

論文 温度履歴に依存するセメント硬化体の細孔内水分状態と体積変化機構の連関

浅本 晋吾*1・石田 哲也*2

要旨:本研究では、細孔空隙中の水分状態が体積変化に与える影響を、温度履歴の観点から捉えることを目的とした。一定の高温乾燥後、封緘状態を与えた場合、収縮の顕著な回復が観察された。これは高温履歴のみに見られる挙動であり、封緘下での内在水分の再分配により、相対湿度の上昇が生じたと推察した。さらに常温・高温乾燥実験の比較検討を行い、細孔内水分の温度依存性をもたらす力学的特性について考察を行った。以上の検討を通じて、任意の温度環境における水分状態と体積変化機構の連関を強化したコンクリートの複合構成則の提案を行った。

キーワード:乾燥収縮, 温度履歴, インクボトル効果, 内部相対湿度, 層間水

1. はじめに

セメント硬化体の時間依存変形は、内部に存在する水分の状態に依存することが既往の研究から明らかになっている。朱らは、細孔内水分の熱力学的状態量と巨視的な力学的挙動を結びつけたコンクリートの時間依存構成則を提案した¹⁾。細孔構造を毛細管空隙, ゲル空隙, 層間空隙に分類し、それぞれに保持される水分の熱力学的状態量と対応する細孔構造の変形モデルとを結合したのである。このモデルによれば、乾燥収縮とクリープを個別に分離し加算することなく、各空隙内水分の熱力学的諸量に対応した構造応答として表現することができる。現在までに、常温恒湿環境では一定精度で変形挙動を追跡できることが検証されているが、各空隙の力学挙動の温度依存性については未だ経験的なものに留まっている。

一方で、コンクリートの細孔内水分は高温環境下では常温と大きく異なる挙動を示すことが知られている^{2),3)}。これまでに、任意の温度履歴について対応可能な水分平衡・移動モデルの提案がなされてきた³⁾。本研究では、細孔内水分状態の温度依存を記述する高度化モデル³⁾と時間依存構成則¹⁾を直結し、既存の予測手法の高度化・適用範囲の拡張を行うことを目的とした。高温環境といった常温とは異なる環境条件を与えることで、モデルで仮

定する体積変化機構の検証、および予測精度の向上を図るものである。

本論文では、封緘状態を維持した条件下と、乾燥による水分逸散を伴う場合の体積変化に対して、温度による挙動の相違について検討を行った。これらの検討を通じて、高温環境における水分状態と力学機構の連関を強化したコンクリートの複合構成則の提案を行った。

2. 実験概要

表-1 に示す 2 種類のモルタルを供試体として用いた。寸法は、40×40×160 (mm) の角柱である。打設 1 日後に脱型し、水和の影響をできる限り排除するために 60 日間 20℃ 水中養生した。その後、湿度 70%, 温度は常温 20℃, 高温 60℃ の 2 種類の条件下で乾燥させた。また、乾燥 7 日, 14 日後に封緘を施し、乾燥の進行を停止させた状態での体積変化挙動を観察した。水分移動の無い閉じた系における力学的特性について常温・高温の両面から検討を行ったのである。封緘にはアルミテープ

表-1 モルタルの示方配合 (kg/m³)

W/C	水	セメント	砂	SP
0.35	310	899	1052	4.49 (0.5%)
0.55	380	692	1052	-

セメント: 普通ポルトランドセメント

SP: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 (正会員)

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

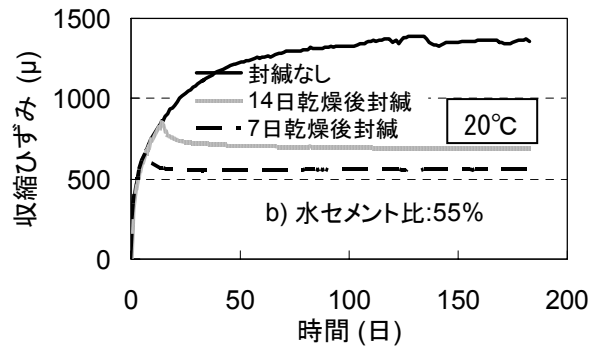
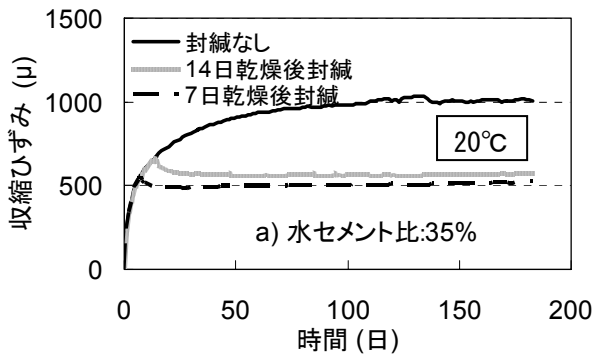


