

論文 イオン交換水に浸漬させたモルタルの物理化学的性質と力学的性質の関係

三浦 泰人*¹・佐藤 靖彦*²・今野 克幸*³・Andreas Gerdes*⁴

要旨：モルタルの薄片供試体を用いてイオン交換水による最大 360 日間の浸漬実験を行った。浸漬後、力学試験および物理化学的性質を同定することで、Ca 溶脱が生じたモルタルの力学的性質と物理化学的性質の関係性を評価した。具体的には、浸漬後の薄片供試体を用いて曲げ試験を行い、得られた荷重変位曲線から逆解析により引張特性を同定するとともに、せん断試験によりせん断強度を測定した。さらに、薄片供試体中の物理化学的性質として、水和物量、空隙率、細孔径分布を定量分析した。その結果、曲げ強度、引張強度、破壊エネルギー、せん断強度は、水和物量や空隙率との関連性が高いことが確認できた。

キーワード：Ca 溶脱、水和物、空隙構造、弾性係数、引張強度、破壊エネルギー、せん断強度

1. はじめに

超長期的な耐久性能が要求される放射性廃棄物処理施設に用いられるセメント系複合材料による人工バリアには、人工バリア外の地下水への核種の拡散を抑制する性能が求められている¹⁾。セメント系複合材料が地下水と接すると、主に Ca イオンが溶脱²⁾することで空隙構造が疎となり、核種の閉じ込め性能が低下することが懸念されている。これまで、Ca 溶脱による物理化学的性質の変化が拡散挙動に及ぼす影響などについて多くの調査・研究がなされてきた^{2), 3), 4)}。しかしながら、Ca 溶脱に伴う力学特性の変化は未だ十分な議論がなされておらず、構造性能の評価に議論を進展させるだけの知見は希である。超長期的な耐久性能の予測が必要な人工バリアの性能評価には、空隙構造やイオンの拡散などの物理化学的性質の変質の評価に加えて、それに伴う構造物としての保有耐力を評価・予測することも非常に重要であると考える。

本研究は、物理化学的性質の変化とそれに伴って変化する引張構成則およびせん断構成則との関係性を評価することで、Ca 溶脱により劣化する構造物の構造性能を評価・予測することを最終的な目的としている。著者らは、これまでに、モルタルの薄片供試体中の Ca を溶脱させて、薄片供試体中の水和物量の変化とそれに伴う引張特性のモデル式を提案した⁵⁾。このモデルは、空隙と強度の関係を基礎とし、水和物量の減少に伴う空隙の増大が引張特性に及ぼす影響をモデル化したものである。しかしながら、さらに水和物が減少した場合の評価や空隙構

造の評価が不足しており、その適用範囲は限定的である。さらに、劣化した構造物の構造性能を評価する上ではせん断の情報も要求される。これらのことから、本論文では、イオン交換水にモルタルの薄片供試体を最大 360 日間浸漬させ、浸漬後に薄片供試体中の水和物量および空隙構造の変化を評価するとともに、引張特性およびせん断強度を同定することで、力学的性質と物理化学的性質との関連性を評価した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用したセメントは普通ポルトランドセメントとし、水セメント比を50%、水とセメントと細骨材の質量比を1:3:6としたモルタルを作製した。練り混ぜにはモルタルミキサーを使用し、40×40×160 mmの角柱供試体を作製した。打設2日後に脱型を行い、その後、水中にて60日間養生した。なお、使用した細骨材の絶乾密度、粗粒率、最大骨材粒径は、それぞれ2.71 g/cm³、2.82 %、1.7 mmである。

2.2 薄片供試体の作製

60日間の水中養生後、ブリーディングの影響を考慮して、湿式コンクリートカッターを用いて、角柱供試体内部から厚さ：5 (±0.5) mm、幅：30 (±0.5) mm、長さ：70 (±0.5) mmの薄片供試体を作製した(図-1参照)。作製した薄片供試体は浸漬実験まで水中にて約24時間保管し、この間の薄片供試体の水和反応およびCa溶脱の影響は無視できるものとした。

*1 北海道大学大学院 工学院 北方圏環境政策工学専攻 博士後期課程 (学生会員)

*2 北海道大学大学院 工学院 北方圏環境政策工学専攻 准教授 (正会員)

*3 北海道工業大学 空間創造学部 都市環境学科 教授 (正会員)

