

# セメント硬化体の収縮理論

## Theory of Shrinkage of Hardened Cement Paste

丸山 一平\*, 岸 直哉\*\*

*Ippei MARUYAMA, Naoya KISHI*

Based on the disjoining pressure concept, volume change of several kinds of hardened cement paste (hcp) is investigated. As the hcp shows a hysteresis regarding adsorption and desorption isotherm, disjoining pressure of water in hcp is evaluated with the proposed equation led from equilibrium between disjoining pressure of water and elastic force of skeleton. In addition, the averaged thickness of adsorbed water is evaluated through water content and specific surface area which was measured by vapor absorption isotherm and B.E.T. theory. As a result, all the relationships of hcp between averaged thickness of adsorbed water and disjoining pressure of water were on the same curve.

The proposed theory for hcp can also explain the volume change after hysteresis, shrinkage without decreasing the equilibrium relative humidity, and the larger shrinkage of concrete containing aggregate with the larger specific surface.

**Keywords :** *Hardened cement paste, Volume change, Water content, Specific surface area, Disjoining pressure*

セメント硬化体, 体積変化, 含水量, 比表面積, 分離圧

### 1. はじめに

コンクリートの体積変化のうち、特に内在する自由水分量の変化による収縮は、表層からの水分蒸発による乾燥収縮や、セメントの水和による水分消費によって生じる自己収縮として認知されている。これらのコンクリートの収縮挙動は拘束条件の如何によって、部材にひび割れを生じさせ、美観の劣化、たわみの増大による使用性の低下、鉄筋腐食による部材耐力の低下や破壊モードの変化をもたらす可能性があることが知られている。

このコンクリートの体積変化を精度よく予測することは、上述の問題に重要な役割を果たすことから、そのメカニズムは古くから議論が行われている。1965年にT.C.Powersは、膨大なセメント硬化体の体積変化、異なる平衡状態における内在自由水分量（吸着等温線および脱離線）、比表面積等の測定結果に基づき<sup>1)</sup>、セメント硬化体の体積変化をもたらす要因として、表面張力説、分離圧説、毛管張力説を提案した<sup>2)</sup>。

Feldmanも、セメント硬化体の吸着等温線および脱離線とそれらに対応したセメント硬化体のひずみ変化量を測定し、表面張力説や毛管張力説によってセメント硬化体の体積変化が評価可能であると結論付けるとともに、乾燥状態に依存したC-S-Hの構造モデルを提案した<sup>3)</sup>。

近年では、土の分野で発展したBiot式<sup>4)</sup>をセメント硬化体の収縮挙動に適用して評価を試みた例もあるが、処女乾燥過程においては適用できないことが指摘されている<sup>5)</sup>。

日本では、セメント硬化体の体積変化について熱力学的な考察を行った実験的研究として、佐藤らが行った収縮低減剤の作用機構に関する研究があり、セメント硬化体のヤング率、含水率、平衡相対湿度とひずみの関係を関連付ける式を提案した<sup>6)</sup>。この提案式は、のちに下村らによって細孔構造分布モデルと組み合わせられ、数値モデルとして発展した<sup>7)</sup>。この佐藤らの提案式は、内在する水分の化学ポテンシャルの低下に起因する収縮駆動力と、セメント硬化体の収縮に抵抗するみかけのヤング率によって構成され、乾燥過程のみを取り扱う場合には、ただひとつの実験定数により、非常に高い精度で予測が可能となる。しかしながら、Feldmanが行ったような、再吸着過程における体積膨張に対しては、異なる性状を示すため、支配方程式としては問題を抱えていた（Appendix参照）。

本研究では従来までに提案されている分離圧説において、吸着水のポテンシャル変化を、平衡する水分の温度・相対湿度を用いて評価している点が誤りであるとの立場をとる。

その上で、本研究ではまず、Derjaguin<sup>8)</sup>の示した分離圧の概念の整理を行い、多孔体の体積変化と分離圧の力の釣合式を導出し、これをもとにセメント硬化体中の水分に生じている斥力（分離圧）を実験的に算出する手法を提案する。続いて算出された分離圧と平均的な吸着厚さの関係を評価し、それらがさまざまな条件のセメント硬化体の体積変化において同一の曲線上にあることを示す。また、その曲線からセメント硬化体中の水和生成物表面と水の相互力のポテンシャル曲線を算出し考察を行う。最後に、セメント硬化体の体積変化のメカニ

\* 名古屋大学大学院環境学研究科都市環境学専攻 准教授・博士（工学）

Assoc. Prof., Dept. of Environmental Engineering and Architecture, Nagoya Univ., Dr. Eng.

\*\* 名古屋大学大学院環境学研究科都市環境学専攻 大学院生

Graduate Student, Dept. of Environmental Engineering and Architecture, Nagoya Univ.

ズムと、そのメカニズムを支配する構成式について言及する。

## 2. 分離圧と多孔体の体積変化の連成

### 2.1 Derjaguin の分離圧

Derjaguin の定義した分離圧とは、面積一定の液体薄膜を考えた場合に、吸着物質と被吸着表面の距離が  $e(m)$  の時に働く相互作用エネルギーを  $P(e)$  ( $J/m^2$ ) とした時に、次式(1)が成り立つというものである(図1)。

$$\mu = \mu_0 + v_0 \frac{dP(e)}{de} \quad (1)$$

ここに、 $\mu$ : 薄膜の化学ポテンシャル ( $J/1$  分子)、 $\mu_0$ : バルクの吸着物質の化学ポテンシャル ( $J/1$  分子)、 $v_0$ : 吸着物質 1 分子が占める体積 ( $m^3/1$  分子) である。

このとき、分離圧  $\Pi(e)$  ( $N/m^2$ ) は式(2)で定義される。

$$\Pi(e) = -\frac{dP(e)}{de} \quad (2)$$

この分離圧  $\Pi(e)$  は、 $P(e)$  が減少関数であるとき (つまり、薄膜が厚いことを好み、被吸着表面において吸着物質が吸着されることを好むとき) に厚さ  $e$  を保つためにその薄膜に加えておかななくてはならない圧力であると解釈できる。

