

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

浅本 晋吾¹・石田 哲也²

¹学生会員 修士(工学) 東京大学大学院博士課程 工学系研究科(〒113-8656 東京都文京区7丁目3-1)

E-mail:asamoto@concrete.t.u-tokyo.ac.jp

²正会員 博士(工学) 東京大学大学院助教授 工学系研究科(〒113-8656 東京都文京区7丁目3-1)

コンクリート中の微細孔に蓄えられている水分の熱力学的状態と、巨視的な収縮・クリープ変形との関連に着目し、両者の関係を定量的に明確にすることを目的とした系統的実験を行った。コンクリートを形成する固体組織を極力保存した状態で細孔内の水を種々の液体と置き換え、内部液体特性の違いがもたらす時間依存変形について検討を行った。収縮・クリープのいずれも、細孔内に水分が蓄えられている場合のみ発生することが確認された。水以外の液体はナノスケール以下の微細空隙に殆ど浸透しないことが飽和度の比較によって同定されたことから、層間空隙及びゲル空隙中の水分の微視的挙動が、コンクリートの巨視的な時間依存性の支配要因であることを示した。

Key Words : shrinkage, creep, capillary pressure, surface energy, interlayer water, seepage

1. はじめに

クリープ、収縮を有する多くの工業材料の中で、コンクリートは常温・常時作用力下であっても、弾性ひずみを超える程の時間依存変形を呈する点で特徴的である。そのため、常時の使用性、耐久性に直結する物性として、収縮・クリープに関する研究は約半世紀にわたる歴史を有し、工学的見地からの物性の把握とともに、発生機構に関する理論的考察も積み上げられてきた。収縮変形に対して、高・中湿度域では毛細管張力理論、低湿度域では表面エネルギー理論がある^{2),3),4)}。クリープの発生機構に関しては、滲出理論、粘弾性理論^{3),4),5),6)}などが有力な説として支持されている。これらの考察や系統の実験に支えられた予測モデルが提案され、予測精度を評価した上で構造設計が合理的に行われる仕組みが、示方書を通じて確立されるに至っている。

既往のクリープ予測モデルは基準寸法の試験体の平均ひずみと平均応力の関係を与え、温度と湿度は試験体が曝される雰囲気我代表する。乾燥を受ける場合、試験体の表面と中心部では含水量が異なり、細孔環境は不均一となり、局所的な応力とひずみも不均一となるの

で、平均応力ー平均ひずみ関係は基準寸法に依存する。構造設計では、構造物と試験体との比表面積差を考慮して、予測モデルが準用されている。

一方、コンクリート中の水分分布を詳細に知る手だてが整備されてきた⁷⁾。水分の空間情報をクリープ・収縮予測に使用すれば、試験体寸法に依存する巨視的クリープ・収縮モデルを等価置換して用いる必要はなく、材料レベルの時間依存性の知見を構造応答評価に直結させることが可能となる。要点は細孔空隙環境で規定される熱力学的諸元に基づいて、時間依存モデルを再構築しなければならないことである。ここに本研究の背景がある。

本研究は、微細孔中の水分状態とセメント硬化体の収縮・クリープ特性とを関連づけるモデル化を念頭におきつつ、時間依存性の発生機構に及ぼす水分の役割を再度、明確にすることを目的とした。そこで、コンクリート内部の水をアルコール及び非極性液体と置き換えて、収縮・クリープ実験を行った。微細孔内に浸潤させた液体特性、その移動と巨視的な体積変化との関係から、微視的機構に基づく体積変化モデルの全体像を描くのに資する情報を得ることが、本研究の主眼である。

表-1 実験目的

実験シリーズ(主たる着眼点)	主な着眼点
①表面エネルギーの影響	絶乾後各種液体に浸漬させることで、絶乾によりもたらされた収縮ひずみの回復挙動を検討する。異なる特性を有する各液体に浸した際の挙動が表面エネルギー理論で説明可能か否かに着目する。
②毛細管張力の影響	毛細管張力は液体の表面張力に比例するため、内部の液体を異なる表面張力を持つ様々な液体に置き換え、乾燥時の収縮挙動の変化について検討する。
③中高湿度域における乾燥収縮機構	乾燥収縮後エタノールに浸漬させることで、メニスカスを消失させる。収縮の回復量に着目することで、中高湿度域での乾燥収縮における毛細管張力の影響を検討する。

表-2 配合

W/C(%)	石灰石微粉末置換率(%)	水(kg/m ³)	セメント(kg/m ³)	石灰石微粉末(kg/m ³)	SP(kg/m ³)
35	-	518	1483	-	1.48(0.1%)
60	15	549	916	405	-

セメント:普通ポルトランドセメント 比重 3.15 プレーン比表面積 3450(cm²/g)

石灰石微粉末:比重 2.70 プレーン比表面積 7400(cm²/g) (石灰石微粉末は不活性粉体として置換)

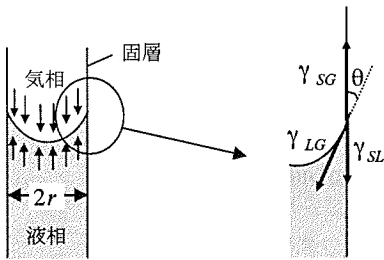
高性能 AE 減水剤:ポリカルボン酸系

$$P_G - P_L = \frac{2\pi r \cdot \gamma_{LG} \cos \theta}{\pi r^2} = \frac{2\gamma_{LG} \cos \theta}{r} \quad (1)$$

ただし、 P_G :気相の圧力、 P_L :液相の圧力、 r :毛管半径、 γ_{LG} :気体と液体との界面張力(気体が不活性な大気の場合、液体の表面張力)、 θ :液体と固体の接触角である。

一方、ゲル粒子に吸着した液体が乾燥により蒸発すると、固体表面エネルギーは増加し、固体粒子が互いに引き合うことで収縮が生じることが指摘されている^{3),4)}。また、固体に液体が再度吸着すると、表面エネルギーは減少し固体粒子間距離が広がり、収縮は回復する。これらの現象は、水以外の液体においても理論上は同様に発生する現象であると考えられている⁹⁾。

以上の考察から、コンクリート内部の水を様々な液体と置き換え、各液体特性に由来する毛細管張力及び表面エネルギーの変形に対する寄与量について検討を行った。実験は 3 種類行い、各実験シリーズの目的をまとめると表-1 のようになる。



γ_{SG} :気体と固体との界面張力

γ_{LG} :気体と液体との界面張力

γ_{SL} :固体と液体との界面張力

θ :液体と固体の接触角

図-1 気/固/液体の三相界面における釣り合い状態

(2)実験方法

2. セメント硬化体内部の液体が乾燥収縮に及ぼす影響

a) 供試体の概要と測定方法

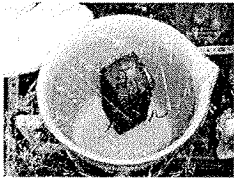
(1)実験の目的

コンクリートの微細空隙に存在する液体は、図-1 に示されるように気体/固体/液体の三相間の各界面張力の釣り合いによってメニスカスを形成し、液相と気相に圧力差をもたらすと考えられる。毛細管張力はこの圧力差に等しく、微細空間を縮める力となる。空隙形状を円筒及び界面を球形と仮定した場合、この張力は Laplace の式(1)によって記述され、液体の表面張力と液体/固体の接触角の余弦に比例し、空隙半径に反比例する⁸⁾。

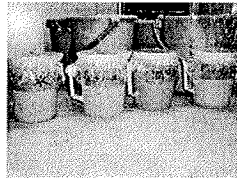
一般に、コンクリートの収縮・クリープといった時間依存変形は、セメントペーストの部分で生じるといわれている³⁾。そこで本章の実験では、W/C35%、60%のセメントペーストを供試体に用いた。配合を表-2 に示す。高水セメント比の供試体についてはブリージングによる材料不均一を防ぐため、石灰石微粉末を 15%外割で混入した。不活性な石灰石微粉末を外割置換した場合、収縮に関しては無置換に比べほぼ同等、全細孔量については影響は小さく、物理的な充填分だけ粗大空隙から小さい空隙にシフトすると報告されている¹⁰⁾。従って純粋なセメントペースト供試体と比較した際、若干の挙動の差

