

論文

[1002] 高性能減水剤添加系におけるセメントの流動機構に関する一考察

正会員○名和 豊春 (秩父セメント (株) 生産技術部)  
 正会員 江口 仁 (秩父セメント (株) 生産技術部)  
 鈴木 正弘 (秩父セメント (株) 生産技術部)  
 正会員 深谷 泰文 (秩父セメント (株) 生産技術部)

1. まえがき

昨今、建設環境の変化に伴うコンクリート施工の機械化や、コンクリートの品質向上を目的とした各種混和剤の開発、使用方法の多様化が急速なテンポで進行してきている。このような中で、生コンクリートの品質管理および物性の把握のために、混和剤を用いたコンクリートの流動機構を解明することが重要な課題となってきている。

著者ら<sup>1), 2)</sup>は、すでに硫酸アルカリ量、せっこう形態の異なるセメントの流動性について報告し、セメントペーストの流動性に及ぼす $SO_4^{2-}$ の効果を明らかにするとともに、高性能減水剤添加系のセメントペーストの流動性の相違はクリンカー鉱物への混和剤分子の選択吸着によるヘテロ凝集によることを示した。しかしながら、硫酸アルカリとせっこうの相互作用については十分に解析がなされておらず、さらに著者らがセメントペーストで見出した流動機構が実際のモルタルやコンクリートの流動性に適用できるかについても検討が必要と考えられる。

本研究は、このような背景を基に、著者らがすでに示した高性能減水剤添加セメントペーストの流動機構のモルタルへの適用性について、市販セメントおよび試製セメントを用いて検討を行ったもので、セメントへの混和剤の吸着性状およびセメント粒子の表面電位とモルタルの流動性の関係について考察を行った。

2. 高性能減水剤添加セメントペーストの流動機構に関する作業仮説

混和剤を添加したセメントペーストの流動機構としては、(1) 混和剤の吸着によるゼータ電位の変化、(2) 混和剤の多分子吸着による立体障害、(3) 混和剤の吸着による水和生成物の形態の変化、(4) 混和剤分子の吸着によるセメントの水和の遅延による自由水の増大等が提案されているが<sup>3)</sup>、未だに統一した見解が得られていない。しかしながら、これ等はすべて混和剤の吸着に伴いその効果が増大するという点では一致している。ところで著者らは、せっこう形態の異なるセメントを用いた実験から、混和剤の吸着量とペーストの粘度との間には図1に示すような関係があることを示した<sup>1)</sup>。図より、同一のセメントでは混和剤の吸着量が増すとセメントペーストの流動性が良好となり既往の結果と一致したが、同一添加量においては、むしろ吸着量の大きいセメント程粘度が増大する傾向が認められ、既往の結果と矛盾する結果となった。この原因について、著者らはセメント中の各クリンカー鉱物へのナフタリンスルホン酸塩系の高性能減水剤の吸着挙動を調べ、図2に示すような結果を得た<sup>4)</sup>。図より、 $C_3A$ および $C_4AF$ への高性能減水剤の吸着速度は $C_3S$ に比べ著しく大きいことが判る。また、メラミン系高性能減水剤でも同様な結果が報告されている<sup>5)</sup>。従って、高性能減水剤のセメントへの吸着は非常に選択的であると

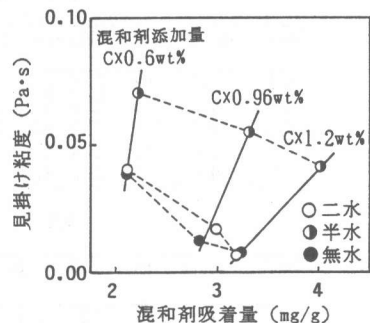


図1. 混和剤吸着量と見掛け粘度の関係<sup>1)</sup>

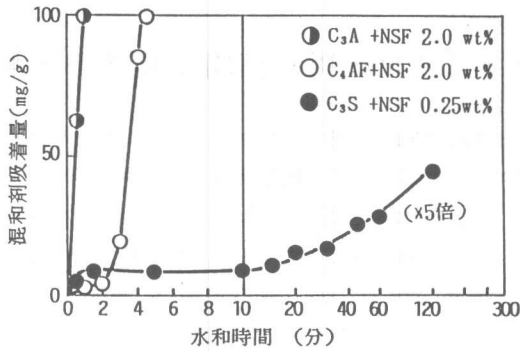


図2. C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AFおよびC<sub>3</sub>Sへの混和剤の吸着速度<sup>4)</sup>  
(NSF:高性能減水剤,水固比W/S=5.0)

