論文 浸漬法及び電気的手法による Ca 溶脱に伴う空隙連続性の変化に関す る実験的検討

橋本 勝文*1·大即 信明*2·斎藤 豪*3

要旨:セメント系材料の Ca 溶脱評価手法に関して,浸漬法における Ca 溶脱特性と電気的手法における Ca 溶脱特性を比較した研究事例は未だ稀少である。そのため,細孔径分布, 閾細孔径及び水銀圧入過程における 履歴挙動を加圧減圧曲線の面積により空隙の連続性を定量的に評価し,空隙構造及び空隙の連続性の観点から浸漬法及び電気的手法における Ca 溶脱特性を把握することを本論文の目的とした。その結果,本論文の範囲内では,細孔径分布,閾細孔径及び加圧減圧曲線の面積が一致することから,空隙構造及び空隙の連続性の観点から浸漬法及び電気的手法の暴露面近傍における Ca 溶脱特性は一致することが確認された。 キーワード: Ca 溶脱,浸漬法,電気的手法,空隙構造,連続空隙,水銀圧入法,加圧減圧曲線

1. はじめに

放射性廃棄物処分施設を構成する人工バリアについ て、セメント系材料とベントナイトを用いることが検討 されている。この場合、数千年〜数万年に亘る人工バリ アの長期健全性が要求されている.そのため、セメント 系材料の長期耐久性に関して、Ca溶脱に伴う劣化に関す る研究が数多くなされている^{1),2)}。特に、長期に亘るセ メント系材料の Ca溶脱に伴う劣化を評価することを目 的として、電気的手法³⁾を用いた検討がなされている。 浸漬法におけるイオン移動は拡散現象によるものであ るのに対し、電気的手法におけるイオン移動は電気泳動 によるものである。しかしながら、浸漬法におけるセメ ント系材料の Ca溶脱特性と電気的手法をおける Ca溶脱 特性を比較した研究事例は未だ稀少である。

浸漬法及び電気的手法における Ca 溶脱特性に関して, 水和生成物等の化学的物性及び空隙構造等の物理的物 性に着目した検討が必要であると考えられる。そのため, 既往の研究⁴⁾において,浸漬法及び電気的手法における Ca 溶脱特性に関して,水和生成物,未反応セメント及び 細孔径分布について以下の知見を得た。すなわち,両者 の試験体内部及び試験体内部に埋設した陽極近傍にお ける差異が確認された。一方で,暴露面近傍では浸漬法 及び電気的手法における水和生成物,未反応セメント及 び細孔径分布は概ね一致することを確認した。

上記の検討では、空隙構造について、水銀圧入法によ り得られる細孔径分布のみに着目している。しかしなが ら、Ca溶脱現象に関して、実際に材料中の物質移動経路 となる空隙構造を的確に評価するため、空隙の連続性に 着目した検討を行うことは非常に重要であると考えら れる。細孔径分布を定量的に評価する手法として、閾細

表-1 普通ポルトランドセメントの化学組成

化学成分(mass%)					
Si02	A1203	Fe ₂ 0 ₃	Ca0	SO3	
20.44	5.23	2.88	64.06	2.19	

表-2 試験体の配合

セメント	W/C	S/C	単位量(kg/m ³)		
			W	С	S
OPC	0.43	1.00	380	895	895

孔径を用いた評価手法が一般的に用いられている。さら に,近年,水銀圧入法において,一回目の測定の後,加 圧と減圧を繰返すことにより水銀の圧入履歴を得るこ とができ、水銀圧入の履歴曲線が観察できることが知ら れている。浅賀ら⁵は、この履歴挙動のうち、一回目と 二回目の差がインクボトル細孔の大きさと量を示して いるとしている。一方で、吉田ら⁶は、この水銀圧入の 履歴は極めて高い再現性を有していることから、履歴現 象を含む水銀圧入過程に着目し、段階的な加圧減圧過程 を設定している. その結果, 再加圧曲線の同一性の確認 により,連続空隙中の水銀の圧入過程を同定したとして いる。しかしながら、一般的に水銀圧入法は測定に時間 を要するため,加圧と減圧を複数回繰返す上記の手法は 簡便であるとは言い難い。そのため, 著者らは既往の研 究において、一回の測定によって得られる加圧減圧曲線 の面積に着目し空隙の連続性に着目した評価手法を提 案している⁷。

以上の背景より,細孔径分布, 閾細孔径及び水銀圧入 過程により得られる加圧減圧曲線の面積により空隙の 連続性を定量的に評価し,空隙構造及び空隙の連続性の

*1 東京工業大学大学院 理工学研究科国際開発工学専攻 工修 (正会員)
*2 東京工業大学大学院 理工学研究科国際開発工学専攻教授 工博 (正会員)
*3 東京工業大学大学院 理工学研究科国際開発工学専攻助教 博(工) (正会員)



