

令和元年6月18日現在

機関番号：30108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06446

研究課題名(和文) コンクリートにおけるカルシウム溶脱の促進と力学特性への影響の評価

研究課題名(英文) Acceleration of calcium leaching in concrete and evaluation of the influence on mechanical properties

研究代表者

今野 克幸 (Katsuyuki, Konno)

北海道科学大学・工学部・教授

研究者番号：80290667

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：各種凍結防止剤がカルシウム溶脱を促進する作用を調べるために、硬化セメントペーストの浸漬試験を行った。硬化セメントペースト表面の変質の違いにより、カルシウム溶脱の程度が異なることが示された。この結果を踏まえ、カルシウム溶脱を生じた硬化セメントペーストの曲げ試験を行った。その後、硬化セメントペーストの化学分析を行い、断面上のカルシウム濃度を調べた。そして、統計的な手法を用いて、カルシウム濃度分布をモデル化した。さらに、モデル化した結果を数値解析に利用し、硬化セメントペーストを構成する主な化合物である水酸化カルシウムとケイ酸カルシウム水和物の分解が力学特性に及ぼす影響について考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヨーロッパでは、放射性廃棄物の地層処分として岩塩坑が使われることがあり、各種の塩がカルシウム溶脱を促進する作用について様々な研究が行われている。一方、日本において、構造物が各種の塩の水溶液に曝されるのは寒冷地に限定される。すなわち、凍結防止剤が溶けた水に曝される道路構造物である。それらの劣化は凍害として扱われることが多く、カルシウム溶脱の影響はさほど重視されていないと思われる。本研究の成果は、寒冷地の道路構造物の補修計画に対して、カルシウム溶脱の影響を考慮する一助になったと考える。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate the effect of various deicing agents to promote calcium leaching, the immersion test was carried out. It was shown that the degree of calcium leaching was different depending on the deterioration of the hardened cement paste surface. Based on this result, the bending test of hardened cement paste which caused calcium leaching was conducted. After that, chemical analysis of hardened cement paste was carried out to investigate the calcium concentration on the cross section. Then, using a statistical method, the calcium concentration distribution was modeled. Furthermore, the modeling results were used for numerical analysis, and the influence of the decomposition of calcium hydroxide and calcium silicate hydrate, which are the main compounds of the hardened cement paste, on the mechanical properties was discussed.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：凍結防止剤 カルシウム溶脱 EPMA 断面分割法 ヤング係数 曲げ強度

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

カルシウム溶脱，すなわちコンクリートからカルシウムが溶け出す劣化現象は速度が遅いため，既往の研究は放射性廃棄物の処分施設のように超長期的な視点に立った耐久性に関するものが多かった．申請者は，先行研究によって各種の凍結防止剤が溶けた水がカルシウム溶脱を促進することを示した．そのため，「カルシウム溶脱がコンクリートの力学特性に与える影響」を明らかにすることは，コンクリート構造物の長寿命化を図る意味で重要である．しかしながら，「カルシウム溶脱がコンクリートの力学特性に与える影響」について調べた研究成果は国内外ともに非常に少ない状況であった．

2. 研究の目的

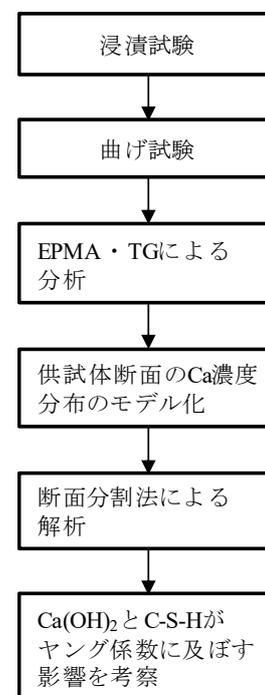
(1) 各種凍結防止剤がカルシウム溶脱を促進し，コンクリートの力学特性が低下することを明らかにし，カルシウム溶脱がコンクリートの力学特性に及ぼす影響を調べることの重要性を示すことを第一の目的とした．

