

粉体特性の定量化手法に基づく ペーストの流動性評価方法

緑川猛彦¹・丸山久一²・下村匠³・桃井清至⁴

¹正会員 工修 福島工業高等専門学校助手 建設環境工学科 (〒970 いわき市平上荒川字長尾 30)

²フェロー会員 Ph.D. 長岡技術科学大学教授 工学部 (〒940-21 長岡市上富岡町 1603-1)

³正会員 工博 長岡技術科学大学助教授 工学部 (〒940-21 長岡市上富岡町 1603-1)

⁴正会員 工博 長岡技術科学大学教授 工学部 (〒940-21 長岡市上富岡町 1603-1)

高流動コンクリートの配合設計を確立するためには、水や減水剤の役割を考慮し、それぞれの量を的確に算定することが重要である。このような観点から本研究は、粉体の粒度分布や粒子形状がペースト性状に及ぼす影響を検討することを目的とし、粉体粒子の凝集を考慮した水膜モデルを提案した。その結果、水膜モデルを適用することにより、ペースト性状と粒子周りの膜厚は一意的に対応し、粒度分布から水量を算定できること、減水剤がペースト性状に果たす役割を定量的に評価できること等が明らかになった。

Key Words : particle size distribution , flocculation , paste flow , water layer model , superplasticizer

1. 序論

高流動コンクリートとは、フレッシュ時の材料分離抵抗性を損なうことなく、流動性を著しく改善したコンクリートと定義され、その特徴から自己充填コンクリートとも称される¹⁾。この重要な性質である自己充填性は、コンクリートの配合、使用材料等により決まるものであり、一般的に水粉体比が小さく、粉体量が多い配合とされる²⁾。

高流動コンクリートの配合設計において、水量と混和剤量は、セメントペーストのフロー試験から求められる拘束水比をもとに、モルタルのフロー試験、V漏斗試験により粘性と降伏値の両方を満足するように決定することが良いと報告されている³⁾。しかしながら、高流動コンクリートに用いられる粉体は現在の所種々であるため、比重・比表面積・粒子形状・粒度分布等の物理的性質や、初期水和特性といった化学的性質が変化する度に、必要とする水量や混和剤量を試験により算定しなければならない。

高流動コンクリートの配合設計の確立には、適切な水量の算定が有効かつ不可欠であるとの認識から、筆者らは、粉体の粒子形状や粒度分布が粉体の保水能力に及ぼす影響について検討した³⁾。これにより、粉体の保水能力は粒径や比表面積だけでは評価できず、粒子形状や粒度分布の影響を加味する必要がある

ことを指摘した。また枝松らは、モルタルフローに及ぼす粉体特性についての研究⁴⁾から、粉体の粒度特性から粉体特性が求められる可能性を示唆している。

以上の背景をふまえ、本研究では、粉体粒子周りの水膜に着目し、粒度分布の違いがペースト性状に与える影響を、水膜モデルを用いて検討することとした。研究はまず初めに粒度分布を定式化し、それを用いて粉体の凝集および粒子周りの水膜を考慮した水膜モデルの提案を行った。その後、水膜モデルを用いて減水剤の役割について考察を加えた。

2. 粒度分布の定式化および粒子形状の定量化

(1) 粒度分布の定式化

a) 累積質量分布関数

粉体の粒度分布は、粉体の種類、粉碎・分級などの生成条件、粒子形状、測定方法等により、同じ粉体であっても種々に相違する。粒度分布をより精密にモデル化することは、粉体特性とペースト性状との関係をより正確に評価するために必要であるが、種々に異なる粒度分布を網羅することは非常に困難である。したがって、粒度分布の定式化においては、ペースト性状に及ぼす粒度分布の役割を表すことができ、かつ簡便な数式であることが要求される。

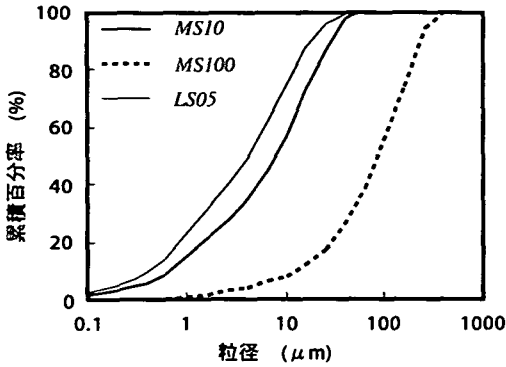


図-1 粉体の粒度分布の測定例

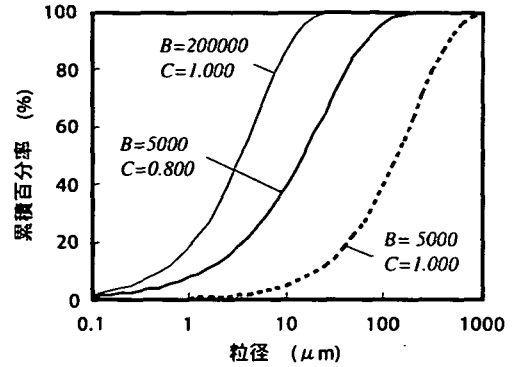


図-2 粒度分布の定式化

粉体の粒度分布は、粒径が数nmから数百 μm まで連続的に分布していると考えられる。そこで、粒径を D_p とした時、単位質量中において、粒径がある値 D_p より大きくない粒子の質量を累積した量は、粒径 D_p の関数で表すことができる。この関数を $V(D_p)$ と表記し、累積質量分布関数と定義する。

図-1は粉体種類、製造方法、粒子形状等が異なる粉体の、粒径とその累積百分率を、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により測定した結果の一例である。MS10およびMS100は下水汚泥溶融スラグであり、平均粒径をそれぞれ10 μm 、100 μm に粉碎したもの、LS05は325メッシュのふるいを通る石灰石微粉末である。測定方法により若干の差を生じるが、粉体種類や細かさの度合いにより、粒径や分布の傾きが変化する傾向が認められる。

実測された粒度分布にみられるこれらの基本的な傾向を表現することができ、かつ簡便である以下の式を、累積質量分布関数の具体形として採用することとした⁹⁾。

$$V(D_p) = \rho \left\{ 1 - \exp(-BD_p^C) \right\} \times 100 \quad (1)$$

ここに、 $V(D_p)$: 累積質量分布関数 (%)

D_p : 粒子径 (m)

