

セメントペーストおよびモルタルの流動性に 及ぼすセメントの粉末度および粒度分布の影響

名和豊春*・江口 仁**・大久保正弘***

本論文は、セメントペーストおよびモルタルの流動性に及ぼすセメントの粉末度および粒度分布の影響について調べるとともに、セメントの初期水和性状および高性能減水剤の吸着性状から流動性におけるセメントの粒度の作用機構について考察を行ったものである。これらの実験結果から、流動性に及ぼすセメントの粒度の作用機構は、ヘテロ凝集に及ぼす粒子径の影響から説明されることを明らかにした。

Keywords : fluidity, fineness, particle size distribution, hetero-flocculation

1. 序 論

高性能減水剤や減水剤がコンクリートの流動性を著しく改善することは、良く知られている。なお、これらの混和剤の減水効果はセメントの化学成分や粉末度によって異なる。近年、高性能減水剤を添加した高強度コンクリートの開発が盛んになってきており、上述のセメントと混和剤の相性が今後ますます重要な問題となることが予想される。Whiting¹⁾はセメント中の C_3A 量、アルカリ量および粉末度がナフタレン系およびメラミン系の高性能減水剤の流動化効果に影響を与えるとしており、また服部ら²⁾は Whiting の結果を確認するとともに、セメント中の SO_3 量が増すと高性能減水剤を添加したセメントペーストの流動性が増大すると指摘している。

著者ら^{3),4)}はこれらの化学成分、特に硫酸アルカリやせっこう等の硫酸塩が流動性に及ぼす影響について『高性能減水剤を添加したセメントペーストは表面電位の異なる粒子すなわちヘテロ粒子から成り、このような系の粒子の凝集・分散は表面電位の小さな C_3S 等のシリケート相の表面電位に支配される』というヘテロ凝集の立場から説明し得ることを示した。

一方、国府ら⁵⁾は粉末度よりも粒度分布の方が高性能減水剤添加ペーストの流動性に、より影響を与えるとしている。また、最近では小沢ら⁶⁾や内田ら⁷⁾は粒度分布の効果について検討し、粒度分布の調整により流動性の高いセメントが得られることを報告している。しかしながら、セメントペーストの流動性に及ぼすセメントの粉末度および粒度分布の影響について物理化学的に検討している研究は数少なく、そのメカニズムについては十分に

に解明されていない。

本研究は、このような背景をもとにセメントと混和剤の相性のメカニズムを解明するために、セメントの粉末度および粒度分布（以後、両者を併せてセメントの粒度と呼ぶ）が高性能減水剤を添加したセメントペーストおよびモルタルの流動性に及ぼす影響のメカニズムについて初期水和性状および混和剤吸着性状の面から検討を行ったもので、高性能減水剤を添加したモルタルおよびセメントペーストの流動機構におけるセメントの粒度の役割についてヘテロ凝集の立場から考察を加えた。

2. 実験概要

(1) 使用材料

セメントは銘柄および製造工場の異なる7種類の市販の普通ポルトランドセメントを使用した。表-1にその鉱物組成を示す。また、クリンカーの鉱物組成、せっこう形態や硫酸アルカリ等のセメントの化学的要因の影響を除くために、表-2に化学成分および鉱物組成を示したクリンカーに二水せっこうを添加し、ボンドミルにてブレン比表面積 2980, 3390 および 3930 cm^2/g に粉砕し、これらを混合して粒度分布の異なる6種類のセメントを試製した。なお、二水せっこうの添加量は SO_3 量で 1.5% とした。細骨材は、秩父両神産の砕砂(砂岩)を使用した。また、高性能減水剤は、ナフタレンスルホン酸ホルマリン高縮合物を主成分とする標準タイプの市販品(NSF)を使用した。

(2) セメントペーストおよびモルタルの作製

モルタルは、JIS R 5201 に準じてホバート型ミキサーを用いて練りませ作製した。なお、モルタルの配合は水セメント比 $W/C=0.4$ 、砂セメント比 $S/C=2.2$ とした。セメントペーストは、水セメント比を $W/C=0.4$ とし、ホバート型ミキサーに水、セメントの順に全材料を投入後、低速(141 rpm)で3分間練りませ作製した。

* 正会員 工修 (株) 秩父セメント中央研究所 副主任研究員 (〒360 熊谷市月見町 2-1-1)

** (株) 秩父セメント中央研究所 研究員

*** (株) 秩父セメント中央研究所 研究員

表—2 クリンカーの化学成分および鉱物組成

化 学 成 分 (%)										鉱 物 組 成 (%)				水溶性 ⁷⁾ ナトリウム	
ig. loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Total	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	eq. Na ₂ O
0.4	0.0	22.2	5.2	3.4	65.1	1.9	0.5	0.34	0.49	99.5	55.0	22.2	8.0	10.3	0.41

表—1 市販セメントの鉱物組成, SO₃量および水溶性アルカリ量

セメントの種類	クリンカー-鉱物組成 (%)				SO ₃ (%)	水溶性アルカリ (eq. Na ₂ O%)
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF		
C 1	46.7	28.8	9.0	9.1	2.1	0.40
C 2	48.8	25.8	8.7	9.1	2.1	0.46
C 3	46.7	26.6	9.4	8.8	2.1	0.41
C 4	47.2	27.0	10.0	8.1	2.0	0.27
C 5	48.7	27.0	9.4	7.9	2.1	0.61
C 6	43.1	32.4	9.3	8.5	2.1	0.47
C 7	41.6	33.2	9.2	9.1	1.8	0.35

高性能減水剤は、混練水中に所定量を添加して用い、添加量はセメント重量に対する固形分の重量 % で示した。

(3) 実験方法

a) セメントのキャラクタリゼーション

セメント粒子のキャラクターとして、比表面積、粒度分布およびセメント粒度係数を取り上げた。比表面積はブレン法により、粒度分布はレーザ回折式粒度分布測定装置により測定した。また、国府ら⁵⁾が提案したセメント粒度係数に準拠して、レーザ回折法により求めた粒度分布から次式によりセメント粒度係数 (CFM) を求めた。

