

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

大即信明¹・皆川 浩²・宮里心一³・西田孝弘⁴

¹正会員 工博 東京工業大学大学院教授 理工学研究科国際開発工学専攻(〒152-8552 目黒区大岡山2-12-1)

²学生会員 工修 東京工業大学大学院博士課程 理工学研究科国際開発工学専攻

³正会員 工修 東京工業大学大学院助手 理工学研究科国際開発工学専攻

⁴学生会員 工修 東京工業大学大学院博士課程 理工学研究科国際開発工学専攻

本研究の目的は、100年にわたるコンクリートからのCa溶出およびそれに伴う変質の実験的予測手法を確立し、それを用いてCa溶出変質抵抗性が高い配合を明らかにすることである。そのため、①100年にわたるコンクリートからのCa溶出およびそれに伴う変質の実験的予測手法の確立と妥当性の検証、②配合がCa溶出変質に及ぼす影響に関する実験的予測手法を用いた検討を行った。実験的予測手法とは、拡散試験と電気化学的促進試験を組み合わせることによりCa溶出量と溶出実時間の関係の予測を行うものである。本手法の妥当性の検証は、予測結果と100年間供用された実コンクリート部材の調査結果を比較することを行った。本研究を通して、Ca溶出に伴うコンクリートの耐久性の基礎情報を得ることができた。

Key Words : leaching of Ca, deterioration, hundred years, experimental prediction method

1. 序論

コンクリート中の水和物が供用環境に存在する水に溶解して組織が粗となる劣化は溶出と呼ばれる。溶出の進行速度は極めて遅い。このため、進行速度が比較的大きい劣化現象、例えば塩害やアルカリ骨材反応などと比較して、従来重要視されることはなかった。しかしながら、数百年やそれ以上の寿命のコンクリート構造物を考えると、この現象は重要となる。例えば、上水道施設やダムなど、100年以上水と接する構造物において、Ca溶出による劣化が無視できない可能性がある¹⁾。また、有害物質が含有される焼却灰等の固化処理材料としてのセメント系材料(コンクリート)の適用を想定した場合、環境保全の観点から長期のセメント系材料の安定性を評価・予測する必要がある。さらに近年、原子力発電所、およびそれに関連する施設の供用限界年数が近づいており、これら原子力発電関連施設の閉鎖・解体によって生ずる大量の中・高レベル放射性廃棄物を処分する施設の建設が必要になる。また、中・高レベル放射性廃棄物に付着している放射性元素の半減期は100年以上である。このため、放射性廃棄物処分施設にも

100年以上の耐用年数が求められる。現在これらの処分施設は、周辺環境に与える影響を最小化し、また、中性化や風化などによるコンクリートの早期劣化を避ける目的で地中に埋設することが検討されている。その結果、地下水とコンクリートが接触することにより生じる溶出劣化に関して、100年以上の耐久性を評価・予測する必要がある。

以上のことから、コンクリートからのCa溶出に伴う劣化予測手法の確立およびコンクリートの長期耐久性能の評価が必要である。しかしながら、Ca溶出に伴うコンクリートの長期耐久性に関する研究^{例²⁾}は緒についたばかりであり、未解明な部分が多い。またセメントベーストやモルタルに関する検討がほとんどである。そのためCa溶出に関するコンクリートの長期耐久性能の評価は未だ十分にできていないのが現状である。

そこで本研究では、水と接するコンクリートの変質はCa溶出により生じるものと仮定し、100年にわたるコンクリートからのCa溶出およびそれに伴う変質の実験的予測手法を検証し、それらを用いてCa溶出変質抵抗性が高い配合を明らかにすることを目的とした。そのため、①既報で構築された「モルタルからのCa溶出およびそれに伴う

表-1 使用材料

材料	種別	摘要
セメント	普通ポルトランドセメント	密度: 3.15g/m ³ , 比表面積: 3270cm ² /g, CaO: 64.2%, SiO ₂ : 21.1%, Al ₂ O ₃ : 4.8%
細骨材	小横産砂	比重 2.63, 吸水率 1.41%, 実績率 62.9%, F.M. 2.26
粗骨材	青梅産碎石	比重 2.64, 吸水率 0.98%, 実績率 61.7%, F.M. 6.44, 最大寸法=13mm

表-2 配合およびフレッシュ時における基礎性状

セメント	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				スランプ (cm)	空気量 (%)	備考
			W	C	S	G			
OPC	72	47	109	152	688	1427	0.2	1.0	100年実コンクリート部材と同配合 ⁴⁾
OPC	55	50	175	318	942	960	2.0	2.5	単位セメント量の検討用配合
OPC	55	50	190	345	910	928	10.0	1.8	単位セメント量の検討用配合
OPC	55	50	225	409	839	855	20.0	0.8	単位セメント量の検討用配合

