

練混ぜ時における高性能AE減水剤の 粒子分散効果に関する定量的評価

菅俣 匠¹・日比野 誠²・大内雅博³・岡村 甫⁴

¹正会員 (株)エヌエムビー中央研究所 (東京大学受託研究員) (〒253-0071 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2722)

²学生会員 工修 東京大学大学院 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目 3-1)

³正会員 博士(工学) 高知工科大学講師工学部社会システム工学科(〒782-8502 高知県香美郡土佐山田町)

⁴フェロー会員 工博 東京大学教授 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目 3-1)

自己充填コンクリート用モルタルの相対フロー面積比と相対漏斗速度比の比を高性能AE減水剤の粒子分散効果の指標として、練混ぜ時におけるポリカルボン酸系高性能AE減水剤の粒子分散効果を定量的に表した。練混ぜ水を分割投入して練り混ぜると、練混ぜ時間の延長によって高性能AE減水剤の粒子分散効果が低下した。この主要因は、セメント粒子の比表面積が水和反応によって練り混ぜるほど増加するためであることを示した。高性能AE減水剤の吸着量を、単位セメント重量当たりから単位表面積当りに置き換えると、粒子分散効果は単位表面積当たりの吸着量に比例した。練混ぜ時においても、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤の立体障害効果による粒子分散作用を明確に示した。

Key Words: mixing, flow, funnel, adsorption amount of superplasticizer per unit surface area of cement particle, Specific surface area of cement

1. はじめに

近年、施工への適用がめざましい自己充填コンクリートは、高流動性および材料分離抵抗性の確保が打込み終了時まで要求されることから、高性能AE減水剤の適用が不可欠となっている。

1995年にJIS A 6204に規格化された高性能AE減水剤は、従来のAE減水剤と比較して高分散性および高分散保持性を有している。高性能AE減水剤を添加した自己充填コンクリートの流動性や流動保持性は、使用する粉体の種類^{1), 2), 3)}や環境温度の違い^{4), 5), 6)}、練混ぜ方法による影響^{7), 8)}等、種々の条件によって相違することが指摘されており、その主要因として高性能AE減水剤の分散効果の変化が考えられている。しかしながら、実際にどの程度、高性能AE減水剤の粒子分散効果が相違するのか定量的に表された例は少ない。また、そのメカニズムに関しても不明な点が多い。高性能AE減水剤の粒子分散効果の相違を明確化できない理由として、コンクリート(あるいはモルタルやペースト)の流動性が変化しても、その要因には高性能AE減水剤の他に水の影響も存在し、この両者を分けて扱っていないことも一因と考えら

れる。この点に関して大内は、自己充填コンクリート用モルタルの変形性および粘性に関わる水と高性能AE減水剤の役割をそれぞれ独立して関係づける方法を構築している⁹⁾。このうち、高性能AE減水剤に関しては、添加量一定の場合にモルタルの相対フロー面積比と相対漏斗速度比の関係が水粉体比に関わりなくほぼ原点を通る直線で表すことが可能であり、この直線の傾きが高性能AE減水剤添加量の関数となることを見出した。

本研究は、高性能AE減水剤の中でも最近主流となっているポリカルボン酸系のもを取り上げ、モルタルの変形性の指標である相対フロー面積比と粘性の指標である相対漏斗速度比の比を用いて、練混ぜ時における高性能AE減水剤の粒子分散効果を定量的に表すとともに、セメント粒子の比表面積と高性能AE減水剤の吸着性状の関係に着目して、練混ぜ時における高性能AE減水剤の粒子分散作用の明確化を目的としたものである。

2. 練混ぜに関する既往の研究

練混ぜは、コンクリートの品質を左右する非常に

重要な因子であり、高性能AE減水剤を添加したモルタルの性状に及ぼす練混ぜ方法の影響が明確になれば、より合理的に高性能AE減水剤を添加したコンクリートを製造できると思われる。この練混ぜ方法のメカニズムは、自己充填コンクリートのみならず他の一般的なコンクリートにおいても、ある範囲内では統一的な見方ができると考えられる。既往の研究から、材料の投入方法や練混ぜ時間を変えることにより、同一配合のコンクリート(またはモルタル、ペースト)であっても、変形性や粘性等のフレッシュ性状は異なることが知られている。練混ぜ方法によるコンクリート性状の相違に関しては、あらかじめ細骨材の表面水率を水セメント比が15~35%程度になるように調節してセメントと混ぜると、後から水を投入して流動性を高くしても、ブリーディングが少なくして圧縮強度の高いコンクリートを製造できることが伊東らによって見出されている¹⁰⁾。その後、田澤らは、細骨材を加えないセメントペーストだけの練混ぜであっても、練混ぜ水を分割して練り混ぜると、1次水添加後の攪拌トルクおよび単位容積質量が最大のとき、最もブリーディングが少なくなる他に、塑性粘度の減少や、降伏値の増加が生じている¹¹⁾。また、ブリーディングが少ない1次水とセメントの比ほど、加圧ブリーディング試験による脱水量は少なくして保水性が高いなどの結果を報告している¹¹⁾。

これらの理由としては、粒子径に反比例する大きさを持つ水の液体架橋によって付着した粒子同士を分散させることで、各粒子に捕獲される水量が多くなり、結果としてブリーディングが減少する。また、このような状態では粒子間距離も小さくなって互いに拘束し合うため、スランプ等で表される降伏値で定まる性質は小さくなる¹²⁾等や、粉体、水および骨材からなる造粒物は、練混ぜ中の衝撃等により破壊され、より空隙の少ない新たな造粒物へと絶えず変化する。空隙が少ないということは、粉体粒子間の空隙が十分水で満たされていることを意味しており、結果として、空隙が少なく保水性が高い造粒物になる¹³⁾等の魚本の報告が当てはまると考えられる。

以上のことは、いわば練混ぜ時の物理的な現象によって生じると考えられるが、その他にセメントの水和による影響、つまり化学的な影響によっても練混ぜによる性状には相違が認められている。このうち田澤らは、3種類の中庸熱ポルトランドセメントを用いた場合、最大トルクを得る1次水とセメントの比が存在しても、最小ブリーディングを得る点と一致しない、あるいは最小ブリーディングを得る1次水とセメントの比が存在しない等の結果が得られ、

すべてのセメントに普遍的に現れるものではないとしている。また、そのような粉体でも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液では最小ブリーディング率を得る1次水とセメントの比が認められ、さらに液相中のイオン強度から分割練りと一括練りの $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ を比較すると、 $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ の大きい方がブリーディングは減少するとも報告している¹⁴⁾。

これらの理由としては、ゼータ電位が正側へ移行するため、セメント粒子が凝集してブリーディングが減少する。特に Ca^{2+} 量が多いとゼータ電位の正側への移行は強くなるとの内川の報告から、顕著となるのではないかとしている¹⁵⁾。

これまでの物理的あるいは化学的現象の報告は、そのほとんどが化学混和剤を用いない、もしくはAE剤やAE減水剤を用いた場合であり、高性能AE減水剤等を添加した系の練混ぜによる性状変化に関する報告は少ない。このうち名和らは、ナフタレン系高性能減水剤を添加したモルタルの流動性に及ぼす練混ぜの影響に関して研究を行っており、ミキサの回転数が速いほど同じ時間練り混ぜたモルタルのフロー値は低下すること¹⁶⁾、練混ぜ時間が増すほどエトリンガイトに吸着するナフタレン系高性能減水剤が増大すること¹⁷⁾を報告している。これらの理由としては、練混ぜ時間の継続によって水和物の析出が増加し、高性能減水剤が消費されるためであるとしている¹⁷⁾。このようなことから、練混ぜ方法や練混ぜ時間によってコンクリートの性状は相違し、自己充填コンクリートの要求性能である変形性や粘性も異なるといえる。