従来の研究では、Powers の研究を含め<sup>2)</sup>、セメント硬化体中の分離圧の変化は、平衡する雰囲気相の相対湿度から求められる化学ポテンシャル変化から説明可能であるとの仮説が用いられてきた。これは、たとえばセメント硬化体中の水は、周囲環境にある水分の化学ポテンシャルと、表面から生じる親水力 (ファン・デル・ワールス力や静電相互作用力) とのバランスの結果、新しい平衡状態を目指すことで表面への水の吸着や脱離が決定するはずとの仮定による。しかし、この仮定は吸着と脱離がまったくの可逆反応であるときに成り立つのであって、セメント硬化体中の水分のように吸着等温線・脱離線においてヒステリシス挙動を示すような場合には必ずしも成立しないことに留意する必要がある。

### 2.2 多孔体の体積変化と分離圧の関係

不揮発性液体の分離圧の測定は、図2(A)に示すような Sheludko の装置を用いる<sup>9)</sup>。図2(A)において、薄膜は、薄膜と同一の液体を含んだ多孔性円環と平衡状態にある。この円環には静水圧  $p_H = \rho g H$  (ここに  $\rho$ : 液体の密度 ( $g/m^3$ )、 $g$ : 重力加速度 ( $m/s^2$ )) がかけられており、薄膜内の化学ポテンシャルと円環内の化学ポテンシャルが等しいので次式が成り立つ。

$$\mu_0 - v_0 \Pi(e) = \mu_0 + v_0 p_H \quad (3)$$

このことから、 $\Pi(e) = -p_H$  が得られることになる。この測定原理を踏まえた上でセメント硬化体中の水分状態と体積変化を力の釣り合いにより関連づけることを考える。今、セメント硬化体中の吸着厚さが  $e$  の状態であったときに、そのときの体積ひずみを  $\Delta V/V$ 、体積含水率を  $w$ 、多孔体のみかけの体積弾性率を  $K$  ( $N/m^2$ ) としたとき次式が成り立つ。

$$w \cdot \Pi(e) + K \cdot \Delta V/V = 0 \quad (4)$$

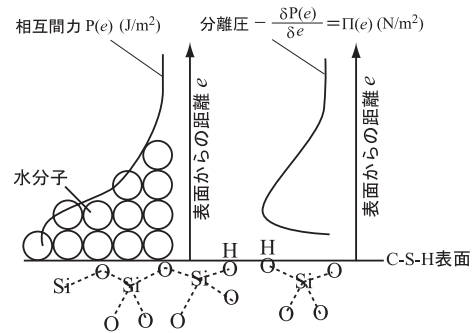
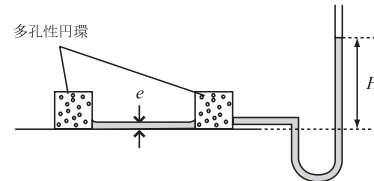
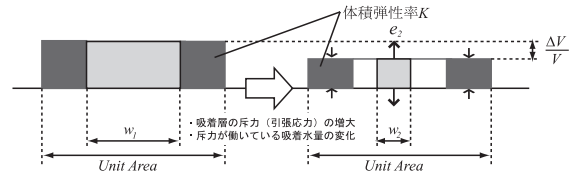


図1 Derjaguin の提案した分離圧の概念に基づく表面と吸着層に働く相互作用力および分離圧の概念図



(A) Sheludkoの方法



(B) 多孔体へ適用した場合

図2 分離圧測定手法の考え方

これは、図2(B)に示される概念図に相当し、吸着厚さ  $e$  の時の分離圧  $\Pi(e)$  の反力をセメント硬化体の骨格が負担すると考えたものであり、分離圧を有する物質の単位体積あたりの存在量を表す指標として体積含水率を用いた力の釣り合い式である。

この式は、任意の平衡する2点の状態に対して適用でき、分離圧の原点および収縮の原点について座標変換を行っても一般性は失われない。

実際の実験を想定し、飽水状態(状態1)における体積ひずみおよび分離圧をゼロとした場合、飽水状態から任意の平衡状態(状態2)に移行したときに生じる分離圧の差分  $\Delta \Pi_{21}$  は、次式によって得ることができる。

$$\Delta \Pi_{21} = -\left( \frac{K}{w_2} \cdot \frac{\Delta V_{21}}{V} \right) \quad (5)$$

ここに  $e_2$ 、 $w_2$  は平衡点2における吸着厚さ、体積含水率であり、 $\Delta V_{21}/V$  は飽水状態からの体積ひずみの変化量である。この式(5)によって算出される分離圧の変化量は、飽水状態から変化した、吸着水に生じる引張力の増加分である。

なお、体積弾性率は、ヤング率  $E$ 、ポアソン比  $\nu$  との間に式(6)が、また、体積ひずみと1軸ひずみの間に式(7)が成り立つ。

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (6)$$

表1 セメントの物性

	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ブレン (cm <sup>2</sup> /g)	ig. loss (%)	化学成分 (%mass)								
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>
普通ポルトランドセメント	3.16	3110	0.64	21.8	4.49	2.90	63.9	1.84	2.26	0.20	0.38	0.007
中庸熱ポルトランドセメント	3.21	3240	0.51	23.5	3.67	4.17	63.5	1.05	2.40	0.28	0.60	0.008
低熱ポルトランドセメント	3.22	3470	0.71	26.3	2.65	3.04	63.3	0.71	2.42	0.16	0.32	0.004

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot \frac{\Delta l}{l} \quad (7)$$

このことから、実験によりヤング率 E, ポアソン比  $\nu$ , 体積含水率  $w$ , 1 軸ひずみ  $\epsilon_{sh} = \Delta l / l$  を測定すれば、式(5)の右边を得ることができる。また、質量含水率  $m_w$  (g/g), 水の密度  $\rho_w$  (g/m<sup>3</sup>) とセメント硬化体の比表面積  $S$  (m<sup>2</sup>/g) を実験的に得ることができれば、式(8)によって(平均的な)吸着厚さ  $e$  を得ることができ、平均吸着厚さ - 分離圧関係を得ることができる。

$$e = m_w / (\rho_w \cdot S) \quad (8)$$

### 3. 実験方法

#### 3.1 使用材料及び調査

本実験で使用したセメントは、研究用普通ポルトランドセメント(記号 N), 中庸熱ポルトランドセメント(記号 M), 低熱ポルトランドセメント(記号 L)である。セメントの物性を表1に示す。これらのセメントを水セメント比 0.55, 0.40 (記号それぞれ 55, 40) のセメントペーストとして試験体を作製した。これらの試験体はブリーディングの影響が大きいので、それがなくなるまで繰り返しを行って試験体を作製した。試験体は作製直後から、濡れたウェスをかぶせ、その上からポリ塩化ビニル製のシートで覆い、20±1℃の恒温室に静置した。材齢 2~5 日において脱型を行い、その後は材齢 28 日まで飽和水酸化カルシウム水溶液による水中養生を行った。材齢 28 日から 91 日までの間は、水酸化カルシウムの溶脱を防ぐ目的で、上述の水酸化カルシウム水溶液を用いた湿布養生を行った。材齢 91 日より乾燥を開始した。

