

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	流動性を重視したセメントの品質設計
Title(English)	
著者(和文)	岡村隆吉
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3281号, 授与年月日:1999年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3281号, Conferred date:1999/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

流動性を重視したセメントの品質設計

平成10年度

岡村 隆吉

Abstract

The influences of characteristics of Portland cement, inorganic blending component and fine aggregate on the fluidity and strength development of mortar were investigated for the purpose of obtaining the basic knowledge which is applicable to the quality design of cement considering the importance of fluidity. Some characteristics of the materials such as particle size distribution of cement and fine aggregate, mineral composition of cement, kinds of calcium sulfate in cement and so on were selected for the investigation, and their influences on the fluidity of mortar were discussed from the view points of three factors, “Compacting-ability of solid particles”, “Initial hydration of cement” and “Interaction between cement and organic additive”. Moreover, the influences of some of these characteristics on the strength development of mortar were also discussed from the view points of the hydration of cement in later age and the formation of the texture and structure of hardened mortar.

As a result, following four methods were considered to be effective and applicable to the quality design of the cement which shows a improved fluidity.

- (1) Lowering the fineness and broadening the particle size distribution.
- (2) Lowering the amount of interstitial phase in cement.
- (3) Addition of inorganic blending component such as limestone powder.
- (4) Ensuring proper amount of calcium sulfate hemihydrate in cement.

The 1st method is considered to be suitable for ordinary Portland cement, though it is applicable to any cement. The 2nd method has been already applied to belite rich cement, and this new cement shows a good performance in the fluidity and strength development. The 3rd method is the most simple and easy way to the improvement of fluidity. However, it is better to consider the prevention of loss in fluidity with time for the application of this method. The last method is effective for the prevention of loss in fluidity.

論文要旨

従来のセメントは主に強度発現性状を重視した品質設計のもとに製造されており、多様化した最近のコンクリートの実状には適合しない場合もあるとの認識から、セメントの品質設計はこれまでよりも流動性を重視したものに移行すべきと考える。そこで本研究では、そのための基礎的知見を得ることを主な目的として、ポルトランドセメント、無機混和材および細骨材のキャラクターがモルタルの流動性と強度に及ぼす影響を検討した。検討にあたっては、流動性を支配する要因を「固体粒子の充填性」、「セメントの初期水和反応」および「セメントと有機混和剤の相互作用」に大別し、それぞれに深く関与すると考えられる各材料のキャラクターを抽出して流動性に及ぼす影響を議論した。また、流動性に関して取り上げたキャラクターの一部については、「中長期の水和反応」と「硬化体の組織と構造の形成」に着目しながら、強度への影響を検討した。

本論文はこれらの研究を1章から6章にわけてとりまとめたものである。

第1章「緒論」では、本研究の背景と目的を述べるとともに、既往の研究を概説した。

第2章「固体粒子の充填性に関わるキャラクターと流動性の関係」では、最も関わりの深いキャラクターとしてセメントの粉末度および粒度分布と細骨材の粒度を取り上げて検討した。その結果、固体粒子の充填性が向上すれば流動性も良好になることを明らかにした。また、固体粒子の充填性の向上に必要なセメントの粉末度および粒度分布は、使用する細骨材の粒度によって異なり、一般のコンクリートに使用される細骨材に対しては、セメントの粒度分布に最適の領域が存在することなどを示した。

第3章「セメントの初期水和反応に関わるキャラクターと流動性の関係」では、キャラクターとしてセメントの鉱物組成と無機混和材の種類、細骨材中の粘土鉱物を取り上げ、初期水和反応と流動性の関係を検討した。鉱物組成に関する部分では、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤（SP剤）を用いた低水セメント比（W/C）モルタルについて解析し、高ビーライトセメントは、普通セメントなどに比べて流動性が良好で経時変化も小さく、練混ぜ温度の影響を受けにくいこと、初期水和反応は練混ぜ直後の流動性には影響するが、時間が経過するとSP剤の分散効果が主要な役割を担うようになることなどを明らかにした。無機混和材に関する部分では、石灰石微粉末や高炉スラグ微粉末の添加は、SP剤を用いた低W/Cモルタルの練混ぜ直後の流動性を改善するが、その反面、フローロスの増大をまねくことを示した。細骨材中の粘土鉱物に関しては、モンモリロナイトが存在すると液相中の Ca(OH)_2 飽和比が著しく低下するため、セメントの初期水和反応が通常とは異なる過程をたどり、流動性に大きな影響を及ぼすことを示した。

第4章「有機混和剤との相互作用に関わるキャラクターと流動性の関係」では、有機混和剤との相互作用に関わるものとしてセメント中の石膏の種類と無機混和材の種類を取り上げ、SP剤を用いた低W/Cモルタルの流動性を検討した。その結果、粉末度や粒度分布、鉱物組成などが大差ない場合でも、石膏の種類によりモルタルの流動性に大きな差を生じることを示した。更に、液相組成の解析結果から、練混ぜ直後の流動性が良好となる最適の石膏飽和比が存在すること、練混ぜ直後の石膏飽和比が高いときほどフローロスが小さいことを明らかにした。また、無機混和材の添加によるフローロスの増大は、主に練混ぜ直後の石膏飽和比が低くなるためであり、半水石膏の併用によりフローロスを抑制できるのは、練混ぜ直後の石膏飽和比を高めることにより経時的な飽和比の低下が顕著となり、高石膏飽和比下で収縮していたSP剤が時間経過とともに伸長して分散効果が増大するためであることが示唆された。

第5章「流動性に関わるキャラクターの異なる材料を用いたモルタルの強度発現」では、まず最初に、セメントの粒度分布と細骨材の粒度および形状の最適化により、固体粒子の充填性の向上と大幅なW/Cの低減、ならびに早期高強度化が実現できることを示すとともに、低W/Cモルタルの強度が10-50nm程度の空隙量に依存することを示した。次いで、セメントの鉱物組成に関して、高ビーライトセメントは他のセメントに比べてW/Cの低減が容易で、低W/C条件下では初期材齢でも実用上問題

のない強度が得られること、同一 W/C で比較しても長期材齢での強度増進が顕著であることを示した。また、硬化体中の水和物の組成や生成量、分布などを解析し、空隙径分布だけでは評価できない硬化体組織の相違が高ピーライトセメントの長期高強度に寄与していることを明らかにした。最後に、無機混和材を添加したモルタルについて、高温養生時の強度が空隙量の割に低い値となる場合があることを示した。また、このような空隙量と強度の関係には、硬化体の組織形成に関わる水和物の形態や比表面積の変化と水和物粒子間の凝集力の相違が影響していること、C-S-H の構造の相違も関与している可能性があることなどが示唆された。

第 6 章「総括」では各章で記述した研究結果を総括した。

目次

1 章 緒論	7
1.1 はじめに.....	7
1.2 本研究の目的と範囲.....	8
1.3 本研究に関係する既往の研究.....	10
1.3.1 固体粒子の充填性と流動性に関する研究.....	10
(1) 単純な系での固体粒子の充填性.....	10
(2) 粒度分布を持つ粒子群の充填性	11
(3) セメントおよび骨材粒子の充填性と流動性.....	12
1.3.2 セメントの初期水和と流動性に関する研究	14
(1) 初期水和と流動性の関係.....	14
(2) 初期水和反応と流動性に影響するセメントのキャラクター	15
1.3.3 セメントと有機混和剤の相互作用と流動性に関する研究	17
1.3.4 セメントの水和と強度発現に関する研究.....	19
(1) 硬化体の組織および構造と強度の関係.....	19
(2) セメントのキャラクターと中長期の水和の影響.....	20
1.4 本研究の構成と概要.....	23
2 章 固体粒子の充填性に関わるキャラクターと流動性の関係	35
2.1 はじめに	35
2.2 セメントペーストとモルタルの流動性の相違	36
2.2.1 目的.....	36
2.2.2 試料および実験方法	36
(1) セメント試料	36
(2) 初期水和特性の解析.....	36
(3) 流動性の評価.....	36
2.2.3 結果と考察.....	38
(1) セメントの鉱物組成と初期水和.....	38
(2) セメントの初期水和とセメントペーストの流動性の関係.....	38

(3) セメントペーストとモルタルの流動性の相違	40
2.2.4 まとめ	41
2.3 セメントの粉末度および粒度分布と固体粒子の充填性の関係	43
2.3.1 目的	43
2.3.2 試料および実験方法	43
(1) セメント試料	43
(2) 固体粒子の充填性の評価	43
2.3.3 結果と考察	45
(1) セメントのブレーン比表面積の影響	45
(2) セメントの n 値の影響	45
2.3.4 まとめ	48
2.4 固体粒子の充填性と流動性の関係	49
2.4.1 目的	49
2.4.2 試料および実験方法	49
(1) セメント試料	49
(2) 流動性の評価	49
2.4.3 結果と考察	50
(1) セメント粒子の充填性とセメントペーストの流動性の関係	50
(2) 細骨材を含む固体粒子全体の充填性とモルタルの流動性の関係	51
(3) セメント-細骨材混合物の充填性とコンクリートの流動性の関係	53
2.4.4 まとめ	53
2.5 第2章の結論	54
3 章 セメントの初期水和反応に関わるキャラクターと	
 流動性の関係	57
3.1 はじめに	57
3.2 セメントの鉱物組成がモルタルの流動性に及ぼす影響	58
3.2.1 目的	58
3.2.2 試料および実験方法	58
(1) 試料	58
(2) 実験方法	59
3.2.3 結果と考察	61
(1) 各練混ぜ温度におけるフレッシュモルタルの流動性	61

(2) 各練混ぜ温度におけるセメントの初期水和反応.....	63
(3) 各セメントの高性能 AE 減水剤の吸着特性およびゼータ電位.....	67
(4) 合成セメント組成物の BET 比表面積とゼータ電位.....	70
(5) モルタルの流動性の経時変化に及ぼす初期水和反応とゼータ電位の影響	72
3.2.4 まとめ	75
3.3 無機混和材の添加がモルタルの流動性に及ぼす影響	77
3.3.1 目的.....	77
3.3.2 試料および実験方法	77
(1) 試料.....	77
(2) 実験方法.....	77
3.3.3 結果と考察.....	78
(1) 無機混和材の種類および量とモルタルの流動性の関係	78
(2) 無機混和材の種類および量とモルタル中のペースト部分の BET 比表面積の関係...	79
(3) ペースト部分の BET 比表面積とモルタルの流動性の関係.....	80
(4) 無機混和材の種類および量と高性能 AE 減水剤の吸着量の関係	81
(5) 高性能 AE 減水剤の吸着量とモルタルの流動性の関係.....	81
(6) 単位表面積あたりの吸着量とモルタルの流動性の関係.....	82
(7) ゼータ電位とモルタルの流動性の関係	83
3.3.4 まとめ	84
3.4 細骨材中の粘土鉱物がモルタルの流動性に及ぼす影響	85
3.4.1 目的.....	85
3.4.2 試料および実験方法	85
(1) 試料.....	85
(2) 実験方法.....	85
3.4.3 結果および考察.....	86
(1) 細骨材のキャラクター.....	86
(2) フレッシュモルタルの流動性.....	89
(3) モルタル中のセメントの初期水和.....	90
(4) フレッシュモルタルの流動性とセメントの初期水和反応の関係.....	94
3.4.4 まとめ	95
3.5 第 3 章の結論.....	96
4 章 有機混和剤との相互作用に関わるキャラクターと流動性の関係	101

4.1 はじめに	101
4.2 石膏の種類および量の異なるセメントを用いたモルタルの流動性	102
4.2.1 目的.....	102
4.2.2 使用材料および実験方法.....	102
(1) 試料.....	102
(2) 実験方法.....	102
4.2.3 結果と考察.....	104
(1) 石膏の種類および量の異なる工場セメントを用いたモルタルの流動性.....	104
(2) 半水石膏の添加がモルタルの流動性に及ぼす影響.....	105
(3) 石膏の種類および量と液相中の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の影響.....	107
(4) 液相中の石膏飽和比と吸着量およびモルタルの流動性の関係.....	108
(5) モルタルの流動性に対する液相中の石膏飽和比の作用機構に関する考察	110
4.2.4 まとめ	112
4.3 無機混和材を添加がモルタルの流動性に及ぼす影響	113
4.3.1 目的.....	113
4.3.2 試料および実験方法	113
(1) 試料.....	113
(2) 実験方法.....	113
4.3.3 結果と考察.....	114
(1) 各種石膏の添加が石灰石微粉末添加モルタルの流動性に及ぼす影響	114
(2) 液相組成とモルタルの流動性の関係.....	114
4.3.4 まとめ	117
4.4 第4章の結論.....	118
5 章 流動性に関わるキャラクターの異なる材料を用いた モルタルの強度発現	121
5.1 はじめに	121
5.2 固体粒子の充填性とモルタルの強度発現 (球形骨材による充填性向上と高強度化)	122
5.2.1 目的.....	122
5.2.2 試料および実験方法	122
(1) 試料.....	122
(2) 実験方法.....	123

5.2.3 結果と考察.....	124
(1) 水和特性.....	124
(2) 空隙構造.....	126
(3) 強度発現.....	126
(4) 空隙量と強度の関係.....	127
5.2.4 まとめ	128
5.3 固体粒子の充填性とモルタルの強度発現	
(粒度分布による充填性向上と高強度化)	129
5.3.1 目的.....	129
5.3.2 試料および実験方法	129
(1) 試料.....	129
(2) 実験方法.....	130
5.3.3 結果と考察.....	131
(1) セメントー細骨材混合系の充填性	131
(2) モルタルの流動性	132
(3) 水セメント比と強度の関係（水中養生）	133
(4) 養生条件と強度の関係.....	134
(5) 水和および硬化体構造.....	135
5.3.4 まとめ	138
5.4 鉱物組成の異なるセメントを用いたモルタルの強度発現	139
5.4.1 目的.....	139
5.4.2 試料および実験方法	139
(1) 試料.....	139
(2) 水和特性の解析.....	139
(3) 硬化モルタルのキャラクタリゼーション.....	141
(4) モルタル強度.....	142
5.4.3 結果と考察.....	142
(1) 水和特性.....	142
(2) 硬化モルタルにおける組織形成	148
(3) モルタル強度.....	152
(4) モルタルの強度と空隙量の関係	155
(5) 荷重された硬化モルタルにおけるクラックの進展.....	156
(6) 各セメントの水和量とモルタルの圧縮強度の関係.....	157
5.4.4 まとめ	158

5.5 無機混和材の添加がモルタルの強度発現に及ぼす影響	160
5.5.1 目的.....	160
5.5.2 試料および実験方法	160
(1) 試料.....	160
(2) モルタル圧縮強さ試験.....	161
(3) 空隙構造の測定.....	161
(4) C-S-H の組成と構造の測定.....	161
5.5.3 結果.....	162
(1) 空隙径分布とモルタル圧縮強さの関係.....	162
(2) 生成水和物の種類および組織.....	164
(3) C-S-H の組成.....	166
(4) C-S-H の構造.....	167
5.5.4 考察.....	170
5.5.5 まとめ	171
5.6 第 5 章の結論.....	173
6 章 総括	179

1章 緒論

1.1 はじめに

19世紀初頭にイギリス人の Joseph Aspdinによりポルトランドセメントが発明されて以来、セメント・コンクリートは近代の土木・建築において不可欠の材料として利用され続けてきた。このような長い年月にわたってセメント・コンクリートが確固たる地位を維持してきたのは、水で練混ぜることにより流動状態となるため複雑な形状でも比較的容易に成形することが可能であり、適切な養生期間を経た後には堅固で耐久性のある構造物が得られること、このような優れた性質を安価で大量に提供できる材料が他に存在しないことなどによるところが大きい。

こうした背景の中でセメント産業は、高効率の大量生産技術を追求し、安価であるという長所を保つことに成功してきた。一方、セメントの品質設計や品質管理に関しては、JIS規格に定められた極めて特殊な条件下で求められるモルタル強さ試験の結果を重視して行われる傾向にあった。特に、豊浦標準砂を用いる旧JIS規格のモルタル強さ試験は、水セメント比(W/C) 65%という極端な高W/Cで行われるため、流動性を得るのは比較的容易で問題になることが少ないのに対して、強度に関しては極めて厳しい条件であり、そのような特殊な条件下で高い強度を早期に発現するのが良いセメントとされてきたわけである。

流動性よりも強度発現を重視したセメントは、例えば、早期脱型によるコンクリートの製造効率の向上などを重視した従来からのユーザーニーズには合致しており、その意味では適切な品質設計がなされてきたといえる。しかしながら、近年では、低発熱や高流動、高強度、高耐久など、コンクリートに対する要求も多様化してきている。コンクリートに高強度や高耐久といった性能を付与しようとする、従来よりもW/Cを大幅に低減することが必要となるが、流動性はこれらとは相反する関係にありW/Cの低減に伴って低下するため、施工に必要な流動性を確保することが重要な課題となる。

実際の高流動コンクリートや高強度コンクリートでは、最新のポリカルボン酸系高性能AE減水剤を用いて大幅なW/Cの低減と適正な流動性の確保を実現しているわけであるが、セメントの品質によっては高性能AE減水剤の使用量が過大となって凝結遅延などの問題を生じることもありうる。また、高性能AE減水剤によりW/Cを低減したときの流動性はセメントや骨材のわずかなキャラクターの相違により敏感に変化するため、経時変化をも含めて良好な性状を安定的に得ることは容易ではない。その一方、強度に関しては、低W/Cであるがゆえに密実な硬化体が形成されやすく、セメントの水和反応にそれほど依存しなくても高い強度を得ることが可能である。従って、このような用途に用いるセメントでは、従来よりも流動性に重点を置いた品質設計がなされることが好ましいといえる。

流動性の良好なセメントを設計し、これを安定して製造・供給することができれば、高流動や高強度といった高度な配合設計と厳密な品質管理を要するコンクリートをより容易に製造す

ることが可能となり、セメントユーザーに対して大きなメリットを提供することにつながる。また、流動性の良好なセメントは、一般的なコンクリートの場合でも、単位水量と単位セメント量を低減してコストメリットを得ながら、乾燥収縮量や発熱量の低減といった品質上のメリットを期待することも可能である。

種々の使用条件下で安定的に良好な流動性を示すセメントを設計・製造するためには、まずはじめにセメントおよびその他使用材料のキャラクターと流動性の関係を十分に把握することが必要である。また、それら流動性に関わる材料のキャラクターは、同時にセメントの中長期の水和反応や硬化体の組織および構造の形成にも影響を及ぼし、結果として強度や耐久性をも左右するので、セメントの品質設計に際しては、強度をはじめとする硬化後の物性とのバランスを考慮しながら、流動性の向上を図っていくことも必要といえる。

1.2 本研究の目的と範囲

上述のような背景に基づいて、本研究では、流動性に関わるセメントのキャラクターを最適化する上で基盤となる知見を得ることを主な目的として、強度に及ぼす影響をも考慮しながら、細骨材を含む各材料のキャラクターとモルタルの流動性との関係を検討した。

流動性に関わるセメントのキャラクターは数多く、石灰石や高炉スラグなどの無機混和材を添加する場合には、それらのキャラクターも重要となる。また、使用する骨材の品位や配合条件などにより、得られる結果が異なることも多い。従って、これら各種材料のキャラクターが流動性に及ぼす影響を整理し、体系的な結論を得るためには、流動性を支配している要因（あるいはメカニズム）をいくつかに大別して、それぞれの観点から議論していくことが必要と考えられる。

そこで本研究では、Fig. 1.1に示すように、流動性を支配する要因として「固体粒子の充填性」と「セメントの初期水和反応」、「セメントと有機混和剤の相互作用」という3種に着目し、流動性に関わる数多くのキャラクターのなかから、それぞれの要因に大きな影響を及ぼすと考えられるキャラクター（図中に斜体文字で示す）を抽出して取り扱っていくこととした。

また、上述のような観点から取り上げた流動性に関わる各種キャラクターのうちの一部については、流動性と強度発現性のバランスを考慮したセメントの品質設計の実現に貢献するべく、「中長期の水和反応」と「硬化体の組織および構造の形成」に着目しながら、強度に及ぼす影響を検討した。水和反応はセメントが硬化して強度を発現するための根本的なメカニズムであり、組織と構造は硬化体の強度の大きさを決定づけるものであるので、これらの解析結果をもとに、材料の各種キャラクターの変化が強度に影響を及ぼす理由を考察した。

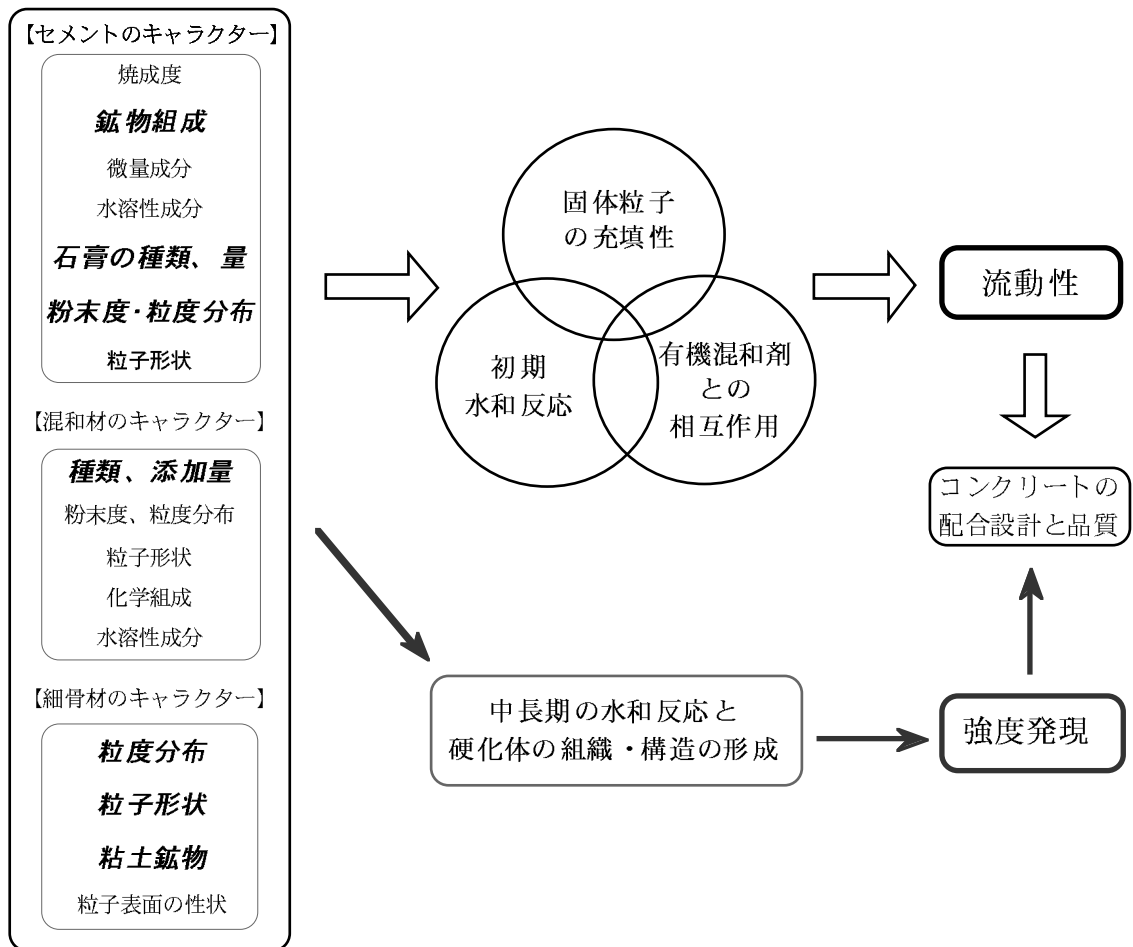


Fig. 1. 1 本研究で取り上げた材料のキャラクターと着目した要因

1.3 本研究に關係する既往の研究

1.3.1 固体粒子の充填性と流動性に関する研究

モルタルは、水と固体粒子（セメント粒子と細骨材粒子）により構成される 2 相材料とみなすことができる。このような系の流動性は、系に作用する外力の種類と大きさに応じて系が示す抗力の大きさに依存する。抗力が生じる原因は、固体粒子同士の衝突または摩擦、あるいは粒子間に形成された接触点の破壊などによるものであり、抗力の大きさは、粒子表面の摩擦係数や粒子間接触点の結合力などにも影響されるが、大部分は粒子同士が接触する確率と粒子間の接触点数によって定まるものと理解される¹⁾。一定の水量を固体粒子に加える場合、粒子が密に充填しやすいものであれば、粒子間の空隙を埋めることに費やされる水が少なくなり、その分だけ粒子周辺に形成される水膜の厚さが増大して粒子間距離が広がり、粒子同士が接触する確率は低下すると考えられる。従って、固体粒子の充填性の向上は、流動性に寄与する重要な要因と位置づけられる。

(1) 単純な系での固体粒子の充填性

固体粒子の充填を考える上で最も単純な系である同大球の充填の場合、素木²⁾によれば、粒子間の接触数（配位数 coordination number）の増加は充填度を増し、特に 8 配位以上では配位数と空隙率が逆比例の関係にあること、実験的に振動およびつきかためを行って調べると 12 配位の充填は得られず、6 配位と 12 配位の混合されたような充填となり、平均して 8 配位の充填に相当する空隙率 39%程度となることなどが知られている。

大きさの異なる 2 種の球が充填する場合³⁾、配位数が大きくなるほど空隙率は小さくなること、配位数が大きいときには最小の空隙率を得るために必要な大球の量が多くなること、実際の振動による充填の際には 6 配位から 8 配位に相当する充填を示し、砂を用いた実験では、粗砂と微砂の粒径比 ($R_1/R_2=0.224/0.0045$) が約 50 のとき、粗砂 70%と微砂 30%を混合することにより最小の空隙率約 20%が得られ、この値は同大球で得られる最小値よりも小さいことなどが知られている。また、Furnas³⁾は、二成分粒度粉体層の充填に関して、空隙率が最小となる大粒子と小粒子の混合比が存在すること、粒径比（小粒子径／大粒子径）が大きいときほど、最小の空隙率を得るために必要な大粒子の量が多くなることなどを実験的に明らかにしている。大粒子または小粒子が単独で充填したときの空隙率の相違が二成分系の充填に及ぼす影響に関しても多くの実験データ⁴⁾があり、特に前述の Furnas³⁾は、単独充填のときの空隙率が大きいものを使用すると、二成分系で最小の空隙率を得るために必要な大粒子の量が減少することを示している。

粒径の大きく異なる 3 種の球 ($R_1 \gg R_2 \gg R_3$) が 8 配位で充填する場合に得られる最小の空隙率は理論的には約 6%であり、そのときの混合割合は球 R_1 が 64.45%、球 R_2 が 25.25%、球 R_3 が 10.07%である⁵⁾。一方、Westman⁶⁾らが $R_1=0.224\text{cm}$ 、 $R_2=0.036\text{cm}$ 、 $R_3=0.0045\text{cm}$ の砂を用いて行った実験で得られた最小の空隙率は 15.5%であり、より緻密な充填を得ようとすれば粒径の

差を大きくする必要がある。また、三成分系において最小の空隙率の得られる混合比は、各粒子の粒径比によって異なり、中間の粒子が存在しないほうが緻密な充填が得られる場合もある⁶⁾⁷⁾。

(2) 粒度分布を持つ粒子群の充填性

粒度が連続的に変化する場合に最も緻密な充填が得られる条件としては、Fuller⁸⁾がコンクリート用骨材の充填に関して1907年に提案したFuller曲線が知られている。更にAndreasen⁹⁾は、Fullerの分布を次式で表した。

$$U_{(D_p)} = (D_p/D_{p_{\max}})^q \text{ -----(1. 1)}$$

ここで、 $U_{(D_p)}$ は積算ふるい下%, $D_{p_{\max}}$ は最大粒子径, q はFuller指数で、 q 値が小さくなると小粒子の割合が多くなり、大きくなると大粒子の割合が増加する。疎充填では $q=1/2$ 、密充填では $q=1/3$ になることが実験的に確かめられており、上述のFuller曲線は $q=2/3 \sim 1/3$ に相当する。Schmidt¹⁰⁾は、球状の粒子に比べて、角張った粒子を使用したときのほうが、緻密な充填の得られるFuller指数 q が小さくなることを示している。

このような粒度分布を持つ粒子群の充填に関しては、鈴木ら¹¹⁾¹²⁾や伊藤ら¹³⁾¹⁴⁾のコンピュータによるランダム充填過程のシミュレーションや、大内山ら¹⁵⁾¹⁶⁾の配位数モデルを出発点にした理論計算などにより解析がなされている。なかでも伊藤ら¹⁴⁾は、Rosin-Rammler分布に従う粒子群について検討を行っており、分布のシャープさを表す n 値が小さくなるほど充填率が增大すること、2種の粒子群を混合する場合、 n 値の小さい大径の粒子群に n 値の大きい小径の粒子群を混合すると混合前よりも充填率が低下すること、 n 値の大きい大径の粒子群に対しては小径の粒子群の n 値に充填率が最大となる最適領域が存在することなどを示している。この結果は、2種の粒子群の38.6%残分径の比を10/1としたときのものであり、セメントと一般的な細骨材の粒径の差異はこれよりも相当に大きいので、そのままでは適用できないが、セメントの最適粒度分布を考える上で非常に有用な知見といえる。

実際の粉粒体では粒子間に凝集力（あるいは付着力）が作用するため、ある粒径以下になると凝集力の影響が相対的に増大して充填性に影響するようになることが知られており、Roller¹⁷⁾はこの関係を次のような実験式で表している。

$$\begin{aligned} V &= k (1/D_s)^n && (D_s \leq D_c \text{ のとき}) \\ V &= K && (D_s \geq D_c \text{ のとき}) \end{aligned} \text{ ----- (1. 2)}$$

ここで、 V : 充填粒子 1g あたりの空隙 (cm^3)

D_s : 粒子の面積平均径 (μm)

D_c : 臨界粒径 (μm)

k, n, K : 定数

この実験式によれば、粒子の面積平均径 D_s が臨界粒径 D_c より小さい場合には、 D_s が小さく

なるほど充填は疎となり、 D_s が D_c より大きい場合には充填性への D_s の影響がなくなる。セメント粒子の場合の定数 k, n, K および臨界粒径 D_c は、それぞれ 2.5, 0.83, 0.26 および 16.2 程度であることが実験的に確かめられている。また、鈴木ら¹²⁾は、この Roller の式を組み込んだ付着性粒子充填層の空隙率推定のためのモデル式を提案している。

これらのことから、セメント系において充填性を議論する際に、セメントの粉末度（あるいは平均粒子径）と粒度分布が重要になるのはもちろんであるが、複数の粒子群が共存する場合には、それぞれの粒子群の粒度分布の特徴や各粒子群の間の粒径比などに応じて複雑な影響が現れるので、骨材の粒度および粒度分布をも考慮することが不可欠といえる。また、Kuno ら¹⁸⁾が示しているように、粒子の形状も充填性に大きく影響する。球状化セメント¹⁹⁾のような特殊な処理をしないかぎり、一般的なポルトランドセメントの粒子形状の相違は比較的小さいが、フライアッシュのような球形粒子を多量に添加した場合や、形状の大きく異なる骨材を使用した場合については粒子形状の影響を考慮する必要があると考えられる。

(3) セメントおよび骨材粒子の充填性と流動性

セメントの粉末度および粒度分布とセメントペーストの流動性の関係については、Sprung ら²⁰⁾が詳細な検討を行っている。その結果によれば、セメントの粒度分布がほぼ同等と見なせる場合、セメントの粉末度の増大（38.6%残分径の低下）に伴ってセメントペーストの流動性は低下し、粉末度が同等の場合には、粒度分布がブロードになる（Rosin-Rammler 式から導かれる n 値の低下）に従ってセメントペーストの流動性は向上する。また、内田ら²¹⁾は、セメント中の微粉分の分級除去によりセメントペーストの流動性が向上することを示している。近藤ら²²⁾は、粒度分布をシャープにすることにより流動性が低下することに言及しており、吉田ら²³⁾は、高微粉碎したセメントに中間粒群や粗粉粒群を組み合わせると不連続粒度組成とすることによりセメントの充填性とセメントペーストの流動性を改善できることを示している。また、遠藤ら²⁴⁾は、普通ポルトランドセメントに石灰石微粉末を添加した粉体の充填性について報告している。ブレーン比表面積および n 値の低下により充填性が向上する結果となっており、上述の Sprung ら²⁰⁾が示したセメントペーストの流動性の結果と良く対応する。星野ら²⁵⁾も、普通ポルトランドセメントに粒子径の異なる石灰石微粉末を添加して粒度分布を広くすることにより、充填性とペーストの流動性が向上することを示している。

一方、モルタルの流動性は、内川ら²⁶⁾や宇智田ら²⁷⁾²⁸⁾が報告しているように、細骨材の共存により固体粒子の充填性が変化するため、セメントの粉末度および粒度分布の影響は使用する細骨材の種類ごとに異なり、セメントペーストの流動性の傾向とは対応しない。内川ら²⁶⁾は、各種細骨材に適合するセメントの粉末度および粒度分布についても言及しているが、やや定性的な議論にとどまっており、より定量的なデータの提示が望まれる。また、遠藤ら²⁴⁾も、モルタルでは粉体の n 値が 0.8 程度のところに流動性（モルタルの降伏値）が最大となる領域が存在し、粉体単味の充填性の傾向とは異なることを示している。ただし、遠藤らは、この原因をセメントの水和による微粒子間の架橋によるものと推測しており、細骨材の共存による充填性の変化は

考慮していない。セメントの初期水和の影響を考慮しながら、充填性の相違が流動性に及ぼす影響を整理しなおすことが必要と考えられる。

固体粒子の充填性が流動性に影響するのは、上述のように、流動性に寄与する粒子周辺の実質的な水膜の厚さが変化するため²⁹⁾と考えられる。吉野ら³⁰⁾³¹⁾³²⁾は、このような実質的な水膜の厚さ（余剰水膜厚）を、結合材の粉末度、実績率および結合材容積割合から計算し、ペーストの流動性と密接な関係があることを示している。また、藤原ら³³⁾³⁴⁾は、吉野らと同じ方法で求めた余剰水膜厚がモルタルの降伏値と良く対応することを示している。ただし、モルタルの塑性粘度については、余剰水膜厚だけで説明するのは困難であり、ナフタレンスルホン酸塩系高性能減水剤の吸着量増加に伴う塑性粘度の増大を考慮する必要があるとしている。

上述のような余剰水膜厚の考え方は、対象とする系を水と固体粒子の2相材料として扱っている。従って、余剰水膜厚によるペースト部分の性状の変化が系全体の流動性に及ぼす影響を議論するためのものと解釈できる。一方、西堀ら³⁵⁾や松下ら³⁶⁾³⁷⁾は、モルタルまたはコンクリートをペーストと骨材の2相材料と考え、Powers³⁸⁾の提案にもとづいて骨材表面を被覆する余剰ペースト膜厚を計算し、流動性と良く対応することを示している。余剰ペースト膜厚は、骨材の比表面積、実績率および骨材容積割合などから求められるものであり、使用する粉体のキャラクターの相違によるペースト部分の性状の変化がない場合には、使用する骨材の相違などに起因する流動性の変化を予測する上で非常に有効な手法といえる。このように、余剰水膜厚理論と余剰ペースト膜厚理論における固相と液相のとらえ方が異なるのは、研究目的の違いを反映したものと考えられるが、何れも固相として取り扱う粒子の充填性が流動性に大きく影響するという点では一致している。

固体粒子の充填性を改善し、高流動コンクリートや高強度コンクリートの配合の領域で良好な流動性が得られるようにしたものとして、粒度調整セメント³⁹⁾が知られている。粒度調整セメントは、ポルトランドセメントに粉末度および粒度分布の異なる粉体を混合することによって充填性を向上を図っているが、このように多種の粉体を混合して使用する場合、各粉体に固有の粒子形状の影響も無視できないものとなる。例えば、枝松⁴⁰⁾は、岡村ら⁴¹⁾の提案した高流動コンクリートの配合設計法を発展させ、各種粉体の拘束水比と変形係数を、粉体の粒径指数と形状係数から予測する方法を提案している。また、星野ら⁴²⁾や Sakai ら⁴³⁾も、球状シリカ粒子の使用により充填性と流動性が向上することを示している。

骨材の粒子形状も、粒子の充填性に大きく影響し流動性を左右する。例えば、重倉ら⁴⁴⁾は、川砂と砕砂を用いたコンクリートにおいて、同一スランプ値を得るのに必要な単位水量が骨材の粒形判定実績率と直線関係にあることを示しており、藤井ら⁴⁵⁾もモルタルのフローに関して同様の結果を得ている。また、枝松⁴⁶⁾は、細骨材の拘束水比と変形係数を細骨材の粒度分布特性値と粒子形状から予測する方法を提案しており、細骨材同士の接触や噛み合いにより変形抵抗が生じ始める細骨材相互作用開始容積比が細骨材の平均粒径と実績率から算定される平均粒子間距離に関係していることを明らかにしている。骨材は現実には様々な形状のものが用いられており、固体粒子の充填性と流動性を議論する上で、骨材の粒子形状を考慮することは極めて重要と考

えられる。

1.3.2 セメントの初期水和と流動性に関する研究

(1) 初期水和と流動性の関係

服部ら¹⁴⁶⁾は、セメントの水和という化学的な要因を無視しても、粒子の物理的な凝集現象だけからセメントペーストのレオロジー特性やコンクリートのスランプロスを明快に説明しうることを示している。しかし、セメントの水和には、自由水の減少と比表面積の増大により、粒子同士が接触する確率を増し、粒子間に架橋構造を形成して接触点数を増やすことにより、流動性を低下させる効果が存在するのも事実である。半水石膏の急激な水和に伴う二水石膏の析出⁴⁷⁾⁴⁸⁾や、エトリンガイトの過剰な生成⁴⁹⁾⁵⁰⁾により、流動性が早期に低下し異常凝結に至る場合があるのは、その極端な例であろう。

また、有機混和剤を添加した系では、セメントの初期水和反応は混和剤の吸着と分散効果の発現にも影響し、流動性を左右する。長滝ら⁵¹⁾は、ナフタレンスルホン酸塩系高性能減水剤を用いたセメントペーストのレオロジー定数がセメントの初期水和過程における水和発熱量の増加とともに増大することを示し、その理由を、セメント粒子表面に吸着した高性能減水剤がその後生成する水和物に取り込まれるかあるいは水和物と反応して分散効果を失うためと説明している。更に、長滝ら⁵²⁾は、高炉スラグ微粉末の置換率が異なるセメントを用いたコンクリートのスランプロスについて、遅延剤による初期水和抑制の効果を検討し、初期水和反応と物理的凝集の両方がスランプロスに関与していること、両者の影響度が高炉スラグ微粉末の置換率に応じて変化することなどを示している。

初期水和生成物がセメント粒子表面の高性能減水剤を収蔵して分散効果を失わせることは、服部ら⁵³⁾も指摘しており、高性能減水剤の添加時期（同時添加と後添加）により分散効果の大きさが異なるのはこのためとしている。各セメント組成鉱物へのナフタレンスルホン酸塩系高性能減水剤の吸着量は、 $C_3A + \text{半水石膏} \gg C_4AF + \text{半水石膏} \gg C_3S$ の順であり⁵⁴⁾、各鉱物の初期水和反応により生成する水和物の量（あるいは比表面積）の違いを反映しているものと考えられる。これを裏付けるデータとしては名和ら⁵⁵⁾の報告があり、吸着量がエトリンガイト生成量に比例して増大することを示している。また、Dosch⁵⁶⁾は、カルシウムアルミネート水和物の層間に有機分子が入り錯体を形成することを報告しており、Mascoloら⁵⁷⁾や名和ら⁵⁴⁾は、カルシウム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るとしている。また、Costaらも、ナフタレンスルホン酸塩系高性能減水剤を使用した系において、エトリンガイトとともにorganomineral compoundが生成し、両者の生成割合は初期の SO_3/SO_4^{2-} 比によって決まるとしている。

また、服部ら⁵⁸⁾によれば、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を用いたコンクリートの流動性の経時変化は、液相中に残存する高性能減水剤の濃度に依存する。このため、セメントの初期水和に伴って多量の高性能減水剤が吸着されると、水和による消費分を液相から補うことが困難になるため、流動性の経時的な低下が顕著となる⁵¹⁾。

このように、セメントの初期水和反応は、自由水の減少と比表面積の増大による粒子間の架橋構造（あるいは凝集構造）の形成と、有機混和剤の吸着および分散効果の発現に作用することによって流動性に影響すると考えられ、ナフタレンスルホン酸塩系高性能減水剤を使用した場合については多くのことが明らかにされている。しかしながら、最近の高流動コンクリートや高強度コンクリートに用いられているポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤には多くの種類があり、その分散機構⁵⁹⁾⁶⁰⁾⁶¹⁾⁶²⁾⁶³⁾もナフタレンスルホン酸塩系高性能減水剤とは異なる。このため、これら新規の高性能 AE 減水剤を使用したケースでは、セメントの初期水和反応の影響が違ふかたちで現れることも予想される。

(2) 初期水和反応と流動性に影響するセメントのキャラクター

ポルトランドセメントは、エーライト、ビーライト、 C_3A 、 C_4AF という 4 つの主要鉱物からなるクリンカーに石膏を添加して微粉砕した粉体である。従って、ポルトランドセメントの初期水和反応に最も大きく影響するキャラクターは粉末度と鉱物組成のふたつであり、次いでクリンカーの焼成度や微量成分、石膏の種類などがあげられる。また、無機混和材を使用する場合にはその種類と量が影響する。

セメントの粉末度が初期水和反応に及ぼす影響については、宇智田⁶⁴⁾が微少熱量計による解析を行っている。粉砕したクリンカーを分級し、その後に石膏を添加して調製した粒群別セメントを水和させた場合、粒度の細かい粒群ほど水和発熱速度曲線の第 1 ピークは大きくなる。例えば、 $5\mu m$ 以下の粒群の注水後 1 時間までの水和熱は、一般的なセメントの平均粒径に相当する $10\text{--}20\mu m$ の粒群の約 3 倍であり、 $30\text{--}40\mu m$ の粒群の約 10 倍である。また、岡林⁶⁵⁾は、普通クリンカーを用いてブレーン比表面積約 $3000\text{--}13000\text{cm}^2/\text{g}$ のセメントを試製し、ブレーン比表面積の増加に伴って水和発熱速度曲線の第 1 ピークが増大することを示している。水和発熱速度曲線の第 1 ピークは主に間隙質の水和に起因するものであり、微粉砕により間隙質の水和が促進されることがわかる。このように、粉末度はセメントの初期水和に大きく影響するが、上述のように、固体粒子の充填性も粉末度に依存するので、流動性の解析にあたっては両方の影響を考慮する必要がある。

セメントの鉱物組成が初期水和に及ぼす影響については、高微粉砕したときのデータではあるが、岡林が⁶⁶⁾早強、普通および中庸熱セメント各 1 種と高ビーライトセメント 2 種の比較を行っている。ここで用いられた各セメントが含有する C_3A 量の相違は $0\sim 10\%$ と大きく、水和発熱速度曲線の第 1 ピークは C_3A 量の増加に伴って増大し、凝結試験時の標準軟度水量も C_3A 量に応じて変化する傾向を示している。ここでの C_4AF の影響は、含有量の相違が $8\sim 12\%$ と比較的小さいためか明確ではない。

一般に C_4AF の水和速度は C_3A に比べて相当に遅く⁶⁶⁾、流動性が問題となるようなごく初期の水和過程での影響は少ないと考えられる。朝倉ら⁶⁷⁾も、 C_3A/C_4AF 比が増加すると、エトリンガイトの生成量とセメントペーストの見かけ粘度が増大することを報告しており、この結果からも、初期水和反応と流動性に及ぼす C_3A の影響は C_4AF に比べて相当に大きいとみなせる。しか

し、名和ら⁶⁹⁾は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用したモルタルの流動性は、 C_3A と C_4AF の含量が減少するに従って向上すると報告しており、このような系での C_4AF の影響は従来とは異なるようである。

間隙質相の水和反応性は、これに固溶する微量成分によっても変化する。Regourd⁶⁹⁾は、 Na_2O の固溶により石膏存在下での C_3A の水和速度が低下することを示している。また、Locher ら⁷⁰⁾は、 K_2O の固溶により水和速度が増大することを示している。Odler ら⁷¹⁾も同様に、アルカリを固溶した C_3A の水和反応性は、 K_2O 固溶体 $>$ 純粋 $C_3A >$ Na_2O 固溶体の順としている。一方、アルカリがクリンカー中に硫酸アルカリとして存在した場合、Odler ら⁷²⁾によれば、石膏存在下での C_3A の水和速度に及ぼす影響は少ないが、 K_2SO_4 は Syngenit ($CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$) を生成して凝結時間を短縮する。

間隙質相の水和に関しては共存相の影響も大きい。Colleparidi ら⁷³⁾は、石膏存在下での C_3A の水和が $Ca(OH)_2$ の共存により抑制されることを示しており、Kondo ら⁷⁴⁾や Ludwig⁷⁵⁾も同様の結論に達している。また、Jawed ら⁶⁶⁾は、石膏存在下での C_4AF の水和も $Ca(OH)_2$ により抑制されることを報告している。これらの結果は、free CaO やエーライトの多いセメントでは、 Ca^{2+} イオンおよび OH^- イオンの溶出量が多くなり、間隙質相の水和が抑制されることを示唆するものと考えられ、焼成度の異なるクリンカーを用いた Uchikawa ら⁷⁶⁾の報告がこれを裏付けている。しかしながら、朝倉ら⁶⁷⁾は、有機混和剤無添加の系では、 C_3S/C_2S 比の違いによるエトリンガイト生成量の差はほとんど認められず、ナフタレンスルホン酸塩系高性能減水剤を使用した系では、 C_3S/C_2S 比の増加に伴ってエトリンガイトの生成量は増加し、ペーストの見かけ粘度も増大するとしている。有機混和剤存在下でのクリンカーの焼成度や鉱物組成の影響については、検討の余地が残っているようである。

また、Uchikawa ら⁷⁶⁾によれば、間隙質の水和速度は共存する石膏の種類により変化する。石膏の種類の影響は、焼成度の高いクリンカーを使用した場合に最も明瞭に認められ、エトリンガイトの生成量は不溶性無水石膏 (II 型) $>$ 二水石膏 $>$ 半水石膏の順となる。この結果は、溶解速度の大きい石膏ほど間隙質の水和を抑制する効果が高いことを示すものである。一方、中島ら⁷⁷⁾は、水酸化カルシウム飽和溶液中では二水石膏と半水石膏の溶解速度の差が小さくなり、ナフタレンスルホン酸塩系高性能減水剤の存在下では両者の溶解速度が逆転する場合があること、エトリンガイトの生成量は半水石膏を用いたときのほうが多いことなどを示している。更に中島ら⁷⁸⁾は、 α 型半水石膏を使用すると、 β 型半水石膏のときに比べて、エトリンガイト生成量が減少してモノサルフェート水和物の生成量が多くなり、それに伴って流動性が向上するとしている。なお、 α 型半水石膏の溶解速度は、 β 型半水石膏に比べて小さいことが知られている⁷⁹⁾。また、半水石膏の水和により析出する二水石膏は、流動性を低下させる原因のひとつである。Locher ら⁴⁷⁾は、石英粉末に 2.5% の半水石膏と 1% の $Ca(OH)_2$ を添加した系の流動性が練混ぜ直後から急激に低下することを示し、 C_3A の水和による石膏の消費が少ないと、比較的少量の二水石膏の析出でもこわばりの原因になると述べている。

無機混和材でポルトランドセメントの一部を置換して用いる場合には、全粉体中の間隙質の

量が減少するので、一般的には初期水和過程における水和物の生成量も減少し、流動性に対してポジティブな効果を及ぼすと考えられる。しかし、無機混和材の存在はセメント中の間隙質の水和速度にも影響を及ぼし、その影響は無機混和材の種類によって異なることが知られている。内川⁸⁰⁾によれば、高炉スラグは、その粒子表面への吸着あるいはポゾラン反応により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および石膏を消費するため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および石膏による C_3A および C_4AF の水和の抑制効果を軽減する。また、フライアッシュについては、一般に石膏存在下での C_3A の水和を抑制するが、 Ca イオン吸着容量およびポゾラン反応性の大きいフライアッシュの場合には促進効果を示すと報告しており、シリカフュームは、石膏存在下での C_3A および C_4AF の水和を促進するとしている。一方、浅賀ら⁸¹⁾は、高炉スラグの添加はシリカ成分の溶出により C_4AF の水和を遅延するとしている。石灰石微粉末を添加した場合の C_3A の水和については、李ら⁸²⁾⁸³⁾の報告があり、少量の石灰石微粉末を添加した場合、 C_3A 表面に生成するゲル状水和物中に SO_4^{2-} イオンと CO_3^{2-} イオンが含まれるため C_3A の初期水和は抑制されるが、水粉体比一定の条件で石灰石微粉末を多量に添加した場合には、 C_3A 粒子と水との接触面積が大きくなるため逆に促進されるとしている。また、浅賀ら⁸¹⁾は、 C_4AF の水和に及ぼす石灰石の影響を検討し、わずかに反応が遅延すると報告している。

セメントの初期水和に対する共存相の影響としては、骨材によるものも無視できない。田沢⁸⁴⁾は、ある種の細骨材を使用すると過早凝結が生じると報告しており、その原因は細骨材による Ca^{2+} イオンの吸着であること、あらかじめ骨材を Ca^{2+} イオン吸着処理しておくこと凝結時間が伸びることなどを示している。篠崎ら⁸⁵⁾は、このような過早凝結を起こす細骨材には粘土鉱物（特にモンモリロナイト）が多く含まれることを報告している。また、鈴木ら⁸⁶⁾は、モンモリロナイトを含有する骨材を使用すると、水和発熱曲線の第2ピークが大きくなること、第1ピークと第2ピークの間に緩やかな発熱ピークが現れること、モンモリロナイトの層間に存在する陽イオンの種類によってセメントの初期水和性状が異なることなどを明らかにしている。モンモリロナイトの存在により、正常なセメントの水和過程では認められない未知の発熱ピークが現れるのは非常に興味深い現象であり、このようなケースでの詳細な水と解析とメカニズムの解明が望まれる。

1.3.3 セメントと有機混和剤の相互作用と流動性に関する研究

今日のコンクリートでは、高性能 AE 減水剤をはじめとする各種減水剤が不可欠の構成材料となっており、セメントの品質設計に際して各種減水剤に対する適合性を考慮することは極めて重要である。各種減水剤は、その分散効果により固体粒子が凝集して接触点を形成するのを抑制して流動性を向上させるものであるが、分散効果の発現にはセメント粒子表面への吸着という過程を経る必要がある。

例えば、ナフタレンスルホン酸塩系高性能減水剤の添加量を増加していくと、セメントへの吸着量が増え、それに伴ってゼータ電位の絶対値が増大し流動性が向上する⁸⁷⁾のは良く知られていることである。しかし、吸着量の増加は、必ずしも分散効果の増大に結びつくわけではない。

むしろ、キャラクターの異なるセメントに対して高性能減水剤を一定量添加した場合、吸着量が少ないセメントほど良好な流動性を示す⁵³⁾のが一般的に認められる現象である。この現象には、上述のように、初期水和生成物による高性能減水剤の消費が関係しており、服部ら⁸⁸⁾は、水和反応性の高い間隙質相への選択的な吸着が減少すると、高性能減水剤がセメント中の大部分を占めるカルシウムシリケート粒子に有効に吸着されるようになり、ゼータ電位の絶対値が増大すると説明している。

高性能減水剤の選択的吸着に影響を及ぼすセメントのキャラクターとしては、間隙質相（特に C_3A ）の量があげられるが、これ以外にも石膏の種類と硫酸アルカリ量の影響が指摘されている。名和ら⁵⁴⁾⁵⁵⁾⁸⁹⁾は、石膏および硫酸アルカリから溶出する SO_4^{2-} イオンと高性能減水剤のスルホン基 (SO_3^-) は競争吸着の関係にあり、 SO_4^{2-} イオンが高性能減水剤の間隙質相への選択的な吸着を抑制することにより、カルシウムシリケート相への高性能減水剤の吸着量が増大し、ゼータ電位の絶対値が高くなることを示している。また、過剰な SO_4^{2-} イオンの存在は、電気二重層の圧縮によるゼータ電位の絶対値の低下をもたらすため、流動性の面からは SO_4^{2-} イオン量に最適範囲があることも明らかにしている。

ナフタレンスルホン酸塩系高性能減水剤が初期水和物の生成によりその分散効果を減じるのは、その吸着形態も関係していると考えられる。Kondo ら⁹⁰⁾は、ナフタレンスルホン酸塩系のものは粒子表面に平らに吸着するのにに対して、ポリスチレンスルホン酸 Na 塩はより立体的に吸着することを明らかにしている。平面的な吸着は水和物に取り込まれやすいものと推察される。

一方、最近のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤は立体障害効果を主体としているため、いっそう嵩高く立体的に吸着しているはずである。吉岡ら⁹¹⁾⁶¹⁾や坂井ら⁹²⁾は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の側鎖（グラフト鎖）が長くなれば、より離れた粒子間距離から反発力（分散効果）が発生するようになり、これよりも薄い水和物層の形成は、分散効果に対してあまり大きな影響を及ぼさないとしている。また、Ohta ら⁹³⁾⁹⁴⁾は、高性能 AE 減水剤高分子の伸長・収縮が立体障害効果に大きく影響するとし、 SO_4^{2-} イオン濃度による高分子の大きさの変化を光散乱法により測定している。

また、内川ら⁹⁵⁾や根岸ら⁹⁶⁾は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の吸着量が添加時期（同時添加と後添加）の影響を受けにくいことを示している。これは、間隙質相への選択的吸着が少ないことを意味すると考えられるが、その反面、水和反応性の高い C_3A の吸着量が C_3S に比べて多いことも知られており⁹⁵⁾⁹⁷⁾、セメントの初期水和反応と高性能 AE 減水剤の吸着特性および分散効果の関係は従来とは異なるようである。

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分散効果に関して、松久ら⁹⁸⁾は、普通ポルトランドセメント 8 種の各種キャラクターとの関係を重回帰分析により調べている。その結果、ナフタレンスルホン酸塩系のときに認められる粉末度および半水石膏の影響がポリカルボン酸系では小さくなり、硫酸アルカリの影響が主体になること、硫酸アルカリの増加は流動性の低下をもたらすことなどを報告している。また、山田ら⁹⁹⁾は、硫酸アルカリによる流動性の低下は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の側鎖の収縮と吸着量の減少に起因するものであり、吸着量とペース

トフロー値は正の相関を示すとしている。これに対して、根岸ら⁹⁶⁾は、初期水和反応性の異なる普通ポルトランドセメント 6 種を比較し、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の吸着量がモルタルのフロー値と負の相関を示すとしている。また、加藤ら¹⁰⁰⁾は、低熱ポルトランドセメントにおける石膏の種類の影響を調べ、半水石膏量の増加は、吸着量にはほとんど影響しないが、練混ぜ直後のペーストフロー値は低下し、経時的なフロー値の増大が大きくなるとしている。間隙質相の性質の異なる高ビーライトセメントを比較した江本ら¹⁰¹⁾の結果では、吸着量の少ないもののほうが良好な流動性を示している。間隙質相の量や性質、硫酸アルカリ量、石膏の種類などがポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分散効果の発現に影響しているのは間違いないようであるが、それらと吸着量および流動性の関係については未だ見解の一致が得られていない。

また、吸着特性には無機混和材の影響も大きい。例えば、星野ら²⁹⁾や坂井ら¹⁰²⁾は、石灰石微粉末に対する高性能 AE 減水剤の吸着量は、比表面積あたりの値として比較したとき、ポルトランドセメントの約 60%程度であり、石灰石微粉末添加による吸着量の減少は流動性を考える上で重要としている。更に、松野ら¹⁰³⁾は、石灰石微粉末が粘土鉱物を多く含有すると、高性能 AE 減水剤が粘土鉱物に吸着されて流動性が低下すると報告している。また、無機混和材については、このような吸着特性と分散効果発現への影響だけでなく、上述のように粒子形状や粒度分布がポルトランドセメント粒子とは異なることや、セメントの初期水和反応に影響することなども重要であるので、これらを総合的に評価する必要がある。

1.3.4 セメントの水和と強度発現に関する研究

(1) 硬化体の組織および構造と強度の関係

硬化体の強度を最も強く支配する要因としてはまず第一に空隙構造があげられる。特に空隙率と強度の関係については、以下の 3 つの式が提案されている¹⁰⁴⁾。

$$\sigma = \sigma_0(1-P)^A \quad (\text{M. Y. Balshin 式}) \quad \text{-----} \quad (1.3)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-BP} \quad (\text{Ryshkewitch 式}) \quad \text{-----} \quad (1.4)$$

$$\sigma = C \ln(P_{cr}/P) \quad (\text{Schiller 式}) \quad \text{-----} \quad (1.5)$$

ここで、 σ : 強度、 σ_0 : 空隙率がゼロのときの強度、
 P : 空隙率、 P_{cr} : 強度がゼロの時の空隙率、
 A, B, C : 定数

Schiller¹⁰⁵⁾によれば、(1.4)式および(1.5)式はそれぞれ低空隙率および高空隙率の場合に適合する。また、全空隙量ではなく、毛細管空隙を用いるほうが強度との相関は向上する¹⁰⁶⁾。

モルタルまたはコンクリートでは、Farran ら¹⁰⁷⁾が示しているように、骨材とマトリックスの境界部分にマトリックスよりも空隙の多い部分が存在し、この部分は界面領域 (Interfacial Zone) または遷移帯 (Transition Zone) と呼ばれている。更に、Uchikawa¹⁰⁸⁾および内川ら¹⁰⁹⁾は、通常の W/C の普通ポルトランドセメント硬化体および混合セメント硬化体の強度が、それ

ぞれ 50nm-2μm および 20nm-2μm の空隙量に依存することを示し、骨材界面への Ca(OH)₂ の偏析のためにこれらの空隙が遷移帯に多く存在するとしている。

また、Osbaeck¹¹⁰⁾は、セメント水和時の相組成の体積変化をモデリングし、Powers ら¹¹¹⁾の示したゲル空隙比 (1.6 式) から強度を予測する方法を提案している。

$$X(t) = V_{\text{hydrates}}(t) / (V(o) - V_{\text{anhydrates}}(t)) \quad \text{-----} \quad (1.6)$$

$$S(t) = S_0 X(t)^N \quad \text{-----} \quad (1.7)$$

ここで、X(t)：ゲル空隙比

V_{hydrates}(t)：水和物体積の和

V_{anhydrates}(t)：未水和物体積の和

V(o)：未水和時における試料全体の体積

S(t)：強度、S₀：空隙ゼロのときの強度、N：定数 (2.0)

坂井ら¹¹²⁾は、セメント系材料設計や品質管理への適用を目的として、セメントの水和率の実測に基づく相組成モデルの適用性を検討しており、その中で上述のゲル空隙比を強度予測に使用し、特に初期材齢において良好な結果を得ている。また、超速硬セメント硬化体の相組成モデルを検討した狩野ら¹¹³⁾は、強度予測には(1.4)式 (Ryshkewitch 式) が用いられることが多いが、この式で未水和時の強度をゼロとするためには空隙率を無限大にする必要があり、水和初期の強度を推定する式として用いるには適当ではないとし、このことをゲル空隙比を採用した理由としてあげている。

空隙構造に次ぐ要因としては、構成材料粒子の大きさや形態、粒子相互間の凝集エネルギーなど硬化体の組織形成に関わるものが上げられる。Jambor¹¹⁴⁾は、トバモライト、C-S-H(I)、ゲーレンナイト、ハイドログアーネットを合成し、圧縮成型して得た硬化体の空隙率と強度の関係を測定し、内部に亀裂などの欠陥がないと仮定すれば、水和セメントの強度は構成する水和物の種類と体積量によって決まることを指摘している。また、内川ら¹¹⁵⁾は、結晶構造や大きさ、形態などを考慮して、エトリンガイト、モノサルフェート水和物および C-S-H の凝集エネルギーを理論的に計算し、それぞれ 12.3、3.0×10⁻⁴ および 11.5 cal/g という値を得ている。この値から求めた各水和物硬化体の強度は、それぞれ 1054、0.03 および 985 kgf/cm² と報告されており、水和物の種類により (毛細管空隙がゼロのときの) 理想強度が異なることがわかる。

更に、3 番目の要因としては、構成材料粒子の強度の影響が考えられる。Feldman ら¹¹⁶⁾は、強度を推定するためには空隙率とともに水和物の密度や結晶の発達度合いも考慮する必要があると報告している。また、内川ら¹¹⁵⁾は、水和熱測定結果から求めた W/C=40% の超速硬セメントペースト硬化体の破壊のための活性化エネルギーは約 80 cal/g であり、この値が上述の水和物粒子間の凝集エネルギーに比べて大きいことから、実際の硬化体の破壊は水和物凝集面での破壊以外に水和物自身の破壊も考慮する必要があるとしている。

(2) セメントのキャラクターと中長期の水和の影響

セメントの粉末度が細くなると、一般に水和速度が大きくなり、硬化体の強度（特に初期強度）が高くなる。例えば、後藤ら¹¹⁷⁾によれば、材齢 1 日における $1\mu\text{m}$ 以下のエーライト粒子の反応率は 100%であるのに対して、 $50\mu\text{m}$ の粒子ではわずか 3%である。近藤ら²²⁾は、粉末度および粒度分布の異なるセメントの水和速度とモルタル硬化体の空隙構造および強度の関係を解析し、強度は粒度分布よりも比表面積のほうにより強く依存するとしている。また、材齢 1 日の初期強度はセメントの比表面積とほぼ直線関係にあるが、長期材齢になるにつれ強度と比表面積の間の直線関係は失われ、強度に対する微粒子の寄与が減少していくことも報告している。このように、強度発現のパターンは粉末度により変化し、例えば Kumar ら¹¹⁸⁾の結果では、ブレーン比表面積 $1900\text{ cm}^2/\text{g}$ のセメントの初期強度は通常より低い、材齢 91 日では同等の強度を発現している。

セメントの粒度分布については、Kuhlmann ら¹¹⁹⁾の報告があり、比表面積が同等でも、粒度分布がシャープな（Rosin-Rammler 式から導かれる n 値が大きい）セメントほど、各材齢における水和率が大きくなり、高い強度を示すことが知られている。深谷ら¹²⁰⁾も、 n 値が大きいセメントのほうが反応体積が大きく、水和物が空隙を充填する効果が高いため、強度発現性が良いとしている。

各セメント組成鉱物の強度発現性は、Bogue ら¹²¹⁾が示しているように、 $\text{C}_3\text{S} > \text{C}_2\text{S} > \text{C}_3\text{A} \geq \text{C}_4\text{AF}$ の順である。従って、鉱物組成の異なるセメントの強度発現性は基本的にこれらの構成比に応じて変化する。ただし、各鉱物の水和速度は共存相の影響を受けることも指摘されている。例えば、Tong ら¹²²⁾によれば、液相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比が C_3S の共存により増大するため、 C_3S の少量添加によって C_2S の水和は促進される。また、Odler ら¹²³⁾も、 C_3S 量の増加とともに $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の水和率が増大するとしている。これに対して、Berger ら¹²⁴⁾は、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の水和率は C_3S の共存により小さくなるとしており、各鉱物の水和速度に及ぼす共存相の影響については矛盾する見解も多い。

従来よりもビーライト量を大きく増加した高ビーライトセメントは、低発熱、高流動、長期高強度などの性質をあわせ持つものとして注目されている¹²⁵⁾¹²⁶⁾。内川ら¹²⁷⁾は、高ビーライトセメントは、水和反応性が低いためモルタル硬化体 ($\text{W/C}=0.65$) の全毛細管空隙量は中庸熟ポルトランドセメントなどに比べて多いが、骨材界面に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が偏析することが少なく、遷移帯に粗な空隙が集中しないため、長期材齢において高強度を発現するとしている。一方、 W/C が低くなるとセメントの種類にかかわらず遷移帯の形成が認められなくなることも知られており¹⁰⁸⁾、遷移帯が形成されないような低 W/C の領域で高ビーライトセメントの中長期の水和が強度にどのような影響を及ぼすか興味深いところである。

無機混和材を添加したセメントでは、各無機混和材の反応により特徴的な空隙構造が形成される⁸⁰⁾¹²⁸⁾。一般に、高炉セメント中の高炉スラグの反応率は材齢 1 日で 10~20%程度であるのに対して、フライアッシュセメント中のフライアッシュの反応率は、材齢 1 日で 1~2%程度、材齢 28 日でも 5~10%程度である⁸⁰⁾。このため、高炉セメントでは比較的初期材齢から粗大な

空隙の量が減少するのに対して、フライアッシュセメントでは初期材齢における粗大空隙量が多い⁸⁰⁾。ただし、高炉スラグおよびフライアッシュの反応速度は刺激材の種類および量により異なる¹²⁹⁾¹³⁰⁾⁸⁰⁾。このため、三成分系混合セメントのように高炉スラグとフライアッシュが共存すると、高炉スラグが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費してしまうために、フライアッシュの反応率は極めて小さくなると報告されている¹³¹⁾。シリカフュームの反応速度は大きく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を刺激剤に用いた実験では、材齢 1 日でも 40% 程度の反応率を示している¹³²⁾。また、シリカフュームにはセメント粒子の間を充填し緻密な硬化体を形成するマイクロフィラー効果も指摘されている¹³³⁾。石灰石微粉末は C_3A と反応してカルシウムアルミネートヘミカーボネート水和物やカルシウムアルミネートモノカーボネート水和物を生成することが知られているが、石灰石微粉末をセメントに外割添加した時の強度増進に関しては、微粉末効果によるセメント中のカルシウムシリケート相の水和促進と微粒子による物理的な充填作用の寄与も大きいとされている¹³⁴⁾¹³⁵⁾。高炉スラグやフライアッシュの場合にも、エーライトの拡散律速期の水和促進は認められており⁸⁰⁾、強度発現を考える上で重要である。また、無機混和材の反応により生成する水和物にも特徴があり、強度に影響すると考えられている。例えば、高炉スラグと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応により生成する C-S-H は、C/S モル比が小さく、比表面積が大きいため、凝集力が大きく強度に寄与するとされている⁸⁰⁾。フライアッシュのポゾラン反応により生成する C-S-H の C/S モル比は、高炉スラグの場合よりも更に小さい⁸⁰⁾¹³¹⁾。

以上のように、流動性に関与するセメントの各種キャラクターは、硬化後の水和と組織および構造の形成にも大きく影響し強度発現を左右するので、流動性を重視したセメントの品質設計をする際にも、これを考慮することが重要である。

1.4 本研究の構成と概要

本研究は、流動性を重視したセメントの品質設計の実現に貢献すべく、モルタルの流動性に及ぼすセメントおよび細骨材の各種キャラクターの影響を、「固体粒子の充填性」、「セメントの初期水和反応」および「セメントと有機混和剤の相互作用」という3種の要因に着目しながら解析するとともに、流動性に関して取り上げたキャラクターのうちの一部について、「中長期の水和反応」と「硬化体の組織および構造の形成」という観点からモルタルの強度発現に及ぼす影響を検討したものである。

本研究の構成は6章からなる。各章で取り上げた材料のキャラクターと着目した要因との関係を、概念的にFig. 1. 2に示す。流動性に関わる3種の要因は、Fig. 1. 2中の三角ダイアグラムに示すように、お互いに独立したものではなく、ひとつのキャラクターが複数の要因に関与する場合がほとんどであるので、各章の議論はそこで取り上げたキャラクターが他の要因に及ぼす影響をも考慮しながら進めた。以下に各章の概要を述べる。

