

論文 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

尾口本一*1・大井才生*2・久田 真*3

要旨：本研究では、コンクリートが水との接触などによる、カルシウムの溶脱に伴うセメント水和物組成の違いが硬化体物性の変化に及ぼす影響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脱させる実験を行い、水和物内部の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ならびに $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ の組成変化と、硬化体のビ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脱において、水和物残存量およびビッカース硬さ、空隙率に関連性があることを明らかにした。

キーワード：溶脱, CSH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ビッカース硬さ, 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からカルシウム成分が溶脱し、これに伴ってコンクリートが脆弱化することが知られている¹⁾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のが現状である。

本研究では、コンクリートからのカルシウムの溶脱が水和物組成と硬化体物性の変化に及ぼす影響を把握することを目的とした。カルシウムの溶脱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脱させる実験を行い^{2) 3)}、セメント水和物である水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、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率ならびにビッカース硬さの変化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を用い、山口県豊浦産珪砂と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細骨材として用いた。混合後の細骨材の密度は 2.62g/cm^3 、粗粒率は2.83であり、吸水率は0%とみなした。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種ならびに高炉スラグ微粉末8000である。それぞれの物理的性質ならびに主な化学成分を表-1に示す。

モルタルの配合一覧を表-2に示す。なお、中性化モルタルは、養生後切断し、1ヶ月間二酸化炭素を充填した密閉容器に曝露した供試体を用いた。なお、その時の中性化深さは4mmであった。

(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日後まで湿空養生した後、コンクリートカッタを用いて20mm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。

2.2 電気促進実験の概要

本研究では、AASHTO T227-83に準じた装置を用いて、両極側ともイオン交換水(各約450ml)を用いて通電を行った。通電は、直流安定化電源(容量： $\pm 0.1\text{A}$, $\pm 500\text{V}$)を用いて、モルタル

*1 新潟大学大学院 自然科学研究科 (正会員)

*2 新潟大学大学院 自然科学研究科

*3 新潟大学助教授 工学部 建設学科 博(工) (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 ³)	比表 面積* (cm ² /g)	強 熱 減量 (%)	SiO ₂	AlO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
普通ポルトランド セメント	3.15	3480	2.32	21.28	4.90	2.77	64.60	1.01	2.26
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種及び高炉スラグ微粉末 8000(cm²/g)はブレーン法による

表－２ 配合一覧

No	水結合材比	細骨材容積率*（％）	単位 SF 量(%)	単位 FA 量(%)	単位 BFS 量(%)	備考
①	0.30	50	—	—	—	減水剤 1.8%
②	0.55	50	—	—	—	—
③	0.55	50	10	—	—	—
④	0.55	50	—	30	—	—
⑤	0.55	50	—	—	50	—
⑥	0.55	50	—	—	—	中性化

SF：シリカフューム、FA：フライアッシュⅠ種、BFS：高炉スラグ微粉末 8000

*：単位モルタル体積あたりの細骨材体積



図－１ セメント水和物定量のフロー

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 1.0A/m²に統一し、測定を実施する通電期間は 4, 8, 16 および 32 週間とした。なお、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、通電期間中

はイオン交換水を循環させ、1 週間程度でイオン交換水の交換を行った。

2.3 検討した項目

(1) 硬化体中のセメント水和物量

文献⁴⁾を参考にして、所定の通電を行った試料を、大気中の二酸化炭素と反応しないように留意して 0.3mm のふるいにかかけ、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)₂)、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。また、中性化させたモルタルについては、炭酸カルシウムの分析に熱重量分析計 (TG) 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－１に示す。

(2) モルタル硬化体の空隙率

所定期間の通電を行って Ca^{2+} を溶脱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、ピクノメータを用いて硬化体内部の空隙率を測定した。空隙率 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 2 回行い、この平均を空隙率とした。

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

(3) モルタル硬化体のビッカース硬さ

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。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ビッカース硬さ試験機により、硬化体のビ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 Ca^{2+} 溶脱面から深さ 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、これらを平均してビッカース硬さ (HV) とした。

3. Ca の溶脱による水和物残存量の変化

3.1 各セメント水和物残存量

図-2 に、溶脱面から深さ 1mm での、硬化体内部の通電期間に関する硬化体単位体積あたりの水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 残存量、カルシウムシリケート (CSH) 残存量およびモノサルフェート (AFm) 残存量の分析結果を示す。すべての配合において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存量は通電期間 4 週、AFm 残存量は通電期間 8 週間で残存量が 0 になることが認められた。CSH 残存量では、初期量の大きな水結合材比 0.30 のモルタルが他の配合に比べ CSH が

