

論文 温度履歴を考慮した表面エネルギー理論に基づくセメントペーストの乾湿変化による体積変化に関する研究

角田 洋^{*1}・大下 英吉^{*2}

要旨：乾湿変化によるセメント・コンクリートの体積変化現象は，細孔組織中の相対湿度変化とそれによる表面エネルギー変化に影響を受ける。従来の体積変化予測モデル¹⁾における単位面積あたりの表面エネルギー変化は，等温状態を仮定した状態に対して適用可能であった。本研究では，温度がセメント・コンクリートの体積変化に及ぼす影響を熱力学に基づき考察し，温度履歴を考慮した表面エネルギー変化式を定式化した。さらに，それに基づき仮想的な温度履歴を体積変化予測モデルに導入し，モルタルの乾燥収縮挙動に関し解析シミュレーションを実施した。

キーワード：表面エネルギー，吸脱着速度，温度履歴，飽和蒸気圧

1. はじめに

実環境下に置かれたセメント・コンクリートは，その外的環境の変化により様々な挙動を示すこととなる。ひび割れを生じさせる原因ともなり得るセメント・コンクリートの体積変化は，このような外的環境の変化に伴うセメント・コンクリート内部の含水状態の変化によっても生じ，セメント・コンクリート内部の任意箇所における水分量を定量的に捉えることは工学的に重要であると考えられる。

これまでに提案されている乾燥収縮予測モデルの多くは，一定温度条件下に対して適用可能なものがある^{1),2),3)}。実環境下に置かれた構造物に対し既往のモデルを適用するにはある程度の制約が課せられることとなるばかりか，実挙動とは異なる値となるわけである。温度変化は，乾燥収縮モデル自体に影響を及ぼす他に，乾燥収縮の駆動力となる物質内部の相対湿度にも影響を及ぼすことになる。セメント・コンクリート内部の水分移動現象は温度の変化とそれに伴う飽和蒸気圧の変化に影響を受けると考えられるからであり，このことは毛細管張力理論における Kelvin の式に飽和蒸気圧の項が含まれることから理解できる。

著者らの従来のモデル¹⁾では表面エネルギー理

論に基づきセメント・コンクリートの体積変化を予測するために，等温状態を仮定することにより得られる熱力学にも基づいたギブスの吸着式から乾湿変化による表面エネルギー変化量を評価するものであり，温度変化に対しても適用可能なように拡張する必要がある。

そこで本研究では，乾燥収縮・湿潤膨張モデルおよび水分拡散モデルの温度依存型への拡張を目的とし，温度履歴を考慮した表面エネルギー変化評価式を定式化した。さらに定温状態において著者らの予測モデルを適用し，定量的に評価した後，構築されたモデルの影響について解析シミュレーションを実施した。

2. 温度履歴を考慮した乾湿変化による体積変化に関する支配方程式

2.1 温度履歴を考慮した表面エネルギー変化量

一般的に単位面積あたりの表面エネルギーは吸着量により変化するだけでなく，温度の変化にも影響を受けることが知られている。本研究では，連続して変化する温度履歴を各時間毎に適用することで，近似的に温度履歴を考慮した表面エネルギー変化量を求めることが可能であると考え，次のように定式化した。

*1 中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*2 中央大学 理工学部土木工学科教授 工博 (正会員)

熱力学に基づく界面に関するギブスの吸着式は次式で示される。

$$d\gamma = -\frac{n(s)}{A(s)}d\mu + \sigma(s)dT \quad (1)$$

ここで、 $d\gamma$ は単位面積あたりの表面エネルギー変化量[N/mm]、 $n(s)$ は界面過剰量[mol]、 $A(s)$ は界面の面積[mm²]、 $d\mu$ は化学ポテンシャル変化[N・mm/mol]、 dT は絶対温度変化[K]である。また $\sigma(s)$ は表面エントロピー[N/mm・K]であり、純粋な水の場合には次式のようになる。

$$\sigma(s) = \frac{d\gamma}{dT} = -0.1678 \times 10^{-6} \text{ [N/mm・K]} \quad (2)$$

