

硫酸溶液に浸漬させたモルタルの引張特性に関する実験的評価

Experimental evaluation on tensile characteristics of mortar immersed in sulfuric acid solutions

北海道大学工学研究院 ○学生員 三浦泰人 (Taito Miura)

北海道大学大学院工学研究院 正会員 佐藤靖彦 (Yasuhiko Sato)

1. はじめに

コンクリート構造物の維持管理やライフサイクルマネジメントの理念が浸透するにつれ、コンクリート構造物の耐久性がますます重要視されている。数十年後には高度経済成長期に建設された構造物が補修や補強を必要とされることが考えられている。このような現状から、適切な劣化診断および劣化予測手法の構築が必要とされている¹⁾。

本論文では、下水道処理施設や温泉地などの硫酸が存在する環境において問題視されている酸劣化および硫酸塩劣化^{1), 3)}について着目した。これまで、硫酸環境下におけるコンクリート構造物の劣化予測手法について多くの研究が重ねられてきた^{1), 2)}。しかしながら、劣化現象による力学特性の変化を捉えた手法は得られていない。この状況に鑑み、我々は材料劣化による構造性能の推移を評価または予測する手法を構築することを最終的な目的として研究を進めているが、本論文では、構造解析に適用可能な硫酸による材料劣化の影響を受けた引張軟化構成則および力学特性値の同定を試みた。具体的には、硫酸溶液によるモルタルの2ヶ月間の浸漬実験後に、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、力学特性値として割線弾性係数（以下、弾性係数）、引張強度、破壊エネルギーを求めるとともに、化学分析によりCH（水酸化カルシウム）量とC-S-H量がどのように変化するかを明らかにする。

2. 実験概要

本実験において着目しているモルタル中の水和物量と力学特性値との関係性を評価する上で、硫酸による劣化の程度を段階的に与えて水和物量を減少させることが肝要である。そこで、本実験では浸漬期間として0, 1, 2ヶ月間の3段階を設けて硫酸溶液によるモルタルの浸漬実験を行った。

2.1 供試体条件

(1) 使用材料

使用するセメントは普通ポルトランドセメントとし、AE剤は使用していない。配合条件は水とセメントと砂の割合を0.5:1:3として全供試体において統一した。なお、使用した細骨材は1.7mmのふるいを通過したものを使用した。

(2) 薄片供試体の作製

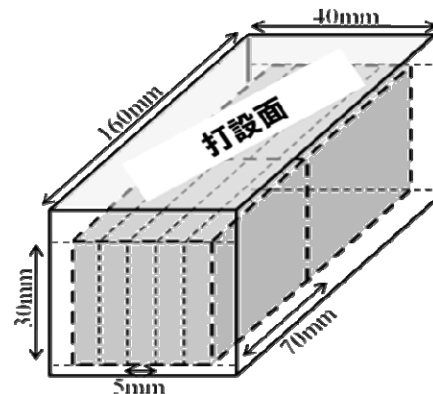


図-1 薄片供試体の作製方法

本研究では、メソスケール解析²⁾に用いるための構成則の同定を試みている。すなわち、メソスケールの薄片供試の平均化構成則が必要となる。以下に、浸漬実験に用いた薄片供試体の作製方法³⁾を示す。

打設にはモルタルミキサーを用いて、40×40×160mmの角柱供試体を作製した。打設後2日後に脱型し、水中にて60日間養生した。浸漬実験に用いた供試体の寸法は、厚さ5mm、長さ70mm、幅30mmである。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）。また、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10体とした。なお、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 浸漬実験条件

