

4-1 はじめに

セメントを水に混ぜると、必ずしもセメント粒子が水中によく分散するとは限らない。水とセメントとの割合（水セメント比）、使用材料、練混ぜ方法、混和剤の添加などによって水中のセメント粒子の分散性が決まる。たとえば、練混ぜ時間が足りない場合、大きなセメント粒子の凝集構造を破壊することができないため、セメント粒子の分散性が低下すると考えられる。

セメント粒子の分散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と緻密な関係がある。一般に、セメント粒子がよく分散すると、流動性が高くなる。コンクリートの流動性が高いほど、フレッシュコンクリートの作業性（ワーカビリティ）が向上し、良好な硬化コンクリートが得られることの信頼も高くなる。しかし、水中でのセメントの分散性は様々な要因の影響を受けるため、その機構を解明することは困難である。現在、練混ぜ方法、使用材料やその組合せなどを入力としてコンクリートの流動性を予測することができない。このため、様々な条件でセメント粒子の凝集構造（分散性）を検討することが必要である。

硬化したセメントペースト、モルタルおよびコンクリートの品質は、そのフレッシュ時の品質が反映されると思われる。フレッシュ時におけるセメントの粒子の分散性によってセメントの水和反応速度と組織形成が変わると思われる。しかし、前述のように、セメント粒子の凝集構造の機構を設定することが非常に難しいため、粒子間の影響を無視し水中でセメント粒子がよく分散すると仮定することとしてセメントの水和反応モデルを提示したものが多いため、セメントの分散性を考慮するセメントの水和反応モデルを確立するために、フレッシュ時のセメント粒子の分散性とセメントの水和反応への影響を検討することが必要である。

本研究は、様々な要因を考慮したセメントの水和反応モデルを確立することを目的とする。第2章において、本研究で提案するセメントの水和反応モデルを記述した。このモデルでは、凝集構造中で粒子間の影響による定数を定めた。第4章では、異なる練混ぜ方法を実験要因として、フレッシュ時におけるセメント粒子の凝集構造の機構を理論的に検討し、異なるセメント粒子の凝集構造で製造したセメントペーストとモルタルの諸性質を実験的に検討したものである。異なる練混ぜ方法で製造したセメントペーストにおけるセメント粒子の凝集構造に関しては、DLVO理論や流動性理論を用いて実験結果と理論を説明することとする。また、実験結果から、異なるセメント粒子の凝集構造で製造したセメントペーストとモルタルの諸性質の相違を証明することとする。つまり、セメントの水和反応速度と組織形成はセメント粒子の凝集構造に依存することを解明する。

4-2 セメント粒子の凝集構造

4-2-1 粒子分散・凝集の理論

一般の分散系は数十ミクロン以下の粒子径が対象になる。単一の粒子は一次粒子と呼ばれる。これらが集まって二次粒子をつくっている。二次粒子は軟らかい凝集体をつくっているものと硬い凝集体をつくっているものがあるが、分散媒中にこれらの粒子を分散させるためには、粒子が分散媒によくぬれてほぐれることがまず必要である。さらに、ミキサーなど機械的な手法で二次粒子を一次粒子に戻すこと（微粒子化または分散化と呼ばれる）および、微粒子化された粒子が再凝集するのを防ぐことが必要である。

セメントを水で練り混ぜたセメントペーストの流動性を向上するために、水中のセメント粒子の分散・凝集の理論について知ることが重要である。

(1)電気二重層モデル^{4.1),4.2)}

コロイド液をかなり長時間放置しておいても、分散媒と分散相の分離は認められない。コロイド粒子が活発なブラウン運動によって粒子同士の頻繁な衝突が起こっているにもかかわらず、粒子同士の凝集はなかなか起こらない。したがって、凝集を妨げるような因子があると考えなければならない。

一般に物質が微粒子になると、いろいろな原因から電気を帯びるようになる。液中で粒子が電荷を帯びるのは、液中から正また負のイオンを吸着するか、粒子自身が電離するか、

分散媒と分散相の誘電率が異なるとき、誘電率の大きい方が正に、小さい方が負に帯電する。しかし、系全体としては電気的に中性が保たれるはずであるから、粒子表面付近では電荷は不均一な広がりを持っていることになる。

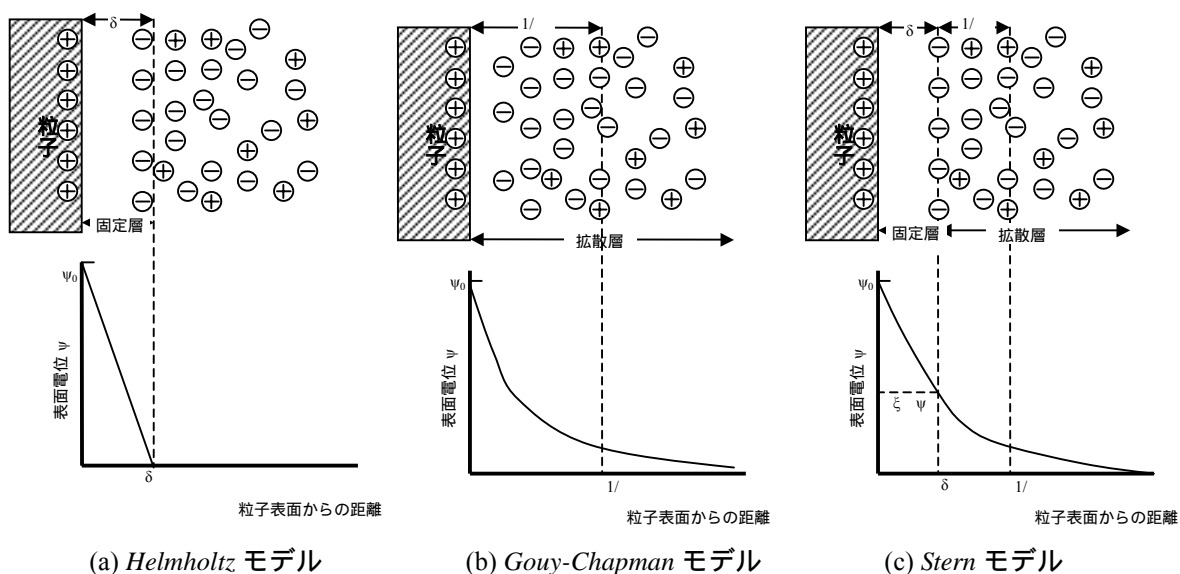


図 4.1 電気二重層モデル

図 4.1 に電気二重層モデルを示す．電気二重層モデルについては，*Helmholtz* によってはじめに導入された．図 4.1(a)は *Helmholtz* の電気二重層モデルを示したものである．この二重層は一種の平行平板コンデンサーと考えられる．正負イオン間の距離を δ ，溶液の誘電率を ϵ ，粒子表面の電荷密度（単位面積あたりの電荷量）を σ とすると，イオン層間の電位差 ψ は次式で表される．

$$\psi = \frac{4\pi\delta\sigma}{\epsilon} \quad (4.1)$$

Helmholtz は溶液中の反対イオン（対イオン）は，固定しているもの（固定層）と考えた．このために，電位は粒子表面から離れるにつれて，直線的に減少し溶液中で 0 となっている．しかし，溶液中のイオンは常に熱運動をしており，コロイド粒子表面から電氣的引力の影響を受けると同時に，熱運動によって溶液中に均一に分布しようとしている．したがって電気二重層としてははっきりくぎることはできず，もっと拡がりを持った層（拡散層）として考えなければならない．このような拡散的構造を持つ電気二重層を拡散電気二重層と呼び，*Gouy* および *Chapman* によってそれぞれ独立に提出された．

図 4.1(b)は *Gouy-Chapman* の拡散電気二重層モデルである．粒子の表面電荷とは反対のイオンは溶液中に広く分布していて，その平均的な距離は $1/\kappa$ の位置にある． κ は次式のように表される．

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{\epsilon k T}} \times \sqrt{\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2} \quad (4.2)$$

ここに， N はアヴォガドロ数（ $6.022 \times 10^{23}/\text{mol}$ ）， e は素電荷（ $1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ ）， ϵ は溶液の誘電率（ C^2/Jm ）， k はボルツマン定数（ $1.3807 \times 10^{-23}\text{J/K}$ ）， R は気体定数（ 8.3144J/Kmol ）， C_i は i 種のイオンの濃度（ mol/l ）， Z_i は i 種のイオンの電荷数である．

式(4.2)から，コロイド液中に電解質を加えてイオン強度を大きくすると，実質的な拡散電気二重層の厚さと考えられる $1/\kappa$ は小さくなっていくことがわかる．またここで注意すべきことは，もし溶液中のイオンの電荷数がすべて同じ場合には，電気二重層の厚さはみな同じとなり，イオンの種類による違いが現れないことになる．しかし，実際の電気二重層はイオンの性質によって強い影響を受ける．こうした点を補うために，*Stern* は別の電気二重層モデルを提供した．

図 4.1(c)は *Stern* の電気二重層モデルである．これによると，溶液側は固定層と拡散層の 2 つの部分にわかれている．すなわち，溶液中の反対イオンの一部は粒子表面に吸着し（固定層），残りの反対イオンは溶液中にある厚みを持って拡がっている（拡散層）とした．したがって表面電位の変化は，固定層部分では直線的に減少し，拡散層領域では指数関数的に減少していく．このモデルは *Helmholtz* モデルと *Gouy-Chapman* モデルを合せた形をしている．固定層と拡散層間の電位は ζ 電位（ゼータ電位）と呼ばれる．ゼータ電位は測定によって求められる．電気二重層の厚さが極めて薄い場合には，ゼータ電位は表面電位と一致すると考え

られる。

(2)DLVO理論^{4.1),4.2)}

コロイド分散系の安定性に関する理論は、DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) の理論と呼ばれている。この理論では、粒子間に働く力をポテンシャルエネルギーで表わしているため、エネルギーの値が正ならば、粒子が近づき凝集するためにはエネルギーのバリアー(障壁)を越えなければならないことを意味し、エネルギーの値が負ならば、粒子が近づいて凝集する方が安定であるため、凝集していくことを意味している。DLVO 理論によると、粒子間に働く全ポテンシャルエネルギー V_t は、静電的活発力 V_R と van der Waals 力 V_{vw} の和で表される。

$$V_t = V_R + V_{vw} \quad (4.3)$$

球状粒子、 $\kappa a \gg 1$ の系(分散媒は水系である)では、 V_R は次式で表される。

$$V_R = \frac{1}{2} \varepsilon a \psi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H}) \quad (4.4)$$

ここには、 a は粒子半径、 ψ_0 は表面電位(ゼータ電位で近似)、 H は粒子間距離である。 V_R の値は ψ_0 の絶対値が大きいほど大きく、 κ の値(溶液中のイオン濃度)が大きいほど小さくなることを意味している。

一方、van der Waals 力 V_{vw} は球状粒子の系では次式で近似される。

$$V_{vw} = \frac{1}{12} \times \frac{Aa}{H} \quad (4.5)$$

ここに、 A は Hamaker 定数と呼び、粒子の種類によって決まる。

図4.2に全ポテンシャルエネルギー V_t と、2つの粒子間の距離の関係を示す。粒子Bが粒子Aに近づいていくと、まず反発力が働いてその接近が妨害される。粒子Bが粒子Aに到達するためには、これに打ち勝って van der Waals 引力の作用する領域に入らなければならない。 V_{tmax} はエネルギー障壁となっている山の高さであり、反発力の大きさによって決められる。式(4.4)には、電気二重層に関する因子 κ と ψ_0 が入っている。いまコロイド液中に電解質を加えてイオン強度を大きくすると、 κ は大きくなり、その結果電気二重層の厚さは小さくなって電氣的反発力は減少していく。表面電位またはゼータ電位の絶対値が小さいほど、反発力は小さくなっていく。さらに電解質を加えていけば、ポテンシャルエネルギー V_{tmax} はまったくなくなってしまうことができる。

したがって、 V_{tmax} の値により、次の現象が発生すると思われる。 V_{tmax} が高ければ高いほど凝集は困難となり、粒子同士の凝集は見られずコロイドは安定である。 V_{tmax} が減少することにより、コロイド粒子はゆっくり凝集していく。ポテンシャルエネルギー V_{tmax} はまったくなくなってしまうと、凝集は妨げられず粒子同士は速やかに凝集することになる。これらの現象の、 κ と ψ_0 はそれぞれ分散、弱い凝集と強い凝集と呼ばれて区別されている。

一般に、 V_{max} の値が $15kT$ (キロテスラ) 以上あれば安定である。つまり、粒子同士は凝集構造にならない。

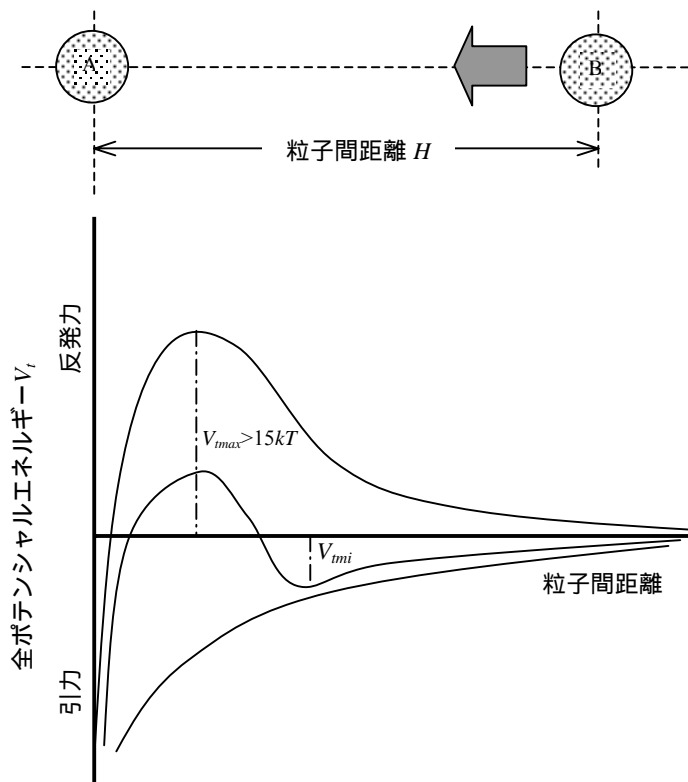


図 4.2 粒子間距離と全ポテンシャルエネルギーの関係

(3)DLVO 理論によるセメント粒子の分散・凝集の機構

セメント粒子は球状と仮定している。セメントを水で練り混ぜると、セメント粒子の分散の状態を DLVO 理論によって確認することができる。van der Waals 力の粒子間ポテンシャルエネルギー V_{vw} は球状粒子の系では式(4.5)で計算される。そして、静電氣的活発力の粒子間ポテンシャルエネルギー V_R は次式で表される^{4.3)}。

$$V_R = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0a\psi_0^2 \times \ln(1 + e^{-\kappa H}) \quad (4.6a)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000e^2N}{\epsilon_r\epsilon_0kT}} \times \sqrt{\frac{1}{2}\sum C_i Z_i^2} \quad (4.6b)$$

