

無機粉体スラリーを用いたコンクリートの流動性向上効果に関する研究：スラリーのゼータ電位とコンクリートの流動性に関する検討

小山, 智幸
九州大学大学院人間環境学研究院都市・建築学部門

松本, 尚樹
鹿島建設株式会社

伊藤, 是清
九州東海大学工学部

小山田, 英弘
九州大学大学院人間環境学研究院都市・建築学部門 | 九州大学大学院人間環境学研究院都市・建築学部門

他

<https://doi.org/10.15017/19083>

出版情報：都市・建築学研究. 10, pp.103-109, 2006-07-15. 九州大学大学院人間環境学研究院都市・建築学部門
バージョン：
権利関係：

無機粉体スラリーを用いたコンクリートの流動性向上効果に関する研究 スラリーのゼータ電位とコンクリートの流動性に関する検討

Flowability Improvement of Concrete Containing Inorganic By-product Slurry Effect of Zeta Potential in Slurry on Flowability of Concrete

小山智幸*¹, 松本尚樹*², 伊藤是清*³, 小山田英弘*¹, 松藤泰典*⁴

Tomoyuki KOYAMA, Naoki MATSUMOTO, Korekiyo ITO, Hidehiro KOYAMADA
and Yasunori MATSUFUJI

In this paper, the effects on flowability improvement of concrete containing large quantity of slurry that was made from inorganic powders, such as fly ash, crushed stone powder or another by-product for those utilization. In these slurry, drop of pH and electric conductivity due to decrease of ions were observed as agitating time passed from zero to seven days. With the drop of them, zeta potential of surface on powder in slurry changed and affected to flowability of concrete.

Keywords : Slurry, Zeta Potential, Fly ash, Concrete, Flowability

スラリー, ゼータ電位, フライアッシュ, コンクリート, 流動性

1. はじめに

筆者らは、石炭火力発電所から発生するフライアッシュをコンクリートに大量有効利用するため、単位セメント量を一定としてフライアッシュ混合する外割調合方法を提案し、強度発現性状、フレッシュ性状、耐久性状の検討を行い、その有効性を確認してきた¹⁾。またフライアッシュは未燃カーボンや遊離CaOなどの有害成分を含むため、大量混合に不可欠な、これら有害成分の分離ならびに安定化処理の方法を示した²⁾。

これらの処理はフライアッシュを水と混合し、スラリー化して行うが、その過程でフライアッシュは水中で継続的に攪拌されて分散するため、これをコンクリートに混合する際、同一粉体を乾燥状態で混合する場合と比較して、同じ高性能AE減水剤の添加量であれば流動性が向上する、または同じ流動性を実現するために必要な高性能AE減水剤の添加量を低減できる場合が多いことを見出している³⁾。フ

ライアッシュの外割混合では、単位フライアッシュ量が大きくなることは、単位粉体量の増大を意味し、コンクリートに必要な流動性を付与するのに必要な高性能AE減水剤量の増大、すなわち製造コストの増大につながる。混合するフライアッシュのスラリー化による流動性の向上は、コスト低減の面からも重要な現象である。さらに、フライアッシュ以外の無機粉体にも同様に適用可能であり、これらの大量混合においても有効である。

筆者らは粉体のスラリー化に伴う流動性向上効果の原因として種々の要因が関連していると考えており、現在の処、以下の要因などを想定している。

- ①粒子表面の電気化学的変化
- ②粒子あるいは粒子表面の物理的変化
- ③液相の化学的変化

しかし結果である流動性の向上効果自体は評価ならびに管理が容易であるものの、上記要因と流動性との因果関係については、各要因が互いに関連して現象を複雑にしていることもあり、定量的な説明をするには至っていない。

本研究はこれらの定量化を目的として行ったものである。上記要因のうち、①粒子表面の電気化学的変化に関して既報³⁾などで、ゼータ電位に着目し、

* 1 都市・建築学部門
* 2 鹿島建設株式会社
* 3 九州東海大学工学部
* 4 北九州市立大学国際環境工学部

これが流動性に関与していることを確認している。本論文では、両者の関係を定量化するための第一段階として、まず、スラリー化に伴う、フライアッシュを中心とした無機粉体粒子のゼータ電位の経時変化を含む諸特性について測定ならびに検討を行った。つづいてこれらを用いたコンクリートの流動性とゼータ電位の相関について検討を行った。なおコンクリートの流動性に関する実験では、調査から粗骨材をのぞいたモルタル部分で検討を行った。