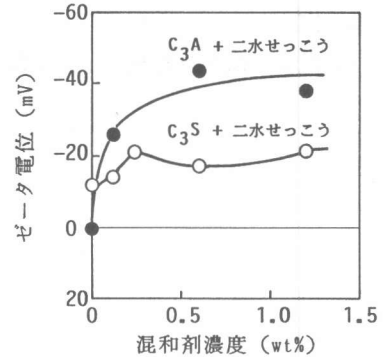


図3. C<sub>3</sub>AとC<sub>3</sub>Sのゼータ電位<sup>2)</sup>

いえ、接水直後にC<sub>3</sub>AやC<sub>4</sub>AFに多量に吸着し、その残りがC<sub>3</sub>SやC<sub>2</sub>S等のシリケート相に吸着すると言える。また、C<sub>3</sub>AおよびC<sub>3</sub>Sの表面電位に及ぼす高性能減水剤の影響は図3に示す通りとなり、両者の表面電位の符号は同じだが、同一添加量での絶対値は異なり、C<sub>3</sub>Sの方がC<sub>3</sub>Aに比べて小さいのが認められる<sup>2)</sup>。したがって、高性能減水剤を添加したセメントペーストは表面電位の異なる粒子から成る系であることが判る。このような系での粒子の分散・凝集はヘテロ凝集と呼ばれ、その凝集性状は絶対値が小さい方の表面電位、すなわち高性能減水剤添加セメントペーストではC<sub>3</sub>Sの表面電位により決定される。なお、このC<sub>3</sub>Sの表面電位は図3に示すように高性能減水剤の吸着によりその絶対値が増大する。したがって、セメントペーストの場合、高性能減水剤のC<sub>3</sub>Sへの吸着量がC<sub>3</sub>AやC<sub>4</sub>AFへの吸着量により変化するため、C<sub>3</sub>Sの表面電位が増減し、その結果セメント粒子の凝集構造に変化が生じペーストの流動性が相違するものと推論された<sup>2)</sup>。

### 3. 実験の概要

#### (1) 使用材料およびモルタルの配合

実験に用いた5種類の市販セメントは昭和58年から60年当時のものである。表1に市販セメントの化学成分および粉末度を示す。また、硫酸アルカリ量の異なる2種類のクリンカーを試製し、この試製クリンカーをBlaine比表面積3000cm<sup>2</sup>/gに粉砕した後、これに二水、半水、無水せっこう(Blaine比表面積5500cm<sup>2</sup>/g)をSO<sub>3</sub>量2.0%となるように添加し6種類のセメントを試製した。表2に試製したクリンカーの化学成分を示す。高性能減水剤はナフタリンスルホン酸Na塩系高縮合物を主成分とする市販品(NSF)を、モルタルの細骨材(S)には豊浦標準砂を用いた。

モルタルの配合は、高強度コンクリートの配合を想定し、W/C=0.4, S/C=1.4, NSF添加量 C×1.4 wt%とした。

表1. 市販セメントの化学成分と粉末度

Sample	ig.loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total (%)	水溶性7ルカリ eq.Na <sub>2</sub> O	Blaine比表 面積(cm <sup>2</sup> /g)
C1	1.4	0.1	21.7	5.1	3.2	63.8	1.9	2.0	0.29	0.35	99.8	0.24	3240
C2	0.6	0.5	22.0	5.5	2.7	63.3	1.7	2.0	0.31	0.42	99.0	0.27	3300
C3	0.6	0.2	22.2	5.2	2.6	64.1	1.4	2.1	0.49	0.55	99.4	0.61	3280
C4	0.7	0.0	22.4	5.4	3.0	63.4	1.7	1.8	0.33	0.74	99.5	0.35	3330
C5	0.6	0.1	22.6	5.3	2.8	63.5	1.3	2.1	0.45	0.60	99.4	0.47	3320

表2. クリンカーの化学成分

Sample	ig.loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total (%)	水溶性7ルカリ eq.Na <sub>2</sub> O
LR	0.4	0.1	22.7	5.1	3.2	66.7	1.0	0.2	0.22	0.77	100.4	0.22
HR	0.4	0.0	22.2	5.2	3.4	65.1	1.9	0.5	0.34	0.49	99.5	0.41