本研究では、高性能AE減水剤を添加したモルタルの変形性や粘性に及ぼす練混ぜ方法の影響として練混ぜ水の分割方式を取り上げ、1次水添加後の硬練りである1次練りと、残りの2次水と高性能AE減水剤添加後の軟練りである2次練りという練混ぜ時の現象に着目して、高性能AE減水剤の粒子分散効果への影響を比較することとした。

3. 実験概要

使用した材料は、中庸熱ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末、川砂およびポリカルボン酸系高性能AE減水剤である。

モルタルの配合は、水セメント容積比0.80、モルタル中の細骨材容積比0.40、高性能AE減水剤添加量は $\text{Cx}1.0\text{wt}\%$ であり、これに適当量の粗骨材を用いると十分な自己充填性を持つコンクリートが得られるものである。

練混ぜ方法は図-1に示す練混ぜ水の分割方式を採

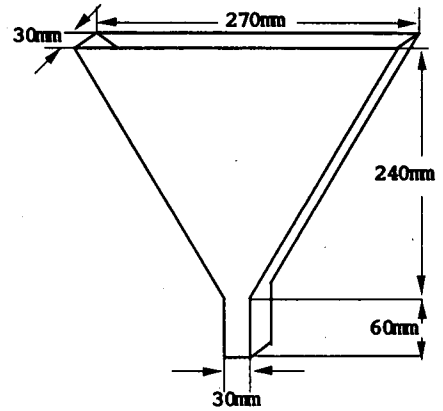
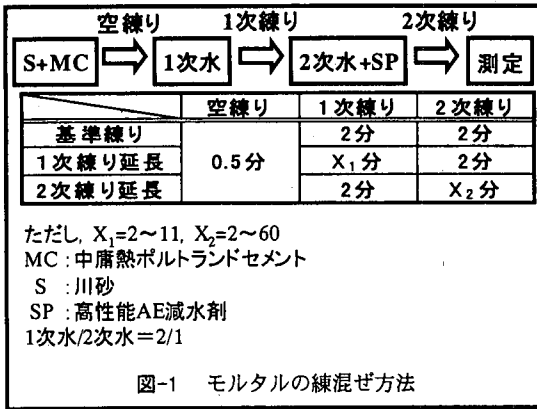


図-2 モルタル用V漏斗試験器

り、岡村、小澤らの研究を参考に、空練り30秒、1次練りと2次練りを各2分間練り混ぜる方法を基準として¹⁹⁾、1次練りだけを11分まで練り混ぜた場合と、2次練りだけを60分まで練り混ぜた場合について各種の測定を行った。また、比較として基準練り後15分、30分および60分静置させた場合も取り上げた。なお、1次水量は全水量の2/3とした。

測定項目は以下の5項目である。

- 練混ぜ時のミキサ電流負荷値
- モルタルフロー
- モルタルのV漏斗流下時間
- モルタル液相中に残存している高性能AE減水剤の量
- BET法によるセメント粒子の比表面積

このうち、モルタルの変形性を表す指標としてフロー値を相対フロー面積比(以下、 Γm)に、モルタルの粘性を表す指標としてV漏斗流下時間を相対漏斗速度比(以下、 Rm)に、以下の式を用いてそれぞれ換算した¹⁹⁾。

$$\Gamma m = ((F^2 - F_0^2) / F_0^2) \quad (1)$$

ただし、

F : モルタルフロー値(mm)

F_0 : フローコーン底面の直径(100mm)

$$Rm = 10 / t \quad (2)$$

ただし、

t : V漏斗流下時間(秒)

一般に、モルタルやペーストの粘性は回転粘度計を用いて解析して得られた塑性粘度等で表されることが多い¹⁹⁾。しかし、回転粘度計を用いた測定は、流動面が内筒付近で起こることや内筒壁面にすべりが生じること、また、装置が複雑で測定がやや煩雑

であること等の問題点がある。一方、P・Cグラウトやプレパックドコンクリート用モルタルのコンシステンシー試験方法としては、比較的簡単な流下方式が最も広く用いられている。これは、下端に流出口を持つ漏斗状の水槽に一定量のモルタルを入れて流出させ、その流下時間からコンシステンシーを評価する方法である。

漏斗試験結果とモルタルの物性値との関連について理論的に解析した研究は少ないとされている²⁰⁾。しかしながら、材料分離が生じずに一定の濃度を保って流出している場合には、一種の粘性流体とみなしてNavier-Stokesの方程式を適用することができるとの赤塚の報告²¹⁾や、P漏斗流下時間は回転粘度計から得られた動粘性係数との間に相関性が認められるとの長瀧らの報告²²⁾から、漏斗試験を粘性の指標として用いることができると考えられる。

実用性の高い漏斗試験器としてはP漏斗やJ漏斗等の円形断面を有するものであり、この場合、モルタルは3次元的に変形する。しかし、自己充填コンクリートは型枠内で鉄筋等の障害物を通過する際、主として2次元的に変形することから、本研究では強制的に2次元の変形を与えることができる図-2の様なV型の漏斗試験器を用いて、自己充填コンクリート用モルタルの粘性を評価することとした。

使用材料および実験方法を表-1に示す。このうち高性能AE減水剤は、図-3に示すようなポリエチレンオキサイドの側鎖を有するポリアクリル酸ポリマーを用いた。

4. 実験結果および考察

- (1) 練混ぜ時のミキサ電流負荷値に及ぼす1次練り、2次練りの影響

図-1に示した練混ぜ方法では、非常に硬い状態に

表-1 使用材料, 配合および実験方法

細骨材	種別	産地	表乾比重	吸水率	実積率	粗粒率	0.15mm以下	
	川砂	富士川	2.56	2.77%	59.7%	2.87	9%	
セメント	種別	比重	ブレン比表面積	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
	中庸熟	3.21	3260 (cm ² /g)	45%	33%	5%	11%	
高炉スラグ微粉末	比重	ブレン比表面積						
	2.90	4000 (cm ² /g)						
高性能AE減水剤	主成分			標準添加量				
	ホリカルボン酸エーテル系の複合体			Cx1.0wt%				
配合	水粉体容積比		モルタル中の細骨材容積比		練混ぜ量		細骨材の表面水率	
	0.80		0.40		1.5リットル		0.5~1.0%	
SP残存量	モルタルから遠心分離(10000rpm, 10分間, 約6500G)で抽出したる液に含まれる全有機炭素量を全有機炭素計で測定し, セメント1g当りに換算して求めたものをセメントに吸着せずに液相中に残存している量とした。 また, SP残存量を全添加量から差し引いたものを見かけの吸着量として求めた。							
セメント粒子の比表面積	モルタルをアセトンと混合して水和を停止し, 脱水後40℃, R.H.30%で恒量乾燥させ, 75μmのふるい目を通して試料をガス流動式比表面積装置で測定した。							

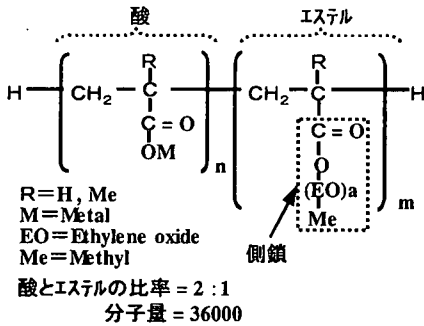


図-3 ポリカルボン酸ポリマーの分子構造

ある1次練りと高性能AE減水剤が添加されて軟らかくなった2次練りでは, 同じ練混ぜ時間でもモルタルに与えられるエネルギーは異なることが予想され, 粒子の分散度合いにも差が生じてくるものと思われる。

練混ぜ時のミキサのエネルギーを比較するため,

- a) 基準練り
- b) 基準練りからさらに2次練りを13分まで延長した場合
- c) 1次練りを8分まで延長して2次練りを2分行った場合

のミキサの電流負荷値を測定した。ミキサの電流負荷値はミキサにかかる電流値であるため, 厳密にはモルタルに直接与えられるエネルギーではないが, 練混ぜ時の現象を判断する一つの指標になると考え, 測定を行った。結果を図-4に示す。1次水を添加した後2分間の電流負荷値は5.35A程度を示し, その