ここに、 ϵ_r は分散媒の比誘電率 (分散媒は水であり、 $T=293^\circ\text{K}$ 、 $\epsilon_r = 80.35$)、 ϵ_0 は真空の誘電率 ($8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$) である。

セメント粒子間の全ポテンシャルエネルギー V_i は、セメント粒径を用いて計算する。市販

セメント粒子は $0.3 \sim 90\mu\text{m}$ の範囲の幅広い粒度分布を有している．粒子の質量および粒子数を基にした平均粒子径は，それぞれ $10\mu\text{m}$ と $1\mu\text{m}$ である．特に，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る．

セメントペースト中には OH^- ， SO_4^{2-} ， Na^+ ， K^+ ， Ca^{2+} イオンなどが含まれる．服部の研究^{4.3)}を参考にして，誘導期の溶液中のイオン濃度を合計し $0.27 \sim 0.37\text{mol/l}$ の範囲で 0.35mol/l とした．電荷は 1 を用いた．

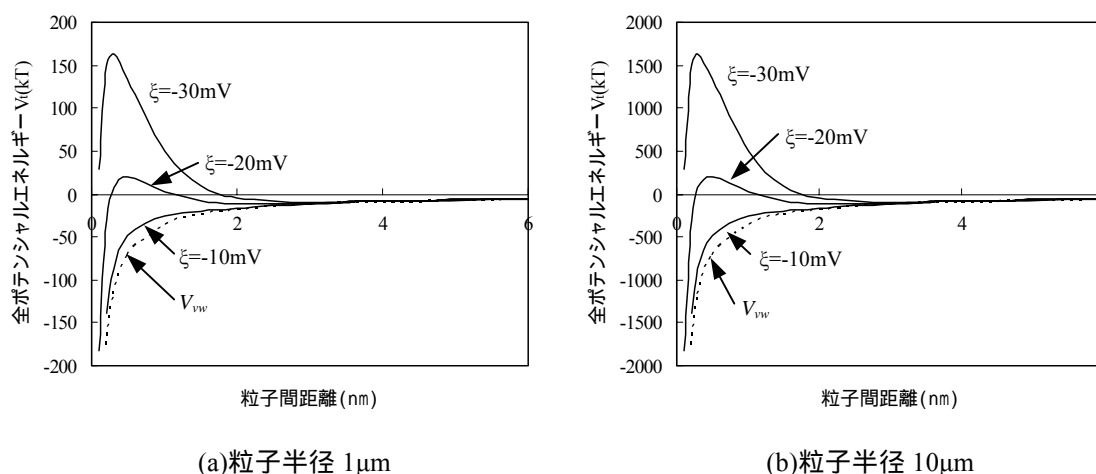


図 4.3 DLVO 理論によるセメント粒子間のポテンシャルエネルギー曲線

図 4.3 は式(4.5)と式(4.5)を用いて計算した -10 ， -20 ， -30mV の表面電位を示す平均粒子径が $1\mu\text{m}$ と $10\mu\text{m}$ の同種同粒子径の全ポテンシャルエネルギー (V_i) である．この曲線は既往研究の報告と一致した．この曲線から，表面電位が -20mV または -30mV であれば，粒子間距離が 0.5nm 程度でポテンシャルエネルギー障壁は 15kT 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 -10mV の全ポテンシャルエネルギーの曲線は最大値を示さない．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，静電的活発力の粒子間ポテンシャルエネルギー V_R は *van der Waals* 引力に比べて著しく小さく，粒子の分散に及ぼす静電的活発力の粒子間ポテンシャルエネルギーの効果は無視することが可能となる．

初期水和にセメントペーストのゼータ電位の測定結果によると絶対値は -10mV より大きい．DLVO 理論により，高性能 AE 減水剤を添加しないセメントペーストであってもセメント粒子は急激に凝集しないが，実際にセメント粒子は凝集している．これは，各種のクリンカー鉱物は反対の符号のゼータ電位を有するためである．つまり，セメントを構成する粒子の一部は反対の符号を有する静電的活発力を示す．この結果セメント粒子が急速凝集し，セメントペーストの流動性は低下すると推定できる．一方，高性能 AE 減水剤を添加する場合，各種のクリンカー鉱物は負のゼータ電位を示すため，反対の符号を有する粒子間の静電的活発力による急速凝集は防ぐことができる．

粒子径が $1\mu\text{m}$ と $10\mu\text{m}$ の結果を比較すると， $10\mu\text{m}$ の方がポテンシャルエネルギー障壁は大きく， $1\mu\text{m}$ の 10 倍程度となった．名和^{4.4)}は，静電活発力の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、高いポテンシャルエネルギー障壁と同時に、粒子間距離 3nm 付近に絶対値 10kT 程度の深い第二極小値も存在する。この粒子間距離で粒子は凝集している可能性がある。吉岡^{4.5)}は、高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストには立体障害効果によって第二極小値が低下するため、セメント粒子を分散していると報告した。

(4)DLVO理論によるセメント粒子の凝集構造

図 4.3 に示すセメント粒子間のポテンシャルエネルギー曲線には、セメント粒子の表面近傍に表われる第一極小値とその表面から離れる距離に表われる第二極小値が存在する。セメント粒子の凝集構造としてはそれぞれ第一極小値ならびに第二極小値において考えることができるため、その関係を模式的示すと図 4.4 のようになると思われる。この図では、第一極小値で強く凝集しているものを示し、それらが第二極小値で弱く凝集している関係が示している。梅屋の研究^{4.6)}より、この場合水側の構造あるいは形態としては、Helmholtz 層（固定層）内に強く吸着されている水膜、その外層である拡散層に弱く吸着されている拡散水膜、第一極小値での凝集構造の間に囲まれて不動化している凝集内部拘束水、第二極小値での凝集構造の間に囲まれて不動化している凝集内部拘束水、その外側にある自由水の 5 種が考えられることになる。

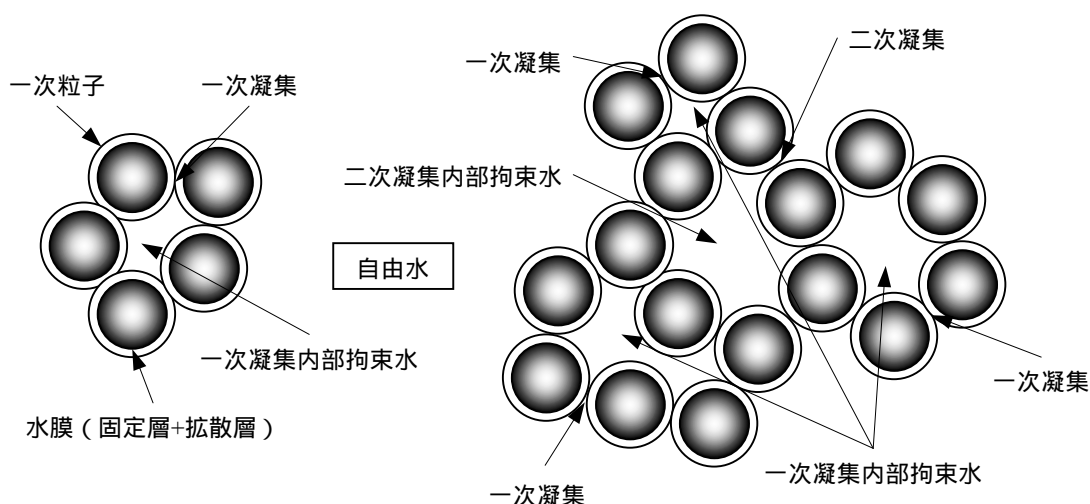


図 4.4 粒子の凝集構造の模式図

セメントを水で練り混ぜると、粒子と粒子の間に水が充填し、セメント粒子表面全体に水が付着している。図 4.4 より、いくつかの一次粒子が集まると、一次凝集構造をつくる。そして、いくつかの一次凝集が集まると二次凝集構造をつくる。最終的には、すべての凝集構造は集合体・堆積層になる。一次凝集構造は強い凝集構造であり、二次凝集構造は弱い凝集構造である。一次凝集は練混ぜ中に形成され、練混ぜ後からしばらくして二次凝集が形成される。したがって、一次凝集構造はセメントペーストの流動性に大きく影響を与えると思われる。セメント粒子がよく分散する場合には、一次凝集構造の粒子個数が少なく、セメントペーストの流動性が高くなる。二次凝集構造は弱い凝集構造であり、機械的な手法で再分散化

することができるため、二次凝集構造からセメントペーストの流動性に与えられる影響は小さいと思われる。

ブリーディング量は主にペースト中の自由水の存在量との関係と思われる。自由水の量を低減するために、拘束水の量を多く含む二次凝集構造を形成することが必要である。つまり、セメント粒子をよく分散させ、その一次粒子あるいは一次凝集が二次凝集構造を形成し、拘束水の量を増加するため、発生するブリーディングの量が少なくなる。これを証明するために、次節でセメントペーストの流動性モデルを用いて、ペースト中の各水の存在形態や粒子の凝集構造をさらに検討し、ブリーディングの機構を明確にする。

4-2-2 セメントペーストの流動性モデル

太田らの研究^{4,7)}をもとに、セメントペーストのフローとブリーディングの機構を次のように考えた。図4.5(a)に水粉体比とその流動性との関係についての模式図を示す。フロー値がある値に達すると、ブリーディング率が急激に生じる。また、図4.4により、図4.5(b)に粒子と各水の存在形態の模式図を示す。

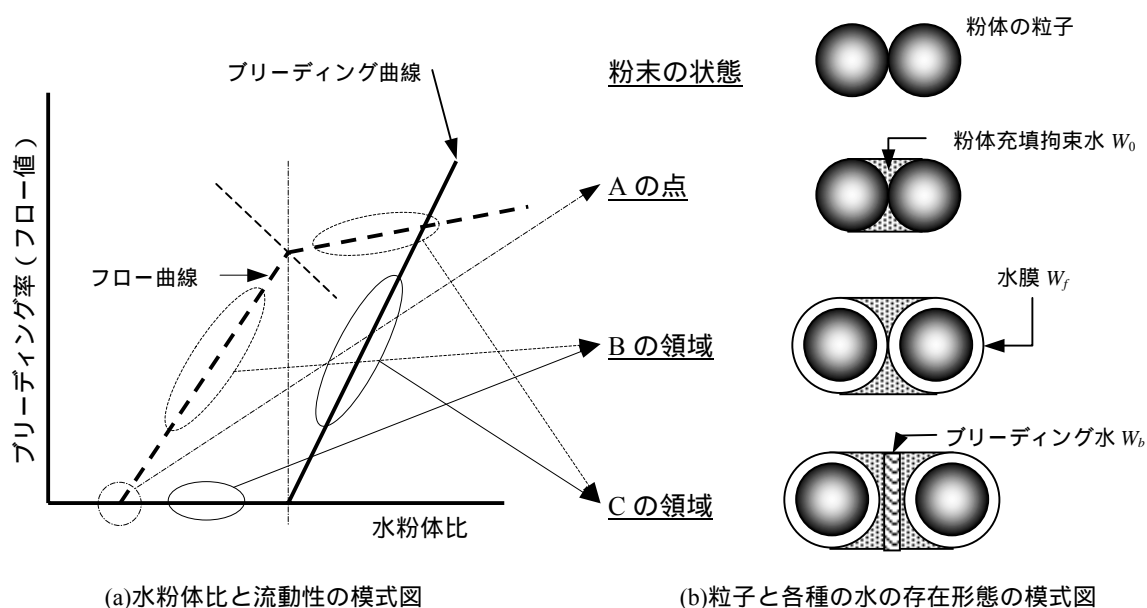


図4.5 セメントペーストの流動性モデルの模式図

図4.5(a)に示すようにA点は、セメントペーストが流動を開始する点である。粉末の状態からペーストの状態に変化し流動を開始するまでにはある程度の水量を必要とする。A点においては粒子が最密になるように配列するため粒子間の相互作用に拘わらず粒子は凝集し、図4.5(b)に示すように水が粒子間の空隙に入り込み、やがて空隙が水によって充填された状態となる。この状態は、粒子と粒子の表面が接しているため、粒子間の摩擦抵抗力が大きい状態である。このため、A点では、ペーストは流動しない。ここでA点における粒子の空隙を充填する水を粉体充填拘束水と呼び、 W_0 と記述する。 1cm^3 の粉体あたりの粉体充填拘束水 W_0

は次式のように算出できる．

$$W_0 = (1 - G) \times \rho_w \quad (4.7)$$

ここに， G は粉体の充填率， ρ_w は水の密度 (g/cm^3) である．

次に図 4.5(a)の B の領域は，A 点以上の水が加わりペーストが流動する領域である．領域 B では，図 4.5(b)に示すように粒子の表面全体に水が付着することとなり，粒子に水の水膜が形成することによって，粒子間の摩擦力が低下するため，ペーストが流動するようになる．さらに，水量が増加することによって，水膜の厚さが増大するため，摩擦力がさらに低減し流動性が向上する．ここで，粒子表面に形成する水膜に参与する水を W_f と記述する．また，ペースト中に含まれる空気の混入量は A 点近傍以外では水粉体比によってあまり変化しないと考えられるため，この影響を無視するものとした．

B の領域では，ペースト中の粒子は凝集する可能性がある．たとえば，高性能 AE 減水剤の添加量が少ない場合または無添加の場合である．図 4.6 に粒子の凝集構造の模式図を示す．粒子の凝集は，この図のように粒子間に凝集力が働くため，凝集体を形成する．凝集構造は，水膜の形成と同時に発生するため，水膜を有する粒子によって凝集体が形成される．図 4.6 に示すように凝集体は，その内部に水を収蔵する．この凝集体に拘束された水はペーストの流動性に直接寄与しないと考えられる．ここで，凝集体内部に収蔵される水を凝集内部拘束水と呼び， W_n と記す．

