

# 論文 内部液体特性に基づく多孔質材料の体積変化機構に関する研究

加藤 恭介\*1・浅本 晋吾\*2・松井 久仁雄\*3

**要旨:** 異なる空隙分布を有するセメント硬化体, 軽量気泡コンクリート (ALC), 稚内層珪藻岩焼成建材の3種の多孔質材料を用いて, 空隙内の液体状態に依存する体積変化機構について検討を行った。様々な乾燥履歴を与えたのち物性の異なる各種液体に浸漬させ, 収縮の回復性を比較した。その結果, 水に浸漬させた場合は概ね収縮が回復した一方で, 有機溶媒では大きく収縮が回復した後再び収縮に転じ, 水に不溶な潤滑油でも若干の収縮回復を示した。これらの現象は, 各種液体の特性, さらには液体の存在する空隙径に強く依存し, その複合によって収縮回復の相違が生じたと推察した。

**キーワード:** 乾燥収縮, 毛細管張力, 分離圧, 表面エネルギー, 液体特性

## 1. はじめに

コンクリートの収縮に関する研究は歴史が深く, 何十年も長期に渡って研究が続けられているが, 影響を及ぼす要因が多岐に渡り複雑に関連するため, 未だ収縮メカニズムを統一的に説明できる理論は存在しない。収縮を引き起こす各現象, 発生条件を的確に捉え, それぞれの定量的な評価, 影響量の把握をすることが, 複雑な機構解明につながるのではないと思われる。メカニズムを正しく理解すれば, 収縮を抑制, 消失させる技術開発も大きく発展すると期待され, 収縮発生要因を再検討する基礎的な研究が必要であると認識している。

本研究では, 乾燥収縮発生の原因とされる現象の中でも, 有力な毛細管張力, 分離圧, 表面エネルギーの各理論<sup>1)</sup>に着目した。これらの現象は可逆性を有し, 空隙内部にある液体特性によって影響量は変化すると考えられる。そこで, 乾燥後, 物性の異なる各種液体に浸漬させ, 収縮の回復挙動の違いに着目することで, 各現象が収縮メカニズムに与える影響の抽出, 確認を行うことを目的とした。また, 多孔質体の収縮駆動力を内部液体特性と関連して一般的に捉えるため, セメント硬化体のみならず, 比較的空隙分布が単純で, 10 $\mu$ m以上の大きな空隙と数十 nm のメソ孔に空隙分布のピークを持つ軽量気泡コンクリート (以下, ALC), 細孔半径 3.3nm にシャープなピークがあるマイクロな孔を持つ稚内層珪藻岩焼成建材 (以下, 珪藻岩) でも同種の実験を行い, 収縮の可逆性について比較を行った。空隙分布の異なる多孔質体の収縮, 収縮回復を比較することで, 液体の存在する空隙径に依存する各収縮要因の抽出を試みたのである。

## 2. 実験概要

### 2.1 実験目的

筆者らは, 絶乾, もしくは常温で所定の乾燥を施したのち, 水, エタノール, 潤滑油に浸漬させ, 液体特性に依存する収縮回復挙動から収縮発生要因について検討してきた<sup>2)3)</sup>。本研究でもその方法論に倣い, 各種液体に浸漬させた際の収縮回復の観点から収縮発生メカニズムについて論じる。

セメント硬化体の収縮において, 低湿度域では表面エネルギー理論, 中・高湿度域では毛細管張力理論と分離圧理論が収縮現象を説明する有力な理論として知られている<sup>1)</sup>。これに従えば, 同一の収縮ひずみでも乾燥湿度, 乾燥時間が異なれば, 挙動を支配するメカニズムは異なり, 液体に浸漬させたときの収縮の回復機構も異なると推察される。そこで, 低湿度, 中湿度域の各湿度環境で, ある一定の収縮ひずみに達するまで乾燥を施し, 各種液体に浸漬させ回復性の比較を行うこととした。毛細管空隙, ゲル空隙の乾燥の程度が異なる状態で比較を行い, それぞれの空隙への液体浸透が収縮ひずみに与える影響の抽出を試みた。一方, 高湿度域ではゲル空隙内の水分はほとんど逸散せず, 毛細管空隙内の水分挙動に収縮が支配されると考えられる。そこで高湿度で収縮が定常になるまで乾燥を施したのち, 各種液体に浸漬させ, その回復性から毛細管空隙が乾燥収縮に与える影響についても検討した。

