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

THEORETICAL ANALYSIS ON TIME-DEPENDENCE OF FLUIDITY AND THIXOTROPY OF HIGH FLUIDITY CONCRETE

李 柱 国*, 谷川 恭雄**, 森 博 嗣***
Zhuguo LI, Yasuo TANIGAWA and Hiroshi MORI

This paper deals with the time-dependence of fluidity and thixotropy of high fluidity concrete mixed by adding polycarboxylate-based superplasticizer. With taking both the hydration and the physical flocculation of cement particles into consideration, the increase of apparent viscosity and Bingham's constants with the elapsed time of standstill, and the time-dependence of apparent viscosity in agitated state were investigated theoretically. It was concluded that whether the increase of apparent viscosity or Bingham's constants in stationary state or the time-dependent behavior of apparent viscosity in agitated state, are dependent on the hydration rate of cement and are also affected by the dosage of superplasticizer, temperature, the reference time of investigation and the dispersion degree of cement particles at the reference time. Moreover, the influences of the magnitudes of applied stresses and their lasting times on the shape of hysteresis loop of shear strain rate-shear stress relationship and its surrounding area were inquired quantitatively.

Keywords: High fluidity concrete, Time-dependence of apparent viscosity, Thixotropy, Hysteresis loop, Physical flocculation, Hydration rate
高流動コンクリート, 見かけ粘度の経時変化, チキソトロピー, ヒステレシス・ループ, 物理凝集, 水和反応速度

1. はじめに

高流動コンクリートは、フレッシュ時の充填性を高め、打設時の締固め作業を不要とするコンクリートである。その自己充填特性を実現する最適な調合を決定するためには、高流動コンクリートのレオロジー性状に対する詳細な検討および正確な評価が不可欠である。

これまで、高流動コンクリートのレオロジーに関する研究は、そのコンシステンシーの評価試験法および影響要因に集中していたが^{1,2)}、高流動コンクリートのフレッシュ性状の時間（静置時間または攪拌時間）依存性およびチキソトロピー特性が存在することは報告されている^{3,4,5)}。フレッシュコンクリートのレオロジー試験法はまだ確立されておらず、試験過程で分離により材料性質が不安定性となるため、スランプフロー値の経時変化などに関する研究は報告されているものの⁶⁾、その他のフレッシュ性状の経時変化およびチキソトロピー特性に関する実験は困難であるため、定量的な解明には至っていない。

本研究では、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特性の解明を目指して、理論解析を行い、ポリカル

ボン酸系高性能 AE 減水剤を添加した高流動コンクリートの見かけ粘度に及ぼす静置時間の影響、せん断時の見かけ粘度の経時変化特性およびヒステレシス・ループの影響要因について定量的に考察する。

2. せん断流動速度および見かけの粘度

サスペンションである高流動コンクリートを、変位が時間に依存する性質を持つセメント粒子群と、持たない骨材粒子群からなり、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、既往の研究によって、流動曲線は図 1 に示すようであり、せん断流動速度($\dot{\gamma}$)およびせん断応力(τ)とせん断速度の比である見かけの粘度(η_a)は、それぞれ式(2-1)および式(2-2)で表される⁷⁾。

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

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

* 独立行政法人建築研究所材料研究グループ
科学技術特別研究員・工博

** 名古屋大学環境学研究科都市環境学専攻 教授・工博

*** 名古屋大学環境学研究科都市環境学専攻 助教授・工博

Domestic Research Fellow, Department of Building Materials and Components, Building Research Institute, Dr. Eng.
Prof., Division of Environmental Engineering and Architecture, Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Dr. Eng.
Assoc. Prof., Division of Environmental Engineering and Architecture, Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Dr. Eng.

$$\text{ここに, } C_1 = \frac{2kT}{h} N_c E_{cm}, C_2 = \frac{S_d E_{cm}}{2kT N_c}$$

E : 1個のセメント粒子が移動する時、摩擦抵抗以外の、分散を妨害するポテンシャルエネルギー障壁の平均値、 N_c : 単位面積におけるセメント粒子の個数、 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 : セメント粒子群およびその周りにおける水膜の総体積によって決定される応力分配係数

式(2-1)中の τ_y は真の降伏応力、つまり、内部摩擦として支持されるせん断応力であり、式(2-3)で与えられる。

$$\tau_y = \sigma_n \tan \phi_m + C_w \quad (2-3)$$

ここに、 σ_n : せん断面上の垂直応力、 ϕ_m : 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

ポリカルボン酸系などの高性能 AE 減水剤を添加する場合には、セメント粒子の反発力は、主にその表面に吸着されている高分子の立体障害効果によるものであると考えられ、この立体障害効果は、高分子吸着層の密度、つまり吸着量に依存する混合効果と吸着層厚(δ)に比例する弾性効果からなっている。前者は隣接する高分子層が互いに侵入する時の抵抗であり、後者は粒子表面の接近に対して、高分子鎖の弾性力による障害力である⁹⁾。 δ は高分子の構造特性に依存する⁹⁾ため、AE 減水剤が一定の場合には定数となる。弾性効果によって、高分子を吸着したセメント粒子は、吸着層表面以遠のある位置まで接近でき、全ポテンシャルエネルギー曲線は、図2中の曲線(i)と(ii)のようになる。粒子の安定接近位置は、 $\delta \sim 2\delta$ の間にあり、全ポテンシャルエネルギー曲線の屈折点(ここでは、第二極小点と称する)にある。高分子層の侵入程度は吸着層の密度に依存するため、密度が小さくなると、侵入程度が大きく、図2中の曲線(b)と(ii)に示すように、立体障害の混合項のエネルギー曲線は左下へ倒れて、全ポテンシャルエネルギー曲線およびその上にある第二極小点の位置は左下へシフトする。一方、高分子を吸着しないセメント粒子は、自由高分子の枯渇効果と van der Waals 力によって粒子表面まで凝集し、その全ポテンシャルエネルギー曲線は図2中の曲線(iii)のようになる。本研究では、吸着層厚の2倍以上距離が離れている粒子を分散粒子、その以外の粒子を凝集粒子と呼ぶことにする。

