

博士論文

分散剤添加量を変えたフレッシュモルタルの
流動曲線群の焦点性と分散剤吸着機構の推定

松本利美

論文の構成

研究の論旨	頁数
第1章 序論	1～6
1.1 コンクリート混和剤の役割	
1.2 セメント粒子の分散状態と流動性の関係	
1.3 コンクリート及びモルタルのレオロジーに関する現状の理解	
1.4 SPに期待される新たな性能	
第2章 既往の研究および本研究のアプローチ	7～24
2.1 粒子の分散あるいは凝集に関する一般論	
2.2 コンクリートあるいはセメント系スラリーとレオロジー	
2.3 サスペンションの流動とコンクリートの流動性の表現	
2.4 トライボロジーの現状とサスペンションの流動の実態	
2.5 本研究の基本概念	
2.6 本研究の取り組み方	
第3章 ポリカルボン酸系混和剤の粒子分散作用と粘性指標の関係	25～40
3.1 実験概要	
3.2 粒度分布測定に関する結果および考察	
3.3 モルタルの G_m , R_m および浮き水量側に関する結果および考察	
3.3 まとめ	
第4章 モルタルが示すレオロジー挙動の焦点性と焦点軌跡から見たビンガム流体特性の実態	41～58
4.1 実験概要	
4.2 結果および考察	
4.3 まとめ	
第5章 焦点並びにその軌跡に関する考察	59～70
5.1 焦点位置に関する考察	
5.2 固有せん断速度差および粘着力による流動のキャラクターゼーション	
5.3 まとめ	
第6章 ビンガムモデル近似直線の焦点性および規則性による分散剤種類と粒子分散状態に関する研究	71～90
6.1 実験概要	
6.2 結果および考察	
6.3 まとめ	
第7章 結論	91～94
謝辞	95～96

第 1 章 序論

1.1 コンクリート混和剤の役割

コンクリート製造工程における化学混和剤の使用は主原料からは導くことができない付加価値を与える。特に、減水剤あるいは高性能 AE 減水剤(SP)といった製品はフレッシュコンクリートに一定のコンシステンシーや施工性を確保しながら、単位水量を減じ高強度あるいは高耐久なコンクリートを製造可能にしている。フレッシュ性状の判断材料としては、スランプ試験に代表されるコンクリートの製造あるいは打設現場において測定可能な実践的な指標がある。一方、化学混和剤の変遷のなかでポリカルボン酸エーテル(PCE)系混和剤の開発により製造されるコンクリートの幅が実用上広がったと考えられる。高強度あるいは超高強度コンクリートは代表的なものであるが、それと同時に新たな化学混和剤に期待される新たな要求性能も発生している。配合上、粉体量が多くなるために必然的にコンクリートの感覚的な粘性は上昇せざるを得ないが、施工上の観点からより低粘性なコンクリートが求められるのが現状である。SP の材料設計においては SP のフレッシュコンクリートに与えるレオロジー的な影響を考慮する必要性が生じている。

一方、従来研究されてきた SP の作用メカニズムは DLVO 理論あるいはエントロピー効果(立体効果)といったコロイド粒子の分散理論に立脚し、なぜ SP はセメント粒子を分散するのかということに主眼を置いた研究により検討されてきた。したがって、上記の目的のためには分散とレオロジーの関係、あるいは分散とコンクリート(モルタル)の流動との関係をこれまで以上に解明する必要がある。例えば、ここに優れた分散剤があったとして、これがコンクリートのレオロジーにどのような影響を与えるのか、または、これを使用したコンクリートの流動特性がどのように表現されるのかといったことは各種分散理論によってもなお甚だ不明瞭であるのが現状である。

1.2 セメント粒子の分散状態と流動性の関係

コンクリート用化学混和剤は減水効果あるいはフレッシュコンクリートの施工性能の向上等、様々な効果を発現する。中でも高性能 AE 減水剤は近年多用されるようになった。現在、高性能 AE 減水剤として市販されている混和剤の主成分は PCE と呼ばれる化合物である。PCE はセメント粒子への吸着部位としてカルボン酸由来のアニオン部位を、更に分散力の起源として立体反発作用を示すようにエチレンオキサイド等の親水性部位をグラフト鎖として持つモノマーを重合した化合物の総称である。ここで、コンクリート用化学混和剤に使用される一般的な高分子分散剤の化学構造の相違を図-1.1 に示す。PCE においては構成されるモノマーの種類によって無数の組合せが考えられ、それを用いた高性能 AE 減水剤と言ってもそれを構成する PCE の種類は多数存在している。分散剤によるセメント粒子の分散に関する作用機構としては DLVO

理論を基にした電氣的反発作用やエントロピー効果理論を基にした立体反発作用によって解釈されている。リグニンスルホン酸塩や β -ナフトレンスルホン酸塩等は前者の、PCEの分散作用は後者によるものとされている。しかし、各々の化合物由来の特徴によって分散力の起源が異なることが示されてきたものの、実際にコンクリートのようなセメント系材料中でセメント粒子がどのような分散状態となっているかを明確に示すことは難しい。実際の粒子分散状態がわからなくてもコンクリートあるいはモルタル中の粒子分散性が変化すれば流動性の指標であるスランプあるいはフロー値に反映されるであろうというのが一般的な解釈であると思われる。例えば、粒子の分散が進行すればスランプ(フロー)値が増大するものとするのが一般的である。すなわち、粒子分散性がコンクリート(モルタル)の流動性と一対一の関係として捉えられている。しかし、仮に異なる混和剤A及びBを使用した同一の流動性指標を持った2つのコンクリートを想定した場合、これらのコンクリート中の粒子分散状態が同一であるかどうかは明確ではない。杉山らは様々な化学混和剤を使用した実験で、通常の5倍程度の混和剤添加量では各々の分散状態が異なることをセメントペーストの粒度分布から明らかにしている¹⁾。この結果から、ポリカルボン酸系ポリマーはセメント粉体の凝集粒子を分散させる効果が高いことを述べているが、混和剤の使用量が実務での使用に比べて非常に多量であること、またセメントペーストでの実験であるためコンクリートあるいはモルタルのような骨材が存在した場合での粒子分散状態がどのようなものであるかは明らかでない。また、一般的なPCEに対する解釈では、PCEは他の分散剤と比べて低添加量で流動効果を示すことから考えると、極めて多量に添加されたPCEによって実現されたセメントペースト中のセメント粒子の分散状態は実際の使用状況でのセメント粒子の分散状態を示しているとは考えづらく、PCEによるセメント粒子の分散機構を定量的に捉えることが非常に困難であることを示している。一

方、PCEを用いた自己充填性モルタル中の構成粒子の凝集形態に着目した研究²⁾によると、PCEによる流動への作用機構として粒子間摩擦低減作用を考慮する必要があり、モルタルの変形性に関しては凝集粒子間の表面摩擦を、粘性については凝集粒子内部の摩擦が支配的であると考察している。また、一般的なPCEの分散機構では想定されていないPendularあるいはFunicular

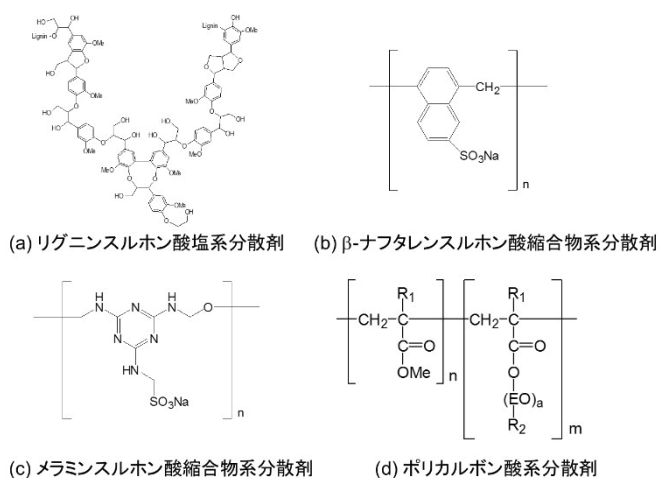


図-1.1 化学混和剤に使用される分散剤の代表的な化学構造

といった凝集状態を遷移し、分散状態に至ることが示され、凝集状態の性質並びに凝集体粒子群の摩擦が流動性及び粘性を支配することを明らかにしている。一般的な粉体において一次粒子として分散安定状態を得るのは極めて困難である。したがって、形態の異なる凝集体の摩擦に着目した流動性理論は現実に即した解釈であると考えられる。一方、粒子分散の支配要因が凝集粒子間あるいは内部の摩擦であるならば、マクロには粘度あるいはレオロジーとして表現されるはずであるが、コンクリートあるいはモルタル自身のレオロジー的表現が必ずしも明確になっているとは言いがたい。

1.3 コンクリート及びモルタルのレオロジーに関する現状の理解

レオロジーは物体の流動と変形性を扱う学問分野であるが、主たる対象は非ニュートン流体である。一般的にコンクリートの流動も非ニュートン流体として取り扱われる。物質の粘度はレオロジー的性質を表す重要な指標であるが、粘度はいわゆるニュートンの摩擦法則によって定義されるニュートン流体が示す物質個々の(摩擦)係数である。これはニュートン流体が流動する過程で示す流動層間の摩擦抵抗(内部摩擦)であると理解されている。したがって、非ニュートン流体において粘度を厳密に規定することはできない。ビンガム流体がもつ塑性粘度のように、非ニュートン流体においてはある仮定を設けて粘度を見積もっている。粘度を測定する手法は多数存在するが、Brookfield (B) 型粘度計等の回転粘度計は非ニュートン流体の分類に関して一定の情報を与える。

一方、コンクリートにおいて流動性を実践的に評価するのは、スランプあるいはスランプフローに代表されるコンクリートのコンシステンシー試験や、VロートやLフロー測定といった方法により求められる粘性指標³⁾⁴⁾⁵⁾等のマクロな手法である。更には、コンクリートのレオロジー的性質を測定するため様々な粘度計やレオメーターが使用あるいは開発されている。フレッシュコンクリートの流動性を支配する要因は、材料、配合、更には温度条件等様々であり非常に複雑である。構成材料のみを取り上げても、コンクリートは水あるいは高分子分散剤(SP)といった分子レベルでの検討を要するものから粗骨材まで、スケールの異なる材料により構成されていることから統一的に流動を理解することが困難であることは明白である。更に、今日のコンクリート製造においてSPの使用は不可欠であり、フレッシュコンクリートに及ぼすSPの作用も流動性を支配する一つの重要な要因である。

フレッシュコンクリート、モルタルあるいはセメントペーストに関するレオロジー的研究は今日まで数多く行われており、概ねそれらの流動特性はチクソトロピーやビンガム流体といったレオロジー上の分類に当てはめられている⁶⁾。高強度(高流動)コンクリートのレオロジーに関する従来の研究では、ビンガム流動モデルを用いたレオロジーパラメータである降伏値がスランプフロー値と、また、塑性粘度がフロー速

度に相関のある物性値として考えられている。

せん断速度－応力関係の流動曲線から求まるレオロジー特性の分類を図-1.2 に例示する。一般的な解釈によれば、セメント系材料に限らずチクソトロピーの機構は粒子間の可逆的な凝集および分散に基づくもので、非定常状態下での特異的な現象であると理解されている⁷⁾。また、ビンガム流動については、そのレオロジー方程式の不連続性、すなわち降伏値を持つことから、その存在自体を疑問視する研究もある⁸⁾。

いずれの分類に当てはめられるにせよ、コンクリートあるいはモルタルにおけるレオロジーに関する従来の研究では、レオロジー的なパラメータあるいは指標によって SP 種類の違いによる流動特性を特徴付ける研究は極めて少ない。また、SP 種類の分散特性とレオロジーを総括的に議論する研究も極めて少ない。

自重によるモルタルフローから求められる変形性指標および V ロートの通過時間から求められる粘性指標といったマクロな指標と粒子の凝集といったミクロな現象を関連付けた研究²⁾では、SP 添加量の増加に伴って漸増し続ける変形性指標と SP 添加量にかかわらず定常になる粘性指標の傾向から、流動性を支配する 2 つの異なる摩擦機構が存在する可能性を指摘している。ニュートン流体においては摩擦は物質の粘度を規定する要因である。コンクリートあるいはモルタルに生じる摩擦はレオロジー的な解釈を与えるためには必要不可欠な要素であると考えられる。

高い流動性を有するコンクリートは明らかに流れる性質を有しており、いかなる流動特性に分類されようとも流体として振舞うことは事実である。また、このようなコンクリートは SP の使用が無ければ実現不可能なコンクリートであり、流動特性に及ぼす SP の影響をレオロジー的に解析し、流体としての特徴を議論することは意義のあるものと考えられる。非ニュートン流体に関する一段の理解が得られれば、コンクリートあるいはモルタルに関するレオロジーについての更なる理解が深まるものと思われる。

1.4 SP に期待される新たな性能

SP の性能区分は JIS A 6204 に規定されているようにその減水性能が第一に考えられている。高性能(AE)減水剤の非常に高い減水性能が近年の様々なコンクリートを実現可能とし、高流動あるいはフローを有する高強度、超高強度コンクリートは SP によって製造可能となった。一方、施工側から見ると、SP を使用したコンクリートや高強度コンクリートはポンプ圧送が困難なコンクリートと認識されているようである⁹⁾。

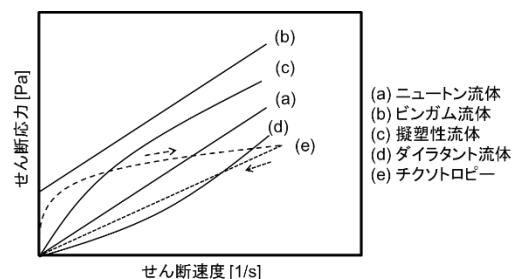


図-1.2 せん断速度及び応力関係によるレオロジー特性の分類

これらは単位水量の低減や粉体量の増大といった配合上の要因がコンクリートの粘性を増大させていることが主因と考えられるが、一方では、そのコントロールは SP に期待される新たな性能であると捉えることもできる。このように、SP によって実現可能となった高強度あるいは高流動コンクリートでは、フレッシュコンクリートのレオロジー特性を SP によりコントロールすることを要求されるようになってきた。そして、このような要求は高強度あるいは高流動コンクリートのみならず、一般のコンクリートにも展開されている。フレッシュコンクリートのレオロジーのコントロールは、減水性能では判断できない SP の新たな機能と位置づけられる。

フレッシュ状態のコンクリートを観察したり、あるいは触れたりして、このコンクリートはコテさばきが良いコンクリートであるとか、一体感があるコンクリートであるとか、更には粘性が低い、あるいは高い等、フレッシュ状態のレオロジーを感覚的に判断される場面がある。1.3 に示したように、フロー速度やロートの通過時間等、コンクリートの粘性を評価する手法は多々ある。しかし、レオロジーが指すところの粘度と実践的に測定される粘性がどのような関係にあるのかは不明瞭である。英語では粘度も粘性も *viscosity* で表される。一方、日本語では暗黙のうちに両者を使い分けていると思われる。粘度はニュートン流体が示す物質個々の係数(粘性係数)であるが、粘性は物質が有する粘りや粘る性質全般を示し、粘度より幅広い意味合いを有していると考えられる。これは非ニュートン流体のレオロジー特性に他ならない。

SP 種類の違いによるセメント系材料の粘性を差別化した研究として、SP のなかでも PCE 系のものは β -ナフタレンスルホン酸縮合物系のものと比較してセメントペーストの塑性粘度を低減するとの報告がなされている¹⁰⁾。他方、PCE の材料設計の容易さから SP 自身にコンクリートの粘性を低減させる機能を持たせたものも開発されるに至っている¹¹⁾。PCE は図-1.1(d)中に示す a , n 及び m の数値の選択の自由度や化学種変更に伴った R1 及び R2 の自由度があり、他と比べて幅広い材料設計が可能である。しかし、全般的にみて SP の効果としてフレッシュコンクリートの粘性に与える影響を特徴付ける研究は極めて少ない。

コンクリートが非ニュートン流体性を示す原因は主に構成材料として固体が占める割合が高いことに起因する。粘性の解釈には粘度のみならず、固体間の摩擦も考慮する必要があるものと考えられる。コンクリートを構成する固体は粗骨材、細骨材およびセメント系バインダー粒子であるが、1.2 や 1.3 で述べたように SP による実際の粒子分散状態と固体間摩擦に起因するレオロジー的特性の双方に関して現状の知見は甚だ不明瞭である。これらを基にした一段の解釈が得られれば、SP の特性を新たな視点から捉えることが可能になるものと考えられる。

第 1 章の参考文献

- 1) 杉山知巳, 魚本健人: 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, セメント・コンクリート論文集, No.58, pp.62-67, 2004.6.
- 2) 岸利治, 永峯秀則: 遠心浮き水量と流動性の規則性に基づくモルタル中の粒子の凝集形態と摩擦に関する研究, 土木学会論文集 E, Vol. 62, No.4, pp. 866-881, 2006.
- 3) 例えば, 福手勤, 濱田秀則, 三浦幸治, 中島由貴, 佐野清史, 守分敦朗, 濱崎勝利: 増粘剤を用いた高流動コンクリートの過密配筋部材への適用性, 港湾技術研究所報告, Vol. 33, No. 2, pp. 231-257, 1994.
- 4) 岡村甫, 前川宏一, 小澤一雅: ハイパフォーマンスコンクリート, pp. 39-42, 技報堂出版, 1993.
- 5) 例えば, 米澤敏男, 和泉意登志, 三井建郎, 奥野亨: 高強度コンクリートのワーカビリティに関する L 型フロー試験法による研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 11, No. 1, pp. 171-176, 1989.
- 6) 例えば, Ferraris, C. F. : Measurement of Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report, NISTIR 5869, 1996.
- 7) Geiker, M. R., Brandl, M., Thrane, L. N., Bager, D. H. and Wallevik, O. : The Effect of Measuring Procedure on the Apparent Rheological Properties of Self-Compacting Concrete, Cem. Concr. Res., 32, pp. 1791-1795, 2002.
- 8) Barnes, H. A. and Walters, K. : The Yield Stress Myth?, Rheol. Acta, 24, pp. 323-326, 1985.
- 9) コンクリートポンプ施工技術調査委員会: コンクリートポンプ施工技術調査委員会報告書, コンクリート工学協会, pp. 25-66, 2007.
- 10) 陳庭, 姜丙熙, 野口貴文, 李翰承: ペーストのレオロジー特性に及ぼす高性能 AE 減水剤の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 16, No. 1, pp. 455-460, 1994.
- 11) Sakai, E., Ishida, A. and Ohta, A.: New Trends in the Development of Chemical Admixtures in Japan, J. Advanced Concrete Technology, Vol. 4, No. 2, pp. 211-223, 20

第2章 既往の研究および本論文のアプローチ

2.1 粒子の分散あるいは凝集に関する一般論

2.1.1 DLVO 理論

DLVO はその理論の提唱者である Derjaguin, Landau, Verwey 及び Overbeek の頭文字から命名された。彼らの研究対象は疎水コロイドの分散であり、この理論ではコロイド粒子間の相互作用は粒子間の電気的な反発力と Van der Waals 引力との和によって定まるとされる。すなわち、イオンあるいは分子間といったミクロな視点での相互作用である。一例として静電反発力(V_e)、Van der Waals 力(V_w)及びその和である全ポテンシャルエネルギー(V_t)を与える系を図-2.1 に示す。粒子同士が凝集するべく接近した場合、 V_t の最大値 V_{max} を超えるエネルギーを有していなければ粒子同士が凝集することはできない。コロイド粒子においては熱エネルギーによってブラウン運動を行っているが、熱エネルギーあるいはその他の外的なエネルギーを付与され V_{max} を超えることができなければ、粒子同士が凝集することができない。

DLVO 理論はセメント粒子分散系における分散剤の作用機構として一般的に用いられる理論であり、リグニンスルホン酸系あるいは β -ナフタレン縮合物系分散剤(BNS)における ζ -電位への寄与、すなわち電気的反発力の付与から、主としてこれら分散剤の分散機構として説明される。服部らはコロイド粒子の適用範囲である粒径 $1\mu\text{m}$ のセメント粒子について様々な仮定の下、一般的な粒子の分散安定化に必要な $V_{max}(=15\text{kT})$ を得るには BNS のわずかな添加によってもたらされる電位変化が有効であることを示している。他方、セメント粒子が $1\sim 88\mu\text{m}$ に分布し、大粒径の粒子を多量に含みコロイド粒子と見なされる粒子は 10%程度しか存在しないこと、また、セメント粒子の凝集プロセスにはブラウン運動の他に重力及び機械的攪拌(せん断凝集)が存在していることを指摘しており、凝集プロセスにおいては化学的な作用よりも物理的な作用が支配的であるとしている。

セメント粒子は比較的大きな粒径を有し、また、コンクリート中のセメントペーストは高濃度スラリーであることや分散剤の吸着モードが不明であることから、このような系において直ちに DLVO 理論が適用可能であるかについては議論の余地が残る。

2.1.2 高分子吸着層間の立体反発力

立体効果による分散安定化はポリカルボン酸エーテル系分散剤(PCE)の粒子分散機構の支配要因と考えられている。吸着鎖の統計力学的な

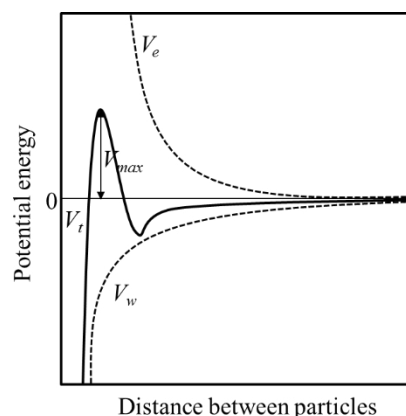


図-2.1 粒子間ポテンシャルの模式図

取り扱いによる Mackor²⁾, Lumb³⁾⁴⁾等によって導かれたエントロピー斥力の理論や高分子溶液論による Fischer⁵⁾, Napper⁶⁾⁷⁾等の研究がある。高分子吸着層の重なり合いで生じる自由エネルギー変化(ΔG)はエンタルピー項(ΔH)とエントロピー項($T\Delta S$)より成り立ち、 ΔG が負であれば凝集、正であれば分散する⁸⁾。吉岡ら⁹⁾は PCE に Napper らの立体安定化の理論を適用し、分散剤吸着後のセメント粒子の表面電位測定結果と照合し、従来の DLVO 理論では PC の分散効果を説明し得ないことを示した。

2.1.3 造粒における凝集プロセス

分散という立場からは、これまでの前二項とは視点が異なるが、造粒プロセスを参考にしておきたい。製薬あるいは食品加工等幅広い分野において造粒作業が行われているが、造粒においては粒子同士を積極的に凝集させることが必要である。造粒における固体粒子間の結合力は多く、表-2.1 のように凝集要因が挙げられている¹⁰⁾。これらの要因を利用し適切な自足造粒プロセスや強製造粒機によって粒子の凝集を促す。表-2.1 に挙げられている固相間の結合力以外の要因に関しては、コンクリートの練混ぜプロセスにおいても考慮すべき要因である。

表-2.1 粉体の凝集要因

固体粒子間の結合力	a) 分子間力(Van der Waals 力) b) 各種の量子効果による結合力 c) 静電荷, 磁力による結合力
自由流動液体による付着および凝集	a) 粒子間の橋かけ液体による界面張力および毛細管負圧 b) 充満液体による毛細管負圧
非流動物質による付着および凝集	a) 粘結剤による結合力 b) 吸着層による引力
固相の橋かけ形成による結合力	a) 焼結, 焼固, 溶解 b) 化学反応 c) 溶質物質の再結晶など

魚本¹¹⁾は練混ぜ方法が及ぼすコンクリートの諸物性に与える影響を詳細に検討しているが、コンクリートの練混ぜにおいても水による結合力によってバインダー粒子間あるいはバインダー-骨材間で造粒プロセスが進行することを示している。したがって、例え高分子分散剤が使用されたコンクリートあるいはモルタルであっても、水による粒子間の付着や練混ぜプロセスで加えられるエネルギー如何によっては粒子間の凝集は起こりうるものと推察される。

2.1.4 凝集の形態

造粒プロセスにおける粒子の凝集形態の分類として、Newitt ら¹²⁾は pendular, fanicular および capillary という 3 つのモデルを提唱した。これを基に拡張された凝集形態¹³⁾を図-2.2 に示す。

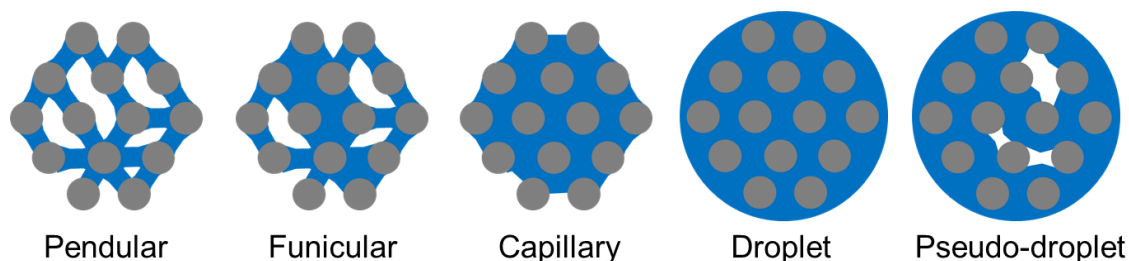


図-2.2 粒子の凝集モデル

Pendular 状態では粒子間の自由空間は粒子間を結合する液柱以外は空気では占められている。Funicular 状態では液柱が占める体積が増加し、凝集体中の空気が一部液体で占められている。Capillary 状態では空気では占められていた凝集体中の空隙は全て液体で占められている。Droplet 状態は凝集粒子が液滴で保持されている状態である。Pseudo-Droplet 状態では凝集粒子が溶液で満たされない空隙を有しつつ液滴で保持されている状態である。各々の凝集体の強度は液体による表面張力や圧力差によって決定されるが、Pendular や Funicular 状態は内部に空気を有することでより強固な粒子間の結合を与える。

ここでの凝集は原文¹²⁾において agglomeration(凝集, 凝塊あるいは凝集作用)という言葉が使われている。Agglomeration は凝集粒子の集合体あるいは塊を指していると推定する。したがって、図-2.2 に示される各凝集体は、いずれも粒子の集合体とその違いを区分している。また、これらの小集合体が更に大きな集合体へ成長させることで、粗大粒子形成(造粒)を進行させる。図-2.2 では、capillary あるいは droplet の状態においても溶液で結合した粒子集合体を凝集と考えている。粒子の結合(coalescence)過程において、粒子間結合に影響する力は粒子に働く表面張力および粘性力である。溶液の表面張力が下がると毛細管張力が低下し、粒子間の結合力を弱めるため内部摩擦が低減され粒子の再配置が容易に起こる。一方、粘性力を溶液の粘度と考えた場合、造粒の観点からは、系あるいは使用される造粒機によって最適な粘度が存在する¹³⁾。造粒機により印加されるエネルギーが粘性力により消費されると粒子同士が接近できない。逆に、粘性力が低すぎると粒子間の摩擦でエネルギーが消費され、凝集粒子の破壊が生じてしまう。

従来、SP によるセメント粒子の分散過程では capillary あるいは droplet のような粒子が水で覆われた状態が得られることを暗に想定している。しかし、上記の観点から、粒子集合体として形態保持力があれば、これらは凝集状態である。また、一端分散した粒子であっても、capillary, droplet あるいは pseudo-droplet のような粒子集合体を再形成する可能性は否定できない。更には、SP を添加した場合でも、分散過程において、セメント粒子が pendular あるいは funicular といった凝集形態を保持する可能性を考慮することが重要である。

永峯及び岸¹⁴⁾¹⁵⁾は遠心分離による浮き水量の測定から、上記の凝集形態に基づきモルタル中でのセメント粒子の分散度合いを推定している。彼らの実験では分散効率の高い練混ぜ方法を採用しているが、PCE系のSPを使用した場合でも添加量が十分でない場合には、モルタル中に pendular あるいは funicular といった比較的強固な凝集粒子を有していることを示唆した。

2.2 流動とレオロジー

2.2.1 サスペンションの流動

Coussot ら¹⁶⁾はサスペンションを含む物質の流動状態(flow regime)として、固体の体積分率および流動速度で異なるパターンを図示している。また、これらは数種の無次元数によって区分される。例えば、コロイド相互作用状態(C)と流体力学作用状態(B)を区分するのは Γ であるが、これは式(2.1)で表される無次元数である。

$$\Gamma = \frac{6\pi\mu a^3 \dot{\gamma}}{\psi} \dots (2.1)$$

ここに、 μ は粘性係数、 a は粒径、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度および ψ は粒子エネルギーポテンシャルを表す。

式(2.1)の分子は粘性項を示しており、 Γ は粘性項と粒子ポテンシャルの比を表している。この区分によれば Γ が1より大きければ流動の支配要因はコロイド粒子に起因する物理作用よりも流体力学的作用のほうが大きいことを示している。また、この流動区分によれば粒子濃度(ϕ)の影響が縦軸方向の変化として描かれているが、コンクリートの流動は定常流の場合、その粒子サイズおよび濃度を考えれば摩擦作用(Friction regime)から潤滑作用(Lubrication regime)に分類されるものと考えられる。

なお、サスペンションおよびスラリーという言葉はともに固体が懸濁した溶液を指すようであるが、本論文においては構成粒子のサイズを考慮し、コンクリート、モルタルあるいはセメントペーストにおいてはスラリーという表現を用いることとする。

2.2.2 ニュートン流体

ニュートンの粘性法則では、「流体の速度が流れに垂直な方向に変化しているとき、流れに平行な面が受ける粘性力は垂直な方向の速度変化率に比例する。」とされ、比例係数を粘性率(粘性係数あるいは粘度)といい、この法則に従う流体をニュートン流体という。これを式で表すと式(2.2)のように示される。

$$p = \eta \frac{dv}{dr} \dots (2.2)$$

ここに、 p は応力、 η は粘性係数、 dv は流速および dr は垂直方向の距離を示す。

ここで、2平板間における2次元のニュートン流体の流動を考えると図-2.3のよう

に示すことができる。このとき、式(2.2)における p はせん断応力を示し、更に dv/dr はせん断速度を示す。せん断応力はせん断速度に比例し、ニュートン流体は物質に固有の粘度(比例係数)を持つ。このような流動モデルは単純ずりモデルと呼ばれる。

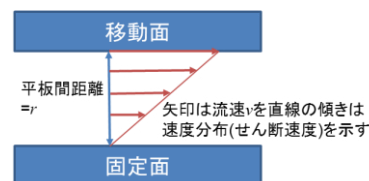


図-2.3 単純ずり流動

このせん断応力とせん断速度の比例関係の特徴から、ニュートン流体の粘度は様々な方法で測定が可能である。垂直に配置された毛細管による流体の落下試験や回転粘度計等によって物質の固有値として粘度を測定することが可能である。

一方、サスペンションに関する粘度式としてよく知られている Einstein の式(式(2.3))は希薄系、且つ、粒子間に相互作用が無い、いわゆる単分散の状態でのみ成立することがわかっている。その後、高濃度系に適用できるように様々な拡張が試みられているが現実のスラリーへの適用性については大きな課題となっている。

$$\eta_{sp} = 2.5\phi \cdots (2.3)$$

ここに、 η_{sp} は比粘度(例えば水の粘度を基準とした)及び ϕ は媒質の体積分率を示す。

したがって、コンクリートあるいはセメントペースト等の高濃度粒子スラリーにおいては定常の問題、更には、構成粒子の凝集分散に関わる問題から粘度を求めることは極めて困難である。

一方、ニュートン流体の流動を数式で表現する場合にはテンソルで表されたナビエ・ストークスの式(2.4)(直交座標系)が用いられる。

$$\rho \frac{Dv_i}{Dt} = \rho K_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \eta \Delta v_i \cdots (2.4)$$

ここで、 ρ は密度、 v_i は速度成分、 t は時間、 K は体積力、 p は熱力学的圧力、 x_i は座標成分、 Δ はラプラスの演算子および η は粘性係数を示す。

式(2.4)は 2 次元クウェット流やポアセイユ流等の簡単な系では解が得られているが、これまでのところ厳密解は得られていない。但し、数値解析ができることから、ニュートン流体の流動はシミュレーションすることが可能である。

2.2.3 ビンガムモデル

“万物は流転する($\pi\alpha\nu\alpha\tau\alpha \rho\epsilon\iota$)” というギリシャの哲学者 Heraclitus の有名な言葉より名づけられたレオロジーは物質の変形と流動に関する科学として 1929 年に学会が設立された比較的新しい学問体系である。学会設立に大きな貢献をしたのは E. C. Bingham で、当時コロイド分散系の流動性に関して、塑性体としての新たな概念を “Fluidity and Plasticity”¹⁷⁾ のなかに記した。彼は塗料を測定対象にし、サイズの異なる様々な細管による流動測定で、細管の種類によらず、せん断応力(X 軸)-流動速度(Y 軸)関係において、測定結果より外挿される直線に等しい X 軸切片が存在することを発見した。

原著 Table LVIII より作図したものを図-2.4 に示す. すなわち, 降伏値を有する塑性体の概念をコロイド分散系に見出した.

レオロジーにおいては, 一般的にせん断力を加えたときの流動形態により流動の様式を分類する. 流動様式の分類の一例を図-2.5 に示す¹⁸⁾.

サスペンションの流動特性はレオロジーの発達によって様々に解明されてきた. また, これまでコンクリート, モルタルおよびセメントペーストを取り上げたレオロジー的研究も数多くなされている. そして多くの場合, それらのレオロジー特性が Bingham 流体あるいはチクソトロピーとして分類されることが報告されている.

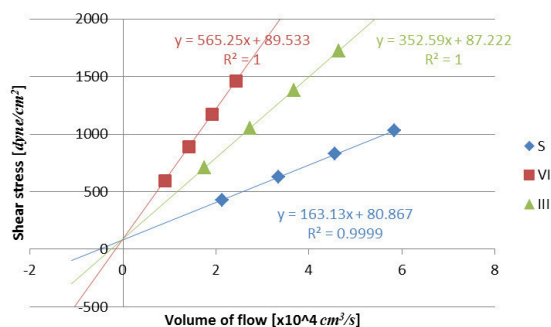


図-2.4 細管による顔料分散材の流動実験

結果(S, VI, III は細管の種類を示す)

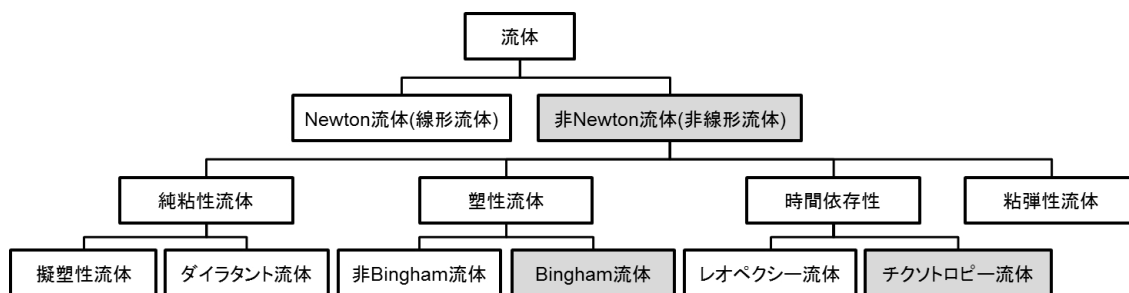


図-2.5 流体の分類の一例

Bingham は前述の著書のなかで塑性流動の流動方程式を以下の式(2.5)のように記した.

$$dv = \mu(F - f)dr \dots (2.5)$$

ここに, dv は流速, μ は移動度係数と呼ぶ定数, F はせん断応力, f は流動以前に消費される内部摩擦力, dr は距離を示す.

式(2.5)は, dv/dr をせん断速度, $1/\mu$ を塑性粘度及び f を降伏値と見れば, 今日ビンガム流動の流動方程式と知られている式(2.6)に他ならない.

$$\sigma_{21} = \eta_B D + p_y \dots (2.6)$$

ここに, σ_{21} はせん断応力(Pa), η_B は塑性粘度(Pa · s), D はせん断速度(1/s), p_y は降伏値(Pa)をそれぞれ示す.

