

論文 ビンガム流動近似したフレッシュモルタルが示すレオロジー挙動の 焦点性

松本 利美*1・岸 利治*2

要旨: 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の粘度計を用い、一定配合下で分散剤添加量を変化させて粘度計指示値の時間変化を測定した。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整理した結果、ビンガム流動と見なして分散剤添加量ごとに求めた各々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。

キーワード: ビンガム流動, せん断速度, せん断応力, ポリカルボン酸系混和剤, レオロジー, 焦点

1. はじめに

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、それらの相関関係は非常に複雑である。コンクリートにおいて流動性を実務的に評価するのは、スランブあるいはスランブ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、様々なロートを用いた粘性評価試験等のマクロな手法である。

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¹⁾では、ポリカルボン酸系分散剤(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。

一方、モルタルないしペーストレベルでは、SPの流動性改善効果を含めてそれらの流動特性はレオロジーとして把握するのが一般的であり、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、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な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動といったレオロジー上の分類に当てはめられている²⁾。

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³⁾。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⁴⁾。

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。本研究は、高強度配合を想定したモルタルのフレッシュ状態での流動特性に対し、SPが与える影響の規則性を明らかにすることを目的として実施した。実験としては、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した。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動と見なした場合の規則性について詳細に検討した。

2. 実験

2.1 使用材料

練混ぜ水には水道水、セメントには市販の袋詰め普通ポルトランドセメント(密度=3.16g/cm³)、細骨材には大井川水系産陸砂(密度=2.57g/cm³, 吸水率=2.64%)、更に、SPには市販の一般的なポリカルボン酸エーテル系高性能AE減水剤をそれぞれ使用した。また、モルタル中の空気の影響を排除するためにSP中には一定量のコンクリート用消泡剤を混入した。

2.2 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-1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秒間でかき落とし、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。

*1 BASF Advanced Chemicals Co., Ltd., Construction Chemicals Asia Pacific, Development Center AS 修(工) (正会員)

*2 東京大学 生産技術研究所 人間・社会系部門教授 博(工) (正会員)

表-1 モルタル作製条件

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%)	1.20, 1.25, 1.28, 1.33, 1.35, 1.40および1.50



