

# 論文 攪拌によりセメントモルタルの流動性や水和特性が変化すること原因およびそのメカニズム

高橋 恵輔<sup>\*1</sup>・Thomas A Bier<sup>\*2</sup>・平野 義信<sup>\*3</sup>・戸田 靖彦<sup>\*4</sup>

**要旨:** 本研究では、グラウト材等のセメントモルタルの流動性や水和特性が攪拌により変化すること原因およびそのメカニズムの解明を行った。異なる分散状態のセメントモルタルに長時間および高速度の過剰な攪拌を与えた結果、単分散に近い状態のセメントモルタルでも、流動性は低下し、水和発熱速度は増加した。攪拌による水和発熱速度の増加は、セメント粒子の分散およびセメント粒子表面に形成される保護層の破壊により、溶解に対する活性領域が増加することによって生じるという仮説を用いて説明できる。さらに、セメント粒子の表面積の増大に伴い、液相中に残存する活性状態の流動化剤が不足するため流動性は低下すると考えた。

**キーワード:** 水和反応, レオロジー, 攪拌, 分散状態, セメントモルタル

## 1. はじめに

グラウト材や自己充填モルタルなどのセメントモルタル（以降、モルタル）の施工には、攪拌機を用いた調製やポンプ圧送が必要不可欠である。

モルタルの流動性や水和特性は攪拌や圧送などの外力により変化し、モルタルの作業性や構造物の耐久性に影響を与えるが、その原因やメカニズムを追求した研究はほとんどない。

大内らは、外力によりモルタルの流動性や水和特性が変化すること原因として、セメント粒子の凝集・分散状態の変化および凝集したセメント粒子内部に拘束される自由水量（間隙水量）の変化の影響を示唆した。つまり、せん断応力によりセメント粒子が分散することによって見掛けの表面積が増加して水和発熱速度が増加するとともに、セメント粒子の単位比表面積あたりの流動化剤の吸着量が低下する。一方、せん断応力による凝集粒子の分散によって生み出される自由水量が多くなる。これら2つの要因が流動性や水和特性の変化に影響すると結論付けた<sup>1)</sup>。

また、著者らはセメント粒子表面に析出する水和物<sup>2)</sup>やCa<sup>2+</sup>イオンの濃度勾配<sup>3)</sup>から形成される表面保護層に着目し、過剰な攪拌エネルギーにより表面保護層が剥離もしくは薄化することによって粒子の表面積が増加（新しい表面が生成）することにより、流動化剤の吸着量が増大し、やがて不足することによって流動性が低下する可能性があることを報告した<sup>4)</sup>。

本研究では、モルタルの流動性や水和特性が攪拌により変化することメカニズムを解明することを目的として、ラボスケールにて、攪拌時間および攪拌速度が分散状態の

異なるモルタルやペーストの諸物性に与える影響を確認した。

## 2. 試験の概要

### 2.1 使用材料および配合

試験に用いたモルタルやペーストは表-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（密度3.24g/cm<sup>3</sup>）、細骨材、ポリエーテルポリカルボン酸系流動化剤（以降、PCE）を用いた。細骨材には細孔（吸着サイト）が少ないガラス製のビーズ（粒径0.35~0.50mm、密度2.56g/cm<sup>3</sup>）を用いた。PCEはセメント重量に対して最大0.291%添加した。PCEの通常添加量を0.186%（Dose A）とし、過剰添加量を0.256%（Dose B）とした。混練水には水道水を用いた（水セメント比：42%）。

表-1 モルタルやペーストの配合（単位：g）

	セメント	ビーズ	PCE	混練水
モルタル A	430	570	0.80 ----- Dose A	180
モルタル B	430	570	1.10 ----- Dose B	180
ペースト A	625	0	1.16 ----- Dose A	262.5
ペースト B	625	0	1.60 ----- Dose B	262.5

PCEを過剰に添加して単分散に近い状態を想定したモルタルBやペーストBを用いて、通常量のPCEを添加したモルタルAやペーストAと比較することによって、攪拌が

\*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

単分散に近い状態のモルタルやペーストの流動性や水和特性に与える影響を検証した。また、モルタルとペーストを比較することで、細骨材（ビーズ）が攪拌による流動性や水和特性の変化に与える影響を検証した。