但し, 上記の流動方程式は二平板間の単純ずり流動であるニュートンの粘度式である式(2.7)(原著のまま, dv/dr はせん断速度(1/s), $1/\phi$ は粘性率(Pa · s)及び F はせん断応力(Pa)を示すと思われる)を基に開発したものである.

$$dv = \phi F dr \dots (2.7)$$

ここに、 dv は流速、 φ は流動度、 F はせん断応力および dr は二平板間の垂直方向の距離を示す。

他方、単管での流動に関してはニュートン流体に適用される Poiseuille の式を降伏値で拡張した Buckingham の式(2.8)が提唱され、ビンガム流動の流動端においては栓流(plug flow)の発生が予測されている。

$$\frac{D^2}{V\mu_{pl}} \cdot \left(P - \frac{4}{3} \cdot p + \frac{1}{3} \cdot \frac{p^4}{P^3} \right) = 32 \dots (2.8)$$

ここに、 D は円管直径、 V は流量、 μ_{pl} は塑性粘度、 P は入力圧力及び p は流動端圧力を示す。

その後、Hencky はビンガムモデルを3次元に拡張し、テンソル表記により一般化した運動方程式を開発した。

運動方程式の導入にはビンガム流体の構成方程式、連続の方程式およびCauchyの運動方程式が必要になる。以下、(2.9)、(2.10)および(2.11)にそれぞれ示す。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} p_{ij} p_{ji} > p_y^2 \text{ に対しては } \sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + 2 \left[\eta_B + \frac{p_y}{\sqrt{4|\Pi_e|}} \right] e_{ij} \dots (2.9) \\ \frac{1}{2} p_{ij} p_{ji} \leq p_y^2 \text{ に対しては } e_{ij} = 0 \end{array} \right.$$

$$\frac{\partial v_j}{\partial x_j} = 0 \dots (2.10)$$

$$\rho \frac{Dv_i}{Dt} = \rho K_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \dots (2.11)$$

ここで、 p_{ij} は偏差応力テンソル、 p は熱力学的圧力、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタ、 η_B は塑性粘度、 p_y は降伏値、 Π_e は変形速度テンソルの第2不変量、 e_{ij} は変形速度テンソル、 v_j は速度成分、 x_j は座標成分および σ_{ij} は応力テンソルを表す。

式(2.9)をCauchyの運動方程式(2.11)に代入して連続の方程式(2.10)を利用すればビンガム流体の流動を支配する基礎運動方程式であるHenckyの運動方程式(2.12)(直交座標系)を得ることができる。

$$\rho \frac{Dv_i}{Dt} = \rho K_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + (\eta_B + \lambda) \Delta v_i + 2e_{ij} \frac{\partial \lambda}{\partial x_j} \dots (2.12)$$

ここで、 λ は式(2.13)を表す。

$$\lambda = \frac{p_y}{\sqrt{2\Pi}} \dots (2.13)$$

一方、ビンガム流体の構成方程式(2.9)をニュートン流体の構成方程式(2.14)に置き

換え同様の操作を行うと式(2.4)が得られ、ナビエ・ストークスの運動方程式となる。

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\eta e_{ij} \dots (2.14)$$

ここに、 σ_{ij} は偏差応力テンソル、 p は熱力学的圧力、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタ、 η は粘度、および e_{ij} は変形速度テンソルを示す。

Hencky の運動方程式(2.12)およびナビエ・ストークスの運動方程式(2.4)の違いは降伏値を考慮するかしないかの違いでしかない。通常、ニュートン流体の流動を解析するにはナビエ・ストークスの式を用いて数値解析的手法が取られるが、ビンガム流体の場合には降伏値の存在によって数学的な滑らかさと微分可能性を持ち合わせないため、数値解析できるようにある微小せん断速度域まではニュートン流体で扱う **bi-linear** モデルや指数項で近似する等の方法が取られる¹⁹⁾。

更に、Ordroid²⁰⁾はビンガム固体の二次元塑性流動の塑性境界層理論を構築する際、流れの相似則の検討で2つの無次元数、 R_1 及び S を提案した(式(2.15)に示す)。

$$R_1 = \frac{V\rho d}{\eta_1}, S = \frac{\vartheta d}{\eta_1 V} \dots (2.15)$$

ここに、 V は代表的流速、 ρ は密度、 d は代表的長さ、 η_1 は塑性粘度、 ϑ は降伏値を示す。

Bingham 固体の流れの相似則が成立するためには幾何学的な相似の他に上記の2つの無次元数が同時に等しくなければならないとしている。 R_1 はレイノルズ数と同等であるが、 S は後に Prager²¹⁾によって、Bingham number (ビンガム数)と名づけられた Bingham 塑性体特有の無次元数で、物理的意味として以下に示す(式(2.16))関係を持っている¹⁸⁾。

$$\text{ビンガム数}(N_B) = \frac{\text{降伏力}}{\text{粘性力}} = \frac{\text{塑性によるエネルギー散逸}}{\text{粘性によるエネルギー散逸}} \dots (2.16)$$

$N_B=0$ ならばニュートン流体となり、 $N_B=\infty$ ならば完全塑性固体となることを示している。

2.2.4 ビンガム流動モデルの限界

ビンガム流動モデルはその最大の特徴である降伏値の存在が長く疑問視されてきた。その理由は、一つには降伏値が測定結果から得られる近似直線を外挿して得られる値であること、更には、せん断速度が0であるのにせん断応力を有するという不連続性であった。しかし、せん断速度-応力の測定領域が拡大されるに従い、ビンガム流体モデルの適用範囲は比較的狭い範囲に限られることが次第に明らかにされた。梅屋ら²²⁾は二酸化チタン-水系の流動モデルに、9種類の流動形態がせん断速度により複雑に組み合わせられた拡張Oswaldモデルを提唱した。簡略化されたモデルを図-2.6に示す。あるせん断速度域ではビンガム流動を示すが、低せん断速度域においてはニュートン流動を、更に高せん断速度領域ではダイラタント流動を示すものである。また、

Burnes ら²³⁾は PVA ラテックスを用いた実験で 0.5 ~ 数(1/s)でビンガム流動を示すものの、極めて小さいせん断速度下($10^{-4} \sim 10^{-5}$ (1/s))ではニュートン流動を示すことを報告している。

ピッチドロップ実験に見られるように、一見固体のように振舞うピッチであっても長い年月を経た観測により流動していることが確認されている。したがって、降伏値という概念は流体の物理的な理解からは想定し難いものと言わざるを得ない。しかし、このように測定装置の改良、進歩に

よりサスペンションの流動挙動が明らかになってきたものの、例えば、先のせん断速度 10^{-4} (1/s)を 1mm 間隔の二平板間で考えると、最大 10^{-4} mm/s の流速に相当する。このような遅い流動は、射出成型あるいはコンクリートのポンプ施工等、実際の問題として流動を取り扱う場合に想定範囲を超えていると言っても良い。したがって、実際のサスペンションの流動を扱う場合、ビンガム流体モデルは用いるパラメータも少なく簡単な数式で表現されるために、工学上の利便性が高く今日も頻繁に利用されるのである²⁴⁾²⁵⁾。

2.2.5 チクソトロピー

コンクリート等のセメント系スラリーのレオロジー的な研究では、しばしばチクソトロピーと分類されることが報告されている。図-2.5 の分類からはチクソトロピーは時間依存性の流動特性である。しかし、現在もなおチクソトロピーの定義が確立されていない。チクソトロピーという単語が初めて使われたのは 1928 年であるが、当初はゾルーゲル転移するような物質を指していたようである。その後、様々な物質に拡張されたが、Pryce-Jones はチクソトロピーを「静置すると粘性が上昇し、ある一定のせん断応力下に置かれると粘性が低下する」現象であると定義した。この定義のなかで、ある一定のせん断応力下に置かれると粘性が低下する現象は、今日、ずり流動化 (shear-thinning)として認識されている現象にほぼ等しい。しかし、ずり流動化については現在、2つの考え方がある。一つは、せん断速度の増加と共に見かけ粘度が減少する現象である。具体例としては、回転粘度計でせん断速度の上昇および下降過程によって得られる、せん断速度-応力関係を示す曲線がヒステリシスループを描く場合である。他方は、ある一定のせん断を与え続けると、見かけ粘度が時間とともに低下する現象である。これらのうち、チクソトロピーを端的に表すのは、時間依存性を明確に捉えている後者の現象ではないかと思われる²⁶⁾。

せん断速度(あるいはせん断応力)の上昇過程と下降過程から、せん断速度-せん断応力関係の曲線が得られるが、両過程でループ(ヒステリシスループ)を描くことから

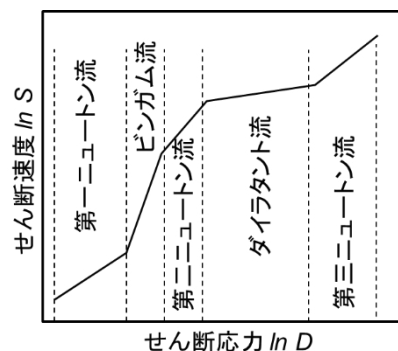


図-2.6 梅屋らの拡張オズワルド流動モデル(簡略形)

チクソトロピーであるとの報告がセメント系材料に関して行われている²⁷⁾²⁸⁾。一方、同様にセメント系物質でせん断を与え続けると見かけ粘度が減少することを捉えてチクソトロピーであるとする報告もある²⁹⁾。見かけ粘度が時間と共に減少するということが、すなわち時間依存性があるということは、見かけ粘度が安定していない間は非定常状態であることを示す。

したがって、チクソトロピーをモデル化する場合には見かけ粘度の時間依存性が鍵となる。チクソトロピーモデルにおいては、一般的に個々の粒子が連結凝集したサスペンションの構造を想定し、あるせん断応力下で時間と共にそれらの破壊が進行し、また、応力が取り除かれた際にはその逆のプロセスとして粒子間の凝集が時間と共に進行することを想定している。数式化によるレオロジーモデルの構築に関しては大略3つのアプローチに分類されるようであり、粘度と時間との相関を表現したもの、微細構造の凝集分散に関する確率的なパラメータを用いた間接的な表現を用いたもの、あるいは粒子間の結合数やフラクタル解析を用いた凝集構造を直接的に表現したものが挙げられる²⁶⁾。チクソトロピーにおける粘度の時間依存性についての表現手法が各々異なっているが、ここで、粒子の相互作用に着目した二つのチクソトロピーレオロジーモデルを紹介する。

粒子間の直接的な結合数を取り上げたモデルとして、服部ら³⁰⁾はサスペンション中の粘性の起源を液体分子間、粒子間あるいは液体分子-粒子間の摩擦であると捉え理論式を提唱した。特にチクソトロピーに限定するものではなく、サスペンション一般の粘度を算出することができるとしている。単位体積中の構成要素を球形近似し各々の接触点からもたらされる摩擦の総和が計全体の粘度を表すものとし、ニュートンの粘性法則の拡張としてサスペンションの粘性が表現できることを示した(式(2.17))。

$$\eta = \sum B_{ij} (n_{ij} \cdot U_{ij})^{2/3} \dots (2.17)$$

ここに、 η は粘度($\text{dyn} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$)、 B は*i-j*間の分子(粒子)粘性係数($\text{dyn} \cdot \text{s}$)、 n は分子(粒子)数、そして U は凝集形態によって定まる変数(0~1)をそれぞれ示す。

この際、粒子の凝集状態により変化する無次元数 U (0~1)を取る変数、0であれば粒子は完全分散、また1であれば鎖状凝集)を考慮し、これが時間と共に変化するものであるとすれば、時間依存的に粘度低下を示すチクソトロピーのようなレオロジー挙動もモデル化できるとしている。

ニュートンの摩擦法則を基に、その拡張として分子、高分子および固体粒子を球形に見立てそれらの間に発生する摩擦力を粘度の起源としての点は興味深いのが、コンクリートあるいはモルタルのような構成成分の固体粒子が粒度分布を有し、また粒子の形状が明らかに球形でない場合は、摩擦発生点を示す $2/3$ 乗則は直ちに適用することはできない。摩擦発生点の数を正確に見積もる方法は課題であると考えられる。

更に、薄井ら³¹⁾は、粒度分布を持つシリカサスペンション中の一次粒子発生割合についてブラウン凝集、せん断凝集及び分散に基づき式(2.18)を提案した。

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\alpha_b k_b T N_0}{3\eta_0} + \frac{4\alpha_s \phi n \dot{\gamma}}{\pi} - \frac{3\pi d_0^3 n}{4F_0 N_b} \left(\frac{n}{1-\varepsilon} - 1 \right) \eta \dot{\gamma}^2 \dots (2.18)$$

ここに、 t は時間、 α_b はブラウン凝集速度定数、 k_b はボルツマン定数、 T は絶対温度、 N_0 は最小粒子径粒子(一次粒子)数、 η_0 は溶媒の粘度、 α_s はせん断凝集速度定数、 ϕ は固体体積分率、 n は凝集粒子クラスター内の一次粒子数、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度、 d_0 は最小粒子(一次粒子)の粒子径、 F_0 は粒子の結合を破壊するのに要するエネルギー、 N_b は鎖状結合した粒子の結合がクラスター破壊時に一度に破壊される結合の数、 ε はクラスター内ボイド率、更に、 η はサスペンション粘度を示す。

Einsteinの粘度式(2.3)を拡張した高濃度サスペンションの粘度を予測するSimhaの式³²⁾に式(2.18)を適用し、未知数である n 、 F_0 および η を決定する。これによってサスペンション粘度の時間変化を表現でき、チクソトロピー的な挙動を説明できるとしている。但し、未知数の決定時に予測される粘度が実測のサスペンション粘度と等しくなるまで収束計算によって n を求める点や、式(2.18)が分子統計熱力学的な作用を基に成り立っているため、実際の適用範囲は不明である。

2.2.6 コンクリートに関するレオロジーの数値解析

コンクリート等のセメント系スラリーのレオロジー的研究は今もなお続けられているが、その多くはビンガム流動モデルに帰結したもので、例えば降伏値とスランプ値の相関性や塑性粘度とスランプフロー値との相関性などを求める研究、あるいは、これら2つのレオロジーパラメータによる数値解析である。谷川ら³³⁾は有限要素法を用いたシミュレーションで降伏値がスランプ値に支配的であり、また低降伏値および低塑性粘度時には両方がスランプフロー値に影響を及ぼすことを示している。更にL型フロー試験での水平移動距離とL型スランプは降伏値と、またフロー速度は塑性粘度と相関があるとの報告がある³⁴⁾。コンクリートの流動に関して流れの相似則を前述したビンガム数で取り扱った研究³⁵⁾によれば、ビンガム数で流れの相似側を満足させるのは困難であるとの報告がある。また、近年開発された流体のシミュレーション方法であるMPS法³⁶⁾をビンガムモデル近似によりコンクリートに適用した結果、スランプ(あるいはフロー)やL型フロー試験でのコンクリートの流動挙動をシミュレーションできるとの報告がある³⁷⁾。しかし、物理的な意味合いにおいて降伏値自体の存在が大いに疑問視されていると共に、降伏値を求めるためのモデルもビンガム、キャッソンあるいはハーシェル・バークレーモデルなど様々存在し、用いるモデルによって任意に定まってしまうことも問題点として挙げることができる。したがって、コンクリート等、セメント系スラリーでの降伏値の取り扱いとしても、その値がそもそも何を

示しているか甚だ不明である。また、円管での測定如何に拘らずビンガム流体の流動は層流を前提としている。よって、ビンガム流体の流動に関する本質的な理解、あるいは、ビンガム流体(あるいはその他の塑性流体モデル)の示す降伏値の本質的な理解のためには、実際の流動の整合性について注意を払うべきである。

コンクリートのスランプの挙動あるいは自己充填コンクリートが示す、コンクリートが流れる挙動を表現する場合、ミクロな視点から考えられる構成要素間相互作用を積み上げて行く方法と、マクロな視点から現象論的に捉える方法の大略2つのアプローチがあると思われる。しかし、前者においてはコンクリートの構成要素の多様性、すなわち構成要素のスケールの違い、粒度分布あるいは粒形の問題等によってモデルの構築時点で様々な制約を課されるのが現状である。後者のアプローチでは連続体力学的な手法が取られるが、コンクリートの流動性に関する実際の問題を解決する上ではこの手法のほうが簡便であると思われる。

2.3 トライボロジーの現状とサスペンションの流動の実態

これまで述べてきたように、レオロジー的なパラメータである粘度と摩擦には深く関わりがある。2.2.1でサスペンションの流動が固体の体積分率によっては摩擦あるいは潤滑状態にあることを示したが、摩擦を扱う学問分野としてトライボロジーがある。レオロジーのように学問体系としては比較的若い分野であるが、そもそも摩擦自体の科学的な解明が進んでいないようである³⁸⁾。しかし、近年、表面力測定装置等の分子間力測定装置の開発により摩擦に対するミクロな作用(ナノトライボロジー)が解明され始めた。吸着あるいはグラフト分子による特異的な摩擦低減作用が様々報告され³⁹⁾、水和潤滑というメカニズムが提唱されている⁴⁰⁾。

ナノトライボロジーのなかで、せん断応力と摩擦係数および垂直応力の関係として式(2.19)が提唱されている⁴¹⁾。

$$S = S_0 + \mu P \dots (2.19)$$

ここに、 S はせん断応力、 S_0 は圧力をかけない状態での摩擦力、 μ は摩擦係数および P は垂直応力を示す。

式(2.19)は摩擦に関する古典的なアモン・クーロンの法則を基に築かれているが、式の成り立ちはビンガム流体のレオロジー方程式(2.6)と同等である。

粘度(粘性係数)はそもそもニュートン流体が持つ特性として規定される。すなわち、ニュートンの摩擦法則から導かれる物質の特性である。サスペンションの流動をニュートン流体のような単純ずりとして捉えることが可能なのか、あるいはサスペンションの純粋な粘度を捉えることが可能なのか、これらは近年においても大きな課題であるが、サスペンションの流動に関して興味深い報告がされている。Muethら⁴²⁾は球形かつ粒径のそろったカラシ種とインゲン豆形状のケシ種を使ったクエット型レオメー

タによる流動実験を MRI により可視化し流動速度分布を測定している。前者は粒径サイズに呼応した急激なギャップを示すのに対して、後者は連続的ではあるが速度分布が指数的な減衰を示すことを明らかにしている。何れにしてもそれらの流動は単純ずりに示される均一な速度分布とはかけ離れていることを実測により明らかにしている。

更に、二重円筒を使用したセメントペーストの MRI による流動のその場観察⁴³⁾では、回転速度に応じた流動場の形成が起こっていることを明らかにしている。また、この実験結果のフィッティング⁴⁴⁾によれば、セメントペーストの流動速度分布は二次関数で表現できることが示されており、単純ずりが示すような線形な流速分布を持っていないことがわかった。レオロジーにおいては物質の粘度を知ることが重要であるが、測定の大前提として流動場の流速分布がいわゆるせん断速度(線形な流速分布)が成立していることが必要である。流動場の実態を把握しなければいかなる測定方法をもってしてもレオロジー的なパラメータの観測は不可能であることがセメント系材料においても古くから指摘されている⁴⁵⁾。

2.4 本研究の基本概念

コンクリート及びモルタルの流動性を支配する要因は様々存在する。そのなかでも分散剤の作用が一つの重要な要因であることに疑いの余地は無い。高性能減水剤あるいは高性能 AE 減水剤として上市されているコンクリート用化学混和剤の主成分たる分散剤はポリカルボン酸系ポリマー(PC)である。第 1 章で示したように、PC はその分子設計の自由度から高減水性以外にも様々な機能を付与することが可能であり、フレッシュコンクリートのレオロジーをコントロールするような機能を持つものも開発されている。一方、2.1.1 あるいは 2.1.2 に示したようにコロイド粒子の分散理論は分散力の起源を説明するものの、コンクリートあるいはモルタル中でセメント粒子の実際の分散あるいは凝集状態を推し量る上では有効な手段であるとは必ずしも言いがたい。コンクリートを構成する材料サイズのバリエーション、練混ぜプロセスで付与されるエネルギーあるいはそれに関わるせん断分散-凝集の問題等により、分散剤を添加したからといって、これが単純に粒子の分散のみに寄与するかどうかの確証がないことはこれまで述べた通りである。例えば、ミクロな視点に立てば DLVO 理論の観点から得られる球形粒子間の分散安定化に必要なポテンシャルエネルギーの障壁は $15kT(=4.0 \times 10^{-17} \text{ J/m}^2)$ とされ、なおかつその時の粒子間距離は数 nm である。すなわち、粒子間距離が数 nm 以下まで接近するのを阻害するためには $15kT$ のエネルギーバリアがあれば事足りるということである。翻って、造粒における凝集に目を向ければ液柱による粒子間の凝集における粒子間距離は μm であるが、DLVO の観点からすると全ての粒子は分散していることになる。ミクロな視点とマクロな視点では得られる見解が大いに相違していると言わざるを得ない。一方、コンクリートあるいはモルタルで

はセメント粒子の分散と流動性が一対一の関係で語られることが多く、また、分散剤を添加したスラリーでの粒子分散系ではあたかも一次粒子を与えるかのような解釈が多いが、実際には分散している粒子もあれば凝集している粒子も存在しているのが現実であると思われる。したがって、分散剤を添加すれば一次粒子が得られるという考え方よりも、凝集粒子が存在するという視点からコンクリートあるいはモルタルの流動性を議論することのほうがより現実に即したものである。

他方、流動性とはレオロジー特性の一部であるが、非ニュートン流体においてはそのレオロジー特性を与える原因が構成要素の凝集構造によると考えられている。例えば、ビンガム流体において降伏値は流体が流動を開始するための凝集構造を断ち切るための力と捉えられ、一方、チクソトロピーを示す原因はスラリー(サスペンション)中の可逆的な分散-凝集と考えられている。すなわち、コンクリートあるいはモルタル中のセメント粒子の凝集構造が理解できればレオロジー的な挙動がわかるであろうし、その逆にレオロジー的な挙動がわかれば凝集構造が推定できるであろう。但し、両側面とも甚だ不明な点が多いのが現実である。直接的に凝集(分散)構造を観察するのは困難であるし、また、ある流動特性が既存のレオロジー的な分類に当てはめられたにせよ、実際の凝集構造とどの程度の相関があるか定量的な判断を下すことが非常に難しい。したがって、コンクリートあるいはモルタルでの粒子の凝集構造とレオロジーの双方に対して更なる理解が得られれば、分散剤の流動性に及ぼす影響を解明することができる。

本論文では凝集粒子の構造推定とレオロジー解析、特にビンガム流体に対する新たな解釈を与えることによって、これらから得られる分散剤のモルタルの流動性へ及ぼす作用機構を解明するものである。

2.6 本研究の取り組み方

コンクリートあるいはモルタル中の実際の凝集構造を知るためには骨材の存在が必要不可欠であるため、本研究においてはセメントペーストを一部の比較実験では用いたが、一貫してモルタルを実験の対象とした。また、実験に使用した分散剤は種類が様々であるが、全てポリカルボン酸エーテル系(PCE)のものとした。本研究で取り上げたSP種類について表-2.2に示す。PC-A以外のSPは比較的近年開発されたもので、いずれも、それらを使用したコンクリートの感覚的な粘性が低いという特徴を有している。

感覚的な粘性といった非常にマクロな指標であるので、これらがコンクリートおよびモルタルの流動性に与える影響を従来のコロイド粒子に端を発する分散理論によらない視点から詳細に検討することは意義がある。

表-2.2 本研究で取り上げた PCE 系 SP とその性能

本論文での名称	主な特徴
PC-A	汎用タイプ
PC-B	一般強度向け低粘性タイプ
PC-C	高強度向け低粘性タイプ
PC-D	超高強度向け低粘性タイプ

第3章ではセメントペーストおよびモルタル中のセメント粒子の粒度分布をレーザー一回折式粒度分布測定装置によって測定し、更にはモルタルの変形性指標、粘性指標および遠心分離に基づく浮き水量の測定によるモルタル中の凝集粒子形態の推定により、種類の異なる PCE がセメント粒子の分散あるいは凝集にどのような影響を与えるかを明らかにする。

第4章では回転数および測定時間をプログラム可能なブルックフィールド型(B型)の粘度計を用い、一定配合下で SP 添加量を変化させて流動パラメータを取得することによってモルタルのレオロジー特性を明らかにする。そして、様々な経過時間ごとに見かけのせん断速度と見かけのせん断応力の関係を求めて、測定対象をビンガム流体と見なした場合の規則性について詳細に検討する。

コンクリートあるいはモルタルはスケールの異なる材料から構成され、厳密なせん断場でのレオロジーパラメータの取得は非常に困難である。すなわち、絶対値としての降伏値や塑性粘度の取得は極めて困難であると判断せざるを得ない。第5章では第4章により明らかとなるビンガム流体に対する新しい解釈を基に、PCE系 SP を使用したモルタルの流動特性のキャラクター化を試みる。

第6章ではこれまで得られた知見を踏まえ、モルタルの流動を支配する要因をマクロな視点から検討する。構成粒子間に発生する摩擦力あるいはそれらを連結する粘着力によって各種 SP が流動に与える影響を考察し、従来の分散理論とは異なる視点から、PCE分子の分子構造に起因するモルタルの流動要因の考察を行う。

第 2 章の参考文献

- 1) 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.
- 2) E. L. Mackor: J. Colloid Sci., 6, 492, 1951.
- 3) E. J. Clayfield and E. C. Lumb: A Theoretical Approach to Polymeric Dispersant Action I. Calculation of Entropic Repulsion Exerted by Random Polymer Chains Terminally Adsorbed on Plane Surfaces and Spherical Particles, vol. 22, issue 3, 269-284, 1966.
- 4) E. J. Clayfield and E. C. Lumb: A Theoretical Approach to Polymeric Dispersant Action II. Calculation of the Dimensions of Terminally Adsorbed Macromolecules, J. Colloid Interface Sci., vol. 22, issue 3, 285-293, 1966.
- 5) E. W. Fisher: Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Stabilität von Suspensionen in Makromolekularen Lösungen, vol. 160, issue 2, pp. 120-141, 1958.
- 6) R. Evans and D. H. Napper: Steric Stabilization II, Colloid and Polymer Sci., vol. 251, issue 5, pp. 329-336, 1973.
- 7) R. Evans and D. H. Napper: Steric Stabilization I, Colloid and Polymer Sci., vol. 251, issue 6, pp. 409-414, 1973.
- 8) 古澤邦夫：高分子の吸着と分散安定化作用，高分子，12月号，pp. 786-789，1991.
- 9) 吉岡一弘，坂井悦朗，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.
- 10) 関口勲：粉体の凝集造粒とその操作，色材，vol. 53, no. 10, pp. 594-601, 1980.
- 11) 魚本健人：分割方式によるコンクリートの練り混ぜ方法に関する基礎的研究，コンクリート工学，vol. 20, no. 9, pp. 99-114, 1982.
- 12) D. M. Newitt and J. M. Conway-Jones: A Contribution to the Theory and Practice of Granulation, Trans. Inst. Chem. Eng., vol. 36, pp. 422-442, 1958.
- 13) S. Iveson, J. Lister, K. Hapgood and B. Ennis: Nucleation, Growth and Breakage Phenomena in Agitated Wet Granulation Processes: A Review, Powder Technology, vol. 117, pp. 3-39, 2001.
- 14) 永峯秀則，岸利治：遠心浮き水量と変形性との規則性に基づくモルタル中の自由水に関する研究，土木学会論文集 E, vol. 62, no. 4, pp. 882-892, 2006.
- 15) 岸利治，永峯秀則：遠心浮き水量と流動性の規則性にも基づくモルタル中の粒子の凝集形態と摩擦に関する研究，土木学会論文集 E, vol. 62, no. 4, pp. 866-881, 2006.
- 16) P. Coussot and J. M. Piau: Rheophysical Classification of Concentrated Suspensions and Granular Pastes, Phys. Rev. E vol. 59, pp. 4445-4457, 1999.
- 17) E. C. Bingham: Fluidity and Plasticity, Mc-Grow Hill Book Co., Inc., pp. 215-240, 1922.
- 18) 富田幸雄：機械工学大系 12 レオロジー，pp. 170, pp. 167-168, pp. 315-317, コロナ社，1975.
- 19) H. A. Barnes: The Yield Stress – A Review or ‘panta rei’ – Everything Flows?, J. Non-Newtonian Fluid Mech., vol. 81, pp. 133-178, 1999.
- 20) J. G. Oldroyd: Two-Dimensional Plastic Flow of A Bingham Solid - A Plastic Boundary – Layer Theory for Slow Motion, Proc. Camb. Phil. Soc., 43, pp. 383-395, 1947.
- 21) W. Prager: Introduction to Mechanics of Continua, Boston, Ginn, pp. 141, 1961.
- 22) 梅屋薫，磯田武信：分散系の流動特性に関する研究(第1報)，粉体および粉末冶金，第 16 巻，第 8 号，pp. 329-336, 1970.
- 23) H. A. Barnes and K. Walters: The Yield Stress Myth?, Rheol. Acta, 24, pp. 323-326, 1985.
- 24) 長島正幸，長谷川富市，鳴海敬倫：押出し金型におけるビンガム流体の流動に関する研究，日本レオロジー学会誌，vol. 34, no. 2, pp. 91-96, 2006.
- 25) A. Oukhlef, S. Champmartin and A. Ambari: Yield Stress Fluid Method to Determine the Pore Size Distribution of a Porous Medium, J. Non-Newtonian Fluid Mech., pp. 87-93, 2014.
- 26) H. A. Barnes: Thixotropy – a Review, J. Non-Newtonian Fluid Mech., vol. 70, pp. 1-33, 1997.
- 27) 菅侯匠，杉山知巳，梅沢健一，岡沢智：超高強度コンクリート用高性能減水剤のフレッシュ性状改善効果，コンクリート工学年次論文集，vol. 24, no. 1, pp. 927-932, 2002.
- 28) 李柱国，谷川恭雄，森博嗣：高流動コンクリートのフレッシュ性状の経時変化およびチキソトロピーに関する理論的考察，日本建築学会構造系論文集，第 558 号，pp. 15-22, 2002.
- 29) N. Roussel: A Thixotropy Model for Fresh Fluid Concrete: Theory, Validation and Applications, Cem. Concr. Res., vol. 36, pp. 1797-1806, 2006.
- 30) 服部健一，和泉嘉一：セメントペーストの流動性に関する新しい理論，材料，第 32 巻，第 356 号，pp. 461-470, 1983.
- 31) 薄井洋基，岸本啓介，鈴木洋：粒度分布を持つ凝集性スラリーの粘度予測，化学工学論文集，第 26 巻，第 3 号，pp. 423-430, 2000.

- 32) R. Simha: A Treatment of the Viscosity of Concentrated Suspensions, *J. Appl. Phys.*, vol. 23, pp. 1020-1024, 1952.
- 33) 谷川恭雄, 森博嗣, 筒井一仁, 黒川善幸: 粘塑性有限要素法によるフレッシュコンクリートの流動シミュレーション, 第8回コンクリート工学年次論文集, pp. 377-380, 1986.
- 34) 米澤敏男, 和泉意登志, 三井建郎, 奥野亨: 高強度コンクリートのワーカビリティに関するL型フロー試験法による研究, *コンクリート工学年次論文報告集*, vol. 11, no. 1, pp. 171-176, 1989.
- 35) 橋本親典, 吉田正宏, 安積淳一, 辻幸和: フレッシュコンクリートの可視化実験手法に関する相似則の検討, *コンクリート工学年次論文報告集*, vol. 13, no. 1, pp. 89-94, 1991.
- 36) S. Koshizuka, A. Nobe and Y. Oka: Numerical Analysis of Breaking Waves Using the Moving Particle Semi-implicit Method, *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, vol. 26, pp. 751-769, 1998.
- 37) 入部綱清, 富山潤, 松原仁, 伊良波繁雄, 山田義智: 粒子法によるビンガム流体の流動解析, *土木学会第58回年次学術講演会予稿集*, V-524, pp. 1047-1048, 2003.
- 38) 山田真爾: 高分子液体潤滑剤のナノトライボロジー—ポリジメチルシロキサン超薄膜の特異な摩擦・潤滑機構—, *オレオサイエンス*, 第9巻第5号, pp. 189-195, 2009.
- 39) 例えば, U. Raviv, S. Giasson, N. Kampf, J. Gohy, R. Jerome and J. Klein: Lubrication by Charged Polymers, *Nature*, vol. 425, pp. 163-165, 2003.
- 40) 池内健: “ぬるぬる” から水和潤滑へ, *バイオエンジニアリング部門報*, No. 35, pp. 5-6, 2006.
- 41) J. Israelachvili and A. D. Berman, *CRC Handbook of Micro/ Nanotribology*, 2nd ed., CRC Press, 1999. (38より引用)
- 42) D. Mueth, G. Debregeas, G. Karczmar, P. Eng, S. Nagel and H. Jaeger: Signature of Granular Microstructure in Dense Shear Flows, *Nature*, vol. 406, pp. 385-389, 2000.
- 43) S. Jarny, N. Roussel, S. Rodts, F. Bertrand, R. Le Roy and P. Coussot: Rheological Behavior of Cement Pastes from MRI Velocimetry, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, pp. 1873-1881, 2005
- 44) 山崎慈生および岸利治: 二重円筒間のセメントペーストの流動特性と粒子分散系の流動速度分布に関する研究, *コンクリート工学論文集*, Vol. 38, No. 1, pp. 1341-1346, 2016
- 45) 村田二郎および菊川浩治: まだ固まらないコンクリートのレオロジー—定数測定法に関する一提案, *土木学会論文報告集*, 第284号, pp. 117-126, 1973

第3章 ポリカルボン酸系混和剤の粒子分散作用と粘性指標の関係

3.1 実験概要

3.1.1 セメントペーストを用いた粒度分布測定

(1) セメントペーストの調整

セメントには市販の普通ポルトランドセメント(密度: 3.16g/cm^3)を使用した。混和剤には異なる種類のポリカルボン酸エーテル系高性能 AE 減水剤 A(一般的なタイプ, PC-A)およびB(低粘性を特徴とするタイプ, PC-B)を使用した。W/Cは何れも50.0%とし、混和剤を用いる場合は練混ぜ水中に添加した。セメントペーストの練混ぜは手練りで行い、練混ぜ時間は60秒とした。PC-A および PC-B の添加量は後のモルタル試験での注水30分後のモルタルフローが同一となるような使用量(PC-A はセメント質量の1.50%, PC-B は1.00%)に調整した。

(2) 粒度分布の測定

粒度分布の測定はレーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-30000, 株式会社島津製作所製)を用いた。測定試料は上記セメントペーストを注水後30分経過後、手練で10秒練返したものを10g量り取り100mlの溶媒中でマグネティックスターラーによって攪拌し、スポイトによって採取し流動相へ滴下した。流動相の影響を調査する目的で水およびエタノールを溶媒として使用し、それぞれを比較した。流動相の循環速度は最大にして測定した。粒子の屈折率に起因するパラメータ n (幾何学的な屈折率を表す) および k (粒子による光の吸収を表す) は既往の文献⁹⁾を参考にそれぞれ1.70および0.1を使用した。同一試料を連続して3回測定を行い、それらの平均値を測定結果とした。

3.1.2 モルタルを用いた粒度分布測定

(1) モルタルの調整

セメントは3.1.1(1)記載と同じものを使用した。細骨材として大井川山系産陸砂(表乾密度: 2.57g/cm^3 , 吸水率:2.43%, F.M.:2.60)を使用した。S/Cを1.4, 2.0, 2.5および3.0の4水準とした。混和剤を使用する場合は何れのS/Cにおいても3.1.1(1)の添加量で練混ぜ水に混入し添加を行った。練混ぜは一般的なモルタルミキサー(ASTM モルタルミキサー)を使用し、練混ぜ手順はセメントおよび細骨材を10秒間空練した後、注水し120秒攪拌で練混ぜを止め20秒間で掻き落とし後、さらに120秒攪拌を行った。各バッチとも使用材料の密度から算出される体積が一定となるように練混ぜ量を調整した。

(2) 粒度分布の測定

3.1.2(1)で作製したモルタルを注水後30分経過後、手練で10秒練返したものを母サンプルとした。測定サンプルはモルタル中の細骨材に起因する大径粒子の影響を排除する目的で10gを量り取り100mlのエタノールに懸濁したものを $500\mu\text{m}$ メッシュによりふるい分け、メッシュを通過したのものを用いた。これを3.1.1(2)同様、マグネティ

