

論文 モルタルからのカルシウムイオンの溶出に及ぼす材料と配合の影響

久田 真^{*1}・大井才生^{*2}・横関康祐^{*3}・小関喜久夫^{*4}

要旨:本研究は、長期間の供用によって生じるコンクリートからのカルシウムイオンの溶出に伴うコンクリートの品質の変化を把握することを目的とした。材料と配合を変化させ、粗骨材の影響を避ける目的でモルタルを用い、電氣的に強制的にカルシウムイオンを溶出させる実験を行い、カルシウムイオンの溶出程度と、これに伴うモルタル硬化体の空隙および微小領域における強度特性などの変化についての比較を行った。これらの結果から、モルタルからのカルシウムイオンの溶出に及ぼす材料と配合の影響についての検討を行った。

キーワード: 混和材, 配合条件, カルシウムイオン, 溶出, 空隙, ビッカース硬さ

1. はじめに

供用中のコンクリート構造物が雨水あるいは地下水などの作用を受け、これが長期間継続することによってコンクリートが脆弱化することが知られている¹⁾。今日、このような現象に対してはコンクリートからのカルシウムイオン（以下、 Ca^{2+} と記す）の溶出（leaching）が原因とされているが、そのメカニズムについてはあいまいな点が残されている。

本研究では、コンクリートからの Ca^{2+} の溶出に伴うコンクリートの品質変化の把握を目的とし、材料と配合を変化させたモルタル硬化体を用い、電氣的に強制的に Ca^{2+} を溶出させる実験（以下、溶出実験と記す）を行った²⁾。また、この実験より、モルタル硬化体の空隙および微小領域における強度特性などの変化についての測定を行い、モルタルからの Ca^{2+} の溶出に及ぼす材料と配合の影響についての検討を行った。

2. 実験概要

2.1 モルタル供試体

(1) 使用材料および配合条件

本研究では、市販の普通ポルトランドセメン

ト（密度： 3.15g/cm^3 、比表面積： $3480\text{cm}^2/\text{g}$ ）を用い、山口県豊浦産硅砂と2種類の相馬硅砂（粒径の範囲： $0.42\sim 1.68\text{mm}$ および $0.15\sim 0.59\text{mm}$ ）をそれぞれ等質量ずつ混合したものを細骨材として用いた。混合後の細骨材の密度は 2.62g/cm^3 であり、吸水率は 0% とした。また、使用した混和材はシリカフューム、フライアッシュ I 種相当の品質のものならびに高炉スラグ微粉末 8000 であり、それぞれの物理的性質ならびに主な化学成分は表-1 に示す通りである。

モルタルの配合一覧を表-2 に示す。本研究では、水結合材比を 0.55 、細骨材量を体積換算で 50% となるような配合条件を基本とし、混和材を用いないモルタルに関しては、配合条件の影響を検討する目的で、水結合材比および細骨材量を変化させた配合条件を設定した。

(2) 供試体の作製

モルタルの練混ぜは JIS A 5201 に準拠し、練り上がり後のモルタルは寸法 $\phi 100 \times 200\text{mm}$ の円柱型枠に打設した。また、モルタルを打設 1 日後に脱型し、打設日より 28 日後まで標準養生した後、コンクリートカッタを用いて長さ方向に 10mm ずつ輪切りにしたものを供試体として溶出

*1 新潟大学助教授 工学部 建設学科 博（工）（正会員）

*2 新潟大学大学院 自然科学研究科

*3 鹿島技術研究所 第二研究部 研究員（正会員）

*4 鹿島技術研究所 第二研究部 専門部長 工修（正会員）

表-1 使用した混和材の物理的性質ならびに主な化学成分

項目 混和材の種類	物理的性質			主な化学成分 (%)					
	密度 (g/cm ³)	比表面積*	強熱減量 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
シリカフューム	2.36	20.0	1.11	94.30	—	—	—	0.41	0.22
フライアッシュ I 種	2.11	4020	0.52	57.61	25.10	4.14	6.60	1.74	0.25
高炉スラグ微粉末 8000	2.91	7970	1.50	32.20	32.20	0.20	43.50	5.20	2.00

