論文　セメントペーストの力学特性に及ぼす前処理方法の影響に関する実験的検討

三浦　泰人[*1]・中村　光[*2]・山本　佳士[*3]

要旨：本研究は，調湿処理や水和停止処理といった前処理がセメントペーストの力学特性に及ぼす影響を評価するための基礎的な実験を行った。異なる相対湿度環境にて調湿処理を行う前に水和停止処理をする基本ケースと水和停止なしのケースとを設け，調湿処理後に 3 点曲げ試験を行って力学特性を同定した。その結果，基本ケースでは曲げ強度は相対湿度の低下に伴い最大 450%増加するが，水和停止なしのケースでは基本ケースと比較して力学特性が低下することを確認した。この力学特性の差異は水和停止の有無に起因すると推察した。

キーワード：セメントペースト，調湿処理，水和停止処理，曲げ強度，弾性係数

1. はじめに

セメント系材料は Ca 溶脱や硫酸劣化などの化学的侵食によって変質することが広く知られている [1)]。化学的侵食は，外部環境の影響を受けて固液相の熱力学的平衡が乱されることによって，溶解・沈殿反応が生じると考えられている。例えば，Ca 溶脱は液相中の Ca イオンが外部へと流出することによって，固液相の平衡状態が乱されることで, 水酸化カルシウムの溶解や C-S-H 中の Ca の非調和溶解が生じて空隙率が増加する。これが連続的に生じることで表層から深部へと徐々に劣化が進んでいく。また，化学的侵食が生じると固相の変質に伴って力学特性が変化することを確認した研究報告[例えば，2), 3)]がある。化学的侵食による固相の変質と力学特性の変化を関連付けることができれば，化学的侵食により劣化した構造物の構造性能予測がより高精度に行うことができ，この工学的意義は大きいものと考える。

著者は，これまで 5mm 厚のモルタルの薄片供試体による浸漬試験を行い, Ca 溶脱や硫酸劣化を生じさせた後に力学試験を行うことで，化学的侵食により劣化した後の力学特性の変化を同定してきた [4), 5)]。この実験結果を基に，水和物量や空隙率の変化と力学特性の変化を関連付けた力学モデルの開発を試みた [6)]。しかしながら，いくつかの課題が残されていた。一つは，平均化領域の設定である。前述のように化学的侵食は表層から劣化が進展するので断面内には劣化度の分布が生じる。このように劣化した供試体を用いて実験的に力学特性を同定することから，劣化度の分布が力学特性にどの程度の影響を与えているか判断することが困難であるとともに，力学モデルの構築にあたり水和物量，空隙率，力学特性を平均化可能であるかといったことが不明瞭になってしまう可能性がある。二つ目は，力学試験時の供試体の含水状態の影響である。例えば，丸山ら [7)]はセメントペーストを対象として相対湿度（RH）を変化させた時の力学特性の変化を同定し，乾燥に伴う C-S-H 中の水と C-S-H の凝集構造の変化によって大きく曲げ強度が変化することを示している。したがって，浸漬実験後の劣化した供試体の調湿処理や水和停止処理によって力学特性が強く影響を受ける可能性があり，固相の変質による力学特性の変化以外の要因で力学特性が変化している可能性がある。

本研究では，後者の影響に着目して， 調湿処理や水和停止処理といった前処理がセメントペーストの力学特性に及ぼす影響を評価するための基礎的な実験を行った。

2. 実験概要

本実験では，薄片のセメントペーストを用いて養生後の調湿処理と水和停止処理を組み合わせたいくつかの前処理を行った後に 3 点曲げ試験を行うことで，前処理方法がセメントペーストの力学特性に及ぼす影響を評価した。以下に，実験の概要を示す。

2.1 使用材料

本実験では水セメント比の異なるセメントペーストを作製して実験に使用した。使用したセメントは，普通ポルトランドセメント（化学分析用セメント標準物質，セメント協会）である。その化学組成を**表－1** に示す。水セメント比は，0.4，0.5，0.6 の 3 水準である。打設では，材料分離を防ぐために注水からブリーディング水がみられなくなるまで 30 分おきに練返しを行った。その後，5×10×250mm の型枠にセメントペーストを打込み，1 日後に脱型し封緘養生にて所定の養生期間まで 20±1℃の環境に静置した。養生期間は 4，8，16 週間とし，養生