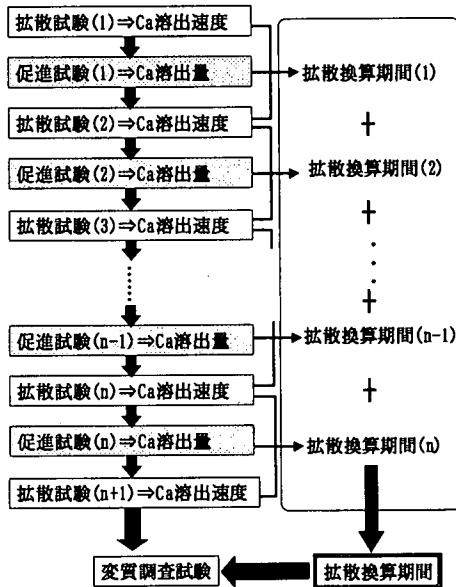


図-1 実験的予測手法のフロー

変質の実験的予測手法³⁾をコンクリートへ応用し、その適用可能性の検討および妥当性の検証を行った。また、既報³⁾では10年オーダーの予測であったが、ここでは100年にわたる予測を行った。さらに、②コンクリートの配合がCa溶出変質に及ぼす影響の実験的予測手法を用いた検討を行った。

①の実験的予測手法とは、拡散試験と電気化学的促進試験（以下、促進試験と称す。）を組み合わせたものである。図-1に本予測手法のフローを示す。この手法の最大の特色は、促進試験による単位面積あたりのCa溶出量をその促進試験前後の拡散試験による単位面積あたりの溶出速度の平均値で除することによって、促進試験の期間を拡散試験の期間（以下拡散換算期間と称す。）へ換算すること

である。これによってCa溶出の長期予測を可能とするのである。本研究ではまず本手法の妥当性を検証するために、100年間水と接する環境に供用されたコンクリート部材の調査結果と本手法から得られた実部材と同配合コンクリート供試体の予測結果とを比較し、予測手法の妥当性を検証した。さらに②では実験的予測手法を用いて、単位セメント量がCa溶出によるコンクリートの変質に及ぼす長期的な影響を把握した。さらにこの結果と既報³⁾の検討結果より、配合がCa溶出によるコンクリートの変質に及ぼす長期的な影響をまとめた。なお、本研究では、コンクリートの配合を支配する主因子として、単位セメント量、セメントの種類、水セメント比、に着目した。またコンクリートの変質はビッカース硬度試験、針貫入試験、Ca/Siモル比の測定により評価した。

2. 実験概要

Ca溶出の予測を行うため、拡散試験と促進試験によりCaを溶出させ、そのときのCa溶出量を測定した。また、Ca溶出に伴うコンクリートの変質の長期予測を行うため、促進試験によりCaを溶出させた後の物理的変質と化学的変質を実験的に評価した。以下に、供試体の作製方法、各種試験方法、および各種変質の評価方法を示す。

(1) 供試体の作製

本実験で供したコンクリートの使用材料の基礎性状を表-1に、コンクリートの配合およびフレッシュ時における基礎性状を表-2に示す。表-2に示すようにまず実験的予測手法の妥当性を確認するために、既往の研究⁴⁾を参考とし、約100年間水と接していたコンクリート実部材と同配合のコンクリート供試体を作製した。さらに単位セメン

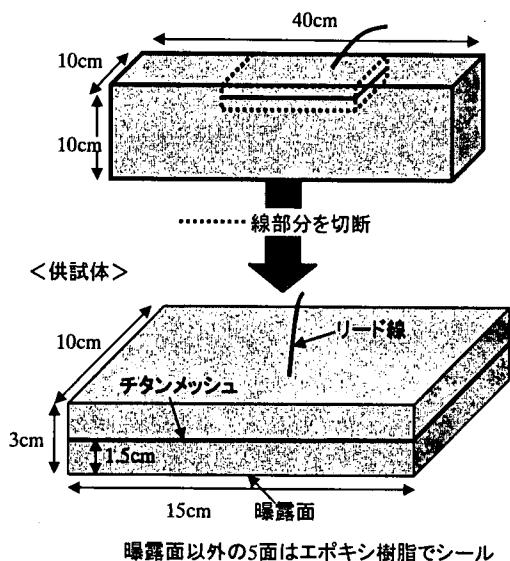


図-2 供試体の概要

ト量の影響を検討するために、W/C=55%のコンクリート供試体を作製した。単位セメント量はC=318, 345, 409kg/m³の3水準を設定した。

型枠は10×10×40cmの鋼製型枠を使用した。チタンメッシュは型枠の底面から8.5cm部分に打設前にあらかじめ配置した。なお、チタンメッシュ端部には、あらかじめリード線をはんだ付けにより接続し、さらに接続部をエポキシ樹脂により被覆保護した。脱型は型詰め後24±2時間で行った。供試体の養生は、20±1.0°C, R.H. 80%以上の温空中にて打設日から積算して28日間行った。養生後、図-2に示すように、コンクリート供試体を3×10×15cmの寸法にダイヤモンドカッターで切断した。その後、コンクリート供試体は10×15cmの1面を曝露面とし、曝露面を除く5面にエポキシ樹脂を塗布した。これは、曝露面以外から、Caが溶出することを防ぐためである。

