

論文 セメント粒子の凝集構造とセメントペーストの流動性の関係

太田 顕*1・名和 豊春*2・大沼 博志*3

要旨：本研究は、高流動コンクリートの配合設計を容易にするため、使用材料である粉体の特性値に基づいた配合設計方法の構築を目的として、粉体の充填率や比表面積から求まる水膜厚さなどを基にペーストの流動性とブリーディング特性について、モデル化を行った。その結果、セメントペーストの流動性は、セメント粒子表面に形成する水膜厚さとブリーディング水量から定量的に推定できることを明らかにした。また、ペーストのブリーディングは、水膜厚さがある値を超えた場合に発生することを明らかにした。

キーワード：粒子の凝集・分散、水膜厚さ、流動性、ブリーディング

1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性の向上や建設工事の合理化などの社会的な要請から、高流動コンクリートが開発され、急速に実用化されている。高流動コンクリートとは、フレッシュの状態バイブレーターを使用することなく、自重のみで型枠の隅々まで充填する性質を持つコンクリートである。そのため、高い流動性能と材料分離抵抗性能という2つの相反する性質を有する。

現在、高流動コンクリートの配合設計は、ペースト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やVロート流下試験の結果を用いて各単位量を推定し、最後にコンクリートの試し練りを行い決定している¹⁾。

しかし、使用する材料の種類によって、単位水量や高性能 AE 減水剤の添加量の最適値が異なるため、これらの量を簡易に推定することは難しい。さらに、同じ種類の粉体でも、比重、比表面積、充填率、粒子形状などの物理的性質が異なる場合、単位水量や高性能 AE 減水剤の添加量に変化する。そのため、粉体の種類や品質が変化した場合は、配合の決定に多くの試し練

りを行う必要があり、多大な労力と時間を労しているのが現状である。

したがって、高流動コンクリートの普及のためには、単位水量と高性能 AE 減水剤の添加量の最適値を簡易に推定できる方法を構築することが不可欠であると考えられる。

本研究は、以上のような背景に基づき、粉体の物理的な特性値からペーストの流動性を推定する方法について検討した。すなわち、粒子の凝集構造を考慮してペースト中の水をいくつかの存在形態に分類し、各々の水がペーストの流動性に及ぼす効果についてモデルを構築した。次に、普通セメントを用いてセメントペーストの流動性が提案するモデルで説明されるか否かを検討し、提案したモデルの有効性について検討を行った。

2. ペーストの流動性モデル

粉体に少量の水を加えると粉末状から団子状となり、さらに水を加えるとペースト状になり流動する。なお水を加えるとペースト中の一部の水が分離し表面に浮く、いわゆるブリーディングが生じる。

*1 北海道大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻

*2 北海道大学大学院助教授 工学研究科社会基盤工学専攻 工博（正会員）

*3 北海道大学大学院教授 工学研究科社会基盤工学専攻 工博（正会員）

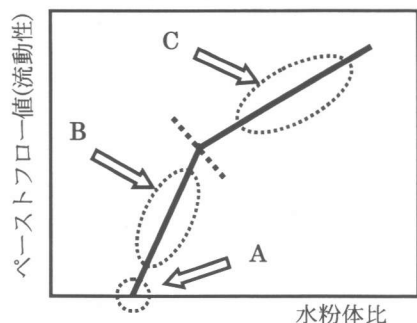


図-1 水粉体比と流動性の模式図

性のモデルを提案する。

2.1 ペースト中における水の存在形態と流動性に関する基本概念

図-1 にペースト中の水量とその流動性との関係についての模式図を示す。また、図-2 に粒子と各水の存在形態の模式図を示す。

図-1 に示すように A 点は、ペーストが流動を開始する点である。粉末状からペースト状に変化し流動を開始するまでにはある程度の水量を必要とする。A 点においては粒子が最密になるように配列するため粒子間の相互作用に拘わらず粒子は凝集し、図-2 に示すように、水が粒子間の空隙に入り込み、やがて空隙が水によって充填された状態である。この状態では、粒子と粒子の表面が接しているため粒子間の摩擦抵抗力が大きい状態である。そのため、A 点では、ペーストは流動しない。ここで A 点において粒子の空隙を充填する水を粉体充填拘束水と呼び W_0 と記述する。

