

細孔内水分の熱力学的状態量に基づく コンクリートの複合構成モデル

朱 銀邦¹・石田哲也²・前川宏一³

¹正会員 博士(工学) 東京大学研究員 工学系研究科(〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目3-1)

²正会員 博士(工学) 東京大学助教授 工学系研究科(〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目3-1)

³正会員 工博 東京大学教授 工学系研究科(〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目3-1)

コンクリート中のナノ・マイクロメートルスケールの細孔構造と、その内部に保持される水分の熱力学的状態から、センチメートルスケールの基準体積上で規定される巨視的な構成則(応力ひずみ関係)を、水和による固体形成の過程を考慮して導出した。細孔中の水分を毛細管凝縮水、ゲル水、層間水、吸着水に分類し、それぞれに対して変形に関わる熱力学モデルを適用し、それら総体としてのコンクリート複合モデルを規定した。温度・湿度・持続応力の3条件を相互に組み合わせ、若材齢から長期間にわたってコンクリートの変形を解析し、既往の実験との比較から適用性の検証を行った。

Key Words: *microstructure, moisture, thermo-hydro-physics, basic creep, drying creep, drying shrinkage, autogenous shrinkage, early aged concrete, hardened concrete*

1. はじめに

セメント硬化体のクリープ、乾燥・自己収縮の機構に関する既往の研究^{1),2),3),4),5),6)}から、硬化体を構成する細孔構造と、その中に保持される水分が変形挙動に強く関与していることが明らかにされている。一方、細孔寸法は $10^{-10}\text{m}\sim 10^{-3}\text{m}$ ほどの幅を有するため、水分の熱力学的状態は均一でなく、それぞれの細孔内の水分がセメント硬化体の変形に及ぼす機構も異なる。既往の微視的機構の考察と仮説の構築は、巨視的現象を俯瞰的視野から眺めることで検証され、コンクリート固体科学の基礎を形成している。しかし、これらの知見が総合化、定量化されて設計等に用いられるまでには至っていない。配合、使用材料、養生などによって様々な細孔構造が形成され得るため、巨視的な応力-時間-変形関係を微視的機構モデルに立脚して、定量的に一般表記することはこれまで困難であった。

近年、セメント硬化体の細孔空隙の寸法と量、相互の連結性、その中に保持される水分量(飽和度)ならびに吸着水分子層厚が、水和反応時でも定量的に算定可能な数理手法が開発された⁷⁾。本研究は、概ね $10^{-7}\text{m}\sim$

10^{-4}m の細孔中の凝縮水に適用できると考えられる毛細管張力理論や滲出理論、水分子と同オーダー($10^{-10}\text{m}\sim 10^{-9}\text{m}$)の細孔空隙に関与する分離圧力理論、表面張力理論などの知見を、それぞれ固有の空隙寸法に適用し、これらを積分することで巨視的な材料構成則の導出を試みるものである。さらに、微視的機構モデルの妥当性を定量的観点から検討するものである。

従来、時間依存変形に対しては、自己・乾燥収縮、基本・乾燥クリープに分離・独立して定量化し、各々の組み合わせで全体の挙動を記述する手法が取られてきた。実務上、このようなアプローチは高い利便性を有するが、現象論的な側面から見れば、異なる境界条件のもとでの一変形挙動を代表しているにすぎない。各々の重ね合わせ則の妥当性は全ての場合に担保される訳ではなく、ある条件下での挙動を便宜的に抽出したものであると言える⁴⁾。本研究は内部状態量としての水分・水和・細孔構造に立脚して、応力-ひずみ-温度湿度-時間に関する一般化構成則の導出を試みるものである。この手法によれば、例えば乾燥収縮変形は応力ゼロ、試験体表面で一定湿度条件下に算出される特解に相当する。乾燥クリープはさらに応力固定の境界条件下での特解に相当する。ひ

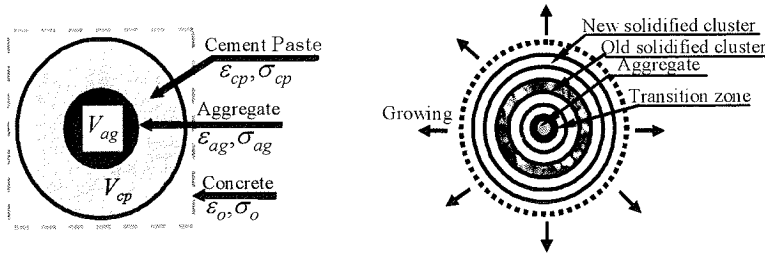


Fig.1 Schematic representation of aggregate, cement paste and solidification process.

ずみを収縮やクリープ項等に分離する必要はなく、試験体の寸法に依存する変形は、水分の移動解析との連成を通じて構造特性として計算されるのである。

2. 熱力学状態量に基づくコンクリートモデル

本モデルの眼目は、細孔内水分の熱力学状態量(空隙内の温度, 相対湿度, ならびに飽和度, 空隙径分布, 吸着分子層厚, セメントの水和度)に基づいて変形特性が規定される一般性に求められる。細孔内の水分分布を基に、セメント硬化体を構成するゲル粒子自体の変形と、ゲル粒子から構成される毛細管構造の変形特性を個別にモデル化し、同時に毛細管張力と吸着水離脱によるゲル粒子の固体表面エネルギーの変化を、変形の潜在駆動力として定量化することで、一般化構成則を導く方法論を提案する。ここで状態諸量の算出には、物質・エネルギーの生成移動に関する連成解析システム *DuCOM*⁷⁾を採用した。さらに、コンクリートを骨材とセメント硬化体の2相に代表させ、配合因子を構成モデルに陽な形で取り入れるようにした。

微視的機構と巨視的な変形特性を関連づける以上のスキームに、水和過程の過渡応答モデルを組み入れる必要がある。本研究では *Solidification* 理論⁸⁾の考え方を導入した。水和の進行に伴うセメント硬化体の形成は、既に形成を終えた固体の周辺に付加される殻(クラスター)の集合として表現される。生成時の状態諸量が個々の殻で異なることを履歴変数に記憶させることで、一見して複雑な履歴性状を合理的に数量化する方法を採用している。ここで現時点では、第1次近似として各々の殻の力学特性は同一と仮定した。結合材の種類や水和の履歴によって微視的力学挙動が異なる場合は、個々の殻に対して適切な力学特性を与えることで、一般性を付与することができると考えている。また高応力域の微細ひび割れ進展に起因する時間依存性は、本研究の対象外とした。

(1) 骨材-セメント硬化体二相系モデル

セメント硬化体を媒体として分散する骨材を弾性体と仮定し、最も巨視的なレベルでの3次元構成則の骨格

を最初に提案する。骨材の分散粒子群はせん断抵抗を有しない。しかし、セメント硬化体の体積変化に関連する体積剛性は十分に大きいので、体積と偏差成分に関する下記の指標を基に、二相モデルをまず規定する。

$$\sigma_o = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3 \quad (1)$$

$$\varepsilon_o = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})/3 \quad (2)$$

$$S_y = \sigma_y - \sigma_o \delta_y \quad (3)$$

$$e_y = \varepsilon_y - \varepsilon_o \delta_y \quad (4)$$

ここで、 σ_o : 体積応力, S_y : 偏差応力テンソル, σ_y : 全応力テンソル, ε_o : 体積ひずみ, e_y : 偏差ひずみテンソル, ε_y : 全ひずみテンソル, δ_y : クロネッカーデルタである。

Fig.1 に示すように、コンクリートを骨材-セメント硬化体の二相系と簡略化し、体積成分に関する釣り合いと体積変化の適合条件を考慮すると、式(5)、式(6)を得る。骨材は式(7)のように線形弾性と仮定し、セメント硬化体の体積構成則式(8)を2.3節以降で規定する。

$$\sigma_o = I'_{ag} \sigma_{ag} + I'_{cp} \sigma_{cp} \quad (5)$$

$$\varepsilon_o = I'_{ag} \varepsilon_{ag} + I'_{cp} \varepsilon_{cp} \quad (6)$$

$$\varepsilon_{ag} = \sigma_{ag} / (3K_{ag}) \quad (7)$$

$$\varepsilon_{cp} = f(\sigma_{cp}) \quad (8)$$

ここで、 σ_{ag} , σ_{cp} : 骨材, セメント硬化体の体積応力, ε_{ag} , ε_{cp} : 骨材, セメント硬化体の体積ひずみ, I'_{ag} , I'_{cp} : 骨材, セメント硬化体の単位体積, K_{ag} : 骨材の体積剛性(2章(6)で定式化)である。

式(5), (6), (7), (8)の四式は σ_o , σ_{ag} , σ_{cp} , ε_{ag} , ε_{cp} の五変数を含むため、完備性を得るには、さらにセメント硬化体のせん断剛性に関する拘束条件が必要である。セメント硬化体が粘性流体の様にせん断剛性を有しない場合には、等圧状態 $\sigma_{ag} = \sigma_{cp}$ が成立しなければならない。逆にせん断剛性が無限大で形状変化を許さない場合、骨材とセメント硬化体は同一変形を保持し $\varepsilon_{ag} = \varepsilon_{cp}$ となる。実際のせん断剛性は以上の二極間にある。これを一般化すると、下記の拘束条件が与えられる。

$$\left(\frac{\sigma_{ag} - \sigma_{cp}}{f(G_{cp})} \right) + (\varepsilon_{ag} - \varepsilon_{cp}) = 0 \quad (9)$$

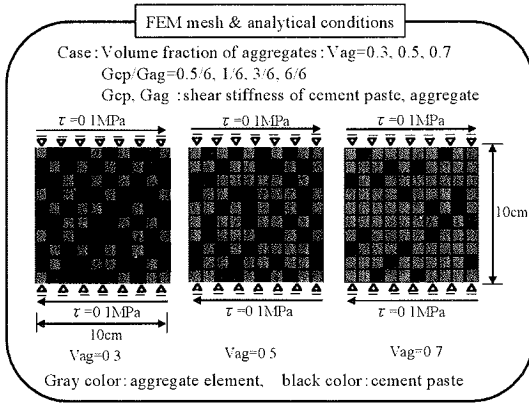


Fig.2 Two-phase modeling of suspended aggregates.

関数 $f(G_{cp})$ はセメント硬化体のせん断剛性で、Benveniste⁹⁾ は $f(G_{cp}) = 4G_{cp}$ を提案しており、本研究でもこの値を用いることとした。

分散骨材相互の接触によるせん断剛性は一般には無視できることから、二相系のせん断剛性は分散媒体であるセメント硬化体のせん断剛性にほぼ等しいと想定される。しかし、骨材とセメント硬化体界面には、剛性の低い遷移帯が形成されること(硬化体母材剛性の 30~50%)¹⁰⁾、骨材粒子の自由回転は骨材密度が上がると、急速に拘束されることを考慮する必要がある。

Fig.2 は、分散モデル骨材とセメント硬化体のせん断変形有限要素解析を示したものである。二相系のせん断変形モードを Fig.3 に示す。解析による骨材の容積率 V_{ag} とせん断ひずみの比 γ_{cp}/γ の関係を Fig.4 に示す。骨材相互の接触を考慮しないことから、感度解析では V_{ag} の範囲を 0~0.75 と設定した。ここで、 γ_{cp} は場所毎に異なるセメント硬化体上の局所せん断ひずみを解析領域全体で平均したものであり、 γ は分散骨材を含む系としての平均せん断ひずみである。

γ_{cp}/γ は骨材容積率 V_{ag} とせん断剛性比 G_{cp}/G_{ag} の関数であることが明確に示されている。骨材の容積率 V_{ag} が増加すると骨材粒子の回転は小さくなり、 γ_{cp}/γ が増加する。逆にセメント硬化体と骨材のせん断剛性比 G_{cp}/G_{ag} の増加は、セメント硬化体と骨材の一体性を増し、せん断ひずみ比 γ_{cp}/γ を減じる。Fig.4 によると、解析値は骨材が無回転のモードと、完全に媒体のせん断に連動するモードとの両極間にあることが分かる。系統的な感度解析から、 G_{cp}/G_{ag} と V_{ag} で表される骨材粒子群の分散強度指数 x_d と γ_{cp}/γ との関係を得た。本研究では、これを巨視的レベルでのせん断相互依存性モデルとして採用することとした。

$$\frac{\gamma_{cp}}{\gamma} = 1 + g(x_d) \cdot \left(\frac{\gamma_{cp}}{\gamma_{max}} - 1 \right), \quad \frac{\gamma_{cp}}{\gamma_{max}} = \frac{1}{1 - V_{ag}} \quad (10a)$$

$$g(x_d) = 1 \quad x_d \leq 0.01$$

$$g(x_d) = -0.21 \ln(x_d) \quad 0.01 < x_d \leq 1.0$$

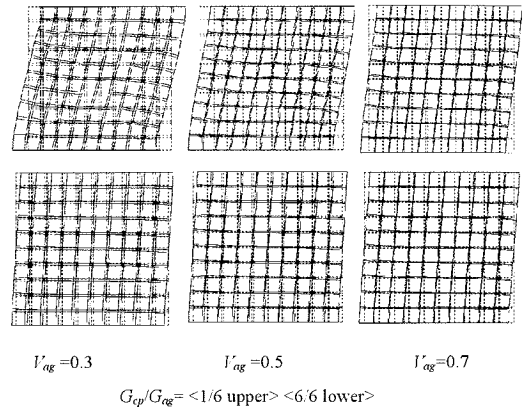


Fig.3 Local and global modes of shear with particles.

$$x_d = \frac{G_{cp}}{G_{ag}} \cdot \left(V_{cp} \cdot \frac{G_{cp}}{G_{ag}} + V_{ag} \right) \quad 0.0 \leq x_d \leq 1.0 \quad (10b)$$

