

ポルトランドセメントペーストの粘度式に関する研究

STUDIES ON VISCOSITY EQUATION OF PORTLAND CEMENT PASTE

村田二郎*・菊川浩治**

By Jiro MURATA and Hiroji KIKUKAWA

As a basic research to establish a viscosity equation of mortar and concrete, we investigated viscosity equation of cement paste.

We used various kinds of cement making from them cement paste with water cement ratio 40—100 % to measure rheological constants.

For our experiments we change the Roscoe's viscosity equation on the suspensions of high concentration to adapt it for portland cement paste, as results of our experiments we propose a viscosity equation on cement paste as factors in solid volume percentage, volumetric concentration and specific surface area of cement by blaine. Furthermore we discussed correction of thermal condition, influence of time dependent change and influence of many kinds of admixtures.

1. 緒 言

分散系の粘度式に関する研究は、1906年 Einstein の希薄サスペンションの相対粘度式の発表¹⁾以来、多数の研究によってそれぞれ貴重な提案がなされている^{2)~7)}。セメントペーストも一種の高濃度サスペンションであるが、その粘度式に関する研究は少なく、従来、角田・明石の研究⁸⁾、Vom Berg の研究⁹⁾などがみられるにすぎず、なお不明の点が多く残されている。

コンクリート施工の合理化を図るためには、コンクリートの流動解析に用いる物性値の把握が最も重要な課題の1つである。その方法は現在のところ粘度計による実測が行われているが、一般に試験が複雑で熟練を要し、現場で気軽に試験することは難しい。ビンガム体としての物性値のうち降伏値はスランプ値からの推定が可能といわれているが¹⁰⁾、粘度の簡易測定法ははまだ見当たらず、一般の分散系で行われているように粘度式によるのが有力な手段と考えられる。すなわち、粘度式を媒体として材料特性および配合条件からコンクリートの粘度を推定することが可能となろう。

コンクリートも一種の高濃度サスペンションであってその溶質は粗骨材、溶媒はモルタルといわれている。また、モルタルの溶質は細骨材、溶媒はセメントペーストと考えるのが適当とされている¹¹⁾。したがって、セメントペーストの粘度式からモルタルにおける溶媒の粘度を推定し、モルタルの粘度式からコンクリートの溶媒粘度を推定し、最終的にコンクリートの粘度式からコンクリートの粘度を推定することができる。

この意味でセメントペーストの粘度式は、コンクリートの施工の合理化のために、きわめて重要な意義を有し、また、セメントペーストの粘度式単独でも、PCグラウト（セメントペースト）の圧送や充てんの予測に有効に用いられるものと思われる。

本文は、昭和52年より開始したポルトランドセメントペーストの粘度式に関する研究をとりまとめたもので、Roscoeの高濃度サスペンションに関する粘度式⁹⁾をセメントペーストに適合するよう拡張し、さらに温度条件、練りませ後の経過時間等に対する補正、各種混和剤の影響等について論じたものである。

2. 使用材料

実験に用いたセメントは普通ポルトランドセメント3銘柄ならびに早強、超早強および中庸熱ポルトランドセ

* 正会員 工博 東京都立大学教授 工学部土木工学科

** 正会員 名城大学助教授 理工学部土木工学科
(〒468 名古屋市天白区天白町八事裏山 69)

表一 ポルトランドセメントの試験成績表

項目	普通			早	超	中	
	A	B	C	強	早強	庸熱	
化学分析	強熱減量 (%)	0.7	0.7	0.6	0.7	1.0	0.6
	不溶残分 (%)	0.1	0.1	0.1	0.6	0.2	0.5
	SiO ₂ (%)	22.2	22.1	22.8	21.3	19.5	23.3
	Al ₂ O ₃ (%)	5.2	5.6	5.3	4.7	5.2	4.2
	Fe ₂ O ₃ (%)	3.1	2.9	2.7	2.7	2.7	4.0
	CaO (%)	65.0	64.2	63.8	65.9	65.6	63.2
	MgO (%)	1.4	1.8	1.8	1.2	1.1	1.5
	SO ₃ (%)	1.9	2.0	2.1	2.3	3.6	1.9
	合計	99.6	99.4	99.2	99.4	98.9	99.2
	比重	3.16	3.16	3.16	3.14	3.13	3.20
粉末度 (α/g)*	3290	3150	3180	4390	5870	3240	
凝結試験	温度 (°C)	20.0	20.3	20.0	20.3	20.6	20.0
	湿度 (%)	85	86	92	94	96	91
	水量 (%)	26.9	27.8	28.0	29.9	33.0	27.4
	始発 (時一分)	2-23	2-34	2-32	2-10	2-07	3-30
	終結 (時一分)	3-32	3-52	4-13	3-26	3-12	4-47
安定性	フロー値	252	264	265	245	224	252
	3 d	145	143	143	253	340	125
	7 d	238	239	222	360	403	170
	(kgf/cm ²) 28 d	412	422	407	454	468	350
養生温度 (°C)	20.0	20.0	20.0	20.1	20.0	20.2	

$$1 \text{ kgf/cm}^2 = 9.8 \text{ kPa}$$

* プレーン比表面積

メント各1銘柄である。これらの化学成分および物理試験成績を表一に示す。

水は名城大学理工学部構内の井戸水を用いた。

混和剤はAE剤, AE減水剤, 減水剤のほか, セメントペーストの粘性に与える影響を確かめるため, できるだけ多くの種類を選び, 表二に示す16種類を用いた。

なお, 回転粘度計によるセメントペーストの粘度測定中, 試料の分離を防ぐ目的で, 混和剤の影響を試験したシリーズを除き, セルローズ系保水剤 (NL 1850 セメント重量の0.25%) を用いた。

