

大河津分水旧可動堰で 80 年使用されたコンクリート硬化体組織の変化

新潟大学	正会員	○斎藤 豪
新潟大学	正会員	佐伯 竜彦
株式会社 安藤・間	非会員	谷口 亮太
新潟大学大学院	正会員	菊地 道生

1. はじめに

放射性廃棄物処分場の人工バリアとして用いられるコンクリートには数千年から数万年レベルの長期耐久性が要求されているが、長期にわたって供用することでセメント水和物の変質し耐久性が低下することが問題となっている。そのため熱力学平衡や物質輸送の計算コードを用いたシミュレーションが行われているが、これらは短期間のデータに基づく解析であり、長期間自然環境中において供用されたコンクリート中のセメント水和物の変質を分析した実データが存在しないことが懸念されている。そこで大河津分水旧可動堰に着目し、80年にわたって供用されてきたコンクリートを分析することで長期間のセメント水和物の変質を評価することを目的とする。

本研究では、大河津分水旧可動堰から水中・干満・飛沫・気中部など様々な暴露環境から採取したコアを用い検討を行った。種々の暴露環境ごとに、また構造物表面から内部方向への深度ごとに水和物の種類と量、空隙率および各種物性の測定を行い、併せて水和開始から80年後の水和機構の検討を行った。これらのデータに基づき、短期間暴露では検討が困難なカルシウム溶脱現象などによる水和物の変質と、各種性能に及ぼす影響について検討するとともに、長期劣化予測手法の妥当性の検証に用いるデータとすることを目的とした。

2. 実験概要

2.1 骨材分離試験

粉末 X 線回折および熱分析において測定試料中に骨材が含まれていると、骨材の影響を受け水和物の定量精度が低下する。そこで、本研究を進めるにあたり各測定手法の精度の向上を目的とした骨材分離手法の確立を行った。コンクリート供試体を粗砕し粗骨材を除去した後、試料の粉碎を行い、目開き 90 μ m のふるいを通過させた。その後、ふるいを通過した試料を密度 2.56g/ml のブロモホルムと密度 0.8g/ml のエタノールを混合した密度 2.3g/ml 程度の重液によってセメント水和物（浮遊分）と骨材、未反応セメント・結合材（沈殿分）に分離した。粉末 X 線回折により、浮遊分試料において骨材に由来する α -石英が極微量であることを確認した。

2.2 検討項目

(a)相組成および空隙構造

粉末 X 線回折/Rietveld 解析と熱分析により各種水和物の変質を評価した。骨材分離試験により得られた試料を用い、浮遊分試料の組成を定量した。コア表面からの深度ごとに組成を比較することで水和物の変質を評価し、ケイ酸カルシウム水和物、水酸化カルシウム、エトリンライト、モノサルフェート、カルシウムアルミネート系水和物量を表面付近と深部で比較することでカルシウム溶脱現象の評価を行った。またアルキメデス法により毛細管空隙量とゲル空隙量および、これらの合計である全空隙量の測定を行った。コアを表面からの深度ごとに 1cm 厚に切断し粗砕した小片を用いた。コア表面から構造物内部の深度方向に測定を行い、各種水和物の相組成が空隙構造に及ぼす影響を評価した。

(c)²⁹Si-NMR による水和物の変質解析

カルシウムの溶脱により、セメント水和物の主要成分である C-S-H ゲルが変質する。これらゲルを構成しているシリケートイオンの重合度を測定し表面付近水和物の変質を評価することを目的として固体 ²⁹Si-固体核磁気共鳴装置による分析を行った。

(d)EPMA による元素マッピング

コア断面の各種元素の分布状態と、酸化カルシウムと二酸化ケイ素の比を視覚的に把握するために EPMA マッピングを行った。

3. 結果と考察

3.1 硬化体組成の変化と空隙構造との関係

図 1 に堰水中部の水和物の量と各種空隙率を示す。堰表面部では水酸化カルシウムが完全に溶解し、残存していない結果となった。また、水酸化カルシウムが 3~4cm の深さから堰表面方向に向けて急激に減少していることがわかった。このことから、カルシウム溶脱が深さ 3cm 程度まで進んでいると考えられる。また、堰表面方向の全空隙量(毛細管空隙量とゲル空隙量の和)の増加に伴い水酸化カルシウム量が減少しているため、全空隙量と水酸化カルシウム量には相関関係があることがわかった。

空隙構造に関しては、堰表面において毛細管空隙が粗

キーワード

カルシウム溶脱、水酸化カルシウム、毛細管空隙率、ゲル空隙率、80 年水和後の相組成

連絡先

〒950-2102 新潟市西区五十嵐 2 の町 8050 番地 新潟大学工学部建設学科 TEL 025-262-7279

大になり、一方でゲル空隙が深部と比較して少ない結果となった。これは (1) 水酸化カルシウムが溶解したこと、(2) C-S-H が溶解したこと、(3) 水流によりコンクリート構成成分が流失したこと の 3 つの要因により毛細管空隙が粗大化したと考察した。また、図 2 に堰表面部分の ^{29}Si -NMR スペクトルを示す。通常の水和によって生成するセメント水和物中の C-S-H は Q_2 ピークを主に持つが、本分析結果では Q_3, Q_4 ピークが卓越していた。これより、堰表面では C-S-H が溶解および分解することでシリケート鎖の重合が進み、 Q_3, Q_4 ピークを主に持つシリカゲルに変化している¹⁾ことがわかった。