ここで、 γ_{cp} :セメント硬化体のせん断ひずみ、 γ :コンクリートのせん断ひずみ、 G_{cp} 、 G_{ag} :セメント硬化体と骨材のせん断剛性(2(6)節後述)、 γ_{cp}/γ_{max} :骨材無回転モードにおけるせん断ひずみ比である。骨材よりセメントペーストのせん断剛性が大きくなる場合は、 x_d は 1.0 以上の値を取り得るが、本研究では通常天然骨材を使用する場合を主たる対象とし、式(10)の適用範囲を $0.0 \leq x_d \leq 1.0$ とした。指数 g は 2 相系の一体性を代表し、分散強度指数と強い相関性が認められた(Fig.5)。

2 相系の偏差応力は、分散骨材の接触では伝達されないと仮定すれば、セメント硬化体のせん断応力とひずみの関数で簡単に表記することが可能となり、式(11)で与えることができる。

$$S_y = (S_y)_{cp} = f((e_y)_{cp}),$$

$$(e_y)_{cp} = h(x_d) \cdot e_y, \quad h(x_d) = z_d(a_d + b_d)$$

$$a_d = g(x_d) \cdot \left(\frac{1}{1 - V_{ag}} - 1 \right) + 1, \quad b_d = \frac{1}{1 - V_{ag}} \quad (11)$$

$$z_d = 0.5(1 + \exp(-10x_d)), \quad (\text{if } x_d < 0.1, \text{ then } x_d = 0.1)$$

ここで、 $(S_y)_{cp}$:セメント硬化体の偏差応力テンソル、 $(e_y)_{cp}$:セメント硬化体偏差ひずみテンソルである。なお、プレバッドコンクリートのように、骨材相互の接触によるせん断応力の伝達が無視できない系は適用範囲外である。

セメント硬化体せん断ひずみとコンクリートせん断ひずみの比である関数 h は、骨材-セメント硬化体間の完全な一体性を仮定した解析解に相当する値 a_d と、骨材粒子群がセメント媒体中で完全無回転状態に相当する値 b_d の間にあると仮定している。係数 z_d は若材齢のセメント硬化体せん断ひずみの特性を反映したパラメータである。

(2) セメント硬化体の Solidification

水和の進行に伴うセメント硬化体形成モデルとして、本研究では仮想の水和殻(cluster)が既往の硬化体に順

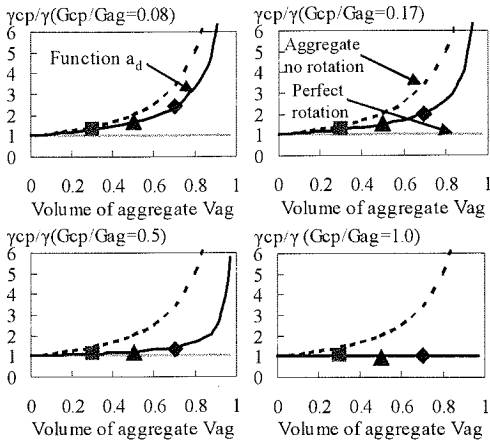


Fig. 4 Local shear strain of paste matrix among aggregates

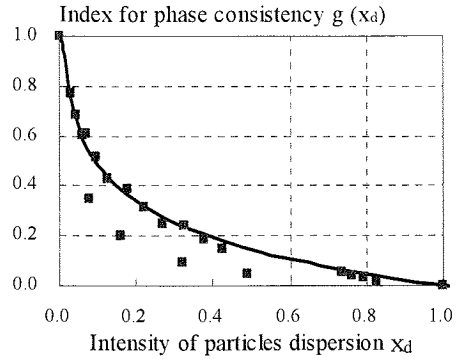


Fig. 5 Local and global modes of shear with particles.

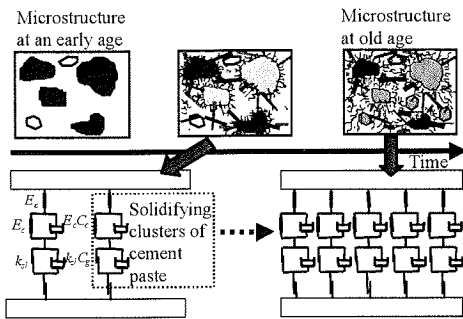


Fig. 6 Solidifying clusters of cement paste and aging.

次付加される Solidification 理論を適用する。水和に伴う剛性の増加は殻厚の増加，すなわち硬化体体積の増加に関連して与えられるとともに，水和殻自体の固体特性は固有のものと仮定する (Fig. 1)。ただし，水和殻の生成時期がそれぞれ異なることから，各殻の履歴変数が相互に独立のものと扱われる。セメント硬化体はこの殻の集合として表現されるのである。

以上の仮定のもとで，水和殻の形成は水和率に連動して規定するのが自然である。ここで，水和率 $\psi(t)$ をセメントの発熱総量 $Q(t)$ とセメント鉱物種と量に固有の最終発熱量 Q_{∞} との比で定義する。

$$\psi(t) = Q(t)/Q_{\infty} \quad (12)$$

水和率は0から1の間の無次元量であり，仮想水和殻の厚さも水和率に等しい無次元量と仮定する。よって，水和率および水和率の増分が分かれば，Fig. 6 の仮想水和殻の数量と増加量を算定することができる。

セメント硬化体の負担応力は各々の仮想殻が負担する応力 σ_{ij} の総和として表示される。新たな殻が形成されたとき，セメント硬化体のひずみが非零であっても，新規生成殻の初期応力は零でなければならない。このとき，他の殻の応力は非零である。従って，個々の仮想水和殻の応力状態は，現時刻 t とその殻が形成された時刻 t'

の両者のひずみ，および熱力学的状態の関数となる。

Fig. 6 はセメント水和殻形成と細孔構造の変化を模式的に示したものである。各殻に展開する応力は異なるが，全体ひずみは殻の生成時期に関わらず共通であること，殻の応力の総和がセメント硬化体の応力に相当することを仮定したものである。以上の Solidification 理論は体積成分と偏差応力の各成分に対して，下記の畳み込み積分方程式で一般表記することができる。

$$\sigma'_{cp}(t) = \int_{t'=0}^t \sigma_{ij}(t, t') d\psi(t') \quad (13)$$

$$(S'_{ij})_{cp}(t) = \int_{t'=0}^t S'_{ij}(t, t') d\psi(t') \quad (14)$$

ここで， $\sigma_{ij}(t, t')$:殻の体積応力， $S'_{ij}(t, t')$:殻の偏差応力テンソルであり， $\sigma_{ij}(t, t')=0$ ， $S'_{ij}(t, t')=0$ でなければならない。

(3) 仮想水和殻(クラスター)のレオロジーモデル

本節で，空隙構造—水分の熱力学的状態諸量—セメント硬化体変形の三者間に成立する，微視的構造レベルでの構成則を，細孔組織形成モデルに準拠して定式化を行う。対象とする細孔組織を次の三者に分類して，それぞれに対して力学モデルを設定することとした。

層間空隙 (interlayer pores) と層間水: 水和生成物の C-S-H ゲルはドバモライトの層構造を形成しており，層間に水分子1層を挟み込んだ層間空隙を有する。Feldman と Sereda¹¹⁾はこの層間水が C-S-H ゲル層内を出入りすることでセメント硬化体の体積変化が生じるとし，相対湿度 35%未満で生じる体積変化の大部分は，この機構に依存するとしている。層間水は作用応力のみでは容易には流動しないと考えられる。

ゲル空隙 (gel pores) とゲル水: 水和生成物は層間空隙を含んだゲル状粒子を形成し，固有の組成と特

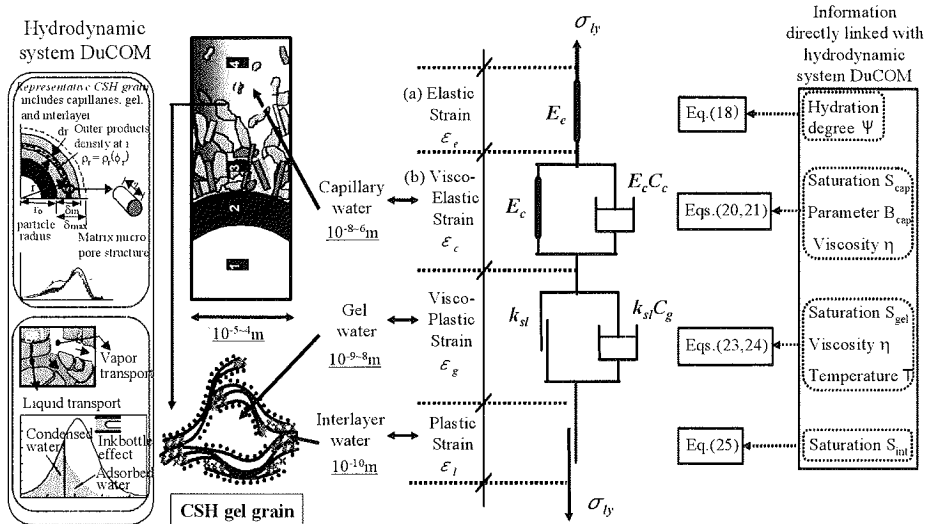


Fig.7 Rheological model for each cluster linked with thermo-hydro states of moisture in micro pores

微ある形態を有している。このゲル粒子は親水性の著しい多孔質体で、このゲル中の空隙をゲル空隙と定義する。ゲル空隙中に存在する水は、作用応力下で移動可能な凝縮水と考えられる。

毛細管空隙(capillary pores)と毛細管水: ゲル粒子で埋められずに残ったマイクロメートルスケールの間隙を毛細管空隙とよぶ。毛細管水は比較的容易に移動が可能である。

短期(～10日)時間依存変形と長期(年)変形の両方に適用できる構成則構築を意図して、セメント硬化体中の水分を毛細管空隙、ゲル空隙および層間空隙水に分離し、各々に起因する可逆・不可逆変形成分を個々にモデル化することを次に試みる。

毛細管空隙中の水分は比較的大きな空隙(10⁻⁸⁻⁶m)に存在する水分であることから、持続応力下で相対的に速く、かつ可逆的な移動が可能と想定される。短期クリープまたは若材齢時のクリープで、主たる時間依存変形を支配する成分と考えられる。水和の進行とともに水和生成物が順次、充填されることで毛細管空隙は減少し、小径化する。ここで、クリープの変化率は空隙の緻密化に伴い小さくなる。

一方、ゲル空隙(10⁻⁹⁻⁸m)中の水分移動は相対的に遅く、長期間にわたって持続する成分を形成すると考えられる。また、ゲル空隙表面は大きな表面エネルギーを有するため、一旦、変形を経験したゲル空隙は回復しにくい。すなわち、不可逆性のモデル化がこの部分の特徴であると考える。

層間空隙の層間距離(10⁻¹⁰m)は Van der Waals 力の引力圏にあるため、層間空隙中の水の逸散は空隙の瞬時の閉合を伴うと考えられる。この水分を移動させる駆動力は、主として温度および平衡関係にある水蒸気密

度に関連し、応力による滲出は極めて高压に限定されるものと思われる。したがって、低い湿度および高温等の厳しい環境条件で発生する体積変化の主原因となることが考えられる。

これらの空隙中の水分移動と変形に関わる仮説に基づき、Fig.7に示すレオロジーモデルを構築した。以下に体積部分に関する定式化を示すが、偏差成分のテンソル変量も同様に定式化される。ここで、クラスターの全ひずみ ϵ_h は、ゲル粒子と毛細管空隙構造の瞬間弾性ひずみ(ϵ_e)、毛細管空隙構造の粘弾性ひずみ(ϵ_c)、ゲル粒子構造の粘塑性ひずみ(ϵ_g)および層間空隙構造に関連する瞬間塑性ひずみ(ϵ_l)の総和で表される。

$$\epsilon_h = \epsilon_e + \epsilon_c + \epsilon_g + \epsilon_l \quad (15)$$

なお、式(15)における ϵ_h は、対象とする殻が形成された後に生じるひずみ増分に相当する。水和殻が新たに形成され、並列システムに組み込まれた段階の全ひずみが生成殻の初期ひずみとなり、初期応力ゼロに対応する。したがって、時間 t の水和殻の体積ひずみ ϵ_h は、時間 t と殻の形成時刻 t' のセメント硬化体の体積ひずみ ϵ_{cp} の差で表される。

$$\epsilon_h(t) = \epsilon_{cp}(t) - \epsilon_{cp}(t') \quad (16)$$

a) ゲルおよび毛細管空隙構造の弾性モデル

Fig.7 のバネは形成されるゲル粒子と、その集合で形成される、より大規模な毛細管空隙構造の弾性変形を代表するものであり、水和による剛性増加は殻の生成に連動して表現される。

$$\sigma_y = E_e \cdot \epsilon_e \quad (17)$$

ここで σ_y : 殻の体積応力, E_e : 弾性バネの体積剛性, ϵ_e : 瞬間弾性ひずみである。弾性部分の体積剛性 E_e は、生成された殻に対応する固体部分の剛性を代表するも

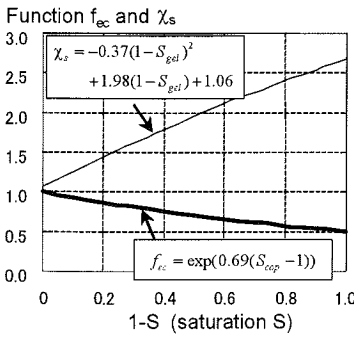


Fig.8 Effect of moisture states in capillary and gel pores on visco-plasticity

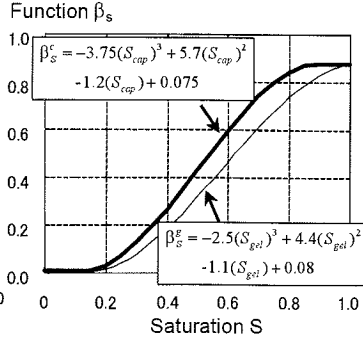


Fig.9 Effect of capillary pore size

のであり、式(18)で与えられる。

$$E_e = \frac{dK_{cp}}{d\psi} \quad (18)$$

ここで K_{cp} :セメント硬化体の体積剛性(2章(6)参照)。

b) 毛細管空隙構造の粘弾性モデル

Fig.7 の粘弾性 Kelvin-chain 部は、生成殻の時間依存変形の中で可逆変形を代表するものである。これは、ゲル粒子群で形成されている毛細管空隙構造の変形成分と考えられ、粘性ダッシュポットは毛細管空隙中の水の移動に関連づけられたものである。

$$\sigma_{lv} = E_c \cdot \varepsilon_c + E_c C_c \frac{d\varepsilon_c}{dt} \quad (19)$$

