

## [81] ダブルミキシング機構に関する実験的研究

正会員 ○田澤米一（広島大学工学部）  
丹 義幸  
江川貴志（鴻池組）

## 1. まえがき

セメントに水の一部を加えて練り混ぜた後、水の残部を加えて練り混ぜると、従来の練り混ぜ方法に比べて大幅に性質の異なるセメントペーストを製造できることが明らかになった<sup>2)</sup>。ブリージングを最大最小にする水の分割比率が存在し、この比率がセメントの粉末度や組成によって影響を受けることが示された。このような効果が生ずる理由については、種々の論議はあるが未だ不明の点が多く、粒子と水の表面化学的な相互作用が具体的にどのような現象であるのか明確なモデルは示されていない。また水とセメント粒子の系で見出されたこの効果が、粉体と液体の組合せで得られる一般の系に対し、どの範囲で期待できるものなのかについて、予測の試みもなされていない。練り混ぜ後、分離しにくいサスペンションをいかにして製造するかは、化学工業をはじめ多くの工業分野の共通のテーマである。ダブルミキシングをこのような観点から評価しなおすことはこれらの分野に新しい展開を求めるためばかりではなく、セメントと水の系で現に起っている現象をより明確に理解するためにも意義があるものと思われる。そこで本研究はT.C.Powersが粒子の静電反発力（electrostatic repulsion）に着目して行なった実験をダブルミキシングによって追試し、粒子の凝集力の相異がダブルミキシング効果に及ぼす影響について検討を加えることを目的とした。

2. ブリージングに関するT.C.Powersの見解<sup>1)</sup>

## 2-1. ブリージング機構について

図-1はT.C.Powersがセメントペーストの沈降面を説明するために用いたものであるが、一般に沈降中のセメントペースト相は、比重が深さに関係なく一定の部分と比重が下部ほど大きくなる部分とに分けられる。ブリージング水と前者の境界は沈降面、前者と後者の境界は沈積面と呼ばれている。前者では粒子または団粒が一定の速度でストークス沈降を起こしていると考えられ自由沈降と呼ばれることもある。後者では粒子内の有効応力が時間とともに変化し、圧密沈下に類似の現象が起っていると考えられ、凝集沈降という言葉も用いられる。セメントペーストでは極く初期には自由沈降のみが生ずる期間があるが、下部からしだいに凝集沈降へ移行する。団粒が自由沈降状態であるか、凝集沈降状態であるかを区別するために、T.C.Powersはflocculated state（団粒状態）とflocculent state（凝集状態）とを明確に区別すべきことを提唱している。flocculent stateは団粒（flocules）の濃度が極限まで高まった結果、全体が一つの連続相を形成した状態と定義している。

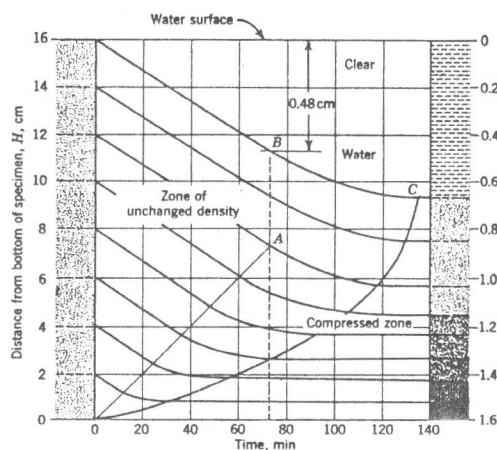


図-1 セメントの沈降における  
凝集沈降ゾーン（T.C.Powersによる）

## 2-2. 静電反発力の影響について

粒子間力が大きい場合ほど沈降体積（sedimentation volume）が大きく、すなわちブリージングは小さくなると一般に言われている。T.C.Powersはこの粒子間力が基本的にはファンデアワールスによる力から

