

摂南大学大学院 学生員 ○立山典宏
 摂南大学工学部 正会員 熊野知司
 摂南大学工学部 正会員 矢村 潔

1.はじめに 高流動コンクリート等の新しいコンクリートが開発される中で、施工中に時間の経過にフレッシュコンクリートの流動性が低下し、ポンプの閉塞や形枠内の充てん不良が発生する等のトラブル事例が報告されている。これらのトラブルを回避し、合理的な施工を行うためには、フレッシュコンクリートの経時変化を予め予測し、配合設計や施工方法に反映させる技術が必要になる。そこで本研究は、フレッシュコンクリートの流動性の経時変化を予測する第一歩として服部・和泉ら¹⁾のHI理論をベースとし、高流動ペーストの粘度の経時変化の予測モデルを構築すると共に、そのモデル中の定数の決定を行った。本報文は一連の検討結果を報告するものである。

2.予測モデルの検討・構築 HI理論は、セメントペーストの粘度は粒子間の接触による摩擦の発生に起因するものと考え、図-1に示すような静電反発作用による粒子間ポテンシャルのピークを越えて粒子が接触する確率を計算することにより粒子の接触点数の経過時間から粘度の経時変化を予測するものである。このモデルを図-2に示す立体障壁作用が主な分散メカニズムとなっているポリカルボン酸系高性能AE減水剤(以下、PA)を用いた場合に適用するには大きな問題がある。立体障壁作用には粒子間ポテンシャルにピークが存在しないためピークを越えて粒子が接触するという現象は考え難いことになる。

図-3に石灰石微粉末およびセメントペーストの粘度の経時変化の結果を示す。図より、石灰石微粉末にナフタレン系高性能減水剤(以下、NA)を用いた場合には、時間の経過に伴い粘度が増加するのに対し、PAを用いた場合にはほとんど変化がないことが分かる。このことより、図-1のNAおよびPAに対する粒子間ポテンシャルの概念は正しいことが分かる。

セメントにPAを用いた場合には石灰石微粉末を用いた場合とは異なり、粘度は時間の経過とともに増加することが分かる。このことは、化学的に活性なセメントにおいては立体障壁作用の粒子間ポテンシャルに何らかの影響が出ることを示唆していると思われる。

図-4に、1つの考え方として本研究で仮定した見掛けの粒子間ポテンシャルの概念を示す。理論的にはピークを示さない粒子間ポテンシャルが水和の進行により時間の経過とともに斥力が弱まり、ピークを示すようになる。その経過時間内における平均的な見掛け上の反発ポテンシャルエネルギーが図のように粒子表面近傍でピークを持つものとして示されると考えた。

$$\eta_p(t) = A \times \left(n_0 - \frac{n_1}{n_1 + \frac{2at\delta}{3\eta} \exp\left(-\frac{a\delta}{2kT}\right) + 1} \right)^{\frac{2}{3}} + \eta_{p0} \quad (1)$$

$$n_0: 時刻 t=0 のセメントの粒子数 (個/m^3) \quad t: 時刻 (s)
 n_1: 繰り上がり直後のセメントの粒子数 (個/m^3) \quad a: セメントの粒子半径 (m)
 k: ボルツマン定数 (= 1.38 × 10⁻²³ J/K) \quad \eta: 分散媒(水)の粘度 (Pa·s)
 \delta: PA の分子構造や添加率によって決まる定数 \quad T: 絶対温度 (K)
 A: セメント粒子同士の1接触点における粒子間の粘度 (Pa·s)
 \eta_{p0}: セメント粒子と水の接触による粘度 (Pa·s)$$

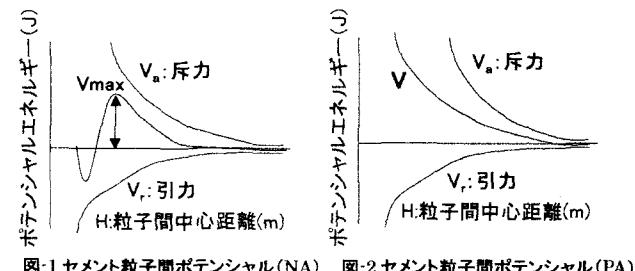


図-1 セメント粒子間ポテンシャル(NA) 図-2 セメント粒子間ポテンシャル(PA)

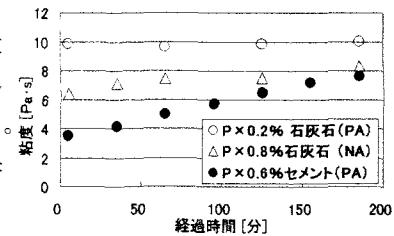


図-3 石灰石微粉末とセメントペーストの経時変化

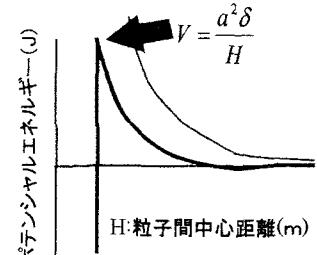


図-4 本研究で仮定した粒子間ポテンシャルエネルギー

以上のように、HI理論による予測モデルを参考にしてPAに対する粘度の経時変化予測モデルを構築した。

式(1)において、 a および n_0 はセメントの密度および比表面積から求めることができる。また、 η は温度が決まれば決定できる数値である。一方、 A 、 δ 、 n_1 、および η_{p0} については直ちに決定することはできない。そこで、本研究ではこれらの未定定数を実験的に求める方法について検討を行うことにした。

