

したがって、分散領域とは、凝集体内部摩擦が定常となった状態で、凝集体等表面摩擦が低減され続ける領域と考えるのが妥当であり、主に  $\Gamma m$  に影響を及ぼす摩擦は凝集体等表面摩擦、そして、主に  $Rm$  に影響を及ぼす摩擦は凝集体内部摩擦と結論付けることができる。

図-5.13 に  $V_w/V_p=88\%$  で、 $SP$  添加量を  $C \times 0.0 \sim 4.5\%$  とした場合の  $SP$  添加量と  $SP$  吸着量の関係を示す。本実験の  $SP$  添加量の範囲では添加量の増加に伴って、吸着量が直線的に増加しており、飽和吸着に達していないことを示している。このことは、定常状態に達しているように見える  $WfP-Rm$  関係の分散領域においても、凝集体等表面摩擦の低減は定常には達しておらず、低減され続けていることを裏付けている。

### (3) 凝集体等表面摩擦依存の $\Gamma m$ と凝集体内部摩擦依存の $Rm$

粘性の指標である  $Rm$  に凝集体等表面摩擦がほとんど関与していないことは、分散領域で、凝集体等表面摩擦の低減効果が  $\Gamma m$  に顕著に現れるにもかかわらず、 $WfP-Rm$  関係は既に定常に達していることから明らかである。しかし、変形性の指標である  $\Gamma m$  に凝集体内部摩擦がどの程度関与しているかを直接に示唆する実験事実は確認されていない。そこで、凝集体内部摩擦が  $\Gamma m$  にどの程度関与しているかについて検討を行う。

ここで、変形性に関わる摩擦と粘性に関わる摩擦の物理的なイメージについて整理しておきたい。変形性に関わる摩擦は、無拘束状態の粒子（凝集体を含む）が相対変位を起こす際の表面的な接触によるものであるため、固相部分が直接接触する際の摩擦というよりも、固相の接触以前から作用している“界面化学的接触”による摩擦が支配的と捉えるのが妥当であると考えられる。これに対して、粘性に関わる摩擦は、漏斗試験を例にとると、狭小空間に粒子群が絞り込まれ、それまでの粒子配列に他の粒子が割り込む形での強制的な相対変位を起こす際の噛み合わせ的な接触に起因するものであるため、試験容器によって拘束を受けた状態での粒子同士の“物理的接触”による摩擦と捉えるのが妥当であると考えられる。

したがって、そもそも、粘性は凝集状態の影響を受けやすい性状であるが、変形性は粒子反発の影響を受けるが凝集状態の影響を受けにくい性状であると考え

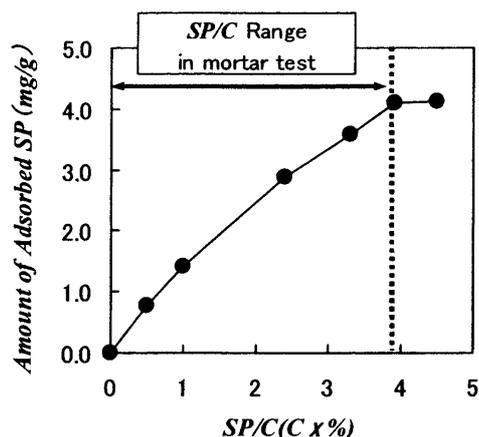


図-5.13  $SP$  の添加量と吸着量の関係

ることができる。このことは、 $WfP-Rm$  直線の変化では、粒子の凝集状態を反映した領域区分の違いを明確に認めることができるのに対して（図-5.5 参照）、 $WfP-\Gamma m$  直線の変化では、 $SP/C$  の変化に伴う凝集領域区分の違いを明瞭には認めにくいところに端的に現れている（図-5.3 参照）。

さて、もう少し定量的な議論を行うために、 $SP/C$  の変化に伴う  $WfP-\Gamma m$  直線と  $WfP-Rm$  直線の変化の傾向に着目したい。 $WfP-\Gamma m$  直線の傾きと  $Y$  切片の変化を示した図-5.4 では、 $WfP-\Gamma m$  直線の傾きの変化を累乗式を用いて近似したが、 $SP$  添加量の変化による凝集領域区分の存在が明らかになったことにより、これを凝集形態の変化を想定した 2 直線ないし 3 直線の組合せと見なすことも可能である。そして、その場合の節点は、 $SP$  添加量  $Cx1.0-1.5\%$  付近と  $Cx2.4\%$  付近に存在すると考えるのが適当なようにも見える。図-5.5 に示した  $WfP-Rm$  直線の  $Y$  切片の変化も、 $SP$  添加量  $Cx1.0-1.5\%$  付近と  $Cx2.4\%$  付近を節点とする曲線と直線の組合せと見えないことはない。

分散領域内における  $SP$  添加量  $Cx2.4\%$  付近の新たな境界の存在については現段階では想像の域を出ないが、 $SP$  添加量  $Cx1.0-1.5\%$  付近での傾向の変化は明らかである。ここで、プレーンモルタルから  $SP$  添加量  $Cx1.0-1.5\%$  付近までの  $WfP-\Gamma m$  直線の傾きの変化に着目すると、 $SP$  添加量の増加に伴う凝集体等表面摩擦の低減に加えて、凝集体内部摩擦の低減も進んでいるにも関わらず、その傾きの増加割合は、凝集体等表面摩擦の低減だけが進む  $SP$  添加量  $Cx1.5\%$  以上の増加割合よりも明らかに小さい。このことは、凝集体内部摩擦の低減は、少なくとも  $\Gamma m$  の改善にはほとんどプラスの効果をもたらしていないことを示唆していると考えられる。

むしろ、 $SP$  の凝集体等表面摩擦低減効果だけに着目すれば、分散領域における効果に比べて、遷移領域における効果は、明らかに小さく効率が悪いことを示している。このことは、遷移領域では、 $SP$  の添加が凝集の解消に大きく寄与するが、そのことにより、添加された  $SP$  の全てが粒子の表面反発作用に寄与しているわけではないことを示唆していると考えられる。そして、遷移領域における  $SP$  添加の効果は、凝集体等表面摩擦の低減と凝集体内部摩擦の低減に、ある程度分かれて現れていると考えられる。

