

# 論文 モルタルのビンガムモデル近似直線の焦点性およびその軌跡に及ぼす分散剤種類の影響

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、一定配合下で各種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。ビンガム流動と見なして分散剤種類および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ことが明らかになり、規則性の基点であるこれら焦点位置および軌跡の特徴から、各々の分散剤がフレッシュモルタルに及ぼす流動性への影響をビンガム流動挙動、ないしはニュートン流動との乖離の視点から明らかにした。

**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。

モルタルないしペーストレベルでは、高性能 AE 減水剤(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る。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が、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、流動性を有するコンクリートはポリカルボン酸系分散剤(以下、SP と記す)に代表されるセメント分散剤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。

著者らは、ブルックフィールド(B)型粘度計を用いたフレッシュモルタルのレオロジー解析により、SP 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<sup>1)</sup>。また、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変化し、流動速度分布の動的な変化に対応していることを明らかにした。

これらの結果を踏まえ、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 種

が与えるレオロジー特性への影響を明らかにすることを目的として実施した。実験としては既報同様、回転数および測定時間をプログラム可能な B 型粘度計を用い、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/cm<sup>3</sup>)、細骨材には大井川水系産陸砂(密度=2.57g/cm<sup>3</sup>, 吸水率=2.64%)、更に、SP には市販のポリカルボン酸エーテル系高性能 AE 減水剤(PC-B, PC-C および PC-D の 3 種類)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 秒間にかき落とし、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。

### 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。

\*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)

表-1 モルタル作製条件

温度	20(±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%)	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

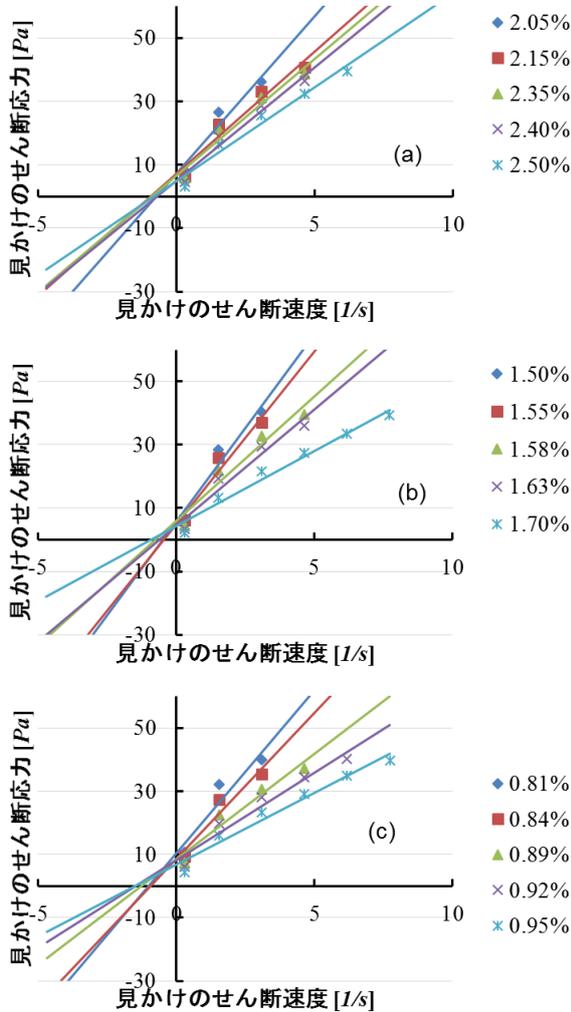


図-1 各 SP を使用したモルタルの見かけのせん断速度と応力の関係 ((a) PC-B, (b) PC-C および(c) PC-D)

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既報と同様の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。

尚、実験結果では異なる種類の SP(PC-A)との比較を行うため既報の実験結果を一部併記した。

### 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

2.3 によって得られた各種 SP を添加したフレッシュモルタルの測定時間と粘度計指示値の関係は既報と同様な傾向を示した。回転数上昇過程では、回転数切替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。こ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。

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、回転数切替後 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(1)に示すビンガム流体モデルとして求めた。

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

ここで、 $\sigma_{21}$  はせん断応力(Pa),  $\tau_y$  は降伏値(Pa),  $\eta_B$  は塑性粘度(Pa · s),  $D$  はせん断速度(1/s)を表す。

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)は 0.94 から 1.00 を示し、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った。各 SP での典型的な見かけのせん断速度および応力平面上の両関係を上昇過程 10s を例に図-1 に示す。測定初期においてはビンガム流動近似の  $R^2$  が低い、それでも各 SP において見かけのせん断速度および応力が負の領域において添加量を変化させて得られる両関係の直線群が焦点性を有する可能性を示した。