図-1 常温における収縮ひずみの測定結果

を用いた。その際、アルミテープの粘着によって供試体が拘束されることを防ぐため、テフロンシートで供試体を包んだ後、供試体をアルミテープで幾重にも被覆した。水分の出入りは供試体の重量計測により確認し、封緘が十分保たれていることを確認した。ひずみの計測には標点距離 50mm, 直径 4mm の小型モールドゲージ(剛性:約 3GPa)を供試体中心に埋め込み計測した。各ひずみは3個の供試体の平均値として得た。

3. 実験結果

3.1 常温における収縮挙動

図-1 に、常温における収縮ひずみの測定結果を示す。乾燥後封緘を施すと、収縮が回復するという現象が観察された。外部との水分の出入りが無い状況においても収縮が回復した理由について検討するために、熱力学連成解析システム (DuCOM)⁴⁾を用いて解析を行った。

図-2 に示されるように、熱力学モデルによる解析では、封緘後空隙内の平均相対湿度は上昇している。紙面の都合上、W/C55%の結果のみ示すが、W/C35%においても同様の傾向を示した。乾燥初期では供試体表面と内部は水分分布が異なり、封緘を施すと内部の水分は乾燥した表面に移動すると考えられる。この際、封緘条件下であるので、供試体全体の総水分量が一定のまま、水分が移動し内部で再分配される。解析モデルでは水分等温線の湿潤経路と乾燥後の湿潤経路が異なると仮定している⁴⁾ため、平衡に至ると図-3 a)に示されるように内部の平均相対湿度は上昇する。また、ヒステリシスが

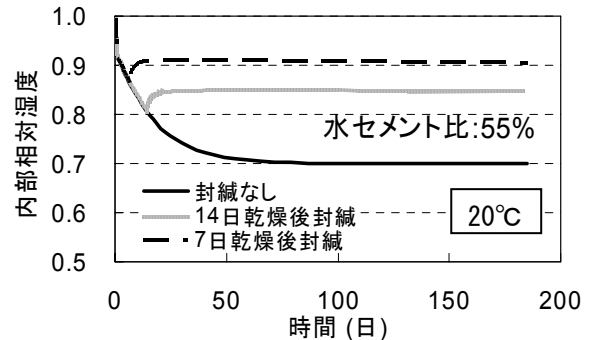
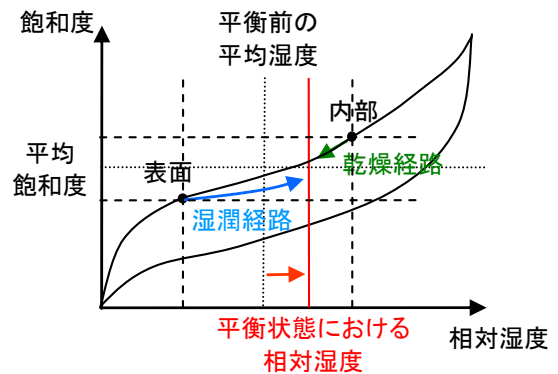
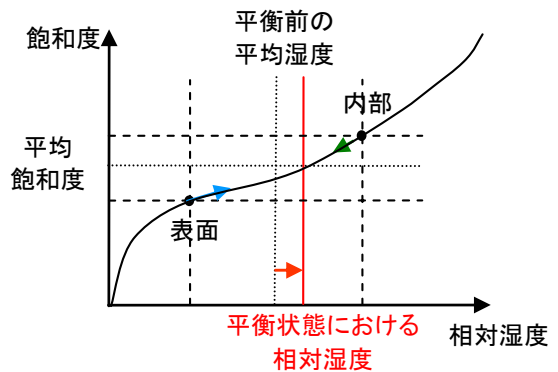


