論文　ポリカルボン酸系高性能AE減水剤を用いたセメントペーストの粘度の経時変化予測手法に関する検討

熊野　知司[*1]・矢村　潔[*2]・名倉　健二[*3]・立山　典宏[*4]

要旨：フレッシュモルタルおよび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上で，セメントペーストの粘度の経時変化特性の予測評価は，重要な基礎技術である。著者らは既報において，ナフタレン系高性能減水剤を用いた場合に対して服部・和泉らが構築した経時変化モデルをベースにしてポリカルボン酸系高性能AE減水剤を用いた場合のモデルを構築するとともに適用性に関する課題を抽出した。本研究ではその課題を解決するモデルの改良を図るとともに，モデル中の各定数を決定する手法について検討し，任意の条件下におけるペースト粘度の経時変化予測手法を提案するものである。

キーワード：セメントペースト，経時変化，ポテンシャルエネルギー，凝集速度

1. はじめに

昨今の性能照査型設計法への移行という流れの中でコンクリートの施工，すなわち，フレッシュコンクリートの型枠内への充填という行為に対しても構成材料のキャラクターを入力値として充填に対する照査を行う，いわゆる，施工設計システムに関する研究が進められている。充填照査システムに関する研究は，フレッシュコンクリートまたはフレッシュモルタルをビンガム体としてとらえ，降伏値および塑性粘度を材料構成則とし，型枠内への充填の状況をシミュレーションするといったもの[1)]が開発されてきている。このようなシステムを施工者にとってより有用なシステムとするためには，実際の施工条件に合わせて，時間の経過とともに変化するレオロジー定数を適切に予測しシミュレーションによる充填予測の入力材料構成則とすることが重要になると考えられる。

著者らは，既報[2)，3)]において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手法を構築する上での第一歩として，服部・和泉ら[4)]がナフタレン系高性能減水剤を使用したセメントペーストの粘度を予測する上で提案した手法（以下，HI理論）に着目し，この手法をポリカルボン酸系高性能AE減水剤に適用する上での検討の方向性を探った[2)]。さらに，石灰石微粉末ペーストの経時変化を観察し，その結果をもとに巨視的な現象から微視的な粒子間のポテンシャルエネルギーについて考察を加え，HI理論をベースとしたモデルの構築を試みるとともに予測モデルの課題を抽出した[3)]。

本論文は，既報において抽出した課題の一部を解決するための予測モデルの改良について検討するとともにモデル中の各定数の決定方法について検討を行った結果について報告するものである。

2. 経時変化予測モデルの課題とその改良

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[4)]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

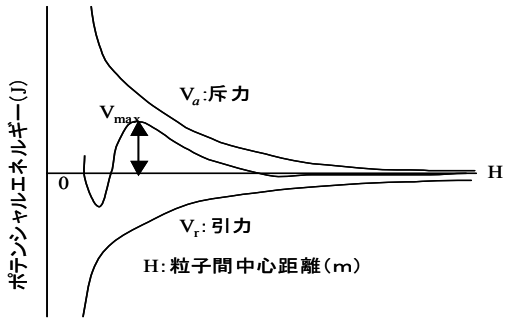
*1 摂南大学　工学部都市環境システム工学科助教授　博（工）　(正会員)
*2 摂南大学　工学部都市環境システム工学科教授　工博　(正会員)
*3 清水建設（株）　土木事業本部技術企画部　(正会員)
*4 摂南大学大学院　社会開発工学専攻

確率を計算することにより粒子の接触点数の経時変化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。図－2に立体障壁作用による粒子間ポテンシャルの概念図を示す[5]。図より，粒子間ポテンシャルには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。