浸漬溶液は濃度97%の硫酸とイオン交換水によって2水準の硫酸イオン濃度の異なる硫酸溶液を作製した。各硫酸溶液は硫酸イオン濃度を750mg/Lと2500mg/Lとした。低濃度の硫酸溶液は温泉水などの環境を、高濃度の硫酸溶液は酸性抗腐水などのコンクリート構造物にとって過酷な環境を対象とした。また、二水セッコウの硫酸イオン濃度差による析出条件は、硫酸イオン濃度が1000mg/Lを下回ると析出せず、逆に1000mg/Lを上回ると析出するとされている¹⁾。これらのことから、対象とする環境および劣化現象の差が顕在化するような硫酸イオン濃度を設定した。容器は全容量15Lのポリ容器を使用し、1つの容器につき10体の薄片供試体を投入し

た。その際、薄片供試体が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るように、温度を 20°C と一定に保った部屋に静置して浸漬した。なお、溶液は 1 ヶ月ごとに全量交換した。

2.3 曲げ試験

各浸漬期間終了ごとに薄片供試体を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、写真-1 のように 3 点曲げ試験を行った。支点と荷重点直下に $1\mu\text{m}$ まで測定可能な LVDT を設置し、荷重速度を $1\mu\text{m/s}$ とした変位制御により破壊に至らしめた。

曲げ試験から得られた荷重変位曲線から曲げ強度、弾性係数、破壊エネルギーを算出した。破壊エネルギーの算出方法は、RILEM の推奨する方法⁴⁾を採用した。

2.4 化学分析

薄片供試体中の CH 量と C-S-H 量の定量分析⁵⁾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 $40\mu\text{m}$ 以下の大きさに粉末化して化学分析を行った。本実験では、CH は TG-DTA (示差熱重量同時測定装置) による熱分析により測定した。C-S-H は重液分離法とサリチル酸メタノール法に準拠した。重液分離では比重が 2.4 程度となるように調整したブロモホルムとエタノールの重液を使用し、粉末試料をセメント水和物層と未水和セメント成分や細骨材などの不純物層に分離した。浮遊物として分離したセメント水和物を一昼夜真空減圧環境下に置いて乾燥させた。乾燥終了後 2.5g のサリチル酸と 20mL のメタノールの混合溶液で溶解させて C-S-H 量を測定した。

2.5 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-001-2003⁶⁾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。なお、本解析における初期結合応力 (ひび割れ幅が 0 の時の引張応力) を引張強度とした。

3. 実験結果と考察

3.1 材料特性の変化

(1) 外観観察

浸漬前と浸漬 2 ヶ月の薄片供試体の外観を写真-2 に示す。なお、曲げ試験後の薄片供試体のひび割れ面にフェノールフタレイン溶液を塗付することで中性化領域を可視化させた。低濃度硫酸溶液では供試体表面が茶褐色に変色していることが確認できる。断面の中性化領域は浸漬 2 ヶ月で 1mm 程度に達していた。また、一部では、薄片供試体の全体に微細なひび割れが発生していた。高濃度硫酸溶液では供試体表面の白色化が進行し、表面からスケリング劣化が生じ断面積の減少が確認された。中性化領域は浸漬 2 ヶ月で薄片供試体全域まで達してい