ここで、 E_c :弾性バネの体積剛性、 ε_c :粘弾性ひずみ、 C_c :ダッシュポットの粘性係数(1/day)である。粘弾性部分の体積剛性 E_c は、毛細管空隙構造の時間遅れ変形の収束値を規定することと等価であり、式(20)で与えた。

$$E_c = a_{ec} \cdot E_e \cdot f_{ec}((S_{cap})) \quad (20)$$

$$a_{ec} = 3, \quad f_{ec} = \exp(0.69(S_{cap} - 1))$$

ここで、 a_{ec} :定数、 S_{cap} :時刻 t における毛細管空隙の飽和度である。遅れ可逆変形の終局値と瞬間弾性変形の比率は 1/4 から 1/2 程度と推定され、第一近似として 1/3 を仮定した($a_{ec}=3$)。

関数 f_{ec} は、毛細管空隙中の水分平衡状態が体積剛性 E_e に及ぼす影響を表す指標である。毛細管空隙の飽和度が小さくなると、応力を負担する水分量が少なくなるため、遅れ終局変形は大きくなると考えられる。事実、W/C=35%、60%のセメント硬化体に対して 28 日水中養生後の供試体の弾性係数は、28 日水中養生後絶乾した供試体より 20%大きいことが示されている。換言すれば、飽和度 0%の関数 f_{ec} の値は飽和度 100%の半分になったのとはほぼ等価である。また、乾燥したコンクリートの弾性剛性は、湿潤と比較して小さいことが知られている。以上の飽和度と体積剛性 E_e に関わる考えに基づき、関数 f_{ec} は式(20)のように決定した(Fig.8)。

粘弾性部分の粘性に関わる係数 C_c は熱力学システ

ムから受け渡された毛細管空隙の状態量(飽和度、空隙構造、水の粘性)より、次のように決定した。

$$C_c = a_{cc} \cdot \beta_s^c(S_{cap}) \cdot \beta_r(\eta(T)) \cdot \beta_r^c(B_{cap})$$

$$a_{cc} = 4.3 \times 10^3, \quad \beta_r = 10 + \eta(T),$$

$$\beta_r^c = B_{cap}/(10^6) \quad (\text{if } \beta_r^c < 1, \beta_r^c = 1), \quad (21)$$

$$\eta = \eta_1 \exp\left(\frac{G_e}{RT}\right) / \eta_1^{295K}$$

ここで a_{cc} :定数(1/day)、 η :無次元した微細空隙中の液状水の粘性、 η_1 :非理想条件下の液状水の粘性、 G_e :非理想条件下において液状水流れに要する付加的 Gibbs エネルギー、 R :気体定数、 T :温度(K)、 η_1^{295K} :温度 $T=295K$ に対する非理想条件下における液状水の粘性、 B_{cap} :時刻 t における毛細管空隙構造の関数形状を決定するパラメータで、 $1/B_{cap}$ が毛細管空隙の代表半径に相当する。

空隙中の液状水の粘性 η が大きいほど、液状水が移動しにくく、ダッシュポットの粘性は高まる。水和に伴うゲル体積の増大につれて毛細管空隙が緻密になるため(毛細管空隙の代表半径 $1/B_{cap}$ が小さくなる)、ダッシュポットの粘性も大きくなる。一方、毛細管空隙が凝縮水で満たされている場合、周辺細孔への滲出は容易ではない。そこで、飽和度が高いほどダッシュポットの粘性も大きくなるモデル化とした。これらの熱力学的状態諸量の感度を具体的に関数 β_s^c 、 β_r^c で表したものを Fig.8, Fig.9 に示す。絶乾状態では時間依存変形が瞬時に終了し、見かけの剛性が低下、瞬間ひずみ以後の遅れひずみが零となる解析結果をもたらす。これは実現現象に対応する。

c) ゲル空隙構造の粘弾性モデル

Fig.7 の遅れ塑性変形部は、塑性スライダとダッシュポットから構成される。ゲル空隙中の水分移動と関連づけた変形要素であり、以下で記述される。

$$\frac{d\varepsilon_g}{dt} = \frac{1}{C_g} \cdot (\varepsilon_{glim} - \varepsilon_g) \quad (22)$$

ここで ε_g :粘塑性ひずみ、 ε_{glim} :塑性変形の収束値、 C_g :ダッシュポットの粘性に関わる係数(1/day)である。係数 C_g は粘弾性部分と同じく、熱力学的諸量から得られるゲル

空隙の水分移動特性(飽和度と水の粘性)から,下記の材料特性を設定した.

$$C_g = a_{cg} \cdot \beta_g^g(S_{gel}) \cdot \beta_T(\eta(T)), a_{cg} = 0.9 \quad (23)$$

ここで a_{cg} :定数(1/day), S_{gel} :時刻 t のゲル空隙の飽和度である. 飽和度 S_{gel} と空隙中の液状水の粘性 η に関する考え方は,毛細管空隙構造に関連づけられた粘弾性部分と,基本的に同じである.ただし毛細管空隙構造の変形挙動と比べ,微細空間中のゲル空隙水に起因するクリープ変化率が小さいことを鑑みて,定数 a_{cg} は相対的に大きい値を設定した($a_{cg}=0.9, a_{cc}=4.3 \times 10^{-3}$).

関数 β_g^g を Fig.8 に示す. 乾燥により飽和したゲル空隙の水分が逸散して不飽和領域が増加するに従い,空隙中の水分移動や滲出が容易となる. この事象は,乾燥に伴うダッシュポットの粘性の低下で説明される.

粘塑性ひずみ ϵ_g の収束値 ϵ_{glim} は,殻への作用応力とゲル空隙の飽和度,温度に関連すると仮定した.ゲル空隙が水分で飽和している場合,高応力が載荷されてもクリープ変形は小さいことが水中クリープ試験等から知られている.逆に,乾燥状態ではゲル空隙中の水分が逸散し,ゲルの変形の余地が増加するため,塑性収束値は大きくなると考えられる.

温度の上昇はゲル水の Gibbs エネルギーを増加させ,ゲル空隙内の水分子移動を容易にする.これはゲル空隙構造の塑性を促進する要素となる.以上の考察に基づき,式(24)の連関モデルを本研究で採用した.

$$\begin{aligned} \epsilon_{glim} &= \epsilon_{glim}^{linear}(\sigma_{ly}, S_{gel}, T) \cdot \chi_{non}(\epsilon_{glim}^{linear}) \\ \epsilon_{glim}^{linear} &= \left(\frac{\sigma_{ly}}{E_e} \right) \cdot \chi_1 \cdot \chi_S(S_{gel}) \cdot \chi_T(T), \\ \chi_1 &= 2, \\ \chi_S &= -0.37(1-S_{gel})^2 + 1.98(1-S_{gel}) + 1.06, \\ \chi_{non} &= \exp(0.2 \cdot (ab_S(\epsilon_{glim}^{linear}) / (2.0 \times 10^{-3}) - 1)) \\ &(\chi_{non} < 1 \text{ のとき } \chi_{non} = 1) \end{aligned} \quad (24)$$

式(24)に示す ϵ_{glim} は,水和殻の作用応力 σ_{ly} に対する粘塑性ひずみの収束値である.本研究では, Fig.10(a) に示す非線形関数を採用した.低応力域では両者の関係はほぼ線形となり,関数 ϵ_{glim}^{linear} で代表される構造となっている.不可逆変形の収束値と瞬間変形の比率は,既往の実験から推測して 1~4 程度より,第一近似として,不可逆変形の収束値を瞬間変形(= σ_{ly}/E_e)の 2 倍と仮定した(式(24) $\chi_1=2$).作用応力に起因する非線形部分は,関数 χ_{non} で表現する定式化を採用した.

関数 χ_{non} は,高ひずみ領域でのゲル粒子の応力-塑性関係が非線形領域に入ることを表している.ここではセメント硬化体単独での応力-ひずみ関係を参考にして,圧縮ひずみで 2000 μ を超えたあたりから,非線形性が実質的に現れる関数に設定した.乾燥を受けない基本クリープや乾燥のみを受ける収縮ひずみでは,非線

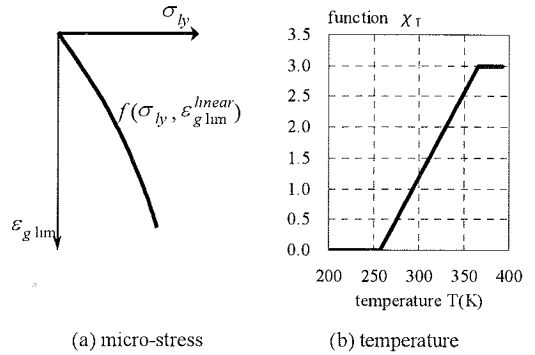


Fig.10 Influential factors on visco-plastic potential

形性が現れる状態に至らないが,高温-乾燥-持続応力などの要因が重なると,ゲル粒子の非線形塑性モデルが解析結果に影響を及ぼすようになってくる.

式(24)に示す関数 χ_S は,ゲル空隙の飽和状態が塑性収束値 ϵ_{glim} に及ぼす影響を表すものであり(Fig.8),毛細管空隙の変形性と同様の物理イメージに準拠している.式(24)に示す関数 χ_T は,温度上昇による水分子の Gibbs 自由エネルギーの増加に伴い,ゲル空隙の塑性滑りが加速されることを,既往の実験事実を参照して決められたものである(Fig.10(b)).

d) 層間空隙構造の塑性モデル

Fig.7 のスライダのみから構成されている変形成分は,層間空隙内の水移動に関連する要素である.ここでは,層間空隙の変形は,層間水の移動や逸散という熱力学的状態量のみに関連するものと簡略化し,作用応力には連動しない形とした.

$$\frac{d\epsilon_l}{dt} = a_{ml} \cdot \frac{dS_{ml}}{dt}, \quad a_{ml} = 5 \times 10^{-3} \quad (25)$$

ここで ϵ_l :塑性ひずみ, a_{ml} :定数, S_{ml} :層間空隙の飽和度である.厳しい乾燥に晒され,水分が枯渇する場合には,このモデル化が意味をなすが,一般環境条件では,この変形成分の全体変形への寄与は小さい.そこで,最も簡略化した定式化に留めることとした.

(4) 離散化

以上の弾性,粘弾性,粘塑性,塑性に関わる式(17), (19), (22), (25)を時間に関して離散化し,ひずみに関して整理したものを以下に示す.これを有限の時間差分に適用することで,任意の応力,ひずみ,熱力学的状態の変化に対応する数値解析解を得ることができる.

弾性ひずみに関する式(17)は式(26)に,式(19)を時間で離散化すると式(27)に変換される.

$$\epsilon_e = \sigma_n / E_e \quad (26)$$

$$\sigma_n = E_e \cdot \epsilon_e(t) + E_e C_c \frac{\epsilon_c(t) - \epsilon_c(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (27)$$

$\epsilon_c(t)$ で整理することで式(28)を得る.

$$\varepsilon_c(t) = \frac{\sigma_h \cdot \Delta t + E_c C_c \cdot \varepsilon_c(t - \Delta t)}{E_c \cdot \Delta t + E_c C_c} \quad (28)$$

粘塑性ひずみ ε_g は式(22)から時間によって離散化されて、式(29)を得る。

$$\varepsilon_g(t) = (1/C_g) \cdot (\varepsilon_{glim} - \varepsilon_g(t - \lambda\Delta t)) \cdot \Delta t + \varepsilon_g(t - \Delta t) \quad (29)$$

$\varepsilon_g(t - \lambda\Delta t)$ は時刻 $(t - \lambda\Delta t)$ の粘塑性ひずみを表し、 $\varepsilon_g(t - \lambda\Delta t) = (1 - \lambda)\varepsilon_g(t - \Delta t) + \lambda\varepsilon_g(t)$ となる。差分計算の収束を考えた上で、 $\lambda = 1$ とした。以上をまとめ、粘塑性ひずみ $\varepsilon_g(t)$ は式(30)で算定される。

$$\varepsilon_g(t) = \frac{1}{\lambda + \frac{C_g}{\Delta t}} \cdot (\varepsilon_{glim} - \varepsilon_g(t - \Delta t)) + \varepsilon_g(t - \Delta t) \quad (30)$$

塑性ひずみ ε_l は式(25)から式(31)で与えられる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_l(t) &= a_{mt} \frac{\Delta S_{mt}}{\Delta t} \cdot \Delta t + \varepsilon_l(t - \Delta t) \\ &= a_{mt} \cdot (S_{mt}(t) - S_{mt}(t - \Delta t)) + \varepsilon_l(t - \Delta t) \end{aligned} \quad (31)$$

以上の式(26), (28), (30), (31)をまとめて、式(15)に代入すると、

$$\varepsilon_h = \frac{\sigma_h}{E_e} + \frac{\sigma_h \cdot \Delta t + E_c C_c \cdot \varepsilon_c(t - \Delta t)}{E_c \cdot \Delta t + E_c C_c} + \varepsilon_g + \varepsilon_l \quad (32)$$

式(32)を整理して、セメント硬化体の殻毎の応力 σ_h とひずみ ε_h の構成則が式(33)により算定される。

$$\sigma_h = BB \cdot \varepsilon_h + (AA - BB \cdot (\varepsilon_g + \varepsilon_l)) \quad (33)$$