図-1 粘度計およびローターの外観

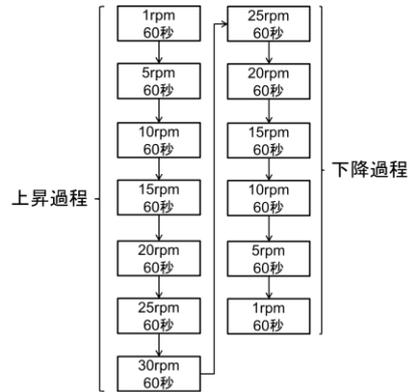


図-2 粘度計指示値の測定フロー

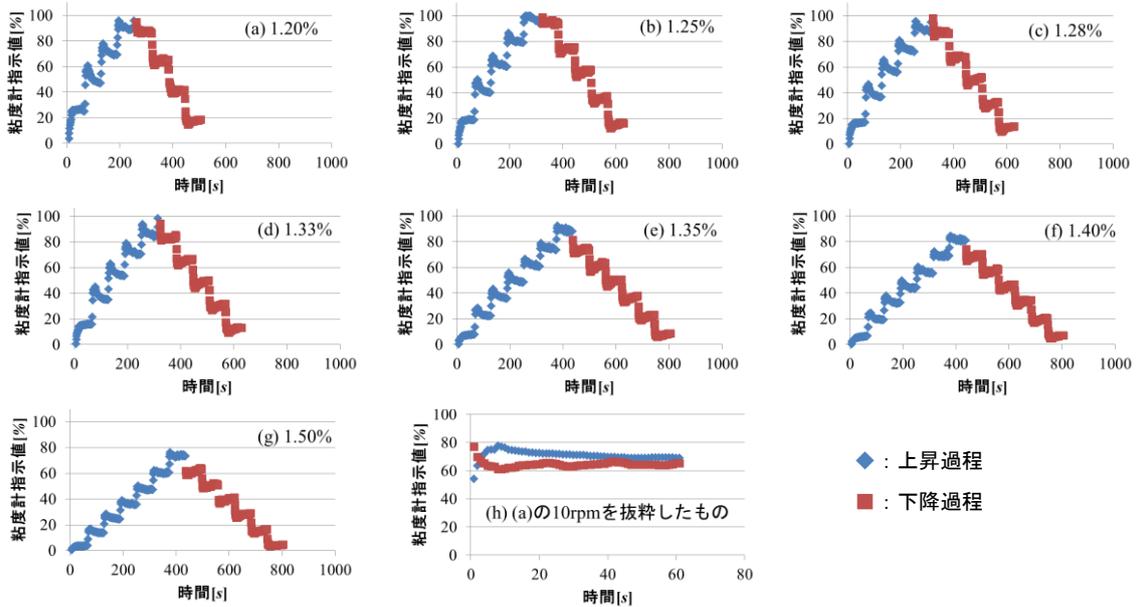


図-3 SP 添加量毎の測定時間と粘度計指示値の関係

2.3 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-1 に示す。ローターには両端円錐型(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図-2 に示す測定フローをプログラムし、1 データポイント/s で粘度計指示値(粘度計のフルスケールトルクに値する%, トルクを算出する)の測定を断続的に行った。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(トル

ク)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。

3. 結果および考察

3.1 流動挙動の時間依存性と近似モデル

SP の各添加量において回転粘度計で時間の経過に伴う粘度計指示値の変化を測定した結果を図-3 (a) から (g) に示す。また、時間の経過に伴う指示値の変化の詳細の一例として、図-3 (a) 中の上昇および下降過程 10rpm での挙動を図-3 (h) に示す。X 軸は測定時間(s), Y 軸は粘度計指示値(%)を表す。時間に対する指示値の変化に関して、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た。

そこで、上記測定で得られたデータから上昇過程およ

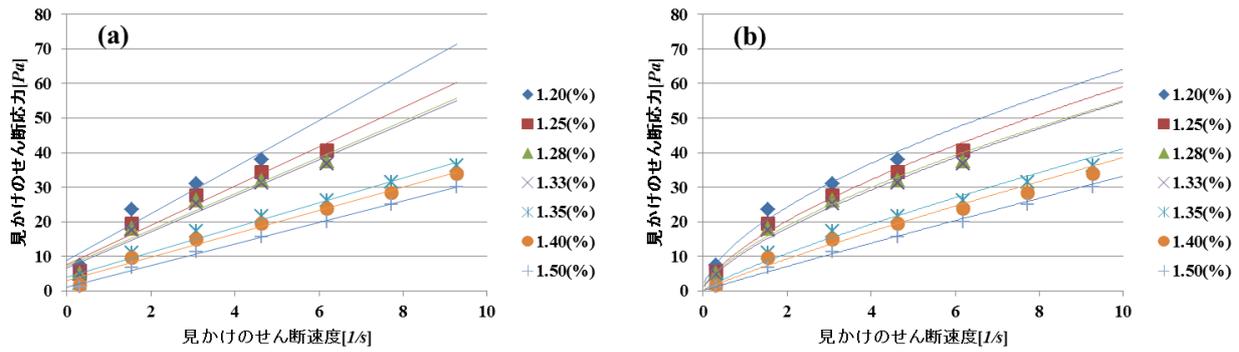


図-4 見かけのせん断速度と応力の関係 ((a) ビンガム流動モデル, (b) べき乗側流体モデル)

