、分散剤の添加量の増加とともに吸着量が増加し、それに併せて流動性が急激に増加する領域（I 領域）であり、二つ目は、分散剤の添加量を増加しても吸着量はほとんど増加しないが、流動性はその後も徐々に増加し続けている領域（II 領域）である。

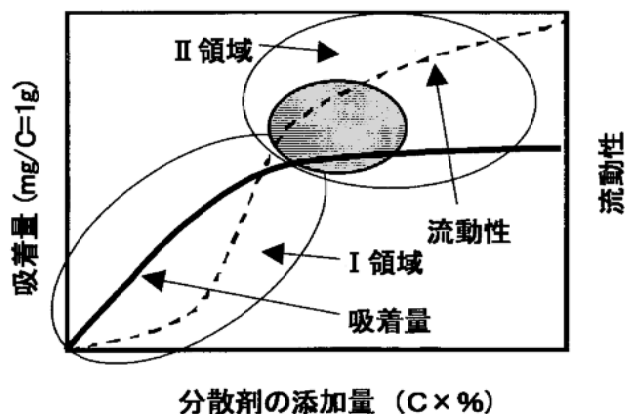


図 5.2.1-1 分散剤の吸着量と流動性の概念図[2]

(2) I 領域における流動性（粉末度の違いがセメント分散剤の作用に及ぼす影響）

1) 各種微粉末の比表面積

微粉末に対する吸着特性や、微粉末自体の特性を論じる上で、比表面積を知ることは非常に重要である。微粉末の比表面積としては、一般的にミルシートに記載されているブレン透過法により求められた比表面積（ブレン比表面積）が用いられているが、ブレン比表面積には、高粉末度域において誤差が生じ、正確に粉末度が測定できていないという懸念がある[1]。

また、レーザー粒度計から算出した比表面積とブレン比表面積の関係ではバラツキがある事が指摘されている[2]。しかし、図

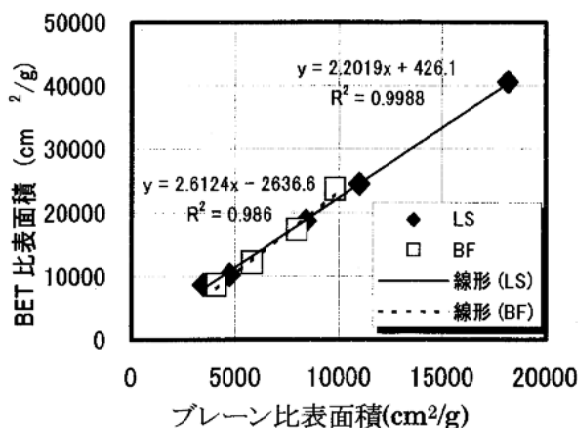


図 5.2.1-2 ブレン比表面積と BET 比表面積の関係[2]

5.2.1-2に示すブレン比表面積と窒素吸着法により測定したBET比表面積の関係より明らかなように、測定全域においてBET比表面積とブレン比表面積の間には、高い相関関係が認められている[2]。

2) PAの添加量と各微粉末ペーストの流動性の関係

セメントペーストにPAを使用する場合、PAの添加量の増加とともにセメントペーストの流動性が向上する。そして、ある添加量以上になると、それ以上添加してもペーストの流動性は変化しなくなるいわゆる頭打ち現象が認められている。

各種微粉末を単独使用した場合もセメントペーストと同様であり、図5.2.1-3、図5.2.1-4に示すように、各微粉末ペーストにおける、PA添加量とペーストフローの関係は、添加量の増大とともにペーストフローが増大し、その後頭打ち現象が認められている[2]。

また、PAの添加量に対するペーストフローの増大量はOPCが最も低く、そのほかの微粉末はOPCと比較すると、PAを添加した時の分散効果が高い。また、BFおよびLSについては、比表面積が大きいほどPA添加量の増加に伴うペーストフローの増大は小さくなる[2]。

3) PAの吸着特性

セメント粒子に対するPAの吸着・分散特性に関する検討は数多く行われており、PAは微粉末粒子表面に吸着して分散効果を発揮することが明らかになっており、このような議論の中では、微粉末の単位重量に対する吸着量で論議することが一般的である。

そこで、比表面積の異なる種々の微粉末に対する単位重量あたりの吸着量を比較すると、図5.2.1-5に示すように、PAを微粉末重量に対し0.15%添加した場合の、各微粉末単位重量あたりのPAの吸着量は、比表面積の増加とともに吸着量は増大している。

それに対して、単位面積あたりの吸着量を比較すると、図5.2.1-6に示すようになり、同一種の微粉末においては粉末度が異なっても単位面積あたりの吸着量はほぼ一定となる[2]。

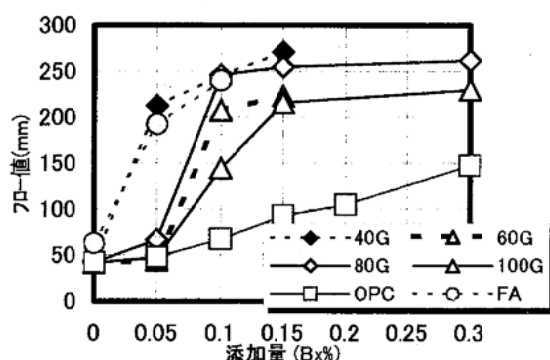


図5.2.1-3 高炉スラグ、フライアッシュのペーストフロー[2]

図中の40G~100Gは、それぞれ4,000-10,000ブレン値の試料を示す。

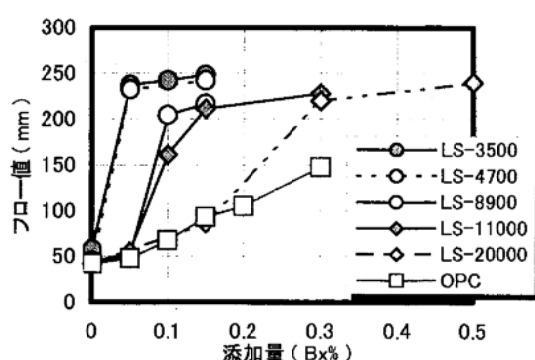


図5.2.1-4 石灰石微粉末のペーストフロー[2]

図中のLS-3,500~LS-20,000は、それぞれ3,500-20,000ブレン値の試料を示す。

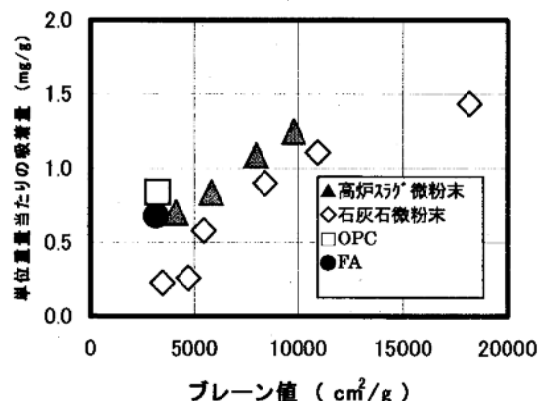


図 5.2.1-5 各微粉末の比表面と
単位重量あたりの吸着量[2]

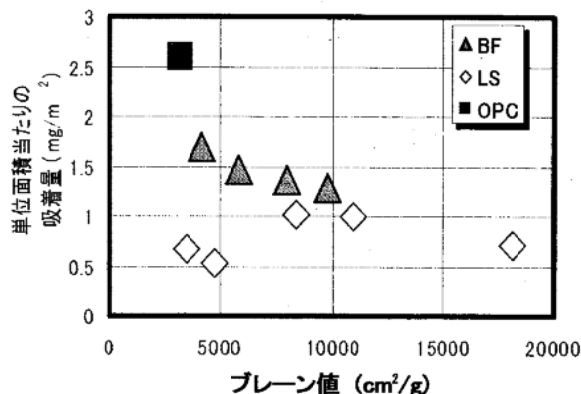


図 5.2.1-6 各微粉末の比表面と
単位面積あたりの吸着量[2]

すなわち微粉末の組成が同じならば、単位質量当たりで論ずると、粒子径の小さい粒子に良く吸着し、比表面積の大きさと吸着量は相関するという結果となるが、単位面積当たりの吸着量で論じると、粒子径の大小にかかわらず、吸着量はほぼ一定となることが報告されている[2]。

今まで、高分子吸着層による立体反発効果は、セメント等の微粉末粒子の粉末度が大きいほど、言い換えると粒子径が小さいほど立体反発力は、有効に作用すると考えられてきた[3]。また、粉体の特性として、粒子が微少になればなるほど結晶構造欠陥等が多くなり、表面エネルギーが大きくなる。そして吸着現象は欠陥構造の多い、表面エネルギーが大きい構造の方が良く吸着すると考えられていた[4]。これらは、単位質量あたりで論ずると、粒子径の小さい粒子に良く吸着し、比表面積の大きさと吸着量は相関関係であり、小さい粒子ほど良く吸着することとなる。また、単位面積当たりで論じると、同一種の粉体では粒子径の大きさに関わらずほぼ一定である[2]。

また、図 5.2.1-7、図 5.2.1-8 に示す PA の添加量を変化させた場合の、各微粉末単位面積あたりの PA の吸着量の変化より明らかなように、普通ポルトランドセメント、フライアッシュ、および高炉スラグは、0.15% 添加でほぼ飽和し、飽和吸着量は普通ポルトランドセメント、フライアッシュ、高炉スラグの順に大きい。

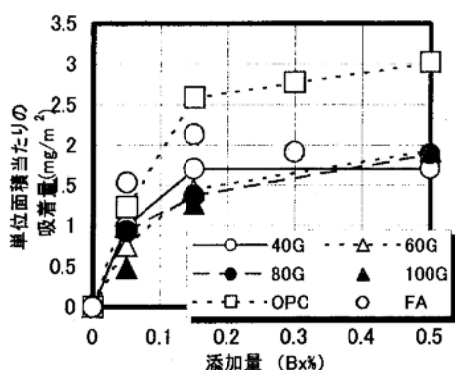


図 5.2.1-7 高炉スラグ微粉末に対する
単位面積あたりの吸着量[2]

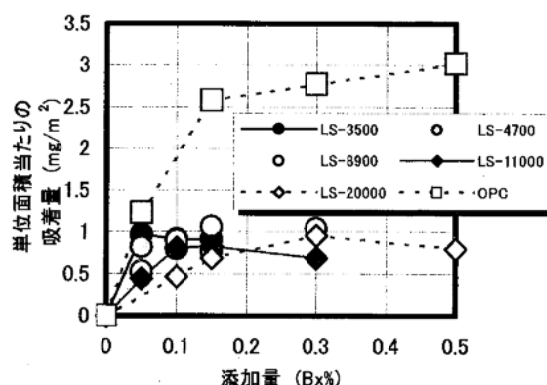


図 5.2.1-8 石灰石微粉末に対する
単位面積あたりの吸着量[2]

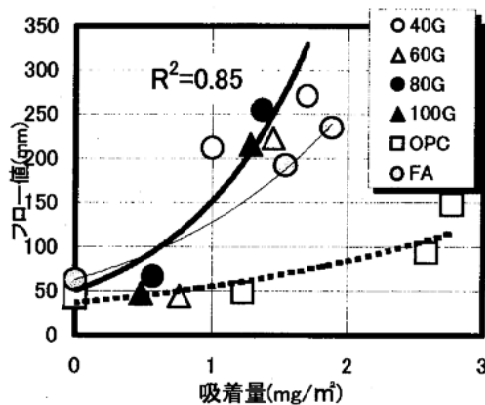


図 5.2.1-9 高炉スラグに対する吸着量と流動性の関係[2]

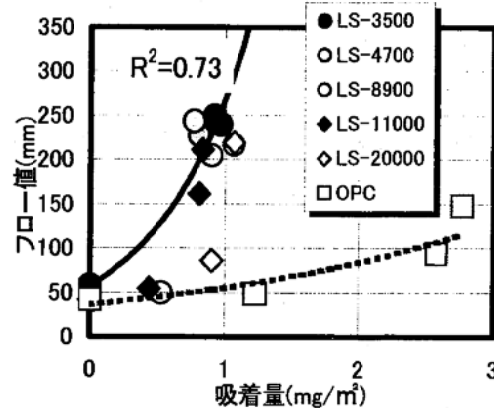


図 5.2.1-10 石灰石微粉末に対する吸着量と流動性の関係[2]

また、粉末度の異なる高炉スラグに対する飽和吸着量は、比表面積によらずほぼ一定の値を示す。
さらに、石灰石微粉末に対する吸着量は、比表面積が小さいほど低添加量で飽和する。飽和後の吸着量は、比表面積によらずほぼ一定であり、他のいずれの微粉末に対する吸着量よりも少ない。

4) PA の吸着量と流動性の関係

各種無機微粉末においても、図 5.2.1-9、図 5.2.1-10 に示すように、同一種の微粉末では単位面積当たりの吸着量とペーストのフロー値には相関があることが認められ、その相関は、比表面積異なる場合でもほぼ同一の近似曲線で示されている[2]。

従って、立体的効果理論により分散性を発揮するポリマーの単位面積あたりに対する吸着量と、ポリマーを添加したペーストの流動性の関係にはセメント粒子同様に各種微粉末に対しても相関関係があることが認められている[2]。

さらに微粉末の種類や微粉末を併用する環境下の違いで、練り混ぜ直後の流動性が異なることも報告されている[2]。

5) セメント併用系における吸着量

実際に無機微粉末がコンクリートに用いられるときには、単独で用いることはなく、セメントと併用されることになる。図 5.2.1-11 に各微粉末とセメントとを併用した場合の吸着量測定値と、各微粉末の単独使用時の吸着量から混合比で推定した値を示す。OPC 併用時の推定吸着量は、それぞれの単独使用時の単位重量当たりの吸着量 ($P \times 0.15\%$) 添加時の吸着量を混合比率で足し合わせて算出されている[2]。

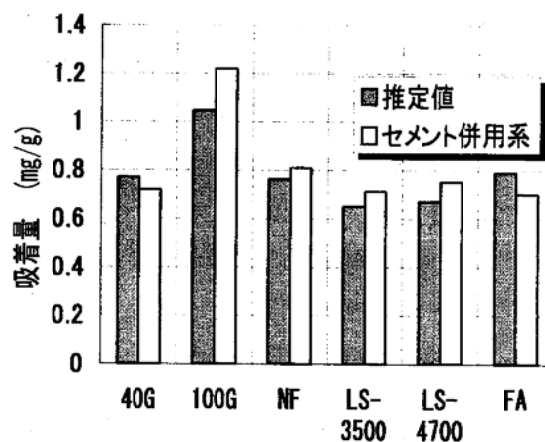


図 5.2.1-11 セメントと各種微粉末併用時の PA 吸着量[2]

その結果、図に示すように、併用系の実験値と推定値はほぼ一致しており、それぞれ単独使用時の吸着量が既知であれば併用時の吸着量は推定可能であると言われている[2]。

また、ミルシート等で示されている各微粉末の比表面積の値や、添加量と吸着量の関係、吸着量と流動性の関係が既知であれば、各微粉末と普通ポルトランドセメントを併用した場合に、所要の流動性を得るための必要添加量がある程度推定できると考えられている[2]。

(3) II領域における流動性（セメント分散剤による吸着・分散以外の作用）

図 5. 2. 1-1 中の I の領域では、立体的効果が分散力を支配しているため、吸着量と分散性が関係し流動性のある程度吸着量から推定することが可能である。しかし吸着量が飽和に達し、分散剤の添加量を増大させても吸着量が増大しないにも係わらずペーストの流動性が増大し、ペースト中から水が分離する現象が認められることがあるこのような場合、吸着量が変わらないことから、分散剤の基本的な作用である吸着・分散以外の何らかの作用が働いていると考えられる。例えば、未吸着ポリマーがフリーの状態でも微粉体を分散・凝集させる作用としてデプレッション効果[5]があると考えられている。また、潤滑性を有する分子が粒子間の摩擦を低減し、粒子同士の流動性を向上するトライボロジー作用効果[6]や表面張力の低減効果[7]が考えられる。

1) PA と添加した各微粉末ペーストの自由水量に関する検討

分散剤による流動性向上機構を説明するひとつに、自由水量の増大がある。これは、セメントペーストを含む微粉末ペーストは、十分に分散していない状態に於いていくつかの微粉末粒子が凝集構造を形成し、その中に拘束水を保持していると考えられている。そして、分散剤を添加することにより凝集構造が破壊され、拘束されていた水が開放されると微粉末を流動させることのできる自由水が増大し、流動性が向上するという考え方である。すなわち、微粉末粒子の分散とペースト中の自由水量には密接な関係があるということになる。

吸着量が飽和に達した後も更に微粉末粒子を分散する力が働いているとすると、開放された自由水が増大しているはずである。しかしながら、分散剤添加量と自由水量比の関係は図 5. 2. 1-11 示すように、単位面積当たりの吸着量の曲線と比べると非常に相関した挙動を示している。そして飽和吸着量に達した後に於いても、ペースト自体は分離状態にあるものの自由水量比は変化しない。

デプレッション効果が過剰添加領域で生じていると考ええると、更なる粒子分散が生じ自由水量比が増大するはずであるが、上記のように変化しないことから、飽和吸着後、更に粒子分散が生じているとは考えにくい。更に過剰添加領域で、団粒化現象[8]が再分散されていることも考えにくい。仮に団粒化していると仮定し、飽和吸着後或いは微粉末ペーストの分離する様な添加領域に於いても団粒した粒子が分散していないと考えられる。粒子の団粒化による分散か否かは更に検討する必要がある。

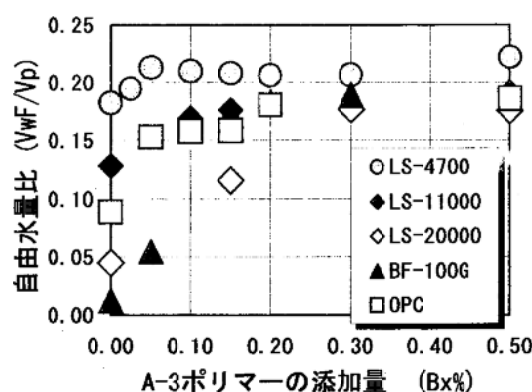


図 5. 2. 1-12 PA の添加量と自由水量の関係[2]

2) PA と添加した飽和水酸化カルシウム溶液の表面張力

飽和水酸化カルシウム水溶液に PA を添加した場合、PA 濃度が増加すると飽和水酸化カルシウム溶液の表面張力は、図 5.2.1-13 に示すように低減する。

練混ぜ水中の表面張力が低下すると、練混ぜ水が粒子の表面にぬれやすくなる。粒子が練混ぜ水にぬれやすいと粒子相互間の引力よりも、粒子と練混ぜ水との引力のほうが大きくなり、粒子間の引力定数が小さくなる。引力をポテンシャルエネルギー V_A として表すと

$$V_A = -A/6 \times \left[\frac{2}{(S^2-4)} + \frac{2}{S^2} + \ln(S^2-4/S^2) \right]$$

$S = R/a$ (R は球状粒子の中心間の距離, a は粒子半径)

上式中の A の値が小さくなり粒子間引力のポテンシャルエネルギー V_A も小さくなる[9]。

従って、表面張力の低下が結果としてフローを大きくしている要因の一つと推定されている[2]。更にこれらの関連を整理することが必要である。

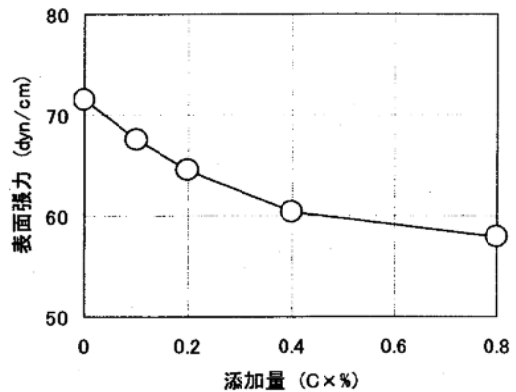


図 5.2.1-13 PA の添加量変化と飽和水酸化カルシウム溶液の表面張力との関係[2]

参考文献

- 1) 相良健一・魚本健人、「使用材料の粒度分布が高流動コンクリートのフレッシュ時の品質に及ぼす影響」コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 19、No.1、pp.31-36 (1997)
- 2) 太田 晃・魚本健人、「微粉末粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討」コンクリート工学論文集、Vol.10、No.2、pp.131-140 (1999.5)
- 3) 名和 豊春：高ビーライト系セメントの現状、コンクリート工学、Vol.34、No.12、pp.16-25 (1996.12)
- 4) 例えば、小石真純他：粉体の表面改質技術資料集、ソフト技研出版部 (1982.10)
- 5) D. H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Academic Press, N.Y. (1983)
- 6) 松原 清：トライボロジー・摩擦・摩耗・潤滑の化学と技術一、産業図書 (1981.10)
- 7) 内川 浩：優れた流動性を持つ高強度コンクリートのキャラクタリゼーションと材料設計、セメント・コンクリート、No.575、pp56-65 (1995)
- 8) 川上 晃、坂井 悦郎、和瀬田 芳正、本田 進、伊藤 昭則、大門 正樹：櫛形高分子を添加した $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ サスペンションの流動特性、Journal of the Ceramic Society of Japan、Vol.106[11]、pp.1110-1113 (1998.11)

[担当:太田 晃]

5.2.2 高炉スラグ微粉末

高炉スラグ微粉末は、溶鉱炉（高炉）で鉄鉄を製造する際に副生される熔融高炉スラグを高圧水で急冷・粒状化した高炉水砕スラグを微粉碎して得られるガラス質の粉体である。このガラス質の微粉末は、アルカリの作用によって水和反応が著しく誘発される潜在水硬性を有しているため、アルカリの供給源でもあるセメントと併用することにより水和して強度を発現する。この性質を利用したセメントが高炉セメントである。近年は、フレッシュコンクリートの性状改善、水和熱の低減、水密性や耐久性の向上を目的としたコンクリート混和材としての利用も広まっている。高炉スラグ微粉末の品質規格は、JIS A 6206「コンクリート用高炉スラグ微粉末」が制定されており、比表面積の大きさに応じて高炉スラグ微粉末 4000、6000、8000 の3つの区分が設けられている。

高炉スラグ微粉末が流動性に及ぼす影響は、比表面積と置換率の組合せによって変化し、併用する化学混和剤の種類や水結合材比によっても相違する。ここでは、高炉スラグ微粉末を使用したペースト、モルタルおよびコンクリートの流動性に関する既往の知見を取り纏めた。

(1) 高炉スラグ微粉末粒子の分散性および流動性

高炉スラグ微粉末の粒子は、形状は多少角張っているものの粒子表面がガラス質で平滑であること、接水直後の水和がセメント粒子より穏やかなこと、水中で負の界面電位を示すので分散性が良いことなどにより、流動性を増加させるといわれている[1]。

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤による高炉スラグ微粉末粒子の分散効果に着目した研究によれば、図 5.2.2-1 に示すように、単位表面積あたりの分散剤の吸着量は、スラグ粒子の比表面積（4000～10000 cm^2/g ）によらずほぼ一定で、飽和吸着量はセメント粒子よりも少ないことが明らかにされている。また、単位表面積あたりの吸着量とフロー値の間には図 5.2.2-2 に示す曲線関係があり、同一吸着量におけるフロー値は、高炉スラグ微粉末（記号：40G～100G）の方が普通ポルトランドセメント(OPC)より大きい。このように、ポリカルボン酸系の減水剤を添加した場合には、高炉スラグ微粉末の比表面積によらず、普通ポルトランドセメントより分散しやすいことが明らかにされている[2]。

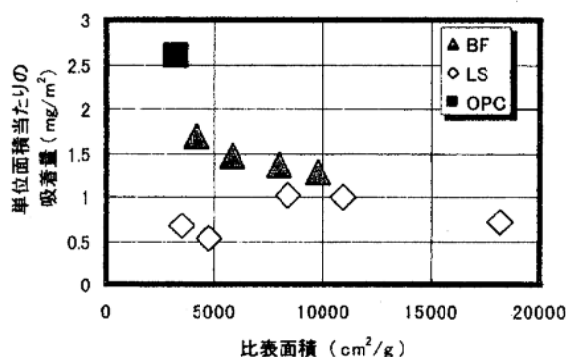


図 5.2.2-1 比表面積と単位表面積当たりの吸着量[2]

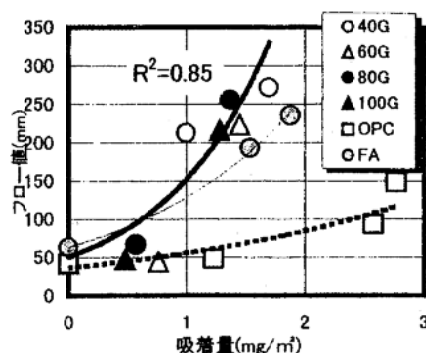


図 5.2.2-2 単位表面積当たりの吸着量とフロー値の関係[2]

一方、ペーストの流動性に及ぼす各種粉体粒子の影響を単位表面積あたりの水量で評価した研究では、高炉スラグ微粉末の粒子の方がセメントの粒子より少ない水量で流動できるとの見解が示されている。これによると、ペーストフローが等しくなるときの単位表面積あたりの水量は、セメント粒子よりもスラグ粒子の方が小さく、流動性に及ぼす影響で比較すると、スラグ粒子の比表面積はセメント粒子の比表面積に換算すると0.12~0.27倍に相当すると報告されている[3]。粒子表面に拘束される水量もセメント粒子よりスラグ粒子の方が小さく[4]、比表面積が同じならばセメント粒子より自由水量は多い。

このように、高炉スラグ微粉末の粒子は、普通ポルトランドセメントの粒子に比べて、分散性に富み、流動に要する水量や拘束水が少ないために、比表面積の大きい高炉スラグ微粉末を混和してもモルタルやコンクリートの流動性が向上することが多いものと考えられる[5]。

(2) 高炉スラグ微粉末を用いたペースト・モルタルの流動性

1) レオロジー特性

図 5.2.2-3 は、高炉スラグ微粉末 8000 を使用したペーストの流動曲線の測定例である。高炉スラグ微粉末を使用した減水剤無添加や添加率が低いペーストでは、上昇曲線の低応力域に塑性流動域が見られるが、下降曲線はダイラタント性を示す。高性能減水剤（ナフタレン系）の添加率を高めて粒子が完全に分散した系では、降伏値と塑性流動域は消滅し(図 5.2.2-4)、高炉スラグ微粉末の比表面積が大きいほど強いダイラタント性を示し、この傾向は水/粉体比が小さいほど顕著となる[6,7]。このように、高炉スラグ微粉末の比表面積が大きいほど、ダイラタント性が強まる理由は、これらの高炉スラグ微粉末が分級により製造されたもので、形状が角張っていて、かつ、粒径が小さいほどその粒度分布が狭くなるためであり、前述のようにセメント粒子などと比較すると凝集性が小さく、分散されやすいためと考えられる[6]。

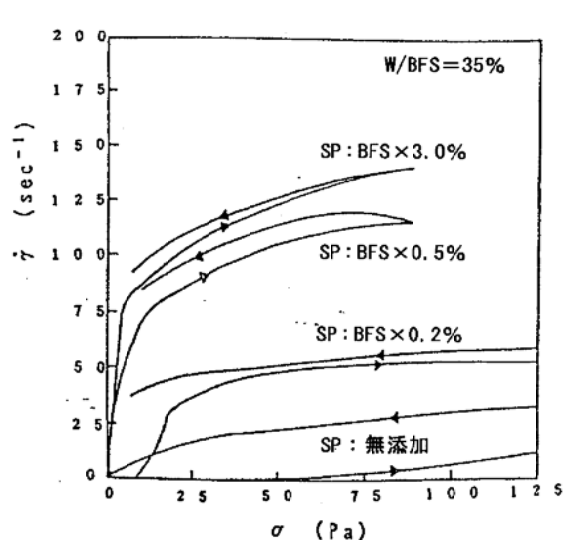


図 5.2.2-3 高炉スラグ微粉末ペーストの流動曲線 (8460cm²/g) [6]

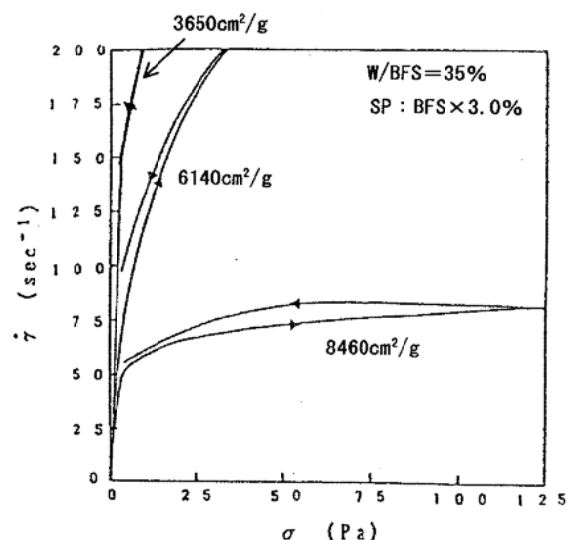


図 5.2.2-4 比表面積の異なる高炉スラグ微粉末ペーストの流動曲線[6]

このほか、高炉スラグ微粉末の比表面積と置換率が粘度や降伏値に及ぼす影響については、減水剤または高性能 AE 減水剤の添加率を一定とした測定例と同程度のフロー値で比較した例がある。

前者のうち、高炉スラグ微粉末 4000 に関する研究では、高性能 AE 減水剤等の添加の有無によらず、塑性粘度や見掛け粘度（以下、粘度と総称する）と降伏値の低下が認められている[8,9,10]。高炉スラグ微粉末 6000 および 8000 については、粘度の増減は使用する高性能 AE 減水剤の種類によっても相違し[11]、粘度が増大したとする報告[12,10,13]と減少したという報告がある[14,15]。また、同一置換率（50%）で比表面積を増大させた例では、粘度はほとんどの場合で増大するが、降伏値の増減は一致していない[16,17,10]。

フロー値を同程度として塑性粘度を検討した例では、ポリカルボン酸系では低下し、アミノスルホン酸系では増加したが、降伏値の増減については併用する高性能 AE 減水剤の主成分との間に一定の傾向は見られないとの報告もある[11]。図 5.2.2-5 は、スラグの比表面積を変化させたときの流動曲線をフロー値が同程度のモルタルについて比較したものである。比表面積が増大すると流動曲線の形状はビンガム流動からオストワルド型に変化し、せん断応力が大きい領域において粘性の増大が顕著になり、その程度は高性能 AE 減水剤の種類によって異なる[18]。図 5.2.2-6 は、高炉スラグ微粉末 6000 の置換率を変化させて測定した流動曲線を示しており、メラ

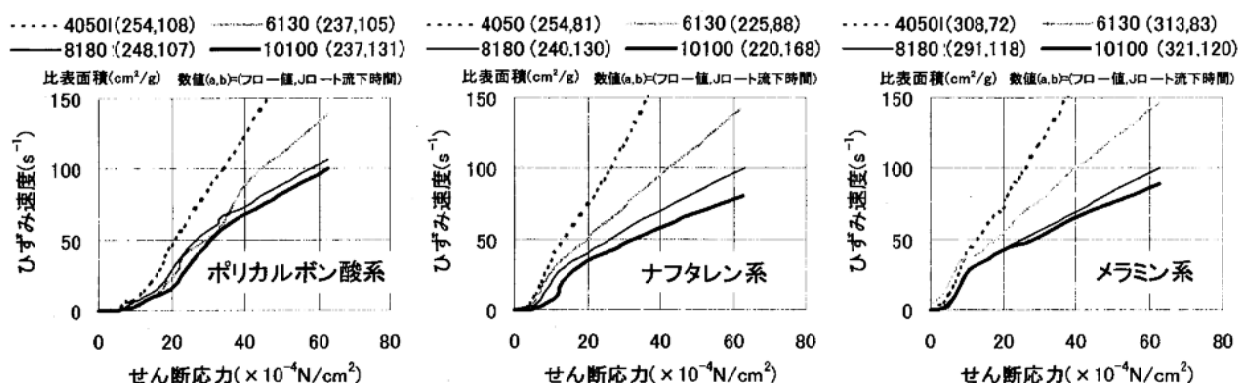


図 5.2.2-5 比表面積の異なる高炉スラグ微粉末を使用したモルタルの流動曲線（スラグ置換率 70%）[18]

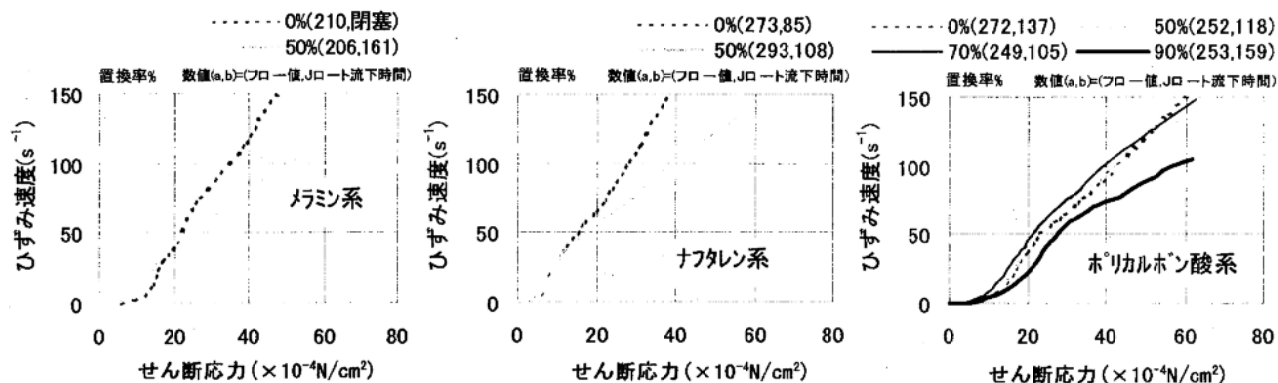


図 5.2.2-6 高炉スラグ微粉末 6000 の置換率を変化させたモルタルの流動曲線[18]

ミン系およびナフタレン系に比べて、ポリカルボン酸系では、スラグ置換率の増加（0～70％）に伴う流動曲線の変化が小さい。このように、高炉スラグ微粉末の比表面積および置換率がレオロジー特性に及ぼす影響は、併用する化学混和剤の種類によって異なり、比較するフロー値の大きさやせん断応力のレベルによっても変化する。既往の知見において、高炉スラグ微粉末の置換率や比表面積がレオロジー定数に及ぼす影響が必ずしも一致していないのは、このような理由によるものと考えられる。

2) コンシステンシー試験による評価

主に流動性をフロー値で評価した研究においては、高炉スラグ微粉末 4000 の使用により、流動性は同等もしくは増大するとされている。高炉スラグ微粉末 6000、8000 は、減水剤などの化学混和剤を使用しない系では流動性を低下させることが多く、これらの使用により流動性が増大する効果は、減水剤や高性能 AE 減水剤を使用した場合に発揮され、その効果は水粉体容積比が小さくなるほど顕著になる[12,19,20,21]。図 5.2.2-7 は、ペーストの拘束水比および単位フロー水比（変形係数）が高炉スラグ微粉末 6000 のスラグ置換率と高性能 AE 減水剤（以下、SP）の添加率によって変化するを示したものである[22]。スラグ置換率が高いほど、SP 添加に伴う

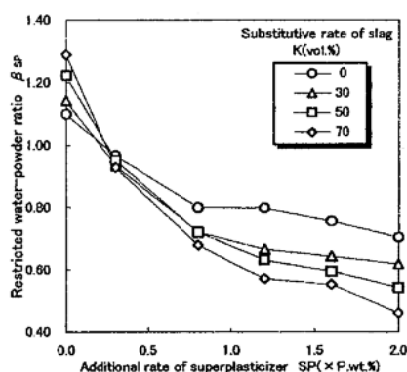


Fig.6 Relationship between Additional rate of superplasticizer and restricted water-powder ratio

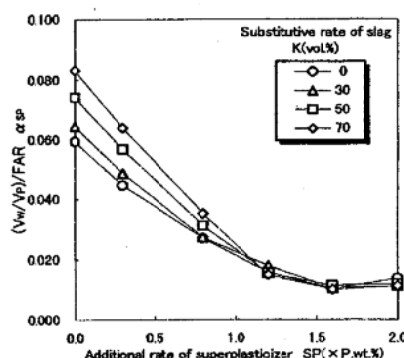


Fig.7 Relationship between Additional rate of superplasticizer and $(V_w/V_p)/FA R$

図 5.2.2-7 スラグ置換率異なるペーストの高性能 AE 減水剤添加率の増に伴う拘束水比および単位フロー水比の変化[21]

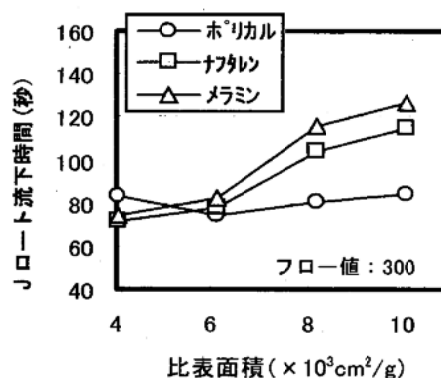
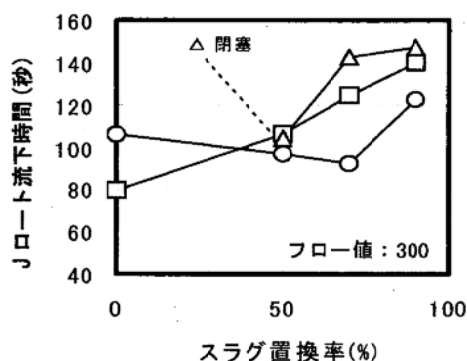


図 5.2.2-8 スラグ置換率と比表面積が漏斗流下時間に及ぼす影響[18]

拘束水比と単位フロー水比の減少割合が大きく、拘束水比に及ぼす置換率の影響は SP 添加率の増加に伴って傾向が逆転している。一方、各種漏斗の流下時間で評価した場合、比表面積が $6000\text{cm}^2/\text{g}$ を越える場合には、置換率の増大により流下時間は増加するとの報告があるが[21,23]、フロー値を同一として比較すると、図 5.2.2-8 に示されるように、モルタルの漏斗流下時間に及ぼす置換率と比表面積の影響は、高性能 AE 減水剤の種類により異なり、ポリカルボン酸系では、ナフタレン系およびメラミン系に比べて漏斗流下時間の変化が小さい[18]。

(3) 高炉スラグ微粉末と化学混和剤を併用したフレッシュコンクリートの性状

高炉スラグ微粉末がフレッシュコンクリートの性状に及ぼす影響については、スランプやスランプフローの増大、単位水量の低減、減水剤や高性能 AE 減水剤の添加率の減少といった効果が得られること、空気連行性は低下することが一般に知られている[24,25,26]。

また、高流動コンクリートについては材料分離抵抗性や鉄筋通過性通性を向上させること、高強度コンクリートについてはハンドリング性が改善されることなどが知られている[27,28,29]。ただし、高炉スラグ微粉末 4000 を用いた例では、必ずしも高流動コンクリートの自己充填性は向上しないとの報告もある[30]。また、配合を一定として高炉スラグ微粉末の比表面積を高めた場合、比表面積が $6000\sim 7000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上になると、自己充填性の低下や V 漏斗流下状況が悪化(図 5.2.2-9)、フロー値を一定量だけ増大させるのに必要な単位表面積あたりの水量が増大するなどの悪影響が生じることが確認されている[3,5,28]。

流動性の経時変化に及ぼす影響については、スランプやスランプフローの低下が早くなることが知られている。この原因としては、スラグ粒子の物理的凝集が早いことに加えスランプロス低減成分の吸着量が少ないためとの推察されている[30]。ただし、スラグ置換率 (0~70%) の違いによる経時変化の差異はなかったとの報告も見られ、使用する高性能 AE 減水剤の種類によっても置換率の影響は異なるものと推察される[31]。

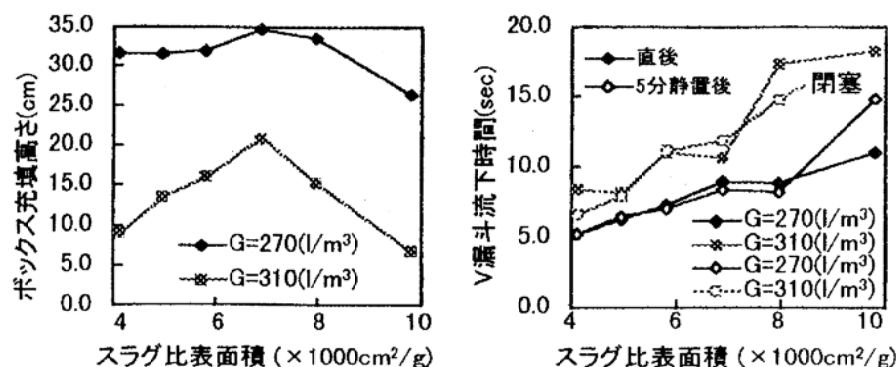


図 5.2.2-9 高炉スラグ微粉末の比表面積がボックス充填性と V 漏斗流下時間に及ぼす影響 (スラグ置換率 70%) [5]

高炉スラグ微粉末には石こうが添加されているものがあるが、その形態の影響について検討した例では、二水石こうと無水石こうであれば高流動コンクリートのフローの経時変化への影響は小さい。しかし、半水石こうの場合には、練り混ぜ後暫くしてフロー値が急増する。この現象は、他の形態の石膏に比べて練混ぜ直後の液相中の SO_4^{2-} が高く、その後急激に減少することに対応

しており、 SO_4^{2-} 濃度増加による初期分散効果の低下とその後の SO_4^{2-} 濃度の変化に起因してフローが変動するため、スラグ中の石膏の半水化には注意を要するとされている[32]。

凝結については、高炉スラグ微粉末の混和によって遅延することが多く、特に低温時にその影響は顕著になる。遅延の程度をスラグ無混和と比較した例では、ポリカルボン酸系ではほとんど差がないが、ナフタレン系では大きく遅延したとの報告もあり[27]、使用する高性能 AE 減水剤の種類によって影響が異なると考えられる。