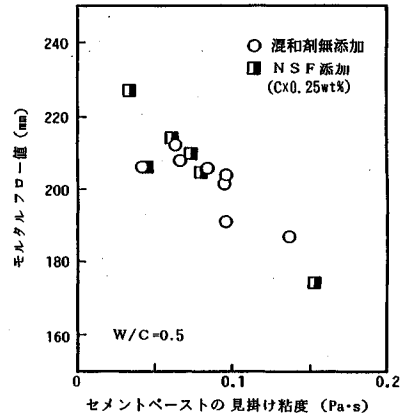
$$CFM = [(88 \mu\text{m 残分}\%) + (44 \mu\text{m 残分}\%) + (22 \mu\text{m 残分}\%) + (11 \mu\text{m 残分}\%)] / 100 \dots\dots\dots (1)$$

b) 流動性の解析

モルタルの流動性は JIS R 5201 に準拠したフロー値により評価した。セメントペーストの流動性は、回転粘度計により求めた流動曲線から評価した。流動曲線の測定方法は、外筒の回転速度を連続的に増大あるいは減少させた場合の回転速度とトルクの間関係を求める履歴サイクル法とした。なお、セメントペーストの見掛け粘度は1サイクル目のせん断力を加えて回転粘度計の壁面とセメントペーストの付着状態を一定とした後に、2サイクル目の流動曲線より求めた。なお、モルタルのフロー値とセメントペーストの見掛け粘度の関係は図—1のようになり、両者の間には良い相関性が認められる。

c) 初期水和性状の解析

W/C=0.4 で各セメントペーストを混練した後、所定時間ごとに吸引濾過により液相を採取し、液相中のイオン濃度の定量を行った。OH⁻ は中和滴定法、Na₂O、K₂O、CaO および SO₃ は誘導結合型発光分析 (ICP) により測定した。また、固相部はアセトンで水和停止後、温度 40°C、相対湿度 15 % 雰囲気中で恒量となるまで乾燥させ、DSC-TG 法によって水和物を定量した。



図—1 セメントペーストの見掛け粘度とモルタルのフロー値の関係 (モルタルの砂セメント比: 無添加系 S/C=2.6, NSF 添加系 S/C=2.8)

d) 混和剤吸着量の測定

W/C=0.4 のペーストを作製し、所定時間ごとに、吸引濾過により液相を採取し、pH 調整後、液相中に残存する混和剤量を紫外吸光度から定量し吸着量を求めた。なお、紫外吸収スペクトルの測定波長は 270~295 nm における最大吸収を用いた。

e) 凝集性状の解析

セメント粒子の凝集性状を調べるために、希薄懸濁液中のセメント粒子の粒度分布を JIS A 1204 の比重浮ひょうによる粒度測定方法に準じて測定した。

3. モルタルおよびセメントペーストの流動性と粉末度および粒度分布の関係

表—3 に測定した市販セメントのキャラクターを示す。なお、粒度分布は各粒径区分での体積分率 (粒子占有率) で表した。図—2 にフロー値とブレン比表面積の関係を示す。これより両者の間には明確な相関性は認められなかった。表—4 に測定したセメントのキャラクターとモルタルのフロー値の単相関分析結果を示す。これからもブレン比表面積とモルタルのフロー値との間には高性能減水剤 NSF の有無にかかわらず相関性がみられないことがわかる。一方、セメント粒度係数 (CFM) とモルタルのフロー値との間には、NSF 添加系において相関係数 r で 0.6 以上の高い相関性が認められ、ブレン比表面積が 3 280~3 470 cm²/g と狭い範囲では、粒度分布の方がブレン比表面積よりもモルタルの流動性に寄与する結果となり、国府ら⁵⁾の結果と一致した。さらに、各粒度区分における粒子占有率とモルタルのフ

表-3 市販セメントの粉末度および粒度分布

セメントの種類	ブレン比表面積 (cm ² /g)	粒子占有率 (vol%)									セメント粒度係数 C F M
		0~5.5μm	5.5~11μm	11~16μm	16~22μm	22~31μm	31~44μm	44~62μm	62~88μm	88μm	
C 1	3360	21.5	13.7	11.7	14.1	14.8	13.5	7.7	3.0	1.15	
C 2	3330	21.0	13.4	11.6	13.2	14.2	13.2	9.4	3.9	1.20	
C 3	3470	21.0	15.3	12.6	15.4	13.9	11.4	7.7	2.7	1.10	
C 4	3300	21.7	15.1	11.7	15.0	13.9	11.4	7.5	3.7	1.11	
C 5	3280	21.6	15.0	12.1	14.0	13.4	12.9	8.1	2.9	1.12	
C 6	3320	21.9	15.7	12.7	15.1	14.2	12.0	6.7	1.5	1.05	
C 7	3330	22.3	14.7	10.7	12.5	13.8	12.2	7.9	5.5	1.17	

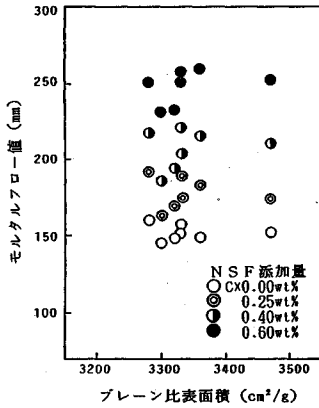


図-2 ブレン比表面積とモルタルフロー値の関係 (W/C=0.4, S/C=2.2, 水和時間7分)

ロー値との関係においては、より高度な相関性が認められた。すなわち、NSFを添加しない場合では16~31 μmの中間粒子とモルタルのフロー値の間に比較的高い負の相関が認められた。他方、NSF添加系では添加量が増すと0~11 μmの微粒子との間に高度の負の相関が、31~62 μmの粗粒子との間には高い正の相関が定量的に認められた。したがって、0~11 μmの微粒子が増すと高性能減水剤を添加したモルタルの流動性は低下するのに対し、31~62 μmの粗粒子は流動性を良好にすることが判明した。

