

# 論文 モルタルからのカルシウムの溶出に伴なうセメント水和物の組成と硬化体物性の変化

久田 真<sup>\*1</sup>・大井才生<sup>\*2</sup>・尾口本一<sup>\*3</sup>・長瀧重義<sup>\*4</sup>

**要旨:** 本研究では、コンクリートの品質を変化させる可能性のあるカルシウムの溶出に伴なうセメント水和物の組成変化と硬化体物性の変化を把握することを目的とした。試験体としてモルタルを用い、電気的にカルシウムを溶出させる実験を行い、水和物中の  $\text{Ca(OH)}_2$  ならびに CSH の組成変化と、硬化体のピッカース硬さなどの変化についての検討を行った。この結果、セメント硬化体からのカルシウムの溶出においては、 $\text{Ca(OH)}_2$  の溶出とともに初期からすでに CSH が溶出することを確認し、硬化体中の  $\text{Ca(OH)}_2$  残存量と CSH 残存量およびピッカース硬さとの関連性を定性的に明らかにした。

**キーワード:** 溶出、セメント水和物、 $\text{Ca(OH)}_2$ 、CSH、ピッカース硬さ、電気促進試験

## 1. はじめに

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出し、これによりコンクリートが脆弱化することが知られている<sup>1)</sup>が、そのメカニズムについてはあいまいな点が多いのが現状である。

本研究では、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出物質として特にカルシウムを取り上げ、これに伴なうセメント水和物の組成と硬化体物性の変化を把握することを目的とした。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、電気的にカルシウムを溶出させる実験を行い、セメント水和物である水酸化カルシウム ( $\text{Ca(OH)}_2$ )、カルシウムシリケート水和物 (CSH) ならびにモノサルフェート水和物 (Afm) の量的な変化と、硬化体の物性値として空隙量ならびにピッカース硬さの変化についての検討を行った。なお、検討にあたっては、電気促進実験における通電条件の影響にも着目し、電流密度の違いがカルシウムの溶出に及ぼす影響に関する検討も行った。

## 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を用いた。また、細骨材として山口県豊浦産珪砂および 2 種類の相馬珪砂（粒径の範囲：0.42～1.68mm および 0.15～0.59mm）をそれぞれ等質量ずつ混合したものを使用した。混合後の細骨材の密度は  $2.62\text{g/cm}^3$ 、粗粒率は 2.83 であり、吸水率は 0% とみなした。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。

モルタルの配合は、水セメント比を 0.55 とし、細骨材は体積換算により 50% 一定とした。

#### (2) 供試体の作製

モルタルの練混ぜは JIS A 5201 に準拠し、練上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  $20^\circ\text{C}$  にて湿空養生した後、コンクリートカッタを用いて  $20\text{ mm}$  の円板状に切断したものを供試体として電気促進実験に用いた。

\*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 新潟大学大学院 自然科学研究科

\*4 新潟大学教授 工学部 建設学科 工博（正会員）

表-1 使用したセメントの物理的性質ならびに主な化学成分

項目 種類	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 (%)	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO
普通ポルトランドセメント	3.15	3480	2.32	64.60	21.28	4.90	2.77	2.26	1.01

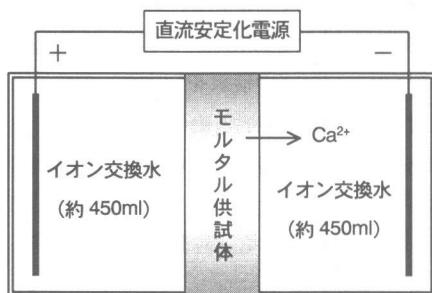


図-1 電気促進実験に用いたセルの概略

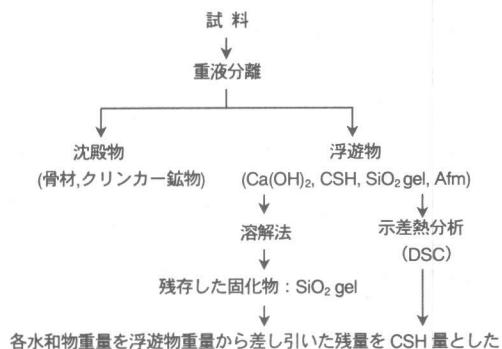
## 2.2 電気促進実験の概要

本研究で用いた電気促進実験の装置の概略を図-1に示す。図に示すように、本研究で用いた装置はモルタルから電気的に強制的にCa<sup>2+</sup>を溶出させるもので、コンクリート中におけるイオンの移動特性の把握に用いられるアクリル製セルを用い、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一定の電流密度（定電流）となるように電流を制御しながら通電を行った。電流密度は1.0, 5.0 および 10.0 A/m<sup>2</sup> の3水準を設定し、測定を実施する通電期間は1, 2, 4 および 8週間とした。なお、セル溶液のpHの変化の影響あるいはCa<sup>2+</sup>濃度の飽和（Ca<sup>2+</sup>換算で2000ppm<sup>2)</sup>）を避ける目的で、通電期間中は両極のセル溶液ともイオン交換水を毎日交換した。