さらに, 主に毛細管空隙に値する比較的大きな空隙を持つ ALC と, 数 nm の小さな空隙を多く持つ珪藻岩でも同種の実験を行い, セメント硬化体の挙動と比較することで, 現象の確認, 影響量の把握を試みた。

### 2.2 使用材料

セメント硬化体の供試体には W/C=0.6 のセメントペー

\*1 埼玉大学 大学院理工学研究科 (正会員)

\*2 埼玉大学 大学院理工学研究科助教 博士 (工学) (正会員)

\*3 旭化成建材 (株) 建材研究所 主席研究員 工修(正会員)

ストを使用した。ALC,珪藻頁岩は,市販品を使用した。ALC はセメント,珪石,石灰,石膏を主材料として,オートクレーブ養生により製造される建築材料の1つである。また,珪藻頁岩は,北海道稚内層珪藻頁岩を粉碎・成型後,850℃で焼成して得られるタイル状の建材である。

## 2.3 実験方法

### (1) セメント硬化体の乾燥—液体浸漬試験

乾燥,液体の浸透が平衡に至るには時間がかかることと,内部拘束による収縮ひび割れの影響をできるだけ少なくするため,セメント硬化体の供試体の寸法は40mmx10mmx160mmの薄い平板供試体とした。打設1日後に脱型,6日間の水中養生を施した。養生後,絶乾炉(105℃)で半日程度絶乾を施し,収縮ひび割れを意図的に導入した。極端な乾燥を事前に施すことで,以後の各乾燥環境で収縮ひび割れの発生が異なることを極力抑制することを目的にしたのである。ひび割れの導入により全体の収縮量は減少するが,各種液体に浸漬させた際の相対的な収縮回復の比較を目的としているため,議論に支障は与えないと考えられる。その後,再び水に浸漬させ,ひずみと飽和度の回復が概ね平衡に至ったのち(1週間程度),温度20℃,相対湿度15%,60%,80%の各環境で乾燥を行った。相対湿度15%,60%の環

表-1 実験で用いた液体の物性値

液体	化学式	表面張力[10 <sup>-3</sup> N/m,25℃]	粘性[10 <sup>-3</sup> Pa·s,25℃]
水	H <sub>2</sub> O	71.95	0.89
エタノール	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	21.97	1.08
DMSO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	42.92	1.996
潤滑油	-	27.05	2.11

境下においては乾燥収縮ひずみがある値(1700μ程度に設定)に達するまで乾燥を施し,相対湿度80%は収縮ひずみが一定になるまで乾燥を施した(800μ程度)。各乾燥後,表面張力,粘性の異なる水,エタノール,ジメチルスルホキシド(以下DMSO),潤滑油に浸漬させた。各種液体の物性値を表-1に示す。試験中ひずみを経時的に測定し,同時に質量変化も計測した。ひずみの測定は脱型直後にセメント硬化体の表面に基長100mmとしてコンタクトボールを埋め込み,精度0.001mmのコンタクトゲージで計測した。

### (2) ALC,珪藻頁岩の乾燥—液体浸漬試験

ALC,珪藻頁岩焼成建材の寸法は,ALCが40mmx10mmx120mm,珪藻頁岩が40mmx4mmx120mmの平板供試体とした。水中に浸漬させ飽和度が平衡に達した後,温度20℃,相対湿度15%,60%,80%の環境で乾燥を施し,ひずみ変化が一定になった時点で,水,潤滑油に浸漬した。乾燥開始よりひずみ変化,質量変化を経時的に測定した。ひずみの測定は,ALC,珪藻頁岩は