(2) 拡散試験

拡散試験は、拡散現象によるCa溶出速度を測定するためを行った。所定期間の促進試験が終了した供試体をイオン交換水中に浸漬し、外部溶液中に溶出したCa量を測定した。コンクリートから外部溶液へのイオン溶出に起因する環境条件の変化を小さくすること、およびイオン濃度測定機器であるイオンクロマトグラフィの測定精度を考慮し、浸漬期間は7日間とした。また、外部溶液内のイオン濃度分布に偏りが生じないよう、24時間毎に外部溶液を搅拌した。なお、外部溶液にイオン交換水を使用したのは、イオン強度がCa溶出速度に及ぼす影響を除外し、コンクリートからのCa溶出の基礎的情報を得るためにある。

溶出速度は式(1)に示すように、イオン交換水中に溶出

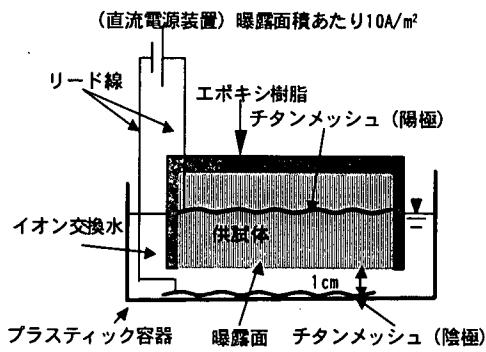


図-3 電気化学促進試験装置の概要

したCa量を浸漬した期間(7日間)で除することにより算定した。

$$Vd = \frac{Xd}{T \cdot S} \quad (1)$$

ここで、 Vd ：単位面積あたりの溶出速度(mg/h·cm²)

Xd ：拡散試験により溶出したCa量(mg)

T ：拡散試験期間(24×7h)

S ：曝露面の表面積(10×15cm²)。

(3) 促進試験

促進試験は、電気化学的手法を用いることによりCaの溶出を促進させるものである。図-3に促進試験装置の概要を示す。プラスティック容器の底に陰極を設置し、供試体はプラスティック容器底面から1cm離して据え付けた。外部溶液となるイオン交換水は供試体中の陽極の位置まで満たした。なお、電極にはイオン化傾向が極めて小さいチタンメッシュを使用した。

外部溶液であるイオン交換水は24時間毎に交換した。これは促進溶出されたCaが外部溶液内で過飽和となり、溶出したCaが結晶化して析出するのを防ぐためである。

通電の電流密度は、曝露面の表面積に対して10.0(A/cm²)とし、通電期間は、0, 120, 240, 480, 720, 1200, 1500時間を設定した。なお、電流密度は、1. 対象とするCaは移動度が低いため、比較的高い電流密度の下でイオンを移動させる必要があること、2. 電流密度が高いほど荷電圧の上昇に伴う発熱が生じること、を考慮し予備試験を行い設定した。

外部溶液中に溶出したCa量はイオンクロマトグラフィで測定した。

なお、陽極付近ではアノード反応により気体酸素が発生すると考えられ、これがコンクリートを変質させる可能性がある。このため、変質評価をするにあたっては、電極

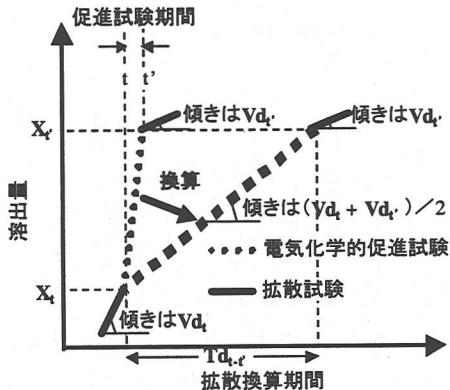


図-4 拡散換算期間の算定の概要

から3mmの領域については評価対象から除外した。ただし、本研究の範囲においては、電極反応が原因と考えられる著しいコンクリートの変質は認められなかった。

(4) 変質の評価方法

物理的変質の評価のために、物理的試験として針貫入試験とビッカース硬度試験を行った。また、化学的変質の評価のためにCa/Siモル比を測定した。

a) 針貫入試験

所定期間の促進試験が終了したコンクリート供試体を曝露面と垂直方向にISOMET LOWSPEED SAWを用いて切断した。そして切断面のバルク部分に対して土木学会指針⁵⁾に準拠した針貫入試験を行い、一軸圧縮強度を推定した。なお、針貫入荷重は10kgf(98N)一定とし、直径0.56mmの針の貫入量を測定した。

b) ビッカース硬度

針貫入試験と同様にコンクリートのバルク部分のビッカース硬度を微小硬さ試験機で測定した。載荷条件は荷重0.025Nで10秒間とした。なお、本研究で示す1測定点は20試料の平均値である。

c) Ca/Siモル比

所定期間の促進試験が終了した供試体の水和物の元素組成を把握するため、コンクリート供試体中のセメントマトリックス部におけるCa/Siモル比をエネルギー分散型X線分析装置により測定した。なお、本研究で示す1測定点は20試料の平均値である。

