

論文 攪拌や圧送などの外力がセメント系モルタルの流動性および水和特性に与える影響

高橋 恵輔^{*1}・Thomas A Bier^{*2}・平野 義信^{*3}・戸田 靖彦^{*4}

要旨: 攪拌や圧送などの外力がセメント系モルタルの流動性および水和特性に与える影響を確認するため、本研究では実機スケールにて攪拌試験および圧送試験を、またラボスケールにて攪拌試験を行った。その結果、攪拌や圧送などの外力を長時間作用させるとモルタルの流動性は低下し、硬化は促進される傾向が得られた。これらの結果は水和反応の促進やそれに伴う流動化剤の吸着挙動の変化などにより説明できる。

キーワード: 水和反応, レオロジー, 攪拌, ポンプ圧送, セメント系モルタル

1. はじめに

グラウト材や自己充填コンクリートなどのセメント系モルタル（以降、モルタルと呼ぶ）は、空洞や狭い間隙を均一に充填して補強するために優れた流動性と安定した硬化特性を有する必要がある。モルタルの流動性や硬化特性は攪拌や圧送などの外力により変化すると考えられている。しかしながら、モルタルを調製する際に使用する攪拌機や攪拌時間、圧送ポンプの種類や圧送距離などは施工現場により異なることが多い。流動性や硬化特性の変化は、モルタルの施工性に影響を与えると考えられているが、攪拌や圧送などの外力がそれら特性に影響を与える原因やメカニズムを追求した研究はほとんどない。

大内ら¹⁾はポンプ圧送中に作用する力をモルタルとホース管壁との摩擦による速度差から生じるせん断応力と、モルタルを押し出すポンプ圧縮力から生じる圧縮応力と定義し、せん断応力がモルタル特性の変化に影響を及ぼす主要因であることを明らかにした。Martinezら²⁾は様々な攪拌機を用いてモルタルを調製し、調製方法が圧縮強度や収縮量などの硬化特性に与える影響を測定した。Baskocaら³⁾はコンクリートミキサーを使用して攪拌時間とスランプロスの関係を調査した。このように既存の研究は、外力（主にせん断応力）がモルタルの流動性や硬化特性に大きな影響を与えることを示唆している。これら特性変化のメカニズムを解明することは、安定したモルタル施工を実現する上で必要不可欠である。

本研究では、実機スケールにて攪拌試験および圧送試験を、またラボスケールにて攪拌試験を行い、攪拌や圧送などの外力がモルタルの流動性や硬化特性に与える影響を確認した。流動性や硬化物性の変化は水和速度の違いが影響すると考えられるため、せん断攪拌による水

和挙動の変化を測定し、モルタル特性がせん断応力により変化を受ける原因およびメカニズムを明らかにすることを本研究の目的とした。

2. 試験の概要

2.1 使用材料および配合

実機試験には、ポリカルボン酸系流動化剤を含む市販のポルトランドセメント系グラウト材を用いた。混練水には水道水を使用した。

ラボ試験に用いたグラウト材は表-1に示す配合であり、それぞれ普通ポルトランドセメント（CEM I 32.5R）、珪砂細骨材（最大粒径 1mm）、ポリエーテル系ポリカルボン酸系流動化剤を用いた。混練水には水道水と市販の石灰飽和水（以降、石灰水と呼ぶ）の2種類を用いた。

表-1 グラウト材の配合 (単位: g)

セメント	珪砂	流動化剤
430	570	0.8

2.2 実機試験

実機試験は 30℃屋外試験場にて行い、流動性、空気量、凝結時間および圧縮強度を測定した。圧縮強度試験体は同屋外試験場内にて封緘養生した。

表-2 実機試験の諸条件

耐圧ホース	31.7 φ mm × 100m
吐出圧	1.0 MPa
吐出量	35 L/min
混練ミキサー回転数	550 rpm
モルタルホッパー容量	70 L

*1 宇部興産（株） 技術開発研究所 建材開発部 SL・グラウト材グループ 工修（正会員）

*2 Prof., Institute of Construction Materials, Technical University Bergakademie Freiberg, Dr.E.