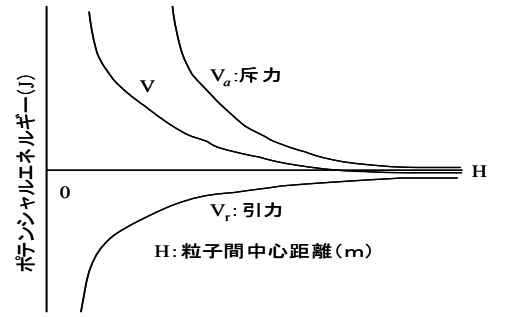
図－3 に石灰石微粉末ペーストの粘度の経時変化の一例を示す[3]。図より，NA を用いた場合には，時間の経過に伴い粘度が増加するのに対し，PA を用いた場合にはほとんど変化がないことがわかる。このことより，石灰石微粉末という不活性な粉体を用いた場合には，図－1 および図－2 の NA および PA に対する粒子間ポテンシャルの概念から予想される経時変化の傾向に一致するものと考えられる。

図－4 に PA を用いたセメントペーストの粘度の経時変化の一例を示す[3]。図より，石灰石微粉末を用いた場合と違い，粘度は時間の経過とともに増加することがわかる。このことは，粘度の増加が粒子の接触点の増加によるものと考えた場合，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。セメントペースト液相中の硫酸イオンの影響[6]や水和の進行による高分子の埋没[7]により粒子間ポテンシャルが時間の経過とともに減少する方向に変化することも考えられる。

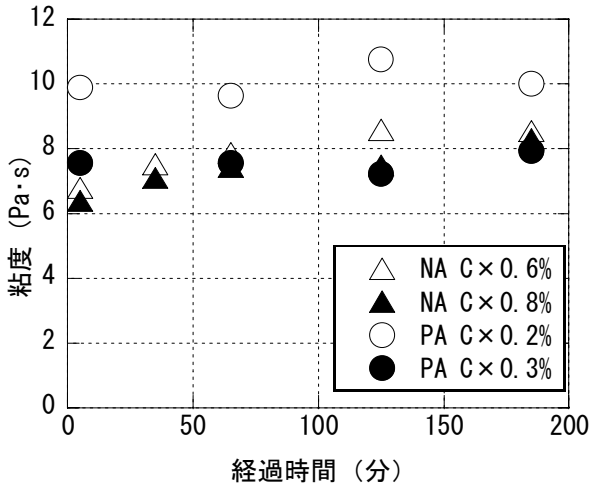
図－5 に，1 つの考え方として本研究で仮定した見掛けの粒子間ポテンシャルの概念を示す[3]. 理論的にはピークを示さない粒子間ポテンシャルがペースト液相中の硫酸イオンの作用や水和の進行により時間の経過とともに斥力が弱まり，ついにはピークを示すようになる。その経過時間内における平均的な見掛け上の反発ポテンシャルエネルギーが太線のように粒子表面近傍でピークを持つものとして示されると考えた。



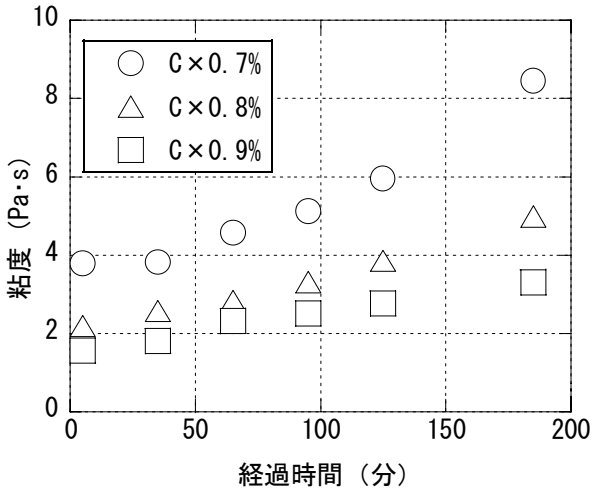
図－1　セメント粒子間ポテンシャル（NA）[4]



図－2　セメント粒子間ポテンシャル（PA）[5]



図－3　石灰石微粉末ペーストの経時変化[3]



図－4　セメントペーストの粘度の経時変化[3]

