

# 論文 固体表面に吸着する液体特性に依存するセメント硬化体の体積変化

浅本 晋吾\*1・宮腰 良太\*2・辻 貴大\*3・松井 久仁雄\*4

**要旨:** 表面に吸着した液体特性の観点からセメント硬化体の収縮機構の把握を目的に、水や有機溶媒を用いて体積変化を検討した。セメント硬化体への吸着力を表す浸漬熱は、水のみ著しく大きい結果となった。水は硬化体表面の OH 基と水素結合するため親和性が高く、水和物に再度化学結合できるため吸着が強いと考察された。絶乾後吸着力の小さい水以外の液体を吸着させても、固体表面エネルギーの低減が小さいために収縮はさほど回復しないことが分かった。セメント硬化体を水中養生後有機溶媒に浸漬させると、微細空隙、結晶内の水分が溶媒によって抽出されることで表面エネルギーが増大し、大きな収縮が観察された。

**キーワード:** セメント硬化体, 体積変化, 浸漬熱, 表面エネルギー

## 1. はじめに

コンクリートの体積変化の機構に関しては、古くより様々な理論が提唱されているが、どの現象が支配的なのかは明確ではない。コンクリートに大きな体積変化をもたらすセメント硬化体の空隙が nm から  $\mu\text{m}$  まで複雑に分布し、各現象は水分の存在するスケールに大きく影響され、同時に発生し得るため、メカニズムの把握を困難にしているのである。特にナノメートルの挙動は最新機器を用いても直接的な観察が困難であり、古典理論<sup>1)</sup>の明確な検証には至っていないのが現状である。直接的な観察が困難であるのであれば、間接的であっても基本的に立ち回り様々な観点から体積変化について検討を重ねることが機構解明につながるものと考えられる。機構の解明は、収縮に最も支配的な現象を抑制する技術開発の着手につながり、コンクリートの収縮を根本から低減させる可能性を秘めており、その工学的意義は大きい。

そこで、筆者らは、セメント硬化体、オートクレーブ養生した軽量気泡コンクリート、稚内層珪藻頁岩焼成建材といった空隙分布の異なる材料を常温で湿度の異なる様々な乾燥を施したのち、特性の異なる各種液体に浸漬させ、液体特性に依存する収縮回復挙動から多孔質体一般の収縮発生の機構について検討してきた<sup>2)</sup>。その結果、Powersの古典理論である毛細管張力、分離圧、固体表面エネルギー<sup>1)</sup>から各収縮の回復は説明可能であり、各現象は空隙径に依存して影響力が異なることが分かった。本稿はその続報であり、水以外の液体がセメント硬化体内部に浸透したときの特異な体積変化について、特に、液体の極性などに基づく固体との相互作用の観点から、検討を行った。表面張力、双極子モーメントが異なる様々な液体を用いることで、普遍性のある収縮発生

機構の理論を構築することが眼目にある。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

セメント硬化体の供試体には W/C=0.6 のセメントペーストを用い、セメントは早強ポルトランドセメント（密度：3.14g/cm<sup>3</sup>，比表面積：4470cm<sup>2</sup>/g）である。フライアッシュ（密度：2.24g/cm<sup>3</sup>，比表面積：4130cm<sup>2</sup>/g）で粉体置換した供試体は、水粉体比 W/B=0.6 とし、置換率は粉体質量比で 20% である。検討を行った供試体はすべて 3 体ずつ作製し、結果はその平均である。

実験に用いた液体は、水、エタノール、ジメチルスルホキシド（以下 DMSO）、ジメチルホルムアミド（以下 DMF）、市販の潤滑油である（表-1）。

### 2.2 実験方法

#### (1) 各種液体のセメント硬化体への浸漬熱

粉体（固体）を液体に浸漬すると、粉体の溶解や液体との化学反応が起こらない場合でも発熱し、これを浸漬熱という<sup>3)</sup>。この熱は固体を液体中に浸漬した際の固体表面の消失と、それと同時に起きる固液界面の生成に伴うエネルギー変化によってもたらされ、固体表面のエンタルピー $h_s$ と固-液界面のエンタルピー $h_{SL}$ の差として、

$$\Delta H_{imm} = h_{SL} - h_s \quad (1)$$

と表される。測定が一定温度で、化学反応がない時は、 $-\Delta H = \Delta G$ として自由エネルギーの変化として考えられている<sup>4)</sup>。本実験において試料前処理はすべて 105°C 真空下にて行っており、測定される浸漬熱( $\Delta H_{imm}$ )は、セメント硬化体が絶乾から液体に浸漬したときの表面エネルギー変化に相当すると考えられる。従って、絶乾