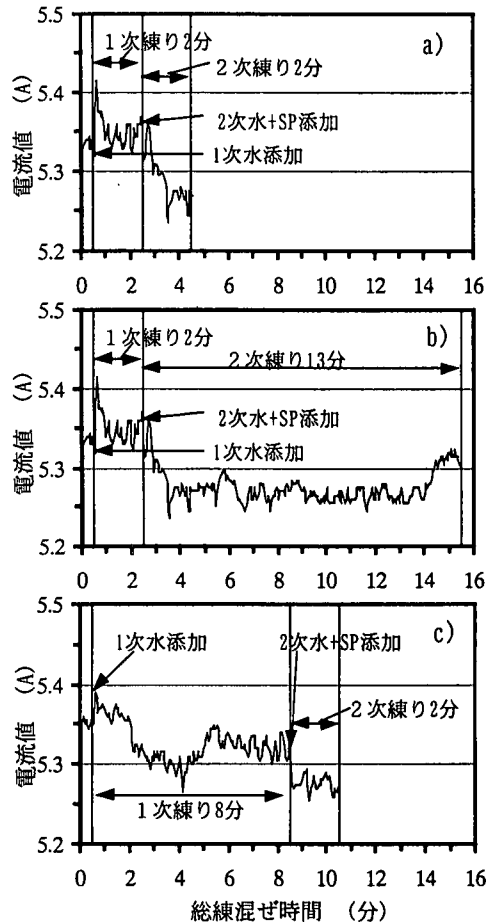


図-4 総練混ぜ時間とミキサの電流負荷値の関係

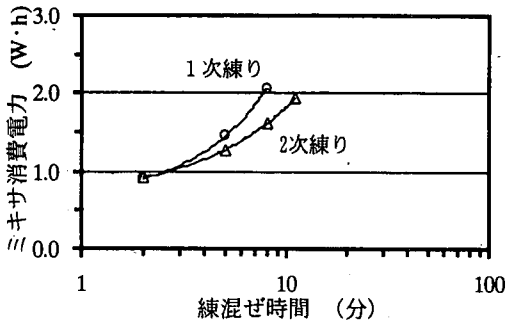


図-5 練混ぜ時間とミキサ消費電力の関係

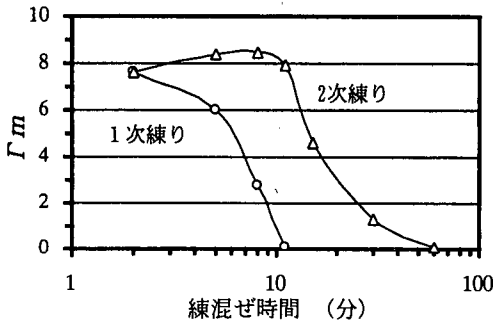


図-6 練混ぜ時間と Γm の関係

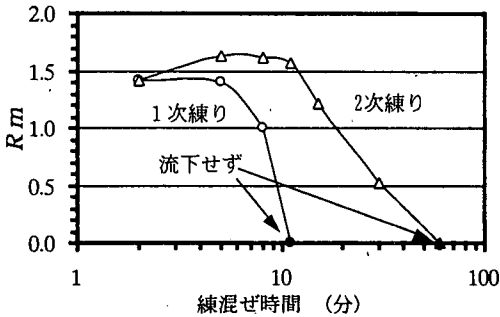


図-7 練混ぜ時間と Rm の関係

後2次水と高性能AE減水剤を添加して1分ほど経過すると、高性能AE減水剤の分散効果が発揮されてモルタルが軟らかくなり、5.27A程度まで低下した。さらに2次練りを13分まで延長すると(図中b), 11分程度まで電流負荷値は変わらないが、それ以降になると上昇が認められた。電流負荷値の変化は、練り混ぜられているモルタルの抵抗が変化していることになり、何らかの要因によってモルタルの変形性や粘性に変化が生じていると考えられる。1次練りを8分まで延長すると(図中c), 電流負荷値は4分付近まで5.3A程度に徐々に減少して、その後5分以降になると今度は上昇して5.35A付近を示した。これも同様に、高性能AE減水剤添加前のモルタルの性状が変化していることを示している。

1次練り、2次練りの練混ぜ時間をそれぞれ延長

した場合に認められた電流負荷値上昇の現象は、先に述べた魚本の物理的な現象および名和の化学的な現象を当てはめると、それぞれ以下のように考えられる。すなわち、物理的には、練混ぜ初期に水の液体架橋によって付着した粒子同士は、練混ぜの継続によって分散化(ほぐれ)される。その結果、各粒子に拘束される水の量が多くなって、モルタルの流動性に影響を及ぼす自由水量が減少したり、分散に要するセメント粒子の増加によって高性能AE減水剤の分散効果が低下してくる。また、化学的には、練混ぜの継続によって水和生成物が増加して比表面積が増えた結果、高性能AE減水剤が多く吸着して分散効果が低下してくることや、初期水和物としてエトリンタイトの生成量が多くなるとセメント粒子間の接触点が増加して変形性の低下や粘性が増加する²³⁾等の推測が可能であり、物理的および化学的現象のいずれか一方、あるいはその両方がモルタル性状の変化に影響を及ぼし、ミキサの電流負荷値に上昇が生じたと考えられた。

練混ぜ方法毎に各練混ぜ時間においてミキサのモーターが消費した電力量(以下、ミキサ消費電力と称する)を算出した(図-5)。なお、横軸の練混ぜ時間は総練混ぜ時間でなく、1次練りあるいは2次練りのみの時間を表している。すなわち、1次練り5分のプロットは1次練り5分後に2次練りを2分行って練り上がった時の値であり、その他も同様に表した。同じ練混ぜ時間におけるミキサ消費電力は超硬練り状態の1次練りの方が大きく、硬練りモルタルの方が練混ぜ時にミキサにかかるエネルギーは大きいことを確認した。

(2) モルタルの変形性および粘性に及ぼす練混ぜ時間の影響

a) 練混ぜ時間によるモルタル性状の相違

図-1に示した練混ぜ方法から、1次練りのみの練混ぜ時間を2分~11分まで変化させて2次練りを2分行った場合と、1次練りは2分のままで2次練りのみ2分~60分まで変化させた場合のモルタル性状の相違を比較する目的で、フロー値およびV漏斗流下時間を測定した。このうち、フロー値を相対フロー面積比(Γm)に、V漏斗流下時間を相対漏斗速度比(Rm)にそれぞれ換算して、練混ぜ時間と Γm および Rm の関係をそれぞれ図-6, 7に示した。ここで、横軸の練混ぜ時間は図-5同様に、1次練りあるいは2次練りのみの時間で表しており、以降の結果に関しても同様とした。練混ぜ時間と Γm の関係では、1次練りを延長すると練混ぜ時間の増加に伴い Γm は徐々に低下し、11分でほぼ0になった。これに対

