

論文

[1048] 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

正会員 名和豊春 (秩父セメント株式会社生産技術部)
 正会員○江口 仁 (秩父セメント株式会社生産技術部)
 鈴木正弘 (秩父セメント株式会社生産技術部)
 正会員 深谷泰文 (秩父セメント株式会社生産技術部)

1. はじめに

コンクリート用練り混ぜミキサーとして強制式、重力式等種々なものを使用されているが、混練中のコンクリートの性状の変化や練り混ぜ機構については現在も不明な点が多い。

しかし、近年ダブルミキシングに代表されるような新しいコンクリートの練り混ぜ方法の出現により、混練条件がスランプ、ブリージング量さらには強度といったコンクリートの性状に対し大きな影響を与えることが明らかになり、コンクリートの混練メカニズムについても少しずつ解明されてきている¹⁾。

一方、時代はNew RC用コンクリート、RCCP用コンクリートといったように多品種のコンクリートを要求しており、さらに、主に経済的な理由からコンクリートの混練時間は年々減少傾向にあり練り混ぜ機構の解明をより複雑化していると言える。

本研究は、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について検討を行ったものであり、高性能減水剤添加系での混練メカニズムについてセメント鉱物への混和剤の吸着性状から考察した。

2. 実験概要

(1) 使用材料およびモルタルの配合

セメントは表-1に示す化学成分を有する普通および中庸熟ポルトランドセメントを用いた(以後それぞれNセメント、Mセメントと記す)。細骨材(S)は豊浦標準砂、混和剤はナフタレンスルホン酸ナトリウム塩を主成分とする高性能減水剤を用いた(以後NSFと記す)。

モルタルの配合は混練条件による流動性の差異が大きいと考えられる高強度コンクリート用の配合を想定し、W/C=0.4, S/C=1.4, NSF添加量 Cx1.4wt%を基本的な配合とした。

表-1 セメントの化学成分

セメントの種類	化 学 成 分 (%)										
	ig. loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	total
普通セメント	1.1	0.2	21.0	5.3	2.8	64.8	1.5	2.1	0.35	0.48	99.6
中庸熟セメント	0.6	0.2	23.1	4.3	4.0	63.7	1.2	2.0	0.26	0.44	99.8

(2) 使用ミキサーおよびモルタルの混練条件

ミキサーは3種類の回転速度(低速:141rpm,中速:285rpm,高速:591rpm)を有した公称5ℓのホバート型ミキサーを使用し、容量1.2ℓを練り混ぜた。モルタルの混練条件は図-1に示すように水、セメント、砂の順に全材料を投入後、各回転速度で4分間練り混ぜ、モルタルの流動性に及ぼすミキサーの回転速度の影響について検討した。なお、NSFは混練水中に所定量を添加して用いた。

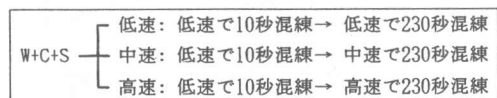


図-1 モルタルの混練条件
(W:混練水,C:セメント,S:細骨材)

(3) 実験方法

流動性の解析：所定材令（接水後 5, 15, 30, 45, 60分）において、JIS R5201に準じてモルタルのフロー値を測定した。

初期水和性状の解析： $W/C=0.4$ で各セメントペーストおよびモルタルを混練した後、所定材令ごとに吸引ろ過にて液相を採取し、液相中に残存するNSF量を紫外線吸光度から定量し吸着量を求めた。また、固相部はアセトンで水和停止後 40°C 、R.H.15%雰囲気中で恒量となるまで乾燥させ、DSC法により水和物を定量した。なお、ig.loss法により結合水量も求めた。

3. 実験結果および考察

(1) 流動性に及ぼすミキサーの回転速度の影響

図-2にMセメントを用いてミキサーの回転速度を低速、中速、高速と変化させ各々4分間混練した混和剤無添加モルタルのフロー値の経時変化を示す。これより低速および中速練りにおいては、回転速度の相違によるフロー値の変化は認められなかった。さらに回転速度が早い高速練りでは練り上がり直後のフロー値はやや大きくなったが、15分以降では低速および中速練りとほぼ同じ流動性を示した。一方、Nセメントにおいても同様な傾向が認められ、混和剤無添加系においてはモルタルの流動性に及ぼすミキサーの回転速度の影響は実質的には認められないことが確認された。