3. 試験方法

(1) 練りませ方法

セメントペーストは1バッチの量を10 lとし, 容量20 lのホバート型モルタルミキサを用いて練りませた。すなわち, 各材料をミキサに同時投入し, 回転数80 rpmで1分間練りませたのち20秒間休止し, この間に容器の内壁および攪はん羽根に付着した試料をかき落とし, 再び2分間80 rpmで練りませた。

練りませを終了した試料はただちにレオロジー定数の測定およびフロー試験に供した。

(2) レオロジー定数測定法

a) 粘度計

使用した粘度計は内円筒回転式二重円筒型回転粘度計であって, 内円筒半径7 cm, 長さ12 cm, 外円筒半径

表二 実験に用いた混和剤の種類

種類	記号	成分	使用量 (wt %)*
A E 剤	a	アルキルアリルエーテル	0.04
	b	アベチエン酸	0.03
A E 減水剤	c	リグニンスルホン酸カルシウム	0.25
	d	オキシカルボン酸アルキル基導入	0.1
減水剤	e	オキシカルボン酸ナトリウム	0.2
	f	ポリオール複合体	0.25
高性能減水剤	g	ナフタリンスルホン酸 ホルマリン高縮合物	0.6
	h	メラミン樹脂 (高縮合トリアジン系化合物)	3.0
	i	ナフタリンスルホン酸 リグニンスルホン酸共縮合物	1.0
その他	j	たん白質	1.0
	k	エポキシ樹脂	2.0
	l	塩化カルシウム	4.0
	m	けい沸化物	0.25
	n	化学合成糊剤 (グラウト剤)	1.0
	o	ポリオキシエチレン アルキルフェノールエーテル 及び特殊有機高分子化合物	0.25
		メタクリル酸エステル	
	p	アクリルアミド共縮合物	0.01

* セメント重量に対する標準使用量

9 cm である。

従来, セメントペーストの粘度測定には, 内円筒半径20 mm 前後, 内外円筒の間隔1~5 mm のものが用いられている。本実験でかなり大型の粘度計を用いた理由は, 容器内試料の流動幅は内円筒半径に比例するから¹²⁾, この研究をモルタル, コンクリートに拡張する場合に内円筒をそのまま使用でき, 本実験で得られた試験値との相互関係に疑義が生じないように配慮したのである。

また, 外円筒半径を9 cm とし, 内外円筒の間隔を2 cm とした理由は, 外円筒半径11.5 cm の容器を用い, 多点法¹³⁾によって試料各部の流速を実測した結果, 比較的硬練りのセメントペーストの場合でも流動幅は2 cm 以上となることを確かめたからである。

b) 測定の手順

容器内の全試料が流動することを確かめたので, 試料と内外円筒壁面間のすべりを考慮し, 内外円筒近傍の試料面の2点の流速を実測する方法を採用した。

測定の手順は次のとおりである。

i) 内外円筒を所定の位置に正しく設置し, その間隙に試料を流し込み, 内円筒上面と一致するよう試料上面を平らに仕上げる。

ii) 流速測定用の標点として発泡スチロール粉末を内外円筒壁面の近傍に散布する。

iii) 内円筒の回転数を10~30 rpm までは10 rpm ごとに, 30~60 rpm までは5 rpm ごとに, 60~80 rpm までは10 rpm ごとに段階的に回転数を上昇させ, それぞれの回転数における標点の移動を8ミリカメラで撮影す

るとともにトルクを読みとる。

IV) 現象したフィルムをメモーションによってスクリーン上に映写し、映像を拡大、緩速し、内円筒および外円筒壁面から 0.2 cm の位置の流速を測定する。

V) 内円筒および外円筒壁面から 0.2 cm の位置の実測流速を用い、縦軸および横軸を式 (1) のようにとってコンシステンシー曲線を描く (図-1 参照)。

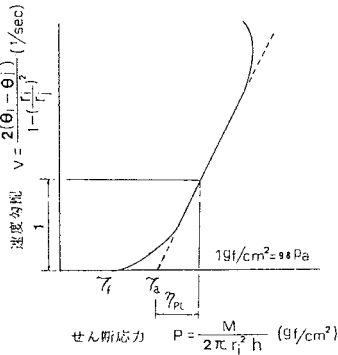


図-1 セメントペーストのコンシステンシー曲線

$$\left. \begin{aligned} \text{縦軸 } V &= \frac{2(\dot{\theta}_i - \dot{\theta}_j)}{\left[1 - \left(\frac{r_i}{r_j}\right)^2\right]} \\ \text{横軸 } P &= \frac{M}{2\pi r_i^2 h} = \frac{1}{2\pi r_i^2 h} \frac{M'}{1 + \alpha} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 r_i, r_j : それぞれ内外円筒壁面から 0.2 cm の位置の半径 (cm) ($r_i = 7.2$ cm, $r_j = 8.8$ cm), $\dot{\theta}_i, \dot{\theta}_j$: それぞれ r_i および r_j における角速度 (rad/s), h : 内円筒の長さ (cm), M : トルクの補正值 ($\text{gf}\cdot\text{cm}$), M' : トルクの実測値 ($\text{gf}\cdot\text{cm}$), α : c) に示す補正係数。

vi) コンシステンシー曲線の直線部の逆勾配として塑性粘度を求め、降伏値は式 (2) から算定する。

$$\tau_f = \beta \cdot \tau'_f = \beta \cdot \frac{\left(\frac{r_i}{r_j}\right)^2 - 1}{2 \ln\left(\frac{r_i}{r_j}\right)} \cdot \tau_a \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 τ_f : 降伏値 (gf/cm^2), τ'_f : 見掛けの降伏値 (gf/cm^2), τ_a : コンシステンシー曲線の直線部と横軸との交点の横距 (gf/cm^2), β : c) に示す補正係数

c) 試験値の補正

使用した粘度計の内円筒の径が長さに対して大きいので、内円筒末端の影響を考慮して試験値を補正する必要がある。

内円筒に作用する全トルクを M' (測定値), 内円筒側面および底面に作用するトルクをそれぞれ M および M_e とすれば、

$$M' = M + M_e \dots\dots\dots (3)$$

M_e は内円筒底面と容器底面の試料によるトルクであって、試料の降伏値を無視すれば

$$\frac{M_e}{M} = \frac{1}{8} \frac{R_i}{h'} \frac{R_i}{h} \left[1 - \left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2 \right] = \alpha \dots\dots\dots (4)^{10)}$$

