

## 論 文

## [1022] 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

正会員○江口 仁（秩父セメント 中央研究所 研究部）

正会員 名和 豊春（秩父セメント 中央研究所 研究部）

大久保正弘（秩父セメント 中央研究所 研究部）

## 1. はじめに

スランプやブリージング量、さらに圧縮強度といったコンクリートの諸物性はミキサーの種類やその周速の違い、また混練時間により異なることはよく知られている[1]。また、この諸物性の変化はダブルミキシングに代表されるような混練方法の相違によっても生じることが報告されている[2]。これらの事実は、同じミキサーで同一配合のコンクリートを混練しても混練方法や混練時間によりコンクリートの流動性や強度性状が異なるということであり、『混練』という操作はフレッシュおよび硬化コンクリートの性状に対し重要な役割を受け持っていることを示していると言える。

一方、コンクリートの混練時間は、主に経済的な理由から年々減少傾向にあり、反面、時代は高強度、高流動性、高耐久性といった多品種かつ高品質なコンクリートを要求していることから、先に述べた『混練』によりコンクリートの諸物性が変化するメカニズムを解明する必要性が増してきている。

本研究は、モルタルの流動性及び圧縮強度に及ぼす混練時間の影響について、セメント粒子の凝集分散性状に着目し検討を行なったものであり、高性能減水剤添加系での混練メカニズムについて初期水和性状および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、中庸熱および早強ポルトランドセメントを用いた。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)。

表-1 セメントの化学成分および粉末度

セメントの種類	化 学 成 分 (%)										プレーン比表 面積 (cm <sup>2</sup> /g)	
	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		
普通セメント	1.0	0.2	21.2	5.1	3.0	64.4	1.5	2.2	0.37	0.46	99.4	3170
中庸熱セメント	0.6	0.2	23.1	4.3	4.0	63.7	1.2	2.0	0.26	0.44	99.8	3010
早強セメント	1.6	0.1	20.2	5.4	2.5	64.5	1.6	3.3	0.34	0.46	100.0	4370

モルタルの配合は高強度コンクリート用の配合を想定し、水セメント比 W/C=0.4とした。砂セメント比 S/Cは普通セメントの4分練りのフロー値が220±10となるように決定し、高性能減水剤添加系は S/C=1.4、比較に用いた混和剤無添加系は S/C=0.8とした。なお、高性能減水剤NSFの添加量は C×1.4wt%とし、混練水中に添加して用いた。

## (2) 使用ミキサーおよびモルタルの混練方法

ミキサーは公称5ℓのホバート型ミキサーを使用し、容量1.2ℓのモルタルを混練した。モルタルの混練方法は水、セメント、細骨材の順に全材料を投入後、低速(141rpm)で所定時間モルタルを混練し各実験に供した。

### (3) 実験方法

流動性の解析：所定時間においてJIS R 5201に準じてモルタルのフロー値を測定した。

圧縮強度： $\phi 5\text{cm} \times 10\text{cm}$ の型枠を用い、所定材令まで標準水中養生し圧縮強度の測定を行った。

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、所定時間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 $40^\circ\text{C}$ 、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。また、前報[3]と同様な方法で結合水量も求めた。

凝集分散性状の解析：JIS R 5201のフロー試験の突きかたに準じて容量500ccの容器に、モルタルを詰め、モルタルの単位容積質量を測定した。

## 3. 実験結果および考察

### (1) 流動性に及ぼす混練時間の影響

図-1に各セメントを用い、混練時間を1分から15分まで変化させた混和剤無添加モルタルの練り上がり直後のフロー値の変化を示す。各セメントとも混練時間の増加に伴いフロー値は増大し、おおよそ7分で最大となった後一定となり、魚本等[4]が100ℓミキサーで混練したモルタルの混練時間によるスタンプの変化と同様な傾向を示した。1分練りと7分練りのフロー値を比較すると、普通および中庸熱セメントで約40、早強セメントで約20もの差が生じ、混練時間が少ないと流動性は著しく低下する結果となった。

