

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	分散剤を用いたモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響
Title(English)	
著者(和文)	名和豊春
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第2306号, 授与年月日:1992年1月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:長瀧 重義
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第2306号, Conferred date:1992/1/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

分散剤を用いたモルタルの流動性に及ぼす  
セメントのキャラクターの影響

平成4年1月

名 和 豊 春

## 要 旨

高性能減水剤、流動化剤、AE減水剤等の分散剤は、セメント粒子の分散による著しい減水作用を有し、コンクリートの高強度化、高耐久性化および高流動化を可能とするものである。分散剤は最近の建設業界におけるコンクリート構造物の高層化に伴う高強度コンクリートの開発、さらには耐久性を重要視した高品質コンクリートの要求という動向を背景にその使用が急速に増加している。

一方、実際にこれらの分散剤を用いたコンクリートが多量になるのにつれ、そのコンクリートの流動性がセメントの銘柄や製造工場によって異なること、すなわちセメントと分散剤の相性の問題が顕在化してきた。しかし、現在セメントと分散剤の相性についての検討は現象論的なものが中心であり、その機構については系統だてて説明されるにいたっておらず、そのため問題解決の手段も断片的な段階にとどまっている。

本論文は、分散剤を用いたモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響を検討し、セメントと分散剤の相性がいかなる原因により生ずるのか、その発生メカニズムについて明らかにすることを目的としたものであり、その発生メカニズムを基にセメントと分散剤の相性の改善方法を提案するものである。

本論文は6章から構成されており、以下に各章の要旨を述べる。

第1章は序論であり、セメントと分散剤の相性についての従来知見、分散剤によるセメントの流動化についての最近の研究動向について概説し、本論文の位置付けを明らかにすると共に、本研究の目的について示した。

第2章では、市販の普通ポルトランドセメントを用いて、セメントと分散剤の相性という現象をモルタルのフローをもとに評価し、これとセメントのキャラクターの関連について調べ、セメントと分散剤の相性という現象はセメント自体の性質によるセメントペーストの流動性と密接に関連しており、分散剤の分散効果によりその差異が助長されることを見出した。次に、セメントのキャラクターと分散剤を添加したモルタルの流動性の関連について回帰分析より調べ、モルタルの流動性は、従来述べられていたセメント鉱物の $C_3A$ の含有量の影響については相関性が低く、一方、セメントの粒度分布やせっこう形態、硫酸アルカリ等の微量成分と相関性が高いことを示した。

第3章では、試作セメントを用いてセメントと分散剤の相性をセメントの初期水和ならびに分散剤の吸着から詳細に考察している。まず、実験室レベルで前章にて抽出された「粒度分布」、「せっこう形態」および「硫酸アルカリ」等の要因のみを変化させたセメントを試作し、その効果を確認している。次に、セメントペーストの流動性とセメントの初期水和および分散剤の吸着との関係について検討し、セメントペーストの流動性の変動は水和生成物の量および形態には余り依存せず、分散剤の吸着とは密接な関係にあることを示した。

第4章では、 $C_3A$ 、 $C_4AF$ および $C_3S$  ( $C=CaO$ ,  $A=Al_2O_3$ ,  $F=Fe_2O_3$ ,  $S=Si_2O$ )等の初期水和に関係するセメント鉱物への分散剤の吸着性状を求め、前章までに得られた知見と合わせて、モルタルおよびペーストの流動性に及ぼす分散剤の吸着の影響を示した。すなわち、 $C_3A$ 、 $C_4AF$ および $C_3S$ への分散剤の飽和吸着量および吸着速度を求め、分散剤の吸着は選択的で接水直後に $C_3A$ や $C_4AF$ に多量に吸着した後 $C_3S$ に吸着することを示した。また、セメント中の硫酸塩より溶出する $SO_4^{2-}$ は分散剤と競争吸着するため、 $C_3A$ および $C_4AF$ の吸着を抑制し、その結果として $C_3S$ の吸着量を増大させることを見出した。

第5章では、セメント粒子の表面電位について述べ、さらに第2～4章で得られた結果をもとに分散剤によるセメントペーストの流動メカニズムおよびセメントと分散剤の相性の各要因の影響の原則を示している。まず、セメント粒子の凝集構造の指標として沈降容積を求め、セメントペーストの流動性の変化がセメント粒子の凝集・分散性状の相違と合致することを見出した。次に、セメント粒子の表面電位について述べ、一般にセメントペーストは異なる表面電位を有する粒子から構成されている系であることを示した。さらに、分散剤の吸着とセメント粒子の凝集・分散の関係について検討し、セメント粒子の分散の原動力は分散剤の吸着に起因する表面電位の静電反発力であるとし、この反発力とVan der Waals引力の釣合いによるヘテロ凝集の立場からセメントと分散剤の相性の発生メカニズムを説明できることを明らかにした。なお、提案した発生メカニズムからセメントと分散剤の相性に関わる要因の影響について検討し、分散剤を用いたモルタルの流動性の改善方法として、硫酸アルカリ量の調整およびの適切なせっこう形態の選択が重要であることを指摘した。

第6章は総括であり、本研究で得られた成果を要約して述べた。

## 目 次

第 1 章 緒 言 .....	1
1. 1 本研究の目的と範囲 .....	1
1. 2 本研究の背景 .....	5
1. 3 本研究と関連する既往の研究 .....	7
1. 4 本研究の構成 .....	1 2
第 2 章 市販セメントと分散剤の相性 .....	1 6
2. 1 概 論 .....	1 6
2. 2 市販セメントと分散剤の相性 .....	1 7
2. 2. 1 まえがき .....	1 7
2. 2. 2 実験計画 .....	1 7
2. 2. 3 結果および考察 .....	2 0
2. 3 セメントのキャラクターとモルタルの流動性の関係 .....	2 5
2. 3. 1 まえがき .....	2 5
2. 3. 2 セメントの物理的要因の影響 .....	2 6
2. 3. 3 セメントの化学的要因の影響 .....	3 1
2. 4 セメントと分散剤の相性の要因に関する予備的考察 .....	4 2
2. 5 第 2 章の結論 .....	4 4
第 3 章 試作セメントによるセメントと分散剤の相性の検討 .....	4 7
3. 1 概 論 .....	4 7
3. 2 セメントと分散剤の相性の発生要因の定量的検討 .....	4 8
3. 2. 1 まえがき .....	4 8
3. 2. 2 使用材料および実験方法 .....	4 8
3. 2. 3 結果および考察 .....	5 0

3. 3	セメントと分散剤の相性の初期水和からの検討	5 7
3. 3. 1	まえがき	5 7
3. 3. 2	使用材料および実験方法	5 7
3. 3. 3	結果および考察	5 8
3. 4	セメントと分散剤の相性の分散剤の吸着からの検討	6 5
3. 4. 1	まえがき	6 5
3. 4. 2	使用材料および実験方法	6 5
3. 4. 3	結果および考察	6 6
3. 5	初期水和と分散剤の吸着の影響に関する考察	7 3
3. 6	第3章の結論	7 7
第 4 章	ポルトランドセメントの構成鉱物への分散剤の吸着	8 0
4. 1	概 論	8 0
4. 2	セメント構成鉱物への分散剤の吸着	8 1
4. 2. 1	まえがき	8 1
4. 2. 2	試料および実験方法	8 1
4. 2. 3	結果および考察	8 2
4. 3	セメント構成鉱物への分散剤の吸着に及ぼす硫酸塩の影響	8 5
4. 3. 1	まえがき	8 5
4. 3. 2	試料および実験方法	8 5
4. 3. 3	分散剤の吸着に及ぼす硫酸塩の影響	8 6
4. 3. 4	硫酸イオンと分散剤分子の競争吸着	8 8
4. 3. 5	分散剤の吸着における硫酸塩の役割	9 1
4. 4	ポルトランドセメント中の各構成鉱物への分散剤の吸着	9 5
4. 4. 1	まえがき	9 5
4. 4. 2	試料および実験方法	9 5
4. 4. 3	結果および考察	9 6

4. 5	第4章の結論	102
第5章	セメントと分散剤の相性のメカニズムに関する考察	105
5. 1	概論	105
5. 2	セメントと分散剤の相性とペースト内部のセメント粒子の凝集性状	106
5. 2. 1	まえがき	106
5. 2. 2	セメント粒子の凝集性状の評価	107
5. 2. 3	セメント粒子の凝集性状と流動性の関係	108
5. 3	セメント粒子の凝集・分散と表面電位	110
5. 3. 1	まえがき	110
5. 3. 2	分散剤の吸着とセメント粒子の凝集・分散	110
5. 3. 3	静電反発力によるセメント粒子の凝集・分散	112
5. 3. 4	セメント構成鉱物の表面電位	115
5. 4	セメントと分散剤の相性のメカニズムに関する考察	119
5. 4. 1	ヘテロ凝集の支配方程式	119
5. 4. 2	セメントと分散剤の相性のメカニズム	124
5. 5	提案した発生メカニズムの有効性, 妥当性の検証	138
5. 5. 1	まえがき	138
5. 5. 2	使用材料および実験方法	138
5. 5. 3	セメントと分散剤の相性の発生要因からの有効性, 妥当性の確認	139
5. 6	セメントと分散剤の相性の改善方法の提案	146
5. 7	第5章の結論	149
第6章	総括	153
	本研究に関連する研究報告	156
	謝辞	157

## 第 1 章 緒 言

### 1. 1 本研究の目的と範囲

コンクリートは、セメント、骨材および水の 3 成分から構成され、建築および土木工事に大量に使用されている。しかし、この 3 成分のみでは広範囲に渡るコンクリートの用途を充足することは不可能であり、一般には混和剤と呼ばれる有機系の試薬を加えることによりコンクリートの性状を改善し各用途への適用性を高めている。これらの有機系混和剤のうち減水剤、高性能減水剤および流動化剤等の分散剤と呼ばれるものは、その添加によりセメント粒子を分散させ、コンクリートの流動性を増大させるものである。また、その効果は、所定のワーカビリティのコンクリートを得るために必要な単位水量を大幅に減じ、その結果所定の強度を得るための単位セメント量も減じられるので省資源、省エネルギーの面からも重要である。

一方、昭和 58 年にコンクリートの塩害やアルカリ骨材反応がマスコミで大きく取り挙げられて以来、コンクリートの耐久性が大きな社会問題となってきた。高い耐久性を有するコンクリートを得るためには、コンクリート中の水量を低減することが基本であり建築学会の仕様書の中にも単位水量の規制の考え方が盛り込まれてきている。したがってコンクリートの耐久性の意味からも分散剤の作用は重要であると言える。

以上述べたような状況から、近年減水剤、高性能減水剤および流動化剤等の分散剤が盛んに開発され、急速な普及をみるに至っている。さらに、最近では骨材資源の枯渇による骨材の品質の低下により、所定の流動性を得るために必要なコンクリートの単位水量が増加する傾向にあり、今後ますます分散剤の使用が増すものと予想される。

しかし、一方では問題点も幾つか認識されるようになってきた。これらの問題点のうちセメントに係わるものとして、これらの分散剤のコンクリートの流動性に及ぼす影響および作用が図 1.1 に示すようにセメントの銘柄や製造工場により異なることが指摘された。高性能減水剤におけるこの問題の表面化は、セメントのアルカリによるコンクリートの劣化が指摘された頃と時を同じくし、それ故にセメントの品質の信頼性に対する疑念がコンクリート技術者にもたれるにいたった。



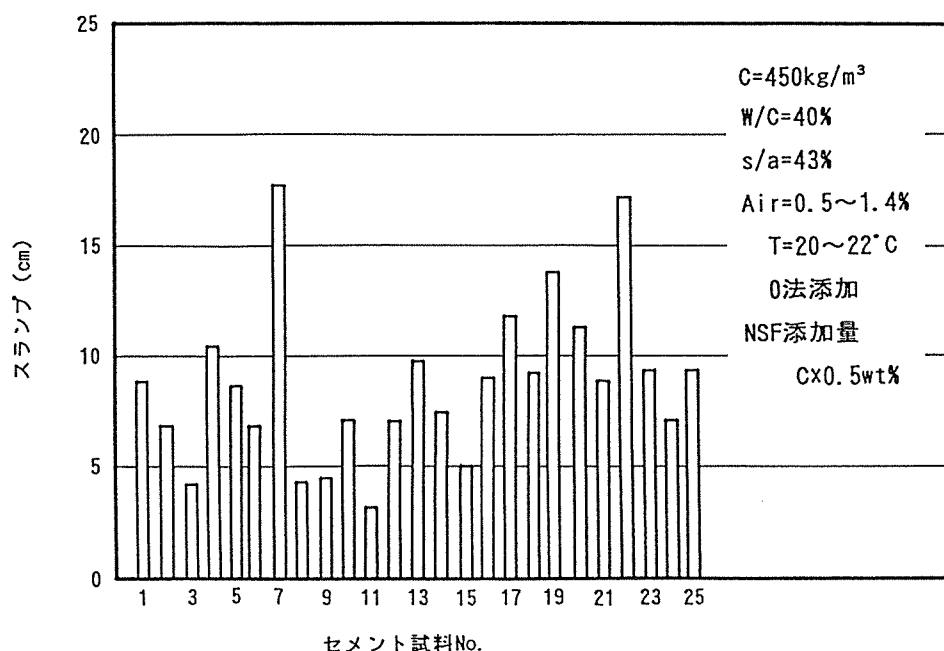


図1. 1 セメントの銘柄・製造工場によるコンクリートのスランプ変動<sup>1)</sup>

このような背景から、セメントの性質による分散剤を添加したコンクリートの流動性の変化、一般にはセメントと分散剤の相性または適合性と呼ばれる現象の原因について早急に究明すべきと考えられるが、実際には現象面のみを論じるのに終始してきた感がある。この原因としては、まず分散剤によるセメントペーストの流動化機構に系統的に検討したものがなく、現在も定まった見解が得られていないことが挙げられる。また、分散剤分子のセメントへの吸着機構に不明な点が多いこともその一因であろう。なお、後者の誘因として、新規の分散剤の開発が日進月歩なため、混和剤メーカー側も基本的な原理以外の詳細なメカニズムの検討はいちいちせず、例え、検討してもそれ自体がノウハウとなるため公表しないことも挙げられよう。さらに、セメントと分散剤の相互作用は建築、土木と化学の境界領域であり、そのうえに、化学においてはセメントのような無機と分散剤のような有機との境界領域の問題であることもセメントと分散剤の相性の原因の複雑さを増す一因と考えられる。

本研究は、上記の分散剤を添加した系でのモルタルの流動性に影響を及ぼす要因についてセメント化学とコンクリート工学の両面から比較検討したものであり、そこから得られた基礎資料をもとに、セメントと分散剤の相性の発生要因および発生メカニズムを解明することを目的としたものである。

本研究は、セメントとしては普通ポルトランドセメントを対象としており、早強ポルト

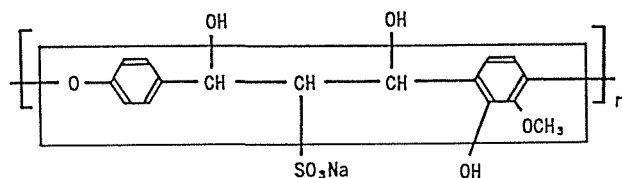
ランドセメント等の他のセメントについては対象としていない。なお、練り上がり直後の分散剤の添加によるコンクリートのこわばりの発生は、広義では流動性の一現象と考えられ、本研究ではセメントと分散剤の相性の検討の対象とした。

分散剤は、その減水率によって減水剤（減水率10%前後）と高性能減水剤および流動化剤（減水率20%前後）とに大別されている。また、それら分散剤は主成分の化学構造から次のように分類されている。

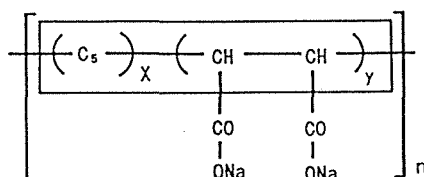
- 1)リグニンスルホン酸系
- 2)ポリオール系
- 3)オキシカルボン酸塩系
- 4)ポリカルボン酸塩系
- 5)ナフタレンスルホン酸塩系
- 6)メラミンスルホン酸塩系

これらの分散剤の主成分は、図1. 2に示すように骨格となる構造（疎水部分）とそれに結合している水酸基（ $-OH$ ），スルホン酸基（ $-SO_3Na$ ），カルボキシル基（ $-COONa$ ）等の親水基からなる。これらの、親水基はいずれも水中で解離し陰イオンとなる

1)リグニンスルホン酸系<sup>46)</sup>



4)ポリカルボン酸系<sup>47)</sup>



5)ナフタレンスルホン酸系<sup>48)</sup>

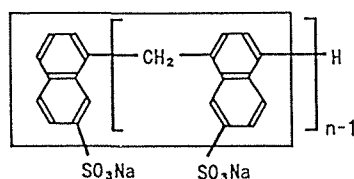


図1. 2 代表的な分散剤の化学構造

ため、化学的には陰イオン界面活性剤に属する。なお、岡田<sup>49)</sup>によれば、分散剤の化学構造が異なっても、これらの分散剤の親水基による流動化効果は、親水基の量と良い相関性が認められる。したがって、各主成分が異なってもその流動化効果は同じと考えられるため、ここでは生産量から分散剤を選択した。すなわち、本研究では表1.1に示す分散剤の生産量から、減水剤としてリグニンスルホン酸を、高能減水剤および流動化剤としてナフトレンスルホン酸を選び対象とする分散剤とした。

表1.1 主な分散剤の生産量<sup>45)</sup>

(単位：トン/年)

種別 メーカー	AE剤	AE減水剤			流動化剤(高性能AE減水剤)				
		リグニン系	オキシカルボン酸	その他	計	ナフタリン系	メラミン系	ポリカルボン酸系	計
花王	-	-	-	-	-	6,800	-	-	6,800
神戸材料	-	3,500	-	-	3,500	-	-	-	-
サンフロー	-	12,600	-	-	12,600	400	200	-	600
竹本油脂	1,400	-	9,500	-	9,500	-	1,500	200	1,700
デンカグレース	-	6,000	-	-	6,000	-	-	-	-
日曹マスタービルダーズ	-	49,800	-	6,000	55,800	1,800	3,900	-	5,700
日本シーカ	-	5,200	-	-	5,200	-	-	-	-
福井化学	-	2,500	-	-	2,500	-	-	-	-
藤沢薬品工業	-	-	20,000	-	20,000	1,100	-	-	1,100
山宗化学	3,700	-	-	2,800	2,800	-	-	-	-
日本ゼオン	-	-	-	-	-	-	-	4,000	4,000
合計	5,100	79,600	29,500	8,800	117,900	10,100	5,600	4,200	19,900

種別 メーカー	高性能減水剤			合計
	ナフタリン系	メラミン系	計	
花王	26,200	-	26,200	33,000
神戸材料	-	-	-	3,500
サンフロー	-	-	-	13,200
竹本油脂	-	2,200	2,200	14,800
デンカグレース	-	-	-	6,000
日曹マスタービルダーズ	1,100	5,500	6,600	68,100
日本シーカ	-	-	-	5,200
福井化学	-	-	-	2,500
藤沢薬品工業	-	-	-	21,100
山宗化学	-	-	-	6,500
日本ゼオン	-	-	-	4,000
合計	27,300	7,700	35,000	177,900

## 1. 2 本研究の背景

セメントと分散剤の相性に関する研究の歴史は古く、減水剤を添加した場合に低硫酸塩セメントで初期に有効な硫酸分が著しく減少する結果、 $C_3A$ の急結に類似したこわばりが生じるのが報告されたのは1960年代にさかのぼる<sup>2)</sup>。

一方、1960年代の初期に開発された高性能減水剤とセメントとの相性が問題になったのは、比較的新しく、1980年代に入って高強度コンクリートが実用化されはじめてから急激に表面化してきた。高性能減水剤でのセメントと分散剤の相性は、減水剤とは様相が異なりこわばりは生じないが、コンクリートの流動性がセメント間によって大きく異なることに特徴がある。

1980年以降の動向を概括すると、土木学会コンクリート委員会では、1980年に高強度コンクリート設計施工指針（案）の中で、「・・・JIS R 5210 に適合するセメントであっても、性能、特に高性能減水剤と併用した場合の特性は、銘柄、製造工場等でかなり異なるので・・・」と初めて、高性能減水剤のセメントとの相性について明記している<sup>3)</sup>。

また、セメント協会は1983年に分散剤とセメントの相互作用をテーマに研究討論会を主催し、セメントメーカー、混和剤メーカーおよび土木、建築関係者が一堂に会して貴重な報告がなされた。なお、セメント協会では、セメントと分散剤の相性を重くみて、同年より化学専門委員会に有機質混和剤分析委員会を結成し有機質混和剤のキャラクター解析手法の検討を行っている<sup>4)</sup>。

さらに、土木学会では高性能減水剤にAE効果を付加させた流動化剤を用いた流動化コンクリートの施工指針の制定に際し、セメントの性状が流動化効果に及ぼす影響について詳細に検討しており、流動化剤によってはセメントが変わることによって流動化効果が大きく変動することを示した。しかし、その原因については明確な説明がなされず今後の課題として残った<sup>5)</sup>。また、建築学会の流動化コンクリート施工指針では、使用するセメントに対して注意を喚起する記載が見られる<sup>6)</sup>。

国外では、1981年に D.Whiting<sup>7)</sup>が高性能減水剤を添加したコンクリートでセメントと混和剤の相性が見出されることを明らかにしている。また、1989年の第3回高性能減水剤およびその他の混和剤に関する国際会議において、議長の Malhotra は総括報告の中で「・・・今後、解決を必要とする問題は、高性能減水剤と各種セメントおよび混和剤との相性、アルカリおよび $SO_3$ の影響である。」と述べている<sup>8)</sup>。

以上より、1980年代に入り高強度コンクリートの実用化が始まってからはセメントと分散剤の相性が急激に表面化してきたといえ、セメントと分散剤の相性のメカニズムに対する研究の進展と研究データの蓄積が望まれるようになっている。

### 1. 3 本研究と関連する既往の研究

コンクリート、モルタル、ペーストの流動性に及ぼす分散剤の影響の研究は数多い。しかし、セメントと分散剤の相性に関する研究となると、現象は知られていたにもかかわらず原因が不明なためか非常に数少ない。一方、分散剤の減水機構すなわち流動化機構については、それぞれの立場から広範囲な研究が行なわれているが、セメントのキャラクターの影響については適切な情報が得られているとは言えず未知のことも多い。ここでは、既往の研究成果を次のごとく分類して述べる。

(1) セメントと分散剤の相性に関する研究

(2) 分散剤の流動化機構に関する研究

(3) 分散剤の吸着に関する研究

#### 1. 3. 1 セメントと分散剤の相性に関する研究

分散剤のうちAE減水剤のリグニンスルホン酸の減水効果にセメントのキャラクターが影響を与えることは、かなり古くから知られていた。

Polivka と Klein<sup>9)</sup> は、アルカリ量および  $C_3A$  量の異なるセメントについて試験を行ない、リグニンスルホン酸系の分散剤による減水作用は高アルカリ-高  $C_3A$  セメントよりも低アルカリ-低  $C_3A$  セメントにおいてより効果的であるとしている。Vollick<sup>10)</sup> は、リグニンスルホン酸系の分散剤においてセメントの種類が同じでも銘柄が異なると同じ減水効果を示さないことを示した。我国でも中島、岡部<sup>11)</sup>らは、リグニンスルホン酸系の分散剤を添加したコンクリートの単位水量はセメントの銘柄や種類によって大きく異なり、さらにその相違は無添加に比べ著しく大きいとしている。

リグニンスルホン酸系の分散剤のセメントとの相性としては、上記の単なる流動性の変動以外に異常なこわばりを生じることが報告されている<sup>2) 12) 13)</sup>。真鍋<sup>14)</sup>らは、この異常なこわばりを吸着現象から検討し、リグニンスルホン酸系の分散剤による急結現象は分散剤分子が2分子層吸着し粒子表面が疎水化し、かつ表面荷電も中和されるためとしている。一方、川田<sup>15)</sup>はリグニンスルホン酸系の分散剤による急結現象を液相中の  $Ca(OH)_2$ 、 $SO_3$  およびリグニンスルホン酸の濃度と対応させ、リグニンスルホン酸は  $C_3A$  と  $SO_3$  の急速な反応を阻害するが、液相中のリグニンスルホン酸塩の濃度が減少すると  $C_3A$  と  $SO_3$  と

の反応が急速に進行するためペーストは異常なこわばりを生じるものとしている。

他方、高性能減水剤や流動化剤と呼ばれているナフタレンスルホン酸やメラミンスルホン酸系の分散剤は1960年代に開発されたためか、セメントとの相性についての研究は歴史も浅くあまり多くない。

Mailvaganam<sup>16)</sup>は、流動化剤の効果がセメントの種類(タイプ I, II, V)で変わるが、 $C_3A$ の含有量の影響は全く受けないことを示した。一方、Whiting<sup>7)</sup>は、同一のスランブを得るのに必要な高性能減水剤の量はセメント中の  $C_3A$  量, アルカリ量および粉末度の影響を受け、これらの値が大きいと増大することを示した。服部<sup>1)</sup>らは、25 の市販セメントを用いてより詳細な検討を行い、Whiting の結果を確かめるとともに、ナフタレンスルホン酸系の分散剤を添加したモルタルの流動性はセメント中の  $SO_3$  量と関連しており、 $SO_3$  量が増すと流動性が向上することを示している。

同様な傾向は、高性能減水剤を添加したコンクリートのスランブロスでも認められ、セメント中の  $C_3A$  量が多いほどスランブロスは大きく<sup>17)</sup>、 $SO_3$  量が増すと低減される<sup>18)</sup>等の知見が報告されている。

なお、これらのセメントと高性能減水剤の相性のメカニズムについては、分散剤の吸着との関連からの検討が行なわれ、高性能減水剤の吸着量の大きいセメントほど流動性は悪く<sup>1)</sup>、スランブロスも大きい<sup>19)</sup>などの現象が認められているが、スランブロスでは「水和反応」と「分散剤の吸着による物理的凝集」の2つの要因によるとの報告もあり<sup>20)</sup>、明確な結論を得るにいたっていない。

以上のように、セメントと分散剤の相性についての既往の研究は現象論的な記述にとどまっており、そのメカニズムの解明およびセメントのキャラクターとの関連づけはほとんどなされていないといえる。

### 1. 3. 2 分散剤の流動化機構に関する研究

セメントと分散剤の相性のメカニズムを解明するには、まず分散剤の流動化機構を明らかにしなければならない。一般に未水和セメント粒子と水和生成物の液-固相界面に有機物分子が吸着すると、セメントの水和反応や表面の濡れ、表面の電位が変化すると考えられている。したがって、分散剤によるセメント混合物の流動化機構もこれらの観点から検

討されてきており、数多くの総説が報告されている。しかし、実際のセメントではセメントの水和に伴いセメント粒子から強塩基性イオンが液相中に溶出したり、再吸着したり、あるいはセメント粒子表面に水和物が形成したりするなど、セメント粒子と液相の界面の性状は時とともに絶えず変化するため問題はさらに複雑となり、今日まだ定説が得られていない。

現在論議されている説は粒子間に作用する相互作用力により次のように分類整理することができる。

- 1) セメントの表面電位による静電反発力（電氣的保護作用）
- 2) セメント表面の吸着層による立体安定化力（立体的保護作用）
- 3) 固-液相界面の親和力
- 4) 水和生成物のからみ合いによる摩擦力

1) に関しては、分散剤が陰イオンと陽イオンに解離し、この活性陰イオンがセメント粒子界面に吸着し、セメント粒子表面に帯電層（電気二重層）を形成し、その静電的な相互の反発作用によってセメント粒子は個々に分散されるとしている。

Ernsbergerと France<sup>21)</sup>は、セメント-水サスペンション中のセメント粒子の電気泳動を測定し、水溶液中ではセメント粒子は移動しないが、リグニンスルホン酸溶液中では陽極の方へ移動し粒子表面が負電荷を帯びることを報告しており、セメントの分散は粒子間の静電的相互作用力によるとした。Petrie<sup>22)</sup>は、ナフタレンスルホン酸系の分散剤は吸着によりセメント粒子表面の電荷を中和し、流動性を向上させると述べている。

服部<sup>23)</sup>ら、および Daimon<sup>24)</sup>らも同様な結果を示し、分散剤の吸着によるセメント粒子表面の電位の変化が分散剤の流動化効果をもたらすとしている。しかし、Monosi<sup>25)</sup>らは、水セメント比の大きく異なるサスペンションの流動性とゼータ電位の関係について検討し、水セメント比が大きくなると流動性および分散剤吸着量はともに増大するが、セメントのゼータ電位の変化は一定もしくは減少しており、分散剤の流動化効果とゼータ電位の間には関連性が認められなかったと報告している。



2) について、Banfill<sup>26)</sup> はセメント粒子への分散剤の吸着は約40分子層になり、各層の厚みを10Åとすると400Åにもなることを示し、この様に厚い吸着層は表面電位の変化による分散作用の他に、立体障害による安定性をもたらすと述べている。また、Prior<sup>27)</sup> は粒子が分散剤の吸着によって荷電すると粒子の周りの水分子は分極して保護層 (sheath) を形成し、その結果隣り合った粒子が互いに接近するのを防げるとしている。

3) の固-液相界面の親和力は、濡れのことであり、濡れやすいものほど流動性がよくなるとされている<sup>28)</sup>。しかし、Daimon<sup>29)</sup> らはセメントと水の界面はもともと濡れやすく高性能減水剤による親和力の向上はわずかであり、この作用による流動化は無視しうること示した。

4) のセメント水和物のからみ合いによる摩擦力の効果については、リグニンスルホン酸についてMassazza と Costa<sup>30)</sup> がエトリンタイトの生成速度が遅くなることから提唱しており、同様な説が Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-リグニンスルホン酸系での流動効果に対しても六方晶アルミニートの水和遅延から報告されている<sup>31) 32) 33)</sup>。しかし、Roy<sup>34)</sup> らはエタノール+水溶液中でのセメントペーストの流動性とセメントの水和発熱速度の関係から水和物によるからみ合いと流動性の間には相関性がないとしている。

一方、リグニンスルホン酸やナフタレンスルホン酸が存在するとエトリンタイトの結晶粒径が約1/10 に減少することが知られている<sup>30) 35) 36) 37)</sup>。Massazza<sup>30)</sup> は、このエトリンタイトの結晶の形態変化により粒子間に架橋や連絡が生じるのが抑制され、流動化効果が生じるとしている。なお、Odler<sup>38)</sup> らも Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-リグニンスルホン酸塩系にて同様な説を唱えている。しかし、尾野<sup>39)</sup> らは無添加系において粒径の小さい、細かなエトリンタイトの生成はむしろモルタルの流動性を低下させると正反対の報告をしている。

以上、分散剤の流動化機構については、主に水和物のからみ合いによる機構と分散剤の吸着に起因する保護作用機構によるものが考えられているが、これらの機構の相互作用も含め、未だ不明な点が多く、セメントのキャラクターの影響を理解するためには要因との関連づけなどの総合的考察が欠如している。したがって、分散剤の流動化機構の本質を明らかにするにはセメントの水和、分散剤の吸着による固-液相界面の変化に関する特性を総合して研究することが必要であると考えられる。

### 1. 3. 3 分散剤の吸着に関する研究

前節に述べたように分散剤の流動化機構は、基本的には未水和セメントおよび水和生成物表面への分散剤の吸着に起因する。このため、セメントへの分散剤の吸着についても盛んに研究されてきているが、セメントは多結晶の集合体であり、かつそれらの結晶の水和活性が大きく異なるため、純薬合成した  $C_3A$ ,  $C_3S$ ,  $C_4AF$  への分散剤の吸着が詳しく論じられた。

Blankら<sup>40)</sup>は水溶液中から吸着されるリグニンスルホン酸カルシウムの量は  $C_3A$  が最も大きく、 $C_4AF$ ,  $C_3S$ ,  $C_2S$ の順に減少することを示し、さらに川田ら<sup>41)</sup>はリグニンスルホン酸カルシウム濃度が100mg/ccを超えると  $C_4AF$  の吸着量が飛躍的に増大することを示した。同様の結果はナフタレンスルホン酸<sup>42)</sup>およびメラミンスルホン酸<sup>43)</sup>でも認められており、分散剤が  $C_3A$  や  $C_4AF$  に多量に吸着されることが示唆された。

Blankら<sup>40)</sup>はエタノール中におけるサリチル酸の吸着量を調べ、吸着量は  $C_3S > C_2S > C_3A = C_4AF = 0$  と水中の結果と全く逆になることから、アルミネート相への分散剤の吸着は主として水和生成物によって引き起こされるとした。なお、この  $C_3A$  や  $C_4AF$  への分散剤の吸着はせっこうの存在により著しく抑制されることが、リグニンスルホン酸<sup>41)</sup>, ナフタレンスルホン酸<sup>42)</sup>およびメラミンスルホン酸<sup>43)</sup>において認められている。また、真鍋ら<sup>44)</sup>はセメント中のアルカリが多いと吸着量が減少する傾向を見出している。

以上、純薬合成したクリンカー鉱物への分散剤の吸着の研究成果によって、セメントへの吸着挙動についてもかなり明らかになった。しかし、現在までの研究は  $C_3A$  や  $C_4AF$  等のアルミネート相への分散剤の選択吸着を暗示しているにもかかわらず吸着速度からの検討が論じられておらず、その吸着挙動については速度論的考察が欠如している。さらに、その吸着の機構についての解明は不十分で、クリンカー鉱物への吸着挙動を理解するためには、さらに吸着の機構も含めて総合的に研究することが必要であると考えられる。

#### 1. 4 本研究の構成

本研究は、分散剤を用いたモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響を検討し、セメントと分散剤の相性の発生原因及び発生メカニズムについて明らかにしたものである。セメントと分散剤の相性を検討するためにはセメントによる流動性の相違を把握することが必須の事項であることから、まず市販のセメントについてモルタルの流動性の変動を検討し、次にセメントと分散剤の相性の発生要因の究明を目的として市販セメントのキャラクターと流動性の関係の比較および試作セメントによるモデル実験を行っている。また、それらの実験および検討によって得られた流動性の変動をセメントの水和性状、分散剤のセメントへの吸着特性およびセメント粒子の表面電位から検討し、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムを提案している。以下に各章の構成を述べる。

第2章では、市販の普通ポルトランドセメントを用いて、セメントと分散剤の相性という現象をモルタルのフローから評価し、これとセメントのキャラクターの関連について検討を加えている。

第3章では、第2章で抽出した発生原因のみを変化させたセメントを試作し、その効果を確認している。また、セメントと分散剤の相性のメカニズムについてセメントの初期水和および分散剤の吸着から検討を加えている。

第4章では、 $C_3A$ 、 $C_4AF$ および $C_3S$  ( $C=CaO$ ,  $A=Al_2O_3$ ,  $F=Fe_2O_3$ ,  $S=SiO_2$ )等の初期水和に関係するセメント鉱物への分散剤の吸着性状を求め、前章までに得られた知見と合わせて、モルタルおよびペーストの流動性に及ぼす分散剤の吸着の影響を検討している。

第5章では、第2～4章で得られた結果とセメントの表面電位のデータをもとに、セメント粒子間の相互作用について検討し、その凝集・分散を考察している。また、その結果に基づいて、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムを提案し、市販セメントおよび試作セメントによる検証を行っている。

第6章は総括であり、本研究で得られた成果を要約している。

## 参 考 文 献

- 1) 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)
- 2) Segalova, E.E, and Soloreva, E.S., Trudy Soveshchaniya Khim., Tsementa, Moscow, p.138 (1956)
- 3) 高強度コンクリート設計施工指針(案), 土木学会, コンクリートライブラリー第47号 (1980)
- 4) セメント化学専門委員会報告 C-3, セメント協会 (1985)
- 5) 流動化コンクリート施工指針(案), 土木学会, コンクリートライブラリー第51号 (1983)
- 6) 流動化コンクリート施工指針・同解説, 日本建築学会 (1983)
- 7) Whiting, D. , “Evaluation of Super-Water Reducers for Highway Applications”, FHWA Report, RD-80/132, 169pp. (1981)
- 8) Malhotra, V.M., “Superplasticizers: A Global Review with Emphasis on Durability and Innovative Concretes”, Amer. Concr. Instt. SP-119, pp.1-18 (1989)
- 9) Polivka, M. and Klein, A. , “ Effect of Water-Reducing Admixtures and Retarding Admixtures as Influenced by Portland Cement Composition ”, ASTM Special Technical Publication No.266, pp.180-200 (1960)
- 10) Vollick, C.A., “ Effect of Water-Reducing Admixtures and Set-Retarding Admixtures ”, ASTM Special Technical Publication No.266, pp.97-117 (1960)
- 11) 中島浩二, 岡部次郎 “セメントの相違が分散剤の性能に及ぼす影響について”, セメント技術年報 XX, pp.264-268 (1966)
- 12) 樋口芳朗 “セメントペーストのコンシステンシーにおよぼすセッコウおよび親水性可塑剤の影響”, セメント・コンクリート No.165, pp.29-33 (1960)
- 13) Coulon, C., “Anomalies Rhéologiques Apptées par des Plastifiants à Base de Lignosulfonate”, Silic. Ind. , Vol.44, No.10, pp.235-239 (1979)
- 14) 真鍋敏雄, 川田尚哉, “セメントによるリグニンスルホン酸カルシウムの吸着とペーストの異常な凝結現象”, セメント技術年報 XIV, pp.57-60 (1960)
- 15) 川田尚哉, “リグニンスルホン酸カルシウム過剰添加時の異常な凝結現象”, セメント技術年報 XX, pp.105-108 (1966)
- 16) Mailvaganam, N.P. , “Slump Loss in Flowing Concrete”, Superplasticizer in Concrete, Amer. Concr. Instt. SP-62, pp.389-403 (1979)
- 17) Meyer, L.M., and Perenchio, W.F., “Theory of Concrete Slump Loss as Related to Use of Chemical Admixtures”, Concrete International, Vol.1, No.1, pp.36-43 (1979)
- 18) Khalil, S.M., and Ward, M.A., “Effect of Sulfate Content of Cement upon Heat Evolution and Slump Loss of Concrete Containing High-Range Water Reducers”, Mag. Concr. Res. , Vol.32, pp.28-38 (1980)
- 19) 安藤哲也, 渡辺 清, 宇田川秀行, “高性能減水剤とコンクリートのスランプロス抑制”, セメント・コンクリート, No.430, pp.30-36 (1982)
- 20) 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.163-165 (1983)

- 21) Ernsberger, F.M., and France, W.G, "Portland Cement Dispersion by Adsorption of Calcium Lignosulfonate", *Ind. Eng. Chem*, Vol.37, pp.598-600 (1945)
- 22) Petrie, E.M., "Effect of Surfactant on the Viscosity of Portland Cement Water Dispersions", *Ind. Eng. Chem.* , Vol.15, pp.242-249 (1976)
- 23) 服部健一, "特殊減水剤の物性と高強度発現機構", *コンクリート工学*, Vol.14, No.3, pp.12-19 (1976)
- 24) Daimon, M. ,and Roy, D.M., "Rheological Properties of Cement Mixes:II Zeta Potential and Preliminary Viscosity Studies", *Cement and Concrete Res.* , Vol.9, pp.103-110 (1979)
- 25) Monosi, S., Moriconi, G., Pauri, M., and Collepardi, M. "The Influence of Water/Cement Ratio on the Adsorption Superplasticizer, on the Zeta Potential Change and on the Cement Paste Fluidity", *Il Cement*, Vol.79, No.4, pp.355-362 (1982)
- 26) Banfill, P.F.G, A discussion of the paper "Rheological Properties of Cement Mixes", by Daimon, M., and Roy, D.M., *Cement and Concrete Res.*, Vol.9, pp.795-796 (1979)
- 27) Prior, M.E., and Adams, A.B., "Introduction to Producer's Papers on Water-Reducing Admixtures and Set-Retarding Admixtures for Concrete", *ASTM Special Technical Publication*, No.226, pp.170-179 (1960)
- 28) Massazza, F., Costa, U., and Barrila, A., "Adsorption of Superplasticizers on Calcium Aluminate Monosulfate Hydrate", *Amer. Concr. Instt.* , SP-68, pp.499-514 (1981)
- 29) Daimon, M. ,and Roy, D.M., "Rheological Properties of Cement Mixes: I Methods, Preliminary Experiments, and Adsorption Studies", *Cement and Concrete Res.* , Vol.8, pp.753-764 (1978)
- 30) Massazza, F., and Costa, U., "Effect of Superplasticizer on the C<sub>3</sub>A Hydration", *Proc. 7th. Int. Congr. on Cement Chem.*, Paris, Vol.IV, pp.529-534 (1980)
- 31) Collepardi, M., Corradi, M., Baldini, G., and Pauri, M., "Hydration of C<sub>3</sub>A in the Presence of Lignosulphonate-Carbonate System or Sulfonated Naphthalene Polymer", *Proc. 7th. Int. Congr. on Cement Chem.*, Paris, Vol.IV, pp.524-528 (1980)
- 32) Pauri, M., Baldini, G., and Collepardi, M., "Combined Effect of Lignosulphonate and Carbonate on Pure Portland Clinker Compounds Hydration II Tricalcium Aluminate Hydration", *Cement and Concrete Res.*, pp.271-277 (1982)
- 33) Collepardi, M., and Pauri, M., "Influence of Lignosulfonate-Carbonate System and Naphthalinsulphonate on the Hydration of C<sub>3</sub>A and C<sub>3</sub>A-NaO<sub>2</sub> Solid Solution", *Inter. Seminar on Calcium Aluminates*, Turin, Italy (1982)
- 34) Muhua, T., and Roy, D.M., "An Investigation of the Effect of Organic Solvent on the Rheological Properties and Hydration of Cement Paste", *Cement and Concrete Res.*, Vol. 17, pp.983-994 (1987)
- 35) Massazza, F., Costa, U., and Barrila, A., *XIII Conference on Silicate Industry and Silicate Science*, Budapest, pp.321-331 (1981)

- 36) Gupta, P., Chatterji, S., and Jeffery, J.W., "Studies of the Effect of Various Additives on the Hydration Reaction of Tricalcium Aluminate: Part IV", *Cement Technology*, Vol.4, pp.63-69 (1973)
- 37) Sakai, E., Raina, K., Asaga, K., Goto, S., and Kondo, R., "Influence of Sodium Aromatic Sulfonates on the Hydration of Tricalcium Aluminate with or without Gypsum", *Cement and Concrete Res.*, Vol.10, pp.311-319 (1980)
- 38) Odler, I., Schonfeld, R., and Dorr, H., "On the Combined Effect of Water Soluble Lignosulfonates and Carbonates on Portland Cement and Clinker Pastes - II Mode of Action and Structure of the Hydration Products", *Cement and Concrete Res.*, Vol.8, pp.525-538 (1978)
- 39) 尾野幹也, 永嶋正久, 斎藤征士, "モルタルの初期硬化過程について", *セメント技術年報* 34, pp.74-77 (1980)
- 40) Blank, B., Rossington, D.R., and Wieland, L.A., "Adsorption of Admixtures on Portland Cement", *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol.46, pp.395-399 (1963)
- 41) 川田尚哉, 西山雅也, "リグニンスルホン酸カルシウムとセメント構成化合物との作用", *セメント技術年報 XIV*, pp.41-47 (1960)
- 42) 服部健一, 鈴木重俊, 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)
- 43) Ramachandran, V.S., "Adsorption and Hydration Behavior of Tricalcium Aluminate-Water and Tricalcium Aluminate-Gypsum-Water Systems in the Presence of Superplasticizer" *J. Amer. Concr. Instt.*, Vol.80, pp.235-241 (1983)
- 44) 真鍋敏雄, 川田尚哉, "初期水和時のセメントペーストに対するリグニンスルホン酸カルシウム系分散剤の作用について", *セメント技術年報 XIII*, pp.206-213 (1959)
- 45) 友澤史紀ほか, "新・コンクリート用混和材料—技術と市場—", *シーエムシー*, p.265 (1988)
- 46) Rauen, A., "Zum Wirkungsmechanismus von Betonverflüssigern auf der Basis von Wasserlöslichen Melaminharzen", *Cement and Concrete Res.*, Vol.6, pp.57-62 (1976)
- 47) 渡辺義郎, 山本康弘, 武田一久, 藤井和俊, 夏梅伊男, "流動化コンクリートの展望—低スランプロス型流動化剤の実用化", *建築技術*, No.384, pp.71-83 (1983)
- 48) 服部健一, *日化協月報*, No.8, pp.10-21 (1976)
- 49) 岡田英三郎, "流動化剤の化学と流動化機構", *セメント・コンクリート*, No.479, pp.22-29, (1987)

## 第 2 章 市販セメントと分散剤の相性

### 2. 1 概 論

セメントと分散剤の相性の要因としては、セメント中の比較的微量成分である $C_3A$ 量、アルカリ量、 $SO_3$ 量やセメントの粒度分布等が示されている<sup>1)2)3)</sup>。しかしながら、 $C_3A$ 量と流動性の相関性は余り良くなく、むしろ $C_3A/C_4AF$ 比のほうが相関性が高いという報告もある<sup>2)</sup>。

分散剤によるコンクリートの流動性の増大には、コンクリートの配合、使用材料、温度、分散剤の添加時期および分散剤の種類等非常に多くの要因が作用する。しかし、セメントと分散剤の相性に関する既往の研究は、これらの条件を同じに行われておらず、さらにセメントの流動性の評価も実験者よりセメントペーストの粘度、モルタルのフロー値やコンクリートのスランプ値と異なっている。したがって、上記の要因解析における見解の相違もそのような実験条件の相違に起因するものと考えられる。このため、セメントと分散剤の相性という現象の原因を解析するためには、まず現象を系統的かつ定量的に捉える必要がある。

本章では、7種類の市販の普通ポルトランドセメントについて分散剤の流動化の効果をモルタルのフロー値で測定し、セメントの相違によるモルタルのフロー値の変動を調べるとともにセメントのキャラクターとモルタルの流動性の関係について検討を加えている。

## 2. 2 市販セメントと分散剤の相性

### 2. 2. 1 まえがき

セメントと分散剤の相性は、セメントの性状によるセメントペーストの流動性の変化がコンクリートの流動性を変化させたために生じたものと考えられることができる。岸谷ら<sup>4)</sup>は、コンクリートのスランプ値とセメントペーストの降伏値の間に相関性があることを示した。しかし、その関係はセメントペーストの塑性粘度の影響で異なることも同時に指摘され、両者の定量的な関係は未だ見出されていない。したがって、セメントペーストの流動性から直接セメントと分散剤の相性を検討することは困難であると考えられる。また、コンクリートの流動性からセメントと分散剤の相性を検討することは使用するセメント量が多いため採取したセメント試料の均一性を考慮すると有効であるとは言いがたい。

一方、大塩ら<sup>5)</sup>や雷ら<sup>6)</sup>はモルタルのコンシステンシーとコンクリートのスランプの間に良い相関性があるのを示し、モルタルフローが5 mm 増減するとスランプは1 cm 増減するとしている。また、モルタルでは使用するセメント量が少ないため採取したセメント試料が均一性であると考えられる。このため、本研究では、大塩らや雷らの結果に基づき、モルタルの流動性からセメントと分散剤の相性を7種類の市販セメントを用いて検討した。

### 2. 2. 2 実験計画

#### (1) 実験の概要

ここでは、銘柄や製造工場が異なる7種類の市販セメントを用いて分散剤を添加したモルタルの流動性のセメントによる変化を検討した。なお、相異なる材料を使用したモルタルの性状を比較する方法は、i) 最適配合で比較する方法とii) 同一配合で比較する方法とに大別される。i) 最適配合で比較する方法は、実際のコンクリートの現場配合と対応しており、より現実的であるが、分散剤の添加量が増加すると水セメント比や骨材量が増加するため、セメントの性状の影響のみを把握し難い短所を有する。一方、ii) 同一配合で比較する方法は、実際のコンクリートとの流動性との比較はできないが、セメント性状のみの影響を把握できる。このため、ここではモルタルの配合を2系列に分けて検討した。

シリーズIでは、実際に用いられているコンクリート中のモルタルの流動性がどのように変化するかを検討した。すなわち、表2. 1に示す標準的な5種類のコンクリートの配



表 2.1 コンクリートの配合表

混和剤の種類	配合の種類	配合条件			細骨材率 S/a (%)	単 位 量 (kg/m <sup>3</sup> )				分散剤 (CC/m <sup>3</sup> )
		水セメント比 (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)		水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G	
ブレン	土木用	50	8	出放し	39	178	356	710	1114	—
	製品用	44.5	8	出放し	38	178	400	678	1110	—
LS	土木用	50	8	標準型 出放し	41	159	318	742	1072	3180 (標準添加)
NSF	製品用	40.5	8	出放し	39	162	400	717	1126	2000 (標準添加)
	高強度コ ンクリ ート用	28	8	出放し	36	140	500	653	1165	6250 (過添加)

合でのモルタル部分に相当する配合のモルタルについて流動性を J I S R5201 に準拠したフロー値により評価し、セメントの性状の影響を検討した。

一方、シリーズ II では、モルタルの流動性に及ぼす細骨材や水セメント比の影響を取り除くため、水セメント比および砂セメント比を一定にした時のモルタルのフロー値に及ぼすセメントの種類の影響を調べた。

#### (2) 使用材料

セメンは銘柄および製造工場の異なる 7 種類の普通ポルトランドセメント (OPC) を使用した。これらの化学成分を表 2. 2 に示す。骨材は、埼玉県秩父郡皆野町産の砕砂 (砂岩) を使用した。練り混ぜ水は、イオン交換水を使用した。また分散剤は、リグニンスルホン酸塩を主成分とする市販の減水剤 (以下 LS と記す) およびナフタレンスルホンホルマリン高縮合物を主成分とする市販の高性能減水剤 (以下 NSF と記す) を使用した。

#### (3) モルタルの作製

モルタルは、J I S R5201 に準じてホバート型モルタルミキサーを用いて練り混ぜ作成した。表 2. 3 にモルタルの配合を示す。

#### (4) モルタルの流動性の評価

モルタルの流動性は J I S R5201 に準拠したフロー値により評価した。

表2. 2 市販セメントの化学成分 (wt%)

Sample	ig. loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	f-CaO
C 1	0.6	0.1	22.3	5.3	3.0	63.6	1.6	2.1	0.48	0.62	99.7	0.4
C 2	0.6	0.3	21.8	5.2	3.0	63.8	1.6	2.1	0.52	0.59	99.5	0.2
C 3	0.6	0.3	21.9	5.4	2.9	63.6	1.5	2.1	0.51	0.47	99.3	0.6
C 4	0.6	0.5	22.0	5.5	2.7	63.3	1.7	2.0	0.31	0.42	99.0	0.4
C 5	0.6	0.2	22.2	5.2	2.6	64.1	1.4	2.1	0.49	0.55	99.4	0.4
C 6	0.6	0.1	22.6	5.3	2.8	63.5	1.3	2.1	0.53	0.70	99.5	0.7
C 7	0.7	0.0	22.5	5.4	3.0	63.2	1.7	1.8	0.33	0.74	99.4	1.2

表2. 3 モルタルの配合

●シリーズ I

水セメント比	砂セメント比	分散剤の種類	分散剤添加量(c×wt%)
0.50	2.0	----	0.0
0.445	1.7	----	0.0
0.50	2.0	LS	0.25
0.405	1.8	NSF	0.25
0.28	1.3	NSF	0.60

