

# 論文 圧縮成形したセメント水和物の段階的クリープ試験

酒井 雄也\*1・上原 真一\*2

**要旨:** 本論文では、セメント硬化体の高圧下での挙動についての理解を深めるため、各セメント水和物を圧縮して成形体とした試料を対象に、段階的に荷重を増加させる段階的クリープ試験を実施した。成形体は、合成エトリンガイト、合成 C-S-H、水酸化カルシウムおよび粉碎した硬化セメントをそれぞれ圧縮成形することで作製した。試験の結果、他のサンプルと比較して、合成 C-S-H のみが顕著に低い剛性や高いひずみ速度を示した。現時点で考えられる可能性として、セメントペーストに圧力が加わった場合、C-S-H が変形して圧出され、他の水和物により構造体が形成され、この構造体の変形に抵抗している可能性を挙げた。

**キーワード:** セメントペースト、合成水和物、段階的クリープ試験、塑性変形、ひずみ速度

## 1. はじめに

コンクリートは土圧<sup>1)</sup>や水圧<sup>2)</sup>、衝撃荷重<sup>3)</sup>など、様々な原因により高い拘束圧を受ける。これまでにコンクリート<sup>4)</sup>やモルタル<sup>6)</sup>を対象に数百 MPa という高い圧力下での変形挙動が検討されてきた。その中で、例えばモルタルでは高圧下で塑性変形する<sup>7)</sup>など、特異な挙動が発現することが報告されている。セメントペーストに関しても、粉碎した後に圧力をかけて成形すると、空隙量が同じであれば粉碎前と同様の力学挙動を示すこと<sup>8)</sup>や、ある程度以上の拘束圧下であれば、ひずみ 10% までマクロな損傷を生じることなく変形しうる<sup>9)</sup>ことが報告されている。また筆者の 1 人はこれまでに、コンクリートを粉碎して得られる粉を圧縮することで、成形体として再生する方法を検討してきており、これまでに、他産業の副産物や炭酸化処理の活用により、20MPa を超える圧縮強度を有する成形体を作製している<sup>10)</sup>。粉碎したコンクリートに圧力をかけると、粒子が塑性的に変形し、粒子同士の接触面積が増大することを確認しており、これにより強度が発現していたものと考えられる。しかしながら、なぜ通常は脆性的なセメント硬化体が、圧力下では塑性的に変形するのか、どの水和物が変形に寄与しているのかなど、不明な点が多いのが現状である。

そこで本研究では、各水和物を圧縮して成形体を作製し、成形体を対象として三軸試験を実施することで、各水和物の圧力下での挙動の理解を試みた。検討においては、通常の応力-ひずみ関係に加えて、ひずみ速度-応力関係も測定した。試験においては、試料間のばらつきによる影響を除去するため、1つの試料に対して段階的

に荷重を増加させることで複数の荷重レベルにおけるデータを取得し、段階的クリープ試験<sup>11)</sup>を実施した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作製

#### (1) セメントペースト

セメントペーストの W/C は 40% とし、普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm<sup>3</sup>、比表面積 3510cm<sup>2</sup>/g）を用いて作製した。使用したセメントの化学組成を表-1 に示す。本論文における三軸試験では、2種類のセメントペースト円柱試料（φ20×40mm）を用いた。1つはコア採取により用意した試料であり、10×10×40cm の角柱を打設し、24 時間後に脱型して材齢 28 日まで水中養生した試料からドリルによりコアを採取した。そして、材齢 2 年まで封緘養生した後に、上下端面を研磨して試験に供した。もう 1 つは、硬化後に粉碎してから圧縮することで作製した成形体である。セメントペーストをビニール袋中に打設して密封した後、材齢 2 日でジョークラッシャーにより、最大粒径が 1cm 以下になるように破碎した。そして密閉容器内で水に浸して材齢 28 日まで水中養生した後に、40°C 相対湿度 (RH) 10% の恒温恒湿槽内で 3 日間乾燥した。その後、ブレンダーにより粒径 600μm 以下に粉碎した後に密閉容器で保管した。材齢 3 か月において、成形中に多少の水分が型枠からしみ出す程度の水道水（粉質量の 15%）を粉末に加え、上下方向から 100MPa で圧縮成形した後、3 日間 40°C 10% RH で乾燥した試料を試験に供した。特に断りがない限り、以上の作業は全て 20°C に制御された室内で実施した。