ここに、 h' : 内円筒底面と容器底面との間隔 (cm), R_i, R_0 : 内円筒および外円筒の半径 (cm)

式 (3) および (4) より、 $M'/M = 1 + \alpha$

$$\therefore M = \frac{M'}{1 + \alpha} \dots\dots\dots (5)$$

図-2 は内円筒底面と容器底面との間隔を 0.2~3 cm に変化させた場合の M' を比較した代表的な試験結果であって、内円筒底面と容器底面との間隔が 1 cm 以上になると M' に差異は認められない。したがって本実験では式 (4) より $h' = 1.0$ cm として補正係数 α を決定した。

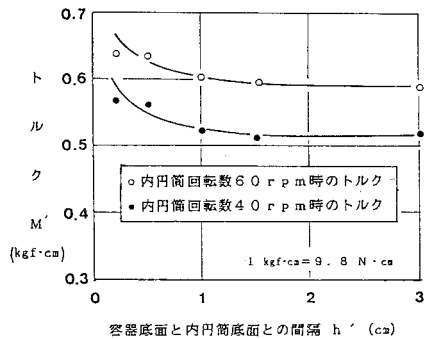


図-2 内円筒と容器底面との間隔 h' とトルクとの関係 (セメントペースト, $W/C = 50\%$)

次に降伏値について以下の補正を行った。

内円筒側面および底面に作用する試料の降伏値に相当するずり抵抗によるトルクをそれぞれ M_f および M_{ef} とすれば、

$$\left. \begin{aligned} M_f &= 2\pi R_i^2 h \tau_f \\ M_{ef} &= \int_0^{R_i} 2\pi r^2 \tau_f \cdot dr = \frac{2}{3} \pi R_i^3 \tau_f \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

$$\beta = \frac{M_f}{M_f + M_{ef}} = \frac{3h}{3h + R_i} \dots\dots\dots (7)$$

表-3 に種々の半径および長さの内円筒を用いた場合の塑性粘度と降伏値の補正前後の値を示す。表-3において、直径と高さの比が 0.5 程度の場合には塑性粘度と降伏値とも補正前後の値に差は認められないが、直径と高さの比がしだいに大となれば、補正を行わない場合には見掛けのレオロジー定数は相当に大となる。しかし上記の補正を行えば、半径 7 cm 程度で長さが直径より小さい内円筒を用いた場合でも、塑性粘度、降伏値ともに小型の内円筒を用いた場合と同様な値が得られることが

表—3 レオロジー定数に及ぼす容器寸法の影響
(普通ポルトランドセメントペースト, W/C=40%)

内円筒半径 (r)	2.5 cm	3.5 cm	5.0 cm	7.0 cm
内円筒長さ (h)	10 cm	10 cm	12 cm	12 cm
2r/h	0.50	0.70	0.83	1.17
η_{pl} 修正前	27.3 (1.09)	26.3 (1.05)	27.6 (1.10)	30.2 (1.21)
(Poise) 修正後	25.0 (1.00)	24.0 (0.96)	24.5 (0.98)	25.1 (1.00)
τf 修正前	0.36 (1.09)	0.39 (1.18)	0.41 (1.24)	0.39 (1.18)
(gf/cm) 修正後	0.33 (1.00)	0.34 (1.03)	0.36 (1.09)	0.33 (1.00)

1 Poise = 0.1 Pa·s, 1 gf/cm = 98 Pa

示されている。

d) フロー試験

JIS R 5201 に規定するフロー試験器のテーブルを、これと同重量で直径が 450 mm のものと交換し、セメントペーストのコンシステンシーの測定に用いた。

4. 粘 度 式

セメントペーストの粘度式を提示する基礎資料を得るために、2. に示した普通セメント 3 銘柄, 早強, 超早強, および中庸熱セメント各 1 銘柄を用い、水セメント比

40~100% のセメントペーストを練りませ、二重円筒型回転粘度計によって練りませ直後の塑性粘度および降伏値を測定した。試料温度は 20±2°C である。

試験の結果を表—4 に示す、表中の試験値はすべて 4~5 回の試験結果の平均値である。

セメントペーストの粘度式を模索するため、一般のサスペンションの粘度式を調査した。その主なものを表—5 に示す。

角田・明石は表—5 中の森・乙竹式に準拠し、Vom Berg はセメントの体積濃度と比表面積を考えた粘度式を提案したが、著者らは Roscoe 式が表—4 の実験結果と類似の傾向を示すことから、次式を基礎式として採用することとした。

$$\eta_{re} = \left(1 - \frac{1}{c} V\right)^{-K} \dots\dots\dots (8)$$

ここに、 η_{re} :セメントペーストの相対粘度 (サスペンションの粘度と溶媒の粘度との比)、 c :セメントの実積率、 V :セメントの体積濃度、 K :セメント粒子集合体の形状係数

