

論文 塩化物イオンを含む溶液に浸漬したモルタルの引張特性評価

三浦 泰人*1・佐藤 靖彦*2

要旨 : NaCl 溶液および CaCl₂ 溶液に浸漬したモルタルの引張軟化特性を評価するとともに、著者が過去に提案した、水和物量を変数とした引張軟化式の適用性に関する検討を行った。すなわち、NaCl 溶液および CaCl₂ 溶液によるモルタルの 6 ヶ月間の浸漬実験を行った後、曲げ試験および化学分析を行った。曲げ試験から得られた荷重変位関係から引張軟化曲線を同定し、化学分析により同定した水和物量と力学特性値の関連性を評価した。さらに、提案式に本実験により得られた水和物量を代入して得られる引張軟化曲線と実験値の引張軟化曲線とを比較することで、提案式の妥当性について検討した。

キーワード : CH, C-S-H, 引張軟化曲線, 弾性係数, 引張強度, 破壊エネルギー, メソスケール

1. はじめに

海洋構造物や凍結防止剤が散布される環境では塩化物イオンの作用が問題視されている^{1),2),3)}。これまでに、塩化物イオンの作用により溶脱現象が促進され、溶脱が力学的に影響を及ぼすことが明らかにされている^{1),3)}。溶脱とは、セメント硬化体中の水酸化カルシウム(以下、CH)と C-S-H 中のカルシウムイオンが、外部溶液と細孔溶液とのイオン濃度差を駆動力として溶出するという劣化現象である^{1),4)}。また、積雪寒冷地において凍結防止剤や融雪剤として散布されている NaCl や CaCl₂ によって、凍結融解作用が塩化物イオンの作用がない場合と比べて著しく激しくなることが知られている^{2),5),6)}。特に、CaCl₂ は複塩の生成による膨張破壊が生じることで深刻な被害を与えるとされている⁹⁾。

著者らは溶脱がコンクリート構造物の長期的な構造性能に及ぼす影響を評価する手法として、コンクリートをモルタルと粗骨材からなる複合材料として準微視的に捉えたメソスケール解析法⁷⁾を用いることを考えている。その初期段階として、久田らの研究⁸⁾を参考にして、NaCl 溶液に浸漬させたモルタルの 2 ヶ月間の浸漬実験(以下、短期浸漬実験)を行い、溶脱の影響を受けたメソスケールの引張軟化構成則を同定し、水和物量の変化を考慮に入れた引張軟化曲線のモデル化(以下、提案式)を図った⁹⁾。これにより、水和物量の変化に伴う引張軟化特性の挙動を表現することが可能となり、構造解析上で材料劣化の影響を表現することができる可能性を示唆するに至った。短期浸漬実験において、供試体中の CH 量が浸漬前の CH 量と比して最大 30% 程度の減少が確認されたが、C-S-H の溶脱が進行することはなかった。すなわち、この範囲において提案式が適用できるが、CH がさらに減少した場合および C-S-H が減少した場合において、提

案式の妥当性は確認されていない。そこで、本研究は、メソスケールのモルタルの薄片供試体を用いて、NaCl 溶液および CaCl₂ 溶液による 6 ヶ月間の浸漬後に曲げ試験を行い、曲げ試験により得られた荷重変位曲線から引張軟化曲線を同定し、割線弾性係数(以下、弾性係数)、引張強度、破壊エネルギーといった力学特性値を求めた。さらに、化学分析により供試体中の CH 量、C-S-H 量を測定することで、力学特性値と水和物量との関連性を評価するとともに、提案式の妥当性を検討した。

2. 実験概要

2.1 供試体条件

(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、化学混和剤は使用していない。配合条件は水とセメントと細骨材の割合を 0.5 : 1 : 3 とし全供試体において統一した。使用した細骨材は 1.7mm のふるいを通過したものをを使用した。細骨材の表乾密度は 2.67g/cm³、吸水率は 1.33%、産地は北海道勇払産の海砂(洗い砂)である。