\*1 埼玉大学大学院 理工学研究科助教 博士（工学）（正会員）

\*2 埼玉大学 工学部建設工学科

\*3 埼玉大学 工学部建設工学科

\*4 旭化成建材（株） 建材研究所 主席研究員 工修（正会員）

表-1 浸漬に用いた液体の特性

液体	化学式	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	粘度 (10 <sup>-3</sup> Pa·s, 20°C)	表面張力 (10 <sup>-3</sup> N/m, 20°C)	双極子モーメント (Debye)
水	H <sub>2</sub> O	1.00	1.00	72.7	1.85
エタノール	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.789	1.19	22.6	1.68
ジメチルスルホキシド	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	1.10	1.98	43.5	3.96
ジメチルホルムアミド	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHO	0.944	0.919	37.0	3.82
市販潤滑油	-	0.832	2.11*	27.1*	-

\*潤滑油の値は25°Cのもの

後液体に浸漬させたときの体積変化について表面エネルギーの変化の観点から考察するために、各種液体のセメント硬化体に対する浸漬熱を測定した。

試料は、上記の水セメント比60%の配合で40mmx10mmx160mmの薄いセメントペースト平板供試体を作製し、打設1日後に脱型、材齢7日まで20°Cにて水中養生を行い、その後1ヶ月室内で気乾したものをを用いた。測定はカルベ型熱量計 (SETARAM社 C-80)<sup>3)</sup>を用いた。粉碎により新たな界面が発生することを低減する目的で、試料の測定粒度は1.0~2.0mmとした。すなわち、試料を粗粉碎し、これら粒度に分類した後、約0.5gをガラスアンプルに入れ、105°C真空下で10時間加熱脱水した。加熱終了後の室温における最終的な真空度は、いずれの試料においても約0.1Paであった。質量を正確に測定した後、この真空度の状態でアンプル口元をバーナーで加熱封入して試料とした。これらを熱量計セルに、測定用液体3mlとともに入れて、熱的安定が実現された後に、アンプルを押し棒にて破壊して、発熱量を計測した(図-1)。測定はすべて25°Cにて行った。なお、カルベ型熱量計は熱伝導型の熱量計であり、一定温度下の熱量変化が測定可能である。

浸漬熱の測定には、浸漬液体として水(サンプルが少量で、わずかな不純物が熱量の測定に影響を与える可能性がある)、ここでは蒸留水を用いた。他の実験は水道水である)、エタノール、DMSO、DMFを用いた。用いた有機液体はすべて試薬特級を用いたが、事前実験で混入水の影響が考えられたエタノールについては脱水試薬を購入し、さらに使用直前に無水硫酸銅粉末を用いて脱水処理をした。

### (2) 絶乾後各液体に浸漬させた時の体積変化実験

著者らは、絶乾後メタノール、エタノール、潤滑油に浸漬させても収縮は回復しないことを報告している<sup>5)</sup>。一方、水は絶乾による収縮を概ね回復させることが確認され、この理由に、水のみセメント硬化体との親和性が高く微細な空隙に浸透し、空隙の壁面間距離を回復させることを挙げたが、親和性についての詳細な検討までには至らなかった。セメント硬化体は表面に電荷をもつため<sup>6)</sup>、水より双極子モーメントの大きい液体を用いれば、電氣的吸着によって微細な空隙まで浸透する可能性が