## 2.3 検討した項目

### (1) セル溶液中へのCa<sup>2+</sup>の溶出量

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Ca<sup>2+</sup>濃度を測定した。なお、セル容器中のCa<sup>2+</sup>濃

図-2 セメント水和物定量の概略フロー<sup>3)</sup>

度を平均化する目的で、溶液は一旦かく拌した後に採取した。

### (2) 硬化体中のセメント水和物量

文献3)を参考にして、所定の通電を行った試料を粉碎した後0.3mmのふるいにかけ、粗大な骨材を取り除いた。この後、ふるいを通過した粉末状の試料に対して、重液分離操作によって骨材とセメント水和物を分離し、溶液に浮遊したものをセメント水和物と見なして定量を行った。対象としたセメント水和物の種類は、水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)、カルシウムシリケート水和物(CSH)およびモノサルフェート水和物(Afm)であり、試料の分析には示差走査熱量計(DSC)を用いた。セメント水和物の定量に関する概略フローを図-2に示す。なお、試料の調整は大気中の二酸化炭素と反応しないように留意し速やかに行った。

### (3) モルタル硬化体の空隙量

所定期間の通電を行ってCa<sup>2+</sup>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様に含まれるように一片が10×10×2mm程度の大きさに破碎した試料片を2~3個用いて、ピクノメータを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

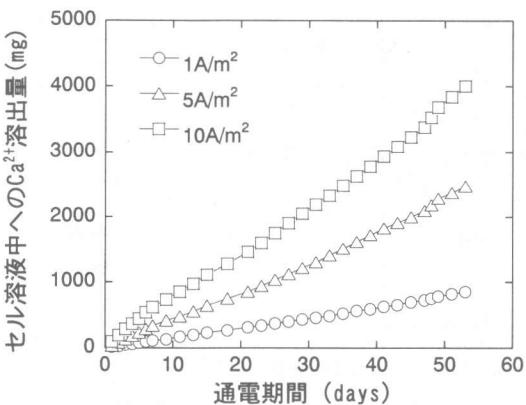


図-3 セル溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の経時変化

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  $\rho_w$  を用い, 次式により算出した。なお, 測定値は1試料あたり2回行い, これを空隙量とした。

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

#### (4) 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様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。この後, 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10gf, 保持時間を10秒とし, 測定は試験片の  $\text{Ca}^{2+}$ 溶出面から深さ1, 3, 5, 7および9mmの各点についてそれぞれ20回以上の測定を行い, これらを平均してピッカース硬さ(HV)とした。

### 3. $\text{Ca}^{2+}$ の溶出に及ぼす通電条件の影響

#### 3.1 セル溶液中への $\text{Ca}^{2+}$ の溶出量

図-3に, 各モルタル供試体からセル溶液中へ溶出した  $\text{Ca}^{2+}$ 量の経時変化を示す。これによれば, 8週間の通電期間では, いずれの電流密度においても  $\text{Ca}^{2+}$ 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, 硬化体中に存在するカルシウムが溶出を完了する段階で予想されるような濃度が一定となるような現象は認められない

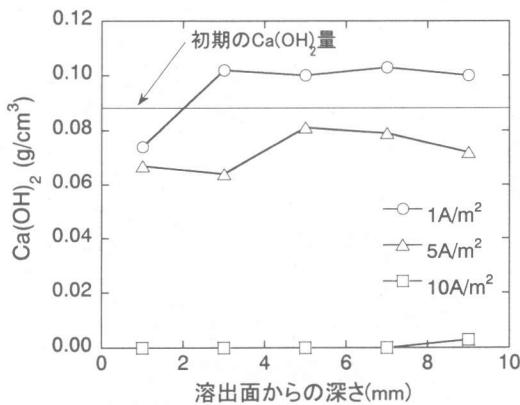


図-4 硬化体内部の  $\text{Ca(OH)}_2$  残留量

い。また, 電流密度が大きくなるにしたがって, セル溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$ 溶出量は増大する傾向にあるものの, その比率は電流密度の大きさに比例せず, 5.0および10.0A/m²の電流密度における  $\text{Ca}^{2+}$ 溶出量の変化は, 1.0A/m²の電流密度の場合のそれぞれ約3倍および約5倍程度である。セル溶液は  $\text{Ca}^{2+}$ が飽和しないように適宜交換しているので, このような結果となった原因としては, セル溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の増加に伴い、不飽和とはいえセル溶液のイオン濃度の上昇によりイオン強度が増加したこと、または、水和物の溶解律速による  $\text{Ca}^{2+}$ の供給不足により輸率が変化したことなどが考えられる。

