

# モルタルからの Ca 溶出およびそれに伴う 変質の長期予測に関する基礎的研究

大即信明<sup>1</sup>・平山周一<sup>2</sup>・宮里心一<sup>3</sup>・横関康祐<sup>4</sup>

<sup>1</sup>正会員 工博 東京工業大学教授 工学部開発システム工学科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)

<sup>2</sup>正会員 修(工) 東京電力(株) 松本電力所 (〒390-0801 長野県松本市中央4-1-17)

<sup>3</sup>正会員 修(工) 東京工業大学助手 工学部開発システム工学科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)

<sup>4</sup>正会員 鹿島建設(株) 技術研究所 (〒182-0036 東京都調布市飛田給2-19-1)

本研究の目的は、モルタルからの Ca 溶出およびそれに伴う変質の長期予測を行うことである。はじめに、①モルタルからの Ca 溶出の長期予測手法を構築した。ここでは、Ca を電気化学的促進試験と拡散試験を組み合わせることにより溶出させ、Ca 溶出速度を基に実時間換算し、Ca 溶出の長期予測を行った。次に、②Ca 溶出に伴うモルタルの変質の長期予測手法を構築した。ここでは、Ca を電気化学的促進試験により溶出させ、モルタルの変質を実験的に評価した。この促進変質結果と①の実時間換算結果を照合し、Ca 溶出に伴う変質の長期予測を行った。最後に、③Ca 溶出に伴う変質の予測結果を、30 年間供用された実構造物の調査結果を用い比較した。その結果、30 年から 40 年後までの、Ca 溶出およびそれに伴う変質が予測された。

**Key Words :** leaching of Ca, deterioration, electro-chemical acceleration test, diffusion test,  
prediction in the long term

## 1. 序論

セメントベーストにおいて「溶出」と呼ばれる劣化現象は、各種成分が周囲の水に溶解することによって組織が疎になる現象である。溶出による劣化はその進行速度が非常に遅いため、通常の構造物では問題となることは少ない。しかしながら、長期間水と接するダム等の水理構造物や、長期の健全性を保証する必要がある放射性廃棄物処分施設等では、Ca 溶出に伴うコンクリートの耐久性を評価する必要がある。ただし、Ca 溶出に伴うコンクリートの長期耐久性に関する研究は、緒についたばかりである。現状では、コンクリートはもとより、モルタルに関するものも極めて少ない。

したがって、本研究では、モルタルからの Ca 溶出およびそれに伴うモルタルの変質の長期予測を行うことを目的とした。このため、①モルタルからの Ca 溶出の長期予測手法の構築、②モルタルからの Ca 溶出に伴う変質の長期予測手法の構築、③Ca 溶出に伴う変質のモルタルを用いた予測結果と実コンクリート部材の調査結果の比較を行った。

実験には、セメント種類・水セメント比が異なるモルタル供試体を用いた。

①では、Ca 溶出の長期予測手法を構築した。ここでは、

電気化学的促進試験（以下、促進試験と略記する。）と拡散試験を組み合わせることにより、Ca を溶出させた。促進試験は、拡散現象の 200~300 倍の速度で Ca を溶出させることができる。しかしながら、促進試験で溶出させた Ca 量が拡散現象で溶出する実時間はわからない。また、拡散試験は、拡散現象による Ca 溶出速度を実拡散期間の下で把握できる。しかしながら、拡散現象による Ca 溶出速度は非常に遅いため、試験に長時間を要する。したがって、本研究で構築した予測手法は、促進試験と拡散試験の特長を組み合わせ、両者の利点を活かすこととした。すなわち、促進試験により Ca 溶出速度を増し、長期の Ca 溶出を模擬し、拡散試験により Ca 溶出に要する実時間を求めるとした。それらの結果より、長期の Ca 溶出量と実時間の関係が算定され（以下、この様に算定された拡散期間を「拡散換算期間」と称する。）、拡散による Ca 溶出の経時変化を長期にわたり予測可能とした。

②では、モルタルからの Ca 溶出に伴う変質の長期予測手法を構築した。ただし、「モルタル中に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が残存している時、モルタルの物性変化は  $\text{Ca}^{2+}$  の溶出により定まる<sup>1)</sup>」という仮定の下に、長期予測を行った。ここでは、促進試験により Ca を溶出させた後の物理的・化学的変質を、各種測定により実験的に評価した。しかしながら、この実験により生じた変質は、促進溶出によるものである。

表-1 使用材料

材料	種別	摘要
セメント	普通ポルトランドセメント( OPC)	密度3.15g/m <sup>3</sup> , 比表面積3270cm <sup>2</sup> /g CaO:64.2%, SiO <sub>2</sub> :21.1%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :4.8%
	早強ポルトランドセメント(HPC)	密度3.14g/m <sup>3</sup> , 比表面積4490cm <sup>2</sup> /g CaO:65.3%, SiO <sub>2</sub> :21.2%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :4.5%
	低熱ポルトランドセメント(LPC)	密度3.22g/m <sup>3</sup> , 比表面積3500cm <sup>2</sup> /g CaO:63.8%, SiO <sub>2</sub> :26.6%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2.6%
	細骨材	新潟産砂利 比重2.60, 吸水率1.84% 灰分率66.3%, FM:2.54

表-2 配合

記号	W/C	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			フローアンダーフラッシュ	空気量(%)
		W	C	S		
OPC 0.40	0.40	250	626	1251	155	0.5
OPC 0.55	0.55	313	568	1136	195	1.0
OPC 0.70	0.70	364	521	1041	240	2.0
HPC 0.55	0.55	314	568	1136	200	0.5
LPC 0.55	0.55	313	571	1141	200	1.0

