

論文 セメント構成鉱物の凝集モデルに基づくダブルミキシング効果

吉岡一弘^{*1}・田澤榮一^{*2}

要旨:セメントペーストのダブルミキシング(DM)効果の発生メカニズムを、セメントの主要構成鉱物であるC₃S, C₂S粒子の凝集構造から説明した。C₃Sペーストは「正のDM効果(DMによってブリーディング率が減少)」を、逆にC₂Sペーストは「負のDM効果(DMによってブリーディング率が増加)」を示し、両鉱物混合系ではC₃Sの割合が増えるにつれ負から正へのDM効果を示した。ペースト中のアグロメレート(内部に拘束水を有する粗大な凝集体)はDMによって破壊され、後に粒子は凝集し構造を形成する。この凝集構造が鉱物種によって異なることが正負のDM効果の主な原因と考えられる。

キーワード:ダブルミキシング, エーライト, ビーライト, 粒子凝集分散, ブリーディング

1. はじめに

従来の練混ぜ水を一括で投入し混練りする方法(SM)に対し、練混ぜ水を2分割し、これを最適な割合で添加し混練りすることで、ブリーディング率は大幅に減少する。後者の方法を「ダブルミキシング(DM)」と呼び、この効果は「DM効果」とされる。田澤ら¹⁾は、SMの場合と比較して、DMによって普通セメントペーストのブリーディング率が減少すること(正のDM効果)を示した。さらに、一部の中庸熱セメントペーストはDMによってブリーディング率が増加(負のDM効果)することを明らかにした。

著者ら²⁾はすでに、セメントのDM効果は、これを構成している鉱物の特性の影響を受けると考え、これら鉱物ペーストのDM効果を検討した。その結果、C₃S(エーライト)ペーストは正のDM効果を、C₂S(ビーライト)ペーストは負のDM効果を示すことを明らかにした。さらに、練りあがり直後のペーストについて、ペースト中の凝集粒子の粒径分布を測定し、一つの凝集粒子を構成する一次粒子の個数(凝集個数)を算出した。DM効果を示さない石灰石

微粉末の場合、SM、DMペーストの凝集個数は両者ともほぼ1で一次粒子となる。一方、正のDM効果を示す普通セメント、C₃SのSMペーストの場合、その凝集個数は大きく、普通セメントペーストは粗大な凝集体(アグロメレート)を含むことを示した。さらに、DMによって、この凝集個数は著しく減少し、凝集粒子は見かけ上ほぼ一次粒子となった。これらの実験結果から、DMによる凝集個数の減少が正のDM効果の主な要因である事を明らかにした。

本論文では、正負のDM効果を示すC₃S、C₂Sについて、これら鉱物の構成比が正負のDM効果に及ぼす影響を検討し、粒子凝集構造とDM効果のメカニズムを考察した。

2. 実験方法

2.1 使用材料

C₃S(エーライト)、C₂S(ビーライト)の化学組成は文献³⁾を参考にした。C₃Sは、焼成後の組成がCa_{1.05}Mg₂Al(AlSi_{3.5})_{0.180}に、またC₂SはCa_{8.5}MgAl₂Fe(Na_{0.5}K_{0.5})(Al₃Si_{4.2})_{0.180}となるよう調整した原料を、それぞれC₃Sは1550°C、C₂Sは1450°Cで3時間焼成後、急

*1 株トクヤマ セメント・建材研究所 工博(正会員)

*2 広島大学 工学部第四類 工博(正会員)

冷し合成した。合成物は XRD にて同定し, f-CaO, γ -C₂S 等は認められなかった。これらを, めのうで内装した遊星ミルにて粉碎し, C₃S, C₂S を得た。これら粉末の平均粒径はエタノール中で超音波分散した後, レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した。平均粒径を表-1 に示した。C₂S と比較し, C₃S は平均粒径が幾分小さい。