## (2) 実験方法

i)流動性の解析：モルタルの場合はJIS R5201に準じたフロー値により、セメントペーストの場合は回転粘度計による見掛け粘度により流動性を評価した。

ii)混和剤吸着量の測定：所定時間ごとに吸引ろ過により液相を採取し、pH調整後、液相中の混和剤濃度を紫外吸光より求め、添加量より差し引いて吸着量を算出した。

iii)ゼータ電位の測定：濃度を0.5wt%まで種々に変化させたNSF水溶液60mlに試料を0.2mg加え、1分間攪拌した後、上部の懸濁液を採取し、顕微鏡電気泳動法により易動度を測定しゼータ電位を求めた。

## 4. 実験結果および考察

### (1) 市販セメントを用いたモルタルの流動性

図4に市販セメントを用いたモルタルのフロー値と混和剤吸着量の関係を示す。両者の関係は(1)式に示すようになり、混和剤吸着量(A)が少ないセメントほど、フロー値(F)が大きく流動性が良好となる傾向が認められ、先に示した図1の結果と一致した。したがって、セメントペーストで検討した流動機構がモルタルにおいても適用できるものと考えられる。

$$F(\text{mm}) = 349.5 - 31.5 \times A(\text{mg/g}) \quad (1)$$

著者ら<sup>2)</sup>は、セメント中の硫酸アルカリがC<sub>3</sub>AやC<sub>4</sub>A Fへの混和剤の吸着を抑制し、その結果前述の作業仮説のメカニズムによりペーストの流動性を良好にすることを示した。このため、次に市販セメントにNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加したときのモルタルのフロー値の変化を調べた。結果を図5に示す。横軸の水溶性アルカリ量は、セメント中の硫酸アルカリと添加した硫酸アルカリの合量をセメント重量に対しNa<sub>2</sub>O換算で示したものである。水溶性アルカリ量が0.6%までは、硫酸アルカリの効果により確かにモルタルのフロー値は増大し流動性が良好になるのが認められた。しかし、水溶性アルカリ量が0.6%を越えると逆にフロー値が減少し流動性が低下することや、水溶性アルカリとモルタルフローの関係は明らかに2つのグループに大別されることも同時に認められた。

市販セメントでは粉末度や混合材の影響により解析が複雑になるため、このような現象が何故起きたのかについて、次に試製セメントを用いて検討を行った。

### (2) セッコウと硫酸アルカリの相互作用

セメント中のセッコウも、硫酸アルカリと同様C<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>A Fへの混和剤の吸着を抑制するためセメントペーストの流動性に影響を与える<sup>1)</sup>。したがって、図5に見られた水溶性アルカリとモルタルフローの関係の相違もセメント中のセッコウの影響が関与していると考えられ、ここでは、セッコウ

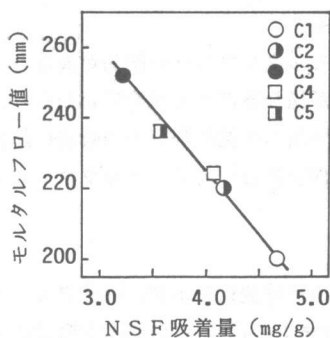


図4. NSF吸着量とモルタルフロー値の関係  
(W/C=0.4, S/C=1.4, NSF Cx1.4wt%, 水和時間5分)

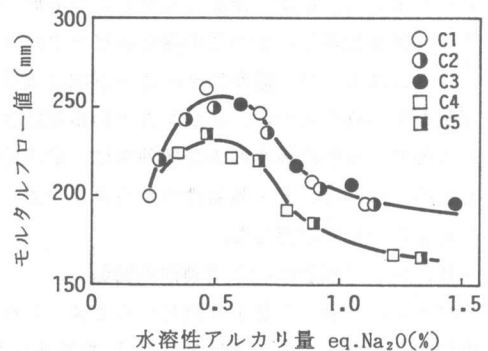


図5. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>添加によるモルタルフロー値の変化  
(W/C=0.4, S/C=1.4, NSF Cx1.4wt%, 水和時間5分)

