

論文 拡散と電気化学的促進手法によるモルタルの Ca 溶出に伴う変質試験

斎藤裕司 *1・田島孝敏 *2・中根 淳 *3

要旨：電気化学的手法による劣化促進試験法は、長期間水と接するコンクリートで生じると考えられるCaの溶脱に伴う水和組織の変質を調査するのに有効な手法の1つと考えられる。本報告では、促進試験法としての有効性をより確実なものとするために、拡散による試験と電気化学的手法による促進試験を行ない両試験結果を比較検討した。Ca溶出速度から促進倍率は約60倍であることがわかった。また、水和組織の変質状態も類似していることが明らかとなった。

キーワード：拡散、変質、促進試験、モルタル

1. まえがき

水と長期間接するコンクリートでは、 Ca^{2+} イオンの拡散現象によって水和生成物が徐々に溶解しながら変質していくことが想定される。この変質現象を促進するための手法として試験体に電位勾配を与えて、Caの溶出を促進させる電気化学的手法を提案し、試験方法として確立するための試験検討を行って、その有効性を明らかにしてきた [1,2]。現在、本試験方法の有効性を確実なものにするために残されている課題は、自然界で生じると考えられる拡散現象による試験結果との比較検討である。本報告では、約5年半の期間行った拡散によるCa溶出試験結果と、既に報告した促進試験結果を基に、変質状態の相違について検討するとともに、裏付けデータが必ずしも十分ではなかった促進倍率について述べる。

2. 試験の概要

2.1 試験体

試験体は普通ポルトランドセメントと豊浦産の標準砂を重量比で1:2に混合し、水セメント比が65%のモルタルである。モルタルの練混ぜは、JIS R 5201「セメントの物理試験法」に準じて行い、養生は4週間の20℃の標準水中養生とした。試験体の形状寸法は、直径が5cm、長さが3cmである円柱状とした。

2.2 拡散による変質試験

拡散による試験は、図-1に示す試験装置に試験体をセットし、1リットルのイオン交換水を10ml/minの速度で循環させながらCaを溶出させ、所定の期間が経過した後に水を交換して、溶液中の Ca^{2+} イオン濃度を原子吸光光度計を用いて測定した。水の交換時期は、試験開始当初は翌日と3日目に、3日以降60日までは1週間に1回、60日以降は10日に1回の割合とした。試験期間は66ヶ月とした。

2.3 電位勾配を与えた変質促進試験

変質促進試験は、既に報告 [1] したものであり、電位勾配（電位／電極間距離）は、2、5および10V/cmの3水準とした。両極側の溶液にはイオン交換水を用い、約25℃に空調した屋内で行った。

*1 (株) 大林組 技術研究所 建築第二研究室 主任研究員、工修（正会員）

*2 (株) 大林組 技術研究所 建築第二研究室 研究員、工修（正会員）

*3 (株) 大林組 技術研究所 建築第二研究室 室長、工修（正会員）

試験体の変質状態を調査するまでの期間は2、6、8および12ヶ月とした。試験中は、1～7日間隔で両極側の溶液を全量交換し、陰極側から回収した溶液中の Ca^{2+} イオン濃度を原子吸光光度計を用いて測定した。

2.4 変質状態の調査

電位勾配を与えたことによる変質状態の相違を比較検討するため、電位勾配を与えずに66ヶ月の間拡散だけでCaを溶出させた試験体と、Ca溶出量と変質範囲が類似していた5V/cmの電位勾配を2ヶ月間与えて変質を促進させた試験体について、以下の項目を調査した。

(1) 目視調査と変質範囲の測定

水と接している面に対し垂直な面が得られるように、試験体の厚さ方向にダイヤモンドカッターを用いて二分割した試験体について、水和組織の状態を目視観察して、明らかに水和組織が粗になっていると判定される表面からの距離を物差しで測定した。

(2) 水和生成物の構成

目視による変質境界でダイヤモンドカッターを用いて変質部と未変質部とに二分割して、鈴木らが提案した方法[3]を用いて、それぞれに含まれる水和生成物の種類をX線回折法によって測定した。

(3) 水和組織(C-S-H)の反射電子像の観察とCa/Siモル比の分布

EPMAによって水和組織の反射電子像を観察するとともに、Ca/Siモル比の面分析を行い、C-S-HのCa/Siモル比の分布を測定した。測定に際しては、未変質部と変質部が含まれる約12mmの幅で全体の傾向を調査した後、変質部の表面、変質部の中間部、変質境界および未変質部のそれぞれを拡大して、測定した。