表-3 実験で用いた液体の物性

液体	表面張力 (10^{-3}N/m , 25°C)	粘性 ($10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$, 25°C)
メタノール	22.07	0.54
エタノール	21.97	1.08
潤滑油	27.05	2.11
水	71.95	0.89



ラップで封緘し
ビーカー内で浸漬



恒温恒湿室にて保管

写真-1 液体浸漬状況

異は考えられるが、セメントペースト本来の構造は保たれるため、高 W/C 配合の変形挙動を観察できると考えた。供試体は、 $40\times 40\times 160\text{mm}$ の角柱供試体を用いた。打設翌日に脱型し、ひずみ計測のため、打設面以外の側面に基長 10cm としてコンタクトチップ(スチールボール)を脱型直後に埋め込んだ。コンタクトチップの打ち込みに接着剤を使用すると、アルコールなどの液体に浸漬させた場合に、接着の劣化、チップ表面の接着剤の剥離などによる測定誤差が大きくなる。本実験では接着剤を使用せず、直接チップを埋め込んで固定した。なお、計測に用いたコンタクトゲージは精度 $1/1000(\text{cm})$ である。その後 28 日間、 20°C に温度が保たれた恒温恒湿室で水中養生を行った。

b) 実験シリーズ①(表面エネルギーの影響)

28 日間の水中養生後、試験体表面の水をふき取り、 0.1g 単位の計測が可能な電子天秤で重量を測定した。その後、 105°C に保たれた絶乾炉に供試体を入れ、重量変化がなくなるまで乾燥を施した。 105°C で平衡に至った後に、 20°C に保たれた恒温恒湿室内で、供試体をメタノール、エタノール、潤滑油及び水の各液体に浸漬させた(表-3、写真-1)。その後、供試体の重量の変化がなくなる(液体の内部浸透が完了する)まで、ひずみと重量を経時的に計測した。飽和度は式(2)を用いて計算した。

$$\text{飽和度}(\%) = \frac{(\text{浸漬後の重量} - \text{絶乾後の重量})}{(28\text{日水中養生直後の重量} - \text{絶乾後の重量})} \cdot \frac{(\text{水の密度})}{(\text{各液体の密度})} \times 100 \quad (2)$$

c) 実験シリーズ②(毛細管張力の影響)

実験シリーズ①で液体浸透による重量変化がなくなった後に、各供試体を真空乾燥器内で再度乾燥を施し、

収縮ひずみを計測した。真空中で乾燥させた理由は、空気中の水蒸気が、メタノールやエタノールに浸漬させた供試体に浸入することを防ぐためである。乾燥条件は、温度:室温(約 25°C)、圧力:約 $1.0\times 10^{-3}\text{ atm}$ である。

d) 実験シリーズ③(中高湿度域における乾燥収縮機構)

b) と同様に、 105°C で絶乾させた後、収縮・飽和度の変化が終了するまで水に浸漬させ、湿度 80%, 60%(温度: 20°C)の乾燥条件に暴露した。その後、エタノールに浸漬し、乾燥収縮ひずみの回復を経時的に計測した。乾燥を受けると、表面近傍と部材内部では大きな水分量の差が生じる。このとき内部拘束により表面には微細ひび割れが発生し応力伝達が不連続になるため、収縮の可逆・不可逆性に影響を与える^{9),11)}。本実験では、あらかじめ絶乾を施しひび割れを分散させた供試体を用いることで、乾燥途上に導入されるこのような表面ひび割れの影響をできる限り抑制した。乾湿の履歴で可逆な収縮駆動力と考えられる毛細管張力の影響を、より顕著な形で抽出することを試みたのである。

(3) 実験結果及び考察

a) 実験シリーズ①(表面エネルギーの影響)

28日水中養生後、絶乾炉に入れ、メタノール、エタノール、潤滑油及び水に浸漬させたときのひずみ、飽和度の経時変化を図-2、図-3に示す。水は、ほぼ100%の飽和度回復が見られるのに対し、他の液体を用いた際には、W/C35%の場合に約62%、W/C60%では約75%の回復に留まった。

液体の空隙内部への浸透は一般に毛細管現象と毛細管凝縮の二つの機構で進行する。固体と液体の接触角が 90 度以下であれば、液体は空隙に浸透し、液体の蒸気は液体として空隙に凝縮するとされている^{9),12),13)}。接触角は、式(3)のYoungの式より式(4)のように表せる。

$$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (3)$$

$$\theta = \text{Arc cos} \left(\frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \right) \quad (4)$$

ここで、 γ_{SG} : 気体と固体との界面張力(気体が不活性な大気の場合、固体の表面エネルギー)、 γ_{LG} : 気体と液体との界面張力(気体が不活性な大気の場合、液体の表面張力)、 γ_{SL} : 固体と液体との界面張力、 θ : 液体と固体の接触角である。

式(4)より、気体と固体の界面張力が液体と固体の界面張力より大きければ液体は固体空隙に吸い上げられ、毛細管現象が発生することになる。本研究で使用した各液体を乾燥させた供試体に浸漬させたところ、いずれも吸い上げられ内部に浸透した。このことから、毛細管現

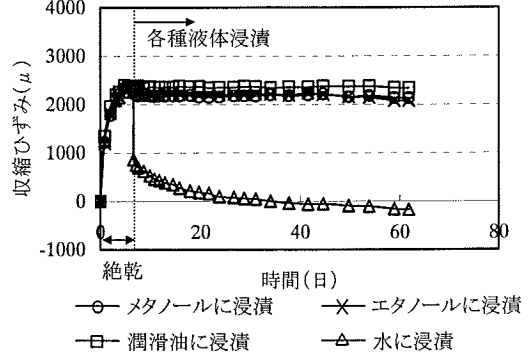
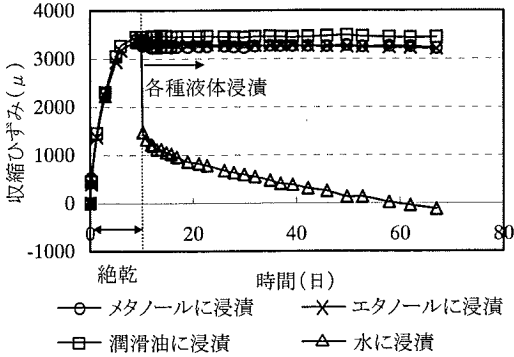
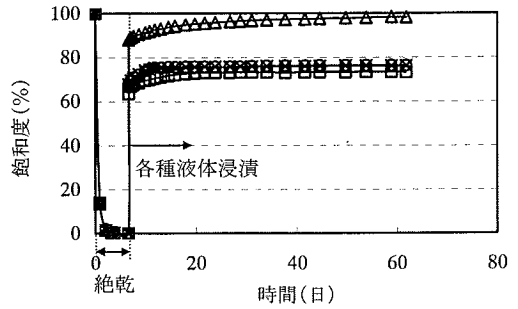
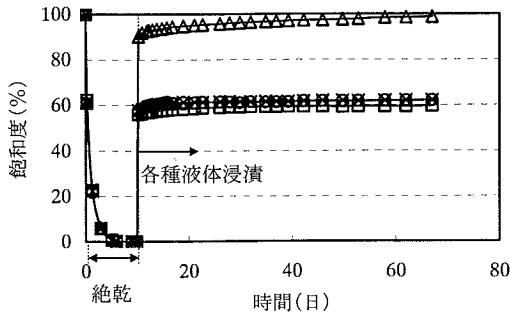


図-2 飽和度・収縮ひずみの経時変化 (W/C:35%)

図-3 飽和度・収縮ひずみの経時変化 (W/C:60%)

象・凝縮は全ての液体において発生すると考えてよい。従って、表面張力、粘性及び接触角の大小により浸透速度の違いは生じる可能性はある¹²⁾が、いずれの液体も分子サイズ以上の空隙に浸透すると考えられる。水、メタノール、エタノール、潤滑油の分子の大きさは、それぞれ約 3 Å, 4 Å, 5 Å, 8~10 Å であり、各々の寸法に顕著な差はなく、浸入可能な空隙径と分子寸法の関連は弱いと推察される。そこで、105°C で蒸発するナノスケールのゲル・層間水及び一部の結晶水の可逆・不可逆性に着目した。

