論文 二重円筒間のセメントペーストの流動特性と粒子分散系の流動速度 分布に関する研究

山崎 慈生*1·岸 利治*2

要旨:回転数を段階的に変化させてセメントペーストの応力時刻歴を測定した結果,測定時の円筒間距離に より流動曲線のヒステリシス挙動が異なることが分かった。この挙動の違いは流動場における速度分布の相 違に起因すると考え,各種粒子分散系の二重円筒間における速度分布の測定事例に基づき流動場の特性を考 察した。その結果,粒子分散系の流動場の特性として,せん断流動域と非せん断流動域に分かれ,その境界は 急であること,速度分布が100秒以上に渡り変化することおよび異なるロータ速度間で速度分布形が相似と なることを確認した。

キーワード:セメントペースト,ヒステリシス,流動場,速度分布

1. はじめに

フレッシュコンクリートをはじめとしたセメント系材 料の流動性は材料,配合および練混ぜ条件等に応じて複 雑に変化する。またセメント系材料の流動性はせん断速 度やせん断時間に依存して変化し,これらはセメント系 材料の流動現象を特徴付ける重要な性質である。

流動性のせん断時間依存の変化はチクソトロピーと 呼ばれ,せん断による構造破壊と静置による構造形成か らなる可逆的な現象であると理解されており,セメント ペーストの場合にはせん断によるセメント粒子凝集体間 のリンクの破壊に起因する構造破壊と,セメント構成鉱 物の水和による構造形成として説明されている¹⁾。

一方で、回転粘度計と粒度分布計を組み合わせた装置 を用いてセメントペーストの粘度測定中の粒度分布の時 間変化を観測した研究²⁾によると、粘度は時間とともに 減少するのに対し、粒度分布はせん断速度に依存して小 粒子径側あるいは大粒子径側に変化することが報告され ており、流動性の増加と粒子サイズの減少は必ずしも対 応しない可能性が考えられる。

また回転粘度計を用いて回転数を 60 秒ごとに段階的 に変化させて計測した,高性能 AE 減水剤添加量の異な るモルタルの見掛けせん断速度とせん断応力の関係は, 流動曲線をビンガム流動近似により算出した場合に,減 水剤添加量の異なる流動曲線群が負の領域において焦点 を結ぶという規則性を持ち,さらにこの焦点位置は回転 数切り替え後からの経過時間に応じて変化することが報 告されている³⁾。この見掛けせん断速度とせん断応力の 負の領域における焦点位置の動的な変化は,流動速度分 布の動的変化に起因すると推察されているが,詳細は不 明であり,流動場の特性に関する考察が必要である。

これらを踏まえると、セメント系材料の流動性の示す

時間依存性について,従来の凝集体の分散による解釈に 加えて,流動場の時間変化という観点からの考察が有効 であると考えられる。

そこで本研究では二重円筒間の流動場の特性に関す る理解を深めることを目的として、回転粘度計の円筒間 距離を変化させてセメントペーストを測定し、円筒間距 離が流動曲線のヒステリシスに影響を与えるかどうかを 確認するとともに、各種粒子分散系の二重円筒間におけ る速度分布を核磁気共鳴画像法(MRI)により測定した 過去の研究例を整理し、セメントペースト等の粒子分散 系の流動場の特性を考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

表-1 に使用材料を示す。また配合は表-2 に示す通り である。水セメント比は既往研究³⁾と同様とし, 混和剤 添加量はモルタル用フローコーンにより測定した0打ペ ーストフロー値が275mm程度となるように定めた。

2.2 試料作製

試料作製には JIS 準拠のミキサーを用いた。手順は既

表-1 使用材料

練混ぜ水	上水道水
セメント	普通ポルトランドセメント
	(密度:3.15g/cm ³ ,比表面積:3490cm ² /g)
混和剤	ポリカルボン酸エーテル系高性能 AE
	減水剤

表-2 配合

水セメント比	27%
混和剤添加量	0.9%(対セメント重量)

