

論文 セメントペーストのレオロジー特性に関する研究

金城 賢作^{*1}・山田 義智^{*2}・富山 潤^{*3}

要旨:本研究は、ずり応力による懸濁液の内部構造破壊と回復の不均衡によって起こる時間依存性を有するレオロジー特性、即ちチクソトロピー性に関する基礎的な実験を、セメントペーストを用いて行った。ここでは、応力緩和曲線を用いて任意のひずみ加速度におけるずり応力とひずみ速度の履歴曲線を求める手法（応力緩和曲線法の一つ）を提案し、従来の有段速度変化法による履歴曲線と比較することで提案手法の有効性を検討した。

キーワード:セメントペースト、レオロジー、チクソトロピー、応力緩和曲線

1. はじめに

近年、コンクリート打込み作業の合理化の観点から、コンクリートの流動特性への関心が高まり、研究が盛んに進められている¹⁾。

ところで、フレッシュコンクリートの流動特性に、セメントペーストなどのマトリックスのレオロジー特性が影響を及ぼすことは論をまたない。セメントペーストの流動性の特徴として流体の内部構造²⁾の破壊と回復の不均衡によって生じるチクソトロピー性があり、流体自身の流速変化によってその流動特性が変化することが考えられる。打込み作業時にフレッシュコンクリート、またそれを構成するセメントペーストは様々な流速変化、即ちひずみ加速度を経験する。したがって種々のひずみ加速度を経験するセメントペーストのずり応力とひずみ速度の関係を把握することは、複雑なフレッシュコンクリートの流動特性を理解する上で必要である。

ここでは、回転粘度計を用いた実験によりセメントペーストのずり応力とひずみ速度の関係を求めた。この関係が応力緩和曲線であり、これを用いて任意のひずみ加速度を経験する流体のずり応力とひずみ速度の履歴曲線を求める手法（応力緩和曲線法の一つ）を提案した。この手法は、従来の方法（有段速度変化法）に比べ、

様々なひずみ加速度に応じたずり応力とひずみ速度の関係を求めることができ、数値解析への展開に有利である。

本論文では、この提案手法で得られた履歴曲線と従来の手法による履歴曲線とを比較することで、提案手法の有効性を検討する。

2. 実験方法

2.1 使用材料・調合

本研究では、試験試料であるセメントペーストの水セメント比を50%、35%の2種類とし、ペーストの練上り体積は一定とした。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、水は水道水を用いた。なお、混和材（剤）は用いていない。表-1にはセメントペーストの調合表を示し、表-2にセメント試験成績表を示す。

表-1 セメントペーストの調合表

W/C(%)	W(g)	C(g)	V(l)
50	239.4	478.7	0.39
35	205.3	586.5	0.39

表-2 セメント試験成績表（メーカー提供）

密度 g/cm ³	3.16	酸化マグネシウム %	1.35
比表面積 cm ² /g	3250	三酸化硫黄 %	1.9
凝結水量 %	28.2	強熱減量 %	1.67
凝結始発 h-min	2-19	全アルカリ %	0.55
凝結終結 h-min	3-33	塩化物イオン %	0.007

*1 琉球大学 理工学研究科環境建設工学専攻（正会員）

*2 琉球大学 工学部環境建設工学科教授 博士(工学)（正会員）

*3 琉球大学 工学部環境建設工学科助教 博士(工学)（正会員）

2.2 試験方法

本研究では、セメントペーストをモルタルミキサーで練上げた後、500ml ビーカーに取り分け試料とした。なお、練混ぜは、JIS R5201「セメントの物理試験方法」によるセメントペーストの練混ぜの機械練りによる方法を用いた。

セメント注水後の 15 分程度の範囲内では水和反応が比較的活発に起こるとされている。本研究は、流動によるセメントペースト内部の構造変化に着目しているため、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、流動による内部構造変化を主体に測定できるように、水和反応の停滞する誘導期³⁾の状態にあると考えられる注水から 30 分経過後の試料を用いてレオロジー試験を行った。

レオロジー試験は、TOKIMEC 社製の回転粘度計 (TV-20 形) を用いて行った。なお、今回の試験では各々の水セメント比、試験方法について、それぞれ 3 回ずつ試験を行い、その平均値で流動特性を評価している。

