

# 論文 ビンガム流体標準物質のレオロジー特性の経時変化に関する一考察

秋山 五郎\*1・平野 修也\*2・森田 浩史\*3・山田 義智\*4

**要旨:** ビンガム流体標準物質のレオロジー特性の経時変化を確認することを目的として、回転粘度計を用いてせん断応力とせん断速度の関係曲線を測定し、降伏値および塑性粘度を測定すると共にチクソトロピー性の評価を試みた。その結果、練上りからの経過時間 180 分までは、ビンガム流体標準物質のレオロジー特性は殆ど変化が認められなかった。また、ビンガム流体標準物質を用いてペーストとモルタルの降伏値および塑性粘度を較正した結果、水中不分離性コンクリート用混和剤を用いた場合はビンガム流体標準物質に近似した値を示し、一般的な配(調)合では降伏値および塑性粘度の経時変化が反映された値を示した。

**キーワード:** ビンガム流体標準物質, レオロジー, 経時変化, 回転粘度計, チクソトロピー

## 1. はじめに

フレッシュコンクリートのレオロジーモデルとしてビンガムモデルが一般的であり、ビンガムモデルは降伏値および塑性粘度の二つのレオロジー定数で構成される。降伏値はスランプ値やフロー値、塑性粘度はスランプフロー50cm 到達時間等と相関があるとされるが、固液混相流体であるコンクリートのレオロジー定数を正確に求めることは容易ではない。また、昨今の環境配慮に基づく材料事情の変化は、コンクリートの施工性にも影響を与える。数値解析による流動シミュレーションを通じてコンクリートの流動を事前に予測できれば、合理的な配合設計に寄与するものと考えられ、解析の入力値となるレオロジー定数を精度良く求めることが重要となる。

筆者らの一部は米国国立標準技術研究所 (以下、NIST と称す) によって開発されたビンガム流体標準物質<sup>1),2)</sup> (以下、標準物質) に着目し、既報<sup>3)</sup>にて標準物質の降伏値および塑性粘度を回転粘度計により測定した。また、NIST が提唱するレオロジー定数の認証値 (以下、認証値) を用いて、NIST の手順<sup>1),2)</sup> に則り降伏値および塑性粘度を較正 (既報<sup>3)</sup> では Calibration を略して CB と表記) した。較正後の降伏値および塑性粘度を用いて格子法による三次元数値流体解析を行い、ミニスランプフロー試験および小型 L 形フロー試験の再現性を検証してその有効性を確認した。さらに代表的なモルタル配(調)合を対象に標準物質による較正を行い、較正後の降伏値および塑性粘度の有効性を上述と同様の方法により確認した。

しかしながら、既報<sup>3)</sup>での検討は水中不分離性モルタルなどの配(調)合に限定され、練上り直後を対象としたものであるためレオロジー特性の経時変化は不明である。また、NIST の文献<sup>1),2)</sup>においても標準物質の経時変化に関する具体的なデータは見当たらない。標準物質による

コンクリートの施工性予測を目標とする上で、レオロジー特性の経時変化を把握することは極めて重要である。

そこで本研究では、ビンガム流体標準物質 SRM2492 および SRM2493 (ペーストおよびモルタルの標準物質) を対象に回転粘度計によりヒステリシスループ (せん断速度制御によるせん断応力の上昇曲線と下降曲線) を測定し、降伏値および塑性粘度を測定するとともにチクソトロピー性の評価を試みた。また、粉体種類の異なるペーストおよびモルタルを作製し、それらのレオロジー特性と標準物質のレオロジー特性とを比較検討した。さらにレオロジー特性の経時変化を確認し、認証値による降伏値および塑性粘度の較正を実施するとともに、較正後の降伏値および塑性粘度の経時変化について検討した。

## 2. 実験概要

### 2.1 標準物質

#### (1) 使用材料および配合

表-1 に標準物質の使用材料、表-2 に標準物質の配(調)合を示す。石灰石微粉末の比表面積は窒素ガス吸着

表-1 標準物質の使用材料

種類	記号	概要・主成分・物性値
水	W	蒸留水, 密度:1.00g/cm <sup>3</sup>
石灰石微粉末	L	密度:2.74g/cm <sup>3</sup> , BET 比表面積:0.7236m <sup>2</sup> /g, 密度*:2724±15kg/cm <sup>3</sup> , 平均粒径*:45μm
コーンシロップ	CS	密度:1.427g/cm <sup>3</sup> , グルコース含有率:100%
ガラスビーズ	GB	密度:2.65g/cm <sup>3</sup> , 直径:1mm, 密度*:2465±3kg/cm <sup>3</sup>

\*文献 2) から引用

表-2 標準物質の配(調)合

配(調)合名	単位量 (g)				密度 (g/cm <sup>3</sup> )
	W	L	CS	GB	
SRM2492	63.16	458.10	200.00	—	1.918
SRM2493MT20	63.16	458.10	200.00	169.80	1.966
SRM2493MT40	63.16	458.10	200.00	524.80	2.069