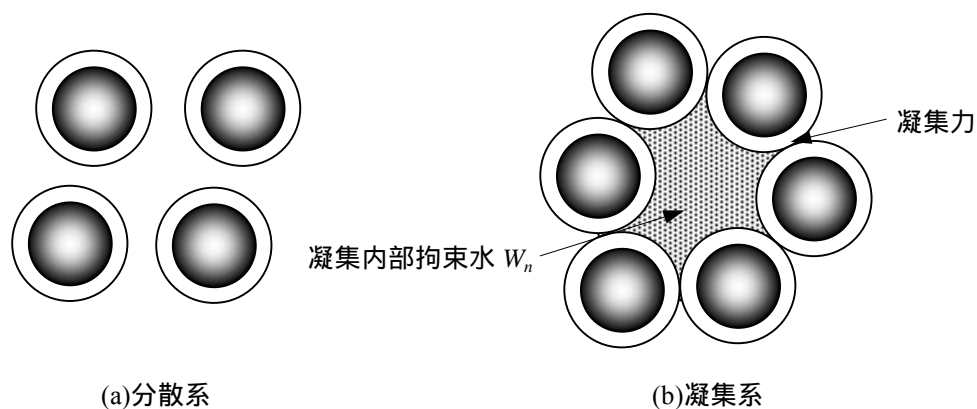


図 4.6 粒子の分散・凝集構造の模式図

ペースト中の全水量を W_a と記述すると B の領域での W_a は次式に与えられる．

$$W_a = W_0 + W_f + W_n \quad (4.8)$$

ここに，分散系では， $W_n=0$ であり，一方，凝集系では， $W_n \neq 0$ である．

上述のように，凝集構造の形成は粒子の水膜の形成と同時に発生し，凝集内部拘束水 W_n と水膜 W_f は $(W_a - W_0)$ と比例関係で増加すると仮定する．この仮定は次式のように表される．

$$W_n = k_1(W_a - W_0) \quad (4.9a)$$

$$W_f = k_2(W_a - W_0) \quad (4.9b)$$

ここに、 k_1 および k_2 は定数である。

図 4.5 の流動性が屈曲する点では、 W_f が最大になると同時に、 W_n も最大となる。ここで、 W_f および W_n の最大量をそれぞれ $W_{f,max}$ と $W_{n,max}$ と記述する。なお、水膜は、粉体の粒子表面に一定の厚さで均一に形成すると仮定する。よって、水膜厚さ t (μm) は、次式により算出する。

$$t = \frac{W_f}{P\rho_w S} \times 10^4 \quad (4.10)$$

ここに、 P は粉体の質量 (g)、 S は粉体の比表面積 (cm^2/g) である。

ペーストの流動性は水膜厚さの増大とともに向上するが、やがてブリーディングが発生する。図 4.5 のように、ブリーディング水が発生する領域を C の領域とする。C の領域では、粒子表面に水膜として拘束されない水が発生する。この水はペースト中を自由に移動することが可能であり、比重の関係から水分はペースト中を上昇する。このように水が分離する現象がペーストにおけるブリーディング現象である。ここで、C の領域で発生する自由水全体をブリーディング水と呼び、 W_b と記述する。なお、ブリーディング水も粒子間の摩擦力を低下させるため、ペーストの流動性を向上させる。

C の領域において水膜および凝集内部拘束水は最大に達したまま一定で、それ以上増大しないと仮定する。水膜および凝集内部拘束水は粉体の質量と関係するため、両者は粉体の質量と比例関係である。したがって、C の領域における W_b は次式により算出できる。

$$W_b = W_a - W_0 - k_3(W_{f,max} + W_{n,max}) \quad (4.11a)$$

$$k_3 = \frac{P}{P_{max}} \quad (4.11b)$$

ここに、 P_{max} は図 4.5 の流動性が屈曲する点における粉体の質量である。

4-3 練混ぜ方法によるセメント粒子の分散・凝集構造検討

4-3-1 概要

前節において、粒子の分散・凝集構造の理論によりペースト中のセメント粒子の分散・凝集構造を考察した。セメント粒子の分散・凝集構造に与えられる影響はいくつがあるが、本節では、ブリーディング試験によって練混ぜ方法によるセメントの分散・凝集構造の機構を検討した。

4-3-2 実験概要

(1) 使用材料および配合

セメントは普通ポルトランドセメント(密度:3.16 g/cm³)を、細骨材は川砂(密度:2.63 g/cm³, 吸水率:1.89%)を使用した。配合はセメントペーストおよびモルタルのいずれの場合も W/C は 0.50 および 0.80 とした。モルタルの S/C は 1.0 とし、使用配合は表 4.1 に示した。

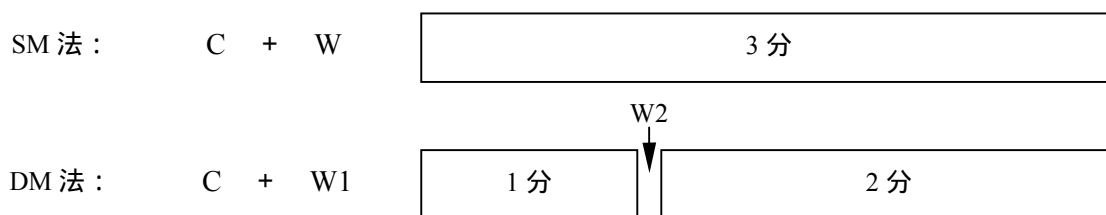
表 4.1 セメントペーストおよびモルタルの配合

No	W/C	S/C	単位重量 (kg/m ³)		
			W	C	S
1	0.5	-	612	1225	-
2	0.8	-	716	896	-
3	0.5	1.0	417	834	834
4	0.8	1.0	534	668	668

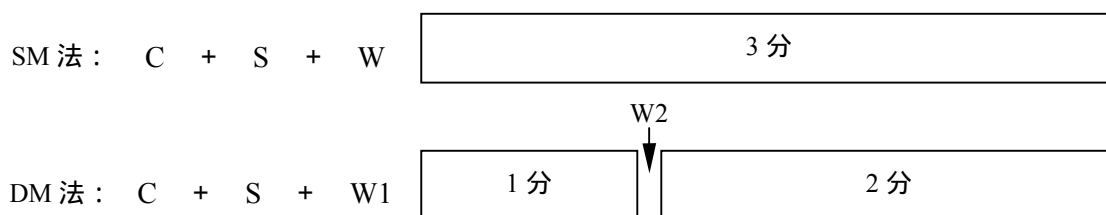
(2) 練混ぜ方法

一括練混ぜ方法 (*Single Mixing*, 以下 SM と記す) および分割練混ぜ方法 (*Double Mixing*, 以下 DM と記す) を使用し、練混ぜ方法がセメント粒子の凝集構造に与える影響を検討した。DM において最初に添加する水を一次水と呼ぶ。一次水セメント比(W1/C)は、W/C=0.50 において 0.07, 0.14, 0.21, 0.28, 0.35 および 0.50, W/C=0.80 において 0.07, 0.14, 0.21, 0.28, 0.49 および 0.80 とした。

セメントペーストおよびモルタルの練混ぜには 10ℓ のホバート型モルタルミキサ (中速度) を使用した。図 4.7 に本研究におけるセメントペーストおよびモルタル練混ぜ方法を示す。一括練混ぜ方法 (SM 法) は、セメントとすべての水を 1 分間練混ぜた後、容器底に付着したセメントをかき落とし、再度 2 分間練り混ぜる方法である。一方、分割練混ぜ方法 (DM 法) は、セメントと一次水を 1 分間練混ぜた後、容器底に付着したセメントをかき落とし、ついで二次水を投入して 2 分間練り混ぜる方法である。



(a) セメントペーストの練混ぜ方法



(b) モルタルの練混ぜ方法

図 4.7 本研究の練混ぜ方法

(3)フローとブリーディングの試験

ペーストおよびモルタルのフロー試験方法は、岡村らの研究^{4.8)}に準拠して行った。各ケースでは、フロー試験を2回行い、その結果の平均値を測定結果とした。

ブリーディング試験方法は、透明のシリンダー（78×300mm）にペーストおよびモルタルを投入し、10分間隔でブリーディング高さをノギスで測定した。また、ブリーディングが変動しなくなった期間が、1時間以上続いた時のブリーディング率を最終ブリーディング率とした。ブリーディング率は次式により算出した。

$$\text{ブリーディング率(\%)} = \frac{\text{ブリーディング体積}}{\text{ペーストの体積}} \times 100 \quad (4.12)$$

4 - 3 - 3 結果と考察

(1)フロー値とブリーディング率について

図 4.8 に、W1/C を変化させた練混ぜ方法で製造したセメントペーストおよびモルタルにおけるブリーディング率と時間の関係を示す。いずれのケースでも、ブリーディング率が100分まで急激に増加し、その以降に緩やかに増加し、最後に安定している。本研究では、最終ブリーディング率は180分（3時間）で測定したブリーディング率である。W1/C が変化することによって、ブリーディングの発生速度や最終ブリーディング率が異なることがわかる。水セメント比が高くなると、ブリーディングの発生速度と最終ブリーディング率の値も高くなる。図 4.9 に、モルタルにおけるブリーディング率と測定時間の関係を示す。モルタルのブリーディング率の測定結果はセメントペーストと同様な傾向を示す。

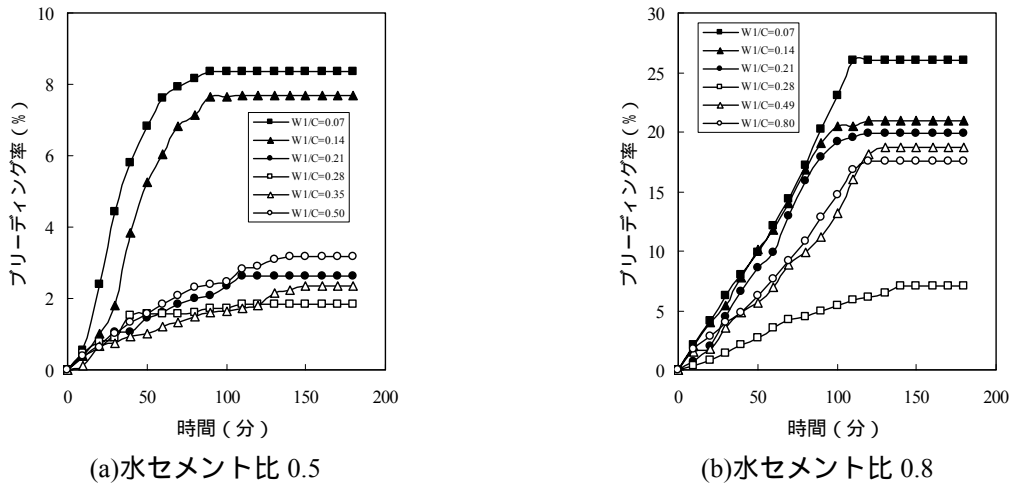


図 4.8 セメントペーストのブリーディング測定結果

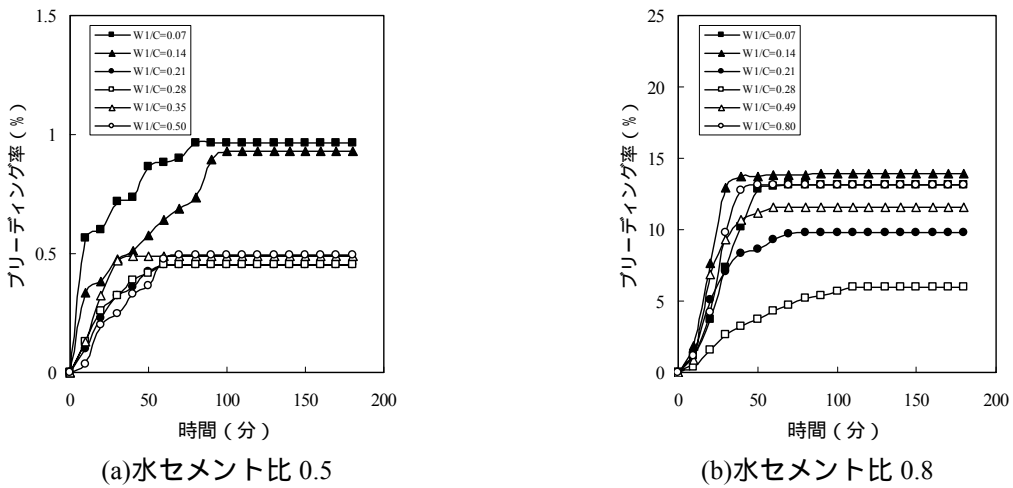


図 4.9 モルタルのブリーディング測定結果

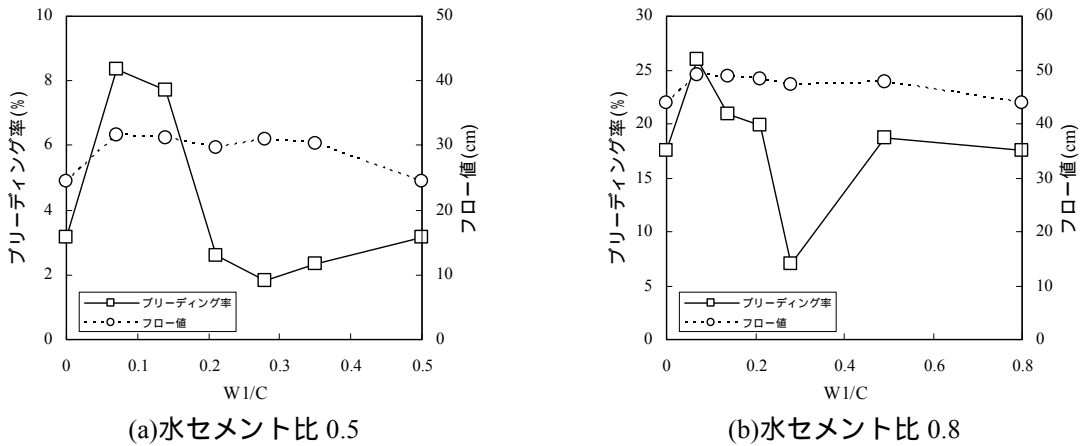


図 4.10 セメントペーストにおけるブリーディング率の最大値およびフロー値

図 4.10 に、 W/C とセメントペーストのブリーディング率の最大値およびフロー値との関係を示す。 W/C の変化とともにブリーディング率の最大値が変化し、 $W/C=0.28$ の時にブリーディング率の値は最小値である。これは、一般に分割練混ぜの効果といわれる。一方、フロー値の結果は、分割練混ぜ方法 ($W/C \neq 0$) のフロー値においてはほぼ同じであるが、その値と一括練混ぜ方法 ($W/C=0$) のフロー値の相違が大きい。この結果は辻ら^{4.9)}の研究結果と同様な傾向である。このことは、分割練混ぜ方法を行うことによってセメントペーストの流動性が高くなることを示すと思われる。

