

**遠心浮き水量に基づく自由水の同定と
モルタルの流動性支配機構に関する研究**

Research on the fluidity mechanism of the fresh mortar
based on the free water which examined from volume of
floated water of the fresh mortar.

永峯秀則

Hidenori Nagamine

論文の構成

頁数

研究の論旨

第1章 序論

1~4

1.1 フレッシュコンクリートの流動性状の定量的評価

1.2 配合・環境と流動性の関係

1.3 粒子の分散・凝集

第2章 既往の研究

5~22

2.1 粒子間相互作用と分散・凝集

2.2 粒子の分散・凝集とレオロジー

2.3 自己充填コンクリートの配合設計に見る流動指標

2.4 遠心脱水関連

第3章 本研究の基本概念と研究のアプローチ

23~26

3.1 本研究の基本概念

3.2 自由水と拘束水

3.3 本研究のアプローチ

第4章 自由水比を用いた流動性評価結果

27~40

4.1 実験概要

4.2 測定方法

4.3 実験結果

4.4 考察

4.5 第4章のまとめ

第5章 自由水比を用いた粒子の分散・凝集状態の考察

41~58

5.1 実験概要

5.2 実験結果

5.3 考察

5.4 第5章のまとめ

第6章 本研究の適用性

59~64

6.1 ペーストへの適用

6.2 フライアッシュモルタルへの適用

6.3 環境温度の変化に対する適用

第7章 拘束水およびSPの分散効果に関する考察と

65~84

V_w/V_p を指標として用いる簡易評価手法の提案

7.1 拘束水に関する考察

7.2	分散効果に関する考察	
7.3	V_w/V_p を指標として用いる簡易評価手法	
第8章	結論	85～88
	謝辞	89～90
	付録	91～98

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 フレッシュコンクリートの流動性状の定量的評価の現状と課題

フレッシュコンクリートの流動性を定量的に評価する際には、様々な要因を考慮する必要がある。例えば、流動性に影響を与える因子は、使用材料の種類、配合比率、水和反応、環境温度、経過時間、練混ぜなどが挙げられる。

コンクリートは、水、セメント、細骨材、粗骨材、混和材および混和剤などが配合された複合材料であり、これら個々の材料も、その地域性やコスト面の制約あるいは使用用途等によって、多種多様である（表-1.1 参照）。今後もコンクリートは産業廃棄物の有効な受け皿とする役割を担うことが予想されるため、更に多種多様な材料が登場し供用されることが想定される。

また、コンクリートは様々な環境で供用されるため、環境条件等の外的要因がコンクリートの流動性に及ぼす影響を十分考慮する必要がある。例えば、それは環境温度による流動性状の変化であり、経過時間による流動性状の変化であり、練混ぜの違いによる流動性状の変化などである。これらの要因の背景には、コンクリートがセメントの水和反応による硬化を前提とするマトリックスであるという避けられない本質がある。このように、フレッシュコンクリートの流動性を定量的に評価することとは、これらの因子が複合的に組み合わせられた状態を考慮する必要があるため、これを定量的に評価することは困難である。

一方で、フレッシュコンクリートに要求される性能は、端的に表すと“型枠の隅々にコンクリートが行きわたり、スムーズに充填されること”であり、流動性とは、単に変形性を示すものではなく、広義にはワーカビリティを示すものであり、変形性・粘性・材料分離抵抗性・仕上げ性等の様々な性質によって規定さ

表-1.1 コンクリートに使用される材料の例

水	上水道水，地下水，河川水，上澄水，スラッジ水
セメント	普通，早強，中庸熱，耐硫酸塩，低熱ポルトランドセメント 高炉セメント，フライアッシュセメント，シリカヒュームセメント エコセメント，白色セメント，アルミナセメント，油井セメント
細骨材	川砂，山砂，海砂，砕砂，軽（重）量骨材，スラグ骨材，加工砂
粗骨材	川砂利，碎石，軽（重）量骨材，スラグ骨材
混和材	スラグ，フライアッシュ，シリカヒューム，石灰石微粉末 膨張材，焼却灰
混和材	AE剤，AE減水剤，減水剤，高性能AE減水剤，高性能減水剤 流動化剤，遅延剤，促進剤，起泡剤，防錆剤
繊維補強材	鋼，炭素，アラミド，ビニロン，ガラス，ポリプロピレン繊維

れる性質であるため、必ずしも普遍的な性質ではないという事実や、簡便で絶対的な流動性の評価手法が確立されていない点も流動性の定量的評価を困難にしている[1],[2]。例えば、実務上、流動性の評価で最も採用されている手法としては、スランプやスランプフローに代表される変形性指標が挙げられる。これらは、その評価手法自体にある種の曖昧さを含んでいることや、一見すると性能照査型の評価手法であるが、必ずしも実際の要求性能とリンクしないため、“擬似的な性能照査”であると言える。このように流動性の評価手法に内在する問題点も施工不良等コンクリートの品質低下を招く一因となっていることは否めない。しかしながら、このような評価手法は、非常に簡便でありながら、ある程度の定量的評価が可能であること自体は、フレッシュコンクリートに携わる誰しもが認める共通認識であると考えられる。

近年、フレッシュコンクリートの流動性に関する様々な研究が行われ、流動性に対する個々の影響因子が流動性に及ぼす影響やそのメカニズムが部分的に解明されてきてはいるが、未だ道半ばであると言え、不明確な影響因子も数多く存在している。今後、これら個々の現象の解明とこれらを束ねる包括的な理論によって、フレッシュコンクリートの流動機構が明らかになることが期待される。

1.2 配合・環境と流動性の関係

流動性状を決定する因子として、第一に材料の種類、配合条件、環境温度、練混ぜなどが挙げられる。しかし、これらの因子のみから、流動性状を決定することは非常に困難である。そこには、粒子の分散・凝集状態や粒子の動力的性質といった中間特性が存在し、これらの中間特性の影響を考慮する必要があると考