参考文献

- 1) 笠井芳夫、小林正凡：セメント・コンクリート用混和材料、技術書院、pp.43-45 (1986)
- 2) 太田晃、魚本健人：微粉末粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する研究、コンクリート工学論文集、Vol.10、No.2、pp.131-140 (1999)
- 3) 上野淳ほか：高流動コンクリートにおける粉体特性が流動性および乾燥収縮性状に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.23、No.2、pp.991-996 (2001)
- 4) 江東、小山田哲也、藤原忠司：粉体の表面積とペーストおよびモルタルの流動特性との関連、セメント・コンクリート論文集、No.51、pp.382-387 (1997)
- 5) 相良健一、魚本健人：使用材料の粒度分布が高流動コンクリートのフレッシュ時の品質に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.19、No.1、pp.31-36 (1997)
- 6) 浅賀ほか：振動式粘度系による微粉末スラグペーストのレオロジー特性の測定、Gypsum & lime、No.224、PP.3-8 (1990)
- 7) 鄭ほか：セメント-微粉末スラグ-シリカフェーム系ペーストのレオロジー特性、Gypsum & lime、No.236、PP.12-19 (1992)
- 8) 金ほか：高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートの流動・凝結特性に及ぼす混和剤の構成比率に関する実験的研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.23、No.2、pp.931-936 (2001)
- 9) 吉野公、西林新蔵、井上正一：高炉スラグ置換コンクリートの流動化、材料、Vol.40、No.456 (1991)
- 10) 近田孝夫、松下博通、前田悦孝：セメントペーストの流動性状に及ぼす高炉スラグ微粉末および混和剤の影響、土木構造・材料論文集、第7号、pp.71-81 (1992)
- 11) 野口貴文、CHEN T、LEE H S、KAN B H：ペーストのレオロジー・特性に及ぼす高性能 AE 減水剤の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、pp.455-460 (1994)
- 12) 一宮一夫、秦敏和、丸山巖：高炉スラグ微粉末を混入したモルタルのレオロジー特性に関する研究、大分工業高等専門学校研究報告、No.32、pp.104-108 (1996)
- 13) 西林新蔵、井上正一、吉野公、高井伸一郎：フレッシュコンクリートの流動性評価に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.14、No.1、pp.375-380 (1992)
- 14) 遠藤秀紀ほか：各種原料がモルタルのレオロジー特性に及ぼす影響の検討、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.264-269 (1995)
- 15) 石雲興、松井勇、谷川恭雄：フレッシュコンクリートの流動性に及ぼす各種目粉末の影響に関する実験的研究、コンクリート工学論文集、Vol.13、No.2、pp.11-18 (2002.9)

- 16) 谷川恭雄、森博嗣、今井信宏、渡辺健治：高炉スラグ微粉末を用いた高強度コンクリートのコンシステンシーに関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.46、pp.362-367 (1992)
- 17) 泉達男、山室穂高、村原伸、水沼達也：高流動コンクリートのレオロジー特性に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、pp.177-182 (1994)
- 18) 近田孝夫、前田悦孝、尾上幸造、松下博通：各種高性能 AE 減水剤および高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの流動性、土木学会 コンクリート委員会 化学混和剤の性能と規格に関する研究小委員会報告書 (2002)
- 19) 大関彰一郎：コンクリート用高炉スラグ微粉末(JIS A 6206)の概要と供給の現状、月刊生コンクリート、Vol.16、No.9、pp.23-29 (1997)
- 20) 上野敦、国府勝郎、大賀宏行：ペーストの流動性に対する粉体表面積の影響評価、土木学会年次学術講演会講演概要集、第5部、54th、pp.198-199 (1999)
- 21) 近田孝夫、前田悦孝、松下博通：高炉スラグ微粉末を用いたセメントペーストのレオロジー特性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.13、No.1、pp.113-118 (1991)
- 22) 蔵重勲、出光隆、山崎竹博、渡辺明：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したペーストの流動特性、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.230-235 (1998)
- 23) 辻幸和ほか：高炉スラグ微粉末を用いたPCグラウトの諸性状、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.14、No.1、pp.257-262 (1992)
- 24) 竹内博幸ほか：高炉スラグ微粉末を用いた超高強度コンクリートの実用化に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.15、No.1、pp.93-98 (1993)
- 25) 土木学会：コンクリート・ライブラリー第86号 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート施工指針 (1996)
- 26) 森山容州、村田芳樹、高橋茂、岩下直義：コンクリート用混和材としての高炉スラグ微粉末 高炉スラグ微粉末の品質とコンクリートの性質、月刊生コンクリート、Vol.16、No.10、pp.22-27 (1997)
- 27) 名和豊春ほか：高流動コンクリートの配合と流動性に関する一考察、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.14、No.1、pp.369-374 (1992)
- 28) 中島良光、梶田秀幸、三浦信一、牧野英久；二成分系のハイパフォーマンスコンクリートの配合に関する一考察、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.13、No.1、pp.173-178、1991
- 29) 林寿夫、樋口正典：締固め不要コンクリートの基礎試験報告、土木学会年次学術講演会講演概要集 第5部、16th、pp.618-619 (1991)
- 30) 枝松良展、小林哲夫、長岡誠一：粉体特性とコンクリートの充填性、土木学会コンクリート技術シリーズ19 自己充填コンクリートセミナー論文報告集、pp.17-24 (1997)
- 31) 角田忍、近田孝夫、永淵強：モルタル・コンクリートの流動性に及ぼす高炉スラグの利用効果に関する一考察、コンクリート工学、Vol.38、No.2、pp.18-22 (2000)
- 32) 加藤弘義ほか：高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートの流動性に与える石こうの影響、材料、Vol.49、No.10 (2000)

[担当：前田悦孝]

5.2.3 フライアッシュおよび石炭ガス化スラグ

(1) フライアッシュ

フライアッシュは主に火力発電所の微粉炭燃焼ボイラーの煙道に浮遊している石炭灰を電気集塵機で捕集したものである。石炭灰の内、微粉炭の燃焼の際にボイラーの底部から得られるものをクリンカーアッシュ、ボイラーに付属する節炭器や空気予熱器のホッパーから回収されるものをシンダーアッシュ、煙道の電気集塵機で排煙中から捕捉したものをフライアッシュと呼ぶ。このうち、シンダーアッシュとフライアッシュを混ぜ合わせてサイクロンで分級した細粉部分が一般にフライアッシュとして利用されている[1]。

フライアッシュは古くからセメント・コンクリートの混和材として利用されており、その利点はコンクリートのワーカビリティの向上、ポゾラン反応によるコンクリートの長期強度増進、耐久性および水密性の改善、水和熱の低減、乾燥収縮の減少等が挙げられる。

しかし、フライアッシュの品質変動は著しい。これは、フライアッシュの品質は原料炭の品質や燃焼温度等によって左右されるため、近年の海外炭使用量の増加や各発電所の燃焼設備の違い等が原因と考えられる。また、 SO_x や NO_x 等の環境規制の強化により燃焼温度が低下し、低品質のフライアッシュが産出される場合もある。このようにフライアッシュの品質変動は大きく、フライアッシュによってはコンクリートの流動性が向上されない場合もある。図 5.2.3-1 に示すように、FA1 はフライアッシュ置換率が高くなるほどモルタルフロー値が大きくなり流動性が向上しているが、FA2 はフロー値が小さくなり流動性が低下している。このように、フライアッシュによってセメント・コンクリートの流動性が大きく変化するため、これらの関係について調べることはフライアッシュセメントの材料設計に関して有効である。

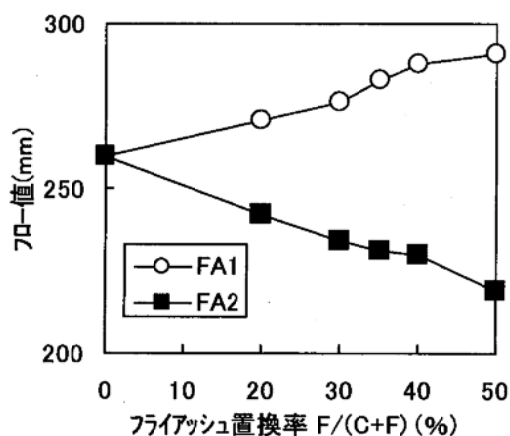


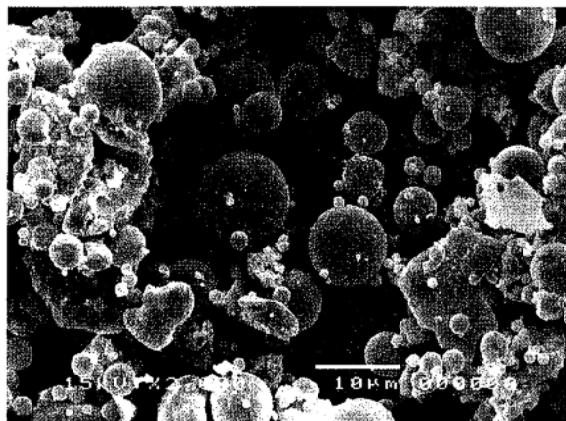
図 5.2.3-1 フライアッシュ置換率とモルタルフロー値[2]

(2) 石炭ガス化スラグ

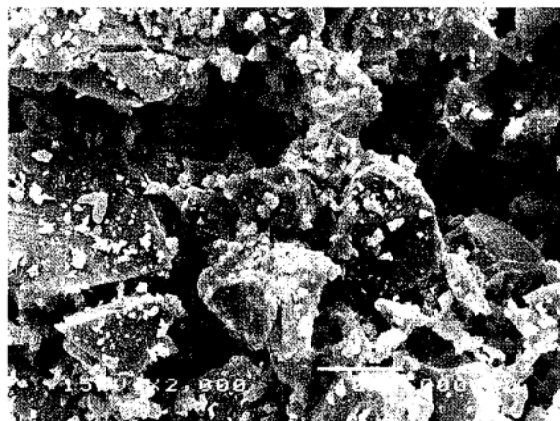
石炭を微粉炭としてではなく、熔融して気化した炭化水素を燃料とする方法が開発されている。このとき熔融残渣として生成する副産物が石炭ガス化スラグである。表 5.2.3-1 に示すように、石炭から生成するフライアッシュと石炭ガス化スラグとは化学組成がほとんど同じである。しかし、石炭ガス化スラグとフライアッシュでは以下のことが異なる。石炭ガス化スラグのガラス化率は 90% 程度でフライアッシュよりも高い値であり、ポゾラン活性はフライアッシュよりも高い[3]。また、石炭ガス化スラグの密度は 2.7 程度でフライアッシュよりも高い。この他、フライアッシュには未燃炭素が残されているが、石炭ガス化スラグの Ig.loss はほぼ 0 に近い。フライアッシュの粒子形状は球形であるが、石炭ガス化スラグは高炉スラグと同様に粉砕して使用するため写真 5.2.3-1 に示すような角張った形である。

表 5. 2. 3-1 フライアッシュ、石炭ガス化スラグの化学組成 (mass%)、メレンブルー吸着量 (mg/g) および密度 (g/cm³)

	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MB 吸着量	密度
FA	1.1	66.1	24.8	3.5	1.6	0.4	0.1	0.3	0.4	0.5	2.25
CGS	0.1	59.9	25.0	6.8	4.1	0.9	0.0	0.6	1.2	0.2	2.66



(a) フライアッシュ



(b) 石炭ガス化スラグ

写真 5. 2. 3-1 フライアッシュおよび石炭ガス化スラグの SEM 写真

(3) フライアッシュおよび石炭ガス化スラグのキャラクターと流動性

1) 粒子形状・充填率・嵩密度

フライアッシュは微粉炭を燃焼させて熔融状態になり、その表面張力により球形となった灰粒子が温度低下によりガラス状粒子になったものである。このため、フライアッシュの形状は焼成温度に影響を受け、環境規制強化による焼成温度低下、海外炭の灰の融点の高さ等の原因によりフライアッシュの球形率が小さいものも多い。このような球形でない粒子を多く含んでいるフライアッシュほど単位水量比が大きく、流動性が悪い。また、フライアッシュを混和することによる流動性の向上は、フライアッシュのボールベアリング効果といわれているが、充填率が上がることによる効果も重要である。図 5. 2. 3-2 は、粒度分布がほぼ等しい種々の粉体の形状係数とある一定容器に粉体を充填したときの重量および容積から計算した空隙率の関係を示す。形状係数が大きいほど充填時の空隙率が大きくなり、粒子形状が球形に近いほど充填率が上がる。

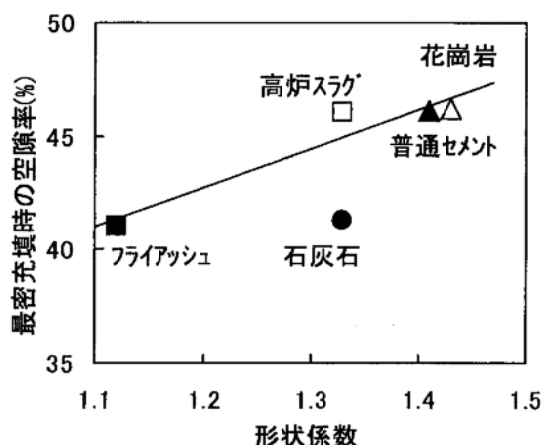


図5. 2. 3-2 形状係数と空隙率の関係 [4]

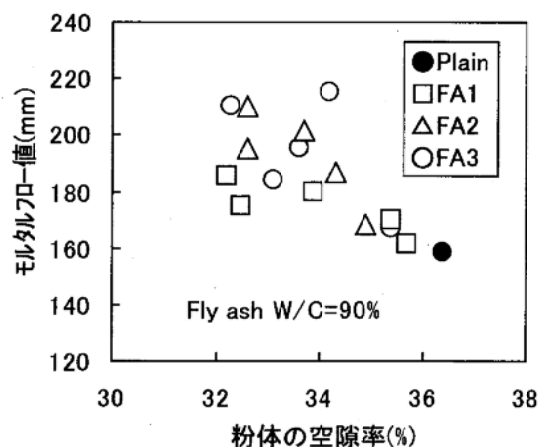


図5. 2. 3-3 粉体の空隙率とモルタルフロー値の関係 [5]

粉体の空隙率が高いほど粒子間に拘束される水量が増加し、その分自由水量いわゆる水膜厚さが減少するために流動性が低下する。図 5.2.3-3 に示すように、セメント、フライアッシュおよび砂を混合した粉体の充填率が高いほどモルタルフロー値が大きく、流動性が良い。

また、長滝らは P ロート流下時間が 20 秒となるフライアッシュペーストの水フライアッシュ比 (W/F) を W20 と定義し、フライアッシュの流動性を示す指標を提案した。この W20 は図 5.2.3-4 に示すように嵩密度、充填率と良い相関があり、嵩密度が大きい、充填率が大きいほど少ない水量で良い流動性を得られることが分かる。また、W20 はスランプを一定としたコンクリートの単位水量と良い相関がある。

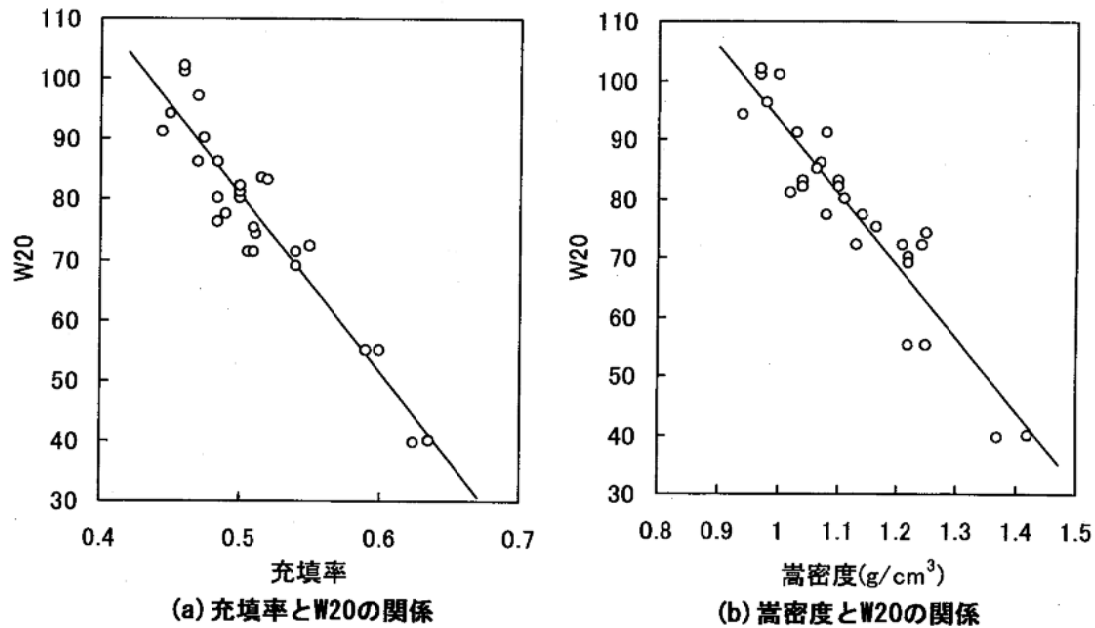


図5.2.3-4 充填率および嵩密度とW20の関係[6]

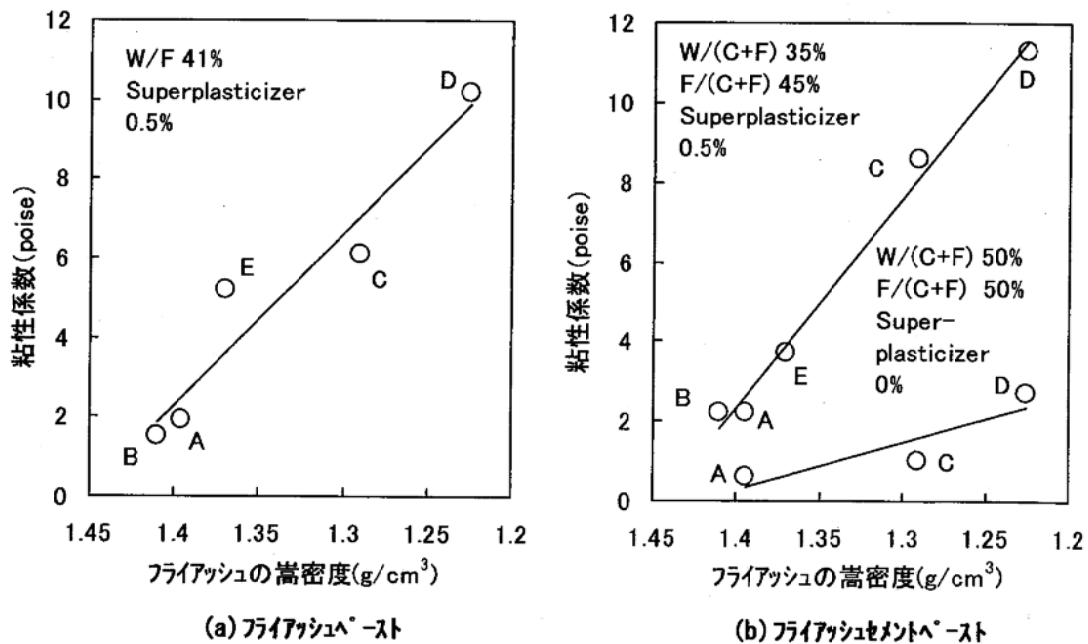


図5.2.3-5 フライアッシュの嵩密度とフライアッシュペーストおよびフライアッシュセメントペーストの粘性係数の関係[7]

粉体の充填率が低いほど粉体の嵩密度は真密度に比べて小さくなるため、図 5. 2. 3-5 に示すようにフライアッシュの嵩密度が大きいものほどフライアッシュペーストおよびフライアッシュセメントペーストの流動性がよい。

図 5. 2. 3-6 は、低熱ポルトランドセメントにフライアッシュおよび石炭ガス化スラグを混合したセメント粉体の充填率である。(a)、(b)それぞれの試料は全て同じ粒度分布となっており、(a)は粒度の粗いフライアッシュと粒度の細かい石炭ガス化スラグを混合したセメントの方が逆の粒度構成のセメントよりも充填率が高くなっており、(b)は(a)と逆の傾向となっている。一方、図 5. 2. 3-7 はこれらのセメントの見かけ粘度で、(a)、(b)ともに充填率が高い方が見かけ粘度が低い傾向が見られる。また、図 5. 2. 3-6 から、フライアッシュと石炭ガス化スラグの混合比と充填率は相関が見られない。写真 5. 2. 5-1 に見られるように、フライアッシュは球形で石炭ガス化スラグは角形であるが、充填率は必ずしも球形粒子が多い方が高いわけではないといえる。つまり、粉体の充填率は粒子形状や粒度分布だけでは決まらず、これらのバランスによると考えられる。

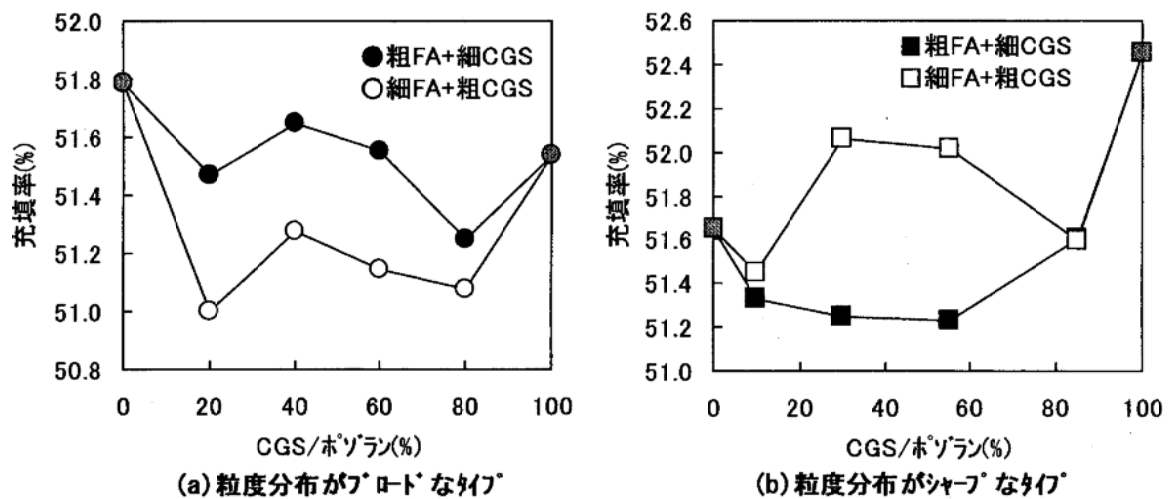


図5. 2. 3-6 フライアッシュ-石炭ガス化スラグ混合セメントの充填率[8]

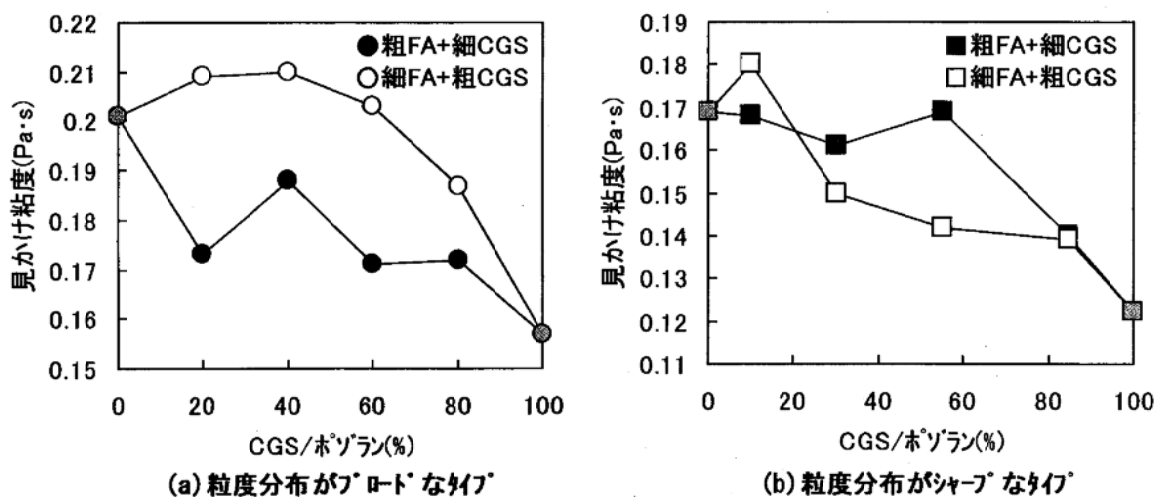


図5. 2. 3-7 フライアッシュ-石炭ガス化スラグ混合セメントの見かけ粘度 (水粉体体積比1.13) [8]

2) 混和剤吸着量

フライアッシュへの混和剤吸着量は図 5.2.3-8 に示すようにフライアッシュの種類によって大きく異なる。フライアッシュ構成組成物への β -ナフタレンスルホン酸の単位表面積あたりの吸着量は、カーボンブラックとグラファイトが大きく、ムライトと石英にはほとんど吸着しない。つまり、フライアッシュの混和剤吸着量は未燃炭素の影響が非常に大きい。これは、図 5.2.3-8 に示すように、熱処理して炭素を除去したフライアッシュの吸着量がどのフライアッシュもほぼ同じ値となっていることから分かる。また、炭素を除去したフライアッシュの混和剤吸着量はセメントの半分程度である。炭素を除去したこ

とによる吸着量の減少分は未燃炭素によるものと考えられるが、これは未燃炭素量と相関がなく、炭素の吸着能力が異なると考えられる。また、Ca イオンの存在によりガラス相に対する吸着量が増加するため、セメントの水和や液相中のイオン濃度等にも影響を受ける。

また、フライアッシュの 4 nm 以上の細孔に AE 剤がよく吸着され、図 5.2.3-9 に示すように、4 nm 以上の細孔比表面積と AE 剤吸着量およびモルタルの空気量は相関がある。また、図 5.2.5-10 に示すように、空気量が多いとモルタルフロー値が低下する傾向がある。

また、図 5.2.3-11 はフライアッシュ-石炭ガス化スラグ混合セメントの混和剤吸着量で、粒度の細かいフライアッシュと粒度の粗い石炭ガス化スラグを混合したセメントの方が逆の粒度構成よりも混和剤吸着量が少ない。一方、図 5.2.3-12 はこれらの混合セメントの見かけ粘度で、粒度の細かいフライアッシュと粒度の粗い石炭ガス化スラグを混合したセメントの方が逆の粒度構成よりも粘度が高い。また、これらの試料は混和剤を過剰に添加しており、液相中に吸着され

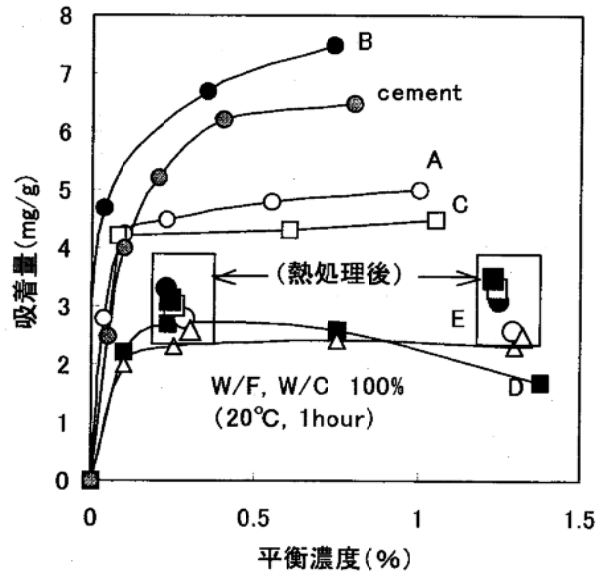
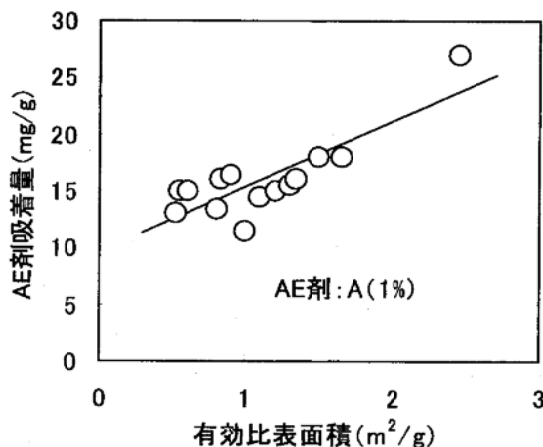
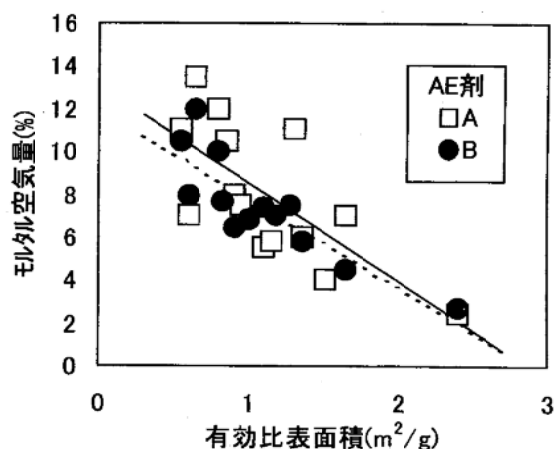


図 5.2.3-8 高性能 AE 減水剤のフライアッシュおよびセメントへの吸着等温線[7]



(a) 比表面積と AE 剤吸着量の関係



(b) 比表面積とモルタル空気量の関係

図 5.2.3-9 フライアッシュの有効比表面積と AE 剤吸着量およびモルタル空気量の関係[9]

ていなかった混和剤が十分に存在していた。これらの混和剤吸着量と見かけ粘度の結果をみると、混和剤吸着量の多い方が流動性がよいという結果となっており、混和剤吸着量が流動性を左右する重要な要因となっていることがわかる。

しかし、図 5. 2. 3-7 と図 5. 2. 3-12 について、粒度の粗いフライアッシュと粒度の細かい石炭ガス化スラグを混合したセメントとその逆の粒度構成の混合セメントを比べてみると、粒度分布がブロードなタイプは水比によって粘度の大小関係が変わらないが、粒度分布がシャープな

タイプは水比によって粘度の逆転現象が起こっている。この理由として以下のことが考えられる。粒度分布がブロードなタイプでは、粒度の粗いフライアッシュと粒度の細かい石炭ガス化スラグを混合したセメントの方が逆の粒度構成の混合セメントよりも充填率が高く、混和剤吸着量が多い。一方、粒度分布がシャープなタイプでは、前者の方が充填率が低く、混和剤吸着量が多い。充填率が高い、混和剤吸着量が多いことが粘度が低くなる要因と考え、粒度分布がブロードなタイプでは、粒度の粗いフライアッシュと粒度の細かい石炭ガス化スラグを混合したセメントの方が充填率、混和剤吸着量ともに粘度が低くなる要因となっているが、粒度分布がシャープなタイプでは、粒度の粗いフライアッシュと粒度の細かい石炭ガス化スラグを混合したセメントの方が充填率は粘度が高くなる要因となっており、混和剤吸着量は粘度が低くなる要因となっている。つまり、粒度分布がシャープなタイプでは、充填率の効果と混和剤吸着量の効果の強さの違いによって、粘度の大小関係の逆転減少が起こると考えられる。これによると、水比が高い方が充填率の影響が大きく、水比が低い方が混和剤吸着量の影響が大きいと予想される。

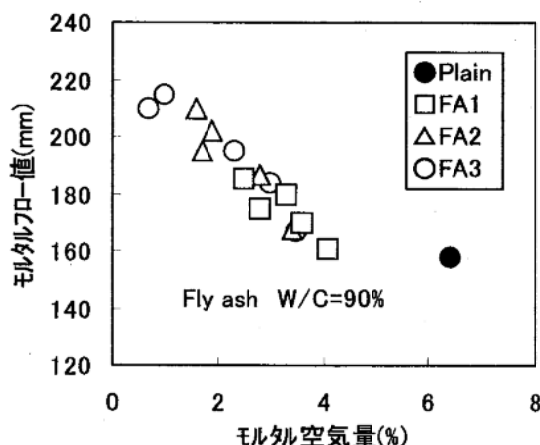
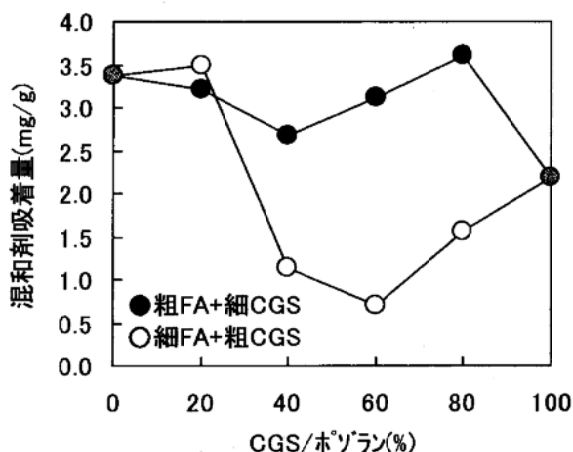
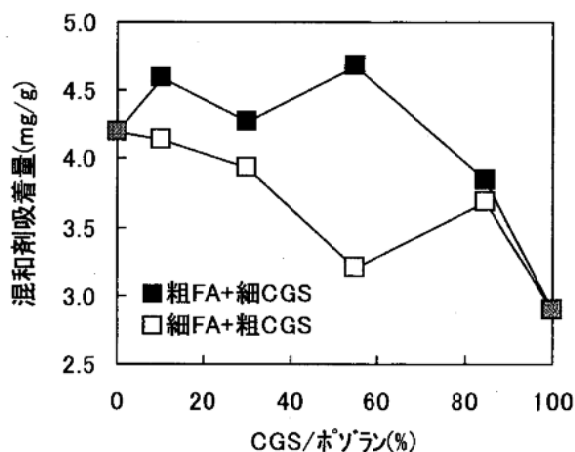


図 5. 2. 3-10 エア量とフロー値の関係[5]



(a) 粒度分布がブロードなタイプ



(b) 粒度分布がシャープなタイプ

図 5. 2. 3-11 フライアッシュ-石炭ガス化スラグ 混合セメントの混和剤吸着量[8]

3) ゼータ電位

フライアッシュペーストのゼータ電位は液相中の Ca イオンの増加に伴い増加するが、フライ

アッシュセメントペーストではセメントからの Ca イオンが多いため、ゼータ電位はフライアッシュに寄らず $0 \sim \pm 10 \text{mV}$ でほとんど同じ値を示す。また、フライアッシュ混合量が多いほど大きな正值を示す傾向がある。β-ナフタレンスルホン酸やリグニンスルホン酸系混和剤を添加した系では、注水直後 -30mV 程度を示すが材齢とともに絶対値が小さくなる。これは、注水直後速やかに混和剤が粒子に吸着し負のゼータ電位を示すが、Ca イオンがその周囲に吸着していくため絶対値が小さくなると考えられる。

4) 初期水和反応

フライアッシュセメントの注水直後における水和生成物は主にエトリンガイトで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も生成する。これらの生成量はフライアッシュの種類によって異なり、普通ポルトランドセメントとフライアッシュセメントの初期水和反応を比べると、セメント単位量当たりのエトリンガイト生成量および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量は、エトリンガイト生成量が多く $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量が少ない場合と逆の場合がある。内川らは、前者について以下のように説明している。カルシウムアルミネート相の $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比がフライアッシュのように 3 に比べてはるかに小さい場合、カルシウムアルミネートの水和は SO_4 イオンの存在下では Ca イオン濃度の増加により促進され、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 3 以上の場合は抑制される。セメントが含有する f-CaO によって液相中の Ca イオン濃度が上昇すると、普通セメントよりもフライアッシュセメントの方がカルシウムアルミネートの水和反応が速く、エトリンガイト生成量が多くなる。また、フライアッシュが水和物の析出サイトになることも理由のひとつで、生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がエトリンガイト生成に消費されることにより、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が少なくなる。

また、普通セメントとフライアッシュセメントの水和による BET 比表面積増加量から算出した水和物の比表面積は、普通セメントに比べフライアッシュセメントの方が 2 倍大きい。これは、フライアッシュセメントの方がエトリンガイトのアスペクト比が大きいためである。Ca イオンおよびアルカリイオンの溶出の少ないフライアッシュを混合したセメントの場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比はフライアッシュ混合比の増加に伴い低下する。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和度の低下によりエトリンガイトのアスペクト比が大きくなることから、このようなフライアッシュを混合することによりエトリ

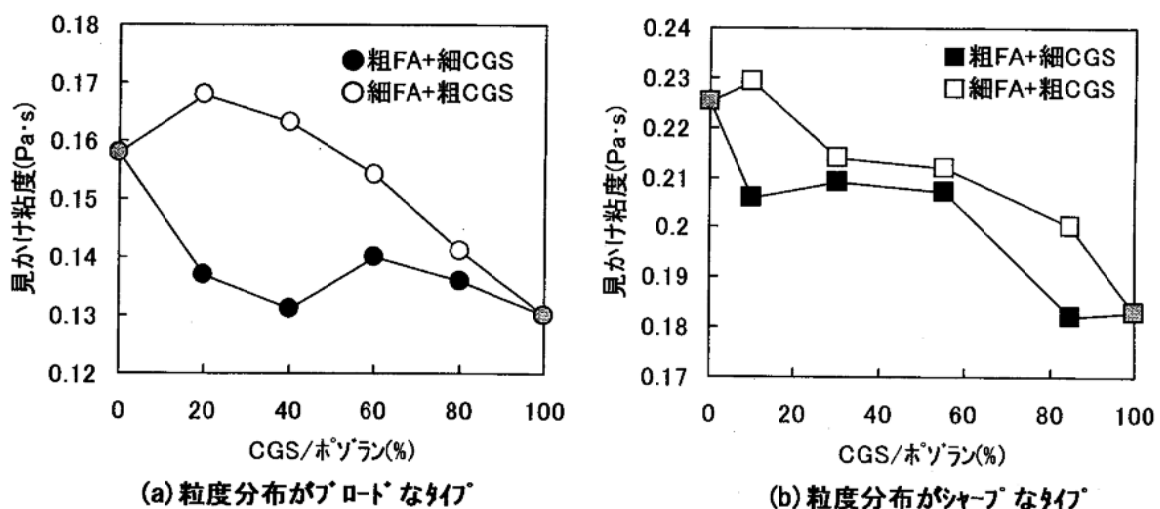


図 5.2.3-12 フライアッシュ-石炭ガス化スラッグ混合セメントの見かけ粘度 (水粉体体積比 1.06) [8]

ンガイトのアスペクト比が大きくなると考えられる。

混和剤の影響については、フライアッシュセメントにリグニンスルホン酸系混和剤を添加すると、エトリンガイト生成量が著しく増加する。これは、液相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比が著しく低下するためである。

5) 流動性評価指数

内川らは、フライアッシュと水を混合した系のような、固体粒子と水を混合した系の流動性は、粒子の配位数と粒径、空間を占める水の割合、水固体粒子比および固体粒子の接点における付着力によると考え、フライアッシュの流動性を左右する以下の因子を用いてフライアッシュの流動性評価指数を提案している。この因子として考えられるのは、比重、ブレーン比表面積、形状係数、ゼータ電位およびフライアッシュ粉体のポロシチーで、粉砕前の比重は空間に占める水の割合に係わる因子、ブレーン比表面積は粒径および接点数に関係する因子、形状係数は粒子の配位数および接点数に関する因子、ゼータ電位の絶対値は接点における付着力を表す因子、一定圧で充填した粉体のポロシチーは水固体粒子比を表す因子である。このうちゼータ電位は、フライアッシュのレオロジカルな性質と相関が見られなかったが、これはフライアッシュの凝集構造が電気的ではなく機械的な凝集力に強く関係しているためであると考えられる。よって、4つの因子から次のようにフライアッシュの流動性評価指数を定義している。

流動性評価指数 = ((比重)(形状係数)) / ((比表面積)(一定圧で充填した場合のポロシチー))

この指数が大きいほどフライアッシュペーストの見かけ粘度および降伏値が小さい。また、フライアッシュセメントペーストのレオロジカルな性質は、フライアッシュペーストのレオロジカルな性質と同じ傾向を示す。

(4) 粘性係数の粒子体積濃度依存式

Barrioult と Legrand によると、セメントペーストの降伏値と粒子体積濃度は以下の関係式が成り立つ。

$$\tau_0 = A \exp\{a(C-0.5)\}$$

τ_0 : 降伏値、A: 粒子比表面積による定数

a: 粒子組成と形状係数による定数

C: 粒子体積濃度

図 5.2.3-13 に示すように、セメントペーストでは片対数グラフにおいて降伏値と粒子体積濃度の間に直線関係が成り立つ。また、フライアッシュセメントペーストのプロット点はこの直線の下側にあり、これは同一粒子体積濃度においてセメントペーストよりも降伏値が小さいことを示している。これらのフライアッシュセメントには、フライアッシュ混合により降伏値が増加していた試料も存在したが、同一粒子体積濃度という観点から見ると、どのフライ

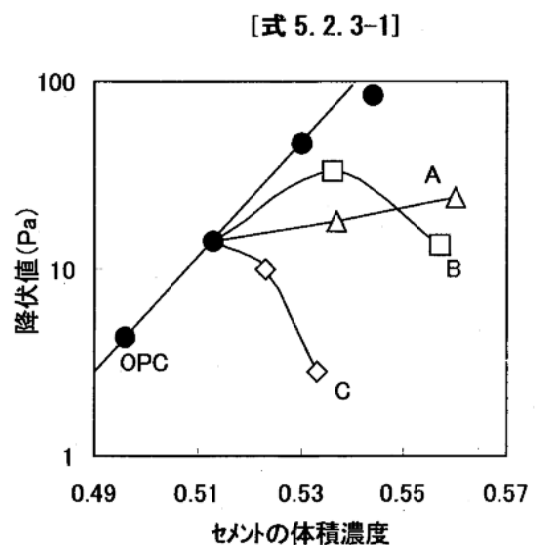


図 5.2.3-13 セメントの体積濃度とペーストの降伏値の関係[10]

アッシュを混合しても流動性が改善されているといえる。

フライアッシュ-石炭ガス化スラグ混合セメントについて、水粉体体積比 1.0~1.2 の範囲における混合セメント粘度の粒子体積濃度依存性を Vand の式

$$\ln \eta_r = \frac{K\phi}{1-Q\phi} \quad [\text{式 5.2.3-2}]$$

η_r : 相対粘度、 ϕ : 粒子の体積分率、

K : 形状係数、 Q : 相互干渉係数

により近似し、

$$\frac{1}{\ln \eta_r} = \frac{1}{K} \left(\frac{V_w}{V_p} + 1 \right) - \frac{Q}{K}$$

V_w/V_p : 水粉体体積比

上式のように変形すると、水粉体体積比 (V_w/V_p) と流動性を示すパラメータ ($1/\ln \eta_r$) は直線関係となる。図 5.2.3-14 はこれらの関係で、縦軸の値が大きいほど流動性がよく、水粉体体積比 1.068 以上では配合 B が、以下では配合 A が流動性が良いことを示している。図 5.2.3-15 はフライアッシュ-石炭ガス化スラグ混合セメントの形状係数である。これと図 5.2.3-6 の充填率との関連をみると、形状係数が小さい方が充填率が高い傾向が見られる。この形状係数は、粒子そのものの形状ではなく、凝集体の形状に起因するものと考えられ、凝集体の形状が球形でなくなるほど凝集体間に隙間ができやすくなり、充填率が低くなると考えることができる。また、式 5.2.3-3 から、形状係数 K が小さいほど図 5.2.3-14 の直線の傾きが大きく、高水比で流動性が良いことがわかる。これは、水比が高い方が、粘度が充填率の影響を受けやすいこととつじつまが合う。

