

論文 履歴現象を考慮した粘塑性流体の構成式に関する研究

山田 義智^{*1}, 富山 潤^{*2}

要旨：本研究は、フレッシュコンクリート等の粘塑性流体の流動特性を的確に表す流動構成式を提案し、流動解析に資する事を目的としている。ここでは、流動による流体の内部構造変化に着目し、非ビンガム流動および履歴現象を示す場合にも適応可能な流動構成式を提案した。提案した流動構成式の有用性の確認は、セメントペーストを用いた回転粘度計によるレオロジー試験により行った。提案する流動構成式は軟化性状や硬化性状等を表現できるとともに、粘塑性流体の履歴現象を合理的に表すことができた。

キーワード：レオロジー、流動構成式、非ビンガム流動、履歴現象、流動曲線

1. はじめに

近年、フレッシュコンクリートの流動特性をレオロジーの観点から合理的に評価する研究が盛んに進められている^{1) 2)}。

一般にフレッシュコンクリートの流動特性は、ビンガムモデルで表されるとされている¹⁾。しかし、フレッシュコンクリートは一種の高濃度サスペンションと考えることができ、流動によって流体内部の構造変化が起き、ビンガムモデルからその流動特性が乖離する場合がある。また、短時間では変化した内部構造は回復せず、非可逆的な履歴現象を示す場合も考えられる。従って、流動に起因する流体内部の構造変化を考慮した流動構成式を定式化することは、フレッシュコンクリートの複雑な流動特性を理解する為には必要な課題である。

著者らは、超過応力理論を用いてビンガム流体のみならず、様々な流動特性を示すフレッシュコンクリートに適用可能な流動構成式を示した³⁾。しかし、その流動構成式には流動により生じる内部構造変化に起因する履歴現象までは考慮されていない。

そこで、本研究では流動による流体内部の構造変化を考慮して、フレッシュコンクリート等の粘塑性流体の流動特性が、非ビンガム挙動や

履歴現象を示す場合でも適応可能な流動構成式を提案する。そして、セメントペースト試料を用いて回転粘度計によるレオロジー試験を行い、得られたデータによりレオロジー定数を同定するとともに、提案する流動構成式の有用性を確認する。

2. 履歴を考慮した粘塑性流体の構成式

2.1 超過応力理論による粘塑性構成式³⁾

Perzyna⁴⁾は、以下の様な超過応力理論に基づく粘塑性構成式を提案した。

$$\dot{\epsilon}_{ij}^p = \gamma \langle \phi(F) \rangle \frac{\partial Q}{\partial \tau_{ij}} \quad (1)$$

ここで、 γ は実験定数、 F は降伏関数、 ϕ は材料の流動性状態により決まる F の汎関数、 $\langle \cdot \rangle$ はMacauley括弧である。また、 Q は粘塑性ポテンシャルであり、 τ_{ij} は応力テンソルである。

本研究では、王ら⁵⁾が提案したように、粘塑性ひずみ速度が超過応力そのものに依存するとした。これにより、Perzyna型の粘塑性構成式では表現できないニュートン流体等の降伏値を持たない流体の流動特性も表すことができる。

流体の圧縮性を考慮する場合、関数 F にはドラッカー・プラガーの降伏関数(式(2))を用いることができる。

*1 琉球大学助教授 工学部環境建設工学科 博士(工学) (正会員)

*2 琉球大学助手 工学部環境建設工学科 博士(工学) (正会員)

$$F = aJ_1 + \sqrt{J'_2} - \tau_y \quad (2)$$

ここで、 J_1 は応力の第一不変量であり、 $J'_2 = \frac{1}{2} \tau'_{ij} \tau'_{ij}$ は偏差応力 τ'_{ij} の第二不変量である。また、 a は正の定数である。