以上の市販セメントの結果より、モルタルの流動性にセメントの粒度分布が大きく影響し、かつその効果は高性能減水剤の添加により変化することが認められた。

なお、市販セメントでは表-1に示すように粒度分布以外にもC₃A量や硫酸アルカリ量等のセメントペーストの流動性に影響を及ぼす要因が変動しており、粒度分布のみの影響の解析は困難といえる。このため、次に同一クリンカーより試製したセメントを用いてセメントの粒度の影響について検討した。

試製セメントの粒度分布およびブレン比表面積を、表-5に示す。各セメントを用いたペーストの接水後15分におけるせん断速度360 s⁻¹での見掛け粘度と0~11 μm粒子占有率および31~88 μm粒子占有率との関係を図-3に示す。ここでもNSF無添加系および添加系とも粒度分布が異なるとセメントペーストの流動性が異なる

表-4 セメントの粒度特性とモルタルフロー値の単相関分析結果

因子	モルタルフロー値(mm)	NSF添加量 (C×wt%)			
		0.0	0.25	0.40	0.60
ブレン比表面積 (cm ² /g)		-0.117	-0.132	0.204	0.356
セメント粒度係数		0.335	0.685*	0.581	0.725*
粒子占有率 (%)	0-5.5μm	0.128	-0.161	-0.581	-0.421
	5.5-11μm	-0.053	-0.615	-0.647*	-0.737*
	11-16μm	-0.265	-0.366	-0.056	-0.320
	16-22μm	-0.570	-0.727*	-0.425	-0.535
	22-31μm	-0.609	-0.103	0.100	0.237
	31-44μm	0.313	0.787**	0.748*	0.676*
	44-62μm	0.384	0.703*	0.703*	0.664*
62-88μm	0.339	0.332	0.062	0.326	

有意水準 * 10%, ** 5%で有意。

表-5 試製セメントの粒度分布および粉末度

粒度特性	試料					
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6
0-5.5μm	22.2	22.5	23.6	23.8	25.2	28.4
5.5-11μm	15.5	15.9	16.4	16.3	16.9	18.1
11-16μm	9.1	9.9	9.6	10.7	10.7	10.6
16-22μm	12.7	12.4	10.4	12.1	12.3	12.6
22-31μm	13.9	14.1	14.0	14.3	13.9	13.0
31-44μm	13.3	13.6	14.2	13.8	12.7	10.4
44-62μm	9.1	7.7	7.9	6.4	6.1	5.5
62-88μm	5.2	3.9	3.9	2.8	2.3	1.4
ブレン比表面積 (cm ² /g)	2970	3180	3290	3390	3570	3930

ることが確かめられた。また、その傾向は11 μm以下の微粒子が少ないほど、または、31 μm以上の粗粒子が多いほどセメントペーストの見掛け粘度は低くなり、流動性が向上することから、先にモルタルで得た結果を確認することができた。なお、試製セメントでは、ブレン比表面積とセメントペーストの見掛け粘度の間にも相関係数rで0.9以上の高度の正の相関が認められた。これは、試製セメントのブレン比表面積の変動範囲が2970~3930 cm²/gと大きいことや、化学成分が一定であったためと考えられる。

以上の結果より、高性能減水剤を添加したモルタルおよびセメントペーストの流動性は、明らかにセメントの粉末度や粒度分布などの粒度の影響を受けることが判明した。ところで、高性能減水剤を添加したセメントペーストの流動性は、セメントの水和によるセメント粒子の化学的凝集および水和セメント粒子の表面電位による物理的凝集のいずれかまたは両者の相乗効果によるとされている⁹⁾。このため、次に試製セメントを用いて高性能減水剤を添加したペーストの流動性に及ぼすセメントの粒度の影響を、セメントの初期水和性状および混和剤の

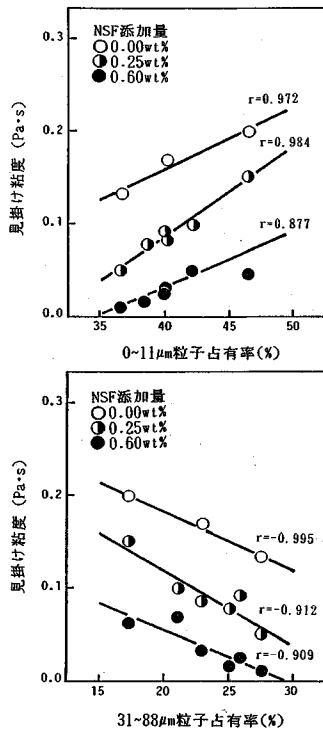


図-3 セメントペーストの見掛け粘度に及ぼす粒度分布の影響 (W/C=0.4, 水和時間 15分)

吸着性状から検討することにした。

4. 初期水和性状と流動性の関係

尾野ら⁹⁾および Uchikawa ら¹⁰⁾は、セメントペーストの流動性はアルミネート相の水和物の生成量および形態に大きく依存するとしている。ところで、セメントの粉末度が増すと反応界面が増すため、エトリンガイト生成量は増大することが報告されている¹¹⁾。このため、ここでは流動性に及ぼす粒度の影響についてセメントの初期水和性状から検討した。

図-4に、DSC-TG法により求めた水和時間15分でのエトリンガイト生成量とブレン比表面積の関係を示す。セメントの比表面積に比例してエトリンガイトの生成量が增大しているのが認められる。

図-5に接水後15分でのエトリンガイト生成量と見掛け粘度の関係を示す。高性能減水剤NSFの添加量が同じときには、セメントペーストの見掛け粘度はエトリンガイト生成量に比例して直線的に増大した。したがって、試製セメントで認められたセメントの粉末度とセメントペーストの見掛け粘度の間の相関性は水和物の生成より説明することができる。しかし、図に示すようにエトリンガイト生成量とペーストの見掛け粘度の関係は、NSFの添加量により異なり、同一エトリンガイト生成量でのペーストの粘度は、NSFの添加量が増すと小さ