ックスターラーで攪拌を行いながらスポイトで採取し流動相へ滴下した。

3.1.3 モルタルのフロー及び V 漏斗流下時間測定による相対フロー面積比(Γ_m)および相対漏斗速度比(R_m)の算出

3.1.2(2)で調整したモルタル試料を練混ぜ直後および練混ぜ 30 分経過後について、JIS R 5201(1997)にあるフローコーンを使用し、S/C=2.0 および 2.5 の場合には自重によるフローの広がり、S/C=3.0 の場合にはフローテーブルを 15 回落下させた後のモルタルフローの広がりを測定した。このフロー値(F)から式(3.1)によって得られる相対フロー面積比(Γ_m)を変形性の指標とした²⁾。

$$\Gamma_m = (F^2 - 100^2)/100^2 \dots (3.1)$$

ここに、 F はフロー値 (mm)を示す。

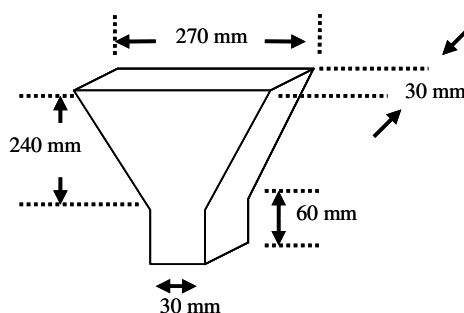


図-3.1 V 漏斗の形状

さらに、図-3.1 に示す寸法の V 漏斗にモルタルを詰め、流下時間を測定した。但し、本実験で作製したモルタルの変形性はフローテーブルを落下させないとフローを示さないものが存在するために自重によって流下することができないものを含んでいる。そのため全てのモルタルの流下時間は V 漏斗に棒状バイブレーター（出力：280W, 振動数：220~270Hz, 振動部：28×475(mm)）によって V 漏斗上端部に振動を与えて流下させた時間を測定した。この流下時間(t)から式(3.2)によって与えられる、流下時間が 10 秒の時を基準とした場合に対する相対的な流下速度である相対漏斗速度比(R_m)を粘性の指標とした²⁾。

$$R_m = 10/t \dots (3.2)$$

ここに、 t は V 漏斗流下時間 (s)を示す。

3.1.4 遠心分離による浮き水量の測定とその Γ_m との関係

3.1.2(1)における S/C=3.0 のモルタルを遠心分離装置(HITACHI 社製高速遠心機 himac20, アングルロータ：R19A)によって遠心分離を施した後の浮き水量を測定した。この遠心分離水の容積(V_{wcs})と粉体の容積(V_p)から式(3.3)によって遠心分離水比(W_{csP})を算出した。

$$W_{csP} = V_{wcs}/V_p \times 100(\%) \dots (3.3)$$

試料に与えた遠心力は、1000Gによる予備の比較実験での比較により100Gを選択した。遠心力が大きいと粒子表面あるいは粒子間に弱く拘束されている自由水が排出されてしまうため、1000Gではこのような水を的確に捉えられない。また、遠心力の計算は機器固有の値、試料容器およびそれに入れる試料量によって定まる回転半径(r)および遠心分離装置の回転数(N)を用い、式(3.4)によって算出した。

$$CF = 1.118 \times 10^{-6} \times r \times N^2 \dots (3.4)$$

ここに、 CF は遠心力(G)、 r は90(mm)および N は1000(rpm)である。

また、既往の報告³⁾から遠心力を加える時間を10分間とした。試料のサンプリングに要する時間のばらつきを考慮し、遠心分離が終了する時間が練混ぜ後30分となるように遠心分離を開始した。

3.2 粒度分布測定に関する結果および考察

3.2.1 セメントペーストの粒度分布

本項ではセメントペーストについて行った粒度分布測定の結果について述べる。本実験に使用したレーザー回折式粒度分布測定装置は湿式測定であるために流動相に使用する溶媒の違いによって測定結果が異なることが予想された。従って本項では溶媒として水およびエタノールを使用し両者の違いを比較した。図-3.2に溶媒に水を用いた場合、図-3.3に溶媒にエタノールを用いた場合の粒度分布曲線を示す。

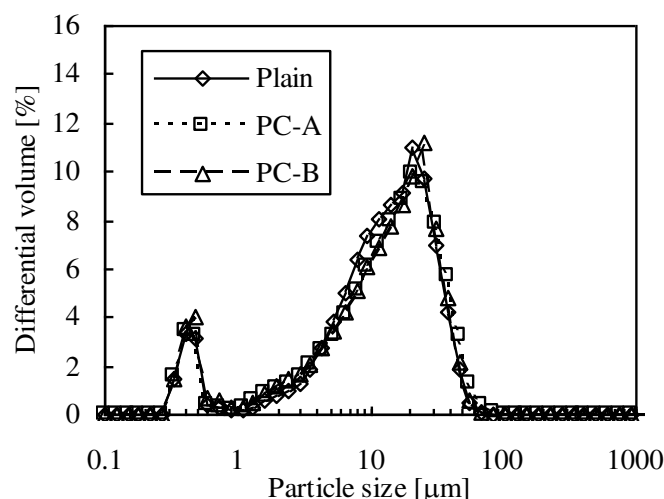


図-3.2 セメントペーストの粒度分布 (溶媒：水)

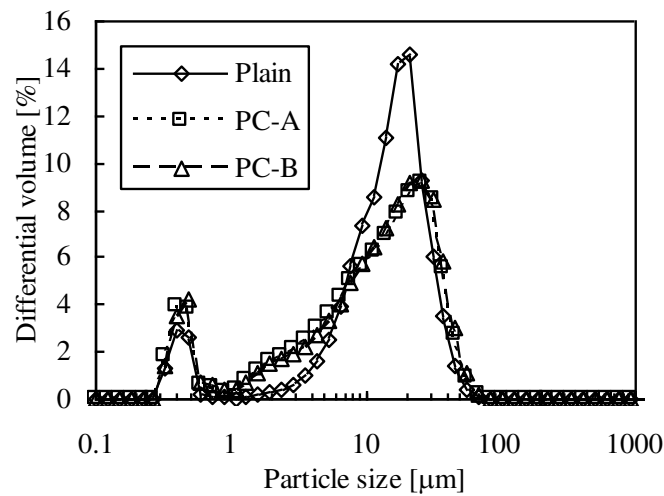


図-3.3 セメントペーストの粒度分布（溶媒：エタノール）

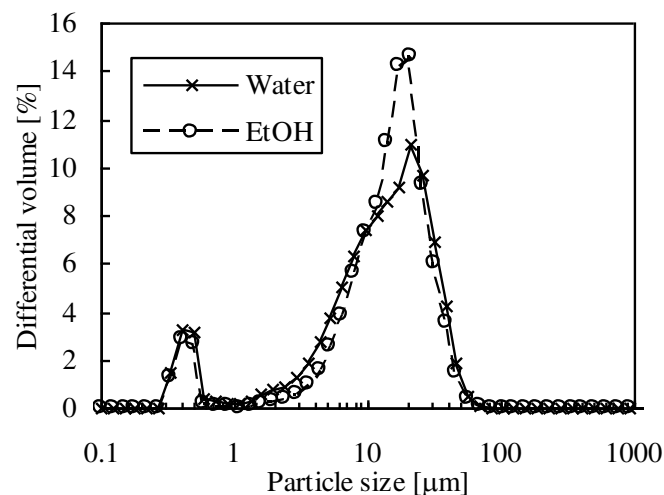


図-3.4 混和剤無添加ペーストの粒度分布

水を溶媒にしたセメントペーストの測定(図-3.2)では、混和剤無添加（図中 Plain と表記）、PC-A および PC-B とも $20\mu\text{m}$ 程度にピークを示しほぼ同様の粒度分布形状を示し、混和剤無添加あるいは混和剤の違いによるセメント粒子の凝集状態に差は見られなかった。一方、エタノールを溶媒にしたセメントペーストの測定(図-3.3)の場合は PC-A および PC-B に違いが見られず水を溶媒にした場合と同様、両者の違いを判別することはできなかった。しかし、混和剤無添加との比較では約 $1\sim$ 数 μm の粒径が小さい範囲での分布が多く存在するため、混和剤の作用によって粒子の分散作用が進行していると判断した。溶媒の違いによって分布形状が大きく異なった混和剤無添加について比較をしたものを図-3.4 に示す。水を溶媒に用いた場合よりもエタノールを溶媒に用いた場合の方が $20\mu\text{m}$ 付近に見られるピークが鋭く、その粒径付近の分布が多い

ことを示した。一般的に未水和のセメント粒子を湿式法によって粒度分布測定する場合には非水系の溶媒が選択される。セメント粒子の水和を考慮しての措置であることが考えられるが、Hackleyらの報告における未水和セメント粒子の測定では溶媒として様々なアルコールと水とを比較しており、水和反応を抑制するような環境下で水を溶媒にした場合に粒径が大きな結果を与えることを示している¹⁾。未水和セメントを超音波処理により分散させた試料を用いているが、水を溶媒にした場合に大きな粒径を与えた原因として、水中において局所的な水和反応が起こりセメント粒子が凝集したことや、微粒分の水への溶解によるものと考察している。

一方、本実験では測定試料はセメントペーストより採取され、既に水と接触した粒子である。セメントペースト作製時に既に凝塊にあるものが、粒度分布測定時の流動相での希釈や攪拌を伴い凝集粒子の破壊が進行するものと考えられた。このためエタノールを用いた場合は水と比べてセメントペースト中のセメント粒子の凝集状態を保持しているものと考えられた。このことから以降モルタルでの凝集状態を評価する実験では流動相に用いる溶媒としてエタノールを選択した。

なお、全ての粒度分布測定結果で微小粒径(おおよそ $0.5\mu\text{m}$ 程度)にピークを示している。これらは恐らくゴーストピークと考えられるが、このピークに関してはそれぞれに差がないものと判断した。レーザー散乱を用いた粒度分布測定では光の波長に対して粒径が十分大きい場合には Fraunhofer の回折理論が、低粒径側では Mie の回折理論によって粒径が近似されるが、後者の場合に選択されるパラメータ n および k (本実験では 1.70 および 0.1 をそれぞれ使用)によって、近似される粒径が変化することがよく知られている。一部にこのピークは無いものと考えピークが無くなるように両パラメータを選択して測定を行う手法もあるようだが、本実験では既往の文献¹⁾と測定条件を揃えること、および理論と実際の関係が不明確であるので前述のような手法はとらなかった。機種依存性があるとすると理論が成立していないことになる。従って、それらのピークについては、以降に示すモルタルの粒度分布測定に関しても同様に取り扱い扱った。

3.2.2 モルタルの粒度分布

(1) 混和剤の影響について

S/C をそれぞれ 1.4, 2.0, 2.5 および 3.0 としてモルタルを作製した。それぞれのモルタルから採取した試料について混和剤無添加、PC-A および PC-B の粒度分布について比較した結果を図-3.5(a)~(d)に示す。S/C が 1.4, 2.0 の場合、混和剤無添加、PC-A および PC-B で、それぞれ粒度分布が異なる結果を示した。セメントペーストの実験結果では混和剤添加の有無あるいは種類に拘らず約 $20\mu\text{m}$ 付近の粒径にピークを示す結果であったが、その傾向に近いものは PC-B でそれ以外は約 $10\mu\text{m}$ 付近へピーク位置がシフトする傾向を示した。S/C が 2.5, 3.0 の場合には混和剤無添加および PC-A は

同様な粒度分布曲線を示し、 $20\mu\text{m}$ 付近のピークが低粒径へシフトする傾向がより鮮明に表れた。一方、PC-BはS/Cが低い場合と同じように、約 $20\mu\text{m}$ 付近に粒度分布曲線のピークを示した。

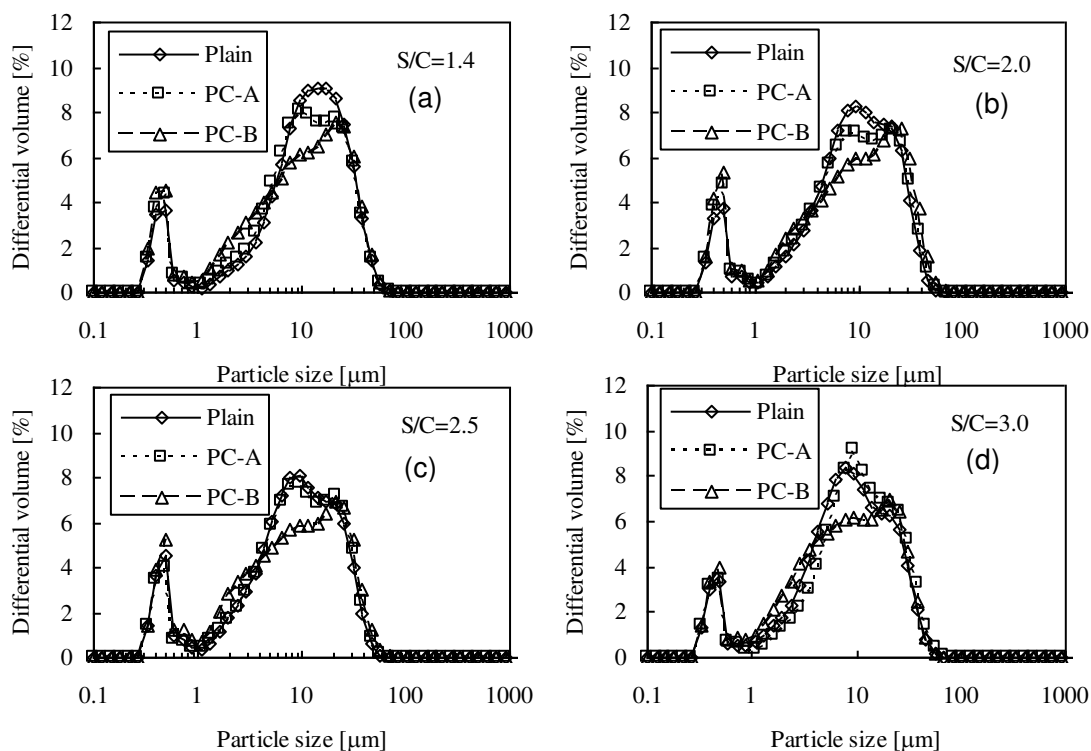


図-3.5 モルタルサンプルの粒度分布(エタノール使用)

混和剤を使用した両者を全般的に比較すると PC-BはPC-Aに比べて粒径の低い領域での分布が大きい傾向が見られた。

何れの S/C においてもモルタルフローの大小関係は混和剤無添加 \langle PC-A=PC-B \rangle であったため、モルタルフローから考えられる一般的な分散性から見ると PC-A は混和剤無添加よりも分散していると考えられがちである。しかし、粒度分布測定による本実験の結果からは、PC-A を使用した場合に粒子の分散が進んでいると考えることは難しく、モルタルフローの大小とセメント粒子の分散度合いには相関が無いと判断された。よって実用的な使用量において、流動性の発現を混和剤による立体障害等の分散作用の効果であると考えた場合、この効果は凝集したセメント粒子群に対する作用であると示唆された。また、PC-A と PC-B の粒度分布曲線の違いに見られるようにその凝集粒子の分散形態はポリカルボン酸ポリマーの違いによって異なることが判明した。

(2) S/Cの影響について

本実験ではよりコンクリートに近いような骨材が存在する条件でのセメント粒子の分散状態を把握するために、4水準の S/C で作製したモルタルより試料を採取して実験を行った。混和剤無添加、PC-A および PC-B について S/C の影響をセメントペーストの粒度分布曲線と共に比較した結果をそれぞれ図-3.6(a)~(c)に示す。図-3.6(a)~(c)より、混和剤を使用しない場合、セメントペーストで約 $20\mu\text{m}$ 付近の位置に現れていた粒度分布曲線のピークは、S/C の増加に伴い徐々に減少し約 $10\mu\text{m}$ 付近にピークがシフトして行く様子が明らかになった。PC-A を使用した場合にはセメントペーストの場合に示した約 $20\mu\text{m}$ に表れたピークは、混和剤無添加の場合と同様にモルタルにすることでより粒径が小さいほうへシフトしていた。しかし、混和剤無添加に比べて S/C の違いによる影響が小さく S/C の変化に伴った違いを見られなかった。PC-B を使用した場合はセメントペーストで見られた約 $20\mu\text{m}$ のピークがモルタルにすることによって減少するものの、S/C が増加してもピークの位置は変わらず、低粒径の分布を増している様子が見られた。このように混和剤無添加、PC-A および PC-B の全てにおいて、モルタル中での凝集粒子の粒径はセメントペーストと比較して大径から小径へ変化する傾向が認められた。これらはセメント粒子の凝集体が骨材粒子と共に練混ぜられることによって破壊されていることが原因と考えられた。

セメントペーストおよび S/C=3.0 でのモルタルの粒度分布曲線をもとに、セメントペーストにおける高径粒子の減少量を各粒径のヒストグラムの差から求めたところ(図-3.7(a)~(c))に示す。図中の灰色部分に相当)、それぞれ混和剤無添加で 29.7%、PC-A で 15.7%、PC-B で 18.9%と計算され

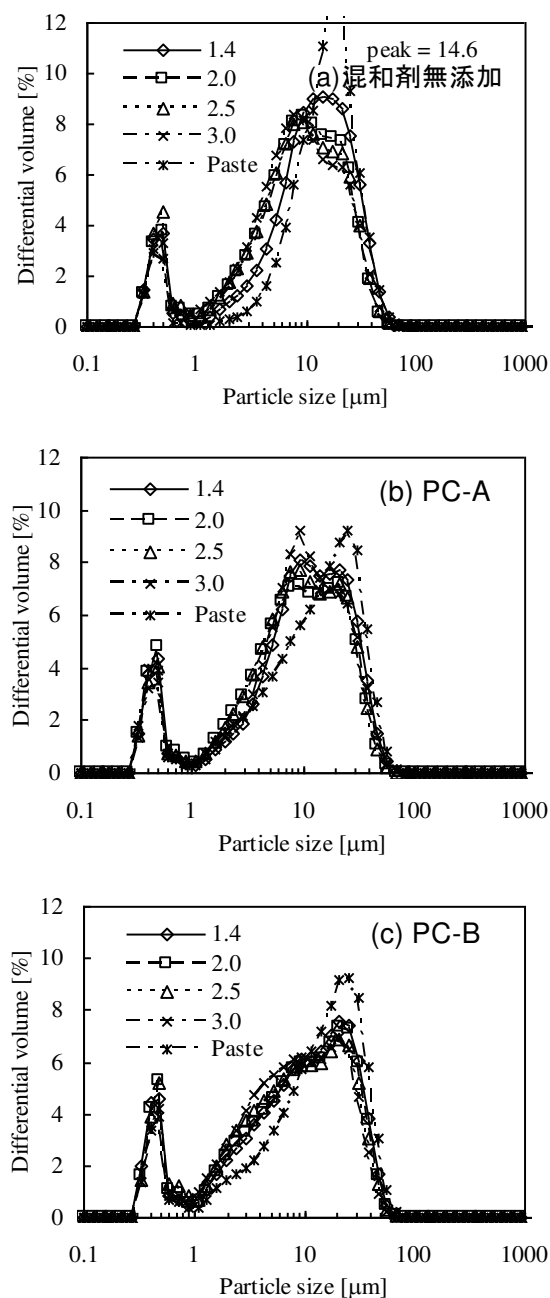


図-3.6 粒度分布に与える S/C の影響
(エタノール使用)

た. この結果から, 混和剤無添加の場合, 骨材との練混ぜによる凝集粒子の破壊がより顕著であることが明らかとなった. これは図-3.3 の比較に見られたように, 混和剤を使用した場合には, セメントペーストでもセメント粒子の分散がある程度進行していたためである. また, PC-A および PC-B 間においても違いを認めることができ, PC-A と比較して PC-B での凝集体は骨材粒子との練混ぜによってより細かなものへ変化している. 先に述べたようにモルタルフロー値の尺度では差が無いが, 凝集体の構造変化から見ると PC-A は比較的練混ぜによって破壊されにくい凝集構造を有しているものと推察された. このように, ポリカルボン酸系ポリマーであってもその種類によって各々の示す分散性は骨材の存在自体で異なることが明らかになった.

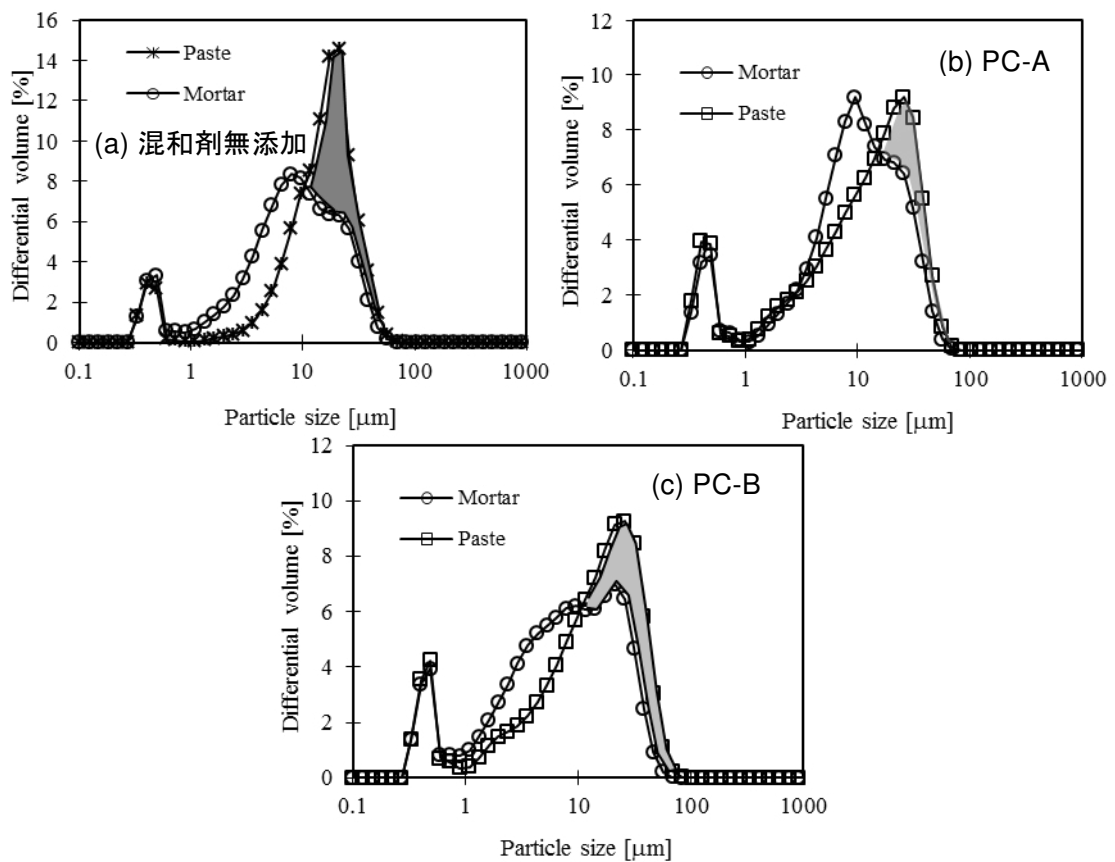


図-3.7 粒径変化量の算出

本実験と同様のレーザー散乱式粒度分布計を使用した既往の研究では, 様々な化学混和剤を使用した実験で通常の5倍程度の使用量を添加した場合には各々の分散状態が異なることをセメントペーストの粒度分布から明らかにしている⁴⁾が, 言うなれば, セメントペーストにおける実験では通常の添加量域では差が見られないことを示している. 通常のSP添加量域での本実験結果においてもセメントペーストではSP間に明確な差が見られなかったが, このことは細骨材の有無によってセメント粒子の分散・

凝集度合いが異なることを示しており、練混ぜ時に骨材が存在することでセメント粒子の分散に寄与していることが明らかとなった。

(3) 骨材微粒分の影響

本実験ではモルタル作製のために骨材を使用している。測定サンプルは $500\mu\text{m}$ のメッシュによってスクリーニングされているが、骨材に含まれる微粒分が粒度分布に影響を及ぼすことが懸念される。そこで、別途 $500\mu\text{m}$ 以下の骨材微粒分を採取し、骨材中に占める割合と粒度分布の測定を行った。これと先に示したセメントペーストの粒度分布を配合から求まる各々の体積分率で振り分けることによって計算上のモルタルの粒度分布を求めた。S/C=3.0での混和剤無添加、PC-AおよびPC-Bについての計算結果並びに実測値との比較を図-3.8(a)~(c)に示す。何れの結果もセメントペーストと比較した場合(図-3.6)とほぼ同様な傾向を示しており、骨材中の微粒分量を加味してもセメントペーストとモルタルとでは粒度分布が異なることがわかった。骨材中に含まれる微粒分量が極めて微量であるため、これらがモルタルから採取したサンプルの測定結果に及ぼす影響が小さいことが何れの場合においても確認された。

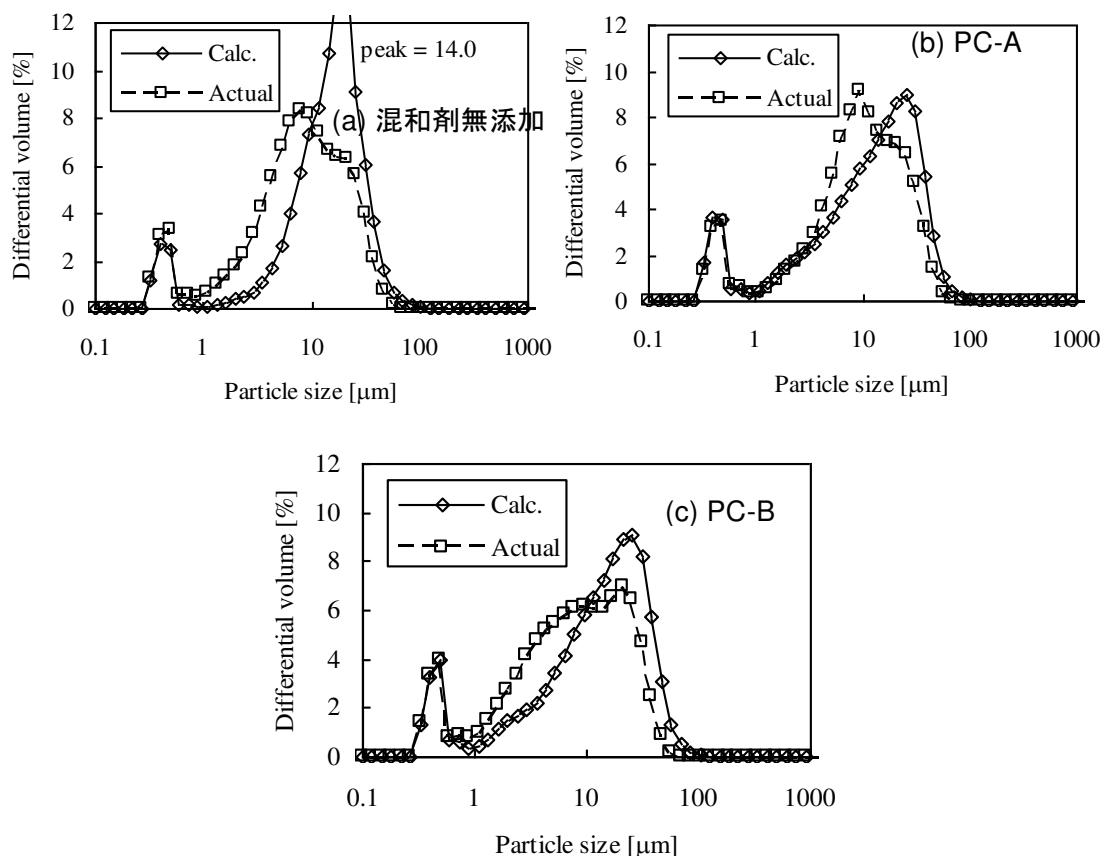


図-3.8 粒度分布に骨材微粒分が及ぼす影響

3.3 モルタルの Γ_m , R_m および浮き水量測定に関する結果および考察

3.3.1 Γ_m と R_m の関係

図-3.9(a)に混和剤の使用量を種々変化させて得られた、 $S/C=2.0$ のモルタルの練混ぜ直後の Γ_m と R_m の関係を、図-3.9(b)に同練混ぜ 30 分後の関係を示す。図中、実線で示したのは PC-A についての対数近似による近似曲線を、点線は PC-B についての同近似曲線をそれぞれ示す（以降、図-3.13 まで同様）。PC-A と PC-B を比較した場合、練混ぜ直後における高 Γ_m 領域での R_m は PC-A のほうが高くなる（漏斗を速く通過する）ことが示された。一方、練混ぜ 30 分後においては混和剤無添加（図中 Plain は混和剤無添加を示す、以降も同様）を含め全てに明確な違いは見られず Γ_m と R_m が一定の曲線上に示されることがわかった。

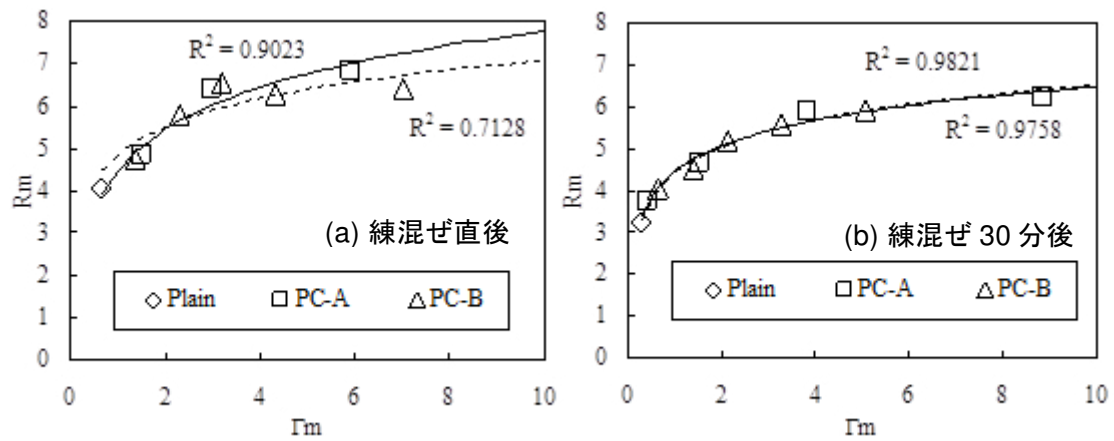


図-3.9 Γ_m および R_m の関係($S/C = 2.0$)

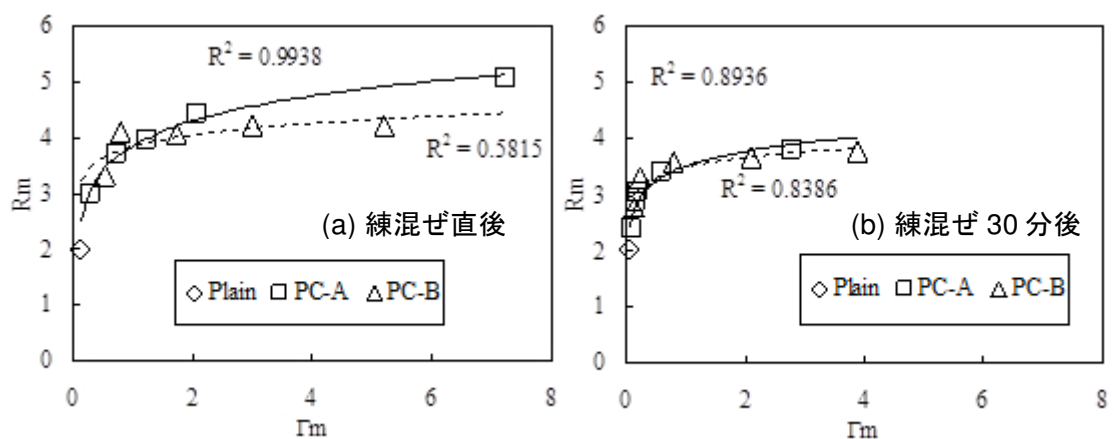


図-3.10 Γ_m および R_m の関係 ($S/C = 2.5$)

次に図-3.10(a)に S/C=2.5 のモルタルの練混ぜ直後の Γ_m と R_m の関係を、図-3.10(b)に同練混ぜ 30 分後の関係を示す。S/C=2.0 同様、練混ぜ直後において PC-A の R_m は高 Γ_m 領域で PC-B より高いことが示された。一方、練混ぜ 30 分後については混和剤無添加を含め Γ_m と R_m が一定の関係を示した。図-3.11(a)に S/C=3.0 のモルタルの練混ぜ直後の Γ_m と R_m の関係を、図-3.11(b)に同練混ぜ 30 分後の関係を示す。なお、S/C=2.0 および 2.5 では自重によるフローでの Γ_m を算出したが、S/C=3.0 ではモルタルの材料分離が顕著であり同様の測定ができないため 15 回フローテーブルを落下させた後のフロー値より算出した。練混ぜ直後では S/C=2.0 および S/C=2.5 の場合とは異なり、高 Γ_m 領域で PC-A が PC-B よりも R_m が高くなる傾向にあった。練混ぜ 30 分後では PC-B の R_m が PC-A よりも高くなった。

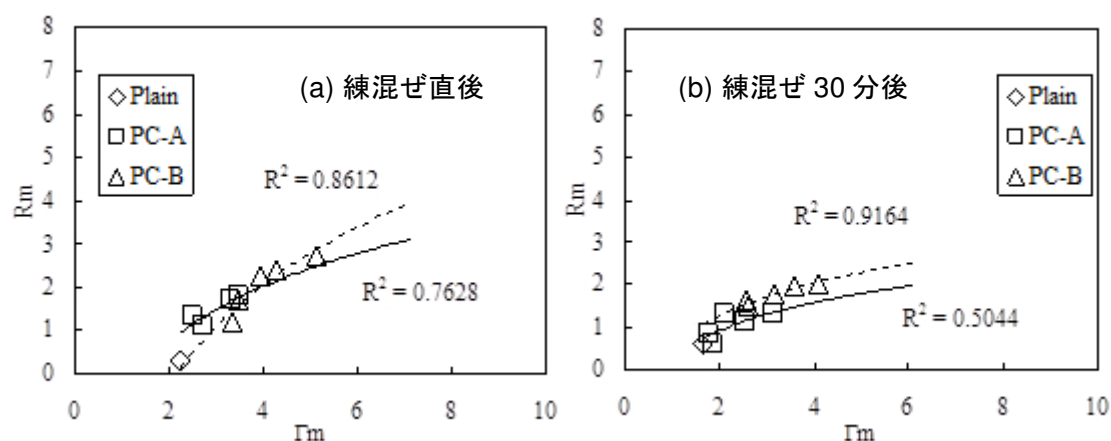


図-3.11 Γ_m および R_m の関係 (S/C = 3.0)

PC-B はコンクリートの粘性を低減する作用を持つことを特徴としている⁵⁾が、本実験結果での R_m で示される粘性指標は S/C=2.0 および 2.5 の場合には PC-A との優位性が見られなかった。練混ぜ直後の高 Γ_m 領域においてはむしろ PC-A よりも R_m が低いことがわかった。しかし、S/C=3.0 においては PC-B の R_m は PC-A よりも高い値を示していたことから、PC-B の粘性低減効果は比較的骨材量が多くなおかつ Γ_m の低い領域、すなわちコンクリートに例えるとフローコンクリートよりはむしろスランプコンクリートで PC-B の粘性低減効果が顕著であるものと推察された。

自己充填性モルタルを取り上げた既往の研究⁵⁾では Γ_m および R_m に影響を与える因子としてモルタル中の凝集体の摩擦を挙げており、前者には凝集体等表面摩擦が、後者には凝集体内部摩擦が支配的であるとしている。

また、PC-A および PC-B の粒子分散状態について粒度分布によって比較を行った前節では PC-A と PC-B のセメント粒子の分散作用は異なることが示した。PC-A と比較して、PC-B は骨材量の増加とともに凝集体をより多く破壊し低粒径の粒子を増加さ

せることが顕著である。しかし、このときのモルタルフロー値で表される変形性能は同等であるためにPC-AにおいてはPC-Bよりも界面化学的な作用による表面摩擦低減効果が高いことが推定された。すなわち、 Γ_m で示される平均的な凝集体等表面摩擦が同等であっても個々の界面化学的な摩擦低減作用が異なっていることが推察された。仮に両 SP 間に等しい界面化学的な摩擦低減作用が備わっているとすると粒子の分散が進んでいるPC-Bのほうが大きな Γ_m を与えるはずである。