3. 実験的予測手法の概要と妥当性の検証

(1) 実験的予測手法の概要

本研究では、既報³⁾において構築された実験的予測手法を用いてコンクリートからのCa溶出による変質を予測する。ここでは、この実験的予測手法の概要を説明する。

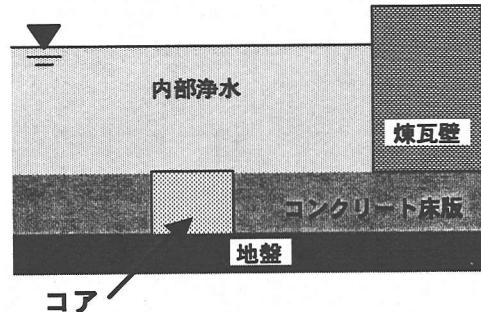


図-5 比較に用いたコアの採取箇所

実験的予測手法では、促進試験と拡散試験を交互に組み合わせることで、長期のCa溶出量と実時間の関係を算定する。ここで、算定する実時間を拡散換算期間と称する。

図-4に拡散換算期間の算定の概要を示す。例えば、促進試験時間が t と t' の試験を行い、 t の通電後、 X_t のCaが溶出し、 t' の通電後、 $X_{t'}$ のCaが溶出したとすると、 t から t' の間に $(X_{t'} - X_t)$ のCaが溶出したと考えられる。 $(X_{t'} - X_t)$ のCaが拡散現象で溶出する際、その平均溶出速度は促進試験 t 後の拡散試験で得られる溶出速度 Vd_t と促進試験 t' 後の拡散試験で得られる溶出速度 $Vd_{t'}$ の平均と等しいと仮定すると、式(2)に示す関係が得られる。

$$\frac{X_{t'} - X_t}{T d_{t-t'}} = \frac{Vd_t + Vd_{t'}}{2} \quad (2)$$

したがって、 $X_t, X_{t'}$ のCaが拡散現象で溶出するために要する期間(拡散換算期間) $T d_{t-t'}$ は式(3)に示すように算定することができる。

$$T d_{t-t'} = \frac{X_{t'} - X_t}{\frac{Vd_t + Vd_{t'}}{2}} \quad (3)$$

なお、本研究では、拡散換算期間を算定するための t 時間と t' 時間の組み合わせは、 $(t, t') = (0h, 120h), (120h, 240h), (240h, 480h), (480h, 720h), (720h, 1200h), (1200h, 1500h)$ である。

以上によりCaが溶出した供試体の拡散換算期間を把握する。さらにCaが溶出した供試体の物理的・化学的実験を行い、拡散換算期間とコンクリートの物理的・化学的変質の関係を把握することにより、Ca溶出に伴う変質の予測を行う。

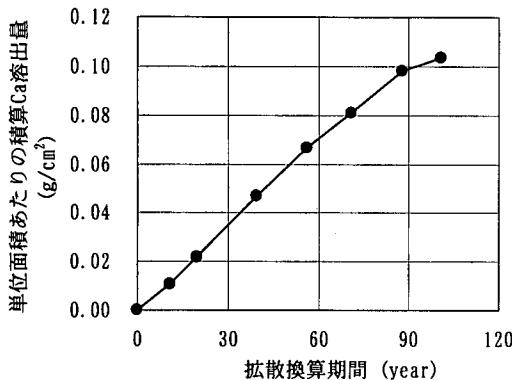


図-6 拡散換算期間と単位面積あたりの積算Ca溶出量の関係

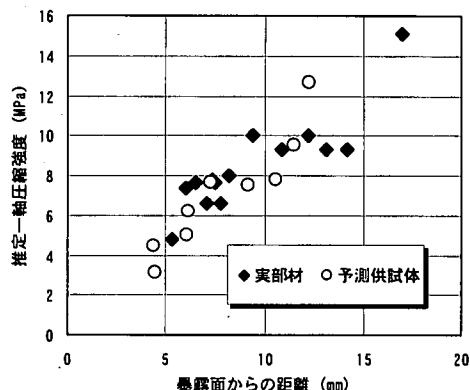


図-7 推定一軸圧縮強度と曝露面からの距離の関係
(予測供試体と実部材の比較)

(2) 実験的予測手法の妥当性の検証

Ca溶出変質の実験的予測手法の妥当性を検証するため、100年間水と接していたコンクリート部材⁴⁾（以降「実部材」と称す。）と同配合のコンクリート供試体（以降「予測供試体」と称す。）を作製し、この供試体を用いてCa溶出の長期予測およびCa溶出による変質の長期予測を行った。さらに、予測結果と実部材の変質調査結果を比較検討した。比較に用いた実部材は、旧東京都芝給水所の床版コンクリートから採取したものである。図-5に比較したコアの採取箇所を示す。なお、予測供試体の拡散換算期間は通電1500時間で101年と推定された。なお、促進倍率は約600倍であった。

予測供試体と実部材の変質調査は、針貫入試験により求められる推定一軸圧縮強度と曝露面からの距離の関係およびCa/Siモル比と曝露面からの距離の関係について行った。なお、粉末X線回折装置により水和物の同定を行ったが、曝露面からの距離0～15mmの領域において、Ca(OH)₂の存在は認められなかった。

