

## 論文 カルシウム成分の溶脱現象における細孔溶液の役割

久田 真\*1・大井 才生\*2・尾口 本一\*3

要旨：セメント硬化体が水と接することにより，水和物中のカルシウム成分が溶脱することが知られている。本文は，セメント硬化体からのカルシウム成分の溶脱現象において，細孔溶液の存在が溶脱に及ぼす影響に関して検討を行ったものである。細孔溶液の影響のある角柱供試体と細孔溶液の影響のない薄片供試体を用いた溶脱実験を行い，両者の溶脱挙動の違いを比較することにより，カルシウム成分の溶脱における細孔溶液の役割を明らかにした。また，セメント水和物である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  および CSH の残存量の関係について，既往の実験結果と比較することにより，カルシウム成分の溶脱メカニズムについての考察も行った。

キーワード：セメント水和物，溶脱，細孔溶液，角柱供試体，薄片供試体，重液分離

## 1. はじめに

コンクリート構造物の長期耐久性を評価するにあたっては，コンクリートが雨水あるいは地下水などと接することにより，コンクリートからカルシウム成分が溶脱し，これによりコンクリートが脆弱化する現象を考慮すべきであるという指摘<sup>1)</sup>がなされているが，そのメカニズムについては未だに不明確な点が多い。特に，セメント水和物中のカルシウム成分の溶脱現象を固-液間のポテンシャル差による溶解現象として考えた場合には，硬化体内部に存在する各種イオンを含んだ細孔溶液が溶脱に及ぼす影響を明らかにする必要がある。

このような観点から，本研究では，硬化体内部の細孔溶液の存在が，供用期間中における水との接触などによるコンクリートからの溶脱現象に及ぼす影響を明らかにすることを目的として以下の検討を行った。

カルシウムの溶出に及ぼす粗骨材の影響を避ける目的でモルタルを用い，細孔溶液の影響のある角柱供試体と，細孔溶液の影響を無視し得る薄片供試体を準備した。これらの供試体に対して，重液分離操作により主要なセメント水和

物である水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) およびカルシウムシリケート水和物 (CSH) の残存量の定量をおこない，両者の溶脱挙動の違いを比較することにより，カルシウム成分の溶脱における細孔溶液の役割を明らかにした。なお，各種水和物の残存量の定量結果と，既往の実験結果とを比較することにより，セメント硬化体からのカルシウム成分の溶脱現象に関するメカニズムについての考察も行った。

## 2. 実験概要

## 2.1 供試体の準備

## (1) 使用材料，配合

本実験では，市販の普通ポルトランドセメントを使用し，細骨材として山口県豊浦産硅砂および 2 種類の相馬硅砂（粒径の範囲：0.42 ~ 1.68mm および 0.15 ~ 0.59mm）をそれぞれ等重量混合したものをを用いた。混合後の細骨材の密度は  $2.62\text{g}/\text{cm}^3$ ，粗粒率は 2.83 である。使用したセメントの物理的性質ならびに主な化学成分を表 - 1 に示す。

配合は W/C を 0.30, 0.55 および 0.65 の 3 水準とし，細骨材を体積換算で 50% としたモルタル

\*1 独立行政法人 土木研究所 博(工)(正会員)

\*2 三井建設(株) 東北支店 修(工)

\*3 新潟大学大学院 自然科学研究科 学(工)(学生員)

表-1 セメントの物理的性質および主な化学成分

物理的性質			主な化学成分 (%)					
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	強熱減量 (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
3.16	3320	1.95	21.28	4.86	2.82	64.29	1.00	2.03