静電反発力と吸着水による分離圧(disjoining pressure)の和を差し引いた力で構成されると考えた。そこで、水および水の一部をエチルアルコールで置き変えた液体中で、セメント粒子の沈降体積を測定し、図-2に示す実験結果を得た。(液体/セメント)の重量比は200%で試験管内の液中にセメント粒子を加えて、軽く振った後5分間静置し、次いで1分間強く手で振とうしたサンプルの48時間後のデータである。セメントペーストについての実測値は凝結の影響を補正すると図の点線のようになるが、それでも沈降体積はセメント粒子のみをつめた時の体積より大きくなる。アルコールを添加するとアルコールの置き換え率が50%までは沈降体積はさらに増加し、50%を過ぎると体積は減少しエチルアルコール100%になると体積は最も小さくなり、乾燥したセメントの充填体積とほぼ等しくなる。この現象をT.C. Powersは次のように説明している。帯電している物質を吸着していないセメント粒子は負に帯電しているが、水中では、セメントから溶出したカルシウムイオンを吸着して、正に帯電し、この電荷により反発力が生じ、ファンデアワールス力による引力をかなり相殺している。エチルアルコールが増すと $Ca^{++}$ が溶出しにくくなるため正の電荷が減少し、50%のところで電荷が0となる。この場合、分離圧力(disjoining pressure)だけがファンデアワールス力による粒子間凝集力を低減させることになり、セメント粒子は最も強い凝集力が働く状態になる。さらにアルコールが増加すると $Ca^{++}$ イオンはますます減少し、負の電荷が増加し、純粋のアルコールで負の最大値になる。このような電荷の変化により凝集力が変化する結果、図-2に示す特性が得られると説明した。

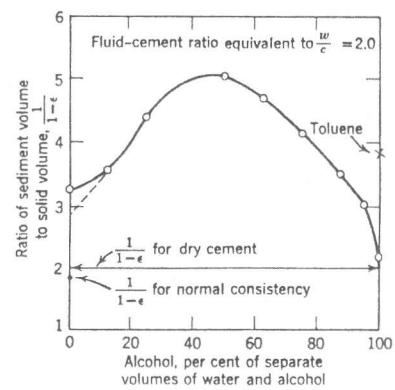


図-2 アルコールと水の混合物中でのセメントの凝集体積 (T.C. Powersによる)

### 3. 実験概要

比重 3.16、ブレン値 $3240\text{cm}^3/\text{g}$ の普通ポルトランドセメントを用い、図-2のT.C. Powersと同様な実験をシングルミキシング(SM)とダブルミキシング(DM)で行った。ミキサは容量10%のホバート型ミキサを用い、高速は200rpm、低速は100rpmで練り混ぜた。練り容量は5%とし、一次液体にセメントを30秒、低速運転で投入し、1分間高速で練り混ぜた後二次液体を投入して2分間練り混ぜた。シングルミキシングはセメント投入後3分間練り混ぜた。セメントの静電反発力を変化させる液体として、エチルアルコールとメチルアルコールを用い、水との置換率を体積で25%、50%、75%、100%と変化させた。セメントと液体の最終混合比は $W/C$ 60%のペーストの水とセメントの体積比と等しくなるように配合した。アルコール100%の場合は $Al/W=48\%$ とした。一次液体セメント比は、アルコール100%の場合は10、20、25、30%とし、その他の場合は10%、20%とした。練り混ぜた試料は直径5cm 容量500ccのメスシリンダーに約400cc入れ、30分間隔で試料上部の液体体積を測定し、ブリーディング率および沈降体積を求めた。

### 4. 実験結果

図-3は $W/C$ 60%のブレンペーストおよび一次水に0.25%のナフタリン系の高性能減水剤を使用したセメントペーストのブリーディング率時間曲線を示す。ブレンペーストの9.0%DMとSMの場合には、図-1の直線区間と曲線区間が明瞭に認められ、自由

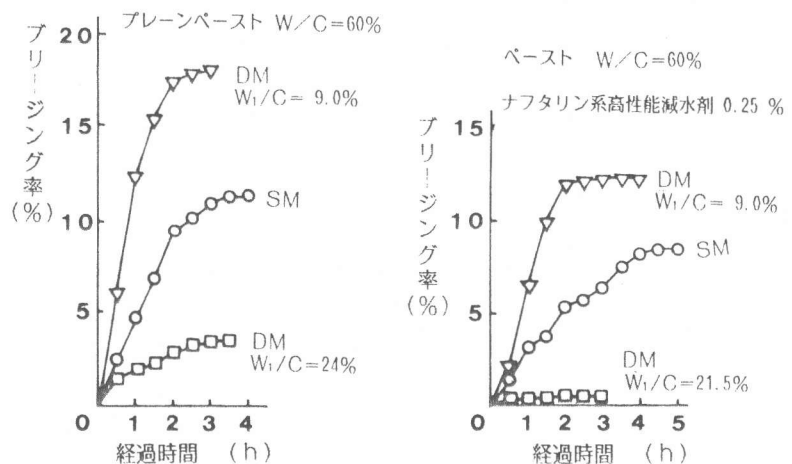


図-3 セメントペーストのブリーディング率時間曲線

沈降から凝集沈降への移行があることを示す。他のケースでは直線部分がやや不明瞭で、比較的早い時期から凝集沈降の状態になっていることが考えられる。

図-4はエチルアルコールおよびメチルアルコール中にセメントを懸濁した場合のブリーディング時間曲線を示す。いずれの場合にも一定速度でブリーディングが生じ、ある最大値

