

論文 化学的劣化により変質したメゾレベルのモルタルの力学的性質の関係性評価

三浦 泰人*1・佐藤 靖彦*2・中村 光*3

要旨：モルタルのメゾレベルの試験体を用いてイオン交換水，NaCl 溶液，硫酸溶液による浸漬実験を行った。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 溶脱および硫酸による劣化が生じた試験体の力学的性質の変化を評価した。具体的には，浸漬後の試験体を用いて曲げ試験を行うとともに，得られた荷重変位曲線から逆解析を行うことで力学的性質を同定した。加えて，同一試験体を用いて化学的劣化により変化する物理化学的性質を測定した。さらに，既往の曲げ強度の推定式を基に，化学的劣化に伴って変化する各力学的性質の関連性を評価した。

キーワード：Ca 溶脱，硫酸による劣化，空隙率，弾性係数，曲げ強度，引張強度，破壊エネルギー

1. はじめに

モルタルやコンクリートなどのセメント系材料に生ずる劣化現象として，化学的劣化^{1),2)}として知られる Ca 溶脱および硫酸による劣化がある。Ca 溶脱は，セメント系材料が淡水などと接すると，外部溶液と細孔溶液とのイオン濃度差を駆動力としてセメント水和物中の Ca が溶出し，空隙構造の粗大化が起こる現象である。他方で，硫酸による劣化は，硫酸とセメント水和物との化学反応により，セメント水和組織の脆弱化や析出物の生成によって膨張ひび割れを発生させる現象である。

既往の研究により，化学的劣化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研究がなされてきた^{3),4)}。しかしながら，化学的劣化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発展させるだけの知見は希少である。

本研究は，化学的劣化の影響を受けた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，断面の薄いメゾレベルの試験体を用いて，化学的劣化による物理化学的性質の変化に伴う力学的性質の変化を同定することで，両者の関係性を評価する実験的検討^{5),6),7)}を行ってきた。その結果，Ca 溶脱および硫酸による劣化の影響を受けて変化する水和物量，空隙率，析出物といった物理化学的性質と，弾性係数，引張強度，破壊エネルギーといった力学的性質との間に強い関連性があることを明らかにした。この意味するところは，化学的劣化による力学的性質の変化を物理化学的性質の変化から説明できる可能性があるということである。

そこで，本論文では，一般的に用いられるセメント系材料の各力学的性質と Ca 溶脱および硫酸による劣化に伴って変化する各力学的性質との間に，どのような関連性があるかを評価した。

2. 実験概要

本実験では，最大骨材径を変化させたメゾレベルの試験体を用いて，Ca 溶脱および硫酸による劣化を対象とした浸漬実験を行うとともに，浸漬後の試験体により曲げ試験を行うことで，化学的劣化によって変化する力学的性質を同定する実験的検討を行った(図-1参照)。なお，本論文では，最大骨材径を1.0 mmおよび1.7 mmと調整した試験体を作製し，それぞれをM1.0試験体，M1.7試験体と称する。

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であり，化学混和剤は使用しなかった。水とセメントと細骨材の質量比を，M1.0試験体では1：2：3.3，M1.7試験体では1：2：6としたモルタルを作製した。なお，M1.0試験体の配合は，M1.7試験体中の骨材寸法が1.0 mmより大きい骨材を取り除いた配合である。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。脱型後，水中にて120日間養生した。なお，使用した細骨材の絶乾密度および粗粒率は，それぞれ2.71 g/cm³，2.82 %である。

2.2 メゾレベルの試験体の作製

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幅が30 (±0.5) mm，長さが70 (±0.5) mm，厚さ

*1 名古屋大学大学院 工学研究科 社会基盤工学専攻 助教 (正会員)

*2 北海道大学大学院 工学研究科 北方圏環境政策工学専攻 准教授 (正会員)

*3 名古屋大学大学院 工学研究科 社会基盤工学専攻 教授 (正会員)

