

電位勾配を与える水と接したコンクリートの変質促進試験法の開発

齊藤 裕司 中根 淳

Development of Acceleration Leaching Test Method for Concrete by Electrical Potential Gradient

Hiroshi Saito Sunao Nakane

Abstract

Concrete in contact with water will gradually deteriorate over an extended period of time through leaching and chemical attack. It is assumed that the speed of deterioration is determined by the moving speed of Ca ions dissolved in cement pore water and harmful components contained in water. Therefore, the author proposed a new test method that applies an electrical potential gradient to a specimen in order to accelerate this moving speed. This report presents the results of tests on the accelerated leaching rate, deterioration of the hydrated cement structure, deference of mix proportions and materials, and chemical attack using dilute corrosive solutions. This data shows that the method will be useful in investigating the deterioration phenomena of concrete in contact with water.

概 要

長期間水と接することになるコンクリートは、水和物の溶解、および水に含まれる侵食成分によって化学的に徐々に変質していくと予想される。これらの変質現象を律速しているのはCaイオンの溶出速度や、侵食成分の浸透速度と考えられ、これらの移動速度を速めるため試験体に電位勾配を与える促進試験法を考案した。本報告は、溶解促進の程度に及ぼす電位勾配の影響と水和組織の変質状態の調査、材料や調合が異なる場合の変質試験、および水にごく微量含まれる侵食成分による変質試験など、モルタル試験体を用いた各種の試験検討を行い、この試験法が上記の変質現象を促進するための試験法として非常に有効であることを明らかにしたものである。

1. まえがき

長期間水と接することになるコンクリートの耐久性の評価が求められることがある。例えば、放射性廃棄物の処分施設にコンクリートの利用を可能にするためには1,000年以上にも及ぶ変質挙動の解明が求められている。このような長期間の変質挙動を促進試験によって検証することは非常に困難で、実際にはコンピュータを利用した変質モデルによるシミュレーション解析によらねばならないと考えられるが、その解析結果の裏付け資料として可能な限りの促進試験結果も不可欠である。したがって、実際の変質挙動を再現できる室内の促進試験法が開発できれば非常に有用と判断し、その開発を行った。

水と接しているコンクリートにおける化学的な変質機構には、セメント水和物のごくわずかづつながら水に溶解して水和組織が徐々に変質していくこと、および地下水に含まれるコンクリートに有害な成分（例えばCl⁻やSO₄²⁻など）による変質の二つが考えられる。水和物が水に溶解していく現象は、水和組織中で水和物と化学平衡状態にあるCaイオンが徐々に外部に移動することによって起こり、その速度は外部との濃度勾配が駆動力となる拡散速度によると考えられる。したがって、水和物の溶解現象を促進するには、試験体に電位勾配を与えてCaイオンの移動速度を速める方法が有効と推察され、筆者等は、その有効性を示唆する予備試験結果を報告¹⁾している。

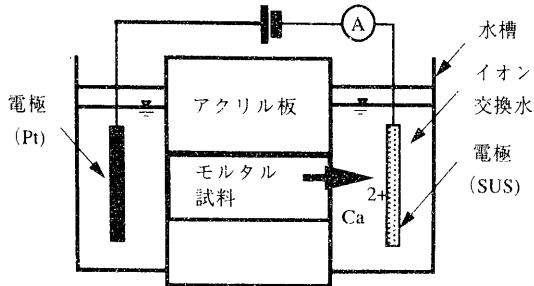


写真-1 試験装置と概念図

次に、水中に含まれる侵食成分による変質現象は、侵食成分が水和組織の内部に拡散し、水和物と反応して溶解しやすい化合物を生成した後、やはりCaイオンが外部に向かって拡散し、変質が進行していくと考えられる。よって、この手法は侵食成分による変質現象の促進にも適用可能と推察される。

本報告は、2章で試験法の概要を説明し、3、4章でこの試験法の適用性について試験検討した結果を述べている。3章では、水和物が水に溶解していく変質調査への適用性判定のため、① 溶解速度に及ぼす電位勾配の影響、② 溶解に伴う変質状態の詳細調査、③ セメントの種類と変質との関係、④ 調合の違いと変質との関係を述べている。4章では、侵食成分による変質調査への適用性判定のため、侵食成分をごく微量含む溶液を用いた試験結果を述べている。

2. 試験法の概要

2.1 試験体

試験体はモルタルとし、4週間標準水中養生を行う。形状は直径が5cmを最大とし、長さが10cmまでの円柱状を基本とするが、試験の目的に応じて任意に選択できる。これら試験体は内径6cmの穴をあけたアクリル板中にシリコン系の樹脂で埋め込んで使用する。

2.2 試験装置

試験装置を写真-1にその概念図と共に示す。モルタル試験体を埋め込んだアクリル板の両側に約1リットルのイオン交換水を入れた容器を固定し、その中に電位勾配を与えるための電極を設置する。電極の一方は直流の定電圧装置の陽極側に、他方は電流計を介して陰極側に接続する。

表-1 試験体と試験条件

| | | |
|------|-------|--------------------|
| 試験体 | 材料・調合 | OPC：標準砂：水=1：2：0.65 |
| | 形状 | 直径3cm、長さ3cmの円柱状 |
| | 養生 | 4週間標準水中養生 |
| 試験条件 | 電位勾配 | 0, 2, 5, 10 V/cm |
| | 水質 | イオン交換水 |
| | 温度 | 室温 (25°C) |
| | 試験期間 | 2, 5, 8, 12カ月 |