*4 Karlsruhe Institute Technology, IFG, Chemistry/Sensor technology of mineral interfaces, Professor (非会員)

2.3 実験条件

本実験は図-2に示す実験フローに則って行われた。

(1) 浸漬実験

浸漬実験にはイオン交換水を用いて、10枚の薄片供試体を溶液量15 Lに調整したポリ容器に投入した(写真-1参照)。このとき、10枚の薄片供試体と溶液量の体積比は、約 $0.7 \text{ cm}^3/\text{L}$ である。なお、薄片供試体を浸漬するにあたり、耐腐食性の糸を用いて吊り下げようにして浸漬した。浸漬期間は0, 180, 270, 360日間とし、浸漬終了ごとに10枚の薄片供試体を同一容器から取り出した。また、浸漬30日ごとに溶液を全量交換した。浸漬実験は温度が 20°C と一定に保たれた環境室において行った。

(2) 力学試験

浸漬期間終了ごとに、薄片供試体を10枚取り出し、3点曲げ試験(写真-2参照)を行った。本研究では、引張軟化曲線を同定することを目的としていることから、十分な静的載荷条件と精密な変位の測定が必要となる。そこで、載荷点直下および支点に $1 \mu\text{m}$ まで測定可能なLVDT変位センサーを設置し、支点間距離: 50 mm 、載荷速度: $1 \mu\text{m}/\text{sec}$ とした変位制御により破壊に至らしめた。なお、薄片供試体内部の水分条件の差異の影響を考慮し、曲げ試験前に次の処理を行った。すなわち、浸漬後の薄片供試体を真空デシケータ内に置き、真空ポンプにより減圧した状態に1日間静置して、薄片供試体中の含水量の差が力学試験におよぼす影響を可能な限り小さくした。

次に、曲げ試験後の2つに分断された合計20枚の薄片供試体を用いて、支点および載荷点から 5 mm 以上離れた箇所ではせん断試験(写真-3参照)を行った。本せん断試験法は、魚本らの研究⁶⁾を参考にして、比較的安定したせん断強度が測定可能とされる直接二面せん断試験を採用した。せん断試験に用いた上下部の治具は、薄片供試体のわずかな傾きにも対応可能なものである。すなわち、上下部の治具はそれぞれ中心治具と薄片供試体と接触する2つの平板状の治具(以下、平板治具)で構成されており、それらを薄片供試体の形状に合わせてネジで固定するのである。また、平板治具の厚さを 2 mm 、上下部治具のずれを 0.5 mm と設定した。上下部治具のずれの位置においてせん断破壊を促すために、ずれの位置の中心に、薄片供試体の幅を減らすように幅 1 mm 、深さ 5 mm のノッチを設けた。上下部の治具や薄片供試体の設置時の人為的な影響を取り除くために、厚さ 0.8 mm の鉄製のガイドを上下部治具のずれの位置と薄片供試体のノッチ部に挿入することで、試験の簡便化ならびに精度の向上を図った。載荷速度は、曲げ試験と同様に $1 \mu\text{m}/\text{sec}$ である。

(3) 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、JCI-S-001-2003において推奨される「多直線近似法による

引張軟化曲線の推定」⁷⁾を用いた。これは、有限要素法によって試験体を仮想ひび割れ部と線形弾性部に表現し、

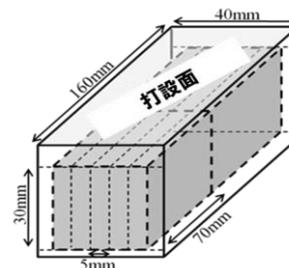


図-1 薄片供試体の作製方法

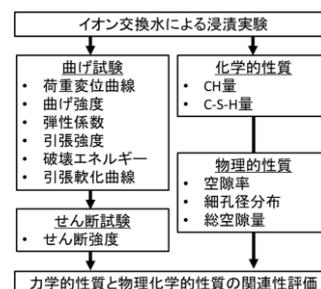


図-2 実験フロー



写真-1 浸漬実験の様子

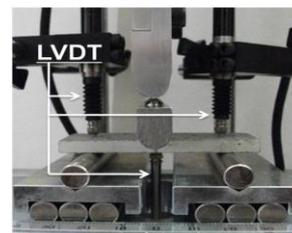


写真-2 曲げ試験の様子

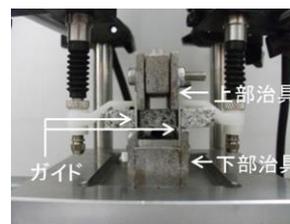


写真-3 せん断試験の様子

破壊が仮想ひび割れ部において離散的に生じると仮定したモデルである。この解析プログラムを用いて曲げ試験から得られた荷重変位曲線から逆解析により引張軟化曲線を推定した。なお、最大ひび割れ幅は、推定された引張軟化曲線の終点およびその直前の点を結ぶ直線とx軸との交点とし、破壊エネルギーは引張軟化曲線下の面積とした。