2. ゼータ電位

セメントをはじめとする粒子の水中での分散は、コロイド粒子の分散のアナロジーとして議論されることが多い。コロイド粒子とフライアッシュなどの粒子のスケールの関係を図1⁴⁾に示す。図から明らかなようにシリカフェーム以外の混和材やセメント粒子（以下セメント系粒子）は、コロイド粒子よりも粒径がかなり大きい。したがって、これらと水の混合物はコロイド溶液のように透明な溶液ではなく、不透明ないわゆる濃厚懸濁液であり、コロイド粒子特有の種々の現象のうち、チンダル現象などは示さない。一方、液中のイオンとの相互作用、たとえば液相のイオン濃度の低下に伴うコロイド粒子の表面電位の増大とこれに伴う分散性の向上は、セメント系粒子ではナフタレンスルホン酸塩系高性能 AE 減水剤の添加による表面電位の増大に伴うセメント系粒子/水懸濁液、すなわちペースト、モルタル、コンクリートの流動性の向上として知られている⁵⁾。また液相のイオン濃度の上昇に伴うコロイド粒子の表面電位の喪失とこれに伴う粒子の沈殿（塩析）は、セメント系濃厚懸濁液では、特定のイオンの存在による流動性の低下がこれと同様の現象であるとも考えられる。いずれにせよ、セメント系の粒子の分散、すなわち流動性に関してもコロイド理論の援用による種々の有益な成果が得られている⁵⁾。

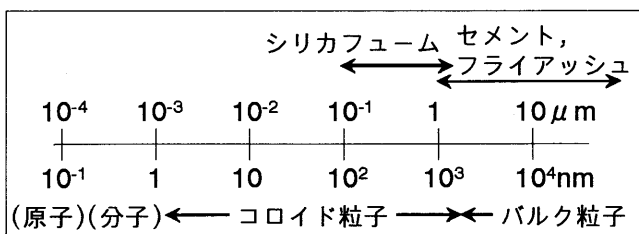


図1 コロイド粒子とフライアッシュ⁴⁾より作成

コロイドレベルでの固/液界面では、溶媒が水の場合、原因は必ずしも明確ではないが、粒子はほとんどの場合水に対して負に帯電するといわれている⁶⁾。図2に示すように、液相中の粒子近傍では電気二

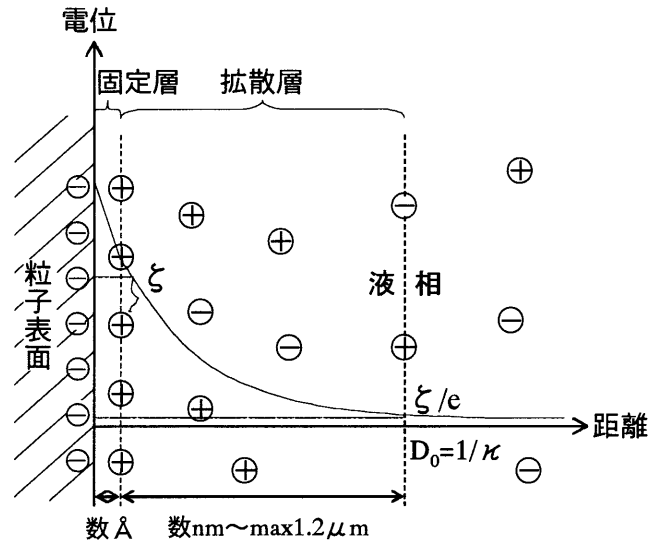


図2 電気二重層とゼータ電位⁶⁾⁷⁾より作成

重層が形成され、粒子近傍の液相の電位は粒子表面から遠ざかるほど低下する。粒子表面にごく近い（数オングストローム程度まで）のいわゆる Helmholtz 層（固定層）では電位は直線的に低下し、その外側の Gouy-Chapman 層（拡散層）では電位は指数関数的に減少する。両層の境界付近、厳密には若干外側の、いわゆる「すべり面」の電位がゼータ電位 ζ である。なお、現状、粒子表面の電位自体の測定には技術的な困難が伴うが、ゼータ電位は比較的容易に測定出来るようになっている。

粒子間の斥力は式(1)⁵⁾に示すように ζ の二乗に比例する。

$$V_R = 1/4 \cdot \epsilon d \zeta^2 \exp(-\kappa \ell) \quad (1)^{5)}$$

ここに、

V_R : 静電反発力

ϵ : 分散媒の誘電率

d : 粒子の直径

ζ : ゼータ電位

κ : Debye-Hückel のパラメータ

ℓ : 粒子間距離

電位が ζ の $1/e$ となる距離 D_0 は電気二重層の厚さに対応し、式(1)中の Debye-Hückel のパラメータ κ との間に $D_0=1/\kappa$ の関係にある。 D_0 は液相中のイオン濃度の影響を受け、イオン濃度が高いと小さくなり、DLVO 理論における極大値が大きく、すなわち粒子の分散状態が安定する性質がある⁶⁾。

