

侵食成分によるセメントの水和生成物の変質調査 への電気化学的促進手法の適用性

齊藤裕司¹・中根 淳²・辻 幸和³・藤原 愛⁴

¹正会員 工修 (株)大林組 技術研究所 建築第二研究室主任研究員 (〒204 東京都清瀬市下清戸4-640)

²正会員 工修 (株)大林組 技術研究所 建築第二研究室室長 (〒204 東京都清瀬市下清戸4-640)

³正会員 工博 群馬大学教授 工学部建設工学科 (〒376 群馬県桐生市天神町1-5-1)

⁴工修 (財)原子力環境整備センター 研究第二部 (〒105 東京都港区虎ノ門2-8-15)

電気化学的手法は、水と接しているコンクリートからセメントの水和生成物が溶解することによって変質していく挙動を促進するのに有効である。本報告は、コンクリートに対して有害な侵食成分を微量含む溶液中におけるコンクリートの変質を促進する手法としての利用を意図したものである。すなわち、侵食成分として塩化物イオン、硫酸イオンおよび炭酸イオンを取り上げ、それらを微量含む溶液を使用したモルタル試験体による変質促進試験を行なった。そして、Ca溶出量と水和組織の変質状態の調査結果から、電気化学的手法が、これら溶液による変質挙動を促進する試験方法として利用できる可能性を示した。

Key Words : acceleration test method, deterioration, cement hydration product, chemical attack

1. まえがき

地下水と長期間接することになるコンクリート構造物には、優れた耐久性が要求される場合がある。例えば、放射性廃棄物処分施設では、長期間に及ぶ変質挙動の予測が求められている。処分施設は、地中に建設される予定で検討が進められており、地下水と接する可能性が非常に高い。処分施設は、でき得る限り長期間使用できるようにするため、劣化外力を小さくする観点から、地下水中のコンクリートに対して有害な成分がほとんどないか、できるだけ少量である場所に建設されると考えられる。したがって、対象となるコンクリートの変質機構としては、セメントの水和生成物が水にごくわずかずつ溶解していくことによる変質、および地下水中に微量含まれているコンクリートに対して有害な侵食成分(例えばCl⁻やSO₄²⁻など)による変質の二つが挙げられる。筆者等は、セメントの水和生成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方法として、水に接している試験体の両側に直流の電位勾配を与えて、陰極側へのCa²⁺イオンの移動速度を速める電気化学的手法の適用性を検討し、その有効性を明らかにしてきた^{1) 2)}。

一方、侵食成分による変質は、コンクリートと接している水に含まれている侵食成分が、コンクリート内部に浸透していくことによって生ずる。そこで、その変質挙動の調査には、侵食成分を含む溶液中に試験体を浸せきする方法がよく用いられる。規格化されている試験方法の一つであるモルタル等の化学抵抗試験方法 (ASTM C267-82) では、構造物がおかれる環境に近い条件で試験するように規定されており、侵食成分を微量含むような深部地下水を対象とした試験では、非常に長期間を要することになる。そこで、促進のために溶液の濃度や温度を高くする方法が用いられる。高濃度の溶液を使用する同様の試験方法としては、JIS原案;コンクリートの溶液浸せきによる耐薬品性試験方法(案)が挙げられる。しかし、この方法では、促進程度が必ずしも十分でなかったり、濃度によっては必ずしも実際と同じ変質を示さないともいわれており³⁾、希薄な溶液に対する有効な促進試験方法はこれまで用いられていない。

ここで、対象とする侵食成分が負に帯電している点に着目すると、筆者らが、セメントの水和生成物の溶解を促進する試験方法として検討を進めている電気化学的手法は、侵食成分を含む溶液を陰極側溶

液に使用することによって、侵食成分のコンクリート試験体中への浸透を促進することが可能と推察される。この手法の有効性が明らかになれば、希薄な溶液中で長期間にわたって徐々に変質していく挙動を促進する新しい試験方法が提供できることになる。

なお、同じ原理に着目した類似の耐久性に関連した試験方法として、AASHTO T 277-83 (コンクリートへの塩化物イオンの浸透促進試験)がある。この試験方法では、一定濃度の塩化物イオンを含む溶液中に浸せきした試験体に、約12V/cmの電位勾配を与えて、6時間に流れる電氣量を測定した結果を比較して、塩化物イオンの浸透しやすさを判定する。その試験方法に比べて、この促進手法は、各種の侵食成分を対象としていること、構造物が置かれる実環境に近い濃度の溶液を使用すること、および水和組織の変質状態を調査するなどの特長を有している。

2. 侵食成分による水和組織の変質機構と本手法による変質の促進

既往の研究成果⁴⁾によれば、本試験で対象とした侵食成分 (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) による水和組織の変質機構には、以下のような二段階が考えられる。

第一段階: 侵食成分が、細孔溶液中を拡散することによって水和組織内部へ浸透していき、セメントの水和生成物や未水和物と反応して変質鉱物を生成する。その際、変質鉱物が体積膨張する場合は、その膨張力で水和組織を破壊する。ここで対象とした侵食成分の場合、その特徴的な変質鉱物として、 Cl^- の場合はフリーデル氏塩、 SO_4^{2-} の場合はエトリンガイト、 HCO_3^- の場合は炭酸カルシウムなどが挙げられる。