(2) 薄片供試体の作製

浸漬実験に用いたメソスケールの薄片供試体の作製方法を次に示す。まず、40×40×160mm の角柱供試体を、モルタルミキサーを用いて作製した。打設 2 日後に脱型し、水中にて 60 日間養生した。具体的には、養生終了後の 40×40×160mm 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中心部から、1 体の角柱供試体につき 10 枚程度の薄片供試体を切り出した(図-1 参照)。薄片供試体の寸法は、厚さ 5mm、長さ 70mm、幅 30mm である。なお、薄片供試体の断面寸法の精度は、厚さ方向に ±1mm、幅方向に ±1mm であった。

2.2 実験条件

*1 北海道大学 工学研究科 修士課程 (正会員)

*2 北海道大学大学院 工学院 准教授 博士(工) (正会員)

(1) 浸漬実験

浸漬溶液は一級試薬のNaClおよびCaCl₂とイオン交換水を用いて、塩化物イオン濃度が20g/LとなるようにNaCl溶液とCaCl₂溶液を作製した。この濃度は、著者が過去に行った短期浸漬実験における濃度⁹⁾の2倍である。浸漬にはポリ容器を使用し、1つの容器につき15Lの溶液と10体の薄片供試体を投入した(写真-1)。薄片供試体10体と溶液量の体積比は7cm³/Lであり、全ての容器において統一した。浸漬の際、薄片供試体が一様に溶液と接するように耐腐食性の糸で供試体を吊り下げて、温度を20℃と一定に保った部屋に静置した。浸漬期間は0, 1, 2, 3, 6ヶ月間とし、浸漬終了ごとに10体の薄片供試体を取り上げた。溶液は1ヶ月ごとに全量交換した。

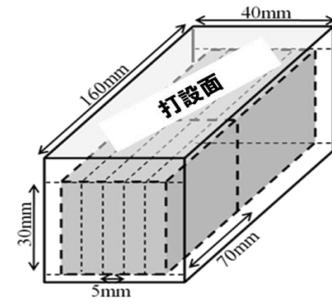


図-1 薄片供試体の作製方法

(2) 曲げ実験

浸漬期間終了ごとに薄片供試体を取り上げ、真空デシケータ内に2日間静置させて供試体中の水分状態を統一させた後、3点曲げ試験を行った。支点と荷重点直下に1μmまで測定可能なLVDT変位センサーを設置し、スパン長を50mm、載荷速度を1μm/sとした変位制御により破壊に至らしめた。

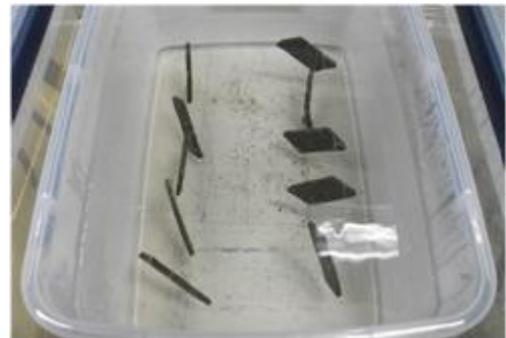


写真-1 浸漬実験の様子

(3) 化学分析

薄片供試体中のCHとC-S-Hの定量分析¹⁰⁾を行った。具体的には、曲げ試験を行った10体の薄片供試体の中から4体の供試体を無作為に選び、鉄乳鉢により粗粉碎した後、ボールミルにより40μm以下の大きさの粉末にした。CHはTG-DTA(示差熱重量同時測定装置)による熱分析、C-S-Hは重液分離法とサリチル酸メタノール法によって、粉末試料中の水和物量を測定した。

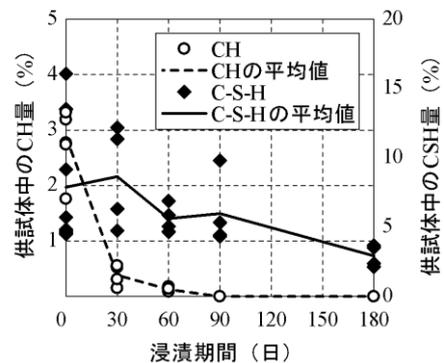


図-2 供試体中の水和物量 (NaCl 溶液)

(4) 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-001-2003¹¹⁾である。この解析プログラムは、2次元の有限要素法によって試験体を仮想ひび割れ部とその他の線形弾性体に表現し、破壊が仮想ひび割れ部においてのみ生じると仮定し、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するものである。

