

フレッシュセメントペーストのダブルミキシング効果

DOUBLE MIXING EFFECTS OF FRESH CEMENT PASTE

田澤栄一*・笠井哲郎**

By Ei-ichi TAZAWA and Tetsurou KASAI

It was found that bleeding of fresh cement paste mixed with the same final water cement ratio is strikingly changed with divided addition of water each addition being followed by mixing (referred as double mixing : DM). Depending upon the amount of water which is added at the first stage mixing (referred as the primal water : W_1), bleeding of the cement paste can be minimized or maximized.

In this paper, mechanism of these DM effects and influences of various factors, such as fineness of cement, mixing time, type of mixing water, temperature and chemical components of cement etc., on the DM effects were experimentally investigated.

From these experiments it was suggested that the double mixing effect is not only associated with physico chemical interaction between liquid and cement powder but also with chemical reaction of cement particles with water and electrostatic charge of cement particles that might be related to the early stage chemical reaction of cement with water.

Keywords : cement paste, double mixing, bleeding, electrostatic charge

1. 序 論

近年コンクリートの施工技術は多様化し、また急速な合理化施工に対応するため機械化、自動化に進む状態にある。このためフレッシュコンクリートを施工法に見合うよう改善することは非常に重要な問題であり、種々の研究がなされてきた。フレッシュコンクリートの性質に最も直接的な影響を与える要因は配合条件であるが、単位セメント量、細骨材率を変化させるだけでは時には相反するコンシステンシー、材料分離、プラスチックシーなどの性質を同時に都合よく変化させることが困難なのが現状である。そのため、フライアッシュ、シリカフェームなどの混和材や、各種混和剤の使用、特に高性能減水剤または流動化剤の使用により、フレッシュコンクリートの性質を大幅に変化させることが行われている。一方、練りませ方法、すなわちミキサーの形式、練りませ時間、材料の投入順序等もフレッシュコンクリートの特性に影響を与えることが知られているが、これらの要因はコンクリートプラントでの実務に十分取り入れられていると考えられていた。

しかしこのような矢先、新しい練りませ方法であるSEC(Sand Enveloped with Cement)工法¹⁾が見出され、吹付けコンクリートの施工法を大幅に改善した。SEC工法とは、砂の表面水率を一定に調整した後、少量の水を加え、他の材料と混練して、砂・砂利を水セメント比の小さいセメントペーストの皮殻で包み(造殻とよんだ)、さらに残りの水を加えてコンクリートを製造するものである。最終的には、同一配合のコンクリートでも、一次練りませ時の水セメント比を変化させるだけで、大幅に異なった特性をもたせることが可能となった。しかし、その後本研究で述べる新しい実験事実が判明した。すなわち、SEC工法で得られるブリージングの減少、降伏値や粘着力の増加は、砂との空練りが必ずしも必要でなく、砂を加えないセメントペーストの混練方法を変えるだけで、達成できることが発見された。この方法は、セメントに水の一部を加えて練りませた後、水の残部を加えて練りませ、セメントペーストを製造し、最後に他の材料と練りませるもので、ダブルミキシング²⁾と名付けた。ダブルミキシングではセメントペーストを練りませるときの水の分割比率によりコンクリートの性質が大幅に変化する。これよりSEC工法では砂の表面水をコントロールしてセメントと空練りをするという操作によって、実質的にはセメントに水を二度に分けて投入し、

* 正会員 工博 広島大学教授 工学部第四類
(〒724 東広島市四条町大字下見)

** 学生会員 工修 広島大学大学院工学研究科(同上)

練り混ぜる作業をしていたとの評価も可能となってきた。つまりダブルミキシングはSECの上位概念であるという考え方である。

本研究は、ダブルミキシングで製造したこのセメントペーストに着目し、ダブルミキシングの効果とそれに与える各種要因の影響およびダブルミキシングの機構について検討を加えるものである。

2. 実験の概要

(1) 使用材料および配合

セメントは、主に比重3.16の普通ポルトランドセメントを用いたが、一部の章では他種セメントも使用した。それらについては各章ごとに示す。また、セメントの静電反発力を変化させる液体として、エチルアルコールを用いた。セメントペーストの水セメント比(W/C)は、W/Cまたは粉末度の影響を検討する実験においては、W/C=40, 50, 60, 80%としたが、その他の実験ではすべてW/C=60%とした。また、水をエチルアルコールで置換したペーストについては、セメントと液体の混合比がW/C=60%のペーストのW/Cの体積比と等しくなるように配合し、アルコールの置換率を25, 50, 75, 100%と変化させた。