●シリーズ II

水セメント比	砂セメント比	分散剤の種類	分散剤添加量(c×wt%)
0.40	2.2	----	0.0
		LS	0.25
		LS	0.50
		NSF	0.25
		NSF	0.40
		NSF	0.60

## 2. 2. 3 結果および考察

### (1) 最適配合モルタルの流動性 (シリーズ I)

図 2. 1 に、銘柄および製造工場の異なる 7 種類の市販セメントを用いた最適配合のモルタルのフロー値の変化を示す。図より分散剤を添加しないモルタルでは、セメントの性状によるフロー値の変動幅は水セメント比 50% および 44.5% で、それぞれ 26mm および 21mm であった。

一方、分散剤を添加した場合では、セメントの性状によるフロー値の変動幅は無添加の場合に比べ大きくなるものの、その傾向は分散剤の種類によって異なる結果を示した。すなわち、減水剤 LS を添加した場合では、フロー値の変動幅は約 30mm と無添加の場合に比べ若干大きいものの、セメント間のモルタルの流動性の差異は分散剤を添加しない場合とほぼ同じ傾向を示した。他方、高性能減水剤 NSF を添加したモルタルでは、著しいセメントと分散剤の相性が確認された。すなわち、セメントの性状によるフロー値の変動幅は、NSF 添加量  $C \times 0.25\text{wt}\%$  では 53mm、添加量  $C \times 0.6\text{wt}\%$  では 74mm と分散剤無添加のモルタルに比べてそれぞれ約 2 倍および 3 倍となり、大塩ら<sup>5)</sup>や雷ら<sup>6)</sup>の結果に基づくならばコンクリートのスランプで 10cm および 15cm にも相当する大きな変動を示した。また、NSF の添加量が増すとセメントの性状によるモルタルの流動性の大小関係が分散剤を添加しない場合と異なることが認められた。

### (2) 同一配合モルタルの流動性 (シリーズ II)

図 2. 2 に、水セメント比および砂セメント比が同じモルタルでのフロー値の変動結果を示す。ここでも、分散剤の添加によりセメント間でのモルタルのフロー値の差は大きくセメントと分散剤の相性が認められた。しかし、図 2. 2 に示すようにモルタルのフロー値の変動幅は、図 2. 1 に示したように分散剤の添加量と共に単調に増えるのではなく、むしろ添加量が多くなると減少する傾向が認められた。

また、図 2. 2 に示したように水セメント比や砂セメント比一定のモルタルでは、分散剤の添加量が増しても、セメント間のフローの相違には一定の関係が認められた。一方、図 2. 1 に示した最適配合モルタルでは、各セメントの流動性の大小関係を比べてみると、先に述べたように一貫した傾向が認められない。例えば、高性能減水剤 NSF の添加量が、 $C \times 0.25\text{wt}\%$  から  $C \times 0.6\text{wt}\%$  に変わるとセメント C4 および C5 の流動性の大小関係が逆転

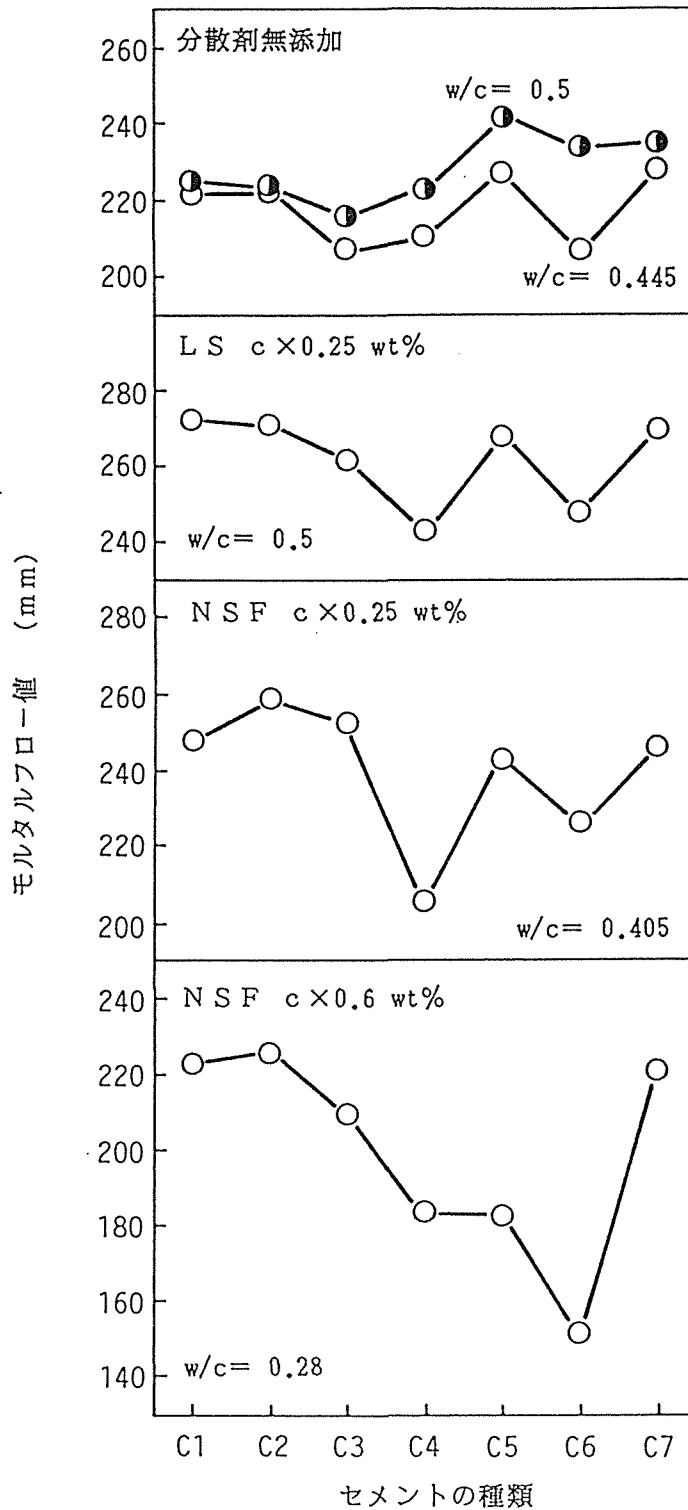


図 2.1 セメントの性状の相違によるモルタルのフロー値の変動 (シリーズ I)

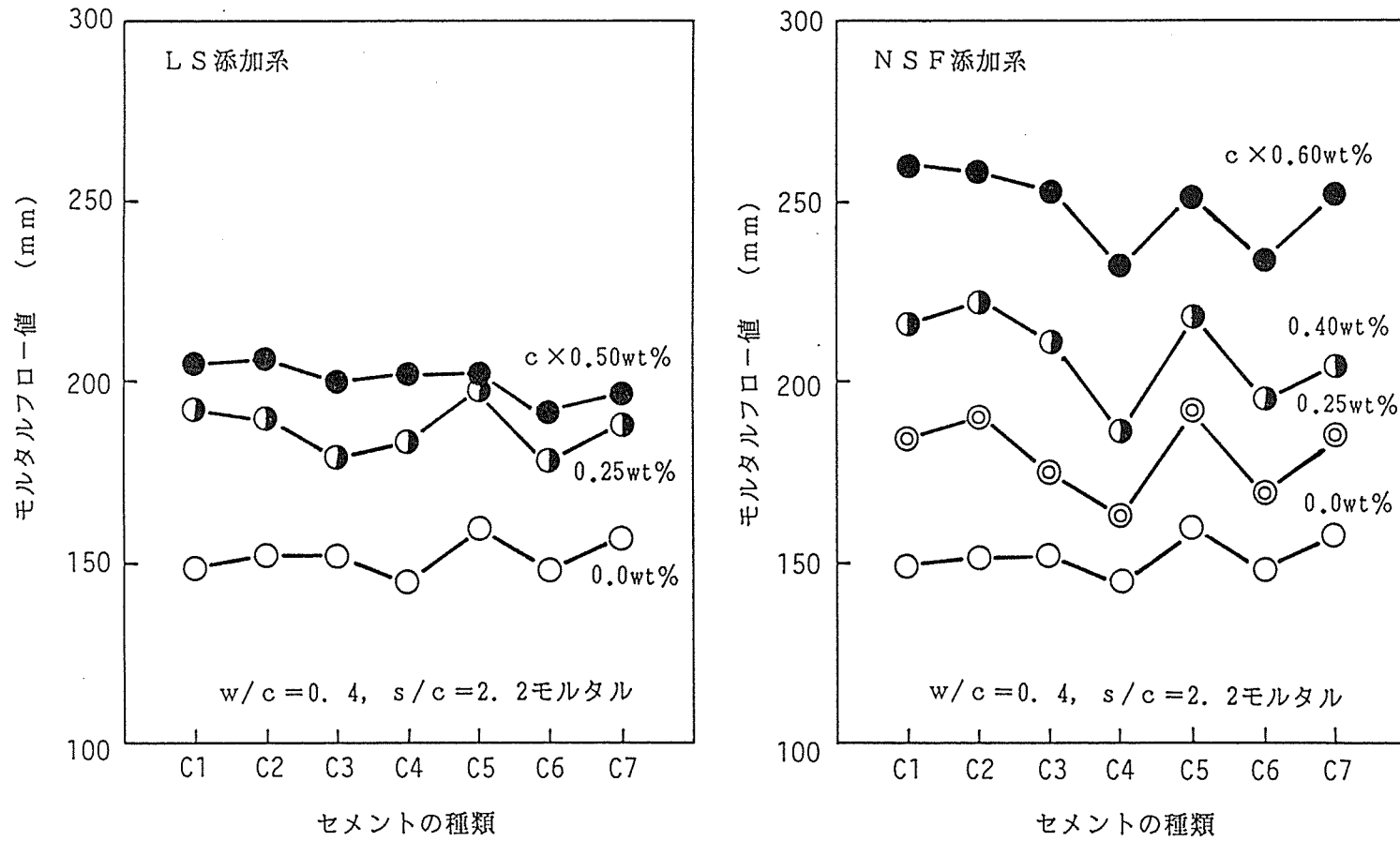


図 2.2 セメントの性状の相違によるモルタルフロー値の変動 (シリーズ II)

する。これは、図 2. 1 に示した最適配合のモルタルでは分散剤の添加量によりモルタルの水セメント比が異なるためと考えられる。水セメント比が変化するとセメントペーストの性状で大きく変わるのは液相組成であり、この液相組成はセメントの可溶性成分と密接に関連する。したがって、セメントと分散剤の相性にはセメントの可溶性成分が関与していることが推測される。なお、これより分散剤を添加したモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響は、水セメント比が一定でペースト中の液相組成が変化しない同一配合のモルタルのフロー値で確認するのが妥当であると判断される。このため、以後セメントと分散剤の相性に及ぼすセメントのキャラクターの影響の解析には同一配合のモルタルのフロー値を用いた。

一方、服部ら<sup>2)</sup>は分散剤を添加していないセメントペーストで流動性の大きいセメントは、分散剤を添加したときの流動性も大きいと述べている。図 2. 3 に同一配合のモルタル(シリーズII)での分散剤を添加したモルタルと添加しないモルタルのフロー値の関係を

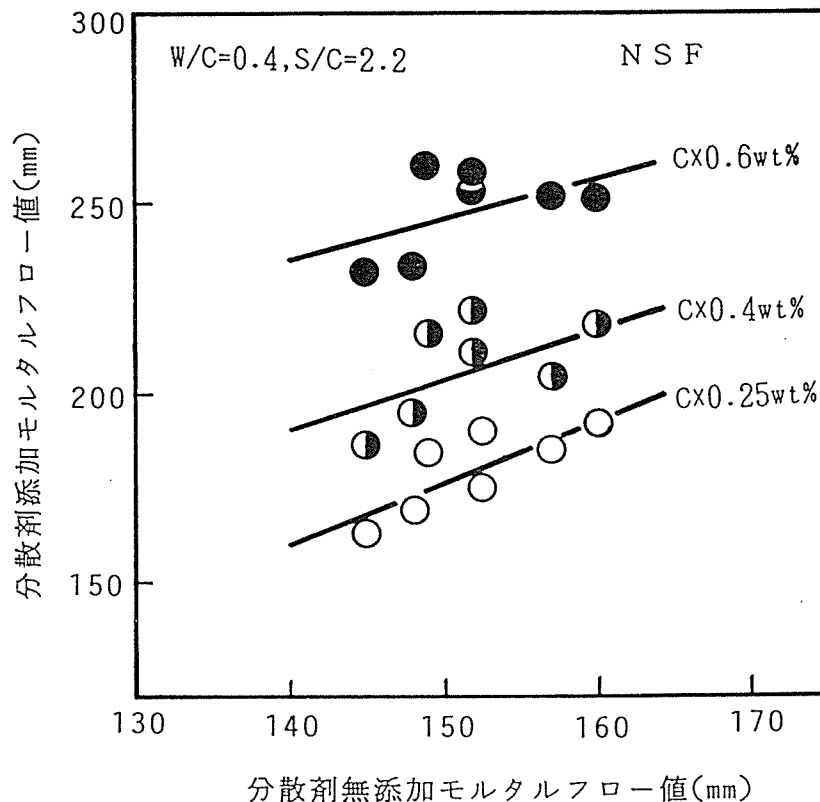


図 2. 3 モルタルフロー値の変動

示す。図より、分散剤の種類にかかわらず、分散剤を添加したモルタルの流動性は、基本的には分散剤を添加しないモルタルの流動性の変動を拡大した形で反映しているのが分かり、服部らの結果<sup>2)</sup>が確認された。

以上の結果より、本研究で用いた市販セメントにおいてもセメントと分散剤との相性が発生することが確かめられた。また、分散剤、特に高性能減水剤はセメント間の性状の相違によるセメントペーストの流動性の変動を増大させ、この助長効果がセメントと分散剤の相性という現象を作りだしていることが判明した。さらに、セメントの可溶性成分がセメントと分散剤の相性に関与していることも示唆された。

## 2. 3 セメントのキャラクターとモルタルの流動性の関係

### 2. 3. 1 まえがき

モルタルやセメントペーストのように液体中に固体粒子が懸濁している系は、サスペンションと呼ばれている。サスペンションの流動性すなわちレオロジー特性は、一般に懸濁している固体粒子の性質の影響を受け、その影響因子は次の2つであるとされている。

(1) 固体粒子の容積濃度

(2) 固体粒子の粒径, 粒度分布

セメントの容積濃度の影響に関する研究は Ish-Shalm と Greenberg<sup>7)</sup>の研究が最初であり、セメントペーストの粘度はセメントの容積濃度すなわち水セメント比で指数関数的に変化することを示した。Asagaら<sup>8)</sup>は、分散剤を添加したセメントペーストでは降伏値が水セメント比で大きく変化することを示し、以後同様な報告が数多くなされている。

一方 vom Berg<sup>9)</sup>は、セメントの粉末度とセメントペーストのレオロジー特性の関係を調べ、降伏値および塑性粘度がブレン比表面積のべき乗で表されることを明らかにした。また、粒度分布が狭いと標準軟度水量が増すという報告もある<sup>22) 23)</sup>。セメントと分散剤の相性でも、Whiting<sup>1)</sup> および服部ら<sup>2)</sup>は、ブレン比表面積が増すほど分散剤の流動化効果が小さくなることを示しており、さらに国府ら<sup>3)</sup>はブレン比表面積よりも粒度分布の方がより影響を与えているとしている。

なお、セメント-水系のサスペンションでは、セメント構成要素が時間とともに水和するため一般のコロイド系のサスペンションとはそのレオロジー特性が異なると考えられている。Locherら<sup>10)</sup>はセメントペーストの粘度はアルミネート相の水和物の量と形態に支配されるとしている。尾野ら<sup>11)</sup>もC<sub>3</sub>Aおよびアルカリの含有量を変えたセメントを用いたモルタルの流動性を調べ、モルタルの流動性はセメントの結合水の増加量と関係しており、かつセメント中のアルカリはエトリンガイトを微小化しモルタルの流動性を損なうことを示した。また、分散剤添加系では、井ノ川ら<sup>12)</sup>がC<sub>3</sub>Aおよびせっこうの含有量を変えたセメントの流動性を調べ、セメントペーストの流動性の変化は分散剤の有無にかかわらずセメントの水和の進行によるとしている。

以上、セメントのキャラクターとモルタルおよびペーストの流動性の関係に関する既往



の研究の主なものを概観したが、これらの研究結果よりモルタルの流動性は、セメントの粒度構成のような物理的要因および水和反応に関与する化学的要因と深く関連していることが示唆された。しかし、この両者を同時に検討した研究は2, 3の例を散見する程度である<sup>1)2)</sup>。このため、本研究では前節でモルタルの流動性を検討した市販セメントのキャラクターを粒度構成等の物理的要因と水和反応に関与する化学的要因とに分けて検討し、それらの要因とモルタルの流動性との関係について相関分析により考察した。

### 2. 3. 2 セメントの物理的要因の影響

#### (1) セメントの粒度構成

前節で用いた市販セメントの粒度構成がモルタルの流動性に及ぼす影響を調べるために、ブレン法により比表面積を、レーザー光散乱法により $5.5\mu\text{m} \sim 88\mu\text{m}$ 以下の粒子占有率(vol%)を求めた。また、国府<sup>3)</sup>らが提案したセメント粒度係数に準拠して、レーザー光散乱法により求めた粒子占有率から次式によりセメント粗粒率(CFM)を求めた。表2.4に市販セメントの粒度構成の測定結果を示す。

$$\begin{aligned} \text{CFM} &= [(88\mu\text{m残分}\%) + (44\mu\text{m残分}\%) + (22\mu\text{m残分}\%) + (11\mu\text{m残分}\%)] \div 100 \\ &= [400 - (88\mu\text{m以下粒子占有率}\%) - (44\mu\text{m以下粒子占有率}\%) \\ &\quad - (22\mu\text{m以下粒子占有率}\%) - (11\mu\text{m以下粒子占有率}\%)] \div 100 \quad (2.1) \end{aligned}$$

表2.4 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 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	粒子占有率(%)								セメント 粗粒率 CFM
		$5.5\mu\text{m}$ 以下	$11\mu\text{m}$ 以下	$16\mu\text{m}$ 以下	$22\mu\text{m}$ 以下	$31\mu\text{m}$ 以下	$44\mu\text{m}$ 以下	$62\mu\text{m}$ 以下	$88\mu\text{m}$ 以下	
C 1	3360	21.5	35.2	46.9	61.0	75.8	89.3	97.0	100.0	1.15
C 2	3330	21.0	34.4	46.0	59.2	73.4	86.6	96.0	99.9	1.20
C 3	3470	21.0	36.3	48.9	64.3	78.2	89.6	97.3	100.0	1.10
C 4	3300	21.7	36.8	48.5	63.5	77.4	88.8	96.3	100.0	1.11
C 5	3280	21.6	36.6	48.7	62.7	76.1	89.0	97.1	100.0	1.12
C 6	3320	21.9	37.6	50.3	65.4	79.6	91.6	98.3	99.8	1.05
C 7	3330	22.3	37.0	47.7	60.2	74.0	86.2	94.1	99.6	1.17

(2) セメントの粒度構成とモルタルの流動性の関係

表2.5にブレーン比表面積、 $5.5\mu\text{m} \sim 62\mu\text{m}$ 以下粒子占有率およびセメント粗粒率(CFM)とモルタルの流動性の単相関分析結果を示す。なお、モルタルの流動性は前節で得た水セメント比一定の場合のフロー値を用いた。

表よりセメントの粉末度の代表的な特性値であるブレーン比表面積とモルタルのフロー値との間には分散剤の添加の有無にかかわらず相関性が見られなかった。しかし、セメント粗粒率(CFM)とモルタルのフロー値の間には、分散剤添加系において相関係数0.6以上の高い相関性が認められ、ブレーン比表面積よりも粒度分布の方がモルタルの流動性に寄与するという国府ら<sup>3)</sup>の結果と一致した。

一方、 $5.5\mu\text{m} \sim 62\mu\text{m}$ 以下の粒子占有率とモルタルのフロー値の単相関係数は表2.5に示す通りであり、 $31\mu\text{m}$ 以下の微粉～中間粒子部分の粒子占有率との間に高い相関性が認められた。なお、その相関性は分散剤の添加量によって異なり、分散剤の添加量が低いと $31\mu\text{m}$ 以下粒子占有率との相関が最も高いのに対し、分散剤の添加量が多くなると $11\mu\text{m}$ 以下粒子占有率との相関性が最も高くなった。図2.4に $11\mu\text{m}$ 以下粒子占有率とモルタルのフロー値の関係を示す。図より、分散剤添加モルタルの流動性は $11\mu\text{m}$ 以下の微粒部分と密接に関係しているのが確かめられる。また、 $11\mu\text{m}$ 以下の微粒部分の増減に対するモルタル

表2.5 物理的要因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	分散剤 無添加	L S 添加		N S F 添加		
				C×0.25wt%	C×0.50wt%	C×0.25wt%	C×0.40wt%	C×0.60wt%
ブレーン比表面積( $\text{cm}^2/\text{g}$ )			-0.12	-0.47	0.08	-0.13	0.20	0.36
粒子 占有 率 (%)	5.5 $\mu\text{m}$ 以下		0.13	0.00	-0.72 *	-0.16	-0.54	-0.42
	11 $\mu\text{m}$ 以下		0.01	-0.46	-0.87 **	-0.54	-0.73 *	-0.74 *
	16 $\mu\text{m}$ 以下		-0.12	-0.58	-0.75 *	-0.60	-0.59	-0.73 *
	22 $\mu\text{m}$ 以下		-0.34	-0.65	-0.54	-0.71 *	-0.57	-0.71 *
	31 $\mu\text{m}$ 以下		-0.47	-0.69 *	-0.52	-0.74 *	-0.56	-0.68 *
	44 $\mu\text{m}$ 以下		-0.42	-0.47	-0.38	-0.54	-0.33	-0.50
	62 $\mu\text{m}$ 以下		-0.34	-0.30	-0.07	-0.32	-0.03	-0.29
セメント粗粒率			0.33	0.62	0.62	0.69	0.58	0.72

危険率 \*\* 2.5%, \* 10%で有意。

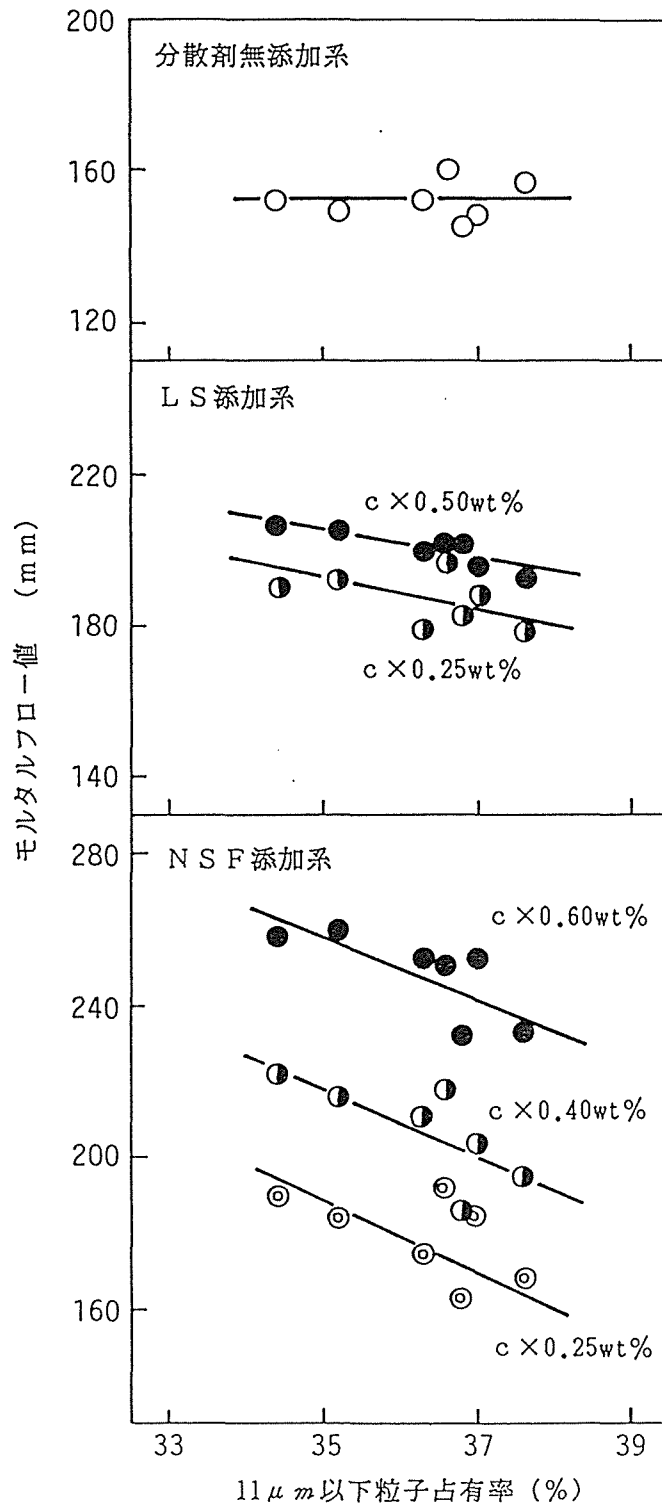


図 2.4 11 $\mu\text{m}$ 以下粒子占粒率とモルタルフロー値の関係

のフロー値の変動は、高性能減水剤 N S Fの方が減水剤 L Sに比べて大きいことが認められた。

次に、粒度分布の影響をより詳細に知るために各粒度区分とモルタルのフロー値との間の相関を単相関分析により調べた。結果を表 2.6 および図 2.5 に示す。図 2.5 に示すように分散剤を添加しない場合では、16 ~ 31  $\mu\text{m}$  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。一方、分散剤を添加した場合には、分散剤の種類にかかわらず添加量が増すと 0 ~ 11  $\mu\text{m}$  の微粒子との間の高度の負の相関が、31  $\mu\text{m}$  以上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。

以上の結果より、セメントと分散剤の相性はセメントの粒度分布と密接に関連していることが判明した。すなわち、0 ~ 11  $\mu\text{m}$  の微粒子が増すと分散剤を添加したモルタルの流動性は阻害されるのに対し、31  $\mu\text{m}$  以上の粗粒子は流動性を良好にした。したがって、分散剤を添加したモルタルの流動性はセメントの微粉分が多いほど低下し、かつその傾向は粒度分布が狭く 30  $\mu\text{m}$  以上の粗粒子が少ないほど顕著になるものと判断される。

表 2.6 粒度区分とモルタルフロー値の単相関分析結果

モルタル フロー値 粒度区分	分散剤 無添加	L S 添加		N S F 添加		
		C×0.25wt%	C×0.50wt%	C×0.25wt%	C×0.40wt%	C×0.60wt%
0 ~ 5.5 $\mu\text{m}$	0.13	0.00	-0.72*	-0.16	-0.54	-0.42
5.5 ~ 11 $\mu\text{m}$	-0.05	-0.60	-0.74*	-0.61	-0.65	-0.74*
11 ~ 16 $\mu\text{m}$	-0.26	-0.46	-0.13	-0.37	-0.06	-0.32
16 ~ 22 $\mu\text{m}$	-0.57	-0.63	-0.16	-0.73*	-0.43	-0.53
22 ~ 31 $\mu\text{m}$	-0.61	-0.12	0.17	0.10	0.10	0.24
31 ~ 44 $\mu\text{m}$	0.31	0.79**	0.54	0.79**	0.75*	0.68
44 ~ 62 $\mu\text{m}$	0.38	0.57	0.75*	0.70*	0.70*	0.66

危険率\*\*5%，\*10%で有意。

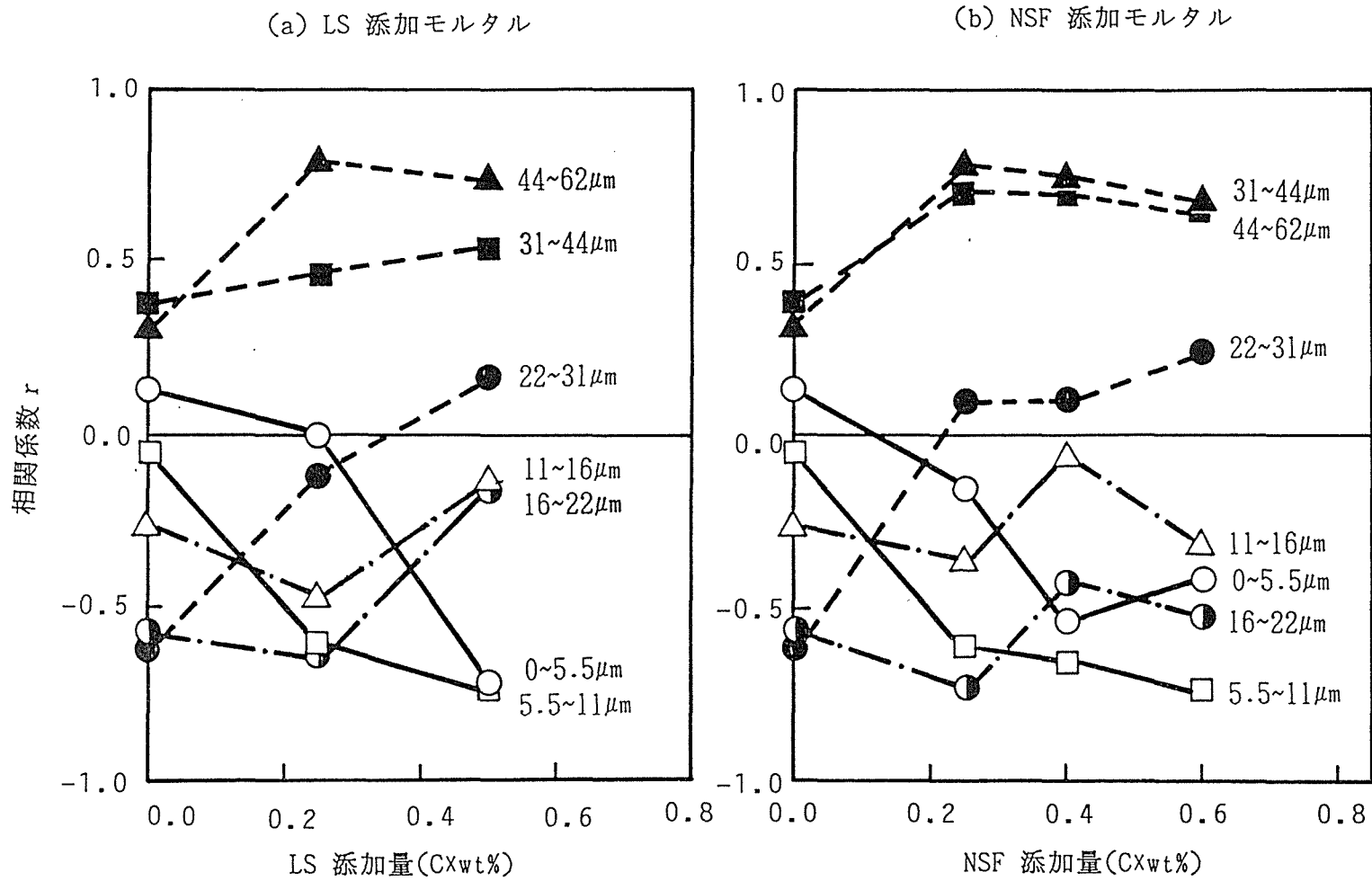


図 2.5 粒度区分とモルタルフロー値の相関係数の変動  
(W/C=0.4, S/C=2.2 モルタル : シリーズ II)

## 2. 3. 3 セメントの化学的要因の影響

### (1) セメントの化学的要因の選定

図2.6に、ポルトランドセメントおよび純薬合成した $C_3S$ 、 $C_2S$ 、 $C_3A$ および $C_4AF$  ( $C=CaO$ ,  $S=SiO_2$ ,  $A=Al_2O_3$ ,  $F=Fe_2O_3$ )などのセメント構成鉱物の典型的な水和発熱速度曲線を示す。ポルトランドセメントでは、図に示すように反応開始直後から1時間の間に第1の発熱ピーク、さらに約8時間後に第2の発熱ピークが一般に認められ、せつこうの添加量が少ないと点線で示した第3の発熱ピークが現れる。ポルトランドセメントの発熱パターンをセメントを構成する各鉱物の発熱パターンと比較すると、第1ピークは $C_3A$ と $C_4AF$ が、第2ピークは $C_3S$ が、第3ピークは $C_3A$ と $C_4AF$ が主に寄与していることが分かる。

ところで、本研究で取り扱った流動性は、水と接してから60分前後での性状であり、図2.6の結果と考え合わせると、セメントペーストの流動性にはセメントを構成する鉱物のうち水和速度の速い $C_3A$ と $C_4AF$ 等の間隙質の水和が寄与すると考えられる。したがって、セメントと分散剤の相性の化学的要因としては $C_3A$ と $C_4AF$ 等の間隙質の水和に関連したセメントのキャラクターが挙げられる。 $C_3A$ および $C_4AF$ の初期水和に及ぼすセメントのキャラクターの影響に関する既往の研究成果をまとめると表2.7のようになる<sup>13) 16) 20)</sup>。本研究では、表2.7より $C_3A$ および $C_4AF$ の初期水和に関与するセメントのキャラクターとして次の7つの化学的要因を選んだ。

- |          |                     |
|----------|---------------------|
| 1) 鉱物組成  | i) $C_3A$ 量         |
|          | ii) $C_4AF$ 量       |
|          | iii) $C_3A/C_4AF$ 比 |
|          | iv) $C_3A$ の結晶形態    |
| 2) 可溶性成分 | v) $f \cdot CaO$ 量  |
|          | vi) 硫酸アルカリ量         |
|          | vii) せつこう形態         |

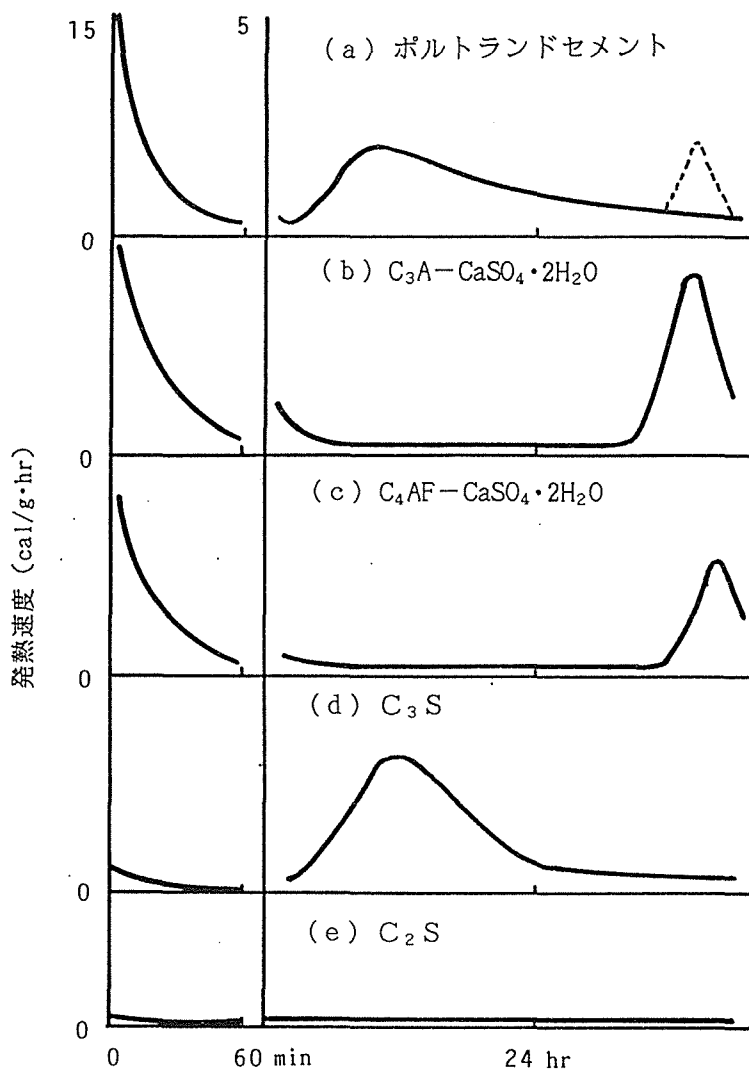


図2.6 セメント鉱物の水和反応パターン<sup>16)</sup>

表2.7 C<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>AFの水和に関わる化学的要因<sup>13) 16) 20)</sup>

クリンカー 鉱物	間隙相 C <sub>3</sub> A/C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> A量が多い方が間隙相の反応性大。
	C <sub>3</sub> A結晶系	Na <sub>2</sub> Oが多く固溶すると、立方晶から斜方晶へ変換し、水和活性度が低下する。
ペーストの 液相中の イオン濃度	水酸化カルシウム 飽和比	C <sub>3</sub> Aの水和速度をコントロールする。 クリンカー中のフリーライム量の影響大。
	アルカリ濃度	C <sub>3</sub> Aの水和速度に影響。 クリンカー中の硫酸アルカリ量で決定される。
	せっこう飽和比	C <sub>3</sub> Aの水和速度に影響。 せっこうの溶解度の高いものほど、飽和比は高い。せっこう形態の影響大。

## (2) セメントの化学的要因の定量

### a) 鉱物組成の定量

セメント中のクリンカー鉱物の組成は一般に Bogue 式より算出される。しかし、工場製クリンカー中の  $C_2S$  や  $C_3S$  等のシリケート相には  $Al_2O_3$  ,  $Fe_2O_3$  および アルカリ金属が固溶することが知られている<sup>14)</sup>。また、尾野<sup>15)</sup>らはアルカリ金属が存在する場合には  $C_4AF$  が分解して  $NC_3A_3$  ( $N=Na_2O$ ) になるとしている。したがって、実際にクリンカー中に含まれる  $C_3A$  および  $C_4AF$  の量は Bogue 式より求められないと考えられる。このため、本研究ではサルチル酸メタノール法によりクリンカー中の  $C_3A$  と  $C_4AF$  等の間隙相を分離し、粉末 X 線回折法によってセメント中の  $C_3A$  と  $C_4AF$  の組成比率の半定量を行った。

また、 $C_3A$  はアルカリ金属、特に  $Na$  が固溶すると結晶系が立方晶系から斜方晶系へと変態し、その水和性状も変化することが知られている<sup>16)</sup>。ここでは、アルカリ金属による  $C_3A$  の結晶系の変態を定量化するために斜方晶系の  $NC_3A_3$  と立方晶系の  $C_3A$  の X 線回折ピークとの高さ比を求めた。

### b) 可溶性成分の定量

$f \cdot CaO$  の定量は C A J S I - 01 遊離酸化カルシウムの定量方法に基づき、 $f \cdot CaO$  をグリセリンとエチルアルコールの混合溶液中に溶出させて酢酸アンモニウムのアルコール溶液で滴定し定量した。

セメント中の硫酸アルカリは、クリンカーの空隙中に存在し、セメントと水を混合すると直ちに液相に溶出することから、水溶性アルカリと呼ばれる。Taylor は<sup>17)</sup>、クリンカー中の硫酸アルカリの組成について調べ、 $K_2SO_4$  および  $Na_2SO_4 - K_2SO_4$  系の複塩としており、Newkirk<sup>18)</sup> や Yamaguchi ら<sup>19)</sup> は複塩の組成は  $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$  であるとしている。図 2.7 は、ASTM C-114 に基づき求めた水溶性アルカリと  $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$  の X 線回折ピーク高さのとの関係を示したもので、両者の間には良い相関が認められ、セメント中の硫酸アルカリを水溶性アルカリで評価しえることが分かる。このため、本研究では ASTM C-114 に基づき求めた水溶性アルカリによりセメント中の硫酸アルカリの定量を行った。

Uchikawa ら<sup>20)</sup> は、セメントペーストの液相中の  $SO_4^{2-}$  イオン濃度がせつこう形態に



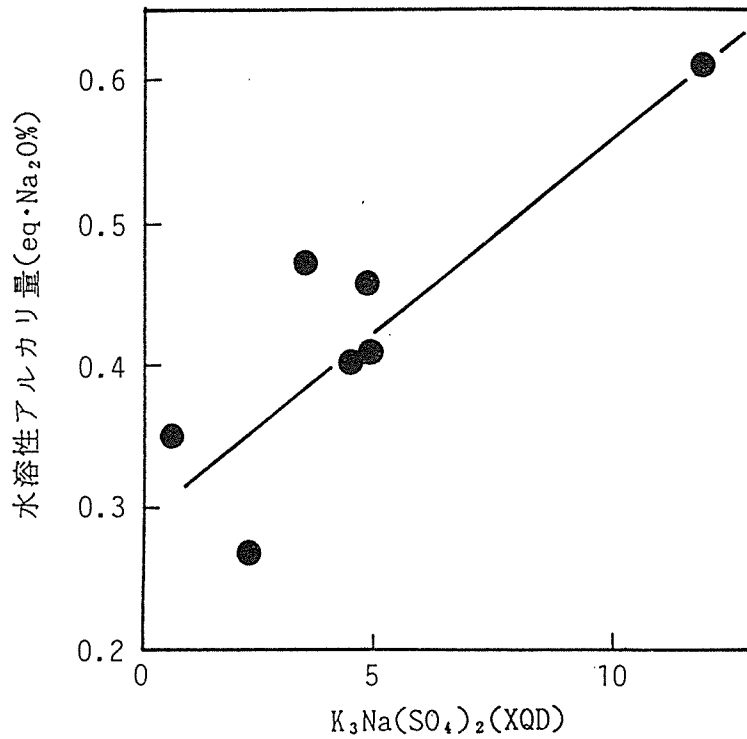


図 2.7 硫酸アルカリ量と水溶性アルカリ量の関係

よって変化することを示した。したがって、セメント中のせっこう形態の定量方法としては、液相中の  $SO_4^{2-}$  イオン濃度を直接測定する方法が考えられる。しかし、せっこうの溶解度は硫酸アルカリの影響を受けるため、本実験で用いたセメントのように硫酸アルカリ量が相違する場合には、液相中の  $SO_4^{2-}$  イオン濃度はせっこう形態の相違をそのまま反映しないものと考えられる。このため、本研究ではセメント中のせっこうをサリチル酸メタノール法により分離し、粉末X線回折法によってせっこう形態の比率を半定量した。

表 2.8 に、市販セメントにおける各化学的要因の半定量値および定量値を示す。

表 2.8 市販セメントのキャラクター（化学的要因）

セメント の種類		C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7
		因子						
鉍 物 組 成	C <sub>3</sub> A量(相対値)	100.0	109.3	96.8	59.7	75.8	119.4	72.6
	C <sub>4</sub> A F量(相対値)	90.9	86.1	91.3	97.9	94.8	83.5	100.8
	C <sub>3</sub> A/C <sub>4</sub> AF	1.10	1.27	1.06	0.61	0.80	1.43	0.72
	NC <sub>8</sub> A <sub>3</sub> /C <sub>3</sub> A	0.49	0.49	0.41	0.32	0.24	0.52	0.47
可 溶 性 成 分	f・CaO (%)	0.4	0.2	0.6	0.4	0.4	0.7	1.2
	水溶性アルカリ(%)	0.40	0.46	0.41	0.27	0.61	0.47	0.35
	全アルカリ(%)	0.89	0.91	0.82	0.59	0.85	0.99	0.82
	半水石膏(相対値)	98	102	100	89	56	108	34
	二水石膏(相対値)	97	106	100	260	50	179	37
	半水/二水石膏	1.01	0.96	1.00	0.34	1.12	0.60	0.92

(3) セメントの化学的要因とモルタルの流動性の関係

a) 鉱物組成の影響

表2.9にセメントの鉱物組成とモルタルの流動性の単相関分析結果を示す。なお、モルタルの流動性の評価は、本章2.2節で得られた水セメント比および砂セメント比が一定なモルタルのフロー値を用いた。

Whiting<sup>1)</sup>は、 $C_3A$ が3～5%の変動範囲において、 $C_3A$ 量が増すとセメントペーストにおいて減水率を20%一定とした時の分散剤の添加量（必要添加量）が増大することを報告しており、服部ら<sup>2)</sup>も同様な結果を得ている。しかし、本研究では表2.9に示すように $C_3A$ 量とモルタルのフロー値の間には高い相関性は認められなかった。

図2.8に、X線回折により求めたセメント中の $C_3A$ 量とモルタルのフロー値の関係を示す。これより、両者の間には相関性は高くないものの曲線的な関係が認められた。すなわち、 $C_3A$ 量がある値に達するまでは $C_3A$ 量に伴いフロー値も大きくなり、 $C_3A$ 量がさらに増すとWhitingや服部らの言うようにフロー値は逆に低下する傾向を示した。なお、Whitingの結果を見直してみると図2.9のようになり、やはり分散剤の流動化効果を最適にするような $C_3A$ 量が存在することが分かる。しかし、図2.9においても $C_3A$ 量が7%前後の1点の測定結果を除くとバラツキが大きく $C_3A$ 量と分散剤を添加したセメントペーストの流動性との間には高い相関性は認められないことが分かる。

一方、X線回折により求めた $NC_8A_3$ 量および $C_4AF$ 量と $C_3A$ 量との間には図2.10に示すような高い相関関係が認められ、本実験の範囲では $C_4AF$ 量、 $C_3A/C_4AF$ および $NC_8A_3/C_3A$ とモルタルのフロー値の関係は $C_3A$ 量の関係とほぼ同じ結果となり、表2.9に示すように流動性との間に高い相関関係は認められなかった。

表2.9 化学的要因（鉱物組成）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	分散剤 無添加	L S 添加		N S F 添加		
			C×0.25wt%	C×0.50wt%	C×0.25wt%	C×0.40wt%	C×0.60wt%
鉱物組成	$C_3A$ 量(相対値)	-0.20	-0.27	-0.31	-0.09	0.34	0.19
	$C_4AF$ 量(相対値)	-0.32	-0.28	-0.26	0.03	-0.28	0.00
	$C_3A/C_4AF$	-0.25	-0.30	-0.34	0.04	0.28	0.11
	$NC_8A_3/C_3A$	-0.59	-0.58	-0.26	-0.33	-0.17	0.03

危険率 \*\*\* 1%, \*\* 5%, \* 10%で有意。

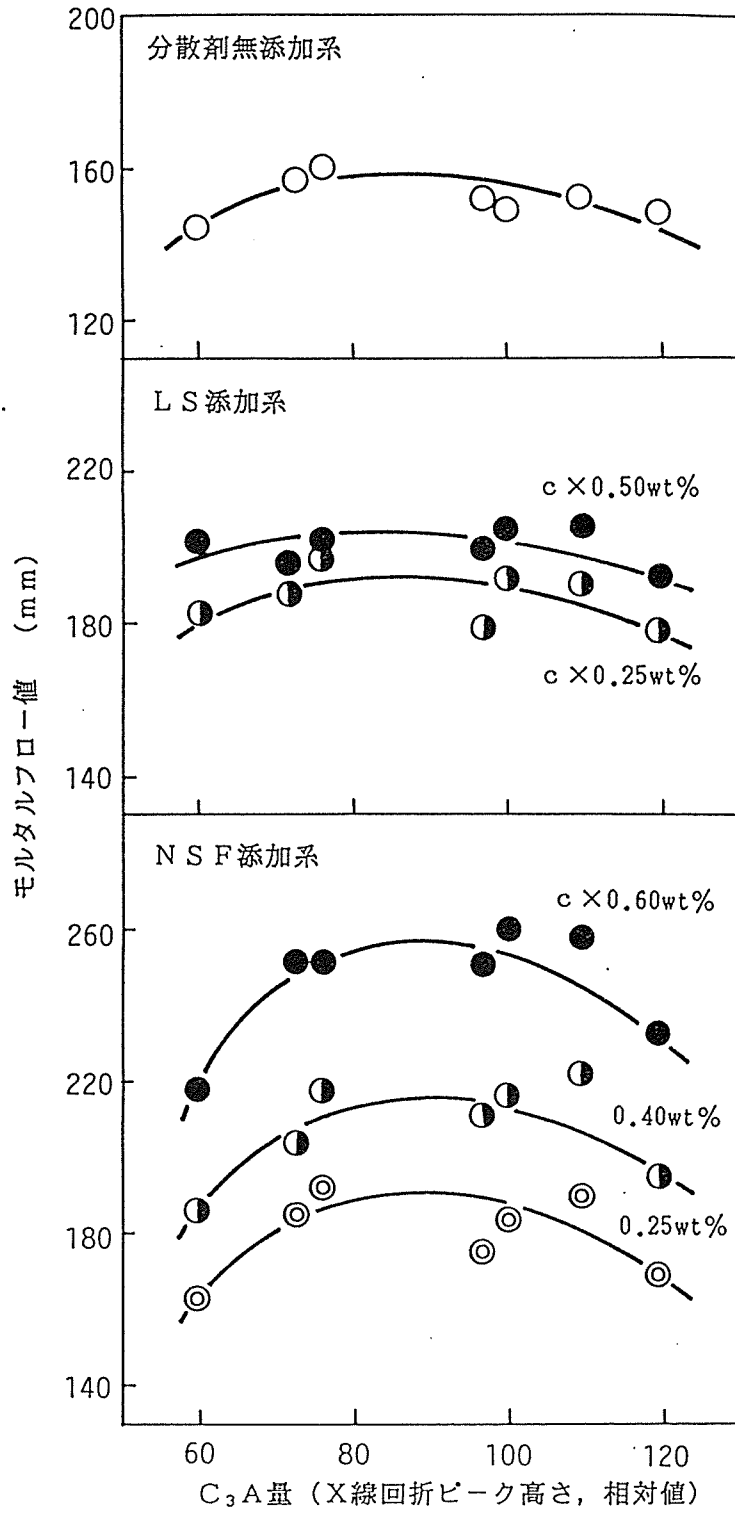


図 2.8  $C_3A$ 量とモルタルフロー値の関係

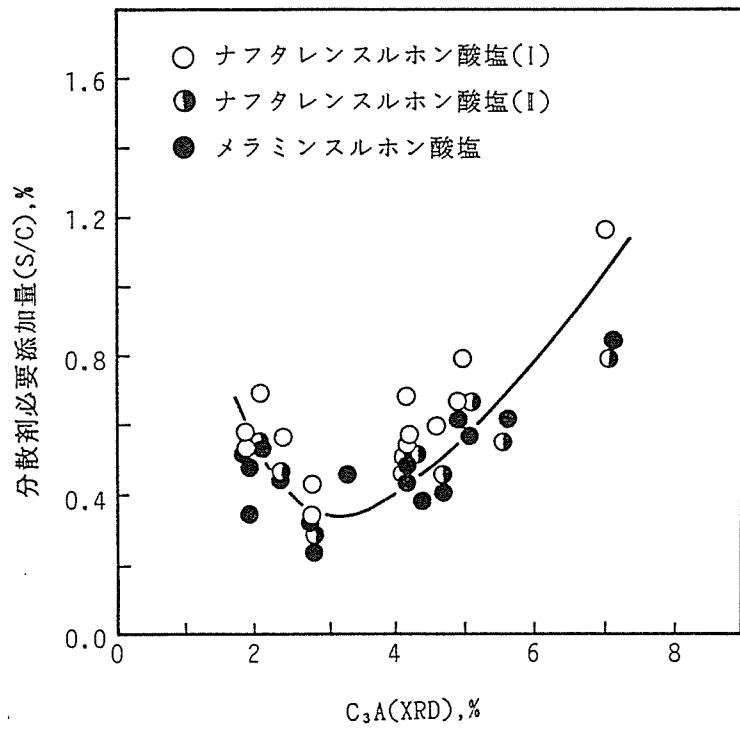


図 2.9  $C_3A$ 量と分散剤の必要添加量の関係<sup>1)</sup>

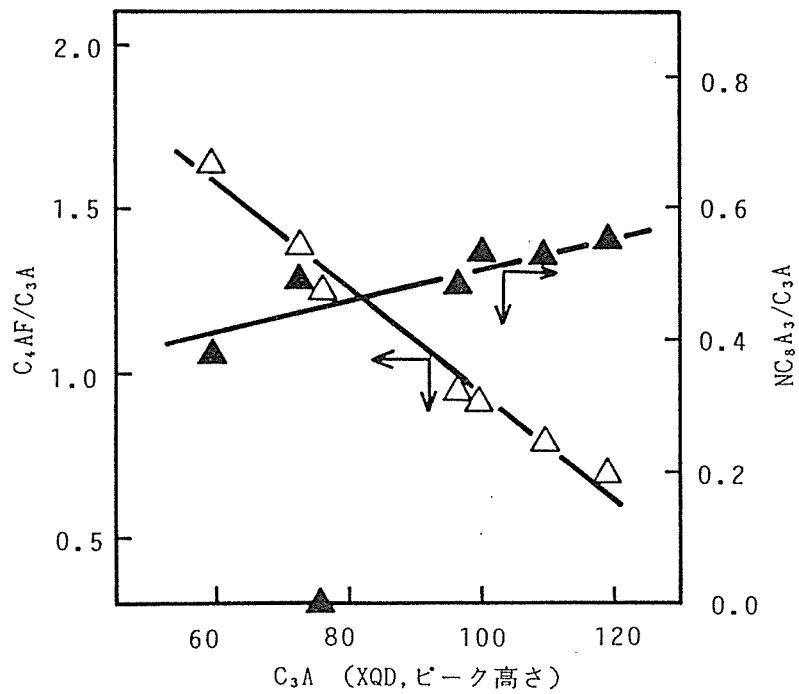


図 2.10  $C_4AF$ 量,  $NC_8A_3$ 量と $C_3A$ 量の関係

b) 可溶性成分の影響

表2.10にセメントの可溶性成分とモルタルの流動性の単相関分析結果を示す。表より、セメント中の二水せっこうおよび二水/半水せっこうの比率とモルタルの流動性との間に高度の相関性が認められる。図2.11に半水/二水せっこうの比率とモルタルの流動性の関係を示す。図より、分散剤の有無にかかわらず半水せっこうの比率が高いほど、モルタルの流動性が良好になることが分かる。せっこうは、本来C<sub>3</sub>Aの水和を抑制し、セメントペーストに流動性を付与するために添加するものであるが、本研究の結果から分散剤を添加した系でもセメントペーストの流動性におけるせっこうの重要性が確認された。

