

三成分系のダブルミキシング効果

DOUBLE MIXING EFFECTS EXERTED BY VARIOUS COMBINATIONS OF MIXING SEQUENCE FOR THREE COMPONENTS

笠井 哲郎*・田澤 栄一**

By Tetsurou KASAI and Eiichi TAZAWA

It has been found that bleeding of fresh cement paste is remarkably changed by divided addition and subsequent divided mixing of water for the same mix proportion. This method is called double mixing and referred to as DM hereinafter, compared to the conventional method referred to as SM. Bleeding of DM paste manufactured with the optimum primal water proportion is decreased to about one-fifth for ordinary Portland cement.

In this paper, DM effects exerted by various combinations of mixing sequence for three components, where superplasticizer (SP), polymer dispersion or another powder, such as fly-ash, blast furnace slag or silica fume is added as the third component, were experimentally investigated. The main conclusions in this paper are summarized as follows; (1) In DM with SP, DM effects were normal only when SP was added at the first stage mixing and that the bleeding of DM paste manufactured with the optimum amount of SP could be minimized. (2) In DM with polymer dispersion, bleeding and segregation of polymer particles can be decreased. (3) In DM with silica fume, the optimum primal water proportion is decreased by its micro filler effect. As a whole, DM can be utilized for mixing of three components.

Keywords : cement paste, double mixing, bleeding, superplasticizer

1. 序論

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ると、従来の練りませ方法に比べて大幅に性質の異なるセメントベーストを製造できることが明らかにされた。この練りませ方法をダブルミキシング(DM)，これに対し従来の練りませ方法をシングルミキシング(SM)とそれぞれ名付けた¹⁾。著者らはすでに、フレッシュセメントベーストのDM効果について報告した^{2)~4)}。この報告において、①DMで一次練りませ時のセメントと水の比率(W_1/C)を変化させると、セメントベーストのブリージングはSMで製造したものに比べ増加したり減少したりする。②最適の条件ではブリージングが5分の1になるが、最悪の条件では2倍以上にもなる。③普通ポルトランドセメント(プレーン値: 3270 cm²/g)を使用し、練りませ直後のペースト温度が22~24°Cではブリージングを最大および最小とする W_1/C はそれぞれ9%および24%となる。④DMによってSMの場合よりブリージングが減少する正の

DM効果と増加する負のDM効果が存在する。⑤セメントの粉末度、練りませ時間、ペースト温度がDM効果に影響を及ぼすことなどを明らかにした。また、DMの機構について、セメント粒子のジータ電位およびジータ電位に影響を及ぼすセメントベーストの液相中のイオン濃度がDM効果に著しい影響を及ぼすことを示した。

このようなDM効果は、すでに実用化され優れた施工実績を収めているSEC工法の原理を説明する上位概念と考えられる⁴⁾。このことは、室内実験においてすでに確かめられた。すなわち、ホバート型ミキサーを用いDMで製造したベーストをパン型強制練りミキサーに投入してコンクリートを製造するとSEC同等または、それ以上の効果が得られ、SEC工法におけるサンドコントローラー工程を省略できることが示された⁵⁾。

以上の検討を前提として本文では、水とセメントの二成分系のDMに第三成分として、高性能減水剤、ポリマー、異種粉体(フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、シリカフューム)のいずれか一成分を加えた三成分系に對しDMの効果を検討したものである。

2. 実験の概要

(1) 使用材料および配合

* 学生会員 工修 広島大学大学院 工学研究科

(〒724 東広島市西条町大字下見)

** 正会員 工博 広島大学教授 工学部第四類(同上)

セメントは比重 3.16, ブレーン値 3 290 cm³/g の普通ポルトランドセメントを使用した。

混和剤として、ナフタリンスルホン酸塩系の高性能減水剤 (SP) を用い、その使用量はセメント重量に対し 0~1.4 % である。

ポリマー (P) は表-1 に示す 3 種類を使用した。ポリマーの混入率 (P/C) は、ポリマーの固形分とセメントとの比率であり、ディスページョンに含まれる水分は練りませ水として配合計算した。また、ポリマー混入の場合にはシリコン系消泡剤を練りませ終了 30 秒前に適量添加した。P/C は 0~10 % とした。

フライアッシュ (FA) は比重 3.16, ブレーン値 4 980 cm³/g, 高炉スラグ微粉末 (SG) は比重 2.90, ブレーン値 3 730 cm³/g のものを使用した。

シリカフューム (Si) は比重 2.19, 平均粒径 0.142 μm である。シリカフュームの混入量は内割にて行い、Si/(C+Si) を置換率 R (%) で示した。

(2) セメントペーストの製造方法

練りませには 20 l のホバート型モルタルミキサーを使用した。ミキサーの攪拌翼の回転数は低速 (L) 100 rpm, 高速 (H) 200 rpm である。また、ポリマーセメントペーストおよびシリカフュームセメントペーストの場合、双腕形ニーダ型真空ミキサーを使用しペーストへ