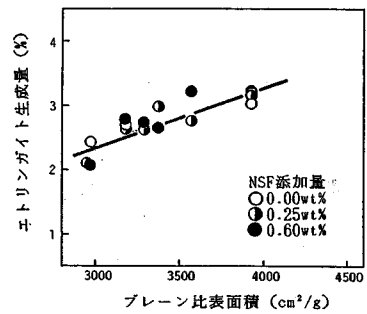


図-4 エトリンガイト生成量に及ぼすセメントの粉末度の影響 (W/C=0.4, 水和時間 15分)

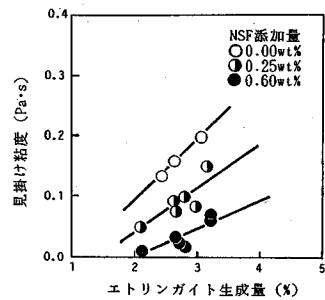


図-5 エトリンガイト生成量と見掛け粘度の関係 (W/C=0.4, 水和時間 15分)

くなるのが認められ、セメントの粒度がセメントペーストの流動性に及ぼす影響には初期水和物の生成以外の要因も作用していることが推論された。

一方、セメントの粉末度が増大するとせっこうからの SO_4^{2-} の溶解速度が増大することが予想される。また、既報^{9), 4)}に示したように SO_4^{2-} イオンの溶解速度はセメントペーストの流動性を大きく変えることから、先に述べた粒度分布による流動性の相違も SO_4^{2-} の効果によると考えることもできる。しかし、図-6に示すようにペーストの液相中のイオン濃度は各セメントともほぼ同じ値を示した。なお、この傾向は水和時間1分および15分でも認められた。したがって、流動性に及ぼす粒度分布の影響においては SO_4^{2-} の効果は無視し得るものと判断された。

以上の結果より、水和物の生成の観点からセメントの粉末度とペーストの見掛け粘度の間の関連は説明されるものの、セメントの粒度がセメントペーストの流動性に及ぼす影響は、初期水和性状のみでは説明されないことが判明した。

5. 混和剤の吸着性状と流動性

高性能減水剤の減水効果は、セメント粒子表面に混和剤分子が吸着し、粒子間に静電反発力が作用することに起因すると考えられている。また、服部ら²⁾はブレン比表面積が増すと混和剤の吸着量は直線的に増大するこ

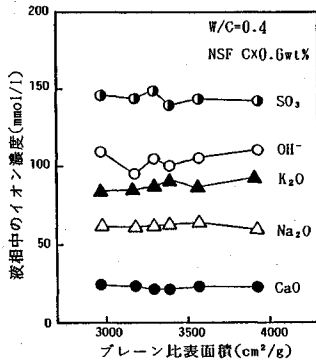


図-6 液相中のイオン濃度及ぼすセメントの粉末度の影響 (水和時間 5分)

とを示した。したがって、図-5に示した高性能減水剤の添加量によるセメントペーストの見掛け粘度とエトリンガイト生成量の関係の相違も混和剤の吸着と密接な関係があると考えられ、ここでは、セメントの粒度が高性能減水剤の吸着に及ぼす影響について調べた。

図-7に、試製したセメントのブレン比表面積とNSF吸着量との関係を示す。両者の間には直線的な関係が認められ、服部らの結果が確認された。なお、セメントペーストの見掛け粘度とNSF吸着量の関係は図-8に示すとおりとなり、NSF吸着量が増えるのにもかかわらず見掛け粘度は増大し流動性が悪くなるのが認められる。著者ら³⁾は、せっこう形態の異なるセメントを用いた実験において同様な結果を得ており、その理由としてNSFが吸着速度の大きいC₃AやC₄AFに選択的に多量に吸着し、流動性に対して寄与の大きいC₃S等のシリケート相への吸着量が減少するためセメント粒子が凝集し、流動性が悪くなることを示した。図-9に、試製セメントへのNSF吸着量の経時変化を示す。水和時間1分におけるNSF吸着量は、粉末度の影響を大きく受け、この差がその後の吸着量の変化にそのまま影響していることがわかる。なお、水和時間1分での吸着は既報¹²⁾の結果によればC₃Aへの吸着に相当する。したがって、セメント粒子の比表面積が大きくなると、C₃AやC₄AFへの高性能減水剤の吸着量が増大し、C₃S等のシリケート相への吸着量が減少するため流動性が低下するものと推論される。

しかし、NSFの添加量がC×0.6wt%すなわちセメント1gに対し6mgと大きい場合には、図-9に示すように液相中にはNSFが接水後15分でもセメント1gに対し2~3mg、溶液濃度で0.5~0.75wt%残存している。服部ら¹³⁾によれば、溶液濃度が0.75wt%前後でセメントへのNSFの吸着は飽和に達し、その点で表面電位すなわちゼータ電位も最大になるとしている。以上のことからNSF添加量が0.6wt%と大きい場合にはC₃S等のシリケート相への吸着量は各セメント特に低

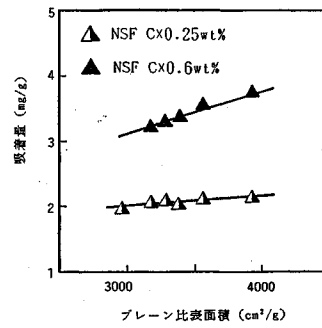


図-7 NSF吸着量に及ぼすセメントの粉末度の影響 (W/C=0.4, NSF C×0.6wt%)

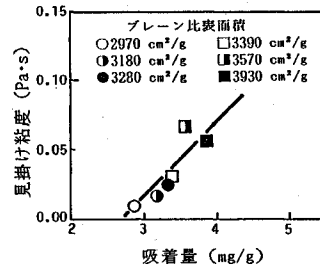


図-8 NSF吸着量と見掛け粘度の関係 (W/C=0.4, NSF C×0.6wt%, 水和時間 15分)

