

論文 セメント・シリカフュームサスペンションの粒子構造の研究

米澤 敏男^{*1}・松下 哲郎^{*2}・武田 真一^{*3}

要旨：シリカフュームが超高強度コンクリートの流動性を向上させる機構を解明することを目的に、セメント・シリカフュームサスペンションの粒子構造を遠心沈降光透過法と振動型粘度計を用いた実験により検討した。その結果、分散剤としてポリカルボン酸系減水剤を使用した場合にはシリカフュームがセメントをコーティングした粒子構造を取り、ナフタレン系減水剤を使用した場合にはシリカフュームがセメント粒子間に分散した粒子構造を取ることを示した。また、コーティング構造を取ることによって、サスペンションの粘度が低下するとともにシリカフュームのゲル化による流動性の低下を抑制していることも明らかにした。

キーワード：超高強度コンクリート，流動性，シリカフューム，粒子構造，コーティング構造，分散構造

1. はじめに

シリカフュームは超高強度コンクリートの流動性と強度を向上させる材料として、1991年のわが国における建築物への最初の適用¹⁾以来、多くの構造物に使用されてきた。しかし、シリカフュームが超高強度コンクリートの流動性を向上させる（粘性を低減させる）機構と、これをもたらすセメント・シリカフュームサスペンション（以下 CSS と略記）の粒子構造は、いくつかの提案がなされているものの、いまだ十分には解明されていない。

Bache²⁾はシリカフュームがセメント粒子間に凝集することなく均一に分散するとする CSS の分散型粒子構造を提案した。これに対し、筆者ら³⁾は、レーザー回折法による CSS の粒度分布の測定等に基づき、シリカフュームがセメントをコーティングするように凝集するコーティング型粒子構造を提案し、この構造によるシリカフュームのベアリング効果や静電反発力によって流動性が向上すると推定した。名和らは⁴⁾DLVO 理論による解析からシリカフュームはセメントと混合直後は、Bache らの分散構造を取り、やがてコーティング構造に移行するとの考え方を提案した。坂井ら^{5),6)}は凍結試料の SEM 観察や回転粘度計による測定から Bache らの分散型粒子構造の可能性が高いことを指摘した。

CSS の粒子構造は超高強度コンクリートの流動機構を理解し、これをさらに発展させるうえで大切であるが、共通の理解が進まない大きな理由は、CSS のような濃厚サスペンションの粒子構造の直接測定が難しい点にある。筆者らによるレーザー回折法による分析も超希薄系に希釈した分析である。このような観点から、本論文は、遠心沈降光透過法（以下 CLT 法：Centrifugation under Light Transmission 法と略記）と振動型粘度計によるセメント・シリカフューム濃厚サスペンションの直接測定を基に

CSS の粒子構造を研究したものである。

2. 実験

2.1 概要

高速グラウトミキサと強力超音波を用いて混合した CSS を CLT 法により測定し、透光率プロファイルや粒度分布から CSS の粒子構造を推定した。また、同様にして作成した CSS の粘度を振動式粘度計により測定し、粒子構造と粘度との関係を検討した。

2.2 因子と水準

実験の因子と水準を表 - 1 に示す。

表 - 1 実験の因子と水準

因子	水準
粒子の種類	セメント， シリカフューム， セメント・シリカフューム混合物
分散剤	分散剤 A， 分散剤 B
混合方法	グラウトミキサ， グラウトミキサ + 超音波

2.3 使用材料

使用材料を表 - 2 に示す。シリカフュームの物理的性質と化学成分を表 - 3 に示す。

2.4 配(調)合

サスペンションの粒子濃度は CLT 法による分析では 10vol. %，粘度測定では 30vol. % とした。CSS のセメントとシリカフュームの混合比は質量比で 7 : 3 とした。分散剤は粒子質量の 2mass. % とし、全てのサスペンションで消泡剤を分散剤質量の 2mass. % 添加した。

サスペンションの粒子濃度 10vol. % はセメントの場合で水セメント比 286% に、30vol. % は 74% に相当する。

*1 (株)竹中工務店 技術研究所 リサーチフェロー Ph.D. (正会員)