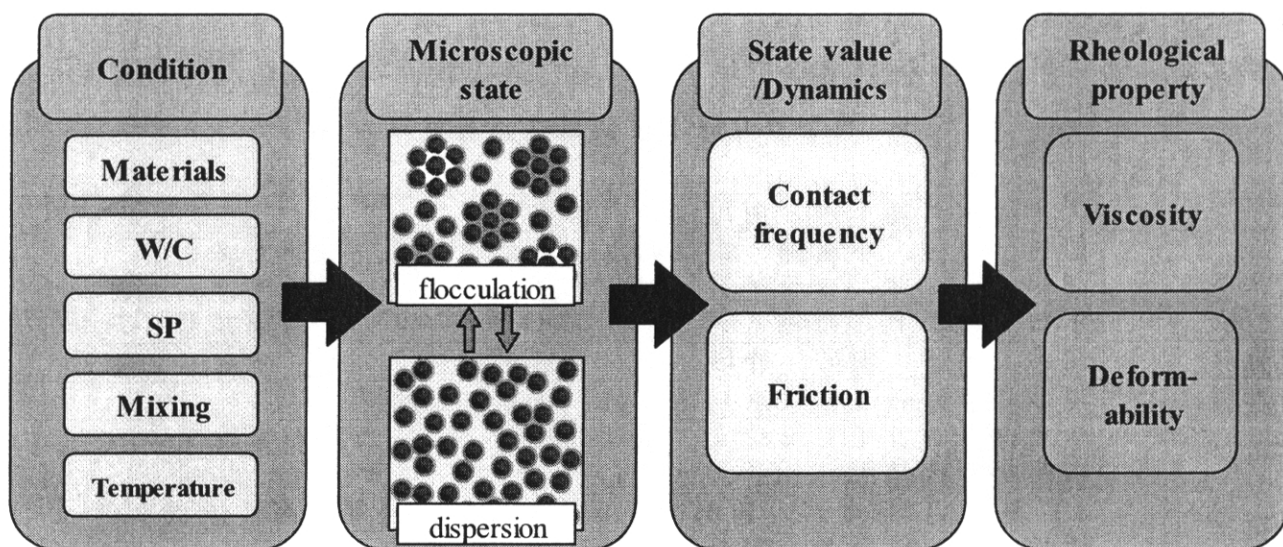


図-1.1 配合や環境が流動性に及ぼす影響

えられる。しかしながら、この中間特性を捉えることは非常に困難であり、定量的な流動性状の把握を困難にしている。本研究では、流動性状が固体粒子間の接触頻度と接触の際の摩擦の程度で決定づけられるとの観点に立つ点に特徴がある。図-1.1 に配合や環境要因が、粒子の分散・凝集状態に影響を及ぼし、粒子の接触や摩擦といった状態量や動力学的性質を介して流動性に影響を及ぼす影響を模式的に示す。

1.3 粒子の分散・凝集

モルタル中の粒子の分散・凝集状態は、主に固体粒子濃度によって決定されるが、粒子同士の極近傍における分散・凝集状態は、DLVO 理論あるいはこれを補完する立体障害効果理論などによって説明される。例えば、液相中のイオン濃度が高いほど、あるいは、粒子径が小さいほど、粒子が凝集すると考えられている。練混ぜ不足や分散剤の不足などで、粒子の分散が十分でない場合には、図-1.2 に示

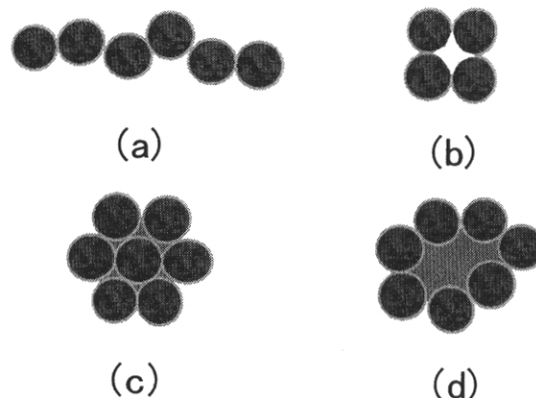


図-1.2 凝集体の種類

すように鎖状あるいは塊状の凝集体が形成される。塊状の凝集体には、水との接触が十分ではなく、内部に空気を内包しているペンジュラーあるいはファニキュラーといった状態の凝集体 (b) が形成される場合や、水との接触は十分であるが、内部に水を拘束するキャピラリーやスラリーといった状態の凝集体 (c) (d) が形成される場合があると考えられる [3]。凝集体 (c) (d) の場合、凝集内に拘束される水は、凝集体と共に1つの固体粒子のように振る舞うと考えられる [4] が、これらの水は完全に粒子に囲まれているわけではなく、必ずしも常に拘束されているわけではないと考えられる。また、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粘度低下であると説明されており [5]、このことは、セメント系材料が凝集構造を持ち、その流動挙動に影響を及ぼしている一例であると言える。

すなわち、凝集構造を評価し、固体粒子間の接触頻度と接触の際の摩擦を捉えることを無くしては、真の意味で流動挙動をとらえることができないと考えられる。そこで、本研究ではモルタルに遠心力を加えたときに得られる浮き水量を粉

体容積で除した百分率を遠心分離水粉体容積比 $WcsP$ と定義し、その意味を詳細に分析することによって、新たに粒子間距離あるいは粒子同士の接触頻度を示す指標（自由水比 WfP ）を同定することとした。これにより、配合条件の変化による WfP の変化挙動や、 WfP の変化による流動性状の変化挙動から、粒子の分散・凝集状態や粒子間摩擦に関する情報を得ようと試みた。

【参考文献】

- [1] 土木学会編：コンクリート技術シリーズ フレッシュコンクリートのコンシステンシー評価に関する技術の現状と課題（Ⅰ），土木学会
- [2] 土木学会編：コンクリート技術シリーズ フレッシュコンクリートのコンシステンシー評価に関する技術の現状と課題（Ⅱ），土木学会
- [3] 魚本健人：コンクリートの練りませ技術の現状と問題点，コンクリート工学，， pp. 5-11， 1988
- [4] 例えば，中江利昭：レオロジー工学とその応用技術，フジ・テクノシステムズ， P188， 2001. 1
- [5] 例えば，セメント協会編：流動性研究委員会報告書，セメント協会， pp. 8-12， 2003. 9

第2章 既往の研究

第2章 既往の研究

2.1 粒子間相互作用と分散・凝集

同形・球状の粒子間相互作用は大別すると以下の3つに分類される。詳細に関しては、成書[1]を参照されたい。

2.1.1 DLVO理論

DLVO理論によれば、サスペンションやエマルションなどの分散系流体の分散・凝集状態は、粒子間相互作用、すなわち粒子間に作用する全ポテンシャルエネルギー V_{to} により決定される。さらに V_{to} は式(2.1)に示すように粒子間の引力(ファンデルワールス引力ポテンシャルエネルギー V_{va})と斥力(静電的斥力ポテンシャルエネルギー V_{el})により決定される。

$$V_{to} = V_{va} + V_{el} \quad (2.1)$$

2粒子間のファンデルワールス引力 V_{va} は、式(2.2)で表される。

$$V_{va} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln \left(\frac{S^2 - 4}{S^2} \right) \right] \quad (2.2)$$

ただし、 $S = R / r$

A : ハマカー一定数

R : 2粒子間の中心距離

r : 粒子半径

また、近似値として、

$$V_{va} = -\frac{Ar}{12H_0} \quad (2.3)$$

H_0 : 2粒子間の最短距離 (= $R - 2r$)

が得られる。

静電的斥力 V_{el} は、

$$V_{el} = \varepsilon r \psi_0 \frac{\exp(-\tau(S-2))}{S} \quad (2.4)$$

$\tau = \kappa r$

ε : 誘電率

ψ_0 : 表面電位

κ^{-1} : 電気二重層の厚さ

全ポテンシャルエネルギー曲線は、図-2.1 に示すように、 V_{\max} の極大を示す。DLVO理論によれば、この V_{\max} が $15kT$ 以下 (k : ボルツマン定数, T : 絶対温度) であれば、エネルギー障壁を越えることが可能となり、深い谷 (第1次極小) へ落ち込むため、強固な凝集が起こる。 $15kT$ 以上であれば、エネルギー障壁を越えることができずに浅い谷 (第2極小) に落ち込むため、粒子は分散する、もしくは、緩やかな凝集体を形成するとされている。分散安定化を図るための手法としては、① V_{\max} を大きくする、つまり、静電的斥力を増大させる方法と② 粒子をファンデルワールス引力圏内に近づかせない別の方法、例えば、界面活性剤による立体障害効果を利用する方法が考えられる。