式(1)の右辺第一項を定温、理想気体と仮定して積分すると次式のようになる。

$$\gamma = -\frac{RT}{MA(s)} \int_0^H \frac{m}{H} dH + \sigma(s)T \quad (3)$$

ここで、 R は気体定数[N・mm/K・mol]、 M は気体の分子量[g/mol]、 H は相対湿度[%]、 m は固体 1g あたりの吸着量[mg/g]である。したがって、単位面積あたりの表面エネルギーの変化量は式(3)を用いて次式のように求めることができる。

$$\Delta\gamma = -\frac{RT_{ave}}{MA(s)} \int_{H(n)}^{H(n+1)} \frac{m}{H} dH + \sigma(s)\Delta T \quad (4)$$

$$T_{ave} = (T_{(n+1)} + T_{(n)})/2 \quad (5)$$

$$\Delta T = T_{(n+1)} - T_{(n)} \quad (6)$$

ここで、添え字はステップ番号である。なお、式(4)中の吸着量 m は、2.2 節に示す吸脱着速度式を時間で積分することにより次式のようになる。

$$m = \int_0^t v(H, t) dt \quad (7)$$

これにより、式(4)に各時間ステップにおける絶対温度とその温度に対応した相対湿度を順次代入することで温度履歴を考慮した乾湿変化による表面エネルギー変化を求めることが可能となるわけである。

2.2 全相対湿度下における吸脱着速度近似式

本研究では表面エネルギー変化を求める際に重要な固体 1g あたりの水分の吸脱着量を相対湿度に依存させるため、著者らの行ったセメントペース

表 - 1 吸脱着速度係数

	係数 a(H)	係数 b(H)
吸着 w/c30%	$9.52H^{0.22}$	$0.28H^{0.05}+0.53$
脱着 w/c30%	$7.9H^{0.44}$	$0.25H^{0.61}+0.49$
吸着 w/c60%	$13.1H^{0.30}$	$0.22H^{0.08}+0.48$
脱着 w/c60%	$14.8H^{0.33}$	$0.18H^{0.58}+0.55$

トの吸脱着量測定試験結果⁵⁾に基づき算出した全相対湿度下における吸脱着速度式¹⁾を用いることとした。著者らは、この速度係数に関し、低湿度下において吸脱着速度を過大評価してしまうという現象を確認した。そこで本研究では、表 - 1 に示すように、全相対湿度下における吸脱着速度係数を再近似することにより修正を行った。近似式は次式により統一的に表される。

$$\frac{dm}{dt} = v = a(H)t^{-b(H)} \quad (8)$$

ここで、 v は吸脱着速度[mg/g・min]、 t は時間[min]である。

2.3 表面エネルギー理論に基づく体積変化に関する支配方程式

熱力学に基づく表面エネルギー変化による体積変化に関する支配方程式は、著者らが 3 次元場に拡張した支配方程式¹⁾を用いることとした。

まず 2 次元場における支配方程式は外部仕事のエネルギー変化量、すなわち乾湿変化による表面エネルギー変化量とひずみエネルギー変化量の差に最小仕事の原理を適用することにより導出することができる。次に、表面エネルギー変化に密接に関係するセメント・コンクリートの比表面積変化を、毛細管を球状の空隙が連続したものと仮定し、空隙分布関数を導入することにより、最終的に体積変化に関する 3 次元支配方程式は次式で示すようになる。

$$\begin{aligned} \int_A \frac{\Delta\gamma}{\{\Delta u\}} &= \int_V [B]^T [D][B] dV \{\Delta u\} \\ &= A \left(\gamma \frac{\partial \{\varepsilon\}}{\partial \{u\}} \{\delta\} + \Delta\gamma \frac{\partial \{\varepsilon\}}{\partial \{u\}} \{\delta\} \right) \\ A &= \frac{\pi V_0}{r_{\min}} \left[\sum_{k=1}^n \frac{\alpha^k r^{k\beta+4} e^{-\alpha r^\beta}}{\left(k + \frac{4}{\beta}\right)!} \right]_0^\infty \end{aligned} \quad (9)$$

ここで, $[B]$ はひずみ - 変位マトリックス, $[D]$ は弾性マトリックス, $\{\Delta u\}$ は節点変位増分ベクトル, $\{\varepsilon\}$ はひずみベクトル, $\{u\}$ は変位ベクトル, $\{\delta\}$ はクロネッカーデルタである。また, 式(9)中の A で示される式が, 空隙分布関数によって表現された全比表面積となる。この支配方程式に用いた空隙分布関数を次式に示す。

$$f(r) = \frac{V_0 r \exp(-\alpha r^\beta)}{r_{\min}} \quad (10)$$

ここで, V_0 は総細孔容積 [m^3/m^3], r は細孔半径 [m], $r_{\min}$ は空隙量が最大となる細孔半径 [m] である。また α , β は材料定数であり, これらを変化させる事により, 任意の材齢および配合に対するコンクリートへの拡張が可能となる。

