

論文 水分の吸脱着速度を導入した表面エネルギー理論に基づくセメントペーストの体積変化に関する研究

張戸 祐典^{*1}・外山 征^{*2}・大下 英吉^{*3}

要旨：本研究では、表面エネルギー変化の評価に汎用性を持たせるために、表面エネルギー変化によりセメントペーストの乾湿による体積変化を統一的に表すことのできるモデルの構築を目的として、水分の吸脱着実験に基づいて、吸脱着速度を時間の関数として表現し、それを導入した表面エネルギー変化に基づく体積変化モデルの構築を行うとともに構築したモデルに基づく解析シミュレーションを実施した。

キーワード：吸脱着速度、相対湿度、表面エネルギー

1. はじめに

セメントコンクリートは多孔質透水性材料であるため、通常空隙に水分を含んでいる状態であり、このセメントコンクリートと密接な関係を持つ水分が水和反応や応力特性など関連するすべての諸事情に影響を与え得る。例えばひび割れを発生させる原因となる乾燥収縮や湿潤膨張による体積変化は、外的環境の変化によるセメントコンクリート内部の水分移動の影響を多分に受けていると考えられている。このようなことから水分とセメントコンクリートの関係を解明することは工学的に重要な意義を持つと言える。

表面エネルギー変化を求める際に重要である相対湿度変化に対応したセメントコンクリート中の水分量の変化¹⁾は、乾燥収縮実験の際に併せて測定された逸散水量から間接的に求めたものであり、セメントコンクリート供試体が静置された環境湿度と平衡状態となった時点で逸散水量の変化が平衡となる。したがって、セメントコンクリート供試体中の相対湿度が環境湿度に向かって遷移する過程における、時々刻々と変化する相対湿度と水分量は平衡状態にはなく、その過程において測定された逸散水量の変化量は、必ずしも相対湿度の変化量に対応したものではないものと考えられる。すなわち、微小区間における相対湿度の変化と平

衡するセメントコンクリート中の水分量の変化を精度良く同定しなければならないわけである。

一般に、セメントコンクリートのような多孔質材料においては、水分の吸着量或いは脱着量は、内部の細孔組織構造およびセメントコンクリートの初期相対湿度と環境の相対湿度に大きく依存するものと考えられる。したがって、仮にセメントコンクリート内部の細孔組織構造が、水セメント比と材齢によって決定されるものとする、各種の初期相対湿度および環境の相対湿度をパラメータとした実験によって統一的に表現可能であることになる。この際、相対湿度変化に対応する水分の吸着量或いは脱着量は、単に相対湿度の変化量のみには依存するものではなく時間にも依存するため²⁾水分量の変化は、相対湿度の変化と時間をパラメータとした速度形で表現しなければならない。

そこで本研究では、吸脱着時間変化による相対湿度変化量を評価することを目的として、実験値による吸脱着速度近似式を構築した。さらに、それを用いた表面エネルギー変化による水分の重量変化を表し、以前では評価が不可能であった時間変化による吸脱着水分量を直接的に評価すること、部材条件の代表的なものである W/C の違いを評価することにより体積変化を統一的に解析した。

*1 中央大学 理工学部土木工学科 (正会員)

*2 中央大学 理工学部土木工学科 (正会員)

*3 中央大学助教授 理工学部土木工学科 工博 (正会員)

2. 熱力学に基づいた乾湿変化による体積変化に関する支配方程式

2.1 熱力学に基づく表面エネルギー変化量

相対湿度変化による単位面積あたりの表面エネルギー変化すなわち表面張力は、等温状態を過程することにより、式(1)で示す Gibbs の等温吸着式を用いて表すことができる。

$$\gamma = -\frac{n(s)RT}{A_S} \int_{P_0}^P \frac{1}{P} d\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1)$$

