

論文 高流動コンクリートのレオロジー性状の経時変化特性に関する理論的研究

李 柱国^{*1}・山本 泰彦^{*2}・大久保 孝昭^{*3}

要旨：本研究では、ナフタリン系高性能減水剤を添加した高流動コンクリートのレオロジー性状の経時変化特性を解明することを目的として、ブラウン運動および水和反応がセメント粒子のポテンシャルエネルギーおよび内部摩擦角に及ぼす影響を微視的に調べ、高流動コンクリートのビンガム定数と経過時間の関係を理論的に検討した。次いで、得られた理論関係式に基づいて、環境温度、セメントの水和反応速度および高性能減水剤の添加時期と添加率がビンガム定数の経時変化に与える影響を数値解析によって考察した。

キーワード：高流動コンクリート、ビンガム定数、経時変化、ナフタリン系高性能減水剤

1. はじめに

高流動コンクリートの自己充填性は、高性能 AE 減水剤の添加による優れた流動性と粉体や増粘剤の使用による適度な粘性によって確保されているが、この流動性は時間の経過に伴って徐々に低下する¹⁾。したがって、高流動コンクリートを効果的に利用するためには、その流動性の経時変化特性に関する情報が必要になる。

高流動コンクリートの流動性の経時変化に関しては、これをスランプフロー (S_f 値)によって調べた研究²⁾はあるが、 S_f 値には粘性の影響が反映され難いため、レオロジーの観点から検討することが望ましい。しかし、現状ではコンクリートのレオロジー性状を適切に評価する試験方法がないため、実験的に正確な情報を得ることは容易でない。一方、この課題に理論的に取り組んでいる研究^{3), 4)}もあるが、これらの研究では、ペーストまたはモルタルを対象としており、セメント水和生成物の影響も考慮していない。

本論文は、既に李らが報告した理論的研究⁵⁾をベースとし、これをさらに発展させた検討結果を示したものである。具体的には、ナフタリン系高性能 AE 減水剤を用いた高流動コンクリートを対象とし、まず、セメント粒子の衝突凝集と水和反応の影響を共

に考慮して、時間の経過に伴うそのレオロジー定数の変化を考察した。次いで、レオロジー定数の経時変化に与える環境温度、高性能 AE 減水剤の添加時期と添加量およびセメントの種類の影響を検討した。

2. 高流動コンクリートのビンガム定数

高流動コンクリートを、変位挙動が時間に依存するセメント粒子と、依存しない骨材粒子から成り、内部摩擦を持つ粒子集合体とみなした時、平均粒子接点角が零と近似できる場合には、既往の研究⁵⁾により、流動曲線は図-1 に示すようであり、せん断流動速度は式(2-1)で表される。

$$\dot{\gamma} = C_1 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sinh[C_2(\tau - \tau_y)] \quad (2-1)$$

ここに、 $C_1 = \frac{2kT}{h} N_c \Lambda_{cm}$ 、 $C_2 = \frac{S_d \Lambda_{cm}}{2kTN_c}$ 、 E ：セメ

ント粒子のポテンシャルエネルギーの平均値、 N_c ：単位面積におけるセメント粒子接点の個数、 Λ_{cm} ：セメント粒子の移動開始から新たな安定位置までの平均移動距離、 k ：ボルツマン定数、 T ：絶対温度、 h ：プランク定数、 S_d ：応力分配係数

式(2-1)中の τ_y は、高流動コンクリートの真の降伏応力であり、式(2-2)で与えられる。

*1 筑波大学 システム情報研究科特別研究員 博士(工学) (正会員)

*2 筑波大学 システム情報研究科教授 Ph.D. 工博 (正会員)

*3 広島大学 大学院工学研究科社会環境システム専攻教授 工博 (正会員)

