

論文 NaCl 溶液に浸漬させたセメントペーストおよびモルタルの力学特性

三浦 泰人*1・佐藤 靖彦*2

要旨: 本論文において、NaCl 溶液へのセメントペーストおよびモルタルの 1.5 ヶ月間の短期間浸漬実験を行った後、3 点曲げ試験および化学分析を行った。すなわち、曲げ試験から得られた荷重変位関係から逆解析により引張軟化曲線を同定し、化学分析による供試体の劣化状態の評価と両者の関連性評価を試みた。その結果、水和物の減少に伴う、セメントペーストとモルタルの引張強度、弾性係数、破壊エネルギーの変化を捉えることができた。

キーワード: 水和物, 溶脱, 引張強度, 弾性係数, 破壊エネルギー

1. はじめに

淡水・海水に接する環境にあるコンクリートは溶脱現象によるセメント硬化体中の水和物が減少するという事例が報告されている¹⁾。溶脱現象は CH (水酸化カルシウム) と CSH (カルシウムシリケート水和物) がイオン濃度差により外部溶液へと溶出する現象であり、CH の溶脱後に CSH の溶脱が進行することが知られている¹⁾。一般に、溶脱は進行速度が比較的緩慢な劣化現象と知られているが、NaCl 溶液に浸漬された場合、溶脱が促進される²⁾。また、積雪寒冷地において凍結防止剤などに使用されている NaCl や CaCl₂ を含む溶液においても同様の事例が報告されている²⁾。さらに、凍結融解による劣化は、塩化物イオンの作用下では激しくなることも知られている³⁾。溶脱による力学特性評価として、一方では、人工的に溶脱させた供試体の圧縮強度への影響は無いという報告³⁾、他方では、小さな供試体を用いた場合では強度の低下がみられる⁴⁾という報告があり、溶脱による力学特性への影響の統一的理解は得られていない。

劣化した材料の力学特性を考える上では、どのような平均化領域を設定するかが重要となる。本研究では、久田らの研究⁵⁾を参考にして、メソスケールの供試体(厚さが 5mm の薄片供試体)を用い、溶脱後の引張特性の変化に着目することにした。すなわち、浸漬後の曲げ試験を行い、得られた荷重 - 変位曲線から引張軟化曲線を同定し、引張強度、弾性係数、破壊エネルギーを求めるとともに、化学分析により水和物量の変化を調べ力学特性と水和物との関連性について検討した。

劣化による力学特性の変化を評価・予測することの意義は極めて高い。著者らは、その手法として、コンクリートを骨材とモルタルからなる複合材料として捉えたメソスケール解析法^{6,7,8)}を用いることを考えている。本研究はその基礎を形作る研究と位置付けられる。

2. 実験概要

本実験では、NaCl 溶液における最大 1.5 ヶ月間の浸漬実

験を行った。浸漬実験後、3 点曲げ試験を行い、その荷重変位関係から引張軟化曲線の同定を試みた。また、力学試験後に化学分析により CH と CSH の定量化を行った。以下に実験の概要を示す。

2.1 実験変数

実験変数を浸漬期間と供試体の種類とした。本実験において着目している水和物量と力学特性との関係性を評価する上で、供試体中の水和物量を段階的に損失させることが肝要であり、浸漬期間を 0, 5, 10, 15, 30, 45 日間と段階的に設けることでそれを試みた。また、骨材の有無の影響を調べるためにセメントペーストとモルタルを実験対象とした。実験結果の信頼性を高めるために、同一条件の供試体数を 6 体とした。

2.2 実験条件

(1) 供試体条件

使用するセメントは早強ポルトランドセメントとし、ともに AE 剤は使用していない。セメントペーストとモルタルの W/C は 0.5 であり、モルタルの水:セメント:砂の割合は、0.5 : 1 : 3 とした。なお、細骨材には 1.7mm のふるいを通したものを使用した。浸漬用の供試体作製は、40×40×160mm³ の角柱供試体の中でブリーディングの影響が少ないと思われる供試体中心部から厚さ 5mm、長さ 70mm、幅 30mm の供試体を切り出して作製した。浸漬供試体は浸漬開始まで温度 20°C、湿度 85% の恒温湿環境槽にて保管した。