図-2 空隙内相対湿度の解析結果(W/C:55%)



a) 乾燥・湿潤経路の違いによる相対湿度上昇機構



b) ヒステリシス形状による相対湿度上昇機構

図-3 乾燥後封緘させたときの内部相対湿度の上昇機構

凹曲線形状であれば、乾燥・湿潤の経路が同じであっても図-3 b)に示されるように平衡状態における平均相対湿度は上昇することになる。

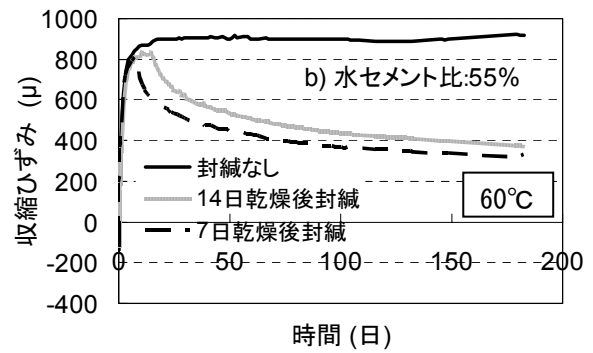
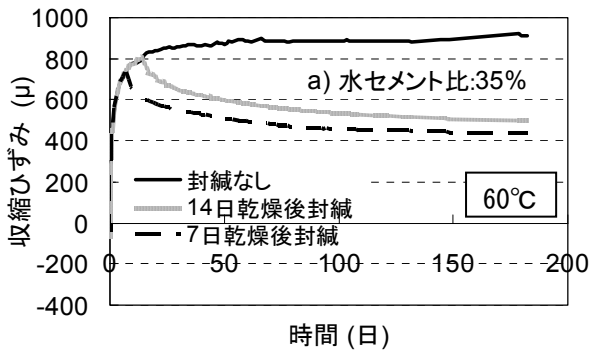


図-4 高温における収縮ひずみの測定結果

解析によって、乾燥後封緘を施すと内部相対湿度は上昇することが明示された。以上のメカニズムにより毛細管張力に起因する収縮力が減少し、実験において収縮の回復が見られたものと推察される。

3.2 高温における変形挙動

図-4に高温における収縮ひずみの測定結果を示す。ひずみの原点は乾燥開始前の温度 20°C の状態で計測した値であり、供試体の熱膨張による補正は施していない。常温とは異なり、十分時間が経過した後の収縮の終局値は、水セメント比による特段の相違は見られない。この理由については、追加実験を行い、詳細な検討を今後行う予定である。また、高温乾燥の後封緘を施すと、収縮は著しく回復した。常温とは全く様相が異なる挙動を示したのである。図-3に示した水分履歴挙動に由来する相対湿度上昇のみでは、高温時の収縮回復の定量的説明は不可能である。そこで、内部含水状態に与える温度の影響に着目した。

乾湿履歴挙動をもたらす要因として、インクボトル効果が知られている⁴⁾。高温環境下では、インクボトル効果によって閉じ込められた水分が安定性を損ない徐々に逸散する現象が、既往の実験結果により示されている²⁾。さらに封緘・高温条件において、インクボトル形状の空隙内部に溜め込まれた水分が離脱し凝縮水として再配分され、内部相対湿度上昇をもたらす機構が提案されている(図-5)。事実、太らの研究報告⁵⁾では、封緘状態で自己乾燥による相対湿度の低下が一旦見られた後、内部空隙の相対湿度が漸増する挙動が示されている。本実験では若干条件が異なるものの、高温であるため、封緘状態に移行した後インクボトル水が再分