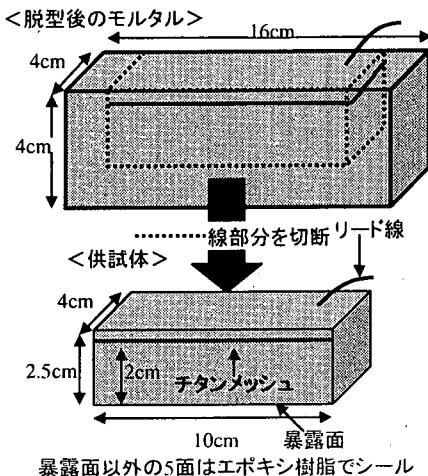


図-1 供試体の概要

すなわち、促進試験の期間と変質の関係が定まるのみである。したがって、促進試験により生じた変質と、①で得られたCa溶出の拡散換算時間を、Ca溶出率にて照合し、拡散によるCa溶出に伴うモルタルの変質の経時変化を長期にわたり予測した。なお、本研究では促進試験と拡散試験を組み合わせCa溶出を行ったため、各々の試験におけるCa溶出速度は大きく異なる。したがって、その結果生じたモルタルの物性変化は、異なる溶出速度が混合した状態の下に生じた溶出現象によるものであり、拡散のみにより生じたCa溶出に伴う物性変化とは異なる可能性がある。ただし、斎藤らによれば、電気的手法を用い促進されたCa溶出に伴う変質と実拡散環境下でのCa溶出に伴う変質は、若干異なるものの概ね同一となることが確認されており<sup>2)</sup>、本研究においても溶出速度の相違が変質に及ぼす影響は小さいと考えられる。

③では、本研究で構築した予測手法と実コンクリート部材における調査結果の比較を行った。ここでは、②で得ら

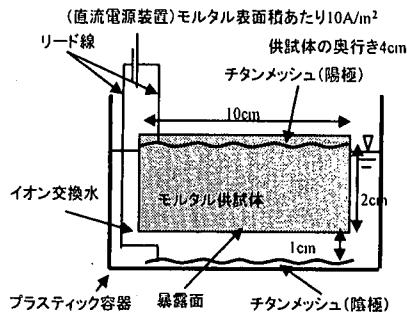


図-2 電気化学的促進試験装置の概要

れたCa溶出に伴うモルタルの変質の長期予測結果を、30年間供用された上水道施設の調査結果と比較した。

## 2. 実験概要

Ca溶出の長期予測を行うため、促進試験と拡散試験によりCaを溶出させ、そのときのCa溶出量を測定した。また、Ca溶出に伴うモルタルの変質の長期予測を行うため、促進試験によりCaを溶出させた後の物理的変質と化学的変質を実験的に評価した。以下に、供試体の作製方法、各種試験方法、および各種変質の評価方法を示す。

### (1) 供試体の作製

本実験で供したモルタルの使用材料を表-1に、配合およびフレッシュ時における基礎性状を表-2に示す。セメントは3種類を使用した。以下、普通ポルトランドセメントはOPC、早強ポルトランドセメントはHPC、低熱ポルトランドセメントはLPCと略記する。また、OPCを用いた場合、水セメント比を3水準設けた。以下、水セメント比が0.40は0.40、同様に0.55、0.70と略記する。

練混ぜはJIS R 5201に準じて行った。型枠はJIS R 5201に準じた4×4×16cmの鋼製型枠を使用した。型枠にはチタンメッシュを底面から3.5cm部分に配置した。なお、チタンメッシュ端部には予めリード線をはんだ付けにより接続し、接続部をエポキシ樹脂により被覆保護した。型詰め後、20±1°Cの実験室内で28日間の封緘養生を行い、脱型した。脱型後、図-1に示すように、モルタルを2.5×4×10cmに切断した。4×10cmの1面を暴露面とし、暴露面を除く5面にエポキシ樹脂を塗布した。これは、暴露面以外から、Caが溶出することを防ぐためである。

### (2) 電気化学的促進試験

電気化学的促進試験は、電気化学的手法を用いることによりCaの溶出を促進させるものである。図-2に促進試験装置の概要を示す。プラスティック容器の底に陰極となる

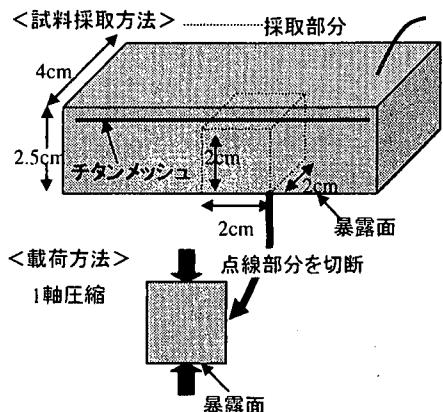


図-3 圧縮強度の試料採取方法および載荷方法

チタンメッシュを設置し、供試体はプラスティック容器底面から1cm離して据え付けた。外部溶液となるイオン交換水は供試体中のチタンメッシュの位置まで満たした。なお、イオン交換水は24時間毎に交換した。通電の電流密度は、暴露面となるモルタルの表面積に対して10.0(A/m<sup>2</sup>)とし、通電期間は、0, 100, 200, 400, 800, 1200時間を設定した。なお、電流密度は、1. 対象とするCa<sup>2+</sup>は移動度が低いため、比較的高い電流密度の下でイオンを移動させる必要があること、2. 電流密度が高いほど荷電量の上昇に伴う発熱が生じること、を考慮し予備試験を行い設定した。また、外部溶液中に溶出したCa量はイオンクロマトグラフィで測定した。

### (3) 拡散試験

拡散試験は、促進された材齢における拡散現象によるCa溶出速度を測定するために行った。所定期間の促進試験が終了した供試体をイオン交換水中に浸漬した。7日間浸漬後、外部溶液中に溶出したCa量を測定した。溶出速度は式(1)に示すように、イオン交換水中に溶出したCa量を浸漬した期間(7日間)で除することにより算定した。

$$Vd = \frac{Xd}{T \cdot S} \quad (1)$$

ここで、Vd：単位面積あたりの溶出速度(mg/h·cm<sup>2</sup>)

Xd：拡散試験により溶出したCa量(mg)