第二段階: 生成した変質鉱物やセメントの水和生成物が細孔溶液中に溶解し、侵食成分を含まない場合の水和生成物の溶解現象と同じメカニズム、すなわち、これら鉱物と平衡状態にある細孔溶液中の Ca^{2+} イオンや OH^- イオンが濃度勾配を駆動力として外部に向かって徐々に拡散していくメカニズムにより変質していく。

上記の変質機構では、侵食成分による変質速度は、侵食成分の水和組織内部への浸透速度と、生成した変質鉱物の溶解のしやすさ、言い換えると変質現象に関連する各イオンの水和組織内での移動のしやすさによって影響されると考えられる。

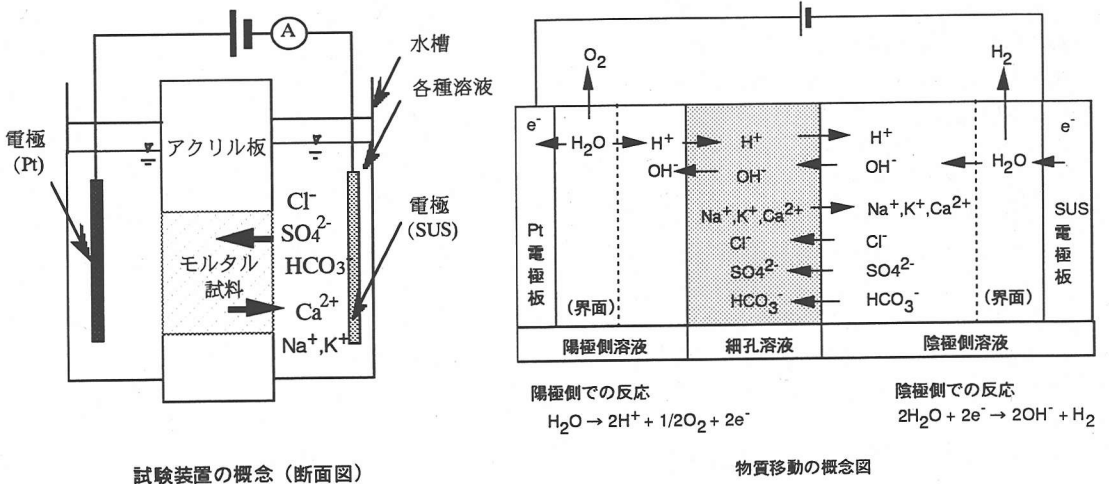
ここで、対象としている各侵食成分が、いずれも

負に帯電しているイオンである点に着目すると、これらイオンの移動速度は、直流の電位勾配を与えることによって加速できると考えられる。また、これら侵食成分は、コンクリートと接している外部の水から供給されることになる。そこで、筆者らがセメントの水和生成物の溶解を促進する試験方法として検討を進めてきた電気化学的手法において、これら侵食成分を含む溶液を陰極側溶液として使用することによって、これら成分のコンクリート試験体中への浸透を促進できると推察される。また、その後には生ずる変質鉱物や水和生成物の溶解による変質は、既に報告した結果¹⁾²⁾からも、促進が可能と判断できる。

上記の考え方に基づいて行った促進試験の概念図と、促進試験時の物質移動の概念図を図-1に示す。水に接するコンクリートを模擬するため、ホルダーに埋め込んだ試験体の両側に水槽を設置し、水槽内の電極を介して試験体に直流の電位勾配を与えてイオンの移動を速める。その際、外部の水を模擬した陰極側溶液に侵食成分を含む溶液を使用すると、これら侵食成分は陰イオンであるため陽極側に、言い換えると試験体内部への移動が速められる。また、試験体の細孔溶液中に存在する Ca^{2+} イオンが、外部の水を模擬した陰極側溶液中に移動してくるので、セメントの水和生成物の溶解現象を促進することになる。このようにして、侵食成分による変質を促進することになる。

本試験装置では、陽イオンは陰極側に向かって移動し、陰イオンは陽極側に向かって移動し、イオン種ごとにその移動する方向は一方向となる。したがって、実際に生じる溶解現象では、溶解によって生じた細孔溶液中の Ca^{2+} イオンと OH^- イオンの両方が外部に向かって同じ方向に移動していくと考えられるので、本試験装置での OH^- イオンの移動方向は、実際とは逆になる。しかし、移動方向の相違によって水和生成物の溶解反応そのものが変わるわけではないので、この相違が変質機構を変えることにはならないと考えられる。

また、本装置による促進試験では、両極側の電極界面において水の電気分解が生じ、陰極側では OH^- イオンが、陽極側では H^+ イオンが生成し、それらは互いに、反対側の電極に向かって移動する。この事象も、実際の水和生成物の変質と溶解では生じないが、この事象が侵食成分の移動や水和生成物の溶解現象を全く違ったものにしてしまうとは考えにくく、イオンの移動効率や、pH 雰囲気の違いによる溶解度などに少し影響するものと考えられる。