(2) 浸漬環境

本実験では海水の主要な溶存イオンであるナトリウムイオンと塩化物イオンを用いた溶液を浸漬溶液とした。溶液は粉末状の NaCl とイオン交換水によって、塩化物イオン量が 10g/L と海水の 3 分の 1 程度になるように浸漬溶液を作製した。容器は全容量 500ml のポリ容器を用い、一つの容器に一体の浸漬供試体を投げ、一様に溶液に接するように耐腐食性の糸を用いて浸漬した。なお、実験は静水状態で温度を 20°C と一定に保つ環境下で行った。また、塩化

北海道大学工学研究科維持管理システム工学研究室 大学院生 (正会員)
北海道大学工学研究科維持管理システム工学研究室 准教授 工博 (正会員)

物イオンの影響による水和物の溶脱現象促進効果によって、浸漬初期に溶脱の停滞が危惧されたため、本実験では溶液の交換を5日ごとに行った。この日数は、同一条件下での予備実験において、供試体浸漬後、3日ほどで溶液のpHの上昇が停滞することを把握した上で決定した。

2.3 分析項目

(1) 曲げ試験

本研究では、引張軟化曲線を同定することを目的とし、供試体による3点曲げ試験を行った(写真-1(a)参照)。支点と荷重点直下に1μmまで測定可能なLVDT(リニア可変差動トランス)を設置し、載荷速度は1μm/sとした。また、ひび割れを供試体中央に発生させるようにするために、写真-1(b)に示すように浸漬供試体の中央の両側に切り欠きを1mm程度加えた。なお、本研究では、浸漬供試体のサイズの差異(切断時の誤差)を考慮するために、曲げ応力-変位関係としてまとめた。曲げ応力は次式により求めた。

$$\sigma = \frac{3PL}{4bh^2} \quad (1)$$

ここに、 P : 荷重(N)、 L : スパン長(50mm)、 b : 幅(30mm)、 h : 厚さ(5mm)である。

(2) 化学分析

NaCl 溶液に浸漬したセメントペーストおよびモルタルにおいて水和物の損失量を測定した。着目した水和物はCHとCSHとした。本実験では、曲げ試験後の供試体を、ボールミルにより40μm以下の大きさに粉末化し、TG-DTA(示差熱重量同時測定装置)により供試体中のCH量を、重液分離法とサリチル酸メタノール法⁹⁾によりCSH量を測定した。

3. 逆解析による引張軟化曲線の同定

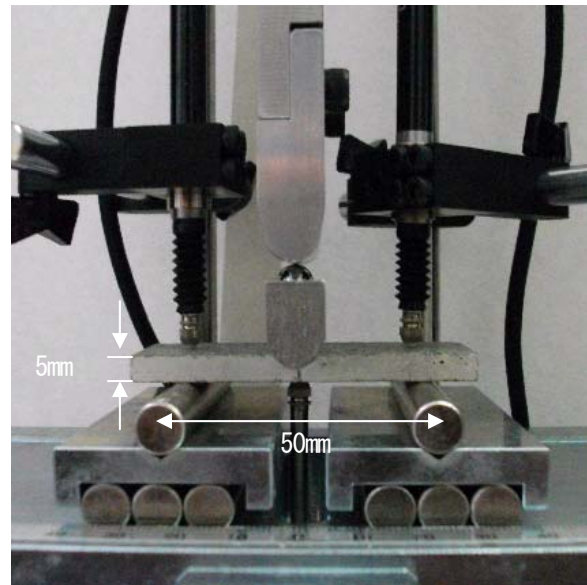
引張軟化曲線の同定に使用した解析プログラムは、「多曲線近似解析法による引張軟化曲線の推定」¹⁰⁾である。このプログラムは、曲げ試験によって得られた荷重-変位曲線を用いた逆解析により、割線弾性係数、引張強度、引張軟化曲線を同定するものである。また、本研究では、引張軟化曲線から破壊エネルギーを算出している。具体的には、逆解析により得られた引張軟化曲線に囲まれる面積を破壊エネルギーとした。