写真 4.1 にフローの性状を示す。この写真をみると出来上がりのセメントペーストの品質が異なる。 $W/C < 0.21$ においては多量の大きなセメント粒子の凝集構造を肉眼で確認でき、材料分離が発生するセメントペーストであり、 $0.21 < W/C < 0.28$ においては材料分離が発生せず良好なセメントペーストであり、 $W/C > 0.28$ においては材料分離がほとんど発生せず $0.21 < W/C < 0.28$ のペーストより流動性が低下するセメントペーストである。これは、分割練混ぜ方法で練り混ぜるセメントペースト中で溶出する Ca^{2+} イオンが多いことにより^{4.5)}、粒子間の反発力が高くなり、セメント粒子同士の凝集が発生しにくいためと思われる。



$W/C=0.07$

$W/C=0.28$

$W/C=0.50$

(a) $W/C=0.5$



$W/C=0.07$

$W/C=0.28$

$W/C=0.80$

(b) $W/C=0.8$

写真 4.1 測定したセメントペーストのフローの写真

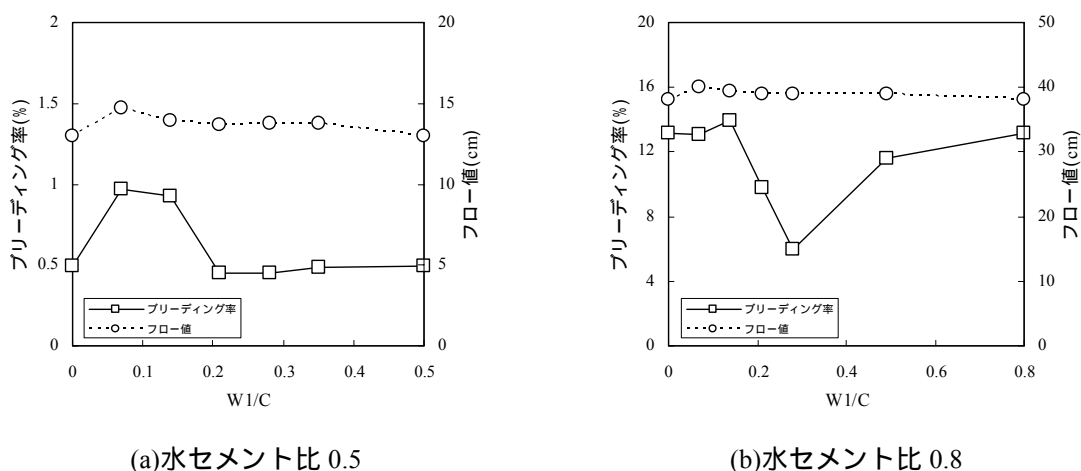


図 4.11 モルタルにおけるブリーディング率の最大値およびフロー値

表 4.2 W1/C の領域によるブリーディング率の値

W1/C の範囲	備考
W1/C<0.2	ブリーディング率：大，フロー値：大，材料分離：大
0.2<W1/C 0.3	ブリーディング率：小，フロー値：大，材料分離：小
W1/C>0.3	ブリーディング率：中，フロー値：小，材料分離：中

図 4.11 に W1/C とモルタルのブリーディング率の最大値およびフロー値との関係を示す。同一水セメント比の場合，モルタルの性質はセメントペーストの性質と同様な傾向を示す。

既往の研究はセメントペーストとモルタルにおいて W1/C=0.20~0.30 の範囲でブリーディング率が最小値であることを報告した^{4.10)}。これに本実験の結果を加えて，W1/C の範囲を書き直すと，W1/C 0.2 の範囲，0.2<W1/C 0.3 の範囲および W1/C>0.3 の範囲になる。表 4.2 に，その範囲にそれぞれのセメントペーストとモルタルのフレッシュの性質をまとめるものを示す。

セメント粒子間における水の存在状態によってペーストの状態を図 4.12 のように区別することができる。キャピラリー状態では，水は粒子と粒子の空間を満たした状態である。このことは，セメントの充填率がわかれば，ペーストのキャピラリー状態の水の容積を式(4.7)により計算することができる。太田らの研究^{4.7)}による，普通ポルトランドセメントの充填率は 57%であった。この値を用いると，セメントペーストがキャピラリー状態になる時の水セメント比は 0.24 である。したがって，一次練混ぜ後のペーストの状態では，W1/C 0.2 の範囲においてペンデュラー状態またはファニキュラー状態であり，0.2<W1/C 0.3 の範囲においてキャピラリー状態であり，W1/C>0.3 の範囲においてスラリー状態であることがわかる。

W1/C 0.2 の範囲では，ペンデュラーまたはファニキュラー状態の粒子間の摩擦力が大きく，二次水量を添加して二次練混ぜを行ってもその摩擦力を完全に破壊することができないため，多量の大きなセメント粒子の凝集構造がまだ多く存在している。このため，ブリーディング

率の値が高く、材料分離が多量に生じる。

キャピラリー状態の粒子間の摩擦力はペンデュラーまたはファニキュラー状態より小さい。0.2 < W1/C < 0.3 の範囲では、二次水量を添加して二次練混ぜを行うことによりキャピラリー状態の摩擦力を完全に破壊することができ、セメント粒子がよく分散し、ブリーディング率の値が小さく、材料分離はほとんど生じていない。

一括練混ぜ方法では、スラリー状態のセメント粒子間の摩擦力は非常に小さく、二次水量を添加して二次練混ぜを行うことの効果がないと考えられる。このために、ブリーディング率の値は分割練混ぜ方法とほぼ同じである。

以上の結果より、フレッシュセメントペーストやモルタルは練混ぜ方法に依存することを確認することができた。練混ぜ方法によってセメント粒子の凝集構造または分散性が異なるため、流動性とブリーディング率が相違する。次項(2)では、練混ぜ方法によるセメント粒子の凝集構造について詳細に考察する。

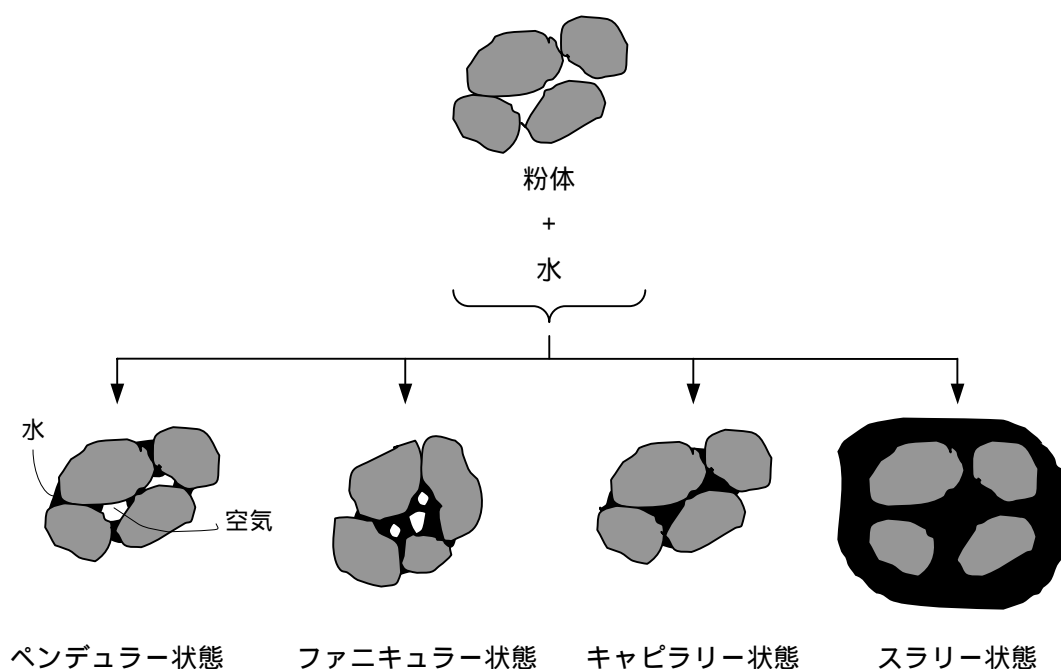


図 4.12 セメント粒子間における水の存在状態によるペーストの状態の模式図

(2)ペースト中の水の存在形態の算出

既往の研究^{4.7),4.10),4.11)}および本研究の実験結果を用いて、水セメント比とフロー値およびブリーディング率との関係をプロットする。結果が図 4.13 に示されている。図中の白い四角と丸の記号は本実験値、黒い丸の記号は太田ら^{4.7)}の研究の実験値、黒い四角の記号は田澤ら^{4.10)}の研究の実験値、黒い三角の記号は加藤ら^{4.11)}の研究の実験値である。使用セメントは普通ポルトランドセメントであり、練混ぜ方法は3分間の一括練混ぜ方法である。高性能 AE 減水剤は使用していない。前項で用いた計算データと同様に、A の点は 0.24 である。A の点から水セメント比が大きくなると、フロー値は増加するが、ブリーディングはまだ生じない。屈曲の点を越えると、フロー値の増加率は小さくなり、ブリーディングの発生が始まる。フロ

の近似直線とブリーディングの近似直線より、この屈曲の点は0.38である。それぞれの領域においては近似直線の変動係数は0.99以上となり、高い相関性があると思われる。

図4.14に異なるW1/Cの水セメント比とブリーディング率の関係を示す。前節のように、図中のDM07はW1/C=0.07の分割練混ぜ方法であり、W1/C<0.2の範囲の代表をとし、DM28はW1/C=0.28の分割練混ぜ方法であり、0.2<W1/C<0.3の範囲の代表をとし、SMは一括練混ぜ方法であり、W1/C>0.3の範囲の代表とする。いずれの近似直線においても屈曲の点の値はおおよそ0.38であるが、DM28>SM>DM07の順である。屈曲の点はブリーディングが生じない最大の水セメント比である。このことは、練混ぜ方法によりセメント粒子がよく分散すると、屈曲の点はわずかに大きくなる。

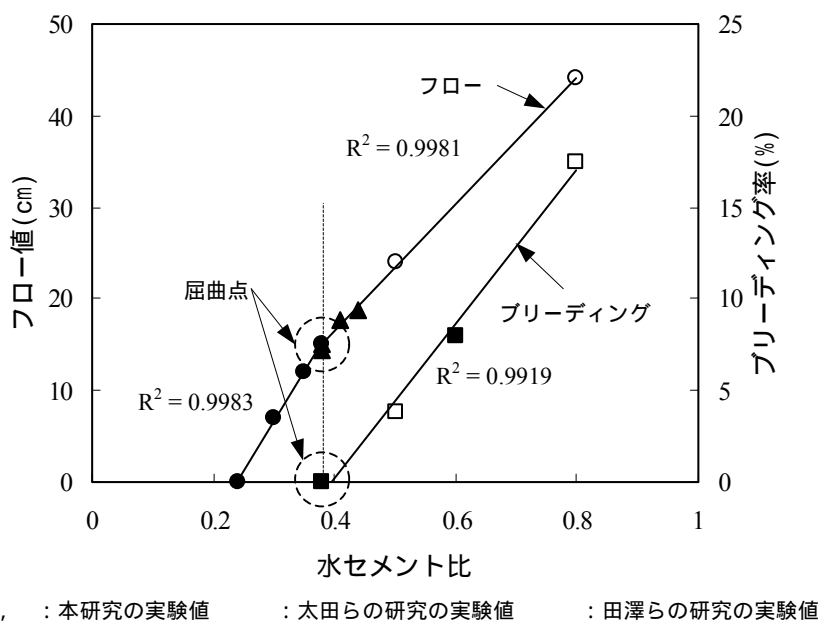


図4.13 水セメント比と流動性との関係 (セメントペースト)

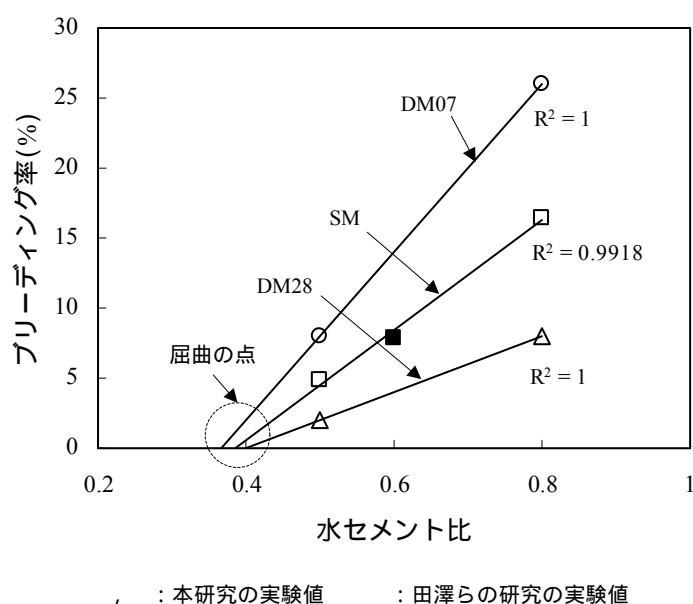


図 4.14 異なる W1/C の水セメント比とブリーディング率の関係

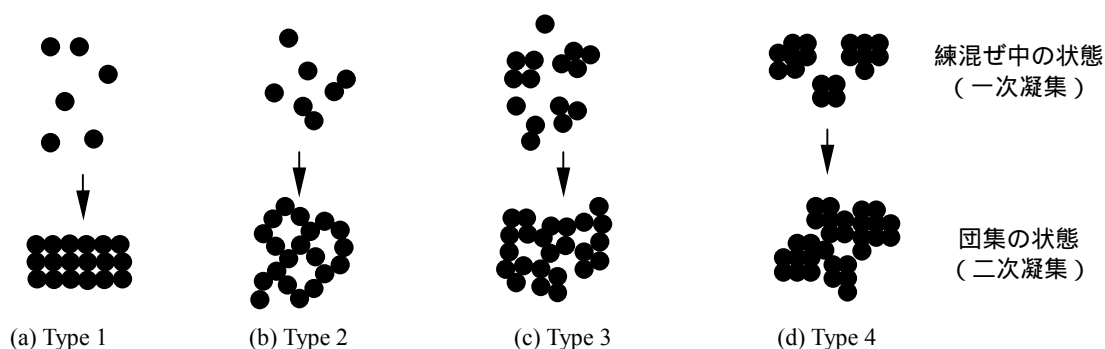


図 4.15 粒子の凝集構造の種類

式(4.11a)を用い，異なる練混ぜ方法で製造したセメントペースト中のセメント粒子の凝集構造を検討してみる．同一の水セメント比およびセメント種類の場合は，ペースト中の全水容積(W_a)，粉体充填水容積(W_0)および水膜の容積(W_f)は同一の値である．図 4.14 から同一の水セメント比でブリーディング率が異なるため，セメント粒子の凝集構造中の拘束水容積は練混ぜ方法によって変化する．つまり，拘束水容積は練混ぜ中に形成された凝集構造の形によって決まる．そのため，拘束水容積は， $DM28 > SM > DM07$ の順である．