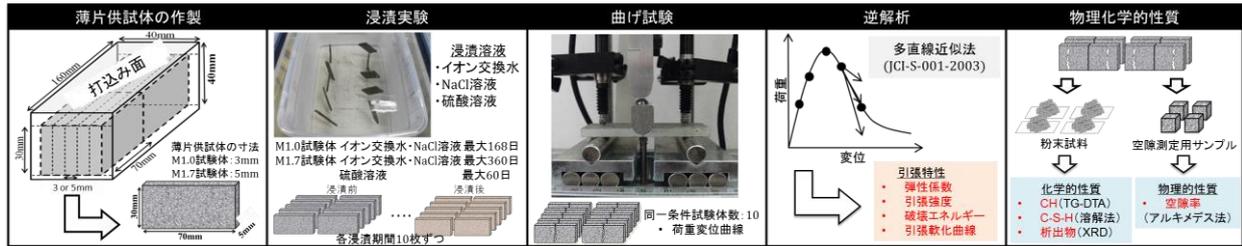


図-1 実験フロー

がM1.0試験体においては3 (±0.5) mm, M1.7試験体においては5 (±0.5) mmとなるメゾレベルの試験体を作製した。なお、M1.0試験体およびM1.7試験体の厚さは、最大骨材寸法の約3倍である。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。

2.3 実験条件

(1) 浸漬実験

浸漬実験の条件を表-1に示す。本実験で使用した浸漬溶液は、Ca溶脱を対象としたイオン交換水およびNaCl溶液と、硫酸による劣化を対象とした硫酸溶液である。これらの浸漬溶液と試験体の種類から、本実験シリーズの名称を表-1に示すようにした。それぞれの実験シリーズにおいて、10体の試験体を耐腐食性の糸を用いて吊り下げるように15 Lの溶液に投入し、所定の浸漬期間において浸漬した(図-1参照)。なお、Ca溶脱を対象とした場合には、M1.0試験体は14日ごと、M1.7試験体は30日ごとに溶液の交換を行った。

表-1 浸漬実験条件

	名称	溶液種類	浸漬期間
Ca 溶 脱	NM1.0	イオン交換水	0,56,112,168 日
	NM1.7		0,180,270,360 日
	CM1.0	NaCl 溶液	0,56,112,168 日
	CM1.7	Cl ⁻ : 20g/L	0,180,270,360 日
硫酸 による 劣 化	SM1.7	硫酸溶液 SO ₄ ²⁻ : 2.5g/L	0,180,270,360 日

(2) 力学試験

浸漬期間終了ごとに、試験体を10体取り出し、3点曲げ試験を行った(図-1参照)。曲げ試験条件は、載荷点直下および支点に1 μm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 μm/secとした変位制御により破壊に至らしめた。

(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」⁹⁾を用いた。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(図-1参照)。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

力学試験後、無作為に抽出した4体の試験体を用いて、Ca溶脱および硫酸による劣化によって変化する物理化学的性質の分析¹⁰⁾を行った(図-1参照)。分析試料は、試験体から粒径が40 μm以下となる粉末試料とM1.0試験体は3×5×5 mm, M1.7試験体は5×5×5 mmの角型試料を作製した。粉末試料を用いて、SM1.7を対象としてXRDによる析出物の分析を行った。また、全実験シリーズを対象として角型試料を用いてアルキメデス法により空隙率の測定を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 物理化学的性質の変化

全実験シリーズの空隙率の経時変化を図-2に、SM1.7のXRDの結果を図-3に示す。なお、全シリーズの経時変化をみるために、浸漬期間をそれぞれの最大浸漬期間で除した浸漬期間の比によって経時変化を評価した。