ここで、 γ は単位面積あたりの表面エネルギーの変化（表面張力）、 $n(s)$ は界面過剰量、 R は気体定数、 T は絶対温度、 A_S は比表面積、 P は気体の圧力、 P_0 は飽和蒸気圧である。そして、コンクリートの供試体表面の相対湿度変化は次式により求めることができる。

$$\Delta H = H_{(n+1)} - H_{(n)} \quad (2)$$

ここで、 ΔH は相対湿度変化、 $H_{(n+1)}$ は $(n+1)$ ステップの時点における相対湿度、 $H_{(n)}$ は (n) ステップ時点における相対湿度である。また、単位面積あたりの表面エネルギーの変化量 $\Delta\gamma$ 、すなわち乾湿変化による固体の表面張力変化は(3)式のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \Delta\gamma &= \gamma_{(n+1)} - \gamma_{(n)} \\ &= -\frac{RT}{MA_S} \int_{H_{(n)}}^{H_{(n+1)}} \frac{m}{H} dH \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 M は気体の分子量、 m は固体 1g あたりの吸着量である。なお、式(3)中の右辺に示す定積分項は、相対湿度と含水量関係を数値積分することにより求められることになる。

また、吸脱着速度 $v_{(H)}$ を用いて固体 1g 単位相対湿度あたりの吸脱着量を表すと、(3)式は次式で示すようになる。

$$\Delta\gamma = -\frac{RT}{MA_S} \int_{H_{(n)}}^{H_{(n+1)}} \frac{\int_{H_{(n)}}^{H_{(n+1)}} v_{(H)} dt}{H} dH \quad (4)$$

上記の(4)式により、水分の吸脱着速度を導入した表面エネルギー変化に基づく体積変化を評価できることになる。なお、式(4)に示す吸脱着速度に関しては 2.4 で説明することとする。

2.2 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、外部仕事のエネルギー変化量とひずみエネルギー変化量の差を最小化することにより導出することができる。セメントコンクリート表面に相対湿度 ΔH を与えると、表面エネルギーの変化 ΔW_{out} は次式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta W_{out} &= \Delta(\gamma A) \\ &= \gamma \Delta A + A \Delta\gamma \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 A は全比表面積、 $\Delta\gamma$ は単位面積あたりの表面エネルギーの変化量（表面張力の変化量）である。一方、コンクリート供試体表面における乾湿変化により供試体内部には、式(6)に示すひずみエネルギーが生じることになる。

$$\Delta W_{in} = \int_V \{\sigma\}^T \{\Delta\varepsilon\} dV \quad (6)$$

ここで、 $\{\sigma\}$ は応力ベクトル、 $\{\Delta\varepsilon\}$ はひずみ増分ベクトルである。また、エネルギーの変化量 ΔW は、式(5)と式(6)の差をとって次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W_{out} - \Delta W_{in} \\ &= \int_A \Delta\gamma dA - \int_V \{\sigma\}^T \{\Delta\varepsilon\} dV \\ &= \int_A \Delta\gamma dA - \int_V \{u\}^T [B]^T [D]^T [B] \{du\} dV \end{aligned} \quad (7)$$

さらに、最小仕事の原理を適用することにより、表面エネルギーによる体積変化に関する支配方程式は、次式のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \int_A \frac{\Delta\gamma}{\{\Delta u\}} dA &= \int_V [B]^T [D] [B] dV \{\Delta u\} \\ &= \int_A \left[\gamma \frac{\partial \{\varepsilon\}}{\partial \{u\}} \{\delta\} + \Delta\gamma \frac{\partial \{\varepsilon\}}{\partial \{u\}} \{\delta\} \right] dA \end{aligned} \quad (8)$$

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。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。

2.3 水分拡散方程式の導入

本研究では乾燥、膨潤によるセメントペースト

の水分含水量変化を時間変化に依存させ、時間変化による相対湿度変化を求めるために、コンクリート内部での水分拡散を考慮する必要がある。セメントペースト中の水分は、飽和水と不飽和水に分けられ、ともに毛細管内でメニスカスを形成し、毛細壁に強く吸着した吸着水とバルクな状態の凝縮水から構成されている。したがって、吸着水を含むセメントペースト中の水分の拡散を扱う場合、毛細管への吸脱着現象を考慮する必要がある。そこで本研究では、氏家ら³⁾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、次式で示す水分拡散方程式を用いることとした。

$$M \frac{\partial \phi_w}{\partial t} + D \phi_w - C = 0 \quad (9)$$

ここで、 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、 ϕ_w は相対湿度、 t は時間である。 M 、 D 、 C の詳細は次式に示すようになる。

$$M = \int_v N_e N_e^T dx dy$$

$$D = \int_v \lambda \left(\frac{\partial N^*}{\partial x} \frac{\partial N}{\partial x} + \frac{\partial N^*}{\partial y} \frac{\partial N}{\partial y} \right) dx dy$$

$$C = \frac{2V_0 V_{ad,de}}{r_{\min}} \left[\sum_{k=1}^n \frac{A^k r^{kB+1} e^{-Ar^B}}{\left(k + \frac{1}{B}\right)!} \right] \quad (10)$$