*3 宇部興産（株） 技術開発研究所 建材開発部 SL・グラウト材グループグループリーダー 工博

*4 宇部興産（株） 技術開発研究所 建材開発部部長

実機試験機には、混練ミキサーとモルタルホッパーで練り混ぜたモルタルを、スネークポンプを介して連続してポンプ圧送するシステムを用いた。実機試験機を概念図を図-1に、実機試験の諸条件を表-2に示す。

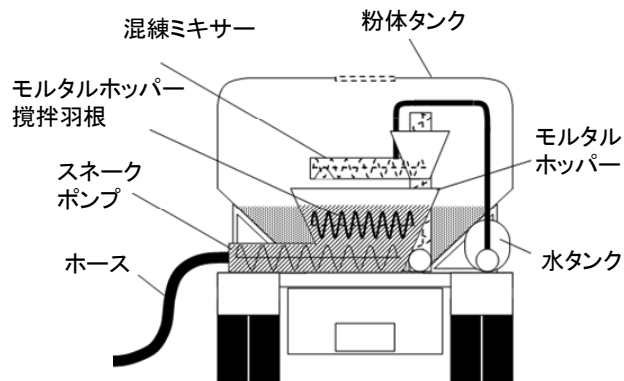


図-1 実機試験機を概念図

2.3 ラボ試験

180gの混練水を入れたビーカーに、手混合した1000.8gのグラウト材を入れ、回転数700rpmのケミカルスターラーを用い所定時間攪拌して、モルタルを調製した。20℃恒温恒湿室にて流動性、空気量、凝結時間、圧縮強度および水和発熱速度を測定し、同一条件にて3回以上再現性を確認した。

2.4 流動性および空気量の測定

モルタルの流動性はフロー値と J_{14} ロート値にて評価した。内径5cm×高さ10cmのフローコーン⁴⁾にモルタルを流し入れ、振動を与えずにフローの広がり測定しフロー値とした。 J_{14} ロート値は、東日本・中日本・西日本高速道路㈱の「無収縮モルタル品質管理試験方法 (JHS-312-1999)」に従って測定した。モルタルの空気量はJISA1128に従って測定した。

2.5 凝結時間および圧縮強度の測定

凝結時間および圧縮強度はEN196-1, 3に従って測定した。強度試験体は翌日脱型後水中養生を行い、3日間および28日間養生後の圧縮強度を測定した。

2.6 水和発熱速度の測定

水和挙動の指標として、等温型伝導熱量計⁵⁾を用いて水和発熱速度を測定した。グラウト材を2.3に記載の方法で外練りし、混練直後のモルタルを計器に設置して、24時間連続で発熱速度を測定した。

3. 試験結果

3.1 実機試験

モルタルホッパーで2分間および7分間攪拌したモルタルの諸物性を表-3に示す。ポンプ圧送前にモルタルホッパーにて1分間攪拌したモルタルの圧送前後の諸物性を表-4に示す。

表-3 攪拌時間とモルタル諸物性との関係

項目		単位	2分攪拌	7分攪拌
J_{14} ロート値		秒	8.0	8.7
フロー値		mm	152	135
空気量		%	4.9	3.2
凝結時間	始発	時間-分	5-20	4-40
	終結		6-50	6-05
圧縮強度	材齢3日	N/mm ²	44.1	49.2
	材齢28日		64.8	68.0

表-4 ポンプ圧送とモルタルの諸物性との関係

項目		単位	圧送前	圧送後
J_{14} ロート値		秒	9.2	8.6
フロー値		mm	160	140
空気量		%	4.4	2.8
凝結時間	始発	時間-分	5-15	4-45
	終結		6-45	6-00
圧縮強度	材齢3日	N/mm ²	45.3	51.3
	材齢28日		58.9	60.4

攪拌時間の増加およびポンプ圧送によりモルタル性状は以下の変化を呈した。

- J_{14} ロート値は大きな値を示した。
- フロー値は小さな値を示した。
- 空気量は小さな値を示した。
- 凝結時間は始発、終結ともに短くなった。
- 圧縮強度（特に初期強度）は大きな値を示した。

凝結促進および初期強度の増加は、モルタルの水和挙動や硬化過程での微細構造が攪拌および圧送により変化した可能性を示唆しており、その変化に伴う流動化剤の吸着挙動の変化により、流動性が変化しと考えられる。さらに空気量の変化も流動性の変化に影響を与えたと考えられる。