(2) (1) を踏まえて，「骨材および遷移帯がカルシウム溶脱の速度に与える影響」，「カルシウム溶脱を生じたコンクリートの力学特性低下の要因として遷移帯の影響」，そして「カルシウム溶脱を生じたコンクリートの力学特性低下の要因として分解される成分の影響」を調べることが第二の目的とした．しかし，研究開始とほぼ同時に使用可能な機器に関して状況が変わったので計画を修正した．すなわち，本学の EPMA 機器の更新により新型のものを使用できるようになったので，予算の制約が小さくなり，使用回数の制限が無くなった．よって，EPMA を最大限活用し，供試体断面上の Ca 濃度分布を求める手法についても変更を加え，最も重要なテーマである「セメント硬化体を構成する主成分， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とケイ酸カルシウム水和物（以下，C-S-H）それぞれが，セメント硬化体の力学特性に与える影響の解明」に注力することにした．すなわち， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H のそれぞれが，硬化セメントペーストの力学特性に対してどのような影響があるか調べることに重点を置いた．

3. 研究の方法

(1) 各種凍結防止剤がカルシウム溶脱を促進する作用を詳しく調べるために浸漬試験を行った．すなわち，国内外で使用されている塩化物系 (NaCl ， CaCl_2 ， MgCl_2) の凍結防止剤の水溶液を用い浸漬試験を行った．なお， NaCl ， CaCl_2 ， MgCl_2 の水溶液は，Cl-の濃度が 1mol/L となるようにした．また，比較のためにイオン交換水および硬水を用いた浸漬試験も行った．試験体には，コンクリートやモルタルよりも組成が単純な硬化セメントペーストを用いた．試験の期間を短縮するため，供試体の厚さは 1mm 以下とした．浸漬試験は，温度と濃度を変化させて行った．浸漬試験を終えた試験体について，TG（熱重量分析）による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量と XRD（X線回折分析）による硬化セメントペースト中の結晶の同定，そして SEM（走査型電子顕微鏡）での観察を行った．TG は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解する速さを調べるため，XRD は硬化セメントペーストに含まれる結晶がカルシウム溶脱の過程でどのように変化するか調べるためである．

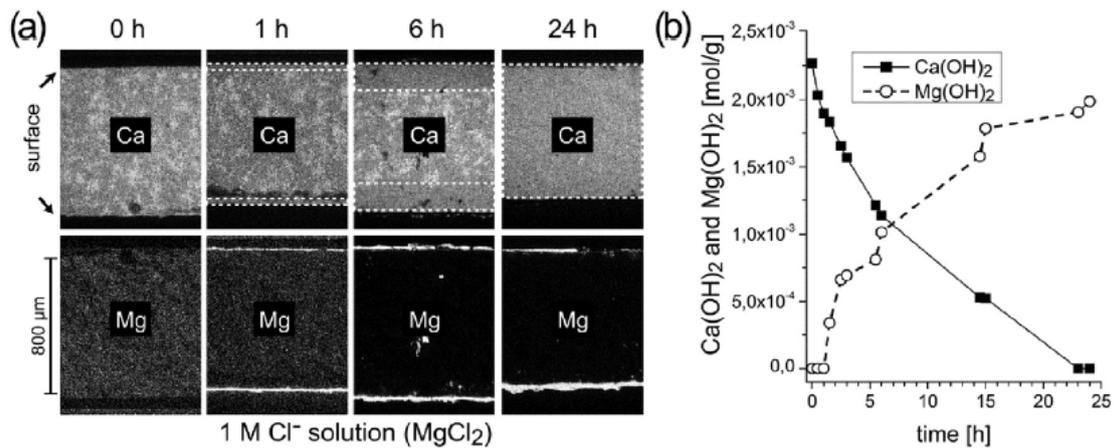
(2) 骨材がカルシウム溶脱の速さに与える影響と，カルシウム溶脱がコンクリートの力学特性に与える影響を調べるために，右図のフローにしたがって試験，分析，そして解析を行った．供試体は普通ポルトランドセメントを用いた硬化セメントペーストおよびモルタルの板状の試験体（厚 3mm ，幅 40mm ，長さ 70mm ）である．イオン交換水を用いた浸漬試験では，カルシウム溶脱による力学特性の変化を観察するために1年半以上の期間が必要なので， NH_4NO_3 水溶液を用いてカルシウム溶脱を促進した．浸漬試験を終えた試験体を用いて曲げ試験を行い，曲げ強度およびヤング係数を求めた．そして，力学試験を終えた試験体について，TG および EPMA による化学分析とアルキメデス法による空隙率の測定を行った．EPMA による分析結果に統計的な処理を加え，供試体断面におけるカルシウム濃度分布のモデル化を行った．断面分割法における各要素の引張強度とヤング係数は，カルシウム濃度分布のモデル化の結果に基づき低減した．それら特性値は， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H の分解によるカルシウム減少量との間に線形な関係があると仮定した．その際， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H の分解によるカルシウム減少量に対してそれぞれ重み係数を考慮した．断面分割法による荷重-たわみ曲線が曲げ試験の結果と一致するときの重み係数を見つけ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H の分解によるカルシウム減少量がどの程度硬化セメントペーストの強度およびヤング係数に影響を与えているか考察した．