以上の検討より、 $\Gamma m$  には、凝集体等表面摩擦の影響は大きいですが、凝集体内部摩擦の影響はほとんど無いと考えられる。したがって、 $Rm$  に影響を与えるのは、ほぼ凝集体内部摩擦のみであり、また、 $\Gamma m$  に影響を与えるのは、ほぼ凝集体等表面摩擦のみであると考えて差し支えないと考えられる。すなわち、 $\Gamma m$  は凝集体等表面摩擦のみに依存しており、 $Rm$  は凝集体内部摩擦のみに依存していると

言える。

ここで再度、 $\Gamma m$ には凝集体内部摩擦がほとんど影響を与えていないと考えられることと、 $Rm$ には凝集体等表面摩擦がほとんど影響を与えていないと考えられることの意義を強調しておきたい。なぜなら、フロー試験と漏斗試験が、凝集体等表面摩擦と凝集体内部摩擦という性格の異なる2つの粒子間摩擦の特性を、それぞれ独立に評価するのに極めて適した試験方法であることを意味しているからである。そして、フロー試験と漏斗試験の持つ物理的な意味を、単に変形性と粘性というマクロ性状の把握ということのみならず、凝集体等表面摩擦と凝集体内部摩擦の把握という微視的観点から明らかにした本論文の意義もまた大きいと考える。

### 5.3.3 SP添加量の増加に伴う凝集形態と摩擦の変化

同じ水セメント比の配合で、SP添加量によって流動性を変化させることを想定した場合、流動性が低いモルタルと流動性が高いモルタルの自由水量を比較すれば、流動性が高いモルタルの自由水の方が多いと考えがちである。しかし、図-5.9に示した $Vw/Vp$ ごとの $SP/C$ と $WfP$ の関係に見られるように、実際には、 $SP/C$ の増加によって分散領域( $C \times 1.5\%$ 以上)で僅かに $WfP$ が増加する傾向が見られるだけで、むしろ減少ないしは一定といった、概して逆の傾向を示すことが分かる。

また、式(5.5)および図-5.10に示した $Vw/Vp$ と $WfP$ の線形関係が、極微少な添加量域を除いて広いSP添加量の範囲にわたって成立することは、自由水が、SP添加量にはほとんど依存せずに、 $Vw/Vp$ のみによってほぼ一意的に規定されていること示すものと考えられる。

さらに、4.3.1項で示したように、 $Vw/Vp$ と $\Gamma m$ の関係においても、 $WfP$ と $\Gamma m$ の関係に準じるような高い焦点性が認められているが、このことも、SP添加量に関わらず、配合上の $Vw/Vp$ 自体が、 $WfP$ および拘束水比(非自由水比)と相当に高い一意的な対応関係を有していることを示唆している。

また、このことに関連して、SPの添加がもたらす粘性の低減効果について考えれば、これがSPの粒子反発作用によるものでないことは前項(3)で述べた通りであるが、凝集の解消が拘束水の解放と自由水の増加をもたらすためだけではないことも明らかであり、SPによって凝集体内部摩擦が低減することが、その機構の一つと考えられる。

セメント系材料でしばしば見られるチキソトロピー性のうち、せん断を加えると塑性粘度が一時的に低下する挙動(軟化挙動)を説明する際に凝集破壊による

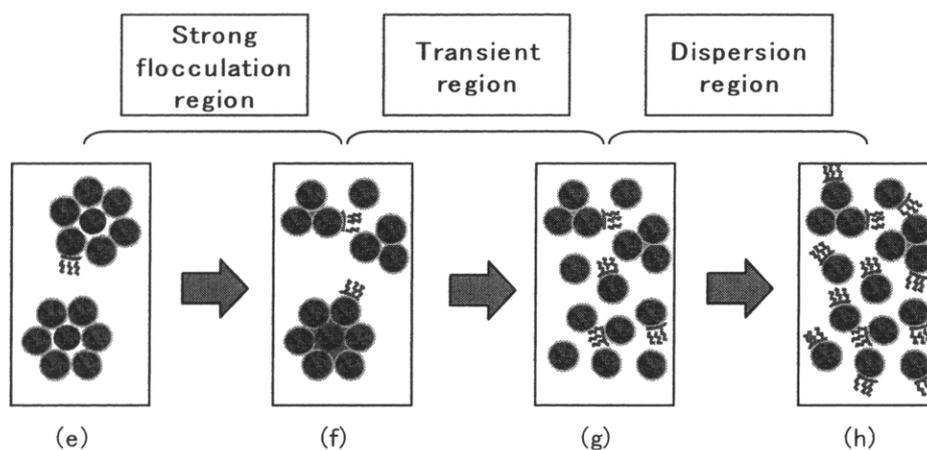


図-5.14  $SP/C$  の増加に伴う凝集形態の変化

粘度低下であると説明されているが、せん断力によってセメント系材料の凝集の解消が進み、凝集体内部摩擦が減少するために生じる現象と考えられ、この場合も、凝集の解消が自由水を増加させるわけではないと考えられる。

以上、本章で述べてきた考察の結果、明らかとなった  $SP$  添加量の増加に伴う凝集形態と摩擦の変化をまとめると、図-5.14 に示す概念図のようになる。

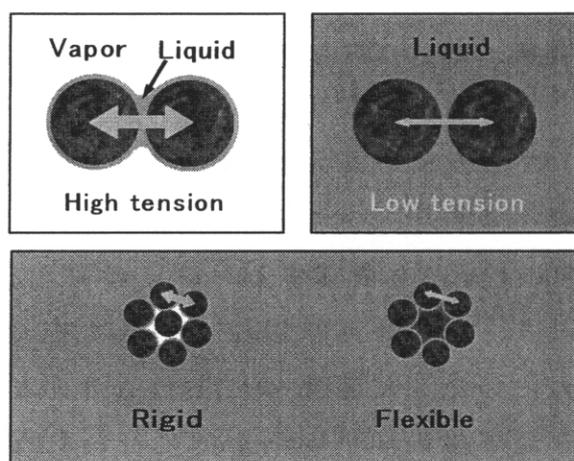


図-5.15 凝集力に関する概念図

(1) 強凝集領域

プレーンモルタルおよび  $SP/C$  が極めて低い領域では、水セメント比を大きくしても凝集の解消は進まず、内部に空気を抱え込み、練り混ぜ水と接触していない乾いた面を内包する比較的大きな凝集体が多く存在すると考えられる（図-5.14 (e)）。この凝集体の凝集力は、粒子間に形成される気液界面での毛管力により、単なる濡れ面での引張力を上回る非常に強い凝集力を持ち（図-5.15 参照）、流動が生じて凝集体はほとんど変形しないと考えられる。そして、凝集体等表面摩擦および凝集体内部摩擦共に大きいため、自由水が相当に大きく粒子間距離が十分に確保されなければ、流動性が発現しない。ただし、粒子全ての面が練り混ぜ水によって濡れているわけではないために、同一  $V_w/V_p$  で比較をすれば、自由水は相対的に多い状況にある（図-5.10 参照）。