表-1 使用ポリマー

記号	種類	固形分濃度(%)	イオン性
P1	ステレンブタジエン系ラテックス	48±1.5	カチオン
P2	アクリル系エマルジョン	45.0	ノニオン
P3	アクリル系エマルジョン	55±1	アニオン

成 分 (系)		方 法	
C (FA, SG)-W	SM : W	L:0.5分 → H:5分 +C (FA, SG) 練りませ	排出
	DM : W ₁	L:0.5分 → H:3分 +W ₂ H:2分 +C (FA, SG) 一次練り 二次練り	排出
C - SP - W	SM : (W+SP)	L:0.5分 → H:5分 +C 練りませ	排出
	DM :	(W ₁ +SP) L:0.5分 → H:3分 +W ₂ H:2分 +C 一次練り 二次練り	排出
C - P - W	SM : (W+P)	L:0.5分 → H:5分 +C 練りませ	排出
	DM :	W ₁ L:0.5分 → H:3分 +W ₂ H:2分 +C 一次練り 二次練り	排出
C - Si - W	SM : W	L:0.5分 → H:5分 +C +Si 練りませ	3分 混練脱気 排出
	DM :	W ₁ L:0.5分 → H:3分 +W ₂ H:2分 +C 一次練り 二次練り	3分 混練脱気 排出
	DM ₂ :	W ₁ L:0.5分 → H:3分 +W ₂ H:2分 +C 一次練り 二次練り	3分 混練脱気 排出
	DM ₃ :	W ₁ L:0.5分 → H:3分 +W ₂ H:2分 +C +Si 一次練り 二次練り	3分 混練脱気 排出

W: 水, C: セメント, FA: フライアッシュ, SG: 高炉スラグ微粉末, SP: 高性能減水剤, P: ポリマー, Si: シリカフューム, W₁: 一次水, W₂: 二次水, L: 低速, H: 高速, ——: モルタルミキサー, ——: 真空ミキサー

図-1 練りませ方法

の空気の混入を極力少なくした。真空ミキサーの回転数は 62 rpm, 真空度は 5 mmHg である。

各種ペーストの製造は図-1 に示す練りませ方法にて行った。高性能減水剤およびポリマーは練りませ水 (DM の場合は一次水または二次水) に溶かして混入した。また、高性能減水剤の後添加の場合はペーストの練りませ後、高性能減水剤を添加し 30 秒間高速で練りませて、試料とした。図における DM3 ではシリカフュームをあらかじめセメントと空練りした後、一次水に連続投入した。ここで DM1 とは DM の際の一次練りをセメントおよび一次水で、DM2 とはセメント、ポリマーおよび一次水で、DM3 とはセメント、シリカフュームおよび一次水で行う場合をそれぞれいう。

(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) 一次練りませ時の攪拌トルクおよび単位容積重量の測定

ミキサーの攪拌トルクの測定は、電流計を使用した。単位容積重量の測定は一次練りませ後のペーストについて、容量 1.0 l の鉄製容器を用い、15 回/1 層、3 層締固めにて行った。

c) ブリージング水中のポリマー固形分濃度の測定

ポリマーセメントペーストについてブリージング率の測定終了後、ブリージング水を採取し、このブリージング水中に含まれるポリマー固形分の濃度を乾燥法により測定した。乾燥温度は 60~70°C とし、恒量になるまで乾燥し、乾燥前の重量に対する比率で示した。

d) セメントの水和度 (D.H.) の測定⁶⁾

セメントペーストの硬化収縮量の測定から式 (1) より算出した。ここで硬化収縮量 (S.H.) は、内径 26 mm のアクリルパイプに打ち込んだセメントペーストのブリージング水面の沈下量測定から求めた。100 % 水和時の理論収縮量 (C.S.) は、Brunauer と Copeland が示したポルトランドセメントの各鉱物の水和反応式⁷⁾および、山口ら⁸⁾と Copeland らが示した各成分ごとの反応率から本実験で使用したセメントについて算出した値である (W/C=60 % で C.S.=7.83 %)。