\*1 (株) フローリック 技術本部コンクリート研究所 研究員 (正会員)

\*2 (株) フローリック 技術本部コンクリート研究所 主席研究員 博士 (工学) (正会員)

\*3 東洋建設 (株) 美浦研究所 主任研究員 (正会員)

\*4 琉球大学 工学部工学科 教授 博士 (工学) (フェロー会員)

法により測定した。コーンシロップは測定中のレオロジー経時変化を抑制するために用いられた。直径 1mm のガラスビーズは SRM2493 を製造する際に使用し、表-2 の通り SRM2492 を基材として体積割合で 20%または 40%相当のガラスビーズを追加し、SRM2493MT20 または SRM2493MT40 の二種類を製造した。

## (2) 製造方法

標準物質の製造はモルタルミキサーにより実施した。SRM2492 は文献 1) を参照しコーンシロップに水を注ぎ 5 分攪拌した後、石灰石微粉末を投入して練り混ぜた。SRM2493MT20 および SRM2493MT40 は、SRM2492 製造後に前述の体積割合に相当するガラスビーズを混合し、さらに 5 分間練り混ぜて製造した。

## 2.2 比較用ペーストおよびモルタル

標準物質の比較対象として、一般的な使用材料によりペーストおよびモルタル（以下、比較用ペーストおよび比較用モルタル、または比較用配合と総称）を作製した。

### (1) 使用材料

表-3 に比較用配合の使用材料を示す。粉体（以下、記号 P として略記する場合がある）として普通ポルトランドセメント（以下、N と称す）の他に、比表面積の異なる二種類の石灰石微粉末、または高炉スラグ微粉末を使用した。消泡剤を 0.005 P×wt%添加し、連行空気がレオロジー性状に与える影響を考慮して空気量 1%以下に調節した。

### (2) 配(調)合

表-4 に比較用モルタルの配(調)合を示す。N を用いた W/P=35%且つ S/P=1.98 の配(調)合 (N35Ss) を基準に、粉体種類による影響を検討すべく N を各種粉体に質量置換後、容積が一定となる様に細骨材量を調整した。配(調)合名の Sr は、Ss の配(調)合から S/P を 0.2 増加させたものである。N35Ss の比較として W/P=45%且つ S/P=2.52 の配(調)合 (N45Ss) を設けた。さらに既報<sup>3)</sup>と同様に水中不分散性コンクリート用混和剤を使用し、S/P が異なる二水準の配(調)合 (AWU(MT20)または AWU(MT40)) を設定した。両配合は SRM2493 同様にペーストの体積割合で 20%または 40%となるように標準砂を混合した。N45 と AWU は VSP、その他水準には SP を使用した。

比較用ペーストの配(調)合は表-4 から細骨材を除き、所定の W/P となるように容積を補正した。配(調)合名は N35, N45, 100CC35, 325CC35, BFS35, AWU の六種類である。いずれの水準も練り量は 1.7 L とした。

## 2.3 試験項目

表-5 に試験項目を示す。コンシステンシー試験は SRM2492 および比較用ペーストではフロー試験（フローテーブルの落下運動を行わないもの）、SRM2493 および比較用モルタルではミニスランプフロー試験を実施した。

両試験を使い分けた理由は、前者は粘性が低く流動性が高いためフロー板を超える可能性があること、後者は固体粒子の噛み合いが試料の変形に影響することを考慮したためである。既報<sup>3)</sup>における標準物質の流動性を踏まえてフロー値およびミニスランプフロー値（以下、MSF 値）の目標値に到達するように、比較用配合の混和剤添加率を調整した。

レオロジー試験は十字羽根スピンドル（既報<sup>3)</sup>の V-4、高さ 80×幅 40mm）を装着した回転粘度計<sup>3)</sup>により実施した。既往の研究<sup>4)</sup>を参考にヒステリシスループを測定し、レオロジー定数（降伏値 $\tau_y$ および塑性粘度 $\eta$ ）の導出とチクソトロピーの評価を実施した。後者は履歴で囲まれた面積（以下、チクソトロピー指数 $S_{thix}$ ）を求めた。図-1 にヒステリシスループの代表例を示す。測定中の経時変化を考慮して測定時間は 60 秒とした。