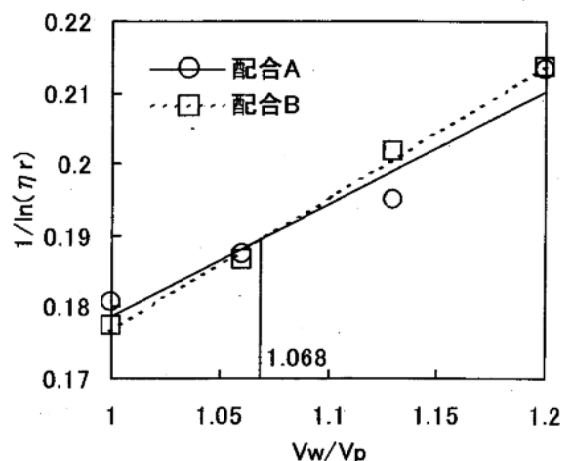
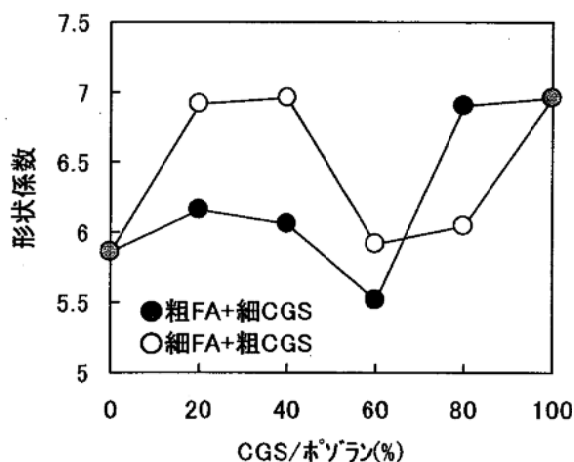
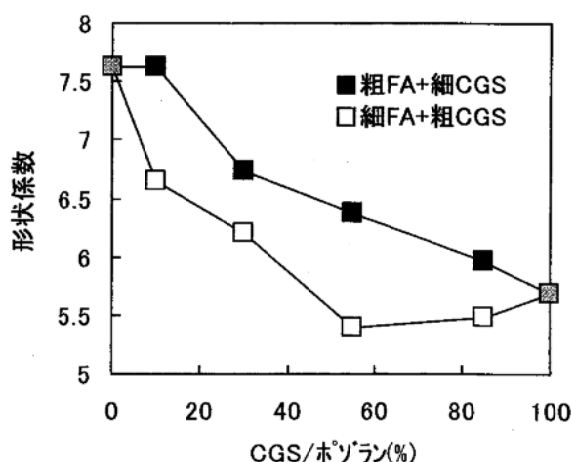


図5.2.3-14 試料の流動性[8]

[式 5.2.3-3]



(a) 粒度分布がブロードなタイプ



(b) 粒度分布がシャープなタイプ

図 5.2.3-15 フライアッシュ-石炭ガス化スラグ混合セメントの形状係数[8]

参考文献

- 1) 笠井芳夫、小林正凡：セメント・コンクリート用混和材料、pp.73-100 (1986)
- 2) 川上ほか：フライアッシュの品質とダムコンクリート、セメント・コンクリート、No.538、pp.50-58 (1991)
- 3) 狩野和弘ほか：ポゾラン高含有低熱ポルトランドセメントの相組成と空隙率、セメント・コンクリート論文集、No.55、pp.75-82 (2001)
- 4) 緑川猛彦、丸山久一：粉体の拘束水比に及ぼす粒子形状の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.17-No.1、pp.123-128 (1995)
- 5) 越智賀浩ほか：微粒子混和材混和セメントの粉体時の空隙率の違いがモルタルフロー値に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No.48、pp.334-339 (1994)
- 6) 長瀧ほか：各種フライアッシュの品質とコンクリートの流動性、セメント・コンクリート、No.472、pp.13-19 (1986)
- 7) 長瀧ほか：フライアッシュセメントペーストの流動性と高性能減水剤の吸着、セメント技術年報、No.36、pp.57-60 (1982)
- 8) 狩野和弘ほか：フライアッシュおよび石炭ガス化スラグを混合したセメントペーストの流動性、投稿中
- 9) 檜垣徹ほか：フライアッシュの品質特性に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.51、pp.114-119 (1997)
- 10) 内川浩ほか：フライアッシュセメントのレオロジー特性に及ぼす混和剤の影響、セメント技術年報、No.37、pp.53-56 (1983)

[担当：狩野和弘]

5.2.4 石灰石微粉末

(1) 石灰石微粉末の用途と品質規格

石灰石微粉末は、セメント混合材やコンクリート混和材として広く使用されている。混合セメント用の材料としては国内では実用化されていないが、欧州ではCO₂ガス発生抑制やセメントの強さ制御として利用される。コンクリート混和材としては国内でも広く使用されており、粉体量の確保によるコンクリートの状態や流動性の改善、低熱化などの目的で使用される。

石灰石微粉末の品質規格には種々のものが提案されている。表 5.2.4-1 にまとめて示す。規格ごとに、定義は若干異なる。日本鉄道建設公団「高品質吹付けコンクリート設計・施工指針(案)」では、石灰石(主成分はカルサイト)を微粉碎し、粒度調整した普通炭酸カルシウムのこと、粘土分等のコンクリートに有害な物質を含まず、ブレン値 3000~7000cm²/g 程度、CaCO₃の純度は 95%以上の石灰石微粉と定義されている[1]。また、日本コンクリート工学協会「コンクリート用石灰石微粉末品質規格(案)」では、比表面積 2500cm²/g 以上、CaCO₃の純度は 90%以上とし、さらに遊離 MgO、硫化鉄、粘土の混入を避けるため、各々MgO、SO₃、Al₂O₃量を制限している[2]。

また、近年欧州で使用量が急増している石灰石フィラーセメント[3]に用いる石灰石微粉末の品質規格としては、汎用セメントの欧州規格 EN197-1:2000 において、CaCO₃の純度は 75%以上とされ、不純物として粘土と有機物の制限がある。また、全有機炭素量により二種類の品質区分(LL:0.20mass%未満、L:0.50mass%未満)が規定されている[4]。日本の規格に比べ品質基準が緩やかなのは、日本の石灰石が高純度なカルサイトからなるのに対し、欧州の石灰石はドロマイトを含んでいたりと、粘土鉱物や有機物をより多く含んでいたりとするためと考えられる。日本でも EN197-1:2000 に記載されているような石灰石フィラーセメントを規格化しようという活動がセメント協会を中心になされ、標準情報(TR)案として示されている[5]。

表 5.2.4-1 石灰石微粉末の規格

規格名	主成分	不純物	比表面積	その他
日本鉄道建設公団：高品質吹付けコンクリート設計・施工指針(案)[1]	CaCO ₃ : 95%以上	粘土等の有害物を含まないこと	3000cm ² /g 以上	コンクリートに有害な影響をもたらさないもの
日本コンクリート工学協会：コンクリート用石灰石微粉末品質規格(案)[2]	CaCO ₃ : 90%以上	MgO:5%以下 SO ₃ :0.5%以下 Al ₂ O ₃ :1.0%以下 湿分:1.0%以下 メチレンブルー吸着量:1.0mg/g 以下	2500cm ² /g 以上	圧縮強度比:100 以上(7d,28d)、FeS を含まないこと
セメント協会：標準情報(TR)案石灰石フィラーセメント 5.2 石灰石[5]	CaCO ₃ : 90%以上	MgO:5%以下 SO ₃ :0.5%以下 Al ₂ O ₃ :1.0%以下	—	—
EN197-1:2000 汎用セメント 5.2.6 石灰石(L, LL)[4]	CaCO ₃ : 75%以上	メチレンブルー吸着量 1.20g/100g 未満 全有機炭素量:0.20mass%未満(LL) 同:0.50mass%未満(L)	約 5000cm ² /g	—

(2) 石灰石微粉末研究の流れ

石灰石などの微粉末がセメントの強度を増進させる現象の研究は 1960 年代から実施されている(文献[6]の参考文献を参照)。その後、1970 年代には高炉セメントに石灰石微粉末を添加して強度改善を図った研究例などがある[7]。1980 年代には石灰石微粉末が流動性に与える研究も多少あるようであるが数は少ない。高炉スラグの粉末度を高めるとフロー値が低下するが、高炉セメントに石灰石微粉末を入れてもモルタルの流動性は変わらないとする報告[8]や、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を用い、微粉末の添加により流動性が改善されるという報告がある[9]。その後、高流動・自己充填コンクリートの開発とともに、石灰石微粉末の流動性に与える研究は飛躍的に多くなり[10-23]、研究委員会も開かれている[2,6]。最近では、硬化体の解析や耐久性についても解析が進んでいる[24-28]。石灰石微粉末がコンクリートのフレッシュ特性へ及ぼす影響については簡単なまとめもなされている[29]。

コンクリートへの利用目的は、粉体系や併用系高流動コンクリートにおける材料分離抵抗性や施工性の確保であり、特にある量以上の粉体量の確保が必要な場合に、水和熱を上昇させることのない粉体として用いられている[30]。シリカフュームと併用し、粉じん低減とリバウンドの防止を目的に利用され、NATM の高品質吹付けコンクリートとして指針[1]も作成されている。RCD ダムなどのマッシュパなコンクリートでの施工性改善や通常のコンクリートにおいても骨材微粒分の補充に利用されている。

石灰石微粉末は、一般の碎石微粉末と異なり、粘土鉱物や有機物など、硬化コンクリートの性能に悪影響を与える不純物の混入が少ないと期待されるので、上記の用途に適している。セメントの水和反応への寄与という観点では、石灰石微粉末は炭酸イオンを含んだカルシウムアルミネート水和物の生成反応に帰与する。カルシウムシリケートの初期の水和反応を高めるフィラー効果により、初期強度は改善するが、長期強度発現性状に寄与することがないため、一般に結合材としては考慮しない。

(3) 流動性への影響

石灰石微粉末がコンクリートの流動性に与える影響については、すでに要点をまとめた資料[2,6]がありここではそれらを繰り返すことはしない。ただし、これらの情報を整理して考える際、作用機構の観点から注意すべき点がいくつかある。

- 1) 減水剤種類
- 2) 石灰石の比表面積と粒度分布
- 3) 石灰石中の不純物

1) 減水剤種類の影響

石灰石微粉末の添加効果は、使用する減水剤の種類により大きく異なる。

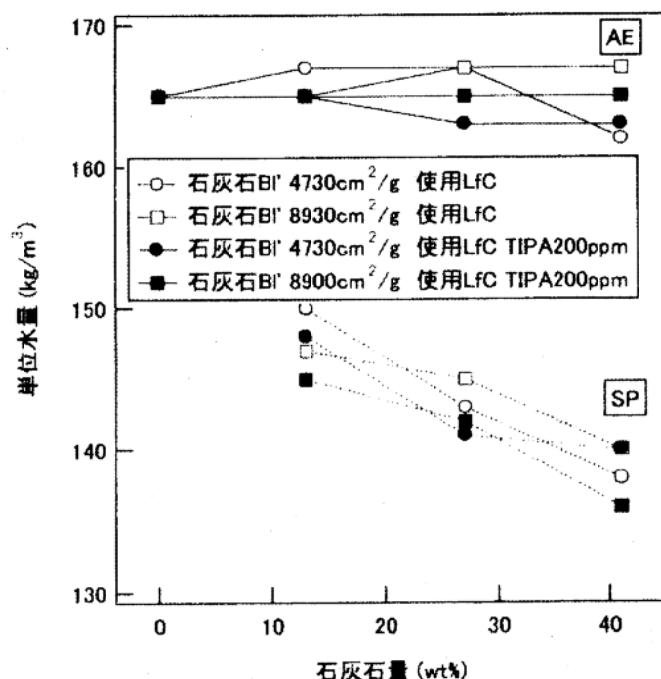


図 5.2.4-1 石灰石量と単位水量の関係[5]

クリンカ成分を石灰石微粉末で置換した石灰石フィラーセメント中の石灰石量と単位水量の関係を図 5.2.4-1 に示す。この図は、水セメント比、セメント量と減水剤量を固定し、スランプを 12cm とするための単位水量を求めたものである。減水剤として、リグニンスルホン酸系の AE 減水剤とポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を用いた。

AE 減水剤を用いた場合には、石灰石含有量は単位水量に影響しない。つまり、AE 減水剤によるセメントペーストの分散状態には、石灰石による置換はあまり影響しないと推定できる。これは、AE 減水剤の分散能力が限定的であるため、以下のポリカルボン酸系減水剤では重要な要因の影響が反映されなかったためと考えることができる。

一方、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤(PC)を使用した場合には、石灰石による置換が流動性の増加に結びついた。この理由はいくつか想定される。練混ぜ直後の PC の分散作用を低下させる硫酸イオン濃度が石灰石の添加により希釈された(5.1.1(3)3)①ウを参照)、PC が吸着する固相の比表面積が低下した、系全体の粒度分布が改善されることで流動に帰与する自由水が増加した、などである。

つまり、使用する減水剤により、石灰石微粉末が有効に分散されるか否かにより、石灰石がコンクリートの流動性に与える影響は異なってくる。

2) 比表面積と粒度分布

上記で述べたように、石灰石のキャラクターの違いは、石灰石微粉末が減水剤により十分に分散される条件にあって初めて、コンクリートの流動性に影響するようになる。

PC の粒子分散性能が固相の比表面積あたりの吸着量に比例すると考えるならば、石灰石微粉末の比表面積が増加すると、同一の粒子分散状態とするにはより

多くの PC が必要となる。異なる比表面積の石灰石微粉末に対する PC の固相の比表面積あたりの吸着量を図 5.2.4-2 に示す。比表面積が異なっても、石灰石微粉末の比表面積あたりの PC 吸着量は同じとなる。したがって、より細かい石灰石微粉末を分散させるにはより多くの減水剤が必要となる。

また、セメントと比較すると石灰石微粉末の方が比表面積が小さいこと、および比表面積あたりの吸着量が小さいことから、セメントを石灰石微粉末で置換することは PC の固相表面積あたりの吸着量の増加につながり、PC 分散効果がより高まることになる。

なお、この場合の比表面積はブレーン法で測定された未水和セメントの値を使用するのは適切ではない。ブレーン法はある粒度分布を仮定して粉体の代表値として比表面積を与えており、微粒部分の影響を無視している。一例として、未水和の普通ポルトランドセメントはブレーン法で

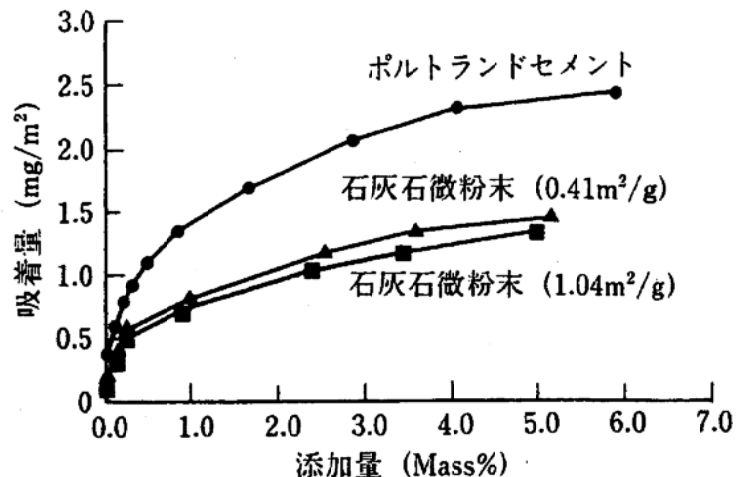


図 5.2.4-2 石灰石微粉末への高性能 AE 減水剤の吸着[30]

は、 $0.3 \sim 0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度を示し、窒素ガス吸着による BET 法では $0.8 \sim 0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度を示す。さらに、初期水和によりセメントの比表面積は変化する点にも注意が必要である。フレッシュペースト固相の比表面積を測定すると、ブレーン法では大きな差は検出できないが、BET 法によると練り混ぜ条件により大きく変化するが、一例として示すなら $0.9 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の値となり、水和により微細な初期水和物が生成していることを示唆する。石灰石微粉末は比表面積をいずれの方法で測定しても同等である。

以上より、通常、多く用いられる石灰石微粉末(ブレーン $0.4 \sim 0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度)であれば、普通ポルトランドセメントよりも比表面積が小さいので、石灰石微粉末によるセメントの置換は、PC の作用機構的に考えても有利である。

PC のように分散力が強い減水剤を使用すれば、粒子が良好に分散するため、粉体部分の粒度分の違いによる充填度が、自由水量の違いに結びつき、その結果として流動性に影響することもある。ただし、粉体の粒子の形状や粒度分布と組み合わせ

るセメントの特性には単純な関係はなく、試行錯誤に基づいた設計を行うしかないと思われる。

先に述べた硫酸イオン濃度の現象は、セメントペースト中の硫酸イオン濃度が、セメント中の硫酸アルカリ量により主に支配され、石灰石微粉末からは硫酸イオンの供給がないので、石灰石微粉末によるセメントの置換は硫酸アルカリ量の減少となり、硫酸イオン濃度の現象がおきる。

これらの原因のいずれが主であるかは、個々の場合において解析をする必要があるが、いずれにしてもセメントを石灰石微粉末により置換すると、より低添加量で同一の流動性を得ることができるという報告は多くある。その例を図 5.2.4-3 と図 5.2.4-4 に示す。

3) 不純物

上記に述べた例は、石灰石が純粋なものである場合に限定される。本項の最初でも述べたが、日本の石灰石は地質的成因からカルサイトの含有率が高く、有機物や粘土鉱物の含有量が少ない高純度なものである。欧州ではこのような高純度の石灰石を得ることは容易ではなく、資源の供給量を考えると、純度が低い石灰石も使用せざるを得ないため、規格も低純度の石灰石の使用を認めているとも考えることができる。

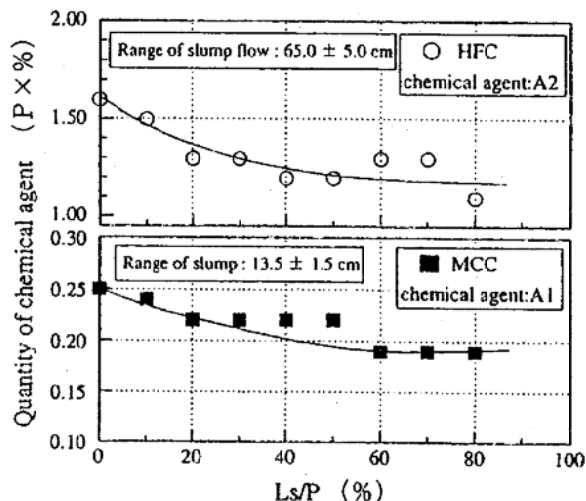


図 5.2.4-3 石灰石微粉末の置換率と混和剤添加量の関係[10]

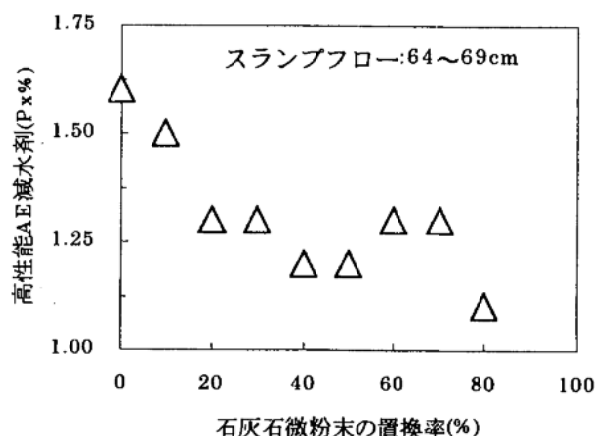


図 5.2.4-4 石灰石微粉末と所定のスランプフローを得るための高性能 AE 減水剤量の関係[5]

石灰石微粉末を混和材として用いると、AE 剤の使用量が増える場合があるが、これは石灰石中の有機物による AE 剤の吸収の影響の可能性がある。また、粘土鉱物はポリカルボン酸系高性能減水剤の側鎖を吸収する作用を有し、減水性能を損なう。粘土鉱物の影響は 5.4.1 項で詳細に述べる。

(4) まとめ

石灰石微粉末は、コンクリートの粉体量確保の点で有用な材料である。高性能減水剤を使用する場合には、セメントと置換することで、流動性を高めることもできる。しかし、これら石灰石微粉末としての挙動は、一定品質を有する場合について当てはまるのであり、使用時には各種規格の一覧まとめたような品質の確認が必要である。

参考文献

- 1) 日本鉄道建設公団：高品質吹付けコンクリート設計・施工指針(案) (微粒分を混入し粘性を活用した吹付けコンクリート) (1997)
- 2) 石灰石微粉末研究委員会：石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム 委員会報告書・論文集、日本コンクリート工学協会、pp. 39-44 (1998)
- 3) 富田六郎・山田一夫：耐久的なコンクリート構造物に適するセメントの開発、コンクリート工学、Vol. 41、No. 2、pp.10-17 (2003)
- 4) EN197-1:2000、セメント-汎用セメントの組成、仕様および適合性基準
- 5) セメント協会：石灰石微粉末専門委員会報告書 (2001)
- 6) 田代忠一、池田功：セメントの強度に及ぼす微量の鉱物粉末について、セメント技術年報、No.24、pp.148-152 (1970)
- 7) 大原功ほか：高炉セメントの諸特性に及ぼす石灰石粉末の影響、セメント技術年報、No.32、pp.104-107 (1978)
- 8) 原田裕治、志澤三明、小谷博：高炉セメントの諸物性に及ぼすスラグ日粉末および石灰石微粉末の影響、セメント技術年報、No.40、pp.67-70 (1986)
- 9) 内田清彦、山下純成、小西正芳：流動性に及ぼす微粉の影響、セメント技術大会講演集、No.43、pp.92-97 (1989)
- 10) 平田隆祥ほか：石灰石微粉末の多量添加がコンクリートの強度特性に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No. 49、pp. 204-209 (1995)
- 11) 市川牧彦ほか：セメントのキャラクターとトリイソプロパノールアミンによる強度増進効果の関連性、セメント・コンクリート論文集、No. 50、pp.110-115 (1996)
- 12) 平田隆祥ほか：灰石微粉末の多量添加がコンクリートの耐久性に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No. 50、pp.216-221 (1996)
- 13) 平田隆祥ほか：石灰石微粉末を粉体の増量材として使用したコンクリートの強度特性について、セメント・コンクリート論文集、No. 51、pp.352-357 (1996)
- 14) 浅賀喜与志ほか：粒度の異なる炭酸カルシウム添加がセメントの水和反応に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No. 51、pp.20-25 (1997)

- 15) 大賀宏行ほか：石灰石微粉末を用いたモルタルの諸特性に及ぼす配合条件および養生条件の影響、セメント・コンクリート論文集、No. 52、pp.356-360 (1998)
- 16) 松枝良展ほか：石灰石微粉末の混合方法がモルタルの品質に及ぼす影響、No. 53、pp.146-147 (1999)
- 17) 小澤尚志ほか：石灰石微粉末がセメントの強度発現に与える影響、セメント・コンクリート論文集、No. 53、pp.178-184 (1999)
- 18) 荻部創ほか：炭酸カルシウム存在下におけるカルシウムアルミノフェライトの水和反応、セメント・コンクリート論文集、No. 53、pp.78-83 (1999)
- 19) 星野清一、後藤孝治：石灰石フィラーセメントを用いたモルタルの諸特性、セメント・コンクリート論文集、No.54、pp.64-71 (2000)
- 20) 枝松良展ほか：石灰石の粉碎方法がモルタルおよびコンクリートの品質に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No.54、pp.244-251 (2000)
- 21) 盛岡実ほか：早強セメントと石灰石微粉末から調整した石灰石混合セメントの特性、セメント・コンクリート論文集、No.55、pp.83-88 (2001)
- 22) 平尾宙、横山滋：エコセメントの流動性および強度発現性に及ぼす石灰石微粉末の影響、セメント・コンクリート論文集、No.55、pp.97-102 (2001)
- 23) 中村士郎ほか：石灰石フィラーセメントの物性がコンクリートの諸性状に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No.55、pp.149-155 (2001)
- 24) 陶佳宏、松下博通、相原康平、内藤哉良：32.5 クラスセメントを用いた打重ねコンクリートの耐久性向上に関する研究、セメント技術大会講演要旨、No. 57、pp.138-139 (2003)
- 25) 井元晴丈、坂井悦郎、大門正機：石灰石フィラーセメントの水和反応解析、セメント・コンクリート論文集、No.56、pp.42-49 (2002)
- 26) 本間健一ほか：石灰石フィラーセメント、三成分系セメントの化学抵抗性、セメント・コンクリート論文集、No.56、pp.455-462 (2002)
- 27) 小津博ほか：養生期間が三成分系混合セメントモルタルの中性化速度に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No.56、pp.463-470 (2002)
- 28) 坂井悦郎、井元晴丈、大門正機：混合セメントの材料設計、セメント技術大会講演要旨、No.57、pp.14-15 (2003)
- 29) 化学混和剤の性能評価と規格研究小委員会編：第3章 5 石灰石微粉末と化学混和剤、コンクリート用化学混和剤の性能評価、コンクリート技術シリーズ 47、土木学会、pp.I-98-100 (2002)
- 30) 坂井悦郎・市川牧彦・大門正機：石灰石微粉末の特性とその利用、コンクリート工学、Vol.36、No.6、pp.3-9 (1998)

【担当：山田一夫】

5.2.5 シリカフューム

(1) はじめに

シリカフューム（以下SF）は、金属シリコン、フェロシリコンをアーク式電気炉で生産する際に発生する排ガスから補集される超微粒子で、非晶質のSiO₂を主成分とするものである[1]。

一般に超微粒子の定義は確立されておらず、平均粒径で0.1μm以下のものといわれている。

近年、建築物の高層化にともなう（超）高強度コンクリートの研究・開発が盛んに行われている。このような（超）高強度コンクリートの製造には、SFが必要不可欠な混和材として使用することが有効とされている。

土木学会の設計・施工指針(案)[2]では、SFを用いたコンクリートには、高性能減水剤、高性能AE減水剤を用いることを標準としている。

しかし、SFの物理的要因の変動において、モルタル、コンクリートの流動性に寄与する高性能AE減水剤の効果が発揮できないケースもある。

ここに、既往の研究報告とともにSFと高性能AE減水剤の作用について調査・研究結果を報告する。

(2) SFの使用目的

SFを使用したコンクリートは、従来の超微粒子を用いた場合と異なり、単位水量を増加させるのではなく、マイクロファイラ効果においてコンクリートの製造が容易に得られるようになった。特に高強度コンクリートの流動性の向上、コンクリートの粘性低減に有効とされている[3]。

SFはフライアッシュ、高炉スラグ微粉末などの混和材に比べ高価な材料であるため、圧縮強度が100N/mm²以上のコンクリートに使用される場合が多くなっている。

(3) 吸着性状

椎葉らは、SFのメチレンブルー吸着量およびSFと高性能AE減水剤の吸着量を調べており、その結果によると、メチレンブルー吸着量の場合、SFは1.2mg/gと普通ポルトランドセメントの15倍程度の吸着を示している。また、高性能AE減水剤のSFへの吸着量は、高性能AE減水剤の種類により傾向が異なることを示している。高性能AE減水剤の吸着メカニズムは、メチレンブルーの吸着メカニズムとは異なり、強熱減量や比表面積のみで混和材の吸着性状を評価するのは困難と報告している。（図5.2.5-1[4]）

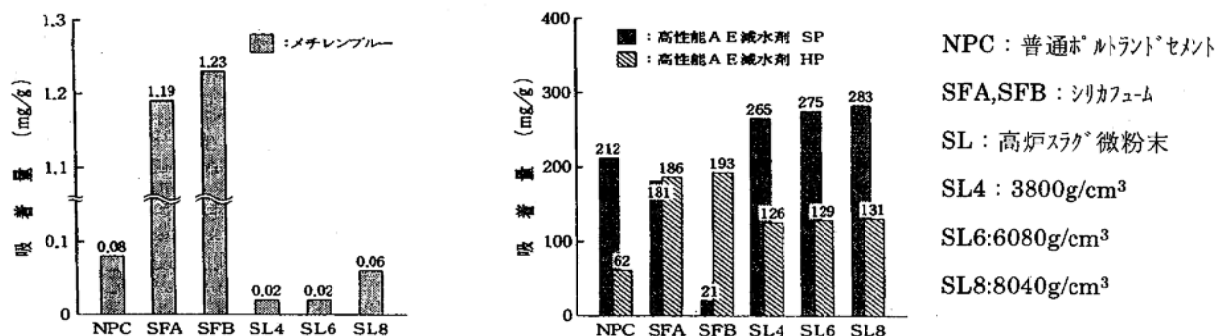


図 5.2.5-1 メチレンブルーおよび高性能AE減水剤の吸着量[4]

(4) SF を用いたコンクリートの流動性について

1) 比表面積の影響

村田らは、SF の比表面積とモルタル・コンクリートのスランプフローとの関係を調べており、SF の比表面積が大きいほど、モルタルやコンクリートの流動性が悪くなる傾向を示している。この理由として、SF の比表面積が大きいほど、粒子を覆う水量が多くなることや混和剤の吸着量も多くなることによって、流動性が阻害されることと報告している。(図 5.2.5-2[5])

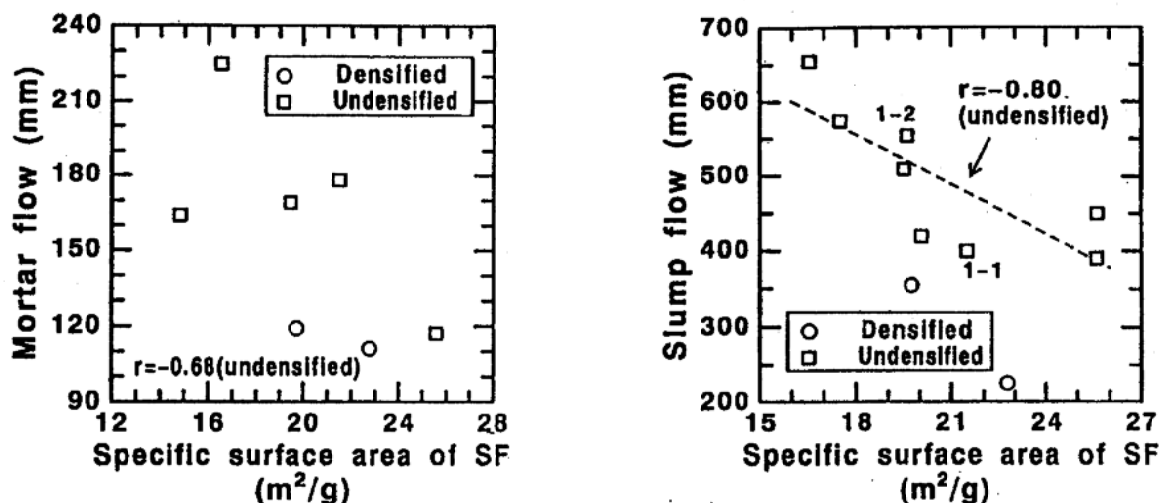


図 5.2.5-2 SF の比表面積とモルタルフロー、コンクリートのスランプフローとの関係[5]

2) 保管期間が異なる SF

① 実験概要

同一銘柄の保管期間が異なる SF を使用したコンクリートの流動性について評価を行った。

セメントは低熱ポルトランドセメントを使用した。SF はセメントの内割りで 10wt% 置換した。

細骨材は、君津産陸砂（表乾密度 2.63g/cm³、吸水率 1.70%、FM=2.61）、粗骨材は青梅産

硬質砂岩（密度 2.65g/cm³、吸水率 0.68%、最大寸法 20mm、実績率 60.0%）を使用した。

表 5.2.5-1 に使用した SF の品質を示す。混和剤にはポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた。表 5.2.5-2 にコンクリート配合を示す。

表 5.2.5-1 SF の品質

No.	保管 期間	SiO ₂ (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	遊離酸化 カルシウム (%)	遊離 けい素 (%)	塩化物 イオン (%)	ig.loss (%)	湿分 (%)	比表面積 (m²/g)	密度 (g/cm³)
SF-1	3ヶ月	94.7	0.5	0.2	0.3	0.1	0.03	0.8	0.4	20	2.2
SF-2	12ヶ月	92.7	0.6	0.1	0.2	0.1	0.02	1.0	0.4	22.5	2.2

表 5.2.5-2 コンクリートの配合

W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m³)				
		W	C	SF	S	G
20.0	46.8	150	540	60	849	827

② 実験結果と考察

表5.2.5-3にフレッシュコンクリート結果を示す。高性能AE減水剤の使用量を一定とした場合、同一銘柄で保管期間の異なるSF-1とSF-2では、保管期間が長いSF-2のスランプフローが小さい結果が得られた。これは、SFの保管期間が長くなると凝集が進行するため分散性が悪くなり、コンクリートの流動性にも影響したと考えられている[6]。

表 5.2.5-3 フレッシュコンクリート結果

No	W/B (%)	高性能AE減水剤使用量 (B×%)	スランプフロー試験			空気量 (%)	C.T (°C)
			スランプフロー (cm×cm)	50cm (sec)	停止 (sec)		
SF-1	20	1.35	74.0×70.0	8.3	90.9	3.0	20.0
SF-2	20	1.35	62.0×61.0	11.1	68.7	2.9	20.0

朝倉らは、SFを保管したときの超音波分散性の変化を調べており、多くのSFは長期の保管により超音波分散性の低下を示している。粉体SFでは、比表面積が大きいほどその低下は大きいと報告している。(図5.2.5-3[7]、図5.2.5-4[7]) また、SFの超音波分散性は、SFが生産されてから入荷するまでの期間においても低下していると考えられるので、使用する時点での評価が必要である[7]。

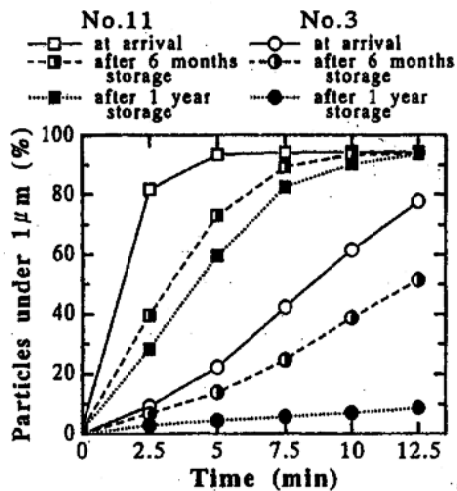


図 5.2.5-3 SFの保管期間と超音波分散性の変化[7]

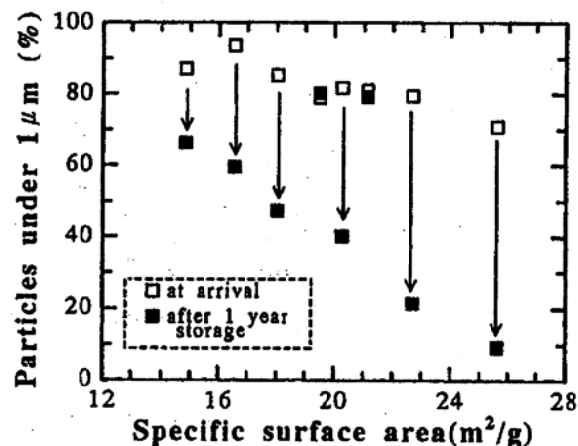


図 5.2.5-4 非顆粒状SFの超音波分散性の変化(1年間保管)[7]

参考文献

- 1) 日本建築学会：シリカフュームを用いたコンクリートの調合設計・施工ガイドライン、pp.2-3(1996)
- 2) 土木学会：シリカフュームを用いたコンクリートの設計・施工指針(案)、コンクリート・ライブラリー、pp.13-14(1996)
- 3) 米澤ほか：シリカフュームの物性が高強度コンクリートの性質に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集、第13号、第1号、pp.291-296 (1991)

- 4) 椎葉ほか：シリカフュームおよび高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの特性に関する研究、福岡大学工学集報、pp.109-120 (1992)
- 5) 村田ほか：モルタル及びコンクリートの物性に及ぼすシリカフュームのキャラクターの影響、セメント・コンクリート論文集、No.48、pp.364-369 (1994)
- 6) 吉田ほか：超高強度コンクリートの物性に及ぼすシリカフュームの添加方法と混合時間の影響、セメント・コンクリート論文集、No.48、pp.702-707 (1994)
- 7) 朝倉ほか：セメントペーストの物性に及ぼすシリカフュームのキャラクターの影響、セメント・コンクリート論文集、No.47、pp.178-183(1993)

[担当：齋藤賢]

5.2.6 高炉徐冷スラグ微粉末

(1) はじめに

高炉スラグのうち、急冷されて非晶質化した高炉水砕スラグは潜在水硬性を有しているために、セメント・コンクリート分野で広範に利用されている。一方、徐冷されて結晶化した高炉徐冷スラグは水硬性を持たないため、主に路盤材として利用されている[1]。しかしながら今日では、再生骨材の路盤材への利用が優先される状況にあり、従来の用途が失われつつある。高炉徐冷スラグの新たな用途を見出すことはそれ自身の有効利用の観点ばかりでなく、再生骨材を普及させる観点からも重要と考えられる。

高炉徐冷スラグは以前にコンクリート用混和材として検討されたことがある[2]が、強度発現に寄与しないことからその後は研究の対象となっていなかった。高炉徐冷スラグを微粉末化した高炉徐冷スラグ微粉末は石灰石微粉末と同様に水和不活性な無機粉末であり、貴重な天然資源である石灰石微粉末の代替材料として広範に利用できる可能性がある。その後、盛岡らによって高炉徐冷スラグ微粉末を高流動コンクリートや ISO 対応型セメントである 32.5N/mm² クラスセメントに利用することが検討され、高炉徐冷スラグ微粉末は石灰石微粉末や高炉水砕スラグ微粉末にはない流動性を保持する効果を持つことが見出された[3,4]。高流動コンクリートにとって流動性は欠かすことのできない性能であり、その経時変化を制御することは極めて重要である。また、近年では単位水量の上限規制や良質な骨材が入手困難となっていること、さらにセメント製造における産業副産物の受け入れが増加し、セメント中の間隙相量が増加する傾向にあることなどを受け、高流動コンクリートのみならず、一般のコンクリートにおいても流動性の制御技術の重要性は以前にも増して高まっている。盛岡らはさらに高炉徐冷スラグ微粉末を流動性制御に活用するための基礎的研究として、高炉徐冷スラグ微粉末の流動性におよぼす影響や流動性保持機構についても検討している[5,6]。

(2) 高炉徐冷スラグの性質

高炉徐冷スラグ (air-Cooled blast Furnace Slag、以下 CFS と略記) は高炉の周囲にピットをつくり、その中に溶さいを流し込んで得られる。図 5.2.6-1 に CFS の粉末 X 線回折法による測定結果を示す。図中には比較として急冷されて非晶質化している高炉水砕スラグ (BFS) の測定結果も併記している。CFS はメリライト (ゲーレンナイト $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ とアケルマナイト $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ の固溶体) を主要な化合物としている。わずかに α -CS (α - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) の存在も認められるが、その他の化合物の存在は認められない。なお、CFS のガラス化率は 5%程度であり、ほとんど含まれていない。表 5.2.6-1 に CFS の化学成分と物理的性質を示す。

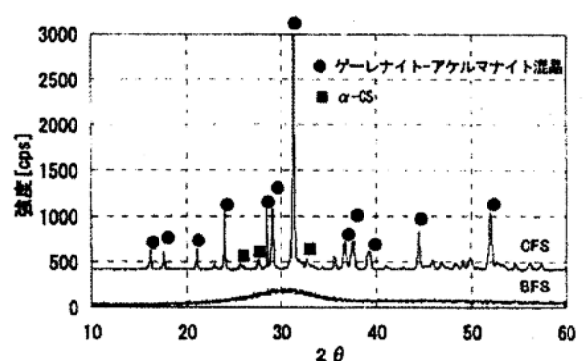


図 5.2.6-1 CFS と BFS の XRD 測定結果[3]

表 5. 2. 6-1 高炉徐冷スラグの化学成分と物理的性質[3]

lg. loss	Insol.	Chemical composition (mass%)								Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	R ₂ O		
0.4	1.7	31.7	1.5	14.8	39.5	7.2	0.7	1.6	0.5	3.00	4500, 8000

図 5. 2. 6-2 は CFS を混和した高流動コンクリートのスランプフロー値を示したものであり、比較として BFS および石灰石微粉末 (LSP) を所定の粉末度に調整して用いている。CFS を混和した高流動コンクリートは LSP や BFS を混和した高流動コンクリートと比較してスランプフロー値の経時変化が小さく、流動性の保持性が優れている。ただし、CFS を混和した系では、練混ぜ直後のスランプフロー値を所定範囲内に調整する際、高性能 AE 減水剤 (S.P.) の添加率が多くっており、流動性の保持性能に優れるのは S.P. 添加率が影響している可能性が考えられる。

図 5. 2. 6-3 に S.P. 添加率を一定にした高流動モルタルを用いてモルタルフロー値を測定した結果を示す。CFS を混和した系では LSP を混和した系と比較して練混ぜ直後のモルタルフロー値が小さくなっているが、その後の経時変化は小さくなっている。さらに CFS の粉末度を大きくすると、練混ぜ直後のモルタルフロー値はさらに小さくなり、経時変化はより小さくなる。従って CFS を混和した系が LSP を混和した系よりも流動性の保持に優れるのは、単に S.P. 添加率が多いことが主な要因ではなく、CFS が流動性を保持する性能を持ち、粉末度が高いほどその効果が大きくなるためである。

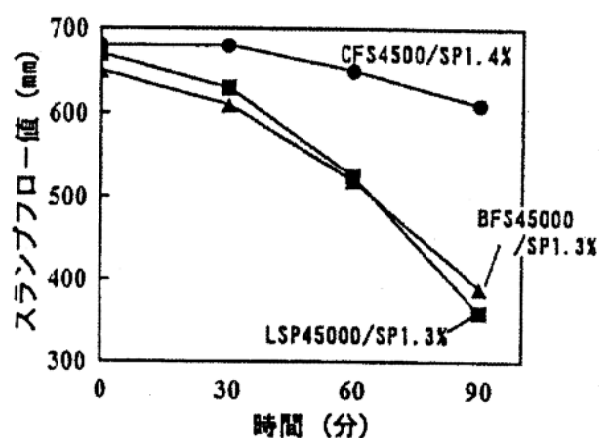


図 5. 2. 6-2 高流動コンクリートのスランプフロー値[5]

CFS: 高炉徐冷スラグ、LSP: 石灰石微粉末
BFS: 高炉水砕スラグ

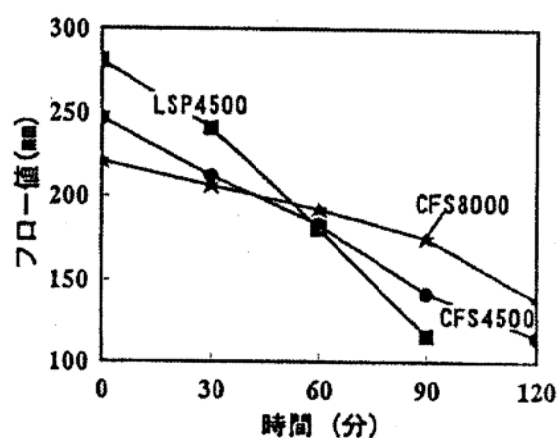


図 5. 2. 6-3 高流動モルタルのフロー値 (S.P. 添加率一定)[5]