粒子間ポテンシャルエネルギーは引力と斥力の和で示され，その関数形は複雑になると考えられるが，既往の研究[8)]によると引力は粒子半径と粒子間距離の関数、斥力は粒子半径の関数となっていることから，図－5 の仮定した粒子間ポテンシャルエネルギーV を表すモデルとして式（1）に示す単純な関数形を仮定した。

$$V = \frac{a^2\delta}{H} \qquad (1)$$

ここに，a；平均粒子半径（m）

δ；セメントと高性能 AE 減水剤の相互作用に関わる定数（J/m）

以上のような考えに立ち，HI 理論による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[3)]。

$$\eta_p(t) = A\left(n_0 - \frac{n_0}{n_0\dfrac{2at\delta}{3\eta}\exp\left(-\dfrac{a\delta}{2kT}\right)+1}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (2)$$

ここに，n_0；セメントの粒子数（個/m^3）

t；時刻（s）

k；ボルツマン定数

（=1.38×10^{-23}J/°K）

η；水の粘度（Pa･s）

T；絶対温度（°K）

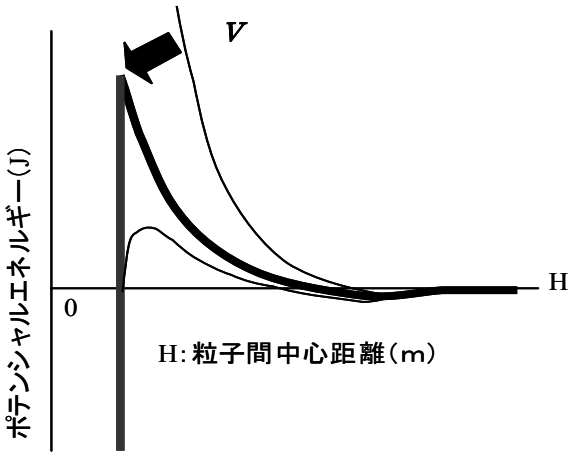
A；セメント粒子同士の 1 接触点における粒子間の粘度（Pa・s）

図－6 に式（2）による経時変化の予測の例を示す。図より，初期において実測値と予測値に不一致が見られる。これは式（2）の仮定においてセメントペーストの粘度はセメント粒子の接触のみによって決定されるとしたこと，セメント粒子は接水直後は完全に分散していると仮定したことの 2 点に問題があると考えられる。そこで，セメント粒子と水の接触による粘度の項η_{p0}を導入するとともに，練り上がり直後には PA の添加率によってはすでに凝集が発生している場合もあると考え，練り上がり直後の粒子数を n_1 とすることにした。これらの仮定を加えて改良を行った予測モデルを式（3）に示す。

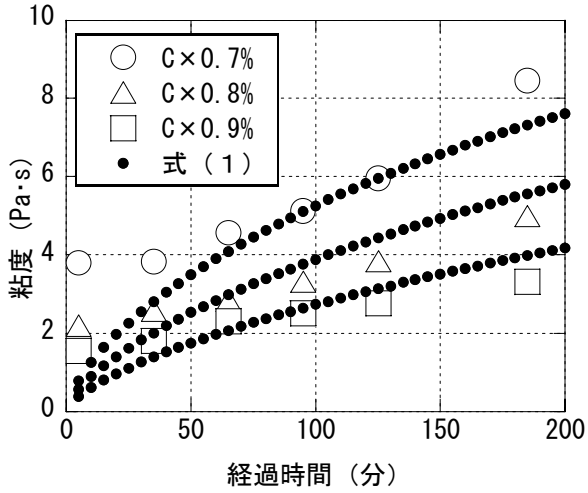
$$\eta_p(t) = A\left(n_0 - \frac{n_1}{n_1\dfrac{2at\delta}{3\eta}\exp\left(-\dfrac{a\delta}{2kT}\right)+1}\right)^{\frac{2}{3}} + \eta_{p0} \qquad (3)$$