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 (学生会員)

*2 東京大学 生産技術研究所 人間・社会系部門 教授 博(工) (正会員)

往研究³⁾を参考に,セメントを10秒間空練り後,高性能 AE 減水剤を混入した練混ぜ水を投入して2分間練混ぜ, その後容器内部に付着した材料及び底部に沈殿した材料 を20秒間手練によって混練し,さらに2分間練混ぜるこ とで行った。さらに練混ぜ完了後30分間静置し,その後 15秒間再攪拌することで測定に用いる試料を作製した。 なお練混ぜ時のミキサーの回転速度は全て低速とした。

試料は後述する 4 ケースの実験条件に対しそれぞれ 3 サンプルの合計 12 サンプルを作製し,粘度測定時のフロ ー値は 260mm~290mm, 試料の温度は 21±1℃であった。 2.3 回転粘度計によるせん断応力時刻歴の測定

回転数と測定時間をコンピュータ制御可能な内円筒回 転型の回転粘度計(東機産業製TV-35形粘度計 図-1) を用いてせん断応力時刻歴を測定した。本研究では流動 場に着目するため,図-2に示すように使用するロータ および外円筒の形状を変化させて,円筒間距離を1.1mm から9.2mmの4ケース設定し,各々のケースについて3 サンプルずつ測定を実施した。測定は図-3に示すよう に60秒ごとに回転数が上昇し,その後同様に下降する測 定ステップのもとで行った。なお回転数の切替えは3秒 かけて行われる。回転数のステップごとの値はロータ外 縁での周方向速度が各ケースについて一致するように, THH1とbinについては1rpmから30rpmとし,THH2と THH4についてはそれぞれ1.4倍,2.2倍の値を設定した。

また、本粘度計は B 型粘度計であるが、THH1、THH2 および THH4 の外円筒は粘度計本体に固定可能であり、 二重円筒を模擬して測定した。bin の外円筒には市販の サンプル管瓶を用い、台座に目印を施すことでロータ軸 と外円筒軸が一致するように工夫した。bin の応力値の 校正は、ニュートン流体であるハチミツを用いて THH1 の粘度計測値を基準として簡易的に実施したが、本論で は応力値自体ではなくヒステリシスの有無に着目するた め、応力値自体の信頼性は劣るものの考察に含めた。

3. 実験結果および考察

3.1 応力時刻歴の測定結果

各円筒間距離における応力時刻歴の測定結果を各ケー ス1サンプルずつ図-4に示す。THH1とTHH4ではデ ータのばらつきが比較的大きいが,概ね回転数の上昇過 程では時間経過とともに応力が減少し,下降過程では時 間経過とともに応力が増加する傾向が見られた。この傾 向は既往研究の結果^{3),4)}と整合する。データのばらつき については円筒間距離の短いTHH1とロータ径の小さい THH4で影響が大きくなっており,この原因としては本 研究で用いた粘度計のロータ軸が完全に固定されていな いことから回転に伴い若干の軸のブレが発生することが 考えられ,円筒間距離が短いTHH1とロータが小さく比



較的軽量である THH4 において軸のブレの影響が大きく 現れた可能性が考えられる。

このばらつきの影響を軽減するため、以降の考察には 各ケース3サンプルずつ測定した応力時刻歴をそれぞれ 平均して算出した時刻歴(図-5)を用いることとした。 3.2 流動曲線に関する考察

図-5 に示した応力時刻歴から各測定ステップにおけ る最後の5秒間のデータを平均して算出したせん断応力 と、各測定ステップにおける見掛けせん断速度の関係を プロットし流動曲線を算出した。見掛けせん断速度の算 定には JIS Z8803 に従い、式(1)を用いた。

$$\dot{\gamma} = \frac{2\Omega}{1 - (R_1/R_2)^2} \tag{1}$$

ここに, γ:見掛けせん断速度(1/s), Ω:角速度(rad/s), R₁: ロータ半径(mm), R₂:外円筒半径(mm)である。また流動 曲線を回転数上昇過程と下降過程に分け,流動曲線のヒ ステリシスループを描いた。結果を図-6(a)から(d)に示 す。各プロットは左端が 1rpm,右端が 30rpm に対応する。