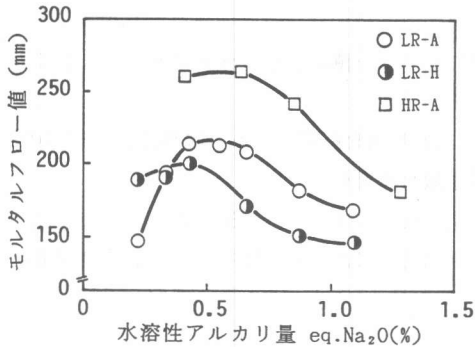


図6.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 添加によるモルタルフロー値の変化  
( $W/C=0.4, S/C=1.4, \text{NSF CX}1.4\text{wt}\%$ , 水和時間5分)

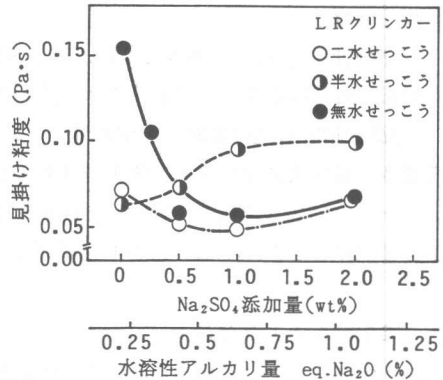


図7.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 添加によるセメントペーストの粘度の変化  
( $W/C=0.5, \text{NSF CX}0.6\text{wt}\%$ , 水和時間15分)

こう形態を変えた試製セメントを用いて、せっこうと硫酸アルカリの相互作用について検討した。

図6に、LRクリンカーに無水、半水せっこうを添加したセメント(以後LR-AおよびLR-Hセメントと記す)での硫酸アルカリによるモルタルフロー値の変化を示す。図より、LR-HセメントではLR-Aセメントに比べ確かに同一水溶性アルカリ量でのフロー値が小さいのが認められる。しかし、ピークの位置が原点方向にシフトしていることや下降部分での傾斜もほぼ同じことから、全体としては曲線そのものが平行移動にしたように思われる。

図7に、LRクリンカーに二水、半水および無水せっこうを添加したセメントにおけるセメントペーストの見掛け粘度と $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 添加量の関係を示す。これからも、半水>>二水>無水と溶解速度の大きい順に原点方向にピークがシフトしているのが認められる。また、これらの結果よりモルタルの流動性はセメントペーストの流動性から良く説明されることが確かめられる。

なお、図6のLR-AおよびLR-Hセメントの水溶性アルカリ・フロー曲線のシフト量は $\text{Na}_2\text{O}$ 換算で約0.2%であり、液相中の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度に換算すると $81\text{mM}/\ell$ となる。一方、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 無添加系でのLR-AおよびLR-Hセメントを用いたペースト中の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は、それぞれ $10\text{mM}/\ell$ 、 $95\text{mM}/\ell$ であった。したがって、セメントに添加したせっこう形態による差は、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度で $85\text{mM}/\ell$ となり、図6でシフトした $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度と良く一致するのが判る。したがって、せっこうより溶出した $\text{SO}_4^{2-}$ は流動性に対して硫酸アルカリより溶出した $\text{SO}_4^{2-}$ と同等の効果を示し、水溶性アルカリ・フロー曲線を横軸方向に平行移動させることが判った。

他方、図6にはHRクリンカーに無水せっこうを添加したセメント(以後HR-Aセメントと記す)での結果も示したが、添加したせっこう形態が同じでもクリンカーにより同一水溶性アルカリ量でのフロー値が相違し、かつこの場合はピークがシフトしないのが判る。

以上の結果より、確かにせっこう形態により水溶性アルカリとモルタルフローの関係が異なることが確かめられたものの、クリンカーの相違によっても両者の関係が異なることも同時に認められた。ところで、高性能減水剤の分散効果は、基本的にはセメント粒子表面への混和剤分子の吸着に起因するため、次にNSFの吸着性状からクリンカーの相違による水溶性アルカリとモルタルフローの関係の変動について検討した。

### (3) NSF吸着性状と流動性の関係

図8に、LR-AおよびHR-AセメントへのNSFの吸着量の経時変化を示す。硫酸アルカリの少ないLR-Aセメントは $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を添加しない場合には、1分までの $\text{C}_3\text{A}$ への急激な吸着の後にさらにもう一度急激な吸着が開始するのが認められる。図2との比較により、この1分以降の急激な