直径数ナノメートルのゲル・層間空隙内の水は、毛細管中の凝縮水とは若干性質を異にしており、単分子の振る舞いが水分の移動、安定性を支配すると考えられる。ゲル・層間水は、C-S-H 固体表面に吸着した状態、あるいはトポモライトシートに挟まれた状態で存在する¹⁴⁾と言われている。よって絶対乾によりこれらの水分が逸散すると、セメントゲル粒子の固体表面エネルギーは増加し、空隙半径が非常に小さいことから、固体間が引き合うことで相互に吸着、あるいは固層間距離が分子レベル以下まで縮まると考えられる。このとき、水の場合は大きな親和性と吸着力を有するため再浸透可能であるが、アルコール及び非極性液体はセメントゲル粒子との吸着力が小さいことから、絶対乾後収縮した固体内に浸透でき

ない、との仮説を設けた(図-4)。

一般に、液体と固体の吸着力は接着仕事によって決まる。接着仕事とは、一度接着した固体と液体の界面を切り離すのに必要なエネルギーであり、接着仕事を W_a とすると、Dupre の式により式(5)のように表される^{9),12),13)}。

$$W_a = (\gamma_S + \gamma_L) - \gamma_{SL} \quad (5)$$

ただし、 γ_S : 固体の表面エネルギー、 γ_L : 液体の表面張力、 γ_{SL} : 固体と液体との界面張力である。

ここで、液体と固体が不活性な大気中にある場合、式(3)より、接着仕事は、

$$W_a = (1 + \cos \theta) \cdot \gamma_L \quad (6)$$

と表される。式(6)より、接触角が小さく液体の表面張力が大きいと、固体と液体の接着仕事は増加し吸着力は大きくなる。水の場合その表面張力は大きく、化学反応により生成するセメントゲル粒子との親和性が大きいため、接触角はほぼ零に等しいと一般に言われている¹⁵⁾。一方、表-3 のようにアルコール及び潤滑油の表面張力は相対的に小さく、接触角も水と比較すると大きいと推察される。以上が個々の吸着力の相違をもたらし、結果として飽和度の差として現れたものと考えられる。

また、セメント硬化体中に存在する水和物は、C-S-H、Ca(OH)₂、モノサルフェート、エトリンガイトが主成分であ

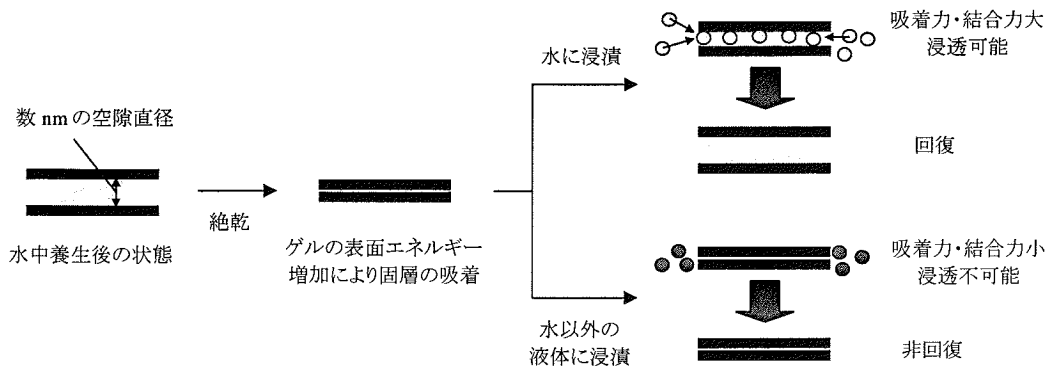


図-4 ゲル空隙内における液体の脱・吸着機構の模式図

表-4 実験による各種液体に浸漬させたときの最大飽和度(浸漬日数:約 50 日)

	水浸漬後の飽和度	潤滑油浸漬後の飽和度	メタノール浸漬後の飽和度	エタノール浸漬後の飽和度
W/C:35%	98.6%	59.6%	62.0%	62.0%
W/C:60%	98.2%	73.3%	76.3%	76.1%

表-5 解析により算出した 28 日水中養生後のペーストの各空隙率

	半径 3nm 以上の空隙率 (主として毛細管空隙)	半径 3nm 以下の空隙率 (ゲル+層間空隙)
W/C:35%	62.1%	37.9%
W/C:60%	75.3%	24.7%

る。これらの水和物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¹⁶⁾。こうした結晶水は再び水に浸漬することで回復可能¹⁶⁾なため、化学的な結合力も飽和度の違いの要因になると思われる。図-4 はこの考察を模式的に示したものである。

ゲル・層間空隙、及び結晶水などへの浸透如何が飽和度の差異をもたらすという本仮説を検証するため、諸条件に対して時間軸上でセメント系材料の諸物性が得られる熱力学連成解析システム DuCOM(Durability Concrete Model)⁷⁾を用いて検討を行った。空隙分布及び空隙量の算出値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⁷⁾。本実験条件は、それらの検証を経た適用範囲内である。解析モデルにおける層間水の定義は、105°Cで逸散する C-S-H ゲル層に挟まれた水分子と結合水である。実験と同様の配合のセメントペーストを入力条件として与え、28 日水中養生後のペーストの空隙構造を求めた。実験結果と解析結果を表-4、及び表-5 に示す。アルコール・潤滑油を用いた場合の飽和度回復量と、解析により算出される半径 3nm 以上の空隙とがほぼ一致する結果になった。このことは、主として毛細管空隙として分類される比較的粗大な空隙にのみ、潤滑油、エタノール、及びメタノール

は浸入可能であるとの仮説を裏付けるものである。

次に、液体の出入りに伴う変形挙動の変化について議論する。絶乾後の供試体内部には液状水が存在せず毛細管張力が作用しないため、ゲル及び層間水の逸散に起因する表面エネルギーの増加が収縮の主たる機構であると考えられる。これに拠れば絶乾による収縮の大小は、ゲル・層間空隙量に依存する可能性がある。本実験では、空隙が微細化される低 W/C において、大きな収縮量が見られる結果となった。

液体浸漬後の収縮ひずみについては、液体の吸着により表面エネルギーは低下するため⁹⁾、いずれの液体においても収縮回復現象が観察されると予想した。しかしながら、実際は水に浸漬させたときのみ回復が観察された。この理由として、以下の2点が考えられる。図-4に示したように、水はその特異な物性によってゲル・層間空隙に再浸透し、固層間距離を回復させるため収縮は回復する。一方で他の液体はこれら微細空隙に再浸透できないため、収縮回復に至らない。よって、ゲル・層間空隙への水分の逸散・浸透が、体積収縮・膨張の支配的要因として挙げられる。もう一つの可能性として、半径 3nm 以上の主として毛細管空隙に分類される空間に液体が存在したとしても、液体の特性が異なれば空隙壁面の表面エネルギーの変化に差異が生じることが予想さ

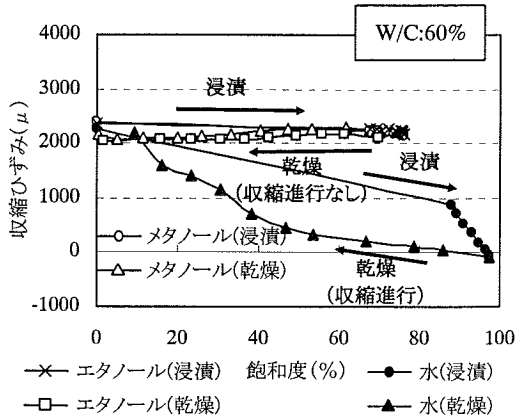
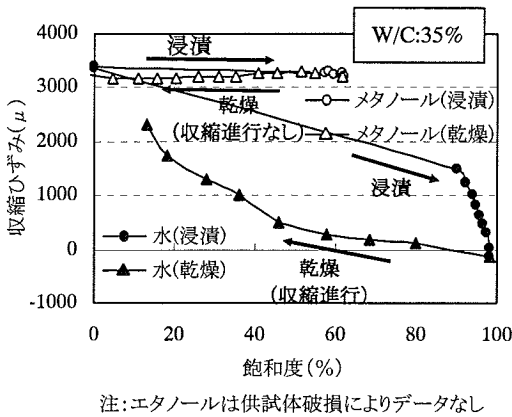