ρ : 粉体密度 (g/cm^3)

B, C : 分布形状を決定するパラメータ

図-2は、式(1)で表される累積質量分布関数の例を示したものである。パラメータ B, C を変化させることにより、分布の形状、メジアン径を変化させることができる。

b) パラメータ B, C の決定

式(1)は、パラメータ B, C を変化させることにより、粒度分布のピークを与える粒径およびピークを中心とした分布のなだらかさを変化させることができる。 B, C の組合せを種々に変化させた粒度分布と、

実測された粒度分布を比較したところ、パラメータ C を一定($C=1.000$)に固定した場合において、各粉体における分布形状が最も良く一致したため、本研究においてはパラメータ C を一定とすることとした。

式(1)で粉体の粒度分布が表せるか否かを検討するため、表-1に示す7種類13ケースの粉体について、パラメータ B, C の同定を行った。その相関性は以下の式により相関係数として表すこととした⁹⁾。

$$R = \frac{\sum(y_i - \bar{y})(\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})}{\sqrt{\sum(y_i - \bar{y})^2 \cdot \sum(\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2}} \quad (2)$$

相関係数 $=R^2$

ここに、 y_i : 実測累計百分率

\bar{y} : 実測累計百分率の平均値

\hat{y}_i : 算定累計百分率

$\bar{\hat{y}}$: 算定累計百分率の平均値

図-3に本研究で使用した粉体についての粒度分布の実測値と式(1)で相関性が最も高くなるようにパラメータ B, C を定めた場合の粒度分布との比較を示す。また表-1に、用いた B, C の値および相関係数を示す。いずれの粉体においても実測値と算定値との相関が高く、式(1)により粒度分布が表せると考えられる。

(2) 粒子形状の定量化

粉体工学の分野においては粒子群の基礎的現象を検討する見地から、かなり古くより粒子形状の定量化が行われている。しかしながらその方法は目的によって異なっており、すべての目的に適する粒子形状の指標は無いのが現状である。本研究においては、粒子の形状が粉体の凝集に与える影響を評価する観点から、以下に示す長短比を用いて粒子形状の定量化を行うこととした⁹⁾。

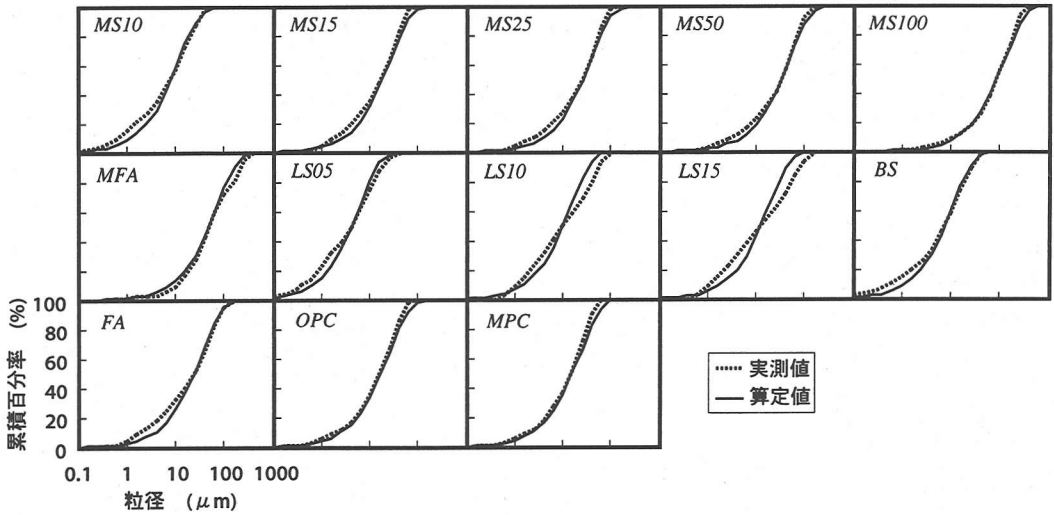


図-3 各粉体の粒度分布

表-1 使用材料

材 料	記号	比 重	比表面積 (cm ² /g)	粒径 (μm)	パラメータB	パラメータC	相関係数	長短比	相対 凝集個数
下水汚泥溶融スラグ	MS10	2.99	3990	7.9	87851	1.000	0.996	1.459	10.93
	MS15	3.04	3360	18.0	38530	1.000	0.997	1.479	3.88
	MS25	2.98	2280	24.5	26486	1.000	0.997	1.502	2.64
	MS50	2.93	1540	45.6	20828	1.000	0.998	1.528	2.59
	MS100	2.92	850	86.9	7980	1.000	0.998	1.458	1.03
下水汚泥焼却灰	MFA	2.23	1110	48.4	14327	1.000	0.995	1.151	3.15
石灰石微粉末	LS05	2.69	6410	4.2	164643	1.000	0.991	1.380	23.39
	LS10	2.69	5050	10.1	68833	1.000	0.971	1.437	10.00
	LS15	2.69	4280	12.5	55496	1.000	0.964	1.407	8.75
高炉スラグ	BS	2.89	4200	7.7	90019	1.000	0.998	1.378	9.91
フライアッシュ	FA	2.31	3410	23.9	29051	1.000	0.995	1.109	7.50
普通ポルトランドセメント	OPC	3.16	3400	16.9	40045	1.000	0.998	1.325	3.48
中庸熟ポルトランドセメント	MPC	3.22	3230	16.0	43458	1.000	0.997	1.338	3.91

粒子内に直交する三軸を考え、その長軸 a 、短軸 b 、厚さ c を計測し、それらの比 a/b 、 b/c から粒子の形状を評価するものである。本研究による場合、厚さ方向の測定は不可能であり粒子の投影断面のみを対象としていることから、図-4に示すように、長軸と短軸の比を長短比とした。

$$EL = \frac{ML}{MW} \quad (3)$$

ここに、 EL : 長短比

ML : 最大長

MW : 最大長に直角方向の長さ

一方、各種測定法により計測される粒径は、不規則な形状をさまざまな仮定を用いて、球相当径あるいは円相当径として算出している場合が多い。不規則な形状をもった粒子の粒径は、最大長と最小長との平均に近いものと考えられるため、本研究におい