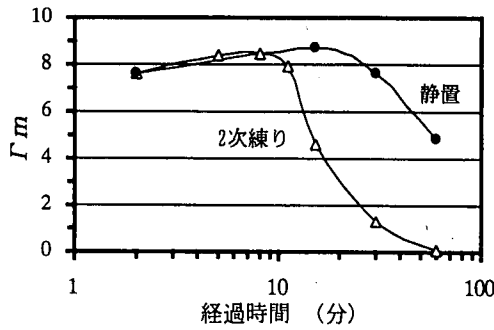


図-8 経過時間と Γm の関係

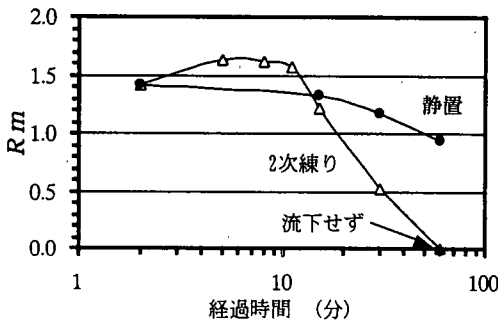


図-9 経過時間と Rm の関係

し 2 次練りを延長すると、11 分まで Γm にほとんど変化は認められないが、それ以降になると急激に低下し、60 分ではほぼ 0 になった。同様に、練混ぜ時間と Rm の関係は、1 次練りでは 2 分から 5 分では変わらないが、それ以上練混ぜ時間を延長すると低下し、11 分ではモルタルの流下が停止して測定不能になった。また、2 次練りでは、11 分まで延長しても Rm は低下せずに、逆にやや増加する傾向にあるが、それ以降で急激に低下して 60 分ではモルタルの流下が停止した。このことから、1 次練りおよび 2 次練りのいずれも練混ぜ時間を長くすると、ある時間以降で Γm や Rm が急速に低下することになる。また、同じ練混ぜ時間に対する低下度合いは、高性能 AE 減水剤添加前の練混ぜである 1 次練りの方が大きいことを確認した。

2 次練り後のモルタルの性状変化は、練混ぜによる影響の他に、高性能 AE 減水剤の流動性保持効果の経時的な低下も考えられるため、基準練り後静置して 15 分、30 分および 60 分経過した場合との比較を行った。結果を図-8、9 に示す。 Γm の比較では、2 次練りの時間を延長すると 8 分程度で最大値となりその後低下するが、静置後の経時変化は 15 分後で最大値を得てその後低下する。つまり、練り混ぜることによって静置状態の経時変化が促進したと見て取れる。同様に Rm の変化では 2 次練りの時間を延長すると 5 ~ 11 分程度まで増加してその後低下するが、

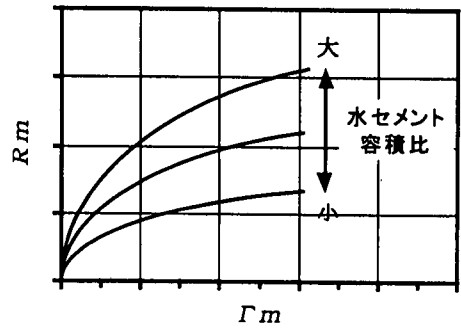


図-10 モルタルの変形性と粘性の関係に及ぼす水セメント容積比の違い

静置した経時変化はおおむね単調に低下している。すなわち、 Rm は練り混ぜることによって静置状態での変化と相違し、 Γm の挙動とは異なることが認められた。

図-6、7 に示した 1 次練りおよび 2 次練りで Γm や Rm に低下が認められる練混ぜ時間は、図-4 に示した練混ぜ時のミキサにかかる電流負荷値が上昇した練混ぜ時間とほぼ一致した。すなわち、1 次練りでは 5 分で Γm に低下が生じるが、ミキサ電流負荷値も 1 次練りで 5 分以降になると、それまで安定していた電流負荷値よりも大きな値を取るようになる。同様に 2 次練りでは、11 分以降での Γm や Rm の低下と電流負荷値の上昇がよく対応している。

b) 練混ぜ時における高性能 AE 減水剤の粒子分散効果の定量化

練混ぜ方法および練混ぜ時間の相違による Γm と Rm の変化は、その過程で生じた水および高性能 AE 減水剤の分散効果の違いによると考えられ、その要因に関して大内による評価法を用いて検討を行った。

大内によれば⁹⁾、水粉体容積比一定のもとで高性能 AE 減水剤添加量を変化させた場合、図-10 から求まる Γm と Rm の関係は式(3)で表される。

$$Rm = A \cdot \Gamma m^b \quad (3)$$

ただし、

A : 水粉体容積比の大ききで定まる係数

b : 実験定数

A の大ききは、水粉体容積比に比例して増加する。

また、高性能 AE 減水剤添加量一定のもとで水粉体容積比を変化させた場合、 Γm と Rm の関係は式(4)で表され、その傾きの逆数 式(5)は、高性能 AE 減水剤添加量の大ききに比例する。図-11 に示す様に、 $\Gamma m/Rm$ が大きいほど高性能 AE 減水剤の分散効果が大きいことを示している。

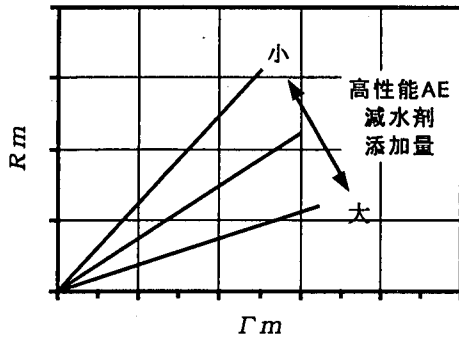


図-11 モルタルの変形性と粘性の関係に及ぼす高性能AE減水剤の添加量の影響

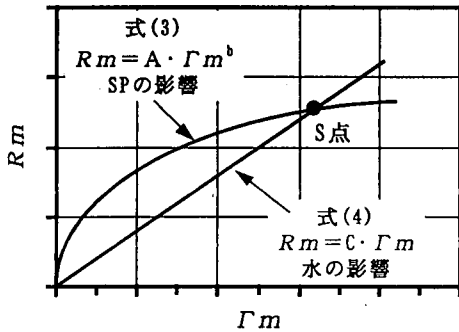


図-12 水と高性能AE減水剤の作用の相違

$$Rm = C \cdot \Gamma m \quad (4)$$

$$1/C = \Gamma m / Rm \quad (5)$$

ただし、

C: 高性能AE減水剤添加量の大きさに定まる係数

本研究では、これらの関係が配合要因以外の条件によって変化するモルタルの流動性にも適用可能であると仮定した。すなわち、図-12 に示すように、ある変形性と粘性を持つモルタル(図中S点)が練混ぜ時間の延長によって

- ・ 原点を通る直線上を移動すれば水量の相違による
- ・ 式(3)を通る線上を移動すれば高性能AE減水剤の分散効果の相違による

とみなしたのである。また、この仮定が正しければ、練混ぜによって相違する高性能AE減水剤の粒子分散効果を、 Γm と Rm の比($\Gamma m/Rm$)で表すことが可能となる。