練混ぜ中の状態から放置した団集の状態までを 4 種類に区別することができる．その 4 種の粒子の凝集構造の模式図を図 4.15 に示す．Type 1 は，練混ぜの効果で一次粒子を形成し，その後に粒子間相互が結合することがなく，沈降し密に堆積するため，ブリーディングの速度は遅いが，ブリーディング率は大きい．Type 2 は，練混ぜ中の効果で一次粒子や二次粒子を形成し，その後に粒子間相互が結合する可能性があり，二次凝集構造を形成し，拘束水量が増加し，ブリーディングの速度が遅く，ブリーディング率が小さい．ただし，フレッシュの時に外力（たとえば，混ぜる力）を与えることによりその二次凝集構造を破壊することができるため，材料分離が生じないペーストが得られる．Type 3 は，練混ぜの効果で一次凝集を形成し，DLVO 理論によると，一次凝集構造が一次粒子または二次粒子より大きいため，二次凝集構造を構成する可能性が小さい．したがって，自由水が増大するため，ブリーディングの速度とブリーディング率は Type 2 より大きい．Type 4 は，練混ぜ中に多くの大きな凝集構造を形成し，引力の作用により早く沈降し，ブリーディングの速度やブリーディング率が大きい．

以上の結果により，異なる練混ぜ方法で製造したペースト中の凝集構造は，DM28 において Type 2，SM において Type 3，DM07 において Type 4 であると思われる．

4-4 異なる練混ぜ方法で製造したセメントペーストとモルタルの諸性質の検討

4-4-1 概要

前節では、練混ぜ方法によってセメントペースト中のセメント粒子の凝集構造が変化することを述べた。本節は、3種の練混ぜ方法でセメントペーストとモルタルを製造し、異なるセメント粒子の凝集構造がセメントの水和反応速度や硬化ペーストの組織に与える影響を実験的に検討した。

4-4-2 実験概要

(1) 使用材料、配合、練混ぜ方法

使用材料および配合は4-3の項と同じである。実験要因は練混ぜ方法であり、一括練混ぜ方法と2種の分割練りませ方法を用いてセメントペーストおよびモルタルに異なるセメント粒子の凝集構造を構成させた。4-3の項の結果によると、 $W1/C=0.28$ の分割練混ぜ方法(以下DM28)、一括練混ぜ方法(以下SM)、 $W1/C=0.07$ の分割練混ぜ方法(以下DM07)の順にブリーディング率が少なくなり、セメント粒子が良く分散していると予想される。

(2) 測定用試料の作成

供試体の寸法は50×100mmの円柱供試体である。打込み後24時間室内に静置した後に脱型を行い、所定材齢まで標準水中養生を施した。所定材齢は1日、7日、28日および91日である。

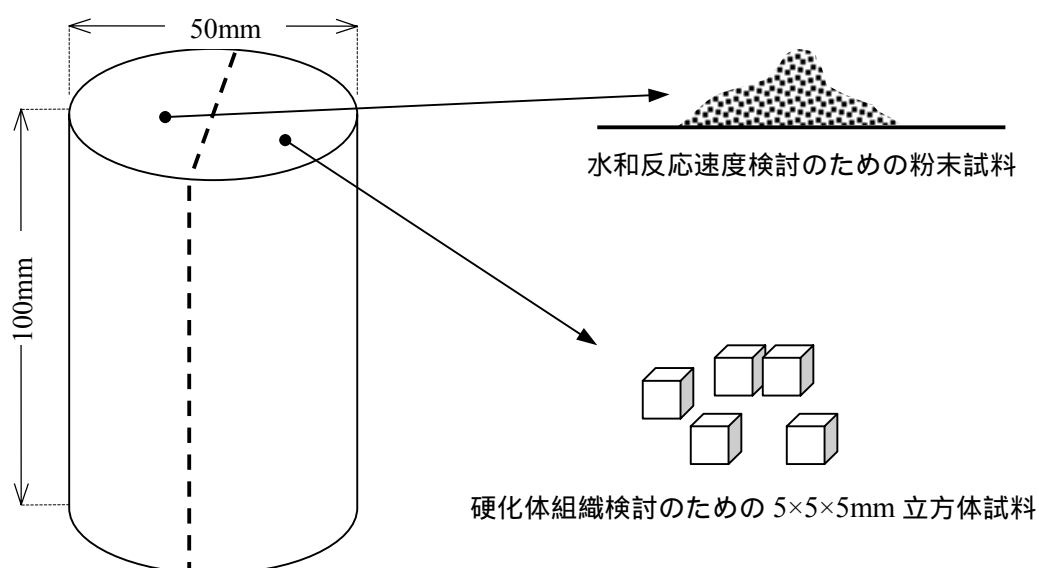


図 4.16 試料の作製方法

所定材齢で3個の供試体で圧縮強度試験を行った。さらに、1個の供試体は水和反応速度を評価する測定用試料および水和生成物の組織を評価する測定用試料とするために、図 4.16 の示すように、長い軸の方向にダイヤモンドカッターを用いて2個に分けて切断した。

水和反応速度を評価する測定用試料（結合水量測定，X線回折法測定，水酸化カルシウム量測定）の作製方法は、切断した供試体の2分の1の部分は2日間にわたって105℃で炉乾燥を施し、水和反応を停止させ、冷却後に86μmのふるいをほぼ通過するまで粉碎した。モルタルの場合は0.6mm以上の細骨材を除いた部分のみを試料とした。外部の水分の影響を防ぐために、試料は測定するまでにデシケーターに保存された。

水和生成物の組織を評価する測定用試料（細孔径分布，走査電子顕微鏡の観察）の作製方法は、2分の1の部分をさらに5×5×5mmに切断し、水和反応を停止するために24時間アセトンにつけた後、48時間真空乾燥を行ってアセトンを蒸発させた。外部の水分の影響を防ぐために、その試料は測定するまでに密封した容器に保存された。

(3)水和反応速度に関する測定方法

(a)結合水率の測定

約3gの粉碎した試料を電気炉(Motoyama社製,200V型)で加熱した。加熱のパターンは、室内温度から1000℃まで2時間で温度を上げ、1000℃に1時間保持してから室内温度まで温度を下げる。加熱前(W_{105})および加熱後(W_{1000})の重量を0.00001gの精度を持つ秤(Shimadzu社製,Libror AEL-40SM型)で測定した。結合水率(H)は式(4.12)で計算した。

$$H = \frac{W_{105} - W_{1000}}{W_{1000}} \quad (4.12)$$

(b)X線回折法によるC₃SおよびCHの定量

対陰極Cu，加速電圧40kV，管電流30mA，スキャン速度2°/min，ステップ間隔0.02°，スリット(RS)0.15mmの条件でX線回折の測定(理学社製,RAD-IIC型)を行った。そして、内部標準法によるC₃Sの反応率および生成したCHの量を測定した。測定角度の範囲は20°:30°~60°である。標準物質(TiO₂ Rutile),CHおよびC₃Sの定量に用いたピークはそれぞれ36°，50.8°および51.7°の付近である。C₃SおよびCHの定量は3回の測定結果の平均値である。

C₃Sの残存率は水和前のセメント中のC₃Sの量に対するある水和反応時間のセメントペースト中のC₃Sの量の比率を意味する。また，CHの生成率はセメントペースト中のCHの重量比である。

(c)DTAによるCHの定量

標準物質Al₂O₃，試料重量20mg，温度範囲室温~700℃，昇温速度10°K/minの条件で示差熱分析の測定(DTA)(理学社製,TAS-100/200型)を行った。純度98%CHの脱水のピーク面積と比較してセメントペーストおよびモルタル中のCHを定量した。

(4)硬化ペーストの組織に関する測定方法

(a)細孔径分布の測定

Carlo Erba 製 Porosimeter 2000WS 装置を用い，水銀の密度 13.6g/cm³，水銀の表面張力

480dyne/cm, 水銀の表面角度 141.3°の条件で細孔径分布測定を行った。1回の測定に用いたペーストおよびモルタルの重量はそれぞれ約 4g および約 8g である。細孔径分布の測定結果は2回の測定結果を平均したものである。

(b)走査電子顕微鏡の観察

5 μ m, 3 μ m, 1 μ m および 0.3 μ m の種類の粒子のアルミナ研磨材を順に用いて切断された5 \times 5 \times 5mmの試料をていねいに研磨した。SEMとEPMA(日本原子社製, JAX-8600型)を用い, 研磨した試料の表面の反射電子(BEI)の組成像を観察した。

4-4-3 結果と考察

(1)セメントの水和反応速度の変化

本章では, 結合水率, C₃Sの残存率およびCHの生成率によりセメントの水和反応速度を検討する。

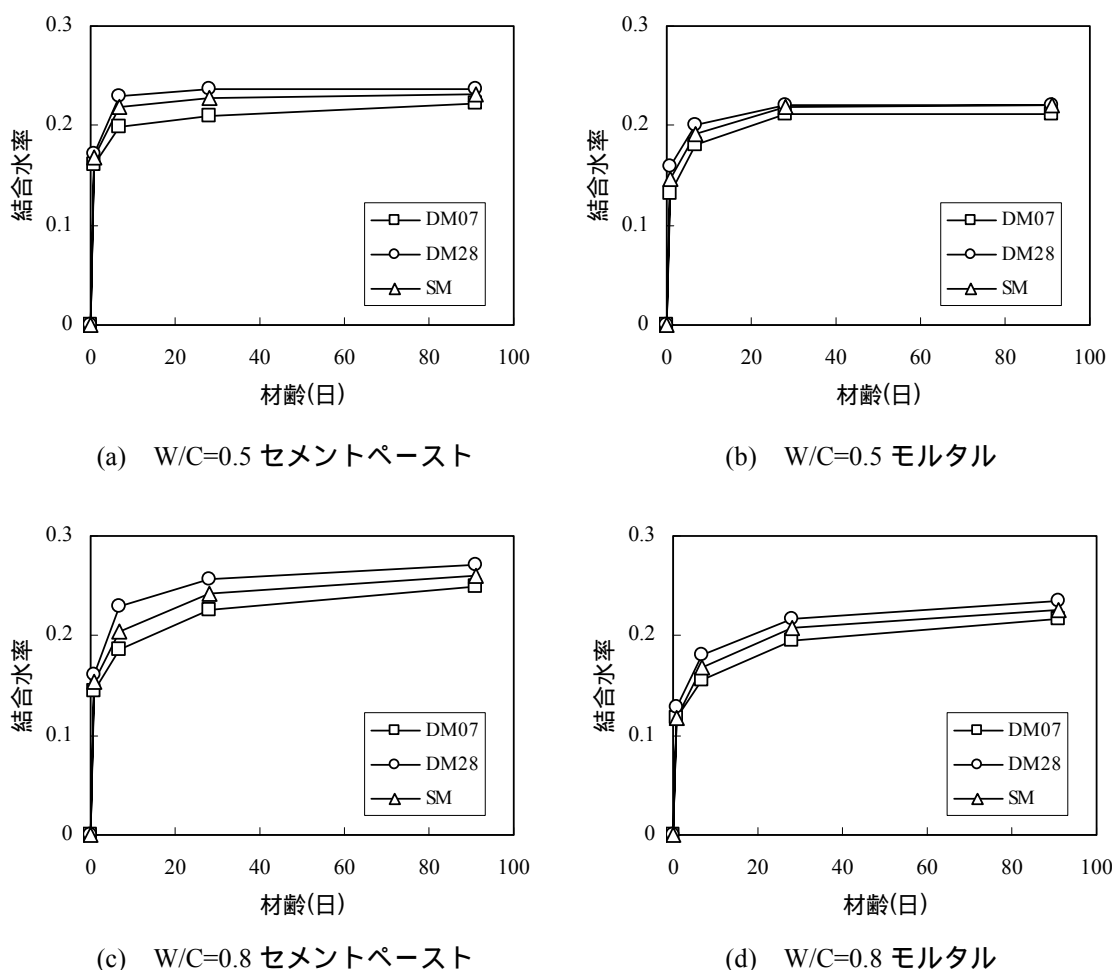


図 4.17 セメントペーストおよびモルタルの結合水率の測定結果

図 4.17 は, セメントペーストおよびモルタルの結合水率の結果を示す。いずれのケースに

においても、時間の変化につれて結合水率が増加している。水セメント比が大きくなると、結合水率が増大する。また、同一の水セメント比の場合、単位セメント重量が異なるため、セメントペーストの結合水率はモルタルより大きい。異なる練混ぜ方法で製造したセメントペーストおよびモルタルの結合水率の結果は $DM28 > SM > DM07$ の順になる。

X線回折法を用いると、ペースト中の各種のクリンカー鉱物の残存率および水酸化カルシウムの生成率を同時に定量することができる。ポルトランドセメント中では C_3S の構成率が最も大きいので、 C_3S をセメントの代表とする考え方が多い。そこで、本研究は C_3S の残存率と CH の生成率を測定することによりセメントの水和反応速度を深く検討した結果を述べたものである。図 4.18 に、 C_3S の残存率の測定結果を示す。図 4.19 に、 CH の生成率の測定結果を示す。セメントペースト中の C_3S の残存率は水と反応するため、時間の変化につれて減少している。その反応から CH が生成するため、 CH の生成率は時間の変化とともに上昇している。水セメント比が大きいほど、 C_3S の反応率と CH の生成率は大きくなる。なお、結合水率の結果と同様に、 C_3S の反応率と CH の生成率においては $DM28 > SM > DM07$ の順にある。