NM1.0およびCM1.0の空隙率の変化をみると、いずれの場合においても、Ca溶脱により経時的に空隙率が増加したことが確認できる。また、NM1.7およびCM1.7の空隙率は、浸漬期間の比が0.75まで増加するが、それ以降は若干減少した。Ca溶脱を対象とした実験シリーズでは、NaCl溶液に浸漬した場合の方が空隙率の増分は若干大きかった。次に、SM1.7の空隙率の変化をみると、浸漬期間の比が0.5まで減少し、それ以降は増加した。XRDの結果(図-3)をみると、浸漬期間の比が0.5の時点でエトリンサイトと二水セッコウの析出が確認され、浸漬期間の比が1の時点では二水セッコウのみの析出が確認された。以上のことから、浸漬期間の比が0.5までは、析出物の生成により緻密化するが、それ以降は析出物の生成に伴う析出圧によって膨張ひび割れが発生することで空隙率が増加したと推察される。

3.2 力学的性質の変化

(1) 曲げ応力変位曲線の経時変化

全実験シリーズの曲げ応力変位曲線の推移を図-4に示す。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。

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

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。

まず、M1.0 試験体と M1.7 試験体の浸漬前の曲げ応力変位曲線をみると、M1.0 試験体の方が曲げ強度は高く、軟化勾配が大きいことがわかる。次に、Ca 溶脱を対象とした場合の曲げ応力変位曲線の推移に着目する。NM1.0 および CM1.0 (図-4(a)) では、浸漬期間の増加に伴っ

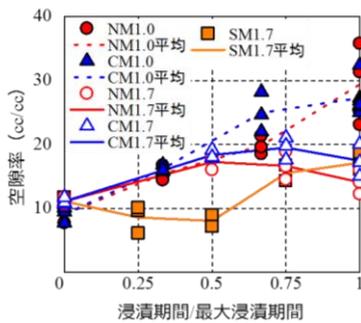


図-2 空隙率の経時変化

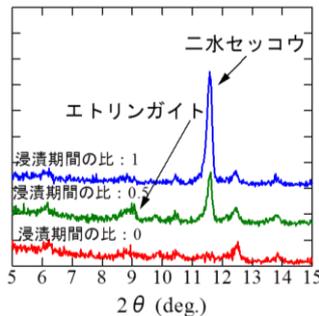


図-3 XRDの結果

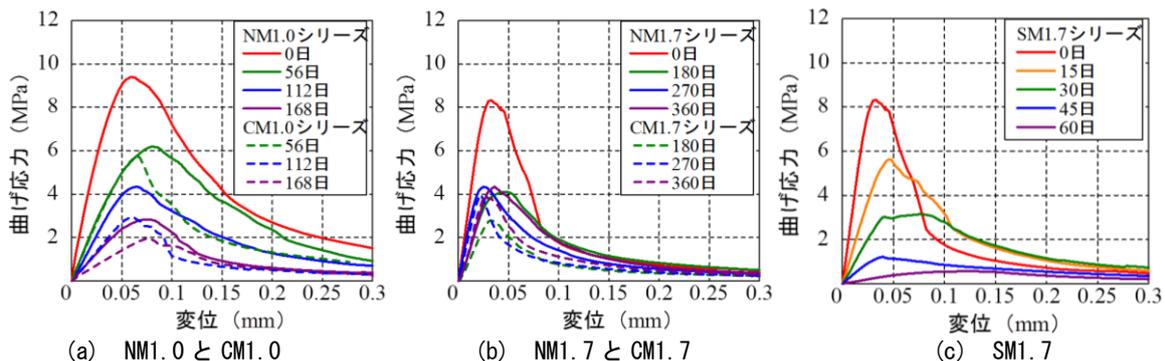


図-4 曲げ応力変位曲線の経時変化

て剛性および曲げ強度が低下した。これは、NM1.7 および CM1.7 (図-4(b)) においても同様の傾向がみられた。いずれの場合においても、剛性と曲げ強度の低下割合、ならびに、曲げ強度以降の軟化勾配は、NaCl 溶液に浸漬した場合の方が大きかった。SM1.7 (図-4(c)) に着目すると、経時的に剛性と曲げ強度が低下するとともに、軟化勾配が小さくなることを確認できる。