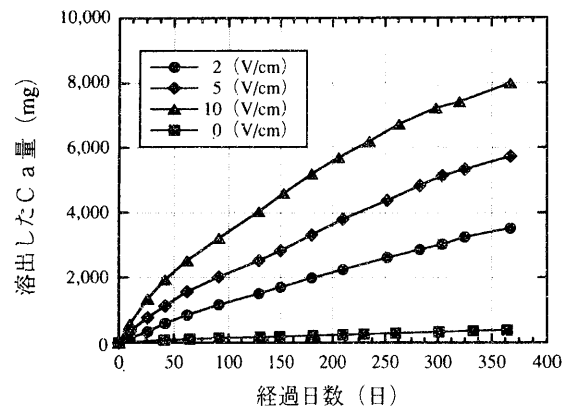


図-1 溶出したCa量の経時変化

2.3 調査項目と方法

2.3.1 Caの溶出状況 Caの溶出状況を調査するため、試験開始から適宜陰極側の液を回収し、Ca²⁺濃度を測定する。また、参考までにNa⁺、K⁺濃度、並びにpHを測定するとともに電流量もモニタリングする。

2.3.2 水和組織の変質状態 水和組織の変質状態を調べるため、所定の試験期間経過後の試験体を取り出し、水と接している面に垂直な面が得られるように、試験体の長さ方向の断面をダイヤモンドカッターで二分割して組織の状態を目視観察し、組織が粗く変質していると判断された陰極側表面からの距離を変質範囲として測定する。

次に、目視で識別できた変質の境界で試料を分割し、それぞれについて鈴木ら²⁾が提案した以下の方法を適用し、水和物の変質程度を調査する。

- ・水和物の種類：X線回折法
- ・Ca(OH)₂量、CaCO₃量：TG-DTA法
- ・C-S-HのCa/Siモル比：化学分析法

また、水銀圧入式ポロシメーターで直径が60μm以下、および3nm以上の総細孔量と細孔径分布を測定する。

3. 水和物の溶解に伴う変質調査への適用性

3.1 溶解速度に及ぼす電位勾配の影響³⁾

3.1.1 試験概要 本試験法では電位勾配と水和物の溶解速度とは密接な関係にあると推察される。そこで、電位勾配が水和物の溶解速度、およびそれに伴う変質範囲の進行速度に与える影響程度を明らかにすることを目的とし、表-1に示す試験条件で促進試験を行った。電

表-2 促進程度の算定結果

| 0 (V/cm) | | 2 (V/cm) | | 5 (V/cm) | | 10 (V/cm) | |
|-------------|-------------|------------|----|------------|----|------------|----|
| 経過日数 (日) | Ca量 (mg) | 日数* (日) | 倍率 | 日数* (日) | 倍率 | 日数* (日) | 倍率 |
| 180 | 218 | 13.6 | 13 | 6.3 | 29 | 3 | 60 |
| 240 | 274 | 17.2 | 14 | 8 | 30 | 4 | 60 |
| 365 | 388 | 30 | 12 | 11 | 32 | 7 | 52 |

* 0 (V/cm) と同量の Ca が溶出するのに要した日数

表-3 試験体と試験条件

| | | |
|------|-------|--------------------|
| 試験体 | 材料・調合 | OPC：標準砂：水=1：2：0.65 |
| | 形状 | 直径2cm，長さ10cmの円柱状 |
| | 養生 | 4週間標準水中養生 |
| 試験条件 | 電位勾配 | 5V/cm |
| | 水質 | イオン交換水 |
| | 温度 | 室温(25°C) |
| | 試験期間 | 12カ月 |

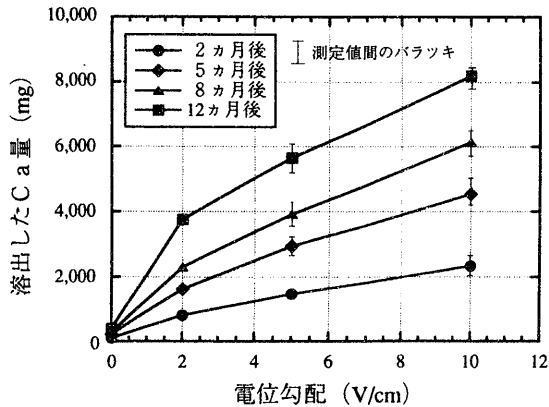


図-2 溶出したCa量と電位勾配との関係

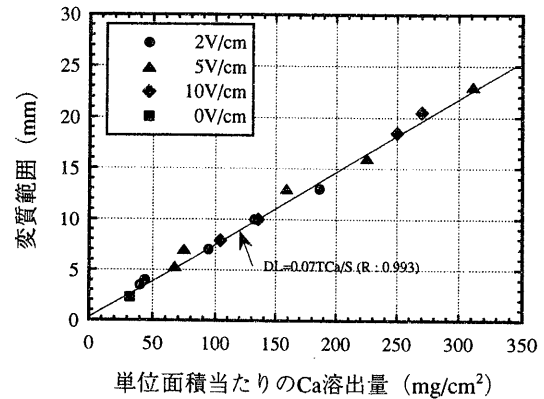


図-3 Ca溶出量と変質範囲の関係

位勾配は2, 5, 10 V/cmの3水準とし, 比較のため電位勾配を与えない試験体も用意した。

3.1.2 試験結果と検討

(1) Ca溶出量の経時変化 電位勾配を与えた場合, および電位勾配を与えずに水の交換だけを行った場合のそれぞれについて, 溶出したCa量の測定結果をその経時的な累積曲線として図-1に示す。電位勾配を与えず水の交換だけの場合, Caはわずかずつ溶出し, その累計は365日で388mg, となった。電位勾配を与えた場合, 溶出したCa量は電位勾配を与えない場合に比べて著しく大きく, 365日での累計は2V/cmで3,658mg, 5V/cmで6,104mg, 10V/cmで8,337mgとなった。これら溶出量は試験体に含まれる全Ca量の約23%, 約38%, および約52%にそれぞれ相当する。