ここで、 λ は水分拡散係数、 V_0 はセメントペーストの空隙率、 $V_{ad,de}$ は吸脱着速度、 r は細孔半径、 r_{\min} は空隙量が最大となる細孔半径、 A 、 B は材料に関する定数である。

2.4 吸脱着速度近似式の導出

本研究では、深堀ら³⁾のセメントペーストの吸脱着量測定試験によって得られた結果に基づき、吸脱着速度近似式を算出した。

実験方法は、セメントペーストサンプルを真空排気処理した後に蒸気を導入し、サンプルを吊るしている石英スプリングの伸びを読むことにより、重量変化を測定する重量法を用いている。この実験では、表-1に示すように吸着過程ではサンプ

表-1 各区分における定数a, b

| | 相対湿度変化 | 区分 | a | b |
|----------|---------|-----|----------|---------|
| 吸着W/C30% | 0→20% | I | 10.45950 | 1.36282 |
| | 20→40% | II | 3.45846 | 0.96504 |
| | 40→60% | III | 2.81676 | 0.82112 |
| | 60→80% | IV | 2.25244 | 0.66521 |
| | 80→100% | V | 0.66521 | 0.93281 |
| 脱着W/C30% | 20→0% | I | 15.83059 | 2.19956 |
| | 40→20% | II | 2.50624 | 1.08006 |
| | 60→40% | III | 2.60792 | 1.35998 |
| | 80→60% | IV | 3.73952 | 0.93624 |
| | 100→80% | V | 5.27891 | 1.21652 |
| 吸着W/C60% | 0→20% | I | 10.90318 | 0.76677 |
| | 20→40% | II | 5.44417 | 0.97565 |
| | 40→60% | III | 5.55669 | 0.95494 |
| | 60→80% | IV | 5.20936 | 0.82064 |
| | 80→100% | V | 15.70798 | 1.11479 |
| 脱着W/C60% | 20→0% | I | 8.30403 | 2.12296 |
| | 40→20% | II | 6.03698 | 1.06873 |
| | 60→40% | III | 2.14389 | 0.91316 |
| | 80→60% | IV | 10.61771 | 1.14794 |
| | 100→80% | V | 10.03551 | 1.40804 |

ルの初期相対湿度を0%として雰囲気相対湿度を20%毎に上昇させることに対して、脱着過程では初期相対湿度を100%として雰囲気相対湿度を20%毎に低下させることにより測定を行った。それぞれの相対湿度のステップにおける微小時間変化ごとの吸脱着量を微小時間で微分して得られる吸脱着速度と時間の関係は、図-1～図-4に示すとおりである。図-1～図-4において、W/C30%、60%の違いによるI～Vの区分ごとの吸脱着速度と時間の関係を示しており、吸脱着現象は、経過時間初期の段階では急激に進み、その後は緩やかな減少を示している。そして、同図を回帰することにより吸脱着速度近似式が得られ、次式のように統一的に表すことができる。

$$\frac{dm}{dt} = v = at^{-b} \quad (11)$$

ここで、 m はセメントペースト1gあたりの水分の吸脱着量[mg/g]、 v は吸脱着速度[mg/g・min]、 t は時間[min]である。また、 a 、 b は実験から定まる定数であり、表-1に示すとおりである。