Whiting<sup>1)</sup>は、全アルカリ量が増大するとセメントペーストの減水率を20%とするのに必要な分散剤の添加量が増大することを報告しており、服部ら<sup>2)</sup>も同様な結果を得ている。しかしながら、本研究では全アルカリ量とモルタルのフロー値との間には有意な相関は認められず、むしろ弱いながらも分散剤の添加量が標準添加程度では、水溶性アルカリすなわち硫酸アルカリ量とモルタルのフロー値との間に相関性が認められた。図2.12に水溶性アルカリとモルタルのフロー値の関係を示す。図より、セメント中の硫酸アルカリが多いとモルタルの流動性は良好になる傾向が認められ、アルカリに関するWhiting<sup>1)</sup>や服部ら<sup>2)</sup>の結果と全く逆の傾向を示した。また、図2.12に示すように硫酸アルカリ量とモルタルのフロー値の関係は、せっこう形態の影響を大きく受けることが認められた。

一方、f・CaO量は、表2.10に示すように分散剤を添加しないモルタルのフロー値との間には相関性が認められたが、分散剤を添加した系では両者の間に相関性は認められなかった。

表2.10 化学的要因（可溶性成分）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	分散剤 無添加	L S 添加		N S F 添加		
			C×0.25wt%	C×0.50wt%	C×0.25wt%	C×0.40wt%	C×0.60wt%
可 溶 性 成 分	f・CaO (%)	0.64	0.14	-0.18	0.23	-0.07	0.12
	水溶性アルカリ (%)	0.63	0.47	0.00	0.62	0.62	0.28
	全アルカリ (%)	0.25	0.07	-0.34	0.44	0.51	0.34
	半水石膏(相対値)	-0.74 *	-0.48	0.05	-0.42	-0.14	-0.16
	二水石膏(相対値)	-0.88***	-0.57	-0.25	-0.87**	-0.76**	-0.79**
	半水/二水石膏	0.76**	0.60	0.44	0.88***	0.92***	0.89**

危険率 \*\*\* 1%, \*\* 5%, \* 10%で有意。

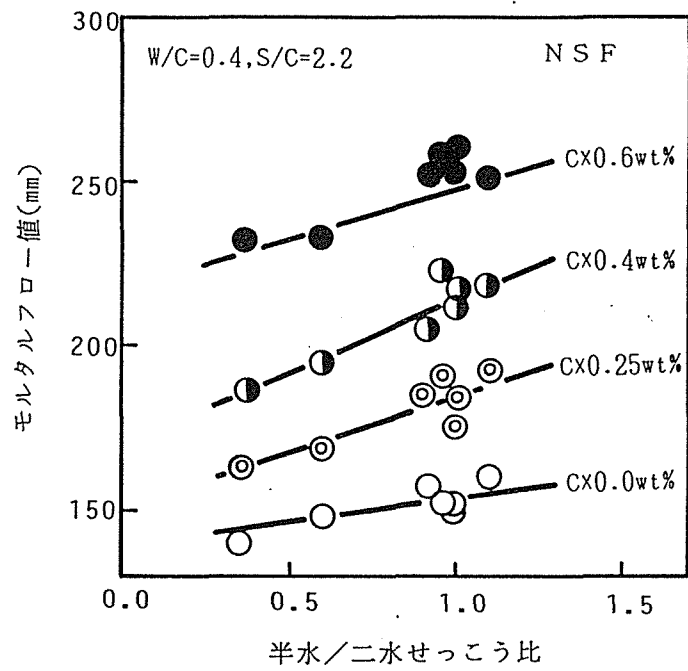


図 2.11 せっこう形態によるモルタルフロー値の変動

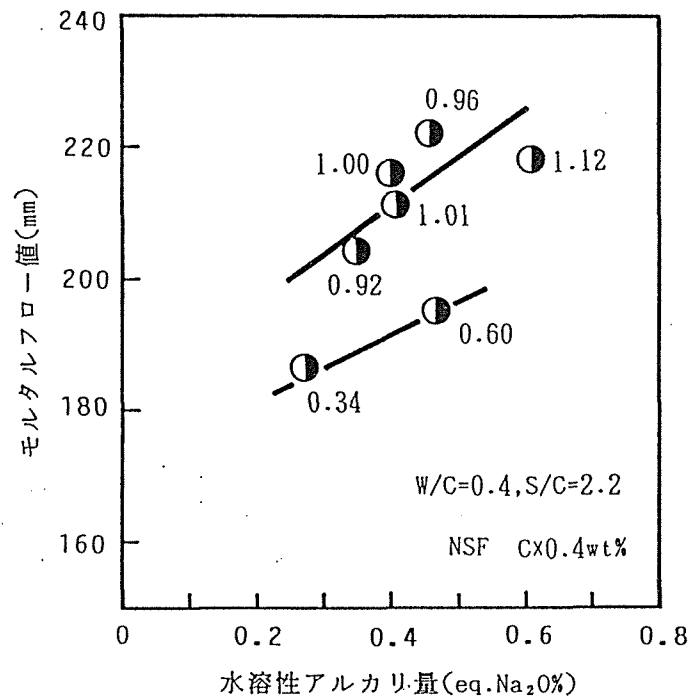


図 2.12 水溶性アルカリとモルタルフローの関係  
(図中の数字は半水/二水せっこう比を表す)

以上の結果より、セメントと分散剤の相性の化学的要因としてはセメント中のせっこう形態および硫酸アルカリ量が挙げられ、かつ両者は互いに関連し合っていることが判明した。また、従来セメントと分散剤の相性の発生要因と考えられていたセメント中の $C_3A$ 量と分散剤を添加したモルタルの流動性の相関性は低く、従来の研究成果と異なる結論が得られた。なお、 $C_3A$ 量と分散剤を添加したモルタルの流動性の間には相関性は低いものの曲線的な関係が認められ、モルタルの流動性を最大にする $C_3A$ 量が存在することが示唆された。



## 2. 4 セメントと分散剤の相性の要因に関する予備的考察

前節までの結果より、セメントによる分散剤を添加したモルタルの流動性の変動、すなわちセメントと分散剤の相性は次の3つのセメントのキャラクターと密接に関連していることが定量的に検証された。

- i) 粒度分布
- ii) せっこう形態
- iii) 硫酸アルカリ

しかし、市販セメントにおいてこれらの要因は単独で変動しているわけではなく、これらの要因が相互に関連していたり、または他の抽出されていなかった要因に支配されている見掛け上相関が高まったとも考えられる。実際、本研究でも図2.12に示すように硫酸アルカリとモルタルのフロー値の関係は、せっこう形態の影響を大きく受けることが認められている。また、Whiting<sup>1)</sup>はセメント中の全アルカリ量とC<sub>3</sub>A量との間には一般的な関連があり、全アルカリ量が0.6%以下ではセメント中のC<sub>3</sub>A量が低くなり、C<sub>3</sub>Aの効果かアルカリの効果か特定できないとしているし、ブレーン比表面積と全アルカリ量の間にも同様なことが認められたとしている。

このため、上述の市販セメントで見出されたセメントと分散剤の相性の要因であるi) 粒度分布、ii) せっこう形態およびiii) 硫酸アルカリの間の相関性を調べてみた。結果を表2.11に示す。5.5μm以下の微粒分と半水せっこうとの間に相関係数-0.63と比較的高い負の相関性が認められた。岩淵ら<sup>21)</sup>は半水せっこうは粉碎時にクリンカー粒子を凝集させるため、セメントの粉末度が高まらない、すなわち微粒部分が生成しづらいことを報告

表2.11 要因間の単相関係数

	5.5μm以下 粒子占有率	11μm以下 粒子占有率	二水せっこう	半水/二水 せっこう比	水溶性 アルカリ
5.5μm以下粒子占有率	1.00	0.70	-0.02	-0.63	-0.21
11μm以下粒子占有率		1.00	0.24	-0.32	-0.08
二水せっこう			1.00	0.57	-0.51
半水/二水せっこう比				1.00	-0.06
水溶性アルカリ					1.00

している。したがって、半水せつこうが多いと微粒分が生成しないため、 $5.5\mu\text{m}$ 以下の微粒分と半水せつこうとの間に相関が認められたものと考えられる。

一方、硫酸アルカリと二水せつこうの間には相関係数で $-0.51$ と弱いながらも負の相関が認められた。これは、セメントの硫酸分はクリンカー中の硫酸分とせつこうの硫酸分の全量で品質管理されており、クリンカー中の硫酸分が多いとせつこうの添加量が減少することから説明される。

以上、市販セメントにおいてセメントと分散剤の相性の発生要因を統計的手法を用いて抽出できたものの、抽出された要因の間に弱いながらも相関が見受けられることが判明した。したがって、各要因の妥当性の確認およびその影響度合について定量的な検討は市販セメントでは難しいものと判断され、これらの要因を単独に変動させた試作セメントでの影響要因の妥当性の確認の必要性が示唆された。

## 2. 5 第2章の結論

本章では、セメントと分散剤の相性の発生要因を把握することを目的として、7種類の普通ポルトランドセメントの市販品を用いて、先ずセメントと分散剤の相性という現象をモルタルのフローから評価した。次に、セメントのキャラクターと分散剤を添加したモルタルの流動性の関連について回帰分析より調べ、セメントと分散剤の相性の発生要因について数量的な解析を行った。

本章で得られた結論は次の通りである。

(1) セメントと分散剤の相性という現象はセメント自体の性質によるセメントペーストの流動性の相違と密接に関連しており、分散剤の分散効果によりその差異が助長されることを見出した。

(2) セメントの粒度構成と分散剤を添加したモルタルの流動性との間には、一般に高い相関性が認められた。また、ブレーン比表面積よりも粒度分布の方が分散剤を添加したモルタルの流動性に寄与することが認められ、 $11\mu\text{m}$ 以下の微粉分が増大すると流動性が低下するのに対し、 $31\mu\text{m}$ 以上の粗粉分は流動性を良好にすることが判明した。

(3) セメント中の $\text{C}_3\text{A}$ 量と分散剤を添加したモルタルの流動性の相関性は低く、従来の研究成果と異なる結論が得られた。なお、 $\text{C}_3\text{A}$ 量と分散剤を添加したモルタルの流動性の間には曲線的な関係が認められ、モルタルの流動性を最大にする $\text{C}_3\text{A}$ 量が存在することが示唆された。

(4) セメント中のせっこう形態と分散剤を添加したモルタルの流動性の間には高度の相関が認められた。すなわち、セメントに添加したせっこう中の半水せっこうの比率が高いほど、モルタルの流動性が良好になった。また、この傾向は分散剤の有無にかかわらず認められ、セメントの流動性におけるせっこうの重要性が確認された。

(5) セメント中の全アルカリ量と分散剤を添加したモルタルの流動性間に有意な相関は認められなかった。しかし、水溶性アルカリすなわち硫酸アルカリとの間には相関性が認められ、硫酸アルカリが多いと分散剤を添加したモルタルの流動性が良好になることが判明した。

(6) 市販セメントでは上述のセメントと分散剤の相性の影響要因の間に相関性が認められ、各要因の影響度合を分離して評価することが難しいことが判明した。

## 参 考 文 献

- 1) Whiting, D., "Evaluation of Super-Water Reducers for Highway Applications", FHWA Report, RD-80/132, 169pp. (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ノ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) 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)
- 4) 岸谷孝一, 岡 成一, "流動化コンクリートに関するレオロジー的研究", 日本建築学会論文報告集, No.312, pp.1-8 (1982)
- 5) 大塩 明, 曾根徳明, 中村秀三, "モルタルによるコンクリート性状の推定", セメント技術年報 38, pp.206-209 (1984)
- 6) 雷 道斌, 榎田佳寛, 阿部道彦, 友澤史紀, "モルタルのフロー値の変化による高性能減水剤コンクリートのスランプの変化の評価", セメント・コンクリート, No.506, pp.1-7 (1989)
- 7) Ish-shalm, M., and Greenberg, S.A., "The Rheology of Fresh Portland Cement Pastes", Proc. 4th Intern. Symp. on the Chem. of Cement, Washington, Vol.2, p.731 (1952)
- 8) Asaga, K., and Roy, D.M., "Rheological Properties of Cement Mixes : IV Effects of Superplasticizer on Viscosity and Yield Stress", Cement and Concrete Res., Vol.10, pp.287-295 (1980)
- 9) Vom Berg, W., "Influence of Specific Surface and Concentration of Solids upon the Flow Behaviour of Cement Pastes", Magaszine of Concrete Res.Vol.31, No.109, p.211 (1979)
- 10) Locher, F.W., Richartz, W., and Sprung, S., Zement-Kalk-Gips, Vol.29, pp.435-442 (1976); *ibid*, Vol.33, pp.271-277 (1980)
- 11) 尾野幹也, 永嶋正久, 斎藤征士, "モルタルの初期硬化過程について", セメント技術年報 34, pp.74-77 (1980)
- 12) 井ノ川 尚, 高橋賢次, 内田清彦, "減水剤存在下における合成クリンカーの流動性と水和", セメント技術年報 38, p.70-73 (1984)
- 13) 内川 浩, 宇智田俊一郎, 小川賢治, 羽原俊祐, "フレッシュセメントペーストの物性とクリンカーのキャラクターの関係", 第3回セメント協会・研究所討論会要旨集, pp.15-20 (1983)
- 14) 山口悟郎, 高木茂栄, "ポルトランドクリンカーの解析", セメント・コンクリート, No.270, pp.2-13 (1969)
- 15) 尾野幹也, 中村忠義, 竹内啓泰, "フェライトの組成に及ぼす $\text{NaO}_2$ の影響", セメント技術年報 30, pp.33-37 (1976)
- 16) 峯岸敬一, "アルミン酸三石灰およびけい酸三石灰の水和反応に対するアルカリ金属化合物の影響", 学位論文, 早稲田大学, 196pp. (1978)
- 17) Taylor, W.C., J. Res. NBS, vol.29, p.437 (1942)
- 18) Newkirk, T.F., "The Alkali Phases in Portland Cement Clinker", Proc. 3rd Intern. Symp. on the Chem. of Cement, London, p.151 (1952)

- 19) Yamaguchi, G., and Takagi, S., "The Analysis of Portland Cement Clinker", Proc. 5th Intern. Symp. on the Chem. of Cement, Tokyo, Vol.1, p.181 (1968)
- 20) Uchikawa, H., Uchida, S., Ogawa, K., and Hanehara, S., "Influence of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaSO}_4$  on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning Degree", Cement and Concrete Res., Vol.14, pp.645-656 (1984)
- 21) 斎藤直意, 岩淵俊次, セメント技術年報 19, p.209 (1965); 岩淵俊次, セメント技術年報 22, p.166 (1968); 大原 功, 岩淵俊次, 岳上広光, 竹内昭治, セメント技術年報 31, p.89 (1977)
- 22) Beke, B., "Importance of Roller Milling in Cement Production", World Cement Technology, pp.76-81 (1981)
- 23) 片岡信裕, 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)

## 第 3 章 試作セメントによるセメントと分散剤の相性の検討

### 3. 1 概論

前章では、市販セメントを用いた実験からセメントと分散剤の相性の発生要因としての3因子が挙げられた。

- i) セメントの粒度分布
- ii) セメント中のせっこう形態
- iii) セメント中の硫酸アルカリ

ところで、セメントと分散剤の相性のメカニズムを解明するためには、各要因の影響を適切に数値化しなければならない。なお、これらの影響の定量的な取り扱いには、他の要因の条件を厳密に一定化する必要がある。しかし、前章で述べたように市販セメントではセメントと分散剤の相性に関わる各要因の間に相関が認められ、各要因の影響を数値化することは困難である。

本章では、市販セメントから見いだされた上記の要因について、これらの要因を変数となし得るように他の要因を一定化したセメントを試作し、各要因の影響について詳細な検討を行なっている。また、これらの試作セメントを用いて、セメントと分散剤の相性を引き起こしている推進力をセメントの初期水和性状および分散剤の吸着挙動の面から検討している。

### 3. 2 セメントと分散剤の相性の発生要因の定量的検討

#### 3. 2. 1 まえがき

ここでは、市販セメントから見い出されたセメントと分散剤の相性の要因である i) 粒度分布, ii) せっこう形態および iii) 硫酸アルカリについて、これらの要因を変数となし得るように他の要因を一定化したセメントを試作し、各要因が分散剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす影響について定量的に詳細な検討を行った。

#### 3. 2. 2 使用材料および実験方法

##### (1) 使用材料および配合

###### a) セメント

セメントは工場製のクリンカーおよび実験室で焼成したクリンカーを用いて試作した。各クリンカーの化学組成およびセメントの試作方法については 3. 2. 3 節に示す。

###### b) 分散剤

分散剤は市販のリグニンスルホン酸塩を主成分とする A E 減水剤 (L S) とナフタレンスルホン酸塩を主成分とする高性能減水剤 (N S F) を用いた。

###### c) セメントペーストの配合

セメントペーストの水セメント比 ( $w/c$ ) は、i) 粒度分布の影響を検討する実験においては、 $w/c = 0.4$  としたが、ii) せっこう形態および iii) 硫酸アルカリの影響を検討する実験ではすべて  $w/c = 0.5$  とした。

##### (2) セメントペーストの作成

セメントペーストは、ホバート型ミキサーを使用し、水、セメントの順に全材料を投入後、低速 (141rpm) で 3 分間練り混ぜて作成した。なお、分散剤は前添加とし、混練水中に所定量を添加して用いた。

##### (3) セメントペーストの流動性の評価方法

セメントペーストのような濃厚なサスペンションの流動性の解析には、一般に二重円筒型回転粘度計が使用されており、本研究でも二重円筒型回転粘度計を用いてセメントペーストの流動性を測定した。

#### a) 流動性の解析方法の検討

回転粘度計によるセメントペーストの流動性の解析方法の流れは大きく分けると次の二つになる<sup>1)</sup>。

##### i) 流動曲線によるせん断速度依存性の検討

##### ii) 一定せん断速度下での時間依存性の検討

i) の流動曲線による方法は、濃厚サスペンションに特有な構造粘性を評価できるため、セメントペーストからコンクリートまで多数の研究が認められる。しかし、流動曲線の測定中に、せん断応力によるセメント粒子間の結合の破壊の他に水和反応によるセメント粒子の再結合というまったく相反する作用が同時に作用するため、流動曲線の形は測定サイクルの時間によって大きく異なることが報告されている<sup>1)</sup>。

一方、ii) の方法では、今述べた測定サイクルの影響は除外できるものの、得られた結果よりセメントペーストの流動性を評価する方法が定まっていない。

したがって、本研究では水和の影響を受けないように測定サイクル時間をできるだけ短くし、i) の流動曲線の方法を用いてペーストの流動性を評価することにした。

#### b) 流動曲線の測定

作成したセメントペーストを所定時間静置後、二重円筒型回転粘度計に移し、流動曲線を測定した。なお、セメントペーストを長時間静置した場合には、セメントペーストの分離が生じるため1分間手練りで再攪拌し試験に供した。

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関係を求める履歴サイクル法とし、2サイクル目の流動曲線よりレオロジー定数を求めた。

#### c) レオロジー定数の検討

セメントペーストやモルタルの流動曲線は、一般に Bingham 流動と見なされ降伏値および塑性粘度といったレオロジー定数により流動性を評価することが試みられている。しかし、多くの場合 セメントペーストの流動性は Bingham 流動とは異なる挙動を示すことが指摘されており<sup>1)</sup>、本研究で得られた結果も同様であった。また、先に述べたように流動曲線の形は測定サイクル時間により変化することから、例えば塑性粘度の値は一般性がないことになる。一方、Massazzaら<sup>2)</sup>は、このような非 Bingham 流動を示すセメントペー



ストの流動性を評価するレオロジー定数として見掛け粘度を採用しており、本研究でも見掛け粘度によりセメントペーストの流動性を評価することにした。

なお、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3.1に示すような高度の相関関係が認められ、これより分散剤を添加したモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響をセメントペーストの見掛け粘度から評価できることが示される。また、セメントペーストの見掛け粘度で0.1 Pa·sの変化はモルタルのフロー値で約40 mmに相当した。

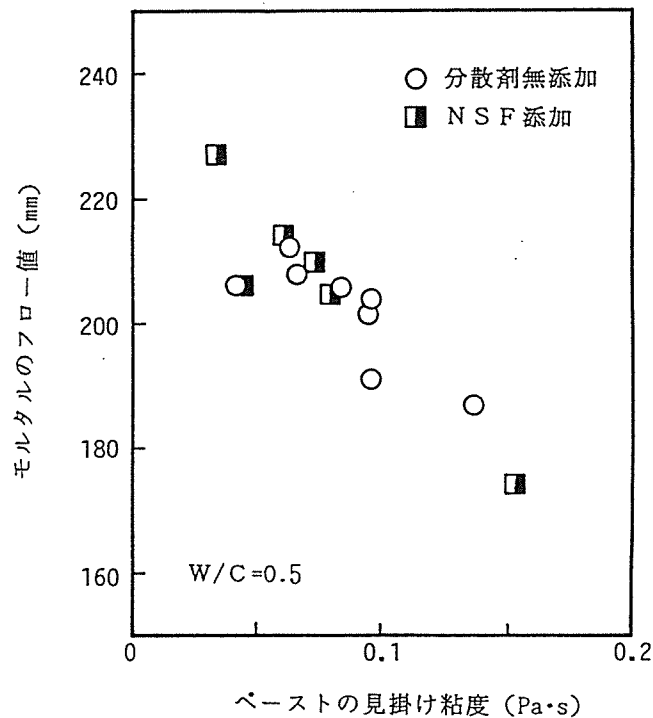


図3.1 ペーストの見掛け粘度とモルタルのフロー値の関係

### 3.2.3 結果および考察

#### (1) 粒度分布の影響

##### a) セメントの試作

表3.1に化学成分を示すクリンカーに二水せっこうを添加し、ポンドミルにてブレン比表面積2980, 3500および4320 cm<sup>2</sup>/gと粗粒子、中間粒子および微粒子の多いセメントを作成し、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作した。各セメントの粒度分布を表3.2に示す。なお、二水せっこうの添加量はSO<sub>3</sub>量で1.5%とした。

表 3.1 クリンカーの化学成分

Sample	ig.loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total (%)	水溶性アルカリ eq.Na <sub>2</sub> O
S 1	0.4	0.0	22.2	5.2	3.4	65.1	1.9	0.5	0.34	0.49	99.5	0.41

表 3.2 試作セメントの粒度分布

粒度区分	S1	S2	S3	S4	S5	S6
0 ~ 2.8 μm	10.2	11.4	11.9	15.4	13.5	15.4
2.8~5.5 μm	11.0	11.1	11.7	8.4	11.8	13.0
5.5~7.8 μm	7.1	7.5	7.4	7.8	7.9	8.0
7.8~ 11 μm	8.4	8.4	9.0	8.5	6.8	10.1
11 ~ 16 μm	9.1	9.9	9.6	10.7	12.9	10.6
16 ~ 22 μm	12.7	12.4	10.4	12.1	12.3	12.6
22 ~ 31 μm	13.9	14.1	14.0	14.3	10.6	13.0
31 ~ 44 μm	13.3	13.6	14.2	13.8	15.9	10.4
44 ~ 62 μm	9.1	7.7	7.9	6.4	6.1	5.5
62 ~ 88 μm	5.2	3.9	3.9	2.8	2.2	1.4

## b) セメントペーストの流動性

図 3. 2 に、粒度分布の異なる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 $360\text{s}^{-1}$ での見掛け粘度と $11\mu\text{m}$ 以下粒子占有率の関係を示す。分散剤無添加系および分散剤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も異なり、微粒分が多いほどセメントペーストの見掛け粘度は大きくなり流動性が低下するのが認められた。

次に、粒度分布の影響をより詳細に知るために各粒度区分とセメントペーストの見掛け粘度との間の相関を単相関分析により調べた。結果を表 3. 3 に示す。表より、分散剤添加の有無に係わらず、 $2.8\sim 11\mu\text{m}$ の微粒分とペーストの見掛け粘度の間に高い正の相関が認められ、 $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子が増すと分散剤を添加したペーストの見掛け粘度が増加し、流動性が不良になるのが認められた。また分散剤の有無にかかわらず、 $31\mu\text{m}$ 以上の粗粒子との間には高い負の相関が認められた。

以上の結果より、前章で得られた結果と同様に約 $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子が増すと分散剤を添加したセメントペーストの粘度が増大し流動性が低下するのに対し、 $30\mu\text{m}$ 以上の粗粒子はセメントペーストの粘度を減少させ流動性を良好にすることが確認された。

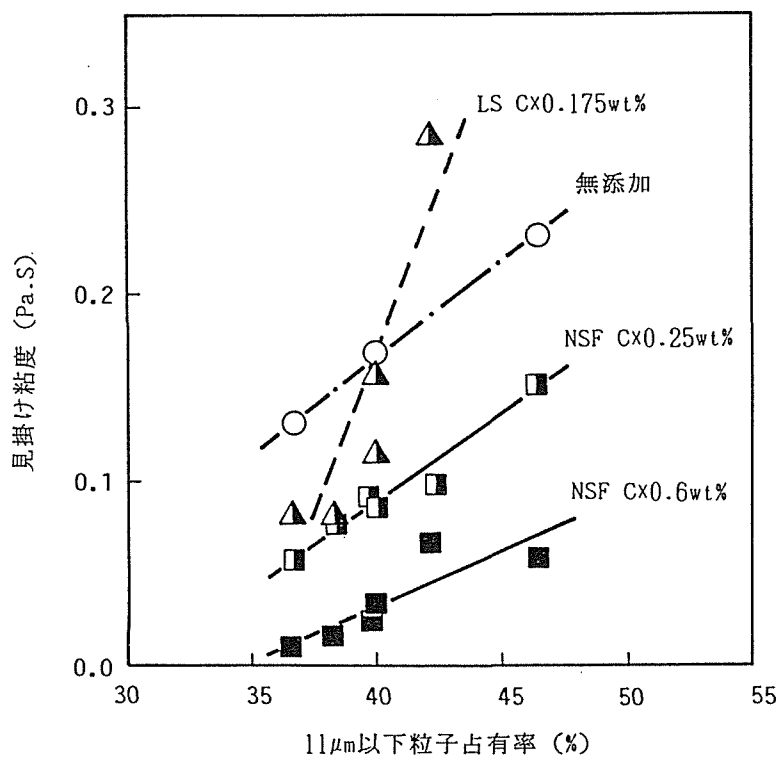


図3.2 ペーストの見掛け粘度に及ぼす微粉分の影響

表3.3 粒度区分とペーストの見掛け粘度の単相関分析結果

見掛け 粘度 粒度区分	分散剤 無添加	L S 添加 C×0.25wt%	N S F 添加	
			C×0.25wt%	C×0.60wt%
0 ~ 2.8 μm	0.55	0.59	0.72	0.73
2.8~5.5 μm	0.70	0.11	0.58	0.41
5.5~7.8 μm	0.75*	0.81*	0.79*	0.89***
7.8~ 11 μm	0.19	-0.86**	0.51	-0.10
11 ~ 16 μm	0.58	0.97***	0.38	0.85***
16 ~ 22 μm	-0.13	0.08	0.04	0.18
22 ~ 31 μm	-0.62	-0.90***	-0.35	-0.80*
31 ~ 44 μm	-0.22	-0.94****	-0.57	-0.06
44 ~ 62 μm	-0.76*	-0.81**	-0.82**	-0.89***

危険率\*10%, \*\*5%, \*\*\*2.5%, \*\*\*\*0.5%で有意。

## (2) せっこう形態の影響

### a) セメントの試作

第2章2.4節で述べたように、セメントに添加するせっこうの形態を変えてクリンカーと一緒に粉砕すると、セメントの微粉部分の生成量が異なるため同じブレン比表面積での粒度分布が異なると考えられる。このため、ここではせっこう形態が変わってもセメントの粒度分布を同じくするために、表3.4に示した化学成分を有するセメントクリンカーをブレン比表面積3000cm<sup>2</sup>/gに粉砕し、これにあらかじめブレン比表面積5500cm<sup>2</sup>/gに粉砕しておいた2水、半水および無水せっこうを全SO<sub>3</sub>量が2.1%となるように添加し3種類のセメントを試作した。なお、半水および無水せっこうは2水せっこうをそれぞれ120℃で12時間、800℃で2時間加熱処理して得たものであり、X線回析法により確認した。

### b) セメントペーストの流動性

図3.3に、せっこう形態の異なる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<sup>-1</sup>での見掛け粘度と分散剤濃度の関係を示す。分散剤を添加しないセメントペーストでは、セメントに添加したせっこう形態が二水<半水<無水の順にペーストの粘度が増大し、特に無水せっこう添加セメントで粘度の増大が顕著であった。

一方、分散剤を添加したペーストでは、分散剤の種類によりその流動性は異なる傾向を示した。すなわち、高性能減水剤NSFを添加した場合、添加量が増すとペーストの粘度は減少したが、減少率はセメントに添加したせっこうの形態が異なると相違し、無水>二水>半水せっこうの順となり、半水および無水せっこう添加セメントでは分散剤の有無により粘度の大小関係が逆転するのが認められた。他方、減水剤LSを添加した場合は、せっこう形態による粘度の相違は認められたが、NSF添加ペーストのようにせっこう形態による粘度の大小関係の逆転は認められなかった。また、ペーストの粘度は分散剤濃度の増大に伴い一旦増大し、その後減少する傾向を示した。

図3.4に各セメントペーストの粘度の経時変化を示す。分散剤無添加ペーストでは無水せっこう添加セメントにのみ粘度の増大が認められた。これに対し、分散剤添加ペースト

表3.4 クリンカーの化学成分

Sample	ig.loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total (%)
S 2	0.2	0.0	22.5	5.0	3.3	65.0	1.4	0.5	0.41	0.54	98.9

では各セメントとともに経時的な粘度の増大が認められ、特にLS添加ペーストにおいて顕著であった。なお、NSF添加ペーストにおいて、分散剤添加量の増加と共に無水せっこう添加セメントの粘度の経時変化は減少するのに対し、半水せっこう添加セメントでは逆に増大する傾向を示し、先に述べた接水15分における粘度の大小関係の逆転と同じ現象が認められた。

以上の結果より、セメントに添加するせっこう形態の相違は分散剤添加ペーストの流動性に大きな影響を及ぼすことが確認された。

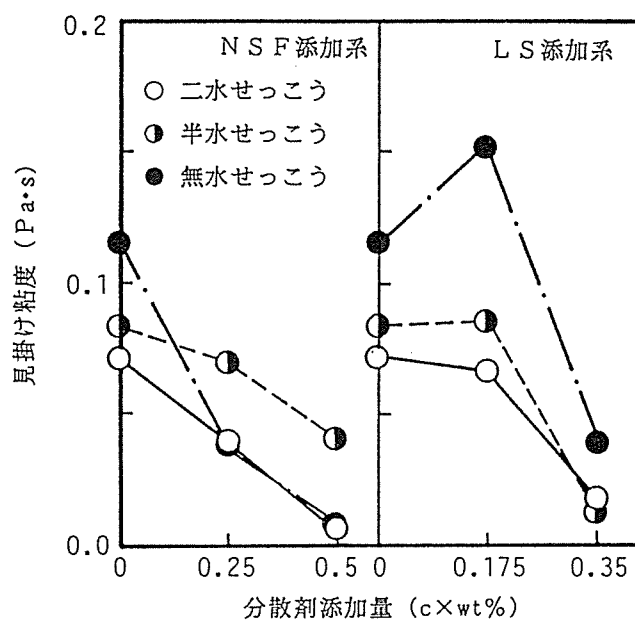


図3.3 分散剤を添加したセメントペーストの見掛け粘度

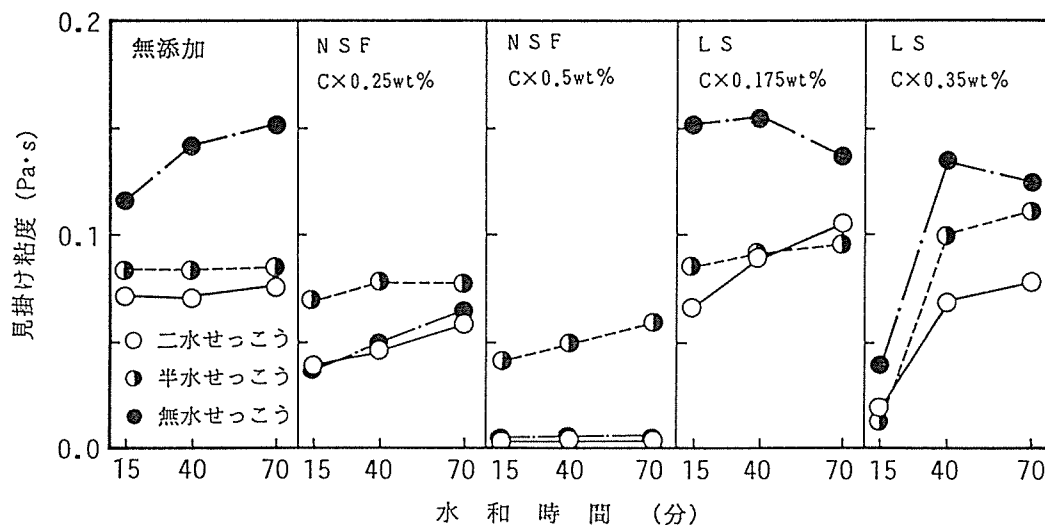


図3.4 セメントペーストの見掛け粘度の経時変化

### (3) 硫酸アルカリの影響

#### a) セメントの試作

クリンカー中の硫酸アルカリ量が、水溶性アルカリで0.22および0.47%と異なるクリンカーを実験室で作成した。クリンカーの化学成分を表3.5に示す。セメントの試作は前項に準じて行った。すなわち、各クリンカーをブレン比表面積 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ に粉碎し、これに2水、半水および無水せっこう（比表面積 $5500\text{cm}^2/\text{g}$ ）を全 $\text{SO}_3$ 量が2.1%となるように添加して6種類のセメントを試作した。なお、添加するせっこうの形態を変化させたのは、硫酸アルカリから溶出する硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ の影響とせっこうより溶出する硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ の影響とを区別するためである。

#### b) セメントペーストの流動性

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 $360\text{ s}^{-1}$ での見掛け粘度と分散剤濃度の関係を図3.5に示す。分散剤を添加しないペーストでは、硫酸アルカリ量が少ないLRクリンカーを用いて試作したセメントの方が無水せっこうとの組み合わせを除くとペーストの粘度が低く、流動性が増大するのが認められた。

一方、分散剤を添加したペーストでは分散剤の種類により流動性が異なる傾向を示した。すなわち、NSF添加系において硫酸アルカリの多いHRクリンカーを用いて試作したセメントでは分散剤濃度が増すとペーストの粘度が減少するのに対し、硫酸アルカリの少ないLRクリンカーを用いて試作したセメントでは添加量が0.5wt%の範囲では分散剤を添加してもペースト粘度の低下が見られなかった。その結果、硫酸アルカリ量の多いセメントの方がむしろペーストの流動性が増大する傾向を示し、アルカリ量が多いと流動性が低下するという既往の研究<sup>3)</sup>と相反する結果となった。他方、LS添加系では図3.5に示すように硫酸アルカリの少ないLRクリンカーと無水せっこうを組み合わせたLR-Aセメントで急結が生じるのが認められた。また、図3.6より急結の発現する時間はLS添加量が増すと遅延するのが認められ、さらに硫酸アルカリ量が多いHRクリンカーから試作したセメントやLRクリンカーを用いても二水せっこうと組み合わせたセメントでは急結が生じないことが同時に認められた。

以上の結果より、クリンカー中の硫酸アルカリ量の相違は分散剤添加ペーストの流動性に著しい影響を及ぼすことが確認された。

表 3.5 クリンカーの化学成分

Sample	ig.loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total (%)	水溶性アルカリ eq.Na <sub>2</sub> O
LR	0.4	0.1	22.7	5.1	3.2	66.7	1.0	0.2	0.22	0.77	100.4	0.22
HR	0.5	0.1	21.9	5.2	3.3	65.6	1.5	0.5	0.55	0.83	100.0	0.47

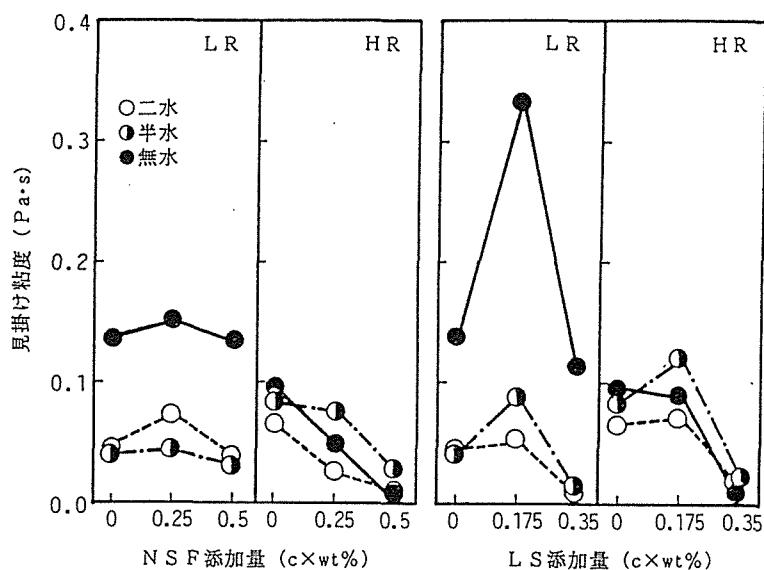


図 3.5 分散剤を添加したセメントペーストの見掛け粘度

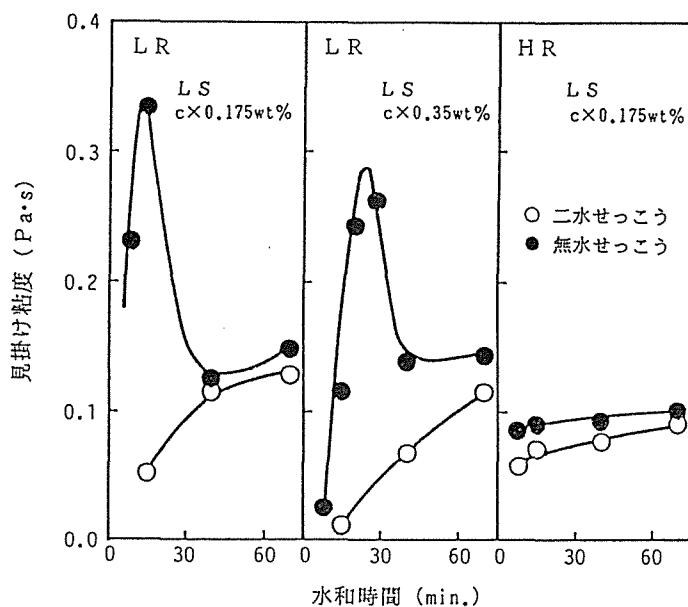


図 3.6 LS添加セメントペーストの見掛け粘度の経時変化

### 3. 3 セメントと分散剤の相性の初期水和からの検討

#### 3. 3. 1 まえがき

第2章および前節までの検討結果から、セメントと分散剤の相性の発生要因を見出し、かつその影響を定量的に評価できた。しかしながら、これらの発生要因の有効性、妥当性を示す根拠は、限定された条件下での市販セメントおよび実験室で試作したセメントの実験結果のみであるから、これらの発生要因が実際に妥当であるかは、相性の発生メカニズムとの関係から明らかにする必要がある。

分散剤を添加したセメントペーストの流動性の相違は、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何れか、または両者の相乗効果により生じるといわれている<sup>4)</sup>。前者のセメントの初期水和からセメントペーストの流動性の相違を説明しようという試みは数多くあり、次のように考えられている。すなわち、セメントと水が接触すると、まず $C_3A$ 、 $C_4AF$ 、 $C_3S$ 、硫酸アルカリおよびせっこうの加水分解により $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ および $SO_4^{2-}$ が液相中に溶出する。次に、これらのイオンと $C_3A$ および $C_4AF$ とが反応し、液相中または $C_3A$ および $C_4AF$ 表面にエトリンガイト、モノサルフェートおよび $C_4AH_{19}$ 等を生成する。この $C_3A$ および $C_4AF$ の反応は急激で注水後数分で終息してしまうが、この間にセメント粒子は水和物のからみ合いにより凝集してフロックを形成し、流動性がそこなわれる。

ここでは、前節で得られたセメントと分散剤の相性を示す試作セメントを用いて、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムについてセメントの初期水和から検討した。

#### 3. 3. 2 使用材料及び実験方法

##### (1) 使用材料および配合

##### a) セメント

セメントは3. 2. 3節で試作したセメントを用いた。

##### b) 分散剤

分散剤は市販のリグニンスルホン酸塩を主成分とするAE減水剤(LS)とナフタレンスルホン酸塩を主成分とする高性能減水剤(NSF)を用いた。



### c) セメントペーストの配合および作成

セメントペーストの配合は3. 2. 2節と同じくし、セメントペーストの練り混ぜはホバート型ミキサーを使用し、水、セメントの順に全材料を投入後、低速(141rpm)で3分間行った。なお、分散剤は前添加とし、混練水中に所定量を添加して用いた。

### (2) セメントの初期水和性状の解析

ここでは、セメントの初期水和を水和生成物の量と形態および液相中のイオン濃度の変化から解析した。次に、各々の測定方法を示す。

#### a) 液相組成の解析

20℃で各セメントを混練した後、所定時間ごとに吸引ろ過にて液相を採取し、液相中のイオン濃度の定量を行なった。OH<sup>-</sup>は中和滴定法、Ca<sup>2+</sup>およびAl<sup>3+</sup>はEDTA滴定法、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はBaSO<sub>4</sub>重量法、Na<sup>+</sup>およびK<sup>+</sup>は炎光光度法により測定した。

#### b) 初期水和物の同定および定量

ペースト固相部はアセトンで水和停止後40℃、R.H.15%雰囲気中で恒量となるまで乾燥させ、TG-DS法およびX線回折法により水和物の同定および定量を行った。

#### c) ペーストの比表面積の測定

水和物の形態の変化を調べるために、ペースト固相部をアセトンで水和停止後40℃、R.H.15%雰囲気中で恒量となるまで乾燥させ、BET法により比表面積を求めた。

### 3. 3. 3 結果および考察

Locherら<sup>5)</sup>はセメントペーストの粘度はアルミネート相の水和物の量と形態に支配されるとしており、尾野ら<sup>6)</sup>および内川ら<sup>7)</sup>も同様な結果を報告している。このため、ここではセメントの初期水和物の生成量とその形態に着目して、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムについてセメントの初期水和から検討した。

#### (1) 水和物の生成量と流動性の関係

セメントの初期水和は分散剤の種類によって異なったので、ここでは分散剤の種類ごとにセメントの初期水和生成物と流動性の関係について考察することにする。

##### a) 高性能減水剤NSF添加系

DS法による熱分析およびX線回折結果から、NSF添加系では接水後90分までの水和

生成物として $C_3A$ および $C_4AF$ とせっこうが共存した時の水和物であるエトリンガイトと $C_3S$ の水和による $Ca(OH)_2$ が認められた。なお、前者のエトリンガイトは多量に認められ、かつセメント間の差異が大きかったが、後者の $Ca(OH)_2$ はかなり少なくセメント間での相違もあまり認められなかった。このため、ここではエトリンガイトの生成量とセメントペーストの見掛け粘度の関係を調べた。

図3.7にせっこう形態の異なるセメントでの接水後1時間までのエトリンガイト生成量とペーストの見掛け粘度の関係を示す。ペーストの見掛け粘度は、せん断速度 $360\text{ s}^{-1}$ の値を用いた。図より、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するのが認められる。また、粒度分布や硫酸アルカリ量が異なるセメントでも図3.8、図3.9に示すように同様な結果が認められた。しかし、図3.7において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、せっこう形態により明瞭な差が認められた。すなわち、分散剤の添加濃度が低い場合には同一エトリンガイト生成量におけるペーストの粘度は無水 $\gg$ 2水 $\geq$ 半水の順となり溶解速度の遅いもの程粘度が増大するのに対し、分散剤濃度が高くなると、その関係は逆転するのが認められた。さらに、図3.9よりセメントの硫酸アルカリ量が相違してもエトリンガイト生成量とペーストの見掛け粘度の関

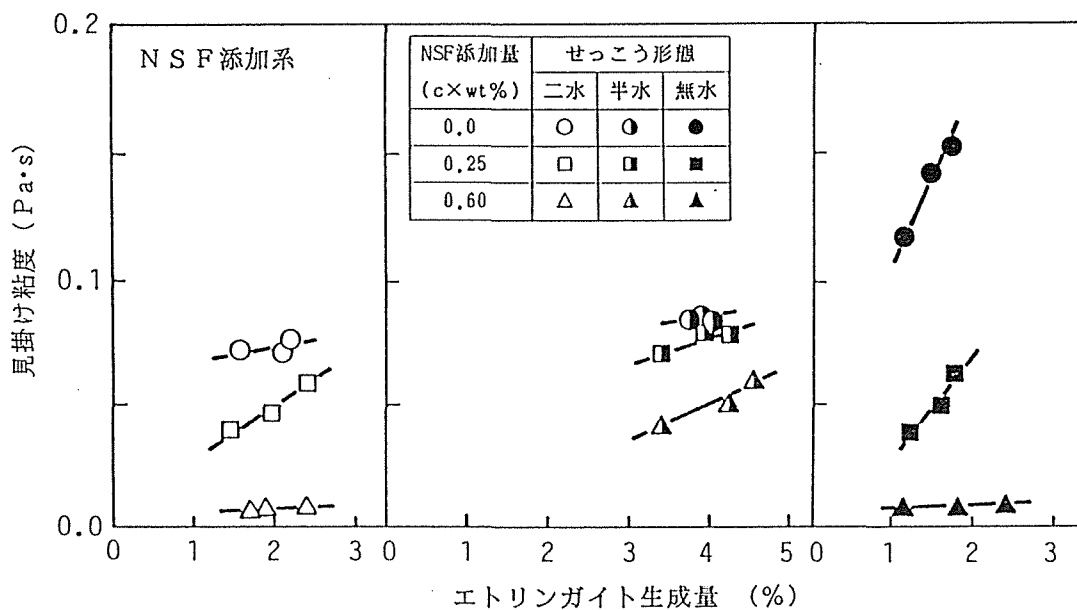


図3.7 エトリンガイト生成量と見掛け粘度の関係  
(せっこう形態の影響,  $w/c=0.5$ )

係は異なることが認められた。したがって、高性能減水剤NSF添加系では、ペーストの見掛け粘度と水和物の生成量との間に関連は認められたものの、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムについては初期水和物の生成からは明確な説明が得られないものと判断された。

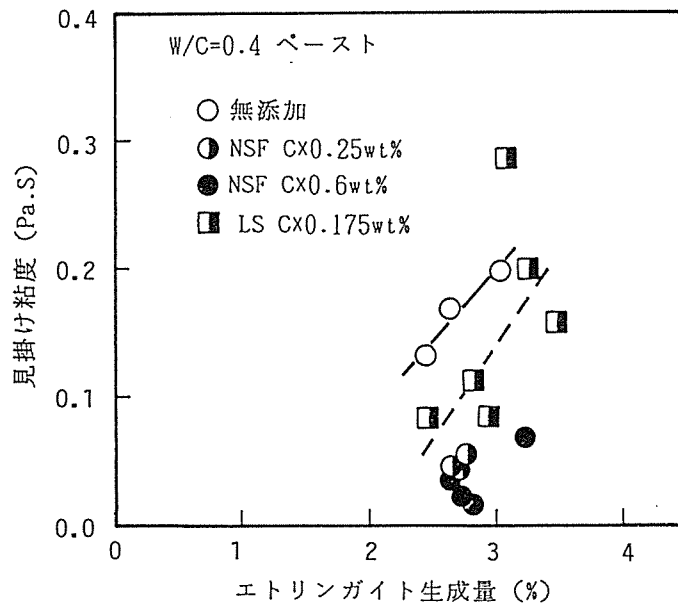


図3.8 エトリンガイト生成量と見掛け粘度の関係  
(粒度分布の影響, 水和時間15分)