#### 3.2 長さ変化試験と処女脱離・再吸着等温線試験

長さ試験と、処女脱離等温線および再吸着等温線の取得は、3×13×300mm の寸法を有する試験体で行った。この試験体は過去の近藤<sup>10)</sup>, 佐藤ら<sup>9)</sup>の実験から乾燥期間が短くなること、断面内の含水率分布、ひずみ分布がなるべく大きくならないようにするとの目的から選定したものである。予備実験によれば、W/C=0.30 の試験体であっても 1 か月程度で恒量に限りなく近づく。なお、近藤の実験では、W/C=0.40 の場合に 4mm 厚さで 2 週間、1cm 厚さで 4 週間と報告されており、また、永松らの研究でも 4mm 厚さの W/C=0.40 試験体において 20 日以内に平衡に達するとされている<sup>11)</sup>。

試験体は、20±1℃の恒温室中において水酸化ナトリウムの濃度を制御することによって調湿した環境で試験体を乾燥させた。調湿のための水酸化ナトリウム濃度は表2に示したとおりである<sup>12)</sup>。調湿に水酸化ナトリウムを用いたのは、乾燥中の炭酸化を防ぐためである。なお、この表2に示した濃度と相対湿度は、本来は 25℃条件に対してのものであるが、湿度制御槽内は校正を行った湿度センサー(精度±1.8%RH, 20℃)によって1週間以内の間隔で、常時湿度の確認を行

表2 NaOH 溶液の濃度と平衡相対湿度の関係

相対湿度 (%RH)*	NaOH 濃度 (%mass)
95	5.54
90	9.83
80	16.10
70	20.80
60	24.66
50	28.15
40	31.58
30	35.29
20	40.00

\* これらの値は、25℃を基準としたものである。

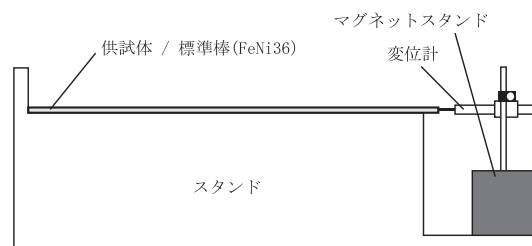


図3 試験体長さの測定方法

い、実験期間中は 20℃±1℃において目標相対湿度の±2%RH の範囲に収まっていることを確認している。

試験体の長さ変化は、接触型変位計(東京測器製 CDP-10M, 精度 0.001mm)により測定した。測定の様子を図3に示す。基長となる長さ 300mm のインバー鋼を用意し、すべての試験体の長さおよび長さ変化はインバー鋼の長さとの差異として測定を行った。

いずれの試験体も各湿度制御槽に入れる前に、質量と長さを測定し、同一のバッチから作製した試験片を 105℃で 24 時間乾燥させ、これを絶乾状態と定義して飽和時の含水量を測定した。

各試験体は 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30%RH の各湿度制御槽に最低 2 ヶ月以上静置し、処女乾燥過程における質量と試験体長さ変化を測定した。その後、すべての試験体を 20%RH の槽内に 2 ヶ月静置して、同様に質量と長さ変化の測定を、さらに、再吸着過程の挙動を評価する目的で試験体を 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90%RH の相対湿度に戻し、質量変化および長さ変化を計測した。

また、再吸着後 105℃で 24 時間乾燥させ、試験体長さを測定し、含水量ゼロと定義されるときひずみを測定した。

いずれの相対湿度・乾燥状態においても、それぞれ 5 体以上の試験体を作製し、実験値は平均値によって評価した。各相対湿度における質量変化を、水分蒸散や再吸着によるものと考え、自由水量の変化を算定するとともに、各相対湿度における試験体の含水率の平均値を得、

この値と相対湿度の関係より、処女脱離等温線および再吸着等温線とした。

### 3.3 水蒸気吸着等温線による比表面積測定

乾燥開始材齢において 105°C、24 時間乾燥を行った試験体に対して、吸着等温線の測定を行い、BET 理論<sup>13)</sup>を用いたセメント硬化体の比表面積の測定を行った。

吸着等温線は、定容法<sup>14)</sup>の蒸気吸着法 (Quantachrome 社製、Hydrosorb1000) により測定した。測定点は、5%RH から 95%RH まで 5%刻みとし、最終値を 98%RH とした。

### 3.4 ヤング率、ポアソン比、および密度の測定

各バッチのセメントペーストでφ50×100mm の試験体を作成し、万能試験機で荷重し、コンプレッソメーター (標点間 50mm, 精度 1 μm) によりヤング率を、また、ワイヤーストレインゲージを試験体中央に荷重方向と直角に貼付けし、荷重時のひずみを取得し、セメント硬化体のポアソン比を測定した。また、飽水状態のセメント硬化体について、アルキメデス法により見かけの密度を測定するとともに、質量含水率 (105°C、24 時間乾燥時を基準) を用いて、セメント硬化体の真密度を算定した。これらの値を用いることで、3.2 で得た処女脱離等温線、再吸着等温線の値を体積含水率に変換することができる。

## 4. 実験結果とその評価

### 4.1 実験結果

図 4 に、飽水状態を基準とした各相対湿度におけるひずみを示す。図 5 に、処女脱離等温線、再吸着等温線、乾燥開始材齢時の吸着等温線を示す。処女脱離等温線と吸着等温線は、Feldman<sup>3)</sup>も指摘しているように大きく異なる挙動を示し、どの相対湿度であっても、処女脱離等温線の方が吸着水量が大きい。また、相対湿度を 20%RH まで乾燥させた後に再吸着させた再吸着等温線は、乾燥開始材齢時の吸着等温

線と比較した場合には同等かそれよりも大きい値を示した。このことから、セメント硬化体中の水分は、周囲環境湿度の化学ポテンシャルを駆動力として移動するが、ヒステリシス挙動を示すことが再確認された。

