

論文 ダブルミキシングがセメントの初期水和反応に及ぼす影響

中川 好正^{*1}・藤井 真二郎^{*2}・吉岡 一弘^{*3}・田澤 榮一^{*4}

要旨：ブリーディング量が少ない水セメント比の比較的小さな領域でのダブルミキシング (DM) が、セメントペーストの性状に与える影響を確認するため、簡易断熱箱を使用した温度上昇履歴の測定により、セメントの初期水和反応に着目した検討を行った。その結果、最適な水の分割比率で DM を行うことにより、セメントの水和反応率が高まり、反応開始時間が促進されるという DM 作用が観察され、その作用は、化学混和剤の使用量やセメントの種類によって異なることが明らかとなった。

キーワード：ダブルミキシング，初期水和反応，簡易断熱箱，化学混和剤，セメント種類

1. はじめに

セメントペースト（以下ペーストと記す）の製造において、練混ぜ水の分割比率を変化させるとペーストの性質も変化することが多くの研究報告で明らかにされ、この練混ぜ方法はダブルミキシング（以下 DM と記す）と呼ばれている。¹⁾ DM では、水の分割比率によりセメント粒子間における水の充填状態が異なるため、練混ぜ時にペーストに加わるせん断力が変化する。その結果、セメント粒子の分散形態および凝集形態に違いが生じるため、ペーストの性質に変化が起こる。例えば、最適な水の分割比率で練り混ぜると、ブリーディング水は従来の水を一括投入したシングルミキシング（以下 SM と記す）に対して大幅に減少することがよく知られている。^{2),3)} しかし、ブリーディング量が少ない水セメント比の比較的小さな領域や、高いセメント粒子分散性能を有するポリカルボン酸系の化学混和剤を使用した影響の検討はあまりなされていない。また、圧縮強度に代表されるセメントの水和反応に着目すると、ペーストの強度は配合時の練混ぜ水からブリーディング水を差し引いた実質の水セメント比に依存するとさ

れ、ブリーディング現象の有無により強度発現性状が異なる。⁴⁾ このため、DM がセメントの水和反応に与える影響に関する報告も数少ない。

本研究では、水セメント比の比較的小さな領域での DM がペーストの性状に与える影響を確認するため、簡易断熱箱を使用した温度上昇履歴を測定する手法により、セメントの初期水和反応に着目した検討を行った。

2. 実験の概要

2.1 使用材料および配合

セメントは普通ポルトランドセメント (OPC)、低熱ポルトランドセメント (LPC) および OPC と LPC を質量比にて等量混合したセメント (MPC) の 3 種類を使用し、化学混和剤はメタクリル酸系のポリカルボン酸を使用した。また、ペーストの配合は W/C = 40% とした。表-1 に使

表-1 セメントの代表的な品質（実測値）

種類	記号	比表面積 (cm ² /g)	C ₃ S 含有量 (%) [*]
普通	OPC	3280	52.5
低熱	LPC	3480	25.7
普通:低熱=1:1	MPC	3380	39.1

^{*} 鉱物組成の実測値からボーグ式により算出

*1 (株) フローリック コンクリート研究所主任研究員 (正会員)

*2 (株) トクヤマ セメント営業技術グループ (正会員)

*3 (株) トクヤマ セメント企画グループ主席 工博 (正会員)

*4 中央大学 研究開発機構教授 工博 (正会員)

用セメントの代表的な品質、表-2 に化学混和剤の物性値を示す。なお、化学混和剤の使用方法は有効成分の対セメント質量比 (%/C) とした。

表-2 化学混和剤の物性値

種類	記号	有効成分 (%)	密度 (g/cm ³)
ポリカルボン酸	Ad	36.0	1.10

2.2 実験方法

(1) 練混ぜ方法

ペーストの練混ぜには容量5Lのホバート型モルタルミキサを使用した。練混ぜ方法の概略を図-1 に示す。SM は練混ぜ水を一括投入し、高速で3分間練り混ぜた。DM はこの練混ぜ水を2分割して練り混ぜる方法で、練混ぜ水の一部(一次水; W₁)を使用して高速で2分間練混ぜた後、かき落としを行い、水の残部(二次水; W₂)を加えて高速で1分間練混ぜた。なお、セメントは最初の低速回転1分間にミキサに連続投入し、その後かき落としを行った。