(1) 見掛けせん断速度とせん断応力に関する考察

見掛けせん断速度は各ケースで値が大きく異なるに





も関わらず,同回転数におけるせん断応力は概ね同程度 であった。これは見掛けのせん断速度が二重円筒間にお けるニュートン流動を仮定して導出された速度分布に基 づいて計算されているため,非ニュートン流動を示すセ メントペーストの速度分布と乖離しており,円筒間距離 が大きいものほどロータ壁面でのせん断速度を過小評価 するためと考えられる。またセメント系材料の場合,流 動場表面の観察から容器内全域が流動しないことも指摘 されており⁵,回転粘度計による流動特性の評価におい ては流動場の速度分布に関する考察が不可欠である。

(2) 流動曲線のヒステリシスに関する考察

上昇過程と下降過程のヒステリシスは、円筒間距離の 最も小さい THH1 では下降過程と上昇過程がほぼ一致す るのに対し、それ以外では下降過程が上昇過程よりも下



図-7 セメントペースト表面の流動状況

側に位置し、ヒステリシスループを描いた。しかしなが ら凝集体の分散による流動性の増加という解釈に基づけ ば、せん断速度の最も大きい THH1 で最も凝集体の分散 が進行し、ヒステリシスの影響が大きくなることが考え られ、この考え方では結果を説明できないと考えられる。 ここで、本研究では流動場の速度分布の観点からヒス





テリシス挙動の相違を説明できないかと考えた。THH1 では流動域が狭いため, 上昇過程・下降過程ともほぼ全 域が流動していると考えられ、同じロータ速度の場合に 速度分布形がほぼ同一となる。一方で円筒間距離が広い 場合には, 上昇過程では流動域が徐々に拡大していき, 速度分布はロータ壁面付近のせん断速度が大きくなる。 下降過程では、流動域が上昇過程より広い状態から徐々 に減速していくためロータ壁面付近でのせん断速度が小 さくなる。つまり同一ロータ速度における速度分布形の 相違に起因してヒステリシスが現れるという可能性を考 えた。流動域の幅に関して,図-7に bin を用いて別に 測定した SP1.2%のセメントペースト表面の流動状況を 示すが, 30rpm でもロータから 4mm 程度の流動にとどま り、本実験でも THH1 以外では全域が流動しないと考え られる。しかしながら、本実験では速度分布を実測して いないため、上記解釈の妥当性を検証するには至ってい ない。そこで、以降では各種粒子分散系の速度分布の実 測事例に基づき,流動速度分布の特性について検討する。

4. 速度分布の実測事例に基づく流動場の特性の考察 4.1 既往文献の整理

表-3 にレビューを実施した文献をまとめた。これら は核磁気画像共鳴法(MRI)を用いて二重円筒間における 各種材料の周方向速度分布を計測したものである。



(1) せん断流動域と非せん断領域の存在

W/C35%のセメントペーストの二重円筒間における速 度分布を図-8 に示す¹¹⁾。ロータ半径 40mm,外円筒半 径 60mm である。速度分布はロータ壁面から半径方向に 次第に減少して行き、回転数に応じてロータから一定の 距離で流動が停止していることが分かる。またこのよう な流動域と不動域の存在はベントナイト懸濁液 6,7),8), W/C50%のセメントペーストやシリカ懸濁液 ⁷⁾, ポリス チレン粒子懸濁液 10などの各種粒子分散系においても 確認されている。一方,図-9 にアクリル樹脂(PMMA) による測定例を示す⁹⁾。軸からの距離が 2.5mm から 4.3mmの部分が二重円筒間の領域であるが、図中rcで示 されている点を境に、半径方向に速度が減少するせん断 流動域と、半径方向に速度がほぼ一定の"plug like"な領域 が確認されており、これはせん断流動域外の速度が必ず しも0ではないことを示している。これらから、粒子分 散系の流動場はせん断流動域と非せん断流動域に分かれ ることが確認された。