図-6, 7の結果を Γm と Rm の関係で示すと、図-13 のように練混ぜ方法に関係なくおおむね式(3)で表される線で整理できる。ただし、図中に示した時

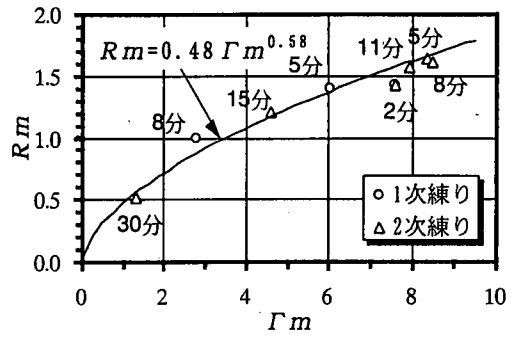


図-13 Γm と Rm の関係

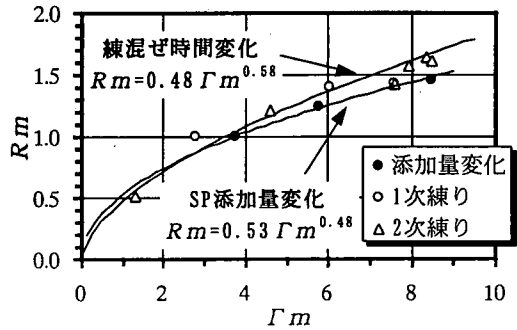


図-14 Γm と Rm の関係

間は、1次練りもしくは2次練りの練混ぜ時間である。練混ぜ時間の増大に伴って変化する Γm と Rm の関係は、式(3)に示したような高性能AE減水剤の添加量を変化させた場合と類似している。水セメント容積比を変えずに、基準練りで高性能AE減水剤添加量を0.8, 0.9および1.2wt%と変化させて得られる、 Γm と Rm の関係を図-13中にプロットすると、図-14に示すように両者はほぼ同じような傾向を示している。このことから、練混ぜ時間を延長したときに認められたモルタルの変形性および粘性の相違は、高性能AE減水剤の粒子分散効果の変化によると考えられるのである。練混ぜ時間を延長して得られたモルタル性状の変化が高性能AE減水剤の影響であるかを検証するために、高性能AE減水剤無添加のモルタルを用いて、同一水セメント容積比で練混ぜ時間を延長した場合の Γm と Rm の関係を高性能AE減水剤添加系と比較した。水セメント容積比1.40, 1.50および1.60のモルタルを基準練りで練り混ぜた場合、図-15に示すように Γm と Rm の間には、式(4)に示したような原点を通る直線関係が成り立つ。次に、各水セメント容積比において1次練りを11分に延長した場合と、2次練りを30分まで延長した場合の Γm と Rm の関係をプロットすると、図-16に示すように、練混ぜ時間を延長しても水セメント容積比を変化させて得られる原点を通る直線上に位置し

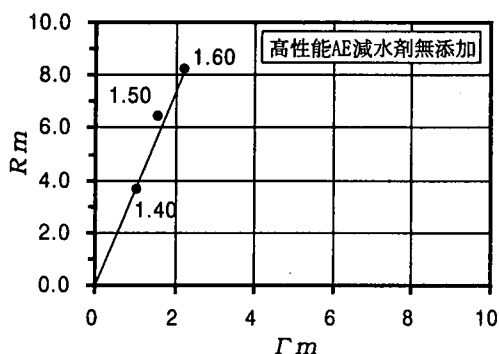


図-15 Γm と $R m$ の関係(練上り時)

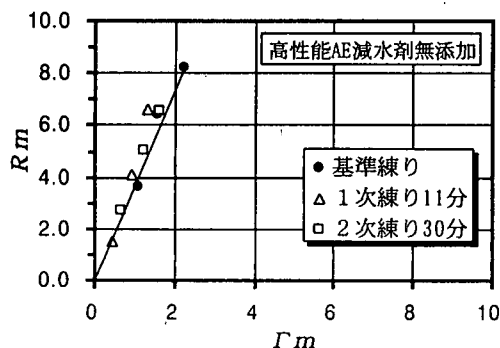


図-16 Γm と $R m$ の関係(練混ぜ時間変化)

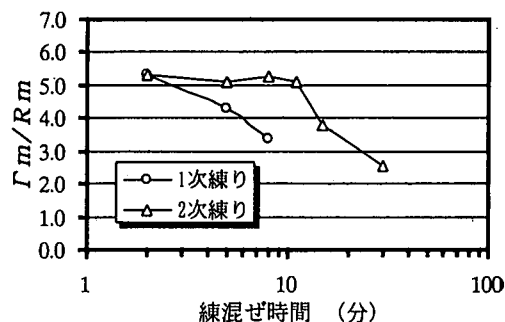


図-17 練混ぜ時間と $\Gamma m/R m$ の関係

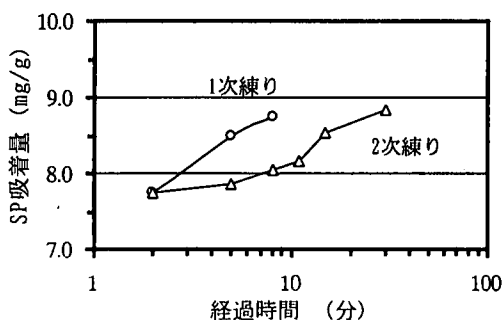


図-18 経過時間とSP吸着量の関係

た。高性能AE減水剤無添加での練混ぜによる性状変化が、配合設計上、水セメント容積比を減少させたような挙動を示すことから、練混ぜ時間を延長した場合にも、水と高性能AE減水剤の役割を独立して考えることができ、 Γm と $R m$ の関係が適用可能であることを得た。従って、高性能AE減水剤を添加した場合の Γm と $R m$ の変化は、高性能AE減水剤自身の粒子分散効果の相違によって生じたものであることを確認した。

1次練り、2次練り毎に Γm と $R m$ の比を求めて、練混ぜ時間と高性能AE減水剤の粒子分散効果の関係を図-17に示した。その結果、1次練りでは練混ぜるほど $\Gamma m/R m$ は低下する。2次練りでは11分まで $\Gamma m/R m$ はほぼ一定であるが、それ以降になると低下する。フロー試験と漏斗試験を組み合わせることによって、練混ぜ時における高性能AE減水剤の粒子分散効果の変化を定量的に表すことが可能となった。ある練混ぜ時間以降になると高性能AE減水剤の粒子分散効果は低下するが、特に高性能AE減水剤添加前の超硬練り状態での練混ぜ時間を延長すると、粒子分散効果の低下が促進されることになる。

c) 高性能AE減水剤の吸着性状に及ぼす練混ぜ時間の影響

練混ぜ時における高性能AE減水剤の粒子分散効

果の相違に関して考察を行うために、モルタル液相中に残存している高性能AE減水剤の量を測定して、セメント粒子への吸着性状を比較した。

ポリエチレンオキサイドをグラフト鎖とするポリカルボン酸系高性能AE減水剤の粒子分散機構は、セメント粒子表面に吸着した高性能AE減水剤のグラフト鎖が液相中に向かって広がることで生じる立体障害反発力で説明されている^{24),25)}。

立体障害効果は粒子表面に吸着している高性能AE減水剤の量と吸着膜厚に依存しており、同一水セメント比および同一練混ぜ方法において高性能AE減水剤添加量を増加させると、吸着量とともに流動性も増加することが立体障害効果の説明をより明確にしている。本研究では、高性能AE減水剤の吸着性状を評価することで、練混ぜ時における高性能AE減水剤の挙動を明らかにできると考えた。また、この吸着性状と Γm と $R m$ の比で表した高性能AE減水剤の粒子分散効果との関係についても検討を加えた。

モルタル液相中に残存している高性能AE減水剤量(以下、残存量)を測定後、添加量から差し引いて得られた値を吸着量として、1次練り、2次練り毎に練混ぜ時間との関係を示した(図-18)。その結果、いずれの練混ぜ方法においても吸着量は練混ぜるほど単調に増加するが、 $\Gamma m/R m$ の挙動と比較すると、 $\Gamma m/R m$ は単調に低下するため、図-19に示す