式(2)を式(1)に代入し、かつ、粘塑性ポテンシャル Q と関数 F が等しいとする関連(連合)流れ則を適用すると、粘塑性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}^{vp}_{ij}$ は各々以下の式で表される。

$$\dot{\epsilon}^{vp}_{ij} = \gamma \left\langle \phi(aJ_1 + \sqrt{J'_2} - \tau_y) \right\rangle \frac{\partial(aJ_1 + \sqrt{J'_2} - \tau_y)}{\partial \tau_{ij}} \quad (3)$$

Macauley 括弧は次式で定義され、流動および不動の判定を表す。

$$\langle \phi(F) \rangle = \begin{cases} 0 & (F \leq 0) : \text{不動} \\ \phi(F) & (F > 0) : \text{流動} \end{cases} \quad (4)$$

ここで、汎関数 ϕ を関数 F のべき乗($\phi = F^n$)とすれば、 $F > 0$ で流動する場合、式(3)の粘塑性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}^{vp}_{ij}$ は以下の式で表される。

$$\dot{\epsilon}^{vp}_{ij} = \gamma(aJ_1 + \sqrt{J'_2} - \tau_y)^n \left(a\delta_{ij} + \frac{\tau'_{ij}}{2\sqrt{J'_2}} \right) \quad (5)$$

ここで、 δ_{ij} はクロネッカーデルタである。

回転粘度計や球引き上げ試験等、フレッシュコンクリート等の粘塑性流体を対象に行われる多くのレオロジー試験においては、粘塑性流体を非圧縮性として扱っている。また、関連流れ則を用いる限り、圧縮性流体を想定する構成式である式(5)からは、式(6)に示す体積膨張ひずみ速度 $\dot{\epsilon}^{vp}_{ii}$ が生じる事になる。

$$\dot{\epsilon}^{vp}_{ii} = 3a\gamma(aJ_1 + \sqrt{J'_2} - \tau_y) \quad (6)$$

しかし、本研究が最終的に対象とするフレッシュコンクリートにおいては、上述の体積膨張ひずみ速度に関する実験データは筆者の知る限り無く、降伏関数の圧力依存性に関するデータも少ないのが現状である。これらの観点から、本研究では粘塑性流体を非圧縮性で、かつ、応力の第一不変量は降伏条件に依存しないと仮定してミーゼスの降伏関数を採用し、式(2)および

式(5)において $a=0$ とした。従って、以下の数式展開では、非圧縮性およびミーゼス降伏条件を有する粘塑性流体を前提として理論を展開する。

2.2 履歴特性の考慮

フレッシュコンクリートはセメント・細骨材・粗骨材等の大小の分散粒子が混在する一種の高濃度サスペンションと考えられる。この内部構造は流動を経験することにより乱され、変化すると考えられる。この結果、後にセメントペーストのレオロジー試験で示すように、ひずみ速度(ずり速度)を上昇した後下降させると流動曲線の履歴は一致しないものとなる。

そこで、流動を経験することにより生じる内部構造変化を考慮した流動構成式とするため、流動特性を表す式(5)のべき乗数 n を過去に経験した最大ひずみ速度に依存させるとともに、移動する降伏曲面の中心位置ベクトルを表す背応力 α を導入して⁵⁾、粘塑性流体の非ビンガム挙動および履歴現象を表す。

べき乗数 n の値は流動状況の変化を表すものである。ここでは非圧縮性流体を想定して、べき乗数 n は粘塑性流体が過去に経験した粘塑性ひずみ速度の最大偏差成分 $\dot{\epsilon}'_{ij}$ の第二不変量の平方根 $I = \sqrt{I'_2} = \sqrt{\dot{\epsilon}'_{ij} \dot{\epsilon}'_{ij} / 2}$ に伴って変化するものとして、以下の関係を仮定した。

$$\frac{dn}{dI} = G(n) \quad (7)$$

ここで、 $G(n)$ は任意関数で、これを級数展開し、2次以上の項を省略した線形項のみを考えると式(7)は次式となる。なお、 a_0 、 a_1 は定数である。