#### 3.2 セメント水和物の変化

図-4に, 電流密度を1.0, 5.0および10.0A/m²として8週間の通電を行った場合の, 硬化体内部の溶出面からの深さ方向に関する硬化体単位体積あたりの水酸化カルシウム( $\text{Ca(OH)}_2$ )量の分析結果を示す。これによれば, 通電8週における硬化体内部の  $\text{Ca(OH)}_2$ 量は, 硬化体内部全体がほぼ均一に電流密度の大きさの影響を受けながら減少していることがわかる。特に, 電流密度が10.0A/m²の場合には, 供試体の深さ方向のほぼ中央部である溶出面から深さ9mmまでの全域にわたって  $\text{Ca(OH)}_2$ が消失しているのが認められる。なお, 電流密度が10.0A/m²の場合には, 供試体の深さ方向に  $\text{Ca(OH)}_2$ 量が初期値よりも増大している範囲があるが, これの原因については現在のと

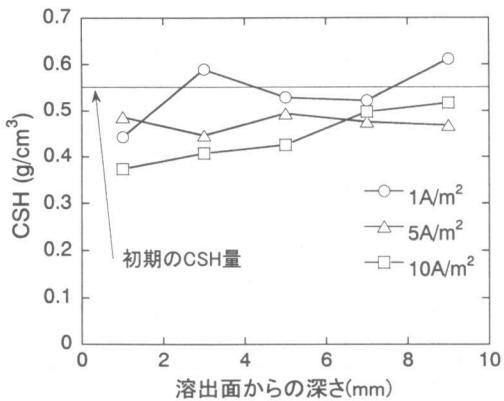


図-5 硬化体内部の CSH 残留量

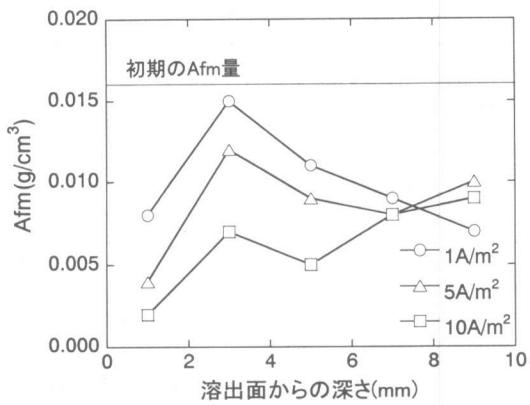


図-6 硬化体内部の Afm 残留量

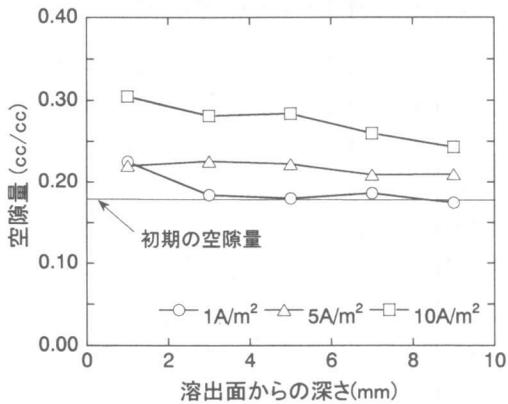


図-7 硬化体中の空隙量

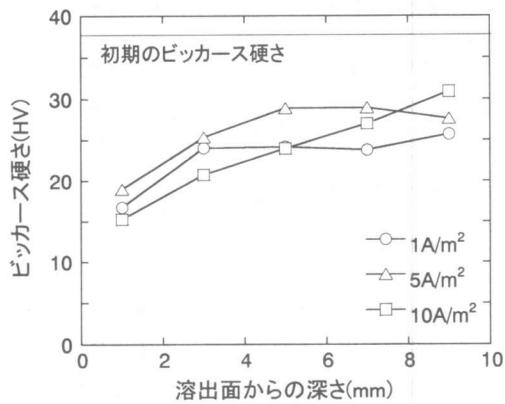


図-8 硬化体のビッカース硬さ

ころ不明であり、深さ 10mm よりも深い部分の分析も含めて、今後の検討課題としている。

図-5 および 6 に、電流密度を 1.0, 5.0 および 10.0A/m<sup>2</sup> として 8 週間の通電を行った場合の、硬化体内部の溶出面からの深さ方向に関するカルシウムシリケート水和物（CSH）量およびモノサルフェート水和物（Afm）量の分析結果を示す。電流密度の影響に関しては、Ca(OH)<sub>2</sub> の結果と同様に、定性的ではあるものの電流密度が大きいほど CSH および Afm の溶出が進行している傾向が認められる。また、溶出面からの深さ方向の分布については、Ca(OH)<sub>2</sub> の結果と異なる傾向を示している。特に、電流密度が 10.0A/m<sup>2</sup> の場合には、溶出面付近で最も溶出量が大きく、表層部から深部にかけて CSH や Afm が多く残留している傾向が認められる。なお、図-5 および 6 においては、いずれの電流密度においても表層部よりも CSH

や Afm 量の大きい部分が認められるが、これらの原因を明らかにするには、Ca(OH)<sub>2</sub> における今後の課題と同様、さらに詳細な検討が必要である。