表-1 使用したセメントの化学組成

Ig. Loss	Insol.	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
2.64	0.06	20.3	5.30	2.95	64.8	0.95	1.74	0.28	0.45

\*1 東京大学 生産技術研究所 講師 工博 (正会員)

\*2 東邦大学 理学部 生命圏環境科学科 准教授 工博

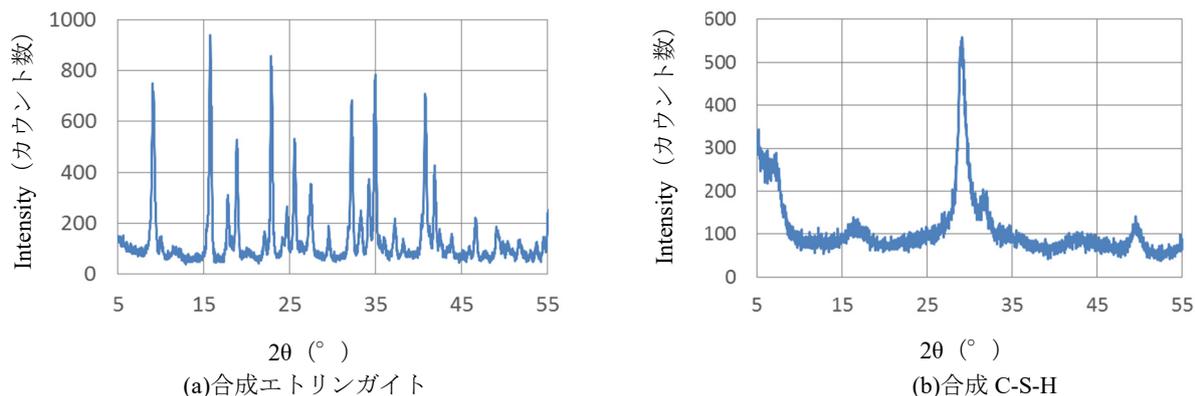


図-1 合成エトリンガイトおよび合成 C-S-H の粉末 X 線回折の結果

## (2) 各種水和物

水酸化カルシウムに関しては、市販の特級試薬を用いた。エトリンガイトは文献<sup>12)</sup>を参考に、以下の手順で合成した。水酸化カルシウムと硫酸アルミニウム 14~18 水和物をモル比 6:1 で混合し、蒸留水を加えた後に 60°C で 3 日間攪拌した。その後、室温で 1 週間静置した後に、蒸留水を用いて洗浄しつつ吸引ろ過して合成物を得た。C-S-H は中村ら<sup>13)</sup>の方法に従って合成した。テトラオルトケイ酸、エタノール、蒸留水、塩酸を 1:4:2:0.02 のモル比で混合した。ここに、CaO/SiO<sub>2</sub> (モル比) が 1.1 になるように水酸化カルシウムの飽和溶液を加え、窒素雰囲気下で 2 日間攪拌した。合成したエトリンガイトおよび C-S-H を XRD で分析した結果を図-1 に示すが、過去に報告<sup>12), 14)</sup>されたプロファイルとピーク位置が一致していることから、合成は適切に行われたものと判断した。

その後、水酸化カルシウムに関しては、成形中に多少の水分が型枠からしみ出す程度水道水(粉質量の 15%)を加えた後、合成エトリンガイトはフィルタープレス後に、上下方向から 100MPa 圧縮成形した後、得られた成形体を 3 日間 40°C10%RH で乾燥し、試験に供した。合成 C-S-H についても同様に圧縮成形後に 40°C で乾燥したところ、成形体が大きく収縮し崩壊した。そのため合成 C-S-H に関しては、合成後に 40°C10%RH で 3 日間乾燥した後に、成形中に多少の水分が型枠からしみ出す程度の水道水(粉質量の 30%)を加えて 100MPa で圧縮成形し、得られた成形体を 3 日間 40°C10%RH で乾燥し、試験に供した。いずれも成形体の寸法は、φ20×40mm であった。また成形体に対して XRD で分析したところ、図-1 と同様のプロファイルが得られた。