(2) 引張軟化曲線の経時変化

全実験シリーズの引張軟化曲線の平均値の経時変化を図-5示す。なお、既往の報告⁶⁾で示した通り、NM1.7 および CM1.7 の浸漬 360 日において初期剛性が下に凸の形状を呈したため、逆解析が遂行できなかった。このため、これ以降の力学的性質 (引張軟化曲線、弾性係数、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。

M1.0 試験体と M1.7 試験体における浸漬前の引張軟化曲線 (図-5(a), (b)) をみると、引張強度は若干 NM1.7 の方が大きく、比較的ひび割れ幅が大きい領域において負担できる引張応力が存在することがわかる。これは、NM1.7 の方が、骨材量が多く、最大骨材寸法が大きいことによるものと考えられる。Ca 溶脱を対象とした実験シリーズの引張軟化曲線においては、ひび割れ幅に応じた引張応力が、浸漬期間の増加に伴って低下することが確認できる。次に、SM1.7 (図-5(c)) においては、浸漬期間の増加に伴って引張強度が低下し、軟化勾配が小さくなっていることがわかる。特に、浸漬前の引張軟化曲線と比較して、浸漬 30 日ではひび割れ幅の小さい領域において負担できる引張応力が低下し、ひび割れ幅の大きい領域において負担できる引張応力が増加していることが確認できる。

ここで、各浸漬期間における引張軟化曲線の引張応力をそれぞれの引張強度で除して正規化することで、軟化域の変化を詳細に評価した (図-6)。

NM1.0 と CM1.0 (図-6(a)) においては、浸漬後では浸漬前と比較してひび割れ幅の大きい領域においても引張応力を負担していることが確認できる。ひび割れ幅の小さい領域に着目すると、引張強度が同程度であったと

しても、CM1.0の方が軟化勾配が大きいことがわかる。浸漬112日以降においては、NM1.0の軟化勾配が大きくなり、CM1.0の軟化勾配に漸近しているように見える。次に、NM1.7(図-6(b))をみると、引張軟化曲線の形状に大きな変化はみられなかった。一方、CM1.7では、CM1.0と同様に、ひび割れ幅の小さい領域において若干軟化勾配が大きいことがわかる。NM1.0およびCM1.0とNM1.7およびCM1.7を比較すると、NM1.7とCM1.7の方が浸漬期間の増加に伴う引張軟化曲線の変化は小さい。これは、M1.0試験体の方が、試験体厚さが薄いことからCa溶脱の影響が顕著であったことが要因と考えられる。SM1.7(図-6(c))に関しては、経時的に明らかに軟化勾配が増大していることが確認できる。

(3) 力学的性質の経時変化

全実験シリーズの弾性係数、曲げ強度、引張強度、破壊エネルギーの経時変化を図-7に示す。なお、空隙率

の経時変化と同様に、浸漬期間をそれぞれの最大浸漬期間で除した浸漬期間の比で経時変化を評価した。

NM1.0とCM1.0の力学的性質をみると、弾性係数、曲げ強度、引張強度(図-7(a),(b),(c))は、いずれの溶液に浸漬した場合においても、経時的に低下する傾向が確認でき、その低下割合はCM1.0の方が大きい。しかしながら、破壊エネルギー(図-7(d))に関しては、溶液の種類による差異が明確に表れた。すなわち、NM1.0と比較してCM1.0の方が大きく破壊エネルギーが低下した。

NM1.7とCM1.7の力学的性質をみると、いずれの溶液に浸漬した場合においても、弾性係数(図-7(a))は経時的に増減し、曲げ強度と引張強度(図-7(b),(c))は浸漬期間の比が0.5まで低下し、それ以降は若干増加した。また、破壊エネルギー(図-7(d))に関しては、NM1.0およびCM1.0と同様に、CM1.7の方が破壊エネルギーは

