九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

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 水中で継続的に撹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³¹.7

*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

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, 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 ユ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,調合から粗骨材 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 なようにシリカフュ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⁾.





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



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 Goui-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よで 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に示すようにとの二乗に比例する.

Q : 粒子間距離

電位が ζ の 1/e となる距離 D₀ は電気二重層の厚さ と対応し,式(1)中の Debye-Hückel のパラメータ κ との間に D₀=1/ κ の関係にある. D₀ 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⁹. $V_A = -(Ad/24l)$

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 Vmx 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 に近づく可能性があり、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_k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ほど引力は大きくなり、粒子ど うしは凝集しやすく、かつ安定な凝集状態となる.

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

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 D₀ 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 DLV0理論による粒子間のポテンシャル エネルギー曲線^{4)6)よッ作成}

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 µ m 程度 の砕石粉,ならびに同 10 µ 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 置した試料に関しても測定を行った。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

フライアッシュ	単位量(kg/m³, SPは(C+FA)×%)			
	w	С	FA	SP
Α	185	285	332	0.20
В			332	0.20
D2			244	1.15
Е			244	1.80
F1,F2			244	0.95
	-			-

表1 モルタルの調合

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AE減水剤(ポリカルボン酸系)
W、FAはスラリーの状態で添加

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/κ(=D₀)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







なお、図中の「3日撹拌後静置」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日間まで繰り返し、その後静置 したことを意味する.同様に「連続撹拌」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017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 ことからも明らかである.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/ κ (= D₀)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/ κ (= D₀)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。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 ユ 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 ²¹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 ことからも推測される.

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 ⁷¹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.



-107-



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、撹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 も行う必要がある.

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, ぶんせき, 2004.5, PP.247-254, 2004.5.

(受理:平成18年6月8日)