

論文 セメント硬化体中に存在する液状水量の温度依存性と時間効果

楠原 千佳子^{*1}・石田 哲也^{*2}・前川 宏一^{*3}

要旨：セメント硬化体内に捕捉される水分量と湿度の関係には，高次の履歴依存性が存在する。乾燥時は湿潤時と比べ高い含水状態にあり，インクボトル効果等を考慮した凝縮液状水に対する材料モデルが提案されている。本研究では，環境温湿度を変化させた条件で凝縮液状水を抽出し，インクボトル効果により保持される付加的水分の熱力学的安定性について検討し，温度変動に関して，細孔内湿度と総含水量を規定する平衡モデルの一般化を図った。

キーワード：液状水，インクボトル効果，水分平衡，溶媒抽出

1. はじめに

セメント硬化体中に存在する水分は，劣化現象ならびに収縮・クリープといった力学挙動に大きく影響を与える。そのため，水分移動・平衡機構の解明と定量化の観点から，多くの研究が行われてきた。湿潤経路においては，Kelvin式とB.E.T.理論により算定される凝縮水と吸着水，また乾燥経路においてはインクボトル効果による付加的水分を足し合わせることで，任意の乾湿経路上の水分等温線を記述するモデルが提案されている^{1),2)}。これらのモデルの検証は常温かつ等温環境に限定され，高温時における水分平衡特性，ならびに移動現象の変化を適切に予測するモデルが一般化に必要である。

磐田³⁾らは，任意の温度下における水分平衡特性を把握するために，エタノールによる有機溶媒抽出法を用いて内部水分の液状水と層間水を分離し，各々の温度感性を調べた。この研究によれば，常温時(20℃)には乾湿の経路を問わず，解析モデルにより，液状水の挙動が概ね追跡されている。一方，高温環境下(60℃)では乾湿の経路差が減少し，乾燥時の挙動が湿潤過程に接近する傾向を示している。またTaylor⁴⁾による乾燥試験では，厚さ1mmという極めて薄いペースト供試体を用いた場合，常温下においても緩やか

に水分の逸散が認められている。

以上の結果を勘案すると，乾燥時においてインクボトル効果によって付加的に捕捉された水分が，温度・湿度に応じて未充填の細孔空隙に再配分されることが予想される。本研究では，取り巻く雰囲気湿度と温度を制御した環境下でセメント硬化体中の水分を時系列に測定することで，水分等温線上での時間依存性の定量化を試みることを目的とした。

2. 実験概要と方法

2.1 供試体作製と湿潤・乾燥条件

(1) 配合

試料の示方配合は表1に示す通りである。普通ポルトランドセメントを用いたW/C50%のセメントペースト試料を作製した。打設時のブリージングを避けるために外割置換で体積率15%の石灰石微粉末を混入した。

表 1 セメントペーストの示方配合(kg/m³)

W/C (%)	水 W	セメント C	石灰石微粉末 CaCO ₃
50	520	1040	405

【注】セメント：普通ポルトランドセメント 比重 3.15
 ブレーン比表面積 3530(cm²/g)
 石灰石微粉末：比重 2.70
 ブレーン比表面積 7400(cm²/g)

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻助教授 博士(工学) (正会員)

*3 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻教授 工博 (正会員)

(2) 試料の作製及び養生条件

型枠には 10×20cm のモールド缶を用いた。打設後封緘養生し、1 日後に脱型した。その後、水和反応を十分に進行させるために試料を約 1cm の厚さに切断し、20℃ 下で 80 日間水中養生を行った。水和の進展による自由水の消費や、空隙構造の変化が与える水分平衡挙動への影響を排除するためである。実験供試体に湿潤及び乾燥を施す際 20℃、40℃、及び 60℃ の 3 水準の温度条件下で試験を行ったが、それぞれの試験開始前一週間から供試体を 20℃、40℃ 及び 60℃ の水中に保存した。

(3) 試料の湿潤・乾燥方法

速やかに平衡状態に達するように、水中養生後、試料を約 1cm 角の大きさに粉碎し、環境試験装置を用いて表 - 2、表 - 3 に示す条件で湿潤・乾燥させた。それぞれの温度・相対湿度条件下において、試料中に水分が飽和した状態からの乾燥過程と、105℃ 乾燥により液状水・層間水が完全に存在しない絶乾状態からの湿潤過程について実験を行った。