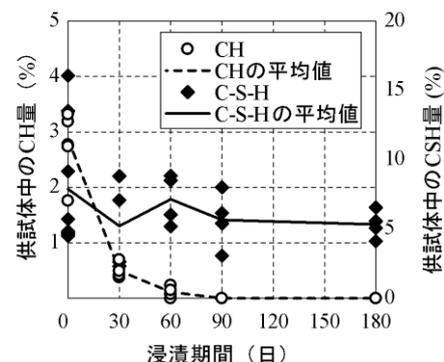


図-3 供試体中の水和物量 (CaCl₂ 溶液)

3. 実験結果

3.1 材料特性の推移

NaCl溶液およびCaCl₂溶液に浸漬させた供試体中のCH量とC-S-H量の経時変化を図-2, 3に示す。NaCl溶液に浸漬させた供試体中のCH量(図-2)は経時的に減少し、浸漬3ヶ月では供試体中のすべてのCHが消失していた。また、C-S-H量は浸漬2ヶ月から徐々に減少し始めて、浸漬6ヶ月では浸漬前のC-S-H量と比べて37%程度まで減少した。CaCl₂溶液に浸漬させた供試体中のCH量(図-3)は、NaCl溶液と同様に浸漬3ヶ月で消失した。C-S-H量においてもNaCl溶液の場合と同様な

推移であり、浸漬6ヶ月では浸漬前のC-S-H量と比べて68%程度まで減少しており、NaCl溶液よりC-S-Hの減少量は少なかった。これはCaCl₂中のカルシウムイオンが細孔溶液中のカルシウムイオンの飽和度を高めることでセメント硬化体からのカルシウムイオンの溶脱を妨げているものと推察される。短期浸漬実験⁹⁾(塩化物イオン

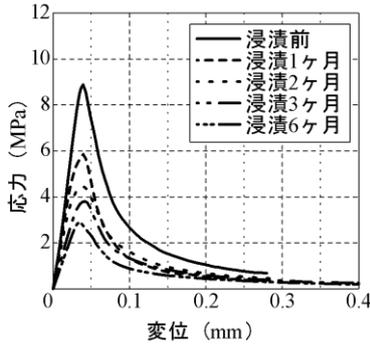


図-4 応力変位曲線 (NaCl 溶液)

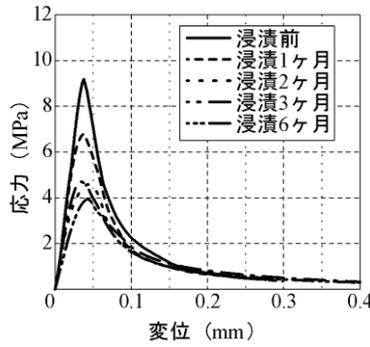


図-5 応力変位曲線 (CaCl₂ 溶液)

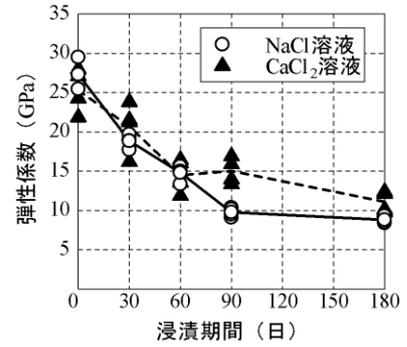


図-6 弾性係数の経時変化

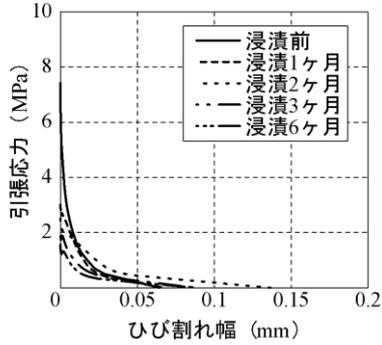


図-7 引張軟化曲線 (NaCl 溶液)

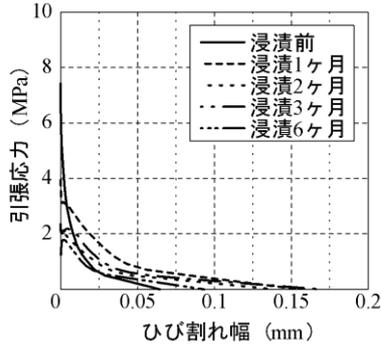


図-8 引張軟化曲線 (CaCl₂ 溶液)

