

# [1149] 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

齊藤裕司\*1・中根淳\*2・藤原愛\*3

## 1. まえがき

中・高レベル放射性廃棄物処分施設の構造体、もしくは人工バリア材にコンクリートの利用を考えると、水と接するコンクリートの超長期における変質挙動の解明が求められている。その際の変質機構には、セメント水和物が水にごくわずかずつ溶解していくことによる水和組織の変質、及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<sup>-</sup>やSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>など）による変質の二つが考えられる。筆者等は水和物が水に溶解していく現象を検討するための室内促進試験法として、試験体に電位勾配を与えて、Ca<sup>2+</sup>の移動速度を速める方法の有効性を検討してきた[1,2]。本報告は、この試験法によって実際のコンクリート構造体で長期間経過後に想定される変質状態、すなわち表面から内部に向かって徐々に変質が進行していく状態が試験体レベルで再現できるかに着目して、その有効性を検討した結果について述べている。

## 2. 試験内容

試験内容の一覧を表-1に示す。

### 2.1 試験体

供試体は普通ポルトランドセメント、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%としたモルタルを作成し、4週間標準水中養生を行った。試験体の形状は直径2cm、長さ10cmの円柱状とした。これら試験体は縦22cm、横20cm、厚さ10cmの亚克力板のほぼ中央に内径6cmの穴をあけ、その中にシリコン系の樹脂で埋め込んで使用した。試験体は後述の各試験期間ごとに各2体ずつ用意した。

### 2.2 試験方法

モルタル試験体を埋め込んだ亚克力板の両側に約1リットルのイオン交換水を入れたガラス容器を固定し、その中に電位勾配を与えるための電極（白金、SUS）を12cmの間隔になるように設置

表-1 試験内容

試験体	材料・配合	OPC : 標準砂 : 水 = 1 : 2 : 0.65 (重量比)
	形状	直径20mm, 長さ100mmの円柱状
試験条件	電位勾配	5V/cm
	水質	イオン交換水
	温度	室温 (約 25 °C)
	試験期間	4、6、12か月
試験装置の概念図 (断面図)		
試験項目	通電状況	・電圧と電流を測定
	処理水の水質	・Ca, Na, Kなどを分析(JISK0102) ・pHの測定(JIS K 0102)
	水和組織の変質状況	・変質状態を目視観察 ・単位容積質量、含水率の測定 ・水和鉱物の変化をX線回折、熱分析、化学分析で調査 ・総細孔量、細孔径分布の測定 (水銀圧入法)

\* 1 (株)大林組 技術研究所 建築第二研究室 主任研究員、工修 (正会員)  
 \* 2 (株)大林組 技術研究所 建築第二研究室 室長、工修 (正会員)  
 \* 3 (財)原子力環境整備センター 第二研究部 課長

した。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した。電位勾配（電位／電極間距離）が5 V/cm となるように、電圧は60 Vとした。試験期間は4、6、及び12ヵ月とした。

### 2.3 調査項目と方法

Caの溶解状況を調査するため、時々両極側の水を全量交換し、陰極側からの回収液について、Ca<sup>2+</sup>濃度を測定した。水の交換時期は、試験開始から1か月間は1週間に1回、その後は10日に1回の割合を原則とした。また、参考までにNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>濃度、並びにpHを測定するとともに電流量も測定した。つぎに、水和組織の変質状況を調べるため、所定の試験期間後の試験体を取り出し、試験体の長さ方向の断面を観察するために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た。つづいて、目視で識別できた変質の境界で試料を分割し、鈴木らが提案した方法を適用し、X線回折法によって含まれているセメント水和物の種類を、また、熱分析によってセメント水和物中のCa(OH)<sub>2</sub>量とCaCO<sub>3</sub>量を定量するとともに化学分析結果とあわせてC-S-HのCa/Siモル比を算出した[3]。また、変質に伴う水和組織の変化を調べるため、単位容積質量と含水率、及び総細孔量と細孔径分布も測定した。

## 3. 試験結果と検討

### 3.1 Ca溶出量の経時変化

溶出したCa量の経時的な累積曲線を図-1に示す。各試験期間ごとの溶出量は非常に類似しており、経過日数とともに溶出量は放物線的に増大し、12ヵ月後で1,566mgとなった。12ヵ月について求めた溶出量と経過日数の関係は、図-1に示した二次関数で近似された。