3. 経時変化予測モデル中の未定定数の検討

式（3）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，水の粘度であり，温度が決まれば



図－5　粒子間ポテンシャルの仮定



図－6　式（2）による予測結果

表－1　セメントペーストの示方配合

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	1615	PA	0.2～1.0

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。

3.2　実験概要

(1) 使用材料と示方配合

セメントには普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm^3，比表面積 3420cm^2/g），混和剤にはポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤標準形(主成分：ポリカルボン酸エーテル系と架橋ポリマーの複合体)を使用した。表－1 にセメントペーストの示方配合を示す。水粉体容積比を 0.95 とし，混和剤の添加率は C×0.2～1.0%の間で，0.1%おきに 9 水準とした。

(2) 実験方法

ペーストの練混ぜはモルタルミキサを用いて行い，１バッチの練り混ぜ量は 3l とした．練混ぜ終了時を時刻 0 とし，0 分，30 分，60 分，90 分，120 分および 180 分でペーストフロー，B8U 型粘度計によるレオロジー定数，空気量および温度の測定を行った。ペーストフローの測定は，JIS R 5210 に示されるフローコーンを用い，突きや落下運動のない 0 打フローとした。なお，実験中の環境温度は 20℃で一定とした。

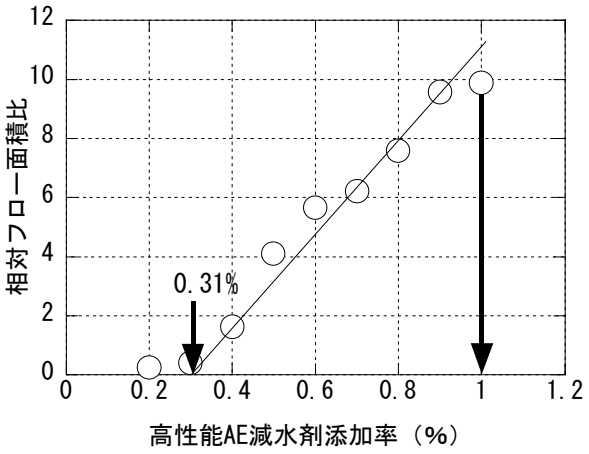
3.2　未定定数の決定

η_{p0} は式（３）において時刻 t=0 で n_0=n_1 すなわち，練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，すべてのセメント粒子が凝集し 1 次粒子が無くなった状況ができれば式（４）によって決定できる。

$$A = \frac{\eta_p(0) - \eta_{p0}}{(n_0)^{\frac{2}{3}}} \qquad (4)$$

図－7 に時刻 t=0 における高性能 AE 減水剤添加率と相対フロー面積比との関係を示す。山田ら [9] は，減水剤添加量を増加させてもほとんど流動性を示さない領域，減水剤添加量と比例的に流動性が増加する領域，添加量を増加させて



図－7　PA 添加率と相対フロー面積比との関係

も流動性の増加がもはや頭打ちとなる領域に分け，減水剤添加量と比例的に相対フロー面積比が増加する領域の直線式の傾きを分散効率，直線式の添加量軸との切片を限界添加量と定義し，減水剤の分散性能を示すパラメータとして提案している。完全に分散している状態や完全に凝集している状態（全ての粒子が互いに接触している状態）を実験的に確認するのは困難であるが、本研究ではこの限界添加量となる場合に完全に凝集している状態であり，流動性の増加が頭打ちとなりはじめる点を完全に分散している状態であると考えることにした。図より，完全に凝集している状態となる高性能 AE 減水剤添加率は 0.34%，完全に分散している状態の添加率は 1.0%と読み取ることができる。

図－8 に時刻 0 における高性能 AE 減水剤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，η_{p0}=1.53pa･s，と決定でき，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数関数で近似できると仮定すると 10.19pa･s と読み取れる。これを式（４）に代入することにより A=2.72×10^{-10}pa･s，と決定した。

A および η_{p0} が決定できれば，式（３）において t=0 とすることにより，式（５）により n_1 を決定することができる。ただし，この場合，任意の高性能 AE 減水剤添加率における練上がり直後の粘度を実験的に求める必要がある。

