

セメント材の静粘度測定による硬化過程の観察

－音叉振動式粘度計にて観察される各種材料

の液体から固体への状態変化について－

社団法人 日本セラミック協会

『CERAMICS JAPAN』

2008年3月号投稿原稿

セメント材の静粘度測定による硬化過程の観察

副題) 音叉振動式粘度計にて観察される各種材料の
液体から固体への状態変化について

(株)エー・アンド・デイ 第一設計開発本部
出雲直人、織田久則 2007.11.30

概略) 音叉振動式粘度計により複数種類のセメントの硬化過程を測定しました。この測定から初期流動性及び、セメントの硬化過程へ与える材質、温度、水セメント比、周囲温度の影響について考察します。また、音叉振動式粘度計の測定原理及びこの方式の粘度計で測定される物理量についての検討と提案を行い、同時に音叉振動式粘度計により測定可能となった、色々な材料の液体から固体への変化過程の測定結果について報告します。

キーワード：音叉振動式粘度計、動粘度、粘度、静粘度^{*1}、粘度のJCSS

1) はじめに

弊社は電子天秤をはじめとする計量器及び計測機器の設計開発から製造、販売までを行う計量・計測の専門メーカーです。セメント業界では約20年前から、セメントの粘度測定を目的とした電磁駆動方式の音叉振動式粘度計^{*2,3}を世に出しています。この電磁駆動方式は、精密な電子天秤に利用されている電磁平衡式質量センサーと同様な構成要素を持っています。この為、その他の粘度測定方式とは比較にならないほど高精度な粘度測定が可能となり、水の1/3程度となる0.30mPa・s程度の低粘度から10,000mPa・sまでの高粘度領域までの連続測定が可能となっています。また、最近では最小2mlの容量にて、0.30mPa・sからの連続した粘度測定が可能となり、最大で100,000mPa・s相当までの粘度測定ができます。試料についても多成分構成となる複合材料を含め、あらゆる液体状材料の測定が可能となっています。

当初はセメントの粘度測定が製品開発の目標とされていましたが、現在ではエンジンオイルを含む潤滑剤、半導体の研磨剤、水性・油性インク、酸化第二鉄などの金属エッチング溶液、フラットパネル用液晶溶液、電子部品生産に必要となる接着剤・モールド剤の粘度から、接着剤など液体から個体への状態変化の測定に市場が拡大し、最近では清涼飲用水から人の血液、胆嚢液などの粘度、非イオン系界面活性剤の曇点測定に至るまで、粘度測定の対象分野が多様化しています。

今回、日本セラミックス協会より機会をいただき、改めてセメントの硬化過程を音叉振動式粘度計により測定してみましたが、既にセメントについての過去の技術データは、時間経過に伴う人の移動と会社の統廃合により失われており、セメント材質についての知識が欠乏した状況にてデータ取りを進めました。

このような背景から、本報告内容は計測計量器機メーカーから見た、計測技術を中心にした報告内容と割り切っていただき、セメント材料に関する知識が全く不十分であるところについては、止む負えない事と了解願います。測定データにはセメント以外に時間経過により液体から固体へ変化する材料の硬化過程、温度により状態変化する材料などについて添付し、粘度

測定から推測される物性変化についても検討を加えました。

2) 音叉振動式粘度計について

液体の粘度測定では、細管式粘度計、回転式粘度計が歴史もあり有名ですが、比較的新しい粘度測定方式となる振動式粘度計について簡単に説明します。

- 原理：振動式粘度計の原理は古くから提案されていました。^{*4,*5}しかし、実用化が難しく現実の製品化は20年程度前となります。当初液体中でのバネ系の減衰振動が、液体の粘性抵抗の影響を受けるとの考えから、減衰振動の特性を測定していました。その原理となる式は質量による慣性力、バネによる復元力、粘性抵抗による減衰力を含む1次運動方程式となり、その解から粘度と密度の積により減衰が支配されている事が理解されます。