*シリカフュームは BET 法 (m²/g) , フライアッシュ I 種および高炉スラグ微粉末 8000 はブレン法 (cm²/g) による

表-2 モルタルの配合一覧

(a) 混和材を用いないモルタル

No.	水結合材比	細骨材量* (%)
1	0.30	50
2	0.55	50
3	0.65	50
4	0.55	40
5	0.55	60

*単位モルタル体積あたりの細骨材体積%

(b) 混和材を用いたモルタル

No.	水結合材比	細骨材量* (%)	使用した混和材 (置換率%)
6	0.30	50	シリカフューム (10%)
7	0.55	50	シリカフューム (10%)
8	0.30	50	フライアッシュ I 種 (30%)
9	0.55	50	フライアッシュ I 種 (30%)
10	0.30	50	高炉スラグ微粉末 8000 (50%)
11	0.55	50	高炉スラグ微粉末 8000 (50%)

※混和材の標記は, 以下, シリカフュームを SF, フライアッシュを FA, 高炉スラグ微粉末を BFS と記す。

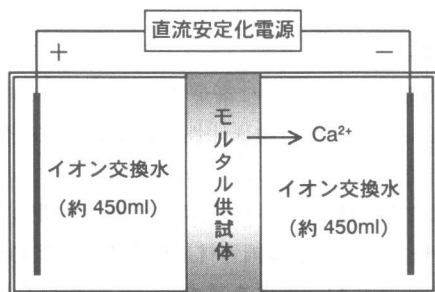


図-1 溶出実験に用いたセルの概略

実験に用いた。

2.2 溶出実験の概要

本研究で用いた溶出実験の装置の概略を図-1に示す。図に示すように, 本研究では, モルタルから電氣的に強制的に Ca²⁺を溶出させることとし, コンクリート中におけるイオンの移動特性を把握するために用いられるセルを用いた。また, 直流安定化電源 (容量: 0.1A, 500V) を用いて, モルタル供試体がイオン交換水に曝露される面積に対して 10A/m² となるように電流を制御しながら通電を行った。通電期間は最大 4 週間とし, セル溶液の pH の変化の影響あるいは

Ca²⁺濃度の飽和を避ける目的で, 両極のセル溶液とも概ね 1 週間を目安にしてイオン交換水の交換を行った。

2.3 検討した項目

(1) セル溶液中の Ca²⁺濃度

図-1 に示すカソード側のセル容器中の溶液を所定の通電期間が経過した後に 2~3ml 程度採取し, これを用いてイオンクロマトグラフにより Ca²⁺濃度を測定した。なお, セル溶液中の Ca²⁺濃度を平均化する目的で, 溶液を一旦かく拌した後に採取した。

(2) モルタル硬化体の空隙量

所定期間の通電を行って Ca²⁺を溶出させたモルタル硬化体をセルから取り出し, 曝露面に対して垂直な方向の部分が一樣に含まれるように一辺 1cm 程度の大きさに破碎した試料片を 2~3 個用いて, 硬化体内部の空隙量を測定した。空隙量 P の算出は, 飽水状態の試料の質量 W_s と体積 V_s , 絶乾状態の試料の質量 W_d および水の密度 ρ_w を用い, 次式により算出した。なお, 測定値は 1 試料あたり 1 回行い, これを空隙量とした。