3. Ca溶出速度の比較と促進倍率

3.1 Ca溶出量の経時変化

拡散による溶出を行った場合および電位勾配を与えてCaの溶出を促進させた場合のそれぞれについて、溶出したCa量の経時的な累積曲線を図-2、図-3にそれぞれ示す。

拡散による場合、Caはわずかづつ溶出し、その累計は66ヶ月で1,600mgとなった。電位勾配を与えた場合、溶出したCa量は電位勾配を与えない場合に比べて著しく大きく、12ヶ月での累計は2V/cmで3,658mg、5V/cmで5,726mg、10V/cmで7,987mgとなり、電位勾配が大きいほどCa溶出量は大きい。

3.2 促進倍率

拡散による場合のCaの溶出曲線と類似の曲線になるように、電位勾配を与えた場合の各曲線の横軸を拡大し、その比率から促進倍率を算定してみた。図-4に示すように、この拡大倍率から求めた促進倍率は、2V/cmの場合で14倍、5V/cmの場合で31倍、10V/cmの場合で63倍となる。この結果は、既に報告[1]した12ヶ月までの試験結果から得た促進倍率ともほぼ一致した。

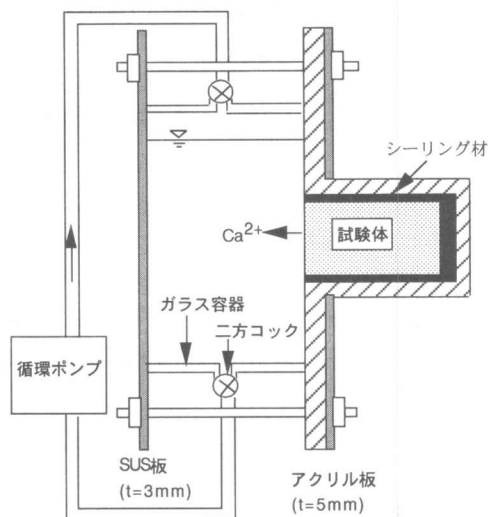


図-1 拡散試験装置（断面図）

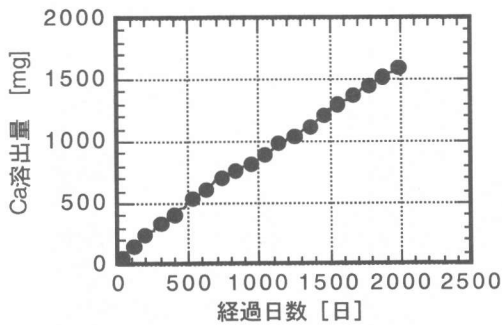


図-2 Ca溶出量の経時変化 (拡散)

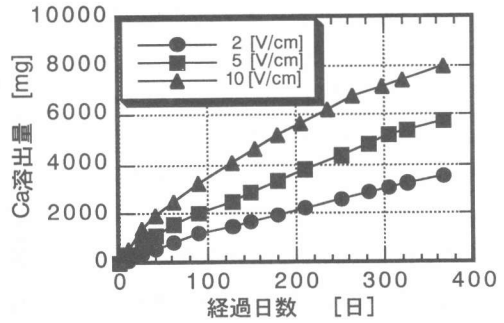


図-3 Ca溶出量の経時変化 (電位勾配)

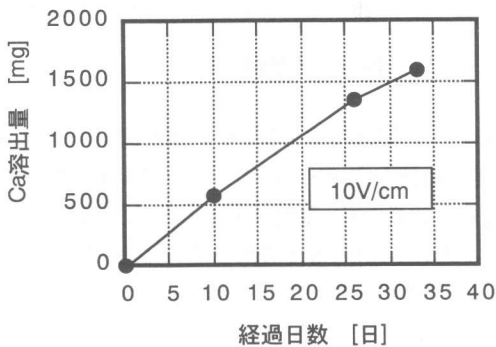
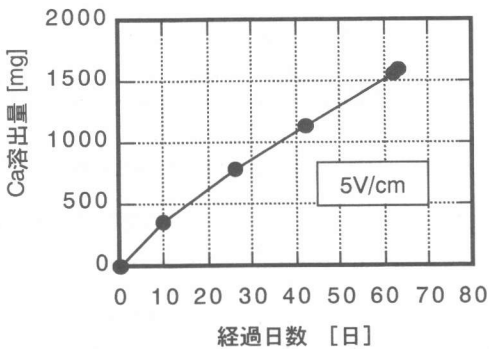
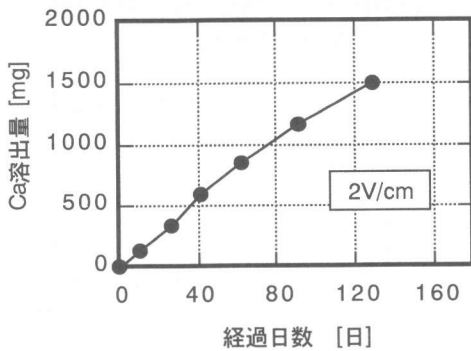