T：拡散試験期間(h)。ここでは、168h。

S：暴露面となるモルタルの表面積(cm<sup>2</sup>)。

ここでは、40 cm<sup>2</sup>。

### (4) 物理的変質の評価方法

#### a) ビッカース硬さ

所定期間の促進試験が終了した供試体を暴露面と垂直方向にISOMET LOWSPEED SAWを用いて切断した。切断面のビッカース硬さは、暴露面から垂直方向に2.5mm毎に微小

硬さ試験機で測定した。載荷条件は試験荷重0.025Nで10秒間とした。

#### b) 圧縮強度

図-3に圧縮強度の試料採取方法および載荷方法を示す。所定期間の促進試験が終了した供試体より2×2×2cmの圧縮強度測定試料を切り出した。ただし、試料の底面は暴露面の一部とする。JIS R 5201セメントの物理試験方法に規定されている強さ試験を参考にして、暴露面から2cm以内のモルタルのみかけの圧縮強度を測定した。

#### c) 空隙率

所定期間の促進試験が終了した供試体の細孔構造を把握するため、暴露面から0~1cmと1~2cm部分の空隙率(モルタルの単位体積中に含まれる全空隙の体積率)を測定した。空隙率は式(2)より算定した。なお、表乾状態は、1. 水が満たされた容器に試料を浸漬し、2. 水中浸漬された試料に対しポンプで48時間の脱気を行い、3. 水中より取り出した試料表面の水分を除去した状態を指す。その後、試料は約20℃にて保存した。また、絶乾状態は、60℃で48時間の炉乾燥を行った後、20℃のデシケータ内にて24時間の乾燥を行った状態を指す。ただし、表乾状態および絶乾状態を作製するための作業による試料の物理的変質は無視できるものと考える。

$$pore = \frac{(W2 - W1) / \rho_w}{(W2 - W3) / \rho_w} \quad (2)$$

ここで、pore：空隙率(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)

W1：絶乾状態における試料の気中質量(g)

W2：表乾状態における試料の気中質量(g)

W3：表乾状態における試料の水中質量(g)

$\rho_w$ ：水の密度(g/cm<sup>3</sup>)

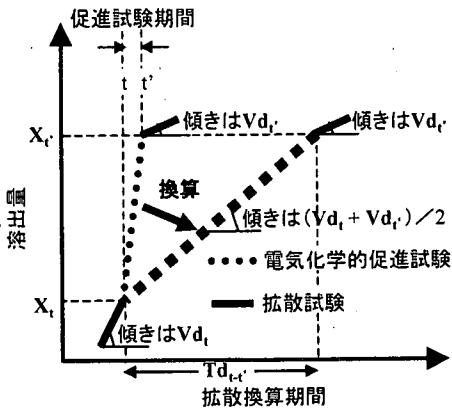
### (5) 化学的変質の評価方法

#### a) 水和物同定

所定期間の促進試験が終了した供試体の水和組織の組成を把握するため、暴露面から0~1cmと1~2cm部分の水和物の同定を粉末X線回折装置により行った。評価を行う上で、ZnOのピーク強度に対する各水和物のピーク強度の比を用いた。

#### b) Ca/Si モル比

所定期間の促進試験が終了した供試体の水和物の元素組成を把握するため、モルタル供試体中のセメントマトリックス部におけるCa/Siモル比<sup>3)</sup>をエネルギー分散型X線分析装置により測定した。



注) 本実験の範囲内では、 $Vd_t$  と  $Vd_t''$  の勾配は同等であったが、本図では説明を容易にするため、 $Vd_t$  と  $Vd_t''$  の勾配の相違を大きくした。

図-4 拡散換算期間の算定の概要

### 3. モルタルからの Ca 溶出の長期予測手法の構築

#### (1) Ca 溶出の長期予測手法の構築

本研究で構築した予測手法は、促進試験と拡散試験を組み合わせることで、長期の Ca 溶出量と実時間の関係を算定するものである。ここで、算定する実時間を拡散換算期間と称する。

図-4 に拡散換算期間の算定の概要を示す。例えば、促進試験期間が  $t$  と  $t'$  の試験を行い、 $t$  の通電後、 $X_t$  の Ca が溶出し、 $t'$  の通電後、 $X_{t'}$  の Ca が溶出したとする。この間に  $(X_{t'} - X_t)$  の Ca が溶出したと考えられる。 $(X_{t'} - X_t)$  の Ca が拡散現象で溶出する際、その平均溶出速度は促進試験  $t$  後の拡散試験で得られる溶出速度  $Vd_t$  と促進試験  $t'$  後の拡散試験で得られる溶出速度  $Vd_{t'}$  の平均と等しいと仮定すると、式(3)に示す関係が得られる。

$$\frac{X_{t'} - X_t}{T_{d,t-t'}} = \frac{Vd_t + Vd_{t'}}{2} \quad (3)$$

したがって、 $X_{t-t'}$  の Ca が拡散現象で溶出するのに要す

$$T_{d,t-t'} = \frac{X_{t'} - X_t}{\frac{Vd_t + Vd_{t'}}{2}} \quad (4)$$

る期間（拡散換算期間） $T_{d,t-t'}$  は式(4)に示すように算定することができる。

なお、本研究では、拡散換算期間を算定するための  $t$  時間と  $t'$  時間の組み合わせは、 $(t, t') = (0h, 100h), (100h, 200h),$