一方、図-3.9～3.11を比較するとS/Cの増加に伴い R_m の値は顕著に減少している。モルタル中の構成粒子にはセメント粒子、骨材粒子およびそれらの凝集体が存在するが、粒子間の摩擦を考えた場合、漏斗通過時のこれら粒子の再配置の起こりやすさが通過時間に影響を与えるものと考えられる。高S/Cにおいては、より骨材粒子の摩擦が通過時間に影響を及ぼすと考えられるが、PC-Bを使用したモルタル中でのセメント粒子は高S/CにおいてPC-Aよりも細かく分散しているため、骨材粒子を含めた粒子の再配置がPC-Aよりも容易に行われて、PC-AよりPC-Bのほうが高い R_m を与えたものと推察される。一方、低S/Cにおいては、 Γ_m の高い（混和剤使用量の高い）配合においてPC-AがPC-Bより高い R_m を与えたが、界面化学的な表面摩擦低減効果の高いPC-Aも使用量の高い領域では粒子間摩擦の低減により高い R_m を与えたものと推察される。但し、時間の経過によって両者の差が明瞭では無くなっており、これについてはPC-AあるいはPC-Bの練混ぜ後の経時時間と分散効果の差によるものと考えられるが、詳細については今後の検討を必要とする。

3.3.2 遠心分離による浮水量とその Γ_m との関係

(1) 混和剤使用量と W_{csP} の関係

PC-AおよびPC-Bの混和剤使用量を0～2.0%の範囲で添加しS/C=3.0のモルタルを作製し、遠心分離によって得られた浮き水量から W_{csP} を算出した。混和剤使用量と W_{csP} の関係を図-3.12に示す。PC-Aの W_{csP} は8%程度で一定に推移するものの、高添加量時に W_{csP} が上昇する現象が見られた。一方、PC-Bは使用量に拘らず、混和剤無添加とほぼ同等の値（約7%）で一定に推移した。

(2) W_{csP} と Γ_m の関係

上記によって得られた W_{csP} と3.1.3において測定を行った混和剤無添加、PC-AおよびPC-Bのモルタルフロー値から算出される Γ_m との関係を示したものを図-3.13に示す（図中、青点線はPC-Aに

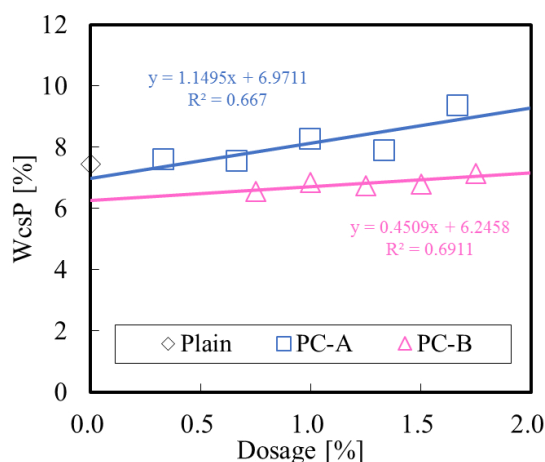


図-3.12 混和剤使用量と W_{csP} の関係

ついでに直線近似線を、ピンク点線は PC-B についての同近似線を示している)。浮き水量の測定にはある時間を要する(遠心力を決まった時間かけ続ける必要がある)ために厳密にどの時点での浮き水量かを定義するのが難しい。そのために練混ぜ直後の Γ_m と浮き水量測定時の練混ぜ後 30 分での Γ_m の双方についての関係を示した。

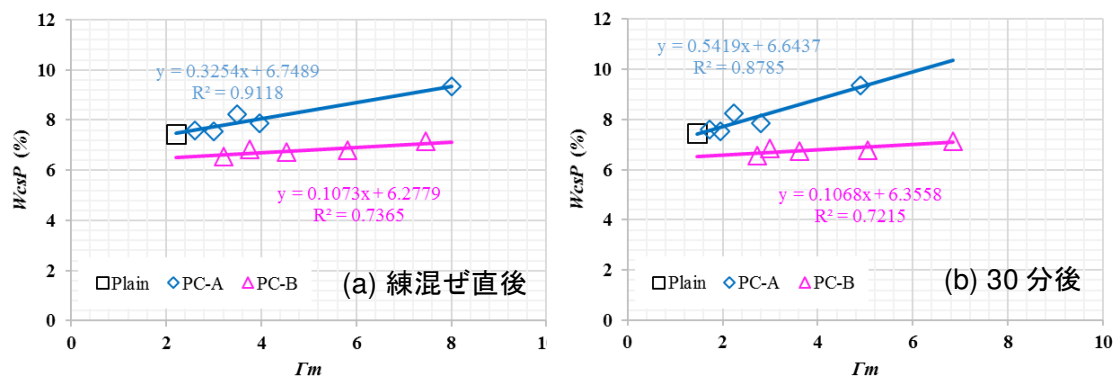


図-3.13 Γ_m と W_{csP} の関係

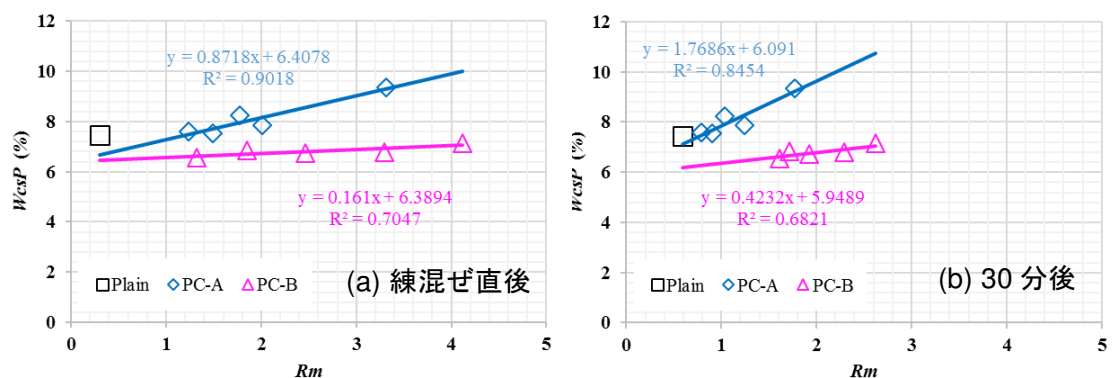


図-3.14 R_m と W_{csP} の関係

W_{csP} と練混ぜ直後の Γ_m の関係において PC-A および PC-B を比較すると、同一 W_{csP} 下で PC-A は PC-B よりも Γ_m が低いことが示された。また、練混ぜ 30 分後においてもこの傾向は同様であった。図-3.14 に R_m と W_{csP} の関係を示すが、図-3.13 同様の傾向を示した。これらから、同一 Γ_m あるいは R_m のときに PC-A は PC-B よりも浮き水量が多いことが判明し、PC-A のモルタルフローの発現性あるいは V ロートの通過性能を PC-B より自由水に依存している可能性が示唆された。これらから、同一モルタルフロー値において PC-A は PC-B よりも浮き水量が多いことが判明した。遠心分離による浮き水量とモルタル中の粒子の凝集形態についての推察⁵⁾によれば、浮き水量の増減は粒子の凝集状態を反映しているとし、浮き水量が多いことはペンジュラー状態

(凝集粒子内部が空気を内包している状態)あるいはファニキュラー状態⁸⁾(凝集粒子内部が空気および液体を内包している)といった粒子表面に水と接触していない乾いた表面をより多く残していることを意味するとしている。一方、モルタル中のセメント粒子をレーザー回折式粒度分布測定装置により測定し、粒度分布の比較を行った前節の結果ではPC-AがPC-Bよりもモルタル中の凝集体の粒径を大きくするが、PC-AはPC-Bよりも凝集体等表面摩擦を低減することを示した。これらよりPC-AおよびPC-Bを使用したS/C=3.0でのモルタル中の凝集体を推定すると図-3.15に示す概念図が考えられた。

図-3.12においてPC-BがPC-Aよりも W_{csP} が低い理由は、PC-Bを使用したモルタル中ではPC-Aよりファニキュラーあるいはペンジュラーといった内部に乾いた表面を有する凝集体が少ないことを示唆するものと考えられる。また、前節の粒度分布測定結果から凝集体自体の粒径が小さい。さらに、3.2.3に示した Γ_m と R_m の関係において、S/C=3.0でPC-Bが R_m を高く与えた理由はPC-Bの場合、PC-Aと比較して凝集体の構造がファニキュラーあるいはペンジュラーといった凝集体内部摩擦が大きい凝集体が少ないために構成粒子の再配置が容易になったことによると考えられる。

また、PC-Aは添加量の増加に伴って W_{csP} が増加する傾向を示したが、これは凝集体等表面摩擦の低減効果が高いために骨材との練混ぜによって与えられるせん断力による凝集体の解消が進行しないため、凝塊が温存されている可能性がある一方で、粒子の凝集体群自体の表面摩擦を低減することで変形性を実現しているためである。したがって、むしろ混和剤の効果が低いであろう低添加量時のほうが練混ぜにより凝集体が破壊され W_{csP} が低くなったものと考えられる。

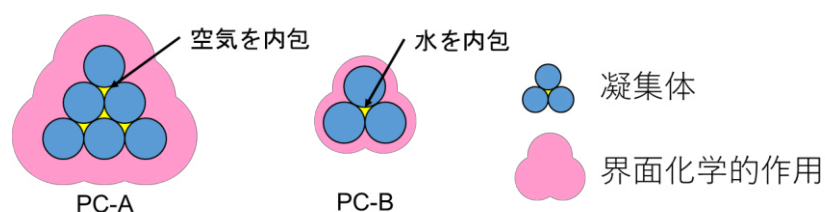


図-3.15 モルタル中の凝集粒子の概念図

3.4 まとめ

セメントペーストおよびモルタルを用いて種類の異なるポリカルボン酸系ポリマー、PC-A および PC-B のセメント粒子分散作用についてレーザー回折式粒度分布測定装置によって測定される凝集粒子の粒度分布曲線，並びに変形性指標と粘性指標の関係，さらには遠心分離による浮き水量と変形性指標の関係から，それらモルタル中のセメント粒子の凝集体の構造について比較検討した結果，以下を明らかにした．

- セメントペーストでの比較では PC-A および PC-B の分散作用に顕著な違いを認めることはできなかった．
- モルタルでの比較では PC-A と PC-B の分散作用は異なり，骨材の存在によって PC-B は PC-A よりも凝集体をより多く破壊し低粒径の粒子を増加させると考えられた．
- コンクリートの粘性を低減する作用がある PC-B は，骨材量が多くモルタルフロー値が小さい場合に粘性低減効果が見られた．
- PC-B を使用したモルタル中の凝集粒子は，粒径が小さくかつ内部摩擦が低く，これがモルタルの粘性を低減する理由と考えられた．

第 3 章の参考文献

- 1) V. A. Hackley, L. Lum, V. Gintautas and C. F. Ferraris: Particle Size Analysis by Laser Diffraction Spectrometry: Application to Cementitious Powders, NSITIR7097, Mar. 2004
- 2) 岡村甫, 前川宏一, 小澤一雅: ハイパフォーマンスコンクリート, pp39-42, 技報堂出版, 1993.9
- 3) 永峯秀則, 岸利治: フレッシュコンクリートの粘性に寄与する水に関する一考察, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 25, No.1, pp. 917-922, 2003
- 4) 杉山知巳, 魚本健人: 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, セメント・コンクリート論文集, No.58, pp.62-67, 2004.6
- 5) 岸利治, 永峯秀則: 遠心浮き水量と流動性の規則性に基づくモルタル中の粒子の凝集形態と摩擦に関する研究, 土木学会論文集 E, Vol. 62, No. 4, pp.866-881, 2006. 12

第 4 章 モルタルが示すレオロジー挙動の焦点性と焦点軌跡から見たビンガム流体特性の実態

4.1 実験概要

4.1.1 使用材料

使用材料を表-4.1 に示す。また、表中には示していないが、モルタル中の空気の影響を相殺するために SP 中には一定量の消泡剤を混入した。

表-4.1 使用材料

水	水道水
セメント	市販(袋詰め)の普通ポルトランドセメント(密度:3.16g/cm ³)
細骨材	大井川水系産陸砂(密度:2.57g/cm ³ , 吸水率:2.64%)
混和剤(SP)	ポリカルボン酸エーテル(PCE)系混和剤

4.1.2 モルタル試料作製およびサンプリング

モルタルの作製は表-4.2 に従って行った。モルタルの作製は、セメントおよび細骨材を 10 秒間練混ぜた後、SP を混入した練水を投入して 2 分間練混ぜ、混練容器内部に付着した材料を 20 秒間をかき落とし、その後更に 2 分間練混ぜることで行った。各種測定に供したフレッシュモルタルは練混ぜ完了後 30 分間静置した後、表記ミキサーによって 15 秒間再攪拌したものより試料を採取した。

表-4.2 モルタル試料の作製条件

温度	20°C(±2°C)
使用ミキサー	ASTP モルタルミキサー
W/C (%)	27.0
S/C (%)	1.20
SP 添加量 (対セメント重量 %)	1.20, 1.25, 1.28, 1.33, 1.35, 1.40 および 1.50

4.1.3 粘度計によるレオロジーパラメータの測定

ローター表面-容器内表面間クリアランス(以降、単にクリアランス)を 8mm とし、コンピューターにより測定パターンをプログラム可能な粘度計(東機産業製 R115 型粘度計)を用いてレオロジーパラメータの取得を行った。測定に使用した装置およびローターの外観を図-4.1 に示す。

ローターには両端円錐型(外形 20mm)の物

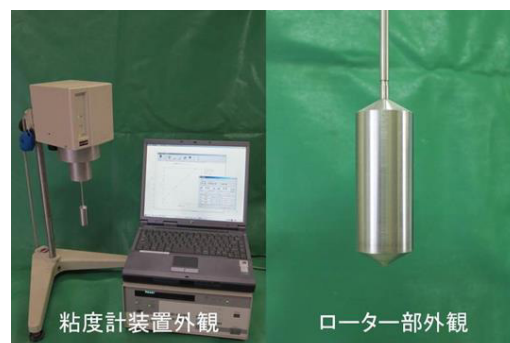


図-4.1 粘度計およびローターの外観

を用いたが、これは端面効果を減少させる目的で使用した。粘度計付属のソフトウェアにより粘度計の回転数を 1, 5, 10, 15, 20, 25 および 30rpm と上昇させ、各回転数での粘度計指示値(装置の最大トルクに対する百分率)を 60 秒間ずつ測定する過程と、その後連続して回転数を 25, 20, 15, 10, 5 および 1rpm と下降させ同様の測定を行う過程をプログラムしデータの取得を行った。粘度計指示値の測定間隔は 1 データポイント/s で行った。但し、使用した粘度計の仕様から粘度計指示値が 100%を超えると次の測定(回転数)へ自動的に移行するため、必ずしも全回転数領域を測定してはいない。例えば、20rpm から 25rpm へ回転数が切り替わった後、25rpm での測定値が 100%を超えると装置の制御が働き、それより高い回転数は測定できないと判断し、下降過程の 20rpm での測定に移る。流動特性は、回転数からローターのジオメトリーおよびクリアランスを考慮して換算した見かけのせん断速度と粘度計指示値から換算した見かけのせん断応力との関係から評価を行った。

4.2 結果および考察

4.2.1 流動挙動の時間依存性と近似モデル

SP の各添加量について回転粘度計で時間に対する粘度計指示値の変化を測定した結果を図-4.2(a)から(g)に示す。また、時間に対する指示値の変化の詳細の一例として、図-4.2(a)中の上昇および下降過程 10rpm での挙動を図-4.2(h)に示す。X 軸は測定時間(s)、Y 軸は粘度計指示値(%)を表す。

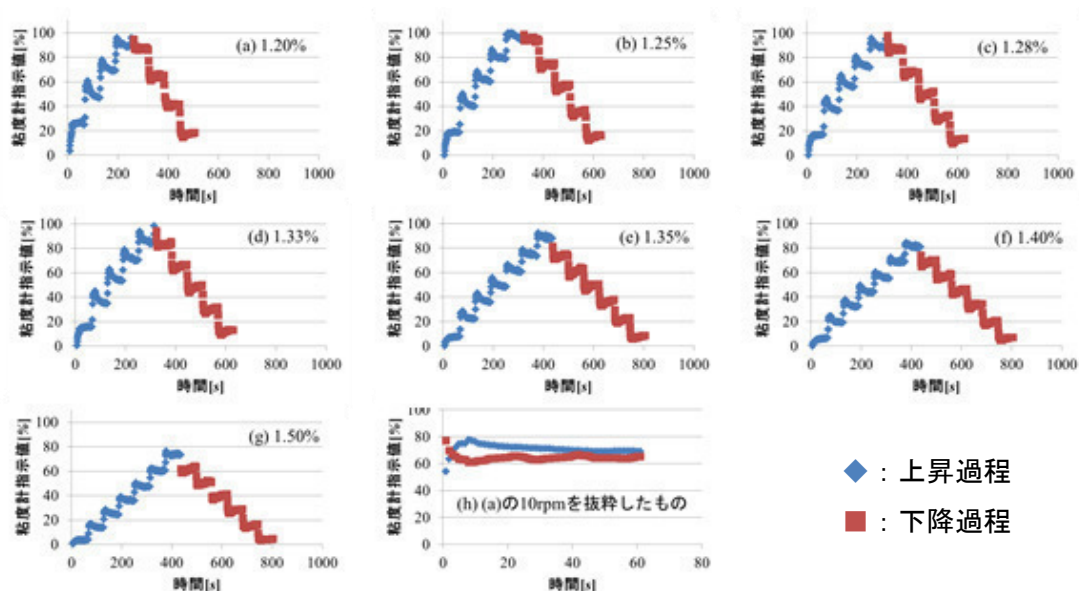


図-4.2 SP 添加量毎の測定時間と粘度計指示値の関係

時間に対する指示値の挙動に関して、各測定結果にほぼ共通して次のような傾向が見られた。回転数上昇過程では、回転数切り替え直後数秒の間に指示値が急速に増加して最大値を示し、その後は減少に転じて徐々に低下する。一方、回転数下降過程では、回転数切り替え直後の数秒の間に指示値が急速に減少して最小値を示し、その後は増加に転じて僅かに上昇する。これらの結果から本実験系でのフレッシュモルタルの粘度計指示値の変化は時間依存性を有していると考えられた。

そこで、上記測定で得られたデータから上昇過程では各回転数での回転数切り替え後 10, 20, 30, 40, 50 および 60s 経過時点での指示値を、また下降過程では各回転数での上昇過程と同じ経過時間での指示値を取り上げ、断続的に見かけのせん断速度 (I/s) とせん断応力 (Pa) の関係として整理した。モルタルの粘度計指示値は時間の経過に伴って変化しているため、回転数切り替え時点からの経過時間が同じであるからといって、異なる回転数におけるせん断速度-応力関係の間に明確な規則性が存在する保証はないが、上昇過程の最大値以降と下降過程の最小値以降の比較的に粘度計指示値の変化が穏やかな領域であれば、せん断場におけるせん断速度は比較的落ち着いており、規則性が確認しやすいのではないかと考えた。レオロジーモデルとしては、式(4.1)で表されるビンガム流体¹⁾を用いた。

$$\sigma_{21} = p_y + \eta_B D \dots (4.1)$$

ここで σ_{21} はせん断応力 (Pa)、 p_y は降伏値 (Pa)、 η_B は塑性粘度 ($Pa \cdot s$)、 D はせん断速度 (I/s) を表す。

ビンガム流体としてモデル化した場合の見かけのせん断速度と応力の関係を上昇過程 10s を一例に取り上げ図-4.3(a)に、比較としてべき乗則モデルを適用したものを同図(b)に示す。また、データ取得時間と塑性粘度 η_B の関係を図-4.4 に、データ取得時間と降伏値 p_y との関係を図-4.5 に示す(図の凡例中、ローマ字は A が上昇過程、D が下降過程であることを示し、続く数値は SP 添加量を示している)。更に、各々の R^2 (決定係数) を表-4.3 に示す。

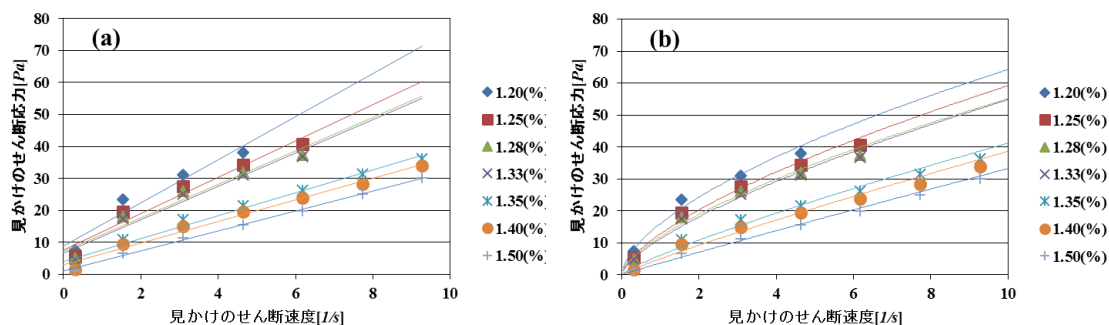


図-4.3 見かけのせん断速度と応力の関係((a)ビンガム流体モデル, (b)べき乗則流体モデル)

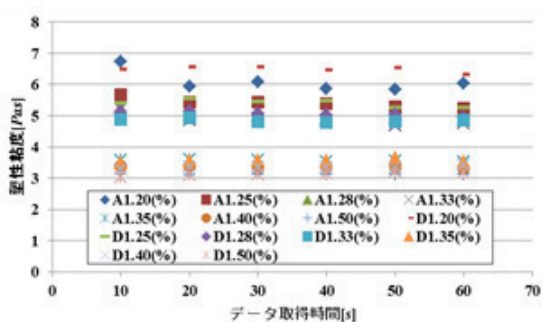


図-4.4 データ取得時間と塑性粘度 η_B の関係

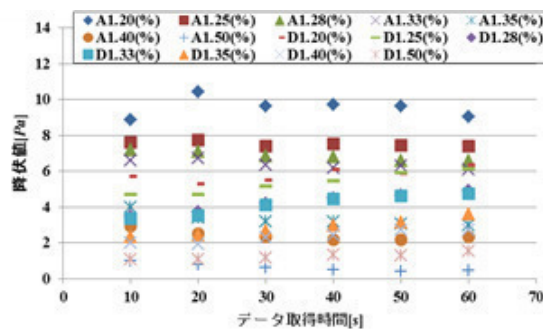


図-4.5 データ取得時間と降伏値 p_y の関係

表-4.3 ビンガム流体近似を用いた場合の R^2

データ取得時間	混和剤添加量毎の近似直線の R^2							
	1.20(%)	1.25(%)	1.28(%)	1.30(%)	1.33(%)	1.40(%)	1.50(%)	
上昇10s	0.9312	0.9532	0.9474	0.9523	0.9787	0.9842	0.9966	
上昇20s	0.9730	0.9852	0.9798	0.9776	0.9919	0.9934	0.9987	
上昇30s	0.9927	0.9906	0.9843	0.9875	0.9950	0.9966	0.9988	
上昇40s	0.9936	0.9914	0.9862	0.9893	0.9960	0.9973	0.9984	
上昇50s	0.9959	0.9918	0.9913	0.9894	0.9968	0.9970	0.9985	
上昇60s	0.9959	0.9925	0.9928	0.9917	0.9978	0.9982	0.9990	
下降10s	0.9922	0.9984	0.9988	0.9983	0.9983	0.9986	0.9988	
下降20s	0.9963	0.9987	0.9983	0.9982	0.9956	0.9966	0.9978	
下降30s	0.9979	0.9963	0.9984	0.9971	0.9950	0.9950	0.9967	
下降40s	0.9941	0.9956	0.9978	0.9965	0.9950	0.9951	0.9974	
下降50s	0.9969	0.9973	0.9971	0.9970	0.9946	0.9956	0.9983	
下降60s	0.9946	0.9938	0.9959	0.9963	0.9922	0.9956	0.9972	

表-4.3 あるいは図-4.3 より、例えば $R^2=0.98$ を閾値にとると、上昇過程の回転数切り替え後の計測初期段階(～20s)においては特に SP 添加量が少ない場合にビンガム流体としての近似性は若干劣るが、これらの挙動を除けば本実験結果から示されるモルタルの流動特性はビンガム流体として表現して差し支えないと考えられる。図-4.4 から、塑性粘度 η_B は SP 添加量の増加に伴い減少傾向を示すと共に、図-4.5 から、降伏値 p_y も SP 添加量の増加に伴い減少傾向を示すことが分かる。また、それぞれの時間の経過に伴う変化については、塑性粘度は比較的早期から安定しているのに対して、降伏値は時間の経過に伴って僅かに変化しているものが認められた。ただし、60秒間の計測の後半には概ね安定傾向を示しており、60秒間の計測の間に定常に近づいていると考えられた。以上の流動特性の時間変化は、粘度計指示値が経過時間に応じて変化しているからであるが、これは回転数切り替え後に流動が安定するまでの過程を示していると考えられた。また、この遷移過程における動的な変化が、上述した上昇過程の計測初期段階でのビンガム流体としての近似性が若干劣る理由と考えた。

図-4.3 に示すように、本実験結果の上昇過程初期段階ではビンガム流体よりもべき乗則流体のモデルを適用した方が近似性が高いことを確認しているが、後述するよう

に、上昇過程における回転数切り替え直後の初期段階ではせん断場が非定常であることの影響が極めて大きく、せん断場が比較的安定した状態での規則性とは主たる支配要因もしくは影響要因が異なる可能性があるため、規則性の検討において上昇過程初期段階での近似性を重視する必要はなく、むしろ無視して検討すべきと考えた。また、べき乗則流体は擬塑性粘度と呼ばれる物質定数(K)の次元がもう一つの構造粘度指数と呼ばれる物質定数(n)に依存すること、およびせん断速度 $D \rightarrow 0$ において粘度が ∞ といった物理的な矛盾点を抱えている¹⁾ことから、本研究では測定対象の検討にビンガム流体モデルを用いることにした。

4.2.2 流動場における速度分布の安定性

回転速度の上昇過程では回転数切り上げ直後に最大値を、下降過程では回転数切り下げ直後に最小値を示したが、この挙動は Roussel が示した実験結果に酷似しており、この挙動の起源は流体がチクソトロピーを有するためと解釈されている²⁾。一般的に、流動特性のひとつであるチクソトロピーの起源は、その物体を構成する要素である粒子間の可逆的な凝集と分散によるものとされるが、近年では、shear thinning(せん断を加えるにつれて見かけの粘度が低下する)現象と考えられている。本実験結果に当てはめれば、回転数切り替え後に凝集の破壊が進行し、定常状態に達するまでの間に応答として見かけのせん断応力が低下し続ける現象を指しており、定常に至る過程での時間依存的な挙動として捉えられている。なお、この際、測定対象の流動場における速度分布は常に一様で安定していることが暗黙のうちに想定されていると思われる。

一方、後に詳細に触れることになるが、本研究を通して著者らは、回転粘度計による流動特性の測定において、測定対象の流動場における速度分布がどの程度安定しているかということに注意を払う必要があると考えるに至った。回転数切り替え直後にミクロな凝集構造が変化する可能性もあるが、少なくとも回転数切り替え直後には、回転数切り替え直前の試料の流動による慣性力の影響を受けている可能性が高いと考えた。Barnes は、チクソトロピーとして捉えられている事象の中には、慣性の影響あるいはトーションワイヤーの精度の問題に起因する回転粘度計の応答の遅れによるものがあることを指摘している³⁾。流動抵抗が大きいと考えられるビンガム流体において、回転数を瞬時に変更させた際に、せん断場が直ちに新しい回転数に応じた速度分布に遅れ無く移行するとは考えにくく、回転数切り替え直後の流動場の速度分布は非線形性が強く、安定(定常)状態に向かう遷移過程にあるものと考えた。すなわち、回転数切り上げ時には直前の低回転数で流動していたせん断場の慣性の影響を強く受けて、ローター近傍のせん断速度を加速させるために流動の安定時よりも大きな応力が必要となり、また、回転数切り下げ時には直前の高回転数で流動していたせん断場の慣性の影響により、流動の安定時よりも小さな応力で流動するものと考えた。このような事象が生じるとすれば、ミクロな凝集の変化による影響を論じる前に、せん断場に

おける速度分布がどのような状態であるかを考慮することが重要になる。従来の一般的な解釈では、せん断場における速度分布は常に線形であり、せん断速度を変化させた際の速度分布は瞬時に平衡に至ることを暗黙のうちに想定していたと考えられる。また、せん断速度を変化させた後の速度分布が安定（定常）状態に至るまでには無視し得ない時間を要するという事態は想定していなかったと考えられる。しかし、粘塑性体の流動においては、粘塑性(あるいは粘弾性)的性質により、回転数切り替え後の流動速度分布が経過時間に応じて変化する可能性は高く、その影響を想定した上で考察を深める必要があると考えた。

回転数切り替え後の速度分布は時間の経過と共に徐々に安定（定常）状態に向かうと考えたが、定常に至ったかどうかの見極めは実際には難しいと考えている。図-4.4 および図-4.5 に示した塑性粘度と降伏値は、本実験での最長測定時間である 60s 経過後も上昇過程と下降過程で異なる値を示している。

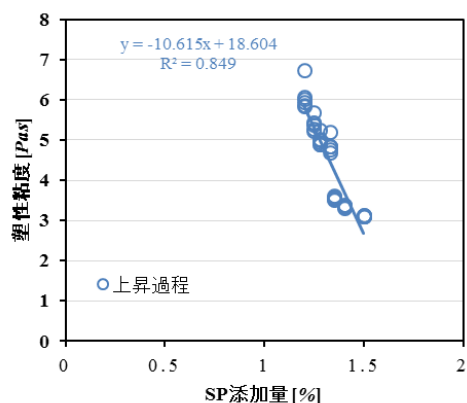


図-4.6 上昇過程での SP 添加量と塑性粘度の関係

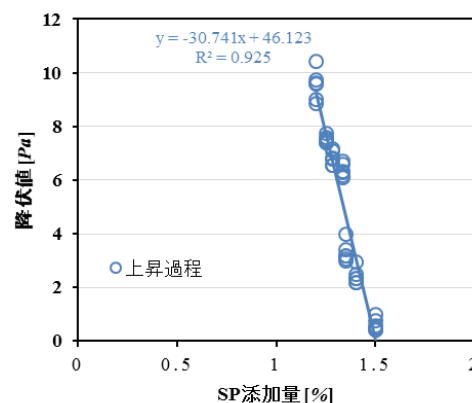


図-4.7 上昇過程での SP 添加量と降伏値の関係

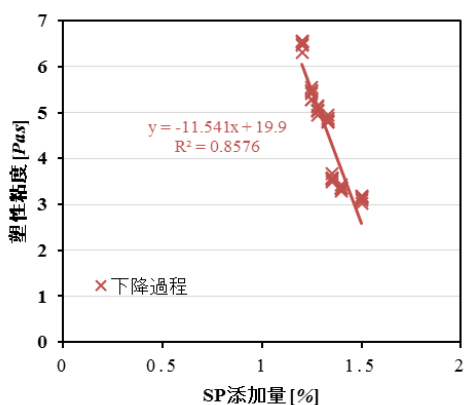


図-4.8 上昇過程での SP 添加量と塑性粘度の関係

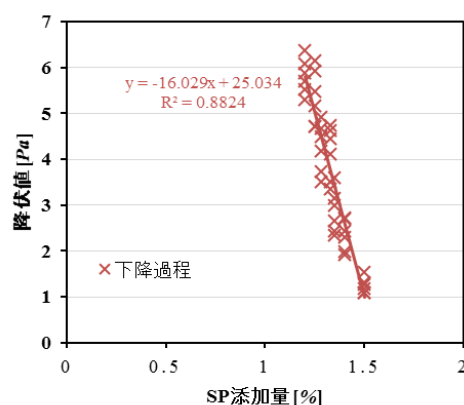


図-4.9 上昇過程での SP 添加量と降伏値の関係

60s は定常を確認するには十分とは言えない計測時間である可能性が高いが、その他の要因として、セメントの水和は時間の経過と共に進行するために上昇過程とそれに続く下降過程では厳密には水和の進行程度が異なること、また、連続して与えられた回転の影響により粒子の凝集・分散の程度も時間の経過に伴って変化すると考えられることから、本実験系での測定時間を 60s より延長したとしても上昇過程と下降過程で同一のレオロジーパラメータを取得するのは難しいと思われる。なお、仮に速度分布が長い時間を掛けて定常に至ったとしても、せん断速度-応力関係に経路依存性があれば、上昇過程と下降過程で異なる挙動を示す可能性も考えられる。

4.2.3 ビンガム流体のレオロジーパラメータに及ぼす SP 添加量の影響とその規則性

4.2.1 で述べたように本実験結果の解析をビンガム流体モデルで行った場合、SP の作用としては塑性粘度を低減させる働きがあり、また、降伏値についても低減させるように働くことを確認した。すなわち、SP 添加量を増加させると塑性粘度を低減させるのと同時に降伏値を低減させることになる。そこで、SP 添加量と塑性粘度および降伏値との関係を探るために、両者の関係をデータ取得時間にかかわらず整理した。図-4.6 および図-4.7 に上昇過程での関係を、図-4.8 および図-4.9 に下降過程での関係をそれぞれ示す。

上昇過程、下降過程とも、SP 添加量と塑性粘度および降伏値の間に概ね線形関係があることが分かった。そこで、SP 添加量を x として、各々の関係を直線近似により整理した。上昇過程における SP 添加量と塑性粘度の関係として式(4.2)を、降伏値との関係として式(4.3)を得た。同様に、下降過程について式(4.4)および(4.5)を得た。

$$\eta_B = -10.615x + 18.604 \quad (R^2 = 0.8490) \cdots (4.2)$$

$$p_y = -30.741x + 46.123 \quad (R^2 = 0.9250) \cdots (4.3)$$

$$\eta_B = -11.541x + 19.900 \quad (R^2 = 0.8576) \cdots (4.4)$$

$$p_y = -16.029x + 25.034 \quad (R^2 = 0.8824) \cdots (4.5)$$

何れの式も SP 添加量 x を変数とする関数であるので、式(4.2)および(4.3)の組合せ、また、式(4.4)および(4.5)の組合せに対して代数処理を施すことにより x の項を消去することができる。すなわち、SP 添加量 x に依らない塑性粘度 η_B と降伏値 p_y との関係を導くことができる。この処理によって得られた塑性粘度と降伏値との関係を上昇過程について式(4.6)に、下降過程について式(4.7)に示す。式(4.2)~(4.5)の成り立ちから、式(4.6)および(4.7)の左辺および右辺の定数の次元はそれぞれ Pa および s^{-1} を有しており、物理的な次元の整合性を確認した。

$$p_y + 7.754 = 2.896\eta_B \cdots (4.6)$$

$$p_y + 2.605 = 1.389\eta_B \cdots (4.7)$$

続いて、式(4.6)および(4.7)を一般化し、左辺および右辺の定数項をそれぞれ C_1 および C_2 と置いた式(4.8)を考える。

$$p_y + C_1 = C_2\eta_B \cdots (4.8)$$

式(4.8)の左辺 p_y+C_1 項はその次元からせん断応力と見なすことができ、右辺の C_2 はその次元からせん断速度と見なすことができる。式(4.8)は、塑性粘度 η_B の変化に対して、一意に降伏値 p_y が決定されることを示している。この関係を理解するために、概念図として図-4.10 に示すせん断速度-応力関係を考える。