図-2にNSF添加系の結果を示す。NSF添加系においてはセメントの種類により混練時間の影響も異なり、中庸熱セメントでは混練時間の増大に伴いフロー値は単調に減少するのに対し、普通および早強セメントでは混練時間に伴いフロー値は一旦増大し2~4分で最大値を示しその後減少する傾向を示した。中庸熱セメントのフロー値が混練時間1分ですでに最大値に達したと考えると、これらの結果は、岸等[1]がコンクリートで行った混練時間によるスタンプの変化と良い対応を示した。また、高性能減水剤NSFの添加により、フロー値が最大値に達するのに要する混練時間が短くなると共に、最大値に達する以前の混練時間によるフロー値の変化率は混和剤無添加系に比べ小さくなることも同時に確認された。

これより、同一配合であっても混練時間の相違により著しくフロー値は異なり、その変化の程度は混和剤の有無やセメントの種類により異なることが認められた。

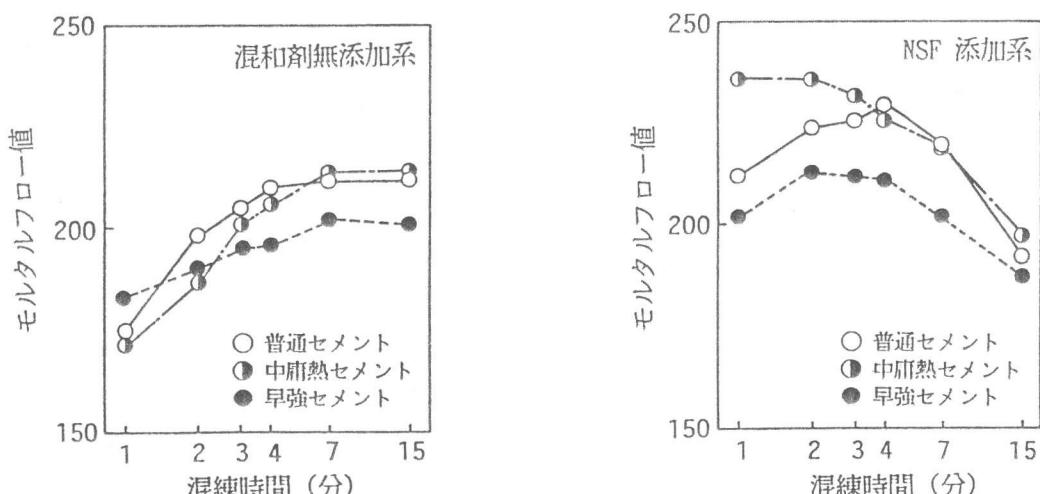


図-1 フロー値に及ぼす混練時間の影響  
(W/C=0.4, S/C=0.8)

図-2 フロー値に及ぼす混練時間の影響  
(W/C=0.4, S/C=1.4, NSF Cx1.4wt%)

### (2) 初期水和性状に及ぼす混練時間の影響

混練時間が1分から15分と変化した場合、その混練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が生じると考えられる。図-3に混練時間による結合水量の変化を示す。混和剤無添加系においては、混練時間の増加に伴い結合水量は増大したが、4分以上ではほぼ一定値となった。一方、NSF添加系では混練時間が増すほど結合水量は直線的に増大した。

前節に示した混練時間によるモルタルのフロー値の変化が水和物の生成によるセメント粒子間の架橋力の増大、あるいは結合水量の増減による自由水量の変化によるものとすると、1分から4分程度の範囲における混練時間の増大に伴う流動性の向上に対し何ら解釈を与えられない。著者等は前報[3]にて自由水の減少量  $\Delta W$  による

フロー値の変化について検討を行い、 $\Delta W$  の1%の減少、すなわち1%の結合水量の増大によりフロー値は約10低下することを示した。NSF添加系の普通セメントにおける4分練りと15分練りの結合水量の差は0.38%、また、図-2よりフロー値の差は38であり、結合水量の差に比してフロー値の低下が大きすぎる結果となった。したがって、NSF添加系においてフロー値が最大値を示した以降の混練時間の増大によるフロー値の低下についても初期水和性状からは説明できないことが判明した。