Roscoe 式は Brinkman 式²⁾に巨大粒子 (溶質粒子の団粒状態) の概念を導入したものであり、式 (8) はさ

表—4 セメントペーストの塑性粘度, 降伏値

W/C	普通セメント			早強セメント		超早強セメント		中庸熱セメント		
	体積濃度	塑性粘度		体積濃度	η_{pl}	体積濃度	τf	体積濃度	τf	
		降伏値	τf (gf/cm)							降伏値
100	0.240	1.61 0.005	1.40 0.005	1.54 0.005	100	0.242	1.57 0.012	100	0.242	2.65 0.023
85	0.271	1.66 0.008	1.73 0.007	1.86 0.006	85	0.272	1.87 0.016	85	0.273	3.82 0.057
75	0.297	1.85 0.013	1.78 0.014	2.01 0.010	75	0.298	2.02 0.027	75	0.299	8.47 0.12
70	0.311	2.07 0.016	2.16 0.015	2.05 0.015	70	0.313	2.17 0.036	70	0.313	11.0 0.14
65	0.327	2.52 0.021	2.50 0.025	2.59 0.019	65	0.329	3.89 0.052	65	0.329	14.3 0.26
60	0.345	2.61 0.041	2.61 0.039	3.00 0.034	60	0.347	4.53 0.074	60	0.348	24.9 0.45
55	0.365	3.98 0.049	4.20 0.056	4.24 0.057	55	0.367	8.40 0.13	55	0.367	34.9 0.61
50	0.388	6.07 0.080	6.14 0.091	5.97 0.10	50	0.389	20.1 0.26	50	0.376	46.7 0.76
45	0.413	9.75 0.17	8.71 0.17	10.6 0.16	45	0.415	38.2 0.48	45	0.390	68.4 0.87
40	0.442	25.4 0.38	25.2 0.37	24.7 0.37	40	0.443	78.4 0.98	40	0.400	107 1.11
実積率 (%)		53.1	54.2	55.3		53.2			51.0	53.8

(注) 1 試験値は 4~5 回の試験結果の平均値である。
2 1 Poise = 0.1 Pa·s, 1 gf/cm = 98 Pa

表—5 懸濁系の粘度式

著 者	相 对 粘 度	備 考
A. Einstein ¹⁾	$\eta_{re} = 1 + 2.5V$	希薄な球の懸濁液、V:体積濃度
H. Brinkman ²⁾	$\eta_{re} = (1 - V)^{2.5}$	広い粒径分布で高濃度、V:体積濃度
V. Vand ³⁾	$\eta_{re} = 1 + 2.5V + 7.349V^2$	等径球懸濁液、V:体積濃度
M. Mooney ⁴⁾	$\eta_{re} = \exp [2.5V / (1 - KV)]$	K:材料特性値、V:体積濃度
R. Roscoe ⁵⁾	$\eta_{re} = (1 - 1.35V)^{2.3}$	等径球で高濃度、V:体積濃度
J. Robinson ⁶⁾	$\eta_{re} = 1 + [K(V/C) / (1 - V/C)]$	K:実験定数、C:溶質の実積率、V:体積濃度
森・乙竹 ⁷⁾	$\eta_{re} = 1 + 3 / (1/V - 1/C)$	C:極限高濃度、V:体積濃度

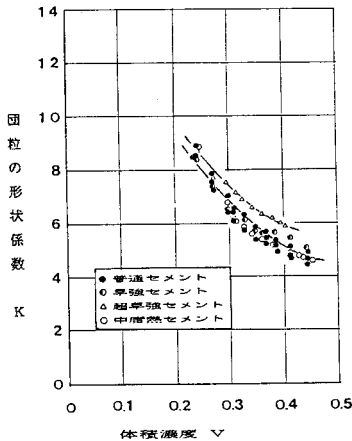


図-3 セメントペーストにおける団粒の形状係数と体積濃度との関係 (W/C=40~100%)

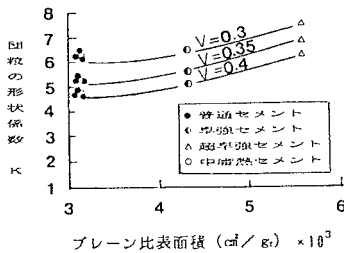


図-4 セメントペーストにおける団粒の形状係数とセメントの比表面積との関係 (W/C=40~100%)

らに団粒の形状係数に任意性を与えたものである。セメントサスペンション中のセメント粒子は、流れの中においては単独で行動せず、団粒状態を形成するといわれている¹⁵⁾。式(8)のKは団粒の形状係数であって、その内容について検討する。

図-3はセメントの体積濃度とKとの関係、図-4はセメントのブレン比表面積とKとの関係を示す。図-3および図-4から、Kは体積濃度とセメントの比表面積の指数関数で表わされることがわかる。したがって、式(8)の指数項は

$$K = \alpha \cdot V^\beta \cdot \phi^\gamma \dots \dots \dots (9)$$

ここに、V:セメントの体積濃度、 ϕ :セメントのブレン比表面積 (cm²/g)、 $\alpha\beta\gamma$:実験定数

したがって、セメントの比表面積および団粒の体積濃度を考慮した粘度式は次のようになる。

$$\eta_{re} = \left(1 - \frac{1}{c} V\right)^{-\alpha \cdot V^\beta \cdot \phi^\gamma} \dots \dots \dots (10)$$

表-3に示す実測値を用い、式(8)からKを算出し、最小二乗法を適用して α, β, γ を求めれば、 $\alpha = -1.0, \beta = -1.03, \gamma = 0.08$ となった。

ポルトランドセメントペーストの塑性粘度は溶媒粘度(水の粘度)を $\eta_0 = 1.002$ cP (20°C)として、式(10)から推定できる。しかし、式(10)の計算は煩雑である。式(10)における β は1に近く、また γ は0.08と小さく、図-4に示すように超早強セメントのように特に微粒のものを除いて粉末度の影響はほとんど認められない。これは、粉末度の影響がすでに実積率中にも含まれていることによるものであろう。よって簡単のため粉末度の影響を無視し、かつ、Kと体積濃度とが近似的に直線関係であるとして実用上次式を提案できる。

$$\eta_{re} = \left(1 - \frac{1}{c} V\right)^{-(K_1 V + K_2)} \dots \dots \dots (11)$$