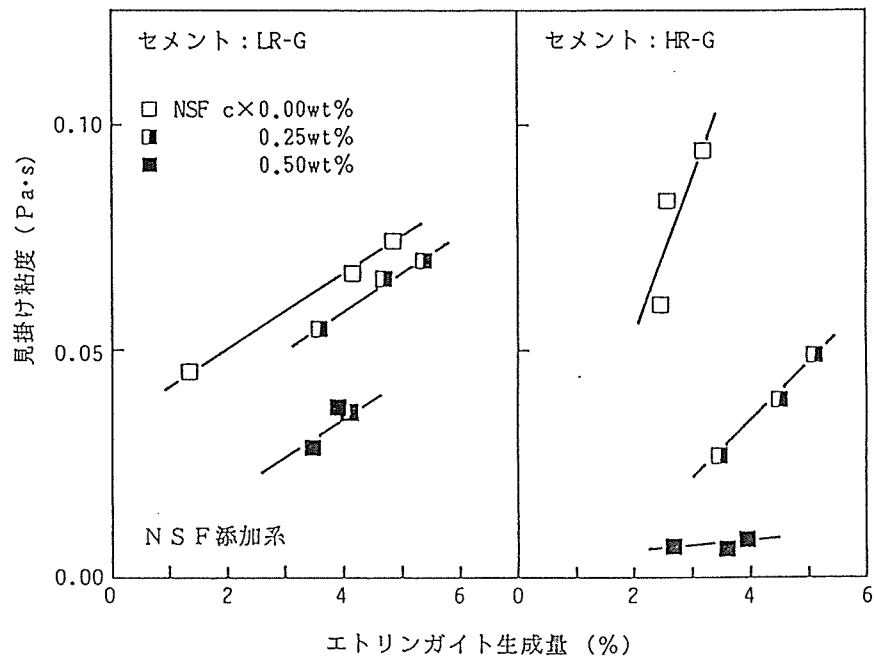


図3.9 エトリンガイト生成量と見掛け粘度の関係  
(硫酸アルカリの影響, 水和時間15分)

b) 減水剤 L S 添加系

L S 添加系における初期水和はセメント中の硫酸アルカリ量によって大きく異なった。すなわち、硫酸アルカリが多い場合では、水和生成物は  $C_3A$  および  $C_4AF$  とせっこうの反応生成物であるエリンガイトであり、高性能減水剤 N S F 添加系と同じく水和物の生成量からセメントと分散剤の相性の発生メカニズムを説明するのが難しいことが確認された。

一方、急結が発生した硫酸アルカリが少ない L R クリンカーと無水せっこうの組み合わせである L R - A セメントの初期水和性状は上述の硫酸アルカリの多いセメントの水和性状とはかなり異なる様相を示した。図 3.10 に、急結したセメントペーストの D S C 曲線を示す。急結した接水後 15 分においてエトリンガイト以外の吸熱ピークが  $120^{\circ}\text{C}$  および  $155^{\circ}\text{C}$  に認められた。これらの吸熱ピークはカルシウムアルミネート水和物  $C_xAH_n$  のピークであり、Ben-Dor<sup>8)</sup> によれば  $120^{\circ}\text{C}$  のピークは  $CAH_{10}$  に、 $155^{\circ}\text{C}$  のピークは  $C_2AH_8$  および  $C_4AH_{19}$  に相当した。なお、硫酸アルカリが少ない L R クリンカーとの組み合わせでも急結しなかった半水せっこうや二水せっこうを添加した L R - H, L R - G セメントではカルシウムアルミネート水和物の吸熱ピークは認められなかった。

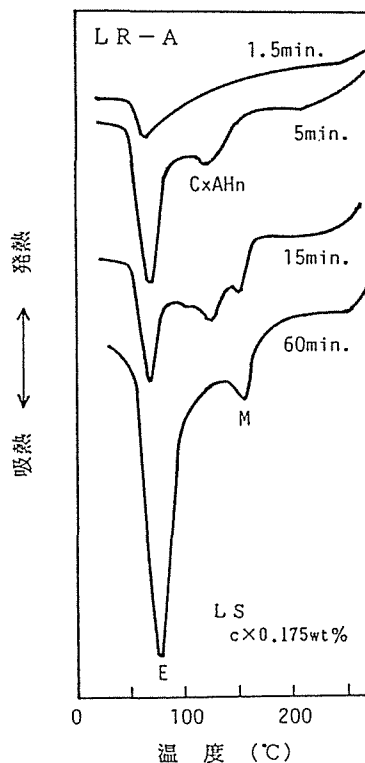


図 3.10 急結したセメントペーストの D S C 曲線  
( $W/C=0.5$ , E: $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ , M: $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ )

竹本ら<sup>9)</sup>によれば、ペーストの液相中の $\text{SO}_4^{2-}$ が消失すると、相平衡が急結したペーストのようにエトリンガイト- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -カルシウムアルミネート水和物共存系へ移行することが指摘されている。図3.11にLR-Aセメントを用いて作成したセメントペーストの液相中のイオン濃度の経時変化を示す。分散剤無添加系では、接水直後から5分後までに $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ が急激に上昇し、5分以降も $\text{Ca}^{2+}$ 濃度はほぼ一定となるが $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は上昇し続け $\text{SO}_4^{2-}$ の溶出が盛んであった。また、 $\text{Al}^{3+}$ は $0.2 \text{ mmol/l}$ と少量だが接水直後から認められ、水和時間とともに微増した。なお、 $\text{OH}^-$ 濃度は $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の増大とともに低下した。

一方、LS添加系では、接水直後から5分後に $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度がほぼ零にまで激減し、これに対応して $\text{OH}^-$ および $\text{Al}^{3+}$ 濃度が著しく増大するのが認められた。なお、図3.11に示すように急結を生じなかった硫酸アルカリの高いHRクリンカーと無水せっこの組み合わせであるHR-AセメントでもLS添加系では $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の減少が認められた。しかし、硫酸アルカリ量が多いため接水直後の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が高く、液相中の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は零までは減少しなかった。

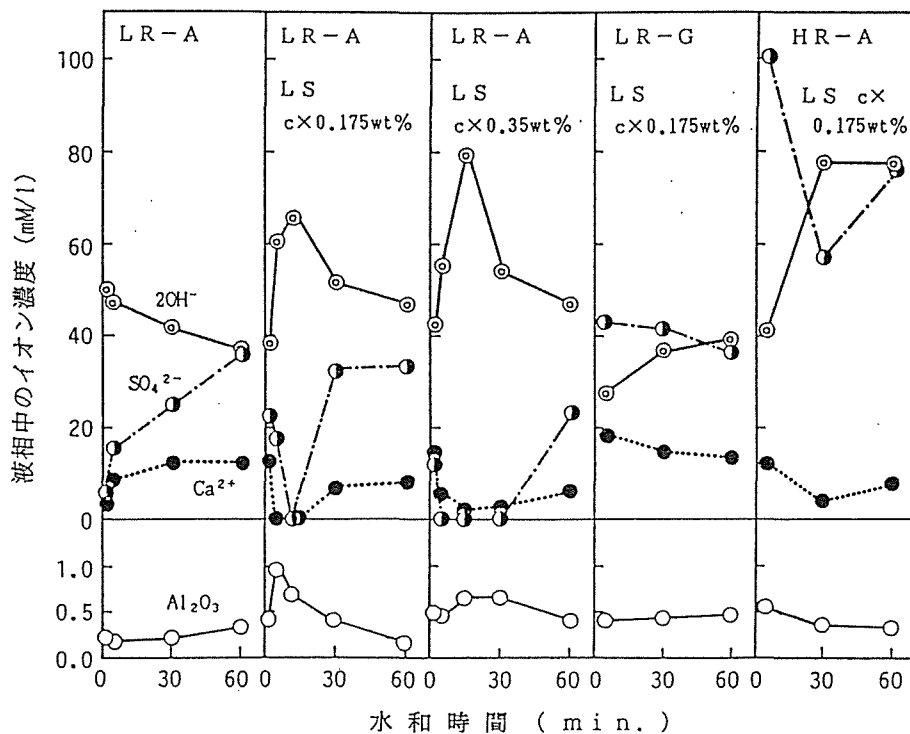


図3.11 液相成分の経時変化 (W/C=0.5)

杉ら<sup>10)</sup>はリグニンスルホン酸ナトリウムはせつこうの溶解度を低下させると報告しており、本研究でもLSはせつこうの溶解速度を低下させ、特に無水せつこうではLS 0.05%溶液で純水中の約1/2の溶解速度となった。したがって、LS添加系での急結現象はリグニンスルホン酸塩がせつこうの溶解速度を低下させた結果、液相中の $\text{SO}_4^{2-}$ が消失し、カルシウムアルミネート水和物が生成したため発生したものと推測される。

以上、分散剤LS添加系における急結現象の発生とカルシウムアルミネート水和物の生成との間に関連性が認められた。しかしながら、分散剤LS添加系でもセメント中の硫酸アルカリが多くエトリンガイトが生成する場合は、せつこう形態の影響等を水和物の生成量の変化のみでは説明できず、分散剤LS添加系でのセメントと分散剤の相性の発生メカニズムについても初期水和物の生成量からは明確な説明が得られなかった。

## (2) 水和物の形態とセメントペーストの流動性の関係

Massazzaら<sup>11)</sup>は、分散剤を添加すると水和物の形態が微細化し、その結果セメント粒子間の摩擦抵抗が減少し、分散剤を添加したセメントペーストの流動性が良好になると報告している。ところで、水和生成物の形態が微細化するとその比表面積が増大するため、同じ水和物生成量に対するペーストの比表面積は増大することになる。このため、次に分散剤を添加したセメントペーストのBET比表面積とエトリンガイト生成量の関係を調べた。

せつこう形態が異なる試作セメントでの結果を図3.12に示す。図より、分散剤LSおよびNSFともにエトリンガイト生成量に対するBET比表面積の増分は約 $20\text{m}^2/\text{g}$ であるのに対し、分散剤無添加系では約 $8\text{m}^2/\text{g}$ となり、分散剤の添加により水和物の形態が微細になるのが分かる。この結果と3.2節の図3.3の結果とを考え合わせるとMassazzaら<sup>11)</sup>の指摘したように水和物の形態が微細になるほどペーストの見掛け粘度は小さくなり、流動性が良好になると判断される。しかし、図3.12よりエトリンガイトの生成による比表面積の増分は半水および二水せつこうとでほぼ同じと考えられ、水和生成物の形態の観点から分散剤を添加したペーストの流動性に及ぼすせつこう形態の影響を説明できないことが分かる。

以上、セメントの初期水和性状とセメントペーストの流動性の関係を検討した結果、分散剤LS添加系における急結現象の発生とカルシウムアルミネート水和物の生成との間に

関連性が認められたものの、セメントの水和物の生成量および形態の変化の観点のみからセメントと分散剤の相性の発生メカニズムを説明するのは難しいものと判断された。

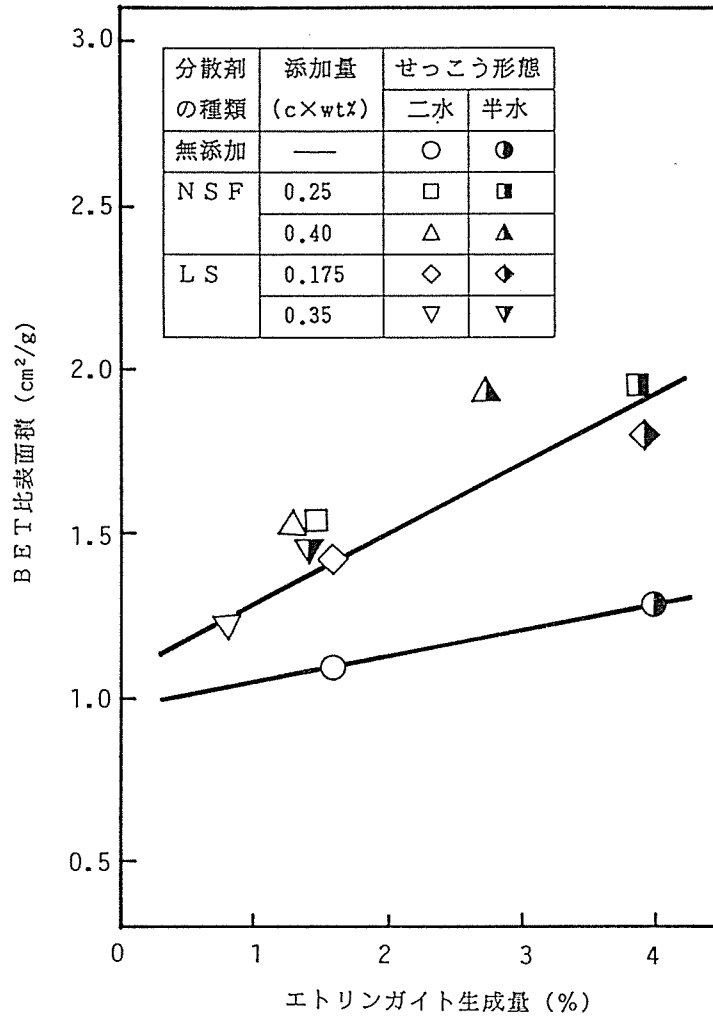


図3.12 エトリンガイト生成量とBET比表面積の関係

### 3. 4 セメントと分散剤の相性の分散剤の吸着からの検討

#### 3. 4. 1 まえがき

前節までは、セメントの物性に着目してセメントと分散剤の相性について検討を行ってきたが、ここでは分散剤の作用に着目しセメントと分散剤の相性について検討する。

分散剤のような界面活性剤の分散作用は、一般に次のような機構によるとされている。

- i) 固-液界面に吸着し、界面自由エネルギーを低下させて分散系の熱力学的不安定度を減少させる。
- ii) 粒子表面に吸着し、イオン性の溶媒中ではゼータ電位の絶対値を増加させ、分散粒子の静電的反発力を強めて粒子の凝集を妨げる。
- iii) 粒子表面に吸着し、粒子の周囲に配向した界面活性剤の吸着層や溶媒和層を形成して粒子の凝集を妨げる。

以上、分散剤の分散作用については種々の提案があるが、これらはすべて分散粒子表面に分散剤が吸着することに起因している。したがって、セメントと分散剤の相性を分散剤の側から検討するためには、分散剤の吸着と流動性の関係を明らかにし、さらに分散剤の吸着に及ぼすセメントのキャラクターの影響を検討する必要がある。

本節では、3. 2節で試作したセメントを用いて分散剤の吸着とセメントペーストの流動性の関係について検討するとともに、セメントと分散剤の相性の各要因が分散剤の吸着に及ぼす影響についても検討を加えた。

#### 3. 4. 2 使用材料および実験方法

##### (1) 使用材料および配合

##### a) セメント

セメントは第2章で使用した市販セメントおよび3. 2. 3節で試作したセメントを用いた。

##### b) 分散剤

分散剤は市販のリグニンスルホン酸塩を主成分とするAE減水剤(LS)とナフタレンスルホン酸塩を主成分とする高性能減水剤(NSF)を用いた。



### c) セメントペーストの配合および作成

セメントペーストの配合は3.2.2節と同じくし、セメントペーストの練り混ぜはホバート型ミキサーを使用し、水、セメントの順に全材料を投入後、低速(141rpm)で3分間行った。なお、分散剤は前添加とし、混練水中に所定量を添加して用いた。

## (2) 実験方法

20℃において各セメントを用いてペーストを作成した後、所定の時間毎にペースト中の液相をメンブランフィルター(0.2μm)により吸引ろ過し、pHを調製後、液相中の混和剤濃度を求め添加量から差し引いて分散剤の吸着量を求めた。液相中の分散剤濃度は紫外線吸収スペクトルの吸光度の変化から求めた。なお、紫外線吸光スペクトルの測定波長は、減水剤LSでは280nmを、高性能減水剤NSFでは270~293nmにおける最大吸収波長を用いた。

## 3.4.3 結果および考察

### (1) 分散剤の吸着と流動性の関係

図3.13に、試作セメントを用いたペーストの見掛け粘度と分散剤の吸着量の関係を示す。図より、分散剤の吸着量が増すのに伴い、ペーストの見掛け粘度が減少し流動性が向上するのが認められる。また、図3.14は第2章で用いた市販セメントにおけるモルタルフロー値と分散剤吸着量の関係を示したもので、ここでも分散剤吸着量が増すに伴いモルタルの流動性が向上するのが認められ、分散剤のセメント粒子への吸着がセメントペーストやモルタルの流動性を左右することが確かめられた。

図3.15は、せっこう形態が異なる試作セメントを用いたペーストの粘度と分散剤の吸着量の関係を示したもので、分散剤の吸着量が増すに伴いペーストの見掛け粘度が減少し流動性が向上するのが確かめられる。しかし、セメント中のせっこう形態が異なると分散剤の吸着量とペーストの見掛け粘度の関係も変化し、分散剤添加量が同一の場合には、むしろ吸着量が少ないセメントの方がペーストの粘度が小さく、流動性が向上する傾向が見られた。図3.16は市販セメントを用いたモルタルでの結果であるが、ここでも同様な傾向が認められた。

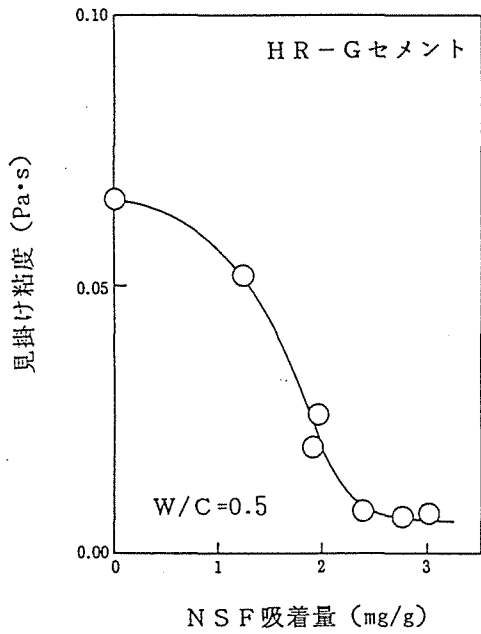


図 3.13 分散剤吸着量とペーストの見掛け粘度の関係 (W/C=0.5)

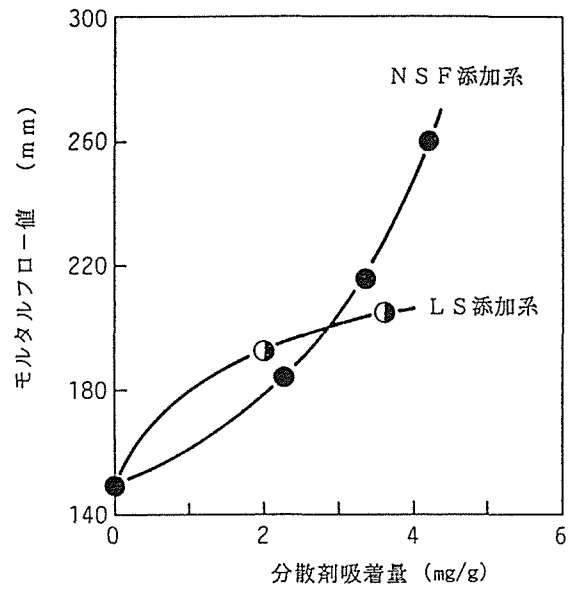


図 3.14 分散剤の吸着量とモルタルフロー値の関係 (W/C=0.4, S/C=2.2モルタル, セメントC1)

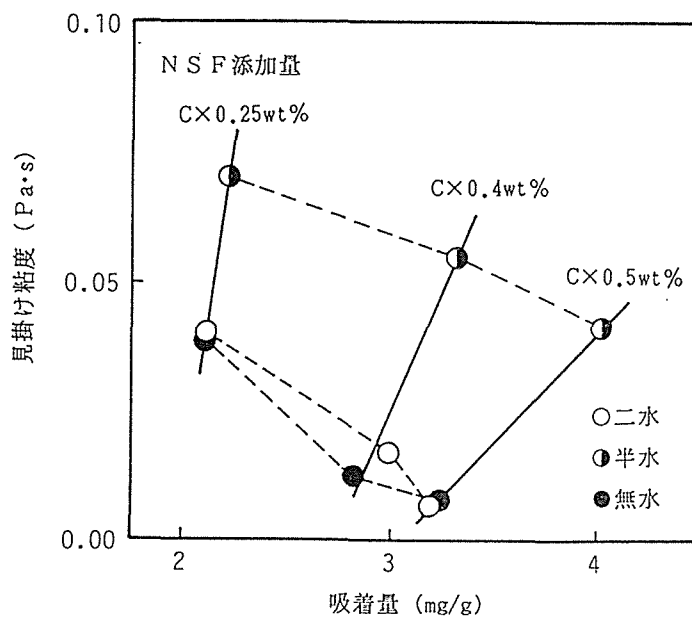


図 3.15 分散剤吸着量とペーストの見掛け粘度の関係 (せっこう形態の影響, W/C=0.5)

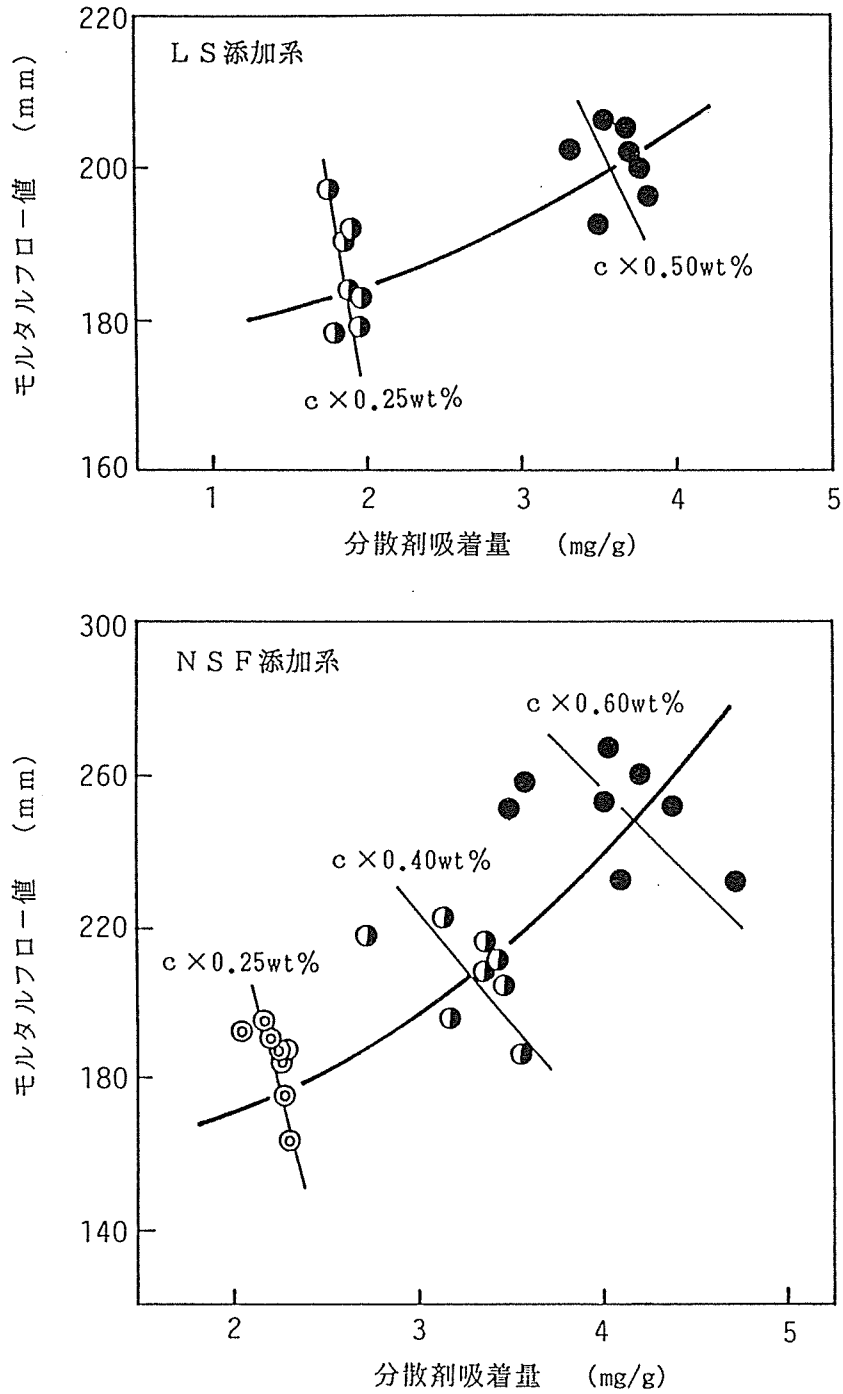


図 3.16 セメントの性状による分散剤の吸着量とモルタルフロー値の関係の変化 ( $w/c = 0.4$ ,  $s/c = 2.2$ モルタル)

(2) 分散剤の吸着の及ぼす各要因の影響

a) 粒度分布の影響

吸着という現象は、吸着力の大きさにより物理吸着と化学吸着とに分けられる。もし分散剤分子のセメント粒子への吸着が物理吸着ならば、その吸着量は本来吸着する相手の比表面積によって左右されると考えられ、服部ら<sup>3)</sup>は、ブレン比表面積が増すと分散剤の吸着量は直線的に増大することを示した。ところで、ブレン比表面積はセメントの微粒部分の表面積に大きく依存することから、ここでは微粒分と吸着量の関係を調べた。

図3.17に、11 $\mu$ m以下粒子占有率と分散剤の吸着量の関係を示す。分散剤の添加量が多いと分散剤の吸着量と11 $\mu$ m以下粒子占有率の間に相関性が認められた。しかし、両者の関係は、最も寄与率の高いNSF添加量0.6wt%の場合でも、11 $\mu$ m以下粒子占有率が5%増大しても吸着量は約0.3mg/gしか増えず、以下に述べる硫酸アルカリやせっこう等の硫酸塩の影響に比べるとかなり影響度合が小さいと言える。

これは、分散剤分子のセメント粒子への吸着は化学吸着的であり、セメント粒子と分散剤分子の間にはファン・デル・ワールス力による物理的吸着力以外の結合力が作用して

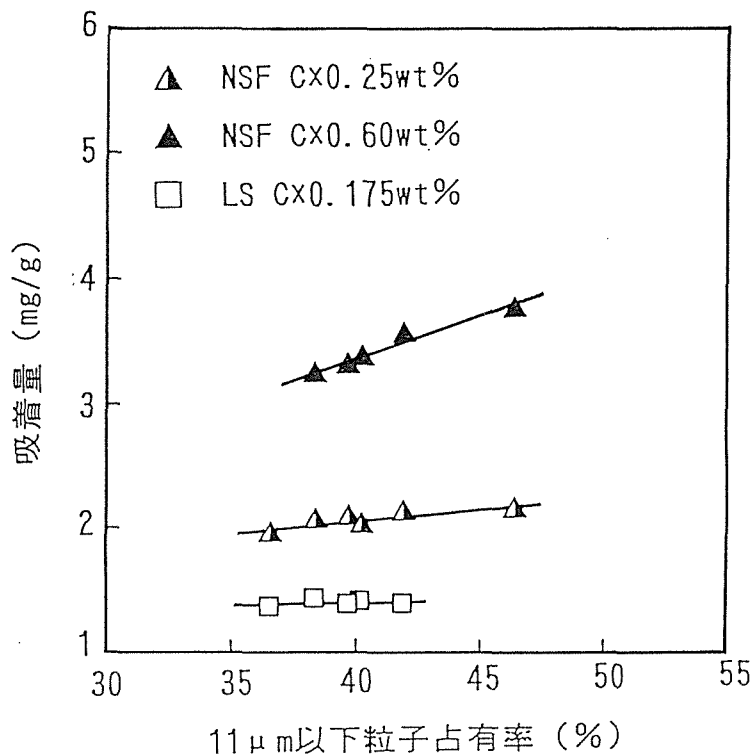


図3.17 分散剤の吸着量に及ぼす微粉分の影響

いることを示す。Ramachandranら<sup>12)</sup>は、 $C_3A$ へのリグニンスルホン酸の吸着は吸着力が強く不可逆的であると報告しており、これより本実験の結果が裏付けられる。

b) せっこうおよび硫酸アルカリの影響

図3.18は、硫酸アルカリ量およびせっこう形態の異なるセメントでの吸着量の変化を示したもので、図よりセメントへの分散剤の吸着量はセメント中の硫酸アルカリ量やせっこう形態により著しく変動することが分かる。市販セメントにおける水溶性アルカリと分散剤吸着量の関係を図3.19に示す。分散剤の種類にかかわらず水溶性アルカリすなわち硫酸アルカリが多いほど、分散剤の吸着量は低下した。

図3.20に急結現象を示した硫酸アルカリ量の異なる試作セメントでの、分散剤LSの吸着率（吸着量の添加量に対する百分率）の経時変化を示す。急結を示した硫酸アルカリの少ないLRクリンカーと無水せっこうの組み合わせであるLR-Aセメントでは $C_2AH_8$ や $C_4AH_19$ などのカルシウムアルミネート水和物の析出に伴い分散剤LSの吸着量は著しく増大し、急結時には吸着率がほぼ100%に達しているのが認められた。

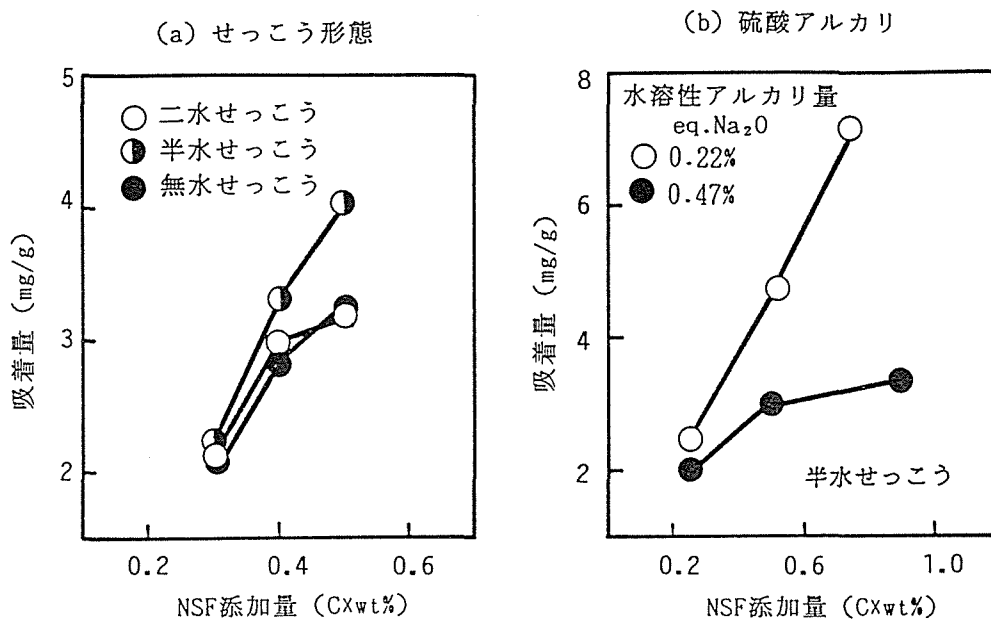


図3.18 分散剤吸着量に及ぼす硫酸塩の影響  
(W/C = 0.5, 吸着時間5分)

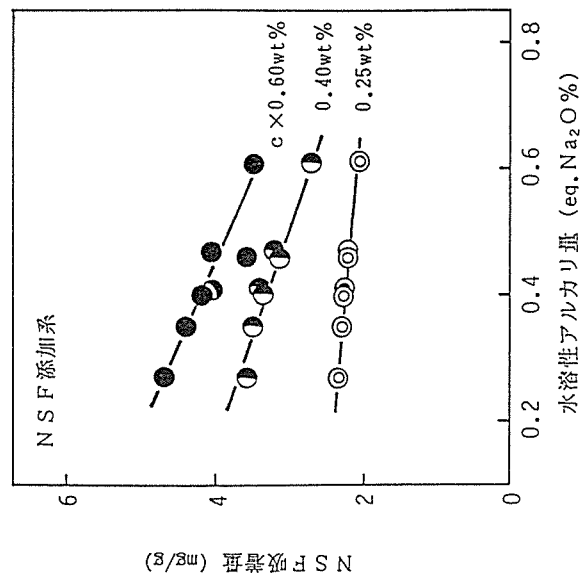
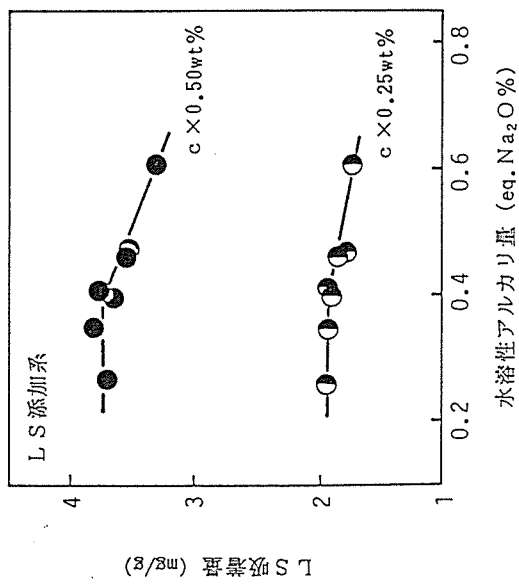


図3.19 水溶性アルカリが分散剤吸着量に及ぼす影響  
(W/C=0.4, S/C=2.2 モルタル)

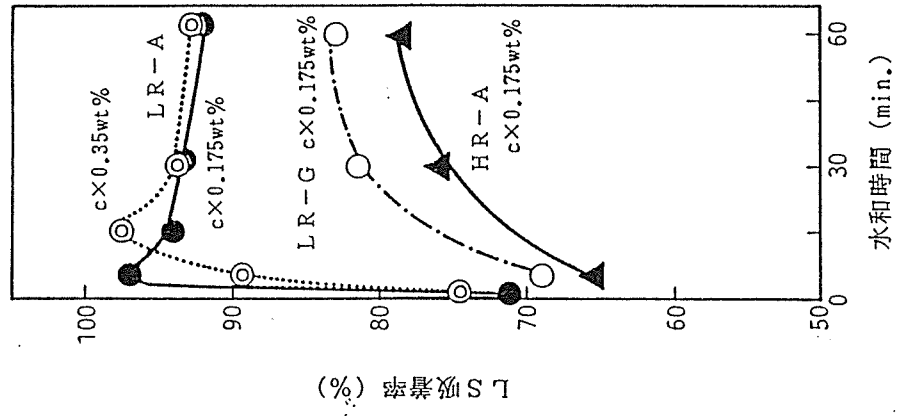


図3.20 分散剤吸着率の経時変化

以上の結果を考え合わせると、分散剤の吸着は分散剤を添加したモルタルの流動性に対し顕著な効果を示し、さらにセメントと分散剤の相性の各影響要因と密接に関連していることから、セメントと分散剤の相性の重要な推進力であるものと判断された。なお、分散剤の吸着に及ぼす影響の度合は、セメント中の硫酸アルカリやせっこう等の硫酸塩の方がセメントの粒度分布よりも大きいことが同時に認められた。

### 3. 5 初期水和と分散剤の吸着の影響に関する考察

3. 3節の結果より初期水和とセメントと分散剤の相性の発生メカニズムとの間には、アルミネート水和物の生成と異常なこわばりの発生との関連以外にあまり関連がないように見られる。一方、3. 4節で述べたように、セメント粒子への分散剤の吸着は全ての場合においてセメントペーストおよびモルタルの流動性と結び付いていることが分かる。したがって、水和と分散剤の吸着が個々の独立した作用であると仮定するならば、セメントへの分散剤の吸着がセメントと分散剤の相性の主たる推進力であると考えられる。

しかしながら、3. 3. 3節で述べたようにセメントの初期水和物の形態および生成量は、分散剤の添加により明らかに変化しており、また図3.21に示すように分散剤の吸着量と水和物の生成量との間には高い相関性が認められる。したがって、限られた実験の範囲でセメントの初期水和の影響の有無を判断するのは妥当性に欠ける嫌いがある。このため、次に2つの異なるモデル実験を行ない、セメントの初期水和の影響を検証した。

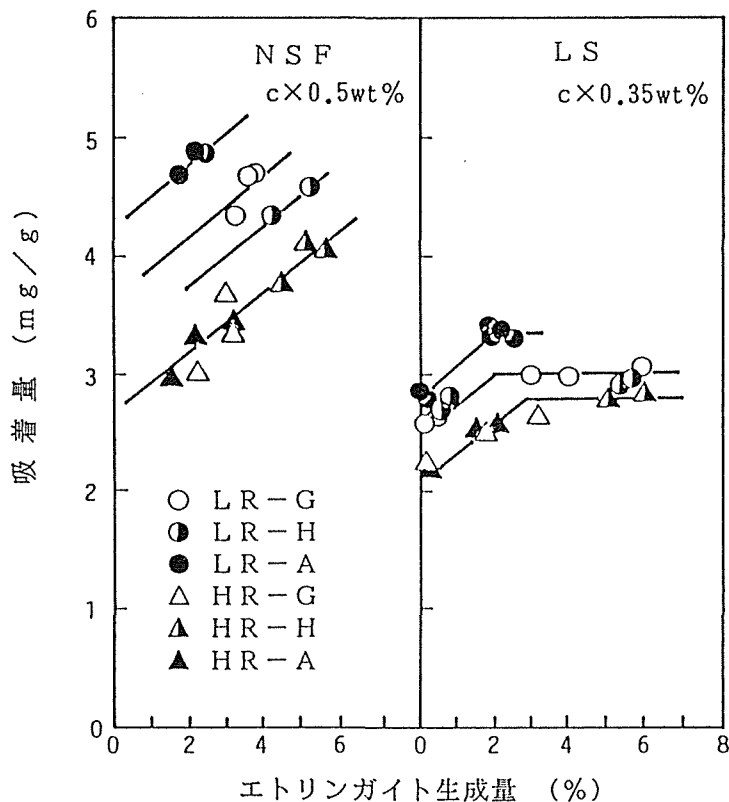


図3.21 エトリンガイト生成量と分散剤吸着量の関係



(1) 水和物生成量の影響の検討

エチルアルコールはセメントの水和を停止するのに使われている。したがって、ペーストの練り混ぜ水にエチルアルコールを混合すると、セメントの水和は図3.22に示すように混合量に比例して著しく遅延する<sup>13)</sup>。もし、分散剤添加系のモルタルやセメントペーストの流動性が、初期水和物の生成量の影響を受けるならば、エチルアルコールの混合量に比例して流動性が向上するはずである。

図3.23に、エチルアルコールの混合量を変えた時のセメントペーストの流動曲線を示す。図より、セメントの水和が完全に停止しているエチルアルコール100%の時には、確かにセメントペーストの粘度は低下し流動性が向上しているのが認められる。しかしながら、エチルアルコール・水混合比が25～75%の範囲では、むしろペーストの粘度は増大し流動性が低下し、特にエチルアルコール・水混合比が50%においては急結に相当するような強いこわばりが認められた。

したがって、分散剤添加系のモルタルやセメントペーストの流動性は、エチルアルコール100%の時のように多少の影響は認められるものの、本質的には水和物の生成量の影響をあまり受けないものと考えられる。

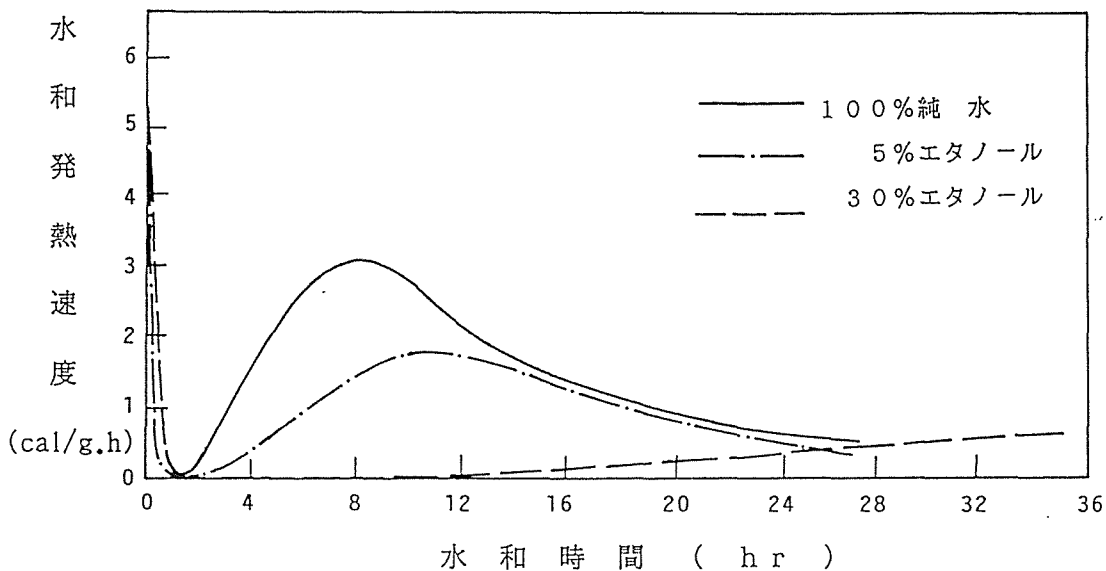


図3.22 セメントの水和発熱速度に及ぼすエタノールの影響<sup>13)</sup>

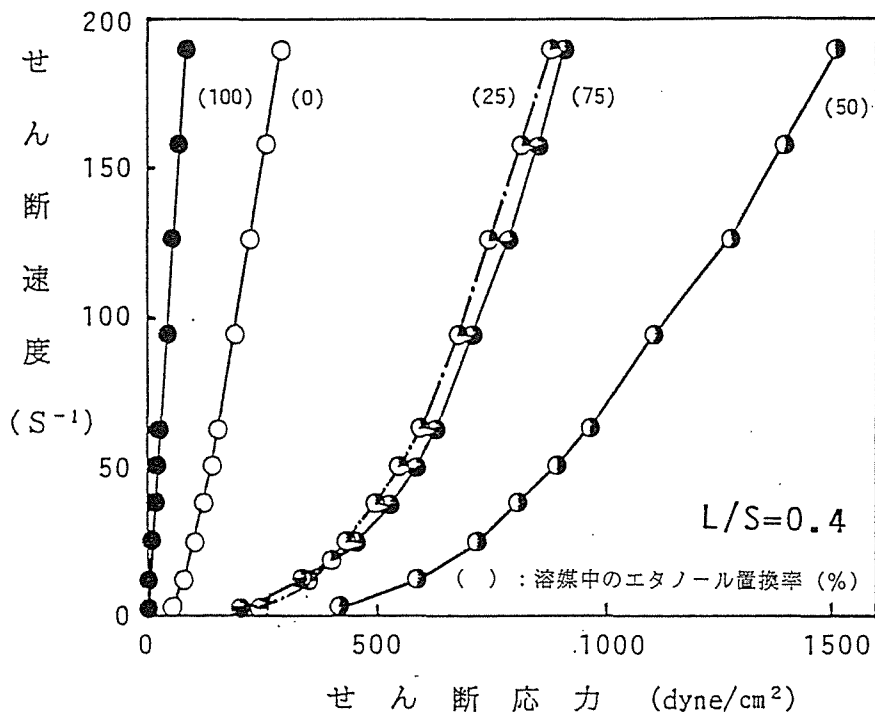


図3.23 セメントペーストの流動性に及ぼすエタノールの影響

(2) 水和物形態の影響の検討

ここでは、次のような条件下でのペーストおよびモルタルの流動性を想定し既往の研究結果から水和物形態の影響を検討した。すなわち、

- i) 最初にセメントと水を反応させて、同じ量ならびに同じ形態の初期水和物を生成させる。
- ii) その後に、分散剤を添加しセメントに分散剤を吸着させ、その時のモルタルおよびセメントペーストの流動性を調べる。

この条件下では、生成した水和物の量も形態も同じであるから、もし分散剤添加系のモルタルやセメントペーストの流動性が、初期水和物の形態の影響を受けるならば、分散剤を添加しても流動化しないか、また流動化しても同一の流動性を得るためには分散剤を多く必要とすることになる。

C<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>A Fの初期水和は急速でせいぜい水と接してから5分までに終息し、さらにC<sub>3</sub>Sの水和は接水後2~4時間後まで開始しない。この間にセメント粒子は表面を水和生成物や水膜で覆われ、化学反応は粒子内部でゆっくり進行しており、化学的に不活性

となっている。したがって、接水後5分以降で分散剤を添加した場合には上記の条件を満たしていると言える。

上記のように分散剤を後から加える方法は、後添加方法とか遅延添加法と呼ばれ、流動化コンクリートを産み出した添加方法であり数多くの研究が報告されている。服部ら<sup>14)</sup>は、後添加した方が同一の流動性を得るのに必要な分散剤の添加量が前添加に比べ約1/2になると報告しており、その後多くの研究が同様な結果を得ている。また、嵩ら<sup>15)</sup>および岸谷ら<sup>16)</sup>は、分散剤の流動化効果は練り混ぜ直後から60分程度まで添加時期による影響をほとんど受けないことを示し(図3.24)、さらに超早強セメント以外のセメントではセメントの種類による影響もほとんど見受けられないことも示された<sup>17)</sup>。

以上の結果より、分散剤によるセメントペーストの流動化は、 $C_3A$ および $C_4AF$ の水和物の生成や形態の変化よりも、主に分散剤の吸着に起因するものと考えられる。従って、セメントと分散剤の相性も、主に分散剤の吸着から説明されるものと判断され、前節までに得られた結果と良く一致した。

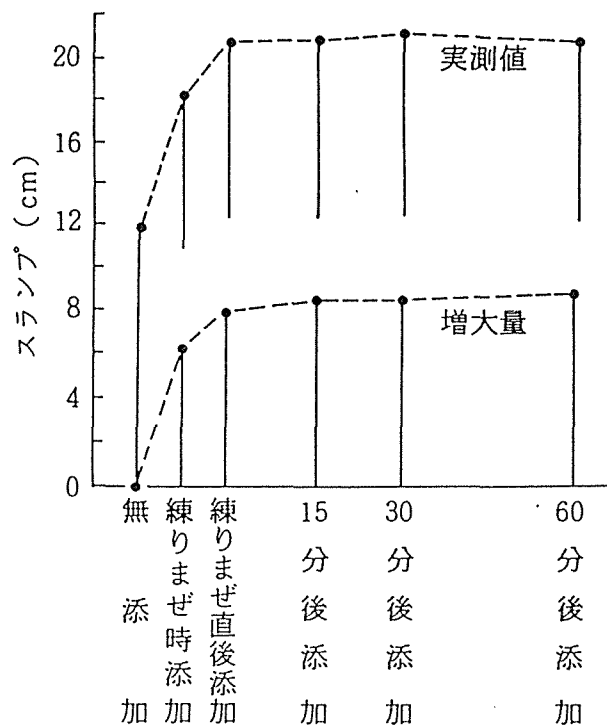


図3.24 分散剤添加時期とスランプの関係<sup>15)</sup>

### 3. 6 第3章の結論

本章では、市販セメントから見いだされたセメントと分散剤の相性の要因である i) 粒度分布, ii) せっこう形態および iii) 硫酸アルカリについて、これらの要因を変数となし得るように他の要因を一定化したセメントを試作し、各要因が分散剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす影響について定量的に詳細な検討を行った。また、これらの試作セメントを用いて、セメントと分散剤の相性を引き起こしている推進力をセメントの初期水和性状および分散剤の吸着挙動の面から検討した。

本章で得られた結論は次の通りである。

(1) 10  $\mu$ m以下の微粒子が増すと分散剤を添加したセメントペーストの見掛け粘度は増大し流動性が低下するのに対し、30  $\mu$ m以上の粗粒子はセメントペーストの見掛け粘度を減少させ流動性を良好にした。

(2) せっこう形態がペーストの流動性に及ぼす影響は分散剤の種類によって異なった。NSF添加系では、分散剤によるセメントペーストの粘度の減少率はせっこう形態により相違し無水>2水>半水せっこうの順となった。この結果、半水および無水せっこう添加セメントでは分散剤の有無により粘度の大小関係が逆転するのが認められた。一方、LS添加系では、せっこう形態による相違は認められなかった。

(3) 分散剤添加ペーストの流動性は硫酸アルカリ量により大きく変化した。NSF添加系では、硫酸アルカリが多いとペーストの粘度が減少するのに対し、硫酸アルカリが少ないと分散剤による粘度の低下が見られなかった。その結果、硫酸アルカリ量の多いセメントの方がむしろ流動性が増大する傾向を示し、アルカリ量が多いと流動性が低下するという既往の研究<sup>3)</sup>と相反する結果となった。他方、LS添加系では硫酸アルカリが少ないクリンカーに無水せっこうを添加したセメントで急結が生じ、かつその急結時間はLS添加量が増すと遅延するのが認められた。

(4) セメントペーストの流動性と初期水和の関連を検討したところ、分散剤LS添加系における急結現象の発生とカルシウムアルミネート水和物の生成との間に関連性が認められたが、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムを水和物の生成量および形態の変化から説明できなかった。

(5) 分散剤の吸着量とペーストおよびモルタルの流動性との間には良い相関が認められ、吸着量が増すのに伴い、ペーストおよびモルタルの流動性が向上するのが認められた。しかし、分散剤添加量が同一の場合には、逆にむしろ吸着量が少ないセメントの方がモルタルのフロー値が大きく流動性が向上する傾向が見られた。

(6) セメントへの分散剤の吸着量は、セメント中の硫酸アルカリ量やせっこう形態により著しく変動した。また、 $11\mu\text{m}$ 以下の微粒分との間にも相関性が認められたが、その影響度は硫酸アルカリやせっこう等の硫酸塩の影響に比べるとかなり小さかった。

(7) 急結を示したLR-Aセメントでは、 $\text{C}_2\text{AH}_8$ や $\text{C}_4\text{AH}_19$ などのカルシウムアルミネート水和物の析出に伴い分散剤LSの吸着率は著しく増大し、急結時には吸着率がほぼ100%に達しているのが認められた。

(8) 以上の結果を考え合わせると、分散剤吸着量は分散剤を添加したモルタルの流動性に対して顕著な効果を示し、セメントと分散剤の相性の重要な推進力であるものと判断された。

## 参考文献

- 1) Tattersall, G.H., and Banfill, P.F.G., "The Rheology of Fresh Concrete", Pitman Book, (1983)
- 2) Massazza, F., Costa, U., and Barrila, A., "Interaction Between Superplasticizer and Calcium Aluminate Hydrates", J. of Amer. Ceram. Society, Vol.65, No.4, p.203 (1982)
- 3) 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, p.122-125 (1984)
- 4) 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.163-165 (1983); 服部健一, 岡田英三郎, 土井 匡, 佐藤正春, "粒状化高性能減水剤によるスランプロス防止と現場施工実験", セメント・コンクリート, No.443, pp.10-17 (1984)
- 5) Locher, F.W., Richartz, W. and Sprung, S., "Erstarren von Zement", Zement-Kalk-Gips, Vol.29, No.10, pp.435-442 (1976)
- 6) 尾野幹也, 永嶋正久, 斎藤征士, "モルタルの初期硬化過程について", セメント技術年報 34, pp.78-81 (1980)
- 7) 内川 浩, 宇智田俊一郎, 小川賢治, 岡村隆吉, "セメントの凝結, 初期水和過程に及ぼす CaO の混合粉砕の効果", 窯業協会誌, Vol.93, No.4, pp.201-208 (1985)
- 8) L.Ben-Dor, "Thermal Methods", Advances in Cement Technology, edited by Ghosh, S.N., pp.673-710 (1981)
- 9) 竹本国博, 鈴木節三, "凝結時におけるポルトランドセメントペーストの液相組成の変化", セメント技術年報 10, p.32-39 (1956)
- 10) 杉 智光, 亀山範昭, 山田収三, 岡田幸三, "セメント中のせっこうの溶解量におよぼす減水剤の影響", セメント技術年報 28, p.87-91 (1974)
- 11) Massazza, F., Costa, U., "Effect of superplasticizer on the C<sub>3</sub>A hydration", Proc. 7th Intr. Congress on the Chem. of Cement, Paris, Vol.IV, pp.529-534 (1980)
- 12) Ramachandran, V.S. and Feldman, R.F., "Effect of calcium lignosulfonate on tricalcium aluminate and its hydration products", Mater. et Constr., Vol.5, pp.67-76 (1972)
- 13) Muhua, T. and Roy, D.M., "An investigation of the effect of organic solvent on the rheological properties and hydration of cement paste", Cement and Concrete Res., Vol.17, pp.983-994 (1987)
- 14) 服部健一, 山川肇爾, 今村哲也, 鈴江重俊, 江尻義博, "流動化コンクリートについて", セメント技術年報 30, pp.254-258 (1976)
- 15) 嵩 英雄, 佐藤忠博, 大竹隆夫, 山本常夫, 下野敏秀, 浅井敏雄, "高性能減水剤の遅延添加による高流動化コンクリートの研究-第1報 添加時期の影響および長期の諸性状について", 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.85-86 (1976)
- 16) 岸谷孝一, 友沢史紀, 岡 成一, 村瀬欣伸, "流動化コンクリートに関するレオロジー的研究", コンクリート工学年次講演会講演論文集, pp.33-36 (1981)
- 17) 嵩 英雄, 池田正志, 長谷田直之, 浅井敏雄, 山本常夫, 下野敏秀, "高性能減水剤の遅延添加による高流動化コンクリートの研究-第4報 広範囲な適用の可能性について", 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.91-92 (1976)