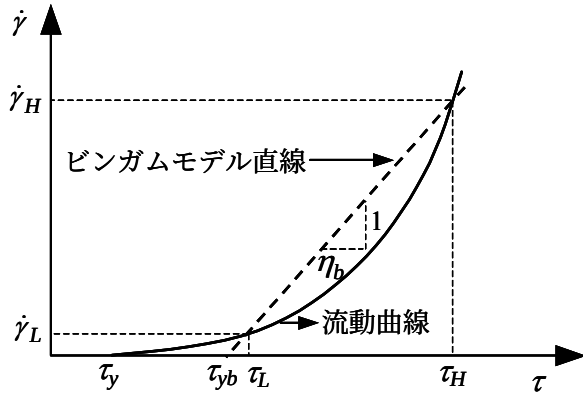


図-1 高流動コンクリートの流動曲線とビンガム定数

$$\tau_y = \sigma_n \tan \phi + C_w \quad (2-2)$$

ここに、 σ_n ：せん断面上の垂直応力、 ϕ ：粒子の平均内部摩擦角、 C_w ：水の表面張力に関連する定数

ナフタリン系高性能減水剤を添加した場合は、図-2に示すように、セメント粒子間には Van der Waals 引力および電気二重層による静電反発力が作用し、この結果として粒子間の距離とともに変化するポテンシャルエネルギーが存在する。セメント粒子はそのポテンシャルエネルギー曲線の第一極小点で安定的に凝集し、第二極小点以遠において安定分散する。本研究では、前者を凝集セメント粒子、後者を分散セメント粒子と呼ぶことにする。凝集セメント粒子と分散セメント粒子の平均ポテンシャルエネルギーをそれぞれ E_f および E_d とし、単位面積における粒子接点の数をそれぞれ N_{cf} および N_{cd} とすると、 E は式(2-3)で表される。

$$E = \frac{N_{cf} E_f + N_{cd} E_d}{N_c} = E_f - (E_f - E_d) \cdot \frac{N_{cd}}{N_c} \quad (2-3)$$

本研究では、高流動コンクリートの流動挙動はビンガムモデルに従うとの一般知見を適用して、そのレオロジー性状をビンガム定数によって表現することにする。高速せん断領域における流動曲線を図-1に破線で示すような直線で近似すれば、ビンガム定数は、それぞれ式(2-4)と式(2-5)で表させる⁵⁾。

$$\eta_b = \frac{\sinh^{-1} \left[\frac{\dot{\gamma}_H}{C_1} \exp \left(\frac{E}{KT} \right) \right] - \sinh^{-1} \left[\frac{\dot{\gamma}_L}{C_1} \exp \left(\frac{E}{KT} \right) \right]}{C_2 (\dot{\gamma}_H - \dot{\gamma}_L)} \quad (2-4)$$

$$\tau_{yb} = \tau_y + C_v = \sigma_n \tan \phi + (C_w + C_v) \quad (2-5)$$

ここに、

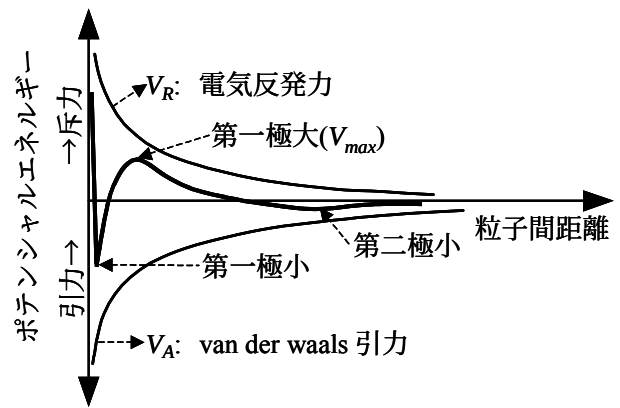


図-2 セメント粒子間のポテンシャルエネルギー

$$C_v = \frac{\dot{\gamma}_H \sinh^{-1} \left[\frac{\dot{\gamma}_L}{C_1} \exp \left(\frac{E}{KT} \right) \right] - \dot{\gamma}_L \sinh^{-1} \left[\frac{\dot{\gamma}_H}{C_1} \exp \left(\frac{E}{KT} \right) \right]}{C_2 (\dot{\gamma}_H - \dot{\gamma}_L)}$$