*2 (株)竹中工務店 東京本店 作業所 (正会員)

*3 武田コロイドテクノ・コンサルティング(株)代表取締役社長 工博

サスペンションとしてはきわめて濃厚系であるが、コンクリートの水セメント比(w/c=30%で粒子濃度 51 vol. %) に比べれば相当地に大きい。10 vol. %は CLT 法の光の透過限界から、30 vol. %は振動法による粘度測定の適正範囲から設定している。これらの濃度は w/c=30%の濃度の 1/5 ~ 3/5 であり、粒子構造分析用サスペンションとして有効なものとして判断している。

表 - 2 使用材料

材料	概要
セメント	普通ポルトランドセメント
シリカフューム	粉体シリカフューム
分散剤	分散剤 A: ポリカルボン酸系 高強度用減水剤 分散剤 B: ナフタレン系減水剤
消泡剤	プロピレン系消泡剤

表 - 3 シリカフュームの物理・化学的性質

密度 (g/cm ³)	比表面積 (m ² /g)	化学成分 (mass%)		
		SiO ₂	Si	Cl
2.2	19.7	95.6	0.04	0.06

2.5 サスペンションの作成

三枚の翼で構成される回転翼(写真-1)を有するグラウトミキサを使用して直径 100mm の円筒容器中でサスペンションを作成した。サスペンションの量は 300ml とし 900rpm で 3 分間攪拌したものをグラウトミキサによるサスペンション(GM)とした。このサスペンションから 100ml を 200ml ビーカーに分取し、これを氷水を入れた 500ml ビーカーの中で冷却しながら直径 26mm の超音波発振子(出力 600W)を挿入して超音波を負荷し、超音波によるサスペンション(GM+US)を作成した。超音波の負荷時間は 5 分間とした。

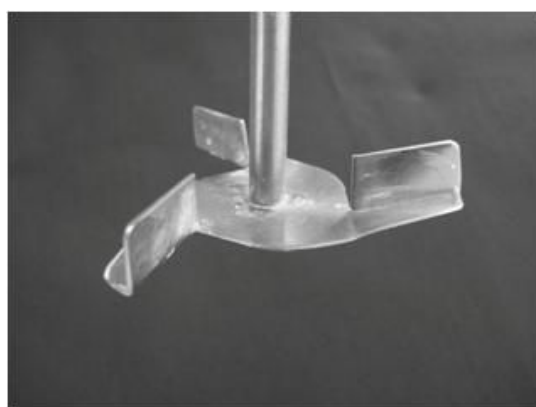


写真-1 グラウトミキサの回転翼

2.6 CLT 法による分析

CLT 法は、図 1 に概念を示すようにサスペンションを入れた長さ 100mm 強の透明容器に 6 ~ 2300 g(4000rpm)の遠心力を負荷した時の、サスペンションの沈降状況を NIR 光(近赤外線:波長 865nm)の透過量に変換して透光率分布を求め、その経時変化から粒度分布等の粒子構造に関する情報を分析する装置である。

沈降に対する粒子間の相互干渉がなく粒子の移動による流体の流れが層流であるという単純化した条件では、粒子の沈降速度 u は式(1)のストークスの式で求まる。

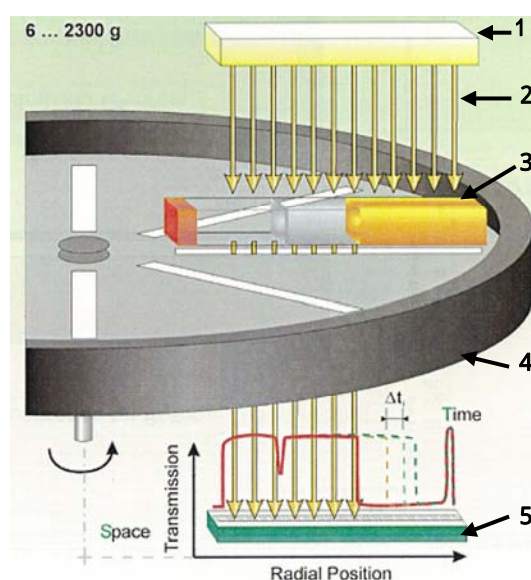
$$u = \frac{d^2 \cdot g (\rho_p - \rho_f)}{18 \cdot \eta_f} \quad (1)$$