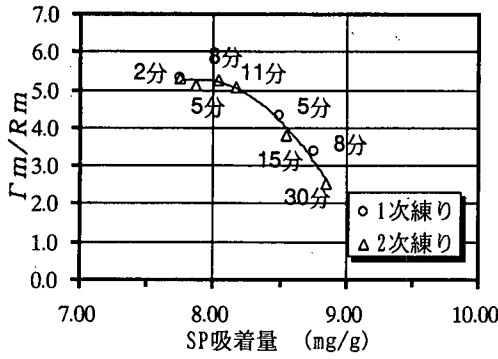


図-19 SP吸着量と $\Gamma m/Rm$ の関係

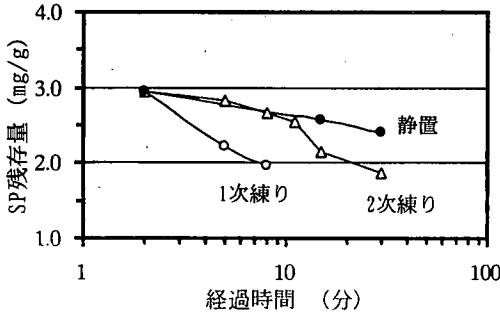


図-20 経過時間とSP残存量の関係

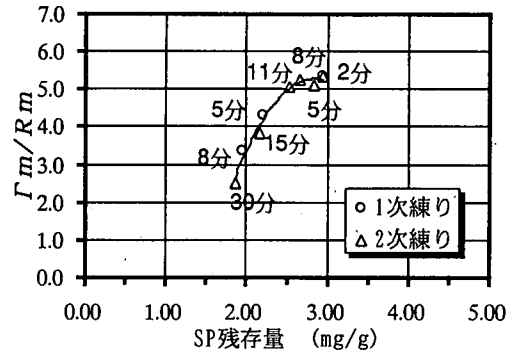


図-21 SP残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係

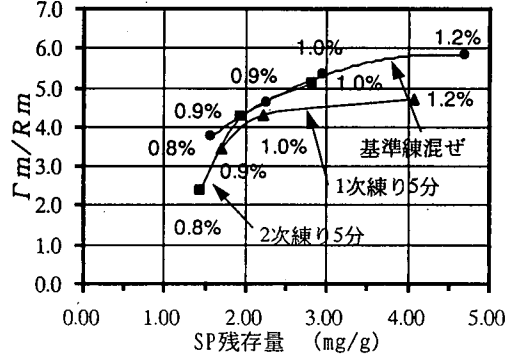


図-22 SP残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係

ように吸着量と粒子分散効果の間に矛盾が生じる。

図-18の縦軸を残存量に置き換えると(図-20), 吸着量とは逆の傾向になるため練り混ぜるほど残存量は単調に減少する。また、その減少速度は1次練りの方が大きく、図-17に示した $\Gamma m/Rm$ の挙動と類似している。さらに、基準練り後に静置させた残存量の変化は経過時間に伴い徐々に減少する傾向にあるが、15分および30分のいずれも、高性能AE減水剤添加後の練混ぜである2次練りを同じ時間だけ延長した場合に比べて、高性能AE減水剤が液相中に多く残存している。すなわち、高性能AE減水剤添加後の経過時間が同じであっても、静置状態に比べて練り混ぜた方がセメント粒子への高性能AE減水剤の吸着は、より進行することが認められた。

d) 高性能AE減水剤の粒子分散作用に及ぼす吸着性状の影響

図-20に示した高性能AE減水剤残存量を横軸に、図-17の高性能AE減水剤の粒子分散効果($\Gamma m/Rm$)を縦軸に取り、両者の関係を図-21に示す。1次練り、2次練りの区別なく、高性能AE減水剤残存量と $\Gamma m/Rm$ の間には一定の関係が認められ、粒子分散効果は残存量の関数で表すことができる。2.50mg/g付近までは、残存量が多いほど $\Gamma m/Rm$ は増加し、2.50mg/g以上になると $\Gamma m/Rm$ の増加はほとんど認められなくなる。高性能AE減水剤の粒子分

散効果が頭打ちとなるまでは、高性能AE減水剤の残存量と粒子分散効果の間に正比例の関係が認められた。

このことが、他の条件においても成立するかどうかを検討するため、1次練り2分、2次練り2分の基準練りに対して、1次練りのみ5分に延長した場合と2次練りのみ5分に延長して練混ぜた場合の3種類の練混ぜ方法を取り上げ、各々高性能AE減水剤添加量を変化させた場合の残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係を求めた(図-22)。その結果、所要の $\Gamma m/Rm$ を得る高性能AE減水剤添加量は練混ぜ方法毎に異なっているが、高性能AE減水剤残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係は図-21と同様に、 $\Gamma m/Rm$ が頭打ちとなるまで高性能AE減水剤残存量が多いほど $\Gamma m/Rm$ は増加傾向にあり、練混ぜ方法が変わっても残存量の関数で表すことができることを確認した。

練混ぜ時の残存量と粒子分散効果の関係が、同一練混ぜ方法で高性能AE減水剤添加量を変化させた場合と同様であるか、両者を比較した(図-23)。1次練りを5分まで延長した場合と2次練りを11分まで行った場合では、残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係は高性能AE減水剤添加量を変化させた線付近にあり、この時間までは練混ぜ時間の増加による高性能AE減水剤の粒子分散効果の低下は、高性能AE減水剤添加

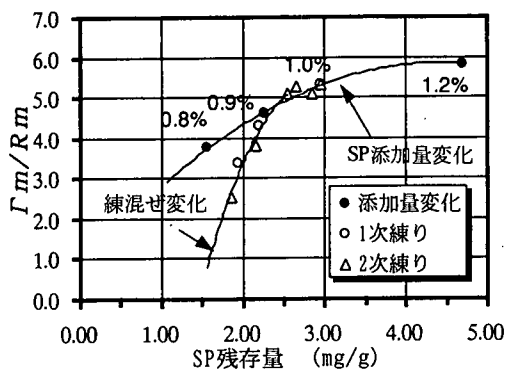


図-23 SP 残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係

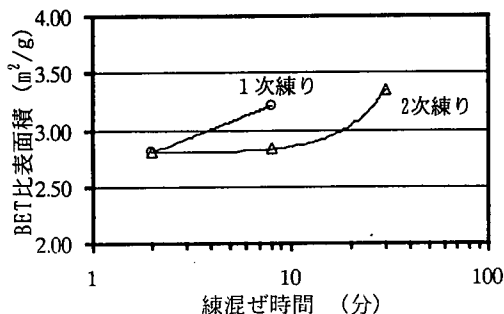


図-24 練混ぜ時間と BET 比表面積の関係

量が減少した場合と同様である。1次練り5分の挙動は、高性能AE減水剤添加量がCx0.90wt%程度に、また2次練り11分ではCx0.95wt%程度の場合と、それぞれ類似している。しかし、1次練りを8分まで延長した場合や2次練りを15分あるいは30分まで行った場合には、高性能AE減水剤添加量を変化させた線を外れている。すなわち、練混ぜ時間を延長すると、何らかの理由で、高性能AE減水剤残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係が添加量を減少させた場合と異なる現象が得られた。

5. 練混ぜに伴うセメント粒子の状態変化に関する考察

(1) 練混ぜ時におけるセメント粒子の比表面積の比較

練混ぜによって相違する高性能AE減水剤の分散効果は、その過程で生じたセメント粒子の物理的あるいは化学的な状態の変化が影響を及ぼしているためと考えられる。練混ぜの進行によるセメント粒子の状態変化を明確にする目的で、BET法による比表面積の測定を行った。結果を図-24に示す。セメント粒子の比表面積は1次練りでは2分から8分にかけて急増しているが、2次練りでは同じ8分時の増加はほとんどない。そして、その後30分で大きな

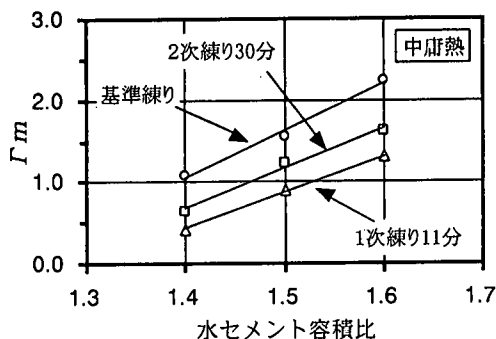


図-25 水セメント容積比と Γm の関係

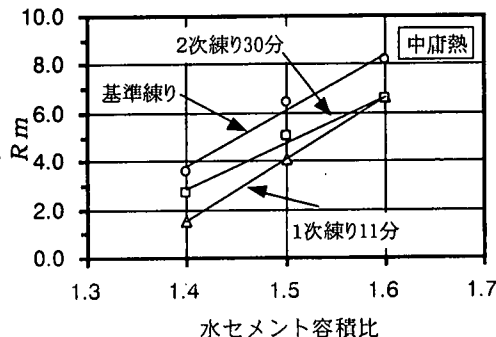


図-26 水セメント容積比と Rm の関係

増加が認められる。なお、この場合の比表面積は、各々の時間で練り上がったモルタルをアセトンと混合した後に乾燥させ、75 μ mのふるい目を通した試料について測定している。このため、実際のモルタル中の粒子の凝集状態を表しているのではなく、物理的に増加した粒子数あるいはセメント粒子表面に析出した水和物の程度を表現していることになる。