(4) 物理化学的性質の分析

本研究では、Ca溶脱によって変化する薄片供試体中の物理化学的性質を定量的に評価することが肝要となる。そこで、Ca溶脱によって変化するとされる次の物理化学的性質に着目した。すなわち、薄片供試体の化学的性質としてセメント水和物中の主要成分である水酸化カルシウム量（以下、CH量）とC-S-H量、また、物理的性質として薄片供試体の空隙率および細孔径分布である。

物理化学的性質の分析用の試料の作製は次のように行った。せん断試験後、曲げ試験時では10体であった薄片供試体の中から4体の薄片供試体を無作為に選出した。まず、それぞれの薄片供試体から1体ずつ一辺およそ5mmの角型試料を4体作製した。残りの薄片供試体を用いて、乳鉢によって粗粉碎し、遊星ボールミルを用いて粒径が40 μ m以下となる粉末試料を作製した。

化学的性質の測定⁸⁾では、4つの粉末試料を用いて、CHはTG-DTAによる熱分析を、C-S-Hは重液分離法およびサリチル酸メタノール法による化学分析を行った。

物理的性質の測定⁸⁾では、角型試料を用いて、空隙率はアルキメデス法、細孔径分布は水銀圧入法によって測定した。アルキメデス法は、角型試料の乾燥および湿潤質量と体積の関連から、以下の式により空隙率を算出する手法である。

$$p = \frac{(w_s - w_d)}{V_s} \cdot \frac{1}{\rho_w} \quad (2)$$

ここで、 p ：空隙率（%）、 w_d ：乾燥質量（g）、 w_s ：湿潤質量（g）、 V_s ：湿潤体積（ cm^3 ）、 ρ_w ：水の密度（ g/cm^3 ）である。

水銀圧入法に関しては、24時間D-dryで乾燥させた角型試料を用いて、0.01～10 μ mの空隙量を測定した。なお、空隙率の測定には全浸漬期間において3体、細孔径分布の測定には1体の角型試料の結果を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 物理化学的性質の変化

(1) 水和物量の経時変化

図-3に、薄片供試体中のCH量およびC-S-H量の経時変化を示す。

薄片供試体中のCH量は経時的に減少し、浸漬270日の時点で、その消失が確認された。薄片供試体中のC-S-H量は浸漬270日まで減少傾向にあるが、浸漬360日では浸漬270日のそれより増加した。

(2) 空隙構造の経時変化

図-4、5、6に、薄片供試体中の細孔径分布、総空隙量、空隙率の経時変化をそれぞれ示す。なお、総空隙量は細孔径分布によって得られた各細孔径における空隙量の総和である。

細孔径分布の推移（図-4）によれば、浸漬270日まで最大空隙量が増加するとともに、最大空隙量時の細孔径が粗大になっていることがわかる。浸漬360日では、浸漬270日と比して最大空隙量は減少し、最大空隙量時の細孔径は小さくなり、浸漬180日の細孔径分布と同様な傾向を示した。次に、総空隙量の経時変化（図-5）をみると、浸漬180日まで総空隙量は増加するが、浸漬270日以降は若干低下するものの大きな変化はみられない。空隙率の経時変化（図-6）によると、総空隙量の傾向と類似しており、浸漬180日まで増加し、浸漬270日以降は若干減少する傾向にあることがわかる。

本実験のように、浸漬溶液が常にフレッシュな状態ではない条件におけるCaの溶脱は、細孔溶液と浸漬溶液が化学的に平衡状態になると未水和セメントの水和、もしくは、C-S-H中のCa溶脱現象が可逆反応であることに起因した細孔溶液中のCaイオンと低Ca/Si比のC-S-Hとの反応によりC-S-H量が増加する可能性があることが知られている⁹⁾。ここで、浸漬360日においてC-S-Hが