一方、上記斥力とは別に、粒子間にはその距離に応じた分子間力 (van der Waals forces) が引力として作用し、式(2)で表される⁶⁾。

$$V_A = - (Ad/24\ell) \quad (2)^{6)}$$

ここに、

V_A : van der Waals 力

A : Hamaker 定数

したがって粒子間には相反する斥力と引力の合力として式(3)で示されるポテンシャルエネルギー V が作用する。ゼータ電位（本質的には表面電位、以下同様）が大きく、したがって斥力 V_R が大きい場合には、図3中のa)やb)のように、 V の極大値 V_{max} が斥力として現れる。この極大値は、粒子どうしがある一定の距離（図3中の D ）以内に近づくことの障害となるため、一度分散された粒子は凝集することなく安定したコロイド溶液として存在することになる。また、a)とb)を比較すると、b)の場合には相対的に小さなエネルギーで粒子どうしが D 以内の距離に近づき可能性があり、a)の方が安定した分散状態といえる。逆に、ゼータ電位が小さく、したがって斥力 V_R が小さい場合には、図中のc)のようになり、粒子間距離が近づくと引力は大きくなり、粒子どうしは凝集しやすく、かつ安定な凝集状態となる。

$$V = V_R + V_A \quad (3)^{4)6)}$$

このように、粒子のゼータ電位が大きくなると水中で安定な分散状態になり、粒子と水の混合物であるスラリーの流動性が向上する。さらにはこれを用いたコンクリートやモルタルの流動性が向上する。本研究では、まず、種々の粉体をスラリー化し、それぞれのゼータ電位や D_0 などの特性を分析し、どのような条件、要因でゼータ電位が大きくなるのか検討を行った。また、そのときのスラリー、さらにはこれを用いたモルタルの流動性に関して、ゼータ電位上昇の効果を検証した。

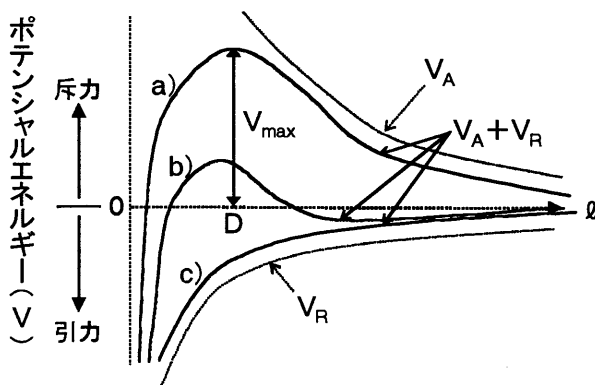


図3 DLVO理論による粒子間のポテンシャルエネルギー曲線⁴⁾⁶⁾より作成

3. 実験概要

3.1 使用した粉体

実験に供したフライアッシュは JIS A 6201「コンクリート用フライアッシュ」における I 種あるいは II 種に相当する 6 銘柄 8 種類を用いた。また「1. はじめに」でも述べたように、フライアッシュ以外の無機粉体への適用のため、平均粒径 $40 \mu m$ 程度の砕石粉、ならびに同 $10 \mu m$ 程度の石灰石粉についても検討した。なおスラリー化の際には再現性を重視して精製水を使用している。

3.2 測定項目

上記粉体をスラリー化し、ゼータ電位の測定を行った。測定には高濃度のスラリーにおけるゼータ電位の測定が可能な電気音響法による測定装置を使用した。同装置では他に Debye-Hückel のパラメータ κ 、スラリーの電気伝導度 C 、同 pH が同時に測定できる。測定は、粉体と精製水を混合開始後 10 分、1 日、3 日、5 日、7 日を標準として行った。また、10 分、1 日、3 日、5 日で攪拌を取りやめ、その後静置した試料についても測定を行った。ただし試料の残量などの関係で割愛した場合もある。スラリー濃度は、既往の実験で濃度が高い場合に流動性向上効果が顕著にみられたことから、混合可能な範囲でできるだけ高濃度とした。その結果、質量濃度で 60 ~ 75% 程度となった。混合、攪拌にはホバートミキサを使用し、管理上の制約から夜間は攪拌を停止したため、「10 時間攪拌 → 12 時間停止 → 2 時間攪拌 → 試料採取 → (以下同じ)」の要領で行った。

なお一部の試料を用いて、スラリー、ならびにこれを用いたモルタルのフロー値を測定した。

スラリーは攪拌中の乾燥により次第に濃度が高く

表1 モルタルの調合

フライアッシュ	単位量 (kg/m^3 , SP は $(C+FA) \times \%$)			
	W	C	FA	SP
A	185	285	332	0.20
B			332	0.20
D2			244	1.15
E			244	1.80
F1,F2			244	0.95