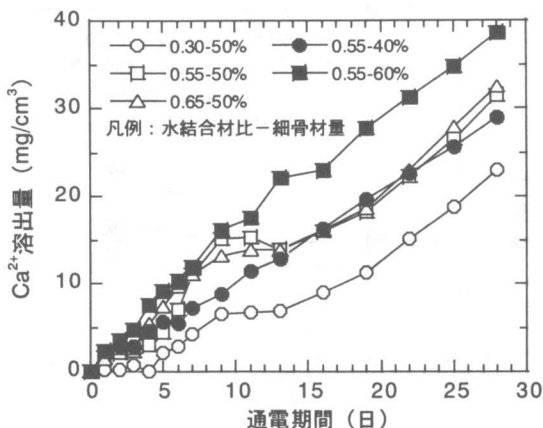


図-2 混和材を用いないモルタル供試体からの Ca^{2+} 溶出量の経時変化

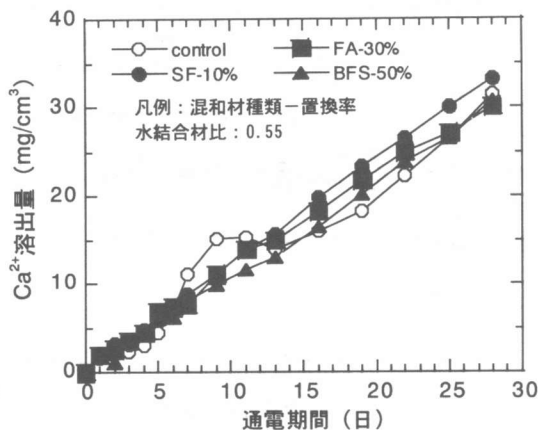
$$P(\%) = \frac{W_s - W_d}{V_s} \cdot \frac{1}{\rho_w} \quad (1)$$

(3) モルタル硬化体のピッカース硬さ

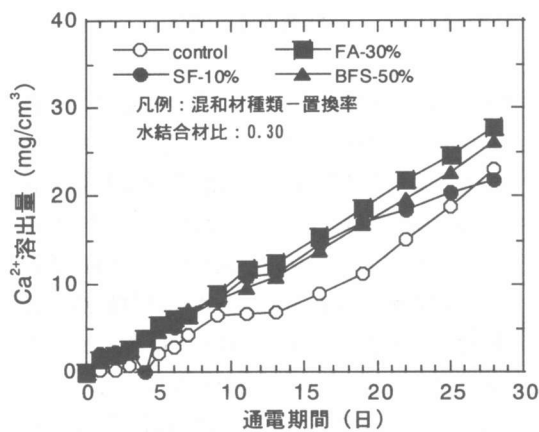
セルから取り出した供試体を、曝露面に対して垂直な方向の部分が一樣に含まれるように一辺 1cm 程度の大きさに精密カッターを用いて切断した。その後、ダイヤモンドポリッシャーを用いて研磨処理し、処理した試験片を用いてマイクロピッカース硬さ試験機により、硬化体のピッカース硬さを測定した。なお、試験条件は圧子の負荷重を 50g、保持時間を 10 秒とし、測定は試験片の Ca^{2+} 溶出面から深さ 1 および 7mm の各点についてそれぞれ 3 回ずつの測定を行い、極端に異なる数値を示した測定値の場合にはこれを省き、再度測定して合計 3 回分の各測定値を平均してピッカース硬さとした。

3. Ca^{2+} の溶出に及ぼす材料と配合の影響

図-2 および 3 に、各モルタル供試体から溶出したモルタル体積あたりの Ca^{2+} 溶出量の経時変化を示す。ここで、図中の control は、細骨材量が他と同一で混和材を用いていない配合のモルタルの結果を示す（以下、同様）。図-2 においては、通电 4 週の期間では、いずれの配合においても Ca^{2+} はほぼ直線的にモルタル供試体から溶出していることが認められる。特に、水結合



(a) 水結合材比=0.30



(b) 水結合材比=0.55

図-3 混和材を用いたモルタル供試体からの Ca^{2+} 溶出量の経時変化

材比 0.30 のモルタルにおいては、通电開始からの Ca^{2+} の溶出量が最も少なく、逆に水結合材比 0.55、細骨材量 60% のモルタルにおいては、通电開始からの Ca^{2+} の溶出量が最も多い傾向が認められる。ここで、各配合のモルタルの単位セメント量については、水結合材比 0.30 のモルタルが最も多く、また、水結合材比 0.55、細骨材量 60% のモルタルが最も少ない。このことを考慮すると、普通セメントを用いたモルタルからの Ca^{2+} の溶出挙動は、単位セメント量の大小によって傾向が異なると思われることができるが、通电 4 週時点ではいずれのモルタルからも Ca^{2+} の溶出が継続しており、最終的な Ca^{2+} の溶出量に及ぼ