ここに、 $K_1 = -17.5, K_2 = 12.0$

セメントの実積率は次の方法によって求めた。

式(10)および(11)におけるセメントの実積率は、顔料における試験方法¹⁶⁾を参考にして、JIS R 5201に規定するブレン空気透過装置のセルとプランジャーを用い、次の方法で測定した。セルの底面に濾紙を敷き、セメントを上面まで入れプランジャーを押し込む。プランジャーを引き抜き、生じた空間に上面までセメントを入れプランジャーを押し込み、プランジャーの挿入深さからセメントの容積を求める。セメントの重量を測定し、実積率c'を計算する。この場合、プランジャーを押し込むときの圧力は15 kgf/cm²とした。これは約10 kgf/cm²以上では単位容積重量に差異が認められなかったからである。

団粒状態のセメントの実積率は $c = \xi c'$ で表わされる。 ξ の値は不明であるが、団粒状態のセメントは互いに点接触と考えられるので、 ξ は近似的に1.0と考えてよいであろう。

実測したポルトランドセメントの単位容積重量を表-6に示す。

図-5はセメントペーストの体積濃度と相対粘度との関係を種々の粘度式を用いて表わしたものであって、式(10)、(11)で与えられる曲線D、Eが実験値とよい適合性を示している。式(10)を用いた場合の推定誤差は約±7%である。

次に、表-4の実験結果を用い、塑性粘度と降伏値との関係を図示すれば図-6のようになる。

図-6において、セメントペーストのような二相材料の場合には降伏値は塑性粘度に一次比例する。これは、

表-6 ポルトランドセメントの単位容積重量

種 類	普 通			早 強	超 早 強	中 層 熟
	A	B	C			
単位容積重量 (kg/m ³)	1677	1713	1746	1672	1595	1720

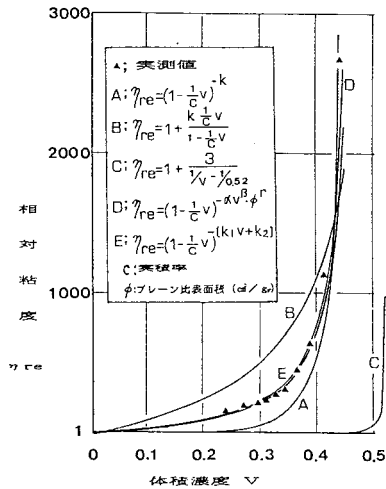


図-5 セメントペーストの相対粘度 (普通ポルトランドセメント B 使用, W/C=40~100%)

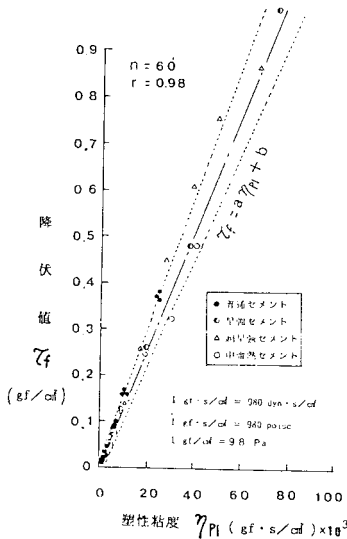


図-6 セメントペーストの降伏値と塑性粘度との関係 (W/C=40~100%)

高濃度サスペンションの場合、溶質濃度が濃いほど塑性粘度 η_{pl} が増加し、降伏値 τ_f も溶質粒子の接近により増加するものと考えられる。

塑性粘度と降伏値との関係は次式で与えられる。

$$\tau_f = a\eta_{pl} + b \quad (12)$$

ここに、 τ_f : 降伏値 (gf/cm^2)、 η_{pl} : 塑性粘度 ($\text{gf}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$)、 a, b : 実験定数、 $a = 1.2 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$ 、 $b = 1.2 \times 10^{-2} (\text{gf}/\text{cm}^2)$

セメントペーストの場合、モルタルおよびコンクリートのように、スランプ値等から降伏値 τ_f を推定することができないので、式 (12) を用いてセメントペースト

の塑性粘度 η_{pl} から降伏値 τ_f を推定することは、実用上きわめて有効であると思われる。

5. セメントペーストの温度・練りませ後の経過時間および混和剤の影響

4. に示した粘度式は、混和剤を用いず、練りませ直後の標準温度のセメントペーストに適用される。したがって、温度や経過時間が変化した場合の粘度式の補正の方法について検討する必要がある。

(1) セメントペーストの温度の影響

普通セメント 3 銘柄を用い、水セメント比 40% のセメントペーストについて、練りませ時の温度を約 10°C 、 20°C および 30°C に変化させた場合の塑性粘度と降伏値を比較した試験の結果を図-7 に示す。3 銘柄のセメント間で、測定値に差異がほとんど認められなかったので、図-7 の打点は、これらの平均値で示している。

図-7 において、試料温度が高いほど塑性粘度および降伏値は大となっており、セメントペーストにおいては、温度の上昇による溶媒粘度の低下より、溶媒和による粘度の増加が卓越することを示している。

試料温度と塑性粘度および降伏値との間には、試料温度が約 $10\sim 30^\circ\text{C}$ の範囲では、ほぼ直線的な関係が認められ、塑性粘度の場合、その関係は次式で表わされる。

$$\eta_t = 0.79 T + 5.6 \quad (13)$$

$$20^\circ\text{C} \text{ における値を基準として補正を行う場合は、補正量 } \Delta\eta = \eta_t - \eta_{20} = 0.79 T + (\eta_{20} - 15.8) \quad (14)$$

$$\text{降伏値の場合も同様に、補正量は、} \Delta\tau = 0.013 + (\tau_{20} - 0.26) \quad (15)$$

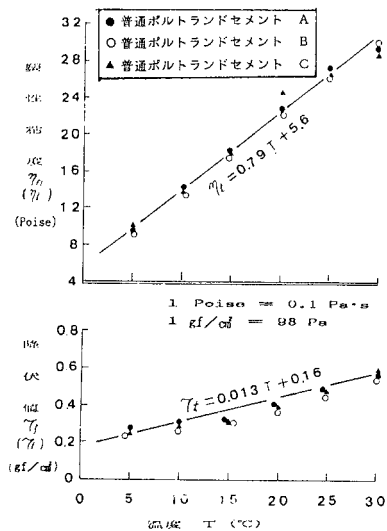


図-7 セメントペーストのレオロジー定数の温度変化 (W/C=40%)