(2) 電位勾配と溶出したCa量の関係, 促進倍率

電位勾配と溶出したCa量との関係を図-2に示す。5V/cm以上ではややバラツキが認められるものの, 電位勾配が大きいくほど溶出したCa量は大きく, 2~10V/cmの範囲で両者はほぼ比例すると言える。バラツキの程度は測定値間の最大値と最小値の差を平均値で割った値で表現すると, 2V/cmでは数%と小さく, 5V/cm以上では十数%とやや大きい, この程度のバラツキは実用上問題ないと判断できる。なお, 実際の試験では, このバラツキを考慮して試験体の数を選定する必要がある。

次に, 図-2の結果から電位勾配を与えることによる水和物溶解の促進程度を算定した結果を表-2に示す。

算定には12カ月のデータを使用し, 促進倍率は同量のCa量が溶出するのに要した日数を電位勾配を与えない場合と与えた場合との比として求めた。その結果, 2V/cmで約13倍, 5V/cmで約30倍, 10V/cmで約60倍とそれぞれ算定された。

上記のように, 2~10V/cmまでの範囲で, 溶出するCa量が電位勾配にほぼ比例する結果が得られたことは, この範囲内で水和物の溶出速度を律速しているのは水和組織中のCaイオンの移動速度であることを示しており, 電位勾配をさらに大きくすることによって溶解速度の増大が可能であると判断される。

(3) 試験体の変質状態 試験体に電位勾配を与えてCaの溶出を促進させた試験を行い, 2カ月後に取り出した各試験体の断面, および電位勾配を与えずに水の交換だけを60日間行った試験体の断面を写真-2に例示する。電位勾配を与えた場合, 目視によって組織の状態が陽極側と陰極側で明確に区別でき, 陽極側は緻密な組織であるが, 陰極側の組織は前者に比べて粗で, この部分は少し変質していると推察された。変質範囲は同一材令でも電位勾配によって異なり2V/cmで約4mm, 5V/cmで約6mm, 10V/cmで約9mmと電位勾配が大きいくほど大きい。電位勾配を与えずに水の交換だけを行った場合の試験体でも電位勾配を与えた場合と同様に, 水に接した面から約3mm組織が粗になっていると判定される部分が認められた。

(4) Caの溶出量と変質範囲 目視によって組織が

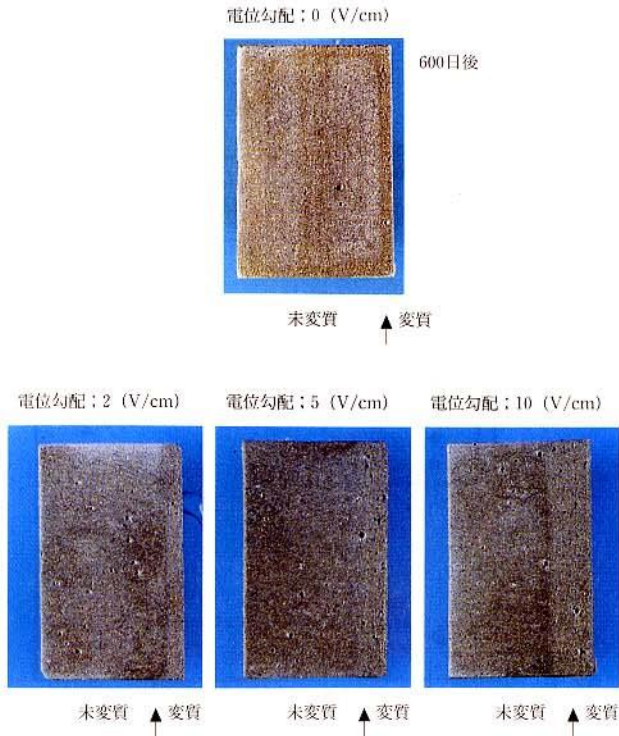


写真-2 試験体断面の変質状態（2カ月後）

粗と判定された変質範囲と溶出したCa量との関係を図-3に示す。電位勾配を与えずに水の交換だけを行った場合を含めて、電位勾配とは無関係に、変質範囲と溶出したCa量とは非常によく対応している。このことから、変質境界の進行速度も(1)に前述したCa量の溶出速度から求めた促進程度とほぼ一致するといえる。

3.2 溶解に伴う変質状態の詳細調査⁴⁾

3.2.1 試験概要 長期間経過した実際のコンクリート構造体では、変質状態は一様ではなく、内部に比べ表面側ほど変質が進んでいる状態が想定される。ここでは、この試験法によって同様な変質状態が再現できるかを明らかにすることを目的とし、表-3に示す試験条件で促進試験を行った。試験体は普通ポルトランドセメント(OPC)、豊浦産の標準砂を重量比で1:2に混合し、水セメント比を65%としたモルタルで、形状は直径2cm、長さ10cmの円柱状とした。

3.2.2 試験結果と検討 12カ月促進試験した試験体の断面を写真-3に示す。組織の変質状態は目視によって明確に識別でき、変質境界は二箇所特定できる。一つは陰極側表面から約2mmの位置で、その範囲は非常にポーラスで、茶褐色を呈している。他の一つはさらに陽極側へ約30mmの位置で、この範囲の組織はやや粗くなっている。また、これよりさらに陽極側は緻密な組織である。