### (3) 混和剤吸着量に及ぼす混練時間の影響

著者等は前報[3]にてNSF添加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を行い、回転速度が大きいほどC<sub>3</sub>Aはより分散し、NSFを多量に吸着するため、C<sub>3</sub>Sへの吸着量が減少し流動性が低下することを示した。混練時間によるフロー値の変化もこのヘテロ凝集の機構が適用できるか否かを検討するため、次に混練時間によるNSF吸着量の変化について調べた。結果を図-4に示す。各セメントとも混練時間に伴い吸着量は直線的に増大したが、その直線の勾配およびY切片はセメントの種類により異なることも同時に認められた。普通セメントと中庸熱セメントの直線の勾配の変化は前報[3]と同じ傾向を示し、混練中のセメント粒子へのNSFの吸着速度はセメント中のC<sub>3</sub>AやC<sub>4</sub>AF量と深く関わっていることが再確認された。また、C<sub>3</sub>AとC<sub>4</sub>AFの比率が普通セメントと同程度の早強セメントの直線は普通セメントのそれを平行移動したかたちになっているが、これは粉末度の増大によりC<sub>3</sub>AやC<sub>4</sub>AFへのNSFの吸着速度が大きくなつたためと考えられる。

図-5にC<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>AFとせっこうの水和物であるエトリンガイト生成量とNSF吸着量の関係を示す。エトリンガイト生成量の増大、すなわち混練時間の増大に伴い吸着量も増すことから、混練中のセメント粒子へのNSFの吸着は粉末度やクリンカーの鉱物比率のみならず、その水和の程度にも密接に関連していることが確認された。

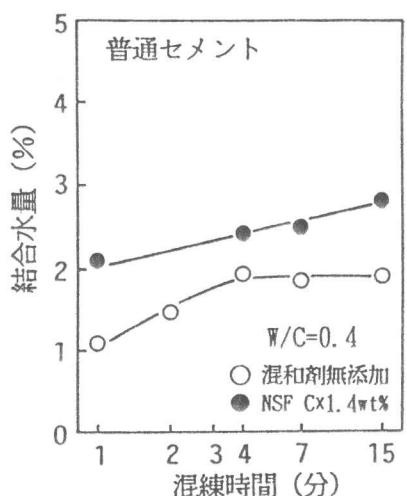


図-3 セメントペーストの初期水和性状に及ぼす混練時間の影響

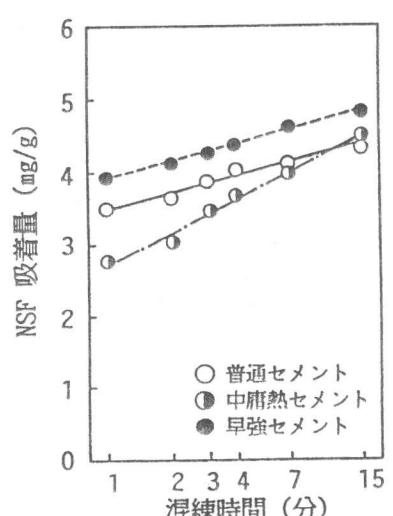


図-4 NSF吸着量に及ぼす  
混練時間の影響  
(W/C=0.4, S/C=1.4, NSF Cx1.4wt%)

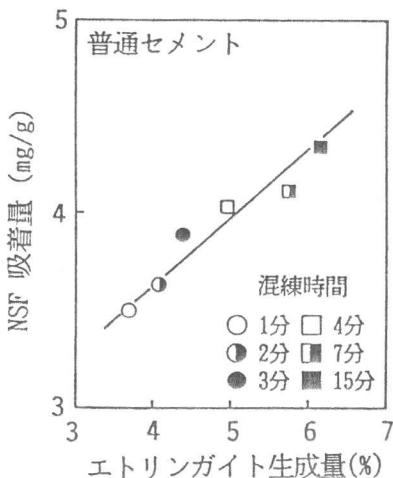


図-5 NSF吸着量とエトリンガイト生成量の関係 ( $\text{W/C}=0.4$ , NSF Cx1.4wt%)