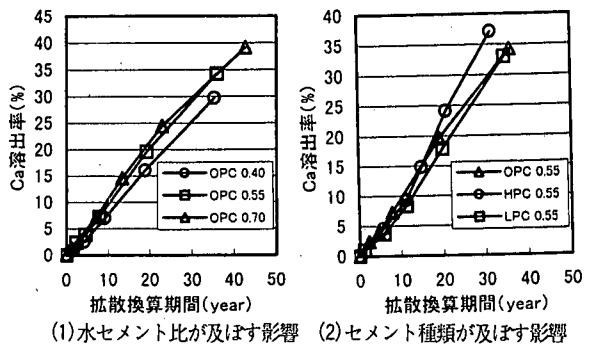


図-5 拡散換算期間と Ca 溶出率の関係

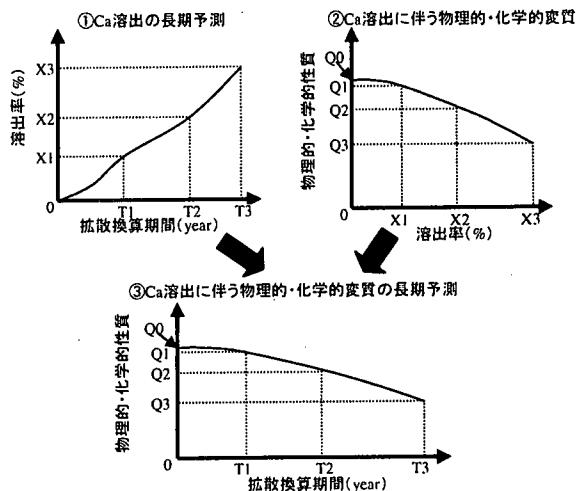


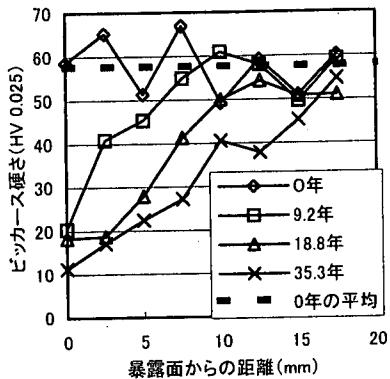
図-6 モルタルの Ca 溶出に伴う変質の長期予測手法の概要

(200h, 400h), (400h, 800h), (800h, 1200h) の 5 通りとした。

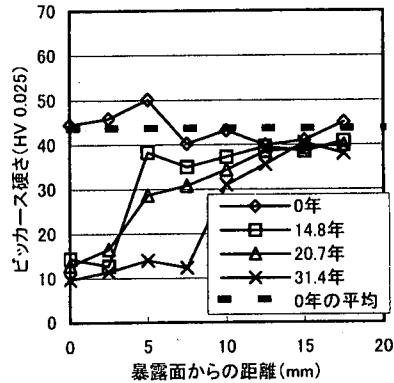
#### (2) Ca 溶出の長期予測

前項で構築した予測手法を用いて、拡散試験と促進試験の結果を基に Ca 溶出率の長期予測を行った。ここで、Ca 溶出率とは、溶出前に供試体中に含有していた Ca 量に対する溶出した Ca 量の百分率を示す。なお、溶出前に供試体中に含有していた Ca 量は、セメント中の CaO 含有率、モルタル配合、および供試体の寸法より算定した。

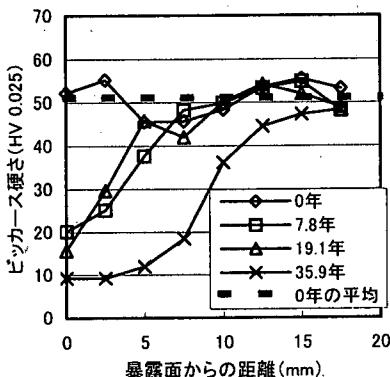
図-5 に 30~40 年後までの Ca 溶出率と拡散換算期間の関係を示す。これによれば、水セメント比の相違が拡散換算期間と Ca 溶出率の関係に及ぼす影響を整理すると、同等の拡散換算期間において、0.40 が 0.55, 0.70 に比べて溶出率は小さくなる傾向を示した。これは、水セメント比が小さいほど、水和組織の結合力が強く、細孔構造が緻密になるためと考えられる。また、セメント種類の相違が拡散換算期間と Ca 溶出率の関係に及ぼす影響を整理すると、同等の拡散換算期間において、HPC が OPC, LPC に比べて



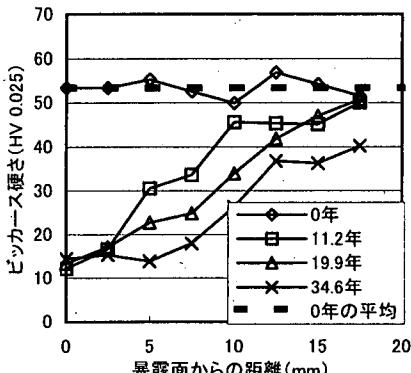
(a)OPC 0.40



(d)HPC 0.55

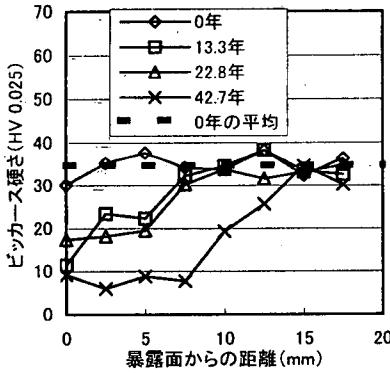


(b)OPC 0.55



(e)LPC 0.55

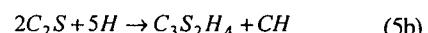
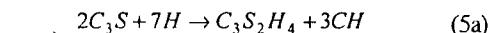
図-7(d)～(e) 暴露面からの距離とビッカース硬さの関係



(c)OPC 0.70

図-7(a)～(c) 暴露面からの距離とビッカース硬さの関係

溶出率は大きくなる傾向を示した。ここで、各種ポルトランドセメント中の典型的な化合物組成を比較すると、HPC>OPC>LPC の順に、エーライトが増加し、ビーライトが減少する。エーライトおよびビーライトの水和反応は次式に示される通りであり、エーライトの水和反応による生成物は、ビーライトの水和反応による生成物と比較して、水酸化カルシウムが多い。



水酸化カルシウムの結晶は、多層に重なり存在しているため粗であり、また層間の結合力は弱い。以上のことから、HPC が OPC, LPC に比べて Ca 溶出率が大きくなる理由は、水和組織の結合力が弱く、細孔構造がポーラスなためと考えられる。