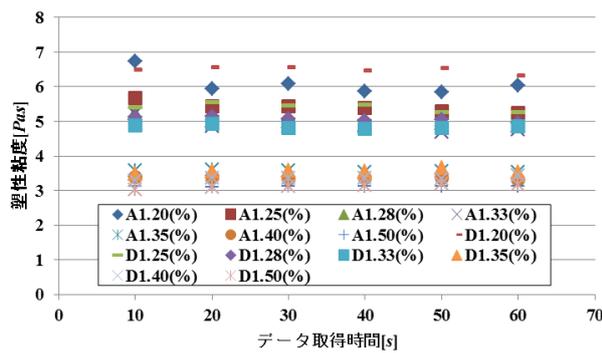


図-5 データ取得時間と塑性粘度 η_B の関係

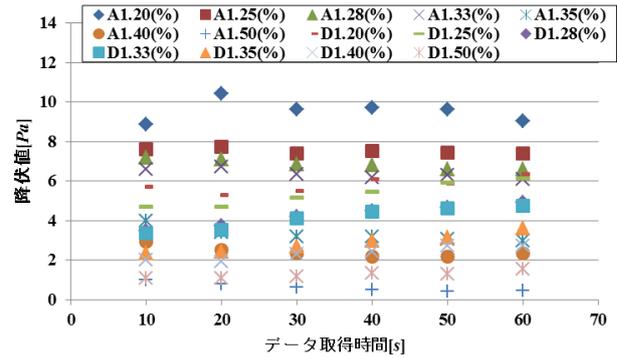


図-6 データ取得時間と降伏値 τ_y の関係

び下降過程とも、指示値変化の大きい回転数切り替え直後以降の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(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(1)で表されるビンガム流動⁹⁾を用いた。

$$\sigma_{21} = \eta_B D + \tau_y \quad (1)$$

ここで σ_{21} はせん断応力(Pa)、 τ_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。

ビンガム流動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(a)に、比較としてべき乗側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-5に、データ取得時間と降伏値 τ_y との関係を図-6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、ビンガムモデル近似の R^2 (決定係数)を表-3に示す。

表-3 ビンガムモデル近似の 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

図-4あるいは表-3より、例えば $R^2=0.98$ を閾値に取ると、上昇過程の回転数切り替え後の計測初期段階である10s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動として表現して差し支えないと考えられる。図-5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-6から、降伏値 τ_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。