図-5 飽和度と収縮ひずみの関係(浸漬→乾燥)

れる。すなわち前述の通り、アルコール・潤滑油の場合、水和物との付着力が小さいため吸着したときの表面エネルギーの低下は少ない。一方、液状水が空隙内に凝縮する場合表面エネルギーが大きく低下するため、粗大な空隙部分といえどもひずみ回復に与える影響は無視し得ないと考えられる。以上から、内部液体の分布及びその液体特性の双方の影響で、異なる体積変化が生じたと推察できる。

本小節では、絶乾という厳しい乾燥下における収縮挙動を対象に、液体特性によって相違する表面エネルギーの変化量と変形挙動の関連を議論した。極端な境界条件を与えた試験であるものの、常温・低湿度域で卓越する表面エネルギー機構を、より顕著な形で抽出を試みた実験シリーズと位置づけられる。

b) 実験シリーズ② (毛細管張力の影響)

各液体の空隙浸透が充分に終了した後、真空において乾燥させたときの収縮ひずみと飽和度の関係を図-5に示す。前小節の考察より、浸透終了直後において、毛細管空隙には種類を問わず液体が存在し得る。その後、真空条件に置かれることで液体は逸散し、メニスカスを形成する空隙半径は小さくなる。このとき毛細管張力が主たる収縮駆動力と考えられるため、液体自体の表面張力の大きさに比例して収縮が進行すると予想した。しかしながら結果として、内部に水が存在するときのみ収縮が観察された。

水以外の液体では乾燥収縮が発生しないという実験事実から、以下の異なる仮説を設けることができる。第一に、コンクリートの乾燥収縮の発生原因は、主に水分逸散に伴う表面エネルギーの増加にあり、毛細管張力はさほど影響を与えないという仮説である。これは、メタノール、エタノールが毛細管空隙内部に存在するにも関わらず、収縮が生じないことから推察される仮説である。第二は、メタノール及びエタノールは表面張力が小さく、かつ

セメント硬化体との接触角が水より顕著に大きいため、毛細管張力自体が小さくなるというものである。これらの仮説の検証として、実験シリーズ③で毛細管張力の寄与量について検討を行った。

c) 実験シリーズ③ (中高湿度域における乾燥収縮機構)

図-6 に実験結果を示す。いずれの乾燥条件及び水セメント比のケースにおいても、中高湿度における乾燥後エタノールに浸漬させると、乾燥収縮ひずみは回復した。

エタノールはまず毛細管空隙といった粗大な空隙に浸透する。水に可溶であるエタノールはメニスカスを消失させ、結果として毛細管張力は作用しなくなると考えられる。ここで、エタノールが毛細管空隙のみならずゲル空隙等へ拡散した場合、純粋な水とは表面張力や固体相への吸着量も異なってくるため、表面エネルギーの変化をもたらす可能性がある。ただしゲル空隙といった微細空間へのエタノールの拡散移動は瞬間的なものではなく、長期間にわたって徐々に進行する現象であることが実験的に確かめられている¹⁷⁾。図-2及び図-3に示されるように、毛細管空隙へのエタノール浸透は一日でほぼ完了すると見てとれることから、本実験で設定した供試体寸法及び計測期間では、ゲル・層間空隙へのエタノール浸透とそれに伴う表面エネルギーの変化は、全体の収縮挙動に大きな影響を与えないと結論づけた。以上から、エタノール浸漬による瞬時の収縮回復量は毛細管張力によって引き起こされる収縮量に等しいと考えられる。

エタノール浸漬後、全てのケースにおいて非回復ひずみが観察された。供試体は一度絶乾履歴を経験し乾燥ひび割れが既に分散されているため、乾燥途上に生じる微細ひび割れは抑制され、それに起因する収縮の可逆・不可逆挙動への影響は少ないと考えられる。また

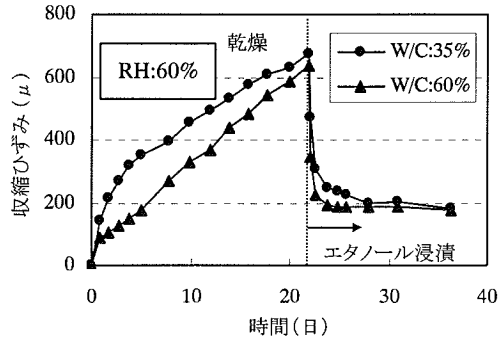
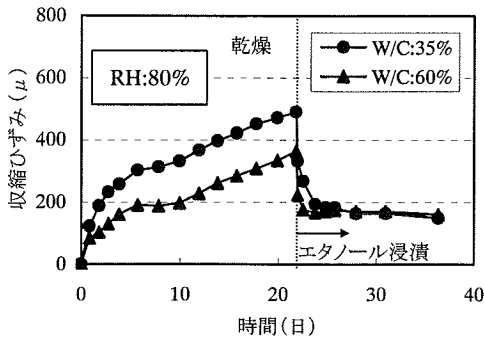


図-6 収縮ひずみと時間の関係(乾燥→エタノール浸漬)

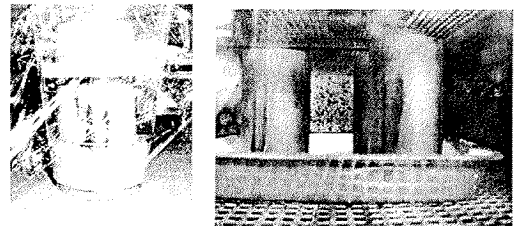
エタノール浸漬後、収縮ひずみが増加しないことから、エタノールの拡散に伴う毛細管空隙壁の表面エネルギーの増加の影響も小さいと考えられる。以上より、エタノールに浸漬させたときの非回復な乾燥収縮ひずみは層間水・結晶水の若干の消失によって引き起こされたと推論される。常温においても層間水・結晶水の一部は逸散することが実験から確かめられている¹⁷⁾。図-2及び図-3のように、層間水・結晶水として再度転換しうる純水浸漬の場合には収縮は完全に回復するが、エタノールを使用した場合それらの水分は元に戻らず、非回復ひずみとして観察される結果になったのである。

以上から、中・高湿度域での乾燥収縮は、主として毛細管張力により引き起こされるが、一部の層間水・結晶水の水分離脱も影響を与えること、ならびにそれらの寄与分が限定された条件下であるものの定量的に示される結果となった。今後、種々の乾燥環境下における微細な空隙・結晶中の水分挙動の数量化と体積変化モデルへの直結が必要であると認識している。

3. セメント硬化体内部の液体がクリープに及ぼす影響

(1) 実験目的

マイクロクラック進展による塑性変形の影響のない低応力強度比¹⁸⁾において、圧縮クリープの主たる機構とされる滲出理論の検証を行うこととした。この理論に拠れば、空隙内部の液体滲出そのものは、液体の種類を問わず発生する。その根拠に基づき、セメント硬化体内部の水分を特性の異なる各種液体に置換した後、圧縮クリープ試験を行い、粘性などの液体特性によって変化すると予想されるクリープ変形速度を比較する。ここでは、水以外の液体を用いた際に外環境の相対湿度を制御することが困難であるため、封緘状態の基本クリープ挙



潤滑油以外の液体浸漬

潤滑油浸漬

写真-2 各種液体の浸漬方法

動に議論を限定する。

(2) 実験方法

a) 実験供試体

実験で用いた供試体は、 $\phi 5 \times 10$ (cm)の円柱供試体であり、配合は前章と同様のW/C35%、60%のセメントペーストである。配合等の詳細は前章のとおりである。

b) 各種液体の浸漬方法

28日間の水中養生後、各供試体をウエスで表面の水をふき取り、0.1g単位の計測が可能な電子天秤で重量を測定した。その後、105℃に保たれた絶乾炉に供試体を入れ、重量変化がなくなるまで乾燥を施した。水分蒸発による重量変化が終了した後、室温(約25℃)で表-3に示した物性を持つエタノール、潤滑油、及び水に供試体を浸漬させた。容器の上部は、水蒸気混入と乾燥を防ぐためにラップで封緘した。浸漬にあたっては、前章のように完全に液体に浸すのではなく、エタノール及び水をプラスチック容器の約3分の1程度に注ぎ供試体を設置した。完全に液体に浸した場合、空気が空隙内部に閉じ込められ、液体浸透を阻害する可能性が考えられる。従って、前章とは異なる浸漬方法を取り比較を行うことにした。潤滑油に関しては、真空装置内に潤滑油を