図-3に高性能減水剤NSF添加系におけるフロー値の経時変化に及ぼすミキサーの回転速度の影響を示す。無添加系とは大きく異なり、回転速度の相違によりフロー値が著しく変化するのが認められる。すなわち、低速練りと高速練りでは、実に約50ものフロー値の差があり、回転速度が早い程フロー値が低下する傾向となった。

大塩等²⁾は、コンクリートと同一の水セメント比およびペースト砂比のモルタルを混練し、このフロー値およびミニスランプからコンクリートのスラン

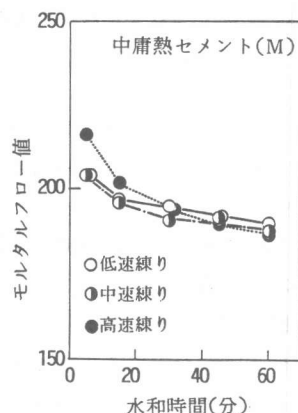


図-2 フローに及ぼす回転速度の影響 ($W/C=0.4, S/C=0.8$, プレーン)

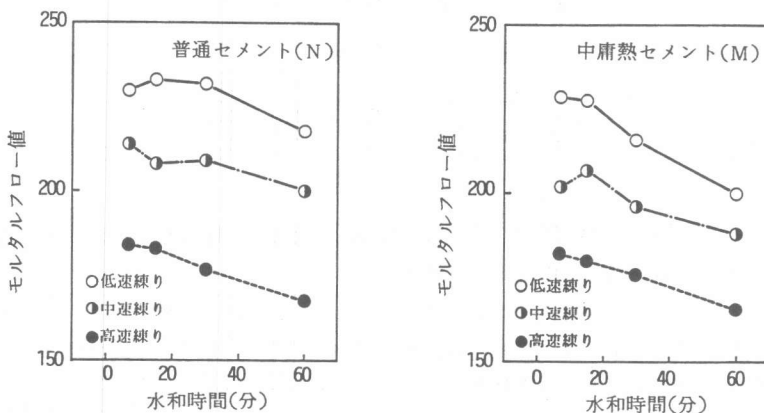


図-3 フローに及ぼす回転速度の影響 ($W/C=0.4, S/C=1.4, NSF \text{ Cx}1.4\text{wt}\%$)

ブを推定している。この算定式から50のフロー値差をスランブに換算すると約10cmに相当し、混練条件により流動性が著しく変化することが判る。一方、小玉等³⁾は、高性能減水剤を用いた富配合の高強度コンクリートにおいて、手練りと強制型ミキサーで3分間混練したコンクリートのスランブ差が15.5cmに及んだことを報告しており、コンクリートにおいても混練条件により著しく流動性が変動することが確かめられている。

セメント粒子は、乾燥した状態では粒子相互が接触してフロックを形成していると言われている⁴⁾。混練中の機械的エネルギーによりそのフロックは壊されセメント粒子は分散系に近づこうとする。一方、この過程においてセメントの一部は水和し、これに伴い水和物の析出等の固相変化および溶解成分による液相変化を生じるが、これらの要因は系の凝集と深く関わっており、セメント粒子は混練中に分散過程と凝集過程が同時進行するという複雑な経路をたどることになる。

著者等⁵⁾は、セメントペーストの流動性はセメントペーストの凝集構造と密接に関わっており、その凝集構造は水和物による架橋力とセメント粒子の表面電位とのバランスにより決定されることを示した。NSF添加系におけるモルタルの流動性の相違もミキサーの回転速度によりこれらの要因に変化が生じたためと考えられ、次に初期水和性状について検討した。

(2) 初期水和性状に及ぼす混練条件の影響

図-4に混練条件を変化させた各セメントペーストの水和時間5分におけるエトリンサイト生成量および結合水量の変化を示す。なお、ここでの結合水量は次式により求めた。

$$\text{結合水量}(\%) = \{(a - b) / b\} \times 100 - c$$

- a : アセトンで水和停止し、40°Cで恒量となるまで乾燥させた試料重量
- b : 1000°Cにて強熱減量させた後の試料重量
- c : セメントの強熱減量 (%)

結合水量は混練条件によらずほぼ一定の値を示した。一方、DSC法で求めたエトリンサイト生成量は手練りから中速にかけては回転速度に伴い増大したが高速練りでは逆に減少した。強熱減量を行った試料の中に、始めに配合した割合のセメントと砂が入っていると仮定して砂の強熱減量を補正すると、先の式でモルタル中のセメントの結合水量を求めることができる。こうして求めたモルタル中のセメントの結合水量に及ぼすミキサーの回転速度の影響を図-5に示す。セメントペーストに比べモルタルのほうが回転速度による結合水量の変化はやや大きな傾向となり、回転速度が早い程、僅かではあるが結合水量は増加し、その差は最大で0.27%であった。