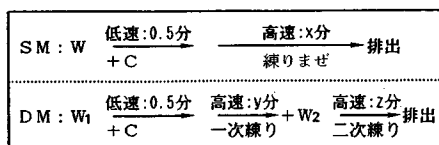
(2) セメントペーストの製造方法

セメントペーストの製造は図-1に示す方法より行った。図において、ダブルミキシング(DM)とはセメントに練り混ぜ水の一部(一次水:W₁)を加えて練り混ぜた後、水の残部(二次水:W₂)を加えて練り混ぜる方法をいう。これに対し従来の方法をシングルミキシング(SM)と呼称する。ミキサーはホバート型モルタルミキサーを使用し、一次水にセメントを低速運転30秒間に連続投入し、y分間高速で練り混ぜた後(一次練り)、二次水を投入しz分間練り混ぜた(二次練り)。SMではセメント投入後、x分間練り混ぜた。なお、練り混ぜ時間x, y, z分は実験の目的により異なるが、各実験ごとx=y+zである。また、一次練り時のW/CをW₁/Cで示す。

(3) 試験方法

a) ブリージング試験

セメントペーストのブリージング率の測定は、土木学



x: SMでの練り混ぜ時間, y, z: DMでの一次および二次練り混ぜ時間, x=y+z
W: 水, C: セメント, W₁: 一次水, W₂: 二次水

図-1 練り混ぜ方法

会規準「プレパックドコンクリートの注入モルタルのブリージング率および膨張率試験方法」に準拠した。

b) 一次練り混ぜ時の攪拌トルクおよび単位容積質量の測定

ミキサーのモーターに流れる電流は、定電圧下においては攪拌トルクの指標とみなすことができると考え、ミキサーに取り付けた電流計で実測した値を攪拌トルクとした。単位容積質量の測定は、容量0.4 lの鉄製容器を用い、10 kgの錘で20回/1層、3層締固めにより行った。

c) セメントペーストの液相の化学分析

セメントペーストの液相を練り混ぜ開始時から10, 20, 60分ごとに吸引汚過にて抽出し、液相中のCa²⁺およびSO₄²⁻濃度をそれぞれEDTA滴定法、BaSO₄重量法により定量した。

d) 一次水の連続投入試験

DMにおけるW₁/Cを7%きざみで連続的に投入し、水の投入ごとに練り混ぜを30秒間行い、W₂を加えてセメントペーストを製造し試験に供した。したがってDMにおけるW₁/C=7%で製造したペーストと、この試験におけるW₁/C=7%のペーストは同一となるが、W₁/C=14%以上のものは同一にはならない。本実験では、W₁/Cを7~35%まで変化させて、W/C=50%のセメントペーストを製造し、DMの場合と比較した。

3. ダブルミキシング効果

図-2は普通ポルトランドセメントを用い、W₁/Cを7%きざみで変化させて、DMで製造したセメントペーストのブリージングをSMで製造した場合と比較して示したものである。なお、ペーストの練り混ぜ時間は、x=2.5分, y=1分, z=1.5分である。図において、最大ブリージング率はW₁/Cに伴い大幅に変化し、最終的なW/Cによらず、ほぼW₁/C=21~28%において最小値を示している。また、W₁/C=7%の場合にブリージングは最大となり、SMの場合の2倍以上のブリージングが生じている。W/Cの影響としては、W/Cが小

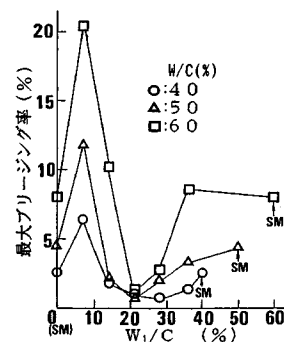


図-2 W₁/Cとブリージング率の関係²⁾

さいほど、 W_1/C の変化に伴うブリージングの変化は鈍感であるのに対し、 W/C が大きくなるに従って鋭角的となり、最小のブリージング率を示す範囲が限定されてくる。前図のように、ブリージングに関するDM効果の極値が $W_1/C=7\%$ と 21% の2か所があり、ブリージング現象は両極端の結果を示す。この現象は図-3に示す一次水連続投入試験の結果からも明らかである。つまり 7% きざみでセメントペーストを連続的に練りまぜると、 $W_1/C=14\%$ ではDMよりブリージングが大きくなり、 $W_1/C=28\%$ および 35% では $W_1/C=21\%$ よりブリージングが小さくなり、一定値を示すようになる。 $W_1/C=21\%$ で練りまぜると、その後の練りまぜを変化させてもブリージングに影響を与えない。

ここでブリージングが最小となる点を最適条件、そのときの W_1/C を最適 W_1/C およびブリージングが最大となる点を最悪条件、そのときの W_1/C を最悪 W_1/C とそれぞれ定義し以下に用いる。また、DMによってSMの場合よりブリージングが減少することを正のDM効果、増加することを負のDM効果とよぶことにする。