3. 実験概要

セメントには普通ポルトランドセメント（密度 3.15 g / c m³、比表面積 3350 c m² / g）を使用し、混和剤には、ポリカルボン酸高性能AE減水剤（標準形）を使用した。表-1にセメントペーストの示方配合を示す。実験要因は、混和剤の添加率を振ることとした。

4. 未定定数の決定 η_{p0} は式(1)において時刻 $t=0$ で $n_0=n_1$ すなわち、練り上がり直後で完全に分散した状況を作り出せれば決定することができる。一方、 A は η_{p0} を決定した上で $n_1=0$ 、すなわち全てのセメント粒子が凝集し 1 次粒子が無くなつた状況ができれば式(2)によつて決定できる。

$$A = \frac{\eta_p(0) - \eta_{p0}}{(n_0)^{\frac{2}{3}}} \quad (2)$$

図-5に時刻 $t=0$ におけるPA添加率と相対フロー面積比との関係を示す。本研究では山田²⁾らの定義に基づき、完全に凝集している状態となるPA添加率は0.07%、完全に分散している状態の添加率は1.1%前後と図から読み取った。

図-6に時刻 $t=0$ におけるPA添加率と粘度との関係を示す。図より、完全に分散している状態での粘度は $\eta_{p0}=1.00[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ と決定でき、セメント粒子が完全に凝集している状態での粘度はプロット点の形状から指數関数で近似できると仮定すると $12.12[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ と読み取れる。これを式(2)に代入することにより $A=3.654 \times 10^{-10}[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ と決定した。 A および η_{p0} が決定できれば、式(1)において $t=0$ とすることで、式(3)により n_1 を決定することができる。ただし、この場合PAの任意の添加率における練り上がり直後の粘度を実験的に求める必要がある。

$$n_1 = n_0 - \left(\frac{\eta_p(0) - \eta_{p0}}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

δ に関しては未だセメントやPAのキャラクターから決定できる段階に至っていないため、本研究では、式(1)の δ を実験定数として扱い、PA添加率を変化させた場合の粘度の経時変化試験結果からデータフィッティングによる逆解析的な手法により暫定的に δ を決定する方法を探ることにした。よって、ここでは単純に普通セメントを用いた場合のPA添加率 Ad の関数として式(4)で与えられるものとして決定した。

$$\delta = (1.30 + 1.76Ad) \times 10^{-14} \quad (4)$$

図-7にセメントの密度および比表面積（密度 3.16 g / c m³、比表面積 3420 c m² / g）が異なる場合の実測値に対して、予測値モデルを適応した場合の検討を行つた結果を示す。図より 15°C の実測値と予測値では差がみられたが、比較的高い温度の場合においては、セメントの密度や比表面積の違いに対して概ね適用できると考えられる。参考文献 1) 服部健一、和泉嘉一：材料，32, 461 (1983)

2) 山田一夫、羽原俊祐、松久真人：コンクリート工学論文集, Vo 1., 10, 3, (1999, 3)

表-1 示方配合

セメントの種類	W/C	W	C	高性能AE減水剤	
	%	kg/m ³	Type	C × %	
普通	30	484	1610	PA	0.1~1.2

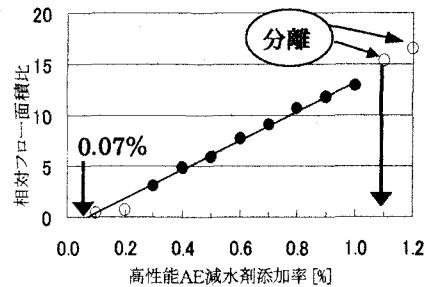


図-5 高性能AE減水剤添加率と相対フロー面積比との関係

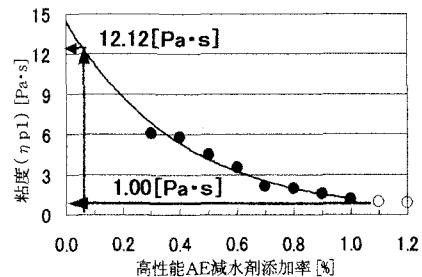


図-6 高性能AE減水剤添加率と粘度との関係

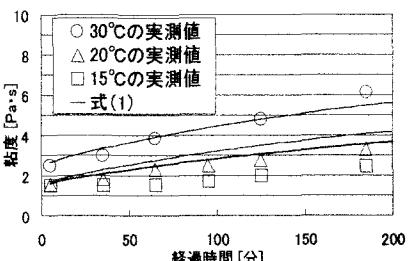


図-7 実測値と予測値の比較