2.3 液状水量の測定

試料中の液状水量の測定にあたっては、磐田らによる実験方法³⁾と同様に、有機溶媒(エタノール)を用いた抽出方法を採用した。磐田らの実験から、本抽出方法を用いることで液状水と層間水が概ね適切に分離できること、また各種条件下における各々の測定量は、解析モデルの定義による液状水ならびに層間水の値と一致することが明らかにされている³⁾。すなわち、実験において測定される物理量と解析モデルの定義がほぼ同一のもののみなせることから、本手法を採用した。各条件で湿潤・乾燥後 40 日間密閉容器内でエタノールに浸漬させ、エタノール中に溶出した水分量をカール・フィッシャー電量滴定法による微量水分測定装置で測定した。ここで溶媒抽出された水分量を液状水量とした。液状水が空隙中に占める体積割合である飽和度 S は、以下の式(1)に従って算出した。

表 - 2 湿潤条件

温度	相対湿度	湿潤日数(日)
60	30%	7, 14, 28, 43
	60%	
	90%	

表 - 3 乾燥条件

温度	相対湿度	乾燥日数(日)
20	30%	7, 28, 60, 90
	60%	
	90%	
40	60%	3, 7, 14
60	30%	7, 14, 28, 60, 90
	60%	
	90%	

$$S = \frac{V_w}{V_w^{sat}} \quad (1)$$

ここで、 V_w^{sat} ：飽和時における供試体の絶乾単位重量あたりの液状水量[ml/g]、 V_w ：所定の乾燥・湿潤期間を経た供試体内部に存在する、絶乾単位重量あたりの液状水量[ml/g]である。なお、実験ではサンプルを 3 つの容器に分けてエタノールに浸漬させ、その平均値を採用した。今回の試験においては、供試体ごとの若干の不均質性及び試験誤差から、精度として概ね ±2% 程度のばらつきが生じ得ると考えている。

3. 実験結果

3.1 湿潤過程における液状水の挙動

図 - 1 と図 - 2 に、湿潤過程における液状水の飽和度を示す。熱力学連成解析システム DuCOM¹⁾による解析の結果も比較のためにあわせて掲載する。解析における初期条件ならびに境界条件として、実験と同一の配合および養生条件を与えた。

結果に示される通り、20℃、60℃ のいずれの場合においても、実験で得られた飽和度の値と解析モデルによる算定値は良好に一致している。また湿潤期間の違いによる顕著な相違は認められない。すなわち湿潤過程における水分平衡現象は、熱力学理論により記述される平衡状態に短期間のうちに到達することを示している。

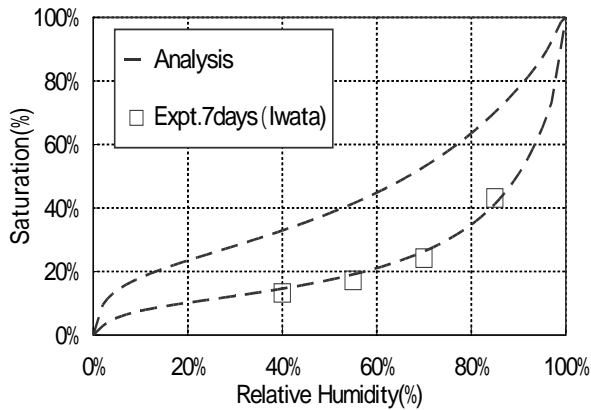


図 - 1 液状水量(20 湿潤過程)²⁾

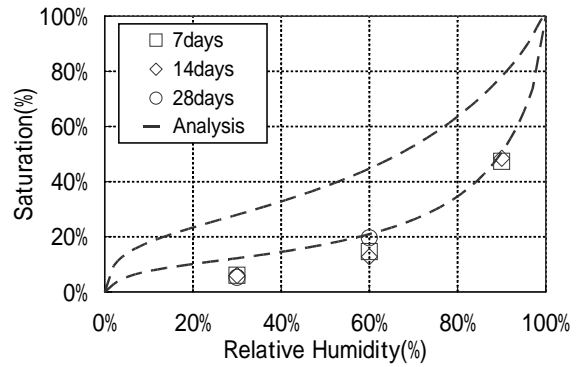


図 - 2 液状水量(60 湿潤過程)

