

論文 セメントペーストの凝集構造に関する基礎的研究

加藤佳孝*1・魚本健人*2

要旨：コンクリートの流動特性を把握するためには、セメントペーストの凝集構造を把握する必要がある。本研究では、ブリーディング現象を生じるセメントペーストを用いて、配合の違いがブリーディング速度および練混ぜ後の粉体の粒度に及ぼす影響に関して検討を行い、セメントペーストの凝集構造の解明を行った。その結果、ペースト中の凝集構造はブリーディング速度と密接な関係があることが明らかとなった。さらに、粒度分布が異なる2種類の粉体(セメント,スラグ)を使用した場合、セメントを高炉スラグで50%置換した粉体の凝集体が最も大きな凝集体を形成することが明らかとなった。

キーワード：凝集、ブリーディング現象、粒度分布、

1. はじめに

構造物の大型化に伴い、コンクリートのブリーディングの発生も増大する傾向にある。ブリーディング現象は、水がフレッシュコンクリート中を上昇すると同時に、粉体・骨材が沈降するため、構造物中の鉛直断面方向において場所的不均一性（圧縮強度・密度などの物性が異なる）が生じ、結果として硬化コンクリートの品質を不均一な状態にするものである。さらに、ブリーディング現象に伴う水みちの発生によって、硬化後のコンクリートの水密性は低下する。このような現状を鑑み、近年高流動コンクリートの研究・開発が活発に行われている。高流動コンクリートは、自己充填性を有しかつブリーディングが無いといった特性を持ったコンクリートである。しかしながら、その特性に関しての理論的裏付けがセメントペーストレベルで全く提示されていないのが現状であり、経験的に項目規定型の設計を可能にしているのみである。今後、高流動コンクリートをさらに普及させ、実用段階まで押し上げるには、なぜ分離しないのかなどという性能を把握する必要がある。つまり、現在のような性能評価試験を満足するような、コンクリートの材料設計を行うのではなく、配合設計を高流動コンクリートとしての性能を満足するような性能設計の段階に持っていく必要がある。このためには、まず、セメントペーストの凝集構造を把握する必要がある。

そこで、本研究ではこの基礎的研究としてブリーディング現象を生じるセメントペーストを用いて、配合の違いがブリーディング速度および練混ぜ後の粉体の粒度に及ぼす影響に関して検討を行い、セメントペーストの凝集構造の解明を行った。

2. 実験概要

2.1 試料作成

使用粉体の粒径がブリーディング速度および練混ぜ後の粉体の粒度に及ぼす影響に関して把握するために、表-1に示す物性値

表-1 使用粉体の特性値

種類	密度(kg/m ³)	比表面積(cm ² /g)	平均粒径(μm)
OPC	3150	3260	4.714
BS40	2900	4110	4.423
BS60	2900	5810	3.772

*1 東京大学生産技術研究所 助手 (正会員)

*2 東京大学生産技術研究所 教授 工博 (正会員)

の普通ポルトランドセメント（以下 OPC と称す）、高炉スラグ（4000 ブレーン：以下 BS40、6000 ブレーン：以下 BS60 と称す）を使用した。ペーストの練混ぜ方法は、ブリーディング速度および練混ぜ後の粉体の粒度に非常に大きな影響を及ぼすものであるが、本研究ではホバートタイプのミキサーを用い、1 分間練混ぜ後、容器底に付着した粉体をかき落とし、再度 1 分間練混ぜる方法に統一した。作成した試料を用いて、ブリーディング試験および練混ぜ後の粉体の粒度の測定を行った。実験を行った配合を表-2 に示す（表中の○印が今回行った実験である）。

2.2 ペーストのブリーディング試験

ブリーディング速度の試験方法を図-1 に示す。メスシリンダー（2000cc、 ϕ 8.3*36.9cm）に、2000cc のペーストを攪拌しながら投入し約 10 分間隔でブリーディング高さを測定した。ブリーディング速度は、浸透流の影響が強いことが知られておりほぼ一定速度となる。しかし、図-2 に示すように後期には速度が低下する現象が生じる。極初期にはブリーディング量が少なく測定誤差が大きいため、最終ブリーディング量の 50% に相当する間での期間に対してブリーディング速度を算出した。ブリーディング量が変動しなくなった期間が、1 時間以上続いた時のブリーディング量を最終ブリーディング量とし、この時の値を用いて最終の実質 W/C を算定した。