測定時の環境温度は 23±1℃とし<sup>1),2)</sup>、コンシステンシーおよびレオロジーの経時変化を確認した。

表-3 比較用配合の使用材料

種類	記号	概要・主成分・物性値
水	W	上水道水(茨城県つくば市), 密度:1.00g/cm <sup>3</sup>
セメント	N	普通ポルトランドセメント, 密度:3.16g/cm <sup>3</sup> , BET 比表面積:1.0347m <sup>2</sup> /g
石灰石微粉末	100CC	炭酸カルシウム含有率:≥95%, 密度:2.72g/cm <sup>3</sup> , BET 比表面積:0.6837m <sup>2</sup> /g
	325CC	炭酸カルシウム含有率:≥95% 密度:2.71g/cm <sup>3</sup> , BET 比表面積:1.3342m <sup>2</sup> /g
高炉スラグ微粉末	BFS	密度:2.89g/cm <sup>3</sup> , BET 比表面積:1.3501m <sup>2</sup> /g
細骨材	S1	山砂(静岡県掛川市), 表乾密度:2.58g/cm <sup>3</sup> , 吸水率:1.71%, 実積率:69.3%, F.M.:2.80
	S2	JIS R 5201 セメント強さ試験用標準砂, 絶乾密度:2.64g/cm <sup>3</sup>
化学混和剤	Ad	水中不分散性コンクリート用混和剤(主剤), 水溶性セルローズエーテル
	SP	JIS A 6204 高性能 AE 減水剤 標準形 I 種, ポリカルボン酸系化合物
	VSP	JIS A 6204 高性能 AE 減水剤 標準形 I 種, ポリカルボン酸系化合物と界面活性剤系特殊増粘剤の複合体
	DF	消泡剤, ポリアルキレングリコール誘導体

表-4 比較用モルタルの配(調)合

配(調)合名	W/P (%)	S/P	単位量 (g/L)							
			W	N	100 CC	325 CC	BFS	S1	S2	Ad
N35Ss	35.0	1.98	241	690	—	—	—	1369	—	—
N35Sr		2.18	229	655	—	—	—	1427	—	—
N45Ss	45.0	2.52	256	568	—	—	—	1431	—	—
N45Sr		2.72	245	544	—	—	—	1478	—	—
100CC35Ss	35.0	1.98	233	—	666	—	—	1320	—	—
325CC35Ss			233	—	—	665	—	—	1321	—
BFS35Ss			236	—	—	—	676	1341	—	—
AWU(MT20)	41.3	0.37	472	1142	—	—	—	—	420	3
AWU(MT40)		0.77	405	979	—	—	—	—	754	3

表-5 試験項目

区分	概要・規格
コンシステンシー試験	フロー試験: JIS R 5201 準拠, SRM2492 および比較用ペーストを対象 ミニスランプフロー試験: JIS A 1171 準拠, SRM2493 および比較用モルタルを対象
レオロジー試験	回転粘度計により回転速度 0→50rpm の履歴(上昇曲線)と 50→0rpm の履歴(下降曲線), 即ちヒステリシスループを測定

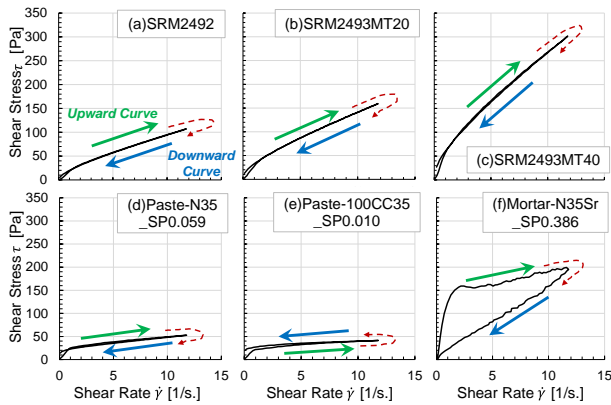


図-1 ヒステリシスループの代表例（練上り直後）

## 2.4 NIST の認証値による較正の手順

本研究ではヒステリシスループの下降曲線（回転速度 50rpm から 0rpm の履歴）からトルク値  $I$  と回転速度  $N$  の関係曲線を求め、回転速度 5rpm から 20rpm の範囲を線形近似して傾き  $S$  と切片  $I$  を求めた。後掲表-6 の認証値<sup>1),2)</sup> ( $\tau_{y,SRM}$  および  $\eta_{SRM}$ ) を用いて、式(1)より標準物質の実測値から較正係数を導出し、各試料のレオロジー定数を較正した。較正手順の詳細は既報<sup>3)</sup>を参照されたい。

$$K_{\tau} = \frac{\tau_{y,SRM}}{I}, \quad K_{\eta} = \frac{\eta_{SRM}}{S} \quad (1)$$

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 SRM2492 および比較用ペースト

#### (1) フロー値の経時変化

図-2 に経過時間とフロー値の関係を示す。以降、3章で示す図中凡例は、標準物質を除いて「配(調)合名\_混和剤種類 混和剤添加率(P×wt%)」を示す。SRM2492 のフロー値は練上りから経時 180 分まで殆ど変化しなかった。