2.1.2 立体障害斥力

各種の界面活性を示すポリマーの発展とともに前記の静電的斥力とは異なる作用機構の斥力が見いだされている。その代表例が立体障害効果である。立体障害効果は、エントロピー斥力理論あるいは浸透圧斥力理論によって説明されることが多い。何れにしても、粒子表面に吸着したポリマーが厚い吸着層を形成し、斥力を働かせるものである。したがって、全ポテンシャルエネルギーは、立体障害斥力による項 V_{st} を加えた式 (2.5) に示される (図-2.2 参照)。

$$V_{to} = V_{va} + V_{el} + V_{st} \quad (2.5)$$

2.1.3 デプレッション理論

粒子に吸着したポリマーが斥力を示す場合について前項で紹介したが、一方で橋かけ凝集や電荷中和凝集で説明されるように、吸着ポリマーが凝集作用を示す場合があることも知られている。また、これらとは別に液相中に残存する未吸着のポリマーが粒子を凝集させたり、分散安定化させることがあることが明らかになってきた。Napperらは、これらの現象を *depletion flocculation* (デプレッション凝集)、*depletion stabilization* (デプレッション分散) と称している。

2.1.4 セメントや無機微粉体に対する分散機構

服部らや坂井らは、セメントや無機微粉体の粒子間ポテンシャルを計算し、粒子の分散・凝集状態や分散剤の分散効果を論じている。服部らは、立体障害斥力を持たずに静電的斥力のみを有すると考えられているナフタレンスルホン酸系ボ

リマーを添加したコンクリートに対して、DLVO理論を適用し、粒子の衝突による粒子数の半減時間とスランプの経時的変化（スランプの半減時間）を関連付けて、スランプロスがDLVO理論に則った物理的凝集であるとしている。また、坂井らは、高性能AE減水剤の主流であるポリカルボン酸系ポリマーを添加したエーライト粉末に対する吸着量および吸着層厚を測定し、粒子間ポテンシャルを計算し、粒子径とポリマーの構造的特徴の関係において、系の分散・凝集状態を論じている。さらに、エーライトにポリカルボン酸系ポリマーを添加した条件で、実用されている分散剤濃度の範囲では、その分散効果は、立体障害斥力による効果が支配的であり、デプレッション効果は関与していないと結論付けている。

セメント分散剤の中で、ナフタレン系やメラミン系と称される分散剤が、主に静電的斥力によって粒子を分散させているとされている。図-2.1 にナフタレン系分散剤のポテンシャルエネルギー図の例を示す[2]。一方で、本研究で用いた分散剤は、全てポリカルボン酸エーテル系の高性能AE減水剤

（以下、**SP**とする）であり、主に立体障害斥力によって粒子を分散させる特徴を持っている。図2.2 にポリカルボン酸エーテル系分散剤のポテンシャルエネルギー図の例を示す[2]。

ポテンシャルエネルギーの観点からは、従来の静電的斥力を主とする分散剤より、立体障害斥力を主とする分散剤の方が、凝集現象が起こりにくいことが分かる。ただし、立体障害斥力を主とする分散剤が、凝集構造を取らないことを意味しているのではない。例えば、エネルギー的に最も安定な位置、すなわち、極小

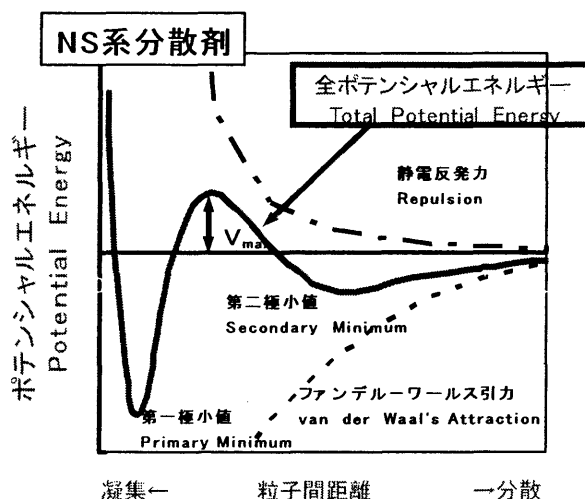


図-2.1 粒子間ポテンシャル (NS)

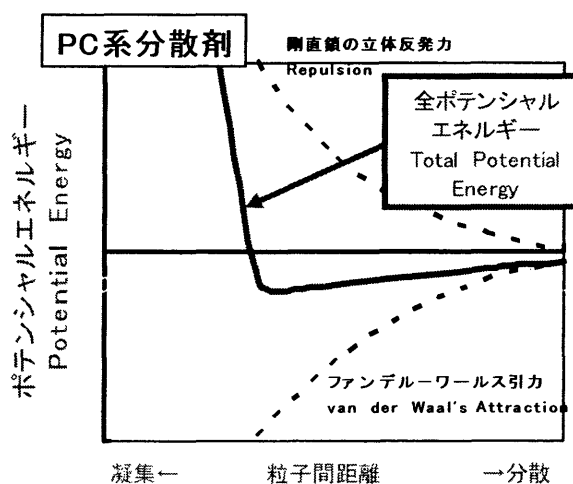


図-2.2 粒子間ポテンシャル (PC)

を示す位置に粒子が存在した場合を想定すると、2粒子間の引力は小さいが、粒子間距離は相当に小さく、マクロ的に見れば凝集していると見なせる位置に配した状態であるとも見ることが出来る。また、粒子間に高分子が存在した状況では、粒子同士を架橋する様に吸着する橋掛け凝集やデプレッション凝集といった凝集形態をとる可能性がある。

2.1.5 SPの分散効果

また、SPの分散効果に関するミクロ的なアプローチとしては、セメント粒子に対するSPの吸着の観点から検討された研究が数多く存在する。

液相中のイオン強度（特に硫酸イオン）がSPの吸着に影響を与え、SPの種類によってもその影響度合いが異なるとするものである。ナフタレンスルホン酸系の分散剤は、硫酸イオンの存在により、間隙相への吸着が妨げられ、結果としてセメントの主成分であるエーライト相やビーライト相への吸着量が増加し、流動性が向上する[3]と説明されているのに対して、ポリカルボン酸系の分散剤は、硫酸イオンの存在により、流動性が低下する。この作用機構については、硫酸イオンとSPによる競争吸着を指摘するもの[4]や硫酸イオンによって分散剤ポリマーが収縮し、吸着層厚が低下すること[5]あるいは吸着面積が低下すること[6]を指摘する研究がある。

しかし、このような流動挙動に対するミクロ的なアプローチは、ある限られた範囲内の流動挙動については、良好に解析するものの、必ずしも実際の系を反映していないケースがしばしば見られる。よりマクロ的なアプローチとしては、2.2～2.4に示す研究が挙げられる。

2.2 粒子の分散・凝集とレオロジー

2.2.1 凝集現象が粒子性状に及ぼす影響[7]

図-2.3に示すように運動個体としてのフロックには、これと運動を共にする凝集内拘束水や表面吸着水等が多少とも付随するため、フロックの径、径の分布、見かけ密度および比表面積等が変動する。