(2) 遷移領域

$SP/C$  の添加により、この内部に水と接触していない乾いた面を有する凝集体の数は急激に減少し、凝集体の寸法とその構成粒子数も急激に減少すると推察され

る（強凝集領域の終了）。これ以降は、乾いた面を内包する凝集体はほとんど存在しなくなるが、凝集は濡れた面で接触し合う形態に移行して、依然として凝集体が主体の固体粒子群を形成していると考えられる。そして、 $SP/C$  の増加より、濡れた面での接触による凝集体が徐々に解消され、凝集体の寸法が小さくなると共に、凝集力も緩やかなものになっていくと考えられる（図-5.14(f)）。この間の凝集体の解消に伴う凝集体内部摩擦の低減は特に顕著であり、その効果は  $Rm$  の改善として現れ（図-5.5 参照）、凝集体等表面摩擦の低減効果も  $\Gamma m$  の向上として現れる。本研究では、主に、この濡れた面で接触している凝集体の解消過程を捉えて、遷移領域と位置付けている。

ただし、図-5.9 における  $V_w/V_p=120\%$  の挙動を見ると、 $SP/C$  の増加に伴って自由水が引き続き減少していることから、この程度の水セメント比では、遷移領域においても、依然として乾いた面を内包する強固な凝集体が残存しており、これが徐々に解消していくものと考えられる。

粒子表面と練混ぜ水との接触機会に依存する強固な凝集体の解消の程度は、個々の粒子に対する練混ぜ効率に依存すると考えられるため、 $SP/C$  のみならず  $V_w/V_p$  にも依存するものと考えられる。すなわち、相対的に  $V_w/V_p$  が高い場合には、たとえ遷移領域に相当する  $SP$  が添加されていたとしても、粒子間距離が大きいため凝集体に加わるせん断力（せん断伝達）が十分でないために、強固な凝集体の解消が効率的に行われず、適度に低い  $V_w/V_p$  であれば、効率的に凝集体にせん断力が導入され、強固な凝集体の解消が促進されることが考えられる。これは正に分割練りの原理に即した解釈であるが、今回の実験では、一律に  $W/C=20\%$  に相当する水量を一次水としており、上記の議論は二次水を投入して以降の練混ぜ効率に関わるものと考えられる。

ちなみに、 $SP/C$  の高い分散領域では、相対的に粒子は容易に分散し、 $SP/C$  が極めて低い強凝集領域では、そもそも  $V_w/V_p$  が高いこともあり、練混ぜ効果が凝集体の解体には及びにくいと考えられる。

このように、相対的に  $V_w/V_p$  が高い場合には、濡れた面で接触している凝集体の解消過程という意味とは異なるが、乾いた面を内包する強固な凝集が徐々に解消していくという意味において、やはり、この範囲を遷移領域と捉えるのが適切と考えられる。

なお、相対的に  $V_w/V_p$  が高い場合には、第1章の図-1.2 で示した凝集構造の概念図のように乾いた面を内包する強固な凝集体（図-1.2(b)）が一部残存していることもあると考えられるが、逆に凝集体の内部に拘束水を抱え込むような形態の凝集体（図-1.2(d)）は存在せず、遷移領域における一般的な凝集形態は、

鎖状の凝集体（図-1.2(a)）か最密充填した凝集体（図-1.2(c)）であると考えられる。あるいは、たとえ一時的に内部に水で満たされた空間を抱え込む骨格を形成するとしても、凝集体を形成する粒子の相対変形の自由度が相当に高く、内部の水が自由水のように働き、遠心力作用下では浮き水として解放されるような緩い凝集であると考えられる。

### (3) 分散領域

更に  $SP/C$  を増加させると、凝集体はほとんど解消され、粒子の分散がほぼ定常となった比較的低次の凝集体、あるいは粒子の単分散に近い状態になると考えられる（遷移領域の終了）（図-5.14(e), (h)）。この領域においては、凝集体内部摩擦の低減は既にほぼ定常に達しており、 $SP$  による  $Rm$  の改善効果は限界であるが、 $SP/C$  の増加に伴って、なおも凝集体等表面摩擦は低減し続けている。したがって、凝集の解消という観点で見れば、分散領域と捉えられるが、凝集体等表面摩擦の低減ないし  $\Gamma m$  の向上という観点で見れば、この領域も依然として遷移過程にあると捉えることもできる。

なお、5.3.2(3)項で述べたように、 $\Gamma m$  および  $Rm$  の傾向から、 $SP$  添加量  $C \times 2.4\%$  付近以上の性状は一層安定しているようにも見えることから、この領域が厳密な意味での単分散（完全分散）に対応している可能性もある。また、図-5.13に見られるように、本実験で行った  $SP$  添加量  $C \times 3.9\%$  以上の領域は、 $SP$  の飽和吸着を超えた過飽和領域として、また別の意味を持つ領域と考えることもできる。このように分散領域も詳細に見れば、更に厳密に区分できる可能性があることを指摘しておきたい。

## 5.4 第5章のまとめ

元来、流動性は粒子の接触頻度と摩擦によって決定づけられる性状であるとの観点から、第4章で得られた自由水を示す指標である  $WfP$  を用いて、粒子の凝集状態や粒子間摩擦について考察した結果以下の知見が得られた。

(1) 配合と  $WfP$  の関係から、 $SP$  の添加による凝集状態の変化について考察し、セメント分散系の凝集状態は  $SP$  添加量に応じて、強凝集領域・遷移領域・分散領域の3つの領域に区分することができることを示した。各領域における凝集状態の違いを簡潔に述べると、強凝集領域では、凝集体が多く存在し、ペンジュラーあるいはファニキュラー状態を残した状態、すなわち凝集体内部に水と非接触