第1章は緒論であり、本研究の目的、構成の概要を述べるとともに、本研究に関連する既往の研究の概略を解説した。

第2章は、「固体粒子の充填性」とセメントペーストおよびモルタルの流動性との関係について検討したものであり、この要因に対して最も関わりの深いキャラクターとして、「セメントの粉末度および粒度分布」を取り上げた。また、固体粒子の充填性には、モルタルを構成する全ての固体材料の形状や粒度分布といった物理的性質が影響すると考えられたため、「細骨材の粒度」も検討の対象として加えた。なおここでは、セメントの粉末度および粒度分布の変化がセメントの初期水和特性にも関与するものであることを考慮して、鉱物組成の異なるセメントを別途試製し、初期水和特性の影響と比較しながら、固体粒子の充填性が流動性に及ぼす影響を把握し、各種の細骨材に適合するセメントの粉末度および粒度分布を明らかにした。

第3章では、「セメントの初期水和反応」とモルタルの流動性との関係について検討した。キャラクターとしては、「セメントの鉱物組成」と「無機混和材の種類」、「細骨材中の粘土鉱物」を取り上げた。セメントの鉱物組成については第2章でも解析したが、ここではその影響がより顕著に現れるよう、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤を用いて3通りの温度条件下で低W/Cのモルタルを練り混ぜ、流動性とその経時変化について検討を行った。無機混和材については、石灰石微粉末を中心に、その添加により流動性が向上する理由を、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤の分散効果発現メカニズムを考慮しながら、セメントの初期水和反応の観点から論じた。また、細骨材中の粘土鉱物については、骨材の品位が流動性に著しい影響を及ぼす一例として、粘土鉱物の存在によるセメントの初期水和特性の変化とそのメカニズムについて考察した。

第4章では、「セメントと有機混和剤の相互作用」に関する検討を行った。取り上げたキャラクターは、「セメント中の石膏の種類および量」と「無機混和材の種類および添加量」である。前者については、2章および3章で解析した粉末度および粒度分布と鉱物組成がほぼ同等と

見なせる場合でも、石膏の種類および量の相違により、モルタルの流動性とその経時変化が著しく異なる傾向を示すことを明らかにし、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤の分散効果と液相組成の関係を論じた。後者については、石灰石微粉末など無機混和材の添加による液相組成の変化を解析し、高性能AE減水剤の分散効果と流動性の経時変化に及ぼす影響を論じた。

第5章は、2～4章で取り上げた流動性に関わるキャラクターの異なる材料を用いた場合の、モルタルの強度発現について検討した部分である。ここでは、まず最初に「セメントの粉末度および粒度分布」と「細骨材の粒度および形状」の最適化によって「固体粒子の充填性」の向上を図り、W/Cの低減とその結果として得られるモルタルの強度発現について、主に「硬化体の空隙構造」の面から検討した。次いで、「鉱物組成」の異なるセメントを用いた低W/Cモルタルに関して、「中長期の水和反応」により生成する水和物の組成や生成量、大きさ、分布などの違いを総合的に解析することにより、空隙量や空隙径分布といったデータからでは評価することのできない「硬化体組織」の特徴的な相違が、各セメントモルタルの強度発現に重要な影響を及ぼしていることを明らかにした。最後に、硬化体を形成する主要な水和物であるC-S-Hに着目し、「無機混和材」を添加したセメントを用いたモルタルを各種条件下で養生して、C-S-Hの構造の相違を解析し、強度への影響の有無を明らかにすることを試みた。

第6章は総括であり、本研究で得られた結論を要約した。

なお、本研究ではセメント化学の分野で一般的に使用されている以下の略記号を使用した。

C: CaO, S: SiO₂, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃, H: H₂O

C₃S: 3CaO·SiO₂, C₂S: 2CaO·SiO₂, C₃A: 3CaO·Al₂O₃, C₄AF: 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃

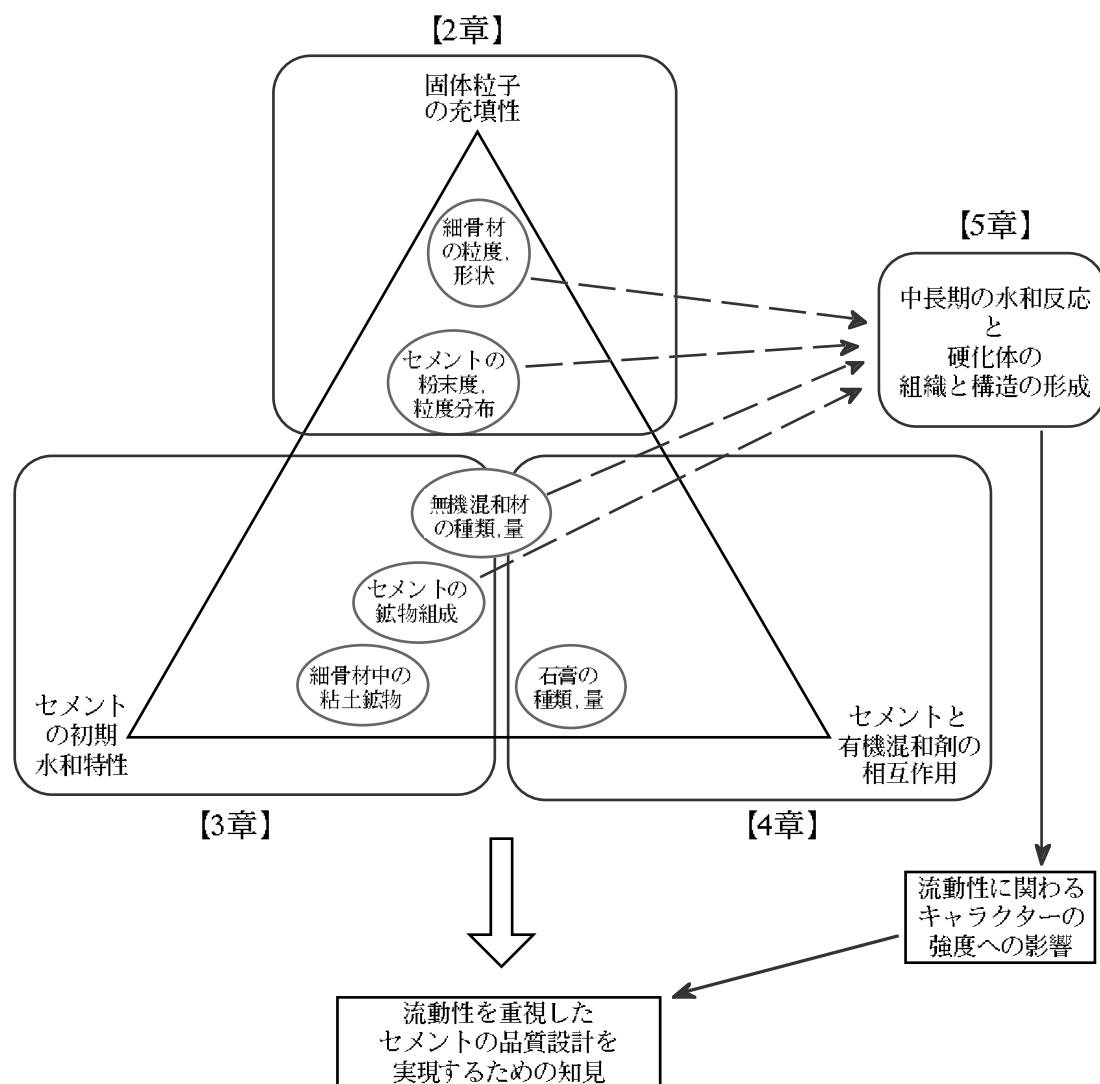


Fig. 1. 2 各章で取り上げたキャラクターと着目した要因との関係を表す概念図

参考文献

- 1) K.Hattori, K.Izumi, A Rheological Expression of Coagulation Rate Theory Part1~Part3, J. Dispersion Science and Technology, 3(2), pp.129~145, pp.147~167, pp.169-193 (1982)
- 2) 素木洋一, セラミック概論 (2), 窯業協会 (1963)
- 3) C. C. Furnas, Ind. Eng. Chem., 23, p.1052 (1931)
- 4) 例えば, R. K. McGeary, Journal of the American Ceramic Society, 44, p.513 (1961)
- 5) A. E. R. Westman and H. R. Hugill, Journal of the American Ceramic Society, 13, pp.767-779 (1930)
- 6) 河村淳一, 青木英一, 奥沢和弘, 化学工学, 35, pp.777-783 (1971)
- 7) N. Standish and D. E. Borger, Powder Technol., 22, p.121 (1979)
- 8) W. B. Fuller and S. E. Thompson, Am. Soc. Civil. Eng., 33, [3], pp.222-297 (1907)
- 9) A. H. M. Andreasen and J. Andersen, Kolloid Zeit, 50, pp.217-228 (1930)
- 10) P. Schmidt, Aufbereitungs.-Techn., [7], pp.355-365 (1964)
- 11) 鈴木道隆, 市場久貴, 長谷川勇, 大島敏男, 粒度分布のある多成分粒子ランダム充填層の空間率, 化学工学論文集, 第11巻, 第4号, pp.438-442 (1985)
- 12) 鈴木道隆, 大島敏男, 粒度分布のある付着性球形粒子ランダム充填層の空間率推定, 粉体工学会誌, Vol.22, No.9, pp.612-617 (1985)
- 13) 伊藤孝至, 鰐部吉基, 坂尾 弘, 粒度分布をもつ粉体のランダム充てん過程のシミュレーションとその充てん構造の解析, 日本金属学会誌, 第50巻, 第4号, pp.423-429 (1986)
- 14) 伊藤孝至, 鰐部吉基, 坂尾 弘, 粉体のランダム充てんモデルによる充てん密度と粒度分布との関係, 日本金属学会誌, 第50巻, 第8号, pp.740-746 (1986)
- 15) 大内山紀男, 田中達夫, 多成分粒度系粉体層の空間率予測, 粉砕, No.29, pp.94-103 (1985)
- 16) 大内山紀男, 田中達夫, マクロポアの影響を考慮した多成分粒度粉体層の空間率の計算, 粉体工学会誌, Vol.23, No.12, pp.839-844 (1986)
- 17) P. S. Roller, Ind. Eng. Chem., 22, p.1206 (1930)
- 18) H. Kuno, Y. Hayashi, Proc. Fac. Eng. Keio University, 6, No. 22, p.6 (1953)
- 19) 北村昌彦, 田中 勲, 鈴木信雄, 球状化セメントを使用したコンクリートの基礎性状, セメント・コンクリート論文集 No.45, pp.168-173 (1991)
- 20) S. Sprung, K. Kuhlmann and H.-G. Ellerbrock, Particle Size Distribution and Properties of Cement Part II: Water Demand of Portland Cement, Zement-Kalk-Gips No.9, pp.528-534 (1985)
- 21) 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)
- 22) 近藤連一, 大門正機, 岡林茂生, セメントの粒度分布がモルタル硬化体の細孔径分布と強度

- におよぼす影響, セメント技術年報, 25, pp.82-87 (1971)
- 23) 吉田孝三郎, 岡林茂生, 田中宏治, セメントの粒度分布と充てん性およびペースト強さ, セメント・コンクリート論文集, No.45, pp.86-91 (1991)
 - 24) 遠藤秀紀, 藤原浩巳, 堂園昭人, 下山善秀, 粉体特性とモルタルレオロジー特性に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.48, pp.262-267 (1994)
 - 25) 星野清一, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機, 石灰石微粉末添加によるセメントペーストのレオロジー特性変化の解析, セメント・コンクリート論文集 No.49, pp.414-419 (1995)
 - 26) 内川 浩, 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, まだ固まらないセメントペースト、モルタル及びコンクリートの流動性に及ぼすセメントの粉末度及び粒子組成の影響, セメント・コンクリート論文集 No.43, pp.42-47 (1989)
 - 27) 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, 武広 実, 内川 浩, 有機混和剤存在下におけるフレッシュセメントペースト及び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, セメント・コンクリート論文集 No.44, pp.86-91 (1990)
 - 28) 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, 武広 実, 内川 浩, モルタルの流動性及び強度発現に及ぼすセメントの粒度分布と骨材の種類の影響, セメント・コンクリート論文集 No.45, pp.98-103 (1991)
 - 29) H. Uchikawa, S. Uchida and T. Okamura, Influence of Fineness and Particle Size Distribution of Cement on Fluidity of Fresh Cement Paste, Mortar and Concrete, Journal of the Research of the Onoda Cement Company, Vol.42, No.122, pp.75-84 (1990)
 - 30) 吉野 公, 西林新蔵, 黒田 保, 結合材の性質がペーストのレオロジー定数に及ぼす影響, 土木学会第 47 回年次学術講演会講演概要集, 第 5 部, pp.586-587 (1992)
 - 31) 吉野 公, 西林新蔵, 河野昌平, 混和材および結合材の性質がペーストの塑性粘度に及ぼす影響, 土木学会第 48 回年次学術講演会講演概要集, 第 5 部, pp.938-939 (1993)
 - 32) 吉野 公, 西林新蔵, 井上正一, 黒田 保, 結合材の性質がペーストの塑性粘度に及ぼす影響, 材料, Vol.43, No.491, pp.930-935, (1994)
 - 33) 藤原浩巳, 長滝重義, 大即信明, 遠藤秀紀, 粉体粒度特性とモルタルのレオロジー特性に関する基礎的研究, 土木学会第 50 回年次学術講演会講演概要集, 第 5 部, pp.1004-1005 (1995)
 - 34) H. Fujiwara, S. Nagataki and A. Dozono, Effect of Size Distribution of Powders on Yield Value and Viscosity of Mortar, Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, June 2-6, 2ii001, 7pp. (1997)
 - 35) 西堀忠信, 山本修章, 田野口耕一, 骨材の形成する空隙と流動性に関する研究, セメント技術年報 32, pp.148-151 (1978)
 - 36) 松下博通, 田中邦博, 近田孝夫, 砕砂コンクリートの細骨材率に関する一考察, セメント技術年報 42, pp.88-91 (1988)

- 37) 松下博通, 近田孝夫, 余剰ペースト理論の配合設計への適用に関する研究, セメント・コンクリート論文集 No.43, pp.84-89 (1989)
- 38) T. C. Powers, The Properties of Fresh Concrete, Jhon Wiley and Sons Inc (1968)
- 39) 友澤史紀, 陳 庭, 細谷俊夫, 高強度コンクリート用バインダーの開発及び性能評価に関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集 No.46, pp.832-837 (1992)
- 40) 枝松良展, モルタルの変形性を表す細骨材・粉体の材料特性の定量化, 東京大学博士学位論文 (1995)
- 41) 岡村 甫, 前川宏一, 小澤一雅, ハイパフォーマンコンクリート, 技報堂出版 (1993)
- 42) 星野清一, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機, 無機粉体の粒子特性とセメントペーストのレオロジー, セメント・コンクリート論文集 No.50, pp.186-191 (1996)
- 43) E. Sakai, S. Hoshino, Y. Ohba and M. Daimon, The Fluidity of Cement Paste with Various Types of Inorganic Powders, Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, June 2-6, 2ii002, 8pp. (1997)
- 44) 重倉祐光, 高橋和雄, 永野龍博, 細骨材の粒形および石粉がコンクリートの諸性状におよぼす影響, セメント技術年報, 42, pp.84-87 (1988)
- 45) 藤井 学, 阪田憲次, 為沢長雄, 川上俊器, 細骨材の粒子形状改善がモルタルの諸性状に及ぼす影響, コンクリート工学論文集, Vol.7, No.1, pp.67-77 (1996)
- 46) 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, 第29巻, 第318号, pp.34-40 (1980)
- 47) F.W.Locher, W.Richartz and S.Sprung, Setting of Cement Part II: Effect of Adding Calcium Sulphate, Zement Kalk Gips, No.6, pp.271-277 (1980)
- 48) H. F. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, San Diego (1990)
- 49) G. L. Kalousek, Hydration Processes at the Early Stages of Cement Hardening, 6th International Congress on the Chemistry of Cement, pp.3-42 (1974)
- 50) S. A. Farrington and D. Constantiner, Effects of Cement/Admixture Interaction on the Early Stiffening Tendencies of Portland Cement Paste, Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, June 2-6, 3iii013, 8pp (1974)
- 51) 長滝重義, 坂井悦郎, 尾崎大輔, 高性能減水剤を添加したコンクリートのスランプロス, セメント技術年報, 35, pp.210-213 (1981)
- 52) 長滝重義, 戸谷栄一, 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, No.37, pp.163-166 (1983)
- 53) 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, No.38, pp.122-125 (1984)
- 54) 名和豊春, 江口 仁, 高性能減水剤の吸着挙動に及ぼす硫酸塩の影響, セメント・コンクリ

- ート論文集, No.43, pp.90-95 (1989)
- 55) 名和豊春, 江口 仁, セッコウ形態がセメントの流動性に及ぼす影響, セメント技術年報, 41, pp.46-49 (1987)
- 56) W. Dosch, Neues Jahrb. Mineral Abh., Vol.106, p.200 (1967)
- 57) G. Mascolo and M. Marroccoli, A study of the Reactivity of $C_4A \cdot nH_2O$ with Aqueous Solutions, Cement and Concrete Research, Vol.16, p.679 (1986)
- 58) 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, Jan., pp.10-17 (1984)
- 59) 木之下光男, 山口昇三, 山本常夫, 友沢史紀, 新型高性能AE減水剤の構造と特性, セメント・コンクリート論文集, No.44, pp.222-227 (1990)
- 60) 太田 晃, 古沢孝男, 土谷 正, 架橋ポリマーを配合した高性能AE減水剤のメカニズム, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.220-225 (1993)
- 61) K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon and A. Kitahara, Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete, Journal of the American Ceramic Society, 80 [10], pp.2667-2671 (1997)
- 62) E. Sakai and M. Daimon, Mechanisms of Superplastification, Materials Science of Concrete IV, Edited by J. Skalny, The American Ceramic Society (1995)
- 63) H. Uchikawa, S. Hanehara and D. Sawaki, The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture, Cement and Concrete Research, Vol.27, pp.37-50 (1997)
- 64) 宇智田俊一郎, セメントのキャラクターと水和反応に関する基礎的研究, 日本大学博士学位論文 (1991)
- 65) 岡林茂生, 高微粉砕セメントの物性, セメント技術年報, 42, pp.60-63 (1988)
- 66) I. Jawed, S. Goto and R. Kondo, Cement and Concrete Research, 6, pp.441 (1976)
- 67) E. Asakura, H. Yoshida and H. Nakae, Influence of Superplasticizer on Fluidity of Fresh Cement Paste with Different Clinker Phase Composition, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, Vol. IV, pp.570-576 (1992)
- 68) 名和豊春, 深谷泰文, 鈴木清孝, 柳田克巳, 高ビーライト系セメントを用いた高流動・高強度コンクリートに関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.143-148 (1993)
- 69) M. Regourd, Crystallization and Reactivity of Tricalcium Aluminate in Portland Cement, Il Cemento, 75, pp.323-336 (1978)
- 70) F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung and H.-M. Sylla, Setting of Cement Part III: Influence of Clinker Manufacture, Zement Kalk Gips, No.12, pp.669-676 (1982)
- 71) I. Odler and R. Wonnemann, Effect of Alkalies on Portland Cement Hydration I. Alkali

- Oxides Incorporated into the Crystalline Lattice of Clinker Minerals, Cement and Concrete Research, Vol. 13, pp.477-482 (1983)
- 72) I. Odler and R. Wonnemann, Effect of Alkalies on Portland Cement Hydration II. Alkalies Present in Form of Sulphates, Cement and Concrete Research, Vol. 13, pp.771-777 (1983)
- 73) M. Collepardi, G. Baldine and M. Pauri, Tricalcium Aluminate Hydration in the Presence of Lime, Gypsum or Sodium Sulfate, Cement and Concrete Research, Vol.8, pp.571-580 (1978)
- 74) R. Kondo and M. Daimon, Phase Composition of Hardened Cement Paste, 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, Principal Paper (1974)
- 75) U. Ludwig, Investigations on the Hydration Mechanism of Clinker Minerals, 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, Principal Paper (1974)
- 76) H.Uchikawa, S.Uchida, K.Ogawa and S.Hanehara, Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the Initial Hydration of Clinker having Different Burning Degree, Cement and Concrete Research, Vol.14, pp.645-656 (1984)
- 77) 中島 裕, 檜垣 徹, 後藤孝治, セメント中のセッコウの形態が高性能減水剤添加時の初期水和に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.288-293 (1997)
- 78) 中島 裕, 根岸久美, 菅谷秀幸, 後藤孝治, セメント中の半水セッコウのキャラクターが初期水和および高性能減水剤添加時の流動性に及ぼす影響, 第52回セメント技術大会講演要旨, pp.6-7 (1998)
- 79) 小林和一, 東 毅, セッコウの形態がセメントの性質におよぼす影響, セメント技術年報, No.18, pp.87-92 (1964)
- 80) H. Uchikawa, Effect of Blending Components on Hydration and Structure Formation, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brasil, Vol. I, pp.249-280 (1986)
- 81) 浅賀喜代志, 久我比呂氏, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の水和反応速度に与える無機質微粉末の影響, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.68-73 (1996)
- 82) 李 琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎, $\text{C}_3\text{A}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.38-43 (1997)
- 83) 李 琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機, 石灰石微粉末を多量に添加した $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.13-18 (1998)
- 84) 田沢栄一, セメントの過早凝結の原因となった骨材, コンクリート・ジャーナル, Vol.4, No.8, pp21-25, Aug. (1966)
- 85) 篠崎征夫, 吉岡保彦, 神山行男, コンクリートの過早凝結に及ぼす骨材の表面活性の影響, 土木学会第44回年次学術講演会, 第5部, pp.166-167 (1989)

- 86) 鈴木哲也, 朝倉悦郎, 藤沢浩幸, 粘土鉱物含有骨材を使用したモルタルの性状, 第45回セメント技術大会講演集, 282-287 (1991)
- 87) 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)
- 88) 服部健一, 山川肇爾, 今村哲也, 鈴江重俊, 東 俊弘, 江尻義博, 流動コンクリートについて, セメント技術年報, No.30, pp.254-258 (1976)
- 89) 名和豊春, 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, 東京工業大学博士学位論文
- 90) R. Kondo, M. Daimon and E. Sakai, Interaction Between Cement and Organic Polyelectrolytes, Il Cemento, 75, pp.225-230 (1978)
- 91) 吉岡一弘, 坂井悦郎, 大門正機, 北原文雄, セメント粒子の分散に及ぼす高性能減水剤の立体障害効果の役割, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.335-340 (1994)
- 92) 坂井悦郎, 田中丈士, 神谷利夫, 大門正機, 高分子系分散剤によるエーライトの分散, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.886-891 (1996)
- 93) A. Ohta, T. Sugiyama and Y. Tanaka, Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers, American Concrete Institute Special Publication SP-173, pp.359-378 (1997)
- 94) 太田 晃, 魚本健人, ポリカルボン酸系分散剤の分散作用機構に関する検討, 第52回セメント技術大会講演要旨, pp.134-135 (1998)
- 95) 内川 浩, 沢木大介, 羽原俊祐, フレッシュセメントペーストの流動性に及ぼす有機混和剤の種類と添加方法の影響, コンクリート工学論文集, Vol.5, No.2, pp.11-19 (1994)
- 96) 根岸久美, 檜垣 徹, 後藤孝治, ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が流動性および水和に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.246-251 (1997)
- 97) 平泉恵子, 高橋俊之, 吉田孝三郎, セメントと混和剤との相互作用に及ぼす硫酸アルカリの影響, 第52回セメント技術大会要旨, pp.4-5 (1998)
- 98) 松久真人, 山田一夫, 石森正樹, 金田由久, セメントのキャラクターが β -ナフタレンスルホン酸系またはポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.67-72 (1998)
- 99) 山田一夫, 羽原俊祐, 松久真人, 混和剤の吸着現象から解析したポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動化機構, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.73-78 (1998)
- 100) 加藤弘義, 吉岡一弘, 高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼすセッコウの影響, 第52回セメント技術大会講演要旨, pp.8-9 (1998)
- 101) 江本知広, 高橋俊之, 吉田孝三郎, 高ビーライト系セメントの流動性に及ぼす間隙相の性質の影響, 第52回セメント技術大会講演要旨, pp.28-29 (1998)

- 102) 坂井悦郎, 李 琮揆, 星野清一, 大門正機, 石灰石微粉末の流動性と反応性, 石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム, JCI-C44, pp.141-146 (1998)
- 103) 松野路雄, 佐野 奨, 外川祥子, 市川牧彦, 石灰石微粉末のキャラクターとモルタルの性質, 石灰石微粉末の流動性と反応性, 石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム, JCI-C44, pp.151-158 (1998)
- 104) R. J. Sereda, R. F. Feldman and V. S. Ramachandran, Structure Formation and Developement in Hardened Cement Pastes, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. I, pp.VII/3-1/44 (1980)
- 105) K. K. Schiller, Strength of Porous Materials, Cement and Concrete Research, No.1, pp.419 (1971)
- 106) K. Takemoto and H. Uchikawa, Hydration of Pozzolan Cement, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. I, pp.IV-2/1~2/29 (1980)
- 107) J. C. Farran, J. C. Meso, Revue Materials Construction, pp.587-588 (1964)
- 108) H. Uchikawa, Similarities and Discrepancies of Hardened Cement Paste, Mortar and Concrete from the Standpoints of Composition and Structure, Advances in Cement Manufacture and Use, Engineering Foundation Conferences, Potosi, Missouri, pp.271-294 (1988)
- 109) 内川 浩, 羽原俊祐, 沢木大介, 混合セメントモルタル及びコンクリートの硬化体構造が強度発現性状に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.44, pp.330-335 (1990)
- 110) B. Osbaeck, Prediction of Cement Properties from Description of the Hydration Processes, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.4, pp.504-510 (1992)
- 111) T. C. Powers and T. L. Brownyard, Studies of Physical Properties of Hardened Portland Cement, Reseach Laboratories of the Portland Cement Association, Bulletin 22 (1948)
- 112) 坂井悦郎, 加藤昌宏, 浅賀喜与志, 大門正機, セメント水和の相組成モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.1, pp.101-106 (1998)
- 113) 狩野和弘, 坂井悦郎, 大門正機, 超速硬セメント硬化体の相組成とエトリンサイト生成のモデル化, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.44-49 (1997)
- 114) J. Jambor, Pore Structure and Properties of Materials, Proc. of Inter. Symp., Part 2, pp.D75-96, Academica, Prague (1973)
- 115) 内川 浩, 槻山興一, 超速硬セメント水和硬化体ペーストの組織の強さ, 窯業協会誌, No.83 (6), pp.294-304 (1975)
- 116) R. F. Feldman and J. J. Beaudoin, Microstructure and Strength of Hydrated Cement, Cement and Concrete Research, Vol.6, No.3, pp.389-400 (1976)
- 117) 後藤孝治, 魚本健人, エーライトの水和反応速度, セメント・コンクリート論文集, Vol.47, pp.40-45 (1993)

- 118) A. Kumar and D. M. Roy, Effect of Finess on Properties of Classified Cements, Cement Concrete and Aggregates, Vol.6, No.1, pp.47-51 (1984)
- 119) K. Kuhlmann, H.-G. Ellerbrock and S. Sprung, Particle Size Distribution and Properties of Cement Part I: Strength of Portland Cement, Zement-Kalk-Gips No.4, pp.169-178 (1985)
- 120) 深谷泰文, 星原 仁, 水上幸男, セメントの粒度分布が硬化体組織と強度に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.45, pp.92-97 (1991)
- 121) R. H. Bogue and W. Lerch, Ind. and Eng. Chem., Vol.26, p.837 (1934)
- 122) H. S. Tong and C.J. F. Young, Journal of the American Ceramics Society, Vol.60, p.321 (1977)
- 123) I. Odler and J. Schuppstuhl, Combined Hydration of Tricalcium Silicate and β -Dicalcium Silicate, Cement and Concrete Research, Vol.12, pp.13-20 (1982)
- 124) R. L. Berger, A. Bentur, N. B. Milestone and J. H. Kung, Structural Properties of Calcium silicate Pastes: I, Effect of the Hydrating Compound, Journal of the American Ceramic Society, Vol.62, No.7-8, pp.358-366 (1979)
- 125) 田中 光男, 原田 宏, 名和豊春, 栃木 隆, 高ビーライト系ポルトランドセメントーセメントの性質と低熱, 高流動・高強度コンクリートへの適用ー, コンクリート工学, Vol.31, No.9, pp.18-27 (1993)
- 126) 栗原正美, 竹田宣典, 十河茂幸, ビーライト系低発熱コンクリートの強度および耐久性に及ぼす養生の影響, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.154-159 (1993)
- 127) 内川 浩, 羽原俊祐, 沢木大介, 野村幸治, 高ビーライトセメントの水和反応, 硬化体構造と物理性状, セメント・コンクリート論文集, No.45, pp.52-57 (1991)
- 128) H. Uchikawa and T. Okamura, Binary and Ternary Components Blended Cement, Mineral Admixtures in Cement and Concrete, ABI Books Private Limited, Vol.4, pp.1-83 (1993)
- 129) M. Daimon, Mecanism and Kinetics of Slag Cement Hydration, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. I, pp.III-2/1~2/9 (1980)
- 130) 大門正機, 山口 修, 大沢栄也, 後藤誠史, フライアッシュのせっこう存在下での水和反応, セメント技術年報, 36, pp.65-68 (1982)
- 131) H. Uchikawa, S. Uchida and T. Okamura, Role of Fly Ash on the Hydration and Structure Formation of Ternary Components Blended Cement Composed of Blastfurnace Slag, Fly Ash and Portland Cement, Proceedings: Shanghai 1991 Ash Utilization Conference, Vol.2: Ash Use in Cement and Concrete, pp.65-1~65-14 (1991)
- 132) H. Uchikawa, S. Uchida and S. Hanehara, Effect of Character of Glass Phase in Blending Components on their Reactivity in Calcium Hydroxide Mixture, 8th International

- Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brasil, Vol. IV, pp.245-250 (1986)
- 133) H. H. Bache, Densified Cement/Ultra-fine Particle-based Materials, The Second International Conference on Superplasticizers in Concrete, Ottawa Ontario Canada, June (1981)
- 134) 石灰石微粉末研究委員会, 石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム 委員会報告書, 日本コンクリート工学協会, JCI-C44 (1998)
- 135) 坂井悦郎, 中川晃次, 三原敏夫, 大門正機, フィラーセメント, わかりやすいセメント化学, セメント協会 (1993)

2章 固体粒子の充填性に関わるキャラクターと流動性の関係

2.1 はじめに

流動性には使用材料の様々なキャラクターが関与するが、セメント粒子や骨材粒子の物理的性質も重要なもののひとつである。本研究では、流動性を支配する要因として「固体粒子の充填性」と「セメントの初期水和反応」、「セメントと有機混和剤の相互作用」という3種に着目し、それぞれの要因に大きな影響を及ぼすと考えられる材料のキャラクターを取り上げて検討を進めていくこととしたが、上述のセメントおよび骨材粒子の物理的性質は、これらの要因のうち「固体粒子の充填性」に最も関係が深いものと見なされる。

セメントと骨材粒子の物理的性質に関しては、セメントの粉末度および粒度分布の影響¹⁾²⁾³⁾や粒子形状の影響⁴⁾⁵⁾⁶⁾に関する研究、骨材粒子を含めた材料全体の粒度分布の最適化による流動性向上を目的とした粒度調整セメントの提案⁷⁾など、数多くの報告がなされている。そのなかには、細骨材を含む固体粒子の物理的充填性に着目した報告⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾もあるが、種々の材料と様々な配合条件下において、セメントの粉末度および粒度分布をどのように制御すれば充填性と流動性を向上できるかという点に関しては、より定量的な議論が望まれる。また、一般にセメント化学の分野では、セメントのキャラクターと流動性の関係を取り扱う場合に、セメントの水和特性をはじめとするセメント化学的な解析と流動性の評価をセメントペーストについて行うことが多い。しかしながら、モルタルやコンクリートでは、骨材のキャラクターや配合条件、練混ぜ効果など、多くの考慮すべき影響因子が加わるため、セメントペーストにおいて得られた知見を適用するのが困難なケースも見受けられる。

そこで本章では、流動性の解析に際して無視し得ない要因である「セメントの初期水和反応」の影響を考慮しながら、(1) セメントペーストとモルタルの流動性を比較することにより構成材料の相違（前者はセメント粒子のみからなり、後者はセメント粒子と細骨材粒子の2種から構成される）が流動性に及ぼす影響を把握した後、(2) 種々の細骨材を使用してセメントの粉末度および粒度分布と固体粒子の充填性の関係を解析するとともに、(3) 固体粒子の充填性がセメントペーストおよびモルタルの流動性の主要な支配因子のひとつであることを確認し、良好な流動性の得られるセメントの粉末度および粒度分布の最適領域について充填性の観点から論じた。

2.2 セメントペーストとモルタルの流動性の相違

2.2.1 目的

セメントペーストとモルタルは、前者がセメント粒子のみからなるのに対して、後者はセメント粒子と細骨材粒子の2種から構成されるという違いがある。そこで、固体粒子の充填性と流動性の関係を解析するにあたり、まず手始めとして、固体粒子の構成内容の異なるセメントペーストとモルタルの流動性の相違について検討した。検討に際しては、粒度構成の異なるセメントおよび細骨材を用意するとともに、これとは別に鉱物組成の異なるセメントも用意し、流動性を考える上で無視し得ない要因である初期水和特性の影響と比較しながら、セメントの粉末度および粒度分布や細骨材の有無などが流動性に及ぼす影響について考察した。

2.2.2 試料および実験方法

(1) セメント試料

鉱物組成の異なるクリンカーから試製した粉末度および粒度分布のほぼ等しいセメント6種と、これらとは粉末度および粒度分布の異なる市販早強セメント3種を各試験に供した。前者は初期水和特性の影響度を把握するための試料群として位置づけたものであり、後者は前者との比較によりセメントの粉末度および粒度分布がセメントペーストとモルタルの流動性にどのように影響するか検討するための試料群である。各セメントの粉末度、粒度分布、鉱物組成などのキャラクターをTable 2. 1に示す。

(2) 初期水和特性の解析

セメントの初期水和過程には使用する有機混和剤も影響を及ぼすため、一般に広く用いられているリグニンスルホン酸系のAE減水剤ポゾリスNo.70（以下、Pozと略記）を添加した系で解析を行った。水和試料の調製は、水セメント比（W/C）=0.35、 $Poz=C \times 0.25\%$ 、20℃の条件とし、セメントペーストを4分間混練した後、静置し、所定材令に達した時点でアセトンに浸漬して水和を停止させた。材令は10分とし、得られた水和試料は相対湿度15%における乾燥とD乾燥を行った。前者はDSC法によるエトリングایت量の測定に用い、後者はBET比表面積の測定に用いた。

(3) 流動性の評価

セメントペーストおよびモルタルの流動性の評価も、初期水和特性の解析と同じく、Pozを添加した系を中心に行った。ただし、一部の試料については、Poz添加の系で認められた傾向を確認するため、混和剤無添加の系と、β-ナフタレンスルホン酸系の高性能減水剤マイテイ150（以下、Mtyと略記）を添加した系でも測定を行った。

セメントペーストの流動性に関しては、各セメントを20℃で4分間混練し、二重円筒式回転粘度計の内筒を注水後6～7分の1分間 512 sec^{-1} の剪断速度で回転させて完全分散系を作った

後、注水後 11 分の時点でセメントペーストのフローカーブを測定し、降伏値を求めた。フローカーブの測定条件は、最大剪断速度を 512 sec^{-1} とし、1 サイクル 4 分とした。W/C は、混和剤無添加 (以下、Pln と略記) の場合と $\text{Poz}=\text{C} \times 0.25 \text{ wt}\%$ 添加の場合を 0.35 とし、 $\text{Mty}=\text{C} \times 1.0 \text{ wt}\%$ 添加の場合を 0.30 とした。

モルタルの流動性に関しては、豊浦標準砂とコンクリート用の細骨材である小笠産陸砂 (以下、細骨材 I と記述) の 2 種を用い、Table 2. 2 に示す配合で、JIS R 5201 に準じたモルタルフロー試験を行った。

Table 2. 1 Characteristics of each cement with various mineral composition

Sample		Blaine	BET	n *	Mineral composition (%)				free CaO	SO ₃ (%)
		(cm ² /g)	(m ² /g)	value	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	(%)	[Hem]
(a)	HA	3280	0.90	0.97	62.2	13.5	8.3	8.7	0.5	2.2 [0]
(b)	NA	3260	1.02	0.99	50.3	23.2	8.4	9.9	0.2	2.2 [0]
	NB	3320	1.05	1.02	59.1	15.1	7.8	9.5	0.9	2.1 [0]
(c)	MA	3160	0.98	1.04	46.8	29.8	3.0	12.4	0.2	2.2 [0]
	MB	3180	0.93	1.00	45.6	32.3	3.9	10.7	0.9	2.2 [0]
(d)	BC	3280	0.99	1.09	6.2	78.7	1.4	8.0	0.3	2.1 [0]
(e)	HU	4520	1.25	1.20	61.6	12.3	7.7	8.6	0.5	3.1 [29]
	HI	4250	1.10	1.06	62.1	13.0	9.2	8.2	0.2	2.8 [18]
	HS	4430	1.13	1.19	65.5	10.9	8.1	7.9	0.5	2.6 [65]

note;(a): Prepared from high early strength Portland clinker,

(b): Prepared from ordinary Portland clinker, (c): Prepared from moderate heat Portland clinker,

(d): Prepared from belite rich clinker, (e): High early strength Portland cement

*: Measured by laser-scattering particle size distribution analyser

and calculated from 15 and 30 μ m residue following Rosin-Rammler equation

(Hem): Percentage of SO₃ from calcium sulphate hemihydrate in sum of SO₃ determined by DSC

Table 2. 2 Mix proportion of mortar

Sand	Additive (C×%)	W/C	S/C
Toyoura standard sand	Pln —	0.65	2.00
	Poz 0.25	0.60	2.00
	Mty 1.00	0.55	2.00
Fine aggregate I	Pln —	0.65	2.00
	Pln —	0.60	2.85
	Poz 0.25	0.60	2.85
	Mty 1.00	0.50	2.85

Note; Pln: without additive, Poz: Pozzolite No.70, Mty: Mighty 150

2.2.3 結果と考察

(1) セメントの鉱物組成と初期水和

各セメントの鉱物組成に関しては、エーライト量およびビーライト量の違いも大きいですが、 C_3A 量の 1.4%~9.2% という相違は、流動性に与えるセメントの初期水和を取り扱う上で極めて重要と考えられる。これらのセメントを用いたペースト（Poz 添加系）における、 C_3A 含有量とエトリンサイト生成量、ならびに BET 比表面積の関係を Fig. 2. 1 に示す。

各セメントのエトリンサイト生成量は、全般に、 C_3A 含有量に応じて増加する傾向にあった。特に、試製セメント 6 種ではこの傾向が顕著であった。一方、水和試料の BET 比表面積は、 C_3A 含有量との相関は認められるものの、全体にばらつきが大きかった。Fig. 2. 1 の下図は、エトリンサイト生成量と、水和前後の BET 比表面積の差（水和による比表面積の増加量）との関係を示すが、両者の相関はそれほど高くはなく、水和試料の比表面積がエトリンサイト生成量以外の要因にも影響されることを示す結果となった。

BET 比表面積には、水和初期にカルシウムシリケートからごく少量生成する C-S-H もいくらか寄与すると考えられるが、この時期の主要な生成物はエトリンサイトである。一般に、エトリンサイトの形状は液相組成により変化し、例えば、 $Ca(OH)_2$ 飽和比が低いとアスペクト比の大きいエトリンサイトが生成することが認められている¹²⁾¹³⁾。従って、上述のエトリンサイト生成量と BET 比表面積の関係は、主に、焼成度やエーライト含有量の違いなどに起因する液相組成の相違により、生成するエトリンサイトの大きさと形状が変化したためと考えられる。

(2) セメントの初期水和とセメントペーストの流動性の関係

セメントペーストの流動性は、セメントおよび水和物粒子間の接触点数に強く依存する¹⁴⁾ので、セメントの初期水和特性と流動性との関係を議論する際には、水和物生成量よりも BET 比表面積を用いて評価するほうが好ましいと考えられる。

Fig. 2. 2 は、セメントペースト（Poz 添加系）における、BET 比表面積と降伏値の関係を示す。BET 比表面積の増加に伴って流動性が低下していく傾向が明瞭に認められた。ただし、主に鉱物組成の相違に起因すると考えられる試製セメント 6 種の降伏値の変化に比べて、市販早強セメント 3 種では BET 比表面積の増加に伴う降伏値の増大が著しく顕著であった。市販早強セメントは、試製セメントとは異なり半水石膏を含有しているため、上述の降伏値の増大には、半水石膏の水和による二水石膏の析出という要因も関与しているが、粉末度および粒度分布の相違も大きく影響したと考えられる。また、試製セメント 6 種の降伏値の変化が比較的小さいことから、鉱物組成の相違に起因する初期水和特性の影響に比べて、半水石膏の水和や粉末度および粒度分布の相違がセメントペーストの流動性に及ぼす影響は相当に大きいと判断される。

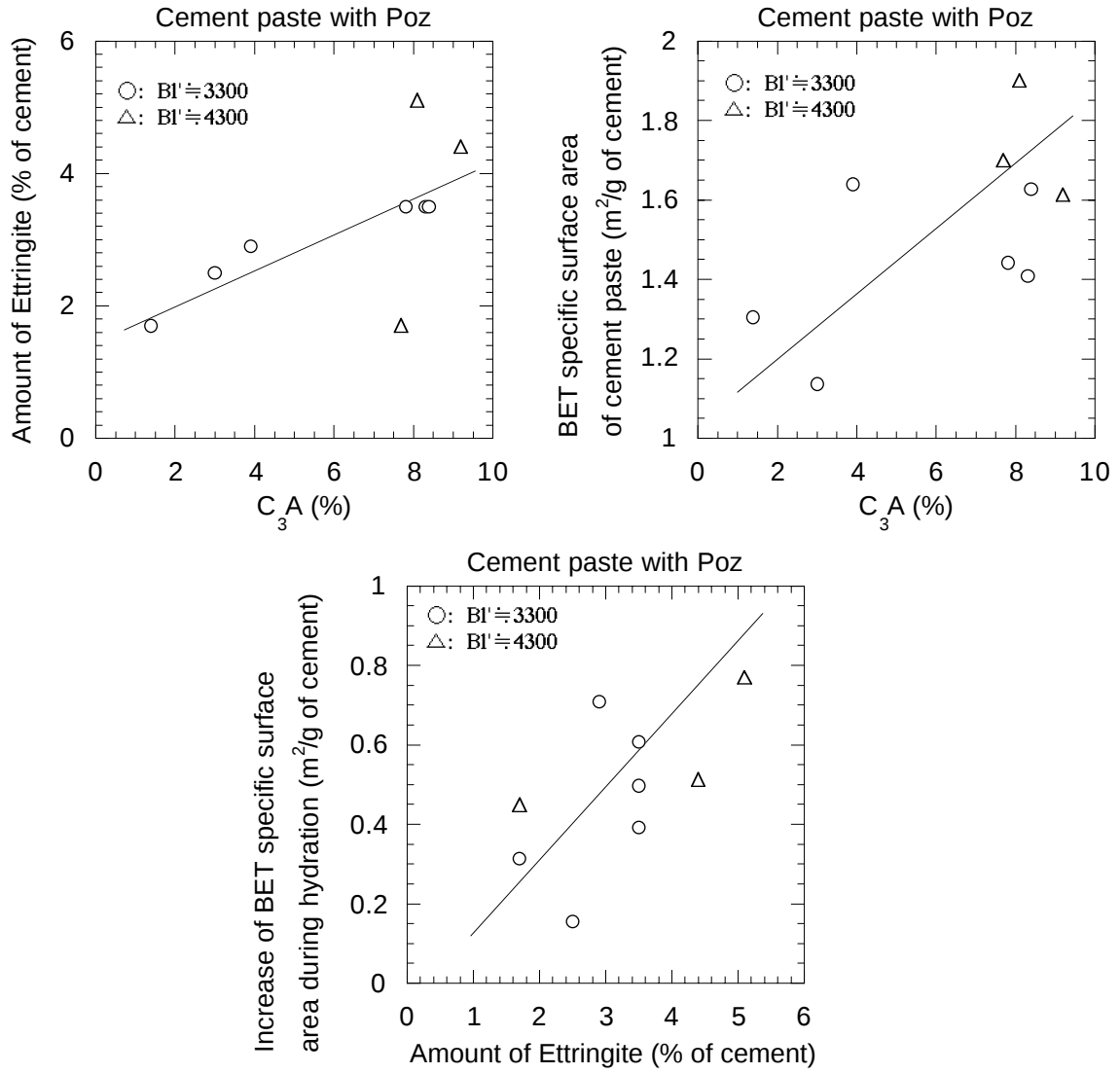


Fig. 2. 1 Relationship between C_3A content, amount of ettringite and BET specific surface area in the case of cement paset with Poz

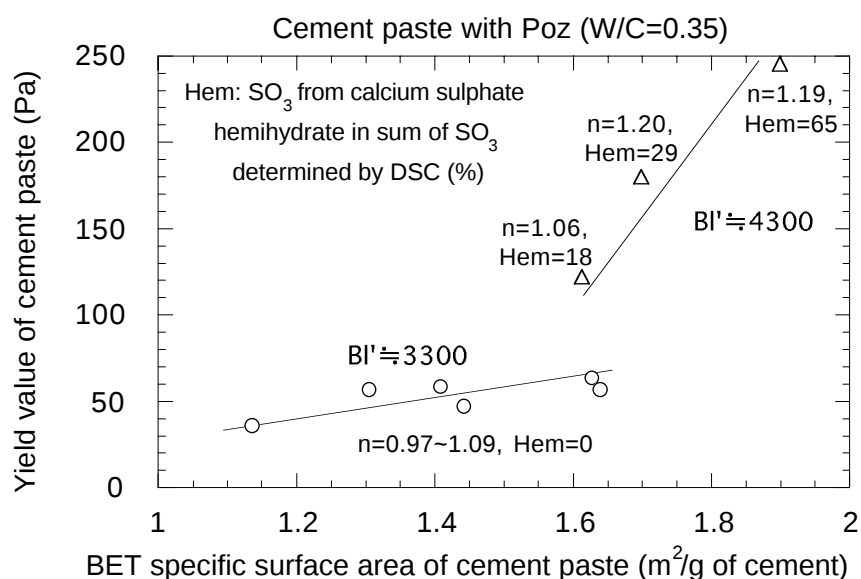


Fig. 2. 2 Relationship between BET specific surface area and yield value of cement paste with Poz

(3) セメントペーストとモルタルの流動性の相違

各セメントを用いたセメントペーストの降伏値とモルタルフローの関係をFig. 2. 3に示す。鉱物組成の異なる試製セメント6種に関しては、有機混和剤の有無や種類にかかわらず、セメントペーストにおける降伏値の変化とほぼ同様な傾向がモルタルにおいても認められた。ただし、有機混和剤（特に減水効果の大きい Mty）を添加した系では、若干ばらつきが大きかった。一方、粉末度の大きい市販早強セメント3種の場合、セメントペーストでは著しく大きな降伏値を示したにもかかわらず、モルタルの流動性は比較的良好であり、特に豊浦標準砂を用いたモルタルのフロー値は試製セメントよりも大きかった。

市販早強セメントにおける半水石膏の水和や、水和後の BET 比表面積が大きいことは、何れも流動性を低下させる要因であり、市販早強セメントのモルタルにおける良好な流動性は、初期水和特性の解析結果だけからでは理解し難いものである。一方、固体粒子の充填性は、後述（2.3 項）するように、細骨材の種類および量により変化する。上述の結果は、市販早強セメントと豊浦標準砂の組み合わせにより充填性が向上し、モルタルの流動性に大きく寄与したためと考えられる。

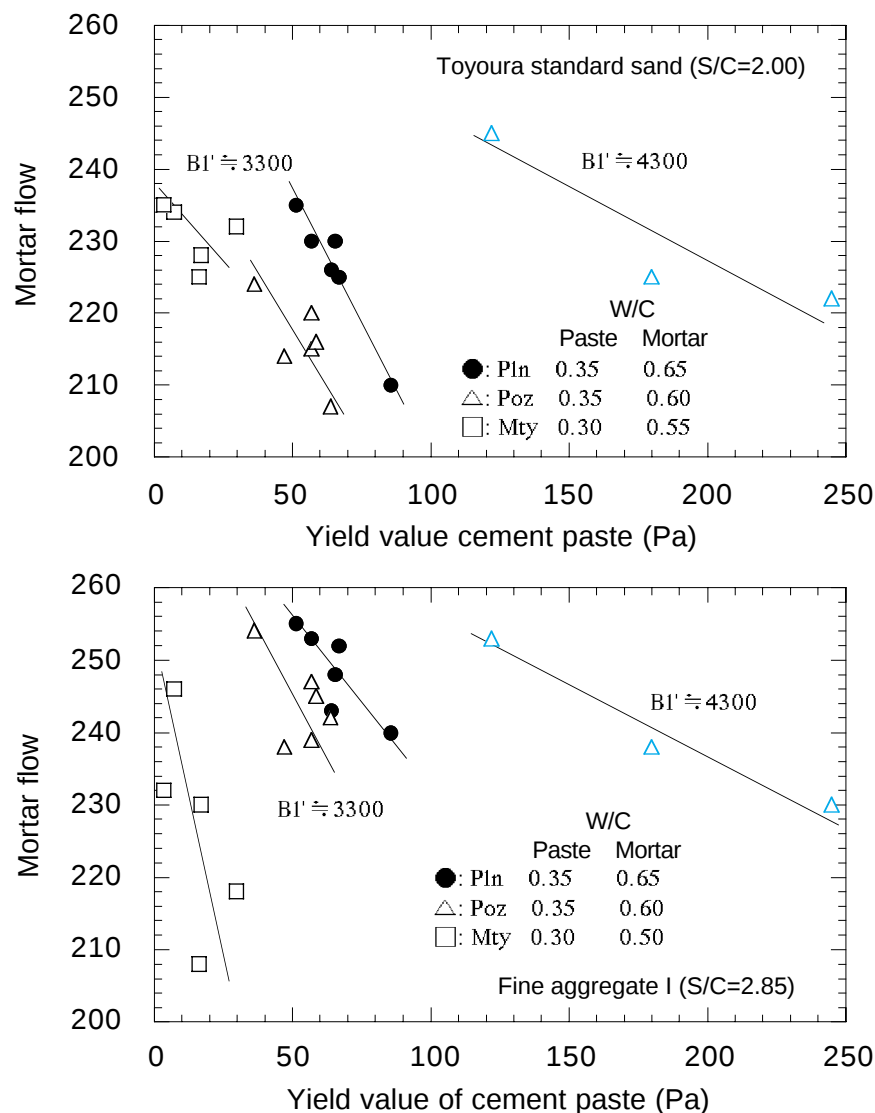


Fig. 2. 3 Relationship between yield value of cement paste and mortar flow

2.2.4 まとめ

セメントの鉱物組成に起因する初期水和反応の相違がセメントペーストの流動性に及ぼす影響に比較して、セメントの粉末度および粒度分布の相違や半水セッコウの水和の影響は大きい。

鉱物組成の異なるセメントを用いたモルタルの流動性は、セメントペーストの流動性とおおむね同様の傾向を示し、セメントの初期水和特性の違いを反映したものとなる。ただし、この関係は、有機混和剤無添加の場合に顕著であり、減水効果の高い混和剤を添加した系では両者の相関はやや小さくなる。

一方、粉末度および粒度分布が異なる場合には、モルタルの流動性はセメントペーストとは全く異なる傾向を示す。これは、セメントの粉末度および粒度分布と充填性の関係が、使用する細

骨材の影響を強く受け、セメント単味のとくと細骨材が共存するときとは異なってくるためと考えられる。

2.3 セメントの粉末度および粒度分布と固体粒子の充填性の関係

2.3.1 目的

セメント粒子だけで構成されるセメントペーストと、セメント粒子と細骨材粒子という2種の材料からなるモルタルでは、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が全く異なるという事実が前項において見いだされた。また、このようなセメントペーストとモルタルの流動性の差は、セメントの初期水和特性の面からは理解し得ないものであり、細骨材の有無によりセメントの粉末度および粒度分布と固体粒子の充填性の関係が大きく変化するためと推論された。

そこで本項では、粉末度および粒度分布の異なるセメント10種と、粒度の異なる細骨材4種を用いて、セメント単味およびセメント-細骨材混合物の充填性を実測し、セメントの粉末度および粒度分布と充填性の関係と、それらの関係に及ぼす細骨材の影響を検討した。

2.3.2 試料および実験方法

(1) セメント試料

Table 2. 3に示す3種のクリンカーから、粉砕・分級方法を種々変更することにより、粉末度および粒度分布の異なるセメント計10種を試製し、試験に供した。なお、Total SO₃量は、ブレン比表面積が約3300cm²/gとなるように粉砕した場合には2.1±0.1%とし、ブレン比表面積が約4300cm²/gの場合は2.8±0.1%とした。

Table 2. 4に試製した各セメントの粉末度および粒度分布に関わる特性値を示す。粒度分布の広さは、ロジン・ラムラ式から導かれる傾き n (15μm および 30μm 残分値より算出) により表した。各セメント試料のうち、N1セメントの粒度分布は、現在の一般的な普通ポルトランドセメントにほぼ相当するものであり、H1セメントの粒度分布は、一般的な早強ポルトランドセメントにほぼ相当するものである。ただし、粒度分布の測定はレーザー散乱式粒度分布測定装置により行ったので、算出される n 値は、セメント工場での品質管理に一般的に用いられるエアージェットシーブ (AJS) のデータから求めた場合に比べて、0.1~0.2程度小さい値となることに留意する必要がある。

(2) 固体粒子の充填性の評価

セメント粉末（またはセメントと細骨材の混合物）を60回/分で3分間タッピングして容器に充填した後、単位容積重量を測定し、これを比重で除して充填率を求めた。

(従って、充填率(%) = 100 - 充填粒子の空隙率 (%))

細骨材は、前項の実験で使用した豊浦標準砂および細骨材Ⅰに加えて、Fig. 2. 4に示す細骨材ⅡおよびⅢも用いた。細骨材ⅡおよびⅢは、細骨材Ⅰを篩分けして調製したものであり、それぞれJISに規定された細骨材の範囲の上限および下限にほぼ相当する。これらは、粒度の異なる細骨材に対するセメントの粉末度および粒度分布の適合性を評価する目的で用いた。

なお、ここでは乾燥状態の試料を用いて充填性を測定したため、測定結果は、空気中における試料の凝集性状にも影響を受けることになる。しかしながら、シリカフェームのような凝集性の強い粉体は別として、粒子の表面電位が大きく影響する水中での凝集性に比べれば、乾燥状態にあるセメント粒子の凝集性は比較的弱いので、上記方法による充填性の測定は粉末度および粒度分布の影響を主要因として評価しているものと考えられる。

Table 2. 3 Composition of each clinker used for the preparation of cements shown in Table 2. 4

Clinker	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF (%)	free CaO (%)
(1)	57.0	20.6	8.8	9.4	0.5
(2)	58.5	18.9	7.8	8.8	0.6
(3)	69.9	10.3	8.5	8.5	0.6

Note; (1): Ordinary Portland clinker No.1,
(2): Ordinary Portland clinker No.2,
(3): High early strength Portland clinker

Table 2. 4 Characteristics of each cement with various fineness and particle size distribution

		Blaine	BET	10 μ m *	n value of *	40 μ m *
Sample		(cm ² /g)	(m ² /g)	residue (%)	15-30 μ m	residue (%)
(1)	N1	3360	0.96	58.3	1.11	8.6
	N2	3320	0.99	56.3	0.96	11.9
	N3	4290	1.30	50.4	0.97	7.9
	N4	4270	1.11	45.1	0.80	10.8
(2)	N5	4150	—	45.7	0.56	13.1
	N6	4210	—	46.0	0.90	4.7
	N7	4230	—	46.3	1.22	0.8
(3)	H1	4480	1.24	45.1	1.27	3.9
	H2	3250	0.97	59.5	0.98	13.9
	H3	4400	1.32	48.1	1.00	8.1

Note; (1): Prepared from ordinary Portland clinker No.1,
(2): Prepared from ordinary Portland clinker No.2,
(3): Prepared from high early strength clinker

*: Measured by laser-scattering particle size distribution analyser

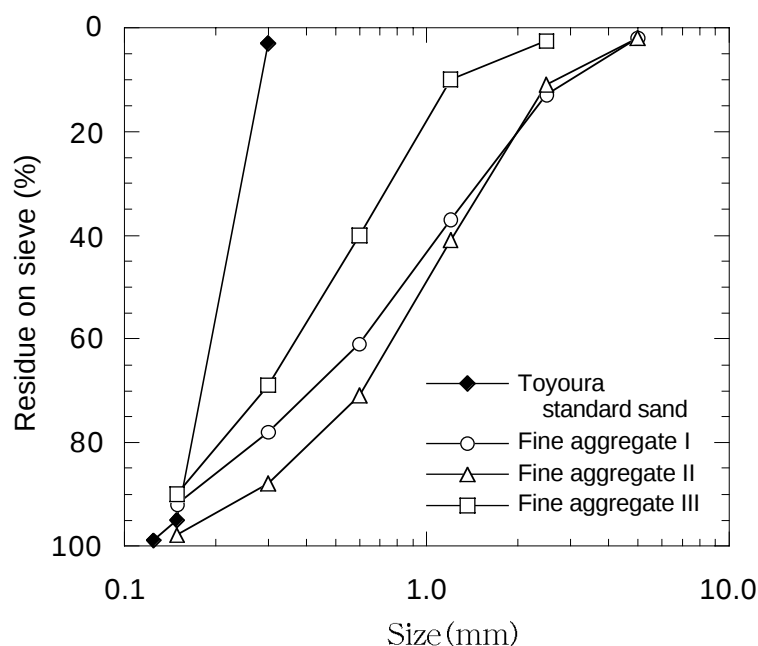


Fig. 2. 4 Grain size distribution of fine aggregate

2.3.3 結果と考察

(1) セメントのブレーン比表面積の影響

Fig. 2. 5は粒度分布（ n 値）がほぼ同等と見なせるセメント 5 種についてプロットしたブレーン比表面積と充填率の関係を示す。細骨材を含まないセメント単味の充填率は、ブレーン比表面積が大きくなるに従って低下した。セメントと豊浦標準砂の混合物の場合、ばらつきが大きく判然としないが、セメント単味のときとは逆に、ブレーン比表面積が大きくなると充填率は大きくなる傾向にあった。細骨材 I～III との混合物では、セメント単味のときと同様に、ブレーン比表面積の増大に伴って充填率は低下したが、その変化量は比較的小さかった。また、 S/C が大きく（セメント量が少なく）なるとブレーン比表面積の影響が小さくなること、粒度の細かい細骨材 III を使用すると充填率は小さくなることなどが認められた。

(2) セメントの n 値の影響

Fig. 2. 6はブレーン比表面積により層別してプロットした n 値と充填率の関係を示す。セメント単味の充填率は、 n 値が大きくなるに従って低下した。これとは逆に、セメントと豊浦標準砂の混合物の場合は、 n 値が大きくなるに従って充填率は大きくなった。この両者の中間的な傾向を示したのが細骨材 I および III の場合であり、充填率が最大となる最適の n 値が存在した。この場合の n 値の最適値は、おおよそ 1.0 前後であった。この値は、一般的な普通ポルトランドセメントの n 値に比べて、0.1 ないし 0.2 程度小さいものである。粒度の粗い細骨材 II の場合は、比較的セメント単味に近い傾向を示した。 n 値の最適値は、仮に存在するとしても、細骨材 I および III に比べて小さいものと予想される。

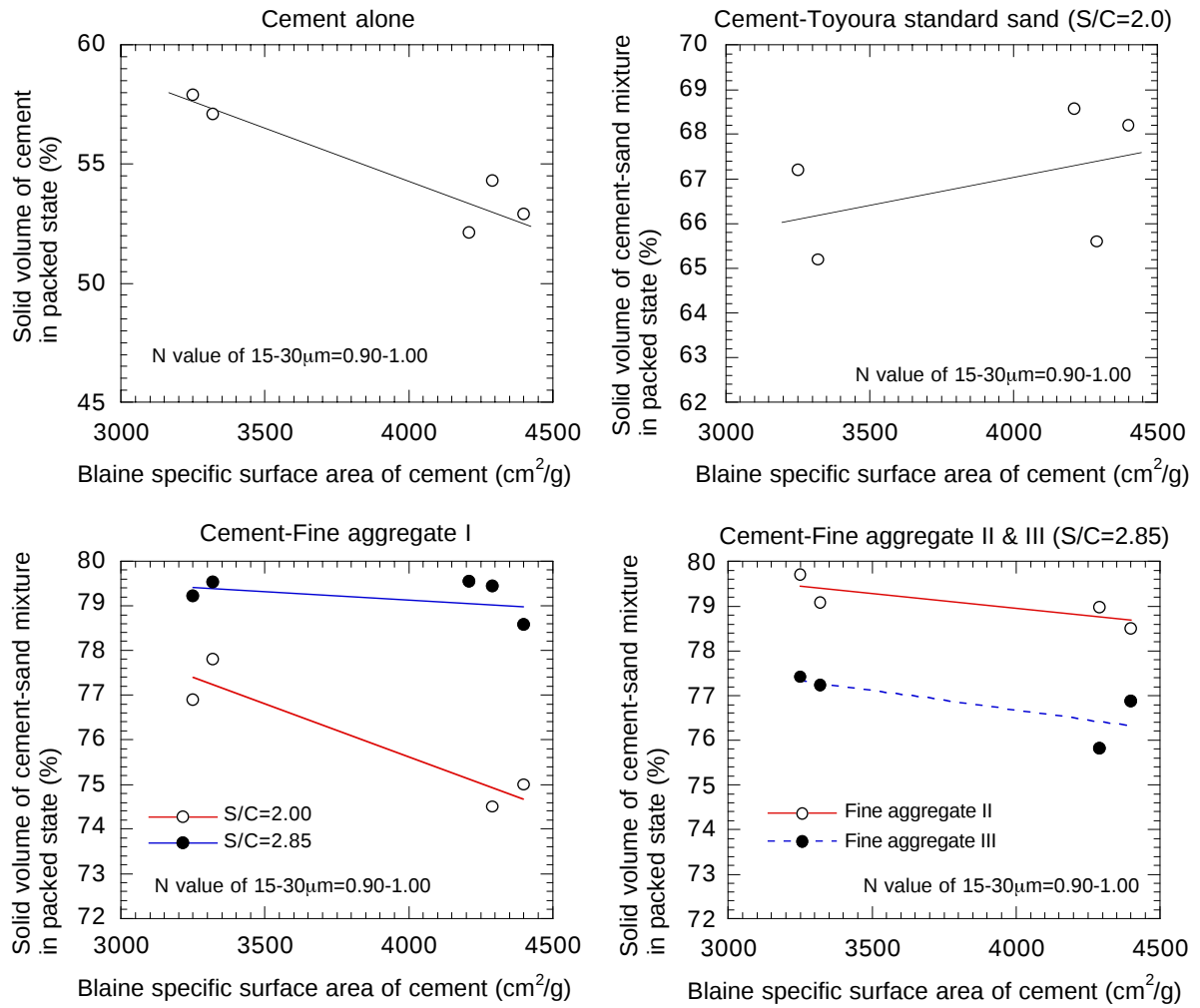


Fig. 2. 5 Influence of Blaine specific surface area of cement on the solid volume of cement and cement-fine aggregate mixture

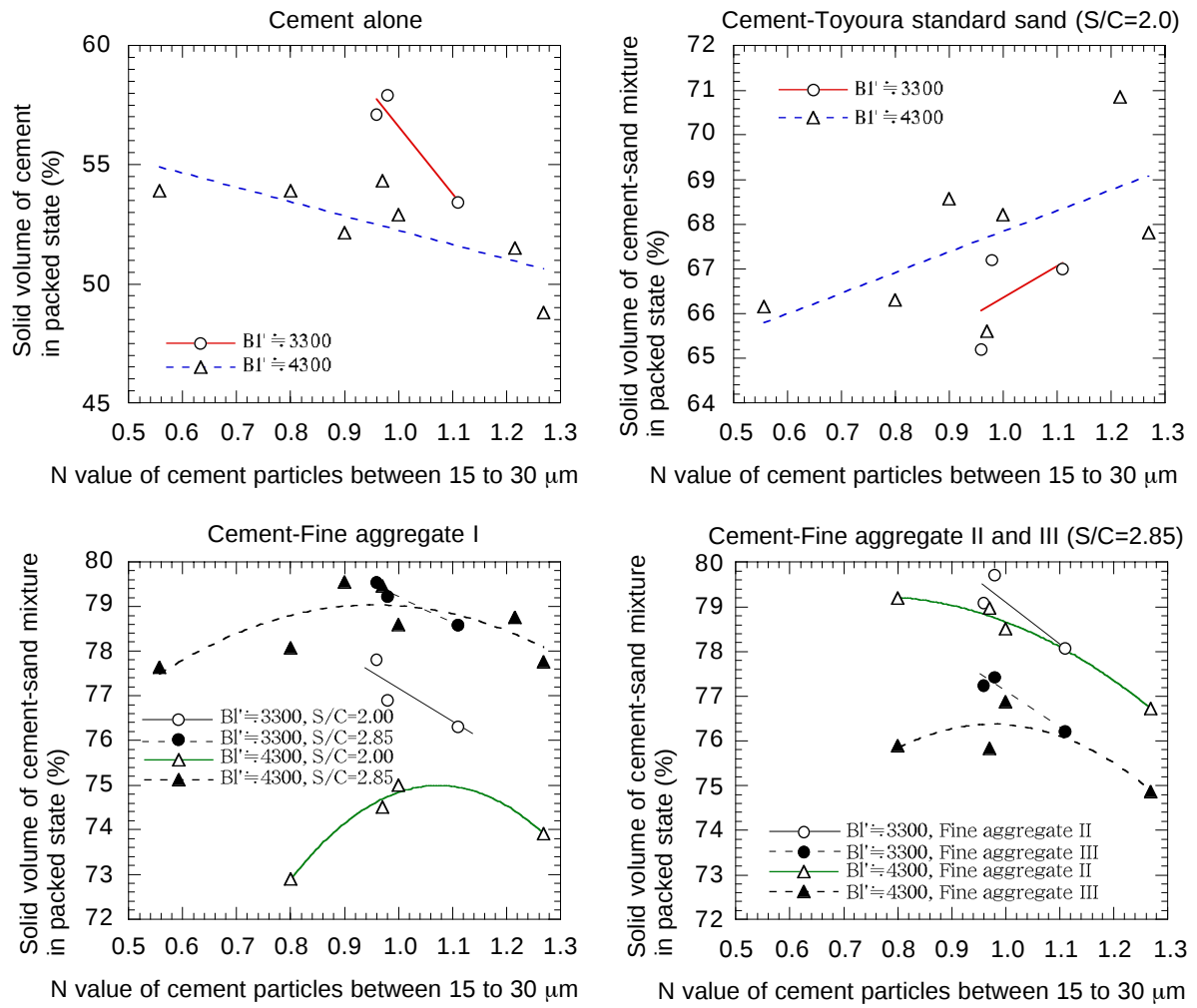


Fig. 2. 6 Influence of n value of cement between 15 to 30 μm on the solid volume of cement and cement-fine aggregate mixture

以上より、セメント単味では、粉末度が粗く、粒度分布が幅広い場合に充填率が大きくなる傾向にある。Sprung⁹⁾はセメントペーストの流動性について検討した結果、セメントの粉末度が粗く、粒度分布がブロードであるほど流動性が良好になると結論しており、上述のセメント単味の充填性の結果と良く対応する。一方、細骨材が存在する場合には、細骨材の量が多く、細骨材の粒径が細かく分布の幅が狭くなるほど、セメント単味の充填率とは異なる傾向を示した。即ち、粒度の粗い細骨材Ⅱの場合には、充填率はセメント単味に近い傾向となるのに対して、豊浦標準砂の場合は粉末度が細かく、粒度分布がシャープなセメントが適合する。この両者の中間的な粒度の細骨材ⅠおよびⅢの場合は、充填率が最大となる最適の粒度分布が存在する。