## 第 4 章 ポルトランドセメントの構成鉱物への分散剤の吸着

### 4. 1 概論

本章では、第 3 章で取り扱った分散剤のセメント粒子表面への吸着について硫酸アルカリやせっこう等の硫酸塩の影響を考慮しながら詳細に検討している。まず、 $C_3A$ 、 $C_4AF$ および $C_3S$ 等のセメント構成鉱物を純薬を用いて合成し、各鉱物への分散剤の吸着を速度および量の両面から検討している。次に、硫酸塩が各セメント構成鉱物への吸着に及ぼす影響について検討を行い、硫酸塩が $C_3A$ や $C_4AF$ への分散剤の吸着量を抑制することを明らかにしている。さらに、 $C_3A$ +分散剤+水系、 $C_4AF$ +分散剤+水系の液相中のイオン濃度および表面電位の変化を測定し、硫酸塩による $C_3A$ および $C_4AF$ の吸着量の抑制作用についても考察を加えている。最後に、ポルトランドセメントを用いて、分散剤の選択吸着による各セメント構成鉱物への分散剤の吸着分配について、分散剤の吸着によるポルトランドセメント中の $C_3S$ の水和遅延を応用して検討を行っている。

## 4. 2 セメント構成鉱物への分散剤の吸着

### 4. 2. 1 まえがき

前章までの結果より、セメントと分散剤の相性の発生のメカニズムは分散剤のセメントへの吸着と密接に関連しており、また分散剤の吸着はセメントの水和の影響を受けることが分かった。セメントは $C_3S$ や $C_3A$ 等の種々の鉱物から成っており、それらの水和性状も大きく異なっている。したがって、各セメント構成鉱物への分散剤の吸着挙動も大きく異なることが予想される。

Blankら<sup>1)</sup>は、水溶液中から吸着されるリグニンスルホン酸カルシウムの量は $C_3A > C_4AF > C_3S = C_2S \approx 0$ の順であることを示し、Rossingtonら<sup>2)</sup>や川田ら<sup>3)</sup>は $C_4AF$ の吸着量はBlankらの測定値より大きくなることを示した。ナフタレンスルホン酸については服部ら<sup>4)</sup>が検討しており、その吸着量は $C_4AF > C_3A >> C_3S = C_2S$ の順とリグニンスルホン酸とほぼ同様な結果を得ている。しかし、これらの研究はセメント構成鉱物への分散剤の吸着等温曲線、言い換えると吸着の量的な問題のみを取り扱っており、吸着速度からの考察が欠如している。

ここでは、セメント構成鉱物への分散剤の吸着について明らかにするために、合成した $C_3A$ 、 $C_4AF$ および $C_3S$ への分散剤の吸着速度および吸着等温曲線について検討した。

### 4. 2. 2 試料および実験方法

#### (1) 試料

実験に使用した $C_3S$ 、 $C_3A$ および $C_4AF$ は、それぞれ特級試薬の $CaCO_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ を化学量論式に基づき調合し、それぞれ $1500^\circ C$ 、 $1400^\circ C$ および $1370^\circ C$ で焼成し、粉末X線回折で未反応物が認められなくなるまで粉砕、焼成を繰り返して合成した。X線回折パターンから $C_3S$ および $C_3A$ の結晶構造は三斜晶系および立方晶系であることを確認した。 $C_3S$ は、ブレーン比表面積  $3600\text{cm}^2/\text{g}$ に、 $C_3A$ および $C_4AF$ は  $3350\text{cm}^2/\text{g}$ に粉砕し、試料として用いた。

分散剤には、市販のナフタリンスルホン酸塩を主成分とする高性能減水剤 (NSF) を用いた。



## (2) 吸着量の測定

水固体比  $W/S=5.0$  のペーストを作成し、所定時間まで攪拌しながら分散剤を吸着させた。吸着させた後、吸引ろ過により液相を採取し、pH調整後、液相中の分散剤濃度を紫外吸収より求め添加量から差し引いて吸着量を算出した。なお、紫外吸収スペクトルの測定波長は270～295nmにおける最大吸収を用いた。

## 4. 2. 3 結果および考察

### (1) 吸着速度

各セメント構成鉱物への分散剤NSFの吸着量の経時変化を図4.1に示す。C<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>A Fへの吸着速度はC<sub>3</sub>Sに比べ著しく大きいのが認められた。すなわち、C<sub>3</sub>Aでは接水直後よりNSFを吸着し、約1分で添加したNSFをほぼ全て吸着した。C<sub>4</sub>A FへのNSFの吸着は接水後2分より開始し、約4分までに添加したNSFをほぼ全て吸着した。

他方、C<sub>3</sub>Sへの吸着は1分までに2mg/g程度の吸着量が認められるものの、実質的な吸着は接水後15分以降に認められ、かつ吸着速度は緩慢であるのが分かった。なお、2mg/gの吸着量は、非反応の普通の顔料に対するNSFの吸着量のレベルであり<sup>4)</sup>、分散剤の単分子層吸着に相当すると考えられる。したがって、吸着量が2mg/g以上の吸着はセメント構成鉱物の水和反応に起因するものと考えられる。Ramachandran<sup>5)</sup>やBlankら<sup>1)</sup>は、非水溶媒中からの分散剤のC<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>A Fへの吸着はほとんど起こらないことを示しており、本研究の結果と良く一致した。

### (2) 吸着等温曲線

図4.1の結果より、接水後5～10分において各セメント構成鉱物ともに見掛け上吸着が平衡状態にあることが分かる。このため、接水後10分における分散剤の溶液中の残存濃度を吸着平衡濃度とみなし、これと吸着量との関係すなわち吸着等温曲線を各セメント構成鉱物について求めた。結果を図4.2に示す。C<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>A FへのNSFの吸着等温曲線の形状はGiles<sup>6)</sup>らの分類によるH型 (high affinity)に属し、C<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>A Fと高性能減水剤NSFとの間に強い相互作用が働いていることが示唆された。NSFの吸着は両者ともに平衡濃度0.25%で飽和に達し、飽和吸着量はC<sub>3</sub>Aで290mg/g、C<sub>4</sub>A Fで275mg/gであった。これは単分子層吸着量の約150倍であり、150分子層もの厚い吸着

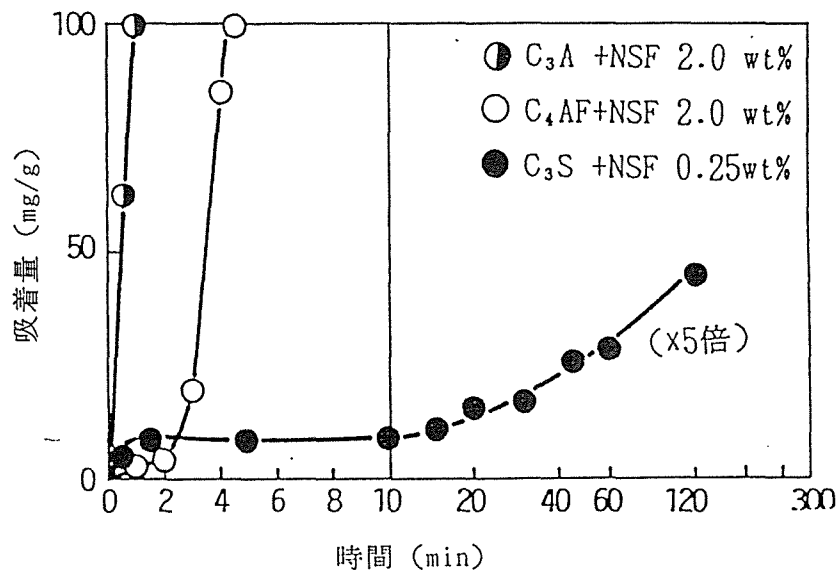


図4.1 C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>A FおよびC<sub>3</sub>Sへの分散剤の吸着速度  
(W/C=5.0, 25°C)

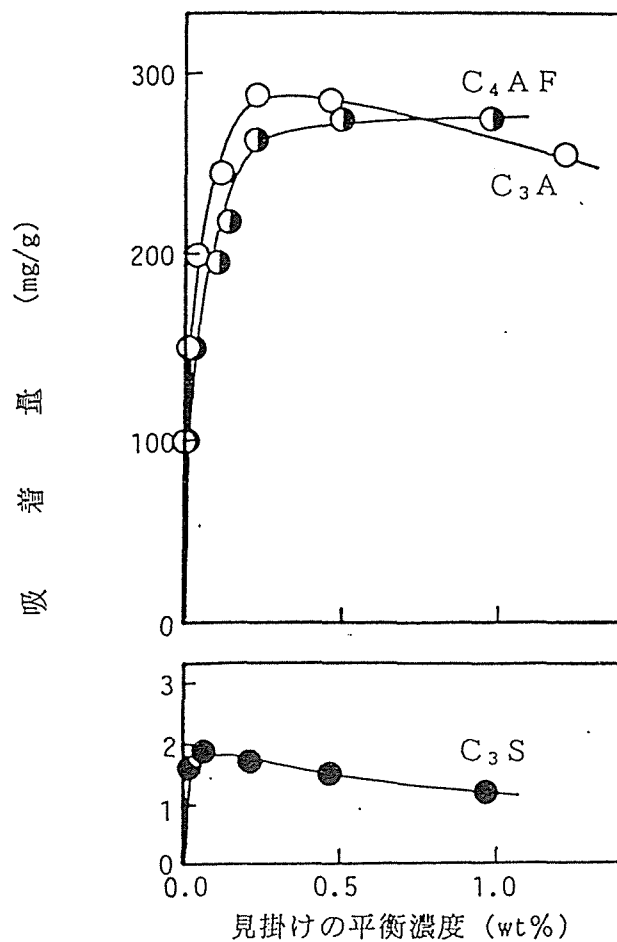


図4.2 NSFの吸着等温曲線  
(25°C, 吸着時間5分, W/C=5.0)

層が $C_3A$ や $C_4AF$ の水和表面に形成されていることになる。なお、せつこうが存在していない時の $C_3A$ および $C_4AF$ の水和物は $C_4AH_{19}$ および $C_2AH_8$ 等のカルシウムアルミネート水和物である。また、服部らによれば、せつこうが共存しないときの $C_3A$ へのナフタレンスルホン酸の吸着量は接水後2分に分散剤を後添加してもほぼ同じ値を示す<sup>4)</sup>。したがって、 $C_3A$ へのNSFの急激な吸着は $C_3A$ とNSFとの直接的な反応ではなく、 $C_3A$ の水和物へのNSFの吸着または収着によるものと考えられ、このことは、前章3.4節で述べた $C_4AH_{19}$ および $C_2AH_8$ の生成による減水剤LSの急激な吸着量の増大を良く説明する。他方、 $C_3S$ は平衡濃度0.1%で飽和に達し、飽和吸着量は1.9mg/gと $C_3A$ や $C_4AF$ に比べ著しく少なかった。

以上、分散剤の吸着は各セメント構成鉱物によりかなり異なり、 $C_3A$ および $C_4AF$ は $C_3S$ に比べ吸着速度および飽和吸着量が著しく大きいことが判明した。

#### 4. 3 セメント構成鉱物への分散剤の吸着に及ぼす硫酸塩の影響

##### 4. 3. 1 まえがき

第3章においてポルトランドセメントへの分散剤の吸着は硫酸アルカリにより抑制されることを示した。川田、西山ら<sup>3)</sup>は、せつこうの存在によりリグニンスルホン酸カルシウムの $C_3A$ への吸着量が激減するとしている。また、服部ら<sup>4)</sup>は $C_3A$ や $C_4AF$ へのナフタレンスルホン酸の飽和吸着量も同様にせつこうの存在により著しく減少することを見出している。

ここでは、分散剤の吸着に及ぼすせつこうや硫酸アルカリ等の硫酸塩の影響について明らかにするために、合成した $C_3A$ 、 $C_4AF$ および $C_3S$ に半水せつこうや $Na_2SO_4$ を添加したときの分散剤の吸着速度および吸着等温曲線について調べた。また、分散剤の吸着に及ぼす硫酸塩の影響の作用機構について、液相中のイオン濃度および表面電位の変化から検討を加えた。

##### 4. 3. 2. 試料および実験方法

###### (1) 試料

試料は4. 2. 2節で純薬より合成した $C_3S$ 、 $C_3A$ および $C_4AF$ を用いた。硫酸塩は特級試薬の半水せつこうおよび硫酸ナトリウムを用いた。分散剤は市販の $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン高縮合物 $Na$ 塩を主成分とする高性能減水剤を(NSF)を用いた。なお、NSFのスルホン酸基量は31.1%であった。

###### (2) 実験方法

###### i) 吸着量の測定

水固体比  $W/S=5.0$  のペーストを作製し、所定時間まで攪拌しながら分散剤を吸着させた。吸着させた後、吸引ろ過により液相を採取し、 $pH$ 調整後、液相中の分散剤濃度を紫外吸収より求め添加量から差し引いて吸着量を算出した。なお、紫外吸収スペクトルの測定波長は270~295nmにおける最大吸収を用いた。また、硫酸塩は各クリンカー鉱物に対し5.0wt%添加した。

## ii) 液相中イオン濃度の測定

前項で抽出した液相中のイオン濃度の定量を行った。Na<sup>+</sup>は炎光光度法、OH<sup>-</sup>は中和滴定法、Ca<sup>2+</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は誘導結合型発光分析（ICP）により測定した。

## iii) 表面電位の測定

純水またはNSF水溶液 60 ml に試料を0.2 g 加え10分間攪拌の後、上澄み液を採取し、電気泳動型ゼータ電位計（協和界面科学社製）によりゼータ電位を測定した。

なお、以上の実験は全て25℃において行った。

### 4. 3. 3 分散剤の吸着に及ぼす硫酸塩の影響

#### (1) 吸着等温線

半水せっこうや硫酸ナトリウム等の硫酸塩とC<sub>3</sub>A、C<sub>4</sub>A Fとの共存系の吸着等温曲線を図4.3に示す。いずれも硫酸塩が存在しないときのH型からLangmuir型へ移行し、低い濃度でのNSFの激しい吸着が抑えられているのが判った。なお、飽和吸着量は、半水せっこう共存下ではC<sub>3</sub>Aで250 mg/g、C<sub>4</sub>A Fで40 mg/g、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>共存下ではC<sub>3</sub>Aで210 mg/g、C<sub>4</sub>A Fで130 mg/gであり、吸着速度の遅いC<sub>4</sub>A Fの方がC<sub>3</sub>Aよりも硫酸塩の添加による吸着量の減少が著しかった。また、吸着速度の速いC<sub>3</sub>Aでは溶解速度の速いNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の方が半水せっこうに比べ効果が大きいのにに対し、吸着速度の遅いC<sub>4</sub>A Fではその逆の傾向が認められた。

一方、C<sub>3</sub>Sの飽和吸着量はC<sub>3</sub>AやC<sub>4</sub>A Fと異なり硫酸塩の共存の影響をあまり受けず、むしろ逆に若干ながら増大する傾向が認められた。

#### (2) 吸着速度

ここでは硫酸塩の影響を強く受けるC<sub>3</sub>AとC<sub>4</sub>A FへのNSF吸着速度に及ぼす硫酸塩の影響を調べた。結果を図4.4に示す。C<sub>3</sub>Aでは、硫酸塩の存在による吸着速度の減少は認められるものの、その効果は余り大きくなかった。なお、硫酸塩による吸着速度の減少の度合は半水せっこう<硫酸ナトリウムの順であった。他方、C<sub>4</sub>A Fでは硫酸塩の存在により吸着速度は著しく減少するのが認められ、またその減少度合はC<sub>3</sub>Aとは逆に硫酸ナトリウム<半水せっこうの順であった。

以上の結果より、せっこう、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等の硫酸塩はポルトランドセメントおよびセメント構成鉱物への分散剤の吸着に大きな影響を及ぼし、特にC<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>A Fへの分散剤の吸着量および吸着速度を著しく低下させることが判明した。

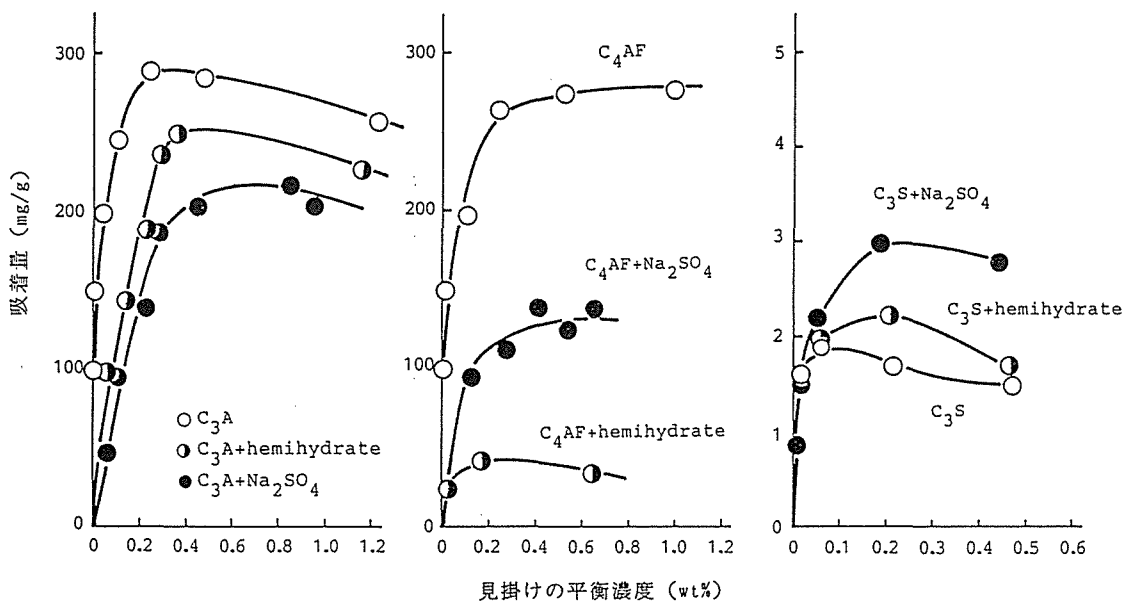


図4.3 硫酸塩共存下での $C_3A$ 、 $C_4AF$ および $C_3S$ への分散剤の吸着等温曲線  
( $W/S=5.0$ ,  $25^\circ C$ , 吸着時間5分)

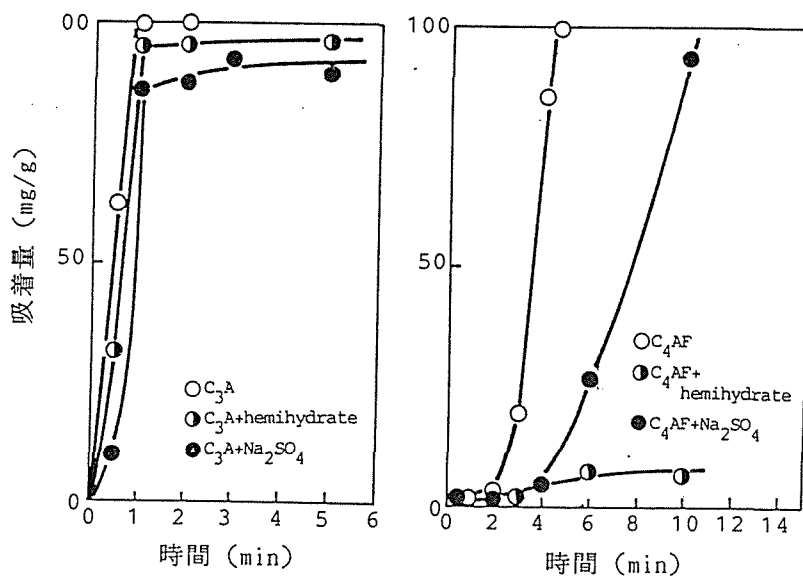


図4.4  $C_3A$ および $C_4AF$ の吸着速度に及ぼす硫酸塩の影響  
( $W/S=5.0$ ,  $25^\circ C$ , NSF 2wt%溶液)

#### 4. 3. 4 硫酸イオンと分散剤分子の競争吸着

無機の陰イオンによる界面活性剤の吸着量の低下は、セメント以外でも認められている。嶋林<sup>7)</sup>はリン酸イオンがヒドロキシアパタイト (HAP) への高分子 (コンドロイチン硫酸塩ナトリウム塩) の吸着量を低下させることを示し、この原因としてリン酸イオンとコンドロイチン硫酸イオンがHAPの吸着サイトに対して競争吸着し、リン酸イオンが優先的に吸着され、その結果コンドロイチン硫酸塩がHAP表面から排除されるとした。

ここでは、吸着に伴う液相中イオン濃度の変化より硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) およびスルホン基 ( $\text{SO}_3^-$ ) の吸着量を求めて、両者の競争吸着について検討を行った。

##### (1) 吸着に伴う液相中イオン濃度の変化

図4.5に、 $\text{C}_4\text{AF} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NSF}$ 系の場合の吸着に伴う液相中イオン濃度の変化を示す。 $\text{CaO}$ および $\text{SO}_3$ 濃度はNSFの吸着量の増加と共に減少し、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ および混和剤のスルホン基 ( $\text{SO}_3^-$ ) は $\text{C}_4\text{AF}$ 表面に吸着または収着されたのに対し、 $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度はほぼ一定であり $\text{Na}^+$ はほとんど吸着されずに液相中に残存した。また、NSFの吸着量の増大に伴い $\text{OH}^-$ 濃度の著しい増大が認められた。

##### (2) $\text{SO}_4^{2-}$ およびスルホン基の吸着量の算出

図4.5において、接水後30秒における $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度はそれぞれ $110\text{mmol/l}$ 、 $145\text{mmol/l}$ であり $\text{Na}_2\text{SO}_4$ およびNSFが完全に溶解、電離したときの理論値の $113\text{mmol/l}$ 、 $148\text{mmol/l}$ とほぼ同じであることから、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ は接水後30秒においては完全に溶解しているものと考えられる。一方、液相中のスルホン基量は残存しているNSF量より求められるから、図4.5の液相中 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度とNSF吸着量よりクリンカー鉱物に吸着している $\text{SO}_4^{2-}$ とスルホン基の吸着量を計算することが可能となる。

図4.6は、このようにして求めた $\text{C}_3\text{A}$ および $\text{C}_4\text{AF}$ への $\text{SO}_4^{2-}$ とスルホン基の吸着量の経時変化である。 $\text{C}_3\text{A}$ では吸着速度が速く明確ではないが、 $\text{C}_4\text{AF}$ では吸着速度が遅いため $\text{SO}_4^{2-}$ とスルホン基の競争吸着について興味ある現象が認められた。すなわち、水和初期においては $\text{SO}_4^{2-}$ はスルホン基より優先的に吸着するが、その後は $\text{SO}_4^{2-}$ 吸着量は一定となり逆にスルホン基の吸着が増大し両者の吸着量の大小関係は逆転した。

図4.7に、NSF濃度を変えたときの $\text{C}_3\text{A}$ および $\text{C}_4\text{AF}$ への $\text{SO}_4^{2-}$ とスルホン基の吸着量の変化を示す。NSF濃度が増すのにもない、スルホン基の吸着量は増し、他方

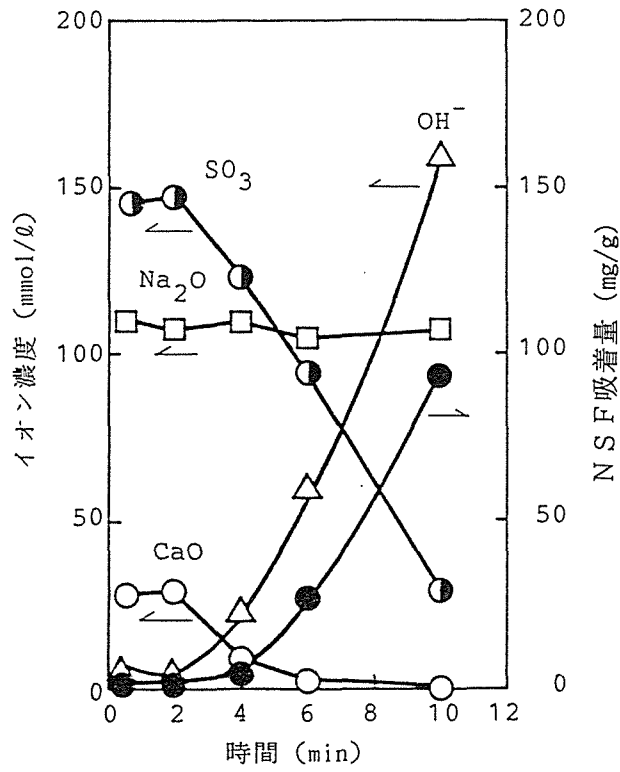


図4.5 C<sub>4</sub>AF+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NSF系での液相中のイオン濃度の変化 (W/S=5.0, 25°C, NSF 2wt%溶液)

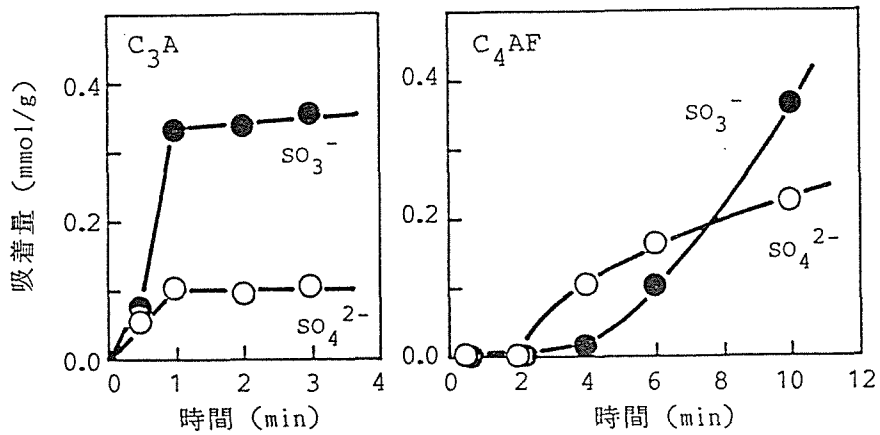


図4.6 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とスルホン基SO<sub>3</sub><sup>-</sup>の競争吸着 (W/S=5.0, 25°C, NSF 2wt%溶液)



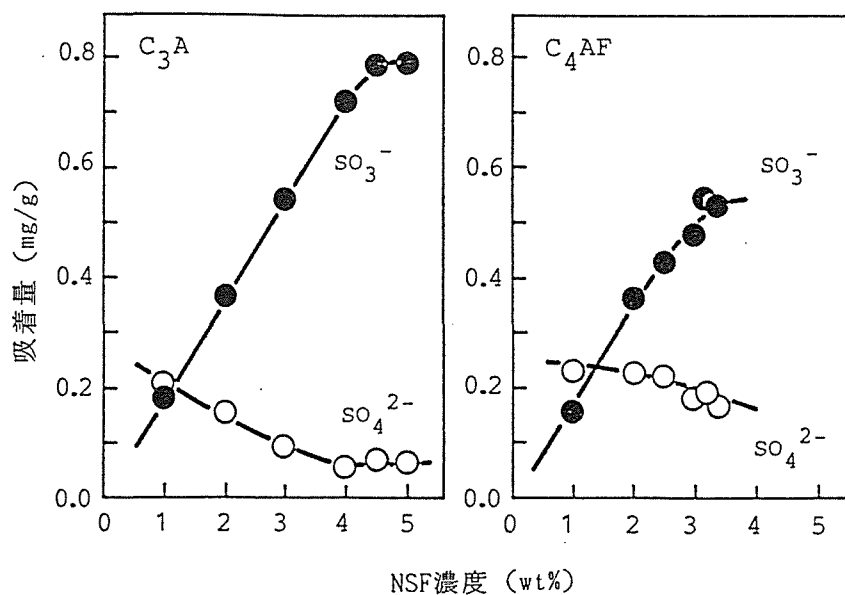


図4.7 C<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>AFへの分散剤とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の競争吸着に及ぼす分散剤濃度の影響  
(W/S=5.0, 25°C, 水和時間10分)

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の吸着量は減少しスルホン基とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はイオン交換的に吸着していることが示唆された。なお、NSF濃度が増すにつれSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の吸着量は一定値となり、その値はC<sub>3</sub>Aで約0.1mmol/g, C<sub>4</sub>AFで約0.2mmol/gであった。

以上、硫酸塩より溶出する硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)と分散剤のスルホン基(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)はイオン交換的に競争吸着し、かつSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が優先的に吸着することが判明した。

#### 4. 3. 5 分散剤の吸着における硫酸塩の役割

前項において、硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ とスルホン基 $\text{SO}_3^-$ は競争吸着することが分かった。なお、この競争吸着はセメントと分散剤の相性の発生メカニズムを解明する上で重要と考えられるため、ここでは競争吸着の作用機構について検討し、また分散剤の吸着における硫酸塩の役割についても考察した。

粘土鉱物ではイオン交換が数多く認められ、その吸着は主に粘土粒子の表面電荷に基づく静電引力に支配されていると言われている<sup>8)</sup>。したがって、前述のイオン交換的吸着も静電的作用によるものと考えられ、各セメント構成鉱物のゼータ電位を調べた。

溶媒を純水とした時の $\text{C}_3\text{A}$ および $\text{C}_4\text{AF}$ のゼータ電位は、それぞれ23 mV、44 mVと正の値を示した。一方、 $\text{C}_3\text{S}$ のゼータ電位は-12 mVと負の値となり、静電引力による吸着を仮定するならば、 $\text{C}_3\text{A}$ や $\text{C}_4\text{AF}$ のNSF吸着量が $\text{C}_3\text{S}$ に比べ著しく大きいことが説明される。ところで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は水中で40 mVのゼータ電位を示し、表面に大きい正電荷を有していることが報告されている<sup>9)</sup>。したがって、分散剤が静電引力により吸着するならば $\text{Ca}(\text{OH})_2$ にも分散剤が吸着することが当然予想される。内川ら<sup>10)</sup>は、リグニンスルホン酸が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や $\text{CaO}$ に多量に吸着することを報告しており、本研究でも図4.8に示すようにナフタレンスルホン酸が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に吸着することが認められ、これより分散剤の吸着に静電引力が関与していることが確かめられる。

しかし、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ およびNSF共存下では $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$ 共にゼータ電位の符号は正から負に逆転した(図4.9)。静電引力による吸着は電気的中性に起因しており、このような表面電荷の逆転は生じない。これより、硫酸塩から溶出した $\text{SO}_4^{2-}$ やNSFのスルホン基のクリンカー鉱物への吸着は、単なる静電的結合のみでなく他の吸着を助成する相互作用も働いているものと考えられる。

静電的結合の以外の有機物の吸着機構としては、i) London-van der Waals力による物理的結合、ii) 配位結合または配位子交換などが提案されている<sup>8)</sup>。

London-van der Waals力による物理的結合は一般に吸着エネルギーが低く平衡濃度を低下させると脱着すると言われているが、 $\text{C}_4\text{AF} + \text{NSF}$ 系に純水を加えても脱着は認められなかった。また物理的結合による吸着は非選択的であり、図4.6に示すような $\text{SO}_4^{2-}$ の選択吸着を説明しえないことから物理的結合の寄与は無視できるものと考えられる。

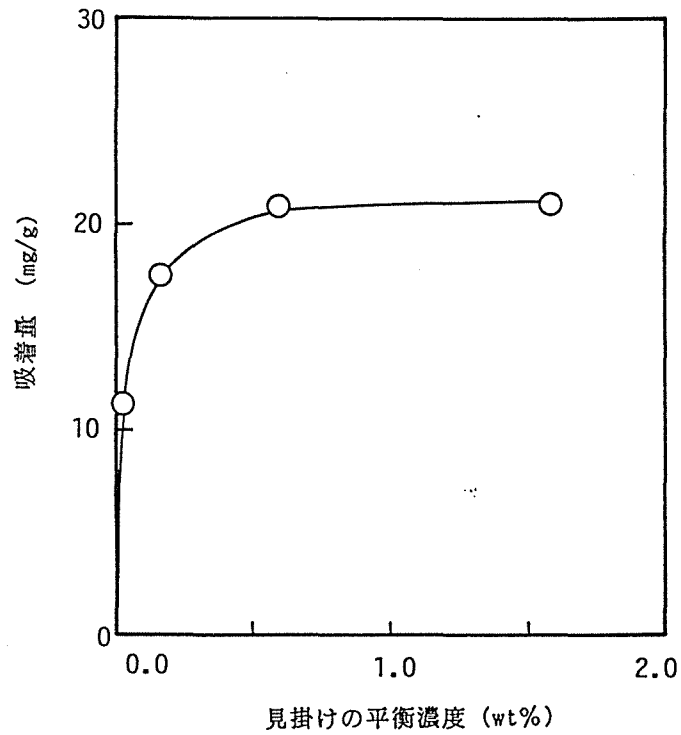


図4.8  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の分散剤 (NSF) 吸着等温曲線  
(W/S= 5.0, 25°C, 吸着時間 5 分)

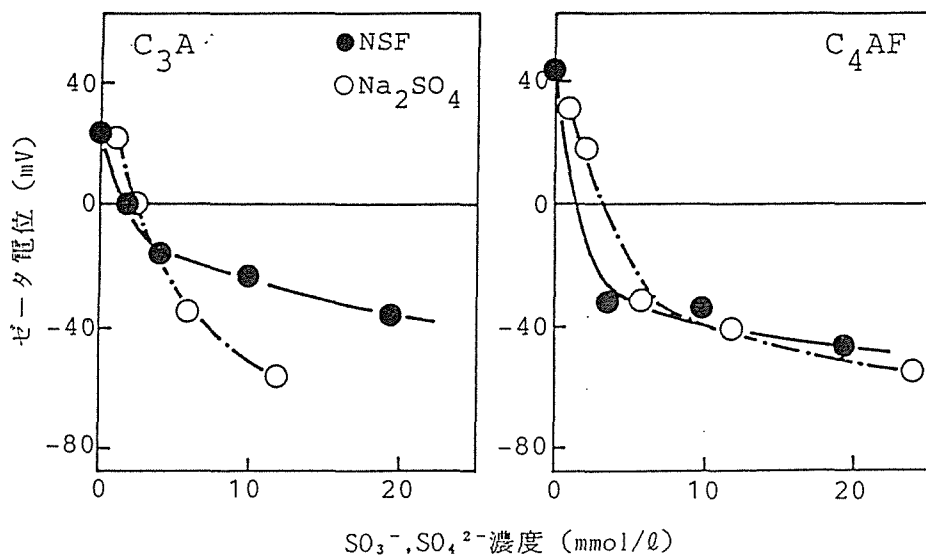
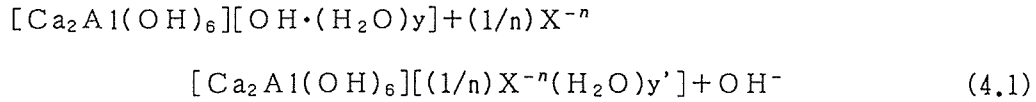


図4.9  $\text{C}_3\text{A}$  および  $\text{C}_4\text{AF}$  のゼータ電位に  
及ぼす分散剤および硫酸塩の影響  
(W/S=300, 25°C)

一方、Dosch<sup>11)</sup>は $C_4AH_n$ 水和物の層間に有機分子が入り錯体を形成することを示した。また、Mascolo<sup>12)</sup>らは、 $C_4AH_n$ と無機塩を含んだ水溶液の反応を調べ、次のような $OH^-$ 基との配位子 $X^-$ との間に置換が生じることを明らかにしている。



本実験においても図4.10に示すようにスルホン基の吸着に伴い液相中の $OH^-$ 濃度が上昇することから、アルミネート水和物に結合した $OH^-$ 基とスルホン基との配位子置換が生じているものと考えられる。なお、配位結合はイオン結合と共有結合の中間の性質を示し、その吸着エネルギー $\Delta G_{ads}$ は形式的に共有結合の項 $\Delta G_{chem}$ と静電的な項 $Z e \phi_i$  ( $Z$  : イオン価,  $e$  : 電子電荷,  $\phi_i$  : 吸着面電位) の和で表される。

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{chem} + Z e \phi_i \quad (4.2)$$

これより、 $SO_4^{2-}$ やスルホン基は $\Delta G_{chem}$ の増分だけ過剰に吸着されることになり図4.9に示したような電荷の逆転が生じることが説明される。

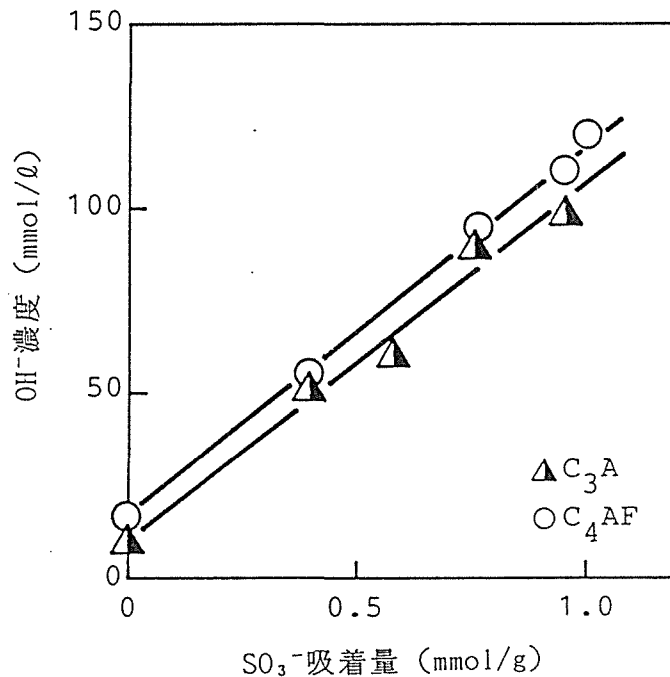


図4.10  $OH^-$ 濃度とスルホン基 $SO_3^-$ の吸着量の関係

なお、硫酸塩より溶出する $\text{SO}_4^{2-}$ も配位子であり、かつそのイオン価がスルホン基よりも大きいことから優先的に $\text{OH}^-$ 基と置換すると考えられ、図4.6に示された $\text{SO}_4^{2-}$ の選択吸着を良く説明した。したがって、硫酸塩がNSFの吸着に及ぼす役割はアルミネート水和物への配位子置換反応によるNSFの吸着の抑制であると推論される。

他方、上述の配位子置換により負に帯電した水和表面には対イオンとして陽イオンが吸着し、他方陰イオンを有する分散剤は共存イオンとして吸着する。この静電力による作用はイオンの価数が大きいほど著しく、 $\text{Ca}^{2+}$ が吸着されるのに $\text{Na}^+$ は吸着されない事実(図4.5)をよく説明する。また、 $\text{SO}_4^{2-}$ は表面電位が負になると逆に静電力によりスルホン基よりも排除されることから、図4.6に示す $\text{SO}_4^{2-}$ とスルホン基の吸着量の逆転も説明される。なお、この共存イオンとしてのNSFの吸着は液相中のイオン濃度が増すと増加する<sup>8)</sup>。Plowman等<sup>13)</sup>は $\text{C}_3\text{A}$ の溶解速度が $\text{C}_4\text{AF}$ の6倍にも達することを報告しており、液相中のイオン濃度の大きい $\text{C}_3\text{A}$ では共存イオンとしてのNSF吸着量が大きいものと考えられ、これは $\text{C}_3\text{A}$ では $\text{C}_4\text{AF}$ に比べ硫酸塩による減少効果があまり認められないことを良く説明する。

以上の結果より、クリンカー鉱物へのNSFの吸着は(i)水和物表面の $\text{OH}^-$ 基とスルホン基の配位子置換と(ii)電気二重層中の共存イオンとしての静電的結合という二つの吸着機構によるものと判断された。また、硫酸塩によるNSFの吸着の抑制は(i)の水和物表面の $\text{OH}^-$ 基とスルホン基の配位子置換に及ぼす $\text{SO}_4^{2-}$ の効果から説明されることを明らかにした。なお、セメント中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ または $\text{CaO}$ も静電的に分散剤を吸着することから、セメントの吸着性状に関係していることを示した。

## 4. 4 ポルトランドセメント中の各構成鉱物への分散剤の吸着

### 4. 4. 1 まえがき

前節までに $C_3A$ 、 $C_4AF$ および $C_3S$ 等のセメント構成鉱物への分散剤の吸着挙動を詳しく検討し、その内容を明らかにすることができた。そこで本節では、ポルトランドセメントへの分散剤の吸着を取り扱うこととし、特に吸着した分散剤がセメントの各構成鉱物にどのように分配されるかを中心にして検討することにする。

すでに前節で述べたように、 $C_3A$ や $C_4AF$ の分散剤の吸着速度や飽和吸着量は $C_3S$ に比べて著しく大きく、これらの急激な吸着は水和生成物表面の $OH^-$ 基との配位子交換に起因する。したがって、分散剤の吸着はセメント構成鉱物の水和反応と密接な関係にあると言える。ところで、セメントに含まれている構成鉱物と純薬より合成したセメント構成鉱物との水和は大きく異なっているとの報告があり、例えばセメント中の $C_3A$ や $C_4AF$ の水和は純薬合成物に比べ著しく水和が抑制されるといわれている<sup>14)</sup>。したがって、純薬合成した鉱物での知見がポルトランドセメントに適用できるか検証する必要がある。

ここでは、前節までに述べた純薬合成した各セメント構成鉱物への分散剤の吸着挙動とセメント中の各構成鉱物への分散剤の吸着挙動を比較検討している。また、セメント中の各構成鉱物への分散剤の吸着量の分配についても検討し、さらに分散剤の吸着量の分配とセメントペーストおよびモルタルの流動性との関連についても考察を加えた。

### 4. 4. 2 試料および実験方法

#### (1) 試料

セメントは第2章で用いた市販セメントおよび第3章3.2.3節で試作したセメントを使用した。

#### (2) 実験方法

##### a) 吸着量

水セメント比  $W/C = 5.0$  または  $W/C = 0.5$  のペーストを作成し所定時間まで攪拌させながら吸着させた。吸着量の測定は第3章3.4.2節の方法に準じて行なった。

## b) 水和発熱速度

水セメント比  $W/C = 0.5$  におけるセメントの水和発熱速度曲線を伝導型カロリメータにより求めた。

### 4. 4. 3 結果および考察

#### (1) ポルトランドセメントへの分散剤の吸着

図4.11は、試作したポルトランドセメントへのNSFの吸着量の経時変化を示したものである。吸着速度の変化は4つの段階に分けられ、図4.1に示した各クリンカー鉱物の吸着挙動と良く対応している。すなわち、注水直後より1分までの急激な吸着 (Stage I) は $C_3A$ への吸着によるものであり、その後5分までの吸着 (Stage II) および注水後15分以降に現れる吸着 (Stage IV) は、それぞれ $C_4AF$ および $C_3S$ への吸着に対応する。したがって、ポルトランドセメントへのNSFの吸着挙動は各クリンカー鉱物の吸着挙動の総和として表せるものと判断される。

#### (2) 硫酸塩の影響

図4.12に、硫酸アルカリ量の異なるHRクリンカーおよびLRクリンカーと無水せっこうの組み合わせであるHR-AセメントおよびLR-AセメントへのNSFの吸着量の経時変化を示す。硫酸アルカリの少ないLR-Aセメントでは、1分までの $C_3A$ への急激な

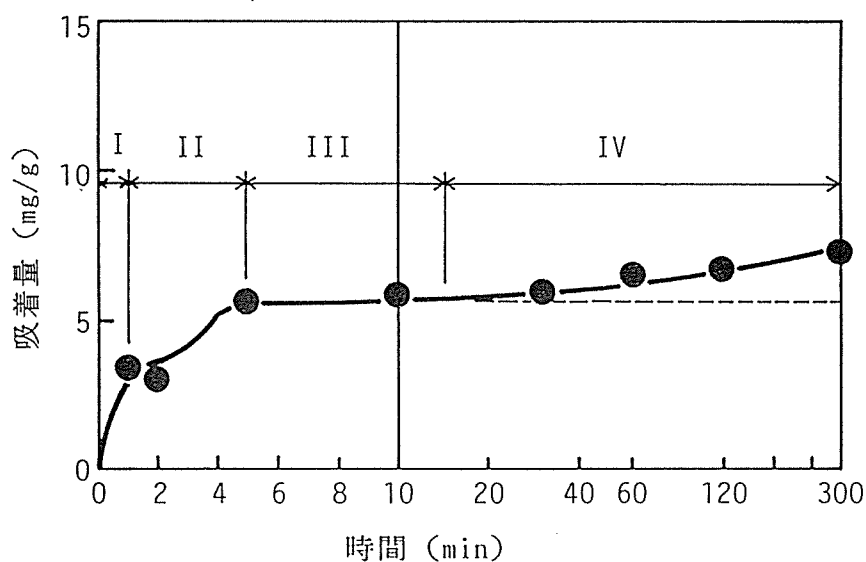


図4.11 普通ポルトランドセメントへの分散剤の吸着速度 ( $W/S=5.0, 25^{\circ}C, NSF0.25wt\%$ 溶液)

吸着が終了した直後から  $C_4A F$  への急激な吸着が開始するのが認められる。なお、LR-Aセメントでの  $C_4A F$  への急激な NSF の吸着は  $Na_2SO_4$  の添加により抑制され、さらに  $Na_2SO_4$  添加量が 2.0% にも達すると、 $C_3A$  への NSF の吸着も著しく抑制されポルトランドセメント全体の吸着量が減少するのが認められる。一方、硫酸アルカリの多い HR-Aセメントでは  $C_3A$  および  $C_4A F$  共に吸着が抑制されているのが認められた。

図 4.13 に、硫酸アルカリの異なる HR クリンカーおよび LR クリンカーを用いて試作したセメントの分散剤 NSF の吸着等温曲線を示す。セメント中の硫酸アルカリ量によって吸着等温曲線の形および量はかなり相違した。すなわち、硫酸アルカリの少ない LR クリンカーを用いて試作したセメントでは、吸着等温曲線の形は  $C_3A$  や  $C_4A F$  と同じ H 型に属するのに対し、硫酸アルカリの多い HR クリンカーを用いて試作したセメントでは吸着等温曲線の形は Langmuir 型となった。また、飽和吸着量も硫酸アルカリの少ない LR クリンカーを用いて試作したセメントの方が硫酸アルカリの多い HR クリンカーを用いて試作したセメントに比べかなり大きい値となった。さらに、この傾向はセメントに添加したせっこう形態の影響を強く受け、溶解速度の最も遅い無水せっこうとの組み合わせである

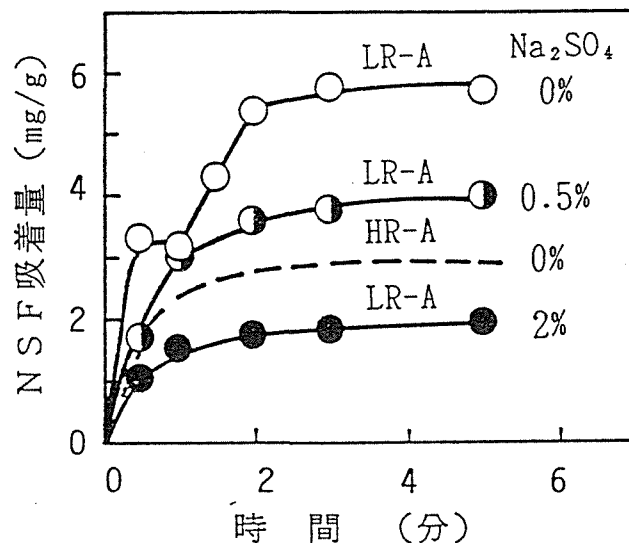


図 4.12 試作セメントへの NSF の吸着速度  
(W/C=0.4ペースト, NSF C×1.4wt%)



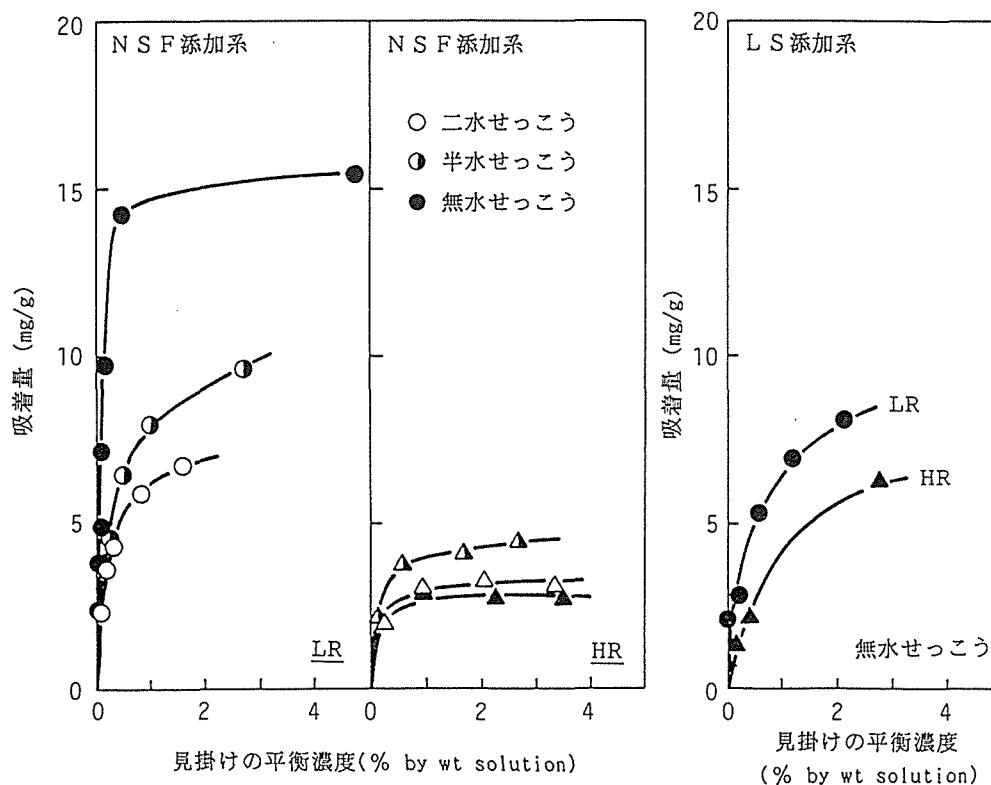


図4. 13 分散剤の吸着等温曲線 (W/C=5.0, 20°C, 吸着時間5分)