式(4.8)から SP 添加量 x は消去されているが、ここで SP 添加量を 3 段階(x_1, x_2 および x_3)に変化させたモデルケースを考えると、SP 添加量の 3 段階の変化に対応した塑性粘度 $\eta_{B1}, \eta_{B2}, \eta_{B3}$ と降伏値 p_{y1}, p_{y2}, p_{y3} は式(4.8)に示す対応関係にあるので、それぞれにおいて図-4.10 中の A 点を基点とする比例関係が成立していることが分かる。式(4.8)はせん断速度 C_2 の時のせん断応力が p_y+C_1 となることを示しているが、この関係は A 点を原点とした場合のニュートン流体としての規則性に他ならない。そこで、ニュートン流体の粘度式を式(4.9)に示す。

$$\sigma_{21} = \eta D \cdots (4.9)$$

ここに、 η は粘性係数($Pa \cdot s$)を表す。

図-4.10 中に点線で示した座標軸は、式(4.9)のニュートン流体の粘度式が成立する座標軸であるので、A 点を原点とした場合の点線の X 軸は見かけではなく実際のせん断速度を示し、同様に点線の Y 軸も実際のせん断応力として示している。図-4.10 中の B 点は、A 点を原点とした場合の式(4.8)の定数から得られる座標(C_2, C_1)によって規定される点であるが、この B 点は、SP 添加量の 3 段階の変化に対応した塑性粘度 $\eta_{B1}, \eta_{B2}, \eta_{B3}$ と降伏値 p_{y1}, p_{y2}, p_{y3} の対応関係をビンガム流体として捉えた場合の原点に他ならない。すなわち、B 点に原点を移した実線で示した座標軸は、見かけのせん断速度と見かけのせん断応力を表していることになる。また、SP 添加量の 3 段階の変化に対応した塑性粘度 $\eta_{B1}, \eta_{B2}, \eta_{B3}$ と降伏値 p_{y1}, p_{y2}, p_{y3} によって規定される線形関係は、B 点を原点とした座標軸においても、座標($-C_2, -C_1$)に位置する A 点において焦点を結ぶことを意味している。

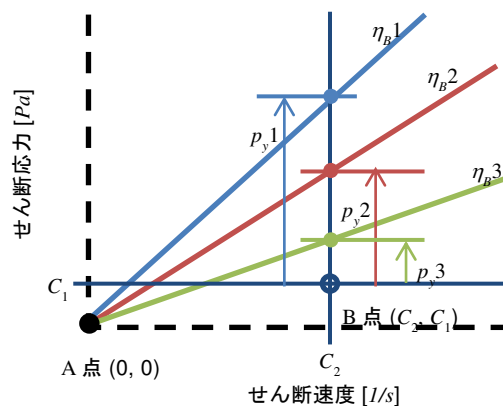


図-4.10 式(4.8)の概念の模式図

式(4.6)および(4.7)は、塑性粘度と降伏値の対応関係の傾向を探るためにデータ取得時間にかかわらず求めた言わば平均的な関係であるが、式(4.8)で示された塑性粘度と降伏値の対応関係に関する一般性と図-4.10の概念図を用いて論じた規則性から推測するに、SP添加量の相違に応じて変化する見かけのせん断速度と見かけのせん断応力の近似直線も、負の領域のどこかにおいて焦点を結ぶ規則性を有する可能性が高いと考えられる。このことについては次節で更に詳細に検討するが、図-4.10の概念図に示した規則性が成立する場合、ニュートン流体では見かけのせん断速度-応力関係の原点と実際のせん断速度-応力関係の原点が一致していると考えられるのに対して、本論文で検討対象としたビンガム流体では見かけのせん断速度-応力関係の原点（図-4.10中のB点）と実際のせん断速度-応力関係の規則性の基点（図-4.10中のA点）がずれていると考えられる。ビンガム流体をニュートン流体の派生形もしくは変態として捉えられる可能性もあるが、少なくとも、せん断速度とせん断応力関係の基点からの比例関係を有しているという点は共通しており、一方で最大の相違は、実際と見かけのせん断速度-応力関係の原点が一致しているかシフトしているかという点であると考えられる。また、ビンガム流体としてみた場合の降伏値の変化は、SP添加量の変化に伴う塑性粘度の変化に応じて生じており、両者の関係は独立ではなく連動している可能性が示唆された。以降、見かけのせん断速度-応力平面上でのビンガム流体の流動規則性の基点となると考えられる各直線群の焦点の存在の有無に着目して検討を行う。

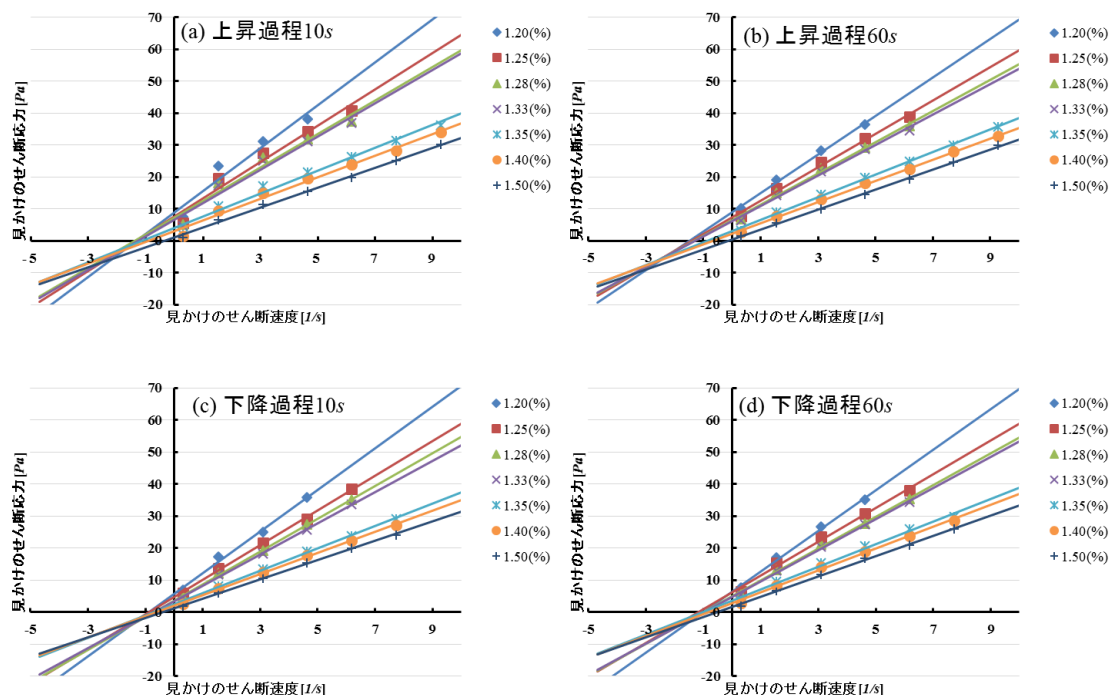


図-4.11 見かけのせん断速度および応力との関係とその焦点性

4.2.4 ビンガム流体近似直線群が描く焦点の意味

4.2.1 の測定結果から、測定過程およびデータ取得時間の異なる見かけのせん断速度および応力関係をいくつか図示する。表-4.3 の R^2 に示されたように直線近似性は高くないが図-4.11(a)に上昇過程の 10s のものを示し、同図(b)に上昇過程の 60s のものを示す。また、図-4.11(c)に下降過程での最小値のものを、同図(d)に下降過程の 60s のものを示す。4.2.3 で論じた焦点性を探るために、一般的な解析では考慮しない X および Y 軸の負の領域を含む形で図示した。

表-4.4 各平均焦点座標とその標準偏差

データ取得時間	焦点		標準偏差	
	X座標	Y座標	X座標	Y座標
上昇10s	-3.339	-9.618	3.973	20.00
上昇20s	-3.256	-8.767	1.149	4.899
上昇30s	-3.120	-8.227	1.363	4.971
上昇40s	-3.927	-11.92	2.576	11.87
上昇50s	-3.361	-9.186	1.379	5.151
上昇60s	-3.283	-8.783	1.841	6.364
下降10s	-1.526	-3.589	0.894	4.143
下降20s	-1.425	-3.031	0.694	2.758
下降30s	-1.500	-2.807	0.977	3.794
下降40s	-1.688	-3.210	1.177	4.323
下降50s	-2.012	-4.391	2.114	8.155
下降60s	-2.286	-5.231	1.966	7.278

実験による測定データは誤差を有していることを考慮すれば、何れの図も X および Y 軸の負の領域で直線群が焦点を結ぶ可能性が高いことがわかる。そこで、全てのデータ取得時間での任意の 2 直線の交点座標を全ての組合せ(${}_{7}C_2=21$ 通り)について求め、その平均焦点座標(以降、単に焦点)と標準偏差を求めた。表-4.4 に結果を示す。

更に、各直線はこれらの焦点を必ず通るものと仮定した上で、その制約条件下で回帰分析を行って直線近似をやり直した。

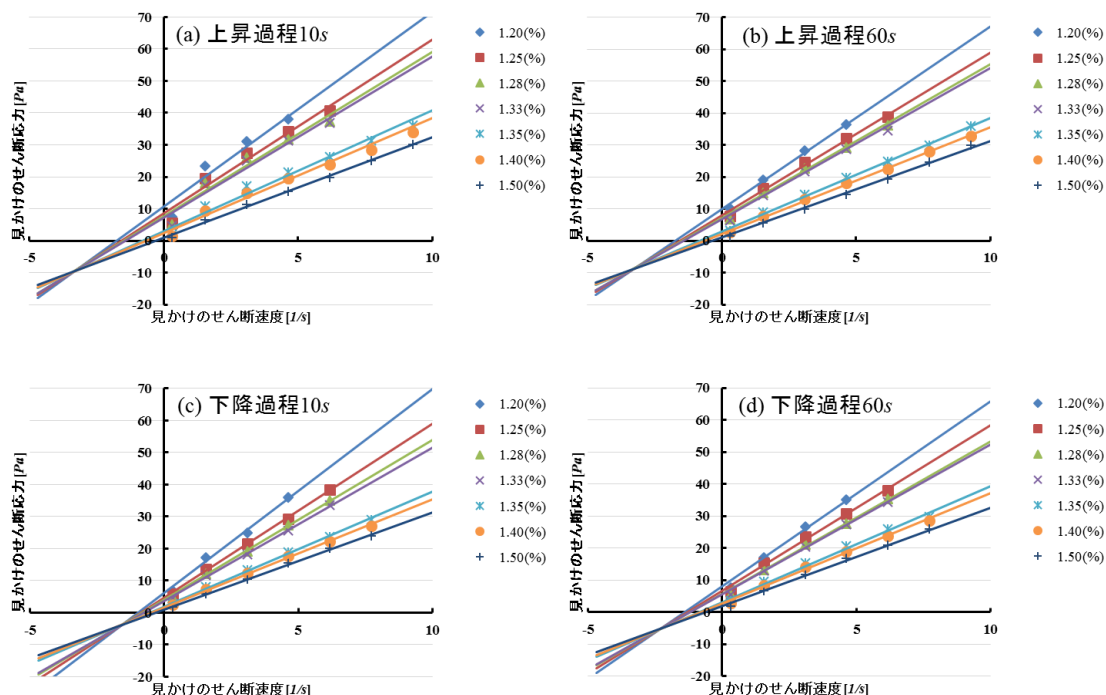


図-4.12 回帰分析後のビンガム流体近似とその焦点性

解析結果例として、図-4.11(a)~(d)に対応するものを図-4.12(a)~(d)にそれぞれ示す。また、回帰分析によって得られた全てのデータ取得時間における各直線近似の R^2 を表-4.5 に示す。図-4.12(a)から(d)において認められる規則性および表-4.5 に示した決定係数の高さから、何れのデータ取得時間においてもそれらが描く見かけのせん断速度とせん断応力の直線関係は負の領域で焦点を結ぶことは明らかである。これにより、4.2.3 で論じたように、本論文で検討対象としたビンガム流体は、少なくとも焦点を基点とする見かけのせん断速度とせん断応力の比例関係を有することが明らかとなった。

表-4.5 回帰分析による焦点を通る各直線の R^2 による近似性

データ取得時間	混和剤添加量毎の近似直線の R^2						
	1.20(%)	1.25(%)	1.28(%)	1.30(%)	1.33(%)	1.40(%)	1.50(%)
上昇10s	0.9871	0.9911	0.9904	0.9909	0.9948	0.9950	0.9991
上昇20s	0.9964	0.9973	0.9965	0.9961	0.9982	0.9984	0.9996
上昇30s	0.9988	0.9981	0.9970	0.9974	0.9987	0.9992	0.9994
上昇40s	0.9990	0.9982	0.9976	0.9980	0.9988	0.9992	0.9996
上昇50s	0.9994	0.9984	0.9984	0.9976	0.9993	0.9993	0.9993
上昇60s	0.9990	0.9986	0.9986	0.9981	0.9995	0.9996	0.9993
下降10s	0.9984	0.9997	0.9995	0.9995	0.9994	0.9995	0.9997
下降20s	0.9989	0.9992	0.9995	0.9995	0.9989	0.9992	0.9994
下降30s	0.9990	0.9992	0.9995	0.9993	0.9988	0.9988	0.9988
下降40s	0.9983	0.9990	0.9993	0.9992	0.9989	0.9988	0.9989
下降50s	0.9977	0.9995	0.9991	0.9993	0.9981	0.9989	0.9992
下降60s	0.9975	0.9987	0.9988	0.9989	0.9981	0.9990	0.9990

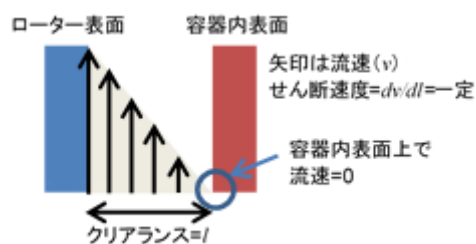


図-4.13 ニュートン流体におけるせん断場の定義に関する模式図

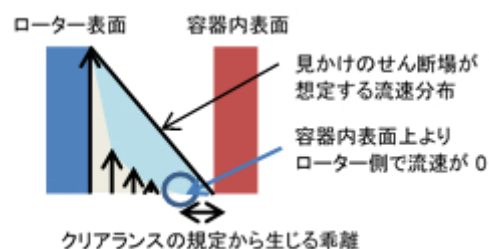


図-4.14 ビンガム流体の流動場を想定した模式図

次に、見かけのせん断速度-応力関係が、負の領域で焦点を結ぶ理由を考える。まず、考慮すべき点は、せん断場における流動速度分布の実際と想定が乖離している可能性である。ニュートン流体を想定した場合、回転粘度計による粘度測定的前提として、図-4.13 に示すようにせん断場におけるせん断速度は一定で速度分布が線形であることを想定して見かけのせん断速度を定義している。しかし、本実験に供したビンガム流体として振舞うモルタルの測定では、せん断場におけるせん断速度が一様で速度分

布が線形であるとする仮定が成立しておらず、せん断場における実際の速度分布が図-4.13 に示す想定から乖離しているために、見かけのせん断速度-応力平面上で、規則性の基点となる焦点が原点からシフトしているものと考えた。ビンガム流体の実際の流動場における速度分布として推定される状態の一例を図-4.14 に示す。ビンガム流体において、せん断場における実際の速度分布が見かけのせん断速度を求めるための仮定である線形な分布から乖離する理由はいくつか考えられるが、最も重要で本質的な理由は、恐らくビンガム流体の流動速度分布はかなり非線形であるためであり、これこそがビンガム流体とニュートン流体との最大の相違点で、規則性の基点が原点からシフトする理由であると考えた。その他に、ビンガム流体の流動速度分布は回転数切り替え後から時間を掛けて非線形な安定状態に向かっていくと考えられることや、ビンガム流体の流動速度分布の非線形性が強いためにローター表面と容器内表面間のクリアランスが大き過ぎると容器側で流動しない領域が生じ、局所的な流動を形成することなどが、実際の流動速度分布が想定から乖離する理由として考えられる。

本実験系とは異なるが、MRI(核磁気共鳴イメージング)等の画像解析により、クウェット形状のレオメータ中のサスペンションの流動を可視化し流動速度分布が非線形であることを実験により観察することが報告されている⁴⁾。本実験におけるB型粘度計でのモルタルの流動に関しても流動速度分布が非線形である可能性が高い。なお、非ニュートン流体をB型粘度計で測定する場合にはクリアランスが粘度測定に影響を与えることは既知であり、予備実験においてクリアランスを変えると粘度値が変化することを確認した上で、細骨材の寸法を考慮しつつ極力クリアランスを小さくすることとして、本実験ではクリアランス=8mmを採用した。

本実験で使用した回転粘度計ではせん断応力を求めるためのトルクをローター側で計測しているので、流動速度分布が非線形であれば、計測されるせん断応力との関係で重要なのはローター極近傍の局所的なせん断速度である。そして、ローター極近傍の局所的な流動によるせん断速度が、線形分布を仮定した場合の見かけのせん断速度よりも大きいとすれば、その差の程度に応じて規則性の基点となる焦点が原点からせん断速度軸であるX軸の負側にシフトするものと考えられる。なお、焦点がせん断応力軸であるY軸方向の負側にもシフトする理由については別に論じる。

4.2.5 焦点群が描く軌跡の規則性

表-4.4 に示すように各焦点の座標はデータ取得時間によって異なっており、その位置は動的に変化していると考えられる。図-4.15 に、見かけのせん断速度-応力関係における各焦点の位置を示す。図中では、上昇過程で取得された焦点群と下降過程で取得された焦点群を色分けして示した。また、上昇過程の焦点群と下降過程の焦点群を別々に直線近似した場合と、上昇過程と下降過程の区別をせずに焦点群全体を直線近似した場合の近似直線をそれぞれ示した。上昇過程と下降過程を区別して近似した場

合と、両者を区別せずに全体として近似した場合のいずれも高い線形関係が認められており、上昇過程と下降過程を区別して扱うべきか、両者の区別をする必要がないのかについては定かでないが、データ取得時間の相違に応じて動的に移動していると考えられる焦点の位置は、線形の軌跡を描くものと考えられる。すなわち、せん断速度－応力関係の規則性の基点となる焦点は、X軸とY軸が共に負となる第三象限において線形に移動していることになる。また、4.2.3における式(4.6)および(4.7)によって得られた上昇過程および下降過程での平均的な塑性粘度－降伏値関係から求めた平均的な焦点座標 $(-C_2, -C_1)$ も図-4.15 に合わせて表記したところ、これらの平均的な焦点座標も、他の焦点群から求められた近似直線上にほぼ位置することが確認された。

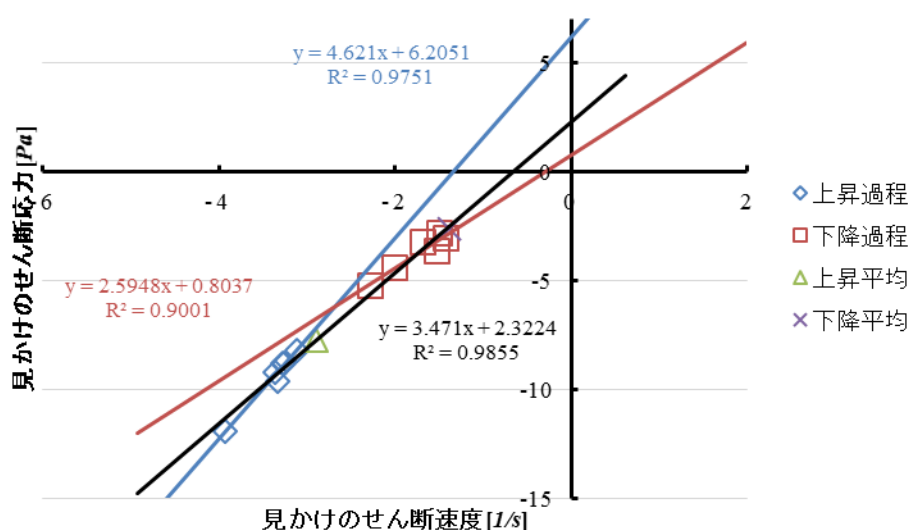


図-4.15 各焦点の描く見かけせん断速度および応力平面上での軌跡

4.2.4 で論じたように、せん断場における速度分布が非線形であるために、ローター側で計測されるトルクに直接影響を与えるローター極近傍の局所的なせん断速度は、線形分布を仮定した場合の見かけのせん断速度よりも大きいことから、その差の程度に応じて規則性の基点となる焦点が原点からせん断速度軸である X 軸の負側にシフトするものと考えた。ローターの回転数が一定であれば、線形分布を仮定した場合の見かけのせん断速度はその間一定であるが、実際のローター極近傍の局所的なせん断速度は、回転数の切り替え直後に急激に変化し、その後、時間を掛けてゆっくりと安定した状態に移行していくものとする。図-4.2 (h)によってこの過程を詳細に見てみると、回転数を切り上げた直後は、ローター極近傍の局所的なせん断速度が急加速され、その衝撃がローター側から容器側に向かって伝播し、せん断場における流動速度が急激に加速されていくものとする。そして、約 10 秒程度の中に粘度計指示値は最大値を示し、その後、急加速された流動速度が時間の経過と共に、徐々にその回転

数に応じた安定した状態へと推移していくものと考え。同様に、回転数を切り下げた直後は、ローター極近傍の局所的なせん断速度が急減速され、その衝撃がローター側から容器側に向かって伝播し、せん断場における流動速度が急激に減速されていくものと考え。そして、約 10 秒程度の中に粘度計指示値は最小値を示し、その後、急減速された流動速度分布が時間の経過と共に、徐々にその回転数に応じた安定した状態へと推移していくものと考え。このように、回転数切り替え後のせん断場における流動速度分布は時間の経過と共に、最初は激しく、そして最大値ないし最小値を示した後は逆方向に徐々に変化していくものと考え。そして、せん断場における流動速度分布が変化すると、それに応じて粘度計指示値も動的に変化すると考えられ、粘度計指示値から換算される見かけのせん断応力も動的に変化するものと考え。したがって、回転数の切り替えによるローター極近傍の局所的なせん断速度とせん断場における流動速度分布の動的な変化に伴って、せん断速度軸である X 軸方向の変化のみならず、せん断応力軸である Y 軸方向にも、規則性の基点である焦点の座標は動的に変化するものと考え。また、その方向は、流動速度分布の非線形性が強くなるほど (X 軸負側へのシフトが大きくなるほど)、線形分布からの乖離が大きくなって粘度計指示値を低減させる方向に向かうので、見かけのせん断応力も緩和されて Y 軸負側にシフトするものと考え。

4.2.6 ビンガム流体の運動方程式から見た X 切片の解釈

ビンガム流体の最大の特徴は降伏値を持ち、(理想)塑性流動を示すことである。様々な議論を経つつも、現在までビンガム流体が支持されている理由は、工学的にその応用について利便性が高いからである⁵⁾。そこで、ビンガム流体の存在、すなわち、降伏値の存在を前提に X 切片の更なる解釈を行う。

Bingham は半径 0.0144cm の細管を用いた実験を行い、単純ずりを想定した流動方程式⁶⁾を示したが、Oldroyd は Bingham の概念を継承しつつ、塑性流動の境界層理論の構築に取り組んだ⁷⁾。この際、テンソル表記された運動方程式から相似則(いわゆる流れの相似則)を導く際に二つの無次元数が生成された。一つは以前から知られ現在でも利用されるレイノルズ数(R_e)であるが、もう一つは S と表記されたものであった。後に Prager によって、この S はビンガム数(N_B)と名付けられた⁸⁾。これら 2 つの無次元数を以下に示す。

$$R_e = \frac{\rho UL}{\eta_B}, N_B = \frac{p_y L}{\eta_B U} \dots (5.10)$$

ここに、 ρ 、 U および L はそれぞれ密度(kg/m^3)、代表的流速(m/s)および代表的長さ(m)を表す。

式(4.10)中の R_e および N_B はそれぞれレイノルズ数およびビンガム数であり、これら

の物理的な意味合いとして、レイノルズ数は慣性力と粘性力の比を表す無次元数であり、ビンガム数は降伏力と粘性力の比を表す無次元数と理解されている。ビンガム数は塑性数とも呼ばれ、これが 0 であればニュートン流体を意味し、これが無限大であれば完全固体を意味する。ここで、これら 2 つの無次元数と本研究で確認されたモルタルの流動挙動の規則性に基づいて、SP 添加量の影響と X 切片の意味について考える。

レイノルズ数 Re は、式(4.10)に示した通り、式の分子の慣性力の項(ρUL)に比例する。本研究で行った実験では、密度 ρ はモルタルの空気量を調整していることにより全てのモルタルでほぼ一定で変化が無いと考えられ、また、代表的長さ L も一定と見なして差し支えないと考えられる。したがって、レイノルズ数は主に代表的流速 U に比例して変化すると考えられる。また、レイノルズ数は、分母の粘性力の項(塑性粘度 η_B) に反比例する。せん断速度-応力関係の傾きである塑性粘度 η_B は SP 添加量によって変化するので、レイノルズ数は SP 添加量によって変化し、SP 添加量が多くなれば塑性粘度が下がるのでレイノルズ数は大きくなり、SP 添加量が少なくなれば塑性粘度が上がるのでレイノルズ数は小さくなる。

ビンガム数 N_B は、 L/U に比例すると共に、 p_y/η_B (降伏値/塑性粘度) にも比例する。本研究で行った実験では、代表的長さ L は一定と見なして差し支えないと考えられるので、ビンガム数は主に代表的流速 U に反比例して変化する。次に、 p_y/η_B (降伏値/塑性粘度) の変化について考える。符号が逆であるが、 p_y/η_B は X 切片の絶対値を与える。せん断速度-応力関係の規則性の基点である焦点が X 軸上以外に存在する場合には、各近似直線の X 切片は SP 添加量ごとに異なり、 p_y/η_B も SP 添加量ごとに異なる。しかし、規則性の基点である焦点が X 軸上に存在する場合には、せん断速度-応力関係の直線群の X 切片は SP 添加量が異なっても同じとなり、 p_y/η_B も SP 添加量にかかわらず同じとなる。この状態では、SP 添加量にかかわらず p_y/η_B が同じであるので、ビンガム数 N_B は SP 添加量の影響を受けずに代表的流速 U のみによって一意に決まり、一定値である p_y/η_B はその係数となる。言い換えれば、塑性数と呼ばれるビンガム数は、係数となる p_y/η_B の値に比例し、 p_y/η_B の値はビンガム数の大小関係を支配することになる。ビンガム数は、0 であればニュートン流体を意味し、無限大であれば完全固体を意味するが、 p_y/η_B の値はそれらにおいてビンガム流体の性質を一意に決定付ける重要な因子ということになる。

繰り返しになるが、 p_y/η_B の値がビンガム流体の性質を一意に決定付ける重要な因子となるのは、規則性の基点である焦点が X 軸上に存在する場合のみであり、焦点が X 軸上に位置する場合の X 切片が、ビンガム流体のニュートン流体からの乖離の程度を表わす重要な物理量であることと等価であると考えられる。本研究において初めて概念を提示した規則性の基点となる焦点が X 軸上に位置する状態、すなわち SP 添加量にか

かわらず p_y/η_B が同じになる状態は、その流体のビンガム流体としての本質を表す極めて特徴的な状態であることが、理論的にも示唆されたものとする。言い換えれば、本研究によってビンガム流体としての本質を表す極めて特徴的な状態として、規則性の基点となる焦点が X 軸上に位置する状態の存在を明らかにしたことにより、ビンガム数の構成要因である p_y/η_B に一定値の係数としての意味を与えたものとする。この状態で特徴付けられるビンガム流体の実態は、ニュートン流体と同様の規則性の基点を原点から X 切片にシフトしたものと考えられることから、少なくとも本論文で対象としたビンガム流体は、ニュートン流体の派生形もしくは変態として捉えても差し支えないものとする。ただし、ニュートン流体と異なる最大の特徴は、せん断速度の極めて強い非線形性であり、それ故、ニュートン流体とは全く異なる印象を受けるせん断速度-応力関係を示すものとする。なお、本研究では、ビンガム流体の一例としてフレッシュモルタルを対象としたが、少なくとも同様に固体粒子と液状水で構成されるビンガム流体には、同様の規則性が確認できる可能性が高いと考えている。

4.3 まとめ

- ・本論文で対象としたフレッシュモルタルの流動特性は時間依存性を示したが、回転数切り替え後の経過時間が同じであれば、異なる回転数においてもほぼ同程度の流動速度分布の安定状態と考えられた。
- ・フレッシュモルタルをビンガム流体と見なして分散剤添加量ごとに求めた見かけのせん断速度と応力関係の流動直線は負の領域において焦点を結ぶという規則性を発見し、この焦点を基点とする比例関係が成立していることを明らかにした。
- ・見かけのせん断速度と応力関係の規則性の基点となる焦点の位置は、回転数切り替え後の経過時間に応じて移動し、その焦点軌跡は線形関係を示すことを明らかにした。また、焦点位置の移動は、流動速度分布の動的な変化に対応していると考えた。ただし、回転数の上昇過程と下降過程を区別すべきか、両者を区別せずに焦点群全体を一体と見なすべきかについては、本論文の範囲では定かでない。
- ・ビンガム流体のせん断場における速度分布は、一般的な想定とは異なり実際には相当に非線形であり、この流動速度分布の非線形性がビンガム流体の最大の特徴と推察した。そして、焦点軌跡の X 切片は、そのビンガム流体の非線形な流動速度分布と線形分布の乖離の程度を表していると推察した。
- ・規則性の基点である焦点が X 軸上に存在する場合に限り、見かけのせん断速度-応力関係の p_y/η_B が SP 添加量にかかわらず一定となり、このときの p_y/η_B は焦点軌跡の X 切片の絶対値を与え、ビンガム流体の性質を一意に決定付ける重要な因子となることをビンガム流体の運動方程式とモルタルの流動挙動の規則性に基づいて考察した。

第 4 章の参考文献

- 1) 富田幸雄: 機械工学大系 12 レオロジー, pp. 170, pp. 167-168, pp. 315-317, コロナ社, 1975.
- 2) Roussel, N. : A thixotropy model for fresh fluid concrete: Theory, validation and applications, *Cem. Concr. Res.*, 36, pp. 1797-1806, 2006.
- 3) Barnes, H.A. : Thixotropy - a review, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 70, pp. 1-33, 1997.
- 4) D. Mueth, G. Debregeas, G. Karczmar, P. Eng, S. Nagel and H. Jaeger: Signature of Granular Microstructure in Dense Shear Flows, *Nature*, vol. 406, pp. 385-389, 2000.
- 5) 例えば, Oukhlef, A., Champmartin, S. and Ambari, A. : Yield Stress Fluid Method to Determine the Pore Size Distribution of a Porous Medium, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, pp. 87-93, 2014.
- 6) Bingham, E. C. : *Fluidity and Plasticity*, Mc-Grow Hill Book Co., Inc., pp. 215-240, 1922.
- 7) Oldroyd, J. G.. : Two-Dimensional Plastic Flow of A Bingham Solid - A Plastic Boundary – Layer Theory for Slow Motion, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 43, pp. 383-395, 1947.
- 8) Prager, W. : *Introduction to Mechanics of Continua*, Boston, Ginn, pp. 141, 1961.

第5章 焦点並びにその軌跡に関する考察

5.1 焦点位置に関する考察

5.1.1 ニュートン流体とモルタルの流動の比較

第4章において、同一配合下でSP添加量を変化させて得られた各流動直線は焦点を有するとともに、この焦点は計測時間により異なり規則性を持って変化することを示した。各モルタルの基点として存在する焦点は各モルタルがせん断速度およびせん断応力のニュートン流体からの乖離として等しい値を共有していることを示している。焦点の意味合いについては主に、ニュートン流体との違い、あるいはビンガム流体としての性質の大小といった観点から整理を行ったが、本節では焦点についてさらに考察を行う。まず、ニュートン流体の単純な流動モデルを参照する。図-5.1に水槽に浮かべた板を水平に動かした場合の水(ニュートン流体)の流動モデルを考える。深さが浅い(h が小さい)場合には速度勾配(=せん断速度)は流動速度(u)と h の比として表される。しかし、深さが深い(h が大きい)場合には u は直線的には減少せず曲線的に減少し、速度勾配は微分形式で表現される¹⁾。一方、本実験での粘度計による流動場は、水においてはある流速 u によりせん断が成立する程度にクリアランス(ローター表面および容器内壁間の距離)が小さく、図-5.1(a)相当であると考えられる。しかし、モルタルの流動においては8mmのクリアランスを持ってなお、同一の流速 u ではせん断場を形成できず、図-5.1(b)に相当する流動が形成されているものと推察する。これは、モルタルの流動では水溶液部位の流動の他に個体間の摩擦を考慮する必要があるため、流動に必要なエネルギーの消費にニュートン流体よりも余分なものを考慮しなければならないためである。

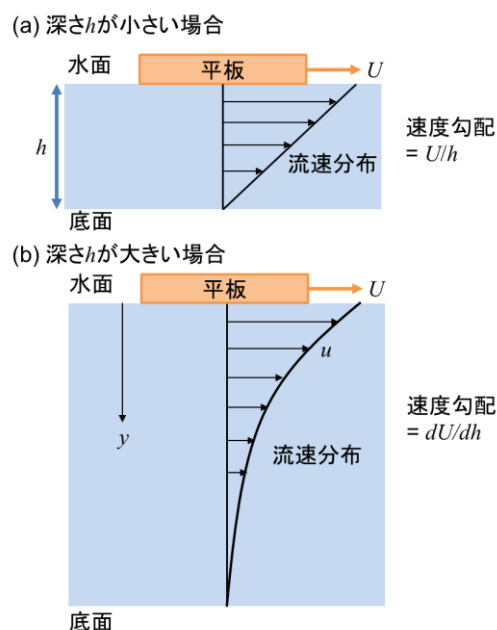


図-5.1 水の流動モデル

一方、近年の観測技術の発達により固体あるいはサスペンションの流動を直接観察できるようになった。Muethら²⁾はMRIを使用した固体粒子の流動場の直接観察により、それらの流速分布が非線形であることを示している。また同時に粒度分布の相違で流

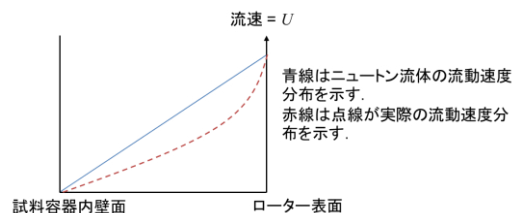


図-5.2 モルタルの流速分布

動の伝達が異なることを示しており，単一粒径の場合には摩擦力で流動が伝達するものの，滑りにより流速が急減速することを示した．他方，Jarny ら³⁾はセメントペーストの二重円筒間の流動をMRIにより直接観察している．この実験結果から，回転数に応じて流動範囲が異なることを示した．さらに，山崎ら⁴⁾はこの実験結果をフィッティングしたところ，流速分布は二次関数で示されることを明らかにした．従って，これらの報告を踏まえると第4章で行った実験における流動場は流動域が容器内壁へ到達していない可能性と，さらに，流速分布が非線形であった可能性を指摘できる．

流動元で与えられる流速を U およびクリアランスを L と考えた場合，ニュートン流体の速度勾配はせん断速度(D)として式(5.1)によって与えられるが，モルタルの場合には位置 l およびそのときの速度成分 u によって式(5.2)として表される．

$$D = \frac{U}{L} \dots (5.1)$$

$$\text{流速分布} = \frac{\partial u}{\partial l} \dots (5.2)$$

この比較を概念図として，図-5.2 に示す．適当なクリアランスを考えた場合，ある速度を与えたニュートン流体の流速分布は線形的な変化である．一方，モルタルの場合には位置によって異なる流速を与えるが，非線形性により，せん断速度を考慮することができない．したがって，モルタルのせん断速度として表されているのはローター表面(あるいは極近傍)で直線近似された速度勾配であり，以降，直線近似された流動速度分布として考察を行う．

5.1.2 モルタルの流動域と焦点の関係

見かけのせん断速度およびせん断応力関係上で示された焦点は測定時間により変動するとともに，これら焦点群はある傾きを持った直線性を示した．ここでは，これらの特徴についてさらに考察を行う．ここで，焦点群ならびにこれらを直線近似した結果を再び図-5.3 に示す．

焦点位置は測定時間により変動することがわかったが，これらの変化をモルタルの流動により形成される流動速度分布と見かけのせん断流動(単純ずり)との差として捉えた概念図を図-5.4 に示す．