振動子が周波数 f で振動する場合、液体から振動子が受ける機械的インピーダンス R_z は $R_z = A\sqrt{\pi f \eta \rho}$ となり、左式を構成する各内容は、

f : 振動周波数 (Hz)、 A : 振動片の両面の面積、 η : 液体の粘度、 ρ : 液体の密度となります。ここで、電磁駆動部が振動片に一定の振動速度 $Ve^{i\omega t}$ を与えている力を F と

すると $R_z = \frac{F}{Ve^{i\omega t}} = A\sqrt{\pi f \eta \rho}$ と表すことが出来ます。このことから一定振幅を維持

する為に必要となる電磁駆動部で発生力が、静粘度 (粘度 η と密度 ρ の積) に比例することがわかります。

- 音叉振動式粘度計の構造：音叉振動式粘度計も測定原理は古くから提案された振動式と同じです。しかし、振動式で問題となる振動により発生する起振力を、音叉構造とした2枚の振動子によりキャンセルし、共振系とする事でセンサとしての感度を上げ、また振動子の振幅を常に一定となるように制御し、液体の粘性抵抗と電磁部に発生する駆動力をバランスさせることに成功しました。この零位法と呼ばれる電磁平衡式天びんと同様な測定系を音叉振動式粘度計に生かし、その事により高感度でダイナミックレンジが広い粘性測定が可能となりました。

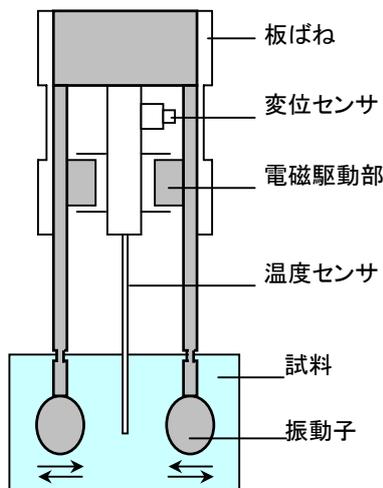


Fig 1. 粘度検出部の機構



Fig 2. 音叉振動式粘度計 SV-A

○測定される物理量(静粘度)について：既に上記運動方程式の解から明らかですが、振動式粘度計で測定される物理量は粘性抵抗となり、この粘性抵抗の内訳は粘度×密度から構成されています。仮に粘度×密度を”静粘度”と呼びますと、細管式粘度計の”動粘度”(粘度÷密度)、回転式の”粘度”、振動式の”静粘度”(粘度×密度)との位置付けとなります。ここで静粘度の提案を行いました。表現の詳細はともかく粘度測定に関わる機器と特徴、及び単位系は以下の様にまとめられます

- ① 液体を流路に沿って重力により流しその時間を計測し求まる動粘度
- ② 回転運動に伴い液体に発生する回転トルク差から直接求まる粘度
- ③ 液体中の振動子にかかる駆動力トルクから求まる静粘度

①呼称(日本語) (英語)	動粘度 Kinematic Viscosity	粘度 Viscosity	静粘度 Static Viscosity
②定義	粘度÷密度	粘度	粘度×密度
③SI 単位	m^2 / sec (平方メートル毎秒)	$\text{Pa} \cdot \text{s}$ (パスカル秒)	$\text{Pa} \cdot \text{s} \times \text{kg}/\text{m}^3$ (パスカル秒×密度)
④次元	L^2 / T	$\text{ML}^{-1} \text{T}^{-1}$	$\text{M}^2 \text{L}^{-4} \text{T}^{-1}$
⑤CGS 単位	St (ストークス)	cP (センチポアズ)	$\text{cP} \times \text{g}/\text{cm}^3 = \text{s v}$ (センチポアズ×密度)
⑥単位換算	$1 \text{m}^2 / \text{sec} = 10^6 \text{cSt}$	$1 \text{Pa} \cdot \text{s} = 10^3 \text{cP}$	$1 \text{Pa} \cdot \text{s} \times \text{kg}/\text{m}^3 = 1 \text{s v}$
⑦測定方式	細管式など	回転式	振動式
⑧粘度への変換	密度補正必要	—	密度補正必要