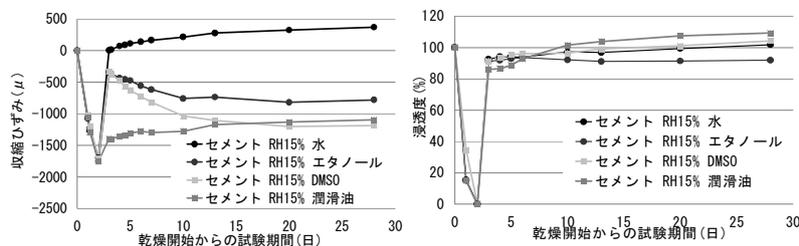


図-1 セメント硬化体の体積変化と浸透度の変化(乾燥湿度:RH15%)

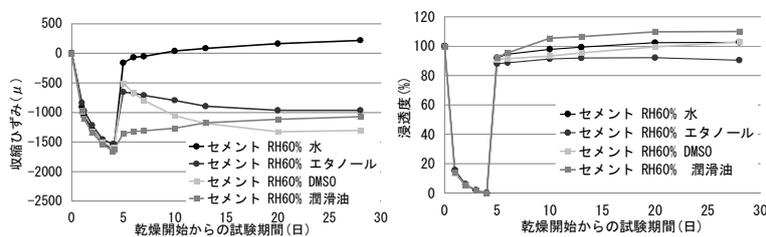


図-2 セメント硬化体の体積変化と浸透度の変化(乾燥湿度:RH60%)

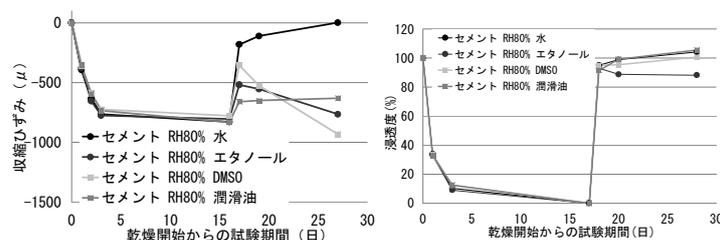


図-3 セメント硬化体の体積変化と浸透度の変化(乾燥湿度:RH80%)

既成品であったためコンタクトボールを表面に埋め込むことができず、コンタクトチップを供試体表面にエポキシ系樹脂を用いて貼り付けコンタクトゲージで計測した。有機溶媒であるエタノール、DMSOに浸漬させると、エポキシ系樹脂が剥離する恐れがあったため、ALC、珪藻頁岩については、乾燥後、水、潤滑油のみに浸漬させた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 液体浸透度の算出方法

本実験において各種液体の浸透量は、式(1)によって算出した。乾燥を開始した時点の試料内部の質量から、乾燥により逸散した水分の体積と、各種液体浸漬後の試料の質量から空隙内部に浸透した液体の体積を算出し、液体浸透度として表した。

$$\text{浸透度}(\%) = \frac{(W_l - W_d)}{(W_w - W_d)} \cdot \frac{\rho_w}{\rho_l} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $W_l$ : 液体浸漬した供試体の質量、 $W_d$ : 乾燥終了時点の質量、 $W_w$ : 乾燥開始前の質量、 $\rho_w$ : 水の密度、 $\rho_l$ : 各種浸漬液体の密度である。

#### 3.2 セメント硬化体の体積変化および液体浸透度

まず、セメント硬化体の収縮回復挙動について述べる。低湿度である相対湿度 15%で収縮ひずみが 1700 $\mu$ に至ったのち、各種液体に供試体を浸漬させた結果を図-1に示す。液体に浸漬させた後の収縮回復率は、浸漬 25 日目の時点で、水に浸漬させた場合約 120%、エタノールで約 50%、DMSO で約 30%、潤滑油では約 35%であった。DMSO に関しては、浸漬直後はエタノールとともに 80%程度回復を示したが、浸漬日数が経つにつれ、再び収縮に転じ、収縮が増大した。浸透度は潤滑油が 110%程度の回復を示し、水、エタノール、DMSO はほぼ 100%