## 2.2 モルタルおよびペーストの調製方法

混練水を入れたビーカーに手混合した粉体を入れ、回転数 700rpm（中速度）および 1100rpm（高速度）のケミカルスターラーを用い、最大 7 分間攪拌してモルタルおよびペーストを調製した。Dils らは、モルタルやコンクリート中のセメント粒子および混和材・剤を均一に分散させるために最適な攪拌時間は 30 秒間から 180 秒間であり、それ以上は分散した粒子の再凝集を引き起こす過剰攪拌であると報告している<sup>5)</sup>。本研究では、1 分間および 2 分間を最適な攪拌時間、7 分間を過剰な攪拌時間と定義した。調製および各種測定は 20℃ 恒温恒湿室にて行い、3 回以上再現性を確認した。

## 2.3 流動性の測定

流動性はフロー値にて評価した。内径 5cm×高さ 10cm のフローコーン<sup>6)</sup>に、1 分間、2 分間および 7 分間攪拌したモルタルおよびペーストを流し入れ、振動を与えずにフローの広がり方を測定した。

## 2.4 水和発熱速度の測定

水和挙動の指標として、等温型伝導熱量計を用いて水和発熱速度を測定した。1 分間および 7 分間攪拌した直後のモルタルおよびペーストを計器に設置して、24 時間連続で発熱速度を測定した。

## 2.5 TOC 量の測定

PCE の吸着挙動を測定するために、全有機体炭素（TOC）分析計を用いて、モルタルおよびペーストの液相中の TOC 量を測定した。回転数 700rpm で 1 分間および 7 分間攪拌した直後のモルタルおよびペーストを 3000rpm、1880G にて 10 分間遠心分離して得られた上澄み液を、0.45μm のフィルターを用いて吸引ろ過した溶液を測定に使用した。測定した TOC 量からセメントから溶出した TOC 量を差し引いて液相中の PCE 残存量および PCE 吸着量を算出した。

## 2.6 BET 比表面積の測定

回転数 700rpm で 1 分間および 7 分間攪拌した直後のモルタルおよびペーストを液体窒素に含浸させ瞬間凍結させた後、真空凍結乾燥装置を用いて混練水を気化させて（F-Dry 法<sup>7)</sup>）水和停止させた試料を用いて、自動比表面積測定装置にて BET 比表面積を測定した。測定前に 40℃ の窒素ガスを用いて試料を 3 時間パーージした。

## 3. 試験結果

### 3.1 PCE 添加量と分散性の関係

セメント粒子の分散状態を調べるため、PCE の飽和吸

着濃度を測定した。PCE 添加量（混練水 1L あたりの TOC 量：全 PCE 濃度）とセメント 1g あたりの PCE 吸着量およびフロー値との関係を図-1 に示す。モルタルおよびペーストは 700rpm にて 2 分間攪拌した。PCE 添加量の増加とともに PCE 吸着量は増加し、フロー値は大きくなった。PCE 吸着量は約 2500mg/L よりも多い添加領域でほぼ一定値となった。ペーストと比較して、モルタルの PCE 吸着量は少し多く、フロー値は小さくなった。

PCE の吸着量とモルタルやペーストの分散性には相関関係がある<sup>8)</sup>。本研究で用いた PCE において、過剰添加（Dose B）した際の全 PCE 濃度は飽和吸着の領域であり、最適な攪拌時間（2 分間）を与えたモルタル B およびペースト B は単分散に近い分散状態<sup>9)</sup>であると定義することができる。

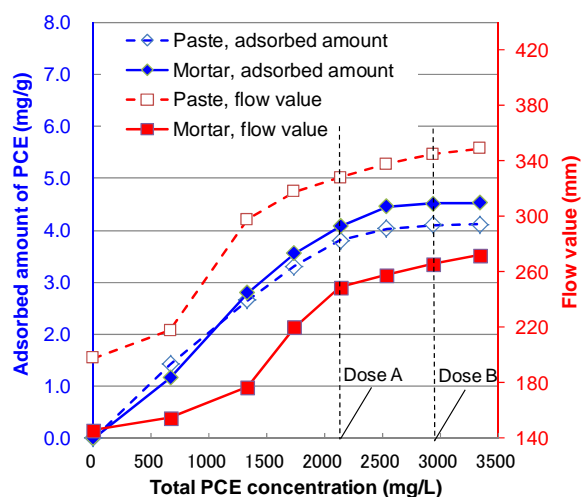


図-1 PCE 添加量と吸着量およびフロー値との関係

### 3.2 攪拌試験

表-1 に示すモルタルおよびペーストを用いて、攪拌時間や攪拌速度が流動性、水和発熱速度、PCE 吸着量および BET 比表面積に与える影響を測定した。

#### (1) 流動性および練り上がり温度

図-2 および図-3 に攪拌時間や攪拌速度がモルタルのフロー値および練り上がり温度に与える影響を、図-4 および図-5 に攪拌時間や攪拌速度がペーストのフロー値および練り上がり温度に与える影響を示す。