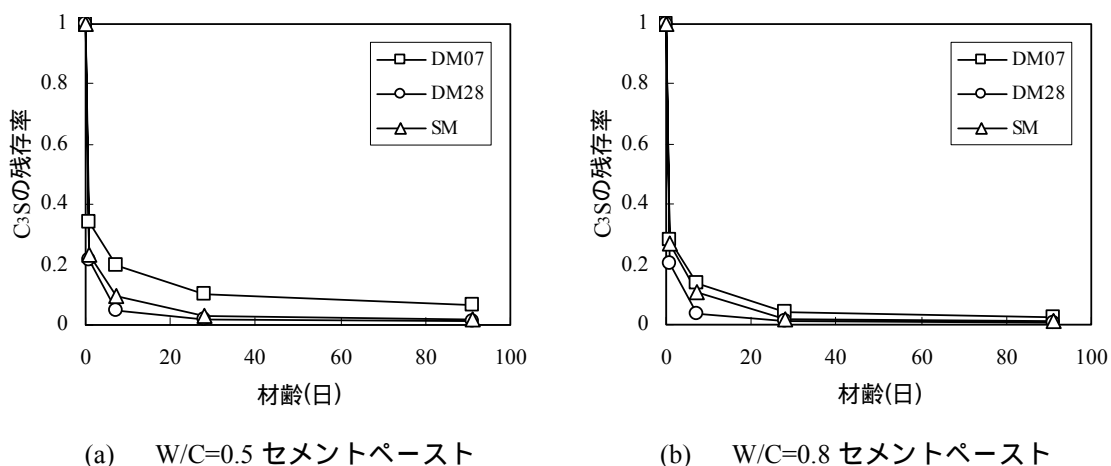


図 4.18 X線回折法による C_3S の残存率の測定結果

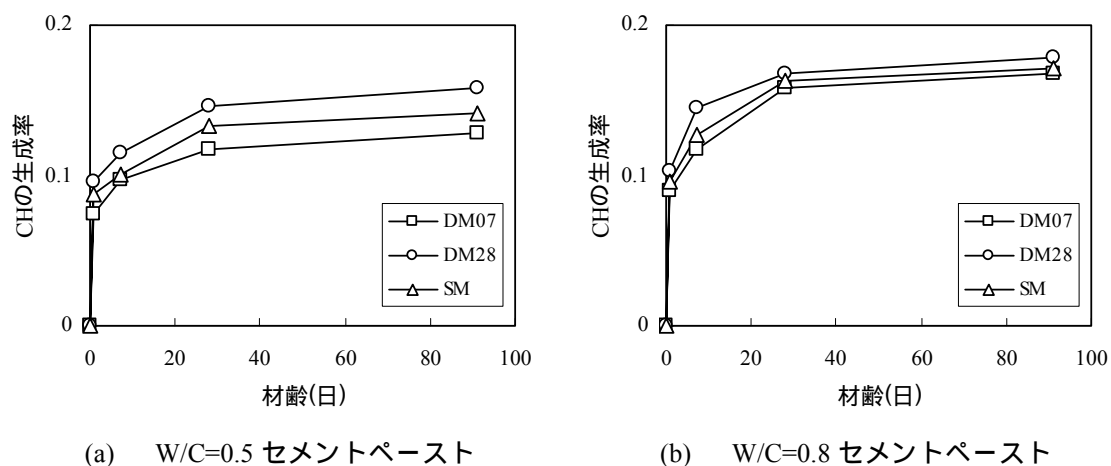


図 4.19 X線回折法による CH の生成率の測定結果

図 4.20 に、示差熱分析法 (DTA) による CH の生成率の測定結果を示す。DTA による CH の定量結果は X 線回折法より精度が高いといわれている。図 4.19 と図 4.20 より、DTA による CH の生成率の測定結果は X 線回折法による測定結果と同様な傾向を示すことがわかる。しかし、定量方法の影響があるため、両装置は同様な試料を使用しても同一な測定結果を得ることができない。両装置により測定された CH の生成率の値は既往の研究で得られた範囲にある。

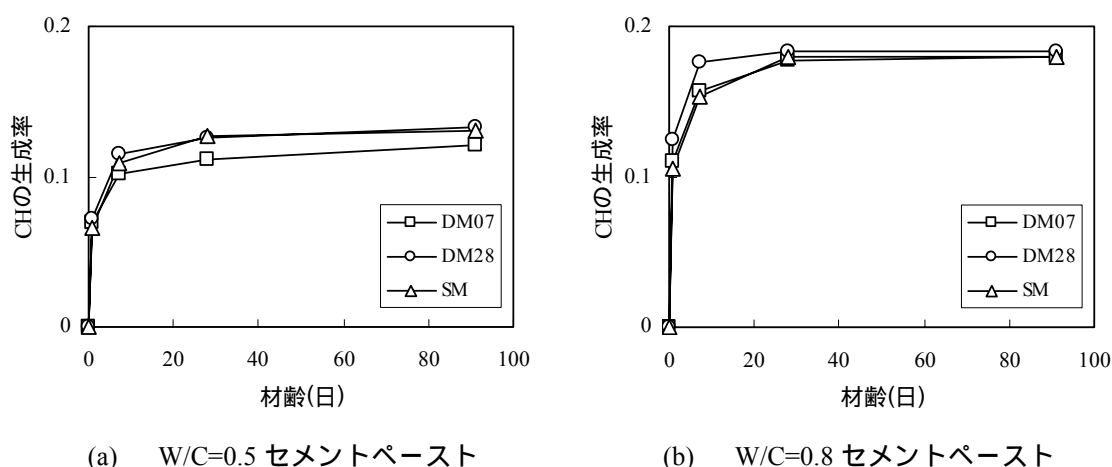


図 4.20 示差熱分析法 (DTA) による CH の生成率の測定結果

図 4.17 ~ 図 4.20 より、結合水率、 C_3S の反応率および CH の生成率の測定結果は、練混ぜ方法の要因において $DM28 > SM > DM07$ の順にある。結合水率、 C_3S の反応率および CH の生成率が高いほど、セメントの水和反応速度が速いことを表す。同一の水セメント比および使用材料の場合、セメントの水和反応速度の相違は水中でのセメント粒子の分散性に依存すると思われる。セメント粒子がよく分散すると、各粒子が全面的に水と接触することができ、第 2 章に記述するように、セメントの水和反応速度が速くなる。水和反応速度の測定結果から、DM28 の練混ぜ方法で製造したセメントペーストまたはモルタル中のセメント粒子の凝集構造 (分散性) は Type 2、SM は Type 3、DM07 は Type 4 であることを検証することができた。

(2) 硬化ペーストの組織の変化

水銀圧入法による細孔径分布の測定や走査電子顕微鏡を用いて硬化ペーストの組織の変化を検討した。硬化ペーストの品質を確認するために、圧縮強度試験と比重の測定を行った。

図 4.21 にセメントペーストの細孔径分布を、図 4.22 にモルタルの細孔径分布を示す。細孔径分布の測定は材齢 7 日と 28 日に実施した。これらによると、材齢の経過とともに水和反応が進行するため、空隙量が減少し、細孔径分布の形は小さい空隙径のシフトへ移行している。

第4章 水和反応および組織形成に及ぼすセメント粒子の凝集構造の影響

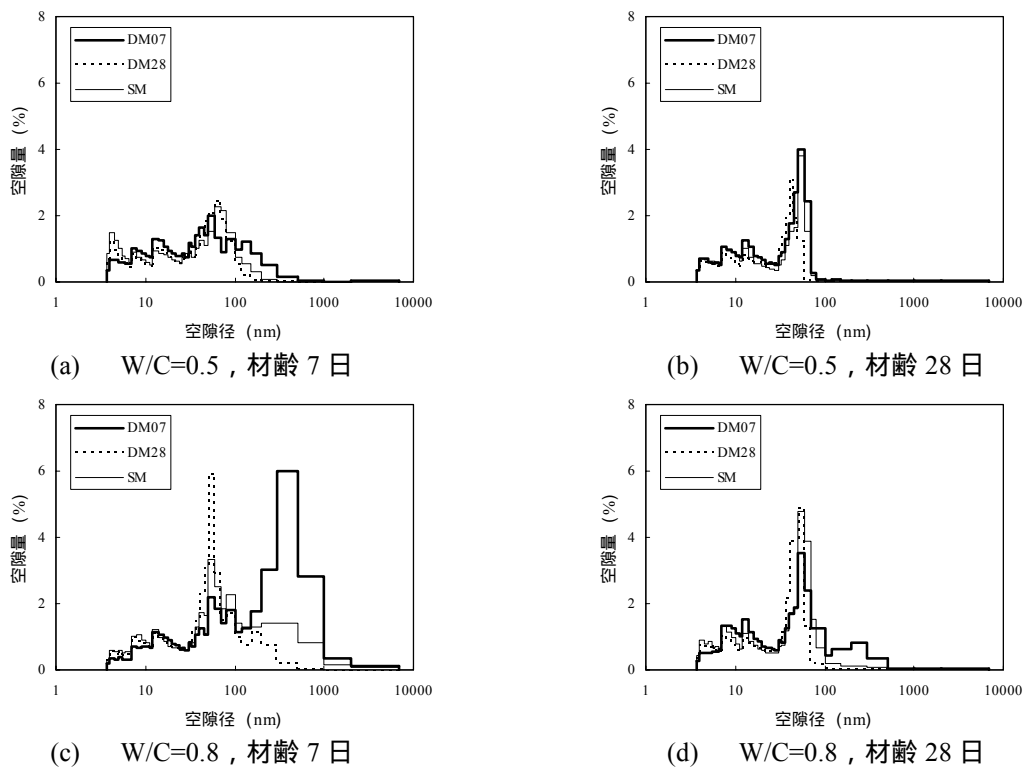


図 4.21 セメントペーストの細孔径分布の測定結果

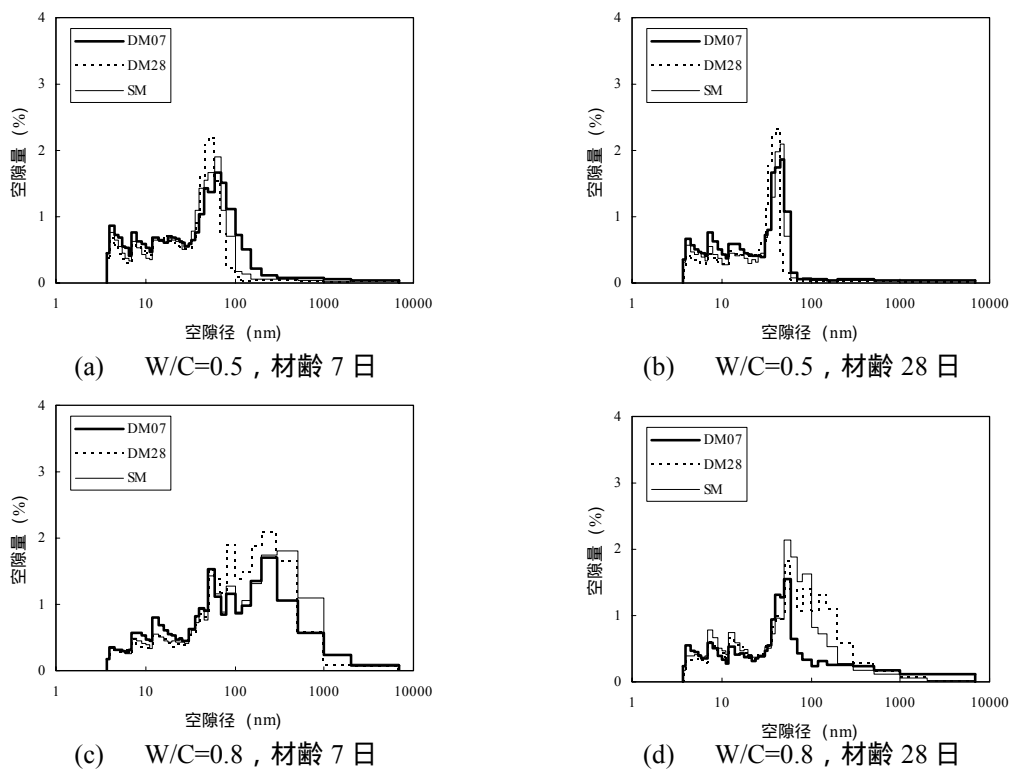


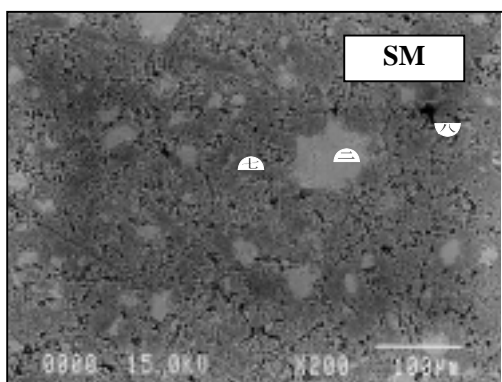
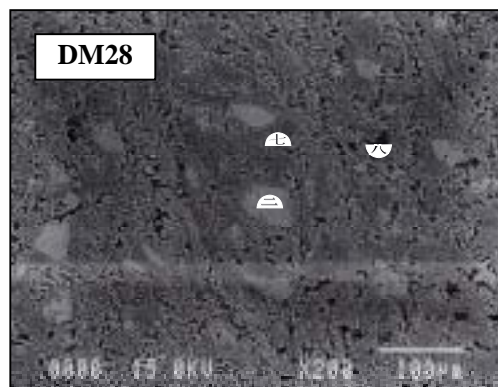
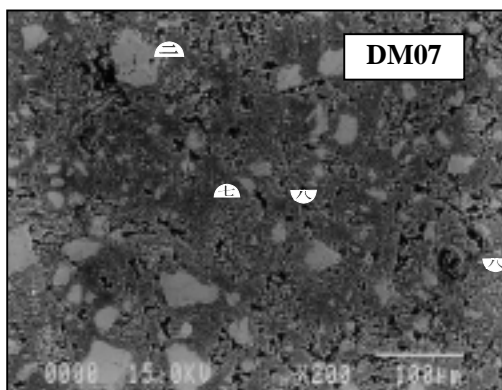
図 4.22 モルタルの細孔径分布の測定結果

図 4.21 によるとセメントペーストの細孔径分布は、水セメント比にかかわらず、練混ぜ方法の要因において DM28>SM>DM07 の順で緻密性が高くなる。実際には DM28 においてブリーディング率が小さいため、実質の水セメント比は DM28>SM>DM07 の順にある。しかし、練混ぜ方法により、ペースト中にセメント粒子が均一に分散し、大きい空隙径の量が減少することが原因と思われる。DM28 の練混ぜ方法で製造したセメントペースト中のセメント粒子の二次凝集構造については、拘束水量を多量に形成することの他に、粒子が均一に分散していることがわかる。しかし、図 4.22 によるとモルタルの細孔径分布の結果はセメントペーストの結果と異なる傾向を示す。特に、W/C=0.8 の場合は、ペーストの結果と逆な傾向を示す。