X線回折法による水和鉱物の変化、化学分析によるC



写真-3 試験体断面の変質状態

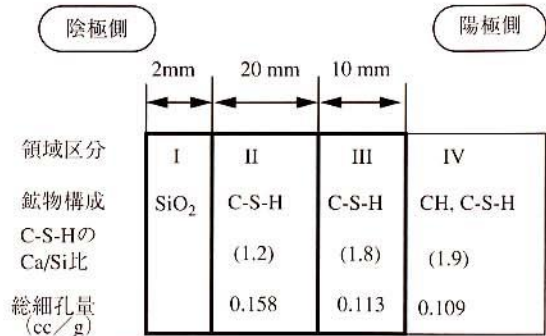


図-4 変質状態を示す模式図

-S-HのCa/Siモル比、水銀圧入法による総細孔量の測定結果に基づいて作成した試験体の変質状態の模式図を図-4に示す。変質領域は、下記のようにI~IVの4つに大別される。

領域I：陰極側表面～約2mm

水和物からのCaの溶出が最も進行し、C-S-Hもシリカのゲルに変質し、水和組織は非常にポーラスになっている。

領域II：陰極側表面の約2mm～約20mm

Ca(OH)₂はすべて溶解し、C-S-Hも少し変質し、水和組織はややポーラスになっている。

領域III：陰極側表面の約20mm～約30mm

Ca(OH)₂がごく微量存在し、C-S-Hはほとんど変質しておらず、水和組織はごくわずかにポーラスになっている

領域IV：陰極側表面から約30mm以深

水和物と水和組織は未変質のまま存在。

上記のように、今回の試験によって表面から約30mm以深は未変質のままであるが、陰極側表面に向かうほどCaが溶出することに伴う変質が進行した状態となっていることが確認できた。この変質状態は水と接しているコンクリートからCaが徐々に溶解していく際、まず溶解しやすいCa(OH)₂が、続いてC-S-Hが溶解していくメカニズム⁵⁾をほぼ再現している。したがって、この手法は水和物の溶解に伴う変質挙動を促進できる有力な試験法と判断される。また、図-5に示す細孔径分布の変化では、未変質部に比べて、0.003~0.006μm、および0.5~2μmの範囲が増加しているのが特徴的で、これはCa(OH)₂の大きさを示唆しているものと考えられ、興味深い。

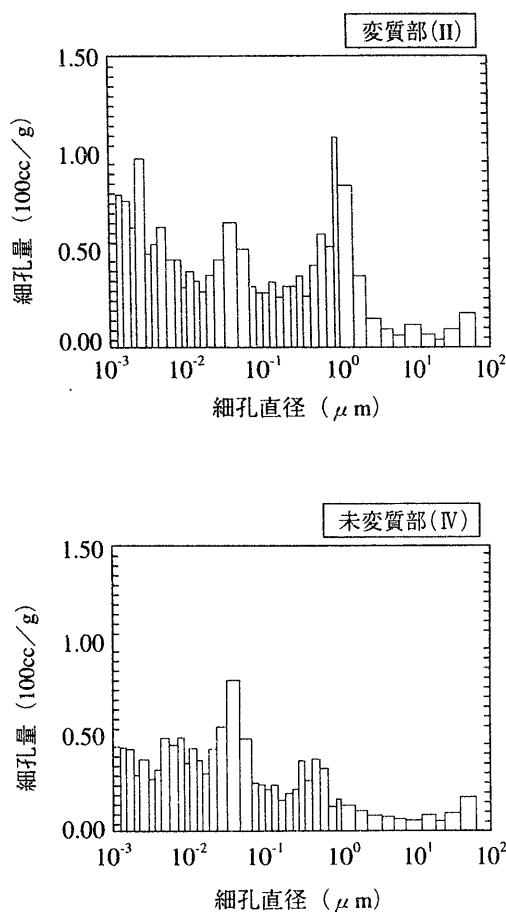


図-5 細孔径分布

表-4 試験体と試験条件

| | | |
|------|---------|----------------------------------|
| 試験体 | セメントの種類 | 普通, 高炉B種, 耐硫酸塩, 中庸熱, 低熱 (ビーライト系) |
| | 調合 | OPC: 標準砂: 水 = 1 : 2 : 0.65 |
| | 形状 | 直径 2.5 cm, 長さ 10 cm の円柱状 |
| 試験条件 | 電位勾配 | 10 V/cm |
| | 水質 | イオン交換水 |
| | 温度 | 室温 (25°C) |
| | 試験期間 | 3, 6 カ月 |

表-5 水和鉱物の組成

| | OP | B | SR | MH | LH |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| Ca(OH) ₂ 含有量 (%) | 21.2 | 7.80 | 21.9 | 19.6 | 12.3 |
| C-H-C の Ca/Si モル比 | 2.0 | 2.0 | 1.9 | 2.0 | 2.1 |

表-6 試験体と試験条件

| 試験体 | 材料 | セメント; 普通ポルトランド | | | 細骨材: 標準砂 | | |
|------|--------------------------|----------------|------|----------------|----------|------|------|
| | | No | W/C | S/C | No | W/C | S/C |
| 調合 | | 1 | 0.41 | 1.62 | 5 | 0.31 | 0.67 |
| | | 2 | 0.41 | 1.00 | 6 | 0.41 | 0.77 |
| | | 3 | 0.41 | 0.57 | 7 | 0.50 | 0.87 |
| | | 4 | 0.41 | 0.25 | 8 | 0.60 | 0.97 |
| 形状 | 直径 2.5 cm, 長さ 10 cm の円柱状 | | | | | | |
| 試験条件 | 電位勾配: 10 V/cm | | | 温度: 室温 (約25°C) | | | |
| | 試験期間: 4 カ月 | | | 水質: イオン交換水 | | | |