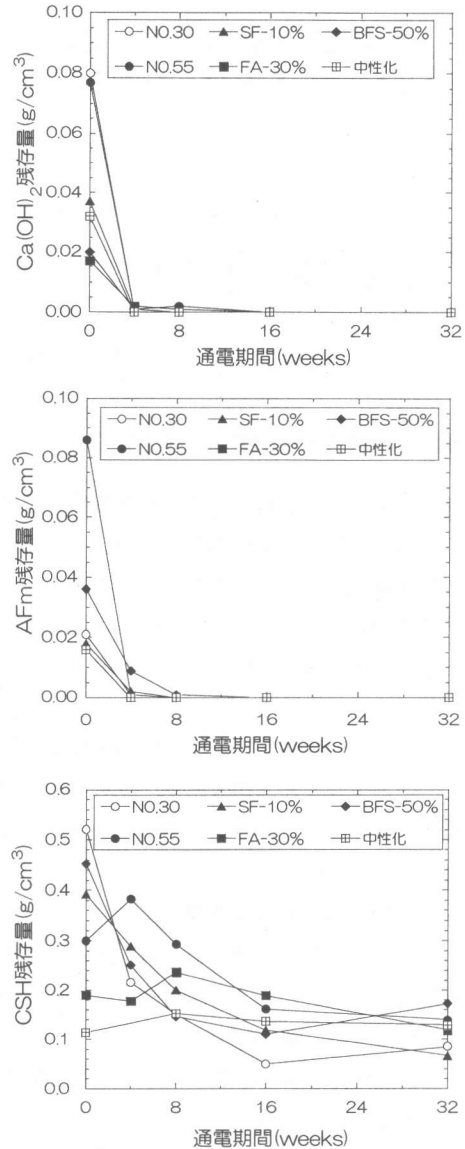


図-2 硬化体内部の各水和物残存量の経時変化

溶解していることが認められた。

図-3 に、32 週間通電を行った場合の、硬化体内部の溶脱面からの深さ方向に関する硬化体単位体積あたりのカルシウムシリケート水和物 (CSH) 残存量分析結果を示す。これによれば、通電 32 週における硬化体内部の CSH 残存量は、水結合材比 0.30 以外の配合は深さ方向にほぼ均一に分布して

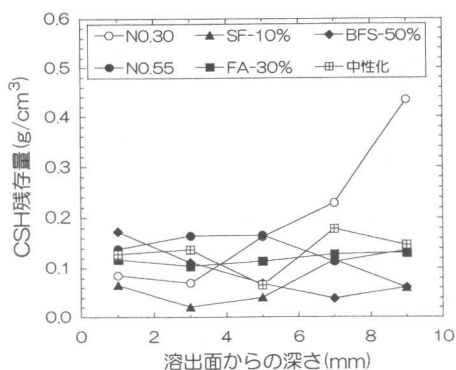


図-3 硬化体内部のCSH 残存量

いるが、0.30 の配合では深さ方向に残存量が増加していることが認められた。これは、0.30 のモルタルは細孔構造が緻密であるために深さ方向にイオンの移動が行われづらく、そのために内部に比べ表面部のセメント水和物が卓越して溶脱したと考えられる。

なお、溶脱面からの深さが増すと CSH 残存量が減少しているモルタル (BFS-50%) があるが、この原因については現在のところ不明であり、今後の検討が必要である。

3.2 水和物組成に関する考察

セメント硬化体からのカルシウムの溶脱に関する硬化体内部の検討として、水和物組成の変化と物性の変化について検討を行った。

図-4 に、硬化体内部の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存量と CSH 残存量の関係を示す。これによれば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がすべて消失した時点で CSH 残存量は最大でも 0.3 g/cm^3 程度と考えられる。また、水和物組成が異なっているが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とともに CSH も溶解^{3) 5)} していることが再確認された。

4. Ca の溶脱による物性の変化

図-5 に、溶脱面から深さ 1mm での、硬化体内部の通電期間に関する硬化体のビッカース硬さと空隙率の測定結果を示す。ビッカース硬さについては、通電後すぐに HV の低下が著しいことがどの配合についても認められた。空隙率についてはほ