Table1：動粘度、粘度、静粘度の比較表 (参考資料*1)

○JCSS 規格化について：既に『粘度の JCSS 規格』は 2006 年 4 月に確立公開されました。この規格には粘度の標準液(校正液)、細管式粘度計、回転式粘度計、振動式粘度計の合計 4 つが JCSS 対象機器として記載され、それぞれ原理証明となる“モデルイクエーション”と粘度測定に関わる“不確かさ”の証明が終わっています。

詳しくは(社)製品評価技術基盤機構(NITE)^{*6}のホームページを参照願います。

3) 測定結果

音叉振動式粘度計で測定された結果について説明します。主に時間軸に対する静粘度の変化をグラフ化しています。特に説明をしない場合、文中では静粘度と粘度を意識せず“粘度”、“粘

度値”などと表記しています。また、使用している単位系は粘度の単位となる $\text{Pa} \cdot \text{s}$ を利用していますが、これは確立されていない新しい単位の使用は混乱を招くとの考えからで、試料の密度を $1\text{g}/\text{cm}^3$ と仮定して $\text{mPa} \cdot \text{s}$ で表記しています。

- ①振動式粘度計を利用してセメントの硬化過程を時間軸に対する粘度値の変化として測定しました。セメントの種類、硬化条件などをパラメータとした粘度値の測定から、

各材料の初期流動性と硬化過程について検討を加えます。

a) 各種調合済みモルタル材とセメントペーストの硬化過程について (Fig.3,4 参照)
 ホームセンターで売られている通称インスタントセメント、速乾セメント、急速硬化セメント、防水セメント及び、生セメントを購入し、各セメント材と推奨される量の水を混合し、その硬化過程を室温にて測定しました。これらのセメント材には砂、樹脂系結合材などが既に配合されており、硬化過程に大きな違いのあることが確認されました。なお、グラフでは調合済みセメントはすべてモルタル材と表記しました。使用した粘度計では 0.30~10,000mPa の連続測定が可能で、水との混合初期状態の粘度から表示可能な 12,000mPa 近くまでの粘度を時間軸を横軸としてグラフ化しました。それぞれのセメント材の硬化過程は大きく異なり、特にグラフのモルタルNo.1 は急速硬化との記載が製品に表記されており、硬化が非常に早い事が理解されます。データからは、測定スタート時 133mPa・s の粘度値が急速に上昇し、わずか 7,8 分で流動性が大きく変化し本機の測定可能限界となる 10,000Pa・s を超えています。またモルタルNo.2,3,4 では 30 分程度の時間では容易に硬化しないことが理解できます。セメントペーストでは水セメント比により初期流動性の異なることが理解されます。