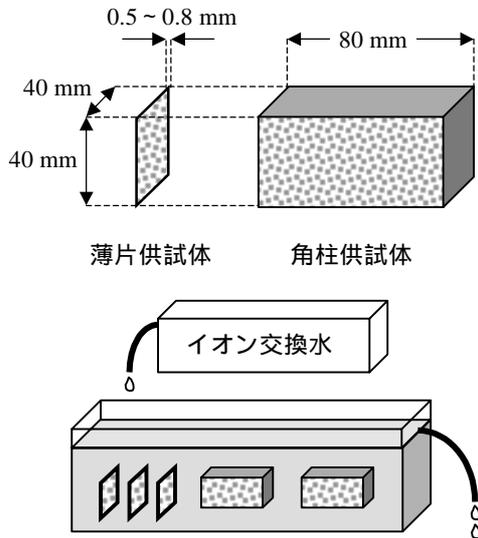


図-1 供試体と溶脱実験の説明

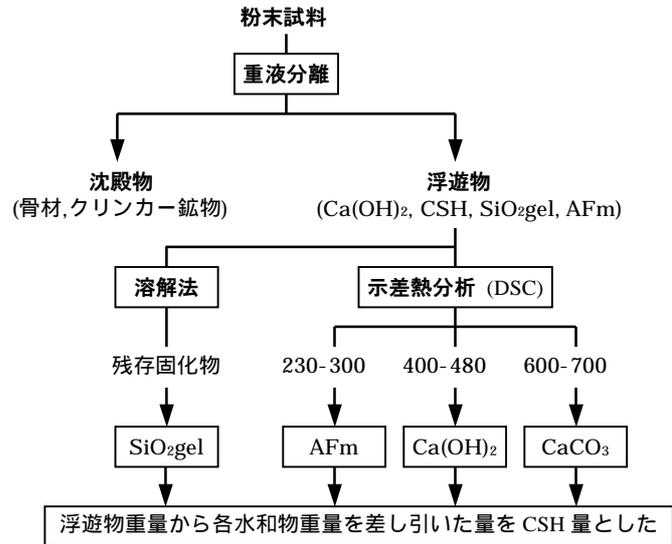


図-2 各種水和物定量の分析フロー

を準備した。なお、W/C=0.30 のモルタルでは、施工性の確保を目的として、W/C=0.55 のモルタルフロー値(実測結果は 200mm)に対し ±10mm となるようにナフタレン系高性能減水剤を適宜添加した。

(2) 練混ぜ、養生

モルタルの練混ぜは、細骨材およびセメントを 30 秒間練り混ぜ、水を投入し低速回転で 30 秒間練り混ぜた。この後、練りはち内のモルタルをかき落とし、再び低速回転にて 120 秒間の練混ぜを行った。練混ぜ終了後、直ちに 40×40×160mm の鋼製型枠に 2 層に分けて打ち込み、ブリーディングが生じないように留意しながらテーブルバイブレータにて締め固めをおこなった。

養生は、アルミテープにて供試体を密封し、さらに樹脂製ラップを巻き付けて供試体が外気に触れないような状態で養生を行った。このような養生を行った理由は、水中養生中における供試体からのカルシウム成分の溶脱を防ぐためである。養生は、20℃、R.H.-60%の恒温室内に

て 28 日間行った。養生終了後、精密ダイヤモンドカッタを用いて寸法が 40×40×0.5~0.8mm および 40×40×80mm となるように、薄片および角柱供試体を作製した(図-1)。

(3) 溶脱実験の概要

図-1 に示すように、薄片供試体は被覆等を行わずイオン交換水中に浸漬させ、角柱供試体は 40×40mm の 1 面のみがイオン交換水と接するように浸漬させて溶脱実験を行った。なお、浸漬期間中は、イオン交換水を一日当たりの流量が 100L 程度となるように循環させることなく流下させ、水和物の溶脱に伴う水中のイオン濃度の上昇を回避した。浸漬させた供試体は、30、90 および 150 日目に取り出し、小林ら<sup>2)</sup>が提案している各種水和物の定量方法を参考に、図-2 に示す手順で各水和物を定量した。

なお、重液分離操作に用いた溶液は、密度が 2.5g/cm<sup>3</sup> となるように調整したプロモホルムとエタノールの混合溶液であり、溶解法には 5g のサリチル酸を 40ml のメタノールに溶解させ