## 2.2 三軸試験装置を用いた段階的クリープ試験

### (1) 試験装置と試料のセットアップ

本論文では機械油を媒体として拘束圧を作用させる三軸装置(容器内変形透水試験機)を使用した。試料はステンレス製のスペーサで挟まれた状態で熱収縮チュー

ブ(ポリオレフィン製)により固定した。スペーサには孔が空いており、この孔を通じて試料に間隙圧を作用させることができる。本実験では、孔を大気開放とすることで、試料に間隙圧が作用しないようにした。その後、熱収縮チューブで固定された試料およびスペーサにステンレス製のピストンを連結し、熱収縮チューブで固定した後に針金で締め付けた。熱収縮チューブの端部は瞬間接着剤によりシールした。これらに、荷重変換機が連結したステンレス製の台座を接続した。以上のセットアップを圧力容器に挿入し、軸荷重用アクチュエータを上昇させることで載荷した。試料セットアップの外観と装置の模式図を図-2 に示す。応力は、圧力容器内に挿入した荷重変換機により得られた荷重を、試料の断面積で除すことで求めた。荷重計は圧力容器内にあるため、測定荷重には拘束圧の影響が含まれない。よって、測定荷重を断面積で除して得られる応力は、封圧の影響が含まれていない差応力に相当する。ひずみは、圧力容器下部に設置された変位計により得られた変位を、試料の初期長さで除すことで求めた。測定される変位には試験機の変形による影響も含まれる。そこで、あらかじめ弾性係数が既知な鋼製サンプルを対象に変形試験を行うことで、試験機の剛性(487kN/mm)を算出し、試験機の変形による影響を差し引くことで補正した。図-3 には圧力および荷重の経路を示す。まず試料の半径方向および軸方向に同じ圧力、すなわち静水圧を与え、所定の圧力に達した後に軸応力を増加させることで差応力を与えて試験を実施した。静水圧はいずれのケースも 50MPa とした。試験後、軸応力を減少させて差応力を 0 とした後に静水圧を大気圧に戻した。荷重や変位、静水圧測定のインターバルは 1 秒とした。