3. 吸脱着を考慮した乾湿変化によるコンクリートの収縮、膨張に関する解析的評価

3.1 吸脱着現象を考慮した相対湿度変化

乾燥収縮、湿潤膨張を解析するにあたり、相

対湿度と乾燥，湿潤時間の関係は，2.3 で示した水分拡散方程式を用いた。

(1) 解析モデルと解析条件

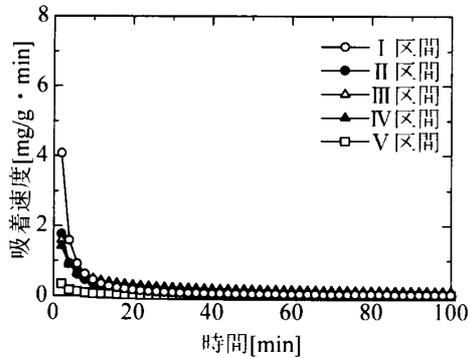


図-1 W/C30%吸着速度

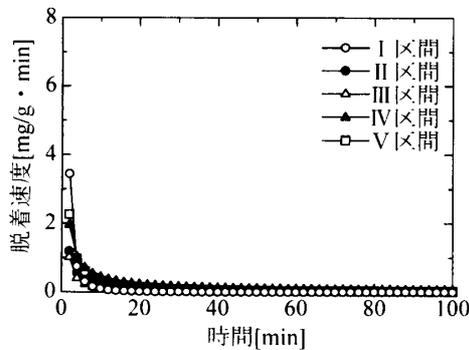


図-2 W/C30%脱着速度

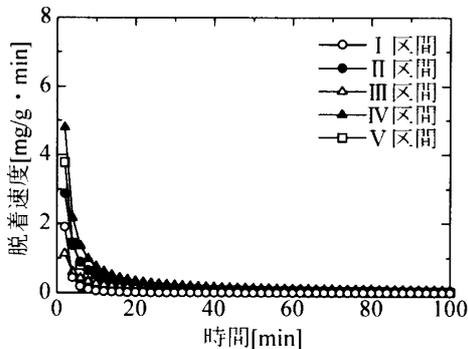


図-4 W/C60%脱着速度

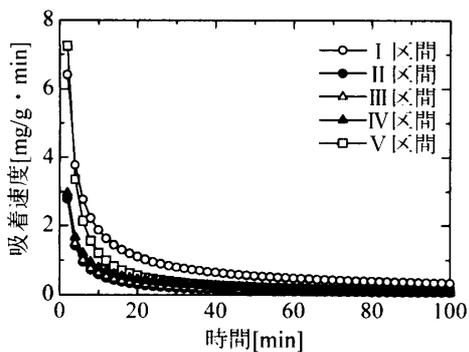


図-3 W/C60%吸着速度

解析モデルは，図-5に示すように，供試体の対称性を考慮した1/4モデルとし，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。変位に関する境界条件は一軸状態を仮定し，モデル表面の相対湿度は乾燥過程では0%，湿潤過程では100%である。

(2) 相対湿度履歴

図-6 (a), (b)は，それぞれW/Cが30%および60%の供試体に対して，図-5に示す解析モデルA断面の乾湿変化における相対湿度と時間の関係である。各図に示すように，W/Cが30%に比べてW/Cが60%の吸脱着速度が速いという図-1～図-4および表-1の結果に基づくと，W/Cが60%における相対湿度の変化も速くなっているわけである。これは，吸脱着速度に密接に関係するセメントペーストの比表面積が大きく関与しており，水セメント比が大きくなるにつれて細孔量が増加することにより，比表面積が大きくなるからである。

ここで得られた相対湿度と乾燥，湿潤時間の関係をそれぞれの相対湿度ステップごとの吸脱着速度近似式に適用することで，そのステップにおける表面エネルギー変化量が求められるわけである。そして，表面エネルギー変化量を(8)式に適用することにより乾湿変化によるセメントコンクリートの体積変化が求まることになる。

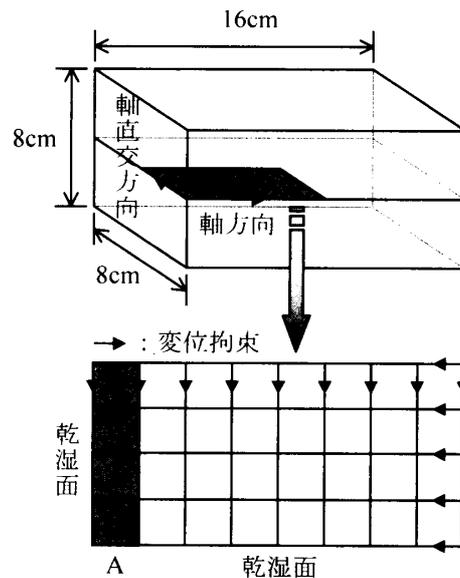
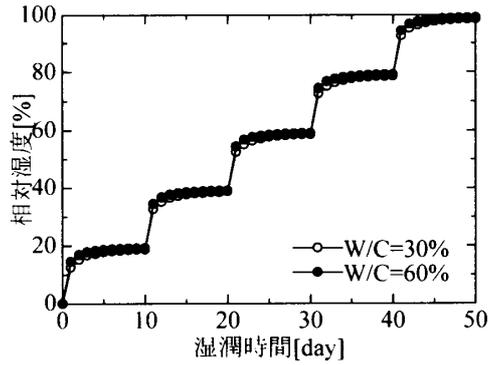