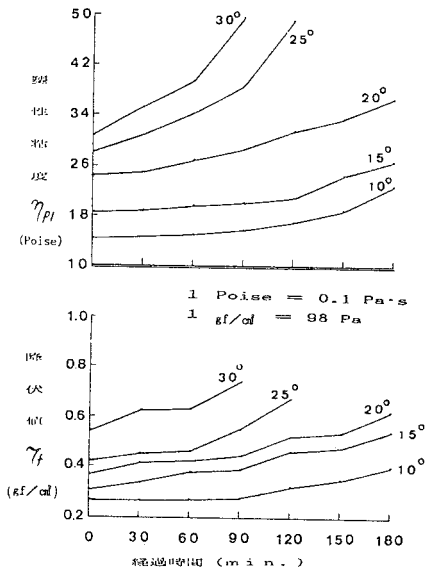
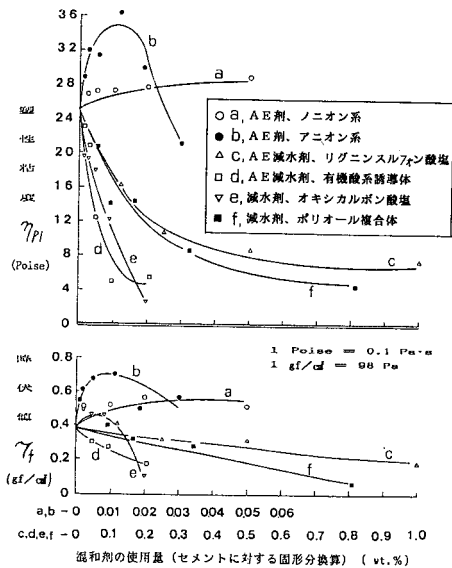


図-8 セメントペーストのレオロジー定数の経時変化 (普通ポルトランドセメントC使用, W/C=40%)

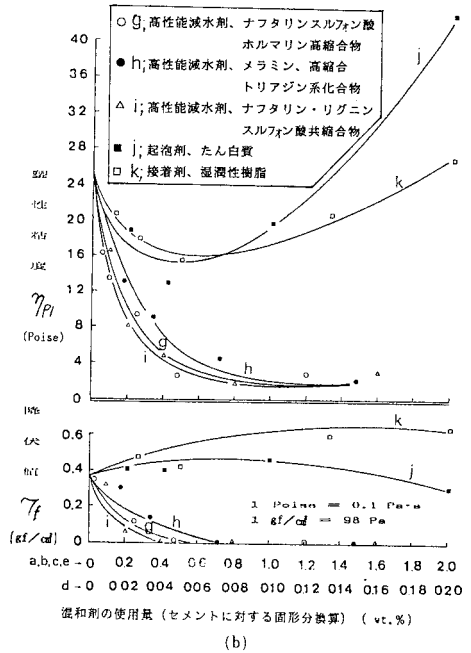
(2) 練りませ後の経過時間の影響

普通セメント1銘柄(表-1中のC)を用い、水セメント比40%としたペーストについて、練りませ後の経過時間を30分~180分、温度を約10°~30°Cに5段階に変化させた場合の塑性粘度と降伏値を測定した。試験の結果を図-8に示す。

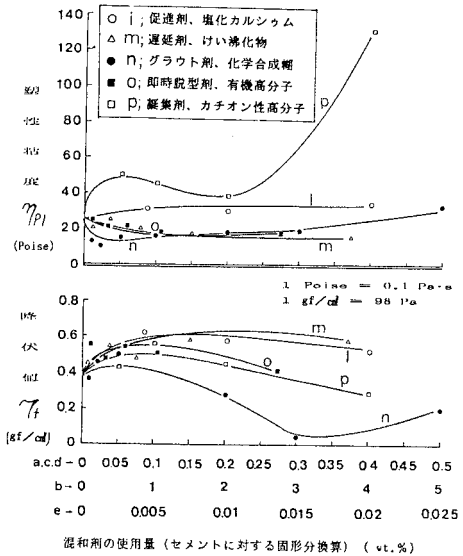
図-8より次の傾向が認められる。すなわち、経時変化によって塑性粘度が練りませ直後からほぼ直線的に増



(a)



(b)



(c)

図-9 セメントペーストのレオロジー定数に及ぼす混和剤の影響 (普通ポルトランドセメントC使用, W/C=40%)

加する時間帯があり、この時間帯は温度によって変化し、10°Cの場合120分、20°Cの場合90分、30°Cの場合60分である。これらの区間内において、塑性粘度はそれぞれ、1.4 poise/h、1.5 poise/hおよび8.3 poise/h増加した。

したがって、5. (1) によって補正したおのおのの温度における練りませ直後の塑性粘度に、これらの増加率

を勘案すれば、各温度ごとに一定の時間が経過した後の塑性粘度を求めることができると思われる。

(3) 混和剤の影響

セメントペーストの粘度に及ぼす混和剤の影響が著しいことはすでに知られている¹⁷⁾。本実験では、国産の混和剤を用いるとともに、その種類を拡大し、表一2に示したように、AE 剤、AE 減水剤、減水剤、高性能減水剤、促進剤、遅延剤、起泡剤、グラウト剤、接着剤および凝集剤の影響を検討した。