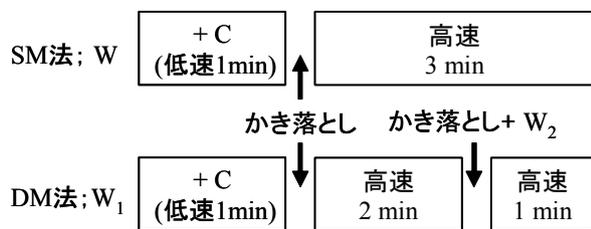


図-1 セメントペーストの練混ぜ方法

一次練混ぜ時の水セメント比 (W₁/C) は、0.08 (DM008), 0.12 (DM012), 0.16 (DM016), 0.20 (DM020), 0.24 (DM024), 0.28 (DM028), 0.32 (DM032) とした。また、化学混和剤はすべて一次水に投入した。

(2) フロー試験

ペーストのフロー値の測定は JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠したフローコーンを使用し、0 打フロー値を測定した。

(3) ブリーディング試験

ペーストのブリーディ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ディング率および膨張率試験方法」に準拠した。

(4) 簡易断熱温度の測定

簡易断熱温度の測定は作成した試験装置を用いた。図-2 に試験装置の概略図を示す。縦×横×高さ; 20cm×20cm×30cm のウレタンフォーム製の簡易断熱箱を使用することにより放熱をできるだけ遮断し、簡易断熱箱の中心にΦ5cm×11cm のポリエチレン袋に詰めたペースト(質量350g)を設置した。温度の測定は試験体の中心に熱電対を埋め込み、データロガーにて5分間隔で成形後72時間(ペーストの温度変化が終了して平衡状態となる時間)まで継続的に行った。

簡易断熱箱では完全な断熱が不可能であるため測定中にも放熱作用が働く。そこで、条件を一定とするために試験は室温20℃に設定された室内で行った。なお、同一条件での試験を数回実施して、再現性を確認している。

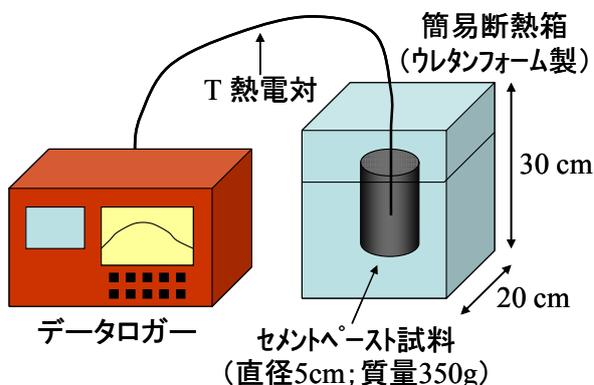


図-2 簡易断熱試験装置の概略図

(5) 熱重量分析 (TG)

測定試料は、簡易断熱箱により72時間養生したペーストを素早く砕き、ステンレス製の乳鉢にてすり潰したのち、JIS Z 8801に規定したふるい850μmを全通させたものを使用した。

標準物質 Al₂O₃、温度範囲室温~800℃、昇温速度 20℃/min の条件で熱重量分析(TG)の測定を行い、480℃付近で起こる水酸化カルシウムの脱水反応での重量減少により、セメントの水和反応で生成された水酸化カルシウム量を定量した。

(6) 水和熱の測定

示差熱重量分析と同一方法で作製した測定試料を用いて、JIS R 5203（溶解熱方法）により水和熱の測定を行った。

3. 試験結果と考察

3.1 フレッシュペーストの性状確認

図-3にプレーンペースト（以下 Plain）の W_1/C と JIS フロー（0 打）の関係を、図-4に Ad を 0.2%/C 添加したペーストの W_1/C と最大ブリーディング率の関係を示す。なお、Plain のブリーディング現象は殆ど観察されなかった。