表 3 に、吸着等温線から、相対湿度 30%までの範囲について BET プロットを行い、比表面積を求めた結果を示す。水セメント比が大きい場合に、比表面積は大きな値を示す傾向が確認された。また、N、M と比較して L は比表面積が大きくなる傾向を示した。

セメント硬化体のヤング率、ポアソン比、それらから算出した体積弾性率、アルキメデス法によって得られたセメント硬化体の真密度、飽和時の質量含水率 (105°C乾燥後のセメント硬化体質量を基準)、飽和時の体積含水率 (飽和時の体積を基準) も表 3 に示した。水セメント比毎の傾向については、従来の研究で報告されているものと大きな違いはない。

### 4.2 分離圧差と平均吸着膜厚さの関係

表 3 に示される実験値、実験によって測定された含水率、ひずみの値、および式(5)を用いて、100%RH 時を基点として液状水に働く分離圧の差分を算出した。また、異なる試験体の分離圧曲線を比較するためには、100%RH 時の分離圧の絶対値を算出する必要があるが、これについては 105°C乾燥状態の分離圧をゼロと仮定して、式(5)を用いて 100%RH 時と絶乾状態のひずみ差、飽和含水量および体積弾性率から算出した。その算出結果を図 6 に示す。ここに示されるように、ヒステリシスの状態もふくめて、各セメント硬化体の体積変化の駆動力である分離圧は、脱離および再吸着の両方のプロセスについて、平均吸着厚さの関数であるただ一つの曲線で評価できることがわかる。これらの曲線は、式(2)に示されるようにセメント硬化体の固相の表面と水との相互作用力から定められるポテンシャル曲線の微分に相当するものと考えられる。

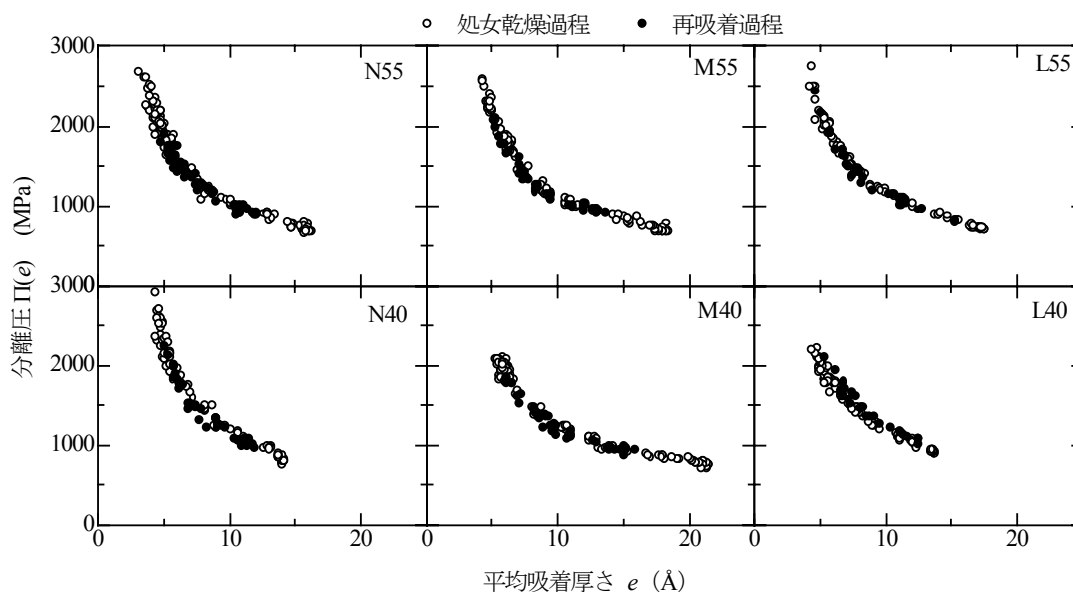


図 6 算出された分離圧と平均吸着厚さの関係

## 5. 考察

### 5.1 実験によって得られた分離圧曲線の評価

本考察では、図6に示されるデータを用いて、ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体表面と吸着水間に生じる相互作用ポテンシャルによって決定する分離圧曲線を導出することを試みる。ここでは、工学的な利便性のために、C-S-HのCa/Si比が異なることで表面電位が変化することによるポテンシャル曲線の相違や水酸化カルシウムをはじめとする水和物の生成量の相違を無視することとする。

表面や粒子を数nm以下のスケールに近接させると、それらの間の相互作用をファン・デル・ワールス力や電気二重層斥力の連続体理論で記述できなくなることが知られている。二つの表面間や強く制限された空間内で液体分子が配列して、層状構造を形成する場合、振動する短距離溶媒和力が生じる。これらは固体の表面、構成する材料などに起因して斥力にも引力にもなることが指摘されているが<sup>15)</sup>、このような力のうち、特に溶質が水の場合を水和力 (hydration force) と呼ぶ。この水和力のうち、斥力のものについては現在までに、粘土<sup>16)</sup>、界面活性剤の石けん膜<sup>17)</sup>、帯電していない脂質二重相<sup>18)</sup>などで確認されている。これらの斥力は次式に従うことが知られている。

$$P = P_0 \exp(-2e/\lambda_0) \quad (9)$$

ここで、 $P_0$ : 各物質の表面エネルギー ( $\text{J}/\text{m}^2$ )、 $\lambda_0$ : 減衰定数(m)、 $2e$ : 表面間の距離 (m)で水分の吸着厚さの2倍。一例として、粘土については、1:1電解質の場合で $\lambda_0$ は0.6~1.1nm程度の値をとること、 $W_0$ の値は表面の水和状態に依存するが、通常3~30 $\text{mJ}/\text{m}^2$ であることが報告されている<sup>19)</sup>。

本検討では、式(9)に順じる形で、図6におけるデータを整理することを試みるが、その前に、本実験手法と式(9)の前提条件について考察する。

一般に親水性表面における界面間隔や吸着水量を厳密に定義するのは、常に不確定性を有する問題として認識されている。この問題の根本的な解決としては、水層間の電子密度分布の直接測定等によって界面間隔を定義する手法などが、すでに提案されている<sup>18)</sup>。本検討を鑑みた場合、セメント硬化体の水和生成物の表面状態、乾燥、および吸着水量において議論の必要がある。たとえば、シラノール基は、強い乾燥条件下で、脱水縮合しシロキサン結合する。本検討では、比表面積測定の前処理として105°Cという強い乾燥条件下で試験体の前準備を行っているため、このような反応が試料に生じている可能性は高い。また、エトリンサイトやモノサルフェート等の水和生成物も脱水が生じているものと想定される。このように、水和生成物の水の吸着サイトとしての比表面積と水和生成物の分別は、いまだ未解決な問題であり、その前提の上で議論を進める必要がある。