式(2-4)は、塑性粘度 η_b が、セメント粒子のポテンシャルエネルギー E の増加に伴って指数曲線的に増加することを意味する。また、式(2-5)によれば、降伏値 τ_{yb} は、内部摩擦抵抗で決定される τ_y より大きい。その増加分 C_v はセメント粒子群が移動する時に受ける粘性抵抗と考えられ、 E とともに増大する。

3. ビンガム定数の経時変化

練混ぜ後1~2時間におけるコンクリートのレオロジー性状の経時変化は、セメント粒子のブラウン運動による衝突凝集という物理的な要因と、水和物の生成による化学的な要因の影響を受ける^{3),6)}。

セメント粒子間にポテンシャルエネルギー障壁が存在する場合には、ブラウン運動によるセメント粒子の衝突凝集速度は、式(3-1)で与えられる⁷⁾。

$$\frac{dN_{cd}}{dt} = - \frac{8kT \cdot N_{cd}^2}{3\eta \cdot \exp(V_{max}/kT)} \quad (3-1)$$

ここに、 t ：レオロジー性状の経時変化を考察する

始点からの経過時間、 η ：水の粘度、 V_{max} ：

粒子凝集を妨害するエネルギー障壁、つまり、

ポテンシャルエネルギー曲線上の第一極大

流動性低下の化学的な原因として、エトリンガイトなどの水和生成物により、セメント粒子の表面にある高性能 AE 減水剤の吸着層が覆われ、その分散効果が低下するためと推察されている⁸⁾。これによって、水和反応に伴って、セメント粒子のポテンシャルエネルギー曲線の第一極大 V_{max} 、つまり、粒子

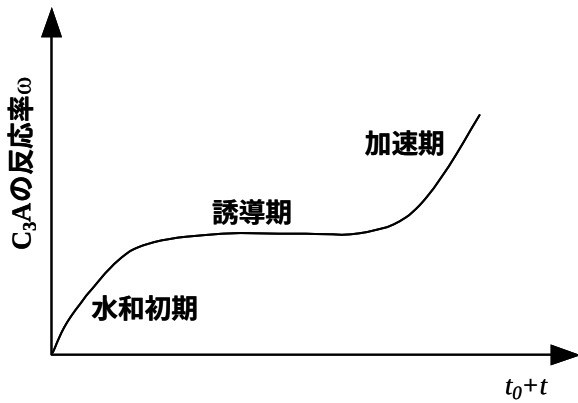


図-3 C₃Aの反応率の経時変化

の凝集エネルギー障壁が低くなると考えられる。

エトリンガイトを生成する C₃A 成分の反応率の変化は、一般には図-3 および式(3-2)によって表される⁹⁾。

$$[1 - (1 - \omega)^{1/3}] = s \cdot (t_0 + t) \quad (3-2)$$

ここに、 ω : C₃A 粒子の反応率、 s : C₃A 成分の反応速度定数、 t_0 : セメントの接水から経時変化の考察起点までの経過時間

上式の反応速度定数 s は、C₃A 成分の物理化学特性および温度に依存するものである。その温度依存性は通常は Arrhenius の法則に従うと考えられており¹⁰⁾、式(3-3)によって表される。

$$s = s_{20} \cdot \exp\left[B \cdot \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (3-3)$$

ここに、 s_{20} : 20°C時の C₃A 成分の反応速度定数、 B :

C₃A 成分の活性化エネルギーに関連する定数
 V_{max} は、エトリンガイトの生成量とともに低下するため、本研究では V_{max} の経時変化関係を、C₃A 成分の反応率の経時変化(図-3)に対応させて、図-4のように仮定し、式(3-4)で表す。

$$V_{max} = V_{max}^0 - a + a[1 - s(t_0 + t)]^3 \quad (3-4)$$

ここに、 a : C₃A 成分の含有量に決定される定数、

V_{max}^0 : 水和生成物が無い状態でのセメント粒子の平均凝集エネルギー障壁

高性能 AE 減水剤が過剰添加率 κ (添加量と飽和吸着量の比、 $\kappa > 1$)で過剰添加される場合、水和生成物が生じて、過剰添加分が吸着されて電気二重層が変わらないため、 V_{max} は、式(3-5)の第一式に