3.2 ラボ試験

(1) 諸物性

混練水に水道水および石灰水を使用して、1分間、2分間および7分間攪拌したモルタルと2分間攪拌後5分間練り置いたモルタルの諸物性を表-5および表-6に示す。

混練水に水道水を使用した場合、攪拌時間の増加により J_{14} ロート値は大きな値を示し、フロー値は小さな値を示した。また、空気量は攪拌時間の増加に伴い小さくなり、凝結時間は始発、終結ともに短くなった。混練水に

石灰水を使用した場合も、攪拌時間の増加により J_{14} ロート値は大きな値を示し、フロー値は小さな値を示した。空気量も攪拌時間の増加に伴い小さくなった。しかしながら、攪拌時間の増加に伴う始発の変化は小さくなった。また、終結は攪拌時間の増加に伴い短くなった。水道水を使用した場合と比較して、石灰水を用いた場合には、終結時間は長くなった。

7分間攪拌したモルタルと2分間攪拌後5分間練り置いたモルタルの諸物性を比較すると、混練水の種類に関わらず、7分間攪拌したモルタルの J_{14} ロート値は大きな値を示し、フロー値は小さな値を示した。また空気量は小さな値を示した。この結果から、モルタルを練り置きした場合に比べて、連続的に攪拌した場合の方が諸物性の変化に与える影響が著しく大きいと言える。

表-5 水道水を用いて混練したモルタルの諸物性

項目	単位	1分攪拌	2分攪拌	7分攪拌	2分攪拌後5分練置
J_{14} ロート値	秒	7.2	7.2	9.6	7.9
フロー値	mm	252	252	198	238
空気量	%	3.0	2.7	1.8	2.5
凝結時間	始発時間	6-35	6-20	5-15	6-20
	終結時間	8-50	8-25	7-25	8-25

表-6 石灰水を用いて混練したモルタルの諸物性

項目	単位	1分攪拌	2分攪拌	7分攪拌	2分攪拌後5分練置
J_{14} ロート値	秒	7.2	7.3	9.5	7.8
フロー値	mm	249	252	194	240
空気量	%	3.0	2.8	1.9	2.5
凝結時間	始発時間	6-00	6-00	5-45	6-00
	終結時間	8-55	8-45	7-40	8-45

(2) 水和発熱速度

水道水および石灰水を使用して、1分間、2分間および7分間攪拌したモルタルの水和発熱速度と経過時間の関係を図-2および図-3に示す。水道水を使用した場合は、攪拌時間の増加に伴って加速期の開始が早まり、発熱速度の第2ピーク値が上昇した。水道水混練の場合と比較して、石灰水を使用した場合は、攪拌時間の増加に伴う加速期の開始時期や発熱速度の第2ピーク値の変化が小さくなった。

図-4および図-5に水道水および石灰水混練したモルタルの2時間経過まで(初期溶解過程)の発熱速度と経過時間の関係を示す。水道水を使用した場合、初期の溶解速度(発熱速度)は、攪拌時間の増加とともに増

加した。石灰水を使用した場合、初期溶解速度は攪拌時間の増加にかかわらずほぼ同一の曲線となった。

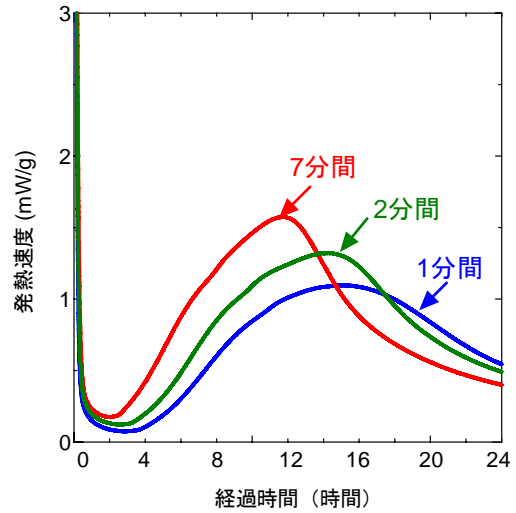


図-2 発熱速度と経過時間の関係(水道水混練)