このように、固体粒子の充填性は、細骨材の影響を強く受け、細骨材の粒度と配合量に応じて、これに適合するセメントの粉末度および粒度分布が変化する。特にセメント単味の充填性と、豊浦標準砂が共存したときの充填性は全く逆の傾向を示す。前項（2.2項）において、粉末度および粒度分布の異なるセメントを用いたセメントペーストとモルタルの流動性が全く異なる傾向を示したのは、このような細骨材の共存による充填性の変化が主な原因と考えられる。

セメントと細骨材が共存すると、セメント粒子は細骨材粒子が形成する間隙を充填する役割を担うことになる。従って、細骨材の粒度が粗い場合には、形成される間隙も大きいため、セメント粒子は比較的自由に充填できるが、細骨材の粒度が細かい場合には、形成される間隙は小さくなるため、セメントの粒度分布がブロードで粗大なセメント粒子が過剰に存在すると、セメント粒子と細骨材粒子がお互いに干渉して系全体の充填を妨げると考えられる。細骨材の種類により、それに適合するセメントの粉末度および粒度分布が異なるのは、このような理由によるものであろう。

2.3.4 まとめ

固体粒子の充填性は細骨材の影響を強く受けるため、細骨材の粒度と配合量に応じて、これに適合するセメントの粉末度および粒度分布が変化する。即ち、セメント単味では、粉末度が粗く、粒度分布が幅広い場合に充填率が大きくなる傾向にあり、粒度の粗い細骨材を使用した場合にも、充填率はセメント単味に近い傾向となるが、豊浦標準砂のように著しく細かい細骨材の場合には、粉末度が細かく、粒度分布がシャープなセメントが適合する。一般的なコンクリート用の細骨材のように、両者の中間的な粒度の場合は、充填率が最大となる最適の粒度分布（ n 値=1.0程度：一般的な普通ポルトランドセメントに比べて0.1~0.2程度低い値）が存在する。

前項（2.2項）において、粉末度および粒度分布の異なるセメントを用いたセメントペーストの流動性とモルタルの流動性が全く異なる傾向を示したのは、このような細骨材の共存による充填性の変化が主な原因と考えられる。

2.4 固体粒子の充填性と流動性の関係

2.4.1 目的

セメント粒子のみからなるセメントペーストと、セメント粒子と細骨材粒子の2種から構成されるモルタルとを比較し、セメントの粉末度および粒度分布が変化したとき、両者の流動性は全く異なる傾向を示すことを2.2項で明らかにした。次いで2.3項では、粉末度および粒度分布の異なるセメントと数種の細骨材を用いて固体粒子の充填性を実測し、その結果から、細骨材の共存による充填性の変化が、セメントペーストとモルタルの流動性の相違の原因と推論された。

そこで本項では、上述の推論の裏付けを得ることを目的として、粉末度および粒度分布の異なるセメントについて、セメントペーストとモルタルの流動性を測定し、2.3項で求めた固体粒子の充填性との関係を検討した。

2.4.2 試料および実験方法

(1) セメント試料

ここでは、2.3項と同一の試料、即ち、Table 2. 4に示す粉末度および粒度分布の異なるセメント計10種を流動性の評価試験に供した。

(2) 流動性の評価

セメントペーストの降伏値の測定条件は、基本的に2.2項と同一である。ただし、有機混和剤との適合性の相違が結果に影響するのを避けるため、混和剤無添加 (Pln) の系のみでの測定とした。また、一部の試料では、水和の影響を完全に取り除いて評価するため、非水溶媒である粘度計校正用標準液 (JS 2.5) を用い、溶媒 セメント比 0.70 で降伏値を測定した。

モルタルフローについても、混和剤無添加 (Pln) の系のみで測定を行った。配合をTable 2. 5に示す。細骨材は、上述の充填率の測定 (2.3項) と同様に、細骨材 II および III を水準に加えた。

またこの他に、Table 2. 6に示す配合で細骨材 I を用いたコンクリート (有機混和剤無添加) のスランプ試験も行った。

Table 2. 5 Mix proportion of mortar

Sand	Additive (C×%)	W/C	S/C
Toyoura standard sand	Pln —	0.65	2.00
Fine aggregate I	Pln —	0.65	2.00
	Pln —	0.60	2.85
Fine aggregate II	Pln —	0.60	2.85
Fine aggregate III	Pln —	0.60	2.85

Pln: Mixed without additive

Table 2. 6 Mixing proportion of concrete

W/C (%)	s/a (%)	Unit weight (kg/m ³)			
		W	C	S	G
63.3	48.5	190	300	850	919

2.4.3 結果と考察

(1) セメント粒子の充填性とセメントペーストの流動性の関係

Fig. 2. 7は、各セメント単味の充填率と、有機混和剤無添加で測定したセメントペーストの降伏値、ならびに非水溶媒で測定した降伏値との関係を示す。

セメントペーストの降伏値は、セメントの充填率の増大に伴って小さくなる傾向にあった。比較的ばらつきは大きかったが、これは試料間に初期水和特性の違いがあるためと考えられる。一方、セメントの充填率と非水溶媒で測定した降伏値との間には、水で測定した場合に比べ、非常に高い相関が認められた。この結果より、初期水和特性に大差がなければ、有機混和剤無添加のセメントペーストの流動性は、主にセメントの充填性に支配される⁹⁾ことが確認された。

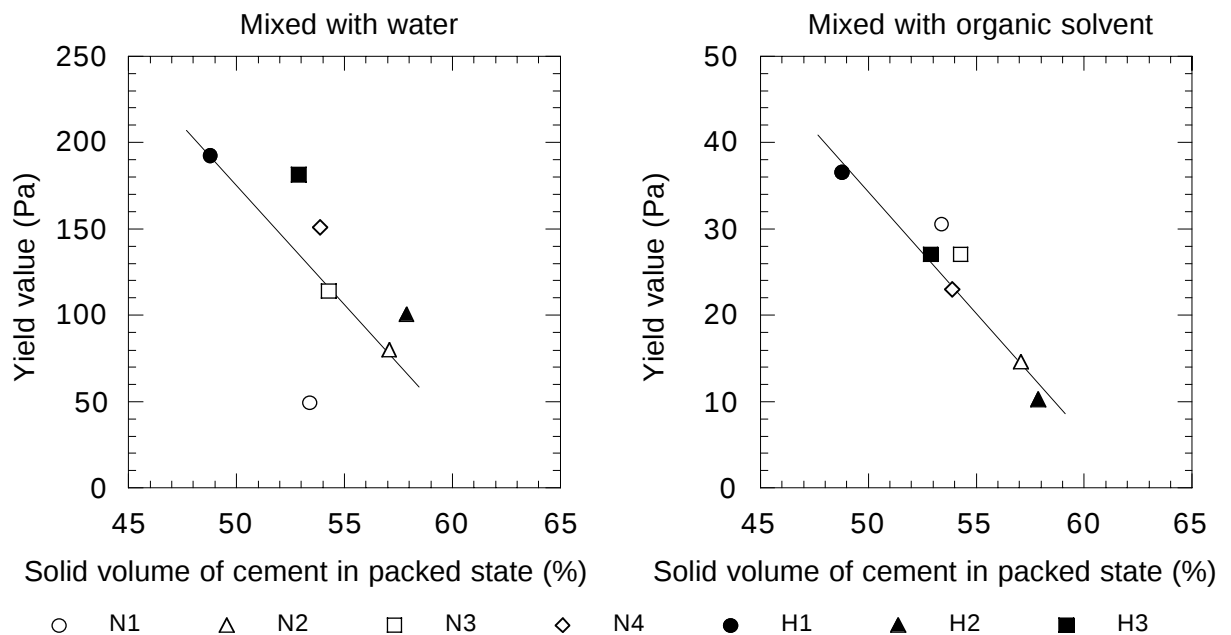


Fig. 2. 7 Relationship between solid volume of cement in packed state and yield value of cement paste

セメントペーストの流動性に関して、セメント粒子を取りまく平均的な水膜厚さ（=水セメント比／プレーン比表面積）¹⁰⁾を求めるシンプルなモデルが提示されている。しかし、練混ぜ水はその全てが流動性に関与するわけではなく、セメント粒子間に形成される空隙を埋めることに費

やされ、セメント粒子周辺の実質的な水膜の厚さ（≒流動性）を増すことに寄与できない水が存在すると考えられる。従って、充填率の増大に伴って流動性が向上する理由は、セメント粒子間に形成される空隙が少なくなり、その分だけ実質水膜厚さ（または余剰水膜厚さ）に寄与する水量が多くなるため⁹⁾¹⁰⁾と解釈され、吉野ら¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾は乾燥状態で測定した粉体の充填率（または実績率）から求めた余剰水膜厚さと流動性の間に密接な関係があることを示している。また、同様の結論は、石灰石微粉末や球状シリカ粒子を用いて沈降容積から充填率を求めた星野ら¹⁹⁾⁵⁾の検討でも導かれている。

このような考え方は、高流動コンクリートの配合設計において用いられるセメントの拘束水の概念²⁰⁾にも結びつけられるものであり、ペーストフロー試験により実験的に求められるセメントの拘束水比 β_p は、充填性と初期水和特性の両方の影響下で流動性に寄与できない水の量を評価したものを見なすことができる。

(2) 細骨材を含む固体粒子全体の充填性とモルタルの流動性の関係

セメント単味の充填率と豊浦標準砂を用いたモルタル（有機混和剤無添）のフロー値との間には、Fig. 2. 8に示すようにほとんど相関が認められず、普通クリンカーを用いたセメントについて比較すると、セメントの充填率が大きいもののほうがフロー値が小さいという矛盾した結果となった。

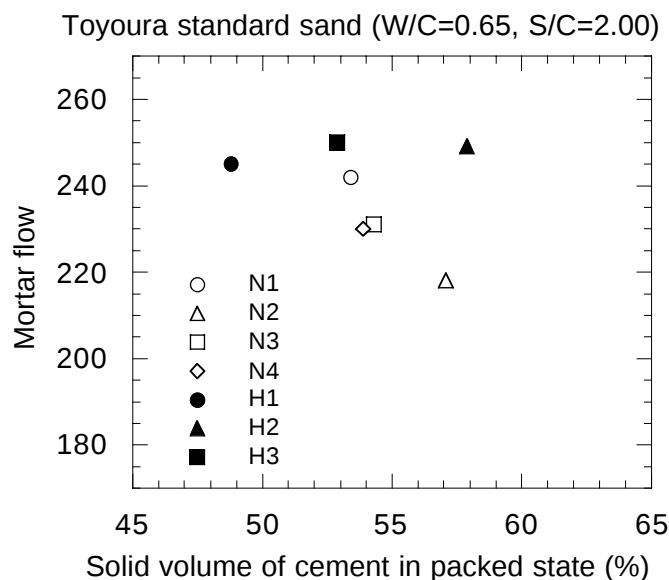


Fig. 2. 8 Relationship between solid volume of cement and mortar flow

一方、Fig. 2. 9に示すように、セメントと各種細骨材の混合物（S/Cはモルタル配合と同一）の充填率は、それに対応する配合のモルタル（有機混和剤無添加）のフロー値と良好な相関を示した。ばらつきの原因は初期水和特性の差によるものと考えられる。また、セメント－細骨材混

合物の充填性とモルタルフローとの関係は、使用する細骨材の種類が異なっても、 S/C が一定であればほぼ同一の直線上に近似された。

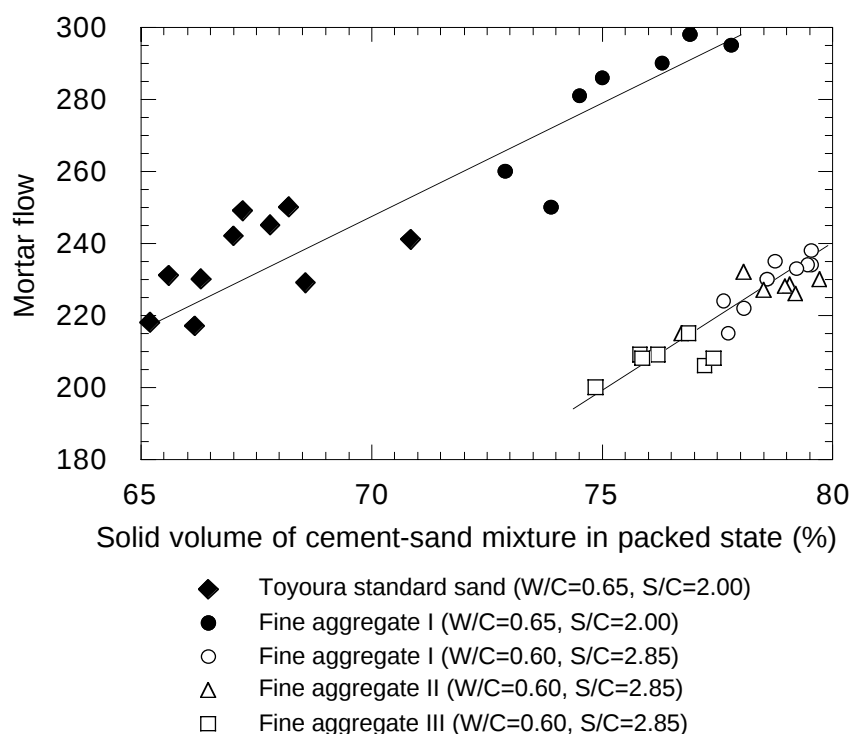


Fig. 2. 9 Relationship between solid volume of cement-fine aggregate mixture and mortar flow

以上の結果より、モルタルにおいても、固体粒子の充填性が流動性を支配する主要な因子のひとつであることが確認された。また、2.2項で認められたセメントペーストとモルタルの流動性の相違に関して、固体粒子全体の充填性に及ぼすセメントの粉末度および粒度分布の影響が細骨材の共存により変化するためとした2.3項の推論も裏付けられた。

固体粒子の充填性が流動性に影響する理由は、セメントペーストの流動性に関連して述べたように、充填性に応じて実質水膜厚さが変化するためと考えられる。実質水膜厚さと同じような考え方に基づくものとして、骨材粒子を被覆する余剰ペースト膜厚がコンクリートの流動性と良く対応すること²¹⁾²²⁾²³⁾²⁴⁾が示されており、骨材の種類や量の影響を議論する際の極めて有効な手法となっている。実質水膜厚さの考え方は、余剰ペースト膜厚理論における骨材粒子の取り扱いをセメント粒子にまで拡大し、ペースト膜厚を水膜厚さに置き換えたものと見なすことができる。本研究のようにセメントのキャラクターと流動性の関係を取り扱う場合には、セメントペースト部分の性状の変化を考慮する必要があるので、実質水膜厚さは重要なファクターといえる。

(3) セメント-細骨材混合物の充填性とコンクリートの流動性の関係

セメント-細骨材混合物の充填率とコンクリートのスランプの関係をFig. 2. 10に示す。細骨材の種類およびS/Cを対象とするコンクリート配合と同じ条件にして測定したセメント-細骨材混合物の充填率は、コンクリートのスランプとの間に高い相関を示した。この結果より、充填性の面からセメントの粉末度および粒度分布の最適化を図る場合、使用する細骨材の影響を考慮しておけば、セメントが実際に用いられるコンクリートの流動性に関しても良好な結果が得られるものと考えられる。

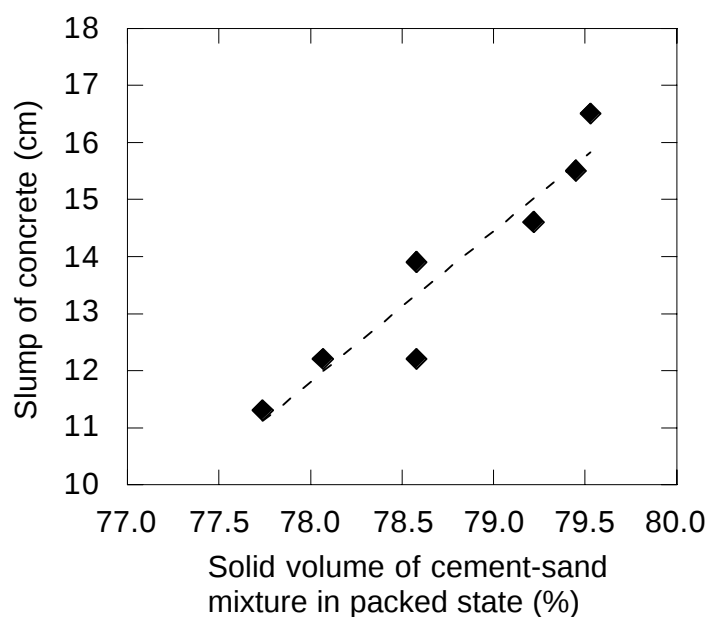


Fig. 2. 10 Relationship between solid volume of cement-fine aggregate mixture and slump of concrete

2.4.4 まとめ

初期水和特性に大きな差がない場合、有機混和剤無添加のセメントペーストおよびモルタルの流動性は固体粒子（セメントペーストの場合はセメント粒子、モルタルの場合はセメントと細骨材の混合物）の充填性に支配される。また、セメントの粉末度および粒度分布の影響がセメントペーストとモルタルで異なるのは、細骨材の共存により固体粒子全体の充填性が影響され、実質水膜厚さが変化するためと考えられる。

2.5 第2章の結論

セメントペーストおよびモルタルの流動性を、「固体粒子の充填性」という観点から検討するにあたり、セメントの粉末度および粒度分布と細骨材の粒度を、充填性に影響する材料のキャラクターとして取り上げ、セメントの初期水和反応の影響をも考慮しながら、解析を行った。得られた結論を以下に示す。

- (1) セメントの鉱物組成に起因する初期水和反応の相違がセメントペーストの流動性に及ぼす影響に比較して、セメントの粉末度および粒度分布の相違や半水セッコウの水和の影響は大きい。
- (2) 粉末度および粒度分布に大差がなければ、モルタルの流動性はセメントペーストの流動性とおおむね同様の傾向（特に有機混和剤無添加の場合に顕著）を示し、セメントの初期水和特性の違いを反映したものとなるが、粉末度および粒度分布が異なる場合には、セメントペーストとは全く異なる傾向を示す。
- (3) セメントペーストおよびモルタルの流動性は、セメントの初期水和特性に大差がなければ、固体粒子（セメントペーストの場合はセメント粒子、モルタルの場合はセメントと細骨材の混合物）の充填性に強く依存する。セメントペーストの流動性とモルタルの流動性が異なる傾向を示すのは、細骨材の存在により充填性に及ぼすセメントの粉末度および粒度分布の影響が変化するためである。
- (4) セメント単味の場合、粉末度が粗く、粒度分布が幅広い場合に充填性が良好となり、このようなセメントを用いたペーストは高い流動性を示す。粒度の粗い細骨材を使用すると、充填性はセメント単味に近い傾向となるのに対して、粒度の細かい細骨材の場合は、粉末度が細かく、粒度分布がシャープなセメントが適合して流動性も良好となる。両者の中間的な粒度の細骨材（一般的なコンクリート用の細骨材の場合に相当）では、固体粒子の充填性とモルタルの流動性が良好となる最適の粒度分布（ n 値=1.0 程度：一般的な普通ポルトランドセメントに比べて 0.1~0.2 程度低い値）が存在する。

参考文献

- 1) R. Kondo, M. Daimon and S. Okabayashi, Effects of Grain Size Distribution in Alite Cement on Pore Size Distribution and Strength of Hardened Mortar, Proceedings of the 1971 International Conference on Mechanical Behavior of Materials, Vol.IV, pp.193-202, The Society of Materials Science Japan (1971)
- 2) S. Sprung, K. Kuhlmann and H.-G. Ellerbrock, Particle Size Distribution and Properties of Cement Part II: Water Demand of Portland Cement, Zement-Kalk-Gips No.9, pp.528-534 (1985)
- 3) 遠藤秀紀, 藤原浩巳, 堂園昭人, 下山善秀, 粉体特性とモルタルレオロジー特性に関する研究, セメント・コンクリート論文集, セメント・コンクリート論文集 No.48, pp.262-267 (1994)
- 4) 北村昌彦, 田中 勲, 鈴木信雄, 球状化セメントを使用したコンクリートの基礎性状, セメント・コンクリート論文集 No.45, pp.168-173 (1991)
- 5) 星野清一, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機, 無機粉体の粒子特性とセメントペーストのレオロジー, セメント・コンクリート論文集 No.50, pp.186-191 (1996)
- 6) E. Sakai, S. Hoshino, Y. Ohba and M. Daimon, The Fluidity of Cement Paste with Various Types of Inorganic Powders, Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, June 2-6, 2ii002 8pp. (1997)
- 7) 友澤史紀, 陳 庭, 細谷俊夫, 高強度コンクリート用バインダーの開発及び性能評価に関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集 No.46, pp.832-837 (1992)
- 8) 内川 浩, 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, まだ固まらないセメントペースト、モルタル及びコンクリートの流動性に及ぼすセメントの粉末度及び粒子組成の影響, セメント・コンクリート論文集 No.43, pp.42-47 (1989)
- 9) H. Uchikawa, S. Uchida and T. Okamura, Influence of Fineness and Particle Size Distribution of Cement on Fluidity of Fresh Cement Paste, Mortar and Concrete, Journal of the Research of the Onoda Cement Company, Vol.42, No.122, pp.75-84 (1990)
- 10) 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, 武広 実, 内川 浩, 有機混和剤存在下におけるフレッシュセメントペースト及び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, セメント・コンクリート論文集 No.44, pp.86-91 (1990)
- 11) 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, 武広 実, 内川 浩, モルタルの流動性及び強度発現に及ぼすセメントの粒度分布と骨材の種類の影響, セメント・コンクリート論文集 No.45, pp.98-103 (1991)
- 12) H. Uchikawa, S. Uchida, K. Ogawa and S. Hanehara, Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the Initial Hydration of Clinker having Different Burning

- Degree, Cement and Concrete Research, Vol.14, pp.645-656 (1984)
- 13) 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, 93 (4), pp.201-208 (1985)
 - 14) K. Hattori, K. Izumi, A Rheological Expression of Coagulation Rate Theory Part1~Part3, J. Dispersion Science and Technology, 3(2), pp.129~145, pp.147~167, pp.169~193 (1982)
 - 15) R. A. Helmuth, Structure et Rhéologie des Pâtes Fraîches deciment, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, III, VI-0/16~0/30 (1980)
 - 16) 吉野 公, 西林新蔵, 黒田 保, 結合材の性質がペーストのレオロジー定数に及ぼす影響, 土木学会第 47 回年次学術講演会講演概要集, 第 5 部, pp.586-587 (1992)
 - 17) 吉野 公, 西林新蔵, 河野昌平, 混和材および結合材の性質がペーストの塑性粘度に及ぼす影響, 土木学会第 48 回年次学術講演会講演概要集, 第 5 部, pp.938-939 (1993)
 - 18) 吉野 公, 西林新蔵, 井上正一, 黒田 保, 結合材の性質がペーストの塑性粘度に及ぼす影響, 材料, Vol.43, No.491, pp.930-935, (1994)
 - 19) 星野清一, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機, 石灰石微粉末添加によるセメントペーストのレオロジー特性変化の解析, セメント・コンクリート論文集 No.49, pp.414-419 (1995)
 - 20) 岡村 甫, 前川宏一, 小澤一雅, ハイパフォーマンコンクリート, 技報堂出版 (1993)
 - 21) T. C. Powers, The Properties of Fresh Concrete, Jhon Wiley and Sons Inc (1968)
 - 22) 西堀忠信, 山本修章, 田野口耕一, 骨材の形成する空隙と流動性に関する研究, セメント技術年報 32, pp.148-151 (1978)
 - 23) 松下博通, 田中邦博, 近田孝夫, 砕砂コンクリートの細骨材率に関する一考察, セメント技術年報 42, pp.88-91 (1988)
 - 24) 松下博通, 近田孝夫, 余剰ペースト理論の配合設計への適用に関する研究, セメント・コンクリート論文集 No.43, pp.84-89 (1989)

3章 セメントの初期水和反応に関わるキャラクターと流動性の関係

3.1 はじめに

セメントは、水和反応に伴って比表面積が増大し、粒子間に架橋構造が形成され、凝集構造が発達していくことにより、流動性の低下をまねく。従って、流動性を検討する際には、セメントの初期水和反応を考慮することが不可欠といえる。特に、近年のようにコンクリート施工作業の簡便化や構造物の高層化などに伴って高流動コンクリートや高強度コンクリートに対する要求が高まってくると、従来よりも大幅に W/C を低減し限界に近い条件でコンクリートの配合を行うことが多くなり、そのような条件下では高性能 AE 減水剤の種類やロット、温度、骨材の性状や表面水量、練混ぜ方法などのわずかな違いがコンクリートの流動性に大きく影響する¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ため、セメントについてもそのキャラクターの相違による初期水和反応と流動性の変化を極力抑えることが必要となる。また、このようなコンクリートでは、従来に比べて複雑な配合理論の構築および製造・管理・施工システムの改善などを要する⁵⁾ので、良好で安定した流動性を示すセメントを使用することの意義は大きく、そのためにもセメントの初期水和反応を適正に制御することが求められる。

そこで本章では、「セメントの初期水和反応」に影響を及ぼす各種材料のキャラクターとして、(1) セメントの鉱物組成、(2) 無機混和材の種類、(3) 細骨材中の粘土鉱物という 3 項目を取り上げて流動性との関係を解析した。(1)の鉱物組成については、初期水和反応を支配する最も重要なキャラクターであるので、普通ポルトランドセメントから高ビーライトセメントまで、幅広い範囲にわたって鉱物組成の影響を検討した。(2)の無機混和材については、これらの添加がポルトランドセメント分を希釈すること、混和材の水溶性成分やイオン吸着能が水和反応に影響すること⁶⁾などから本章で取り上げることとし、高炉スラグ微粉末、フライアッシュおよび石灰石微粉末の 3 種について、これらの添加量を変えて流動性に及ぼす影響を検討した。(3)の細骨材中の粘土鉱物については、イオン交換能の大きいモンモリロナイトを含有する細骨材を選び、そのキャラクターゼーションを行うとともに、液相組成の変化を解析して、セメントの初期水和反応と流動性に影響を及ぼす理由を考察した。

3.2 セメントの鉱物組成がモルタルの流動性に及ぼす影響

3.2.1 目的

セメントの鉱物組成については、初期水和反応を支配する最も重要なキャラクターであり、その影響については前章でも解析したが、そこでは主に固体粒子の充填性の影響を評価するため、有機混和剤無添加の系や AE 減水剤を用いた比較的高 W/C の領域での検討が中心であった。また、朝倉ら⁷⁾は、ナフタレンスルホン酸系の高性能減水剤を用いたセメントペースト

(W/C=0.5) に関して詳細な研究を行い、各鉱物の構成比 (C_3S/C_2S と C_3A/C_4AF) が流動性とその経時変化に大きく影響することを明らかにしている。しかしながら、最近のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いて W/C を大幅に低減したモルタルでは、鉱物組成の影響が異なったかたちで現れることも十分に予想される。また、外的な要因ではあるが、練混ぜ温度も流動性に大きく影響すること⁹⁾が知られており、高流動コンクリートや高強度コンクリートを製造する上で重要なポイントとなっている。

そこで本項では、2 種のポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を用いた低 W/C のモルタルについて、10~30℃の範囲で温度を変えて練混ぜを行い、高性能 AE 減水剤の分散効果に關与する吸着量やゼータ電位などの変化を考慮しながら、鉱物組成の相違に起因する初期水和反応の影響を解析した。

3.2.2 試料および実験方法

(1) 試料

a) 鉱物組成の異なるセメント

使用したセメントは普通ポルトランドセメント (OPC) および中庸熱ポルトランドセメント (MPC) と、鉱物組成の異なる高ビーライトセメント 2 種 (BC-A および BC-B) である。各セメントの鉱物組成、粉末度などを Table 3. 1 に示す。高ビーライトセメントのうち、BC-A は C_2S 量が 56% で間隙質量が 10%、BC-B は C_2S 量が 70% で間隙質量が 8% である。細骨材は小笠産山砂を使用し、高性能 AE 減水剤はポリカルボン酸系のもの 2 種 (SP-A および SP-B) を使用した。

b) 合成セメント組成物

練混ぜ温度が異なる場合の流動性に及ぼすセメントの鉱物組成の影響を更に明確にするため、電気炉により各種セメント組成鉱物 (C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF : ブレーン比表面積 $3,300 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$) を合成し、いくつかの組み合わせ混合物を調整して各試験に供した。この場合、何れの水準についても、 $SO_3=2.0\%$ となるようにブレーン比表面積約 $10,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ の二水石膏を添加した。EPMA により測定した各セメント組成鉱物の化学組成と焼成条件を Table 3. 2 に示す。 C_3A は C_4AF を少量含有するものであり、 C_4AF は C_3A を少量含有する。

Table 3. 1 Characteristics of cements

	Mineral composition (%)				f.CaO	SO ₃	specific gravity	Blaine	50% R size	Solid volume
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	(%)	(%)		(cm ² /g)	(μ m)	(%)
OPC	55	20	9	9	0.8	2.0	3.15	3530	12.7	73.1
MPC	41	37	3	12	0.3	1.9	3.20	3640	12.3	77.0
BC-A	28	56	2	8	0.5	2.0	3.20	3390	13.0	71.5
BC-B	18	70	2	6	0.6	2.0	3.22	3350	12.1	71.4

- Blaine : Blaine specific surface area
- 50% R size : Particle size for 50 % retaining measured by laser-scattering particle size distribution analyzer
- Solid volume : Percentage of solid volume of cement-fine aggregate mixture (S/C=1.32) packed by tapping (180 times)

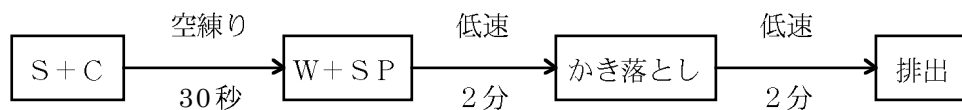
Table 3. 2 Chemical composition and burning condition of synthesized cement components

	Chemical composition (%)						f.CaO	Burning condition
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	(%)	
C ₃ S	24.9	0.8	0.4	72.6	0.4	0.0	0.3	1520℃－10hr.
C ₂ S	33.9	0.4	0.6	62.6	0.9	0.8	0.1	1420℃－30min.
C ₃ A	1.6	35.1	2.4	60.4	0.4	0.1	0.3	1280℃－3hr.
C ₄ AF	0.5	20.1	32.8	44.8	0.7	0.0	0.1	1355℃－3hr.

(2) 実験方法

a) モルタルの流動性

水セメント比 (W/C) 0.28、細骨材セメント比 (S/C) 1.32 の配合で、10℃、20℃および30℃の各温度でモルタルを練り混ぜ、練上がり直後から90分後までのモルタルフローの経時変化の測定を行った。高性能AE減水剤の使用量はセメントに対して1.7%とし、フローの測定は振動を与えない0打フローで行った。練混ぜはJIS R 5201に適合したモルタルミキサーを用い、以下の条件で行った。



b) セメントの初期水和特性

i) 水和発熱速度

各セメントの水和発熱速度を 10℃、20℃および 30℃の各温度で微量熱量計により測定した。モルタルミキサーに比べて装置の攪拌能力が弱いことため W/C はやや高めの 0.35 とし、高性能 AE 減水剤は SP-A をセメントに対して 1.5% 使用して、3 分間練り混ぜた。

ii) 水和試料の調製

W/C=0.28、高性能 AE 減水剤 (SP-A) 使用量=C×1.7%の条件で、セメントペーストを 10℃、20℃および 30℃の各温度で回転羽タイプの小型ハンドミキサーで 4 分間練り混ぜ、所定材令でアセトンにより水和を停止して、水和試料を得た。また、練混ぜ効率はセメントの水和に大きく影響する因子である⁹⁾ので、モルタルフローの測定と同一の条件で、モルタルでの水和試料の調製も行った。但し、細骨材はあらかじめ 0.15mm のふるいで微粒分を除去したものを使用し、所定材令にてアセトンにより水和を停止した後、0.09mm のふるいで細骨材を除去してセメントペースト部分の水和試料を得た。得られた水和試料の一部は D 乾燥法により乾燥して多点式 BET 法による比表面積の測定および FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) の観察に用い、残りは RH15%の条件下で乾燥して DSC 法によるエトリンガイト量の定量に用いた。

c) 高性能 AE 減水剤の吸着特性

ろ過処理を容易にするため W/C を 1.00 としたセメントペーストを 10℃、20℃および 30℃の各温度で 10 分間振とうして、高性能 AE 減水剤 (SP-A) の等温平衡吸着曲線を測定した。また、高性能 AE 減水剤をセメントに対して 4% 使用して、W/C=1.00 で材令 90 分までの吸着量の経時変化を測定した。なお、溶液中の高性能 AE 減水剤濃度の定量には全有機炭素分析計を用いた。

d) ゼータ電位の経時変化

セメントペーストのゼータ電位の測定は、実際のモルタルに近い W/C で行えるよう、Matec Applied Sciences 社製の電気音響法を利用したゼータ電位計 ESA8000 システムを使用した。測定温度は 20℃、W/C は 0.30、高性能 AE 減水剤 (SP-A) の使用量はセメントに対して 1.0、1.7 および 4.0% とし、材令 90 分までの測定を行った。このシステムでは、粒子の電気泳動による振動によって発生する圧力信号 (Electrokinetic Sonic Amplitude; ESA) 値からゼータ電位を算出する⁹⁾。算出に当たってはセメントの比重および平均粒子径がファクターとして必要であり、ここでは Table 3. 1 に示す値を用いて計算した。

3.2.3 結果と考察

(1) 各練混ぜ温度におけるフレッシュモルタルの流動性

SP-A を使用した場合の各練混ぜ温度におけるモルタルフローの経時変化をFig. 3. 1に示す。OPC の場合、練上がり直後のフロー値は温度が低いものほど小さかった。しかし、20℃および30℃ではその後のフロー値の低下が大きいものに対して、10℃では逆にフロー値は増大し、30分以降では温度の低いものほど大きなフロー値を示す傾向にあった。

MPC の場合、練上がり直後のモルタルフローと温度の関係やその後のモルタルフローの経時変化の傾向は OPC とほぼ同様であったが、いずれの温度においても OPC よりも大きいフロー値を示し、経時変化量も小さかった。また、BC-A と比べてもやや大きなフロー値を示した。

BC-A の場合、OPC および MPC とは異なり、温度の違いに起因する練上がり直後のフロー値の相違はほとんどなかった。30℃においてフロー値が経時的に減少するのは OPC および MPC と同様であったが、10℃での経時変化はほとんど認められず、20℃では30分までフロー値がわずかに増大し、それ以降は漸減する傾向を示した。

BC-B の場合、練上がり直後のフロー値の差が小さいのは BC-A と同様であったが、10℃のときに最も大きなフロー値を示し、OPC および MPC とは逆の傾向となった。モルタルフローの経時変化はいずれの温度の場合でも非常に小さく、他のセメントのように温度とフローの関係が経時変化に伴って逆転する現象は認められなかった。

SP-B を使用した場合の各練混ぜ温度におけるモルタルフローの経時変化をFig. 3. 2に示す。SP-A の場合と比較すると、OPC のフロー値が全体に小さめであること、OPC、MPC および BC-A の場合の10℃におけるフロー値の経時的な増大、ならびに30℃におけるフロー値の経時的な減少がやや顕著であることなどが認められる。しかし、全体的な傾向としては、練混ぜ温度の相違が各セメントのモルタルフローとその経時変化に及ぼす影響は SP-A の場合とほぼ同様であった。このことは、本研究で用いた高性能 AE 減水剤の場合、官能基などの分子構造的差異よりも、セメントのキャラクターや水和特性などに起因する因子のほうフレッシュモルタルの流動性（特に練混ぜ直後）と温度の關係に大きく影響していることを示唆している。

使用したセメントのキャラクターと流動性についてまとめると、OPC のようにビーライト量が少なく間隙質量が多いセメントでは、温度の相違に起因する練上がり直後のフロー値の差異が顕著で、温度が低いほどフロー値は小さくなる。また、フローの経時変化も激しく、高温では経時的に減少し、低温では増大する。これに対して、BC-B のようにビーライト量が多く間隙質量が少ないセメントでは、練上がり直後のフロー値の差は小さく、温度が低いほうがフロー値はやや大きくなり、その後の経時変化はほとんど認められない。

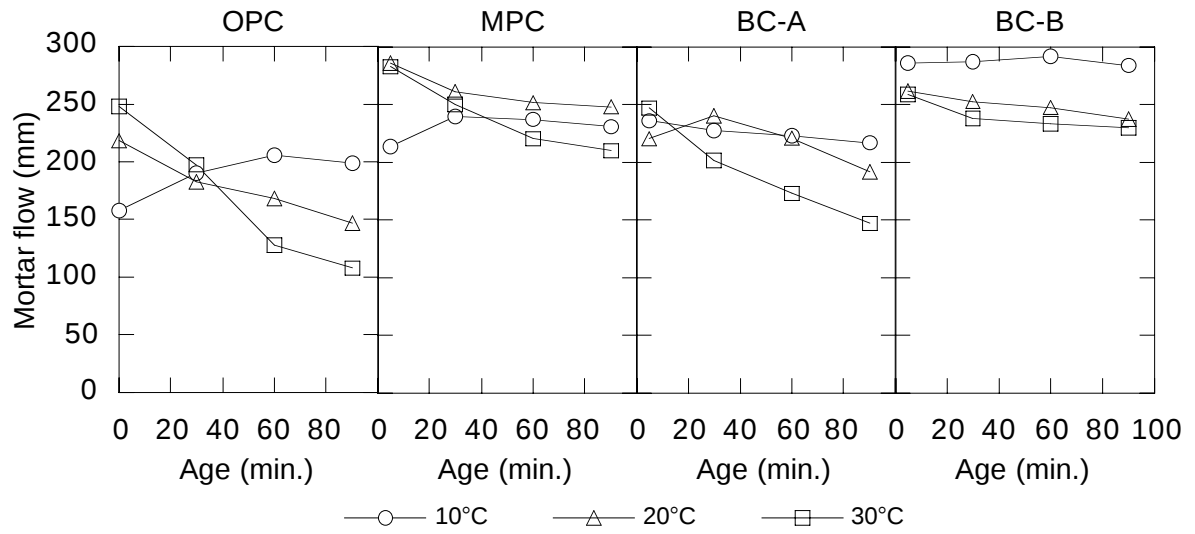


Fig. 3. 1 Fluidity of fresh mortar with high range water reducing AE agent (SP-A) at different temperature

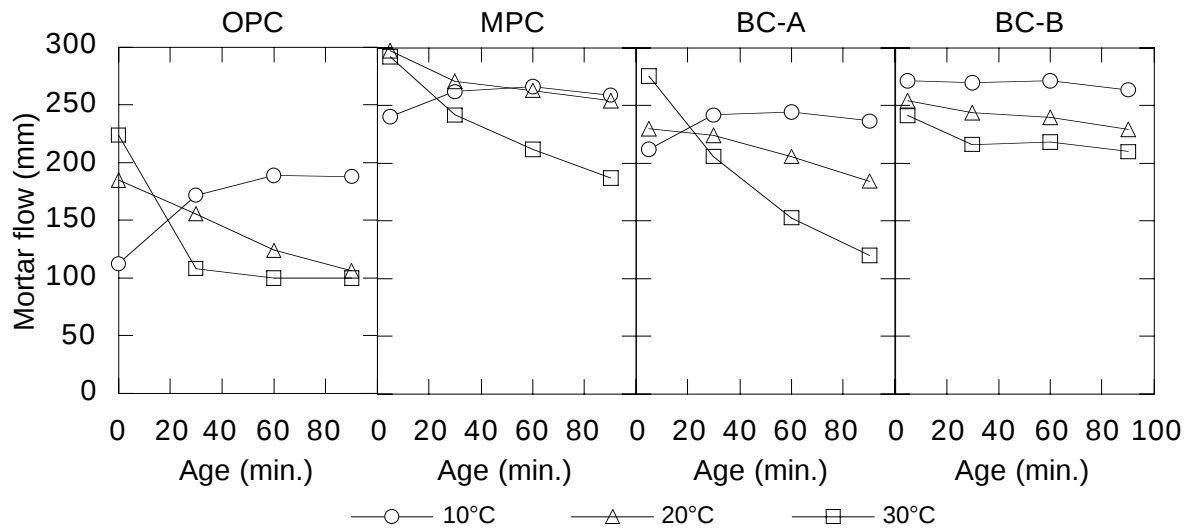


Fig. 3. 2 Fluidity of fresh mortar with high range water reducing AE agent (SP-B) at different temperature

(2) 各練混ぜ温度におけるセメントの初期水和反応

a) 水和発熱速度

上述の流動性の結果において、2種の高性能AE減水剤（SP-A、SP-B）の間にフローの経時変化量などの差はあるものの、全体的な傾向としてはほぼ同様であったので、以後の流動性に影響する因子の検討にはSP-Aのみを使用することとした。

Fig. 3. 3にSP-Aを使用したセメントペーストの注水後1時間までの水和発熱速度曲線および積算水和発熱量を示す。水和発熱速度曲線の第1ピークは主にセメント中の間隙質の水和によるエトリンガイトの生成や半水セッコウの水和による二水石膏の生成に起因するものであり、流動性に関与する初期水和反応の大きさを示す。同一温度で比較すると、ピーライト量が少なく間隙質量が多いものほど発熱速度が大きく、 $OPC > MPC > BC-A > BC-B$ の順となった。

一方、温度の影響に関しては、いずれのセメントの場合でも温度が低くなるほど発熱速度は小さくなり、第1ピーク出現時期もいくらか遅延し、また、積算水和発熱量も温度が低いもののほうが小さくなった。

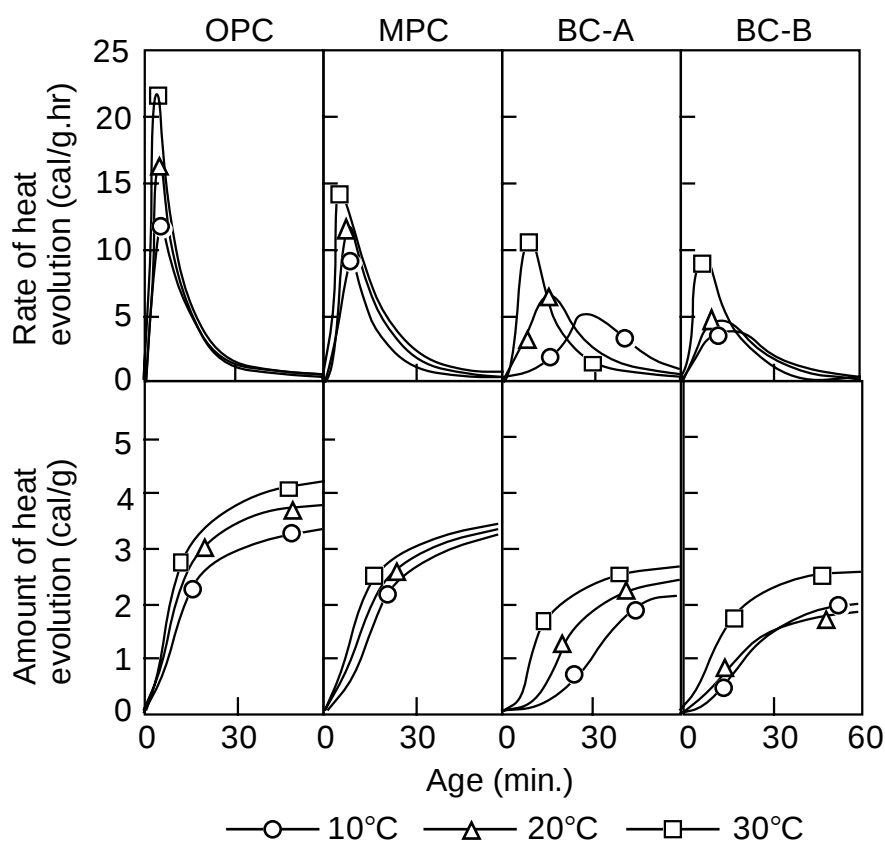


Fig. 3. 3 Heat evolution of cement with high range water reducing AE agent (SP-A) at different temperature

b) フレッシュモルタル中のエトリンサイト生成量

W/Cの相違および骨材の有無はペースト液相中の各種イオン濃度に大きく影響する⁹⁾ものであり、なおかつ微少熱量計の攪拌装置の能力はモルタルミキサーやセメントペーストの調製に用いたハンドミキサーに比べて著しく劣る。練混ぜ時間を長くするとセメントの結合水量が増加することも報告されており⁹⁾、液相組成および練混ぜ効率の異なるこれらの間には、セメントの水和の進行の程度に差があるものと考えられる。

モルタル中のセメントペースト部分のエトリンサイト生成量の経時変化をセメントの種類ごとにFig. 3. 4に示す。微少熱量計で測定した主にエトリンサイトの生成に起因する水和発熱速度曲線の第1ピークの結果とは異なり、何れのセメントの場合も練混ぜ温度が高いほうがエトリンサイト生成量は少なくなった。特に間隙質量の多いOPCは練混ぜ直後から温度の相違によるエトリンサイト生成量の差が大きく、時間が経過しても温度による生成量の差は変わらなかった。MPCもOPCと同様の傾向を示したが、温度による生成量の差はOPCに比べると小さかった。一方、間隙質量の少ないBC-AおよびBC-Bの場合は、全体にエトリンサイト生成量は低いレベルにあり、練混ぜ直後は温度によるエトリンサイト生成量の差はほとんどなかったが、時間経過とともに差が大きくなり、温度が高いほうが生成量が少なくなった。

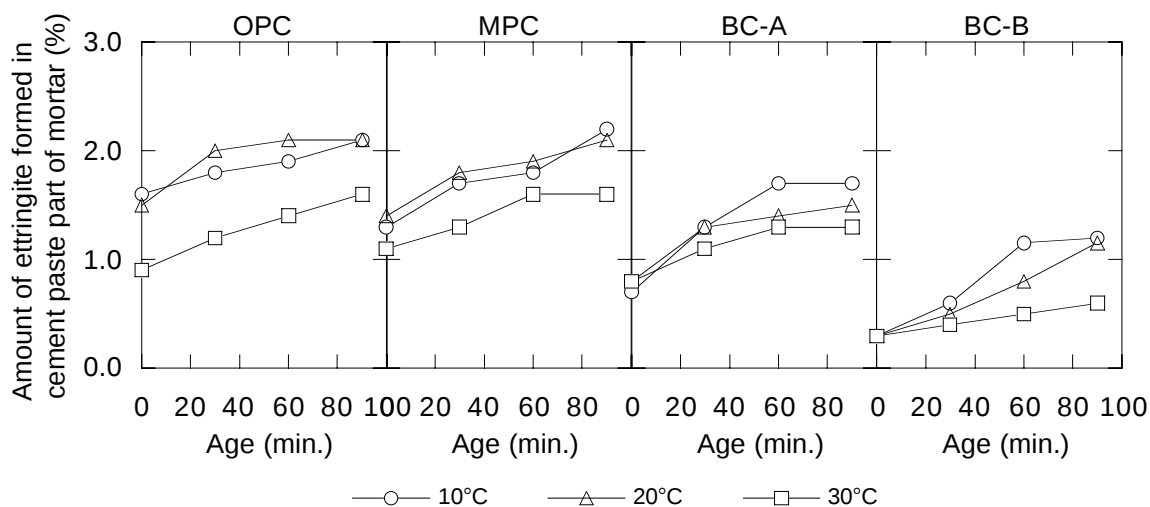


Fig. 3. 4 Amount of ettringite formed in cement paste part of mortar with high range water reducing AE agent (SP-A) at different temperature

従来、石膏存在下における C_3A の水和の温度依存性に関しては、合成 C_3A を用いた微少熱量計による検討 ($W/C=0.5$) から、エトリンサイトの生成に起因する水和発熱量は温度増大により増加することが知られており、注水直後に生成したエトリンサイトにより形成される未水和 C_3A 粒子周辺の保護膜の性質が議論されている¹⁰⁾。本研究でも、 W/C が大きく、練混ぜ能力が極端に劣る微少熱量計では同様の結果となったが、モルタルでは上述のように逆の傾向を示した。この理由を明らかにするためには、今後更に詳細な C_3A の水和のメカニズムに関する検討が必

要ではあるが、セメント中の半水セッコウ、遊離石灰 (free CaO)の存在により液相中の石灰飽和比、セッコウ飽和比が変化することに起因した保護膜の性質の相違や、練混ぜによる保護膜の部分的破壊などが要因として考えられる。

c) セメントペーストとモルタル中のセメントの初期水和反応の相違

モルタルからふるい分けによって採取したセメントペースト部分のエトリンサイト生成量およびBET比表面積の測定結果をセメントペーストの場合と比較してFig. 3. 5に示す。微少熱量計の場合とは異なり、攪拌能力の大きいハンドミキサーで練り混ぜたセメントペーストの場合のエトリンサイト生成量は、全体的にみれば、モルタル中のセメントペースト部分の場合と大差ない結果となった。微少熱量計のように著しく攪拌能力が劣る場合は別として、練混ぜ効率が多少相違しても水和物生成量はあまり大きくは変化しないものと考えられる。

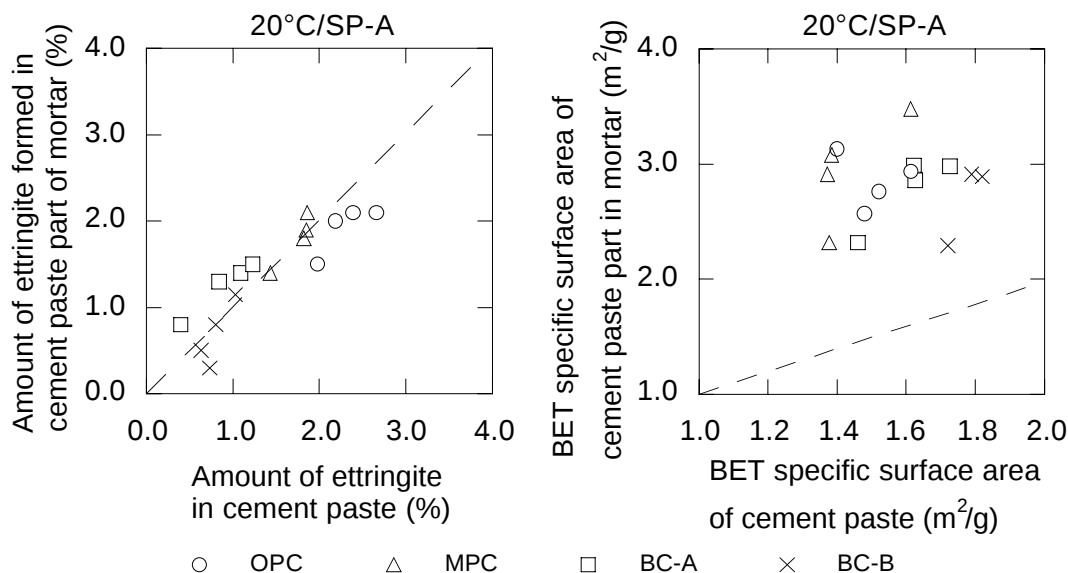


Fig. 3. 5 Difference in hydration characteristics of cement between fresh cement paste and mortar

一方、モルタル中のセメントペースト部分の BET 比表面積は、セメントペーストの場合とは異なる傾向を示し、全体に大きな値となった。モルタルの場合の測定は細骨材微粒分の混入などの影響により精度にやや難があるが、エトリンサイトに代表される水和物生成量に大きな差がないのにも関わらず、モルタルのほうが BET 比表面積が大きいのは、骨材の有無に起因する液相組成および練混ぜ効率の相違が水和物の形態や大きさに強く影響したためと考えられる。BET 比表面積は、水和物生成量に比べ、より直接的に流動性に影響するものと考えられるので、モルタルの流動性を議論する際にはセメントペーストで水和特性を解析するよりもモルタルについて実施することが望ましいといえる。

d) フレッシュモルタル中のエトリンガイト生成量と BET 比表面積の関係

フレッシュモルタル中のセメントペースト部分の BET 比表面積には、水和初期にカルシウムシリケートから少量生成する C-S-H も多少寄与しているが、ここでは、この時期の主要な生成物であり、比較的精度良く定量できるエトリンガイトに着目し、各セメントモルタル中のセメントペースト部分について測定したエトリンガイト生成量と BET 比表面積の関係を Fig. 3. 6 に示す。

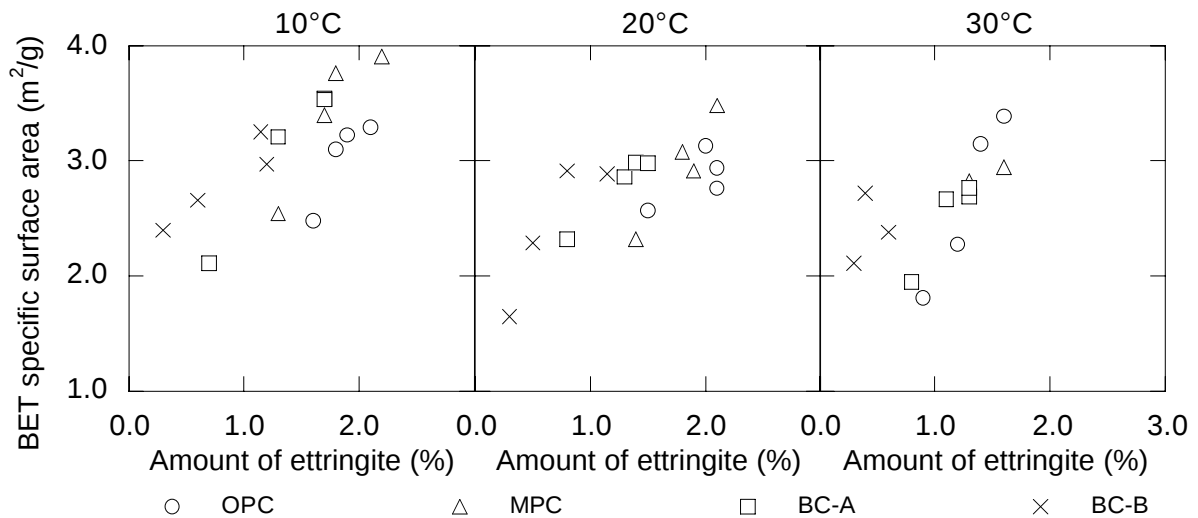


Fig. 3. 6 Relationship between amount of ettringite formed and BET specific surface area of cement paste part of mortar with high range water reducing AE agent (SP-A)

エトリンガイト生成量が多くなるほど BET 比表面積は大きくなった。セメントの種類ごとに比較すると、練混ぜ温度が 10°C の場合、エーライト量および間隙質量の少ないセメント BC-A および BC-B がエトリンガイト生成量のわりにやや大きな BET 比表面積を示すようであるが、その差はわずかであった。しかし、練混ぜ温度が高くなるほどセメントの種類による差異が顕著となり、特に 30°C における BC-B の BET 比表面積は、エトリンガイト生成量のわりに大きな値を示した。

Fig. 3. 7 に、セメントペースト（練混ぜ後 90 分）についての結果ではあるが、OPC および BC-B の FE-SEM 像を示す。何れのセメントの場合も、10°C では等粒状の水和物しか認められないが、30°C になると柱状に発達したアスペクト比の大きいエトリンガイトが多く認められるようになった。温度によるエトリンガイトの形態の相違は BC-B のほうが顕著であり、30°C のとき極めて細長い形状のエトリンガイトが生成しているのが特徴的であった。エトリンガイトはペースト液相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比が低いときほど大きく成長すること、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比は温

度が高いほうが低くなることが知られており¹⁴⁾、これを裏付ける結果となった。また、BC-Bの場合に、練混ぜ温度の増大しても単位エトリンガイト量当たりの BET 比表面積が減少しにくいのは、エトリンガイトの形態が変化しやすいためと考えられる。

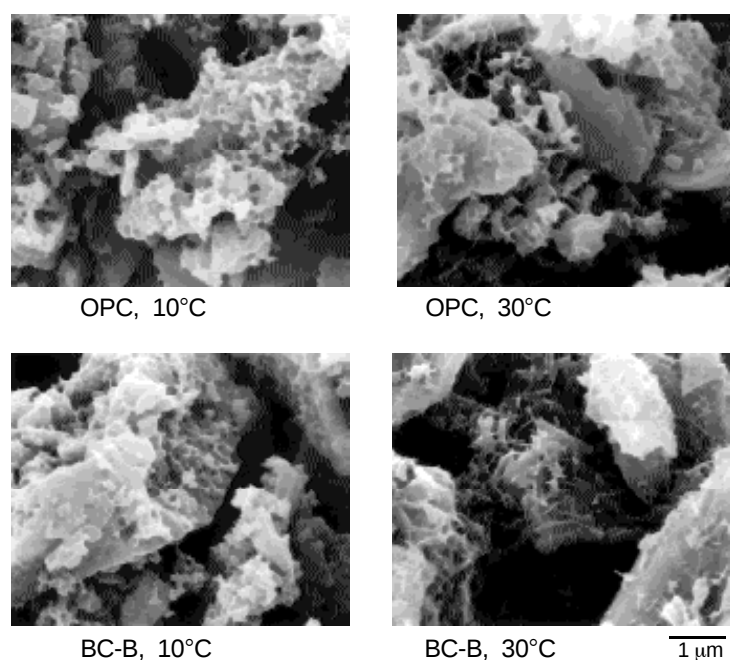


Fig. 3. 7 Morphology of ettringite formed in cement paste with high range water reducing AE agent (SP-A) at different temperature

(3) 各セメントの高性能 AE 減水剤の吸着特性およびゼータ電位

a) 高性能 AE 減水剤量と吸着量およびゼータ電位の関係

流動性および初期水和に関して最も大きな差異の認められた OPC および BC-B について測定した高性能 AE 減水剤 (SP-A) の等温平衡吸着曲線および高性能 AE 減水剤 (SP-A) の使用量とゼータ電位の関係を Fig. 3. 8 に示す。ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤の分散効果には、ゼータ電位よりも立体障害のほうが主要な役割を果たし¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾、ゼータ電位が分散効果と対応しないような事例も知られている。しかし、立体障害効果は、直接的な測定手法が確立されておらず定量的な評価が困難であるため、ここでは、高性能 AE 減水剤の分散効果を表すひとつの指標としてゼータ電位を測定した。

どちらのセメントにおいても、10°C の場合に比べて 30°C のほうが大きな吸着量を示した。同じセメントで比較して高温のほうが吸着量が大きいことは、ゼータ電位および立体障害効果が大きいことを示していると考えられ、実際に、後述のように、ゼータ電位も 10°C の場合に比べて 30°C のほうが大きな絶対値を示した。

2種のセメントを比較すると、BC-BはOPCに比べて吸着量が少なく、低い高性能AE減水剤濃度でほぼ飽和吸着に達した。一方、ゼータ電位はOPCに比べてBC-Bのほうが大きな絶対値を示し、どちらのセメントも高性能AE減水剤使用量の増加に伴ってゼータ電位の絶対値は増大した。

OPCとBC-Bの間の吸着量およびゼータ電位の差は主に間隙質量の違いに起因するものと考えられる。ナフタレンスルホン酸塩系の高性能減水剤の例ではあるが、間隙質に対する吸着量がカルシウムシリケートの場合に比べて著しく大きいことが知られている¹⁷⁾。本研究で用いたポリカルボン酸系の高性能AE減水剤の場合も同様と考えられ、間隙質量の多いOPCは、間隙質への吸着に高性能AE減水剤を大量に消費するために、吸着量が大きくてもゼータ電位の絶対値は小さく、セメント粒子全体を分散するためには多くの高性能AE減水剤を必要とするものと見なされる。一方、間隙質量の少ないBC-Bは、間隙質に消費される高性能AE減水剤が少ないため、吸着量がわずかに増大しただけでゼータ電位の絶対値が大きく増大するものと考えられる。

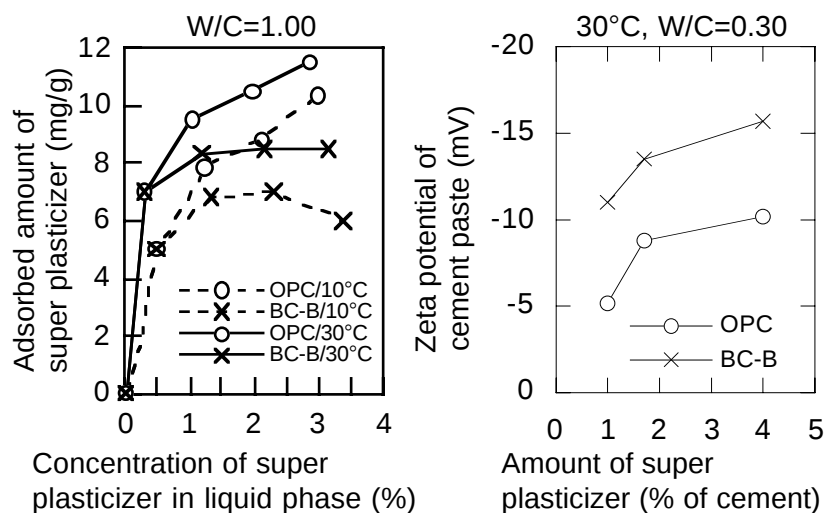


Fig. 3. 8 Adsorbed amount of high range water reducing AE agent (SP-A) and zeta potential of cement paste

b) 吸着量およびゼータ電位の経時変化

高性能AE減水剤（SP-A）の吸着量の経時変化およびゼータ電位の経時変化をFig. 3. 9に示す。OPCの場合、吸着量の経時変化はほとんど認められなかったが、BC-Bでは時間経過とともに吸着量は増加した。また、両者とも練混ぜ温度が変わっても経時変化の傾向は同じであった。

ゼータ電位の絶対値は、30°Cの場合についてみると、間隙質量の少ないBC-Bが最も大きく、間隙質量が多くなるに従ってゼータ電位の絶対値は小さくなり、OPCが最も小さな値を示した。また、OPCは時間の経過に伴ってゼータ電位の絶対値が顕著に減少したが、間隙質量が少なくなるに従ってゼータ電位の経時変化は小さくなり、BC-Bではほとんど経時変化がなかった。

10℃の場合、BC-Bでは時間経過に伴うゼータ電位の絶対値の減少がやや大きかったものの、OPCでは練混ぜ直後よりも30分後のほうがゼータ電位の絶対値が大きくなった。また、何れのセメントの場合も、10℃におけるゼータ電位の絶対値は30℃の場合のほぼ1/2～2/3程度の値を示した。

高性能AE減水剤存在下におけるゼータ電位は、セメント粒子表面に吸着した高性能AE減水剤によるものである。ナフタレンスルホン酸塩系の高性能減水剤に関する知見ではあるが、セメント粒子表面に一旦吸着した高性能減水剤はその後に新しく生成する水和物に収蔵されてその効果を失うことが指摘されており¹⁹⁾、吸着量の経時変化がほとんどないOPCのゼータ電位の絶対値が30℃において経時的に著しく減少することと外見上対応する。また、吸着量が経時的に増大するBC-Bがゼータ電位を長時間保持できるのは、時間が経過した後に新しく吸着する高性能AE減水剤が寄与しているためと解釈できる。しかし、10℃におけるOPCのように経時的にゼータ電位の絶対値が増大する現象は、吸着量だけから説明するのは困難である。スランプロス抑制成分を持つ現在の高性能AE減水剤では、ペースト液相中の各種イオン濃度の経時変化のような高性能AE減水剤のスランプロス抑制機構に関わる要因がゼータ電位の経時変化に大きく影響しているものと考えられる。スランプロス抑制機構は徐放剤、反応性高分子、活性持続ポリマー、架橋ポリマーなどさまざまであり¹⁹⁾、個々にセメントのキャラクターや練混ぜ温度などの影響を検討していくことが必要である。

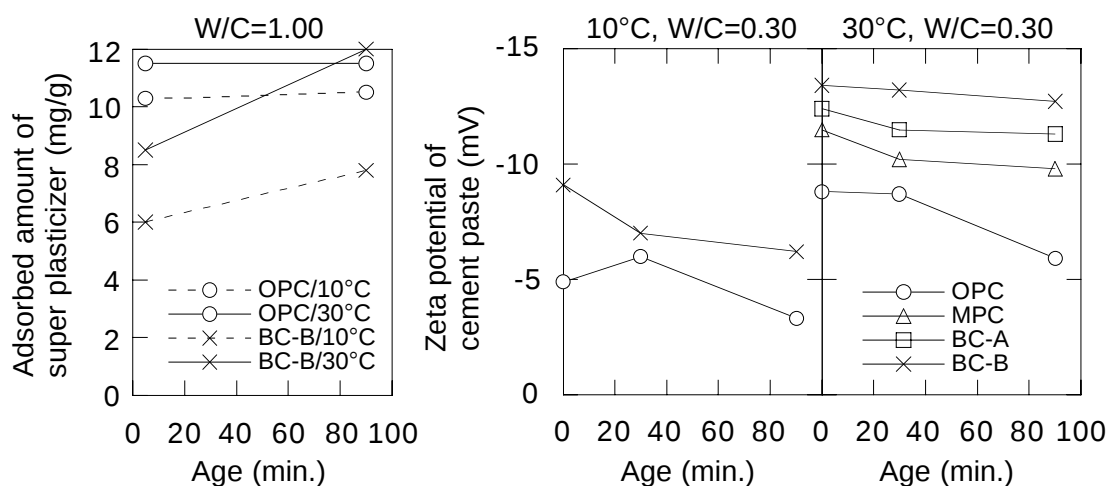


Fig. 3. 9 Change of adsorbed amount of high range water reducing AE agent (SP-A) and zeta potential of cement paste with time

(4) 合成セメント組成物の BET 比表面積とゼータ電位

a) 練混ぜ直後のセメント組成物の BET 比表面積とゼータ電位

各セメント組成物の練混ぜ直後の BET 比表面積およびゼータ電位と温度の関係を図 3. 10 に示す。C₃S 単味の場合、温度が高いほうがわずかに BET 比表面積が大きくなる程度であつ

た。 C_2S 単味の場合は、温度の上昇に伴う BET 比表面積の増大が顕著で、 C_3S の場合よりも大きな BET 比表面積を示した。この相違は、 C_3S および C_2S の主要な生成物である C-S-H の大きさと形態に、液相中のイオン濃度の差が影響したためと考えられる。

C_3S に C_3A を添加した場合、 C_3S 単味に比べて約 2 倍の BET 比表面積を示した。 C_3S に C_4AF を添加した場合、 10°C では C_3S 単味よりもやや大きな BET 比表面積を示したが、 C_3A 添加の場合とは逆に、温度の増大により BET 比表面積は減少し、 30°C では C_3S 単味と大差ない値を示した。 C_2S に C_4AF を添加した場合も、温度の増大に伴って BET 比表面積は減少し、特に 30°C では C_2S 単味よりも著しく小さな値を示した。この結果は、 C_3A の水和と C_4AF の水和とは温度依存性が異なること、 C_3A および C_4AF の共存によりカルシウムシリケートの初期水和が大きく影響されることなどを示すものと考えられる。