*1 名古屋大学大学院　工学研究科土木工学専攻助教　工博　(正会員)
*2 名古屋大学大学院　工学研究科土木工学専攻教授　工博　(正会員)
*3 名古屋大学大学院　工学研究科土木工学専攻准教授　工博　(正会員)

終了後に 5×10×60mm に切断し，これを 3 点曲げ試験に用いた。なお，同一条件のサンプル数は 4 体である。

2.2 水和停止処理と調湿処理の概要

表－2 に実験ケースの一覧を示す。本実験では，2 種類の前処理方法を養生後のセメントペーストに行った。基本ケースとして，養生後に水和停止処理を行ってセメントペースト中の水分を除去した後に，6 種類の RH の環境に静置して調湿処理を行って 3 点曲げ試験を行った。また，乾燥の影響を評価するために，水和停止なしケースとして，水セメント比が 60%のセメントペーストを対象として，養生後に水和停止処理を行って RH20%の環境で調湿処理をした後に，再度吸水させてセメントペーストを湿潤状態にし，RH20%の環境で調湿処理を行って 3 点曲げ試験を行った。基本ケースは，調湿中のセメントペースト内の水分が蒸発する過程で乾燥収縮による影響が生じると考え，その影響を水和停止処理によって予め低減させることを想定したケースである。水和停止なしケースは，湿潤状態のセメントペーストをそのまま調湿処理させることで，乾燥収縮による影響が生じることを想定したケースである。以下に，本実験で用いた水和停止処理と調湿処理の方法を示す。

(1) イソプロパノールによる水和停止処理

イソプロパノールによる溶媒交換による水和停止処理を実施した。5×10×60mm の供試体を 5 倍以上の体積のイソプロパノールに 30 分浸漬させ，濾過装置により余分な溶媒を除去する。この一連の処理を 2 回繰り返した後に 24 時間真空引きをしてイソプロパノールを蒸発させた。この処理法の詳細は既往の文献 [8), 9)]を参照されたい。

(2) 飽和塩溶液による調湿処理

6 種類の飽和塩溶液を用いて所定の RH の環境を作製し，そこに供試体を静置した。飽和塩溶液と対応する RH の既往の結果 [10)]を**表－3** に示す。本実験で測定した RH と既往の結果に差異が生じたため，これ以降は本実験の実測値の RH の値を用いて議論を進めることとする。なお，実測値の RH はそれぞれ 95，75，48，30，20%（誤差±2%）であった。調湿処理中の各供試体の質量変化を計測し，その質量変化が±0.0005g/day 以下になった時点で調湿処理を終了した。なお，調湿中の供試体の質量変化は，同一条件の 4 体の全ての供試体に対して行い，その平均値によって質量変化を評価した。また，供試体の水和停止後の質量は 6g 程度である。

2.3 3 点曲げ試験の概要

調湿処理後の厚さ 5mm，幅 10mm の供試体を用いて 3 点曲げ試験を行った。スパンは 50mm，載荷速度は 0.0005mm/sec である。3 点曲げ試験後の荷重－変位関係