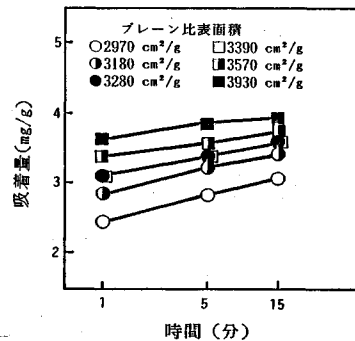


図-9 NSF吸着量の経時変化 (W/C=0.4, NSF C×0.6wt%, 水和時間 15分)

ブレンのセメントではあまり変化しないと考えられる。したがって、高性能減水剤添加ペーストの流動性に及ぼすセメントの粒度の影響は、高性能減水剤の吸着すなわち表面電位以外の要因も関与していることが示唆された。

6. セメントの流動機構と粒度分布の役割

(1) セメント粒子のヘテロ凝集

前章までの結果より、セメントペーストの流動性に及ぼすセメントの粒度特に粉末度の影響はセメントの初期水和性状や混和剤の吸着性状と密接に関連していることが判明した。しかし、それと同時にセメントの粒度の影響には初期水和や混和剤の吸着以外の要因も関与していることが示唆された。ところで、著者ら³⁾は混和剤添加

系のセメントペーストの流動性がセメント粒子の凝集・分散性状と密接な関係にあり、かつセメントペーストは異なる表面電位を有する粒子から成る系であるためその凝集はヘテロ凝集として取り扱わなければならないことを明らかにした。一方、このヘテロ凝集は表面電位以外に粒子の大きさにも依存することが知られており¹⁴⁾、ここではセメント粒子のヘテロ凝集に及ぼす粒子径の影響について調べ、セメントの粒度のもう一つの要因である粒度分布の影響について検討することにする。

粒子半径 a_1, a_2 が異なる球形粒子の静電反発ポテンシャル V_r および Van der Waals 引力ポテンシャル V_a は既報³⁾の表面電位の効果も考慮すると次のようになる¹⁴⁾。

$$V_r = \frac{\epsilon a_1 a_2 (\phi_1^2 + \phi_2^2)}{4(a_1 + a_2)} \left[\frac{2\phi_1 \phi_2}{(\phi_1^2 + \phi_2^2)} \ln \left\{ \frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} \right\} + \ln \{1 - \exp(-2\kappa H_0)\} \right] \dots \dots \dots (2)$$

$$V_a = -\frac{A a_1 a_2}{6(a_1 + a_2) H_0} \dots \dots \dots (3)$$

ここに、 ϕ_1, ϕ_2 : 表面電位、 ϵ : 比誘電率、 κ : Debye-Hückel パラメーター、 A : Hamaker 定数、 H_0 : 粒子表面間距離

粒子の凝集・分散は、 V_r と V_a の和である全ポテンシャルエネルギー V_t 曲線の形、すなわちポテンシャル障壁 V_{max} の大きさによって決定される。

なお、上述のポテンシャル障壁 V_{max} で決定されるのは平衡状態での粒子の凝集・分散である。しかし、実際のセメントペーストの流動性は経時変化することが知られており、セメントペーストが流動を示している接水後 1~2 時間の間にはセメント粒子の凝集・分散は平衡に達していないと考えられ、その凝集・分散はより厳密には凝集する速度から論じなければならない。粒子間に相互作用がない系では、2つの粒子の衝突はすべて凝集(急速凝集)を引き起こし、凝集速度は次式で与えられる。

$$K = 4kT/3\eta \dots \dots \dots (4)$$

ここに、 η : 溶媒の粘度

一方、粒子間にエネルギー障壁がある場合の凝集速度は上述の急速凝集に比べて、 $1/W$ だけ減少し、このような場合の凝集を緩慢凝集という。また、 W は安定度比と呼ばれ、 i 粒子と j 粒子間の安定度比 W_{ij} は次式で表される¹⁴⁾。

$$W_{ij} = 2 \int_2^\infty \exp\left(\frac{V_t^{ij}}{kT}\right) \frac{dS}{S^2} \dots \dots \dots (5)$$

ここに $S = H_0/a$ 、 $a = (a_i + a_j)/2$ 、 k : Boltzmann 定数 上式はさらに次式のように近似される¹⁵⁾。

$$W_{ij} = 1/2ka \exp(V_{max}/kT) \dots \dots \dots (6)$$

これより、凝集速度も粒子間の全ポテンシャルエネルギーのエネルギー障壁 V_{max} の大きさにより決定される

ことがわかる。なお、服部ら¹⁶⁾によればセメントペーストの粘度 η とエネルギー障壁 V_{max} の関係は次式で表現される。

$$\log \eta = A - 2/3 \log(B + \exp(V_{max}/kT)) \dots \dots \dots (7)$$

ここに、 $A = 2/3 \log(2Kkatn^2) + C_1$ 、 $B = 2Kkatn$ 、 C_1 : 定数、 $K = 4kT/3\eta$ 、 a : 粒子半径、 n : 粒子個数、 t : 時間

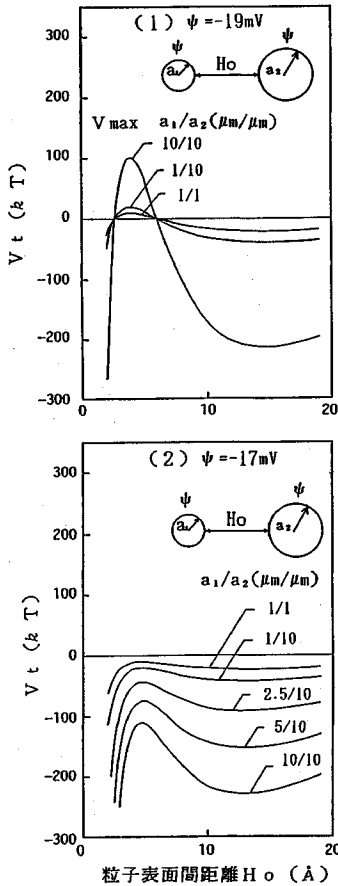
したがって、エネルギー障壁 V_{max} が大きいと粒子は分散し、セメントペーストの粘度が低下し、流動性は良好になる。また、セメントペーストの見掛け粘度とモルタルのフロー値との間には図-1 に示した関係があり、モルタルのフロー値の変化もセメント粒子間のエネルギー障壁 V_{max} の変動から説明することができる。