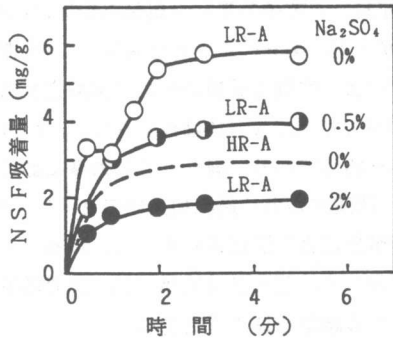


図8. 試製セメントへのNSFの吸着速度 (W/C=0.4ペースト, NSF Cx1.4wt%)

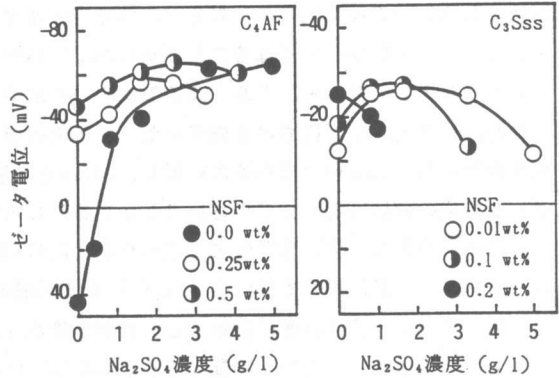


図9.  $C_4AF$ およびalite ( $C_3S_{ss}$ )のゼータ電位

吸着は $C_4AF$ へのNSFの吸着と考えられる。一方、硫酸アルカリの多いHR-Aセメントでは、 $C_4AF$ へのNSFの吸着は抑制されているのが認められた。なお、図に示したようにLRクリンカーでも $Na_2SO_4$ の添加により $C_4AF$ への急激なNSFの吸着は抑制されるのが認められる。しかし、その抑制は $Na_2SO_4$ 添加量が0.5%では不十分で、1分以降も5分までに約1mg/gの吸着量の増加が認められた。この時の水溶性アルカリ量は0.44%となり、水溶性アルカリ量が0.41%とほぼ同じHR-Aセメントとの吸着量の差を求めると1.2mg/gとなる。吸着量1.2mg/gでのフロー差を(1)式より求めると約38mmとなり、図6に示したLR-AおよびHR-Aセメントでのフロー差46mmにほぼ相当する値が得られる。これより、図5における同一水溶性アルカリ量でのクリンカーによるフロー値の相違は、接水直後にNSFが $C_3A$ や $C_4AF$ へ多量に吸着され $C_3S$ 等のシリケート相への吸着量が減少したためと説明され、セメントペーストで得られた作業仮説が妥当であることが確認された。

また、従来は流動性に関して $C_3A$ の効果のみが問題とされることが多かったが<sup>6), 7)</sup>、本実験の結果は $C_4AF$ の効果も大きいことを示唆した。

なお、図8に示すように $Na_2SO_4$ 添加量が2.0%にも達するとLR-Aセメントでも $C_3A$ および $C_4AF$ 共にNSFの吸着が著しく抑制され吸着量が減少するのが判る。モルタルでも、図8と同様に $Na_2SO_4$ 添加量に比例して混和剤吸着量が減少するのが認められた。しかし、図6の結果を見ると、 $Na_2SO_4$ 添加量2.0%すなわちセメント中の水溶性アルカリで1.09%ではフロー値が減少しているのが認められ、単に混和剤の吸着量のみでは流動性を説明しきれないことが判る。

著者らは、既報<sup>1)</sup>においてセメントペーストの流動性は水和物による架橋力とセメント粒子の表面電位による静電力とのバランスによることを示した。したがって、今述べた高い $Na_2SO_4$ 濃度でのフロー値の増大も、セメントの水和物の生成か、セメント粒子の表面電位の変化に起因しているものと考えられる。なお、本研究でも熱分析を用いて水和物の生成量とモルタルフローの関係を検討したが、既報<sup>2)</sup>においてセメントペーストで示したように両者の間には明確な関係が見出せなかった。したがって、高 $Na_2SO_4$ 濃度において吸着量が低下しているにもかかわらずフロー値が減少するのは、セメント粒子の表面電位の変化によるものと考えられ、次に検討した。