表-1 各鉱物の平均粒径

鉱物種	略号	平均粒径 (μm)
エーライト	C ₃ S	15.2
ビーライト	C ₂ S	20.6

2.2 実験方法

(1) 練混ぜ方法

練混ぜ水はイオン交換水, または飽和水酸化カルシウム水溶液(satCH)を用いた。(特に断りが無い限り, イオン交換水を用いた。) SM, DMペーストは漿さじにて, 200ml ガラスビーカーの中で手練りにて作製した。

SMペーストの水粉体体積比 (V_w/V_p) は 60/31.7 で, 練混ぜ水を一括投入し, 3 分間かき混ぜた。水粉体体積比 60/31.7 は普通セメントペーストの水セメント質量比(W/C) 60/100 に相当する。

DMペーストは, この練混ぜ水を 2 分割して投入した。1 次水 (DMW₁) 添加後 1 分間かき混ぜ, その後 2 次水 (DMW₂) を添加し, 2 分間かき混ぜた。V_{w1}/V_p = 24/31.7, V_{w2}/V_p = 36/31.7 で, 最終水粉体体積比は SM と同じ 60/31.7 である。さらに, C₃S と C₂S を混合した粉体について, ペーストの DM 効果を検討した。混合割合は両粉体の質量比であり, 混合物の水粉体体積比は先と同一とした。

(2) ブリーディング率の測定

作成した約 100ml のペーストを, 直立した内径 25mm, 高さ 30cm の透明アクリル管に静かに入れ, 経時による水面高さと沈降面高さを測定し, ブリーディング率 (%) (=ブリーディン

グ体積/ペースト体積 × 100) を算出した。ブリーディング速度は, ブリーディング率が最大になるまでの, 単位時間あたりのブリーディング率とした。測定はすべて 20°C でおこなった。

(3) 遠心沈降による最密充填体積率の測定

粒子が最密状態で充填した単位体積あたりの粉体の占める割合を最密充填体積率とし, この値から V_w/V_p = 60/31.7 のペーストにおける最大ブリーディング率を算出した。

遠心沈降管に試料粉末約 70 g とエタノール (EtOH) 30 g を加え, 管を密栓後, 激しく振り混ぜた。その管を遠心分離機にて 3000rpm で 30 分間遠心分離を行った。その後上澄み液の質量から式 (1) を用いて遠心沈降時の最密充填体積率を求め, 式 (2) に従い最大ブリーディング率を求めた。エタノールを用いたのは水和によるセメント粒子の凝集を防ぐためである。

最密充填体積率 (%)

$$= \frac{\text{粉体の体積} \times 100}{(\text{仕込みのEtOH体積} - \text{上澄みEtOH体積}) + \text{粉体の体積}} \quad (1)$$

遠心沈降時の最大ブリーディング率 (%)

$$= \left[V_w - \left(\frac{V_p}{(\text{最密充填体積率}(\%) / 100)} - V_p \right) \right] / (V_w + V_p) \times 100 (\%) \quad (2)$$

(4) ペースト中のイオン濃度測定

注水から所定時間後に, ペーストを 5C のろ紙を用い吸引ろ過した。ろ液は即時に希釈, 密封し, 炭酸カルシウムの析出を防いだ。ろ液はイオン交換水を用いて所定の濃度に希釈し, イオンクロマトグラフを用いてイオン濃度を測定した。

DMペーストでは, 一次水練混ぜ後 (注水 1 分後) に得られたペーストの一部を 5C のろ紙に幾重にも包み, 油圧プレスを用いて, 5 MPa で 5 分間加圧した。その後, ペーストの溶液の一部を吸収したろ紙を取りだし (ペーストが付着していない部分を選び) 秤量後, これを 50ml イオン交換水中に入れ, 激しく振とうし, 一晩放置した。この溶液部分のイオン濃度を測定し,

$$\text{溶液のイオン濃度}(mol/l) = \text{イオン濃度測定値}(mol/l) \times \frac{\text{吸収ろ紙を浸した溶液質量(g)}}{\text{ろ紙に吸収された溶液の質量(g)}} \quad (3)$$