な面を有する凝集体が存在する状態であり，さらには，このときの凝集体は毛管力によって比較的強い凝集力（凝集体の内部摩擦が大きい）を有していると考えられる．遷移領域では，このような凝集体内部の摩擦が大きい凝集体が徐々に減り，かつ，凝集体の凝集径自体も小さくなると考えられる．分散領域では凝集体内部は完全に濡れた状態で，凝集体の解消も頭打ちとなった定常状態であると考えられた．

（2）この凝集状態の領域区分は， $WfP$  と  $Rm$  の関係からもその妥当性が確認され， $WfP-Rm$  関係における  $WfP-Rm$  直線のシフトおよび収束といった特徴的な変化が見られた．この変化は， $SP$  による凝集体の解消作用であり，粒子間摩擦の変化をもたらしていることを明らかにした．

（3）粒子間の摩擦は，凝集体等表面摩擦と凝集体内部摩擦に区分され，変形性指標である  $\Gamma m$  は凝集体等表面摩擦に支配され，粘性指標である  $Rm$  は凝集体内部摩擦に支配されていることを明らかにした．

#### 【参考文献】

- [1] 岡村甫ほか：ハイパフォーマンスコンクリート，技報堂出版，pp. 39-42，1993. 9
- [2] 田澤栄一ほか：ダブルミキシングで作製したセメントペーストの諸性質について，コンクリート工学年次講演会講演論文集，Vol. 4，pp. 125-128，1982
- [3] Stöber, W. : "Fine Particles" (B. Y. H. Yiu. Ed.), Academic Press, p. 363, 1997

# 第 6 章

## 本研究の適用性

## 第6章 本研究の適用性

これまで、普通ポルトランドセメントを用いたモルタルの環境温度を20℃とした条件で、 $WcsP$  或いは  $WfP$  を用いた流動性の評価および粒子の分散・凝集状態に関して述べてきた。一方で、このような議論は、多種多様な材料や環境条件においても適用されなければ、その有効性は低いと判断せざるを得ない。

材料条件や環境条件が異なった場合、 $WcsP-\Gamma m$  関係の焦点位置の

違いや  $WcsP-Rm$  関係の収束する線の位置が異なることは十分に予想される。これは、材料や環境等の条件によって適切な加速度が異なるためであり、必ずしも同じ配合条件（同じ  $Vw/Vp$ ,  $SP/C$ ）における  $WfP$  の比較は意味を成さないと考えられる。むしろ、 $WcsP-\Gamma m$  関係の焦点位置の違いや  $WcsP-Rm$  関係の収束する線の位置は、その材料特性や環境条件の違いなどの物理的特性に支配されていると考えられる。

したがって、本章では  $WfP$  ではなく  $WcsP-\Gamma m$  関係および  $WcsP-Rm$  関係で整理し、他の材料系や異なる環境に適用した場合について、本研究の概念の適用性を検証し、材料や環境の特性について述べることとした。つまり、他の材料系や異なる環境においても、第4章、第5章で見られた  $WcsP-\Gamma m$  関係の焦点性や  $WcsP-Rm$  関係の収束性が見られるのか否かについて検証し、見られた場合、焦点および収束線の位置と物理特性との関係について検証した。更には、これらの結果から類推される本研究概念の適用範囲について考察した。なお、実験条件は、第4章、第5章と同様であるが、配合条件は異なる。表-6.1 に配合条件を示す。

表-6.1 配合条件

検討項目	温度(℃)	粉体の種類	$Vw/Vp$ (%)	$Vs/Vm$ (%)	$SP/C$ (Cx%)
ペーストの場合	20	OPC	72 ~ 130	40	0.0 ~ 4.0
フライアッシュモルタルの場合	20	FA	62 ~ 80		0.6 ~ 1.6
温度の影響	5	OPC	80 ~ 120		1.0, 2.4
	30		88 ~ 120		1.0, 2.4

$Vw/Vp$  : 水粉体容積比

$Vs/Vm$  : モルタル中の細骨材の容積比

$SP/C$  :  $SP$  のセメント重量に対する添加量(Cx%)

## 6.1 ベーストへの適用

6.1.1  $WcsP$  と  $\Gamma m$  の関係

図-6.1 にペーストの場合の  $WcsP$  と  $\Gamma m$  の関係を示す。

モルタルの場合と同様に  $SP/C$  毎で見ると、高い線形性を示し、各直線は焦点を結ぶように位置した。

このとき、4.3.3 項と同様の処理を行って焦点を求めた結果、焦点は(-1.27, -4.36)付近で結んだ。この際に焦点性を大きく乱す Plain の値は定式化から除外している。その理由については5章で述べた通りである。

ペーストとモルタルのように異なる材料条件における焦点位置の違いは、材料や環境等の条件によって適切な加速度が異なることを意味している。つまり、焦点の位置は、その材料特性や環境条件の違いなどの物理的特性に支配されていると考えられる。ペーストとモルタルの違いを、粒子径の観点から見ると、セメントのみのペーストは、固体粒子が細骨材とセメントからなるモルタルよりも固体粒子径が小さく、凝集力が大きいと考えられるため、パッキングに要するエネルギーが多く必要となると考えられる。つまり、モルタルよりペーストの方が、適切な遠心加速度が多く必要であり、このことが、焦点位置に反映していると考えられる。

### 6.1.2 $WcsP$ と $Rm$ の関係

ペーストの場合の  $WcsP$  と  $Rm$  の関係を図-6.3 に示す。モルタルとペーストの各々の  $WcsP$  と  $Rm$  の関係を比較すると、ペーストの  $WcsP-Rm$  直線の方が図の左側に位置していた。この場合、モルタルの方が同一  $WcsP$  における  $Rm$  が小さい側に位置していることから、同一粒子間距離において、モルタルの粘性は、ペーストの粘性よりも大きいと考えられる。これは、細骨材同士あるいは細骨材とセメント粒子間の摩擦の影響が卓越し、粘性増大に繋がったものと考えられる。