$$D.H. = \frac{S.H.}{C.S.} \times 100 (\%) \quad (1)$$

e) 細孔径分布の測定

SM および DM で製造したシリカフュームセメントペーストを 20°C の恒温水槽中で 28 日間養生して試料とし、水銀圧入法にて測定を行った。

3. 高性能減水剤が DM 効果に及ぼす影響

(1) 高性能減水剤の添加方法の影響

図-2は、 $W_i/C=9, 24\%$ のDMおよびSMにおいて、高性能減水剤の添加方法の違いとブリージング率の関係を示したものである。 $W_i/C=9\%$ の場合、高性能減水剤を二次水に混入したペーストおよび後添加したものは、同一条件でDMを行った無添加のペーストに比べ、ブリージングが増加した。一方、一次水に混入した場合は無添加のものよりブリージングは減少している。最悪 W_i/C の場合におけるDM効果は、一次練りませ時に形成される團粒の影響を強く受けていると考えられる。そこで表-2に、各条件で練りませた場合のセ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、その残留分の乾燥重量を團粒重量として示した。表より高性能減水剤を一次水に混入したセメントペーストでは團粒がほとんど存在していないが、高性能減水剤無添加および後添加したペーストでは多くの團粒が存在している。このことは、後添加された高性能減水剤は一次練りませ時に形成された團粒をほとんど破壊しないことを意味している。一方、一次水に混入された場合には、高性能減水剤の影響により一次練りませ時に形成された團粒の結合力が弱いため、二次練りませ時に破壊され、無添加の場合よりブリージングが減少したものと考えられる。 $W_i/C=24\%$ では高性能減水剤を一次水に混入した場合、無添加の場合よりブリージングが減少している。これは一次練りませ時において、高性能減水剤の作用により無添加の場合に比べ、セメントと水が

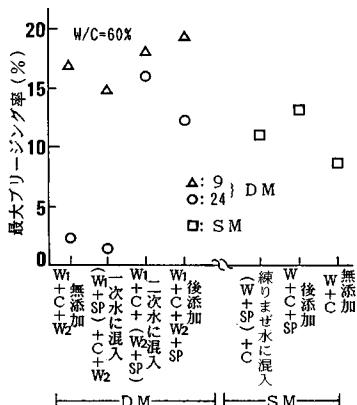


図-2 SPの添加方法とブリージング率の関係

表-2 ペースト中の團粒重量

SP添加方法	團粒重量(g)*	* DM : $W_i/C = 9\%$ $W/C = 60\%$ セメント重量5kg中
無添加	178	
一次水に混入	1	
後添加	109	

より均一に分散されたためと考えられる。一方、高性能減水剤を二次水に混入した場合および後添加した場合には、無添加の場合に比べて大幅にブリージング率が大きくなっている。また、SMで製造したセメントペーストより大きい値を示す場合もあり、最適 W_i/C でDMを行っているにもかかわらず、負のDM効果が現われている。この事実は、一次練りませ時と二次練りませ時または後添加での高性能減水剤の作用が本質的に異なることを意味している。一般に、ペーストやモルタルにナフタリン系高性能減水剤を後添加すると、ブリージングは若干増加するといわれている。DMでは一次水に添加した場合にのみ、なぜ高性能減水剤がブリージングを減少させるのであろうか。この点を明らかにすることは高性能減水剤の作用機構ばかりでなく、DMの機構そのものを解明するためにも重要であると思われる。

(2) 最適 W_i/C に及ぼす影響

図-3は高性能減水剤を $C \times 0.25\%$ 一次水に添加し、DMで製造したセメントペーストおよび無添加のものについて、最適 W_i/C 付近の W_i/C とブリージング率の関係を示したものである。高性能減水剤を一次水に添加することで最適 W_i/C が 24% から 21.5% と小さくなり、ブリージング率そのものも減少している。また、無添加の場合、 $W_i/C = 20 \sim 25\%$ の範囲ではブリージング率の変化は小さいが、高性能減水剤を添加した場合、ブリージング率は W_i/C の変化に対しより鋭敏に変化している。

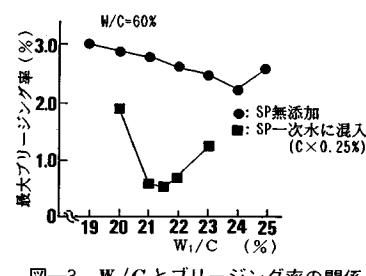


図-3 W_i/C とブリージング率の関係

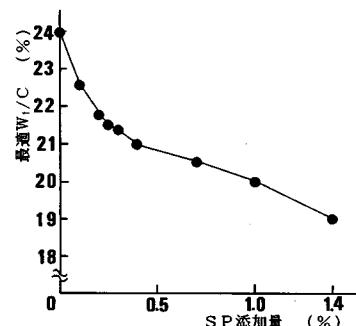


図-4 SP添加量と最適 W_i/C の関係

図-4は高性能減水剤の添加量と最適 W_i/C の関係を示したものである。なお、この値は一次練りませ時の攪拌トルクの最大値を示す W_i/C から求めたものである。図より高性能減水剤の添加量の増加に伴い、最適 W_i/C は単調に減少している。これは高性能減水剤の卓越した減水作用により、最適 W_i/C の状態に必要な水量が減少したためと考えられる。

図-5は図-4で示した最適 W_i/C を用いて、高性能減水剤の添加量とブリージング率の関係を示したものである。SMの場合添加量の増加に伴いブリージング率は増加し、添加量が0.4%を越えると分離した(写真-1参照)。一方、一次水に高性能減水剤を添加するDMの場合、添加量の増加に伴いブリージング率は減少し、0.7%程度で最小値を示し、1.0%を越えると分離した。