ここで u : 粒子の沈降速度 d : 粒子の直径
 g : 加速度 ρ_p : 粒子の密度
 ρ_f : 液体の密度 η_f : 液体の粘度

CLT 法による粒度分布の測定は、基本的にはストークスの式によるものであるが、実際にはこれとリンクした透光率のプロファイルから、定時法または定点法によって粒度分布を計算する。⁷⁾⁸⁾等

濃厚系のサスペンションでは粒子や分散剤の種類、濃度等に応じて相当の粒子間相互作用が生ずるため、粒子径を正確に測定しようとするればこの作用の補正が必要である。しかし、粒子や分散剤の種類によって粒子構造が変化する時には、この補正はきわめて難しい。一方、CLT 法では透光率プロファイルから粒子の大きさに応じた沈降が測定できている場合には、粒子径の正確さは別にして分解能の高い粒度分布形状が測定できる。

本研究では L 社製の分析装置(LUM611)を使用し、



1: 光源, 2: 平行 NIR 光, 3: サンプルセル
4: ローター, 5: CCD ラインセンサー

図 - 1 CLT 法の概念

200rpm で 10 秒間隔 50 ステップ, 1000rpm で 10 秒間隔 50 ステップ, 4000rpm で 20 秒間隔 100 ステップの透光率プロファイルを測定した。また, 透光率プロファイルから定本法で粒度分布を計算した。ここでは粒子構造の明らかでない複合粒子系の測定を行っており, 粒子間相互作用の補正は困難であるので, 補正は行っていない。

2.7 振動法による粘度測定

グラウトミキサ (GM) ないしはグラウトミキサと超音波 (GM+US) で調整したサスペンションを混合攪拌後, 10 秒, 30 秒, 5 分, 30 分, 60 分で振動型粘度計 (A 社製, SV-10 型) による粘度測定を行った。粘度計は水と標準粘度液で校正し, 試料に振動子を挿入した直後の安定指示値を測定値とした。

3. 実験結果

3.1 CLT 法による分析

CLT 法によって測定された透光率プロファイルの例を図-2 に示す。500,1000,4000rpm の各プロセスに見られるセル入口側 (図の左) から底部へ向けた斜めの透光率の線は, 大きい粒子が速く沈降してセル入口側の透光率が高くなることを示している。このタイプの透光率が観察される時は透光率プロファイルから計算した粒度分布に意味がある。縦軸にほぼ平行な線が時間とともに底部に向けて移動する時は, 液体と沈殿層ないしは沈殿層間の境界を検出している。この場合には粒子単独の沈降が抑制されて全体で沈降しているのであり計算した粒度分布にはあまり意味がない。CLT 法では粒度分布の他に沈殿層の厚さや色等, サスペンションの特性に関する様々な情報が得られる。以下に粒度分布を基に測定結果を示す。

(1) セメントサスペンション

分散剤 A を用いたセメントサスペンションの粒度分布を図-3,4 に示す。GM 混合の時は, 約 $0.4 \mu\text{m}$ の位置での大きなピークと $4 \mu\text{m}$ の位置での小さなピークが見られる。いずれのピークも市販の普通ポルトランドセメントの平均粒径 ($10 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度) に比べはるかに小さい。これは粒子濃度が高いため, 粒子の沈降速度が, 式(1)のストークスの式より遅い, すなわち, 粒子間相互作用が強い事による。したがって, 図-3,4 の粒度分布の粒径は, 実際とは 1 オーダーあるいはそれ以上異なるのであり信頼性は低い。