図一 1 試験装置と物質移動の概念図

なお、当然のことながら、試験体に直流の電位勾配を与えるこの試験装置では、電気回路が形成されてイオンの移動に伴う電流が流れることになる。

3. 試験方法

(1) 試験体

試験体は普通ポルトランドセメント、豊浦産の標準砂を質量比で1:2に混合し、水セメント比は65%としたモルタルを作製し、直径が2cmで、長さが10cmの円柱状モールドに詰め、4週間標準水中養生を行った。この試験体は、内径が6cmの穴をあけた、厚さが10cmのアクリル板中にシリコン系の樹脂で埋め込んで使用した。なお、モルタルのフロー値は約250mmであった。

(2) 使用した溶液

陰極側に使用した溶液は、塩化物イオンを300mg/l、硫酸イオンを100mg/l、炭酸イオンを15mg/l含む地下水を模擬した混合溶液と、それぞれの単独溶液の合計4種類とした。これら溶液の濃度は、深部地下水の分析結果⁹⁾を参考にして決め、いずれも市販の特級試薬のナトリウム塩を用いて作製した。また、比較用にイオン交換水も用いた。なお、陽極側には、イオン交換水を用いた。

(3) 変質促進試験

図一1の概念図に示したように、モルタル試験体を埋め込んだアクリル板の両側に、約1リットルの溶液が入る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。本試験、特に炭酸イオンの試験では、溶液と外気との遮断が必要となる。しかし、本試験では、水の電気分解によってごく少量ながら両極側の電極表面でO₂とH₂ガスが発生するので、容器の上部に直径3mmのガス抜き管を設けた。電位勾配(電位/電極間距離)が10V/cmとなるように、電圧は120Vとし、試験期間は約2カ月とした。試験期間中に流れる電流量は電流計で測定した。試験開始当初は数mAを示し、試験終了時には2~3mAまで変化していた。

また、本試験のように水和生成物の変質や溶解のような化学反応は温度の影響を強く受ける。そこで、本試験は、25±2℃に設定した室内で行った。また、試験に伴う温度上昇も懸念されたので、陰極側溶液中に熱電対を設置し、室温とともに溶液の温度変化を3時間毎に監視した。その結果によれば、試験期間中の陰極側溶液の温度変動は、室温の変動とほとんど同じで、一時的に2℃ほどの温度変化が認められたが、ほとんどは25±1.5℃であった。

(4) 調査項目と方法

Caの溶出量を調査するため、試験開始から1週間に1回の割合で、両極側の水を全量交換し、陰極側溶液のCa²⁺イオン濃度を原子吸光度法で測定した。溶液を交換する期間によってCa溶出量が変化する懸念がある。本試験方法で得られるCa溶出量は、電位勾配を与えることによるイオンの移動と拡散によるイオンの移動との合計量と考えられるので、溶液を交換する時期の相違は拡散による分に影響する

ことが考えられる。しかし、既に報告⁹⁾したように、電位勾配を与えた場合の溶出速度は与えない場合に比べて約60倍と大きいため、溶液の交換時期の相違による影響度合いは小さいと判断される。また、参考までに陰極側溶液中のK⁺イオン濃度を原子吸光度法で、侵食成分の濃度を化学分析法で、それぞれ測定した。次に、水和組織の変質状態を調べるため、約2カ月の試験期間後に試験体を取り出し、水和組織の状態を目視観察した。目視で識別した変質の状態に応じて、陰極側表面から10~20mm間隔で試料を分割し、鈴木ほか⁹⁾が提案した方法⁹⁾を適用し、セメントの水和生成物と変質鉱物の種類をX線回折法で調べた。

変質に伴う水和組織の微細構造の変化を調べるため、直径3nm~60μmまでの範囲の総細孔量と細孔径分布を水銀圧入法で測定した。また、空中での質量と水中での質量、ならびに105℃で24時間乾燥した後の質量をそれぞれ測定し、単位容積質量と含水率を次式から算出した。

$$\text{単位容積質量} = \frac{\text{(空中での質量)}}{\text{(空中での質量 - 水中での質量)}}$$

$$\text{含水率} = \frac{\text{(空中での質量 - 乾燥後の質量)}}{\text{(乾燥後の質量)}} \times 100(\%)$$

4. 水和生成物を構成する成分の溶出

(1) Caの溶出

試験開始から約2カ月間に溶出したCa量の経時的な累積曲線を、図-2に示す。溶出したCa量は試験体の単位容積当たりの溶出量として示している。Ca溶出量の経時的な変化の割合は、溶液の種類によってやや異なった。イオン交換水の場合には、経過日数に伴って、1週間当たりのCa溶出量は徐々に減少した。塩化物イオンの溶液の場合には、試験開始から48日までは、1週間当たりのCa溶出量はほぼ一定であり、それ以降は徐々に減少した。したがって、試験開始から48日までは、Ca溶出量の累積値は、経過日数に伴ってほぼ比例的に増加した。硫酸イオンの溶液と混合溶液の場合には、1週間当たりのCa溶出量はほぼ一定であり、Ca溶出量は、経過日数に伴ってほぼ比例的に増加した。これらに対して炭酸イオンの溶液の場合には、試験開始から7日以降の1週間当たりのCa溶出量は著しく減少した。