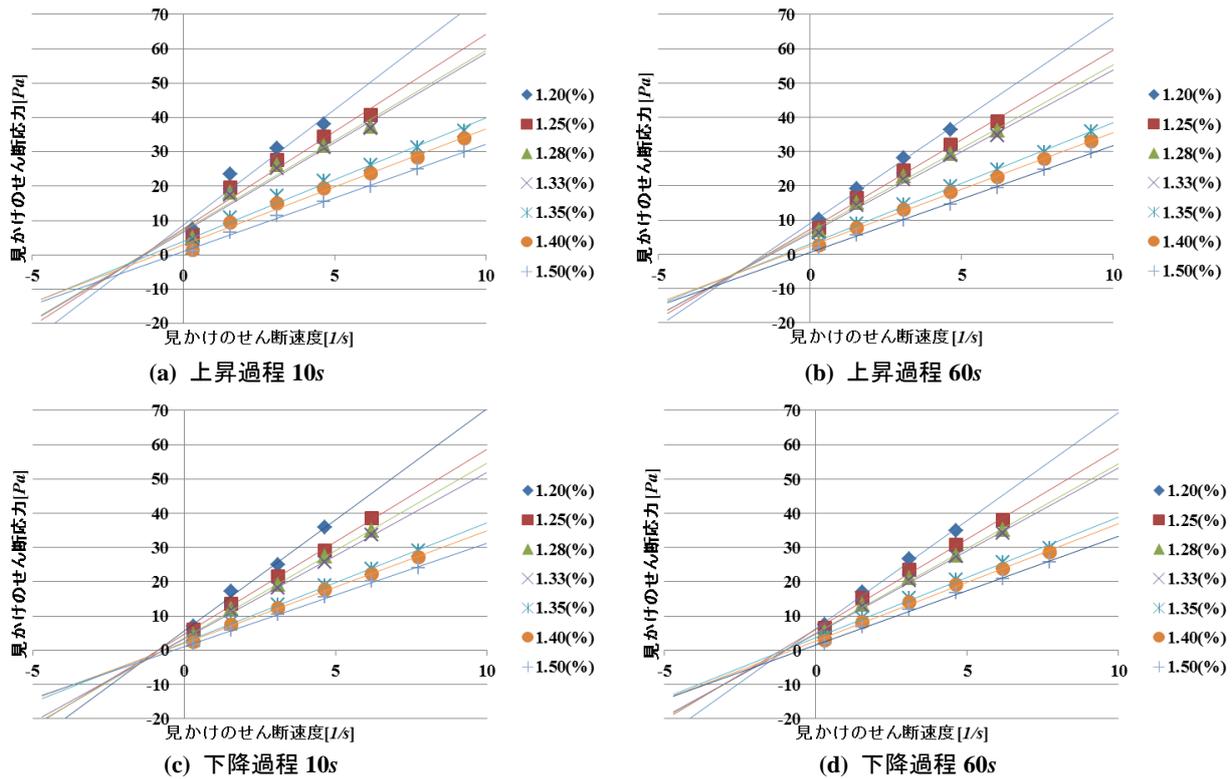


図-7 見かけのせん断速度および応力の関係とその焦点性

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動としての近似性が若干劣る理由と考えた。

3.2 流動挙動の時間依存性と近似モデル

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⁹⁾。一般に、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の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、このような解釈では、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、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⁷⁾。

図-4 に示すように、本実験結果の上昇過程初期段階の一部ではビンガム流動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、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と考えられた。それ故、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 ∞ になるといった物理的な矛盾点を抱えている⁹⁾ことが指摘されている。これらのことから、本研究では測定対象の検討にビンガム流動モデルを用いることにした。

3.3 ビンガム流動近似直線群が描く焦点

3.1 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

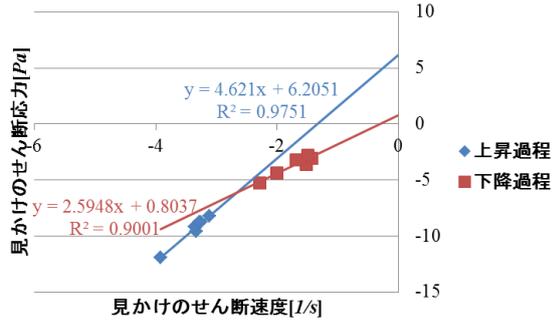
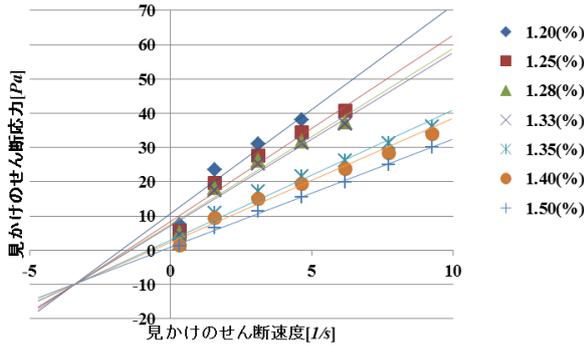


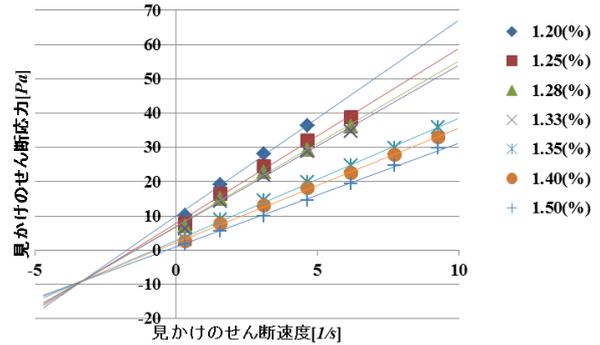
図-8 焦点座標の推移

表-4 回帰分析後のビンガム流動近似の R^2

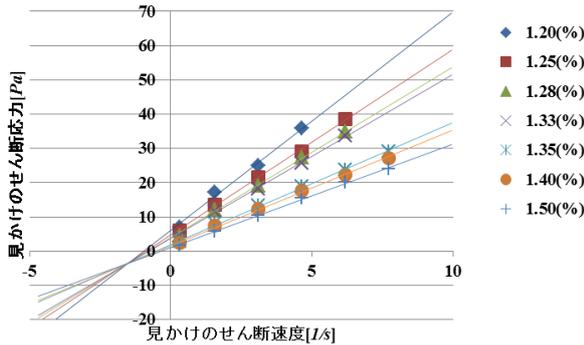
データ取得時間	混和剤添加量毎の近似直線の R^2						
	1.20(%)	1.25(%)	1.28(%)	1.30(%)	1.33(%)	1.40(%)	1.50(%)
上昇10s	0.9871	0.9911	0.9904	0.9909	0.9948	0.9950	0.9991
上昇20s	0.9964	0.9973	0.9965	0.9961	0.9982	0.9984	0.9996
上昇30s	0.9988	0.9981	0.9970	0.9974	0.9987	0.9992	0.9994
上昇40s	0.9990	0.9982	0.9976	0.9980	0.9988	0.9992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