写真 4.2 に W/C=0.5 セメントペーストの走査電子顕微鏡の反射電子象 (BEI) を示す。写真中の薄い灰色部分は未水和セメント粒子(ほとんど C₃S の粒子)、濃い灰色部分は水和生成物、黒い部分は空隙である。未水和セメント粒子の個数において DM07>SM>DM28 の順であり、空隙の個数も同様な傾向にある。DM28 ではほとんど大きなセメント粒子が存在していない。このことは、前項に考察したことをさらに検証することができると思われる。写真 4.3 に W/C=0.5 モルタルの BEI 現象を示す。モルタルでも、未水和セメント粒子の個数において DM07>SM>DM28 の順にあるが、空隙個数は顕著な相違が見られない。これはモルタルの細孔径分布の結果と同様な傾向を示す。

写真 4.4 に W/C=0.8 モルタルの走査電子顕微鏡の反射電子象 (BEI) を示す。この写真をみると、空隙の個数または緻密なモルタルは DM07>SM>DM28 の順にある。これは細孔径分布の結果と同様な傾向である。DM07 と DM28 のブリーディング率の最大値の差が大きいため、それらの実質の水セメント比の差も大きい。このため、この緻密性の相違は主に実質の水セメント比に影響を受けるとと思われる。DM28 ではセメント粒子が均一に分散しているが、W/C が大きいため、粒子間の距離が長くなり、水和生成物が粒子の間隙を埋めることができなく、大きな空隙径になる。SM は DM28 と同様な傾向であるとみなすことができる。ただし、SM の実質の水セメント比は、DM28 より小さいため、空隙径も小さくなる。

DM28 と SM の写真中に骨材の界面あるいは遷移帯の領域をみると、その領域とペースト部分の性質は顕著な相違を示すことがわかる。DM07 では実質の水セメント比が小さいため、遷移帯の領域とペースト部分の相違がみられない。



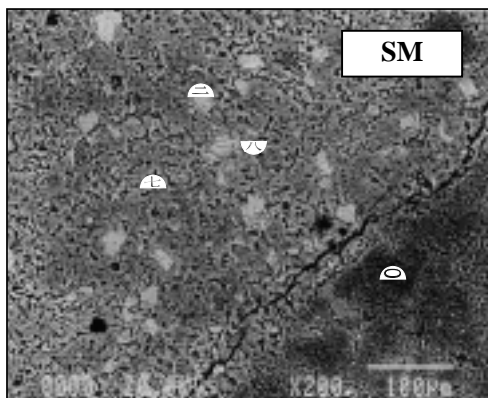
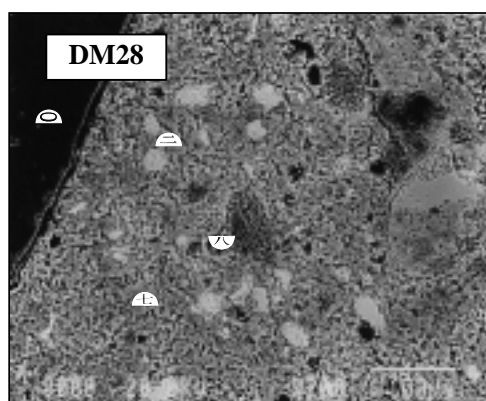
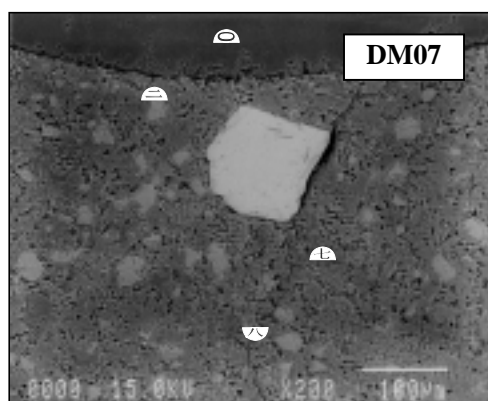
備考：

C：薄い灰色部分，未水和セメント粒子

H：濃い灰色部分，水和生成物（CSH）

V：黒い部分，空隙

写真 4.2 セメントペースト（W/C=0.5，材齢 28 日）の走査電子顕微鏡の BEI 現象



備考：

C：薄い灰色部分，未水和セメント粒子

H：濃い灰色部分，水和生成物（CSH）

V：黒い部分，空隙

A：骨材

写真4.3 モルタル（W/C=0.5，材齢28日）の走査電子顕微鏡のBEI現象

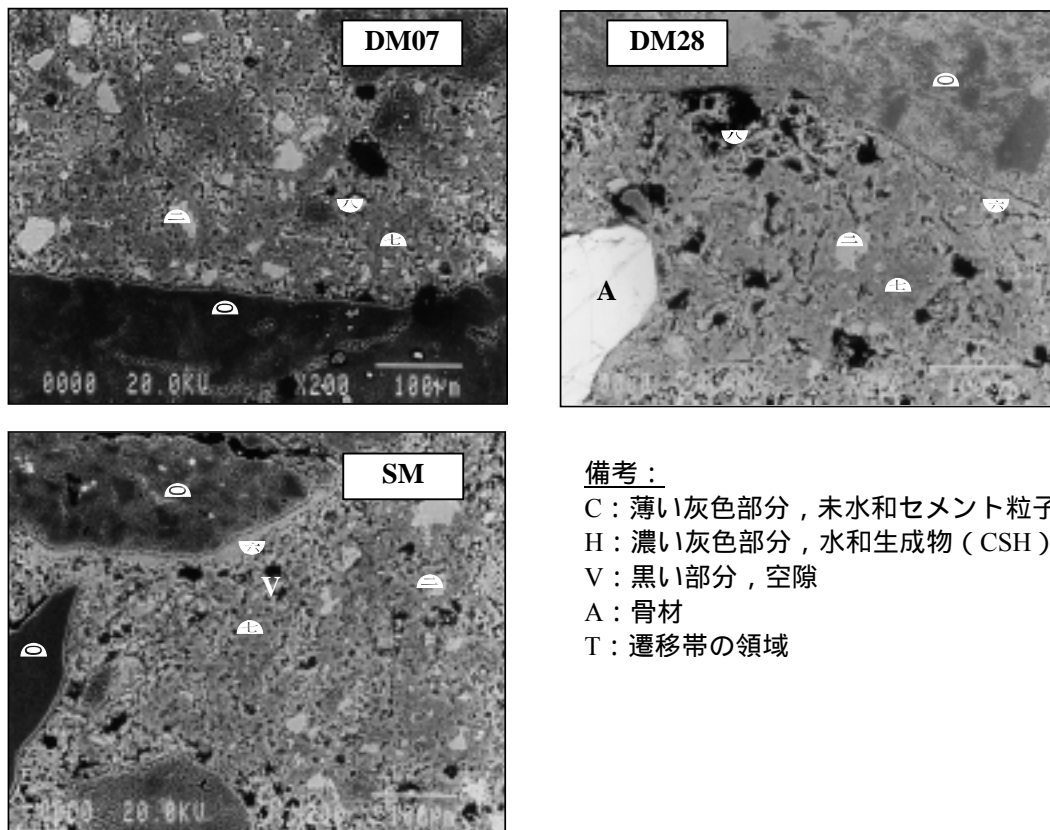


写真4.4 モルタル（W/C=0.8，材齢28日）の走査電子顕微鏡のBEI現象

第4章 水和反応および組織形成に及ぼすセメント粒子の凝集構造の影響

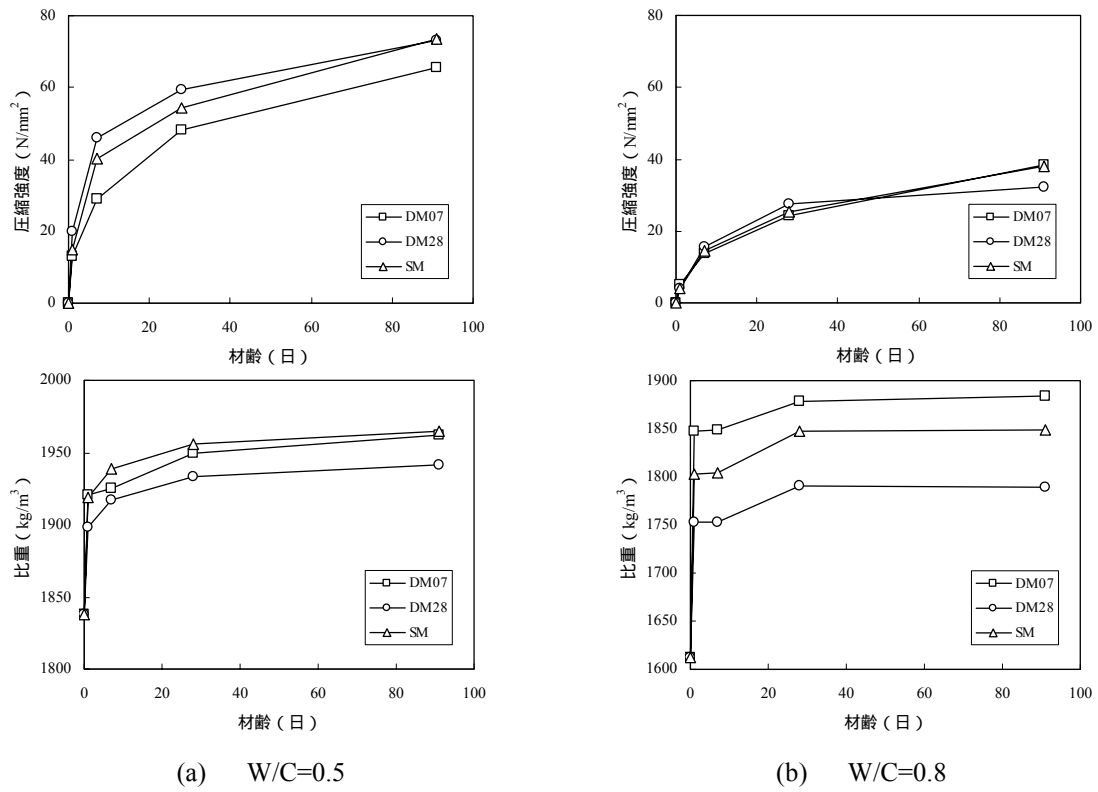


図 4.23 セメントペーストの圧縮強度および比重の結果

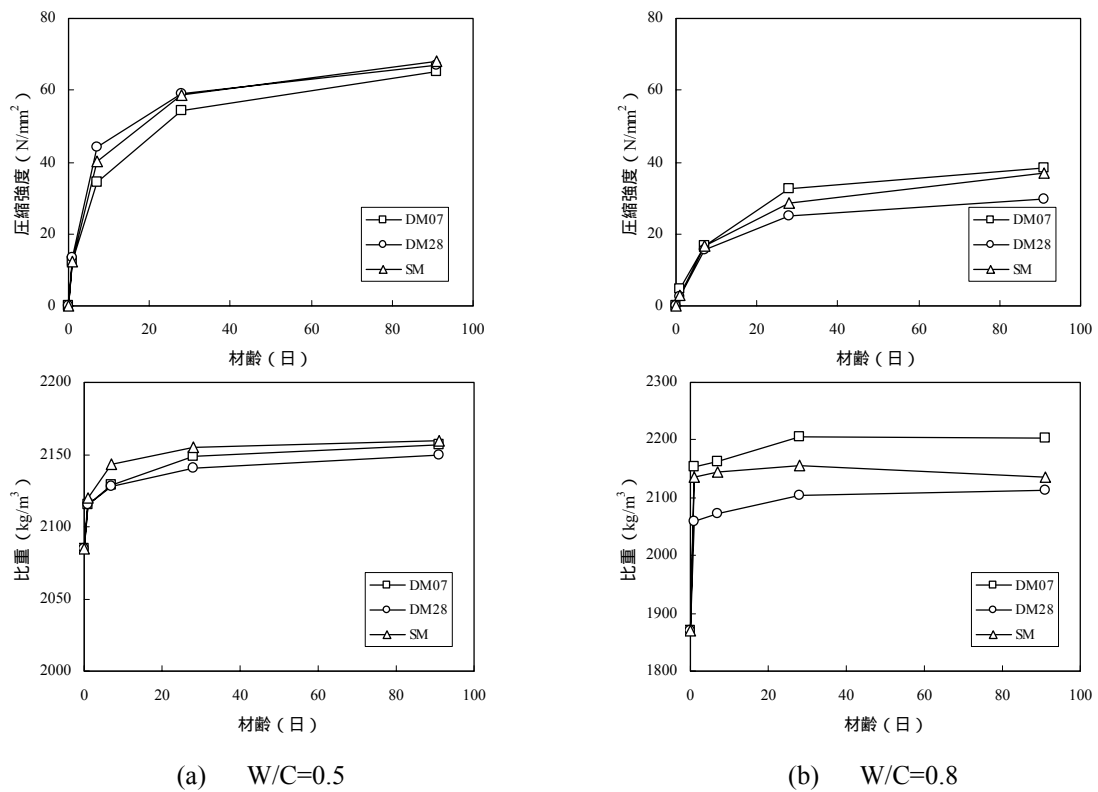


図 4.24 モルタルの圧縮強度および比重の結果

図 4.23 に、セメントペーストの圧縮強度および比重の測定結果を示す。図 4.24 に、モルタルの圧縮強度および比重の測定結果を示す。

W/C=0.5 においては、セメントペーストおよびモルタルの圧縮強度は DM28>SM>DM07 の順にある。しかしながら、比重は SM>DM07>DM28 である。水セメント比が小さいほどセメントペーストとモルタルの比重が大きいため、比重の測定結果は実質の水セメント比と比例することがわかる。圧縮強度は主に空隙量および空隙径と関連し、DM28 は均一な組織を形成し、空隙量および空隙径を低減することができ、圧縮強度も上昇すると思われる。

一方、W/C=0.8 セメントペーストの圧縮強度は材齢 28 日まで DM28>SM>DM07 の順であるが、その差は小さい。その以降は DM07 \geq SM>DM28 の順となる。また、セメントペーストの比重は DM07>SM>DM28 の順であり、その差も大きい。このことは、セメント粒子の分散性とセメントの水和反応速度の影響を受けるため、DM28 の圧縮強度は材齢 28 日まで SM と DM07 よりわずかに大きい、その以降は主に実質の水セメント比に依存すると思われる。