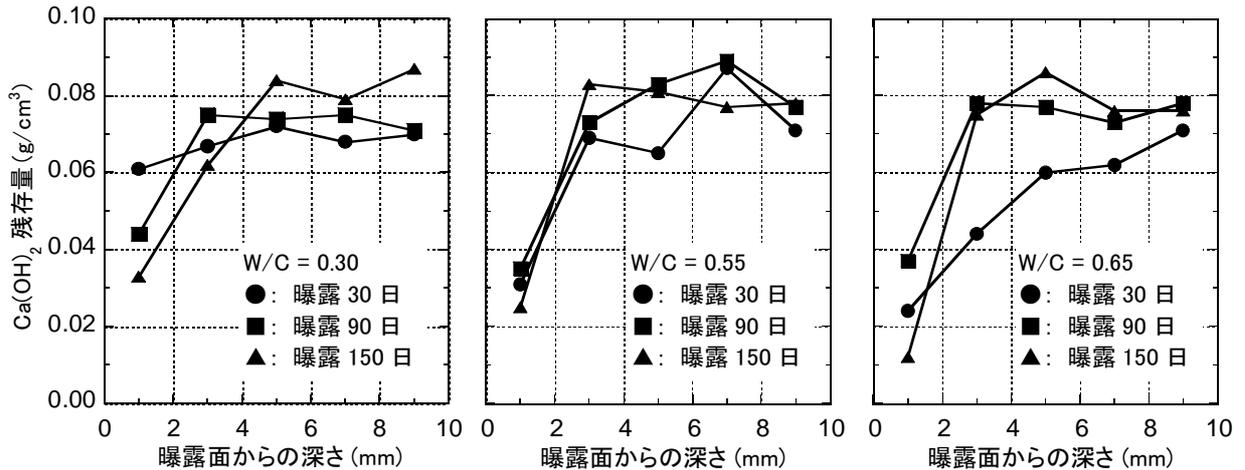


図-3  $\text{Ca(OH)}_2$  残存量の経時変化(角柱供試体)

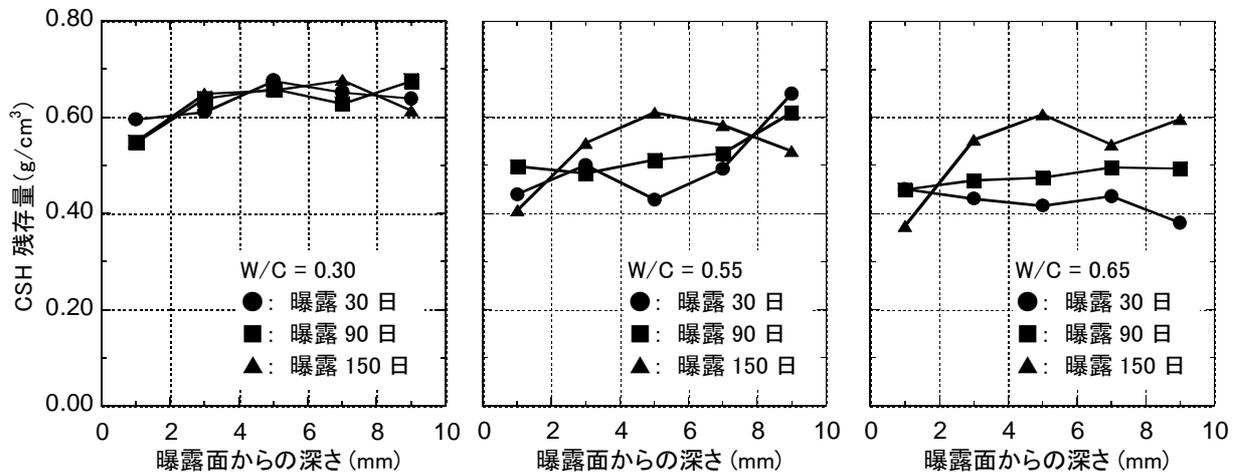


図-4 CSH 残存量の経時変化(角柱供試体)