#### 4. モルタルからの Ca 溶出に伴う変質の長期予測手法の構築

##### (1) Ca 溶出に伴う変質の長期予測手法の構築

図-6 に示す関係に基づき、モルタルからの Ca 溶出に伴う変質の長期予測を行った。すなわち、①促進試験および拡散試験の結果を基に 3.(1) で構築した予測手法により、Ca 溶出率と拡散換算期間の関係を把握する。一方、②促進試験により Ca を溶出させ、Ca 溶出後の供試体の物理的・化学的性質を実験的に評価する。ここでは、Ca 溶出

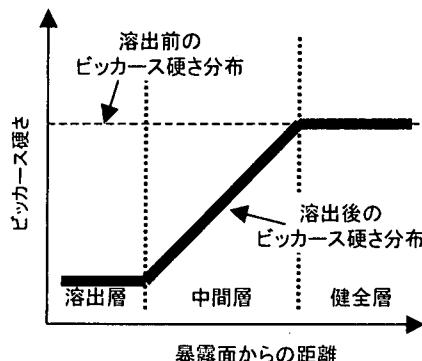


図-8 Ca溶出前後のピッカース硬さの分布

率と物理的・化学的性質の関係を把握する。最後に、③各Ca溶出率に対応する拡散換算期間と物理的・化学的性質を照合する。これにより、拡散換算期間と物理的・化学的性質の関係を構築できる。

#### (2) Ca溶出に伴う変質の長期予測

前項で構築した予測手法を用いてCa溶出に伴う変質の長期予測を行った。

図-7に30年から40年後までの暴露面からの距離とピッカース硬さの関係を示す。これらによると、拡散換算期間が長くなると、Caが溶出し、ピッカース硬さは小さくなる傾向が得られた。また、ピッカース硬さは暴露面から先行して減少する傾向が得られた。これは、暴露面からCaが溶出していくためと考えられる。

また、拡散換算期間が長い場合における、溶出前後のピッカース硬さを比較すると、図-8に示す分類ができる。1：溶出前後のピッカース硬さは同等な部分。すなわち、溶出に伴う硬さの低下が見られない部分（以下、健全層と称す。）、2：溶出後のピッカース硬さは溶出前と比較し著しく減少し、強度が期待できない部分（以下、溶出層と称す。）、および3：1から2への遷移帶（以下、中間層と称す。）が確認できた。図-8に示す分類により、水セメント比の相違が暴露面からの距離とピッカース硬さの関係に及ぼす影響を整理すると、0.70, 0.55, 0.40の順に中間層、溶出層の発現が早く、また暴露面から深部に至った。一方、セメント種類の相違が暴露面からの距離とピッカース硬さの関係に及ぼす影響を整理すると、HPCがLPCとOPCに比べ中間層、溶出層の発現が早く、また暴露面から深部に至った。

図-9に、30～40年後までの拡散換算期間と暴露面から2cm以内のモルタルのみかけの圧縮強度の関係を示す。これによれば、いずれのケースにおいても、拡散換算期間の增加に伴い、Caが溶出し、圧縮強度は減少することがわかる。また、水セメント比の相違が圧縮強度に及ぼす影響を整理すると、同等の拡散換算期間において、水セメン

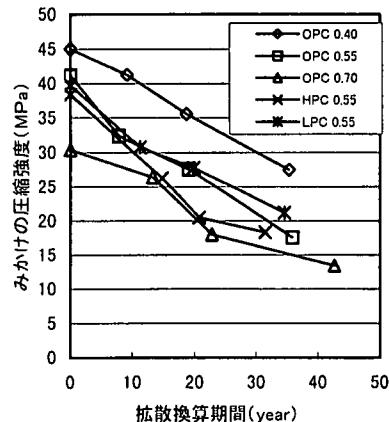
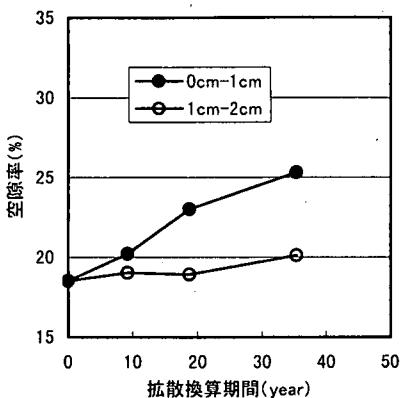


図-9 拡散換算期間と暴露面から2cm以内のモルタルのみかけの圧縮強度の関係

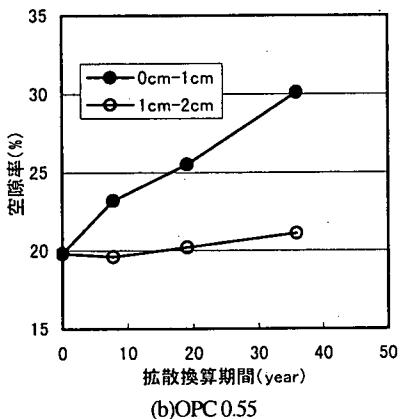
ト比が小さいほど、圧縮強度が高いことがわかる。例えば、拡散換算期間30年前後において圧縮強度は、0.40のとき30MPa, 0.55のとき21MPa, 0.70のとき17MPaである。これは、①水セメント比が小さいほど、Ca溶出前の健全時における圧縮強度が高いこと、②同等の拡散換算期間では、水セメント比が小さいほどCa溶出率が少ないため、水和組織の結合力の低下および細孔構造のポーラス化が進行していないこと、によると考えられる。一方、セメント種類の相違が圧縮強度と拡散換算期間の関係に及ぼす影響を整理する。同等の拡散換算期間において、HPCがOPCおよびLPCに比べ、圧縮強度が低くなる傾向がある。これも、水セメント比の相違が圧縮強度に及ぼす影響と同様の理由が考えられる。