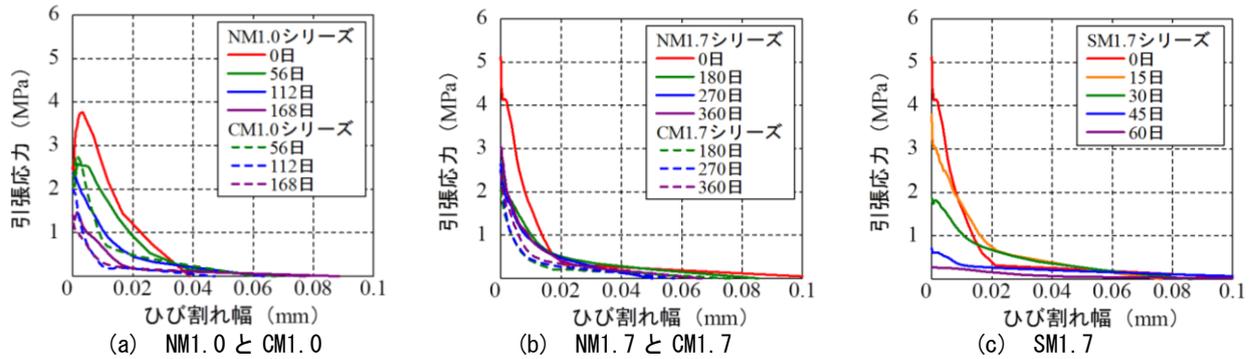


図-5 引張軟化曲線の経時変化

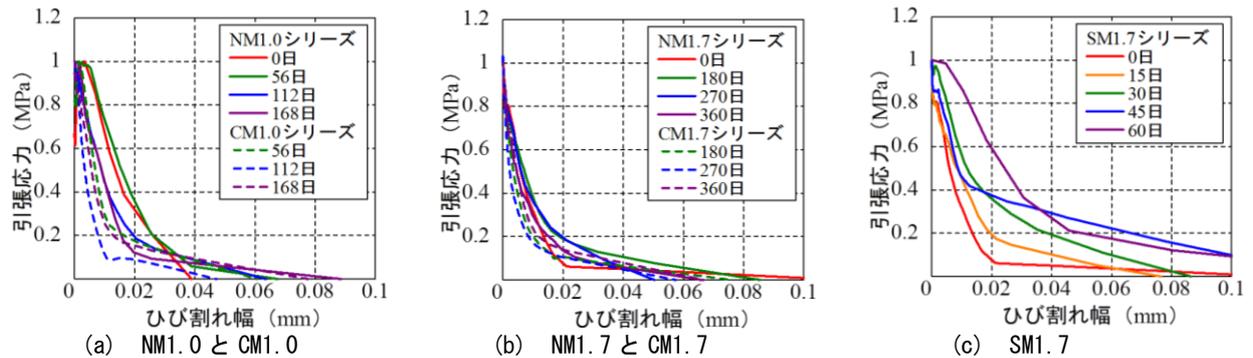


図-6 引張応力を引張強度で正規化した引張軟化曲線の経時変化

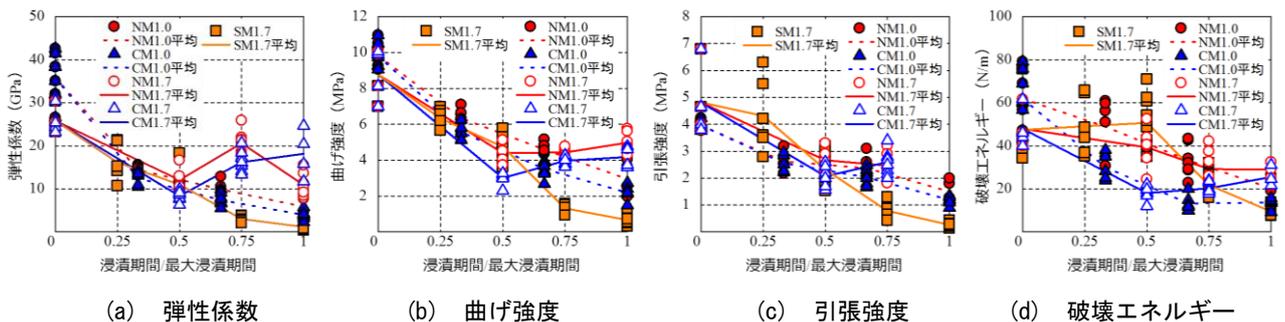


図-7 力学的性質の経時変化

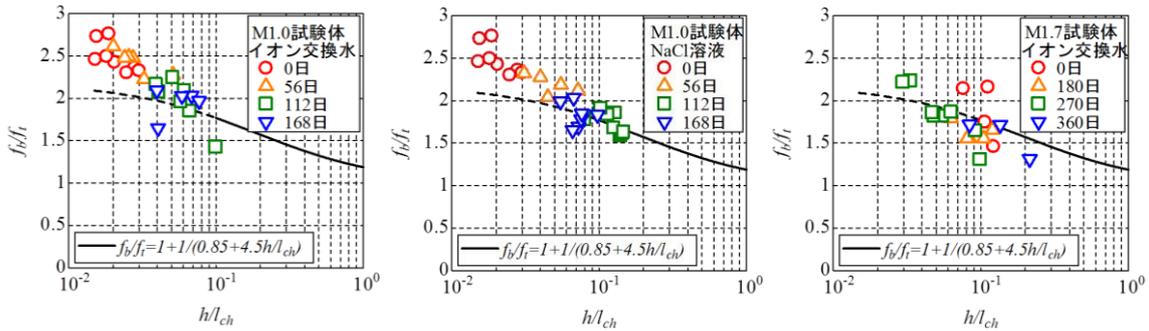


図-8 f_b/f_i と h/l_{ch} の関係 (NM1.0) 図-9 f_b/f_i と h/l_{ch} の関係 (CM1.0) 図-10 f_b/f_i と h/l_{ch} の関係 (NM1.7)

大きく低下した。このような浸漬溶液によって破壊エネルギーに差異が生じた原因は、CM1.0 と CM1.7 においてひび割れ幅の小さい領域における引張応力の負担割合の差異に起因していると考えられる。