4. 研究成果

(1) NaCl 水溶液， CaCl_2 水溶液， MgCl_2 水溶液，イオン交換水，そして硬水に浸漬した硬化セメントペーストを比較すると， MgCl_2 水溶液を用いた場合に最もカルシウム溶脱が速く進み，硬水を用いた場合はカルシウム溶脱がほとんどなかった．その違いは，硬化セメントペースト表面

での化学変化で説明される。図-1は Cl^- の濃度が 1mol/L の MgCl_2 水溶液に浸漬した硬化セメントペーストの分析結果である。図-1(a)はEDXによる供試体断面の元素マッピング、図-1(b)はTGによる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の定量結果である。硬水を用いた場合には表層に CaCO_3 の層が形成されるのに対し、 MgCl_2 水溶液を用いた場合では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が分解して表層には $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の層が形成される。言い換えると、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生じることによって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解が促進される。且つ、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の層は壊れやすく、さらなる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解を引き起こした。そのため、 MgCl_2 水溶液はカルシウム溶脱を促進する作用が著しく高い。また、イオン交換水を用いた場合には、表層に CaCO_3 が生じるがその結晶は形と大きさが不揃いで硬水のような層はできない。そのため、カルシウム溶脱が生じる。そして、 NaCl 水溶液、 CaCl_2 水溶液の場合には、 MgCl_2 水溶液ほどではないがイオン交換水よりカルシウム溶脱は速く進んだ。一方、凍結防止剤が使用される寒冷地では、従来から凍結融解作用、つまり物理的な作用による劣化が問題であり、カルシウム溶脱という化学的変質はさほど注目されていないのが実情である。しかしながら、この実験結果より、凍結防止剤によってカルシウム溶脱が促進され、コンクリートの力学特性が低下することを調べる必要性が示唆された。



(a) EDXによるCaとMgの元素マッピング

(b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 量

図-1 MgCl_2 水溶液に浸漬した硬化セメントペーストの分析結果

(2)