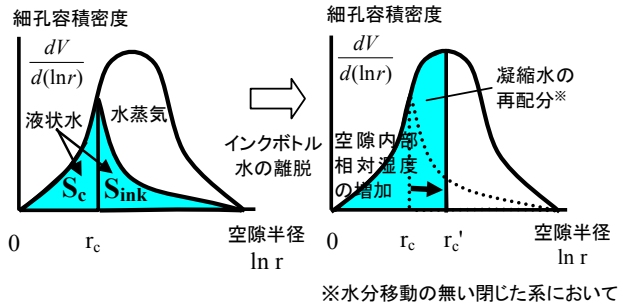


図-5 高温・封緘状態での相対湿度上昇機構³⁾

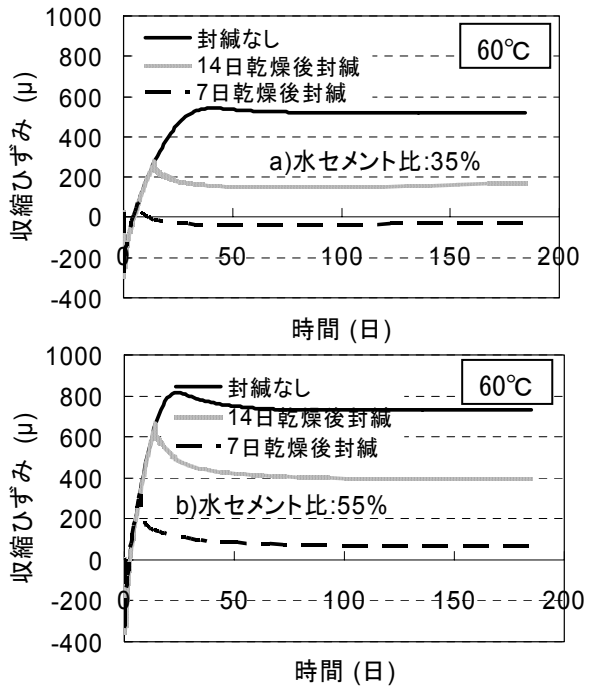
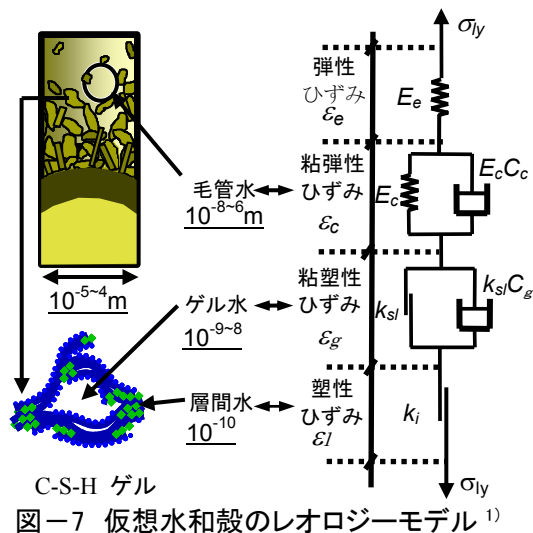


図-6 既存モデルによる収縮ひずみの解析結果

配され内部の相対湿度が上昇し(図-5)、結果として巨視的な収縮回復が測定されたと推察される。

温度依存性を考慮した水分保持・移動モデル³⁾を既存の力学モデル¹⁾と連成させ、解析を行った結果を図-6に示す。インクボトル中の水分の逸散によって、封緘後収縮が大きく回復するという実験の傾向を再現することができている。しかしながら、解析結果は全体的に実験値を低く見積もる。図-



7 に示すように、採用したレオロジーモデルは、寸法や形態が異なる各空隙内の水分状態に応じて、時間依存挙動を表現している。このうち層間空隙の塑性ひずみ(ϵ_l)のモデル化に関しては、現在簡略化したものに留まっており¹⁾、上記の解析ではその影響は含まれていない。60°C という温度領域では、層間水が一部逸散することが報告されている²⁾。これらの水分が移動・逸散した場合、トバモライト層間は狭まりゲル自体が収縮し、体積変化を引き起こすと推察される。従って、高温乾燥下の体積変化挙動を予測するためには、層間空隙の構造変化に起因する巨視的ひずみも考慮する必要がある。

4. 層間空隙構造の塑性モデル

溶媒抽出によって内部水分を層間水の状態にした後 105°C 絶乾を施し、層間水逸散に伴う体積変化について検討を行った。表-2 に示す配合で 40×40×160(mm)の角柱供試体を作製し、打設 1 日後に脱型し、20°C で 90 日間水中養生を施した。溶媒抽出前に、3 種の事前の絶乾(乾燥日数:0, 2, 3 日)を施し、層間水保持量の異なる 3 種類の供試体を用意した。これらの供試体をエタノールに浸漬させ、平衡状態に至るまで液状水を抽出し、内部水分を層間水の状態にした²⁾。その後、重量変化がなくなるまで 105°C 絶乾を施し、層間水逸散に伴う収縮を計測した。得られた結果を表-3 に示す。事前の絶乾が無い場合の層間水逸散量を全層間水量と考え、図-8 のように飽和度と収縮ひずみの関係で表すと、データ数は少ないも