図-6に拡散換算期間と単位面積あたりの積算Ca溶出量との関係を示す。これを見ると、積算Ca溶出量は拡散換算期間に対してほぼ直線的に増加することがわかる。Ca溶出は拡散則に従うと考えられるため、拡散によるCa溶出速度は指数関数的に減少するものと予想される。しかしながら、図-6より、本研究において測定された拡散によるCa溶出速度は時間の経過とともにあまり変化しなかったことがわかる。これはCa溶出によりコンクリートがボーラスになった結果、みかけの拡散係数が大きくなつたためと考えられる。

図-7に予測供試体と実部材の推定一軸圧縮強度と曝露面からの距離の関係を示す。調査は、予測供試体について曝露面から12.5mmの範囲、実部材については曝露面から20mmの範囲について行った。図-7を見ると、予測結果と調査結果は定量的に一致していることがわかる。また曝露面に近いほど、推定一軸圧縮強度が小さくなっているこ

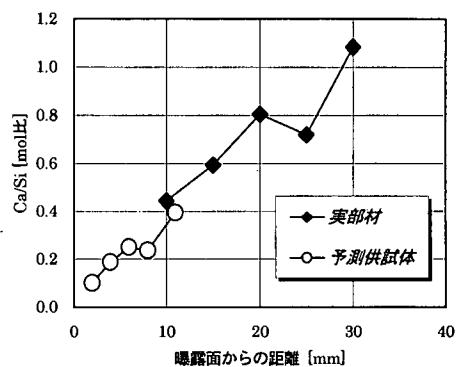


図-8 Ca/Si モル比と曝露面からの距離の関係
(予測供試体と実部材の比較)

とがわかる。

図-8にCa/Siモル比と曝露面からの距離の関係を示す。調査は試料採取の関係上、予測供試体については曝露面から12.5mmの範囲、実部材については曝露面から10mmから30mmの範囲について行った。なお実部材の健全部のCa/Siモル比は2.12⁴⁾であり、予測供試体のCa溶出前のCa/Siモル比は2.25であった。

図-8を見ると、曝露面に近いほど、Ca/Siモル比が小さくなっていることがわかる。これはCaが曝露面から先行してコンクリートから溶出したためと考えられる。この結果より、曝露面に近いほど推定一軸圧縮強度が小さくなつたのは、Caの溶出が曝露面から先行して生じるためであると考えられる。従って、予測供試体および実部材は本研究の仮定（水に接するコンクリートはCa溶出により劣化する）を満足しているものと考えられる。

以上より、本実験的予測手法はCa溶出に伴うと考えられるバルク部分の強度低下現象を定量的に予測できると考えられる。

4. 単位セメント量がCa溶出変質に及ぼす影響

ここでは、実験的予測手法を用いて、単位セメント量を変化させたコンクリート供試体のCa溶出およびそれに伴う変質の長期予測を行う。その結果より、単位セメント量がCa溶出に伴う変質に与える影響に関する検討を行う。

まず、ピッカース硬度の低下がCa溶出によるものであることを確認するために、ピッカース硬度とCa/Siモル比の関係を整理した。そして、単位セメント量が異なるコンクリート供試体のバルク部分のピッカース硬度およびCa/Siモル比と曝露面からの距離の関係に着目し、コンクリートの変質の評価を行った。なお、これらの比較は拡散換算期間40年以内で行った。

さらに、配合がCa溶出変質に及ぼす影響に関する検討結果を、既報³⁾との結果を合わせて本研究においてまとめた。

(1) ピッカース硬度とCa/Siモル比の関係

ピッカース硬度の低下がCa溶出によるものであることを確認するために、バルク部分のピッカース硬度とバルク部分のCa/Siモル比の関係を整理した。このCa/Siモル比とはバルク部分の単位面積におけるCaモル量とSiモル量の比率である。Caの溶出に伴いCaモル量は減少する。しかしながら、Siはシリカゲルとしてコンクリート中に残存する⁶⁾ため、Ca溶出にかかわらずSiモル量は一定であると考えられる。このためバルク部分のCa/Siモル比は、バルク部分のCa量を半定量的に評価している指標であると考えられる。

図-9に実験的予測手法によりCa溶出させたコンクリート供試体のバルク部分におけるピッカース硬度とCa/Siモル比の関係を示す。これを見ると、Ca/Siモル比が小さいほどピッカース硬度も小さくなることがわかる。これらの結果と図-7、図-8のようにピッカース硬度およびCa/Siモル比が曝露面から小さくなることを併せて考えると、曝露面に近い領域から先行してCaが溶出し、時間の経過に伴いCa溶出領域が深部に進行する。さらに、Caの溶出により硬化体の組織が粗となり、ピッカースの硬度が低下すると考えられる。

(2) 単位セメント量がCa溶出に伴うピッカース硬度およびCa/Siモル比の低下に与える影響

ここでは単位セメント量がCa溶出およびそれに伴うバルク部分のピッカース硬度の低下およびCa/Siモル比の低下に与える影響を検討する。

本研究では単位セメント量の影響を検討するために、単位セメント量を3種類設定し($C=318, 345, 409\text{kg/m}^3$)、セメントの種類をOPCとし、W/C=55%、s/a=50%のコンクリート供試体について比較した。