ここで、 AA , BB は係数であり以下の通りである。

$$AA = \frac{YY}{XX} \cdot \varepsilon_c(t - \Delta t), \quad BB = \frac{1}{XX} \quad (34)$$

XX , YY は以下の式により計算される。

$$\begin{aligned} XX &= \frac{1}{E_e} + \frac{\Delta t}{E_c \cdot \Delta t + E_c C_c} \\ YY &= -\frac{E_c C_c}{E_c \cdot \Delta t + E_c C_c} \end{aligned} \quad (35)$$

Solidification 理論における式(13)から、時間に関して離散化すると、セメント硬化体の殻毎の体積応力に殻厚さ(水和度の増分により表現される)を乗じて加算することで、式(36)を得る。

$$\sigma'_{cp} = \sum \sigma_h \cdot \Delta \Psi \quad (36)$$

ここで、 $\Delta \Psi$:正規化した殻厚(水和度の増分)である。

式(33)を式(36)に代入して、体積応力 σ'_{cp} と体積ひずみ ε'_{cp} の関係が下記のように求められる。

$$\begin{aligned} \sigma'_{cp} &= \sum BB \cdot (\varepsilon_{cp}(t) - \varepsilon_{cp}(t')) \cdot \Delta \Psi \\ &\quad + \sum (AA - BB \cdot (\varepsilon_g + \varepsilon_l)) \cdot \Delta \Psi \\ &= D \cdot \varepsilon_{cp} + C \end{aligned} \quad (37)$$

ここで、 C , D は係数であり、次式で示される。

$$\begin{aligned} C &= \sum (AA - BB \cdot (\varepsilon_{cp}(t') + \varepsilon_g + \varepsilon_l)) \cdot \Delta \Psi \\ D &= \sum BB \cdot \Delta \Psi \end{aligned} \quad (38)$$

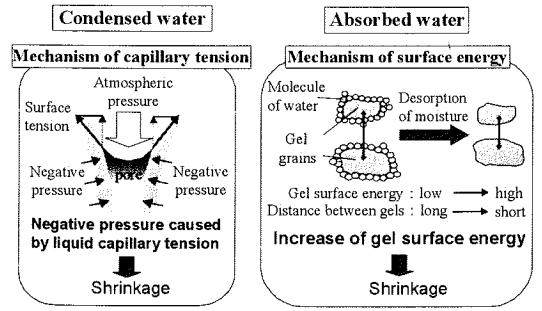


Fig. 11 Inherent driving forces of shrinkage

(5) 内在する収縮駆動力との連成

セメント硬化体の体積変化(無応力状態)に関しては、これまで複数の駆動力に関する仮説^{11),12),13),14),15),16),17)}が提案されてきた。本研究では、既往の知見に立脚しながら、微細空隙に存在する水分形態(凝縮水, 吸着水)を陽な形で取り入れて、体積変化の駆動力を定量化する。**Fig.11**に示す通り、セメント硬化体のゲルおよび毛細管空隙構造に作用する収縮力として、比較的大きな細孔に保存される凝縮水に作用する毛細管張力を取り上げた。さらに空隙表面の吸着水離脱に起因するゲル粒子の固体表面エネルギーの増加を考慮することとした。後者は水分子、固体分子の分子間相互作用力(Van der Waals 力)が駆動力として作用するので、前者の機構よりも小さい細孔構造に関与するものである。

そこで、以下の通り、セメント硬化体中に内在する収縮駆動力として、凝縮水に関わる部分と吸着水に関わる部分にそれぞれ分離してモデル化することを試みる。

$$\sigma_s = \sigma_{sc} + \sigma_{sd} \quad (39)$$

ここで、 σ_s :作用全収縮力、 σ_{sc} :凝縮水の圧力降下に関わる収縮力(capillary pressure)、 σ_{sd} :吸着水の脱着に関連する収縮力(disjoining pressure)である。以下にこの二部分それぞれにモデル化について論じる。

a) 凝縮水(Condensed water)に関わる収縮力

凝縮水に関わる収縮力は、凝縮水の毛管現象により生じる毛細管張力を主な駆動力とする。高湿度域でのコンクリートの体積収縮は、主にこの機構により生じると考えられる。ここで、セメント硬化体に作用する平均収縮力は式(40)により評価される。

$$\sigma_{sc} = \beta \cdot P \quad (40)$$

ここで σ_{sc} :凝縮水の圧力降下に関する収縮力、 P :セメント硬化体中の凝縮水に生じる毛細管張力(Pa)、 β :毛細管張力が作用する体積の有効係数である。毛細管張力 P はLaplaceの式とKelvin式によって、式(41)により求めることができる。

$$P = -\frac{\rho \cdot R \cdot T}{M} \ln h \quad (41)$$

ここで ρ :液体水の密度(kg/m^3)、 R :気体定数($\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$)、

T :絶対温度(K), M :水の分子量(kg/mol), h :空隙中の凝縮水と平衡する水蒸気相対湿度である。

毛細管張力の作用体積の有効係数 β は、セメント硬化体中に保存される水分状態に関係する。本研究では、式(42)で評価される毛細管およびゲル空隙の平均飽和度が、凝縮水の接触する固体表面率となることから、これを有効指標とした。

$$\beta = \frac{\phi_{cap} \cdot S_{cap} + \phi_{gel} \cdot S_{gel}}{\phi_{cap} + \phi_{gel}} \quad (42)$$

ここで、 S_{gel} :ゲル空隙の飽和度、 ϕ_{gel} :ゲル空隙率、 S_{cap} :毛細管空隙の飽和度、 ϕ_{cap} :毛細管空隙率であり、これら諸量は全て $DuCOM$ による計算から与えられる。

b) 吸着水 (Adsorbed water) に関わる収縮力

乾燥が進行すると、C-S-H 固体表面同士が接触する機会が増え、吸着水離脱によるゲル粒子の固体表面エネルギーの増加がゲル粒子の体積変化を引き起こすことが指摘されている。固体表面が吸着水で覆われている場合、吸着水自体はゲル粒子の表面層の一部と見なされ、吸着水からの引張力を受け、ゲル粒子の表面力は緩和された状態にある。したがって、吸着が進むと微視的にセメント硬化体は膨張する。一方、相対湿度が 30% 程度以下まで失われると、吸着水で覆われていないゲル粒子の表面積が増加、表面張力が増大し、ゲル粒子に結合力が発生して固体が収縮する。そこで、結合力による収縮力を、ゲル粒子の単位表面張力と吸着水で覆われていない有効比面積との積で表現する、最も簡単な物理モデルを適用した。

$$\sigma_{sd} = S_{sd} \cdot \gamma \quad (43)$$

ここで、 σ_{sd} :吸着水に関わる収縮力、 γ :ゲル粒子の表面張力(350mN/mのオーダー¹⁸⁾)、 S_{sd} :表面張力の分布密度関数(1/m)である。

細孔壁面の表面力の分布密度関数 S_{sd} は、細孔壁面の表面積と吸着水層の熱力学的状態から算定が可能であり、その大きさは以下で計算される。

$$S_{sd} = f(h) S_{pore} \quad (44)$$

ここで、 h :空隙中の相対湿度、 S_{pore} :細孔壁面の単位体積あたりの比表面積(1/m)である。

関数 $f(h)$ は吸着水層の平衡状態から算定を試みる。細孔壁面に吸着水が無く、ゲル粒子の表面張力が作用する表面積が最大の場合に $f(h)=1$ と定義する。また、細孔壁面に捕捉された吸着水分子が飽和状態にある場合を $f(h)=0$ と定義する。現象はこの二つの両極間にあり、 $f(h)=0 \sim 1$ である。吸着水の存在しない空隙表面積の比率を表現する関数 $f(h)$ は、統計力学に基づく B.E.T.理論 (Fig.12) から次のように求めることができる。

$$f(h) = \frac{I'_m - I'_1}{I'_m} = \left(I'_m - \frac{k_1 I'_m h}{1 - k_2 h + k_1 h} \right) / I'_m \quad (45a)$$

$$f(h) = \frac{1 - k_2 h}{1 - k_2 h + k_1 h} \quad (45b)$$

ここで、 I'_m :完全飽和した吸着水層の体積、 I'_1 :細孔壁面最近傍に吸着した第一層の体積、 h :空隙中の相対湿度、 k_1 と k_2 :比例定数であり、細孔組織形成モデル $DuCOM$ で採用されている数値と同一の $k_1=15$ および $k_2=1/h_m$ を仮定した。変数 h_m は空隙を液状水で完全に満たすのに必要な相対湿度であり、同様に $DuCOM$ から逐次、並列計算によって与えられる状態諸量の一つである。

ゲル空隙の寸法が毛細管空隙より 1桁小さいこと、Van der Waals 力が距離の 6乗に反比例することを考慮すると、細孔壁面の比表面積 S_{pore} はほぼゲル粒子の比表面積に等しいと考えて良い。

$$S_{pore} = S_{pore}^{gel} \quad (46)$$

ここで、 S_{pore}^{gel} :ゲル空隙の表面積(1/m)である。

以上より、セメント硬化体に生じる全体体積応力 σ_{cp} は、以下により算定が可能となる。

$$\sigma_{cp} = \sigma'_{cp} + \sigma_s \quad (47)$$

ここで、 σ_{cp} :セメント硬化体に生じる全体体積応力、 σ'_{cp} :セメント硬化体の skeleton 部分に生じる体積応力、 σ_s :セメント硬化体の微細空隙構造中に生じる収縮力である。

最終的に内在収縮力とセメント硬化体の発生応力間の連成は次式で示される。

$$\sigma_{cp} = \sigma'_{cp} + \sigma_s = D \cdot \varepsilon_{cp} + (C + \sigma_s) \quad (48)$$

Fig.13 はセメント硬化体中に作用する全収縮力、凝縮水による貢献分、吸着水に関わる発生応力の相互関係を示したものである。比較的、高湿度領域では、凝縮水圧の低下によって体積収縮が駆動され、低湿度領域においては、層間結合力が卓越することが分かる。また、低水セメント比のセメント硬化体ほど、収縮駆動力も大きくなることから、ただし、同時に硬化体骨格の剛性も高くなることから、収縮量自体は収縮駆動力に比例するものではない。

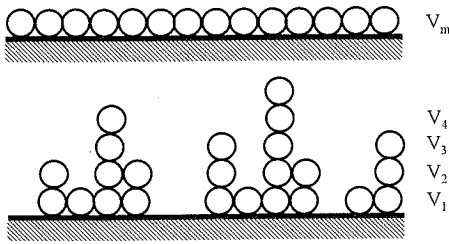
(6) セメント硬化体と骨材の瞬間弾性係数

コンクリートを骨材とセメント硬化体の二相でモデル化するため、骨材とセメント硬化体の弾性係数をそれぞれ正確に与える必要がある。骨材の弾性係数に関して、川上らの研究¹⁹⁾による式(49)を採用した。この算定式は、天然骨材を対象としたものである。弾性係数と比重の関係を Fig.14 に示す。

$$E_{ag} = (23.5\gamma_{ag} - 57.8) \cdot 10^4 \text{ (N/mm}^2\text{)} \quad (49)$$

ここで E_{ag} :骨材の弾性係数、 γ_{ag} :骨材の比重である。骨材せん断剛性は以下の式(50)で算定される。

$$K_{ag} = \frac{E_{ag}}{3(1 - 2\nu_{ag})}, \quad G_{ag} = \frac{E_{ag}}{2(1 + \nu_{ag})} \quad (50)$$



V_m ; Volume of water fully adsorbed on a planar surface, V_1, V_2, V_3, V_4 ; Volume of water adsorbed in each layer.

Fig.12 Moisture adsorption model by B.E.T. theory

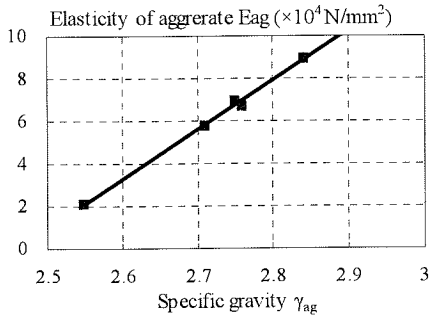


Fig.14 Modulus of elasticity of normal weight aggregate

ここで K_{ag}, G_{ag} :骨材の体積剛性とせん断剛性, ν_{ag} :骨材のポアソン比(=0.2)である。

セメント硬化体の弾性係数モデルは、清原らの研究²⁰⁾から得られたセメント硬化体の弾性係数試験データに基づき、式(51)で算定した(Fig.15 参照)。

$$E_{cp} = 83.1 \cdot (f_{cp})^{1.32} \quad (\text{N/mm}^2) \quad (51)$$

ここで E_{cp} :骨材の弾性係数, f_{cp} :セメント硬化体の圧縮強度である。セメント硬化体の圧縮強度 f_{cp} を算定するにあたり、清原らの研究データ²⁰⁾に基づき、水セメント比 W/C と水和率 ψ の関数となる以下のモデル式を提案した。

$$\begin{aligned} f_{cp} &= f(\psi)(54.8/(W/C) - 48) \quad (\text{N/mm}^2) \\ f(\psi) &= 1.1\psi - 0.1 \quad \psi \geq 0.1 \\ &= 0 \quad \psi < 0.1 \end{aligned} \quad (52)$$

セメント硬化体の体積剛性とせん断剛性は式(53)より、

$$K_{cp} = \frac{E_{cp}}{3(1-2\nu_{cp})}, \quad G_{cp} = \frac{E_{cp}}{2(1+\nu_{cp})} \quad (53)$$