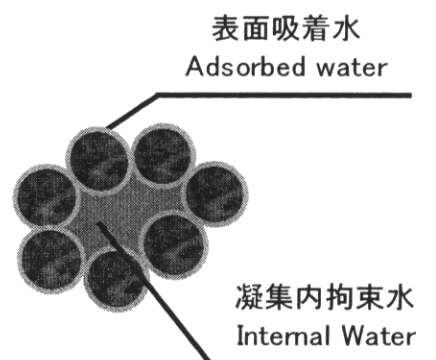


図-2.3 フロック状の凝集体の概念図

1) 凝集による粒子径 d およびその分布

$f(d)$ の変動

$$d \rightarrow d_f \quad f(d) \rightarrow f(d_f) \quad (\text{ただし, } d < d_f) \quad (2.6)$$

添え字 f はフロックを意味する

2) 見かけ密度 ρ の変動

$$\rho \rightarrow \rho_f \quad \left(= \frac{w_f(\rho - \rho_0)}{\rho} + \rho \right) \quad (2.7)$$

w_f : フロック単位容積当たりの固形物量 [g/cm^3]

ρ_0 : 液相の密度 [g/cm^3]

3) 空隙率 ε の変動

$$\varepsilon \rightarrow \varepsilon_f \quad \left(= 1 - \frac{w_f}{\rho} \right) \quad (2.8)$$

4) 比表面積 S の変動

$$S \rightarrow S_f \quad \left(= \phi_f(1 - \varepsilon_f)/d_f \right) \quad (2.9)$$

ϕ_f : フロックの比表面積形状係数

2.2.2 凝集状態の評価方法

一般に、粒子の分散・凝集状態の評価手法は、以下に示すように直接観察と間接観察の2つに大きく分類される。[8]

直接観察：光学顕微鏡，電子顕微鏡，E-SEM，STM，AFM

間接観察：沈降法，光散乱法，レオロジー法，コールターカウンタ法

しかし、フレッシュコンクリートに直接観察を適用する際には、観察時の対象物の変化を排除することは非常に困難であり、よりマクロ的見地からの評価方法である間接観察もしくはレオロジー的手法による評価が比較的有効である。

2.2.3 凝集状態のモデル化

これまで粒子の凝集状態に関して論じてきたが、上記のように直接的あるいは間接的に観察することが非常に困難であるため、実際の凝集状態を正確に把握することは不可能に近い。したがって、そもそも凝集体が個々の粒子と見なせるほど独立した存在であるものなのか、濃厚な固液混相系で、各々の凝集体との境界を区別することが果たして可能なのか、あるいは、どのような形態で凝集構造を形成しているのかなど、凝集状態には数多くの不明な点が多い。

梅屋[9]や星野[10]は、図-2.3に示したような内部に水が拘束されている団粒状態のモデル図で凝集現象を説明している。一方で濃厚なサスペンションにおいては、図-2.4に示すように鎖状凝集体を形成しやすく、これが三次元網目構造を形成しやすい[11]とも言われている。また、粒度分布の影響を考慮した例として、杉山[12]は、セメント粒子の粒度分布測定結果から、セメント粒子の凝集とは、大径の粒子に小径の粒子が付着する凝集であるとのモデルを提案しているが、セメント粒子は粒度分布を持っており、さらに粒子径と凝集との関係では、粒子径が小さくなるに従って、著しく凝集力が増加する[13]ことを考え合わせると、杉山の凝集モデルは妥当性が高いと考えられる。

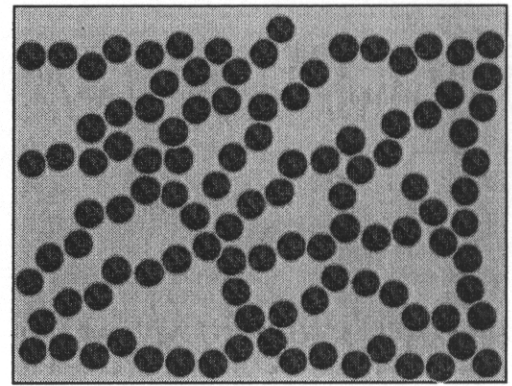


図-2.4 三次元網目構造の概念図

この様な大径粒子に小径粒子付着するモデルを考えた場合、この凝集体同士が充填したときの充填率は低く、比較的疎な構造となると考えられる(図-2.5左)。また粒子個々が独立で凝集の影響が無い場合は、充填率が高く比較的密な構造になると考えられる(図-2.5右)。

なお、便宜上、本論文では凝集モデルを同径・球状の凝集体で表すが、このような粒度分布を考慮した凝集モデルが、より実際の凝集状態に近い妥当なモデルであると考えられる。

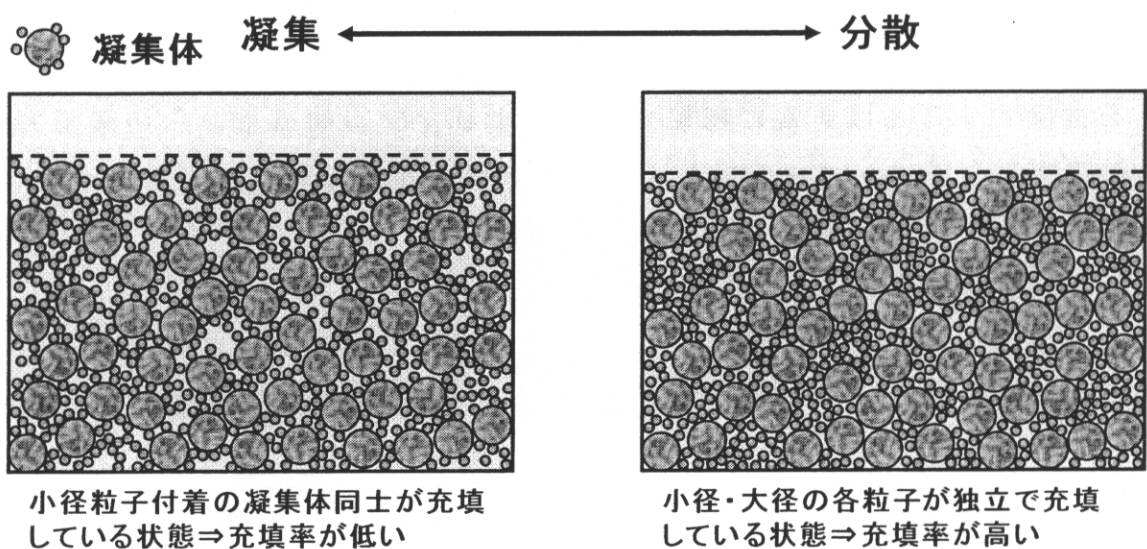


図-2.5 杉山らのモデルによる凝集状態と分散状態の概念図

2.2.4 各種粘度式

分散系の流体のレオロジーにおいて、分散系の粘度 η と分散媒の粘度 η_0 の比である相対粘度 η_r を分散質の体積分率 ϕ_v で表す様々な粘度式が提案されている。Einstein は、単純なせん断流れ場の球形剛体粒子が1個存在したときのエネルギー逸散増加分から、以下の式を示している。

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = 1 + 2.5 \phi_v \quad (2.10)$$

この Einstein [14] の粘度式は、ニュートン流体かつごく希薄な系でのみ適応可能であるが、非球形粒子への拡張や ϕ_v の級数展開で表すなど、その後の様々な式の基礎となる粘度式となっている。例えば、Thomas [15] は、固体体積分率のスラリー粘度に対する半経験式を示している。

$$\eta_r = 1 + 2.5 \phi_v + 10.05 \phi_v^2 + 0.00273 \exp(16.1 \phi_v) \quad (2.11)$$