表-2 供試体の示方配合 (kg/m³)

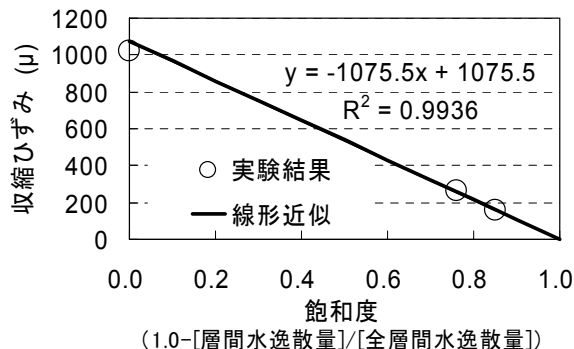
W/C	水	セメント	砂	石灰石微粉末
0.65	336	517	912	405

セメント: 普通ポルトランドセメント

表-3 逸散層間水量とそれに伴う収縮ひずみ

事前絶乾	なし	2 日	3 日
逸散層間水量	0.0349	0.00833	0.00524
収縮ひずみ[μ]	1023	264	155

逸散層間水量: 逸散層間水量(g) / 絶乾供試体重量(g)



のの高い相関で比例関係になった。以上から、層間水逸散に伴い収縮ひずみは増大し、その量は層間水量に比例することが実験により示唆された。

本実験結果をもとに、層間水の状態に起因する力学モデルを提案する。層間水は数 Åm というごく微細な層間に存在するため、空隙壁面からの相互作用引力の影響が卓越し、外部応力によって移動するには高圧、および相応の時間が必要と推察される。また、これらの水分は乾湿履歴の影響が小さく温度依存性が強いことが報告されており²⁾、物理的な拘束よりも化学的な結合力の影響が大きいと推察される。従って、層間空隙は作用応力によって変化せず、熱力学的状態量のみで連動すると仮定した。これら 1 分子層に挟まれている水分⁴⁾が逸脱することで表面エネルギーが高まり、ゲル結晶の層間が狭まると考えたのである。以上の仮定のもと、実験値を基準に、塑性ひずみ速度が層間水の逸脱速度に比例するという、簡略式を提案した。

$$\frac{d\epsilon_l}{dt} = E_l \cdot \phi_{int} \frac{dS_{int}}{dt} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_l ; 仮想水和殻の塑性ひずみ(図-7)、 ϕ_{int} ; 層間空隙の空隙率、 S_{int} ; 層間空隙の飽和度、 $E_l (=1.22 \times 10^5 [\mu])$; 単位層間空隙率あたりの塑性ひずみである。

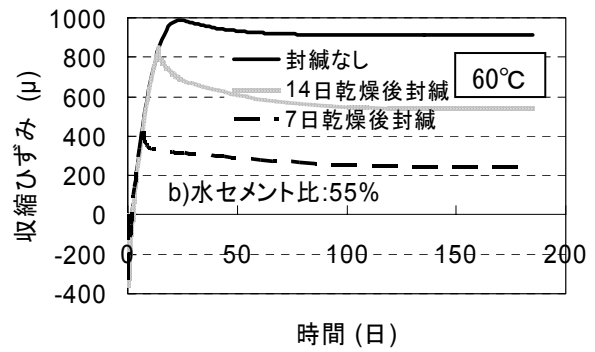
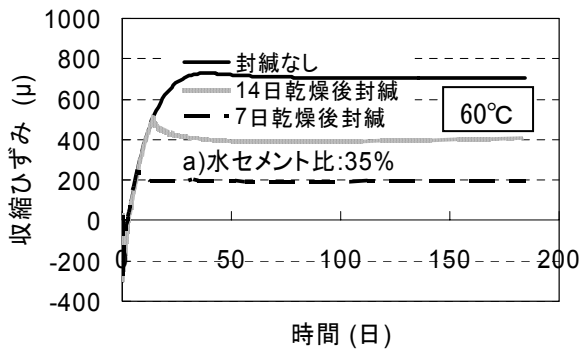