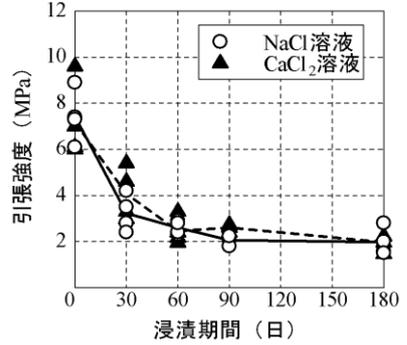


図-9 引張強度の経時変化

濃度 10g/l) よりも濃度が高い本実験では、NaCl 溶液と CaCl₂ 溶液ともに溶脱の速度は大きかった。これは、溶液中の塩化物イオン濃度が高いほどカルシウムイオンの溶脱量が多くなるという蔵重らの研究報告³⁾と一致していた。

3.2 力学特性値の推移

本研究では、断面寸法の誤差の影響を考慮するために、曲げ試験から得られた荷重を曲げ応力として表わしている。なお、曲げ応力は次式によって算出した。

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

ここで、 P : 荷重 (N), L : スパン長 (50mm), b : 幅 (30±0.5mm), h : 厚さ (5±0.5mm) である。

本論文では、力学特性値の実験結果は化学分析において無作為に選んだ 4 体の薄片供試体の結果である。なお、10 体の薄片供試体による実験結果においても、その傾向は変わらなかった。

(1) 応力変位曲線と弾性係数の推移

NaCl 溶液および CaCl₂ 溶液の応力変位曲線の平均値の経時変化を図-4, 5 に、弾性係数の経時変化を図-6 に示す。なお、弾性係数は引張軟化曲線の同定に用いた解析プログラムによって算出した。

NaCl 溶液に浸漬させたモルタルの応力変位曲線 (図-4) をみると、経時的に曲げ強度および剛性の低下が確認できる。曲げ強度は、浸漬 6 ヶ月では浸漬前と比べて 32%

程度まで低下した。弾性係数は、浸漬期間の増加に伴って低下し、浸漬 6 ヶ月では浸漬前と比べて 36% 程度まで低下した (図-6)。一方、CaCl₂ 溶液の応力変位曲線 (図-5) をみると、浸漬 6 ヶ月における曲げ強度は浸漬前と比べて 49% 程度まで低下した。弾性係数の推移 (図-6) は、浸漬 2 ヶ月までは NaCl 溶液の場合と同様の推移であるが、浸漬 3 ヶ月以降の弾性係数は、NaCl のそれより若干大きい。

(2) 引張特性の推移

NaCl 溶液および CaCl₂ 溶液に浸漬させたモルタルの引張軟化曲線の平均値の経時変化を図-7, 8 に、引張強度の経時変化を図-9 に、破壊エネルギーの経時変化を図-10 に、最大ひび割れ幅の経時変化を図-11 に示す。なお、引張強度は引張軟化曲線の最大応力とし、引張軟化曲線における最大ひび割れ幅は逆解析により得られた引張軟化曲線の終点とその直前の点を延長させて引張応力が 0 となる点を最大ひび割れ幅とし、引張軟化曲線下の面積を破壊エネルギーとした。

NaCl 溶液に浸漬させたモルタルの引張強度の経時変化 (図-9) から浸漬 1 ヶ月までは急激に低下し、浸漬 1 ヶ月から浸漬 3 ヶ月まではそれまでの挙動と比べ緩やかに直線的に低下していることが確認できる。浸漬 6 ヶ月の引張強度は浸漬前と比べると 27% 程度まで低下していた。破壊エネルギー (図-10) は浸漬 2 ヶ月以降から低下傾向にあった。浸漬 6 ヶ月の破壊エネルギーは浸漬前と比べて 41% 程度まで低下していた。最大ひび割れ幅 (図

-11)は浸漬2ヶ月を除外すると緩やかに増加していた。

CaCl₂溶液に浸漬させたモルタルの引張軟化曲線(図-8)をみると、引張強度の低下とひび割れ後の軟化勾配が大きくなる傾向にあることが確認できる。図-9より、引張強度の経時変化は、NaClとほぼ同様の性状であり、浸漬6ヶ月では浸漬前と比べて27%程度にまで低下して