そこで、水和生成物自体が105°C乾燥の状態から水分吸着によって水和・体積変化することによって生じるひずみの変化分を等価な分離圧の定数項を式(2)に追加した式(10)を採用して、本実験結果を評価することとした。

$$\Pi(e) = -\frac{\partial P}{\partial e} + \Pi_0 \quad (10)$$

ここで、 $\Pi_0$ : 105°C乾燥状態から水分の吸着によって生じる化学反応による体積変化を分離圧の形で評価した定数である。なお、この定数

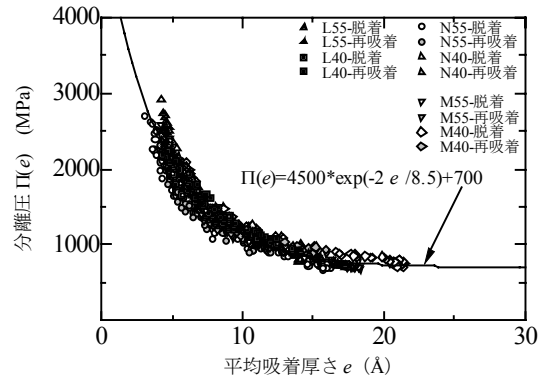


図7 ポルトランドセメントの分離圧曲線

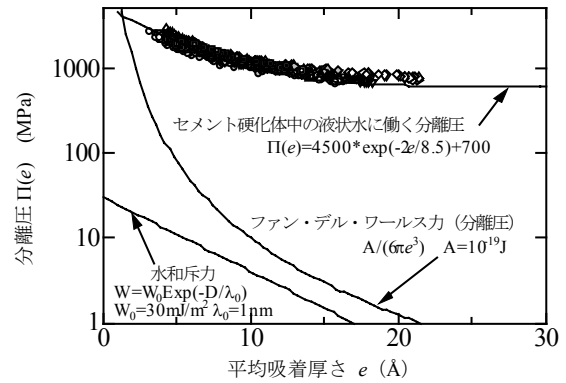


図8 ポテンシャル曲線の比較

項は、相互比較のために行った105°C乾燥から飽水状態を評価する段階を踏まえることによって生じるものであり、たとえば、飽水状態から乾燥によって生じたひずみを求める場合には、分離圧の差分値によって硬化体のひずみが決定するため、105°C乾燥といった特別な乾燥条件のひずみを必要としない限り、実用上に大きな意味は持たない。一般環境下では、式(9)における2変数 $P_0$ 、 $\lambda_0$ が、ひずみ決定に支配的影響を及ぼす点に留意する必要がある。

図7に実験結果を式(10)で回帰した結果を示す。回帰の結果、 $\lambda_0 = 0.85\text{nm}$ 、 $P_0 = 1.9\text{J}/\text{m}^2$ 、 $\Pi_0 = 700\text{MPa}$ となった。この結果は粘土の場合と減衰の影響は同程度であるが、表面と水との親和力を意味する $P_0$ は従来の他分野で報告されている値よりも2桁程度大きい。

図8は、粘土の代表的な値である、 $\lambda_0 = 1\text{nm}$ 、 $W_0 = 30\text{mJ}/\text{m}^2$ を用いた場合の分離圧と、一般的なファン・デル・ワールス力によるHamaker定数を $10^{19}\text{J}$ とした場合の分離圧を、今回得られたポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の分離圧と比較したものである。

セメント硬化体中において、このような親水性の大きな表面エネルギーが存在するのは、水と親和性の高い化合物の存在と、化合物表面における凹凸に起因する立体斥力・突出力の影響<sup>20)</sup>、さらに $\text{Na}^+$ などのアルカリが錯体を形成しながら吸着すること<sup>21)</sup>などが影響を及ぼし、現出されているものと考えられるが、これらの詳細な現象解明については、今後の課題としたい。将来、混和材を用いた系や収縮低減剤を用いた系で分離圧曲線を得ることで、分離圧を生じさせる表面エネルギーに及ぼす要因について検討することができると期待される。

## 5.2 本研究で得られた知見と考察

本研究の範囲内で、今までの議論を総合すると以下ようになる。ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の含水量変化によって生じる体積変化は、表面からの相互間力に起因した分離圧によって評価可能であり、以下の構成式に従う。

$$w \cdot \Pi(e) + K \cdot \Delta V / V = 0 \quad (4) \text{再掲}$$

ここに、 $w$ ：体積含水率、 $\Pi(e)$ ：水とセメント硬化体表面の相互作用によって生じる分離圧、 $e$ ：吸着水の厚さ、 $K$ ：体積弾性率、 $\Delta V / V$ ：原点を飽水状態としたときの体積ひずみである。また、ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体において、105°C乾燥後の比表面積を基準とした平均的な吸着厚さで議論するときには、分離圧は次式で定義できる。

$$e = m_w / (\rho_w \cdot S) \quad (8) \text{再掲}$$

$$P(e) = P_0 \exp(-2e / \lambda_0) \quad (9) \text{再掲}$$

$$\Pi(e) = -\frac{\partial P}{\partial e} + \Pi_0 \quad (10) \text{再掲}$$

ここに、 $e$ ：セメント硬化体に吸着する水分の平均吸着厚さ(m)、 $m_w$ ：セメント硬化体中の質量含水量(g/g)、 $\rho_w$ ：水の密度(g/cm<sup>3</sup>)、 $S$ ：セメント硬化体の105°C乾燥後の比表面積(m<sup>2</sup>/g)、 $P(e)$ ：セメント硬化体表面と水分の相互作用ポテンシャル、 $P_0$ ：セメント硬化体表面における親水とエネルギー(1.9J/m<sup>2</sup>)、 $\lambda_0$ ：セメント硬化体表面から水分が受ける相互作用力の減衰係数(0.85nm)、 $\Delta V / V$ ：絶乾状態における体積を基準とするセメント硬化体の体積ひずみ(m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)、 $w$ ：セメント硬化体中の体積含水率(m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)、 $K$ ：セメント硬化体のみかけの体積弾性率、 $\Pi_0$ ：105°C乾燥状態と一般的な含水状態における水和生成物の構成する体積変化分を補正する項(700MPa)、である。なお、括弧内の値は本研究の範囲内での代表値である。