CFS: 高炉徐冷スラグ、LSP: 石灰石微粉末
BFS: 高炉水砕スラグ

図 5.2.6-4 は練混ぜ直後のモルタルフロー値がほぼ同程度となるように S.P.添加率を調整した場合の結果であり、CFS の混和による流動性保持効果がより顕著に現れている。粉末度を高めた場合にはモルタルフロー値の経時変化がさらに小さくなっている。一方、LSP の場合には粉末度を変えても経時変化に大きな差は見られない。従って CFS は粉末度を調整することにより、それを用いたモルタルやコンクリートの流動性の保持時間を調節できると考えられる。

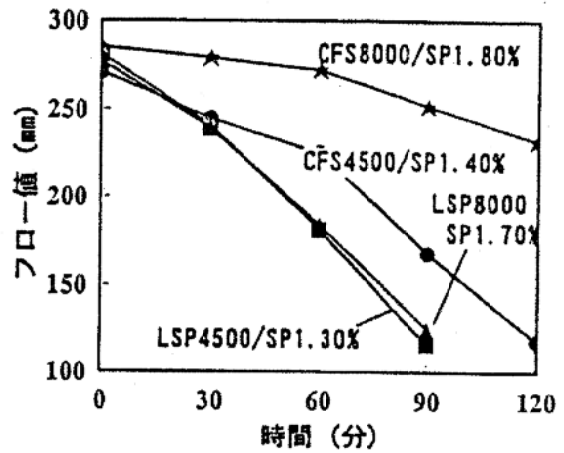


図 5.2.6-4 高流動モルタルのフロー値
(練混ぜ直後のフロー値一定)[5]

図 5.2.6-5 に CFS あるいは LSP をセメントに対して 10~35%置換えて混和し、 β -NS 系の高性能減水剤を添加したモルタルにおけるモルタル

フロー値の経時変化を混和材無混和の場合と併せて示す。混和材の配合率が高くなるにつれて、LSP を混和した系では経時変化が大きくなるのに対し、CFS を混和した系では流動性の保持性が向上する。

図 5.2.6-6 に混和材の配合率とモルタルフロー値の関係を示す。混和材の配合率が高くなるにつれて、LSP を混和した系では経過時間が長い場合 (90、120 分) にモルタルフロー値が小さくなる傾向があるのに対し、CFS を混和した系では同等以上になっている。

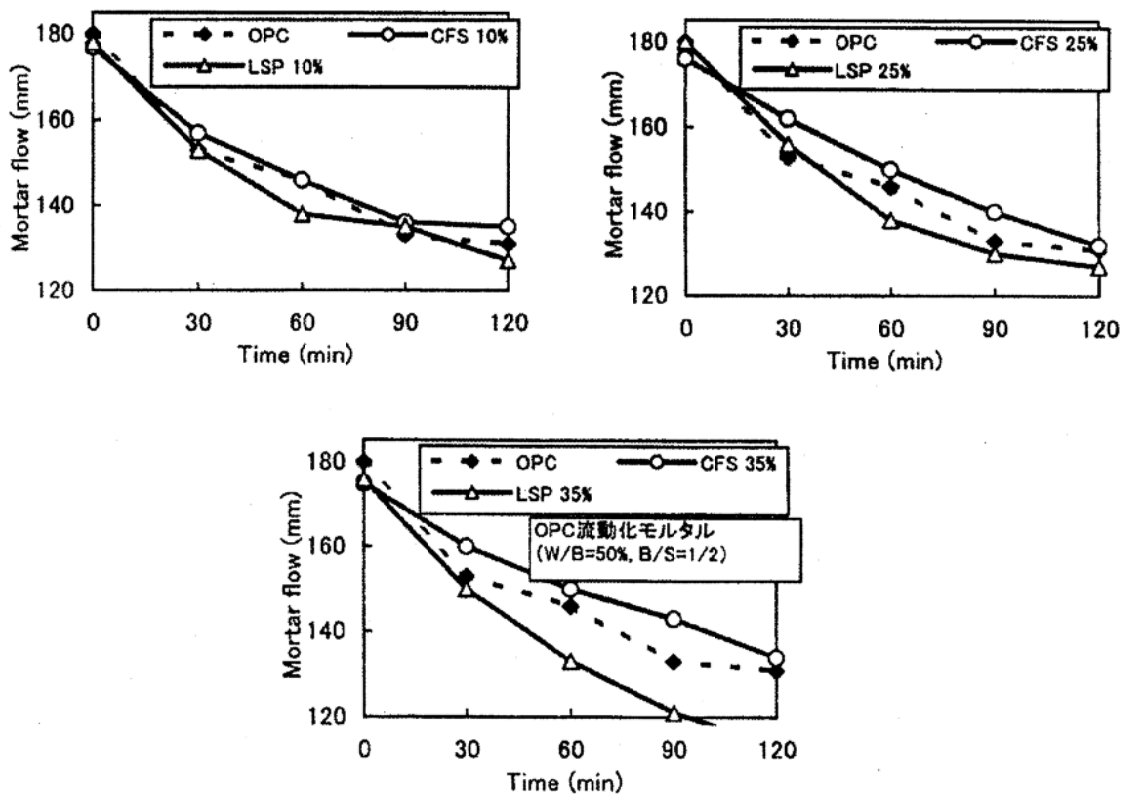


図 5.2.6-5 混和材の配合率を変えたモルタルのフロー値

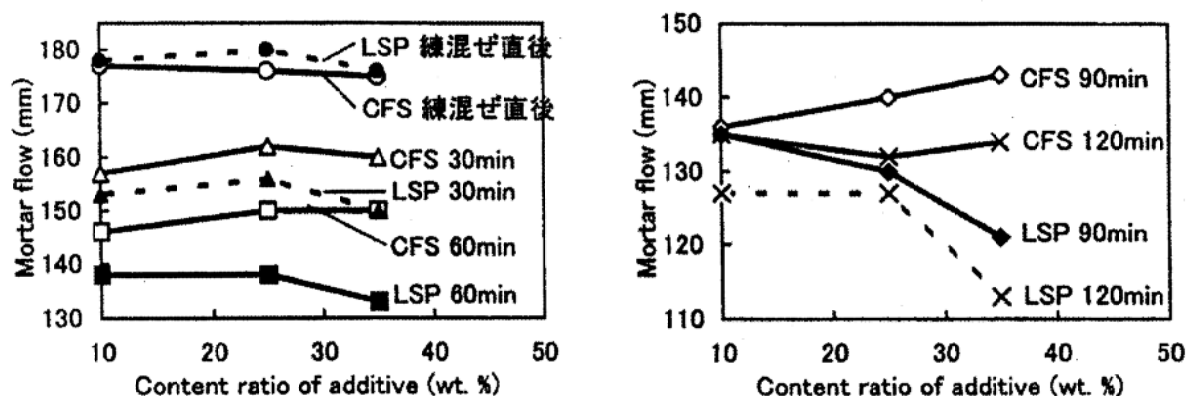


図 5. 2. 6-6 混和材の配合率とモルタルフロー値の関係

これらのコンクリートやモルタルにはポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤あるいは β -NS 系の高性能減水剤が添加されており、CFS とこれらの化学混和剤との相互作用によって流動性を保持する効果がもたらされている可能性が考えられたが、化学混和剤が一切添加されていない JIS モルタルにおいても CFS の流動性を保持する効果が確認されており (図 5. 2. 6-7)、CFS 自体が流動性の保持に影響をおよぼしていることが示唆された。

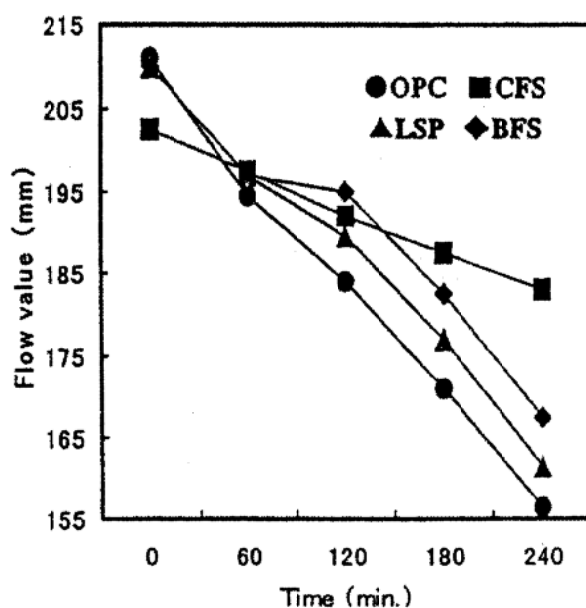


図 5. 2. 6-7 JIS モルタルのフロー値[6]

CFS: 高炉徐冷スラグ、LSP: 石灰石微粉末
BFS: 高炉水砕スラグ

(3) 高炉徐冷スラグの流動性保持機構

CFS の流動性を保持する機構として、セメントの構成化合物の中で最も流動性への影響が大きいと思われる C_3A の初期水和におよぼす影響が検討されている。図 5.2.6-8 に C_3A -二水セッコウ-混和材系における注水直後から 90 分までの水和発熱量を示した。BFS や LSP を混和した系では、混和材を混和しない場合と比較して大きな差は認められない。一方、CFS を混和した系では、水和発熱量が大幅に小さくなっており、CFS が C_3A の初期水和を抑制していることを示している。

CFS が C_3A の初期水和を抑制する理由について、溶解性イオウ量とイオウの形態の観点から検討されている。CFS と BFS に含有される硫化物イオウ量および三酸化イオウ量ともに大きな差は認められないが、それらから溶出する各種イオウ量が異なる。BFS からはほとんどイオウ分は溶出しないのに対し、CFS から溶出するイオウ量は BFS と比較して大きく、その多くがチオ硫酸イオンとして溶出している (図 5.2.6-9)。ここでスラグの種類の表記について、①または②は発生源を意味し、数字はプレーン比表面積を表す。CFS の粉末度が高くなるとより多くのイオウ分が溶出する。また、図に示すように CFS の発生源が異なる場合でも、多少の違いは見られるものの、多量のチオ硫酸イオンが溶出することが確認されている。

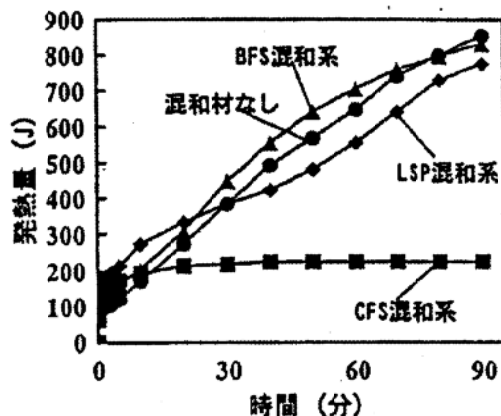


図 5.2.6-8 C_3A -二水セッコウ-混和材系の水和発熱挙動[5]

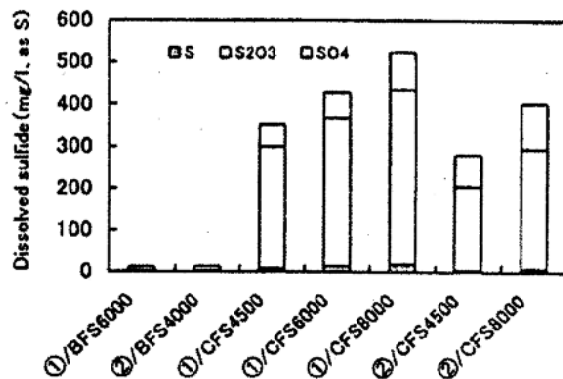


図 5.2.6-9 高炉スラグの溶解性イオウ量[6]

図 5.2.6-10 に粉砕前の粒状の BFS および塊状の CFS の組織について撮影した SEM 反射電子像を示す。急冷されて非晶質化した BFS は均一な組織を形成しており、各成分が細やかに組織中に分散している。一方、徐冷されて結晶化した CFS ではイオウ分が主に硫化カルシウムの形態で存在し、組織中に局在化しており、これが粉砕時に酸化されてチオ硫酸カルシウムに変化する。

図 5.2.6-11 にチオ硫酸イオンが C_3A の初期水和におよぼす影響を硫酸イオンの場合と比較して示す。硫酸ナトリウムを添加した場合よりもチオ硫酸ナトリウムを添加した場合の方が C_3A の水和を抑制する効果が大きい。従って CFS を混和したコンクリートの流動性の経時変化が BFS や LSP を混和したものよりも小さい理由は、CFS から溶出するチオ硫酸イオンがセメント中の C_3A の初期水和を強く抑制するためと考えられる。また、CFS の粉末度が高くなると流動性の保持効果が大きくなるのは、CFS から C_3A の初期水和を抑制するチオ硫酸イオンがより多く溶出するためと考えられる。

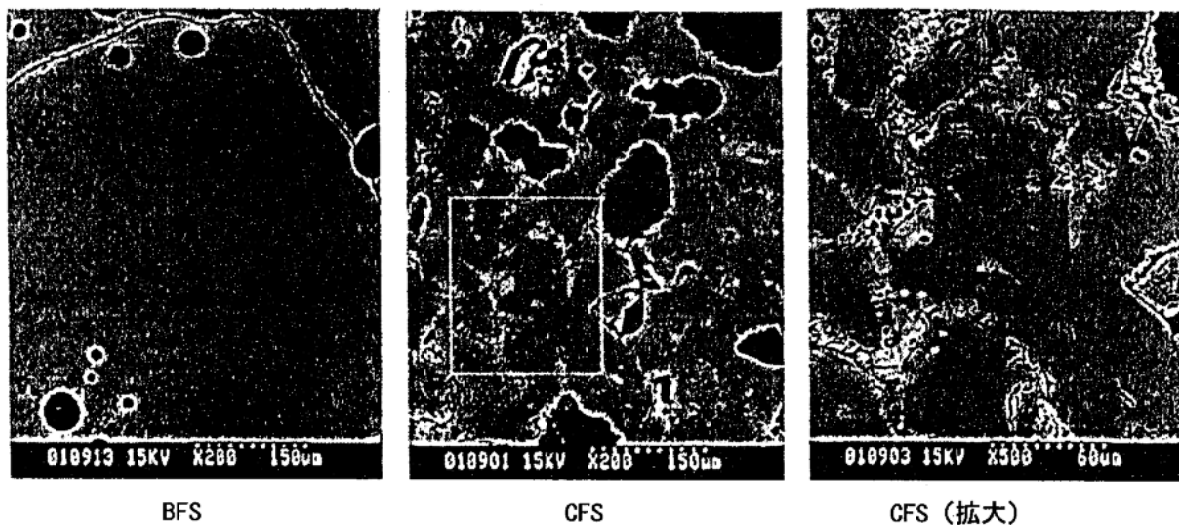


図 5. 2. 6-10 高炉スラグの反射電子像[5]

CFS の混和により、練混ぜ直後のモルタルフロー値が小さくなる理由については、硫酸イオンあるいはチオ硫酸イオンの存在による S.P. の吸着阻害が現れるためと思われる。

図 5. 2. 6-12 にエーライト-混和材系の水和発熱量を混和材無混和の場合と併せて示す。LSP を混和した系では既往の研究通りエーライトの水和が促進されており、誘導期が短くなっているのに対し[7]、CFS や BFS を混和した系ではエーライトの誘導期が混和材無混和の場合とほぼ同じであり、エーライトの水和は遅延されていない。また、発熱ピークの面積が増大しており、エーライトの反応率が增加していると考えられる。CFS はセメントの流動性を支配する C_3A の初期水和を抑制し、流動性を保持する一方で、強度発現性を担うエーライトの水和は遅延させない。CFS は特定のセメント鉱物（標的）を感知して働きかける標的感知型材料であり、粉末度という命令を与えることにより、流動性の保持時間を調節できる命令感知型材料であると言える。

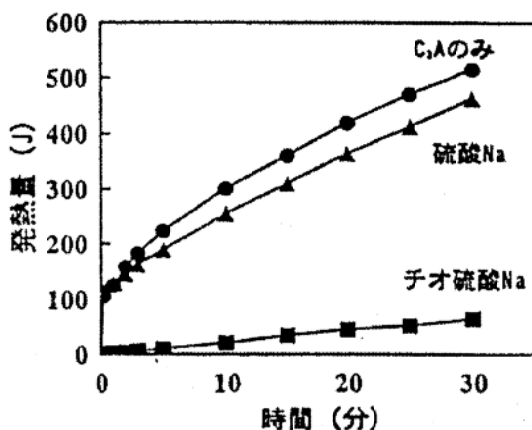


図 5. 2. 6-11 C_3A -チオ硫酸ナトリウム系の水和発熱挙動[5]

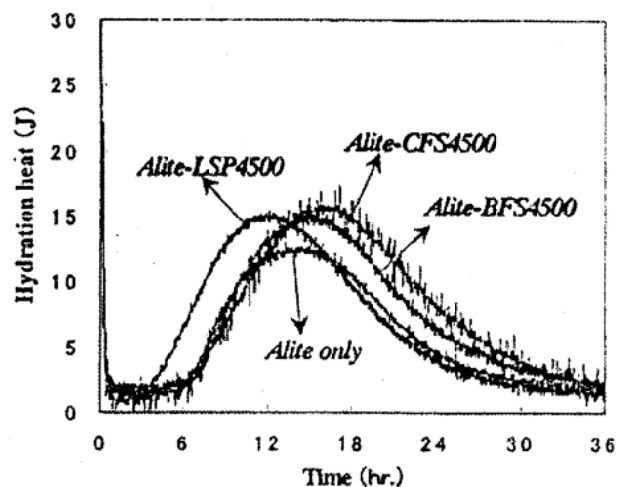


図 5. 2. 6-12 エーライト-混和材系の水和発熱[6]

(4) その他の性質と今後の展開

CFSの粉体特性や粒度分布、粒子の形状についても調べられており、流動性を保持する効果はこれらの物理的要因によるものではないと報告されている[5]。CFSを混和した場合、凝結性状はBFSの場合とほぼ同等であり[6]、圧縮強度や自己収縮、および断熱温度上昇量はLSPの場合とほぼ同等の値を示す[3]。特に、CFSは流動性を保持する効果を示すにもかかわらず、初期強度発現性は阻害されない。従来、流動性を確保するために遅延型の化学混和剤が使用されることが多いが、その場合、凝結時間が長くなり、初期強度発現性が阻害される傾向がある。CFSを上手く利用すれば、流動性の保持と初期強度発現性の双方を両立させることが可能となる。また、エトリンガイト系高強度混和材と併用し、コンクリートの要求性能に応じた配合を設計できる可能性が示唆されている[8]。CFSを混和したコンクリートは、LSPを混和した同一配合でほぼ同等の強度を有するコンクリートよりも中性化されにくく、中性化に伴う強度増進が大きいことや、その機構について報告されている[9,10]。さらにCFSは産業副産物であることから、その利用に際してセメント・コンクリートにかかる環境負荷が低減される。CFSを用いた低環境負荷型セメントを提案し、その物性について検討した研究も報告されている[11]。今後はCFSの性能をより効果的に引き出すために、材料、コンクリートの配合設計、構造設計、施工など様々な面から検討を行っていく必要がある。

参考文献

- 1) 依田彰彦、高炉スラグのセメント・コンクリートへの利用、無機マテリアル、Vol.6、pp.62-67 (1999)
- 2) 依田彰彦、枝広英俊：高炉徐冷スラグ粉末を混和材として用いたコンクリートについて、セメント技術年報、No.34、pp.160-163 (1980)
- 3) 盛岡実、鯉渕清、坂井悦郎、大門正機：徐冷スラグ微粉末の高流動コンクリートへの検討、セメント・コンクリート論文集、No.54、pp.44-49 (2000)
- 4) 盛岡実、山本賢司、坂井悦郎、大門正機：高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートの性質、第45回日本学術会議材料研究連合講演会講演論文集、pp.136-137 (2001)
- 5) 盛岡実、樋口隆行、山本賢司、坂井悦郎：高炉徐冷スラグ微粉末の流動性保持効果とその機構、コンクリート工学論文集、Vol.14、No.1、pp.67-74 (2003)
- 6) 盛岡実、樋口隆行、高橋光男、坂井悦郎：高炉徐冷スラグ微粉末が流動性におよぼす影響とその機構、セメント・コンクリート論文集、No.56、pp.72-78 (2002)
- 7) 久我比呂氏、浅賀喜与志：ポルトランドセメントの水和反応に及ぼす無機粉末の影響、セメント・コンクリート論文集、No.50、pp.62-67 (1996)
- 8) 山本賢司、盛岡実、渡邊芳春、坂井悦郎：高強度混和材と各種無機粉末を使用した高流動コンクリートの性状、コンクリート工学年次論文集、Vol.22、No.2、pp.1003-1008 (2000)
- 9) 盛岡実、山本賢司、坂井悦郎、大門正機：高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートの中性化とその機構、コンクリート工学論文集、Vol.13、No.2、pp.41-46 (2002)
- 10) 井元晴文、盛岡実、坂井悦郎、大門正機：高炉徐冷スラグ微粉末およびそれを混和したセメント硬化体の炭酸化反応と強度発現性、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1、pp.201-206 (2002)
- 11) 盛岡実、山本賢司、鯉渕清、坂井悦郎：高炉徐冷スラグを用いた低環境負荷型セメントの提案、コンクリート工学年次論文集、Vol.23、No.2、pp.7-12 (2001)

[担当：山本賢司]

5.2.7 再生微粉

近年、建設副産物の発生量は増加の一途をたどり、平成 12 年度には 8500 万トン、その内コンクリート塊は 3500 万トンに達している。こうした状況の中、平成 14 年 5 月には、「建設工事に係る資材の再資源化等に関する法律」(建設リサイクル法)が施行された。この法律には、コンクリート塊の再資源化等の実施が義務付けられている。建設リサイクル法に基づく基本方針(平成 13 年 1 月公示)では、平成 22 年度におけるコンクリート塊の再資源化等率の目標値が 95%に設定されている。

コンクリート構造物の解体に伴い発生するコンクリート廃材は、主に路盤材として再利用されている。しかし、路盤材としての需要は年間 2200 万トン程度であり、再利用されないものが多い。近年、コンクリート塊から骨材を回収し(再生骨材)、再利用することが盛んに検討されている。2000 年には標準情報 TR 0006「再生骨材を用いたコンクリート」も策定されている。

しかし、コンクリート塊から骨材を回収する際には、粒径 0.15mm 以下の微粉(コンクリート微粉)が 15~50%発生する。今後、コンクリート塊から骨材を回収し、再利用することを促進してゆくのであれば、コンクリート微粉の利用方法を確立することが不可欠である。

ここでは、コンクリート微粉の利用方法の一つとして、コンクリート微粉をコンクリート用混和材として利用した場合の流動性に及ぼす影響について、調査・研究した結果を報告する。

(1) コンクリート微粉の性質

コンクリート微粉は、骨材およびセメントペースト水和物から構成されている。コンクリート微粉中で骨材に起因するものの割合は、源コンクリートの配合や骨材を回収する設備等によって大きく異なる(40~80%)。また、セメントペーストに起因する少量の水酸化カルシウムおよび、炭酸カルシウムを含有する。粒度分布も骨材を回収する設備等によって大きく異なり、ブレン値が 1000cm²/g 未満のものからセメントと同程度のブレン値のものまでさまざま存在する。

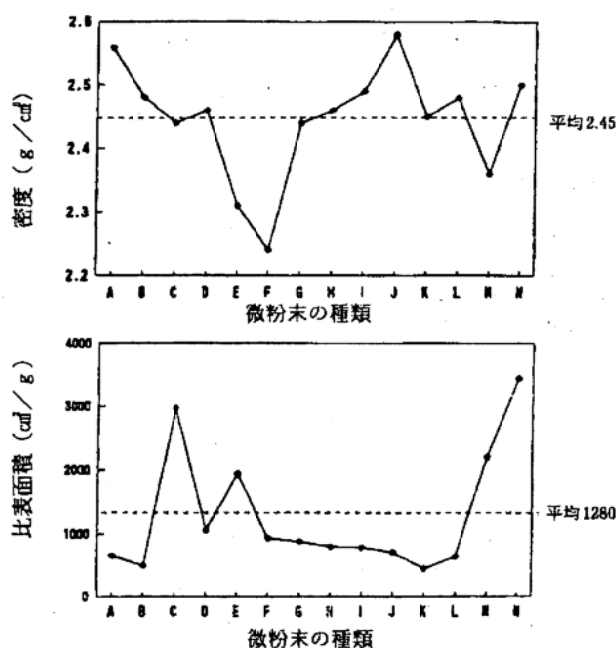


図 5.2.7-1 各種コンクリート微粉の密度および比表面積[1]

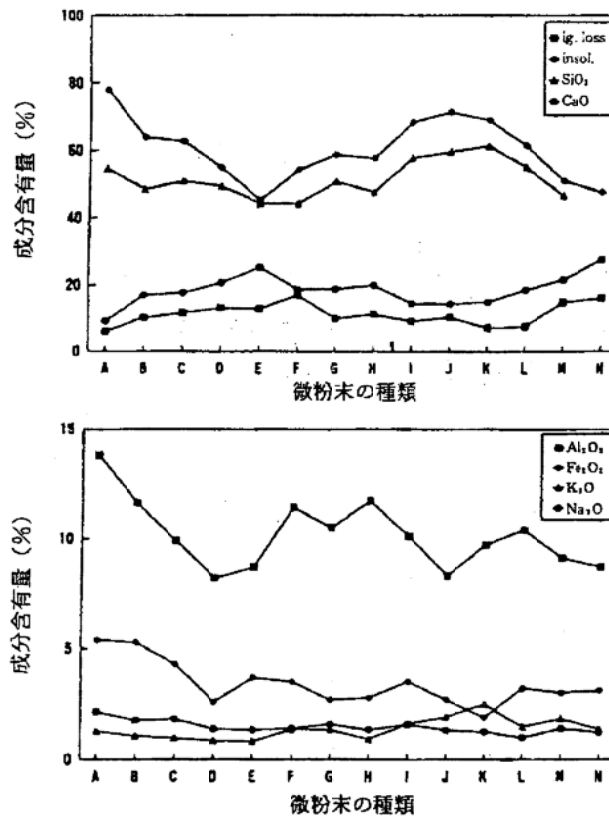


図 5.2.7-2 各種コンクリート微粉の成分含有量[1]

(2) コンクリート微粉を混和したコンクリートの流動性

小野らは、コンクリート微粉を砂と 0,2,6 および 8% 置換したコンクリートのフレッシュ性状および硬化体物性を調べており、その結果によると、コンクリート微粉の置換率が 6% までであれば、スランプが低下することはない(図 5.2.7-3 [2])。

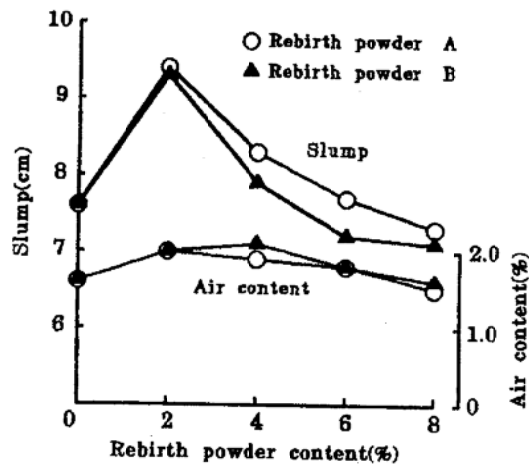


図 5.2.7-3 コンクリート微粉の添加率(砂と置換)とスランプの関係[2]

小川らは、更に多く置換した場合のコンクリートの物性を調べており、コンクリート微粉を砂と0.13,27 および41%置換したコンクリートのフレッシュ性状および硬化体物性を調べ、コンクリート微粉の置換率を増すと同一スランプを得るために必要な高性能 AE 減水剤も増すことを報告している(表 5.2.7-1 [3])。また、粉体総量が増すことにより粘性も増大するとしている。

表 5.2.7-1 コンクリート微粉を添加(砂と置換)したコンクリートの調合と諸特性[1]

*1 見かけ 水結 材比 (%)	微粉置換法		*2 実質 水セ メント 比 (%)	粗骨 材の かさ 容積 ($\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$)	細骨 材率 (%)	単位量 ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$)			試験結果											
	セメント 置換 率 (%)	細骨材 置換 率 (%)				セメント (C)	微粉	水	SP 添加 率 (Ct%)	フレッシュ性状			硬化後の性状							
										スランプ ^a (cm)	Air	圧縮強度 (N/mm^2)			引張強度 (N/mm^2)			乾燥収縮 ($\times 10^{-4}$)		
												湿練 90分 直後	(%)	7d	28d	91d	7d		28d	91d
60	—	—	60	0	0.61	45.0	300	0	180	0.64	19.5	5.0	21.5	30.0	35.3	2.22	2.77	3.04	8週	
	—	13.0	60	25	0.62	40.0	300	100	180	0.40	19.5	4.6	27.5	35.5	42.6	2.47	3.03	3.31		
	—	26.7	60	40	0.63	35.0	300	200	180	1.26	19.5	4.5	30.8	39.4	46.5	2.74	3.21	3.35		
	—	40.6	60	50	0.63	30.0	300	300	180	2.13	20.5	3.1	32.9	42.1	48.5	2.88	3.30	3.51		
50	—	—	50	0	0.61	46.0	320	0	160	1.00	20.0	5.5	4.0	34.4	45.1	51.3	2.91	3.52	3.64	4.30
	20.1	—	66	20	0.61	46.0	242	61	160	1.38	19.5	5.5	4.1	23.1	31.6	37.4	2.33	2.54	3.18	4.67
	—	18.0	50	30	0.64	38.2	320	140	160	1.43	21.0	7.5	3.1	44.2	54.7	61.2	3.73	4.05	4.12	4.54
	—	27.8	50	40	0.65	34.2	320	210	160	2.31	21.5	17.5	3.3	46.3	56.6	63.0	3.97	4.18	4.30	5.39
40	—	—	40	0	0.61	47.0	350	0	140	1.85	20.0	4.0	4.0	49.4	62.9	69.3	3.64	4.00	4.12	6.17
	5.0	—	43	5	0.61	47.0	326	17	140	2.31	21.0	4.8	4.8	42.0	54.0	61.1	3.50	3.65	4.00	
	10.0	—	46	10	0.61	47.0	306	34	140	2.68	21.0	4.8	4.8	37.4	47.2	54.5	3.38	3.46	3.80	
	20.1	—	53	20	0.61	47.0	262	66	140	1.96	20.0	7.5	5.0	23.1	30.4	36.7	2.24	2.62	2.92	

*1 見かけ水結合材比：微粉無混合の基準コンクリートの水セメント比 (%)

*2 微粉利用率＝微粉／粉体 (%)

池田らは、コンクリート微粉を砂と0.5,10,15 および20%置換した場合のモルタルのフローを調べ、コンクリート微粉の置換率を増すとフローは低下するが、流動化剤を添加することで、コンクリート微粉を添加しないモルタルと同等のフロー値を得ることができることを報告している(図 5.2.7-4 [4])。

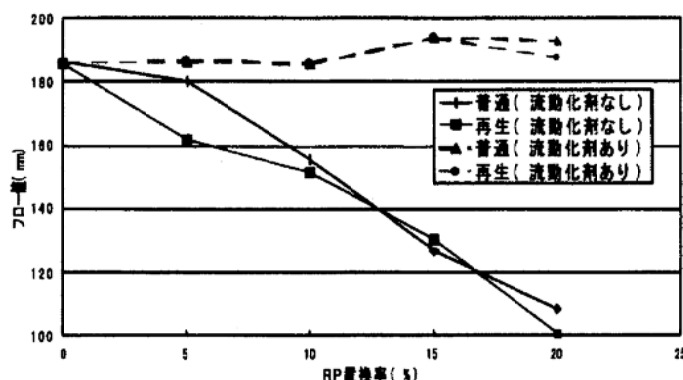
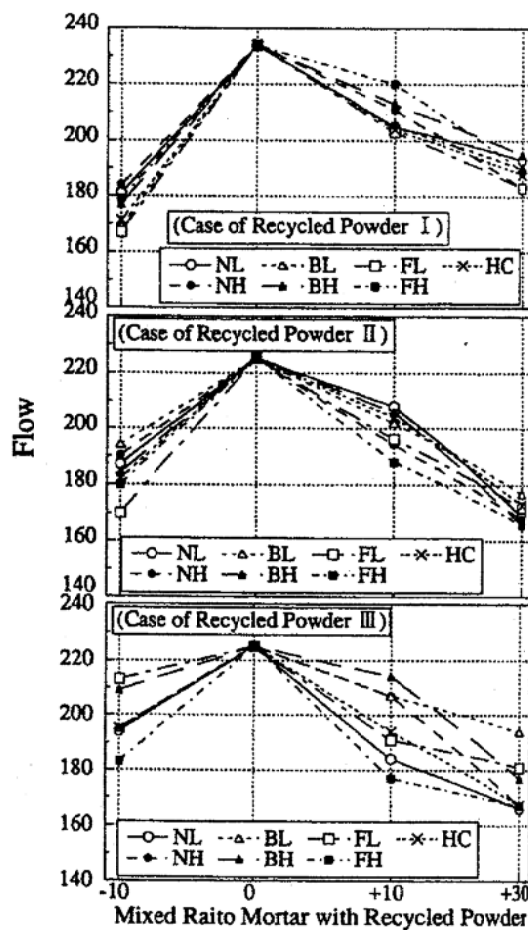


図 5.2.7-4 コンクリート微粉の添加率(砂と置換)とフロー値の関係[4]

毛見らは、使用されたセメントが異なる原コンクリートから回収されたコンクリート微粉をセメントに対して外割で0.10 および30%添加し、モルタル物性に及ぼす原コンクリートの影響が報告されている。それによると、セメントに対して外割り添加したモルタルのフロー値は、添加率が増すほど小さい(図 5.2.7-5 [5])。



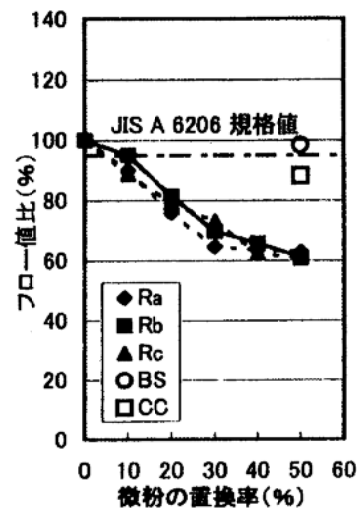
No.	Sort of Cement	Sort of Aggregate	Chemical Admixture
NL	Ordinary Portland Cement ($\rho=3.16$)	Crushed Stone of Lime Stone Crushed Sand of Lime Stone	AE-agent
NH		Crushed Stone of Hard Sand Stone Crushed Sand of Hard Sand Stone	
FL	Flyash Cement B-Class ($\rho=2.99$)	Crushed Stone of Lime Stone Crushed Sand of Lime Stone	
FH		Crushed Stone of Hard Sand Stone Crushed Sand of Hard Sand Stone	
BL	Blaze Furnace Slag Cement B-Class ($\rho=3.04$)	Crushed Stone of Lime Stone Crushed Sand of Lime Stone	High-Efficiency AE-agent
BH		Crushed Stone of Hard Sand Stone Crushed Sand of Hard Sand Stone	
HC	Ordinary Portland Cement ($\rho=3.16$)	Crushed Stone of Lime Stone Mountain Sand	

図 5.2.7-5 コンクリート微粉の添加率
(セメントに対して外割添加)とモルタルフロー値の関係[5]

小川らは、コンクリート微粉をセメントと 0,5,10 および 20%置換したコンクリートの物性についても調べており、置換率 5,10%では、同一スランプを得るために必要な高性能 AE 減水剤が置換しないコンクリートより増すことを報告している(表 5.2.7-1 [3])。

立屋敷らは、コンクリート微粉をセメントと 0,10,20,30 および 40%置換したモルタルの流動性を調べ、置換率が増すほどフロー値は低下するとしている(図 5.2.7-6 [6])。

田中らは、コンクリート微粉とセメントクリンカーおよびせっこうを実機ミルで同時粉碎したセメントの物性を調べ、微粉割合 5%程度までであればフロー値の変化は小さいことを報告している(図 5.2.7-7 [7])。このことは、化学混和剤としてリグニンスルホン酸系 AE 減水剤を使用した場合、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した場合、でも同様である。また、セメントへの化学混和剤の吸着量も同程度であると報告している。



微粉	採取元	使用材料		水セメント比 %	4週圧縮強度 N/mm ²	再生骨材製造時材齢
		セメント	骨材			
R a	試験体	フライッシュセメントB種	砂/碎石	50.0	52.0	6か月
R b	構造物	普通ポルトランドセメント	砂/砂利	不明	不明	約30年
R c	構造物	不明	砂/砂利	不明	不明	約30年

図 5.2.7-6 コンクリート微粉の添加率
(セメントと置換)とフロー値比の関係[6]

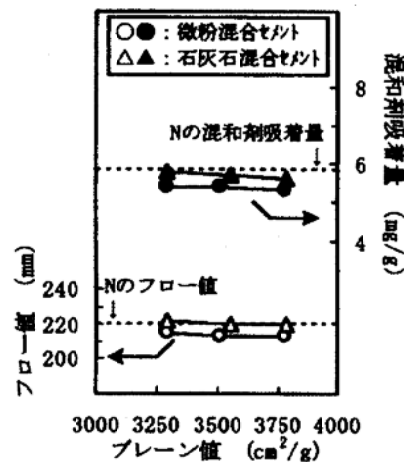


図 5.2.7-7 コンクリート微粉の5%添加
(セメントと置換)したセメントのフロー値
および混和剤吸着量[7]

一方、李らは、セメントをコンクリート微粉で0,5,10 および 20%置換した場合のセメントペーストの粘度に及ぼす影響を調べている。それによると、化学混和剤としてリグニンスルホン酸系 AE 減水剤を使用した場合も、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した場合にも、置換率の増加により見かけ粘度が増大するとしている(図 5.2.7-8 [8])。また、その理由の一つとして、コンクリート微粉への化学混和剤の吸着を挙げている。上述の田中らの報告との相違は、微粉の炭酸化等が関与しているものと思われる。

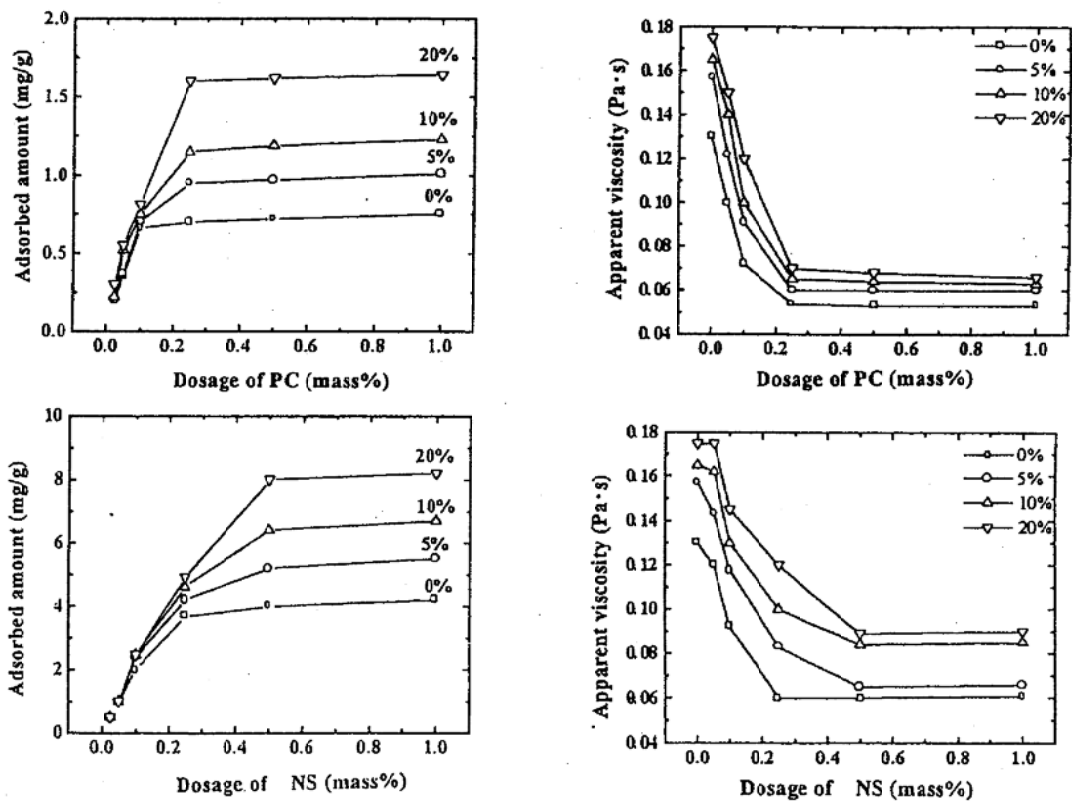


図 5.2.7-8 コンクリート微粉を添加したセメントの混和剤吸着量とペーストの粘度[8]

また、筆者らは化学混和剤種によるフローの低下の程度の違いを調べた(図 5.2.7-9、図 5.2.7-10)、それによると、コンクリート微粉を置換することによるフローの低下の程度は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の方が、リグニンスルホン酸系 AE 減水剤より大きいことが判る。また、ベースセメントの種類とフローの低下の程度を調べた結果、フロー値の低下割合は、高炉セメント B 種に置換した場合の方が普通ポルトランドセメントや早強ポルトランドセメントをベースセメントとした場合より大きい。

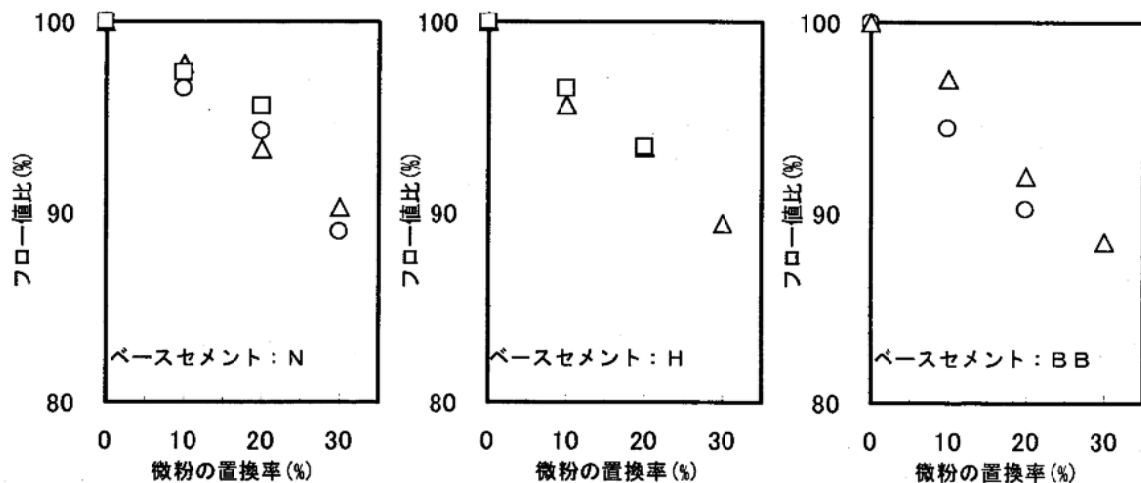


図 5.2.7-9 コンクリート微粉の置換率とフロー値比の関係(リグニンスルホン酸系 AE 減水剤)
○：微粉の分級点 10 μ m、△：微粉の分級点 30 μ m、□：微粉の分級点 90 μ m