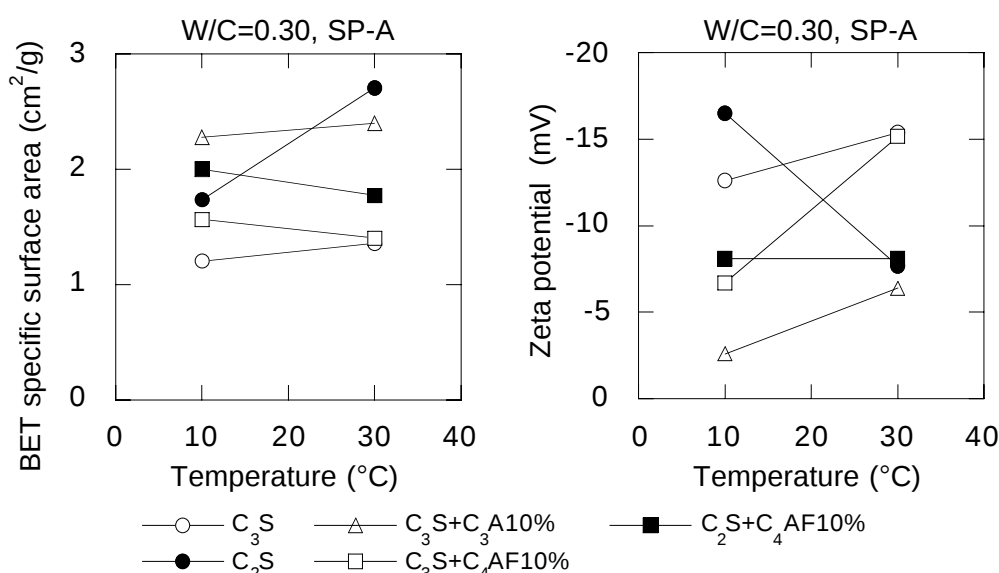


Fig. 3. 10 BET specific surface area and zeta potential of cement component paste immediately after mixing with water at different temperature

各セメント組成鉱物の練混ぜ直後のゼータ電位について比較してみると、 C_3S では 30°C のほうが 10°C のときよりもゼータ電位の絶対値が大きくなった。これは、上述の OPC などのポルトランドセメントと同じ傾向である。 C_3S に C_3A を 10% 添加した場合は、温度に関わりなく、ゼータ電位の絶対値は C_3S 単味よりも著しく小さくなった。これは混合物のため水和組織が単独の場合とは異なることに加え、比表面積が著しく増加したと密接に関係するものと考えられる。 C_3A に選択的に吸着した高性能 AE 減水剤の一部が、 C_3A の水和により生成した高比表面積のエトリンガイトに部分的に覆われて電位を失ったと見なすのが妥当であろう。一方、 C_3S に C_4AF を 10% 添加した場合は、 10°C では C_3S 単味に比べてゼータ電位の絶対値が小さくなったが、 30°C では C_3S 単味とほとんど大差ないほど大きな絶対値を示し、温度によるゼータ電位の差が

顕著であった。また、 C_4AF によるゼータ電位の絶対値の低減は、 C_3A の場合よりも小さかった。比表面積の値が、 C_3A を添加した時に比べて小さく、 C_3S 単味と大差ないことに起因するものと考えられる。

C_2S の場合は、 C_3S 単味、 C_3S+C_3A および C_3S+C_4AF の場合とは逆に、 $10^{\circ}C$ のほうが $30^{\circ}C$ よりもゼータ電位の絶対値は大きくなった。これは、ビーライトの多いセメントBC-Bが低温でも良好な流動性を示したことで良く対応する結果である。

C_2S に C_4AF を10%添加した場合は、 $10^{\circ}C$ では C_3S 単味に比べてゼータ電位の絶対値が小さくなったが、 $30^{\circ}C$ では C_3S 単味とほとんど大差なく、結果的に $10^{\circ}C$ と $30^{\circ}C$ のゼータ電位はほぼ同じ値となった。水和相の比表面積に差異が少ないことと符合する。

このように各セメント組成鉱物およびそれらの混合物において、それぞれゼータ電位に及ぼす温度の影響が異なるのは、水和により形成される水和相の組織（特に比表面積）の温度依存性の相違が、高性能AE減水剤の選択的な吸着や水和組織内への埋没の程度に影響するためと考えられる。

b) ゼータ電位の経時変化

各セメント組成鉱物のゼータ電位の経時変化をFig. 3. 11に示す。 $30^{\circ}C$ の場合、 C_3S 単味のゼータ電位の絶対値は経時的に減少したのに対して、 C_2S 単味のゼータ電位の絶対値は逆に増大した。 C_3S に C_4AF を添加した場合もゼータ電位の絶対値は経時的に減少したが、これ以外の組合せではゼータ電位の絶対値は経時的に増大した。

$10^{\circ}C$ の場合も、 $30^{\circ}C$ のときと同様に、 C_3S 単味と C_3S+C_4AF のゼータ電位の絶対値が経時的に減少し、 C_2S 単味、 C_3S+C_3A および C_2S+C_4AF のゼータ電位の絶対値が経時的に増大した。特に、 C_2S+C_4AF のゼータ電位の絶対値の経時的な増大は極めて顕著であった。

ここで用いた各合成鉱物は、必ずしもポルトランドセメント中のエーライトやビーライトと同じ性質を示すとは限らないが、上述のように、練混ぜ直後のゼータ電位およびBET比表面積に及ぼす温度の影響や、ゼータ電位の経時変化の傾向は、セメント組成鉱物の種類とその組合せにより様々に変化する。このことは、温度が異なってもBET比表面積の変化が少なく、高いゼータ電位の絶対値を維持し経時変化を緩やかにできる最適の鉱物組成が存在することを示唆するものである。この最適鉱物組成の検討は今後に委ねることとなるが、上述の結果からは、エーライトおよび間隙質相（特に C_4AF ）の少ないセメントが優位ではないかと考えられる。

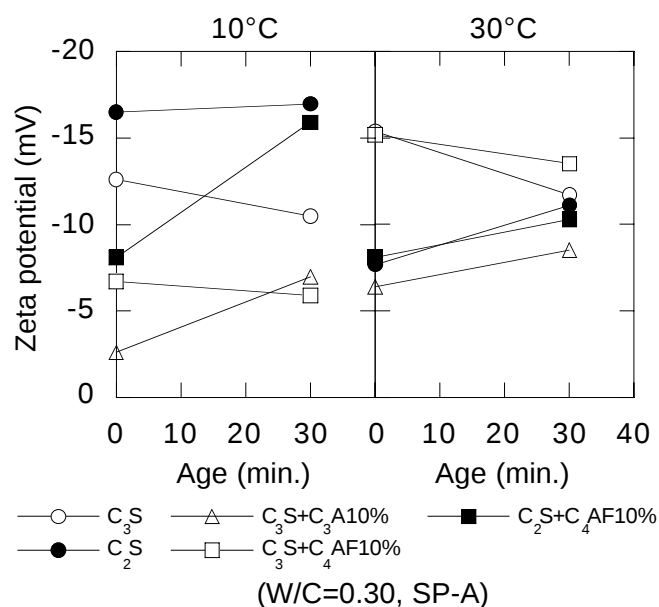


Fig. 3. 11 Change of zeta potential of cement component paste with time

(5) モルタルの流動性の経時変化に及ぼす初期水和反応とゼータ電位の影響

フレッシュモルタルの流動性には、練混ぜ直後では水セメント比、粒子形状、粒度分布、比重、比表面積、表面電位などが影響し、数分以降では水和生成物の種類とその量、形態、表面電位の変化などが影響する²⁰⁾とされている。本項で用いたMPCはOPCおよびBC-Aよりも練混ぜ直後のフレッシュモルタルの流動性が良好であったが、これには、上述の影響因子のうちで、主に第2章で検討した粒度分布の相違に起因する固体粒子の充填性が大きく影響していると考えられる。Table 3. 1に示したように、MPCはセメント-細骨材混合系の充填率（乾燥状態で測定）が最も大きく、このことを裏付けている。流動性の経時変化についてはセメントの水和に伴う水和生成物の種類とその量および形態によるセメント-細骨材混合系の充填性の変化や、高性能AE減水剤の分散効果に関係した特性などを解析する必要がある。

a) 水和発熱速度とモルタル流動性の経時変化

Fig. 3. 1およびFig. 3. 3の関係よりモルタル流動性の経時変化と水和発熱速度および積算水和熱の間には概括的には相関が認められる。即ち、水和発熱速度が大きく、積算水和熱が多いセメントほどモルタルフロー値は小さく、経時変化は大きくなる傾向がある。しかし、温度の影響や複雑な流動性の経時変化を水和発熱速度および積算水和熱から詳細に評価するのは難しい。これは水和発熱速度の測定において、実際のモルタルの場合とは練混ぜ条件が異なり、水和物の析出組織が相違すること、水和発熱量では水和物の形態や大きさなどが評価できないことに起因すると考えられる。

b) エトリンガイト生成量とモルタル流動性の経時変化

Fig. 3. 1およびFig. 3. 4の関係より、モルタル中のエトリンガイト生成量は温度が高くなるほど小さくなり、練混ぜ直後のモルタルの流動性に及ぼす傾向と比較的良く対応する。しかし、モルタルの流動性の経時変化とエトリンガイトの生成量との間には有為な関係を見出し難い。これは、後述の BET 比表面積の場合とほぼ同様な結果であるが、練混ぜ直後のモルタルフローと BET 比表面積の関係に比べるとややばらつきが大きい。これは、セメントの鉱物組成ならびに練混ぜ温度の相違が大きい範囲では、エトリンガイトの生成量が同程度でも形態および大きさの差異が大きいため、固体粒子の充填性や水膜厚さ、高性能 AE 減水剤の吸着などに関与するペースト部分の比表面積がより高い相関を示すようになるものと考えられる。

c) ペースト部分の BET 比表面積とモルタル流動性の経時変化

モルタル中のセメントペースト部分の BET 比表面積とモルタルの流動性の関係を Fig. 3. 12 に示す。上述のように、水和物生成量などに比べると、BET 比表面積は流動性に対してより直接的に影響する因子である。しかし、高性能 AE 減水剤の分散効果が経時的に変化するため、全材令を一括して評価するのは困難である。このため、ここでは材令ごとに両者の関係をプロットした。

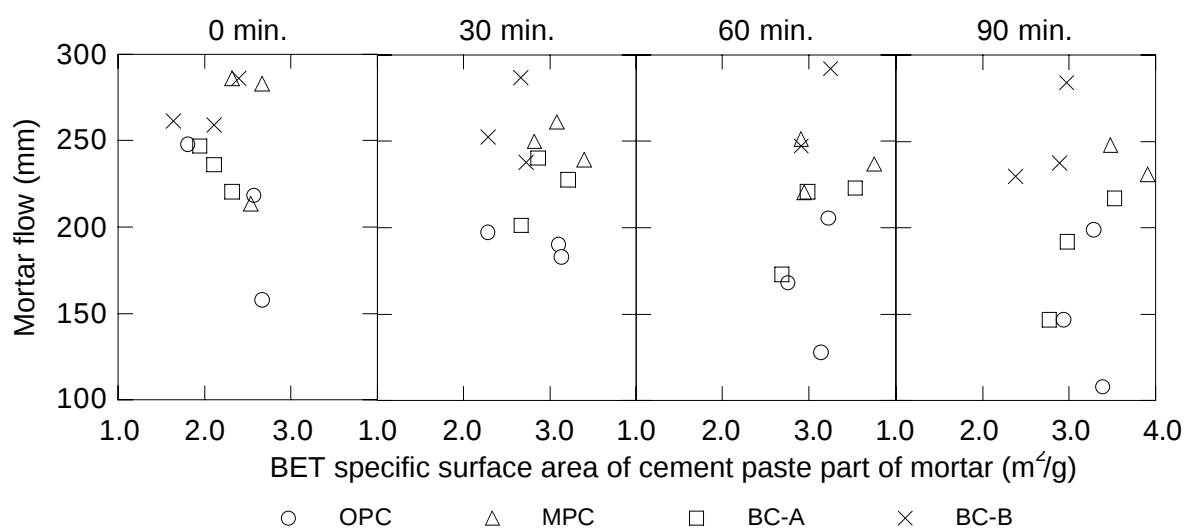


Fig. 3. 12 Relationship between BET specific surface area of cement paste part and fluidity of fresh mortar with high range water reducing AE agent (SP-A)

練上がり直後の場合、BET 比表面積とモルタルフローの関係は、セメント-細骨材混合系の充填率の大きい MPC が比較的大きなフロー値を示す傾向にあるものの、全体的には BET 比表面積が大きなものほどフロー値が小さく、比較的高い相関を示した。間隙質量の多い OPC の場合に練混ぜ直後のフロー値が温度により大きく変化するのに対して、BC-A や BC-B のように間

隙質量が少なくなると練混ぜ直後のフロー値の差が小さくなるのは、セメントの初期水和反応の相違の影響が大きいものと結論される。高性能 AE 減水剤存在下での流動性は、ゼータ電位や立体障害効果など高性能 AE 減水剤の分散効果に関わる因子の影響が大きく、セメントの初期水和反応だけに支配されるものではないが、セメントの水和は、BET 比表面積の増大に伴う粒子間の架橋構造（あるいは凝集構造）の形成や高性能 AE 減水剤の吸着特性への影響などを通じて、練混ぜ直後の流動性に比較的大きな影響を及ぼしているものと考えられる。

一方、練混ぜ後 30 分以降の場合、時間が経過するに従って、BET 比表面積とモルタルフローの関係はバラツキが大きくなり、セメントの種類による差異が明確になった。このことは、セメントの初期水和が一段落して、高性能 AE 減水剤（あるいは高性能 AE 減水剤中のスランプロス抑制成分）が有効に分散効果を発現できるようになるに従って、練混ぜ直後の活発な初期水和の影響が相対的に低下していくことを示していると考えられる。

d) ゼータ電位とモルタルの流動性の経時変化

SP-A を用いた場合のゼータ電位とモルタルの流動性との関係を Fig. 3. 13 に示す。ここでは、全材令を一括してプロットした。

30℃ の場合についてみると、比較的バラツキは大きいですが、ゼータ電位の絶対値の大きなものほどフロー値が大きくなる傾向を示した。バラツキが大きいのは、セメント-細骨材混合系の充填率に代表されるセメントの粒度分布の影響や練混ぜ直後の水和の影響があること、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤の分散効果の主体を担う立体障害効果がゼータ電位とは異なる傾向を示す場合があることなどによると考えられるが、いずれにしても、モルタルフローに対して高性能 AE 減水剤の分散効果が材令に関わりなく強い影響を及ぼしていることがわかる。

10℃ においても、ゼータ電位とモルタルフローはある程度の相関を示したが、30℃ の場合に比べるとゼータ電位の絶対値が小さい割にフロー値は大きくなった。

DLVO 理論によれば、セメント粒子の凝集分散は、粒子のゼータ電位により直接説明されるのではなく、ゼータ電位に起因する静電反発ポテンシャル V_r と Van der Waals 引力ポテンシャル V_a の和である全ポテンシャル V_t により決定され、粒子の分散には 15~20kT 以上のポテンシャル障壁 V_{max} が必要とされている。Fig. 3. 13 に示したゼータ電位の測定結果は、粒子の分散に必要な V_{max} を得るにはやや小さい値となっている。これは、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤の分散効果が立体障害を主体とするものであるためと考えられるが、本項では濃厚系でのゼータ電位測定を可能とした新しい装置を使用しており、ESA 値からゼータ電位に換算する際の理論展開⁹⁾に検討の余地が残されている可能性もある。

また、DLVO 理論における V_r は温度の関数である誘電率を変数として含むため、 V_t も温度依存性を示し、ポテンシャル障壁 V_{max} は温度の上昇に伴って低下する⁹⁾。例えば、粒子半径 5 μm 、イオン強度 0.2mol/l、Hamaker 定数 $3 \times 10^{-21} \text{ J}$ と仮定して V_{max} を計算すると、ゼータ電位が -15mV で温度が 10℃ のときの V_{max} が 181.5 kT となるのに対して、ゼータ電位が同じ値でも温度が 30℃ になると V_{max} は約半分の 92.3 kT となる。このことから、上述のゼータ

電位とモルタルフローの関係における温度による相違は、主に温度による誘電率の差に起因するものと考えられる。

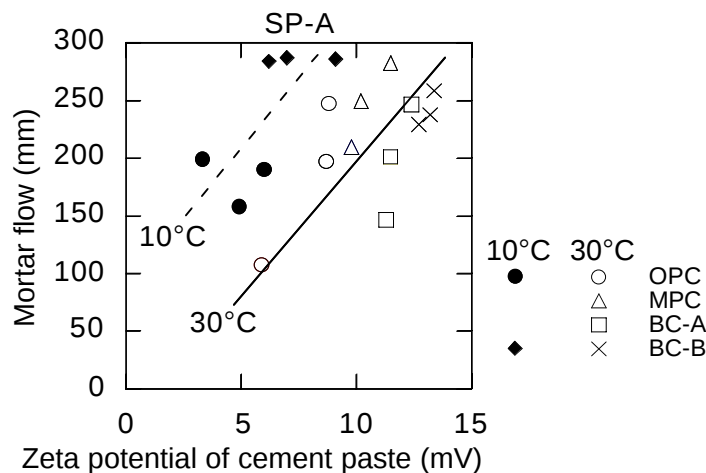


Fig. 3. 13 Relationship between zeta potential of cement paste and fluidity of fresh mortal

3.2.4 まとめ

- (1) セメントー細骨材混合系の充填率（乾燥状態で測定）を考慮する必要があるが、同一温度で比較すると、ビーライト量が多く、間隙質量が少ないセメントほど良好な流動性を示す傾向にある。また、温度の影響に関しては、ビーライト量が少なく間隙質量が多いセメントでは、練混ぜ温度が低いほど練上がり直後のモルタルフロー値は小さくなる。また、その後の経時変化も激しく、30℃ではフロー値は経時的に減少し、10℃では増大する。ビーライト量が多く間隙質量が少ないセメントでは、温度の相違による練上がり直後のフロー値の差は小さく、その後の経時変化も小さい。
- (2) セメントペーストとモルタル中のセメントペースト部分を比較すると、エトリンガイト生成量には大差ないが、BET比表面積はモルタルのほうが大きな値を示す。モルタルの流動性を議論する場合、モルタルで水和特性を解析することが望ましい。
- (3) セメントの種類に関わりなく、モルタル中のセメントペースト部分のエトリンガイト生成量およびBET比表面積は温度が低いときほど大きい。また、低温時に比べて、高温では高性能AE減水剤の吸着量が多く、ゼータ電位の絶対値も大きくなる。
- (4) ビーライト量が多く間隙質量が少ないセメントは、他のセメントに比べて、エトリンガイト生成量およびBET比表面積が小さい。また、高性能AE減水剤の吸着量も少なく、高性能AE減水剤の使用量が少なくても、ゼータ電位の絶対値が大きくなる。
- (5) モルタル中のセメントペースト部分のBET比表面積は、練上がり直後のモルタルフローと比較的高い相関を示すが、時間が経過すると相関は認められなくなる。これは、セメントの

初期水和が一段落して、高性能 AE 減水剤（あるいは高性能 AE 減水剤中のスランプロス抑制成分）が有効に分散効果を発現できるようになるに従って、練混ぜ直後の活発な初期水和の影響が相対的に低下していくためと考えられる。

- (6) ゼータ電位の経時変化はモルタルフローの経時変化の傾向と良く対応し、一定温度で比較すると、両者は材令に関わりなくある程度の相関を示す。この場合、多少バラツキが大きいですが、これは、BET 比表面積やセメント－細骨材混合系の充填性の影響や、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤の分散効果が立体障害を主体としていることなどによるものと考えられる。
- (7) 低温時のモルタルフローは、高温時に比べて、ゼータ電位の絶対値が小さいわりに大きな値を示す。これは主に、温度による誘電率の差に起因して、低温ではポテンシャル障壁 $V_{\max}$ が大きくなるためと考えられる。

3.3 無機混和材の添加がモルタルの流動性に及ぼす影響

3.3.1 目的

各種無機混和材の添加は流動性に大きな影響を及ぼすものであり、特に石灰石微粉末は流動性を向上させる効果が大きいことから注目され、最近では盛んに使用されるようになってきている。前項では、鉱物組成の異なるセメントの初期水和反応について解析し、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を用いた低 W/C モルタルの練混ぜ直後の流動性に対しては水和の影響が大きいこと、時間が経過するとその影響が認められなくなり高性能 AE 減水剤の分散効果が主要な役割を担うようになることなどを明らかにしたが、上述の石灰石微粉末を添加したケースでは、流動性を向上させる理由として形状および粒度分布の調整効果や高性能 AE 減水剤の吸着量がセメントの約 60%程度であること²⁰⁾なども指摘されており、そのような系では初期水和反応と流動性の関係が前項の結果とは異なることも予想される。

そこで本項では、鉱物組成以外のキャラクターが変化したときの初期水和反応の相違が流動性に及ぼす影響について確認するため、石灰石微粉末をはじめとする各種無機混和材を添加したモルタルの流動性とその経時変化を解析した。

3.3.2 試料および実験方法

(1) 試料

市販普通ポルトランドセメント 1 種 (OPC) と、これに高炉スラグ微粉末 (BS)、フライアッシュ (FA) および石灰石微粉末 (Lo) を種々の割合で内割り置換したセメント 6 種を各試験に供した。OPC および各無機混和材のキャラクターを、それぞれ Table 3. 3 および Table 3. 4 に示す。なお、細骨材には小笠産陸砂 (表乾比重 2.60) を用い、高性能 AE 減水剤にはポリカルボン酸系の特殊アニオン系高分子界面活性剤からなる SP-M を用いた。

(2) 実験方法

a) モルタルフローの経時変化

モルタルの配合は、高流動コンクリートを想定して、水粉体比 (W/P) = 100 vol.%, 細骨材容積率 48 vol.% (S/P=1.47~1.57) とした。また、高性能 AE 減水剤の添加量は $P \times 1.5 \text{ wt.}\%$ とし、エアの影響を極力小さくするため、高性能 AE 減水剤メーカー推奨の消泡剤を $P \times 0.04 \text{ wt.}\%$ 添加した。

モルタルの練混ぜは 20℃ にて行い、モルタルフローの測定はフローテーブルの上下動を行わない静置フローとし、練混ぜ直後から 30 分後までの経時変化を測定した。

b) 水和試料の BET 表面積

モルタルフローの測定と同一の条件で、モルタルでの水和試料の調製を行った。ただし、細骨材はあらかじめ 0.15mm のふるいで微粒分を除去したものを使用し、所定材令にてアセトン

により水和を停止した後、0.09mm のふるいで細骨材を除去してセメントペースト部分の水和試料を得た。得られた水和試料はD 乾燥法により乾燥して多点式 BET 法による比表面積の測定を行った。

c) 高性能 AE 減水剤の吸着量

W/C を 100wt.%, SP-M の添加量を $P \times 1.5\text{wt.}\%$ として、20℃にて各セメントを 5 分および 30 分間振とうした後、加圧濾過にて液相を抽出し、全有機炭素分析計により液相中に残存する高性能 AE 減水剤量を定量し、この値からセメントへの吸着量を算出した。

d) ゼータ電位の経時変化

セメントペーストのゼータ電位の測定は、実際のモルタルと同じ W/P で行えるよう、Matec Applied Sciences 社製の電気音響法を利用したゼータ電位計 Acousto Sizer を使用した。測定温度は 20℃、W/P=100vol.%, 高性能 AE 減水剤 (SP-M) の使用量は $P \times 1.5\text{wt.}\%$ とし、練混ぜ後 5 分および 30 分での測定を行った。

Table 3. 3 Characteristics of ordinary Portland cement

Blaine (cm ² /g)	BET (m ² /g)	Density (g/cm ³)	Chemical composition (%)									
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ig.loss	free CaO
3350	0.97	3.15	21.3	5.0	2.9	65.8	1.4	2.0	0.36	0.44	1.4	0.7

Table 3. 4 Characteristics of blending components

Sample	Blaine (cm^2/g)	BET (m^2/g)	Density (g/cm^3)	Chemical composition (%)						
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ig.loss
Lo	8900	—	2.79	2.7	0.2	0.2	53.3	0.9	0.0	—
BS	3780	—	2.90	33.1	13.2	0.3	42.5	7.1	2.0	—
FA	4350	3.27	2.20	64.9	22.9	4.3	1.6	—	—	3.8

3.3.3 結果と考察

(1) 無機混和材の種類および量とモルタルの流動性の関係

各種無機混和材の添加量とモルタルフローおよびフローロス (0~30 分) の関係を Fig. 3. 14 に示す。

練混ぜ直後のフロー値は、石灰石微粉末および高炉スラグ微粉末の添加により大きく増大した。石灰石微粉末がフロー値を増大させる効果は、高炉スラグ微粉末に比べて大きく、高炉スラグ微粉末の約半分の添加量で同程度のフロー値となった。一方、フライアッシュの添加が練

混ぜ直後のフロー値に及ぼす影響はほとんど認められなかった。

練混ぜ後 30 分までのフローロスは、どの無機混和材を添加した場合も著しく大きくなった。本実験では、高性能 AE 減水剤を粉体に対して一定量添加しているが、実際のコンクリートでは、高性能 AE 減水剤量で練混ぜ直後の流動性を調整するのが一般的である。後者の場合、石灰石微粉末や高炉スラグ微粉末を添加した粉体では高性能 AE 減水剤量を少なくすることが必要となり、流動性の経時的な低下が更に顕著に現れることが予想される。

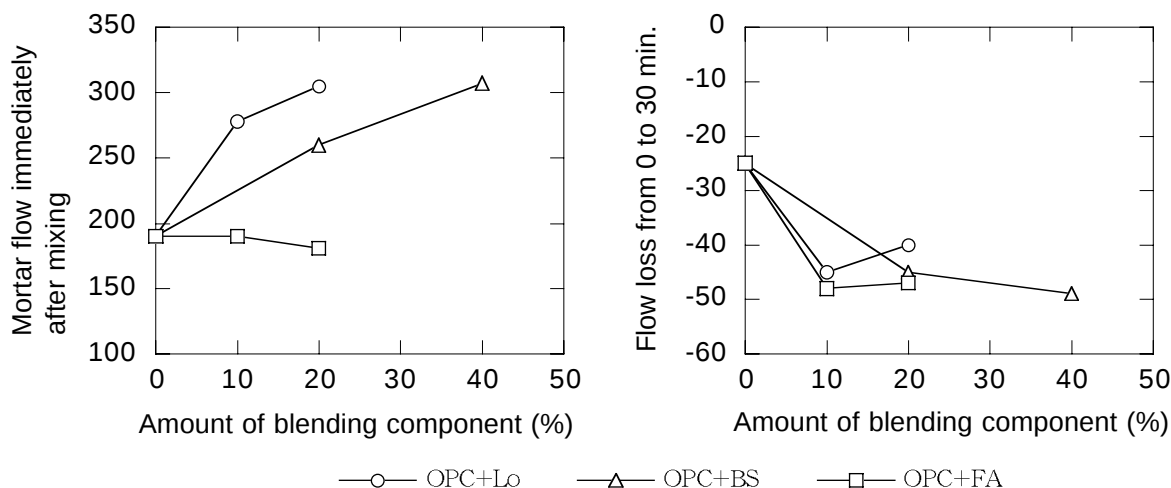


Fig. 3. 14 Influence of blending components on the fluidity of mortar with high range water reducing AE agent (SP-M)

(2) 無機混和材の種類および量とモルタル中のペースト部分の BET 比表面積の関係

各種無機混和材の添加量と練混ぜ直後のモルタル中のペースト部分の BET 比表面積の関係を Fig. 3. 15 に示す。何れの無機混和材の場合も、添加量の増加に伴って BET 比表面積はいったん増大し、その後減少した。低添加量のときの BET 比表面積の増大は、無機混和材粒子の表面が水和物の析出サイトとして機能する効果などにより、セメント中の間隙質相の水和を促進したためと考えられる。一方、高添加量のときの BET 比表面積の減少は、間隙質相の量が少なくなったためと考えられる。無機混和材の添加による BET 比表面積の増大は、フライアッシュの場合に最も顕著であるが、この結果にはフライアッシュ中の未燃カーボンもある程度寄与している。ただし、未水和時のフライアッシュ添加粉体の BET 比表面積を Table 3. 3 および Table 3. 4 の値から計算すると、添加量 10% のとき $1.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、添加量 20% のとき $1.43 \text{ m}^2/\text{g}$ となる。この値を水和後の比表面積と比較すると、水和による増加分はそれぞれ約 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ および $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ である。OPC 単味のときの水和前後の比表面積の差は約 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、フライアッシュの添加により間隙質相の量が減少していることを考慮すると、比表面積に対する間隙質相の水和促進の寄与は相当に大きいと判断される。

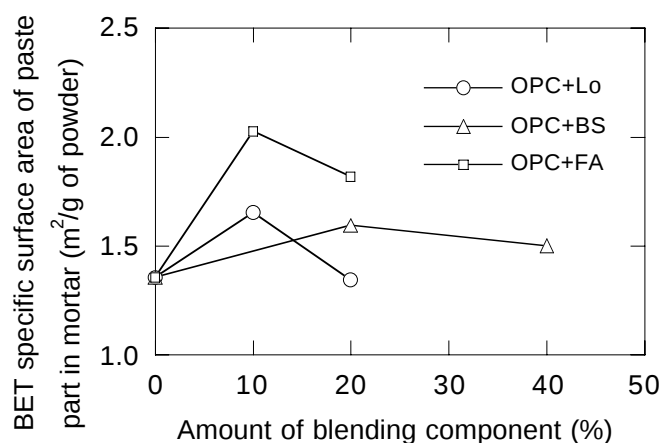


Fig. 3. 15 Influence of blending components on BET specific surface area of paste part in mortar immediately after mixing

(3) ペースト部分の BET 比表面積とモルタルの流動性の関係

練混ぜ直後および 30 分後のモルタル中のペースト部分の BET 比表面積とフロー値の関係を Fig. 3. 16 に示す。練混ぜ直後のフロー値は、OPC 単味の場合を除いて、BET 比表面積と高い相関を示した。一方、練混ぜ後 30 分のフロー値と比表面積の間にはほとんど関係は認められなかった。これは、前項の鉱物組成の異なるセメントの場合と同様の結果であり、セメントの初期水和反応は練混ぜ直後の流動性には影響するが、時間が経過するに従って高性能 AE 減水剤の分散効果が主要な役割を担うようになっていくことを示すと考えられる。

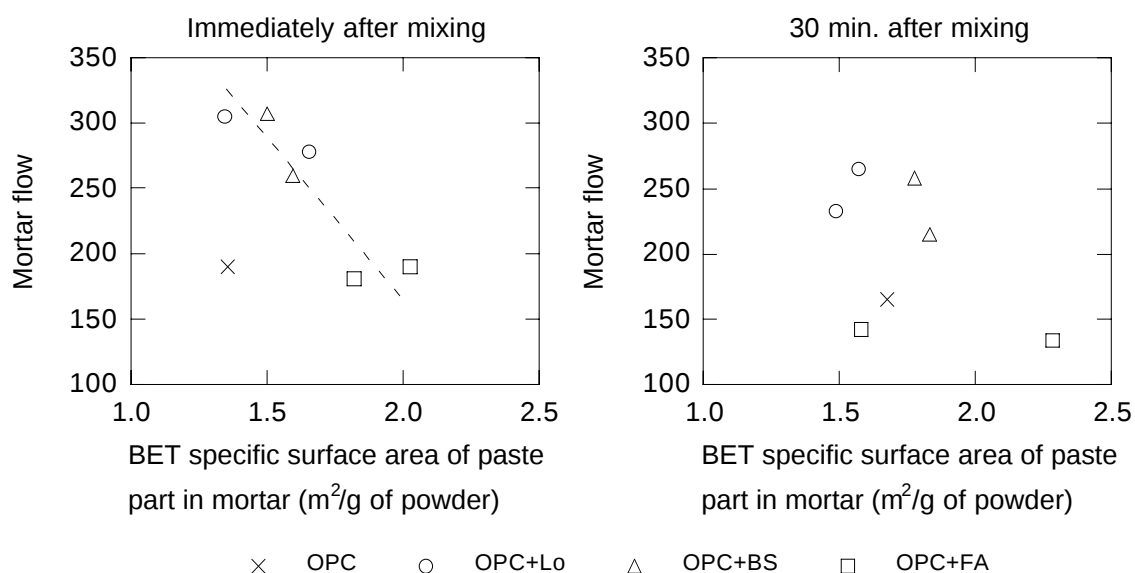


Fig. 3. 16 Relationship between BET specific surface area of paste part and fluidity of mortar with high range water reducing AE agent (SP-M)

(4) 無機混和材の種類および量と高性能 AE 減水剤の吸着量の関係

各種無機混和材の添加量と練混ぜ直後の高性能 AE 減水剤吸着量の関係を Fig. 3. 17 に示す。何れの無機混和材を添加した場合も、吸着量は OPC 単味に比べて増大した。各無機混和材の吸着量増大効果は、フライアッシュ>石灰石微粉末>高炉スラグ微粉末の順であった。BET 比表面積の場合とは若干異なり、石灰石微粉末およびフライアッシュの添加量が多くなっても吸着量は減少しなかったが、全体的には水和後の BET 比表面積が大きいものほど吸着量が多くなる傾向にあった。各種無機混和材の吸着量に関して、例えば、石灰石微粉末単味の吸着量はポルトランドセメントに比べて小さいことが知られている²¹⁾。従って、上述の無機混和材添加による吸着量の増大には、初期水和反応の促進が密接に関与しているものと考えられる。

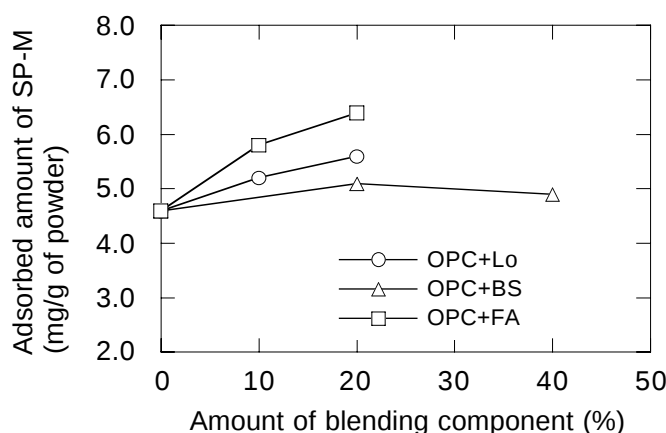


Fig. 3. 17 Influence of blending components on adsorbed amount of high range water reducing AE agent (SP-M)

(5) 高性能 AE 減水剤の吸着量とモルタルの流動性の関係

練混ぜ直後および 30 分後のモルタルフローと高性能 AE 減水剤の吸着量の関係を Fig. 3. 18 に示す。上述の BET 比表面積の場合と同様に、OPC 単味を除いて、練混ぜ直後のフロー値は吸着量が多くなるほど小さくなる傾向にあった。ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の吸着量と流動性の関係に関してはいくつか異なる見解が示されている²²⁾²³⁾²⁴⁾²⁵⁾。しかし、本実験の無機混和材を添加した系で比較する限りにおいては、練混ぜ直後に吸着した高性能 AE 減水剤の一部は、選択的な吸着や、生成した水和物に部分的に取り囲まれることなどにより、分散効果を有効に発現することができない状態になっているものと考えられる。

練混ぜ直後のフロー値と吸着量（または BET 比表面積）の関係において、OPC 単味が他の水準とは異なる傾向を示すのは、無機混和材の有無による固体粒子の充填性の変化が一因と考えられる。選択的吸着や生成する水和物の影響の現れかたが異なることも予想されるが、これらを確認するためには、立体障害効果の大きさを実測することなどが必要であろう。

なお、練混ぜ後 30 分のモルタルフローについては、上述の BET 比表面積の場合と同様に、

吸着量との関係は見いだせなかった。

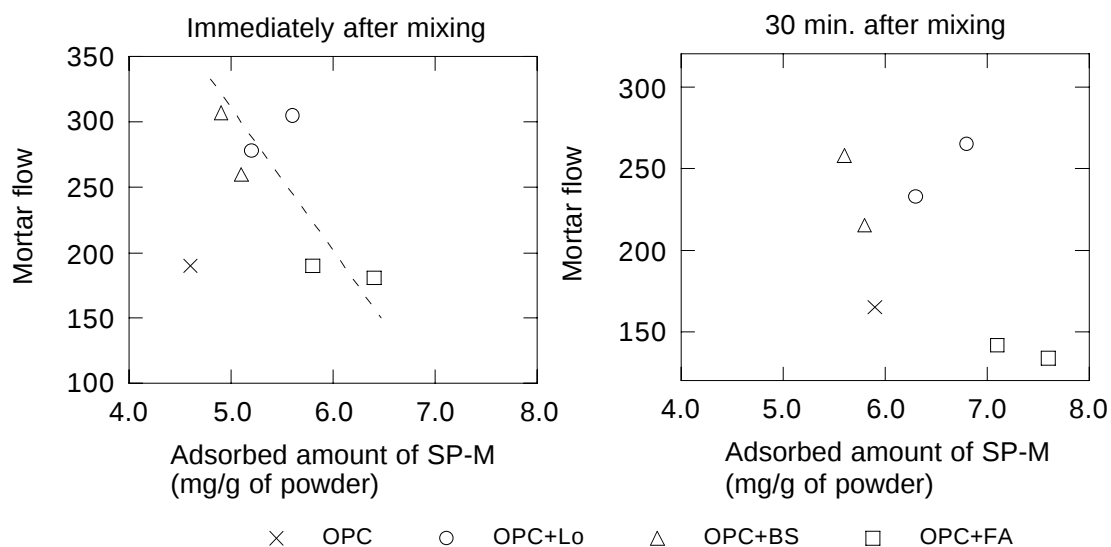


Fig. 3. 18 Relationship between adsorbed amount of high range water reducing agent (SP-M) and fluidity of mortar

(6) 単位表面積あたりの吸着量とモルタルの流動性の関係

Fig. 3. 19は単位 BET 比表面積あたりの吸着量と練混ぜ直後および30分後のモルタルフローの関係を示す。粉体粒子表面に吸着した高性能AE減水剤の全てが完全な分散効果を保持しており、高分子の収縮・伸長といった現象も存在しないと仮定すると、単位表面積あたりの吸着量は吸着層の厚みに相当し、立体障害効果の大きさに対応すると考えられる。従って、この仮定が正しいとすれば、Fig. 3. 19の左図に示した点線のように、単位表面積あたりの吸着量が大きくなるほどフロー値は増大するはずである。しかしながら、練混ぜ直後のフロー値と単位表面積あたりの吸着量の間には、あまり高い相関は認められなかった。また、練混ぜ後30分では、両者の間にはほとんど関係が認められなくなった。

この結果は、練混ぜ直後の選択的な吸着と水和物の生成により、高性能AE減水剤の一部が分散効果を有効に発現することができない状態で吸着しているとした上述の議論を裏付けるものと考えられる。また、有効な状態で吸着する高性能AE減水剤の割合と、その結果として得られる立体障害効果の大きさは、無機混和材の種類および量により変化するものと推察される。

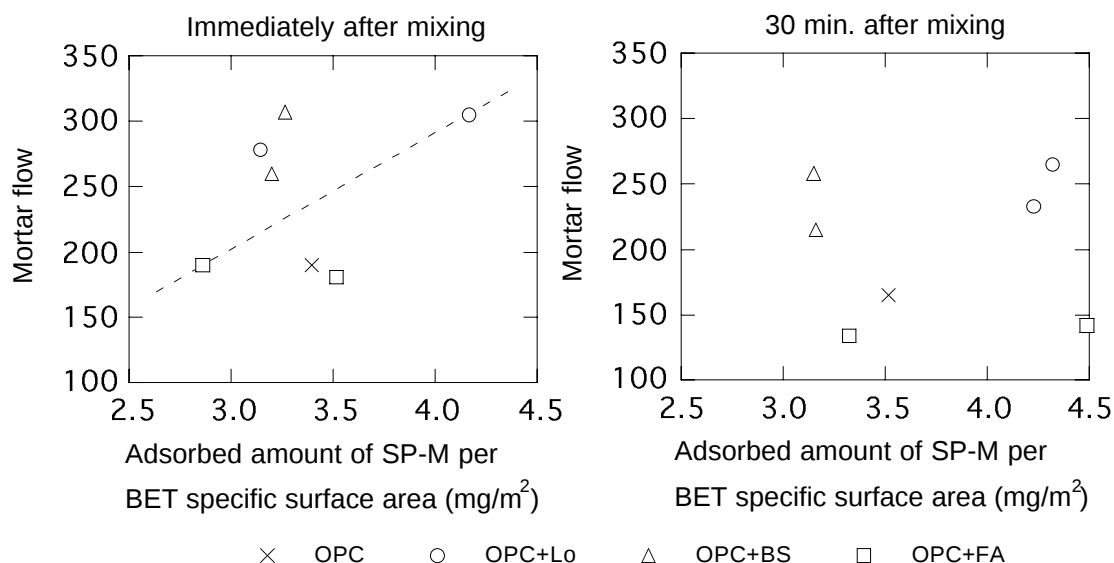


Fig. 3. 19 Relationship between adsorbed amount of high range water reducing agent (SP-M) and fluidity of mortar

(7) ゼータ電位とモルタルの流動性の関係

前項では、ゼータ電位とフロー値を材齢にかかわらず一括してプロットし、バラツキは大きいものの、両者の間にある程度の相関が認められることを示した。本項では、両者の関係を更に詳しく解析するため材齢毎にプロットしてみたところ、ゼータ電位とフロー値の関係が時間の経過とともに変化していくことが明らかになった。Fig. 3. 20に、モルタルと同一の W/P で測定したペーストのゼータ電位と練混ぜ直後および30分後のフロー値の関係を示す。

練混ぜ直後のゼータ電位は、フロー値とは全く異なる傾向を示した。ゼータ電位が、完全に有効な状態で粒子表面に吸着した高性能 AE 減水剤の量を反映するものと考えたとすれば、Fig. 3. 20の結果より、少なくとも高性能 AE 減水剤中のスルホン基などゼータ電位を発現する部分は、練混ぜ直後に生成する水和物の影響を強く受けているものと判断される。更には、スルホン基などゼータ電位を発現する部分と立体障害効果を発揮するグラフト鎖とでは、水和物の影響を受ける度合いが異なることも示唆される。また、これらのことより、水和物生成の影響を受ける練混ぜ直後は、高性能 AE 減水剤が分散効果を発現しにくい状況下にあると考えられる。このため、この時期のモルタルの流動性には、立体障害効果を主体とする高性能 AE 減水剤の分散効果だけでなく、水和による自由水の減少と比表面積の増大に伴って、粒子間の架橋構造が形成されやすくなることも多分に影響していると考えられる。

一方、練混ぜ後30分では、ゼータ電位はフロー値の傾向と比較的良く対応した。この結果より、水和が一段落した後に吸着した高性能 AE 減水剤は、水和物に取り囲まれてゼータ電位や立体障害効果を減じるようなことが少なく、ゼータ電位と立体障害効果および流動性の関係は、時間の経過とともに相関が高くなっていく傾向にあると考えられる。

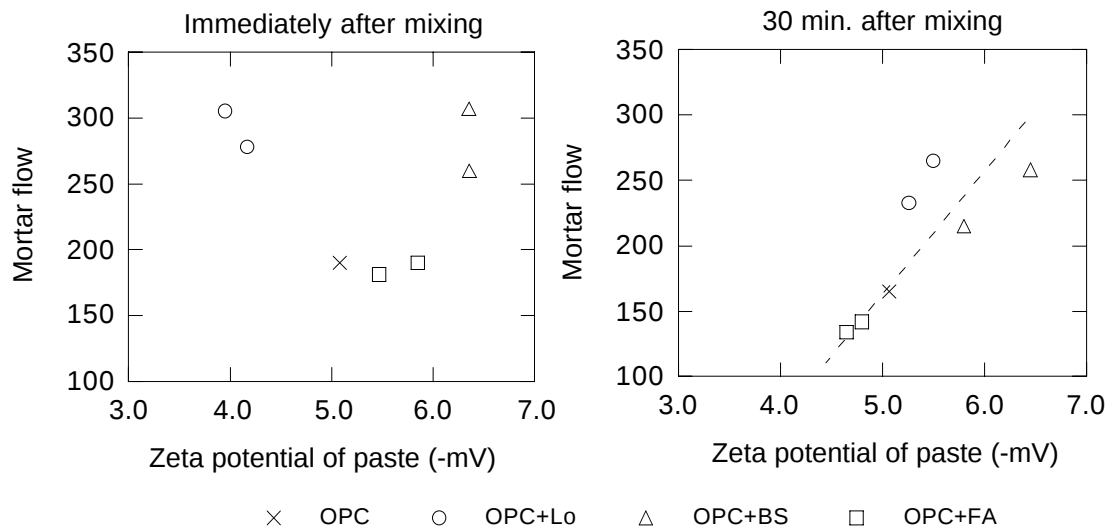


Fig. 3.20 Relationship between zeta potential and fluidity of mortar with high range water reducing AE agent (SP-M)

3.3.4 まとめ

- (1) 石灰石微粉末および高炉スラグの添加は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたモルタルの練混ぜ直後のフロー値を顕著に増大させるが、その一方で、フローロスが著しく大きくなることが明らかになった。
- (2) 無機混和材を添加した系でも、モルタル中のペースト部分の BET 比表面積が、練混ぜ直後のモルタルフローと比較的高い相関を示すことが確認された。ただし、無機混和材添加系では、比表面積が同程度の普通ポルトランドセメントに比べてフロー値が大きくなる傾向にあった。また、鉱物組成の異なるセメントを用いた場合と同様に、時間が経過すると BET 比表面積とフロー値の間の相関は認められなくなった。
- (3) 無機混和材添加系における高性能 AE 減水剤の吸着量は、BET 比表面積が大きいものほど大きな値となる傾向にあり、練混ぜ直後のフロー値と負の相関を示した。また、吸着層の厚さを表すと考えられる単位表面積あたりの吸着量は、必ずしも練混ぜ直後のフロー値と対応しなかった。練混ぜ直後に吸着した高性能 AE 減水剤の一部は、選択的な吸着や、生成した水和物に部分的に取り囲まれることなどにより、分散効果を有効に発現しにくい状態になっているものと考えられる。
- (4) 練混ぜ直後においては、ゼータ電位とフロー値は対応しなかったが、練混ぜ後 30 分になると、ゼータ電位の絶対値が大きいものほど大きなフロー値を示した。水和が一段落した後、吸着した高性能 AE 減水剤は、水和物に取り囲まれてゼータ電位や立体障害効果を減じるようなことが少なく、時間経過とともにゼータ電位と立体障害効果および流動性がリニアな関係に近づいていくと考えられる。

3.4 細骨材中の粘土鉱物がモルタルの流動性に及ぼす影響

3.4.1 目的

セメント自体の品質に何ら問題のない場合でも、使用する骨材の影響により流動性が低下し、著しい場合には凝結が異常に促進されることがある。このような骨材の多くはイオン交換能の高いモンモリロナイトなどの粘土鉱物を含有し、Ca イオン吸着量が大きく、間隙質およびエーライトの活発な水和が促進されることなどが知られている²⁶⁾²⁷⁾²⁸⁾。しかし、この流動性の低下のメカニズムは必ずしも明確に解明されているわけではない。

そこで本項では、リグニンスルホン酸塩系の AE 減水剤を用いた比較的高 W/C の領域ではあるが、骨材の品位が流動性に著しい影響を及ぼす一例として、上述のような現象を生じる骨材のキャラクタリゼーションを詳細に行うとともに、それらの骨材がセメントの初期水和反応に及ぼす影響を水和発熱速度、液相組成、水和生成物の種類と量などの観点から検討し、フレッシュモルタルの急激な流動性低下のメカニズムについて考察した。

3.4.2 試料および実験方法

(1) 試料

Table 3. 5に化学成分を示す中庸熱ポルトランドセメント1種、モンモリロナイトを含有し異常の認められる天然細骨材1種（以下、細骨材 A と記す）と、問題の起こらない小笠産細骨材1種を使用した。

なお、細骨材 A 中のモンモリロナイトの特性を比較するために純粋な Ca 型モンモリロナイト、Na 型モンモリロナイトおよび H 型モンモリロナイトを用いた。

Table 3. 5 Chemical composition of cement

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
MPC	23.0	3.8	4.1	62.9	1.3	1.9	0.23	0.41

Note ; MPC : Moderate heat portland cement

(2) 実験方法

a) 細骨材のキャラクタリゼーション

JIS に準じた骨材の評価試験を行うとともに、偏光顕微鏡法による骨材の組織観察および粉末 X 線回折法による構成鉱物の同定、電子線マイクロアナライザー（EPMA）による微小領域の化学成分の測定などを行った。また、各種モンモリロナイトと比較しながら、各種イオンの吸着量を測定した。吸着量は、Ca(OH)₂飽和溶液および 1.6×10^{-4} N KOH 溶液を使用し、溶液／固体比 20.0 で、2 時間懸濁した後のろ液中のイオン濃度変化量から求めた。

b) モルタルの流動性試験

2種の細骨材を用いたフレッシュセメントモルタルのフローを JIS に準じて測定した。モルタルの配合は $W/C=0.60$ 、 $S/C=3.67$ とし、有機混和剤としてポゾリス No.8 をセメントに対して 0.25% 使用した。また、経時変化後のフローは、測定の直前にモルタルを 10 回手練りしてから行った。

c) 水和発熱速度および積算水和熱

$W/C=1.00$ 、 $S/C=2.50$ の配合でポゾリス No.8 をセメントに対して 0.25% 使用して、微量熱量計によりモルタル中のセメントの水和発熱速度および水和発熱量を測定した。なお、2種の細骨材の他に、各種モンモリロナイトを小笠産細骨材に添加・混合したものについても同様な試験を行った。

d) モルタル液相中の各種イオン濃度

水和発熱速度の測定と同一の配合でモルタルを混練した後、所定材令にてモルタルをろ過して液相を分取し、液相中の各種イオン濃度を測定した。 Ca^{2+} イオン濃度の測定には、ICP を用い、 Na^+ および K^+ には炎光光度計、 SO_4^{2-} にはイオンクロマト、 OH^- には中和滴定法を用いた。なお、液相中の $Ca(OH)_2$ 飽和比、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 飽和比は次式より算出した²⁹⁾。

$$Ca(OH)_2 \text{飽和比} = [Ca]^* [OH]^* / [Ca][OH] \text{ -----(1)}$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \text{飽和比} = [Ca]^* [SO_4]^* / [Ca][SO_4] \text{ -----(2)}$$

ここで、 $[Ca]^*$ 、 $[OH]^*$ 、 $[SO_4]^*$ は液相中のそれぞれのイオン濃度であり、

$[Ca][OH]$ 、 $[Ca][SO_4]$ はイオン強度一定下における溶解度積である。

e) 生成水和物の同定と定量

水和発熱速度の測定と同一の配合でモルタルを混練し、所定材令にてアセトンにより、水和を停止した後、 $88 \mu m$ フルイにより骨材を除去して水和試料を得た。得られた水和試料の一部は D-乾燥法により乾燥し、残りは相対湿度 15% の乾燥条件で乾燥して試験に供した。前者は DSC によるモノサルフェート水和物の定量に用い、後者は X 線回折による水和物の同定と DSC によるエトリンガイトの定量に用いた。

3.4.3 結果および考察

(1) 細骨材のキャラクター

2種の細骨材の骨材試験結果を Table 3. 6 に示す。細骨材 A は、小笠産細骨材に比べて、吸水率および洗い試験で失われる物がやや多い傾向にあるが、何れも JIS の規格値を満足するものであった。また、細骨材 A の粘土塊量も 0.7% と少なく規格値を満足した。

Fig. 3. 21 および Fig. 3. 22 に示す細骨材 A の X 線回折図および偏光顕微鏡写真から、細骨材

Aは玄武岩質安山岩に分類されるもので、その鉱物組成は主に斜長石よりなり、少量の単斜輝石および斜方輝石、ごく少量のカンラン石と、その他にモンモリロナイトおよびトリディマイトを含む。X線回折で 5.8° (CuK α)に認められるモンモリロナイトの特徴的な(001)面の回折ピークは、エチレングリコールの蒸気にさらした時に低角側にシフトし、面間隔が広がることからモンモリロナイトであることが確かめられた³⁰⁾。

Table 3. 6 Test results for fine aggregates

	Absorption of water (%)	Organic impurities	Loss in washing test (%)	Clay contained (%)	Soundness (%)
Sand A	2.42	pale	2.7	0.7	7.3
Ogasa pit sand	1.49	pale	1.7	0.3	6.0
JIS	less than 3.0	paler than standard color	less than 3.0	less than 1.0	less than 10

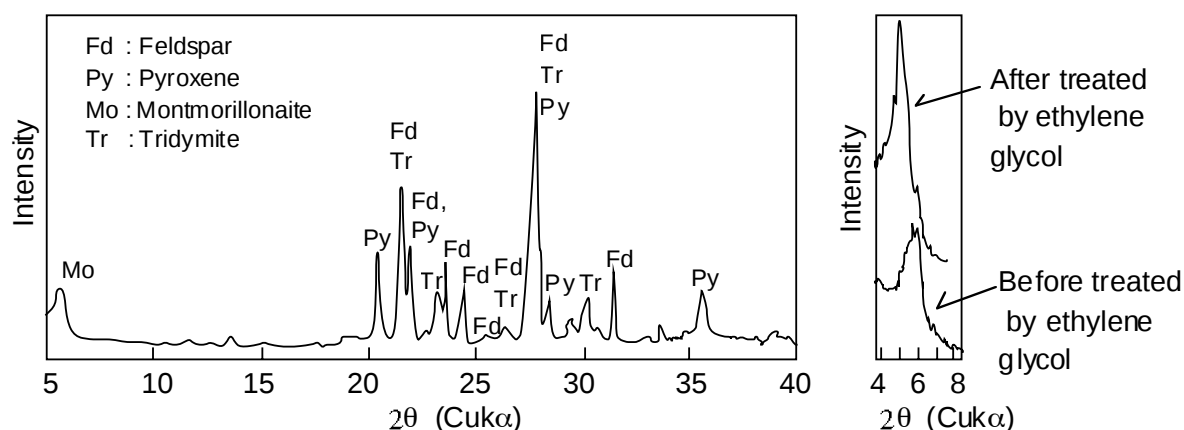


Fig. 3. 21 X-ray diffraction pattern of sand A

また、細骨材 A は、Fig. 3. 22 に示す偏光顕微鏡写真より明らかなように、填間組織と呼ばれる不規則な網目状に配列した拍子木状の斜長石の結晶の間を火山ガラスが充填する組織が発達しており、火山ガラスの大部分と斜長石の一部がモンモリロナイトに変質しているのが認められた。

EPMA により測定した細骨材 A の局部分析結果を純粋モンモリロナイトの場合と比較して Table 3. 7 に示す。細骨材 A 中のモンモリロナイトは Al_2O_3 が少なく、 Fe_2O_3 や MgO 、 CaO が多いのが特徴であり、Ca 型モンモリロナイト、Na 型モンモリロナイトおよび H 型モンモリロナイトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 5~8 の範囲にあるのに対し、骨材 A の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は約 11 と高いものであった。

Table 3. 8は細骨材 A および純粋モンモリロナイトの OH⁻および Ca²⁺イオン吸着量、比表面積をまとめて示す。細骨材 A は、その一部がモンモリロナイトに変質したものであり、比較用の純粋モンモリロナイトに比べて、モンモリロナイトの含有量が少ないことを考慮すると、OH⁻イオン吸着量が著しく大きく、特徴的な吸着特性を示した。また、比較用の Na 型モンモリロナイトは、他のものに比べて比表面積が小さいにもかかわらず、各種イオンの吸着量が大きく、今回使用した比較用のもののなかでは細骨材 A に近い吸着特性を示した。

細骨材 A 中のモンモリロナイトを分離・定量することが困難であったので、その含有量や比表面積は確認できなかったが、上述の純粋モンモリロナイトとの吸着特性の相違は、モンモリロナイトの比表面積や SiO₂/Al₂O₃モル比の違いに起因すると考えられる。

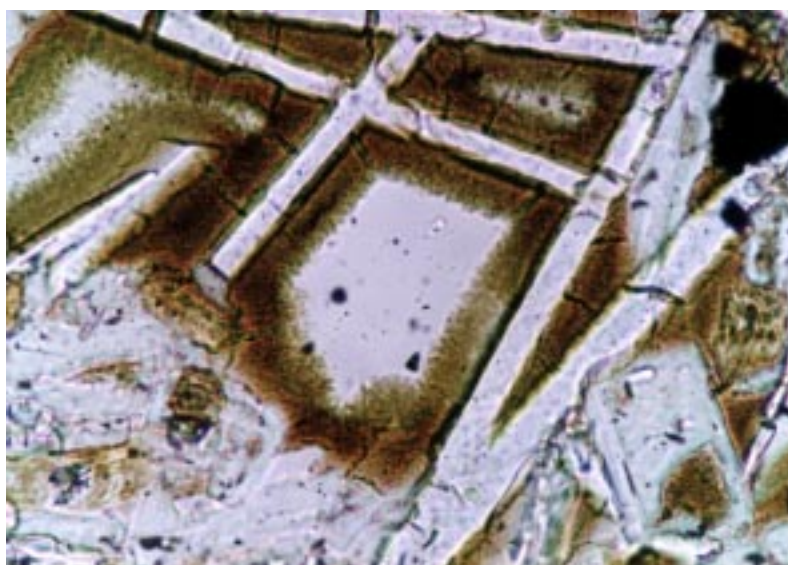


Fig. 3. 22 Polarized micrograph of fine aggregate A (open nicol)

Table 3. 7 Chemical composition of montmorillonite in sand A determined by EPMA

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Mo in sand A	44.7	6.7	18.4	3.6	14.2	0.04	0.11	0.01
H type Mo	52.4	15.5	1.5	1.7	4.2	0.03	0.05	0.11
Na type Mo	56.0	19.1	3.6	0.2	2.8	0.04	1.18	0.11
Ca type Mo	57.1	12.6	2.0	1.5	3.9	0.03	0.51	0.12

Note ; Mo : montmorillonite

Table 3. 8 Fineness of sand A and adsorbed amount of ions

Sample name	BET (m ² /g)	Adsorbed amount of ions (10 ⁻³ m mol/g)		
		Ca ²⁺ ion	OH ⁻ ion	K ⁺ ion
Sand A	-	1.8	1.2	0.3
H type Mo	31	4.7	0.7	1.3
Na type Mo	10	13.3	1.3	8.7
Ca type Mo	36	6.1	0.7	2.4

Note ; Mo : montmorillonite

BET : BET specific surface area

(2) フレッシュモルタルの流動性

フレッシュモルタルのフロー試験結果をFig. 3. 23に示す。モルタル混練直後、小笠産細骨材に比べて細骨材 A の方が大きなモルタルフローを示したが、混練後 1 時間程度から細骨材 A を使用したモルタルは急激に流動性が低下し、混練後 2.5 時間ではモルタルフローが測定できなくなった。これに対して、小笠産細骨材の場合は、流動性の低下が緩やかで、混練後 2.5 時間でも混練直後に比べ約 10mm のフローの低下しか認められなかった。

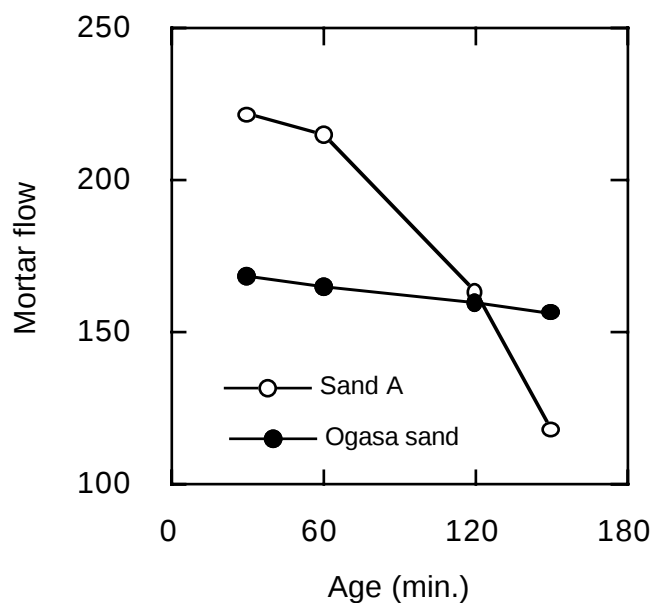


Fig. 3. 23 Influence of fine aggregate on the fluidity of mortar

フレッシュモルタルの流動性にはセメントと骨材の混合物の充填性が関与³⁰⁾し、本研究の第2章でも示したように、充填性が大きいものほど流動性は良好となる。これは、充填性の良いもののほど、流動性に寄与するセメントおよび骨材粒子表面の実質的な水膜の厚さが大きくなるた

めと考えられる。また、（立体障害効果を利用していない）従来の有機混和剤を用いたフレッシュモルタルの流動性にはセメント粒子のゼータ電位が関与し、セメントの水和の進行によるセメント粒子の凝集ならびに表面積の増加³²⁾³³⁾¹¹⁾と有機混和剤のゼータ電位付与能力³²⁾に影響される。この場合、水和反の進行が著しいほど、また有機混和剤のゼータ電位付与能力が小さいほど流動性は小さくなる。

本実験における注水直後の流動性の相違は、骨材粒度とセメントの粒度による充填性の相違に起因すると考えられ、細骨材 A とセメントの充填性が小笠産細骨材とセメントとの充填性よりも良好であることを示唆するものである。しかし、流動性の経時変化は、セメントの水和反応の進行とこれに伴う表面電位の低下に起因すると考えられ、細骨材 A 中のモンモリロナイトがセメントの初期水和反応に大きな影響を及ぼしたことを示唆するものである。

(3) モルタル中のセメントの初期水和

a) セメントの初期水和発熱特性

モルタル中のセメントの初期水和発熱速度を Fig. 3. 24 に示す。小笠産細骨材を使用したモルタルでは主にセメント中の間隙質の水和に起因する注水直後の第 1 発熱ピークと、その後のセメント中のエーライトの活発な水和に起因する第 2 発熱ピークが認められ、正常なセメントの水和過程を示した。

一方、細骨材 A を使用した場合、注水直後の第 1 発熱ピークは小笠産細骨材の場合に比べて大きくなり、さらには注水後数時間で小笠産細骨材の場合には認められない発熱ピークが現れた。第 1 発熱ピークの増大は、細骨材 A により間隙質の水和が促進されたことを示すものである。第 1 発熱ピークに引き続く注水後数時間の発熱ピークは、通常のセメントの水和では認められない未知のものであり、細骨材 A の影響でセメントが特殊な水和過程をたどっていることがわかる。また、注水後約 10 時間以降に現れる発熱ピークは小笠産細骨材の場合と同様にエーライトの活発な水和に起因するものであり、このピークが早期に現れることから、細骨材 A の使用によりエーライトの水和も促進されていることがわかる。

小笠産細骨材に各種モンモリロナイトを 6% 添加したモルタル中のセメントの水和発熱速度を Fig. 3. 25 に示す。また、Fig. 3. 26 に Na 型モンモリロナイトを 2%, 4% および 6% 添加したモルタルの場合を示す。

主に間隙質の水和に起因する第 1 発熱ピークは、各種モンモリロナイトの添加により大きくなった。第 1 発熱ピークの増大の程度は、H 型 $\geq$ Ca 型 $>$ Na 型の順であった。

エーライトの活発な水和に起因する第 2 発熱ピークは、各種モンモリロナイトの添加により著しく大きくなり、かつ早期に出現した。第 2 発熱ピークへの影響は、モンモリロナイトの添加量が増加するに従って顕著になったが、モンモリロナイトの種類による相違は認められなかった。また、第 2 発熱ピークが大きくなったためにあまり明確ではないが、第 2 発熱ピークの短時間側にわずかにショルダーが認められる。このショルダーピークは、細骨材 A の場合に注水後数時間で現れた未知の発熱ピークに相当するものと考えられる。

各種モンモリロナイトの添加の影響を細骨材 A の場合と比較すると、第 2 発熱ピークが早期に出現するのは同じ傾向であったが、第 1 および第 2 発熱ピークの大きさは細骨材 A の場合よりも顕著に増大し、逆に注水後数時間の未知の発熱ピークの大きさは小さかった。このように、今回試験した各種モンモリロナイトがセメントの水和に及ぼす影響は、細骨材 A 中のモンモリロナイトの場合とは必ずしも同じではないが、その傾向は近似しており、基本的に同一の作用機構によるものと考えられる。

後述するように、細骨材 A がセメントが水和に影響を及ぼすのは、細骨材 A 中のモンモリロナイトがモルタル液相中の各種イオンを吸着し、液相組成を変化させることによるものと考えられる。従って、各種純粋モンモリロナイトの場合との相違は、上述のようなイオン吸着特性の相違によるものと判断される。

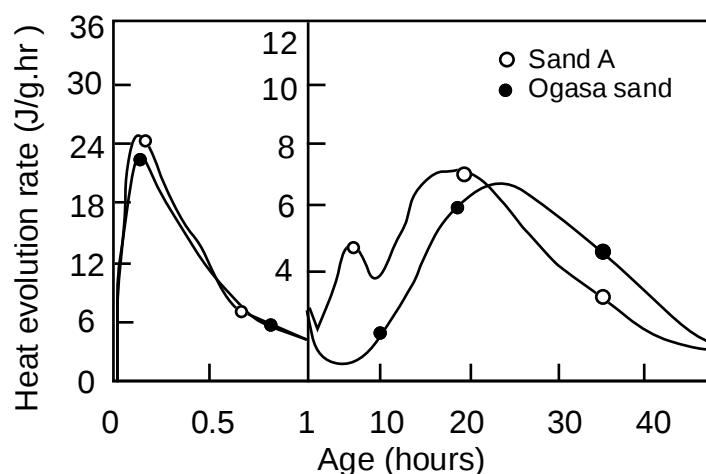


Fig. 3. 24 Influence of fine aggregate on heat evolution curve

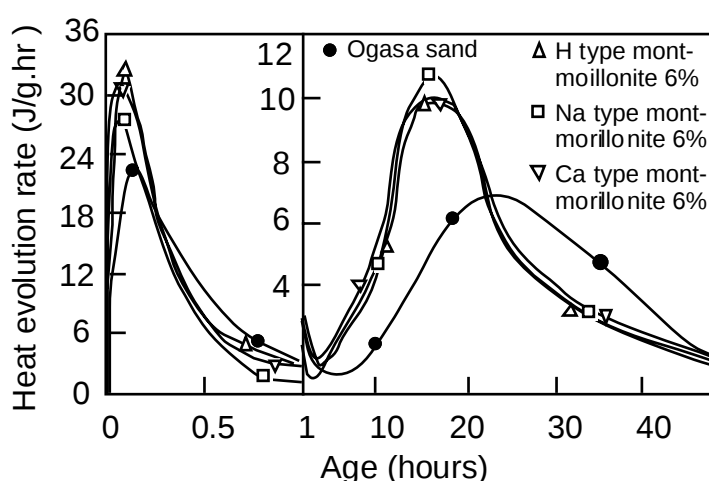


Fig. 3. 25 Influence of each type of montmorillonite on heat evolution curve

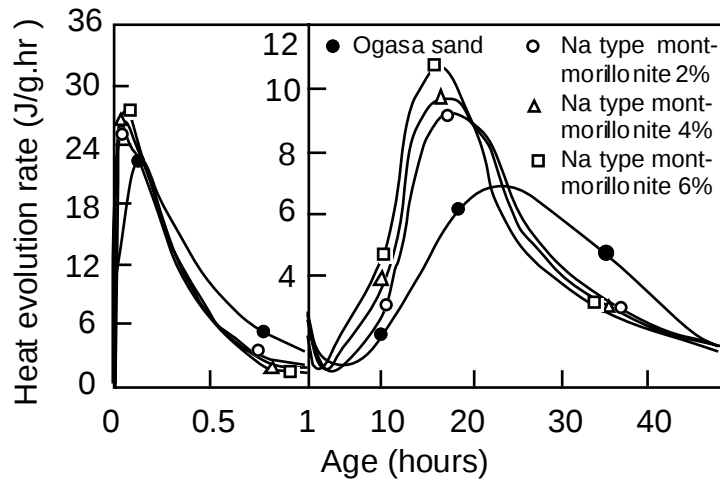


Fig. 3. 26 Influence of amount of Na type montmorillonite on heat evolution curve

b) モルタル中の液相組成の経時変化

2種の細骨材を使用したモルタルの液相中の各種イオン濃度の経時変化をFig. 3. 27に示す。小笠産細骨材を使用したモルタルでは、混練直後の液相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比は、セメントペーストの場合³⁰⁾¹¹⁾に比べて若干低めに推移するものの、 OH^- イオン濃度が時間経過と共に大きく増大するため、注水後1時間で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比は1（飽和状態）を超え、その後も増大する。このような経時変化の傾向は、基本的にセメントペーストの場合と大差なく、正常なセメントの水和に伴うものである。