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

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。計算された各焦点座標とその標準偏差を表-2 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近似を再び施した。この処理によって得られたビンガム

表-2 各 SP での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

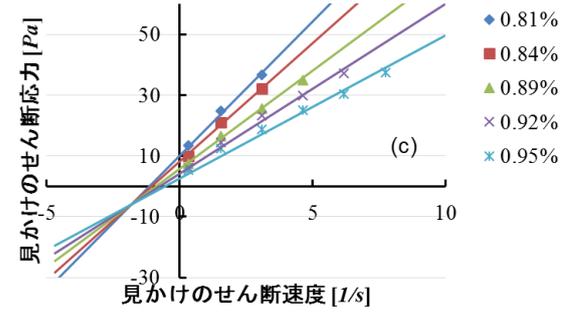
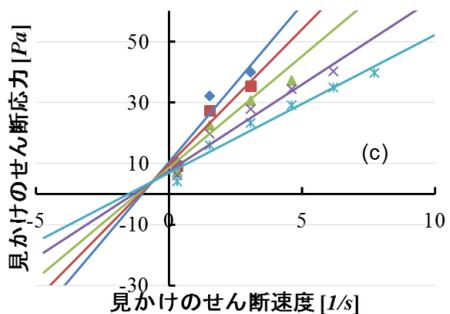
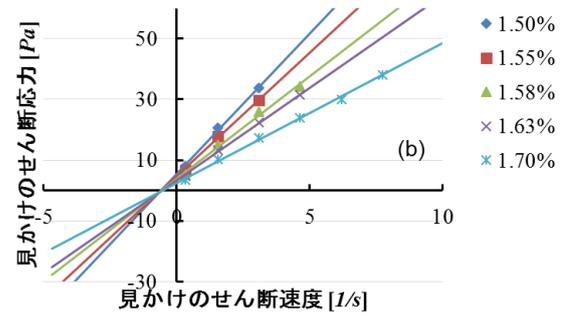
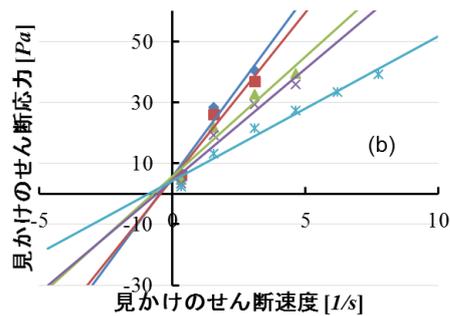
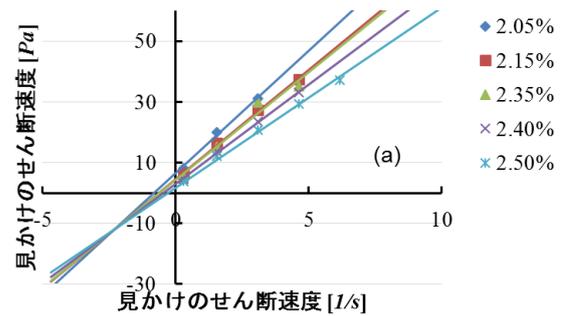
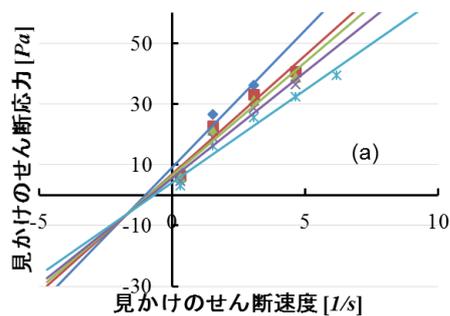


図-2 回帰分析後の見かけのせん断速度と応力の関係 (上昇過程 10s)

図-3 回帰分析後の見かけのせん断速度と応力の関係 (下降過程 60s)

モデル近似の  $R^2$  は 0.99 から 1.00 を示した。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 について図-2(a)~(c)および下降過程 60s について図-3(a)~(c)にそれぞれ示す。

これらの結果から、既報の 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、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。また、焦点の多くは第3象限に存在することが