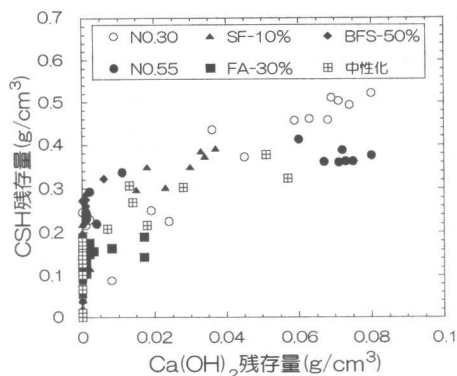


図-4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存量と CSH 残存量の関係

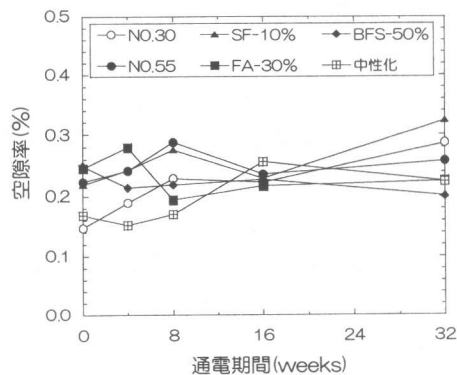
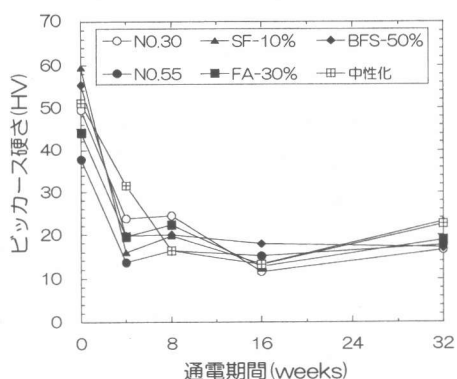


図-5 硬化体内部の物性の経時変化

ぼ通電期間が長くなるにつれて徐々に増加する傾向が認められた。混和材で置換したモルタルではシリカフェームを用いたモルタルがフライアッシュ、高炉スラグを用いたモルタルに比べてビッカース硬さの低下および空隙率の増加が著しい結果になった。

5. Ca の溶脱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脱において、セメント水和物中で大半を占める CSH の消失に着目し、その時点での物性の変化について検討を行った。

図-6 に、硬化体内部のビッカース硬さと空隙率の関係を示す。これを見ると、ビッカース硬さと空隙率の間には実現象と同様⁵⁾に相関性が認められた。以下に水和物残存量とモルタルの空隙率やビッカース硬さとの関係について検討を行った。

図-7 に、硬化体内部の CSH 残存量とビッカース硬さとの関係を示す。これによれば、ビッカース硬さは、CSH 残存量とある程度の相関関係があることが認められた。この図より、CSH が全て消失した時点でのビッカース硬さはおおよそ 10~20 (HV) 程度になることがわかる。なお、中性化のモルタルにおいては、ビッカース硬さが 0 になるものがある（モルタルの脆弱が激しいために計測不能）が、これは、通電期間 32 週間の溶出面からの深さが 5mm 以深の試料である。ここで、図-8 は、各通電期間における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炭酸カルシウム (CaCO_3) 残存量の分析結果を示す。これより、フェノールフタレインにより変色した部分から溶出面から深さ方向に CaCO_3 残存量の著し

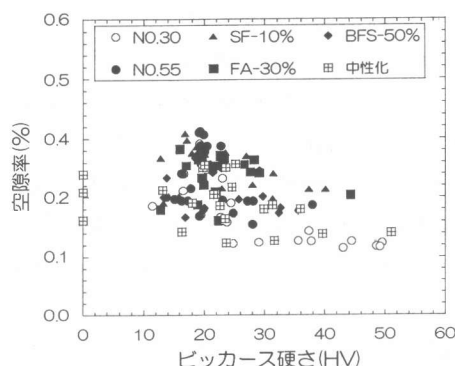


図-6 ビッカース硬さと空隙率の関係

い低下が認められ、通電期間が長くなるにつれて残存量が低下することも認められる。したがって、中性化をさせたモルタルでは、表面部の中性化している部分に比べて中間部の中性化していない部分において溶出が卓越し、ビッカース硬さが計測できないまで脆弱化が進んだのではないかと考えられる。

図-9 に、硬化体内部の CSH 残存量と空隙率との関係を示す。これより、硬化体中の空隙率の変化と CSH 残存量との相関が明確である。また、CSH がすべて消失した時点で空隙率はせいぜい 0.3~0.4 (%)程度である。

7. まとめ

モルタル硬化体に電流を印加することによってカルシウムを溶脱させる実験を行い、水和物組成の違いがモルタル硬化体に与える影響について検討を行った結果、以下に示す結論を得た。