図-9 層間空隙の変化を考慮した収縮ひずみの解析結果

提案した層間空隙の塑性モデルを導入して行った解析結果を図-9に示す。水分保持モデル³⁾に拠れば、60°C環境下で層間水の一部は逸散する。層間空隙の塑性変形が加算されることで、図-6に比べ終局時のひずみは実験値に近いものとなった。しかしながら、低水セメント比の収縮量、ならびに乾燥初期における体積変化挙動は解析と実験で幾分の差異が見られる。図-10に逸散水量の経時変化についての実験・解析結果を示す。高水セメント比では、水分移動モデルによって水分逸散挙動は良好に追跡されている。一方、低水セメント比では、幾分実験値を下回った。また乾燥初期の挙動も、実験と解析で若干の相違が観察された。従って、現象を忠実に再現するには、力学モデルの温度依存性、水和反応、空隙構造形成、および水分移動等、相互に関連しあう各要因を精緻に高度化する必要があると考えている。これについては、今後の検討課題とする。

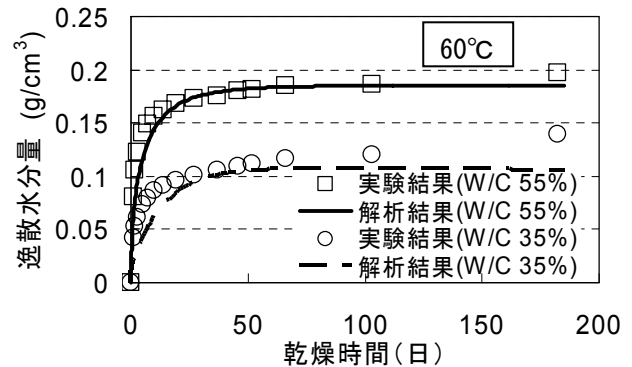


図-10 60°Cにおける水分逸散挙動

封緘を施さずに乾燥を続けた場合、解析では収縮値が一旦ピークを迎えた後、回復するという現象が発生した。現在のモデルでは、毛細管張力に起因する収縮力は、セメント硬化体中の凝縮水に生じる毛細管張力と毛細管張力の作用体積の有効係数で以下のように表現される¹⁾。

$$\sigma_{sc} = \beta \cdot P \quad (2)$$

$$P = -\frac{\rho \cdot R \cdot T}{M} \ln h \quad (3)$$

$$\beta = \frac{\phi_{cap} \cdot S_{cap} + \phi_{gel} \cdot S_{gel}}{\phi_{cap} + \phi_{gel}} \quad (4)$$

ここで、 σ_{sc} ；凝縮水の圧力降下に関する収縮力、 P ；凝縮水に生じる毛細管張力、 β ；毛細管張力が作用する体積の有効係数、 ρ ；液状水の密度、

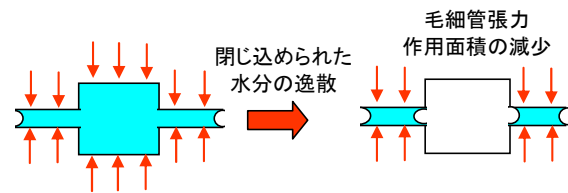


図-11 毛細管張力の作用面積の変化

R ；気体定数、 T ；絶対温度、 M ；水の分子量、 h ；空隙中の相対湿度、 S_{cap} ；毛細管空隙の飽和度、 S_{gel} ；ゲル空隙の飽和度、 ϕ_{cap} ；毛細管空隙率、 ϕ_{gel} ；ゲル空隙率である。

現在の解析モデルの仮説に拠れば、十分な乾燥期間の後には、気液界面は一定となり毛細管張力 P は一定値に保たれる。一方、その後インクボトル水が逸散すると系内に存在する水分量が減少するため、飽和度は小さくなる。結果として β が減少し、毛細管張力に起因する収縮力 σ_{sc} は減少する(式(2)、(3)、(4)、図-11)。現在の仮説から導かれるこうした機構は、巨視的な挙動として観察されなかった。高温下の水分状態と力学的挙動の関連については、仮説の妥当性や適用範囲も含めさらなる議論が必要と考えているが、別の側面から以下のような考察を得た。