図-3 のセメントサスペンションに超音波を負荷すると粒径の大きな部分の粒子群がなくなり図-4 の粒度分布となる。図-3 の 2 つのピークのうち粒径の大きい部分はセメントの凝集塊であり, これが超音波により分散されたことになる。CLT 法で得られる粒度分布はこのように粒径の絶対値の信頼性は低い, 粒度分布の形状は分解能が高く, 粒子構造に関する有用なデータを提供する。

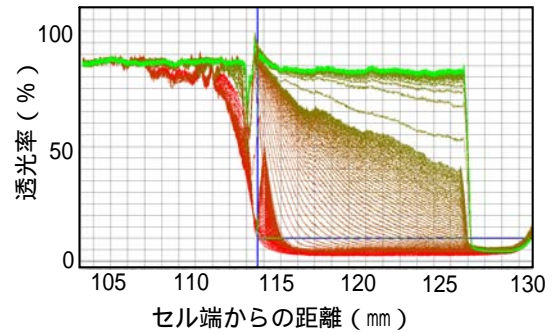


図-2 透光率プロファイル (セメント - 分散剤 A - GM)

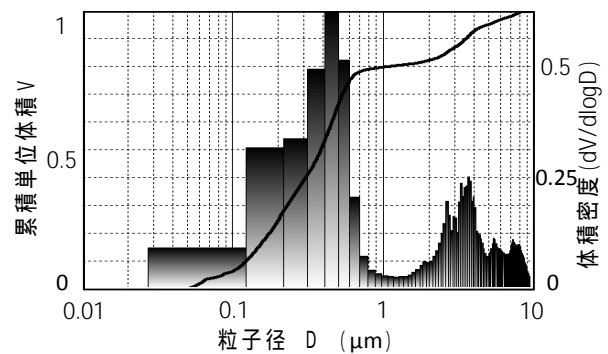


図-3 粒度分布 (セメント - 分散剤 A - GM)

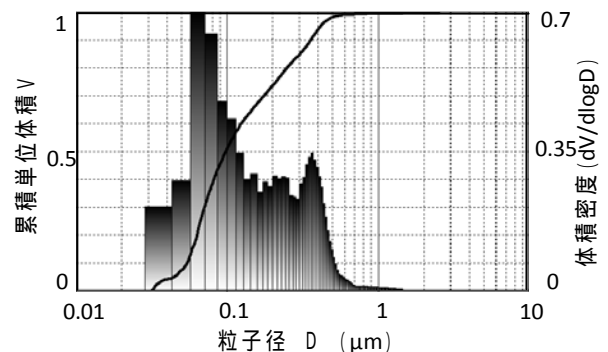


図-4 粒度分布 (セメント - 分散剤 A - GM+US)

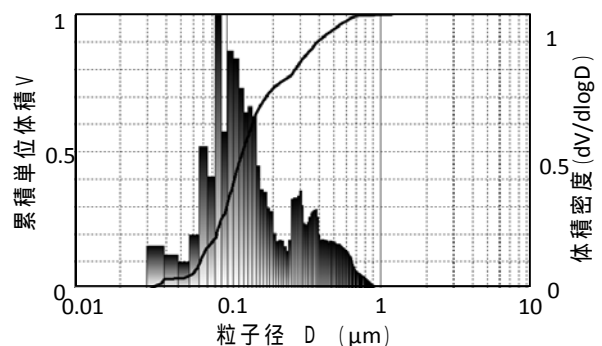


図-5 粒度分布 (シリカフューム - 分散剤 A - GM)

ただし、セメント単体のサスペンションでは大きな粒子が分離し易く、実験操作に起因するバラツキが大きくなり易いので要注意である。

分散剤 B を用いたセメントサスペンションの粒度分布も図-3,4 とほぼ同じであったので図は省略した。

(2) シリカフュームサスペンション

分散剤 A を用いたシリカフューム単体のサスペンションの粒度分布を図-5,6 に示す。セメントを含まないシリカフュームサスペンションはセメントを含むものと pH が相違する点に留意すべきであるが、GM 混合では、粒子径 $0.1\mu\text{m}$ と $0.4\mu\text{m}$ 程度の 2 つの位置にピークが観察される。これに超音波を負荷すると 3 つ程度のピークの分布に変化している。GM 混合の 2 つのピークに対応する粒子群は超音波負荷による変化から、いずれも凝集粒子群と推定される。超音波負荷後もシリカフュームが分散剤 A によって完全には分散されず、凝集構造を取っているものと推定される。分散剤 B を用いたサスペンションの粒度分布を図-7,8 に示す。GM 混合, GM+US 混合いずれも、良く分散した単一粒子の粒度分布に近い形状が得られている。分散剤 B はシリカフュームを良く分散し、ほぼ凝集塊のない状態まで分散していると考えられる。