W/C=0.8 モルタルの圧縮強度はセメントペーストと同様な傾向であり、材齢 7 日まで DM28、SM および DM07 の圧縮強度の差が小さいが、その以降は DM07>SM>DM28 の順になる。モルタルの比重の測定結果は DM07>SM>DM28 の順である。この原因は、セメントペーストと同様と思われる。走査電子顕微鏡の観察により、モルタル中に遷移帯の領域が存在するため、その性質もモルタルの圧縮強度に大きな影響を与えらると思われる。

以上の結果をまとめると、セメント粒子の分散性は水和反応速度と組織の形成に大きく影響を与えることが明らかになる。

(3)遷移帯の諸性質

写真 4.4 の示すように、W/C=0.8 モルタル中における骨材の界面の領域の性質はペーストの品質と相違することを確認することができた。骨材界面の領域を拡大して写真 4.5 と写真 4.6 に示す。

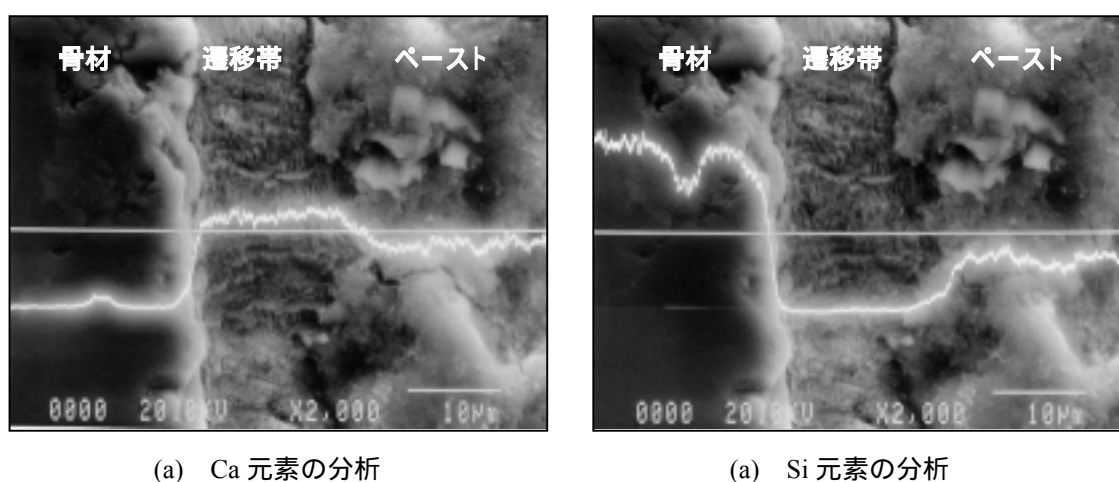
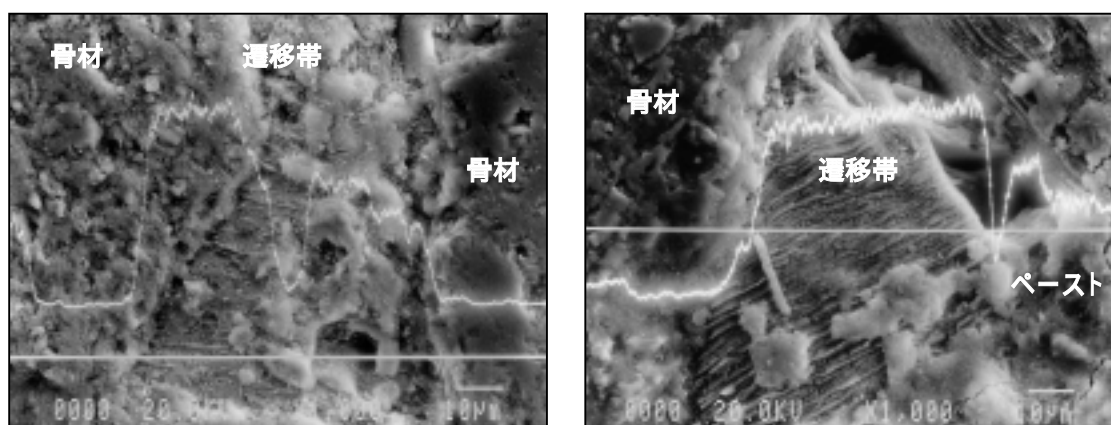


写真 4.5 DM28 の W/C=0.8 モルタル中における遷移帯領域の分析



(a) DM07, Ca 元素の分析

(a) SM, Ca 元素の分析

写真 4.6 DM07 と SM で W/C=0.8 モルタル中の遷移帯領域の分析

EPMA を用いて、遷移帯領域の性質をさらに検討した。セメントは Ca および Si の元素が多量に存在するため 写真 4.5 の中に線に従って Ca と Si 元素の分布を分析した。その結果は、Ca 元素の分析結果において遷移帯領域はペースト部分より高く、Si 元素の分析結果において遷移帯領域はペースト部分より低い。遷移帯領域に存在する物質は Ca 元素が多量に存在し、この物質の形態は CH の形態と類似すると確認できるため、遷移帯領域に存在する物質は CH (水酸化カルシウム) と推定することができる。この結果は既往の研究と同様な結果を示す。

写真 4.5 と写真 4.6 をみると、骨材の表面に主に CH が存在している。この領域の幅は、W/C=0.8 モルタルにおいて 10 μ m 程度である。3 種の練混ぜ方法で製造したモルタル中の遷移帯を比較すると、DM28 では領域と幅をはっきり確認することができる。このことは、分割練混ぜ法 (DM28) で製造したモルタル中で溶出する Ca²⁺ イオンの量が多いことを示している。この結果は、分割練混ぜ法で製造したセメントペースト中で溶出する Ca²⁺ イオンの量における測定結果^{4,5)}と同様な傾向である。

遷移帯領域の形成は次のような過程である。まず、練混ぜ中に遷移帯の存在は壁効果があるため、セメント粒子が骨材の表面と接することができない。そして、セメント粒子より様々のイオンが溶出し、ペーストの部分にイオン濃度が骨材の界面より高くなり、骨材の界面とペーストの部分は濃度勾配が生じるため、様々のイオンは骨材の界面に移動し、水和生成物が析出する。セメントより溶出するイオンの種類は主に Ca²⁺, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺ 等である。そして、遷移帯の領域で考えられる水和物の種類は CH, AFt, AFm 等である。このことは、DM28 法で製造したモルタル中で骨材の表面に CH の存在がその他の練混ぜ法よりはっきり確認されるから、DM28 法でセメントより溶出する Ca²⁺ イオンの濃度の方が高くなることを証明することができると思われる。

以上の結果より、適切な分割練混ぜ法の長所はセメント粒子がよく分散すること、ブリーディング率が小さいことを与えることが明らかになるため、特に高い水セメント比のモルタルやコンクリート中の遷移帯領域の形成の過程についてさらなる研究を行うことが可能である。

4 - 5 まとめ

本章は、異なる練混ぜ方法で製造したセメントペーストおよびモルタル中のセメント粒子の凝集構造を理論的・実験的に検討し、セメントの凝集構造がセメントの水和反応速度および組織形成に与える影響を実験的に検討することを目的としたものである。本章で得られた結論は以下のとおりである。

- 1) 異なる練混ぜ方法で製造したセメントペーストについては、フレッシュ時と硬化時で異なる性質を有することが明らかとなった。これは、主に練混ぜ中にセメント粒子がよく分散できるかどうかによって依存する。
- 2) 理論から4種の粒子の凝集構造があることを確認した。DM28の分割練混ぜ方法では、一次の練混ぜを行ったセメントペーストがキャピラリー状態になり、さらに二次の練混ぜを行うと、セメント粒子をよく分散させることができるため、セメント粒子の凝集構造はType 2であった。DM07の分割練混ぜ方法では、一次の練混ぜを行ったセメントペーストがペンデュラー状態になり、二次の練混ぜを行ってもその凝集構造をよく分散させることができないため、セメント粒子の凝集構造はType 4であった。SMの一括練混ぜ方法ではセメント粒子の凝集構造はType 3であった。
- 3) 分割練混ぜでは、一括練混ぜより溶出したCa²⁺イオンが多いため、DM28の流動性はSMより大きいことが明らかとなった。
- 4) 走査電子顕微鏡の反射電子象でセメント硬化体中の未水和セメントの分布を観察することができた。この結果は理論と同様であった。
- 5) 理論的・実験的な検討の結果より異なる練混ぜで製造したセメントペースト中の粒子の凝集構造の機構を図4.25に示す。
- 6) セメント粒子がよく分散すると、ブリーディング率が減少し、セメントの水和反応速度が速くなることが明らかとなった。組織構造が均一になるため、空隙率が減少し、圧縮強度も増加することが明らかとなった。本研究では、DM28>SM>DM07の順にあった。しかし、水セメント比が大きい場合、ブリーディング率が少ないため、実質の水セメント比は配合の水セメント比とほぼ同じであり、逆な結果を示した。
- 7) セメント粒子の分散性およびブリーディングの現象がセメントの水和反応に大きな影響を与えることが明らかとなった。フレッシュ状態を考慮したセメントの水和反応と組織形成モデルは、練混ぜ後のセメント粒子の凝集構造、ブリーディングの現象を表現することが必要である。
- 8) EPMAを用いてモルタル中の細骨材の遷移帯領域の諸性質を検討することができた。骨材の表面に水酸化カルシウムが多く存在することが明らかとなった。今後、モルタルおよびコンクリート中の遷移帯領域の形成メカニズムの検討に対して、適切な分割練混ぜ法が重要となる。

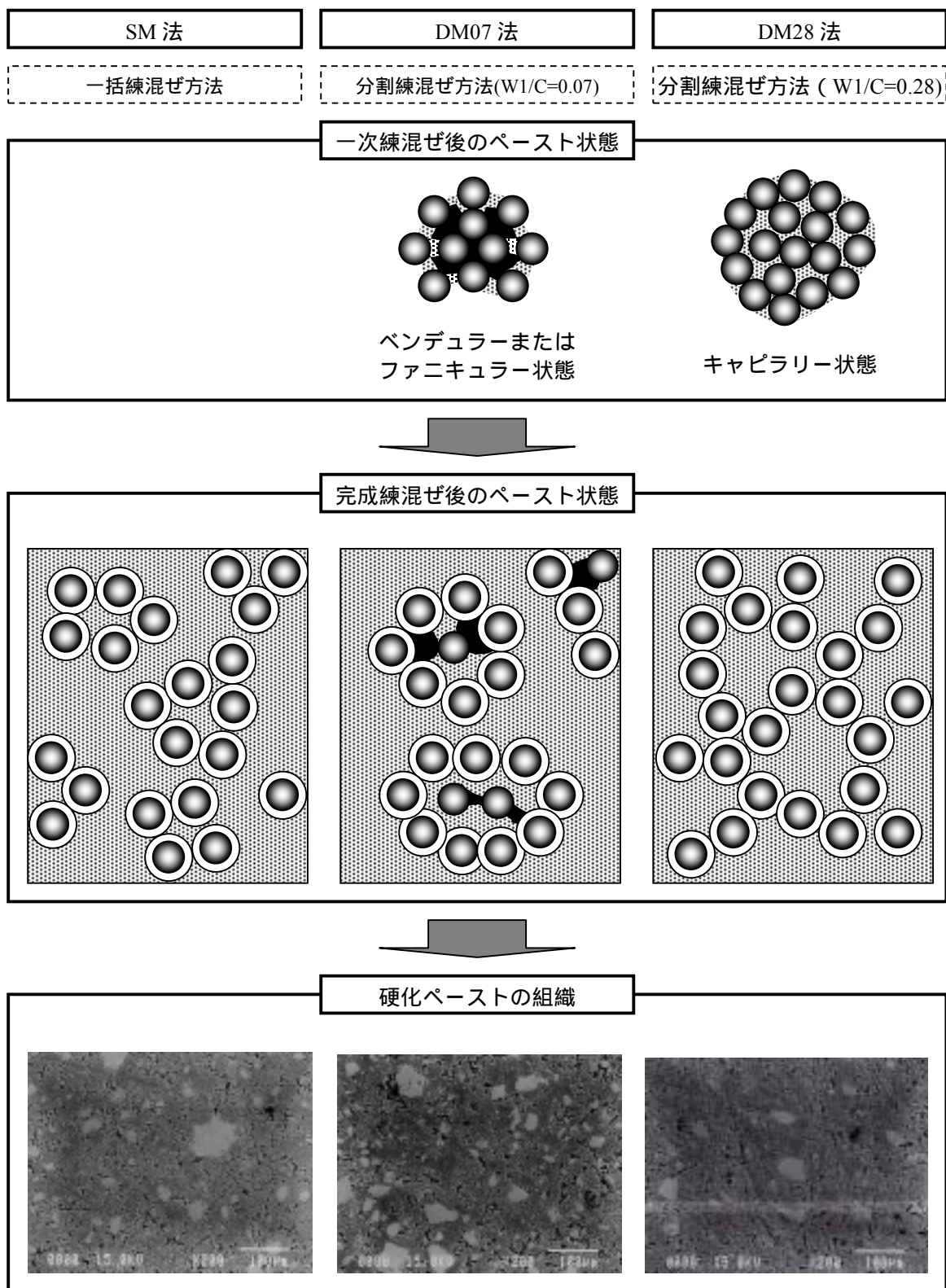


図 4.25 異なる練混ぜによってセメント粒子の凝集構造の状態

第4章の参考文献

- 4.1) 近藤保, 鈴木四郎: 入門コロイドと界面の科学, 東京, 三共出版, 1994
- 4.2) 森山登: 分散・凝集の化学, 東京, 産業図書, 1995
- 4.3) 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
- 4.4) 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
- 4.5) 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, 島大学学位論文, 1999
- 4.6) 梅屋薫: 分散系の流動性, 化学工学, 第46巻, 第9号, pp.470-476, 1982
- 4.7) 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. 13, No. 2, pp.271-276, 2001
- 4.8) 岡村甫, 前川宏一, 小澤一雅: ハイパフォーマンスコンクリート, 技報堂出版, 1993
- 4.9) 辻幸和, 川島俊美, 橋本親典: 分割練混ぜ方法による高流動モルタルの製造, セメント・コンクリート論文集, No. 44, pp.234-239, 1990
- 4.10) 田澤栄一, 笠井哲郎: ダブルミキシングで製造したセメントペーストのレオロジー, セメント・コンクリート, No. 505, pp.24-31, 1989
- 4.11) 加藤佳孝, 魚本健人: セメントペーストの凝集構造がブリーディング現象に与える影響, 土木学会論文集, No. 592/V-39, pp. 121-129, 1998