図-4は一次練りまぜ時の攪拌トルクおよび一次練りまぜ後の単位容積質量と W_1/C の関係を示したものである。攪拌トルクおよび単位容積質量の値には明確な極大値が現われ、そのときの W_1/C は前述した最適 W_1/C とほぼ一致している。このことより最適 W_1/C において、セメント粒子は粒子間の引力が最も大きい状態となっており、保水性のよい強固な核を形成しているものと考えられる。つまり、機械的なエネルギーでこれを破壊しようとするため、攪拌トルクが最大となり、セメント粒子と水がバランスよく配合されているため、単位容積質量が最大となったものと考えられる。また、以上の結果よりDMにおける最適 W_1/C はブリージング試験を行わずとも、一次練りまぜ時の攪拌トルクおよび一次練りまぜ後の単位容積質量の測定からおおむね推定できる。

表-1は最適および最悪 W_1/C のDMで製造したセ

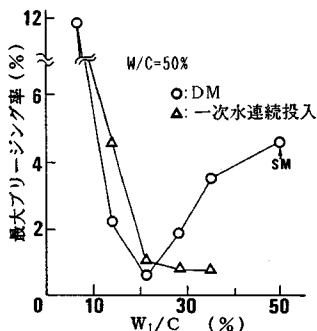


図-3 一次水の連続投入試験結果²⁾

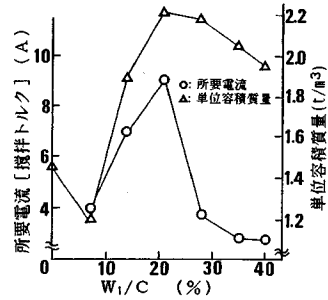


図-4 W_1/C と攪拌トルクおよび単位容積質量の関係²⁾

表-1 ペースト中の団粒質量

練りまぜ方法	団粒質量 (g) *
DM	7% 1.78
W_1/C	21% 0.4
SM	3.9

* $W/C=60\%$, セメント質量 5 kg中

メントペーストについて、水洗いを行いながら0.6 mmのふるいでこし、その残留分の乾燥質量を各ペーストの団粒質量として示したものである。表より、最適 W_1/C ではSMに比べ団粒質量が小さく、セメント粒子がより分散されているものと考えられる。一方、最悪 W_1/C では多くの団粒が存在しており、これが極端なブリージングの増大の原因であると考えられる。つまり、一次練りまぜ時にセメント粒子と少量の水が攪拌されることにより、粒子間の接触面に少量の水が分布し、その吸引力によって結合力の強い団粒が形成される。このとき粒子の状態は、図-4の単位容積質量が最小つまりバルキングが最大になる点に対応している。この団粒は二次練りまぜによっても破壊されず、粒子径が大きいので急速に沈降し、ブリージングを増大させたものと考えられる。

4. 各種要因がダブルミキシング効果に及ぼす影響

(1) セメントの粉末度の影響

図-5に早強ポルトランドセメント(ブレン値: $4370\text{ cm}^2/\text{g}$)およびコロイダルセメント(同値: $6280, 8820\text{ cm}^2/\text{g}$ の2種類)を用いた場合の W_1/C と最大ブリージング率の関係を示す。なお、ペーストの練りまぜ時間は、 $x=2.5$ 分、 $y=1$ 分、 $z=1.5$ 分である。図-2に示した普通ポルトランドセメントの場合と同様に早強およびコロイダルセメントにおいても最適および最悪の W_1/C が存在している。しかし、その値はセメントの種類により異なった値となった。図-6は、図-2, 5での最適 W_1/C とセメントの粉末度の関係を示したものである。図よりDMにおける最適 W_1/C はセメントの粉末度とほぼ直線関係にあり、セメントの粉末度が大きい