まで回復した。

次に、中湿度である RH=60%で 1700 $\mu$ 程度乾燥収縮させたのち各種液体に浸漬させた結果について述べる。図-2に示すように、収縮は 1700 $\mu$ から、液体に浸漬させた後 24 日目の時点で、水では約 110%、エタノールで約 40%、DMSO で約 15%、潤滑油では約 30%回復した。DMSO に関しては低湿度乾燥と同様に浸漬直後には 70%程度と大きく回復したが、浸漬日数を経るにつれ、収縮傾向に向かっている。同様に、エタノールについても、浸漬直後約 60%まで回復したが、時間の経過に伴い収縮に転じる傾向が見られた。浸透度は低湿度域と同様の傾向を示した。

高湿度域である RH=80%では図-3に示すように、収縮は 800 $\mu$ 程度で概ね平衡に至り、その後各種液体に浸漬させた。収縮は、液体に浸漬させた後 11 日目の時点で、水では約 120%、エタノールで約 60%、DMSO、潤滑油は 30%程度回復した。DMSO は浸漬直後大きく収縮が回復したが、その後収縮に転じている。エタノールにも収縮に転じる傾向が見られた。

#### 3.3 ALC, 珪藻頁岩の体積変化および液体浸透度

次に ALC の試料を乾燥後潤滑油に浸漬させた際の収縮回復挙動を図-4に示す。ALC は中低湿度において乾燥中 300 $\mu$ ~500 $\mu$ で収縮ひずみが増減したものの、各乾燥環境で 400 $\mu$ 程度と安定した値になった時点で液体に浸漬させた。既往の研究<sup>4)</sup>で報告されているように、ALC は乾燥過程において、必ずしも湿度が低ければ収縮が小さくなるというわけではなく、高湿度で極小値を持ち得るため、収縮が変動したと思われる。珪藻頁岩も乾燥途中収縮の増減があったものの、図-5に示すように、700 $\mu$ ~800 $\mu$ 程度に至ったところで潤滑油に浸漬させた。水に浸漬させたときの乾燥収縮ひずみは、700~800 $\mu$ まで達していない供試体もあるが、低湿度で平衡になるま

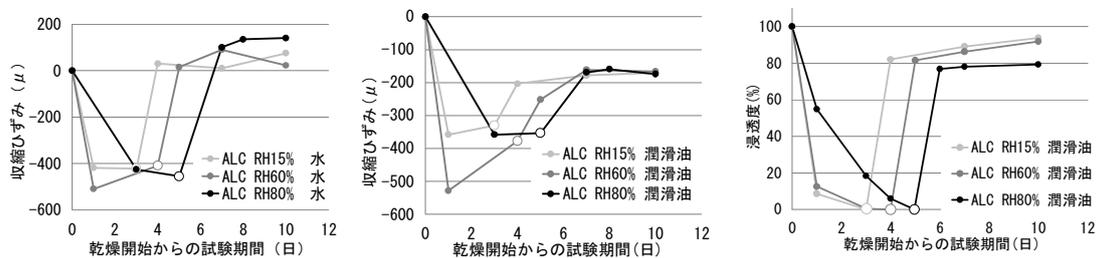


図-4 ALCの体積変化と浸透度の変化(\*浸透度は潤滑油のみ)

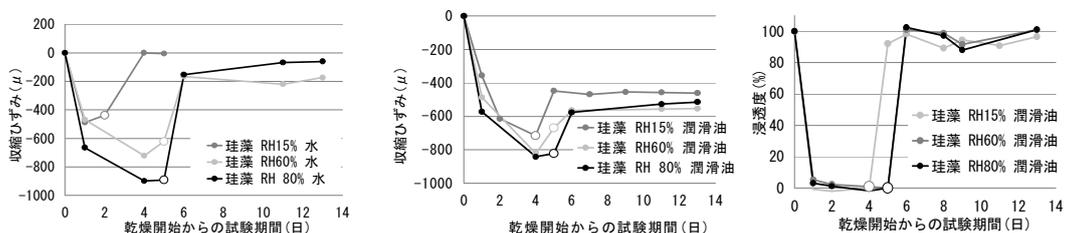


図-5 珪藻頁岩の体積変化と浸透度の変化(\*浸透度は潤滑油のみ)