3.2 80 年にわたる硬化体組織の変化と水和機構

表 1 に水中部の堰表面から深さ 19~20cm の箇所のセメントペーストの相組成を示す。組成を定量するにあたり、重液分離により得られた浮遊分試料だけでなく、沈殿分試料も対象に XRD/Rietveld 解析を行い定量した。表 1 より、組成中にはクリンカーの未反応分が残存していた。 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ は C_2S の一種であり、大河津分水旧可動堰建設当時のセメント製造ではクリンカー焼成温度が現在よりも低かったため含有していたものと考えられる。 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ は今日の超高耐久コンクリートの研究でも注目される高耐久材料であり²⁾、図らずとも高耐久性能を有する材料選定が成されていたといえる。また、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の炭酸化によって、通常のコンクリートの炭酸化ではあまり生成しないバテライトの生成が多く見られた³⁾。また現在のセメントペーストの組成と比較すると、水酸化カルシウム量は少ない結果となったが、これは当時のコンクリート中の単位セメント量が現在よりも少なかったこと、クリンカー焼成温度が低く低エーライト・高ビーライトのセメント組成であったことが水酸化カルシウム量を減じさせたと考察したが、今後さらなる精査が必要である。

4. まとめ

80 年にわたる供用期間における水酸化カルシウムの溶脱深度、空隙量の変化、水酸化カルシウム量と空隙量の相関や、表面部におけるシリケート鎖の重合、二次生成物による空隙の充填、堰表面から内部にかけての相組成の変化が本研究により明らかとなった。

【謝辞】

本研究は、国土交通省北陸地方整備局信濃川河川事務所の委託を受けて組織した土木学会・大河津可動堰記録保存検討委員会(委員長：丸山久一 長岡技術科学大学教授)の成果の一部である。また(財)電力中央研究所の湊大輔氏には ^{29}Si -NMR 測定のご協力をいただいた。ここに付記して謝意を表す。

【参考文献】

1) 半井健一郎, 石田哲也, 前川宏一, 中根理史: セメ

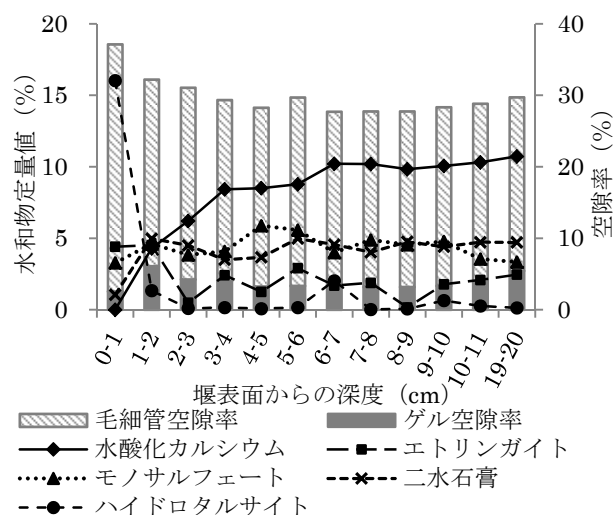


図 1 水中部各種水和物量と空隙量の比較

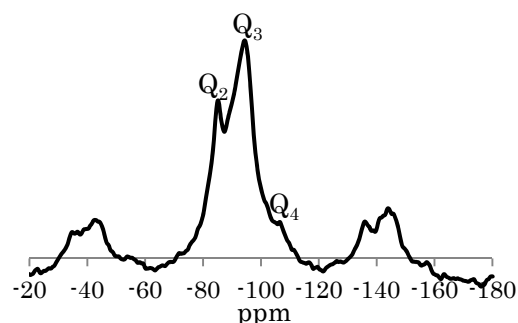


図 2 水中部堰表面の ^{29}Si -NMR スペクトル

表 1 水中部 19~20cm の相組成

定量物	定量値(%)	定量物	定量値(%)
C_3S	1.51	Hydrogarnet	6.51
C_2S	1.99	Hydrotalcite	3.91
C_3A	0.00	AFt	2.52
C_4AF	1.07	AFm	2.50
$\gamma\text{-C}_2\text{S}$	3.70	Gypsum	1.41
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5.62	Hauyne	2.62
CaCO_3	5.08	C-S-H	57.33
Vaterite	4.23	Total	100 %

ント系多孔体の水和組織形成とイオン平衡を考慮した強相関カルシウム溶脱連成解析, 土木学会論文集土木学会論文集 No.802/V-69, pp.79-96, 2005.

- 2) 渡邊 賢三, 横関 康祐, 澤 良一, 坂田 昇: $\gamma\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を用いたコンクリートの力学特性と耐久性能, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, 2005.
- 3) 斎藤豪, 坂井悦郎, 渡邊賢三, 盛岡実, 大即信明: $\gamma\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有ケイ酸カルシウム水和物固化体の炭酸化反応とバテライトの生成機構, J. Soc. Inorganic. Materials, Vol.15, No.336, pp.284- 292, 2008.