式(3)に従って、ペーストの溶液のイオン濃度を求めた。

(5) ゼータ電位測定

顕微鏡電気泳動方式コロイド粒子ゼータ電位測定装置(Rank Brothers 社製)を用い、ゼータ電位を測定した。 C_3S , C_2S のゼータ電位は、粉末をイオン交換水または所定の Ca^{2+} イオン濃度の溶液に分散させ、直ちに測定した。測定溶液/粉末の質量比は約 1500/1とした。 Ca^{2+} イオン濃度は飽和水酸化カルシウム水溶液をイオン交換水で希釈することで調整した。

3. 結果と考察

3.1 C_3S , C_2S 混合ペーストの DM 効果

C_3S , C_2S の SM, DM で作製したペーストのブリーディング率の測定結果を図-1に示した。 C_3S の含有率 ($C_3S/(C_3S+C_2S)$) に対する最大ブリーディング率を図-2に示した。

図-1から、先の著者ら²⁾の報告と同様に、 C_3S ペーストは普通セメントと同様に「正の DM 効果」を、 C_2S ペーストは「負の DM 効果」を示した。いずれも最大ブリーディング率が大きいほどブリーディング速度は大きくなった。 C_3S の SM ペーストのブリーディング水は普通セメントと同様に透明なもの、 C_3S , C_2S の DM ペーストのそれはやや濁っていた。このよ

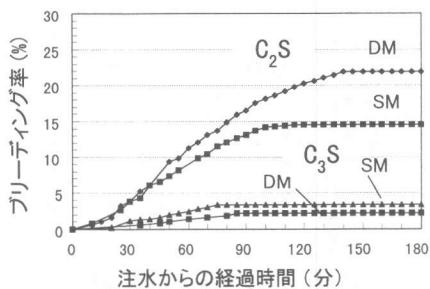


図-1 C_3S , C_2S ペーストのブリーディング率

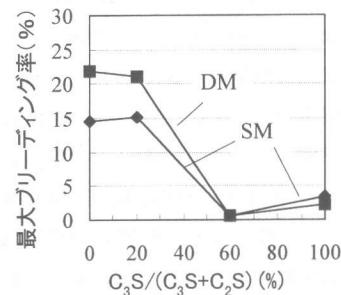


図-2 混合系の最大ブリーディング率

うに、練混ぜ方法によって、 C_3S , C_2S ペースト中の粒子凝集状態は大きく異なることが示唆された。 C_2S ペーストの最終ブリーディング率は先の報告と比べ大きくなつた。これは、前報と比べ平均粒径が大きくなつたためと考えられる。

図-2から C_3S の含有率 ($C_3S/(C_3S+C_2S)$) が 0, 20% の場合は最大ブリーディング率は DM の方が大きいものの、60% で両者ほぼ等しくなつた。100% では逆転し、SM の方が最大ブリーディング率が大きくなつた。

図-3に $C_3S/(C_3S+C_2S)$ に対する SM, DM ペーストの最大ブリーディング率の差 ($BL_{SM} - BL_{DM}$) を示した。この値が大きいほど正の DM 效果がより強くあらわれる。 C_3S の割合が増えるに従い、負から正へ DM 效果が表れることがわかつた。DM 效果が逆転する $C_3S/(C_3S+C_2S)$ は約 60% であった。

文献³⁾により若干異なるが、普通セメントを構成する $C_3S/(C_3S+C_2S)$ は約 66%，中庸熱

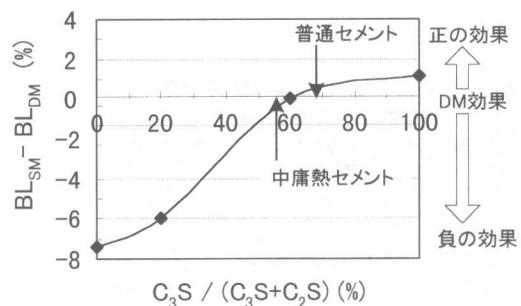


図-3 C_3S 含有率と正負の DM 効果

セメントは約 54%である。図-3 から普通セメントは正のDM効果を、中庸熱セメントはわずかに負のDM効果を示すこととなる。

中庸熱セメントはロットによって正負両方のDM効果があることは先に述べた。これは中庸熱セメントの $C_3S/(C_3S+C_2S)$ が正負DM効果の逆転の位置にあり、両鉱物の質量比の微妙な変動が正負のDM効果を決定するためと考えられる。このようにセメントのDM効果はセメント構成鉱物それぞれの凝集特性の影響を強く受けていることが考察できる。但し、市販セメントではこれら鉱物に加え、間隙相やセッコウ等も含まれ、DM効果への影響も考慮する必要があり、詳細な検討が求められる。