暴露面

図-1 試験体概要(浸漬法)



図-2 試験体概要(電気的手法)

観点から浸漬法及び電気的手法における Ca 溶脱特性を 把握することを本論文の目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び配合

本論文では、セメントには普通ポルトランドセメント (以下, OPC, 密度: 3.16g/cm³, 比表面積: 3320cm²/g, 表-1 参照)を使用し、細骨材には珪砂5号を使用してモ ルタル試験体を作製した。水セメント比(以下, W/C)は 0.43とした。練混ぜ水には蒸留水を使用した。表-2に試 験体の配合を示す。

2.2 試験体作製方法

型枠はJISR5201 に準拠した4×4×16cmの鋼製型枠を使 用した。打設から 24 時間後に脱型し、プラスチックフ ィルムにより被覆し 50℃の水中で材齢が 56 日となるま

表-3 水銀圧入時の加圧速度及び減圧速度

	加減圧速度(MPa/sec)			
) ± /] (wpa)	加圧時	減圧時		
0-8	0.06	0.10		
8-16	0.08	0.14		
16-24	0.10	0. 18		
24-32	0.14	0. 23		
32-40	0.18	0.30		
>40	0.25	0.40		

で封緘養生した。また,陽極としてチタンメッシュを底 面から2.5cmの位置になるよう型枠に固定し設置した。 そのため,作製した試験体の寸法は4×4×12cmである。 なお,本論文では,打設底面を暴露面とし,暴露面以外 をエポキシ樹脂で被覆した。

2.3 浸漬法

外部溶液を蒸留水として浸漬法を行った。外部溶液は 二週間毎に全量交換した。その際,外部溶液中の Ca²⁺濃 度を測定した。また,浸漬期間は 56 週間とし,外部溶 液量は試験体の単位暴露面積あたり 100cm³/cm²とした。 図-1 に試験体の概要を示す。なお,浸漬法におけるイオ ン移動は拡散現象によると考えられる。

2.4 電気的手法

外部溶液を蒸留水として電気的手法を行った。単位暴 露面積あたりの付加電流は10A/m²の定電流密度とした。 電気的手法中に外部溶液を交換する際,浸漬法と同様に 外部溶液中の Ca²⁺濃度を測定した。浸漬法と同様に,外 部溶液量は試験体の単位暴露面積あたり 100cm³/cm² と した。図-2 に試験体の概要を示す。なお,電気的手法に おけるイオン移動は電気泳動により陰極側及び陽極側 に泳動するイオンは異なると考えられる。

本論文では、上記のモルタル試験体を用いて 56 週間 に亘り上記の浸漬法を行った。浸漬法による試験終了後、 同配合のモルタル試験体を用いて、56 週間の浸漬法によ り得られた累積の Ca²⁺溶脱量(1.12×10⁻²g/cm²)と同量の Ca²⁺溶脱量となるまで電気的手法を行った。通電中、継 続的に Ca²⁺溶脱量を測定した。このとき、総通電時間は 96.5 時間であり、通電開始から 26.5、49.5、96.5 時間経 過時点で外部溶液を全量交換した。さらに、所定の浸漬 法終了後の試験体及び電気的手法終了後の試験体を用 いて、所定の測定を行った。

3. 測定項目

50℃の水中で材齢が 56 日となるまでの封緘養生,浸 漬法及び電気的手法終了後,以下の項目に関する測定を 行った。本論文では,試験体を多量のアセトンに浸し, 浸した状態のままアスピレータにより1時間減圧し,水



和停止した。その後,それぞれの分析用にアスピレータ による乾燥を24時間実施した。

3.1 細孔径分布

モルタル中の 0.01~10µm の細孔径(直径)分布を水銀 圧入式ポロシメータにより測定した。水銀圧入式ポロシ メータには PASCAL140 及び PASCAL240((株)アムコ)を 用いた。なお、測定前に D-dry 乾燥を 24 時間実施した。 なお、本論文では、浸漬法による試験終了後に暴露面か ら 0~2, 2~4, 6~10, 15~25mm, 電気的手法による試 験終了後に暴露面から 0~2, 2~4, 6~10, 15~19, 21 ~23, 23~25mm の範囲の試料を切出し、水銀圧入式ポ ロシメータによる測定用に 0.5g 程度の試料を作製した。