4. 実験結果

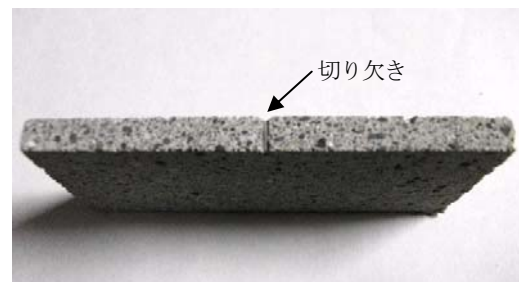
4.1 力学特性の推移

曲げ試験及び解析から得られた、最大曲げ応力、割線弾性係数、引張強度における浸漬期間ごとの推移を図-1, 2, 3に示す。

まず、図-1に着目する。最大曲げ応力は、セメントペ



(a) 曲げ試験状況



(b) 供試体中央部の切り欠き

写真-1 曲げ試験環境

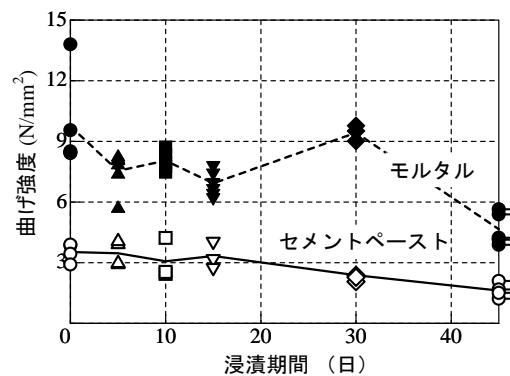


図-1 曲げ強度の経時推移

ースト及びモルタルともに浸漬45日で50%程度減少している。セメントペーストが各浸漬期間において段階的に減少しているのに対し、モルタルは浸漬30日まで明らかな減少はみられないが、浸漬45日において急激に減少していることが分かる。

次に、図-2に着目する。解析によって算出された割線弾性係数は、強度低下がみられたセメントペーストでは浸漬30日以降において明らかな弾性係数の低下がうかがえる。同様にモルタルの浸漬45日において低下しているといえる。なお、浸漬開始時において円柱供試体を用いた圧

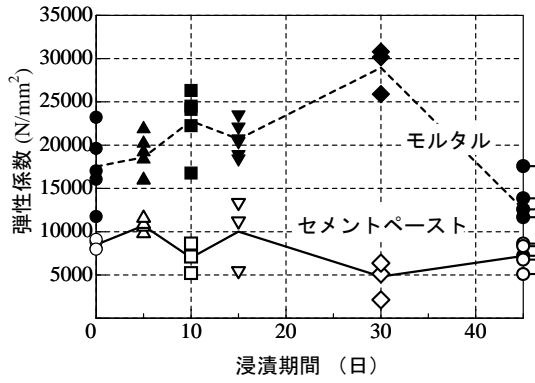


図-2 弾性係数の経時推移

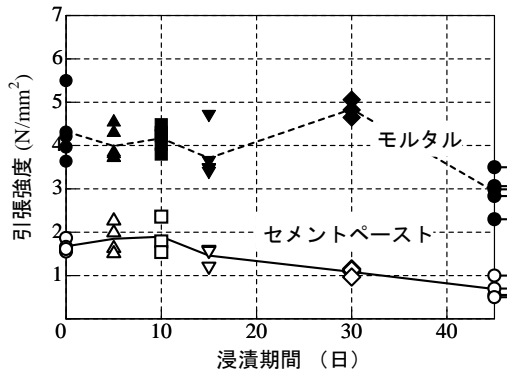


図-3 引張強度の経時推移

縮試験から弾性係数を求めた結果、セメントペーストは 11289 N/mm^2 、モルタルは 24394 N/mm^2 であった。

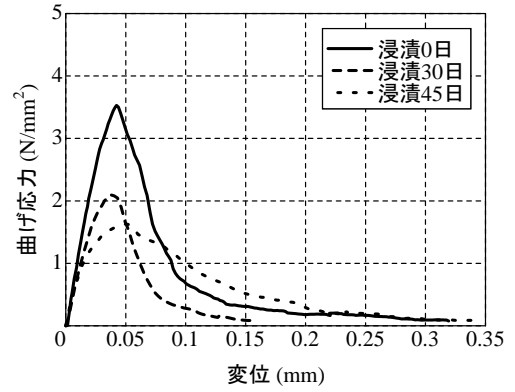
最後に、図-3に着目する。解析によって算出された引張強度は、最大曲げ応力とほぼ同様な推移であった。浸漬45日において、セメントペーストでは浸漬0日に対して50%程度、モルタルでは25%程度低下した。

本実験で使用した浸漬供試体による曲げ試験から、劣化していると考えられる浸漬45日の供試体では、セメントペースト、モルタルともにいずれの力学特性において明らかな低下が確認できた。