### (2) 段階的クリープ試験

ひずみ速度-差応力関係を求めるために、段階的に荷重を増加させるクリープ試験を実施した。変位制御(0.06mm/mim)で荷重を増加させ、所定の荷重に到達後

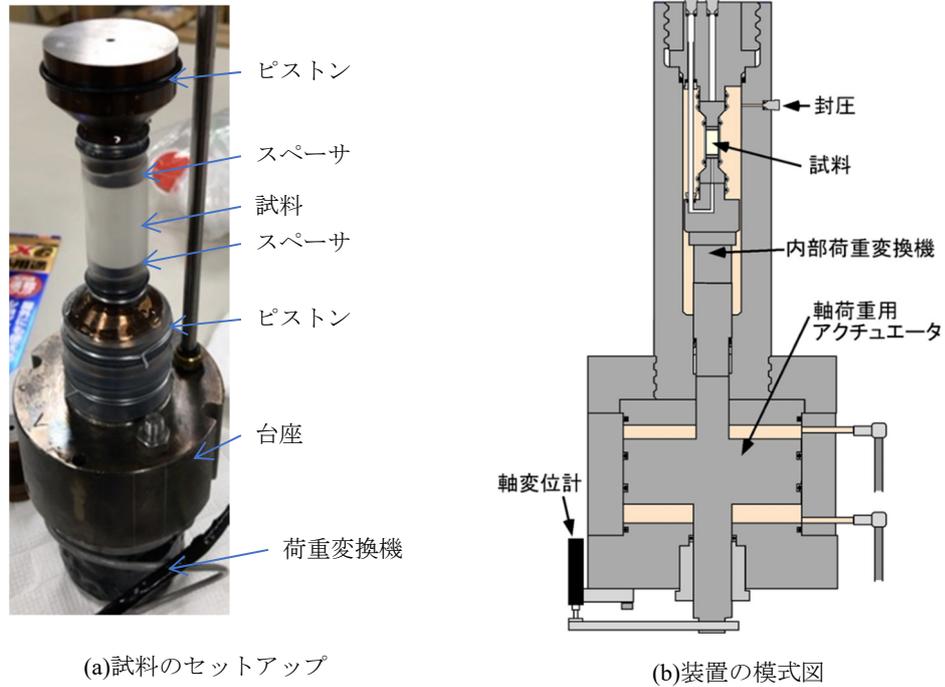


図-2 試料のセットアップと装置の模式図

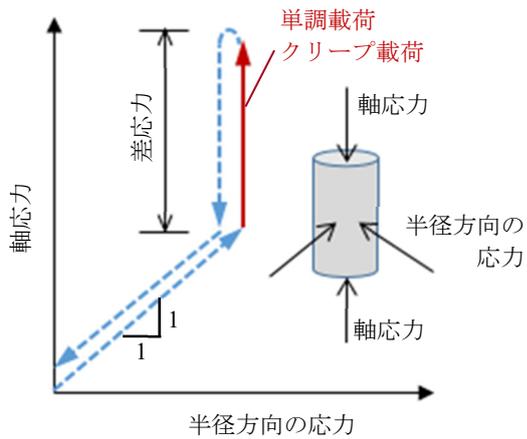


図-3 試料に作用する応力の経路

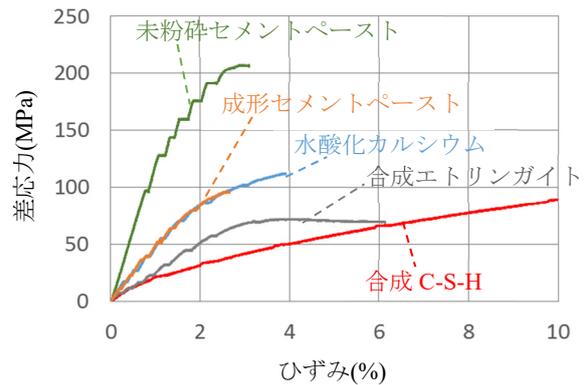


図-4 段階的クリープ試験における差応力-ひずみ関係

に荷重制御に切り替えることで、荷重を維持した。所定の荷重に到達後、ひずみが 0.1%に達するか、荷重の継続時間が 20 分間を経過した時点で荷重を増加させた。荷重を増加させるひずみのインターバルとして、Brantut らは 0.02%以下を提案している<sup>14)</sup>が、今回の試料寸法が小さく、0.02%までのひずみではひずみ速度を正確に取得することが困難であったため、0.1%とした。Zhang and Spiers<sup>15)</sup>の検討を参考に、所定の荷重値に到達した後のひずみが 0.04%に到達するごとに、その時点での傾きをひずみ速度として取得した。ひずみ速度を求めるひずみの値を変化させても、結果には大きく影響しない<sup>9), 15)</sup>。

### 3. 実験結果と考察

三軸試験装置を用いて、拘束圧 50MPa で段階的クリー

プ試験を実施した。得られた差応力-ひずみ関係を図-4 に示す。今回の検討の範囲内では、試験中にピーク応力を示したのは合成エトリンガイトのみであり、他の試料は最大応力に到達する前に試験を終了している。図においては、未粉碎のセメントペーストが最も高いピーク応力を示している。粉碎後に成形したセメントペーストと水酸化カルシウムは、ほぼ同様の挙動を示した。各試料のひずみと各荷重段階に到達してからの時間との関係を図-5 に示す。図より、合成 C-S-H を除く試料で、応力の増加に伴い傾きは増加する傾向にあるが、合成 C-S-H のみが、初期から大きな傾きを示し、応力が増加しても傾きがほとんど変化しないという結果となった。図-6 にはひずみが 0.04%に到達した時点での傾きから求めたひずみ速度と差応力との関係を示す。図の凡例には、