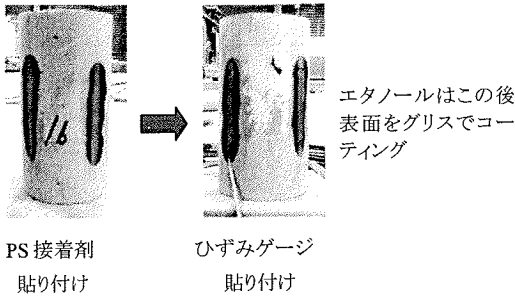


写真-3 圧縮試験供試体

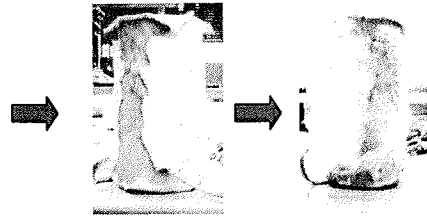
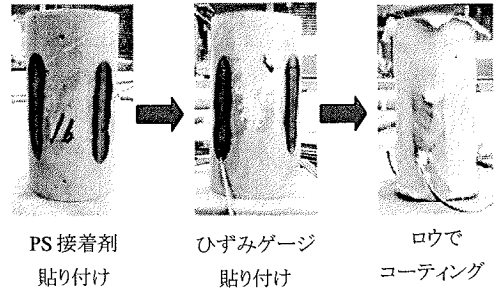


写真-4 クリープ試験供試体

半分浸したトレーに供試体を設置し浸漬させた。本来、すべての液体で同様の浸漬方法を取るべきであるが、潤滑油は粘性が高く、微細な空隙内への浸透に時間を要し、容器中の水蒸気が先に浸入することが予想される。そこで揮発性の少ない潤滑油のみ、水蒸気の存在しない真空中で浸漬を行った(写真-2)。若干の蒸発も考えられるため、重量変化がなくなった後、供試体を完全に潤滑油に浸した。十分に浸漬が完了した(液体浸透による重量の変化がなくなった)後、圧縮試験、クリープ試験を行った。

c) 圧縮強度試験方法

圧縮試験はクリープ試験時と同様の状況にするため、写真-3に示すように供試体表面にポリエステル系接着剤PS、ゲージ長30mmのペーパーひずみゲージを順に貼り付け、ひずみを測定した(クリープ試験における供試体については写真-4を参照)。クリープ試験の状況と適合させるには、ロウによるコーティングも施すべきであるが、拘束は無視できる程度と考え、接着剤のみの貼り付けで圧縮試験を行った。エタノールは揮発性が高いため、ゲージを貼り付けた後グリスを表面に塗り、試験中の蒸発を防いだ。本実験で用いた供試体は寸法が小さく偏心がかかる恐れがあるため、供試体の4面にゲージを貼り付け、4つのゲージの平均を測定ひずみとした。供試体の上面(打設面)は研磨により仕上げた。

荷重は荷重計を用いて測定した。載荷時には供試体の上下面と載荷盤の間にテフロンシートを挿入し、供試体上下面の摩擦を排除した。載荷速度は約0.2~0.3MPaである。

各実験条件につき供試体を3個ずつ作製し、圧縮強度、ヤング率、及び飽和度を3個の平均により求めた。

d) クリープ試験方法

クリープ試験では、長時間に渡ってひずみを測定するため、水の浸透などによるゲージの剥離を防ぐことを目的に、供試体表面にコーティングを施した。圧縮試験と同様に、PS接着剤で供試体表面にプレコーティングを施し、その上にゲージ長30mmのひずみゲージを貼り付けた。封緘状態にするために、ひずみゲージ貼り付け

後、供試体表面をロウでコーティングし、試験体内部の液体の逸散と外部からの水蒸気の浸入を防いだ。ゲージ部分は、ロウのコーティングの上にブチルゴム系SBテープを貼り付けて水蒸気の浸入を防いだ。その後、グリスを表面に塗り、ラップを施した(写真-4)。

入矢らのクリープ試験機¹⁸⁾を参考に作製した、てこ比が1:10のてこ式クリープ試験機を使用した(写真-5)。クリープ試験における載荷荷重は、すべて圧縮試験で得られた各供試体の最大荷重の20%で行った。圧縮試験と同様に、載荷盤と供試体との間はテフロンシートを置き摩擦を排除した。載荷・除荷時の温度は、25℃に設定した。ひずみ計測はデータロガーで30分おきに計測した。

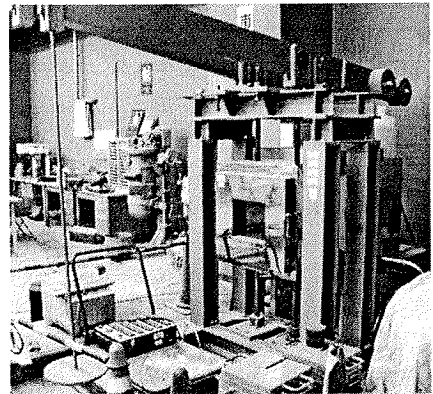


写真-5 クリープ試験機

表-6 各種液体に浸漬させたときの圧縮試験結果

供試体種類	W/C	圧縮強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	飽和度 (%)
NO-DRY	35%	64.5	23.6	-
	60%	43.0	14.2	
DRY	35%	71.0	19.1	-
	60%	49.7	11.0	
DRY-WATER	35%	33.6	18.7	99.7
	60%	22.6	12.1	100.1
DRY-OIL	35%	50.1	18.2	62.9
	60%	43.4	11.1	78.4
DRY-ETHANOL	35%	55.0	20.2	60.1
	60%	40.6	9.7	77.2

28 日間の水中養生の後
 NO-DRY: すぐに圧縮試験
 DRY: 絶乾→圧縮試験
 DRY-WATER:
 絶乾→水浸漬→圧縮試験
 DRY-OIL:
 絶乾→油浸漬→圧縮試験
 DRY-ETHANOL:
 絶乾→エタノール浸漬→圧縮試験

(3) 実験結果及び考察

a) 圧縮強度試験結果

各種液体に浸漬させたときの圧縮強度、ヤング率及び飽和度の実験結果を表-6 に示す。内部液体の有無による強度の違いを比較するため、絶乾後、液体に浸漬させずに圧縮試験を行った結果も示す。

本試験においても、飽和度は前章と同様の値を示した。このことから、供試体を完全に液体に浸すことで、供試体内部の空気が閉じ込められ、液体浸透が阻害される可能性は低いことが確認された。潤滑油に浸漬させたときのみ、若干前述の実験結果より飽和度は大きくなった。これは試験において設定した真空度の維持が必ずしも完全ではなく、水蒸気が多少浸入したため、と推測している。

絶乾状態の供試体が最も高い圧縮強度を示した。本実験ではセメントペースト供試体を用いたが、モルタル及びコンクリート内部の水を、表面張力の異なる様々な液体と置換し強度の検討を行った研究に、堀、岡島、大岸ら^{19),20),21)}の研究がある。これらによれば、セメント硬化体もガラス・セラミックなどと同様に、亀裂破断強度は Griffith の亀裂破断理論に従い、固体の表面エネルギーの 1/2 乗に比例するとしている。圧縮強度は亀裂進展の応力レベルに依存すると考えられることから、圧縮強度も固体の表面エネルギーの大きさに左右されることが予想される。液体が固体に吸着すると、固体表面エネルギーは低下する⁹⁾ため、液体吸着に伴い圧縮強度も低下すると考えられる。ここで、前述のように、水以外の液体がゲル粒子に吸着した場合の表面エネルギー低下は少なく、水が吸着した場合は表面エネルギーは大きく低下する、と考えられる。従って、絶乾状態の供試体の圧縮強度が最も高く、液体浸漬後は水が存在する条件下で最も圧縮強度が低下するという本実験結果は前章の考察と整合する。堀らの実験結果も同様の傾向を示しているが、セメントペーストを用いた本実験では水に浸漬したときの強度低下が顕著に現れた。水分吸着によるセメント硬化体の表面エネルギーの低下が強度にもたらす