比較用配合において N を用いた N35 は SP 添加率が最も多く、フロー値は経時的に低下した。高炉スラグ微粉末を用いた BFS35 は、N35 より SP 添加率は減少し、フロー値は同様であった。一方、石灰石微粉末を用いた 100CC35 および 325CC35 は SP 添加率が異なるが、SRM2492 と同様に流動性の経時変化が少ない傾向を示した。比較用配合においては混和剤添加率のみが流動保持性の支配要因ではなく、粉体の種類が流動性の経時変

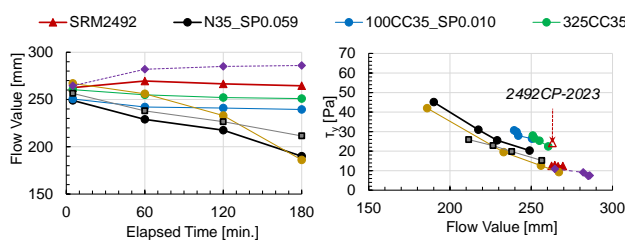


図-2 経過時間とフロー値の関係

化に影響を与えることが確認された。

#### (2) フロー値と降伏値の関係

図-3 にフロー値と降伏値  $\tau_y$  の関係を示す。同図は図-2 のフロー値の経時変化に対応する  $\tau_y$  の推移を表す。SRM2492 を含めて凡例に示す配(調)合の違いを問わず、フロー値が小さくなるほど  $\tau_y$  は増加する傾向を示し、フロー値の変化が僅かであった配(調)合は  $\tau_y$  の変化も小さくなった。フロー値と  $\tau_y$  の関係は配(調)合を問わず一元的に表せる可能性が示唆された。

また、同図に載せた 2492CP-2023 のデータは、既報<sup>3)</sup> に示した SRM2492 のフロー値と  $\tau_y$  の関係(練上り直後)を表し、臨界せん断ひずみ速度を求めるべく段階的に低せん断速度を加えたものであるが、今回ヒステリシスループより求めた SRM2492 の測定結果に近似した。

#### (3) フロー値と塑性粘度の関係

図-4 にフロー値と塑性粘度  $\eta$  の関係を示す。各水準で傾向が異なり、SRM2492 は他の水準に比べて  $\eta$  が大きな値を示し、既報<sup>3)</sup>の 2492CP-2023 のデータと同等であった。SRM2492 はコーンシロップ水溶液を用いており、上水道水に比べて粘性が高いことが影響していると考えられる。また、水中不分離性コンクリート用混和剤を用いた AWU においても、増粘剤に由来して  $\eta$  は大きな値を示した。

比較用配合においてはフロー値の経時的減少に伴って  $\eta$  は増加する傾向を示したが、単位粉体量が最も少ない N45 の  $\eta$  が最も小さくなった。次いで 100CC35 の  $\eta$  が小さな値を示し、石灰石微粉末の中で BET 比表面積の大きい 325CC35 の方が  $\eta$  は大きな値を示した。BFS35 の  $\eta$  はさらに大きな値を示し、BET 比表面積の大きい粉体ほど粒子間摩擦が増大し、 $\eta$  が増加した可能性がある。AWU は水中不分離性混和剤(粉末増粘剤)の徐放性に起因して、フロー値および  $\eta$  は経時的に増加した。

#### (4) フロー値とチクソトロピー指数の関係

図-5 にフロー値とチクソトロピー指数  $S_{thix}$  の関係を示す。SRM2492 の  $S_{thix}$  は 0.5~2.7(Pa/s.)を推移し、経時変化は僅かであった。100CC35 および 325CC35 を除く比較用ペーストは、フロー値の減少に伴って  $S_{thix}$  は増加する傾向を示し、流動性の減少により粉体の凝集性が増大したことを示唆している。

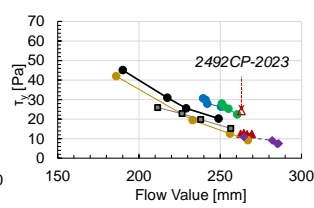


図-3 フロー値と降伏値の関係

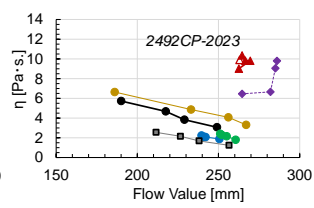


図-4 フロー値と塑性粘度の関係

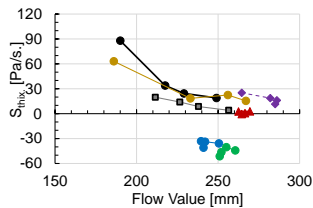


図-5 フロー値とチクソトロピー指数の関係

一方、100CC35 および 325CC35 は $S_{thix}$ が負の値を示した。前掲図-1(e)の履歴において下降曲線のせん断応力が上昇曲線よりも高く、ダイラント的な振舞いを意味する。セメント粒子はせん断により凝集体から拘束水が解放され、再凝集に時間を要するため下降曲線では流動抵抗は減少するが、石灰石微粉末は粒子の充填性が高いため拘束水が少なく(自由水が多く)<sup>5)</sup>、水和物による摩擦の影響がないため上昇曲線の流動抵抗が小さくなった可能性があるが、原因の究明は今後の課題とする。