$$\frac{dn}{dI} = a_0 + a_1 n \quad (8)$$

上式の一般解は次式となる。

$$n = \frac{a_0 + a_1}{a_1} e^{a_1 I} - \frac{a_0}{a_1} \quad (9)$$

ここで、 $I=0$ において、 $n=1$ とみなせる条件より、式(9)の定数 a_0 は0となる。これを式(9)に考慮すると n は次式で表される。

$$n = e^{a_1 I} \quad (10)$$

一方、背応力の偏差成分 α'_{ij} は過去に経験した粘塑性ひずみ速度の最大偏差成分 $\dot{\epsilon}'_{ij}$ に比例するものとして、次式で与えた。なお、次式において、 a_2 は比例定数である。

$$\alpha'_{ij} = a_2 \dot{\epsilon}'_{ij} \quad (11)$$

偏差応力 τ'_{ij} から背応力の偏差成分 α'_{ij} を減じた新たな偏差応力 $s'_{ij} (= \tau'_{ij} - \alpha'_{ij})$ を導入すると、偏差応力の第2不変量は $S'_2 = s'_{ij}s'_{ij}/2$ となる。式(5)において、上述の S'_2 , s'_{ij} を各々 J'_2 , τ'_{ij} に置き換えて、非圧縮性($a=0$)を仮定し、さらにべき乗数 n に式(10)を用いると、背応力を考慮した粘塑性ひずみ速度が次式で表される。

$$\dot{\epsilon}_{ij}^{vp} = \frac{\gamma}{2} \left(\sqrt{S'_2} - \tau_y \right)^{e_{nl}} \frac{s'_{ij}}{\sqrt{S'_2}} \quad (12)$$

上式を純せん断応力状態 ($\dot{\epsilon}_{xy} - \tau_{xy}$ 関係) で表すと次式となる。なお、 $\dot{\epsilon}_{xy}^{\max}$ は最大せん断ひずみ速度である。

$$\dot{\epsilon}_{xy} = \frac{\gamma}{2} \left(\tau_{xy} - \tau_y - a_2 \dot{\epsilon}_{xy}^{\max} \right)^{n1}, \quad n1 = \exp(a_1 \dot{\epsilon}_{xy}^{\max}) \quad (13)$$

上式より、回転粘度計で測定されるずり応力 $\tau (= \tau_{xy})$ とずり速度 $V (= 2\dot{\epsilon}_{xy})$ の関係は以下の式で表される。

$$\tau = (\eta V)^{n2} + \tau_y + \kappa_2 V_{\max}, \quad n2 = 1 / \exp(\kappa_1 V_{\max}) \quad (14)$$

ここで、 $\kappa_1 = a_1/2$, $\kappa_2 = a_2/2$, $\eta = 1/\gamma$ であり、 $V_{\max}$ は流動時に経験した最大ずり速度である。