### 3.3 硬化体物性の変化

図-7 および 8 に、電流密度を 1.0, 5.0 および 10.0A/m<sup>2</sup> として 8 週間の通電を行った場合の、硬化体内部の溶出面からの深さ方向に関する硬化体の空隙量およびビッカース硬さの測定結果を示す。図-7 によれば、硬化体内部の空隙量は深部から表層部にかけて増大し、この傾向は電流密度が大きいほど顕著であることが認められる。同様に、図-8 においても、ビッカース硬さが深部から表層部にかけて低下しており、電流密度が大きいほどその傾向が顕著であることが認められる。特に、電流密度が 10.0A/m<sup>2</sup> の場合においては、ビッカース硬さが溶出面からの深さ 1mm の部分で初期値のほぼ 50%程度にまで低下しており、カルシ

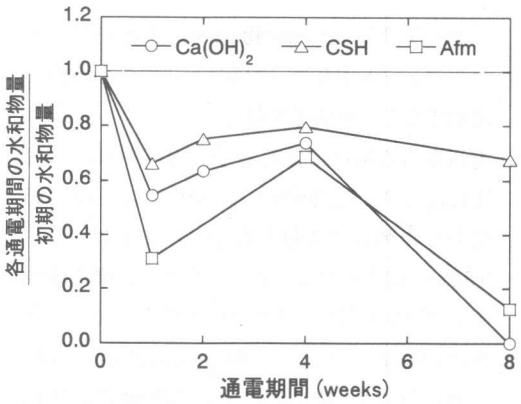


図-9 溶出に伴なう各水和物残存量の経時変化

ウムの溶出によって硬化体の物性が大きく変化し、硬化体組織が脆弱化する傾向が明確である。

#### 4. $\text{Ca}^{2+}$ の溶出による水和物の組成変化に関する考察

セメント硬化体からのカルシウムの溶出メカニズムに関する検討として、カルシウムを電気的に強制的に溶出させた場合、最も変質が顕著であった電流密度  $10.0\text{A}/\text{m}^2$  における溶出面から  $1\text{mm}$  の部分について、通電期間と各セメント水和物の変化との関係について検討を行った。

図-9 に、通電開始時の各水和物量を 1 とした場合の、溶出面からの深さ  $1\text{ mm}$  の部分における  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、CSH および Afm 量の経時変化を示す。これによれば、いずれのセメント水和物も通電開始直後から減少する傾向にあることがわかる。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  については通電 8 週時点で硬化体内部から完全に溶出してしまうのに対し、CSH については通電 8 週時点で約 67%、Afm については約 12%が残留している。

コンクリート中からのカルシウムの溶出メカニズムにおいては、水和物の中で溶解度の高い  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶出が先行し、これが消失してから溶解度の低い CSH や Afm が溶出を開始するという解釈が一般的である<sup>1,4)</sup>。しかしながら、本検討結果からは、溶解度の高い  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が先行して溶出し、水和物の中で最初に硬化体中から消失するものの、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に比べて溶解度が低い CSH や