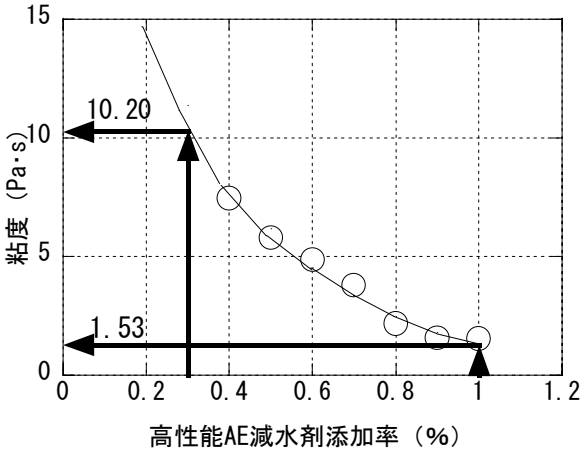
$$n_1 = n_0 - \left(\frac{\eta_p(0) - \eta_{p0}}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \qquad (5)$$

δは，セメントの成分と高性能 AE 減水剤との相互作用による吸着量や高分子の鎖長等，セメントの種類や高性能 AE 減水剤のタイプによって決まる定数であると考えられる。しかしながらδに関しては，未だ高性能 AE 減水剤やセメントのキャラクターから決定できる段階には至っていない。そこで，本研究では，式（3）中のδを実験定数として扱い，高性能 AE 減水剤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。

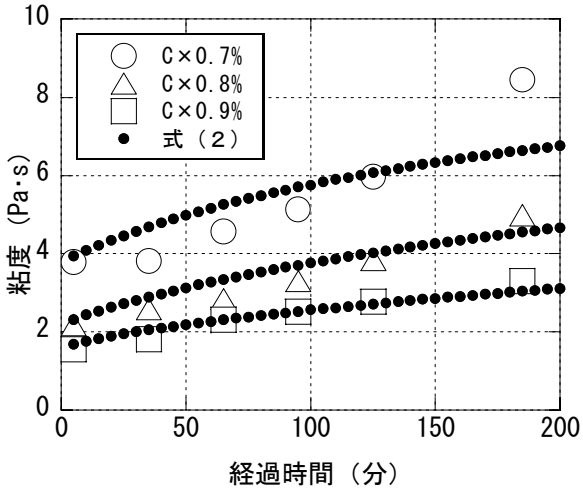
図－9 は，粘度の経時変化試験結果に，最小二乗法を用いて式（3）中のδを決定している様子を示したものである。δは，先述したように，セメントの成分，高性能 AE 減水剤の吸着量や高分子鎖長等から決まるものと考えられるが，ここでは，図－9 の結果から単純に普通セメントを用いた場合の高性能 AE 減水剤添加率 *Ad.*の関数として式（6）で与えられるものとして決定した。

$$\delta = (0.04 + 3.41\mathrm{Ad.}) \times 10^{-10} \qquad (6)$$

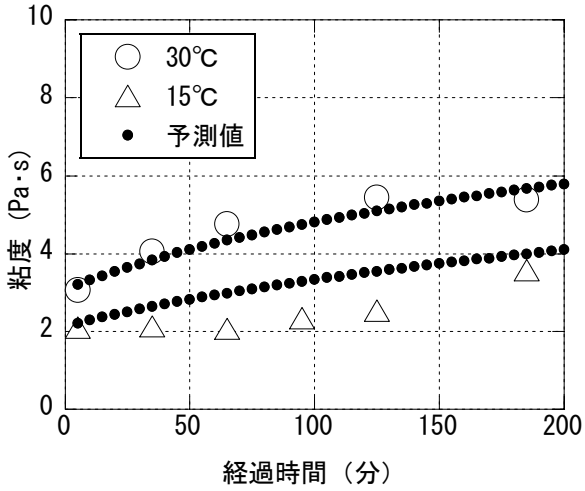
本研究において構築した予測モデルは，粘度の経時変化というマクロな現象から粒子間ポテンシャルに関する大胆な仮定を行って導いたものであり，ミクロなメカニズムの積み重ねから構築したものではない。またモデル中の重要な定数であるδも粘度の経時変化の実測値から逆解析的な手法によって求めたものである。このような工学的なモデルの妥当性の検証を行うためには，理論の妥当性の検証よりも，むしろ，実験条件が異なった場合への適用性を検討することが重要になると考えられる。本論文においては，一例として，温度が変化した場合への