図-10に、30～40年後までの拡散換算期間と空隙率の関係を示す。これによれば、いずれのケースにおいても、拡散換算期間の増加に伴い、Caが溶出し、暴露面から0～1cm部分における空隙率が増加する傾向がある。一方、暴露面から1～2cm部分においては、拡散換算期間が長い場合も、空隙率の顕著な増加は見られない。水セメント比の相違が空隙率に及ぼす影響を整理すると、同等の拡散換算期間において、水セメント比が小さいほど、空隙率が低下することがわかる。一方、セメント種類の相違が空隙率に及ぼす影響を整理すると、同等の拡散換算期間において、HPCがOPCおよびLPCに比べ、空隙率が増加する傾向がある。これらの理由は、拡散換算期間が圧縮強度に及ぼす影響と同様であると考えられる。

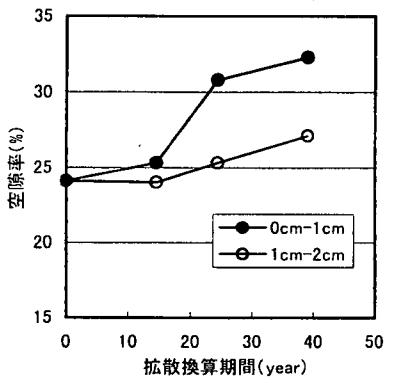
図-11に、30～40年後までの拡散換算期間と水和物のピーカー強度比の関係を、Ca溶出前に対する溶出後の百分率により表す。これによれば、本実験による予測範囲内では、いずれのケースにおいても $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が残存しており、本予測手法の仮定を満たしていることがわかる。また、拡散換算期間が長いほど、水和物が減少する傾向が得られた。特に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がC-S-Hより先行して減少していく傾向が得られた。これは、水和組織の結合力に関して、C-S-Hが



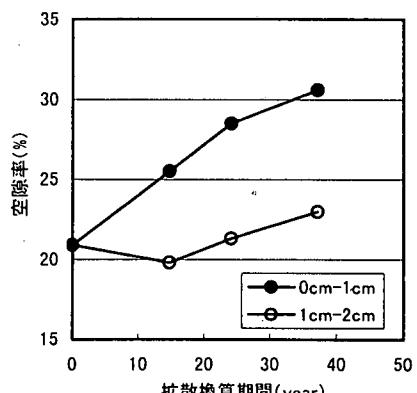
(a)OPC 0.40



(b)OPC 0.55



(c)OPC 0.70



(d)HPC 0.55

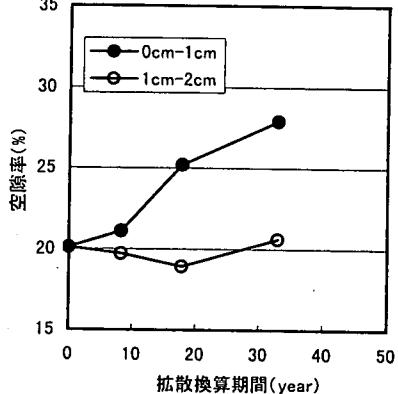


図-10(d)～(e) 拡散換算期間と空隙率の関係

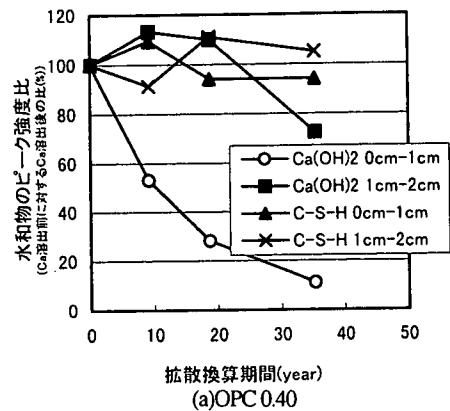
Caが溶出していくためと考えられる。ここで、セメントペースト中のCa/Siモル比が変化している部分と変化していない部分の境界を化学的変質フロントとする。また、暴露面から化学的変質フロントまでの距離を化学的変質フロント深さとする。いずれのケースにおいても、拡散換算期間が30年以上になると、化学的変質フロント深さは20mm以上と予測できる。水セメント比の相違がCa/Siモル比と暴露面からの距離の関係に及ぼす影響を整理すると、0.70, 0.55, 0.40の順に化学的変質フロント深さの進行が早かった。また、セメント種類の相違が暴露面からの距離とCa/Siモル比の関係に及ぼす影響を整理すると、HPC, OPC, LPCの順に化学的変質フロント深さの進行が早かった。これらの理由は、拡散換算期間がみかけの圧縮強度に及ぼす影響と同様であると考えられる。

図-13に、Ca溶出前を1とする場合のCa溶出後の各種評価結果と暴露面からの距離の関係を示す。すなわち、縦軸の値が小さいほど、対象とする評価項目に関する劣化が進行したことを表す指標である。図-13に示す結果は、OPC 0.55における拡散換算期間が35.9年の予測結果であり、Ca溶出率は34.2%である。物理的変質として、ビッカース硬さおよび空隙率を示す。ただし、空隙率に関しては、その逆数を用いて表した。一方、化学的変質として、Ca/Si

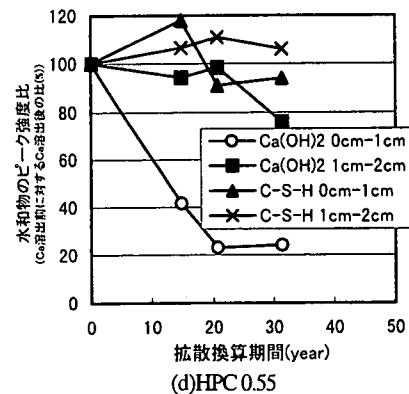
図-10(a)～(c) 拡散換算期間と空隙率の関係

Ca(OH)<sub>2</sub>より強いためと考えられる。場所に関しては、Ca(OH)<sub>2</sub>は表面から先行して減少する傾向が得られた。これは、Caが表面から溶出していくためと考えられる。なお、これらの傾向は、水セメント比、セメント種類の相違に関わらず同様となった。