2.3 ペーストの粒度分布測定

ペースト練混ぜ後、ペーストの一部をピーカーに採取し、これをエタノールで攪拌して粒度分布測定用の試料とした。さらに、練混ぜていない粉体自体（以下練混ぜ無しと称す）の粒度分布を各測定結果の基準として測定

した。粒度分布測定装置はレーザー回折式のもの（SALD-2000A）を使用した。測定結果の一例を図-3 に示す（図-3 は OPC・BS40・BS60 の練混ぜ無しである）。横軸は粒径を示し、縦軸は粒子の体積百分率を示す。

3. 実験結果および考察

3.1 ブリーディング速度

試験結果の一部を図-4~5 に示す。図-4 は、OPC に BS60 を重量置換率で 0・30・50・70% 置換した場合の W/C とブリーディング速度との関係を示したものである。流体と粉

表-2 実験配合

W/C	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
OPC	○	○	○	○	○	○	○
BS40(30%)	○	○	○	○	○	○	○
BS40(50%)	○	○	○	○	○	○	○
BS40(70%)	○	○	○	○	○	○	○
BS60(30%)	○	-	○	○	○	-	○
BS60(50%)	○	-	○	○	○	-	○
BS60(70%)	○	-	○	○	○	-	○

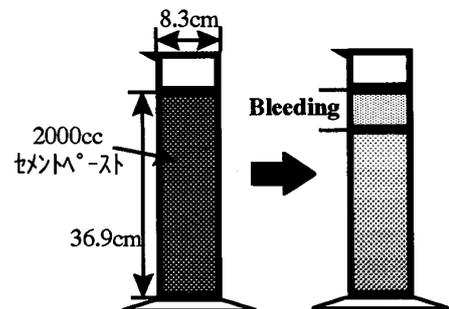


図-1 ブリーディング試験

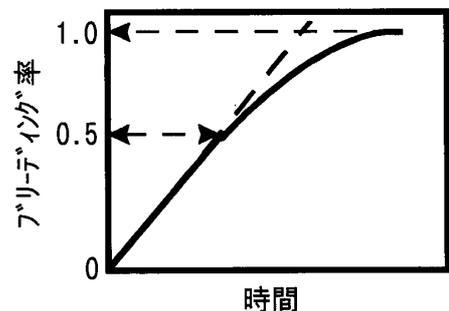


図-2 ブリーディング曲線

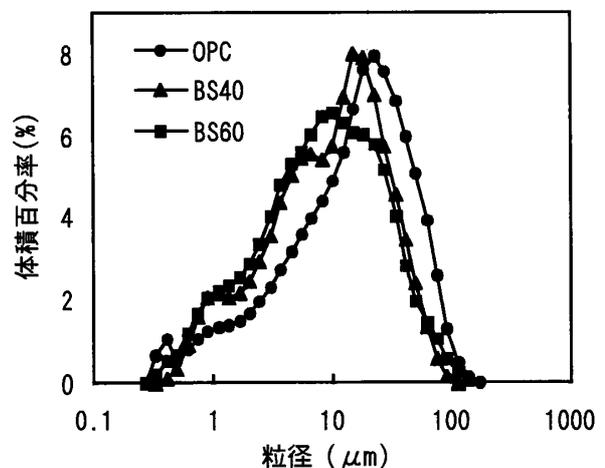


図-3 粒度分布測定例

体の運動系において、層流条件で Stokes 領域である場合、ブリーディング速度は、 $[(\text{粉体の密度}) \times (\text{粉体の粒子径})^2]$ に比例する。つまり、密度が大きく粒子径の大きい OPC が最も速い速度を持つのは当然なことであり、続いて 30%置換、50%置換、70%置換となると考えられる。しかし、図-4 を見ると OPC は最も速い速度であるが、BS60 で置換したものに関しては逆転現象が生じていることがわかる。これは、粒径の異なる 2 種類の粉体を混合した場合、形成される粉体の凝集構造が単粒度の時の構造と異なっているためであると考えられる。