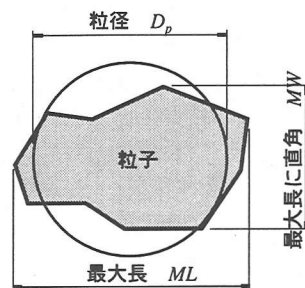


図-4 長短比および粒径

て粒径は、最大長と最大長に直角方向の長さとの平均値と考えた。

$$D_p = \frac{ML + MW}{2} \quad (4)$$

よって、最大長および最大長に直角方向の長さは以下のようになる。

$$ML = \frac{2D_p}{EL+1} EL \quad (5)$$

$$MW = \frac{2D_p}{EL+1} \quad (6)$$

表-1に、本研究で使用した粉体についての長短比を示す。長短比が1.000に近いほど円あるいは正方形に近くなり、大きくなるにつれて扁平になるものである。

3. 水膜モデル

粉体に少量の水を加えると、団子状の固まりができる。加える水量を徐々に増してゆくと、軟らかいペースト状になり、更に水量を増すと流動し始める。したがって、粉体に水を加えて流動するペーストとするためには、ある基準以上の水量が必要となる。逆に言えば、ある限界量の水は粉体に吸着され、ペーストの流動化に寄与しないと考えられる。

この限界の水量は、粒子表面に一定の厚さで固定される水量の総和であると考えられるものが、ここで提案する水膜モデルである。基本的には粒子1個に固定される水量を扱うが、粉体粒子は凝集するという特性もあることから⁷⁾、これも考慮することとした。

粉体粒子周りの水膜厚を算出するにあたって、ペースト中の粒子および粒子の凝集に関して以下の基本仮定を設ける。

- 1) 粒子形状は、長短比で表される回転楕円形とする。
- 2) 粒子の凝集は、同一粒径で生じる。
- 3) 凝集は粒子の凝集力が分散力より大きい場合に必ず生じるものとし、凝集力としてVan der Waals力、分散力として回転慣性力を考慮する。
- 4) 凝集した粒子群は、それらと同じ体積および長短比をもつ回転楕円形の粒子と仮定し、水膜厚は仮定した粒子において算定する。
- 5) ペースト中の水分はすべて、粒子の水膜として使われているものとする。

工学的に取扱う粉体の大部分は、一般的に粒子形状が不規則であり、同一粉体であっても各種の形状のものが混在していることが多い。現在、高流動コンクリートに用いられている粉体においても、粒子形状が球であるものは少なく、最大長と最小長をもった不規則な形状を示すものが多い⁸⁾。また、粒子形状は粒子の凝集力に影響を及ぼすため、これを考慮する簡単な方法として、長短比をもった回転楕円

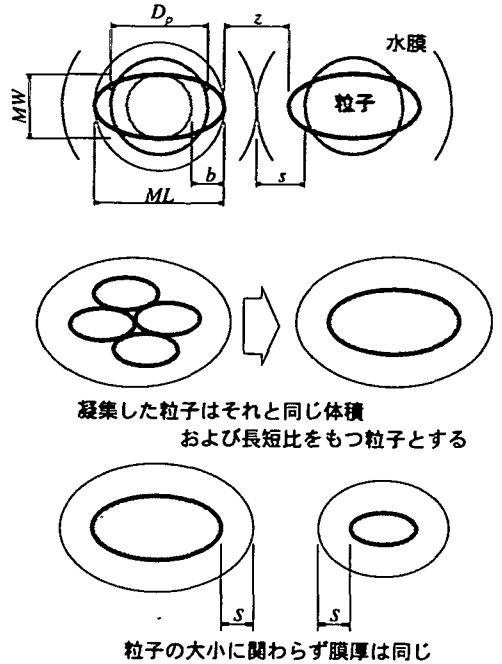


図-5 水膜の模式図

形を粒子形状と仮定することとした。

粒子の凝集パターンは、大きな粒子の周りに小さな粒子が凝集するものや、小さな粒子同士が凝集するものなどさまざまである。しかしながら、粒子個数は粒径が小さくなるほど指数的に増加するため、同一粒径の粒子が出会う確立は、粒径が小さくなるほど高くなる。また、凝集により粒度分布が見かけ上粗粉側にシフトする傾向を表すことなどから、粒子の凝集は同一粒径で生じることとした。

凝集した粒子群には、粒子と粒子との間に隙間が生じているものと予想される。その隙間の形状や大きさは、凝集している粒子の大きさや凝集形態等によりさまざまに異なり、かつその体積はごく小さいものと考えられる。これらのことから本研究においては、隙間中に存在する水も水膜として換算することとした。

フレッシュ状態にあるペースト、モルタルおよびコンクリート中の水分は、すべてが粒子表面に付着している水であるとは限らない。また、ある粒子表面に付着している水分であっても、ペーストの変形によって他の粒子表面に移動することも考えられる。しかしながら、材料分離が生じない範囲内であれば、水はペーストの状態に応じてペースト中に保有されていると考えられることから、ペースト中の水分はすべて粒子の水膜として使われていると仮定した。

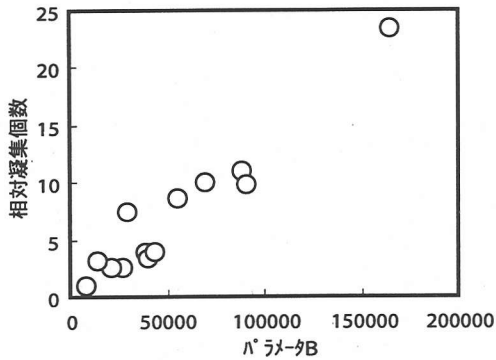


図-6 粒度分布と凝集性との関係

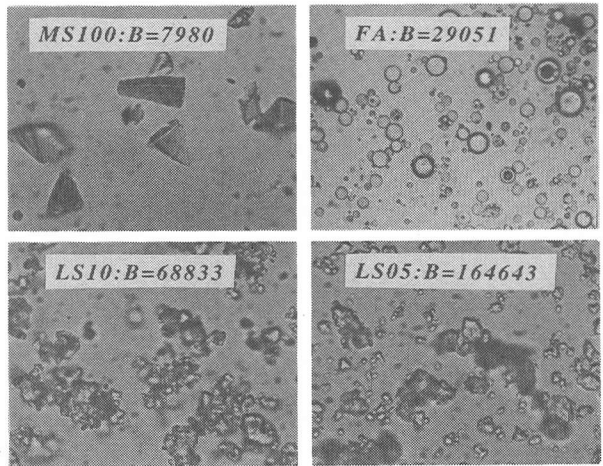


図-7 希薄溶液中の粒子群 (200倍)