LR-Aセメントで最大となった。

以上の結果より、ポルトランドセメントへの分散剤の吸着量はポルトランドセメント中の $C_3A$ や $C_4AF$ の吸着に大きく左右され、さらに、このポルトランドセメント中の $C_3A$ および $C_4AF$ への分散剤の吸着は、純薬合成した鉱物と同様にせっこうや硫酸アルカリ等の硫酸塩により抑制されるのが認められた。

### (3) セメント中の各構成鉱物への分散剤の選択吸着

前項までの結果より、ポルトランドセメント中の各構成鉱物への分散剤の吸着は、純薬合成した鉱物とほぼ同じ挙動をすることが判明した。その結果、練り混ぜ水中に分散剤を添加した場合には、分散剤はまず $C_3A$ や $C_4AF$ に吸着し、その後に $C_3S$ や $C_2S$ 等のシリケート相に吸着するものと考えられる。一方、セメント中の $C_3A$ および $C_4AF$ への分散剤の吸着は硫酸塩より溶出する $SO_4^{2-}$ により著しく抑制されることは既に述べた。以上の結果を考え合わせると $C_3S$ への分散剤の吸着量は硫酸塩が存在すると当然増大することが予想される。しかし、接水後10分からの吸着量の大小で $C_3S$ への吸着量を推定するの

は問題がある。すなわち、図4. 4に示すように $C_4AF$ への分散剤の吸着は硫酸塩の存在により著しく遅延するため、例えば、接水後10分からの吸着量の中に $C_3S$ への吸着量の他に $C_4AF$ への吸着量も含まれると考えられるからである。

ところで、純薬合成した $C_3S$ もセメント中の $C_3S$ 固溶体も分散剤の吸着によって水和が遅延することが知られている<sup>15)</sup>。図4. 14に純薬合成した $C_3S$ の例を示す。分散剤の添加量が増すにつれ、すなわち吸着量が増すのに伴い $C_3S$ の水和発熱ピークが遅延するのが認められる。したがって、セメント中の $C_3S$ の水和性状を調べると $C_3S$ への分散剤の吸着量を推測することができる。セメント中の $C_3S$ の水和に関するカロリメータの結果を図4. 15に示す。 $C_3S$ の最大発熱ピークに到達する時間( $t_1$ )は、分散剤NSFの添加により遅延した。また、せっこう形態が同じならば、セメント中の硫酸アルカリ量が増すとNSFによる遅延効果が増大する傾向が認められた。

以上の結果より、ポルトランドセメントへの分散剤の吸着は選択的であり、混練水中に分散剤を添加した場合、分散剤はまず $C_3A$ や $C_4AF$ に選択的に吸着され、その後に $C_3S$ や $C_2S$ 等のシリケート相に吸着することが判明した。また、硫酸アルカリのような硫酸塩が存在すると、セメント中の $C_3A$ や $C_4AF$ への分散剤の吸着が抑制され、その結果としてセメント中の $C_3S$ や $C_2S$ の吸着量が増加することが確かめられた。

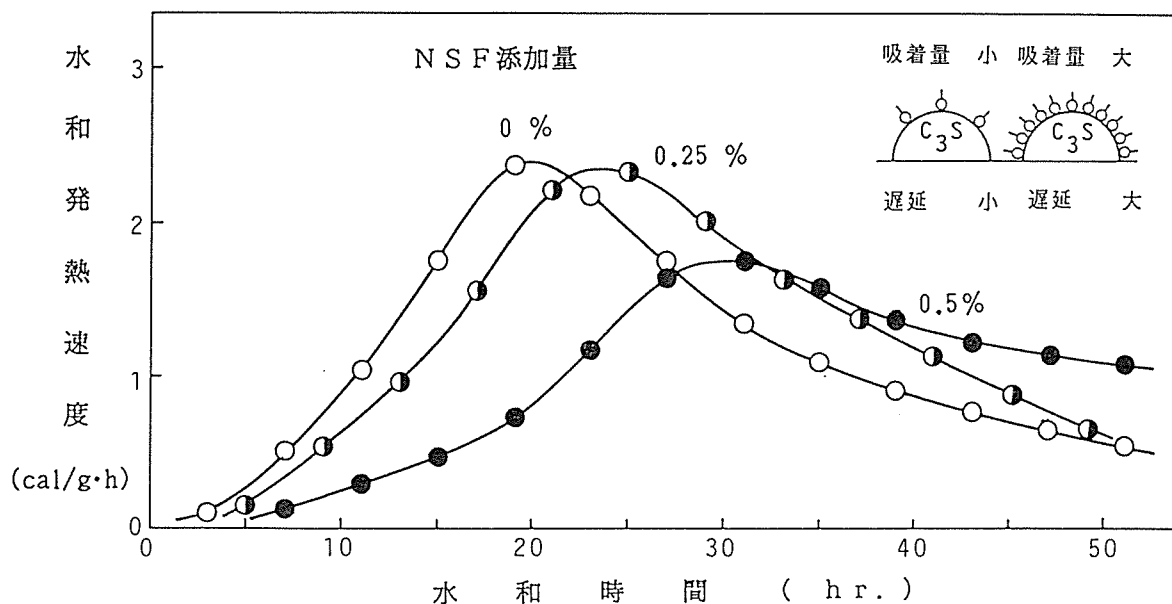


図4. 14  $C_3S$ の水和発熱速度に及ぼす分散剤の影響

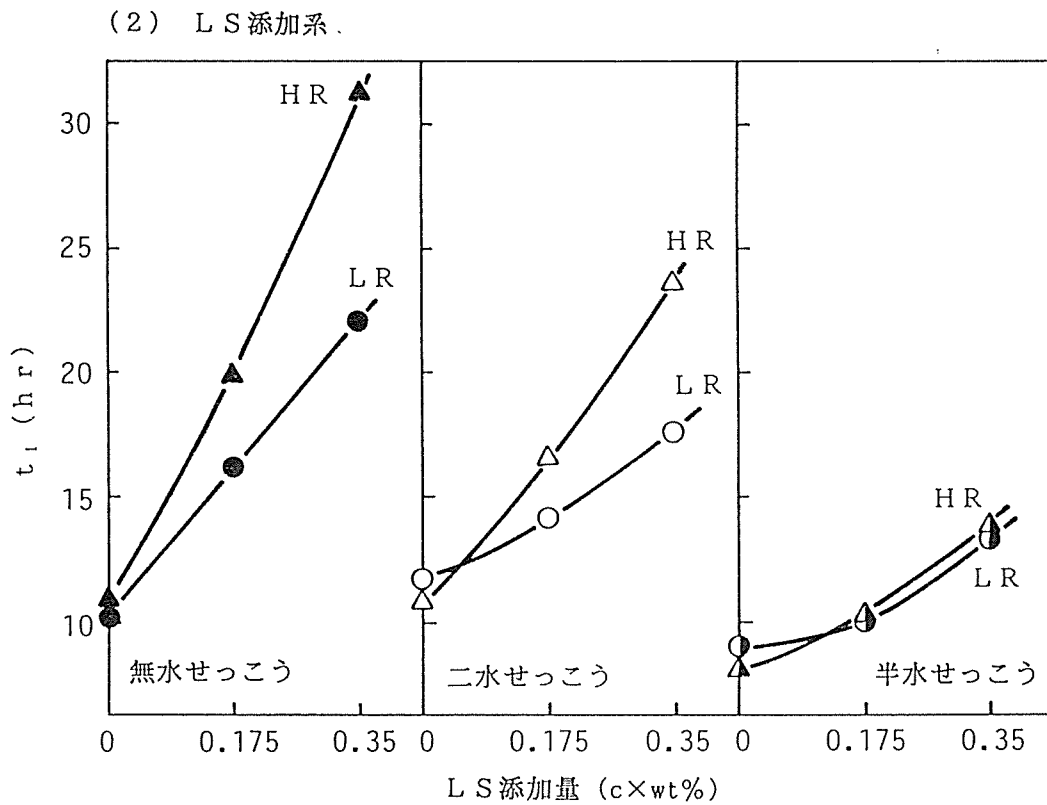
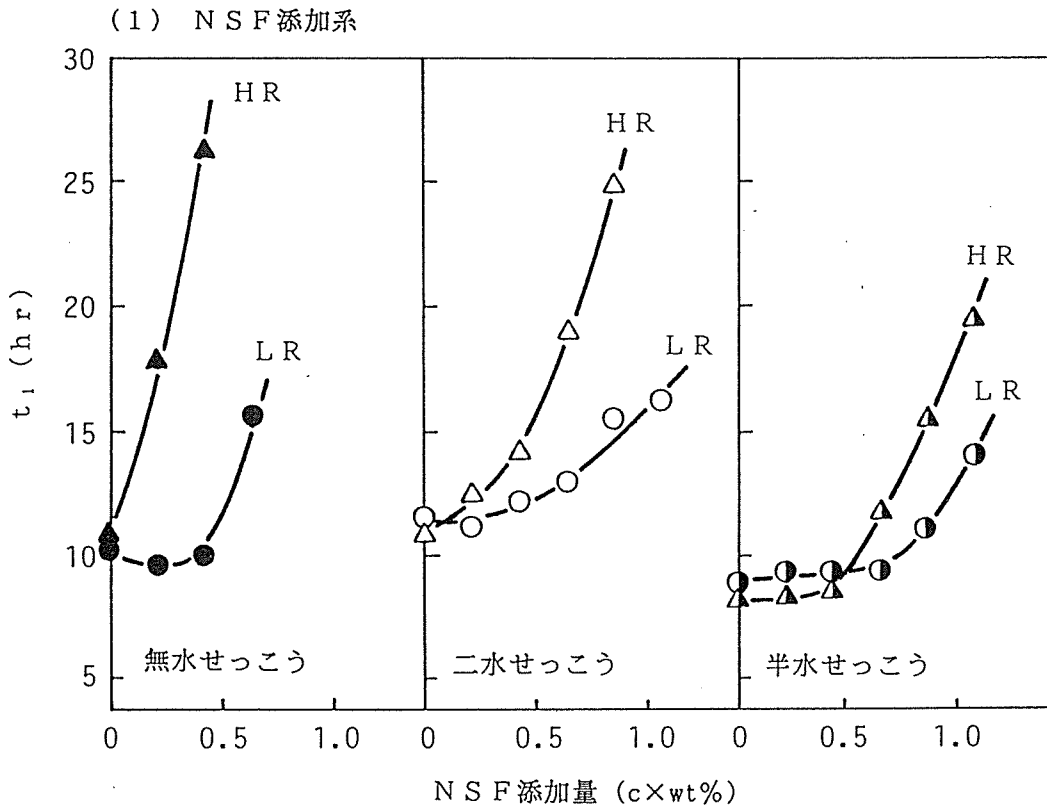


図 4.15 分散剤濃度と第2最大発熱速度到達時間  $t_1$  の関係

#### (4) 分散剤の選択吸着と流動性の関係

第2章および第3章で述べた流動性の検討結果をまとめ直すと次のようになる。

- i) 分散剤の添加量が増し、セメントの分散剤の吸着量が増すとペーストおよびモルタルの流動性が向上する。
- ii) セメント中の硫酸アルカリが多いとペーストおよびモルタルの流動性が向上する。
- iii) 分散剤の添加量が同じならば、吸着量の少ないセメント程ペーストおよびモルタルの流動性が向上する。

前項までのポルトランドセメントへの分散剤の吸着挙動に基づくと、上記の現象に共通しているのは、セメント中の $C_3S$ および $C_2S$ への分散剤の吸着量が多くなるとモルタルやセメントペーストの流動性が良好になるということである。したがって、セメント中の $C_3S$ および $C_2S$ への分散剤の吸着量がペーストやモルタルの流動性と密接に関連しているものと推論される。

また、分散剤を後から添加するとコンクリートやモルタルの流動性が著しく改善され、さらに、この後添加法では $C_3A$ やアルカリの影響を受けないとの報告がある<sup>16)</sup>、このような現象の生じる理由も、すでに考察した分散剤の選択吸着の結果から良く説明される。すなわち、後添加法ではセメント中の $C_3A$ および $C_4AF$ の水和物表面の $OH^-$ 基は硫酸イオン $SO_4^{2-}$ と置換して表面電位が負方向に移行するため、 $C_3A$ や $C_4AF$ への分散剤の吸着が前添加に比べより有効に抑制され、その結果セメント中の $C_3S$ および $C_2S$ 等のシリケート相の分散剤の吸着量が多くなり、セメントペーストの流動性が良好になったためと説明することができる。なお、分散剤の後添加による吸着量の減少は数多くの研究者により報告されている<sup>17)</sup>。また、分散剤の後添加の場合は、先に述べたように分散剤が添加される前にあらかじめ $C_3A$ や $C_4AF$ に硫酸イオンが吸着するため、硫酸イオンとスルホン基との競争吸着が生じず、 $C_3S$ および $C_2S$ への分散剤の吸着量は、 $C_3A$ 量や硫酸アルカリ量の影響を受けないことになる。

以上の考察より、セメント中の $C_3S$ および $C_2S$ への分散剤の吸着量がペーストやモルタルの流動性を支配しているものと判断され、セメントと分散剤の相性の発生要因であるセメント中の硫酸アルカリやせっこうはこの $C_3S$ や $C_2S$ 吸着量に影響を及ぼすためセメントと分散剤の相性を発生しているものと判断された。

#### 4. 5 第4章の結論

本章では、第3章で取り扱った分散剤のセメント粒子表面への吸着に及ぼす硫酸塩の影響について詳細に検討した。まず、 $C_3A$ 、 $C_4AF$ および $C_3S$ 等のセメント構成鉱物を純薬を用いて合成し、各鉱物への分散剤の吸着を速度および量の両面から検討した。次に、硫酸塩が各セメント構成鉱物への吸着に及ぼす影響について検討を行い、硫酸塩が $C_3A$ や $C_4AF$ への分散剤の吸着量を抑制することを明らかにし、さらに分散剤の吸着における硫酸塩の作用機構について明らかにした。最後に、ポルトランドセメントを用いて、分散剤の選択吸着による各セメント構成鉱物への分散剤の吸着分配について検討を行った。

本章で得られた結果は次の通りである。

(1) 純薬合成した $C_3A$ および $C_4AF$ への分散剤の吸着速度は $C_3S$ に比べ著しく大きい。すなわち、 $C_3A$ では接水直後よりNSFを吸着し、約1分で添加したNSFをほぼ全て吸着した。 $C_4AF$ へのNSFの吸着は接水後2分より開始し、約4分までに添加したNSFを全て吸着した。他方、 $C_3S$ への実質的な吸着は接水後15分以降に認められた。

(2)  $C_3A$ および $C_4AF$ へのNSFの吸着等温曲線の形状はGilesらの分類によるH型 (high affinity)に属し、 $C_3A$ および $C_4AF$ と高性能減水剤NSFとの間に強い相互作用が働いていることが認められる。他方、 $C_3S$ の吸着等温曲線はLangmuir型を示し、飽和吸着量は $C_3A$ や $C_4AF$ に比べ著しく少なかった。

(3) せっこうおよび $Na_2SO_4$ 等の硫酸塩は、純薬合成したセメント構成鉱物への分散剤の吸着に大きな影響を及ぼし、特に $C_3A$ および $C_4AF$ への分散剤の吸着量および吸着速度を著しく低下させた。

(4) 液相分析と分散剤の吸着量の結果より、硫酸塩から溶出する $SO_4^{2-}$ と高性能減水剤のスルホン基はイオン交換的に競争吸着し、かつ $SO_4^{2-}$ が優先的に吸着することを明らかにした。

(4) セメント構成鉱物への分散剤の吸着は、水和物表面の $OH^-$ 基と分散剤のスルホン基の配位子置換とセメント粒子表面の近傍での静電的結合という2つの機構により説明された。なお、分散剤の吸着における硫酸塩の役割は、前者による分散剤の吸着を抑制するこ

とを明らかにした。さらに、セメント中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ または $\text{CaO}$ もセメントへの分散剤の吸着に関係していることを示した。

(5) ポルトランドセメントへの分散剤の吸着は選択的であり、混練水中に分散剤を添加した場合、分散剤はまずセメント中の $\text{C}_3\text{A}$ や $\text{C}_4\text{AF}$ に選択的に吸着され、その後にセメント中の $\text{C}_3\text{S}$ や $\text{C}_2\text{S}$ 等のシリケート相に吸着する。なお、硫酸アルカリのような硫酸塩が存在すると、セメント中の $\text{C}_3\text{A}$ や $\text{C}_4\text{AF}$ への分散剤の吸着が抑制され、その結果としてセメント中の $\text{C}_3\text{S}$ や $\text{C}_2\text{S}$ の吸着量が増加することが確かめられた。

(6) セメントペーストやモルタルの流動性とセメント中の $\text{C}_3\text{S}$ および $\text{C}_2\text{S}$ への分散剤の吸着量との相関性を指摘し、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムは $\text{C}_3\text{S}$ 等のシリケート相の吸着量と密接な関係にあることを明らかにした。

## 参考文献

- 1) Blank, B., Rossington, D.R., and Wieland, L.A., "Adsorption of Admixtures on Portland Cement", J. Amer. Ceram. Soc., Vol.46, pp.395-399 (1963)
- 2) Rossington, D.R., and Runk, E., "Adsorption of Admixtures on Portland Cement Hydration Products", J. Amer. Ceram. Soc., Vol.51, pp.46-50 (1966)
- 3) 川田尚哉, 西山雅也, "リグニンスルホン酸カルシウムとセメント構成化合物との作用", セメント技術年報 XIV, pp.41-47 (1960)
- 4) 服部健一, 鈴木重俊, 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)
- 5) Ramachandran, V.S., "Adsorption and Hydration Behavior of Tricalcium Aluminate-Water and Tricalcium Aluminate-Gypsum-Water Systems in the Presence of Superplasticizer" J. Amer. Concr. Instt. , Vol.80, pp.235-241 (1983)
- 6) Giles, C.H., Smith, d., and Huitson, A., "A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm: I-Theoretical", Journal of Colloid Interface Sci., Vol.47, No.3, p.755-765 (1974)
- 7) 嶋林三郎, "コンドロイチン硫酸イオンの懸濁粒子に対する吸着とそれによってみられる分散・凝集作用", 表面, Vol.23, No.2, pp.115-125 (1985)
- 8) Bolt, G.H., and Bruggenwert, M.G.M., "Soil Chemistry", Elsevier, Amsterdam (1976)
- 9) Roy, D.M., Daimon, M., and Asaga, K., "Effects of Admixtures upon Electrokinetics Phenomena During Hydration of  $C_3S, C_3A$  and cement", Proc. 7th Inter. Cong. on the Chem. of Cement, Vol II, pp. II 161-166 (1980)
- 10) 内川 浩, 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, "高温下における耐硫酸塩セメントの初期水和", セメント技術年報 42, pp.44-47 (1988)
- 11) Dosch, W. Neues Jahrb. Mineral Abh., Vol.106, p.200 (1967)
- 12) Mascolo, G., and Marroccoli, M., "A Study of the Reactivity of  $C_4A \cdot nH_2O$  with Aqueous Solutions", Cement and Concrete Res., Vol.16, p.679 (1986)
- 13) Plowman, C., and Cabrera, J.G., "Mechanism and Kinetics of Hydration of  $C_3A$  and  $C_4AF$ , extracted from cement", Cement and Concrete Res., Vol.14, p.238 (1984)
- 14) 小野吉雄, コンクリート工学, "未水和セメントの鉱物相と水和特性", Vol.19, No.11, p.10 (1981)
- 15) 近藤連一, 大門正機, 坂井悦郎, 山中清二, "エーライトおよびセメントの水和反応速度に及ぼす有機化合物の影響", セメント技術年報 XXX, pp.49-52 (1976)
- 16) 富田六郎, 武本 正, "セメントの性状が流動化剤の効果に及ぼす影響", 流動化コンクリート施工指針(案), 土木学会, コンクリートライブラリー第51号, pp.66-75 (1983)
- 17) 服部健一, 鈴木重俊, 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); Collepardi, M., Corradi, M., Baldini, G., and Pauri, M., Proc. 7th. Int. Congr. on Cement Chem., Paris, Vol.III, pp.VI20-25 (1980)

## 第 5 章 セメントと分散剤の相性のメカニズムに関する考察

### 5. 1 概論

第 2 章、第 3 章の分散剤の吸着量とモルタルまたはペーストとの流動性の関係および第 4 章の分散剤の吸着挙動の結果より、分散剤のセメント粒子への吸着、特に  $C_2S$  や  $C_3S$  等のシリケート相への吸着による流動性の改善が認められた。一方、セメントペーストのような濃厚サスペンションの流動性は、粒子の凝集・分散と密接に関係している。このため、シリケート相への分散剤の吸着は、水和の初期段階でのセメント粒子の分散・凝集を支配しているものと考えられ、分散剤の吸着によるセメント粒子の凝集・分散の解釈が分散剤の流動メカニズムについてはセメントと分散剤の相性のメカニズムを論じる重要な要素となる。

本章ではセメントを構成するクリンカー鉱物の表面電位を測定し、この実験結果とサスペンション中での懸濁粒子の凝集理論、すなわち DLVO 理論を拡張したヘテロ凝集理論に基づき、分散剤の吸着によってもたらされるモルタル、セメントペーストの流動化のメカニズムを検討している。次に、検討した流動化メカニズムをもとに、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムおよび発生要因の影響について考察し、さらに提案した発生メカニズムの妥当性の検証を市販セメントおよび試作セメントを用いて行っている。最後に、本研究で得られた結果にもとづいて分散剤を添加したモルタルの流動性の改善方法について述べている。

なお、以下に用いる「分散」という用語は、サスペンション中の懸濁粒子が長い間凝集せずに、溶液中に見掛け上なるべく均一に分布している状態が長時間持続することを意味し、正確には「分散」が安定していることを示す。



## 5. 2 セメントと分散剤の相性とペースト内部のセメント粒子の凝集性状

### 5. 2. 1 まえがき

前章までの結果より、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムの原動力はセメントへの分散剤の吸着性状の変化であるものと判断された。

ところで、セメントペーストのようなサスペンションすなわち粒状の分散相と連続した分散媒から成る系では、分散粒子濃度が大きいと粒子が分散系内部全域に渡ってつながり合った図5.1に示すような3次元状の網目構造を形成する。このような状態では個々の粒子の占める容積分率などの概念は成り立たなく、系全体が均一な相のように挙動する。このような分散系の流動性は、粒子の分散状態や網目構造の形成、破壊の影響を強く受けるために非ニュートン流動を示し、粒子が分散するとサスペンションの粘性が減少し、凝集すると凝集の度合いに応じて粘性が増すとされている<sup>1)</sup>。

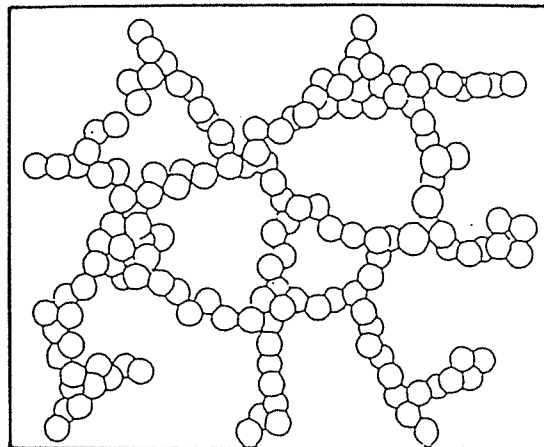


図5.1 セメントペースト中に形成されたセメント粒子の3次元の網目構造

Goodeve<sup>2)</sup>は、サスペンションの粘度がせん断速度と共に減少するのは、粒子間の凝集による内部構造がせん断速度の増大に依って破壊されるためと考え、サスペンションの粘度を速度論的に導いた。服部ら<sup>3)</sup>もこの速度論に類似した理論を構築し、セメントペーストの粘度は、セメント粒子の分散凝集状態をパラメータとして(5.1)式に示す粒子間摩擦より説明でき、ペーストの粘度の経時変化や非ニュートン流動性が良く説明されることを示した。

$$\eta = B_3 \cdot (n_3 \cdot U_3)^{2/3} \quad (5.1)$$

ここに、 $\eta$  : セメントペーストの粘度

$B_3$  : 粒子間の摩擦係数

$n_3$  : 単位体積中の分散粒子の一次粒子数

$U_3$  : 分散粒子の分散凝集状態を表すパラメータ ( $U_3 = J_3 / n_3$ )

$J_3$  : 粒子間の現有結合数

上で述べたことから、セメントペーストの流動性もセメント粒子の形成する凝集構造により決定されるものと考えられる。したがって、第4章で示したセメントへの分散剤の吸着がセメントの性状による分散剤を添加したペーストの流動性の相違すなわちセメントと分散剤の相性を発生させているメカニズムも、分散剤の吸着によるセメント粒子の凝集・分散の変化から説明されることが予想される。

ここでは、今述べた「レオロジー的性質  $\leftrightarrow$  粒子の凝集性状」の観点からセメントと分散剤の相性のメカニズムを検討するため、分散剤を添加した場合のセメント粒子の凝集性状とセメントペーストの流動性の関係について調べた。

## 5. 2. 2 セメント粒子の凝集性状の評価

図5.1に示すようにセメントペースト中でセメント粒子は、互いに凝集し3次元の網目状の凝集構造を形成している。この粒子の凝集状態を検討する方法としては、i) 沈降実験による沈降容積の測定、ii) 分光光度計による濁度の測定およびiii) 粒度分布の測定が挙げられる。しかし、ii) の濁度の測定およびiii) の粒度分布の測定は粒子濃度が高いと測定が困難となり、かなり希薄な状態での粒子の凝集・分散を論じることになる。一方、第2章で述べたようにセメントと分散剤の相性には、可溶性成分が寄与するためその性状は水セメント比が異なるとかなり相違する。本研究で取り扱ったモルタルの水セメント比は0.5であり、この意味では比較的濃厚な状態での粒子の凝集・分散を論じることが可能なi) の沈降実験による沈降容積の測定によりセメントペースト中でのセメント粒子の凝集・分散を評価するのが妥当と考えられる。

ここでは、セメント粒子の凝集性状を沈降容積から調べ、これと流動性を対比して両者の間の相関を調べた。すなわち、凝集性のない系においては、分散粒子は互いに自由に沈

降し、図5.2に示すように容器の底面に次々と沈積し、緻密な沈降層を形成する。従って、このような系での沈降容積は比較的小さくなる。これに対し、凝集性を示す系においては、粒子が互いに凝集して形成された凝集体が網目状に発達し、粒子にかかる重力だけではこの凝集構造を破壊できず、粗な沈降層を形成するために、沈降容積は大きくなる。

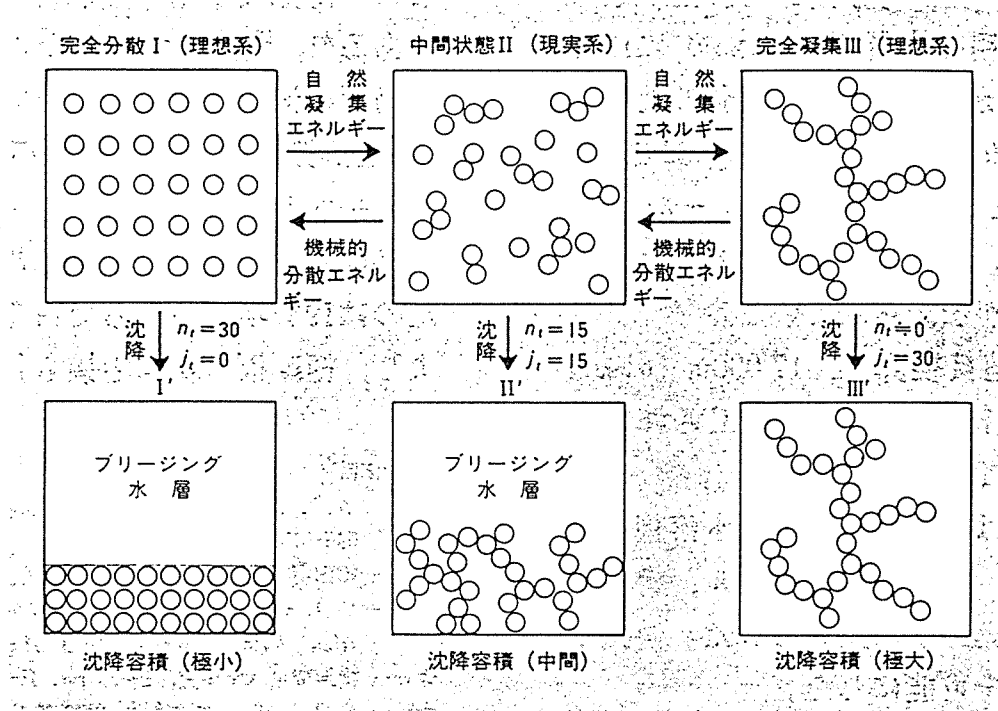


図5.2 セメント粒子の凝集・分散<sup>22)</sup>

### 5. 2. 3 セメント粒子の凝集性状と流動性の関係

#### (1) 使用材料および実験方法

##### a) 使用材料

セメントは、第3章3. 2. 3節で試作したせっこう形態の異なるセメントを用いた。分散剤は、ナフタレンスルホン酸を主成分とする高性能減水剤 (NSF) を使用した。

##### b) 沈降容積の測定

セメント粒子の凝集・分散を調べるためにセメントの沈降容積を測定した。測定はセメント 10 g を 50 ml 沈降管に入れ、これに 30 ml の所定の濃度に調節した NSF 水溶液を加えて3分間攪拌した後、4秒に1回の割合で転倒を15回行った。かき混ぜが終了したならば直ちに垂直に立て、セメント粒子の沈降が停止した時点での目盛りを読み取り沈降容積とした。

## (2) 結果および考察

図5.3に、せっこう形態の異なるセメントを用いた沈降実験の結果を示す。分散剤無添加系での沈降容積はセメントに添加したせっこうの形態により異なり、無水>半水=二水の順に小さい値を示した。一方、分散剤添加系では分散剤の添加により沈降容積は著しく減少したが、その減少率はセメントに添加したせっこうの形態により異なり、無水>2水>半水の順となった。その結果、半水および無水せっこう添加セメントでは分散剤の有無により沈降容積の大小関係が逆転するのが認められた。

図5.3の結果と第3章の図3.3の結果を比較すると、ペーストの見掛け粘度と沈降容積は共にセメント中のせっこう形態に依存し、これらの間には良い対応関係が認められる。したがって、セメントと分散剤の相性もセメント粒子の凝集・分散状態と密接な関係にあると判断される。また、沈降容積が小さいほどセメントペーストの見掛け粘度が小さくなることから、セメント粒子が分散するほどセメントペーストの流動性が良好になることが認められた。

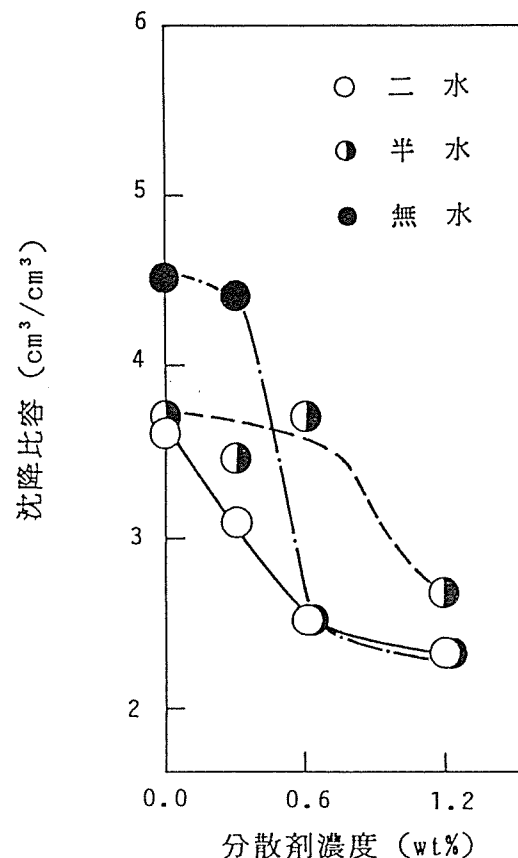


図5.3 分散剤濃度と沈降比容の関係

### 5. 3 セメント粒子の凝集・分散と表面電位

#### 5. 3. 1 まえがき

前節にて、セメントと分散剤の相性はセメント粒子の凝集・分散と密接な関係にあることが判明した。一方、第3章および第4章の分散剤の吸着に関する実験結果はセメント粒子表面への分散剤の吸着がモルタルやペーストの流動性に密接に関係していることを示した。これらの結果より、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムは、分散剤の吸着によるセメント粒子の凝集・分散の変化に起因していることが示唆される。

ここでは、セメントと分散剤の相性をもたらしている分散剤の吸着性状の変化によるセメント粒子の凝集・分散が、その表面電位による静電反発力に起因することを考察し、次にセメントの各構成鉱物の表面電位について検討した。

#### 5. 3. 2 分散剤の吸着とセメント粒子の凝集・分散

セメント粒子表面への分散剤の吸着による粒子の凝集・分散に及ぼす要因（粒子間相互作用）として次のようなものを挙げることができる。

- i) 分散剤の吸着によって形成される粒子表面近傍の電気二重層の相互作用による静電反発力
- ii) 分散剤分子の吸着層による立体反発力
- iii) 固体－液体界面の親和力の増大
- iv) 水和生成物の形態および結晶サイズの変化
- v) セメント構成要素（クリンカー鉱物）の水和遅延

上記の要因のうち、i), ii), iii) は通常金属酸化物においても認められるのに対し、iv), v) は、セメントが水和反応性を有することから生じるものである。

分散剤の吸着によるセメントの水和の変化と流動性の関係について示唆する実験例としては第3章の図3.7および図3.9が重要である。図はセメントの水和物の生成量とセメントペーストの粘度の関係を示し、セメントと分散剤の相性の要因であるせっこう形態および硫酸アルカリ量がペーストの粘度に及ぼす影響が、水和物の生成から説明されないことを示している。これより分散剤の吸着によるセメントの水和の遅延はセメントと分散剤

の相性を生じさせているセメント粒子の凝集・分散とは余り関連していないことが分かる。

iv) の水和生成物の形態および結晶サイズの変化については数多くの研究報告があり、分散剤の添加によりエトリンガイトの形態が球状となり、かつ結晶サイズも小さくなるとされている。Massazzaら<sup>3)</sup>は、セメントの表面電位や電子顕微鏡観察から分散剤による流動性の向上は、エトリンガイトの形態が球状となり、かつ結晶サイズも小さくなることによるとしている。しかし、尾野ら<sup>4)</sup>は硫酸アルカリを添加した場合にもエトリンガイトの形態が球状となり、かつ結晶サイズも小さくなるがモルタルの流動性は悪化することを示した。本研究でも第3章の図3.10に示したようにセメントと分散剤の相性の要因であるせっこう形態がペーストの粘度に及ぼす影響は、水和生成物の形態および結晶サイズの変化から説明されないことを確認している。したがって、水和生成物の形態や結晶サイズの変化からセメントと分散剤の相性に及ぼすセメント粒子の凝集・分散を云々するのは困難であると判断される。

Daimonら<sup>5)</sup>は浸透速度と流動性の関係から検討を行ない、分散剤の分散作用とiii) の固体-液体界面の親和力との間には明確な相関が認められないとしている。

また、ii) の吸着層による立体障害は、分子量の大きいもの程その効果も大きいとされている<sup>14)</sup>。しかしながら、分子量の大きいリグニンスルホン酸塩系の分散剤の方がナフタレンスルホン酸塩系の分散剤に比べて流動化が大きいという傾向は認められない。また、坂井ら<sup>6)</sup>は分子量の大きい polyvinylalcohol はセメントペーストの流動性を悪くすることを示し、セメントのような比較的大きい粒子では吸着層は粒子を凝集させる働きを示した。なお、第4章で示したようにC<sub>3</sub>AやC<sub>4</sub>A Fでは分散剤の吸着層の厚さは約150分子層にも達する。一分子層厚さを100Åとすると、その厚さは約1.5μmにもなるため、水和生成物は多くが分散剤の吸着層の中に取り込まれることが予想され、先に述べた分散剤の吸着によるセメントの水和の遅延や水和物の形態の変化がセメントペーストの流動性に余り影響を及ぼさないことを良く説明する。

i) に関しては、服部<sup>24)</sup>らおよびDaimon<sup>25)</sup>らが、セメント-水サスペンション中のセメント粒子のゼータ電位を測定し、分散剤の吸着によるセメント粒子の表面電位の変化と分散剤を添加したセメントペーストまたはモルタルの流動性の変化との間には良い対応関係があることを示している。

以上の既往の研究成果も含めた考察より、セメントと分散剤の相性を生じさせている分散剤の吸着性状の変化によるセメント粒子の凝集・分散の変化は、主に i) の分散剤の吸着による静電反発力に起因するものと判断される。このため、本研究では分散剤の吸着による静電反発力の観点からセメントと分散剤の相性の発生メカニズムについて検討することにした。

### 5. 3. 3 静電反発力によるセメント粒子の凝集・分散

水中の粒子が分散剤分子やイオンを吸着して帯電した時に、電気的中性を保つために粒子表面の近傍に溶液中の反対符号のイオン（対イオン）が密に集まり、いわばイオンの雰囲気が形成される。このイオンの雰囲気を電気二重層という。粒子が互いに接近してそれぞれの電気二重層が重なり合うようになると粒子間には静電的反発力が作用する。いいかえると、粒子同士が接近して電気二重層がひずみを受けることは粒子にとって不安定（自由エネルギー増大）の方向に向かうことになり、粒子は互いに反発して元の安定な状態に戻ろうとするわけである。このような静電的反発力による粒子の分散安定化の定量的取扱は、Derijaguin, Landau, VerwayおよびOverbeekによってなされた<sup>14)</sup>。

彼等の理論によれば、セメントのような球状粒子の間に作用する静電反発力のエネルギー（ $V_r$ ）は近似的に次式で与えられる。

$$V_r = \frac{\varepsilon a \phi_0^2}{2} \ln [1 + \exp(-\kappa H_0)] \quad (5.2)$$

ただし、

$$\kappa = (8\pi n Z^2 e^2 / \varepsilon k T)^{1/2}$$

ここに  $n$  : 対イオン濃度,  $v$  : 対イオンの原子価数,  $e$  : 電子価数

$\phi_0$  : 表面電位,  $k$  : ボルツマン定数,  $T$  : 絶対温度,  $\varepsilon$  : 溶液の誘電率

$\kappa$  : Debyeパラメーター,  $a$  : 粒子半径,  $H_0$  : 粒子表面間距離

上式は粒子間の反発力は表面電位と密接な関係にあり、表面電位が大きくなるほど静電反発力は増大することを示している。したがって、粒子の表面電位が小さいと粒子はさしたる反発も受けずに互いに近距離まで接近することができるようになる。

粒子が近距離まで接近すると、粒子は物質間に普遍的に作用しているファンデルワールス引力によって凝集することが可能になる。粒子半径  $a$  の2つの球状粒子間のファンデルワールス引力のポテンシャルエネルギー ( $V_a$ ) は次式より求まる。

$$V_a = - \frac{A}{6} \left[ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right] \quad (5.3)$$

ここに、 $A$  : Hamaker定数,  $s = (H_0/a) + 2$

粒子が凝集するかしないかは、 $V_r$  と  $V_a$  の和である全ポテンシャル  $V_t$  に依存する。

$$V_t = V_r + V_a \quad (5.4)$$

$V_r$  は粒子間距離に対し指数関数的に変化するのに対し  $V_a$  は二乗に逆比例するので、粒子間距離の小さいところおよび大きいところでは  $V_a$  の方が  $V_r$  より優勢となる。したがって  $V_r$  がある値より大きいときには、図5.4に示すような中間の粒子間距離においてポテンシャルの山（ポテンシャル障壁）を生ずる。この障壁の高さが粒子の運動エネルギーよりも高ければ粒子はこれを乗り越えられず、凝集は起こらない。しかし、表面電位が低

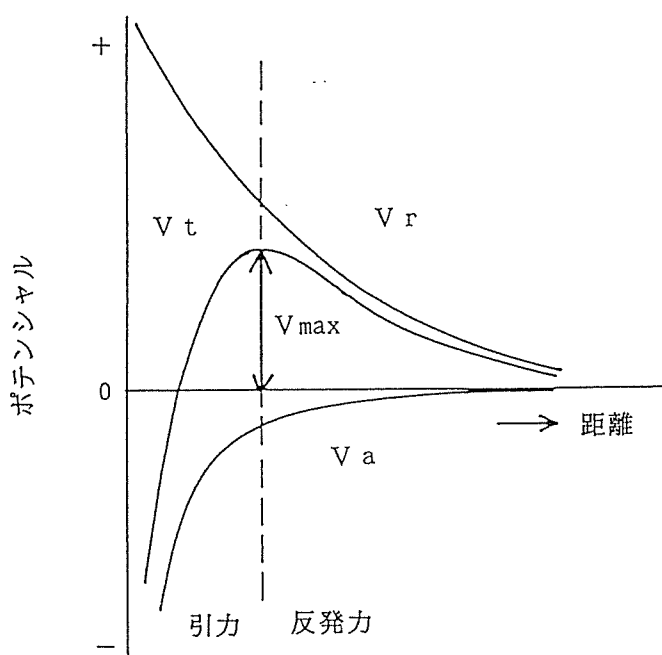


図5.4 粒子間の相互作用 <sup>14)</sup>



いときにはポテンシャル障壁の高さが低くなり、粒子は容易これを乗り越えて深いポテンシャルの谷に落ち込み凝集する。これが電気二重層の静電反発力による粒子の分散の機構であり、DLVO理論と呼ばれる<sup>14)17)</sup>。

なお、(5.3)式に示すように $V_a$ は粒子の物質によって決定される Hamaker 定数 $A$ と粒子半径 $a$ の関数で表わされる。ところで、同一の物質からなる粒子では Hamaker 定数 $A$ は常に一定であり、 $V_a$ は粒子半径 $a$ の関数となる。また、服部<sup>15)</sup>によればセメントペーストの液相へのイオンの溶出は接水後3分まで激しいが、その後は70分程度までは大きく変化しない。このため、(5.2)式において Debyeパラメータ $\kappa$ は一定となり、 $V_r$ は粒子の表面電位 $\phi_0$ および粒子半径 $a$ の関数となる。したがって、(5.4)式に示した $V_a$ と $V_r$ の和である全ポテンシャル $V_t$ は、粒子の表面電位 $\phi_0$ および粒子半径 $a$ の関数となり、セメント粒子の凝集・分散は、粒子の表面電位 $\phi_0$ および粒子半径 $a$ により決定されることになる。

一方、分散剤はセメント粒子に吸着し、その凝集・分散を変化させるが、セメント粒子の粒径自体は変化させないと考えるのが自然である。したがって、分散剤の吸着によるセメント粒子の分散性状の変化は、主にセメントの表面電位 $\phi_0$ が分散剤の吸着により変化することに起因すると考えて議論を進めることにする。

### 5. 3. 4 セメント構成鉱物の表面電位

#### (1) 実験の概要

前項の考察より、分散剤によるセメント粒子の凝集・分散性状の変化は、セメント粒子の表面電位に大きく左右されるものと考えられた。このため、ここではセメント粒子の表面電位について検討することにした。

なお、第4章で示したように分散剤の吸着性状はセメントを構成する $C_3A$ 、 $C_4AF$ 、 $C_3S$ および $C_2S$ の4つの鉱物で異なり、さらにセメント粒子の表面電位は分散剤の吸着量によって変化することが報告されている<sup>24)</sup>。これらの結果より、セメント粒子の表面電位はセメントを構成する鉱物ごとに異なるものと考えられたため、ここでは純薬より合成したセメント構成鉱物の表面電位を測定した。

また、表面電位の直接の測定は理論的に不可能なことから、ここではコロイド化学の常套手段を用い粒子表面の近傍の電位であるゼータ電位を測定し、その電位を表面電位と見なすことにした。

#### (2) 使用材料および実験方法

##### a) 使用材料

試料は4. 2. 2節と同様の方法で純薬より化学量論的に合成した $C_3A$ および $C_4AF$ とYamaguchiら<sup>27)</sup>の組成で合成した $C_3S$ 固溶体を用いた。硫酸塩は特級試薬の半水せっこうおよび硫酸ナトリウムを用いた。分散剤は市販のナフタリンスルホン酸塩を主成分とする高性能減水剤(NSF)を用いた。

##### b) 表面電位の測定

純水またはNSF水溶液 60 ml に試料を0.2 g 加え10分間攪拌の後、上澄み液を採取し、電気泳動型ゼータ電位計(協和界面科学社製)によりゼータ電位を測定した。

#### (3) 結果および考察

##### a) 分散剤無添加系での表面電位

表5.1に、本研究で測定した各セメント構成鉱物のゼータ電位の値を既往の研究結果と比較して示す。表より、各セメント構成鉱物の表面電位の値は研究者により相違が認められるものの、 $C_3A$ および $C_4AF$ の間隙質では表面電位は正であるのに対し、 $C_3S$ および

表 5.1 C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>A F, C<sub>3</sub>S および C<sub>2</sub>S の表面電位

研究者	ゼータ電位 (mV)			
	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> A F	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S
本研究	23	40	- 6	—
Xiuchunら <sup>8)</sup>	24.9	20.5	- 8.64	- 7.69
Zelwer <sup>9)</sup>	9~22	—	-9 ~ -11	—
Colleparidiら <sup>10)</sup>	40	15	0	—
Tadrosら <sup>11)</sup>	33	—	—	—

C<sub>2</sub>Sのシリケート相は負の表面電位を示し、セメント構成鉱物により表面電位の符号が異なるのが認められた。

次に、より実際の系に近づけるためにせっこう等の硫酸塩が共存したときの各構成鉱物の表面電位を調べた。Tadrosら<sup>11)</sup>は、C<sub>3</sub>Aのゼータ電位に及ぼす二水せっこうの影響を調べ、せっこうより溶出するSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の吸着によりゼータ電位の値が33mVから0mVにまで減少することを示した。本研究でも二水せっこう共存下でのC<sub>3</sub>AおよびC<sub>3</sub>S固溶体の表面電位を調べたところ、表5.2の結果を得た。C<sub>3</sub>Aではゼータ電位は、23mVから0mVに減少しTadrosらの結果と良く一致した。他方、C<sub>3</sub>S固溶体でも二水せっこうが共存するとゼータ電位は-6mVから-12mVへと負方向に絶対値が増大した。したがって、硫酸イオンSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の吸着によりセメント粒子の表面電位が負方向へ変化することが分かる。なお、硫酸イオンの影響は第4章図4.9に示したように硫酸ナトリウム共存下でも認められ、実際のセメント中の硫酸アルカリ量を考えるとC<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>A Fの表面電位は、やはり0かやや負となるものと考えられる。

表 5.2 表面電位に及ぼすせっこうの影響

二水せっこう の 添加量	ゼータ電位 (mV)	
	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> S
0.0 wt%	23	- 6
5.0 wt%	0	- 12

以上の結果より、分散剤を添加しない場合には、せっこうや硫酸アルカリ等の硫酸塩が共存しないと各セメント構成鉱物の表面電位の符号が異なるが、せっこうや硫酸アルカリ等の硫酸塩が共存すると、硫酸イオンの吸着により $C_3A$ や $C_4AF$ の表面電位が0または若干負となり、 $C_3S$ や $C_2S$ と同一符号になるのが分かった。

b) 分散剤添加系での表面電位

図5.5に分散剤添加系での $C_3A$ および $C_3S$ 固溶体のゼータ電位の測定結果を示す。分散剤の添加により $C_3A$ および $C_3S$ 固溶体ともに負の表面電位を示し、かつ分散剤の添加量が増すとその絶対値が増大するのが認められた。

また、二水せっこうが共存すると、 $C_3A$ ではゼータ電位が無添加で見られたのと同じ程度負方向に平行移動するのに対し、 $C_3S$ では分散剤濃度が0.6 wt%以上ではせっこうの影響が認められなかった。また、同一の分散剤濃度での表面電位は、 $C_3S$ の方が $C_3A$ に比べ絶対値が小さいことが認められた。また、Xiuchunら<sup>8)</sup>は、リグニンスルホン酸塩系の

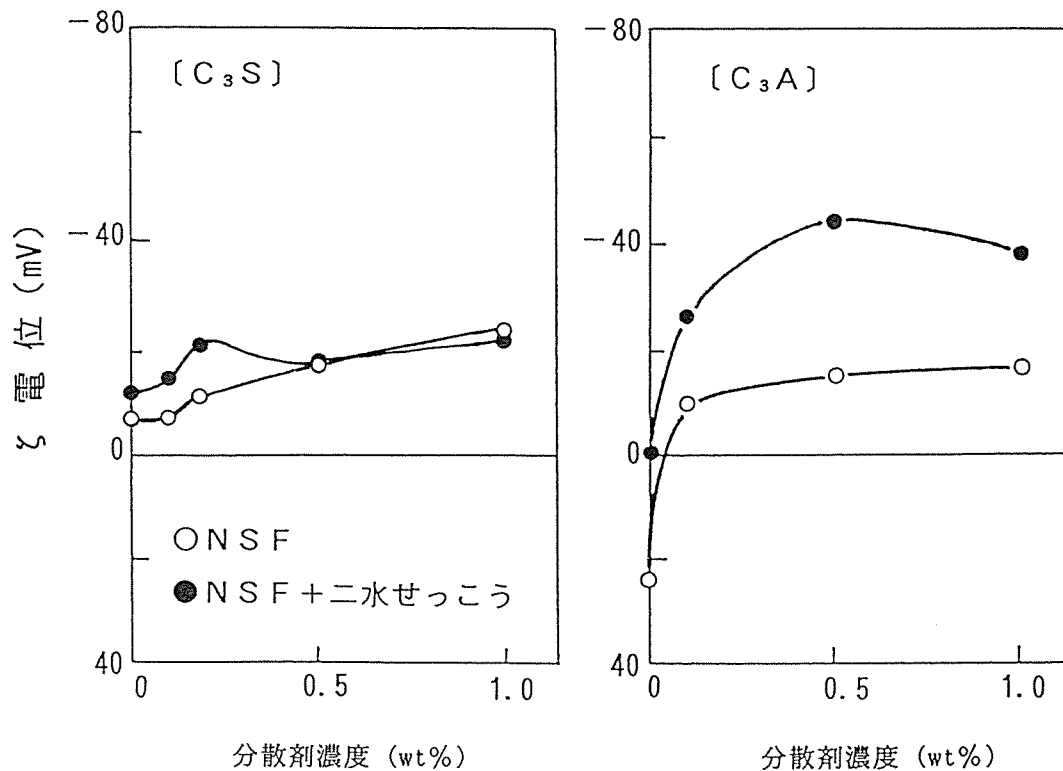


図5.5  $C_3A$ および $C_3S$ のゼータ電位

分散剤の水溶液中のセメント構成鉱物の表面電位を測定し、 $C_3S$ や $C_2S$ 等のシリケート相の表面電位はほぼ同じで $-10\sim 15\text{ mV}$ 程度であるのに対し、 $C_4AF$ の表面電位は $-20\sim 25\text{ mV}$ と大きいことを示した。