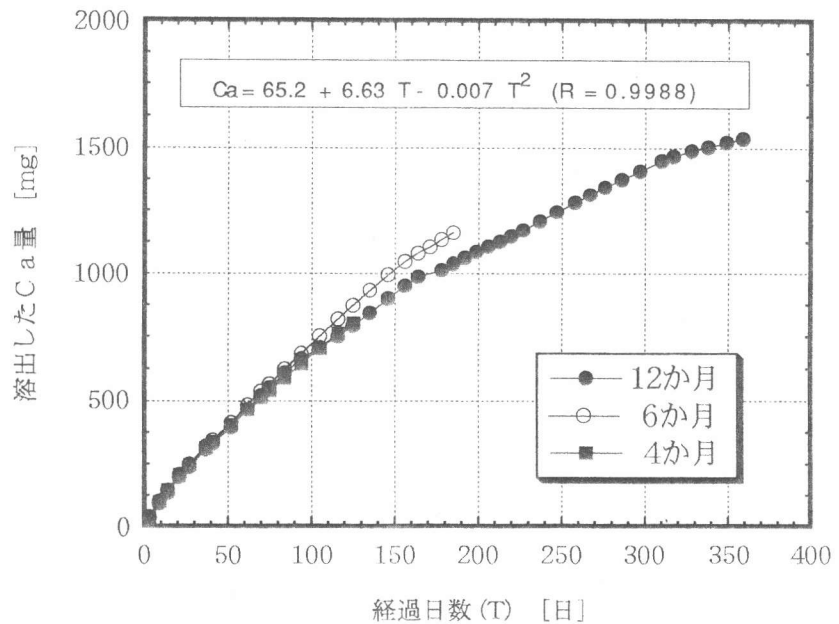


図-1 溶出したCaの経時変化

### 3.2 試験体の変質状態

4、6、及び12ヵ月経過後に変質状態を調査したが、ここでは最も変質が進行していた12ヵ月後の試験体を調査した結果について、以下に述べる。

#### (1) 目視調査

試験体の長さ方向の断面を撮影した写真を図-2に示す。組織の変質状態は目視によって明確に識別でき、変質境界は二か所特定出来る。一つは陰極側表面から約2mmの位

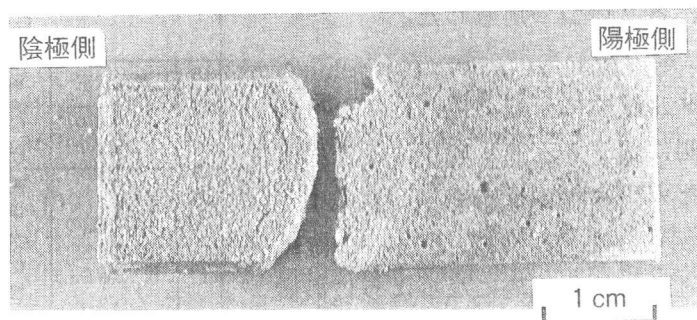


図-2 試験体の断面

一つは陰極側表面から約2mmの位

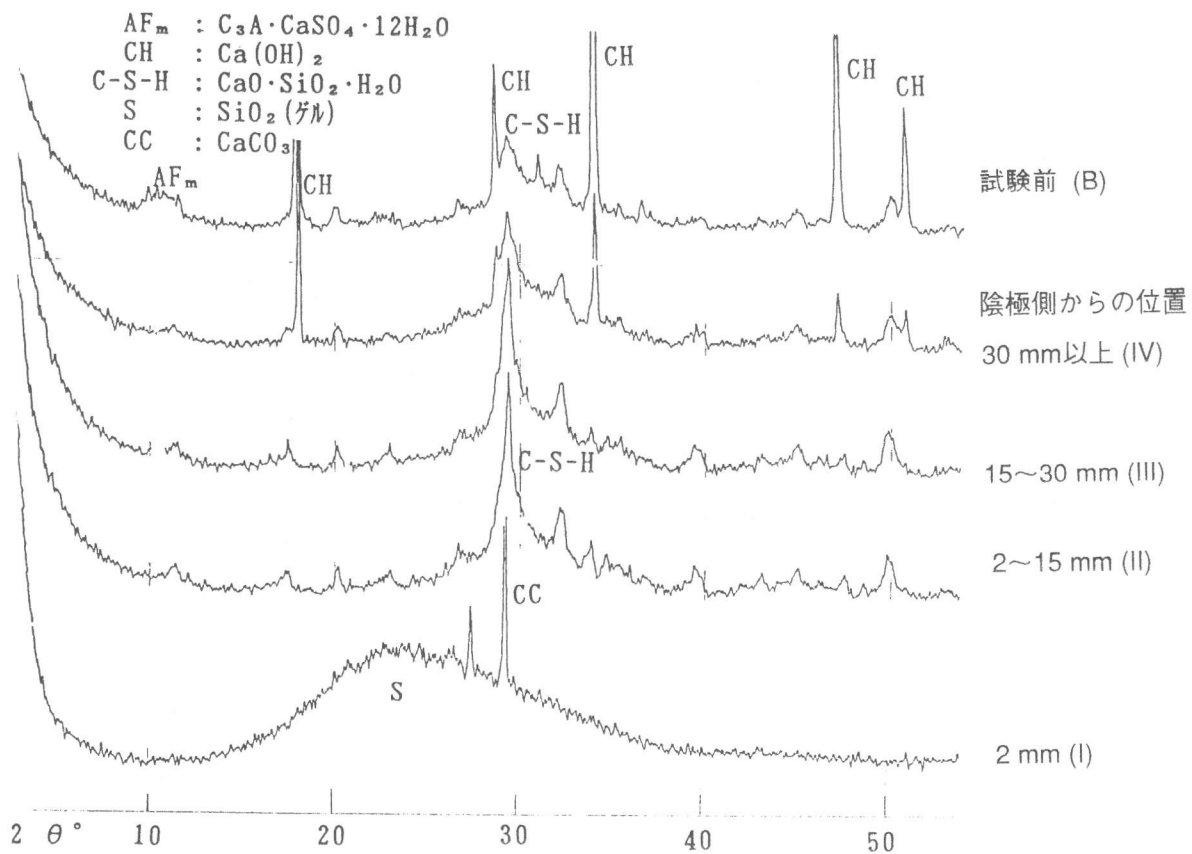


図-3 X線回折図

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3 cm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。なお、前者の変質境界は試験期間が6ヵ月までは認められなかったこと、及び後者の変質境界は経過日数に伴って陽極側に進行して行くことが判明している。また、変質境界付近で試験体に割れ欠けが生じている。この原因は現在明らかではなく、その解明は今後の課題である。

### (2) X線回折

X線回折法によって、水和鉱物の変化を調べた結果を図-3に示す。目視観察で緻密な組織と判定された部分(IV)では試験前と同様に主な水和鉱物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とC-S-Hが認められた。