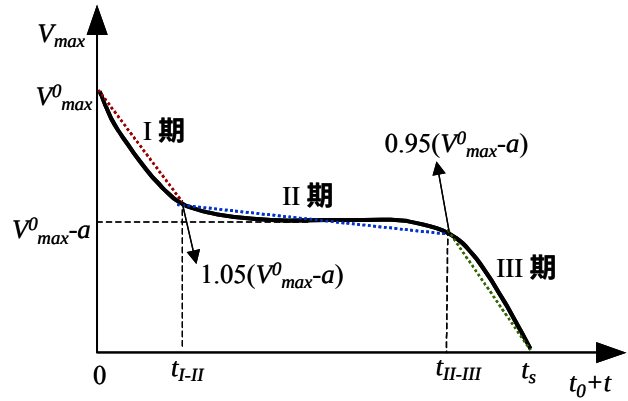


図-4 $V_{max} - (t_0+t)$ 関係曲線の仮定と直線での近似

示すように、ある時間 t_{cn} まで飽和吸着状態の初期値(V_{max}^0)を維持できる。ナフタリン系の高性能 AE 減水剤が飽和吸着されるまでに、電気二重層のゼータ電位およびそれによる斥力エネルギーは、吸着量とともに比例的に増加するため^{8, 11)}、 V_{max} と吸着量の間に正比例の関係があると思われる。そこで、 V_{max} に対する過剰添加分の保持効果は、 $(\kappa - 1)V_{max}^0$ で定量化されることができ、 t_{cn} は式(3-4)によって式(3-5)に示すように求められる。

経過時間が t_{cn} を超えると、過剰分がすべて吸着されるため、吸着層の厚さは時間とともに減少し、 V_{max} が減少する。この時の V_{max} の経時変化は、過剰分の凝集エネルギー障壁の保持効果を考慮した上、式(3-4)によって式(3-5)の第2式で表される。

一方、高性能 AE 減水剤の後添加の場合は、上記の同時添加の場合におけるセメントの水和生成物による減水剤の消費が避けられる。この場合の高性能減水剤の節約分を過剰添加分とみなすことにすれば、 V_{max} は、時間 t_{ca} まで V_{max}^0 を維持できる。

$$V_{max} = \begin{cases} V_{max}^0 & (0 \leq t_0 + t \leq t_{cn} \text{ or } t_{ca}) \\ \kappa V_{max}^0 - a + a[1 - s(t_0 + t)]^3 & (t_0 + t > t_{cn} \text{ or } t_{ca}) \end{cases} \quad (3-5)$$

$$\text{ここに、} t_{cn} = \frac{1}{s} [1 - \sqrt[3]{1 - (\kappa - 1)V_{max}^0 / a}]$$

$$t_{ca} = \frac{1}{s} [1 - \sqrt[3]{1 - [V_{max}^0 - a + a(1 - st_0)^3] / a}]$$

式(3-4)を式(3-1)に代入すると、分散セメント粒子数の経時変化は、式(3-6)で表される。

$$\frac{1}{N_{cd}} - \frac{1}{\psi_0 N_c}$$

$$= \frac{8kT}{3\eta} \cdot \int_0^t \exp\left\{-\frac{V_{\max}^0 - a + a[1 - s(t_0 + t)]^3}{kT}\right\} dt \quad (3-6)$$

ここに、 ψ_0 : $t=0$ の時にセメント粒子の分散度

式(3-6)の右辺の積分項はガンマ関数であり、積分区間が明確には近似値が求められるが、積分結果の数学式が得られない。このため、**図-4**に示す $V_{\max} - (t_0+t)$ 関係曲線を三つの部分に分けて直線関係によって近似する。これらを、C₃A 水和反応の初期、誘導期および加速期にそれぞれ対応して、I 期、II 期および III 期と呼ぶことにする。