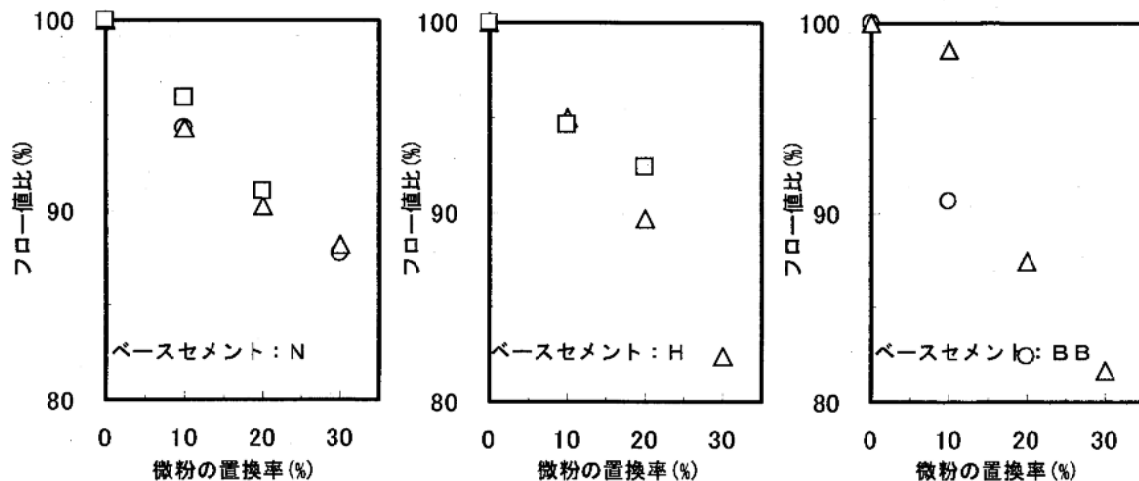


図 5.2.7-10 コンクリート微粉の置換率とフロー値比の関係(ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤)
○ : 微粉の分級点 10 μm、△ : 微粉の分級点 30 μm、□ : 微粉の分級点 90 μm

参考文献

- 1) ”建設副産物利用促進専門委員会報告”、セメント協会、(1998)
- 2) 小野義徳、関野一男、和木晴彦、”コンクリートからの再生処理微粉末を混入したコンクリートの基礎性状”、第 49 回セメント技術大会講演集、pp.400-405 (1995)
- 3) 小川秀夫、嵩英雄、石倉武、助清満昭、”高品質再生骨材製造技術に関する開発[IV]その 6 副産コンクリート微粉の混和材利用”、日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1、pp.1069-1070 (2000)
- 4) 池田康介、小玉克巳、”再生微粉分の再利用に関する基礎的研究”、土木学会第 56 回年次学術講演概要集 第 5 部、pp.384-385 (2001)
- 5) 毛見虎雄、中田喜久、荒井光興、古川猛、”コンクリート微粉末のリサイクル化に関する研究”、第 48 回セメント技術大会講演集、pp.544-549 (1994)
- 6) 立屋敷久志、嵩英雄、荒島猛、星野実、”再生微粉を混和した高流動コンクリートの諸性質 第 2 報 (その 1) 再生骨材微粉の性質と高流動コンクリートの調合”、日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1、pp.1075-1076 (2000)
- 7) 田中久順、西村祐介、立屋敷久志、島裕和、”廃コンクリートの微粉を混合したセメントの物性”、第 55 回セメント技術大会講演集、pp.326-327 (2001)
- 8) 李琮揆、坂井悦郎、大門正機、長瀧重義、”再生微粉末を混和したセメント・モルタルの性質”、コンクリート工学年次論文集、Vol.22、No.2、pp.1117-1122 (2000)

[担当：田中久順]

5.3 混和剤

5.3.1 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤

(1) 吸着特性に影響を及ぼす要因

コンクリート用化学混和剤の流動性に影響を及ぼす要因として、セメントキャラクターの影響が大きいことは、既に 5.1 で述べられたおり、特にベータナフタレンスルホン酸系高性能 AE 減水剤に関しては、既にまとめられているので、ここではポリカルボン酸系を中心に、影響を及ぼす要因を整理する。

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 (PC) は高い分散性と優れた分散保持性を有しているために、高流動コンクリート、高強度コンクリートや高耐久性コンクリートなどの高性能コンクリートの製造に欠かせない材料となっている。しかしながら、非常に敏感な材料であるがゆえに、条件の変化により所定の性能を発揮できない場合が見受けられ、PC を実際に使用する上での大きな課題の一つとなっている。そのため、これらの PC の性能に影響を及ぼす要因とそのメカニズムについて、さまざまな研究が行われている。

PC の性能に影響を与える要因は、材料的な要因や施工・環境による要因などさまざまであり、セメントの種類・銘柄、混和材料、骨材や練り混ぜ方法環境温度などが挙げられる。

そしてこれらが PC の性能に影響を与えるメカニズムとしては、PC の吸着形態が変化する場合と、吸着する微粉末表面積や、表面の形態が変化する場合とに大別される。そして、PC の吸着形態に影響を与えるメカニズムのほとんどが硫酸イオンによる影響であるといえる。

そこで、以下に硫酸イオンが吸着特性に及ぼす影響についての研究についての概説をする。

(2) 硫酸イオンが吸着特性に及ぼす影響

1) セッコウの形態が吸着特性に及ぼす影響

表 5.3.1-1 にまとめたように、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤は硫酸イオンによる影響を顕著に受けることが最近の数多く行われている研究から明らかになっている。

根岸ら[1]は同一の銘柄を使用した場合でもセメント銘柄によって流動性状が異なることに着目し、セッコウの形態の異なるセメントとして、半水化率あるいは水溶性アルカリ量の異なる市販普通ポルトランドセメントを用い流動性と吸着特性の関係について検討を行っている。

図 5.3.1-1 に示すように、水和後の単位面積あたりの吸着量とペーストの流動性は高い相関関係にある。さらにセッコウの半水化率と吸着量の関係は、

図 5.3.1-2 に示すように、半水化率の増加に伴い吸

表 5.3.1-1 PC に影響を与える要因

分類	項目	要因
材料的要因	セメント	セメント中の石膏から溶出する硫酸イオン量
	混和材料	混和材料の鉱物組成と比表面積
	骨材	骨材中の粘土鉱物量
施工・環境的要因	練り混ぜ	凝集状態・水和生成物の違い
	環境温度	温度による溶出硫酸イオン量の変化

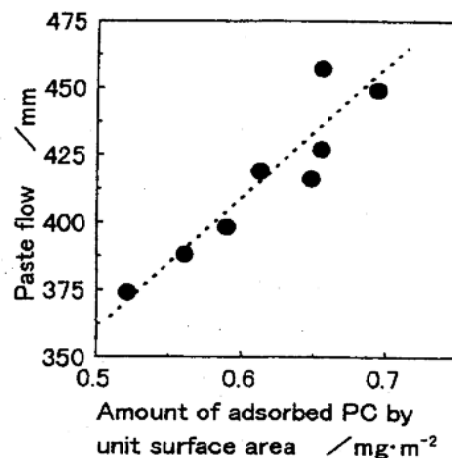


図 5.3.1-1 吸着量とペーストフローの関係[1]

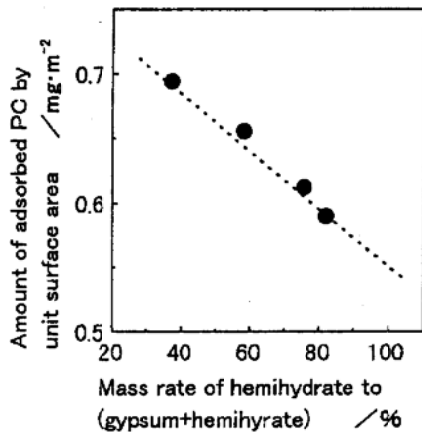


図 5.3.1-2 セッコウの半水化率と吸着量の関係[1]

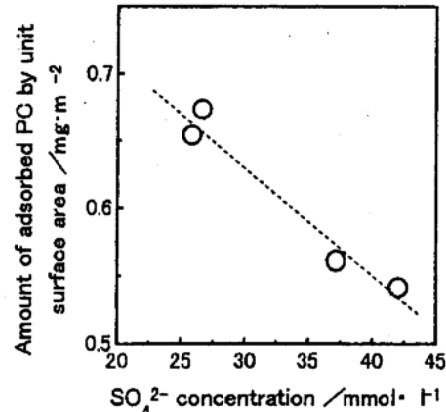


図 5.3.1-3 硫酸イオン濃度と吸着量の関係

着量は減少する。この要因として、半水化率の増加に伴い水和後の比表面積が増加することをあげている。

また、水溶性アルカリ量と単位面積値の吸着量にも相関関係があることを示し、この要因として図 5.3.1-3 に示すように、硫酸イオン濃度が高いほど吸着量が低くなり、PC と硫酸イオンとの競争吸着により、PC の吸着量が低下することを挙げている。

さらに、セッコウの形態の違いも硫酸イオン濃度に影響を及ぼすことから、セッコウの半水化率による流動性の違いにも硫酸イオンが影響していることを示唆している。

2) 硫酸イオンによるポリカルボン酸系分散剤の形態の変化

太田[2]らは、クリンカー組成や溶出イオンの異なるセメントとして、分級により粒度調整した各種ポルトランドセメントを使用し、溶出イオンと吸着量との関係について検討を行っている。

その中で、各種粒度調整セメントによるセメントペーストの溶出イオン量と PC 中の主分散成分 PA の吸着量を測定し（図 5.3.1-4、図 5.3.1-5）、硫酸イオンの影響を顕著に受けていることを示唆している。

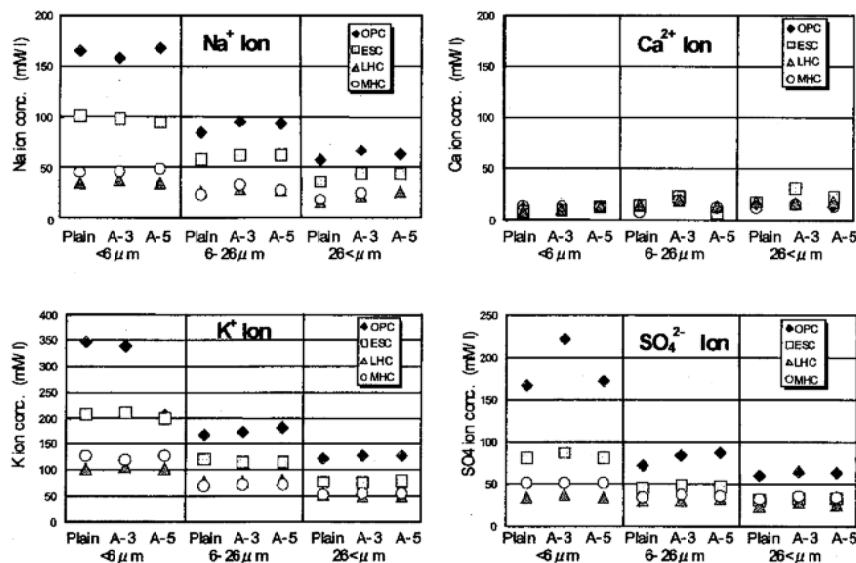


図 5.3.1-4 各種粒度調整セメントペースト中の溶出イオン濃度[2]

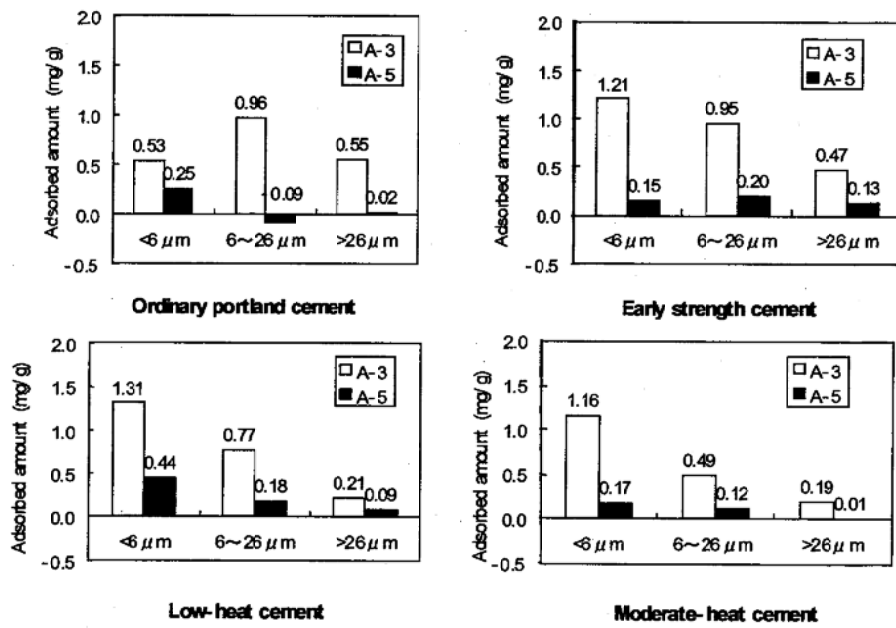


図 5.3.1-5 各粒度調整セメントに対する PA(A-3) の吸着量[2]

また、光散乱検出器を接続した GPC システムにより、硫酸イオン濃度が異なる場合の PA の分子サイズを実際に測定し、図 5.3.1-6 に示すように、硫酸イオンによりポリマーが収縮していることを確認している。

これらの結果から、硫酸イオンによりポリマーが収縮することにより、PA 分子の表面に現れている吸着部位が減少することが、吸着量が減少の要因であるとしている。

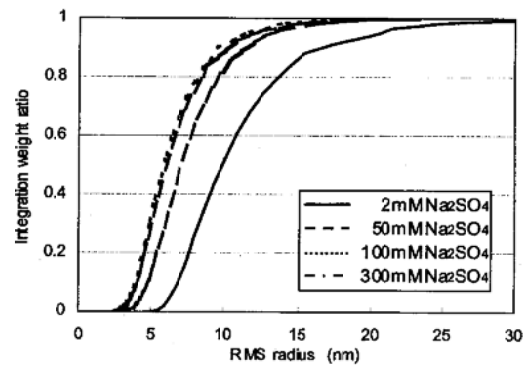


図 5.3.1-6 硫酸イオン濃度による PA ポリマーの RMS 半径の変化[2]

3) 硫酸イオン濃度が吸着特性に及ぼす影響

山田ら[3]は、硫酸イオンによる分散性の低下は、硫酸イオンと PC との競争吸着による吸着量の低下であると考え、セメントペーストに塩化カルシウムと硫酸ナトリウムを交互に添加するこ

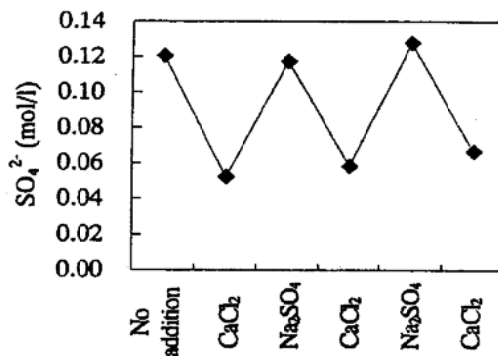


図 5.3.1-7 硫酸イオン濃度の変化[3]

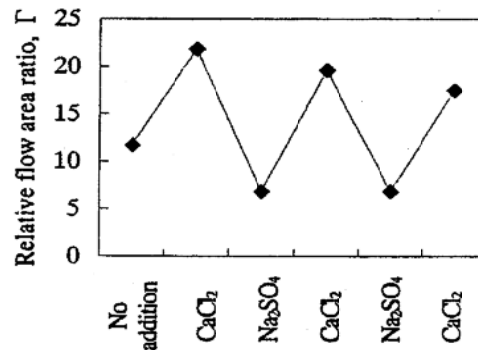


図 5.3.1-8 流動性の濃度の変化[3]

とにより、ペース途中の硫酸イオン濃度を制御したときの、液相中の硫酸イオン濃度、ペーストの流動性とPAの吸着率を測定している。その結果、図 5.3.1-7 ~ 9 に示すように、硫酸イオン濃度の変化と連動して流動性が変化しているのがわかる。さらに、硫酸イオン濃度と吸着量が可逆的に変化していることから、硫酸イオンとの競争吸着によりPCの吸着量は変化し、吸着量の変化に対応して流動性が変化していることを証明している。

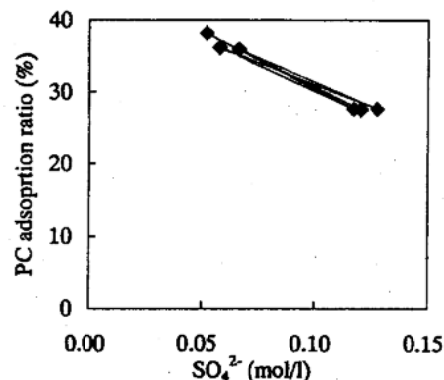


図 5.3.1-9 硫酸イオン濃度と吸着量の関係[3]

4) 硫酸イオン濃度が吸着厚さに及ぼす影響

加藤ら[4]は、石灰石微粉末ペーストにより硫酸イオン濃度を变化させた時の流動性とPCの吸着量について検討を行っている。その結果、図 5.3.1-10 に示すように硫酸イオン濃度の増加に伴いペーストフローは増加するが、吸着量は変化しないため、硫酸イオンによる流動性の低下は、PCの吸着特性以外の要因によるとしている。

そして、その要因としてポリマーの収縮による吸着厚さの低下を考え、アルミナ製フィルタに派を吸着させ、通過流量を測定することにより吸着厚さを測定している。その結果から図 5.3.1-11 に示すように硫酸イオン濃度の増加によりPCの吸着厚さは減少し、立体反発力が低下することにより流動性が低下すると結論付けている。

以上より、PCは硫酸イオンの影響を顕著に受けることが明らかとなっている。その影響とは、ポリマーの収縮と競争吸着による吸着量の低下があると考えられ、それぞれが複合的に作用することにより、流動性の影響を及ぼすと考えられる。

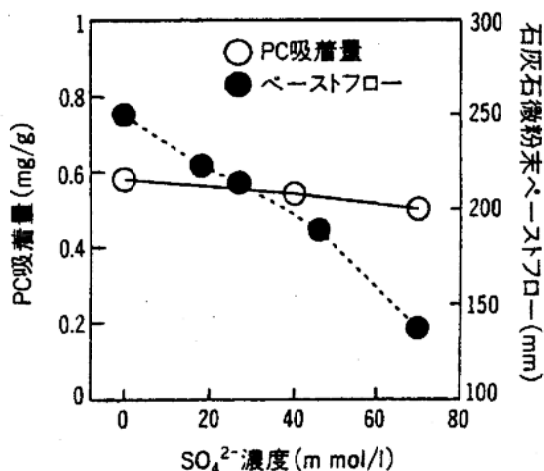


図 5.3.1-10 硫酸イオン濃度とPA (PC)の吸着量および石灰石微粉末ペーストフローの関係[4]

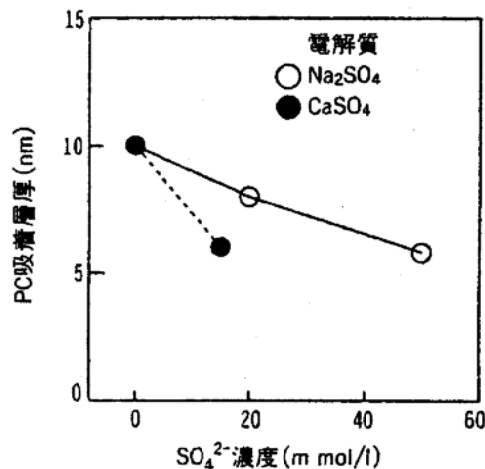


図 5.3.1-11 硫酸イオン濃度とPA (PC)吸着層厚の関係[4]

(3) ポリカルボン酸系分散剤のセメントへの吸着形態

今までの検討の中からポリカルボン酸系分散剤 (PA) は、(1)結合材から溶出する無機イオン、特に硫酸イオンの影響により収縮し、吸着特性や分散性に影響を及ぼす[2~4]。(2)結合材の種類により吸着量は異なるが比表面積の異なる同一結合材種に於いては、単位面積当たりの吸着量は一定である[5]。などの知見が得られている。

ここでは、ポリカルボン酸系分散剤の比表面積の異なる種々の結合材に対する吸着量や、結合材の比表面積の測定結果と、分散剤ポリマーの化学構造および平均分子量からポリカルボン酸系分散剤の分子サイズと吸着形態について概説する。

1) PA の分子サイズ

図 5.3.1-12 に示す PA の分子サイズは、図 5.3.1-13 に示す主鎖部が最大に伸びた状態および側鎖部が安定した状態にあるという文献値[6]を根拠に計算すると、およそ主鎖長さで 20nm、側鎖長さで 7 nm となる。(図 5.3.1-12)

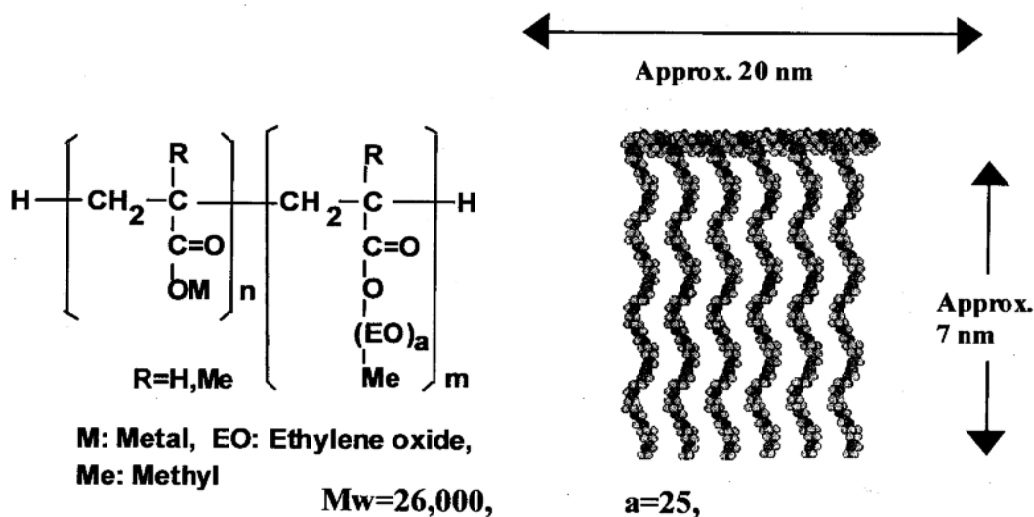


図 5.3.1-12 PA の化学構造式および構造モデル[8]

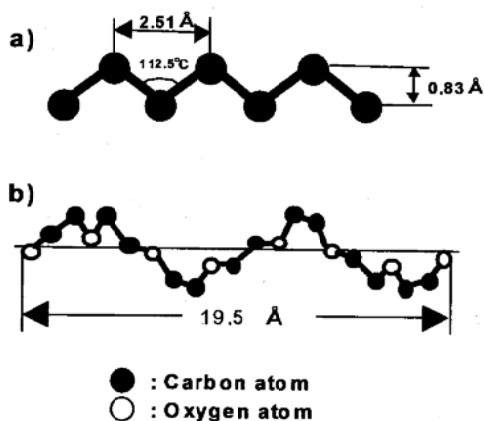


図 5.3.1-13 PA のサイズ推定に使用したコンフォメーション[8]

PA が水中で十分に伸張すると主鎖が自由に回転できることから、側鎖は3次元に立体的に伸張しおよそ2倍の14nmと考えられる図5.3.1-14(a)。しかし微粉末粒子表面へ吸着する場合、側鎖のほとんどが水中に向くと考えるとその大きさは(b)のようになるが、熱力学的に安定な有効体積は(c)の大きさになる[7]。従って、直径20nm、高さ7nmの円柱状の体積中には他の分子が入り込みにくく、吸着1分子は微粉末表面の314nm²を占有していると考えられている[8]。

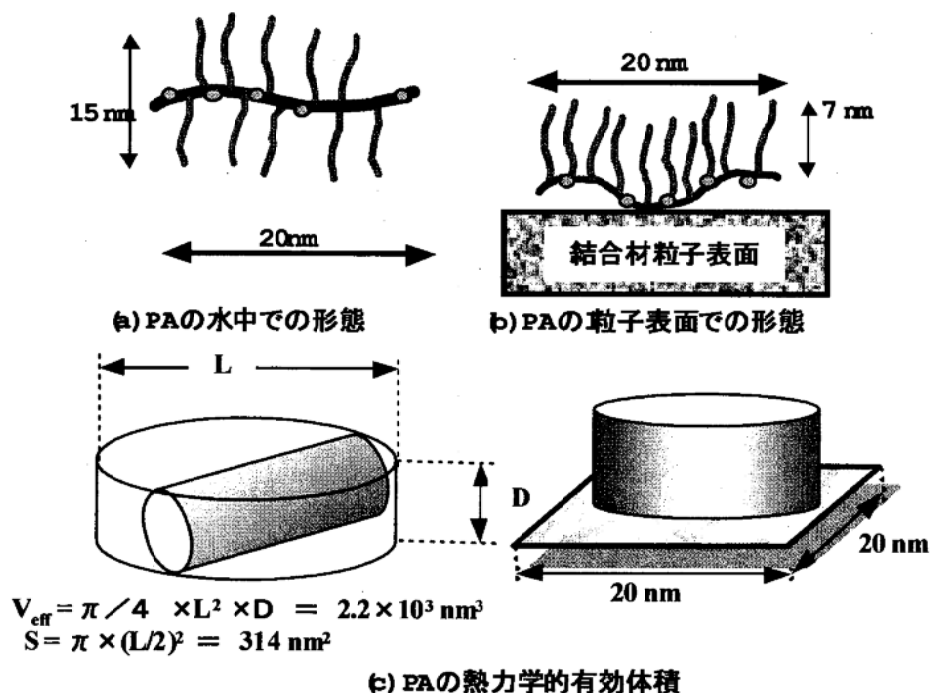


図5.3.1-14 分子サイズから推定したPAの吸着形態[8]

2) 微粉末の比表面積およびPAの吸着量

各微粉末のBET法による、接水前、PA無添加時の接水後およびPA添加時の接水後における比表面積測定結果を表5.3.1-2に示す。

普通セメントは接水により表面積が約1.5倍になり、PA添加時には1.8倍まで増加する。そ

表5.3.1-2 各微粉末の比表面積[9]

Inorganic fine particles		Specific surface area		
		Before contact with water	3min. after from contact with water	
			Without PA	With PA
Cement	OPC	0.71	1.04	1.29
Blast furnace slag	BF-4000	0.87	0.89	0.90
	BF-10000	2.37	2.40	2.42
Lime-stone powder	LS-4700	1.03	1.04	1.03
	LS-11000	2.45	2.44	2.46
	LS-20000	4.06	4.07	4.08

れに対して、水和活性が極めて少ない高炉スラグおよび石灰石微粉末は接水による比表面積の増加は認められない。すなわち、普通セメントは水和反応により比表面積が増加し、PA の添加により水和反応は促進されている。

5.2.1 節では、単位面積当たりの吸着量を論じる場合、ブレーン法による比表面積を用いて算出していたが、本節では微粉末粒子表面の微細構造も比表面積として議論する必要性があると考え、BET 法による比表面積を用いて計算した。

3) PA の吸着個数

100nm² 当たりの吸着個数 N を単位面積当たりの吸着量から下記の式で算出した。

$$N = ((B/M_w) \times N_A) \times 10^{-19}$$

N_A: アボガドロ数(Avogadro's number)=6.02×10²³

B :PA の単位面積当たりの吸着量 (PA 添加時、接水後)

M_w: 重量平均分子量

その結果を表 5.3.1-3 に示す。

表 5.3.1-3 各微粉末に対する吸着量・吸着個数・占有面積[9]

Inorganic fine particles		Adsorbed amount		Adsorbed number (N/100nm ²)	Occupied area of one PA molecular (nm ²)
		per unit weight (mg/g)	per unit area (mg/cm ²)		
Cement	OPC	0.84	0.65	1.51	66.2
Blast furnace slag	BF-4000	0.70	0.78	1.81	55.2
	BF-10000	1.25	0.52	1.21	82.6
Lime-stone powder	LS-4700	0.38	0.37	0.86	116.3
	LS-11000	0.91	0.37	0.86	116.3
	LS-20000	1.48	0.36	0.83	120.5

*1. specific surface area of contact with water including PA

単位面積当たりの吸着個数は微粉末の種類により異なり、結合材の表面積 100nm² 当たりに吸着している PA の個数は、セメントおよび BF の場合で 1.2~1.8 個/100nm²、LS で約 0.8 個/100nm² となり、PA1 分子の占有面積はセメントおよび BF で約 70nm²、LS で約 120nm² となる [9]。

4) PA の吸着形態

微粉末粒子表面は、凹凸の多い表面構造をとり PA1 分子あたりの占有面積は、先に計算した最大限に伸張した場合の 314nm² よりも広くなると想像されるが、実験値から計算すると PA1 分子の占有面積は 70~120nm² と、最大限に伸張した場合よりも密に吸着していることになる。

PA 分子がこれだけ多く微粉末粒子表面に吸着するための要因としては、多層吸着或いは PA 分子の収縮が考えられる。しかし、PA の添加量と吸着量の関係は、図 5.3.1-15 に示すように、

飽和吸着に達した以上の添加量に於いても吸着量が増大する多段階吸着が認められないことから、多層吸着が起きているとは考えられない。

また、図 5.3.1-16 に示すように、PA は硫酸イオンにより収縮することが知られており、一般的なセメントペースト中では約 60%程度にまで収縮しており、その状態において PA1 分子の占有面積は約 120nm^2 となる。

しかしながら、占有面積から計算すると、PA 分子の長さはセメント、BF に添加した場合には約 9nm 、硫酸イオンの溶出がほとんどない LS に添加した場合でも 12nm 程度である。

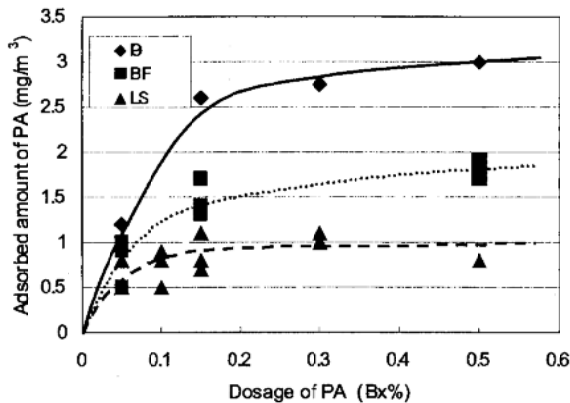


図 5.3.1-15 種々の微粉末に対する PA の吸着量[9]

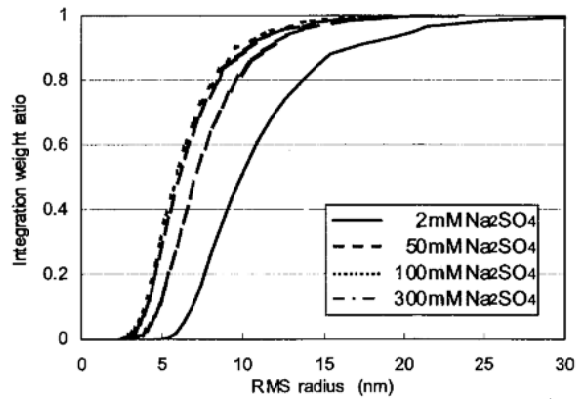


図 5.3.1-16 硫酸イオンによる PA の収縮[9]

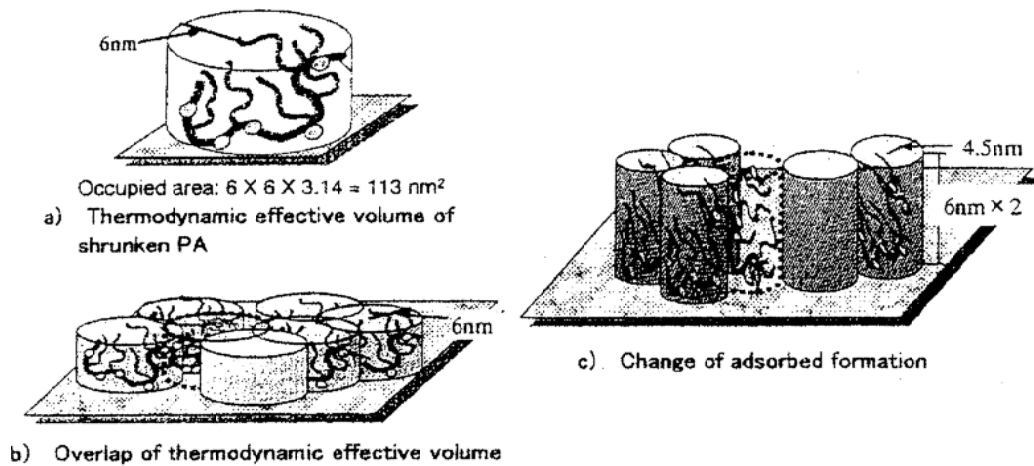


図 5.3.1-17 セメントに対する PA の吸着形態の推定図[9]

これらのことから、セメント表面に対する PA の吸着形態は、図 5.3.1-17 に示すように推察される。

すなわち、(a)セメント中の石膏等から溶出する硫酸イオンの影響により、PA は約 60%程度まで収縮する。(b)収縮したポリマーは、それぞれの熱力学的有効体積に重なり合って吸着するか、あるいは(c)吸着している状態が変化しポリマーの 1 部分だけが吸着し、全体が液相中に伸張するようにして、占有面積が減少している[9]。

参考文献

- 1) 根岸久美、中島裕、菅谷秀幸、後藤孝治：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤添加時のペーストの流動性に対するセッコウと水溶性アルカリの影響、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.152-157 (1998)
- 2) 太田晃、魚本健人：ポリカルボン酸系セメント分散剤の分散作用機構に関する検討、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.138-143 (1998)
- 3) 山田一夫、羽原俊祐、本間健一、須藤俊吉：液相中の硫酸イオン濃度によるポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の吸着挙動と分散能力の制御、セメント・コンクリート論文集、No.53、pp.128-133 (1999)
- 4) 加藤弘義、吉岡一弘、牛山宏隆：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の作用機構に及ぼす硫酸イオンの影響、セメント・コンクリート、No.634、pp.48-54 (1999.12)
- 5) 太田晃、魚本健人：微粉末粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討、コンクリート工学論文集、Vol. 10、No. 2、pp.131-140 (1999)
- 6) 田所宏行：高分子の構造、化学同人、p.18、p.106 (1976)
- 7) 日本化学会編、コロイド科学 I 基礎および分散・吸着、pp.263-264
- 8) A.Ohta, T.Sugiyama, T. Uomoto: Study of Dispersing Effects of Polycarboxylate-Based Dispersant on Fine Particles, Sixth CANMET / ACI Superplasticizers and Other Chemical Admixture in Concrete, pp.211-227(2000)
- 9) T.Sugiyama, A.Ohta: Adsorption properties of polycarboxylate-based polymer on inorganic fine particles, 2001 Second International Conference on Engineering Materials, Vol. 2, pp.241-248, (2001)

[担当：太田 晃]

5.3.2 分離低減剤の影響

本節は、分離低減剤または増粘剤と呼ばれる水溶性高分子材料がフレッシュコンクリートまたはモルタルの流動特性に及ぼす影響について取りまとめたものである。コンクリート用混和材料としての分離低減剤の利用状況を図 5.3.2-1 に示す。本節では、特に併用系高流動コンクリートに使用された場合の効果について概説する。

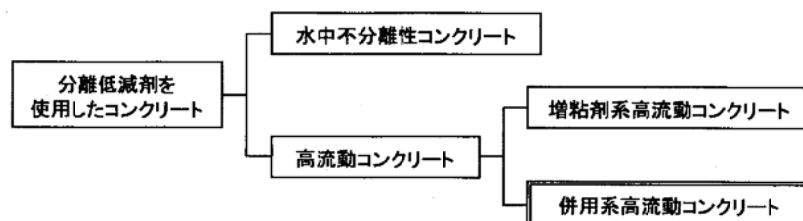


図 5.3.2-1 分離低減剤の使用されるコンクリート

(1) 併用系高流動コンクリート

1988 年に開発されたハイパフォーマンスコンクリート[1]を嚆矢とし、高流動コンクリートに関する研究が盛んに行われ、様々な配合方法が提案された。1994 年、土木学会において「高流動コンクリート研究小委員会」が設置され、既往の配合形態が材料分離抵抗性、つまり粘性を付与する方法の違いにより粉体系、増粘剤系および併用系の 3 つに分類された[2]。粉体系高流動コンクリートは増粘剤を用いず、単位粉体量を多くし、水粉体比を減少させて材料分離抵抗性を付与する配合であり、増粘剤系高流動コンクリートは比較的多量の増粘剤を使用して材料分離抵抗性を付与する配合と分類された。これに対し併用系高流動コンクリートは、粉体系および増粘剤系の中間に位置する配合であって、単位粉体量が比較的多く、かつ増粘剤または分離低減剤を添加した配合と漠然と認識されていた。その後、分離低減剤の添加にはフレッシュコンクリートの性能を向上する可能性があることが示唆され、併用系高流動コンクリートは、高分子材料の添加によって粉体系高流動コンクリートに $+\alpha$ の性能を付与された配合と認識されるようになった。さらに、1998 年に土木学会より刊行された「高流動コンクリート施工指針」において、併用系高流動コンクリートは増粘剤（分離低減剤）の添加によってフレッシュコンクリートの品質変動を少なくし、コンクリートの品質管理を容易にした高流動コンクリートと定義されるに至った。

(2) 流動性安定効果の評価

併用系高流動コンクリートにおける分離低減剤の効果として細骨材の表面水率の変動に対して品質変化を抑制し、品質管理を容易にする効果があげられる。新藤らは分離低減剤に β -1,3-グルカン（以下、 β グルカンと略す）を用いてフレッシュコンクリートの流動性を調べ、分離低減剤の効果について報告している[3]。 β グルカンの推定構造式を図 5.3.2-2 に示す。 β グルカンは天然多糖類の一種であり、分子量は約 70,000 である。Ca イオンと共存して膨潤ゲルを形成するためセメントペースト中での溶解性は低く、溶解に伴う練混ぜ水の粘度増加はわずかである。したがって、 β グルカンは膨潤ゲル形成の過程でペースト中の自由水を吸収し、見掛け上水セメント比を減少させ、ペーストの粘性を上げ材料分離抵抗性を発揮していると考えられている。

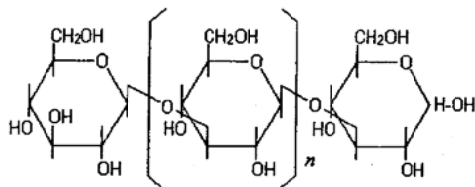


図 5.3.2-2 β -1,3-グルカンの推定構造式

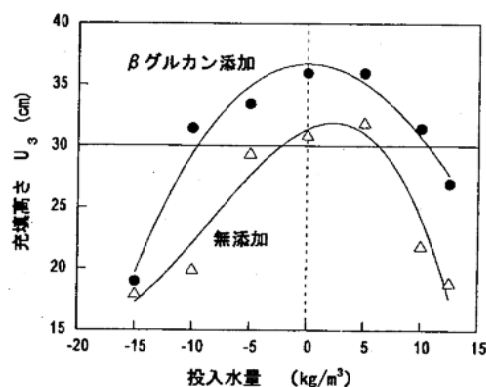


図 5.3.2-3 水量の変化と充填高さとの関係[3]

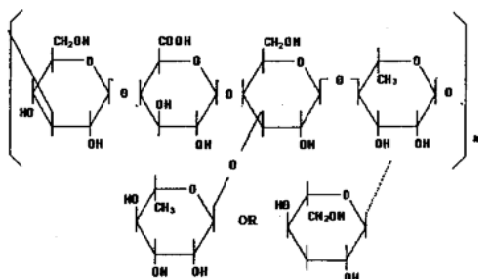


図 5.3.2-4 ウェランガムの推定構造式

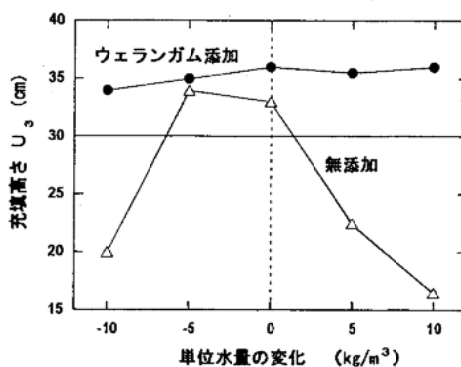


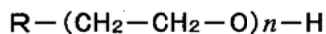
図 5.3.2-5 水量の変化と充填高さとの関係[5]

細骨材の表面水率の変動を単位水量の増減で再現し、充填性能の変化をU型充填試験の充填高さ（障害鉄筋3本）で評価した結果を図5.3.2-3に示す。充填高さが30cm以上で十分な自己充填性を有すると判定されるため、 β グルカンを添加した配合の方が水量の変動に対して広い範囲で自己充填性を有していることが認められる。また、最も充填高さが高くなる基本配合において β グルカンを添加した配合は無添加のものと比較して高い充填高さを示している。この結果から、分離低減剤の添加には充填性能を向上させる効果があることも報告している。

坂田らはウェランガムを用いて同様に分離低減剤の効果を報告している[4]。ウェランガムも天然多糖類の一種であり、推定構造式を図5.3.2-4に示す。4つの糖により主鎖が形成され側鎖として1つの糖が結合している。分子量は約 2×10^6 と推定されるが、確実な値は分かっていない。水溶性があり、ペースト中の練混ぜ水の粘度を増加させると考えられる。

スランプフローおよびV漏斗平均流下速度が同程度となるように基本配合を決定し、その基本配合を用いて単位水量の変動に対する充填高さの変化を比較している(図5.3.2-5)。結果として、ウェランガムを添加した配合は単位水量の変動に対して充填高さがほとんど変化せず、充填性能が安定していることが分かる。

河井らは分離低減剤にグリコール系増粘剤を用いて分離低減剤の流動性安定効果を検討してい



R:疎水基

図 5.3.2-6 グリコール系増粘剤の推定構造式

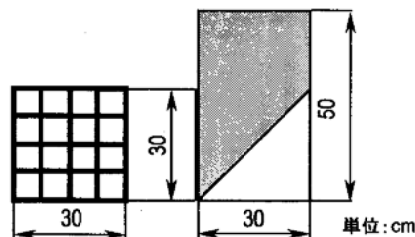


図 5.3.2-7 鉄筋間通過試験機[5]

る[5]。グリコール系増粘剤の推定構造式を図 5.3.2-6 に示す。主成分はポリエチレンオキサイド鎖で重合度は 100 程度、分子量は 10,000 程度と推定される。グリコール系増粘剤はセメント粒子などの固体粒子に吸着しない性質があり非吸着型増粘剤と呼ばれる。水溶性が高いためペースト中の練混ぜ水の粘度を増加させるが、フロー値で表わされる変形性を変えずに粘性だけを独立に調整できる特徴を有する[6,7,8]。