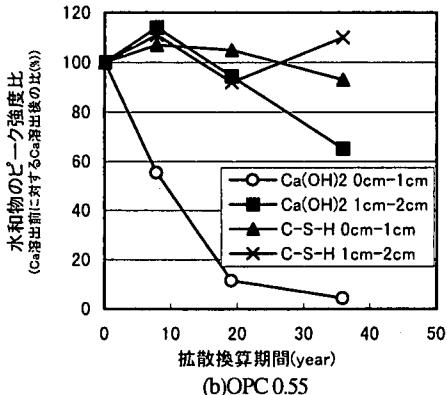
図-12に、30～40年後までの暴露面からの距離とCa/Siモル比の関係を示す。これによれば、拡散換算期間が長くなると、Caが溶解し、Ca/Siモル比は小さくなる傾向が得られた。場所に関しては、Ca/Siモル比は表面から先行して減少する傾向が得られた。これは、表面から先行して



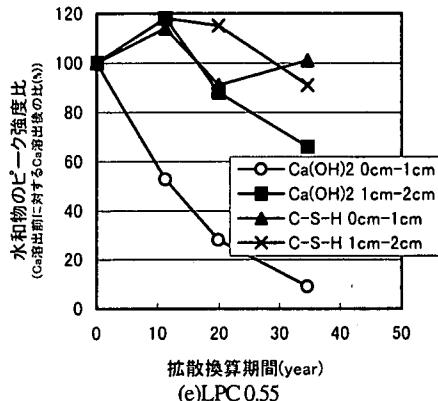
(a) OPC 0.40



(d) HPC 0.55

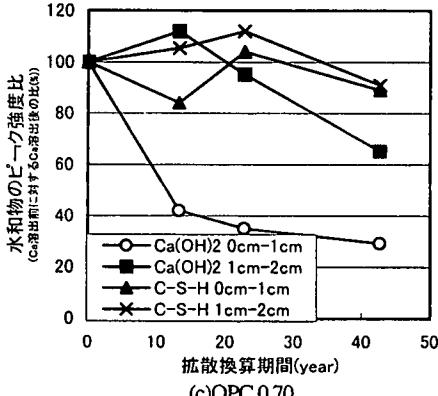


(b) OPC 0.55



(e) LPC 0.55

図-11(d)～(e) 拡散換算期間と水和物のピーク強度比の関係



(c) OPC 0.70

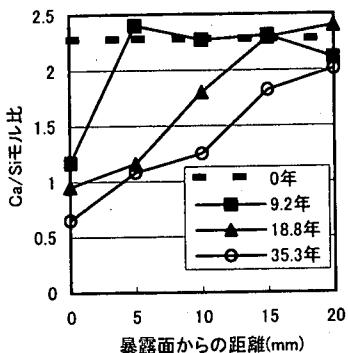
図-11(a)～(c) 拡散換算期間と水和物のピーク強度比の関係

モル比および $\text{Ca(OH)}_2$ を示す。これより、暴露面に近いほど、変質は大きい傾向が得られた。また、物理的には暴露面から15mmまで変質が進んでいることがわかる。一方、化学的には暴露面から20mm以上においても変質が進んでいることがわかる。

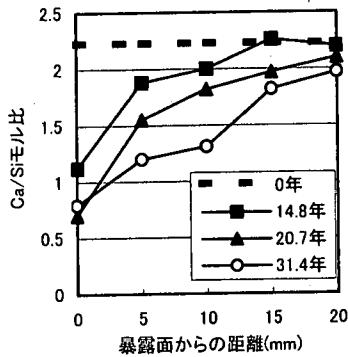
## 5. モルタルを用いた予測結果と30年間供用された実コンクリート部材における調査結果の比較

予測結果を検証するため、30年間供用されたコンクリート構造物の調査結果<sup>4</sup>を用い比較を行った。比較に用いた構造物は、旧東京都芝給水所である。コア採取部分は内部浄水と30年間接していた床版コンクリートである。図-14に比較に用いたコアの採取箇所を示す。床版コンクリートの水セメント比は調査結果より0.70程度と推定される。OPC 0.70の30年後の予測結果を用い、暴露面からの距離とピッカース硬さの関係に着目して比較を行った。

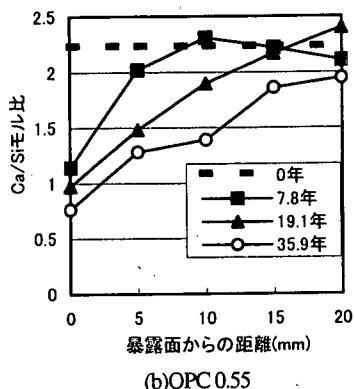
図-15に実構造物におけるピッカース硬さおよび本手法を用い予測されたピッカース硬さと暴露面からの距離の関係を示す。これより、両者を中間層(図-8)において比較すると、ピッカース硬さが同等となる暴露面からの距離の差は約3~5mmであった。例えば、予測結果では、暴露面から11mmの距離において、ピッカース硬さが約30HV0.025を示す。一方、実測値のピッカース硬さが約30HV0.025を示す位置は、暴露面から14mmの距離である。両者を比較すると、20%程度の差である。以上のことから、本研究で用いたモルタル供試体と内部浄水と接していた