先のNSF添加系において、ミキサーの回転速度が早い程モルタルのフロー値が低下したのは、この結合水量の増大によるモルタル中の自由水量の減少によるものかどうかを確かめるため、低速4分練りの混練

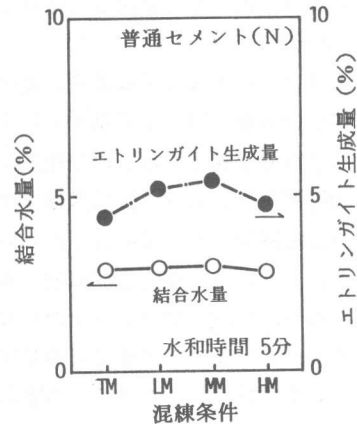


図-4 セメントペーストの初期水和性状に及ぼす混練条件の影響 (W/C=0.4, NSF CX1.4wt%, TM:手練り, LM:低速練り, MM:中速練り, HM:高速練り)

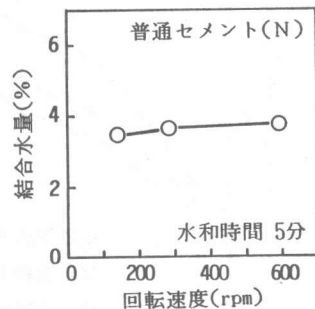


図-5 モルタル中のセメントの結合水量に及ぼす回転速度の影響 (W/C=0.4, S/C=1.4, NSF CX1.4wt%)

水を減少させフロー値を測定した。結果は図-6に示す。これより、高速練りと同じフロー値にするためには約3%の自由水の減少、すなわち約3%の結合水量の増加が必要であることが確認され、ミキサーの回転速度による流動性の相違を初期水和性状のみでは説明できないことが判明した。

高性能減水剤の分散効果は、セメント粒子表面に混和剤分子が吸着し、粒子間の静電反発力が增大することに起因すると考えられている⁶⁾。混和剤無添加系においてはミキサーの回転速度による流動性の変化がさほど認められないことから、NSF添加系の流動性の相違はミキサーの回転速度によりNSF吸着性状に変化が生じたためと考えられ、次に検討した。

(3) 混和剤吸着量に及ぼすミキサーの回転速度の影響

各セメントへのNSF吸着量に及ぼすミキサーの回転速度の影響を図-7に示す。NSF吸着量は回転速度の影響を強く受け、回転速度が早い程吸着量は増大する傾向を示した。また、混練初期である水和時間1分における吸着量はすでに回転速度の影響を受け、この差がその後の吸着量の変化にそのまま影響を与えていることから、混練中のかかなり初期におけるミキサーの回転速度、すなわちセメント粒子に与える機械的エネルギーの相違がその後の吸着量に大きな影響を与えていることが判る。一方、Mセメントの水和時間1分での吸着量はNセメントに比べ小さな値となったが、その後7分までの吸着量の伸び率は逆に大きくなっていることから、同一混練条件においてもセメントの種類によりNSFの吸着速度は変化することも同時に確かめられた。

図-8に純薬合成した各クリンカー鉱物へのNSF吸着量の経時変化を示す⁷⁾。C₃AおよびC₄AFへの吸着速度はC₃Sに比べ著しく大きく、C₃Aでは約1分、C₄AFでも約4分で添加したNSFをほぼ

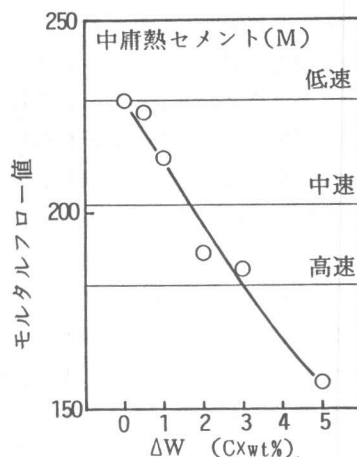


図-6 自由水の減少量 ΔW によるフローの変化
(S/C=1.4, NSF Cx1.4wt%, 低速4分練り, 水和時間7分)