図-1(a), (b)に示すように、式(14)の流動特性は κ_1 の値により、様々な流動性状を示す。 η は流動直後の塑性粘度を表し、 κ_2 の正負は流動後

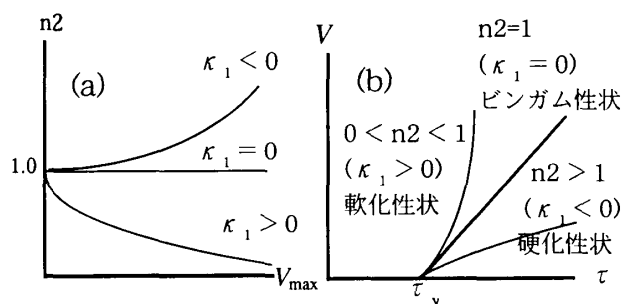


図-1 κ_1 と流動特性の関係

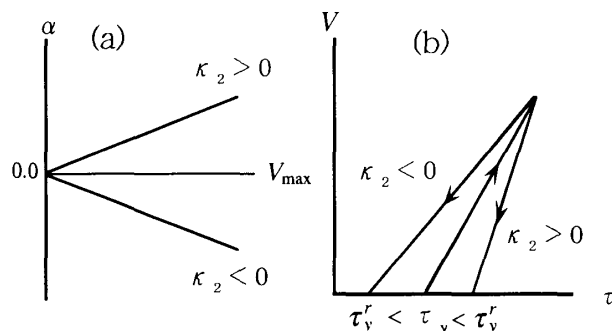


図-2 κ_2 と降伏値の関係

の降伏値 τ_y^r の増・減を決定する(図-2 参照)。

3. セメントペーストを用いたレオロジー試験による流動構成式の適用性確認

3.1 調査

本研究では、水セメント比55%, 45%, 35%のセメントペーストを試験試料とし、試料の練り上がりの体積は一定(1.563l)とした。セメントは、普通ポルトランドセメントを使用した。

セメントペーストの調合条件およびセメントの試験成績表(JIS R 5201, 5202, 5210による)を表-1, 表-2に各々示す。なお、セメントペーストの練りまぜ水には水道水を用いた。

3.2 試験方法

本研究では、セメントと水をモルタルミキサーにて45秒間攪拌させてセメントペーストを練り上げた後、500ml ビーカーに取り分け試料とした。各々のビーカー中のセメントペーストは、注水から30, 60, 90分経過後のレオロジー試験用の試料およびフロー試験用試料とした。

文献6)によると、セメントに注水後15分程

表-1 セメントペーストの調合表

W/C (%)	W (g)	C (g)
55	991	1802
45	916	2037
35	820	2341

表-2 セメントの試験成績表 (*メーカー提供)

密度 (g/cm ³)	3.16	酸化マグネシウム (%)	1.18
比表面積 (cm ² /g)	3250	三酸化硫黄 (%)	1.90
凝結水量 (%)	28.0	強熱減量 (%)	1.84
凝結始発時間 (h-min)	2-14	全アルカリ (%)	0.57
凝結終結時間 (h-min)	3-33	塩化物イオン (%)	0.006

度の範囲内では、 C_3S の水和反応やエトリンガイトの生成等が比較的活発に起こるとされている。本研究は、流動による粘塑性流体内部の構造変化に着目し履歴現象を論じているため、流動曲線の測定中に水和等による化学的な内部構造変化の影響が大きいと問題がある。そこで、本研究では、水和反応およびエトリンガイト生成の停滞する誘導期⁶⁾の状態にあると思われる注水から30、60、90分経過後の試料を用いてレオロジー試験を行い、流動による内部構造変化に伴う履歴現象のみが生じるよう考慮した。なお、試料は測定時間まで静置にて保管した。

セメントペーストのレオロジー試験には、内円板回転粘度計を用いた。回転粘度計において各試料は各々0.5、1.0、2.5、5.0、10.0、20.0、30.0、50.0、60.0、100.0rpmの回転速度を往復で経験させ、対応する粘性トルクを求めた。ここでは、この回転速度と粘性トルクをずり速度 $v(1/s)$ とずり応力 $\tau(Pa)$ に換算した。レオロジー試験は各試料につき3回ずつ行っている。本論文では、これら3回の平均値をデータとして用いた。なお、今回の測定では、0.5、1.0、2.5rpmの遅い回転速度に関しては、用いた回転粘度計の測定信頼の範囲外になったのでデータとして用いないものとした。

フロー試験は、JIS R5201のセメントの物理

試験方法のフローコーンを用い、無落下にて行った。この試験は、攪拌直後および注水90分経過後に行っている。

上述のペースト試料の作成、レオロジー試験およびフロー試験のいずれも、気温 $20 \pm 2^\circ C$ の同一室内にて行った。

3.3 実測結果と考察

レオロジー試験で得られた平均のずり応力とずり速度の関係と、今回提案した流動構成式(式(14))を用いてレオロジー定数 κ_1 、 κ_2 、 η および τ_y を同定する。ここでは、修正シンプレックス法⁷⁾を用いた逆解析により各レオロジー定数を同定している。得られたレオロジー定数の同定結果、ペースト温度および攪拌直後と注水90分経過後のフロー値を表-3に示す。なお、表中の τ_y^r は復路の降伏値を表しており、同定したレオロジー定数を流動構成式(式(14))に代入して求めることができる。