①普通ポルトランドセメントとイオン交換水を用いて、水セメント比 50%で硬化セメントペースト、細骨材率 1.0 のモルタル、細骨材率 2.0 のモルタル、そして細骨材率 0.5 のモルタルの角柱 ($40 \times 40 \times 160\text{mm}$) を作製した。そして、角柱から幅 $30 \times$ 厚さ $4 \times$ 長さ 70mm (厚さの精度は $\pm 0.1\text{mm}$) の板状供試体を切り出し浸漬試験に用いた。供試体の名称を、硬化セメントペースト、細骨材率 1.0 のモルタル、細骨材率 2.0 のモルタル、そして細骨材率 0.5 のモルタルの順に op_cem, op_sc1.0, op_sc2.0, op_sc0.5 とする。浸漬試験は溶脱を促進させるため、既往の研究を参考に NH_4NO_3 水溶液を用いた。濃度は 2mol/L とした。 NH_4NO_3 水溶液 15L に対し、板状供試体 6 個を浸漬させた。その際、 $30 \times 70\text{mm}$ の面のみが水溶液に接するように他の 4 つの面をパラフィンでコーティングした。なお、浸漬時間は 4 時間、16 時間、24 時間、32 時間、48 時間とした。

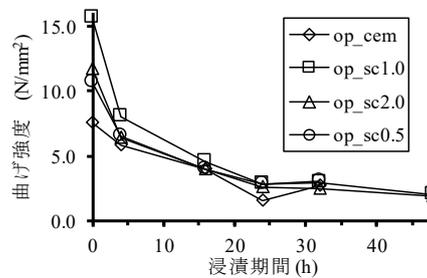


図-2 浸漬試験後の曲げ強度

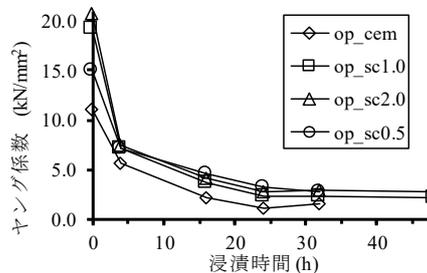


図-3 浸漬試験後のヤング係数

②浸漬試験の後、スパン 50mm の中央一点載荷で曲げ試験を行った。曲げ試験の結果は図-2, 3 のとおりである。図-2 に示すとおり、モルタルの方が硬化セメントペーストより曲げ強度の低下が大きかった。浸漬前に対する浸漬 4 時間での曲げ強度は供試体 op_cem, op_sc1.0, op_sc2.0, op_sc0.5 の順に 78%, 52%, 55%, 61% であった。細骨材率が 1.0 以上ではカルシウム溶脱による強度低下の影響に大きな差が見られないが、細骨材率が 0.5 では 1.0 以上の場合より強度低下が小さい。骨材があることによって、カルシウム溶脱による強度低下の影響が大きくなると考えられる。図-3 に示すとおり、ヤング係数についても同様にモルタルの方が硬化セメントペーストより値が低下した。浸漬前に対する浸漬 4 時間でのヤング係数は供試体

op_cem, op_sc1.0, op_sc2.0, op_sc0.5 の順に 51%, 37%, 36%, 48%であった。加えて、何れの供試体も曲げ強度よりヤング係数の低下の方が大きかった。以上より、モルタルの方が硬化セメントペーストより曲げ強度とヤング係数が低下し、ヤング係数の低下は曲げ強度の低下より速く進むことが示された。