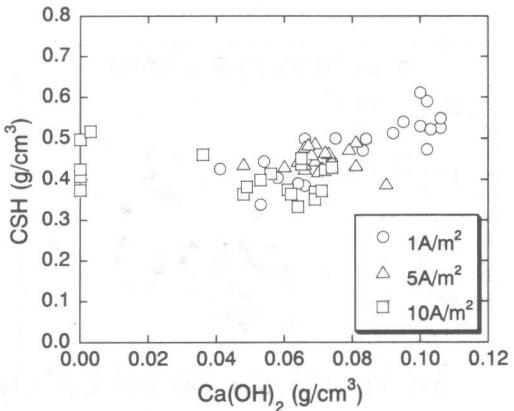


図-10  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  残存量と CSH 残存量との関係

Afm も初期から溶出する結果となった。この現象の違いについては、以下のように推察することができる。すなわち、

1) セメント水和物の溶出現象においては、水和物自体の溶解度のほか、硬化体内部において成長している水和物の形状の違いにより、溶出時の媒体となる水との接触面積が水和物の種類によって異なり、このことが実際の各種水和物の溶出程度に影響を及ぼしている。

2) 電気促進実験によるカルシウムの溶出メカニズムは、実構造物が水と接する場合に生じるカルシウムの溶出メカニズムと異なる。

なお、これらを明確にするためには、今後、硬化体内部の水和物の形状や、水和物の偏在なども考慮した溶出に関する詳細な検討、さらには電気による促進を行わない溶出実験などとの比較検討を行う必要がある。

#### 5. $\text{Ca}^{2+}$ の溶出による硬化体の変質に関する考察

セメント硬化体からのカルシウムの溶出現象において、溶解度の高い  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が消失する時点に着目し、この時点におけるその他の水和物の残存量や硬化体の物性値がどの程度となるかについての検討を行った。

比較的明確な傾向が得られたものとして、図-10 および 11 に、硬化体内部の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  残存量と CSH およびビッカース硬さとの関係を示す。なお、

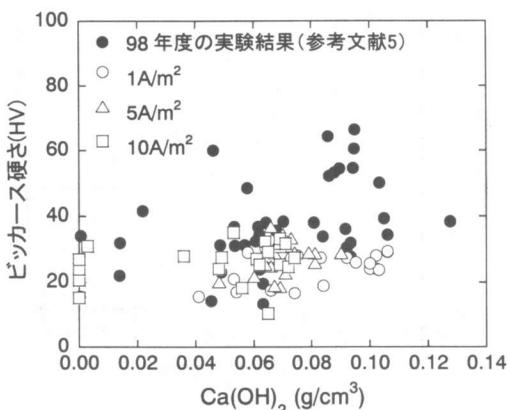


図-11  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  残存量とピッカース硬さとの関係

図-11 については、結果の一般性を得るためにその他の検討結果も併せて記載した<sup>5)</sup>。

図-10 によれば、電気促進によってカルシウムを様々な電流密度で溶出させた場合の硬化体内部の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  残存量と、硬化体中の CSH の残存量との間にはある程度の相関関係が認められ、カルシウムの溶出によって硬化体中から水酸化カルシウムが消失した時点での硬化体中の CSH は  $0.4 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$  程度となっていることがわかる。

これに対し、図-11 によれば、硬化体内部の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  残存量と硬化体のピッカース硬さとの間には強い相関性は認められない。このことは、硬化体内部のピッカース硬さが  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量にのみ依存するものではなく、その他の水和物の硬さの影響も考慮する必要があることを示唆していると考えられる。

## 6. まとめ

電気促進実験によって普通ポルトランドセメントを用いたモルタル硬化体から  $\text{Ca}^{2+}$  を溶出させた実験を行い、 $\text{Ca}^{2+}$  の溶出に伴なう硬化体中のセメント水和物量の変化およびそれらの組成変化、さらには硬化体の物性の変化について検討を行った結果、以下に示す結論を得た。

(1) モルタルからのカルシウムの溶出においては、硬化体中の水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) が先行して溶出を開始するが、溶解度の低いカル

シウムシリケート水和物 (CSH) あるいはモノサルフェート水和物 (Afm) も初期から溶出を開始することが確認された。

(2) 電流密度の違いに関わらず、カルシウムの溶出によって硬化体中から水酸化カルシウムが消失した時点での硬化体中の CSH は  $0.4 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$  程度となる。しかしながら、硬化体内部の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  残存量と硬化体のピッカース硬さとの関係については強い相関性が見られなかったため、その他の水和物の硬さの影響も考慮する必要があると考えられる。

**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 皆川 浩氏ならびに鹿島建設小関喜久夫氏、古澤靖彦氏、横関康祐氏ならびに渡邊賢三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

- 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
- 長倉三郎ほか編：理化学辞典、第5版；岩波書店、1998
- 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、森北出版
- 斎藤裕司ほか：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段の適用性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 16, No. 1, pp. 901-906, 1994
- 久田 真、大井才生、横関康祐、小関喜久夫：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；コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 21, No. 2, pp. 955-960, 1999
- 長瀧重義監修：コンクリートの長期耐久性、技報堂出版、1997