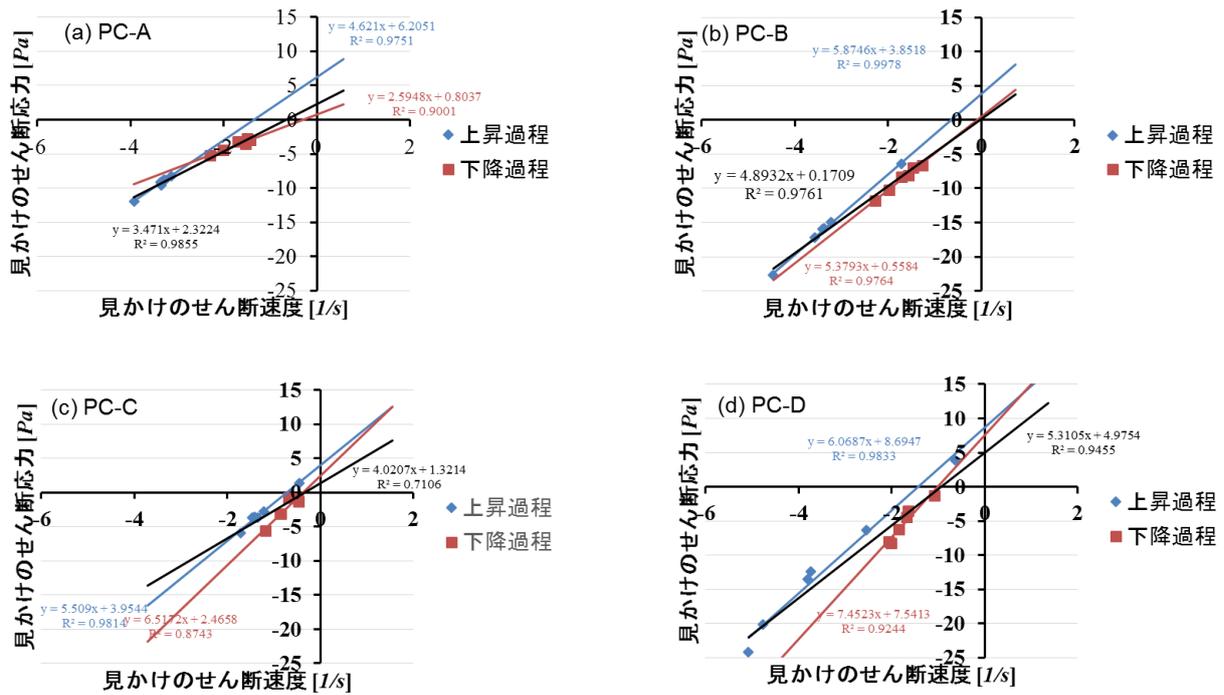


図-4 焦点軌跡とその直線近似

示されたが、この理由は回転粘度計のローターと容器の間のクリアランス内全域が流動していないためと考えられるが、現時点では詳細は不明であり、今後の検討課題としたい。一方、表-2 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既報の PC-A を含め、SP 種類ごとに図-4(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。PC-A(図-4(a))を用いた既報では、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-4(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<sup>2)</sup>。しかし、本実験に限って言えば 3.1 節での回転速度変更による粘度計指示値の傾向から考えれば、下降過程に関しては既に高い回転速度によるせん断から測定を開始していることから、すでに形成された流動場の慣性による影響を受けているものと推察する。従って、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。

まず、全体的な両過程の比較では SP 種類に関わ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関わらず他と比較して、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。従って、ニュートン流体との乖離の程度は PC-C が最も小さいといえる。

### 3.3 焦点軌跡が描く直線の X 切片、Y 切片およびその傾きとレオロジー特性の関係

実験結果より得られた焦点群は概ね見かけのせん断速度(X軸)および応力(Y軸)関係の第 3 象限に示されている。ビンガム流体の基点である焦点が見かけの X-Y 平面上の原点から X 軸および Y 軸共に負の方向へ乖離していることは実際の流動はせん断速度および応力とも過小評価されていることを示している。このことはせん断速度について見れば、せん断場における流動速度分布が定義上の「せん断」とは異なっていて本実験で設定したクリアランスが課題であり、測定容器壁面まで流動が発達していないことや、流動速度分布がせん断の定義するような線形な分布ではなく非線形であることが影響しているものと推察する。粒子を分散させたサスペンションの流動速度分布を MRI によって実測した報告<sup>3)</sup>によれば流動速度分布が非線形であることが確認されている。更に、実際のプロットがほぼ第 3 象限に存在することから、せん断応力側においても過小評価を与えている。その理由はせん断速度同様、ニュートン流体が規定するせん断場と実際の流動場が流体の不動領域あるいは流動速度分布が線形であればより多く可動しているであろうものが、流

表 - 3 焦点軌跡の X 切片, Y 切片および傾き

	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

動速度分布が非線形であるがために可動していない可能性を指摘することができる。

続いて、実験結果では得られていない仮想的な状態であるが、焦点軌跡が描く直線が示す X 軸および Y 軸上の切片およびその傾きについて考察する。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-3 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している。