このように, 熱力学に基づく表面エネルギー変化による体積変化は, 初期条件, 拘束条件, および表面エネルギー変化量を代入することにより算出される。

2.4 吸脱着速度を考慮した水分拡散方程式

式(4)に示す温度履歴を考慮した単位面積あたりの表面エネルギー変化は, 各時間ステップにおける温度と相対湿度の変化を順次代入することにより求まることとなる。そこで本研究では, 氏家ら⁴⁾によって構築されたセメント材料中での微細空隙面への吸脱着速度を考慮した水分拡散方程式を用いることとした。詳細は文献 4) に示す。

$$M \frac{\partial \phi_w}{\partial t} + D \phi_w - C = 0 \quad (11)$$

ここで, ϕ_w は相対湿度, M は質量マトリックス, D は拡散マトリックス, C は吸脱着項である。

3. 温度履歴を考慮した乾湿変化による収縮, 膨張に関する解析的評価

3.1 温度履歴を考慮した相対湿度変化

本研究では, 単位面積あたりの表面エネルギー変化を相対湿度の変化に依存させているため, 2.4 節に示した吸脱着速度を考慮した水分拡散方程式により局所的に異なる相対湿度変化を算出する。

(1) 解析モデル

解析モデルは, 図 - 1 に示すように, 供試体の

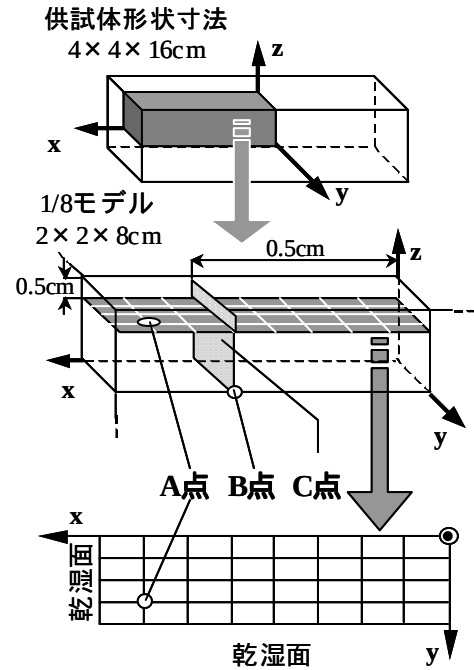


図 - 1 解析モデル

対称性を考慮した 1/8 モデルとした。また解析条件は下村²⁾の行った乾燥収縮実験における MS7 供試体の条件と一致させ, 同供試体において湿潤過程における解析も行った。本供試体は水セメント比 33% のモルタルであるが, 解析には水セメント比 30% のセメントペーストに対する吸脱着速度を適用したため, 以下, 水セメント比 30% と記述することとする。なお, 水分の吸脱着性状は空隙構造に依存すると考えられるため, セメントペーストのモルタルへの拡張は, モルタルの空隙分布から得られる材料定数 α , β を変化させることにより可能と考えている。さらに, 水セメント比 60% の場合についても乾湿過程それぞれについて解析を実施した。

(2) 解析条件

供試体の相対湿度の初期条件は, 乾燥過程では 100%, 湿潤過程では 0% である。モデル表面の初期条件は乾燥過程では 0%, 湿潤過程では 100% とした。

さらに, 図 - 1 に示す 1/8 モデル表面の xy 平面からの水分逸散を防いだ状態に対しても解析シミュレーションを実施した。以下, xy 平面からの逸散を防いだものを 2 次元, 解析モデル全表面からの逸散を扱ったものを 3 次元と呼ぶことにする。

実験における乾燥収縮ひずみは供試体における B 点と、その xz 平面に対称な点の 2 点における x 軸方向の長さ変化を乾燥収縮ひずみに換算し、その平均値をひずみの実験値としている。本研究では、1/8 モデルを採用したため、B 点における x 方向ひずみが実測値に対応している。なお、本解析シミュレーションにおいて単に収縮ひずみ、膨張ひずみと記述する場合には実験条件とひずみの算出方法は一致させてある(以下、単に収縮ひずみ、膨張ひずみと記述)。解析シミュレーションに関しては、図 - 1 に示す C 面における x 軸方向の平均ひずみも算出した(以下、断面平均ひずみと記述)。