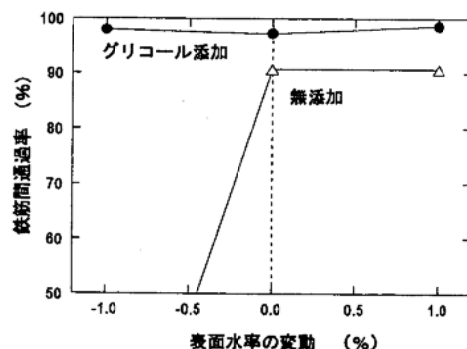


図 5.3.2-8 水量の変化と鉄筋間通過率との関係[5]

このため高性能減水剤を添加して変形性を大きくしても一定の粘性が確保され、十分な材料分離抵抗性を発揮するためより高い充填性が実現できると考えられている。

図 5.3.2-7 に示すような試験器に 25 リットルのコンクリートを充填し、自重で鉄筋スクリーンを通過する重量を測定し、全重量に対する比率を鉄筋間通過率として充填性能を評価している(図 5.3.2-8)。結果としてグリコール系増粘剤を添加することによって充填性能が向上し、かつ細骨材表面水率の変動に対して充填性が安定すると報告している。

分離低減剤の流動性安定効果を評価する場合、水量の変動に対する充填高さの変化量を指標として無添加のものと比較するのが一般的であるが、このような評価方法は水量変化ゼロの基本配合の選定に依存すると考えられる。日比野はこのような配合の選定に依存しない流動性安定効果の評価方法を提案している[9]。図 5.3.2-9 に示すように充填性能が最大となり得るただ 1 組の水粉体容積比 (w/p) と高性能 AE 減水剤添加率 (SP 添加率) が最適配合として存在し、充填性能は w/p と SP 添加率の変化にしたがって上に凸の曲面に沿って変化すると考えられる。最適配合からはずれるにしたがって充填性能は低下するが、ある一定の充填性能以上であれば自己充填性は実現できると仮定すれば、最適配合から外れていても配合が一定の範囲内であれば自己充填性は達成できると考えられる。したがって図 5.3.2-9 に示す自己充填性を達成できる配合の範囲を面積に変換し、この面積を指標として自己充填性に対する安定効果を定量的に評価することができる。

さらに、コンクリートの充填性とモルタルの流動特性には相関性があること[10]、およびモルタルの流動特性と w/p 、SP 添加率とは一対一の関係があること[11]を利用して、コンクリートの充填性能に対する安定性をモルタルの配合の範囲によって評価する方法に拡張している。βグル

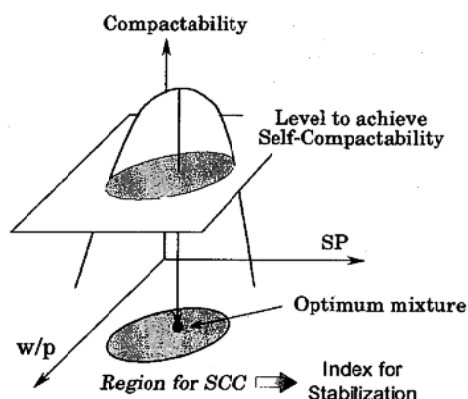


図 5.3.2-9 流動性安定効果の評価方法[9]

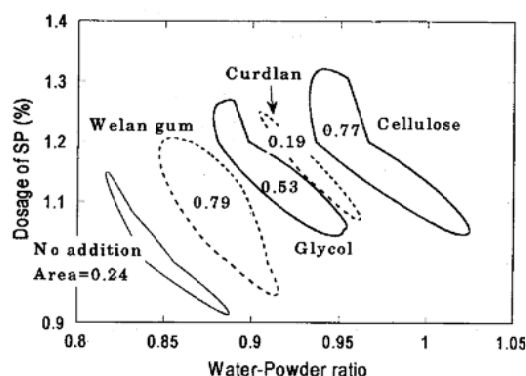


図 5.3.2-10 流動性安定効果の比較[9]

カン、ウェランガム、グリコール系増粘剤およびセルロース系増粘剤の4種類の増粘剤を用いてモルタルの流動特性が相対フロー面積比で5～6、相対漏斗速度比で1～1.5となる水粉体容積比と高性能AE減水剤添加率の範囲を求め、各種分離低減剤の流動性安定効果を評価した結果を図5.3.2-10に示す。結果より、ウェランガム、グリコール系増粘剤およびセルロース系増粘剤は水量と高性能AE減水剤の添加率の変動に対してコンクリートの充填性能の変化を抑制できることが明らかとなった。さらに、コンクリートを用いて充填高さより流動性安定効果を評価する場合に、同一のw/pでは分離低減剤を添加した配合と無添加の配合の流動性安定効果を適切に比較できないことを示唆している。

(3) 充填性向上効果の評価

上述のようにβグルカンおよびグリコール系増粘剤を使用した場合、無添加のコンクリートと比較して充填性能が向上することが新藤ら[3]、坂田ら[4]および河井ら[5]によって報告されている。ペーストの粘性を増加させることで固体粒子間の摩擦抵抗を低減でき、間隙通過性が向上することを泉ら[12]および小澤[13]は示しており、分離低減剤の添加によってペーストの粘性が増加すると充填性能が向上すると考えられる。しかしながらU型およびボックス型充填試験器を用いた間隙通過性試験では、試験容器の寸法によって充填高さの限界値が存在するためにこれよりも高い充填性を評価することができない。また、流動性安定効果の評価と同様に基本配合の選定によって評価結果が異なると推測されるため、充填性向上効果の評価には、最高の充填性の得られる最適な配合を用いる必要があると考えられる。

許らはコンクリート中の粗骨材量を増加させることで障害条件を厳しくすることと同等の効果が得られると考え、十分な自己充填性を持つと評価できる30cm以上の充填高さを達成できる最大の粗骨材量を充填性能評価の指標として分離低減剤の充填性向上効果を検討している[14]。また、数回の試験練りを行なって最高の充填性能を得られると考えられる最適配合の近傍で基本配合を決定し、配合の選定が評価結果に及ぼす影響を排除している。粗骨材量を変化させて充填高さを測定した結果を図5.3.2-11に示す。ボックス型充填試験器を使用し、障害は鉄筋を5本配置したランク1を用いている。この結果、分離低減材を添加した配合は無添加の配合と比較して、粗骨材量が実績率の53%までの範囲で充填高さが高くなっており、充填性能が向上していると評

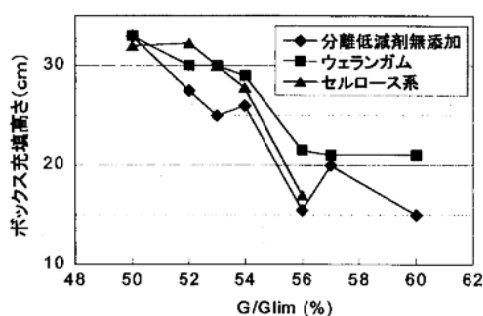


図 5.3.2-11 粗骨材量とボックス
充填高さとの関係[14]

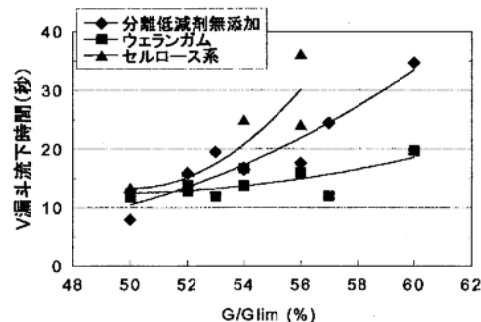


図 5.3.2.12 粗骨材量と V 漏斗
流下時間との関係[14]

価できる。同様に粗骨材量を増加させて V 漏斗流下時間を測定した結果を図 5.3.2-12 に示す。無添加の場合、粗骨材の増加に伴い粒子間摩擦が増大し流下時間が増加している。分離低減剤を添加した配合では粒子間摩擦が低減され、同じ粗骨材量であっても V 漏斗流下時間は減少すると考えられるが、セルローズ系増粘剤を添加した配合では、無添加のものと比較して V 漏斗流下時間が増加する結果となっている。この結果は、分離低減剤の種類によって異なる特性を示す粘性が存在することを示唆している。

参考文献

- 1) 小澤一雅、前川宏一、岡村 甫：ハイパフォーマンスコンクリートの開発、コンクリート工学年次論文報告集 Vol.11、No.1、pp.699-704 (1989)
- 2) 土木学会：高流動コンクリートに関する技術の現状と課題、土木学会コンクリート技術シリーズ No.15 (1996)
- 3) 新藤竹文ほか：使用材料の品質変動が超流動コンクリートの性状に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集 Vol.14、No.1、pp.75-78 (1992)
- 4) 坂田 昇、丸山久一、南 昌義：増粘剤ウェランガムがフレッシュコンクリートの自己充填性に及ぼす影響、土木学会論文集 No.538/V-31、pp.57-68 (1996)
- 5) 河井 徹ほか：タイプ別高流動コンクリートの性状比較例、土木学会第 52 回年次学術講演会講演概要集、V-442、pp.884-885 (1997)
- 6) 泉 達男ほか：増粘剤の吸着特性がモルタルの物性に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集 Vol.17、No.1、pp.63-68 (1995)
- 7) 山室穂高ほか：非吸着型増粘剤を用いた高流動コンクリートの研究、コンクリート工学年次論文報告集 Vol.17、No.1、pp.99-104 (1995)
- 8) 河井 徹：混和剤によるコンクリートの高性能化、土木学会誌 Vol.83、No.1、pp.8-10 (1998)
- 9) M.Hibino: Effect of Viscosity Enhancing Agent on Self-Compactability of Fresh Concrete, Proceedings of the sixth CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, pp.305-320 (2000)
- 10) 大会講演概要集、pp.990-995 (1995)

- 11) M. Ouchi et al.: A Rational Mix-Design Method for Mortar in Self-Compacting Concrete, Proceedings of the Sixth East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering & Construction, Vol.2, pp.1307-1312 (1998)
- 12) 泉 達男ほか：固体間摩擦抵抗に及ぼすペーストの効果，コンクリート工学年次論文報告集 Vol.10, No.2, pp.309-314 (1988)
- 13) 小澤一雅：ハイパフォーマンスコンクリートの開発，東京大学学位論文, pp.47-50 (1990)
- 14) 許賢太郎，日比野誠：分離低減剤の自己充填性向上効果について，土木学会第 54 回年次学術講演会講演概要集, V-442, pp.884-885 (1999)

[担当：日比野誠]

5.4 骨材

5.4.1 粘土鉱物の影響

(1) 骨材微粒分と流動性

骨材中の微粒分がコンクリートに種々の影響を与えることが指摘されている。硬化コンクリートであれば乾燥収縮の増加、フレッシュコンクリートでは、一定流動性を得るための減水剤添加量の増加、流動性の経時的低下の増大、一定空気量とするための AE 剤添加量の増加などがある。一口に微粒分と言っても、石灰石微粉末や高炉スラグ微粉末のように、悪影響を及ぼさず、材料分離抵抗性を改善するなど、コンクリートの性能を高める作用を持つ微粒分もある。悪影響を及ぼすのは微粒分のなかでも粘土鉱物であると考えられ、石灰石微粉末のようなものとは区別して考えることが重要である。特に、天然の資源をそのまま混和材として利用するような石灰石微粉末では、粘土鉱物の混入を防止するため Al_2O_3 含有量やメチレンブルー吸着量の上限值を定めている。

粘土鉱物とは粘土(微細な粒子からなる岩石分解物の集合体の総称)の主要な鉱物で、粘土に可塑性を与えるサブ mm、 μm オーダーの微細な鉱物である[1,2]。多くは Si、Al(もしくは Mg)を主成分とする結晶質の含水フィロ珪酸塩(SiO_4 四面体が連なった平面で、3 個の O を共有する構造)であり、大部分は 4 面体層(T)と 8 面体層(O)が重なりあった層状構造を持つ。層状構造が、2 層構造型のもの、3 層構造型のもの、混合層型のものがある。以下の議論で特に重要な鉱物は、層間の元素が置換しえるモンモリロナイト族の粘土鉱物である。区分の概要を表 5.4.1-1 に示す。モンモリロナイトを含む粘土としてベントナイトがある。モンモリロナイトとは狭義には $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に近い化学組成を持つが、Al がなどに置換された色々な鉱物があり、それら全体を広義のモンモリロナイト、もしくはスメクタイトと呼ぶ。粘土鉱物の同定は一般には難しく、モンモリロナイトの層間にはエチレングリコールが置換し、層間の間隔が変化する特性を利用して、エチレングリコール処理前後の X 線回折パターンを比較し層間の面間隔の拡大により粘土鉱物を同定する方法が知られている。

表 5.4.1-1 粘土鉱物の分類

層状構造	2 層構造型	カオリン(SiO_4 面体層と $\text{Al}(\text{OH})_6$ 8 面体層からなる TO の繰返し) 蛇紋石(SiO_4 面体層と $\text{Mg}(\text{OH})_6$ 8 面体層からなる TO の繰返し)など
	3 層構造型 (2 枚の向かいあった SiO_4 面体層とその間に挟まれた 8 面体層が単位)	パイロフィライト(TOT となる O の中心に Al、層間 0.914nm) タルク(TOT となる O の中心に Mg) ウンモ(TOT となる O の中心に Al、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、Mg を持ち、TOT と TOT の中間層にアルカリを持つ、層間 0.994nm) 緑泥石(TOT と TOT との中間層にブルーサイト層を持つ、層間 1.43nm) パーミキュライト(TOT と TOT との中間層に $\text{MgO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を持つ、層間 1.44nm) モンモリロナイト(TOT と TOT の中間層が $n\text{H}_2\text{O}$ および置換性陽イオンからなる、スメクタイトとも呼ぶ、層間 1.54nm)
	混合層型	アノーキサイトなど
複鎖状構造型		セピオライトなど

(2) 高流動コンクリートの例

粘土鉱物がフレッシュコンクリートの特性に及ぼす影響を述べる前に、高流動コンクリートにおいて、骨材中の微粒分の影響について検討された例を紹介する。

第2章でも述べたが、骨材中の微粒分の区別は、分散相として振舞うか分散媒として振舞うかにより区別されるのが適当であろう。枝松ら[3,4]は、フレッシュモルタルの水粉体比とフロー値との関係

に関する実験を元に、微粒分は0.09mm以下とした。これはprEN12620とJIS A 1103で定められている洗い損失を求める際のふるいの径が、各々、63 μ mと75 μ mとなっていることと近い値であり、この領域が分散相と分散媒との区分される限界値と考えられる。

ポリカルボン酸系減水剤の粒子分散作用への影響を調べた例として、細骨材中の微粒分の比表面積と流動性の経時低下の関連を調べた例がある(図5.4.1-1[4])。細骨材中の微粒分の比表面積が増加すると、フローの保持率が減少し、時間の経過に伴う流動性の低下が大きくなる。

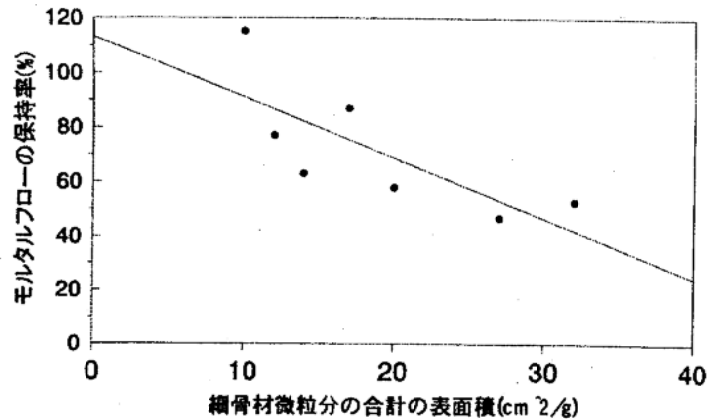


図5.4.1-1 細骨材中の微粒分の表面積が流動性保持性能に及ぼす影響(モルタルフローの保持率=60分後のフロー値/練り上がり直後のフロー値)[4]

(3) 種々の骨材が流動性に及ぼす影響(モルタル)

種々の骨材を用い、細骨材の微粒分の影響を調べた例を以下に示す[6]。用いた骨材の一覧を表5.4.1-2に示す。これらの砂を用いて、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤を添加したモルタルを練り混ぜ、JISのフローコーンを用いた落下なしのフローを練混ぜ直後から練混ぜ1時間後までの経時変化を測定した。細骨材の微粒分の影響を調べるため、微粒分を除去した洗い砂と微粒分を除去する前の元砂のフローを比較した。微粒分の除去はポリエチレン製ポット中に砂と水を

表5.4.1-2 細骨材の性質

略号	区分	密度 g/cm ³	吸水率 (%)	FM	実績率 (%)	洗い損失 (%)
KMT	山砂	2.63	1.70	2.74	68.6	1.41
SMD	山砂	2.58	2.00	2.98	67.7	1.92
OG	陸砂	2.64	1.08	2.80	68.9	2.25
MT	砕砂	2.56	1.28	2.77	-	2.42
YN	川砂	2.62	1.60	2.68	-	2.51
KSM	陸砂	2.59	-	2.43	-	0.63
CC	砕砂	2.61	1.93	2.95	65.6	3.33
UM	海砂	2.56	2.17	2.55	60.6	2.30

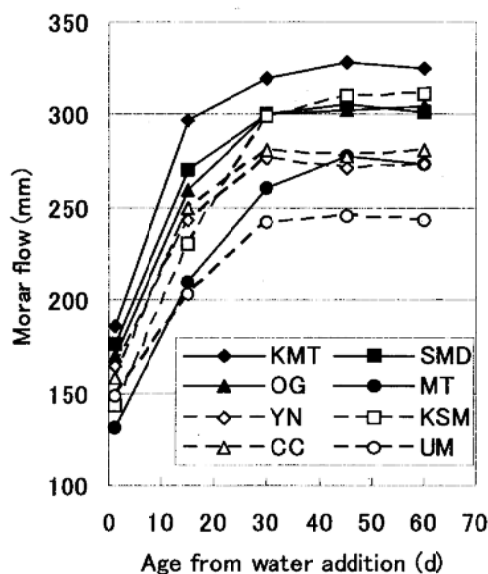
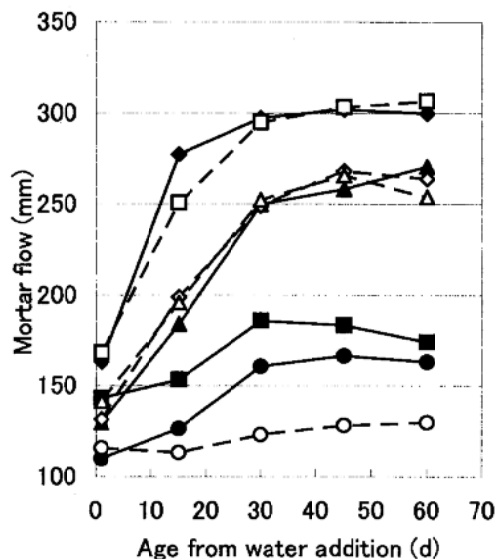


図 5.4.1-2 元砂モルタルのフローの経時変化 (凡例は図 5.4.1-2 と図 5.4.1-3 共通)

図 5.4.1-3 洗い砂モルタルのフローの経時変化

入れ、24 時間振とうし、 $75\mu\text{m}$ のふるいで微粒分を除去する作業を 10 回繰り返した。モルタルは水セメント比 0.40、砂セメント比 2.0、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤(無水マレイン酸系)1.0%添加とした。

元砂と洗い砂を用いたモルタルのフローの経時変化を各々図 5.4.1-2 と図 5.4.1-3 に示す。練混ぜ直後の流動性は、砂ごとに異なっている。砂の実績率とフローの関係を図 5.4.1-4 に示す。微粒分除去の有無によらず正の相関が認められ、実績率が高い砂の用いた方が優れた流動性を示している。また、微粒分を除去した砂を用いた方が全体的にモルタルフローが大きく、かつ元砂

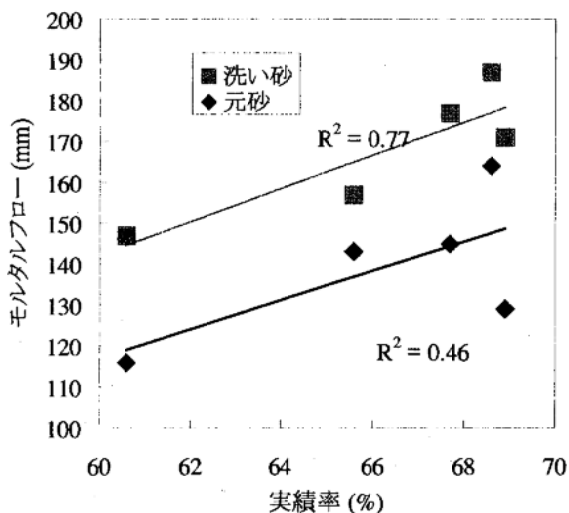


図 5.4.1-4 細骨材の実績率と練混ぜ直後のフロー

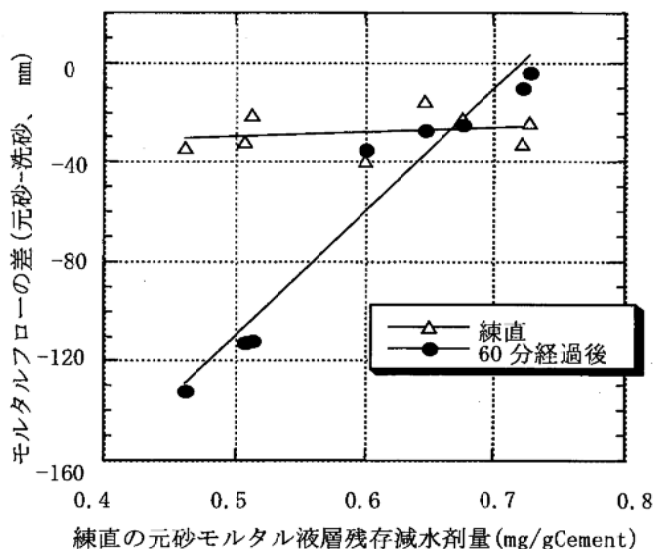


図 5.4.1-5 練混ぜ直後の元砂モルタル液相中の減水剤残存量と元砂モルタルと洗い砂モルタルのフローの差

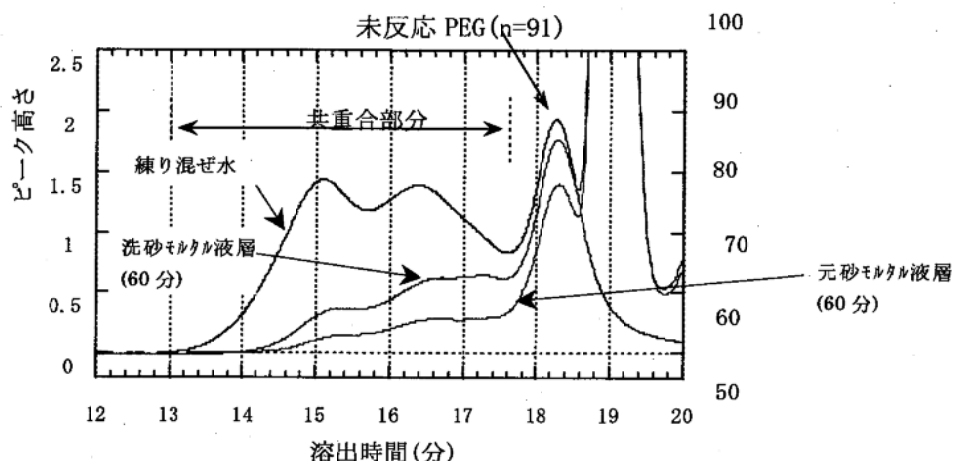


図 5.4.1-6 分子量ごとの減水剤の吸着挙動

と同様実績率とより高い相関が認められている。このように微粒分の存在は流動性に影響を与え、その程度は骨材種類ごとに異なることが示唆された。

次に練混ぜ後の流動性の経時変化に着目する。微粒分の除去によらず、いずれもフローは増加する傾向を示している。これは用いた減水剤の特徴である。図 5.4.1-3 に示すように、洗い砂ではフローの経時変化は砂の種類によらずほぼ一定である。しかし、元砂のフローの経時変化は、砂の種類により大きく異なっている。(図 5.4.1-2) 砂の種類によりその影響は異なるが、微粒分はフローの経時的な増加を減ずる傾向を示している。

この原因を明らかにするため、練混ぜ直後のモルタルの液相中の減水剤残存量を調べた。図 5.4.1-5 に、減水剤残存量と元砂と洗い砂のモルタルのフローの差の関係を示す。砂の種類により、減水剤の残存量は大きく変化している。練混ぜ直後では微粒分の除去の有無によらずフローの差は一定で減水剤残存量との相関はほとんど見られない。しかし、60 分後においては、減水剤残存量とは正の相関を示し、減水剤残存量が少ないものほど元砂と洗い砂を用いたモルタルの流動性の差が大きくなっている。

さらにこの機構を明らかにするため、減水剤中のどの成分が吸着に関与しているか、寸法排除型クロマトグラフィにより調べた。図 5.4.1-6 に練混ぜ水と洗い砂と元砂のモルタルの 60 分後の液相の分析結果を示す。溶出時間が短いほうが高分子に対応する。溶出時間 18.2 分付近にあるピークは未反応のアリルエーテル(オキシエチレンの繰り返し数 91)である。アリルエーテルのみはセメントに吸着しないが、モルタル、特に元砂モルタルではピークが減少しており、微粒分への吸着が示唆される。共重合部分に関しては高分子側からピークが減少し吸着が進んでおり、また微粒分がある元砂でピークが減少しており、吸着量がより多いことが分かる。

(4) 練混ぜ方法の違いが種々の骨材を用いたモルタルの流動性に及ぼす影響

モルタルで細骨材の微粒分が流動性の経時変化に大きな影響を及ぼすことが分かったので、練混ぜ方法を変えその影響を調べた。配合を表 5.4.1-3 に、練混ぜ方法を図 5.4.1-7 に示す。AWsp は、セメント、細骨材(モンモリロナイトを含む陸砂)、粗骨材を 5 秒空練りし、その後、

表 5.4.1-3 コンクリート配合

W/C(%)	s/a(%)	Air(%)	PC1
37.5	41.0	2	Cx1.5%
Unit weight (kg/m ³)			
W	C	S	G
150	400	722	1060

高性能 AE 減水剤(メタクリル酸系)を溶解した水を投入し練り混ぜた。Sw は、砂を少量の水で湿らせた後、他の材料を投入し練り混ぜた。SWsp は砂に減水剤を添加した水を加え、砂と減水剤の相互作用を起こさせてから、他の材料を投入し練り混ぜた。

このようにして作製したコンクリートのスランプを測定した結果を図 5.4.1-8 に示す。スランプは AWsp>Sw>SWsp の順となり、細骨材と減水剤が接する時間が短くなるほど高い値を示している。砂と減水剤の相互作用が流動性に影響を及ぼしていることが明らかとなっている。

さらに減水剤や砂の種類を変え、同様の検討を行った。用いた減水剤はメタクリル酸系高性能 AE 減水剤(PC1)、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤(NSF)と無水マレイン酸系高性能 AE 減水剤(PC2)であり、砂は陸砂(A)、川砂(B)、石灰石砕砂(C)、JIS 標準砂(D)を用いた。陸砂と川砂は粘土鉱物を含有するが、石灰石砕砂と JIS 標準砂は粘土鉱物を含まない。

図 5.4.1-9 に砂に対する減水剤の吸着率を示す。水砂比は 0.40、減水剤は砂の 1.0% 添加した。陸砂に対して PC1 と PC2 は、また川砂に対しても PC1 は、セメントに対するよりもむしろ高い割合で吸着された。一方、NSF は陸砂に対しても吸着率は小さな値を示している。PC1 は石灰石微粉末には多少吸着したが、JIS 標準砂にはほとんど吸着しなかった。JIS 標準砂に吸着しなかった理由は、

比表面積が他よりもかなり小さいためと、粘土分などの微粒分の混入が少ないためと推定される。

各種砂と減水剤を用いたモルタルのフローを図 5.4.1-10 に示す。JIS 標準砂 D と PC1 を組み合わせた水準以外は、AWsp の練混ぜよりも SWsp の練混ぜの方が低い流動性を示した。経時変化は、PC2 ではその特性のため、経時増加をした。PC1 の場合、石灰石砕砂 C と JIS 標準砂 D では経時変化がほとんどなかった。PC1 でも PC2 でも AWsp では経時変化が大きかったが、SWsp にすることで、経時変化は小さくなった。

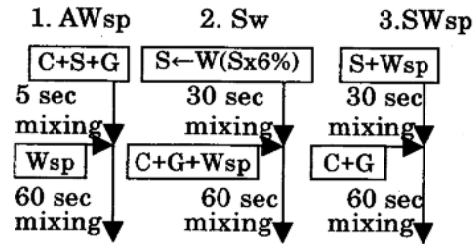


図 5.4.1-7 練混ぜ手順

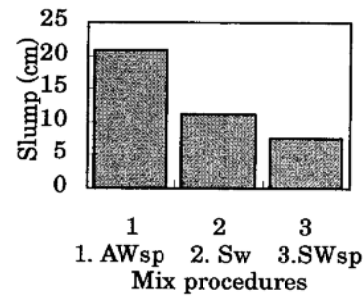


図 5.4.1-8 練混ぜ方法がスランプに及ぼす影響

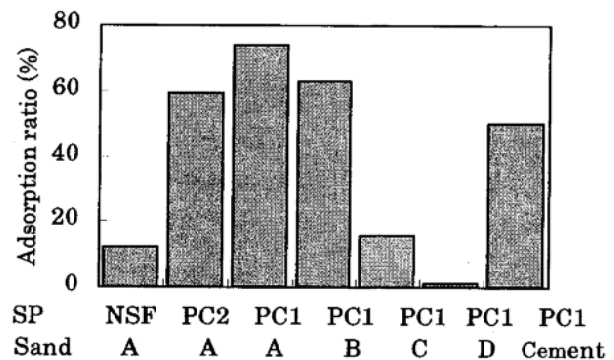


図 5.4.1-9 砂への減水剤の吸着挙動

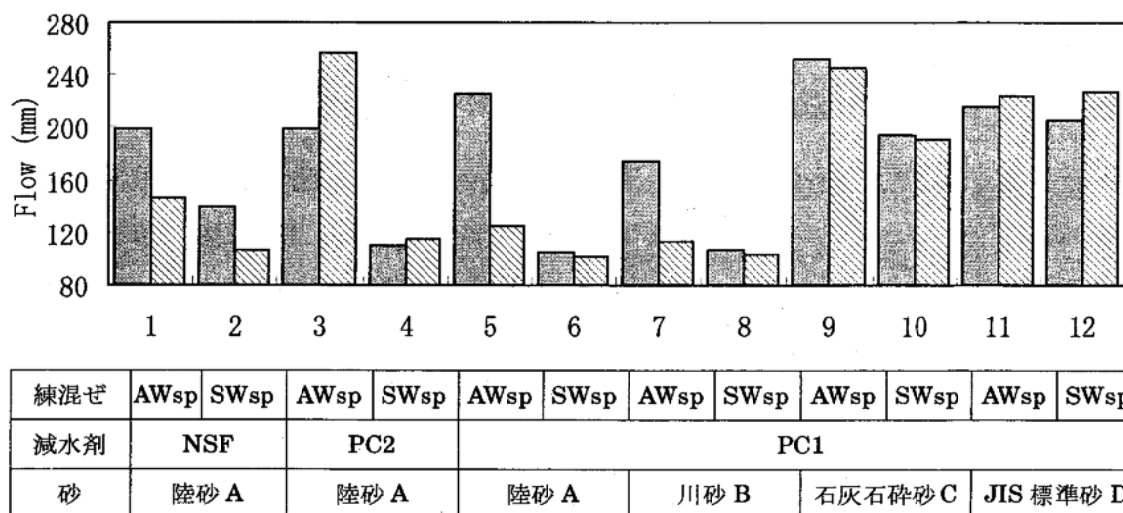


図 5.4.1-10 各種砂と減水剤を用いたモルタルのフロー(左：練混ぜ直後、右：練混ぜ後 30 分)

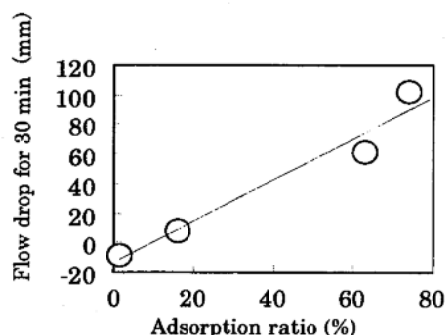


図 5.4.1-11 細骨材への PC1 吸着率とフローの経時低下量

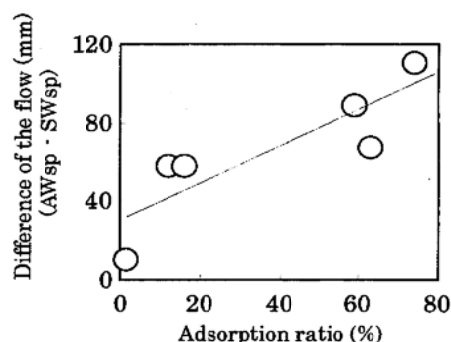


図 5.4.1-12 細骨材への PC1 吸着率と練混ぜ方法の差によるフロー差

PC1 の AWsp について、PC1 の細骨材への吸着率と 30 分間のフロー低下の関係を図 5.4.1-11 に示す。減水剤の細骨材への吸着率が高いほど、流動性の経時低下が大きいことが分かる。また、PC1 の細骨材への吸着率と練混ぜ方法の違いによるフロー差の関係を図 5.4.1-12 に示す。この場合も、PC1 の細骨材への吸着率が高いほど、練混ぜ方法の違いの影響を受けやすいことが分かる。すなわち、減水剤を吸着する粘土成分の影響は、最骨材の含水状態や練混ぜ順序など、細骨材が練混ぜ時に減水剤を吸着しやすい条件にあるかどうかで、練混ぜ直後の減水剤の分散能力と、練混ぜ後の流動性の経時保持性に影響する。

(5) 化学混和剤と粘土鉱物の相互作用

前項までに述べたように骨材中の微粒分、粘土分の流動性におよぼす影響が大きいことが明らかとなった。本項では特に化学混

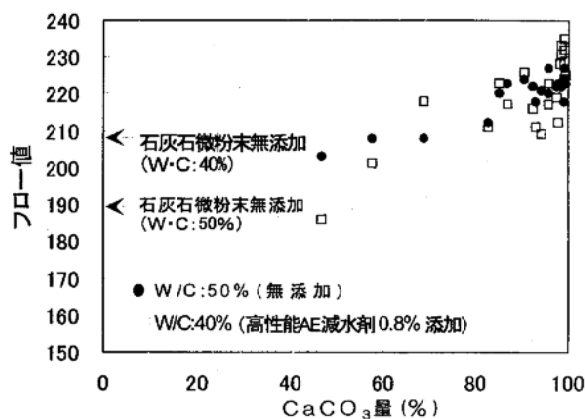


図 5.4.1-13 CaCO_3 量とフロー値[7]

和剤と粘土鉱物の相互作用についての既往の研究についてまとめた。JCI石灰石微粉末研究委員会[7]では、図5.4.1-13のような CaCO_3 分とフローの関係が報告されており、 CaCO_3 分が低下すると、高性能AE減水剤を添加した場合、特にフローが低下する傾向を示している。これは石灰石微粉末中の粘土鉱物が水分を吸収したこと、および高性能AE減水剤が粘土鉱物に吸着されたことが主な原因であると考察している。脇坂ら[8]はモンモリロナイト含有骨材への化学混和剤吸着特性に関して検討を行っており、AE剤（アビエチン酸塩系）、減水剤（ナフタレンスルホン酸塩系）、AE減水剤（リグニンスルホン酸塩系）および高性能減水剤（メラミンスルホン酸塩系）を用いた場合にはモンモリロナイトへの吸着は生じていないとしている。一方、前節(2)で述べたように、中村ら[9]は練り混ぜ方法、材料の投入順序によってコンクリートの流動性が変化することに着目し、微粒分として粘土鉱物の一種であるモンモリロナイトおよびカオリナイトを含む細骨材への高性能AE減水剤の吸着の可能性を指摘している。

Torresan[10]らは分散質として組成の異なる4種類の石灰石微粉末を、減水剤としてナフタレンスルホン酸系高縮合物（ β -NS）とポリカルボン酸系（櫛形高分子系）分散剤を用いて、流動性に及ぼす石灰石微粉末の組成の影響について検討している。彼らの考察は内表面の影響などとしているが、これも粘土分の影響と推察される。図5.4.1-14に彼らが用いている石灰石微粉末の CaCO_3 量と SiO_2 量と吸着量の関係を示した。 SiO_2 14%の場合には、 β -NS、櫛形高分子とも吸着量は大きな値を示している。しかし、 SiO_2 量が減少し、 CaCO_3 量が増加すると急激に櫛形高分子で吸着量が減少しており、 β -NSに比べ櫛形高分子の方が SiO_2 量すなわち CaCO_3 の影響を受けやすい。恐らくこれも粘土分が混入したことによる影響と思われる。なお、吸着量と同様に減水率にも大きな影響を与えており、櫛形高分子を添加し、セメントに CaCO_3 量の高い石灰石微粉末とそうでないものを用いた場合では減水率が50、60%から6.7、0%と非常に小さな値を示している。以上のように粘土鉱物は、ポリカルボン酸系（櫛形高分子系）分散剤を用いた場合に、セメントコンクリートの流動性に大きな影響を及ぼしており、粘土鉱物とポリカルボン酸系は相互作用を起こしている可能性が高い。

特に水和反応を伴わない石灰石微粉末に粘土鉱物であるモンモリロナイトを添加したものを用い、セメント系に骨材中から粘土鉱物が混入した場合を想定して、櫛形高分子の吸着、分散作用に及ぼす粘土鉱物の影響が検討されている[11]。用いた石灰石微粉末（カルサイト）と粘土鉱物

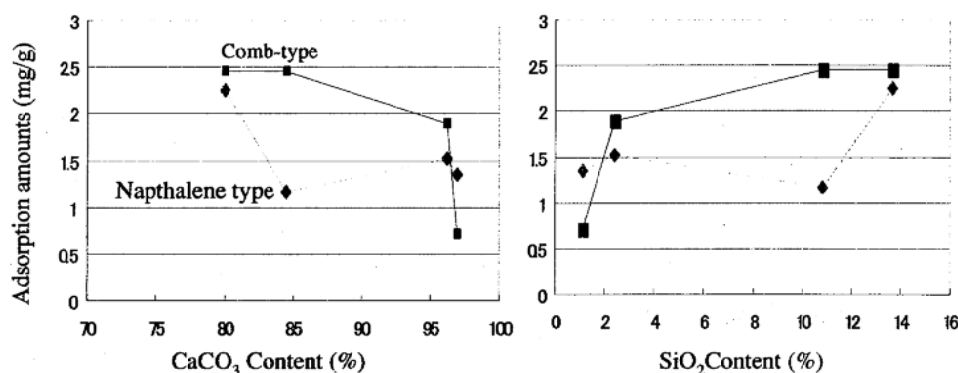


図 5.4.1-14 石灰石微粉末への分散剤の吸着[10]

表 5.4.1-4 石灰石微粉末の比表面積、密度、平均粒径[11]

Specific surface area /m ² g ⁻¹	Density /gcm ⁻³	Mean particle size /μm
0.838	2.79	4.81

表 5.4.1-5 石灰石微粉末の化学組成 (mass%) [11]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
2.70	0.18	0.19	53.32	0.90	0.01	0.00	0.02

表 5.4.1-6 粘土鉱物の比表面積、密度[11]

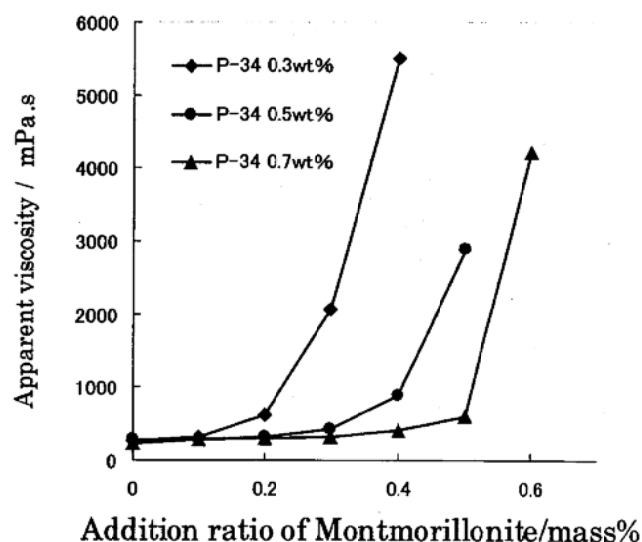
Specific surface area /m ² g ⁻¹	Density /gcm ⁻³
750	2.5

表 5.4.1-7 粘土鉱物の化学組成 (mass%) [11]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	FeO
55.39	19.91	3.40	3.37	1.57	0.52	0.37

の物理的、化学的性質は表5.4.1-4、5.4.1-5と表5.4.1-6、5.4.1-7のようである。櫛形高分子系分散剤はポリオキシエチレンモノアシルモノメチルエーテル（ α -アシル- ω -メトキシポリオキシエチレン）（A）、無水マレイン酸（B）および微量成分のスチレンをモノマーとして合成した高分子であり、ポリエチレンオキシドをグラフト鎖とし、その重合度(n)は34であり、モノマー（A）と（B）の組成比はほぼ1：1の共重合体を用いており、以後P-34と表記している。

櫛形高分子 P-34 を添加した CaCO₃ サスペンションの見かけ粘度に及ぼすモンモリロナイトの影響を図 5.4.1-15 に示す。P-34 を 0.3mass% 添加した場合、サスペンションの見かけ粘度は、モンモリロナイトの添加量が 0.2mass%程度までほとんど変化していない。しかし、モンモリロナイトの添加率が 0.3mass%以上では見かけ粘度が急激に増加し流動性が低下している。この傾向は、P-34 の添加率が 0.5mass%、0.7mass%の場合も同様で、0.5mass%のときは粘土鉱物の添加率が 0.4mass%程度、0.7mass%の

図 5.4.1-15 CaCO₃ サスペンションの見かけ粘度に及ぼす粘土鉱物の影響[11]

ときは粘土鉱物の添加率が0.6mass%程度で見かけ粘度が急激に増加している。P-34の添加率が低いものの方が低い粘土鉱物添加率から流動性の低下が顕著である。いずれのP-34添加率においても、見かけ粘度が急激に増加する粘土鉱物の添加率は1mass%以下であり、流動性に及ぼす粘土鉱物の影響はかなり大きい。骨材中への微粒分は約1%程度許容されているため、もし全量が粘土分であるとするとも楕形高分子系分散剤を使用したコンクリートの流動性に及ぼす粘土鉱物の影響はかなり大きいものと推察される。

以上よりサスペンション中に粘土鉱物が混入すると、粘土鉱物に楕形高分子が優先的に吸着してしまい、石灰石への楕形高分子の吸着量が減少して流動性が低下するものと想定された。そこで、分散質である CaCO_3 とモンモリロナイト、それぞれの楕形高分子の吸着量の割合を次のような仮定に基づき計算により予測している。