以上、セメント粒子の表面電位について検討した結果、表面電位の性状は、大きく $C_3S$ や $C_2S$ 等のシリケート相と $C_3A$ や $C_4AF$ 等の間隙質相の2つに分けられことが判明した。すなわち、 $C_3S$ や $C_2S$ 等のシリケート相は、分散剤を添加しない系でも負の表面電位を示し、分散剤の添加によってその絶対値が増した。他方、 $C_3A$ や $C_4AF$ 等の間隙質相は、分散剤を添加しない系では正の表面電位を示すが、せっこうや分散剤を添加すると $C_3S$ や $C_2S$ 等のシリケート相と同じ負の表面電位を示した。

なお、分散剤を添加した系でシリケート相と間隙質相とでは符合は同じものの、その絶対値は異なることから、セメントペーストは分散剤の有無にかかわらず表面電位の符号および絶対値の異なるヘテロ粒子から成る系であることが判明した。

## 5. 4 セメントと分散剤の相性のメカニズムに関する考察

### 5. 4. 1 ヘテロ凝集の支配方程式

#### (1) まえがき

前節のセメントの各構成要素の表面電位の検討結果より、分散剤の有無に係わらずセメントペーストは異なる表面電位を有するヘテロ粒子から成る系であることが分かった。ところで、セメントペーストの流動性を表面電位と関連して検討した研究は数多いが、それらは皆セメントペーストが等径、同質の粒子から成るホモ粒子の凝集の観点から5. 3節で述べたDLVO理論を用いて説明している。しかし、DLVO理論は同一種類の粒子間の凝集や分散に関するものであり、セメント粒子のように表面電位の異なったヘテロ粒子の場合の凝集、すなわちヘテロ凝集を論じることはできない。

ここでは、表面電位が異なる粒子間の相互作用を検討し、セメント粒子のヘテロ凝集について論じた。また、5. 3節で述べたように分散系の粒子の凝集・分散は粒子径の影響を受け、さらにセメント粒子は1～88  $\mu\text{m}$ の粒度分布を有する粒子径の異なるヘテロ粒子であることからヘテロ凝集に及ぼすセメント粒子の粒子径の影響も考慮して検討した。

#### (2) DLVO理論の非対称電気二重層への拡張

異なる表面電位を有する2粒子間の非対称電気二重層の相互作用力は、“表面電位一定”の条件と“表面電荷一定”の条件で大きく異なる。表面電位一定モデルは、表面電位が電位決定イオンの吸着によって決定される系に、表面電荷一定モデルは、表面電位が表面解離基の解離によって決定される系に適用される。セメント粒子の表面電位は、前節で述べたように硫酸イオンや分散剤分子の吸着によって決められるため、表面電位一定モデルの適用がふさわしいと考えられ、ここでは表面電位一定として電気二重層の相互作用力を求めた。

表面電位が $\phi_1$ 、 $\phi_2$  ( $\phi_1 < \phi_2$ )である粒子が接近して、それらの電気二重層が重なった時の相互作用力は最初 Derjaguin<sup>12)</sup>によって解析された。その後 Hogg, Healyおよび Fuerstenau ら<sup>13)</sup>は Debye-Hückel 近似を用いて平板粒子の静電的ポテンシャルエネルギー  $V_{el}$ を次式のように表わした。

$$V_{el} = \frac{\varepsilon \kappa}{8\pi} \{ (\phi_1^2 + \phi_2^2)(1 - \coth 2\kappa h) + 2\phi_1\phi_2 \operatorname{cosech} 2\kappa h \} \quad (5.5)$$

ここに、 $\varepsilon$  : 溶液の誘電率,  $\kappa$  : Debyeパラメーター,  $2h$  : 粒子間距離

図5.6に、 $z = 1$ で $C = 1 \text{ mmol/l}$ の場合において、 $\phi_1$ および $\phi_2$ のいろいろな組み合わせに対して、 $V_{el}$ と粒子間距離 $2h$ の関係を示す。図より、一方の電位がゼロか、またはそれぞれの電位が反対符号の場合は引力が作用するのが分かる。また、両方の電位が同符号でも、それらの値が異なる場合に、粒子間距離が大きい時には反発力が作用するが、ある距離以内に粒子が接近すると引力が作用するという興味深い現象が認められる。

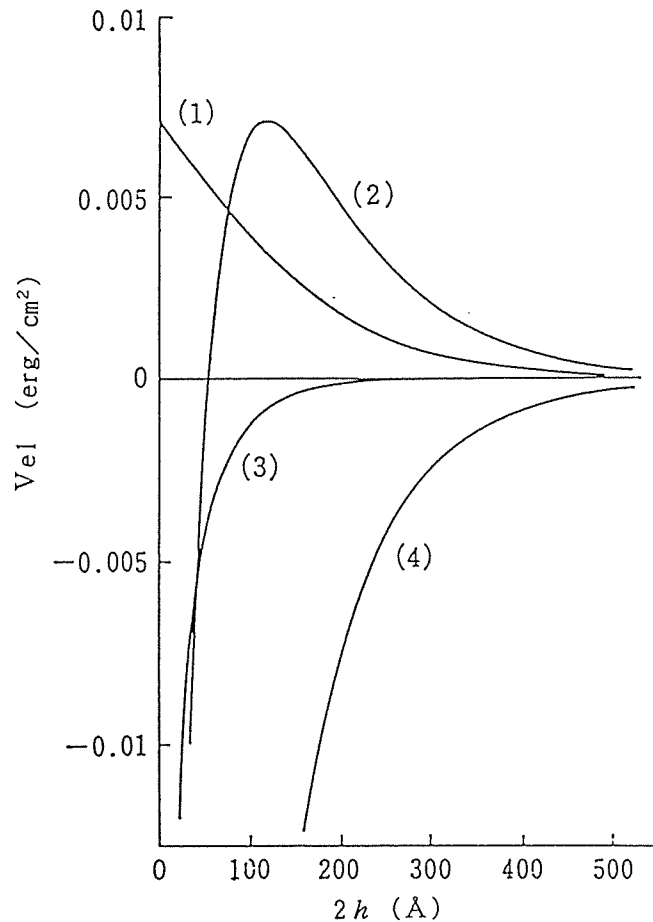


図5.6 非対称電気二重層の相互作用ポテンシャルエネルギー<sup>14)</sup>

$c = 1 \text{ mmol/l}$  1-1電解質

(1)  $\phi_1 = \phi_2 = 10 \text{ mV}$  (2)  $\phi_1 = 10 \text{ mV}$ ,  $\phi_2 = 30 \text{ mV}$

(3)  $\phi_1 = 0 \text{ mV}$ ,  $\phi_2 = 10 \text{ mV}$  (4)  $\phi_1 = 10 \text{ mV}$ ,  $\phi_2 = -30 \text{ mV}$

一方、平板粒子の  $V_{el}$  が判ると、Derjaguin の積分法によって球形粒子間の電気二重層の相互作用のポテンシャルエネルギー  $V_{el,s}$  を求めることができる。表面電位のほかに粒子半径  $a_1, a_2$  も異なる球形粒子の静電的反発ポテンシャルは次のようになる<sup>17)</sup>。

$$V_{el,s} = \frac{\varepsilon a_1 a_2 (\phi_1^2 + \phi_2^2)}{4(a_1 + a_2)} \left[ \frac{2\phi_1 \phi_2}{(\phi_1^2 + \phi_2^2)} + l_n \frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} + l_n \{1 - \exp(-2\kappa H_0)\} \right] \quad (5.6)$$

ここに、 $\varepsilon$  : 溶液の誘電率、 $\kappa$  : Debyeパラメーター、 $H_0$ : 粒子間表面距離

### (3) Van der Waals引力

Van der Waals引力は粒子間に普遍的に働く相互作用力であり、大きさの異なる球状粒子間に作用する引力ポテンシャルは次式のように表わされる<sup>17)</sup>。

$$V_a = - \frac{A}{6} \left[ \frac{2a_1 a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1 a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + l_n \frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right] \quad (5.7)$$

ここに、 $a_1, a_2$  : 粒子半径、 $R$  : 粒子間の中心距離

上式より引力ポテンシャル  $V_a$  の値は粒子間の形状が定まると粒子のHamaker定数によって決まることになる。

セメントのHamaker定数の測定値は、服部<sup>15)</sup>がスランプロスの実験データから算出したものがあり、その値は  $1.7 \times 10^{-14}$  ergとかなり小さく、 $SiO_2$ の水和物の値と近い値を示した。Czarnecki および Dabros ら<sup>16)</sup>は、粒子表面の粗さが大きくなるにつれて van der Waals 引力は減少するとしている。したがって、セメントの Hamaker 定数が小さな値を示したのは、セメントの表面には接水直後から小さな水和物が析出するためと考えられる。なお、ヘテロ粒子系のように粒子の種類が異なると、粒子の Hamaker 定数も一般に異なる。この場合には、(5.8) 式によって粒子 1, 2間の液体 3 中での Hamaker 定数を求めるなければならない。



$$A_{12,3} = (A_{12} + A_{33}) - (A_{13} + A_{23}) \quad (5.8)$$

ここに、 $A_{12}$ 、 $A_{33}$ 、 $A_{13}$ および $A_{23}$ は粒子(1-2)、液体(3-3)、粒子-液体(1-3、2-3)間の真空中でのHamaker定数である。しかし、金属酸化物のHamaker定数は、金属の種類によらずほぼ一定値であることから、本研究では粒子の種類の違いによる変化は小さいとして、全ての粒子のHamaker定数の値をSiO<sub>2</sub>の水和物と同じ $3 \times 10^{-21}$ Jとした。

#### (4) ヘテロ粒子の凝集・分散

ヘテロ粒子系の凝集・分散も同質、同径のホモ粒子径と同様に粒子間の全相互作用ポテンシャル曲線の形をかえるとポテンシャル障壁 $V_{max}$ の大きさによって決定される。また、一般にコロイド粒子はポテンシャル障壁 $V_{max}$ が $15 kT$ 以上では安定して分散するといわれており<sup>14)</sup>、本研究でもセメント粒子の分散の安定条件としてポテンシャル障壁 $V_{max} = 15 kT$ を採用する。なお、全相互作用ポテンシャル曲線のポテンシャル障壁 $V_{max}$ に及ぼす表面電位および粒子径の影響は次項で述べる。

#### (5) ヘテロ粒子の凝集速度

サスペンション中の粒子の凝集・分散は粒子間の全相互作用ポテンシャル曲線の形すなわち $V_{max}$ で決定されることは既に述べた通りであるが、これ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性を示している接水後1～2時間の間にはペースト中のセメント粒子の凝集は平衡に達していないと考えられ、その凝集・分散は厳密には凝集する速度から論じなければならない。言い換えると、セメントペーストの流動性は、非平衡状態である粒子の凝集速度に依存することになる。

粒子間に相互作用がない同質同形の粒子(ホモ粒子)系では、二つの粒子の衝突はすべて凝集を引き起こし(急速凝集)、その凝集速度は次式のSmoluchowskiの拡散式で与えられる<sup>17)</sup>。

$$-dn_0/dt = 8\pi D n_0^2 H_0 \quad (5.9)$$

ここに、 $n_0$ ：単位体積中の粒子数、 $H_0$ ：粒子間の最短距離、 $D$ ：拡散定数、

$$D = 4kT/3\eta \quad (k: \text{ボルツマン定数}, T: \text{絶対温度}, \eta: \text{溶媒の粘度})$$

一方、粒子間にエネルギー障壁がある場合の取り扱いが Fuchs<sup>18)</sup>によってなされており、粒子の衝突回数の  $1/W$  だけが凝集を引き起こすとしている。したがって、この場合の凝集速度は上記の急速凝集に比べて、因子  $W$  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、次式で表される。

$$W = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp(Vt/kT) dR/R \quad (5.10)$$

なお、表面電位および粒径の異なるヘテロ粒子系での  $i$  種と  $j$  種の粒子間の安定度比  $W_{ij}$  は次式で求められる<sup>17)</sup>。

$$W_{ij} = 2 \int_{2\bar{a}}^{\infty} \exp(Vt^{ij}/kT) ds/s^2 \quad (5.11)$$

ここに、 $s = H_0/\bar{a}$ ,  $\bar{a} = (a_i + a_j)/2$

さらに、Reerink と Overbeek の近似より  $W_{ij}$  と  $V_{max}$  の関係は次式のようになる<sup>19)</sup>。

$$W_{ij} \doteq 1/2 \times \bar{a} \exp(V_{max}/kT) \quad (5.12)$$

上式より凝集速度は粒子間の全ポテンシャルエネルギーのポテンシャル障壁  $V_{max}$  の大きさによって決定されることが分かる。したがって、流動性に関わる凝集速度も平衡状態でのセメント粒子の凝集・分散と関連付けられことになり、本章 5. 2 節でセメントペーストの流動性と平衡状態でのセメント粒子の凝集・分散を示した沈降容積との間に良い相関性が認められることが良く理解される。

## 5. 4. 2 セメントと分散剤の相性のメカニズム

### (1) セメント粒子のヘテロ凝集

前項において、ペースト中のセメント粒子のようなヘテロ粒子系の粒子間の相互作用ポテンシャルを求める式を示した。また、セメントペーストの流動性は厳密にはセメント粒子の凝集速度と関連しており、さらに凝集速度は全相互作用ポテンシャルエネルギーのポテンシャル障壁  $V_{max}$ によって決定されることを述べた。

ここでは、セメントと分散剤の相性のメカニズムを解明するため、セメント粒子間の全相互作用ポテンシャルエネルギー曲線のポテンシャル障壁  $V_{max}$ に及ぼす表面電位および粒子径の影響について検討した。また、ヘテロ粒子系では衝突する相手が異なるので衝突の組み合わせは幾通りもあり、例えば粒子1と粒子2の2種類のヘテロ粒子系では粒子1-粒子1と粒子2-粒子2のホモ凝集と粒子1-粒子2のヘテロ凝集の3種類の凝集が起こる。このため、セメント粒子のヘテロ凝集についてホモ凝集も加えながら考察した。

#### a) 表面電位の影響

ここでは、(i) 同径、同質のホモ粒子の凝集および(ii) 同径であるが2粒子の表面電位が異なるヘテロ粒子の凝集の2つの場合の粒子間相互作用ポテンシャルエネルギーを求め、粒子の凝集・分散に及ぼす表面電位の影響を検討した。

セメント粒子の表面電位は、その性状から  $C_3S$  および  $C_2S$  のシリケート相と  $C_3A$  および  $C_4AF$  の間隙質相とに大別し、本章 5. 3 節の表 5. 1, 表 5. 2, 図 5. 5 および第 4 章 4. 3 節の図 4. 9 の値を参考にして表 5. 3 のように設定した。なお、分散剤添加系での表面電位の値は、高性能減水剤 NSF 添加系の値を用いた。

表 5. 3 セメント構成鉱物の表面電位

セメント 構成鉱物	表面電位 (mV)	
	分散剤無添加	分散剤添加
$C_3S, C_2S$	-5 ~ -10	-10 ~ -25
$C_3A, C_4AF$	0 ~ 40	-20 ~ -40

i) 同径, 同質のホモ粒子の場合 (ホモ凝集)

図 5.7 に、粒子径  $a = 1 \mu\text{m}$  とし、表面電位を  $\psi = -20 \text{ mV}$  から  $-30 \text{ mV}$  まで変化させた時の 2 つのホモ粒子間の全相互作用ポテンシャルエネルギーを示す。粒子間の全相互作用ポテンシャルエネルギーは、(5.2) 式および (5.3) 式を用いて求めた。図より、 $\psi = -22 \text{ mV}$  の時にポテンシャル障壁  $V_{\text{max}} = 0$  となり急速凝集と緩慢凝集の臨界点となることが分かる。一方、 $\psi = -23 \text{ mV}$  とわずか  $1 \text{ mV}$  の絶対値の増大で  $V_{\text{max}} = 12 kT$  となりコロイド粒子の分散が安定するポテンシャル障壁  $V_{\text{max}}$  の値  $15 kT$  にかかなり近い値となりセメント粒子は分散することになる。さらに表面電位の絶対値が増大すると、ポテンシャル障壁  $V_{\text{max}}$  は著しく増大し粒子はより分散する傾向が認められた。

以上の結果より、分散剤を添加した系でのセメントを構成する  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  および  $C_4AF$  の 4 種類の鉱物のホモ凝集を考えると、粒子径が同じならば表面電位の絶対値の小さな  $C_3S$  や  $C_2S$  等のシリケート相の方が、 $C_3A$  や  $C_4AF$  等の間隙質相より凝集しやすいことが分かる。

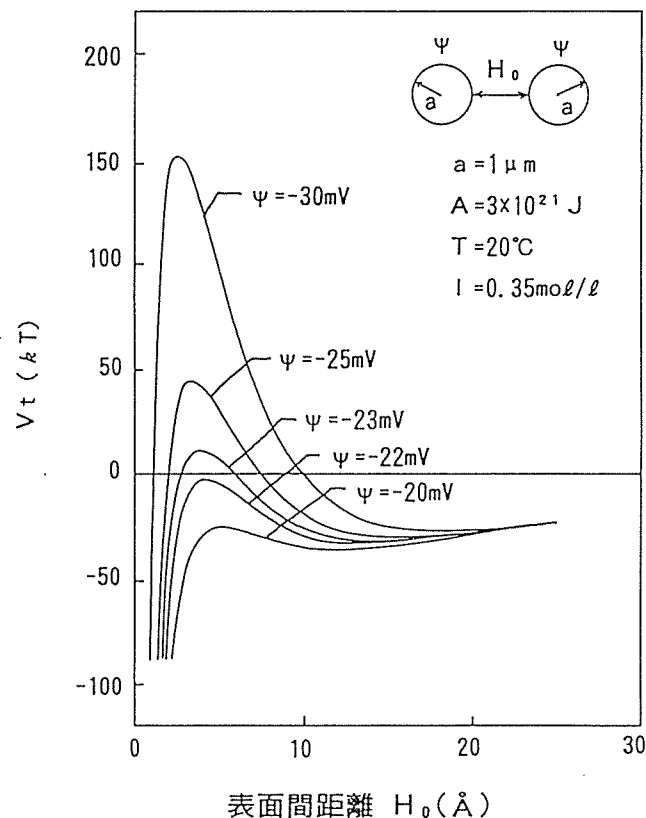


図 5.7 粒子間相互作用ポテンシャル曲線に及ぼす表面電位の影響 (ホモ粒子系)

ii) 同径で表面電位が異なるヘテロ粒子の場合 (ヘテロ凝集)

図5.8に、粒子半径  $a = 1 \mu\text{m}$  として  $\psi_1$  および  $\psi_2$  の値を幾つか組み合わせた時のヘテロ粒子間の全相互作用ポテンシャルエネルギー曲線を示す。なお、粒子間の全相互作用ポテンシャルエネルギーは、(5.6) 式および (5.7) 式を用いて求めた。図より両方の表面電位の符号が同じ場合には粒子間に反発力が作用するが、 $\psi_1$  および  $\psi_2$  の符号が反対あるいは一方の表面電位が零ならば粒子間の静電的な相互作用  $V_r$  は常に引力となり粒子は安定せずに凝集することが分かる。

以上の結果より、分散剤を添加しない系のように  $\text{C}_3\text{S}$  等のシリケート相と  $\text{C}_3\text{A}$  や  $\text{C}_4\text{AF}$  等の間隙質相の表面電位が符号異なる場合には、両者の間に静電引力が働き急速に凝集することが分かる。なお、せつこうが共存すると  $\text{C}_3\text{A}$  や  $\text{C}_4\text{AF}$  等の間隙質相の表面電位が零となるため静電引力が減少し、両者の凝集は緩和され、さらに分散剤を添加すると間隙質相およびシリケート相の表面電位の符号が共に負となるため、粒子間に静電反発力が作用し、粒子が分散することが分かる。

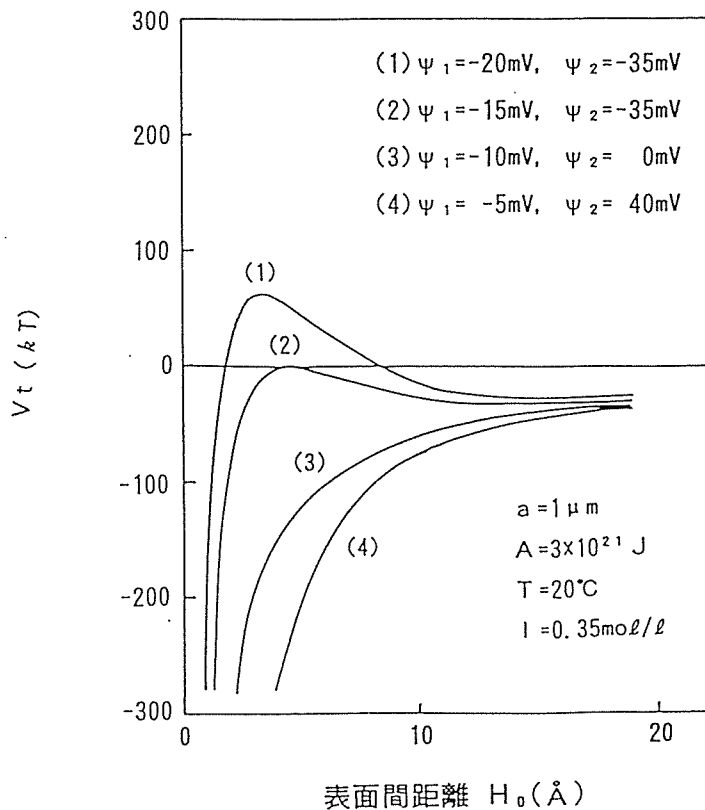


図5.8 表面電位の異なる粒子間相互作用ポテンシャル曲線 (ヘテロ粒子系)

次に、分散剤を添加したセメントペースト中のセメント粒子の凝集・分散を調べるため表面電位  $\phi_1$  および  $\phi_2$  が同符号であるが、その値が異なる 2 粒子間の相互作用ポテンシャルエネルギーに及ぼす表面電位の影響を詳細に検討した。結果を図 5.9 および図 5.10 に示す。なお、粒子半径  $a = 1 \mu\text{m}$ 、イオン濃度はイオン強度で  $0.35 \text{ mol/dm}^3$  とした。

図 5.9 は、絶対値の大きい方の表面電位を  $\phi_2 = -35 \text{ mV}$  と一定にし、小さい方の表面電位  $\phi_1$  を  $-10 \text{ mV}$  から  $-20 \text{ mV}$  まで変化させた時の全相互作用ポテンシャルエネルギー曲線を示している。図より、 $\phi_1 = -15 \text{ mV}$  においてポテンシャル障壁は  $V_{\text{max}} \cong 0$  と限界凝集点に達し、さらに  $\phi_1 = -17 \text{ mV}$  において  $V_{\text{max}}$  は  $22 \text{ kT}$  と  $15 \text{ kT}$  を超えて粒子の分散が安定するのが認められる。森ら<sup>20)</sup> はこのような表面電位の値の異なるヘテロ粒子系の表面電位はその平均値に収斂することを示した。森らの結果に基づくならば、図 5.9 での粒子の分散が安定するためには表面電位が  $-26 \text{ mV}$  まで負方向に増大する必要がある。一方、先に示したホモ凝集では図 5.7 に示すように粒子の分散の安定には  $-23 \sim -24 \text{ mV}$  あれば十分であり、ヘテロ粒子の方がホモ粒子に比べて凝集しやすいことが分かる。

図 5.10 は、絶対値の小さい方の表面電位を  $\phi_1 = -10 \text{ mV}$  と一定にし、大きい方の表面電位  $\phi_2$  を  $-35 \text{ mV}$  から  $-60 \text{ mV}$  まで変化させた時の全相互作用ポテンシャルエネルギー曲線を示したもので、この場合には絶対値の大きな方の表面電位を  $\phi_2 = -60 \text{ mV}$  まで増大させても明確なポテンシャル障壁が現れないのが分かる。一方、図 5.9 においてポテンシャル障壁  $V_{\text{max}}$  の値は絶対値の小さな  $\phi_2$  の値が例えば  $-15 \text{ mV}$  から  $-20 \text{ mV}$  と絶対値で  $5 \text{ mV}$  増すと  $V_{\text{max}}$  は  $0 \text{ kT}$  から  $61 \text{ kT}$  まで著しく増大した。

以上の結果より、分散剤を添加したセメント粒子のように表面電位の絶対値のみが異なる粒子の凝集・分散は、絶対値の小さな方の表面電位より支配されることが判明した。

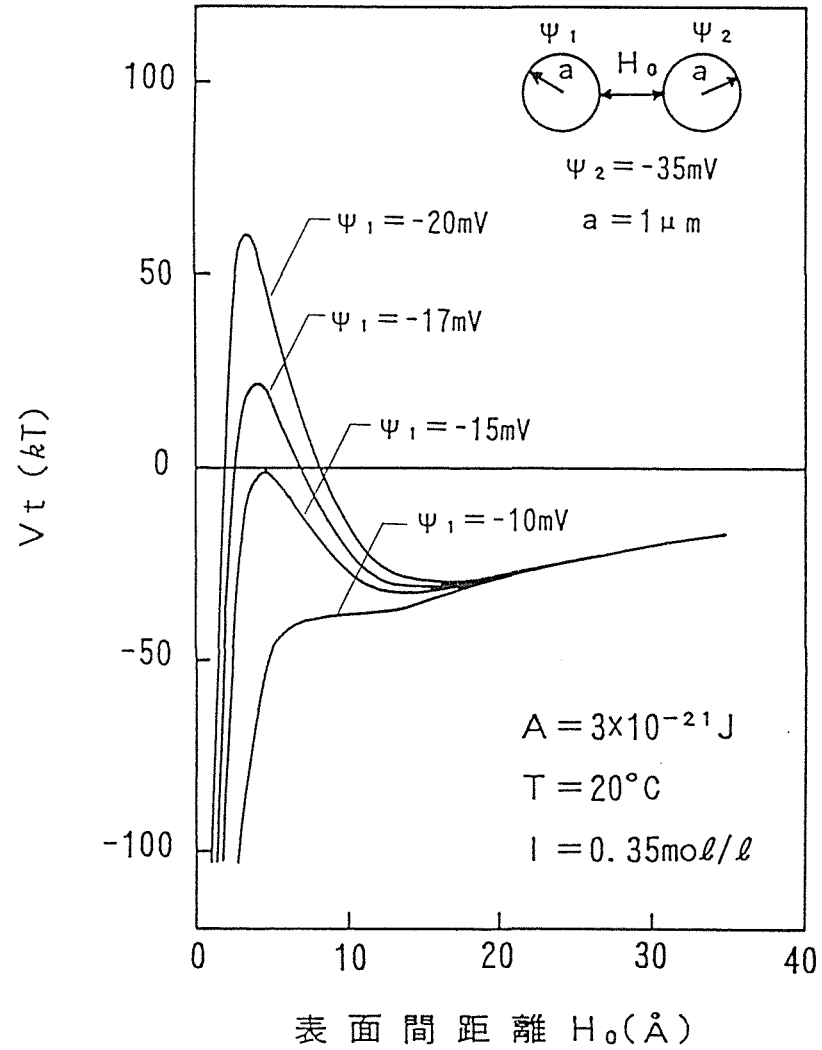


図 5.9 表面電位の異なる粒子間相互作用ポテンシャル曲線 (ヘテロ粒子系)

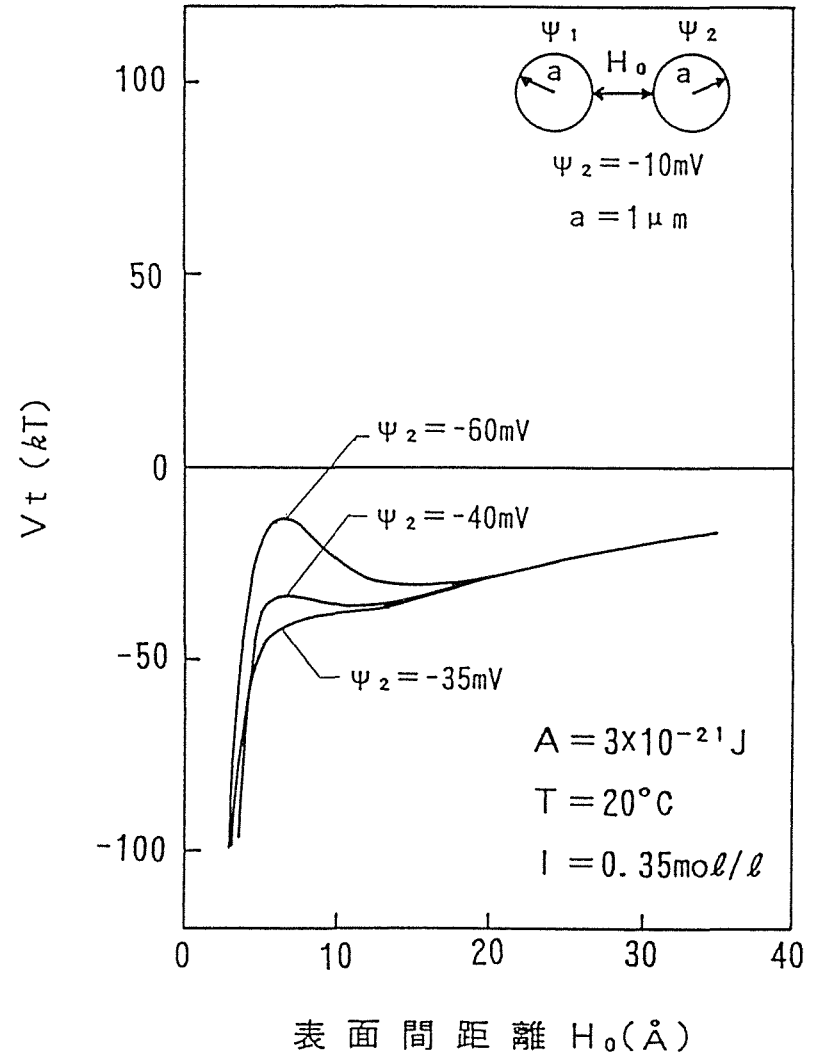


図 5.10 表面電位の異なる粒子間相互作用ポテンシャル曲線 (ヘテロ粒子系)

## b) 粒子径の影響

セメント粒子は  $1 \mu\text{m}$  から  $88 \mu\text{m}$  までの広い粒度分布を有しており、この意味でもセメントペーストはヘテロ粒子系といえる。ここでは、(i) 同径、同質のホモ粒子の粒子径が変化した場合と(ii) 同質であるが2粒子間の粒子径が異なる2つの場合について粒子間相互作用ポテンシャルエネルギーを求め、粒子の凝集・分散に及ぼす粒子径の影響を検討した。

### i) 同径、同質のホモ粒子の場合 (ホモ凝集)

ここでは、表面電位の絶対値が小さく凝集し易い  $\text{C}_3\text{S}$  に着目し、粒子径が  $\text{C}_3\text{S}$  の凝集・分散にどのように関わっているかを検討した。図5.11に、表面電位を  $\phi = -23 \text{ mV}$  とした時の粒子間相互作用エネルギーに及ぼす粒子径の影響を示す。図より、明らかに粒子径の小さなものほどポテンシャル障壁  $V_{\text{max}}$  が小さく粒子が凝集しやすいことが分かる。

### ii) 異径で表面電位が同じヘテロ粒子の場合 (ヘテロ凝集)

図5.12に表面電位を  $\phi = -25 \text{ mV}$  とした時の、粒子径  $a_1$  と  $a_2$  のいくつかの組合せに対する粒子間相互作用ポテンシャルエネルギー曲線を示す。図より、粒子径の比率が大きくなるとポテンシャル障壁  $V_{\text{max}}$  も増大し、微小粒子は粗大粒子に付着しないことが分かる。したがって、粒子の凝集・分散は粒径比が小さいほど、かつ粒子径が小さいほど凝集する傾向を示し、粒度分布が狭くかつ粒子径の小さいセメント粒子ほど凝集しやすいことが分かる。



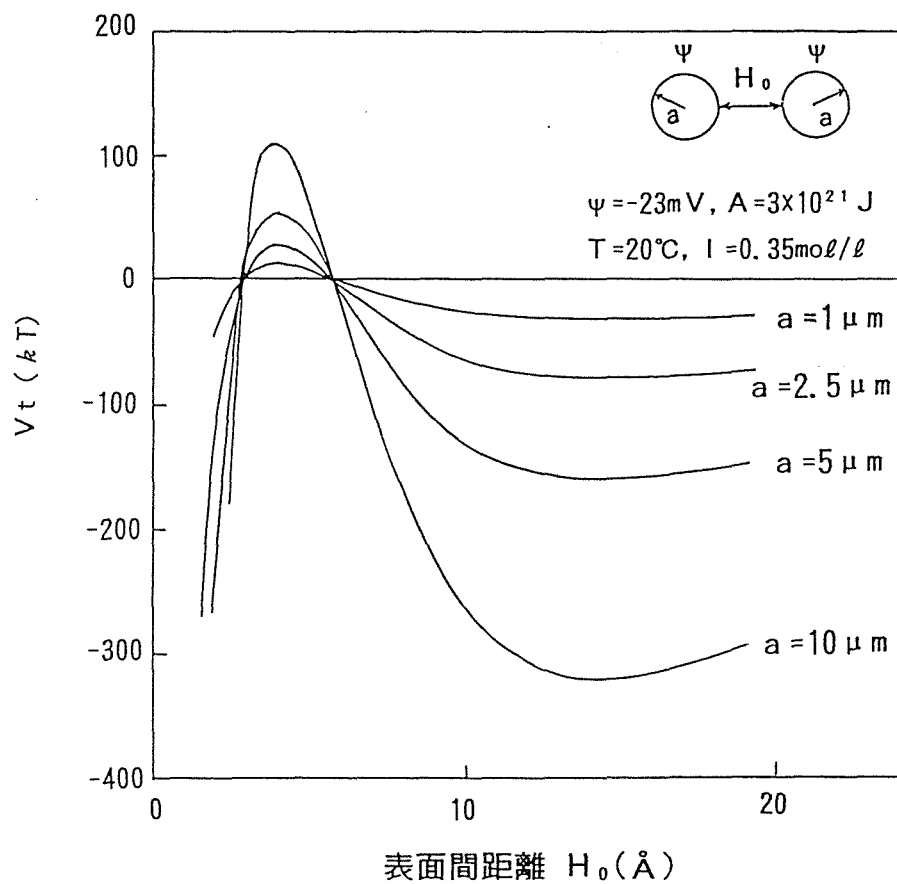


図 5.1 1 粒径の異なる粒子の粒子間相互作用  
ポテンシャル曲線 (ホモ粒子系)

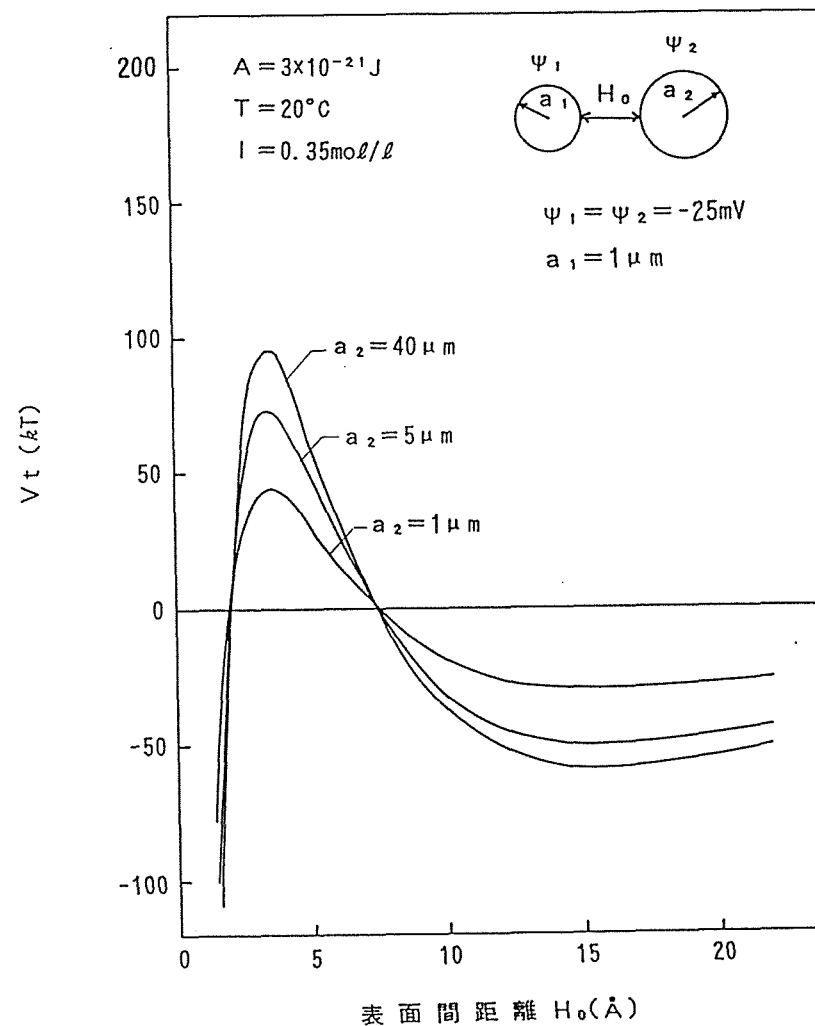


図 5.1 2 粒径の異なる粒子の粒子間相互作用  
ポテンシャル曲線 (ヘテロ粒子系)

c) 表面電位および粒子径の相乗効果（一般的ヘテロ凝集）

ここでは、 $C_3S$ 、 $C_3A$ および $C_4AF$ の相互の凝集の一般的な場合として、粒径および表面電位の異なる2粒子間の凝集・分散について論じることとする。

図5.13に、絶対値の大きい方の表面電位を有する粒子の粒子径を $a_2 = 1 \mu m$ 、表面電位を $\psi_2 = -35 mV$ と一定にし、絶対値の小さい方の表面電位を有する粒子の粒子径および表面電位を同時に変化させた時のポテンシャル障壁 $V_{max}$ の値を示す。図より、明らかにポテンシャル障壁 $V_{max}$ の値は絶対値の小さな表面電位の値の影響を受け、さらに粒子径が $V_{max}$ に及ぼす影響は絶対値の小さな表面電位の値によってかなり異なることが分かる。すなわち、 $\psi_2 = -15.5 mV$ の場合のようにポテンシャル障壁 $V_{max}$ が大きくならない場合には粒子径の影響は余り認められず、粒子径が $a_1 = 30 \mu m$ の粗大粒子との組み合わせでも $V_{max}$ は $15 kT$ を越えず凝集することが分かる。

一方、 $\psi_2 = -16 mV$ と小さな方の表面電位を絶対値で $0.5 mV$ だけ増大すると、粒子径の影響が顕在化し、粒子径が $a_1 = 5 \mu m$ までの微小粒子は $V_{max}$ が $15 kT$ を越えず凝集するが、粒子径が $a_1 = 10 \mu m$ を越えると $V_{max}$ は $15 kT$ を超え分散することが分かる。

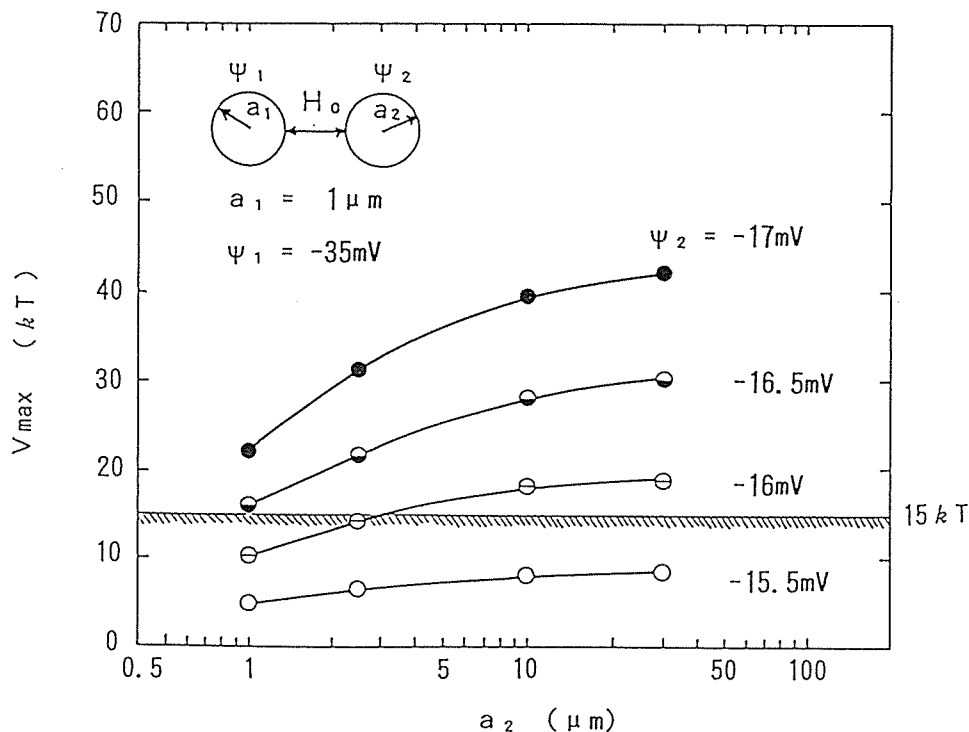


図5.13 粒子間ポテンシャルエネルギー障壁に及ぼす表面電位および粒径の影響

さらに、 $\phi_2 = -16.5$  mV と小さな方の表面電位を絶対値で 1.0 mV だけ増大させると、粒径が  $a = 1$   $\mu$ m の微小粒子から粒径が  $a = 30$   $\mu$ m の粗大粒子までの粒子は安定して分散し、この場合には粒径の影響がポテンシャル障壁  $V_{\max}$  に大きく反映されることが分かる。

以上、実際のセメント粒子の粒径や表面電位の値を用いてヘテロ凝集におけるポテンシャル障壁  $V_{\max}$  の変化を検討した結果、セメントペースト中でのセメント粒子の凝集・分散には粒径および表面電位の両方が作用しているのが判明した。

なお、本研究ではセメント粒子は単独のセメント構成鉱物からなる粒子の集合体であると仮定してセメント粒子の凝集・分散を検討してきたが、実際のセメント粒子は複数の構成鉱物からなる粒子の集合体であることが示されている<sup>26)</sup>。しかし、セメント粒子間の相互作用力の及ぶ範囲はせいぜい 20 Å 程度なのに対し、セメント粒子の最小粒径は 1  $\mu$ m 程度と約 500 倍も大きいため、2 つのセメント粒子間の相互作用ポテンシャルエネルギーは粒子が接近した時、最短距離にある向い合った 2 つの構成鉱物の間の相互作用ポテンシャルエネルギーより説明されることになる。したがって、本研究で明らかにした結果は実際のセメント粒子の凝集・分散を理解するためにきわめて有効なものと考えられる。

(2) セメントと分散剤の相性の発生メカニズムと発生要因の影響

a) セメントと分散剤の相性のメカニズム

前項で検討したセメント粒子のヘテロ凝集の解析結果に基づいて、セメントと分散剤の相性のメカニズムを分散剤の流動化機構をふまえて考察する。

表5.2の結果より、分散剤を添加しない場合のセメント粒子の表面電位は、硫酸塩より溶出する $\text{SO}_4^{2-}$ の吸着に支配されることが認められた。すなわち、セメント中に硫酸塩がないと、 $\text{C}_3\text{A}$ や $\text{C}_4\text{AF}$ の表面電位が正となる。他方、 $\text{C}_3\text{S}$ や $\text{C}_2\text{S}$ などの表面電位は負であり、両者の間の静電的な相互作用は図5.8に示すように引力となる。この時には粒子間の全相互作用ポテンシャルエネルギー $V_t$ は負となり、(5.10)式より安定度比 $W$ は1より小さい値となる。これは、粒子間の引力によって衝突の頻度がまし粒子の凝集速度が加速されることを意味しており、せっこうが無いとセメントが急結するという経験則を良く説明する。他方、せっこうや硫酸アルカリが存在すると、 $\text{C}_3\text{A}$ や $\text{C}_4\text{AF}$ の表面電位を零または若干負となる。この場合には図5.8に示すようにポテンシャル障壁 $V_{\max}$ の値は負ではあるが、その絶対値が減少するため凝集速度の加速はかなり抑えられる。この結果は、せっこうの添加によりメントペーストの急結が緩和され、可使用時間が得られるという事実と良く合致する。

以上の結果から、分散剤を添加しないセメントペーストやモルタルの流動性に関する既知の事実が、せっこう等の硫酸塩より溶出する $\text{SO}_4^{2-}$ によるセメント粒子の表面電位の変化から解釈されることが分かる。これより、セメントペーストの流動性は5.1節で示したようにセメント粒子の凝集・分散から説明され、さらにセメント粒子の凝集・分散は5.2節で考察したように表面電位による静電気反発力いいかえりと粒子間のポテンシャル障壁 $V_{\max}$ の変化から説明されることが確認される。したがって、セメントペーストの流動性はセメント粒子間のポテンシャル障壁 $V_{\max}$ の増減から説明されるものと判断される。

一方、分散剤が存在すると $\text{C}_3\text{A}$ および $\text{C}_3\text{S}$ の表面電位は共に負となり、かつ両者の表面電位の絶対値がせっこうや硫酸アルカリが共存するときよりも増す。このため、セメント粒子の間により大きな静電反発力が作用し、ポテンシャル障壁 $V_{\max}$ の値が大きくなり、セメント粒子は分散する。これが、分散剤によるセメントペーストの流動化メカニズムであると考えられる。

ところで、前項の図5.7～5.13で示したように粒子間のポテンシャル障壁 $V_{max}$ の大きさは、セメント粒子の粒子径および表面電位の影響を受ける。セメント粒子の表面電位の値は、分散剤の吸着量が増すと共に増大する。一方、せっこうや硫酸アルカリ等の硫酸塩はセメント粒子への分散剤の吸着挙動を変化させたためセメント粒子の表面電位に変化を及ぼし、その結果粒子間のポテンシャル障壁 $V_{max}$ も変化することになる。したがって、セメントと分散剤の相性の発生要因として挙げられた「粒度分布」や「硫酸塩」等のセメントのキャラクターは、いずれもセメント粒子間のポテンシャル障壁 $V_{max}$ に影響を及ぼすことが分かる。これより、セメントとキャラクターによるセメント粒子間のポテンシャル障壁 $V_{max}$ の変化がセメントと分散剤の相性の発生メカニズムであると推論される。

#### b) セメントと分散剤の相性の発生メカニズムに及ぼす各発生要因の影響

ここまでに得られた結果を基づいて、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムにおける各要因の作用機構を以下に詳述する。

##### i) セメントの粒度分布の影響

前項での検討によってヘテロ粒子系での粒子の凝集・分散を決定する全相互作用ポテンシャルエネルギーのポテンシャル障壁 $V_{max}$ は、粒子径が小さいほど低くなり、微粒子ほど凝集しやすくなることが示された。また、セメント粒子が安定して分散できる粒子径の大きさは、粒子の表面電位の影響を強く受け、表面電位が小さくポテンシャル障壁 $V_{max}$ が低くなるほど、大きな粒子まで凝集することを明らかにした。

一方、セメントペーストの流動性は5.3節で述べたように実際には粒子の凝集速度と関連している。凝集速度は、今述べたポテンシャル障壁 $V_{max}$ （凝集の活性化エネルギー）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ので衝突の組み合わせは幾通りもある。例えば粒子1と粒子2の2種ヘテロ粒子系では3種類の粒子間相互作用が可能であり、衝突の頻度は次式に示す確率 $P_{11}$ ,  $P_{22}$ ,  $P_{12}$ によって与えられる。

$$\begin{aligned}
 P_{11} &= n^2 \\
 P_{22} &= (1-n)^2 \\
 P_{12} &= 2n(1-n)
 \end{aligned}
 \tag{5.13}$$

ここに、 $n$ ：全粒子のうちで粒子1が占める数の割合

セメント粒子が球と仮定して、各粒度区分ごとに平均粒子径を用いて本研究で得られたセメントの粒度分布（体積分）より粒子数を求めると、 $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子の粒子数は全体の90%以上にも達した。いま、セメント粒子を $10\mu\text{m}$ 以下の粒子1( $n=0.9$ )と $10\mu\text{m}$ を超える粒子2に分けると、(5.13)式より $10\mu\text{m}$ 以下の粒子1が関連する衝突の確率は全体の99%にもなる。また、先に述べたように粒子間のポテンシャル障壁 $V_{\text{max}}$ は粒子径が小さいほど低くなり、(5.12)式より安定度比 $W$ も小さくなる。したがって、セメント粒子の凝集は微粒子から生じると考えられる。さらに、凝集により生じた二次粒子は見掛け上より大きな粒子の数を増すため、凝集は順に粗粒側へ進行し、二次粒子の粒子径がポテンシャル障壁 $V_{\text{max}}$ により分散が安定する粒子径に達するまで続くことになる。

上述の粒子径がセメント粒子の凝集に及ぼす作用機構より、第2章の図2.5および第3章の図3.2に示した分散剤を添加したモルタルやペーストの流動性が $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子と関連し、さらに分散剤の添加量が多くなるほど流動性に関連する粒子径が小さくなる理由が理解される。すなわち、図5.13の結果より表面電位の絶対値が大きい場合、粒子間のポテンシャル障壁 $V_{\text{max}}$ は粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下でのみ著しく低下するのが認められる。したがって、表面電位の絶対値が大きい場合、 $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子の凝集がセメント粒子全体の凝集を支配することになる。また、図5.9および図5.11より表面電位の値が大きくなるほど、 $V_{\text{max}}$ が粒子を安定して分散させる $15kT$ に近い値となる粒子径は、微粒子側にシフトするため、ペーストの流動性は分散剤の添加量が増しセメント粒子の表面電位の値が大きくなる程より微小な粒子に左右されることになる。

また、図5.11より表面電位の絶対値が小さくなるつれ粒子間のポテンシャル障壁 $V_{\text{max}}$ は小さくなり、 $10\mu\text{m}$ 以上の大きな粒子まで凝集することが分かり、これより第2章の図2.5に示した分散剤を添加しないモルタルでは $16\sim 31\mu\text{m}$ の中間粒子まで流動性に寄与することが説明される。

以上、セメントと分散剤の相性におけるセメントの粒度分布の影響は、粒子径による粒子間のポテンシャル障壁 $V_{\text{max}}$ の変化から説明されることが判明した。すなわち、分散剤添加系のように表面電位の絶対値が大きい場合、粒子径が小さい程ポテンシャル障壁 $V_{\text{max}}$ が小さくなり微粒子がセメント粒子全体の凝集を支配し、微粉分が多いセメントほどペース

トの流動性が低下する。他方、分散剤の添加量が少なくなると、表面電位の絶対値が小さくなり、ポテンシャル障壁  $V_{max}$  は粒子径が大きくなっても余り増大せず、セメント粒子の凝集は粗粒子まで及び、中間粒子もセメントペーストの流動性に寄与するようになる。