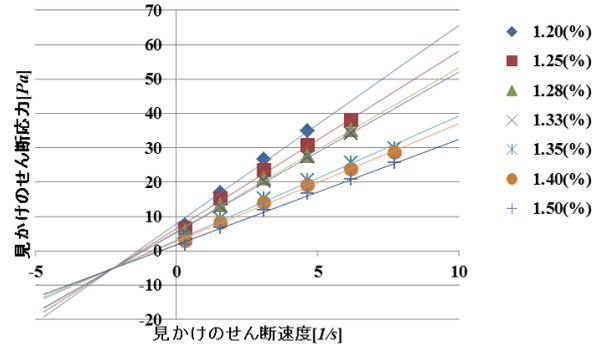
(a) 上昇過程 10s



(b) 上昇過程 60s



(c) 下降過程 10s



(d) 下降過程 60s

図-9 回帰分析後のビンガム流動近似とその焦点

図示する。表-3 の R^2 に示されたように直線近似性は高くないが図-7(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-7(c)に下降過程での10sのものを、同図(d)に下降過程の60sのものを示す。図-5および6より、SP添加量の変化は塑性粘度を変化させると同時に降伏値にも変化を与える。例えば、SP添加量を増加させれば塑性粘度を低減させると同時に降伏値も低減させる。この傾向を詳細に検討をするために、図-7ではレオロジー特性の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。

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($C_2=21$ 通り)について求め、その平均焦点座標(以降、単に焦点)を求めた。これらの結果を図-8に示す。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ため⁸⁾、図-8においては上昇および下降過程を区別して取り扱った。図-8より明らかなように上昇および下降過程ともそれぞれの焦点座標は動的に変化している。また、それらは見かけのせん断速度-応力平面上で線形関係を持って変化している。

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。解析結果例として、図-7(a)~(d)に対応するものを図-9(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に示す。

図-9(a)から(d)において認められる規則性および表-4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、本論文で検討対象としたフレッシュモルタルのビンガム流動特性は、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。

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。本実験で用いた回転粘度計による粘度測定では、流れが層流でせん断場におけるせん断速度は一律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動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律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。すなわち、本実験系でのビンガム流動の流動速度分布は非線形あるいは線形であってもクリアランス全域ではない局所的なものであることによって見かけのせん断速度が過小評価されていると推察した。更に、この流動速度分布の非線形性あるいは局所性は見かけのせん断速度に乖離を与えるのみならず、本来想定される流動形態では流動しているであろうモルタル部分が実際には流動していないためにせん断応力へも基点の負側へのシフトを与える。ビンガム流動の流動速度分布の非線形性あるいは局所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すぎると容器側で流動しない領域が生じることなどが、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。その他にもローターあるいは試料容器と試料とのスリップも基点が原点から乖離する理由とも考えられるが、それらの複合的な乖離要因が基点の動的な変動を与えていると推察している。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ため、流動速度分布が局所的ないし非線形であれば、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

軸およびY軸の負側にシフトし動的なローター近傍の速度分布変化が基点の変化を与えているものと推察している。流動場の速度分布の実態については今後の詳細な検討を要する。

4. 結論

本研究で得られた結論は以下の通りである。

- ・フレッシュモルタルをビンガム流動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変化し、この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。
- ・本実験でのフレッシュモルタルの流動におけるせん断場の速度分布は、一般的な想定とは異なり実際には局所的ないし非線形であると推察した。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 例えば, Ferraris, C. F. : Measurement of Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report, NISTIR 5869, 1996.
- 3) 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.
- 4) Barnes, H. A. and Walters, K., : The Yield Stress Myth?, Rheol. Acta, 24, pp. 323-326, 1985.
- 5) 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.
- 6) Roussel, N. : A thixotropy model for fresh fluid concrete: Theory, validation and applications, Cem. Concr. Res., 36, pp. 1797-1806, 2006.
- 7) Barnes, H.A. : Thixotropy - a review, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 70, pp. 1-33, 1997.
- 8) 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.