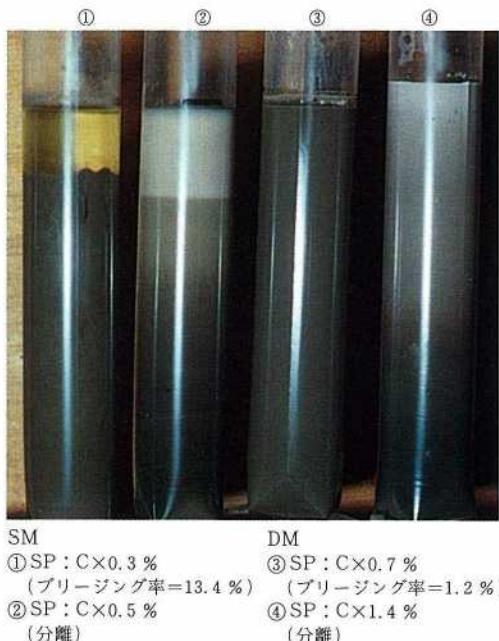


写真-1 セメントベーストのブリージングまたは分離状態

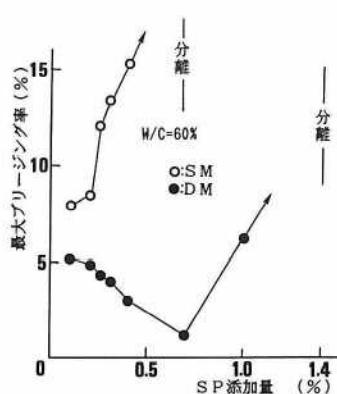


図-5 SP添加量とブリージング率の関係

高性能減水剤はセメント粒子表面に吸着して、分散効果を発揮するといわれており、特にセメントの主成分である C_3S , C_2S への吸着が主にセメント粒子の分散に寄与していると考えられている⁹⁾。服部¹⁰⁾は高性能減水剤を後添加した場合、同時添加(練りませ水に溶かして添加)した場合に比べ、同一の添加量であってもセメント粒子のジータ電位は大きくなり、セメント粒子の分散がより卓越されることを示した。これは、同時添加ではセメントの初期接水時に急激に生成される水和物中に高性能減水剤が取り込まれ分散性が低下するが、後添加ではこの現象はみられず、 C_3S , C_2S への高性能減水剤の吸着量が増加したためであると述べている。このことより、SMとDMでベーストの分離が生じる高性能減水剤の添加量に差が生じたのは、DMの場合、一次練りませの際に高性能減水剤がなんらかの形で取り込まれ、二次練りませ後において C_3S , C_2S への吸着量が減少したためSMの場合に比べて高性能減水剤の作用によるセメント粒子のジータ電位が小さくなり、分散作用が低下したためと思われる。セメントベーストはセメント粒子の凝集作用により全体にわたる網状構造を成していると考えられている^{11), 12)}。DMの場合、一次練りませの際にセメント粒子の全表面が一様に濡れ、粒子が液体中で均一に分散するため、二次練りませ後形成される網状構造がより緻密化され、ブリージングが減少したものと思われる。これより、一次練りませ時に高性能減水剤を適量添加すると、一次練りませの際にセメント粒子の分散が無添加の場合より一層卓越するため、正のDM効果が大きく現われたものと考えられる。しかし、高性能減水剤を過剰に添加した場合や二次水に添加した場合は、高性能減水剤の分散作用が強いため、二次練りませ後セメント粒子は凝集されず、一次粒子¹²⁾に近い状態となるため、ブリージングの増加や分離が生じたものと思われる。また、図-2で示したようにDMにおいて高性能減水剤を後添加した場合には、二次練りませ後に形成されたベーストの網状構造が後添加された高性能減水剤の分散作用により、破壊されたため正のDM効果が生じなかつたものと思われる。

4. ポリマーがDM効果に及ぼす影響

(1) 最適 W_i/C とブリージング性状¹³⁾

図-6にP1ポリマーを用い、 $P/C=10\%$ としてDM1で練りませた場合、図-7にDM2で練りませた場合の W_i/C と最大ブリージング率および一次練りませ時の攪拌トルクの関係をそれぞれ示した。両図ともブリージングが最小となる W_i/C および攪拌トルクが最大となる W_i/C が存在しており、その W_i/C はほぼ一致した。これより、セメント-ポリマー-水系においても

セメント-水系と同様に DM 効果が認められた。図-6より DM 1 の最適 W_1/C は 24 % で、セメント-水系における最適 W_1/C と一致しており、これは、二次水へのポリマーの混入が最適 W_1/C に影響を及ぼさないことを示すものである。また、高性能減水剤を二次水に添加した場合は負の DM 効果を示したが、ポリマーの混入の場合には、正の DM 効果を示している。

図-7 より DM 2 の最適 W_1/C は 12 % であるが、この値はポリマーの種類および混入量で変化すると考えられる。そこで、P1 を含めた 3 種類のポリマーについて P/C を変化させたときの最適 W_1/C を求め図-8 に示