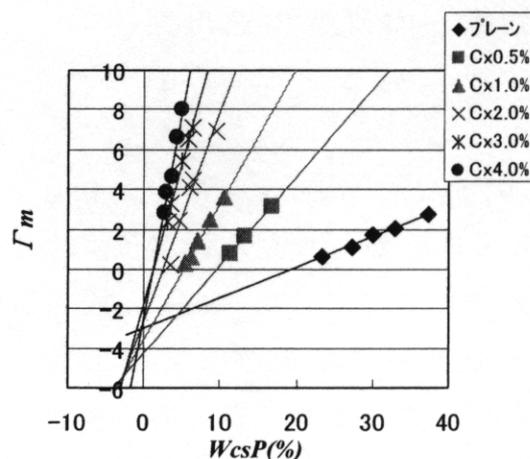


図-6.1  $WcsP$  と  $\Gamma m$  の関係 (ペースト)

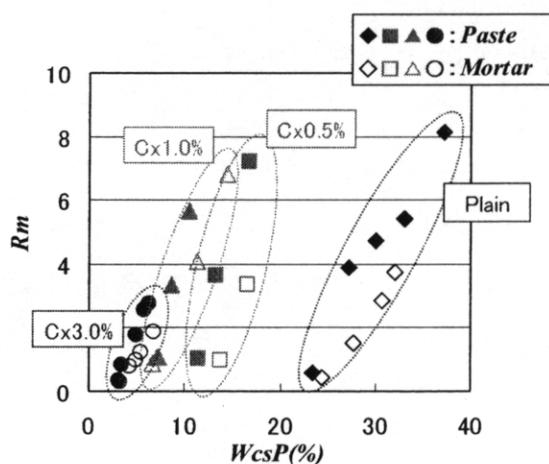


図-6.3  $WcsP$  と  $Rm$  の関係 (ペースト)

## 6.2 フライアッシュモルタル

粒子の形状がセメントと大きく異なると粉体として、フライアッシュを取り上げ、セメントをフライアッシュで100%置換したモルタル（以下、フライアッシュモルタル）について検討した。試験に供したフライアッシュは、中部電力碧南火力発電所産のJISⅡ種品（密度=2.21g/cm<sup>3</sup>、フレーン比表面積3730cm<sup>2</sup>/g、強熱減量=2.3%）を用いて、セメントモルタルの場合と同様の検討を行った。自己充填性を有するモルタルの目安である( $\Gamma_m$ ,  $R_m$ )=(5, 1)を示す配合条件は、セメントモルタルとフライアッシュモルタルでは異なり、セメントモルタルが $V_w/V_p=0.86$ 、 $SP/C=C \times 2.7\%$ であったのに対して、フライアッシュモルタルでは、 $V_w/V_p=0.70$ 、 $SP/C=C \times 1.0\%$ であり、所要のフレッシュ性状を得るための $V_w/V_p$ や $SP$ 添加量がセメントモルタルと大きく異なった。

### 6.2.1 $WcsP$ - $\Gamma_m$ 関係

$WcsP$  と  $\Gamma_m$  の関係を図-6.4 に示す。 $SP/C$  毎の  $WcsP$ - $\Gamma_m$  直線は、線形関係であったが、直線群が焦点を結ぶ傾向は僅かに認められる程度で、明確ではなかった。この焦点性を乱す要因として考えられるものは、試験で用いた906Gが、適切な遠心加速度範囲に入っていない（遠心加速度が高すぎる）可能性があること、また、フライアッシュモルタルの場合、経過時間に伴う $\Gamma_m$ の変化が著しく、経過45分後までフローの後伸びが見られたことから、練上がり15分後では安定した $\Gamma_m$ が得られていないことなどが考えられる。

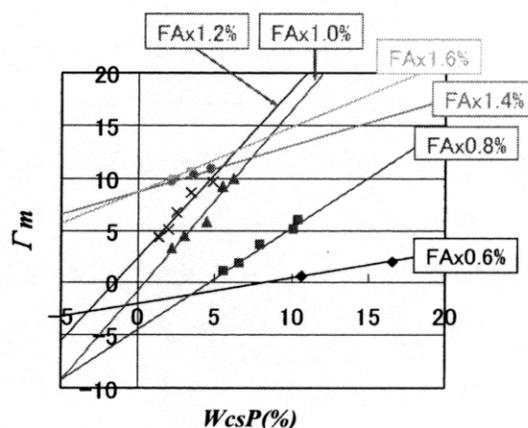


図-6.4  $WcsP$  と  $\Gamma_m$  の関係  
(フライアッシュモルタル)

### 6.2.2 $WcsP$ - $R_m$ 関係

$WcsP$  と  $R_m$  の関係を図-6.5 に示す。フライアッシュモルタルの  $R_m$ - $WcsP$  直線は、セメントモルタルの場合と同様に同一の  $WcsP$  で比較すると、 $SP$  添加量を増加させるに伴って、 $R_m$  が大きい側、つまり、図中の左上側にシフトした。さらに、フライアッシュの重量に対して  $SP$  を1.2%添加した場合 (FAx1.2%と表示) を越える場合、見かけ上、

$$R_m = 0.4864 \cdot W_{csP} - 0.4978 \quad (6.1)$$

で表される一定の線形関係に収束した ( $R^2=0.979$ )。なお、このフライアッシュモルタルの収束線とセメントモルタルの収束線を、同一の  $W_{csP}$  で比較すると、セメントモルタルの場合よりも  $R_m$  が大きい側にシフトしている (図中点線と太線の比較)。

$W_{csP}$ - $R_m$  関係で  $SP$  の効果が頭打ちとなっていないのに対して、 $W_{csP}$ - $R_m$  関係では  $SP$  の効果が頭打ちとなっているのは、この  $W_{csP}$ - $R_m$  直線の収束が凝集体内部摩擦の頭打ちに起因していることは明らかである。つまり、 $W_{csP}$ - $R_m$  関係の収束線がセメントモルタルの場合と異なる点は、フライアッシュの粒子形状が球状であり、粒子の表面摩擦が小さいことに起因する、あるいは、粒子形状が球状であるがゆえに、粒子同士の噛み合いによる凝集が起こりにくく、凝集体内部摩擦が小さいことが考えられる。