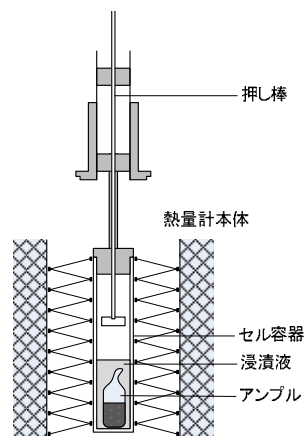


図-1 浸漬熱測定概要

ある。以上のことから、絶乾後双極子モーメントの大きい液体に浸漬させ、飽和度、収縮変化について検討した。

供試体の寸法は、乾燥、液体浸透の時間軽減と、内部拘束による収縮ひび割れの影響を少なくするため、40mmx10mmx160mmの薄い平板供試体とした。打設1日後に脱型し、20°Cで6日間の水中養生を施した。脱型直後に、打設裏面のセメント硬化体の表面に基長を100mmとしてスチールボールを埋め込み、水中養生後に精度0.001mmのコンタクトゲージで基準長を計測した。養生後、液状水を排除するため、絶乾炉(105°C)で質量変化がなくなるまで乾燥させ、その後封緘状態で20°Cの恒温恒湿室にて1日静置した。絶乾による長さ変化をコンタクトゲージで計測したのち、双極子モーメントの大きいDMSO、DMFと、比較のためのエタノールに浸漬し、質量変化、長さ変化を経時的に計測した。計測は長手方向の長さ変化率であるが、現象としては体積変化によってもたらされる変化率であるので、本論文ではこの長さ変化率を体積変化として以下考察を進める。

### (3) 水中養生後各液体に浸漬させた時の体積変化実験

親水性のある有機溶媒にセメント硬化体を浸漬させると、硬化体内の水分が有機溶媒中に溶出する。溶出量は、浸漬する有機溶媒への水分の溶解能力に依存し、セメント硬化体結晶内の結合水も溶媒によっては一部溶出することが指摘されている<sup>7)</sup>。そこで、セメント硬化体内の水分が有機溶媒によって抽出されることで、微細空隙の固体表面エネルギーの増加、さらには結合水の脱着による収縮挙動を検証するため、実験を行った。

前節と同様に、40mmx10mmx160mmの薄い平板供試体

を計測供試体に用いた。打設 1 日後に脱型、20℃で 6 日間の水中養生を施した。養生後、水、エタノール、DMSO、DMF に浸漬し、長さ変化を経時的に計測した。長さ変化は、スチールボールを脱型直後に埋め込み、コンタクトゲージにて計測した。

また、フライアッシュでセメントを粉体置換した供試体で養生後 DMSO に浸漬させる実験を行った。混和材を混入した場合、遅い水和反応によって脱型時に供試体が破損することを防ぐため、打設 2 日後に脱型した。養生は、20℃、60℃で水中養生を 5 日間施した。水和の遅い混和材混入の粉体を用い、養生温度を変えることで、異なる空隙分布を意図的に作り出したのである。なお、比較に用いたセメント粉体のみの供試体も条件を合わせるために、脱型は材齢 2 日で同種の養生を施した。養生後、各供試体を DMSO に浸漬させ、コンタクトゲージにて長さ変化を計測した。

#### (4) 一定乾燥後潤滑油に浸漬させた時の体積変化実験

前報<sup>2)</sup>で、セメント硬化体に所定の常温乾燥を施した後潤滑油に浸漬させた場合、収縮が回復することを示した。この収縮の回復理由に、毛細管張力、分離圧の変化を挙げたが、平衡まで乾燥を施していないため、表面と内部で水分の分布は異なり、水分の表層への移動が収縮回復をもたらす<sup>8)</sup>影響については未検証であった。従って、内部と表面の水分分布の違いを排除するため、乾燥後封緘を施し、体積変化が安定したのち潤滑油に浸漬する実験を行った。

40mmx10mmx160mm の平板供試体を作製し、打設 1 日後に脱型、20℃で 6 日間の水中養生を施した。養生後 20℃、RH=60%の恒温恒湿槽にて乾燥させ、平衡に至る前に封緘を施し、長さ変化をコンタクトゲージにて観察した。長さ変化が安定したのちに、潤滑油に浸漬させ、収縮の回復について検討した。比較として、一定乾燥の後、封緘を施さず潤滑油に浸漬させた供試体の長さ変化も計測した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 各種液体のセメント硬化体への浸漬熱