(2) 比表面積増加の物理的および化学的要因の明確化

練り混ぜることによって生じるセメント粒子の比表面積の増加が、凝集したセメント粒子の分散化による物理的な現象と、水和物の生成による化学的な影響のいずれによって支配的であるかを明確にするため、中庸熟ポルトランドセメントの他にそれ自身では水和しない粉体として高炉スラグ微粉末を取り上げて検討を行った。高性能AE減水剤を用いないで、練混ぜ方法を基準練りの他に1次練りだけを11分に延長した場合と2次練りだけを30分行った場合の3種類とし、水セメント容積比を変化させて Γm および Rm の比較を行った。なお、これまでの結果から、1次練りのモルタルの硬さがモルタルの変形性や粘性の相違に影響を及ぼす重要な因子となっていることから、1次水とセメントの容積比は高性能AE減水剤を添加した系と同様にして練り混ぜた。そ

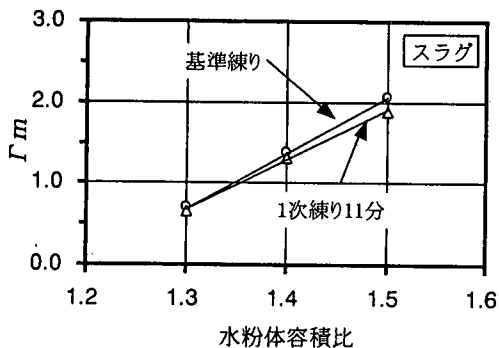


図-27 水粉体容積比と Γm の関係

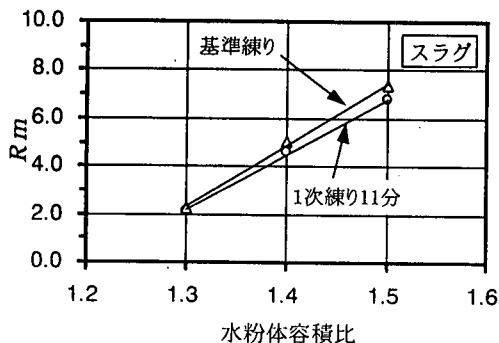


図-28 水粉体容積比と Rm の関係

の結果、中庸熟ポルトランドセメントを用いた場合(図-25, 26)、同じ水セメント容積比に対する Γm および Rm を練混ぜ時間毎に比較すると、基準練りが最も大きくて、逆に1次練りを11分行った場合が最も小さくなる結果を得た。一方、高炉スラグ微粉末を用いて Γm と Rm を同様に比較すると(図-27, 28)、1次練りを11分行った場合でも Γm と Rm は基準練りと同程度の値を示し、中庸熟ポルトランドセメントで生じた現象と異なる結果が得られた。このことから、中庸熟ポルトランドセメントに高性能AE減水剤を添加して得られたモルタルの性状が練混ぜ時間によって変化するのは、セメントの水和に起因する化学的な要因が大きく影響を及ぼしているためであることが認められた。また、中庸熟ポルトランドセメントを用いた場合では、軟練りの2次練りを30分行った方が超硬練りの1次練りを11分に延長したものよりも、同一水セメント容積比で Γm と Rm は大きな値を得ていることから、モルタルの硬さに影響を受ける粒子の物理的な分散化がセメントの水和反応を促進して、相乗的に比表面積を増大させていると考えられる。

(3) 単位表面積当たりの吸着量と粒子分散効果の関係

高性能AE減水剤の吸着量が増加しているも、セメ

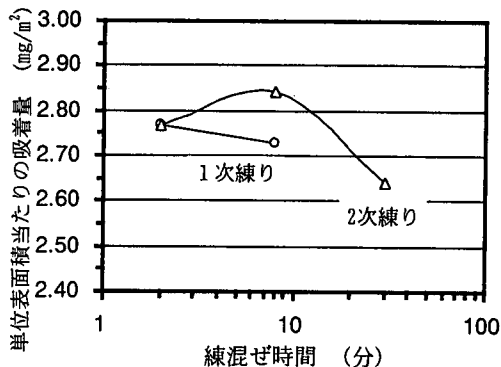


図-29 練混ぜ時間と単位表面積当たりの吸着量の関係

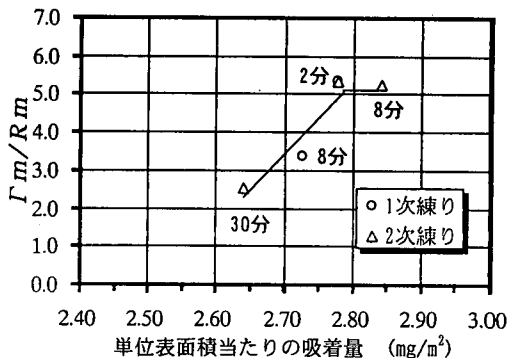


図-30 単位表面積当たりの吸着量と $\Gamma m/Rm$ の関係 (練混ぜ時間変化)

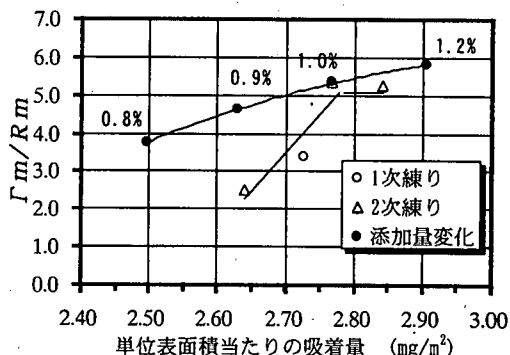


図-31 単位表面積当たりの吸着量と $\Gamma m/Rm$ の関係 (使用条件の相違)

ント粒子の比表面積が増大していれば、高性能AE減水剤の粒子分散効果は異なってくることになる。各練混ぜ時間毎の比表面積を用いて、高性能AE減水剤の吸着量を単位セメント重量当たりから単位表面積当たりに換算すると、図-29に示す様になる。これより、単位表面積当たりの吸着量は1次練りでは2分から8分にかけて急激に減少し、2次練りでは2分から8分にかけてやや増加するが、その後30分にかけては大幅に減少している。

単位表面積当たりの吸着量と $\Gamma m/Rm$ の関係を

図-30 に示すと、 $\Gamma m/Rm$ が頭打ちとなる 2.75~2.80mg/m²程度までは、両者に単調増加の関係が認められた。すなわち、単位表面積当たりの吸着量が大きいほど、高性能AE減水剤の粒子分散効果が大きいという、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤の立体障害効果による粒子分散作用を、練混ぜによる影響においても明確に表すことができた。

基準練りで高性能AE減水剤添加量を変化させて得られる単位表面積当たりの吸着量と $\Gamma m/Rm$ の関係を練混ぜ時と比較すると(図-31)、所要の $\Gamma m/Rm$ を得る単位表面積当たりの吸着量は練混ぜ時間を延長した場合の方が多く、単位表面積当たりの吸着量が同じであっても、使用条件が異なった場合、粒子分散効果は必ずしも一様には表せないことが明らかとなった。従って、高性能AE減水剤の粒子分散作用をより明確にするには、単位表面積当たりの吸着量の相違以外の要因についても考慮する必要がある。