X 軸切片は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 軸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。これはビンガム数<sup>4)</sup> (あるいは塑性数<sup>5)</sup>) と置き換えることができる。式(2)にビンガム数を示す。

$$N_B = \frac{\tau_y L}{\eta_B U} \quad (2)$$

ここに、 $N_B$  はビンガム数、 $U$  は代表的流速(m/s)、 $L$  は代表的長さ(m)、 $\tau_y$  および  $\eta_B$  は式(1)同様に示す。

$N_B$  は、 $L/U$  に比例すると共に、 $\tau_y/\eta_B$ (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、 $\tau_y/\eta_B$  の変化について考える。符号が逆であるが、 $\tau_y/\eta_B$  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、 $\tau_y/\eta_B$  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、 $\tau_y/\eta_B$  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  $\tau_y/\eta_B$  が同じであるので、 $N_B$  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  $\tau_y/\eta_B$  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  $\tau_y/\eta_B$  の値に比例し、 $\tau_y/\eta_B$  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、 $\tau_y/\eta_B$  の値はそれらの間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。

更に、Y 軸上の切片に関しても同様のことが言え、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。また、焦点は SP 添加量を変化させたモルタルの流動直線群から得られたものであるので、X 切片同様 SP 添加量によらないその SP を使用したモルタルの特性と考えることができる。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されている<sup>6)</sup>。ここで、表-3 より上昇過程での X 切片および Y 切片の値をみると、双方共に 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性の大きさを示しており、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性が高いことを示している。しかし、下降過程においてはそれらの順位が変化している。

下降過程においては 3.2 で述べたように既に形成された流動場での慣性の影響が大きいものと考えられ、それが見かけ上の流動特性へ作用しているものと推察する。そこで、上昇過程と下降過程での焦点軌跡の傾きの変化について着目する。表-3 から上昇から下降過程で焦点軌跡の傾きが小さくなる PC-A および PC-B(A 群)と、これとは逆に上昇から下降過程で傾きが大きくなる PC-C および PC-D(B 群)の 2 群に分けられることがわかる。更には、変化率のみに着目すれば、PC-A は特異的に焦点軌跡の変化率が大きいことがわかる。X 軸および Y 軸切片共、上昇および下降過程の変化については、いずれの SP においても原点に近づく方向への変化であったが、傾きに関しては明らかに A 群および B 群、あるいは PC-A およびその他の SP で違いを示した。両群において焦点軌跡の傾きについての大小関係の相違を生じているのは、A 群の SP においては X 軸切片の変化率に比べて Y 軸切片の変化率が勝っているため、これとは逆に、B 群の SP においては X 軸切片の変化率に比べて Y 軸切片の変化率が小さいためである。このような違いを与えた理由は、力の指標である Y 軸切片の変化は慣性力による影響であるために、その影響を受けやすい A 群と、A 群に比べて受けにくい B 群とに区分されたものと推察する。ま

た、焦点軌跡の変化率に関して考えると慣性力による影響の大きい PC-A と、それよりは影響の小さいその他の SP と捉えることができる。

焦点軌跡が見かけのせん断速度および応力関係上に形成する直線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、前二者に関してはその大きさがフレッシュモルタルのビンガム流体性あるいはニュートン流体性を推定する材料となることがわかった。また、傾きに関してはフレッシュモルタルに働く慣性力の影響を推し量る材料となることがわかった。これらによって種類の異なる SP がフレッシュモルタルの流動特性に与える影響を定量的に判断することが可能となった。これらの差異は恐らく SP の吸着形態およびそれが形成する界面化学的な摩擦低減作用<sup>7)</sup>によるものと推察するが、今後の詳細な検討が必要である。

#### 4. まとめ

- (1) 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。
- (2) また、各 SP が示す焦点軌跡はそれぞれ異なり、焦点の位置からニュートン流体との差として各々のビンガム流体としての強さを推定することができた。
- (3) 更に、焦点軌跡が描く直線が示す、せん断速度(X)

軸上および応力(Y)軸上の切片およびその傾きによって流体特性を推定することが可能となった。

#### 参考文献

- 1) 松本利美, 岸利治 : 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, コンクリート工学年次論文集, Vol. 37, No. 1, pp. 1051-1056, 2015.7
- 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) 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.
- 4) Prager, W. : Introduction to Mechanics of Continua, Boston, Ginn, p. 141, 1961
- 5) 富田幸雄 : 機械工学大系 12 レオロジー, コロナ社, pp. 315-317, 1975
- 6) 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
- 7) Matsumoto, T. and Kishi, T.: A Study on the Flocculation of Cement Particles and the viscosity of Mortar Incorporating Polcarboxylate-based Superplasticizer , 4th International Conference on Construction Materials: Performance, Innovation and Structural Imprecations, pp. 1484-1488, 2009