本構成式に基づき、空隙を含むセメント硬化体の見かけの密度を2.0g/cm<sup>3</sup>、 $P_0=1.9\text{J/m}^2$ 、 $\lambda_0=0.85\text{nm}$ を仮定し、図9を作成した。本図の作成の際には、分離圧曲線は表面から無限遠においてゼロになるという一般的な仮定を用いている。本図より、含水率、比表面積、脱離線の変化量が大きいほど、平均吸着厚さの変化量が大きくなるために収縮駆動力が大きくなることがわかる。また、比表面積の影響については、平均吸着厚さの関数として見た場合にも、また、同一含水率における収縮駆動力の観点からみた場合にも、比表面積が大きいほど収縮しやすい傾向があることが示されている。

本構成式では、セメント硬化体の収縮において、周囲環境湿度は独立であり、周囲環境湿度は、水分が移動するための要因となるのみである。従来の理論では、周囲環境の吸着質の化学ポテンシャルと平衡になるとの考えから、内部水分の分離圧は平衡する周囲環境における溶質の化学ポテンシャルと等しいと考えられてきていたが、この前提はあくまでも、可逆過程において成り立つものである。セメント硬化体のようにヒステリシスを示す材料の体積変化については、分離圧を吸着質が吸着した厚さで評価することで適切に評価することが可能となる。

本構成式によれば、ヒステリシス時のひずみ変化だけではなく、以下の4つの現象についても合理的な説明が可能になる。

### 1) 膨潤現象

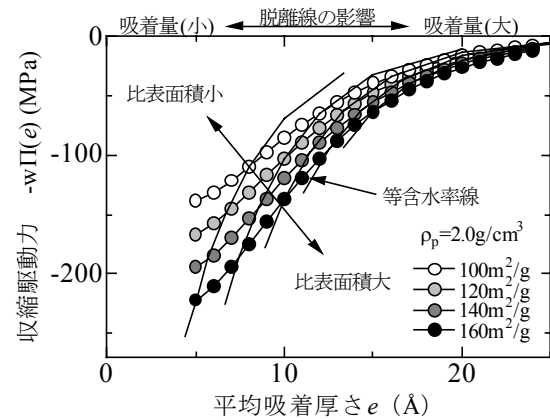


図9 ポテンシャル曲線による脱離線、比表面積、含水率の相関

膨潤現象は、水にセメント硬化体やコンクリートを浸漬した時に生ずる膨張挙動のことを言う。特に従来まで良く理解されていなかったのは、平衡相対湿度が100%であるコンクリートやセメント硬化体を水に浸漬した時の膨張挙動であった。この現象は、吸着厚さが増えることによる膨張と考えられるので、体積変化が相対湿度に依存しない本研究と矛盾が無い。さらに、水分が移動し、吸着厚さを大きくしようとする駆動力は、水蒸気圧や液状水に生じるメナスカスによる負圧だけでなく、自由水中の物質濃度に基づく浸透圧も挙げられる。浸透圧は、飽和含水状態であっても、供給されようとする水とセメント硬化体中の自由水のイオン濃度差が大きく、硬化体に生じている圧力を上回れば、空間を押し広げてセメント硬化体内部に水分が入り、全体が膨張する。これらの説明によれば、含水軽量骨材を用いた高強度コンクリートが骨材からの水分供給によって<sup>22)</sup>、相対湿度が100%である若材齢時に膨張挙動<sup>23)</sup>することについて説明を可能にする。

### 2) 超高強度コンクリートの若材齢時の収縮

水セメント比0.3程度以下の超高強度コンクリートは材齢1日以内に急激な収縮を生じる。本構成式によれば、水和過程にあるセメント硬化体の体積変化は、セメント硬化体の比表面積が増大することによって生じる(図9を参照)。この現象は、セメント硬化体の平衡相対湿度の低下現象とは独立な現象である。従来は、相対湿度の低下が実験的に確認されていなかったため、別のメカニズムによる収縮現象であるとの指摘もあったが、上述したように相対湿度が低下せずとも収縮は増大するため、同一のメカニズムで説明することが可能である。また、その観点から、Thomasが中性子散乱法によって実験的に確認した極初期の水和生成物の比表面積が非常に大きいという事実は、自己収縮の定量予測に重要な役割を果たすものと考えられる<sup>24)</sup>。

### 3) 低熱ポルトランドセメントの低自己収縮特性

比表面積の大きなセメント硬化体は、そもそも乾燥収縮量が大きくなる性質をもっていると言える。本実験で用いた低熱ポルトランドセメントによるセメント硬化体は、同一水セメント比の普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体と比較して比表面積が大きいため、乾燥条件下の収縮量は相対的に大きくなる性質をもっている。しかしながら、低熱ポルトランドセメントを用いた系で自己収縮が小さくなるのは、水和で消費する水分量が普通ポルトランドセメントよりも少ないため、結果として自由水として残る水分量が多くなり、この

ことが平均吸着厚さの相対的な増大と分離圧差の減少をもたらすからであると結論づけられる。なお、従来まで、低熱ポルトランドセメントを用いたコンクリートの乾燥収縮挙動については、普通ポルトランドセメントとの対比をセメントの影響を取り上げる形で議論した報告はほとんどない。セメント硬化体の乾燥収縮を測定した実験として今本の研究があるが、本研究で報告した結果は、今本の実験データと整合性がある<sup>25)</sup>。コンクリートの乾燥収縮現象については、水分移動係数の観点も踏まえた上で総合的に評価する必要があるため、今後はこれらも含めた形で議論していきたい。

#### 4) 乾燥収縮における骨材の影響

ナノスケールの空隙を有する物体の体積変化に本構成式は適用可能であると考えられる。従来、比表面積が大きい骨材をコンクリートに用いた場合に乾燥収縮が大きくなることが指摘されていた<sup>26)</sup>。同一の形状のポテンシャル曲線を有するものと仮定し、同一吸水率の骨材を比較した場合には、比表面積が大きい方が吸着厚さが小さく、その後の水分変化に対する分離圧変化の影響が大きくなるため、骨材自身の収縮が大きくなると説明できる。本構成式を用いた骨材の品質評価システムの開発も可能と期待される。