ここで K_{cp}, G_{cp} :セメント硬化体の体積剛性とせん断剛性, ν_{cp} :セメント硬化体単体のポアソン比である。

コンクリート中のセメント硬化体のポアソン比は、セメント硬化体単体のそれとは異なり、分散する骨材の影響を受けると想定される。骨材体積率が大きい場合、剛性の異なる骨材の拘束効果により、セメント硬化体の載荷直角方向の変形は拘束される。これを2次元有限要素解析で再現したものを、解析用のメッシュおよび解析条件とともに Fig.16 に示す。骨材の容積率 I_{ag} と $\nu_{cp}/(\nu_{cp})_{pure}$ の関係を

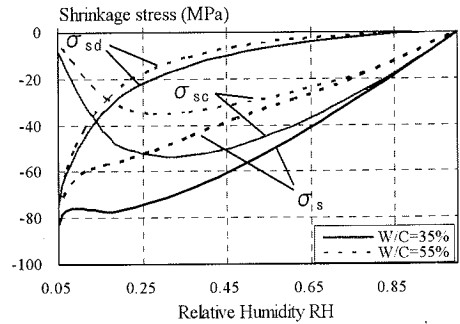


Fig.13 Inherent driving forces in terms of RH

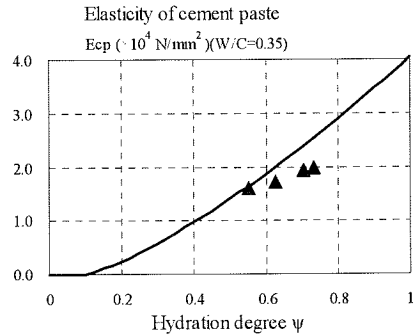


Fig.15 Modulus of elasticity of cement paste

Fig.17 に示す。場所毎に異なる見かけのポアソン比(解析値)を解析領域全体で平均化したものが、コンクリート中のセメント硬化体の有する有効ポアソン比 ν_{cp} である。 $(\nu_{cp})_{pure}$ はセメント硬化体単体で骨材による局所的な拘束の全くない状態でのポアソン比と定義される。

$\nu_{cp}/(\nu_{cp})_{pure}$ は骨材容積率 I_{ag} と弾性係数比 E_{cp}/E_{ag} の関数であることが、Fig.17 からも明らかである。弾性係数比 E_{cp}/E_{ag} が小さい場合、骨材容積率 I_{ag} が増加すると、骨材の拘束によりセメント硬化体の横方向の変形が拘束され、 $\nu_{cp}/(\nu_{cp})_{pure}$ が小さくなる。セメント硬化体と骨材の弾性係数比 E_{cp}/E_{ag} の増加につれて、セメント硬化体が骨材と一体として挙動するため、 $\nu_{cp}/(\nu_{cp})_{pure}$ が増加するのである。系統的な感度解析を基に、 $\nu_{cp}/(\nu_{cp})_{pure}$ と $E_{cp}/E_{ag}, I_{ag}$ との関係以下を式(54)にとりまとめた。ここで、天然骨材の使用と骨材相互の接触が無視される骨材量を想定し、感度解析の範囲は $E_{cp}/E_{ag}=0\sim 1$ および $I_{ag}=0\sim 0.75$ とした。

$$\begin{aligned} \nu_{cp} &= (1 - y(x_p)) \cdot (\nu_{cp})_{pure} \\ y(x_p) &= 0.98(1 - x_p)^{1.8} + 0.02 \\ (x_p > 1) \text{ のとき, } &y = 0.02, \\ x_p &= I_{ag} + (E_{cp}/E_{ag}) \cdot I_{ag} \end{aligned} \quad (54)$$

ここで $(\nu_{cp})_{pure}$:セメント硬化体単体のポアソン比(=0.25 を仮定)である。指数 x_p はセメント硬化体に換算されたコンクリートの固有体積と定義され、指数 y はセメント硬化体に対する骨材相からの拘束度を表している。セメント固有体積が大きい程、セメント硬化体相は分散粒子相

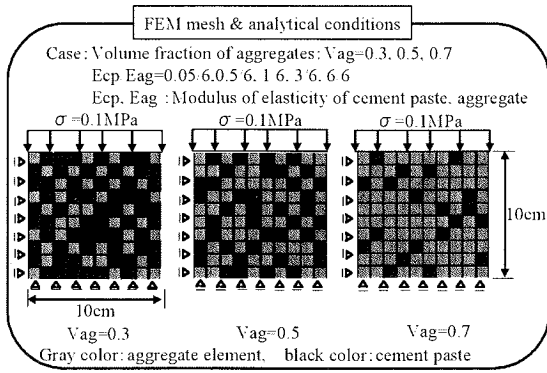


Fig.16 Finite element dispersed aggregates in paste matrix for computing effective Poisson's ratio

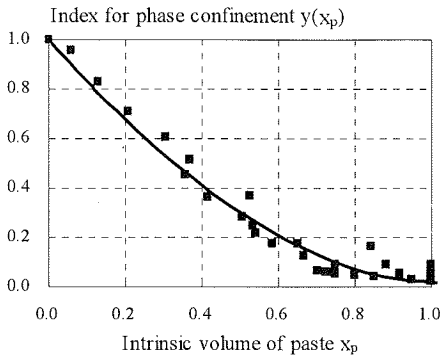


Fig.18 Sensitivity index for effective Poisson's ratio in terms of volume ratio of aggregates

から拘束されない。事実、2次元解析の結果、両者には強い相関があることが、Fig.18からも認められる。

以上の剛性モデルを用い、若材齢コンクリートの弾性係数の検証を行った。Fig.19はWestman²¹⁾の試験データとモデルとの比較を行ったものである。

3. 実験による検証

本章では異なる配合と環境条件に対して、時間一応力一ひずみーの組み合わせを多角的に変えた実験と解析結果との比較検討を通じて、構成モデルの適合性を総合的に検証する。Fig.20は細孔組織形成と水分の熱力学的状態量(空隙内の温度、相対湿度、ならびに飽和度、空隙径分布、吸着分子層厚、セメントの水和度)と各要素モデルとの連関をとりまとめたものである。熱力学的諸量は解析システム DuCOM から供給される。乾燥下では試験体表面部と中心部で水分状態が異なる。そこで、試験体を有限要素に分割して(Fig.21)、試験体各所の熱力学的諸量を算定し、空間的に異なる微細空隙内の水分状態を反映させた構造応答解析を実行した。本モデルは、基本クリープ、乾燥クリープ、乾燥収縮、自己収

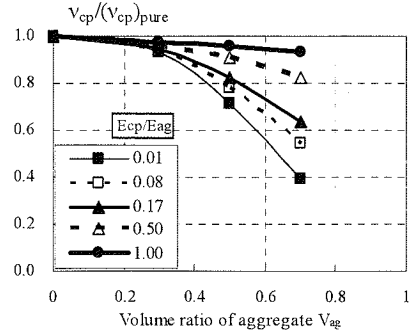


Fig.17 Effective Poisson's ratio in terms of volume ratio of aggregate

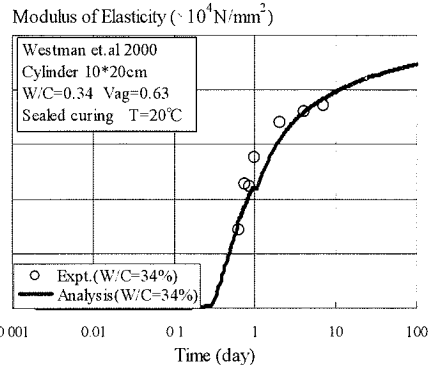


Fig.19 Verification of concrete initial stiffness model

縮などの区分を設ける必要はなく、提案した一般化解析モデルからすべての情報が算出される。

(1) 自己収縮 ー無応力封緘状態ー

水和による水分の消費と水和生成物の体積変化から不飽和空隙が形成され、空隙中の相対湿度が低下することで自己乾燥と収縮が比較的短期間に発生する。水分の状態に依存する収縮駆動力と毛細管空隙構造の短期変形性能が、解析精度に大きく影響を及ぼす対象である。試験体表面の水分移動と表面応力を零とする境界条件を設定し、時間と変形の関係を求めた。Fig.22(a), (c)に示すコンクリートの自己収縮は、短期間で発生する比較的小さなひずみに対して実験と解析結果は良好な一致を見ているが、時間の経過と共に両者の乖離が見られる。この傾向は、自己乾燥による相対湿度低下ならびに飽和度の算定精度に起因するものと考えられる。すなわち、水和後期段階における自由水欠乏により生じる相対湿度の解析予測値が、実際よりも低く見積もられている可能性がある。この点に関しては、水分状態に関する時間依存性²³⁾の側面から現在検討を行っており、水分モデルの高精度化により、収縮挙動の予測も改善されると考えている。

Fig.22(d)に、ゲル粒子自体の変形を零とした感度解

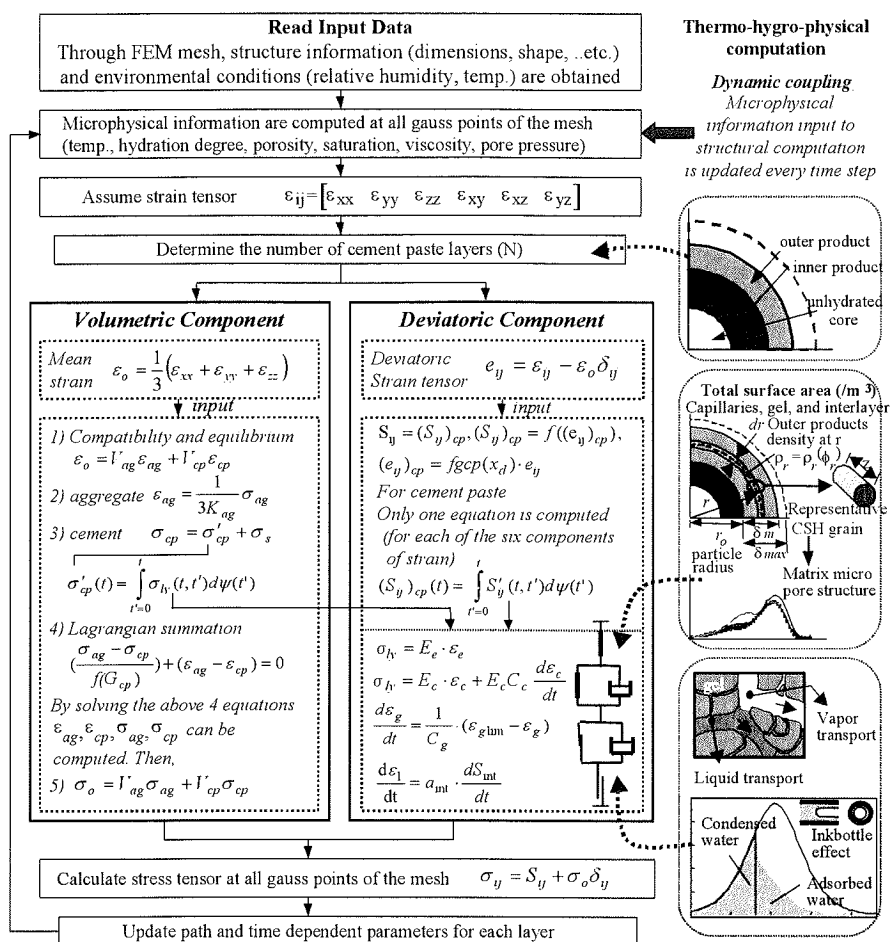


Fig.20 Scheme of modeling of micro-pore based physics linked with thermo-hydro states of moisture.

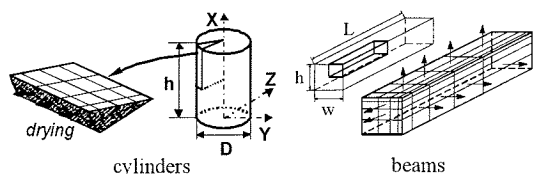


Fig.21 Mesh of representative

析結果を併記した。ゲル空隙中の水分状態が短期的な自己収縮へ及ぼす影響は小さく、毛細管空隙中の相対湿度の低下が自己収縮の主たる駆動力であることが確認される。

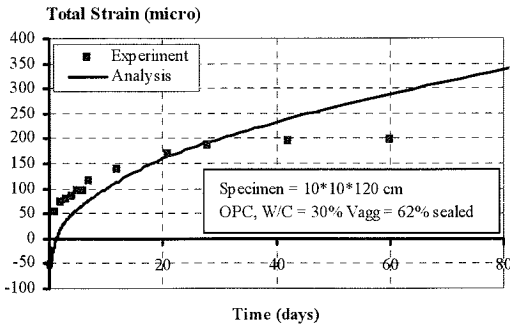
(2) 乾燥収縮 — 無応力乾燥状態 —

乾燥による水分の逸散に伴う凝縮水の圧力低下が収縮駆動力となって、セメント硬化体の骨格を变形させる。試験体表面の応力を零、湿度一定の境界条件のもとで解析される変形と時間の関係を算出した。乾燥収縮は比較的、長期にわたって継続することから、変形に時間を要すゲル空隙の塑性挙動のモデル化が解析結果に大

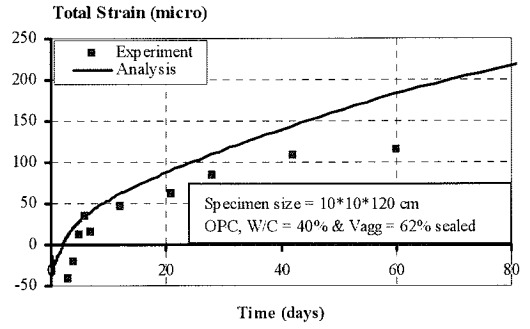
きく影響するケースといえる。乾燥初期の挙動は、逆に毛細管空隙構造の变形モデルに強く依存する。