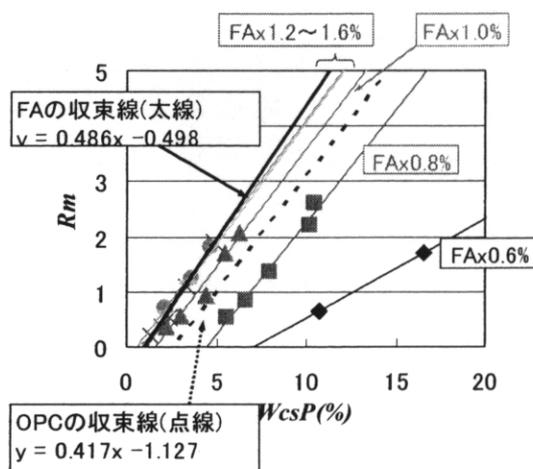


図-6.5  $W_{csP}$  と  $R_m$  の関係  
(フライアッシュモルタル)

### 6.3 温度の影響

使用材料および配合条件は同一であっても、環境温度が変化したとき、そのモルタル性状は変化する。

このときの粒子の分散・凝集状態を明らかにするため、5, 20, 30℃の環境温度で、遷移領域、分散領域を代表する  $SP$  添加量である  $Cx1.0\%$ ,  $Cx2.4\%$  の場合について調べた。 $W_{csP}$  と  $R_m$  の関係を図-6.6, 6.7 に示す。

$Cx1.0\%$  の場合、 $W_{csP}$  と  $R_m$  との関係

は線形性が若干低く ( $R^2=0.8751$ )、それぞれのプロットは、第5章で述べた20℃における収束線 (図中点線で表示) より図中の右側に位置し、これまで検討してきた20℃の場合と同様の傾向を示した。

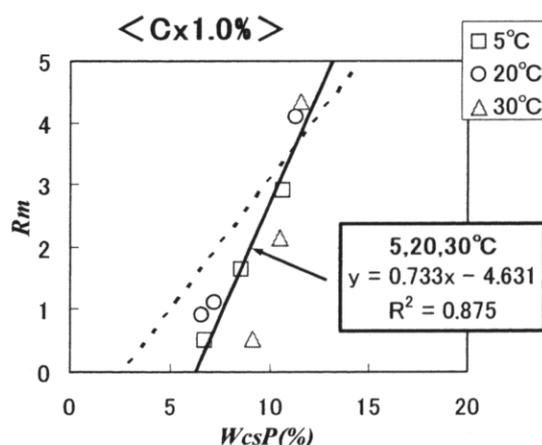


図-6.6 温度による影響 ( $Cx1.0\%$ )

また、 $C \times 2.4\%$  の場合の  $WcsP$  と  $Rm$  の関係は、線形性が高く ( $R^2=0.9341$ )、 $20^\circ\text{C}$  の分散領域の収束線とほぼ一致した。ただし、例えば  $30^\circ\text{C}$  の  $WcsP-Rm$  直線の傾きが若干大きい傾向を示しているように、 $SP$  の効果に対する温度の影響が少なからず存在しているものと考えられる。

以上のことから、凝集体内部摩擦に対する温度の影響は比較的少なく、材料特性の影響を受けやすいものと考えられる。

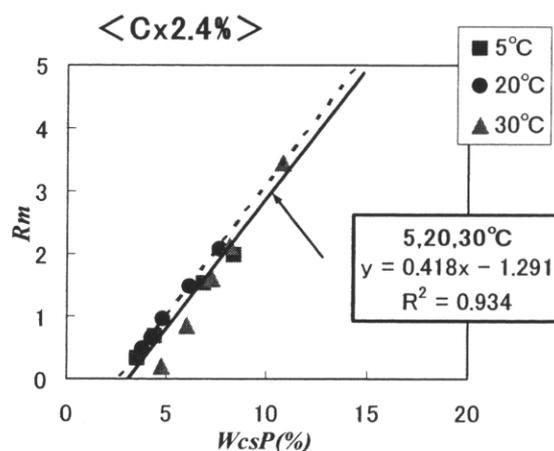


図-6.7 温度による影響 ( $C \times 2.4\%$ )

#### 6.4 本研究の適用範囲

本研究では、十分な自己充填性が得られるとされる細骨材の量 [1] として、何れの配合においても、モルタル容積中の細骨材容積の比率を一律 40% としている。また、本研究では遠心分離水をセメント容積で除した値を採用していることを考え合わせると、本研究で論じた粒子の接触と摩擦とは、その多くがセメント粒子同士あるいはセメント粒子と細骨材の接触と摩擦による基づいているものと推察される。

第6章では、ペースト、フライアッシュモルタルおよび環境温度の変化に関して検討した。何れも概ね  $WcsP-\Gamma m$  関係における焦点性と  $WcsP-Rm$  関係における収束性が認められた。これらの条件も、セメント粒子と細骨材の接触と摩擦が流動性に対して律速であるためと考えられる。ただし、フライアッシュモルタルの  $WcsP-\Gamma m$  関係においては明確に焦点を結ばなかったように、検討対象によって遠心加速度を適正化する必要がある。

以上のことから、本研究で考察した内容の適用範囲は、セメント粒子同士あるいはセメント粒子と細骨材粒子の摩擦が流動性状に対して支配的な系に対してはそのまま適用できるものの、例えば、細骨材量が非常に多いモルタルや粗骨材量が非常に多い固練りコンクリートのように、細骨材同士あるいは粗骨材同士の摩擦が流動性を支配する系に対しては、これをそのまま適用することはできないと考えられる。

このようなケースに対しては、細骨材同士あるいは粗骨材同士の摩擦を考慮に入れる必要があると考えられる。つまり、今回の検討では、水を流動相、セメン

トおよび骨材を固定相とする2相材料としてモルタルを扱ったが、骨材間の直接干渉が卓越するケースでは、ペーストあるいはモルタルを流動相とした考える2相材料と見なすべきと考えられる。このような適用範囲の拡張に際しても、本研究で考察した内容は、流動相の特性を把握する上で有効であるものと考えられる。

## 6.5 第6章のまとめ

本研究が提案する  $WcsP$  による流動性の評価を、材料や環境が変化した場合に関して適用した結果、一部でその傾向が明確ではなかったが、 $WcsP-\Gamma m$  関係では、①  $SP$  添加量毎の線形性が認められること②  $WcsP-\Gamma m$  直線は焦点を結ぶように位置すること、また、 $WcsP-Rm$  関係では、①  $WcsP-Rm$  直線が図の左側にシフトすること②ある一定の  $SP$  添加量以上では、該直線が一つの直線に収束することといった一連のセメントモルタルで見られた4つの傾向を概ね踏襲し、本研究で提案する概念の妥当性を示す結果となった。また、 $WcsP-\Gamma m$  関係の焦点位置や  $WcsP-Rm$  関係の収束線の位置は、それぞれの材料特性や環境条件の違いを反映していることが明らかとなった。