6. まとめ

自己充填コンクリート用モルタルのフロー試験と漏斗試験から得られる相対フロー面積比(Γm)と相対漏斗速度比(Rm)の関係が、配合要因以外の条件によって変化するモルタルの流動性にも適用可能であると仮定し、練混ぜ時における高性能AE減水剤の粒子分散効果を $\Gamma m/Rm$ で定量的に表すとともに、練り混ぜることによって高性能AE減水剤の粒子分散効果が変化する要因に関して、セメント粒子への吸着性状と比表面積の関係に着目した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 練混ぜ時間を延長した場合の流動性の変化を、 Γm と Rm の関係で表すと、配合設計時において高性能AE減水剤の添加量を変化させた場合と同様になる結果を得た。
- (2) 高性能AE減水剤無添加における Γm と Rm の関係は、水の効果のみを表すことになる水セメント比を変化させて得られる原点を通る直線上に位置したことから、練混ぜ時においても Γm と Rm の関係が適用可能であることを確認し、高性能AE減水剤の粒子分散効果を Γm と Rm の比($\Gamma m/Rm$)で定量的に表すことが可能であることを明確に示した。
- (3) 練混ぜ時間の延長に伴い高性能AE減水剤の粒子分散効果は徐々に低下するが、同じ練混ぜ時間であっても、練混ぜ時のミキサ消費電力の大きい練混ぜの方が、粒子分散効果の低下度合いは大きいことを確認した。

- (4) 練り混ぜるほど単位セメント重量当たりに吸着する高性能AE減水剤の量は増加するが、その度合いはミキサ消費電力の大きい方が顕著である。単位セメント重量当たりで比較する場合には、練混ぜ時における高性能AE減水剤の粒子分散効果は見かけの吸着量に反比例するため、むしろ液相中に残存している量で整理した方が正の関数で表せる。
- (5) 練り混ぜることで高性能AE減水剤の粒子分散効果が低下する主要因は、セメント粒子の比表面積が接水後の水和反応によって、練り混ぜるほど増加するためであることを示した。
- (6) 練混ぜ時間延長時の高性能AE減水剤の吸着量をセメントの単位重量当たりから単位表面積当たり置き換えると、添加量を変化させた場合と同様に、単位表面積当たりの吸着量が多いほど高性能AE減水剤の粒子分散効果は大きくなった。ポリカルボン酸系高性能AE減水剤の立体障害効果による粒子分散作用を、練混ぜによる影響においても明確に表した。

謝辞：本研究を行うに当たり、建設省土木研究所小澤一雅氏から有益な御助言を頂きました。ここに記して深謝致します。

参考文献

- 1) 芳賀孝成, 青木 茂, 三浦律彦, 近松竜一: 地下連続壁コンクリートの超高強度化に関する基礎研究, 土木学会第46回年次学術講演会, V, pp.648-649, 1991.9.
- 2) 溝淵利明, 峯岸孝二, 関 晃一, 今井 実: 各種低発熱セメントを用いた高強度コンクリートのフレッシュ性状の経時変化, 土木学会第48回年次学術講演会, V, pp.962-963, 1993.9.
- 3) 安田正雪, 榊田桂寛, 杉山 央, 荒金直樹: 高流動コンクリートの実大壁部材への打込み実験, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.237-242, 1994.
- 4) 田中秀輝, 坂田 昇: 高流動コンクリートの流動性保持に関する一考察, 土木学会第45回年次学術講演会, V, pp.204-205, 1990.9.
- 5) 高田 誠, 近松竜一, 古屋信明, 十河茂幸: 高流動コンクリートの諸性質に及ぼす高性能AE減水剤の影響, 土木学会第47回年次学術講演会, V, pp.656-657, 1992.9.
- 6) 樋口正典, 三厨晋也, 竹内 光, 井出一雄: 高強度・高流動コンクリートの基礎研究, 土木学会第50回年次学術講演会, V, pp.1068-1069, 1995.9.
- 7) 新開千弘, 古屋信明, 斉藤哲男, 近松竜一: マスコ

- ンクリート用高流動コンクリートの練りませ性能について、土木学会第 47 回年次学術講演会, V, pp.556-557, 1992.9.
- 8) 坂田 昇, 田澤 雄二郎, 大友忠典, 瀬戸 謙一郎: 高性能地下連続壁のコンクリート配合に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.213-218, 1994.
 - 9) 大内雅博, 日比野 誠, 菅俣 匠, 岡村 甫: 自己充填コンクリート用高性能減水剤の効果の定量評価法, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.355-360, 1998.
 - 10) 伊東靖郎, 辻 正哲, 加賀秀治, 山本康弘: S.E.Cコンクリートの特性と展望, セメント・コンクリート, No.410, pp.20-26, 1981.4.
 - 11) 田澤栄一, 松岡康訓, 金子誠二, 伊東靖郎: ダブルミキシングで作成したセメントペーストの諸性質について, 第 4 回コンクリート工学年次講演会講演論文集, pp.125-128, 1982.
 - 12) 魚本健人: コンクリートの練混ぜ技術の現状と問題点, コンクリート工学, Vol.26, No.9, pp.5-11, 1988.9.
 - 13) 魚本健人: 分割方式によるコンクリートの練混ぜ方法に関する基礎的研究, コンクリート工学, Vol.20, No.9, pp.11-26, 1982.9.
 - 14) 田澤栄一, 笠井哲郎: ダブルミキシング効果とその機構について, フレッシュコンクリートの挙動とその施工への応用に関するシンポジウム論文集, pp.97-102, 1989.4.
 - 15) 田澤栄一, 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機構, 材料, 第 39 巻, 第 442 号, pp.175-181, 1990.7.
 - 16) 名和豊春, 江口 仁, 鈴木正弘, 深谷泰文: 高性能減水剤を添加したモルタルの流動性に及ぼす混練条件の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.12, No.1, pp.285-290, 1990.
 - 17) 江口 仁, 名和豊春, 大久保 正弘: モルタルの流動性および強度性状に及ぼす混練時間の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.13, No.1, pp.149-154, 1991.
 - 18) 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, 1993.9.
 - 19) 村田二郎, 菊川浩治: まだ固まらないコンクリートのレオロジー一定数測定法に関する一提案, 土木学会論文報告集, 第 284 号, pp.117-126, 1979.4.
 - 20) 充填材の品質評価研究委員会中間報告書, 日本コンクリート工学協会, 1992.12.
 - 21) 赤塚雄三: 注入モルタルの流動性測定について, 土木学会誌, 48 巻 5 号, pp.71-73, 1963.5.
 - 22) 長瀧重義, 文 翰英: プレパックドコンクリート用注入モルタルの流動特性に関する研究, セメント技術年報, 28, pp.168-172, 1974.
 - 23) 内田 俊一郎, 岡村隆吉, 武広 実, 内川 浩: 有機混和剤共存下におけるフレッシュセメントペースト及びモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響, セメント・コンクリート論文集, No.44, pp.86-91, 1995.
 - 24) 坂井悦郎, 大門正機: 粒子間ポテンシャルの計算による高性能AE減水剤の作用機構, セメント・コンクリート, No.595, pp.13-22, 1996.9.
 - 25) 守屋慶隆, 太田 晃: 高性能AE減水剤の最近の動向, 材料, 第 43 巻, 第 491 号, pp.919-929, 1994.8.

(1999. 3. 12 受付)

QUANTITATIVE EVALUATION ON THE PARTICLE DISPERSION EFFECT OF A SUPERPLASTICIZER WHEN MIXING TIME IS VARIED

Takumi SUGAMATA, Makoto HIBINO, Masahiro OUCHI and Hajime OKAMURA

This paper discusses quantitative evaluation of the particle dispersion effect of polycarboxylate-based superplasticizer, varying mixing time, since the particle dispersion effect of the superplasticizer is characterized with the ratio of flow area and funnel speed of the mortar of self-compacted concrete. The particle dispersing effect of the superplasticizer decreased when mixing time is extended in the case of water double mixing. Main reason for this is that specific surface area of cement particles increases as cement hydration is progressed by mixing. The particle dispersion effect of the superplasticizer is in proportion to the adsorption amount of superplasticizer per unit surface area of cement particle, not per unit weight of cement particle. It is able to clearly explain that due to steric hindrance effect polycarboxylate-based superplasticizer exhibits particle dispersing effect even if mixing time is varied.