モルタルに関しては、攪拌時間が長いほど、また、攪拌速度が速いほどフロー値は小さくなり、練り上がり温度は高くなった。モルタル A とモルタル B を比較すると、長時間および高速度の攪拌を受けたモルタル A のフロー値は著しく小さくなった。

ペーストに関しては、モルタルを用いた試験結果と比較して、攪拌時間および攪拌速度がペーストのフロー値および練り上がり温度に与える影響は非常に小さかった。

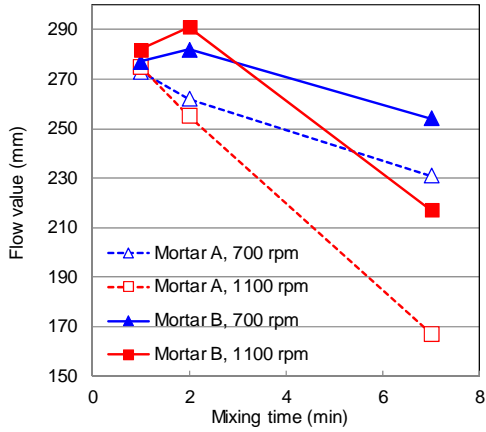


図-2 モルタルフロー値と攪拌時間・速度の関係

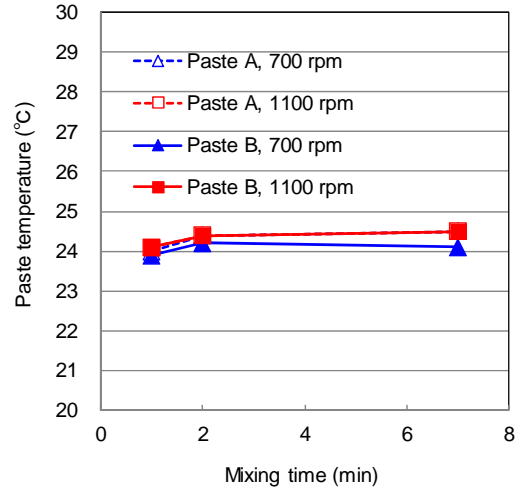


図-5 ペースト温度と攪拌時間・速度の関係

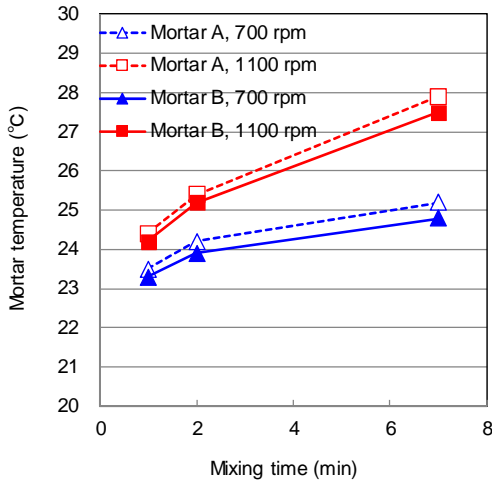


図-3 モルタル温度と攪拌時間・速度の関係

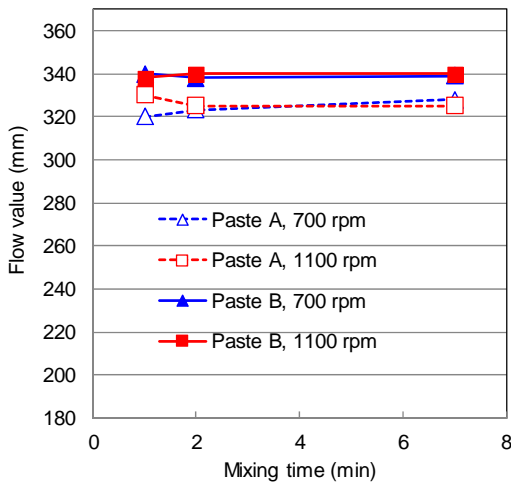


図-4 ペーストフロー値と攪拌時間・速度の関係

## (2) 水和発熱速度

攪拌時間および攪拌速度がモルタルの水和発熱速度に与える影響を図-6 (モルタルA) および図-7 (モルタルB) に示す。攪拌時間および攪拌速度がペーストの水和発熱速度に与える影響を図-8 (ペーストA) および図-9 (ペーストB) に示す。