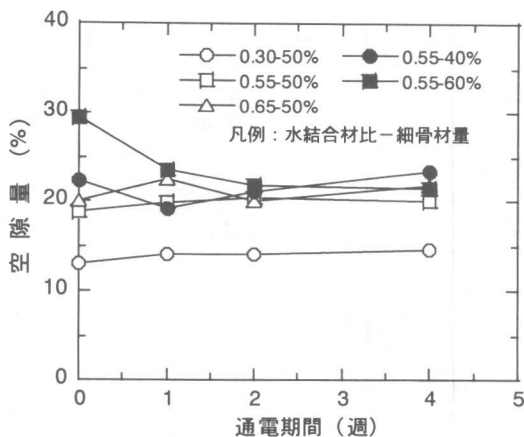


図-4 混和材を用いないモルタル供試体の空隙量の経時変化

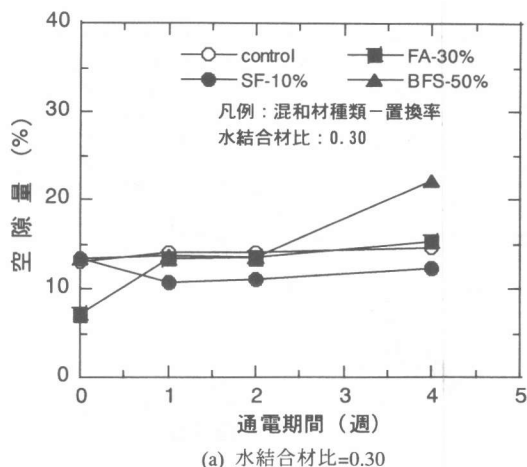
す配合条件の影響を明確にするためには、今後さらに実験を継続する必要があると考えられる。

一方、図-3 においても、図-2 と同様に、通电4週の間では、いずれの配合においても Ca^{2+} はほぼ直線的にモルタル供試体から溶出していることが認められる。また、水結合材比が大きい配合のモルタルの方が、若干ではあるが Ca^{2+} の溶出が早く行われる傾向を示している。しかしながら、モルタルからの Ca^{2+} の溶出程度には混和材の種類によって顕著な違いは認められず、混和材を用いないモルタルからの Ca^{2+} の溶出挙動との差異も明確ではない。このため、混和材の影響を把握するためにも、今後さらに実験を継続する必要があると考えられる。

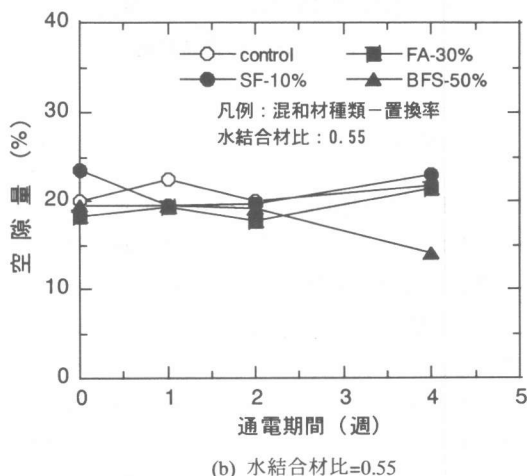
4. 硬化体の空隙量とビッカース硬さの変化に及ぼす材料と配合の影響

4.1 空隙量

図-4 および 5 に、モルタル供試体の空隙率の経時変化を示す。これらによれば、通电期間の増加に伴う空隙量の変化には各モルタルとも明確な傾向は見られない。通电期間の増加により Ca^{2+} が溶出することで、硬化体内部が疎な組織となることが予想されるが、通电期間4週程度の Ca^{2+} の溶出程度では、硬化体内部の空隙量には大きな変化が生じないようである。ただし、4週間