C₃A 成分の水和反応速度が非常に小さくなる時に、誘導期に入ると考えられるが、この時期の反応速度は不明である。本研究では、**図-4**に示すように、 $V_{\max}$ が中心点の値の 1.05~0.95 倍となる時間帯を II 期とする。II 期中心点の $V_{\max}$ は、式(3-4)の極値分析によって得られ、 $(V_{\max}^0 - a)$ となる。各期の $V_{\max}$ と (t_0+t) の関係を式(3-7)のように近似する。

$$V_{\max} \begin{cases} X_1 - m_1(t_0 + t) & \text{I: } 0 < (t_0 + t) \leq t_{\text{I-II}} \\ X_2 - m_2(t_0 + t - t_{\text{I-II}}) & \text{II: } t_{\text{I-II}} < (t_0 + t) \leq t_{\text{II-III}} \\ X_3 - m_3(t_0 + t - t_{\text{II-III}}) & \text{III: } t_{\text{II-III}} < (t_0 + t) \leq t_s \end{cases} \quad (3-7)$$

ここに、 $t_{\text{I-II}} = (1-q)/s$, $t_{\text{II-III}} = (1+q)/s$

$$m_1 = \frac{0.05s}{1-q} \cdot (21a - V_{\max}^0), \quad t_s = \frac{1}{s} \left[1 + \left(\frac{V_{\max}^0}{a} - 1 \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

$$m_3 = \frac{0.95(V_{\max}^0 - a)}{t_s - (1+q)/s}, \quad m_2 = \frac{0.05s}{q} \cdot (V_{\max}^0 - a)$$

$$q = \left(\frac{0.05(V_{\max}^0 - a)}{a} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad X_1 = V_{\max}^0$$

$$X_2 = 1.05(V_{\max}^0 - a), \quad X_3 = 0.95(V_{\max}^0 - a)$$

式(3-7)を式(3-1)に代入して積分すると、分散セメント粒子数 N_{cd} の経時変化式は、式(3-8)および式(3-9)のように求められる。

$$\frac{1}{N_{cd}} = \frac{1}{\psi_0 N_c} + \frac{8kT}{3\eta} \exp\left(\frac{-V_{\max}^0}{kT}\right) \cdot t \quad (3-8)$$

(過剰添加の場合: $0 \leq t_0 + t \leq t_{cn}$ or t_{ca})

$$\frac{1}{N_{cd}} = \frac{1}{N_{cdj}} + \frac{8(kT)^2}{3\eta m_i} \left\{ \exp\left[\frac{m_i(t_0 + t - t_j) - X_i}{kT}\right] - \exp\left(\frac{-X_i}{kT}\right) \right\} \quad (3-9)$$

ここに、 N_{cdj} : 経時変化の考察起点および各期の限界

点における分散セメントの個数, t_j : 各水和反応期の限界点の経過時間(0, $t_{\text{I-II}}$ または $t_{\text{II-III}}$)

式(2-3)、式(3-8 および式(3-9)より、平均エネルギー障壁 E は、時間とともに低下することは分かる。

なお、水和物の生成とともに、内部摩擦角が大きくなると思われるが、現時点では、両者の相関関係は不明である。考察の便宜上、本研究では内部摩擦角と水和物量との関係を単純化して直線関係と仮定する。この場合は、内部摩擦角 ϕ は、式(3-10)で表される。

$$\phi = \phi_0 + b \left\{ (t_0 + t) + \frac{1}{4s} [1 - s(t_0 + t)]^4 - \frac{1}{4s} \right\} \quad (3-10)$$