図-4 促進倍率算定用の拡大図

4. 変質状態の比較

4.1 目視調査

試験体に電位勾配を与えてCaの溶出を2ヶ月促進させた試験を行った後に取り出した各試験体の断面および電位勾配を与えずに拡散による溶出を66ヶ月行った試験体の断面を写真-1に示す。電位勾配を与えた場合、目視によって組織の状態が陽極側と陰極側で明確に区別でき、陽極側は緻密な組織であるが、陰極側表面から約8.5mmの組織は前者に比べて粗く、この部分は少し変質していると推察された。拡散による場合の試験体でも電位勾配を与えた場合と同様に、中央部付近では溶出面から約8mmほどの範囲、端部では約11mmの範囲で組織が粗くなっていると判定される部分が識別できた。

4.2 水和生成物の種類

試験体のX線回折結果を図-5に示す。拡散による溶出を行なった試験体および電位勾配を与えてCaの溶出を促進させた試験体とも、目視によって緻密と判定された未変質部には、主要な水和生成物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とC-S-Hの両水和生成物の存在が明確に認められた。一方、組織がやや粗くなっていた範囲では、C-S-Hの回折線のみで $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は認められず、この範囲では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が既に溶出し終わっていると判断される。これらの結果は、既に報告[1,2]した結果と一致している。

上記のように、X線回折による構成水和生成物の調査結果からは、電位勾配を与えたことによる相違は認められない。

4.3 水和組織 (C-S-H) の Ca/Si モル比
EPMA による水和組織の Ca/Si モル比の測定結果を写真-2 に、変質状態をわかりやすくした模式図を図-6 にそれぞれ示す。両試験体とも、未変質部の Ca/Si モル比は 2.0 以上を、変質部の Ca/Si モル比は 2.0 未満をそれぞれ示し、変質境界が明確に識別できる。4.2 に前述の結果から、変質部に存在する水和生成物は C-S-H のみであるため、変質部の Ca/Si モル比は C-S-H の Ca/Si モル比を示しており、それは C-S-H の変質状態を示す指標の一つである。

拡散によって Ca を溶出させた場合、変質部の Ca/Si モル比の分布は 2 つの領域に大別される。一つは、溶出面から約 2mm までの範囲で、その Ca/Si モル比は 0.8~1.2 の範囲を示す。他の一つはそれより内部で、その Ca/Si モル比は 1.6~2.0 の範囲とやや大きな値を示している。

一方、電位勾配を与えて Ca の溶出を促進させた場合、0.8~1.2 を示す範囲が表面から変質境界近傍までと、拡散の場合に比べて広く、1.6~2.0 の範囲を示す部分は、変質境界付近の約 0.5mm ほどのごく狭い範囲に限定されており、変質部全体に渡って Ca/Si モル比が徐々に変化していく様子が見えてきた。

上記の結果から、電位勾配を与えて Ca の溶出を促進させた場合の変質状態は、拡散現象だけで Ca を溶出させた場合と類似しているが、全く同じとは言えず、C-S-H の変質がやや進んでいると判断される。また、注目すべきことは、溶出面付近の Ca/Si モル比が互いに非常に類似していると判断される結果が得られたことである。これらの結果から、電位勾配を与える促進手法は、拡散現象の場合と類似の変質状態をほぼ再現しており、この手法が Ca の溶出現象を促進する手法として有効であると判断できる。

4.4 水和組織の反射電子像の比較

EPMA による水和組織の反射電子像を写真-3 に示す。両試験体とも、未変質部の反射電子像は類似している。溶出面付近は、電位勾配を与えなかった場合の方がやや暗く、変質が進んでいるように見える。変質部の中間位置では、電位勾配を与えた場合の方が暗い部分がやや多く、変質が進んでい