次に、実際のセメント粒子の値を用いて、まず表面電位が同じで粒子径が異なる粒子 1 と粒子 2 の V_t 曲線を求めてみた。セメントの Hamaker 定数の値は、服部¹⁷⁾がスランプロスの実験データから算出した値を参考に $2 \times 10^{-21} J$ とした。また、表面電位の値にはセメントペーストの流動性に対し寄与の大きい C_3S のゼータ電位の値を用いた。なお、 C_3S のゼータ電位は NSF の添加量により $-12 mV$ から $-20 mV$ まで変化した³⁾。この範囲で表面電位を変化させたときの V_t 曲線の一例を図-10 に示す。図よりエネルギー障壁 V_{max} の大きさは粒子径の影響を明らかに受け、かつその影響は表面電位の大きさにより異なるのが認められる。

すなわち、表面電位が $-19 mV$ である場合には、明らかに粒子径 $1 \mu m$ の微粒子同士の方が $10 \mu m$ の粗粒子同士よりも V_{max} が小さくなった。また、微粒子と粗粒子の組合せでも V_{max} の大きさは微粒子同士とあまり変わらないことから、このようなヘテロ粒子系の凝集は粒子径の小さな方の粒子に支配されるといえる。

一方、表面電位が $-17 mV$ と絶対値でわずかに $2 mV$ 小さくなると、 V_{max} は負となり安定度比 W は 1 より小さくなる。したがって、この場合には V_{max} の値が低いほど粒子間に引力が作用し凝集速度が加速されることになる。図より粗粒子同士と微粒子同士の V_{max} を比べてみると、粗粒子同士の方が低く、より凝集しやすい傾向を示した。また、粗粒子への微粒子の付着においても粒子径の大きい方が V_{max} が低く凝集しやすい結果となり、表面電位の値によりヘテロ凝集に及ぼす粒子径の影響が異なることが判明した。

同様な結果が、実際のセメント粒子のように表面電位の値が異なる場合でも得られる。図-11 に、粒子の表面電位の値として NSF 添加系における C_3A および C_3S の実測値を用いたときの粒子径による V_{max} の変化を示す。なお、 C_3A の表面電位は $-35 mV$ とした³⁾。図より、 V_{max} の値は既報³⁾に示したように絶対値の小さな表面電位の値に支配されるが、さらに粒子径によっても



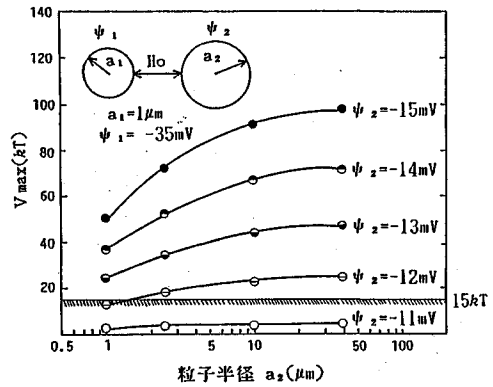
図—10 2粒子の粒子半径を変えたときの全ポテンシャルエネルギー—曲線 ($I=0.35 \text{ mol/l}$, $A=2 \times 10^{-21} \text{ J}$, $T=20^\circ\text{C}$)

変化した。特に、 $\psi_2 = -12 \text{ mV}$ では粒子径 $1 \mu\text{m}$ の粒子同士では凝集するが、片方の粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以上であると V_{max} は粒子の安定した分散に必要な 15 kT を超え凝集しないことになり粒子径の顕著な効果が認められる。

以上、実際のセメント粒子の粒子径や表面電位の値を用いてヘテロ凝集におけるエネルギー障壁 V_{max} を検討した結果、セメントペースト中のセメント粒子の凝集・分散には従来いわれてきた表面電位のほかに粒子径の影響も考慮しなければならないことが示唆された。

(2) セメントの流動機構に及ぼす粒度分布の影響

前節のヘテロ凝集に及ぼす粒子径の影響の検討結果より、高性能減水剤添加系のようにセメント粒子の表面電位が小さい場合には、粒子の凝集は粗大粒子にまで及ぶことになる。一方、高性能減水剤添加系のように表面電位の絶対値が大きい場合では、微粒子が粒子の凝集を支配することになる。これらは、表—4 に示したモルタルの流動性とセメントの粒度分布の関係を良く説明するものであり、したがってセメントペーストやモルタルの流動性に及ぼすセメントの粒度分布の影響はセメント粒子の凝集に及ぼす粒子径の影響から説明されるものと考



図—11 粒子間のポテンシャルエネルギー障壁 V_{max} に及ぼす粒子半径および表面電位の影響 ($I=0.35 \text{ mol/l}$, $A=2 \times 10^{-21} \text{ J}$, $T=20^\circ\text{C}$)

えられる。なお、懸濁液中の粒子の凝集速度は、前述の粒子が出会ったときのエネルギー障壁 V_{max} に打ち勝って凝集を起こす確率以外に、粒子が互いに出会う頻度にも依存する。ヘテロ粒子系では衝突する相手が異なるため衝突の組合せも幾通りにもなり、ヘテロ粒子系全体の凝集速度は、各衝突の組合せについて衝突の安定度比と衝突頻度を掛け合わせて、その和を求めることになる。たとえば粒子1と粒子2の2種類のヘテロ粒子系では3種類の粒子間衝突が可能である。それぞれの衝突の安定度比 W_{11} , W_{22} , W_{12} は式 (5) より求まる。また衝突頻度は系に含まれる各粒子数にのみ依存し、次式に示す確率 P_{11} , P_{22} , P_{12} によって与えられる¹⁴⁾。

$$\left. \begin{aligned} P_{11} &= n^2 \\ P_{22} &= (1-n)^2 \\ P_{12} &= 2n(1-n) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