(1) 凝集個数

筆者らは、同一粉体中の凝集個数は粒径に関わらず同じであるとの仮定に基づいて、ペースト性状を同じとした場合のパラメータ B と凝集個数との関係を検討した⁹⁾。表-1および図-6に、石灰石微粉末 $LS10$ の凝集個数を便宜上10個とした場合における、各種粉体のパラメータ B と相対凝集個数との関係を示す。パラメータ B が大きくなるにしたがい凝集個数も増加し、両者は線形関係で表されることが分かる。つまり、細かい粉体は粗い粉体に比べてペースト中より多く凝集していることを示している。このことを確認するために、各種粉体を用いた希薄溶液の顕微鏡写真を図-7に示す。撮影に際して、対象物に焦点を合わせるために対物レンズを上下させたところ、平面方向だけでなく鉛直方向においても凝集傾向が認められた。よって、これらの写真からも、パラメータ B が大きい粉体ほど小さいものに比べ凝集しやすいことが観察され、図-6の傾向が確認された。

一方、同一粉体中であっても微粉と粗粉では凝集個数が異なると考えられる。本研究においては、この傾向を以下の方法により考慮することとした。

ペースト中の粒子は、凝集していた粒子群が攪拌により分散しているもの、攪拌によっても分散していないもの、あるいは、ペーストの移動により粒子(群)同士が接触し、再び凝集を生じるもの等さまざまである。これらの粒子の安定性は、2粒子間に働く静力学的相互作用力や動力学的相互作用力のバランスにより決定される。静力学的相互作用力は、粒子の運動に関わらず存在する力で、静電気力やVan der Waals力等で代表される力である。一方、動力学的相互作用力は粒子の運動により生じる力であり、ブラ

ウン運動による相互作用力や、流体力学的相互作用力がこれに当てはまる⁹⁾。

粉体種類が異なる場合、粉体の化学成分が異なることから、電気的作用力もさまざまに変化すると予想される。また、減水剤を使用した場合には、粉体と減水剤との相性等の問題もあり、凝集に関するこれらの力をモデル化することは困難である。一方、Van der Waals力は粉体種類に関わらず粒子間に必ず作用する力であり、粒子間距離と粒径の2つの物理的パラメータにより算出できる。

これらのことから本研究においては、静力学的相互作用力としてVan der Waals力による凝集力のみを採用することとした。

今、同一粒径で長短比が EL である2粒子間に働くVan der Waals力は以下の式で表される(図-5)。

$$F_s = \frac{H D_p}{24 (2s)^2} \left(\frac{z}{z+b} \right)^2 \quad (7)$$

$$b = \frac{ML - MW}{2} = \frac{D_p(EL - 1)}{EL + 1} \quad (8)$$

$$z = 2s - b = 2s - \frac{D_p(EL - 1)}{EL + 1} \quad (9)$$

ここに、 F_s : Van der Waals力
 H : Hamaker定数
 D_p : 粒径
 EL : 長短比
 s : 水膜厚

一方、凝集している粒子群はペーストの変形や攪拌等により動力学的相互作用力を受ける。このため、粒子自体の形状や質量等による要因で、粒子が移動

しにくい場合、作用力をより大きく受け分散しやすくなると考えられる。

本研究においては、この傾向を表すため粒子の回転慣性を指標とし、分散力を以下の式で表すこととした。

$$F_b = K \pi \left(\frac{ML}{2} \right) \left(\frac{MW}{2} \right)^2 \rho \quad (10)$$

ここに、 F_b : 回転慣性による分散力

K : 係数

粉体粒子は同一粒径であっても、凝集している粒子群と凝集していない粒子が混在しているものと考えられるが、本研究においては、凝集力が分散力を上回る粒径の粒子は全て凝集していると仮定した。 G 個の粒子が集合し一つの粒子群を形成している時、凝集個数 G は、

$$G = \frac{F_s}{F_b} = \frac{H f_s}{K f_b} = \alpha \frac{f_s}{f_b} \quad (G \geq 1) \quad (11)$$

$$f_s = \frac{D_p}{24(2s)^2} \left(\frac{z}{z+b} \right)^2 \quad (12)$$

$$f_b = \left(\frac{ML}{2} \right) \left(\frac{MW}{2} \right)^2 \rho \quad (13)$$

パラメータ α は、Hamaker 定数の不確実性、粒子形状のばらつきによる回転慣性力の誤差、および、粉体の化学成分の相違による電気・化学的要因の影響等、Van der Waals 力と回転慣性力以外の凝集に関する作用力を網羅した値である。同じ粉体においては、Hamaker 定数や回転慣性力算定の誤差および化学成分が同じであることから、パラメータ α は主に、減水剤等の添加による凝集作用に及ぼす電気的作用力の効果を表現し、 α が小さいほど電気的反発力が増大し、粒子の分散性が大きいというものである。

(2) 水膜厚の算出方法

粉体の累積質量分布関数が式 (1) で表されると仮定すると、質量分布密度関数は式 (1) を微分することにより次式で求めることができる。

$$\frac{dV(D_p)}{dD_p} = \rho BCD_p^{c-1} \exp(-BD_p^c) \times 100 \quad (14)$$

一方、粒径 D_p なる粒子が G 個凝集していると考えられると、凝集している 1 ユニットの体積 V_{un} および質量 W_{un} は、

$$V_{un} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^3 G \quad (15)$$

$$W_{un} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^3 \rho G \quad (16)$$

よって、凝集した粒子群と同体積なる球粒子の粒径 D_G は

$$D_G = \sqrt[3]{D_p^3 G} \quad (17)$$

したがって、粒径 D_G の粒子個数 n_G は次のようになる。

$$n_G = \frac{dV(D_p)}{dD_p} / W_{un} \quad (18)$$

一方、粒子の長短比は EL であるから、凝集した粒子群と同じ体積をもつ見かけの粒子の最大長 ML_G および最大長に直角方向の長さ MW_G は、

$$ML_G = \frac{2D_G}{EL+1} EL \quad (19)$$

$$MW_G = \frac{2D_G}{EL+1} \quad (20)$$

今、図-5 に示すように、ペースト中において粒子の大小に関わらず粒子の膜厚を一定と考えると、ペーストの水粉体体積比は粒子全体にわたり膜厚分の水量を加算すればよく、ペーストの水粉体体積比と水膜厚との関係は、次式で表される。

$$w/p = \int \frac{4}{3} \pi \left\{ \left(\frac{ML_G}{2} + s \right) \left(\frac{MW_G}{2} + s \right) - \left(\frac{ML_G}{2} \right) \left(\frac{MW_G}{2} \right) \right\}^2 n_G dD_p \quad (21)$$