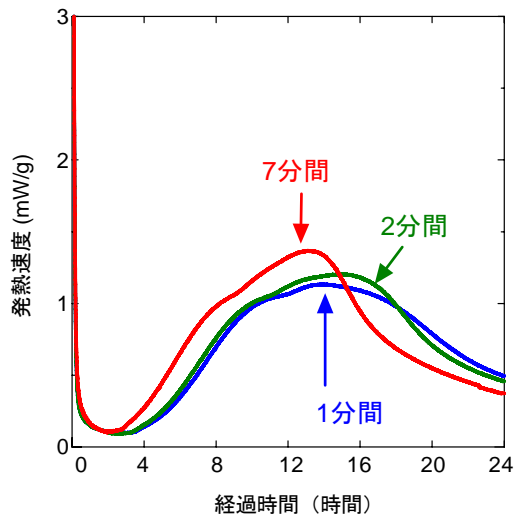


図-3 発熱速度と経過時間の関係(石灰水混練)

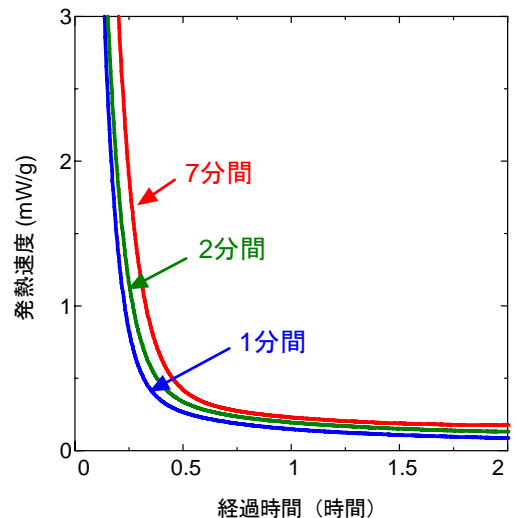
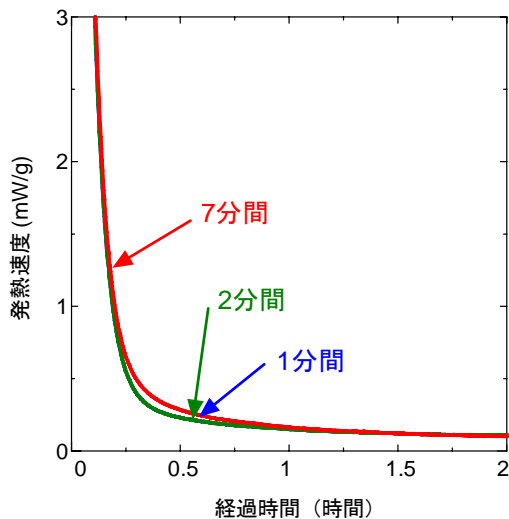


図-4 2時間経過までの発熱速度(水道水混練)



図一 5 2時間経過までの発熱速度 (石灰水混練)

4. 考察

4.1 実機試験結果とラボ試験結果の比較

流動性や硬化特性等の諸物性に関して実機試験結果とラボ試験結果とを比較すると、攪拌や圧送の外力を受けた全てのモルタルは、大きな J_{14} ロート値と小さなフロー値を示す、空気量が小さな値を示す、凝結時間が短くなる等の特性変化を呈した。これら諸物性の変化の程度は、実機試験結果とラボ試験結果で異なるが、グラウト材中のセメント量、混和剤(材)の種類の違いや受けた外力の大きさが影響したと考えられる。凝結時間や初期圧縮強度などの硬化特性は初期溶解過程から加速期までの水和挙動に大きく影響される。水和が促進された場合、凝結時間が短くなる、初期強度が大きくなる等のことが想定される。また、攪拌時間の増加に伴う流動性変化の原因として、空気量が小さくなったことが影響⁶⁾したと考えられる他に、初期溶解過程における水和挙動の変化が流動化剤の吸着挙動に影響を与えたことが考えられる。次項に水和挙動の変化に関して詳細に考察する。また、次々項に水和挙動の変化に伴う流動性変化のメカニズムを説明する。