上記の結果、64日経過後のCa溶出量をイオン交

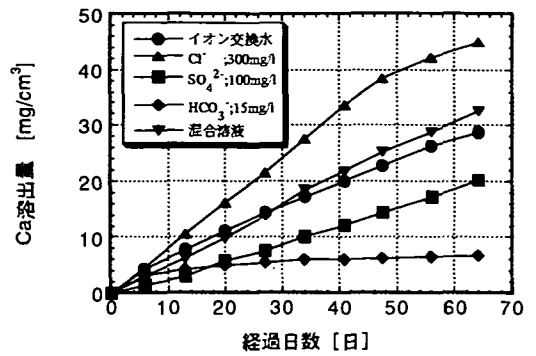


図-2 Ca溶出量の経時変化

換水の場合と比較すると、地下水を模擬した混合溶液では約12%多く、塩化物イオンの溶液では約45%多い。一方、硫酸イオンの溶液では約30%少なく、炭酸イオンの溶液では約80%も少ない。

溶液の種類ごとにCa溶出量が異なったこの結果は、各溶液に含まれる侵食成分の移動のしやすさ、各侵食成分とセメントの水和生成物との反応速度および反応生成物の溶解のし易さなどを反映したものと推察される。その詳細な解析は今後の課題であるが、本試験で得られた結果の一部は、以下のように考察できる。

塩化物イオンの溶液で、Ca溶出量が増えた理由の一つには、侵入した塩化物イオンの一部はフリーデル氏塩として固定されるものの、一部はCa(OH)₂と反応し、水和組織を多孔質化させたこと⁹⁾が考えられる。硫酸イオンの溶液で、Ca溶出量が減少した理由の一つには、5.で後述するように、Ca(OH)₂の溶解機構がやや異なり、変質した部分のCa(OH)₂の溶解が完全に生じていないことが挙げられる。炭酸イオンの溶液で著しく少なかった理由は、5.で後述するように、陰極側表面に溶解度の小さな炭酸カルシウムの緻密な層が析出しており、これが炭酸イオンやCa²⁺イオンの移動を抑制したものと考えられる。また、イオン交換水と比べて約12%多い結果となった混合溶液では、各イオン種の相互作用をも含めた結果であり、今回の結果からだけでは十分な解析が出来ず、その解析は今後の課題である。

上記のように、溶液の種類によってCaの溶出速度とそれを反映したCa溶出量とが、イオン交換水に比べて異なったこれらの結果から、本手法は、微量の侵食成分を含む溶液中で、セメントの水和生成物に変質していく挙動に及ぼす侵食成分の影響を検討するための試験方法として利用することが可能であると判断される。

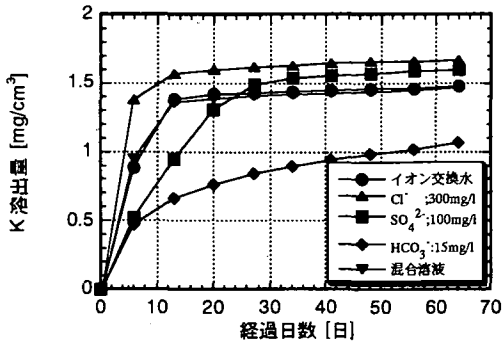


図-3 K溶出量の経時変化

(2) カリウム (K) の溶出

陰極側溶液に溶出したK量の経時変化を、図-3に示す。K溶出量もCa溶出量と同様に、試験体の単位容積当たりの溶出量として表示している。水和組織中に含まれる主なアルカリ金属は、NaとKの二種類であるが、本試験では、陰極側溶液にNa塩を用いて作製した溶液を使用したため、Kだけを測定対象とした。炭酸イオンの溶液の場合を除いて、試験開始から64日までに溶出したK量は約1.5~1.7 mg/cm³と、各溶液ともイオン交換水の場合と類似している。しかし、溶出量が頭打ちになるまでの期間は、溶液の種類によってやや異なり、塩化物イオンの溶液と混合溶液では12日となり、イオン交換水の場合と類似していたが、硫酸イオンの溶液では28日と、やや遅くなる傾向が認められた。一方、炭酸イオンの溶液の場合には約1.1 mg/cm³であり、イオン交換水に比べて約65%と少なく、64日経過した時点でも徐々に溶出している。この結果は、(1)で説明したCa溶出量の経時変化とも対応している。