SM1.7 では、弾性係数、曲げ強度、引張強度 (図-7(a), (b), (c)) は経時的に低下する傾向が確認できるが、破壊エネルギー (図-7(d)) は、浸漬期間の比が 0.5 まで変化はなく、それ以降に大きく低下した。

ここで、SM1.7 の空隙率の経時変化および XRD による結果 (図-2, 3) をみると、破壊エネルギーの浸漬期間の比が 0.5 を境に挙動が異なることは、析出物の影響によって空隙率が減少から増加へと転じた時期と一致する。すなわち、SM1.7 の破壊エネルギーの変化は析出物の影響によるものと考えられる。さらに、このように析出物が破壊エネルギーに影響を及ぼすということを仮定すると、NM1.0 と NM1.7 より CM1.0 と CM1.7 の方が破壊エネルギーの低下割合が大きいことは、固定塩の存在による影響がある可能性があるが、現状では、憶測の域をでない。

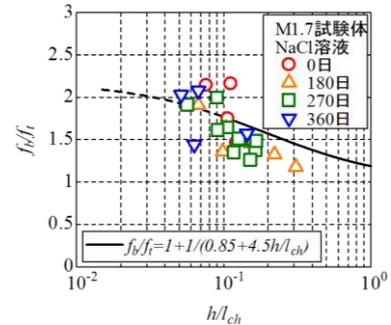


図-11 f_b/f_i と h/l_{ch} の関係 (CM1.7)