3.3 セメントの種類と変質との関係⁹⁾

3.3.1 試験概要 セメントの種類によってクリンカー鉱物の含有割合は異なるので, 水和鉱物の構成割合も異なる。したがって, セメントの種類は変質に関する重要な因子の一つあり, この促進試験法でもその違いが検討できるものでなくてはならない。この確認のため, 処分施設用のコンクリートへの適用が考えられている5種類のセメントを使用した試験体について表-4に示す試験条件で促進試験を行った。使用した5種類のセメントはポルトランド系セメント4種類 (普通; OP, 中庸熱; MH, 耐硫酸塩; SR, ビーライト系の低熱; LH) と高炉セメントB種 (B) である。

3.3.2 試験結果と考察

(1) 試験開始時の水和物と水和組織 試験開始時の試験体に含まれる Ca(OH)₂ 量, および C-S-H の Ca/Si モル比の測定結果を表-5に示す。Ca(OH)₂ 量はセメントの種類によって異なり, OP, SR, MH は約20%と類似し, LH は12.3%, B は7.8%と少ない。これらはクリンカー組成の違いを反映したものである。一方, C-S-H の Ca/Si モル比は各セメントとも1.9~2.1と類似している。また, 結果は明示しないが, 細孔径分布の測

定結果から B の水和組織は他のセメントに比べて総細孔量は類似しているものの, 10⁻³ μm オーダーの空隙の占める割合が多く, 緻密であると判断された。

(2) Ca の溶出状況と変質状態 溶出した Ca 量の経時変化を図-6に示す。ここで, Ca 溶出量は単位体積当りに含有される Ca 量がセメントの種類によって異なるので, OP と比較できるように正規化した。Ca 溶出量は, ポルトランド系セメント間では差はほとんどないが, B の Ca 溶出量はそれらを下回っており, 水和組織の緻密さを反映したものと考えられる。

次に, 試験開始から6カ月経過後の変質範囲の測定結果を図-7に示す。結果は3体ずつ行った測定値の範囲と平均値で示している。OP, B, SR は類似しているが, MH, LH でやや大きくなる傾向が認められた。

(3) Ca 溶出量と変質範囲との関係 Ca 溶出量と変質範囲の関係を図-8に示す。Ca 溶出量と変質範囲は良い対応を示し, Ca 溶出量の増加に伴い変質範囲が線形的に増加する。両者の関係はセメントの種類ごとに若干異なり, Ca(OH)₂ 含有量が少ないほど傾きが大きくなる傾向が認められる。このことは, 本試験法がセメントの種類の違いと変質との関係を検討できることを示している。

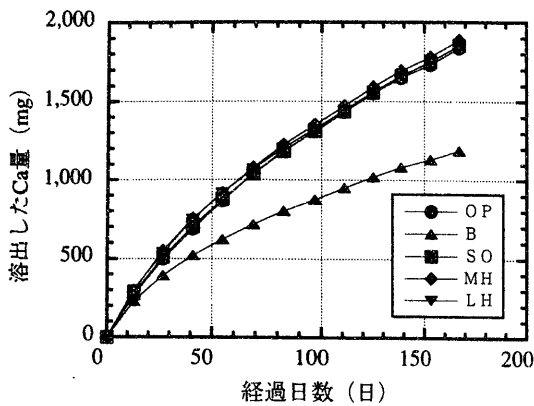


図-6 Ca 溶出量の経時変化

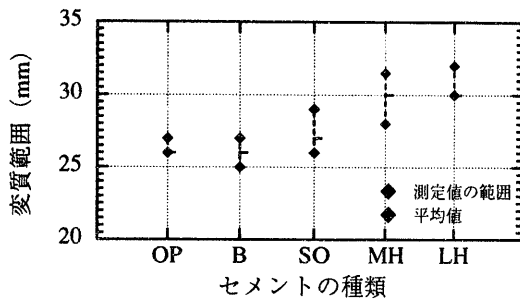


図-7 変質範囲の比較 (6カ月後)

3.4 調合の違いと変質との関係

3.4.1 試験概要 コンクリートの変質は調合と密接な関係にあり、一般的に富調合なものほど耐久性に優れていることがよく知られている。したがって、この試験法においても調合の違いが検討できなくてはならない。この確認のため、調合が異なる8種類のモルタルについて、表-6に示す試験条件で促進試験を行った。No. 1~4の調合は、水セメント比 (W/C) は41%と一定にし、細骨材量を細骨材の実績率に対する細骨材の容積の比率 (S/Slim) で80~20%と変化させたもので、No. 5~8の調合は、細骨材量は S/Slim で50%と一定にし、W/C比を31~60%と変化させた。

3.4.2 試験結果と考察

(1) Caの溶出状況 溶出したCa量の経時変化を図-9, 10に示す。溶出したCa量の累積値は同じW/C比では細骨材量が少ないほど増加し、同じ細骨材量ではW/C比が大きいくほど増加するが、50%以上では類似している。細骨材量が少ないほどCa溶出量が増加する理由は単位セメント量が増加するためと判断される。次に、水セメント比が大きいく調合ほど単位セメント量が減少するのにCa溶出量が増加する理由は水和組織の細孔構造が緻密になっているためと推察される。