図-5 は、左軸にブリーディング速度を示し右軸に最終 W/C を示したものである。OPC を BS40 で置換した場合、初期 W/C が約 0.7 付近においてブリーディング速度が急激に速くなり始め、同時に最終 W/C がほぼ一定になり始めることがわかる。同様に BS60 に関しても、初期 W/C 約 0.8 付近において BS40 と同様な傾向を示すことがわかる。これは、ペースト中で形成されている粉体の凝集構造が、ある W/C を境に異なっているためであると考えられる。

そこで、粉体の凝集体に関して考えるために、T.C.Powers の理論と粉体の粒度分布測定結果より考察を加えることにした。

3.2 ブリーディング速度に関する

T.C.Powers の理論

T.C.Powers は、セメントペーストのブリーディング挙動を、セメントペースト中のセメント粒子と水の比重差による浸透流と考え、流体が粉体充填層を通過する流れに対して適用される Kozney-Carman モデルに基づいて式(1)で説明した[1]。

$$Q = \frac{(\rho_s - \rho_f)g}{k_c \sigma_{ap}^2 \eta} \left[\frac{\epsilon}{1 - \epsilon} - \alpha \right]^3 (1 - \epsilon)^2 \quad (1)$$

Q : ブリーディング速度 ρ_s : セメントの密度 ρ_f : 水の密度 η : 水の粘性係数

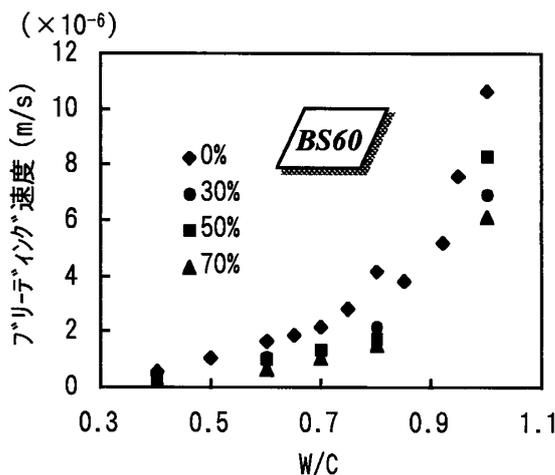


図-4 W/C とブリーディング速度の関係

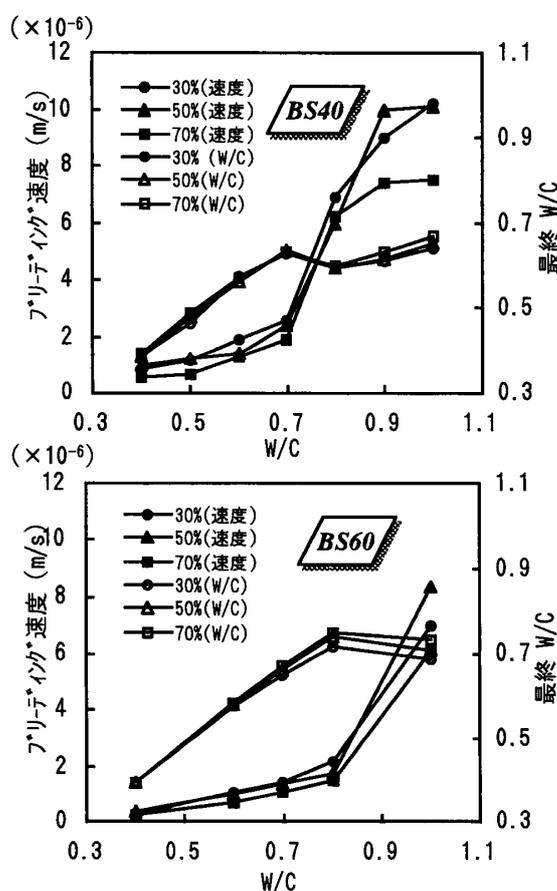


図-5 初期 W/C と速度および最終 W/C の関係

σ_{ap} : セメントの見かけの比表面積 ε : ペースト単位容積中の水の絶対容積
 g : 重力加速度 k_c : Carman 定数 α : 非移動水分/セメント容積