図2に示す全ポテンシャルエネルギー曲線によって、凝集セメント粒子と分散セメント粒子のポテンシャルエネルギーはともに引力エネルギーであり、それぞれの平均値を E_f , E_d と記すると、式(2-1)中の E は式(2-4)で表される。

$$E = \frac{N_{cf} E_f + N_{cd} E_d}{N_c} = E_f - (E_f - E_d) \cdot \frac{N_{cd}}{N_c} \quad (2-4)$$

ここに、 N_{cf} , N_{cd} : それぞれ単位面積において凝集しているセメント粒子と分散しているセメント粒子の個数

3. 静置に伴うレオロジー定数の増加

3.1 見かけ粘度の経時変化

フレッシュコンクリートを練り混ぜた直後、または攪拌やレオロジー実験の途中に静置させると、経過時間とともに流動性が低下する。セ

メントの水和過程から判断すると、練混ぜ後 1～2 時間における流動性の変化は、セメント粒子の凝集が支配的な影響を及ぼしていると考えられる。セメント粒子凝集のメカニズムとしては、粒子の Brown 運動による衝突という物理的な原因と、水和反応に起因する化学的な原因が挙げられる^{10), 11)}。

立体障害効果による反発力が粒子間に作用する場合において、セメント粒子の Brown 運動による衝突凝集は、エネルギー障壁で妨害されることはなく、凝集による分散粒子の減少速度は式(3-1)で与えられる⁹⁾。立体障害が存在するため、厳密に言えば、この凝集は粒子の表面の接触ではなく、ある程度の接近という意味になる。

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

ここに、 t : 流動性の経時変化を考察する基準点からの経過時間、 η : 溶媒の粘度

セメント粒子の物理凝集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って、粒子表面の凝集エネルギーの増加に加えて、セメント粒子の表面にある高性能 AE 減水剤の吸着層が水和物で覆われ、その分散効果が低下するためと推察されている^{12), 13)}。これによって、エトリンガイトなどの結晶性物質が液相に生成すると、セメント粒子を中心とする固体の表面積が増加し、この固体表面における高性能 AE 減水剤の吸着層の密度が低下する。その結果として、ポリカルボン酸系などの高性能 AE 減水剤が添加されている場合には、図2に示す粒子間のポテンシャルエネルギー曲線は左下へシフトして、第二極小点における引力ポテンシャルが増加し⁹⁾、凝集粒子の分散エネルギー障壁が高くなると考えられる。

エトリンガイトを生成する C_3A 成分の反応率の変化は、最も一般的な式として、図3および式(3-2)によって表される¹⁴⁾。

$$[1 - (1 - \omega)^{1/3}] = s \cdot t' \quad (3-2)$$

ここに、 ω : C_3A 成分の反応率、 s : C_3A 成分の反応速度定数、 t' : 接水からの経過時間

上式の反応速度定数 s は、 C_3A 成分の物理化学特性および温度に依存するものである。その温度依存性が Arrhenius 法則に従うと仮定すれば、式(3-3)となる。

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

ここに、 s_{20} : 20℃における C_3A 成分の反応速度定数、 B : C_3A 成分の活性化エネルギーに関連する定数

図1 高流動コンクリートの流動曲線と Bingham 定数

図2 セメント粒子間のポテンシャルエネルギー

図3 C₃A 反応率の経時変化 図4 凝集セメント粒子の分散エネルギー障壁 E_f の経時変化の仮定

凝集粒子の分散エネルギー障壁 E_f の経時変化は、水和初期では主要な水和生成物であるエトリンガイトの生成量に依存し、 C_3A 成分の反応率の変化によって図4のように仮定され、式(3-4)で表される。

$$E_f = E_f^0 - [1 - s(t_0 + t)]^3 \quad (3-4)$$

ここに、 E_f^0 ：定数、 $(E_f^0 - 1)$ ：水和生成物が生じない仮想状態におけるセメント粒子の分散エネルギー障壁、 t_0 ：接水から流動性の経時変化を考察する基準点までの経過時間であり、コンクリートの練混ぜ時間より小さくはならない。

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も、過剰分の高分子が吸着されて吸着層の密度が変わらないため、凝集粒子の分散エネルギー障壁 E_f は、式(3-5)の第1式に示すように、ある時間 t_c まで飽和吸着状態の初期値 ($E_f^0 - 1$) を維持できる。この効果は、 E_f が過剰添加分によって徐々に減少することに相当する。もし、 E_f の総減少量が過剰分の量および飽和吸着状態の E_f 値に比例すると仮定して、 $(\kappa - 1)(E_f^0 - 1)$ とすれば、 t_c 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_c を超えると、過剰分の高分子がすべて吸着されるため、吸着層の密度が時間とともに減少し、 E_f が増加する。この時の E_f の経時変化は、過剰分の分散エネルギー障壁の低減効果を考慮した上、式(3-4)によって式(3-5)の第2式で表される。

$$E_f = \begin{cases} E_{fs}^0 - 1 & (0 \leq t_0 + t \leq t_c) \\ E_{fs}^0 - [1 - s(t_0 + t)]^3 - (\kappa - 1)(E_{fs}^0 - 1) & (t_c < t_0 + t) \end{cases} \quad (3-5)$$