#### (4) セメントの表面電位と流動性の関係

図9は、 $C_4AF$ およびalite ( $C_3S_{ss}$ )のゼータ電位に及ぼす $Na_2SO_4$ の影響を示したもので、 $C_4AF$ に示すように $SO_4^{2-}$ の吸着によりゼータ電位は正から負に逆転するのが判る。この $SO_4^{2-}$ の効果により、NSFが共存する場合でも $C_4AF$ およびalite共にゼータ電位は $Na_2SO_4$ 濃度が増すと負の方向に絶対値が増大するのが認められる。しかし、さらに $Na_2SO_4$ 濃度が増すと逆に絶対値

が減少した。コロイド化学の分野では、溶液中のイオン濃度が高いと粒子の周りの電気二重層が圧縮されてゼータ電位が小さくなることが知られている<sup>8)</sup>。したがって、図9に示された高 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 濃度でのゼータ電位の減少も、モルタルの液相中の $\text{Na}^+$ や $\text{SO}_4^{2-}$ による電気二重層の圧縮と解釈される。

なお、NSF共存下における両者のゼータ電位の値を比較すると、 $\text{C}_4\text{AF}$ では $\text{Na}_2\text{SO}_4$ による圧縮を含めても $-40\text{mV}$ 以上であるのに対し、aliteでは最大でも $-25\text{mV}$ であり、同一NSF濃度におけるゼータ電位の値は後者の方が小さいことが判る。したがって、硫酸アルカリ過添加系でのセメント粒子の凝集・分散も、先の作業仮説で述べたように $\text{C}_3\text{S}$ の表面電位により決定されることになる。また、aliteでは $\text{C}_4\text{AF}$ に比べて $\text{Na}^+$ や $\text{SO}_4^{2-}$ による圧縮の効果が著しく、ゼータ電位が $-10\text{mV}$ まで低下するためセメント粒子は急速に凝集することが予想され、図5,6の結果を良く説明する。

以上の結果より、砂という異質な粒子が存在しているにもかかわらずモルタルの流動性は、モルタル中のセメント粒子の凝集・分散により決定されるものと判断される。また、セメント粒子の凝集・分散は、作業仮説で示したように $\text{C}_3\text{S}$ の表面電位に支配され、かつその値は $\text{C}_3\text{S}$ への混和剤の吸着量と液相中のイオン濃度により決定されることが判明した。

## 5. 結論

本研究では、市販セメントおよび試製セメントを用いて、著者らが提案した混和剤添加セメントペーストの流動機構のモルタルへの適用を混和剤の吸着性状やセメント粒子の表面電位から検討した。その結果、やはり接水直後に $\text{C}_3\text{A}$ や $\text{C}_4\text{AF}$ 等に混和剤分子が吸着するほど、 $\text{C}_3\text{S}$ 等のシリケート相に吸着する混和剤分子が減少するためセメント粒子がヘテロ凝集し、モルタルの流動性が悪くなるのが認められた。また、 $\text{C}_3\text{S}$ の表面電位は $\text{C}_3\text{S}$ 表面への混和剤分子の吸着の他に液相中のイオンによる電気二重層の圧縮の影響も受け、両者のバランスによりセメント粒子の凝集度合が決定することが判明した。

なお、硫酸アルカリとせっこうの相互作用についても検討し、モルタルの流動性に対して両者より溶出する $\text{SO}_4^{2-}$ は同等の効果を示すことを明らかにした。

## [ 参考文献 ]

- 1) 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, No. 41, 1987, pp.46~49
- 2) T. Nawa, H. Eguchi, and Y. Fukaya: Effect of Alkali Sulfate on the Rheological Behavior of Cement Paste Containing a Superplasticizer, ACI Publication SP-119, 1989, pp.405~424
- 3) F. Massazza: Admixtures in Concrete, Advances in Cement Technology, Ed. S.N. Ghosh, Pergamon Press, 1982, pp.569~648
- 4) 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, 1989, pp.90~95
- 5) V.S. Ramachandran: Use of Superplasticizers in Concrete, II Cement, Vol.84, No.3, 1987, pp.273~297
- 6) D. Whiting: Evaluation of Super-Water Reducers for Highway Applications, FHWA Report, 1981
- 7) 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 No.38, 1984, pp.122~125
- 8) 北原 文夫, 渡辺 昌: 界面電気現象, 共立出版, 1973, p.204