影響を、より顕著な形で確認できたのである。

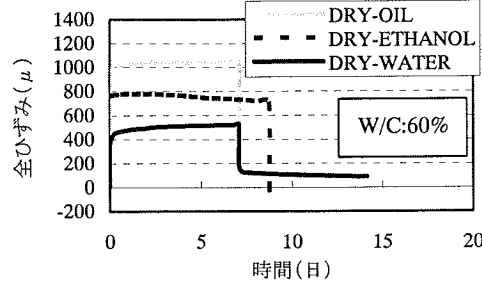
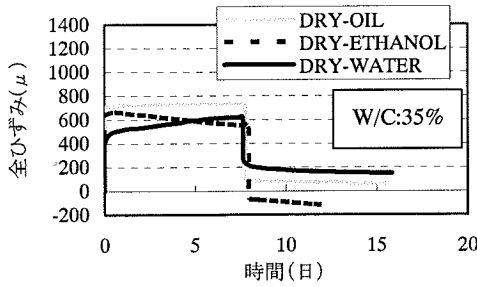
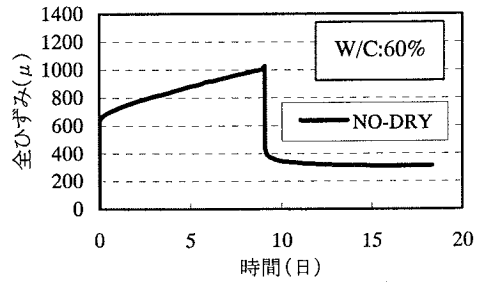
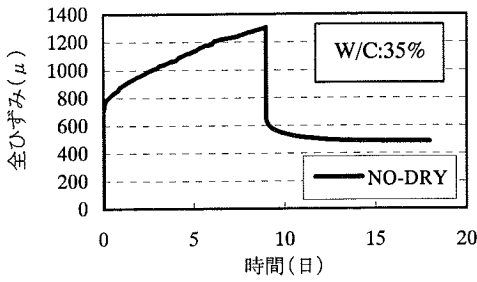
内部に水分が存在するにもかかわらず、絶乾履歴の有無によって大きく圧縮強度が異なる理由は、乾燥途中に発生するマイクロクラックにあると考えられる。絶乾といった過酷な条件下では、液状水の沸騰、急激な体積収縮などにより内部にマイクロクラックが発生することが知られている。従って、荷重の増加に伴って亀裂の進展が早まることは十分予想される。絶乾を受けた供試体のヤング率低下についても、同様の機構により説明される。

b) クリープ試験結果

図-7、図-8 にクリープ試験の結果を示す。比較のために、28 日水中養生後、絶乾を施さず試験を行った供試体の実験結果も掲載した。ここで、弾性ひずみが各浸漬液によって異なる値を示しているのは、載荷荷重が浸漬液体によって異なるためである。持続載荷荷重はすべて応力強度比で 20%と設定したが、浸漬する液体によって圧縮強度が異なることで設定載荷荷重が変化し、異なる弾性ひずみに対応する結果となった。

内部に水が存在しているときのみ、明瞭なクリープが観察された。エタノールに浸漬させた場合、ひずみが寧ろ減少する傾向が見られるが、これはアルコールによるゲージの剥離、水蒸気の浸入による膨張などによるものと考えている。ただし、剥離・水浸入の影響が少ない載荷後数時間においてひずみ増加が観察されないことから、潤滑油と同様にエタノールを浸漬した場合も顕著なクリープは発生しないと推察される。液体の滲出は粘性が高いほど遅いため、結果として緩慢なクリープ挙動が観察されると予想した。しかしながら、水と比較高い粘性を有する潤滑油を使用しても、クリープが発生しないという結果になった。そこで、前章と同様、内部液体の存在空間の違いに着目した。

液体の滲出は、存在する空間の寸法に影響を受けると考えられる。大きな空隙内に凝縮して存在する液体は、空間が広く流れやすいため、弾性域など短い時間で滲出が速やかに進行し安定化すると考えられる。一方、数個の水分子しか存在できないような微細空隙では、液体



飽和度
潤滑油:64.0%, エタノール:60.3%, 水:99.5%

飽和度
潤滑油:78.3%, エタノール:77.2%, 水:100%

図-7 水セメント比 35%の時のクリープ試験結果
(供試体名 については表-6 を参照)

図-8 水セメント比 60%の時のクリープ試験結果
(供試体名 については表-6 を参照)

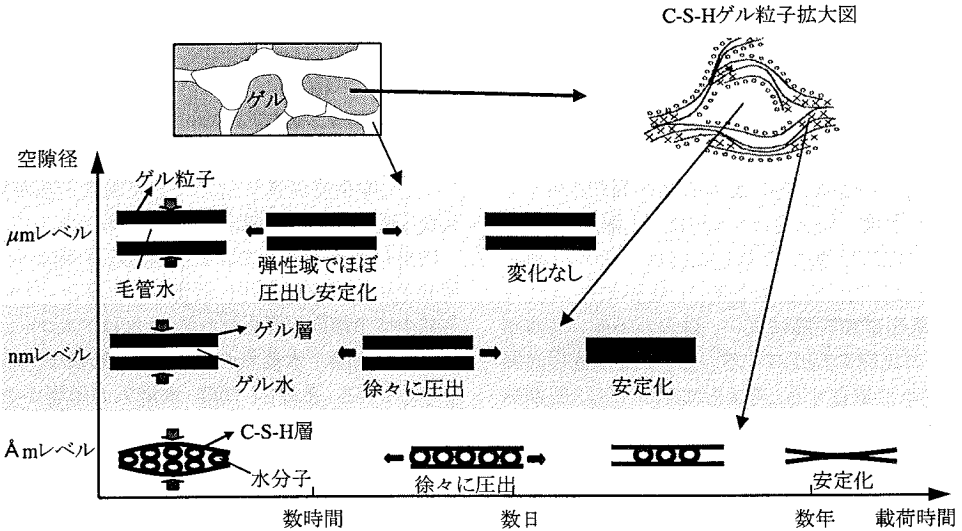


図-9 持続載荷時の水分移動と変形特性の寸法依存

移動に時間を要する。前章での考察のとおり、潤滑油、エタノールを浸漬させた場合は、寸法の大きな毛細管空隙に専ら液体が存在するが、水を浸漬させたときはナノメートルオーダーの極微細な空隙にまで浸透する。従って、水以外の液体が内部に存在したときはクリープが生じず、水の場合には発生するという実験結果は、液体の滲出時間が液体の存在空間に影響されるという推察の

根拠となる。主として毛細管空隙と区別されるマイクロメートルレベルの空隙内の滲出は、供試体寸法にも依存するが、弾性域や載荷後数時間程度で完了すると考えられるのである。一方、ナノメートル以下のゲル空隙、層間空隙を対象場とすれば、数日から数年といったオーダーで進行すると考えられる。図-9 は以上を整理したものである。

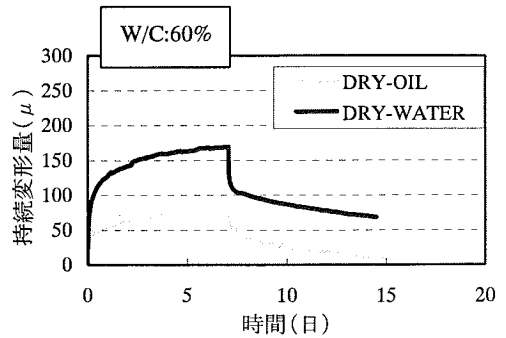
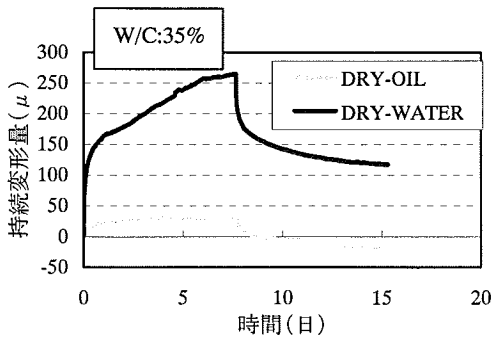