### 【参考文献】

- [1] 岡村甫ほか：ハイパフォーマンスコンクリート，技報堂出版，pp. 39-42，  
1993.9

## 第7章

拘束水および  $SP$  の分散効果に  
関する考察と  $V_w/V_p$  を用いた  
簡易評価手法の提案

第7章 拘束水および SP の分散効果に関する考察と  $V_w/V_p$  を用いた簡易評価手法の提案

7.1 拘束水に関する考察

ここでは、拘束水を分類し、定量的に扱うことによって、粒子の配列状態や凝集状態の変化について考察する。

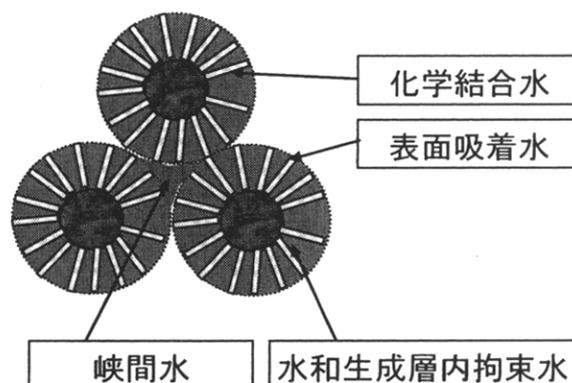


図-7.1 拘束水に関する概念図

7.1.1 拘束水の分類

拘束水は、図-7.1 に示す概念図のよ  
うに、4つに区分されると考えられる。

①化学結合水

化学結合によって消費される水

②表面吸着水

固相粒子表面に吸着される水

③水和生成層内拘束水

水和生成層を形成すると仮定すると、その水和生成層の内部を充填するための水

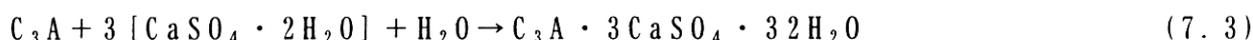
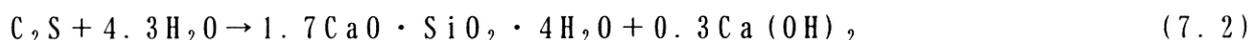
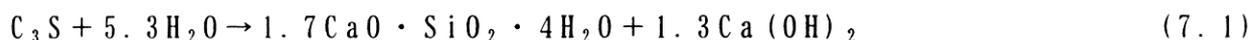
④峡間水

粒子と粒子の峡間に存在する水

以上、4つの拘束水に関して、以下の仮定に基づいて評価を行い、自由水がゼロの状態における粒子配列や拘束水の分類を行った。なお、便宜上、これら4つの拘束水をセメント容積で除した百分率で議論する。

①化学結合水

山口 [1] らによる接水直後から 5 分程度の水和における鉱物組成毎の水和率の測定結果と組成比 (表-7.1 参照) を基に、以下に示す各組成毎の化学反応式 [2] から、接触水和における化学結合水量を試算した。



なお、C : CaO, S : SiO<sub>2</sub>, A : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

表-7.1 普通セメントの鉱物組成と水和率

セメント 鉱物	組成比 (%)	5 分後の 水和率 (%)
C <sub>3</sub> S	44.3	3
C <sub>2</sub> S	28.8	2
C <sub>3</sub> A	10.8	9
C <sub>4</sub> AF	8.7	8

$C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$  の水和反応に伴う結合水量をセメント容積で除した百分率は、それぞれ 1.7%, 0.6%, 6.5%, 2.6%であり、化学結合水として消費される水をセメント容積で除した百分率は 11.5%であった。

#### ②表面吸着水

未水和の普通ポルトランドセメントの比表面積は、BET 比表面積の測定結果 ( $10,000\text{cm}^2/\text{g}$ ) を採用し、セメントの接水後の比表面積の変化を 2 倍とし [3], セメント粒子表面に吸着する水の量を水分子で 3 分子層と仮定した場合、全セメント粒子表面に吸着する水の量を試算した。この表面吸着水をセメント容積で除した百分率は 0.5%であった。

#### ③水和生成層内拘束水

水和生成物は様々な形態をとり、また、生成する位置もセメント表面やセメント内部あるいはセメント粒子から離れた位置に生成することが知られているが、本研究では、水との接触直後の反応過程を取り扱うため、セメント粒子表面に水和生成するトポケミカル的反応を想定した。また、各々の水和生成層同士が接するように粒子が配列すると仮定すると、水和生成層の内部には、水和生成物やその前駆体となるゲルやその間隙に存在する水が存在することになる。このときの水和生成層内部に存在する水を水和生成層内拘束水とした。CSA 系膨張材の膨張機構において、盛岡 [4] は、CSA 系膨張材を混和させたセメントペーストの空隙量から、CSA 系膨張材の反応によって数十から数百 nm の空隙が創り出されていることを指摘している。つまり、水和生成層内拘束水は、この空隙を埋めるための水であるということもできる。

#### ④峡間水

例えば、同径の剛体球が凝集の影響を受けずに最密充填したときの空隙率は 25.95% (充填率: 74.05%) であるように、固体粒子が充填する際には、必ず粒子間の間隙を充填するための水が存在する。Kennedy のペースト膜厚理論で、骨材間を充填するためのペーストは流動に寄与しないとすると同様に、固体粒子間を充填するための水は流動に寄与しないと考えるのが妥当である。したがって、本研究では、この水を峡間水と定義し、拘束水の一部であると考えた。

### 7.1.2 自由水がゼロの状態に関する考察

上記の 4 つの分類以外に変形性に寄与するか否かあるいは配合に依存するか否かの観点から拘束水を分類することができる。第 5 章で  $WfP=0\%$  の自由水がゼロの状態が存在することを述べた。これは、配合に依存しない材料固有の特性であるため、この自由水がゼロの状態のときの拘束水を絶対拘束水、このときの水粉