## 6. まとめ

本研究では、セメント硬化体の体積変化が分離圧に従うという仮説のもと、収縮のメカニズムについて実験的検討を行った。その結果、セメント硬化体の体積変化は、分離圧説に基づく以下の構成式によって評価できることがわかった。

$$w \cdot \Pi(e) + K \cdot \Delta V / V = 0$$

本構成式の意味は、水分がセメント硬化体表面から受ける、相互作用力のポテンシャル曲線を定義すると、体積変化を体積含水率、体積弾性率、比表面積によって評価できるというものである。従来の知見と大きく異なる点は、吸着等温線上のヒステリシス挙動が存在することからも明らかのように、セメント硬化体の体積変化の駆動力に平衡相対湿度は直接的な影響を持たない、という点である。

本構成式を用いて、様々なポルトランドセメント、および水セメント比のセメント硬化体を対象として、平均吸着厚さと分離圧の関係を整理した結果、それらがほぼ同一の曲線上に存在することがわかった。また、セメント硬化体の収縮挙動を、含水率、平均吸着厚さ、比表面積の観点から考察を行った結果、比表面積が大きいセメント硬化体は、同一の含水率や吸着厚さを条件とした場合に、収縮変化量が大きくなることが本構成式から導かれた。

## 参考文献

- 1) Powers, T. C.: Mechanisms of shrinkage and reversible creep of hardening cement paste, in Proc. Int. Symp. "Structure of Concrete and its behaviour under load", London, pp.319-344, 1965
- 2) Powers, T. C. and Brownard, T. L.: Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste Part 1-9, Journal of the American Concrete Institute, pp101-133, 249-337, 469-504, 549-602, 669-712, 845-857, 933-969, 972-990, 1946, 1947
- 3) Feldman, R. F.: Sorption and Length-Change Scanning Isotherms of Methanol and Water on Hydrated Portland Cement, ICC, Tokyo, III-23, pp.53-66, 1967
- 4) Biot, M.: General theory of three-dimensional consolidation, Journal of Applied Physics Vol.12, pp. 155-164, 1941
- 5) Vlahinic, I., Jennings, H. M., Thomas, J. J.: A constitutive model for drying shrinkage of a partially saturated porous material, Journal of the Mechanics and

- Physics of Solids, 15, 2008
- 6) 佐藤健, 後藤孝治, 酒井公式: セメント硬化体の乾燥収縮を低減する有機質混和剤の作用機構, セメント技術年報, Vol. 37, pp. 65-68, 1983
- 7) 下村匠, 小澤一雅: 細孔構造モデルによるコンクリート中の水分移動解析, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 14, No. 1, pp. 631-636, 1992
- 8) Derjaguin, B.V. and Churaev, N.V.: The definition of disjoining pressure and its importance in the equilibrium and flow of thin films. Colloid Journal, USSR 38, 1976
- 9) Sheludko, A.: Thin Liquid Films, Advances in Colloid and Interface Science, No. 1, pp. 391, 1967
- 10) 近藤実: 硬化セメントペースト中の水の形態と水分の拡散を考慮した乾燥収縮の関係, セメント技術年報, Vol. 7, pp. 136-149, 1958
- 11) 永松静也, 佐藤嘉昭, 大冨好範: セメント硬化体の乾燥の程度と乾燥収縮ひずみの関係 材齢及び水セメント比の影響, 日本建築学会構造系論文集, 第451号, pp. 41-47, 1993.9
- 12) Stokes, R. H., and Robinson, R. A.: Standard Solutions for Humidity Control at 25 °C, Industrial and Engineering Chemistry, p.2013, 1949
- 13) Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of American Ceramic Society, Vol. 60, pp. 309-319, 1938
- 14) 小野嘉夫, 鈴木勲: 吸着の化学と応用, 講談社サイエンティフィック, pp.42-46, 2003
- 15) J. N. イスラエルチボリ: 分子間力と表面力, 朝倉書店, p.249, 1996
- 16) van Olphen, H.: An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd ed., Wiley, New York, chapter 10, 1977
- 17) Cluine, J. S., Goodman, J. F., and Symons, P.C.: Solvation Forces in Soap Films, Nature, 216, pp.1203-1204, 1967
- 18) McIntosh, T. J., and Simon, S. A.: Hydration force and bilayer deformation: a reevaluation, Biochemistry, Vol. 25 No. 14, pp. 4058-4066, 1986
- 19) Israelachvili, J. N.: Intermolecular & Surface Forces, 2nd ed., Academic Press, p. 276, 1991
- 20) Israelachvili, J. N. and Wennerström, H.: Hydration or Steric Forces between Amphiphilic Surfaces?, Langmuir, Vol. 6, pp. 873-876, 1990
- 21) Pashley, R. M.: Hydration Forces Between MICA Surfaces in Electrolyte Solutions, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 16, pp. 57-63, 1982
- 22) Maruyama, I., Kanematsu, M., Noguchi, T., Iikura, H., Teramoto, A., Hayano, H.: Evaluation of water transfer from saturated lightweight aggregate to cement paste matrix by neutron radiography, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol 605, pp. 159-162, 2009
- 23) たとえば: Lura, P., van Breugel, K. and Maruyama, I.: Autogenous and Drying Shrinkage of High Strength Lightweight Aggregate Concrete at Early Ages -The effect of specimen size, Proceedings RILEM International Conference on Early Age Cracking in Cementitious System (EAC'01), Hifa, 2001, pp337-344
- 24) Jennings, H. M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp. 101-116, 2000
- 25) 今本啓一: 比表面積と細孔量に基づくセメント系材料の収縮挙動に関する考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No. 1, pp. 603-608, 2007
- 26) 今本啓一, 石井寿美江, 荒井正直: 各種骨材を用いたコンクリートの乾燥収縮特性と骨材比表面積の影響, 日本建築学会構造系論文集, No.606, pp. 9-14, 2006.8

APPENDIX 従来理論によるヒステリシス挙動とひずみの関係

佐藤・後藤・酒井らの研究を受け、下村らは、次式をセメント硬化体やコンクリートの収縮に適用した。

$$\epsilon_{sh} = w \frac{RT \ln(P/P_0)}{v} \cdot \frac{1}{\alpha \cdot E_p} \quad (付 1)$$