モルタルに関しては、攪拌時間が長いほど、また、攪拌速度が速いほど加速期の開始が早まり、発熱速度の第2ピーク値が大きくなった。この水和特性への影響は、モルタルAと比較してモルタルBの方が若干小さくなった。また、ペーストの場合と比較して、攪拌時間および攪拌速度がモルタルの水和発熱速度に与える影響は著しく大きくなった。

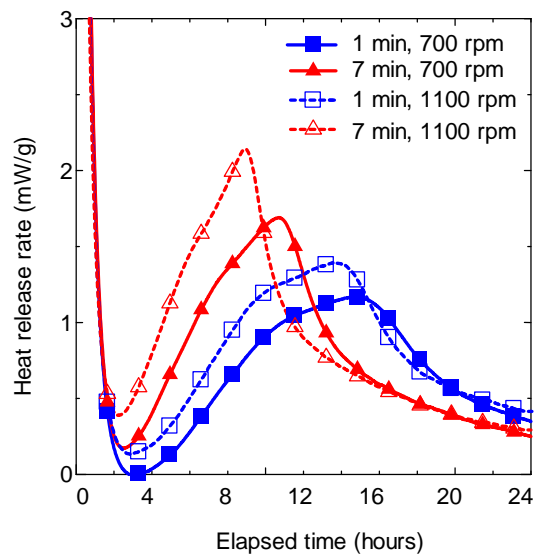


図-6 発熱速度と経過時間の関係 (モルタルA)

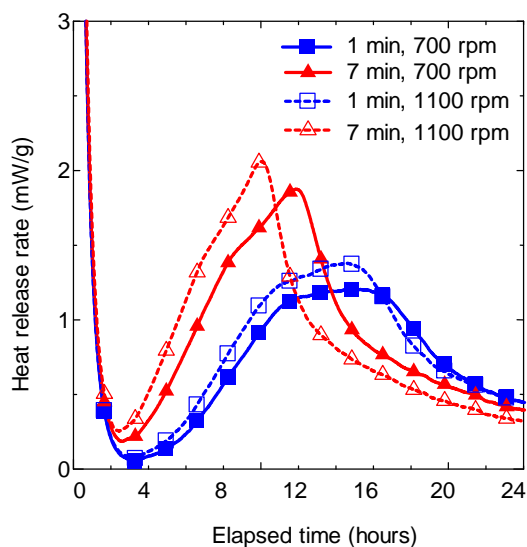


図-7 発熱速度と経過時間の関係 (モルタル B)

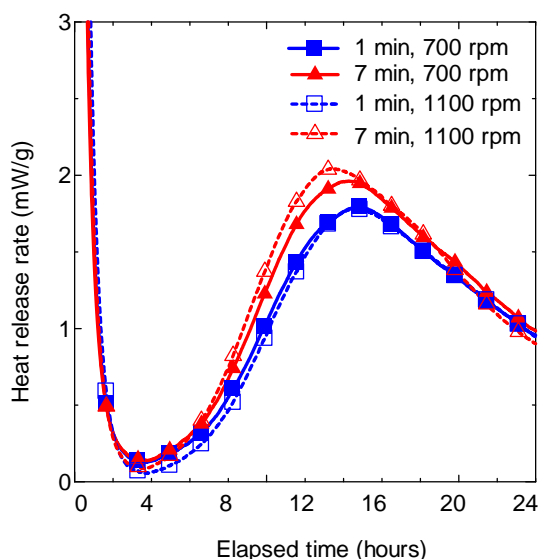


図-8 発熱速度と経過時間の関係 (ペースト A)