普通セメントを用い、水セメント比 40% としたセメントペーストについて、各種混和剤をその標準使用量を中心にして 4~5 段階に変化させて使用した場合の塑性粘度および降伏値を測定した。この場合、他のシリーズで使用した分離防止剤は用いていない。

実験の結果を図一9 (a)~(c) に示す。これらの図において、混和剤の使用量はセメント重量に対する固形分比で示してある。

図一9 (a) において a は非イオン系界面活性剤を用いた場合であって、混和剤の使用量の影響は認められない。

b は通常の AE 剤 (陰イオン系界面活性剤) であって剤の使用量がセメント重量の 0.012% までは塑性粘度、降伏値ともに増大したが、これを越えると減少傾向に転じた。粘性増加は疎水性の賦与による粒子間引力の増加に起因し、粘性低下はエントレインドエアの影響が卓越するためと思われる。すなわち、剤の使用量がセメント重量の 0.012% の場合、空気量は 7% であるのに対し、使用量が 0.018 および 0.030% の場合、空気量はそれぞれ約 9% および 10% であった。

c, d, e, および f はそれぞれ主成分の異なる AE 減水剤および減水剤であって、これは主成分によって効果に多少の差異があるが、使用量の増加に伴い、主として剤の分散効果により塑性粘度、降伏値ともに減少したものとと思われる。

図一9 (b) において、g, h および i は、それぞれ主成分の異なる高性能減水剤を使用した場合である。いずれの場合も剤の多量使用による強力な分散作用によって塑性粘度、降伏値とも急激に低下し、剤の添加量がセメント重量の約 0.5% で最小値を示した。特に降伏値は、混和剤を用いない場合の 1/30~1/90 (0.004~0.012 gf/cm²) 程度まで低下し、セメントペーストがニュートン近似となることを示している。これが高性能減水剤の著しい特徴であって、コンクリートの流動化の素因となっている。しかし同時に、骨材間隙からのセメントペーストの分離を促進することにもなる。

j および k は、それぞれ起泡剤および接着剤であって、前者はたん白質、後者はエポキシ樹脂系混和剤であるが、両者は類似の傾向を示している。すなわち、塑性粘度は、

剤の使用量の増加に伴い一時的に低下し再び増加傾向を示した。一方、剤の使用量による降伏値の変化はほとんど認められない。

図一9 (c) は、促進剤 (l)、遅延剤 (m)、グラウト剤 (n)、即時脱型剤 (o) および凝集剤 (p) についての実験結果である。促進剤の添加は溶媒和を活発化し、塑性粘度、降伏値ともに増大したが、遅延剤として無機系遅延剤を用いた場合は、ペーストの粘度にほとんど影響が認められなかった。

グラウト剤は添加量の増加に伴い、塑性粘度、降伏値ともに低下している。これは、実験に用いたグラウト剤に減水剤を含有するからであろう。

即時脱型用混和剤は、化学合成糊剤と減水剤を組み合わせた製品であり、剤の添加量の増加により、塑性粘度は低下し降伏値は増大する傾向を示した。

凝集剤の使用はフロック化を進め、溶質の見掛けの体積濃度を増し、塑性粘度は増加傾向を示したが、降伏値は複雑な挙動を呈しながら減少傾向を示した。

上記のように、混和剤の影響は、混和剤の種類により個性的に変化する。したがって、実用の範囲内で主な混和剤について粘度式を検討しておく必要がある。この場合でも、前掲の式 (10) または式 (11) における形状係数につき対策を講ずればよいと思われる。

6. 結 論

モルタルおよびコンクリートの粘度式を確立するための基礎研究として、また、PC グラウトの圧送や充てんの予測に有効に利用するため、ポルトランドセメントペーストの粘度式について検討した。

この実験の範囲内で得られた結果を要約すれば次のとおりである。

(1) 普通ポルトランドセメント 3 銘柄、早強、超早強および中庸熱ポルトランドセメント各 1 銘柄を用い、水セメント比 40~100% としたセメントペーストについて、二重円筒型回転粘度計により粘度測定を行い、その結果から、Roscoe の高濃度サスペンションの粘度式を基調として、セメントの粉末度、粒子形状および体積濃度を考慮したセメントペーストの粘度式として次式を提示した。

$$\eta_{re} = \left(1 - \frac{V}{c}\right)^{-\alpha\beta\phi\gamma}$$

ここに、 η_{re} : セメントペーストの相対粘度、 c : セメントの実積率、 V : セメントの体積濃度、 ϕ : セメントのブレン比表面積 (cm²/g)、 α, β, γ : 実験定数 ($\alpha = -1.00, \beta = -1.03, \gamma = 0.08$)

上式において、粉末度の項の影響は一般に小さいのでこれを無視し、簡易式として次式を得た。

$$\eta_{re} = \left(1 - \frac{V}{c}\right)^{-(K_1 + K_2)}$$

ここに、 $K_1 = -17.5$, $K_2 = 12.0$

ただし、上記の2式は練りませ直後で温度20°Cの場合に適用される。したがって、これらの条件が相違する場合は(2)、(3)に示す補正を行う。

(2) 普通ボルトランドセメントを用い、水セメント比40%のセメントペーストの塑性粘度は、温度約10~30°Cの範囲ではほぼ直線的に増加した。

したがって、20°Cを基準として他の温度における塑性粘度を類推する場合の補正值は次式で示される。

$$\Delta\eta = 0.79 T + (\eta_{20} - 15.8)$$

ここに、 T : 試料の温度(°C), η_{20} : 20°Cにおけるセメントペーストの塑性粘度(poise)

(3) 塑性粘度は練りませ後、時間の経過とともに直線的に増加する。この増加傾向は、一定時間を過ぎると急増し、直線関係とならない。直線関係が成立する時間帯は10°Cの場合120分、20°Cの場合90分、30°Cの場合60分である。これらの時間内において、塑性粘度はそれぞれ、1.4 poise/h, 1.5 poise/h および 8.3 poise/h 増加した。