注：単位量はコンクリートに換算した値

W：水，C：セメント，FA：フライアッシュ，

SP：高性能 A E 減水剤（ポリカルボン酸系）

W, FA はスラリーの状態に添加

なるため、ゼータ電位やフローなどの測定値に影響を及ぼす懸念がある。これを防止するため、上記の測定を行う際には、あらかじめ濃度を測定し、蒸発した水分を補給して、濃度が一定となるようにした。また、モルタルの練混ぜにはポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたが、その添加量は同一スラリーでは常に一定とした。モルタルの調合を表1に示している。

4. 実験結果および考察

4. 1 ゼータ電位の経時変化 (フライアッシュAの場合)

図4に攪拌継続に伴うゼータ電位の経時変化の一例を示す。また図5, 6, 7に同じ試料で得られた電気伝導度, pH, $1/\kappa$ ($=D_0$) の経時変化を示す。

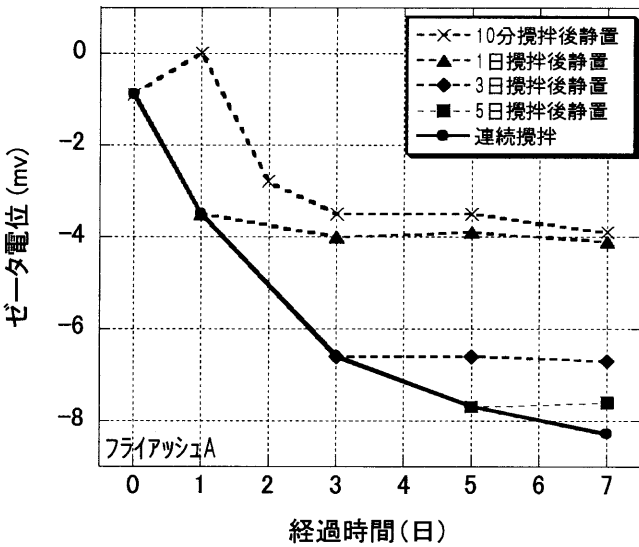


図4 攪拌継続に伴うゼータ電位の経時変化

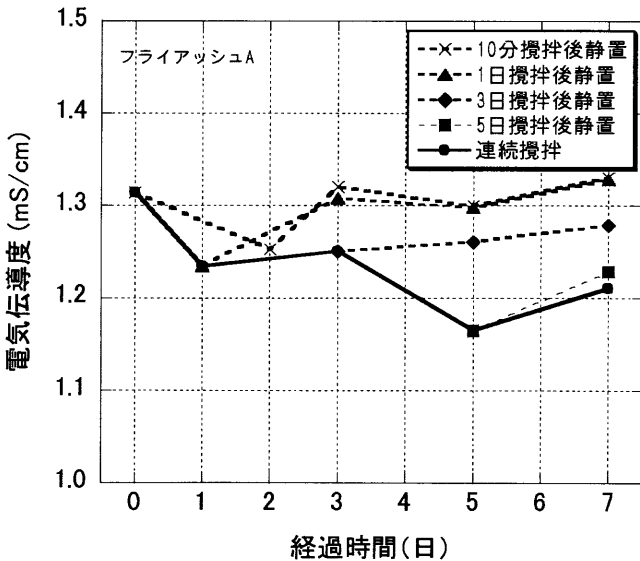


図5 攪拌継続に伴う電気伝導度の経時変化

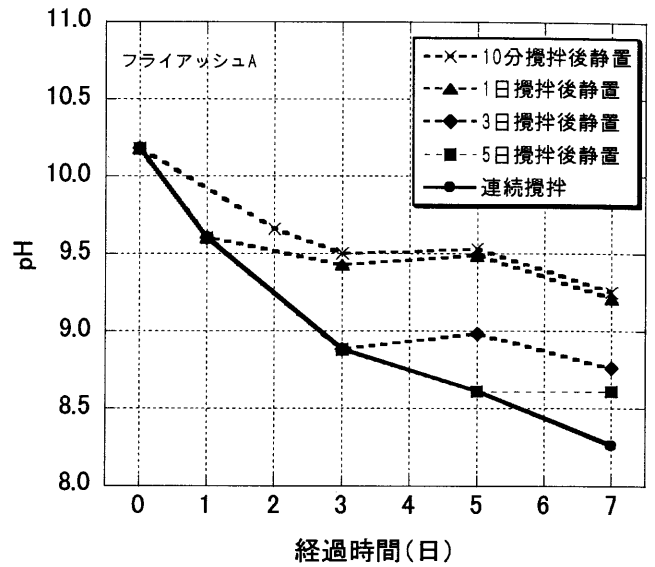


図6 攪拌継続に伴うpHの経時変化

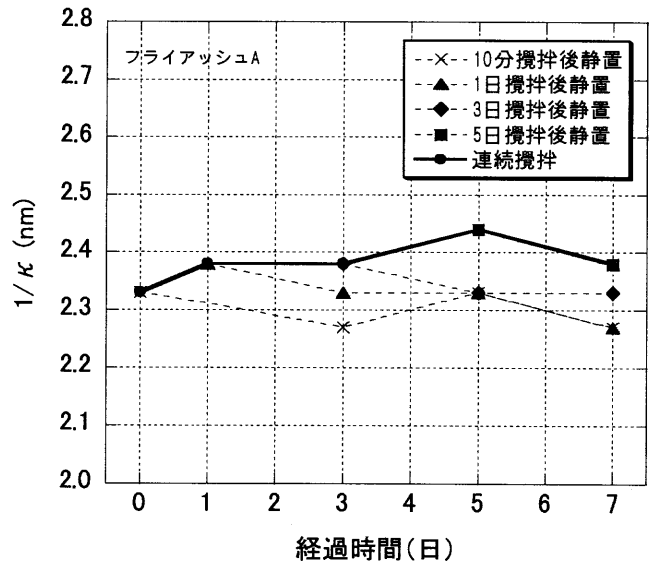


図7 攪拌継続に伴う $1/\kappa$ の経時変化

なお、図中の「3日攪拌後静置」は、「3. 2 測定項目」で述べたように、「10 時間攪拌→12 時間停止→2 時間攪拌→試料採取→(以下同じ)」のサイクルを実験開始から 3 日間まで繰り返す、その後静置したことを意味する。同様に「連続攪拌」は、同サイクルを実験開始から終了まで繰り返したことを意味する。図4から明らかなように、フライアッシュ A を用いたスラリーにおけるゼータ電位は、攪拌時間の経過とともに負側に増大している。図中の破線はそれぞれの時期に攪拌を停止して静置した場合のゼータ電位を示す。10 分攪拌後静置した場合を除いて、攪拌停止とともにゼータ電位の増大が停止し横這いとなっている。これは既報において、スラリーを用いたモルタルのフローが、長時間攪拌したスラリーを用いた場合ほど大きくなり、攪拌停止後に静置し