いる。破壊エネルギー(図-10)は浸漬1ヶ月においてのみ増加し、浸漬3ヶ月から緩やかに低下し、浸漬6ヶ月の破壊エネルギーは浸漬前と比べてほぼ同程度であった。また、最大ひび割れ幅(図-11)は、浸漬1ヶ月から浸漬3ヶ月まで増加し、浸漬6ヶ月では浸漬前とほぼ同程度であった。

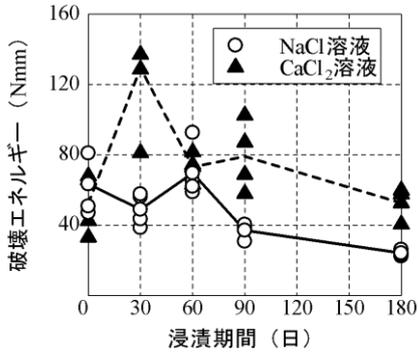


図-10 破壊エネルギーの経時変化

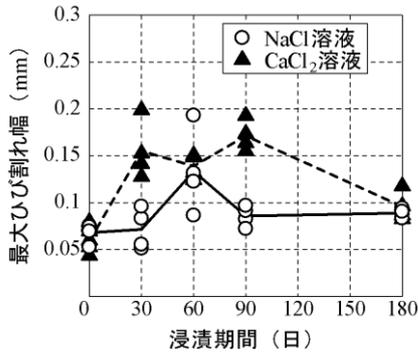


図-11 最大ひび割れ幅の経時変化

4. 力学特性値と水和物量との関係

NaCl溶液およびCaCl₂溶液に浸漬させたモルタルの力学特性値(弾性係数、引張強度、破壊エネルギー)と水和物量との関係性を検討する。具体的には、各浸漬期間における力学特性値を浸漬前の値で除して正規化した値と各浸漬期間における供試体中のCH量およびC-S-H量の平均値を浸漬前の値で除して正規化した値との関係を評価した。

NaCl溶液およびCaCl₂溶液の力学特性値とCHの関係を図-12に、力学特性値とC-S-Hの関係を図-13に示す。図-12によれば、NaCl溶液に浸漬したモルタルの弾性係数はCHの減少に伴い低下し、CH/CH₀が0.2程度以下になると急激に低下していることが確認できる。また、引張強度はCHが消失するまではほぼ直線的に低下し、CHの消失後も低下する傾向にあった。CaCl₂溶液の場合も同様の傾向が確認できる。破壊エネルギーは、CaCl₂溶液ではCHの減少に伴って破壊エネルギーは増加したが、NaCl溶液ではCHと破壊エネルギーにそのような関係はみられなかった。

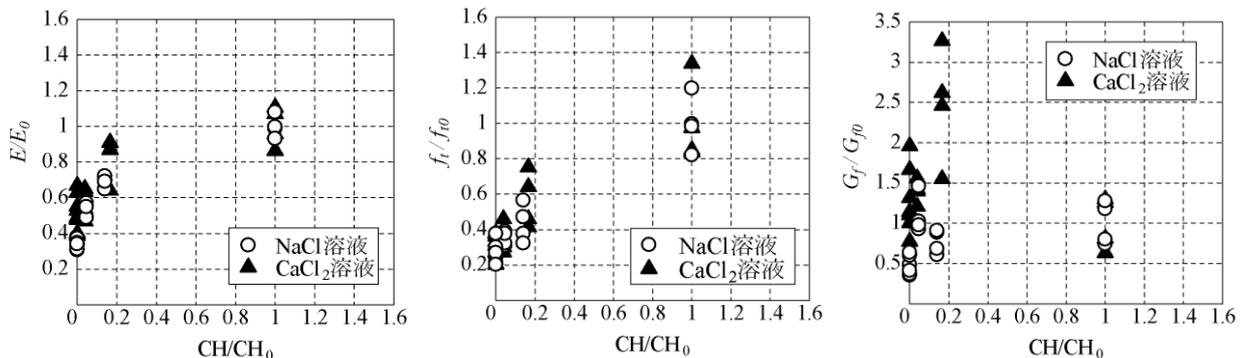


図-12 力学特性値とCHの関係(左:弾性係数,中央:引張強度,右:破壊エネルギー)