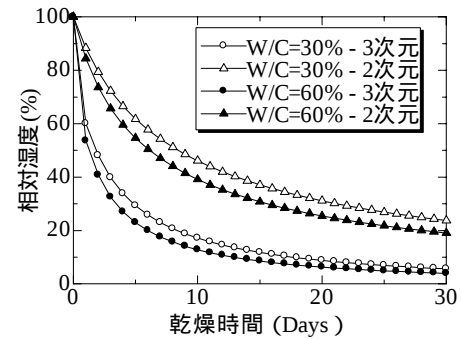
(3) 定温状態における相対湿度変化

図 - 2 (a), (b) は、図 - 1 に示した解析モデルの A 点における相対湿度と時間の関係を各水セメント比、及び各乾湿面の区分による違いをそれぞれ示したものである。各図に示すように、水セメント比が 60% の場合の相対湿度変化が水セメント比が 30% の場合と比べて乾燥・湿潤過程ともに早いのは、吸脱着現象に密接に関係する比表面積が水セメント比が大きくなるにつれ増大するためである。また、乾湿面が 2 次元と 3 次元の違いを見ると、2 次元の相対湿度変化に比べ 3 次元の相対湿度変化割合のほうが大きく、結果として収縮ひずみは大きくなると予想されるわけである。

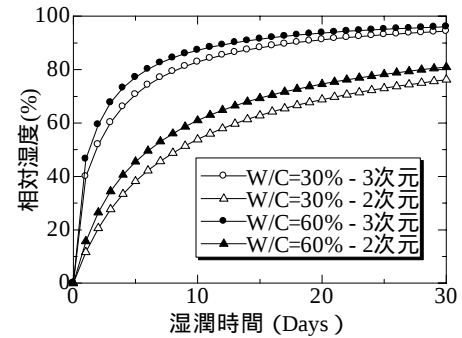
ここで求められた相対湿度と時間の関係と、各時間における絶対湿度を式(4)に適用することにより、各時間における表面エネルギー変化が求まることになるわけである。

(4) 定温状態における軸方向収縮・膨張ひずみ

図 - 3 に示すのは乾湿面の各水セメント比における 3 次元逸散と 2 次元逸散の違いをそれぞれ示したものである。下村の乾燥収縮実験による実験結果と、本研究の解析モデルによる解析結果は非常に近く、このことから本モデルが定量的評価可能なモデルであることが確認できた。また、いずれの水セメント比においても乾湿面を 2 次元と 3 次元と比較した場合で大きくなることは、図 - 2 に示した相対湿度変化量の差から明らかである。それぞれのグラフにおける最終値の大きさについ

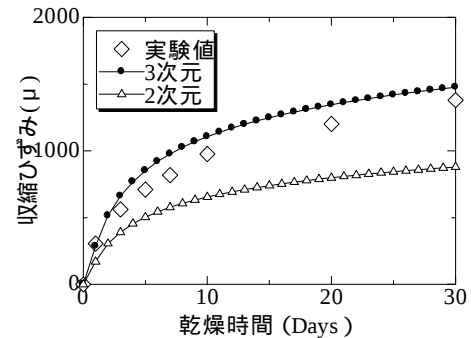


(a) 乾燥過程(雰囲気 0%RH)

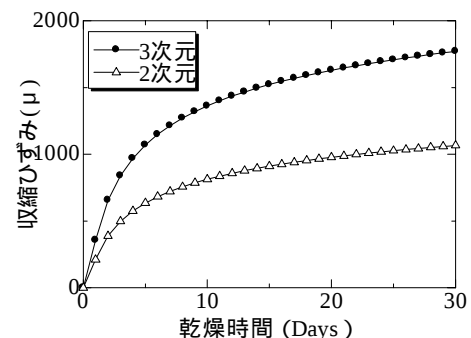


(b) 湿潤過程(雰囲気 100%RH)

図 - 2 相対湿度変化 (20 一定)