JIS フローと最大ブリーディング率の値はいずれも W_1/C に伴い大幅に変化し、 $W_1/C=24\%$ で最小値を示す結果となっている。 $W_1/C=24\%$ でのペーストの状態は Capillary 域であるため、練混ぜ時にミキサからペーストに加えられるせん断力はセメント粒子の回転やすべりが原因となる減衰が少ない。よって、注水直後に形成された

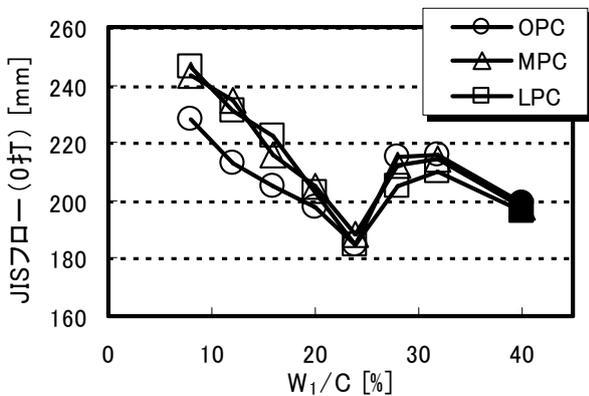


図-3 W_1/C とフロー値の関係 (Plain)

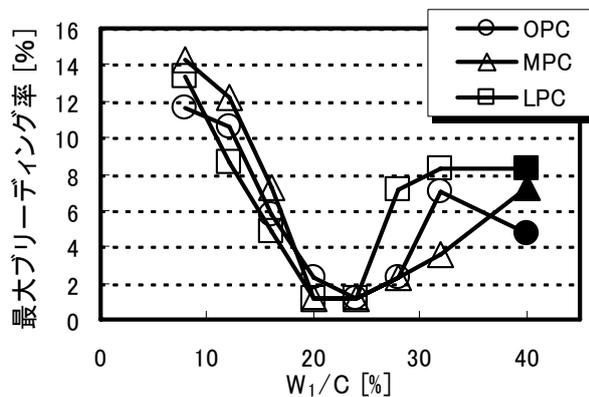


図-4 W_1/C と最大ブリーディング率の関係
(Ad=0.2%/C)

セメント粒子の凝集体が効率的に破壊され、その後再凝集する際に内部に多くの拘束水を形成する。⁵⁾ その結果、流動性やブリーディング現象に寄与するペースト中の自由水が保水され、このような現象が起こると推察される。図-5に主な練混ぜ条件におけるペースト中のセメント粒子の再凝集の概念図を示した。

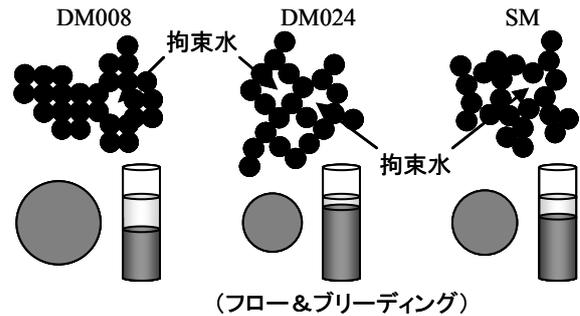


図-5 セメント粒子の再凝集の概念図

3.2 簡易断熱温度の試験結果

(1) 簡易断熱温度測定結果

図-6に OPC を使用し Ad を 0.2%/C 添加した条件でのペーストの温度上昇履歴を一例として示す。練混ぜ方法を変化させると、ペーストの経時的な水和発熱特性に大きな差が観察される結果となっている。