図-3には、表-3のレオロジー定数と流動構成式(式(14))を用いて流動曲線を描き、実測値と比較する。図-3において、実測結果で得られたプロット点を基に、水セメント比毎に流動性状の特徴を比較すると、水セメント比55%のペーストの場合は、往路のずり速度が約15(1/s)を超えた付近から急激にずり応力が低下し、極端な軟化性状を示している。また、復路は往

表-3 レオロジー定数の同定結果およびフロー値

試料名	$\kappa_1 (s)$	$\kappa_2 (Pa \cdot s)$	$\eta (Pa \cdot s)$	$\tau_y (Pa)$	$\tau_y^r (Pa)$	ペーストの温度($^\circ C$)	フロー値(mm)	
w/c55-30	0.0168	-0.1754	2.1655	4.801	0.187	24.2	t0	179
w/c55-60	0.0177	-0.1609	2.5166	4.232	0.000	23.3		
w/c55-90	0.0161	-0.1769	1.8481	6.217	1.565	22.8		171
w/c45-30	0.0023	-0.1572	1.3756	8.448	4.312	25.2	t0	123
w/c45-60	-0.0003	-0.1039	1.1708	7.115	4.393	24.2		
w/c45-90	-0.0008	-0.1014	1.1223	7.766	5.098	23.2		115
w/c35-30	-0.0032	-0.1564	1.2193	8.737	4.624	25.5	t0	109
w/c35-60	-0.0004	-0.1503	1.6731	6.539	2.586	24.5		
w/c35-90	-0.0026	-0.1809	1.3620	10.772	6.013	23.8		105