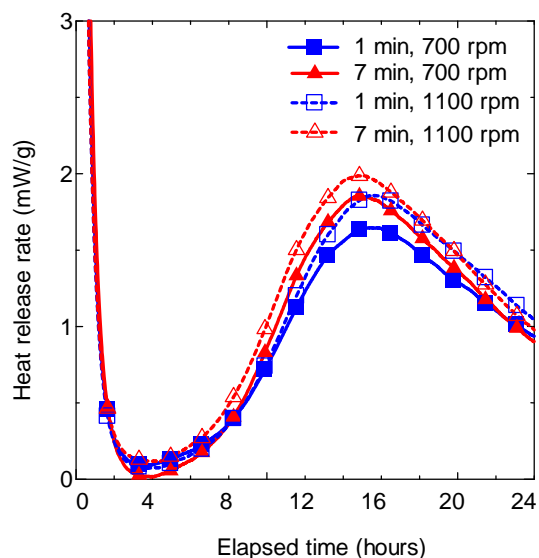


図-9 発熱速度と経過時間の関係 (ペースト B)

### (3) PCE の吸着量および BET 比表面積

モルタル A, B およびペースト A の混練水 1L あたりの PCE 吸着量および液相中の PCE 残存量を表-2 に示す。表-3 にモルタル A, B およびペースト A の BET 比表面積を測定した結果を示す。

表-2 PCE 吸着量および PCE 残存量

試料	攪拌時間	添加量	吸着量	残存量
	(min)			
ペースト A	1	2136	1642	494
	7		1683	453
モルタル A	1	2143	1718	425
	7		1872	271
モルタル B	1	2946	1970	976
	7		2061	885

表-3 BET 比表面積の測定結果

試料	攪拌時間	BET 比表面積
	(min)	
ペースト A	1	1.55
	7	2.37
モルタル A	1	1.78
	7	4.11
モルタル B	1	1.82
	7	3.86

攪拌時間が長いほど、PCE 吸着量は多く (PCE 残存量は少なく) なり、BET 比表面積は大きくなったが、この傾向はペーストよりもモルタルの方が顕著であった。すなわち、ペースト A と比較してモルタル A の方が、攪拌時間の延長による PCE 残存量の低下が大きく、BET 比表面積はより増加した。モルタル A と比較して、飽和吸着領域まで PCE を添加したモルタル B の PCE 吸着量は多くなったが、PCE 残存量もさらに多くなった。また PCE 添加量を増加したことで、攪拌時間の延長による PCE 残存量の低下は小さくなった。

## 4. 考察

### 4.1 水和変化のメカニズム

はじめに水和変化のメカニズムに関して考察する。攪拌による水和特性の変化は、単分散に近い分散状態であるモルタル B およびペースト B においても確認された。すなわち、モルタル B およびペースト B に過剰な攪拌を与えた場合でも BET 比表面積の増大 (表-3) および水和発熱速度の促進・増大 (図-7 および図-9) を生じた。単分散状態のため、更なる分散によるみかけの比表面積の増加は生じないと考えられる。すなわちこの結果

は、攪拌による特性変化が既往研究の知見（凝集状態から分散状態に移行することでセメント粒子の見かけ表面積が増加し、水和特性が変化すること）からだけでは説明できないことを意味している。

著者らは水和変化のメカニズムに関して、セメント粒子表面に形成される溶解に対する保護層が攪拌により破壊されることで水和特性の変化は生じる可能性があることを報告している<sup>4)</sup>。セメント粒子が接水すると、析出した水和物による準安定層<sup>2)</sup>やCa<sup>2+</sup>イオンの濃度勾配<sup>3)</sup>からなる表面保護層が粒子表面に形成される。過剰な攪拌エネルギーを与えた場合、表面保護層が剥離もしくは薄化して粒子表面の溶解に対する活性領域が増大する。このことは長時間攪拌に伴うBET比表面積の増大(表-3)により示唆される。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、水和物の核化と成長が加速する。また、剥離した水和物は水酸化カルシウムが核化する種<sup>10)</sup>となり、加速期の開始を早め、水和発熱速度を増加させる。このような攪拌による粒子表面の変化は凝集状態だけではなく単分散に近い状態でも生じると考えられる。

ペーストと比べてモルタルの方が攪拌による著しい水和特性の変化を呈した理由として、骨材（ビーズ）が粒子表面の破壊を助長する働きをした<sup>11)</sup>ためと考えられる。表面破壊が助長された結果、ペーストと比較してモルタルのセメント粒子表面は拡大され、水和発熱速度は増大する。高速度で攪拌した場合はさらに水和特性の変化が大きくなったことも、同じ理由である。図-3に示した過剰な攪拌によるモルタルの練り上がり温度の上昇は攪拌時の摩擦熱を意味している。この摩擦熱が大きいほど粒子表面の破壊を助長する効果が大きいと言える。