(2) 変質範囲 試験体の変質状態は明示しないが、

表-7 Ca 溶出量と変質範囲の測定結果

| No. | 調合 | | Ca 溶出量 (mg) | 変質範囲 (mm) |
|-----|------|------|-------------|-----------|
| | W/C | S/C | | |
| 1 | 0.41 | 1.62 | 1,258 | 14.4 |
| 2 | 0.41 | 1.00 | 1,757 | 15.2 |
| 3 | 0.41 | 0.57 | 2,034 | 15.5 |
| 4 | 0.41 | 0.25 | 2,303 | 15.8 |
| 5 | 0.31 | 0.67 | 1,449 | 11.2 |
| 6 | 0.41 | 0.77 | 1,925 | 15.5 |
| 7 | 0.50 | 0.82 | 2,130 | 21.3 |
| 8 | 0.60 | 0.97 | 2,128 | 22.1 |

表-8 試験体と試験条件

| | | |
|------|-------|--|
| 試験体 | 材料・調合 | OPC:標準砂:水=1:2:0.65 |
| | 形状 | 直径2cm,長さ10cmの円柱状 |
| 試験条件 | 養生 | 4週間標準水中養生 |
| | 水質 | 10V/cm |
| | 電位勾配 | イオン交換水, Cl ⁻ (300 ppm), SO ₄ ²⁻ (100 ppm), HCO ₃ ⁻ (15 ppm), 混合溶液 |
| | 温度 | 室温 (25°C) |
| 試験期間 | | 2カ月 |

変質範囲は目視によって容易に識別でき、4カ月後に測定した変質範囲を表-7に示す。W/C比が同じ場合は、細骨材量の減少によって変質範囲はやや減少し、細骨材量が同じ場合はW/C比の増大によって変質範囲はほぼ比例的に増大していくものの、W/C比が50%以上では頭打ちの傾向を示す。変質範囲は調合ごとに溶出したCa量と密接に関連しており、(3)で説明する。

(3) Ca 溶出量と変質範囲の関係 Ca 溶出量と変質範囲の関係を図-11に示す。両者の間には一定の関係が認められない。ところで、変質範囲は水和組織中のCa(OH)₂が消失した範囲を示しており、両者の関係は調合と水和物の構成によって決まる値を定数とする一次式で表現でき⁷⁾、それぞれの関係直線を図に併記した。今回の結果はそれぞれの関係直線上に位置し、この関係を調べることによって調合の違いが検討できる。

3.5 溶解に伴う変質促進試験法としての適用性判定

3.1節から3.4節で述べたように、本試験法は水和物からのCaの溶出を促進でき、溶出後の水和組織の変質状態も溶解機構から予想できる状態をほぼ再現している。また、耐久性と密接な関係にあると考えられる材料と調合の違いも検討できる。したがって、本試験法は水と接したコンクリートからセメント水和物が溶解変質していく挙動を促進する有力な手法になり得ると判断される。

4. 侵食成分による変質調査への適用性⁸⁾

4.1 試験概要

地下深部の水にはごく微量の侵食成分が含まれているが⁹⁾、その影響を評価できる試験法は存在しない。ここで

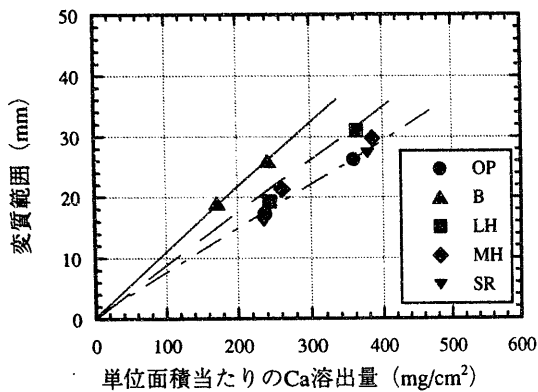


図-8 Ca 溶出量と変質範囲の関係

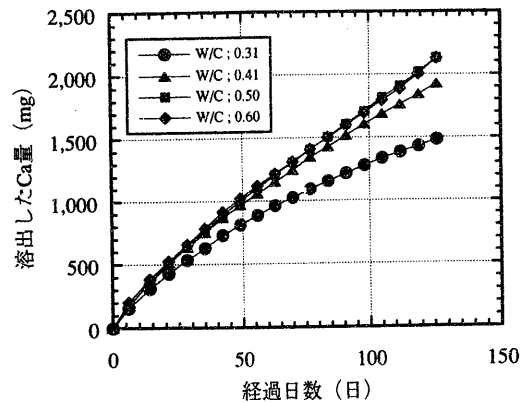


図-10 Ca 溶出量の経時変化 (2)

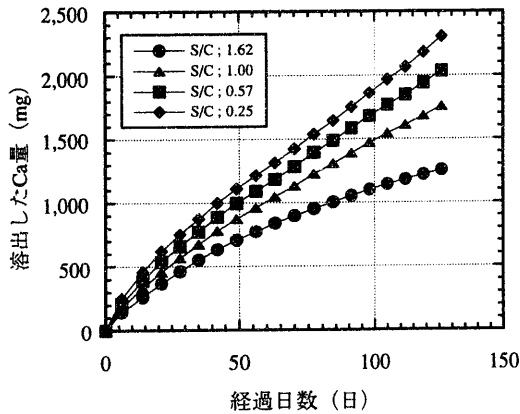


図-9 溶出量の経時変化 (1)