表-2 にセメント硬化体と各種媒液に対する浸漬熱の結果を示す。表に示されるように、水のみ浸漬熱が著しく大きい。セメント硬化体は表面電荷を持つ<sup>6)</sup>ため、水より双極子モーメントの大きい DMSO、DMF は、表面との電気的吸着が強く、浸漬熱が大きくなると予想されたが、極性の小さいエタノールとさほど変わらない結果となった。この理由について、以下考察する。

水はプロトン供与性を持つプロトン性極性溶媒であり、C-S-H のケイ素化合物を加水分解したシラノール基 (SiOH) や Ca(OH)<sub>2</sub> の OH 基と水素結合をする可能性が

表-2 セメント硬化体に対する各種液体の浸漬熱

液体	浸漬熱(J/m <sup>2</sup> )
水	4.26
エタノール	0.214
DMSO	0.200
DMF	0.280

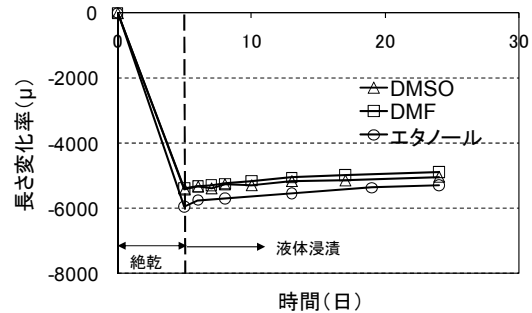


図-2 絶乾後各種液体に浸漬させたときの長さ変化率

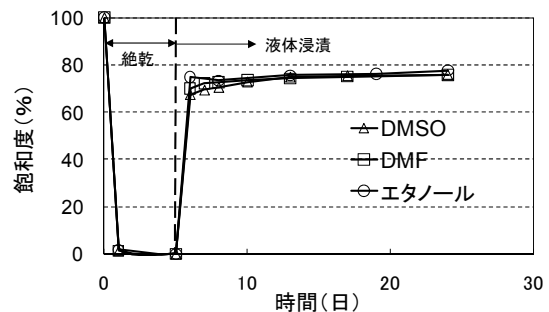


図-3 絶乾後各種液体に浸漬させたときの飽和度

考えられる。一方で、DMSO、DMF はプロトンを解離しない非プロトン極性溶媒であるため、極性が大きくても固体表面と水素結合はできず、溶媒分子同士の結合も強いいため、結果的に水より吸着力が小さくなったと考えられる。水素結合は、共有結合やイオン結合ほどではないものの、結合力の強い結合で、この水素結合によってセメント硬化体表面への吸着能力は高まると考えられる。エタノールも水素結合をするが、H<sup>+</sup>が水より少なく、シラノール基も生成させないため、水ほど水素結合は強くないと考えられる。

また、セメント硬化体の水和物である C-S-H、モノサルフェート、エトリンガイトは多くの結晶水を持ち、結合力の弱い一部は、絶乾により消失することが報告されている<sup>9)</sup>。こうした結晶水の一部は再び水に浸漬することで回復可能と考えられるため、化学的な結合力も浸漬熱の違いの要因になり得ると思われる。

#### 3.2 絶乾後各液体に浸漬させた時の体積変化

図-2 に、絶乾後各種液体に浸漬させたときの長さ変化率の結果を示す。極性の高い DMSO、DMF に絶乾後浸漬させても、極性の低いエタノールと同様、わずかし収縮が回復しない。これは、絶乾後水以外の液体に浸漬させても収縮は回復しないという既往の研究<sup>5)</sup>と同様の傾向である。浸漬熱と同様に、分子極性の強さは収縮回復挙動にもさほど影響しないことが分かった。2.2(1)