一方、細骨材 A を使用した場合、小笠産細骨材の場合と比較して、水和初期における OH^- イオンおよび K^+ イオン濃度が極めて低く、その後 OH^- イオン濃度は時間経過に伴い著しく増加する。このため注水直後の液相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比は著しく低レベルとなるが、注水後1時間あたりから $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比は急激に上昇し、3時間経過後には最大の過飽和に達する。

小笠産細骨材の場合と比較すると、注水直後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比は細骨材 A のほうが低レベルに推移するものの、最大の過飽和に達するまでの時間は早い。また、 SO_4^{2-} イオン濃度は両者とも大差なく、同程度に推移する。このような細骨材 A の場合の特異な液相組成の経時変化は、骨材中に含まれるモンモリロナイト系鉱物のイオン吸着作用、特に OH^- および K^+ イオンの吸着量に依存するものと考えられる。

一般に、間隙質、特に C_3A の水和は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在下で遅延することが認められている¹⁰⁾。また、ポルトランドセメントでは液相中の高 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比下で間隙質の水和が抑制され、低 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比下で促進されることが認められている³⁰⁾¹¹⁾。前者では、緻密な水和物が生成して水の浸透性が抑制されるために水和の進行が低下し、後者では、よく発達した粗大な水和物が生成して水が浸透し易くなるために水和の進行が促進され则认为られている。

また、エーライトの活発な水和は、エーライトの活発な水和は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比がピークに達

し Ca(OH)_2 結晶の核生成と成長が開始されたときに生起し³⁴⁾³⁵⁾³⁶⁾、液相中の高 Ca(OH)_2 飽和比下で促進し、低 Ca(OH)_2 飽和比下で遅延することが報告されている³³⁾¹¹⁾。

これらのことから、上述の細骨材 A によるセメントの水和発熱速度の変化、すなわち水和過程の変化には、フレッシュモルタル中の液相組成の変化が強く関与していると考えられる。すなわち、モンモリロナイトによるイオンの吸着の結果として液相中の Ca(OH)_2 飽和比が変化し、注水直後の低 Ca(OH)_2 飽和比の過程で間隙質、特に C3A の水和が促進され、その後の Ca(OH)_2 飽和比の最大値の早期出現がエーライトの活発な水和の促進をもたらすものと解釈される。

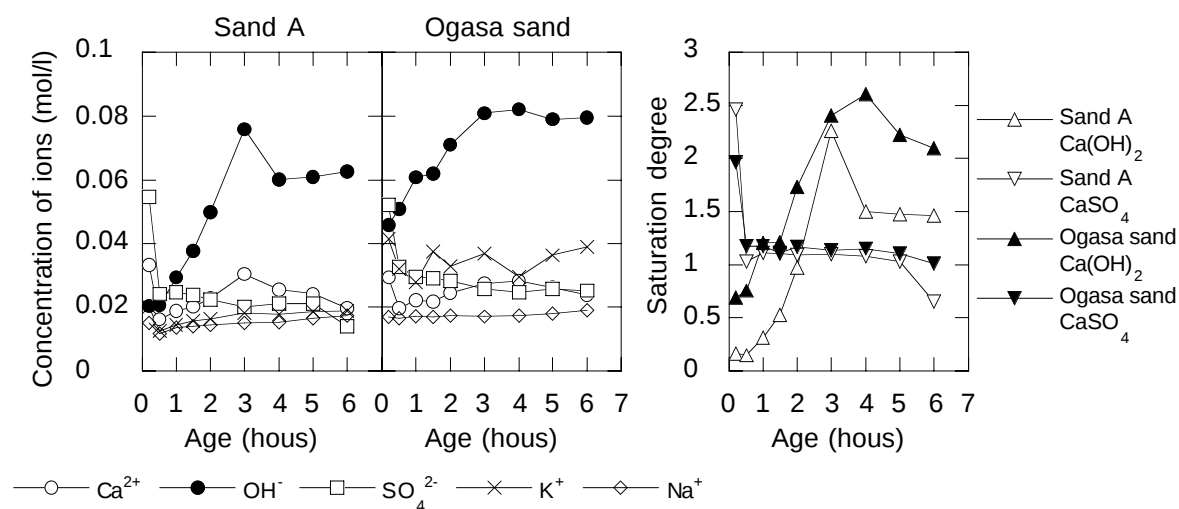


Fig. 3. 27 Concentration of ions and saturation degree of Ca(OH)_2 and CaSO_4 in liquid phase in fresh mortar

c) 生成水和物の種類と量

2種の細骨材を使用したモルタル中の水和物の生成量の経時変化をFig. 3. 28に示す。小笠原細骨材を使用した場合、混練後1時間で約6%のエトリンガイトが生成し、その後も約6時間まで生成量は徐々に増加する。この間、モノサルフェート水和物の生成は認められなかった。

一方、細骨材Aを使用した場合には、混練後1時間におけるエトリンガイトの生成量は小笠原細骨材に比べて少なく、この時期には CaSO_4 濃度が飽和状態で石膏が残存しているにも関わらず、エトリンガイトと共存してモノサルフェート水和物の生成が認められた。モノサルフェート水和物は混練後2時間から3時間で消失し、エトリンガイトの生成量が急激に増加した。

石膏が残存しているにも関わらず、混練直後からモノサルフェート水和物が生成するのは、モンモリロナイトのイオン吸着作用による著しい低 Ca(OH)_2 飽和比下において C₃A の水和が促進され、C₃A 粒子表面などのごく一部に局所的に非平衡な状態が生じたためと推察される。その後、時間が経過して液相中の Ca(OH)_2 飽和比が上昇すると、通常のセメントの水和の場合に近い環境となり、一時的に生成したモノサルフェート水和物がエトリンガイトに転移していくものと解釈される。

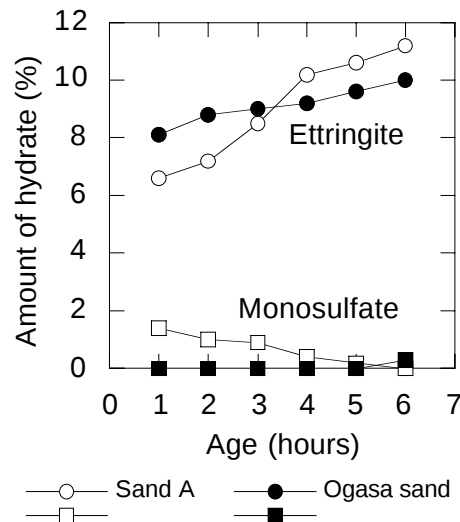


Fig. 3.28 Influence of aggregate on amount of hydrates

(4) フレッシュモルタルの流動性とセメントの初期水和反応の関係

上述したモルタルの流動性とセメントの水和反応を対比すると、細骨材Aを使用したモルタルにおいて認められた混練後1時間以降の急激な流動性の低下は、主に注水後1時間から4時間までの活発なエトリンガイトの生成に起因すると考えられる。この活発な水和反応は、通常のセメントの水和過程では認められないものであり、細骨材Aに含まれるモンモリロナイト系の粘土鉱物がOH⁻イオンやK⁺イオンに対して特別な吸着特性を有するために生じたものと考えられる。すなわち、注水直後の著しい低Ca(OH)₂飽和比下において間隙質の水和が促進されるとともに、初期の水和物としてモノサルフェート水和物がエトリンガイトと共に生成し、その後のCa(OH)₂飽和比の増大に伴って、このモノサルフェート水和物がエトリンガイトに変化して生成量が急増する。

このようなエトリンガイトの急激な生成量の増加が流動性の低下に寄与するのは、その凝集力がモノサルフェート水和物の場合よりもはるかに大きいこと³⁷⁾や、水和物生成量の増加に伴う表面電位の低下などに起因すると見なすことができる。また、注水直後のように水和空間が大きく、練混ぜによる分散効果が得られる場合には、エトリンガイトが生成しても粒子間の架橋が形成されにくいのにに対して、時間が経過して流動過程における水和組織がある程度できあがった後にエトリンガイトが多量に生成すると、粒子間の架橋の形成が急速に進み、これに伴って流動性が低下するという要因も考えられる。

セメントペーストの粘性は、注水後セメント中の半水石膏の二水石膏化と間隙質の水和に伴って増加し、引き続きエーライトの水和によるC-S-Hの生成により急速に増加し硬化に至る³⁹⁾¹¹⁾。前者の過程で水和反応が促進されると、フレッシュセメントペーストやモルタルの流動性の低下もしくはフローロスが生じ、後者の過程で水和反応が促進されると凝結・硬化が促進される。

モンモリロナイト系鉱物を含む骨材を用いたフレッシュモルタルやコンクリートでは、流動性の低下のみならず、過早凝結が生ずる場合もある。これを回避するためには、まず前者の過程での水和反応を抑制することが必要となり、このことにより、初期過程における流動性の経時の変化を最小限度に留めることができ、併せて過早凝結の生起を抑制できる。

従って、モンモリロナイトを含む細骨材を用いてモルタルやコンクリートを配合設計する場合、低 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比下で起こる間隙質の水和反応の異常な促進を回避する必要がある、このためには、注水直後のペースト液相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比を高くできるセメントを使用することが望ましい。本項で用いた中庸熱ポルトランドセメントに比べると、普通ポルトランドセメントや早強ポルトランドセメントのほうが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比が高い傾向にあり好ましい。また、遊離石灰含有量が多いセメント（例えば、0.5～1.0%）を使用するのも有効と考えられる。

なお、本項での検討は、実際のコンクリート施工現場での事例があったため、それに即した条件で実験を行ったが、最近のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した場合には、その吸着特性と分散効果の発現にモンモリロナイトが大きく影響し、更に特徴的な現象が現れることが予想され、今後の重要な検討課題のひとつと考えられる。

3.4.4 まとめ

- (1) JIS 規格を満足する骨材であっても、モンモリロナイト系鉱物を含有する細骨材は大きな OH^- イオンおよび K^+ イオン吸着量を有する。しかし、この吸着特性は純粋な Na 型および Ca 型、H 型モンモリロナイトとは異なり、鉱物の変質の多様性を示す。これは主としてモンモリロナイトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比や比表面積の相違に起因すると考えられる。
- (2) こうした骨材を用いたモルタルでは、注水直後の液相組成は K^+ および OH^- イオン濃度が著しく低下し、極端な低 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比となる。しかし、注水後 1 時間あたりから $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比は急速に増大し、早期に最大の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比に達する。その結果、低 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比の過程では、間隙質の水和が促進されるとともに混練直後からエトリンガイトとともにモノサルフェート水和物が生成する。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比が過飽和になる過程では、共存していたモノサルフェート水和物がエトリンガイトに変化し、その生成量が急増すると共に、エーライトの活発な水和が促進される。
- (3) こうした骨材を用いる場合に生じる混練後 1 時間程度以降からの急激な流動性の低下は、骨材中に含まれるモンモリロナイトの影響で注水直後に生成したモノサルフェート水和物が、その後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比の増加に伴って凝集力の大きなエトリンガイトに変化することに起因すると考えられる。
- (4) 上述のようなモンモリロナイトの影響を回避するためには、練混ぜ直後から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比が高レベルに推移するよう、エーライト量や free CaO 量が多いセメントを用いるのが好ましいと考えられる。

3.5 第3章の結論

モルタルの流動性を、「セメントの初期水和反応」という観点から検討するにあたり、「セメントの鉱物組成」、「無機混和材の種類」および「細骨材中の粘土鉱物」を、水和に影響する各種材料のキャラクターとして取り上げ、有機混和剤の分散効果への影響をも考慮しながら、解析を行った。得られた結論を以下に示す。

- (1) 鉱物組成の異なる4種のセメントを用いた低 W/C モルタルの流動性を比較したところ、ピーライト量が多く、間隙質量が少ないセメントでは、温度の相違に起因する練上がり直後のフロー値の差は小さく、その後の経時変化も比較的小さいという良好な結果を示した。これは、他のセメントに比べて、何れの練混ぜ温度においてもエトリンサイト生成量および BET 比表面積が小さいこと、高性能 AE 減水剤の吸着量が少なくてもその分散効果が高位に維持されることなどに起因すると考えられる。また、セメントの初期水和反応は、練混ぜ直後の流動性には比較的大きな影響を及ぼす傾向にあったが、練混ぜ後に時間が経過すると流動性に対する水和の影響は認められなくなった。このことは、セメントの初期水和が一段落して、高性能 AE 減水剤（あるいは高性能 AE 減水剤中のスランプロス抑制成分）が有効に分散効果を発現できるようになるに従って、練混ぜ直後の活発な初期水和の影響が相対的に低下していくことを示していると考えられる。
- (2) 石灰石微粉末および高炉スラグの添加は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたモルタルの練混ぜ直後のフロー値を顕著に増大させるが、その一方で、フローロスが著しく大きくなることが明らかになった。また、無機混和材を添加した系でも、水和後の BET 比表面積が練混ぜ直後のフロー値と比較的高い相関を示すこと、ならびに、時間が経過すると両者の相関が認められなくなることが確認された。ただし、無機混和材添加系では、比表面積が同程度の普通ポルトランドセメントに比べて練混ぜ直後のフロー値が大きくなる傾向にあった。また、吸着層の厚さを表すと考えられる単位表面積あたりの吸着量は、必ずしも練混ぜ直後のフロー値と対応しなかった。練混ぜ直後のゼータ電位とフロー値の間にも相関は認められなかった。練混ぜ直後に吸着した高性能 AE 減水剤の一部は、選択的な吸着や、生成した水和物に部分的に取り囲まれることなどにより、分散効果を有効に発現することが難しい状態になっているものと考えられる。一方、練混ぜ後 30 分になると、ゼータ電位の絶対値が大きいもののほど大きなフロー値を示す傾向にあった。水和が一段落した後に吸着した高性能 AE 減水剤は、水和物に取り囲まれてゼータ電位や立体障害効果を減じることが少なく、時間経過とともにゼータ電位と立体障害効果および流動性がリニアな関係に近づいていくと考えられる。
- (3) モンモリロナイトを含有する細骨材を使用して W/C=0.60 のモルタルの流動性を評価した結果、練混ぜ後 1 時間以降に著しい流動性の低下が認められた。この細骨材がセメントの初期水和反応に及ぼす影響を解析したところ、この細骨材は大きな OH⁻イオンおよび K⁺イオ

ン吸着量を有し、注水直後の液相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比を著しく低下させること、その結果、間隙質の水和が促進され、混練直後からモノサルフェート水和物が生成し、その後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比の増加に伴ってエトリンガイトに変化することなどが判明した。上述の練混ぜ後1時間以降の著しい流動性の低下は、注水直後に生成したモノサルフェート水和物が、凝集力の大きなエトリンガイトに急激に変化することに起因するものと考えられる。また、このような現象を回避するには、液相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比を高める必要があり、エーライト量や free CaO 量の多いセメントを使用するのが好ましいと考えられる。

参考文献

- 1) 名和豊春, 大久保正弘, 江口 仁, 高性能減水剤を添加したモルタル及びセメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響, セメント・コンクリート論文集, No.45, pp.110-115 (1991)
- 2) 新藤竹文, 分離低減剤を用いた超流動コンクリートの実用化に関する研究, 東京大学博士論文 (1993)
- 3) 小沢一雅, 白木 久, 藤木輝己, 締固め不要コンクリートの品質に及ぼす練りませ因子の影響, コンクリートの製造システムに関するシンポジウム論文集 (1992)
- 4) 江口 仁, 名和豊春, 大久保正弘, モルタルの流動性及び強度性状に及ぼす混練時間の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.149-154 (1991)
- 5) 岡村 甫, 前川宏一, 小沢一雅, ハイパフォーマンコンクリート, 技報堂出版 (1993)
- 6) 内川 浩 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, セメント鉱物およびセメントの水和に及ぼす混合材の影響, セメント技術年報, 41, pp.42-45 (1987)
- 7) 朝倉悦郎, 吉田久嗣, 中永秀彦, 鉱物組成の異なるセメントの流動性状に及ぼす高性能減水剤の影響, セメント・コンクリート論文集, No.46, pp.104-109 (1992)
- 8) 日本粉体工業技術協会編, 微粒子工学, 朝倉書店, pp.104-110 (1991)
- 9) S. Uchida, T. Okamura, M. Takehiro and H. Uchikawa, Influence of Characters of Cement on Fluidity of Fresh Cement Paste and Mortar with Organic Admixtures, 小野田研究報告, 第 42 巻, 第 2 冊, 第 123 号, pp.114-125 (1990)
- 10) H. Mori, K. Minegishi, Effect of the Temperature on the Early Hydration of the System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$, Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol.II, pp.349-361, Tokyo (1968)
- 11) H. Uchikawa, S. Uchida, K. Ogawa and S. Hanehara, Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning Degree, Cement and Concrete Research, Vol.14, pp.645-656 (1984)
- 12) 和瀬田義正, 坂井悦郎, 本多 進, 伊藤昭則, 大門正機, 溶融シリカへの櫛型高分子の吸着と粒子間ポテンシャルの計算, Journal of the Ceramic Society of Japan, 105 [11], pp.1007-1011 (1997)
- 13) 吉岡一弘, 坂井悦郎, 大門正機, 北原文雄, セメント粒子の分散に及ぼす高性能減水剤の立体障害効果の役割, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.335-340 (1994)
- 14) K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon and A. Kitahara, Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete, Journal of the American Ceramic Society, 80 [10], pp.2667-2671 (1997)
- 15) 坂井悦郎, 田中丈士, 神谷利夫, 大門正機, 高分子系分散剤によるエーライトの分散, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.886-891 (1996)

- 16) E. Sakai and M. Daimon, Mechanisms of Superplasticification, Materials Science of Concrete IV, Edited by J. Skalny, The American Ceramic Society (1995)
- 17) 鈴江重俊, 岡田英三郎, 服部健一, 高性能減水剤のセメントへの吸着挙動, セメント技術年報, 35, pp.202-205 (1981)
- 18) 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)
- 19) 児玉和巳, 岡沢 智, 高強度化のための高性能 AE 減水剤の開発, セメント・コンクリート, No.546, pp.24-32, Aug. (1992)
- 20) H. Uchikawa, Effect of Blending Components on Hydration and Structure Formation, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brasil, Vol. I, pp.249-280 (1986)
- 21) 坂井悦郎, 李 琮揆, 星野清一, 大門正機, 石灰石微粉末の流動性と反応性, 石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム 委員会報告書・論文集, 社団法人日本コンクリート工学協会, pp.141-146 (1998)
- 22) 根岸久美, 檜垣 徹, 後藤孝治, ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が流動性および水和に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.246-251 (1997)
- 23) 山田一夫, 羽原俊祐, 松久真人, 混和剤の吸着現象から解析したポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動化機構, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.73-78 (1998)
- 24) 江本知広, 高橋俊之, 吉田孝三郎, 高ビーライト系セメントの流動性に及ぼす間隙相の性質の影響, 第 52 回セメント技術大会講演要旨, pp.28-29 (1998)
- 25) 加藤弘義, 吉岡一弘, 高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼすセッコウの影響, 第 52 回セメント技術大会講演要旨, pp.8-9 (1998)
- 26) 篠崎征夫, 吉岡保彦, 神山行男, コンクリートの過早凝結に及ぼす骨材の表面活性の影響, 土木学会第 44 回年次学術講演会, 第 5 部, pp.166-167 (1989)
- 27) 鈴木哲也, 朝倉悦郎, 藤沢浩幸, 粘土鉱物含有骨材を使用したモルタルの性状, 第 45 回セメント技術大会講演集, 282-287 (1991)
- 28) 田沢栄一, セメントの過早凝結の原因となった骨材, コンクリート・ジャーナル, Vol.4, No.8, pp.21-25, Aug. (1966)
- 29) 近藤和吉, 藤井欽二郎, セメントの初期水和における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の過飽和溶解, 窯業協会誌, 82, pp.333-336 (1974)
- 30) R. C. Reynolds, Jr., American Mineralogist, Vol.50, pp.990-1001 (1965)
- 31) 内川 浩, 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, まだ固まらないセメントペースト、モルタル及びコンクリートの流動性に及ぼすセメントの粉末度及び粒子組成の影響, セメント・コンクリート論文集, No.43, pp.42-47 (1989)

- 32) 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)
- 33) 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, pp201-208 (1985)
- 34) J. F. Young, Cement and Concrete Research, Vol.2, pp415-433 (1972)
- 35) M. E. Tadros, J. Skalny and R. S. Kalyoucu, Journal of the American Ceramics Society, 59, pp344-347 (1976)
- 36) Z. Q. Wu and J. F. Young, Journal of the American Ceramics Society, 67, pp48-51 (1985)
- 37) 内川 浩, 石膏と石灰, No.242, pp2-15 (1993)

4章 有機混和剤との相互作用に関わるキャラクターと流動性の関係

4.1 はじめに

前章までに、流動性に関わる各種材料のキャラクターとして、セメントの粉末度および粒度分布、鉱物組成、無機混和材の種類、細骨材の粒度や粘土鉱物などを取り上げ、固体粒子の充填性とセメントの初期水和反応という観点から解析を行ってきたが、これらのキャラクターに実質的な差がないと判断される場合でも、必ずしも同等の流動性を示すとは限らない。例えば、高ビーライトセメントは、従来のポルトランドセメントに比べてビーライト含有量を増すことにより低発熱かつ長期高強度という特性を付与したもの¹²⁾³⁾であるが、このビーライト量の増大に伴って、間隙質相の低減が可能となったことがその流動性の向上に大きく寄与しており⁴⁾⁵⁾、このことは前章の結果からも明らかである。しかしながら、同じような鉱物組成を持つ高ビーライトセメントのなかでも、経時変化まで含めて流動性を評価すると、種々異なった特徴を示す場合がある。このような場合の多くは、セメントの何らかのキャラクターと有機混和剤との相互作用により、混和剤の分散効果が発現する時期と大きさが変化したものと考えられ、前章において鉱物組成の相違や無機混和材の添加に起因するセメントの初期水和反応の影響が練混ぜ直後にしか認められなかったことがこれを裏付けている。

セメントのキャラクターが有機混和剤の分散効果に及ぼす影響については、ナフタレンスルホン酸塩系の高性能減水剤を使用した系で多くの研究がなされており、注目に値する知見として、高性能減水剤と液相中の SO_4^{2-} イオンは競争吸着の関係にあり、セメント中の硫酸アルカリや石膏の種類および量が練混ぜ直後の流動性に大きく影響する⁶⁾ことが明らかにされている。しかしながら、最近の高流動コンクリートや高強度コンクリートに主に使用されているポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤は、スランプロス抑制効果に大きな特徴があり、グラフト基による立体障害効果⁷⁾や架橋ポリマーによる分散効果の持続⁸⁾など様々な新技術が導入されている。このような高性能 AE 減水剤では、静電反発力よりも立体障害のほうが強く作用していること⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾も知られており、上述のナフタレンスルホン酸塩系の高性能減水剤の場合とは異なる傾向を示す可能性も考えられる。

そこで本章では、(1) 石膏の種類および量の異なるセメントと、(2) 各種無機混和材（ポルトランドセメントとは吸着特性が異なる）を添加したセメントを使用して、液相組成（特に、ナフタレンスルホン酸塩系の高性能減水剤を使用した系で影響が指摘されている SO_4^{2-} イオン濃度または $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比）の解析を重点的に行い、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた低 W/C モルタルにおける「セメントと有機混和剤の相互作用」のメカニズムと流動性（およびその経時変化）への影響を議論した。

4.2 石膏の種類および量の異なるセメントを用いたモルタルの流動性

4.2.1 目的

前章までの検討で、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した低 W/C モルタルにおいては、セメントの鉱物組成の相違や無機混和材の添加に起因する初期水和反応の影響は練混ぜ直後に限られ、その後の流動性の経時変化は高性能 AE 減水剤の分散効果が支配的になることが明らかとなった。有機混和剤の分散効果に関しては、ナフタレンスルホン酸塩系の高性能減水剤の場合に、セメント中の硫酸アルカリや石膏の種類および量が大きく影響することが知られているが、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤では異なる傾向を示すことも考えられる。

そこで本項では、粉末度、粒度分布、ならびに鉱物組成がほぼ同等で、「石膏の種類および量」の異なる高ビーライトセメントを調製して、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を用いた低 W/C モルタルの流動性、特にその経時変化の相違を検討し、液相組成と高性能 AE 減水剤の分散効果の関係を論じた。

4.2.2 使用材料および実験方法

(1) 試料

二水石膏と不溶性無水石膏（II 型）の配合量を変えて工場ミルにより粉砕した高ビーライトセメント 3 種を中心に、これらに半水石膏を添加・混合したセメント 5 種を用いた。Table 4. 1 に工場ミル粉砕品 3 種の粉末度、鉱物組成、石膏の種類および量を示し、Table 4. 2 にこれらのセメントをベースとして試製したセメント 5 種の調製条件を示す。工場ミル粉砕品 3 種のうち、BC-1 は二水石膏のみを使用して粉砕したものであり、Total SO₃量は 2.2%である。一方、BC-2 および BC-3 は二水石膏と不溶性無水石膏（II 型）を併用して粉砕したものであり、Total SO₃量はそれぞれ 2.6%および 2.9%である。

また、Table 4. 2 に示したセメントの調製に用いた半水石膏は、あらかじめブレーン比表面積 6700 cm²/g に粉砕した二水石膏を 130℃で加熱することにより得たものである。同じ半水石膏でも、α型とβ型とでは流動性に及ぼす影響が異なるとの指摘¹⁹⁾があるが、本研究では議論の単純化のため、両者の相違は考慮しなかった。

なお、細骨材には小笠産陸砂を用い、高性能 AE 減水剤には、ポリカルボン酸エーテル系と架橋ポリマーの複合体からなる SP-R と、ポリカルボン酸系の特殊アニオン系高分子界面活性剤からなる SP-M の 2 種を用いた。

(2) 実験方法

a) モルタルフローの経時変化

モルタルの配合は、高流動・高強度コンクリート (W/C=30%、単位水量 165 kg/m³、s/a=50%) を想定して、このコンクリートから粗骨材を除いたモルタル部分の配合と同一となるように、W/C=30%、S/C=1.47 とした。また、各高性能 AE 減水剤の添加量はいずれも C×2.0%とし、エ

アーの影響を極力小さくするため、各高性能 AE 減水剤メーカー推奨の消泡剤を使用した。SP-R 用消泡剤の使用量は $C \times 0.03 \text{ wt. \%}$ とし、SP-M 用消泡剤の場合は $C \times 0.04 \text{ wt. \%}$ とした。

モルタルの練混ぜは 20°C にて行い、モルタルフローの測定はフローテーブルの上下動を行わない静置フローとし、練混ぜ直後から 60 分後までの経時変化を測定した。

b) 液相中のイオン濃度

W/C を $100 \text{ wt. \%}$ 、SP-M の添加量を $C \times 3.0 \text{ wt. \%}$ として、 20°C にて各セメントを 5 分間振とうした後、加圧濾過にて液相を抽出し、中和滴定法 (OH^-) および ICP (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+) により定量した液相中の各種イオン濃度から、一定イオン強度下での $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比¹⁰⁾を算出した。なお、高性能 AE 減水剤は Ca と錯塩を形成し、液相中の Ca^{2+} イオンの実質的な濃度に影響を及ぼすと考えられるが、今回の測定ではこの点は考慮しなかった。

c) 高性能 AE 減水剤の吸着量

上述のイオン濃度の測定と同一の条件および方法により液相を抽出した後、全有機炭素分析計により液相中に残存する高性能 AE 減水剤量を定量し、この値からセメントへの吸着量を算出した。

Table 4. 1 Character of each cement ground by plant mill

Sample name	Blaine (cm^2/g)	AJS			Mineral composition (%)				free CaO (%)	R ₂ O (%)	Total SO ₃ (%)	SO ₃ (%) from		
		15m R (%)	30m R (%)	n value	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF				Gyp	Hem	An
BC-1	3420	48.0	12.0	1.53	29.4	55.3	2.3	7.3	0.4	0.41	2.2	0.5	1.3	0.0
BC-2	3400	47.0	11.0	1.55	27.6	56.7	2.5	7.0	0.4	0.39	2.6	0.3	0.6	1.3
BC-3	3300	51.0	13.9	1.55	27.1	56.8	2.5	7.0	0.6	0.40	2.9	0.1	1.3	1.1

Note : n value: derived from Rosin-Rammler equation, R₂O: $\text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{K}_2\text{O}$

Gyp: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Hem: $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, An: Type II CaSO_4

SO₃ (%) from Gyp and Hem: determined by DSC

SO₃ (%) from An: calculated by assuming SO₃ content of clinker as 0.4%

Table 4. 2 Samples prepared in laboratory from plant-made cements

Sample name	BC-2a	BC-2b	BC-2c	BC-3a	BC-3b
Base cement	BC-2	BC-2	BC-2	BC-3	BC-3
Hem added (SO ₃ %)	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2
Total SO ₃ (%)	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1

Note: Hem: $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

4.2.3 結果と考察

(1) 石膏の種類および量の異なる工場セメントを用いたモルタルの流動性

石膏の種類および量の異なる工場ミル粉砕セメント 3 種を用いたモルタルのフロー値の経時変化をFig. 4. 1に示す。

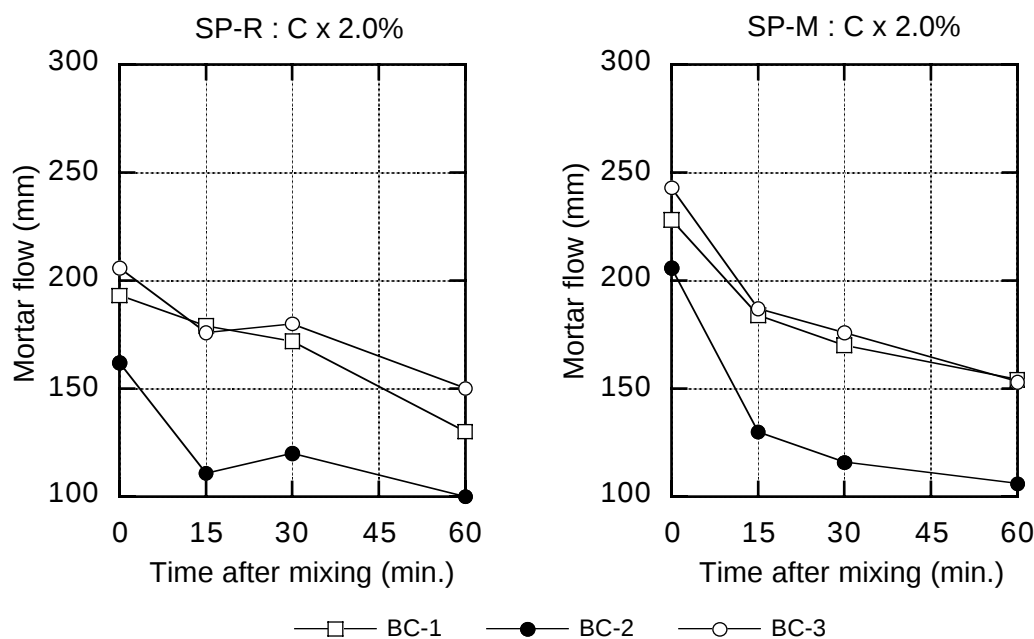


Fig. 4. 1 Change in mortar flow with time for each plant-made cement

二水石膏のみを使用して粉砕したセメント BC-1 に比べて、二水石膏と不溶性無水石膏を併用したセメント BC-2 は、練混ぜ直後のモルタルフロー値が小さく、その後も時間経過に伴ってフロー値が著しく減少した。一方、BC-2 と同様に二水石膏と不溶性無水石膏を併用したセメント BC-3 を用いたモルタルのフロー値は、練混ぜ直後から BC-1 と大差なく、その後の経時変化も比較的ゆるやかであった。

これら 3 種のセメントは、鉱物組成や free CaO 量、アルカリ量、粉末度および粒度分布などについてはほとんど差のないものであるが、含有する石膏の種類と量に関しては特徴的な差異が存在する。二水石膏のみを使用したセメント BC-1 の場合、Table 4. 1に示したように、Total SO₃量は他のセメントに比べて少ないが、添加した二水石膏のうちの相当量が粉砕時の脱水により半水石膏となっていた。また、不溶性無水石膏を併用した 2 種のセメントについては、BC-3 の含有する半水石膏量が BC-1 と同等であるのに対して、BC-2 の含有する半水石膏量が著しく少ないことが注目される。

以上より、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を用いたモルタルにおいても、セメント中の石膏の種類および量の相違が流動性に大きく影響することが確認された。また、石膏の種類お

よび量は、練混ぜ直後の流動性に対してだけでなく、その後の経時変化にも大きく影響することが明らかとなった。

(2) 半水石膏の添加がモルタルの流動性に及ぼす影響

上述の結果から、セメント中の半水石膏の含有量がモルタルの流動性とその後の経時変化に大きな影響を持つことが予想されたので、上記工場ミル粉砕セメント 3 種に半水石膏を添加して、Table 4. 2に示すような半水石膏含有量の異なるセメント 5 種を実験室にて調製した。

これらのセメントについて測定したモルタルフローの経時変化の結果を、Total SO_3 量と比較してFig. 4. 2およびFig. 4. 3に示す。BC-1以外のセメントのフロー値はTotal SO_3 量に応じて変化した。BC-1 のデータは他のセメントとは全く異なる領域にプロットされた。Total SO_3 量は、セメントの品質管理に一般的に用いられる値であるが、流動性の管理には不十分であることが確認された。

BC-2 に半水石膏を添加したセメント (BC-2a, 2b, 2c) の場合、 SO_3 量の増加に伴って練混ぜ直後のフロー値は増大し、練混ぜ後 30 分までのフローロス小さくなった。この傾向は使用する高性能 AE 減水剤の種類を変えても同様であった。ただし、半水石膏添加によるフローロス低減効果は、SP-M 使用時のほうがより顕著に認められた。Table 4. 1に示したように、これらのセメントのベースとして用いた BC-2 は、二水石膏および半水石膏を起源とする SO_3 をそれぞれ 0.3%および 0.6%含有する。各石膏の溶解速度は、半水 > 二水 > 不溶性無水の順であるので、他のセメントに比べて著しく半水石膏の少ない BC-2 では、相当に SO_4^{2-} イオンの少ない条件下で水和が進行すると考えられる。BC-2 の流動性が半水石膏の添加により改善されたことは、液相中の SO_4^{2-} イオン濃度の変化がポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分散効果発現に密接に関与することを示すと考えられる。

BC-3 に半水石膏を添加した場合 (BC-3a, 3b)、フローロスに関しては、上述のケースと同様に、 SO_3 量の増加に伴って減少した。しかし、練混ぜ直後のフロー値に関しては、明確な改善効果は認められず、SP-M を使用した試験では、逆にフロー値が低下する傾向となった。BC-3 は、BC-1 と同程度の半水石膏を含有しているため、 SO_4^{2-} イオンの供給量はもともと比較的高いレベルにあると考えられる。流動性に対する SO_4^{2-} イオンの影響は一様ではなく、濃度の高いときと低いときとで異なることを示唆している。

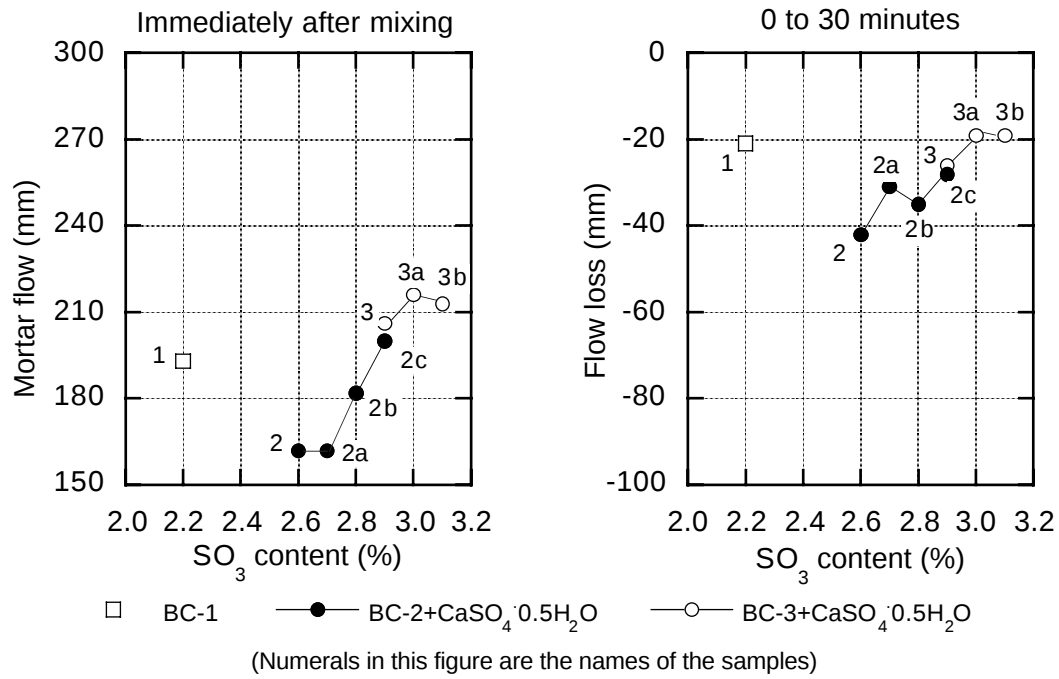


Fig. 4. 2 Relationship between SO₃ content of cement and fluidity
(SP-R: C x 2.0%)

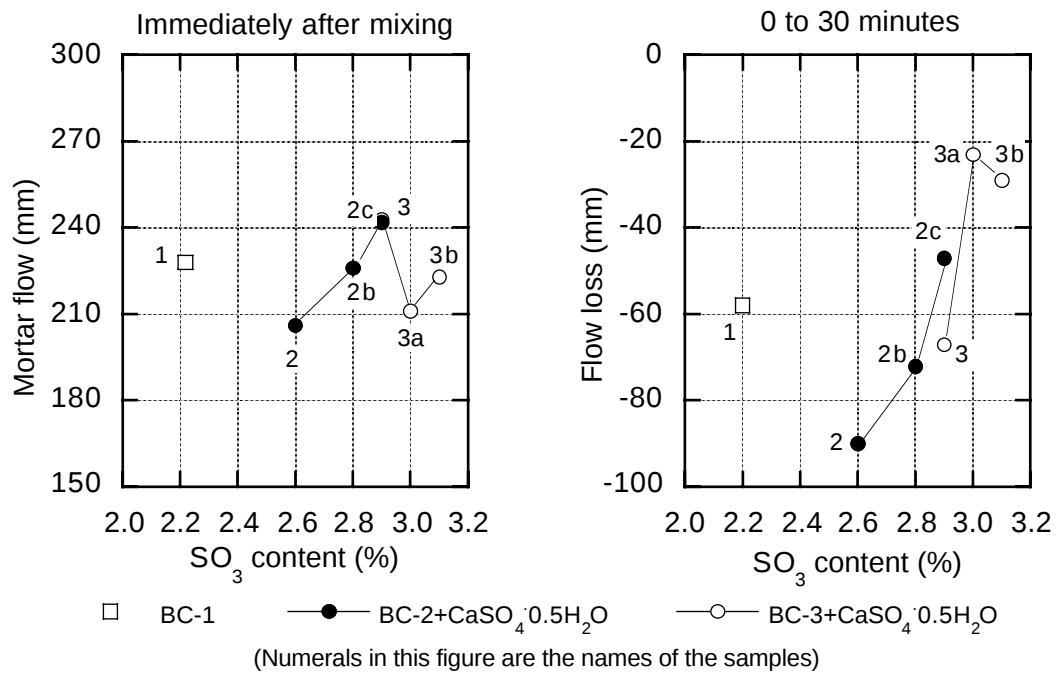


Fig. 4. 3 Relationship between SO₃ content of cement and fluidity
(SP-M: C x 2.0%)

(3) 石膏の種類および量と液相中の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の影響

石膏の飽和溶解度はイオン強度により変化する¹⁶⁾¹⁷⁾ので、液相中の SO_4^{2-} イオン濃度の過飽和レベルを評価するにはこれを考慮して行うことが望ましい。Fig. 4. 4は、同一イオン強度下における液相中の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比（注水後 5 分）と各セメントの半水石膏含有量との関係を示す。

半水石膏量の少ない BC-2 の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比は、予想通り著しく低いレベルにあった。全般的に、若干のバラツキは認められるものの、半水石膏量が水和初期の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比を決定する主要な因子であることは明らかであり、その他の石膏（二水石膏および不溶性無水石膏）の影響は小さいと考えられる。

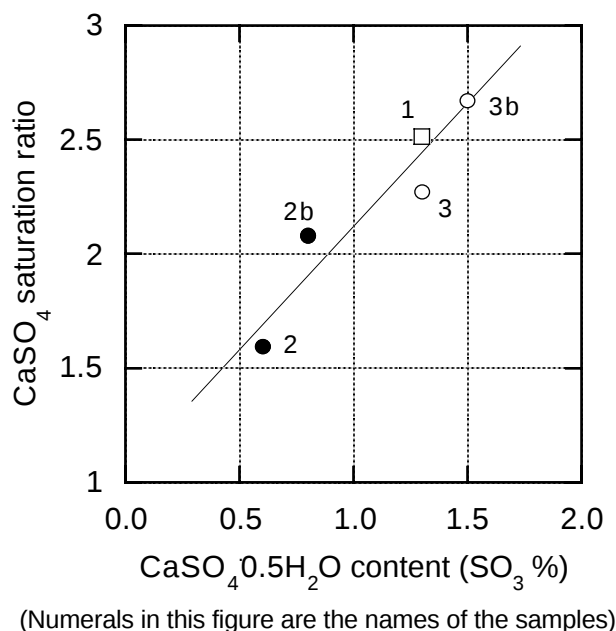


Fig. 4. 4 Relationship between $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ content of cement and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ saturation ratio of liquid phase

なお、上述の各種石膏以外に、粉碎時の温度条件によっては、可溶性無水石膏（Ⅲ型）が存在する可能性もある。可溶性無水石膏は、その溶解速度からみて、半水石膏と同等の影響をもつものとして評価すべきである。また、石膏の影響を議論するにあたっては、クリンカー中の硫酸アルカリも留意すべき因子のひとつである⁹⁾。可溶性無水石膏や硫酸アルカリの含有量に大きな差があれば、Fig. 4. 4のバラツキは大きくなるはずであるが、本報告で用いた試料の場合にはそのような影響は認められず、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比は半水石膏量と良く対応した。

本研究では同一工場で同時期に製造されたクリンカーを使用しており、その間のクリンカー中の SO_3 量は 0.4~0.5%と安定していた。従って、各セメントにおける硫酸アルカリの影響は

ほぼ同程度と見なすことができる。また、DSC では結晶水を持たない無水石膏の検出は不可能であり、他に有効な測定方法も見あたらないため、定量的な取り扱いは困難であるが、BC-1 について測定した SO_3 の合計（二水および半水石膏起源の SO_3 とクリンカー中の SO_3 ）と Total SO_3 量とがほぼ合致するところからみて、本研究で用いたセメントには可溶性無水石膏は存在しないものと判断される。

(4) 液相中の石膏飽和比と吸着量およびモルタルの流動性の関係

注水後 5 分の時点で測定した $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比および高性能 AE 減水剤吸着量（SP-M）と、モルタルの流動性の関係を Fig. 4. 5 および Fig. 4. 6 に示す。上述の Total SO_3 量の場合と異なり、BC-1 を含む全てのセメントにおいて、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比とモルタルフローとの間には良好な相関関係が認められた。

練混ぜ直後のモルタルフロー値は、半水石膏量の増加に伴う $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の増大に応じて、一旦増大し、その後減少した。このときの高性能 AE 減水剤吸着量の変化もモルタルフローの挙動にほぼ対応しており、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の増大に伴って、吸着量は一旦減少し、その後増大した。練混ぜ直後のフロー値が最大となる $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の領域はおよそ 2.0～2.5 であった。

吸着量が少なくなるに従って流動性が向上するのは、ナフタレンスルホン酸系の高性能減水剤やリグニンスルホン酸系の AE 減水剤を使用した場合にも認められる現象である¹⁸⁾。このことは、間隙質相などへの選択的な吸着の減少により、セメント中の大部分を占めるカルシウムシリケート粒子の分散が容易になるため¹⁹⁾²⁰⁾と説明されている。

一方、練混ぜ後 30 分までのフローロスに関しては、上述のフロー値の場合のような、最適な $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の領域は認められず、注水後 5 分の時点での $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比が高いものほどフローロスは小さくなる傾向にあった。高 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の領域において、注水 5 分後の吸着量が増加傾向に転じたにも関わらず、フローロスが減少し続けたのは、極めて興味深い現象である。

ナフタレンスルホン酸系の場合、セメント粒子表面に吸着した高性能減水剤分子はセメントの水和により消費されていくため¹⁸⁾²⁰⁾、流動性の経時変化は液相中に残存する高性能減水剤の濃度と良く対応する²¹⁾。また、セメントの初期水和に伴って多量の高性能減水剤が吸着されると、消費分を液相から補うことが困難になるため、流動性の経時的な低下が顕著となることも知られている²⁰⁾。

上述の高 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比下における吸着量の増大は、液相中の高性能 AE 減水剤の減少を意味する。流動性の経時変化は、粉末度や比重などセメント粒子の物理的性質にも支配されるが²²⁾²³⁾、本研究で行った半水石膏添加が粉末度などの物理的性質に及ぼす影響は小さい。従って、ナフタレンスルホン酸系の高性能減水剤について報告された上述のようなメカニズムからだけでは、高 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比下におけるフローロスの減少を理解するのは困難である。

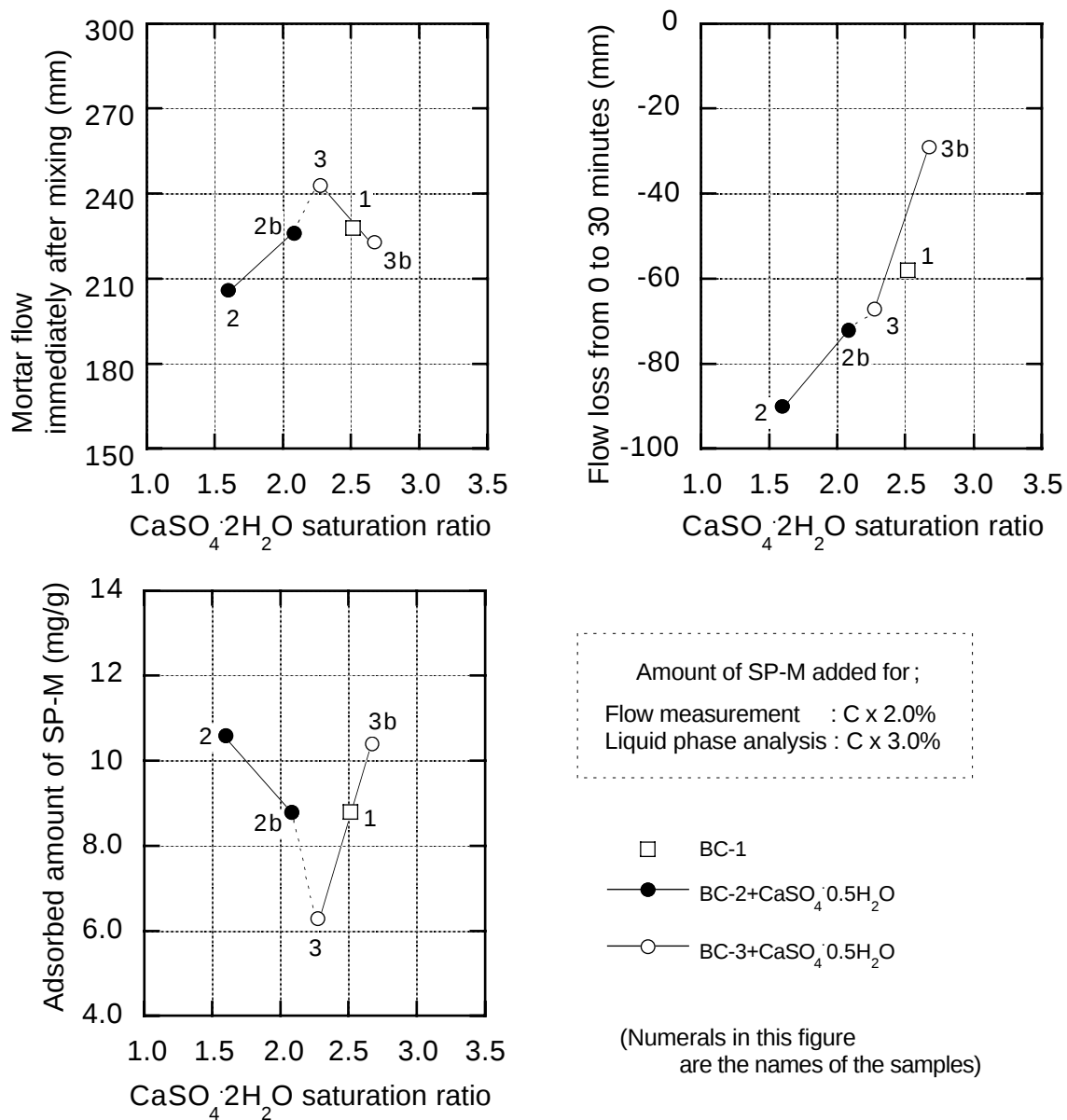


Fig. 4. 5 Relationships between saturation ratio, adsorption of SP-M and fluidity of mortar

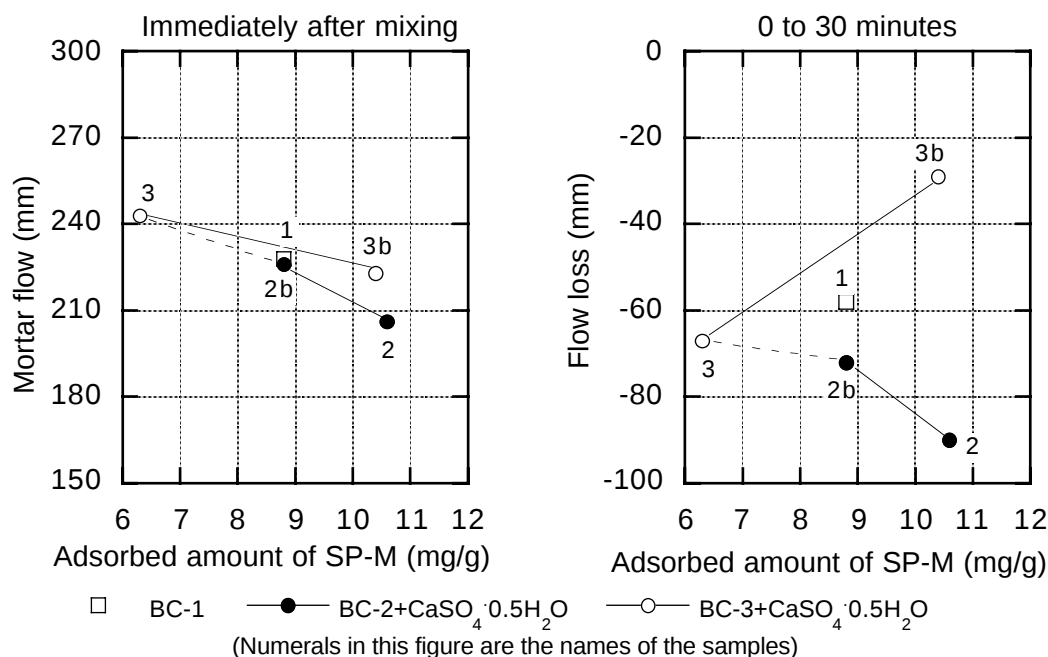


Fig. 4. 6 Relationship between adsorption SP-M and fluidity of mortar

(5) モルタルの流動性に対する液相中の石膏飽和比の作用機構に関する考察

CaSO₄·2H₂O 飽和比の変化が流動性に及ぼす影響に関しては、大きく分けて次のようなことが考えられる。

- ① 半水石膏が水和して二水石膏として析出することにより、流動性を低下させる効果²⁴⁾
- ② 高 CaSO₄·2H₂O 飽和比下で間隙質相の水和が抑制され、流動性が向上する効果²⁵⁾
- ③ SO₄²⁻イオンと高性能減水剤が競争吸着の関係にあり、高 CaSO₄·2H₂O 飽和比下では間隙質相への選択的な高性能減水剤の吸着が抑制されるため、セメント粒子全体を効率的に分散することが可能となり、流動性が向上する効果⁶⁾
- ④ 高 SO₄²⁻イオン濃度下で高性能 AE 減水剤が収縮した状態となり、得られる立体障害効果が小さくなって流動性が低下する効果²⁶⁾²⁷⁾

ここで、②の効果は Ca(OH)₂ 飽和比が比較的低い場合に顕著に認められることが知られており、高ビーライトセメントを使用した本研究のケースに当てはまるものと考えられる。また、③の効果はナフタレンスルホン酸系の高性能減水剤について確認されたものであるが、上述の低 CaSO₄·2H₂O 飽和比下における吸着量の結果から、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤についても SO₄²⁻イオンと競争吸着の関係にあると考えることができる。また、④については、最近になって太田ら²⁶⁾が実測データを報告し、その存在が確認された現象である。

以上のように、液相中の CaSO₄·2H₂O 飽和比は流動性に関して相反する効果を併せ持ってい

る。Fig. 4. 5において練混ぜ直後のモルタルフロー値が最大となる最適の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の領域が認められたのは、これらの相反する効果が複合した結果として整理される。例えば、半水石膏量の少ない BC-2 において練混ぜ直後のフロー値が小さかったのは、主に液相への SO_4^{2-} イオン供給能力が不足し、②および③の効果を十分に得られなかったことに起因すると考えられる。②および③の効果を高めるには、各種石膏のうちで最も溶解速度の大きい半水石膏を多くするのが有効であり、これに伴って吸着量は減少し、練混ぜ直後のフロー値は増大すると考えられる。しかし、半水石膏が多くなりすぎると①および④の効果が強く現れるようになり、析出する二水石膏に選択的に吸着される高性能 AE 減水剤の量も多くなるため、吸着量の増大と立体障害効果およびフロー値の低下をまねくと考えられる。

一方、フローロスに関しては、Fig. 4. 5に示したように、高 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比となるほど良好な結果となった。このことは、上述の①に挙げた二水石膏の析出が比較的短時間のうちに進み、その後のフローロスに対する直接的な影響が少ないことを示すと考えられる。また、高 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比下において認められた、吸着量とフローロスの特長的な関係には、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分散機構も関与しているものと推察される。ナフタレンスルホン酸系の場合、上述のように、セメント粒子表面に吸着した高性能減水剤分子は、その後に生成する水和物に埋没して分散効果を失っていく¹⁸⁾²⁰⁾。このため、間隙質相や半水石膏の水和による高性能減水剤の消費（すなわち吸着量の増大）は、その後のフローロスの増大に直結すると考えられる。これに対して、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤の場合は、一般に分子量が大きく長い側鎖（グラフト鎖）を持ち⁷⁹⁾、立体障害効果による分散を主体とする⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾¹³⁾。太田ら²⁷⁾の結果によれば、高性能 AE 減水剤分子の RMS 半径は、ポリマーの種類によって異なるものの、練混ぜ直後に相当する高 SO_4^{2-} イオン濃度下であってもおよそ 5~10nm 程度以上である。ここで、Fig. 4. 7は、多点式 N_2 ガス吸着法により測定した水和前後のセメント粒子が形成する空隙の直径と表面積の関係を示す。この結果より、練混ぜ直後の水和により生成した水和物が形成する空隙の直径は主に 4~5nm 程度であることがわかる。従って、上述のように嵩高い高性能 AE 減水剤分子は、粒子表面に吸着した後に水和物が析出しても完全に埋没することはなく、ある程度の分散効果を保持し続けることが可能と考えられる。半水石膏の水和に伴う二水石膏の析出が、練混ぜ直後の流動性の低下という一時的な影響に止まり、その後の経時変化に悪影響を及ぼさないのは、このような立体障害効果の持続が一因と考えられる。更に、このようにして残存した立体障害効果は、次項において詳述するように、収縮していた高分子がその後の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の経時的な低下に伴って伸長することにより、フローロスを抑制する効果を示すと考えられる。

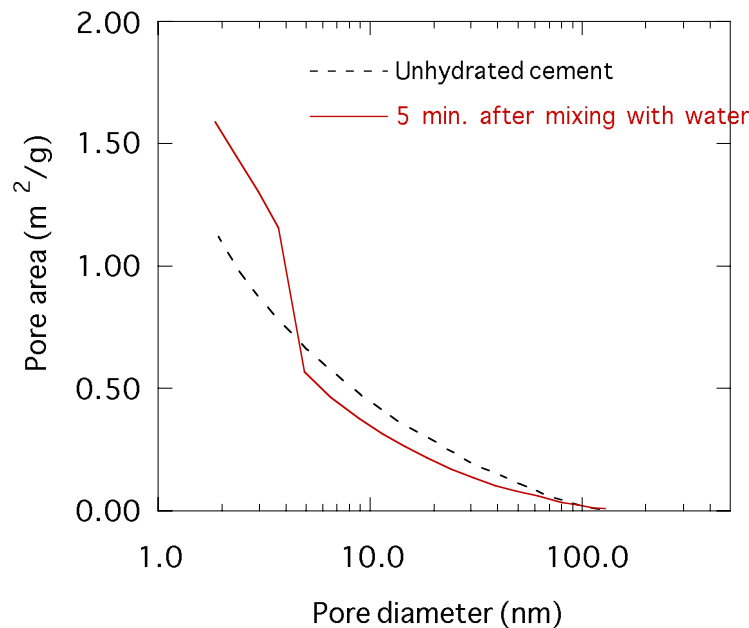


Fig. 4. 7 Change in pore diameter and pore area constructed by cement particles before and after the hydration

4.2.4 まとめ

- (1) セメント中の石膏の種類および量の相違が流動性に影響することは、ナフタレンスルホン酸塩系の高性能減水剤を用いた系でも指摘されていたが、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を用いたモルタルにおいても大きな影響を及ぼしていることが確認された。
- (2) モルタルの流動性とその経時変化に及ぼす石膏の種類および量の影響は、液相中の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の変化に応じたものであることが明らかとなった。練混ぜ直後のモルタルフローに関しては、フロー値が最大となる最適の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の領域が認められた。一方、フローロスに関しては、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比が高くなるほど小さくなった。また、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比は半水石膏の含有量と高い相関を示し、二水石膏や不溶性無水石膏（II 型）の影響は認められなかった。
- (3) ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の吸着量は、練混ぜ直後のモルタルフローの傾向にほぼ対応するものであった。しかし、フローロスは、特に高 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比下における吸着量の傾向とは一致しなかった。練混ぜ直後に多量に吸着して液相中に残存する混和剤の量が減少してもフローロスが大きくなるのは、ナフタレンスルホン酸塩系の高性能減水剤では考えにくい現象である。このことより、セメント粒子表面に嵩高く吸着したポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の場合、その後に析出する水和物に部分的に覆われても、ある程度の立体障害効果を保持し続けることが示唆された。

4.3 無機混和材を添加がモルタルの流動性に及ぼす影響

4.3.1 目的

3.3 項において、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたモルタルの流動性に及ぼす無機混和材の影響を検討した。その結果、高炉スラグ微粉末および石灰石微粉末の添加により、練混ぜ直後の流動性は大幅に向上したが、その反面、流動性の経時的な低下は著しく大きくなった。また、4.2 項では、高ビーライトセメントを用いたモルタルにおいて、練混ぜ直後の液相中の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比が低いときほど流動性の経時的な低下が著しくなることが明らかになった。ポルトランドセメントの一部を無機混和材で置換すると、全粉体中に含まれる半水石膏量および硫酸アルカリ量は減少することになる。従って、無機混和材の添加によるフローロスの増大は、4.2 項の場合と同様に、練混ぜ直後の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の低下に起因するものと推察される。

そこで、本項では、各種無機混和材を添加したセメントを用いて液相組成を分析し、モルタルの流動性との関係を解析するとともに、石灰石微粉末への各種石膏の添加が液相組成と流動性に及ぼす影響を検討した。

4.3.2 試料および実験方法

(1) 試料

使用した普通ポルトランドセメント、高炉スラグ、フライアッシュおよび石灰石微粉末は、何れも 3.3 項と同一のものである。これに加えて、あらかじめブレーン比表面積 $6000 \sim 7000 \text{cm}^2/\text{g}$ に粉砕した二水、半水および不溶性無水石膏を SO_3 換算で 2~3% 添加した石灰石微粉末（それぞれ Lg, Lh および La と記す）も用いた。なお、細骨材および高性能 AE 減水剤も、3.3 項と同様に、小笠産陸砂とポリカルボン酸系の SP-M を用いた。

(2) 実験方法

a) モルタルフローの経時変化

各種石膏を含有する石灰石微粉末を添加した粉体に関しては、3.3 項と同様の条件でモルタルフローの経時変化を測定した。

b) 液相中のイオン濃度

W/P を 100wt.%、SP-M の添加量を $P \times 1.5 \text{wt.}\%$ として、 20°C にて各粉体を 5 分および 30 分間振とうした後、加圧濾過にて液相を抽出し、中和滴定法 (OH^-) および ICP (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+) により定量した液相中の各種イオン濃度から、一定イオン強度下での $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比を算出した¹⁶⁾。なお、前項と同様に、高性能 AE 減水剤による Ca 錯塩の形成は考慮しなかった。

4.3.3 結果と考察

(1) 各種石膏の添加が石灰石微粉末添加モルタルの流動性に及ぼす影響

二水、半水および不溶性無水石膏を添加した石灰石微粉末を OPC に対して 10% 置換した場合の練混ぜ直後のモルタルフローとフローロス (0~30 分) を Fig. 4. 8 に示す。

練混ぜ直後のフロー値は、二水および不溶性無水石膏を添加しても、石膏無添加の石灰石微粉末の場合と大差なかった。これに対して、半水石膏を添加した場合は、添加量が多くなるに従って、練混ぜ直後のフロー値が徐々に小さくなる傾向にあった。

練混ぜ後 30 分までのフローロスの大きさは、二水および不溶性無水石膏の添加によりわずかに増大した。一方、半水石膏を添加した場合、フローロスは顕著に減少し、OPC 単味のときのレベルに近くなった。この結果より、無機混和材添加によるフローロスの増大は、前項で検討した高ビーライトセメントの場合と同様に、液相組成に関係するものであり、半水石膏量の確保がフローロスの抑制に有効であることが確認された。

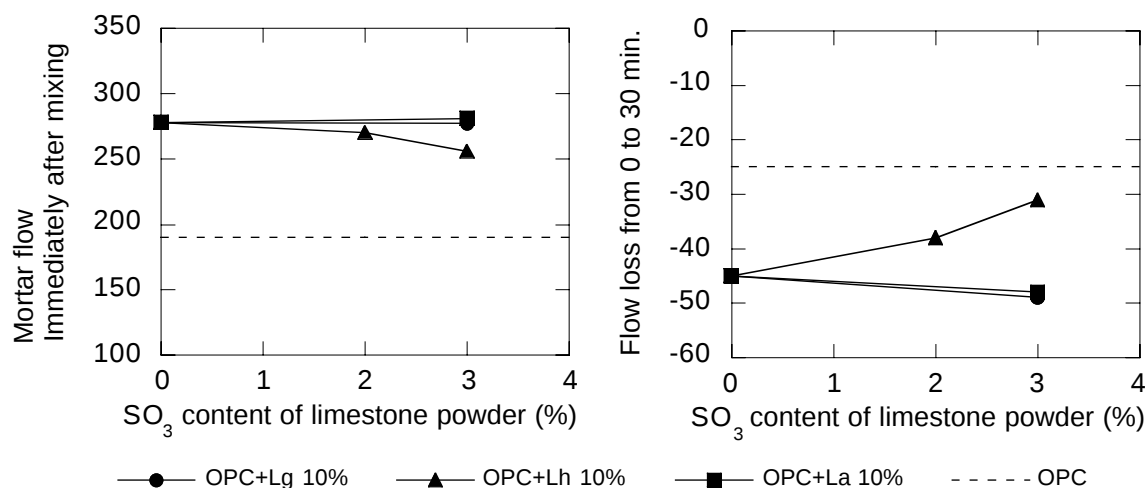


Fig. 4. 8 Influence of each calcium sulfate on fluidity of mortar with high range water reducing AE agent (SP-M)

(2) 液相組成とモルタルの流動性の関係

3.3 項での検討に用いた各種無機混和材を添加した水準をも含めて、練混ぜ直後および 30 分後の液相組成を分析した。結果を Table 4. 3 に示す。また、液相中の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比とモルタルフローおよびフローロスとの関係を Fig. 4. 9 に示す。

Table 4. 3 Ionic concentration of liquid phase in paste

Sample	Time (min.)	Ionic Concentration (m mol/l)					Ionic strength	Saturation ratio	
		OH ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺		Ca(OH) ₂	CaSO ₄
OPC	0	64.63	81.60	53.46	17.62	72.23	0.347	1.70	3.27
	30	90.68	36.93	27.47	18.48	74.94	0.221	2.46	1.27
OPC+Lo (10%)	0	62.88	63.80	53.71	16.53	70.83	0.310	1.76	2.92
	30	83.33	32.88	28.54	17.49	69.70	0.208	2.27	1.25
OPC+Lo (20%)	0	58.70	62.29	54.01	15.38	59.08	0.299	1.58	2.99
	30	84.59	33.49	28.89	15.00	59.55	0.204	2.41	1.31
OPC+Lg3 (10%)	0	59.70	57.51	42.95	17.32	65.32	0.272	1.40	2.44
	30	78.41	35.90	27.68	17.29	64.45	0.207	1.96	1.33
OPC+Lh2 (10%)	0	59.45	65.99	54.24	16.67	62.86	0.310	1.59	3.05
	30	83.92	38.13	28.86	17.35	66.30	0.218	2.24	1.39
OPC+Lh3 (10%)	0	61.21	65.61	55.76	16.24	62.82	0.313	1.72	3.09
	30	87.43	39.03	28.45	17.12	69.88	0.222	2.36	1.38
OPC+Lh3 (20%)	0	57.20	71.30	56.77	15.19	54.89	0.320	1.50	3.33
	30	80.58	29.15	28.37	15.23	57.21	0.192	2.27	1.20
OPC+La3 (10%)	0	58.78	68.62	52.49	18.05	66.48	0.314	1.49	3.03
	30	78.32	38.50	27.89	18.33	65.58	0.214	1.92	1.39
OPC+BS (20%)	0	54.86	59.70	47.67	15.74	64.93	0.283	1.28	2.70
	30	72.06	29.58	27.95	16.38	56.81	0.188	1.82	1.23
OPC+BS (40%)	0	51.44	57.98	44.81	10.67	45.78	0.260	1.13	2.71
	30	57.78	29.46	28.67	11.16	44.33	0.173	1.29	1.37
OPC+FA (20%)	0	51.19	65.82	53.84	13.81	62.65	0.303	1.19	3.10
	30	76.65	43.67	28.74	14.92	60.34	0.221	1.84	1.57

Lg3: Lo+CaSO₄·2H₂O (SO₃=3.0%), Lh2: Lo+CaSO₄·0.5H₂O (SO₃=2.0%),

Lh3: Lo+CaSO₄·0.5H₂O (SO₃=3.0%), La3: Lo+CaSO₄ (SO₃=3.0%)