これは、広い濃度範囲にわたって実測値と一致している。ただし、この式 (2.11) の適応範囲は、球形粒子で高濃度になっても凝集が生じない特殊な系である事を付記しておく必要がある。

Robinson [16] も Einstein の粘度式を基に、球状のガラス球を用いてニュートン流動を示す濃厚系スラリーを用いて、粘度測定を行い、比粘度 η_{sp} が懸濁粒子の体積分率に比例するのみでなく、スラリーの非束縛溶液 “free liquid” の体積分率に逆比例することを見いだしている。その結果、パラメータ k および s' を用いて、次式を提案した。

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = k \phi / (1 - s' \phi) \quad (2.12)$$

なお、 k は希薄系では粒子の形状と関連した係数であり、 s' は粒子の液膜に関する係数であると考えられ、このことを Robinson は、以下の2つの実験により考察した。平均粒径十数ミクロンのガラス球を用いて各種溶液で粘度測定を行い、溶液の種類によって k は 3.10, 4.04, 4.81 と変化しているが、 s' はほぼ一定値 (1.88, 1.81, 1.77) を採ることを示した。また、ガラス球をシリンダー中に入れ、水を満たし、700 G の遠心場に放置後、ガラス球充填層の体積を測定することにより、水の容積を求め、これより s' を算出して 1.96 の値を得ている。この 1.96 の値が粘度測定値と近いことより、 s' は粒子の表面に形成される液膜の厚さに関係したパラメータであると述べている。また、実験結果から k は s' に少なからず依存していることから、一部 s' と関係した要素も含んでいると考えられると述べている。Wada [17] らは Robinson の式を基に各種粘土スラリーに対して、見かけ粘度の測定結果から、各種粘土の粒子形状により、水膜の厚さが異なり、層状の形態を有するカオリナイトが球状の形態を有するハロサイトより7倍の水膜で覆われているとした。

セメント分散系においても、様々なレオロジー定数の測定法や粘度式が提案されている。例えば、従来多く使われてきた円筒型回転粘度計を改良した回転翼型粘度計 [18] やコンクリートに直接せん断力を加えるせん断ボックス試験装置 [19] によるレオロジー定数の測定や配合やスランプおよびスランプフローから簡易的にレオロジー定数を推定する方法 [20], [21] 等が挙げられるが、これらは、精度の問題や装置の簡便さ、あるいは、実際の配合設計に生かせない等の問題点から、コンクリートのコンシステンシーを評価する決定的な手法には至っていない。また、セメント粒子の凝集構造および粒子が拘束する水に着目した研究例 [22] も報告されており、セメント分散系は凝集構造を形成し、粒子に拘束される水が存在し、ブリーディング性状あるいは変形性に影響を及ぼしていることが示されている。

2.2.5 余剰ペースト膜厚理論

Kennedy [23] は、コンクリートを骨材とペーストからなる二相材料と見なし、コンクリート中の骨材を最密充填させたときの骨材間空隙を埋めるためのペースト量とこれを全ペースト量から差し引いた残りのペースト量を余剰ペースト量と捉え、この余剰ペースト量は、骨材間の相対的距離を示しており、これにより流動性が定まるとした。近田ら [24] は、この余剰ペースト膜厚理論を基に、余剰ペースト量を骨材表面積で除した余剰ペースト膜厚 δ_p を定義し、これを粒子径 d で除した δ_p/d と各種粘度やフロー値などの流動性状との比較について検討している。名和ら [25] は、これをペーストに応用し、「ペーストの流動性は全水量からセメント粒子間に存在し流動性に関与しない水量（拘束水量）を差し引いた余剰水量（自由水量）を、粉体表面積で除した水膜の厚さに比例する」として、粒子の分散・凝集状態や流動性に関する指標を提案している。

2.2.6 充填率と流動性

深谷ら [26] によると、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かさ密度は 1.9 程度であるとしており、ここから計算される粒子の充填率は約 60% である。したがって、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、最密の配列状態に近づいていると考えられる。

また、名和 [25] らは、余剰ペースト膜厚理論をペーストにおける粉体と粉体に拘束される水に置き換えた水膜モデルを考え、粉体の充填率から求められる水膜

厚さとペーストフローの関係には、屈曲点が見られ、コンクリートの自己充填性との関わりがあることを述べている。

2.2.7 流動性状（粘性・変形性）

フレッシュコンクリートの流動性には、濃厚系固液混合相スラリーのレオロジーが適用され、このような濃厚系固液混合相スラリーの粘性に最も大きな影響を与えるパラメーターは、固体粒子容積濃度であると言える。その他、粒子形状および粒径分布、粒子の表面性状および電荷、与えられた流れの場の性質などが挙げられる[27]。つまり、主に固体粒子の接触頻度や摩擦の程度（以下、単に摩擦と称す）に依存すると考えることができる。

変形性は、フローを例に挙げると無拘束状態のモルタルが自重によって移動する事である。これが粒子同士の接触によって生じるエネルギーロスによって、フローが減衰し、やがて停止し、変形性が決定される。つまり、変形性は粘性と同様に接触頻度と摩擦に起因する性状であると言える。両者の違いは、接触頻度と摩擦の依存度合いやその仕方や内容が異なる点にあると考えられる。

一方で、フレッシュコンクリートの流動性は、単に変形性を示すものではなく、広義にはワーカビリティを示すものであり、変形性・粘性・材料分離抵抗性・仕上げ性等の様々な性質によって規定されるため、必ずしも普遍的な性質ではない。また、その評価方法に関しても様々な問題があり、新たなコンシステンシー評価手法の開発が望まれている[28]。ここには、コンクリートが持つ材料の多種多様性や実験的再現性の乏しさといった問題が内包されている。

2.3 自己充填コンクリートの配合設計に見る流動指標

2.3.1 変形性指標 Γ_m と粘性指標 R_m

1980年代、より高強度なコンクリートが指向されるようになると、セメントおよび化学混和剤の発展とも相まって、従来よりも高強度のコンクリートが製造可能となり、コンクリートの耐久性も向上した。一方で、コンクリートの高耐久性神話を揺るがす事件が、テレビなどで取り上げられ社会問題となった。このときの主な原因として、コンクリート施工時には熟練を要する工夫が必要であることや人為的なミスが発生などによる施工上の問題点が取り上げられた。そこで、1980年代後半、東京大学の岡村・小澤ら[29]は、誰にでも施工が可能なコンクリートの製造を目的に、自己充填コンクリートを開発した。この研究の中で、新

たな流動性の評価手法や配合設計手法が提案された。

この評価手法の特徴の一つとして、流動性は、変形性と粘性に分けて考える方法を使ったことが挙げられる。モルタルをフローコーンに詰め、これを引き上げたときの自重による広がりから式(2.13)により相対フロー面積比(Γm)を求め、変形性の指標とし、漏斗にモルタルを詰め、その流下時間から式(2.14)により相対漏斗速度比(Rm)を求め、粘性の指標とする方法で自己充填コンクリートの流動性を評価した(図-2.6, 2.7 参照)。

$$\Gamma m = (F^2 - 100^2) / 100^2 \quad (2.13)$$

$$Rm = 1 / t \quad (2.14)$$

F: フロー値 (mm)

t: 漏斗流下時間 (s)