(3) セメント・シリカフュームサスペンション

分散剤 A を用いたセメント・シリカフュームサスペンション (CSS) の粒度分布を図-9,10 に示す。GM 混合, GM+US 混合いずれも良く分散した単一粒子の粒度分布に近い形状となっている。超音波負荷の影響をほとんど受けない粒子構造であり、セメントや分散剤 A を使用したシリカフュームに見られる結合力の弱い凝集塊をほとんど含まない粒子構造と推定される。

分散剤 B を用いた CSS の粒度分布を図-11,12 に示す。分散剤 A の場合とは全く異なる粒度分布であり、GM 混合では、2 ピークの粒度分布を示す。GM+US 混合では粒子径の小さい粒子群が増加しているが、GM 混合と類似の分布を示している。

3.2 粘度

30vol. % のシリカフュームサスペンションの粘度の測定結果を図-13 に示す。いずれも時間的な変化を示さないが、分散剤 B を用いたサスペンションの粘度が A よりも高く、GM 混合に比べ GM+US 混合の粘度が低い。シリカフュームが分散構造を取る分散剤 B の方が凝集構造を形成している分散剤 A よりも粘度が高いことになる。

30vol. % のセメント・シリカフュームサスペンション (質量比 7 : 3) の粘度の測定結果を図-14 に示す。分散剤 A を使用した場合には混合直後の粘度が分散剤 B の場合より相当小さく時間的にも変化しない。これに対して分散剤 B の場合には、混合直後から高い粘度を示すと

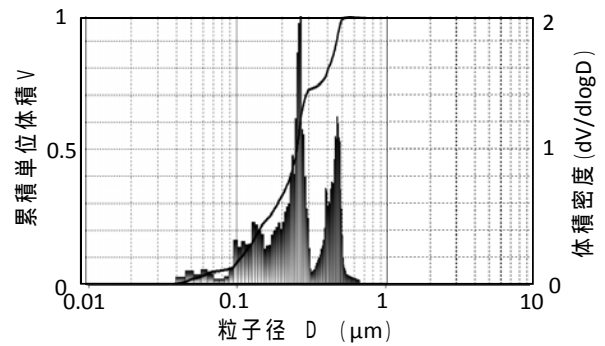


図-6 粒度分布 (シリカフューム - 分散剤 A - GM+US)

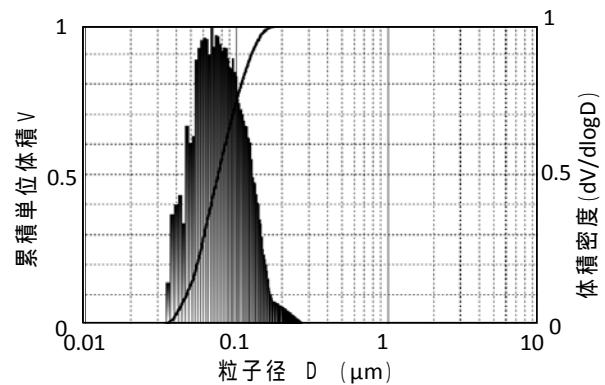


図-7 粒度分布 (シリカフューム - 分散剤 B - GM)