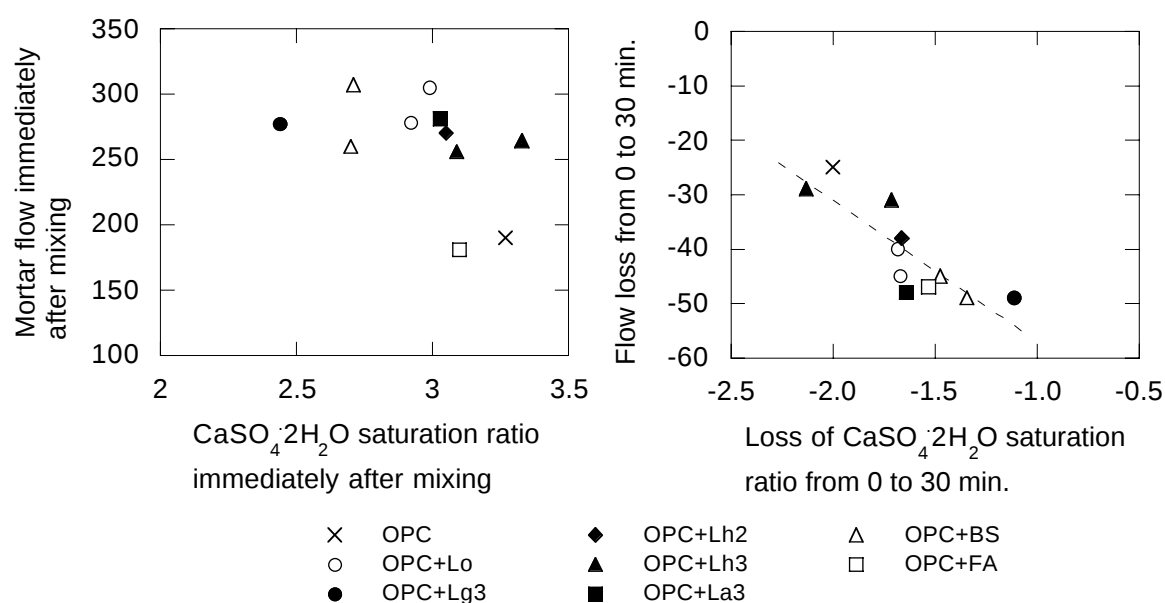


Fig. 4. 9 Relationship between saturation ratio with respect to $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and fluidity of mortar with high range water reducing AE agent (SP-M)

液相中の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比と練混ぜ直後のフロー値の関係は、前項の結果ほど明確ではなかった。これは、練混ぜ直後のフロー値を著しく増大させる効果のある高炉スラグ微粉末や石灰石微粉末の添加量が異なるためと考えられる。例えば、半水石膏を SO_3 換算で 3% 添加した石灰石微粉末 (Lg3) についてみると、OPC に対する置換率が 20% のときの $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比は置換率 10% のときに比べて大きく、半水石膏の水和によるフロー値低減効果は大きいと考えられる。しかし、実際のフロー値は置換率 10% のときよりも若干大きく、石灰石微粉末増量の効果が半水石膏の影響を相殺していることがわかる。

一方、フローロスの大きさは、練混ぜ直後から 30 分後までの $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の低下量が大きいものほど小さくなった。この結果は、練混ぜ直後の高 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比下で収縮していた高性能 AE 減水剤が、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の経時的な低下に伴って伸長し、より大きな分散効果を発揮するようになるためと考えられる。ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分散効果は、グラフト鎖が長いときほど大きくなることが吉岡ら¹⁰⁾¹¹⁾や坂井ら¹²⁾によって報告されており、 SO_4^{2-} イオン濃度による高性能 AE 減水剤の収縮・伸長は太田ら²⁰⁾により確認されている。また、前項にて述べたように、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤は、練混ぜ直後に生成する水和物に取り囲まれても完全に埋没してしまうことはなく、ある程度の立体障害効果を保持し続けると考えられる。このようにして残存した立体障害効果は、その後に吸着するものとともに、高分子の伸長によってフローロスの低減に寄与すると考えられる。

また、練混ぜ直後から 30 分後までの $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の低下量は、Fig. 4. 10 に示すように、練混ぜ直後の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比が大きいものほど大きくなる傾向にあり、前項において練混ぜ直後の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比とフローロスとの間に見かけ上の相関が認められたのはこの

ためと考えられる。

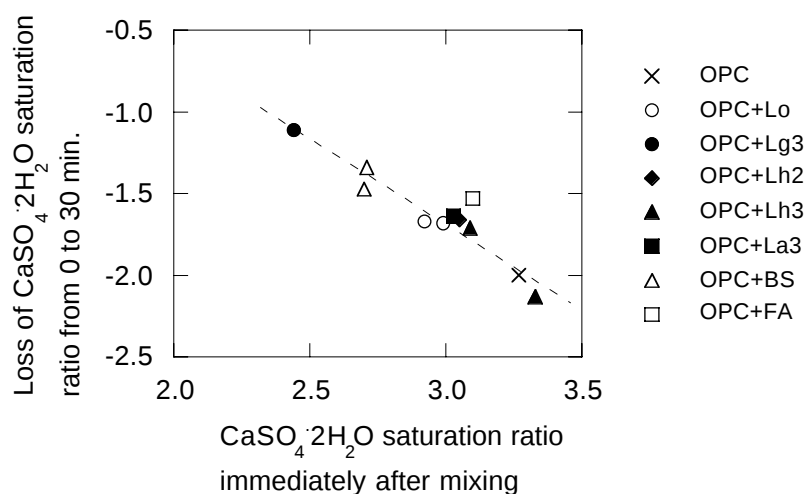


Fig. 4. 10 Relationship between Initial and loss of saturation ratio with respect to $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.3.4 まとめ

- (1) 石灰石微粉末や高炉スラグなどの無機混和材の添加は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたモルタルのフローロスを増大させるが、半水石膏を併用して練混ぜ直後の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比を高めるとフローロスを抑制できることが明らかになった。一方、二水石膏および不溶性無水石膏を併用した場合、フローロスの抑制効果は認められなかった。
- (2) 練混ぜ直後の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比が高いものほど、その後の経時的な飽和比の低下が大きく、飽和比の低下が大きいものほどフローロスが小さくなる傾向が認められた。この現象は、練混ぜ直後の高 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比下で収縮していた高性能 AE 減水剤が、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の経時的な低下に伴って伸長し、より大きな分散効果を発揮するようになるためと考えられる。また、4.2 項で指摘した初期水和生成物に部分的に覆われた後に残存する立体障害も、その後の高分子の伸長により効果を高め、フローロスの抑制に寄与すると考えられる。

4.4 第4章の結論

モルタルの流動性を、「セメントと有機混和剤の相互作用」という観点から検討するにあたり、「セメント中の石膏の種類と量」と「無機混和材の種類」を材料のキャラクターとして取り上げ、これらのキャラクターと液相組成の関係の解析を重点的に行い、低 W/C モルタルにおけるポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分散効果と流動性（およびその経時変化）への影響を議論した。得られた結論を以下に示す。

- (1) ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた低 W/C モルタルにおいて、セメント中の石膏の種類および量の相違が流動性とその経時変化に及ぼす影響は、半水石膏の含有量と高い相関を示す液相中の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の変化に応じたものであることが明らかとなった。練混ぜ直後に関してはフロー値が最大となる最適の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の領域が存在し、フローロスに関しては、練混ぜ直後の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比が高くなるほど小さくなる傾向にあった。また、高性能 AE 減水剤の吸着量は、練混ぜ直後のモルタルフローの傾向にほぼ対応するものであったが、フローロスは吸着量の傾向とは一致しなかった。練混ぜ直後の吸着量の増大により液相中に残存する混和剤の量が減少してもフローロスが大きくなることから、セメント粒子表面に嵩高く吸着するポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤では、その後析出する水和物に部分的に覆われてもある程度の立体障害効果を保持し続けることが示唆された。
- (2) 石灰石微粉末や高炉スラグなどの無機混和材の添加は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたモルタルのフローロスを著しく増大させるが、半水石膏を併用して練混ぜ直後の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比を高めるとフローロスを抑制できることが明らかになった。練混ぜ直後の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比が高いものほどその後の経時的な飽和比の低下が大きく、飽和比の低下が大きいものほどフローロスが小さくなる傾向にあった。この現象は、練混ぜ直後の高 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比下で収縮していたポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和比の経時的な低下に伴って伸長し、より大きな分散効果を発揮するようになるためと考えられる。また、上述のような、初期水和生成物に部分的に覆われた後に残存する立体障害も、その後の高分子の伸長により効果を高め、フローロスの抑制に寄与すると考えられる。

参考文献

- 1) 原田 宏, 棚木 隆, 高橋重松, 青木史朗, 低熱ポルトランドセメントを用いたコンクリートの特性とマスコンクリートへの適用, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.326-331 (1993)
- 2) 内川 浩, 羽原俊祐, 沢木大介, 野村幸治, 高ビーライトセメントの水和反応, 硬化体構造と物理性状, セメント・コンクリート論文集, No.45, pp.52-57 (1991)
- 3) 栗原正美, 竹田宣典, 十河茂幸, ビーライト系低発熱コンクリートの強度および耐久性に及ぼす養生の影響, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.154-159 (1993)
- 4) 名和豊春, 深谷泰文, 鈴木清孝, 柳田克巳, 高ビーライト系セメントを用いた高流動・高強度コンクリートに関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.143-148 (1993)
- 5) 田中 光男, 原田 宏, 名和豊春, 棚木 隆: 高ビーライト系ポルトランドセメントーセメントの性質と低熱, 高流動・高強度コンクリートへの適用ー, コンクリート工学, Vol.31, No.9, pp.18-27 (1993)
- 6) T.Nawa and H.Eguchi, Effect of Cement Characteristics on the Fluidity of Cement Paste Containing an Organic Admixture, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, Vol.IV, pp.597-603 (1992)
- 7) 木之下光男, 山口昇三, 山本常夫, 友沢史紀, 新型高性能 AE 減水剤の構造と特性, セメント・コンクリート論文集, No.44, pp.222-227 (1990)
- 8) 太田 晃, 古沢孝男, 土谷 正, 架橋ポリマーを配合した高性能 AE 減水剤のメカニズム, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.220-225 (1993)
- 9) 和瀬田義正, 坂井悦郎, 本多 進, 伊藤昭則, 大門正機, 溶融シリカへの櫛型高分子の吸着と粒子間ポテンシャルの計算, Journal of the Ceramic Society of Japan, 105 [11], pp.1007-1011 (1997)
- 10) 吉岡一弘, 坂井悦郎, 大門正機, 北原文雄, セメント粒子の分散に及ぼす高性能減水剤の立体障害効果の役割, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.335-340 (1994)
- 11) K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon and A. Kitahara, Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete, Journal of the American Ceramic Society, 80 [10], pp.2667-2671 (1997)
- 12) 坂井悦郎, 田中丈士, 神谷利夫, 大門正機, 高分子系分散剤によるエーライトの分散, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.886-891 (1996)
- 13) E. Sakai and M. Daimon, Mechanisms of Superplasticification, Materials Science of Concrete IV, Edited by J. Skalny, The American Ceramic Society (1995)
- 14) H. Uchikawa, S. Hanehara and D. Sawaki, The Role of Steric Repulsive Force in the

- Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture,
Cement and Concrete Research, Vol.27, pp.37-50 (1997)
- 15) 中島 裕, 根岸久美, 菅谷秀幸, 後藤孝治, セメント中の半水セッコウのキャラクターが初期水和および高性能減水剤添加時の流動性に及ぼす影響, 第52回セメント技術大会講演要旨, pp.6-7 (1998)
 - 16) 近藤和吉, 藤井欽二郎, セメントの初期水和における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の過飽和溶解, 窯業協会誌, 82 (6), pp.333-336 (1974)
 - 17) E. M. Gartner, F. J. Tang and S. J. Weiss, Saturation Factors for Calcium Hydroxide and Calcium Sulfates in Fresh Portland Cement Pastes, Journal of the American Ceramic Society, 68 [12], pp.667-673 (1985)
 - 18) 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, No.38, pp.122-125 (1984)
 - 19) 服部健一, 山川肇爾, 今村哲也, 鈴江重俊, 東 俊弘, 江尻義博, 流動コンクリートについて, セメント技術年報, No.30, pp.254-258 (1976)
 - 20) 長滝重義, 坂井悦郎, 尾崎大輔, 高性能減水剤を添加したコンクリートのスランプロス, セメント技術年報, No.35, pp.210-213 (1981)
 - 21) 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, Jan., pp.10-17 (1984)
 - 22) K.Hattori, K.Izumi, A Rheological Expression of Coagulation Rate Theory Part1~Part3, J. Dispersion Science and Technology, 3(2), pp.129~145, pp.147~167, pp.169-193 (1982)
 - 23) 長滝重義, 戸谷栄一, 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, No.37, pp.163-166 (1983)
 - 24) F.W.Locher, W.Richartz and S.Sprung, Setting of Cement Part II: Effect of Adding Calcium Sulphate, Zement Kalk Gips, No.6, pp.271-277 (1980)
 - 25) H.Uchikawa, S.Uchida, K.Ogawa and S.Hanehara, Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the Initial Hydration of Clinker having Different Burning Degree, Cement and Concrete Research, Vol.14, pp.645-656 (1984)
 - 26) A. Ohta, T. Sugiyama and Y. Tanaka, Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers, American Concrete Institute Special Publication SP-173, pp.359-378 (1997)
 - 27) 太田 晃, 魚本健人, ポリカルボン酸系分散剤の分散作用機構に関する検討, 第52回セメント技術大会講演要旨, pp.134-135 (1998)

5章 流動性に関わるキャラクターの異なる材料を用いたモルタルの強度発現

5.1 はじめに

近年、高層建築や大深度地下、海上・沿岸構造物などのような新たな空間の利用や、土木・建築工事の大型化・省力化、コンクリート部材の高機能化等の要求により、低発熱、速硬、軽量、高流動、高強度、高耐久など様々な特性がコンクリートに求められるようになってきている¹⁾。このうち高流動や高強度、高耐久などを実現するためには、W/Cの大幅な低減が不可欠であり、前章までに検討してきた流動性に関わる各種材料のキャラクターは極めて重要といえる。しかしながら、これらのキャラクターは、流動性に影響すると同時に、「セメントの中長期の水和反応」と「硬化体の組織と構造の形成」にも影響を及ぼし強度を左右するので、流動性ばかりを追求して材料の品質設計を行っても、望ましい結果が得られるとは限らない。

そこで本章では、流動性に関わる各種材料のキャラクターのなかから、(1) 細骨材の粒子形状、(2) セメントの粉末度および粒度分布と細骨材の粒度、(3) セメントの鉱物組成、(4) 無機混和材の種類などを取り上げて、強度に及ぼす影響を検討した。検討にあたっては、モルタル硬化体中のエーライトおよびビーライトの反応量と、それらの主要な生成物であるC-S-H量を定量・算出する手法を考案するなどして、従来よりも一歩踏み込んだ水和反応の解析を図るとともに、硬化体の強度を支配する要因である「硬化体の組織と構造」を3つのレベルに大別して考察を行った。第1のレベルは、強度に最も大きく影響する硬化体の空隙構造²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾であり、これについては主に上述の(1)および(2)の項で検討した。第2のレベルは、空隙量や空隙径分布といったデータからでは評価することのできない硬化体の組織に関するもので、水和物の形態や大きさ（あるいはこれらにより定まる水和物間の凝集力）²⁾⁶⁾といったものに左右される硬化体組織の均質さの程度の影響を(3)の項で論じた。3番目は、水和物粒子の強度や、水和物の形態、水和物間の凝集力などに関与すると考えることのできる水和物の構造（特にC-S-H中のシリケートアニオンの縮合度）に関するものであり、その影響の有無を(4)の項で検討した。

5.2 固体粒子の充填性とモルタルの強度発現（球形骨材による充填性向上と高強度化）

5.2.1 目的

第2章の結果から、固体粒子の充填性の向上によりモルタルの流動性が高められることが明らかとなった。近年では、圧縮強度 $1,000\text{kgf/cm}^2$ 以上というような超高強度コンクリートの製造・施工の研究⁷⁾も進められているが、高強度化などを目的として W/C の低減を図る際には、充填性の向上がひとつの有効な手段と考えられ、最近注目されている粒度調整セメント⁸⁾はこれを主眼としたものとみなせる。本研究では、固体粒子の充填性に関して、主に粉末度や粒度分布の影響について検討してきたが、セメントの粒子形状を制御した球状化セメントの研究⁹⁾¹⁰⁾や余剰ペースト膜厚理論のなかに骨材の粒子形状に関するファクターが盛り込まれている¹¹⁾¹²⁾¹³⁾ことなどからもわかるように、固体粒子の形状も充填性と流動性に大きく影響する。各使用材料の粒子形状を適切に制御することができれば、従来の材料では困難であった領域にまで W/C を低減することが可能となり、その結果として極めて高い強度が得られるものと考えられる。

そこで本項では、高強度化の手段の一つとして球形骨材の使用による固体粒子の充填性の向上に着目し、球形骨材により W/C を限界まで低減したモルタル硬化体の強度発現について、通常の骨材を使用した低 W/C モルタル硬化体の場合と比較しながら、水和反応の結果形成される硬化体の空隙構造を中心に解析した。

5.2.2 試料および実験方法

(1) 試料

本実験に使用した早強ポルトランドセメント（HPC）、シリカフューム（SF）および石灰石微粉末（LS）の比重、粉末度および化学組成をTable 5. 1に、細骨材として使用した小笠産山砂および球形骨材の比重、粒度および実積率をTable 5. 2に示す。球形骨材を使用した超低水比モルタルにはポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を用い、小笠産山砂を使用した低水比モルタルには β -ナフタレンスルホン酸系の高性能 AE 減水剤を用いた。

Table 5. 1 Characteristics of cement and blending component

	ρ	Blaine	BET	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O (%)
HPC	3.12	4,200	—	1.1	20.5	4.7	2.8	64.8	1.6	2.9	0.23	0.40
SF	2.20	—	20.0	1.0	96.0	0.0	0.4	0.8	—	—	0.21	0.45
LS	2.70	30,000	—	43.1	—	—	—	54.9	0.5	—	0.10	0.10

HPC: High early strength Portland cement, SF: Silica fume, LS: Lime stone,

ρ : Specific gravity, Blaine: Blaine specific surface area (cm^2/g)

BET: BET specific surface area (m^2/g)

Table 5. 2 Characteristics of fine aggregate

Kind of aggregate	ρ	Solid volume (%)	Residue (%)					
			0.15	0.30	0.60	1.2	2.5	5.0 mm
Ogasa pit sand	2.59	68.2	90.6	74.2	56.4	34.7	12.3	0
Spherical sand (a)	3.09	67.0	94.0	42.0	0.3	—	—	—
Spherical sand (b)	3.09	63.0	—	99.2	0.5	—	—	—

ρ : Specific gravity

(2) 実験方法

a) モルタルの配合

各モルタルの配合をTable 5. 3に示す。超低水比モルタルでは、可能な限り水セメント比を低減するため、Fig. 5. 1に示すように粒度の異なる2種の球形骨材の混合比と充填性との関係並びに骨材とセメントの混合比と充填性との関係を検討し、2種の球形骨材の混合比を実績率が最大となる比率に定めた。また、セメントと骨材の混合物中のセメント部分の実績率が骨材量60%を超えると急激に低下することから、流動性を損ねることなく骨材量を増やせる限界値を60%と考えて、モルタルの配合を決定した。モルタルの成形はJIS法による4×4×16 cm および5φ×10 cm の型枠を使用し、前者は水和特性の解析用に用い、後者は圧縮強度用に用いた。

Table 5. 3 Mix proportion of mortar

No.	SF	LS	Aggregate	W/P	W/C	S/C	SP-mty	SP-C
	(C×%)	(C×%)		(%)	(%)	(%)	(C×%)	(C×%)
S-HSF	10	—	Spherical sand (a+b)	13.1	14.4	50	—	2.0
S-HLS	5	5	Spherical sand (a+b)	13.8	15.2	50	—	2.0
O-HSF	10	—	Ogasa pit sand	22.7	25.0	50	2.0	—
O-HPC	—	—	Ogasa pit sand	25.0	25.0	50	2.0	—

SF: Silica fume, LS: Lime stone

W/P: Water/(cement+blending component) ratio (wt.%)

SP-mty: β -naphthalene sulfonate-based superplasticizer

SP-C: Polycarboxylate-based high range water reducing AE agent

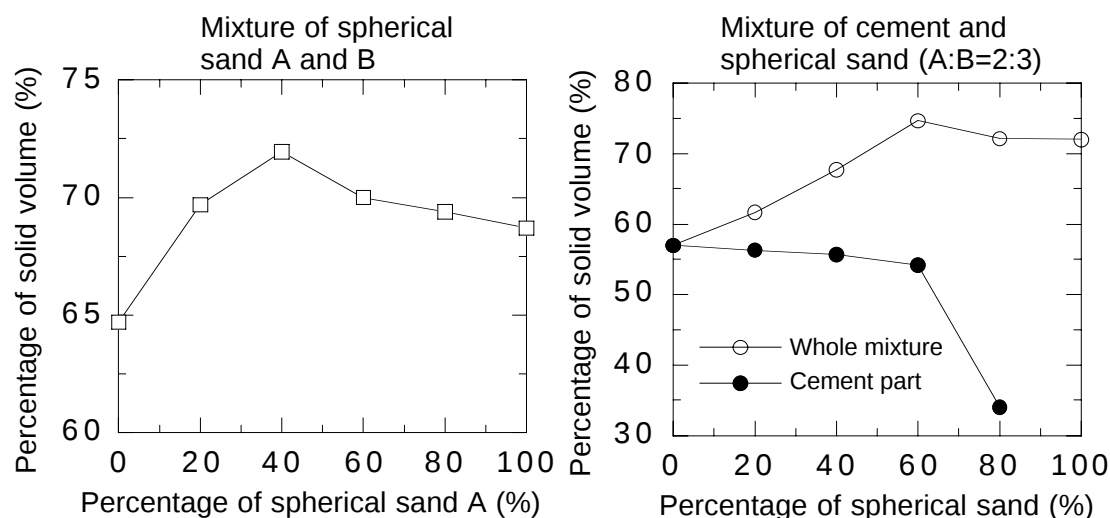


Fig. 5. 1 Relationship between mixing propotion of materials and compacting-ability of mixture

b) 圧縮強度

球形骨材を用いた超低水比モルタルの場合は、10分間混練した後、振動締め固めによる成形を行い、小笠山砂を用いた低水比モルタルの場合は、3分間混練した後、突き棒による成形を行った。何れの場合も空気量は0.5%以下とし、成形後1日間の湿空養生の後、20℃水中養生を行い、強度試験を実施した。

c) 水和特性の解析

所定材令にてアセトン浸漬により各モルタル硬化体の水和を停止し、D乾燥法により乾燥した後、結合水量および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量を測定した。

d) 空隙構造の解析

D乾燥した各材令のモルタル硬化体の空隙構造を水銀圧入法により測定した。

5.2.3 結果と考察

(1) 水和特性

各硬化モルタルにおける結合水量および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量をFig. 5. 2に示す。球形骨材を使用した超低W/Cモルタル(S-HSFおよびS-HLS)の単位粉体量（セメント+混合材）当たりの結合水量は、小笠山砂を使用した低W/Cモルタル（O-HPCおよびO-HSF）の場合の1/2程度と少なく、材令3日以降の増加も僅かである。何れの場合も混合材の添加の有無および混合材の種類による差異は小さい。このように水和量はW/Cにより大きく異なるが、単位水量当たりの結合水量（以下、水の固定割合）を試算すると、Fig. 5. 3に示すように、材令28日の低W/Cの

水準 O-HPC および O-HSF の場合で約 60%、超低 W/C の水準 S-HSF および S-HLS の場合で 50~56%であり両者の差異は小さい。この結果は、W/C が大きい場合は水和量自体は多いが、加えた水が固定される割合は W/C が小さい場合と大差なく、加えた水が多い分だけ多くの空隙が残存することを示している。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量は、低 W/C モルタルの場合 SF の有無により異なる。特に材令 7 日以降では、SF を添加した水準(O-HSF)の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量は減少し、材令 28 日では 4%程度となる。超低 W/C モルタルの場合は材令 1 日から 28 日まで 1%程度である。

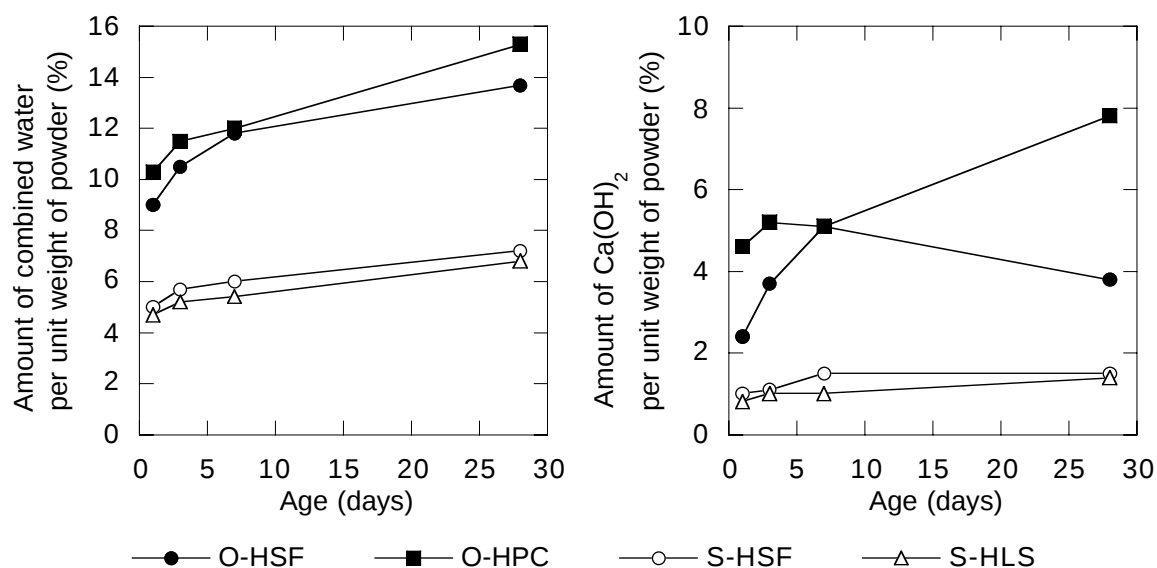


Fig. 5. 2 Amount of combined water and $\text{Ca}(\text{OH})_2$

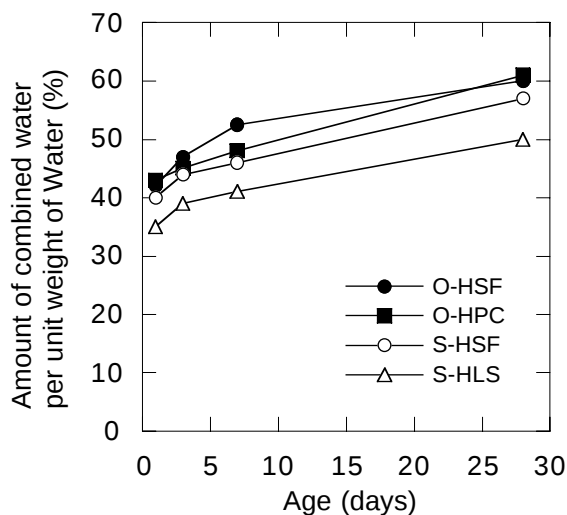


Fig. 5. 3 Amount of combined water per unit weight of water

(2) 空隙構造

各モルタル硬化体の空隙径分布をFig. 5. 4に示す。超低 W/C モルタルの場合では、材令 1 日でも 30nm 以上の粗大な空隙はほとんど存在せず、20nm～30nm 以下の微細な空隙が大半を占める。材令の進行に伴う全空隙量の減少は比較的少ないが、10～50nm の空隙は減少し、材令 28 日では 10nm 以下の空隙が大半を占めるようになる。一方、低 W/C モルタルの場合、材令の進行に伴って全空隙量は大きく減少するが、材令 1 日では 20～50nm ないし 30～100nm の空隙が多く、材令 7 日になってようやく 20nm ないし 30nm 以下の空隙が大半を占めるようになる。また、混合材添加の有無および混合材の種類による空隙構造の差異は比較的小さいが、SF 添加の方がやや緻密な傾向にある。

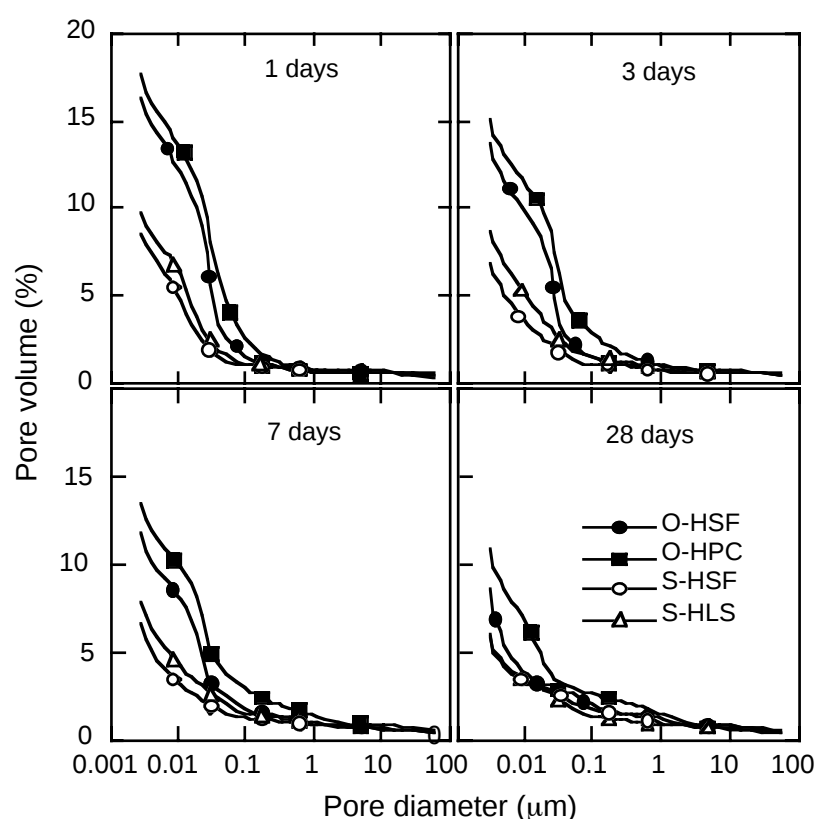


Fig. 5. 4 Pore size distribution in each hardened cement mortar

(3) 強度発現

各モルタルの強度発現の関係をFig. 5. 5に示す。超低 W/C モルタルでは材令 1 日で 1,200kgf/cm²以上となり、材令 7 日以降の圧縮強さの伸びは少ない。また、混合材の有無および混合材の種類の影響は比較的小さいが、低 W/C モルタルでは、材令 7 日以降に SF 添加の効果が認められ、材令 28 日の強度は 50～100kgf/cm²の差異がある。この結果は、セメント-骨材混合系の充填率を制御すれば W/C が大幅に低減し著しい早期高強度化が可能であることを示す。

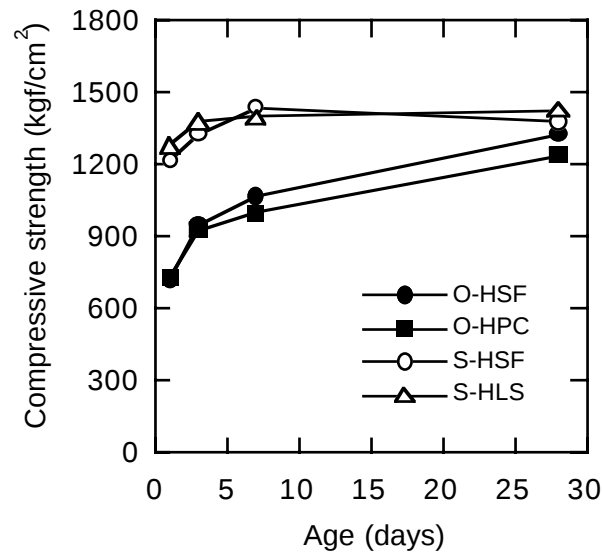


Fig. 5. 5 Compressive strength of each cement mortar

(4) 空隙量と強度の関係

空隙量と圧縮強度の関係をFig. 5. 6に示す。通常の W/C のモルタルおよびコンクリートでは 20nm ないし 50nm 以上の空隙量と強度の間に高い相関がある²⁾¹⁴⁾が、本実験のような低 W/C では 50nm 以上の空隙量が比較的少なく、強度との間には有意な関係がなく、より微細な 10~50nm の空隙量との間に高い相関がある。

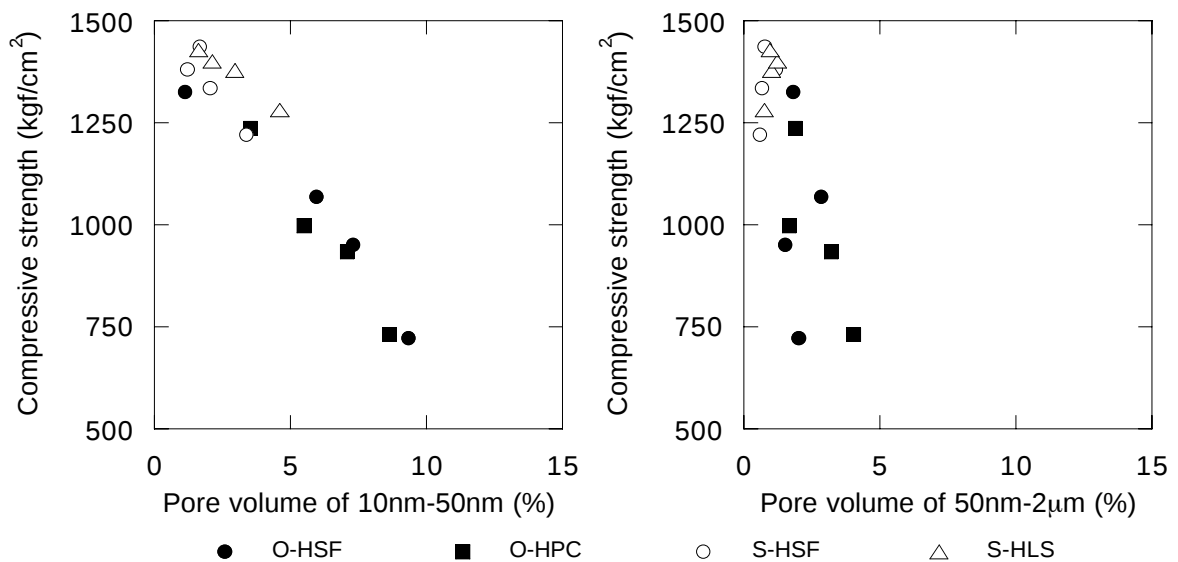


Fig. 5. 6 Relationship between pore structure and compressive strength

5.2.4 まとめ

- (1) 球形骨材を使用してセメント－骨材混合系の充填性を向上させることにより、大きく W/C を低減させることが可能であり材令 1 日で $1,200\text{kgf/cm}^2$ 以上という早期高強度化を達成できる。
- (2) $W/C=0.14\sim0.15$ のモルタルの結合水量は $W/C=0.25$ の場合の $1/2$ 程度である。しかし、両者の水分固定割合は大差なく、 W/C が大きいほど多くの空隙が残存する。
- (3) 通常の W/C の領域では、ポルトランドセメント硬化体の強度は 20nm ないし 50nm 以上の空隙の量と高い相関を示すが、 W/C が 25% 以下のモルタルでは、より微細な $10\sim50\text{nm}$ の空隙が強度に対して支配的となる。

5.3 固体粒子の充填性とモルタルの強度発現（粒度分布による充填性向上と高強度化）

5.3.1 目的

施工に必要な流動性を確保しながら W/C を低減し高強度化を図る手法としては、高性能 AE 減水剤とシリカフュームを併用することが一般的であるが、W/C の低減を可能にする手段はこれ以外にも存在し、前項で検討した粒子形状の制御による充填性の向上もそのひとつである。固体粒子の充填性には、粒子形状も大きく影響するが、第 2 章で示したようにセメントの粉末度および粒度分布、ならびに骨材の粒度の影響も無視できない。

そこで本項では、セメントおよび細骨材の粒度分布を制御して固体粒子の充填性の向上と高強度化を達成することを目的に、シリカフュームを用いたモルタルと比較しながら、W/C 低減の限界とそこで得られる強度の違いを把握し、実施工で問題となる養生方法の影響を考慮しながら、各セメントモルタルにおける水和と空隙構造の相違を解析した。

5.3.2 試料および実験方法

(1) 試料

セメントは市販早強ポルトランドセメント（HPC）、粉砕・分級方法の変更によりブロードな粒度分布となるように調製した試製早強ポルトランドセメント（BHC）、シリカフューム（SF）を BHC に 10% 置換したもの（BSF）の 3 種を使用した。細骨材は小笠産山砂（OS）と、篩い分けにより粒度を調製した小笠産山砂（SS）の 2 種を使用した。Table 5. 4 および Table 5. 5 に各材料の比重、粉末度などを示す。高性能 AE 減水剤（SP 剤）は特殊グラフト鎖を含有するポリカルボン酸系のものを使用した。

Table 5. 4 Characteristics of cement and silica fume

	ρ Blaine BET			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Residue (%)					n value
									10.0	15.0	20.0	30.0	40.0 μ m	
HPC	3.12	4,350	—	21.1	4.8	2.5	65.8	2.8	48.0	31.6	20.6	7.9	1.5	1.14
BHC	3.12	4,310	—	21.2	4.6	2.6	66.0	2.7	48.6	36.6	29.2	18.4	8.7	0.75
SF	2.20	—	20.0	96.0	0.0	0.4	0.8	—	—	—	—	—	—	—

HPC: High early strength Portland cement,

BHC: Specially ground high early strength Portland cement

ρ : Specific gravity, Blaine: Blaine specific surface area (cm²/g),

BET: BET specific surface area (m²/g),

Residue (%): Measured by laser-scattering particle size distribution analyzer,

n value: Derived from Rosin-Rammler equation

Table 5. 5 Characteristics of fine aggregate

Kind of aggregate	ρ	Solid volume (%)	Residue (%)						
			0.15	0.30	0.60	1.2	2.5	5.0	mm
OS	2.59	68.2	91.5	76.6	60.1	37.4	8.7	0	
SS	2.62	67.0	99.0	91.0	82.1	21.0	5.1	0	

OS: Ogasa pit sand, SS: Ogasa pit sand sieved in laboratory,

ρ : Specific gravity

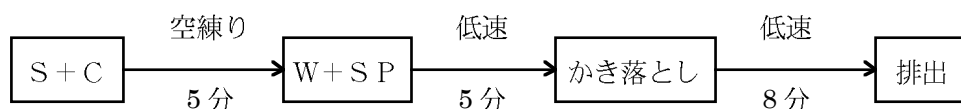
(2) 実験方法

a) セメント-細骨材混合系の充填性

S/C を 0.25 から 4.0 の範囲で変化させ、タッピングにより詰め固めたときの充填率を測定した。タッピング条件は 60 回/分で 3 分間とした。

b) モルタルの配合と練り混ぜ

モルタルの配合は W/C を 0.14~0.33 の範囲で変化させ、細骨材セメント比 (S/C) は 0.25、0.50、0.75、3.00 の 4 水準とした。SP の使用量はセメントに対して 2.0% 一定とした。練り混ぜ方法は特に低 W/C 領域において流動性に大きな影響を及ぼす要因であるので¹⁵⁾¹⁶⁾、あらかじめ材料投入順序、練り混ぜ時間等について検討を行い、最も良好な流動性を示し再現性の良い方法として下記のものを採用した。



c) 流動性

モルタルの流動性の測定は音叉型振動式粘度計を用いて行った。加振条件は 50 mA/分とし、剪断速度 50 s⁻¹ での見掛け粘度により評価した。

d) 圧縮強度

5 φ × 10cm の型枠を使用して振動締め固めによる成形を行い、成形後 1 日間の封緘養生の後、所定材令まで 20℃ 水中養生ないし 20℃ 気中養生 (RH 60%) を行い試験に供した。

e) 水和および硬化体構造

所定材令にてアセトンで水和を停止し、D 乾燥の後、結合水量と水銀圧入法による空隙径分布の測定を行った。

5.3.3 結果と考察

(1) セメントー細骨材混合系の充填性

セメントー細骨材混合系の充填率の測定結果をFig. 5. 7の左側に示す。ただし、シリカフュームを混入したセメントBSFについては、シリカフュームの凝集性が充填性に多大な影響を及ぼすことが明らかであるため測定しなかった。低S/C領域と高S/C領域とでは充填率の傾向が逆転しており、高い充填率を得るために必要なセメントおよび細骨材の粒度分布がS/Cにより変化することがわかる。低S/C領域ではブロードな粒度分布のセメントとシャープな粒度分布の細骨材の組み合わせが高い充填率を示し、高S/C領域ではシャープな粒度分布のセメントとブロードな粒度分布の細骨材の組み合わせが高い充填率を示す。

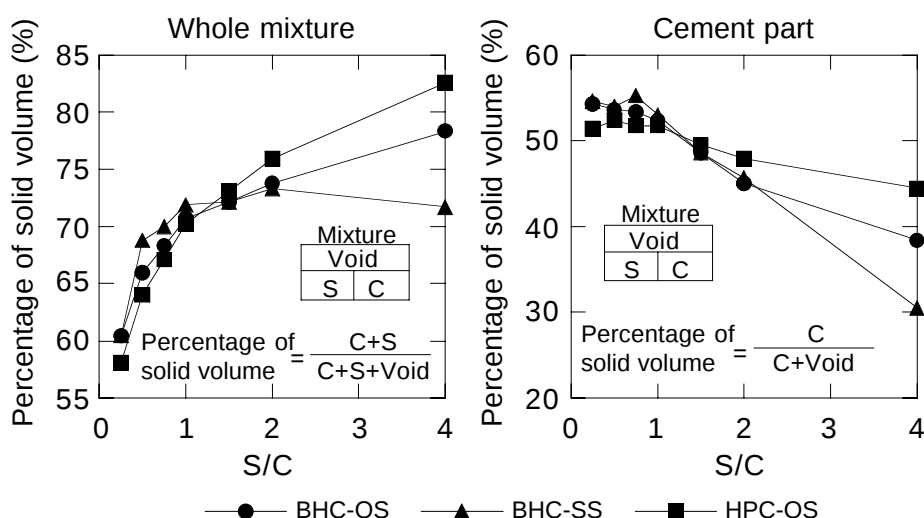


Fig. 5. 7 Influence of particle size distribution of cement and fine aggregate on compacting-ability of cement-fine aggregate mixture

Fig. 5.7の右側は、混合系充填物中の空隙を主にセメント粒子間に存在するものと見なして、混合系中のセメント部分の充填率、即ち細骨材容積を除いたセメント部分のかさ容積に占めるセメントの真の容積の割合を充填率として算出したものである。S/C=1.0以下では、どの組み合わせの場合も、S/Cの違いによるセメント部分の充填率の差はほとんどなかった。このことは、水で練り混ぜる際に、セメント粒子間の空隙を満たすのに費やされて流動性に寄与できない水の量が変わらないことを示す。一方、S/Cが1.0を越えると、セメント部分の充填率は低下した。これは、S/Cの増大に伴って、細骨材粒子同士の接触点数が増加し、細骨材粒子間に多くの空隙が形成されるためであり、その分だけ流動性に寄与できない水の量が増えることを示す。セメントと細骨材の組み合わせごとと比較すると、ブロードな粒度分布のセメントBHCを使用したものは、HPCに比べて高S/C領域における充填率の低下が顕著であった。BHC中に多く含まれる粗大な粒子が、細骨材中の微粒子と干渉して充填性を阻害しているものと考えられる。細骨

材 OS を使用したものに比べて、シャープな粒度分布の細骨材 SS のほうが高 S/C 領域における充填率の低下が顕著であるのは、細骨材 SS 単味の実績率が小さいために細骨材粒子同士の接触が多いことによると考えられる。

(2) モルタルの流動性

Fig. 5. 8に、モルタルの見掛け粘度が $6000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 一定となるようにして求めた S/C と W/C の関係を示す。S/C が 1.0 以下のとき、ブロードな粒度分布を持ち混合系の充填率の高いセメント BHC を用いた場合、一定の流動性を得るための W/C は HPC に比べて大幅に小さくなった。S/C=0.5 の練混ぜ直後のフレッシュモルタル中のペースト部分の BET 比表面積は、HPC の場合に $1.27\text{m}^2/\text{g}$ であったのに対して、BHC では $1.14\text{m}^2/\text{g}$ であった。BHC は HPC とほぼ同じクリンカーを用いたものであるが、粒度分布をブロードに調整したことが、充填性を高めるだけでなく、水和反応性や SP 剤の吸着特性などにも影響し、結果として大きな流動性の差を生じたものと考えられる。BHC にシリカフュームを混入したセメント BSF は、S/C=1.0 以下において BHC よりも W/C を小さくすることができたが、その差は比較的小さかった。

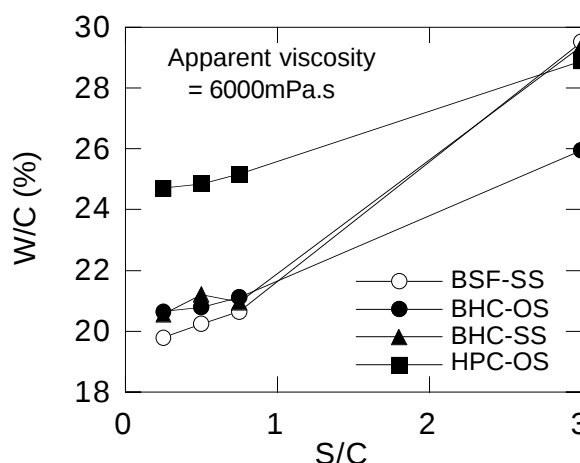


Fig. 5. 8 Relationship between W/C and S/C of fresh mortar under constant apparent viscosity

どのモルタルの場合でも、S/C が 1.0 以下のときには、S/C の増大に伴う W/C の増大は比較的緩やかであったが、S/C がそれ以上に大きくなると W/C の増大が顕著になった。また、S/C の高い領域では、HPC と BHC の流動性の差がやや小さくなること、シャープな粒度分布の細骨材 SS のほうが細骨材 OS に比べて著しく流動性が劣ること等が認められる。これらの傾向は、セメントの水和量の違いを考慮すれば、上述のセメント－細骨材混合系中のセメント部分の充填率の傾向と良く対応する。シリカフュームを混入したセメント BSF は、低 S/C のときとは逆に、S/C=3.0 では BHC よりも W/C が大きくなった。

Fig. 5. 9はシリカフュームの有無による W/C と見掛け粘度の関係の変化を示す。W/C が低い

ときにはシリカフュームを混入したセメント BSF の見掛け粘度のほうが BHC よりも小さくなったが、W/C が高くなると逆に BSF の見掛け粘度のほうが大きくなった。一般に SP 剤を使用した系ではシリカフュームの混入により流動性が改善されるといわれているが、実際にはシリカフュームの効果は W/C によって異なり、高 W/C 域では流動性は低下する。シリカフュームの混入はセメントの凝集力や SP 剤吸着特性などを大幅に変えるもの¹⁷⁾であり、高 W/C 化に伴う水膜厚さの増大と液相中の SP 剤濃度低下の影響の現れかたがシリカフューム無添加の場合とは異なるものと考えられる。

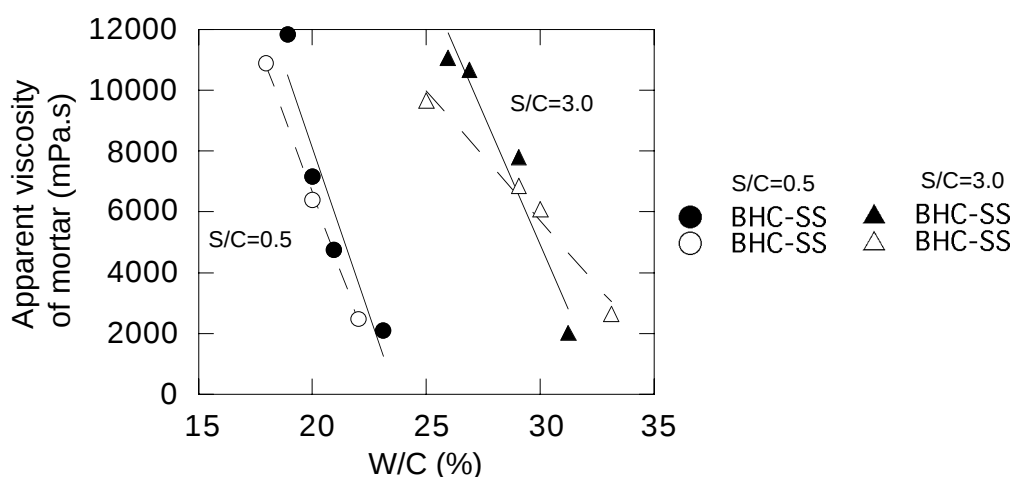


Fig. 5. 9 Influence of silica fume on apparent viscosity of mortar

(3) 水セメント比と強度の関係（水中養生）

S/C を 0.5 一定とした 20℃水中養生の各モルタルの W/C と圧縮強度の関係を Fig. 5. 10 に示す。

材令 1 日の場合、HPC は W/C を 21% まで低減することが可能で、この範囲では W/C の低下に伴って強度は増大したが、W/C が 21% 未満では強度は低下した。W/C 21% 以上における硬化モルタル中の空気量が 2% 前後であったのに対して、W/C 21% 未満においては 3% 以上であった。W/C 21% 未満における強度の低下は、流動性が不足して成形が困難となり、粗大な気泡を連行したためと考えられる。一方、ブロードな粒度分布を持ち良好な流動性を示すセメント BHC は、比較的 W/C の高い領域では HPC よりも材令 1 日の強度は低かったが、W/C の低下に伴って HPC と大差ない強度を示すようになり、HPC よりも W/C の低い領域で高い強度が得られた。BHC の場合、必要な成形性の得られる W/C の下限は 17% であった。BHC について使用する細骨材の種類を変えた場合、成形可能な W/C の下限は大差なく、結果的に強度の差は認められなかった。シリカフュームを混入したセメント BSF の場合、W/C の高い領域では HPC および BHC に比べて低い強度しか得られず、他のセメントの W/C の下限以下になってはじめて高い値を示した。

材令7日以降でも各モルタルの W/C と強度の関係は、材令1日の場合とほぼ同様であったが、W/C の高い領域において低い1日強度を示したもののほうが材令の進行に伴う強度の伸びが大きく、セメントの種類の違いによる強度の差は小さくなった。

高強度コンクリートではシリカフュームを使用するのが一般的であるが、上述のように、シリカフュームを混入したセメントは、同一 W/C で比較するとシリカフューム無添加のセメントに比べて初期強度は明らかに低い。シリカフュームの有無やセメントおよび細骨材の粒度分布、細骨材の量などは、目標とする強度や W/C のレベル、重要視する材令等に応じて最適化することが望ましく、本項のように練り混ぜ方法をも含めて各種要因を最適化すれば、シリカフュームを使用しなくても、大幅な W/C の低減と高強度化が可能であることが明らかとなった。

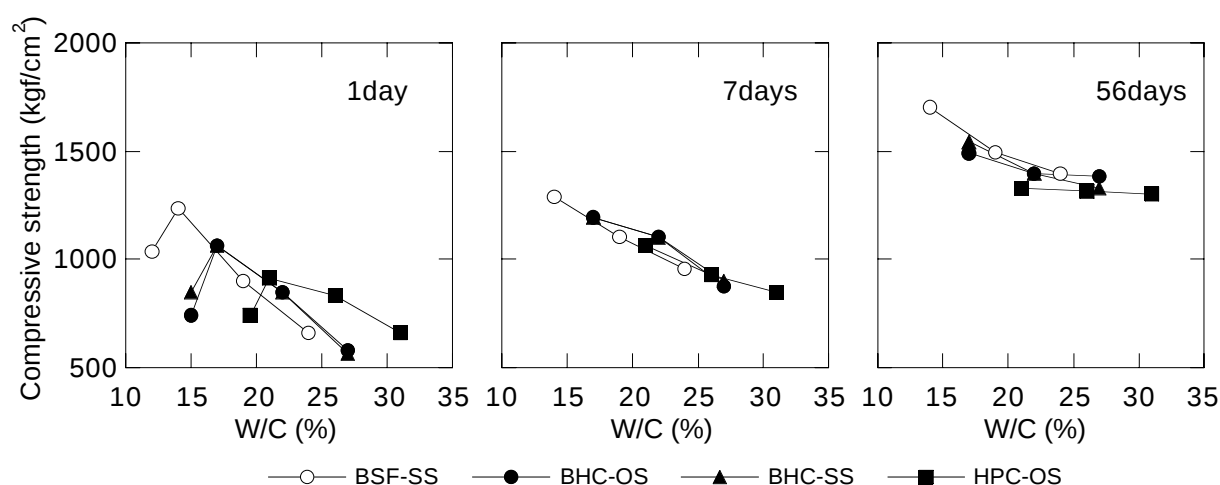


Fig. 5. 10 Relationship between water cement ratio and compressive strength of mortar cured in water

(4) 養生条件と強度の関係

材令28日の気中養生モルタルの水中養生モルタルに対する相対強度比をFig. 5. 11に示す。W/Cが高くなるに従って相対強度比は徐々に低下する傾向にあり、W/Cが20%程度するとき0.90程度であった。また、W/Cが約20%以下では、セメントの違いによる相対強度比の差は小さかったが、それ以上のW/CではHPCがやや高い値を示した。高W/C領域におけるセメント間の相違は、Fig. 5. 12に示すように、逸散水量についても同様の傾向が認められる。気中養生の開始時（1日）における強度（空隙構造）の違いが影響したものと考えられる。

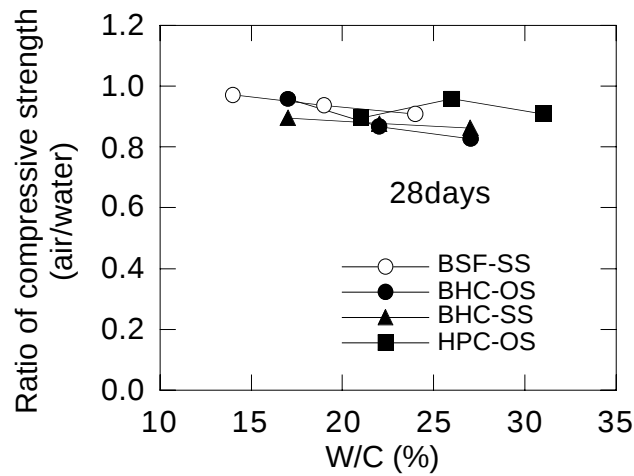


Fig. 5. 11 Ratio of 28 days strength of mortar cured in air to that of mortar cured in water

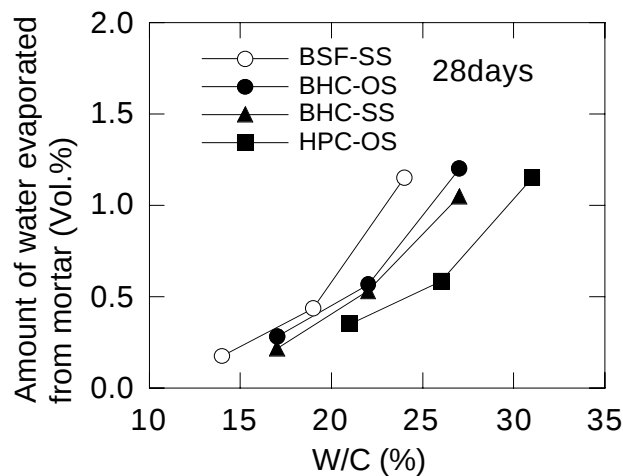


Fig. 5. 12 Relationship between W/C and amount of water evaporated from mortar

(5) 水和および硬化体構造

a) 水中養生

各モルタルの単位セメント量当たりの結合水量をFig. 5. 13に示す。材令1日の場合、W/Cが約20%以下では、セメントの違いによる結合水量の差はなかったが、W/Cが高くなるとHPC $\geq$ BHC $\geq$ BSFの順となった。材令7日以降では、結合水量の差は認められなくなった。これらの傾向は上述の強度の傾向と良く対応する。前項で示したように、W/Cが25%以下では10～50nmの空隙量がモルタル強度を支配するが、本実験ではW/Cが25%以上のものも含んでいる

ため、Fig. 5. 14に示すように、10nm~2 μ m の空隙量が強度と高い相関を示した。上述のセメントの違いによる1日強度および空隙構造の相違は主に水和量の差に起因するものであると考えられる。

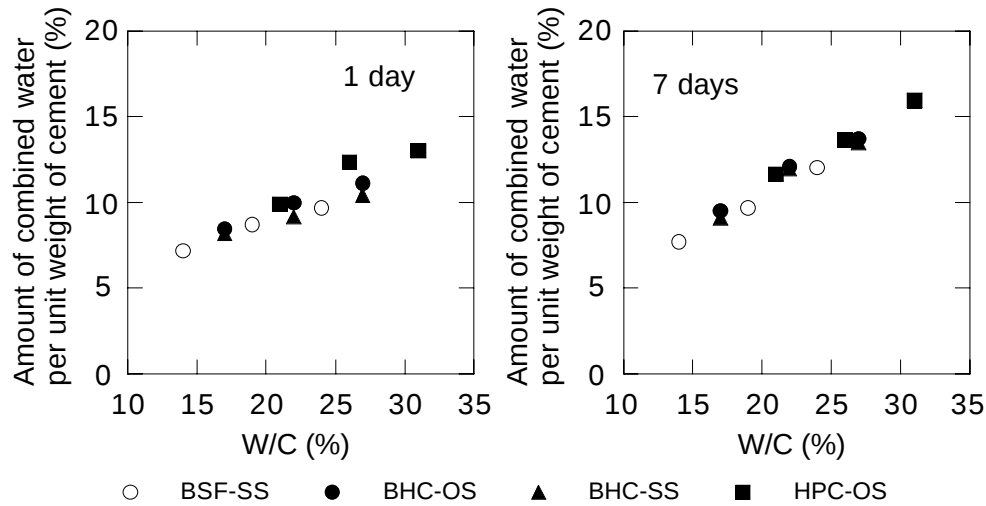


Fig. 5. 13 Relationship between water cement ratio and amount of combined water

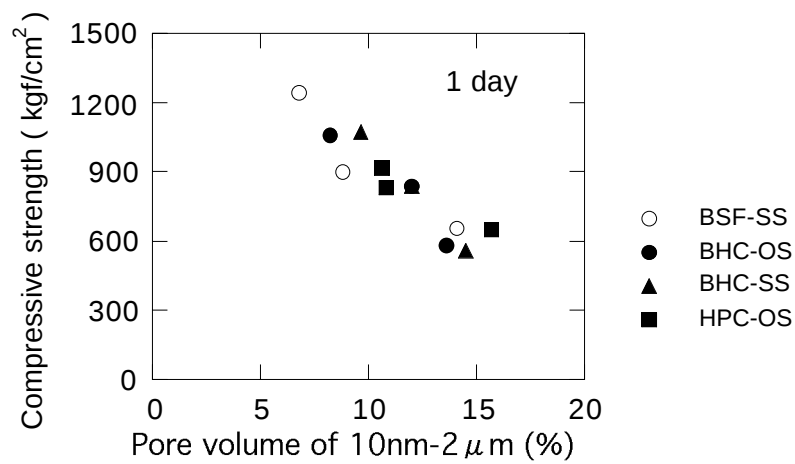


Fig. 5. 14 Relationship between pore volume and compressive strength

b) 気中養生

材令 28 日の気中養生モルタルの単位セメント量当たりの結合水量の値を、水中養生モルタルの値に対する比率として Fig. 5. 15 に示す。結合水量の相対比は上述の相対強度比および逸散水量と同様の傾向を示した。気中養生の開始時の空隙構造に起因する逸散水量の相違が、その後の水和の進行と空隙構造の形成および強度発現に影響したものと考えられる。Fig. 5. 16 に養生方法の違いによる空隙径分布の差を示す。W/C が 27% のとき、気中養生モルタルに 50~100nm の空隙が多く存在するのが特徴的である。W/C=17% では 50~100nm の空隙量が少なく、養生方法による差異は認められない。

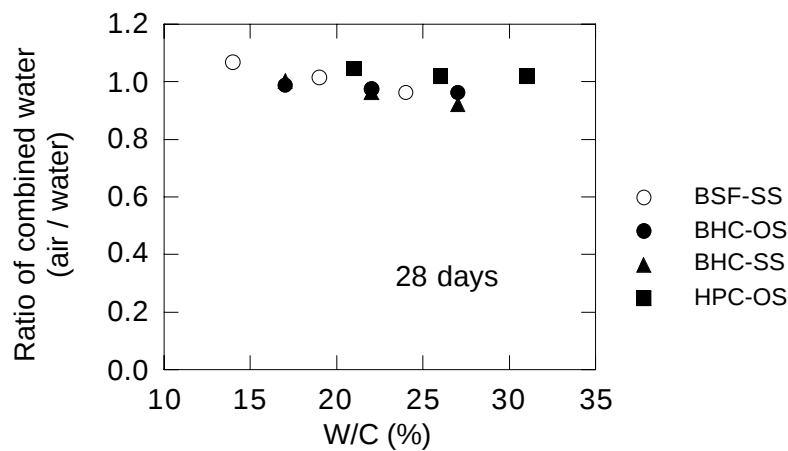


Fig. 5. 15 Ratio of combined water of mortar cured in air to that of mortar cured in water

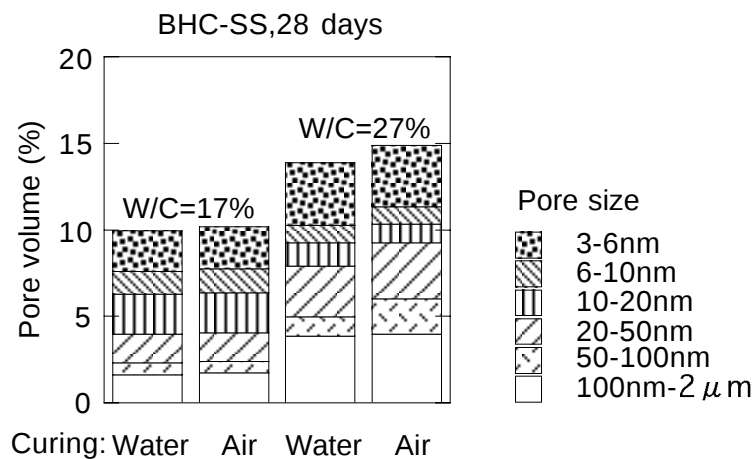


Fig. 5. 16 Influence of curing condition on pore size distribution of mortar

5.3.4 まとめ

- (1) セメントー細骨材混合系の充填率およびモルタルの流動性を高めるために必要なセメントおよび細骨材の粒度分布は細骨材セメント比 (S/C) によって異なる。モルタルの流動性は S/C の増大に伴って低下するが、その傾向はセメントー細骨材混合系中のセメント部分の充填率とよく対応する。
- (2) 低 S/C の場合、セメントの粒度分布をブロードにすると、大幅な水セメント比 (W/C) の低減が可能となり、シリカフュームを用いなくても従来セメント以上の高強度が得られる。
- (3) S/C=0.5 のモルタルの 1 日強度は、W/C が約 20% 以下の場合には使用材料の違いに起因する差は認められないが、これ以上の W/C では主にセメントの水和量に応じて差異を生じる。
- (4) シリカフュームの混入により、低 W/C では流動性は向上するが、高 W/C では流動性は低下する。W/C が約 20% 以上では、シリカフュームの混入によりモルタル (S/C=0.5) の 1 日強度は低下する。
- (5) 材令 28 日の気中養生モルタルの相対強度比は、W/C が高くなるに従って徐々に低下し、W/C が 20% 前後のとき 0.90 程度である。W/C 27% の気中養生モルタルには 50~100nm の空隙が多い。

5.4 鉱物組成の異なるセメントを用いたモルタルの強度発現

5.4.1 目的

第3章において、セメントの鉱物組成と流動性に関係を、主に初期水和反応の観点から解析し、その結果として高ビーライトセメントの流動性が最も良好であり、流動性の経時変化や温度依存性も少ないことが明らかとなった。高ビーライトセメントが良好な流動性を示すのは、主に間隙質相の量が少ないことに起因する¹⁸⁾¹⁹⁾が、このような間隙質量での焼成が可能になったのは、低発熱化のためにビーライト量を増やしたことによるものである。ビーライト量の増加は、初期強度の低下という欠点をもたらしたが、長期高強度という特性²⁰⁾²¹⁾²²⁾を付与することにも成功した。高ビーライトセメントが長期材齢において高強度を発現する理由としては、他のポルトランドセメントに比べて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量が少なく、骨材界面における遷移帯の形成が起こりにくいことであること²⁰⁾が知られている。しかしながら、W/C が低くなるとセメントの種類にかかわらず遷移帯の形成が認められなくなる²⁾ことも明らかにされており、高ビーライトセメントは、その高流動性を生かしながら初期強度の不足という欠点を補うため、低 W/C の配合で用いられることが多いと考えられるので、そのような領域での強度発現については更に詳細に解析してみる必要があるといえる。

そこで本項では、高ビーライトセメントを中心に鉱物組成の異なるセメント4種(3.2項で用いたものと同一)を使用して、各セメントの水和反応と硬化モルタルの組織形成の相違を解析するとともに、低 W/C の領域でのモルタルの強度発現について検討した。また、水和の解析にあたっては、従来は困難であった硬化モルタル中の未水和エーライトおよび未水和ビーライトを精度よく定量する手法を考案し、各硬化モルタルの長期材齢における水和量の相違を比較した。

5.4.2 試料および実験方法

(1) 試料

セメントは普通ポルトランドセメント(OPC)および中庸熱ポルトランドセメント(MPC)と、鉱物組成の異なる高ビーライトセメント2種(BC-AおよびBC-B)を使用した。各セメントの鉱物組成、粉末度等をTable 5. 6に示す。高ビーライトセメントのうち、BC-Aは C_2S 量が56%で、間隙質量が10%、BC-Bは C_2S 量が70%で、間隙質量が8%である。細骨材は小笠産山砂を使用し、高性能 AE 減水剤(以下、SP 剤と記述)はポリカルボン酸系のもの1種(SP-A)を使用した。

(2) 水和特性の解析

a) 水和発熱速度

各セメントの材齢7日までの水和発熱速度を、20℃、W/C=0.35 でコンダクションカロリメータにより測定した。ただし、SP 剤の使用量は W/C=0.30 のモルタルフローが 200 ± 20 と

なる値とした。

Table 5. 6 Characteristics of cement

	Mineral composition (%)				f.CaO	SO ₃	specific gravity	Blaine	50% R size	Solid volume
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	(%)	(%)		(cm ² /g)	(μ m)	(%)
OPC	55	20	9	9	0.8	2.0	3.15	3530	12.7	73.1
MPC	41	37	3	12	0.3	1.9	3.20	3640	12.3	77.0
BC-A	28	56	2	8	0.5	2.0	3.20	3390	13.0	71.5
BC-B	18	70	2	6	0.6	2.0	3.22	3350	12.1	71.4

- Blaine : Blaine specific surface area
- 50% R size : Particle size for 50 % retaining measured by laser-scattering particle size distribution analyzer
- Solid volume : Percentage of solid volume of cement-fine aggregate mixture (S/C=1.32) packed by tapping (180 times)

b) 水和試料の調製と結合水量および Ca(OH)₂ 量の測定

後述の強度測定用に調製したモルタル供試体のうちの一部を利用し、所定材齢においてアセトンにより水和を停止した後、D 乾燥法により乾燥して水和試料を得た。得られた水和試料の一部は後述の空隙径分布の測定と EPMA の測定に用い、残りは粉碎して強熱減量法による結合水量の測定と、DSC 法による Ca(OH)₂ 量の測定に使用した。結合水量および Ca(OH)₂ 量は単位セメント量当たりの値として表示した。

c) 未水和エーライトおよびビーライトの定量

従来から用いられてきた粉末 X 線回折法²³⁾を硬化モルタルに適用した場合、セメントペーストの場合に比べて未水和物の量が相対的に少なくなること等の理由により、ビーライトの定量は実質的に不可能と判断された。このため本研究では Scrivener ら²⁴⁾の背面反射電子像による未水和物相の定量方法を参考にして、EPMA の面分析により硬化体中の未水和エーライトおよびビーライトを個別に定量する方法 (EPMA 法) を考案して用いた。以下にその概略を示す。