### 3.2 SRM2493 および比較用モルタル

#### (1) MSF 値の経時変化

図-6 に経過時間と MSF 値の関係を示す。同図(a)は SRM2493MT20, (b)は SRM2493MT40 における MSF 値の経時変化を表し、比較用モルタルにおける混和剤添加率は同図(a)では目標 MSF 値 320mm, (b)では目標 MSF 値 270mm が得られるように調整した。両図共に標準物質の MSF 値は経時安定性に優れる履歴を示し、経時 180 分までの経時変化は僅かであった。また、既報<sup>3)</sup>を参考に作製した AWU(MT20)と AWU(MT40)は、水中不分離性混和剤に由来して流動保持性に優れる傾向を示した。

その他の比較用配合は、前掲図-2 のペーストに比べて流動性の経時的減少傾向が強くなった。細骨材に付着するペースト部分が経時的に増加し、モルタルの流動性が減少したものと推察する。但し、N35Ss および N45Ss に対して S/P を高めた N35Sr および N45Sr における MSF 値の経時変化は、混和剤添加率の増加に起因して N35Ss および N45Ss と明確な差が生じなかった。

なお、BFS35Ss は他の水準に比べて SP 添加率が大幅に増大し、0.978(C×wt.%)を超える SP 添加率で練り混ぜたものの目標 MSF 値が 320mm に到達しなかった。一般に高炉スラグ微粉末を結合材として N と併用する場合、所定の流動性を得るための SP 添加率は低減する傾向にあるが、本研究では高炉スラグ微粉末を単体で用いたた

めその限りではない。また、前掲表-3 の通り他の粉体に比べて BET 比表面積が大きいため粘性が高く、SP 増加によりポリマー鎖の架橋が流動抵抗として作用した可能性が考えられる。

#### (2) MSF 値と降伏値の関係

図-7 に MSF 値と降伏値 $\tau_y$ の関係を示す。同図(a)は図-6(a), (b)は図-6(b)に示した MSF 値の経時変化に対応する $\tau_y$ の推移を表す。両図共に標準物質は $\tau_y$ の経時変化が小さい結果を示した。また、水中不分離性混和剤を用いた AWU(MT20)および AWU(MT40)においても $\tau_y$ の経時変化は比較的少ない傾向を示した。

その他の比較用配合は、MSF 値の低下に伴って $\tau_y$ は増加する傾向を示した。

図-7(a)および(b)に追記した 2493MT20-2023 および 2493MT40-2023 のデータは、既報<sup>3)</sup>における標準物質の MSF 値と $\tau_y$ を表す。同図(b)の 2493MT40-2023 は $\tau_y$ が若干高い傾向を示したが、同図(a)の 2493MT20-2023 は今回の標準物質の測定結果と同等の値を示した。

#### (3) MSF 値と塑性粘度の関係

図-8 に MSF 値と塑性粘度 $\eta$ の関係を示す。同図(a)は図-6(a), (b)は図-6(b)の MSF 値の経時変化に対応する $\eta$ の推移を表す。両図に既報<sup>3)</sup>の標準物質の測定結果(2493MT20-2023 または 2493MT40-2023)を追記すると、今回の結果に比べて $\eta$ は若干高い値を示した。ここで図-8(b)における SRM2493MT40 に着目すると、MSF 値に対する $\eta$ の経時変化が大きいことが分かる。この傾向は前掲図-4 の SRM2492 と図-8(a)の SRM2493MT20 では認められず、SRM2493MT40 特有のものである。NIST では SRM2493 の有効期限を製造後 7 日としている<sup>2)</sup>が、本実験では SRM2493MT40 の $\eta$ は経時的に増加した。

AWU(MT20)および AWU(MT40)は、標準物質と同様にペーストに対する体積割合 20%または 40%に相当する標準砂を用いており、AWU(MT40)における $\eta$ の経時的増加