ここに、 $t_c = \frac{1}{s} [1 - \sqrt[3]{1 - (\kappa - 1)(E_{fs}^0 - 1)}]$

式(3-1)を時間 t に対して積分すると、分散セメント粒子数の経時変化式は、式(3-6)のように求められる。

$$\frac{1}{N_{cd}} - \frac{1}{N_{cd0}} = \frac{8kT}{3\eta} \cdot t \quad (3-6)$$

ここに、 N_{cd0} ：流動性の経時変化を考察する始点における分散セメント粒子数、 $N_{cd0} = N_c \Psi_0$ 、 Ψ_0 ：考察開始点におけるセメント粒子の分散度

式(3-4)または式(3-5)と式(3-6)を式(2-4)に代入すると、セメント粒子の平均分散エネルギー障壁 $E_{ss}(t)$ は、式(3-7)のように得られる。

$$E_{ss}(t) = E_f - (E_f - E_d) \cdot \frac{\psi_0}{1 + 8kT\psi_0 N_c t / 3\eta} \quad (3-7)$$

ここに、 E_d ：分散セメント粒子の平均ポテンシャルエネルギーであり、一定の試料に対して定数

式(3-7)によれば、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を添加する場合、セメント粒子の分散ポテンシャルエネルギー障壁は静置時間の経過に伴って増加する。また、水和物の生成および自由水の減少とともに、内部摩擦角が大きくなり、高流動コンクリートの真の降伏値 τ_y は増加することになる。したがって、式(2-2)によれば、高流動コンクリートの見かけ粘度は放置時間とともに大きくなる。

水和生成物による内部摩擦角の変化に関する確認や定量的な把握は困難である。内部摩擦によって決定される真の降伏値の経時変化を無視すると、見かけ粘度の経時変化は、式(3-8)で表される。

$$(\eta_a)_{ss}(t) = \frac{\tau \cdot \exp(E_{ss}(t)/kT)}{C_1 \sinh[C_2(\tau - \tau_y)]} \quad (3-8)$$

3.2 Bingham 定数の経時変化

高速せん断領域における高流動コンクリートの流動曲線は、図1に示すように直線で近似できれば、Bingham 定数は、それぞれ式(3-9)と式(3-10)で表される。

$$\eta_b = \frac{\tau_H - \tau_L}{\dot{\gamma}_H - \dot{\gamma}_L} = \frac{1}{C_1} \cdot \frac{(\tau_H - \tau_L) \cdot \exp(E/kT)}{\sinh[C_2(\tau_H - \tau_y)] - \sinh[C_2(\tau_L - \tau_y)]} \quad (3-9)$$

$$\tau_{yb} = \frac{\tau_L \dot{\gamma}_H - \tau_H \dot{\gamma}_L}{\dot{\gamma}_H - \dot{\gamma}_L} = \tau_y + \frac{E}{C_2 kT} + \frac{\dot{\gamma}_H \ln \dot{\gamma}_L - \dot{\gamma}_L \ln \dot{\gamma}_H}{C_2(\dot{\gamma}_H - \dot{\gamma}_L)} + \ln \frac{2}{C_1} \quad (3-10)$$

式(3-9)によって、高流動コンクリートの塑性粘度 η_b は、セメント粒子の分散ポテンシャルエネルギー障壁 E の増加に伴って指数曲線的に増加すること、つまり放置時間 t とともに大きくなることがわかる。また、式(3-10)によれば、降伏値 τ_{yb} は、摩擦抵抗で決定される真の降伏値より大きい。その増加分は粘性抵抗と考えられ、セメント粒子の分散ポテンシャルエネルギー障壁 E の増加に伴って増加する。したがって、降伏値も放置時間とともに増加する。

4. せん断応力の持続に伴う見かけ粘度の変化

4.1 載荷状態における見かけ粘度

攪拌などのせん断力が作用する場合、高流動コンクリートは、その中に移動粒子が生じるため、流動する。その流動速度は、セメント粒子群の移動速度に依存し、セメント粒子の平均移動距離と単位時間に生じた移動セメント粒子の個数との積である⁷⁾。したがって、単位時間に生じた移動セメント粒子の個数、すなわち、移動セメント粒子の発生速度 (dN/dt) は、せん断速度 ($\dot{\gamma}$) とセメント粒子の平均移動距離 (Λ_{cm}) の比であり、式(4-1)で表される。

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{\Lambda_{cm}} \cdot \frac{d\dot{\gamma}}{dt} = \frac{1}{\Lambda_{cm}} \cdot \dot{\gamma} \quad (4-1)$$

凝集状態のセメント粒子は、せん断外力によって移動すると、分散状態となり、その個数の減少速度は、凝集粒子数または移動セメント粒子の発生速度が大きいくほど増加すると考えられる。しかし、積分計算を可能にするために、載荷による凝集セメント粒子の減少速度を、文献7)によって凝集セメント数および載荷開始時点における移動セメント粒子の発生速度と近似的に比例すると仮定して、式(4-2)で表す。

$$\left(\frac{dN_{cf}}{dt} \right)_{as} = - \frac{\alpha \cdot \dot{\gamma}_0}{\Lambda_{cm}} \cdot N_{cf} \quad (4-2)$$