4.2 水和促進メカニズム

初期水和反応のメカニズムに関する一般評論は数多くある。はじめにポルトランドセメント中の珪酸三カルシウム(C_3S)の初期水和反応に着目して説明する。 C_3S の反応は接水直後から始まる。 C_3S は自身が溶解することで発熱するが、溶解速度は初期溶解過程で急速に減速する。この初期溶解過程における溶解速度の減速メカニズムを、既往の研究を用いて以下に説明する。

準安定層説：接水直後、セメント粒子表面に薄い連続した準安定な珪酸カルシウム水和物(CSH)の層が形成され、その層が粒子表面を保護し、粒子表面と水との接

触を制限するもしくは粒子表面からのイオン拡散を制限するため、溶解速度が減少する⁷⁾。

電気層説：Nonat⁸⁾らは、 C_3S の溶解とCSHの初期成長との間の定常状態に基づいて、溶解速度の減速メカニズムを説明した。溶液がCSHに対して過飽和状態を超過すると、CSHの核が急速に粒子表面に生成し、その後成長する。CSHの成長は溶液中のシリケートイオン濃度を低下させ、Ca:Siモル比を増加させる。数分後、定常状態が作られて(電気層の形成)、溶解速度が低下する(誘導期の開始)。

次にアルミン酸三カルシウム(C_3A)の初期水和反応に関して説明する。接水直後に生成するカルシウムアルミネート水和物は C_3A 表面に難透水性層を形成し、初期反応の間、水やイオンの移動を制限すると言われている。しかしながら、Skalny⁹⁾らは C_3A 表面に硫化物イオンが吸着することで、 C_3A 溶解度が低下すると報告した。エトリンタイトの生成により溶液中の硫化物イオンは継続的に消費され、準定常状態が作られる。その後、溶液中に硫化物イオンが無くなると、 C_3A の溶解が再開される。

著者¹¹⁾らは先述した既往の研究をもとに、ポンプ圧送時せん断応力がモルタル特性の変化に主な影響を与えるという仮定¹⁾を用いて、攪拌や圧送の外力が水和反応を促進させるメカニズムを以下のように推測した。接水直後、CSHやエトリンタイトがセメント粒子表面に析出する。析出した水和物は溶液中のシリケートイオンや硫化物イオンを消費する。数分後、溶液濃度が定常状態に達し、電気層が形成される。このとき、水和物が準安定層を形成する可能性も考えられる。これら電気層と準安定層からなる保護層がセメント粒子の溶解を妨げ、水和速度を低減する。長時間せん断力が作用することにより、粒子表面の保護層が破壊(例えば電気層の薄化や初期析出水和物の剥離)され、粒子表面の溶解に対する活性領域が増大する。破壊された保護層は更なる溶解と析出により復元される。この破壊と復元の繰り返しにより、セメント粒子の溶解速度が増大し、CSHやエトリンタイト等水和物の核化と成長が加速する。

図一 4 は攪拌時間の延長に伴い、初期溶解が増大したことを表している。初期溶解の増大は保護層の破壊と復元の繰り返しにより生じたと考えられる。図一 2 は攪拌時間の延長に伴い、加速期の水和が促進され、発熱速度の第2ピークが増大したことを表している。これは溶解速度が上昇し、加速期における水和物の成長に変化が生じたことを意味している。

以上に述べた、セメント粒子が接水すると、初期溶解により粒子表面に電気層だけでなく準安定層からなる保護層が形成されるが、せん断エネルギーによりその保護層が破壊されることで水和反応が促進されるという

仮説を、石灰水を混練水に用いて実験を行った結果（図-3および図-5）から検証する。過飽和した石灰水中では、接水直後から粒子表面だけでなく溶液全体において定常状態（電気層）が形成されており、せん断エネルギーにより、電気層が薄化されにくいため水和促進が低減されると考えられる。図-5より、モルタル攪拌後2時間経過までは、溶解速度は攪拌時間にほとんど依存しないことがわかる。

初期溶解過程に関して、Juilland¹²⁾らは粒子表面に定常状態が形成されることで、粒子表面の溶解状況がエッチピット型からステップ後退型に移行するため、溶解速度が低下することを示唆した。石灰水を使用した場合は水道水を使用した場合と比較して、任意の時間における初期溶解速度は低下しており（図-5）、接水直後からステップ後退型で溶解したと考えられる。