次に図-1 の B の領域は、A 点以上の水が加わりペーストが流動する領域である。領域 B では、図-2 に示すように粒子の表面全体に水が付着することとなり、粒子が水の膜で覆われた状態になる。このように粒子表面に水膜が形成することによって、粒子間の摩擦抵抗力が低下するため、ペーストが流動するようになる。さらに水量が増加することによって、水膜の厚さが増大するため、さらに摩擦抵抗力が低減し流動性

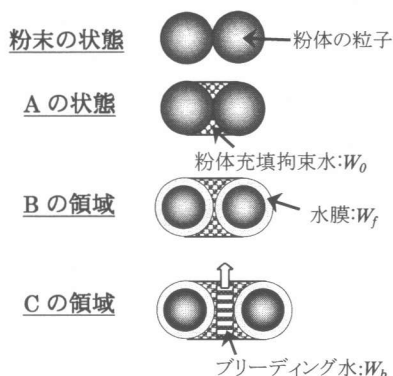


図-2 粒子と各水の存在形態の模式図

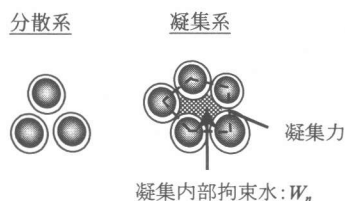


図-3 粒子の分散・凝集構造の模式図

が向上する。ここで、粒子表面に形成する水膜に関与する水を W_f と記述する。また、ペーストに含まれる空気の混入量は A 点近傍以外では W/C によってあまり変化しなかったためこの影響を無視するものとした。

したがって、この領域 B におけるペーストフロー値 (Flow B と表す) は、 W_f の関数 f を用いて

$$\text{Flow B} = f(W_f) \quad (1)$$

と表すことができる。

一方、高性能 AE 減水剤の添加量が少量の場合や無添加の場合、ペースト中の粒子は凝集する。図-3 に粒子の凝集構造の模式図を示す。粒子の凝集は、図-3 に示されるように粒子間に凝集力が働くため凝集体を形成する。凝集は、水膜の形成と同時に発生するため、水膜を有する粒子によって凝集体が形成される。図-3 に示すように凝集体は、その内部に水を収蔵する。この凝集体に拘束された水はペーストの流動性に直接寄与しないと考えられる。ここで、凝集体

内部に収蔵される水を凝集内部拘束水と呼び W_n と記述する。

ペーストの流動性は水膜厚さの増大とともに向上するが、やがてブリーディング水が発生する。ブリーディング水が発生する領域を図-1 に示すように領域 C とする。領域 C では、図-2 に示すように粒子表面に水膜として拘束されない水が発生する。この水はペースト中を自由に移動することが可能であり、比重差の関係から水分はペースト中を上昇する。このように水が分離する現象がペーストにおけるブリーディング現象である。ここで、領域 C で発生する自由水全体をブリーディング水と呼び W_b と記述する。なお、ブリーディング水も粒子間の摩擦抵抗力を低下させるため流動性を向上させる。

したがって、領域 C におけるセメントペーストの流動性 ($Flow C$ と表す) は、 W_b の関数 g と式 (1) を合わせることで

$$Flow C = f(W_{f,max}) + g(W_b) \quad (2)$$

と表される。ここで、 $W_{f,max}$ は水膜となる水の最大量を表す。なお $W_{f,max}$ は粒子の凝集・分散にかかわらず同じ値とする。

次に各水量の算出方法について詳述する。

2.2 粉体充填拘束水 (W_0) の算出

流動を開始する A 点では、粉体の空隙が水で充填された状態である。そこで粉体充填拘束水は、粉体の空隙量を示す値である充填率から次式のように算出できる。

$$W_0 = (1 - G) \times \rho_w \quad (3)$$

ここに、 G は粉体の充填率、 ρ_w は水の密度 (g/cm^3) を表す。

2.3 凝集内部拘束水 (W_n) の算出

粒子が分散している系は、上述したように $W_n=0$ であるから、ペースト中の全水量を W_a と記述すると領域 B において

$$W_a = W_0 + W_f \quad (4)$$

となる。

一方、粒子が凝集した系では、 $W_n \neq 0$ であり、

ここでは W_n および W_f は、水膜の形成と同時に (領域 B) に発生し、($W_a - W_0$) と比例関係で増加すると仮定した。この仮定は次式のように表される。