3.2 乾燥過程における液状水の挙動

20 , 40 , 及び 60 の各温度条件下で乾燥を与えた供試体の飽和度を図 - 3 ~ 図 - 5 に示す。はじめに温度の影響に着目する。相対湿度 60%における各々の挙動を見ると、高温になるほど同一の乾燥期間における逸散量は増大している。特に 60 の実験においては、時間の経過と共に液状水の飽和度は減少し、28 日以降は湿潤過程の値に到達し平衡に至っている。このことは、細孔空隙の相互の連結特性に由来するインクボトル効果によって閉じ込められていた水分の逸散が、熱力学的な不安定性ゆえに継続し、湿潤状態と同様な平衡状態に達することを示している。また温度上昇に伴い飽和度の低下が速やかに生じることから、インクボトル水の逸散現象は、内部の水分子の有する化学ポテンシャルと強い連関を有することが推測される。

続いて、相対湿度が与える影響について考察する。同一の温度環境及び乾燥期間で比較をすると、相対湿度が低下することで逸散量は増大する結果となった。温度 60 の条件下の結果を例に挙げると、相対湿度が 30%及び 60%のケースでは、湿潤曲線上で平衡状態に到達しているが相対湿度 90%では 60 日の乾燥後においても、依然乾湿の経路差が存在する。飽和度にして 20%程度の差が生じているのである。90%といった高湿度領域では、他の条件と比較して多くの空隙が飽和状態にある。そのような状況においては、インクボトル効果によって捕捉された水

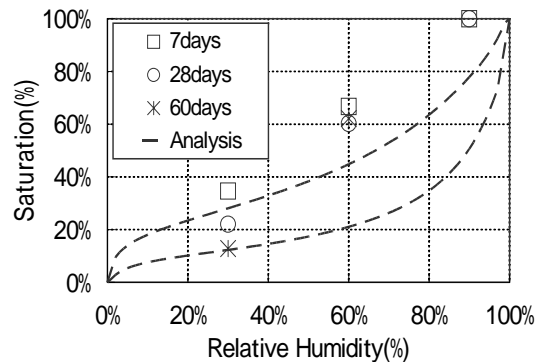


図 - 3 液状水量(20)

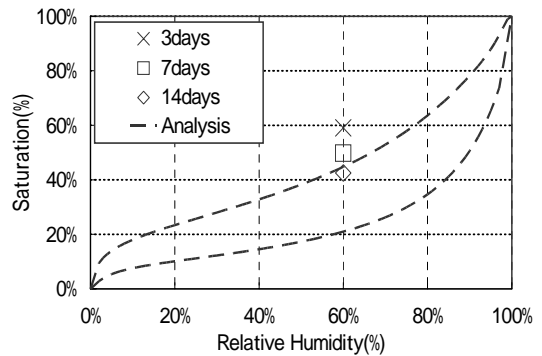


図 - 4 液状水量(40)

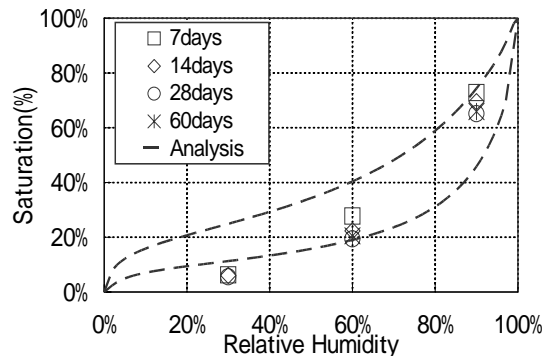


図 - 5 液状水量(60)

分の逸散経路が限定され、乾湿の経路差が消失するのに時間を要するものと予想される。今回は90日の試験結果をもって判断せざるを得なかったが、以上の仮説を検証するためには、高温条件下であっても十分に長い期間の実験を実施する必要があると認識している。