本実験では水和の影響を除くため、試料を 30 分間静置している。よって材料の上部と下部ではブリーディングによりレオロジー特性が異なることが懸念される。そこで本実験ではこの不均一性をなくすために、試料を測定前に、スプーンで左右の回転方向にそれぞれ 10 回ずつ攪拌することで、事前にブリーディングによる影響を取り除き、試料を均一なものとした。

2.3 回転粘度計

今回使用した回転粘度計 (写真-1 参照) はセメントペースト中でローターを回転させたとき、ローターに作用する粘性トルクを検出し、粘度に換算する測定器である。なお、今回提案する手法を用いてレオロジー定数の同定を行う際、使用ローターを考慮して、粘度計指示値 θ (%) をずり応力に、ローターの回転速度 N (rpm) をひずみ速度に変換する必要がある。ここでは、表-3 に示す変換表⁴⁾にて、ずり応力 τ (Pa) とひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ (1/sec) を得た。

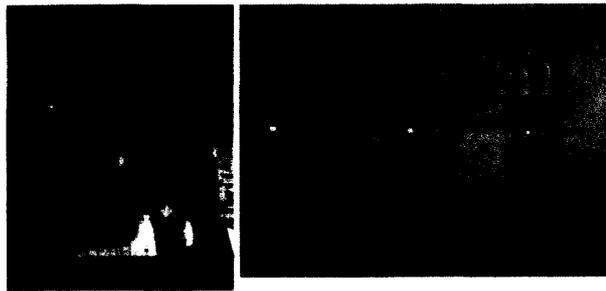


写真-1 回転粘度計と各ローター

表-3 レオロジー定数への変換表⁴⁾

特性値 \ ローター	H3	H4	H5
ずり応力 τ (Pa)	0.277 θ	0.536 θ	1.060 θ
ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ (1/sec)	0.266N	0.263N	0.261N

3. 有段速度変化法と応力緩和曲線法

3.1 有段速度変化法

ある回転速度から次の回転速度に切り替えるまでの時間を一定とし、対応する粘性トルクは切り替える直前に測定する。この手法を有段速度変化法 (以後 A 法) とする (図-1 参照)。この手法は従来よりセメントペーストなどのレオロジー定数を求める際によく用いられている⁵⁾。

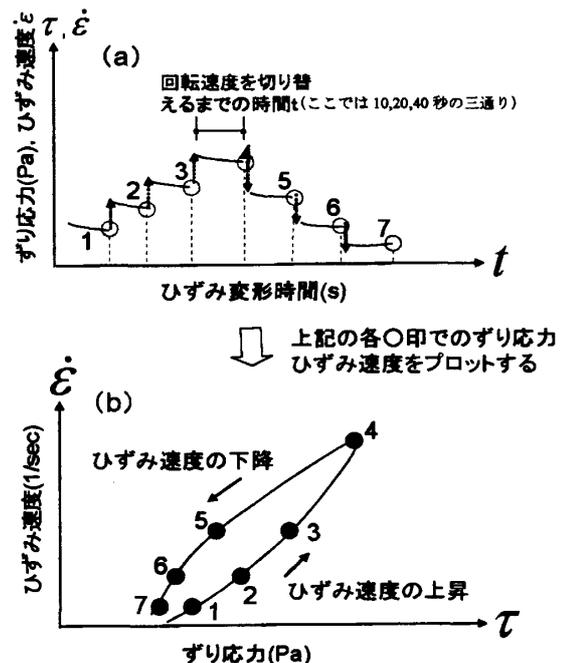


図-1 有段速度変化法による履歴ループ作成方法の概略

本実験では、回転速度の切り替え時間(t)を、10, 20, 40 秒毎の三通りで行った。なお、この方法においては回転速度が切り替わっても試料は同一のものを用いている。

3.2 応力緩和曲線

回転粘度計のローターを一定の回転速度で連続的に回転させ、粘度計指示値 θ を一定時間ごとに読み取り、各ひずみ速度毎にずり応力とひずみ変形時間の関係グラフを描く。この曲線が応力緩和曲線である(図-2, 3 (a) 参照)。なお、回転速度を変更する際にはその都度試料を取り替えて測定を行っている。

応力緩和曲線の情報をずり応力とひずみ速度の関係を示す履歴ループに変換する方法を応力緩和曲線法と称し、以下に示す二通りの方法を検討した。

1) B-I 法⁴⁾

この方法では、A法のひずみ変形時間に対応するよう回転速度切り替え時間(t)をまず決定する。ここでは10, 20, 40 秒の三通りとした。そして、図-2 (a) の応力緩和曲線を用いて各々の回転速度切り替え時間(t)に対応したひずみ速度とずり応力を求め、この関係を図-2 (b) の様にプロットし履歴ループに変換するという方法である。