(a) 水結合材比=0.30



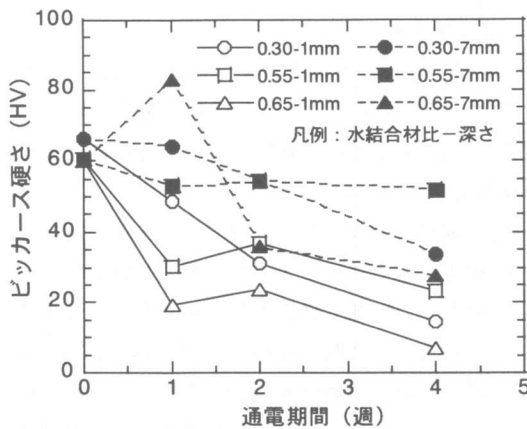
(b) 水結合材比=0.55

図-5 混和材を用いたモルタル供試体の空隙量の経時変化

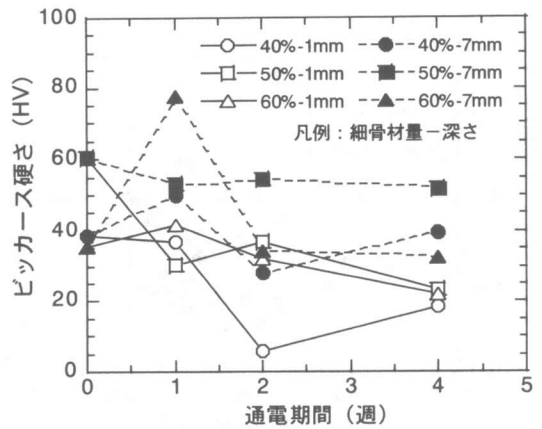
の通电終了後の各モルタル供試体を観察結果では、供試体の Ca^{2+} 溶出側表面部分において著しく疎な組織が確認されており、モルタル供試体の空隙量の変化は、 Ca^{2+} の溶出方向に対して不均一となっているようである。この傾向は、既往の研究²⁾においても確認されている事項である。

4.2 ビッカース硬さ

図-6 に、混和材を用いないモルタル供試体におけるビッカース硬さの経時変化を示す。これによれば、水結合材比あるいは細骨材量の大小にかかわらず、モルタル硬化体のビッカース硬さは経時的に減少傾向を示すことがわかる。特に、 Ca^{2+} 溶出面から深さ 1mm の点においては、

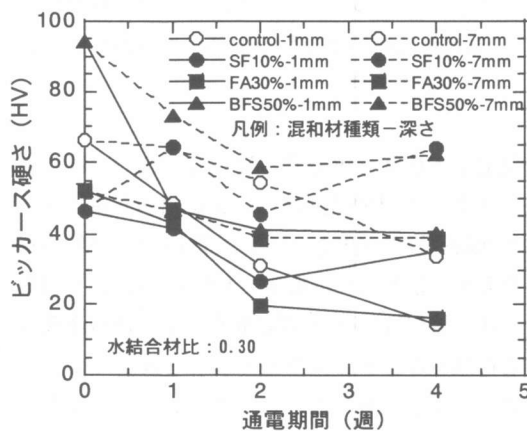


(a) 水結合材比を変化させた場合

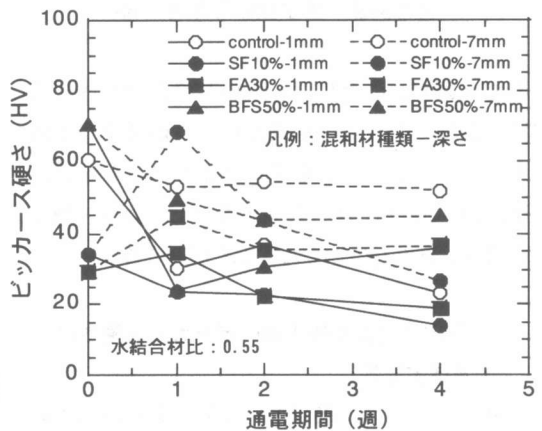


(b) 細骨材量を変化させた場合

図-6 混和材を用いないモルタル供試体のビッカース硬さの経時変化



(a) 水結合材比=0.30



(b) 水結合材比=0.55

図-7 混和材を用いたモルタル供試体のビッカース硬さの経時変化

ビッカース硬さの減少傾向がより顕著である。特に、水結合材比 0.65 のモルタルの Ca^{2+} 溶出面からの深さ 1mm の地点においてはビッカース硬さが 10HV 以下となり、指でなぞる程度で硬化体が崩壊する程度の変化となった。また、 Ca^{2+} 溶出面から深さ 7mm の点においても、深さ 1mm の地点よりは緩やかではあるが硬さの低下が認められ、水結合材比が 0.65 のモルタルでは、通电開始後 2 週目以降から水結合材比 0.55 の深さ 1mm の地点のビッカース硬さと同様の傾向を示した。

図-7 に、混和材を用いたモルタル供試体の、溶出側表面からの深さ 1mm および 7mm の部分

におけるビッカース硬さの経時変化を示す。これによれば、混和材を用いた場合でも通电期間の増大に伴ってモルタルのビッカース硬さは減少傾向にあり、混和材を用いないモルタルと同様の傾向となっている。