(3) 侵食成分の浸透量

試験期間中に、各侵食成分が陰極側溶液からモルタル試験体中に浸透していく割合を把握するため、1週間に1回の割合で回収した陰極側溶液中の侵食成分の濃度を測定した。1週間経過後の各侵食成分の濃度は、塩化物イオンでは80~118 mg/l、硫酸イオンでは21~31 mg/lとなり、1日当たりの浸透量は、それぞれ26~31.4 mg、9.9~11.3 mgと、塩化物イオンが硫酸イオンに比べて約3倍大きかった。無限希釈の場合における塩化物イオンと硫酸イオンの移動度は、両イオンとも $6.8 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}^6$ と同じであるため、上記の違いは、使用した溶液の濃度差によるためと推定される。

なお、炭酸イオンの結果は、浸透量が少なかった

たことと、溶液と外気との遮断が十分でなかったため、当初濃度より増加していた結果も得られたため、ここでは省略した。

5. 試験体の変質状態

(1) 目視調査

約2カ月間、変質を促進させた試験後の各試験体の断面を写真-1に示す。イオン交換水、塩化物イオンおよび炭酸イオンの溶液の場合は、変質状態を見やすくするため、変質部分を含む試験体の一部を切り出し、水槽に接している面に対して垂直な断面を拡大して示している。

変質状態は、硫酸イオンを含まない場合と含む場合の2種類に大別された。硫酸イオンを含まない場合には、イオン交換水の場合と同様に、目視によって組織の状態が明確に識別でき、組織が粗になっていると判定される部分が、陰極側に存在した。組織が粗となり、変質していると推察された範囲は、溶液の種類によって異なり、イオン交換水では20 mm、塩化物イオンを含む場合では24 mm、炭酸イオンを含む場合では8 mmとなった。一方、硫酸イオンの溶液や混合溶液の場合には、試験体に膨張した形跡が認められ、細かく割れている部分が存在した。その範囲は、硫酸イオンの溶液の場合には、陰極側表面から10 mm位置より約45 mmまでで、混合溶液では、陰極側表面から10 mm位置より約40 mmまでであった。また、炭酸イオンの溶液の場合には、陰極側表面に、約0.3 mmの厚さで炭酸カルシウムの緻密な層が析出していた。

(2) 鉱物の構成

各溶液ごとに、試験体の内部にどのような鉱物が存在しているかを、X線回折法によって調べた。その結果の一覧を、表-1に示す。また、測定例として混合溶液を用いた場合のX線回折図を、図-4に例示する。塩化物イオンを含まない溶液の場合、目視では変質していないと判断された部分には、Ca(OH)₂とC-S-Hが認められ、この部分は変質していないと判断された。しかし、塩化物イオンを含む溶液の場合には、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、炭酸イオンの溶液の場合には、少量のCaCO₃も認められた。硫酸イオンを含む溶液の場合、膨張していた部分にはC-S-Hの他に、ごく少量のCa(OH)₂も認められたが、膨張の原因に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。ごく少量のCa(OH)₂

陰極側

陽極側

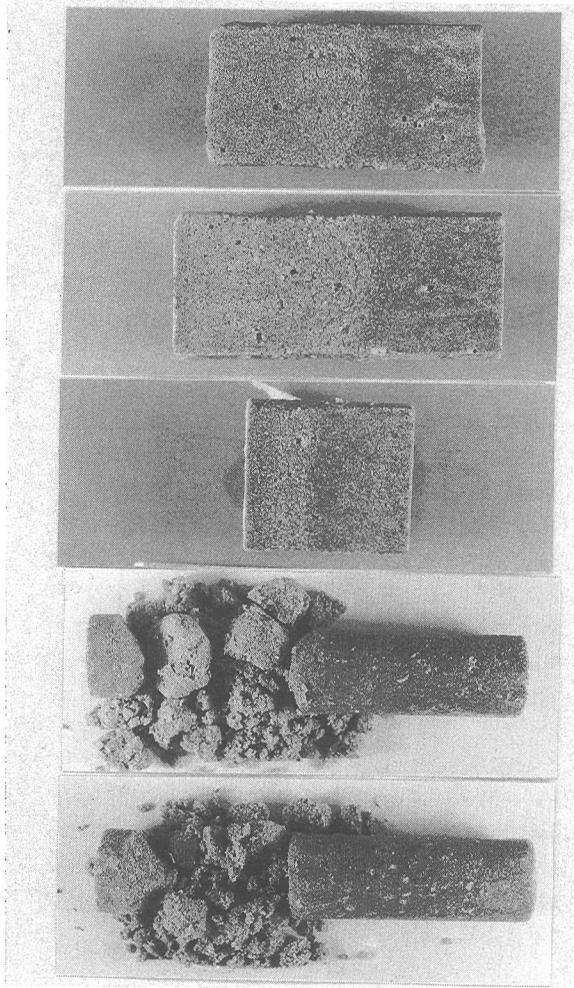


写真-1 試験体の変質状態

が認められたこと理由は明らかでないが、変質範囲が大きいこと、ならびにこの部分が膨張していたことから、以下のように考察できる。

Ca(OH)₂が認められなかったイオン交換水や塩化物イオンの場合は、Ca(OH)₂の溶解が変質境界という面で生じ、Ca(OH)₂が溶解し終わった境界が徐々に内部に向かって進行していく。一方、硫酸イオンを含む場合のようにCa(OH)₂が少量認められた場合は、エトリンガイトの生成に伴って膨張とひび割れがある領域内で生じ、その領域内でCa(OH)₂が溶解するため、この試験期間では完全に溶解しきれなかったためと推察される。また、塩化物イオンを含む溶液では、フリーデル氏塩の存在