表－1　セメントの化学組成

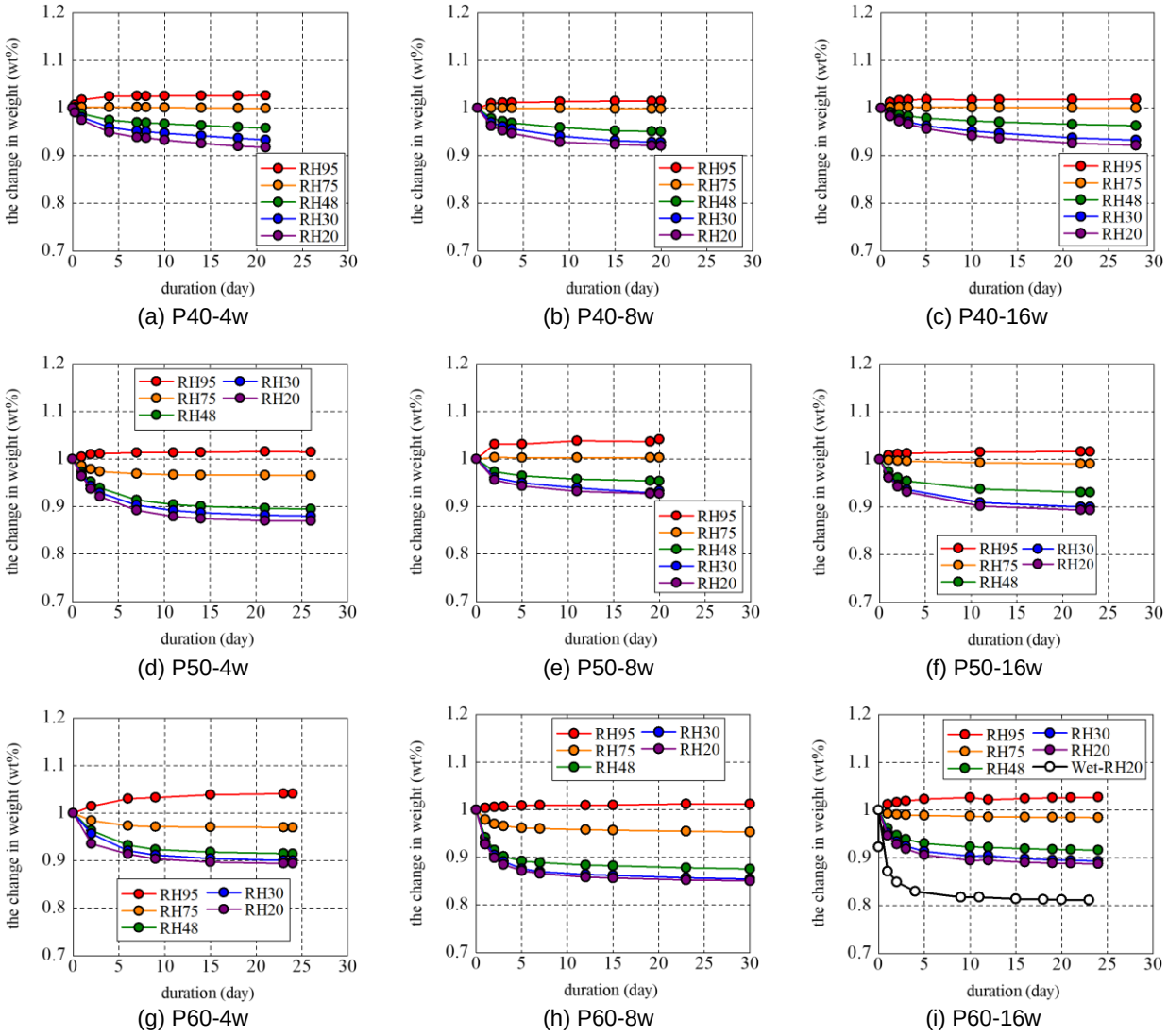
ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
2.70	19.90	5.31	2.56	64.55	1.52	1.76	0.29	0.44

表－2　実験ケースの一覧

No.	W/C	養生期間(週)	前処理	水和停止処理	調湿処理	供試体数
P40-4w-RH	40%	4	基本ケース	○	封緘養生直後，RH95，75，48，30，20%	4体
P40-8w-RH		8				
P40-16w-RH		16				
P50-4w-RH	50%	4				
P50-8w-RH		8				
P50-16w-RH		16				
P60-4w-RH	60%	4				
P60-8w-RH		8				
P60-16w-RH		16				
P60-16w-WetRH20	60%	16	水和停止なしケース	×	RH20%	

表－3　飽和塩溶液と相対湿度の対応

飽和塩溶液	LiCl	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	KNO_2	NaCl	K_2CrO_4	$NH_4H_2PO_4$
RH(%)	11.1	32.9	48.6	75.5	86.5	92.9



(a) P40-4w　(b) P40-8w　(c) P40-16w

(d) P50-4w　(e) P50-8w　(f) P50-16w

(g) P60-4w　(h) P60-8w　(i) P60-16w

図－1　調湿処理中の質量変化割合

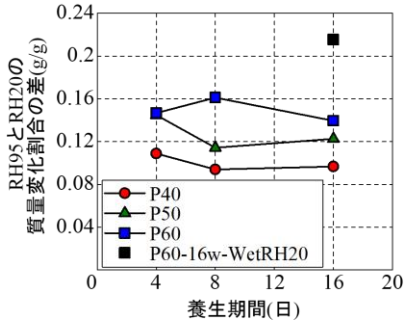
から曲げ強度と割線弾性係数を算出した。なお，調湿処理から 3 点曲げ試験の間に供試体の乾燥状態が変化することが懸念されたことから，所定の RH の環境から 1 体ずつ取り出し，直ちに 3 点曲げ試験を行った。