ここに、 ϕ_0 : 水和生成物が無い状態での内部摩擦角の初期値, b : 比例定数

4. 解析例および経時変化特性の影響要因の考察

式(2-2~5)と式(3-8~9)は複雑であるため、ビンガム定数の経時変化特性をこれらの式から直接的に把握できない。本節では、得られた理論式に基づいて数値計算を行い、ナフタリン系の高性能減水剤を添加した高流動コンクリートのビンガム定数の経時変化特性及び影響要因を考察する。

解析の対象とした高流動コンクリートの調合¹²⁾を**表-1**に示す。練混ぜ時間を 5 分間、ナフタリン系高性能 AE 減水剤の同時飽和添加($\kappa=1.0$)と想定し、経時変化の考察起点を練混ぜ直後とした。また、文献 12~13)および試算によって、理論式中の各パラメータの値を**表-2**のように設定した。これらのパラメータの値を用い、式(2-1)で求めた流動曲線の数値解析結果は実験結果と一致することを確認している¹⁴⁾。なお、以下に示すビンガム定数の計算は、すべて 5~10 1/s のせん断速度区間を対象とする。

図-5 にビンガム定数の経時変化および環境温度の影響を示す。同図によれば、ビンガム定数は経過時間とともに増加するが、経過時間によって増加速度が異なる。経時変化曲線が三つの部分に分けられ、それぞれ初期急速増加期(IR 期)、緩慢増加期(S 期)および加速増加期(A 期)と呼ぶことにする。

また、環境温度の上昇に伴って、 τ_{yb} と η_b はともに増加する。経時変化の IR 期と S 期が短縮され、早

期に迎えた A 期では τ_b と η_b の増加速度が大きい。これによって、環境温度が高いほど、高流動コンクリートの流動性を維持できる時間が短くなり、その後の流動性の低下速度が大きくなる。

次に、 s_{20} の設定値を 0.050 に増大して、数値解析を行い、経時変化に及ぼすセメントの水和反応速度の影響を考察した。この解析結果を示した図-6 より、セメントの水和反応速度が大きい場合は、経時変化の初期急速増加期は練り混ぜた直後に現れないが、ビンガム定数の値は大きい。また、水和反応速度が大きいほど、経時変化の緩慢増加期が短くなり、加速増加期での増加速度が大きい。

図-7 にビンガム定数の経時変化に及ぼすナフタリン系高性能 AE 減水剤の添加時期と添加量の影響に関する解析結果を示す。後添加の場合は、後添加時期をコンクリートの練混ぜ直後とし、高性能 AE 減水剤を添加した後の攪拌時間は、後添加の有無のみによる違いの比較を行う目的により、無視した。

表-1 高流動コンクリート試料の調査とコンシステンシー¹³⁾

セメントの種類	W/C (%)	高性能 AE 減水剤 (C×%)	単位量 (kg/m ³)				Sl. (cm)	Sf. (cm)
			水	セメント	砂	碎石		
高炉 B 種	23	4.00	139	596	817	817	28.0	69.5

注) W/C : 水セメント比, Sl. : スランプ値, Sf. : スランプフロー値。

図-7 に示すように、同時添加の場合は、添加率の増加に伴って、ビンガム定数の経時増加速度が小さくなり、S 期が延長される。また、後添加の場合 ($\kappa=1.0$) は、同時添加の場合より S 期が長くなり、この期間における増加速度が小さい。

なお、図-7 を参照すると、高性能 AE 減水剤の添加時期や添加量が相違しても、初期 ($t=0$ の時) におけるビンガム定数の差はきわめて小さい。この理由に関しては、今回の解析では C_3A の含有量が少ない高炉セメントを使用したコンクリートを対象としたため、水和初期では水和生成物の影響が相対的に小さくなった影響と思われる。

表-2 各パラメータの計算値および設定値 (20℃時)

S_d	N_c (10 ¹¹)	A_{cm} (10 ⁻¹² m)	E_f (kT)	E_d (kT)	Ψ_0 (同時飽和添加)	C_1 (10 ¹³)	C_2 (10 ⁻³)	a	b (10 ⁻³)	V_{max}^0 (KT)	ϕ_0	C_w (Pa)	σ_n (Pa)	t_0 (min.)	s_{20}	η (10 ⁻³ Pa·s)	B
0.322	1.89	7.5	41	5	0.315	1.7	1.62	1.5	1.15	13	12	12	145	5	0.035	1.0	2000