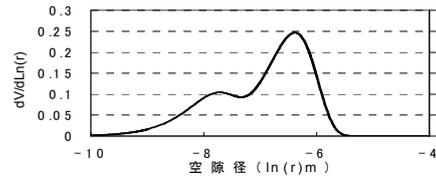
で乾燥させても収縮はもとに戻ることが既往の実験で確認されている<sup>4)</sup>ことから、改めての確認は行わなかった。

乾燥後、水に浸漬させるとどちらの供試体もほぼ100%収縮が回復した。潤滑油に浸漬させると、全収縮量に対して、ALCは50%程度、珪藻頁岩が30%程度と乾燥湿度域に関わらず同程度の収縮回復率を示した。水に浸漬させた際の浸透度がどちらの供試体も100%の回復を示したのに対し、潤滑油に浸漬させた際の各乾燥条件における浸透度については、ALCが90%から80%程度の回復を示し、珪藻頁岩は湿度域に関わらずほぼ100%の回復傾向を示した。

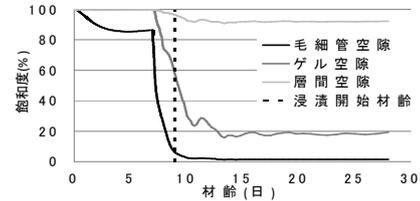
#### 4. 考察

##### 4.1 セメント硬化体の空隙分布，乾燥時の水分分布解析

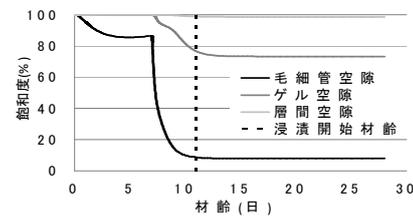
セメント硬化体の乾燥過程について、東京大学で開発中の熱力学連成解析システム（DuCOM version 5.11）を用いて検討した。DuCOMは、熱力学的観点のもと、任意の配合、境界条件で水和反応、空隙構造形成、水分移動・保持の各事象を連成計算し、水和度、空隙構造、水分分布など各微視的な材料情報を時系列で計算可能である。今回算出した空隙分布、水分の飽和度の妥当性については、過去の実験から直接・間接的に確かめられている<sup>5)</sup>。実験で使用したセメント硬化体の空隙分布、および乾燥後の空隙飽和度の解析結果を図-6に示す。解析によれば、各種液体に浸漬させたときの毛細管空隙、ゲル空隙の飽和度は、各乾燥湿度によって大きく異なり、RH=15, 60%では、収縮ひずみは同一であっても内部の水分分布は異なることが分かる。また、高湿度であるRH=80%では、微細なゲル空隙の水分は平衡時でもほとんど逸散していない。したがって、高湿度域の乾燥収縮は毛細管空隙からの水分の逸散に大きく依存していると推察される。