3. 実験結果

3.1 調湿中の質量変化

図－1 に水セメント比と養生期間ごとの調湿中の質量変化割合の経時変化を示す。なお，4 体の供試体の質量変化の平均値を示しており，同一条件下の結果のばらつきは非常に小さいものであった。全体的な傾向として，基本ケースの水和停止後の質量変化割合は，RH が小さくなるほど質量減少量が大きくなり，乾燥に伴う供試体内部の水分が減少していることがうかがえる。また，水セメント比 40，50%では，RH75 の質量変化が非常に小さいことから，水和停止後の供試体中の含水状態としては RH75 の含水状態と同程度であると考えられる。一方で，水セメント比 60%のケースでは，水和停止後の含水状態は RH95 と RH75 の間の含水状態と同程度と考えられる。これは，水セメント比による違いから生じた差異というよりは，より水分の多い水セメント比 60%のケースでは，同じ条件で水和停止処理をした場合，イソプロパノールとの溶媒交換が完全に行われていなかった可能性があると考えている。

ここで，**図－2，3** に示すように RH95 と RH20 の最終的な質量変化割合の差と各ケースにおける最大の質量変化速度に着目して考察する。なお，水和停止なしのケースの RH95 と RH20 の最終的な質量変化割合の差は，基本ケースの P60-16w-RH95 と水和停止なしケースの P60-16w-WetRH20 の質量変化割合の差から算出した。また，最大の質量変化速度は，全てのケースで調湿処理 1 日目の質量変化であった。RH95 と RH20 の質量変化割合の差（**図－2**）をみると，水セメント比が大きくなるほどその差が大きくなり，全体的な傾向として養生期間が増加するほど低下する傾向が確認できる。これは，水セメント比が小さく，養生期間が増加するほど水和に伴って空隙の量が低下し，水分を取り込むことのできる容量が減少することによって生じたものと考えられる。水和停止なしのケースをみると質量変化割合の差は他のケースの養生 16 週のそれの 2 倍程度であった。これは調湿処理前で湿潤状態であることで大きな質量変化が生じたものと考えられる。次に，調湿処理 1 日目までの質量変化速度と RH の関係（**図－3**）をみると，いずれのケースにおいても RH が大きくなるほど低下する傾向があり，水セメント比 40，50%のケースでは養生期間ごとの差が少ないことが確認できる。一方で，水セメント比 60%のケースでは，養生期間ごとの差が大きく一貫した傾向がみられないことから，前述したとおり水和停止処理が完全に行われなかった可能性があると考えられる。高水セメント比においては，水和停止処理の回数や浸漬時間を増やすなどの対応が必要であると考えられる。水和停止なしのケースでは，基本ケースの P60-16w-RH20 と比較して 2 倍以上の質量変化速度であることがうかがえる。