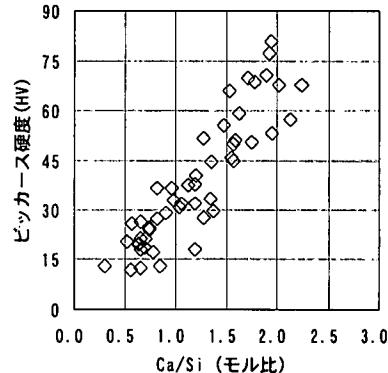


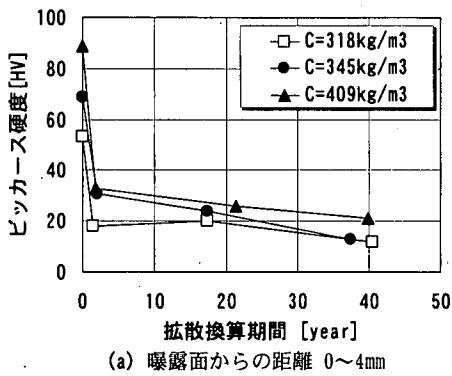
図-9 バulk部分におけるピッカース硬度とCa/Siモル比の関係

図-10に曝露面からの深さ毎のピッカース硬度と拡散換算期間の関係を示す。(a), (b), (c)は曝露面からの深さ0~4mm, 4~8mm, 8~12mmの領域である。

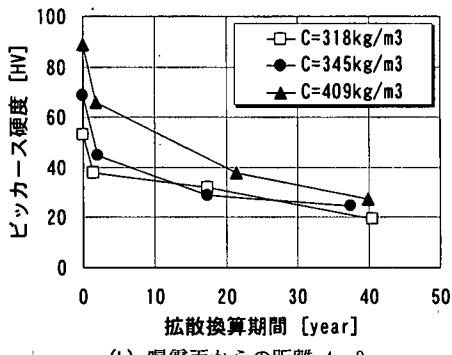
これらを見ると、拡散換算期間0~3年の溶出初期の段階において、曝露面からの距離が深いほど、ピッカース硬度の低下は小さい。また、同等の拡散換算期間でのピッカース硬度は、曝露面からの距離が遠いほど大きくなる。これらのことより、何れの配合においても曝露面から先行してピッカース硬度が低下し、拡散換算期間の増加に伴いピッカース硬度が低下する領域が深部へと拡大することがわかる。また、ピッカース硬度が10~20HV程度になると、その領域における硬度低下は停滞し、その領域より深部において硬度低下が進行している。大河津分水から採取した80年コンクリートに関する報告⁷⁾では、溶出による変質が認められ、ピッカース硬度が測定できる領域において、その値が10~20HVに漸近していることが示されている。これらのことより、Caの溶出によるピッカース硬度の低下は10~20HV付近になると停滞すると考えられる。

曝露面からの距離0~4mmの領域では、拡散換算期間0~3年において、他の領域と比較してピッカース硬度が著しく低下していることがわかる。その後、ピッカース硬度は10~20HVに漸近するよう少しづつ低下していることがわかる。これより、曝露面からの距離0~4mmの領域はCa溶出の初期の段階で溶出層(溶出後のピッカース硬度が溶出前と比較して著しく減少し、強度が期待できない部分)になっていると判断できる。また、単位セメント量が少ないほど、この領域において溶出層となる拡散換算期間が早いことがわかる。特に $C=318\text{kg/m}^3$ の供試体においては、拡散換算期間2年でピッカース硬度の低下が停滞し、溶出層となっていることがわかる。

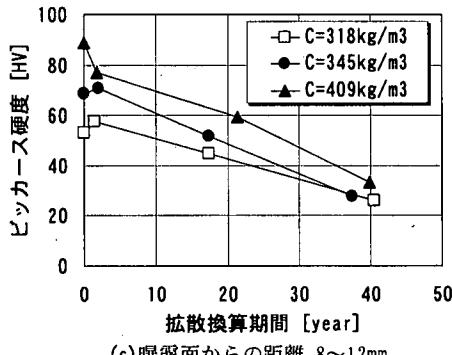
曝露面からの距離4~8mmの領域では、拡散換算期間2~3年でのピッカース硬度の低下は、0~4mmの領域と比較してそれほど顕著ではない。これはCa溶出による変質が



(a) 曜露面からの距離 0~4mm



(b) 曜露面からの距離 4~8mm

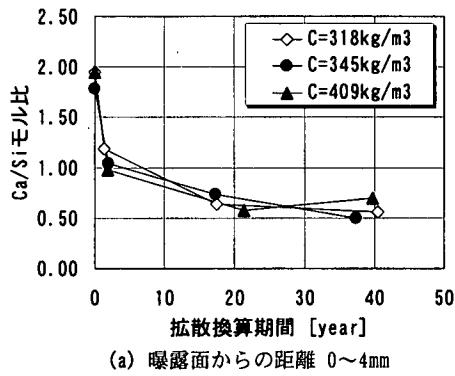


(c) 曜露面からの距離 8~12mm

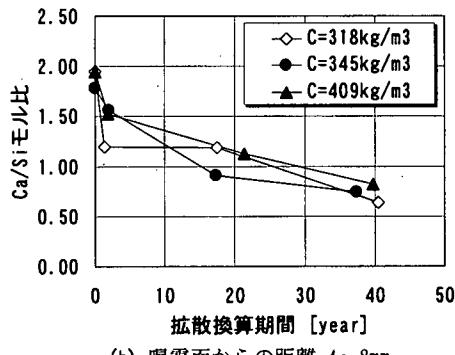
図-10(a)～(c) ビッカース硬度と拡散換算期間の関係
(単位セメント量を変化させた供試体)