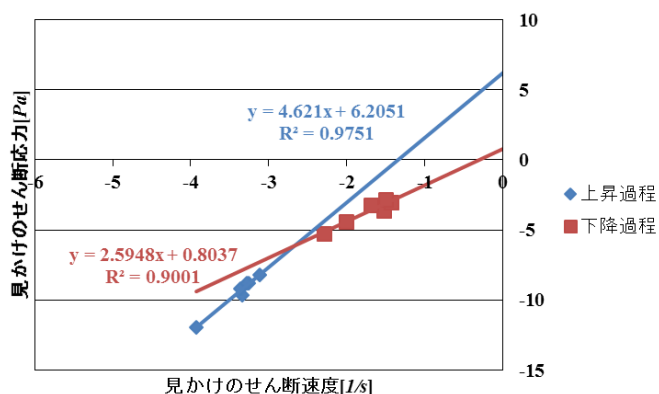


図-5.3 焦点位置およびその軌跡

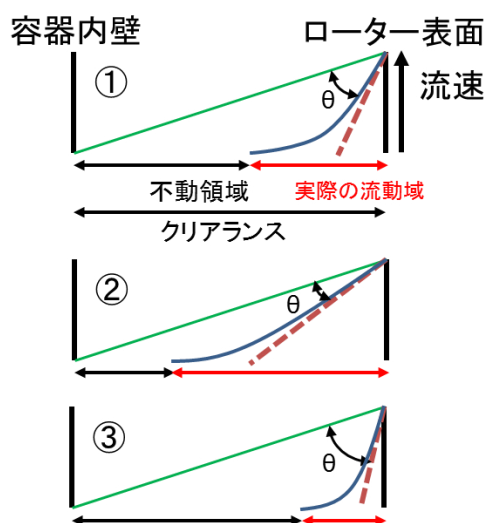


図-5.4 モルタルの流動速度分布の概念図

図中、緑の実線は単純ずりが想定する流動速度分布を示し、青の実線はモルタルの流動が作る流動速度分布を示し、また、赤の点線はローター表面で直線近似された流動速度分布である。さらに、モルタルの流速が0になった点から容器内壁の距離を不動領域とし、また、モルタルの流速が0になった点からローター表面の距離を実際の流動域と定義する。本実験におけるクリアランスは8mmである。図-5.4①を基準に考えた場合、②はモルタルの流動域が①よりも広い場合であり、③は①よりも狭い場合である。モルタルの流動においては流動速度分布が線形でないために、単純ずりが想定するせん断速度を規定できない。このため、モルタルのせん断速度はローター表面で直線近似された流動速度分布で示され、この結果、単純ずりが想定するせん断速度と乖離を生じる。この差を図-5.4中では θ で示す。 θ が大きい場合は、単純ずりが想定するせん断速度との乖離が大きい場合であり、 θ が小さい場合には乖離が小さい場合である。これらの違いが焦点位置に及ぼす影響を示したのが図-5.5である(焦点位置をXで示す)。 θ が大きい場合、不動領域も大きいため見かけのせん断応力側での乖離も大きくなり見かけのX-Y平面上の原点よりも遠い位置に焦点を示し、逆に θ が小さい場合には見かけのせん断速度との差が小さく、更に不動領域が小さいため見かけのせん断応力側での乖離が小さくなり、見かけのX-Y平面上の原点により近い位置に焦点を示す。

次に焦点位置の時間変化を考える。本実験では粘度計の回転数を上昇する過程と下降する過程で焦点挙動を整理しているが、第4章で述べたように下降過程においては前測定ステップで形成された流動場の影響で流動域を広げるように働く。図-5.6に上昇過程における焦点位置を時間による変化で示す。第4章での上昇過程における粘度計計測結果で回転数変更直後の粘度計指示値(見かけのせん断応力と等価)が測定時間

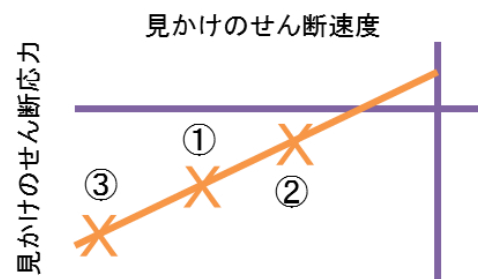


図-5.5 流動域と焦点位置の関係

とともに急上昇後に低下する傾向を観測した。この粘度計指示値の変化の過程は静止摩擦から動摩擦への変化の過程と考えられ、動摩擦への移行による粘度計指示値の低下は焦点を原点からより遠い位置に遠ざけることが判明した。本実験で設定した測定時間の最大値は60sであり、測定時間と粘度計指示値の傾向からは60sをもっても定常に達しているとは考えられないが、図-5.6の傾向からは必ずしも定常に達したからといって、焦点位置が見かけの X-Y 平面上の原点に近づくわけではない。これは、モルタルの流動においては固体間の摩擦が主たる要因となっており、これがモルタルの流動域へ影響を及ぼしているためであると推察できる。

5.1.3 焦点軌跡が示す見かけのせん断速度軸上の切片およびせん断応力軸上の切片

次に焦点群が示す直線の見かけのせん断速度(X)軸上の切片と見かけのせん断応力(Y)軸上の切片に関する考察を行う。5.1.1 で示したように、焦点位置はモルタルの流動域、流動速度分布およびその時に近似されるせん断速度によって、単純ずりが想定するせん断速度およびせん断応力との乖離として変化

する。一方、これらの乖離はローター表面と試料容器内壁の距離(クリアランス)からも影響を受ける。ここで、このクリアランスと焦点の変化の概念を図-5.7 に示す。図中、緑の実線は単純ずりが想定する流動速度分布を示し、青の実線はモルタルの流動が作る流動速度分布を示し、また、赤の点線はローター表面で直線近似された流動速度分布である。本実験ではクリアランスを8mmと設定したが、焦点がいずれも見かけの X-Y 平面上の第3象限に現れていることからいずれの流動も容器内の全域が流動

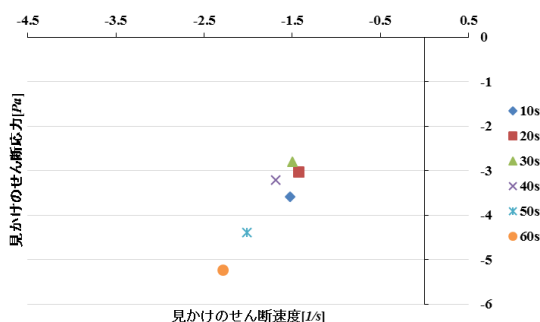


図-5.6 流動域と焦点位置の関係

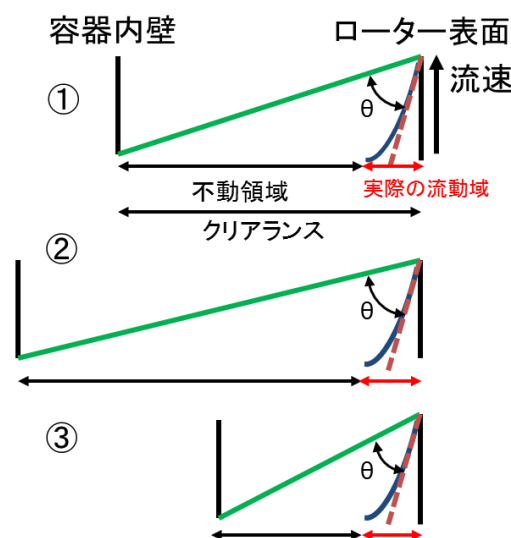


図-5.7 クリアランスとせん断速度および近似されたせん断速度との関係

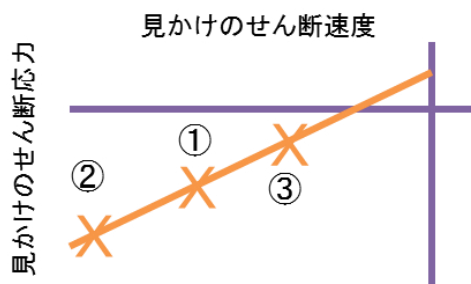


図-5.8 クリアランスの焦点位置への影響

していないことが推察された。例えば本実験の状態を図-5.7①と考えた場合、②はクリアランスが①よりも大きい場合であり、一方、③はクリアランスが①よりも小さい場合を示す。5.1.1 で考えた θ が②は①よりも大きく、③は①よりも小さい。クリアランスの変化についても5.1.1同様の考えが可能であり、この時の焦点位置は図-5.8のように示される(焦点位置をXで示す)。すなわち、クリアランスが①よりも大きい②では、単純ずりが想定する見かけのせん断速度およびせん断応力が実際の流動から近似されるせん断速度およびせん断応力との乖離が①よりも大きいため、焦点位置は①と比べて見かけのX-Y平面上の原点から遠い位置に現れる。一方、クリアランスが①よりも狭いが不動領域を持つ場合は、単純ずりが想定する見かけのせん断速度およびせん断応力との乖離が①よりも小さくなるため、焦点位置は見かけのX-Y平面上第3象限内の①よりも原点に近い位置に現れる。

実験により実際に採取された焦点群はX-Y平面の第3象限に位置しているが、これら焦点群を直線近似し、外挿するとX切片ならびにY切片を得ることができる。第4章で述べたようにX切片およびY切片を有するという事は、焦点がX-Y平面上の原点に位置することがないので、本実験に供したモルタルは流動状態の時間変化を考慮してもなお、ニュートン流体としての流動を取りえないことを示すが、焦点がX切片およびY切片に現れる現象をクリアランス変化から考察する。

図-5.9④にクリアランスが実際のモルタルの流動範囲と一致した場合、図-5.9⑤に④よりもクリアランスを小さくした場合、さらに、モルタルの流動によるローター表面で近似されたせん断速度と単純ずりが想定するせん断速度と一致した場合を図-5.9

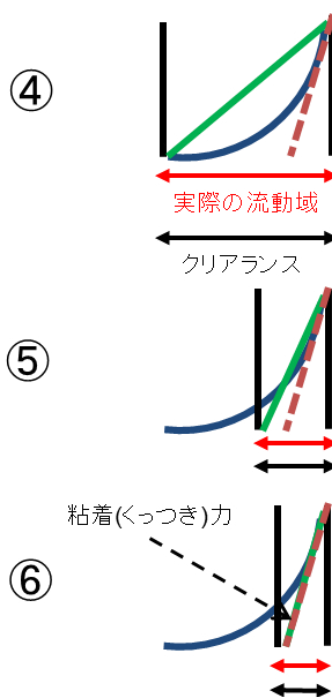


図-5.9 クリアランスを小さくした場合

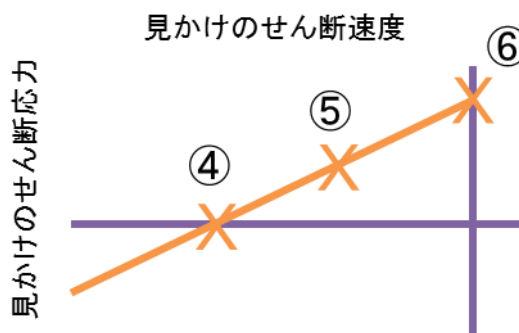


図-5.10 焦点の位置

⑥に示す。図中、緑の実線は単純ずりが想定する流動速度分布を示し、青の実線はモルタルの流動が作る流動速度分布を示し、また、赤の点線はローター表面で直線近似された流動速度分布である。また、図-5.9④～⑥の焦点位置の概念を図-5.10に示す(図中Xは焦点を示す)。

図-5.9④は単純ずりが想定する流動域とモルタルの流動が一致した場合であるが、依然として単純ずりが想定するせん断速度とモルタルの流動においてローター表面で近似されたせん断速度に乖離がある場合である。すなわち、見かけのせん断速度ではモルタルのせん断速度を過小評価し乖離している場合で、かつ、見かけのせん断応力側の乖離は無い場合である。この時は焦点がX軸上に位置すると推察される。図-5.9⑤は④同様、モルタルの流動においてローター表面で近似されたせん断速度によって依然として過小評価され乖離がある状態だが、応力側でモルタルの流動について単純ずりが想定するせん断応力よりも過大に評価された状態である。この時の焦点は第2象限に現れると推察する。さらに、図-5.9⑥は単純ずりが想定するせん断速度とモルタルの流動におけるローター表面で近似されたせん断速度が一致した場合である。せん断速度の乖離が解消された状態で、この時の焦点はY軸上に現れると推察する。本実験ではモルタルを使用しているため細骨材のサイズを考慮し、クリアランスを8mmにしている。図-5.9⑤および⑥のような条件を再現できるかどうかは不明であるが、両状態を考えた場合、モルタルの流動では流動速度分布の形状を非線形に保つための力が働き、このような実験条件下では容器壁面において、いわゆる「すべり」現象として観測されるものと推察する。また、せん断速度の乖離が解消された場合に残存するせん断応力の乖離は粒子同士を付着させるような力によるものと考え、本研究では粘着力(あるいはくっつき力)と定義する。この粘着力こそはモルタルの流動に非ニュートン流体としての挙動をあたえる本質的な要因であると推察する。

以上、焦点位置の変動をクリアランスの観点から考察したが、焦点は条件依存であることが判明した。塑性粘度を精緻に求める一般的な測定ではクリアランスを十分小さくした⑤～⑥で実験が行われるのに対し、本実験ではビンガム流体ではプラグフロー(栓流)が発生するようなクリアランスが広い状況を包含した検討となっている。

5.2 固有せん断速度差および粘着力による流動のキャラクターゼーション

5.2.1 焦点位置が見かけせん断速度軸上にある場合

X軸上に基点が位置する場合はせん断応力の乖離が取り除かれた状態であり、原点との乖離はせん断速度のみに生じている状態である。SP添加量を調整して得られる各モルタルはいずれも等しいせん断速度差を潜在的に有している状態であり、このSPを添加したモルタルに特有の値であるので固有せん断速度差と定義する。固有せん断速度差は各々のモルタルが最小値として有する共通のニュートン流体のせん断速

度とモルタルが示す流動の直線近似された流速分布で示されるせん断速度の差を示しているものと考える。

せん断応力が 0 の場合において、固有せん断速度差が存在するのは、ニュートン流体のせん断流動が成立する程度に小さい流速を考えた場合でも依然として近似されたモルタルの速度勾配

が必ずニュートン流体よりも大きいため、見かけのせん断速度-応力平面上に実測されるプロットから外挿し得られる基点は原点とずれを生じさせるものと考える。端的に言えば、実測値から外挿する限り流速が 0 において、近似した速度勾配は 0 を取りえない。このため、焦点軌跡の規則性が示す X 軸上の基点である固有せん断速度差はモルタルの流動が非線形であることを予想するとともに、SP 添加量によらない、そのモルタル固有の特徴であると考えられる。図-5.11 に SP 添加量を変えた各モルタルとニュートン流体との比較を印加される流速とせん断速度あるいは直線近似した速度勾配の関係として概念図を示す。

図-5.11 に示すのは考えられる一つの事例でモルタルの流速と直線近似した速度勾配が SP 添加量に変化している場合であるが、(2)~(8)が同一の直線を保有している可能性も考えられる。

5.2.2 焦点位置が見かけせん断応力軸上にある場合

Y 軸上に焦点が位置する場合は、ニュートン流体とのせん断速度側での差が打ち消された状態である。端的に言えば、X 軸上の焦点で考えた流動速度分布の差が無い状態、すなわち、モルタルの流動において直線近似されたせん断速度とニュートン流体が示すせん断速度が一致する状態である。

5.1.3 において、モルタルの流動速度分布に非線形性を与える本質的な要因として粘着力を考えた。既往の研究⁵⁾によれば、粒子の再配置のしやすさを表す指標として内部摩擦が定義されている。本研究による粘着力は粒子間を固着させる力を示し、凝集粒子を考えた場合、粒子間の結合力を表すものとする。また、この粘着力の大小により粒子の再配置のしやすさが決定され、また、凝集粒子の分散されやすさを決定するものと推察する。粒子の分散が進行し、かつ、分散が安定していれば、この粘着力は小さい。一方、凝集粒子を考えた場合、凝集の程度にもよるが粒子間を強固に結合している場合には粘着力は大きい。

他方、粘着力の概念は土質の分野において提唱されている。ここで、荷重と摩擦力の関係を参照する。荷重と摩擦力の関係はアモン・クーロンの法則として式(5.3)で表されることが知られている⁶⁾。

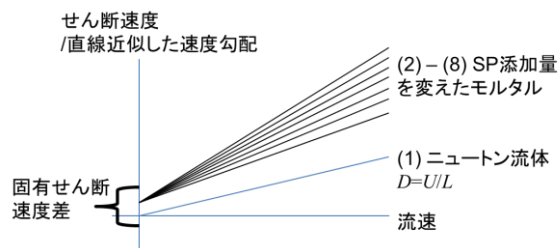


図-5.11 流速とせん断速度および近似されたせん断速度との関係

$$F = \mu P \dots (5.3)$$

ここで、 F は摩擦力、 μ は摩擦係数および P は荷重を示す。

一方、土質力学では垂直応力 σ とせん断応力 τ との関係をクーロンの式として式(5.4)で表現している。

$$\sigma = \tau \tan \phi + c \dots (5.4)$$

ここで、 ϕ は内部摩擦角および c は粘着力を示す。

式(5.4)はクーロンの式(5.3)と置き換えることが可能である³⁾。

$$F = \mu P + C \dots (5.5)$$

式(5.5)は土質の場合、単純な垂直応力と摩擦力との関係である式(5.3)が成立せず、粘着力 C を考慮する必要があるを示している。また、粘着力は土を構成する粒子の性質に依存し、例えば、乾いた砂のような場合には C は 0 と見なされる。粘着力 C の起源は水であり、 C は土を構成する粒子のサイズに依存する。表-5.1 に一般的な土の粒径区分を示す。

表-5.1 一般的な土質の分類

	5 μ m	75 μ m	425 μ m	2.0mm	4.75mm	19mm
粘度	シルト	細	粗	細	中	粗
		砂		礫		

一般的に粒子径が 75 μ m より小さくなると付着力が無視できなくなるとされる。すなわち、粒子径が小さくなると水を介した粘着力の影響が大きくなる。土の透水性を考えるとわかりやすいが、土粒子の粒径が小さくなると透水性が低下するのは透水パスのサイズが小さくなることで水の摩擦力により移動しづらくなり、これが粘着力として表れるためである。ただし、土質における粘着力の扱いは、物体を動かす瞬間に摩擦力以外の力の必要性を説明するもので、ニュートン流体に対するビンガム流体の降伏値に類似する。

ここでモルタルの流動を再考する。層流としてモルタルの流動をモデル化し図-5.12に示す。図-5.12(a)は固体表面間が接触している場合で、また、図-5.12(b)は層間が溶液で満たされている場合を示す。流動するためには層間に流動を伝達する力が必要であるが、この一つは固体表面間に発生する摩擦力であり、もう一つは溶液の粘性力である。ニュートン流体の場合は層間に発生する摩擦力であるが、これを粘性と捉えられている。流動の伝達から考えれば、固有せん断速度差はビンガム数が考えるような固体性の強さというよりも、むしろ固体粒子間に発生する摩擦力の強さと直結した値であると考えられる。すなわち、層(粒子)間の摩擦力が流動の伝達力になっているので、

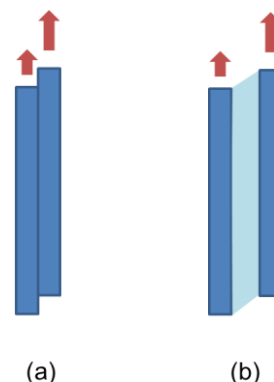


図-5.12 流動の伝達モデル

摩擦力が十分に働かなければニュートン流体が示すような直線的な流速分布を描くことはあり得ず、これが固有せん断速度差を支配していると考える。例えば、固体表面摩擦が小さく、同時に粘性力が小さい場合を考えると極端には一層がすべるだけで流動が伝達しない。したがって、このような場合には固有せん断速度差(X 切片)および粘着力(Y 切片)ともに大きな値を示すものと考えられる。

X 切片での乖離は主に固体表面間の摩擦力による要因であることと、Y 切片での乖離は粒子間に働く粘着力による要因であるとの推定から、焦点軌跡が描く直線の傾きは粘着力の変化量と摩擦力の変化量の比に対応しているものであると推察される。力の比(無次元数)として表すためには直線の傾きが有する次元($Pa \cdot s$)を打ち消すファクターが必要であるが、現時点ではこの直線の傾きを減衰係数として定義する。すなわち、減衰係数が大きいものは粘着力よりも摩擦力が主体の流動であり、他方、減衰係数が小さいものは摩擦力よりも粘着力が主体の流動であると判断できる。但し、閾値となるような絶対値は先のファクターを考慮しないと定まらないので、あくまで相对比较における判断材料となり、異なる SP を用いた系を比較する場合に有効になるものと考えられる。

5.2.3 ハンドリング抵抗指標の提案

これまで、焦点軌跡の特異点である焦点が見かけのせん断速度軸(Y)上にある場合、焦点が見かけのせん断応力軸(X)上にある場合、およびその傾きに関して考察を行った。焦点が X 軸上にある場合から、Y 軸上にある場合への状態変化を考えると固有せん断速度差を持った状態から固有せん断速度差を打ち消した、すなわち、ローター近傍で近似されたせん断速度と単純ずりが想定するせん断速度が一致した状態への移行である。ここで、X 軸上の焦点、Y 軸上の焦点および見かけの XY 平面の原点で形成される面積に着目する。焦点軌跡を見かけのせん断速度(x)の関数として表せば、この面積(H)は式(5.6)により算出される。

$$H = \int_a^0 f(x) dx \dots (5.6)$$

ここに、 H はハンドリング抵抗指標($J/s/m^3$)および a は固有せん断速度差($1/s$)を表す。

ここで、 H は $J/s/m^3$ の次元を持つことから、 H は固有せん断速度差を解消した流動場を形成するために必要な単位体積あたりのエネルギーと考えることができる。粘着力によって結合された粒子間を分散し、単純ずりが想定する流動場を形成するために必要なエネルギーと考えられる。従って、ある SP を使用したモルタルのエネルギー消費に関わる値を示しており、ここで H をハンドリング抵抗指標と定義する。そして、この H が相对比较において大きい場合はハンドリングが悪い(感覚的な粘性が高い)ことを示し、一方、低い場合にはハンドリングが良い(感覚的な粘性が低い)ことを示す

と考えられる。ここで、PC-Aを使用したモルタルの H を算出する。 H は図-5.13 の赤色で示された部分に相当し、焦点軌跡の直線近似式から 4.166J/s/m^3 と算出された。

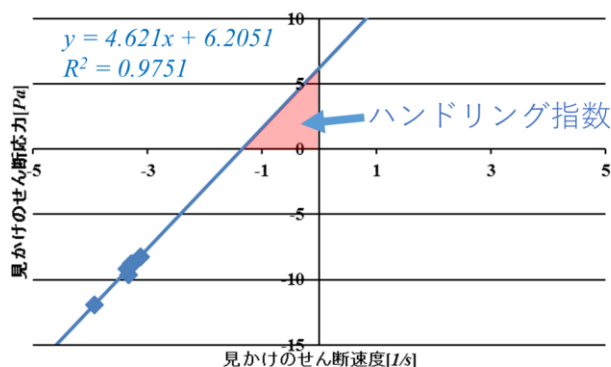


図-5.13 ハンドリング指数の算出

5.2.4 HI(服部・和泉)理論による粘度の解釈

セメントペーストの粘度を表現する理論としては、HI 理論⁴⁾が有名である。また、この理論によればサスペンションの粘度のみならず、各種流動曲線を表現することが可能である。この理論においては物質の粘度は各構成物質間の摩擦力により決定されるとし、粘度(摩擦力)の時間変化を考慮すれば、本質的にニュートンの粘性法則(式(5.7))が成り立つとしている。

$$\frac{d\tau}{ds} = \eta \frac{dv}{dl} \dots (5.7)$$

(ここで、 τ はせん断応力(N), s はせん断面(m^2), η は粘度(Pas), v は流速(m/s)および l は流動面からの距離(m)を示す)

一方、HI 理論では η の時間変化を DLVO 理論および Smouchowski の急凝集定数からコロイド粒子(と見なされる粒径のセメント粒子)の分散および凝集による粒子数の時間変化から定式化している。また、コロイド粒子の水溶液の場合には 3 つの摩擦要因、溶液内部の摩擦、粒子-溶液間の摩擦および粒子-粒子間の摩擦を考慮しなければならないが、摩擦力の大小関係から、粘度を算出する上で支配的な摩擦力は粒子-粒子間の摩擦であり、サスペンションの粘度を算出する場合これを求めることが重要であるとしてい

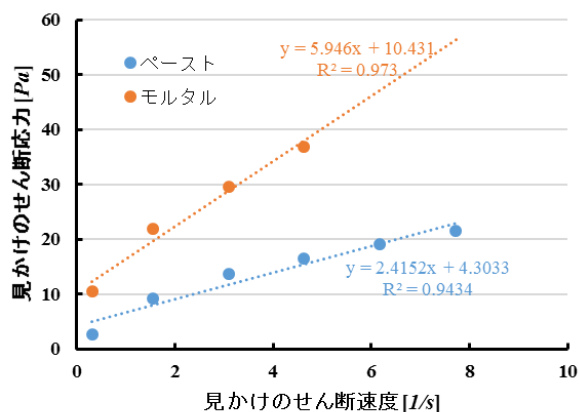


図-5.14 セメントペーストおよびモルタルの流動曲線の比較

る。

ここで、本実験におけるモルタルとセメントペーストの流動曲線を比較する。図-5.14にPC-Aを0.9% (W/C = 27%, モルタルの場合には S/C = 1.20)添加したモルタルおよびペーストの見かけのせん断速度および応力関係を示す。

HI理論が画期的な点はサスペンションの粘度はコロイド粒子間の摩擦力に支配される点、すなわち、粘度の起源はコロイド粒子間の摩擦であるとするところにある。一方、図-5.14が示すことは細骨材、すなわち、コロイド粒子よりも相当粒径が大きい粒子の存在が径全体に表れる摩擦(塑性粘度)を大きくしていることである。粒子間の摩擦を考えた場合、必然的に質量の大きい粒子、また密度が大きく変わらない限り粒径サイズの大きい粒子間の摩擦力が支配的になる。従って、粒子サイズによらない、より広範なサスペンションの粘度を推察する上では、コロイド粒子のみならず、構成粒子全体の摩擦を考慮する必要がある。モルタルやコンクリートのように大径粒子を多量に含む場合の粘度を考えるうえでは、コロイド粒子の分散および凝集による摩擦力の時間変化は支配要因ではなくなる。

HI理論においては粘度の時間変化に関して注力されているが、他方、せん断速度の実態については検討されていない。せん断速度は人為的あるいは主観的な概念であると述べているが、流動曲線を算出する際に用いられているせん断速度の表現は例えば、式(5.8)であり、流動速度分布を考慮するというよりも、せん断速度(線形な流速分布を持つ)の時間変化を考慮している。

$$\gamma = Gt^a \dots (5.8)$$

(ここで、 γ はせん断速度($1/s$)、 t は時間(s) G および a は無次元定数)

また、HI理論における粘度の時間変化に関する根本的な概念は、あるせん断応力(あるいは速度)に曝されたサスペンションの分散および凝集粒子数の時間変化にある。

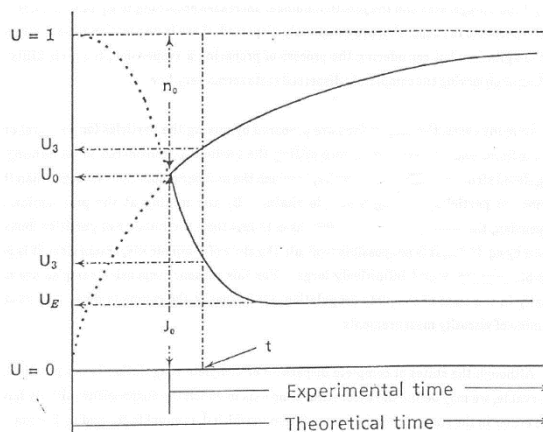


図-5.15 HI理論におけるサスペンションの粘度変化の概念図⁴⁾

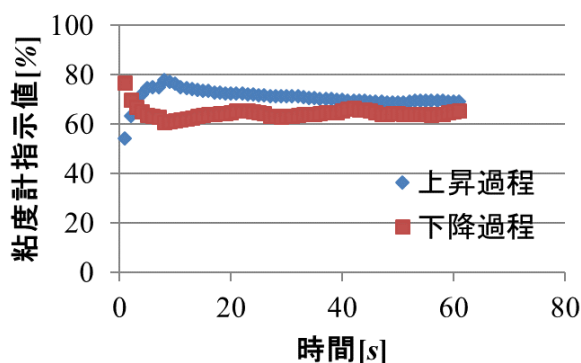


図-5.16 PC-A, 1.20%使用モルタルの10rpmでの粘度測定

代表的な粘度の時間変化に関する概念⁴⁾を図-5.15に示す。

図-5.15では、粘度測定開始以前にサスペンションが完全分散($U=0$)および完全凝集($U=1$)にある場合に、実際に計測に掛かる粘度の時間変化(実線部分)を表している。いずれにせよ、実測に掛かる粘度変化は平衡に達するまで単調に増加あるいは減少することが示されている。

一方、本実験での回転粘度計による実測データの例を図-5.16に示す(PC-A 1.20%添加, 10rpm)。図-5.16, Y軸は粘度計指示値を示しているが、この値はトルクと等価であり、見かけ粘度に変換されるので、これを粘度と見立てた場合、本実験で実測に掛かるモルタル粘度の時間変化は上昇過程においては、粘度の上昇の後、低下へ、他方、下降過程においては、粘度の低下の後、上昇へ変化しており、HI理論が予測する粘度の時間変化のように単調な増加あるいは低下を示していない。先にも述べたように、モルタル系における摩擦力は細骨材に起因する摩擦力が大きいため、HI理論を構成成分にコロイド粒子よりも大径の粒子を含むモルタルあるいはコンクリートへ拡張するためには、この項目を考慮する必要があると考えられる。また、図-5.16の挙動からは静止摩擦から動摩擦への移行過程を詳細に検討する必要があると考えられるが、こちらに関しては今後の課題である。

5.3 まとめ

- ・回転粘度計におけるモルタルの流動はニュートン流体が想定する単純ずりは成立していない。
- ・不動領域あるいは流速分布の非線形性が単純ずりからの乖離をもたらす。
- ・せん断速度および応力軸上の焦点と焦点軌跡の傾きはモルタルの流動特性を決定する。それぞれを固有せん断速度差、粘着力および減衰係数と定義した。
- ・感覚的な粘性を表す指標として、ハンドリング抵抗指標 H を提案した。

5章の参考文献

- 1) 久保田浪之介：トコトンやさしい流体力学の本，日刊工業新聞社，pp.16-17，2007.9
- 2) D. M. Mueth, et. al. : Signatures of granular microstructure in dense shear flows, Nature, Vol. 406, pp. 385-389, Jul., 2000
- 3) S. Jarny, et. al. : Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry, Cement and Concrete Research, Vol. 35, pp. 1873-1881, 2005
- 4) 山崎慈生および岸利治：二重円筒間のセメントペーストの流動特性と粒子分散系の流動速度分布に関する研究，コンクリート工学論文集，Vol. 38, No. 1, pp. 1341-1346, 2016
- 5) 岸利治および永峯秀則：遠心浮き水量と流動性の規則性に基づくモルタル中の粒子の凝集形態と摩擦に関する研究，土木学会論文集 E, Vol. 62, No. 4, pp. 866-881, 2006. 12
- 6) 林尚孝：クーロンの摩擦法則について，土壌の物理性，第27号，pp. 15-19, 1972
- 7) K. Hattori and K. Izumi : Interpretation of Rheological Property of Non-Newtonian Suspensions Based on The New Theory, The Newest Version as of Nov., 10, 1989

第6章 ビンガムモデル近似直線の焦点性および規則性による分散剤種類と粒子分散状態に関する研究

6.1 実験概要

6.1.1 使用材料

使用材料を表-6.1 に示す。また、表中には示していないがモルタル中の空気の影響を相殺するため SP 中には一定量の消泡剤を混入した。

表-6.1 使用材料

水	水道水
セメント	市販(袋詰め)の普通ポルトランドセメント(密度: 3.16 g/cm ³)
砂	大井川水系産陸砂(密度: 2.57g/cm ³ , 吸水率: 2.64%)
混和剤(SP)	種類の異なる市販のポリカルボン酸エーテル系SP(PC-B, PC-CおよびPC-Dの3種類)

6.1.2 モルタル試料作製およびサンプリング

モルタルの作製は表-6.2 に従って行った。モルタルの作製はセメントおよび細骨材を 10 秒間練混ぜた後、SP を混入した練水を 2 分間練混ぜ、混練容器内部に付着した材料を 20 秒間をかき落とし、その後更に 2 分間練混ぜることで行った。各種測定に供したフレッシュモルタルは練混ぜ完了後 30 分間静置した後、表記ミキサーによって 15 秒間再攪拌したものより試料を採取し、続く 6.1.3 および 6.1.4 の測定試料とした。

表-6.2 モルタル試料作製条件

温度	20°C(±2°C)	
使用ミキサー	ASTMモルタルミキサー	
W/C (%)	27.0	
S/C (%)	1.20	
SP添加量(対セメント重量%)	PC-B	2.05, 2.15, 2.35, 2.40および2.50
	PC-C	1.50, 1.55, 1.58, 1.63および1.70
	PC-D	0.81, 0.84, 0.89, 0.92および0.95

6.1.3 粘度計によるレオロジーパラメータの測定

第5章同様、ローター表面-容器内表面間クリアランスを 8mm とし、PC により測定パターンをプログラム可能な粘度計(東機産業製 R115 型粘度計)を用いてレオロジーパラメータの取得を行った。ローターに両端円錐型(外形 20mm)の物を用いたが、これは端面効果を減少させる目的で使用した。粘度計付属のソフトウェアにより粘度計の回転数を 1, 5, 10, 15, 20, 25 および 30rpm と段階的に上昇させ、各回転数での粘度計指示値(最大許容トルクに対する百分率)を 60 秒間ずつ測定する過程と、その後連続して回

転数を 25, 20, 15, 10, 5 および 1rpm と段階的に下降させ同様の測定を行う過程をプログラムしデータの取得を行った。粘度計指示値の測定ステップは 1 データポイント/s で行った。但し、使用した粘度計の仕様から粘度計指示値が 100%を超えると次の測定(回転数)へ自動的に移行するため、必ずしも全回転数領域を測定したものではない(例えば、20rpm から 25rpm へ回転数が切り替わった後 25rpm での測定値が 100%を超えると装置の制御が働き、それより高い回転数は測定できないと判断し、下降過程の 20rpm での測定に移る)。流動特性は、回転数をローターのジオメトリーおよびクリアランスから換算される見かけのせん断速度と粘度計指示値から換算される見かけのせん断応力との関係から評価を行った。

6.1.4 モルタルフロー試験および V ロート試験

6.1.2 で調整したモルタル試料について、JIS R 5201(1997)にあるフローコーンを使用し、自重によるフローの広がり測定した。このフロー値(F)から式(6.1)によって得られる相対フロー面積比(Γ_m)を変形性の指標とした¹⁾。

$$\Gamma_m = (F^2 - 100^2)/100^2 \dots (6.1)$$

ここに F はフロー値 (mm) を示す。

さらに、図-6.1 に示す寸法の V ロートにモルタルを詰め、振動を与えずに自重による流下時間を測定した。この流下時間(t)から式(6.2)によって与えられる、流下時間が 10 秒の時を基準とした場合に対する相対的な流下速度である相対ロート速度比(R_m)を粘性の指標とした¹⁾。

$$R_m = 10/t \dots (6.2)$$

ここに t は V ロート流下時間 (s) を示す。

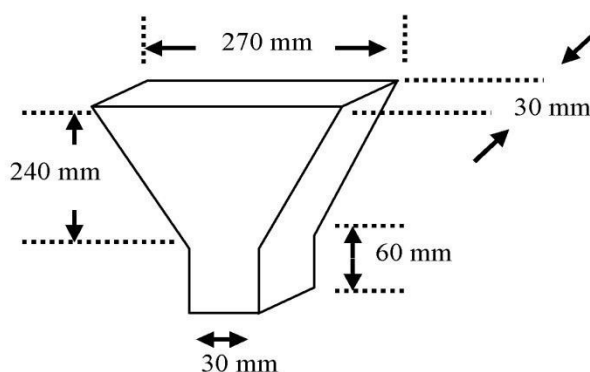


図-6.1 V ロート試験器の形状

6.2 結果および考察

6.2.1 流動挙動の時間依存性とビンガム流体近似

6.1.3 によって得られた測定時間と粘度計指示値の関係として、PC-B、PC-C および PC-D を使用した場合の測定結果を図-6.2、6.3 および 6.4 にそれぞれ示す。X 軸は測定時間(s)を Y 軸は粘度計指示値(%)を表す。各 SP の測定結果に共通している事象は PC-A(第 4 章で使用した SP)と同様、回転数上昇過程では、回転数切替え直後数秒の間に指示値が急上昇して指示値の最大値を示し、その後は徐々に指示値が低下する傾向を示した。一方、回転数下降過程では、回転数切替え直後数秒間に指示値が急低下して指示値の最低値を示し、その後は増加に転じ、徐々に上昇する傾向を示した。粘度計指示値は明確に時間依存性を示しているが、回転粘度計での粘度測定的前提条件としては定常層流が想定されている。それら粘度計指示値の時間依存性は定常流への移行過程と捉え、本研究では上昇および下降過程全てにおいてレオロジーモデルとしてビンガム流体モデルを採用する。