図－2　養生期間と質量変化割合の差

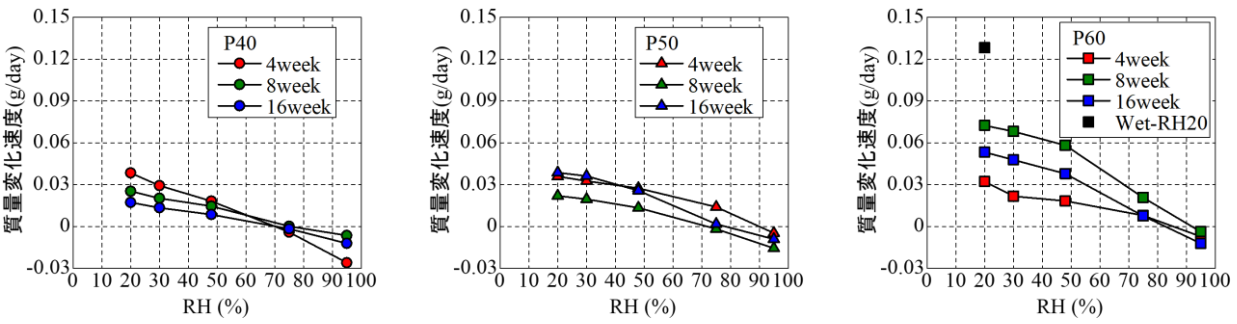
3.2 力学特性の変化

曲げ試験から得られた曲げ強度の変化を**図－4** に示す。なお，封緘養生後の値を RH が 100%の位置に表記している。基本ケースに着目すると，全体的な傾向として，RH が低下するにつれて曲げ強度は増加する傾向があり，封緘養生後の曲げ強度は RH75 と RH95 の曲げ強度の間に推移した。養生期間の増加に伴う強度増加は，ばらつきが大きく明確な傾向はみられなかった。また，水セメント比が大きくなるにつれて，全体的に RH と曲げ強度の関係が低下することが確認できる。RH95 に対する RH20 の曲げ強度の増加率は，水セメント比 40%の養生 4，8，16 週で 269，284，450%，水セメント比 50%の養生 4，8，16 週で 179，265，325%，水セメント比 60%の養生 4，8，16 週で 259，360，418%であった。これらの曲げ強度と RH の関係は既往の研究 [6]と概ね同様の傾向であった。一方で，水和停止なしケースに着目すると，P60-16w-RH20 の曲げ強度と比較して 45%であった。

次に，弾性係数の変化を**図－5** に示す。基本ケースに着目すると，水セメント比 40%のケースでは RH の低下に伴って若干増加することが確認できるが，水セメント比 50，60%のケースでは RH の低下に伴って大きく変化する傾向はみられなかった。曲げ強度と RH の関係と比較すると，弾性係数については RH の影響は小さい結果となった。また，全体的な傾向として，養生期間の増加に伴って若干増加し，水セメント比が大きくなるにつれて低下することが確認できる。これらの傾向は既往の研究 [6]と同様の傾向であった。一方で，水和停止なしケースに着目すると，P60-16w-RH20 の弾性係数と比較して 60%であった。

