

モルタルの Ca 溶脱に伴う空隙構造の変化が Cl<sup>-</sup>の拡散係数に及ぼす影響

東京工業大学大学院 学生会員 ○橋本 勝文  
 東京工業大学大学院 正会員 大即 信明  
 東京工業大学大学院 正会員 斎藤 豪

## 1. はじめに

放射性廃棄物のための処分施設において、セメント系材料及びベントナイトを人工バリア材料として使用することが検討されている。この場合、セメント系材料の Ca 溶脱に伴うセメント系材料自身の低拡散性能の低下及びベントナイトの低透水性能の低下が懸念されている。本研究では、人工バリアの長期健全性に関して、セメント系材料の Ca 溶脱に伴う低拡散性能の低下に着目した。このセメント系材料の拡散性能を評価する上で、Ca 溶脱に伴う空隙構造の変化及び微小領域における拡散性能を把握することが重要である。以上より、Ca 溶脱に伴うモルタルの空隙構造の変化が微小領域における拡散性能の低下に及ぼす影響を把握することを本研究の目的とした。なお、本研究では、モルタルの拡散性能として Cl<sup>-</sup>の拡散係数に着目した。

## 2. 実験概要

## (1) 使用材料及び配合

本研究では、セメントには普通ポルトランドセメント(密度: 3.16[g/cm<sup>3</sup>], 比表面積: 3320[cm<sup>2</sup>/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及び0.6とした。練混ぜ水には蒸留水を使用した。各試験体の配合を表2に示す。なお、50℃の環境中で材齢が56日となるまで封緘養生を行った。

## (2) 電気化学的促進試験(電気的手法)

本研究では、セメント系材料の Ca 溶脱に伴う劣化を再現することを目的として、電気的手法を用いた。電気的手法として、外部溶液に蒸留水を用いて電気化学的促進試験を行った。試験体に対する付加電流は 10A/m<sup>2</sup> の定電流とし、既往の手法<sup>1)</sup>を参照した。通電中、外部溶液は一週間に3回の頻度で全量交換した。なお、外部溶液量は単位暴露面積あたり 100ml/cm<sup>2</sup> とした。総通電時間は 1000 時間とした。

表1 普通ポルトランドセメントの化学成分

化学成分(質量%)				
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>
20.44	5.23	2.88	64.06	2.19

表2 配合

W/C	S/C	単位量(kg/m <sup>3</sup> )		
		W	C	S
0.6	1	554	923	923

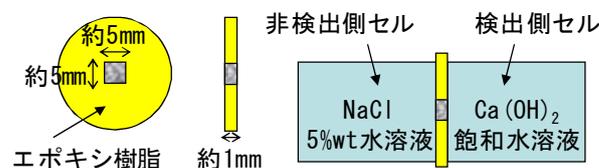


図1 微小拡散セル試験の概要

## (3) 細孔径分布の測定

所定の養生及び電気化学的促進試験終了後、細孔径分布を測定した。細孔径分布は水銀圧入式ポロシメータにより、0.01~10μmの細孔径空隙を測定した。劣化後の細孔径分布は、暴露面から垂直深さ方向に5mm間隔で試験片を採取し、アセトンを用いて水和停止した後に D-dry 乾燥を行った試料を用いて測定した。なお、所定の養生終了後の試験体における測定結果を初期値とした。

## (4) 見かけの拡散係数の測定

所定の養生及び電気化学的促進試験終了後、微小拡散セル試験<sup>2)</sup>により Cl<sup>-</sup>の見かけの拡散係数(以下、拡散係数)を測定した。微小拡散セル試験の概要を図1に示す。試験結果は、濃度変化が定常となるときに傾きを Cl<sup>-</sup>の濃度変化速度として計算した。その後、上記の濃度変化と単位時間及び単位面積あたりに移動するイオン量に関して Fick の拡散則を考慮し、Cl<sup>-</sup>の拡散係数を算出した。

キーワード Ca 溶脱, 電気化学的促進試験, 細孔径分布, 拡散係数

連絡先 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 S6-11 TEL 03-5734-2594

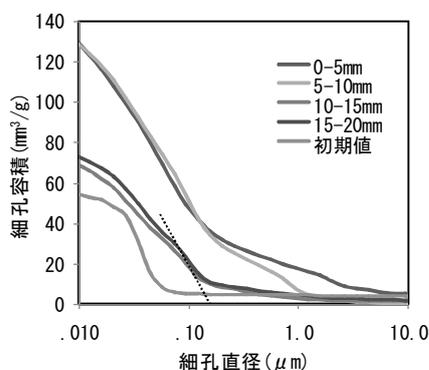


図2 細孔径分布(W/C : 0.43)