4. 実験方法

前述した水膜モデルは、粉体の粒度分布、粒子形状およびペーストの水粉体体積比から、粒子周りの水膜厚を算出するものである。ここでは、ペーストの状態を同じとした場合の水膜厚が、粉体の種類や粒度分布により変化する傾向について検討するために、性状が一定であるペーストを以下の方法により作成することとした。

(1) 使用材料

本研究では 7 種類 13 ケースの粉体を対象とした。使用した粉体の物理的性質および粒度分布に関するパラメータを表-1 に示す。ここで、比表面積はブレン空気透過装置により測定した。また、粒度分布の測定は分散媒としてエタノールを用い、超音波分散を 60 秒行った後、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により測定した。表-1 に示す粒径は、粒径加積曲線から求まるメジアン径 (50% 粒径) であ

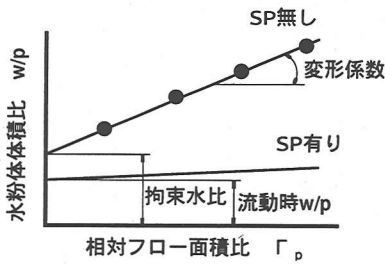


図-8 相対フロー面積比と水粉体体積比との関係

り、パラメータ B はメジアン径を用いて式 (1) により算出したものである。

ペーストの作成は、水道水およびポリカルボン酸エステル系高性能減水剤を用いた。

(2) 長短比

非常に細かい粉体粒子の形状を直接観察する方法として、走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を用いた。まず、SEM 写真より粒子部分の輪郭をトレースし、画像入力装置によりパソコン内にデータを取り込む。次に、このデータを白と黒の二色化をすることで、境界画素の長さを計測し、最大長および最大長に直角方向の長さを求めた。

標本個数は 1 粉体につき 50 個とし、写真倍率は 1000 倍 ($40 \mu\text{m}$ 程度 \times 15 個)、3000 倍 ($20 \mu\text{m}$ 程度 \times 20 個)、5000 倍 ($10 \mu\text{m}$ 程度 \times 15 個) として測定した。

各粉体粒子について長短比を算出した後、平均値をもって代表値とした。

(3) 拘束水比

表-1 の粉体を用いて、等しいフロー値を示すペーストを作製するための基準として、流動性を示す瞬間におけるペーストの水粉体体積比である拘束水比²⁾を採用した。

ペーストのフロー試験は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に定めるモルタルのフロー試験を準用し、フローテーブルの代わりに水平に設置したガラス板上で行い、振動を与えないペーストの広がりをフロー値とした。ペーストの水粉体体積比は、フロー値が 400mm 程度以下になるように設定し、配合を変化させたものについて測定を 4 回行った。練混ぜは、JIS R 5201 に規定されているモルタルミキサーを使用し、粉体と水を投入後、低速 (自転速度: 140 \pm

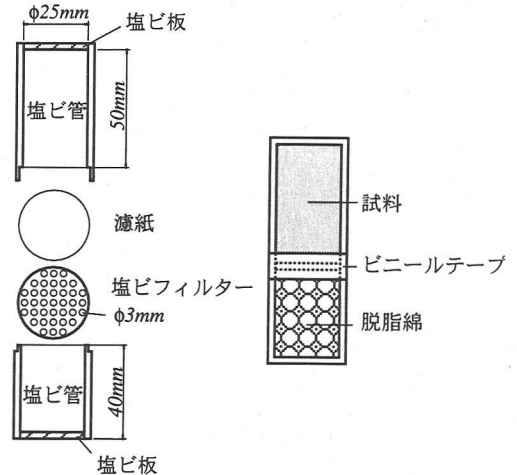


図-9 遠心脱水容器

5rpm, 公転速度 62 ± 5 rpm) \cdot 高速 (自転速度: 285 \pm 10rpm, 公転速度 125 ± 10 rpm) \cdot 低速の順に各 60 秒練り混ぜた。

ペーストのフロー値を 2 方向について計測し平均した後、次式により相対フロー面積比を算出した。

$$\Gamma_p = \frac{\pi(F_p/2)^2 - \pi(F_0/2)^2}{\pi(F_0/2)^2} = (F_p/F_0)^2 - 1 \quad (22)$$

ここに、 Γ_p : 相対フロー面積比

F_p : ペーストのフロー値 (mm)

F_0 : フローコーン底面の直径 (100mm)

この相対フロー面積比と水粉体体積比が線形関係であることから、相対フロー面積比が 0 となる水粉体体積比をもって拘束水比とし、各粉体を用いたペーストのフロー値を等しく設定した。また、回帰直線の傾きを変形係数とした (図-8)。

(4) 300mm フロー時の水粉体体積比

ペーストが流動性を示した後の、ペースト性状と水膜厚との関係を検討するため、フロー値を 300mm に固定した場合の水粉体体積比を算出した。

ペーストの相対フロー面積比と水粉体体積比との関係から、拘束水比および変形係数を求め、フロー値 300mm に相当する水粉体体積比を逆算した。

(5) 脱水時の水粉体体積比

図-9 に示す容器を作製し、遠心力を利用したペーストの脱水を行った¹⁰⁾。遠心脱水には内径 25mm、高さ 50mm の塩化ビニール製の円筒容器を用いた。下面には濾紙と ϕ 3mm の穴を有する塩化ビニール製

表-2 各状態での水粉体体積比

材料	減水剤無し				減水剤有り	
	脱水時	拘束水比	30cm70-時	変形係数	脱水時	流動時
MS10	0.089	0.893	1.421	0.066	0.145	0.594
MS15	0.089	0.962	1.346	0.048	0.131	0.634
MS25	0.065	0.956	1.140	0.023	0.088	0.550
MS50	0.056	0.780	1.100	0.040	0.078	0.559
MS100	0.044	0.701	0.901	0.025	0.056	0.627
MFA	0.086	0.592	0.960	0.046	—	—
LS05	0.145	0.973	1.869	0.112	0.167	0.461
LS10	0.126	0.843	1.443	0.075	0.137	0.402
LS15	0.108	0.764	1.228	0.058	0.132	0.375
BS	0.140	1.029	1.469	0.055	0.161	0.592
FA	0.092	0.537	0.769	0.029	0.105	0.428
OPC	0.181	1.060	2.028	0.121	0.256	0.641
MPC	0.156	1.015	1.847	0.104	0.220	0.670