4. 水分等温線上における時間依存モデル

4.1 本モデルの概念

前章までの考察から、湿潤過程の実験結果は Kelvin 式ならびに B.E.T.理論で記述される凝縮水と吸着水の総和（液状水量）と良好に一致することが確認された。換言すれば、湿潤過程におけるセメント硬化体内部の局所的平衡が、熱力学理論に従い瞬時に成立すると仮定される。一方で乾燥過程においては、供試体が曝される温湿度によって挙動が大きく異なる。常温（25）においては、厚さ1mmのペーストを乾燥させた条件下で170日まで水分量が変動し⁴⁾、また高温環境下（60）では、前章の結果の通り、寸法1cm角を有する供試体を使用した条件下で数十日の後、平衡に至る。いずれの場合も、温度・湿度により平衡に達する時間差は存在するものの、乾燥時の飽和度と相対湿度の関係は、終局的には湿潤時の平衡曲線上に存在すると考えられる。短時間で見られる乾湿の履歴挙動を引き起こすものとしてインクボトル効果があることを前に述べた。すなわち、熱力学安定性の要件から、インクボトル中の水分は閉じた空間にのみ存在し得る。しかしながら実際の乱雑な空隙構造での密閉空間の実現は困難であり、インクボトル効果により閉じ込められた水分は、取り巻く温度・相対湿度に応じた速度で徐々に周辺の細孔空間に逸散すると解釈される。ここでは、本論文で得られた実験データに基づき、乾燥過程において水分平衡に至る遷移過程を表現するモデルを提案する。

解析対象となる寸法にも依存するが、常温下における比較的短期間の単調乾燥過程（水分等温線、逸散挙動）は、以下のモデルにより良好

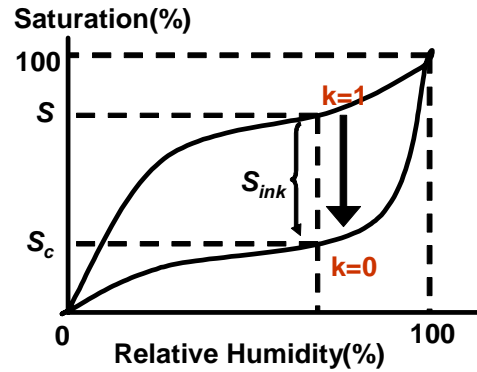


図 - 6 低減関数の概念図（液状水）

に追跡されている^{1),5)}。

$$S = S_c + S_{ink} \quad (2)$$

ここで、 S ：凝縮水が空隙中に占める体積比（飽和度）、 S_c ：Kelvin 式により記述される湿潤過程における飽和度、 S_{ink} ：インクボトル効果による付加的水分による飽和度である。時間依存を有するインクボトル水の逸散を考慮するために、次式に示す単純な修正を既存モデルに施すこととした。

$$S = S_c + k \cdot S_{ink} \quad (0 \leq k \leq 1) \quad (3)$$

ここで、 k は乾燥直後には 1.0 の値を取り、乾燥の進展と共に減少するパラメータと仮定した（図 - 6）。十分に長い時間が経過し、湿潤曲線に到達した場合、 k は零値を取る。 k の低減速度は、前章に示した実験結果のとおり、温度に依存すると共に取り巻く湿度の影響も受ける。図 - 7 は、実験結果を低減パラメータ k の観点から再整理したものである。ここで、式(3)は空隙内の局所平衡を記述するモデルであるため、1cm角の有限寸法を有する供試体から得られた結果をそのまま無限小体積の物性とするは出来ない。したがって、実験供試体に即した形状・寸法を有する FEM 解析より温度・湿度に関する敏感性を逆解析し、以下の関数を得た。

$$\begin{aligned} \frac{dk}{dt} &= -C \cdot a_T \cdot a_h \cdot k \\ a_T &= \exp(0.115 \cdot T) \\ a_h &= (1.0 - h)^{0.71} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 C ：定数 ($=5.0 \times 10^{-25} [1/\text{sec}]$), a_T ：温度感
 感性を表す係数, a_h ：相対湿度に対する感
 感性を表す係数, T ：温度[K], h ：相対湿度である。
 図 - 8 と図 - 9 に温度, ならびに相対湿度に
 関するパラメータ k に関する感度を示す。本研究
 では, 限定された条件下で得られた水分平衡に
 関する実験事実から, ひとまず式(4)で表現され
 るモデルを提案したが, 今後, 水和, および収
 縮・クリープ等, 水分と連関を有する他の現象
 を含めた検討を行うことで, モデルの改良を行
 う予定である。