③曲げ強度とヤング係数を測定した供試体、つまり曲げ試験後の供試体に対して、断面上の Ca 濃度分布のモデル化を行った。EPMA の分析結果に統計的な処理を加えて、供試体断面上の Ca 濃度分布を求めることにした。また、TG により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量を行った。EPMA の分析結果を用い、供試体断面内における Ca 濃度分布を図-4 の模式図に示すような平滑な曲線にモデル化することを試みた。これにより、断面内における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および C-S-H の分解による Ca 減少量の変化を求めた。なお、図中の C_{P0} と C_{P1} はそれぞれ固相中の初期 Ca 濃度、固相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出後の Ca 濃度である。EPMA では、面分析によって Ca 濃度分布を調べ、マッピングデータを取得するとともにプロファイルデータをを得た。図-5 は、浸漬前の供試体（以下、レファレンス供試体）の面分析のプロファイルから数値データを取得し、横軸を供試体表面からの距離、縦軸をカルシウム濃度として表したものである。分析領域は $1 \times$ 約 4mm ($200 \times$ 約 800 ピクセル)、つまりプロファイル数は 200 で、一つのプロファイルにつき約 800 の数値データを取得した。レファレンス供試体ではプロファイル数 200 の内、40 本のプロファイルデータを用いた。なお、図中の赤いプロットは 200 本のプロファイルの平均値である。プロファイルデータから C_{P0} および C_{P1} の値（図-4 参照）を決定する方法を次のように検討した。図-6(a) は全てのデータを対象に Ca 濃度の分布をヒストグラムで示したものである。これに対して、コルモゴロフスミルノフ検定により正規分布の適合度を検定したところ有意水準 5% で棄却された。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は C-S-H その他よりも含有量が少ないが、Ca 濃度が高いので、図-6(a) のようにヒストグラムの右側の裾が広がった、つまり歪度が正となる分布を示す。言い換えると、ピーク値の左側は概ね C-S-H によるものと考えられるので、ピーク値を C_{P1} と仮定した。すなわち、図-6(a) はピーク値を境に左右異なる正規分布を合わせたものと考え、Bi-Gaussian 関数でフィッティングしピーク値を求め C_{P1} とした。図-5 の横軸には約 800 ピクセル分のデータがあり、それぞれの座標上には 40 個のデータがある。その最大値のみを集めたデータをヒストグラムとして示したのが図-6(b) である。それらデータは、主に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に起因すると考えられ、確率分布は正規分布を示した。そして、Ca が出現する確率が最も高い値、つまり平均値を C_{P0} と定めた。次に溶脱を生じた供試体の Ca 濃度分布を平滑な曲線で表すモデル化について以下に説明する。図-7 は、横軸の各座標における最大値と最小値のプロット、そして平均プロファイルを示したものである。まず、平均プロファイルが概ね水平線を示す部分を健全域とした。健全域の範