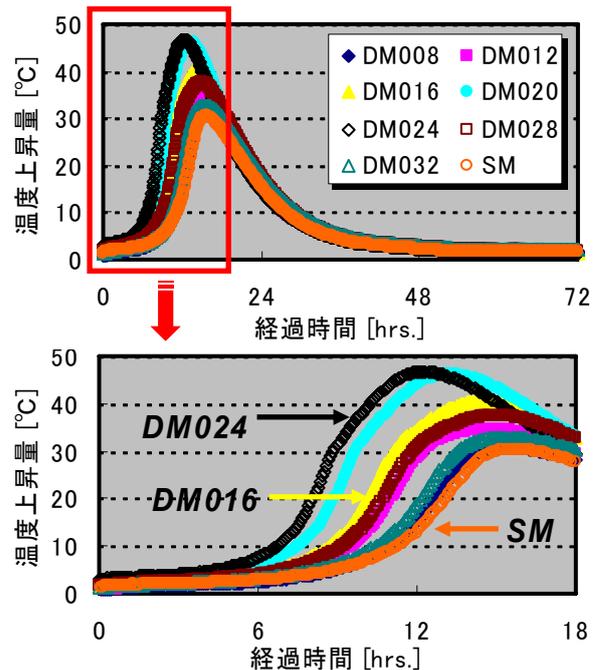


図-6 簡易断熱温度測定結果の一例

(2) 解析指標の定義

ここで、簡易断熱温度測定における解析指標として以下のように定義する。

ペースト温度と室温の差を温度上昇量(θ)とし、また、決定係数 R^2 が 0.997 程度となる $t_1 \sim t_2$ 間の一次線形近似を式 (1) として、図-7 に記した指標を以下に示す。

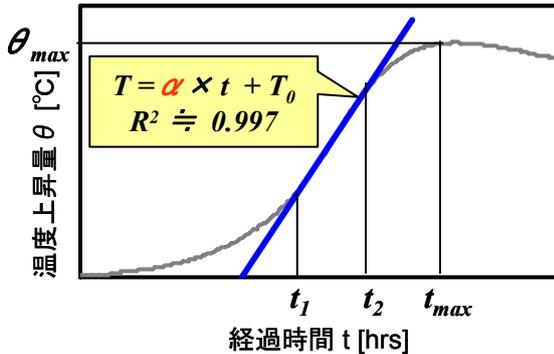


図-7 解析指標の定義

$$\theta = \alpha \cdot t + \theta_0 \quad (1)$$

最高温度上昇量 ; θ_{max} (°C)

温度上昇速度 ; α (°C/hrs)

最高温度到達時間 ; t_{max} (hrs)

これらの指標を用いてペーストの初期水和反応特性の解析を行った。

3.3 DM によるセメントの初期水和反応特性

図-8, 図-9 および図-10 に Ad を 0.2%/C 添加した各種ペーストの、 W_1/C と最高温度上昇量 (θ_{max})、温度上昇速度 (α) および最高温度到達時間 (t_{max}) の関係をそれぞれ示す。 θ_{max} と α の値は W_1/C に伴い変化し、 $W_1/C=24\%$ において最大値を示す。これは、DM によりセメントの水和反応量が増加し、反応速度も上がることを示しており、すなわち、水和反応率が高められたことを意味する。また、 t_{max} も、 W_1/C に伴いに変化するが、 $W_1/C=24\%$ において最小値を示す。これは、DM によりセメントの水和反応開始時間が促進されたことを意味している。

解析指標が W_1/C に伴い変化し、最大値および最小値を持つ傾向は、他の試験条件でも観察される結果となり、最適な練混ぜ水の分割比率(本試験では $W_1/C=24\%$)にて DM を行うと、セメ

ントの初期水和反応率が高まり、反応開始時間が促進される作用があることが明らかとなった。

この作用は、前章で述べた多くの拘束水を形成したセメント粒子の再凝集形態によるセメント粒子の接水面積、換言すれば水和反応可能領域の増大と、セメント粒子と水の境界面近傍で起こる構造過飽和⁶⁾による相乗作用で、カルシウムイオンの単位時間あたりの溶出量が増加するために起こると推察される。