図-2 から $C_3S/(C_3S+C_2S) = 60\%$ の最大ブリーディング率はSM, DMとも 0.6%と極めて小さくなつた。一般に粒子の最密充填体積率は粒径分布の影響を受ける⁴⁾。例えば C_3S と C_2S の混合系において、特定の混合比で最密充填体積率が小さくなり、その結果、最大ブリーディング率が小さくなつた可能性がある。

そこで、これら混合粉体をエタノール中で遠心沈降させ、溶液中で粒子が最も密に堆積したときの最大ブリーディング率を測定し、表-2 に示した。混合比を変えても遠心沈降時の最大ブリーディング率はほぼ等しく、先の C_3S 含有率 ($C_3S/(C_3S+C_2S)$) = 60%にて最大ブリーディング率が減少する理由を粒径分布による粉体の充填効果から説明できない。両鉱物間で何らかの凝集力が働き、特異な凝集構造を形成すると考えられる。

表-2 エタノール中の遠心沈降時の最大ブリーディング率

混合比率(wt%)		最密充填 体積率 (%)	最大ブリーディング率 (%)
C_3S	C_2S		
0	100	45.2	23.5
20	80	—	—
60	40	45.8	24.5
100	0	43.2	20.0

3.2 DM効果と粒子ゼータ電位

田澤ら¹⁾、名和ら⁵⁾は普通セメントのDM効果の発生メカニズムをセメント粒子のゼータ電位から説明した。セメントペースト溶液中の Ca^{2+} イオンと SO_4^{2-} イオンの濃度比によって、ゼータ電位が変化し、静電的引力の効果によって粒子の凝集構造は大きく異なるとした。

本実験の C_3S , C_2S ペーストは SO_4^{2-} イオンを含まないことから、この系のDM効果を先のイオン濃度比を基とした凝集メカニズムで説明できない。 C_3S 及び C_2S ペースト溶液は主に Ca^{2+} , Na^+ , K^+ イオンおよび OH^- イオンを含む。なかでも Ca^{2+} イオンは鉱物粒子表面に特異的に吸着し Ca^{2+} イオン濃度はセメント構成鉱物のゼータ電位を大きく左右する⁵⁾。ここでは、 Ca^{2+} イオン濃度及び練混ぜ方法が粒子凝集状態へ及ぼす影響について考察した。

(1) 練混ぜ方法とゼータ電位

表-3 は C_3S , C_2S ペーストを吸引ろ過したろ液のイオン濃度測定結果である。 C_3S のDM一次練り後の Ca^{2+} イオン濃度は 36 (mmol/l) と非常に高いものの、二次水を加えた後は 16 (mmol/l) まで急激に低下した。その後増加し注水から 10 分後にイオン濃度は安定した。この時の Ca^{2+} イオン濃度は SM で 18, DM で 23

表-3 ペースト中の Ca^{2+} イオン濃度

注水からの 経過時間(分)	C_3S		C_2S	
	SM	DM	SM	DM
1	18.5	35.7	3.6	15.2
3	15.8	16.4	—	4.0
10	18.3	23.1	1.1	1.3

注) DM1分は二次水添加前

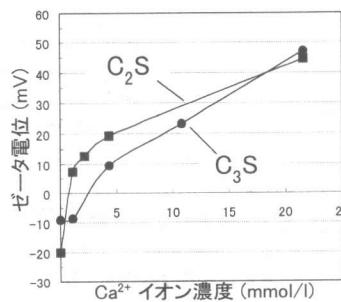


図-4 C_3S , C_2S のゼータ電位

(mmol/l) であった。これらはほぼ飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度を示す Ca^{2+} イオン濃度で、SM と DM でイオン濃度に大きな差は認められなかった。