体容積比を絶対拘束水比と定義すると、第5章で示した  $V_w/V_p$  と  $WfP$  の関係式 (5.5) から、絶対拘束水比は 72.6% となる。

一方で、水粉体容積比から自由水の指標である  $WfP$  を差し引いた値は、拘束水を示す指標であることから、これを拘束水比 ( $WhP$ ) と定義すると、 $V_w/V_p$  と  $WhP$  との関係は図-7.2 に示したとおりとなる。図-7.2 から明らかなように、絶対拘束水を除いた拘束水は、明らかに

$V_w/V_p$  に依存している。つまり、流動性状や配合条件との関連性の観点から見ると、配合に依存しない拘束水と配合に依存する拘束水の2つに分類される。以下、自由水がゼロの絶対拘束水については本項で、 $V_w/V_p$  に依存する拘束水については、7.1.3項で述べる。

### (1) 自由水がゼロの状態の考察

自由水がゼロの状態において、セメントと細骨材を合わせた全容積に占める固体容積の濃度（充填率）は、 $V_w/V_p=72.6\%$  と  $V_s/V_m=40\%$  から、74.76% と算出され、球状・同径の粒子が最密充填したときの充填率 74.26% とほぼ同等の値である。また、同様にモルタル中の細骨材を除いた状態、つまりペーストの場合、全容積に占めるセメント粒子の充填率は、 $57.9\%$  ( $=1/(1+\text{絶対拘束水比}/100) \times 100$ ) と算出される。

一方、深谷ら [5] によると、フレッシュセメントペーストをタッピングによって充填し続けたときの充填率が約 60% であることから、本研究において、ある一定以上の  $SP$  を添加したモルタルに遠心力を加えたときの粒子の配列状態は、セメント粒子をタッピングし続けた時と同様で、充填率がこれ以上増加しない、言うなれば、最密に近い配列状態であると考えられる。ただし、変形性や粘性との関係性を考慮すると、凝集構造が完全に消滅するほど、完全に圧密がかかる程度の配列状態には至っていないと考えられる。すなわち少なくとも凝集構造を反映しつつも高い充填率を維持している状態であると推察される。

### (2) 絶対拘束水の分類

自由水がゼロの仮想的な状態において、絶対拘束水を以下の仮定に基づいて①～④の4つの拘束水に分類する。まず、化学結合水と表面吸着水は自由水の量によらず一定と仮定する。したがって、それ以外の“残りの水”を粉体容積で除し

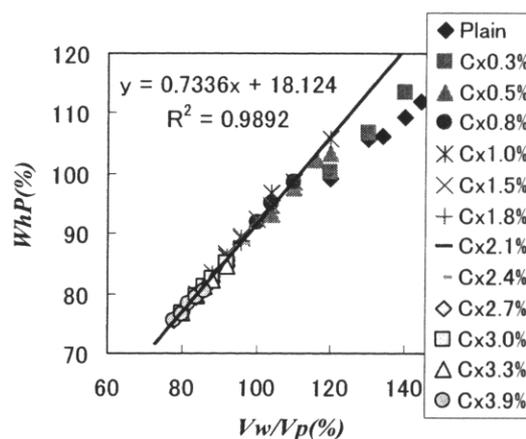


図-7.2  $V_w/V_p$  と  $WhP$  の関係

た百分率は， $72.6 - (11.5 + 0.5) = 60.6\%$ と計算される。

また，この“残りの水”は，以下の仮定によって，その比率が試算される。水和生成物のほとんどが，間隙相の反応であると仮定し，間隙質由来の *AFt* 相の針状結晶が粒子表面を覆い，水和生成層を形成する。この水和生成層同士は互いに重なり合わず隣接した状態で，最密充填（充填率 74.26%）するモデルを考える。セメント粒子を球状，同径（直径  $10\mu\text{m}$ ），SEM 観察から推察される *AFt* の針状結晶の径を  $0.5\mu\text{m}$ ，セメント粒子 1 個当たりの針状結晶の本数を数百本オーダーと見積って試算を行った。

その結果，“残りの水”の容積から，水和生成層の厚さが試算される。これによると，針状結晶の長さは  $0.42\mu\text{m}$ （アスペクト比 0.82），針状結晶の粒子表面に対する面積占有率は 45.6%と試算された。また，針状結晶の本数は径によって変化するが，径が  $0.5\mu\text{m}$  の場合，セメント粒子 1 個あたり 573 本と試算された。つまり，*AFt* 結晶に代表される針状結晶は，針状結晶と言えないほどにアスペクト比が小さく（太くて短い）結晶であり，これがセメント粒子表面の半分の面積を覆っているモデルとなる（表-7.2 参照）。また，水和生成層は非常に薄く，層内に拘束される水は少ないものと推察される。なお，このときの水和生成層内拘束水および峽間水をセメント容積で除した百分率は，それぞれ 15.9%，44.7%と試算される。つまり，絶対拘束水の内訳を百分率で表すと，化学結合水，表面吸着水，水和生成層内拘束水および峽間水が，それぞれ，15.8，0.6，21.9，61.7%を占めることになり，水和生成層内拘束水および間隙水が占める割合が比較的多いことが分かる。

### 7.1.3 $V_w/V_p$ に依存する拘束水

7.1.2 項で *WhP* は  $V_w/V_p$  に依存すると述べた。すなわち，拘束水から絶対拘束水を除いた水が  $V_w/V_p$  に依存するということである。本項では，この自由水がゼロの状態における  $V_w/V_p$  に依存する拘束水に着目し，このときの拘束水および水和生成に関して考察する。さらに，これを自己充填モルタルや普通モルタルのような水セメントが高い領域に拡張して述べる。

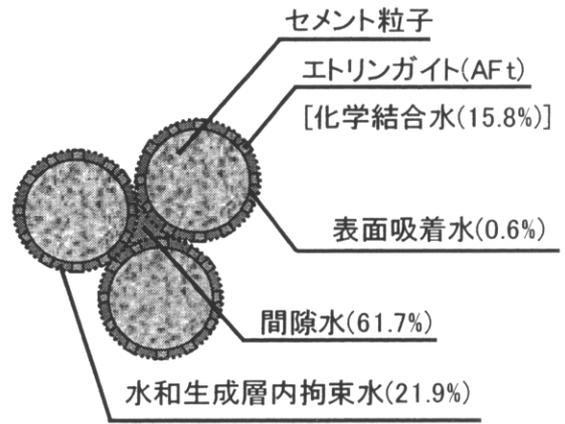


図-7.3 自由水がゼロの時の概念図