た混合溶液を使用した。また、図 - 2 に示すように、水和物のうち CSH の定量は全水和物量から各種水和物量を差引いた計算値とした。

### 3. カルシウム成分の溶脱に関する検討

#### 3.1 $\text{Ca(OH)}_2$ 残存量

図 - 3 に、角柱供試体の溶脱実験によって得られた  $\text{Ca(OH)}_2$  残存量の経時変化を示す。これらの結果より、全体的な傾向として、W/C が大きい配合のモルタルほど、硬化体中、特に表層部分での  $\text{Ca(OH)}_2$  の減少が顕著であることがわかる。また、このような減少傾向は、曝露開始後 150 日経過時点でいずれの W/C においても曝露水と直に接する面から 3mm 程度の深さにまで及んでいることがわかる。

これに対し、 $\text{Ca(OH)}_2$  の溶脱現象が認められなかった曝露面から 5mm 程度より深部においては、 $\text{Ca(OH)}_2$  残存量はむしろ経時的に増加傾向にあり、この領域においては、カルシウム成分の溶脱の影響よりも、未水和セメントの継続した水和の進行の影響の方が卓越していると考えられる。

なお、溶脱の影響を受けていないと思われる領域（曝露面から 5mm 程度より深部）における硬化体中の  $\text{Ca(OH)}_2$  量は、W/C の違いに関わらずほぼ同程度であった。