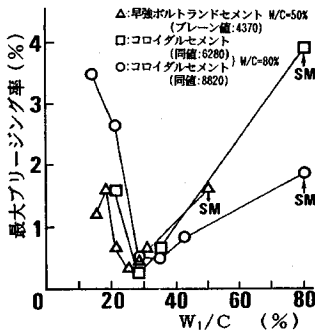


図-5 W_1/C とブリージング率の関係²⁾

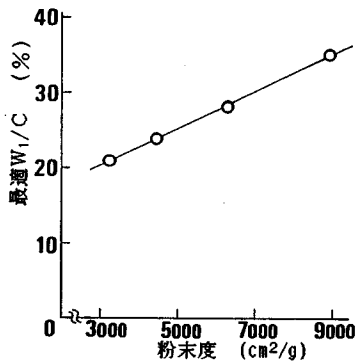


図-6 セメントの粉末度と最適 W_1/C の関係²⁾

ほど、最適 W_1/C も大きくなっている。このことを次のような粒子モデルを用いて検討した。

まず、一次水が「フィルム厚一定のセメント粒子への吸着水」と「セメント粒子間の空隙を充填する間隙水」との和になると考えた。そしてセメント粒子を一樣な半径をもつ球とし、面心立方格子状あるいは、体心立方格子状で配列していると仮定し、空隙率およびセメント粒子の比表面積から吸着水のフィルム厚を計算した。その結果を表-2に示した。表において、体心立方を仮定した場合には水のフィルム厚がほぼ一定の厚さとなり、最適 W_1/C においてセメント粒子は比表面積によらず、厚さ 0.14 μm 程度の吸着水をもつと計算される。

(2) 練りませ時間の影響³⁾

図-7は普通ポルトランドセメントを用い、DMにおいてブリージングをほぼ最大または最小とする $W_1/C=7, 21\%$ で、二次練りませ時間を1.5分として、一次練りませ時間を0~15分まで変化させたときのブリージング率を示したものである。なお、一次練りませ時間0分は練りませ時間1.5分のSMに相当する。図より一次練りませ時間が延びるに従って、 $W_1/C=21\%$ ではブリージング率は単調に減少し、15分においてブリージングはほとんど生じていない。一方、 $W_1/C=7\%$ では

1分までブリージングはわずかに増加しているが、それ以後、一次練りませ時間を増加してもほぼ一定のブリージング率を示している。また、SMでは練りませ時間を長くしてもブリージング率には変化がなく、ほぼ一定の値となっている。

これに対し、図-8は一次練りませ時間を2分として、二次練りませ時間を変化させたときのブリージング率を示したものである。図より $W_1/C=7\%$ の場合、二次練りませ時間4分程度までブリージングは減少し、それ以後はほぼ一定となっている。また、 $W_1/C=21\%$ の場合においても二次練りませ時間1分以後で、一定のブリージング率を示している。以上のことよりDMにおける練りませ時間の影響は、最適 W_1/C において一次練りませ時間を変化させたときに現われ、二次練りませ時間の影響は少ないことがわかる。これは一次練りませ時間の延長により、セメントと水の分布状態になんらかの変化が生じたためと考えられる。図-9は、一次練りませ時間と攪拌トルクの関係を示したものである。 $W_1/C=7\%$ の場合においては、一次練りませ時間の延長による攪拌トルクの変化は認められないが、 $W_1/C=21\%$ では一次練りませ時間に伴い攪拌トルクは大きくなっている。このことより $W_1/C=21\%$ では、一次練りませ時間を延長するほどセメント粒子の全表面が一樣に濡れて、粉体が液体中でより均一に分散する状態となり、そのことが二次練りませ後、セメントペーストをより緻密化させ、ブリージングを減少させたものと思われる。

表-2 最適 W_1/C における吸着水のフィルム厚の算定値

比表面積 (cm ² /g)	平均直径 (μm)	最適 W_1/C (%)	ポロシチー *	吸着水のフィルム厚	
				面心立方 (μm)	体心立方 (μm)
3240	6.17	21	0.398	0.22	0.14
4370	4.57	24	0.431	0.21	0.14
6280	3.20	28	0.469	0.19	0.14
8820	2.27	35	0.525	0.18	0.14

*配合より算出した

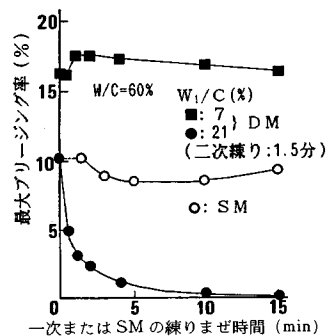


図-7 一次練りませ時間とブリージング率の関係³⁾

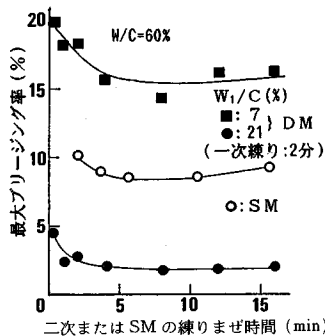


図-8 二次練りませ時間とフリージング率の関係³⁾

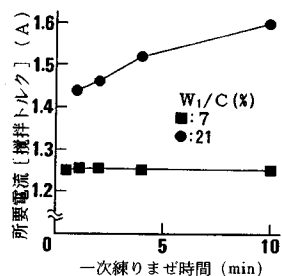


図-9 一次練りませ時間と攪拌トルクの関係³⁾

る。一方、 $W_1/C=7\%$ では短時間の一次練りませ中にセメントの団粒が形成され、この作用が進行する間は練りませ時間の増加とともにフリージングが増加し、その後は、練りませ時間を長くしても水の分布状態は変化せず、フリージング率が一定になったものと思われる。