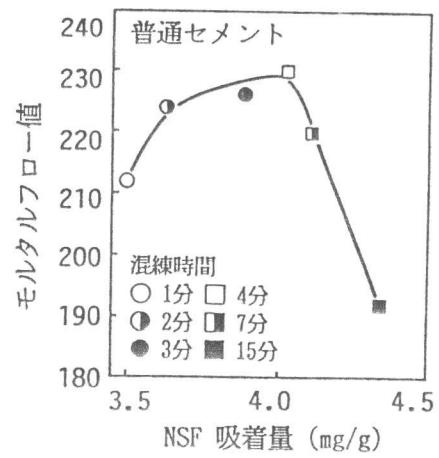


図-6 フロー値とNSF吸着量の関係 ( $\text{W/C}=0.4$ , S/C=1.4, NSF Cx1.4wt%)

図-6にモルタルのフロー値とN S F吸着量の関係を示す。この関係と図-5の結果とを考えあわせると、混練時間が増すほどエトリンガイトに吸着するN S Fが増大していることから、混練時間が過度になると水和物に消費されるN S Fが増大し、流動性に対し寄与の大きい $\text{C}_3\text{S}$ への吸着量が減少するためフロー値が低下したと考えられ、フロー値が最大値を示した以降の混練時間の増大に伴うフロー値の低下についてもヘテロ凝集の機構が適用できるものと考えられる。

#### (4) モルタルの混練メカニズム

モルタルの混練をマクロ的に見れば、比重や粒度の異なる水、セメント、砂を混合し、系内の各材料を均一に分散させ、砂のまわりにセメントペーストをコーティングする操作であると言える。しかし、よりミクロに見れば混練過程におけるモルタル中のセメント粒子の分散の程度は系の状態、例えば混和剤の有無、ミキサーの機械的エネルギーの相違、水和の程度などにより異なると考えられ、このセメント粒子の凝集のし易さ、あるいは分散の程度といったミクロな変化はマクロ的な系全体の各材料の混合・均一・分散性や、コーティングの程度、すなわちモルタルの混練度合に影響を与えるものと推論される。系全体の混練度合はかさ密度、すなわち単位容積質量により推定できることが知られている[5]。

このため、次に混練時間による混練度合の変化をモルタルの単位容積質量から検討した。結果を図-7に示す。砂セメント比が異なるため相互の絶対値での比較はできないが、混和剤の有無により単位容積質量、すなわち混練度合は著しく異なる結果となった。混和剤無添加系では混練時間の増大に伴い混練度合も増したがその変化は僅かであり、混練時間7分以上ではほぼ飽和に達した。

一方、NSF添加系では混練時間に伴い混練度合は著しく増大したが、その増大率は混練時間が4分以上になると幾分減少した。これは $\text{C}_3\text{S}$ への吸着量の減少によるヘテロ凝集によるものと判断された。純水およびNSF溶液中のセメント粒子を光学顕微鏡により観察すると、前者は粒子間力により各粒子が凝集し2次粒子を形成しているのに対し、後者は個々の粒子にまで分散しているのが認められる[6]。

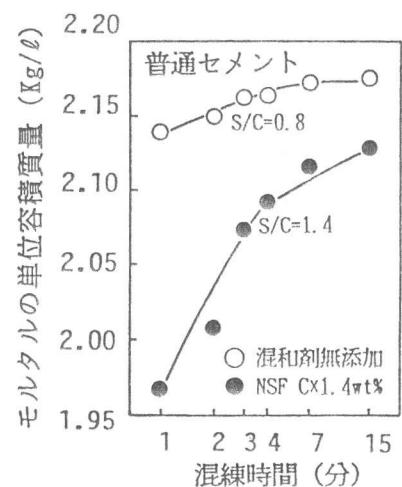


図-7 単位容積質量に及ぼす混練時間の影響 ( $\text{W/C}=0.4$ )