調製したモルタル水和試料を樹脂含浸した後、研磨して CMA/EPMA (Computerized Electron Probe Micro Analyser) により各種元素濃度マップ (測定視野: 1100 × 1400 μ m / 試料、測定間隔: 1 μ m) を測定した。単位セメント容積当たりの未水和物残存量は、背面反射電子像と比較しながら、セメントペースト部分に残存する未水和エーライトおよびビーライトを分析値から識別し、画像処理で面積を求めることにより算出した。

Table 5. 7 に示すように、エーライトについては CaO 濃度が 65.0% 以上の領域の面積を、ビーライトについては SiO₂ 濃度が 26.0 ~ 34.0% の領域の面積をカウントすることにより他のセメ

ント鉱物や水和物と識別した。また、骨材については CaO 濃度を用いる場合は 14.0%以下の領域を、SiO₂濃度の場合は 34.0 %以上の領域をカウントした。

Table 5. 7 Range of concentration counted as unhydrates

	CaO	SiO ₂ (%)
C ₃ S	>65.0 (%)	—
C ₂ S	—	26.0 ~ 34.0%
Aggregate	<14.0 (%)	>34.0 (%)

このようにして、骨材を除いたセメントペースト部分の面積に占める未水和エーライトおよびビーライトの面積割合を求めた後、モルタル配合の W/C から単位セメント量当たりの値に換算した。従って、単位セメント量当たりの未水和エーライト量(A)および未水和ビーライト量(B)は次式で表わされる。

$$A=SA/(S-SG-SP)(1+(W/C)) \text{ -----(1)}$$

$$B=SB/(S-SG-SP)(1+(W/C)) \text{ -----(2)}$$

注) SA : 未水和エーライトの占める面積、
 SB : 未水和ビーライトの占める面積、
 S : 測定全面積、
 SG : 骨材の占める面積、
 SP : ポアの占める面積、
 W/C : 水セメント比

なお、未水和セメント中のエーライトおよびビーライト量については、硬化体の場合と同様に EPMA 法による定量を行い、この値をもとに硬化モルタルにおけるエーライトおよびビーライトの水和量（単位セメント量当たりの値として表示）と水和率を算出した。ただし、未水和セメントの場合は、Al 濃度 10%以上の領域を間隙質相としてカウントし、エーライト量、ビーライト量および間隙質量の合計をセメントの量とした。

(3) 硬化モルタルのキャラクタリゼーション

a) 硬化体の水和組織と水和物の化学組成

上述のモルタル水和試料を研磨して、背面反射電子像により、各硬化モルタルの組織の観察と EPMA による水和物のポイント分析を実施した。

b) 空隙構造

上述の硬化モルタル試料を用いて、水銀圧入式ポロシメータによる空隙径分布の測定を行った。なお、空隙量は容積率で表示した。

c) 破断面の観察

強度試験を行った後の硬化モルタル（W/C=0.25、材齢 91 日）を D 乾燥法により乾燥し、破断面のクラック進展状況を SEM により観察した。

(4) モルタル強度

細骨材セメント比（S/C）を 1.32 とし、W/C=0.22、0.25、0.30、0.35 の各水準で、モルタルフローが 200 ± 20 となるように SP 剤の使用量を変化させて、 $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ のモルタル供試体を成形し、所定材齢まで 20°C 水中養生をした後、強度試験を行った。ただし、SP 剤の過剰添加による凝結遅延を避けるため、SP 剤使用量の上限をセメントに対して 3.0%とした。なお、フローの測定は振動を与えない静置フローとし、練混ぜには、JIS R 5201 に適合したモルタルミキサーを用いた。

5.4.3 結果と考察

(1) 水和特性

a) 水和発熱速度および積算水和熱量

水和の初期過程の水和発熱の経時変化からセメントの硬化過程におけるセメント組成物の水和速度ならびに水和の進行レベルに関する知見が得られる。水和発熱速度および積算水和発熱量を Fig. 5. 17 に示す。主に空隙質の水和に起因する水和発熱速度曲線の第一ピークは、空隙質の少ないセメントほど小さく、 $\text{OPC} > \text{MPC} > \text{BC-A} > \text{BC-B}$ の順となった。

エーライトの活発な水和に起因する水和発熱速度曲線の第二ピークもエーライト量の少ないセメントほど小さく、 $\text{OPC} > \text{MPC} > \text{BC-A} > \text{BC-B}$ の順であり、材齢 7 日の積算水和熱も同様であった。また、第二ピークの出現時期は、エーライト量が少なく、ビーライト量が多いものほど遅れた。一般的には水和の進行に対応して水和発熱が増大するので、高ビーライトセメントはエーライトの活発な水和の開始時期が遅く、初期材齢における水和量が少ないセメントと見なされる。

エーライトの活発な水和の時期に関して、吉田²⁹⁾は、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 等の実際のセメントクリンカー中に含まれる微量成分を固溶させて電気炉で合成したエーライト（ C_3S 固溶体； $\text{C}_3\text{S}_{\text{ss}}$ と略記）とビーライト（ C_2S 固溶体； $\text{C}_2\text{S}_{\text{ss}}$ と略記）を用いた場合、 $\text{C}_3\text{S}_{\text{ss}}$ と $\text{C}_2\text{S}_{\text{ss}}$ の混合比を変えても、上述のような第二ピークの出現時期の遅延は認められないと報告している。また、Odler ら²⁹⁾は、電気炉で合成した T_1 相の C_3S と B_2O_3 で安定化した $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の混合物を用いた W/C=0.7 のペーストにおいて、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 量が 50%以下のときには C_3S の水和への影響はほとんどないが、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 量が 75%になると C_3S の誘導期が長くなるとしている。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の安定化剤とし

て B_2O_3 を用いた場合に、 B_2O_3 が溶出すれば遅延作用を及ぼす²⁷⁾ことを考慮すると、実験室で合成した C_3S (または C_3S_{ss}) の場合、その活発な水和が開始する時期は、 β - C_2S (または C_2S_{ss}) が共存してもほとんど影響を受けないか、わずかに遅延される程度と考えられる。

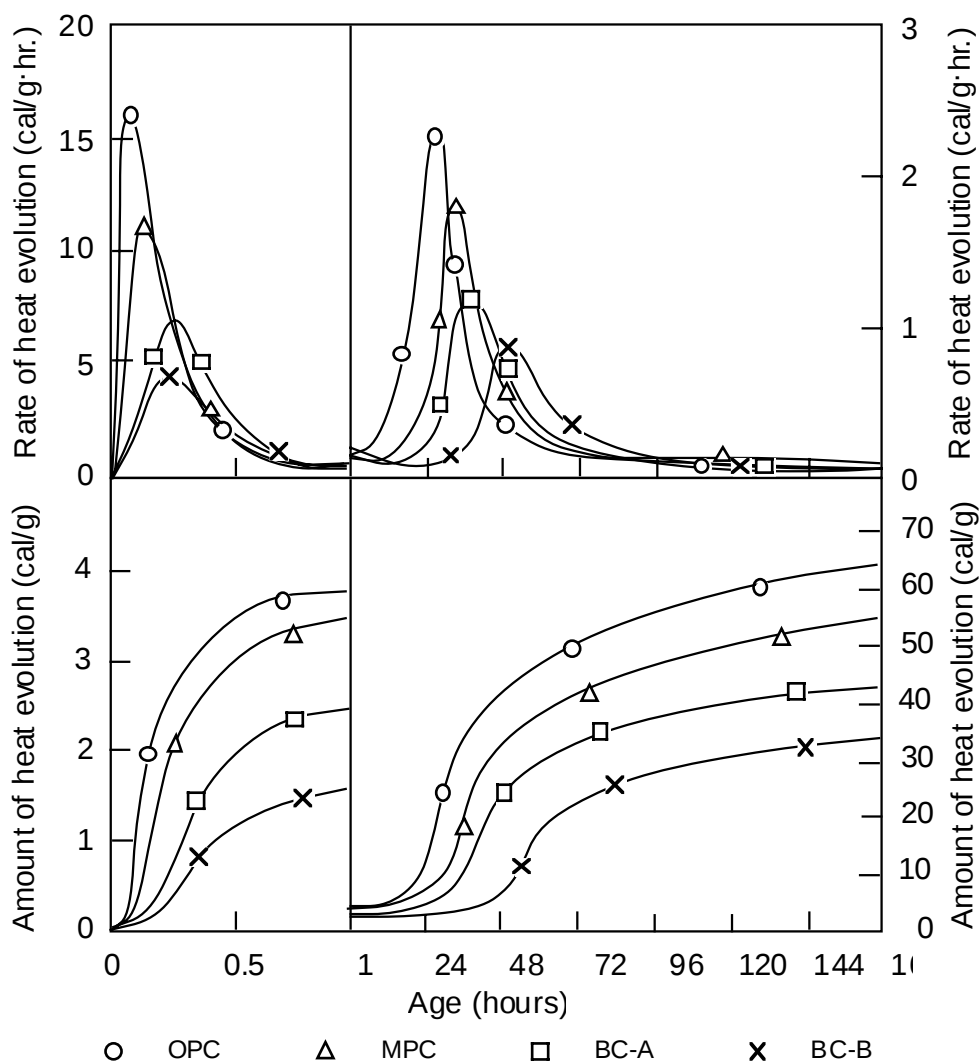


Fig. 5. 17 Influence of mineral composition of cement on the rate and amount of heat evolution

一方、本報告で用いた実際のキルンから得られたセメントクリンカー中のエーライトの場合には、共存するビーライトの量が増えるに従って、活発な水和が開始する時期が遅れる結果となった。純粋な C_3S と微量成分を固溶した C_3S_{ss} とでは活発な水和の時期が異なり、これらに C_3A や C_4AF が共存することによっても活発な水和の時期は変化することが知られている。即ち、一般的には純粋な C_3S よりも微量成分を固溶させて高温変態とした C_3S_{ss} のほうが水和反応性が高く²⁸⁾、 C_3A が共存するとペースト液相中の石灰飽和比が大きくなるために C_3S の活発な水和が

促進され、逆に C_4AF が共存するとペースト液相中の石灰飽和比が低下するため C_3S の活発な水和が遅延する²⁹⁾。また、クリンカー中の free CaO や硫酸アルカリはペースト液相中の石灰飽和比を増大させる効果を持つので、エーライトの活発な水和は促進される³⁰⁾³¹⁾。従って、高ビーライトセメント中のエーライトの水和が遅れるのは、単にエーライトとビーライトの比率の違いによるのではなく、クリンカー自身の化学組成や焼成条件、微量成分のエーライトへの固溶量等の相違によりエーライト自身の水和反応性が低下したか、共存する間隙質のうち C_3A が少なく C_4AF が多いことによりエーライトの水和する環境、即ち、ペースト液相中の石灰飽和比が低位に推移したためと考えられる。

b) 結合水量および $Ca(OH)_2$ 生成量

水和セメントの結合水量および $Ca(OH)_2$ 生成量は自由水の固定および水和物の生成量の観点から、水和の程度を知る指標である。各セメントのビーライト量と $W/C=0.25$ の硬化モルタル中の単位セメント量当たりの結合水量の関係ならびに結合水量と $Ca(OH)_2$ 量の関係を Fig. 5. 18 に示す。

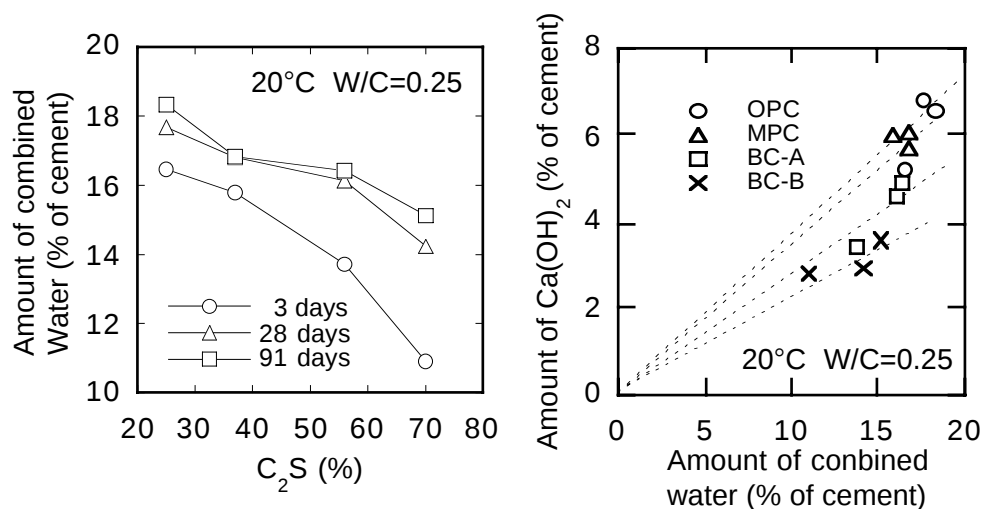


Fig. 5. 18 Amount of combined water and $Ca(OH)_2$ in mortar made of the cement with various belite content

結合水量は、上述の材齢7日の水和熱量と同様に、ビーライト量の多いものほど小さく、 $OPC > MPC > BC-A > BC-B$ の順となった。また、材齢3日以降の結合水量の増大は比較的小さく、特にビーライト量の少ない OPC および MPC においてこの傾向が顕著であった。結合水量は初期材齢では主にエーライトの水和量に依存し、長期材齢ではビーライトの水和量に大きく依存するようになる。BC-A および BC-B が中長期材齢において比較的顕著な結合水量の増加を示すのは、ビーライト量が多いためと考えられる。しかしながら、中長期材齢、例えば91日材齢に

における BC-A および BC-B の結合水量は OPC などと比べて小さく、その分だけ自由水が多く残存し硬化体構造が粗になっていることを意味すると考えられる。これは、中長期材齢において OPC などよりも高強度を発現するという上述の結果と矛盾するものであり、ビーライト系セメントの中長期材齢における高強度には、空隙量以外にも大きく寄与している因子が存在するものと考えられる。

Ca(OH)_2 生成量と結合水量との関係は、一見、セメントの種類にかかわらず、結合水量の大きいものほど Ca(OH)_2 生成量が大きくなる傾向のような結果となった。しかし、C-S-H の生成とそれに伴う Ca(OH)_2 の生成がなければ結合水もほとんど存在しない（D 乾燥法による試料であるためエトリングaitの結晶水の大部分は除去されている）ことを考えれば、両者の関係はほぼ原点を通る直線になるべきである。このような観点から評価すると、 Ca(OH)_2 生成量と結合水量との関係には、セメントの種類ごとに明確な違いが認められた。即ち、OPC のようにエーライトの多いセメントでは、結合水量のわりに Ca(OH)_2 生成量が多くなり、BC-A や BC-B のようにビーライトの多いセメントでは、結合水量のわりに Ca(OH)_2 生成量が少なくなった。これは、ビーライトの水和により生成する Ca(OH)_2 の割合がエーライトの水和の場合に比べて少ないことに起因するものであるが、後述のように、高ビーライトセメントから生成する C-S-H の C/S モル比が全体に高めであることも寄与していると考えられる。

c) エーライトおよびビーライトの水和量

EPMA 法によって求めた未水和セメント中のエーライト量とビーライト量は、Table 5. 8 に示すように、ボーグ式によって求めた値と比較的良く一致したが、最もエーライト量の少ない BC-B の場合についてのみ、エーライト量が著しく大きくなった。EPMA 法の問題点は、未水和ビーライトのごく一部を未水和エーライトとしてカウントしてしまうことと、未水和エーライトと骨材のごく一部を未水和ビーライトとしてカウントしてしまうことである。これらの誤差要因のため、EPMA 法による分析値は必ずしも真値を代表しているとはいえないかも知れないが、従来は困難であった硬化モルタル中のビーライトの水和量の差異を後述のように評価できることの利点は極めて大きいと考えられる。

Table 5. 8 Relationship between Bouge's equation and EPMA method

	Bouge's equation		EP MA	
	C3S	C2S	C3S	C2S
OPC	55	20	53	18
MPC	41	37	44	36
BC-A	28	56	30	61
BC-B	18	70	30	65

EPMA 法により求めた硬化モルタル中の未水和エーライト量およびビーライト量を上述の未水和セメント中のエーライトおよびビーライト量から差し引いて求めた単位セメント量当たりの水和量をFig. 5. 19に示す。

硬化モルタル中のエーライトの水和量は、全材齢を通じて、エーライト量の多いセメントほど多く、 $OPC > MPC > BC-A \approx BC-B$ の順となった。また、いずれのセメントの場合でも、エーライトの水和量は材齢3日までに著しく増大したが、その後の材齢の進行にともなう増大は比較的緩やかであった。低 W/C であるために硬化体の密実化が早期に進み、比較的初期の材齢からエーライトの水和の進展が緩やかになるものと考えられる。

ビーライトの水和量は、ビーライト量の多いセメントほど多く、 $BC-B \approx BC-A > MPC > OPC$ の順となった。いずれのセメントの場合も、材齢3日までに著しく増大したが、その後の材齢の進行にともなう増大は比較的緩やかであり、特にエーライト量の多い OPC および MPC では材齢7日以降の水和量の増大は極めて少なかった。ビーライトの中長期材齢の水和にも、硬化体の早期の密実化が影響しているものと考えられる。

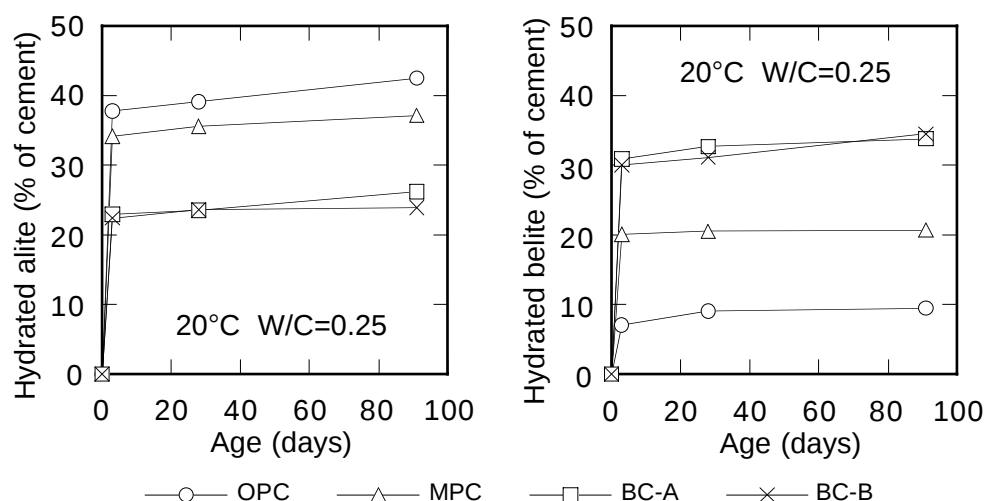


Fig. 5. 19 Hydrated alite and belite in each cement mortar determined by new method with EPMA

このように、高ビーライトセメントではエーライトの水和量は少なく、含有量の多いビーライトが水和反応の主体となるが、これらの水和反応性は水和率というカタチで評価する必要がある。セメントの鉱物組成と各材齢のエーライトおよびビーライトの水和率の関係をFig. 5. 20に示す。セメント中のエーライト量の増加にともない、エーライトの水和率はいったん増加したのち減少した。材齢28日以前ではMPCが最も大きな水和率を示し、材齢91日では、よりエーライト量の少ないBC-Aが最も大きな水和率を示した。OPCモルタル中の特に初期材齢におけるエーライトの水和率は比較的小さかった。

一方、ビーライトの水和率は、ビーライト量の増加にともない、いったん増加したのち減少

した。この傾向は材齢によらず、全材齢を通じてビーライト量 37%の MPC が最も大きな水和率を示した。また、BC-B モルタル中のビーライトの水和率は、28 日から 91 日までの間の増大が顕著であった。

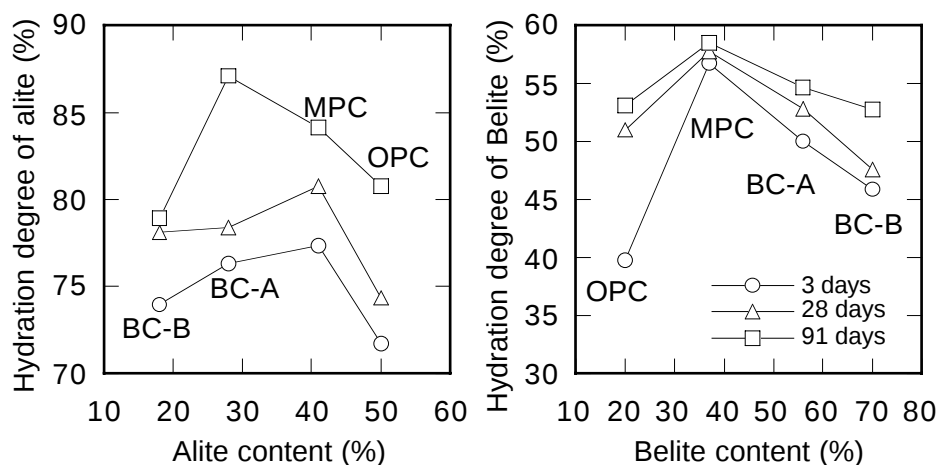


Fig. 5. 20 Influence of mineral composition on hydration degree of alite and belite determined by new method with EPMA

ビーライトの共存下におけるエーライトの水和に関して、Berger ら³²⁾ は C_3S : β - C_2S =1:1 の混合物を用いて $W/C=0.4$ のペーストにおける水和率を測定し、 β - C_2S の共存により材齢 10 日以前の C_3S の水和率が小さくなり、それ以降は逆に大きくなることを報告している。一方、吉田²⁵⁾ は逆に、 C_3S_{ss} と C_2S_{ss} の混合物を用いた $W/C=0.4$ のペーストについて、初期材齢では混合物中の C_2S_{ss} が増加するほど C_3S_{ss} の反応率は増大するが、長期材齢では明確な影響は認められないとしている。また、Odler ら²⁶⁾ は、 C_3S と β - C_2S の混合物を用いた $W/C=0.7$ のペーストにおいて、 β - C_2S 量 50%以下のときには C_3S の水和への影響はほとんどないが、 β - C_2S 量 75%になると C_3S の水和率が減少するとしている。

これらの現象は、 C_2S の共存により C_3S に対する実質的な W/C が大きくなり、 Ca^{2+} イオンの溶出によるペースト液相中の石灰飽和比の上昇が遅れるために C_3S の初期の水和が遅延し、活発な水和が開始後は水和空間の増大により水和が促進する効果や、 β - C_2S (または C_2S_{ss}) の安定化に用いた微量成分が溶出して C_3S (または C_3S_{ss}) の水和に影響すること、 C_3S (または C_3S_{ss}) 自身の水和反応性が微量成分の固溶により変化すること等、複数の要因が合わさった結果と考えられる。

実際のセメント中のエーライトおよびビーライトの場合も、セメント原料中の化学成分や少量成分、焼成条件等の違いに起因したクリンカー鉱物自体の水和反応性の相違や、水和反応性の大きく異なるクリンカー鉱物が共存することによる実質的な水和空間の変化に影響されると考えられる。本研究で用いた BC-A および BC-B 中のエーライトの場合、MPC を基準にして比較すると、共存するビーライト量が増えるに従って水和率（特に初期～中期材齢）が低下する。

この傾向は上述のビーライトの共存による水和空間の増大の効果とは逆の現象である。このことから、BC-A および BC-B では焼成条件等の影響によりエーライト自身の水和反応性が低下したため、これが水和率の差となって現れたものと考えられる。

一方、エーライトの共存下におけるビーライトの水和に関して、Berger ら³²⁾は β -C₂S の水和率は C₃S の共存により小さくなるとしているが、Odler ら³⁰⁾は逆に、C₃S 量の増加と共に β -C₂S の水和率が増大するとしている。また、吉田²⁶⁾は、初期材齢では明確な傾向は認められないが、長期材齢では C₃S_{ss} 量が増すほど C₂S_{ss} の反応率は低下するとしている。エーライトの共存によりビーライトの水和速度が低下する場合には水和空間の減少が指摘されており²⁵⁾³²⁾、ビーライトの水和速度が増大する場合にはエーライトの水和により生じた C-S-H が種結晶の役割をなして水和を促進するという見解が述べられている³⁰⁾。どちらの影響が強く現れるかは、セメントの鉱物組成や各鉱物の水和反応性、水和条件等により変化するのであろうが、後者の現象が遅延作用を有する B₂O₃ で安定化した β -C₂S を用いて W/C=70% で確認されていることから、実際のセメントを用いて低 W/C 下で水和させた場合には、前者の影響が主体となるのではないかと考えられる。

しかし、本研究で用いた BC-A および BC-B 中のビーライトの場合、MPC を基準にして比較すると、共存するエーライト量が増えるに従って、水和率が増大しており、水和空間の減少の効果から予測されるものとは逆の結果となった。本研究で用いたような高ビーライトセメントでは、間隙質量が少ないためにキルンでの焼結反応が進みにくく、焼成条件と冷却条件を常に適正に保持するのは難しい。このようなことを考慮すると、この場合もセメント原料中の化学成分や少量成分、焼成条件等の違いに起因したビーライト自身の水和反応性の相違が強く影響したものと考えられる。

(2) 硬化モルタルにおける組織形成

a) 硬化モルタルの水和物析出組織とその化学組成

OPC および BC-B を用いて調製した W/C=0.25 の硬化モルタルの研磨面の背面反射電子像を Fig. 5. 21 に示す。

OPC の場合、Ca(OH)₂ の集析部分や外部水和物として生成した C-S-H と、エーライトの内部水和物として生成した C-S-H 等が認められた。また、材齢が進むに従って未水和物の領域が小さくなり、エーライトの内部水和物層の厚みが増大していく様子が明瞭に観察された。ビーライトについてはエーライトの場合に見られるような内部水和物は認められなかった。ビーライト粒子に観察されるラメラ構造の濃淡も、後述の BC-B の場合とは異なり、材齢の進行にともなっていくわずかに明瞭になる程度であった。ビーライト中には α 相と β 相が含まれる³³⁾ が、上述の観察結果は、 α 相と β 相の水和速度の差が比較的小さいことを示していると考えられる。また、通常、骨材周辺に形成される Ca(OH)₂ を主体としたポーラスな遷移帯は、低 W/C であるためにほとんど認められなかった。

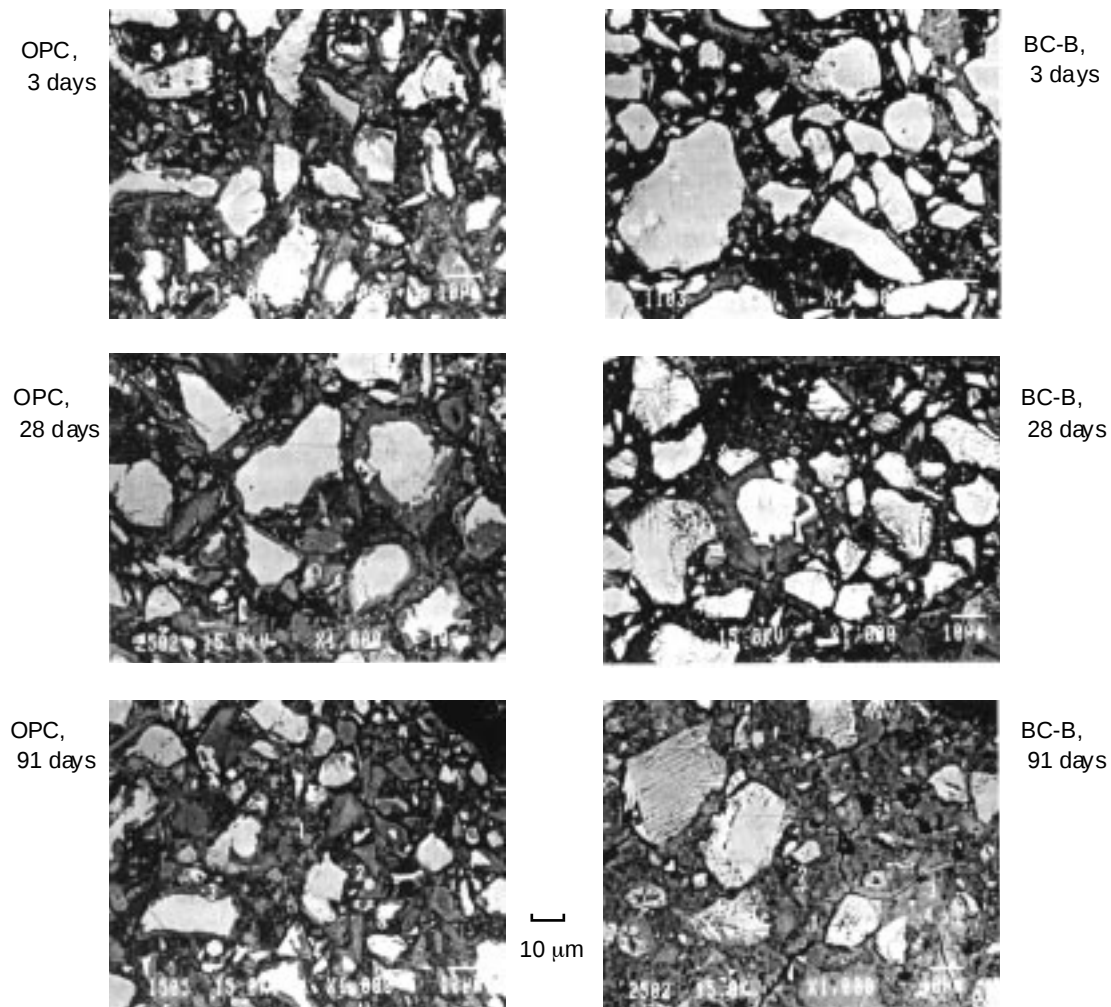


Fig. 5. 21 Back scattered electron images of mortar
(Numerals indicate measured points shown in Table 5. 9)

一方、BC-Bの場合、外部水和物として生成したC-S-Hとエーライトの内部水和物として生成したC-S-Hは認められたが、OPCの場合のような大きな $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の集析部分はほとんど認められなかった。また、量的には少ないが、外部水和物中には暗色部分が存在し、この暗色部分は材齢が進むに従って多くなった。ビーライトに関しては、OPCの場合とは異なり、材齢が進むに従ってビーライト粒子内に観察されるラメラ構造の濃淡の差が明瞭になっていくことが特徴的であった。これより、 α 相と β 相の水和速度の差は比較的大きいと判断される。 $\text{C}_2\text{S}_{\text{ss}}$ 単味の場合、液相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比は、 $\text{C}_3\text{S}_{\text{ss}}$ 単味の場合に比べて、特に初期材齢において低く推移す

ることが知られており²⁰⁾、高ビーライトセメントの場合も C_2S_{ss} に比較的近い状態にあると考えられる。従って、Ca イオンが溶出しやすい環境にあるために、ビーライト粒子中の水和反応性の高い部分である α 相の水和が進みやすく、内部水和物として C-S-H が生成することによって、濃淡の差が顕著に生じたものと考えられる。

OPC および BC-B を用いた $W/C=0.25$ 、材齢 91 日の硬化モルタルの EPMA による組成分析結果（平均値）と分析部位の一例をそれぞれ Table 5. 9 と Fig. 5. 21 に示す。

Table 5. 9 Chemical compositions of hydrates in typical hydrated parts in mortars (91 days)

	Point of analysis	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Total (%)	C/S	Phase	Contrast	Amount
OPC	(1) Outer hydrate	37.2	22.9	67.3	1.7	C-S-H	gray - black	large
	(2) Outer hydrate	51.6	10.9	69.8	4.8	Ca(OH) ₂	gray - black	small
	(3) Inner hydrate of alite	47.0	20.5	74.0	2.3	C-S-H+Ca(OH) ₂	light gray	large
	(4) Inner hydrate of alite	37.2	22.9	67.3	1.7	C-S-H	light gray	small
BC-B	(1) Outer hydrate	38.8	19.9	65.5	1.9	C-S-H	gray	large
	(2) Outer hydrate	38.1	13.0	55.5	2.9	C-S-H+Ca(OH) ₂	black	very small
	(3) Inner hydrate of alite	42.8	24.0	72.2	1.8	C-S-H	light gray	large
	(4) Inner hydrate of alite	39.7	17.3	65.0	2.3	C-S-H+Ca(OH) ₂	light gray	small

OPC 中の外部水和物は、CaO/SiO₂ モル比（以下、C/S モル比）1.7 程度で CaO を 37%程度含む部分（OPC-1）と、C/S モル比が極端に大きく、CaO を約 52% 含む部分（OPC-2）で構成された。組成から、前者は C-S-H 群であり、後者は Ca(OH)₂ を主体とする水和物相である。

OPC 中のエーライトの内部水和物は、C/S モル比 2.3 程度で CaO を 50%近く含有する部分（OPC-3）が大部分を占め、C/S モル比 1.7 程度で CaO を 37%程度含有する部分（OPC-4）も認められた。前者は、Ca(OH)₂ の微細な結晶と C-S-H が共存しており²⁰⁾、後者は C-S-H 単独で構成されていると判断される。

BC-B 中の外部水和物は、C/S モル比 1.9 程度で CaO を 39%程度含有する部分（BC-B-1）が

大部分を占め、その他に C/S モル比 2.9 程度で CaO を 38%程度含有する部分 (BC-B-2) が存在した。前者は C-S-H で構成されており、C/S モル比は OPC に比べてやや高くなった。後者は、上述の背面反射電子像において暗色を呈した部分で、分析値の合計が小さいことから含水率が高いものと考えられ、Ca(OH)₂の微細な結晶と C-S-H が共存していると判断される。

BC-B 中のエーライトの内部水和物は、C/S モル比 1.8 程度で、CaO を 43%程度含有する部分 (BC-B-3) と、C/S モル比 2.9 程度で、CaO を 40%程度含有する部分 (BC-B-4) で構成され、前者の部分が圧倒的に多い。前者は C-S-H で構成されており、外部水和物の場合と同様に、C/S モル比は OPC に比べてやや高くなった。後者は Ca(OH)₂の微細な結晶と C-S-H が共存していると判断される。BC-B 中のエーライトの内部水和物中に Ca(OH)₂が少ないのは、エーライトからの Ca イオンの溶出と拡散が容易であったことを示すものと考えられる。これは、前述のビーライトと共存による Ca(OH)₂飽和比の低下や水和空間の増大の効果のひとつとみなすことができる。

以上のことより、低 W/C の硬化モルタル中に形成される主な水和物組織は、C-S-H および Ca(OH)₂ 群であり、大きく 5 つに大別される。すなわち外部水和物としては C-S-H、大型の Ca(OH)₂、C-S-H+微細 Ca(OH)₂混合物であり、内部水和物としては C-S-H、C-S-H+微細 Ca(OH)₂混合物である。ビーライト量が多いセメントの場合、内部水和物では C-S-H + Ca(OH)₂混合物が少なくなり、C-S-H 相が主体となる。一方、外部水和物では大型の Ca(OH)₂ が少なくなり、C/S モル比のやや高い C-S-H と少量のごく微細な Ca(OH)₂ からなる組織が形成される。

b) 空隙構造

W/C=0.25 の各硬化モルタルの空隙径分布を Fig. 5. 22 に示す。OPC の場合、50nm 以上の空隙量は材齢 3 日までに少なくなっており、その後材齢が進んでもほとんど変化しなかった。材齢 3 日以降は 3-50nm の空隙が減少していくのが特徴的であったが、全空隙量の減少は比較的緩やかであった。

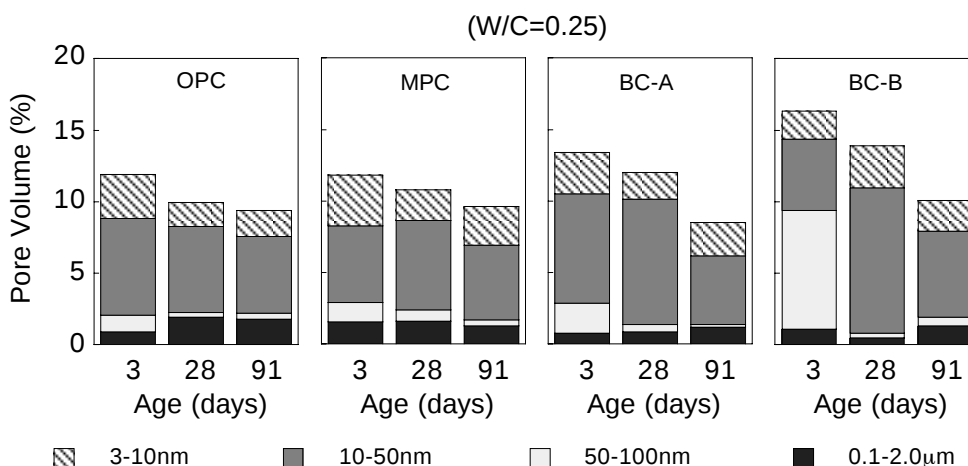


Fig. 5. 22 Pore size distribution of each cement mortar

MPCおよびBC-Aの場合、材齢3日における50nm以上の空隙量がやや多く、10~50nmの空隙量は材齢3~28日の間に一旦増大し、その後減少した。10-50nmの空隙量の増大はBC-Aのほうが顕著であった。MPCの場合、材齢の進行にともなう全空隙量の減少はOPCと大差なかったが、BC-Aの場合は特に材齢28~91日の間に大きく減少した。

BC-Bの場合、材齢3日における50nm以上の空隙量が他のセメントに比べて著しく多く、材齢28日までに急激に減少した。10~50nmの空隙量は材齢3~28日の間に急激に増大し、その後減少した。材齢の進行にともなう全空隙量の減少はBC-Bが最も顕著であった。

セメントペースト、モルタルおよびコンクリートでは、セメントの水和の進行にともない練混ぜ水に使用された水の一部が水和物として固定されるので、水で満たされた水隙、すなわち空隙が水和物に充填されて減少するとともに小径側にシフトし、生成する水和物の析出状態ならびに骨材とセメントペーストの遷移帯形成により特有の分布を形成する²¹⁴⁾。一般的に3-10nmの空隙はゲル空隙やC-S-H層間の結晶内空隙に相当するものであり、10-50nmの空隙は微細な水和物、C-S-Hの積層に起因する毛細管空隙である。また、50nm以上の空隙は未水和粒子間に水和物が充填されていない粗大な空隙であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ やモノサルフェート水和物等の粗大な六角板状結晶の析出およびC-S-Hの析出相によって形成される毛細管空隙でもある³⁴⁾。

ビーライト量の多いセメントの初期材齢の硬化モルタルにおいて、50nm以上の空隙が多いのは未水和粒子間に十分に水和物（特に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）が充填されずに粗大な毛細管空隙が残存しているためであり、中長期材齢において10-50nmの空隙が顕著に増大するのはビーライトセメントの水和物の主体となるC-S-H積層が大きな領域を占めているためと考えられる。

(3) モルタル強度

a) 低W/C化に及ぼす高性能AE減水剤の影響

低W/C化するためにはSP剤の添加が不可欠であり、SP剤とセメントの適合性も重要である。各セメントモルタルのフローが 200 ± 20 となるSP剤使用量とW/Cの関係をFig. 5. 23に示す。

OPCの場合、W/Cが0.35および0.30のときのSP剤使用量は、それぞれセメントに対して1.0%および1.5%であったが、W/C=0.25になるとSP剤使用量は急激に増大し、上限として設定した3.0%となった。

MPCの場合のSP剤使用量はOPCに比べて少なく、BC-Aと比べてもやや少ない値となった。また、MPCおよびBC-Aはいずれも、OPCの場合と同様に、W/Cが0.30以下になったときにSP剤使用量が急激に増大し、SP剤使用量3.0%以下ではW/C=0.25とするのが限度であった。MPCが高ビーライトセメントの一種であるBC-Aと大差ない良好な流動性を示すのは、Table 5. 6に示すように、セメント-細骨材混合系の充填性が良好であることが寄与しているものと考えられる。

ビーライト量が最も多く、間隙質量が最も少ないBC-BのSP剤使用量は、他の3種のセメントに比べて著しく小さな値となった。特に、W/C=0.25でもSP剤は1.7%しか必要とせず、SP

剤使用量を 3.0% とすると W/C は 0.22 まで減少することが可能であった。

高ビーライトセメントが少量の有機混和剤の添加で良好な流動性を示すのは、セメント中の間隙質相が少なく、有機混和剤の局所的な吸着が少ないこと、したがって、分散に効果的な均一な負の表面電位が形成されるためと考えられる。

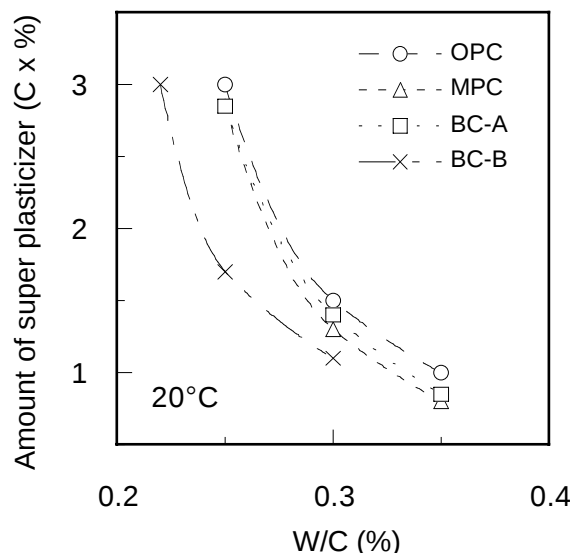


Fig. 5. 23 Amount of super plasticizer required for mortar flow 200 ± 20 mm

b) モルタルの圧縮強度

各モルタルのセメント水比 (C/W) と圧縮強度の関係を Fig. 5. 24 に示し、Fig. 5. 25 に W/C=0.25 および 0.30 の場合のビーライト量とモルタル圧縮強度の関係を示す。

材齢 3 日では、ビーライト量の増大にともなう強度はほぼ直線的に減少し、 $OPC > MPC > BC-A > BC-B$ の順であった。また、C/W の増大にともなう強度の増加割合はいずれのセメントも同程度であった。高ビーライトセメントは初期強度が低いのが欠点のひとつであるが、本研究の W/C の領域では最も強度の低い BC-B でも 200 kgf/cm^2 以上の強度を発現しており、型枠やせき板の取り外しに関しては問題ないといえる。

材齢 3 日以降では、MPC の強度の伸びが大きく、材齢 14 日において OPC と同程度の強度を示すようになった。BC-A は材齢 3 日ないし 7 日以降の強度の伸びが大きく、材齢 28 日において OPC と大差ない強度を示し、BC-B は材齢 14 日以降に強度が顕著に増大した。材齢 91 日では、BC-A および BC-B が OPC および MPC の強度を上回り、 $BC-A > BC-B > MPC > OPC$ の順となった。また、ビーライト量の多い BC-A および BC-B は特に低 W/C における強度の増進が顕著で、材齢 28 日ないし 91 日の長期材齢においては、C/W の増大にともなう強度の増加割合が OPC および MPC に比べて大きかった。

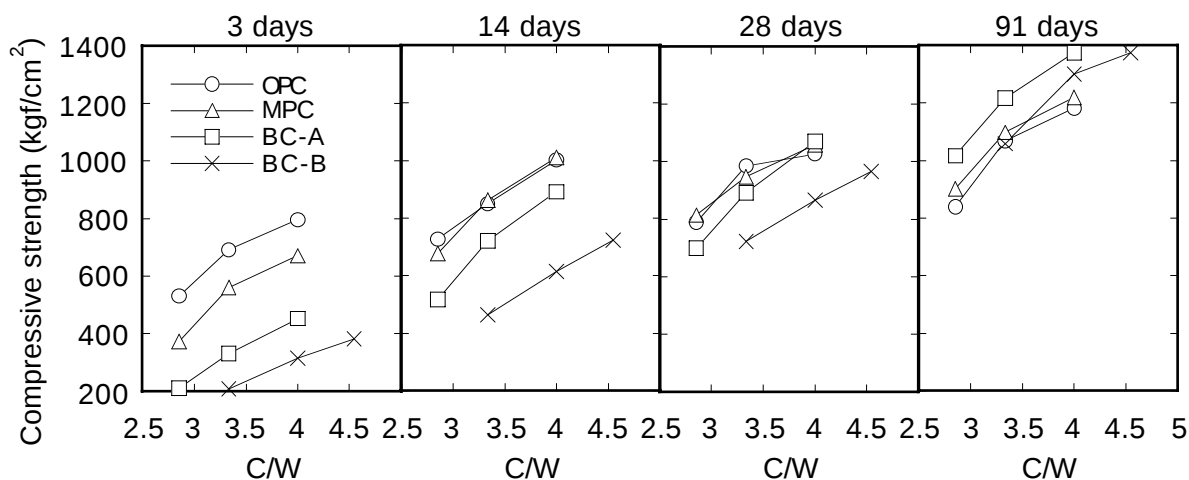


Fig. 5. 24 Relationship between cement water ratio and compressive strength of mortar

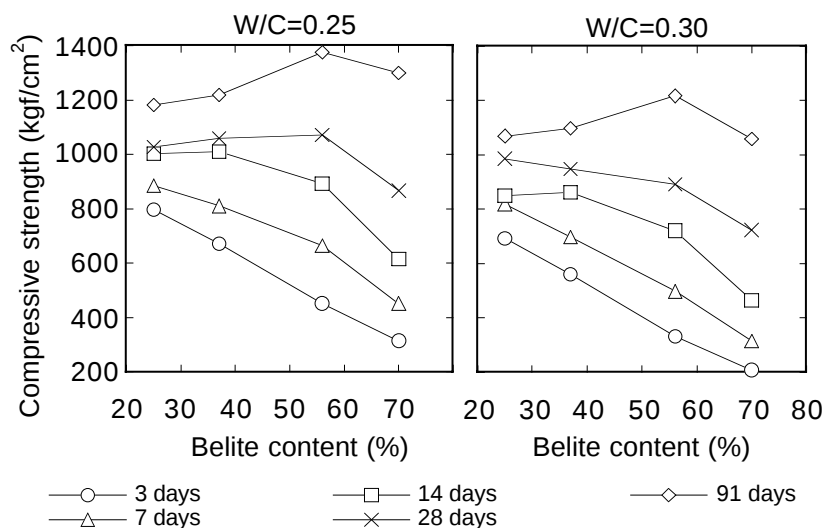


Fig. 5. 25 Influence of belite content of cement on compressive strength of mortar

上述の結果は、モルタル強度の発現傾向がセメント中のビーライト量（またはエーライト量）、材齢およびW/Cによって変化することを示している。このため、所定のW/Cおよび材齢において適正な強度を得たい場合には、最適のビーライト量（またはエーライト量）を選べばよい。例えば、ビーライト量70%のBC-Bは、低W/Cで配合し、材齢91日以降の強度を重視するならば、良い選択であると考えられる。また、高ビーライトセメントは、その低発熱性や高流動性を生かして、マスコンクリートや、単位セメント量の多い高強度コンクリートに用いられる場合が多いと予想される。このような使用条件下では、ビーライト量60%以上のセメントは部材温度の上昇により20℃水中養生の場合よりも早期に強度が発現するので有利になるケースも多

いと考えられる。

(4) モルタルの強度と空隙量の関係

各硬化モルタルの 10nm 以上の空隙量と圧縮強度の関係を Fig. 5. 26 に示す。10nm 以上の空隙量が大きくなるほど強度は低下し、両者の間には比較的よい相関が認められた。一般的な W/C のモルタルおよびコンクリートでは、骨材周辺に形成される遷移帯に存在する 50nm 以上の粗な空隙が強度を支配する²¹⁴⁾が、W/C が低くなると遷移帯が形成されず、50nm 以上の空隙がほとんど存在しなくなるため、5.2 項で示したように、10-50nm のようなより小さな空隙が強度を支配するようになる。本実験の場合、低 W/C のモルタルであり、後者の場合に符合するものと考えられる。

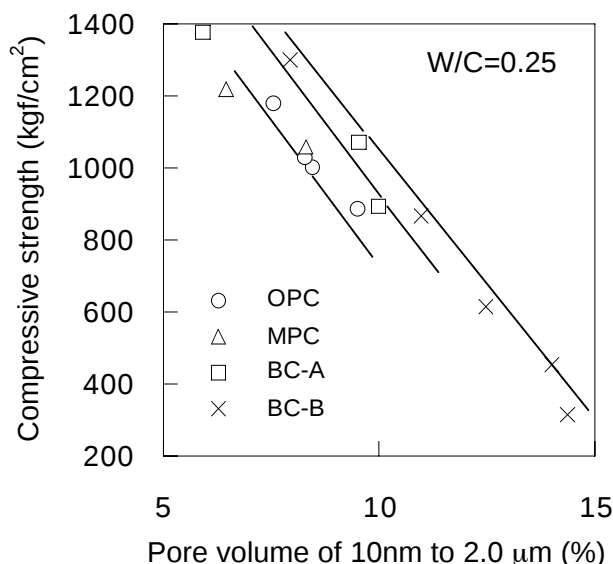


Fig. 5. 26 Relationship between pore volume and compressive strength of mortar

上述の各硬化モルタルの空隙径分布から、エーライト量の多い OPC や MPC では、初期材齢から 10~50nm の空隙が強度を支配するのに対して、ビーライト量の多いセメント（特に BC-B）では、初期材齢において 50nm 以上の空隙が多いので、50nm 以上の空隙が強度に強く影響し、中長期材齢になってはじめて 10~50nm の空隙が強度を支配するようになるものと考えられる。

セメントごとに比較すると、OPC および MPC に比べて、ビーライト量の多い BC-A および BC-B は、10nm 以上の空隙量が多いわりに高い強度を示す傾向にあった。これは、水和物組織の均質性等の相違が影響しているものと考えられる。上述のように、ビーライト量の多いセメントにおいては、C-S-H と少量のごく微細な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりなる外部水和物組織が形成される。このような外部水和物組織は、OPC のように比較的大径の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が析出した組織に比べると

均質なものとみなすことができ、しかも高比表面積で凝集エネルギーの大きい C-S-H が主体となるので、強度増進に大きく寄与すると考えられる。ただし、厳密に言えば、このような水和物組織の差異は空隙構造に反映されるはずである。しかし、現状で測定可能な空隙の径と量からだけ評価するのはこのような差異を検出するのは困難であり、今後は空隙の形状や連続性、存在部位等の情報まで取り込んで解析する技術を確立することが必要と考えられる。

(5) 荷重された硬化モルタルにおけるクラックの進展

強度試験を行った後の硬化モルタル (W/C=0.25、材齢 91 日) の破断面の SEM 像を Photo.2 に示す。OPC の場合はセメントペースト部分と細骨材の界面を進展したクラックが大部分であったのに対して、BC-B では細骨材の内部を貫通したクラックが多数認められた。実体顕微鏡での観察においても、OPC の場合は骨材がきれいに剥離した部分が多いのに対して、BC-B では骨材表面へのセメントペーストの付着が多数認められた。これは、BC-B のほうがモルタル強度が高いことも関係するが、セメントペーストと骨材の付着強度が骨材の強度を上回っていることを示すと考えられる。

本研究では低 W/C であるために、すべてのモルタルについて、セメントペーストと骨材の界面の付着強度に大きく影響すると考えられる遷移帯の形成²⁾は認められなかった。このことから、上述のような、外部水和物組織の均質性の差異がセメントペーストと骨材の付着性状に寄与していると考えられる。

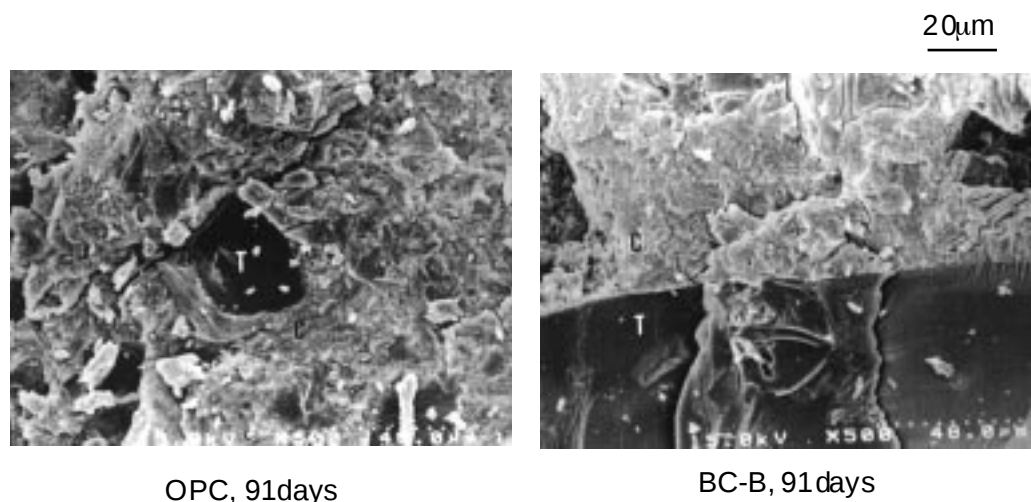


Fig. 5. 27 Secondary electron image of fractured mortar
(C: cement paste, T: aggregate)

(6) 各セメントの水和量とモルタルの圧縮強度の関係

各セメントにおいて水和したカルシウムシリケートのモル数と硬化モルタルの圧縮強度の関係をFig. 5. 28に示す。ここで、横軸の水和したカルシウムシリケートのモル数とは、EPMA法により測定した各セメント中のエーライトおよびビーライトの水和量から次式により算出したもので、水和したエーライトとビーライトのモル数の合計であり、水和物の生成に費やされたSiO₂のモル数と等しい。

$$HS=1000 \cdot ((A_0-Ax)/M_3 + (B_0-Bx)/M_2) \text{ -----(3)}$$

注) HS : 水和したカルシウムシリケートのモル数 (m mol/g of cement)

A₀およびB₀ : 未水和セメント中のエーライトおよびビーライト量 (wt.% of cement)

A_x および B_x : 硬化モルタル中の未水和エーライト量およびビーライト量(wt.% of cement)

M₃およびM₂ : エーライトおよびビーライトの分子量

(M₃=228.32g/mol, M₂=172.24g/mol)

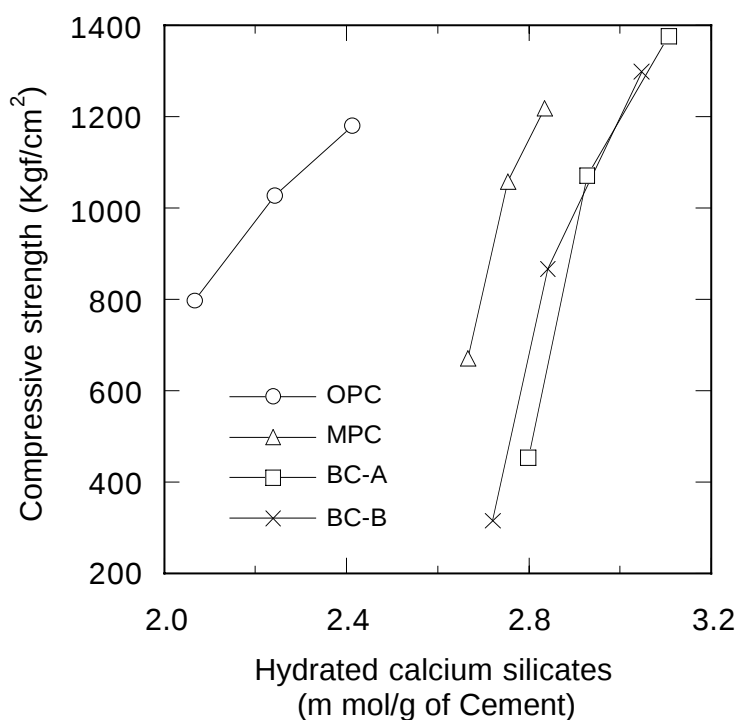


Fig. 5. 28 Relationship between hydrated calcium silicates and compressive strength

従って、水和したSiO₂の全てがC-S-Hの生成に費やされるものとし、なおかつ全てのC-S-Hの組成が一定であると仮定すれば（厳密には、ビーライト起源のC-S-HのC/Sモル比およびH/Sモル比はエーライト起源のものとは異なる²⁵⁾³⁵⁾とされているが、諸説あるC-S-Hの組成をその起源ごとに仮定して個別に計算してもあまり意味をなさないと判断して）、水和したカルシウム

シリケートのモル数は生成した C-S-H の量に相当するものとみなすことができ、C-S-H 生成量の観点から各種の物性を解析することが可能となる。

いずれのセメントにおいても、水和したカルシウムシリケートのモル数（以下、C-S-H 生成量と表現）が増加するに従って強度は増大する傾向にあったが、単位 C-S-H 生成量当たりの強度はセメントの種類により大きく異なった。

OPC の場合、C-S-H 生成量が比較的少なくても初期材齢から高い強度を示したが、その後の材齢の進行により C-S-H 生成量が増加しても強度の増大は緩やかであった。一方、BC-A および BC-B の場合、初期材齢では C-S-H 生成量が多いにもかかわらず強度は低い値となったが、その後は材齢の進行によりわずかに C-S-H 生成量が増加しただけで強度は著しく増大した。また、MPC は両者の間に位置した。

これらのことから、上述の水和量と水和組織、空隙構造および強度の関係を以下のように整理して考えることができる。

OPC のように空隙質相とエーライト量が多くビーライト量が少ないセメントでは、C-S-H の生成と共に大型の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とエトリンサイト（またはモノサルフェート水和物）が比較的多量に生成するため、粗大な空隙が残存する初期材齢においては、大型の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ やエトリンサイトなどがこれらの空隙を効率的に充填することができ、C-S-H の生成量が少なくても空隙が微細化し高い強度を発現する。しかし、ある程度空隙が微細化してしまうと、大型の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はこれら微細な空隙を有効に充填することができず、かえって不均質な水和組織を形成するため、C-S-H 生成量が増加しても強度は増大しにくい。

一方、BC-A や BC-B のように空隙質相とエーライト量が少なくビーライト量が多いセメントの水和の初期段階においては、エトリンサイト（またはモノサルフェート水和物）の生成量は少なく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も C-S-H に取り込まれるような微細なものが少量しか生成せず、しかも水和物の大部分を占める C-S-H は高比表面積ではあるが微細なため、粗大な空隙を充填してそれらを不連続にするなどの効果は少なく、C-S-H 生成量が多くても低い強度となる。しかし、ある程度空隙が微細化してしまうと、わずかに C-S-H 生成量が増すだけでこれらを充填することが可能になり、その上、高比表面積で凝集エネルギーの大きい C-S-H と微細な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が比較的均質な水和組織を形成するため、強度は急激に増大する。10nm 以上の空隙を一括して評価したときにその量が多くても高い強度を示すのは、このような水和組織の差を裏付けるものと考えられる。

5.4.4 まとめ

- (1) 第3章で流動性の検討に使用した鉱物組成の異なるセメント4種のうち、高ビーライト系のセメントは他のセメントに比べて W/C の低減が容易で、初期材齢でも実用上問題のない強度が得られたが、同一 W/C で比較しても長期材齢における強度の増進は極めて顕著であった。しかし、高ビーライトセメントの長期材齢における結合水量は他のセメントに比べて少なく、低 W/C モルタルの強度に大きく影響する 10nm 以上の空隙の量も多いため、空

隙構造の相違だけで高ビーライトセメントの長期高強度を説明するのは困難であった。

- (2) 高ビーライトセメントでは、ビーライトが水和反応の主体となるため、他のセメントに比べて C-S-H 生成量（カルシウムシリケートの水和量から算出）が多いわりに Ca(OH)_2 生成量が少なく、C/S モル比のやや高い C-S-H と少量の C-S-H+微細 Ca(OH)_2 混合物とからなる外部水和物組織を形成する。このような外部水和物組織は、普通ポルトランドセメントのように大型の Ca(OH)_2 が析出した組織に比べれば均質なものとみなすことができる。
- (3) 初期材齢の高ビーライトセメントモルタル硬化体中には 50nm 以上の空隙が多く残存し、C-S-H 生成量が多いわりに低い強度を示す。これは、水和物の主体となる C-S-H が微細であるため、粗大な空隙を効率良く充填できないことに起因すると考えられる。その後の材齢では、主に C-S-H の積層に起因するとされる 10-50nm の空隙が一旦顕著に増加し、強度は C-S-H 生成量がわずかに増加しただけで急激に増大する。これは、空隙がある程度微細化した段階から、C-S-H が空隙を有効に充填できるようになり、C-S-H を主体とする均質な水和組織を形成するためと考えられ、10nm 以上の空隙を一括して評価したときにその量が多くても高い強度を示すことが水和組織の差を裏付けている。

5.5 無機混和材の添加がモルタルの強度発現に及ぼす影響

5.5.1 目的

第3章および第4章において、無機混和材を添加したモルタルは、混和材の種類に応じて特徴的な流動性（および流動性の経時変化）を示すことを明らかにしたが、無機混和材の添加は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費して低C/Sモル比のC-S-Hを生成するなど中長期の水和反応にも大きく影響し、その結果として硬化体の空隙構造も特徴的なものになること³⁶⁾³⁷⁾³⁸⁾が知られている。また、無機混和材の反応により生成する低C/Sモル比のC-S-Hは、ポルトランドセメント中のカルシウムシリケートから生成するものに比べて、高比表面積で凝集エネルギーが大きいこと⁹⁾や、シリケートアニオンの縮合度が大きいこと³⁹⁾なども報告されている。

空隙構造は硬化体の強度を最も強く支配するものであるが、前項で示したように、硬化体組織の均質さの程度も無視できない要因である。ここでいう硬化体組織の均質さとは、生成する水和物の形態や大きさ、水和物間の凝集力などによって差異を生じるものと考えることができ、上述のような無機混和材の反応により生成するC-S-Hの特徴は、硬化体組織の形成に影響していることが予想される。また、硬化体の組織や構造の相違に比べれば副次的な要因ではあるが、シリケートアニオンの縮合度などに代表されるC-S-Hの構造の相違がC-S-H粒子の強度を左右し、最終的には硬化体全体の強度にまで影響を及ぼすことも可能性として考えられる。

そこで本項では、無機混和材の添加がモルタルの強度に及ぼす影響を検討するとともに、硬化体を形成する主要な水和物であるC-S-Hの組成やC-S-H中のシリケートアニオンの縮合度を解析し、それらの相違と強度との関係を考察した。

5.5.2 試料および実験方法

(1) 試料

白色セメント単味（W）、またはWセメントに高炉スラグおよびシリカフュームをそれぞれ50%および10%添加した混合セメント2種（WSLおよびWSF）と普通ポルトランドセメント（OPC）を実験に供した。使用した普通ポルトランドセメント（OPC）、白色セメント、高炉スラグおよびシリカフュームの化学組成をTable1に示す。

Table 5. 10 Chemical composition of each cement and blending components (%)

	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Total
White cement	4.7	21.5	4.1	0.2	63.9	1.7	3.1	0.45	0.09	99.7
OPC	1.9	21.1	4.8	2.8	64.6	1.5	2.2	0.26	0.50	99.7
Blastfurnace slag	—	34.1	16.1	0.5	41.7	6.5	0.0	0.20	0.30	99.5
Silica fume	1.0	96.0	0.0	0.4	0.8	—	—	0.21	0.45	98.9

(2) モルタル圧縮強さ試験

JIS R 5201 に準じてモルタル (W/C=0.65、S/C=2.0) を混練した後、20℃水中養生、蒸気養生およびオートクレーブ養生の3通りの方法で養生し、所定材齢にて圧縮強さ試験を行った。養生条件を変えて試験したのは、C-S-H の構造にできるだけ大きな差異が生じることを期待したためである。蒸気養生の開始は成形後5時間とし、昇温速度 15℃/min.、最高温度 65℃、保持時間 4 時間、冷却は自然放冷とした。オートクレーブ養生の開始は、成形後1日とし、昇温速度 60℃/min.、最高温度 180℃、保持時間 5 時間、冷却は自然放冷とした。蒸気養生およびオートクレーブ終了直後から所定材齢までは 20℃水中養生とした。なお、細骨材は豊浦標準砂を使用し、有機混和剤は用いなかった。

(3) 空隙構造の測定

モルタル圧縮強さ試験用に調製した供試体の一部を、所定材齢にてアセトン浸漬により水和停止した後、D-dry 法により乾燥し、水銀圧入式ポロシメーターを用いて空隙径分布を測定した。

(4) C-S-H の組成と構造の測定

a) EPMA

材齢 28 日の各種硬化モルタル中の C-S-H について、EPMA によるポイント分析を行った。測定点は未水和セメント粒子の近傍とし、各 10 ポイントの測定から平均値を求めた。

b) FT-NMR

日本電子(株)社製の CP-MAS-NMR (Cross Polarization Magic Angle Spinning) システムを使用し、マジックアングルを 54.7 度、サンプルのスピンニングスピードを 3~4kHz に設定し、デルリ樹脂製のサンプルセルを用いて D-dry 法により乾燥したモルタル硬化体の測定を行った。測定には ^1H と ^{29}Si の二重共鳴 NMR を採用し、パルスシーケンスは Mass Gated Decouple 法とした。なお、内部標準にはシリコンゴム (−22 ppm from TMS) の小片を用い、ケミカルシフトの補正と各スペクトル強度比較の基準とした。ただし、WSL セメントおよび OPC を使用したモルタル硬化体は、十分な分解能が得られないため測定対象から除いた。

c) TMS-SFC-GPC

ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルジシロキサンおよびトリメチルクロロシランを用いる内川らの方法³⁹⁾ に準じて、材齢 28 日のモルタル硬化体をトリメチルシリル化した後、得られたシリケート誘導体を 10 時間 175℃に保持して溶媒および揮発成分 (モノマー、ダイマーおよびトリマー) を除去して不揮発成分 (ポリシリケート) を定量するとともに、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて、ポリシリケート誘導体の分子量分布を測定した。なお、GPC 用の装置の構成、測定条件等は内川らの方法と同一とした。また、トリメチルシリル化した試料の一部は日本電子モーレ(株)製の超臨界流体クロマトグラフ (SFC) による各種シリケート

誘導体の分離・分析に用いた。この際、SFCの検出器はレーザー光散乱検出器 (Evaporative Light Scattering Detector : ELSD) とし、溶離流体には超臨界状態の CO_2 を使用した。

5.5.3 結果

(1) 空隙径分布とモルタル圧縮強さの関係

養生条件を変化させた場合の各セメントの JIS モルタル圧縮強さをそれぞれ Fig. 5. 29 に示す。20℃ 水中養生の場合には、初期材齢では W セメントが WSF セメントより若干高い強度を示し、材齢 28 日では WSF セメントが逆転するものの、材齢 91 日では大差なかった。WSL セメントは全材齢を通じて最も低い強度を示した。蒸気養生でも、W セメントが普通セメントと並んで高い強度を示し、WSL セメントは比較的低い強度を示した。WSF セメントは初期材齢では W セメントを上回る強度を示したが、強度の伸びが乏しく、蒸気養生後 28 日では WSL セメントと大差なかった。オートクレーブ養生の場合は、WSL セメントが W セメントを上回る強度を示し、WSF セメントの強度は比較的低かった。一般に水セメント比 (W/C) が低いほどシリカフュームの初期強度増進効果は大きいことが知られているが、本研究の場合、W/C が 0.65 と高く、有機混和剤を用いない JIS 規格のモルタルであり、シリカフュームの分散によるマイクロファイバー効果が現われ難かったために、全般的に WSF セメントモルタルは低強度を示したものと考えられる。