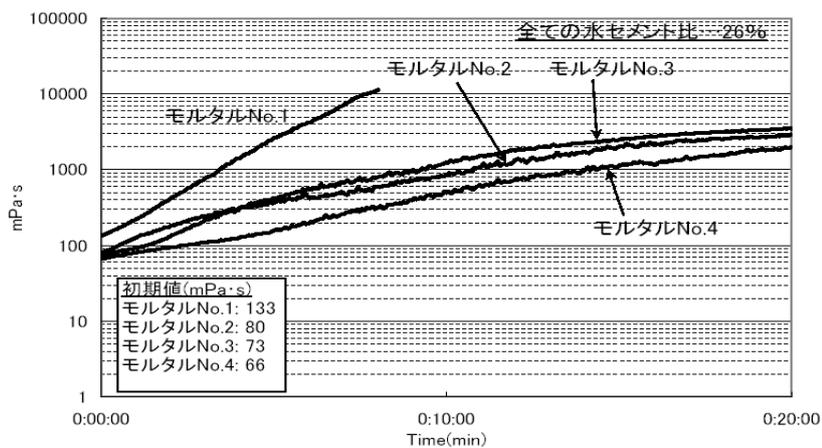


Fig. 3.各種モルタルの粘度変化

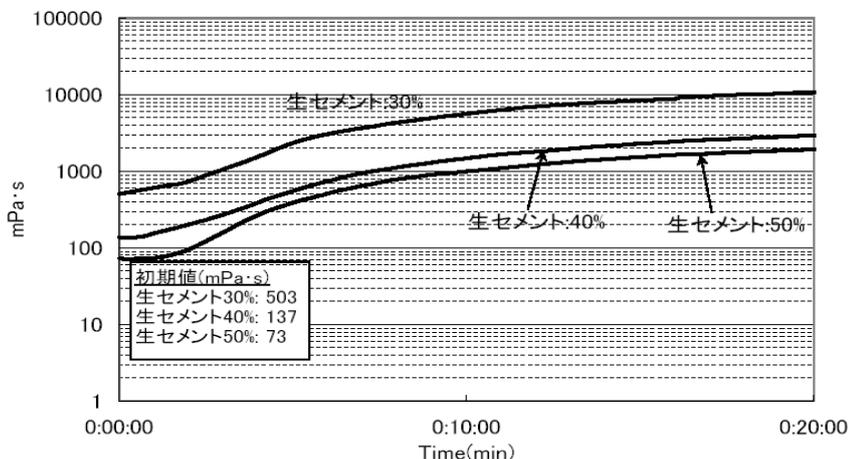


Fig 4.セメントペーストの粘度変化

b) 水との配合比違いによる硬化過程の差について (Fig.5 参照)

材料をモルタルNo.1に固定し、水セメント比を変えて硬化過程への影響を測定しました。水分が多いと初期粘度が低下し、硬化過程も遅れる事が理解できます。特に26%以下の水量となると急激に硬さが増し流動性の悪くなる事が理解されます。20%のグラフからは硬化過程に細かい粘度値のピークが複数発生しており、試料と直接接するセンサー部の振動子とセメント材の間で、スリップなどによると思われる突発的な粘度変化が観測されています。

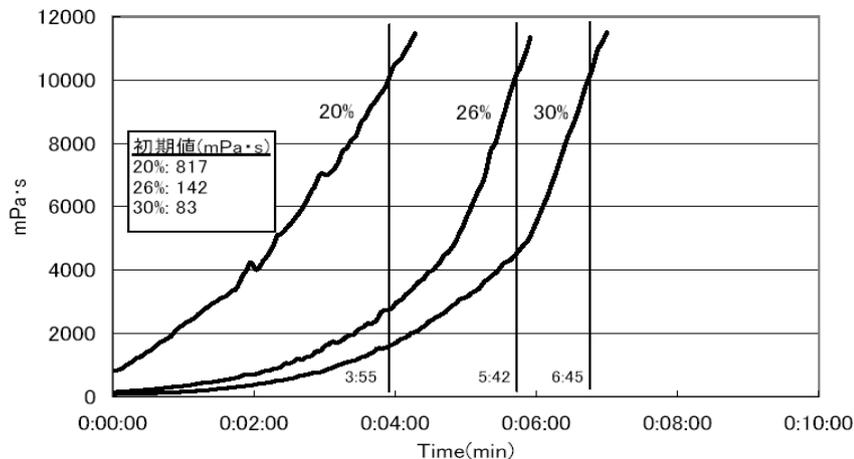


Fig 5.モルタルの水分率の違いによる硬化過程

c) 環境温度が硬化過程に及ぼす影響について (Fig.6 参照)

モルタルNo.1について、計測器と材料を恒温室に入れ、各設定温度下にて水とモルタルを混合し環境温度の違いによる硬化過程への影響を測定しました。既に言われている事ですが、10°Cの低温では硬化が遅く、また40°Cでは早い事が理解されます。この材料の場合、10°C倍原則は適応できず、温度変化分に対する硬化速度変化には累進性が薄いと判断されます。また、40°C環境下での硬化過程では、8000mPa·s付近において試料と振動子の滑りが原因と判断される、粘度値の変動が確認されます。