モンモリロナイト無添加の CaCO_3 を用いた系での楕形高分子の吸着量と見かけ粘度の関係から、図5.4.1-15の各見かけ粘度における楕形高分子の吸着量を決定する。すなわち、以下の仮定に基づき、モンモリロナイトと CaCO_3 への楕形高分子の吸着量を推定する。

- ① 試料ペーストの見かけ粘度と分散剤吸着量が対応するとする。分散剤溶液濃度が大きく分散質の飽和吸着量を超えているときには、デプレッション効果や架橋効果などの影響によって見かけ粘度の値が同じであっても吸着量の値が異なることがある。しかし、今回の実験ではデプレッション効果や架橋効果などの影響を受けるような高濃度の範囲ではないので、この影響は無視する。
- ② 見かけ粘度に影響を与えるのは、分散質 CaCO_3 の楕形高分子の吸着量のみとする。
- ③ モンモリロナイト自体の流動性が全体の見かけ粘度に与える影響は無視する。添加しているモンモリロナイトのペースト全体に占める割合は1%にも満たないため、水、

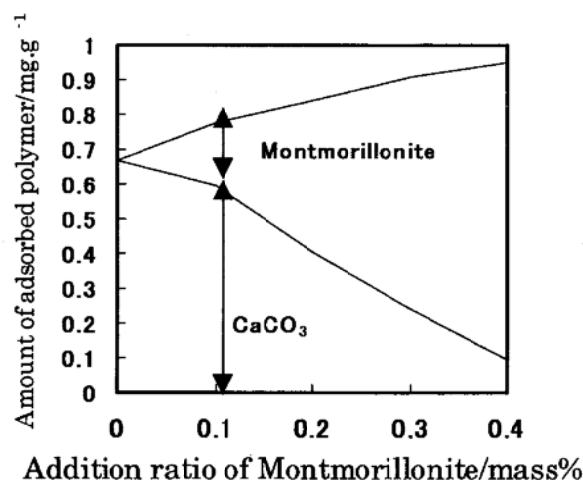


図 5.4.1-16 CaCO_3 と粘土鉱物への楕形高分子の吸着量 (P-34 0.3mass% 添加)[11]

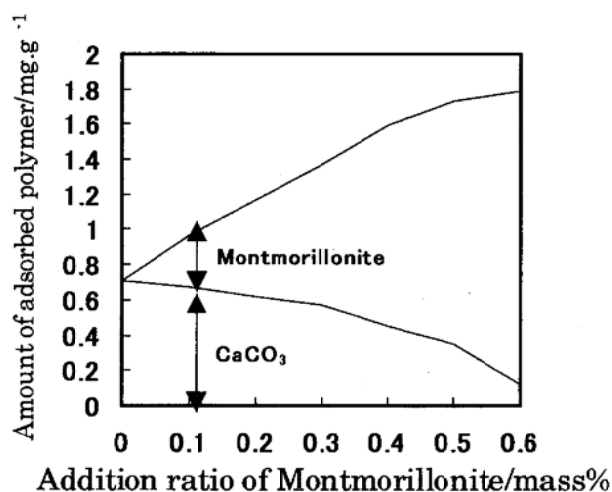


図 5.4.1-17 CaCO_3 と粘土鉱物への楕形高分子の吸着量 (P-34 0.7mass% 添加)[11]

粉体比を変化させる影響は小さいと考え、全体の流動性に与える影響はほとんどないものとする。

- ④ モンモリロナイト混入に際しての自由水量の変化が見かけ粘度に与える影響は、無視できるものとする。

図 5.4.1-16 に、P-34 0.3mass%添加時の、図 5.4.1-17 に 0.7mass%添加時の櫛形高分子の上記の仮定に基づき求めたモンモリロナイトと CaCO_3 への吸着量を示す。なお、例として図中に示した矢印部分はモンモリロナイトを 0.1mass%添加した時のそれぞれへの櫛形高分子の吸着量、つまり CaCO_3 1g あたりの櫛形高分子の吸着量とモンモリロナイト 1mg への櫛形高分子の吸着量を示している。この結果から、P-34 0.3mass%、0.7mass%いずれの添加率の場合においても、質量比にして1%以下であるモンモリロナイトが、分散質 CaCO_3 よりもはるかに多くの分散剤を吸着していると推定される。このことから、粘土鉱物と CaCO_3 では、櫛形高分子は粘土鉱物側に選択的に吸着されることが考えられる。

従って、モンモリロナイトが増加するとモンモリロナイトへの櫛形高分子の吸着が優先し、石灰石微粉末への吸着量が減少するために流動性が大きく低下するものと考えられる。また、1mass%以下の添加量で大きな影響を与えることより、コンクリートの流動性を制御する上で粘土鉱物の影響を低減させることが非常に重要であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 片山信夫ほか編：地学辞典第2巻、古今書院 (1981)
- 2) 岩生周一、木村敏夫：一般地質学、朝倉書店 (1984)
- 3) 枝松良展、山口昇三、岡村甫：モルタルの変形性を表す細骨材の材料特性の定量化、土木学会論文集、No. 538/V-31、pp.37-46 (1996)
- 4) 枝松良展、下川浩児、岡村甫：粉体の特性とペーストのフロー値との関係、土木学会論文集、No. 544/V-32、pp.65-75 (1998)
- 5) 山室穂高、代田協一、水野渉：細骨材がモルタルの流動性保持に及ぼす影響、自己充填コンクリートセミナー論文報告集、コンクリート技術シリーズ、No. 19、土木学会、pp. 55-58 (1997)
- 6) 中村秀三、小川彰一、市村高央：砂の状態が流動性に与える影響、太平洋セメント(株)未公開資料
- 7) 日本コンクリート工学編：石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム 委員会報告書、論文集、JCI-C44 (1998)
- 8) 脇坂安彦ほか：モンモリロナイト含有骨材とセメントとの鉱物化学的反応、コンクリート工学年次論文集、No.12、No.2、pp.151-158 (1998)
- 9) 中村秀三、小川彰一：砂の状態が流動性に与える影響、コンクリート工学年次論文集、No.21、No.2、pp.181-186 (1999)
- 10) Torresan et al, Interaction Between Superplasticizers and Lime stone Blended Cements - Rheological study, Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete SP-195, 229-247 (2000)
- 11) 新大軌ほか：粘土鉱物への櫛形高分子の吸着特性、セメントコンクリート論文集投稿中
[担当：山田一夫、新 大軌]

5.4.2 余剰ペースト理論

(1) はじめに

余剰ペースト理論は、1940年にC.T.Kennedyによって提案された理論的配合設計方法のひとつであり、コンクリートを骨材とペーストからなる二相材料と見なし、ペースト中に分散する骨材の間隔とペーストの流動性によってコンクリートの流動性が定まるという考え方である[1]。

図5.4.2-1は余剰ペーストの概念をモデル的に示したものである。最密充填状態の骨材とその間隙を満たすペーストが存在するだけではコンクリートは流動しない。骨材間隙がペーストで充填され、さらに骨材の周囲を取り巻く余剰のペーストが存在することによって骨材が分散し、コンクリートに流動性が賦与される。ペーストの流動性が一定であれば、骨材の分散距離が大きくなるほどコンクリートの流動性が増大すると考えることができる。

近年、余剰ペーストの考え方に基づいて、骨材体積、骨材形状および粒度がコンクリートやモルタルの流動性に及ぼす影響を統一的に評価しようとする幾つかの研究がなされている。

ここでは、これらの研究で提案されている骨材分散の考え方、余剰ペースト量の算出方法、提案されている流動性の評価指標とコンシステンシーおよびレオロジー定数に関する知見を整理、集約した。

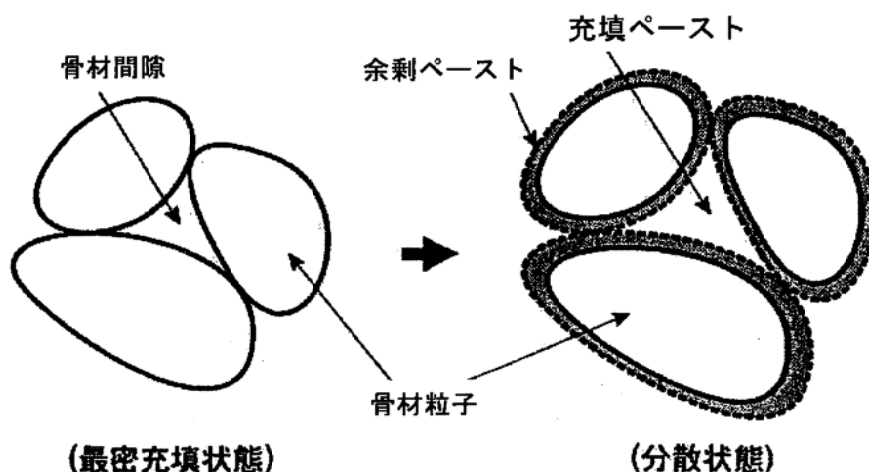


図 5.4.2-1 余剰ペーストによる骨材分散の概念

(2) 余剰ペースト量の定義と算出方法

図5.4.2-2は、単位コンクリート中の骨材の分散状態および骨材が分離して充填した状態（仮想）をモデル的に示したものである。A図、B図、C図の骨材量は等しく、B図とC図の灰色部分は充填ペーストを示し、白色部分は余剰ペーストを示している。A図とC図の骨材の分布は等しく、C図は余剰ペーストによって骨材が分散している状態である。

余剰ペースト量の定義には2つの考え方がある。ひとつは、B図の白色部分を余剰ペースト量と見なすもので、全体積から骨材体積とB図の骨材空隙を満たすペーストの量（灰部分）を差し引いた残りを余剰ペースト量とするもので、式5.4.2-1で算出される[2,3,4]。この考え方は、

骨材を包む余剰ペーストの厚みが小さければ、余剰ペースト量は、B 図と C 図でほぼ等しいという仮定に基づいている。

もうひとつの考え方は、個々の骨材を包む余剰ペーストの形状は、内部の骨材形状と相似であるという幾何学的相似則に基づくものである。すなわち、C 図の白色部分の外形と骨材の外形は相似であるとする、C 図の状態は、余剰ペーストの厚みだけ膨張した仮想の骨材が充填された状態と考えることができる。その充填率は B 図の骨材充填部分と同じであり、C 図の灰色部分のペースト量は、常に充填骨材の空隙率に等しくなる。従って、余剰ペースト量は、全体積から骨材体積と C 図の灰色部分のペースト量を差し引いた残りのペースト量として式 5.4.2-2 で算出される [3,5]。

$$V_{exp} = 1000 - V_s - \frac{V_s}{\frac{G}{100}} \left(1 - \frac{G}{100} \right)$$

$$= 1000 \left(1 - \frac{G_s}{G} \right)$$

$$V_{exp} = 1000 - V_f - V_s$$

$$= 1000 - 1000 \left(1 - \frac{G}{100} \right) - 10G_s$$

$$= 10(G - G_s)$$

[式 5.4.2-1]

[式 5.4.2-2]

ここに、

V_{exp} : 余剰ペースト体積 (l/m^3)

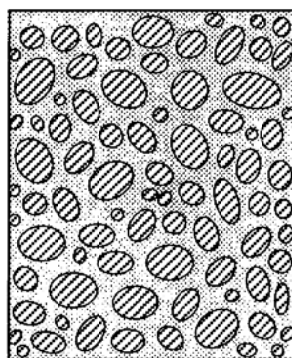
V_s : 細粗混合骨材の体積 (l/m^3)

G : 細粗混合骨材の実績率(%)

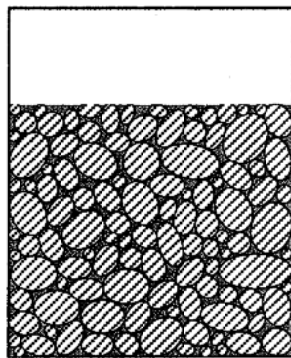
G_s : 細粗混合骨材の配合実績率(%)

$$G_s = V_s / 10(\%)$$

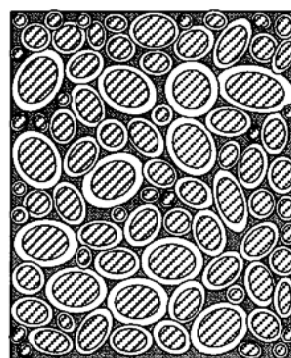
V_f : C 図の灰色部分の体積 (l/m^3)



A: 骨材が均一に分散



B: 骨材: 充填状態
(仮想)



C: 骨材: 均一に分散
余剰ペーストにより分散

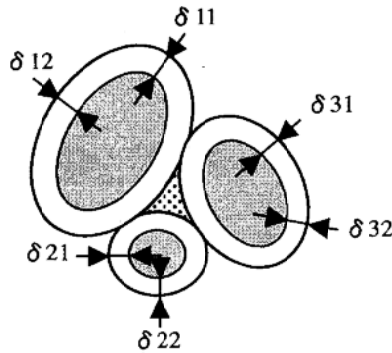
図 5.4.2-2 骨材の分散状態、充填状態と余剰ペーストの関係

(3) 骨材分散の考え方と流動性の評価指標

1) 余剰ペースト厚さ

骨材を包む余剰ペースト厚さは、骨材の形状、大きさによらず一定と仮定する考え方で (図 5.4.2-3)、骨材全体の平均的な分散距離の指標といえる。もともと Kennedy によって提案された指標であり、「余剰ペースト膜厚」という訳が用いられることも多い。余剰ペースト厚さは、余

剰ペースト量を全骨材の表面積で除して求める式 5.4.2-3 で算出される。考え方として幾何学的相似則を満たしていないので、剰ペーストの厚さ δ が大きくなるほど、実際の分散状態との乖離が大きくなる。



$$\delta = \delta_{11} = \delta_{12} = \delta_{21} = \delta_{22} = \delta_{31} = \delta_{32}$$

図 5.4.2-3 剰ペースト厚さ

$$\ddot{a} = \frac{V_{EXP}}{\sum (S_i \times V_i)} \quad [\text{式 5.4.2-3}]$$

ここに、 V_{exp} : 剰ペースト体積

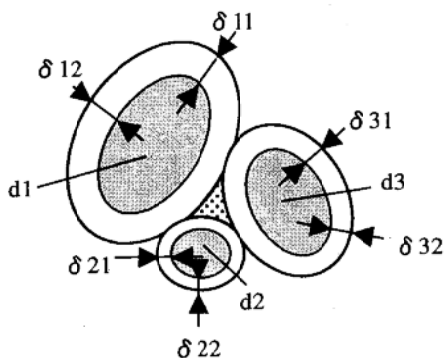
S_i : 粒子径 d_i の骨材比表面積

V_i : 粒子径 d_i の骨材体積

2) 剰ペーストの厚さと骨材の粒子径の比

剰ペーストの厚さは、骨材の粒子径に比例する。すなわち、個々の骨材の分散距離は骨材の大きさに比例し、剰ペーストの厚さと骨材粒子径の比を流動性の指標とする考え方である (図 5.4.2-4)。研究者によって「剰ペースト厚さ比」、「相対剰ペースト膜厚」などと称されている。粒子径と剰ペーストの厚さに関しては次の 2 つの考え方と算出方法がある。

ひとつは、粒子の大きさを一組の篩で区分し、剰ペーストの厚みは粒度毎に一定でその平均粒子径に比例するという考え方で、粒子の形状は考慮されていない。剰ペーストの厚さ比は、式 5.4.2-4 によって算出される [2,3]。なお、骨材表面積の求め方には単一粒度骨材の実績率から推定する方法や液体透過法から推定する方法 [3]、投影面積から推定する方法などがある [4]。



$$\frac{\delta_{11}}{d1} = \frac{\delta_{12}}{d1} = \frac{\delta_{21}}{d2} = \frac{\delta_{22}}{d2} = \frac{\delta_{31}}{d3} = \frac{\delta_{32}}{d3}$$

$$\delta_{11} = \delta_{12}, \delta_{21} = \delta_{22}, \delta_{31} = \delta_{32}$$

図 5.4.2-4 剰ペースト厚さ

$$K_c = \frac{\delta}{d} = \frac{V_{exp}}{\sum (V_i \times S_i \times d_i)} \quad [\text{式 5.4.2-4}]$$

ここに、 K_c : 剰ペースト厚さ比

V_{exp} : 剰ペースト体積

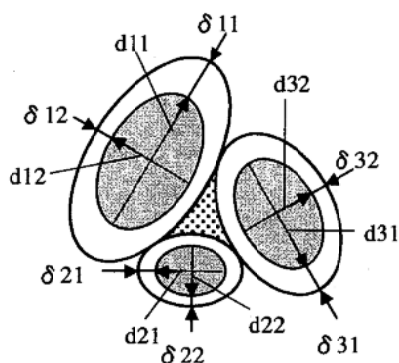
d_i : 粒群 i の平均粒子径

S_i : 粒群 i の骨材比表面積

V_i : 粒群 i の骨材体積

もうひとつは、不規則な形状をしている個々の粒子に対して特定の粒子径を定義せず、個々の粒子を取り巻く余剰ペーストの厚みは、粒子各部の寸法に比例し、各部で相違するという考え方である（図 5.4.2-5）。すなわち、粒子を包む余剰ペーストの形状と内部の骨材粒子の形状は相似であるという幾何学的相似則に基づく考え方である。

余剰ペースト厚さ比は、骨材の実積率とコンクリート中に占める骨材体積割合から式 5.4.2-5 で算出される。式 5.4.2-5 は骨材間隔の算出式として多くの研究者が採用している[2,3,6,7]。



$$\frac{\delta_{11}}{d_{11}} = \frac{\delta_{12}}{d_{12}} = \frac{\delta_{21}}{d_{21}} = \frac{\delta_{22}}{d_{22}} = \frac{\delta_{31}}{d_{31}} = \frac{\delta_{32}}{d_{32}}$$

図 5.4.2-5 余剰ペースト厚さ比

$$K_g = \frac{\delta}{d} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{G}{G_s} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right\} \quad [\text{式 5.4.2-5}]$$

ここに、 K_g : 余剰ペースト厚さ比
 G : 骨材の実積率 (%)
 G_s : 骨材の体積割合 (%)

(4) 流動性および配合設計への余剰ペースト理論の適用性

1) 余剰ペースト厚さとスランプ、フロー値およびレオロジー定数との関係

余剰ペーストの厚さとスランプの関係については、細骨材率を変化させたときに余剰ペースト厚さが最大となる細骨材率において、実測のスランプも最大になることが確かめられており、細粗混合骨材の実積率から最適細骨材率を理論的に決定することができる[5]。

モルタルについては、混和剤および細骨材の種類によらず相対粘度（モルタルの塑性粘度／ペーストの塑性粘度）が、余剰ペーストの厚さとの間に高い相関を示したとの報告があり（図 5.4.2-6）[8]、貧配合、高 W/C のモルタルでは、細骨材の粒度および W/C が異なる場合にも、降伏値、塑性粘度およびフロー値は余剰ペースト厚さと良好な関係を示したとの報告もある[9]。しかし、モデル細骨材を使用して細骨材量を幅広く変化させた実験では、細骨材の粒度が異なれば、余剰ペースト厚さが等しくてもフロー値は一致しなかったとの結果も得られている [2,3]。

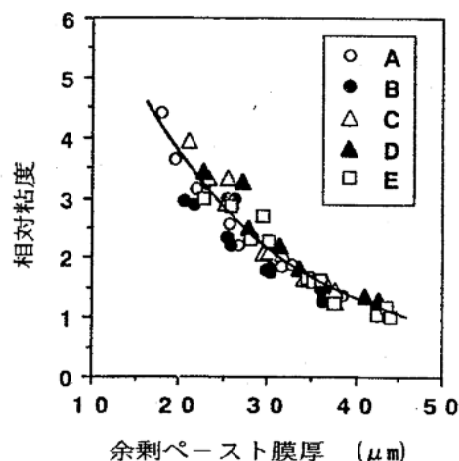


図 5.4.2-6 余剰ペースト厚さとの相対粘度の関係[8] (モルタル／ペースト)

2) 骨材粒子径に対する余剰ペースト厚さの比とフロー値および漏斗流下時間の関係

以下、骨材粒子径に対する余剰ペースト厚さの比を単に余剰ペースト厚さ比と称する。

骨材粒度、骨材形状および骨材体積が流動性に及ぼす影響を統一的に評価できるパラメータとして余剰ペースト厚さ比に着目した一連の研究があり、主にモルタルのフロー値との関係が論じられている。これらの研究では、最初にフロー値が等しくなる余剰ペーストの厚さは、細骨材の粒子径に比例することが見出され（図 5.4.2-7）、続いて細骨材の粒度分布、細骨材の形状が異なる場合であっても余剰ペースト厚さ比によってモルタルのフロー値が定まることが明らかされている [2,3]。（図 5.4.2-8）

また、各種骨材を使用した高流動コンクリートのスランプフローおよび V 漏斗流下時間についても余剰ペースト厚さ比と高い相関を示すことが確認されている[3]。

さらに、余剰ペースト厚さ比が減少し、細骨材粒子の間隔がペースト中の粉体粒子の最大寸法と同程度にまで狭くなると、モルタルのフロー値は一致しなくなることから（図 5.4.2-9）、余剰ペースト厚さ比によってモルタルのフロー値が定まる条件は、ペースト中の粉体粒子と骨材の干渉が小さい範囲と考えられている[2,3]。なお、粉体として扱う境界粒子径は定かではなく、今後の課題とされている。

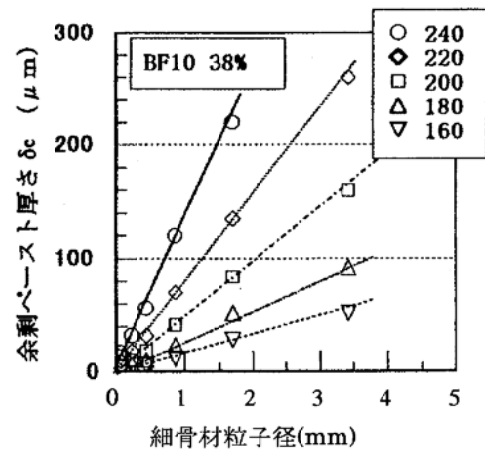


図 5.4.2-7 同一フローとなる余剰ペースト厚さ[2]

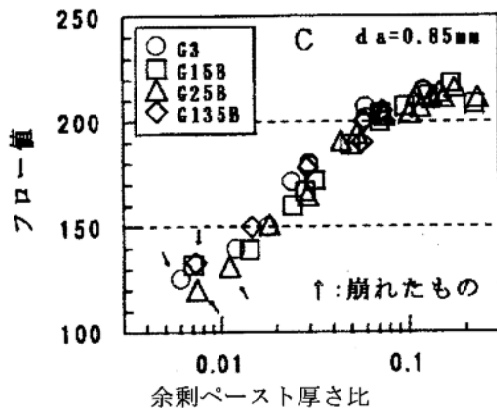


図 5.4.2-8 余剰ペースト厚さ比とフロー値の関係[2]

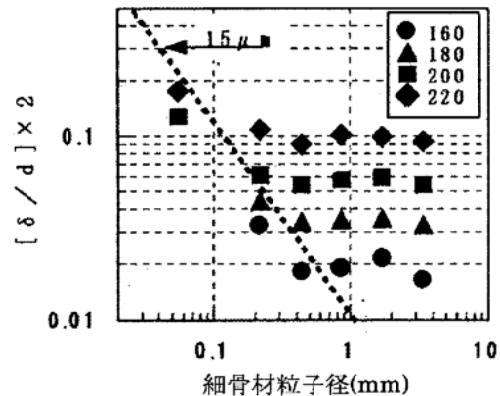


図 5.4.2-9 余剰ペースト厚さ比によりフロー値が定まる細骨材粒子間隔[2]

3) 骨材粒子径に対する余剰ペースト厚さの比とレオロジー特性の関係

流動曲線については、水セメント比を一定とした条件下でモデル細骨材の粒度と体積を変化させてモルタルの流動曲線を測定した例が報告されており、細骨材とセメント粒子の干渉が小さければ、余剰ペースト厚さ比が等しいモルタルの流動曲線はほぼ一致することが示されている[3]。

一面せん断試験によって得られるモルタルの粘着力および内部摩擦角に関しては、これらの対数は細骨材分散距離－粒子径比と線形関係にあることが確認されている。(図 5. 4. 2-10、11)。ただし、ガラスビーズと各種石質細骨材では、直線の傾きが相異し、その原因はマトリックスペーストの細骨材表面におけるすべりの影響を受けるためと推察されている。しかし、一般に使用される石質細骨材の範囲では、その影響は小さく、細骨材分散距離－粒子径比は、細骨材の形状および寸法の影響を包括的に表現できるパラメータと考えられる[6]。

コンクリートのレオロジー定数との関係については、高吸水性樹脂を水に添加したモデルペーストと人口軽量骨材を組み合わせたモデルコンクリートを用いた研究がある。この研究では、ペーストとコンクリートの相対粘度および相対降伏値と余剰ペースト厚さ比との関係に着目しており、ペーストのレオロジー定数を変化させても、相対粘度および相対降伏値は、それぞれ余剰ペースト厚さ比と一本の曲線で近似できることが明らかにされている。その関係式は実際の高流動コンクリートにも適用できることが確かめられており、余剰ペースト理論に立脚した新たなレオロジー定数算定式として提案されている (図 5. 4. 2-12、図 5. 4. 2-13) [4]。

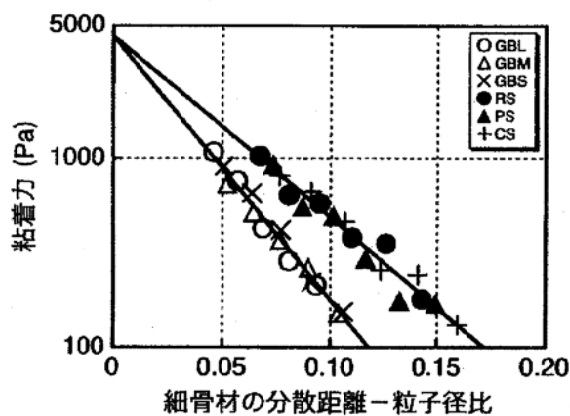


図 5. 4. 2-10 細骨材の分散距離－粒子径比と内部摩擦角の関係[6]

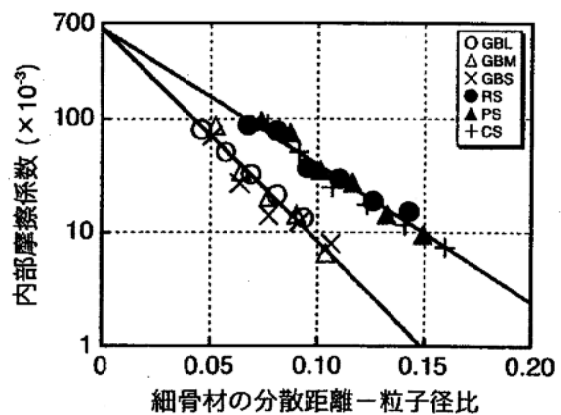


図 5. 4. 2-11 細骨材の分散距離－粒子径比と粘着力の関係[6]

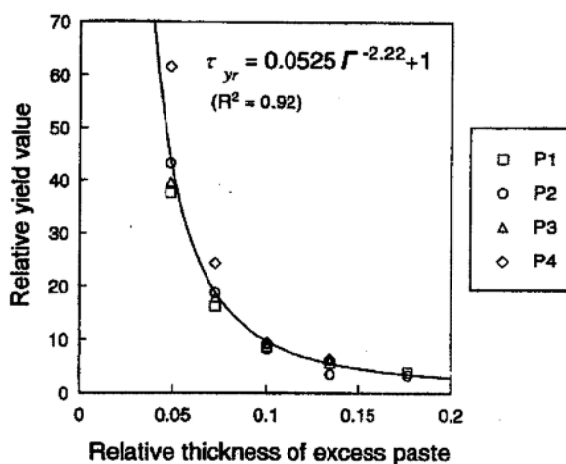


図 5. 4. 2-12 相対余剰ペースト厚さとモデルの相対降伏値[4]

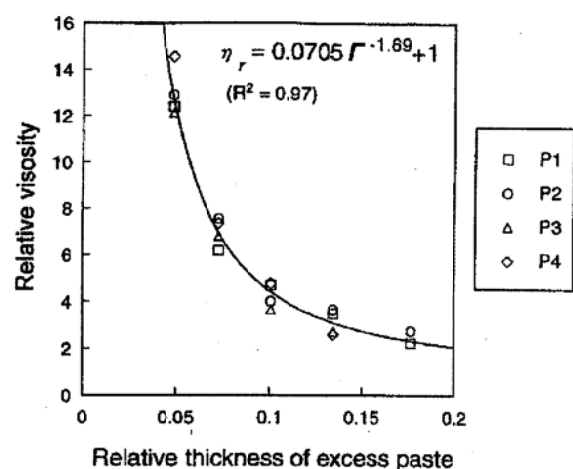


図 5. 4. 2-13 相対余剰ペースト厚さとモデルの相対降伏値[4]

4) せん断面における骨材粒子の移動と余剰ペースト厚さ／骨材粒子径比の関係

せん断面における粒子の移動を考えると、図 5.4.2-14 に示すように、水平移動に伴う鉛直方向へ移動距離は、大きな粒子の方が小さな粒子よりも大きくなる。余剰ペースト厚さ（骨材の分散距離）が骨材粒子径によらず等しいければ、鉛直方向へ大きな移動距離を必要とする大径の粒子の方が他の骨材との直接接触やセメントブロックを介しての間接的な干渉が大きくなり、マクロに見るとモルタルの変形抵抗が増大する。従って、大きな粒子の移動には、その大きさに見合った余剰ペースト厚さが必要と考えることができる。余剰ペースト厚さをパラメータとした場合に比べて、余剰ペースト厚さ比（骨材分散距離／骨材粒子径の比）をパラメータとした場合の方が流動性との相関が高くなるのは、このような理由によるものと考えられる[6]。

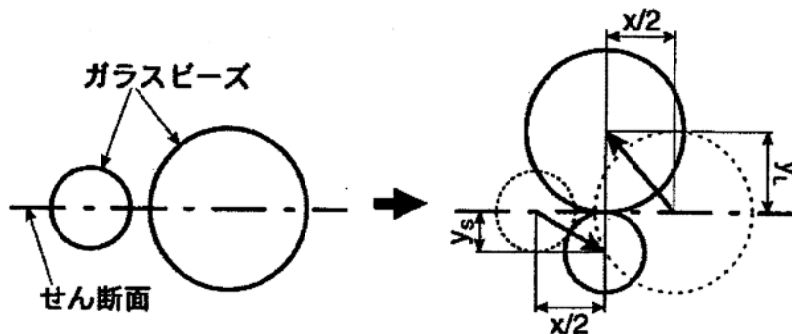


図 5.4.2-14 せん断面における粒子の移動[6]

参考文献

- 1) C.T.Kennedy : The design of concrete Mixes, Proceedings of the American Concrete Institute, Vol.36, 373 (1940)
- 2) 松下博通、近田孝夫、前田悦孝：コンクリートの配合設計への余剰ペースト理論の適用に関する基礎的研究、土木学会論文集、No.578/V-37、57-70 (1997.11)
- 3) 近田孝夫：余剰ペースト厚さによるコンクリートのコンシステンシーの評価に関する基礎的研究、九州大学学位論文 (1997)
- 4) S.G.Oh,T.Noguchi and F.Tomosawa : Toward Mix Design for Rheology of Self-Compacting Concrete, RILEM SCC (1999)
- 5) 松下博通、近田孝夫：余剰ペースト理論の配合設計への適用に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.43、pp.84-89 (1989)
- 6) 橋爪進：フレッシュモルタルの降伏条件に関する研究、名古屋大学博士学位論文 (2003)
- 7) Weymouth,C.A.G : Effect of Particle Interference in Mortar and Concrete, Rock and Products, Vol.36, No.2, pp. 26 - 36 (2002)
- 8) 吉野公ほか：モルタルのレオロジー定数に及ぼす使用材量の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16, No.1、pp.461-466 (1996)
- 9) 中西博、横山滋、柳田力：フレッシュコンクリートにおけるモルタル部のレオロジー特性と流動性について、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21, No.2、pp.313-318 (1999)

[担当：前田悦孝]

5.4.3 細粗混合骨材のかさ容積

(1) 流動性とペースト量

コンクリートの流動性は、ペーストの量と質(レオロジー)によって変化する。そのうち、ここではペーストの量について検討する。ただし、ペースト量については 5.4.2「余剰ペースト理論」で詳細に検討されている。しかしながら、同理論によってペーストの厚さを求めるのはかなり煩雑である。そこで、ここでは流動性を考慮したペースト量の概略値を簡易に求める方法について検討した[1,2,3]。

検討したのは、 $(1 - \text{単位細粗混合骨材かさ容積})$ と細粗混合骨材の最大実積率の関係である。細粗混合骨材とは、細骨材と粗骨材を混合したものである。

まず、通常の配合設計で用いられている単位粗骨材かさ容積と流動性の関係について検討したあと、細粗混合骨材かさ容積と流動性の関係について検討する。

(2) 単位粗骨材かさ容積とコンクリートの流動性

JASS5[4]あるいは舗装要綱[5]によれば、スランプは単位粗骨材かさ容積と関係があり、スランプを大きくするには単位粗骨材かさ容積を小さくすることになる。

文献[6]では、単位粗骨材かさ容積は粗骨材の間隙比の関数になることが示されている。これは何を意味しているのかを以下に検討する。

コンクリートを粗骨材とモルタルの二相系と考え、モデル化すると図 5.4.3-1 のように表すことができる。(a)図は、モルタル中に粗骨材が均一に分散している状況を表わしている。(a)の上図は、便宜上、粗骨材の空隙を充填するために必要なモルタル(空隙充填モルタル)と、粗骨材の周りを覆い流動性を付与するための潤滑材としての役割を果たすモルタル(余剰モルタル)に分けることができる。(b)図は、余剰モルタルと(粗骨材+空隙充填モルタル)に分けた状態である。

(c)図は(b)図をさらに単純化した状態である。横軸、縦軸を単位長さとしたとき、横軸を粗骨材の実積率と空隙率とすると、縦軸は単位粗骨材かさ容積と $(1 - \text{単位粗骨材かさ容積}) = \text{余剰モルタル}$ となり、 $(1 - \text{単位粗骨材かさ容積})$ がコンクリートの流動性を左右することになる。

(3) 単位細粗混合骨材かさ容積

コンクリートを骨材とペーストの二相系と考え、図 5.4.3-1 と同様にコンクリートをモデル化すると図 5.4.3-2 のようになり、 $(1 - \text{単位細粗混合骨材かさ容積})$ がコンクリートの流動性を左右することになる。

粗骨材・モルタル二相系の場合、粗骨材は固有の実積率を有しており、図 5.4.3-1 の横軸の実積率と空隙率は骨材によって決まる。それに対し、骨材・ペースト二相系の場合、骨材(細粗混合骨材)の実積率は、細骨材と粗骨材の混合率によって異なる。そのため、混合率によって図 5.4.3-2 の(c)図の実積率は増減することになる。骨材の絶対容積を一定とすると、混合率の違いによる実積率の増減によって、かさ容積も減増することになる。このことから、余剰ペースト理論によりペースト厚さを最大にするには、実積率を最大にすればよいことがわかる。

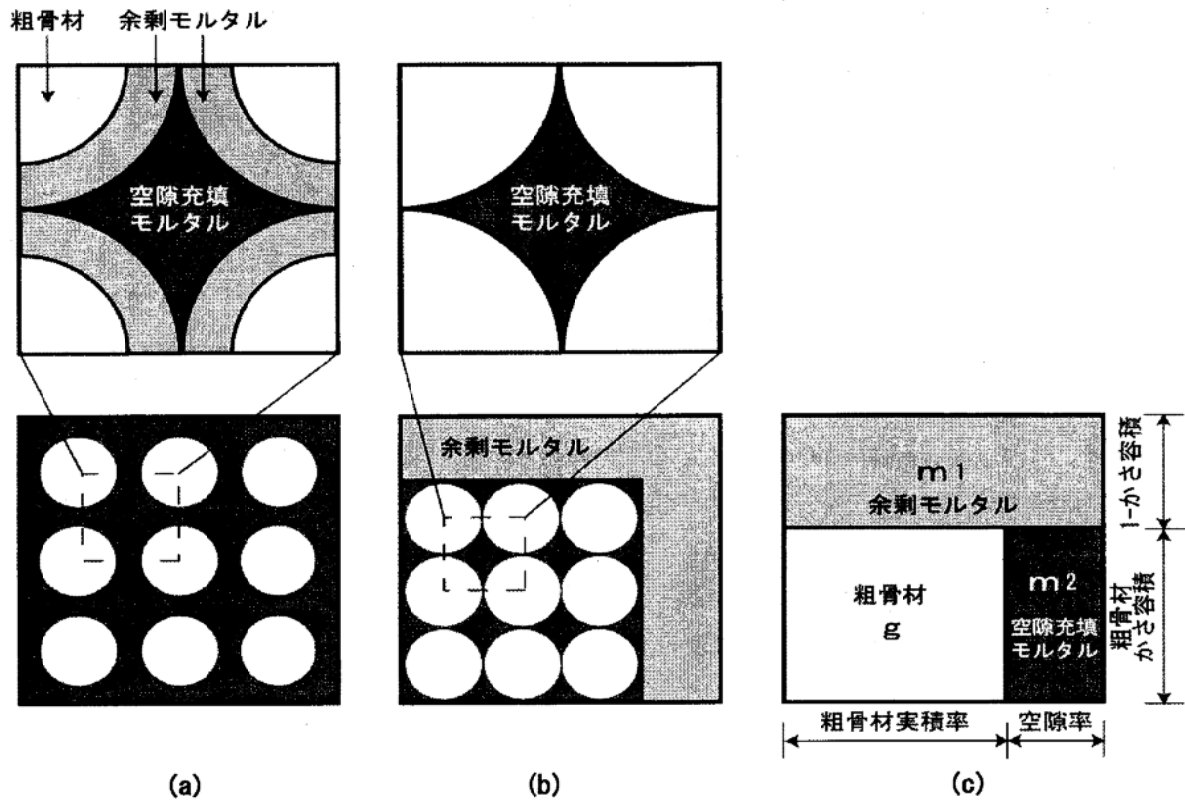


図 5.4.3-1 粗骨材・モルタル二相系のモデル化

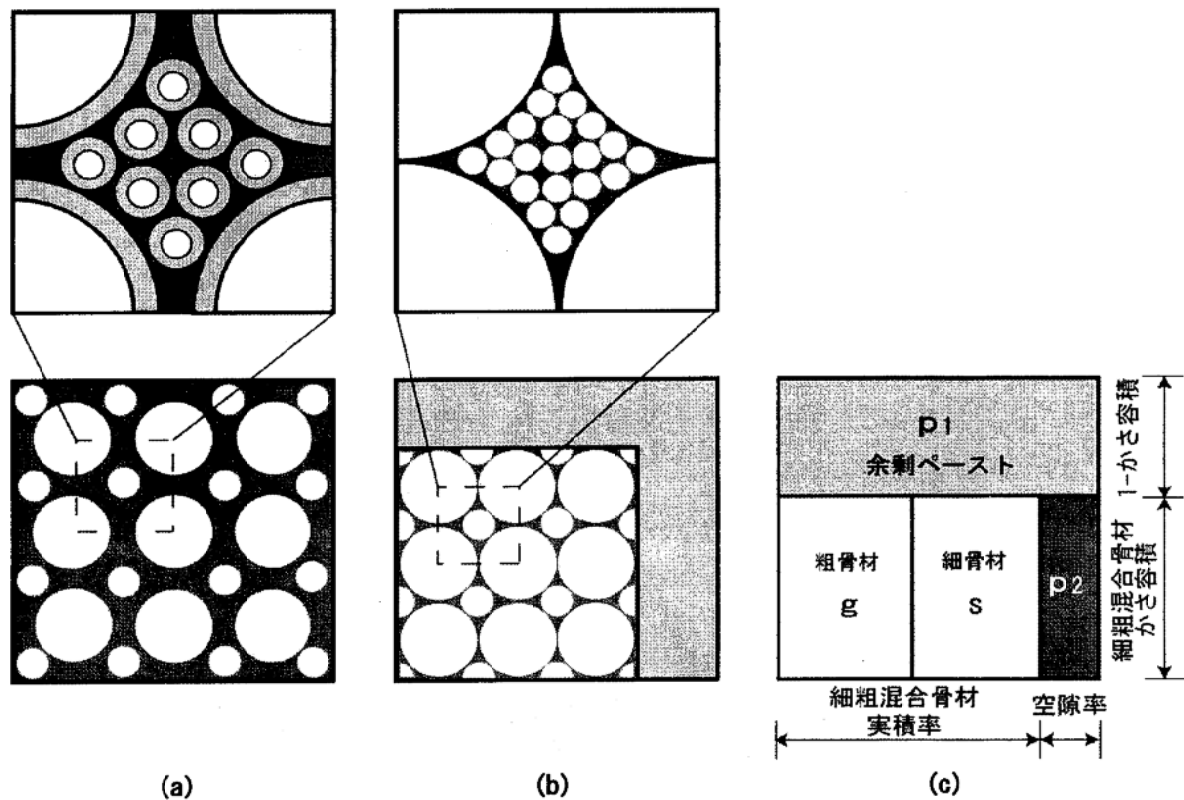


図 5.4.3-2 骨材・ペースト二相系のモデル化

そこで、次に細粗混合骨材の実積率が最大になるときの混合率の求め方について検討する。

(4) 細粗混合骨材の混合率と実積率

1) 細粗混合骨材の間隙比、干渉係数

細粗混合骨材の混合率と実積率の関係をつぎのように検討した。ただし、ここでは実積率に代え間隙比(=空隙体積/固体体積)を使った。その理由は、実積率(=固体体積/(固体体積+空隙))を求める式の分母に変数となる空隙が入るためである。

細骨材の体積を s 、粗骨材の体積を g としたとき、粗骨材の混合率 x を式 5.4.3-1 のように骨材に占める粗骨材の割合で定義する。通常よく用いられている細骨材率 s/a は式 5.4.3-2 となる。

$$x = g/(s+g) \quad \text{[式 5.4.3-1]}$$

$$s/a = 1-x \quad \text{[式 5.4.3-2]}$$

空隙を v とすると、間隙比 e は式 5.4.3-3 となる。実積率を J とすると、間隙比と実積率の関係は式 5.4.3-4 となる。

$$e = v/(s+g) \quad \text{[式 5.4.3-3]}$$

$$J = 1/(1+e) \quad \text{[式 5.4.3-4]}$$

粗骨材混合率と間隙比の関係を測定すると、図 5.4.3-3 のように下に凸の曲線になる。使用した骨材は表 5.4.3-1 のとおり、粗骨材最大寸法($G_{\max}$)の異なる 5 種類の骨材である。この結果から間隙比が最小になるときの混合率を求めるために、干渉係数[7]を導入する。干渉係数は式 5.4.3-5 で与えられるものである。

$$k(x) = [e(x) - B(x)] / [A(x) - B(x)] \quad \text{[式 5.4.3-5]}$$

ここに、 $k(x)$: 干渉係数、 $e(x)$: 間隙比、 $A(x)$: 図 5.4.3-3 のように細骨材に粗骨材が混ざり合うことなく置換されていったときの間隙比、 $B(x)$: 細骨材が粗大な粗骨材に置換されていったときの間隙比である。