2) B-II 法

この方法は、図-3 (a) に示している様に、応力緩和曲線で一定の時間間隔を任意に定め(ここでは10, 20, 40 秒の三通り)、定められた時間における、各ひずみ速度の値を求め、それに対応したずり応力の値を読み取り、得られたひずみ速度とずり応力の関係を図-3 (b) の様にプロットし履歴ループに変換するという方法である。

B-I 法は、A法に比べて対象となる各ひずみ速度を長時間経験することになる。一方、B-II 法は、対象となる各ひずみ速度の経験時間はA法と同じである。ところで、A法は同一試料を用いており、段階的にひずみ速度が切り替ることで様々なひずみ速度を経験するが、B-I, B

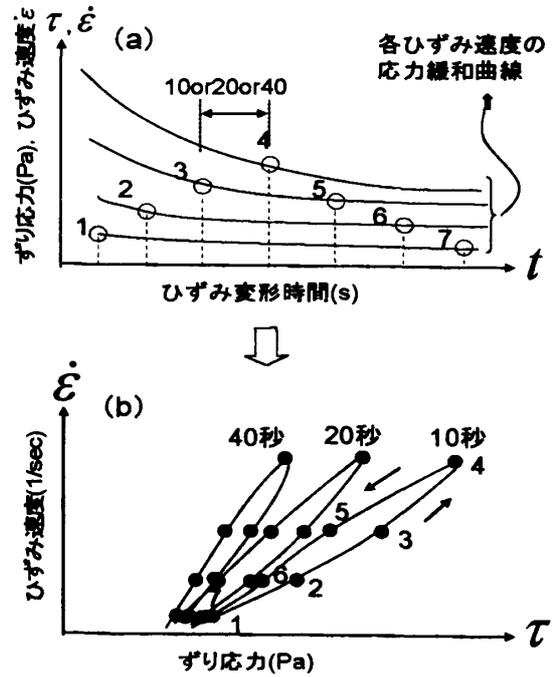


図-2 B-I 法による履歴ループ作成方法の概略

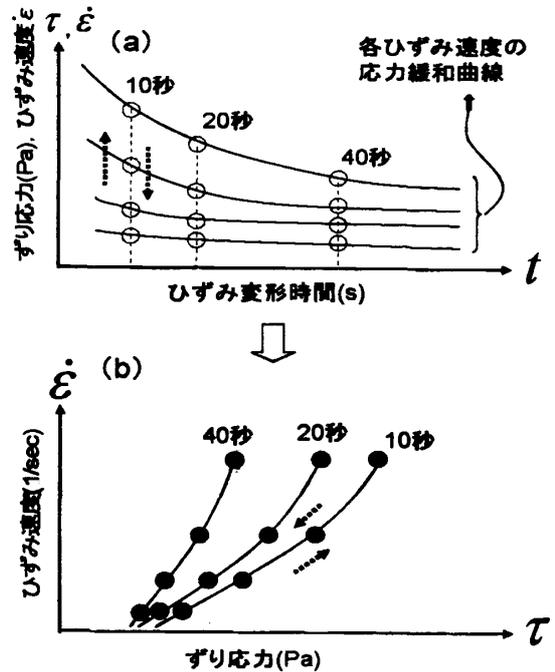


図-3 B-II 法による履歴ループ作成方法の概略

II 法では、各ひずみ速度毎に試料交換するため試料は一定のひずみ速度しか経験していない。また、図-2, 3より B-I 法では往路と復

路で履歴の違いを表現できるが、B-II法では表現できない。

4. 実験結果とその考察

図-4に応力緩和曲線を示す。ここで、(a)、(b)は各々W/C35%,50%の応力緩和曲線である。測定は、図-4中の凡例に示す10段階のひずみ速度（ローター回転速度：0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 50.0, 60.0, 100.0rpm）毎に行っており、測定時間は、約7秒から約127秒までの間で、5秒間隔である。

応力緩和曲線は、ひずみ変形時間が短いときはずり応力が大きく、時間が経過するほどずり応力が低下し、本実験の範囲では約100秒後にずり応力が一定値になる傾向が見られた。また、ひずみ速度が大きい場合や、W/Cが小さい場合にずり応力の変化が大きい。この理由は、W/Cが小さい場合はセメント粒子が密集しており、内部構造が形成しやすい。したがってこの場合、内部構造破壊の範囲が大きく、ずり応力の低下が著しくなるためと考えられる。このことから、応力緩和曲線はひずみ速度やW/Cに依存することがわかる。