また、図-3より石灰水を使用した場合は、水道水を使用した場合と比較して誘導期が延長され、第2ピーク値の攪拌時間による差異も小さくなったが、長時間攪拌と短時間攪拌の差異はまだ生じている。このことは、保護層が電気層だけでなく準安定層からも形成されており、せん断エネルギーにより初期析出水和物が剥離されたことにより、加速期での水酸化カルシウムの核化、成長につながったことを意味していると考えられる。表-6に示す凝結時間の差異（1および2分間攪拌したモルタルの凝結時間は同等だが、7分間攪拌したモルタルの凝結時間は依然促進される）はこのことにより説明できると考えられる。

4.3 流動性低下メカニズム

流動性の低下は水和物の生成、もしくは流動化剤の吸着不足、もしくはその両方が生じることにより説明することができる。流動化剤は保護層（準安定層）を形成する水酸化カルシウムやエトリンガイトなどの水和物に吸着し、静電的反発力と側鎖の立体障害が作用することによりセメント粒子を分散させる¹³⁾。先述のとおり、攪拌時間の延長はセメント粒子表面の保護層を破壊して、粒子表面を拡大させるため、更なる流動化剤の吸着（溶液中からの消費）を引き起こすと考えられる。溶液中から流動化剤が消費され続けるとモルタルの流動性は変化する。

この仮説に関して以下のようなメカニズムが考えられる。セメント粒子の接水後、溶液中にある活性状態の流動化剤は粒子表面に析出した水和物に吸着する。せん断により水和物とその水和物に吸着した活性状態の流動化剤は共に剥離する。水和物と共に剥離した流動化剤は不活性状態となる。保護層の破壊された箇所から溶解が進み、新しい水和物が析出する。溶液中の活性流動化

剤はこの新しい水和物に吸着する。攪拌時間を延長することで流動化剤の吸着と水和物の剥離が繰り返され、溶液中にある活性状態の流動化剤は減少する。このことが、モルタルの流動性を低下させると考えられる。図-6に流動性低下の概念図を示す。

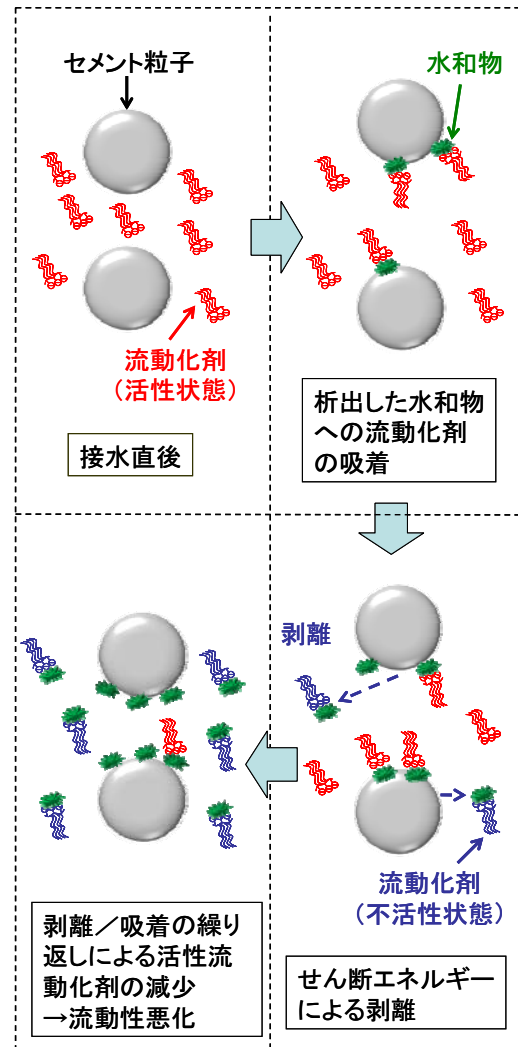


図-6 流動性低下の概念図

水道水を使用した場合と比較して、石灰水を使用したモルタルも同様に、攪拌時間の増加に伴い流動性が低下するが、これは攪拌時に準安定層の剥離が水道水を使用した場合と同様に生じるためと考えられる。