本論文では、このセメントの初期水和反応に対する活性作用を DM 作用と呼ぶこととする。

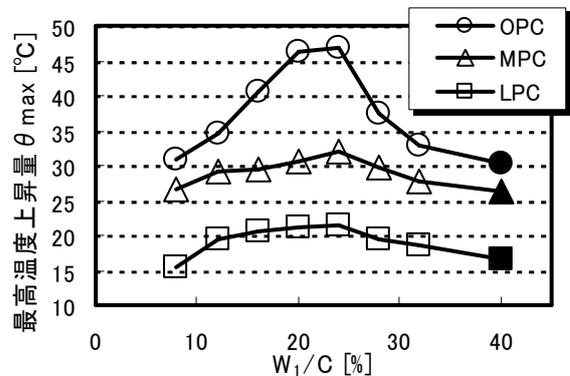


図-8 W_1/C と θ_{max} の関係 (Ad=0.2%/C)

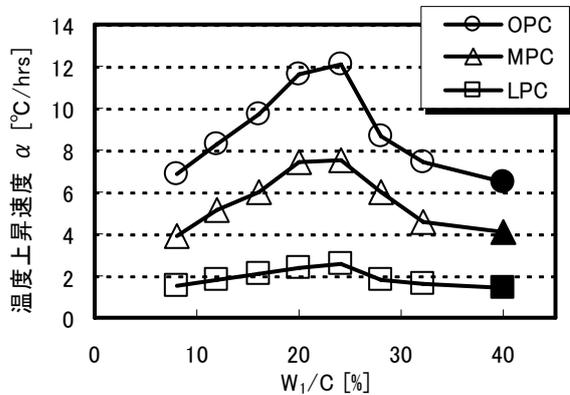


図-9 W_1/C と α の関係 (Ad=0.2%/C)

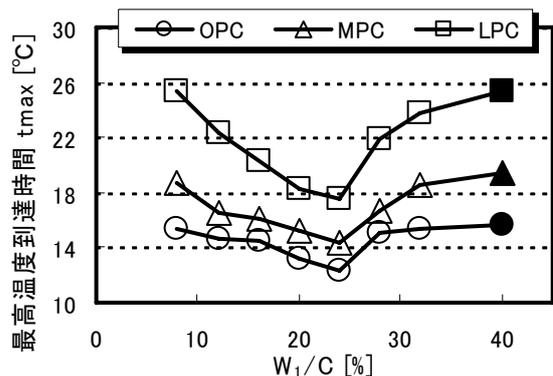


図-10 W_1/C と t_{max} の関係 (Ad=0.2%/C)

3.4 各種要因がDM作用に与える影響

(1) 化学混和剤使用量の影響

Adの使用量がDM作用に与える影響を確認するため、DMとSMとの相対比較により解析を行った。図-11にOPCを使用しPlainとAdを0.1%/Cおよび0.2%/C添加した3水準で練混ぜたペーストの最高温度上昇量 (θ_{max}) と温度上昇速度 (α) の対SM比 (DM/SM), および最高温度到達時間 (t_{max}) の対SM差 (DM-SM) を示す。各指標ともAd使用量に応じてSMとの相対差が大きくなる傾向が観られ、DM024 ($W_1/C=24\%$)でその傾向が最も強くなっている。

そこで、図-12にDM024でのAd使用量と各解析指標のSM相対値の関係を示した。 θ_{max} および α 比はAd使用量に比例して増加し、また、 t_{max} 差はAd使用量に比例して拡大する結果となっている。すなわち最適な練混ぜ水の分割比率でのDM作用はAdの使用量に比例して強く現れている。これは化学混和剤のセメント粒子分散作用により、一次練混ぜ時での粒子フロックの破壊が促進された影響と推察される。