ここで、見かけの比表面積 σ_{ap} とはいくつかのセメント粒子が水中で水分を伴って1つの凝集体を形成している場合の、凝集体の比表面積であり、この時伴われる水分が非移動水分である。式(1)で編集として考えなければならないのは σ_{ap} と α のみであり、その他は定数として取り扱える。つまり、式(1)は式(2)の様に變形することにより、 $[Q/(1-\varepsilon)^2]^{1/3}$ と $\varepsilon/(1-\varepsilon)$ の直線関係として表せる。

$$\left[\frac{Q}{(1-\varepsilon)^2}\right]^{1/3} = \left[\frac{(\rho_s - \rho_f)g}{k_c \sigma_{ap}^2 \eta}\right]^{1/3} \left[\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} - \alpha\right] \quad (2)$$

これにより、数点の水セメント比のブリーディング速度のデータを式(2)に従いプロットすれば、直線の傾きと X 切片の項より σ_{ap} および α を求めることができる。図-6 に式(2)を用いたプロット例を示す。

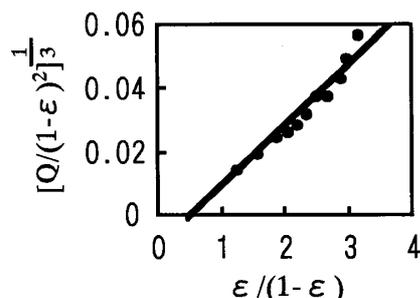


図-6 式(2)による作図例

3.3 見かけの比表面積と非移動水分量の算出

式(2)を実験結果に適用するには、定数として取り扱う値が必要となる。本研究では、水の粘性係数を 0.001002 (N・s/m²)、Carman 定数を 5 とした。各粉体における見かけの比表面積の値を表-3 に示す。ここで、1つの凝集体を球形であると仮定すると見かけの比表面積 σ_{ap} は凝集体径 (d_{fp}) を用いて次式のように表せる。

$$\sigma_{ap} = \frac{4\pi\left(\frac{d_{fp}}{2}\right)^2}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_{fp}}{2}\right)^3} = \frac{6}{d_{fp}} \quad (3)$$

式(3)により、見かけの比表面積から1つの凝集体径が算出される(表-3 参照)。さらに、凝集体中の非移動水分量が α から算出され、これか

表-3 T.C.Powers の理論による凝集体の特性値

	$\sigma_{ap}(m^2/m^3)$	$d_{fp}(m)$	平均粒径(m)	凝集個数
OPC	681111	8.809E-06	4.714E-06	3.79
BS40(30%)	579322	1.036E-05	4.617E-06	6.81
BS40(50%)	563452	1.065E-05	4.558E-06	7.66
BS40(70%)	582305	1.030E-05	4.501E-06	6.98
BS60(30%)	713559	8.409E-06	4.365E-06	3.95
BS60(50%)	667440	8.990E-06	4.172E-06	5.51
BS60(70%)	728565	8.235E-06	3.996E-06	4.79

ら1つの凝集体中の粉体の占める体積割合がわかり、練混ぜ無しの粉体の平均粒径(表-3 参照)を用いることによって、1つの凝集体が何個の粉体粒子で形成されているかが算出できる(表-3 参照)。