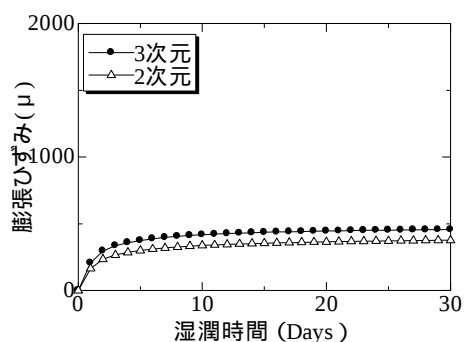
(a) W/C=30%



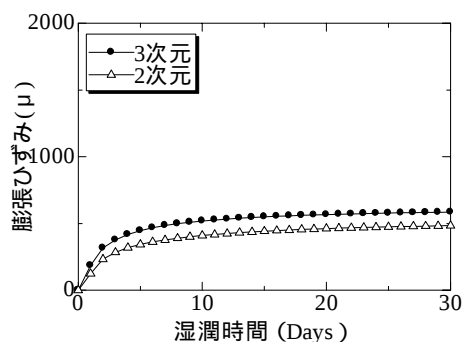
(b) W/C=60%

図 - 3 乾燥面の違い

て、2 次元と 3 次元を比較すると、乾燥過程における水セメント比が 30% の場合、3 次元は 2 次元の約 1.6 倍であり、水セメント比 60% の場合には約 1.7 倍となり、水セメント比 60% の場合のほうが増



(a) W/C=30%



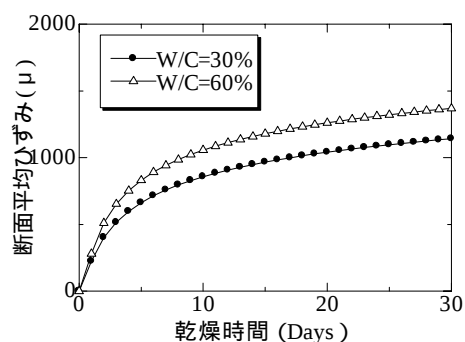
(b) W/C=60%

図 - 4 湿潤面の違い

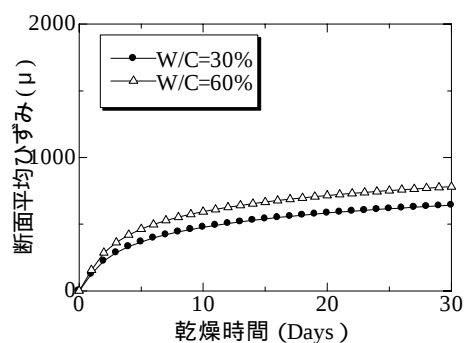
加割合が大きい結果となった。これは、水セメント比増大に伴い、その空隙構造が粗大となることに起因すると考えられる。

図 - 4 に示すのは、湿潤過程における膨張ひずみに関して、図 - 3 と同様の比較を行ったものである。実験結果との比較は行っていないが、乾燥過程同様の大小関係となっている。膨張ひずみが収縮ひずみに比べ小さくなるのは、多孔質材料特有の吸着ヒステリシス現象によるものであり、同じ相対湿度においてもその水分量が異なる現象であり、これが要因となっていると考えられるわけである。これも水セメント比の違いによる内部細孔組織の緻密さの違いによるものと考えられる。

図 - 5 は解析モデルにおける C 面における断面平均ひずみを水セメント比の違いにより比較を行ったものである。図 - 3、図 - 4 同様の傾向を示すが、ひずみの大きさが断面平均ひずみのほうが小さくなっていることが分かる。これは、解析モデル内部における相対湿度変化が表面付近の相対湿度変化よりも、その低下割合は低く、そのため内部における収縮ひずみは小さくなることに起因すると考えられる。このようなことから、本モデ



(a) 3次元逸散



(b) 2次元逸散

図 - 5 断面平均ひずみ

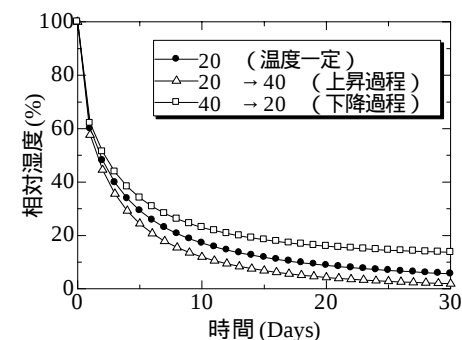
ルが 3 次元変形挙動を定性的に捉えることができるとともに、下村の実験結果との比較から分かるように定量的評価可能なモデルであるといえる。