ここに、 α ：比例定数、 $\dot{\gamma}_0$ ：載荷開始時点のせん断ひずみ速度

一方、式(3-1)によって、立体障害反発力が存在する場合には、セメント粒子の自己凝集による凝集セメント粒子の増加速度は、式(4-3)で表される。

$$\left(\frac{dN_{cf}}{dt}\right)_{as} = \frac{8kT}{3\eta} \cdot (N_c - N_{cf})^2 \quad (4-3)$$

したがって、凝集状態のセメント粒子の経時変化速度は、式(4-4)で表される。

$$\frac{dN_{cf}}{dt} = -\frac{\alpha\dot{\gamma}_0}{\Lambda_{cm}} \cdot N_{cf} + \frac{8kT}{3\eta} \cdot (N_c - N_{cf})^2 \quad (4-4)$$

式(4-4)を時間 t について積分すると、任意時刻における凝集セメント粒子の個数が、式(4-5)に示すように求められる。

$$N_{cf} = m_7 - \frac{2m_4}{m_5 \exp(-m_6 \cdot t) + 1} \quad (4-5)$$

$$\text{ここに、} m_4 = \frac{3\alpha\eta\dot{\gamma}_0}{16\Lambda_{cm}kT} \cdot \sqrt{\frac{32kT\Lambda_{cm}N_c}{3\eta\alpha\dot{\gamma}_0} + 1}$$

$$m_5 = \frac{2m_4}{m_4 + N_{cd0} + 3\alpha\eta\dot{\gamma}_0/16\Lambda_{cm}kT} - 1$$

$$m_6 = 16kTm_4/3\eta, \quad m_7 = m_4 + N_c + 3\alpha\eta\dot{\gamma}_0/16\Lambda_{cm}kT$$

式(3-4)および式(4-5)を式(2-4)に代入すると、セメント粒子の分散エネルギー障壁が、せん断応力の持続時間とともに変化する関係式として、式(4-6)のように求められる。

$$E_{as}(t) = E_d + \frac{1}{N_c} \left\{ E_f^0 - E_d - [1 - s(t_0 + t)]^3 \right\} \cdot \left[m_7 - \frac{2m_4}{m_5 \exp(-m_6 t) + 1} \right] \quad (4-6)$$

したがって、立体障害反発力が存在する場合では、せん断応力時の高流動コンクリートのせん断ひずみ速度および見かけ粘度は、載荷の持続時間に依存し、式(4-6)を式(2-1)と式(2-2)に代入して、式(4-7)のように算出される。

$$\dot{\gamma}_t = C_1 \exp(-E_{as}(t)/kT) \cdot \sinh[C_2(\tau - \tau_y)]$$

$$(\eta_a)_{as}(t) = \frac{\tau \cdot \exp(E_{as}(t)/kT)}{C_1 \sinh[C_2(\tau - \tau_y)]} \quad (4-7)$$

4.2 見かけ粘度が変化する条件

式(4-6)を載荷持続時間 t について微分すると、式(4-8)が得られる。

$$\frac{dE_{as}(t)}{dt} = \frac{3s[1 - s(t_0 + t)]^2}{N_c} \cdot \left(m_7 - \frac{2m_4}{m_5 \exp(-m_6 t) + 1} \right) - \frac{E_f^0 - E_d - [1 - s(t_0 + t)]^3}{N_c} \cdot \frac{2m_4 m_5 m_6 \exp(-m_6 t)}{[m_5 \exp(-m_6 t) + 1]^2} \quad (4-8)$$

式(4-8)の右辺に正值、負値および零をとれば、攪拌などのせん断外力が作用する場合の、高流動コンクリート試料の見かけ粘度が増加または減少する条件として、初期せん断ひずみ速度の範囲、および見かけ粘度が平衡状態に達する載荷持続時間を数値計算によって求めることが可能であるが、式で表現することは困難である。

高性能 AE 減水剤が過剰添加される場合、または C_3A 反応の誘導期には、セメント粒子の分散エネルギー障壁に及ぼす水和生成物の影響が小さく、これを無視すれば、式(4-6)の微分式は、次式のようになる。

$$\frac{dE_{as}(t)}{dt} = -\frac{E_f^0 - E_d}{N_c} \cdot \frac{2m_4 m_5 m_6 \exp(-m_6 t)}{[m_5 \exp(-m_6 t) + 1]^2} \quad (4-9)$$

式(4-9)の右辺が正值になる条件、つまり見かけ粘度が載荷持続時間とともに増加する条件は、式(4-10)で表される。

$$\dot{\gamma}_0 < \frac{8kT\Lambda_{cm}}{3\alpha\eta} \cdot \frac{N_{cd0}^2}{N_c - N_{cd0}} \quad (4-10)$$

この場合には、セメント粒子の凝集速度は分散速度よりも大きく、せん断応力が一定であっても、せん断ひずみ速度は載荷持続時間とともに平衡状態まで減少し、見かけ粘度が増加する。また、この現象が生じる初期せん断速度の上限は、温度または載荷開始時点におけるセメント粒子の分散程度が大きいほど大きい。