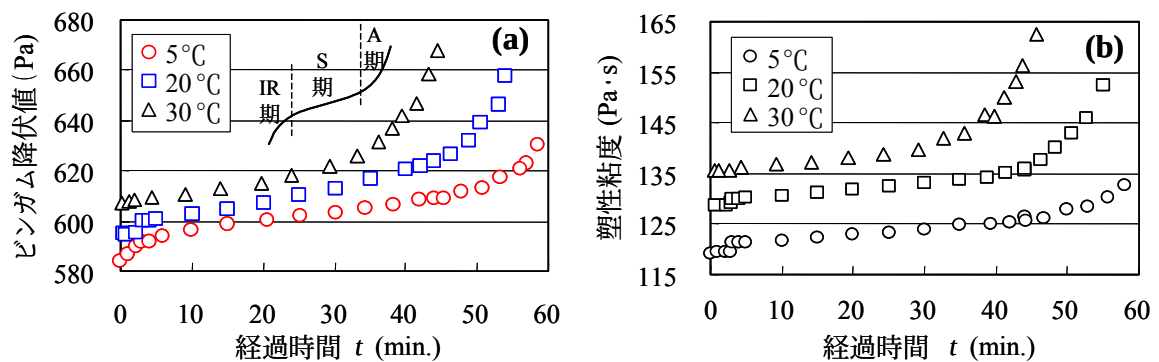


図-5 ビンガム定数の経時変化に及ぼす環境温度の影響 ($s_{20} = 0.035$)

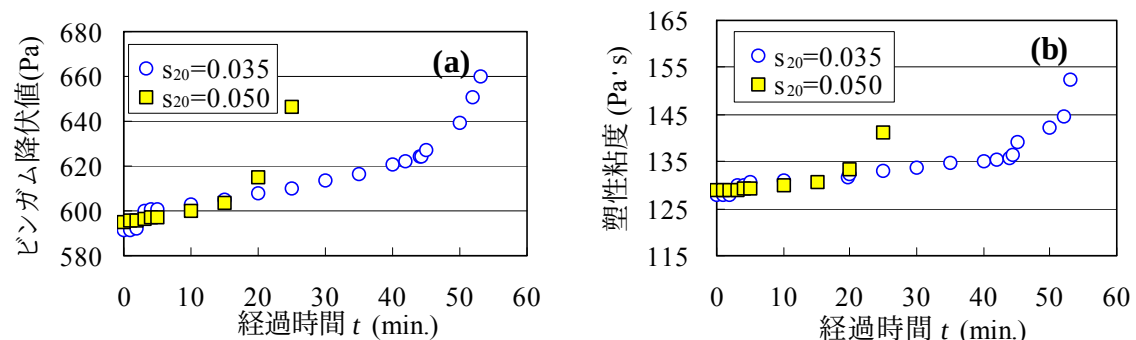


図-6 ビンガム定数の経時変化に及ぼすセメントの水和反応速度の影響 (温度: 20℃)

以上の数値解析結果は、現象論的には一般的な知見と非常に良く一致しており、本研究で提示した手法は、使用した解析モデルの適用性をさらに検証・確認することにより、実現象を理論的に解明するための有用な手段に発展できるものと考えられる。

5. まとめ

本研究では、セメントのブラウン運動および水和反応の影響をともに考慮して、ナフタリン系高性能減水剤を添加した高流動コンクリートのビンガム定数と経過時間との関係について理論的考察を行った。また、この経時変化関係に及ぼす環境温度、セメントの水和反応速度および高性能 AE 減水剤の添加時期と添加率の影響を数値解析によって調べた。

今後は、ナフタリン系高性能 AE 減水剤を添加した各種の高流動コンクリートを対象として、解析に用いるパラメータの設定値について検討を重ねるとともに、パラメータの設定や解析モデルの妥当性を検証する実験を行っていききたい。