置換率の違いによる、凝集個数の変化を図-7 に示す。BS40・60 両者とも、置換率 50% をピークとして凝集個数が変動することがわかる。これは、粒度分布の異なる2種類の粉体を混合してセメントペーストを作成すると、全粉体中に占める割合が高い粉体に依存して、凝集体の構造が決定されるということを示している。つまり、図-7 中の 50% 以下における凝集体の構造は OPC に依存し、50% 以上における凝集体の構造は BS に依存するということである。さらに、OPC の粒度分布とほぼ等しい BS40 の場合(図-3 参照)、置換率 30% と 70% の凝集個数はほぼ等し

い値を示しているのに対し、粒度分布が小径側にシフトしている BS60 の場合は (図-3 参照)、70% の凝集個数が 30% よりも多くなっていることから考えても、置換率 50% を境界として凝集構造の依存形態が変化することがわかる。以上により、図-4 で見られた置換率の変化に伴うブリーディング速度の逆転現象と、凝集個数の逆転現象が同様な傾向を示していることから、セメントペースト中で構成される凝集体の構造はブリーディング速度に影響を及ぼすものと考えられる。

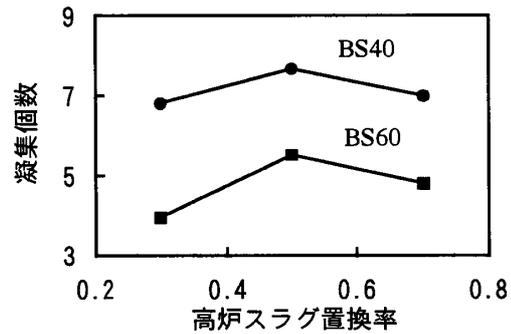


図-7 置換率と凝集個数の関係

3.4 練混ぜ後の粒度分布

各粒度分布の測定結果は、図-3 に示した様な形で示される。しかし、実際に評価の指標として用いる場合、このままで使用することは不可能である。そこで、本研究では粉体粒子の代表値を次に示すような方法で求め、この方法を用いて統一的に評価することにした。

粉体の粒度分布を測定すると、各粒径ごとに体積割合が求まる。この結果を用いて、各粒径に対する粉体の個数比を算出する (例えば、 $a \mu m$ の粒子が全粉体(100)中に b だけ存在した場合、 $b / (\text{径 } a \text{ の球の体積})$ で求まる)。これを用いて、各粒径ごとに粒子の持つ表面積を算出する。さらに粉体全体における表面積の総和を求め、これを体積で割ることによって粉体全体の比表面積を算出する。最後に粉体の比表面積から、式(3)を用いることによって、粉体を代表する粒径を算出した (なお、

表-1 中の平均粒径はこの方法によって算出したものである)。

表-4 練混ぜ後の平均粒径

練混ぜ後の粒度分布測定結果を、上記の方法で処理した結果を表-4 にまとめる。練混ぜ無し

W/C	平均粒径(m)						
	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
OPC	6.402E-06	6.567E-06	7.342E-06	6.849E-06	7.157E-06	7.261E-06	7.536E-06
BS40(30%)	7.539E-06	7.278E-06	8.489E-06	6.915E-06	5.208E-06	7.160E-06	9.466E-06
BS40(50%)	6.670E-06	8.082E-06	6.762E-06	7.832E-06	7.627E-06	7.898E-06	7.723E-06
BS40(70%)	7.195E-06	6.307E-06	6.399E-06	8.926E-06	9.451E-06	8.499E-06	8.217E-06
BS60(30%)	5.270E-06	—	6.091E-06	5.231E-06	5.077E-06	—	5.919E-06
BS60(50%)	4.947E-06	—	7.763E-06	9.360E-06	9.826E-06	—	1.062E-05
BS60(70%)	5.212E-06	—	6.176E-06	6.020E-06	5.952E-06	—	6.853E-06

に対する練混ぜ後の平均粒径の比率 (粒径増加比率と称す) と W/C の関係を図-8 に示す。ここで、W/C および置換率の違いが粒径に与える影響を定量的に把握するために、次式に示すシグモイド曲線を用いて実験式を導き出した。

$$y = \frac{a}{1 + \exp\{-b(x - c)\}} + 1 \tag{4}$$

式(4)における各実験定数を表-5 に示す。ここで、式(4)中の定数 a は曲線が $[1, a]$ の区間で連続であることを示しており、理論上 W/C が $+\infty$ であるとき $(a+1)$ は最大の粒径増加比率 (最大粒径