曝露面近傍から発生するためであると考えられる。また単位セメント量が少ないほどビッカース硬度低下の停滞が早期に発生していることがわかる。このことより単位セメント量が少ないほど溶出層の出現が早期に起こることが予想できる。

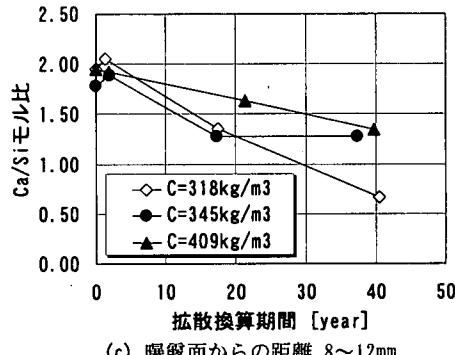
曝露面からの距離 8~12mm の領域では、0~8mm の領域に見られたビッカース硬度の急激な低下は認められない。このことより、曝露面からの距離が深い領域は曝露面近傍の領域と比較して、Ca 溶出によるビッカース硬度の低下は急激には進行しないと言える。また、拡散換算期間 40 年



(a) 曜露面からの距離 0~4mm



(b) 曜露面からの距離 4~8mm



(c) 曜露面からの距離 8~12mm

図-11(a)～(c) Ca/Si モル比と拡散換算期間の関係
(単位セメント量を変化させた配合)

以内において、ビッカース硬度はほぼ直線的に低下している。このことから、拡散換算期間 40 年以内において、この領域は中間層（溶出前の健全な状態から溶出層となるまでの遷移領域）であることがわかる。さらに単位セメント量が多い配合は少ない配合と比べて、同等の拡散換算期間におけるビッカース硬度が大きくなつた。

次に、図-11 に Ca/Si モル比と拡散換算期間の関係を示す。(a), (b), (c) は曝露面からの距離 0~4mm, 4~8mm, 8~12mm の領域を示す。これを見ると、単位セメント量が Ca/Si モル比に及ぼす影響は 0~8mm の領域では顕著に見

られない。しかしながら、8~12mm の領域では単位セメント量が多い程、Ca/Si モル比は大きくなつた。ところで単位セメント量が多いとコンクリート単位体積あたりに含有される Ca 量が多い、従つて単位セメント量が少ないコンクリートの曝露面近傍の Ca が完全に溶出しても、単位セメント量が多い供試体では曝露面近傍の Ca が完全に溶出することはない。このため単位セメント量が多い供試体ほど、深部の Ca 溶出が抑制されたものと考えられる。

以上をまとめると、単位セメント量が少ないコンクリートほど溶出層の出現が早く、Ca 溶出が深部から発生すると考えられる。

ところで前述したように Ca の溶出が進行すると、それに伴うビッカース硬度の低下は 10~20HV で停滞する。図-10 と図-11 を比較すると、ビッカース硬度の低下が 10~20HV で停滞している領域では、Ca/Si モル比の低下も停滞していることが分かる。これより、ビッカース硬度が停滞するのは、その領域においてペースト固相からの Ca の溶出が停滞しているため考えられる。Buil の固液平衡モデル³⁾によれば、Ca 水和物の溶出が進行すると、固相からの Ca 溶出は溶出しにくい方へシフトすることが示されている。つまり、Ca 溶出によるビッカース硬度の低下が停滞したのは、固相中の Ca 濃度が低下したことにより、固層からの Ca 溶出が滞ったためであると考えられる。

(3) 配合が Ca 溶出に伴うビッカース硬度および Ca/Si モル比の低下に与える影響

ここでは、コンクリートの配合を支配する主因子として単位セメント量、セメントの種類、および水セメント比に着目し、配合が Ca 溶出に伴うバルク部分のビッカース硬度の低下および Ca/Si モル比の低下に与える影響の検討結果をまとめた。ここで、単位セメント量の影響は本章第 3 項でのコンクリート供試体を用いた検討結果である。また、セメントの種類および水セメント比の影響は既報³⁾のモルタル供試体を用いた検討結果である。

本章 3 項の検討結果から、単位セメント量が多いほど同等の拡散換算期間でのビッカース硬度が大きくなつた。また Ca/Si モル比の測定結果から、単位セメント量が多いほど溶出層の出現が遅く、Ca 溶出は深部まで進行しなかつた。