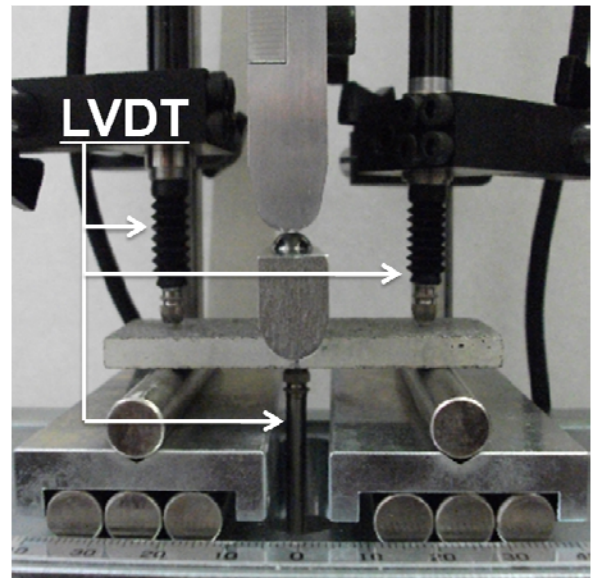


写真-1 曲げ試験の様子



写真-2 薄片供試体の外観評価

ることが確認できる。

(2) 水和物量の経時変化

低濃度および高濃度硫酸溶液に浸漬させた薄片供試体中の CH 量と C-S-H 量の経時変化を図-2, 3 に示す。

低濃度硫酸溶液では薄片供試体中の CH 量は経時的な減少が確認され、浸漬 2 ヶ月では浸漬前と比較して 30%程度まで減少した。C-S-H 量は CH 量に比べて減少量は少なく、浸漬 2 ヶ月の段階で浸漬前と比較して 65%程度まで減少した。CH の減少が C-S-H より卓越していることは、既往の研究報告^{1), 3)}と一致していた。一方で、高濃度硫酸溶液では、薄片供試体中の CH 量は低濃度硫酸溶液より反応が激しく、浸漬 1 ヶ月の時点で CH 量がほぼ消失していた。C-S-H 量も同様に、低濃度硫酸溶液より反応が激しく段階的な減少が確認され、浸漬 2 ヶ月で浸漬前と比較して 10%程度まで減少していた。

本実験において、硫酸イオン濃度の差による薄片供試体中の水和物量の推移は、高濃度硫酸溶液の方が減少速度は早い、その経時的な変化の傾向は同様であった。しかしながら、外観の変化を考慮すると、それぞれの劣

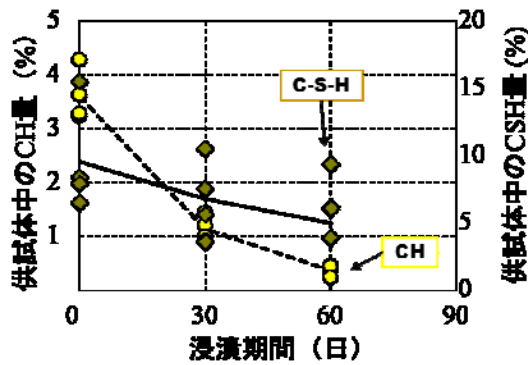


図-2 水和物量の経時変化（低濃度硫酸溶液）

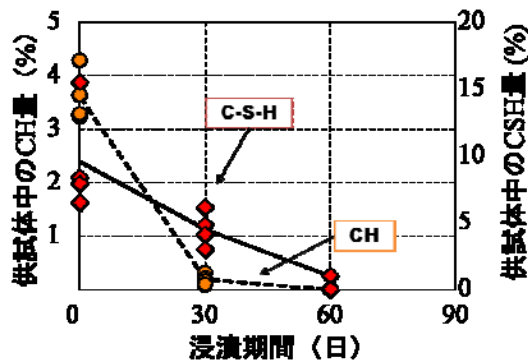


図-3 水和物量の経時変化（高濃度硫酸溶液）

化現象は全く異なっていると判断できる。低濃度硫酸溶液では茶褐色に変色し微細ひび割れが発生し、一方で、高濃度硫酸溶液では薄片供試体の白色化および断面の減少が著しいことから、酸劣化が支配的な劣化現象であるということが推察される。今後、XRD によって析出物を特定し供試体の変化を捉えることで、劣化現象の全体像を把握する必要がある。

3.2 力学特性の変化

本研究では、曲げ試験から得られた荷重を断面寸法の誤差の影響を考慮するために、次式により曲げ応力を求めて考察することとする。

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

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

(1) 応力変位曲線と曲げ強度と弾性係数の推移

低濃度、高濃度硫酸溶液の曲げ応力変位曲線の平均値の経時変化を図-4 に、曲げ強度の経時変化を図-5 に、弾性係数の経時変化を図-6 に示す。

低濃度硫酸溶液では、曲げ強度（図-5）は浸漬 1 ヶ月まで大きな変化はみられないが浸漬 2 ヶ月で低下した。しかしながら、弾性係数（図-6）は経時的な低下が確認できる。また、高濃度硫酸溶液では経時的に曲げ強度および弾性係数が低下する傾向がみられた。また、図-4 から、低濃度、高濃度硫酸溶液ともに曲げ強度以降の