で述べたように、浸漬熱はセメント硬化体を絶乾から液体に浸漬したときの固体表面エネルギー変化に相当する。絶乾による収縮は、液状水が存在しないため毛細管張力、分離圧は作用せず、セメント硬化体の固体表面エネルギーの増加によってもたらされると思われる。水の場合は浸漬熱が大きく表面への吸着が強いので、表面エネルギーを大きく低下させ、微小空隙の壁面間距離が回復し、収縮が回復すると考えられる。一方で、水以外の液体は、浸漬熱が小さく吸着が弱いため、絶乾後浸漬させても表面エネルギーをさほど低下させず、わずかしき収縮回復をもたらさなかったと考えられる。

図-3 に供試体の空隙の飽和度を示す。飽和度は、以下の式で求めた。

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

ここで、 $W_l$ : 浸漬後の供試体質量、 $W_d$ : 絶乾終了時点の供試体質量、 $W_w$ : 養生直後の供試体質量、 $\rho_w$ : 水の密度、 $\rho_l$ : 各種浸漬液体の密度である。

飽和度の結果も、双極子モーメントにさほど依存せず、DMSO、DMF、エタノールで浸漬後の飽和度は80%程度に留まった。浸漬熱で考察したように、水以外の液体はセメント硬化体との親和性が小さいため、ゲル空隙、層間空隙といった微細空隙に浸透しないこと、結合水など化学的結合による回復ができないことが挙げられ、セメント硬化体に対しては水が特別な液体であるという既往の研究<sup>5)</sup>と同様の結論を得た。

### 3.3 水中養生後各液体に浸漬させた時の体積変化

図-4 に、水中養生後、水、エタノール、DMSO、DMF に浸漬させたときの長さ変化率の経時変化を示す。本実験で用いたセメント硬化体は水セメント比が60%と高く、早強ポルトランドセメントを用いているため、自己乾燥の影響は小さいと考えられる。従って、材齢7日まで水中養生した直後は、空隙は水で概ね飽和していると推察される。この状態から、エタノール、DMSO、DMF といった有機溶媒に浸漬させると、徐々に収縮した。特に、DMSO の場合は収縮が著しい。飽和状態からの浸漬であるため、メニスカスは形成されておらず、毛細管張力の影響はないと考えられる。よって、各有機溶媒が細孔内水分を抽出し、水分と置き換わったために固体の表面エネルギーを増大させ、収縮したと考えられる。

エタノール、DMF が抽出する C-S-H ゲルの結合水(層間水+化学的結合水)は、さほど変わらないことが既往の研究で報告されている(若干 DMF が大きい)<sup>7)</sup>。また、エタノールは、コンクリート材料の熱力学連成解析システムで定義されるゲル、毛細管空隙の吸着水、凝縮水を抽出し、層間水は抽出しないことが、解析との比較を通

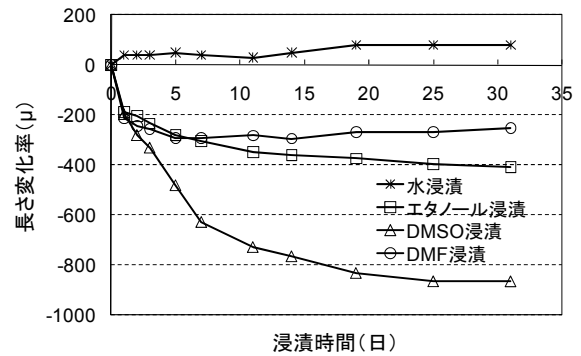


図-4 水中養生後各種液体に浸漬させた時の長さ変化率



図-5 吸湿試験容器

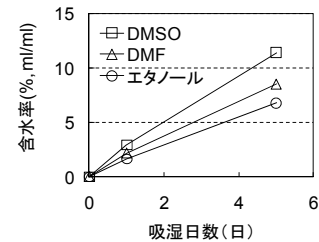


図-6 吸湿試験結果

じ示唆されている<sup>10)</sup>。よって、エタノール、DMF は、層間水以外の液状水を抽出し、毛細管、ゲル空隙の固体表面エネルギーを増大させ、収縮をもたらしたと推察される。一方で、DMSO は非常に吸湿性の高い溶媒として知られており、層間水や化学的結合水の一部まで抽出するために大きな収縮を呈したと考えられる。

