

Ca 溶脱により劣化したセメントペーストの固相の変質と力学特性に関する基礎的研究

名古屋大学 学生会員 ○川口 貴之

名古屋大学大学院 正会員 三浦 泰人, 中村 光

1. はじめに

セメント系材料は Ca 溶脱などの化学的浸食によって変質する. 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, 初期に水酸化カルシウム (以下 CH とする) が溶解した後, C-S-H 中の Ca の非調和溶解が生じ, 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行する.

著者ら¹⁾は, 劣化過程の Ca 溶脱後の空隙率と力学特性の関係に基づいた, 力学モデルの構築を試みてきた. 水和プロセスにおいては, 空隙率と強度の関係をモデル化できることが知られている²⁾. しかし, Ca 溶脱のように空隙構造の変化と固相の変質が生じる場合は, 単に空隙率と強度の関係性を適用することが安易ではないことが問題であった. そこで, 本研究では Ca 溶脱による固相の変質と力学特性の相互関連を見出すために基礎的な実験を行った.

2. 実験概要

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である. 水セメント比は 40, 50, 60% 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, $3 \times 10 \times 250\text{mm}$ の型枠にセメントペーストを打込み, CH 飽和溶液にて所定の期間まで $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の環境に静置した. 養生期間は 3, 14, 28, 61 日とした.

養生終了後に, セメントペーストを $3 \times 10 \times 60\text{mm}$ に切断し, 浸漬実験に使用する供試体を作製した. 浸漬実験では, 硝酸アンモニウム溶液 (480g/L) を用いて, 供試体ごとに個別の容器にて浸漬させた. 液固比は 30 とし, 浸漬期間は 0, 2, 5 日間とした. なお, 硝酸アンモニウム溶液による Ca 溶脱の促進試験は Jebli ら³⁾の実験を参考にした.

浸漬終了後に弾性係数, 曲げ強度を同定するために 3 点曲げ試験を行った. なお, 同一条件のサンプル数は 6 体であり, 3 点曲げ試験後は速やかにイソ

プロパノールによる水和停止処理を行った.

曲げ試験後の試験体を用いて Ca 溶脱による断面内の劣化分布を確認するために, SEM/EDS によって Ca/Si 比を評価した. 本実験では, セメント中の全 Ca 量と Si 量を対象としていることに注意されたい. 測定範囲は, 表面から 0~0.5, 0.5~1.0, 1.0~1.5, 1.5~2.0mm の深さの $0.5 \times 3.3\text{mm}$ の領域とし, その領域の Ca/Si 比の平均値を測定した. さらに, アルキメデス法により, すべての条件の試験体の空隙率を測定した.

3. 実験結果

3.1 溶脱による固相の変質評価

図—1 に空隙率の経時変化を示す. 浸漬前の空隙率は養生期間が増加するにしたがって, 低下する傾向がみられた. 浸漬 2 日で空隙率が 70% 程度まで増加し, それ以降は大きな変化はみられない. Ca/Si 比の経時変化を図—1 に示す. なお, 養生期間, 水セメント比に関わらず Ca/Si 比の深さ方向の変化はみられず断面内で一様な劣化分布であることが確認できたことから, Ca/Si 比の経時変化 (図—1) では深さ方向の測定点の平均値を用いた. これをみると, Ca/Si 比は浸漬 2 日で大幅に低下しており, その後は若干低下した. また, 養生 61 日の水セメント比 40% の浸漬 2 日の Ca/Si 比が大きくなっている. これは, 水セメント比 40% では供試体中の空隙率が小さく, かつ, Ca 量が多いため, 見かけの拡散係数が小さいこと, Ca 量が多いことが原因で浸漬 2 日で他よりも Ca/Si 比が高くなったと考えられる.