(2) Critical shear rate の存在

図-8 の速度分布において、せん断領域と非せん断領 域の境界における速度分布の傾きが0ではないことが確 認されており、この境界における速度分布の傾きは Critical shear rate と呼ばれている^{11),12)}。図-10にW/C35% のセメントペーストの二重円筒間における速度分布の各



回転数に対する Critical shear rate の値を示す¹¹⁾。Critical shear rate は回転数によらずほぼ一定の値をとることが確認されている。また、この急激なせん断領域と非せん断領域の遷移は、同様に他の文献においても確認されているが⁷⁾、ビンガムモデル等の降伏値を持つ一般的なモデルではこの急激な変化が再現されないことが指摘されている¹¹⁾。一方、後述するように、速度分布の時間変化の観点からは、図-8 の状態が定常状態といえるかどうかは不明瞭であることから、せん断流動領域と非せん断領域の境界の急激な変化については存在すると考えられるが、Critical shear rate を議論するに当っては流動場の定常性を確認する必要があると考えられる。

4.2 時間変化に関する考察

図-10にW/C35%のセメントペーストの二重円筒間に おける回転数51.5rpmの場合の速度分布の30分間の時刻 歴を示す¹¹⁾。なお計測はpre-shear として134rpmで2分 流動させた後に回転数を51.5rpmに落として行われてい る。また図-8は図-11における100秒時点の速度分布 に対応する。速度は30分間に渡り変化しているが,筆者 らは、100秒以前の挙動をチクソトロピー、100秒以降の 挙動を不可逆変化であるAging effect と区別し、100秒時 点を定常状態とみなしている¹¹⁾。またベントナイト懸濁 液の場合の速度分布の変化を図-12に示す⁸⁾。計測は 60rpmから回転数を10rpmに落として行われており、時 間経過とともに流動域が狭まることが確認できる。

これらの結果を考察すると、ベントナイト懸濁液の場



図-13 W/C35%のセメントペーストの速度分布の近似



図-14 ベントナイト懸濁液の定常状態速度分布⁸⁾



合には20分に渡り速度分布の変化が継続しており、セメ ントペーストの結果を100秒時点で定常とみなすことに ついては明確な理由がないと考えられ、速度分布は100 秒以上に渡り緩慢に変化することが考えられる。またこ れらの結果は回転数を減速させて計測した結果であり、 水和の影響も受けていると考えられる。一方で速度の上 昇過程については今回整理した文献からは不明であるが、 速度分布が下降過程とは異なり非常に早く定常になると 考える特別な理由は見当たらず、上昇過程においても同 様に長時間の変化が発生するものと推察される。

4.3 速度分布形に関する考察

速度分布の形状に関しては,流体の力学構成則である べき乗則モデル⁷⁾や,構造パラメータを導入したチクソ トロピーモデル^{8),12)}に基づく近似が試みられている。本 研究では速度分布の形状が単純な二次関数でも近似可能 との仮定のもと、W/C35%のセメントペースト ¹¹⁾および ベントナイト懸濁液 ⁸⁾の速度分布を二次関数で近似した。

図-13 にセメントペーストに対する近似結果を示す。 なお近似対象範囲に関する事前検討の結果,両端10%を 含めた場合二次関数,べき乗則とも近似精度が比較的悪 かったことから当該データを除外した。図より両者とも 観測値をよく再現するが,残差分散の平均値で比較する と二次関数は2.69E-06,べき乗則は3.13E-06 となり若干 ではあるが,二次関数がより精度よく観測値を再現した。