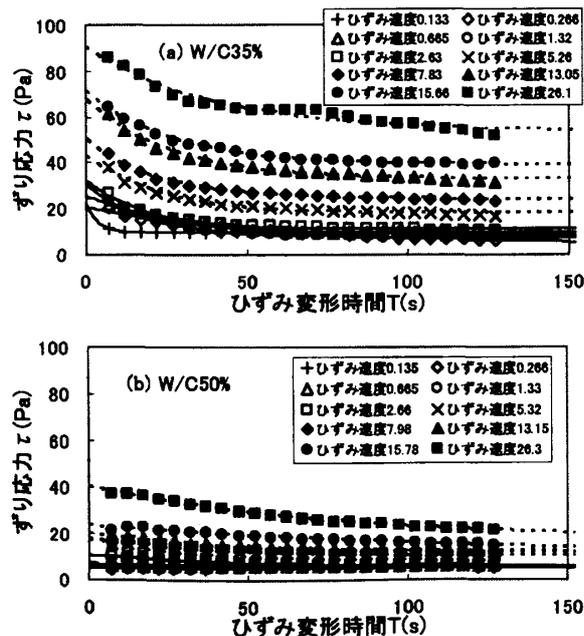


図-4 応力緩和曲線

応力緩和曲線は、実験による測定値を基に式(1)に示す指数関数式（ τ ：ずり応力、 T ：ひずみ変形時間）で近似した。なお、式(1)中の係数 a, b, c （表-4参照）の値は、ニュートン法の逆マトリックス計算を近似計算で代用する準ニュートン法(quasi Newton method)により実験値の近似を行うことで決定している。

$$\tau = a * \exp(-b * T) + c \quad (1)$$

ここで、係数 a, b, c はそれぞれ、ひずみ速度やW/Cに依存すると考えられる。

なお、文献6)によればチクソトロピー材料の応力は次式で表されるとしている。

$$\tau = \tau_n + \tau_s \quad (2)$$

ここで τ_n は、時間依存性をうける応力。 τ_s は、定常状態の値である。

式(1)の右辺第一項は式(2)の τ_n と対応し、式(1)の右辺第二項（係数 c ）は式(2)の τ_s と対応する。

次に、係数 a, b, c の値とひずみ速度の関係を示したものを図-5, 6に示す。ここで、図-

表-4 指数関数式の係数 a, b, c

	ひずみ速度(1/s)	a	b	c
W/C 50%	0.135	0.000	0.030	6.121
	0.266	0.000	0.053	5.498
	0.665	0.000	0.030	5.883
	1.330	4.506	0.004	2.572
	2.660	4.886	0.021	5.937
	5.320	7.353	0.023	10.003
	7.980	6.599	0.016	11.005
	13.150	8.413	0.023	11.927
W/C 35%	15.780	16.619	0.006	6.956
	26.300	23.945	0.012	16.188
	0.133	12.338	0.277	9.454
	0.266	15.881	0.019	4.623
	0.665	17.555	0.033	7.909
	1.320	23.029	0.054	7.493
	2.630	21.417	0.055	10.996
	5.260	25.195	0.043	17.542
	7.830	25.569	0.044	24.061
	13.050	34.510	0.038	32.660
15.660	32.203	0.039	38.956	
26.100	37.080	0.025	53.116	

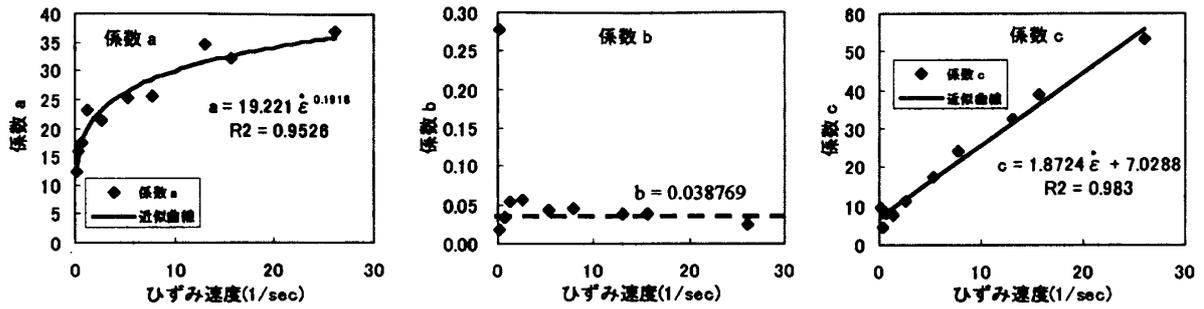


図-5 ひずみ速度と係数 a, b, c の関係 (W/C 35%)