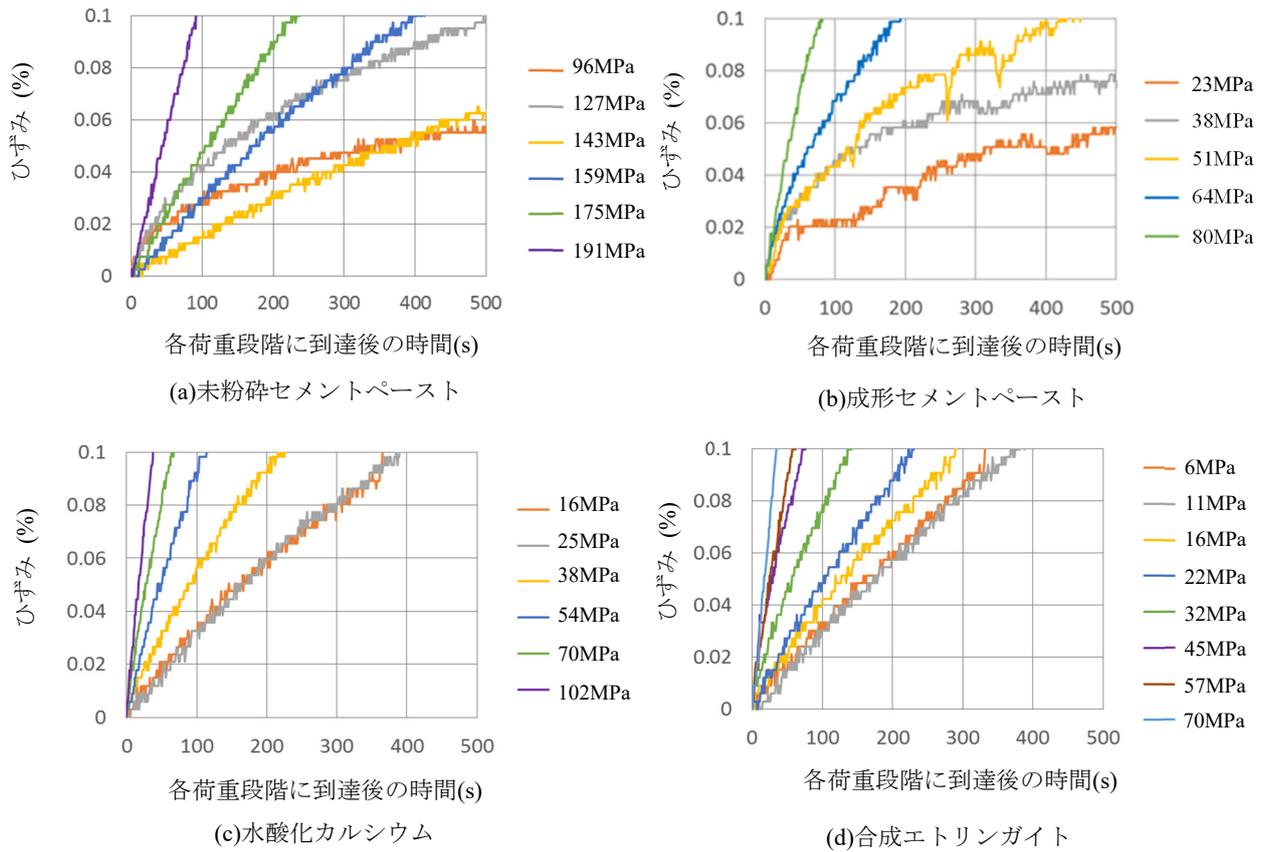


図-5 段階的クリープ試験におけるひずみ-時間関係

直線に近い分布をしている部分を累乗近似し、得られた傾きの値も示している。合成 C-S-H は、差応力が 34MPa 以上では、差応力の増加に伴いひずみ速度が減少するのに対して、他の水和物は差応力の増加によって傾きが上昇しており、こちらの図でも、合成 C-S-H のみが異なる傾向を示した。