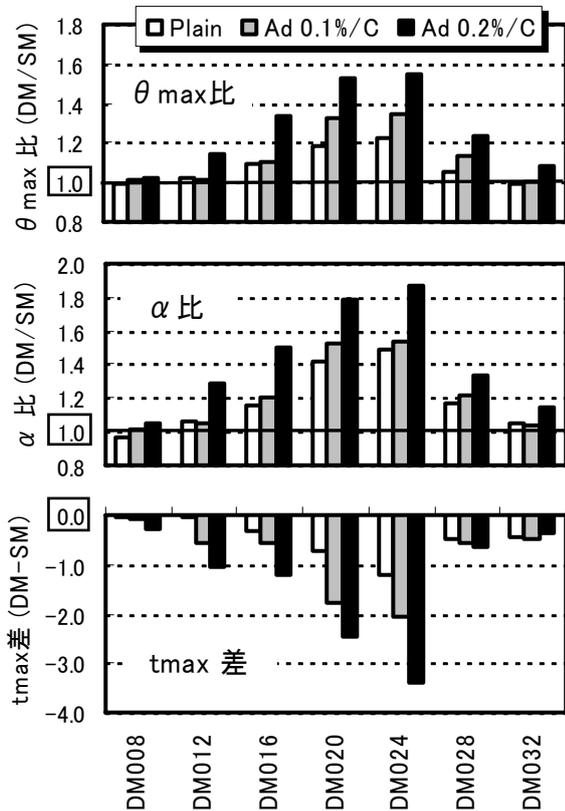


図-11 解析指標のDMとSMの相対比較

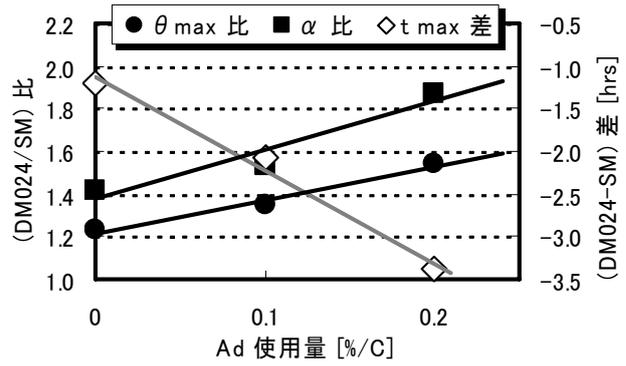


図-12 Ad使用量とDM作用の関係

(2) セメント種類の影響

セメントの種類がDM作用に与える影響を確認するため、初期水和反応に最も影響のある因子である C_3S 含有率に着目した解析を行った。

図-13および図-14にAdを0.2%/C使用した条件でのSMとDM024の C_3S 含有率と解析指標の関係を示す。最高温度上昇量 (θ_{max}) および温度上昇速度 (α) の値は、 C_3S 含有率に比例してSMとDM024の相対差が大きくなる傾向を示す。すなわち、OPCはLPCに比べて、水和反応率を高めるDM作用が強くなる傾向が認められ

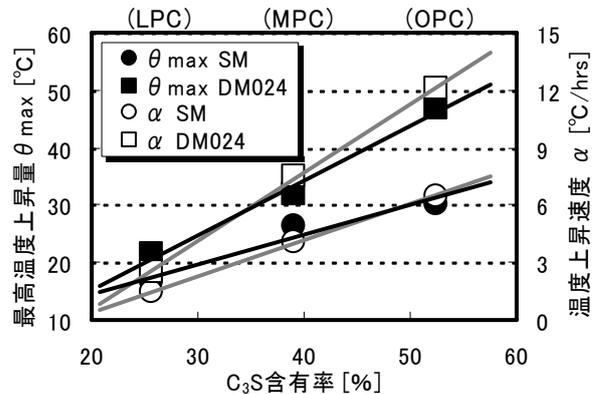


図-13 C_3S 含有率と θ_{max} および α の関係

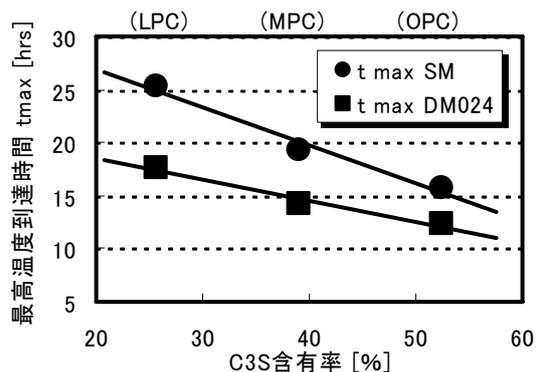


図-14 C_3S 含有率と t_{max} の関係

る。しかし、最高温度到達時間 (t_{max}) の SM と DM024 の相対差は、 C_3S 含有率に比例して縮小する。すなわち LPC は OPC に比べて、水和反応開始時間を促進する DM 作用が強くなる。これは DM による水和反応開始時間の促進には、 C_3S 以外の鉱物や比表面積といった要因も寄与しているためと推察される。以上より、セメントの種類により DM 作用の傾向は異なることが明らかとなった。