一方、組織がやや粗くなっていると判定された部分(II, III)ではC-S-Hの回折線のみで $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は認められず、この部分の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はすでに溶解してしまったと判定された。また、目視によって茶褐色に変色し、さらに変質が進行していると推察された部分(I)ではシリカのゲルと判定されるブロードな回折線と弱い炭酸カルシウムの回折線が認められ、この部分ではC-S-HのCaも溶解してシリカのゲルに変質し、最も変質が進んだ状態を示している。

なお、わずかに認められる炭酸カルシウムは陰極側表面にごく薄く付着していたものが試料調整の際、混入したものと推察される。

### (3) 化学分析

化学分析によって、C-S-Hの変質状態を調べたCa/Siモル比の測定結果を表-2に示す。同表には熱分析によって求めた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{CaCO}_3$ の含有量も併記している。X線回折によって

表-2 C-S-HのCa/Siモル比、単位容積質量、含水率、総細孔量

記号	採取位置*	化学分析値 [%]			熱分析による含有量 [%]		C-S-HのCa/Siモル比	単位容積質量 [g/cm <sup>3</sup> ]	含水率 [%]	総細孔量 [ml/g]
		CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>				
II	2~15mm	31.6	27.4	5.32	0	2.3	1.2	2.03	19.6	.158
III	15~30mm	37.2	20.2	3.75	2.9	3.5	1.8	2.07	18.4	.113
IV	30mm以上	44.6	16.0	3.35	15.4	4.5	2.0	2.16	12.9	.109
B	(試験前)	54.0	16.2	4.27	17.4	5.3	1.9	2.16	12.2	.123