* 試料名例：w/c55-30（水セメント比-注水からの経過時間）

* t0：攪拌直後 t90：注水から90分後

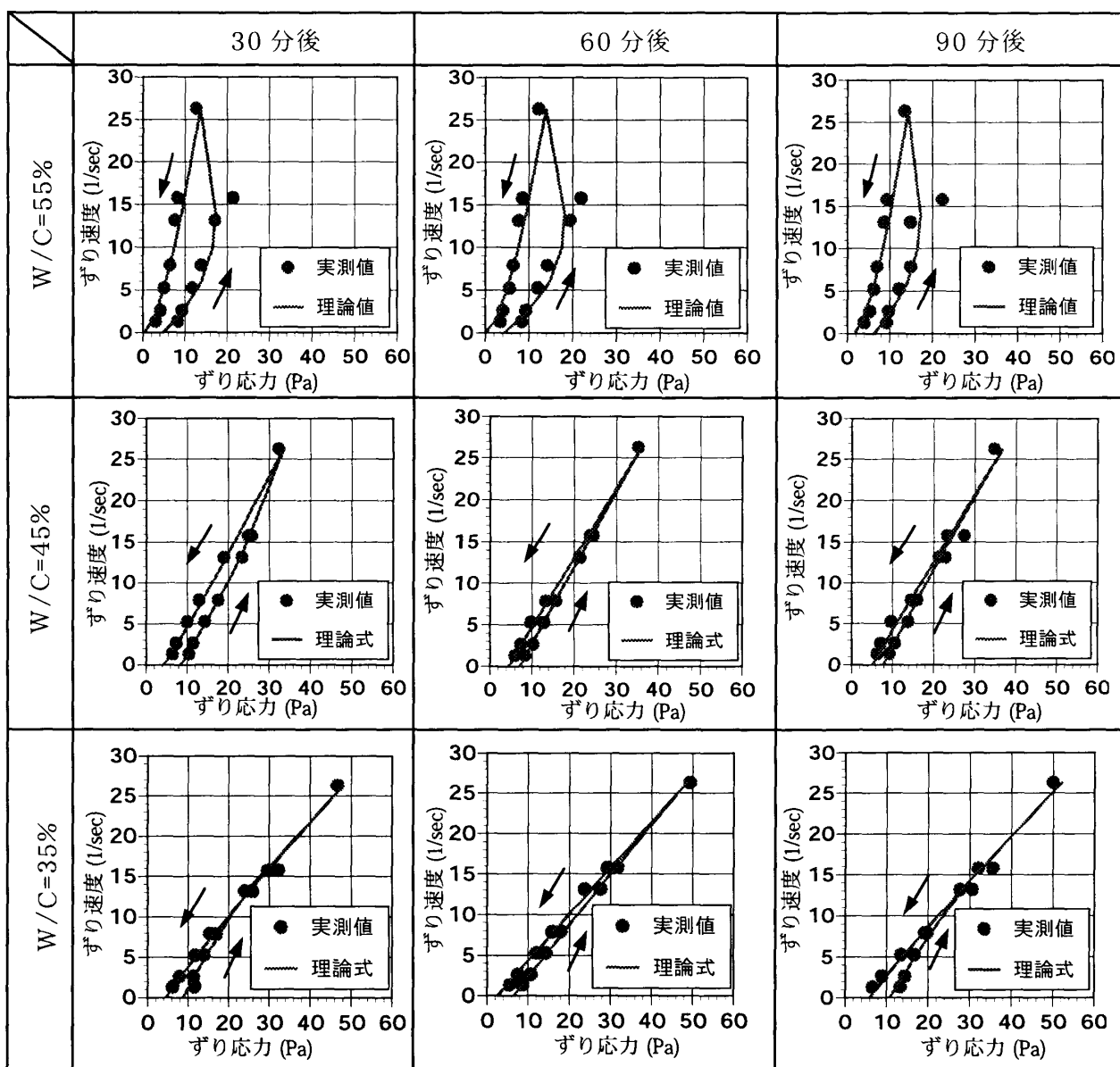


図-3 実測値と式(14)による流動曲線の比較

路の様な極端な軟化性状を示さず、緩やかなものとなっている。水セメント比45%のペーストは、往・復路ともほぼビンガム流体の性状を示している。水セメント比35%の場合は往路が硬化性状を示し、復路はビンガム流体に近い性状を示している。

提案する流動構成式(式(14))で描いた流動曲線は、実測値と一致するように求めたレオロジー定数を用いたものであるが、往路と復路で異なる流動性状についても表現でき、かつ、復路の降伏値が流動開始時の降伏値よりも低下する現象を表すことも可能にしている。従って、提案する流動構成式は有効であると言える。

図-4～図-7に同定したレオロジー定数を水セメント比毎に比較して示す。図-4は κ_1 と水セメント比の関係を示す。ここで、水セメント比が小さくなるにしたがい軟化性状($\kappa_1 > 0$)からビンガム性状($\kappa_1 \approx 0$)、そして硬化性状($\kappa_1 < 0$)へと流動性状が移行していることがわかる。図-5は κ_2 と水セメント比の関係を示す。これによると水セメント比45%ペーストの κ_2 が他の調合に比べて0に近く、流動による降伏値の低下が他の調合に比べて小さい事を表している。この調合の場合、流動による内部構造変化が小さいためビンガム性状を示し、かつ、降伏値の低下も少ないものと考えられる。図-6は η と水セメント比の関

係を示す。ここで、水セメント比55%の調合が他に比べて η 値が大きく、流動直後の塑性粘度が高く評価されている。この調合の場合、極端な軟化性状を示すため、実測値を式(14)で同定する際に、見掛け上流動直後の塑性粘度が高く評価されたものと推察される。水セメント比35%の調合は、水セメント比45%の調合に比べて η 値が大きくなっている。これは相対的にセメント量が多くなることによる粉体の抵抗、および注水15分までに生じたエトリングガイトの生成量等が影響していると考え

られる。この相対的なセメント量増加は降伏値 τ_y の増加にも影響を与えると考えられ、図-7にその結果を示す。これより、水セメント比が降伏値の増加にも影響を与えている事が分かる。