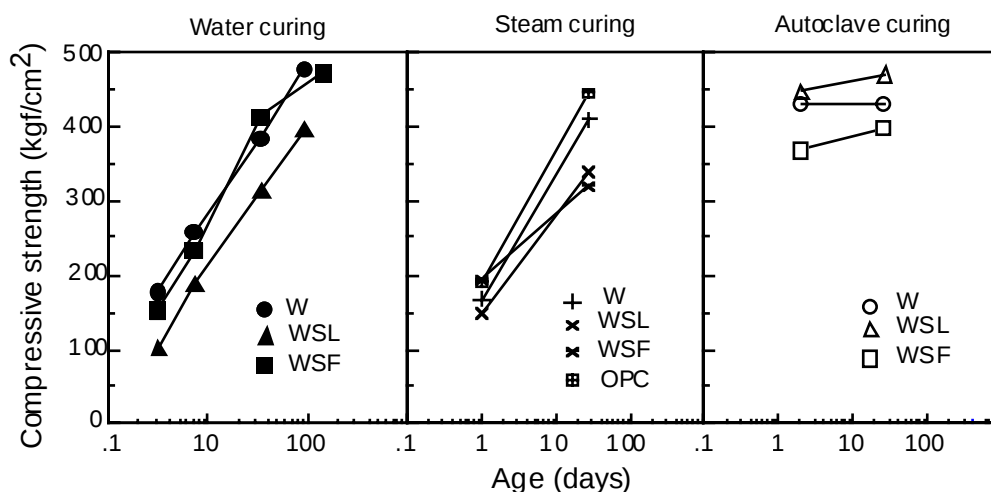


Fig. 5. 29 Compressive strength of mortar (W/C=0.65, S/C=2.00) of each cement cured under various conditions

養生条件の異なる各種硬化モルタルの空隙径分布を Fig. 5. 30 に示す。20℃ 水中養生の場合、W セメントの全空隙量が最も少なく、次いで WSL セメント、WSF セメントの順であり、この傾向は他の養生条件の場合も同様であった。

一方、強度と密接な相関がある 20nm 以上の空隙量²⁾¹⁴⁾は、20℃ 水中養生の場合、初期材齢で

は WSL セメント>WSF セメント>W セメントの順であったが、WSF セメントは材齢の経過に伴う緻密化が著しく、長期材齢では WSL セメント>W セメント>WSF セメントの順となった。蒸気養生の場合、養生直後の 20nm 以上の空隙量は W セメント $\geq$ OPC>WSL セメント>WSF セメントの順であったが、養生後 28 日では WSL セメントが最も少なくなった。オートクレーブ養生の場合は、長期材齢における蒸気養生の場合と同様の傾向を示した。このように 20nm 以上の空隙量の傾向は、全体的には強度と良く対応したが、詳細に検討すると対応しないものも散見される。

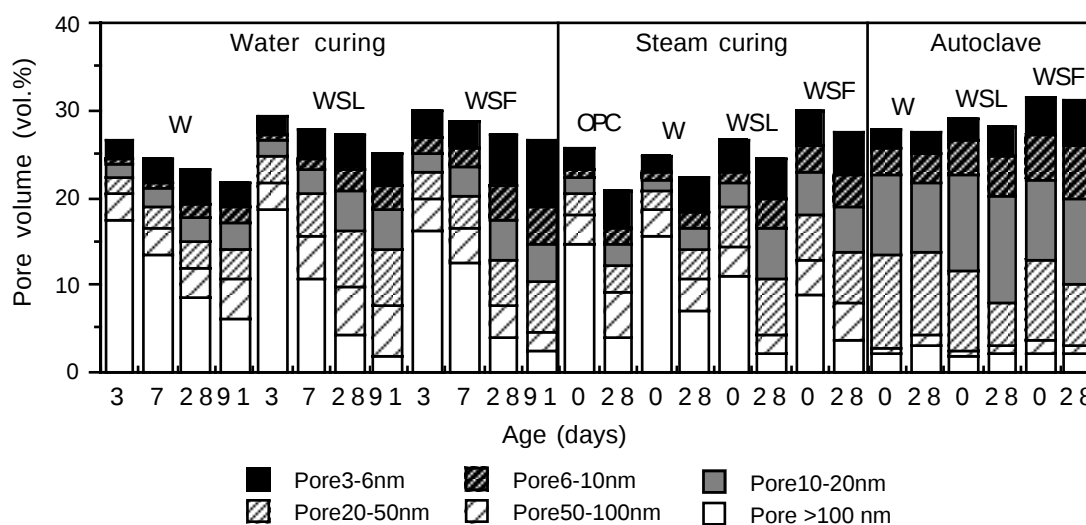


Fig. 5. 30 Pore size distribution of hardened mortar prepared from various cements cured under different conditions

Fig. 5. 31は全空隙量および 20nm 以上の空隙量とモルタル圧縮強さとの関係を示す。全空隙量とモルタル圧縮強さの関係においては、養生条件別に比較すると、オートクレーブ養生の場合に単位全空隙量あたりの強度が最大となった。20℃水中および蒸気養生の場合についてセメントの種類別に比較すると、単位全空隙量あたりの強度は WSF セメント>WSL セメント>W セメントの順であった。シリカフュームの添加やオートクレーブ養生により単位全空隙量あたりの強度が高くなる理由は、Fig. 5. 30に示すように、全空隙に占める 20nm 以上の空隙の割合が減少し、多数存在するそれ以下の微細な空隙に応力が分散することが主因と考えられる²⁾。

一方、20nm 以上の空隙量と強度との関係は全体的にはほぼひとつの直線で近似され、特に 20℃水中養生の場合に高い相関 ($r=0.946$) を示したが、蒸気養生の場合の WSL セメントおよび WSF セメントと、オートクレーブ養生の場合の WSF セメントは、20nm 以上の空隙量が比較的少ないにもかかわらず低い強度を示した。このような回帰直線からの乖離の原因は、前項でも示したように、主に水和物の形態や大きさ、水和物間の凝集エネルギーなどに起因する硬化体の組織の相違によるものと考えられる。しかし、本実験のように養生条件が大きく異なる場

合には、水和物（特に C-S-H）の構造も異なると考えられ、それに伴って硬化体組織や水和物粒子の強度が変化し、強度に影響している可能性も存在する。なお、一般に水和物の強度は結晶度が向上すると高くなるのに対して、水和物の結晶度が向上すると比表面積が低下するとともに格子欠陥も減少するので、水和物粒子間の凝集エネルギーは低下する⁴⁰⁾ことが知られている。

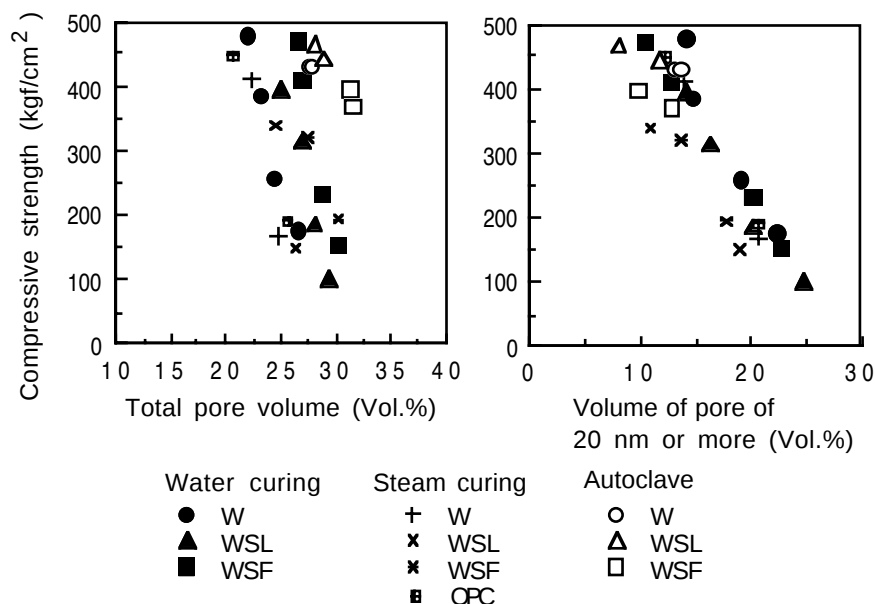
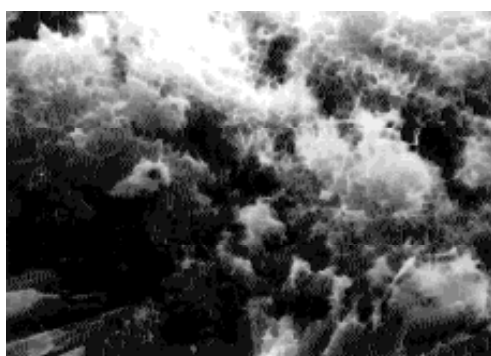


Fig. 5. 31 Relationships between pore size distribution and strength of hardened mortar prepared from various cements cured under different conditions

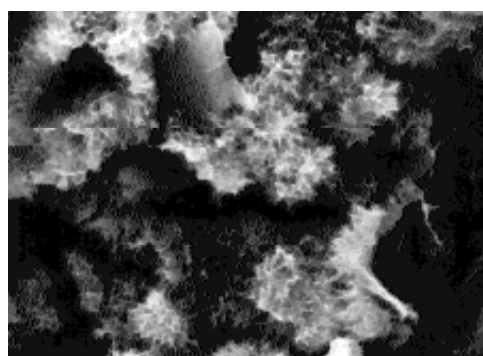
(2) 生成水和物の種類および組織

材齢 28 日の硬化モルタルの破断面の代表的な SEM 像を Fig. 5. 32 に示す。SEM 観察と粉末 X 線回折の結果から、20℃ 水中養生では、水酸化カルシウム、エトリンガイトおよびモノサルフェイト水和物の存存が確認され、C-S-H は Type III C-S-H と共に Type I C-S-H が多く観察された。蒸気養生では、生成水和物の種類は 20℃ 水中養生の場合と同様であるが、Type I C-S-H がやや大きく成長しており、結晶度の向上が認められる。オートクレーブ養生では、水酸化カルシウム、エトリンガイトおよびモノサルフェイト水和物が消失するかわりにハイドロガーネットが生成し、トバモライトの (220) 面に起因する粉末 X 線回折ピークが増大した。また、オートクレーブ養生の W セメントでは、Type II C-S-H に似た形態のトバモライトの網状組織が認められた。このような水和物の種類の変化、結晶度の向上および組織の変化は、オートクレーブ養生において生成する水和物の凝集エネルギーが他の養生に比べて低いことを示唆している。オートクレーブ養生において高強度を発現した WSL セメントでは、網状組織は比較的少なく Type I C-S-H に似た形態のトバモライトが大半を占めていた。この形態のトバモライトは、網状組織を示すものに比べ凝集エネルギーの低下は少ないと考えられる。一方、WSF セメントでは、シリカフェーム粒子とおぼしき球形の粒子から箔状のトバモライトが成長して粒子間を

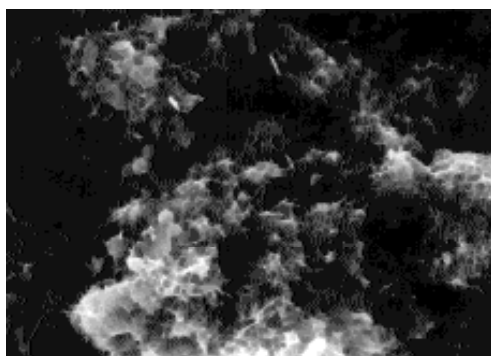
結合しているが、その形状と粗な組織から判断して、粒子間の接触面積が小さく粒子間の結合力は比較的弱いものと判断される。



(1) W water curing at 20°C



(2) W steam curing at 65°C

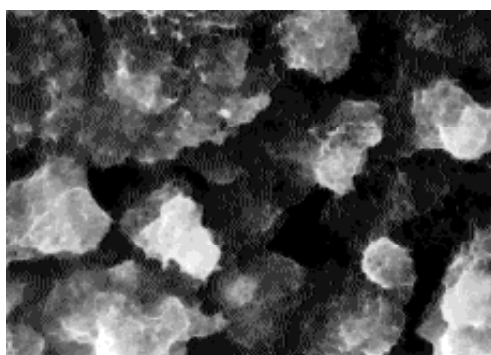


(3) W autoclave curing at 180°C



(4) WSL autoclave curing at 180°C

5 μ m



(5) WSF autoclave curing at 180°C

Fig. 5. 32 Scanning electron micrographs of hardened mortars cured for 28 days

(3) C-S-H の組成

材齢 28 日の各種硬化モルタルについて、EPMA により測定した C-S-H の組成を Table 5. 11 に示す。硬化体中に生成した C-S-H の C/S モル比はその生成部位によって異なり、未反応混合材粒子に近づくほど C/S モル比は低下することが知られている³⁰⁾。本報告では、末水和セメント粒子近傍を測定したため、20℃水中養生および蒸気養生の場合のセメントの種類の違いによる C/S モル比の相違は比較的小さいが、高炉スラグおよびシリカフュームの添加による C/S モル比の低下が認められる。オートクレーブ養生では高炉スラグおよびシリカフュームの添加による C/S モル比の低下は他の養生条件の場合に比べて著しく、その値は 1.3~1.4 程度となった。混合材の添加により生成する低 C/S モル比の C-S-H は比表面積が大きく、従って、凝集エネルギーが大きいことが知られているが^{30,31)}、オートクレーブ養生の場合には、上述の SEM 観察および粉末 X 線回折の結果からわかるように結晶度が向上してトバモライトに変化するため、形態とそれらが形成する組織が変化し、C/S モル比の如何に関わらず凝集性は低下するものと考えられる。

Table 5. 11 Chemical composition of C-S-H in hardened mortar at
28 days measured by EPMA

Curing condition	Cement	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Total	C/S molar ratio
Water	W	28.7 (3.1)	2.4 (0.5)	0.2 (0.2)	43.1 (1.8)	2.0 (0.4)	1.4 (0.4)	0.15 (0.08)	0.01 (0.01)	77.9 (3.2)	1.63 (0.22)
	WSL	27.9 (6.4)	4.1 (1.3)	0.2 (0.1)	36.7 (2.7)	1.8 (0.7)	1.4 (0.2)	0.11 (0.07)	0.04 (0.03)	72.3 (8.9)	1.48 (0.35)
	WSF	26.9 (6.5)	2.2 (0.7)	0.2 (0.1)	39.3 (4.2)	1.7 (1.0)	1.3 (0.3)	0.10 (0.02)	0.02 (0.01)	71.7 (11.1)	1.62 (0.30)
Steam	OPC	29.1 (1.5)	1.8 (0.5)	1.2 (0.4)	42.1 (3.5)	1.0 (0.6)	0.9 (0.2)	0.12 (0.08)	0.10 (0.05)	76.4 (2.4)	1.56 (0.20)
	W	27.5 (1.6)	2.2 (0.3)	0.1 (0.1)	45.9 (2.2)	1.6 (0.7)	1.5 (0.3)	0.12 (0.05)	0.02 (0.01)	79.0 (2.2)	1.80 (0.14)
	WSL	22.9 (3.5)	3.6 (1.4)	0.3 (0.1)	33.1 (5.4)	1.2 (0.3)	1.8 (1.5)	0.12 (0.09)	0.08 (0.03)	65.5 (6.6)	1.69 (0.23)
	WSF	26.8 (5.2)	2.3 (0.6)	0.2 (0.2)	38.3 (5.3)	1.4 (0.9)	1.2 (0.4)	0.08 (0.07)	0.03 (0.03)	70.5 (10.3)	1.56 (0.25)
Autoclave	W	29.8 (6.3)	1.5 (0.3)	0.1 (0.1)	43.5 (4.7)	1.1 (0.3)	9.3 (7.2)	0.35 (0.20)	0.06 (0.02)	85.7 (5.1)	1.65 (0.50)
	WSL	24.1 (4.7)	3.8 (1.1)	0.1 (0.0)	31.5 (3.0)	0.3 (0.2)	1.1 (0.3)	0.21 (0.08)	0.21 (0.11)	61.4 (8.5)	1.37 (0.19)
	WSF	28.6 (6.5)	2.9 (0.9)	0.1 (0.0)	35.1 (1.2)	1.9 (0.9)	1.4 (0.5)	0.09 (0.01)	0.04 (0.09)	70.0 (8.6)	1.35 (0.25)

(4) C-S-H の構造

ガラス相ないし非晶質相の構造は、粉末X線回折におけるハローのパターンの差から推定できることもある³⁹⁾が、本研究における硬化モルタル試料中のペースト部分のハローのパターンはどれも 2θ (CuK α) = 29~30°の間にあり、セメントの種類や養生条件が変わっても大きな相違は認められなかったため、NMR や TMS 等の手法を用いて C-S-H の構造的な検討を行った。

a) NMR

養生条件の異なる硬化 W セメントモルタルの NMR 測定結果を Fig. 5. 33 に示す。-22ppm のピークはリファレンスとして用いたシリコンゴムのものである。²⁹Si-NMR では、シリケートアニオンの構造はケミカルシフトの相違により Q_0 (SiO_4^{4-} 単量体)、 Q_1 (鎖端)、 Q_2 (鎖中央部)、 Q_3 (鎖分岐部) および Q_4 (三次元構造) の 5 種類に大別される。本研究で測定した硬化 W セメントモルタルの場合、 Q_0 は未水和のエーライトおよびビーライトに起因し、 Q_4 は細骨材として用いた豊浦標準砂に起因する。 Q_1 、 Q_2 および Q_3 は C-S-H 中のシリケートアニオンに起因するもので、これらのピークの強度とその比率から C-S-H の生成量と構造を特定することができる⁴¹⁾⁴²⁾。

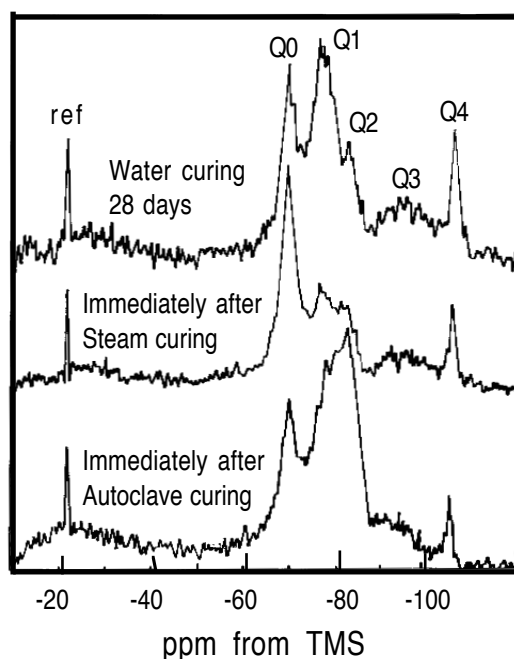


Fig. 5. 33 NMR spectra of hardened W cement mortar

Fig. 5. 34 に Q_1 および Q_2 ピークの強度と Q_1/Q_2 ピーク強度比の経時変化を示し、Fig. 5. 35 にそれらと 20nm 以上の空隙量との関係を示す。シリケートアニオンの縮合度は空隙構造に直接関係するものではないが、強度発現のメカニズムを考察するために、強度に影響する主要な

因子である 20nm 以上の空隙量を媒介として、シリケートアニオンの縮合度と強度との関係を検討した。Fig. 5. 34より、水和の進行に伴って未水和のエーライトおよびビーライト量に関連する Q_0 ピーク強度は減少し、生成した C-S-H 量に関連する Q_1 および Q_2 ピーク強度は増大したが、オートクレープ養生や 20℃ 水中養生の長期材齢では減少する傾向も認められる。 Q_1 ピークは、シリケートチェーンの端部を形成し、 Q_2 ピークはチェーン中央部を形成するもので、 Q_1/Q_2 強度比は C-S-H 中のシリケートアニオンの縮合度に関係する指標となり、 Q_1/Q_2 強度比が低いものほど縮合度は高い。Fig. 5. 34の Q_1/Q_2 強度比の経時変化より、C-S-H 中のシリケートアニオン鎖は養生温度が高くなるほど長くなる (Q_1/Q_2 強度比は低下) 傾向にあった。

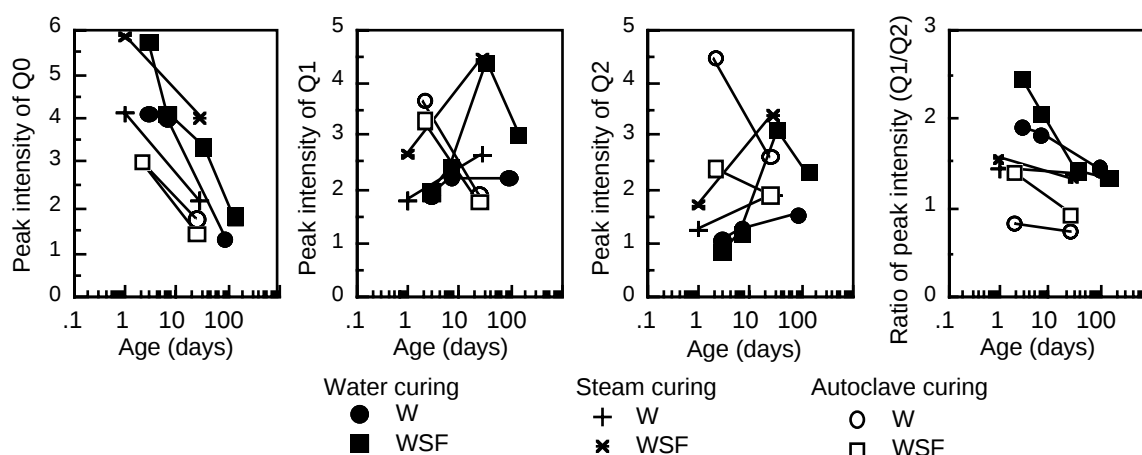


Fig. 5. 34 Change of NMR peak intensity and peak intensity ratio of hardened mortar with time

Fig. 5. 35に示すように、20nm 以上の空隙量を目安として比較すると、20℃ 水中養生では、20nm 以上の空隙量が同じ場合は何れのセメントもほぼ同程度の縮合度を示した。また、蒸気養生をしたセメントモルタルにおける縮合度は、初期材齢の W セメントモルタルを除いて 20nm 以上の空隙量が同程度の 20℃ 水中養生のものと大差なかった。一方、オートクレープ養生では、WSF セメントモルタルは 20℃ 水中養生のものと大差ないが、W セメントモルタルは 20nm 以上の空隙量が同程度のものより高い縮合度を示した。

b) TMS-SFC-GPC

TMS 処理した材齢 28 日の硬化 W セメントモルタルの超臨界流体クロマトグラムを Fig. 5. 36 に示す。SFC では、従来のガスクロマトグラフや GPC では困難であったテトラマー以上のポリシリケートの分離を鮮明に行うことができる。SFC において検出器に FID を用いた場合、分離はオククマー程度までに留まるが³⁰⁾、新しく開発されたレーザー光散乱検出器 (ELSD) を用いればモディファイヤーとしてエタノールを使用することができ、分離能が飛躍的に向上して 20 ~ 21 量体程度までの分離・検出が可能となった。モノマーが検出されていないのは、ELSD の

ネブライザー温度を 90℃ と高めに設定したためである。

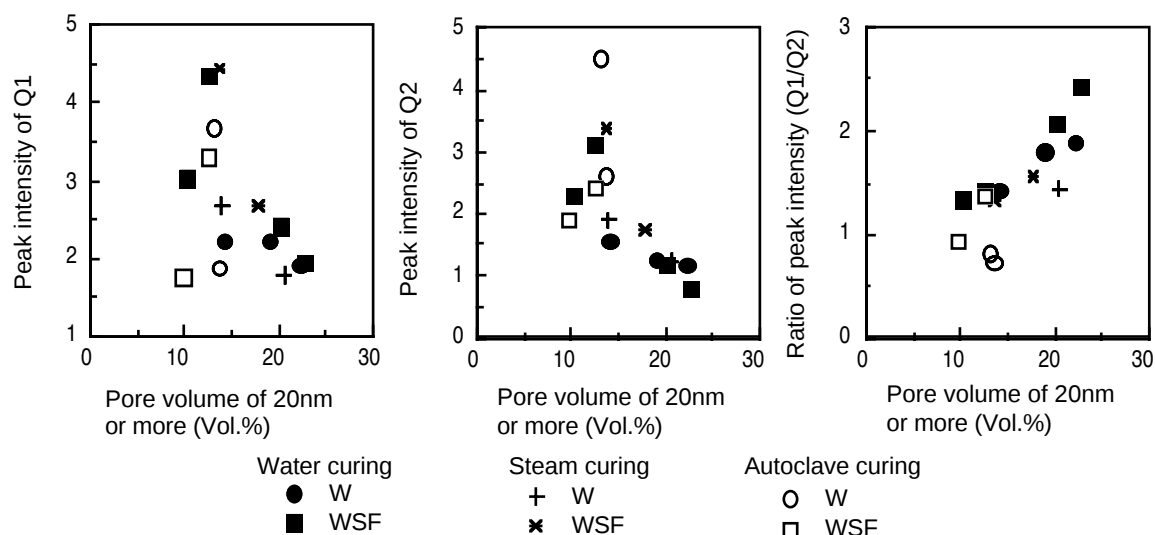


Fig. 5. 35 Relationships between NMR peak intensity and peak intensity ratio, and pore volume of 20nm or more of hardened mortar

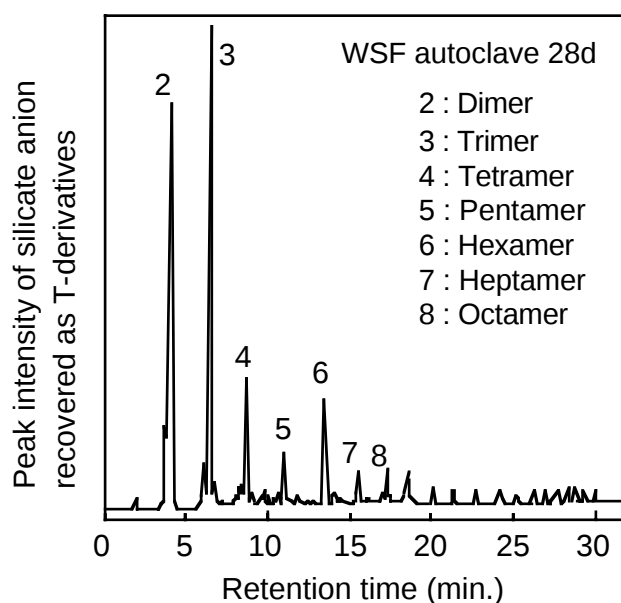


Fig. 5. 36 Super critical fluid chromatogram of hardened WSF cement mortar treated by TMS

材齢 28 日の各種硬化モルタル中の 20nm 以上の空隙量と、TMS 法により測定したポリシリケート量、TMS-SFC 法により分離・検出した各種シリケートアニオンのピークの強度および

TMS-GPC 法により測定した重量平均分子量との関係を Fig. 5. 37 に示。20nm 以上の空隙量が同程度の試料を比較して、オートクレーブ養生の W セメントモルタル中には、WSF セメントに比べて同一 20nm 以上空隙量に対するダイマーの量が多いことが確認される。また、オートクレーブ養生において最も高強度を発現した WSL セメントモルタル中にはヘプタマー以上の高縮合度のシリケートアニオンとダイマーが W セメントモルタルの場合の 2 倍近く存在する。

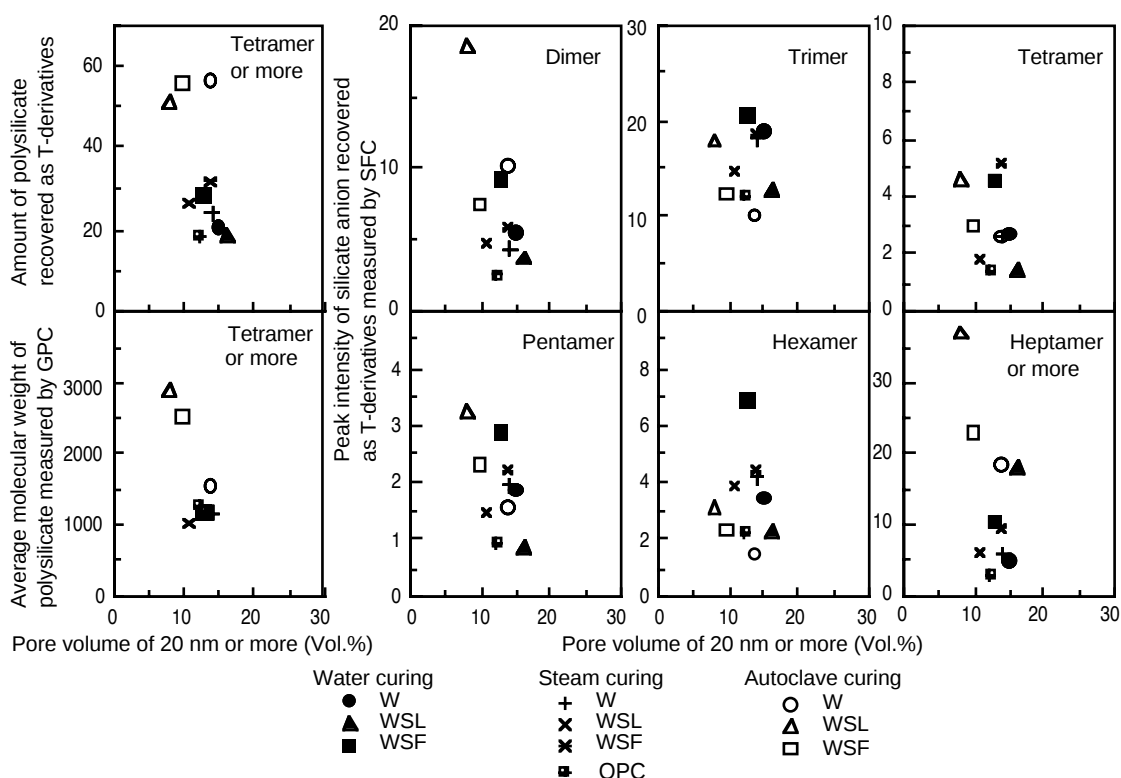


Fig. 5. 37 Relationships between amount and average molecular weight measured by GPC, peak intensities of various silicate anions measured by SFC, and pore volume of 20nm or more

5.5.4 考察

硬化セメントペースト、モルタルおよびコンクリートのような多孔質材料の強度を支配する要因としては第一に空隙構造が上げられ、次いで、Jambor⁴³⁾が水和物の種類の影響を指摘していることや前項の結果からも明らかなように、構成材料粒子の大きさや形態、粒子相互間の凝集エネルギーなど組織形成に関わる要因が上げられる。更に、3 番目の要因としては、構成材料粒子の強度の影響が考えられる。例えば、通常の W/C の硬化体の強度は、20nm ないし 50nm 以上の空隙量と高い相関を示す²⁾¹⁴⁾。しかし、空隙構造が同一であっても、硬化体を構成する材料粒子間の凝集エネルギーが異なれば、発現する強度は異なり、凝集エネルギーが大きいほど高い強度を示す⁴⁴⁾。また、Feldman ら⁴⁵⁾が強度を推定するためには空隙率とともに水和物の密

度や結晶の発達度合いも考慮する必要があるとしていることや、超高強度コンクリートの製造には高強度の骨材が必要とされている⁷⁾ことから、構成材料粒子の強度が要因のひとつであることがわかる。

Fig. 5. 32に示した SEM 観察の結果より、蒸気養生のモルタル硬化体中に生成する C-S-H は 20℃ 水中養生の場合に比べて成長した結晶度の高いものであり、その凝集エネルギーは低いと考えられる。また、オートクレープ養生で生成する水和物の種類および形態は、20℃ 水中養生および蒸気養生の場合と大きく異なり、その結晶度も蒸気養生の場合より向上するので、それらの凝集エネルギーは、20℃ 水中および蒸気養生の場合に比べて相当に低いと考えられる。従って、20nm 以上の空隙量が同程度であれば、セメントの種類に関係なく、オートクレープ養生および蒸気養生をしたものは 20℃ 水中養生のものよりも低い強度を示すはずである。

Fig. 5. 31に示したように、蒸気養生の WSL セメントおよび WSF セメントとオートクレープ養生の WSF セメントではこの影響が認められたが、蒸気養生の W セメント、オートクレープ養生の W セメントおよび WSL セメントは凝集エネルギーが低下しているにも関わらず、20℃ 水中養生の場合との差異は認められなかった。この両者の違いはそれほど顕著なものではないので断言はできないが、強度に影響を与える要因として、空隙構造や硬化体組織の形成に関わる凝集エネルギーなどの他に第三の要因が存在することを示唆するものであろう。

Fig. 5. 35および Fig. 5. 37より、凝集エネルギーの低下にもかかわらず単位空隙量（20nm 以上）の強度が 20℃ 水中養生の場合と同等であったオートクレープ養生の W セメントおよび WSL セメントでは、シリケートアニオンの縮合度が高い値を示しているようである。上述の空隙量と強度の関係に有意な差があると見るならば、シリケートアニオンの縮合度の増大が凝集エネルギーの低下を補完していると考えることができる。

多くの有機化合物に見られるように、重合度（縮合度）の増大と強度の向上とは良い相関がある⁴⁶⁾。このような物質に関する一般則と本項での実験結果とを併せて考えると、珪酸カルシウム水和物中のシリケートアニオンの縮合度の増大は珪酸カルシウム水和物の強度向上に関与しているものと推測される。

5.5.5 まとめ

- (1) 20nm 以上の空隙量は強度との間に高い相関が認められたが、蒸気養生の WSL セメントおよび WSF セメントとオートクレープ養生の WSF セメントは、20nm 以上の空隙量が同程度の他のセメントモルタルに比べて若干低い強度を示した。
- (2) 20℃ 水中養生および蒸気養生の場合は、蒸気養生において Type I C-S-H の結晶が成長する以外は生成物の種類に違いはなく、C-S-H の C/S モル比の相違は比較的小さかった。一方、オートクレープ養生では高炉スラグおよびシリカフュームの添加による C/S モル比の低下が顕著であった。オートクレープ養生では、Type II C-S-H の形態を示すトバモライトの三次元網膜状の組織が認められ、アルミン酸カルシウム水和物はハイドロガーネットであり、何れも結晶が発達したものであった。オートクレープ養生におけるこのような水和物の特

徴は、それらの凝集エネルギーが20℃水中養生に比べて低いことを示すと考えられる。

- (3) 各種セメントモルタル中のC-S-Hのシリケートアニオンの縮合度は、材齢が長くなるほど、養生温度が高くなるほど増大する。オートクレーブ養生ではセメントの種類ごとの差が大きく、最も高い強度を発現したWSLセメントモルタル中にはヘプタマー以上の高縮合度のシリケートアニオンとダイマーが著しく多く認められた。
- (4) シリケートアニオンの縮合度は空隙構造に直接関係するものではないが、強度発現のメカニズムを考察するために、強度に影響する主要な因子である20nm以上の空隙量を媒介として、シリケートアニオンの縮合度と強度との関係を検討した。20℃水中養生では何れのセメントモルタルも空隙量が同程度であれば縮合度もほぼ同じレベルにあり、モルタル強度と高い相関を示したが、オートクレーブ養生では、空隙量は同レベルであっても縮合度は異なり、例えば、WSLセメントの場合のようにシリケートアニオンの縮合度が高いものは空隙量に比し高い強度を示した。
- (5) オートクレーブ養生の際にWSFセメントが20nm以上の空隙量が同程度のものに対して低い強度を示すのは、水和物の種類の変化と結晶度の向上により水和物間の凝集エネルギーが低下したためと考えられる。一方、オートクレーブ養生のWセメントおよびWSLセメントの強度がWSFセメントより高いのは、水和物間の凝集エネルギーの低下をシリケートアニオンの縮合度の増大、即ち水和物の強度の向上により補ったためと考えることができる。

5.6 第5章の結論

第2章～第4章のなかで取り扱った流動性に関わる各種材料のキャラクターのなかから、細骨材の粒子形状、セメントの粉末度および粒度分布と細骨材の粒度、セメントの鉱物組成、無機混和材の種類などを取り上げて、強度に及ぼす影響を検討した。検討にあたっては、硬化体の強度を支配する要因である「硬化体の組織と構造」を3つのレベルに大別して考察を行った。第1のレベルは、強度に最も大きく影響する硬化体の空隙構造であり、第2のレベルは、空隙量や空隙径分布といったデータからでは評価することのできない硬化体の組織に関するもので、3番目は、水和物粒子の強度や、水和物の形態、水和物間の凝集力などに関与すると考えることのできる水和物の構造に関するものである。得られた結果を以下に示す。

- (1) 球形骨材を使用して固体粒子の充填性を向上させることにより、大きく W/C を低減させることが可能となり、材令1日で $1,200\text{kgf/cm}^2$ 以上という早期高強度が得られた。また、固体粒子の充填率とモルタルの流動性を高めるために必要なセメントおよび細骨材の粒度分布は、細骨材セメント比 (S/C) によって異なる。低 S/C の場合にはセメントの粒度分布をブロードにすると、大幅な水セメント比 (W/C) の低減が可能となり、シリカフュームを用いなくても従来セメント以上の高強度が得られた。
- (2) 固体粒子の充填性の向上により W/C を約 20%以下にまで低減したモルタルの場合には、セメントの水和量の差は小さく強度への影響は認められなかったが、これ以上の W/C では主にセメントの水和量に応じて強度（特に初期材齢）に差異を生じた。また、汎用コンクリート程度の W/C の領域では、硬化体の強度は 20nm ないし 50nm 以上の空隙の量と高い相関を示すとされているが、W/C が 25%以下のモルタルでは、より微細な 10～50nm の空隙が強度に対して支配的であった。
- (3) 流動性の検討に第3章で使用した鉱物組成の異なるセメント4種のうち、高ビーライト系のセメントは他のセメントに比べて W/C の低減が容易で、初期材齢でも実用上問題のない強度が得られたが、同一 W/C で比較しても長期材齢における強度の増進は極めて顕著であった。しかしながら、高ビーライトセメントの長期材齢における結合水量は他のセメントに比べて少なく、低 W/C モルタルの強度に大きく影響する 10nm 以上の空隙の量も多いため、空隙構造の相違だけで高ビーライトセメントの長期高強度を説明するのは困難であった。
- (4) 鉱物組成の異なるセメントを用いた低 W/C モルタルにおける水和量、水和組織および空隙構造の解析から、高ビーライトセメントでは、他のセメントに比べて C-S-H 生成量が多いわりに Ca(OH)_2 生成量が少ないため、初期材齢における比較的粗大な空隙を充填することが難しく、初期強度を発現しにくいと考えられる。しかし、材齢が進んで、ある程度空隙が微細化すると、わずかに C-S-H 生成量が増すだけでこれらを充填することが可能となり、高比表面積の C-S-H を主体とする比較的均質な水和組織を形成するため、中長期材齢で強度が急激に増大すると考えられる。

- (5) 無機混和材を添加したモルタルを各種条件下で養生して強度を比較したところ、20℃水中養生においては何れのセメントの場合でも 20nm 以上の空隙量が強度と高い相関を示したが、蒸気養生における高炉スラグまたはシリカフュームの添加と、オートクレーブ養生におけるシリカフュームの添加は、空隙量 (20nm 以上) の割に低い強度をまねく傾向にあった。その一方、オートクレーブ養生における白色セメント単味の場合や高炉スラグを添加した場合などでは、上述のような強度低下の傾向は認められなかった。
- (6) 養生条件の変更に伴う水和物の種類や形態、組織などの変化を観察した結果から、上述のような高温養生における単位空隙量 (20nm 以上) あたりの強度の低下は、主に水和物粒子間の凝集力の低下によるものと考えられた。一方、オートクレーブ養生における白色セメントや高炉スラグ混合白色セメントのように、高温養生をしても単位空隙量 (20nm 以上) あたりの強度が低下しないケースでは、C-S-H のシリケートアニオンの縮合度が高くなる傾向にあり、縮合度の増大に伴う水和物の強度の向上によって、水和物の種類の変化と結晶度の向上に伴う凝集エネルギーの低下を補ったものと推察された。

参考文献

- 1) 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, 高強度化のためのセメントの開発と水和の理論, セメント・コンクリート, No.546, Aug., pp.6-11 (1992)
- 2) H. Uchikawa, Similarities and Discrepancies of Hardened Cement Paste, Mortar and Concrete from the Standpoints of Composition and Structure, Advances in Cement Manufacture and Use, Engineering Foundation Conferences, Potosi, Missouri, pp.271-294 (1988)
- 3) B. Osbaeck, Prediction of Cement Properties from Description of the Hydration Processes, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, Vol.4, pp.504-510 (1992)
- 4) 狩野和弘, 坂井悦郎, 大門正機, 超速硬セメント硬化体の相組成とエトリンサイト生成のモデル化, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.44-49 (1997)
- 5) 坂井悦郎, 加藤昌宏, 浅賀喜与志, 大門正機, セメントの相組成モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.1, pp.101-106 (1998)
- 6) S. Brunauer, et al, The Stoichiometry of the Hydration of Dicalcium Silicate and Tricalcium Silicate at Room Temperature, Journal of American Ceramic Society, 80 (2), p.761 (1958)
- 7) 建設省総合技術開発プロジェクト, 鉄筋コンクリート造建築物の超軽量・超高層化技術の開発 (1989)
- 8) 友沢史紀, 陳 庭, 細谷俊夫, 高強度コンクリート用バインダーの開発及び性能評価に関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集 No.46, pp.832-837 (1992)
- 9) 北村昌彦, 田中 勲, 鈴木信雄, 球状化セメントを使用したコンクリートの基礎性状, セメント・コンクリート論文集 No.45, pp.168-173 (1991)
- 10) 一家, 鈴木, 山本, 武, 佐竹, 田中; セメント・コンクリート, No.538, Dec., pp.1-6 (1991)
- 11) 西堀忠信, 山本修章, 田野口耕一, 骨材の形成する空隙と流動性に関する研究, セメント技術年報 32, pp.148-151 (1978)
- 12) 松下博通, 田中邦博, 近田孝夫, 砕砂コンクリートの細骨材率に関する一考察, セメント技術年報 42, pp.88-91 (1988)
- 13) 松下博通, 近田孝夫, 余剰ペースト理論の配合設計への適用に関する研究, セメント・コンクリート論文集 No.43, pp.84-89 (1989)
- 14) 内川 浩, 羽原俊祐, 沢木大介, 混合セメントモルタル及びコンクリートの硬化体構造が強度発現性状に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.44, p.330 (1990)
- 15) 江口 仁, 名和豊春, 大久保正弘, モルタルの流動性及び強度性状に及ぼす混練時間の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.149-154 (1991)
- 16) 小沢一雅, 白木 久, 藤木輝己, 締固め不要コンクリートの品質に及ぼす練りませ因子の影響

- 響, コンクリートの製造システムに関するシンポジウム論文集 (1992)
- 17) M. Buil, P. Witier, F. de Larrard, M. Detrez and A. M. Paillere, Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, CANMET SP-91, Vol.2, pp.959-971, Madrid, Spain (1986)
 - 18) 名和豊春, 深谷泰文, 鈴木清孝, 柳田克巳, 高ビーライト系セメントを用いた高流動・高強度コンクリートに関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.143-148 (1993)
 - 19) 田中 光男, 原田 宏, 名和豊春, 栃木 隆, 高ビーライト系ポルトランドセメントーセメントの性質と低熱, 高流動・高強度コンクリートへの適用ー, コンクリート工学, Vol.31, No.9, pp.18-27 (1993)
 - 20) 原田 宏, 榎木 隆, 高橋重松, 青木史朗, 低熱ポルトランドセメントを用いたコンクリートの特性とマスコンクリートへの適用, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.326-331 (1993)
 - 21) 内川 浩, 羽原俊祐, 沢木大介, 野村幸治, 高ビーライトセメントの水和反応, 硬化体構造と物理性状, セメント・コンクリート論文集, No.45, pp.52-57 (1991)
 - 22) 栗原正美, 竹田宣典, 十河茂幸, ビーライト系低発熱コンクリートの強度および耐久性に及ぼす養生の影響, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.154-159 (1993)
 - 23) 石崎倫朗, 浅賀喜与志, 大門正機, 高橋 茂, ポルトランドセメントの水和反応における各構成鉱物の反応率の測定, セメント技術年報, No.42, pp.40-43 (1988)
 - 24) K. L. Scrivener, H. H. Patel, P. L. Pratt and L. J. Parrott, Analysis of Phases in Cement Paste using Backscattered Electron Images, Methanol Adsorption and Thermogravimetric Analysis, Microstructural Development During Hydration of Cement, MRS Proc., Vol.85, pp.67-76, Boston, Massachusetts, U.S.A., Dec.2-4 (1986)
 - 25) 吉田孝三郎, 低発熱セメントの水和反応による組織形成と強度発現, 東京工業大学博士論文 (1994)
 - 26) I. Odler and J. Schuppstuhl, Combined Hydration of Tricalcium Silicate and β -Dicalcium Silicate, Cement and Concrete Research, Vol.12, pp.13-20 (1982)
 - 27) W. Lieber, Effect of Inorganic Boron Compounds on the Setting and Hardening of Portland Cements, Zement-Kalk-Gips, No.9/81, pp.473-475 (1981)
 - 28) 小野吉雄, 未水和セメントの鉱物相と水和特性, コンクリート工学, Vol.19, No.11, pp.10-14 (1981)
 - 29) 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 の混合粉碎の効果, 窯業協会誌, Vol.93, No.4, pp.201-208 (1985)
 - 30) H. Uchikawa, K. Ogawa and S. Uchida, Influence of Character of Clinker on the Early Hydration Process and Rheological Property of Cement Paste, Cement and Concrete

- Research, Vol.15, pp.561-572 (1985)
- 31) 森 仁明・峯岸敬一・太田 威：アルカリ溶液中における $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の初期水和反応，セメント技術年報，No.23, pp.57-62 (1969)
 - 32) R. L. Berger, A. Bentur, N. B. Milestone and J. H. Kung, Structural Properties of Calcium Silicate Pastes: I, Effect of the Hydrating Compound, Journal of the American Ceramic Society, Vol.62, No.7-8, pp.358-366 (1979)
 - 33) G. Yamaguchi and S. Takagi, The Analysis of Portland Cement Clinker, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Part I Chemistry of Cement Clinker, Vol.1, pp.181-225, Tokyo, Japan, Oct.7-11 (1968)
 - 34) P. K. Metha, Concrete, Structure, Properties and Materials, 2nd Edition, Prentice Hall, Engelwood Cliffs, NJ, USA (1993)
 - 35) H.F.W.Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, pp.123-166 (1990)
 - 36) H. Uchikawa, Effect of Blending Components on Hydration and Structure Formation, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Vol.1, pp.249-280 (1986)
 - 37) H. Uchikawa, S. Uchida, T. Okamura, Role of Fly Ash on the Hydration and Structure formation of Ternary Components Blended Cement Composed of Blastfurnace Slag, Fly Ash and Portland Cement, Proceeding Shanghai, Ash Utilization Conference, Vol.2, Ash Use in Cement and Concrete, pp.65-1 (1991)
 - 38) H. Uchikawa and T. Okamura, Binary and Ternary Components Blended Cements, Progress in Cement and Concrete Vol.4: Mineral Admixtures in Cement and Concrete, Edited by S. L.Sarkar and S. N. Ghosh, ABI Books Private Ltd., pp.1-83 (1993)
 - 39) H. Uchikawa and R. Furuta, Cement and Concrete Research, Vol.11, No.1, p.65 (1981)
 - 40) J. M. Crennan, et al., Autoclaved Lime-Quartz Materials I, Some Factors Influencing Strength, Cement and Concrete Research, Vol.7, pp.493-502 (1977)
 - 41) K. A. Smith, et al., High-resolution Silicon 29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of Rock-Forming Silicate, American Mineralogist, Vol.68, p.1206 (1983)
 - 42) N. J. Clayden, et al., Solid State NMR Studies of Cement Hydration, Proc. British Ceramic Society, (35), p.55 (1984)
 - 43) J. Jambor, Pore Structure and Properties of Materials, Proc. of Inter. Symp., Part 2, pp.D75-96, Academica, Prague (1973)
 - 44) 内川 浩, 槻山興一, 超速硬セメント水和硬化体ペーストの組織の強さ, 窯業協会誌, No.83 (6), p.294 (1975)
 - 45) R. F. Feldman and J. J. Beaudoin, Microstructure and Strength of Hydrated Cement, Cement and Concrete Research, Vol.6, No.3, pp.389-400 (1976)

46) F. Bueche, Physical Properties of Polymers, John Wiley and Sons, Inc., pp.225-269 (1962)

6章 総括

従来のセメントは主に強度発現性状を重視した品質設計のもとに製造されており、多様化した最近のコンクリートの実状には適合しない場合もあるとの認識から、セメントの品質設計はこれまでよりも流動性を重視したものに移行するべきと考える。そこで本研究では、そのための基礎的知見を得ることを主な目的として、強度発現への影響をも考慮しながら、各種材料（ポルトランドセメント、無機混和材および細骨材）のキャラクターがモルタルの流動性に及ぼす影響について検討した。検討にあたっては、流動性を支配する要因を、「固体粒子の充填性」、「セメントの初期水和反応」および「セメントと有機混和剤の相互作用」という3種に大別し、それぞれの要因に深く関与すると考えられる各材料のキャラクターを抽出し、それらが流動性に及ぼす影響について議論した。また、このような観点から取り上げた流動性に関わる各種キャラクターのうちの一部については、「中長期の水和反応」と「硬化体の組織および構造の形成」に着目しながら、強度に及ぼす影響を検討した。

本研究で得られた主要な結論の要約を各章ごとに以下に示す。

第1章「緒論」では、本研究の背景と目的を述べるとともに、本研究で着目した流動性を支配する3つの要因とそれらに関与する材料のキャラクターについて、強度への影響も含めて、既往の研究を概説した。

第2章「固体粒子の充填性に関わるキャラクターと流動性の関係」では、固体粒子の充填性に対して最も関わりの深いキャラクターとして、「セメントの粉末度および粒度分布」を取り上げて検討した。また、固体粒子の充填性には、モルタルを構成する全ての固体材料の形状や粒度分布といった物理的性質が影響すると考えられたため、「細骨材の粒度」も検討の対象として加えた。その結果、セメントの初期水和特性に大きな差がなければ、セメントペーストおよびモルタルの流動性は固体粒子の充填性に強く依存し、充填性が向上すれば流動性も良好になることを明らかにした。また、固体粒子の充填性の向上に必要なセメントの粉末度および粒度分布は使用する細骨材の粒度によって異なり、このことがセメントペーストとモルタルの流動性の傾向に差を生じる原因になっていること、一般のコンクリートに使用される細骨材に対しては、セメントの粒度分布に最適の領域が存在することなどを示した。

第3章「セメントの初期水和反応に関わるキャラクターと流動性の関係」では、キャラクターとして「セメントの鉱物組成」と「無機混和材の種類」、「細骨材中の粘土鉱物」を取り上げ、セメントの初期水和反応とモルタルの流動性との関係を検討した。セメントの鉱物組成については、その影響が顕著に現れるよう、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤を用いて3通りの温度条件下で低W/Cのモルタルを練り混ぜ、流動性とその経時変化について解析した。その結

果、高ビーライト系のセメントは、普通ポルトランドセメントなどに比べて流動性が良好で経時変化も小さく、練混ぜ温度が異なっても安定した流動性を示すこと、セメントの初期水和反応は練混ぜ直後の流動性には影響するが、練混ぜ後に時間が経過すると高性能 AE 減水剤の分散効果が主要な役割を担うようになることなどを明らかにした。無機混和材に関する部分では、石灰石微粉末や高炉スラグ微粉末の添加は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた低 W/C のモルタルの練混ぜ直後の流動性を顕著に向上させるが、その一方で、フローロスが著しく増大するという好ましくない影響が現れることを明らかにした。また、無機混和材添加系においても、練混ぜ直後の流動性の相違には初期水和反応が密接に関与していることを示した。細骨材中の粘土鉱物に関しては、イオン交換能の大きいモンモリロナイトが、液相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比を著しく低下させる効果を持ち、その結果としてセメントの初期水和反応が通常とは異なる過程をたどり、モルタルの流動性とその経時変化に大きな影響を及ぼすことを示した。

第 4 章「有機混和剤との相互作用に関わるキャラクターと流動性の関係」では、セメントと有機混和剤の相互作用に関与するキャラクターとして「セメント中の石膏の種類および量」と「無機混和材の種類」を取り上げ、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた低 W/C モルタルの流動性とその経時変化について検討した。その結果、2 章～3 章で解析した粉末度および粒度分布と鉱物組成がほぼ同等と見なせる場合でも、石膏の種類および量が異なれば、モルタルの流動性とその経時変化に著しい差違を生じることを示した。更に、そのような流動性の相違は液相中の石膏飽和比の違いに応じたものであり、練混ぜ直後の流動性が良好となる最適の石膏飽和比が存在すること、練混ぜ直後の石膏飽和比が高いときほど流動性の経時的な低下が少なくなることなどを明らかにした。無機混和材に関しては、第 3 章で認められた石灰石微粉末などの添加によるフローロスの増大は、主に練混ぜ直後の石膏飽和比が低くなるためであることを示した。また、半水石膏の添加によりフローロスを抑制できるのは、練混ぜ直後の石膏飽和比を高めることによりその後の経時的な飽和比の低下が顕著となり、高石膏飽和比下で収縮していたポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が、経時的な飽和比の低下に伴って伸長して分散効果が増大するためであることが示唆された。

第 5 章「流動性に関わるキャラクターの異なる材料を用いたモルタルの強度発現」では、2～4 章で取り上げた流動性に関わるキャラクターの異なる材料を用いた場合のモルタルの強度発現について検討した。ここでは、まず最初に「セメントの粉末度および粒度分布」と「細骨材の粒度および形状」の最適化によって固体粒子の充填性の向上を図ることにより、大幅な W/C の低減と早期高強度化が実現できることを示すとともに、低 W/C モルタルの強度が 10–50nm 程度の空隙の量に強く依存していることを明らかにした。次いで、「鉱物組成」の異なるセメントを用いた低 W/C モルタルに関して、高ビーライト系のセメントは他のセメントに比べて W/C の低減が容易で、低 W/C では初期材齢でも実用上問題のない強度が得られること、同一 W/C で比較しても長期材齢における強度の増進が極めて顕著であることなどから、流動性と強

度発現の両方に優れたセメントであることを示した。また、中長期の水和反応により生成する水和物の組成や生成量、大きさ、分布などの違いを総合的に解析することにより、空隙量や空隙径分布といったデータからでは評価することのできない硬化体組織の特徴的な相違が、高ビークライトセメントの長期材齢における高強度の発現に寄与していることを明らかにした。最後に、「無機混和材」を添加したモルタルを各種条件下で養生して強度に及ぼす影響を検討した結果、20℃水中養生の場合には、無機混和材の有無や種類にかかわらず20nm以上の空隙量と強度の間に密接な関係があるのに対して、高温養生時には、高炉スラグやシリカフュームの添加により空隙量（20nm以上）の割に低い強度となる場合があることを示した。また、異なる養生条件下における水和物の種類や形態、組織、水和物の構造などの違いを解析した結果から、上述のような高温養生における空隙量と強度の関係には、硬化体の組織形成に関わる水和物の形態や比表面積の変化と水和物粒子間の凝集力の相違が影響していること、C-S-H中のシリケートアニオンの縮合度に代表される水和物の構造の相違が関与している可能性があることなどが示唆された。

第6章「総括」では、以上の結果を総合して考察した。従来よりも「流動性を重視したセメントの品質設計」を行う場合に取りうる方策としては、(1) 粉末度および粒度分布の制御、(2) 鉱物組成の制御、(3) 無機混和材の添加、(4) 適度な半水石膏量の確保などがあげられる。

(1)の粉末度および粒度分布の制御は全てのセメントにおいて有効な手法であるが、なかでも現在の普通ポルトランドセメントの粉末度はやや細かすぎる（粒度分布もシャープすぎる）ように思われる。単位水量が比較的大きいコンクリートで、型枠の存置期間を短くして施工の効率を上げたい場合などには、粉末度が細かく初期強度が得やすいことは大きな利点となるので、一概にはいえないが、良質のコンクリート構造物を確実に施工しようとするならば、粉末度をやや粗くし（通常の粉砕方法であれば粒度分布もブロードになる）、固体粒子の充填性を向上させることによって、単位水量を従来より少なくしてもワーカブルなコンクリートが得られるようにするほうが好ましいと考えられる。

この場合、初期材齢におけるJISモルタル強さ試験の値が低くなることが予想されるが、本研究の5.2項で確認したように、W/Cが低い領域では、セメントの粉末度の低下や粒度分布のブロード化に伴う水和反応性の低下が強度に影響することはないとみてよい。一般のコンクリートの場合も、スランプが一定となるように管理しているため、問題になるケースは少ないと考えられる。むしろ、単位水量が少なくなったぶんだけW/Cを低減することが可能になるので、強度面においても有利になるケースが多いと考えられる。もちろん、コンクリートの配合条件と用途によっては初期強度が不足することも考えられるが、そのような場合には、早強ポルトランドセメントを使用することも可能である。ユーザーの理解と適切な使い分けが必要ではあるが、普通ポルトランドセメントをこれまでよりも流動性重視の設計とし、早強ポルトランドセメントとの品質上の差違をより明確にしたほうが、両者が併存する意義も高まると考えられる。

また、どうしても JIS モルタル強さ試験値を重視しなければならない場合には、効率の良い分級機を使用して、粉末度を粗くしながらも若干シャープな粒度分布とすることにより（あるいは、粉末度の低下に伴う粒度分布のブロード化を最小限にとどめ）、必要以上の水和反応性の低下を避けることも可能であろう。これとは逆に、粉末度を細かくして水和反応性を高めつつ、粒度分布をブロードにすることにより固体粒子の充填性の向上を図ることもできるが、このような制御は粉碎電力費の増加をまねくのであまり好ましい手法ではないように思われる。

次に、(2)の鉱物組成の制御に関しては、この方法により良好な流動性を実現したセメントとして高ビーライトセメントがあげられる。高ビーライトセメントは、普通ポルトランドセメントなどに比べて、流動性が良好で練混ぜ温度の影響を受けにくく、流動性の経時変化も少ないという優れた特徴を示し、これに加えて低発熱で長期高強度という性質を併せ持つことから、良質のコンクリートを確実に打設するということを主眼に置く限りにおいては、流動性と強度発現性のバランスのとれた極めて優れたセメントといえる。初期強度を得にくいという欠点はあるが、高ビーライトセメントが良好な流動性を示す理由は、第3章でも示したように、主に空隙質相を低減したことによるものであり、そのようなクリンカーの焼成を可能にするためには、ビーライト量の増加は不可避のものである。また、第5章で示したように、低 W/C の領域であれば、材齢1日でも脱型する上で支障ない程度の強度は容易に得られる。このような高ビーライトセメントの特徴は、既に市場でも認知されてきており、低発熱を要求されるコンクリートだけでなく、高流動コンクリートや高強度コンクリート用としても高い評価を得ている。

(3)の無機混和材の添加は、流動性を高める上で最も簡便で効果的な手法といえる。特に、第3章で取り扱ったモンモリロナイトを含有するような低品位の細骨材を使用せざるを得ない場合には、高ビーライトセメントでは Ca^{2+} イオンの溶出が少なすぎて問題を生じやすいので、普通ポルトランドセメントや早強ポルトランドセメントに石灰石微粉末などを少量添加して流動性の向上を図るのが有効と考えられる。ただし、石灰石微粉末や高炉スラグ微粉末の添加は、流動性の経時的な低下が大きくなってしまうというネガティブな効果も併せ持つ。また、固体粒子の充填性などにも影響を及ぼすので、粉末度や粒度分布、吸着特性などを考慮しながら、使用条件や目的などにあわせて最適のものを選定することが必要と考えられる。

(4)の適度な半水石膏量の確保は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた場合について、主に石膏の種類の相違と無機混和材の添加により変化する液相中の石膏飽和比の影響を検討した結果見いだしたものであり、このような系での流動性の経時的な低下を抑制する上で極めて有効な方策と考えられる。

最後に、流動性に関わる今後の研究課題として重要と思われるものを挙げるとすれば、セメントと有機混和剤の相互作用に関連する部分と考えられる。この点に関して本研究では、主にポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤のなかから数種を選んで検討し、上述のように適度な半水石膏量を確保することの重要性を示した。しかし、高性能 AE 減水剤の開発は日進月歩であり、新しい薬剤を使用するケースではこれまでとは異なる現象が現れることも予想される。そのような中で安定して良好な流動性を示すセメントを製造していくためには、個々の薬剤について、

その分散効果発現のメカニズムとセメントの各種キャラクターの影響を解明していくことが重要と考えられる。

本論文に関連する研究報告

- 1) 岡村隆吉, 武広 実, 宇智田俊一郎, 内川 浩, 大門正機, フレッシュセメントペーストおよびモルタルの流動性におよぼすセメントの充填性と初期水和の影響, 無機マテリアル, Vol.6, Jan., pp.23-32 (1999)
- 2) 岡村隆吉, 松浦 茂, 橋本誠一, 宇智田俊一郎, 練混ぜ温度が高ビーライトセメントの流動特性に及ぼす影響, コンクリート工学論文集, 第6巻, 第2号, pp.127-137 (1995)
- 3) 岡村隆吉, 武広 実, 有本忠邦, 宇智田俊一郎, モルタルの流動性におよぼす骨材中のモンモリロナイトの影響, 無機マテリアル, Vol.4, Mar., pp.93-99 (1997)
- 4) T. Okamura, H. Harada and M. Daimon, Influence of Calcium Sulfate in Belite-Rich Cement on the Change in Fluidity of Mortar with Time, Cement and Concrete Research, Vol.28, No.9, pp.1297-1308 (1998)
- 5) 岡村隆吉, 武広 実, 橋本誠一, 宇智田俊一郎, 球形骨材を使用した低水比硬化モルタルの構造と性質, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.254-259 (1993)
- 6) 岡村隆吉, 橋本誠一, 松浦 茂, 宇智田俊一郎, セメント及び細骨材の粒度分布が低水セメント比モルタルの流動性及び強度に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.48, pp.256-261 (1994)
- 7) 岡村隆吉, 松浦 茂, 中野 卓, 宇智田俊一郎, 硬化モルタルの強度発現に及ぼす高ビーライトセメントの水和の影響, コンクリート工学論文集, 第7巻, 第2号, pp.31-42 (1996)
- 8) 内川 浩, 岡村隆吉, 武広 実, FT-NMR, GPC, SFCにより解析した C-S-H 中のシリケートアニオンの縮合度とモルタル強度の関係, コンクリート工学論文集, 第4巻, 第1号, pp.13-23 (1993)

その他の研究報告

- 1) 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 の混合粉碎の効果, 窯業協会誌, 93 (4), pp.201-208 (1985)
- 2) 内川 浩, 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, セメント組成鉱物およびセメントの水和に及ぼす混合材の影響, セメント技術年報, No.41, pp.42-45 (1987)
- 3) 内川 浩, 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, 高温高压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, No.42, pp.44-47 (1988)
- 4) 内川 浩, 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, まだ固まらないセメントペースト、モルタル及びコンクリートの流動性に及ぼすセメントの粉末度及び粒子組成の影響, セメント・コンクリート論文集 No.43, pp.42-47 (1989)

- 5) 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, 武広 実, 内川 浩, 有機混和剤存在下におけるフレッシュセメントペースト及び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, セメント・コンクリート論文集 No.44, pp.86-91 (1990)
- 6) 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, 武広 実, 内川 浩, モルタルの流動性及び強度発現に及ぼすセメントの粒度分布と骨材の種類の影響, セメント・コンクリート論文集 No.45, pp.98-103 (1991)
- 7) 宇智田俊一郎, 荒井康夫, 岡村隆吉, 武広 実, まだ固まらないセメントペーストとモルタルの流動性におよぼす有機混和剤の影響, Gypsum & Lime, No.232, pp.159-168 (1991)
- 8) H. Uchikawa, S. Uchida and T. Okamura, Role of Fly Ash on the Hydration and Structure Formation of Ternary Components Blended Cement Composed of Blastfurnace Slag, Fly Ash and Portland Cement, Proceedings: Shanghai 1991 Ash Utilization Conference, Vol.2: Ash Use in Cement and Concrete, pp.65-1~65-14 (1991)
- 9) H. Uchikawa, T. Okamura and M. Takehiro, Relationship Between the Structure and Polycondensation Degree of Silicate Anion of C-S-H Estimated by FT-NMR, GPC and SFC and the Strength of Mortar, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, Vol. IV, pp.195-201 (1992)
- 10) T. Okamura, M. Takehiro, T. Arimoto and S. Uchida, Hydration of Accelerating Agent Based on Fused Calcium Aluminate, Proceedings of the 3rd Beijing International Symposium on Cement and Concrete, Vol.1, pp.397-402 (1993)
- 11) H. Uchikawa and T. Okamura, Binary and Ternary Components Blended Cement, Mineral Admixtures in Cement and Concrete, ABI Books Private Limited, Vol.4, pp.1-83 (1993)
- 12) 岡村隆吉, 武広 実, 橋本誠一, 宇智田俊一郎, 炭酸化したセメント組成物硬化体のキャラクターゼーション, コンクリートの炭酸化に関するシンポジウム 論文集, 日本コンクリート工学協会, JCI-C31, pp.1-8 (1993)
- 13) 原田 宏, 岡村 隆吉, 外川祥子, セメントの凝結時間のコントロールがペーストおよびモルタルの流動性と強度発現に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集 No.51, pp.270-275 (1997)

謝辞

本研究は、昭和 63 年から平成 10 年にかけて実施した研究成果を取りまとめたものであります。東京工業大学工学部 大門正機教授、坂井悦郎助教授には、本研究の実施から取りまとめに至るまで、終始詳細な御指導ならびに厚意ある御助言を賜りました。ここに心より深く感謝致します。また、東京工業大学工学部 大即信明教授、岡田清教授、鶴見敬章助教授には、本研究の取りまとめにあたって貴重な御教示、御助言を賜り、厚く御礼申し上げます。

本研究の機会を与えて下さった太平洋セメント株式会社 取締役佐倉研究所長 下田孝氏をはじめ、多くの御指導、御鞭撻を頂いた高野幸男氏、市川牧彦博士に心から感謝致します。また、私が旧小野田セメント株式会社に入社して以来、セメントコンクリートに関する研究のいろはから懇切丁寧に御指導下さった金沢工業大学 内川浩教授、太平洋セメント株式会社 宇智田俊一郎博士、小川賢治博士に深く感謝申し上げます。特に宇智田博士には、今日まで一方ならぬ御厚情と多大な御支援を頂きました。更に、研究の実施にあたって丁寧な御指導と多大なる御協力を頂いた太平洋セメント株式会社 原田宏氏、実験に御協力頂くとともに研究を遂行する上での様々なアイデアを与えて下さった松浦茂氏、神林文夫氏、白井丈雄氏、沢木大介氏、武広実氏、橋本誠一氏、外川祥子氏、有本忠邦氏、中野卓氏、田中知則氏をはじめとする多くの方々に深く感謝致します。

また、平成 4 年 4 月からの 1 年間、東京大学工学部に受託研究員として在籍し、自己充填コンクリートの研究に携われたことは、セメントコンクリート分野の研究者として得難い貴重な経験でした。岡村甫教授をはじめとするコンクリート研究室の諸先生方や、共に研究を行った受託研究員の方々、学生諸氏には、多くの御指導と御助言を頂きました。ここに心から感謝致します。

最後に、太平洋セメント株式会社発足直後の多忙な時期にもかかわらず、本研究の最終段階の取りまとめを暖かく見守り、様々な便宜を図って下さった太平洋セメント株式会社 取締役生産部長 松田禎二氏をはじめ、生産部の多くの方々に厚く御礼申し上げます。

本研究は、これら多くの方々の御指導、ご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。