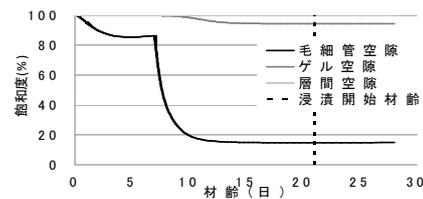
(a) DuCOM 解析によるセメント硬化体空隙分布



(b) RH=15%における空隙飽和度



(c) RH60%における空隙飽和度

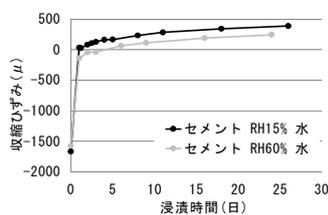


(d) RH80%における空隙飽和度

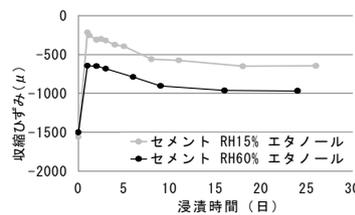
図-6 DuCOMによる空隙分布，および乾燥時の空隙の飽和度の解析結果

##### 4.2 セメント硬化体の体積変化機構の検討

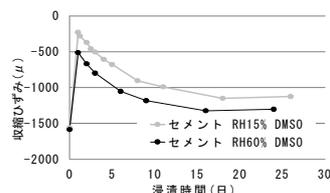
まず、同程度収縮させたのち各液体に浸漬させた相対湿度15%，60%での体積変化について述べる。各液体別での収縮回復の比較を図-7に示す。水，潤滑油の収縮



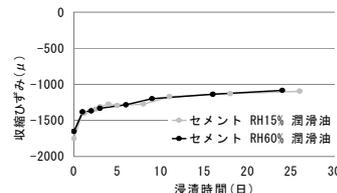
(a) 水に浸漬



(b) エタノールに浸漬



(c) DMSOに浸漬



(d) 潤滑油に浸漬

図-7 各種液体別収縮回復挙動

回復量は湿度域に影響を受けず同程度であった。水で収縮の回復が乾燥前のひずみを超えたのは、事前に絶乾により収縮ひび割れを導入したものの、再乾燥で新たな収縮ひび割れが発生し、ひび割れ分体積が増えたためであると思われる。実際、乾燥が厳しく収縮ひび割れが発生しやすい低湿度であるほど、収縮回復は大きい。一方、エタノール、DMSOの収縮回復量は湿度域が高くなるにつれて、収縮回復量は小さくなっていることが分かる。さらに、どちらも収縮が大きく回復した後に再び収縮に転じている。この理由について以下に論じる。

DuCOMの解析結果によれば、液体に浸漬させたときの毛細管空隙の飽和度は両乾燥湿度で同程度であるが、ゲル空隙の飽和度は低湿度域であるRH=15%の方が10%程度低く、ゲル空隙内の水分に相違がみられる。解析によれば、ゲル空隙の細孔分布密度関数の空隙ピーク径は約14nmであり、この微細空隙中の水分分布の違いが浸漬直後の収縮回復挙動に変化を及ぼしたと考えた。

乾燥後エタノール、DMSOに浸漬させると、まずは不飽和となった空隙内部のメニスカスを形成している部分において、水に可溶性エタノール、DMSOが浸透し空隙が飽和し、メニスカスを消失させるために毛細管張力が作用しなくなると推察される(図-8(a))。さらに、ゲル粒子間に存在する水分の間にエタノール、DMSOの分子が浸透、吸着し、分離圧を増加させ空隙を押し広げることも考えられる(図-8(b))。特に、微細な吸着膜では吸着水のみしか存在せず、その間にこれら有機溶媒が入り込むことで大きく空隙が押し広げられると推察され、この作用によって、中湿度より微細な空間に吸着水を持つ低湿度で乾燥させた方が収縮は大きく回復したのではないかと考えた。しかしながら、この考察は限られた情報からの推察に過ぎず、より詳細な検討が必要

であると認識している。

その後、DMSO、エタノールはともに水に溶解するため、浸漬時間が経つにつれてナノメートルレベルの微細空隙までこれら有機溶媒は浸透、拡散すると考えられる。DMSOは、非プロトン性極性溶媒であり、極性の大きさを表す双極子モーメントが水より大きいため、微細空隙内にある水分、空隙壁面の吸着水の抽出、置換する作用が強く、これらの水分の抽出、置換がされることによりゲルの表面エネルギーが増大し、大きな再収縮を示したのではないかと推察される。エタノールも極性溶媒ではあるが、双極子モーメントは水、DMSOほどではなく、微細空隙中の水分、吸着水の抽出、置換する作用は弱いいため、徐々に収縮が発生したと推察した(図-8(c))。これら有機溶媒の水分の抽出、置換作用力、速度については、再度詳細に検討する必要はあると思われる。