図-10 載荷時及び除荷時の弾性ひずみを除いたクリープ変形量と時間の関係

持続載荷と無載荷供試体の両者の重量変化はさほど差がないという滲出理論の矛盾点^{9),22)}を考えたとき、ゲル水、層間水の圧出量は重量にすると僅かであり、また毛細管空隙など大きな空隙に再分配されると考えれば、矛盾は解消される。クリープの発生機構に対して滲出理論は有力であるが、毛細管空隙スケールの大きな空隙のみならず、ゲル空隙、層間空隙といったナノスケールの空隙内の水の滲出にも当てはまるものが、本実験で半定量的に示唆された。

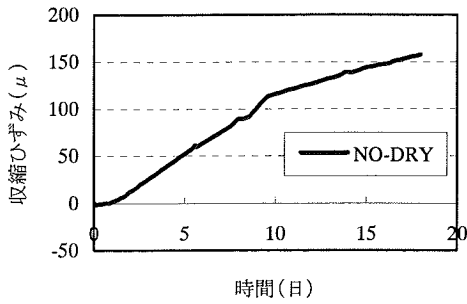
除荷後の挙動は、潤滑油に浸漬させたときも載荷前の状態には戻らなかったが、これは除荷時の弾性ひずみが小さいことによる。潤滑油浸漬の際に供試体内部に水が浸入し、水和に供されることで剛性が高くなった点が一因として挙げられる。水に浸漬させたときも除荷時の弾性ひずみが小さいことから、理由の一つとして妥当なものといえる。厳密にはクリープ後の剛性を計測しその検証を行う必要があるが、本研究ではここまで至らず、今後の検討課題としたい。

図-10 に示すように載荷時及び除荷時の弾性ひずみを除いたクリープひずみ量のみで考えると、潤滑油に浸漬した場合はほぼ発生したクリープひずみ量だけ回復し、可逆変形をしている。逆に、内部に水が存在している場合には、ひずみはさほど回復せず、強い不可逆性を呈した。このことより、毛細管空隙など比較的大きな空隙の水は、滲出時と同様に回復も早い。一方で、微細なゲル水、層間水は元に戻るのに時間がかかる、もしくは、固層の完全な吸着等の理由で完全に元の変形には戻らないと考察される。一般に除荷した後にクリープひずみが完全に回復しない^{4),9)}理由は、ゲル・層間水の緩慢な可逆性・不可逆性にあると考えられる。以上より、微細な空間に存在する水分が体積収縮、膨張に中心的な役割を演ずるのと同様、クリープに対しても実質的に関与することが結論づけられる。

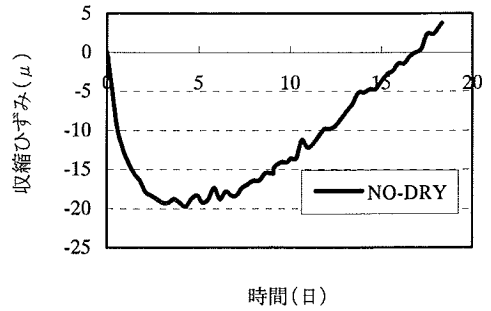
無載荷供試体に対して計測した収縮ひずみの変化を図-11、図-12 に示す。その結果、絶乾を施さなかった

低 W/C の供試体のみ収縮は生じた。これは、水和反応継続による自己乾燥が起こっているためだと考えられる。エタノール、潤滑油を浸漬させると、膨張ひずみが計測された。膨張した理由に、封緘が完全なものではなく水蒸気が供試体に浸入したおそれもあるが、そもそも膨張量は 20~30 μ と微小であり、クリープ実験に実質的な影響は与えていないと思われる。絶乾後水に浸漬させた場合は、いずれの W/C においても水から取り出した後の封緘状態で膨張が観察された。この理由に、層間水と一部の結晶水が徐々に回復することが挙げられる。毛細管空隙及び絶乾によってもたらされたマイクロクラックにまず水は浸漬し、見かけ上飽和度は 100% 近くになる。その後、毛細管空隙に存在する凝縮水分が層間水、及び結晶水として再分配されるために、膨張が継続すると考えられる。載荷を受ける供試体についても同様な現象が起こっていると考えられる。NO-DRY に比べ DRY-WATER のクリープひずみが小さくなった理由は、DRY-WATER のクリープひずみが膨張の影響で実際に想定されるひずみより低く計測されたためであると予想される。

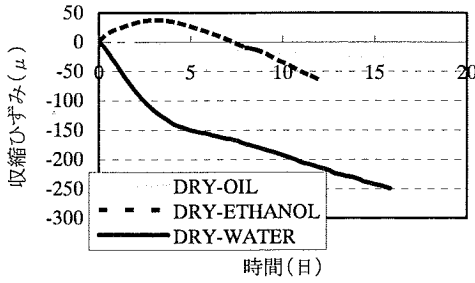
そこで、本来クリープと収縮は非線形現象ではあるが、載荷供試体の全ひずみから無載荷供試体の収縮ひずみを差し引いたクリープひずみで、絶乾履歴の影響の比較を試みた。結果を図-13 に示す。載荷直後は絶乾履歴の有無によるクリープひずみの差は小さいが、時間の経過とともに差は顕著になる。前述の考察のように、初期のクリープ挙動に影響する毛細管空隙等の空隙にはどちらの供試体もほぼ完全に水が飽和しているため、初期のクリープひずみの差異は小さいと考えられる。しかしながら、後半のクリープひずみは絶乾履歴のある場合、載荷後長期に渡って持続変形をもたらすゲル・層間水が完全に回復していないため、絶乾履歴のない場合に比べ小さくなったと考えられる。以上から、絶乾履歴を受けた後水が完全に回復した場合、絶乾の有無でクリープひずみの差は小さいと考えられる。すなわち、絶乾によってマイクロクラックなどの損傷が導入されたとしても、



時間(日)

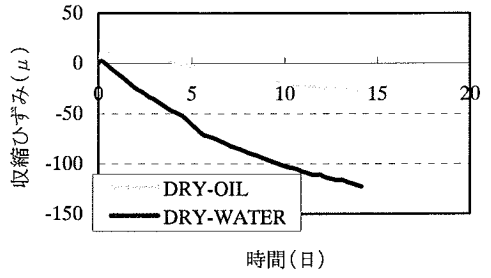


時間(日)



飽和度

潤滑油:64.5%, エタノール:60.5%, 水:99.3%



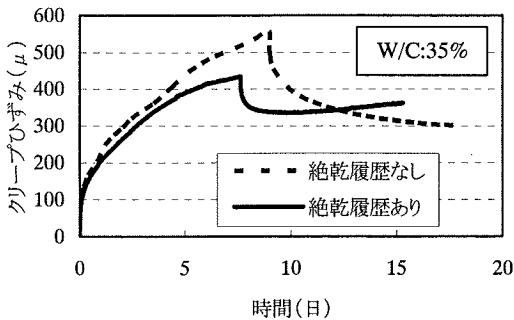
時間(日)

飽和度(エタノールは計測時の不手際により結果なし)

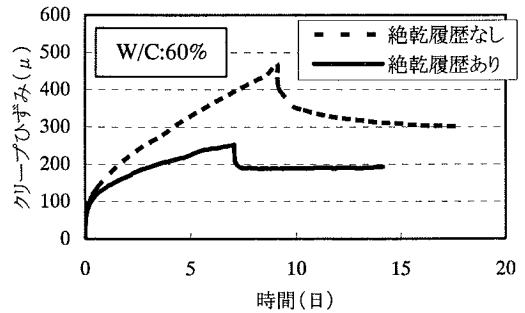
潤滑油:78.7%, 水:100%

図-11 水セメント比 35%の収縮ひずみの経時変化
(供試体名については表-6を参照)

図-12 水セメント比 60%の収縮ひずみの経時変化
(供試体名については表-6を参照)



時間(日)