## ii) セメント中の硫酸塩の影響

前節でのポテンシャル障壁  $V_{max}$  への表面電位の影響の考察より、ホモ凝集も含めたヘテロ粒子の凝集・分散は、絶対値に小さな方の表面電位に支配されることを示した。ところで、分散剤とせっこうや硫酸アルカリ等の硫酸塩が共存する場合には、絶対値の小さな表面電位は  $C_3S$  や  $C_2S$  等のシリケート相の表面電位に相当し、分散剤を添加したセメントペースト中のセメント粒子の凝集・分散は  $C_3S$  や  $C_2S$  等のシリケート相の表面電位に左右されることになる。なお、このシリケート相の表面電位の絶対値は、分散剤の吸着量が増すと増大する。したがって、 $C_3S$  や  $C_2S$  等のシリケート相の吸着量が多いほど表面電位は増大しセメント粒子が分散するため、セメントペーストの粘度が減少し流動性が改善されると考えられる。

ところで、第4章の結果より硫酸アルカリやせっこう等の硫酸塩は  $C_3A$  や  $C_4AF$  への分散剤の吸着を抑制し、 $C_3S$  や  $C_2S$  の吸着量を増加させた。これらの事実に基づいてせっこうや硫酸アルカリ等の硫酸塩が、分散剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす影響の作用機構は次のように推察される。すなわち、ポルトランドセメントへの分散剤の吸着は選択的であり、混練水中に分散剤を添加した場合、分散剤はまず  $C_3A$  や  $C_4AF$  に選択的に吸着され、その後に  $C_3S$  や  $C_2S$  等のシリケート相に吸着する。一方、硫酸アルカリやせっこう等の硫酸塩は、セメント中の  $C_3A$  や  $C_4AF$  への分散剤の吸着を抑制し、セメント中の  $C_3S$  や  $C_2S$  の吸着量を増加させる。その結果、 $C_3S$  および  $C_2S$  の表面電位の絶対値が大きくなり、セメント粒子間のポテンシャル障壁  $V_{max}$  が増大し、粒子が分散し、ペーストの流動性が改善されるわけである。

上述の硫酸塩がセメントペーストの流動性に及ぼす作用機構からは、ペーストの液相中の硫酸イオンが多いほど、換言すればセメント中に溶解速度の大きい硫酸アルカリが多いほど流動性が良好になると考えられる。このことは、高性能減水剤  $NSF$  添加系において第3章で示した硫酸アルカリが多いセメントほど分散剤の効果が著しいという事実を良く

説明する。また、第3章、図3.15に示した分散剤が同一添加量では、分散剤の吸着量が少ないセメントほどペーストの流動性が良好であることは、セメント全体の吸着量は主に $C_3A$ や $C_4AF$ への吸着量に左右され、セメント全体の吸着量が減るのは $C_3A$ や $C_4AF$ への分散剤の吸着が抑制された結果であり、分散剤添加量が一定ならば $C_3S$ や $C_2S$ への吸着量はむしろ増加していることから説明される。

さらに、分散剤や硫酸イオンが存在しない時の $C_3A$ や $C_4AF$ 、言い換えるとカルシウムアルミネート水和物の表面電位は正であると考えられることから、減水剤LS添加系において急結が生じる理由も理解できる。すなわち、LSとせっこうの作用により硫酸イオンの溶出が低下し、硫酸アルカリが少ないと水和初期において硫酸イオンが液相中より消失し、カルシウムアルミネート水和物が生成される。このカルシウムアルミネート水和物の表面電位は分散剤が存在すると0または負を示すが、分散剤が完全に消費されると表面電位は正となり、表面電位が負の $C_3S$ や $C_2S$ 等のシリケート相との間に静電引力が生じセメント粒子は急速に凝集することになる。これより、液相中の分散剤が多く存在すると急結は緩和されると考えられ、第3章の図3.6に示したLS添加量の増加により急結する時間が遅延することを良く説明する。

以上、セメントと分散剤の相性におけるセメント中のせっこう形態や硫酸アルカリの影響は、表面電位による粒子間のポテンシャル障壁 $V_{max}$ の変化から説明されることが判明した。すなわち、硫酸塩より溶出する硫酸イオンが多いと分散剤の競争吸着により、 $C_3S$ や $C_2S$ 等のシリケート相の吸着量が多いほど増大する。シリケート相の表面電位の絶対値が増すとポテンシャル障壁 $V_{max}$ が増大し、セメント粒子が分散しペーストの流動性が良好になる。また、硫酸イオンが消失すると $C_3A$ や $C_4AF$ 等のアルミネート相の表面電位が正となり、表面電位が負のシリケート相との間に急速凝集が生じペーストは急結する。



## 5. 5 提案した発生メカニズムの有効性，妥当性の検証

### 5. 5. 1 まえがき

前節までの検討、考察によってセメントと分散剤の相性の発生メカニズムを導くことができた。なお、これらの発生メカニズムの有効性，妥当性を示す根拠は、主にセメントと分散剤の影響要因を単独に変化させるために実験室レベルで試作したセメントでの実験結果に基づいており、さらに流動性の評価はセメントペーストでの実験結果に基づいている。したがって、導き出した発生メカニズムを多数の影響要因が変動し合っている市販セメントに適用したり、さらにはモルタルの流動性に適用してゆくためには、実際の市販セメントを用いた実験データに基づいて発生メカニズムの有効性，妥当性を検討する必要がある。

ここでは、第2章で使用した市販セメントを用いたモルタルの流動性のセメント間の相違が、前節で導き出したセメントと分散剤の相性の発生メカニズムから説明されるか否かを発生要因ごとに検討し、提案したセメントと分散剤の相性の発生メカニズムの有効性，妥当性の検証を行った。

### 5. 5. 2 使用材料および実験方法

#### (1) 使用材料

セメントは第2章で用いた市販の普通ポルトランドセメントおよび第3章で試作したセメントを用いた。細骨材には豊浦標準砂を使用した。練り混ぜ水は、イオン交換水を使用した。また、分散剤は、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市販の高性能減水剤（NSF）を使用した。

#### (2) モルタルの作製

モルタルは、JIS R5201 に準じてホバート型モルタルミキサーを用いて練り混ぜ作製した。モルタルの配合は、水セメント比  $W/C=0.4$ ，砂セメント比  $S/C=1.4$ ，NSF添加量  $C \times 0.6\text{wt}\%$  とした。

#### (3) モルタルの流動性の評価

モルタルの流動性はJIS R5201に準拠したフロー値により評価した。

### 5. 5. 3 セメントと分散剤の相性の発生要因からの有効性, 妥当性の確認

#### (1) 硫酸アルカリの影響

前節での検討によってセメント中の硫酸アルカリがペーストの流動性に及ぼす効果は、 $C_3A$ や $C_4AF$ への分散剤の吸着を抑制し、その結果 $C_3S$ の分散剤吸着量を増し、その表面電位を増すためセメントペーストの流動性を良好にすることを示した。これは、市販セメントを用いたモルタルの流動性と硫酸アルカリの関係を示した第2章図2.12の結果を良く説明し、かつ第3章図3.19に示す市販セメントの硫酸アルカリによる吸着量の低下と良く符合した。さらに硫酸アルカリの効果を確認するために、次に硫酸アルカリ量の異なる市販セメントに $Na_2SO_4$ を添加したときのモルタルのフロー値の変化を調べた。結果を図5.14に示す。横軸の水溶性アルカリ量は、セメント中の硫酸アルカリと添加した硫酸アルカリの合量をセメント重量に対し $Na_2O$ 換算で示したものである。水溶性アルカリ量が0.6%までは、硫酸アルカリの効果により確かにモルタルのフロー値は増大し流動性が良好になるのが認められた。しかし、水溶性アルカリ量が0.6%を越えると逆にフロー値が減少し流動性が低下することも同時に認められた。

図5.15は、 $C_4AF$ および $C_3S_{ss}$  (alite) のゼータ電位に及ぼす $Na_2SO_4$ の影響を示したもので、 $C_4AF$ に示すように $SO_4^{2-}$ の吸着によりゼータ電位は正から負に逆転するのが判る。この $SO_4^{2-}$ の効果により、NSFが共存する場合でも $C_4AF$ およびalite共にゼータ電位は $Na_2SO_4$ 濃度が増すと負の方向に絶対値が増大するのが認められる。しかし、さらに $Na_2SO_4$ 濃度が増すと逆に絶対値が減少した。コロイド化学の分野では、溶液中のイオン濃度が高いと粒子の周りの電気二重層が圧縮されてゼータ電位が小さくなることが知られている<sup>14)</sup>。したがって、図5.15に示された高 $Na_2SO_4$ 濃度でのゼータ電位の減少も、モルタルの液相中の $Na^+$ や $SO_4^{2-}$ による電気二重層の圧縮と解釈される。なお、NSF共存下における両者のゼータ電位の値を比較すると、 $C_4AF$ では $Na_2SO_4$ による圧縮を含めても-40mV以上であるのに対し、 $C_3S_{ss}$ では最大でも-25mVであり、同じNSF濃度におけるゼータ電位の絶対値は後者の方が小さいことが判る。したがって、図5.14に示した硫酸アルカリ過添加域でのモルタルの流動性の低下も、 $C_3S$ の表面電位の低下によるセメント粒子の凝集から説明され、提案したセメントと分散剤の相性の発生メカニズムが妥当であることが確認された。

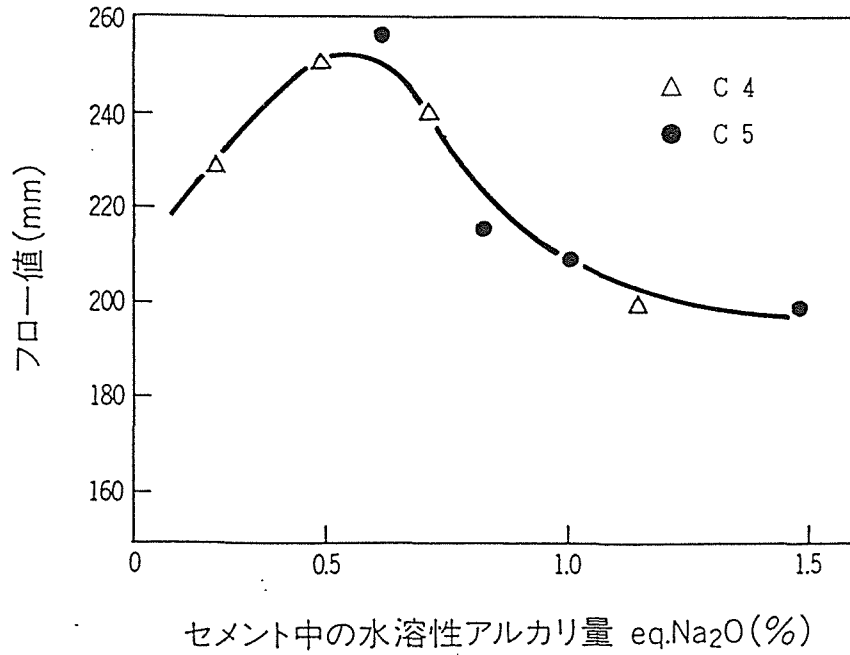


図5.14 分散剤を添加したモルタルの流動性に及ぼす硫酸アルカリの影響  
(w/c=0.4, NSF c×0.6wt%, 水和時間5分)

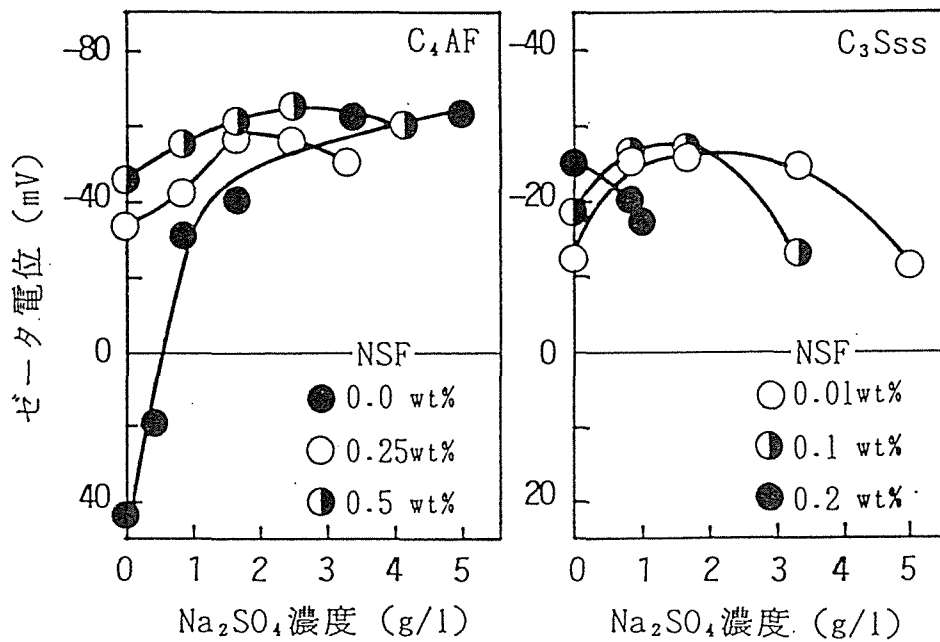


図5.15 C<sub>4</sub>AFおよびC<sub>3</sub>S<sub>ss</sub>のゼータ電位に及ぼす硫酸アルカリの影響

また以上の結果より、セメント粒子の凝集・分散は、 $C_3S$ の表面電位に支配されるが、その値は $C_3S$ への分散剤の吸着量と液相中のイオン濃度の二つの因子により決定され、流動性の面から硫酸アルカリの最適範囲があることが判明した。

## (2) せっこう形態の影響

ここでは、せっこう形態が異なるセメントでの水溶性アルカリとモルタルのフローの関係から発生メカニズムの有効性を検討した。

図5.16に、第3章3.2.3節で焼成したLRクリンカーに無水、半水せっこうを添加したセメント(以後LR-AおよびLR-Hセメントと記す)での硫酸アルカリの添加によるモルタルフロー値の変化を示す。図よりLR-HセメントではLR-Aセメントに比べ確かに同一水溶性アルカリ量でのフロー値が小さいのが認められる。しかし、ピークの位置が原点方向にシフトしていることや下降部分での傾斜もほぼ同じことから、全体としては曲線そのものが平行移動したように思われる。

図5.17に、LRクリンカーに二水、半水および無水せっこうを添加したセメントにおけるセメントペーストの見掛け粘度と $Na_2SO_4$ 添加量の関係を示す。これからも、半水>>二水>無水と溶解速度の大きい順に原点方向にピークがシフトしているのが認められる。また、これらの結果よりモルタルの流動性はセメントペーストの流動性から良く説明されることが確かめられる。

なお、図5.16でのせっこう形態による水溶性アルカリ・フロー曲線のシフト量は、 $Na_2O$ 換算で約0.2%であり、液相中の $SO_4^{2-}$ 濃度に換算すると81 mmol/lとなる。一方、 $Na_2SO_4$ 無添加系でのペースト中の $SO_4^{2-}$ 濃度は、LR-AおよびLR-Hセメントを用いたペースト中の $SO_4^{2-}$ 濃度は、それぞれ10 mmol/l, 95 mmol/lであった。したがって、セメントに添加したせっこう形態による差は、 $SO_4^{2-}$ 濃度で85 mmol/lとなり、図5.16でシフトした $SO_4^{2-}$ 濃度と良く一致するのが判る。したがって、せっこうより溶出した $SO_4^{2-}$ は流動性に対して硫酸アルカリより溶出した $SO_4^{2-}$ と同等の効果を示し、水溶性アルカリ・フロー曲線を横軸方向に平行移動させることが分かった。

この結果は第2章の図2.12に示した市販セメントでの硫酸アルカリの効果に及ぼすせっこう形態の影響を良く説明する結果となった。すなわち、半水/二水せっこう比が1.0より小さく、せっこうの溶解速度が遅いセメントでは硫酸アルカリ量が水溶性アルカリで

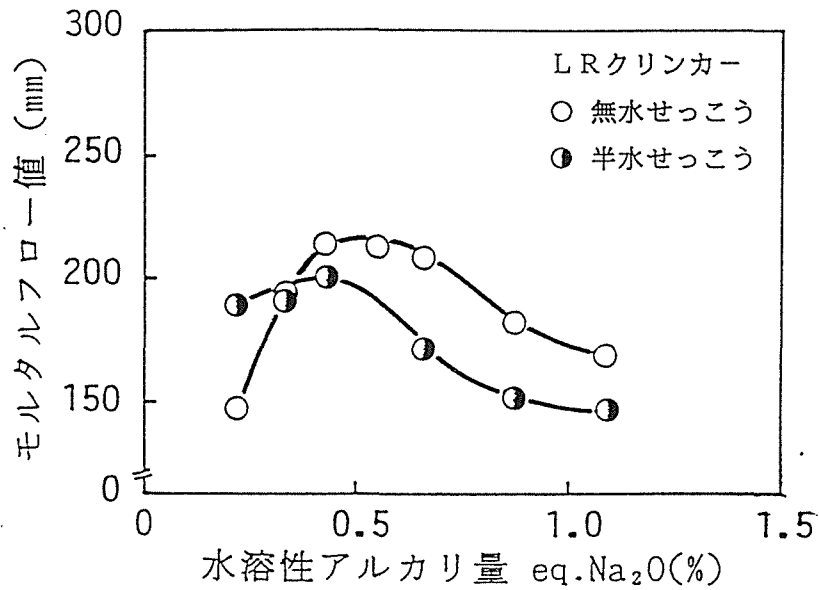


図5.16 分散剤を添加したモルタル流動性に及ぼす  
せっこう形態の影響  
(w/c=0.4, NSF c×0.6wt%, 水和時間5分)

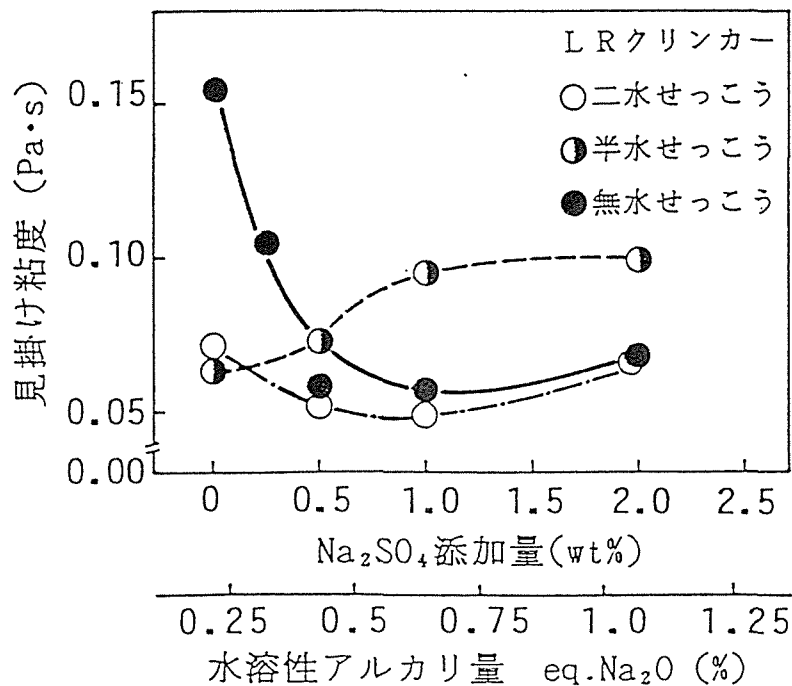


図5.17 分散剤を添加したペーストの流動性に及ぼす  
せっこう形態の影響  
(W/C=0.5, NSF C×0.5wt%, 水和時間15分)

低い領域ではモルタルのフロー値が低下する傾向を示した。

ところで、前項にて硫酸アルカリの効果は、提案した発生メカニズムから説明されることを示した。これと先の結果とを考え合わせると、市販セメントにおいてせっこう形態がモルタルの流動性に及ぼす影響もやはり提案した発生メカニズムから説明されるものと考えられ、その妥当性が確認される。

### (3) f・CaOの影響

第4章で述べたようにf・CaOの水和物であるCa(OH)<sub>2</sub>は分散剤を良く吸着するため、セメントと分散剤の相性に影響を与えることが予想される。ここでは、f・CaO量の異なるセメントを用いて、提案した発生メカニズムの有効性および妥当性を検討した。

第3章3.2節で焼成したLRおよびHRクリンカーはf・CaO量がかなり相違しており、これらのクリンカーに無水せっこうを添加したセメントについて、硫酸アルカリを添加した時の水溶性アルカリ・フロー曲線を調べた。結果を図5.18に示す。図より、確かにf・CaO量が増大すると同一水溶性アルカリ量におけるフロー値が減少するのが認められた。なお、f・CaOの場合はそれ自体が分散剤を吸着するように作用し、硫酸アルカリとは異なる機構で影響するため硫酸アルカリの効果によるピークはシフトしないのが認められた。

また、市販セメントにおいてf・CaOの効果を確認するために、次にf・CaO量の異なる市販セメントにNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加したときのモルタルのフロー値の変化を調べた。結果を図5.14に示す。図より、市販セメントにおいてもf・CaO量が増大すると同一水溶性アルカリ量におけるフロー値が減少するのが認められた。しかし、これらのセメントでは半水/二水せっこう比すなわちせっこう形態が異なるため、硫酸アルカリの効果によるピークはシフトしているのが認められた。したがって、第2章においてf・CaOの影響が認められなかったのは、このせっこうや硫酸アルカリの相乗効果によると考えられる。

以上の結果より、吸着の実験結果から発生要因と推測されたf・CaOの効果を確認できると共に、f・CaOは水溶性アルカリ・フロー曲線が縦軸方向に平行移動することが分かった。さらに、その効果はf・CaO自体が分散剤を吸着する結果、C<sub>3</sub>Sへの分散剤の吸着量が減少するためモルタルのフロー値が低下することから説明され、このことから提案した発生メカニズムの妥当性が確かめられた。

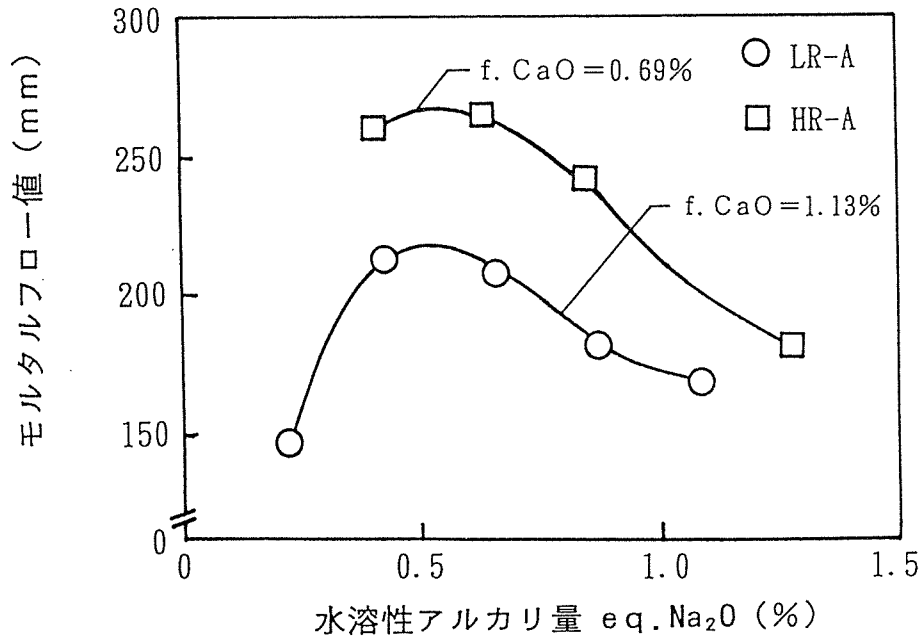


図5.18 分散剤を添加したモルタルの流動性に及ぼす  
f・CaOの影響  
(w/c=0.4, NSF c×0.6wt%, 水和時間5分)

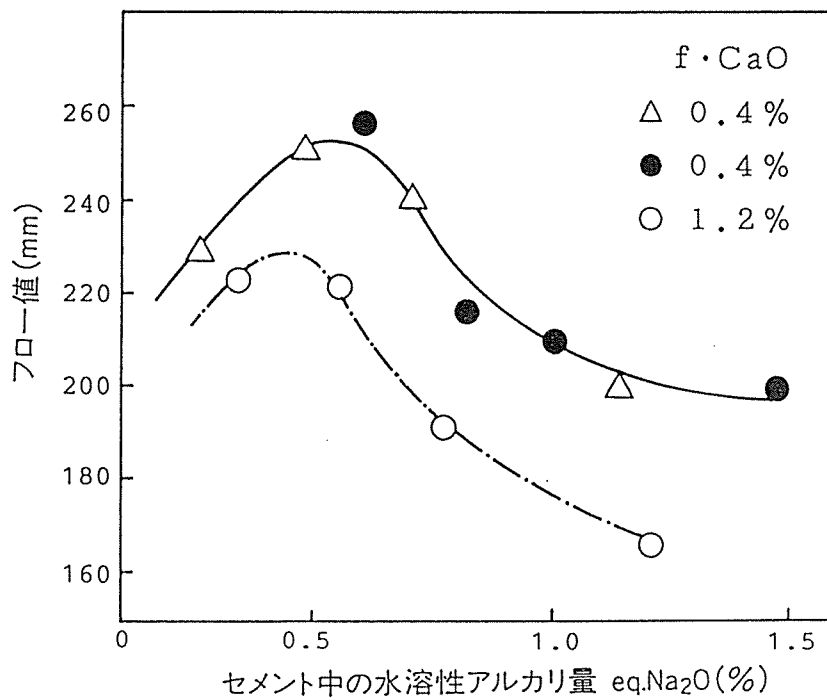


図5.19 分散剤を添加したモルタルの流動性に及ぼす  
f・CaOの影響  
(W/C=0.4, NSF C×0.6wt%, 水和時間5分)

(4) 提案した発生メカニズムの有効性，妥当性の確認

前項までの市販セメントおよび試作セメントによる検討結果より、5.4節で提案したセメントと分散剤の相性の発生メカニズムは、モルタルの流動性でも有効であり、さらに実際の市販セメントと分散剤の相性も説明しうることが確かめられた。なお、粒度分布については、内田ら<sup>23)</sup>が、 $1\ \mu\text{m}$ および $3\ \mu\text{m}$ 以下の粒子をカットすると分散剤を添加したモルタルの流動性が向上することを報告している。これは、「粒径が小さいと粒子間の相互作用ポテンシャルエネルギーにおけるポテンシャル障壁が小さくなり、粒子が凝集し、流動性が低下する」とするセメントと分散剤の相性における粒度分布の影響の結論と一致し、粒度分布に関する発生メカニズムの有効性が確認される。

以上の結果より、本研究で提案したセメントと分散剤の発生メカニズムより市販セメントでのセメントと分散剤の相性が良く説明され、発生メカニズムの有効性，妥当性が確認された。なお、セメントと分散剤の相性に関わる各要因が分散剤を用いたモルタルの流動性に及ぼす影響を模式的に図5.20に示す。

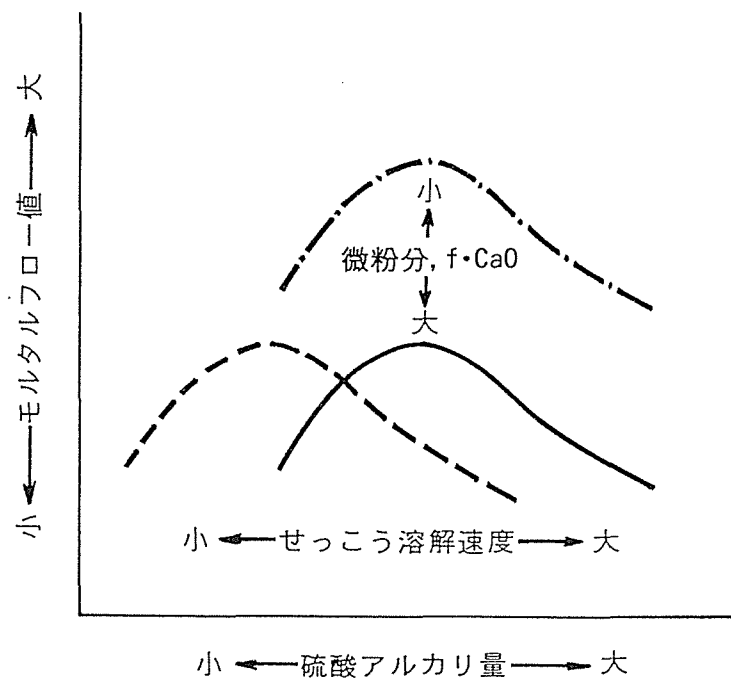


図5.20 モルタルの流動性とセメントと分散剤の相性の発生要因の影響の模式図



## 5. 6 セメントと分散剤の相性の改善方法の提案

前項までに明らかにしたようにセメントと分散剤の相性すなわち分散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の変動の発生要因として、次のようなものが挙げられる。

- i) 粒度分布
- ii) せっこう形態
- iii) 硫酸アルカリ
- iv)  $f, \text{CaO}$

ここでは、これらの成果をもとに、分散剤を用いたモルタルの流動性の改善方法を提案する。

上記の要因のうち i) 粒度分布は、セメント粉碎時のセパレータによる分級により調整が可能であり、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子をカットすることにより流動性を改善できる。

また、ii) せっこう形態および iii) 硫酸アルカリは、分散剤の吸着に対し同様な効果を示し  $\text{C}_3\text{A}$  および  $\text{C}_4\text{AF}$  に対する分散剤の吸着を抑制するが、第4章図4. 13に示すように分散剤の吸着に対する抑制効果は iii) 硫酸アルカリの方が大きい。したがって、分散剤を用いたモルタルの流動性の改善には硫酸アルカリの調整が重要であると言える。

硫酸アルカリはある量までは、 $\text{C}_3\text{A}$  および  $\text{C}_4\text{AF}$  への分散剤の吸着を抑制し、 $\text{C}_3\text{S}$  の吸着量を増すためモルタルの流動性を良好にする。これより、いわゆるアルカリ骨材反応防止のためにセメント中のアルカリを極端に低減することは、分散剤を添加したモルタルおよびコンクリートの流動性を低下させ、逆に水セメント比の増大や単位水量の増大をもたらし、その結果として硬化体組織がルーズになりむしろ耐久性が低下する危険性を示唆する。

他方、硫酸アルカリが多過ぎると、前節で示したように流動性は逆に低下する。さらに、硫酸アルカリが多いと  $\text{C}_3\text{A}$  および  $\text{C}_4\text{AF}$  とせっこうの反応を促進するため、 $\text{C}_3\text{S}$  の水和反応の加速期において  $\text{OH}^-$  濃度が高まり、 $\text{C}_3\text{S}$  の水和物である  $\text{CSH}$  が箔状となり、長期材令での硬化体組織が不均質になるため長期強度発現性が低下することが報告されている<sup>21)</sup>。したがって、硫酸アルカリ量には最適値が存在し、セメント中の硫酸アルカリがそ

の値となるようにクリンカーの原料、とくに粘土質原料中のアルカリ量を管理する必要がある。

しかし、硫酸アルカリは主に燃料から持ちこまれる硫酸分の影響を受けるためバラツキが大きいことが考えられる。この場合には、セメントに添加するせっこう形態の調整が有効となる。すなわち、せっこう形態により $\text{SO}_4^{2-}$ の溶出速度が異なるため、5.5節の図5.16および図5.17に示すように硫酸アルカリと流動性の関係をシフトすることができる。このため、硫酸アルカリが少ないセメントには半水せっこうを、硫酸アルカリが多いセメントには二水および無水せっこうを添加するとセメントの流動性を改善できる。

一方、 $f \cdot \text{CaO}$ は分散剤を吸着し $\text{C}_3\text{S}$ の吸着量を減少させるためモルタルの流動性がそこなわれる。なお、 $f \cdot \text{CaO}$ は強度発現にも関連しており、 $f \cdot \text{CaO}$ が多いセメントでは強度が出ないことが経験則で知られている。したがって、セメント中の $f \cdot \text{CaO}$ は少ない方が望ましいと言える。ところで、 $f \cdot \text{CaO}$ はクリンカーの焼成時の最高温度および冷却速度の影響を受け、最高温度が増すほど、また冷却速度が早いほど減少する。したがって、分散剤を添加したモルタルやコンクリートの流動性の改善のためには、クリンカーをいわゆる強焼きし、かつ急冷することが必要である。

以上、分散剤を用いたモルタルの流動性に対するセメントの品質面からの改善方法を示したが、これらの方法を工業的に利用するためには次の観点からの検討、評価することが必要である。

1. 技術的難易度
2. 経済性
3. 公害等の環境問題の派生

上述の観点から、各改善方法を工業的に実施できるか否かを検討すると、i)の粒度分布の調整はミルの運転状態やクリンカーの性状で微粉分量が変化し易く、セパレータの分級のみでは技術的に難しいと言える。さらに、現在のブレーン比表面積の管理は一般的かつ比較的操作の楽な空気透過法であるのに対し、粒度分布は測定方法も現在統一されておらず品質管理の面からも難しいと言える。

一方、iv)の $f \cdot \text{CaO}$ の低減はクリンカーの強焼き、急冷によって可能であるが、現在

高温で生じるNO<sub>x</sub> 低減が環境問題で言われており、クリンカーの焼成温度は低下する方向にある。

したがって、通常のセメント製造工程においては、クリンカー中の硫酸アルカリ量を適正に調整し、かつ硫酸アルカリ量に応じたせっこうの形態の適切な選択が重要であると言える。

## 5. 7 第5章の結論

本章では「レオロジー的性質 ← → 粒子の凝集性状」の観点から、セメントと分散剤の相性について検討し、サスペンション中での懸濁粒子の凝集理論、すなわちDLVO理論を基礎としたヘテロ凝集理論に基づき、分散剤の吸着によってもたらされるモルタル、ペーストの流動メカニズムを検討した。次に、検討した流動メカニズムをもとに、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムおよび発生要因の影響について明らかにし、最後に分散剤を添加したモルタルの流動性の改善方法について提案を行った。

本章で得られた結論は次の通りである。

(1) ペーストの見掛け粘度と沈降容積の間には良い対応関係があり、かつセメントと分散剤の相性の要因によって両者共に変化することが認められることから、セメントと分散剤の相性もセメント粒子の凝集・分散状態と密接な関係にあると考えられる。

(2) 各セメント構成鉱物の表面電位は、分散剤およびせっこうや硫酸アルカリ等の硫酸塩の影響を受け、これらの濃度が増すとセメント構成鉱物の表面電位は負方向に増大する。また、分散剤の有無にかかわらず $C_3A$ 、 $C_4AF$ および $C_3S$ の表面電位は、符号または絶対値が異なり、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る系であることを明らかにした。なお、硫酸塩および分散剤の共存下での表面電位は、 $C_3S$ の方が $C_3A$ に比べ絶対値が小さいことが認められた。

(3) 分散剤が存在すると $C_3A$ および $C_3S$ の表面電位は共に負となり、かつ両者とも表面電位の絶対値はせっこうのみが共存するときよりも増すため、両者の間にはより大きな静電反発力が作用し、セメント粒子は分散する。これが、分散剤によるセメントの流動化メカニズムであると考えられた。

(4) 粒子間の静電反発力は、セメント粒子の粒径の影響やセメント中の硫酸塩の形態および量によって変化するセメント粒子の表面電位の影響を受ける。このセメントのキャラクターに起因するセメント粒子間の静電反発力の変化、すなわちセメント粒子間の全相互作用ポテンシャル曲線におけるポテンシャル障壁 $V_{max}$ の変化からセメントと分散剤の相性の発生メカニズムが説明されることを示した。

(5) セメントと分散剤の相性におけるセメントの粒度分布の影響は、ヘテロ粒子系での

粒子の凝集・分散を決定する全相互作用ポテンシャル曲線のポテンシャル障壁  $V_{\max}$  に及ぼす粒子の大きさの影響から説明され、粒子径が小さいほどセメント粒子は凝集しやすくなり、セメントペーストおよびモルタルの流動性が低下することが示された。

(6) セメントと分散剤の相性における硫酸アルカリやせっこう等の硫酸塩の効果は、分散剤の選択吸着とセメント粒子の表面電位による粒子間相互作用ポテンシャル曲線におけるポテンシャル障壁  $V_{\max}$  の変化から説明された。すなわち、ヘテロ粒子系での粒子間相互作用ポテンシャル曲線におけるポテンシャル障壁  $V_{\max}$  の値は、絶対値の小さな表面電位に支配される。硫酸アルカリ等の硫酸塩が存在する分散剤添加系での絶対値の小さな表面電位は  $C_3S$  および  $C_2S$  等のシリケート相の表面電位であり、これより分散剤添加系でのセメント粒子の凝集・分散は  $C_3S$  および  $C_2S$  等のシリケート相の表面電位に依存することになる。なお、 $C_3S$  や  $C_2S$  の表面電位は吸着量が増すとともに増大する。一方、硫酸アルカリやせっこう等の硫酸塩が存在すると、セメント中の  $C_3A$  や  $C_4AF$  への分散剤の吸着が抑制され、その結果としてセメント中の  $C_3S$  や  $C_2S$  の吸着量が増大する。したがって、硫酸塩が存在する場合には、 $C_3S$  や  $C_2S$  の表面電位を大きくするため、セメント粒子は分散し、セメントペーストおよびモルタルの流動性が向上することになる。

(7) しかし、硫酸アルカリは過剰にあると電気二重層の圧縮により表面電位を低下させ、その結果モルタルの流動性が低下するのが認められ、流動性の面から硫酸アルカリ量の最適範囲があることを明らかにした。

(8) セメント中の  $f \cdot CaO$  も、分散剤を多量に吸着することからセメントと分散剤の相性に関わる要因であることが示された。なお、 $f \cdot CaO$  の効果は硫酸アルカリやせっこう等の硫酸塩の作用とは異なり、セメント中の硫酸アルカリ量およびせっこう形態が同じならば  $f \cdot CaO$  が増すほどモルタルのフロー値は減少する傾向を示した。

(9) セメントと分散剤の相性の改善方法について検討し、通常のセメント製造工程ではクリンカー中の硫酸アルカリ量を適正に調節し、かつ添加するせっこうの形態の適切な選択が重要なことを指摘した。

以上、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムとそれに対する各要因の影響を解明し、分散剤を添加したモルタルおよびコンクリートの流動性の向上に非常に有益な知見を得た。

#### 参考文献

- 1) 神戸博太郎, “濃厚分散系のレオロジー”, 材料, Vol.17, pp.459-466 (1968) ; 岡 小天編著, “レオロジー入門”, 工業調査会 (1980)
- 2) Goodeve, C.F., and Whitfield, G.W., Trans. Faraday Soc., Vol.34, p.511 (1938)
- 3) 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しい理論”, 材料, Vol.32, No.356, pp.461-470 (1983)
- 4) Massazza, F., Costa, U., and Barrila, A., “Adsorption of Superplasticizers on Calcium Aluminate Monosulfate Hydrate”, Amer. Concr. Instt., SP.68, pp.499-514 (1981)
- 5) 尾野幹也, 永嶋正久, 斎藤征士, “モルタルの初期硬化過程について”, セメント技術年報 34, pp.74-77 (1980)
- 6) Daimon, M., and Roy, D.M., “Rheological Properties of Cement Mixes: I Methods, Preliminary Experiments, and Adsorption Studies”, Cement and Concrete Res., Vol.8, pp.753-764 (1978)
- 7) 近藤連一, 大門正機, 坂井悦郎, 山中清二, “セメントの流動特性および水和反応に及ぼす高分子の影響”, セメント技術年報, 31, pp.56-59 (1977)
- 8) Xiuchun, H., Cuiyu, L., and Bopin, Y., “Effect mechanism of water reducing agent for concrete”, Proc. of 1985 Beijing int'l Symp. of cement and concrete, Beijing, China, pp.179-190 (1985)
- 9) Zelwer, A., “Electrokinetic surface properties of Portland cement minerals”, Proc. of 7th int'l Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. II, pp. II 147-152 (1980)
- 10) Collepardi, M., Monosi, S., and Moriconi, G., Cement and Concrete Res., Vol.10, pp.455-462 (1980) ; Pauri, M.M., Baldini, G., and Collepardi, M., Cement and Concrete Res., Vol.12, pp.271-278 (1982) ; M., Monosi, S., and Moriconi, and Collepardi, Cement and Concrete Res., Vol.12, pp.425-436 (1982) ; M.Pauri, M., Ferrari, G., and Collepardi, M., Cement and Concrete Res., Vol.13, pp.61-68 (1983)
- 11) Tadros, M.E., Jackson, W.Y., and Skalny, J., “Study of the dissolution and electrokinetic behavior of tricalcium aluminate”, in Colloid and Interface Science, Ed. M. Kerker, IV, p.211 (1976)
- 12) B.V. Derjaguin, Discussions Faraday Soc., Vol.18, p.85 (1954)
- 13) R.Hogg, T.W Healy and D.W.Fuerstenau, Trans. Faraday Soc., Vol.62, p.1638 (1966)
- 14) 北原文雄, 渡辺 昌, “界面電気現象”, 共立出版 (1978)
- 15) 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, pp.240-246 (1980)
- 16) Czarnecki, J., and Dabros, T., J. Colloid Interface Sci., Vol.78, P.25 (1980)
- 17) 北原文雄, 古沢邦夫, “分散・乳化の化学”, 工学図書 (1983)
- 18) Fuchs, N., Z. Physik, Vol.89, p.736 (1934)
- 19) Reerink, H., and Overbeek, J.T.G., Disc. Faraday Soc., Vol.18, p.74 (1954)
- 20) 森 祐行, 佐藤涼一, 原 剛, 麻生欣次郎, “石英・蛍石混合懸濁易粒子のゼータ電位測定”, 日本鉱業会研究業績発表講演会講演要旨集, pp.323-324 (1985)

- 21) 峯岸敬一, “アルミン酸三石灰およびけい酸三石灰の水和反応に対するアルカリ金属化合物の影響”, 学位論文, 早稲田大学 (1978)
- 22) 服部健一, “超高強度鉄筋コンクリート建造物の開発に果たす高性能減水剤の役割”, 建築雑誌, Vol.105, No.1298., pp.50-51 (1990)
- 23) 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)
- 24) 服部健一, “特殊減水剤の物性と高強度発現機構”, コンクリート工学, Vol.14, No.3, pp.12-19 (1976)
- 25) Daimon, M. ,and Roy, D.M., “Rheological Properties of Cement Mixes:II Zeta Potential and Preliminary Viscosity Studies”, Cement and Concrete Res. , Vol.9, pp.103-110 (1979)
- 26) Jennings, H.M., “The Developing Microstructure in Portland Cement”, Advances in Cement Technology, edited by Ghosh, S.N., pp.349-396 (1981)
- 27) Yamaguchi, G., and Takagi, S., “The Analysis of Portland Cement Clinker”, Proc. 5th Intern. Symp. on the Chem. of Cement, Tokyo, Vol.1, p.181 (1968)
- 28) 日本化学会編, “化学便覧”, 改定3版, 基礎編II, 丸善 (1984)

## 第 6 章 総 括

本研究は、分散剤を用いたモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響を検討し、セメントと分散剤の相性の発生原因及び発生メカニズムについて明らかにし、この発生メカニズムに基づいてセメントと分散剤の相性の改善方法を提案したものである。

すなわち、セメントと分散剤の相性を検討するためにはセメントによる流動性の相違を把握することが必須の事項であることから、まず市販のセメントについてモルタルの流動性の変動を検討し、次にセメントと分散剤の相性の発生要因の究明を目的として市販セメントのキャラクターと流動性の関係の比較および試作セメントによるモデル実験を行った。

また、上記の実験および検討によって得られた発生要因を変えた試作セメントの流動性の変動をセメントの水和、分散剤のセメントへの吸着およびセメント粒子の表面電位から検討し、セメントと分散剤の相性の発生メカニズムを提案した。

以下に本研究のとりまとめを示す。

第 1 章は序論であり、セメントと分散剤の相性についての従来知見と合わせて、分散剤によるセメントペーストの流動化についての最近の研究動向について概説し、本論文の位置付けを明らかにすると共に、論文の各章の構成を示したものである。

第 2 章では、市販の普通ポルトランドセメントを用いて、セメントと分散剤の相性という現象をモルタルのフローから評価し、これとセメントのキャラクターの関連について述べている。セメントと分散剤の相性という現象はセメント自体の性質によるセメントペーストの流動性の相違と密接に関連しており、分散剤の分散効果によりその差異が助長されることを見出している。次に、セメントのキャラクターと分散剤を添加したモルタルの流動性の関連について回帰分析より調べ、モルタルの流動性は、従来研究成果で述べられていたセメント鉱物の  $C_3A$  の含有量の影響については相関性が低く、一方、セメントの粒度分布やせっこう形態、硫酸アルカリ等の微量成分と相関性が高いことが示されている。また、市販セメントでは、これらの因子の間に相関性が認められ、モルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響を完全には特定できず、試作セメントによる確認が必要であることも同時に述べられた。



第3章では、試作セメントを用いてセメントと分散剤の相性をセメントの初期水和ならびに分散剤の吸着から詳細に考察している。まず、実験室レベルで前章にて抽出された「粒度分布」, 「せっこう形態」および「硫酸アルカリ」等の要因のみを変化させたセメントを試作し、その効果を確認している。次に、セメントペーストの流動性とセメントの初期水和および分散剤の吸着の関係について検討しており、セメントペーストの流動性の変動は水和生成物の量および形態からは説明できないが、分散剤の吸着とは密接な関係にあることを示した。

第4章では、 $C_3A$ ,  $C_4AF$ および $C_3S$  ( $C=CaO$ ,  $A=Al_2O_3$ ,  $F=Fe_2O_3$ ,  $S=Si_2O$ )等の初期水和に関連するセメント鉱物への分散剤の吸着性状を求め、前章までに得られた知見と合わせて、モルタルおよびペーストの流動性に及ぼす分散剤の吸着の影響を示した。すなわち、 $C_3A$ ,  $C_4AF$ および $C_3S$ への分散剤の飽和吸着量および吸着速度を求め、分散剤の吸着は選択的で接水直後に $C_3A$ や $C_4AF$ に多量に吸着した後 $C_3S$ に吸着することを示した。また、セメント中の硫酸塩より溶出する $SO_4^{2-}$ は分散剤と競争吸着するため、 $C_3A$ および $C_4AF$ の吸着を抑制し、その結果として $C_3S$ の吸着量を増大させることを見出している。

第5章では、セメント粒子の表面電位について述べ、さらに第2～4章で得られた結果をもとに分散剤によるセメントペーストの流動メカニズムおよびセメントと分散剤の相性の各要因の影響の原則を示している。まず、セメント粒子の凝集構造の指標として沈降容積を求め、セメントペーストの流動性の変化がセメント粒子の凝集・分散性状の相違と合致することを見出している。次に、セメント粒子の表面電位について述べ、一般に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ことを示した。さらに、分散剤の吸着とセメント粒子の凝集・分散の関係について検討し、セメント粒子の分散の原動力は分散剤の吸着に起因する表面電位の静電反発力であるとし、この反発力と Van der Waals引力の釣合いによるヘテロ凝集の立場からセメントと分散剤の相性の発生メカニズムを説明できることを述べている。なお、提案した発生メカニズムからセメントと分散剤の相性に関わる要因の影響について検討し、硫酸塩の効果は $C_3A$ ,  $C_4AF$ への分散剤の吸着の抑制による $C_3S$ の吸着量の増大の他に溶液中のイオン濃度の増大による表面電位の減少とがあり、両者のバランスによりセメント粒子の凝集・分散すなわちモルタルやセメン

トペーストの流動性が決定されることを示している。最後に分散剤添加したモルタルの流動性の改善方法として、セメント中の硫酸アルカリ量の適正な調節およびせっこう形態の適切な選択が重要であることを指摘した。

第6章は総括であり、本研究で得られた成果を要約している。

以上のように、本研究においてはセメントの水和や分散剤の吸着を基礎的に研究し、分散剤の選択吸着とセメント粒子の表面電位の不均一性を明らかにし、この結果にもとずき複雑なセメントと分散剤の相性現象を解明することができた。これらの研究結果は、分散剤を用いたコンクリートの性状改善に極めて有益と考えられる。

## 本論文に関連する研究報告

1. 名和豊春, 江口 仁, “セメント粒子の分散性状と流動性に関する一考察”, セメント技術年報, Vol.39, pp.182-185 (1985)
2. 名和豊春, 江口 仁, “セメントの初期水和と流動性に関する一考察”, セメント技術年報, Vol.40, pp.55-58 (1986)
3. 名和豊春, 江口 仁, “せっ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, Vol.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, Vol.42, pp.52-55 (1988)
5. 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・コンクリート論文報告集, No.43, pp.90-95 (1989)
6. T.Nawa, H.Eguchi and Y.Fukaya, “Effect of Alkali Sulfate on the Rheological Behavior of Cement Paste Containing a Superplasticizer”, American Concrete Institute SP-119, pp.405-424 (1989)
7. 名和豊春, 江口 仁, “セメント中の硫酸塩がセメントペーストの流動性に及ぼす影響”, セメント・コンクリート, No.517, pp.54-60 (1990)
8. 名和豊春, 江口 仁, 鈴木正弘, 深谷泰文, “高性能減水剤添加系におけるセメントの流動機構に関する一考察”, コンクリート工学年次論文報告集 12-1, pp.25-30 (1990)
9. T.Nawa, H.Eguchi, M.Suzuki and Y.Fukaya, “Study on the Fluidity of Cement Mixes Containing a Superplasticizer”, Transactions of the Japan Concrete Institute, Vol.12, pp.25-32 (1990)
10. 名和豊春, 江口 仁, 大久保正弘, “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”, 土木学会論文報告集 No.433/V-15, pp.139-147 (1991)

## 謝 辞

本研究は昭和60年から平成2年までの6年間に実施した研究成果をとりまとめたものであります。本研究をとりまとめるにあたっては、東京工業大学 長瀧重義教授、小池迪夫教授から詳細なご指導ならびに厚意ある御助言を長期間にわたり賜りました。ここに心より厚く御礼申し上げます。また、本研究においてセメントの化学的側面について小生の疑問に親切にお答え頂き、さらに貴重な御指示、御意見を賜りました東京工業大学 大門正機教授に心より感謝致します。さらに本研究のとりまとめにあたって東京工業大学 岸田英明教授、小野英哲教授、大即信明助教授、田中享二助教授の御教示、御助言を賜りました。これらの諸先生方に対し、厚くお礼申し上げます。

本研究の展開にあたっては、山口大学 後藤誠史助教授、西東京工科大学 浅賀喜与志助教授には出発点から貴重な御助言・御意見を賜り心から感謝致します。さらに、関東学院大学 洪悦郎教授、北海道大学 鎌田英治教授には卒業論文から今日まで終始御指導、御鞭撻を頂き心から感謝致します。

また、実験の実施にあたって終始御援助下さった秩父セメント株式会社常務取締役 井上 孝氏（故人）、取締役中央研究所所長 鈴木 脩氏、研究部長 田中光男氏、研究部 深谷泰文氏、同加藤和巳氏、ならびに実験に協力された江口 仁氏、大久保正弘氏、大島秀明氏をはじめとする研究部の方々に対し厚くお礼申し上げます。

最後に、千葉工業大学 宇田川重和教授には本研究の始めから今日まで終始御慈愛に満ちた御助言・御意見を賜り、さらに貴重なる励ましのお言葉を頂き、本研究の遂行・展開の励みとなりましたこと誠に感謝に堪えません。ここに改めて深謝致します。

本研究は、これら多くの方々の御指導・御支援の結果達成されたものであり、改めて感謝の意を表する次第です。