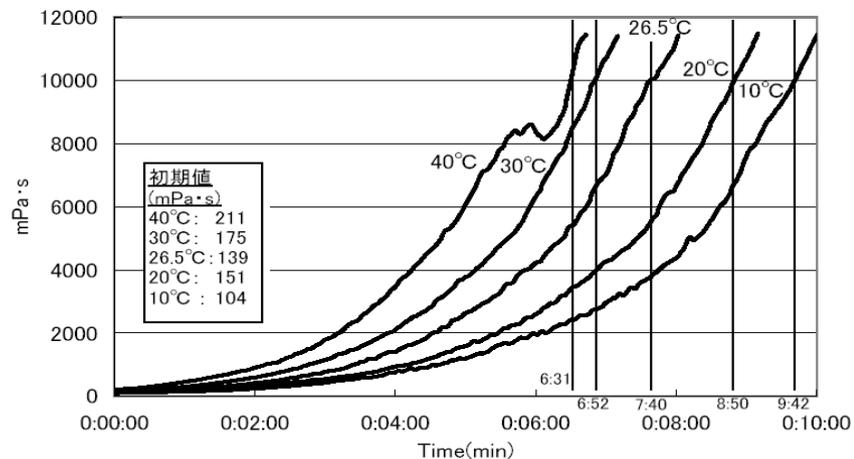


Fig 6.モルタルの環境温度の違いによる硬化過程

②セメント材以外の硬化過程測定について (参考資料*7)

a) 石膏の硬化過程について (Fig.7 参照)

水石膏比を 67、60、50%と変化させた場合の硬化過程を Fig.7 に表します。石膏の急速に硬化する過程及び、水石膏比により硬化する速度が大きく左右される事が理解されます。

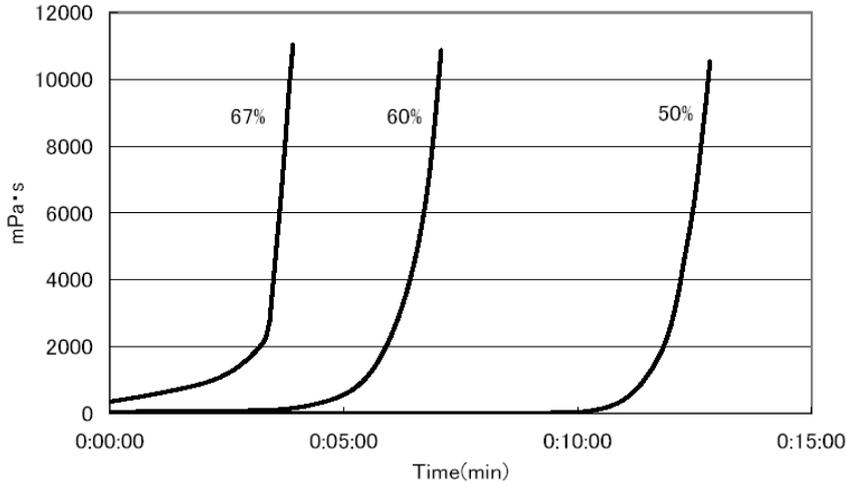


Fig 7.石膏の硬化過程

b) シリコーン接着剤の硬化過程について (Fig.8 参照)

一般的なシリコーン接着剤は硬化に長時間を必要とします。Fig.8 を見ますと、22 時間に渡るゆっくりした硬化過程が測定されています。このような長時間に及ぶ硬化過程の測定例は非常に珍しい測定結果と判断され、接着剤硬化時の物性評価と接着特性の設計に重要な測定方法であると判断されます。