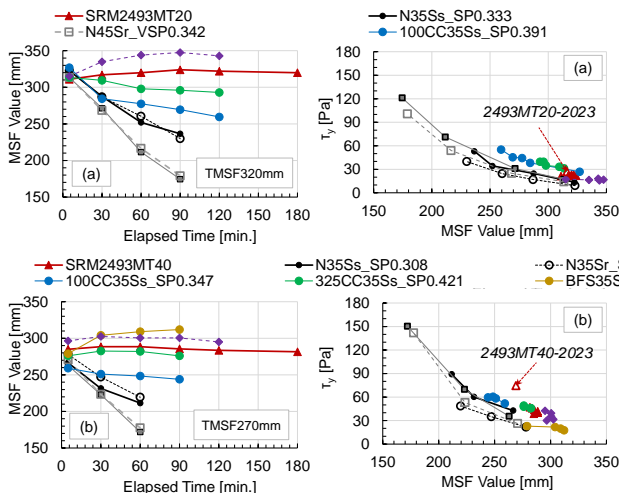


図-6 経過時間と MSF 値の関係

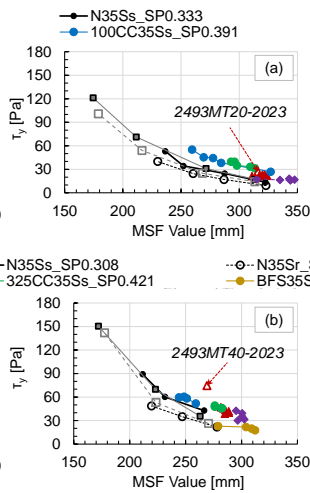


図-7 MSF 値と降伏値の関係

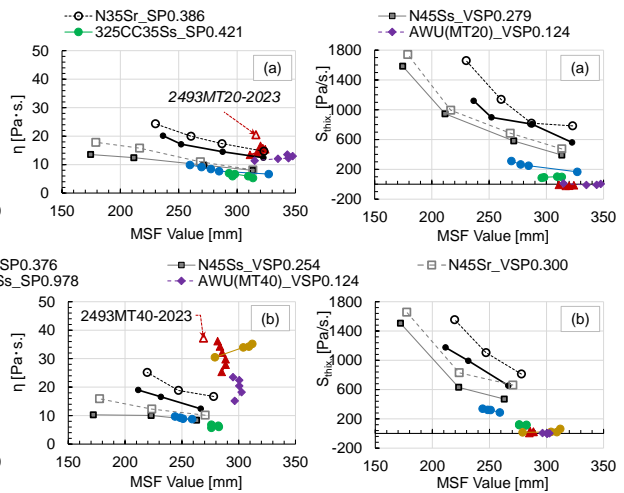


図-8 MSF 値と塑性粘度の関係

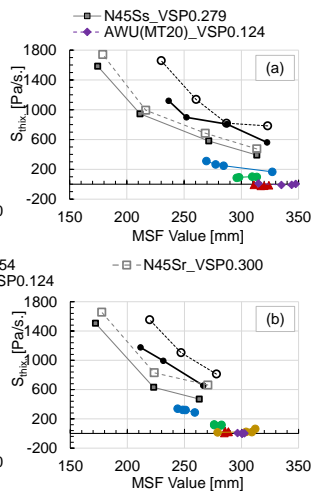


図-9 MSF 値とチクソトロピー指数の関係

傾向はSRM2493MT40と同様であった。

その他の比較用配合はMSF値の経時的低下に伴って $\eta$ は増加する傾向を示し、N35SsとN35Sr、N45SsとN45Srの関係からS/C増加による $\eta$ の増加傾向が確認された。

但し、**図-8(b)**のBFS35SsはMSF値の経時的増加に伴って $\eta$ が増加する傾向を示した。SPの過剰添加によりポリマー鎖の絡合度合いが経時的に増大し、モルタル流動時の塑性粘度 $\eta$ が増加したものと推察する。

#### (4) MSF値とチクソトロピー指数の関係

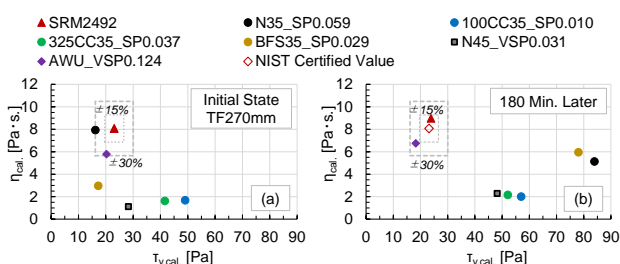
**図-9**にMSF値とチクソトロピー指数 $S_{thix}$ の関係を示す。同**図(a)**および**(b)**においてSRM2493MT20およびSRM2493MT40の $S_{thix}$ は経時変化が殆ど認められず、比較用配合に比べてチクソトロピー性が著しく低いことが示された。AWU(MT20)およびAWU(MT40)も同様に $S_{thix}$ の経時変化は認められず、水中不分離性混和剤の保水作用により自由水の逸散が抑制され、MSF値の経時的低下が抑えられ、チクソトロピーの経時変化が抑制されたものと推察される。粉体種類を比較すると、BFS35Ssの $S_{thix}$ が比較的小きな値を示した。これに対してNは、MSF値の経時的減少に伴って $S_{thix}$ が著しく増加する傾向を示した。N35SsとN35Sr、N45SsとN45Srの関係からS/C増加に伴って $S_{thix}$ は増加する傾向が確認され、固体粒子の噛み合いが凝集構造破壊時のせん断応力増加に寄与したものと推察される。また**図中凡例**の通り、S/C増加によりSP添加率は増加し、これによりポリマー由来のチクソトロピー $\eta$ が増加したものと考える。但し、同**図(b)**のBFS35Ssは、SP添加率が著しく高いものの $S_{thix}$ はSRM2493MT40と同等であった。よって、Nはチクソトロピー性が高い粉体と言える。