たスラリーを用いた場合には静置時間が長くなってもフローは増大しない傾向³⁾と一致している。なお、流動性に関しては後節でまとめて述べるが、10分攪拌後のスラリーを用いた水粉体比25%のモルタル（コンクリートに換算した場合の単位フライアッシュ量は455kg/m³）の0打フロー148に対し、3日間攪拌したスラリーを用いた同調合のモルタルの0打フロー315が得られている。

図5に示した攪拌継続に伴う電気伝導度の低下は、スラリー中の塩基性イオン濃度の経時低下に対応していると考えられる。このことは図6に示すようにスラリーのpHが時間とともに中性側に低下していることから明らかである。すなわち、スラリー中のイオンがフライアッシュ表面に吸着されたり、他の物質と反応して沈殿したりして、スラリー中のイオン濃度が低下し、スラリーの電気伝導度およびpHが低下したものと解釈できる。フライアッシュのゼータ電位が負側に増大するのは、粒子表面へのイオンの吸着と液相のpHによるものと解釈できる。同様に図7では、「2. ゼータ電位」でも述べたように、 $1/\kappa (= D_0)$ がスラリー中のイオン濃度の影響を受け、イオン濃度の低下とともに大きくなる傾向が、後出の図9ほど明瞭ではないものの、みられる。

4. 2 種々の粉体を用いたスラリーのゼータ電位

図8~10に8種類のフライアッシュ、砕石粉、石灰石粉をそれぞれ用いたスラリーのゼータ電位、pH、 $1/\kappa (= D_0)$ を電気伝導度との関係として示す。全体の傾向はフライアッシュAの場合と同様であるが、たとえばゼータ電位に関しては、コロイド粒子に関する先の文献⁹⁾の記述と異なり、正の電荷を持つ場合も多く見られる。混合直後に負の電荷を持つ場合は攪拌時間の経過とともに電荷は負側に増大した。一方、混合直後に正の電荷を持つ場合も、正から負へ変動する場合が見られたが（フライアッシュE）、例外的に正側に電荷が増大する場合（フライアッシュD）もあった。いずれにせよこれらの変化は電気伝導度の低下、すなわちスラリー中のイオン濃度の低下に対応して生じ、スラリー化時間の経過とともにどの粉体のプロットも例外なく同図の右側から左側へと移動した。なお液相中のイオンはフライアッシュ自体から溶出²⁾したものであることは、砕石粉や石灰石粉では電気伝導度の値および変化が小さいことから推測される。