Fig.23(a)～Fig.24(f)に短期の乾燥収縮を示す。乾燥収縮は乾燥開始時間、環境相対湿度、供試体の形状とともに変化する。相対湿度が小さく乾燥開始時期が早いと、乾燥収縮は大きくなる。解析モデルはこの傾向を妥当に捉えている。Fig.24(g)～Fig.25(o)は長期間の乾燥収縮に対して、解析結果と試験データを比較したものである。単位水量が多く、骨材量が少なく、また相対湿度が低いほど、乾燥収縮が大きくなる現象が解析で反映されている。種々の供試体寸法、配合、養生ならびに環境条件下において、解析手法は試験の傾向を概ね予測できているものの、各々の精度については改善の余地がある。細孔内部の水分状態および空隙構造モデル、ならびに水和物の力学モデルの検証・精緻化を個別ならびに総合的に行う必要がある。

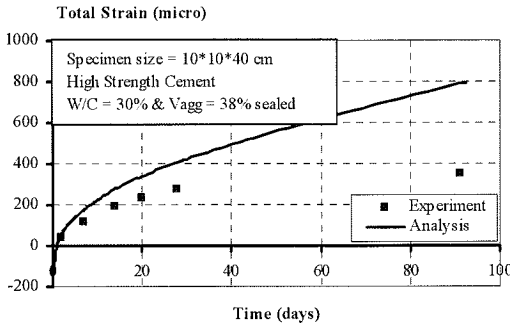
ゲル空隙中の水分を零と仮定した場合の感度解析結果 (Fig.25(p)参照)を見ると、その影響は乾燥時間と共に増加している。長期間の乾燥収縮の増分は、ゲル空



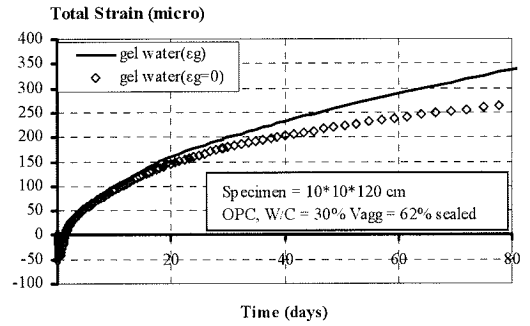
(a) Experimental data ref. [22]



(b) Experimental data ref. [22]

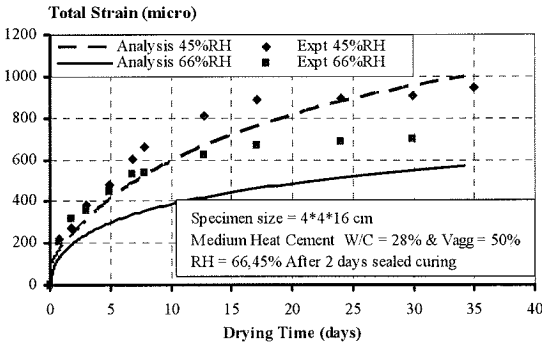


(c) Experimental data ref. [22]

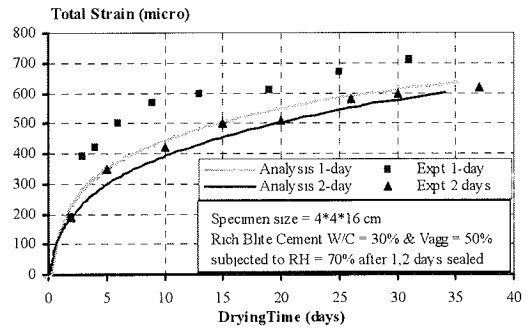


(d) Parametric study

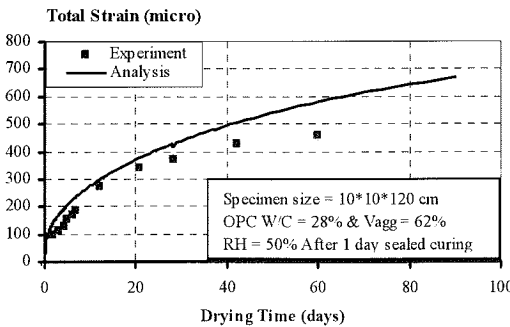
Fig.22 Verification with regard to autogenous shrinkage.



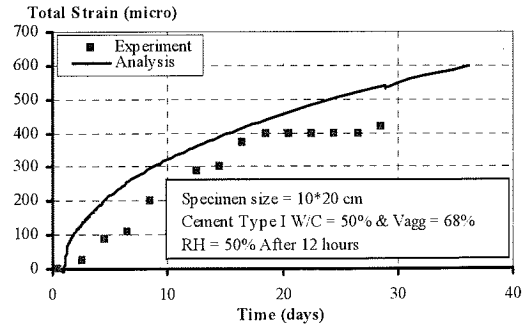
(a) Experimental data ref. [13]



(b) Experimental data by the authors

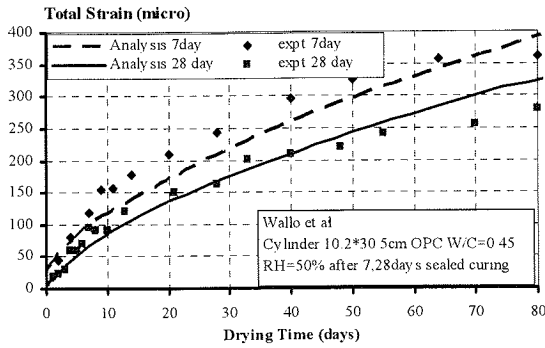


(c) Experimental data ref. [22]

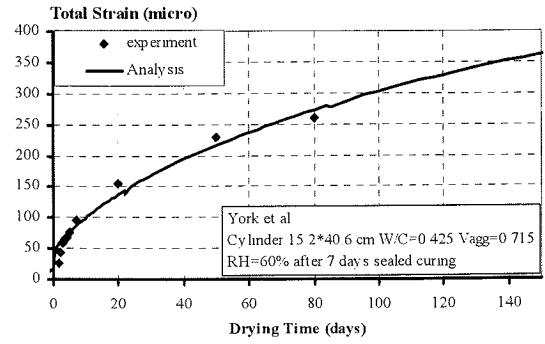


(d) Experimental data ref. [24]

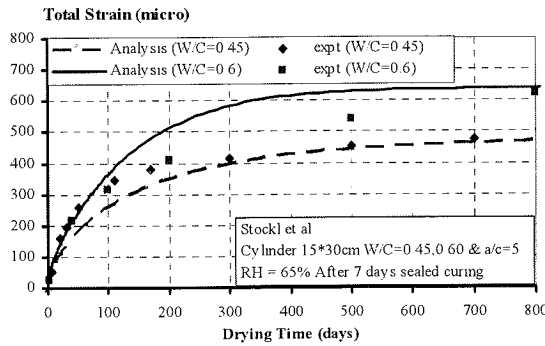
Fig.23 Verification with regard to drying shrinkage (1).



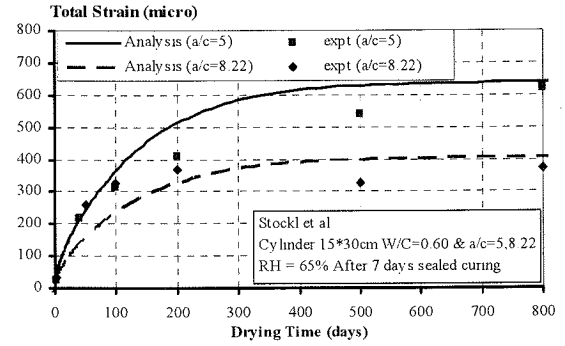
(e) Experimental data ref. [25]



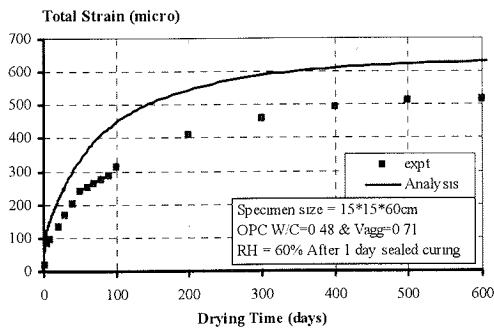
(f) Experimental data ref. [26]



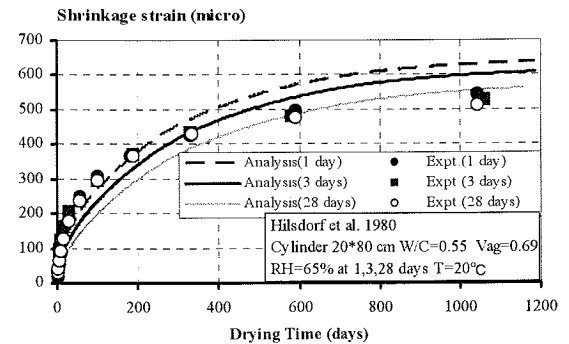
(g) Experimental data ref. [27]



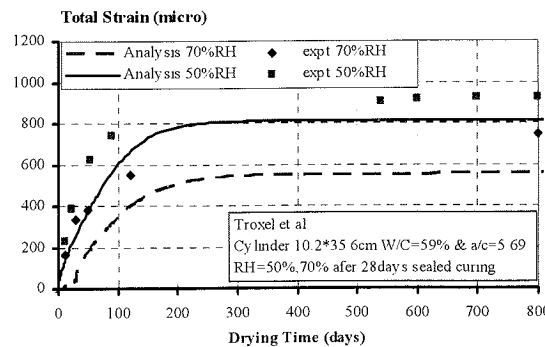
(h) Experimental data ref. [27]



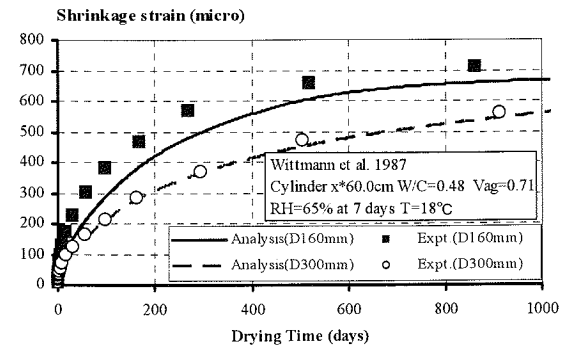
(i) Experimental data ref. [28]



(j) Experimental data ref. [29]

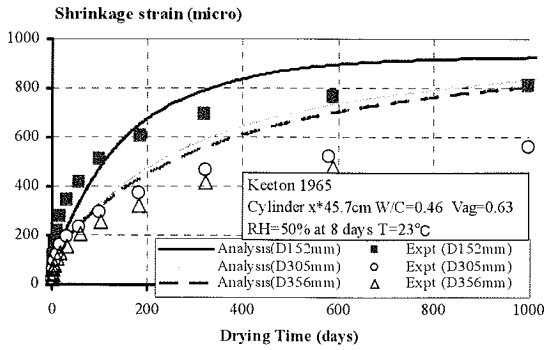


(k) Experimental data ref. [30]

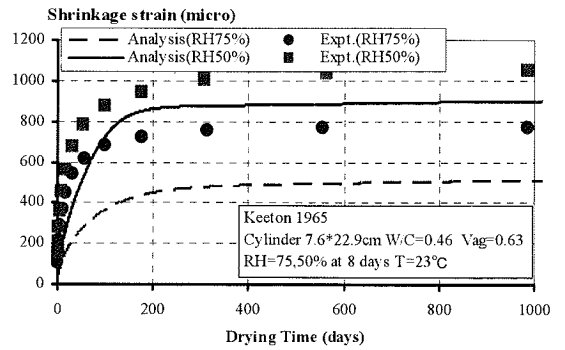


(l) Experimental data ref. [31]

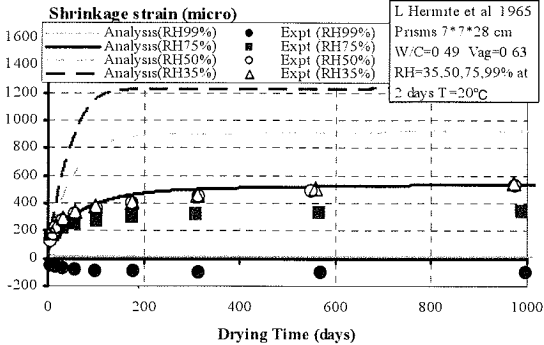
Fig.24 Verification with regard to drying shrinkage (2).



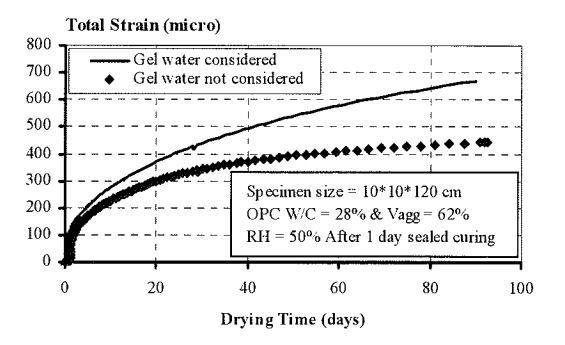
(m) Experimental data ref. [32]



(n) Experimental data ref. [32]

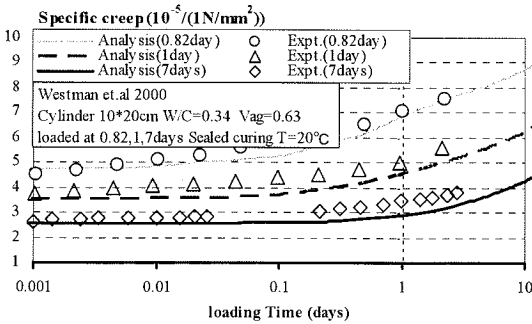


(o) Experimental data ref. [33]

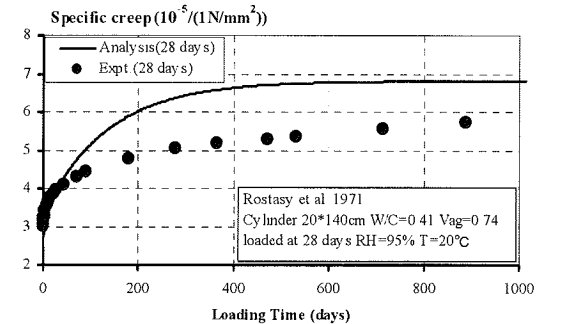


(p) Parametric study

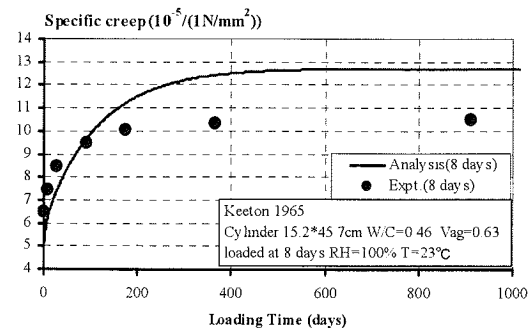
Fig.25 Verification with regard to drying shrinkage (3).