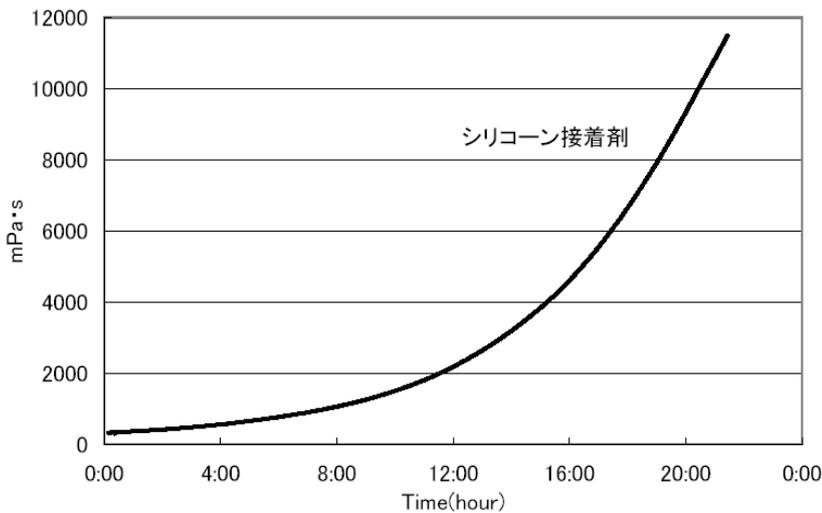


Fig 8.シリコーン接着剤の硬化過程

c) 卵白の温度硬化 (Fig.9 参照)

卵白を加熱し、蛋白質が不可逆に硬化する過程を測定しました。横軸に温度、縦軸に粘度をとったグラフ測定結果から、硬化過程は熱履歴により、①60℃までの熱による軟化、②60℃からの急激な硬化と③68℃付近での小さなピークを越え、④その後本格的に硬化する事が理解されます。小さな68℃付近のピークは、卵白に複数の硬化過程を持つ蛋白質が含まれている事を示唆しています。

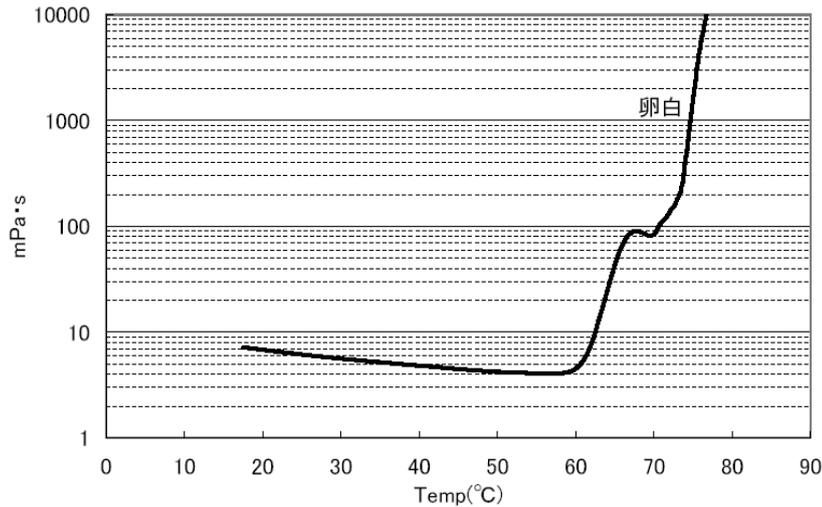


Fig 9.卵白の温度上昇に対する粘度の増加過程

d) ハンダフラックスの加熱によるゲル化点測定 (Fig.10 参照)

横軸に温度、縦軸に粘度をとりグラフ化すると70℃付近にて急激に粘度の変化する変極点となる温度があります。半田フラックスにも温度による相転移点があると推測されます。