一方、見かけ粘度が載荷持続時間とともに下降する条件は、式(4-9)の右辺を負値にして、式(4-11)のように得られる。

$$\dot{\gamma}_0 > \frac{8kT\Lambda_{cm}}{3\alpha\eta} \cdot \frac{N_{cd0}^2}{N_c - N_{cd0}} \quad (4-11)$$

この場合は、セメント粒子の分散速度が大きく、せん断応力が一定でも、せん断ひずみ速度はその持続時間とともに平衡状態まで増加し、見かけ粘度の減少が生じる。また、この現象の初期せん断速度の下限は、温度または載荷開始時点におけるセメント粒子の分散程度が大きいほど大きい。

4.3 見かけ粘度が一定になる条件

見かけ粘度が初期値のまま変わらない条件は、式(4-12)となる。

$$\dot{\gamma}_0 = \frac{8kT\Lambda_{cm}}{3\alpha\eta} \cdot \frac{N_{cd0}^2}{N_c - N_{cd0}} \quad (4-12)$$

上式が成立する場合には、載荷によるセメント粒子の分散速度はその物理凝集速度と等しく、せん断ひずみ速度および見かけ粘度は初期値のまま持続する。

また、水和生成物によるセメント粒子の凝集傾向の増加を無視すると、式(4-6)によって、攪拌などの外力がある時間まで持続して作用すれば、分散エネルギー障壁はほぼ一定値になり、平衡状態に達する。平衡状態における分散エネルギー障壁 E_{as-e} および見かけ粘度 $(\eta_a)_{as-e}$ は、それぞれ式(4-13)のように表される。

$$E_{as-e} = E_d + (E_f^0 - E_d) \cdot \frac{m_7 - 2m_4}{N_c} \cdot (\eta_a)_{as-e} = \frac{\tau \cdot \exp(E_{as-e}/kT)}{C_1 \sinh[C_2(\tau - \tau_y)]} \quad (4-13)$$

$(m_7 - 2m_4)/N_c$ の値は 1 より小さく、初期のせん断ひずみ速度 $(\dot{\gamma}_0)$ の増加に伴って減少するため、平衡状態の見かけ粘度は、 $\dot{\gamma}_0$ が大きいほど小さい。

見かけ粘度の計測誤差を e ($e < 1$) と記すれば、計測された平衡状態の分散障壁 $(E_{as-e})_m$ は、式(4-14)によって表される。

$$(E_{as-e})_m = (1 \pm e) \cdot E_{as-e} \quad (4-14)$$

ここに、見かけ粘度が下降する場合には e は正值であるが、増加する場合には負値を取る。

式(4-14)の方程式を解くと、見かけ粘度が平衡状態に達するまでの載荷持続時間の計測値 t_e は、式(4-13)のように求められる。

$$t_e = \frac{1}{m_6} \ln \left\{ m_5 \cdot \left[\frac{2m_4(E_f^0 - E_d)}{N_c kT \ln(1 \pm e)} \right] \right\} \quad (4-15)$$

5. チキソトロピー特性

非ニュートン流体の流動曲線を、載荷と除荷を連続して測定すれば、下降曲線は、内部構造の破壊・復元によって、図5に示すように上昇曲線と一致せず、ヒステレシス・ループが形成される¹⁵⁾。高濃度サスペンションである高流動コンクリートは、載荷されると、セメント粒子の凝集構造の破壊・復元が発生するため、その流動挙動がせん断履歴の影響を受け、ずり速度チキソトロピーを示すと考えられる。以下には、ヒステレシス・ループの形状および面積について考察することによって、高流動コンクリートのチキソトロピー特性を検討する。

式(4-5)および式(4-6)によって、図5に示すヒステレシス・ループ上の各点におけるセメント粒子の分散ポテンシャルエネルギー障壁は、式(5-1)のように求められる。

$$\begin{aligned} E_1 &= E_d + \frac{N_{cf1}}{N_c} \cdot E_r \\ E_2 &= E_d + \frac{N_{cf2}}{N_c} \{E_r - [1 - s(t_0 + \Delta t_1)]^3\} \\ &\vdots \\ E_i &= E_d + \frac{N_{cfi}}{N_c} \{E_r - [1 - s(t_0 + \Delta t_1 + \Delta t_2 + \cdots \Delta t_{i-1})]^3\} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (5-1)$$

ここに、 $E_r = E_f^0 - E_d$ 、 N_{cfi} ：第*i*回の載荷開始時点における凝集セメント粒子の個数、 Δt_i ：第*i*回の載荷持続時間

$$N_{cf2} = m_{7-1} - \frac{2m_4}{m_{5-1} \exp(-m_{6-1} \cdot \Delta t_1) + 1}$$

$$N_{cfi} = m_{7-(i-1)} - \frac{2m_{4-(i-1)}}{m_{5-(i-1)} \exp(-m_{6-(i-1)} \cdot \Delta t_{(i-1)}) + 1}$$

$$m_{4-(i-1)} = \frac{3\alpha\eta\dot{\gamma}_{0(i-1)}}{16\Lambda_{cm}kT} \cdot \sqrt{\frac{32kT\Lambda_{cm}N_c}{3\alpha\eta\dot{\gamma}_{0(i-1)}} + 1}$$

$$m_{5-(i-1)} = \frac{2m_{4-(i-1)}}{m_{4-(i-1)} + N_c - N_{cf(i-1)} + 3\alpha\eta\dot{\gamma}_{0(i-1)}/16\Lambda_{cm}kT} - 1$$

$$m_{6-(i-1)} = \frac{16kTm_{4-(i-1)}}{3\eta}, \quad m_{7-(i-1)} = N_c + \frac{3\alpha\eta\dot{\gamma}_{0(i-1)}}{16\Lambda_{cm}kT} + m_{4-(i-1)}$$