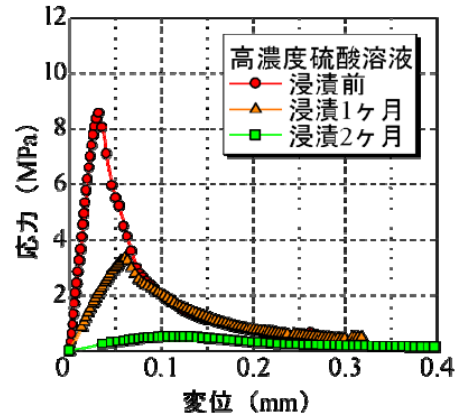
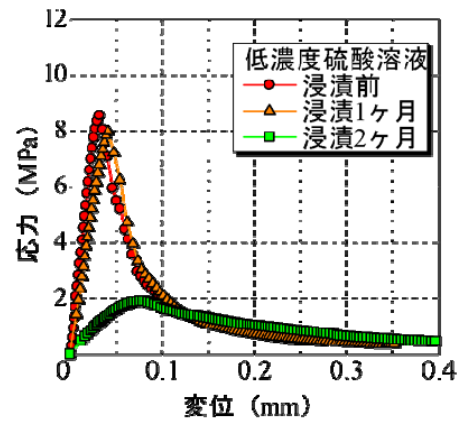