これらの結果より判断すると、混練度合に及ぼす混練時間の影響は先に推論されたようにセメント粒子の凝集分散性状に大きく依存していると考えられる。すなわち、NSF添加系での混練は混練時間という外力とNSFの吸着による静電力によりセメント粒子の分散性は向上し、その結果、砂粒子へのセメントペーストのコーティングがスムーズに行われるため、系全体の混練度合も混練時間に伴い良好になり、フロー値も増大する。しかし、混練時間はセメント粒子の分散に対し機械的攪拌力の継続という正の効果と、水和物の析出による混和剤の消費という負の効果の両面をもっており、過度になるとヘテロ凝集によりフロー値は低下する。なお、図-2に示すようにセメントの種類によりヘテロ凝集に移行する混練時間がシフトしているが、これはセメント中のC<sub>3</sub>AやC<sub>4</sub>AFの比率の変化や粉末度の違いによりこれらの鉱物あるいはその水和物へ消費される混和剤の量や消費速度が異なるためと考えられる。

一方、混和剤無添加系のようにセメント粒子が凝集し易い場合には、混練度合は分散させようとする外力と凝集しようとする粒子間力のバランスにより決定されるものと推論される。回転粘度計により混練時間が30秒、1分、4分の場合の降伏値を測定するとそれぞれ22.3、17.8、14.8Paと混練時間に伴い降伏値が減少することから、図-1に示した混練時間によるフロー値の増大は攪拌力に応じたセメント粒子の凝集構造の破壊と砂粒子へのペーストのコーティング状態の改善に起因すると考えられる。しかし、外力と粒子間力が平衡に達すると混練度合はある一定の状態に収束し、フロー値も一定となる。本実験のミキサーの回転速度は低速(141rpm)に限定したが、前報[3]に示したように高速(591rpm)で4分間混練すると低速に比べフロー値は12増大し、先の推論を裏付けるものと考えられる。また、NSF添加系においてフロー値が最大になるのに要する混練時間は混和剤無添加系に比べ短くなったが、これは先に述べたようにセメント粒子の分散に起因する混練度合の向上によるものと考えられる。なお、この結果は魚本等[7]が示したブレーンコンクリートに比べ高性能減水剤を添加した場合にスランプの最大値を示す練り混ぜ時間が短くなるという事実を良く説明する結果となった。

以上の結果より、混和剤無添加およびNSF添加系の混練時間による流動性の相違についてセメント粒子の凝集分散性状に起因する混練度合の変化から解釈することができた。しかし、流動性の評価のように混練度合により決定された各粒子の配列に力を加えこれを動かしながら物性値を測定する場合には単位容積質量から求まる混練度合の他に、粒子間力などの影響、例えばヘテロ凝集の領域のように一度分散した粒子が再凝集しようとする力の影響も考慮する必要があると考えられる。なお、『混練』により決定された混練度合は強度性状に対しても影響を及ぼすと考えられるため、次に強度性状に及ぼす混練時間の影響について検討した。

### (5) モルタル強度に及ぼす混練時間の影響

図-8に普通および中庸熱セメントの材令28日のモルタル強度に及ぼす混練時間の影響を示す。混和剤無添加系では、混練時間による強度の変化はほとんど認められなかった。一方、NSF添加系では各セメントとも混練時間に伴い強度は増大し、その増大率はセメントの種類により異なった。1分練りと15分練りの強度差で比較すると、普通セメントの場合で122kgf/cm<sup>2</sup>、中庸熱で222kgf/cm<sup>2</sup>となり、混練時間により著しい差が生じた。図-9にモルタルの単位容積質量とモルタル強度の関係を示す。図より、『混練』という操作により決定された混練度合、すなわち各材料の混合・均一・分散性やコーティングの程度は、セメントの水和がかなり進行した後の材令28日の強度性状にまで影響を与えていることが判明した。すなわち、混和剤無添加系のようにセメント粒子が凝集している系においては、混練時間による混練度合の変化は少なく、モルタル強度はほぼ一定値を示す。一方、NSF添加系のようにセメント粒子の分散性が良い場合には前節に述べた