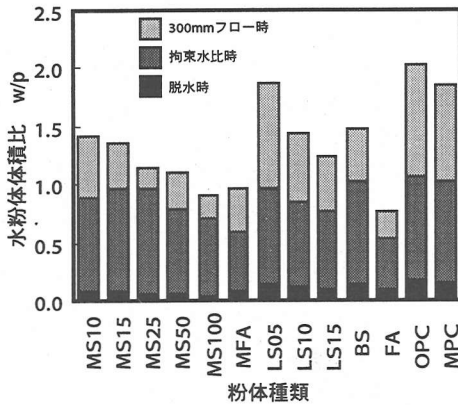


図-10 各種状態下的水粉体体積比

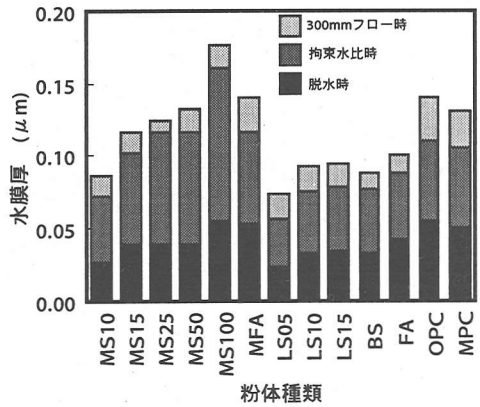


図-11 各種状態下的水膜厚（凝集無視）

フィルターを設け、水分が排出できるようにしてある。その下に同内径で高さ 40mm の排水を収納する容器を設けた。この容器内には排水の逆流を防ぐため脱脂綿を挿入した。また、遠心加速度および脱水時間は、予備実験から 5000G、30 分とした。脱水容器からペーストを取り出し炉乾燥し、乾燥前後の質量および比重から脱水時の水粉体体積比を算出した。

(6) 減水剤を用いたペーストの流動時における水粉体体積比

減水剤を用いたペーストの場合、フロー値はある水量を境に急激に増加する傾向を示した。したがって、相対フロー面積比と水粉体体積比との関係を求めることが困難であり、この関係から拘束水比を算定することはできないと判断した。本研究においては減水剤を添加したペーストにおける流動直後の水粉体体積比を以下の手順で求めた。

ミキサーに乾燥した粉体を投入し攪拌を開始する。次に、粉体がペースト状になり流動性を示すまでスポイトにより少量づつの水を加える。ペーストが流動性を示した時点で水分の添加を終了し、その後約1分間攪拌する。作製したペーストを炉乾燥し、乾燥前後の質量および比重からその時の水粉体体積比を求める。同時に脱水容器にペーストを満たし遠心脱水を行い、脱水後の粉体の質量と乾燥後の質量および比重から、脱水後の水粉体体積比を算出する。

減水剤は、あらかじめ10倍希釈溶液を作成しておき、水の投入と一緒にいき、ペーストの水粉体体積比と減水剤の希釈倍率から添加率を算出した。

5. 結果および考察

(1) 減水剤を添加しないペースト性状

表-2に実験から求められた各状態下での水粉体体積比を示す。また、図-10に粉体種類と各状態下の水

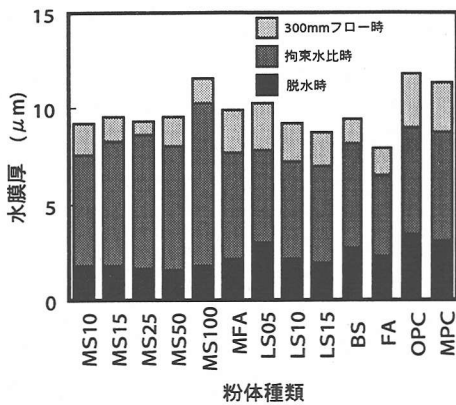


図-12 各状態下の膜厚（凝集考慮）

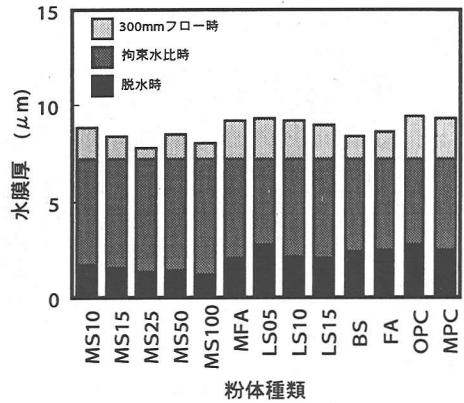


図-13 各状態下の膜厚（拘束水比時一定）

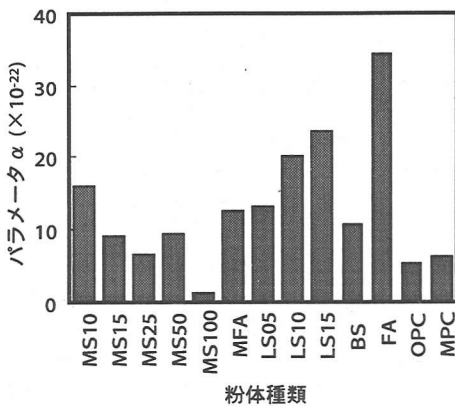


図-14 各粉体のパラメータ α (SP無し)

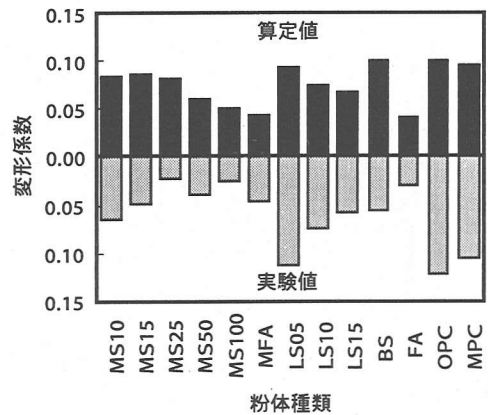


図-15 各粉体の変形係数

粉体体積比との関係を示す。脱水時、拘束水比時、300mmフロー時とも、ペーストの状態を同じとするために粉体が必要とする水量は異なり、全体的に細かい粉体ほど多くの水量を必要とすることが分かる。また、図-11に、凝集を考慮しない場合の粉体種類と水膜厚との関係を示す。なお、この値は式(11)において凝集個数 G を1に固定することによって算出したものである。この図においても粉体種類ごとに膜厚は異なった値を示している。次に、粉体粒子の凝集個数を式(11)により算出し、表-2の水粉体体積比を用いて、水膜厚を式(21)の関係より算出することとした。