練りませ時間により DM 効果に差が生じたことより、DM 効果はミキサーの種類、練りませエネルギーおよび同一ミキサーにおいても粉体そう入率等の影響を受けるものと考えられる。

(3) 温度の影響

図-10 はセメントペーストの練り上り温度が最適および最悪 W_1/C に及ぼす影響を示したものである。なお、ペーストの練りませ時間は、 $x=2.5$ 分、 $y=1$ 分、 $z=1.5$ 分である。セメントペーストの温度が 14°C 低下すると、最適および最悪 W_1/C はそれぞれ 24% から 20% へ、9% から 5% へと、いずれも 4% 小さくなっている。このことは、一次練りませ時のセメントと水の界面化学的作用はいずれの W_1/C においても同一であることを示唆しており、界面特性が温度により同一の変化をするので、フリージングを最大および最小とする極値が同一 W_1/C だけ同じ方向に移動したのと考えられる。なお、最適 W_1/C においては温度が低下してもフリージングはほとんど増加していない。このことは最適 W_1/C におけるフリージング特性は最終の W/C のみならず、施工時のペースト温度の影響を受けにくいこ

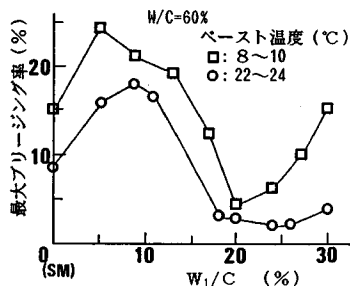


図-10 ペースト温度と最適および最悪 W_1/C の関係³⁾

とを示している。

5. セメント粒子の静電反発力と DM 効果⁴⁾

(1) 概要

一般にサスペンションにおいては、粒子間力が大きいほど沈降体積が大きくなる、すなわちフリージングが小さくなるといわれている。T. C. Powers はこの粒子の静電反発力に着目し、水および水の一部をエチルアルコールで置き換えた液体中で、セメント粒子の沈降体積を測定した。すなわち、アルコールの置換によりセメント粒子の水酸化カルシウムの溶解度に差が生じるため、粒子の電荷はアルコール 0% のとき正の最大値、100% のとき負の最大値をとり、どちらの場合もファンデルワールス引力がかなり相殺されるため、沈降体積が小さくなる。一方、アルコール置換率 50% の場合は、粒子のジータ電位が 0 に近く、静電反発力が小さくなり、セメント粒子に最も強い凝集力が作用するため、沈降体積が最大となると述べている⁵⁾。

本章では、T. C. Powers の行った実験を DM によって追試し、セメント粒子の静電反発力が DM 効果に及ぼす影響について検討した。なお、本章におけるフリージング率は、練りませた試料を直径 5 cm、容量 500 cc のメスシリンダーに約 400 cc 投入し、30 分間隔で試料上部の液体体積を測定することから求めたものである。また、ペーストの練りませ時間は、 $x=3$ 分、 $y=1$ 分、 $z=2$ 分である。

(2) セメント粒子の静電反発力がフリージング特性に及ぼす影響

図-11 は SM および DM で製造したプレーンペーストおよびエチルアルコール 100% のセメントペーストのフリージング率の経時変化を示したものである。なお、これは T. C. Powers の実験において、セメント粒子の表面電荷が正の最大値および負の最大値を示す場合に相当するものである。図において、プレーンペーストにおける $W_1/C=9\%$ の DM および SM では、フリージング-時間曲線において、直線区間と曲線区間が明瞭に認