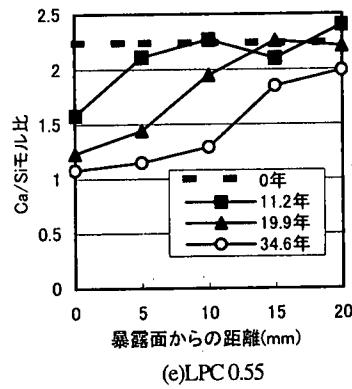
(a)OPC 0.40



(d)HPC 0.55

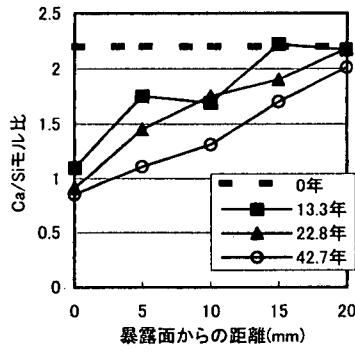


(b)OPC 0.55



(e)LPC 0.55

図-12(d)～(e) 暴露面からの距離と Ca/Si モル比の関係



(c)OPC 0.70

図-12(a)～(c) 暴露面からの距離と Ca/Si モル比の関係

床版コンクリートでは、施工条件、材料などの様々な条件は異なるが、Ca溶出に伴うと思われるピッカース硬さの低下現象は比較的一致することがわかる。

## 6.まとめ

本研究を通じて得られたイオン交換水中でのモルタルからのCa溶出に関する主な知見および成果を以下に示す。

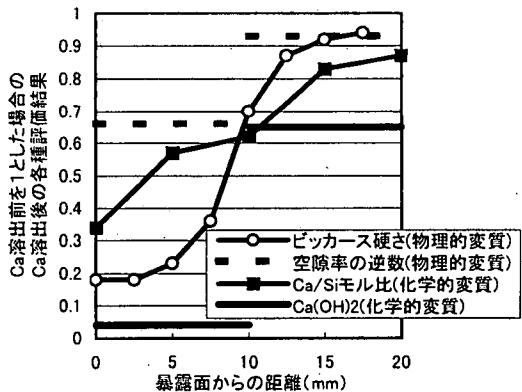


図-13 Ca溶出前に対するCa溶出後の各種評価結果の比と暴露面からの距離の関係  
(OPC 0.55, 拡散換算期間=35.9 年)

1. Ca溶出の長期予測手法およびCa溶出に伴う変質の長期予測手法を提案し、予測を行った。その結果、3種のポルトランドセメントおよび水セメント比が0.40～0.70の場合、30～40年後までのCa溶出および

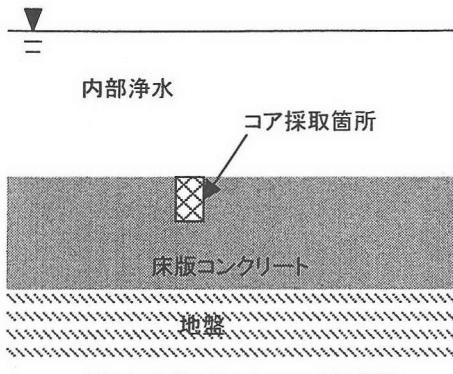


図-14 比較に用いたコアの採取箇所

Ca溶出に伴う変質の予測を行えることが確認された。

2. 予測結果より、水セメント比、セメント種類の相違が、Ca溶出の長期にわたる経時変化およびCa溶出に伴う変質の長期にわたる経時変化に及ぼす影響を把握できた。その結果、細孔構造が緻密でかつ、水和組織の結合力が強いものほど、Ca溶出は抑制され、また変質も抑制されることが確認された。
3. Ca溶出に伴うモルタルの変質の長期予測結果と30年間供用された実コンクリート構造物の調査結果を比較した。その結果、各種条件は異なるものの、予測結果と調査結果は、暴露面からの距離とビッカース硬さの関係に関して比較的一致することが認められた。
4. Ca溶出に伴うモルタルの物理的・化学的変質を予測した結果、35年程度で、物理的には、暴露面から1.5cm部分まで変質が進んでおり、化学的には2.0cm以上変質が進んでいることが認められた。

謝辞：本研究を行うにあたり、新潟大学工学部 久田真助教授、東京工業大学工学部 大門正機教授、帝京科学大学マテリアル学科 浅賀喜代志教授、東京工業大学大学院理工学研究科 柳在碩氏、皆川浩氏、西田孝弘氏に貴重な御助言を賜りました。ここに謝意を表します。

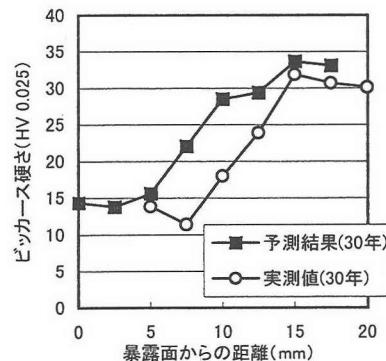


図-15 実構造物におけるビッカース硬さおよび  
本手法を用いて予測されたビッカース硬さと  
暴露面からの距離の関係

#### 参考文献

- 1) 吉澤靖彦：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.2, pp.29-32, 1997.
- 2) Hiroshi Saito and Sunao Nakane : Comparison between Diffusion Test and Electrochemical Acceleration Test for Leaching Degradation of Cement Hydration Products, ACI MATERIALS JOURNAL, Vol. 96, No. 2, pp. 208-212, 1999
- 3) 鈴木一孝、西川直宏、山出善章、谷口幾哉：コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究、コンクリート工学論文集、Vol. 1, No. 2, pp. 39-49, 1990.
- 4) 横関康祐、中曾根順一、柿崎和男、渡邊賢三：100年以上経過した地下コンクリート構造物の耐久性について、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 20, No. 1, pp. 251-256, 1998.

(1999.4.9 受付)

## FUNDAMENTAL STUDY ON ESTIMATION OF Ca LEACHING FROM MORTAR AND THE DETERIORATION OF MORTAR

Nobuaki OTSUKI, Shuichi HIRAYAMA, Shinichi MIYAZATO  
and Kousuke YOKOZEKI

In this study, methods for estimating the long-term Ca leaching from mortar and the accompanying deterioration of mortar through Ca leaching were proposed. First, using a combination of electro-chemical accelerated test and diffusion test, a method to estimate the long-term leaching of Ca was established. Second, the deterioration of mortar upon leaching of Ca was experimentally investigated. From this, a method for estimating the long-term deterioration of mortar was established. And lastly, the deterioration of mortar due to Ca leaching was compared to testing a 30-year old real structure. It was shown that the Ca leaching from mortar and the deterioration of mortar could be estimated up to the age of 30~40 years.