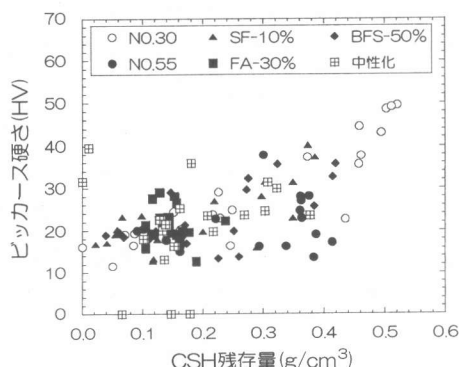
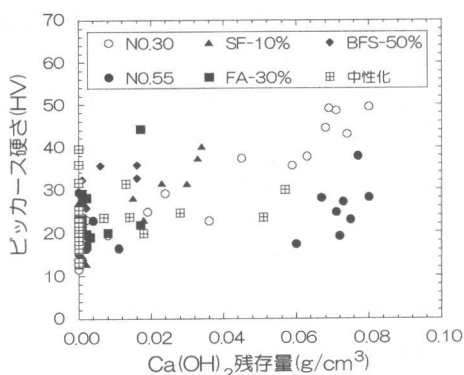


図-7 各水和物残存量とビッカース硬さとの関係

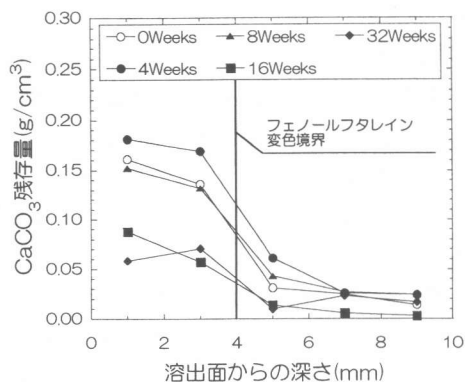


図-8 硬化体内部の CaCO_3 残存量

- (1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみならず CSH も初期から溶脱し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消失した時点での CSH 量は最大でも 0.3 g/cm^3 であった。
- (2) セメント水和物中において大半を占める CSH が消失した時点の硬化体中のビッカース硬さは $10 \sim 20$ (HV) 程度になり、空隙率はせいぜい $0.3 \sim 0.4$ (%) 程度となる。また、ビッカース硬さと空隙率の間には実現象と同様に相関関係があることが分かった。
- (3) 空隙率やビッカース硬さなどの硬化体物性の変化は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりも CSH 残存量に依存する傾向を示すことが明らかになった。

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) 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；コンクリート工学次論文報告集，Vol. 21，No. 2，pp. 955-960，1999
- 3) 尾口本一，大井才生，久田 真：カルシウムの溶出によるモルタル硬化体の物性変化；第 55 回年次学術講演会講演概要集 (CD-ROM)，第 5 部，V-41，V-336，2000
- 4) 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
- 5) 大脇英司，花元隆司，橋本利明，岡本礼子：活

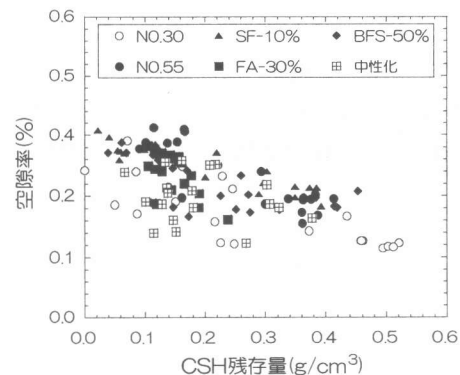
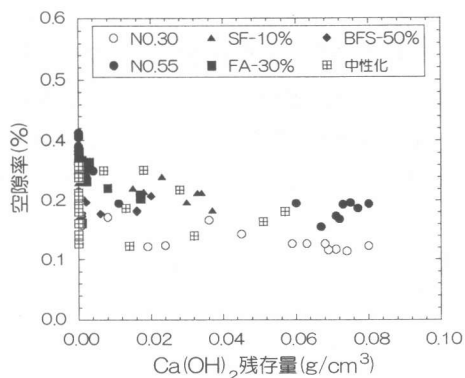


図-9 各水和物残存量と空隙率の関係

性炭を用いた浄水施設のコンクリートの劣化；コンクリート工学次論文報告集，Vol. 18，No. 1，pp. 903-908，1996

- 6) 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
- 7) 久田 真，竹田光明，大井才生：大河津分水から採取したコンクリートの物性，第 26 回セメントコンクリート研究討論会論文報告集，pp. 23-28，1999
- 8) 大井才生，久田 真：年数を経たコンクリート中の水和物に関する検討；第 55 回年次学術講演会講演概要集 (CD-ROM)，第 5 部，V-41，V-335，2000