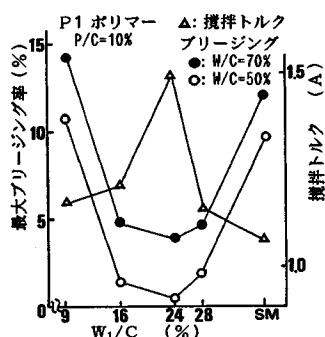


図-6 W_1/C とブリージング率および攪拌トルクの関係 (DM 1)

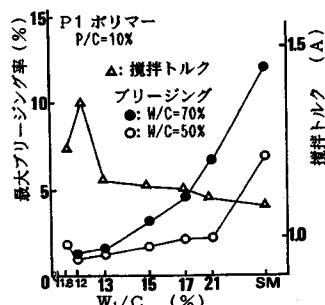


図-7 W_1/C とブリージング率および攪拌トルクの関係 (DM 2)

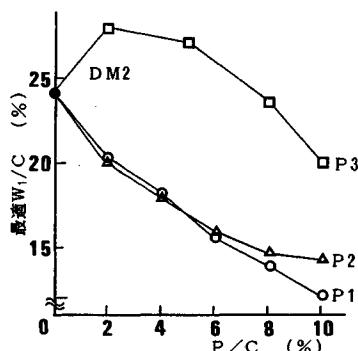


図-8 P/C と最適 W_1/C の関係

した。なお、この値は一次練りませ時における攪拌トルクの最大値を示す W_1/C から求めたものである。図において、P1, P2 ポリマーでは P/C の増加に伴い最適 W_1/C は減少している。これは液状で存在するポリマーの固体分が一次水の一部として作用するため、およびポリマーをサスペンション化するために用いられている界面活性剤の作用（減水効果）により生じていると考えられる。図-9 は前図の関係をポリマーの固体分を液相と考えて、 $(W+P)/C$ を縦軸にとって示したものである。図より各ポリマーごと P/C が変化しても $(W+P)/C$ はほぼ一定の値となり、 P/C が 10 % 程度までは DM 2 における最適 W_1/C をおおむね推定できる。しかし P3 ポリマーのように他のポリマーと異なった性状を示すものもある。この理由として、ポリマーのイオン性の相違が挙げられる。セメント粒子は水と接すると正に帯電するといわれているが¹¹⁾、イオン性が負の P3 ポリマーのみがセメント粒子に対し電気的に逆の作用をしている。そのため、他のポリマーとは異なった傾向を示したものと考えられる。

図-10 は SM および DM 2 で製造したポリマーセメントペーストについて P/C を変化させたときの最大ブリージング率を示したものである。図において、P1, P2 ポリマーでは P/C の増加に伴い、SM ではブリージングが増加し、DM 2 では逆に減少しポリマーの混入量が増すほど正の DM 効果は卓越している。しかし P

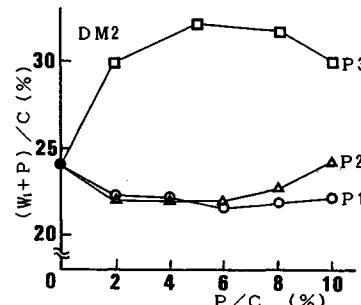


図-9 P/C と $(W+P)/C$ の関係

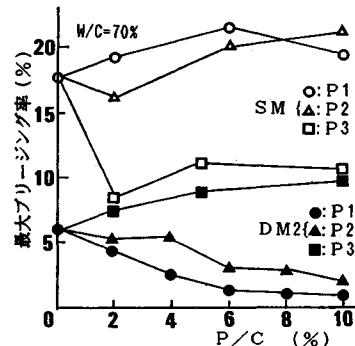


図-10 P/C とブリージング率の関係

P3 ポリマーを用いた場合には、DM 2 での最大ブリージング率は SM より小さい値を示すものの、その差は小さく DM 効果は他のポリマーの場合に比べて明確に現われていない。著者ら^{3),4)}は、セメント-水系における DM 効果はセメント粒子の正電荷が大きくなる場合に現われ、アルコールを添加して電荷を中和すると DM 効果は減少し、負の電荷が増加すると正電荷の場合とは逆にブリージングが増加するようになることを報告した。このことから、イオン性が負の P3 ポリマーはセメント粒子の正電荷を中和するため、正の DM 効果が顕著に現われなかつたものと思われる。

(2) ブリージング水中に含まれるポリマー固形分濃度

ポリマーセメントペーストのブリージング試験において、ブリージング水中にポリマーが含まれていることが観察されることから、練りませ直後においてはポリマーの一部も自由に動ける液相と考えられる。これより P/C が増加すればペースト中の液相はセメント量に対し増加することになり、ブリージング率も大きくなるものと考えられる。このことより図-10 で示した、P1, P2 ポリマーを用い SM で製造したポリマーセメントペーストの P/C の増加に伴うブリージングの増加が説明されよう。しかし、DM 2 で製造した場合には、 P/C の増加に伴いブリージングは SM の場合とは逆に減少した。これはセメント、ポリマーおよび水での一次練りませ時にセメント粒子とポリマー粒子が強固に結び付き、二次練りませ後においてもその結び付きは破壊されず、