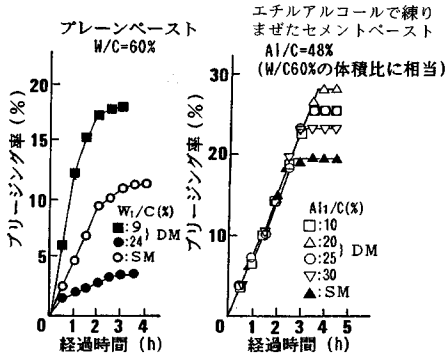


図-11 セメントペーストのフリージング-時間曲線⁴⁾

められ、セメント粒子が自由沈降から凝集沈降へ移行していることがわかる。W₁/C=24%のDMでは直線部分がほとんど認められず、比較的早い時期から凝集沈降の状態になっているものと考えられる。一方、エチルアルコールで練り混ぜたセメントペーストでは、SMおよびDMのいずれの場合も一定速度でフリージングが生じ、ある最大値に達するとその後フリージング率の変化は起こらない。すなわち、アルコール中でのセメント粒子の沈降は自由沈降のみが生じ、凝集沈降が起こらないことを示している。最終フリージング率はDMの一次液体比によって変化し、一次液体比が20%のときにフリージングが最も大きくなり、SMのときに最も小さくなった。また、これらの曲線から、初期フリージング速度と最終フリージング率の関係をみると、プレーンペーストでは初期フリージング速度が早いものほど最終フリージング率は大きくなっている。一方、エチルアルコールのセメントペーストでは初速に関係なく、最終フリージング率が変化している。プレーンペーストとエチルアルコールのセメントペーストのフリージング特性のこれらの相違に関して、セメント粒子の表面電荷が正または負の最大値をとるということだけで説明することは難しい。しかしこれらの実験事実から、セメント粒子の表面電荷がDM効果に著しい影響を及ぼすことがわかる。

(3) セメント粒子の静電反発力がDM効果に及ぼす影響

図-12は図-11の結果およびエチルアルコールの置換率を25, 50, 75%とし、SMとDMで製造したセメントペーストのフリージング試験結果から、最大フリージング率とエチルアルコールの置換率との関係を示したものである。図よりDM効果は粒子の電荷が大きい場合にのみ現われ、粒子の正電荷が大きいとき、正のDM効果、逆に粒子の負電荷が大きいとき、負のDM効果を示している。また、名和ら⁶⁾は、セメント粒子の表面電荷は水和反応に伴うペーストの液相成分の変化、

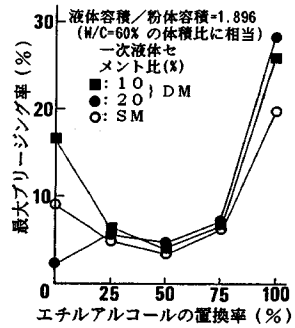


図-12 アルコール置換率とフリージングの関係

特に、Ca²⁺ および SO₄²⁻ 濃度に依存することを示している。また、セメント液相中には Na⁺, K⁺, OH⁻ など Ca²⁺ や SO₄²⁻ イオンより量的には濃度の高いイオンが溶解しているが、表面電荷に与える影響はイオンの価数が大きいほど大きく、たとえば、石英粒子の凝集に対しては Ca²⁺ は Na⁺ の約1/25の濃度で同等の効果を発揮する⁵⁾。これらのことから、DM効果はセメントペースト中の液相の Ca²⁺ および SO₄²⁻ 濃度に依存するものと考えられる。

6. セメントの初期水和反応とDM効果

(1) 概要

ある種の中庸熟ポルトランドセメントを用いると、DM効果がほとんど認められないか、または負に現われることが判明した。そこで本章ではこれらの中庸熟ポルトランドセメントのDM特性を示すとともに、SMおよびDMで製造したセメントペーストの水和反応初期における液相の化学組成、特に Ca²⁺ および SO₄²⁻ イオン濃度に着目し、これらがDM効果に及ぼす影響について検討した。なお、本章で用いたセメントを表-3に示す。以下セメントについては、表中の記号を用いて示す。また、ペーストの練り混ぜ時間は x=5分、y=3分、z=2分である。

(2) フリージング性状

図-13、図-14に4種類のセメントについて、W₁/Cを変化させたときの攪拌トルクおよびフリージング率を示す。図-13において、どのセメントも攪拌トルクを最大とする W₁/C が存在している。3.において、ポルトランドセメントのDMでは攪拌トルクが最大となる W₁/C で、フリージング率が最小になることを示した。

表-3 使用ポルトランドセメント

種類	記号	化学成分 (%)								
		ig. loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Total
普通	NP	1.1	0.1	20.5	6.4	3.0	62.5	1.7	1.9	97.2
中庸熟A	MP-A	0.9	0.6	21.2	4.9	4.4	62.1	2.2	2.1	98.4
中庸熟B	MP-B	1.4	0.4	21.8	4.7	4.3	61.8	2.0	2.3	98.7
中庸熟C	MP-C	0.4	0.4	21.6	4.8	3.8	62.6	3.1	1.8	98.5