図-14 にベントナイト懸濁液の定常状態における速 度分布を示す⁸⁾。また図中の直線はチクソトロピーモデ ルによる予測値である。80rpm のデータに対する近似精 度が低いが,これは 80rpm では全域が流動しており, 60rpm 以下と状況が異なるためと考えられる。そこで 80rpm と 60rpm 以下で区分し,流動端からの距離を横軸 に取り直して速度分布をプロットし二次関数による近似 を行った(図-15)。図-15 からわかるように 60rpm 以 下では一本の二次関数で近似でき,このことから全域が 流動しない状態では回転数の異なる速度分布形が相似と なることが考えられる。一方で 80rpm の場合には速度分 布形は全体として上側に位置しており,全域で流動速度 が増加することが考えられる。

以上,本研究では既往研究に基づいて流動場の特性に 関する考察を実施し,その特徴を整理した。これらは降 伏挙動を示す粒子分散系の特徴と考えられ,セメントペ ースト等の流動現象の理解や流動モデルの構築に当りこ のような流動場の特性を考慮する必要があると考えられ る。流動曲線のヒステリシスの相違に関しては,流動場 の特性として速度分布が緩慢に変化することから,前述 した解釈が可能であると考えられるが,実際には速度分 布の変化は試料の物性の変化と関連していると推察され, 原因の断定には詳細な検討が必要であると考えられる。

5. まとめ

本研究の結論を以下に整理する。

- (1) 円筒間距離の違いにより流動曲線のヒステリシス 挙動が異なることを明らかにし、この挙動は速度分 布の動的変化に影響を受けるものと推察した。
- (2)各種粒子分散系の二重円筒間における流動速度の 測定事例について既往文献を整理し、流動場の特性 を以下のように整理した。
- a) 流動場はせん断流動域と非せん断流動域に分かれ, その境界では速度分布は0ではない傾きを持つ。
- b) 速度分布は100秒程度あるいはそれ以上の時間をかけて緩慢に変化する。
- c) 速度分布形は二次関数で近似することが可能であり, また全域がせん断流動していない場合には異なるロ

ータ速度間で速度分布形が相似となる。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 15K14011 の助成を受けたもので す。

参考文献

- Banfill, P. F. G. and Saunders, D. C.: On the viscometric examination of cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.11, No.3, pp.363-370, Jan.1981
- Yim, H. J., Kim, J. H., Shah, S. P.: Cement particle flocculation and breakage monitoring under Couette flow, Cement and Concrete Research, Vol.53, pp.36-43, Nov.2013
- 松本利美,岸利治:ビンガム流動近似したフレッシュモルタルが示すレオロジー挙動の焦点性,コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1051-1056,2015
- Roussel, N.: Steady and transient flow behavior of fresh cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.35, No.9, pp.1656-1664, Sep.2005
- 5) 村田二郎, 菊川浩治:まだ固まらないコンクリート のレオロジー測定法に関する一提案, 土木学会論文 報告集, Vol. 284, 1979.4
- Raynaud, J.S. et al.: Direct determination by nuclear magnetic resonance of the thixotropic and yielding behavior of suspensions, Journal of Rheology, Vol.46, No.3, pp.709-732, May.2002
- Coussot, P. et al.: Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials, Physical Review Letters, Vol.88, No.21, 218301, May.2002
- Roussel, N, Le Roy R., Coussot, P.: Thixotropy modelling at local and macroscopic scales, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol.117, No.2-3, pp.85-95, Feb.2004
- Wassenius, H. and Callaghan, P. T.: NMR velocimetry studies of the steady-shear rheology of a concentrated hard-sphere colloidal system, The European Physical Journal E, Vol.18, pp.69-84, Sep.2005
- Huang, N. et al.: Flow of wet granular materials, Physical Review Letters, Vol.94, No.2, 028301, Jan.2005
- Jarny, S. et al.: Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry, Cement and Concrete Research, Vol.35, No.10, pp.1873-1881, Oct.2005
- 12) Jarny, S. et al.: Modelling thixotropic behavior of fresh cement pastes from MRI measurements, Cement and Concrete Research, Vol.38, No.5, pp.616-623, May.2008