したがって、ヒステレシス・ループ上の各点のせん断ひずみ速度は、式(2-1)および式(5-1)によって、次式のように算出される。

図5 高流動コンクリートのヒステレシス・ループ

$$\dot{\gamma}_1 = C_1 \exp(-E_1/kT) \sinh[C_2(\tau_1 - \tau_y)]$$

$$\dot{\gamma}_2 = C_1 \exp(-E_2/kT) \sinh[C_2(\tau_2 - \tau_y)]$$

$$\vdots$$

$$\dot{\gamma}_i = C_1 \exp(-E_i/kT) \sinh[C_2(\tau_i - \tau_y)]$$

$$\vdots \quad (5-2)$$

ここに、 τ_y 、 $\dot{\gamma}_i$ ：それぞれ各点のせん断応力および載荷直後の瞬時せん断ひずみ速度

ヒステレシス・ループの形状および面積に及ぼす影響要因は、式(5-2)からは直観的にわからないため、6.3節に示す数値計算によって明らかにする。

6. 解析例および考察

ここまでの理論的な検討結果の妥当性に関しては、実験による検証が必要であるが、実験過程における試料の分離が避けられないことや測定装置の問題で、フレッシュコンクリートのレオロジー挙動の正確な計測は難しいため、今後の課題とする。以下では、以上の理論式に基づいて、数値計算を行い、高流動コンクリートのフレッシュ性状の経時変化特性とチキソトロピー特性およびそれらの影響要因について検討する。

6.1 流動曲線

山本らは、J型フロー試験器および回転粘度計を用いて、高流動コンクリートの低せん断速度域と高せん断速度域における流動曲線を測定した¹⁶⁾。3シリーズの試料の調合および実験結果をそれぞれ表1および図6に転記する。

式(2-1)に示す高流動コンクリートの流動曲線式中の各パラメータを表2に示すように設定して、数値計算を行い、異なるせん断応力下のせん断ひずみ速度を求めた。図6に計算結果を実験結果と併示する。同図に示すように、計算値は実測値とよく一致しており、式(2-1)の妥当性が確認できる。

6.2 見かけ粘度およびBingham定数の静置による変化

流動性状の経時変化およびチキソトロピー特性に対する数値解析の対象試料としては試料Kを用いた。解析用の一部のパラメータは流動曲線の解析用のパラメータと同じであり、それらの値を表2中のシリーズKに示すが、追加パラメータの設定値は、流動性状の経時変化に関する解析の場合には表3のK₁シリーズに、チキソトロピー

(a) J型フロー試験

(b) 二重円筒回転粘度計

図6 流動曲線の測定結果¹⁶⁾と計算結果の比較

一特性に関する解析の場合には K_2 シリーズに示す。表2と表3の各パラメータの値を、文献7~8, 16~18)および試算によって設定した。

図7は、5分間で練り上げた高流動コンクリート試料Kの見かけ粘度の、静置時間に伴う変化を示したものである。試料Kの見かけ粘度が静置時間とともに増加するが、経時変化グラフは3つの部分に分けられ、それぞれセメント粒子の水和反応の接水初期、誘導期および加速期に対応している。練り上がり直後には、セメント粒子の水和反応速度が速いため、見かけ粘度の増加が速いが、誘導期に入ると遅くなる。水和反応が激しい加速期では見かけ粘度は時間とともに急増する。これらの区間をそれぞれ水和初期、緩慢期および加速期と呼ぶ。

次に、シリーズ K_1 を基本シリーズとし、そのパラメータ $E_f^0, E_b^0, \psi_0, T, s, t_0$ の値を変化させ、高性能 AE 減水剤の添加量、セメント粒子の初期分散度、温度、セメント粒子の反応率およびセメント接水から考察開始までの時間(始点時間と呼ぶことにする)が高流動コンクリートの見かけ粘度の経時変化に与える影響をそれぞれ考察した。図7に示すように、経時変化の始点時間 t_0 は結果に大きく影響を与え、 t_0 が 15min. である場合においては水和反応の加速期に入ったため、経時変化が激しい。考察始点におけるセメント粒子の初期分散度を大きくするほど見かけ粘度は小さく、初期の経時変化も小さい。これらは、練混ぜ時間および載荷の履歴が、高流動コンクリートの見かけ粘度の経時変化に影響を与えることを示唆している。また、高性能 AE 減水剤の添加量が大きいほど、水和反応初期における見かけ粘度の経時変化速度は小さく、過剰添加の場合には流動性は一定時間保持できる。なお、温度またはセメントの反応率の増加に伴って経時変化速度は大きくなる。

図8は、試料Kに攪拌などのせん断外力を加えた後の見かけ粘度の経時変化図である。セメントの水和反応の初期または誘導期に攪拌すると、経時変化の緩慢期は長くなり、加速期は延期される。試料Kの Bingham 定数の静置による経時変化を図9に示す。同図によれば、Bingham 定数は、静置時間とともに増加し、その経時変化速