一方、潤滑油の収縮回復量は湿度域に関わらず同程度であった。絶乾後に潤滑油に浸漬させた場合は、ほとんど収縮は回復しなかった<sup>3)</sup>のに対し、空隙に水分が存在している状態で潤滑油が浸透すると明らかな収縮の回復が観察された。DuCOMの解析によれば、各液体に浸漬させたときの毛細管空隙の飽和度は両湿度域においてさほど相違はなく、また高湿度域(RH=80%)においても潤滑油に浸漬後、収縮回復が観察されたことから、潤滑油が収縮回復に対して影響を与えたのは比較的大きな毛細管空隙であると推察した。現象については未だ検討中であるが、収縮回復要因の一つとして、不飽和部に水に不溶性潤滑油が浸透し、壁面に付着することで、固体壁面の固体表面エネルギーを変化させ、水の気液界面の接触角が増加し毛細管張力が減少するために収縮が回復したと予想した<sup>2)</sup>(図-9(a))。また、図-1, 2, 3に示したように、浸透度の回復率がすべての湿度域に

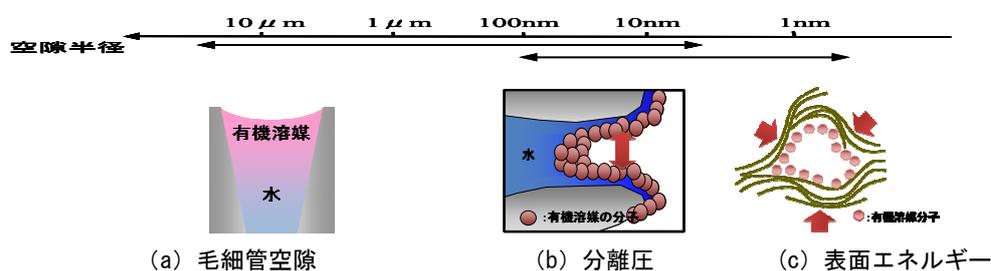


図-8 エタノール、DMSOの収縮回復模式図

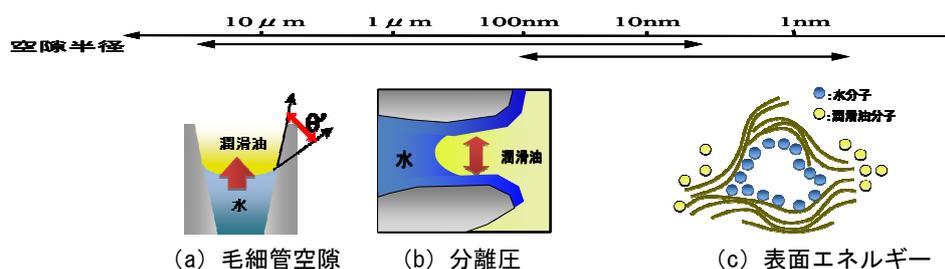


図-9 潤滑油の収縮回復挙動模式図

においても100%以上と他の液体と比較しても最も大きく、**図-9 (b)**のように微細な毛細管空隙に浸入した潤滑油が、空隙を押し広げ分離圧を変化させ、収縮回復をもたらしたことも可能性として挙げられる。一方で、既往の研究<sup>3)</sup>で示したように潤滑油分子はナノメートルレベルの空隙に浸透するとは考えられず、固体表面エネルギーの変化により収縮が回復したとは考え難い。**(図-9 (c))**ただし、両者ともに潤滑油に浸漬させたときの収縮回復を明確に説明するには情報不足であり、検証は今後の検討課題としたい。