#### 3.2 CSH 残存量

図 - 4 に、角柱供試体の溶脱実験によって得られた CSH 残存量の経時変化を示す。これらの結果より、CSH の溶脱の傾向は、いずれの W/C

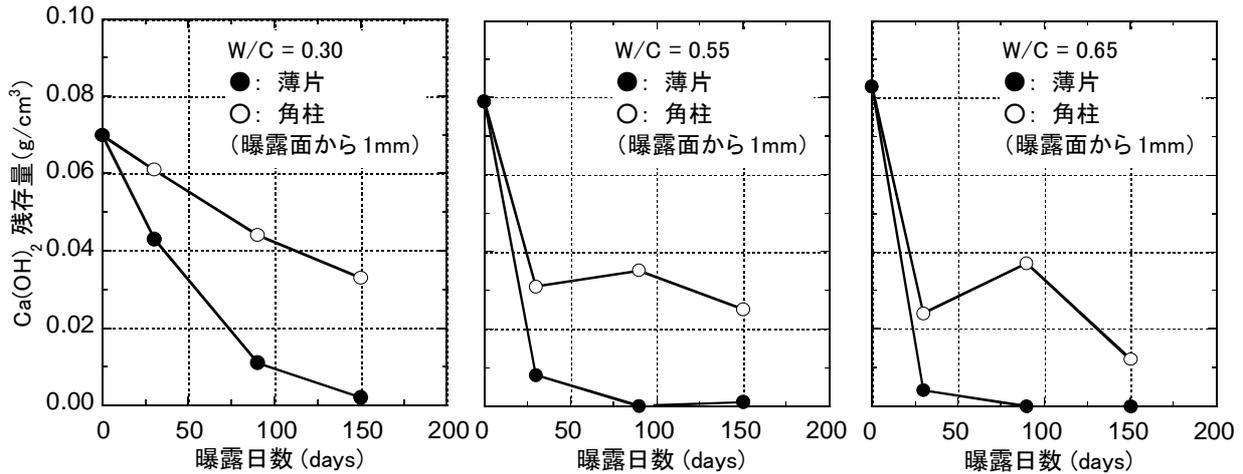


図-5 Ca(OH)<sub>2</sub> 残存量の比較

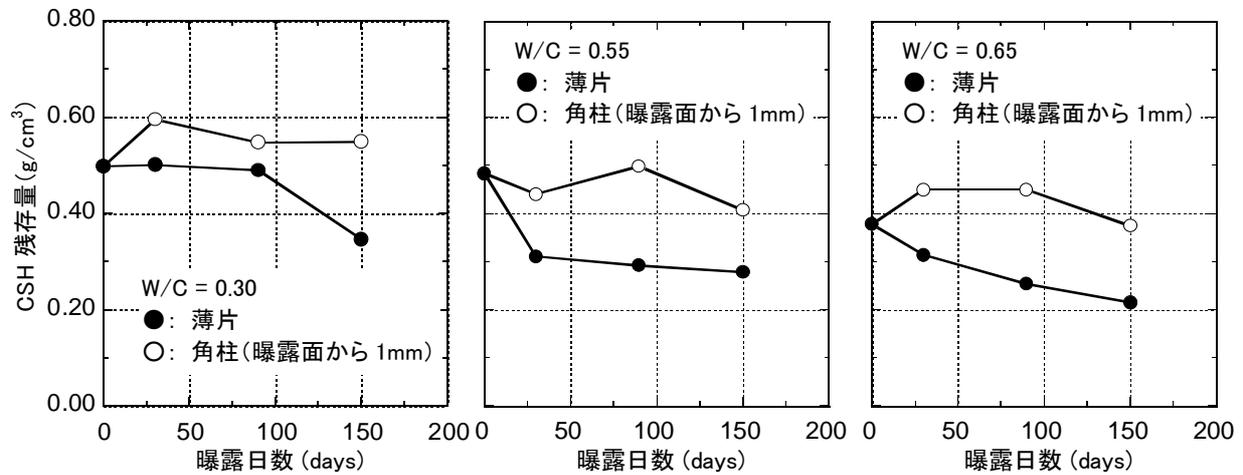


図-6 CSH 残存量の比較

においても Ca(OH)<sub>2</sub>に見られたような極端な減少傾向とはなっていないことが認められる。ただし、曝露材齢の進行に伴って水に直接する部分の CSH 残存量は減少傾向にあり、このような傾向は W/C が大きいほど顕著であることがわかる。また、曝露開始後 150 日目の結果から、溶脱の影響を受けると考えられる範囲は、W/C=0.55 および 0.65 の配合のモルタルで、Ca(OH)<sub>2</sub> と同様に曝露水と直に接する面から 5mm 程度の深さにまで及んでいると判断することができる。しかしながら、W/C=0.3 の配合のモルタルについては、曝露開始後 150 日までの CSH 残存量の変化は小さく、溶脱していると考えられる領域も 1~2mm 程度であり、他の W/C と比較して溶脱の領域が小さいと判断する

ことができる。

なお、溶脱の影響を受けていないと考えられる領域の CSH 残存量は、W/C が大きいほど経時的に増加傾向となっており、W/C=0.30 の配合のモルタルでは CSH 量の増加はほとんど認められない。このような傾向は、W/C が小さくなることで水量の不足が生じ、水和反応が制御されるためと考えることができるが、これは「W/C が小さいほど水和率が低下する」という坂井らの指摘<sup>3)</sup>を裏付けるものである。

#### 4. 細孔溶液の影響に関する考察

図 - 5 および図 - 6 に、薄片供試体の溶脱試験と、角柱供試体の溶脱実験によって得られた曝露面から 1mm 部分の Ca(OH)<sub>2</sub> 残存量および