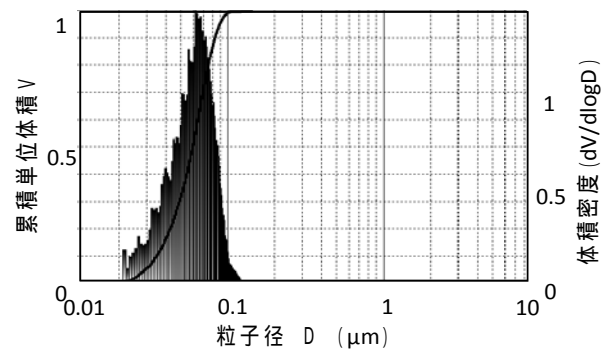


図-8 粒度分布 (シリカフューム - 分散剤 B - GM+US)

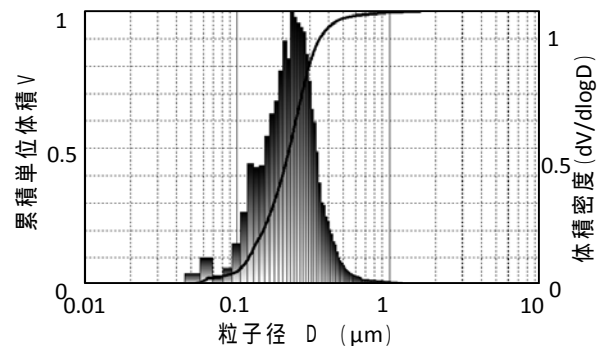


図-9 粒度分布 (セメント・シリカフューム - 分散剤 A - GM)

もに、30分以降、著しく粘度が増大する。

4. 粒子構造の検討

分散剤 A を用いたセメント・シリカフュームサスペンション(CSS)の粒度分布(図-9,10)は,GM混合,GM+US混合いずれも良く分散した単一粒子の粒度分布に近い。このような粒度分布となるのは,シリカフュームがセメントをコーティングするように凝集し,セメントも良く分散しているか,シリカフュームが凝集塊を形成してセメントと同程度の大きさとなっているかのどちらかである。シリカフュームが凝集塊を形成している場合には,超音波による凝集塊の分解が粒度分布に現れる(図-5,6)のであり,図-9,10でこのような傾向が見られないため,後者の構造は取っていないことになる。すなわち,分散剤 A の場合には,CSSはセメントとシリカフュームが強く結合し安定したコーティング型の粒子構造を取っていると判断される。

分散剤 B を用いた CSS の粒度分布(図-11,12)は,GM混合,GM+US混合いずれも2ピークの分布を示す。この粒度分布は,分散剤 A のコーティング構造とは全く別であり,2ピークのうちの小さなピークはシリカフュームと推定される。分散剤 B の場合にはセメント粒子間にシリカフュームが分散した分散型の粒子構造を取っていると判断される。ただし,超音波による粒度分布の変化も示すことから若干の凝集塊も存在するものと考えられる。

セメント・シリカフュームサスペンションの粒子構造について,Bache らによる分散構造と筆者らによるコーティング構造の提案があったが,どちらの粒子構造を取るかは,分散剤によって異なるのであり,ポリカルボン酸系の分散剤 A ではコーティング型,ナフタレン系の分散剤 B では分散型の粒子構造となる。

分散剤 A の場合,シリカフューム単体のサスペンションは完全には分散せず,凝集構造を取っているが,このような特性を有する分散剤 A を用いたセメント・シリカフュームサスペンションにおいてシリカフュームがセメントと強く結合したコーティング構造を取るプロセスは,必ずしも明らかではない。分散剤 A の作用に由来して,シリカフュームとセメントが結合すること,分散剤 A の作用とコーティングしたシリカフュームによってセメントが良く分散すること等が要因として考えられる。

本研究で結論されたセメント・シリカフュームサスペンションの粒子構造を模式的に図-15に示す。

5. 粒子構造と粘度の関係

CSSの混合直後の粘度は,コーティング型粒子構造を取る分散剤 A の場合に比べ,分散型粒子構造の分散剤 B のほうが相当に高い。また,分散剤 B の場合には30分