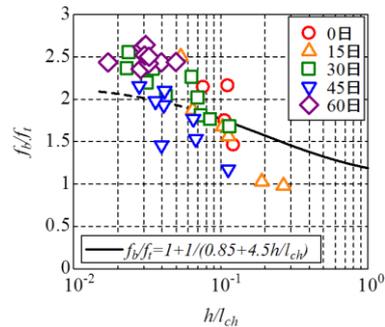


図-12 f_b/f_i と h/l_{ch} の関係 (SM1.7)

3.3 各力学的性質の関係性の評価

ここで、一般的に用いられるセメント系材料の力学的性質の関係性を基に、本実験において用いた試験体寸法により同定した力学的性質の関係を評価した。加えて、Ca 溶脱および硫酸による劣化の影響を受けたときの各力学的性質の関係の変化を評価した。

一般に、曲げ強度は寸法効果の影響を受けて、断面高さ (以下、 h) が小さくなるほど増大し、逆に大きくなると引張強度に漸近するような挙動を示すことが知られている。内田らは、切欠きのないコンクリートを対象に、 h を 50~400mm と変化させた際の曲げ強度の推定式⁸⁾ (式(2)、式(3)) を提案した。

$$\frac{f_b}{f_t} = 1 + \frac{1}{0.85 + 4.5 \cdot h/l_{ch}} \quad (2)$$

$$l_{ch} = E \cdot G_f / f_t^2 \quad (3)$$

ここで、 f_b : 曲げ強度 (MPa)、 f_t : 引張強度 (MPa)、 l_{ch} : 特性長さ (mm)、 E : 弾性係数 (MPa)、 G_f : 破壊エネルギー (N/mm) である。なお、推定式の適用範囲は、 $h/l_{ch}=0.1$ 以上である。

全実験シリーズの弾性係数、曲げ強度、引張強度、破壊エネルギーを式(2)および式(3)に代入することにより得られた f_b/f_t と h/l_{ch} の関係を図-8 から図-12 に示す。なお、図中には推定式 (式(2)) の結果を併せて記載しており、推定式の適用範囲を実線で、適用範囲外を破線部で示している。

NM1.0 と CM1.0 (図-8, 9) に着目すると、いずれの場合においても f_b/f_t と h/l_{ch} の関係は、浸漬期間の増加に伴って h/l_{ch} が大きくなり f_b/f_t が低下することが確認できる。また、これらの関係は、既往の推定式の適用範囲外の $h/l_{ch} = 0.1$ 以下に概ね分布しており、 f_b/f_t は推定式より高い値を示した。既往の知見⁸⁾により、 h が大きくなると曲げ強度が引張強度に漸近すること、また、 l_{ch} が小さいほどより脆的な破壊を示すことが知られている。Ca

溶脱による劣化では h は変化しなかったことから、 h/l_{ch} が大きくなることは l_{ch} が小さくなることを意味する。すなわち、Ca 溶脱の影響を受けてより脆性材料に変質したものと考えられる。

次に、NM1.7 と CM1.7 の浸漬前の f_b/f_i と h/l_{ch} の関係(図-10, 11) をみると、NM1.0 および CM1.0 と比較して、 h/l_{ch} は大きく f_b/f_i は小さくなり、既往の推定式と同程度であることがわかる。さらに浸漬期間が増加すると、NM1.7 では、浸漬 270 日まで浸漬前より h/l_{ch} は小さく f_b/f_i は大きくなるが、浸漬 360 日においては浸漬前より h/l_{ch} は大きく f_b/f_i は小さくなった。CM1.7 においては、浸漬 180 日まで h/l_{ch} は大きく f_b/f_i は小さくなるが、それ以降は浸漬前と同程度の値となった。また、 h/l_{ch} が 0.3 程度の領域においては推定式と比較して若干小さい値を示した。