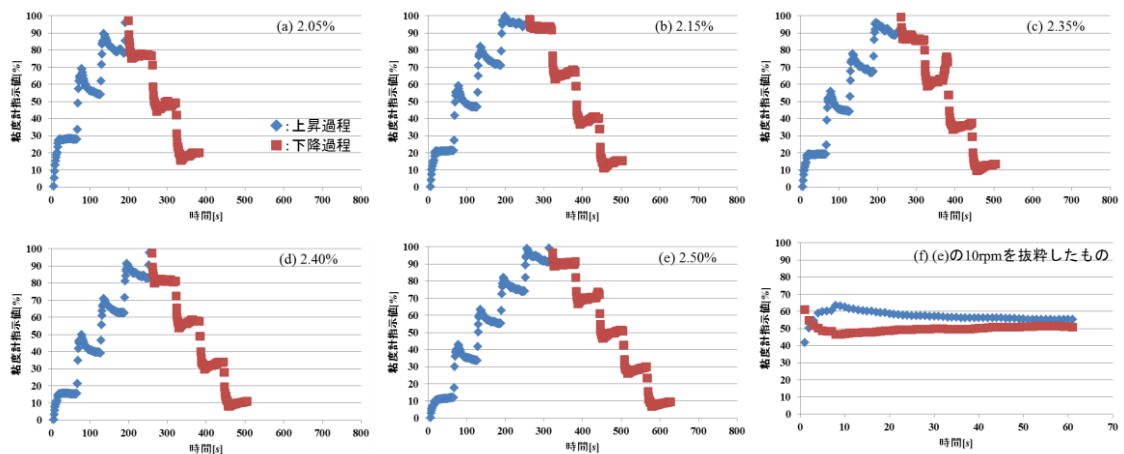


図-6.2 測定時間と粘度計指示値の関係(PC-B 使用モルタル)

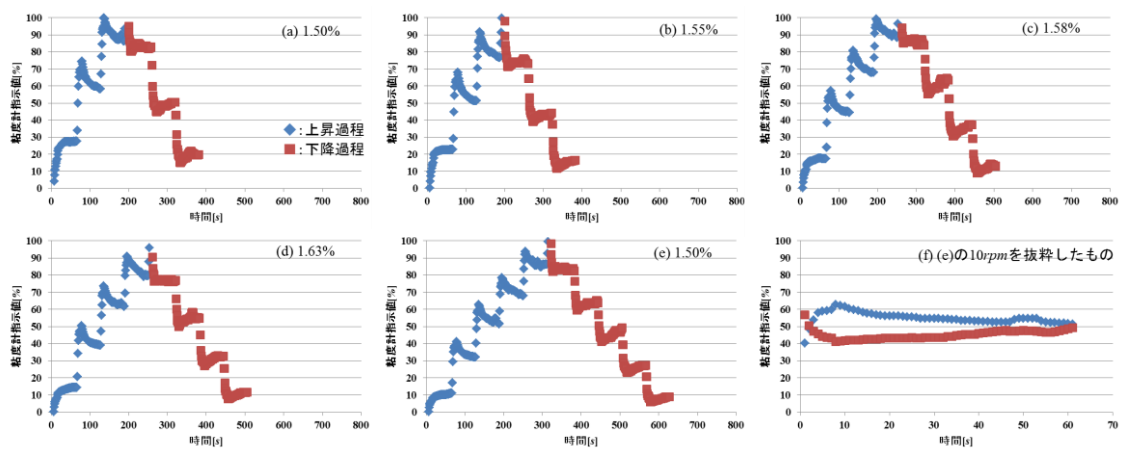


図-6.3 測定時間と粘度計指示値の関係(PC-C 使用モルタル)

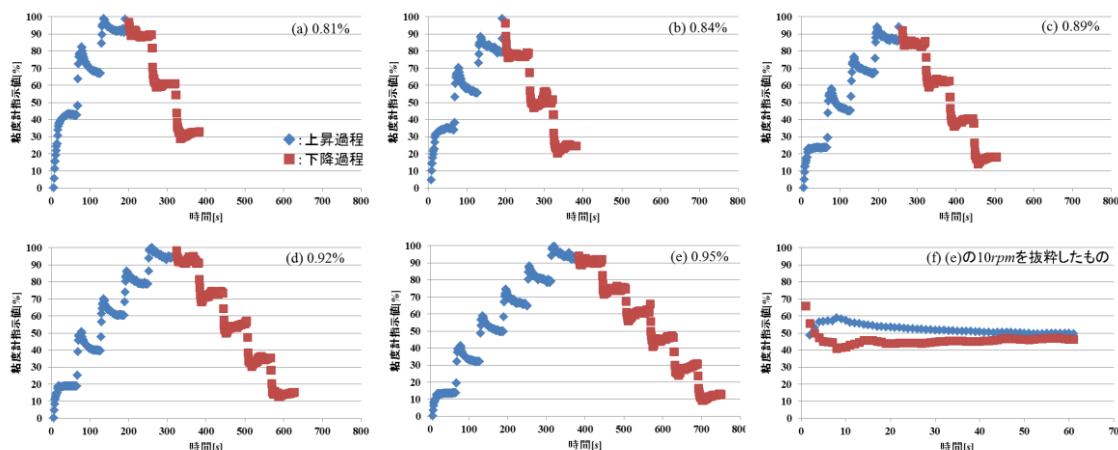


図-6.4 測定時間と粘度計指示値の関係(PC-D 使用モルタル)

ここで、上記測定によって得たデータを上昇過程および下降過程共に、回転数切替え後 10, 20, 30, 40, 50 および 60s 経過時点での指示値を取り上げ、断続的に見かけのせん断速度とせん断応力の関係を式(6.3)に示すビンガム流体モデルとして求めた。

$$\sigma_{21} = \eta_B D + p_y \cdots (6.3)$$

ここで、 σ_{21} はせん断応力(Pa), η_B は塑性粘度(Pa・s), p_y は降伏値(Pa)をそれぞれ表す。

各 SP ごとに見かけのせん断速度とせん断応力の関係をビンガム流体として整理した場合の近似直線の R^2 (決定係数)を表-6.3 に示す。各 SP に共通している事象として上昇過程初期かつ低添加量域で R^2 の値が小さいことがわかる。

表-6.3 各 SP を使用したモルタルのビンガムモデル近似とその R^2

SP種類	PC-B					PC-C					PC-D				
	2.05(%)	2.15(%)	2.35(%)	2.40(%)	2.50(%)	1.50(%)	1.55(%)	1.58(%)	1.63(%)	1.70(%)	0.81(%)	0.84(%)	0.89(%)	0.92(%)	0.95(%)
上昇10s	0.9424	0.9498	0.9535	0.9631	0.9660	0.9486	0.9478	0.9385	0.9438	0.9712	0.8939	0.9245	0.9384	0.9504	0.9604
上昇20s	0.9721	0.9765	0.9833	0.9831	0.9830	0.9666	0.9650	0.9697	0.9724	0.9873	0.9556	0.9792	0.9776	0.9802	0.9806
上昇30s	0.9864	0.9891	0.9892	0.9918	0.9903	0.9835	0.9808	0.9813	0.9828	0.9876	0.9812	0.9971	0.9860	0.9866	0.9863
上昇40s	0.9871	0.9919	0.9929	0.9922	0.9896	0.9853	0.9865	0.9844	0.9841	0.9921	0.9917	0.9966	0.9894	0.9904	0.9887
上昇50s	0.9942	0.9951	0.9925	0.9941	0.9916	0.9881	0.9897	0.9892	0.9814	0.9941	0.9937	0.9967	0.9930	0.9903	0.9896
上昇60s	0.9918	0.9951	0.9947	0.9937	0.9921	0.9923	0.9908	0.9878	0.9868	0.9935	0.9946	0.9985	0.9942	0.9916	0.9918
下降10s	0.9948	0.9978	0.9981	0.9986	0.9992	0.9983	0.9975	0.9956	0.9993	0.9989	0.9939	0.9972	0.9986	0.9994	0.9992
下降20s	0.9993	0.9989	0.9988	0.9992	0.9989	0.9998	0.9996	0.9997	0.9998	0.9989	0.9934	0.9992	0.9986	0.9972	0.9976
下降30s	0.9961	0.9992	0.9992	0.9993	0.9978	0.9997	0.9985	0.9995	0.9988	0.9988	0.9988	0.9986	0.9981	0.9955	0.9967
下降40s	0.9900	0.9986	0.9970	0.9985	0.9980	1.0000	0.9994	0.9976	0.9960	0.9981	0.9945	0.9692	0.9964	0.9953	0.9971
下降50s	0.9988	0.9973	0.9945	0.9977	0.9977	0.9989	1.0000	0.9997	0.9989	0.9968	0.9945	0.9970	0.9954	0.9961	0.9942
下降60s	0.9942	0.9979	0.9670	0.9980	0.9982	0.9977	0.9975	0.9933	0.9986	0.9978	0.9964	0.9959	0.9977	0.9925	0.9951

次に η_B および p_y の時間依存性について図-6.8 に PC-B の測定時間に対する塑性粘度 (η_B) および降伏値 (p_y) の関係を、同様に図-6.9 及び 6.10 に PC-C 及び PC-D の関係をそれぞれ示す(図中の凡例中、ローマ字は A が上昇過程、D が下降過程であることを示

し、続く数字は SP 添加量を示している)。これらから、測定時間の経過によって各々のパラメータが変化していることがわかる。 η_B について見れば、本実験の最長測定時間である 60s においては上昇および下降過程で等しい値を取りつつあるものの、 p_y に関して言えば、最長測定時間をもってしても両過程での差異が大きいことがわかった。

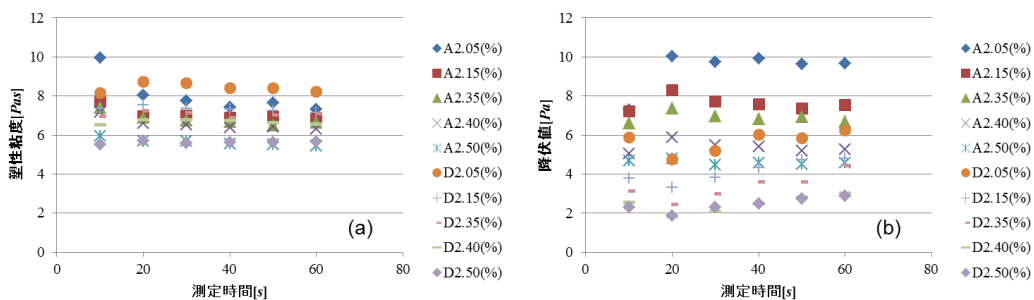


図-6.8 データ取得時間と塑性粘度(a)及び降伏値(b)の関係(PC-B)

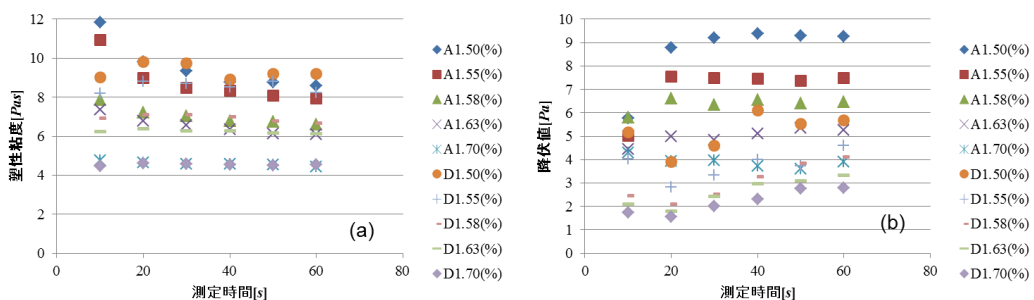


図-6.9 データ取得時間と塑性粘度(a)及び降伏値(b)の関係(PC-C)

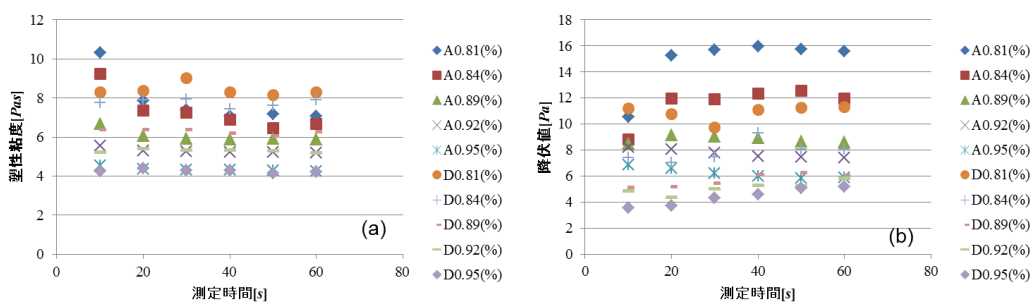


図-6.10 データ取得時間と塑性粘度(a)及び降伏値(b)の関係(PC-D)

6.2.2 各 SP の添加量とレオロジーパラメータの関係

各 SP 種類および添加量に関して、6.2.1 により各々の測定ステップでビンガム流体モデルにより見かけのせん断速度および応力の関係を求めた。この処理によって塑性粘度(η_B)および降伏値(p_y)がそれぞれ得られた。SP 添加量と η_B との関係を上昇および下降過程として図-6.11(a)および(b)にそれぞれ示す。また、SP 添加量と p_y との関係を

同様に図-6.12(a)および(b)にそれぞれ示す。それぞれの関係は傾向を見るために測定時間にかかわらず直線近似を施した。

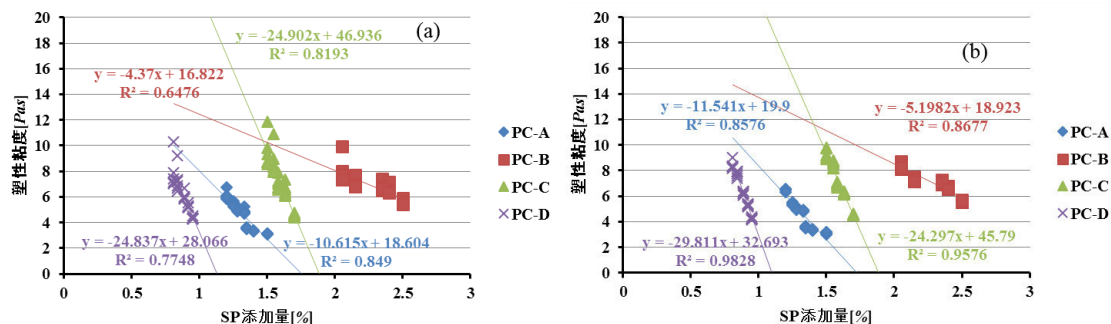


図-6.11 SP 添加量と塑性粘度の関係((a)上昇過程, (b)下降過程)

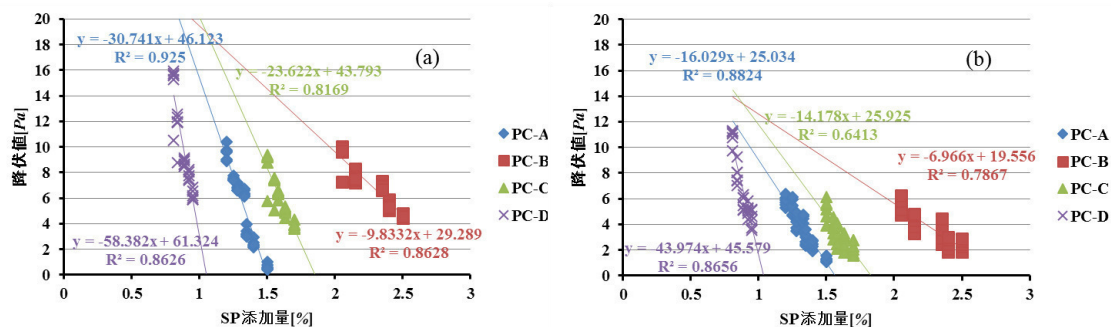


図-6.12 SP 添加量と降伏値の関係((a)上昇過程, (b)下降過程)

図-6.11 による SP 添加量と η_B の関係における上昇および下降過程の比較では SP 種類の違いにかかわらず下降過程のほうが高い R^2 を与えることがわかった。一方、図-6.12 による SP 添加量と p_y の関係について見てみると、下降過程よりも上昇過程のほうが若干ではあるが R^2 の値が高いものの、SP 添加量と η_B との関係と比較して全般的に近似性が劣る結果となった。これはある SP 添加量における Y 軸方向のバラツキ、すなわち測定時間による変動が大きいことを示している。第4章による検討では、降伏値はニュートン流体の原点に相当する規則性の基点に応じた見かけのせん断応力軸上の切片を与えているに過ぎないことを示したが、SP 種類を変化させてもその規則性の基点が存在し、この基点が測定時間により動的に変動している結果、ビンガムモデル近似直線の傾きである η_B よりも見かけのせん断応力軸上の切片である p_y にバラツキを生じさせているものと考えられる。一方、各 SP に共通する作用として、いずれの SP もその効果として η_B および p_y を同時に変化させ、SP 添加量を増加させると、 η_B を低減すると同時に p_y を低減する作用を有することがわかった。ここで、各 SP ごとに直線近似より得られたその添加量と η_B および p_y との関係式を以下の式(6.5)および(6.6)の

形式で表し、両式から SP 添加量に関する項(x)を消去し、式(6.7)を得た。これらを表-6.4 に示す。

$$\eta_B = ax + b \cdots (6.5)$$

$$p_y = cx + d \cdots (6.6)$$

$$p_y + C_1 = C_2 \eta_B \cdots (6.7)$$

ここに、 x は SP 添加量(%), a , b , c , d , C_1 および C_2 はそれぞれ定数を示す。

表-6.4 各 SP 添加量, 塑性粘度 η_B および降伏値 p_y の関係式

過程	SP種類	SP添加量と η_B の関係式	SP添加量と p_y の関係式	η_B と p_y の関係式
上昇	PC-B	$\eta_B = -4.37x + 16.822$	$p_y = -9.8332x + 29.289$	$2.2502 \eta_B = p_y + 8.5632$
	PC-C	$\eta_B = -24.902x + 49.936$	$p_y = -23.622x + 43.793$	$0.9486 \eta_B = p_y + 3.5762$
	PC-D	$\eta_B = -24.837x + 28.066$	$p_y = -58.382x + 61.324$	$2.3506 \eta_B = p_y + 4.6481$
下降	PC-B	$\eta_B = -5.1982x + 18.923$	$p_y = -6.966x + 19.556$	$1.3401 \eta_B = p_y + 5.8023$
	PC-C	$\eta_B = -24.297x + 45.79$	$p_y = -14.178x + 25.925$	$0.5835 \eta_B = p_y + 0.7948$
	PC-D	$\eta_B = -29.811x + 32.693$	$p_y = -43.974x + 45.579$	$1.4751 \eta_B = p_y + 2.6462$

式(6.7)は、左辺および右辺の次元を考慮するとニュートン流体のレオロジー方程式である以下の式(6.8)と同型である。

$$\sigma_{21} = \eta D \cdots (6.8)$$

ここに、 σ_{21} および D は式(6.3)同様、 η は粘性係数($Pa \cdot s$)を示す。

したがって、見かけのせん断速度および応力平面上において各 SP で添加量を変化させたモルタルが示すビンガム流体近似直線群は、測定時間による多少のバラツキはあるものの両関係の規則性の基点としての焦点(C_2 , C_1)を有することが示唆された。また、表-6.4 に示した各 SP に関する式(6.7)の定数 C_1 および C_2 の符号から、いずれも見かけのせん断速度および応力平面上の負の領域(第 3 象限)に規則性の基点が存在することが示された。以降、測定時間ごとの各々の焦点について論ずる。

6.2.3 各 SP を使用したモルタルのビンガムモデルにおける焦点性およびその軌跡について

6.2.2 に示した η_B と p_y の関係から、各 SP を使用しその添加量を変化させたモルタルより得られたビンガムモデル近似直線群の焦点を求める。各 SP とも 5 点の添加量であるので、任意の 2 直線の交点を全ての組合せ(${}_5C_2$)について求め、得られた全ての交点から平均値を求めこれを焦点とした。各焦点座標とその標準偏差を表-6.5 に示す。また、これら焦点を通るという制約の下に、各実験値にビンガムモデルの適用を再び施した。表-6.6 にそれらの線形近似の R^2 を示す。

表-6.5 各 SP での平均焦点座標と標準偏差

データ取得 時間	PC-B				PC-C				PC-D			
	焦点座標		標準偏差		焦点座標		標準偏差		焦点座標		標準偏差	
	X座標	Y座標	X座標	Y座標	X座標	Y座標	X座標	Y座標	X座標	Y座標	X座標	Y座標
上昇 10s	-1.715	-6.449	2.061	15.152	-0.447	1.384	0.810	6.393	-0.634	3.921	0.498	4.087
上昇 20s	-3.578	-17.227	2.492	17.046	-1.214	-2.763	0.865	6.178	-2.535	-6.384	1.477	10.624
上昇 30s	-3.222	-14.964	1.538	10.290	-1.353	-3.631	0.758	5.407	-5.077	-24.130	8.110	59.018
上昇 40s	-3.380	-15.792	1.338	8.839	-1.715	-5.966	1.213	9.580	-4.768	-20.109	5.221	35.688
上昇 50s	-4.467	-22.720	6.391	41.404	-1.415	-3.559	0.617	4.944	-3.733	-12.368	1.800	10.654
上昇 60s	-3.417	-15.933	1.437	9.420	-1.461	-3.634	0.666	4.908	-3.808	-13.501	2.384	15.197
下降 10s	-1.462	-6.946	0.761	5.314	-0.843	-3.157	0.430	3.028	-2.062	-8.066	2.049	15.656
下降 20s	-1.272	-6.605	0.874	6.315	-0.475	-1.314	0.261	2.129	-2.009	-8.278	2.194	17.200
下降 30s	-1.564	-8.075	1.222	8.665	-0.490	-0.883	0.328	2.652	-1.085	-1.229	0.511	3.596
下降 40s	-1.975	-10.188	1.770	12.167	-1.177	-5.556	1.602	13.658	-1.638	-3.549	0.675	4.095
下降 50s	-1.725	-8.314	1.340	9.391	-0.872	-3.131	1.275	11.272	-1.687	-4.433	1.496	10.979
下降 60s	-2.283	-11.822	2.297	16.188	-0.687	-0.782	0.337	2.391	-1.850	-6.188	2.453	19.209

表-6.6 回帰分析後のビンガムモデルの適用に関する R^2

SP種類	PC-B					PC-C					PC-D				
	2.05(%)	2.15(%)	2.35(%)	2.40(%)	2.50(%)	1.50(%)	1.55(%)	1.58(%)	1.63(%)	1.70(%)	0.81(%)	0.84(%)	0.89(%)	0.92(%)	0.95(%)
添加量	0.9874	0.9900	0.9906	0.9918	0.9922	0.9879	0.9872	0.9868	0.9841	0.9933	0.9822	0.9869	0.9872	0.9910	0.9925
上昇 10s	0.9966	0.9962	0.9972	0.9970	0.9962	0.9943	0.9937	0.9933	0.9909	0.9968	0.9956	0.9978	0.9953	0.9965	0.9957
上昇 20s	0.9984	0.9982	0.9982	0.9985	0.9978	0.9974	0.9967	0.9951	0.9940	0.9966	0.9986	0.9997	0.9990	0.9960	0.9908
上昇 30s	0.9985	0.9987	0.9988	0.9986	0.9975	0.9978	0.9976	0.9972	0.9960	0.9973	0.9993	0.9997	0.9988	0.9978	0.9947
上昇 40s	0.9993	0.9992	0.9988	0.9990	0.9977	0.9982	0.9982	0.9974	0.9963	0.9985	0.9994	0.9997	0.9981	0.9984	0.9973
上昇 50s	0.9991	0.9992	0.9991	0.9988	0.9979	0.9988	0.9985	0.9973	0.9967	0.9982	0.9994	0.9999	0.9989	0.9985	0.9970
上昇 60s	0.9998	0.9995	0.9995	0.9997	0.9993	0.9995	0.9994	0.9988	0.9998	0.9992	0.9987	0.9995	0.9994	0.9987	0.9975
下降 10s	0.9998	0.9997	0.9997	0.9998	0.9992	0.9998	0.9999	0.9999	0.9999	0.9995	0.9986	0.9998	0.9995	0.9986	0.9967
下降 20s	0.9992	0.9998	0.9998	0.9998	0.9986	0.9997	0.9996	0.9999	0.9996	0.9995	0.9995	0.9998	0.9994	0.9990	0.9990
下降 30s	0.9982	0.9997	0.9993	0.9995	0.9989	0.9996	0.9998	0.9993	0.9985	0.9972	0.9991	0.9957	0.9987	0.9990	0.9990
下降 40s	0.9998	0.9994	0.9987	0.9994	0.9989	0.9997	0.9997	0.9995	0.9994	0.9976	0.9988	0.9995	0.9989	0.9991	0.9969
下降 50s	0.9990	0.9995	0.9928	0.9995	0.9989	0.9995	0.9994	0.9984	0.9997	0.9994	0.9990	0.9994	0.9993	0.9972	0.9954
下降 60s															

また、代表的な見かけのせん断速度および応力の関係として図示した結果を上昇過程 10s および下降過程 60s について各 SP ごとに、図-6.13(a)~(c)および(d)~(f)にそれぞれ示す。

これらの結果から、第 4 章の PC-A を用いた系のみならず、SP 種類を変化させた場合においても各ビンガムモデル近似直線群は焦点を有し、これら焦点が各 SP ごとにニュートン流体の原点に相当する基点として存在することが示された。すなわち、ニュートン流体におけるせん断速度および応力の比例関係の原点に相当するビンガムモデル近似直線群の基点が SP 種類ごとに普遍的に存在することが示された。一方、表-6.5 に示されるように各焦点はデータ取得時間によって動的に変化している。ここでこれら焦点の軌跡を SP 種類ごとに図-6.14(a)~(d)にそれぞれ示す。図中、上昇および下降過程を色分けし、それぞれ線形近似を示すが、線形近似については上昇および下降過程を区別しない場合も黒色実線で示した。また、6.2.2 で検討した計測時間の違いを考慮しない平均的な焦点も上昇および下降過程それぞれについて示した。PC-A(図-6.14(a))を用いた第 4 章では、焦点軌跡を上昇および下降過程で区別するべきかどうかの判断が懸案であったが、図-6.14(b), (c)および(d)を見た場合、両者を区別して考えたほうが良いものと判断された。スラリーの流動特性を測定する場合、測定手法によらず試料が受ける測定以前の応力的な変化によって試料が変質してしまうことは既知の事象である²⁾。本実験の測定試料についても同様のことが言えるとともに、経路

依存性が存在する可能性も否定できない。したがって、上昇および下降過程では相違があると考えたほうが妥当であり、流動特性の SP 種類の違いについては上昇および下降過程を区別して考察を行う。

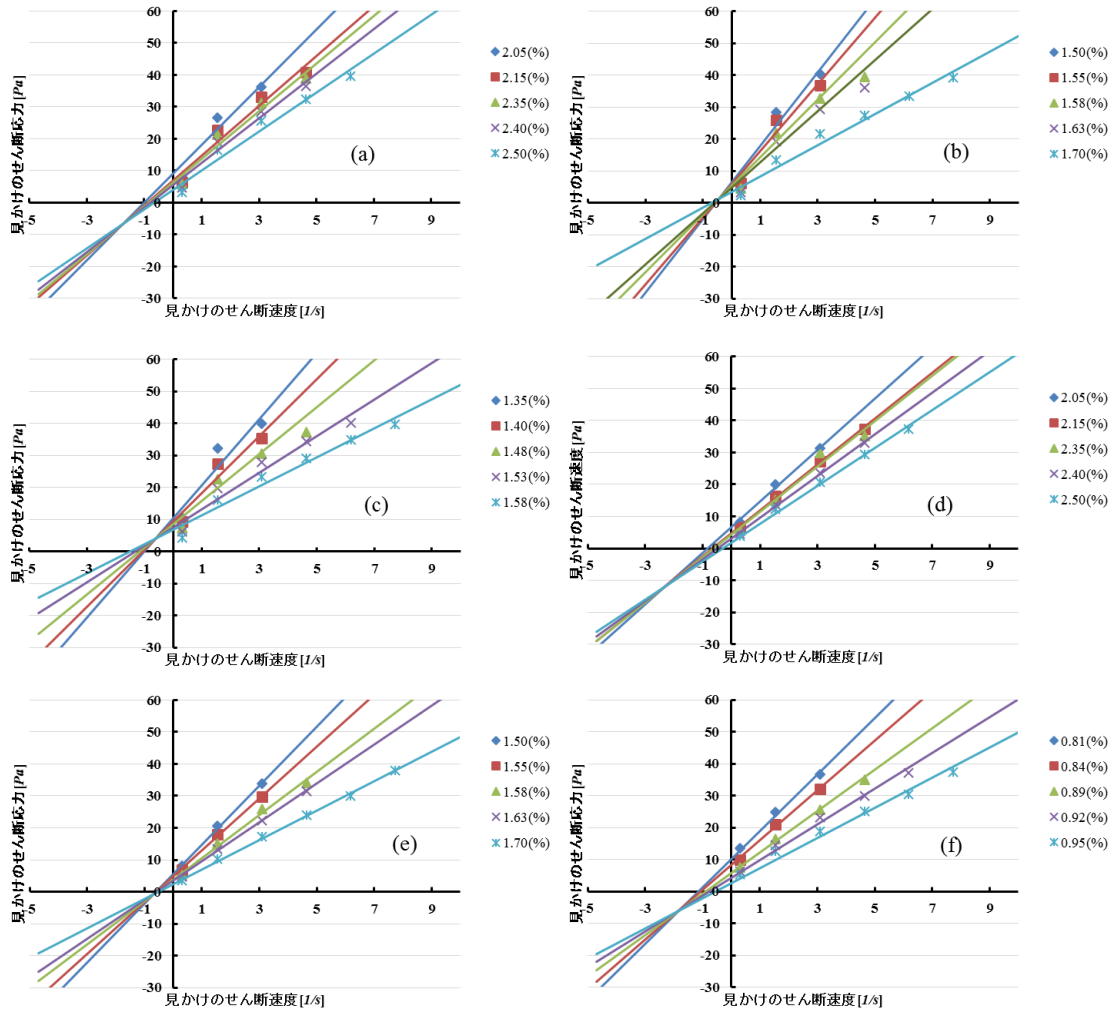


図-6.13 回帰分析後のビンガムモデル近似直線の焦点性((a), (b), (c)は上昇過程 10s の(d), (e), (f)はそれぞれ下降過程 60s の PC-B, PC-C および PC-D をそれぞれ示す。)

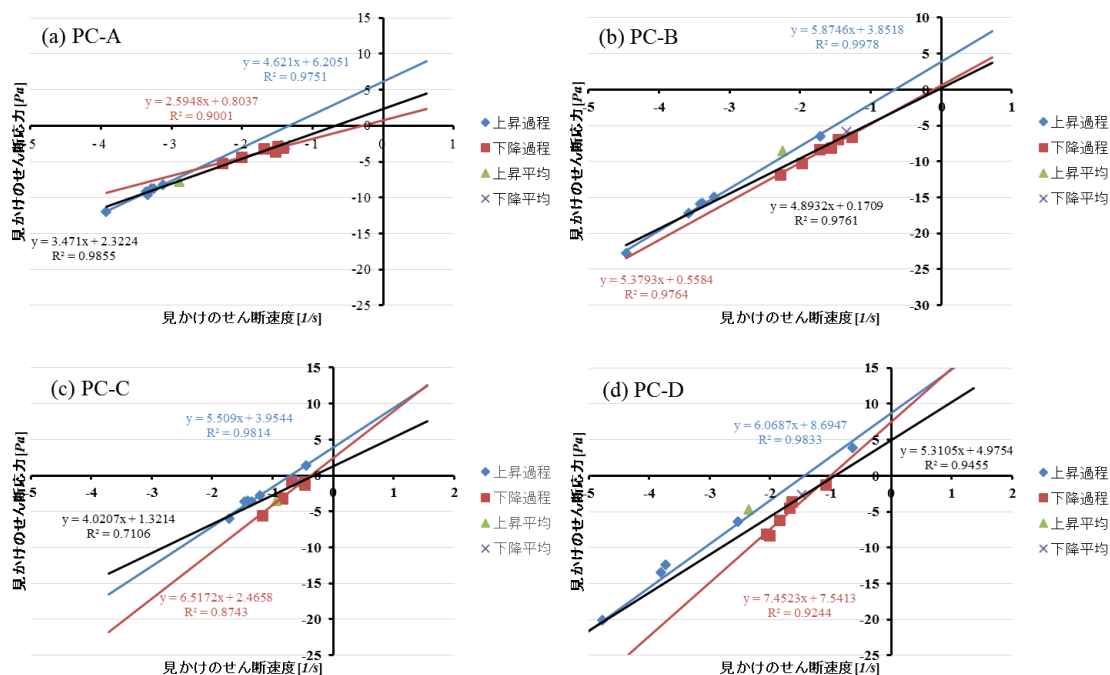


図-6.14 各 SP の焦点軌跡

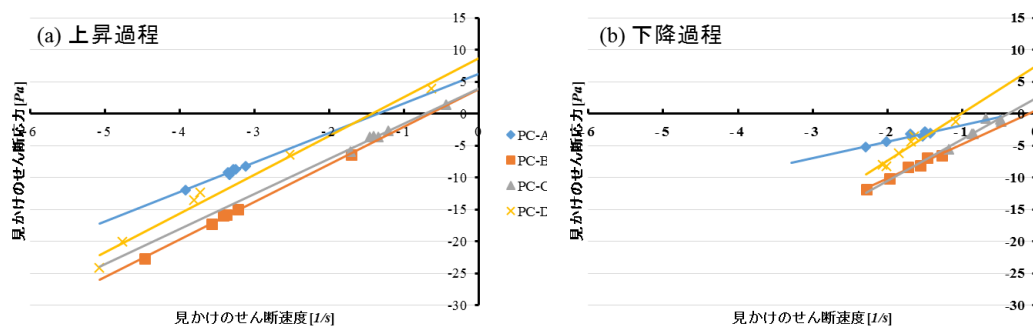


図-6.15 各 SP の上昇および下降過程での焦点軌跡の比較

まず、全体的な比較を行うために、全ての計測時間による SP の焦点を上昇および下降過程に分けて図-6.15(a)および(b)に示す。両図の比較から明らかなのは、下降過程においては SP 種類に拘らずプロットが見かけのせん断速度および応力関係の原点に近づいていることである。更に SP 種類の違いについて見てみると、PC-C は上昇および下降過程に拘らず他と比較して、そのプロットが原点に近いことが挙げられる。各々のプロットはニュートン流体における原点に相当するビンガムモデル近似の基点と捉えることができることから、この基点が原点に近い状態はよりニュートン流体に近い流動特性を示すことを意味している。

一方、第5章において焦点軌跡によって表されるモルタルのレオロジー特性を表す

重要なパラメータの存在を指摘した。それらは、焦点軌跡による近似直線が表現する見かけのせん断速度(X)軸上の切片(固有せん断速度差)、せん断応力(Y)軸上の切片(粘着力)およびその傾き(減衰係数)である。実験結果では得られていない仮想的な状態であるが、これらについて考察する。

上昇過程および下降過程におけるそれぞれのパラメータを表-6.7 に示す。表中、変化率とあるのは上昇過程の値に対する下降過程の値の比を表し、数値が 1 に近いほど変化が小さいことを示す。また、変化率<1 の場合には、上昇過程よりも下降過程の絶対値が小さいことを示し、変化率>1 の場合には、上昇過程よりも下降過程の絶対値が大きいことを示す。