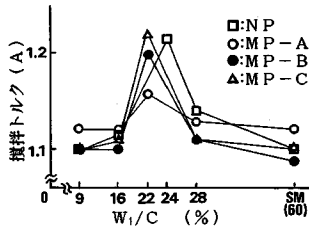


図-13 W_1/C と攪拌トルクの関係

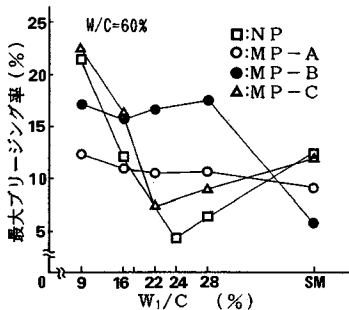


図-14 W_1/C とフリージング率の関係

しかし図-14に示すように、MP-A および MP-B セメントではフリージングを最小とする W_1/C が存在しないばかりか、MP-B セメントでは、どの W_1/C の DM においても SM に比べ大幅にフリージングが増大している。このことは、DM 効果がすべてのセメント粉体に対し、普遍的に現われるものではないことを意味している。

図-15はDM効果を示さなかったMP-Aセメントについて、練りませ水にCa(OH)₂の飽和溶液を用いた場合およびDMにおける一次練りませ時間を2倍(6分)、とした場合の W_1/C の変化とフリージング率の関係を示したものである。図において、いずれの場合もSMのフリージング率は、図-14で示した練りませ水に水道水を用いた場合と同一であるが、DMにおける $W_1/C=22\%$ においてフリージング率は低下し、DM効果が明瞭に現われている。以上のことは、Ca(OH)₂の添加によるペースト液相中のイオン濃度の変化および一次練りませ時間の増加によるセメント粒子の分散性の変化がDM効果に影響を及ぼしたものと考えられる。

(3) セメントペーストの液相成分がDM効果に及ぼす影響

図-16は各種セメントについて、一次練りませ時の攪拌トルクの最大値を示す W_1/C でのDMおよび、SMで製造したセメントペーストの液相中のCa²⁺およびSO₄²⁻濃度の経時変化を示したものである。また、MP-Aセメントについては、練りませ水にCa(OH)₂飽和溶液を用いたものおよび一次練りませ時間を6分と

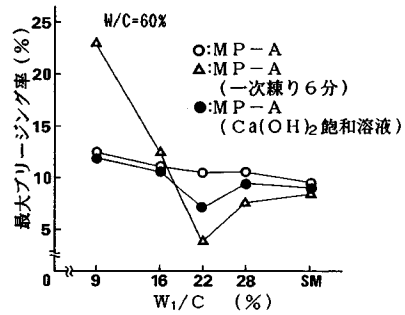


図-15 W_1/C とフリージング率の関係

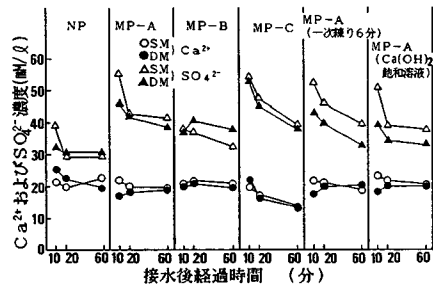


図-16 液相中のCa²⁺、SO₄²⁻濃度の経時変化

したのものについても同様に示した。図より同一セメントを用いた場合でも、SMとDMではCa²⁺およびSO₄²⁻濃度に差がみられ、MP-Bセメントを除いて、ごく初期(経過時間10分)ほどその差は大きくなっている。5.で述べたように、DM効果はセメント粒子の表面電荷に依存することから、セメント粒子の表面電荷を決定するCa²⁺およびSO₄²⁻濃度の比(Ca²⁺/SO₄²⁻)はDM効果に影響を及ぼすものと考えられる。そこで図-16から各ペーストのCa²⁺/SO₄²⁻を求め図-17に示した。図において、それぞれのCa²⁺/SO₄²⁻の値とペーストのフリージング率には直接的な相関は認められない。しかし各セメントにおいて、経過時間20分までのSMとDMのCa²⁺/SO₄²⁻の値を比較すると、Ca²⁺/SO₄²⁻の値がSM < DMとなるセメントペースト(NP, MP-C, MP-A(一次練り6分), MP-A(Ca(OH)₂飽和溶液))ではDM効果は正に現われ、Ca²⁺/SO₄²⁻の値がSM > DMとなるセメントペースト(MP-A, MP-B)では、DM効果が生じないかまたは、負に現われる場合に相当している(図-14, 15参照)。

図-18は図-14, 15, 17の結果から、フリージング率のDMとSMの比(BL_{DM}/BL_{SM})および、経過時間10分後のCa²⁺/SO₄²⁻のDMとSMの比((Ca²⁺/SO₄²⁻)_{DM}/(Ca²⁺/SO₄²⁻)_{SM})の関係を示したものである。図より、(Ca²⁺/SO₄²⁻)_{DM}/(Ca²⁺/SO₄²⁻)_{SM}が1より大きいほど、DM効果は正に現われ、逆に(Ca²⁺/SO₄²⁻)_{DM}/