既往の研究において,細孔量の累積曲線において,細 孔量が急激に増加する細孔径は連続する空隙の最小径 (闌細孔径)であると報告されている。本論文では, 闌細 孔径は細孔量が直線的に急増する部分のデータを最小 二乗法により得られる回帰式により算出した⁸⁾。なお, 図-3 に闌細孔径の算出方法を示す。すなわち,細孔量が 急増した後,直線的に増加する部分(図中の細孔径が A~ B の範囲)のみのデータを最小二乗法により得られる回 帰式により算出される闌細孔径(以下, 闌細孔径-I)及び細 孔量が急増してから直線的に増加する部分(図中の細孔



径が A~B'の範囲) 全てのデータを最小二乗法により得 られる回帰式により算出される闌細孔径(以下, 闌細孔径 -II)を算出した。これは, 上記のように, 闌細孔径とは連 続する空隙の最小径であることから, 最大細孔径が闌細 孔径に及ぼす影響を考慮し, 闌細孔径-I に加え闌細孔径 -II に関して検討した。なお, A 及び B の細孔径は全ての 測定データにおいて直線的に細孔量が増加する細孔径 であることを確認した。ここで, A は 0.02μm, B は 0.1μm, B'は任意の細孔径とした。

3.2 水銀圧入過程における履歴挙動の観察

(1) 水銀圧入過程

本論文では、加圧及び減圧過程は表-3に示す速度で行った。

(2) 履歴挙動の定量

水銀圧入過程における履歴挙動を定量的に評価する ことを目的とし,所定の加圧及び減圧により得られる曲 線(以下,加圧減圧曲線)が描く面積を算出した。加圧減 圧曲線の面積算出方法を図-4に示す。本論文では,孔径 0.0075μm~10μmの細孔について得られる加圧減圧曲線 の面積(mm⁴/g)を算出した。ここで,加圧減圧曲線の面積 は加圧曲線及び減圧曲線のそれぞれの一次補間多項式 を用いて台形公式により算出した。





4. 実験結果

4.1 細孔径分布及び閾細孔径

図-5(a) 及び(b) に浸漬法及び電気的手法により得ら れた細孔径分布を示す。これより,暴露面からの距離が 0~2mm の範囲(暴露面近傍)では,両者の細孔径分布は概 ね一致することが確認された。一方で,試験体内部及び 陽極近傍における細孔径分布は異なることが確認され た。特に,電気的手法における暴露面からの距離が 2~4, 6~10 及び 15~19mm の範囲(試験体内部)では,最大細孔 径及び総細孔量が小さい方へシフトすることが確認さ れた。また,電気的手法における暴露面からの距離が 21 ~25mm の範囲(陽極近傍)では,最大細孔径及び総細孔量 が大きい方へシフトすることが確認された。

図-6(a)及び(b)に浸漬法及び電気的手法により得られた細孔径分布(ヒストグラム)を示す。これより,暴露 面近傍ではCa(0H)2の溶脱に伴う1~数µm程度の空隙の 増加に関して両者は概ね一致することが確認された。し かしながら,試験体内部における電気的手法による0.03 ~0.1µm程度の空隙の減少及び陽極近傍における1µm程 度の空隙の増加が確認された。 図-7(a)及び(b)に浸漬法及び電気的手法により得られた細孔径分布における閾細孔径を示す。これより,暴露面近傍では,両者の閾細孔径は概ね一致することが確認された。一方で,試験体内部及び陽極近傍における閾細孔径は異なることが確認された。特に,試験体内部では電気的手法による閾細孔径は小さい方へシフトすることが確認された。また,陽極近傍では電気的手法による閾細孔径は大きい方へシフトすることが確認された。

上記において,空隙構造を細孔径分布及び閾細孔径に より評価した結果,電気的手法の試験体内部(暴露面から の距離が 2~4,6~10 及び 15~19mm の範囲)における空 隙の緻密化は,電気泳動によるイオンの移動に伴い,C₃S 及び C₂S の水和が進行し C-S-H 等の Ca 水和物が生成し たためであると推察された⁴⁾。また,電気的手法の陽極 近傍(暴露面からの距離が 21~25mm の範囲)における空 隙の粗大化は,エトリンガイトの生成に伴う針状の結晶 が生成したためであると推察された⁴⁾。一方で,細孔径 分布及び閾細孔径に関して,浸漬法及び電気的手法によ る暴露面近傍の値が一致することから,浸漬法及び電気 的手法の暴露面近傍(暴露面からの距離が 0~2mm の範