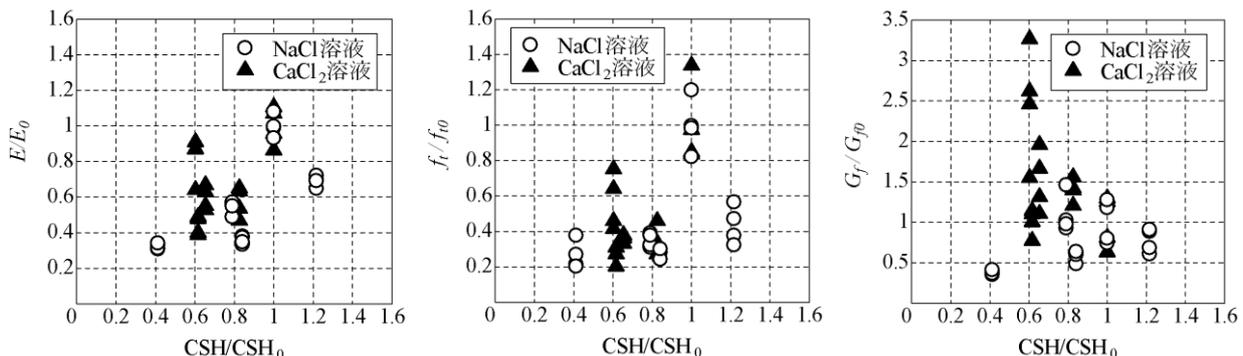


図-13 力学特性値とC-S-Hの関係(左:弾性係数,中央:引張強度,右:破壊エネルギー)

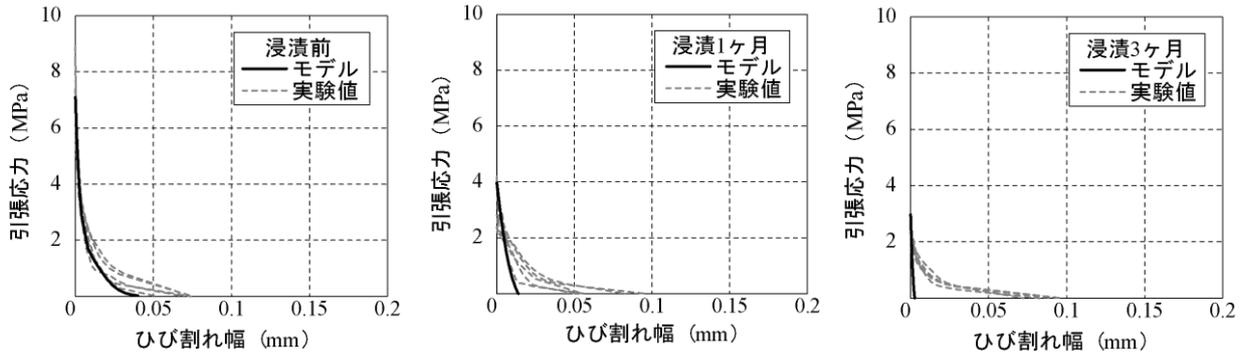


図-14 モデル式による引張軟化曲線の再現 (NaCl 溶液)

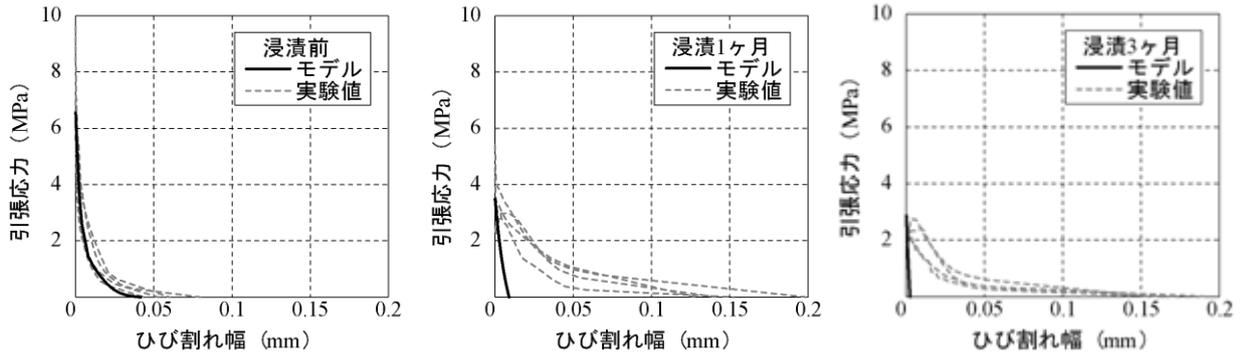


図-15 モデル式による引張軟化曲線の再現 (CaCl₂ 溶液)