岩石<sup>16),17)</sup>や金属<sup>18)</sup>、氷<sup>19)</sup>の分野では、図-6 のようなひずみ速度-応力関係の傾きから、変形機構の分類が行われている。傾きが 2 以上であれば、一般に転位クリープに分類される。ここで転位クリープとは、結晶構造中の線状欠陥である転位の移動が支配的なクリープである。今回の結果は、合成エトリンガイトと水酸化カルシウム

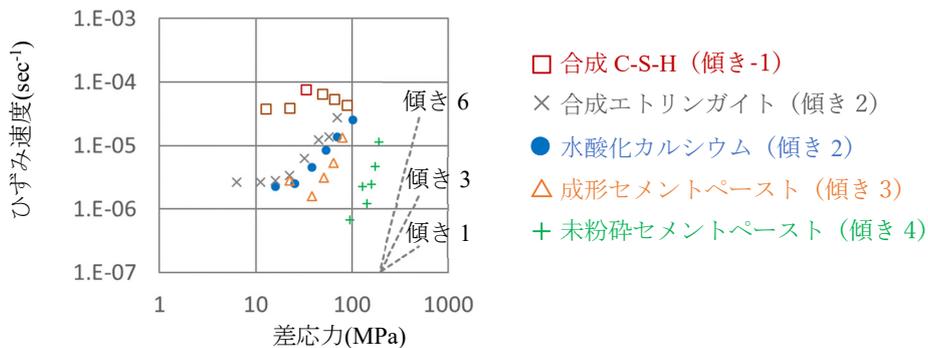


図-6 段階的クリープ試験におけるひずみ速度-差応力関係

およびセメントペーストから作製した成形体は、転位クリーブに分類される結果となった。ただし、ひずみ速度-応力関係の傾きからの機構分類は、一般に空隙率の小さな、もしくは空隙の無い材料に適用されるため、今回の結果から変形機構自体を結論付けることはできない。以上より、ひずみ速度-応力関係の傾きという点においても、C-S-Hのみが異なる挙動を示すものとなった。

C-S-H はセメントペースト体積の 60-70%程度を占めるにもかかわらず、C-S-H 以外の水和物とセメントペーストの挙動が類似している原因は現時点では不明である。考えられる可能性としては、C-S-H はひずみ速度が大きいため、応力下で短時間に圧出され、C-S-H 以外の水和物により構造体が形成されているということが挙げられる。三次元のパーコレーション理論によれば、三次元では少なくとも体積の 16%をある物体が占めれば、その物体同士が連続することが知られている<sup>20)</sup>。今後、さらに検討を行い、構造体の確認や、各水和物の変形メカニズムの解明を進める必要がある。

#### 4. まとめ

本論文では拘束圧下でのセメントペーストや各水和物の変形挙動に関する理解を深めるため、合成したエトリンライトと C-S-H、水酸化カルシウム試薬とセメントペーストを圧縮して成形体を作製し、三軸試験を実施した。得られた知見を以下にまとめる。

- ・ 応力-ひずみ関係とひずみ速度-応力関係を得たところ、合成 C-S-H のみが他の試料とは異なる挙動を示し、低い剛性と高いひずみ速度を示した。
- ・ ひずみ速度-応力関係の傾きに関しても、合成 C-S-H のみが傾きが負になる一方で、他の試料は正の傾きを示した。
- ・ 以上の結果は、C-S-H 以外の水和物と、セメントペーストの挙動が類似していることを示している。その解釈として、応力下では C-S-H が短時間で圧出され、C-S-H 以外の水和物や未水和セメントが構造体を形成し、この構造体が抵抗しているという可能性を指摘した。