表-6.7 各焦点軌跡の X 切片

	X切片 (1/s)			Y切片 (Pa)			傾き (Pa・s)		
	上昇過程	下降過程	変化率	上昇過程	下降過程	変化率	上昇過程	下降過程	変化率
PC-A	-1.343	-0.310	0.231	6.205	0.804	0.130	4.621	2.595	0.562
PC-B	-0.656	-0.104	0.158	3.852	0.558	0.145	5.875	5.379	0.916
PC-C	-0.718	-0.378	0.527	3.954	2.466	0.624	5.509	6.517	1.183
PC-D	-1.433	-1.012	0.706	8.695	7.541	0.867	6.069	7.452	1.228

X 切片の変化率に着目すると PC-A および PC-B は PC-C および PC-D と比較して上昇および下降過程での差が大きいことがわかる。また、Y 切片に関しても同様なことが言え、PC-A および PC-B は PC-C および PC-D よりも変化が大きい。更に、焦点軌跡の傾きについての上昇過程と下降過程の変化は、PC-A および PC-B は上昇過程よりも下降過程で小さくなるのに対し、PC-C および PC-D では上昇過程よりも下降過程で大きくなることを示した。変化率の大小に差があるにせよ、X 切片および Y 切片とも SP 種類にかかわらず、上昇過程と比較して下降過程では見かけのせん断速度-応力平面上の原点へ近づくように変化している。本実験の回転粘度計による測定では、一定期間ある回転数を与えながらデータを取得した後、次の回転数へ以降する手順は上昇および下降過程ともに共通である。しかし、上昇過程においては一段低い回転数から高い回転数へ移行し、下降過程においては一段高い回転数から低い回転数へ移行する点異なる。すなわち、上昇過程では一段低い回転数で形成された流動場から高い回転数の流動場へ以降するのに対し、下降過程では一段高い回転数で既に形成された流動場から低い流動場へ以降するために必然的に下降過程のほうが慣性の影響を受けやすい。言い換えれば、本実験で対象としたモルタルは回転数の切り替えに応じて瞬時に流動場を形成することはできないため、下降過程では前段に形成された流動場の慣性が存在するために、見かけ上ニュートン流体へ近づいているに過ぎないものと推察する。

次に、焦点軌跡の X 切片、Y 切片およびその傾きの値について考察するが、前述した考えから慣性の影響の少ない上昇過程に着目し各々の数値を比較する。X 切片はニ

ニュートン流体とビンガム流体でせん断速度の基点が X 切片分だけずれている状態であると捉えることができ、ビンガム流体が形成する流動場におけるせん断速度とニュートン流体が成立する見かけの、あるいは定義上のせん断速度とどの程度ずれているかを示す指標である。いわばそのビンガム流体がニュートン流体とどの程度乖離しているかを表す指標である。これは既往の解釈に依れば、ビンガム数(あるいは塑性数)に相当するものであり、その物質の流体特性として塑性流体とニュートン流体のどちらの性格が強いかを表す指標とも捉えることができる。ここで上昇過程での X 切片の絶対値(表-6.7)を比較すると、PC-D>PC-A>PC-C>PC-Bの順で値が減少している。すなわち、この順番にビンガム流体としての特性(ビンガム流体性)が大きいことを示しており、PC-D を添加したモルタルが最もビンガム流体性が高く、PC-C との差は小さいが PC-B を使用したモルタルが最もニュートン流体としての特性が高いことを示している。第5章で考察したように、X 切片はせん断応力の解離が打ち消された状態での基点であり、X 軸上の基点と見かけ原点との解離はローター表面で直線近似されたせん断速度と見かけのせん断速度との差を示している。せん断速度差としてモルタルが示す流動範囲とニュートン流体(見かけ)の流動範囲の相違に対応している。したがって、各 SP での X 切片の比較から PC-B>PC-C>PC-A>PC-D の順で流動範囲が低下していることを示す。

一方、Y 軸上の切片に関してはせん断速度の解離が打ち消された状態での基点であり、第5章で考察したように仮想的ではあるが、各々のモルタルに単純ずりを与えるのに必要とする力である。上昇過程での各数値を比較すると PC-D>PC-A>PC-C>PC-B の順で減少し、X 切片と同様な傾向を示したが、これが原点に近いものほどニュートン流体に近づくと考えられると同時に、この値はせん断場(単純ずり流動)を形成するのに必要とする粘着力を示している。したがって、仮想的なせん断場を形成するのに必要な力は各 SP ごとに上記の順に低下することを示唆する。一般的に本実験系のような濃厚スラリーにおける粒子分散度合と流体特性を考えた場合、粒子の分散が進行するほど流体特性としてはニュートン流体に近づくことが指摘⁶⁾されている。この考えに基づけば、セメント粒子の分散度合いが影響を与え、粒子分散が進行しているものほどニュートン流体に近い性質を示していると捉えることができる。しかし、モルタルの構成要素は球形ではなく、かつ、粒度分布を有することから粒子分散度合いのみならず固体間の摩擦も流動場形成に影響を及ぼすものと推察する。したがって、各 SP で理想のせん断場を作りだすのに必要とする粘着力が異なるのは、固体間摩擦の大小により流動の伝達に相違が生じている、もしくは、モルタル中の粘着力の大小により流動の伝達に相違が生じている二つの可能性が考えられる。

X 切片の絶対値および Y 切片の数値の大小関係から、値が大きい PC-A と PC-D(A 群)と、値の小さい PC-B と PC-C(B 群)の二群に分けることができる。X 切片(基点)の

見かけ原点との相違はニュートン流体が想定する単純ずり場が成立していないことを示しており，この原因は流体の固体的性質，すなわち，固体摩擦により生じているものと推察する．したがって，ビンガム流体性が高いA群のモルタルはB群のモルタルと比較して固体摩擦が低く流動が伝達せずに狭い流動範囲を与える．一方，Y切片の大きいA群のモルタルはB群のモルタルと比較して必要とする粘着力が大きいため流動範囲が狭くなっているものと推察される．また，この粘着力はセメント粒子の分散状態と関連しており，粘着力の大きなB群のモルタル中のセメント粒子はA群のモルタルよりも分散が進行していると考察する．

さらに，焦点軌跡の傾き(減衰係数)を比較する．上昇過程の減衰係数はPC-D>PC-B>PC-C>PC-Aの順で低下した．図-6.15(a)を見る限り，それぞれに大きな差はないとも見て取れるが，PC-AはPC-BおよびPC-Cよりも若干傾きが小さく，またPC-DはPC-BおよびPC-Cよりも若干大きい．減衰係数は流動において摩擦力あるいは粘着力の寄与がどちらが大きいかを示す値である．固有せん断速度差のほぼ等しいPC-AとPC-Dを比較した場合，流動に対する粘着力の寄与がPC-AはPC-Dよりも高いことが分かる．また，PC-BとPC-C間においてはほぼ同等であると考えられた．

6.2.4 ビンガム流体のレオロジーパラメータと変形性指標(Γ_m)および粘性指標(R_m)の関係

これまでの実験結果からビンガム流体のレオロジーパラメータである塑性粘度 η_B と降伏値 p_y を得た．これらパラメータと6.1.4の実験結果である Γ_m と R_m との関係を探るため，SP種類ごとに Γ_m と R_m の関係を求めた．この関係を図-6.16に示す．

PC-AおよびBは R_m に関して値が変化しなくなる領域，換言すれば R_m に関する飽和を見ることができる．従って，PC-CおよびPC-Dを除くSPに関しては飽和するまでのデータを用いて両者の関係を直線近似によって示した．同一 Γ_m 下で各SPの R_m を比較するとPC-AやPC-Dに比べてPC-BあるいはPC-Cは R_m の数値が小さく， R_m で見るところの粘性は高いと評価されることがわかった．

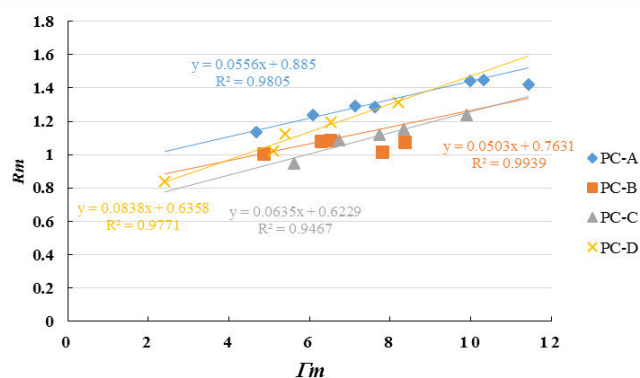
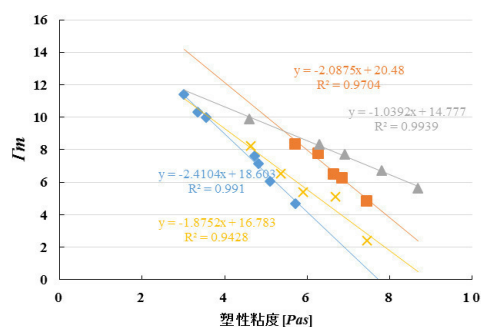
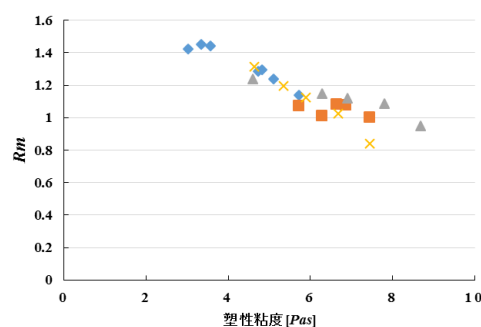


図-6.16 Γ_m と R_m の関係

更に，これら Γ_m および R_m とレオロジーパラメータの比較を行う．これまで指摘したように，本実験に供したモルタルには η_B と p_y には線形関係があり，SPの作用を通じて η_B に変化を与えその変化に応じ一意に決定される副次的な p_y を与える．この p_y は

見かけのせん断速度および応力関係上の基点の測定時間による動的変化によって左右される。従って、レオロジーパラメータと Γ_m あるいは R_m との関係を調べるにあたって、測定開始時の試料の状態が 6.1.4 の測定条件に近く比較的安定領域と考えられる上昇過程 60s での回帰分析後の η_B の値を用い、それらを整理した。図-6.17 に η_B と Γ_m の関係をそれぞれ示す。この図から各 SP について η_B と Γ_m の関係において良い相関を示すことが判明した。既往の解釈では降伏値とスランプあるいはスランプフローとの良い相関が認められるとされているが、本研究においては前述した η_B と p_y との従属関係から、回転粘度計によって得られるビンガム流体のレオロジーパラメータの主体は η_B はであり、 η_B と変形性指標 Γ_m とに良い相関があると解釈する。また、図-6.16 と同様に同一の変形性能を有している場合の比較では PC-A や PC-D に比べて PC-B あるいは PC-C は η_B が高いことがわかった。

図-6.17 塑性粘度と Γ_m の関係図-6.18 塑性粘度と R_m の関係

次に上昇過程での η_B と R_m の関係を図-6.18 に示す。先に述べた R_m 値の飽和現象から PC-A および PC-B についてはある領域では η_B と R_m に線形な関係をみることができ、PC-C と PC-D については概ね全域で η_B と R_m の線形関係を認めることができる。

既往の研究⁴⁾においてはある一定量の SP 添加量を超えると R_m の値が飽和することが示され、 R_m の支配要因が凝集体内部摩擦にあり、飽和現象を示す理由として SP 添加量がある一定量以上では凝集体内部摩擦の低減が定常に達することが理由として挙げられている。他方、同研究において Γ_m の支配要因が凝集体等外部摩擦にあることが示されている。本実験における塑性粘度自体は層流を仮定した回転粘度計によって作られる流動場によって各々の層間に生じる摩擦力を起源としている。自重を位置エネルギーとする開空間での粒子相互の凝集体等外部摩擦が主因である Γ_m や相対的な粒子位置の変移における凝集体内部摩擦が主因である R_m と比較して、クリアランスを 8mm に設定した回転粘度計により測定される摩擦力はより閉空間での強制的な粒子相互の摩擦を捉えていると推察される。同一 SP での添加量変化は分散状態の変化に伴う凝集体内部摩擦の変化を与えるとともに凝集体等外部摩擦の変化を与えるが、この効果は各 SP において共通の事象である。図-6.17 において同一変形性能時の η_B の

大小関係を示したが、言い換えれば同一凝集体等外部摩擦時に各々の閉所空間における強制的な摩擦力である塑性粘度が異なることを示している。図-6.17 において PC-A および PC-D は Rm の飽和を示した PC-A の測定点を除けば両者は同一の η_B - Rm 関係を示していると判断でき、先の解釈に依れば両 SP においては η_B 変化に対する凝集体内部摩擦変化が同一であり、PC-B および PC-C においては前 2 種類の SP と比較してその挙動が異なることが示された。表-6.7 上昇過程での X 切片および Y 切片から導かれる推定から、A 群および B 群の 2 群に分けて考察すると、B 群は A 群に比べてニュートン流体性が高いことが示されると同時にそれらの粒子分散状態は B 群においてより細かく分散されていることが示唆された。また、X 切片および Y 切片とも各 SP の大小の順序は PC-D>PC-A>PC-C>PC-B で表された。一方、図-6.17 において同一変形性能(凝集体等表面摩擦)時に B 群は A 群よりも塑性粘度が高いことが示された。言い換えれば、B 群は塑性粘度が高いにも関わらず A 群と同一の Γm 値を示したのは、粒子分散状態に比べて界面化学的な摩擦低減効果が A 群においては B 群よりも大きく、平均的な凝集体等外部摩擦が同一であっても閉空間での強制的な接触頻度に関わる摩擦低減作用が異なる可能性が示唆された。すなわち、B 群は粒子をより分散させてはいるが界面化学的な摩擦低減作用が A 群に比べて小さいため、比表面積増大に関わる粒子の接触頻度の増大に起因して塑性粘度が大きくなるものと推察した。更に、図-6.18 における塑性粘度および Rm の両関係に関しても界面化学的な摩擦に起因する各 SP の摩擦低減作用に関する違いを指摘することができる。 Rm は主に凝集体内部摩擦の変化を捉えてはいるが、より粒子の分散が進んでいる PC-B は早期(高い塑性粘度あるいは低い Rm)の段階で飽和を迎えている。本実験で飽和を捉えられていない SP を除き、PC-B および PC-A の順に飽和が表れているが、この順番は表-6.7 上昇過程での X 切片の絶対値および Y 切片の大きさと合致している。凝集体内部摩擦は固体間摩擦と粘着力に支配され、粒子分散が進行し粘着力が高く界面化学的な摩擦低減の小さい PC-B は早期に飽和を迎え、一方、粒子分散が PC-B と比較して進行せずに界面化学的な摩擦低減効果の高い PC-A はより高い Rm で飽和を迎えると捉えることができる。

よって、これまでの検討から同一 Γm あるいは Rm 条件下での SP 種類ごとの分散状態の推定により、SP の作用効果として、粒子の分散が進行してはいるが界面化学的な摩擦低減作用の大きい A 群(PC-A および PC-D)と、粒子の分散が進行しているが界面化学的な摩擦低減作用が小さい B 群(PC-B および PC-C)に概ね分類できることが判明した。

6.2.5 ハンドリング抵抗指標による各 SP の比較

第 5 章において、フレッシュモルタルの感覚的な粘性を表す指標として、ハンドリング抵抗指標(H)を提案した。 H は単位体積あたりの仕事率の次元($J/s/m^3$)を持っており、粘着力により結合した粒子群を流動させるのに必要なエネルギーと考えた。ここ

で、本章で得られた各 SP を使用したモルタルの上昇過程での焦点軌跡から H の算出を行う。焦点軌跡を表す直線近似式，固有せん断速度差および H として表-6.8 に示す。

表-6.8 焦点軌跡によるハンドリング抵抗指標の算出

SP 種類	焦点軌跡	固有せん断速度差 ($1/s$)	ハンドリング抵抗指標 ($J/s/m^3$)
PC-A	$y = 4.621x + 6.2051$	1.343	4.166
PC-B	$y = 5.8746x + 3.8518$	0.656	1.263
PC-C	$y = 5.509x + 3.9544$	0.718	1.419
PC-D	$y = 6.0687x + 8.6947$	1.433	6.229

H の大小関係から，B 群の SP は A 群のものよりハンドリングが良いことが示され，感覚的な粘性による評価と一致した。また，PC-A と PC-D を比較すると PC-D は H が小さいためハンドリングは PC-A のほうが良いと推察されるが，PC-D の使用領域は超高強度コンクリートのような極端に水セメント(粉体)比が小さい条件であるので感覚的な粘性の比較を求めることが困難である。

6.2.6 各 SP の吸着形態についての考察

これまで考察した各 SP を使用したモルタルの流動挙動から，各 SP の吸着形態を推察する。

コンクリート用化学混和剤，特に減水剤に対するこれまでの作用機構はポリカルボン酸系分散剤も含め，概ねミクロなアプローチ，すなわち減水剤を構成する分散剤の化学的特長に起因する DLVO やエントロピー効果理論を中心に展開されてきた。しかし，コンクリート等セメント系材料で実践的にそれらの性能を評価するにはスランプ(フロー)試験に代表されるマクロな手法であり，これらと粒子の分散が直結し解釈されている。例えば，A 剤と B 剤を同一絶対使用量で比較試験をした場合に A 剤が示すスランプ(フロー)値が大きければ分散性が高いと評価される。

これまで各種 SP を使用した場合のレオロジー挙動が非ニュートン体的な挙動を示すことを示した。モルタルが非ニュートン流体として振舞う最大の理由は，第一にモルタル中には固体が含まれている点，更にはその体積分率が高い点である。そして回転粘度計で評価される「粘性」(本論文中における塑性粘度)は主にそれら固体間の摩擦によってもたらされると考えて差し支えない。これは分散媒である水の粘度が約 $1(mPa \cdot s)$ である点から考えても明らかである。Coussot ら⁵⁾は，せん断速度と固体の体積分率との関係から流れの状態区分を簡潔に図式化しており，本実験系のような固体の体積分率が高く構成粒子の粒径が大きい場合の流動の支配要因は固体間の摩擦力および溶液の「粘性力」であるとしている。しかし，これまで述べてきたように，本実験におけるモルタルの流れ，すなわち観測される流動の表現は粒子間の摩擦力あるいは粒子間を結合する「粘着力」であると考えられる。

DLVO やエントロピー効果による従来理論では分散安定性を説明し、粒子間に働く静電反発力やPCE側鎖の立体効果による斥力により、粒子間の再接近を防ぎ凝集を抑制することは理解できる。しかし、吸着分子によって粒子分散そのものを可能とする説明するには至っていない。すなわち、これまで見てきたように練混ぜという過程が凝集粒子を破壊し、分散させているのであって、SP分子はその破壊分散された粒子表面へ吸着し分散を安定化している。

一方、高分子の固体表面への吸着はその形態によって摩擦をコントロールすることが近年広く研究されている。高分子電解質であっても吸着形態によっては摩擦低減作用を示し⁶⁾、またPCEのような楕状高分子であるPEOポリマーブラシも摩擦低減作用を示すことが知られている⁷⁾。セメント系材料(コロイド分散系ではなく)において、本実験で扱ったPCE間の摩擦低減作用の差は分子構造に起因する吸着形態、および、それによる水中に張り出した親水部位の大きさに影響されると推察する。すなわち、界面化学的な摩擦低減効果の高いA群はB群と比較して粒子表面の水中に張り出した親水部位が大きく、逆にB群は小さいものと推察する。本実験で取り上げたSPは市販のものであるため、単一のPCEから構成されているとは限らないが、PC-AからPC-Dに配合されているPCEの化学構造より平均的な側鎖長/主鎖長比(SL/ML)の算出を試みた。なお、PCEを構成する各々の単量体数より算出しており、厳密な原子間距離を考慮したものではない。表-6.7に算出されたSL/MLを示す。表-6.7から、A群のSL/MLはB群と比較して小さいことがわかる。

表-6.9 各SPの主鎖長/側鎖長比(SL/ML)

SP種類	SL/ML
PC-A	1.3
PC-B	0.4
PC-C	0.8
PC-D	2.4

これらから推定されるSPの吸着形態をA群およびB群に分け図-6.19に示す。PCEの化学構造は一般的に吸着の駆動力となるカルボン酸由来の電荷を有する主鎖とエントロピー効果を発揮する主にエチレンオキサイド鎖で形成される側鎖を有しているが、ここではA群およびB群共に等しい主鎖および側鎖でそれらの吸着形態を推定する。A群のSPは主鎖末端が粒子表面に吸着しその他の部分を水中へ張り出す形で吸着する一方、B群のSPはA群よりも主鎖の吸着ポイントが多くよりコンパクトな吸着形態を有しているものと推察する。これらの吸着形態の違いは粒子分散へも寄与し、B群に示される吸着形態は練混ぜ時のせん断応力が伝達しやすく凝集粒子を練混ぜ時に破壊し、さらにフレキシブルに吸着できるため粒子間の間隙に入りやすく分散安定化

に働くものと推察する。一方、A群の吸着形態はマッシュな水和潤滑層のために潤滑による流動には寄与するが、せん断力による凝集破壊が起こりづらく、粒子分散は進行しづらいものと推察される。

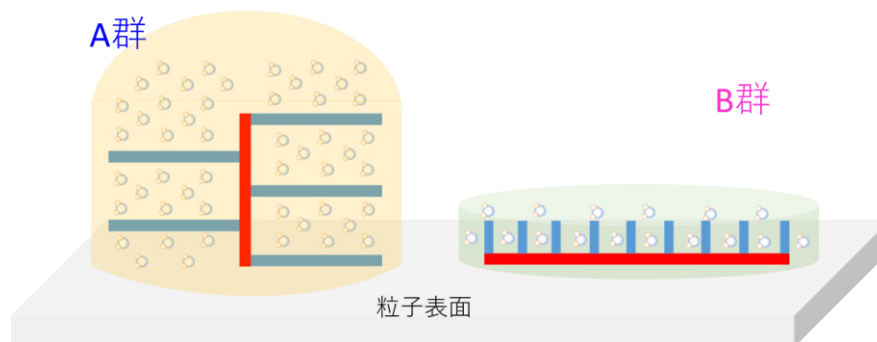


図-6.19 SPの吸着形態の推定

6.3. 結論

- ・一定配合下のモルタル中の SP を変化させた場合の流体特性はそれぞれビンガムモデルで近似でき、且つ、それぞれの近似直線は見かけのせん断速度および応力平面上に焦点を有することが明らかとなった。
- ・また、各 SP が示す焦点軌跡はそれぞれ異なり、それらが示す見かけのせん断速度軸上の切片、せん断応力軸上の切片およびその傾きから各 SP を使用したモルタルの流動特性を差別化することが可能となった。
- ・提案したハンドリング抵抗指標により、各 SP を使用したモルタルの比較を行った。概ね感覚的な粘性と一致することが判明した。
- ・更に、変形性指標(I_m)と粘性指標(R_m)との比較により、本実験に使用した SP は界面化学的な摩擦低減作用が高い A 群(PC-A および PC-D)とそれらよりは摩擦低減作用が低い粒子分散が進行している B 群(PC-B および PC-C)の 2 群に区別されることを示し、第 3 章の実験結果と合わせそれらの特性から吸着形態を推定した。

第 6 章の参考文献

- 1) 岡村甫, 前川宏一, 小澤一雅: ハイパフォーマンスコンクリート, pp. 39-42, 技報堂出版, 1993.
- 2) 長瀬洋一, 岡田賢治: スラリーの流動特性に関する既往の研究, 粉体工学会誌, Vol. 17, No. 7, pp. 392-400, 1980.
- 3) 荒川正文: 粒子の分散・凝集と濃厚スラリーの挙動, 粉体工学会誌, Vol. 27, No.4, pp. 181-185, 1990.
- 4) 岸利治, 永峯秀則: 遠心浮き水量と流動性の規則性に基づくモルタル中の粒子の凝集形態と摩擦に関する研究, 土木学会論文集 E, Vol. 62, No. 4, pp. 866-881, 2006.
- 5) P. Coussot and J. M. Piau: Rheophysical Classification of Concentrated Suspensions and Granular Pastes, Phys. Rev. E vol. 59, pp. 4445-4457, 1999.
- 6) U. Raviv, S. Giasson, N. Kampf, J. Gohy, R. Jerome and J. Klein: Lubrication by Charged Polymers, Nature, vol, 425, pp. 163-165, 2003.
- 7) N. Spencer: Aqueous Lubrication with Poly(Ethylene Glycol) Brushes, Tribology Online, vol. 9, iss. 4, pp. 143-153, 2014.

第7章 結論

今日、PCE系のSPはその適用範囲の広さを考えれば優れた分散剤であるとの認識が一般的に受けとめられていると考えても良いであろう。そこで、本論文では種類の異なるPCE系のSPを取り上げ、セメント粒子の分散プロセス、粘度計で把握されるレオロジー特性、モルタルフロー値あるいはVロート試験による落下時間等との相互の相関を分析し、以下の結論を得た。

【粒度分布計で捉えられたセメント粒子の分散状態】

分散力という言葉からは能動的な作用を及ぼす印象を与えるが、セメントにSP溶液を加えただけでは何も起こらない。攪拌によってエネルギーを加えると両者は一体となり始め、十分な量のSPが存在すればやがては流動性のあるスラリーが作製される。ミキサーによる攪拌では容器内壁とパドルとの隙間に入り込んだ粒子がせん断されることによって凝集体が分散する。セメントペーストを考えるとこの隙間は攪拌のエネルギーをせん断で伝達するには大きすぎる。一方、細骨材が混入したモルタルでは細骨材がせん断力の伝達役になり凝集したセメント粒子を分散する。SPの吸着はこの機械的に分散された粒子表面に発生し分散安定性に関わる。SP種類の違いによって粒度分布に違いがあることからせん断力の伝わり方が違うことが明らかになり、セメント粒子に吸着したSPの作用により界面化学的に摩擦力が異なることが示唆された。最終的に完全分散を得ることは不可能であるが、粒度分布および浮き水量の測定によりSPによるセメント粒子の分散の違いは界面化学的な摩擦低減作用が高いものと低いものに分類されることが判明した。

【粘度計によるビンガム流動挙動が示す焦点性】

コンクリートあるいはモルタルのレオロジー特性としては一般的にはビンガム流動であることが知られている。他方、チクソトロピーであるという報告等もあるが、レオメータあるいは粘度計の機械的な構造要因を排除しなければ正確な議論ができない。例えば、本実験における粘度計測定では回転数切替え直後に粘度計の指示値が急変し、その後定常値に向かう現象をとらえているが、回転数の上昇過程ではShear thinning(チクソトロピーと理解されることもある)を示し、下降過程ではShear thickening(レオペクシーと理解されることもある)を示した。ある流動を見てレオロジー上の分類に当てはめることも意味があるかもしれないが、本論文では一つの物質の持つ流動特性としては定常状態が重要であるとし、時間による推移を全てビンガム流動として整理した。測定開始直後10s程度ではビンガム流動としての近似性はやや劣るが、何れの測定ステップでもSP添加量を変えて得られるレオロジー直線群は見かけのせん断速度および応力の負の領域で焦点を結ぶという興味深い規則性を明らかにした。SP添加量の変化には焦点を基点と規則性が存在することを見出した。また、

焦点位置は測定ステップによって異なっており計測時間により動的に変動していることが明らかとなったが、各々の焦点は見かけのせん断速度および応力平面上で直線関係を持って変動していることが明らかになった。

これらによってビンガム流動の見方が変わったと考えられる。一つは降伏値の捉え方であり、次にはビンガム流動の本質である。降伏値はビンガム流動が描く直線の単にせん断応力軸上の切片である(物理上の降伏値の存在に関する議論は除く)ので、焦点の変動によって異なる値を与える。正確な値を示すには少なくとも定常状態での測定が必須である。他方、ビンガム流動の本質については焦点軌跡の規則性から推察できる。本実験ではB型粘度計を使用しているために、せん断速度および応力の規定に問題があり、また回転粘度計に固有の壁面でのスリップ等の問題がある。焦点軌跡が描く直線は見かけのせん断速度および応力平面上の原点を通らないことが判明したが、これこそがビンガム流動の本質であると考えた。粘度計におけるビンガム流動の解析には前提条件として流動が単純であり、すなわち流体が持つ流速分布は線形(速度勾配が一定)であるとの条件を課している。原点を通らないということは想定が成立していないことを意味し、本実験で測定したモルタルにおいては速度分布が非線形あるいはローター表面での局所的な流動であると推察した。サスペンションの流動をMRIで観察した研究があり、それらの結果では流動の速度分布が非線形であることが示されており、上記の推測が妥当であると判断した。

焦点軌跡が描く近似直線に関する考察から、この直線が示す見かけのせん断速度(X)軸上の切片、せん断応力(Y)軸上の切片およびその傾きが流体特性を特徴付けるパラメータとなる可能性を示した。

【モルタルの流動を特徴付けるパラメータ】

焦点軌跡が示す直線のX軸上の切片およびY軸上の切片に関して物理的な意味合いを考察した結果、モルタル中の構成粒子間に発生する固体表面摩擦あるいは粒子間を結合する粘着力がモルタルの流動を司る要因であることが判明した。したがって、上記の2つのパラメータはモルタルの流動を特徴付ける上で有用なものであり、それぞれを固有せん断速度差および粘着力と定義した。さらには焦点軌跡の傾きとして減衰係数を定義した。

固有せん断速度差は粒子間の表面摩擦に対応したパラメータであり、これが大きいものは表面摩擦が小さいがゆえに理想的なせん断場を形成できない。一方、粘着力は粒子間を結合させる力であると同時に粒子の再配置の容易さを示す指標であると考えた。粒子が分散し、分散が安定していれば粘着力は小さいものと推定された。よって、粘着力は粒子分散状態を推定するパラメータとなる。また、減衰係数は流動にかかわる表面摩擦力および粘着力のバランスを示すパラメータであることが分かった。このパラメータは現時点で力の比として表現できていないが、適当なファクターを与える

ことにより、流動に関して表面摩擦力と粘着力のどちらの要因が支配的かを絶対値から判断することが将来的には可能になるものと考えられた。

【焦点から考える SP の分散効果】

ある SP(PC-A)を使用したモルタルのレオロジーをビンガム流動と捉えた場合、SP 添加量を変化させた各々のモルタルが示すレオロジー曲線は焦点を示し、これは非ニュートン流体としての本質を推し量る材料となることが判明した。しかし、SP 種類を変えた場合に焦点を示すかどうか、焦点の適用範囲が不明であった。同一配合の下、3 種類の異なる SP(PC-B, PC-C および PC-D)を用いたレオロジー解析の結果、全ての SP は添加量を変化させて得られるビンガム流動直線群が焦点を有することが判明した。同様にそれぞれの SP は異なる焦点軌跡の規則性を有することも判明した。

前述した3つのパラメータから、各 SP は固有せん断速度差が大きく粘着力が大きい A 群(PC-A および D)と、それよりも固有せん断速度差が小さく粘着力が小さい B 群(PC-B および C)との2群に分けられることが分かった。これは A 群よりも B 群は流動形態がニュートン流動に近いことを示している。しかし、粒子表面摩擦を考えると A 群は B 群よりも摩擦低減効果が大きく、また粒子分散の観点からみると粘着力の大きな A 群は B 群よりも粒子分散が進行していないことが推定された。したがって、各 SP の基点およびその規則性の存在により SP が及ぼすモルタルへの作用効果を判断することが可能となった。

また、モルタル(コンクリート)の流動状態の実践的な観測方法であるモルタルフロー値(Γ_m)および V ロート流下時間と焦点位置およびレオロジーパラメータである塑性粘度(R_m)を比較することによって、SP 種類の違いによる分散特性と流動に及ぼす影響を考察した。この結果、SP 間の特性の違いは粒子間あるいは粒子内部の摩擦に与える影響として表れ、上記4種の特性は界面化学的な摩擦低減力が高く、粒子分散効果が低い PC-A および PC-D の A 群と、相対的に界面化学的な摩擦低減力が低く、分散効果が高い PC-B および PC-C の B 群に分類できることがわかり、SP の分散特性あるいは粒子間摩擦低減特性から差別化できることが示された。

モルタルの流動を観測するために本論文で取り上げた実験方法は、 Γ_m 、 R_m および回転粘度計から得られる流動特性である。流れを支配する主因は観測方法によって異なるであろうが、これまで検討した中でのキーワードとして摩擦を挙げることができる。粘度は層流を想定した流動層間の摩擦である。また既往の研究では Γ_m を支配するのは凝集体等外部摩擦で R_m を支配するのは凝集体内部摩擦であるとされる。モルタル中の体積分率に占める固体の割合は非常に高く、モルタルがニュートン流体特性を示さない最大の理由としては固体の存在が挙げられる。モルタルで観測される塑性粘度は水よりも非常に高いことから、固体同士の相互作用が流動を支配する要因として考えることができ、これは主に摩擦力として表れる。

モルタルの流動の支配要因である摩擦力と粘着力は SP 種類によって異なることがわかったが、表面摩擦低減効果の差異からバルクな吸着形態により親水部位を水中に張り出し外部摩擦力を低減する効果が高い A 群と、それらよりコンパクトな吸着形態をとるために比較的摩擦低減力の小さいが、細部に入り込みやすい吸着形態の B 群とに区別できることが考えられた。また、第 5 章において提案したハンドリング抵抗指標を各々について求めたところ、B 群は A 群よりも小さい値を示し、概ね感覚的な粘性と一致することがわかった。

以上によって、SP 種類とモルタルの流動特性およびレオロジーとの関係を明らかにすることが可能となったとともにそれらの吸着形態が推定可能となった。

謝辞

本研究は2006年9月より1年半、受託研究員として東京大学生産技術研究所岸研究室に在籍していた際の研究からスタートし、その後2016年まで研究を続けた結果を取りまとめたものです。

本論文を審査いただきました東京大学生産技術研究所 岸利治教授(主査), 東京大学工学系研究科 前川宏一教授(副査), 石田哲也教授(副査), 北垣亮馬講師(副査), 東京大学生産技術研究所 酒井雄也講師, 東京工業大学物質理工学院 坂井悦郎特任教授(副査)に心より深く感謝申し上げます。

終始一貫多大なるご指導をいただきました岸先生には誠に感謝いたします。レオロジーデータの新たな解釈に着想したのが2014年6月辺りでしたが、2013年2月より上海赴任が決定し4年間日本を離れておりました。その間も研究に関するコミュニケーションを絶やさず、また、先生自ら上海に足を運んでいただき研究内容に関する議論の場を作ってくださいました。おかげさまで、本論文をまとめあげるモチベーションを失うことはありませんでした。「常識となった仮定を超える」という研究に対する基本理念を十分教わることができたものと思います。

岸研究室在籍時および論文審査に関して事務サポートをいただきました、岸研究室秘書 田畑和泉氏に深く感謝いたします。

本論文をまとめる機会を与えていただき、また、サポートいただきました BASF ジャパン(株)建設化学品事業部執行役員 池田尚浩氏に深く感謝いたします。

また、太田晃氏に深く感謝いたします。本研究の実験データは当時太田氏がグループリーダーを務めておられたときに取得させてもらったものです。また、本論文をまとめあげるうえで多大なるサポートをいただきました。さらに、上海赴任中サポートいただきました、小川秀男氏に深く感謝いたします。

上海赴任時に岸先生との議論に参加いただいた、杉山知巳氏および清水健輔氏に感謝いたします。

実験データ取得をサポートいただきました、伊東龍氏および斎野純氏に感謝いたします。また、研究資料の調達をサポートいただきました、大野誠彦氏に感謝いたします。

日本帰任後サポートをいただきました、Dr. Jing Cui, 井元晴丈氏および小山宏光氏に感謝いたします。

岸研究室に在籍する以前は魚本研究室に在籍しておりました。先生が退官されるにあたり、岸研究室へ移籍しました。岸研究室で研究を行う機会を与えていただきました、魚本健人 東京大学名誉教授に深く感謝いたします。

最後に、本論文をまとめるにあたり終始サポートしていただきました、妻 真美子に深く感謝いたします。また、本論文を長女 心美および長男 海翔に捧げます、大きくなったら読んでください。

数多くの方々のご指導ならびにご協力によって本論文をまとめることができました。改めて感謝の意を表します。今後より一層努力し、材料開発を通して社会に貢献したい所存であります。

2017年9月

松本利美