干渉係数を求めると、図 5.4.3-4 のように 3 つの区間に分かれる。区間 1 は $k(x)=0$ 、区間 2 は $k(x)$ が直線的に増加、区間 3 は区間 2 より傾きが大きくなっている。

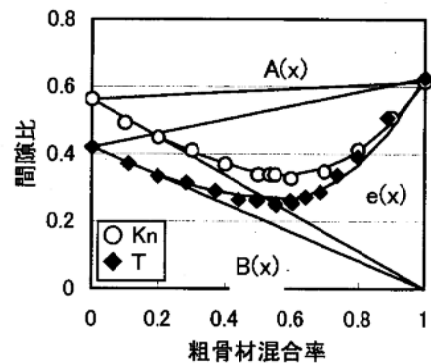


図 5.4.3-3 粗骨材混合率と間隙比の関係

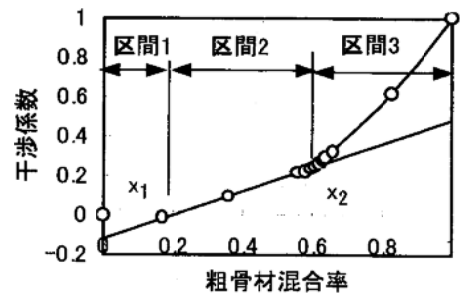


図 5.4.3-4 粗骨材混合率と干渉係数

表 5.4.3-1 骨材の試験結果

骨材	粗骨材		細骨材	$k_2(x)$ の係数			$k_2(x)$ から求めた混合率と最小間隙比		2区間と3区間の交点		$k_3(x)$ の係数	
	$G_{\max}$ (mm)	間隙比 e_g	間隙比 e_s	α	β	x_1	x_b	e_b	x_2	e_2	a	b
kn	20	0.616	0.563	0.690	0.138	0.2	0.762	0.316	0.534	0.338	1.22	0.22
T	40	0.626	0.421	0.657	0.131		0.611	0.267	0.613	0.267	1.44	0.44
M	40	0.668	0.461	0.525	0.105		0.634	0.293	0.613	0.293		
	80	0.606		0.304	0.061		0.821	0.244	0.663	0.252	1.88	0.88
	120	0.524					1.528	0.083	0.660	0.203	2.32	1.32

そこで、区間 2 の干渉係数 $k_2(x)$ は式 5.4.3-6 で、区間 3 の干渉係数 $k_3(x)$ は式 5.4.3-7 で回帰すると、係数は図 5.4.3-5、および図 5.4.3-6 のようになる。

$$k_2(x) = \alpha x - \beta \quad [\text{式 5.4.3-6}]$$

$$k_3(x) = ax^2 - bx \quad [\text{式 5.4.3-7}]$$

α は $G_{\max}$ が大きくなるに従い小さくなっており、 $G_{\max}$ との関係は二次式で回帰して式 5.4.3-8 を得る。 β は、図 5.4.3-5 の結果より α の 1/5 程度になっており、 $k_2(x)$ と x 軸の交点を x_1 とすると、 $x_1 \approx 0.2$ 程度であった(図 5.4.3-4)。

式 5.4.3-7 は、干渉係数の定義から $x=1$ のとき $y=1$ だから $b=a-1$ となり、 a 、 b の回帰結果は式 5.4.3-9 となる。

$$\alpha = 0.70 + 0.000056G_{\max} - 0.000028G_{\max}^2 \quad [\text{式 5.4.3-8}]$$

$$a = 0.011G_{\max} + 1 \quad [\text{式 5.4.3-9-1}]$$

$$b = 0.011G_{\max} \quad [\text{式 5.4.3-9-2}]$$

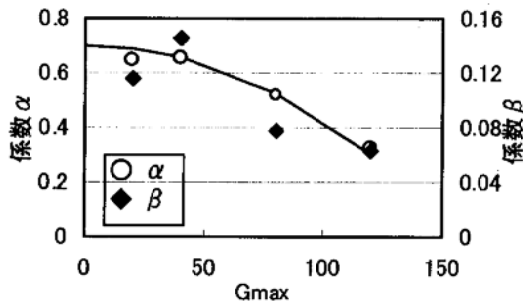


図 5.4.3-5 粗骨材最大寸法と係数 α 、 β

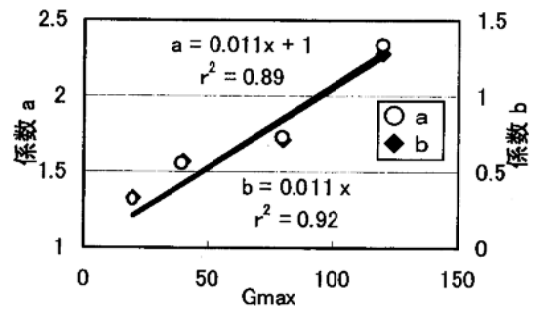


図 5.4.3-6 粗骨材最大寸法と係数 a 、 b

2) 間隙比の求め方

次に、干渉係数から間隙比を求める。区間 2 の間隙比 $e_2(x)$ は、式 5.4.3-6 を式 5.4.3-5 に代入して式 5.4.3-10 が得られる。同様に区間 3 の間隙比 $e_3(x)$ は式 5.4.3-11 となる。区間 2 の最小になる間隙比 e_b とそのときの混合率 x_b は $e'(x)=0$ の条件から、式 5.4.3-12 となる。また区間 2 と区間 3 の交点 x_2 は、 $e_2(x)=e_3(x)$ から式 5.4.3-13 となる。

$$e_2(x) = \alpha e_g x^2 - (e_s + \beta e_g)x + e_s \quad [\text{式 5.4.3-10}]$$

$$e_3(x) = ax^3 - bx^2 - e_s x + e_s \quad [\text{式 5.4.3-11}]$$

$$x_b = (e_s + \beta e_g) / 2\alpha e_g \quad [\text{式 5.4.3-12-1}]$$

$$e_b = e_s - (e_s + \beta e_g)^2 / 4\alpha e_g \quad [\text{式 5.4.3-12-2}]$$

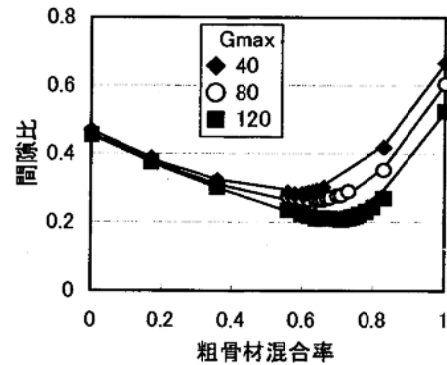


図 5.4.3-7 粗骨材混合率と間隙比(骨材 M)

$$x_2 = \{ \alpha + b + \sqrt{[(\alpha + b)^2 - 4a\beta]} \} / 2a \quad [\text{式 5.4.3-13}]$$

式 5.4.3-10 および式 5.4.3-11 で求めた混合率と間隙比の関係が図 5.4.3-3 の曲線および図 5.4.3-7 である。両図とも実測値とほぼ一致している。

また、表 5.4.3-1 より x_b は x_2 とほぼ同じか大きくなっており、ほとんどの場合、最小間隙比(最大実積率)となるのは粗骨材混合率 x_2 のときであり、最小間隙比は e_2 となる。

(5) 最小間隙比となる粗骨材混合率 x_2 と配合設計によって選定された細骨材率 s/a の関係

表 5.4.3-1 の各骨材を使い試験練りによって決定した配合上の s/a と、最小間隙比となる s/a を表 5.4.3-2 に示す。後者の s/a は、混合率 x から式 5.4.3-2 によって求めた。配合を修正した骨材 T を使用した場合と、 $G_{\max}$ 120mm の場合は、最小間隙比から求めた s/a と配合上の s/a に違いがあるが、そのほかはほぼ一致した。

表 5.4.3-2 には粗骨材かさ容積、細粗混合骨材かさ容積も示している。混合率と間隙比の関係がモデル化できれば、骨材 T のように配合を修正した場合でも所要の流動性に必要なモルタル量、ペースト量が確保できているかを容易に確認することができる。

表 5.4.3-2 配合と最小間隙比から求めた細骨材率の比較

骨材	$G_{\max}$ (mm)	コンクリートの種類	コンシステンシー		s/a (%)		かさ容積	
			試験方法	(cm)	配合	最小間隙比のとき	粗骨材	細粗混合骨材
kn	20	高流動	スランプフロー	65.0	49.1	46.6	0.529	0.860
T	40	有スランプ	スランプ	7.1	46.4*	39.7	0.753	0.980
M	40			7.6	39.0	38.7	0.770	0.920
	80			8.8	34.0	34.0	0.791	0.949
	120			4.3	29.0	34.0	0.828	0.966

* $G_{\max}$ 150mm の配合を 40mm に修正

以上の結果より、かさ容積を用いた配合設計は図 5.4.3-8 のようになる。

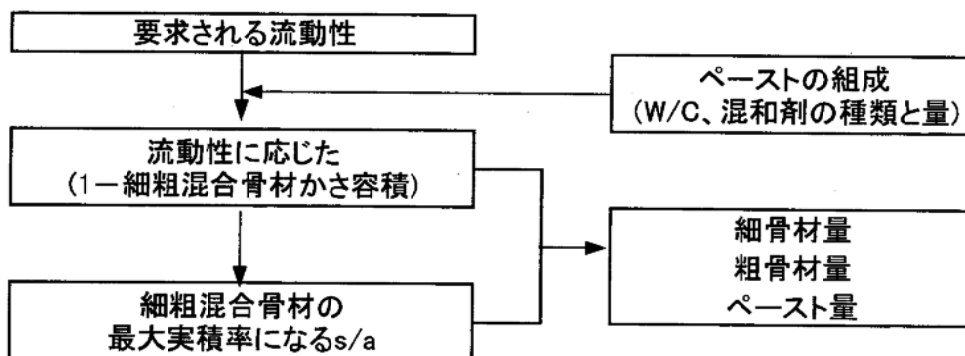


図 5.4.3-8 配合設計フロー

細骨材と粗骨材の混合率を変化させたときの間隙比と、最小間隙比になる混合率の概略値を求めることができた。今後は、細骨材と粗骨材の粒度が変化したときの組合せについて詳細に検討する必要がある。

参考文献

- 1) 森濱和正、河野広隆：細粗混合骨材かさ容積に着目したペースト量の検討 その1 細粗混合骨材かさ容積と実積率、第56回セメント技術大会講演要旨、pp.288-289 (2002)
- 2) 森濱和正、河野広隆、土田克美：細粗混合骨材かさ容積に着目したペースト量の検討 その2 細粗混合骨材かさ容積の実態、第56回セメント技術大会講演要旨、pp.290-291 (2002)
- 3) 森濱和正、河野広隆、松浦誠司：細粗混合骨材かさ容積に着目したペースト量の検討 その3 細粗混合骨材の空隙比、第57回セメント技術大会講演要旨、pp.40-41 (2003)
- 4) 日本建築学会：建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事、pp.219-221 (1997)
- 5) 日本道路協会：セメントコンクリート舗装要綱、pp.70-71 (1984)
- 6) 村田二郎、岩崎訓明、児玉和巳：コンクリートの科学と技術、山海堂、pp.91-93 (1996)
- 7) 高田和法、小澤一雅：粒子の相互干渉を考慮した2粒度粒子の間隙比算定モデル、ダム工学、No.18, pp.34-42 (1995.6)

[担当：森濱和正]

5.5 練混ぜ方法の影響

5.5.1 S.E.C. コンクリート工法

コンクリートの練混ぜ方法に関する研究は、材料の品質変動に起因するコンクリートの品質変化を制御することを目的にしたものが多い。伊東らは骨材表面に付着した水分の変動がフレッシュコンクリートの品質変化に大きく影響していることを見出し、細骨材の表面水率を適切に設定することでコンクリートの品質を安定させる製造方法、S.E.C.コンクリート工法を開発した[1]。

S.E.C.は Sand Enveloped with Cement の略で、細骨材の表面を水セメント比の小さいセメントペースト被覆することで、ブリーディング水をこの被覆部分で拘束するとともに骨材の分離・沈降を抑制し、均質なコンクリートを製造する技術である。製造方法を図 5.5-1 に示す。

S.E.C.コンクリート工法において最適な細骨材表面水率は 15~20% であるといわれている。このような状態で練混ぜられたセメントペーストは図 5.5-2 に示すキャピラリー状態となり、ブリーディングの抑制と材料分離抵抗性を発揮しているものと考えられている。セメントペーストがキャピラリー状態となることで粉体粒子間の表面張力が増大し、同時に練混ぜトルクが最大値を示すことが明らかとなっている。このような成果によって、S.E.C.コンクリート工法の最適表面水率は 1 次水量と練混ぜトルクの関係から容易に求めることができるのである。

S.E.C.コンクリート工法がフレッシュコンクリートの流動性におよぼす影響は、スランプ 18cm 程度のコンクリートに関して検討されており、細骨材表面に被膜を形成する造殻水セメント比の変化に対してスランプはほとんど変化しないことが報告されている[1]。

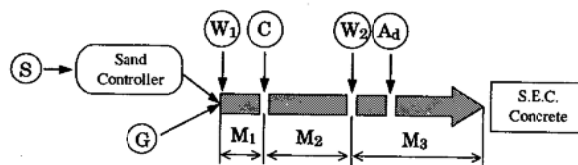


図 5.5.1-1 S.E.C. コンクリートの製造過程[1]

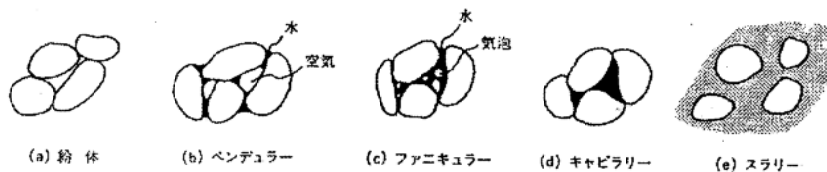


図 5.5.1-2 被覆ペーストの形体[1]

5.5.2 ダブルミキシングに関する研究

田澤ら[2]は、ペーストを用いて分割練混ぜの影響を検討し、細骨材を用いない場合でもブリーディング率が最小となる1次水セメント比（最適 W_1/C ）が存在することを明らかにしている。したがって、S.E.C.コンクリート工法におけるブリーディング減少の効果は、細骨材表面に付着した低水セメント比のペースト皮膜の影響だけではなく、骨材間を充填しているセメントペースト自身の品質が影響していると結論付けている。さらに、管式粘度計をもちいてダブルミキシングがセメントペーストのレオロジー特性に及ぼす影響を検討している[3]。ダブルミキシングがセメントペーストの流動性に及ぼす影響に関して、普通ポルトランドセメントを用いた場合、最適 W_1/C で練混ぜたペーストは一括練混ぜで製造したモルタルと比較して、降伏値は大きくなり、塑性粘度は小さくなることを示している。さらに1次練混ぜ時間の延長に伴い降伏値は増加するが、塑性粘度はほとんど変化しないことを明らかにしている[3]。

また、田澤らはセメントの種類によりダブルミキシングの効果、ブリーディングの減少量が異なることを実験的に確認し、エーライトの多い普通ポルトランドセメントは練混ぜトルクの大きくなる最適 W_1/C においてブリーディングが最小になるのに対して、比較的ビーライトの多い中庸熱ポルトランドセメントでは最適1次水セメント比においてもブリーディングが減少しない、もしくは増加することを報告している。この最適 W_1/C においてブリーディングが減少する現象を正のダブルミキシング効果、

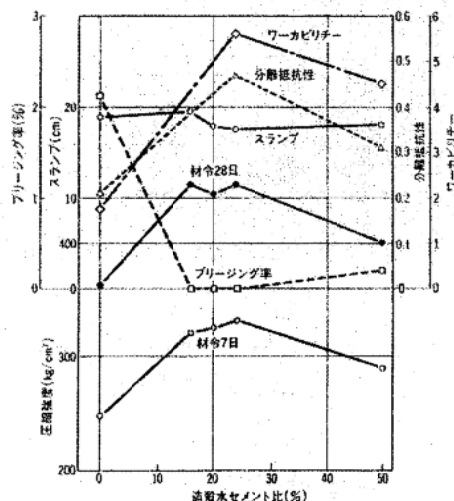


図 5.5.2-1 造殻水セメント比と S.E.C. コンクリートの性質[1]

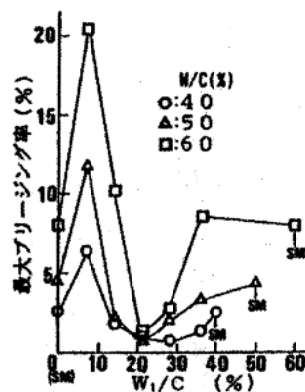


図 5.5.2-2 W_1/C とブリーディング率の関係[2]

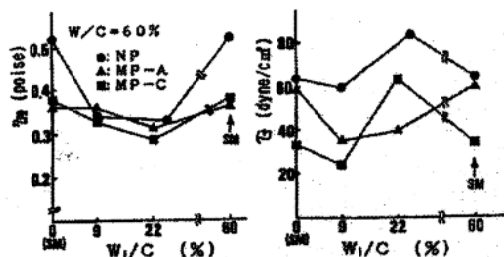


図 5.5.2-3 W_1/C とレオロジー特性[3]

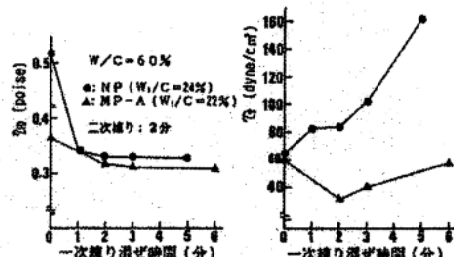


図 5.5.2-4 練混ぜ時間とレオロジー特性

逆に最適 W_1/C においてブリーディングが増加する現象を負のダブルミキシング効果と定義している。さらに、この正・負のダブルミキシング効果は、セメント粒子表面の静電反発力に起因していることを見出し、液相中のカルシウムイオン濃度と硫酸イオン濃度の比によって静電反発力が変化し、ダブルミキシングのブリーディング現象効果が相違してくると考察している[3]。

吉岡らは、化学合成したエーライト (C_3S) とビーライト (C_2S) を用いて正・負のダブルミキシング効果発現のメカニズムを検討し

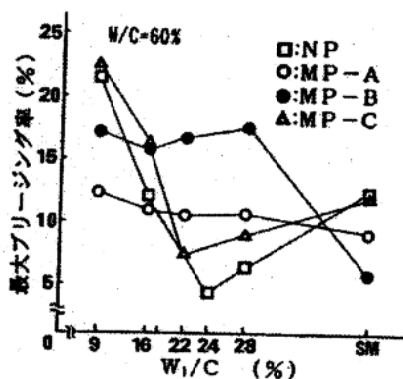


図 5.5.2-5 セメント種類によるブリーディング率の相違[2]

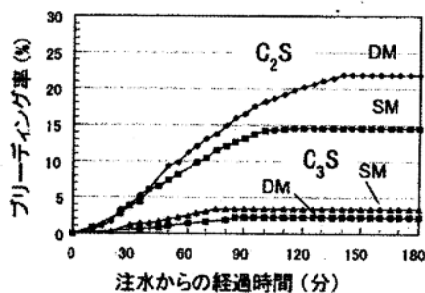


図 5.5.2-6 C_3S, C_2S ペーストのブリーディング率[4]

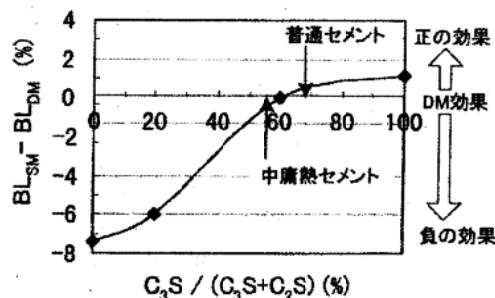


図 5.5.2-7 C_3S 含有率と正負の DM 効果[4]

ている[4]。その結果、ビーライトペーストは、エーライトペーストと比較してブリーディング率が大きく、負のダブルミキシング効果を示すことを明らかにしている。また、エーライトの含有率 ($C_3S/(C_3S+C_2S)$) が約 60% よりも高くなると正のダブルミキシング効果に移行することを示している。さらに、ペースト中の凝集粒子の粒度分布測定結果から、ダブルミキシングを行なったエーライトペースト中の粒子は、一次練混ぜによって一旦分散した粒子がその後網目状に再凝集し、構造内部に水を拘束した団粒状態を形成することでブリーディングを抑制しているとするモデルを提案している[5]。このモデルでビーライトペーストに生じる負のダブルミキシング効果は、1 次練混ぜによってほぼ一次粒子に分散した粒子が再凝集する際に緻密な凝集状態を形成し、最密充填に近いかたちで沈降するためブリーディングが

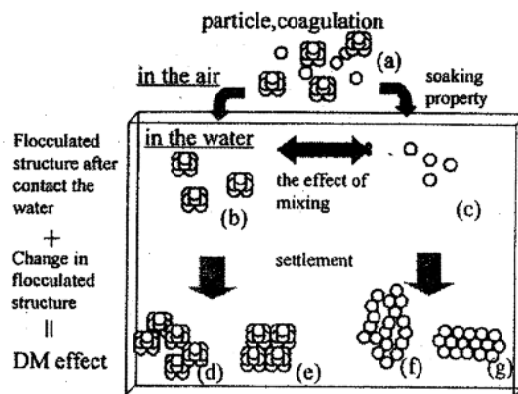


図 5.5.2-8 ダブルミキシング効果のモデル[5]

表 5.5.2-1 ペースト中の Ca^{2+} 濃度[4]

注水からの 経過時間(分)	C_2S		C_3S	
	SM	DM	SM	DM
1	18.5	35.7	3.6	15.2
3	15.8	16.4	—	4.0
10	18.3	23.1	1.1	1.3

注)DM1分は二次水添加前

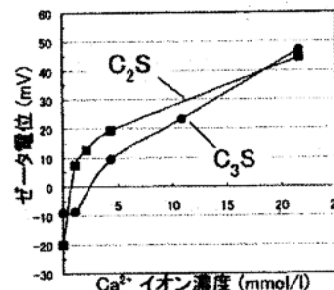


図 5.5.2-9 C_3S , C_2S のゼータ電位[4]

増加すると考察している。しかしながら、カルシウムイオン濃度の測定と粒子表面のゼータ電位の測定結果から、ダブルミキシングを行なったエーライトペースト粒子表面のゼータ電位は +30mV 以上の大きな値を示し、静電反発力によって粒子同士の凝集は進まないと考えられるため、粒子表面の静電反発力だけではエーライトペーストに生じる正のダブルミキシング効果のメカニズムは説明困難であると結論付けている[4]。

5.5.3 練混ぜが高性能減水剤の分散作用に及ぼす影響

名和らは、ナフタリンスルホン酸ナトリウム塩（以下、NSF）を主成分とする高性能減水剤をもちいて、ミキサの回転数と練混ぜ時間が高性能減水剤の分散効果に及ぼす影響を検討している。高性能減水剤が無添加の場合、ミキサの回転数がモルタルの流動性に及ぼす影響は小さいが、高性能減水剤を添加した場合は、ミキサの回転数が高くなるとモルタルフロー値が著しく低下することを示している[6]。また、練混ぜ時間がモルタルフロー値に及ぼす影響はセメントの種類によって異なり、普通セメントおよび早強セメントでは練混ぜ時間の延長に伴いモルタルフロー値が増加し、練混ぜ時間 2～4 分で最大値を示した後、減少に転じる傾向を実験で確認している。これに対し、中庸熟セメントを用いたモルタルでは、練混ぜ時間 1 分でモルタルフロー値の最大値を示し、練混ぜ時間を延長するとモルタルフロー値は減少することを示している[7]。このようなミキサの回転数および練混ぜ時間の影響に関して高性能減水剤の吸着量の観点から考察を行なっている。図 5.5.3-3 はミキサの回転数と NSF の吸着量およびモルタルフローとの関係を示している。ミキサ回転数の上昇に伴い NSF の吸着量が増加し、結果としてモルタルフロー値が減少

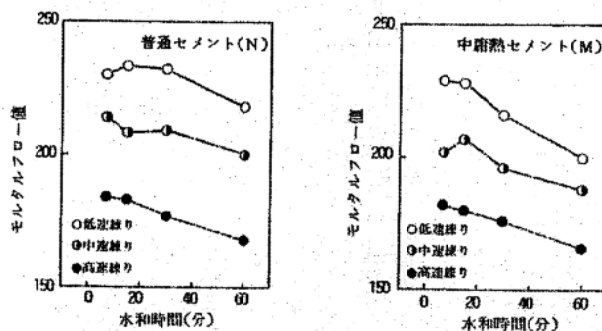


図 5.5.3-1 ミキサ回転数とフロー値との関係[6]

している。さらに、図 5.5.3-4 は練混ぜ時間と NSF 吸着量との関係であり、練混ぜ時間の延長に伴い NSF 吸着量が増加していることが分かる。つまり NSF 吸着量の増加が結果としてモルタルフロー値の減少を引き起こしていると推測される。図 5.5.3-5 は練混ぜ時間とエトリンナイト生成量および NSF 吸着量との関係を示している。このように練混ぜ時間の増加に伴いエトリンナイト生成量が増加し、結果として NSF 吸着量が増加している。NSF が接水直後に吸着速度の大きな C_3A および C_4AF に選択的に吸着し、流動性に寄与の大きな C_3S 等シリケート相への吸着量が抑制されたためにセメント粒子がヘテロ凝集を生じ、結果として流動性が低下したものと結論付けている。

菅俣らはポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いて分割練混ぜがモルタルの流動性に及ぼす影響を検討している[8]。セメントには中庸熟ポルトランドセメントを使用し、配合は自己充

填コンクリート中のモルタルを想定し、水セメント容積比 0.8、高性能 AE 減水剤添加率 $C \times 1.0$ wt%としている。分割練混ぜは 1 次水量を全練混ぜ水の 2/3 とし、練混ぜ時間は 1 次練、2 次練とも 2 分を基準としている。練混ぜ時間の延長に伴い、相対フロー面積比、相対漏斗速度比ともに低下しているが、2 次練だけを延長した場合、10 分までは流動性の変化が比較的小さい。このような練混ぜ時間の延長に伴う流動特性の変化が高性能 AE 減水剤添加率を減少させたときの流動特性の変化と酷似していることを見出し、練混ぜ時間の延長に伴い高性能 AE 減水剤の粒子分散効果が変化しているものと推測し、液相中の高性能 AE 減水剤の残存量とセメント粒子の表面積の関係を検討している。その結果、練混ぜ時間の延長に伴い液相中の高性能 AE 減水剤残存量は低下すること、およびその低下の度合いは 1 次練混ぜ時間を延長する方が 2 時練混ぜ時間を延長する場合に比べて顕著であることが明らかとなった。さらに、セメント粒子表面の表面積増加に関しては、練混ぜ時間が 10 分までは 1 次練混ぜ時間の影響が大きく、2 次練混ぜ時間の延長は表面積増加にはほとんど影響を及ぼしていないことが確認された。結果として、1 次練混ぜ時間の延長に伴い単位面積あたりの吸着量が減少し、流動特性の低下を招いたものと推測される。

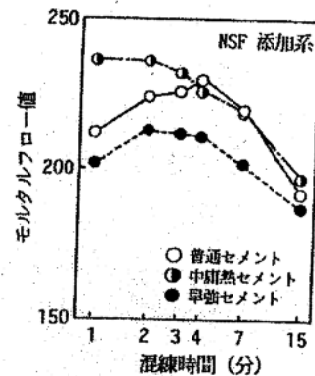


図 5.5.3-2 練混ぜ時間とモルタルフロー値[7]

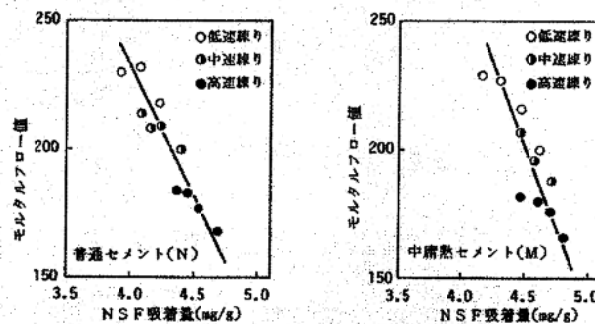


図 5.5.3-3 フロー値と NSF 吸着量との関係[6]

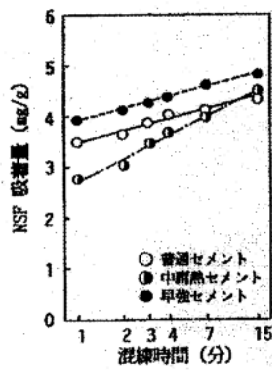


図 5.5.3-4 練混ぜ時間と NSF 吸着量との関係[7]

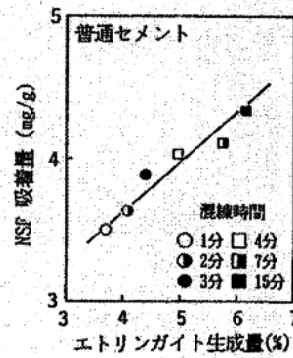


図 5.5.3-5 エトリンガイト生成量と NSF 吸着量との関係[7]

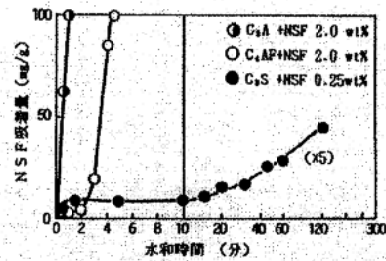


図 5.5.3-6 各クリンカー鉱物の NSF 吸着速度[6]

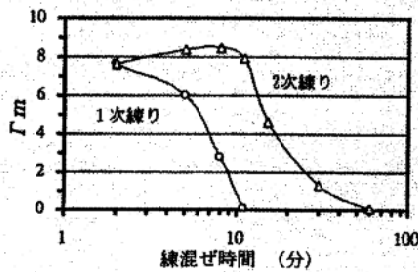


図 5.5.3-7 練混ぜ時間と Γ_m との関係[8]

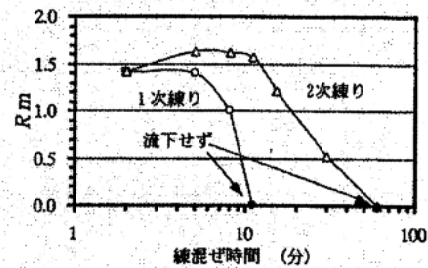


図 5.5.3-8 練混ぜ時間と R_m との関係[8]

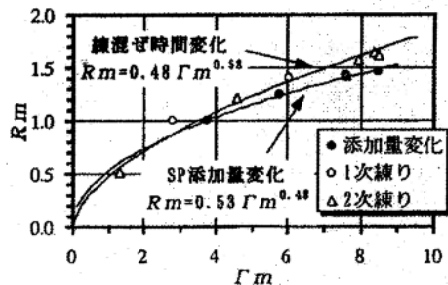


図 5.5.3-9 練混ぜ時間の変化と SP 添加率の変化[8]

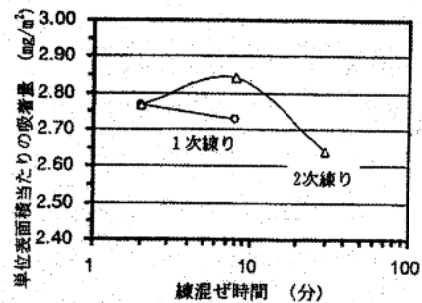


図 5.5.3-10 練混ぜ時間と 単位面積あたりの吸着量との関係[8]

参考文献

- 1) 伊東靖郎ほか：S.E.C.コンクリートの特性と展望、セメント・コンクリート、No.410、pp.20-29 (1981)
- 2) 田澤栄一、笠井哲郎：フレッシュセメントペーストのダブルミキシング効果、土木学会論文集、No.396/V-9、pp.135-142 (1988)
- 3) 田澤栄一、笠井哲郎、柏木 勉：セメントペーストのダブルミキシング効果とレオロジー特性、セメント技術年報、Vol.42、pp.160-163 (1988)
- 4) 吉岡一弘、田澤栄一：セメント構成鉱物の凝集モデルに基づくダブルミキシング効果、コンクリート工学年次論文集、Vol.21、No.2、pp.1-6 (1999)
- 5) 吉岡一弘、田澤栄一：セメント構成鉱物がダブルミキシング効果に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.82-87 (1998)
- 6) 名和豊春ほか：高性能減水剤を添加したモルタルの流動性に及ぼす混練条件の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.12、No.1、pp.285-290 (1990)
- 7) 江口 仁、名和豊春、大久保正弘：モルタルの流動性および強度性状に及ぼす混練時間の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.13、No.1、pp.149-154 (1991)
- 8) 菅俣 匠ほか：練混ぜ時における高性能 AE 減水剤の粒子分散効果に関する定量的評価、土木学会論文集、No.634/V-45、pp.255-267 (1999)

[担当：日比野 誠]

第6章 流動性制御方法についての提言と今後の課題

第6章 流動性制御方法についての提言と今後の課題

分散剤を用いて流動性を確保して、練混ぜ水量を減少させることは、自己収縮などへの配慮は必要なものの、硬化後のコンクリートを緻密にし、耐久性の確保や高強度化を可能とする。また、練混ぜ水量は同じで、分散剤を用いた場合には、セメント・コンクリートの流動性を著しく向上させることができる。さらに、配合を調整することで、締め固めを必要としない流し込みだけで成形可能な高流動コンクリートが製造でき、合理化施工の観点からも重要である。

コンクリートの流動性を支配する主要因を改めて整理すると図6-1のとおりであり、これらの要因は第2章～第5章で述べたとおり相互に影響し合う。

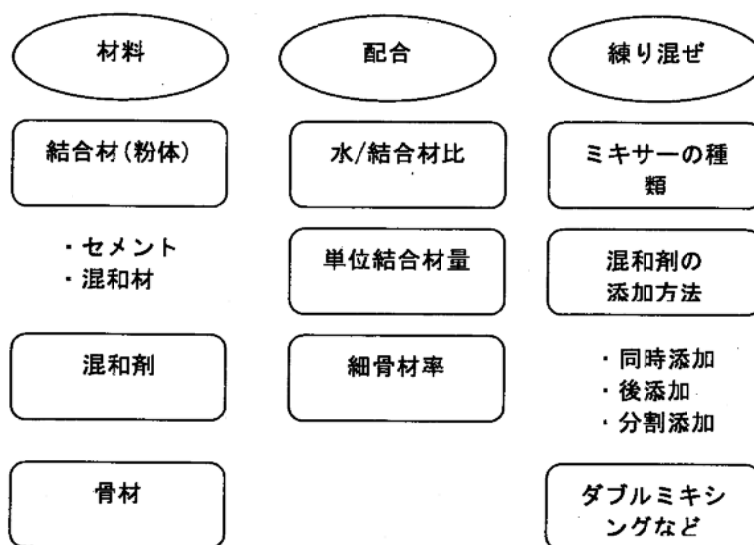


図6-1 コンクリートの流動性を支配する主要因

コンクリート中の結合材ペースト（不活性粉体が含まれる場合もある）の流動性が仮に同じであった時はコンクリート中の結合材ペーストの体積率や細骨材率を含めた骨材の粒度、骨材の形状がコンクリートの流動性に影響を与える。一般にコンクリート中の結合材ペーストの体積率を大きくすればコンクリートの流動性は向上する。その方法はとしては

1) 単位結合材量を一定とした場合は水/結合材比を大きくする

2) 水/結合材比を一定とした場合は単位結合材量を増やす

などが挙げられる。しかし、1)の方法はコンクリートの打設時において材料分離を起こし易くし、また、ブリーディング量も多くなる。硬化コンクリートでは強度、硬化組織の緻密さなどコンクリートの耐久性の点で好ましい方法ではない。2)の方法は富配合のコンクリートとなるが、結合材の水和活性が高すぎると初期のコンクリート温度の上昇を招き、温度ひびわれの原因となる可能性がある。また、結合材の種類にもよるが硬化コンクリートの乾燥収縮を大きくする可能性もある。しかし、コンクリートの流動性を確保および材料分離の低減する点で、単位結合材量を増やす方法は有効な方法であり、不活性な粉体も含めて、結合材を適切に選定することが重要となる。

骨材に着目した場合では骨材の粒度および形状に関しても制御することが望ましい。骨材の粒度に関しては5.4.3(細粗混合骨材のかさ容積)で示したように、要求されたコンクリートの流動性に応じて、最適な細骨材と粗骨材の混合比率を選定することも可能となる。なお、化学混和剤との相互作用の面から考えると粘土分などの微粒分の影響は非常に大きい。

一方、コンクリートの流動性が実際に練られたコンクリート中の結合材ペーストまたはモルタルの流動性に依存すると考えた場合にはそれらの結合材ペーストの流動性がコンクリート流動性の制御において重要となる。ここで、あえて「実際に練られたコンクリート中の結合材ペーストまたはモルタル」としたのは、通常のペーストまたはモルタル試験で得られるペーストまたはモルタルと実際に練られたコンクリート中のものとは練り混ぜの影響を受け、異なることが考えられるためである。

結合材の初期水和の制御は高性能AE減水剤(SP)の吸着挙動を含め最も基本的なこととして重要であり、コンクリート中の結合材ペーストの流動性を安定に確保するための要素技術としては、

- 1) セメント、混和材の化学的性質
- 2) セメント、混和材の比表面積、粒度分布などの物理的性質
- 3) セメント、混和材への混和剤の吸着、分散作用
- 4) 微量成分、不純物への吸着・分散作用

などが挙げられる。

これらの要因はAE減水剤を用いたコンクリートについてもいえるが、単位水量低減を目的にした場合や高強度・高流動コンクリートなどにおいて高性能AE減水剤を用いた場合に顕著に現われる。ここでは、第5章(流動性に及ぼす各種要因)に報告されている内容や、高性能AE減水剤の分子構造の影響などに関する既往の研究成果を基に表6-1にこれらの要素技術を整理した。また、表6-2に混和材の種類がセメントまたはモルタルの流動性に与える影響をまとめた。

なお、コンクリートの流動性において、セメントペーストの流動性制御が重要性な役割を演じていることは確かであるが、その関与は明確ではない。セメントとコンクリートの流動性の関連をさらに詳細に検討して行くことが望まれる。以上より、社会的な背景も踏まえると、今後の課題としては以下のようなことが必要と思われる。

- ・ コンクリートの良好なワーカビリティを表現するパラメータの明確化とセメントペーストを基本として相互作用するすべての分散相(骨材粒子)を考慮した流動シミュレーション手法の開発
- ・ コンクリート中でのセメントペーストの挙動を再現できる方法の開発
- ・ 適切な混合材(混和材)の利用によるセメントペーストの流動性制御方法の確立
- ・ 循環型社会における間隙相量や微量成分の影響を考慮した流動性制御手法の確立

最後に、本研究報告がセメントコンクリートの流動性制御を考える上での参考になれば幸いである。

表 6-1 コンクリートの流動性を支配する要因

(表中の PC はポリカルボン酸系、NS はナフタレンスルホン酸系混和剤を示す)

種 類	要 因	現 象	対応策または制御技術
セメントの 化学的性質	間隙相量	・ C_3A 量の増加による流動性の低下 ・ SP の吸着量の増加	・ C_3A の初期水和の制御 ・ C_3A と C_4AF の比率の制御 ・ 混合材の選定
	セッコウの種類と量	・ [PC] 半水セッコウの増加による流動性の低下 ・ SO_4^{2-} の濃度の増加による SP の吸着阻害 ・ 適量の半水セッコウは 2 水セッコウより C_3A の水和を抑制	・ 半水セッコウと 2 水セッコウの比率の制御 ・ SP の分子構造の制御
	液相中の SO_4^{2-} イオン濃度 * (硫酸アルカリ)	・ [PC] 硫酸アルカリ量が多いと SP の初期分散性が低下。流動性の経時変化は少なくなる。 ・ [NS] SO_4^{2-} の濃度が高い場合、SP の初期水和物の吸収が妨げられ、初期分散性が高まる。流動性の経時変化も小さく、C_3A 量に依存した最適な硫酸アルカリ量がある。 ・ シンゲナイトの析出(カリウムが多く水セメント比が低い場合)	・ 吸着阻害と収縮に対し SP の分子構造の制御 ・ R_2O の制御 ・ 混合材の選定
	遊離石灰量	・ 析出した $Ca(OH)_2$ への SP の吸着による流動性の低下 ・ C_3A の水和を抑制(制御可能)	・ 適切な量による C_3A の水和制御
結合材の物理的性質 (混合材を含めた)	充填率	・ 充填率の高い結合材ほどペーストの流動性が高まる。	・ 粒度分布制御や多モード化による充填率の向上 ・ 混合材の混合率の制御
	比表面積	・ [PC] 同一混合材では、比表面積が増加しても単位面積当たりの吸着量の変化は少ない。	
不純物への吸着		・ 骨材に含まれる粘土鉱物への SP の優先的な吸着による流動性の低下	・ 水洗による粘土鉱物の除去 ・ SP 使用量の増加

*) リン酸や炭酸イオンは硫酸イオンより吸着阻害による影響が大きい。

表 6-2 混和材がセメントペーストまたはモルタルの流動性に与える影響

混和材	長所	留意点
高炉スラグ微粉末	・ 単位面積当たりの SP 吸着量がセメントに比較して小 ・ 充填性の向上	・ セッコウの種類が重要
フライアッシュ	・ かさ密度大は流動性を改善 ・ 粉体量の確保(水和熱を増加させることなく)	・ 未燃カーボンによる SP の吸着
石炭ガス化スラグ	・ 単位面積当たりの SP 吸着量がセメントに比較して小	・ 形状 (フライアッシュの併用)
石灰石微粉末	・ 単位面積当たりの SP 吸着量がセメントに比較して小 ・ 充填性の向上 ・ 粉体量の確保(水和熱を増加させることなく)	・ 粘土分
シリカフューム	・ 低水粉体比の流動性の制御	・ 品質の安定 ・ 貯蔵期間
高炉徐冷スラグ	・ 単位面積当たりの SP 吸着量がセメントに比較して小 ・ C_3A の初期水和の制御 ・ 水和熱の低減	・ 品質の確認
再生微粉	・ 再生骨材の利用上、必要	・ 品質の変動 ・ SP 吸着量の増大 ・ 粒子の形状

[担当：坂井悦郎、高橋茂]

ISBN4-88175-060-7 C3358 ¥ 2600E

流動性研究委員会報告書

定価 2,600 円 (本体 2,600 円 + 消費税 130 円)

2003 年 9 月 24 日 印刷

社団法人 セメント協会

2003 年 9 月 30 日 発行

東京都中央区八丁堀 4 丁目 5 番 4 号 秀和桜橋ビル 7 階

電話 03 (3523) 2701 (代)

発行所 社団法人 セメント協会 研究所

東京都北区豊島 4 丁目 17 番 33 号

電話 03 (3914) 2691 (代)

印刷所 有限会社 プリントニューライフ

東京都千代田区三崎町 2 丁目 12 番 5 号

電話 03 (3263) 0633

JCA