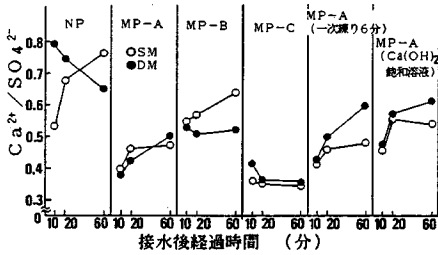


図-17 Ca²⁺/SO₄²⁻比の経時変化

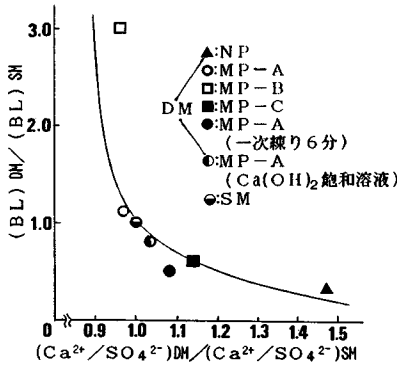


図-18 プリージング率のDM/SM比とCa²⁺/SO₄²⁻のDM/SM比の関係

(Ca²⁺/SO₄²⁻)_{SM}が1より小さい場合はDM効果は負に現われている。このことは、5. で述べたCa²⁺の溶出量がDM効果に及ぼす影響とも一致するものである。以上のことよりセメントペーストにおけるDM効果はペーストの液相中のCa²⁺/SO₄²⁻に依存することが認められた。

7. 結 論

セメントペーストのDM効果について検討を行った結果、次の事実が判明した。

(1) DMで製造したセメントペーストのプリージング率はW₁/Cにより変化し、プリージングが最大となる最悪W₁/Cと最小となる最適W₁/Cが存在する。また、この最適W₁/Cは、一次練りませ時の攪拌トルクおよび一次練りませ後の単位容積質量の極大値を示すW₁/Cと一致する。

(2) DMにおける最適W₁/Cはセメントの粉末度によって異なり、粉末度が大きいほど最適W₁/Cは大きくなる。

(3) 正のDM効果は最適W₁/Cの状態での一次練りませ時間の影響を強く受ける。一次練りませ時間の増加によりプリージングを減少させ、同一配合に対するプリージングを極端に小さくできる。

(4) 最適および最悪W₁/Cはセメントペーストの練り上り温度の影響を受け、温度が14°C低下すると最適および最悪W₁/Cともそれぞれ4%小さくなる。

(5) プリージングが最大となるペーストでは、一次練りませ時に団粒が造粒されるため不均質となり、団粒以外のスラリー濃度を結果的に低下させるため、プリージングが増加するものと思われる。

(6) DM効果はセメント粒子の表面電荷が大きい場合に顕著に現われ、粒子の正電荷が大きいとき正のDM効果、負電荷が大きいとき負のDM効果を示す。

(7) ボルトランドセメントの中にはその化学組成によって、プリージングに対するDM効果がほとんど現われないか、通常の効果と逆に現われるものが存在する。

(8) DM効果が正に現われるか、負に現われるかは、接水後10分後に抽出した液相のCa²⁺/SO₄²⁻が、DMによってどのように変化するかで判断でき、DMにより(Ca²⁺/SO₄²⁻)_{DM}/(Ca²⁺/SO₄²⁻)_{SM}が1以上になる場合に正のDM効果、1以下になる場合に負のDM効果が現われる。

謝 辞：本研究にあたり、リブコンエンジニアリング(株)伊東靖郎氏、大成建設(株)技術研究所 松岡康訓氏、金子誠二氏、丸屋 剛氏の助力を得た。また、日本セメント(株)、小野田セメント(株)より試験に用いたセメントを頂いた。さらに、実験の各所において、広島大学学生であった丹 義幸氏、松原曲典氏、江川貴志氏、岡本修一氏から多大な助力を受けた。記して謝意を表わす。

参 考 文 献

- 1) 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. 20~29，1981.
- 2) 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製したセメントペーストの諸性質について，コンクリート工学年次講演会講演論文集，第4回，pp. 125~128，1982.
- 3) 田澤栄一・丹 義幸：ダブルミキシング効果に関する2, 3の実験と考察，セメント技術年報，Vol. 37，pp. 209~212，1983.
- 4) 田澤栄一・丹 義幸・江川貴志：ダブルミキシング機構に関する実験的研究，コンクリート工学年次講演会論文集，第7回，pp. 321~324，1985.
- 5) Powers, T. C. : The Properties of Fresh Concrete, John Wiley & Sons, pp. 392~436, 1968.
- 6) 名和豊春・江口 仁・大島秀明：セメントの初期水和水反応と流動性に関する一考察，セメント技術年報，Vol. 40，pp. 55~58，1986.

(1987. 11. 24・受付)