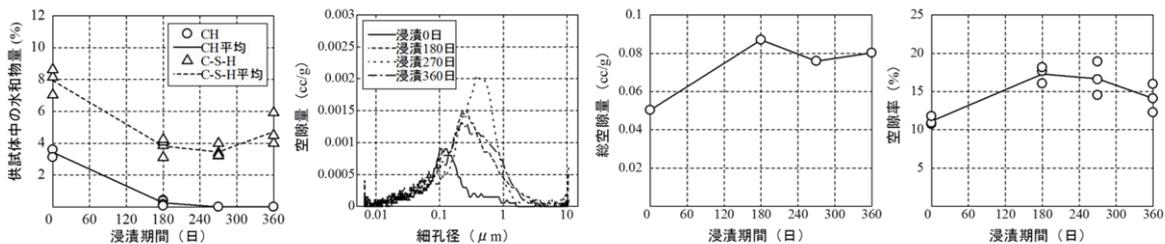


図-3 水和物量の経時変化

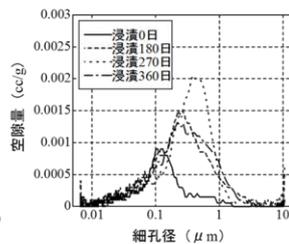


図-4 細孔径分布の経時変化

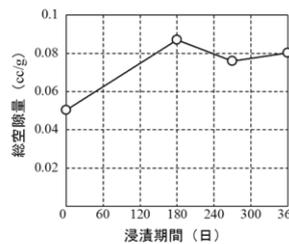


図-5 総空隙量の経時変化

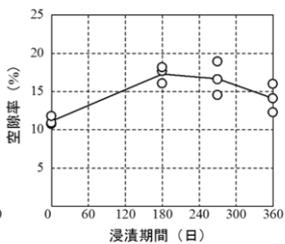


図-6 空隙率の経時変化

増加したことを踏まえると、本実験ではこのような現象が同時に生じている可能性がある。すなわち、浸漬 180 日までは CH および C-S-H 中の Ca の溶脱が主として生じているが、浸漬 270 日以降では、C-S-H 中の Ca 溶脱と未水和セメントの水和反応もしくは細孔溶液中の Ca イオンと低 Ca/Si 比の C-S-H の反応が同時に生じており、Ca の溶脱速度がこれらの現象より遅いことから C-S-H 量が増加したものと推察される。もちろん、現状では憶測の域は出ない。

3.2 力学的性質の変化

(1) 曲げ応力変位曲線の経時変化

曲げ応力変位曲線の推移を図-7 に示す。なお、本研究では、薄片供試体の寸法のわずかな違いが影響を及ぼすため、以下の式により荷重変位曲線ではなく曲げ応力変位曲線として考察を進める。

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

ここで、 σ : 曲げ応力 (MPa), P : 荷重 (N), L : スパン (mm), b : 幅 (mm), h : 厚さ (mm) である。

この図によれば、浸漬前と比較して浸漬 180 日以降のポストピークはいずれも緩慢になっていることがわかる。また、曲げ剛性に注目すると、浸漬 180 日では曲げ剛性が低下するが、浸漬 270 日において一旦増加し、浸漬 360 日では再度低下した。ここで、曲げ応力変位曲線の初期剛性の経時変化を図-8 に示す。同図では、その傾向を

明確に示すために一つの実験値についてのみ示している。これによると、浸漬 360 日の曲げ応力変位曲線において初期剛性の低下が確認できる。初期剛性の低下は凍結融解作用を受けたコンクリートにおいてしばしばみられる現象¹⁰⁾であり、凍結融解作用による微細ひび割れの存在により低荷重下であっても塑性変形が生じると理解されている。本実験では、Ca の溶脱が比較的遅い薄片供試体の内部より溶脱が早い表層部において劣化が著しいために、初期剛性の低下が生じたものと推察される。

(2) 引張軟化曲線の経時変化

図-9 に、引張軟化曲線の平均値の経時変化を示す。なお、本研究において使用する逆解析では、浸漬 360 日において初期剛性が低下するといった非線形な弾性領域の挙動、すなわち、下に凸となる荷重変位曲線を対象としていない。そのため、これ以降の引張特性(引張軟化曲線、引張強度、破壊エネルギー)に関しては、逆解析が遂行可能であった浸漬 270 日までの結果を示す。