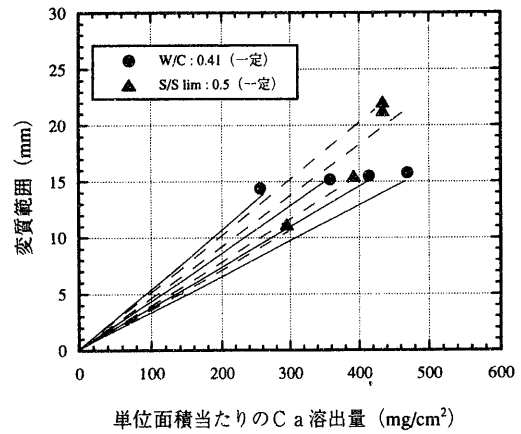


図-11 Ca 溶出量と変質範囲の関係

は、これら侵食成分が負に帯電していることに着目し、侵食成分による劣化促進試験法としての適用性に関する判断指標を得ることを目的とし、表-8に示す試験条件で促進試験を行った。陰極側に使用した溶液は、地下深部の地下水の分析結果⁹⁾をもとに塩素イオンを 300 mg/l、硫酸イオンを 100 mg/l、炭酸イオンを 15 mg/l をそれぞれ含むもの、およびそれらの混合溶液の 4 種類とした。これら溶液はいずれも市販の特級試薬のナトリウム塩を用いて調整した。また、比較用にイオン交換水も使用した。なお、溶液の交換時期は 1 週間に 1 回とした。

4.2 試験結果と検討

4.2.1 Ca 溶出量の経時変化 溶出した Ca 量の累積曲線を図-12に示す。溶出した Ca 量はイオン種によって異なり、60日経過後の溶出量をイオン交換水と比較すると、塩素イオンでは約45%多く、硫酸イオンでは約30%少なく、炭酸イオンでは約80%も少ない。炭酸イオンで著しく少なかった理由は、4.2.2項で後述するように、陰極側表面に溶解度が小さな炭酸カルシウムの緻密な層が析出しており、これが水和物の溶解を抑制したものと考えられる。イオン種によって溶出した Ca 量は異な

っていたが、溶出量は各イオン種の濃度によっても当然異なることが予想されるので、この結果から直ちに水和物の溶解速度に及ぼすイオン種の影響を検討するための試験法として適用可能とはいえないが、その可能性を有していると判断される。また、模擬地下水を想定した混合溶液では、イオン交換水と類似の結果となった。この結果は含有されている各イオン種の相互作用も含んだ結果と考えられ、この解析は今後の課題である。

4.2.2 変質状態

(1) 目視調査 Ca を溶出させた 2 カ月後の各試験体の断面を写真-4 に例示する。変質状態は硫酸イオンの有無によって 2 種類に大別された。硫酸イオンを含まない場合はイオン交換水の場合と類似し、目視によって組織の状態が陰極側と陽極側で明確に区別でき、陰極側に組織が粗になっていると判定される部分が存在した。組織が粗で変質していると推察された範囲はイオン種によって異なり、イオン交換水では 18 mm、塩素イオンでは 24 mm、炭酸イオンでは 8 mm となった。

一方、硫酸イオンを含む場合は、試験体に膨張した形跡が認められ、こなごなに割れている部分が存在した。

表-9 水和鉱物の構成

| | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 mm |
|-------------------|---|----|----|-------------------|----|--------|
| | 陰極側 | | | 陽極側 | | |
| イオン交換水 | C-S-H | | | CH, C-S-H | | |
| 塩素イオン 300 mg/l | C-S-H | | | CH, C-S-H, F-salt | | |
| 硫酸イオン 100mg/l | C-S-H | | | CH, C-S-H | | |
| 炭酸イオン 15 mg/l | C-S-H, CC | | | CH, C-S-H | | |
| 混合溶液 | C-S-H | | | CH, C-S-H, F-salt | | |
| | C-S-H ; $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ CH ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ F-salt ; Friedel Salt | | | | | |

その範囲は硫酸イオンでは約 45 mm、混合溶液では約 40 mm であった。また、炭酸イオンの場合は約 0.3 mm の厚さの炭酸カルシウムの緻密な層が陰極側表面に析出していた。

(2) 鉱物の構成 各イオン種ごとに試験体の内部でどのような鉱物が存在しているかを X 線回折によって調べた結果を表-9 に示す。目視では変質していないと判断された部分は、塩素イオンを含まない場合には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H が、塩素イオンを含む場合はフリーデル氏塩も存在した。一方、目視によって変質していると判断された部分では、C-S-H が共通して認められ、炭酸イオンの場合は CaCO_3 も認められた。硫酸イオンの膨張していた部分には C-S-H が認められただけで、膨張原因となったと推察されるエトリンガイトの存在は確認できなかった。

上記のように、硫酸イオンの場合にエトリンガイトの存在が確認できなかったことを除けば、各イオン種ごとに特有の変質鉱物の生成が認められ、これらは既往の研究結果とほぼ一致する結果となっている。エトリンガイトの存在が確認できなかった理由として、エトリンガイトは溶解しやすいため、生成後ただちに溶解したためと考えられる。

4.3 促進試験法としての適用性判定

今回の試験によって、各イオン種ごとに Ca の溶解量が異なること、生成した変質鉱物の種類や硫酸イオンによる膨張など、各イオン種による変質の特長が再現されていることが明らかとなった。したがって、本試験法はごく少量含まれる侵食性成分によるセメント水和物の変質を促進する手法として利用できる可能性を有していると判断される。しかし、侵食性イオンによる変質挙動は、

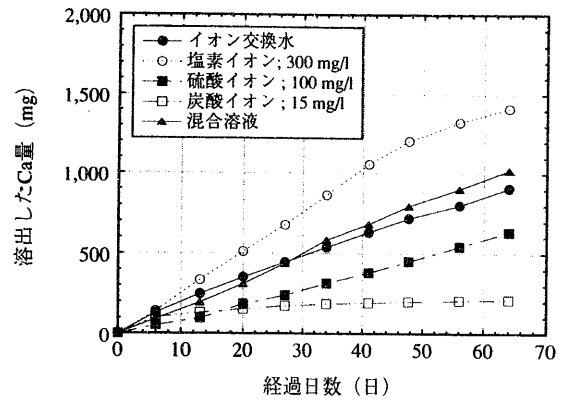


図-12 Ca 溶出量の経時変化

対イオンの種類によって異なるといわれており、それによる影響までは検討できない。

5. 結論

長期間水と接することになるコンクリートの変質現象を促進する試験法として、試験体に電位勾配を与える手法を考案し、その適用性に関する各種の試験を行い、この手法が非常に有力であると判断できる結果を得た。各試験ごとに得られた結果を以下にまとめる。