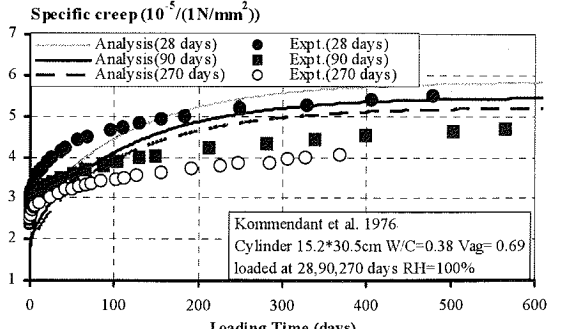
(a) Experimental data ref. [21]



(b) Experimental data ref. [34]

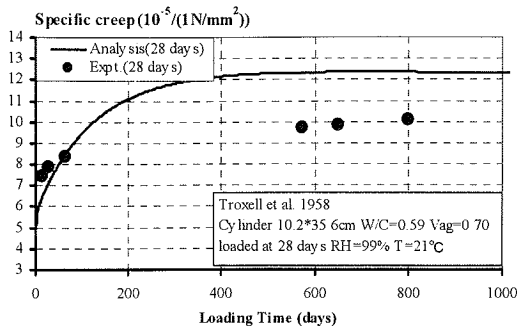


(c) Experimental data ref. [32]

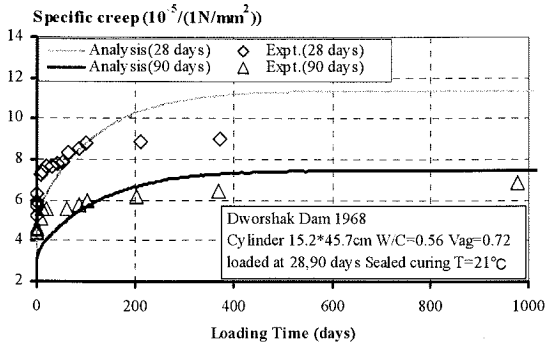


(d) Experimental data ref. [35]

Fig.26 Verification with regard to basic creep (1).

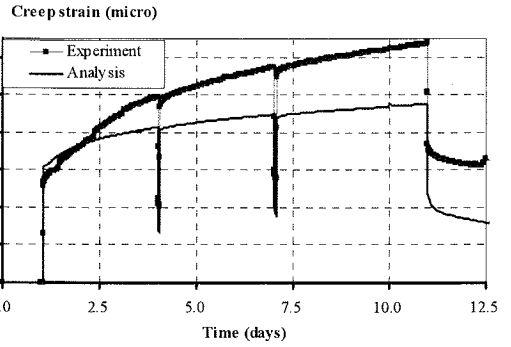
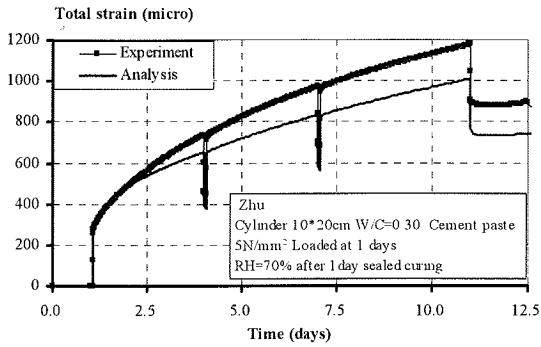


(e) Experimental data ref. [30]

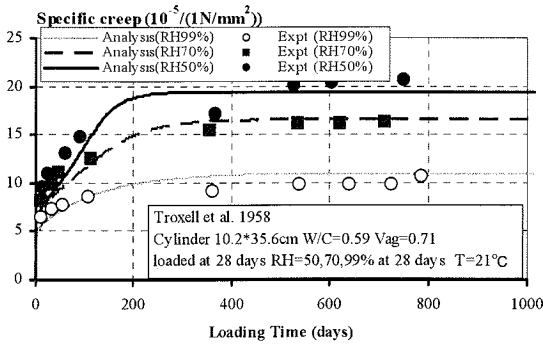


(f) Experimental data ref. [36]

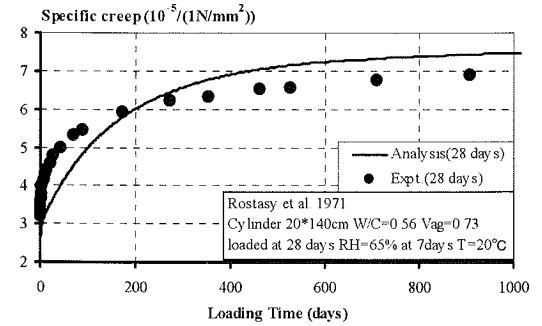
Fig.27 Verification with regard to basic creep (2).



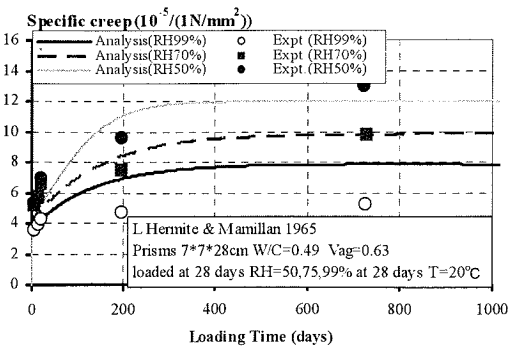
(a) Experimental data by the authors



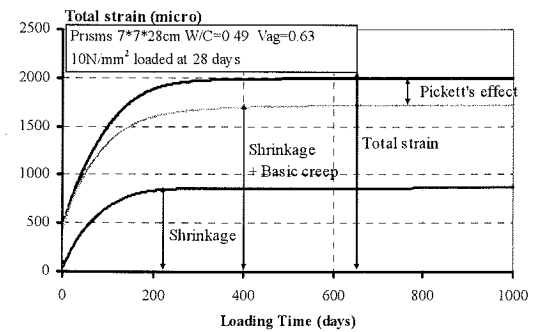
(b) Experimental data ref. [30]



(c) Experimental data ref. [34]

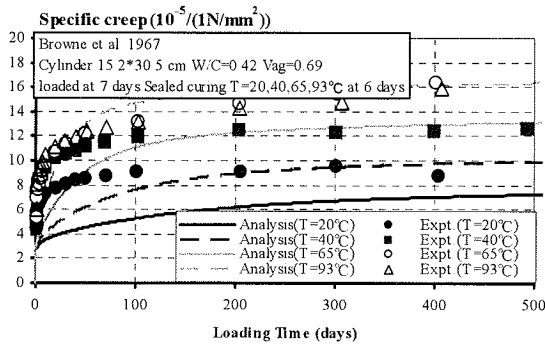


(d) Experimental data ref. [37]

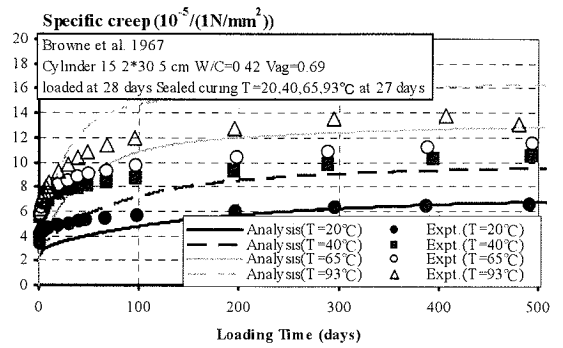


(e) Parametric study

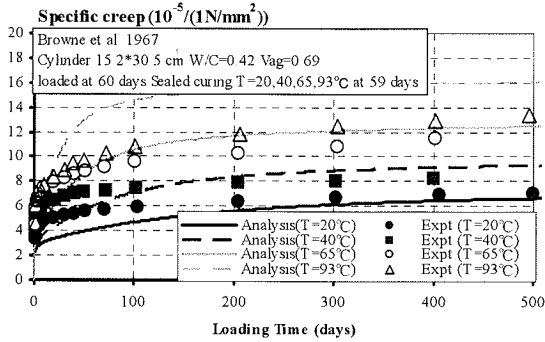
Fig.28 Verification with regard to drying creep.



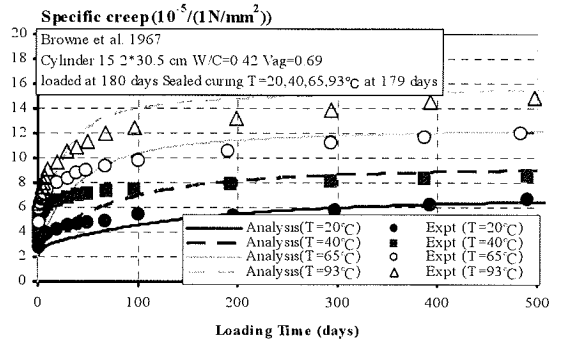
(a1) Experimental data ref. [38]



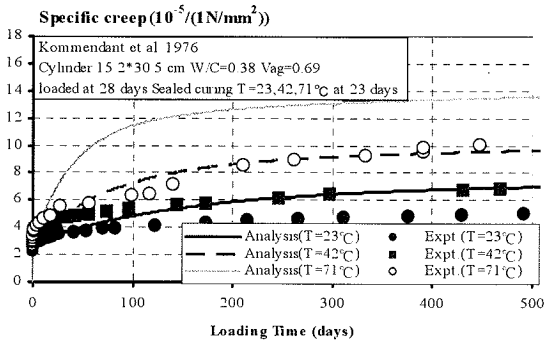
(a2) Experimental data ref. [38]



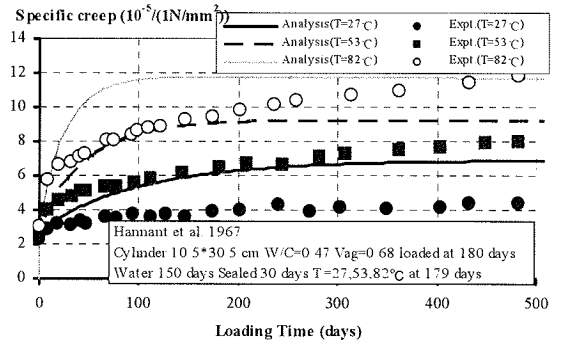
(a3) Experimental data ref. [38]



(a4) Experimental data ref. [38]

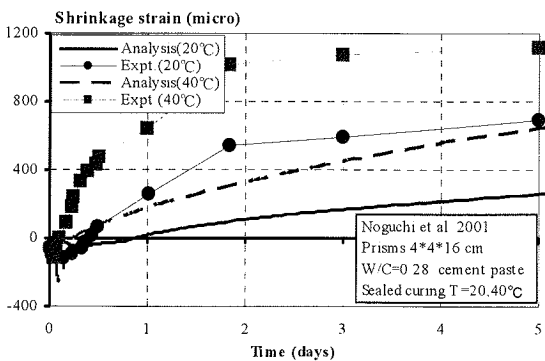


(b) Experimental data ref. [35]

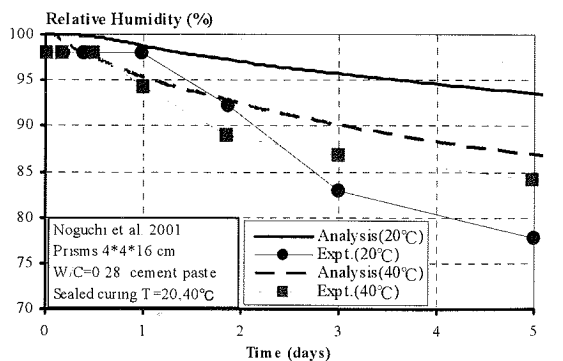


(c) Experimental data ref. [39]

Fig.29 Effect of temperature on basic creep.