図11はpHとゼータ電位の関係である。コロイド粒子において表面電位が0となり、電気泳動などコロイド特有の現象を示さなくなる等電点⁷⁾は、今回用いた無機粉体の場合pH11前後であることがわかる。

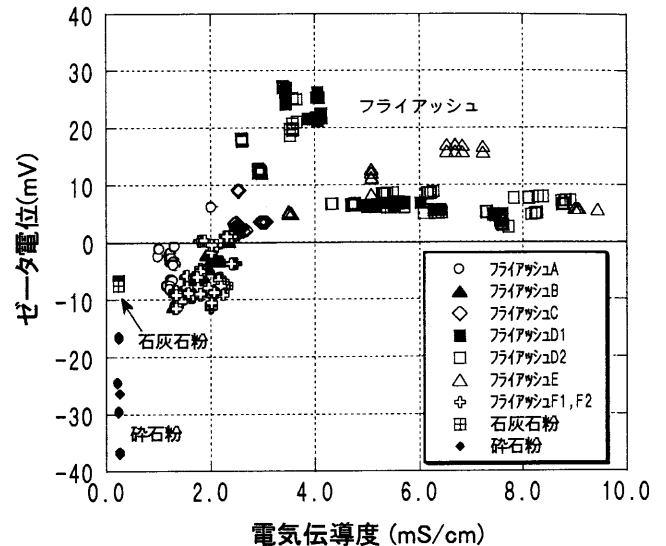


図8 ゼータ電位と電気伝導度

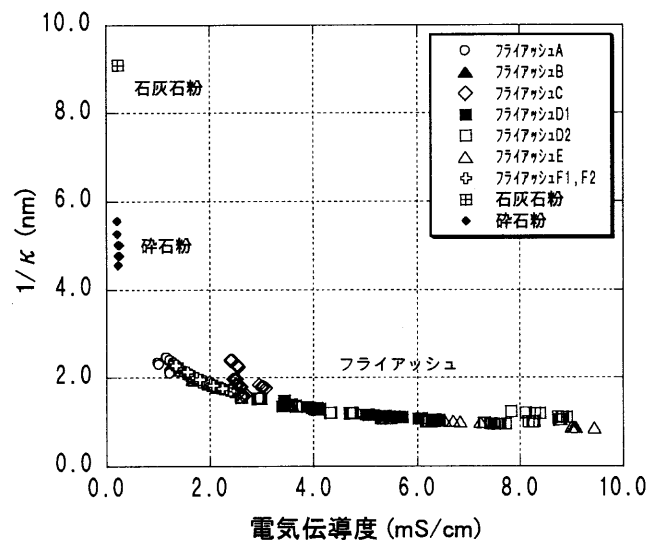


図9 $1/\kappa$ と電気伝導度

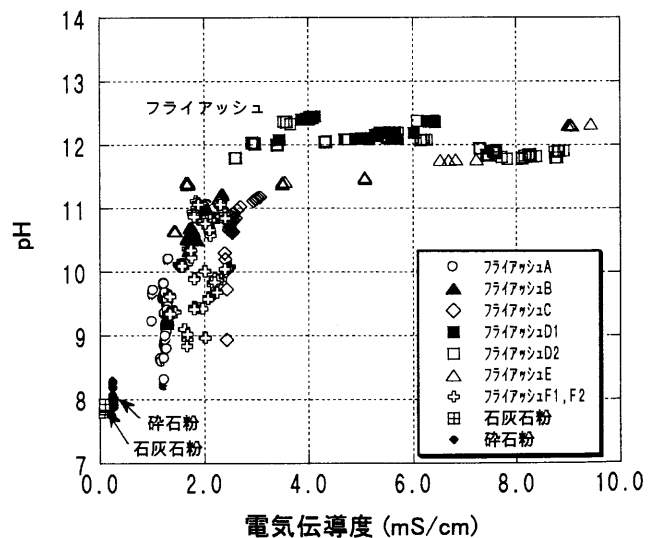


図10 pHと電気伝導度

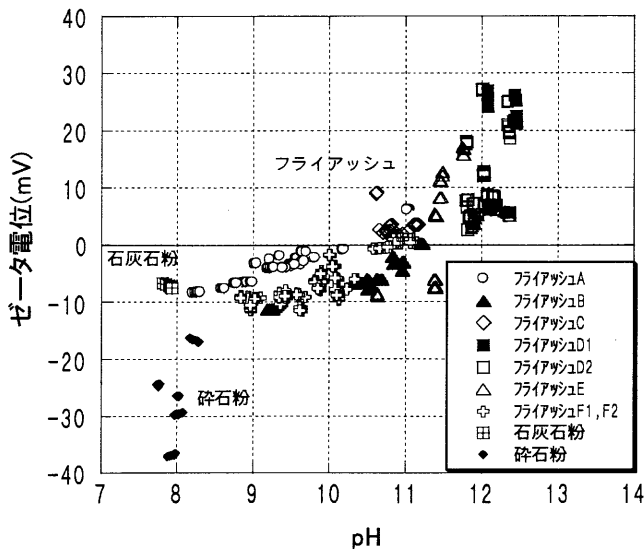


図11 pHとゼータ電位

4. 3 ゼータ電位とコンクリートの流動性

図12に攪拌継続に伴い変化するスラリーのゼータ電位とそのときのスラリーのフローの関係を示す。フライアッシュ F2 は、ゼータ電位の絶対値が 8mV を超えると急激にスラリーフローが大きくなり流動性が向上していることが明らかである。フライアッシュ A も、境界は明瞭ではないが 8 ~ 10mV を境に流動性が向上しているのがわかる。