したがって、この区間内において温度補正を施した練りませ直後の塑性粘度におおのこの温度における塑性粘度の増加率を考慮すれば、各温度ごとに一定の時間が経過したときの塑性粘度を求めることができるものと思われる。

(4) 混和剤の種類および使用量により、セメントペーストの粘性は著しく相違する。すなわち、

a) 陰イオン系AE剤はその使用量の増加に伴って塑性粘度は増加傾向を示すが、使用量がセメント重量に対する固形分比で約0.012%を超えると、エントレインドエアの影響が卓越し減少傾向を示した。これに対し、非イオン系AE剤は使用量による影響は認められなかった。

b) リグニンスルホン酸塩系およびオキシカルボン酸塩系の通常減水剤は、その使用量に伴ってセメントペーストのレオロジー定数は減少した。高性能減水剤を使用した場合は、使用量に伴うレオロジー定数の低下が一層顕著であって、剤の銘柄にかかわらず、使用量がセメント重量に対する固形分比で約0.5%においてレオロジー定数は最小値に達した。この場合、降伏値は0.04~0.12 gf/cm²となり、高性能減水剤の使用によって、セメントペーストをニュートン体に近似させ得ることを示している。

c) 起泡沫剤、接着剤、グラウト剤および脱型剤は、それぞれ剤の添加量の増加に伴って塑性粘度は減少した。しかし、この中で脱型剤を除く他の混和剤は、添加量を

さらに増加した場合、塑性粘度が増大傾向に転ずる。降伏値については、これらの混和剤の中には剤の添加量の影響を全く受けないもの、あるいは添加量の増加に伴って増大するものが多い。

d) 促進剤は剤の添加によって塑性粘度および降伏値とも大きくなる。一方、無機系遅延剤は剤の添加量による影響は少ない。凝集剤はセメント粒子がフロック状になるため、見掛けの体積濃度が増大し、塑性粘度は大となる。しかし、降伏値については逆に減少する。

上記に述べたように、混和剤はその種類によって個性的に影響を及ぼす。したがって(1)に示した粘度式を基調として、実用の範囲内で主な混和剤について検討しておく必要がある。

(5) 二相材としてのセメントペーストのような高濃度サスペンションの場合は、溶質濃度が濃いほど塑性粘度 η_{pl} が増加し、降伏値 τ_f も溶質粒子の接近により増加する。両者は一次比例し相関性がある。この関係を利用して次式を用いて塑性粘度から降伏値の推定が可能である。

$$\tau_f = a\eta_{pl} + b$$

ここに、 τ_f : 降伏値(gf/cm²), η_{pl} : 塑性粘度(gf·s/cm²), a, b : 実験定数, $a = 1.2 \times 10^{-5}$ (s⁻¹), $b = 1.2 \times 10^{-2}$ (gf/cm²)

この式は混和剤を用いず、温度約20°Cのもので、練りませ直後のセメントペーストに適用できる。

参考文献

- 1) Einstein, A.: Ann. Physik, Vol. 19, p. 289, 1906, Vol. 34, p. 591, 1911.
- 2) Brinkman, H.C.: The Viscosity of Concentrated Suspension and Solution, J. Chemical Physics, Vol. 20, No. 4, 1952.
- 3) Vand, V.: Viscosity of Solution and Suspension, I. J. Phys. and Colloid Chem., Vol. 52, pp. 277~299, 1948.
- 4) Mooney, M.: The Viscosity of Concentrated Suspension of Spherical Particles, J. Colloid Sci., Vol. 6, pp. 162~170, 1951.
- 5) Roscoe, R.: The Viscosity of Suspension of Rigid Spheres, British J. of Applied Physics, Vol. 3, pp. 267~269, 1952.
- 6) Robinson, J.V.: The Viscosity of Suspension of Spheres, I. J. Phys. and Colloid Chem., Vol. 53, pp. 1042~1055, 1949.
- 7) 森 芳郎・乙竹 直: 懸濁液の粘度について, 化学工学, Vol. 20, No. 9, pp. 488~493, 1956.
- 8) 角田 忍・明石外世樹: セメントペーストの粘度式について, セメント技術年報 32, pp. 88~91, 1978.
- 9) Vom Berg, W.: Influence of specific surface and concentration of solids upon flow behaviour of cement paste, Magazine of Concrete Research, Vol. 31, No. 109, 1979.
- 10) 村田二郎: まだ固まらないコンクリートのレオロジーに

- 関する基礎的研究, コンクリート工学, Vol.15, No.1, pp.25~34, 1977.
- 11) Holliday, L. : Composite Materials, pp.352~353, Elsevier, 1966.
 - 12) 村田二郎・菊川浩治：回転粘度計によるフレッシュセメントペースト, モルタルおよびコンクリートのレオロジー定数測定法, フレッシュコンクリートの物性値の測定ならびに挙動に関するシンポジウム論文集, pp.9~16, 土木学会, 1983.
 - 13) 村田二郎・菊川浩治：まだ固まらないコンクリートのレオロジー定数測定法に関する一提案, 土木学会論文報告集, 第284号, pp.117~126, 1979.
 - 14) 村田二郎・岡田 清：最新コンクリート技術選書1, pp.21, 山海堂, 昭和56年.
 - 15) Powers, T.C. : Should Portland Cement be Dispersed, J. of the American Concrete Institute, Vol.17, No.2, pp.117~140, 1945.
 - 16) Asbek, W.K., Scherer, G.A and Loo, M.V. : Paint Viscosity and Ultimate Pigment Volume Concentration, Ind. Eng. Chem. Vol.47, pp.1472~1476, 1955.
 - 17) Bruere, G.M. : Mechanics by which Air-Entraining Agents affect Viscosities and Bleeding Properties of Cement Pastes, Australian J. Appl. Sci, Vol.9, No.2, pp.349~359, 1958.

(1984.4.16・受付)