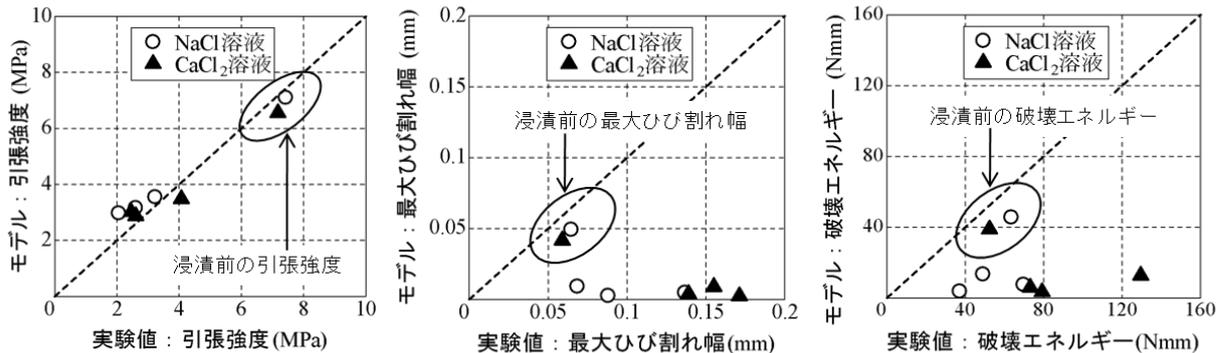


図-16 モデル式の検討 (左: 引張強度, 中央: 最大ひび割れ幅, 右: 破壊エネルギー)

弾性係数および引張強度と C-S-H の関係 (図-13) をみると、弾性係数および引張強度では、CH のそれとは異なり直線的な関係性はみられない。破壊エネルギーは、NaCl 溶液の場合、供試体中の C-S-H 量に伴って変化するようにみえない。一方で、CaCl₂ 溶液の場合では、C-S-H の減少に伴って破壊エネルギーが増加している。

5. 提案式による引張軟化曲線の検討

本実験によって、モルタルの薄片供試体中の CH の消失および C-S-H の減少が確認された。提案式により実験から得られた水和物量を用いて引張軟化曲線を表現することで、CH の消失および C-S-H の減少が確認された場合における提案式の妥当性を検討する。提案式は、Hordijk が提案した引張軟化式¹²⁾中の引張強度、最大ひび割れ幅、 c_1 、 c_2 を水和物量によって表現したモデルである。

$$f_t = f_{t0} \cdot (1.993H + 0.401) \quad (2)$$

$$w_c = w_{c0} \cdot (2.589H + 0.041) \quad (3)$$

$$c_1 = c_{10} (3.280H - 0.028) \quad (4)$$

$$c_2 = c_{20} (3.361H - 0.036) \quad (5)$$

$$H = \frac{(CH)}{(CH_0 + CSH_0)} \quad (6)$$

ここで、 f_t : 引張強度、 f_{t0} : 浸漬前の引張強度の平均値、 w_c : 最大ひび割れ幅、 w_{c0} : 浸漬前の最大ひび割れ幅の平均値、 c_{10} : 浸漬前の c_1 の平均値、 c_{20} : 浸漬前の c_2 の平均値、CH: 供試体中の CH 量、 CH_0 : 浸漬前の CH、 CSH_0 : 浸漬前の CSH である。

NaCl 溶液および CaCl₂ 溶液において、提案式により算

出した曲線と実験により得られた曲線を図-14, 15に示す。なお、モデル式中の H は供試体中の CH 量によって変化する変数であるため、浸漬前、浸漬1ヶ月、浸漬3ヶ月(CH 消失時)の引張軟化曲線ごとに比較する。