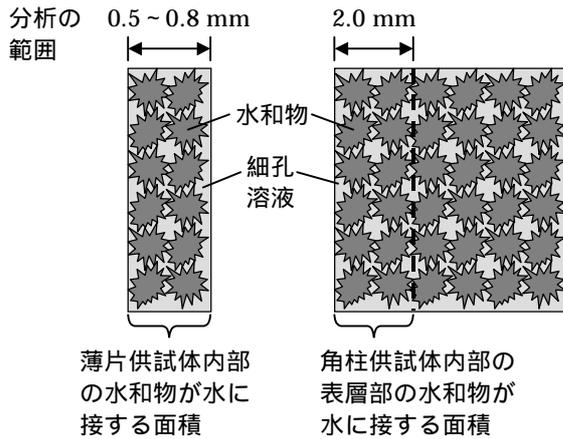


図-7 曝露の状況に関する説明

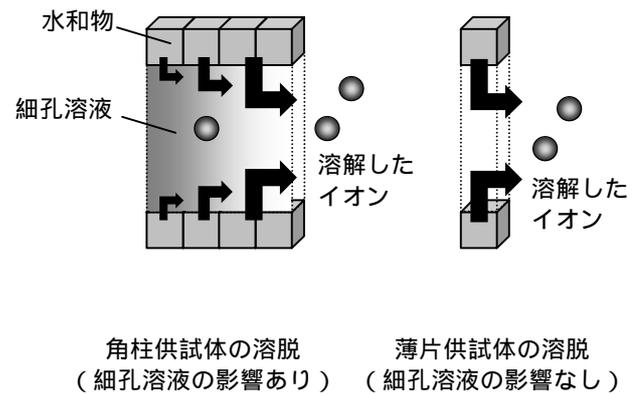


図-8 溶脱過程における「湧出し」の影響の説明

CSH 残存量の経時変化の比較を示す。

これらの図によれば、供試体からの溶脱による  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  および CSH 残存量の変化は、薄片供試体の方が明らかに大きく、特に薄片供試体からの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶脱が著しいことがわかる。

ここで、角柱供試体が1面曝露であり、薄片供試体が全面曝露であるため、曝露面積の違いが溶脱傾向の違いとなって生じた可能性が考えられる。しかしながら、いずれの供試体とも飽水状態であり、硬化体内部の細孔が均等に水と接しており、固相(セメント水和物)と液相(細孔溶液)の間で生じる溶解現象として考えると、角柱供試体、薄片供試体とも、本実験で行った曝露条件において水和物が水と接する面積は両供試体において同等か、もしくは分析の対象とした供試体の厚さ(薄片は0.5~0.8mm、角柱は2.0mm)を考慮すると、水和物が水と接する面積は角柱供試体の方が水と接する面積は逆に大きいと考えられる。このことから、図-7に示すように角柱供試体の溶脱する程度は、薄片供試体と比較して同程度か、もしくは大きくなると類推できる。

これに対して、図-5および図-6の結果においては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、CSH のいずれも薄片供試体の方が角柱供試体よりも残存量の低下が著しくなっているが、この理由は以下のように考えることができる。

すなわち、固相(セメント水和物)と液相(細孔溶液)の間で生じる溶解現象では、固-液間の化学ポテンシャルの差が溶解の駆動力となる。ここで、液相中に着目物質(本研究においては  $\text{Ca}^{2+}$ )が予め溶解していると、溶解の駆動力となる化学ポテンシャルの差が小さくなり、溶解が生じ難くなることが知られている。

このことを勘案すると、図-5および図-6における各水和物の残存量の変化の差は、薄片供試体では細孔溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$  が希薄であり、内部からの  $\text{Ca}^{2+}$  の供給も早期に途絶える状態となり、角柱供試体のように内部からの  $\text{Ca}^{2+}$  の供給が持続する状態よりも固-液間の化学ポテンシャル差が大きく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、CSH 残存量の経時変化に差が出たと考えることができる。

さらに、角柱供試体の場合には、曝露面から深部になるほど、溶解してイオン化した水和物が細孔溶液中に存在するために、深部であるほど化学ポテンシャルの差がさらに小さくなり、一層溶解し難い状態になると解釈できる。このような、水和物からのカルシウム成分の溶脱現象における細孔溶液中のイオン濃度の影響は、溶脱過程における細孔溶液中のイオンの「湧出し」の影響と称することができるが、薄片供試体のような「湧出し」の影響のない状態も合わせて溶脱過程の状態を模式的に表すと図-8のようになっていると考えられる。