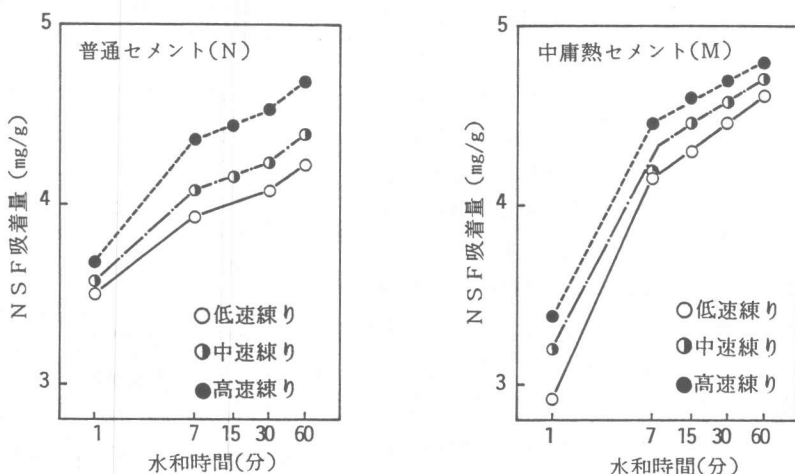


図-7 NSF吸着量に及ぼす回転速度の影響 (W/C=0.4, S/C=1.4, NSF Cx1.4wt%)

すべて吸着した。この結果は先の図-7において、普通セメントに比べC₃A量が少なくC₄AF量の多い中庸熱セメントの吸着量が、1分では少なく7分までの伸びが大きい事とよく対応した。以上の結果より、接水直後の吸着量は、セメント中のC₃AやC₄AF量に關与していることが確認された。また、ミキサーの回転速度という物理的作用に対しても、これらのクリンカー鉱物へのNSFの吸着挙動が密接に關わっていることが示唆された。

(4) 高性能減水剤を添加したモルタルの混練メカニズム

図-9に各セメントのモルタルのフロー値とNSF吸着量の關係を示す。これより、モルタルのフロー値は多少のばらつきはあるもののNSF吸着量が増えるのに従い減少する傾向を示した。

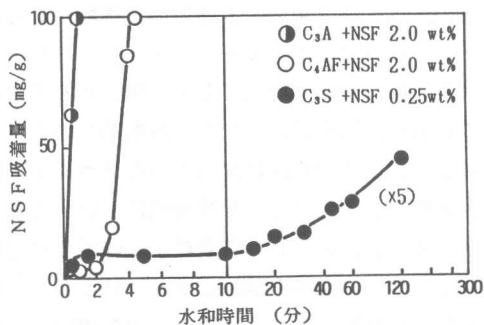


図-8 各クリンカー鉱物のNSF吸着速度(W/S=5.0)

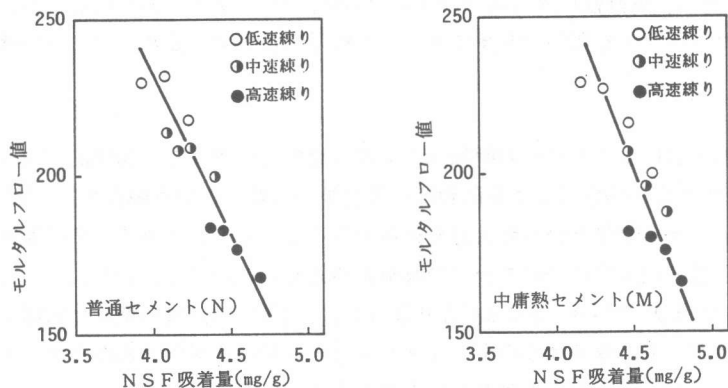


図-9 フローとNSF吸着量の關係 (W/C=0.4, S/C=1.4, NSF Cx1.4wt%)

著者等は、硫酸アルカリ量やせっこう形態の異なるセメントを用いた実験において図-9と同様の結果を得ており、その理由として、セメントから溶出するSO₄²⁻が少ないと飽和吸着量および吸着速度の大きいC₃AやC₄AFへNSFが多量に吸着し、流動性に対し寄与の大きいC₃S等のシリケート相へのNSF吸着量が減少しセメント粒子がヘテロ凝集するため流動性が悪くなることを示した⁸⁾。従って、ミキサーの回転速度による物理的作用もセメント粒子へのNSFの吸着に対しSO₄²⁻等の化学的作用と同様な役割を示し、そのためモルタルの流動性が変化したものと推論される。なお、図-9における吸着量とフロー値の關係を最小二乗法により計算すると次式のようなになる。