SM1.7 の場合(図-12) では、浸漬 15 日では浸漬前より h/l_{ch} は大きく f_b/f_i は小さくなるが、それ以降は徐々に h/l_{ch} は小さく f_b/f_i は大きくなることを確認できる。式(3) をふまえると、図-7 に示したように弾性係数および引張強度は浸漬期間の増加に伴って低下するが、破壊エネルギーは浸漬 30 日まで概ね変化がなく、それ以降に低下するという傾向を反映して、 l_{ch} が増減することによるものと考えられる。

ここで、全実験シリーズの f_b/f_i と h/l_{ch} の関係をまとめて図-13 に示す。これによると、Ca 溶脱、ならびに、硫酸による劣化による空隙率の変化はそれぞれ大きく異なるものの、いずれの場合においても、 f_b/f_i と h/l_{ch} の関係は既往の推定式と同様の関連性を有して推移することがわかる。すなわち、Ca 溶脱および硫酸による劣化によって変化する力学的性質は、セメント系材料の有する力学的性質の関係を有していることを確認した。

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) N シリーズおよび C シリーズの空隙率の変化をみると、浸漬期間の増加に伴って増加した。SM1.7 の空隙率の変化をみると、浸漬期間の比が 0.5 まで減少し、それ以降は増加した。XRD の結果から、空隙率の増減は析出物の生成によるものと判断した。
- (2) 引張軟化曲線の経時変化から、N シリーズは C シリーズと比較して、ひび割れ幅の大きい領域においても引張応力を負担し、ひび割れ幅の小さい領域においては、C シリーズの方が引張応力の負担が小さいことを確認した。また、S シリーズでは経時的に明らかに軟化勾配が増大していることが確認できる。
- (3) 全実験シリーズの力学的性質を比較すると、破壊エネルギーに差異がみられた。C シリーズでは N シリ

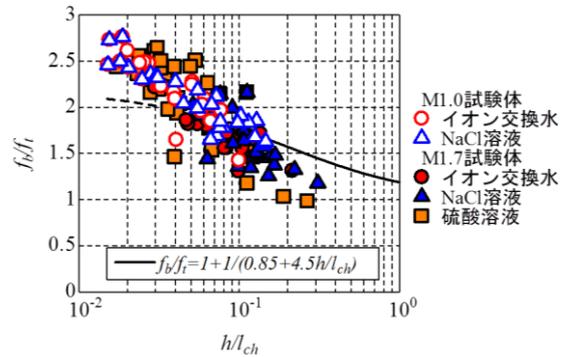


図-13 f_b/f_i と h/l_{ch} の関係 (全体)

ーズより破壊エネルギーが小さく、一方で S シリーズでは破壊エネルギーが浸漬 30 日まで概ね一定であり、それ以降は低下した。

- (4) 既往の曲げ強度の推定式から、化学的劣化が生じた場合の曲げ強度と引張強度の関係性を評価したところ、Ca 溶脱および硫酸による劣化が生じたとしても、既往の推定式による f_b/f_i と h/l_{ch} の関係を有することを確認した。

参考文献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 蔵重勲：硫酸によるコンクリート劣化のメカニズムと予測手法、東京大学博士学位論文, 2002
- 5) Taito Miura, Yasuhiko Sato and Hikaru Nakamura.: Modeling of physico-chemical property and mechanical characteristics of meso-scale mortar deteriorated by Ca leaching, Fourth International Symposium on Life-Cycle Civil Engineering, CD-ROM, 2014
- 6) 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
- 7) 三浦泰人, 佐藤靖彦：エトリンガイトおよび二水セッコウの影響を考慮したモルタルの硫酸劣化解析、セメントコンクリート論文集, Vol.67, pp.216-223, 2014
- 8) 内田裕市, 六郷恵哲, 小柳洽：コンクリートの曲げ強度の寸法効果に関する破壊力学的検討、土木学会論文集, No.442/V-16, pp.101-pp.107, 1992.2
- 9) 日本コンクリート工学協会：切欠きはりをういたコンクリートの破壊エネルギー試験方法, 2003
- 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