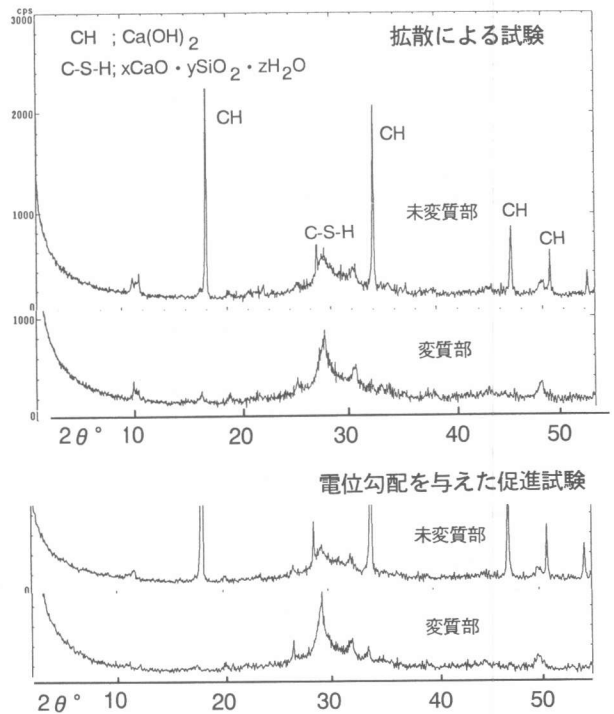
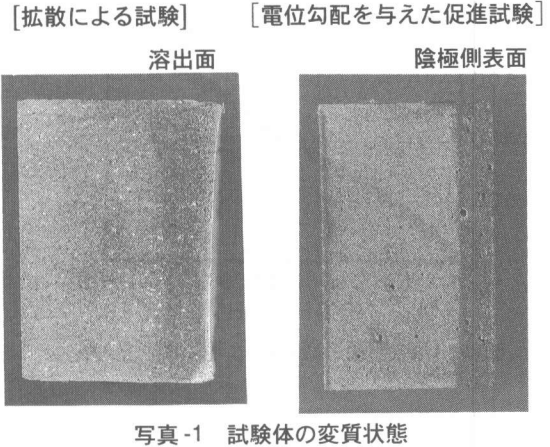


図-5 X線回折図

[拡散による試験]

[電位勾配を与えた促進試験]

内部側

溶出面

陽極側

陰極側表面

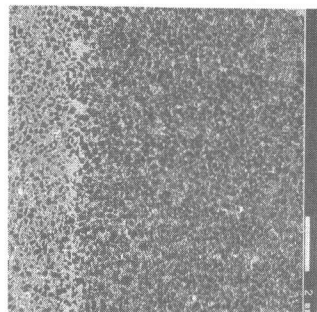
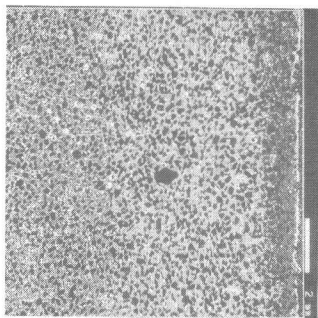


写真-2 水和組織のCa/Siモル比

Ca/Si $\geq$ 2.0

Ca/Si=2.0 $\sim$ 1.6

Ca/Si=1.2 $\sim$ 0.8

Ca/Si $\geq$ 2.0

Ca/Si=2.0 $\sim$ 0.8

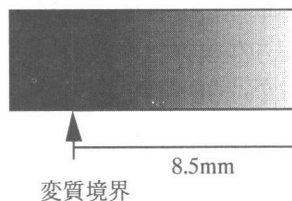
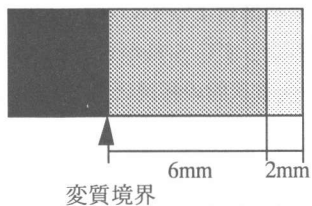


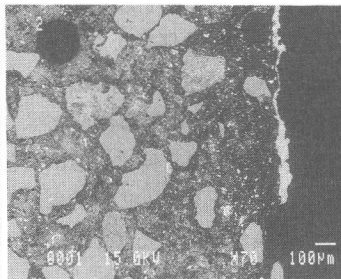
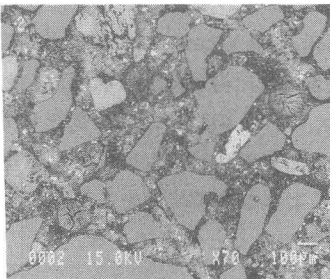
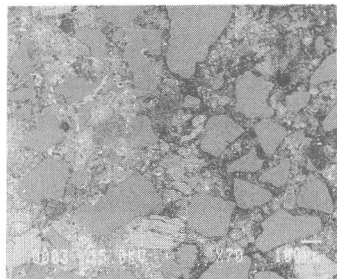
図-6 Ca/Siモル比の分布を示す模式図