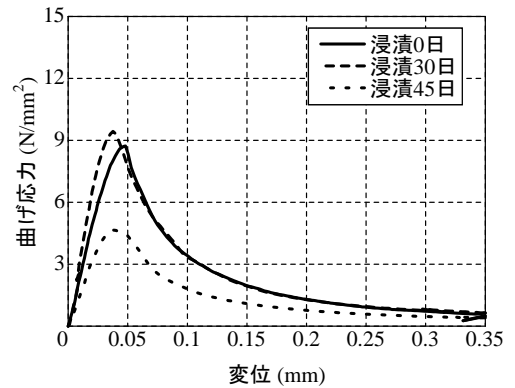
4.2 曲げ応力 - 変位曲線

浸漬0, 30, 45日の曲げ応力 - 変位曲線の平均を図-4に示す。

セメントペーストは、最大曲げ応力付近の曲線の形状が鋭角であったのが、浸漬期間が進むにつれて全体として曲線が緩やかになった。浸漬45日のセメントペーストの断面を写真-2に示すが、厚さ約1mmの領域が変色していることが明らかである。この変色域は、溶脱による劣化が引き起こされている領域であると考えられ、劣化したことの影響が曲げ応力-変位曲線に現れたものと考えられる。一方、モルタルは、浸漬45日において最大曲げ応力の低下がみられるが、弾性域・軟化域ともに著しい形状の変化はみられなかった。また、ひび割れ面ではセメントペーストのような鮮明な劣化部はみられなかった。

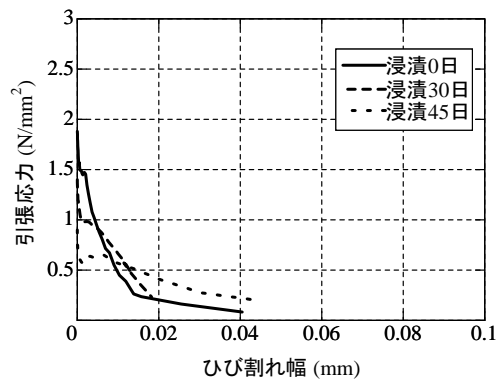


(a) セメントペースト

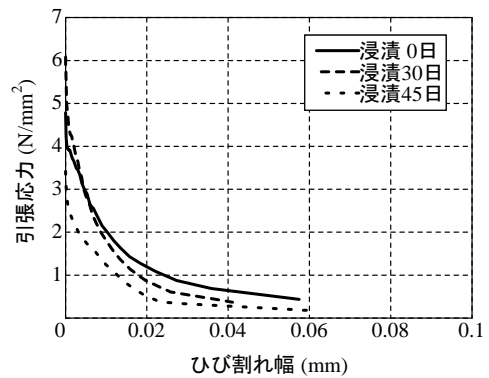


(b) モルタル

図-4 応力-変位曲線



(a) セメントペースト



(b) モルタル

図-5 引張軟化曲線の経時推移

4.3 引張軟化曲線

逆解析によって得られた浸漬0, 30, 45日の引張軟化曲線の平均を図-5に示す。

浸漬前(浸漬0日)に着目すると、セメントペーストの引張強度と最大ひび割れ幅はモルタルの半分程度になっている。浸漬30日目までは引張強度は低下し最大ひび割れ幅は縮小していったが、浸漬45日では最大ひび割れ幅の拡大がみられた。これに伴って破壊エネルギーは、浸漬0日で15.0J/m²、45日で19.0J/m²と、浸漬0日に対して25%程度の増加が確認できた。この破壊エネルギーの増加は、フラクチャープロセスゾーンの大きさの影響に起因する可能性がある。すなわち、健全なセメントペーストでは、破壊(ひび割れ)が局所化して発生するが、劣化が顕在化するとフラクチャープロセスゾーンが拡大し、見かけ上、破壊エネルギー(最大ひび割れ幅)が増加する可能性がある。もちろん、憶測の域を出ない。

浸漬前(浸漬0日)のモルタルの最大ひび割れ幅は、コンクリートの一般的な最大ひび割れ幅¹¹⁾の半分程度であった。図-5を経時的な視点でながめると、浸漬45日において引張強度が低下し最大ひび割れ幅が減少していることが分かる。これに伴って破壊エネルギーは、セメントペーストとは逆に浸漬0日で51.5J/m²、45日が37.6J/m²と浸漬0日に対して25%程度の減少が確認できた。これは、骨材とセメントペースト層との付着が弱くなっていることに起因するものと考えられる。骨材界面において溶脱が先行して生じ、骨材の架橋効果¹¹⁾が減衰している可能性がある。