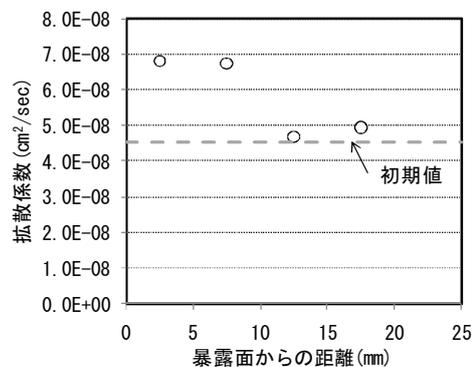


図4 暴露面からの距離と拡散係数の関係(W/C : 0.43)

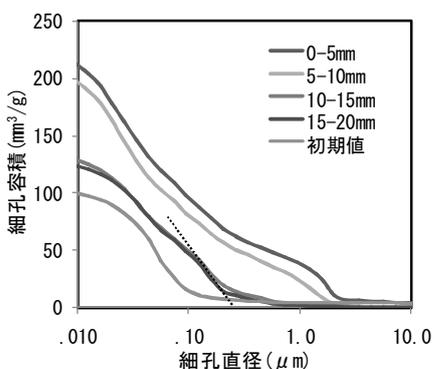


図3 細孔径分布(W/C : 0.6)

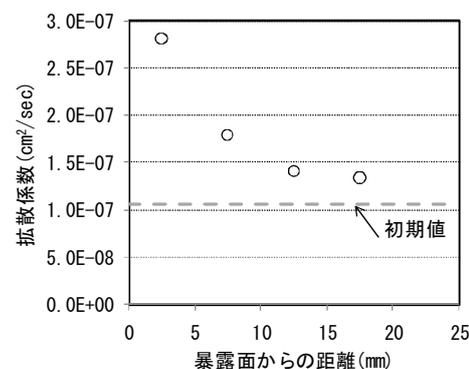


図5 暴露面からの距離と拡散係数の関係(W/C : 0.6)

### 3. 実験結果

図2及び図3に細孔径分布を示す。また、図4及び図5に暴露面からの距離と拡散係数の関係を示す。これより、暴露面から0~5mm及び5~10mmの領域に関して、総細孔容積が著しく増加すること及び最大細孔径が1 $\mu$ m以上までシフトすることが確認された。この場合、初期値と比較して拡散係数が2~3倍程度まで著しく増加することが確認された。上記の結果は、Ca溶脱に伴うC-S-Hの変質及びCa(OH)<sub>2</sub>の消失の影響であると考えられる。また、暴露面から10~15mm及び15~20mmの領域に関して、W/Cを0.43とした場合に0.1 $\mu$ m程度、W/Cを0.6とした場合に0.2 $\mu$ m程度まで最大細孔径がシフトすることが確認された。この場合、0.2 $\mu$ m程度までシフトした場合に拡散係数の僅かな増加が確認された。したがって、本研究の範囲内では、孔径0.2 $\mu$ m程度の空隙をしきい値として拡散係数に影響を及ぼすことが推察される。上記の細孔径が拡散係数に影響を及ぼすことは既往の知見<sup>3), 4)</sup>と一致する。なお、今後の課題として、細孔径分布に加えCa溶脱に伴う水和生成物の変質が拡散係数に及ぼす影響を検討する必要がある。

### 4. まとめ

拡散係数の著しい増加は、C-S-Hの変質及びCa(OH)<sub>2</sub>の消失の影響であると考えられた。また、本研究の範囲内では、孔径0.2 $\mu$ m程度の空隙をしきい値として拡散係数に影響を及ぼすことが推察された。

### 参考文献

- 1)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からのカルシウム溶脱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/V-51, pp.41-49, 2001.
- 2) Otsuki, N., Yodsudjai, W., Nishida, T. and Yamane, H.: New Test Methods for Measuring Strength and Chloride Ion Diffusion Coefficient of Minute Region in Concrete, *ACI Materials Journal*, Vol.101, No.2, pp. 146-153, 2004.
- 3)内川浩: 混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混和材の効果(その4), セメント・コンクリート, No.488, pp.33-48, 1987.
- 4)田野原孝之, 五十嵐 心一: セメント硬化体の物質透過性に及ぼす粗大毛細管空隙構造の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.823-828, 2005.