表1 高流動コンクリート試料の調合とコンシステンシー

試料	セメントの種類	W/C (%)	s/a (%)	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		
N	普通	25	50	5.33	144	576	839	839	23.7	51.5
K	高炉 B 種	23	50	4.00	139	596	817	817	28.0	69.5
B	B ライト	25	50	2.82	149	596	817	817	23.0	59.5

注) W/C: 水セメント比, s/a: 細骨材率, SL: スランプ値, Sf: スランプフロー値。

表2 式(2-1)における各パラメータの計算値および設定値

試料	τ_y (Pa)	S_d	T (K)	N_c (10 ¹¹)	A_{cm} (10 ⁻¹² m)	E_f (kT)	E_d (kT)	ψ_0	C_1 (10 ¹³)	C_2 (10 ⁻³)
N	126	0.322	293	1.6775	8.0	41	5	0.300	1.6	1.90
K	43.1	0.322	293	1.8891	7.5	41	5	0.315	1.7	1.62
B	62.8	0.329	293	1.6839	10.0	41	5	0.305	2.1	2.42

表3 試料Kに対する解析用の追加パラメータの設定値

Series	E_f^0 (kT)	E_b^0 (kT)	ψ_0	s (10 ⁻²)	B	α (10 ⁻¹⁶)	η (Pa·s)	t_0 (min.)	Δt (min.)
K_1	41	38	0.315	3.5	2000	5.0	1.0×10^{-3}	5	/
K_2	41	/	0.340	2.5	/	5.0	1.0×10^{-3}	18	2.5

図7 見かけ粘度に及ぼす練り上がり直後の静置時間の影響

図8 異なる時点で再攪拌された後の静置による見かけ粘度の経時変化

図9 練り上がり後および再攪拌後のBingham定数の静置による経時変化 (Series K_1)

図10 持続載荷による見かけ粘度の変化 (水和反応の影響を考慮する場合: o、考慮しない場合: +)

度はセメントの水和反応期によって異なる。また、攪拌後の増加速度も攪拌される時点に依存することがわかる。

6.3 載荷による見かけ粘度の経時変化

図 10 および図 11 は、異なる外力を加えることによって載荷瞬時における初期のせん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}_0$ を変化させた場合の、試料Kの見かけ粘度と載荷持続時間の関係を示したものである。水和反応を考慮すると、持続載荷によって、経時変化の緩慢期は長くなり、せん断応力が一定でも、見かけ粘度は緩慢期では減少するが、水和反応による増加が卓越する初期および加速期では、時間経過とともに増加する。しかし、せん断ひずみ速度がある程度以上大きくなると、水和反応の初期においても、見かけ粘度の減少が生じる。

一方、水和反応の影響を考慮しない場合には、ある程度以上のせん断応力が持続されれば、図 10 に示すように、見かけ粘度は載荷持続時間とともに減少し、その低下速度は開始時点のせん断速度が大きいほど大きい。また、図 11 に示すように、見かけ粘度が開始値のまま変化しないせん断速度が存在し、増加傾向の場合には初期のせん断速度 $\dot{\gamma}_0$ が小さいほど、または減少傾向の場合には $\dot{\gamma}_0$ が大きいほど、見かけ粘度が平衡値になるまでの載荷持続時間は大きい。

図 12 は、初期のせん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}_0$ が 71/s の場合において、試料 K の見かけ粘度の経時変化、およびシリーズ K_1 を基本シリーズとして、そのパラメータ E_f^0 , E_p^0 , ψ_0 , T , s , t_0 の値を変化させ、高性能 AE 減水剤の添加量、セメント粒子の初期分散度、環境温度、セメントの反応率および始点時間などの影響を示したものである。同図によって、高性能 AE 減水剤の添加量やセメント粒子の初期分散度の増加または温度や反応率の低下とともに、見かけ粘度の減少が発生する緩慢期は長くなり、高性能 AE 減水剤を過剰添加したシリーズ ($\kappa=1.05$, $E_p^0=38$) は、ある時間まで見かけ粘度が減少する。また、始点時間 t_0 が経時変化に与える影響も見られる。

図11 セメントの水和生成物の影響を考慮しない場合における見かけ粘度と載荷持続時間の関係 (Series K_1)

図12 セメントの水和生成物の影響を考慮した場合の見かけ粘度の経時変化に及ぼす各種要因の影響

図13 ヒステシス・ループに及ぼす載荷持続時間の影響

図14 ヒステシス・ループに及ぼす始点時間の影響

6.4 ヒステシス・ループのせん断履歴の影響

図 13 は、せん断応力の載荷と除荷の段階数および各段階の応力の大きさが同じの場合において、異なる応力の持続時間に対して解析した試料 K のヒステシス・ループである。いずれのシリーズも考察開始時点はセメント接水から 18 分後であり、セメントの水和反応の誘導期に入る。同図によって、応力の持続時間がある程度以下の範囲では、下降曲線は上昇曲線の上方にある直線で表され、ループが囲む面積は、応力の持続時間とともに増加する。応力の持続時間がある程度以上になると、下降曲線の後半は上昇曲線の下方に転じる。応力の持続時間をさらに増加すると、応力を増加しても、せん断ひずみ速度は低下し、下降曲線の全体が上昇曲線の下方となる。これは、応力の持続時間がある程度以上に長くすると、セメントの水和反応加速期に入って、水和物の急増によって、せん断ひずみ速度が大きく低下するためである。