増加率と称す)を示す。つまり、定数 a はペースト中の粉体の粒径がどの程度増加しているかを示す指標として考えることが可能である。ここで、 a の値に着目すると、置換率 50% が 1.6 と最大になり次いで 70、30% となっており、この結果はブリーディング試験の結果から T.C.Powers の理論を用いて算出した結果と同じ傾向を示している。表-3 中の凝集個数の結果から算出した各配合の粒径増加比率は、BS 置換率の少ない方から順に、1.9・2.2・2.1 となっているのに対し、粒度試験の結果から求めた最大粒径増加比率 ($a+1$ の値) は、1.5・2.6・1.7 となっており、2 種類の実験より算出した粉体の凝集構造がほぼ等しいことがわかった。T.C.Powers の理論から算出した粒径増加比率は、W/C に依存せず使用粉体のみ依存する値として求められるが、実際に測定した結果を見ると W/C によって粒径増加比率が異なることがわかった。

図-5 に示したブリーディング速度と最終 W/C に変局点が存在する原因に関して、粒度分布を測定することによって W/C の違いによる凝集構造の違いを求めることを試みたが、今回の実験では明確な理由を見つけることができなかった。これは、粒度分布測定結果にばらつきが多いためであり、今後さらに実験を重ねることによって、W/C の違いによる凝集構造の違いを解明していきたいと考えている。

4.まとめ

本研究の成果を以下にまとめる。

- ・ブリーディング速度は密度が大きく粒子径の大きい粉体ほど速い速度を持つと考えられるが、実験結果より速度の逆転現象が生じることがわかった。これは、2 種類の粉体を混合した場合、粉体の置換率が 50% の点で凝集体の大きさがピークとなり 50% 以下と以上で凝集構造の依存形態が変化するためである。これは、粒度分布の測定結果においても、置換率 50% の点で凝集体の大きさがピークになることが明らかとなった。
- ・W/C の変化に対するブリーディング速度および最終 W/C の変化をみると、ほぼ同じ W/C において変局点が存在することがわかった。練混ぜ後の粒度分布を測定することによって、W/C の変化に伴う粒径増加率も変動することは明らかとなったが、変局点が生じる現象に関しては今後の課題である。

謝辞 本研究を実施するにあたって実験を手伝ってくれた、千葉工業大学 4 年生の荒川和宣君に感謝の意を表す。

<参考文献> [1] T.C.Powers : The Properties of Fresh Concrete, John Wiley and Sons, Inc. pp.604-652, 1968

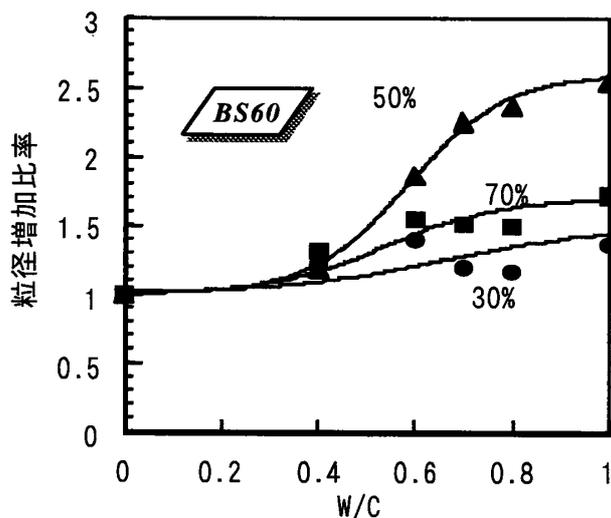


図-8 W/C と練混ぜ後の平均粒径の関係

表-5 平均粒径の実験係数

種類	a	b	c
BS60(30%)	0.5	5.72	0.668
BS60(50%)	1.6	9.85	0.588
BS60(70%)	0.7	8.46	0.543