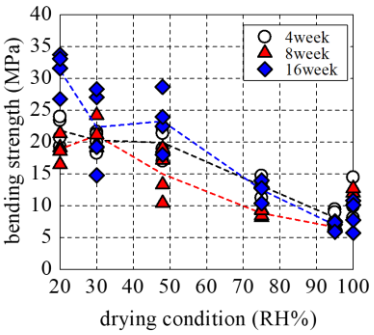
4. 考察

本実験結果から，前処理方法の違い，すなわち，調湿

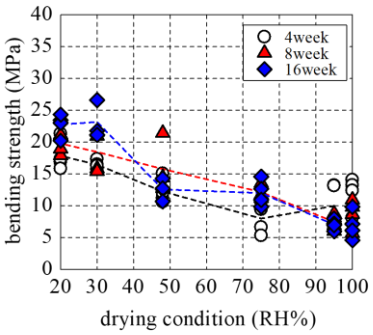


(a) P40　　(b) P50　　(c) P60

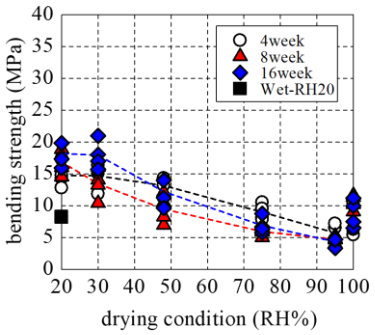
図－3　RH と質量変化速度の関係



(a) P40

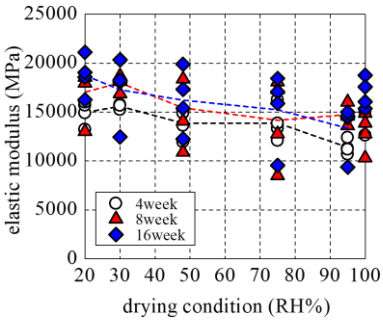


(b) P50

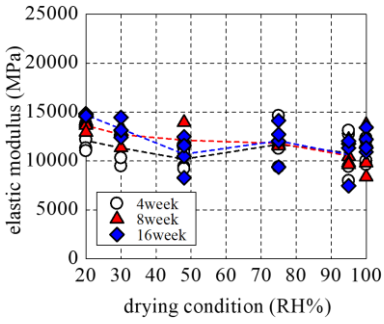


(c) P60

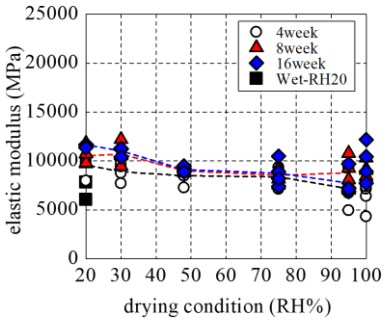
図－4　RH と曲げ強度の関係



(a) P40



(b) P50



(c) P60

図－5　RH と弾性係数の関係

処理前に水和停止処理をするかしないかで，曲げ強度と弾性係数が大きく低下する結果となった。この差を調湿中の質量変化から考察する。まず，**図－2，3** に示した通り，P60-16w-RH20 の RH95 と RH20 の質量変化割合の差および質量変化速度は，P60-16w-WetRH20 のそれよりも，それぞれ 2 倍程度大きかった。これは，RH20 の環境において乾燥による供試体中の水分損失量が，水和停止しない方が大きく，かつ，早かったという結果となる。湿潤状態から急速に多量の水分が失われることで曲げ強度が低下する要因は，乾燥収縮の影響による可能性が考えられる。微視的視点でみると，乾燥過程のセメントペースト中の細孔に気液界面が生じ，形成されたメニスカスにおいて表面張力による負圧が発生し，乾燥収縮ひずみが発生している[11]と考えられる。これは，細孔が水で満たされているほど乾燥過程においてメニスカスが発生する頻度が多くなると予想されることから，P60-16w-WetRH20 では乾燥収縮による影響が顕著であった可能性がある。

このことから，化学的侵食によって劣化するセメント材料の力学特性を同定する場合に限らず，セメントペーストの力学特性を同定する場合の適切な前処理方法として，予め水和停止処理を施すことで供試体内部の水分を低下させて質量変化速度を減じた上で，乾燥条件を統一する必要があるといえる。

5. まとめ

本研究では，化学的侵食によって劣化するセメント材料の力学特性を同定する上で適切な前処理方法を実験的に検討した。得られた知見を以下に示す。

(1) 調湿処理を行う前に水和停止処理を行わなかった場合，水和停止を行った場合と比較して，質量変化速度が 2 倍以上大きい結果となった。

(2) 曲げ強度は RH が低下するにしたがって増加する傾向があり，その増加率は RH95 のものと比して 325～450%であった。また，弾性係数は曲げ強度と比較して RH の影響は小さいことを確認した。

(3) 水和停止処理を行わなかったケースの曲げ強度および弾性係数は，水和停止を行ったケースと比較して，それぞれ 45，60%であった。

(4) 調湿処理前に水和停止を行わなかったケースの方が乾燥収縮の影響が大きくなると予想されることから，水和停止を行わなかったケースにおける力学特性の低下は乾燥収縮による影響であると推測した。

(5) セメントペーストの力学特性を同定する場合の適切な前処理方法として，予め水和停止処理を施すことで供試体内部の水分を低下させて質量変化速度を減じた上で，乾燥条件を統一して力学試験を実施する必要性を示した。

謝辞

本研究は，日本学術振興会科学研究費助成事業者若手研究費助成事業若手研究の助成を受けて行われたことを付記し，ここに謝意を表す。

参考文献

1) 土木学会：セメント系構築物と周辺地盤の化学的相互作用研究小委員会（345 委員会）成果報告書，コンクリート技術シリーズ 103，2014
2) Carde C. and Francois R.: Modelling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement pastes, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 21, pp.181-188, 1999
3) Jebli, M. Jamin, F. Pelissou, C. Malachanne, E. and Garcia-Diaz, E.: Leaching effect on mechanical properties of cement-aggregate interface, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 87, pp.10-19, 2018
4) 三浦泰人，佐藤靖彦：メソスケールでの Ca 溶脱により変化するモルタルの力学的性質と物理化学的性質の関係性評価，コンクリート工学論文集，Vol.25, pp.109-118，2014
5) 三浦泰人，佐藤靖彦，中村光：硫酸劣化したモルタルのセメントの水和組織の変質と準微視的力学的性質との関係，コンクリート工学論文集，Vol.26, pp.1-9，2015
6) 三浦泰人：セメント系複合材料の準微視的化学―力学連成解析システム，博士論文，2015
7) Maruyama, I. Nishioka, Y. Igarashi, G. and Matsui, K.: Microstructural and bulk property changes in hardened cement paste during the first drying process, *Cement and Concrete Research*, Vol. 58, pp.20-34, 2014
8) Zhang, J. Scherer, G.W.: Comparison of methods for arresting hydration of cement, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, pp.1024-1036, 2011
9) Scrivener K., Snellings R. and Lothenback B.: A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, *CRC Press*, pp.184-188, 2016
10) 西川介二：一定の湿度を与える飽和塩溶液，林業指導所月報，96 号，pp.17-23，1960
11) Powers T.C.: Mechanisms of shrinkage and reversible creep of hardened cement paste, *Proceedings of the international symposium of the structure of concrete and its behavior under load*, Cement and Concrete Association, London, pp.319-344, 1965