逸散水量と収縮ひずみの関係で、常温と高温環

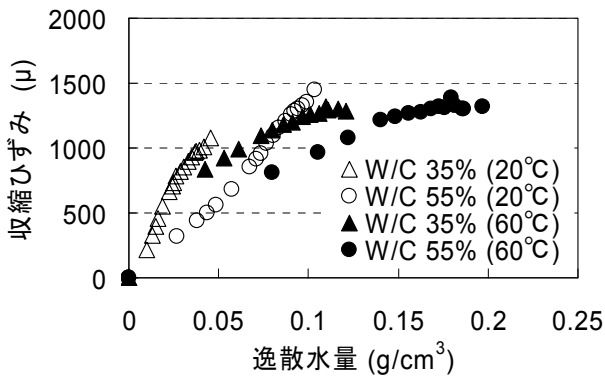


図-12 逸散水量と収縮ひずみの関係

境の両者を比較した結果を図-12 に示す。なお、60°Cの実験結果においては熱膨張率を $10\mu/\text{C}$ として熱膨張ひずみを差し引いてある。高温では、層間水逸散に伴う体積変化が付加されるため、収縮ひずみの終局値は常温を大きく上回ると予想された。しかしながら、終局状態において高温の逸散水量は常温を大きく上回るが、収缩量では高水セメント比では常温の結果を若干下回り、低水セメント比でも顕著な増加は観察されなかった。すなわち高温環境下では、常温と比較し同一逸散水量に対する収缩量は少ない。この事実は、インクボトル中の水分の逸散によって、収縮力の低下をもたらされるという上記の仮説を、間接的に裏付けている可能性を示していると考えられる。

ここで、温度の上昇に伴って水の表面張力が低下し毛細管張力は減少することも考えられるが、低下量は60°Cで10%程度でありその影響は小さい。また高温乾燥では、乾燥速度が大きく時間依存変形が低下した⁹⁾ために、収縮の終局値が小さくなった可能性も考えられる。ただし同時に、高温環境下のクリープ変形は一般に大きくなるため、乾燥速度の増大が図-12の挙動をもたらした支配的要因か否か判断が困難である。以上の考察から、現時点ではインクボトル中の水分逸散による収縮力低下が、巨視的な挙動として観察されていると判断した。今後、多角的でかつ総合的な検討を行うことで、現象の解明に迫りたいと考えている。

まとめ

本研究では、細孔空隙中の水分状態が体積変化に与える影響を、温度履歴の観点から検討した。

成果をまとめると以下ようになる。

(1) 乾燥後即座に封緘を施すと、常温・高温ともに収縮が回復した。この理由として、封緘状態での水分履歴挙動に由来する相対湿度上昇を挙げた。また、高温では、インクボトル中の水分が再分配されることで著しく収縮が回復したと推察した。

(2) 実験をもとに、層間水逸散に伴う層間空隙の力学モデルを提案した。提案モデルによって平衡時の収縮量を概ね再現することができた。

(3) 高温ではインクボトル中の水分が逸散し、乾燥収縮量が低減する可能性を示した。しかしながら、確たる結論には至らず、物理現象に沿った詳細な検討を行い、モデルの改良を行う必要がある。

謝辞

層間水逸散と収缩量の関連については、修士論文として磐田氏の支援を得た。氏との議論により定量化への途が開けた。ここに深謝の意を表す。

参考文献

- 1) 朱銀邦ほか: 細孔内水分の熱力学的状態量に基づくコンクリートの複合構成モデル, 土木学会論文集, No.760/V-63, pp.241-260, 2004.5
- 2) 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
- 3) 石田哲也ほか: 温湿度履歴に関するセメント硬化体中の水分平衡・移動モデルの高度化, 土木学会論文集, 投稿中
- 4) Maekawa, K., *et al.*: Modeling of Concrete Performance, E & FN SPON, 1999
- 5) 太星鎬ほか: 各種養生温度条件下のセメント硬化体の自己収縮及び組織構造の経時変化, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.23, No.2, pp.793-798, 2001
- 6) 福留和人, 下村匠: 時間依存変形を考慮したコンクリートの乾燥収縮モデル, 土木学会第47回年次学術講演会講演概要集第5部, pp.944-945, 1992