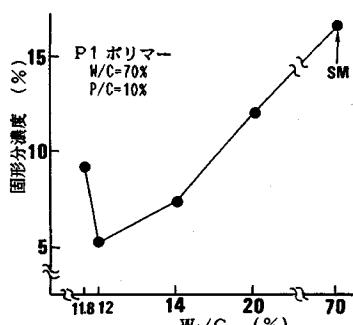


図-11 W_1/C とブリージング水中のポリマー固形分濃度

表-3 練りませ方法の相違とブリージング水中のポリマー固形分濃度

練りませ方法	ポリマー固形分濃度 (%)
DM2 (12)	5.26
DM1 (24)	9.38
DM1 (9)	18.14
SM	15.48
練りませ水	15.01

()内は W_1/C (%) , $W/C=70\%$, $P/C=10\%$

液相として存在するポリマーが SM の場合に比べて減少したためと考えられる。このことより、練りませ方法の相違によりポリマーセメントペーストのブリージング水中に含まれるポリマー固形分濃度にも差が生じるものと考えられる。図-11 は P1 ポリマーを用い、DM 2 における W_1/C とそのときのブリージング水中に含まれるポリマー固形分濃度を示したものである。図より最適 W_1/C (=12 %) のとき最小の濃度となっている。また、表-3 は各練りませ方法とポリマー固形分濃度の関係を示したものである。DM 2 におけるポリマーの分離が他の練りませ方法に比べ小さい値を示している。また、SM および DM 1 (9 %) (最悪 W_1/C) では練りませ水中に含まれるポリマー固形分濃度よりも大きい値を示している。以上より、最適の練りませ方法でポリマーセメントペーストを製造することで、そのブリージングを減少できるだけではなく、ポリマーの分離を減少することができる。この事実から、ポリマーによるセメント硬化体の改質効率に影響がでることが予想される。

5. 異種粉体の DM 効果

(1) フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末ペーストの DM 効果

図-12, 13 は DM で製造したフライアッシュおよび高炉スラグ微粉末ペーストの、一次水粉体比とブリージング率および一次練りませ時の攪拌トルクの関係を示したものである。図よりブリージング現象はいずれの粉体にも認められる。セメントペーストではブリージング率と攪拌トルクには相関関係があることを報告したが、高炉スラグ微粉末ペーストでは攪拌トルクにはピークが生じるものブリージング率にはほとんど変化が認められない。一方、フライアッシュペーストでは、セメントペーストの場合と同様に最適および最悪一次水粉体比が存在した。

このように、DM 効果は不活性に近い粉体でも生じるが、高炉スラグ微粉末のように DM 効果を示さない

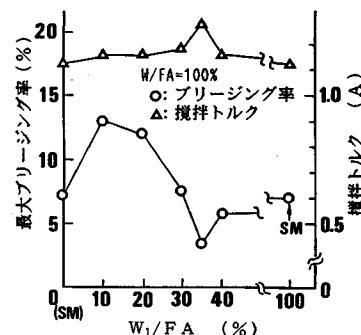


図-12 W_1/FA とブリージング率および攪拌トルクの関係

粉体が存在することが確認された。この性状は粉体の界面化学的性質がその粒子形状、化学組成、表面電荷などにより相違することによるものと考えられる。

(2) シリカフュームセメントベーストの DM 効果

a) シリカフューム置換率と最適一次水粉体比^{13), 14)}

本節ではセメントをシリカフュームで置換した、セメント-シリカフューム-水系の DM 効果について検討した。 R (シリカフューム置換率) が 10 % 以上になるとセメントベーストのブリージングはほとんど認められなくなり、セメント-水系などで行ったブリージング率による DM 効果の評価は不可能となる。そこでこの系では、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重量のピーク値から最適一次水粉体比 ($W_1/(C+Si)$) を決定した。図-14 は DM 3 の場合の