4.4 化学分析

供試体中のCH及びCSH残存量の経時変化を図-6, 7に示す。CHは浸漬45日までセメントペースト・モルタルともに段階的に損失しており、浸漬0日に対してセメントペーストは45%程度、モルタルは60%程度の減少が確認できる。一方、本実験条件においてCSHの大幅な減少は確認されなかった。この結果は、CHの減少後にCSHの減少が起こるといった既往の実験結果と一致している¹⁾。また、4.2において前述したセメントペーストの変色域がひび割れ面に占める割合とCHの供試体中の減少量がほぼ一致していた。このことから、変色の原因がCHの減少によるものと推察される。

5. 力学特性と水和物量との相関関係

化学分析を行った供試体の力学特性とCH減少量との関係を図-8, 9, 10に示す。なお、 $f_0 \cdot E_0 \cdot G_0$ は浸漬前(浸漬0日)の供試体の引張強度、弾性係数、破壊エネルギーの平均値である。また、図中の|r|は近似直線との誤差を表している。

各力学特性とCH減少量との関係は、セメントペーストとモルタルともにCH減少量が増加するにつれて力学特性

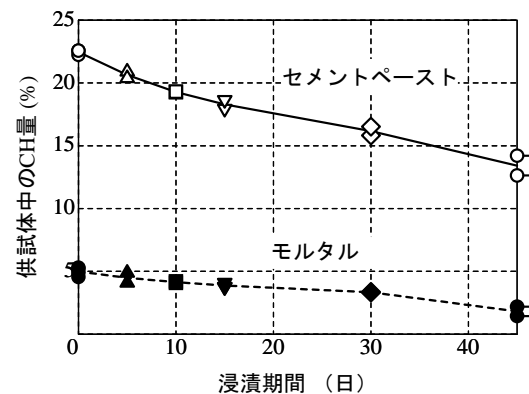


図-6 CHの経時推移

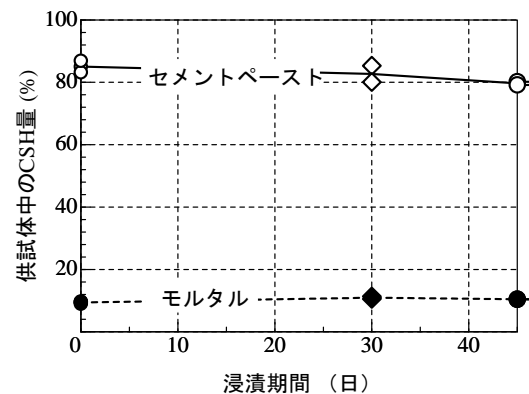


図-7 CSHの経時推移



写真-2 曝露45日のセメントペーストの劣化部

が減少する傾向があり、特に、引張強度に強い相関関係がみられる。弾性係数については、引張強度程ではないが、セメントペーストとモルタルにおいてある程度関係がうかがえる。また、破壊エネルギーについては、モルタルでは弾性係数と同程度の関係が確認できるが、セメントペーストについてはばらつきが大きく、その関係性は確認できない。

破壊エネルギーにおけるセメントペーストとモルタルの差は、骨材の有無による溶脱形態の差異に起因しているものと考えられる。セメントペーストでは、写真-2のように表面から内部に均一に溶脱が生じているが、モルタルでは、4.3で前述した通り、断面全体において溶脱が生じていると推察される。つまり、モルタルの方がセメントペーストより溶脱の影響が顕在化しやすいものと考えられ

る。しかしながら、この解明には、骨材界面での微細構造の観察などによる評価が必要であり、今後の課題であると考えている。

6. まとめ

メソスケール供試体を用いた実験で得られた主たる知見を以下に示す。

- (1) NaCl 溶液に浸漬したセメントペーストとモルタルの引張軟化曲線を同定し、溶脱がセメントペーストとモルタルの力学特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。
- (2) 引張強度、弾性係数は、CH 減少量が増えるにつれ、低下する傾向にある。特に、引張強度に関しては、強い相関がある。破壊エネルギーでは、モルタルはある程度の関連性が確認できたが、セメントペーストとの関連は低いものであった。これは、セメントペーストとモルタルの溶脱形態の差異に関係するものと考えられる。