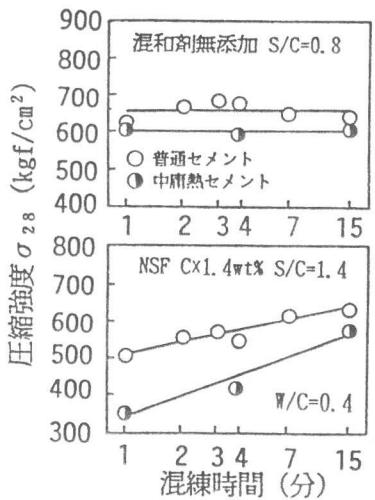


図-8 圧縮強度に及ぼす混練時間の影響

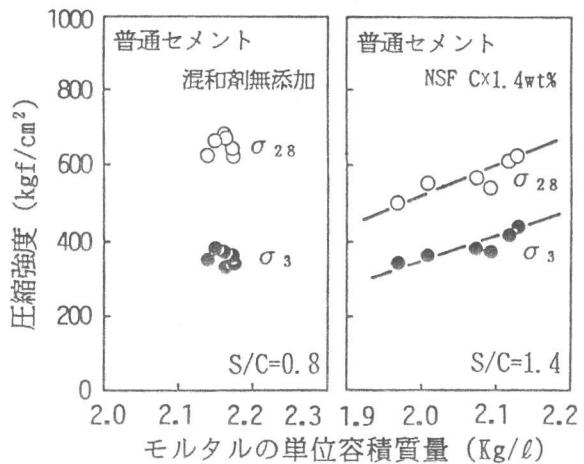


図-9 圧縮強度と単位容積質量の関係 ( $\text{W}/\text{C}=0.4$ )

ように混練時間による混練度合の向上の効果が大きく、砂粒子へのセメントペーストのコーティング状態も良好となり、各材料がより充填される方向となるため混練時間の増加に伴いモルタル強度も増大する。以上の結果より混練時間によるモルタル強度の相違もセメント粒子の凝集分散性状による系の混練度合の変化から説明が可能と考えられ、『混練』という操作の重要性がこの結果からも確認された。

#### 4. 結論

混練時間による流動性および強度性状の相違について、混和剤の吸着挙動を含めたセメント粒子の凝集分散性状の相違による混練度合の変化から考察し、混和剤の有無やミキサーの機械的エネルギーの相違などに起因するセメント粒子の凝集のし易さ、あるいは分散の程度といったミクロな変化が系全体の物性値である流動性や強度性状に多大な影響を与えることが明らかになった。また、NSF 添加系において混練時間が過度になるとフロー値が低下するメカニズムについてはヘテロ凝集の機構から説明できることが判明した。これより、コンクリートを製造する際の最も基本的な操作である『混練』の重要性が再認識されると共に、混練時間によりコンクリートの流動性や強度性状が相違するという既知の事実について一つの解釈を与えることができた。

#### 【参考文献】

- 1) 岸 清ほか：ミキサの種類と練りませ時間がコンクリートの品質に及ぼす影響、土木学会論文集、No. 402、V-10、pp. 53-60、1989.2
- 2) 田澤栄一：コンクリートの新しい練りませ方法 -SECとDM-、電力土木、No. 220、pp. 1-14、1989
- 3) 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
- 4) 魚本健人ほか：3m³ミキサと100ℓミキサで練りませたコンクリートの品質比較実験、JCI 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. 109-114、1989
- 5) 橋本建次：混練技術、産業技術センター、1978
- 6) 名和豊春ほか：セメント中の硫酸塩がセメントペーストの流動性に及ぼす影響、セメント・コンクリート、No. 517、pp. 54-60、1990
- 7) 魚本健人ほか：コンクリートミキサの練り混ぜ機構に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No. 43、pp. 108-113、1989