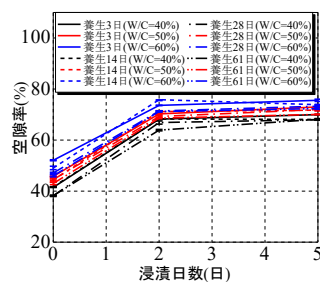


図-1 空隙率の経時変化

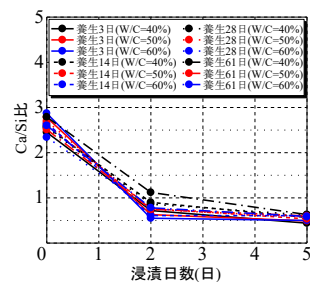


図-2 Ca/Si 比の経時変化

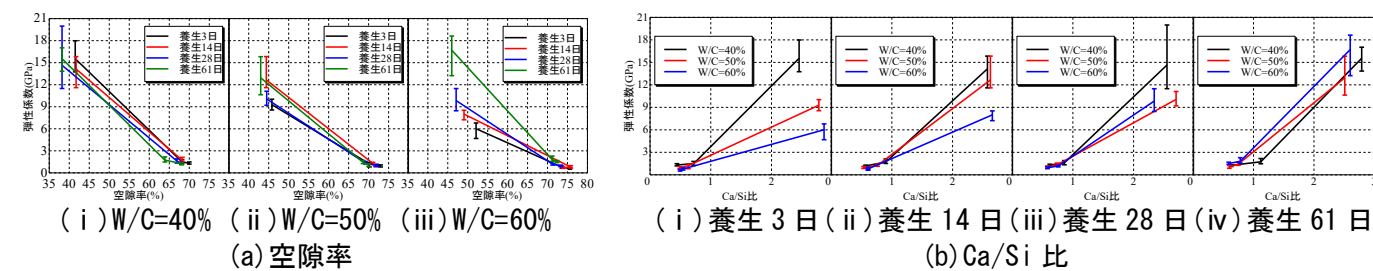


図-3 弾性係数と Ca/Si 比・空隙率の関係

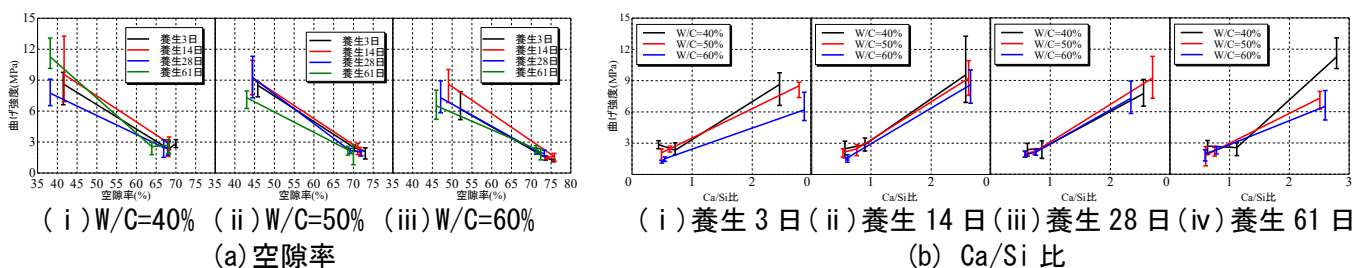


図-4 曲げ強度と Ca/Si 比・空隙率の関係

一般に C-S-H 中の Ca/Si 比は 1.7 程度であることが知られている。本実験の Ca/Si 比は CH やその他の固相の Ca 量を含むため定量的に評価できないが、浸漬後に Ca/Si 比が 0.6 以下に低下していることから、CH は完全に溶解し、C-S-H の溶解も顕著に進行していることが予想される。この Ca/Si 比に対応して空隙率が増加していると考えられる。

3.2 溶脱による力学特性の変化

図-3 に弾性係数と空隙率、Ca/Si 比の関係を、図-4 に曲げ強度と空隙率、Ca/Si 比の関係を示す。弾性係数 (図-3) をみると、空隙率の増加に伴い弾性係数が増加していることがわかる。また、Ca/Si 比では Ca/Si 比の低下に伴い弾性係数が低下している。また、浸漬 0 日である Ca/Si 比が 2.5 程度では水セメント比の増加にしたがい弾性係数が低下していることがわかる。そして、養生期間が増加するにしたがいその水セメント比の差が小さくなっている。これは水セメント比の増加に伴い供試体中の空隙が増加し、養生に伴って水和が進行し空隙が少なくなるためと考えられる。曲げ強度と (図-4) をみると、弾性係数と同様に、空隙率、Ca/Si 比の変化に伴い曲げ強度が低下しており、弾性係数と比べ水セメント比や養生期間での変化が小さいことがわかる。また、弾性係数、曲げ強度ともに Ca/Si 比と空隙率の変化に伴って線形的に低下することがわかる。

Ca 溶脱は空隙の増加と固相変質が同時に生じる現象であるため、その両者が力学特性変化に関与す

る。Kunther らは Ca/Si 比の低下に伴って、C-S-H の強度が増加することを指摘している⁴⁾。Ca 溶脱は空隙の増加と固相変質が同時に生じる現象であるため、空隙の増加による影響が大きい結果となった。力学特性の低下は、空隙の増加と固相変質の両者に起因すると考えられるため、その両者を区別して力学特性への貢献度を抽出することが必要と考えられる。

4. まとめ

- 1) Ca 溶脱により断面内における Ca/Si 比の様な低下が確認され、それに伴い空隙率が増加した。
- 2) Ca/Si 比および空隙率の変化に対応して、弾性係数と曲げ強度が低下することを確認した。
- 3) 本実験活動では、Ca 溶脱による力学特性の低下は空隙の増大による影響が大きいと考えられる。

5. 参考文献

- 1) Taito Miura and Yasuhiko Sato: Modeling of tensile behavior of mortar immersed in solutions including chloride ions, The 2nd International Composites, No.30, 2012.4
- 2) T. C. Powers: Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, Journal of the American Ceramic Society, Vol.41, No.1, pp.1-6, 1958
- 3) Jebli, M. et. al.: Leaching effect on mechanical properties of cement-aggregate interface, Cement and Concrete Composites, Vol.87, pp.10-19, 2018
- 4) Kunther, W., Ferreiro, S. and Skibsted, J. (2017) : Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium-silicate-hydrate binders, Journal of materials of Chemistry A, pp. 17401-17412.