フライアッシュ A は攪拌時間が短いときからフローが 260 前後と大きいので、フライアッシュ F2 の場合ほど変化が明瞭ではないが、スラリー化を終了した時点での最終的なフローの値は図中でもっとも大きい 330 強となっている。フライアッシュ A も、より高濃度でスラリーを作成し、攪拌初期のフローをフライアッシュ F2 のように低く設定すれば、同様に変化が顕著にみられるものと予想される。ゼータ電位の絶対値が 8mV を超えると流動性が向上する理由は現在のところ明確ではなく、また両者の関係のデータ自体の量も十分ではないが、今後検討を重ねて明らかにしたいと考える。

図13に攪拌継続に伴い変化するスラリーのゼータ電位と、そのときのスラリーを用いたモルタルのフローの関係を示す。先の図12とは境界となるゼータ電位の絶対値が微妙に異なるものの、約 6 ~ 8mV を境にモルタルのフロー値が大きく向上していることがわかる。モルタル中ではセメントから溶出した Ca などのイオンの影響で高アルカリ性となる。一方、図10、図11で示したように、攪拌時間の経過とともにスラリー中の電解質は少なく、pH は中性側に低くなり、ゼータ電位は負側に大きくなる。図13の結果はスラリー中でゼータ電位が上昇した粒子をセメン