始点時間 t_0 が試料 K のヒステシス・ループに与える影響を図 14 に示す。 t_0 がある程度まで大きくなると、ループが囲む面積は小さくなる。これは、 t_0 が大きいほど、水和反応速度が大きく、下降曲線における水和生成物による減少速度が大きいためである。また、 t_0 がさらに大きくなると、セメントの水和反応加速期に入っているため、下降曲線は上昇曲線の下方に位置する。

図 15 は、応力の段階数および各段階のせん断応力の大きさが試料

図15 持続時間が一定時のヒステリシス・ループに及ぼすせん断応力の大きさと応力段階数の影響 (Series K₂)

Kのヒステリシス・ループに及ぼす影響を示したものである。同図よれば、最大せん断応力および応力の持続時間が同じ場合は、応力の段階数は多いほど、または応力の段階数および応力の持続時間が同じ場合は、各点の応力が大きいほど、ヒステリシス・ループに囲まれる面積は大きくなる傾向が見られる。

7. まとめ

本研究では、高流動コンクリートの見かけ粘度の経時変化とチキソトロピー性について理論的な考察および数値解析を行った。得られた結果は、以下のようにまとめられる。

- 1) 見かけ粘度の経時変化は、セメント粒子の Brown 運動による衝撃凝集および水和反応生成物に起因する。その速度は、セメントの水和反応速度に強く依存し、接水初期および水和反応加速期では、水和反応速度の影響が粒子の物理凝集よりも支配的である。
- 2) 見かけ粘度は静置時間とともに増加する。その増加速度は、高性能 AE 減水剤の添加量が多いほど初期では小さく、過剰添加の場合の見かけ粘度はある時間までは一定値を維持する。また、温度またはセメントの反応率の増加に伴って、増加速度は大きくなり、考察始点の時刻およびセメント粒子の初期分散度の影響を受ける。
- 3) Bingham 定数は静置によって増加し、経時変化の速度に対する影響要因は、見かけ粘度の静置による経時変化の影響要因と同じである。
- 4) 水和反応の誘導期や、高性能 AE 減水剤の過剰添加の場合など、セメントの水和反応の影響が無視できる場合、ある程度以上のせん断応力を持続すると、見かけ粘度は載荷持続時間とともに減少し、ある時間後には平衡状態に達する。せん断応力が大きいほど、見かけ粘度の減少速度は大きく、平衡状態に達するまでの時間も大きい。また、ある程度以下のせん断応力を持続すると、見かけ粘度は逆に増加する。この場合の増加速度および平衡状態に達するまでの時間は、せん断応力が小さいほど大きい。
- 5) セメントの水和反応の影響を考慮した場合、荷重の持続による見かけ粘度の増加または減少は、維持されているせん断応力およびセメントの水和反応率に依存する。せん断応力の増加に伴って、減少する時間が長くなる。減少速度は高性能 AE 減水剤の添加量、セメント粒子の反応率と初期分散度、温度および考察始点の時刻の影響を受ける。
- 6) 高流動コンクリートのヒステリシス・ループの下降曲線と上昇曲

線の位置関係は、加えたせん断応力とセメントの水和反応速度に依存する。下降曲線は、セメントの反応速度が低い誘導期においてはほぼ直線で表され、上昇曲線の上に位置するが、セメントの水和反応が加速期に入れば、逆に上昇曲線の下方向にくる。前者の場合のループで囲まれる面積は、持続応力またはその持続時間が大きいほど大きい。

参考文献

- 1) 土木学会：高流動コンクリートに関する技術の現状と課題，pp.1-39, 1996.11.
- 2) 超流動コンクリート研究委員会報告書(I)，日本コンクリート工学協会，pp.1-56, 1993.5
- 3) 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.
- 4) Pellerin, B. : Assessment of thixotropic behavior of self-compacting concrete, Proceedings of the Second International Symposium on Self-compacting Concrete (Tokyo), pp.10-15, 2001.10.
- 5) Billerg, P. : Thixotropy of self-compacting concrete, Proceedings of the Second International Symposium on Self-compacting Concrete (Tokyo), pp.10-15, 2001.10.
- 6) 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.977-978, 1998.9.
- 7) Zhuguo Li : Investigation on the shear flow of self-compacting concrete, Proceedings of the Second International Symposium on Self-compacting Concrete (Tokyo), pp.10-15, 2001.10.
- 8) 坂井悦郎，大門正機：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, 1996.9.
- 9) Everett, D. H. 著，関集三ほか訳：コロイド科学の基礎，化学同人，pp.47-149, 2000.3.
- 10) 服部健一：スランブ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.
- 11) 岡田英三郎：スランブロス・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.
- 12) 菅俣匠，日比野誠，大内雅博，岡村甫：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の粒子分散作用に関する考察，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21, No.2, pp.91-96, 1999.
- 13) 長滝重義，坂井悦郎，尾崎大輔：高性能 AE 減水剤を添加したコンクリートのスランブロス，セメント技術年報，Vol.35, pp.210-213, 1981.
- 14) 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.
- 15) 中川鶴太郎，神戸博太郎：レオロジー，みすず書房，pp.456-466, 1965.
- 16) 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.
- 17) 吉野公ほか：高流動コンクリートの塑性粘度予測に関する研究，フレッシュコンクリートの流動性と施工性に関するシンポジウム，pp.13-18, 1996.4.
- 18) 水口裕之：フレッシュコンクリートの流動特性に関する基礎研究，pp.66-68, 1984.2.

(2002年2月6日原稿受理，2002年6月3日採用決定)