なお、混和材を用いた各モルタルのビッカース硬さの経時変化を比較すると、 Ca^{2+} 溶出面から 1 および 7mm の地点とも、高炉スラグ微粉末を置換率 50% あるいはシリカフェームを置換率 10% で用いたモルタルのビッカース硬さが、減少傾向を示してはいるもののおおむね高い結果となった。なお、図-3 に示したように、 Ca^{2+} の溶出

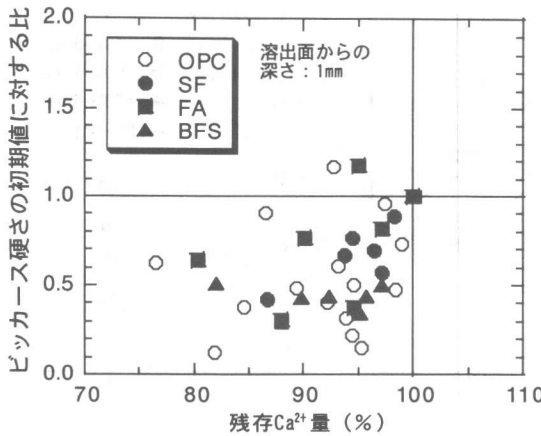


図-8 モルタル供試体の残存 Ca^{2+} 溶出量とビッカース硬さの初期値に対する比との関係 (溶出面から深さ 1mm)

程度はいずれの混和材を用いた場合でもほぼ同様であり、これらの結果から、高炉スラグ微粉末やシリカフェームを用いたモルタルの場合には、 Ca^{2+} が溶出しても比較的高いビッカース硬さを維持し得るものと考えることができる。

5. Ca^{2+} の溶出が硬化体のビッカース硬さに及ぼす影響

図-8 に、本研究で用いたモルタル供試体の Ca^{2+} の溶出量と、ビッカース硬さの経時変化が大きかった溶出側表面から深さ 1mm におけるビッカース硬さの初期値に対する比との関係を示す。これによれば、モルタル中の Ca^{2+} 量が減少すれば、溶出側表面から深さ 1mm におけるビッカース硬さの初期値に対する比はおおよそ 1.0 以下となることが認められる。ただし、両者の相関性は低く、これは、算出した Ca^{2+} 残存量の値が供試体全体に対する物性値であり、ビッカース硬さの初期値に対する比が供試体の部分的な物性値であるためとも考えられる。以上より、 Ca^{2+} の溶出に伴うモルタル硬化体の諸物性の変化を適切に把握するためには、 Ca^{2+} の溶出に伴う硬化体内部の不均一性を十分に把握することが重要であり、この点については今後の課題である。

6. まとめ

通電によってモルタル硬化体から Ca^{2+} を溶出させる実験を通じ、配合と材料が Ca^{2+} の溶出に及ぼす影響に関する実験を通じて得られた主な結論を以下に示す。

- (1) 普通ポルトランドセメントのみを用いた場合、硬化体中の単位セメント量が少ない水結合材比あるいは細骨材量となる配合の方がモルタルからの Ca^{2+} の溶出が容易となる傾向にある。
- (2) 混和材の使用の有無にかかわらず、 Ca^{2+} の溶出に伴ないビッカース硬さは低下し、この傾向は Ca^{2+} の溶出面の近傍において顕著となる。
- (3) 高炉スラグ微粉末あるいはシリカフェームを用いたモルタルの場合には、 Ca^{2+} が溶出しても比較的高いビッカース硬さを維持し得ると考えることができる。

謝辞：本研究を実施するにあたりましては、東京工業大学 大門正機教授、大即信明教授、坂井悦郎助教授、宮里心一助手、帝京科学大学 浅賀喜与志教授および東京工業大学大学院生 平山周一氏、皆川 浩氏ならびに鹿島建設古澤靖彦氏らとの度重なるディスカッションを通じて数多くのサジェッションをいただきました。この場を借りて謝意を表します。

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) 斉藤裕司ほか：Ca イオンの溶脱に伴うセメント水和物の変質促進試験法としての電気的手法の適用性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 16，No. 1，pp. 901-906，1994
- 3) 大賀宏行ほか：物質移動特性によるコンクリートの耐久性評価，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 20，No. 1，pp. 239-244，1998
- 4) 長瀧重義監修：コンクリートの長期耐久性，技報堂出版，1997