図-5 乾燥収縮・湿潤膨張解析モデル



(a) 湿潤過程

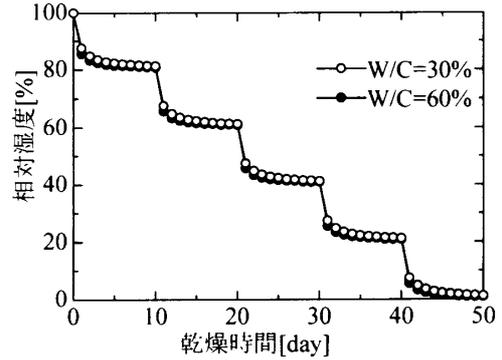


図-6 相対湿度～時間関係

3.2 収縮、膨張に関する解析的評価

(1) 軸方向ひずみ変化

前節で得られた表面エネルギー変化量を用いて、乾燥収縮、湿潤膨張に関する解析的評価を行う。なお、解析モデルは図-5と同じである。図-7および図-8は、各水セメント比における軸方向の収縮、膨張ひずみと相対湿度の解析結果を示したものである。なお、収縮、膨張ひずみは、図-5に示す解析モデルA断面における平均値である。

図に示すように、W/C30%時に比べ W/C60%の場合のほうが収縮ひずみ、膨張ひずみともに大きくなっていることがわかる。これは上述したように、水セメント比の増加に伴い増加する比表面積に関わってくる水分量が増加するため、その水分量に応じた大きさの収縮、膨張が生じるという実現象を適切に評価している。また、乾燥過程における収縮ひずみの大きさは、湿潤過程における膨張ひずみよりも大きくなっている。すなわち、この現象は多孔質材料特有のものであり、同じ相対湿度において吸着過程と脱着過程における水分量に差異が生じる吸着ヒステリシスと呼ばれる現象が要因となり、結果として乾湿変化によるひずみは、水分の吸脱着経路に依存することになる。

図-9はW/C30% I 区間を例にとり収縮・膨張ひずみと時間の関係を示したものである。時間軸のかっこ内数字は膨潤過程における時間である。図に示すように、相対湿度が0%から20%における膨潤ひずみと時間の関係および収縮ひずみと時間の関係は、初期において急激なひずみ変化を示すと共にヒステリシスを生じており、実現象に即

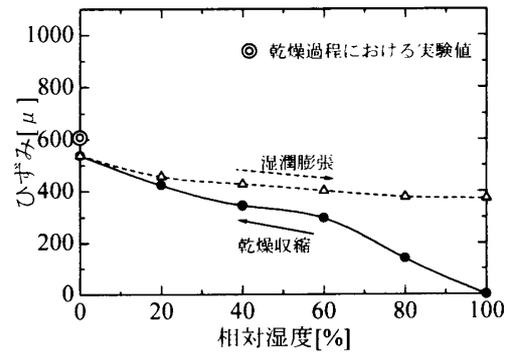


図-7 収縮・膨張ひずみ～相対湿度(W/C30%)

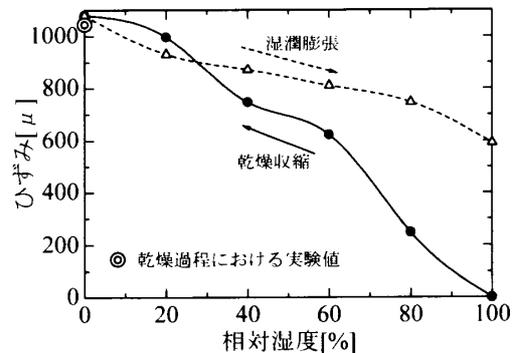


図-8 収縮・膨張ひずみ～相対湿度(W/C60%)

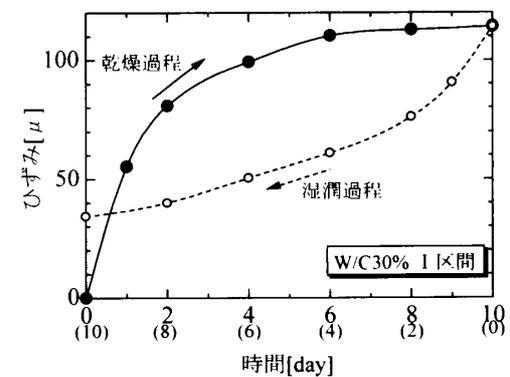


図-9 収縮・膨張ひずみ～時間(W/C30% I 区間)