時間(日)

図-13 内部に水があるときの絶乾履歴有無のクリープひずみの比較

応力強度比が低い場合にはその影響が少なく、内部に存在する液体の分布及び特性がクリープに主たる影響を与えていると推察される。

除荷後の挙動については、絶乾履歴がある場合の回復量は少なく、低水セメント比においては無載荷状態でも逆にひずみが増加する傾向が見られた。クリープと収縮は非線形現象であること、載荷中と除荷後では水分浸入に伴う膨張機構が異なることなどが理由として考えられるが、現時点で推測の域を越えない。絶乾後、水の浸漬が完全に完了した状態でクリープ試験を行い、全

ひずみで再度比較検討を行う必要があると考えている。

4. まとめ

本研究は、コンクリートの微細孔構造と水分状態に基づいた収縮・クリープの発生機構とモデル化を念頭に置き、細孔内の液体特性の違いから収縮・クリープ特性を論じた。

乾燥収縮発生の原因とされる毛細管張力、ゲル粒子

の固体表面エネルギーの増減が収縮に与える影響について検証した。毛細管張力は中・高湿度域における乾燥収縮の主因であることが定量的に示されたが、乾燥収縮の機構をすべて説明できるものではないことが示された。それ以外の収縮要因として、層間水・結晶水の水分離脱が挙げられ、それらの寄与分が実験により定量的に示された。

固体表面エネルギーの増加は、過酷な絶乾状態における数ナノメートル以下のゲル水、層間水及び結晶水の蒸発、ナノメートル以上の空隙の吸着水の逸散によって引き起こされることが、実験により確かめられた。さらに、ゲル粒子の固体表面エネルギーの増減に影響を与える液体は、検討の範囲では水のみであることが分かった。これらの実験結果から、ナノメートルスケールのゲル水、層間水、及び結晶水の逸脱が、乾燥環境下での収縮挙動に大きく影響を及ぼしていることが示唆された。収縮挙動を精度よく予測するには、様々な乾燥環境下におけるこれらの微細な空隙・結晶中の水分挙動を定量的に把握することが不可欠である。

20%の応力強度比で、圧縮クリープの主たる機構とされる滲出理論の再検討を行った。クリープ載荷荷重を求めるため行った圧縮試験では、内部に液体が存在しないときが最も圧縮強度が高く、絶乾後水に浸漬させると大きく強度が低下するという結果になった。この原因に、堀、岡島、大岸らの研究と同様に、Griffithの亀裂破断理論に従った液体吸着による亀裂破断強度の低下を挙げた。セメント硬化体に対して水は高い親和性を有することから、水が吸着するとセメントゲル粒子の固体表面エネルギーは他に比べ大幅に低下すると推察された。

クリープは、内部にある液体が水のときのみ大きく生じた。ナノスケールのゲル、層間空隙中に水が浸潤している点で他の液体と異なることから、水分子の数倍オーダーの空隙からの水の滲出がクリープに影響していることが、実験から示唆された。即ち、 μm 以上の毛細管空隙からの滲出とともに、ナノスケールのゲル・層間水の滲出がクリープの挙動に大きく影響すると推論した。

以上のように、本研究によって、微細なゲル空隙内の水、層間水、結晶水といったナノスケールの空隙に存在する水の動きが巨視的な収縮・クリープに大きな影響を与えることが、より明確に示されたのである。両者の発生メカニズムには強い近似性が見られ、ナノスケールの空隙、結晶に存在する水分が巨視的な非線形性をもたらすことを明示できた。任意の環境下におけるナノスケールの水の脱着、吸着挙動を時系列で把握し、それらが収縮・クリープに与える影響を検証することが今後の課題として挙げられる。

謝辞：本研究に関して、東京大学大学院の前川宏一教授には多大なご指導を頂き、有意義な研究を進めることができました。ここに、深謝の意を表します。

参考文献

- 1) 浅本晋吾, 石田哲也: コンクリートの収縮・クリープに与える微細空隙中の液体特性及び分布の影響, コンクリート工学年次大会論文集, Vol.25, No.1, pp.509-514, 2003.
- 2) 下村匠, 前川宏一: 微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 土木学会論文集, No.520/V-28, pp.5-45, 1995.
- 3) 土木学会コンクリート委員会クリープ・収縮小委員会: コンクリートのクリープおよび乾燥収縮Ⅱ, コンクリート技術シリーズ, No.39, 2000.
- 4) Wittmann, F. H. : *Creep and Shrinkage Mechanisms, CREEP AND SHRINKAGE IN CONCRETE STRUCTURES - Edited by Bazant and Wittmann*, JHON WILEY & SONS, pp.143, 1982.
- 5) 村田二郎, 岡田清: フレッシュコンクリートのレオロジー・コンクリートの弾性とクリープ, コンクリート技術選書1, pp.118-123, 1981.
- 6) Neville, A. M. : *Creep of Concrete*, North-Holland Publishing Co., pp.264-271, 1970.
- 7) Maekawa, K., Chaube, R. P., and Kishi, T. : *Modeling of Concrete Performance*, E & FN SPON, 1999.
- 8) 小野周: 表面張力, 物理学One Point-9, 共立出版, 1980.
- 9) J.N.イスラエルアチヴィリ著, 近藤保, 大島広行訳: 分子間力と表面力(第二版), 朝倉書店, pp.301-325, 1996.
- 10) 石灰石微粉末研究委員会: 石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム, 日本コンクリート工学協会, pp.19-22, 1998.
- 11) Bazant, Z.P. and Chern, J.C. : Concrete creep at variable humidity: constitutive law and mechanism, *Materials and structures*, Vol.18, pp.1-20, 1985.
- 12) 石井淑夫, 小石真純, 角田光雄編集: むれ技術ハンドブック, 基礎・測定評価・データ, テクノシステム, pp.3-52, 2001.
- 13) 日本化学会編: コロイド化学 I, 基礎および分散・吸着, 東京化学同人, pp.62-80, 1995.
- 14) セメント協会編: C&C エンサイクロペディア, 社団法人セメント協会, pp.33, 1999.
- 15) Ramachandran, V.S., Feldman, R.F. and Beaudoin, J.J. : *Concrete Science*, pp.15, Heyden & Son Ltd, 1981.
- 16) Taylor, H.F.W. : *The Chemistry of Cement, Vol.1*, Academic Press INC., London, 1972.
- 17) 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大会論文集, Vol.25, No.1, pp.515-520, 2003.

- 18) 入矢桂史郎, 平本昌生, 服部達也, 梅原秀哲: 若材齡コンクリートの圧縮クリープに関する研究, 土木学会論文集, No.599/V-40, pp.1-14, 1998.8.
- 19) 堀素夫: 表面エネルギーから見たセメント硬化体の強さ, 窯業協会誌, Vol.70, pp.54-59, 1962.
- 20) 岡島達雄, 石川時雄: 表面エネルギーからみたセメント硬化体強度の含水率依存性, セメント技術年報 35, pp.130-133, 1981.
- 21) 大岸佐吉, 小野博宣, 棚橋勇: 数種の建設材料の強度と膨潤に及ぼす界面エネルギーの影響, 材料, 第32巻, 第353号, pp.67-73, 1983.
- 22) 米倉壱州夫, 森下全人, 浜田真治: 逸散水量がコンクリートの乾燥収縮およびクリープに及ぼす影響, セメント技術年報, 第37号, pp.402-405, 1983.

(2003 6. 26受付)

MICROSCOPIC APPROACH TO TIME-DEPENDENT DEFORMATION MECHANISM OF CONCRETE BASED ON LIQUID CHARACTERISTICS

Shingo ASAMOTO and Tetsuya ISHIDA

The objective of this research is to study the creep and drying shrinkage mechanism of concrete based on microscopic approach. The authors experimentally studied drying shrinkage and creep behaviors by exchanging water inside for various liquids in order to investigate the influence of liquid characteristic in micro-pore. As a result, shrinkage and creep occurred only when water existed in pores. Furthermore, when the specimens are submerged with water, almost all the pores including nano-scale pores are saturated, whereas the pores are partially filled with other liquids. The experimental fact suggested that special characteristics of water in micro-pores may control shrinkage and creep behaviors.