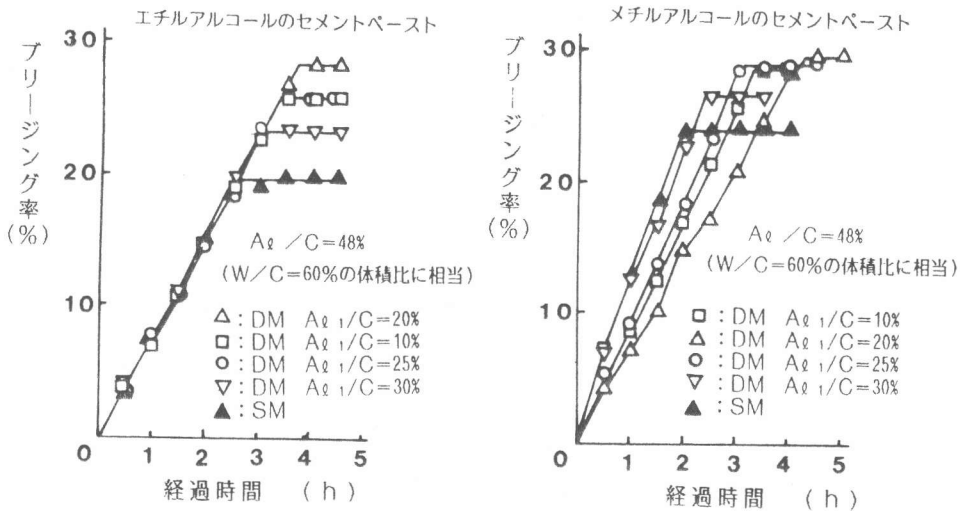


図-4 アルコールに懸濁したセメントのブリーディング特性

に達するとその後体積変化は起らない。すなわちアルコール中でのセメントの沈降は自由沈降のみが生じ、凝集沈降が起らないことを示している。エチルアルコール中では一次液体比によらず、初期沈降速度が一定であるのに、メチルアルコール中では一次液体比によって沈降速度が変化する。最終ブリーディング率はいずれの場合もDMによって変化し、一次液体比が20%の時に、ブリーディングが最も大きくなり、SMの時にいずれの場合もブリーディングは最も小さくなった。実験中の目視観察によると、メチルアルコールの場合には上部液体中に濁りが認められ、ある粒径以下の微粒子がfloculeを形成しなかったことが明らかであった。

ストークス沈降に関して、T. C. Powersは

$$Q = Q_0 \cdot e^{-k(1-\varepsilon)t} \quad (1) \quad \text{ここに } Q_0 : \text{初期沈降速度 } \varepsilon : \text{空隙率 } k : \text{定数}$$

を与えたが、この式は  $\varepsilon = \text{const}$  で考えると、 $Q = \alpha_1 Q_0 e^{-k_2 t}$  となる。一方、粒子径が小さい場合には、沈降速度の近似値として

$$Q = Q_0 e^{-\frac{9\eta}{2\rho r^2} t} \quad (2)$$

(ここに、 $Q_0$  : 初速、 $\rho$  : 粒子の比重、 $\eta$  : 粘性係数、 $t$  : 時間、 $r$  : 粒子半径) が求まる。この式より  $t \rightarrow \infty$  の時の沈降量として最終ブリーディング ( $S_\infty$ ) は

$$S_\infty = 2\rho r^2 Q_0 / 9\eta \quad (3)$$

となって、最終ブリーディングは初速に比例する。

図-5は初期ブリーディング速度 ( $Q_0$ ) と最終ブリーディング率 ( $S_\infty$ ) の実測値の関係を示したものである。セメント-水系およびセメント-水-高性能減水剤の系はSM, DMによらず  $S_\infty$  と  $Q_0$  の間に比例関係が存在するが、水-セメント系で  $W_1/C$  9.0% の場合のみがこの直線からはずれる。これに対しダブルミキシングを行なうとアルコール中でのセメントの沈降は初速との関係がまったく異なり、エチルアルコール中では最終ブリーディングが初速に関係なく変化し、メチルアルコール中では初速の小さいものほど、最終ブ