$$W_n = k_1 (W_a - W_0) \quad (5)$$

$$W_f = k_2 (W_a - W_0) \quad (6)$$

ここに k_1 および k_2 は定数である。

図-1 の流動性が屈曲する点では、 $W_{f,max}$ に達すると同時に、 W_n も最大となる。ここで W_n の最大量を $W_{n,max}$ と記述すると、このときの全水量 W_a は次式のように表される。

$$W_a = W_0 + W_{f,max} + W_{n,max} \quad (7)$$

したがって、式 (5)、(6) より各 W_a における W_f および W_n が算出できる。

2.4 ブリーディング水 (W_b) の算出

領域 C において水膜および凝集内部拘束水は最大に達したまま一定で、それ以上増大しないと仮定した。すると、領域 C における W_b は次式により算出できる。

$$W_b = W_a - (W_0 + W_{f,max} + W_{n,max}) \quad (8)$$

2.5 水膜厚さの算出方法

本モデルにおいて水膜は、粉体の粒子表面に一定の厚さで均一に形成するとしている。よって、水膜厚さ (t) は、次式により算出する。

$$t = \frac{W_f}{P \cdot \rho_w \cdot BL} \quad (\times 10^4 \text{ } \mu m) \quad (9)$$

ここに、 P は粉体の質量 (g)、 BL は粉体の比表面積 (cm^2/g) を表す。

3. 実験概要

セメントペーストを用いてモデルの適合性を検証し、さらにセメントペーストの流動性を定量化することを試みた。

3.1 使用材料

表-1 に本研究で使用了普通ポルトランド

セメントの物性値を示す。混和剤は、市販の高性能 AE 減水剤（ポリカルボン酸エーテル系と架橋ポリマーの複合体）を使用した。

3.2 実験方法

ペーストは、ハンドミキサーを用いてセメントと混和剤をあらかじめ混入した水を一括投入した後、3 分間練り混ぜ作製した。練上り温度は、 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ とした。ペーストの流動性は、「JASS 15 M-103」に準じて測定したペーストフロー値（以下フロー値と表す）により評価を行った。また、練り上がったペーストをプラスチック製の容器（ $\phi 60\text{mm}$ ）に 50g 詰めて、容器上面をフィルムで密閉し 30 分間静置させた後、ペーストの上面に浮き出てきた水分をスポイトで採取した。以下、スポイトで吸水された水量をブリーディング水量と呼び、ブリーディング性状の評価指数とした。

4. 実験結果

4.1 ペーストの流動性

図-4 に水セメント比（以下 W/C と表す）とフロー値の関係を示す。グラフ上の SP は、混和剤添加量を表す。

図に示すように流動性と W/C の関係は、W/C の増加に伴い流動性も高くなり、同一 W/C において混和剤添加量（以下 SP 量とする）が増加すると流動性も高くなるという一般的な傾向を示した。また、フロー値と W/C の関係は直線的であり、フロー値が 0 の点で 1 点に収束することと、ある W/C を境にフロー値と W/C の関係が屈曲するという挙動が認められた。そして、屈曲点以上の W/C では、SP 量にかかわらず練り混ぜの直後からペースト中から水が染み出てくるブリーディング水の発生が目視で確認された。

表-1 のセメントの充填率から求まる粉体充填拘束水は式 (3) より、 $W_0=0.43$ であり、水セメント比に換算すると $W_0/C=0.238$ となり、図-4 に示すフロー値が収束する W/C の値 0.24 とほぼ一致する。