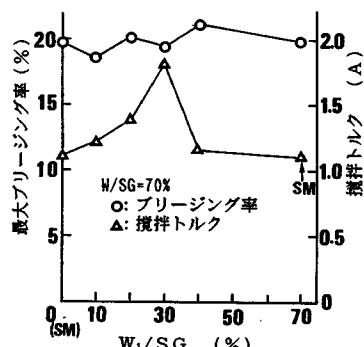


図-13 W_1/SG とブリージング率および攪拌トルクの関係

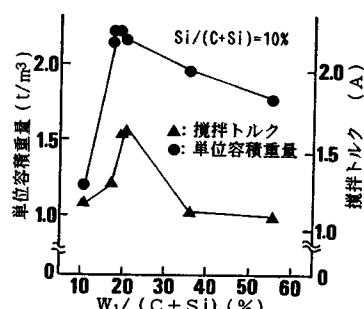


図-14 $W_1/(C+Si)$ と攪拌トルクおよび単位容積重量の関係

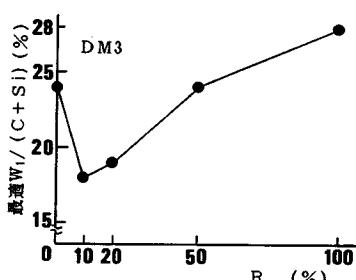


図-15 R と最適 $W_1/(C+Si)$ の関係

$R=10\%$ について、 $W_1/(C+Si)$ を変化させたときの攪拌トルクおよび単位容積重量を示したものである。攪拌トルクおよび単位容積重量が最大となる $W_1/(C+Si)$ が存在し、両者はほぼ一致している。そこで、このときの $W_1/(C+Si)$ を $R=10\%$ における最適 $W_1/(C+Si)$ とした。他の置換率においても最適 $W_1/(C+Si)$ は異なるものの同様の傾向を示した。

図-15 は R を変化させたときの最適 $W_1/(C+Si)$ を示したものである。なお、 $R=0\%$ はセメントと水の DM に相当するもので、最適 W_1/C は 24 % である。図より $R=10\%$ で最適 $W_1/(C+Si)$ は急激に減少し、以後は R の増加に伴い最適 $W_1/(C+Si)$ は増加している。セメントだけまたはシリカフュームだけのときの最適 $W_1/(C+Si)$ はそれぞれ、24 % および 28 % である。そこで最適 $W_1/(C+Si)$ の状態でそれぞれの粒子が拘束する水量が一定であるなら、 R を変化させても最適 $W_1/(C+Si)$ は 24~28 % の間に存在するはずである。しかし $R=10$ および 20 % では、これより大幅に小さい値となっている。また、この場合の $W_1/(C+Si)$ をセメント粒子だけが水を拘束しているとして、 W_1/C に換算すると、それぞれ 20.0, 23.8 % となり、いずれもセメント-水系での最適 W_1/C の値より小さく、シリカフュームの混入によってセメント粒子が拘束する水量が減少するような現象を示す。このことより、セメント-シリカフューム-水系での最適 $W_1/(C+Si)$ は、単におののの粒子が最適条件下で拘束する水量を加えた値とはならない。一般に、2 個以上の粒子の共存下での水の保持形態は、それぞれの粒子表面からの強い吸着力によって保持されている水（吸着水）および、毛管作用によって粒子間に保持されている水（間隙水）として存在していると考えられている¹⁵⁾。ここでセメント粒子と、これに対し非常に小さい粒径のシリカフュームが共存している場合を考える。セメント粒子間にシリカフューム粒子が充填され、また、それぞれの粒子の吸着水は粒子固有のものであるから吸着水のフィルム厚は一定であるとする。シリカフューム粒子がセメント粒子の間隙を充填した分の水は余剰水となる。このため、シリカフュームとセメントの比率およびシリカフュームの充填率によってセメントだけ、またはシリカフュームだけの場合の最適 $W_1/(C+Si)$ より小さい比率が生じるものと考えられる。

このように、シリカフュームのような超微粒子を扱う場合には粒子充填効果（micro filler effect）を考慮する必要がある。

b) セメントの水和度およびセメントベーストの細孔分布

図-16 は $R=0, 10, 20\%$ とし、SM および DM で

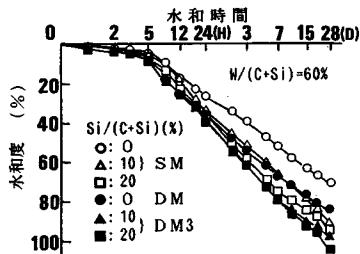


図-16 硬化収縮量から求めたセメントの水和度

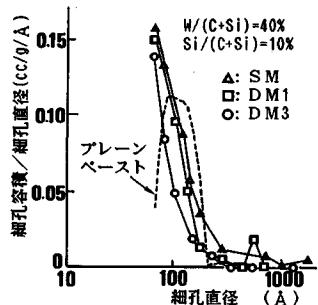


図-17 ペーストの細孔径分布

製造したセメントペーストの水和時間に伴うセメントの水和度を示したものである。図よりシリカフュームの混入によりセメントの水和度は大きくなっている。また、プレーンペーストおよびシリカフュームセメントペーストとも DM で製造することで水和度は一層大きくなっている。これは DM では SM で製造したセメントペーストにみられるようなセメント粒子の団粒が少なく、セメントおよびシリカフューム粒子が十分分散されたためと考えられる。