図-9 によれば、浸漬前と比較して浸漬 180 日以降では、ひび割れ幅が 0.02mm 以下の領域における引張応力の低下が顕著あることがわかる。一方で、ひび割れ幅が 0.02 mm 以上の領域では、浸漬前と比較して浸漬 180 日以降において最大ひび割れ幅が若干減少傾向にあることがわかる。

(3) 力学的性質の経時変化

図-10 に、力学的性質(弾性係数、曲げ強度、引張強度、破壊エネルギー、せん断強度)の経時変化を示す。なお、弾性係数は、曲げ試験から得られた荷重変位曲線

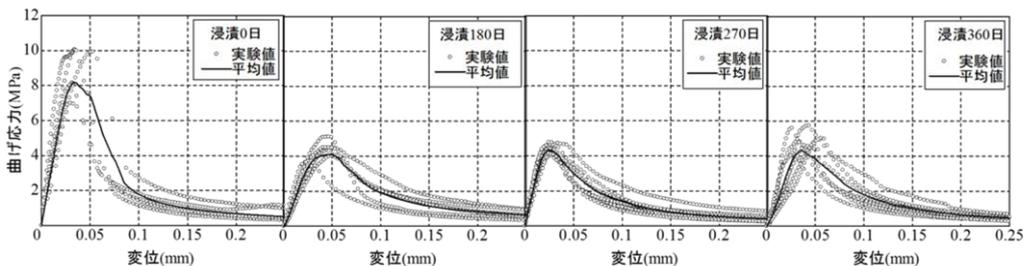


図-7 曲げ応力変位曲線の経時変化

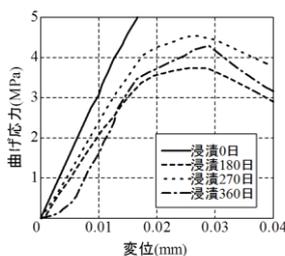


図-8 曲げ応力変位曲線の初期剛性の経時変化

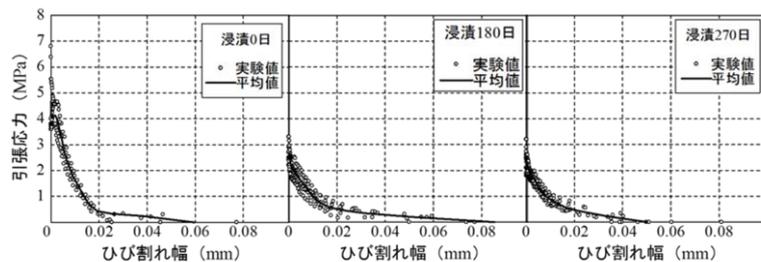


図-9 引張軟化曲線の経時変化

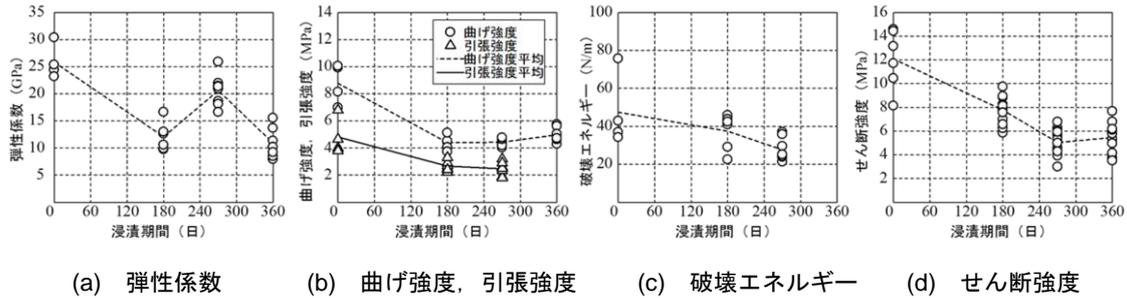


図-10 力学特性値の経時変化

から式(3)により算出される割線弾性係数とした。

$$E = \frac{P_{1/3}L^3}{4bh^3\delta_{1/3}} \quad (3)$$

ここで、 E ：弾性係数 (MPa)、 $P_{1/3}$ ：最大荷重の3分の1の荷重 (N)、 L ：スパン (mm)、 b ：幅 (mm)、 h ：厚さ (mm) である。