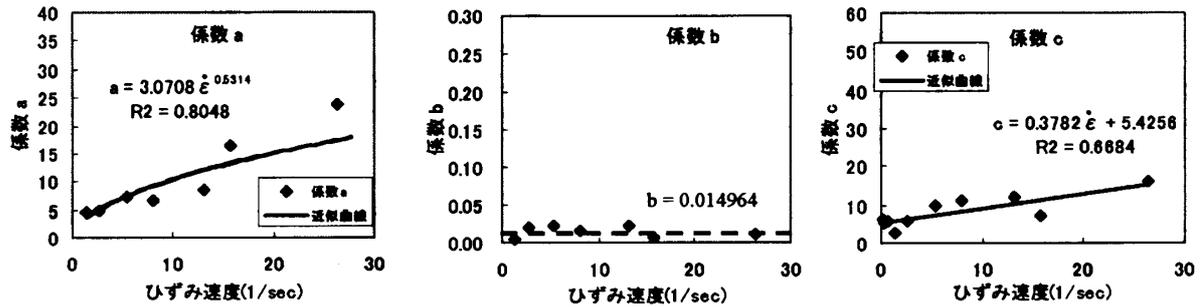


図-6 ひずみ速度と係数 a, b, c の関係 (W/C 50%)

5は W/C35%に対応し、図-6は W/C50%に対応している。

図-5, 6より、式(1)の係数 a, 及び c はひずみ速度の関係として、各々べき乗、線形関係で表わされる。また、係数 b は、応力の時間依存性を決定するものであり、これはひずみ速度に関わらずほぼ一定値(W/C35%の時 $b=0.038769$, W/C50%の時 $b=0.014964$)を示した。なお、W/C50%で、ひずみ速度が低い時(表-4の網掛け)は a 値が 0 となっており、b 値は意味を持たない。よってこの場合は c 値のみを評価した。

ひずみ速度と各係数の関係より、式(1)は式(3)のように整理される。

$$\left. \begin{aligned} \tau &= 19.221\dot{\epsilon}^{0.192} * \exp(-0.039T) \\ &+ 1.872\dot{\epsilon} + 7.029 \dots\dots\dots (W/C35\%) \\ \tau &= 3.071\dot{\epsilon}^{0.531} * \exp(-0.015T) \\ &+ 0.378\dot{\epsilon} + 5.426 \dots\dots\dots (W/C50\%) \end{aligned} \right\} (3)$$

式(3)の右辺第 2, 3 項は定常状態のずり応力-ひずみ速度関係を表している。特に第 3 項は降伏値となる。また、右辺第 1 項はひずみ変形

時間依存性を表わしている。

図-7, 8には、A 法による応力とひずみ速度の履歴曲線と式(3)を用いて B-I 法, B-II 法による履歴曲線を描き比較する。ここで、図-7, 8中の(a)は A 法と B-I 法, (b)は A 法と B-II 法による結果を示している。図中の記号付き曲線は A 法, 記号なし曲線は B-I 法, B-II 法による結果である。なお、B-II 法においては、式(3)中のひずみ変形時間 T の値に、ロータリー切り替え時間 t 値(ここでは 10, 20, 40 秒)を用いている。

図-7, 8よりロータリー切り替え速度が遅い場合と早い場合、即ち流動速度の変化(ひずみ加速度)が小さい場合と大きい場合では、応力とひずみ速度関係が異なっている。B-I 法, B-II 法はいずれも、この傾向を表現できている。

図-7, 8より、ロータリー切り替え時間 t が長い場合には B-I 法による履歴曲線が A 法と近くなり、t が短い場合には B-II 法による結果が A 法に近いものとなった。この理由として、B-I 法は試料の攪拌時間が長く、B-II 法は攪拌時間が短いことに起因しており、B-I, B-II