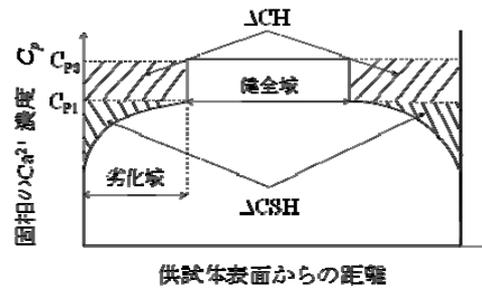


図-4 Ca 濃度分布

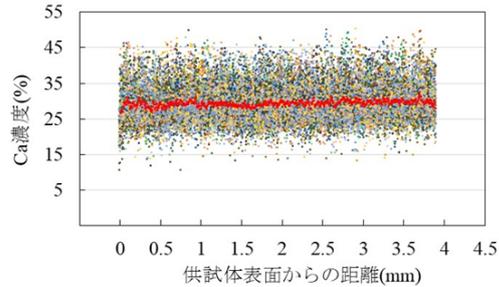


図-5 レファレンス供試体のプロファイルデータ

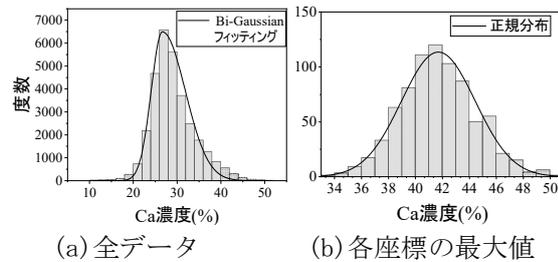


図-6 Ca 濃度分布

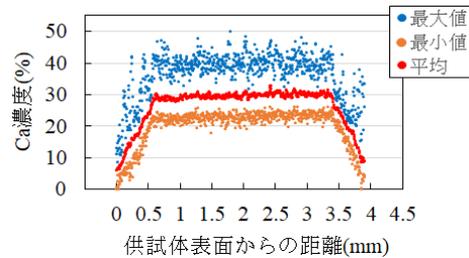


図-7 溶脱を生じた供試体のプロファイルデータ

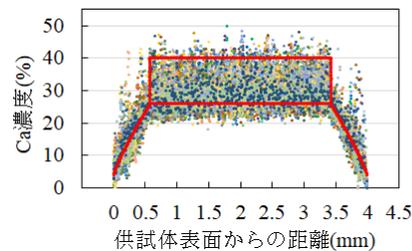


図-8 Ca 濃度勾配のモデル化の結果

、主に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に起因すると考えられ、確率分布は正規分布を示した。そして、Ca が出現する確率が最も高い値、つまり平均値を C_{P0} と定めた。次に溶脱を生じた供試体の Ca 濃度分布を平滑な曲線で表すモデル化について以下に説明する。図-7 は、横軸の各座標における最大値と最小値のプロット、そして平均プロファイルを示したものである。まず、平均プロファイルが概ね水平線を示す部分を健全域とした。健全域の範

囲内にある最大値のデータの確率分布が正規分布を示すことを確認して、その平均値を C_{P0} とした。次に健全域の範囲内の全てのデータを Bi-Gaussian 関数でフィッティングし、そのピーク値を C_{P1} とした。劣化域では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在してもその量は僅かであるので、平均プロファイルは C-S-H による Ca 濃度を示していると仮定した。そして、劣化域の平均プロファイルをべき関数によりフィッティングし濃度分布を表す曲線、つまり濃度勾配をモデル化した。図-8 は濃度勾配のモデル化の例で、健全域の C_{P0} および C_{P1} を示すラインと劣化域の濃度勾配を赤線で示した。このような Ca 濃度勾配のモデル化を他の浸漬時間の供試体についても行い、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が分解することによる Ca の減少量 (以下、 ΔCH) および C-S-H が分解することによる Ca の減少量 (以下、 ΔCSH) を算出した (図-4 参照)。このように、EPMA による分析結果に統計的な処理を加えて、カルシウムの濃度勾配を平滑な曲線で表すことができた。これは、本研究の一部であると同時に、別の成果としても捉えられる。すなわち、カルシウム濃度勾配をマッピングデータではなく、数値データとして分かりやすく示すことができた。既往の様々な研究で示されている EPMA によるカルシウム濃度勾配はばらつきが大きく、健全域と劣化域の区別が難しい。本論で示したモデル化によれば健全域と劣化域の区別が明確で劣化域の濃度勾配も理解しやすいものと考えられる。