ここで、水分を抽出する能力を比較するため、間接的ではあるが、各有機溶媒の吸湿性について調べた。図-5 に示すように、ガラス瓶に各溶媒を25ml ずつ入れ、その上で溶媒に触れないように水を約3.5g 入れた容器を上からつるし、容器内の水分が溶媒に吸水された量をカール・フィッシャー電量滴定法による微量水分測定装置で計測した。図-6 に、各溶媒の含水率の結果を示す。DMSO が最も吸湿性が高く、DMF、エタノールの順となった。従って、水中養生後 DMSO に浸漬させたとき最も大きく収縮する理由は、DMF、エタノールに比べ、DMSO の吸水能力が大きく、層間水や一部の化学的結合水を脱着し C-S-H 層間を縮め、収縮をもたらすためであると考えられる。DMSO に浸漬させたときの収縮が他に比べ非常に大きいことから、層間水、化学的結合水の逸散は収縮に大きく寄与すると推察される。なお、エタノールより吸湿性の高い DMF に浸漬させたときの収縮がエタノールに浸漬させたときより小さい理由としては、高い吸湿性のため室内の水蒸気を吸湿した可能性が考えられる。実際、DMF は水蒸気を吸湿したためか収縮が途中から回復している。

次に、早強ポルトランドセメントで作製した供試体とフライアッシュを混入した供試体を 20℃と 60℃で水中養生した後、DMSO に浸漬させたときの長さ変化率の経

時変化を図-7, 8にそれぞれ示す。図-6の結果と同様に、いずれの場合もDMSOが細孔内水分、結合水を抽出したために収縮が生じたと考えられる。20℃では、フライアッシュを混入した供試体の収縮は、無混入に比べさほど変わらない、もしくは若干小さいのに対し、60℃で養生した場合は、フライアッシュを混入した供試体の収縮の方が無混入より大きくなった。フライアッシュを混入すると水和の進行が遅くなるため、20℃の養生の場合、無混入のものより空隙が荒く、水和生成物も少ないと考えられる。従って、吸着水、層間水が抽出される微細な空隙も少なく、固体表面エネルギー増大が小さくなったため、フライアッシュを混入した供試体の収縮の方が小さくなったと思われる。一方で、60℃の養生では、水和反応が促進されるため、フライアッシュ混入供試体では、ポズラン反応によって無混入の供試体より空隙が緻密化し、表面エネルギーの増大の影響が卓越し、結果的に無混入のものよりフライアッシュを混和した供試体の収縮の方が大きくなったと推察される。なお、図-8で後半収縮が回復しているが、これは密閉が不十分で室内の水蒸気を吸湿したためだと考えられる。密閉が十分であれば、より大きな収縮が観察されたと推察される。

図-9, 10に、水銀圧入法で計測した水中養生後の空隙分布の結果を示す。各供試体の空隙分布を比較すると、20℃で養生した場合は、フライアッシュ混入の供試体の方が若干空隙のピークが大きい。したがって、上述の考察のように、フライアッシュ混入の供試体の方が早強セメントの供試体に比べ空隙が若干荒く、固体表面エネルギーの影響の大きい微細空隙が比較的小さいため、収縮がわずかに小さくなったと考えられる。一方で、高温養生すると、フライアッシュを混入した供試体の空隙の方が緻密であり、10nm以下にも空隙のピークがみられる。よって、計測できていない層間空隙を含め、10nm以下の空隙に存在する水分をDMSOが抽出するために、その空隙における表面エネルギーの増加の影響が大きくなり、60℃で養生したフライアッシュ混入セメントの供試体が最も収縮したと推察される。

### 3.4 一定乾燥の後潤滑油に浸漬させた時の体積変化実験

図-11に、一定乾燥後すぐに潤滑油に浸漬させた供試体の長さ変化率、一定乾燥ののち封緘を施し、収縮の回復が安定化してから潤滑油に浸漬させたときの長さ変化率の経時変化を示す。練り混ぜバッチが異なることと、若干供試体寸法に相違が生じたためか、同じ収縮ひずみに達する乾燥期間が若干異なった。