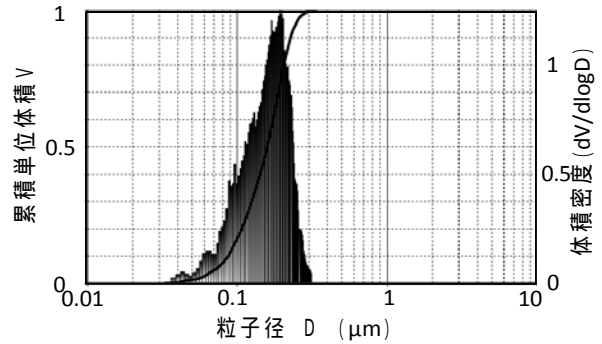


図-10 粒度分布(セメント・シリカフューム - 分散剤 A - GM+US)

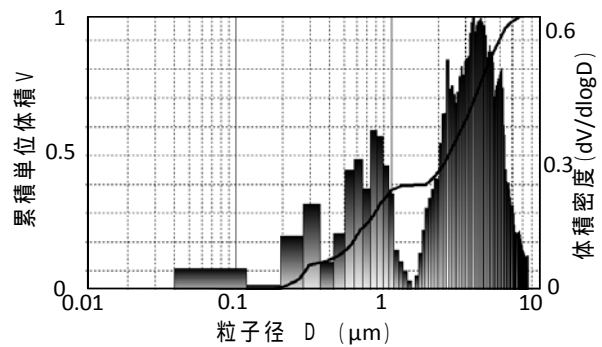


図-11 粒度分布(セメント・シリカフューム - 分散剤 B - GM)

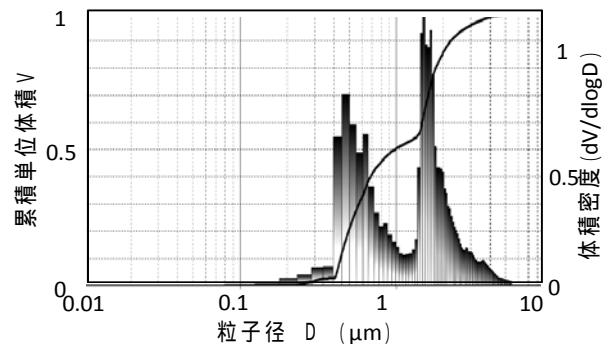


図-12 粒度分布(セメント・シリカフューム - 分散剤 B - GM+US)

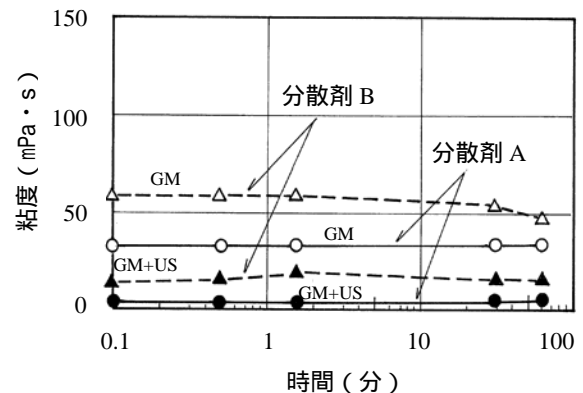


図-13 粘度と時間の関係(シリカフューム サスペンション)

以降、粘度の著しい増大が観察される。これは粒子構造の影響では説明困難であり、高アルカリ溶液中でシリカフュームがゲル化した事によると考えられる。

CSSの粒子構造と粘度が強い関係を有しているのは明らかであり、コーティング構造を取ることによって液相中のシリカフュームがほぼなくなる事と、コーティングしたシリカフュームのベアリング作用や静電反発作用でサスペンション粘度が低下すると考えられる。さらに、この構造が高アルカリ環境でのシリカフュームのゲル化を抑制し、ゲル化によるサスペンションの流動性低下を抑制していると考えられる。