図-12に粉体種類と凝集を考慮した水膜厚との関係を示す。粒子の安定性は、電気的作用力やVan der Waals力および動力的相互作用力等によるバランスにより決定されるが、凝集を決定する要因としてVan der Waals力と回転慣性力のみを考慮することによって、水膜厚は粉体種類ごとのばらつきが少なくなる傾向を示した。

そこで、相対フロー面積比が0となる拘束水比の時点で、水膜厚は一定であるとの仮説を立て、粉体の種類として石灰石微粉末(LS10)の水膜厚を基準とし、その他の粉体について、膜厚が一定となるためのパラメータ α を式(21)の関係より逆算した。ここで、基準となるLS10のパラメータ α を便宜上 20×10^{-22} とした。これは、セメントのHamaker定数の値が 10^{-22} のオーダーであるため⁷⁾、一応の目安として設けた値である。

図-13に拘束水比時の水膜厚が一定となるように、パラメータ α の値を操作した場合の粉体種類と水膜厚との関係を示す。粉体によりばらつきはあるものの、拘束水比時の水膜厚が一定であると仮定することにより、脱水時や300mmフロー時での水膜厚もほぼ一定値を示すこととなった。これは、ペーストの状態を同じにするために必要な水膜厚は、粉体の種類によらず一定であることを示唆するものであり、パラメータ α を考慮し、水膜モデルを用いることで、水膜厚とペースト性状が一意的に対応することを示

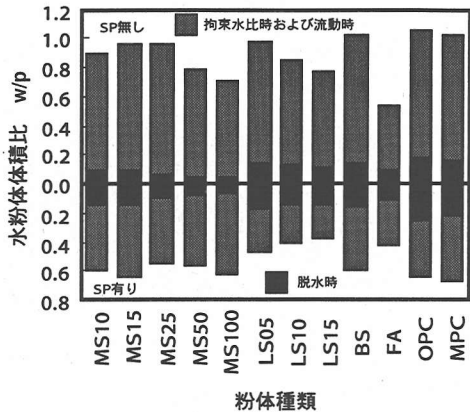


図-16 SPの有無によるW/Pの変化

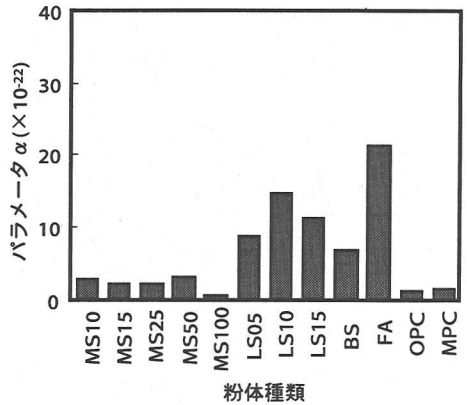


図-17 各粉体のパラメータ α (SP有り)

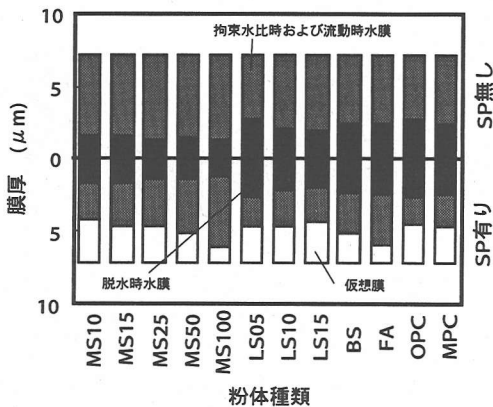


図-18 SPの有無による膜厚の変化

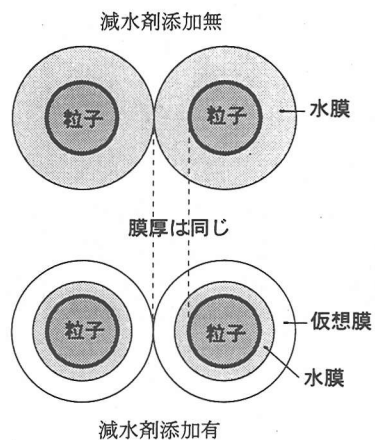


図-19 仮想膜の概念

している。

次に、粉体の種類とパラメータ α との関係を図-14に示す。粉体によりばらつきはあるものの、粉体種類ごとにほぼ一定の値を示すことが分かる。パラメータ α は、Hamaker 定数の不確実性や回転慣性力算定の誤差および電気・化学的要因の影響など、凝集に及ばず不確実な要因を表しているが、粉体種類が同じであれば化学成分や Hamaker 定数が同じであることから、パラメータ α の値は同程度であると考えられる。図-14はこのことを良く表している。

図-14のパラメータ α を用い、変形係数を算出した結果を図-15に示す。ここで、計算値の変形係数は、水膜厚を変化させた時の水粉体体積比の変化率から算出したものである。実験値と計算値とでは多少ばらつきがあるものの傾向としては同じであり、水膜モデルにより粉体の保水性能を評価できるものと考えられる。

以上の検討から、水膜モデルを適用することによ

り、ペースト性状と粒子周りの膜厚を一意的に対応させることができることが明らかになった。したがってペーストの性状を同一とするための水量は、基本ペーストの水膜厚と粉体の粒度分布から算出することができるものと考えられる。

(2) 減水剤を添加したペースト性状

先の考察において、水膜モデルを適用することにより、ペーストの状態と粒子周りの水膜厚を一意的に対応させることができることが明らかになった。ここでは、減水剤を添加したペーストに水膜モデルを適用し、減水剤の役割について検討することとする。

図-16に減水剤の有無による、ペーストを流動させるために必要な水量の比較を示す。ここで、減水剤を添加しない場合の流動時の水粉体体積比は拘束水比である。減水剤を添加したペーストを流動させる