ここに、 n : 全粒子のうちで粒子1が占める数の割合
したがって、系全体の凝集速度 ($1/W_i$) は次式のようになる。

$$\frac{1}{W_i} = \frac{n^2}{W_{11}} + \frac{(1-n)^2}{W_{22}} + \frac{2n(1-n)}{W_{12}} \dots\dots\dots (9)$$

セメント粒子を球と仮定して、各粒度区分ごとに平均粒径を用いて粒子数を求めたときのセメント中の粒子数の分布の一例を図—12 に示す。これより $11 \mu\text{m}$ 以下の微粒子の数は全粒子数の 99 % にも達する。したがって、粗粒子同士が衝突する確率は非常に低くなり、たとえセメント粒子の表面電位が小さく粗粒子同士の凝集する確率が高くても、微粒子同士の凝集または微粒子の粗粒子への付着が優先すると推論される。なお、この凝集により生じた二次粒子は見掛け上粗粒子の数を増大させるため、粒子は表面電位と粒子径の関数で表される V_{max} の値により決められる粒子径まで順に凝集することになる。

図—13 にエチルアルコール、NSF 0.05 % 溶液およ

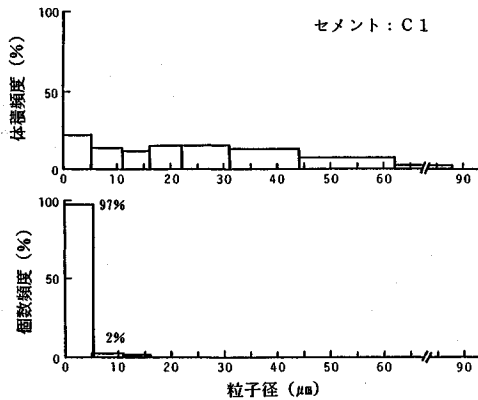


図-12 市販セメントの粒度分布

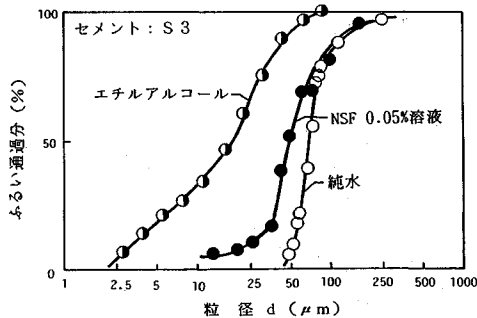


図-13 希薄懸濁液中でのセメント粒子の凝集・分散

び純水を溶媒とした懸濁液中でのセメント粒子の粒度分布を示す。セメント粒子が一次粒子にまで分散しているエチルアルコール中の粒度分布に比べ、NSF溶液や純水中でのセメント粒子の粒度分布は明らかに粗大粒子側にシフトし、微粒子が凝集し二次粒子を生じているのが認められる。なお、両者の粒度分布を比較すると、100 μm 以上の粗粒子の量は変わらないが、それ以下での粒子の粒度分布が異なり、純水中では約65 μm の大きさにまで凝集が進むのに対し、NSF溶液中では65 μm 以下の粒子が数多く存在するのが認められ、先に述べた推論と良く一致した。したがって、セメント粒子は微粒子から順に凝集してゆき、かつセメントペースト全体の粒子の凝集度合、すなわち凝集し得る最大粒子径は表面電位と粒子径の関数であるエネルギー障壁 V_{max} により決定されることが確かめられた。

上述のヘテロ凝集に及ぼす粒度分布の影響の検討結果より、粒子の衝突頻度を考慮するならば一般に微粒子が少ないほどセメント粒子の凝集が進まず、ペーストの流動性は良好になると考えられる。また、その傾向は高性能減水剤添加系のように表面電位の絶対値が大きく、セメント粒子の凝集が微粒子に支配される系ほど著しいことが推論される。このことは3 μm 以下の微粒子をカットするとセメントペーストの流動性が改善されかつその効果は混和剤添加系で顕著であるという事実⁷⁾や図-3

に示した0~11 μm の微粒子が減少するほど、または31~88 μm の粗粒子が増すほどセメントペーストの流動性が良くなるという結果と良く一致する。他方、ローラミルで粉碎した粒度分布幅の狭いセメントのように10 μm 以下の微粒子の量が同じで10~30 μm の中間粒子が多いセメントでは標準集中度水量が大きくなるという事実^{18),19)}がある。これは、混和剤無添加系では表面電位が小さく、 V_{max} が低くなり、凝集し得る最大粒子径は粗大粒子側にまで及ぶため、10 μm 以下の微粒子の量が同じならば10~30 μm の中間粒子が多いほどセメント粒子の凝集は進行することから良く説明される。したがって、セメントペーストの流動性は、セメント粒子の表面電位および粒度分布のバランスで決定されるものと考えることができる。

ところで、セメントペーストのような液相中のイオン濃度が高い場合には電気二重層が圧縮されるため粒子間相互作用力の及ぶ範囲はせいぜい十数Åであると考えられる。一方、水和初期におけるエトリンガイトの大きさは0.1~1 μm 程度であり²⁰⁾、このような条件下ではセメント粒子表面に生成したエトリンガイトは微粒子とみなされる。したがって、エトリンガイト生成量が増すほど見掛け上微粒子の数が増大するためセメント粒子は凝集し、その結果ペーストの粘度は増大すると考えられ、これは図-5の結果をよく説明する。また、これより微粒子または水和生成物が多いとスランプロスが大きくなることが推論され、長滝ら⁸⁾の実験結果と良く一致した。したがって、セメントの流動性に及ぼす初期水和の影響についてもセメントのヘテロ凝集に及ぼす粒子径の作用機構から解釈できる可能性が示唆された。

さらに、表面電位が同じ場合では、粒子の衝突頻度を考慮すると微粒子の方が凝集しやすいことから、試製セメントにおいてプレーン比表面積が増すほどセメントペーストの見掛け粘度が増大する事実が良く説明される。

