

論文の内容の要旨

論文題目：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

氏名：松本利美

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。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り、フレッシュコンクリートの流動性の確保が SP に対する基本的な要求性能である。一方、SP によ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ことも要求されるようになってきた。

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、種々のロートを用いた方法により求められる粘性指標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もいる。ただし、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。

一方、コンクリートのレオロジー特性が非ニュートン流体性であることはこれまでの研究で明白であるが、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、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ので、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。今後、SP に期待される性能は多岐に及ぶことが予想され、これらの解明が将来の SP の材料設計に繋がるものと考えられる。

本論文では、種類の異なる PCE 系 SP を使用し、フレッシュモルタルの流動特性を

セメント粒子の分散・凝集，レオロジーおよび粒子間摩擦力の観点から考察し，流動特性へ及ぼす SP の作用機構を解明することを目的とする。

以下に，本論文の構成を挙げる。

第 1 章では，本論文の背景を述べている。

第 2 章では，以下の項目で分類される既往の研究と本論文における研究のアプローチについて述べている。

- (1) 粒子の分散あるいは凝集に関する一般論
- (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
- (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
- (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

第 3 章では，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。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が，モルタルでの比較では PC-A と PC-B の分散作用が異なることを示した。これは，主に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小粒径の凝集粒子を増加させるためと考えられた。また，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，V ロート測定での粘性低減効果が見られた。これは，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。これらの結果を基に，PCE 系 SP を添加した場合のセメント粒子について新たな凝集の概念図を提示した。

第 4 章では，PC-A を用いた高強度配合のフレッシュモルタルを回転粘度計によって，ビンガム流動としての規則性を検討した。この結果，本章で対象とした高強度配合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。

また，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。この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し，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、本章の範囲では定かではなかった。

焦点軌跡から同定される見かけのせん断速度軸の切片(X 切片)は既往の解釈からビンガム流体のキャラクターを特徴付ける重要な物理量と考えた。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-応力関係の降伏値(p_y)/塑性粘度(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 5 章では、焦点軌跡から同定される X 切片、Y 切片および傾きの各々について物理的な考察を行った。

焦点軌跡が見かけのせん断速度-応力の上での原点を通らず、2 つの特異的な点である見かけのせん断速度(X)軸上および応力(Y)軸上の切片を有することから、焦点性を示す理由は、ある SP を添加したモルタルが SP 添加量によらない固有のせん断速度および粘着力を共有しているためと推察した。これらは実際の流動が見かけのせん断速度および応力関係上で規定する単純ずりが成立しておらず、流動が非線形であるためであり、実際のモルタルが固有の流動速度分布および流動範囲を有しており、添加量によらずこれらを共有するためと推察した。

一方、焦点軌跡の X 切片、Y 切片およびその傾きは、いずれも流体を特徴付ける上で重要なパラメータであり、それぞれ固有せん断速度差、粘着力および減衰係数と定義した。

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非線形であることや、流動範囲の変化によって焦点軌跡の変動を与えると考えたが、固有せん断速度差はモルタル構成粒子の表面摩擦が主な決定要因であると推察した。一方、流動の形態を決定付けるのは表面摩擦の他に固体粒子間に発生する粘着力であり、Y 切片は理想的なせん断場とモルタルの流動において近似されるせん断場を一致させるのに必要な粘着力を表していると推察した。すなわち、完全固体であればせん断場を考慮することができるがモルタルは粒子および溶液から構成され流動場を形成するためには摩擦力と粘着力の 2 つの要因を考える必要があることが分かった。そして、焦点軌跡の傾きである減衰係数はこれら 2 つの要因のどちらが流動について支配的であるか推定する材料となることが分かった。更に、感覚的な粘性の数値化を試み、焦点軌跡から求められる単位体積当たりの仕事率をハンドリング抵抗指標として提案した。

第 6 章では、種類の異なる PCE 系 SP として、PC-A, B, C および D の 4 種類を使用した高強度配合のフレッシュモルタルに関して流動特性を評価した。第 4 章で得られた知見であるフレッシュモルタルにおけるビンガム流動挙動の規則性について一般性を確認し、各モルタルの流動特性を特徴付けた。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、第 5 章で定義した各々のパラメータ、固有せん断速度差、粘着力および減衰係数によって各々の流体特性を差別化することが可能となった。

更に、固有せん断速度差は SP の摩擦低減効果を示し、また、粘着力はモルタル内部粒子の分散状態を反映するため、変形性指標(Γm)および粘性指標(Rm)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凝集粒子の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た。これらの区分により、各 SP のセメント粒子への吸着形態モデルを新たに提唱した。また、焦点軌跡から求められるハンドリング抵抗指標が感覚的な粘性と概ね一致する結果を得た。

第 7 章では、本論文の結論を述べている。