図-17 はシリカフュームセメントペーストの各練りまぜ方法における細孔径分布（微分曲線）を示したものである。比較のため SM で製造したプレーンペーストの細孔径分布も図示した。図において、シリカフュームセメントペーストは練りまぜ方法に関係なく、プレーンペーストより小さい細孔が多く存在している。これはシリカフュームの充填効果によるものと考えられるが、一次練りでシリカフュームを混入した DM3 では他の練りまぜ方法に比べ小さい細孔が多いことが認められる。これより、シリカフュームの混入に際して最適の条件で DM を行うことにより、セメントの水和を促進させたりペースト組織の緻密性を向上させたりすることが可能になり、SM の場合より強度の増加などの物性改良が期待できる。

6. 結 論

三成分系の DM 効果について検討を行った結果、次

の結論が得られた。

(1) 高性能減水剤の添加方法の相違により、セメント粒子の分散あるいは凝集状態が変化するため DM 効果は異なり、一次水に添加した場合のみ正の DM 効果が現われる。高性能減水剤を一次水に添加した場合の最適 W_i/C はその添加量の増加に伴い減少し、ブリージング率を最小とする添加量が存在する。

(2) ポリマーセメントペーストにおいても DM 効果が認められ、ポリマーを一次水に混入する DM の最適 W_i/C は一般にポリマーの固形分を液相と考えることでポリマーの混入率によらずおむね推定できる。

(3) ポリマーセメントペーストを DM で製造することで、ペーストのブリージング率が減少するだけでなく、ブリージング水中に含まれるポリマーの分離を減少できる。また、ポリマーの混入率の増加に伴いブリージング率は減少し、DM 効果は卓越する。しかし、この効果はイオン性が負のポリマーでは現われず、DM に用いるポリマーの選定にあたってはこの点を考慮する必要がある。

(4) DM 効果はセメントのみだけに生じる特異な現象ではない。しかし、高炉スラグ微粉末のようにその効果を示さない粉体も存在する。これは、粉体粒子の界面化学的性質の違いによるものと思われる。

(5) シリカフュームセメントペーストの DM における最適 $W_i/(C+Si)$ は、セメント粒子およびシリカフューム粒子が単独で最適条件下において拘束する水量に加え、シリカフューム粒子の充填効果を考慮する必要がある。

(6) 練りまぜ方法の相違によりセメントの水和速度およびセメント硬化体の細孔構造にも差がみられ、シリカフュームセメントペーストにおいては、一次練りにシリカフュームを混入する DM によりセメントの反応性とペースト組織の緻密性が向上し、SM の場合より諸物性の改良が期待される。

謝 辞：水銀圧入法の測定にあたって、昭和鉱業(株)安芸津工場技術開発課の方々のご援助を頂いた。また、実験の各所において広島大学学生であった丹 義幸氏、松原典典氏、江川貴志氏から助力を受けた。記して謝辞を表す。

参 考 文 献

- 1) 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。
- 2) 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.

- 3) 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講演論文集，第7回，pp.321～324，1985。
- 4) 田澤栄一・笠井哲郎：フレッシュセメントペーストのダブルミキシング効果，土木学会論文集，No.396/V-9，pp.135～142，1988。
- 5) 宮沢伸吾・田澤栄一・丹 義幸・江川貴志：練り混ぜ方法がコンクリートの圧縮強度におよぼす影響，第39回土木学会年次学術講演会講演要旨集，pp.183～184，1984。
- 6) 田澤栄一・宮沢伸吾・笠井哲郎：セメントの硬化収縮と硬化体の内部空隙について，セメント技術年報，Vol.40，pp.75～78，1986。
- 7) Brunauer, S. and Copeland, L. E. : The Chemistry of Concrete, Scientific American, 1964.
- 8) Yamaguchi, G. et al. : 4th Int. Symp., Chemistry of Cement, Washington, 1960.
- 9) 内田清彦・井ノ川尚・高橋賢治：高性能減水剤存在化のケイ酸カルシウムおよびアルミニン酸カルシウム水和物の解析，材料，第36卷，第405号，pp.617～623，1987。
- 10) 服部健一：高性能減水剤による分散のメカニズム，第8回セメントコンクリート研究討論会講演要旨集，pp.1～4，1981。
- 11) Treval C. Powers : The Properties of Fresh Concrete, John Wiley & Sons, pp.392～436, 1968.
- 12) 日本粉体工学技術協会：凝集工学，日刊工業新聞社，pp.5～24, 125～160, 1982.
- 13) 田澤栄一・笠井哲郎・西岡直樹：ダブルミキシングで製造したシリカフューム・ポリマー・セメント系材料，セメント技術年報，Vol.41，pp.157～160，1987。
- 14) 笠井哲郎・田澤栄一・西岡直樹：三成分系（セメント-シリカフューム-水）のダブルミキシング効果，第42回土木学会年次学術講演会講演要旨集，pp.544～545，1987。
- 15) 土壌物理研究会：土の物理学，森北出版，pp.200～238，1979.

(1988.2.4・受付)