また既報³⁾の検討結果から、ピーライト成分を多く含むセメントほど同等の拡散換算期間でのビッカース硬度が大きくなつた。また Ca/Si モル比の測定結果から、ピーライト成分を多く含むセメントほど溶出層の出現が遅く、Ca 溶出は深部まで進行しなかつた。

さらに、水セメント比が小さいほど同等の拡散換算期間でのビッカース硬度が大きくなつた。また Ca/Si モル比の測定結果から、水セメント比が小さいほど溶出層の出現が遅く、Ca 溶出は深部まで進行しなかつた。

以上より、本研究および既報³⁾で設定した配合の範囲において、①高単位セメント量、②ピーライトを多く含むセメント、③低水セメント比である配合が、同等の拡散換算期間におけるバルク部分のビッカース硬度および Ca/Si モル比を大きくすることがわかった。

5. 結論

本研究で得られた主な知見および成果を以下に示す。

- 既報³⁾において構築された実験的予測手法を応用し、100 年にわたるコンクリートからの Ca 溶出とそれに伴う変質の予測を行つた。さらに、予測手法により予測された針貫入試験結果と約 100 年間水に接していたコンクリート実部材に対する針貫入試験結果を比較し、本実験的予測手法の妥当性を確認した。
- 本研究では実験的予測手法を用いて、単位セメント量が Ca 溶出に伴うビッカース硬度および Ca/Si モル比の低下に与える影響を検討した。さらに、既報³⁾において検討されたセメントの種類および水セメント比の影響を合わせてまとめた。その結果、①高単位セメント量、②ピーライトを多く含むセメント、③低水セメント比である配合が、同等の拡散換算期間におけるバルク部分のビッカース硬度および Ca/Si モル比を大きくすることがわかった。また、Ca の溶出によりビッカース硬度の低下が生じることが確認された。

なお、本研究ではコンクリートからの Ca 溶出の基礎的情報を得るために、外部溶液としてイオン交換水を用いた。しかしながら、実環境における外部溶液には複数のイオンが存在し、これらのイオンが Ca 溶出に影響を与える可能性がある。このため、本手法の拡散実験に用いる外部溶液を実環境に則した溶液にして、外部溶液中のイオンがコンクリートからの Ca 溶出に与える影響を今後検討していく所存である。

謝辞: 本研究を行うにあたり、東京工業大学工学部 大門正機教授、坂井悦郎教授、帝京科学大学マテリアル学科 浅賀喜代志教授、新潟大学工学部 久田真助教授、鹿島建設株式会社技術研究所 小関喜久夫氏、古澤靖彦氏、横岡康祐氏、渡邊賢三氏に貴重なご助言を賜りました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 古澤靖彦: カルシウムの溶出によるコンクリートの劣化とモデル化に関する研究動向、コンクリート工学、Vol. 35, No. 12, pp. 29~32, 1997.
- Saito, H. and Nakane, S. : Comparison between Diffusion

- Test and Electrochemical Acceleration Test for Leaching Degradation of Cement Hydration Products, ACI MATERIALS JOURNAL, Vol. 96, No. 2, pp. 208-212, 1999.
- 3) 大即信明, 平山周一, 宮里心一, 横関康祐: モルタルからの Ca 溶出およびそれに伴う変質の長期予測に関する基礎的研究. 土木学会論文集, No. 634/V-45, pp. 293-302, 1999.
 - 4) 横関康祐, 中曾根順一, 柿崎和男, 渡邊賢三: 100 年以上経過した地下コンクリート構造物の耐久性について, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20, No. 1, pp. 251-256, 1998.
 - 5) 土木学会岩盤力学委員会第4分科会: 軟岩の調査・試験の指針, pp. 34-36, 1980.
 - 6) 芳賀和子, 坂本浩幸, 石崎寛治郎, 天野恕, 廣永道彦, 田中知: 放射性廃棄物処理処分におけるセメント系材料の溶解特性, 秩父小野田研究, Vol. 133, pp. 194-203, 1997.
 - 7) 久田真: 大河津分水から採取したコンクリートの物性, 第26回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集, pp. 23-28, 1999.
 - 8) Buil, M., Revertegat, E. and Oliver, J. : A Model of the Attack of Pure Water or Under Saturated Line Solution on Cement, ASTM STP 1123, pp. 227-241, 1992.

(2000. 6. 5 受付)

FUNDAMENTAL STUDY ON PREDICTION OF CONCRETE DETERIORATION CAUSED BY Ca LEACHING FOR 100 YEARS

Nobuaki OTSUKI, Hiroshi MINAGAWA, Shinichi MIYAZATO
and Takahiro NISHIDA

The purposes of this study are to propose an experimental method for predicting the long-term Ca leaching from concrete and the deterioration of concrete caused by Ca leaching. This method consists of a combination of electro-chemical test and diffusion test. And the estimated years of Ca leaching can be obtained by using a technique combined the results from electro-chemical and diffusion tests. Also, the concrete deterioration caused by Ca leaching can be predicted by examining the specimen after Ca leaching. The validity of this method is verified comparing the prediction results with the investigation of an existing structure used for 100 years. Finally, the influence of mix proportion upon the concrete deterioration caused by Ca leaching is investigated using this method.