ために必要な水量は、拘束水比に比較して各粉体とも低く、少量の水量で流動性を示すことが分かる。一方、脱水時の水粉体体積比は減水剤を添加した方が高い傾向を示している。

今、減水剤の有無に関わらず、ペーストの状態が同じであれば膜厚は同じであると仮定すると、脱水時のペーストにおける膜厚は、減水剤の有無に関わらず同じと考えられる。そこで、減水剤を添加しないペーストの脱水時の水膜厚を基準とし、減水剤を添加したペーストの脱水時のパラメータ α を求めることとした。

図-17に、上記の仮定より算出したパラメータ α の値を示す。図-14と比較すると全体的にパラメータ α の値は減少しており、凝集を起こしにくくなっていることが分かる。これは減水剤の効果と考えられ、減水剤を添加したことにより、電気的反発力が増加しパラメータ α が減少したものと推察される。

次に、ペーストの状態によるパラメータ α の違いが微小であるとすれば、ペーストの流動時と脱水時とはパラメータ α はほぼ同じである。したがって、脱水時のパラメータ α を用いて、流動時の水膜厚を求めることとした。図-18に水膜厚の算定結果を示す。減水剤を用いた場合の流動時における水膜厚は拘束水比時の水膜厚に比べて薄く、少ない水膜厚で流動している傾向を示す。

一方、水膜モデルによれば、凝集している粒子が分散した場合、それらの粒子表面に新たにペースト性状を等しくするための水膜を作製する必要があることから、ペーストの水粉体体積比は増加することを示している。減水剤を添加したペースト中の粒子が、パラメータ α の減少により分散していることを考慮すると、水粉体体積比の減少は、水膜モデルに反することとなる。

これらの現象を説明するために、本研究においては、減水剤を添加したペースト中の粒子表面には、水膜の他に、粒子の接触を妨げるために電気的反発力による仮想膜が存在すると考えた(図-19)。この仮想膜は、水のように物理的に粒子間に入り込むことによって粒子間距離を保つのではなく、粒子間距離を保つための電気的反発力を膜厚として換算したものである。そこで、この仮想膜厚を、拘束水比時の水膜厚から流動時の水膜厚を差し引いて算出することとした。

図-18に仮想膜厚を示す。仮想膜を考慮することにより、減水剤の有無に関わらずペースト性状と粒子周りの膜厚が一意的に表現でき、また、減水剤がペースト性状に及ぼす役割を定量的に表現することができることとなった。

つまり、減水剤を添加した場合、粒子周りには水膜と減水剤による仮想膜が作成され、この二つの膜厚により見かけ上膜厚は増加することとなり、ペーストが流動しやすくなるものと考えられる。

以上のことから、減水剤の役割は電気的反発力でパラメータ α を小さくすることにより、粒子を分散させるとともに、ペーストが流動するために必要な粒子間距離を保つために、粒子周りに仮想膜を作成することであると考えられる。

6. 結論

高流動コンクリートの配合設計の確立には、水量や減水剤の効果を的確に算定することが重要であるとの観点から、粉体の粒度分布を定式化し、凝集を考慮した水膜モデルを提案した。またこのモデルを用いて、減水剤を添加したペーストの性状について考察を加え、減水剤の役割について述べた。本研究範囲内で明らかになった事項を以下に示す。

(1) 粉体粒子の安定性は、粒子に働く静力学的相互作用力や動力学的相互作用力のバランスにより決定されるが、静力学的相互作用力としてVan der Waals力、動力学的相互作用力として粒子の回転慣性力を考慮することにより、粒子の凝集をほぼ表すことができる。

(2) 水膜モデルを用いることにより、減水剤の有無に関わらず、ペースト性状と膜厚との関係を一意的に表現でき、粉体の粒度分布から、必要とするペーストを作成するための水量を算定することができる。また、減水剤の役割を定量的に表現できる。

(3) 減水剤は粒子を分散させるとともに、粒子表面に仮想膜を作成することによって、減水効果を得る働きをする。

謝辞：本研究は長岡技術科学大学 丸山久一教授研究グループの研究の一部であり、実験実施にあたって、中村博之氏(元長岡技術科学大学大学院修士課程、現大林組)に多大なご助力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 社団法人日本コンクリート工学協会：超流動コンクリート研究委員会報告書(II)，pp.271-279，1994。
- 2) 岡村甫，前川宏一，小澤一雅：ハイパフォーマンスコンクリート，技報堂出版，pp.38-43，1993。
- 3) 緑川猛彦，丸山久一：保水能力に関する各種粉体の粒子形状や粒度分布の評価，土木学会論文集，No.544/V-32，pp.121-130，1996。

- 4) 枝松良展, 下川浩児, 岡村甫: モルタルフロー値に及ぼす粉体特性の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.77-82, 1994.
- 5) 下村匠, 前川宏一: 微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 土木学会論文集, No.520/V-28, pp.35-45, 1995.
- 6) 土木材料実験教育研究会: 新示方書による土木材料実験法, 鹿島出版会, pp.225-228, 1991.
- 7) 服部健一: スランプロスのメカニズムおよびその対策, 材料, Vol.29, No.318, pp.240-246, 1980.
- 8) 緑川猛彦, 丸山久一, 下村匠, 中村博之: 凝集状態を考慮した粉体の保水能力の評価, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.43-48, 1997.
- 9) 日本粉体工業技術協会: 微粒子工学・分散の基礎と応用-, 朝倉書店, pp.9-36, 1994.
- 10) 辻幸和, 二羽淳一郎, 伊東靖郎, 岡村甫: 遠心力を利用した細骨材の保有水試験方法, 土木学会論文集, No.384/V-37, pp.103-109, 1987.

(1997.2.25 受付)

EVALUATION OF PASTE FLOW WITH VARIOUS POWDER BY WATER LAYER MODEL

Takehiko MIDORIKAWA, Kyuichi MARUYAMA,
Takumi SHIMOMURA and Kiyoshi MOMONOI

It is important to calculate quantity of water in designing the mix proportion of self-compacting concrete precisely. From such a point of view, this study deals with what kind of physical properties of powder influence paste flow. The water layer model which involves flocculation of powder is proposed in this study. It was examined the relation of water layer thickness which is calculated using water layer model from the water powder volume ratio to paste flow.

The results indicated that paste flow and water layer thickness correspond directly, and a water powder volume ratio of paste is calculated from the size distribution of powder.