[拡散による試験]

変質境界付近

中間部

溶出面



[電位勾配を与えた促進試験]

変質境界付近

中間部

溶出面

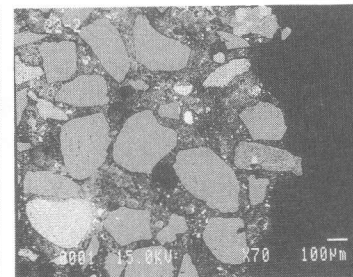
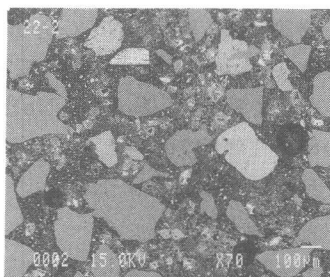
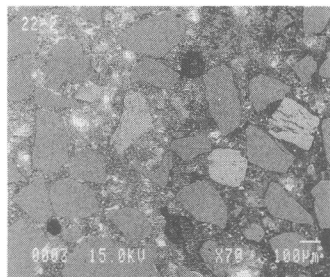


写真-3 水和組織の反射電子像

るようにみえる。変質境界では、電位勾配を与えた場合は、境界が識別しやすいのに比べ、電位勾配を与えなかった場合は、境界がやや識別しにくい。

4.5 Ca 溶出量と変質範囲の関係

単位面積当たりの Ca 溶出量と変質範囲の関係を図-7に示す。拡散による溶出を66ヶ月行った場合の両者の関係は、電位勾配を与えて溶出を促進させた場合に比べてやや異なり、同一のCa溶出量における変質範囲はやや大きく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみが溶出したと仮定したときの両者の関係直線に近づいている。

この結果は、拡散によるCa溶出量は主として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解によっていることを示している。一方、電位勾配を与えた場合のCa溶出量には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみならずC-S-HからのCaが含まれていることを述べた[1]が、この相違は、4.3に上述のC-S-Hの変質状態の相違とも一致している。

5. まとめ

水と接するコンクリートにおいて生じると考えられる Ca^{2+} イオンの拡散による水和生成物の溶解現象を促進するための手法として、試験体に電位勾配を与える電気化学的手法を提案してきた。その有効性をより確実なものとするため、モルタル試験体を用いて約5年半の期間行った拡散現象による水和生成物の溶解試験結果と、本手法による試験結果を比較検討し、以下のことが明らかとなった。

- (1) Ca溶出量は電位勾配を与えると拡散現象の場合に比べて著しく増加する。Ca溶出量の経時変化の比較から促進倍率を算定した結果、10 V/cm では拡散に比べて約60倍大きい。
- (2) 電位勾配を与えてCaの溶出を促進させた場合の変質状態は、電位勾配を与えずに拡散現象だけでCaを溶出させた場合と比べて、C-S-Hの変質がやや進行していると判断されるものの、両者は類似している。特に、溶出面付近の変質状態が互いに非常に類似していると判断される結果が得られたことから、拡散現象と同じような変質状態をこの手法は再現しており、この手法がCaの溶出現象を促進する手法として有効であると判断できる。

参考文献

- [1] 斉藤裕司ほか；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, pp69-78,1993
- [2] 斉藤裕司ほか；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] 鈴木一孝ほか；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

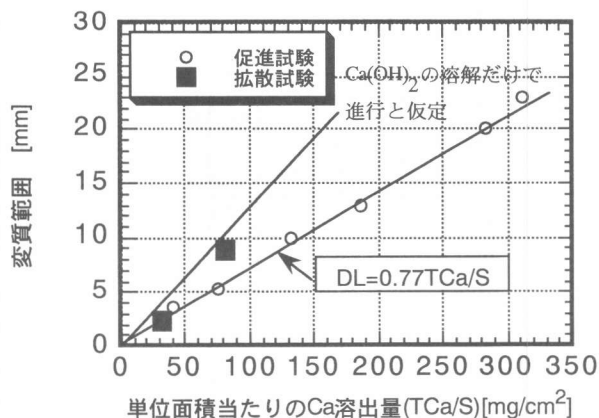


図-7 Ca溶出量と変質範囲の関係