C_2S ペーストも同様に、DM の一次練り時の Ca^{2+} イオン濃度は 15 (mmol/l) と高いものの、二次水を加えるとこれは急激に低下した。注水 10 分後では SM, DM でイオン濃度に大きな差は認められずほぼ 1 (mmol/l) であった。

図-4 は Ca^{2+} イオン濃度に対する粒子ゼータ電位の測定結果である。いずれも C_3S , C_2S 粒子を所定の Ca^{2+} イオン濃度の溶液に分散させ測定した。 Ca^{2+} イオン濃度の増加によってゼータ電位は増加した。 C_3S , C_2S のゼータ電位がゼロになる Ca^{2+} イオン濃度はそれぞれ約 2, 1 (mmol/l) であった。

表-3, 図-4 から次のように考察できる。

C_3S は SM, DM ペーストで、この Ca^{2+} イオン濃度ではゼータ電位に大きな差はなく、いずれの経過時間でも正のゼータ電位を示し、その値は +30 mV 以上の大きな値を示す。一方、 C_2S ペーストは Ca^{2+} イオン濃度が小さいためゼータ電位はゼロから、わずかに正の値を示す。従って、静電的な反発力によって C_3S は分散し、 C_2S は反発力が小さく凝集することとなる。しかしながら、両鉱物とも練混ぜ方法によってそのゼータ電位に大きな差は認められず、本ペーストの DM 効果をゼータ電位による静電的な引力に基づく凝集力で説明できない。

(2) 飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中のブリーディング率

表-3 にて DM で一次練りしたペースト溶液中の Ca^{2+} イオン濃度は、二次水添加後のものより高いことを示した。 Ca^{2+} イオン濃度が高い溶液中で練混ぜられた粒子の表面は特異的に変化し、結果として DM 効果を示す可能性もある。

そこで本実験では、イオン交換水の代わりに飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を練り水として用いブリーディング率を測定した。この方法では SM であっても、注水直後の溶液中の Ca^{2+} イオン濃度は高い。従って、一時練りの高いイオン濃度が DM

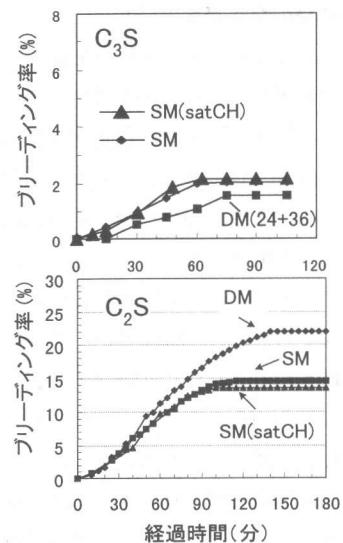


図-5 飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中の C_3S , C_2S ペーストのブリーディング率

効果の主要因であるならば、この方法によって SM で練混ぜられたペーストは DM 効果を示すはずである。

図-5 はこのようにして作製したペーストのブリーディング率である。いずれのペーストもこの方法で練混ぜた SM ペーストはイオン交換水で練混ぜた SM の場合とほぼ同等であった。従って、 C_3S , C_2S ペーストの DM 効果を普通セメントの DM メカニズム「高濃度 Ca^{2+} イオン雰囲気下で練混ぜ粒子表面特性が特異的に変化する。」で説明することは難しい。

(3) C_3S , C_2S の粒子凝集構造

C_2S の DM ペーストの最大ブリーディング率は、エタノール中で遠心沈降させた時のブリーディング率とほぼ等しい。従って、前報告²⁾と本実験結果から、イオン交換水で練混ぜた C_2S の DM ペーストでは、 C_2S はほぼ一次粒子で、最密状態で堆積していると考えられる。

一方、 C_3S と C_2S は遠心沈降によって、ほぼ同じ最密充填体積率を示すものの、図-1 から C_3S の SM, DM とも最大ブリーディング率は、 C_2S と比較して極めて小さい。従って、 C_3S は C_2S と比較し、その粒子は水中で著しくかさ高い凝集構造をとると考えられる。