(5) 温度履歴を考慮した軸方向収縮ひずみ

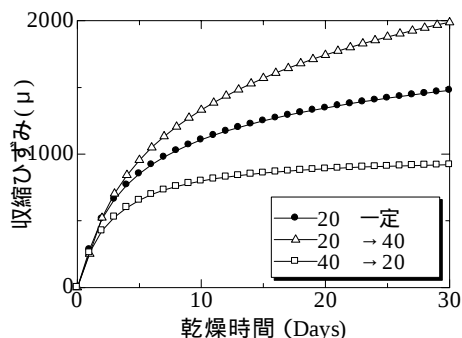
図 - 6 (a) は、MS7 供試体の 20 一定の条件と、乾燥時間 0 日から 30 日までの間に温度を 20 から 40 まで変化（温度上昇）の条件および同じ乾燥時間に対し、40 から 20 まで温度を低下させることにより算出した場合に対する解析モデル A 点における相対湿度と時間の関係をそれぞれ示したものである。温度一定の場合と比べ、温度上昇過程においてはその低下量は大きくなる。これは、温度上昇に伴い解析モデル内部の飽和蒸気圧が大きくなることに起因する。温度下降過程においてはその逆の結果を示すことも飽和蒸気圧変化によって説明することができる。

吸着過程について影響評価を行うと、温度上昇過程では吸着しにくくなるために、相対湿度の上昇割合は小さくなる。つまり乾燥過程と逆の現象が生じることになる。

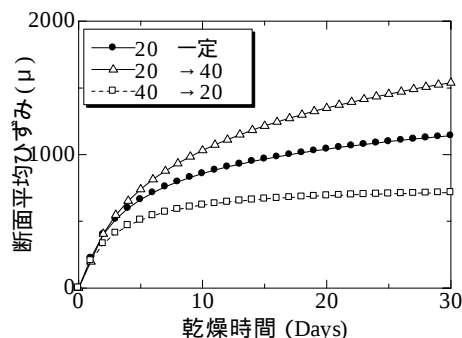
図 - 6 (b)、(c) は同図(a)に示した相対湿度変化を式(4)に適用し、各相対湿度低下過程と条件と同



(a) 相対湿度履歴



(b) 収縮ひずみ



(c) 断面平均ひずみ

図 - 6 温度履歴の影響

じ温度履歴を同式に適用することで算出した。

相対湿度の低下割合と比較して、乾燥収縮ひずみの増加割合および断面平均ひずみの増加割合が非常に大きいことが分かる。これは、解析モデル A 点に示された相対湿度変化からは直接説明のできない現象である。供試体内部では温度一定の場合と比べ、水分の拡散現象が非常に大きな割合で変化していることに起因するものであり、結果として収縮ひずみが上昇過程では大きくなり、下降過程では小さくなるというのは定性的な評価がなされていると考えられる。

4. まとめ

本研究では、乾湿面を 3 次元とするモルタルの

収縮挙動を定温状態で定量的に評価することにより、その定温状態に対する本モデルの適用性を十分に確認した。その後、仮想的な温度履歴によるモルタルの収縮挙動を定性的に評価した。以下に本研究で得られた結論を示す。

- 1) 温度履歴がモルタルの収縮および膨張に及ぼす影響は、供試体内部の飽和蒸気圧変化とそれに伴う相対湿度の変化により、上昇過程では収縮は大きくなり、下降過程では収縮量は減少することが定性的に評価された。
- 2) 構築された温度履歴を考慮した表面エネルギー変化式における第二項の影響は小さく、第一項における相対湿度変化の影響のほうが大きいことが分かった。
- 3) 以上のことから、温度が水分の拡散現象に及ぼす影響を定量的に評価できるモデルの構築の必要性があることが分かる。

参考文献

- 1) 角田洋, 外山征, 大下英吉: 表面エネルギー理論に基づくコンクリートの乾湿変化による 3 次元変形挙動モデルの構築に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.25, No.1, pp.455-460, 2003
- 2) 下村匠, 細孔容積分布密度関数に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 東京大学博士論文, 1993
- 3) 石田哲也, R.P.CHAUBE, 岸利治, 前川宏一: 微視的機構に基づくコンクリートの自己, 及び乾燥収縮に関する解析的検討, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.727-732, 1997
- 4) 氏家大介, 大下英吉: セメント系材料中の微細空隙壁面への水分の吸・脱着現象を考慮した拡散性状に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.22, pp.709-714, 2000
- 5) 深堀伸一, 氏家大介, 大下英吉: セメント系材料中の微細空隙壁面への水分の吸脱着速度に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.2, pp.715-720, 2000