普通セメント (N) : 吸着量(mg/g) = 6.27 - 9.79 × 10⁻³ · フロー値 R = -0.940 --(1)

中庸熱セメント (M) : 吸着量(mg/g) = 6.06 - 7.74 × 10⁻³ · フロー値 R = -0.871 --(2)

両式にてフロー値が200の時の吸着量を求めるとそれぞれ4.31mg/g, 4.51mg/gとなり、Mセメントのほうが0.2mg/g多くNSFを吸着した。逆に吸着量が4.3mg/gのときのフロー値はMセメントのほうが26大きい結果となり、流動性とNSF吸着量の關係はクリンカー鉱物の比率の相違により変化することが示唆された。このため、純薬合成した各クリンカー鉱物へのNSF吸着量に及ぼす回転速度の影響を次に検討した。C₄AFおよびC₃Sでは回転速度による吸着量の変化は認められなかったが、C₃Aでは図-10に示すような興味深い結果が得られた。すなわち、C₃AへのNSF吸着量は回転速度の影響を強く受け、200rpmと1000rpmでは約4倍も吸着量の差が生じた。また、200rpm

においては肉眼で確認できる程の凝集物が見られたが、回転速度に伴い分散しスラリー状となった。これより、回転速度が大きい程C₃Aは分散し、吸着量が増大することが確認された。

これらの結果を基に、NSF添加系でのミキサーの回転速度による流動性の相違は次のようなメカニズムによるものと考えられる。すなわち、混練初期においてミキサーの機械的エネルギーと、NSFの吸着による静電反発力によりセメント粒子は分散しながら混練が進んでいくが、このときのセメント粒子の分散状態はミキサーの回転速度により異なり、回転速度が早い程分散する。NSF分子はこの分散したセメント粒子にめがけて吸着していくが、混練中である接水初期においては吸着能力の大きいC₃AやC₄AFに優先的に吸着が進む。高速練りにおいては、C₃Aがより分散しているため、NSFが多量にC₃Aに吸着し、流動性に対し寄与の大きいC₃S等のシリケート相に吸着するNSF分子が減少し、安定した分散状態を保持できずにセメント粒子が再凝集するためフローが低下したものと考えられる。

4. 結論

NSF添加系におけるミキサーの回転速度による流動性の相違を、物理的作用によるセメント粒子の凝集・分散と化学的作用による混和剤の吸着挙動の変化という観点から考察し、モルタルの流動性に対し、ヘテロ凝集という考え方を適用することにより、ミキサーの回転速度によるコンクリートの流動性の相違⁹⁾について一つの解釈を与えることができた。なお、同一セメントであってもミキサーの回転速度が早いとC₃Aがより分散し、見掛け上C₃A量が増えた状態になることが想定される。したがって、今後はこのようなクリンカー鉱物の比率の変化がセメント粒子の凝集に及ぼす影響についても検討する必要があるものと考えられる。

【参考文献】

- 1) 魚本健人：分割方式によるコンクリートの練りませ方法に関する基礎的研究、コンクリート工学、1982、Vol.20, No.9, pp.11~26
- 2) 大塩 明、曾根徳明、中村秀三：モルタルによるコンクリート性状の推定、セメント技術年報、1984、pp.206~209
- 3) 小玉克己、橘 大介：練り混ぜ方法の相違による高強度コンクリートの品質の変化、セメント技術年報、1977、pp.333~336
- 4) 山崎寛司：コンクリート中のセメントおよび微粉末粒子のフロケーションとその影響に関する研究、セメント技術年報、1961、pp.201~208
- 5) 名和豊春、江口 仁：せ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、1987、pp.46~49
- 6) 服部健一：特殊減水剤の物性と高強度発現機構、コンクリート工学、1976、Vol.14, No.3, pp.12~19
- 7) 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、1989、NO.43, pp.90~95
- 8) 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
- 9) 岸 清、渡部 正、牧野英久、山田一字：練りませ進行過程におけるコンクリートの物性および均一性：コンクリート工学年次論文報告集、1987、9-1, pp.121~126

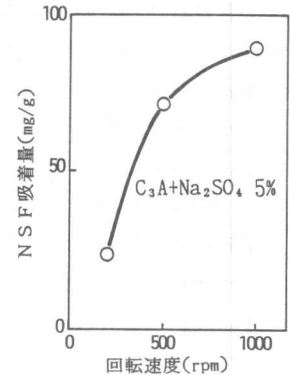


図-10 C₃AへのNSF吸着量に及ぼす回転速度の影響
(W/S=5.0, 混練時間 40秒)