5. まとめ

本研究では、実機およびラボスケールにおいて攪拌や圧送の外力（せん断エネルギー）がモルタルの流動特性、硬化物性および水和挙動に与える影響を測定し、その原因やメカニズムの解明を行った。攪拌時間を延長したもしくはポンプ圧送したモルタルに関して以下の結果が得られた。

- J_{14} ロート値が大きな値を示す

- フロー値が小さな値を示す
- 凝結時間が短くなる
- 初期強度が大きな値を示す

これらの結果は水和速度の促進により説明できる。ポリカルボン酸系流動化剤を含むグラウトモルタル系において、接水後、外力が作用することで、流動化剤が粒子へ吸着し、均一に分散したモルタルが得られる。過剰な外力は、セメント粒子、初期水とおよび流動化剤の吸着に影響を与える。たとえば過剰なせん断エネルギーにより、析出した水和物の剥離や電気層の薄化などが生じ、粒子表面が拡大（新しい表面が生成）する。その結果、流動化剤の吸着量が増大し、やがて不足することで流動性が変化する。また、流動性の変化には空気量の変化も影響する。水和過程においては、加速期における水和物の析出が早まり、水和が促進される。水和の促進は凝結の促進や初期強度の増進を引き起こす。

また、過飽和石灰水を混練水として用いたモルタルの水和挙動を調べることで、粒子表面に形成する保護層の仮説実証を試みた。過飽和した石灰水中では、接水直後から粒子表面だけでなく溶液全体において定常状態（電気層）が形成されており、せん断エネルギーによる水和促進が低減されると考えられる。

今後は本研究で得られたモルタルの流動性や硬化物性の変化を定量的に裏付けるデータを取得し、仮説を更に実証していく必要がある。さらには、ナフタレン系流動化剤、膨張材、増粘剤および樹脂粉末などの混和材（剤）を含む複雑な系を用いて同様の研究を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 中山知大, 大内雅博: 水セメント比と練混ぜ方法の違いが外力の作用による自己充填モルタルの流動性変化に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1471-1476, 2009
- 2) Martinez-Ramirez S., Puertas F. et al., Behaviour of repair lime mortars by wet deposition process, Cement and Concrete Research, Vol.28, No.2, pp.221-229, 1998
- 3) Baskoca A., Ozkuli M. et al., Effect of chemical admixtures on workability and strength properties of prolonged agitated concrete, Cement and Concrete Research, Vol.28, No.5, pp.737-747, 1998
- 4) (財)建築保全センター: 建築改修工事監理指針(下巻) 平成19年版, pp. 228-229, 2008
- 5) Kuzel J., einleistungsfähiges Wärmeleitungs-kalorimeter, TIZ-Fachberichte, Vol.108, No.1, 1984
- 6) 小山田哲也, 佐藤太紀, 藤原忠司: 石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートの諸性質に及ぼす空気量の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.53, pp.373-378, 1999
- 7) Gartner E. M., Gaidis J. M., Hydration mechanisms, I, in: J. Skalny (Ed.), Materials Science of Concrete, Vol. 1, pp. 95-125, American Ceramic Society, Westerville, 1989
- 8) Damidot D., Nonat A., Barret P., Kinetics of tricalcium silicate hydration in diluted suspensions by microcalorimetric measurements, J. Am. Ceram. Soc. 73 (11), pp.3319-3322, 1990
- 9) J. Skalny, M. E. Tadros, Retardation of tricalcium aluminate hydration by sulfates, J. Am. Ceram. Soc, Vol.60, pp.174-175, 1977
- 10) Ylmén R., Wadsö L., Panas I., Insights into early hydration of Portland limestone cement from infrared spectroscopy and isothermal Calorimetry, Cement and Concrete Composite Vol.40, pp.1541-1546, 2010
- 11) Takahashi K., Bier T., Westphal T., : Effects of mixing energy on technological properties and hydration kinetics of grouting mortars, Cement and Concrete Research, Vol.41, pp.1167-1176, 2011
- 12) Juilland P., Gallucci E. et al., Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration, Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.831-844, 2010
- 13) 山田一夫, 小津博, 矢野真弓: セメント水和物に対するポリカルボン酸系減水剤の吸着挙動と硫酸イオンの影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.55, pp.27-34, 2002