参考文献

- 1) コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状 :土木学会, コンクリートシリーズ-53
- 2) 蔵重勲, 廣永道彦, 庭瀬一仁 :塩化物・炭酸水素イオン共存溶液中におけるセメント硬化体の溶脱挙動, コンクリート工学年次論文集, vol129, No.1, pp.909-914, 2007
- 3) 鳥居和之, 川村満紀, 山田正弘, Susanta Chatterji :NaCl および CaCl_2 溶液中におけるモルタルの劣化, セメント・コンクリート論文集, No.46,1992
- 4) 中野靖, 白土博司, 人見尚, 竹田宣典, 糠田茂樹, 玉井猛 :カルシウム溶脱がモルタル強度に及ぼす影響, 土木学会第 62 回年次学術講演会, CS5-049, 平成 19 年 9 月
- 5) 久田真, 松谷竜一 :酸性雨成分の作用によるセメント硬化体の物性変化, 土木学会論文集, No.746/V-61, 197-204, 2003.11
- 6) Kohei Nagai, Yasuhiko Sato, Tamon Ueda : Mesoscopic simulation of fracture of mortar and concrete by 2D RBSM, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.2, No.3, pp.359-374, 2004.
- 7) 大岩裕司, 佐藤靖彦, 上田多門, 松本幸嗣 :凍結及び融解時におけるモルタルの変形挙動解析, コンクリート工学年次論文集, pp.1179-1184, 2007
- 8) Koji Matsumoto, Yasuhiko Sato, Tamon Ueda : Mesoscopic analysis of mortar under high-stress creep and low-cycle fatigue loading, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.6, No.2, pp.337-352, 2008

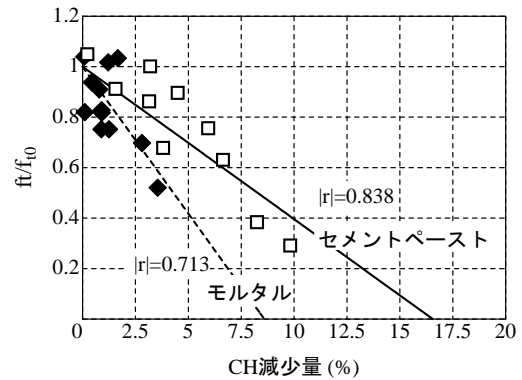


図-8 引張強度とCHの関係

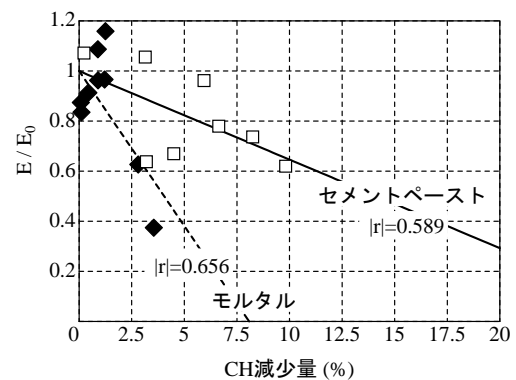


図-9 弾性係数とCHの関係

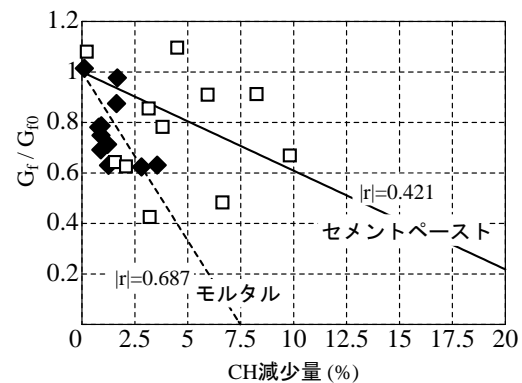


図-10 破壊エネルギーとCHの関係

- 9) 小林一輔 :コア採取によるコンクリート構造物の劣化診断法, 森北出版
- 10) 多曲線近似法による引張軟化曲線の推定マニュアル: 日本コンクリート工学協会, コンクリートの破壊特性の試験方法に関する調査研究委員会
- 11) Dirk Arend Hordijk :Local approach to fatigue of concrete, Graduate Thesis, Delft University of Technology.