3.3 DMの粒子凝集モデル

著者らの報告²⁾および本実験結果から、DM効果を粒子の凝集構造から考察した。図-6はDM効果による粒子凝集構造のモデルである。 C_3S および C_2S は注水直後に粗大で強固なアグロメレート（粗大な凝集体で、その内部に拘束水を含む）を形成する。または注水前に形成していたアグロメレートのまま存在する。

C_3S , C_2S とも、SMの場合、アグロメレートは破壊されることなく沈降する。正のDM効果を示す C_3S の場合、DMによってペーストに強力なせん断力が加わると、これらアグロメレートは大部分破壊され一次または二次粒子となる。その後バラバラとなった粒子は再び結合し二次粒子のフロックを形成し、これがペースト中で三次元的な網目構造を示す。

負のDM効果を示す C_2S の場合もDMによってアグロメレートは破壊され一次または二次粒子となる。しかしながら、 C_2S は C_3S と比べ粒子間結合力が弱いため、網目構造を形成することなく粒子はほぼ最密に沈降堆積する。これら凝集構造の違いが正負のDM効果を示す要因の一つと考えられる。

但し、 C_3S のDMペーストがその高い表面電位にも関わらず、なぜ再結合し、かさ高い構造をつくるか不明であり、水和反応および C_3S , C_2S 以外の鉱物やセッコウの影響等、詳細に検討する必要がある。

4.まとめ

本論文では C_3S , C_2S のDM効果を粒子凝集状態から考察した。結果を以下にまとめる。

(1) C_3S ペーストは正のDM効果を C_2S は負のDM効果を示した。両鉱物の混合系では、 C_3S の割合が高くなるに従い、負から正へDM効果を示した。

(2) セメントの正負DM効果は、これを構成する鉱物の凝集特性の影響を強く受ける。

(3) C_3S , C_2S のDM効果を粒子のゼータ電位による静電効果で説明することは難しい。

(4) DM効果を粒子凝集モデルから説明した。DMによって粗大なアグロメレートが破壊され、この一次粒子または二次粒子が再結合するとき形成される凝集構造の違いが正負のDM効果の主な要因と考えられる。

参考文献

- 1) 田澤榮一, 笠井哲郎:セメントペーストのダブルミキシング効果とその発生, 材料, Vol. 39, 445, pp. 1007-1013, 1990
- 2) 吉岡一弘, 田澤榮一:セメント構成鉱物がダブルミキシング効果に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No. 52, pp. 82-87, 1998
- 3) 荒井康夫:セメントの材料化学, 大日本図書, 1984
- 4) 星野清一ほか:石灰石微粉末添加によるセメントペーストのレオロジー特性の解析, セメント・コンクリート論文集, No. 49, pp. 414-419, 1995
- 5) 名和豊春ほか:セメントの初期水和と流動性に関する一考察, セメント技術年報, No. 40, pp. 55-58, 1986

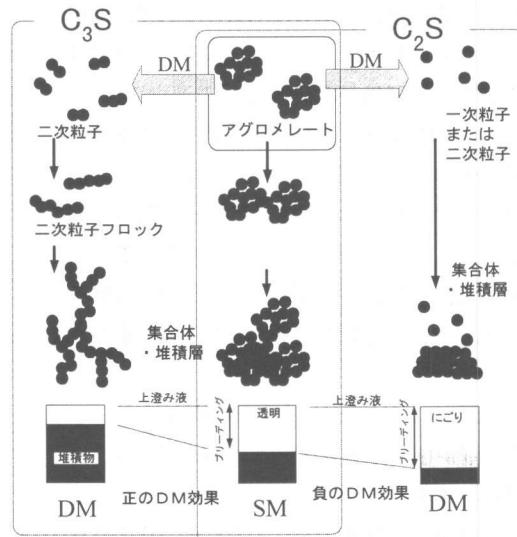


図-6 粒子凝集構造に基づくDM効果の説明