$NaCl$ 溶液および $CaCl_2$ 溶液ともに浸漬前の引張軟化曲線の再現性はあると考えられるが、供試体中の CH 量が短期浸漬実験より減少した浸漬1ヶ月以降において提案式による再現性は低い。

提案式によって算出された引張強度と最大ひび割れ幅と破壊エネルギーとそれぞれの実験値の平均値との関係を図-16に示す。

図-16によると、引張強度(図-16:左)の再現性は高いことが確認できる。一方、最大ひび割れ幅(図-16:中央)および破壊エネルギー(図-16:右)をみると、図中の浸漬前の値を除いて、提案式の再現性が低い。これは、供試体中の CH 量が浸漬前と比べて30%以上減少した場合や $C-S-H$ が減少した場合、すなわち、提案式の適用可能な範囲外では、最大ひび割れ幅に適用することができないためであると考えられる。さらに、 $CaCl_2$ 溶液にモルタルを浸漬させた場合に析出するとされる複塩⁹⁾の影響もあると考えられる。

今後は、水和物量の変化が力学特性に及ぼす機構を明らかにするとともに、 CH や $C-S-H$ だけでなく生成物の影響を考慮できる引張軟化式を構築する予定である。

6. まとめ

- (1) $NaCl$ 溶液および $CaCl_2$ 溶液に浸漬した供試体中の CH 量は経時的に減少し、浸漬3ヶ月で消失した。 $C-S-H$ については、 $NaCl$ 溶液の場合、浸漬2ヶ月で徐々に減少し始め、 $CaCl_2$ 溶液では比較的 $C-S-H$ の減少量は少なかった。
- (2) 供試体中の水和物量が、短期浸漬実験よりさらに減少した場合において、 $NaCl$ 溶液と $CaCl_2$ 溶液による塩化物イオンの作用を受けたメソスケールのモルタルの引張軟化曲線を見出すことができた。その結果、 $NaCl$ 溶液と $CaCl_2$ 溶液に浸漬した場合は、ひび割れ後の軟化勾配に大きな差異がみられた。
- (3) 弾性係数と引張強度は、 $NaCl$ 溶液および $CaCl_2$ 溶液ともに、供試体中の CH の減少に伴い直線的に低下し、 CH の消失後は $C-S-H$ の減少に伴い低下する傾向がみられた。破壊エネルギーに関しては、 $CaCl_2$ 溶液の場合、 CH および $C-S-H$ の減少に伴い破壊エネルギーが増加したが、 $NaCl$ 溶液の場合では $C-S-H$ の減少に伴って低下する傾向があった。
- (4) 提案式を用いて、本実験により得られた引張軟化曲線を再現した結果、浸漬期間の増加に伴い、提案式の再現性は低くなった。これは、提案式が適用でき

る範囲を考慮すると、 CH が消失した場合や $C-S-H$ が減少する場合を考慮できないことが原因であると考えられる。

謝辞

本研究は科学技術総合推進費補助金「国際共同研究の推進 コンクリート構造物の LCM 国際標準の確立」の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状、コンクリートシリーズ-53, 2003
- 2) 日本コンクリート工学協会：融雪剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会報告書・論文集, 1999.11
- 3) 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, Vol.129, No.1, pp.909-914, 2007
- 4) 横関康祐ほか：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
- 5) 藤井卓, 藤田嘉夫：硬化セメントペーストの凍結融解劣化に及ぼす塩化物の影響, 土木学会論文集, No.343/V-3, pp.209-217, 1984.3
- 6) 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, pp.504-509, 1992
- 7) Kohei Nagai, Yasuhiko Sato, Tamon Ueda：Meso,scopic simulation of fracture of mortar and concrete by 2D RBSM, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.2, No.3, pp.359-374, 2004
- 8) 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, pp.197-204, 2003.11
- 9) 三浦泰人, 佐藤靖彦： $NaCl$ 溶液に浸漬したセメントペーストおよびモルタルの引張軟化特性評価, コンクリート工学論文集, Vol.21, No.3, pp.77-86, 2010.9
- 10) 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
- 11) 日本コンクリート工学協会：切欠きはりをを用いたコンクリートの破壊エネルギー試験方法, 2003
- 12) Dirk Arend Hordijk：Local approach to fatigue of concrete, Doctoral Thesis, Delft University of Technology, 1991