していることがわかる。

また本解析結果は、初期相対湿度 100%のコンクリート供試体を 0%の雰囲気相対湿度の環境下に静置された際に生じる乾燥収縮ひずみの実験結果◎とほぼ同じであり、乾燥過程に対する本解析モデルの適用性がある程度の範囲内で評価される。

(2) 体積ひずみの変化

図-10および図-11は、図-5の解析モデルに示すA断面における各水セメント比の体積ひずみと相対湿度の関係を示したものである。

相対湿度の変化に伴い乾燥過程では体積収縮ひずみが増大し、湿潤過程では体積膨張ひずみが増大する。体積ひずみの大きさについて考えてみると、3.2(1)項に記したように乾燥過程の方が湿潤過程よりも大きいことがわかる。また、各水セメントにおける相対湿度履歴の差異に比べひずみの差異が大きく現れているが、それぞれの吸脱着速度の違いが大きく関係しているものと思われる。

以上のように、本構築モデルは乾湿変化による体積変化を定性的には評価可能であるが、乾燥過

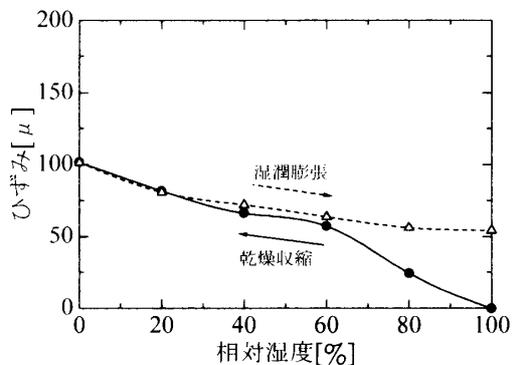


図-10 体積収縮・膨張ひずみ～相対湿度 (W/C30)

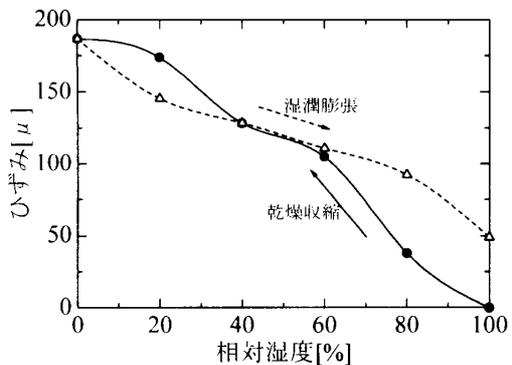


図-11 体積収縮・膨張ひずみ～相対湿度 (W/C60)

程における相対湿度 0%を除く相対湿度に対する定量的評価に関しては今後の課題としたい。また、表面エネルギー変化量を求める際に、吸脱着近似式を相対湿度 20%ごとのステップに分割して評価しているため、より実現象に即した評価を行うためにも全相対湿度下において W/C の違いごとの統一式を導出する必要がある。また、表面エネルギー変化量において相対湿度の適用範囲については今後の課題としたい。

4. まとめ

本研究ではセメントコンクリート表面の乾湿変化による、吸脱着速度を導入した熱力学的表面エネルギーに基づく体積変化に関する解析的研究を行った。以下に本研究で得られた結論をまとめる。

- 1) 実現象を忠実に再現している W/C の違いによる吸脱着速度近似式を、時間の関数として捉えることができた。
- 2) 表面張力変化を水分吸脱着の重量変化でのみで捉えられていた表面エネルギー理論に、吸脱着速度を導入することにより汎用性を持たせることが可能となった。
- 3) 吸脱着を考慮した表面エネルギー変化を用いて乾湿変化による体積変化を解析的に評価し、その有用性が評価された。

参考文献

- 1) 渡辺幸司, 山口智大, 大下英吉: 表面エネルギー理論に基づいた局所的水分含有量の異なるセメント・コンクリートの乾燥収縮応力に関する解析的評価, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.23, No.2, pp.691-696, 2001
- 2) 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
- 3) 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.2, pp.709-714, 2000