\* 陰極側表面からの距離

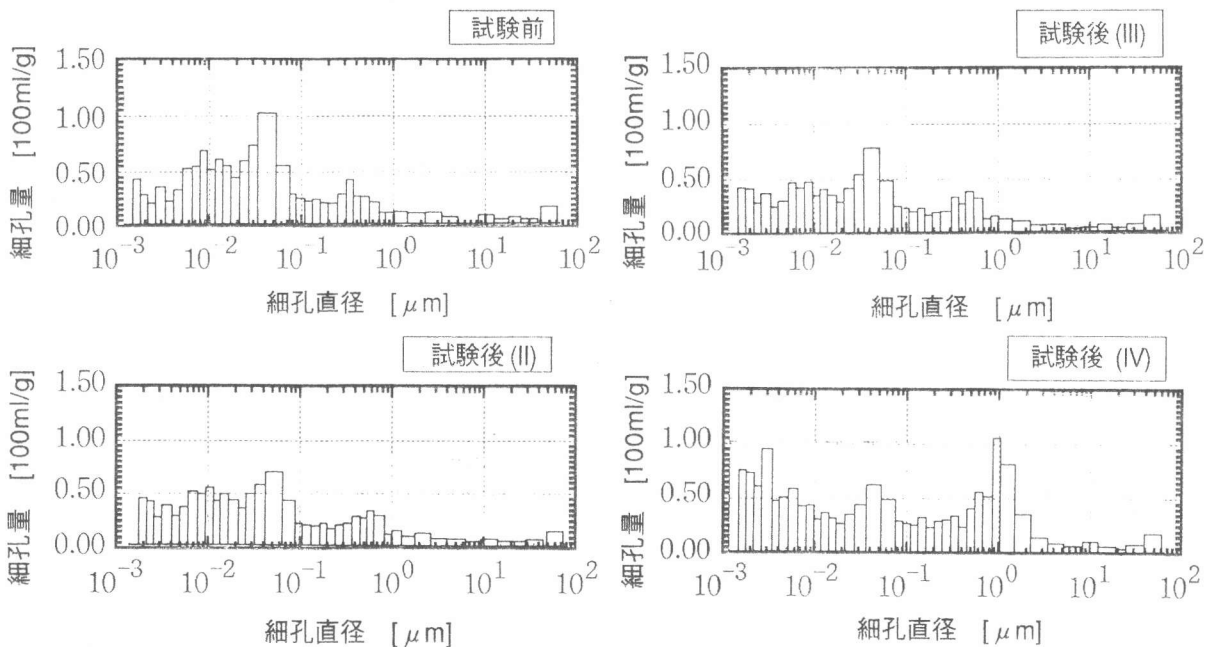


図-4 細孔径分布

Ca(OH)<sub>2</sub>の共存が確認された部分 (IV) のC-S-HのCa/Siモル比は2.0と試験前とほぼ同じ値を示している。X線回折ではCa(OH)<sub>2</sub>の存在が確認できなかったが、熱分析では少量検出された部分 (III) のC-S-HのCa/Siモル比は1.8を示している。したがって、Ca(OH)<sub>2</sub>が共存する部分 (IV、III) のC-S-Hは変質していないと判断される。一方、熱分析によっても存在が確認出来ず、Ca(OH)<sub>2</sub>が消失している部分 (II) のC-S-HのCa/Siモル比は1.2と試験前に比べて減少し、この部分のC-S-Hは、そのCaの一部も溶解し、それに伴ってやや変質していると判断される。

(4) 単位容積質量、含水率、及び総細孔量と細孔径分布

単位容積質量、含水率、及び総細孔量の測定結果を表-2に併記した。マクロ的な水和組織の空隙変化を示すと考えられる単位容積質量と含水率は、X線回折、及び化学分析によって水和物の変質していないと判定された部分 (IV) では試験前とほぼ類似した値を示し、水和組織はマクロ的にほとんど変化していないと判断される。一方、Ca(OH)<sub>2</sub>が溶解している部分 (II、III) では、試験前に比べ単位容積質量は4~6%減少し、含水率は34~60%増大し、Caの溶解に伴って、水和組織がポーラスになっていることを示している。