表-1 水和鉱物と変質鉱物の一覧

	0	20	40	60	80	100	mm
	陰極側		陽極側				
イオン交換水	C-S-H		C-S-H CH				
塩化物イオン 300 mg/l	C-S-H	C-S-H CH	F-salt (少量)		C-S-H CH	F-salt	
硫酸イオン 100 mg/l	C-S-H	C-S-H CH (少量)			C-S-H CH		
炭酸イオン 15 mg/l	C-S-H CH (少量) CC			C-S-H CH			
混合溶液	C-S-H	C-S-H CH (極少量)			C-S-H CH F-salt		
備考	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's Salt CC ; CaCO_3						

CH ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$

C-S-H ; $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

F-Salt ; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

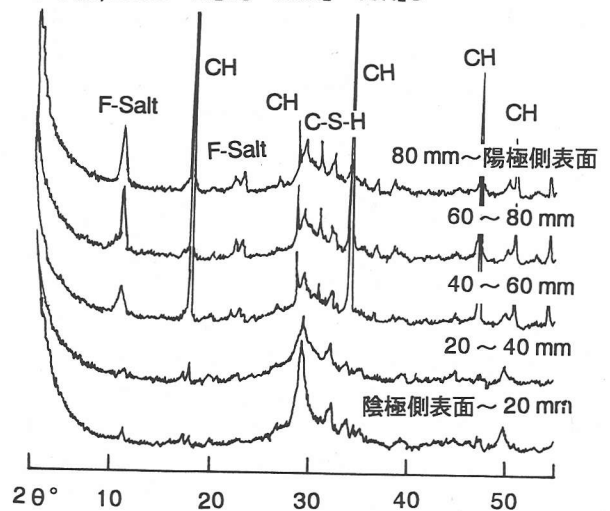


図-4 X線回折図(例);混合溶液の場合

が、硫酸イオンを含む溶液ではエトリンガイトの存在が、それぞれ確認出来なかった理由の一つは、一

表-2 単位容積質量, 含水率, 総細孔量の測定結果

分析試料		単位容積質量 [g/cm ³]	含水率 [%]	総細孔量 [ml/g]	変質範囲* [mm]
イオン 交換水	陰極側表面 ~20mm	1.97	23.4	0.178	20
	20 mm~35 mm	2.11	15.4	0.118	
	35 mm~45 mm	2.13	13.9	0.115	
塩化物イオン 300 mg/l	陰極側表面~15 mm	1.99	22.3	0.188	24
	15 mm~24 mm	2.01	22.5	0.192	
	24 mm~45 mm	2.15	14.4	0.124	
	45 mm~60 mm	2.14	13.8	0.115	
炭酸イオン 15 mg/l	陰極側表面 ~ 8 mm	1.98	22.8	0.185	8
	8 mm ~20 mm	2.14	13.5	0.112	
	20 mm~35 mm	2.14	12.7	0.115	
硫酸イオン 100 mg/l	陰極側表面 ~10 mm	2.01	20.8	0.175	45
	10 mm~45 mm	1.66	41.7	0.214	
	45 mm~60 mm	2.05	18.0	0.135	
	60 mm~80 mm	2.12	13.1	0.119	
混合溶液	陰極側表面~20 mm	1.96	21.2	0.203	40
	20 mm~40 mm	1.77	38.7	0.215	
	40 mm~60 mm	2.08	19.5	0.134	
	60 mm~80 mm	2.14	13.1	0.115	

*; 目視によって, 試験体に膨張した形跡が認められた部分や, 水和組織が粗になっていると判定された陰極側表面からの距離

度生成した後に溶解したものと考えられる。フリーデル氏塩とエトリンガイトの溶解度は, それぞれ約 0.01g/100g 水⁹⁾, 約 0.013g/100g 水¹⁰⁾ と Ca(OH)₂ の溶解度に比べて約 1/10 程度と小さいものの, 総量が少ないため, 生成後に溶解してしまったことが考えられる。

上記のように, 硫酸イオンを含む溶液の場合において, 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, 各溶液に含まれている侵食成分ごとに, 特有の変質鉱物が生成しており, これらは 2. で前述した, 第一段階の変質が生じていることを示す結果となっている。また, 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たものの, Ca(OH)₂ および一度は生成したと考えられる変質鉱物は, CaCO₃ を除いて認められず, この部分では, 両者とも既に溶解していることを示している。この結果は, 2. で述べた侵食成分による水和組織の第二段階の変質を再現しているものと判断される。なお, 変質部で CaCO₃ が認められた理由は, 炭酸イオンの場合は, 他のイオン種に比べて Ca²⁺ イオンの移動速度が小さかったため, CaCO₃ の一部が残存していたものと考えられる。