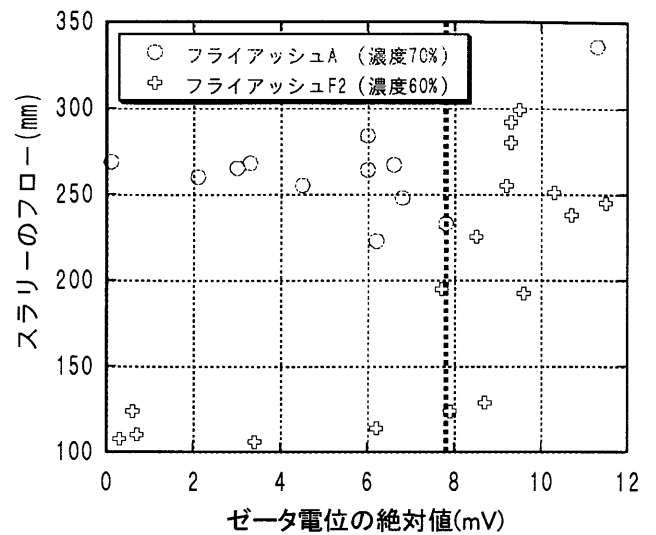


図12 ゼータ電位とスラリーの流動性

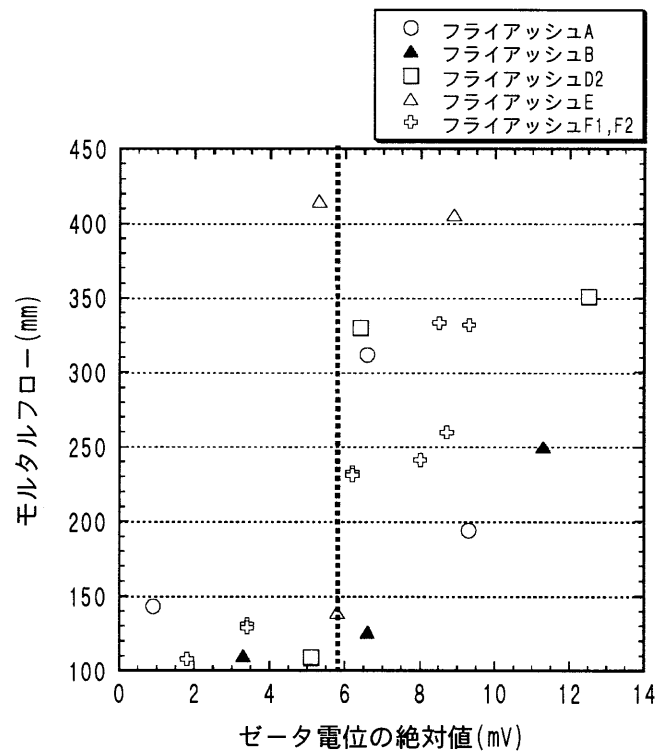


図13 ゼータ電位とモルタルの流動性

トと混合し、スラリー中よりも pH が著しく高くかつ遊離イオンが多い状況においても、一度良好な分散状態となった粒子は流動性を失わないものと解釈できる。ただし、図は省略するが、ゼータ電位が増大してもスラリーの流動性はあまり向上せず、にもかかわらずモルタルにしたときには流動性が向上する例や、ゼータ電位自体は増大しないのに流動性が向上する例もみられた。表面の電気化学的変化以外に、冒頭に述べた②や③の影響も関与しているとみられ、これらをも視野に入れた包括的な検討を今後行う必要がある。

5. まとめ

本論文では、フライアッシュをはじめとする無機粉体粒子を数日間スラリー化してコンクリートに混合した場合に、乾燥状態で用いた場合よりも流動性が向上する現象について、スラリー化に伴う粒子表面の電気化学的変化に着目して検討を行った。またこの表面電位の変化が、スラリーを用いたコンクリートの流動性に及ぼす影響を検討した。得られた主な成果を以下に示す。

- ①スラリー化による攪拌時間の経過とともに、液相中の塩基性イオンの沈殿や粒子表面への吸着などによると思われる、液相の pH のアルカリ性側から中性側への低下や、電気伝導度の低下が生じた。これらの変化に伴って多くのスラリーでゼータ電位が負側に増大した。一部のスラリーでは正側に増大する場合もみられた。一度増大したゼータ電位は、攪拌を停止しても変化せずに安定した。
- ②上記スラリーのフローは、ゼータ電位が 8 ~ 10mV を超えると急激に向上した。なおスラリー化初期のフローが低い場合ほど、フローの向上が顕著にみられた。
- ③上記スラリーを用いたモルタル試験体のフローは、スラリーのゼータ電位が 6 ~ 8mV を超えると急激に向上した。

上記の流動性向上の境界となるゼータ電位の値の意味に関してはさらにデータを蓄積して検討すべきと考える。さらに、冒頭で述べた流動性向上効果の要因②, ③についても現在実験を継続しており、次編以降で報告したいと考える。

〈謝 辞〉検討の過程で九州大学名誉教授磯部敏幸理学博士の助言を頂いた。また本研究の一部は、平成 17 ~ 18 年度 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(C) 課題番号 17560511「無機副産粉体をセメント外割で大量混合するコンクリートの用法に関する研究」ならびに平成 15 ~ 19 年度 九州大学 21 世紀 COE プログラム「循環型住空間システムの構築」などの助成を受けた。ここに謝意を表す。

〈参考文献〉

- 1) 松藤泰典, 小山智幸, 船本憲治, 伊藤是清: 石炭灰を外割大量使用するコンクリートの調合に関する研究, コンクリート工学論文集, 第 12 巻第 2 号, pp.51-60, 2001.5.など
- 2) 松藤泰典, 磯部敏幸, 小山智幸, 重富光人: 石炭灰をコンクリートに大量使用するための安定化処理に関する研究, コンクリート工学年次論文集,

第 22 巻, 第 2 号, pp.115-120, 2000.6.など

- 3) 文部科学省科学研究費補助金研究成果報告書, コンクリート用混和材としての無機粉体スラリーの安定化機構(平成 14 ~ 15 年度, 基盤研究(C)(2)・課題番号 14550571, 研究代表者: 小山智幸), 2004.3.
- 4) 九州大学高原研究室 HP「分子集合論資料 5」より
- 5) コンクリート混和剤の開発と最新技術, シー・エム・シー, 1995.9.
- 6) 岩澤康裕他監修: 界面ハンドブック, エヌ・ティー・エス, 2001.9.
- 7) 古澤邦夫: ζ 電位の測定, ふんせき, 2004.5, PP.247-254, 2004.5.

(受理: 平成 18 年 6 月 8 日)