	陰極側			陽極側
	2mm	20 mm	10 mm	
領域区分	I	II	III	IV
鉱物構成	SiO <sub>2</sub>	C-S-H	C-S-H	CH, C-S-H
C-S-Hの Ca/Si比		(1.2)	(1.8)	(1.9)

図-5 変質状況を示す模式図

次に、ミクロ的な水和組織の空隙構造を示す総細孔量は、(IV)の部分で0.109[ml/g]と試験前の0.123[ml/g]に比べて約10%減少している。この理由は、試験前(4週間水中養生後)に比べこの部分はさらに1年が経過しており、水和の進行によって組織がより緻密になったためと考えられる。総細孔量は減少したものの、細孔径分布は、図-4に示すように、非常に類似している。試験中に水和組織の空隙構造は変化したと判断されたので、(IV)の部分の値を基準にして水和物の変質に伴う水和組織の空隙構造の変化を考察した。水和物の変質程度が小さいと判定された部分(III)の総細孔量と細孔径分布は(IV)の部分と類似した結果となった。一方、水和物の変質がかなり進んでいると判定された部分(II)では、総細孔量は0.158[ml/g]と約45%増大している。また、細孔径分布では、未変質部に比べて、0.003~0.006 $\mu$ m、及び0.5~2 $\mu$ mの範囲が増加しているのが特徴的である。

### 3.3 本手法の適用性

前述の調査結果から、この試験で得られた試験体の変質状況を模式図として図-5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3cm

Ca(OH)<sub>2</sub>はすべて溶解し、C-S-Hは少し変質し、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2cm~約3cm

Ca(OH)<sub>2</sub>が少量存在し、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3cm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内部は未変質のまま、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。また、この変質状況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、先ずCa(OH)<sub>2</sub>が、続いてC-S-Hが溶解していくメカニズムをほぼ再現している[4]。したがって、この手法はこの変質挙動を促進できる有効な試験法と判断される。

#### 4. まとめ

電気的手法が水と接したコンクリートからCaが溶出することによる変質挙動を再現するための促進試験法としての適用性を検討するため、水セメント比が65%、直径が2 cmで長さが10 cmの円柱状のモルタル試験体を使用し、5 V/cmの電位勾配を与え、12ヵ月間のCaの溶出量とその変質状況を調査して、以下のことが明らかとなった。

- (1) 水に溶出したCa量は経過日数とともに放物線的に増加し、12ヵ月経過時に1,566 mg となった。
- (2) 12ヵ月後の試験体断面の目視観察結果によれば、陰極側の表面部（約2 mm）の組織は非常に粗く、茶褐色に変色していること、陰極側表面から約3 cmまでの範囲は組織がやや粗に変化していること、それ以深は緻密な組織であることなどが明確に識別できた。
- (3) X線回折による鉱物の構成、及び化学分析による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）はC-S-HのCaもほとんど溶解し、シリカゲルに変化していること、組織が粗に変化した部分ではCa(OH)<sub>2</sub>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ほど進んでいると判定された。
- (4) 上記の水和物の変質に伴って試験体の単位容積質量は減少する。一方、含水率は増大し、総細孔量も増大し、水和組織はポーラスになっていく。
- (5) (3)、(4)に述べた変質挙動は、水と接している実際のコンクリートで徐々に起こるであろうと考えられるセメント水和物からCaが溶脱することによる変質挙動を模擬していると推察され、この手法はこの挙動を試験体レベルで促進できる有効な試験法と判断される。

#### 参考文献

- 1) Saito, H., et al.: Preliminary Experimental Study on the Deterioration of Cementitious Materials by Acceleration Method, Nuclear Engineering and Design, Vol.138, No.2 pp.151-155, 1992
- 2) 齊藤裕司ほか、：電気的手法による劣化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 pp.69-78、1993.7
- 3) 鈴木一孝ほか、：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、1990.7
- 4) P. W. Brown, et al.: Mechanisms of Deterioration in Cement-Based Materials and in Lime Mortar, Durability of Building Materials, 5, pp. 409-420, 1988