II法の攪拌時間の各々がA法の各時間 t での試料状態に近いと考えるとされる。

往路と復路の履歴曲線の差は、A法に比べ、B-I法はもとより、B-II法でも再現できていない。これは、A法は同一の試料による実験に対して、B-I、B-II法はいずれも異なる試料の組み合わせで得た結果であり、同一試料の経験したひずみ速度による影響の情報が欠落しているためと考えられる。

今後の課題は、上述の経験ひずみ速度の影響をB-I、B-II法に取り込むことや、W/Cの違いによるデータの補強を計ることである。

5. まとめ

- 1) 応力緩和曲線は、ひずみ速度やW/Cに依存する。
- 2) 式(1)の係数 a はべき乗、係数 c は線形関係で表わされ、また、係数 b は応力の時間依存性を決定するものであり、ひずみ速度に関わらずほぼ一定値を示す。
- 3) 流動速度の変化(ひずみ加速度)により、ずり応力-ひずみ速度関係は変化する。この関係をB-I、B-II法は数式で表現できる。これは、A法にはない特性であり、数値解析への展開において有利となる。なお、A法、B-I、B-II法の詳細は、3章に記している。
- 4) B-I、B-II法は、同一試料を用いているので、往路と復路の履歴曲線の差がA法に比べ再現できていない。これは、B-I、B-II法では同一試料の経験したひずみ速度による影響の情報が欠落しているためと考えられる。

参考文献

- 1) 例えば、谷川恭雄 監修：フレッシュコンクリートの流動特性とその予測，セメントジャーナル社，2004.9
- 2) 松本孝芳：分散系のレオロジー，高分子刊行会，p.11,1997.8
- 3) 大門生機 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)，

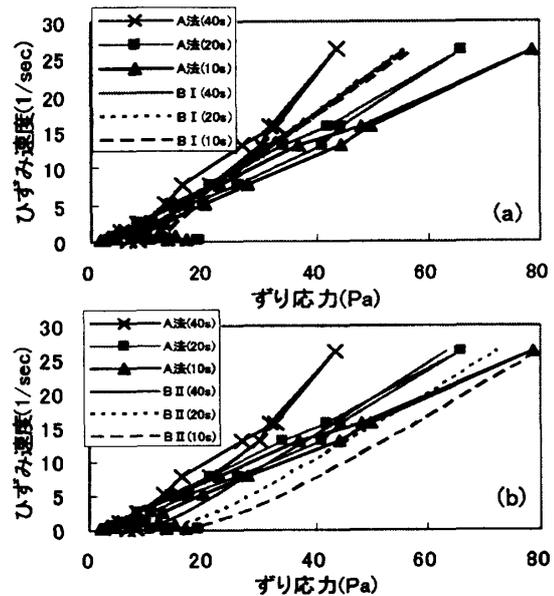


図-7 A, B-I, B-II法による履歴曲線の比較 (W/C 35%)

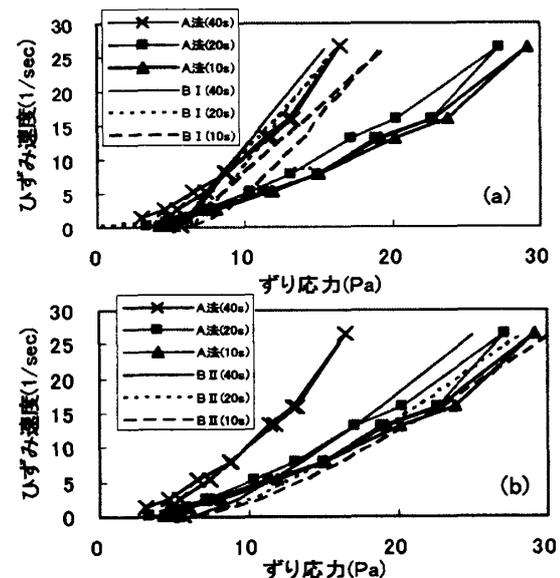


図-8 A, B-I, B-II法による履歴曲線の比較 (W/C 50%)

内田老鶴圃, pp.48-52,1995.6

- 4) 東機産業：回転粘度計による粘性測定の実際，1980
- 5) 山田義智，富山潤：履歴現象を考慮した粘塑性流体の構成式に関する研究，コンクリート工学年次論文，Vol.25, No.1, pp.899-904, 2003
- 6) 中江利昭 監修：レオロジー工学とその応用技術，フジ・テクノシステム，pp.534-535, 2001.1