以上の結果より、セメントペーストおよびモルタルの流動性に及ぼすセメントペーストの粉末度および粒度分布の影響は、セメント粒子の表面電位と粒子径の関数であるエネルギー障壁 V_{max} と粒子の衝突頻度のバランスから説明できるものと判断された。

7. 結 論

本研究では、高性能減水剤を添加したセメントペーストやモルタルの流動機構について粉末度および粒度分布の異なるセメントを用いて初期水和性状、混和剤吸着量から検討を加えた。さらに、セメント粒子間の相互作用力に及ぼす粒子径の影響について調べ、著者らがすでに示したヘテロ凝集によるセメントペーストの流動機構の解釈をより拡張することができた。本研究で得られた結果をまとめて以下に述べる。

(1) セメントペーストやモルタルは表面電位のみでなく粒子の大きさも異なるヘテロ粒子から成る系であり、このような系では粒子の凝集は、表面電位のほかに粒子径の影響も受ける。また、セメントペーストやモルタルの流動性は、このセメント粒子の凝集によって支配されるため、その流動性はセメント粒子の表面電位と粒度分布のバランスから説明される。

(2) セメント粒子の凝集に及ぼす粒子径の影響は表面電位によって変化する。すなわち、表面電位の絶対値が大きいと粒子の凝集は粒子径の小さい粒子に支配されるのに対し、表面電位の絶対値が小さいと逆に粗粒子の方が凝集を促進する結果となった。

(3) 通常のセメントでは微粒子部分の粒子個数が全粒子個数に占める比率が90%と大きいため、粒子の衝突頻度を考慮すると、セメント粒子の凝集は微粒子から順に凝集してゆく過程が基本となる。したがって、表面電位が同じ場合には、微粒子の多いセメントの方が流動性が低下することになる。

(4) セメントの水和により析出した水和物は、粒子間に作用している相互作用力の有効範囲に比べ十分大きく微粒子とみなせることから、セメントの水和によるセメントペーストやモルタルの流動性の低下もヘテロ凝集に及ぼす粒子径の作用機構から統一的に解釈できる可能性が示された。

参考文献

- 1) Whiting, D. : Evaluation of super-water reducers for highway application, FHWA Report, 169 pp., 1981.
- 2) 服部健一・岡田英三郎・水沼達也：普通ポルトランドセメントの性質と高性能減水剤による分散，セメント技術年報38, pp.122~125, 1984.
- 3) 名和豊春・江口 仁：せつこう形態がセメントの流動性に及ぼす影響，セメント技術年報41, pp.46~49, 1987.
- 4) 名和豊春・江口 仁：セメントの流動性に及ぼす硫酸アルカリの影響，セメント技術年報42, pp.52~55, 1988.
- 5) 国府勝郎・関野文雄・牧野正義：高性能減水剤を使用した低水セメント比のモルタルおよびペーストのコンシステンシーに関する一考察，セメント技術年報35, pp.206

- ~209, 1981.
- 6) 小沢一雄・前川宏一・岡村 甫：ハイパフォーマンスコンクリートの開発，第11回コンクリート工学年次論文報告集, pp.699~705, 1989.
- 7) 内田清彦・山下純成・小西正芳：流動性に及ぼす微粉の影響，セメント・コンクリート論文集, No.43, pp.48~53, 1989.
- 8) 長滝重義・戸矢栄一・竹内 徹：流動化コンクリートのスランプロス，セメント技術年報37, pp.163~166, 1983.
- 9) 尾野幹也・永嶋正久・斎藤征士：モルタルの初期硬化過程，セメント技術年報34, pp.78~81, 1980.
- 10) Uchikawa, H. *et al.* : Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the initial hydration of clinker having different burning degree, Cement and Concrete Research, Vol.14, pp.645~656, 1984.
- 11) Bensted, J. : Effects of surface area upon early hydration of portland cement, Chem. Ind., No.8, p.293, 1981.
- 12) 名和豊春・江口 仁：高性能減水剤の吸着挙動に及ぼす硫酸塩の影響，セメント・コンクリート論文集, No.43, pp.90~95, 1989.
- 13) 服部健一・鈴江重俊・岡田英三郎：高性能減水剤のセメント粒子への吸着，セメント・コンクリート, No.416, pp.10~19, 1981.
- 14) 北原文雄・古澤邦夫：分散・乳化の化学，工学図書, pp.162~182, 1983.
- 15) Pugh, R.J. and Kitchener, J.A. : Theory of selective coagulation in mixed colloidal suspensions, J. of Colloid and Interface Science, Vol.35, No.4, pp.656~664, 1971.
- 16) 服部健一・和泉嘉一：セメントペーストの流動性に関する新理論，材料, Vol.32, No.356, pp.461~470, 1983.
- 17) 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.
- 18) Beke, B. : Importance of roller milling in cement production, World Cement Technology, pp.76~81, 1981.
- 19) 片山信裕・前野満夫・古閑忠之：ローラミルにより粉碎したセメントの性質，セメント技術年報38, pp.90~93, 1984.
- 20) Schwiete, H.E. *et al.* : Investigations in the system $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$, Symposium on structure of portland cement paste and concrete, Highway Research Board, Special Report 90, pp.353~367, 1966.

(1990.10.23 受付)

EFFECTS OF FINENESS AND PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF CEMENT ON THE FLUIDITY OF CEMENT PASTE AND MORTAR

Toyoharu NAWA, Hitoshi EGUCHI and Masahiro OHKUBO

The influences of fineness and particle size distribution of cement on the fluidity of mortar or cement paste were studied by using a flow table and a rotational viscometer, respectively. Simultaneously, the early hydration for cement and the adsorption of superplasticizer were also examined. The results indicated that the fluidity of cement paste and mortar decreased for cement with high ratio of fine fraction, while the fluidity increased for cement with high ratio of coarse fraction. Furthermore, the fluidity of mortar and cement paste were revealed to depend on the flocculation of cement particles which was influenced by the particle size. The changes in flocculation depending on the particle size of cement were explained by the changes in the interaction force among cement particles due to their particle size themselves.