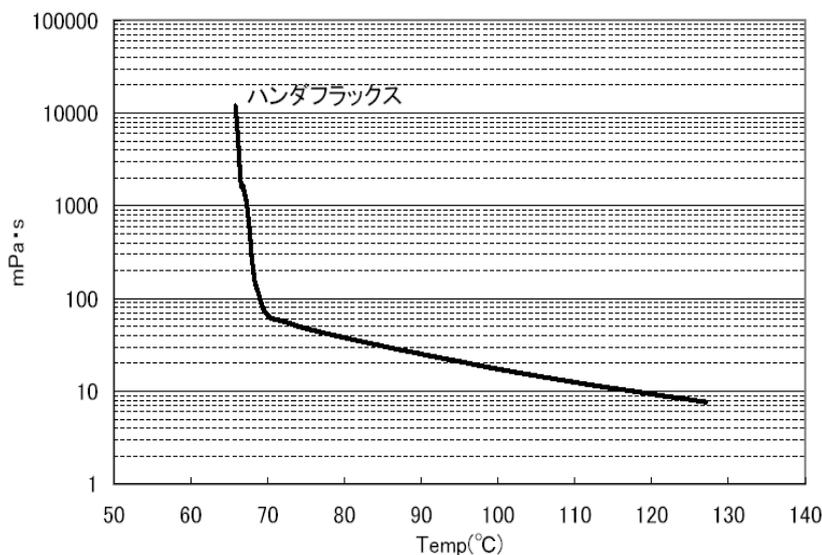


Fig 10.ハンダフラックスの加熱によるゲル化点測定

4) 考察

測定された粘度値の変化を基に、液体から固体までの硬化過程における各種材料の特性についてまとめます。

- 音叉振動式粘度計により計測される静粘度を測定することで、セメントの種類、水との配合比、硬化時の周囲温度の違いから、硬化時間と硬化初期の流動性を決定する粘度値に大きな違いのある事が確認されました。またこの事からセメント材の初期流動性の評価が可能となり、硬化過程測定による材料設計へのフィードバックが可能になると考えられます。
- その他の材質の硬化過程との比較から、通常のセメントの場合は硬化過程がゆるやかな事、素材が多成分構成となる複合材料となり振動子の動きに対する追従が悪く、試料と振動子間にすべりが発生し易い事が明らかになりました。この問題解決には振動子の持つ運動エネルギーの最小化(振幅減少)などにより、より広範囲なセメント材の静粘度測定が可能になると推測されます。
- 現在市販されている振動式粘度計では、ずり速度の変更ができません。潜在的な市場規模が未知ですが、粘弾性解析を目的とし振幅変化によるずり速度変更可能な機器の開発がなされれば、その時非ニュートン流体のより詳細な粘弾性解析が可能になると考えられます。

参考資料

- *1 『静粘度と振動式粘度計について』 第24回センシングフォーラム社団法人計測自動制御学会計測部会報告(㈱エーアンドデイ 出雲直人、小岩井淳志 2007年10月25,26日仙台市開催)
- *2 『高性能減水剤を添加したモルタルおよびセメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響』セメント・コンクリート論文集No.45,1991(P110) 秩父セメント(㈱中央研究所 名和豊春、大久保正弘、江口仁、
 - ・『音叉型振動式粘度計を用いたセメントペーストの流動解析』セメント・コンクリート論文集No.46,1992(P156) 秩父セメント(㈱中央研究所 石渡章介、大島秀明、石崎寛治朗
 - ・『組織と粒度分布を調整した高流動・高強度コンクリート用セメント』第2回超流動コンクリートに関するシンポジウム論文報告書集、1994.5 小野田セメント中央研究所 内川浩、羽原俊祐、平尾宙
 - ・『水中不分離性コンクリートのモルタルによる流動性評価』第20回セメント・コンクリート研究討論会 東京工業大学 大即信明、久田真
- *3 『実用工業分析』松山裕著、財団法人省エネルギーセンター、2002年1月30日、P67
- *4 『改定粘度』川田裕朗著、計量管理協会編、コロナ社、昭和33年11月20日、P134
- *5 『振動式粘度計で測定される物理量について』第23回センシングフォーラム 社団法人計測自動制御学会計測部会報告(㈱エーアンドデイ 出雲直人 2006年10月2,3日つくば市開催)
- *6 『NITE ホームページ』 <http://www.nite.go.jp/>
- *7 『A&D ホームページ』 <http://www.aandd.co.jp/> 以上