### 4. NIST 認証値によるレオロジー一定数の較正

本章では前章で求めたレオロジー一定数を較正し、その関係性を考察する。**表-6**にNIST認証値および較正係数を示す。較正係数 $k_\tau$ および $k_\mu$ は、前掲**図-1(a)~(c)**のSRM2492とSRM2493の $\tau_y$ および $\eta$ が、認証値( $\tau_{y,SRM}$ および $\eta_{SRM}$ )に較正されるように導出した。

#### 4.1 SRM2492 および比較用ペースト

**図-10**にSRM2492および比較用ペーストを対象とし



**図-10** SRM2492 および比較用ペーストにおける較正レオロジー一定数の分布

**表-6** NIST 認証値および較正係数

No.	区分	$\tau_{y,SRM}$	$\eta_{SRM}$	$k_\tau$	$k_\mu$
1	SRM2492	23.1	8.07	7.93	16.22
2	SRM2493MT20	31.0	14.9	6.22	20.06
3	SRM2493MT40	38.8	57.9	4.28	41.33

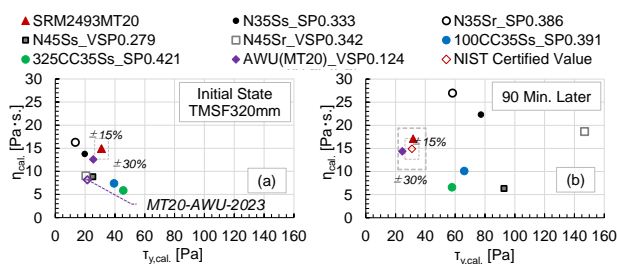
た較正レオロジー一定数の分布を示す。同**図(a)**は練上り直後、同**図(b)**は練上りから180分経過後の較正降伏値 $\tau_{y,cal}$ および較正塑性粘度 $\eta_{cal}$ の関係を示す。較正係数は**表-6**のNo.1の $k_\tau$ および $k_\mu$ を用いた。

同**図(a)**においてSRM2492の較正レオロジー一定数に対して、N35およびAWUの較正レオロジー一定数は比較的近い値を示した。その他の比較用配合は全般的に $\eta_{cal}$ が低い値に分布し、認証値に対して約63~86%低い値に較正された。SRM2492はコーンシロップ水溶液を用いた高粘性流体であることが、 $\eta_{cal}$ に影響した可能性がある。但し、N35の較正レオロジー一定数が認証値に比較的近似した理由は上述の考察では説明できないが、較正に用いた $k_\tau$ および $k_\mu$ の算定式は認証値に限らず回転粘度計の実測トルクおよび回転数の関数であり<sup>3)</sup>、これらが複合的に影響した算出値であることを付記しておく。

同**図(b)**においてSRM2492の $\tau_{y,cal}$ および $\eta_{cal}$ は認証値に比べて若干高い値に推移した。練上りから180分経過したことでSRM2492の下降曲線から求めた降伏値 $\tau_y$ は約3%、塑性粘度 $\eta$ は約14%増加しており、このことが $\tau_{y,cal}$ および $\eta_{cal}$ に影響したものと推察する。また、AWUを除く比較用配合は、同**図(a)**の値に対して $\tau_{y,cal}$ および $\eta_{cal}$ が全般的に高い値に推移した。前掲**図-3**および**図-4**の通り、 $\tau_y$ および $\eta$ の経時的増加が影響したものと考える。換言すれば、SRM2492の認証値により較正した比較用ペーストの較正レオロジー一定数は、実測した $\tau_y$ および $\eta$ の経時変化が反映されたものと言える。

#### 4.2 SRM2493 および比較用モルタル

本節ではSRM2493の認証値によるレオロジー一定数の較正について考察する。なお、SRM2493MT40の $\eta$ は前掲**図-8(b)**の通り経時的増加傾向を示し、練上り直後に対して経時180分で約42%増加した。これによりビンガム流体標準物質としての経時安定性に疑義を有するものと判断し、本研究ではSRM2493MT40による較正は実施し



**図-11** SRM2493MT20 および目標MSF320mmの比較用モルタルにおける較正レオロジー一定数の分布

ないこととした。

図-11 に SRM2493MT20 および目標 MSF 値 320mm の比較用モルタルを対象とした較正レオロジー定数の分布を示す。同図(a)は練上り直後、同図(b)は練上りから90分経過後における $\tau_{y,cal}$ および $\eta_{cal}$ の関係を示す。較正係数は表-6のNo.2の $k_r$ および $k_\mu$ を用いた。また、同図(a)に既報<sup>3)</sup>の表-13に示したAWU(MT20)の較正レオロジー定数(既報ではMT20-AWUの $\tau_y$ および $\eta$ として表記)をMT20-AWU-2023として追記した。なお、この値は臨界せん断ひずみ速度を求めるために実施した測定<sup>3)</sup>によるもので、使用した較正係数が本研究とは異なる。