囲)における Ca 溶脱特性は一致することが確認された。 4.2 水銀圧入過程における履歴挙動

図-8 に浸漬法及び電気的手法により得られた加圧減 圧曲線を示す。これより、暴露面近傍(暴露面からの距 離が 0~2mm の範囲)における両者の加圧減圧曲線は概 ね一致することが確認された。一般的に、加圧曲線及び 減圧曲線の一致は総空隙量、連続空隙量及びインクボト ル型の不連続空隙量の一致を示していると考えられる。 すなわち、加圧曲線及び減圧曲線の一致は空隙構造及び 空隙の連続性の一致を示すと考えられる。一方で,試験 体内部及び陽極近傍(暴露面からの距離が 6~10,15~ 19mm 及び21~23mmの範囲)における浸漬法及び電気的 手法により得られた加圧減圧曲線は異なることが確認 された。図-9 に暴露面からの距離と加圧減圧曲線の面積 の関係を示す。これより,上記で確認された累積細孔量, 細孔径分布及び閾細孔径に差異に拘らず,浸漬法及び電 気的手法により得られた加圧減圧曲線の面積は全ての 範囲で概ね一致していることが確認された。これは,全



空隙量に対する連続空隙量とインクボトル型の不連続 空隙量の占める割合が,浸漬法及び電気的手法において 概ね一致しているためであると推察される。

上記において、空隙の連続性を水銀圧入過程における 加圧減圧曲線の面積により定量的に評価した結果、空隙 の連続性の観点から浸漬法及び電気的手法の暴露面近 傍における Ca 溶脱特性は一致することが確認された。 すなわち、Ca 溶脱現象に伴う拡散係数等の物質移動に関 する評価に関して,暴露面近傍(本論文の範囲内では,暴 露面からの距離が 0~2mm の範囲)において電気的手法 は浸漬法における Ca 溶脱現象を高い精度で再現するこ とが可能であることが推察された。一方で、試験体内部 における浸漬法及び電気的手法により得られた加圧減 圧曲線の差異に拘らず,加圧減圧曲線の面積は全ての範 一冊で概ね一致していることが確認された。これは、全空 隙量に対する連続空隙量とインクボトル型の不連続空 隙量の占める割合が、浸漬法及び電気的手法において概 ね一致しているためである推察された。しかしながら、 累積細孔量、細孔径分布及び閾細孔径の差異を踏まえ、 連続及び不連続空隙量の定量に関する検討が今後の課 題である。

5. おわりに

細孔径分布, 閾細孔径及び水銀圧入過程における履歴 挙動を加圧減圧曲線の面積により空隙の連続性を定量 的に評価し,空隙の連続性の観点から浸漬法及び電気的 手法における Ca 溶脱特性を把握することを本論文の目 的とした。その結果,暴露面近傍(本論文の範囲内では, 暴露面からの距離が 0~2mm の範囲)における細孔径分 布, 閾細孔径及び加圧減圧曲線の面積が一致することか ら,空隙の連続性の観点から浸漬法及び電気的手法にお ける Ca 溶脱特性が一致すると考えられた。また,Ca 溶 脱現象に伴う拡散係数等の物質移動に関する評価に関 して,上記の範囲において電気的手法は浸漬法を高い精 度で再現することが可能であることが推察された。

謝辞

本論文に関わる実験を遂行するにあたり、水銀圧入式 ポロシメータは東京工業大学大学院大門坂井研究室の ご厚意により使用させて頂きました。ここに記して感謝 の意を表します。

参考文献

- 日本コンクリート工学協会「コンクリートの長期耐 久性に関する研究委員会」報告書,2000
- 2) 山本武志,廣永道彦:セメント系人工バリアの長期 性能評価に関する各種溶脱試験法の適用性評価,電 力中央研究所報告,pp.1-24,2004
- 3) 大即信明,皆川浩,宮里心一,西田孝弘:100年に わたるコンクリートのカルシウム溶出による変質 の予測に関する実験的研究,土木学会論文集,No.676, pp.41-49,2001
- 4) 橋本勝文,斎藤豪,大即信明:モルタルの Ca 溶脱 特性に関する電気的手法を用いた実験的検討,セメ ント・コンクリート論文集, No.62, pp.405-410, 2008
- 5) 浅賀喜与志,青木幸二,加藤一樹,菊間勲:粒径を そろえた各種ポルトランドセメントの水和反応と 硬化体組織,セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.8-14, 2000
- 6) 吉田亮,岸利治:水銀圧入過程における内部空気泡の関与と水銀圧入の有効圧力範囲に関する研究,セメント・コンクリート論文集,No.60, pp.68-75, 2007
- 7) 斎藤豪,大即信明,橋本勝文,坂井悦郎:水銀圧入 式ポロシメータの加圧減圧履歴曲線を用いたモル タル供試体の空隙連続性評価の検討, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 2009(登載決定 済)
- 河野俊一,氏家勲:セメント硬化体の細孔径の透気 性による評価に関する研究,コンクリート工学年次 論文集, Vol.20, No.2, pp.745-750, 1998