表-1 普通ポルトランドセメントの物性値

密度 (g/cm^3)	ブレン比表面積 (cm^2/g)	充てん率 (%)
3.16	3290	57

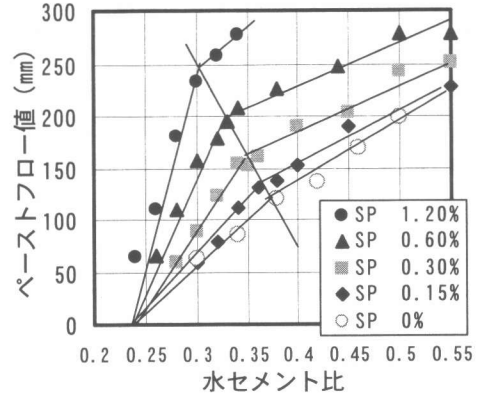


図-4 セメントペーストのフロー値と水セメント比の関係

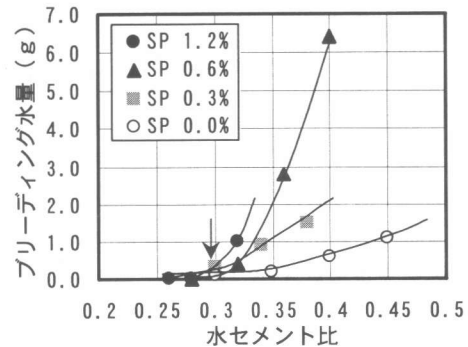


図-5 水セメント比とブリーディング水量の関係

これより、本研究で提案したモデルにおける粉体充填拘束水の概念の妥当性が確認される。

4.2 ブリーディング水の結果

図-5 に水セメント比とブリーディング水量の関係を示す。図中の矢印で示したように、SP 量にかかわらず、ある W/C を境にブリーディング水の発生が認められ、SP 量が多いほど低水セメント比側にシフトしている。ブリーディング水の発生はペースト中に自由水が発生していることを示しており、図-1 に示す領域 C と考えられる。

図-6 に図-4 におけるフロー値が屈曲する点の W/C と図-5 においてブリーディング水量が立ち上がる点の W/C の値をそれぞれ対応させた結果を示す。図より明らかに両者は、ほぼ一致する関係にある。したがって、流動性の屈曲点において、ペースト中では自由水が発生していることになり、本モデルで想定したようにフロー値が屈曲する W/C において粒子表面に保持される水膜が最大に達している状態と考えられる。

4.3 水膜厚さと流動性の関係

ここでは、SP 量が 1.2% のとき粒子が完全に分散している状態と仮定し、水膜厚さの算出を行い、水膜厚さと流動性の関係を検討した。SP 量が 1.2% の屈曲点の W/C は 0.3 であり、式(3)、式(4)および式(9)より、 $t=0.19\mu\text{m}$ となる。これより、SP 量に拘わらずセメントペーストの流動性が屈曲するときの水膜厚さは $0.19\mu\text{m}$ とし、水膜厚さと凝集内部拘束水を求めた。

図-7 に W/C と単位セメント量あたりに換算した凝集内部拘束水量 (W_n/C と表す) の関係を示す。図に示すように、同一水セメント比における W_n/C は、高性能 AE 減水剤を添加した場合、減少する結果となった。これは、既知の事実である高性能 AE 減水剤の添加によって粒子が分散することを良く表す結果となった。

次に各 SP 量における水膜厚さと流動性の関係を検討した。

結果を図-8 に示す。水膜厚さは、最大の水膜厚さ ($0.19\mu\text{m}$) で除した値とし、SP 添加量も同様に最大の SP 添加量 (1.2%) で除し、正規化している。各量を $\bar{t}$ および $\overline{sp}$ と記述する。図に示すように水膜厚さとフロー値の関係は、相関の高い直線関係であることが認められる。またその関係は、高性能 AE 減水剤の添加量によって変化しており、同じ水膜厚さにおいて SP 量が増すと流動性が向上する結果となった。