同図(a)において認証値で較正したSRM2493MT20の較正レオロジー定数に対して、AWU(MT20)の較正レオロジー定数は比較的近い値を示し、図-10(a)のAWUと同様の傾向を示した。その他の比較用配合の較正レオロジー定数は、 $\tau_{y,cal}$ および $\eta_{cal}$ 共にSRM2493MT20に対する誤差±30%を超える範囲に分布した。

既報<sup>3)</sup>で導出した2493MT20-2023の較正レオロジー定数は、SRM2493MT20の認証値に対して $\tau_{y,cal}$ は約69%、 $\eta_{cal}$ は約55%の値を示した。一方、既報ではこの値を入力した格子法による三次元数値流体解析を通じて、ミニスランプフロー試験におけるフローの広がりを経時的に比較的精度良く再現した。よって、本研究で求めた較正レオロジー定数についても、数値解析による解析値とフローの広がりの実測値との比較による検証の余地がある。

同図(b)においてSRM2493MT20の $\tau_{y,cal}$ および $\eta_{cal}$ は認証値に比べて若干高い値に推移した。練上りから90分経過したことで $\tau_y$ は約10%、 $\eta$ は約21%増加したことが影響したものと考えられる。一方、AWU(MT20)を除く比較用配合は、同図(a)に対して $\tau_{y,cal}$ および $\eta_{cal}$ が高い値に推移した。前掲図-7(a)および図-8(a)の通り、 $\tau_y$ および $\eta$ の経時的増加が影響したものと考えられる。

なお、本論文での考察を割愛するが、目標MSF値270mmの比較用モルタルを対象とした認証値による較正レオロジー定数においても、同様の傾向を示した。

以上により、SRM2493MT20の認証値による比較用モルタルのレオロジー定数の較正は、実測した $\tau_y$ および $\eta$ の経時変化が反映されたものとなった。

なお、本論文で導出した較正されたレオロジー定数の妥当性について、数値解析による流動シミュレーションを通じた検証が可能であるが、今後の課題とする。

## 5. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) セメントペーストのビンガム流体標準物質であるSRM2492は、製造から180分経過後まで流動性の経時変化が殆ど認められず、降伏値および塑性粘度の経時

変化は僅かであった。チクソトロピー性は殆ど認められず、時間経過による影響も僅かであった。

- (2) フレッシュモルタルのビンガム流体標準物質であるSRM2493MT20およびSRM2493MT40は、製造から180分経過後までの流動性、降伏値およびチクソトロピー性の経時変化は僅かであった。但し、SRM2493MT40の塑性粘度は、経時的に増加する傾向を示した。
- (3) SRM2492は普通ポルトランドセメント、石灰石微粉末または高炉スラグ微粉末のペーストに比べて塑性粘度が高い値を示した。コーンシロップ水溶液の粘性が上水道水に比べて高いことが影響していると考えられる。水中不分散性コンクリート用混和剤を用いたペーストは、SRM2492に比較的近い塑性粘度を示した。
- (4) NIST認証値により較正したレオロジー定数は、標準物質では経時変化による影響は比較的少なかったが、比較用配合では実測した降伏値および塑性粘度の経時変化による影響を反映した傾向を示した。

## 謝辞

実験の推進に際して、(株)フローリックの清水寛太氏よりご協力をいただいたことに謝意を表す。

## 参考文献

- 1) Ferraris, C. F. et al., "Certification of SRM 2492: Bingham Paste Mixture for Rheological Measurements," NIST Special Publication 260-174, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2012.
- 2) Olivas, A. et al., "Certification of SRM 2493: Standard Reference Mortar for Rheological Measurements," NIST Special Publication 260-187, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2017.
- 3) 森田浩史, 平野修也, 高淵稔貴, 清水寛太: ビンガム流体標準物質のレオロジー定数および流動解析に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, pp.736-741, 2023
- 4) 秋山五郎, 平野修也, 西祐宜, 友寄篤: コンクリート用火山ガラス微粉末を用いたフレッシュモルタルのレオロジー特性に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.166-171, 2022
- 5) 坂井悦郎, 市川牧彦, 大門正機: 石灰石微粉末の特性とその利用, コンクリート工学, Vol.36, No.6, pp.3-9, 1998.6
- 6) 秋山五郎, 平野修也, 西祐宜, 友寄篤: 新規ポリカルボン酸系高性能AE減水剤を用いたフレッシュコンクリートのレオロジー特性評価に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.43, No.1, pp.748-753, 2021