解析システムにおいては, 毛細管空隙とゲル
 空隙中に存在する液状水に関する履歴モデルと
 共に, 層間水の履歴挙動を経験的にモデル化し
 ている^{1),5)}。従って, 種々の温度条件に適用範囲
 を拡張する際, 液状水のみならず層間水に対
 しても平衡の温度依存性を考慮する必要がある。
 本研究では, 過去の研究³⁾を参考にして, 以下の
 関数を導入することとした(図 - 10)。

$$S = \begin{cases} a \cdot h^{n_2} + b & (h \geq 0.8) \\ h^{n_1} + c & (h < 0.8) \end{cases}$$

$$a = \frac{1.0 - h_t}{1.0 - 0.8^{n_1}}, \quad b = \frac{-0.8^{n_2} + h_t}{1.0 - 0.8^{n_1}} \quad (5)$$

$$c = h_t - 0.8^{n_2}, \quad h_t = -1.5 \times 10^{-2} \cdot T + 5.4$$

$$n_1 = 25.0, \quad n_2 = 0.05$$

ここで, 層間水平衡に関する温度依存性は,
 パラメータ h_t で表現される。実験から中湿度域
 (40%~80%)における層間水量の挙動は, 相対
 湿度及び乾燥の履歴をさほど受けず, 40 乾燥
 において飽和度約 65%, 60 乾燥の場合は飽和
 度約 30%の値を有するという実験結果³⁾に基づ
 き, パラメータを設定した。

4.2 時間依存平衡モデルを用いた水分逸散解析

4.1 で考案した時間依存モデルを新たに導入
 し, $4 \times 4 \times 16 \text{cm}$ と $10 \times 10 \times 40 \text{cm}$ の寸法を有する角
 柱供試体の水分逸散実験の解析シミュレーショ
 ンを実施した。密度, 表面張力, 粘性といった
 液状水自体の温度依存特性, ならびに水分拡散
 係数の温度依存性は別途, モデル化を行ってい

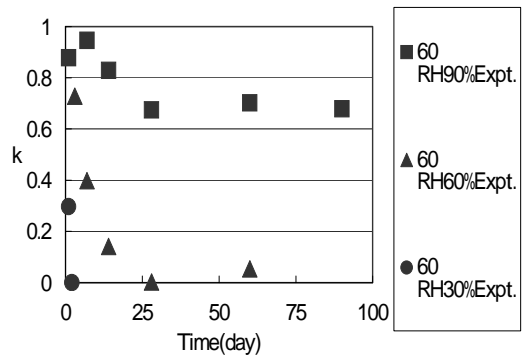


図 - 7 k の経時変化

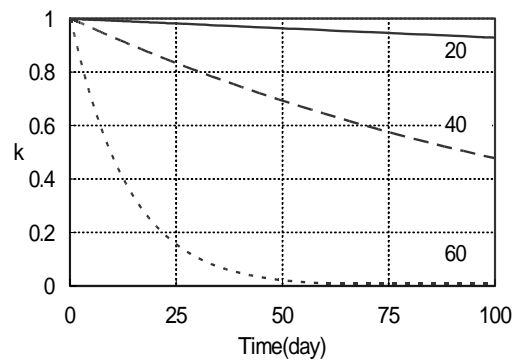


図 - 8 温度と k の関係図(RH60%)

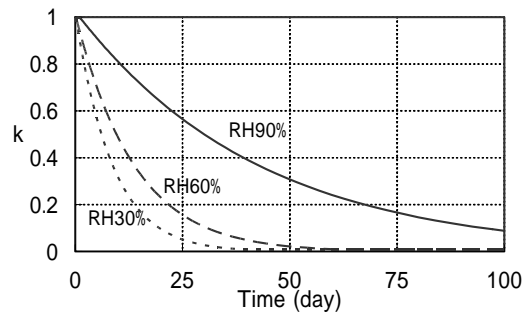


図 - 9 相対湿度と k の関係図(60)