弾性係数の経時変化(図-10 (a))をみると、浸漬期間に伴って、増減を繰り返していることがわかる。曲げ強度の経時変化(図-10 (b))をみると、浸漬180日まで低下するが、浸漬270日目までは概ね一定であり、浸漬360日目では若干増加傾向にあるといえる。引張強度の浸漬270日までの推移(図-10 (b))は、曲げ強度の傾向と一致しており、浸漬180日まで低下し、浸漬270日目では大きな変化はない。破壊エネルギーの経時変化(図-10 (c))をみると、浸漬270日目までは浸漬期間の増大に伴って低下傾向にある。浸漬270日までのせん断強度の経時変化(図-10 (d))は、破壊エネルギーのそれと同様な傾向を示すが、浸漬360日目では若干増加した。弾性係数についてのみ、異なる挙動を示したことに関しては、前述した薄片供試体の表層部と内部の劣化の程度の差を顕著に反映した可能性もあるが、現状では適切な説明はできない。

3.3 物理化学的性質と力学的性質の関連

本節では、物理化学的性質(CH減少量、C-S-H減少量、空隙率、総空隙量)と力学的性質の関係性を評価した。図-11に、各力学的性質を浸漬前の値で除して無次元化した値と、薄片供試体中のCH減少量、C-S-H減少量、総空隙量、空隙率を浸漬前の値で除して無次元化した値との関係を示す。なお、図中には、決定係数を記載している。また、図中の大文字の英数字は力学的性質を、小文字の英数字は物理化学的性質をそれぞれ示している。なお、本文中では、図番号-大文字英数字-小文字英数字の順にそれぞれの図を表記している。

これによると、物理化学的性質の変化と力学的性質の

変化には、ある程度関係性があることがわかる。特に、曲げ強度および引張強度と物理化学的性質との関係(図-11-(B)-(a), (b), (c))は、水和物量および空隙率と非常に強い関係性が確認できる。引張強度と曲げ強度の高い関係性から推測すると、浸漬360日を含めた引張強度と物理化学的性質との関係性も高いと考えられる。また、破壊エネルギー(図-11-(C)-(a), (b), (c))とせん断強度(図-11-(D)-(a), (b), (c))は、水和物量との関係性が高いことが確認できる。

弾性係数は浸漬270日において弾性係数が増加したことから、物理化学的性質との関係性は比較的に低かったが、いずれの力学特性値においてもCa溶脱による水和物量や空隙率の変化と対応していることがわかる。今後の検討として、浸漬360日で見られた曲げ応力変位曲線の初期剛性の低下の原因と考えている薄片供試体の表層部と内部の劣化の程度の差異を可能な限り低減させるために、本実験条件より薄い薄片供試体において物理化学的性質の変化と弾性係数の変化を平均化することを考えている。

4. まとめ

本実験で得られた主な知見を以下にまとめる。

- (1) 薄片供試体中のCH量は浸漬270日で消失し、C-S-H量は浸漬270日まで減少し、浸漬270日まで減少傾向にあるが、浸漬360日目では増加した。空隙率および総空隙量は、浸漬180日まで増加したが、浸漬270日以降の推移は停滞もしくは若干低下した。これは、C-S-H量の増加に起因するものと考えられる。
- (2) 曲げ応力変位曲線の経時変化から、浸漬180日以降は浸漬前と比較してポストピークが緩慢になることがわかった。また、浸漬360日まで、曲げ剛性が増減し、浸漬360日にいたっては初期剛性の低下が確認された。
- (3) 弾性係数は経時的に増減し、曲げ強度は浸漬180日まで低下し、浸漬270日目では大きな変化がみられなかったが、浸漬360日目では若干増加した。また、引