しかしながら、この練り上がり温度の上昇はその後の硬化過程での水和挙動には影響を与えない。著者らは、20℃に設定した冷却槽を用いて攪拌に伴う練り上がり温度の上昇を抑制したモルタルを使用して、攪拌エネルギーが水和特性に与える影響を検証した結果、冷却槽の有無、すなわちモルタルの練り上がり温度は水和発熱速度に影響を与えなかったと報告している<sup>12)</sup>。

#### 4.2 流動性変化のメカニズム

次に流動性変化のメカニズムに関して考察する。PCEは保護層を形成する水酸化カルシウムやエトリンサ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<sup>13)</sup>。先述のとおり、攪拌はセメント粒子表面の保護層を破壊して粒子の表面積を増加させるため、更なるPCEの吸着（液相中からの消費）を引き起こす。表-2は過剰な攪

拌および骨材の存在によりセメント粒子の表面積の増加が顕著になる（吸着サイトが増加する）ため、液相中に残存する活性状態のPCE量が減少したことを示している。攪拌により水和物とその水和物に吸着した活性状態のPCEは共に剥離する。水和物と共に剥離したPCEは不活性な状態である。液相中から活性状態のPCEが消費され続けるとモルタルの流動性は低下する。モルタルAと比較してモルタルBは、液相中のPCE残存量が多く、液相中に活性状態のPCEが十分に残存しているため、攪拌による流動性の低下も小さくなった(図-2)と考えられる。

#### 5. まとめ

本研究では、ラボスケールにて分散状態の異なるモルタルやペーストを用いて攪拌試験を行い、攪拌がモルタルやペーストの流動性および水和特性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。長時間攪拌および高速度で過剰に攪拌したモルタルやペーストに関して以下の結果が得られた。

- ▶ フロー値が小さくなった。
- ▶ 練り上がり温度が高くなった。
- ▶ 加速期の開始が早まった。
- ▶ 水和発熱速度の第2ピーク値が大きくなった。
- ▶ BET比表面積が大きくなった。
- ▶ 液相中のPCE残存量が少なくなった。
- ▶ ペーストと比べてモルタルは著しい変化を呈した。

また、飽和吸着領域の流動化剤量を添加し、最適な攪拌時間にて調製した単分散状態に近いモルタルやペーストを用いた場合でも、同様の結果が得られた。

本結果は著者らが報告したセメント粒子表面に形成される保護層の存在および攪拌に伴う同層の破壊という仮説を用いて説明することができる。すなわち、水和析出物や濃度勾配からなる粒子表面の保護層は攪拌により破壊と復元を繰り返し、粒子表面の溶解に対する活性領域は拡大し、水和発熱速度は増加する。流動化剤の吸着量は増大するが、やがて液相中に残存する活性状態の流動化剤の量は不足することで流動性は低下する。

以上のことから、攪拌がセメントモルタルの流動性や水和特性に与える影響を考える場合、セメント粒子の凝集・分散状態と併せて表面保護層の状態を考察する必要があると言える。

今後は著者らが仮説を立てた表面保護層の存在や攪拌による同層の破壊を例えば可視的に証明していく必要があると考える。

## 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) 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
- 3) 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
- 4) 高橋恵輔, Bier T., 平野義信, 戸田靖彦: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.52-57, 2012
- 5) Dils J., De Schutter G., Boel V., : Influence of mixing procedure and mixer type on fresh and hardened properties of concrete: a review, Materials and structures, Vol. 45 (11), pp. 1673-1683, 2012
- 6) (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
- 7) Korpa A., Trettin R., : The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption, Cement and Concrete Research, Vol.36, pp.634-649, 2006
- 8) 太田晃, 魚本健人: 各種結合材粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.2, pp.85-90, 1998
- 9) Lowke D., Schiessl P., :Effect of mixing energy on fresh properties of SCC, Proceedings of the 4<sup>th</sup> International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete Chicago, Hanley wood publication 2005, ISBN 0-924659-64-5
- 10) Thomas J. et al., Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement, J. phys. Chem, C113(11), pp.4327-4334, 2009
- 11) 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
- 12) 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
- 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