(a) Autogenous shrinkage



(b) Internal self-desiccation

Fig.30 Effect of temperature on autogenous shrinkage and internal humidity. [40]

隙中の水分滲出の影響が大きい。

(3) 基本クリープ —一定応力封緘状態—

試験体表面で水分逸散がなく、一定の1軸圧縮応力が作用する境界条件を設定して、時間とひずみの解析結果を実験と比較した。水セメント比が50%以上であれば、全細孔は飽和状態と解析される。したがって、載荷初期および若材齢時の基本クリープ変形は、飽和状態に対応する毛細管空隙の変形モデルに大きく影響され、長期クリープはゲル空隙構造モデルに専ら依存する。水セメント比が小さい場合は、水分逸散がなくても自己乾燥を起こすので、外部応力に加えて収縮駆動力が付与され、不飽和状態でのゲル空隙構造の変形モデルが計算結果に関与してくる。

Fig.26(a)は短期間の基本クリープを示すものに対して、Fig.26(b)～Fig.27(f)は長期間のクリープを示す。検証対象の水セメント比は約30～60%であり、自己乾燥を呈する配合まで、ほぼ基本クリープ挙動を再現できた。水セメント比が小さい場合には、クリープ載荷中でも水和が徐々に進行して細孔内の水分が減少し続けるため、ゲル空隙構造の塑性特性も徐々に影響を受ける。同時に、水和の進行による水和殻の形成が付与される。これら複数の機構モデルの組み合わせで、各々のクリープ変形が概ね予測されている。ただし、長期挙動に着目すると、載荷初期におけるクリープ速度は妥当な結果を与えているものの、その終局値の精度については検討の余地がある。ここでの環境条件では、骨材ならびに硬化体の弾性係数値の算定精度が、長期のクリープ予測に影響を与える一つの要因である。検証には比較的古い年代の試験値を使用した。近年の材料試験をもとに導出したモデル式との適合性について検討する必要がある。この点に関しては、今後の課題としたい。

(4) 乾燥クリープ —一定応力乾燥状態—

試験体表面の湿度を一定として水分逸散を許し、一定応力条件下と無応力条件下での時間-ひずみ関係をそれぞれ求め、前者から後者を差し引いたものを乾燥クリープとして算定した。低水セメント比コンクリートの基本クリープ挙動で起こる空隙の不飽和状態も、乾燥クリープではあらゆる水セメント比で発生する。したがって、ゲルおよび毛細管空隙構造の変形モデルの水分状態依存性を検証することができる。Fig.28(e)のように、乾燥と持続応力の両者の作用を受けるため、硬化体塑性ひずみに関する非線形性の検証も可能となる。

Fig.28に実験と解析結果を示す。Fig.28(a)は短期間または若材齢時の挙動であり、Fig.28(b)～Fig.28(e)は長期間にわたる乾燥クリープである。見かけの乾燥クリープは基本クリープ値に比較して大きいことが知られている。本

解析モデルでは基本・乾燥の区別なく、セメント硬化体中の微視的機構から、コンクリートの巨視的な時間依存性を算定したものであるが、既往の見かけの挙動をおおよそ解析できていることが確認された。

(5) 温度の影響

温度上昇の効果は1)水和速度、2)細孔水分平衡、3)水分移動、4)吸着水分、5)ゲルおよび毛細管空隙水に関与する粘性諸応力および6)ゲル空隙構造塑性変形モデルのすべてに関わっている。見かけの温度の影響は、これら微視的機構の温度依存性の総体であるため、検証で注意が必要な点でもある。

Fig.29は基本クリープに対する温度の影響を検証したものである。細孔構造の変化は少なく、安定した飽和状態にあることから、温度上昇の効果に関わる上記の前五者は解析に殆ど関与しない。細孔内水分の粘性機構とゲル粒子の塑性変形に及ぼす温度効果モデルが、主として検証されることになる。実験と解析の適合性は良好である。

Fig.30は自己収縮変形に及ぼす温度の影響を検証したものである。この場合、水分状態の解析に関わる水和速度、細孔水分平衡、水分移動、吸着水分のモデルの温度依存性も関与する多要素問題となる。解析モデルは現象を追跡可能である。なお、高温環境下における水分平衡・移動特性についてはモデル改良の途上にある。水分状態の温度依存性と、それに伴う力学挙動の影響を、引き続き総合的に検討していきたいと考えている。

4. 結論

コンクリート中の微細構造と細孔水分の状態量を取り入れた複合構成則を提案し、下記の結論を得た。

1) 細孔構造を層間空隙、ゲル空隙、毛細管空隙に分類し、それぞれに保持される水分の熱力学的状態量と対応する細孔構造の変形モデルとを結合することで、時間-平均応力-平均ひずみの関係を自己完結型(数学上の完備性)に規定することが可能であることを示した。応力変形状態により化学反応過程は影響を受け、形成される固体組織も応力履歴の影響を理論的には受けるが、セメント水和反応過程での活性化エネルギーの水準を考慮すれば、対象とした応力範囲で十分に無視できるものとした。

2) 提案した構成則自体は材料表面で規定される環境条件に依存することなく、対象地点での熱力学的諸量のみで規定され、自己収縮、乾燥収縮、乾燥クリープ変形等は、熱力学的境界条件の違いに対応した構造応答(結果)と位置づけられる。すなわち、構成則導出においては、乾燥収縮とクリープといった異なる境界条件に

対応する変形成分(特別解)の加算に依る必然は、必ずしも無いことを示した。

3) 内在する体積収縮の駆動力に、凝縮水の圧力降下(主に毛細管空隙とゲル空隙)と固体表面エネルギーに代表されるVan der Waals 力(ゲル空隙)の両者を考慮することで、構成モデルの適用範囲を広い湿度域と温度の組み合わせに拡張することが可能となった。

4) 細孔構造寸法の違いと、そこに貯留する水分の熱力学的状態を個々に評価することで、短期間に発生する時間依存性と長期間にわたって継続する時間依存変形の両者を、同じ計算スキーム上で扱い得ることが検証から示された。定性的に妥当な結果を与えるものの、個々の精度については、微細構造に立脚した特性モデルの精度向上が不可欠である。1950-60年代の実験データとの適合性は、近年のデータと比較して劣る傾向にある。本解析では、セメントの鉱物組成の違いは水和反応速度と細孔組織構造の違いに既に反映されているが、更にゲル粒子の有する変形性と鉱物組成の関連が解明されなければならない。

自己収縮、乾燥収縮、基本クリープ、乾燥クリープごとに独立して変形を記述し、環境条件ごとに組み合わせることは、優れた設計実務上の手法である。適切な補正を施せば、所定の精度で材料の時間に依存する応答を評価できる。一方で、ひずみ成分の加算則が、硬化体組織の微視的レベルでの変形機構の解明を遅らせた側面も否定し難い。細孔構造変形モデルの適用範囲を広げつつ、ひずみ加算則の適用範囲の再評価に繋げたい。

参考文献

- 1) コンクリートのクリープおよび乾燥収縮II, 土木学会, 2000.
- 2) 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, 山海堂, 1980.
- 3) Powers, T.C.: The thermodynamics of volume change and creep, *Materiaux et Constructions*, Vol.1, No.6, pp.487-507, 1968.
- 4) 米倉亜州夫:水分の逸散とクリープ, *コンクリート工学*, Vol.32, No.9, pp.37-42, 1994.
- 5) Mabrouk, R. T., Ishida, T. and Maekawa, K.: Unified solidification model of hardening concrete composite, *Control of Cracking in Early Age Concrete*, Mihashi & Wittmann (eds.), Swets & Zeitlinger, Lisse, 2002.
- 6) Neville, A. M.: *Creep of Concrete: Plain, Reinforced and Prestressed*, North-Holland Publishing Co., 1970.
- 7) Maekawa, K., Kishi, T. and Chaube, R.P.: *Modeling of Concrete Performance*, E & FN SPON, 1999.
- 8) Bazant, Z. P. and Prasannan, S.: Solidification theory for concrete creep, I-Formulation, II- Verification and application, *Journal of Engineering Mechanics*, August 1989, 115(8), pp.1691-1725.
- 9) Benveniste, Y.: A new approach to the application of Mori-Tanaka's theory in composite materials, *Mechanics of Materials* 6, pp.147-157, 1987.
- 10) Ramesh, G., Sotelino, E. D., and Chen, W. F.: Effect of transition zone on elastic moduli of concrete materials, *Cement and Concrete Research*, Vol.26, No.4, pp.611-622, 1996
- 11) Feldman, R. F. and Sereda, P. J.: A New Model for Hydrated Cement and Its Practical Implications, *Engng. J.*, 53, pp.53-59, 1970.
- 12) Shimorura, T. and Maekawa, K.: Analysis of the drying shrinkage behavior of concrete using a micromechanical model based on the micro pore structure of concrete, *Magazine of Concrete Research*, 1997, 49, No.181, Dec., pp.303-322.
- 13) 石田哲也, Chaube, R. P., 岸利治, 前川宏一:微視的機構に基づくコンクリートの自己及び乾燥収縮に関する解析的検討, 土木学会論文集, No. 578/V-37, pp. 111-121, 1997. 11.
- 14) Soroka, I.: *Portland Cement Paste and Concrete*, The Macmillan Press LTD., pp.114-125, 1976.
- 15) Powers, T. C.: Mechanism of Shrinkage and Reversible Creep of Hardened Cement Paste, *Proc. Conf. Structure of Concrete and Its Behavior under Load*, London, Cement and Concrete Association, pp.319-344, 1968.
- 16) Wittmann, F. H.: Creep and Shrinkage Mechanisms, CREEP AND SHINKAGE IN CONCRETE STRUCTURES - Edited by Bazant and Wittmann, JHON WILEY & SONS, p.143, 1982.
- 17) 日本建築学会:鉄筋コンクリート造建築物の収縮ひび割れ—メカニズムと対策技術の現状—, 2003.
- 18) 堀素夫:表面エネルギーから見たセメント硬化体の強さ, 窯協 70[7], pp. 54-59, 1962.
- 19) 川上英男:骨材種類がコンクリートの力学的性質に及ぼす影響, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol. 13, No. 1, pp. 63-68, 1991. 6.
- 20) 清原千鶴, 永松静也, 佐藤嘉昭, 上田賢司:コンクリートのヤング係数の推定式, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol. 21, No. 2, pp. 601-606, 1999.
- 21) Westman, G.: Concrete Creep and Thermal Stresses. Division of Structural Engineering, Lulea University of Technology, Doctoral Thesis 1999:10, pp.301.
- 22) 田澤榮一, 宮澤伸吾:セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材及び配合の影響, 土木学会論文集, No. 502/V-25, pp. 43-52, 1994.
- 23) 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, Vol.25, No.1, pp.515-520, 2003.
- 24) Khan, A. A., Cook, W. D. and Mitchell, D.: Creep, shrinkage

- and thermal strains in normal, medium and high-strength concretes during hydration, *Material Journal, ACI*, March-April 1997, pp.156-163.
- 25) Wallo, E. M., Yuan, R. L., Lott, J. L. and Kesler, C. E.: Sixth progress report on prediction of creep in structural concrete from shot time tests , T&AM Report No.658, Department of Theoretical and Applied Mechanics, University of Illinois, Urbana, 1965.
 - 26) York, G. P. et al: Experimental investigation of creep in concrete subjected to multiaxial compressive stresses and elevated temperatures, Research Report 2864-2 to Oak Ridge National Lab. Department of Civil Engineering, University of Texas, Austin, June,1970.
 - 27) Stockl, S.: Versuche zum Einfluss der Belastungshöhe auf das Kriechen von Beton, *ibid.* Heft 324, 1981.
 - 28) Espion, B. and Wastiels, J.: Creep and shrinkage tests carried out within the research program FRFC-FKFO 2.90001.80 on the behavior of partially prestressed concrete beams under long term sustained loading, Research Report (Brussels Free University, 1989)
 - 29) Hilsdorf, H.K.: Unveröffentlichte Versuche an der MPA München, private communication with Bazant (1980)
 - 30) Troxell, G. E., Raphael, J. E. and Davis, R. W.: Long-time creep and shrinkage tests of plain and reinforced concrete , *Proc. ASTM* 58, 1958, 1101-1120.
 - 31) Wittmann, F. H., Bazant, Z. P., Alou, F. and Kim, J. K.: Statistics of shrinkage test data, *Cement Concr. Aggreg.* 9(2), 1987, 129-153.
 - 32) Keeton, J. R.: Study of creep in concrete, Technical Reports R333-I, R333-II, R333-III, US Naval Civil Engineering Lab., Port Hueneme, California, 1965.
 - 33) L'Hermite, R. G. and Mamillan, M. and Lefevre, C.: Nouveaux resultats de recherches sur la deformation et la rupture du beton, *Ibid.* 18, 1965, 323-360.
 - 34) Rostasy, F. S. et al: Beitrag zur Klarung des Zusammenhanges von Kriechen und Relaxation bei Normal-beton, Amtliche Forschungs- und Material prüfungsanstalt für das Bauwesen, Heft 139 Otto-Graf-Institut, Universität Stuttgart, 1972.
 - 35) Kommendant, G. J., Polivka, M. and Pirtz, D.: Study of concrete properties for prestressed concrete reactor vessels, Final Report No. UCSESM 76-3 (to General Atomic Company), Dept. of Civil Eng., University of California, Berkeley, 1976.
 - 36) Pirtz, D.: Creep characteristics of mass concrete for Dworshak Dam, Report No. 65-2 (Structural Engineering Lab., University of California, Berkeley, 1968.
 - 37) L'Hermite, R. G. and Mamillan, M.: Influence de la dimension des eprouvtes sur le retrait, *Ann. Inst. Techn. Batiment Trav. Publics* 23, 1970, 5-6.
 - 38) Browne, R. D.: Properties of concrete in reactor vessels, in *Proceedings of the conference on Prestressed Concrete Pressure Vessels*, (Institution of Civil Engineers, London, 1967) pp.11-31.
 - 39) Hannant, D. J.: Strain behavior of concrete up to 95 °C under compressive stresses, *Ibid.* pp.57-71.
 - 40) 太星鎬, 朴起蓬, 野口貴文: 各種養生温度条件下のセメント硬化体の自己収縮及び組織構造の経時変化, *JCI 年次論文報告集*, Vol. 23, No. 2, pp. 793-798, 2001.

(2003.9.25 受付)

MULTI-SCALE CONSTITUTIVE MODEL OF CONCRETE BASED ON THERMODYNAMIC STATES OF MOISTURE IN MICRO-PORES

Yinbang ZHU, Tetsuya ISHIDA and Koichi MAEKAWA

A macroscopic constitutive law specified in the centimeter scale of a referential control volume was proposed by coupling with nano-micro pore structures and thermodynamic status of water in the fine spaces. A solidification theory, in which finite fictitious clusters are formed with the hydration progress, was applied to represent both aging and hardened concrete. Pore water in a cementitious material was classified into several components: condensed water in capillary pores, gel water, adsorbed water, and interlayer water. In the model, each of these components is assumed to play a different role in macroscopic mechanical behaviors according to their intrinsic thermodynamic natures. The proposed model was verified with experimental data under arbitrary couplings of ambient temperature, relative humidity, and sustained external load.