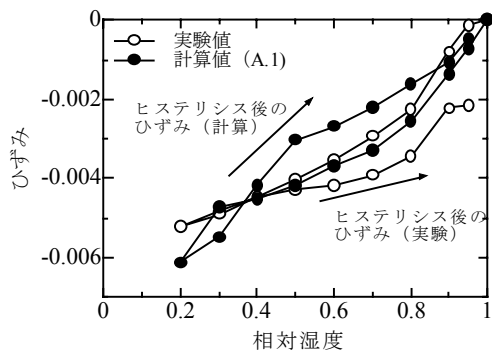
ここに、 $\epsilon_{sh}$  : セメント硬化体の収縮ひずみ(m/m),  $w$  : 体積含水率 ( $m^3/m^3$ ),  $R$  : ガス定数(J/mol /K),  $T$  : 絶対温度(K),  $P/P_0$  : 相対湿度,  $v$  : 水のモル体積( $m^3/mol$ ),  $E_p$  : セメント硬化体のヤング率 ( $N/m^2$ )である。式(付 1)において係数 $\alpha$ は、実験定数であり、下村らは 1/3 を提案しており、これはモルタルの乾燥収縮試験より逆推定して定めたものである。

本式を用いると、乾燥過程については、非常に精度良く推定できる。しかしながら、付図 1 に示すように再吸着過程では、セメントの収縮ひずみが実際にはそれほどもとに戻らないのに対して、式(付 1)では大きな収縮の回復を行ってしまう。

これは、式(付 1)を用いた場合、同一の相対湿度で異なる含水率を有する場合に、含水量が小さい方が小さい収縮ひずみを、含水量が大

きい方が大きい収縮ひずみを示すものとして評価する特徴を表したものであり、実験的事実と矛盾する。

本研究の初端はこの矛盾点と分離圧説を結びつけるところにあった。



付図 1 実際の含水量と式(付 1)を用いた推定値( $\alpha=0.25$ の場合)



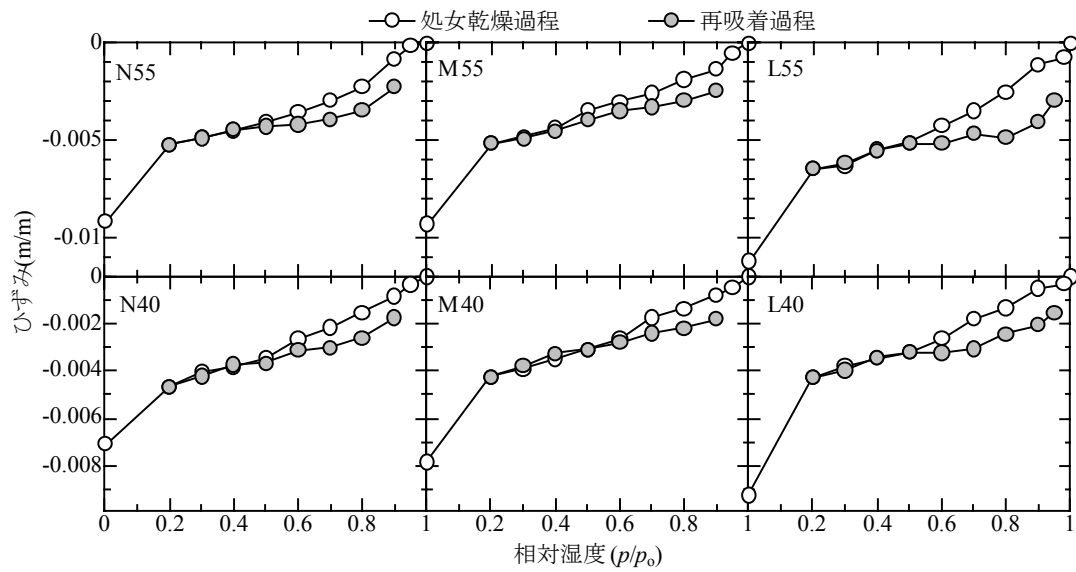


図4 各相対湿度における収縮ひずみ

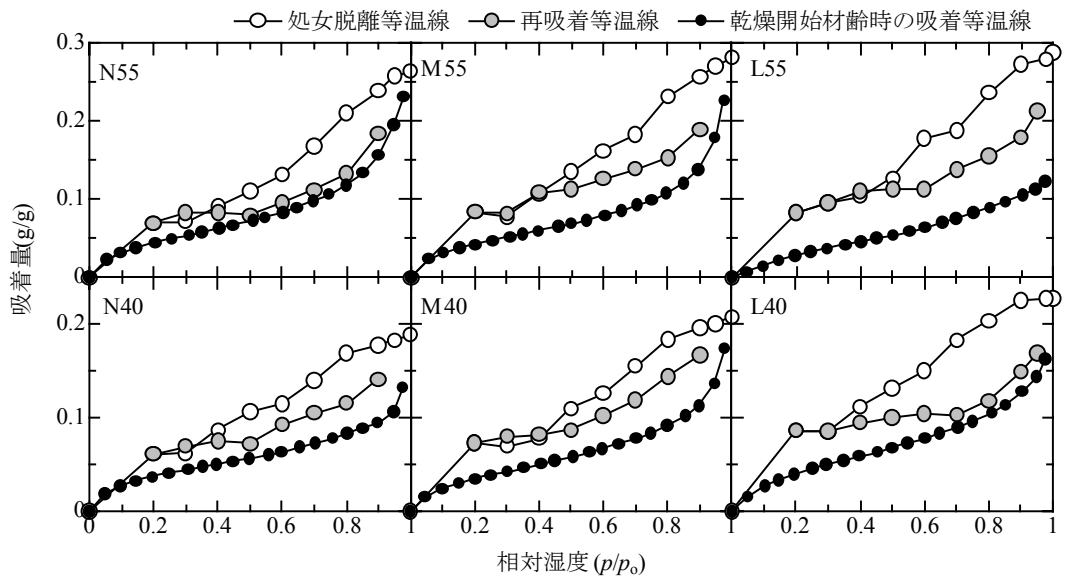


図5 セメント硬化体の処女脱離等温線, 再吸着等温線, 乾燥開始材齢時の吸着等温線

表3 各セメント硬化体の性質

試験体	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ヤング率 (GPa)	ポアソン比	体積弾性率 (GPa)	真密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	飽和質量含水率 (g/g)	飽和体積含水率 ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )
N55	160	15.1	0.261	10.5	2.56	0.264	0.404
N40	132	21.7	0.238	13.8	2.67	0.188	0.334
M55	152	14.9	0.275	11.0	2.67	0.281	0.429
M40	130	22.0	0.205	12.4	2.70	0.208	0.360
L55	173	13.3	0.260	9.27	2.66	0.288	0.434
L40	162	21.1	0.224	12.8	2.73	0.228	0.384