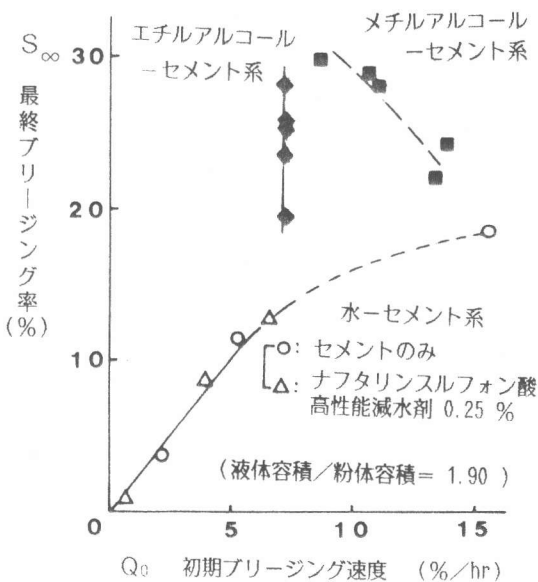


図-5 初期ブリーディング速度と最終ブリーディング率

リージング率は大きくなる。このように、アルコールを用いてダブルミキシングしたセメントが(3)式の予測から大きくはずれることは、図-4で示すようにどちらの場合も一定速度のストークス沈降であると思われるだけに不可解である。アルコール中ではセメント粒子の表面電荷が負の最大値をとることだけで(2-2参照)この実験事実を説明することは難しい。このような挙動の差をもたらした一次練り中の作用は一体何によるのであろうか。今までセメントのDM効果の説明で採用されてきた粒子凝集モデル以外にも何か異なった機構が存在するものと考えられる。

図-6はエチルアルコールの混合率と沈降体積の比の関係をダブルミキシングによって求めたもので図-2に対応するグラフである。アルコール置換率により水酸化カルシウムの溶解度の差が生じるため、粒子の電荷はアルコール0%のとき正の最大値、100%のとき負の最大値をとり、アルコール置換率50%の時ゼータ電位が0に近くなる。図-6からダブルミキシングによって沈降特性に差が生ずるのは粒子の電荷が大きい時に顕著になることがわかる。次にアルコールを混入した場合には、混入率によらず常にSMの沈降体積が最も大きくなり、ダブルミキシングすると一次液体比によらず沈降体積は減少すなわちブリージング率は増加する。一次水セメント比によって沈降体積が増加したり、減少したりするのはセメント-水系だけに認められる特異な現象であることがわかる。

## 5. まとめ

セメントペーストの水の一部をエチルアルコールで置き換え、粒子の電荷を変化させた実験の結果、次の事実が判明した。

- (1) 粒子の電荷にかかわらず、ダブルミキシングによって沈降体積が変化する。しかし、セメント-水の場合のように一次液体比によって沈降体積が増加することはなく、アルコール混入率、一次液体比に関係なく、いずれの場合にも沈降体積は減少すなわちブリージングは増加した。
- (2) ダブルミキシングの効果は粒子の電荷が大きい場合に顕著に現れる。ダブルミキシングにより沈降体積を増加させ、ブリージングを減少させるのは、粒子の正の電荷が大きくなる場合であり、表面活性剤の選定はこの観点から行うのがよい。

## 参考文献

- 1) Travel C. Powers "The Properties of Fresh Concrete" Jhon Wiley & Sons 1968.
- 2) 田澤米一, 松岡康訓, 金子誠二, 伊東靖郎 "ダブルミキシングで作成したセメントペーストの諸性質について" 第四回コンクリート工学年次講演会, 1982

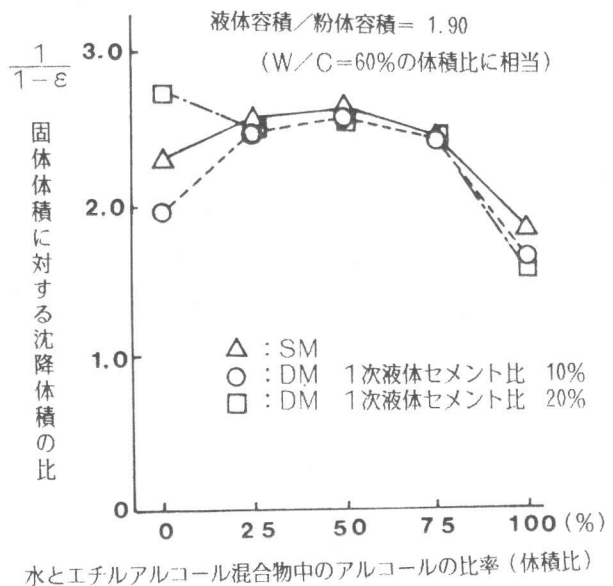


図-6 アルコール混合比と沈降体積の比