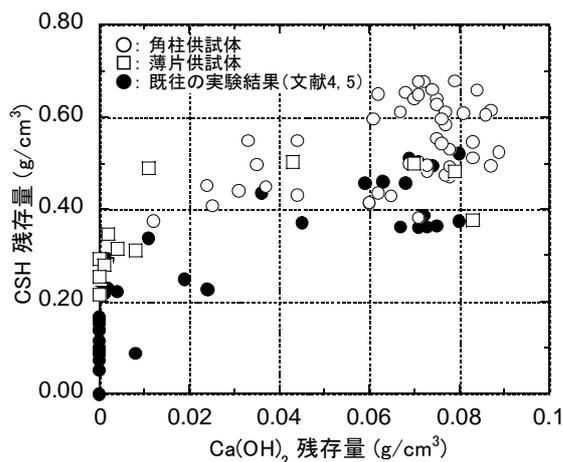


図-9 Ca(OH)<sub>2</sub>とCSH残存量との関係

### 5. カルシウム成分の溶脱メカニズムに関する考察

図-9に、本研究で実施した各供試体についてのCa(OH)<sub>2</sub>残存量とCSH残存量の関係と、これまでの他の検討結果で得られたCa(OH)<sub>2</sub>残存量とCSH残存量の関係を併せて示す<sup>4,5)</sup>。なお、既往の検討結果については、曝露水に浸漬させた実験結果のほか、セルを用いた電気促進による溶脱実験の結果も含まれている。

図-9のうち、本実験による角柱供試体の分析結果(図中の○)によれば、定性的ではあるものの、モルタルのW/Cに関わらずCa(OH)<sub>2</sub>残存量の減少と併せてCSHも溶脱初期から減少傾向を示しており、この傾向は既往の分析結果(図中の●)とも同様である。また、薄片供試体の結果(図中の□)については、角柱供試体の結果および既往の分析結果で得られた傾向とは異なり、Ca(OH)<sub>2</sub>が先行して溶脱している傾向と見なせるが、この点については今後の課題である。

以上より、カルシウム成分の溶脱においては、Ca(OH)<sub>2</sub>と並行してCSHも初期から溶脱すること、溶脱によりCa(OH)<sub>2</sub>が消失した時点でのCSH残存量は0.2~0.3g/cm<sup>3</sup>程度であること、イオンを含んだ細孔溶液の存在は、硬化体中のCa(OH)<sub>2</sub>およびCSHの溶解する速度にのみ影響を及ぼし、これらの水和物の溶脱の順序等には影響を及ぼさないことなどが結論付けられる。

### 6. まとめ

本研究で得られた主な結論を以下にまとめる。

- (1) 細孔溶液中のイオンの存在により、セメント硬化体からのカルシウム成分の溶脱は「湧出し」の影響により緩やかになる。また、細孔溶液中のイオンの存在は、硬化体中のCa(OH)<sub>2</sub>およびCSHの溶解する速度にのみ影響を及ぼし、これらの水和物の溶脱の順序等には影響を及ぼさないと考えられる。
- (2) これまでの実験結果から、カルシウム成分の溶脱はCa(OH)<sub>2</sub>と並行してCSHも初期から溶脱する可能性があるかと判断できる。また、カルシウム成分の溶脱により、Ca(OH)<sub>2</sub>が消失した時点でのCSH残存量は0.2~0.3g/cm<sup>3</sup>程度であると考えられる。

### 謝辞

本論文は、科学研究費補助金(基盤研究B2, 課題番号:12450177)の助成を得て行われた結果の一部をまとめたものです。

### 参考文献

- 1) 古澤靖彦:カルシウムの溶出によるコンクリートの劣化とモデル化に関する研究動向;コンクリート工学,Vol. 35, No. 12, pp. 29-32, 1997
- 2) 小林一輔著:コア採取によるコンクリート構造物の劣化診断法, pp. 95-140, 森北出版
- 3) 坂井悦郎ほか:セメント水和の相組成モデル;コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20, No. 1, pp. 101-106, 1998
- 4) 尾口本一, 大井才生, 久田 真:水和物組成の違いがCaの溶脱による硬化体物性の変化に及ぼす影響;コンクリート工学年次論文集, pp. 457-462, 2001
- 5) 久田 真, 大井才生, 尾口本一, 長瀧重義:モルタルからのカルシウムの溶出に伴うセメント水和物の組成と硬化体物性の変化;コンクリート工学次論文報告集, Vol. 22, No. 1, pp. 223-228, 2000