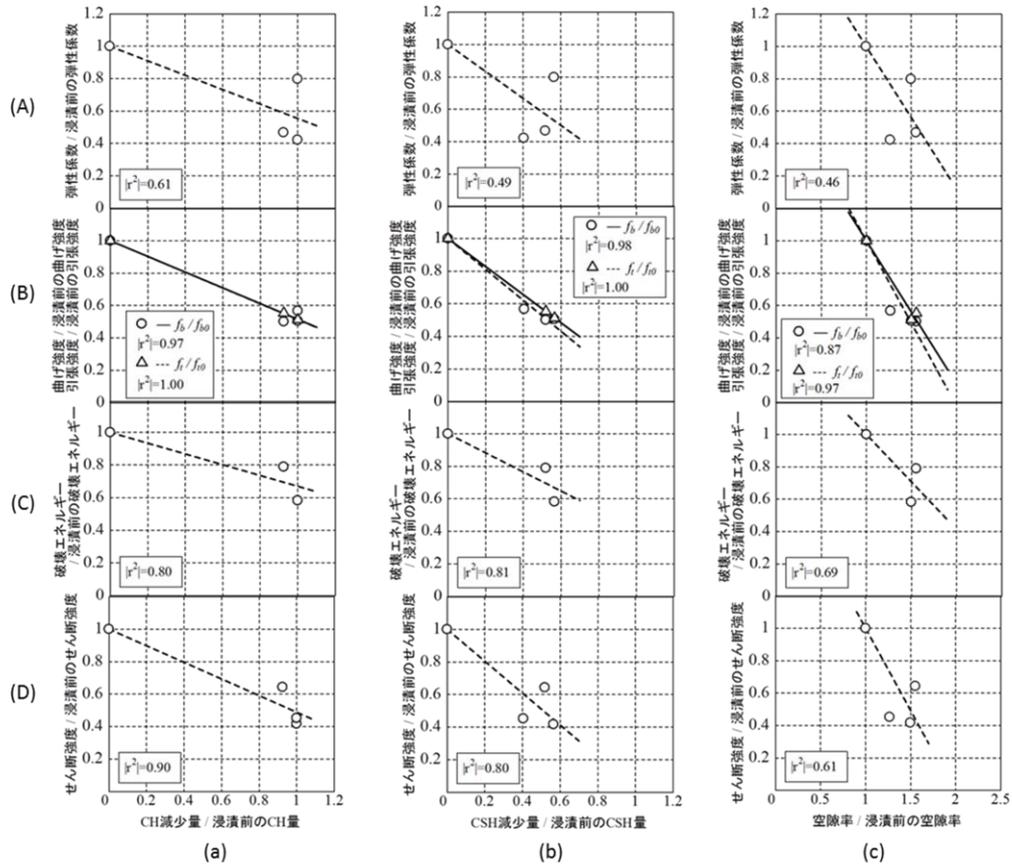


図-11 力学的性質と物理化学的性質の関係性評価

張強度は浸漬 180 日まで、破壊エネルギーおよびせん断強度は浸漬 270 日まで低下した。せん断強度に関しては、浸漬 360 日において浸漬 270 日のそれより若干増加した。

- (4) 物理化学的性質と力学的性質との関係性から、着目したいずれの力学的性質においても、概ね水和物量もしくは空隙率との関係性が確認できた。

謝辞

本研究は、日本学術振興会特別研究員-DCの特別研究員奨励費の助成を受けたものであることを付記し、ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) 河西基, 大西有三, 油井三和, 佐々木規行: 放射性廃棄物処分に係る最近の技術動向と土木工学への期待, 土木学会論文集, No.792/III-71, 1-12, 2005.6
- 2) 土木学会: コンクリートの化学的浸食・溶脱に関する研究の現状, コンクリート技術シリーズ 53, 2003
- 3) 古澤靖彦: カルシウムの溶出によるコンクリートの劣化とモデル化に関する研究動向, コンクリート工

学, Vol.35, No.12, pp.29-32, 1997

- 4) 横関康祐, 渡邊賢三, 古澤靖彦, 大門正機, 大即信明, 久田真: カルシウムイオンの溶出に伴うコンクリートの変質に関する実態調査と解析的評価, 土木学会論文集, No.697/V-54, pp.51-64, 2002. 2
- 5) 三浦泰人, 佐藤靖彦: NaCl 溶液に浸漬させたモルタルの引張特性とそのモデル化, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.11, pp.43-50, 2011. 10
- 6) 魚本健人, 峰松敏和: コンクリートのせん断強度試験方法に関する基礎的研究, コンクリート工学, Vol.19, No.4, pp.106-117, 1981. 4
- 7) 日本コンクリート工学協会: 切欠きはりを用いたコンクリートの破壊エネルギー試験方法, 2003
- 8) 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, 1998
- 9) 芳賀和子, 広永道彦, 田中知, 内川浩: 溶解過程における C3S ペースト硬化体の反応と組成および構造の変化, セメントコンクリート論文集, No.53, pp.36-43, 1999
- 10) Hasan M, Sato Y, Ueda T and Okuyama H: Stress-Strain Model of Concrete Damaged by Freezing and Thawing Cycles, J Adv Concr Technol, Vol.2, No.1, pp.89-99, 2004. 2