参考文献

- 1) Hu, C. and Lefebvre, F. D.: The rheology of fresh high-performance concrete, Cement and Concrete Research, Vol.26, No.2, pp.283-294, 1996.
- 2) 梶田佳寛ほか：準高流動コンクリートの基礎研究(その 2), 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.977-988, 1998.9.
- 3) 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, Vol.29, No.318, pp.34-40, 1980.3.
- 4) 熊野知司, 矢村潔, 名倉健二：高流動モルタルの流動性の経時変化予測に関する一考察, 材料, Vol.52, No.9, pp.1020-1025, 2003.9
- 5) 李柱国, 大久保孝昭, 谷川恭雄, 森博嗣：高流動コンクリートのせん断流動挙動に関する理論的考察, 日本建築学会構造系論文集, No.563, pp. 1-8, 2003.1.
- 6) 岡田英三郎：スランプロス・流動化コンクリートの応用, セメント・コンクリート化学とその応用, セメント協会, pp.141-147, 1994.1.
- 7) Everett, D. H.著, 関集三ほか訳：コロイド科学

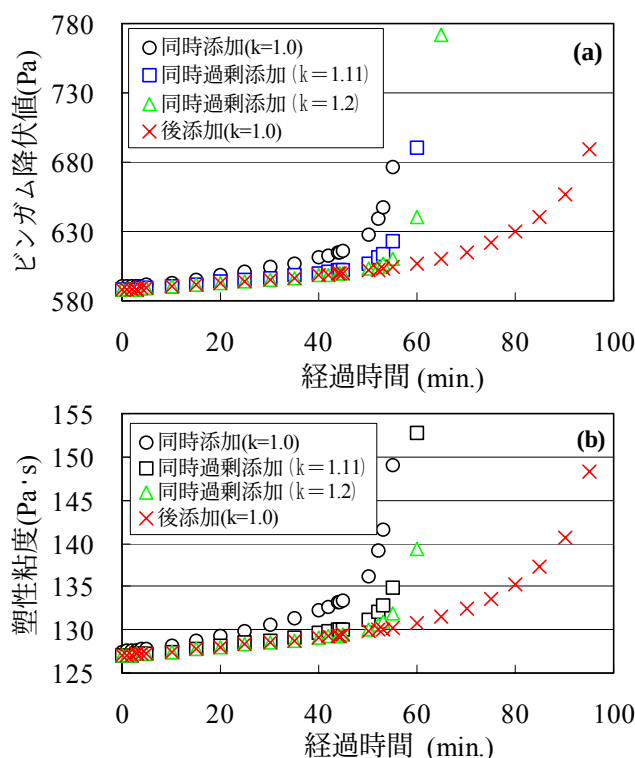


図-7 ビンガム定数の経時変化に及ぼす高性能減水剤の添加時期と添加量の影響(温度:20°C, $s_{20}=0.035$)

の基礎, 化学同人, pp.47-149, 2000.3.

- 8) 藤田康彦：<http://www.Con-pro.net/readings/konwa/doc0004-2.html>
- 9) 日本コンクリート工学協会：反応モデル解析研究委員会報告書(I), pp.6-24, 1996.5.
- 10) 杉山央：コンクリートの長期強度発現性に及ぼす初期高温履歴の影響およびその定量化に関する研究, 博士学位論文, pp.150-153, 2000.3.
- 11) 日本レオロジー学会：講座・レオロジー, 高分子刊行会, pp.152-153, 2001.
- 12) 山本康弘, 本間礼人, 橘高義典：高流動コンクリートの流動特性の試験方法(J 型フロー試験)に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, No.489, pp.9-16, 1996.11.
- 13) 坂井悦郎ほか：粒子間ポテンシャルの計算による高性能 AE 減水剤の作用機構, セメント・コンクリート, No.595, pp.13-22, 1996.
- 14) 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, No.558, pp.15-22, 2002.8.