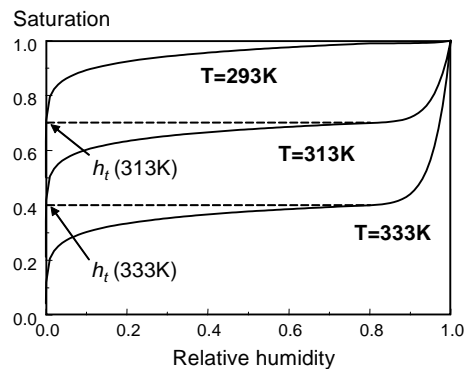


図 10 温度依存性を考慮した層間水の平衡モデル

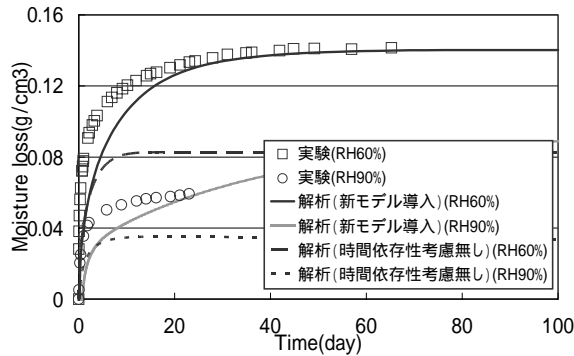


図 11 角柱供試体水分逸散実験結果と解析値 (60 4*4*16cm)

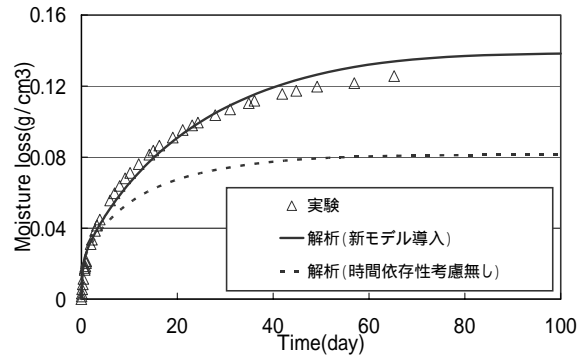


図 12 角柱供試体水分逸散実験結果と解析値 (60 RH60% 10*10*40cm)

る⁶⁾。図 11 及び図 12 に結果を示す。

液状水と層間水平衡に関する温度依存モデルを新たに導入することで、特に乾燥後期の挙動が大きく改善された。これは、乾燥が進行するにつれ、到達する水分平衡自体の値が巨視的な水分逸散量に大きく影響するためである。しかしながら乾燥直後の挙動に着目すると、特に小型供試体において水分逸散速度が適切に表現されていない。この点については、水分平衡と共に、移動に関するモデルが結果に大きく影響を与えることから、水分移動の温度依存性について、さらに詳細に検討していく必要があると考えている。

5. まとめ

(1) 湿潤過程における液状水量は環境温度によらず、熱力学理論により記述される凝縮液状水ならびに吸着水の総和として表現されることが明らかになった。換言すれば、湿潤過程における空隙内部の局所的な水分平衡が熱力学理論に従い、瞬時に成立すると仮定できる。

(2) 乾燥過程においては、時間の経過と共に飽和度は漸減し、乾湿の経路差が減少する。これは、細孔空隙の相互連結性から生じるインクボトル効果で捕捉される水分が、徐々に逸散することを示していると考えられる。その速度は周囲の温度・相対湿度に強く依存し、高温、低湿度になるほど速度は増大する。

(3) 実験結果に基づき、温度・相対湿度依存型の液状水分ならびに層間水の平衡モデルを提案し

た。本モデルを導入することで、高温下における水分逸散挙動が良好に追跡されることを示した。ただし、乾燥初期の挙動は実験と解析の両者に若干の差異が認められる。今後、液状水ならびに水蒸気の移動に関する温度依存性を詳細に検討することで高精度化を図る必要がある。

参考文献

- 1) Maekawa, K., Chaube, R. P. and Kishi, T. : Modeling of Concrete Performance, E & FN Spon, 1999
- 2) 石田哲也：微細空隙を有する固体の変形・損傷と物質・エネルギーの生成・移動に関する連成解析システム，東京大学学位論文，1999
- 3) 磐田吾郎，石田哲也：任意の温度条件下における無機複合材料の水分平衡特性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.25, No.1，pp.515-520, 2003.6
- 4) Taylor, H. F. W. : Cement Chemistry ,2nd Edition , pp.245, 1997
- 5) 石田哲也：任意の乾湿繰り返しを受けるコンクリートの含水状態予測モデル，土木学会論文集，土木学会論文集，No.564/V-35, pp.199-209, 1997.5
- 6) Maekawa, K., Ishida, T. and Kishi, T. : Multi-scale modeling of concrete performance, -Integrated material and structural mechanics, Journal of Advanced Concrete Technology, 1 (2) pp.91-126, 2003