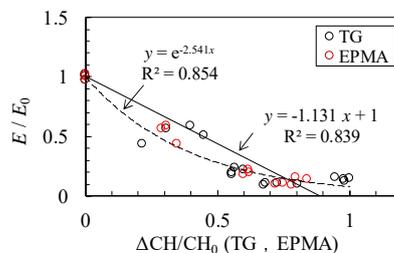


図-9 ヤング係数と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解による Ca 減少量の関係

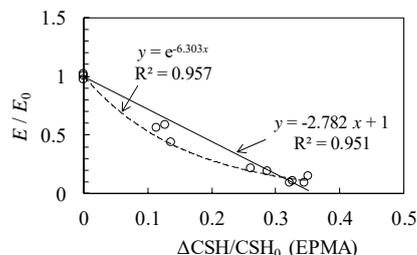


図-10 ヤング係数と C-S-H 分解による Ca 減少量関係

④以上のモデル化に基づき断面分割法による検討を行った。断面分割法を行うにあたって、板状の試験体 (厚 3mm, 幅 40mm, 長さ 70mm) に対し 1 要素の厚さが $5\mu\text{m}$ となるように要素分割した。一方、③で示した Ca 濃度分布のモデル化に基づき、ヤング係数と ΔCH の関係を図-9、ヤング係数と ΔCSH の関係を図-10 に示した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は TG によって定量できるので、図-9 には TG による定量結果も併せて示した。EPMA 分析による Ca 濃度分布のモデル化により得られた結果と TG の定量結果概ね同じ曲線上にあると言える。断面分割法における各要素のヤング係数の値は、ヤング係数と ΔCH の関係およびヤング係数と ΔCSH の関係を線形に仮定した式に代入して求めた。つまり、供試体断面の Ca 濃度に応じてヤング係数を変化させた。ヤング係数がレファレンス供試体の約 20% までは (浸漬 16 時間までは)、 ΔCH の重み係数を 0.7 程度、 ΔCSH の重み係数を 0.3 程度とすれば、ヤング係数の低下を表すことができた。ただし、現状では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がほぼ完全に溶脱した供試体の Ca 濃度分布のモデル化を行っておらず、今後、その結果を反映したときに、ここで示した係数値は変わる可能性がある。また、ヤング係数がレファレンス供試体の 20% 以下 (浸漬 24 時間以降) の場合は、曲げ強度とヤング係数の変動が大きかった。すなわち、浸漬 24 時間までは曲げ強度とヤング係数が単調に減少するが、浸漬 32 時間で一旦それらの数値が増加した後、浸漬 48 時間では再び低下した。既往の研究 (文献 1) でも同様の結果が見られるが、原因は不明であった。本研究では、カルシウム溶脱が進むことによって、強度とヤング係数が低下する過程で一度増加に転じる現象について、モノサルフェート等 A1 を含む化合物が供試体内で移動することによるものと推察した。すなわち、浸漬 24 時間の供試体と浸漬 32 時間の供試体一つ一つに対して EPMA の面分析を行った結果から次のように推察した。浸漬 24 時間では劣化域の Al_2O_3 濃度が健全域の約 1.6 倍に対して、浸漬 32 時間では劣化域の Al_2O_3 濃度が健全域の約 2.5 倍となっていた。つまり、浸漬 32 時間の方が、 Al_2O_3 は供試体表面に近いところに偏って分布していた。A1 を含む化合物が中心部より表面に近い側に偏って分布した方が強度およびヤング係数が高くなる可能性がある。言い換えると、浸漬 32 時間の方がモノサルフェート等が表面に近い側の空隙を埋める傾向が高く、その結果としてヤング係数が高くなった可能性がある。そして、さらに溶脱が進むとモノサルフェート等も溶脱し強度およびヤング係数が著しく低下する。ただし、この点については、分析した供試体数が少なく、今後の課題となる。

以上より、ヤング係数と ΔCH の関係およびヤング係数と ΔCSH の関係の定式化については検討の余地があるが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および C-S-H が分解することによる Ca の減少がヤング係数の低下量を推定する方法を提示することが出来た。曲げ強度についても、同様の方法を採用することが出来る。

<引用文献>

①三浦泰人, 佐藤靖彦, 今野克幸, Gerdes, A. : 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, コンクリート工学年次論文集, Vol. 35, No. 1, 2013. 7

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

①Matthias Schwotzer, Katsuyuki Konno, Jonas Kaltenbach and Andreas Gerdes: The rim zone of cement-based materials – Barrier or fast lane for chemical degradation?, Cement and Concrete Composites, 査読有, Vol. 74, pp. 236-243, November, 2016
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.10.009>

〔学会発表〕(計 2 件)

①Matthias Schwotzer, Olivia Wenzel, Jonas Kaltenbach, Katsuyuki Konno and Andreas Gerdes, Impact of thermal loads on the chemical stability of cement-based materials, 2nd International Conference on the Chemistry of Construction Materials, October, 2016

②尾形優弥, 森喜敬, Daniel Fröhlich, 今野克幸: 溶脱によって生じた硬化セメントペーストのカルシウム濃度勾配のモデル化, 平成 30 年度土木学会北海道支部論文報告集, 2019 年 1 月

6. 研究組織

研究協力者

研究協力者氏名: Matthias Schwotzer

ローマ字氏名: Matthias Schwotzer

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。