既報<sup>2)</sup>と同様に、常温で一定時間乾燥させた後潤滑油に浸漬させると、明らかな収縮回復が観察された。この要因として、潤滑油の空隙への浸透が収縮応力を低下させたことが考えられるが、潤滑油は粘性が高く浸透が遅

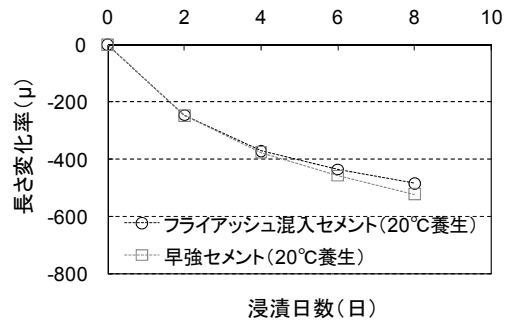


図-7 水中養生後(20℃)にDMSOに浸漬させたときの長さ変化率

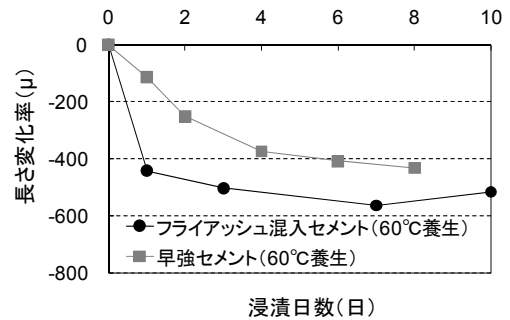


図-8 水中養生後(60℃)にDMSOに浸漬させたときの長さ変化率

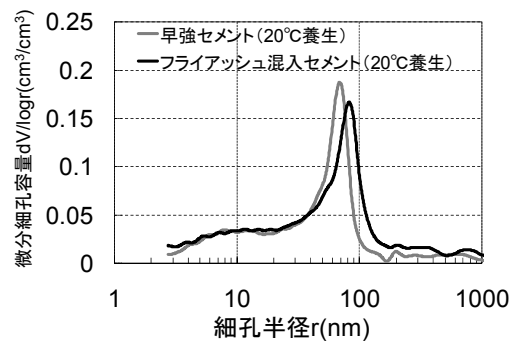


図-9 水中養生後の空隙分布(20℃)

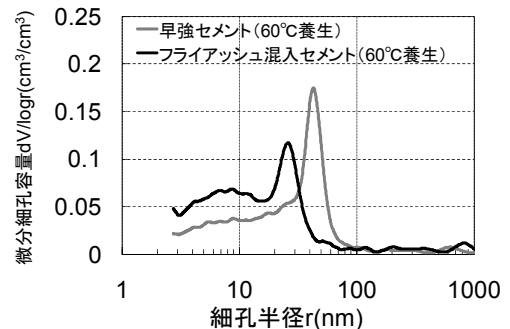


図-10 水中養生後の空隙分布(60℃)

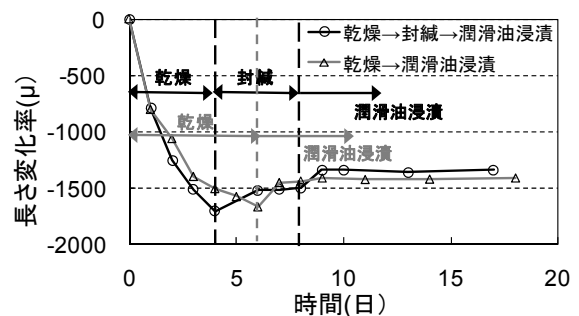


図-11 乾燥後封緘を施し潤滑油に浸漬させた供試体と乾燥後潤滑油に浸漬させた供試体の長さ変化率

いために、潤滑油の浸透より先に、内部の水分が表面部分に移動し、収縮が回復する可能性<sup>8)</sup>がある。そこで、乾燥後封緘を施し、内部と表層の水分勾配を排除させた供試体で、潤滑油の浸透の影響を考察する。