3.5 DM 作用の確認

DM 作用の存在を定量的な評価で確認するため、OPC を使用し Plain と Ad を 0.2%/C 添加した試験条件で、SM および DM024 にて練混ぜたペーストについて水酸化カルシウム生成量と水和熱の測定をそれぞれ行った。なお、各測定は別日に行った。

図-15 に熱重量分析 (TG) による水酸化カルシウム生成量および JIS R 5203 (溶解熱方法) による水和熱の測定結果を示す。Ad 使用の有無によらず、DM024 は SM よりも水酸化カルシウム生成量および水和熱の測定値が多くなっている。これは、セメントの初期水和反応率が高まっていることを意味しており、DM 作用の存在が確認できた。また、Ad 使用の有無に着目すると、SM で Ad を使用した場合は Plain よりも水酸化カルシウム生成量および水和熱の測定値が少なくなる。これは Ad の使用による水和反応開始時間の遅延に起因すると推察されるが、DM024 ではほぼ同量の値となっている。結果として SM と DM024 の相対差が大きくなり、DM 作用が強くなっていることを示しており、これは簡易断熱試験結果と一致する。

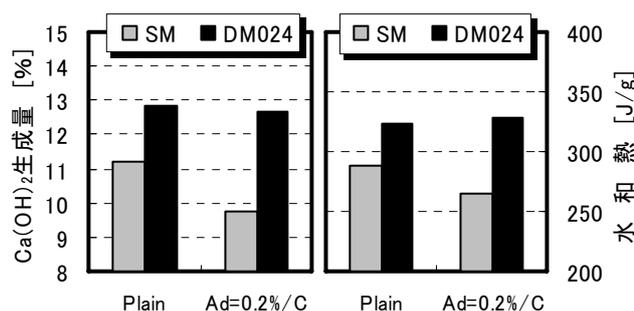


図-15 $Ca(OH)_2$ 生成量と水和熱の測定結果

4. まとめ

ダブルミキシングがセメントペーストの初期水和反応に及ぼす影響について検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 最適な水の分割比率で DM を行うことにより、セメントの初期水和反応率を高め、反応開始時間を促進させるという DM 作用が認められた。
- (2) ポリカルボン酸系の化学混和剤を使用すると、DM 作用はその使用量に比例して強くなることが示された。
- (3) セメントの種類により、DM 作用の強弱が存在し、水和反応率を高める DM 作用は C_3S の含有率に比例して強くなるが、水和反応開始時間を促進する DM 作用はその逆となる。
- (4) 水酸化カルシウム生成量や水和熱の測定といった定量的な評価においても、DM 作用を確認できた。

【謝辞】本研究を行うにあたり、DM研究会（東海大笠井教授ほか）の方々の御協力に謝意を表します。

参考文献

- 1) 田澤榮一，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論文集，pp.125-128，1982
- 2) 田澤榮一，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 第396号/V-9，pp.135-142，1988.8
- 3) 笠井哲郎：コンクリートの新しい練りまぜ方法に関する研究，広島大学学位論文，1990.3
- 4) 田澤榮一，笠井哲郎，岡本秀一：ダブルミキシングで製造したコンクリートの圧縮強度，土木学会論文集 第408号/V-11，pp.139-146，1989.8
- 5) 吉岡一弘：セメント粒子の凝集構造に及ぼす鉱物組成ならびに練混ぜ方法の影響，広島大学学位論文，1999.3
- 6) 田澤榮一：ある仮説，コンクリートジャーナル Vol.8 No.1，pp.81-82，Jan.1970