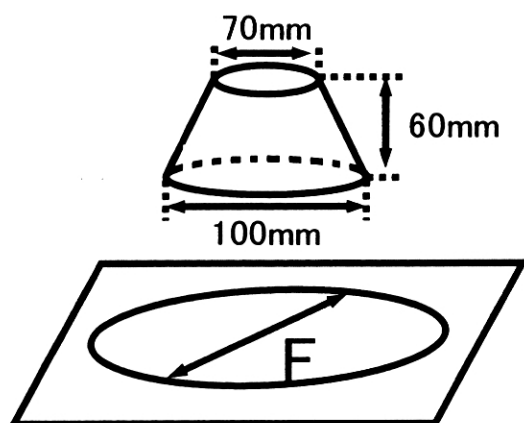


図-2.6 フロー試験の概要

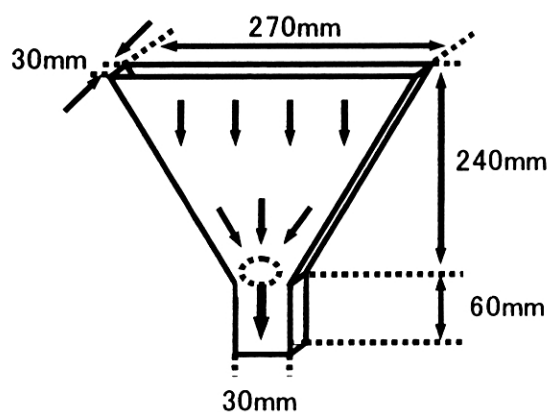


図-2.7 漏斗試験の概要

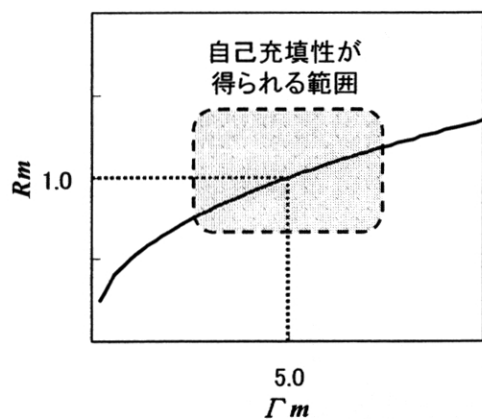


図-2.8 $Rm-\Gamma m$ 関係と自己充填性

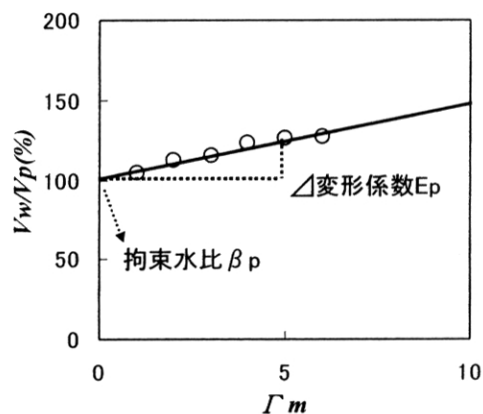


図-2.9 ベーストの Γm と Vw/Vp の関係

Γ_m と R_m の値は概ね $\Gamma_m=5$, $R_m=1$ の時に良好な自己充填性が得られ (図-2.8 参照), この性質は材料の種類の影響をほとんど受けないことが明らかとなった. そのため, 簡単な予備練りにより, W/C および SP の添加量を決めた後, 骨材を混入させて自己充填コンクリートを得る配合設計手法が可能となった. なお, 添え字 m はモルタルの場合を示しており, 実験の簡便性を考慮すると, モルタルまたはペーストで配合設計をする方法が望ましい.

また, 小澤らは, ペーストにおいて Γ_p と水粉体容積比 (V_w/V_p) が図-2.9 に示すように線形関係であり, Y 軸との切片における V_w/V_p 以下では, 見かけ上変形性に寄与しない V_w/V_p であることから, 拘束水比 (β_p) と定義し, 逆に, それ以上の V_w/V_p を見かけ上変形性に寄与する V_w/V_p であることから, 自由水比と定義した. また, このときの直線の傾きを変形係数 (E_p) として, 材料の特性値とした. すなわち, V_w/V_p は次式のように表される.

$$V_w/V_p = E_p * \Gamma_p + \beta_p \quad (2.15)$$

E_p の逆数は V_w/V_p の増加に伴う Γ_p の変化であるため, 水による分散効果と考えられ, β_p はペーストが変形を開始する最小の V_w/V_p であると考えられるため, これらを用いて練混ぜ方法 [30] やセメント・骨材種類 [31] の影響について述べた研究も見られ, この評価方法は, 工学的に非常に有用であると言える. しかしながら, この拘束水比 β_p が流動機構に基づいた拘束水比であるか否かに関しては, 別途議論が必要である.

2.3.2 Γ_m と R_m の関係から見る水の役割と SP の役割

大内 [32] は, Γ_m と R_m から水および SP の作用効果をそれぞれ独立に評価する方法を提案した. SP/C 一定の条件で V_w/V_p を増減させると, R_m と Γ_m は, 式 (2.16) で示す線形の関係となる. (図-2.10 参照)

$$R_m = a \cdot \Gamma_m \quad (2.16)$$

ただし, a は SP/C に依存する係数である.

また, V_w/V_p 一定の条件で SP の添加量 (以下, SP/C とする) を増減させると, R_m と Γ_m は, 式 (2.17) で示す累乗の関係となる. (図-2.11 参照)

$$R_m = b \cdot \Gamma_m^c \quad (2.17)$$

ただし, b は V_w/V_p に依存する係数であり, c は実験定数である.

すなわち, ある配合のモルタルから水 (W/C) を増減させた場合には式 (2-16) で表される直線上を R_m と Γ_m のプロットが移動し, SP/C と増減させた場合には式 (2-17) で表される累乗曲線上を R_m と Γ_m のプロットが移動することになる. このとき, 水が流動性状に及ぼす役割は R_m と Γ_m を同時に変化させるのに対して, SP が流動性状に及ぼす役割は SP/C によって変化し, SP/C が少ない

場合には Γm を増加させる効果は少ないが、 Rm を増加させる効果が顕著であり、 SP/C を増加させるに伴って、 Γm を増加させる効果が増加し、 Rm を増加させる効果が減衰する（図-2.10，図-2.11 参照）。

2.3.3 配合や材料特性などが Γm や Rm に与える影響

V_w/V_p や SP/C 以外の要因によって Γm と Rm が変化した場合、例えば、細骨材の種類や分離低減剤の種類や経時時間や環境温度によって、 Γm と Rm が変化した場合に、その Γm と Rm の変化が、見かけ上、 V_w/V_p の変化に相当するのか、 SP/C の変化に相当するのかを見極めること可能であり、枝松 [31] や日比野 [33] や菅俣 [34] や筆者 [35] によって研究されている。これらによると、粉体は、その種類・粒度分布・形状によって拘束する水（拘束水比）と変形性に関与する度合い（変形係数）が異なること、分離低減剤の添加は、その種類や添加量によって異なるが、吸水（水が減少する）作用，増粘作用，分散作用を示す場合があること、経過時間による変化は、概ね水が減少する変化であること、温度による変化は、水の増減と SP の増減が同時に起こる変化であることが指摘されている（図-2.12, 2.13, 2.14, 2.15 参照）。