(1) 水和物の溶解速度に及ぼす電位勾配の影響

① 試験体に電位勾配を与える方法は、電位勾配のない場合に比べて Ca の溶出を著しく促進でき、電位勾配が大きいくほど Ca の溶出量は大きく 2~10 V/cm の範囲で両者はほぼ比例関係にある。

② 水和物溶解の促進程度は電位勾配を与えない場合に比べて、2 V/cm で約13倍、5 V/cm で約30倍、10 V/cm で約60倍となった。

(2) 溶解に伴う変質状態の詳細調査

① 試験体の変質状態は目視観察によって明確に識別でき、陰極側の表面部(約 2 mm)の組織は非常に粗く茶褐色に変色し、陰極側の表面から約 30 mm までの範囲は組織がやや粗に変化しているが、それ以深は緻密な組織である。

② X 線回折による鉱物の構成、および化学分析による C-S-H の Ca/Si モル比の測定結果から、陰極側表面部(約 2 mm)では水和物がシリカのゲルにまで変質していること、組織が粗に変化した部分では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がほとんど溶解しており、C-S-H の Ca も一部溶解していること、組織が緻密な部分の水和物は全く変質していないことなどが明らかとなり、Ca の溶解に伴う水和物の変質程度は陰極側表面ほど進んでいると判定された。

③ 上記の水和物の変質に伴って総細孔量は増大し、水和組織はポーラスになっていく。

④ ②、③に述べた変質状態は、水と接している実際のコンクリートでセメント水和物から Ca が溶出するこ

とによって表面から徐々に変質が進んでいくと考えられる変質状態を模擬していると判断される。

(3) セメントの種類と変質との関係

① セメントの種類によってCa(OH)₂含有量や水和組織の緻密さなどにその特長が認められた。

② Ca溶出量はポルトランドセメント系のものは比較的類似していたが、高炉セメントB種では約65%少なく、水和組織の緻密さを反映したものと解釈された。

③ 変質範囲は、普通セメント、耐硫酸塩セメント、高炉セメントB種で類似し、中庸熱、低熱セメントではやや大きい。

④ Ca溶出量と変質範囲との間には、セメントごとにより対応関係が認められ、セメントの組成に起因するCa(OH)₂含有量の違いを反映したものと解釈された。この結果は本試験法によってセメントの種類と変質との関係が検討できることを示している。

(4) 調合の違いと変質との関係

① 同一の水セメント比では細骨材の占める割合が多いほど、溶出したCa量は著しく減少し、変質範囲はわずかに減少する。

② 水セメント比が31～50%までの範囲では、溶出したCa量、および変質範囲は水セメント比とともに著しく増加するが、50%以上では両者とも頭打ちとなる。

③ Ca溶出量と変質範囲との関係は各調合ごとに良い対応を示し、調合から予想される結果と一致した。この結果は本試験法によって調合と変質との関係が検討できることを示している。

(5) 侵食成分による変質調査への適用性

① 供試した侵食性の各イオン種ごとにCaの溶出速度に違いが認められ、水和物の溶解速度に及ぼすイオン種の影響を検討するための試験法として適用できる可能性があると判断される。

② 各イオン種ごとに、その変質の特長（生成した変質鉱物の種類、硫酸イオンによる膨張など）が再現されている。

③ 上記の結果から、電気的手法を用いた促進試験法はごく微量含まれる侵食性成分によるセメント水和物の変質を促進できる手法となり得る可能性があると判断される。

謝 辞

本研究は財原子力環境整備センターの「放射性廃棄物処分高度化システム確証試験」の内、当社へ委託された研究の一環として実施したものである。

参考文献

- 1) H. Saito et al.; Preliminary experimental study on the deterioration of cementitious materials by an acceleration method. Nuclear Engineering and Design, Vol. 138, No. 2, p. 151～155, (1992)
- 2) 鈴木一考, 他; コンクリートの耐久性評価を目的とした

陰極側

陽極側



写真-4 試験体の変質状態

- 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, p. 39~49, (1990)
- 3) 齊藤裕司, 他: 電気的手法による変質促進試験法におけるセメント水和物の溶解と変質に及ぼす電位勾配の影響, コンクリート工学論文集, Vol. 4, No. 2, p. 69~78, (1993)
- 4) 齊藤, 他: 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, p. 901~906, (1994)
- 5) P. W. Brown. et al.: Mechanisms of Deterioration in Cement-Based Materials and in Lime Mortar, Durability of Building Materials, 5, p. 409~420, (1988)
- 6) 田島, 他: 電気的手法によるコンクリートの変質促進試験, その1. 各種セメントの変質特性について, 土木学会第49回年次学術講演会講演概要集, V-243, p. 486~487, (1994)
- 7) 齊藤, 他: 電気的手法による変質促進試験法における水和組織の変質範囲と溶出したCa量との関係, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 17, p. 1003~1006, (1995)
- 8) 齊藤, 他: 電気的手法による変質促進試験法の侵食成分による水和物の変質調査への適用性, 第48回セメント技術大会講演集, p. 736~741, (1994)
- 9) D. G. ブルッキンズ: 放射性廃棄物処分の基礎, 現代工学社, p. 3, (1987)