6. まとめ

本研究の結果と結論を以下に示す。

- (1) ポリカルボン酸系分散剤で分散したセメント・シリカフュームサスペンションは良く分散した単一粒子状の粒度分布を示し、シリカフュームがセメントの周囲に凝集したコーティング型の粒子構造を取る。
- (2) ナフタレン系分散剤で分散したセメント・シリカフュームサスペンションは、セメントとシリカフュームに対応する2つのピークを有する粒度分布を示し、シリカフュームがセメント粒子間に分散した分散型の粒子構造を取る。
- (3) セメント・シリカフュームサスペンションの粘度はコーティング構造の場合に分散構造の場合より小さくなり流動性が良い。また、コーティング構造はシリカフュームが高アルカリ環境でゲル化し粘度が増大するのを抑制している。

参考文献

- 1) 米澤敏男, 奥野 亨, 三井健郎, 沼倉紀章, 大浦鉄男: シリカフュームを用いた超高強度コンクリートの鉄管圧入施工, コンクリート工学, Vol.31, No.12, pp.22-33, 1993
- 2) Bache, H.H.: A paper distributed at The Second International Conference on Super Plasticizers in Concrete, 1981
- 3) 米澤敏男, 柳橋邦生, 池尾陽作, 朝倉悦郎: 高強度コンクリート中でのシリカフュームの分散状態の研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.69-74, 1993
- 4) 安中みずほ, 名和豊春: セメント粒子間の相互作用に及ぼす微粒子の影響に関する一考察, セメント・コンクリート論文集, No.57, pp.51-57, 2003
- 5) 小菅啓一, 本田 勉, 杉田 淳, 坂井悦郎: 超高強

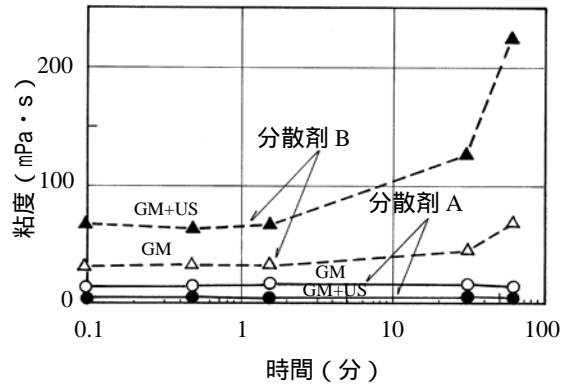


図-14 粘度と時間の関係 (セメント・シリカフュームサスペンション)

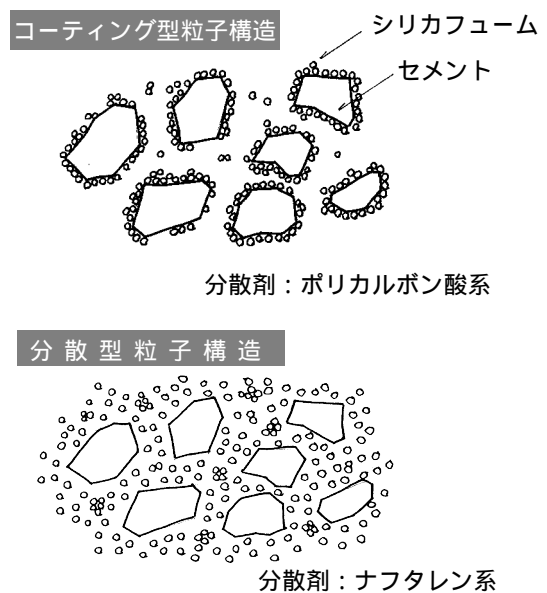


図-15 セメント・シリカフューム サスペンションの粒子構造

- 度コンクリートの微細組織と長期性状, セメント・コンクリート論文集, No.48, pp.696-701, 1994
- 6) 坂井悦郎, 山田貴之, 新 大軌, 大門正機: シリカフュームを混合した超高強度セメントの流動特性, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.32-37, 2006
- 7) Detloff, T., Sobisch, T. and Lerche, D. : Particle size distribution by space or time dependent extinction profile obtained by analytical centrifugation, Particle and particle system characterization, Vol. 23, pp. 184-187, 2006
- 8) Detloff, T., Sobisch, T. and Lerche, D. : Particle size distribution by space or time dependent extinction profile obtained by analytical centrifugation (concentrated system), Powder technology, Vol.174, pp. 50-55, 2007