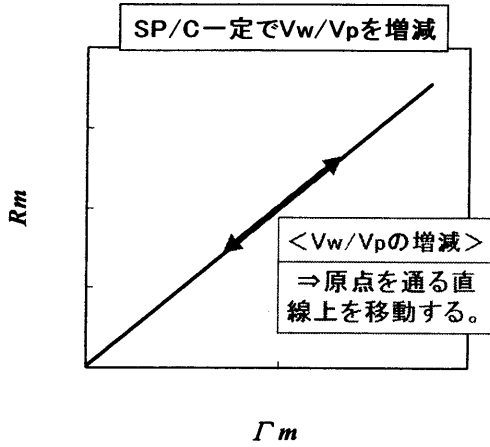


図-2.10 $Rm - \Gamma m$ 図
(水の増減)

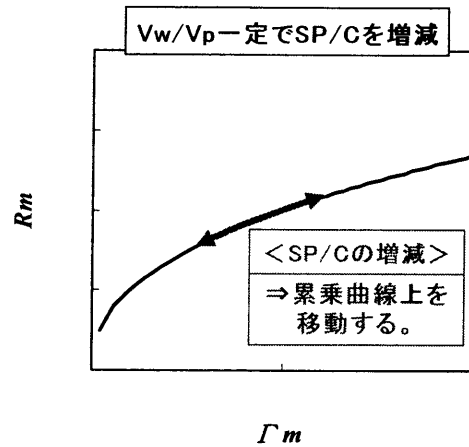


図-2.11 $Rm - \Gamma m$ 図
(SPの増減)

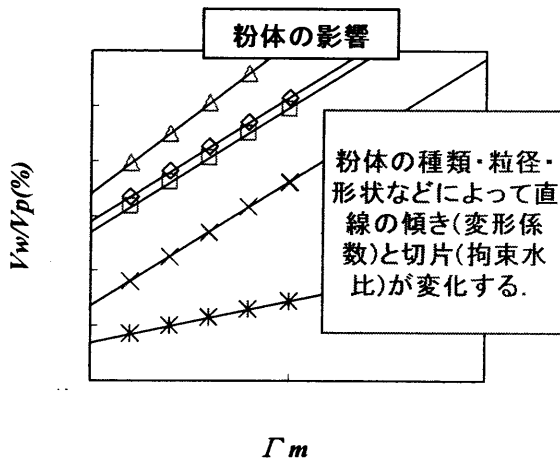


図-2.12 $Rm - \Gamma m$ 図

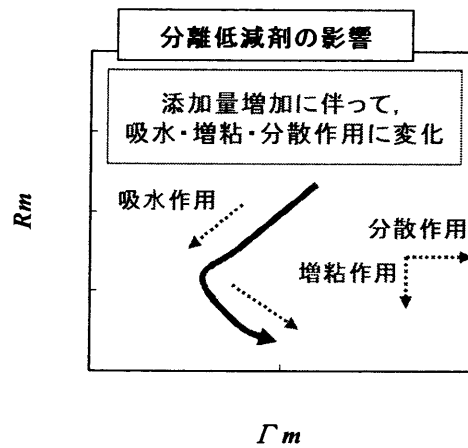


図-2.13 $Rm - \Gamma m$ 図

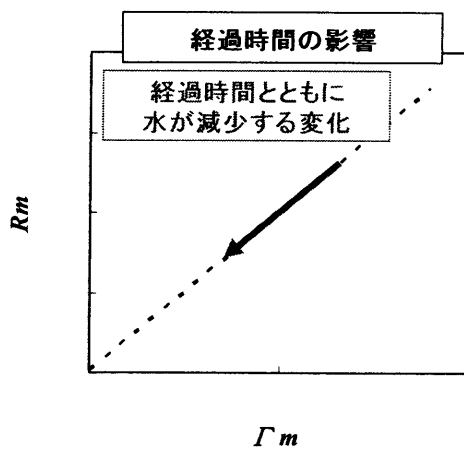


図-2.14 $Rm - \Gamma m$ 図
(経過時間の影響増減)

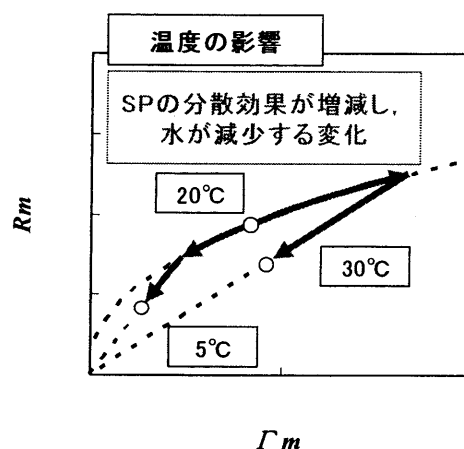


図-2.15 $Rm - \Gamma m$ 図
(温度の影響)

2.4 遠心分離関連

2.2 節で述べた Robinson の実験以外でも、細骨材やモルタルに遠心力を加えた例がある。吉兼 [36], [37] や伊東 [38] は細骨材の表面に拘束される表面水に関して、表面水を持った状態の細骨材に適切な遠心力を加えることによって、丁度、表乾状態となる遠心脱水条件を見出し、細骨材の吸水率を推定することを試みている。これによると、JIS A 1109「細骨材の比重及び吸水率試験方法」のフローコーンによる吸水率と一致する遠心脱水条件は、3000G で 10 分、3500G で 20 分、453G で 30 分と遠心装置によって変わるものの、細骨材が拘束する水と拘束しない水を分離するための遠心加速度は、数百から数千 G の範囲であった。また、これらの実験は、細骨材が内部や表面に拘束する水を測定することを意図しているため、分離した水を遠心力の作用方向（容器の下方方向）に排水する方法を採っている。この方法では、固体粒子の間隙に存在する水も同時に排出される。これに対して、本研究で、モルタルに遠心力を作用させる場合には、密度が大きい固体が遠心力の作用方向に移動し、これに拘束される水および固体粒子の間隙に存在する水はマトリックス内に留まり、それ以外の水が遠心力の作用方向と逆方向（容器の上方向）に分離する点が吉兼や伊東の実験と大きく異なる。

本研究では、変形性に寄与する水を自由水、変形性に寄与しない水を拘束水と定義するため、粒子が拘束する水か否かで自由水と拘束水を定義するものではない。上記の固体粒子の間隙に存在する水（以下、峽間水とする）は、真の意味では固体粒子が拘束する水ではないが、変形性には寄与しない水すなわち拘束水であると考えられる。これはまさに Kennedy の余剰ペースト膜厚理論（図-2.16 参照）に近い概念である。そのため、本研究の主旨、つまり、変形性に寄与するか否かの観点からは、遠心力の作用方向と逆方向（容器の上方向）に分離する方法が望ましいと考えられる（図-2.17 参照）。

また、緑川 [39] は、この拘束水比時の状態や遠心力によって脱水を行った状態の各種粉体表面に保水される水（水膜）をモデル化し、粉体の凝集構造を考察している。星野 [10] は、ペーストに遠心力を作用させて、粉体の粒子形状の違いが表面に吸着する水量に与える影響について検討し、流動性状との関係について述べている。