図-4 応力変位曲線の経時変化

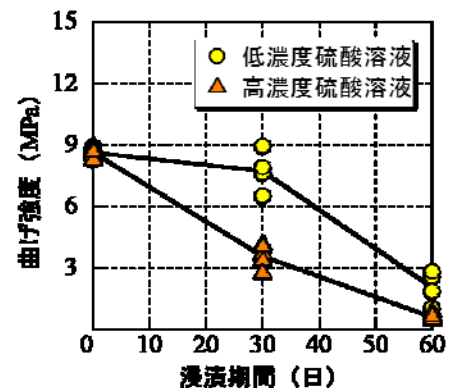


図-5 曲げ強度の経時変化

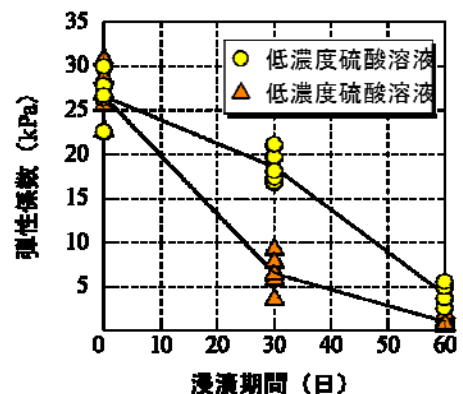


図-6 弾性係数の経時変化

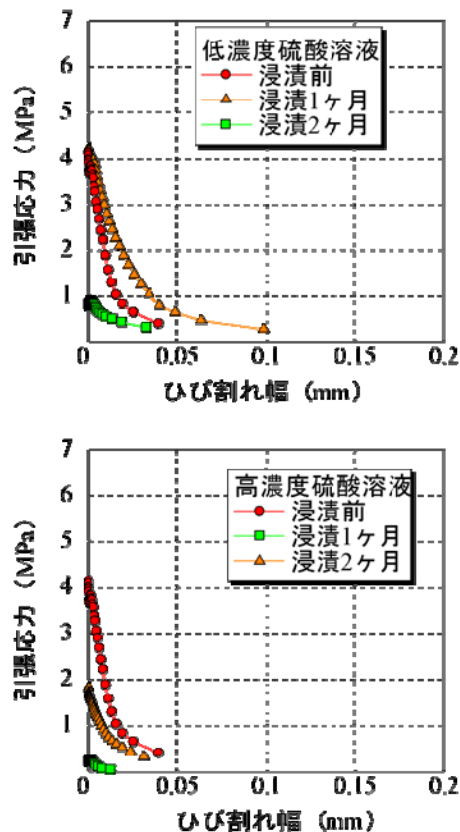


図-7 引張軟化曲線の経時変化

勾配が、浸漬期間が増すにつれて大きくなる傾向にあることが確認できる。

(2) 引張特性

低濃度、高濃度硫酸溶液の引張軟化曲線の平均値の経時変化を図-7に、引張強度の経時変化を図-8に、破壊エネルギーの経時変化を図-9に示す。

低濃度硫酸溶液の引張軟化曲線は、浸漬1ヶ月では浸漬前と比べて軟化勾配の増大が確認できる。さらに、浸漬2ヶ月では、引張強度が急激に低下し、軟化勾配もより増大している。また、引張強度は曲げ強度と同様に浸漬1ヶ月まで大きな変化はないが、浸漬2ヶ月の時点で急激に低下した。その一方で、破壊エネルギーは全浸漬期間を通して大きな変化はみられなかった。高濃度硫酸溶液では、引張軟化曲線は経時的に引張強度と最大ひび割れ幅が小さくなっていることがわかる。引張強度と破壊エネルギーの経時変化をみると浸漬期間が増すにつれて段階的に低下することが確認できた。

4. まとめ

2種類の硫酸イオン濃度の異なる硫酸溶液にモルタルの薄片供試体を浸漬させた結果、以下の知見が得られた。

1. 硫酸作用を受けたモルタルの引張軟化曲線を同定することができた。
2. 硫酸イオン濃度差による劣化現象の差異の影響が力学特性値および引張軟化曲線に顕在化した。低濃度硫酸溶液では、弾性係数は単調に低下し、引張強度は浸漬2ヶ月で急激に低下し破壊エネルギー

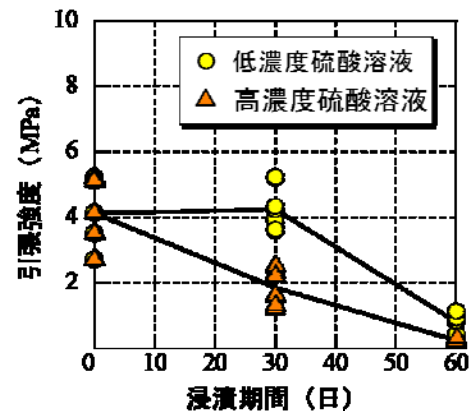


図-8 引張強度の経時変化

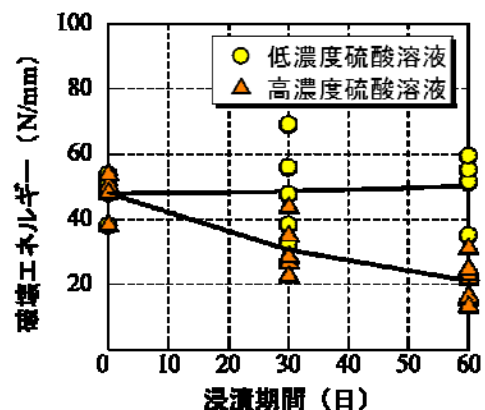


図-9 破壊エネルギーの経時変化

ーは大きな変化はみられなかった。一方で、高濃度硫酸溶液では、各力学特性値が単調に低下する結果が得られた。

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, 2003.
- 2) Kohei Nagai, Yasuhiko Sato, Tamon Ueda : Mesoscopic simulation of fracture of mortar and concrete by 2D RBMS, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.2, No.3, pp.359-374, 2004
- 3) 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
- 4) RILEM Draft Recommendation: determination of the fracture energy of Mortar and concrete by means of three-point bend tests on notched beams materials and structures, vol.18, No.106, 1985, pp.285-290
- 5) 川村満紀, S.チャタジー: コンクリートの材料化学, 森北出版
- 6) 多直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, 2003