#### 4.3 ALC, 珪藻頁岩の体積変化の検討

ALC, 珪藻頁岩を各湿度環境で乾燥させた場合、セメント硬化体ほど収縮の湿度依存性は観察されなかった。各乾燥湿度で平衡に至るまで乾燥させても乾燥過程では大きな収縮の相違がみられないことが既往の研究でも示されている。ALC は、**図-10**に示すように、10nm~70nm にピークを有する細孔分布、珪藻頁岩は、**図-11**に示すように、3nm 付近にシャープなピークを持つものの、10nm から10 $\mu$ m にかけても多くの空隙を持つ空隙分布となっている。周辺湿度にさほど影響を受けない収縮ひずみ、上記の空隙分布、毛細管張力は直径 2.5nm 以上の空隙において発生するという報告<sup>9)</sup>を勘案すると、ALC, 珪藻頁岩の収縮は、毛細管張力が支配的ではないかと推察した。すなわち、ALC, 珪藻頁岩の比較的大きな空隙に潤滑油が浸透することで、前節でも述べたように、毛細管張力を変化させ、収縮の回復をもたらしたと考えられる。

#### 5. 結論

本研究では、多孔質材料内部の水分を異なる特性を持つ液体と置き換え、その回復挙動からセメント硬化体の収縮メカニズムについて検討した。本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 有機溶媒に浸漬させた際の収縮の回復に、毛細管張力の消失、分離圧の上昇を挙げた。その後時間の経過に伴い再度収縮が発生したことについては、有機溶媒が微細空隙内の水分の抽出、置換することで表面エネルギーを増加させたことを要因として考えた。
- 2) 空隙内に水分が存在している状態で、潤滑油に浸漬させたときは、絶乾後に浸漬させた場合とは異なり、明らかな収縮回復が観察された。この要因として、比較的大きな空隙における毛細管張力、分離圧の変化を挙げた。
- 3) ALC, 珪藻頁岩の回復挙動は湿度域に関わらず同程度であったことから、これらの収縮は毛細管空隙に支配されるのではないかと推察した。潤滑油に浸漬させたとき、この毛細管張力を変化させるために、収縮が回復したと考察した。

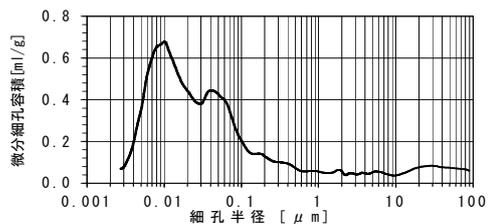


図-10 ALCの細孔分布

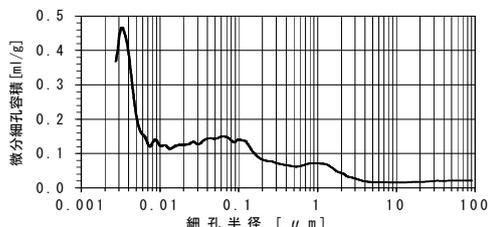


図-11 珪藻頁岩の細孔分布

以上のように、本研究では、液体の存在する空隙径、その領域で発生する現象、現象に影響する液体の特性に着目し、体積変化をもたらす要因について検討した。こうした基礎的な検討を重ねることで、セメント硬化体の収縮発生機構解明につなげたいと考えている。

#### 謝辞

空隙分布、水分分布の検討に用いた DuCOM (Version 5.11) は、東京大学前川宏一教授、石田哲也准教授のご厚意により使用させて頂きました。ここに、深謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) Powers, T.C.: Mechanisms of shrinkage and reversible creep of hardened cement paste” *International Conference on the Structure of Concrete*, Cement and Concrete Association, London, pp.319-344, 1968
- 2) 加藤恭介, 浅本晋吾: 内部液体特性に依存するセメント硬化体の体積変化機構に関する研究, 土木学会第 63 回年次学術講演会講演概要集 V, pp.851-852, 2008
- 3) 浅本晋吾, 石田哲也: 微細空隙中の液体特性に着目したコンクリートの時間依存変形機構の検討, 土木学会論文集 No.760V-63, 159-172, 2004.5
- 4) 松井久仁雄, 小川晃博: 多孔質材料の空隙構造と体積変化挙動の関連, コンクリート工学年次論文集, vol.30, No.1, pp.495-500, 2008
- 5) Maekawa, K. et al.: Multi-scale modeling of structural concrete, Taylor and Francis, 2008.
- 6) Bazant, Z.P.: Mathematical Modeling of Creep and Shrinkage of Concrete, New York: John Wiley & Sons, p.78, 1988