#### 謝辞

本研究は積水化学工業株式会社 2016 年度自然に学ぶものづくり研究助成を受けて実施したものである。ここに記して謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) Ortlepp, W. D., Joughin, W. C., Ward, A. K. and Thompson, J. : Reinforcement support of concrete shaft lining in Westonia formation lava in the Ezulwini vertical shaft system, The 6th International Symposium

on Ground Support in Mining and Civil Engineering Construction, 2008

- 2) McCurry, J.: Ocean Spiral: Japanese firm plans underwater city powered by seabed.” The Guardian, 2 May, 17, 2014
- 3) Gran, J. and Frew, D.: In-target radial stress measurements from penetration experiments into concrete by ogive-nose steel projec-tiles, International Journal of Impact Engineering, Vol. 19, No. 8, pp. 715-726, 1997
- 4) Sfer, D., Carol, I., Gettu, R. and Etse, G.: Study of the Behavior of Concrete under Triaxial Compression, Journal of Engineering Mechanics, Vol. 128, No. 2, pp. 156-163, 2002
- 5) Poinard, C., Malecot, Y. and Daudeville, L.: Damage of concrete in a very high stress state: experimental investigation, Materials and Structures, Vol. 43, No. 1-2, pp. 15-29, 2010
- 6) 丹羽義次, 中川浩二: 静水圧下におけるモルタルの挙動について, 土木学会論文報告集, Vol. 185, pp. 43-50, 1971
- 7) 中川浩二: 圧縮応力下でのモルタルの破壊機構と非ぜい性化に関する実験的検討, 土木学会論文報告集, Vol. 220, pp. 83-91, 1973
- 8) Soroka, I. and Sereda, P. J.: Interrelation of hardness, modulus of elasticity, and porosity in various gypsum systems." Journal of the American Ceramic Society, Vol. 51, No. 6, pp.337-340, 1968
- 9) 酒井雄也: 段階的クリーブ試験によるセメントペーストの変形機構の検討, 第 14 回岩の力学国内シンポジウム講演論文集, 2017 (CD-ROM)
- 10) 酒井雄也, Biruktawit Taye TAREKEGNE, 岸利治: 圧力作用によるセメント硬化体の再生と体積変化の制御, 土木学会論文集 E2, Vol. 72, No. 1, pp.32-40, 2016
- 11) Brantut, N., Heap, M. J., Meredith, P. G. and Baud, P. : Time-dependent cracking and brittle creep in crustal rocks: A review, Journal of Structural Geology, Vol. 52, pp. 17-43, 2013
- 12) セメント協会: セメント・セメントコンクリート化学 解説付きデータ集, セメント協会, 2016
- 13) 中村明則, 坂井悦郎, 西澤賢一, 大場陽子, 大門正機: ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン, 硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着, No. 6, pp. 415-420, 1999
- 14) 田中洋介, 佐伯竜彦, 佐々木謙二, 須田裕哉: C-S-H の密度に関する基礎的検討, セメント・コンクリート論文集, Vol. 63, No. 1, pp. 70-76, 2009

- 15) Zhang, X. and Spiers, C.J. : Compaction of granular calcite by pressure solution at room temperature and effects of pore fluid chemistry, *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, Vol. 42, pp. 950-960, 2005
- 16) Bürgmann, R. and Dresen, G. : Rheology of the Lower Crust and Upper Mantle: Evidence from Rock Mechanics, Geodesy, and Field Observations, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, Vol. 36, pp. 531-567, 2008
- 17) 唐戸俊一郎 : 地球物質のレオロジーとダイナミクス, 共立出版, 2011
- 18) 佐藤英一, 山田智康, 田中寿宗, 神保至 : 結晶構造による金属・合金の室温クリープ現象の分類, *軽金属*, Vol. 55, No. 11, pp. 604-609, 2005
- 19) 久保友明 : 氷天体物質の流動物性, *日本惑星科学会誌*, Vol. 16, No. 1, pp. 13-23, 2007
- 20) Scher, H. and Zallen, R. : Critical density in percolation processes, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 53, No. 9, pp. 3759-3761, 1970