図－8　PA 添加率と粘度との関係



図－9　最小二乗法によるδの決定



図－10　実測値と予測値との比較

式（３）の適用性を検討する。

図－10 は，同一の普通ポルトランドセメント，同一の高性能 AE 減水剤を用い，高性能 AE 減水剤添加率を 0.8%とし，温度を 30℃および 15℃にと変化させた場合の粘度の実測値と式（３）による予測値との比較を示したものである。図より，温度 30℃においては実測値と予測値は概ね一致しており，比較的高温の状態では，温度の違いに対して概ね適用できると考えられる。一方，15℃の場合の実測値は経過時間 30 分から 90 分まで粘度が時刻 0 より低下する傾向を示しており，その結果，予測値が実測値を大きく上回る結果となっている。ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた場合の特徴として，条件や配合によっては一時流動性が増加する場合もある。温度 15℃の場合にはこの特徴が出たものと思われる。本研究のモデルは,あくまでも粘度の増加が粒子の凝集によるものとする HI 理論をベースにポリカルボン酸系への拡張を図ったものであるため時間の経過とともに粘度が減少するような場合への適用は困難であると考えられる。ポリカルボン酸系の挙動の全てを完全に予測するためには凝集速度論に加えて予測モデル中への分散速度論の導入を今後検討する必要があると思われる。

4. まとめ

本研究は，すでに構築したポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたセメントペーストの粘度の経時変化予測モデルの改良を行うとともにその未定定数の決定を行ったものである。本研究において得られた結論を以下に列挙する。

(1)予測モデルの初期における不一致を改良するためにセメントと水の接触による粘度の項を付加するとともに練り上がり直後の粒子数を導入し，予測モデルを再構築した。

(2)モデル中の未定定数を実験的に決定する手法を示し，普通ポルトランドセメントと標準形の高性能 AE 減水剤を用いた場合の限定的な予測手法を提案した。

(3)温度が変化した場合の予測モデルの適用性について検討し，比較的高温においては概ね適用できることを示した。一方，比較的低温下で見られた粘度が時間とともに一時低下するという現象については，この予測モデルでは完全な予測が行えないことを示した。

参考文献

1)森博嗣，谷川恭雄，黒川善幸，岡崎浩徳：粘塑性空間要素法を用いた高流動コンクリートのコンシステンシー試験の流動シミュレーション，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.2，pp.391-396，2000.6

2)熊野知司，矢村潔，名倉健二：高流動モルタルの流動性の経時変化予測に関する一考察，材料，Vol.52，No.9，pp.1020-1025，2003.6

3)熊野知司，矢村潔，名倉健二，：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたセメントペーストの粘度の経時変化予測に関する考察，材料，投稿中（採択）

4)服部健一：スランプロスのメカニズムおよびその対策，材料，Vol.29，No.3，pp.240-246，1980.3

5）北原文雄：界面・コロイド化学の基礎，講談社，pp.120-128，1994

6)加藤弘義，吉岡一弘：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす硫酸イオンの影響，セメント・コンクリート論文集，No.52，144-151，1998.10

7）児玉和巳：高強度化のための材料－混和剤－，コンクリート工学，Vol.32，No.7，pp.23-27，1994.7

8）日本コンクリート工学協会材料設計支援システム研究委員会：材料設計とコンクリート構造物の性能に関するシンポジウム委員会報告，pp.197-213，1999.5

9）山田一夫，羽原俊祐，松久真人：作用機構から考えた高性能 AE 減水剤の分散能力を表す二つの作用パラメーター限界添加量と分散効率－，コンクリート工学論文集，Vol.10，No.3，1999.3