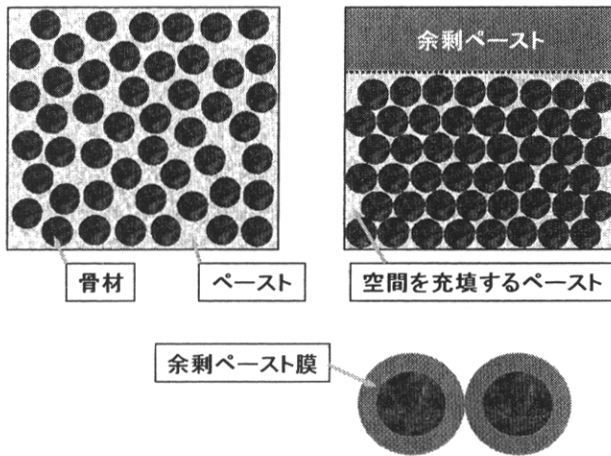


図-2.16 余剰ペースト理論の概念図

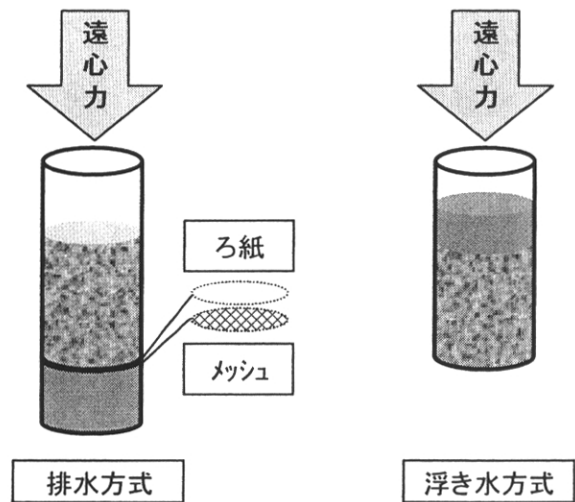


図-2.17 遠心脱水方法の違い

【参考文献】

- [1] 例えば，中江利昭：レオロジー工学とその応用技術，pp.178-183（株）フジ・テクノシステム
- [2] 例えば吉岡一弘ほか：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
- [3] 名和豊春ほか：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
- [4] 山田一夫ほか：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
- [5] 加藤弘義ほか：高性能AE減水剤の立体障害効果に及ぼす硫酸イオンの影響，セメント・コンクリート論文集，No.51，pp.264-269，1997
- [6] 太田晃：ポリカルボン酸系高性能AE減水剤の吸着特性に着目した作用機構に関する研究，東京大学学位論文，2000
- [7] 日本粉体工業技術協会編：凝集工学－基礎と応用－，pp.2-3，日刊工業新聞社
- [8] 北原文雄：分散・凝集の解明と応用技術，pp.183-184，（株）テクノシステム

- [9] 梅屋薫：分散系の流動特性，化学工学，Vol. 46，No. 9，pp. 470-476，1982
- [10] 星野清一ほか：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
- [11] 例えば中江利昭監修：レオロジー工学とその応用技術，フジテクノシステム，p179，2001. 1
- [12] 杉山知己ほか：分散剤を添加したセメントペーストの分散状態と硬化体の空隙構造に関する一考察，第 58 回セメント技術大会講演要旨，pp. 30-31，2004
- [13] 鈴木道隆ほか：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，11，438-443 (1985)
- [14] Einstein, A : Investigation of the Theory of the Brownian Movement, Dover, New York, 1956
- [15] Tohmas, D. G. : Transport Characteristics of Suspension-VIII A Note on the Viscosity of Newtonian Suspensions of Uniform Spherical Particles, J. Colloid Sci., 20, pp. 267-277, 1965
- [16] Robinson, J. V. : J. Phys., Colloid Chem., 53, 1042, 1949
- [17] Wada, K., Y. Nitawaki and K. Egashira : Clay Science, 5, 313, 1981
- [18] 和美広喜ほか：回転翼型粘度計による高強度コンクリートの流動特性値測定方法に関する実験的研究，コンクリート工学論文集，Vol. 1，No. 1，1990. 1
- [19] 寺田謙一：せん断ボックス試験に基づくフレッシュコンクリートのレオロジー一定数の定量化に関する研究，名古屋大学学位論文，pp. 26-62，1999. 3
- [20] 小村理恵ほか：フレッシュコンクリートのスランピング挙動に対するレオロジー的研究，日本建築学会構造系論文集，No. 462，pp. 1-10，1994. 8
- [21] 菊川浩治：モルタルおよびコンクリートの粘度式に関する研究，土木学会論文集，No. 414，V-12，pp. 109-118，1990. 2
- [22] 加藤佳孝ほか：セメントペーストの凝集構造がブリーディング現象に与える影響，土木学会論文集，No. 592/V39，pp. 121-1299，1998. 5
- [23] C. T. Kennedy : The Design of Concrete Mixes , Proceedings of the American Concrete Institute, Vol. 36, pp. 373-400, 1940
- [24] 近田孝夫ほか：余剰ペースト膜厚理論における骨材の形状評価とモルタルの

- 流動性に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.441-446，1996
- [25]名和豊春ほか：水膜モデルを用いた高流動コンクリートの調合設計方法，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21，No.2，pp.403-408，1999
- [26]深谷泰文ほか：セメントの粒度分布が硬化体組織と強度に及ぼす影響，第45回セメント技術大会講演集，pp.98-103，1991
- [27]例えば，粉体工学会編：粉体工学便覧，日刊工業新聞社 P129，1998.3
- [28]土木学会編：フレッシュコンクリートのコンシステンシー評価に関する技術の現状と課題，土木学会，コンクリート技術シリーズ，No.32，pp.，2000
- [29]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
- [30]大住道生ほか：高性能減水剤を添加したフレッシュモルタルの流動性に及ぼす練混ぜ方法の影響，土木学会年次学術講演会講演概要集，第V部，Vol.49，pp.316-317，1994
- [31]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，東京大学学位論文，pp.8-14，1995.9
- [32]大内雅博：フレッシュコンクリートの自己充填性評価システム，東京大学学位論文，1997.9
- [33]日比野誠：自己充填コンクリートにおける分離低減剤の役割，東京大学学位論文，1999.3
- [34]菅俣匠：セメント粒子の状態変化に着目したポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の粒子分散作用，東京大学学位論文，1999.3
- [35]永峯秀則，岸利治：環境温度による高性能 AE 減水剤の分散効果の変化と自由水量の変化に関する一考察，土木学会第57回年次学術講演会講演概要集，第V部，2002.9
- [36]吉兼亨ほか：遠心脱水による細骨材の表面乾燥内部飽和状態について，セメント・コンクリート，No.444，pp.40-47，1984.2
- [37]吉兼亨ほか：遠心脱水による細骨材の表面乾燥飽和状態について，土木学会論文集，第396号，pp.151-158，1988.8
- [38]伊東靖郎：細骨材の水と空気による界面状態がコンクリートおよびモルタルに及ぼす影響に関する研究，土木学会論文報告集，第343号，pp.229-238，1984.3
- [39]緑川猛彦ほか：凝集構造を考慮した粉体の保水能力の評価，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.19，No.1，pp.43-48，1997