6. 単位容積質量, 含水率および総細孔量

約 2 カ月間, 変質を促進させた試験体について, 変質状態に応じて, 陰極側から 10~20 mm 程度づつ

の幅で取り出し, それぞれの単位容積質量, 含水率および総細孔量を測定した。その結果を表-2 に示す。同表には, 変質範囲も併記している。

硫酸イオンを含まない場合には, 目視観察では変質していないと判断された部分の単位容積質量は 2.11~2.15, 含水率は 12.7~15.4% を示している。硫酸イオンを含む場合には, 単位容積質量は 2.05~2.14, 含水率は 13.1~19.5% と硫酸イオンを含まない場合と比べて, 変質境界付近の陽極側位置の値が, 単位容積質量ではやや小さく, 含水率ではやや大きい。一方, 目視観察によって変質していると判断された範囲の単位容積質量と含水率は, 硫酸イオンを含まない場合と含む場合とで著しく異なり, 硫酸イオンを含まない場合には, 単位容積質量は 1.97~1.99, 含水率は 22.3~23.4% と, それぞれ類似した値を示した。硫酸イオンを含む場合には, 試験体に膨張した形跡が認められた部分の単位容積質量は 1.66~1.77 と, 硫酸イオンを含まない場合の変質部に比べて約 15% 小さく, 含水率は 38.7~41.7% と約 1.7 倍ほど大きな値を示した。

これらの結果は, この部分が膨張していることを裏づけており, 膨張の原因はエトリンガイトの生成によるためと推察される。また, この影響が, 上述した変質境界付近のやや陽極側位置の単位容積質量と含水率の測定結果にも表れていると解釈できる。

総細孔量は, 各試験体とも, 今までに述べた結果から変質の影響はないと判断された部分では,

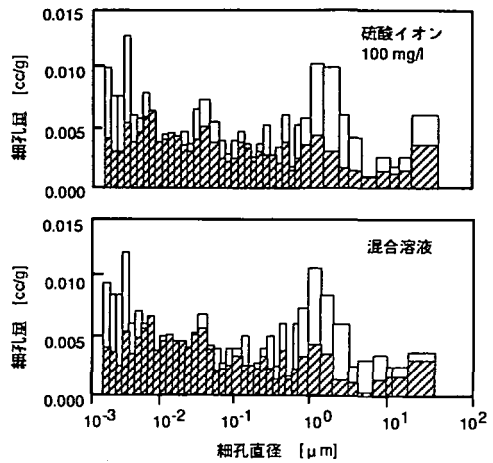
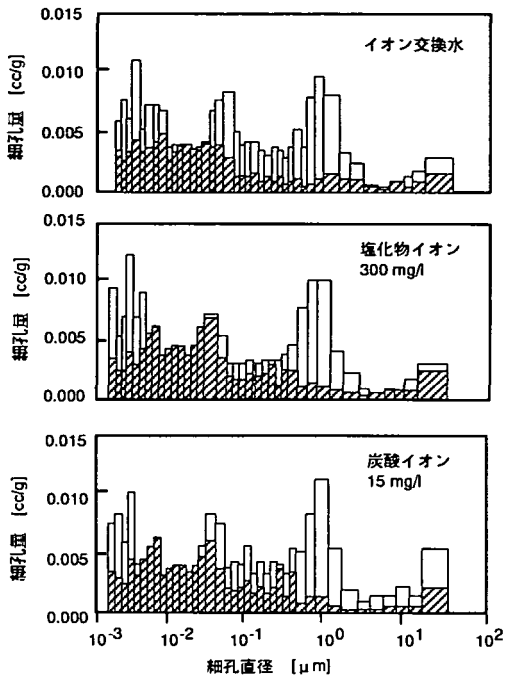


図-5 細孔径分布

(黒抜き; 未変質部, 白抜き; 変質部)

0.115~0.119 cc/g と非常に類似していた。変質していたと判断された部分の総細孔量は、硫酸イオンを含まない溶液の場合には、0.178~0.185 cc/g と未変質部に比べて、約 1.5 倍ほど大きな値を示した。しかし、溶液の種類による差異は認められなかった。一方、硫酸イオンを含み、エトリンガイトの生成に起因すると考えられ、膨張していた形跡が認められた部分の総細孔量は、0.214~0.215 cc/g と未変質部に比べて約 1.9 倍ほど大きな値を示した。また、膨張の影響が及んでいると解釈できる変質境界付近のやや陽極側位置の総細孔量は、0.134~0.135 cc/g と未変質部に比べてやや増加している。これらの結果は、膨張による影響が水和組織の微細構造にまで及んでいることを示唆している。

次に、細孔径分布の測定結果を図-5 に示す。変質に伴う細孔径分布の変化として、溶液の種類によらず共通していえることは、5 nm 以下および 500 nm~2 μm の範囲の増加が著しいことである。特に、エトリンガイトの生成に起因すると考えられ、試験体に膨張の跡が認められた硫酸イオンを含む溶液の場合について、細孔径分布の違いを詳細に検討すると、1 μm 以上の比較的大きな細孔量が、硫酸イオンを含まない場合に比べて、増加している特徴が認められる。