高性能 AE 減水剤がセメント粒子に吸着することにより、同じ距離での粒子間に作用する反

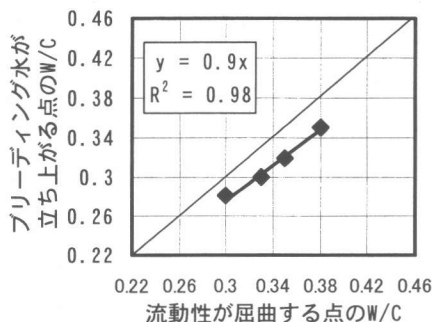


図-6 ブリーディング水の発生と
屈曲点における水セメント比の関係

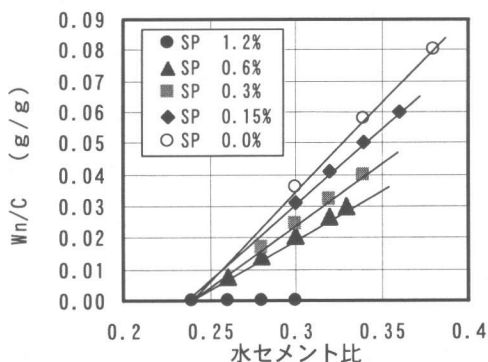


図-7 水セメント比と凝集内部拘束水量の関係

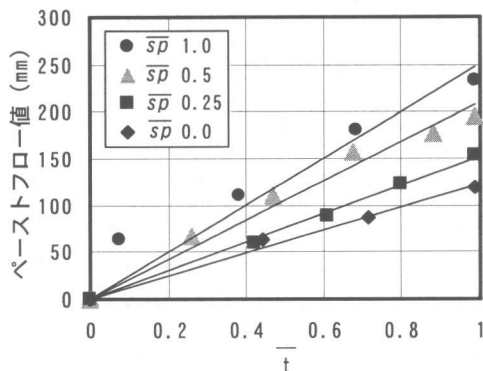


図-8 水膜厚さとペーストフロー値の関係

発力が増大し、ペーストの分散性が向上することが知られている²⁾。

これにより同一水膜厚さにおいて SP 量によって流動性が異なる原因は、混和剤を吸着することによって生じる反発力、すなわち、高性能 AE 減水剤による立体障害反発力の増大から説明されるものと考えられる。

図-8 のフロー値は領域 B における流動性で

あるため、式(1)に対応する。ここで $\bar{t}$ および $\bar{sp}$ について重回帰分析を行った結果、相関係数が $R^2=0.92$ という高い相関が得られ、ペーストフロー値は次式のように水膜とSP量の関数で表される。ペーストフロー値を $Flow$ と表す。

$$Flow = 168.7 \cdot \bar{t} + 78 \cdot \bar{sp} - 26.4 \quad (10)$$

したがって上式より、ペーストの流動性に対してSP量に比べ水膜厚さがおよそ2倍の影響力を持つと考えられる。

4.4 ブリーディング水発生領域における流動性

屈曲点以降の流動性について検討するため、以上の実験結果と式(8)を用いて各添加量におけるブリーディング水量(W_b)を算出した。

図-9にブリーディング水とフロー値の関係を示す。図に示すブリーディング水は、単位セメント質量あたりに換算した値(以下 W_b/C と表す)とし、フロー値は各々のSP量における屈曲後のフロー値の増分に換算(以下 $\Delta Flow$ と表す)した。図-9に示すように $\Delta Flow$ は、SP量にかかわらずブリーディング水量との相関係数が $R^2=0.89$ という高い直線関係が認められ、次式のように W_b/C の関数で表される。

$$\Delta Flow = 497.67 \cdot \left(\frac{W_b}{C} \right) \quad (11)$$

$\Delta Flow$ はSP量に関わらずブリーディング水量の増大によって発現するものと考えられる。

ここで、全領域でのセメントペーストのフロー値を $Flow A$ と表すと、次式のように表され、かなり広い W/C の範囲にわたってセメントペーストの流動性を推定することが可能であると考えられる。

$$Flow A = \alpha \cdot \bar{t} + \beta \cdot \bar{sp} + \gamma \cdot \left(\frac{W_b}{C} \right) + \delta \quad (12)$$

ここに、 α , β , γ , δ は定数である。

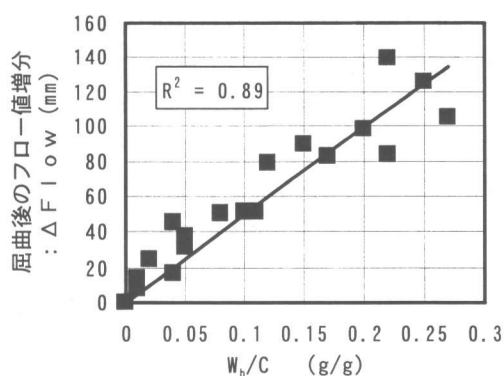


図-9 ブリーディング水と
屈曲後のフロー値増分の関係

5. まとめ

本研究では、高流動コンクリートの配合設計を容易にするために、粉体の凝集構造を考慮してペーストの流動性モデルを構築した。そして、セメントペーストを用いて、ペーストの流動性モデルの適応性を実験的に検討を行った結果、以下の知見が得られた。

1. セメントペーストの流動開始点における水量は、セメントの充填率より推定することが可能である。
2. 高性能 AE 減水剤の添加量に拘わらず、セメントペーストのフロー値が屈曲する点において水膜厚さが最大となりブリーディング水が発生する。
3. 粒子の凝集構造を考慮することによって、セメントペーストの流動性は、水膜厚さと高性能 AE 減水剤添加量の関数とブリーディング水量の関数から推定可能であることを示した。なお、ブリーディング水が発生する領域における流動性は、高性能 AE 減水剤の依存性は見られなかった。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 太田晃, 魚本健人: 微粉末粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討, コンクリート工学論文集, 1995.5