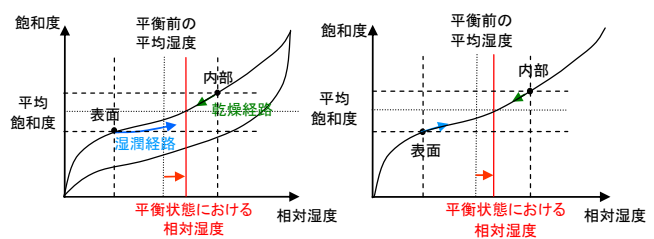
乾燥後封緘を施すと、図-11に示されるように、収縮が回復した。供試体表面と内部で水分分布が異なる乾燥途上で封緘を施すと、供試体の平均飽和度は一定値を保ちながら、水分は内部で再分配される。ここで、水分等温線の湿潤経路と内部の湿潤経路が異なった場合、もしくは、ヒステリシスが凹曲線形状であれば、乾燥・湿潤の経路が同じであっても平衡状態における平均相対湿度は上昇することになる(図-12)。本実験でも、空隙内の平均相対湿度が上昇するために収縮が回復したと考えられる。封緘による収縮回復の後、潤滑油に浸漬させると、わずかながら収縮は回復した。これは、微細空隙内に水分が存在している状態で比較的大きな不飽和空隙に潤滑油が浸漬すると、収縮が回復する機構があることを示している。現象については未だ検討中であるが、不飽和部分に水に不溶な潤滑油が浸透することで、不飽和だった空隙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を減少させたこと、潤滑油が空隙を押し広げ分離圧を増大させたことなどが収縮回復をもたらした理由として考えられる。

#### 4. 結論

本研究をまとめると以下ようになる。

- (1) セメント硬化体への吸着力を表す浸漬熱は、水のみ著しく大きくなった。この理由として、水は硬化体表面のOH基と水素結合するため表面との親和性が高いこと、水和物に再度化学結合することを挙げた。
- (2) 絶乾による収縮が水以外の液体に浸漬させてもさほど回復しない理由は、浸漬熱の結果より、吸着力が小さく固体表面エネルギーの低減が小さいためだと考察された。
- (3) セメント硬化体を水中養生後に有機溶媒に浸漬させると収縮が発生した。この理由として、微細空隙、結晶内の水分が有機溶媒によって抽出され、表面エネルギーが増大し、収縮がもたらされたと考えた。
- (4) 一定乾燥の後潤滑油に浸漬させたときの収縮回復は、浸漬中に内部水分が表層への移動することが一要因として挙げられるが、比較的大きな空隙に潤滑油が浸漬することによる収縮応力低下の影響もあることが確認された。

今後、各有機溶媒によって抽出される水分が存在する空隙径に着目し、水分抽出によってもたらされる収縮現象をより詳細に検討することで、セメント硬化体の収縮における表面エネルギーの影響範囲、寄与量の把握につ



a) 乾燥・湿潤の経路の違い b) ヒステリシス形状による内部相対湿度上昇  
 図-12 乾燥後封緘させたときの相対湿度の上昇機構<sup>8)</sup>

ながるものと考えている。

#### 謝辞

本研究は、社団法人セメント協会の研究奨励金の助成を受けて実施した。ここに、深謝の意を表す。

#### 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) 加藤恭介ほか：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.31, No.1, pp.619-624, 2009
- 3) 日本化学会編：第5版実験化学講座6 温度・熱，圧力，丸善，pp.252-275, 2005
- 4) H. M. Jennings: Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II, Cement and Concrete Research, Vol.38, issue 3, pp.275-289, 2008
- 5) 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.760, V-63, pp.159-172, 2004.5
- 6) 近藤連一，林剛：無機-有機系複合材料の界面化学，セラミックス，10(9), pp.631-643, 1975
- 7) K. Fujii and W. Kondo: Kinetics of the Hydration of Tricalcium Silicate, J. American Ceramic Society, Vol.57(No.11), pp.492-497, 1974
- 8) 浅本晋吾，石田哲也：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.27, No.1, pp.451-456, 2005
- 9) H.F. W. Taylor: The Chemistry of Cement, Vol.1, Academic Press ING., London, pp.168-286, 1972
- 10) 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，No.795, V-68, pp.39-54, 2005.8