7. 促進試験方法としての適用性と今後の課題

今回の試験によって、侵食成分を微量含む溶液を用いた場合の Ca の溶出速度が、イオン交換水の場合に比べて異なること、また、生成した変質鉱物の種類や硫酸イオンの場合には試験体の膨張など、各侵食成分に特有の変質状態が得られたことなどが明らかとなった。これらの結果から、電気化学的手法を用いたこの試験方法は、侵食成分を微量含む溶液中におけるセメントの水和生成物の変質を促進する手法として利用可能であると判断できる。しかし、試験方法として確立するためには、今回得られた Ca の溶出速度の違いを十分に説明できる詳細な解析、今回の試験に用いた以外の侵食成分の試験および促進倍率の決定などの課題が残っている。

なお、侵食成分による変質挙動は、対イオンの種類によっても異なることが示されている⁹⁾が、この手法では、その影響までは検討できないという制約がある。

8. まとめ

コンクリートに対して有害な侵食成分を微量含む溶液による変質を促進させるための試験方法とし

て、電気化学的手法が適用可能であるかを判断するため、モルタル試験体を用いた劣化促進試験を行った。本試験では、侵食成分として、塩化物イオン、硫酸イオンおよび炭酸イオンを取り上げ、地下深部の地下水を想定して、それらを微量含む各種溶液を使用し、Ca溶出量の経時変化と水和組織の変質状態を調査した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 供試した各溶液ごとに、Caの溶出速度に違いが認められ、それらは比較のために行ったイオン交換水の結果とも異なった。この結果から、この手法によって、侵食成分を微量含む溶液におけるセメントの水和生成物の変質速度に及ぼす侵食成分の影響を比較検討することが可能であると判断される。

(2) 各溶液ごとの変質状態には、既往の研究から推察される変質の機構が再現されている。すなわち、まず初めに各侵食成分が水和組織中に浸透し、セメントの水和生成物と反応して変質鉱物を生成する。その際、各侵食成分ごとに、その変質状態の特長(例えば、生成した変質鉱物の種類、硫酸イオンの場合の膨張など)が再現されている。続いて、変質鉱物と水和生成物が徐々に水に溶解していく。

(3) 上記の結果から、電気化学的手法を用いた本試験方法は、侵食成分を微量含む溶液中におけるセメントの水和生成物の変質を促進する手法として利用可能であると判断できる。なお、試験方法として確立するためには、今回得られたCaの溶出速度の違いを十分に説明できる詳細な解析、今回の試験に用いた以外の侵食成分の試験および促進倍率の決定などの課題が残っている。

謝辞:本研究は、(財)原子力環境整備センターの委託研究をまとめたものであり、貴重なご助言を頂い

た放射性廃棄物処分高度化システム確証委員会、並びにコンクリート構築物検討委員会の委員の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 斉藤裕司, 中根淳, 藤原愛: 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.
- 2) 斉藤裕司, 中根淳, 藤原愛: 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, No.1, pp.901-906, 1994.
- 3) 河野俊夫, 坂本好史: コンクリートの劣化と対策—化学的作用—, コンクリート工学, Vol.15, No.9, pp.22-27, 1977.
- 4) 岸谷孝一, 西澤紀昭他編, 水上国男著: 化学的腐食, コンクリート構築物の耐久性シリーズ, 技報堂出版, 1988.
- 5) D.Gブルッキンス著, 石原健彦, 大橋弘士訳: 放射性廃棄物処分の基礎, p.3, 現代工学社, 1987.
- 6) 鈴木一孝, 西川直宏, 山出善章, 谷口幾哉: 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) 尾野幹也, 永嶋正久, 大塚邦夫, 伊藤隆明: セメント硬化体に与える海水の化学的侵食のメカニズム, セメント技術年報, XXXII, pp.100-103, 1978.
- 8) 喜多英明, 魚崎浩平著: 電気化学の基礎, p.22, 技報堂出版, 1995.
- 9) C. Abate, B. Scheetz: Aqueous Phase Equilibria In the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ —The Significance and Stability of Friedel's Salt, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.78, No.4, pp.939-944, 1995.
- 10) H. F. W. Tabor: *The Chemistry of Cement*, pp. 261, ACADEMIC PRESS, 1964.

(1996.5.21 受付)

APPLICATION OF ACCELERATED ELECTROCHEMICAL TEST METHOD TO DETERIORATION OF CEMENT HYDRATION PRODUCTS BY CHEMICAL ATTACK

Hiroshi SAITO, Sunao NAKANE, Yukikazu TUJI and Ai FUJIWARA

Accelerated electrochemical tests have been performed on mortar samples to develop an accelerated test method for predicting deterioration of cement hydrate in contact with water due to chemical attack, using some dilute solutions containing harmful components for concrete. Three components were used; chloride ion, sulfate ion and carbonate ion. The test results show that the method might be useful as an acceleration test method for assessing the deterioration behavior of concrete due to chemical attack.