レオロジー定数の注水後の経過時間に伴う変化は、表-3に示すように降伏値を除いて多少のばらつきはあるものの、大きな変化は認められなかった。なお、降伏値についても注水90分後に若干の増加傾向が見られるが、その値は小さい。この事は、攪拌直後と注水90分後のフロー値の差が4mm~8mmと小さい事からも理解される。これらの理由は、本実験が水和等の化学的な構造変化の小さい誘導期を対象に実験を行っているからである。従って、本実験結果は、流動による内部構造変化に伴う非ビンガム挙動と履歴現象のみを実現していると考えられる。

4. まとめ

本研究は、流動に起因する内部構造変化を考慮して、流動時に経験した最大ひずみ速度に依存するベキ乗数 n および背応力 α を新たにレオロジー定数として導入し、流動特性が非ビンガム挙動や履歴現象を示す場合にも適用可能な流動構成式を提案した。この流動構成式は回転粘度計で測定したセメントペーストの流動特性を合理的に説明できた。従って、提案する流動構

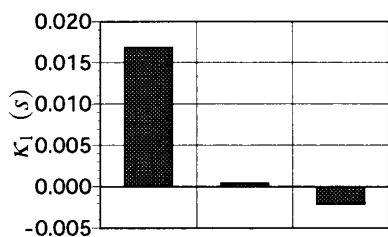


図-4 κ_1 とW/Cの関係

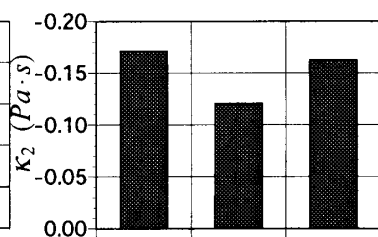


図-5 κ_2 とW/Cの関係

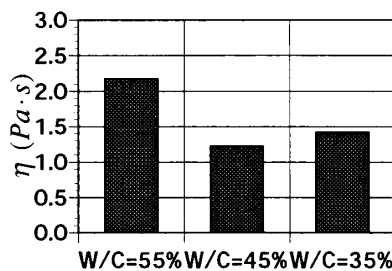


図-6 η とW/Cの関係

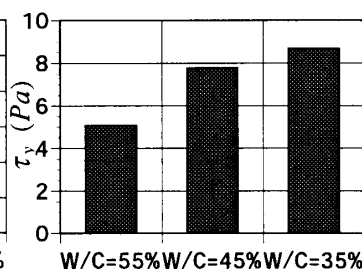


図-7 τ_y とW/Cの関係

成式は有効であると考えられる。

今後、水和反応等の化学的な構造変化の考慮や、モルタルおよびコンクリートにおける本流動構成式の有効性の確認が課題である。

謝辞

実験に協力頂いた桃原睦氏に感謝の意を記す。

参考文献

- 1) (社)日本コンクリート工学協会：フレッシュコンクリートの力学モデル研究委員会報告書，1996.4
- 2) 李柱国 他：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，日本建築学会構造系論文集，No.558, pp. 15-22, 2002.8
- 3) 山田義智 他：フレッシュコンクリートの粘塑性構成式とその流動特性に関する解析的検討，コンクリート工学年次文集 Vol.24, No.1, pp.855-860, 2002
- 4) Perzyna, P.: The constitutive Equations for work- hardening and rate sensitive plastic, Proc.Vibarrational Problems, Wrsaw, pp.281-290, 1963
- 5) 王志剛 他：溶融を考慮した粘塑性体の構成式とそれを用いた溶接過程の解析，日本機化学会論文集(A編)Vol.50, No.459, pp.1900-1908, 1984.2
- 6) 大門正機 編訳：(JME材料科学)セメントの科学-ポルトランドセメントの製造と硬化-，内田老鶴圃，pp.48-52, 1995.6
- 7) 大野公一，石田俊正：化学数学，マグロウヒル出版株式会社，1992