

# 水力発電設備に関するセメント系材料の溶脱評価

維持管理工学研究室 下里海斗

## 1. 研究背景と目的

水力発電による電力は再生可能エネルギーの1つでCO<sub>2</sub>を排出しないクリーンなエネルギーであり、水資源に恵まれた日本では長期にわたって安定した供給が行える。水力発電による電力を長期に安定的に供給するためには、ダムや設備の長期耐久性が求められている。

ダムの基礎地盤には、地盤弱部を補強し遮水性を向上させるため、セメント系材料でグラウチングが実施されている。また、水力発電設備では地下水位以下にあるコンクリート構造物が多数存在する。これらグラウチングや地下に設置されたコンクリート構造物は常時、地下水に曝された環境下にある。セメント系材料が長期間地下水に曝される場合、セメント系材料中の水和物からCaイオンが溶脱し、組織が疎になることが報告されている。例えば、監査廊内ではひび割れもしくは継ぎ目から高アルカリ性を示す漏水を伴いながら、CaCO<sub>3</sub>を主成分とするエフロレッセンス等の白色析出物が生じている。

一般的に白色析出物は美観上の問題はあるが、短期的には強度に影響を及ぼしたりするものではないと言われている。ただし、一部のダムでは、多量の白色析出物の発生と高アルカリ性の湧水が確認され、溶脱が進行しているが、まだこの溶脱の促進される原因や、溶脱が生じたセメント硬化体の長期耐久性については深く解明されていないのが現状である。

そこで、本研究では、溶脱促進要因を解明し、溶脱が遮水性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

## 2. 高アルカリ性水の溶出要因の推定

ダム監査廊内の継ぎ目やひび割れ部等からCaCO<sub>3</sub>が析出している5つのダムにおいて水質分析を実施した。これらダムはコンクリート重力式ダム、もしくはロックフィルダムである。また、地下水の性質に影響を与えていると想定されるダム湖水と周辺地山の沢水についても水質分析を実施した。

結果として、ダム湖水や周辺沢水ではHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン量が他の陰イオン量と比較し大きな値を示し、主要溶存イオンであることが確認できた。

また、ダム湖水や周辺沢水と比較し、漏水にはCaイオンが多量に含まれており、竣工から数十年も経過している現在もCaが溶脱し続いていた。したがって漏水が高アルカリ性を示した主な要因はCaイオンであると想定される。

今回、漏水を測定した箇所はダムの監査廊内であり、基礎岩盤はCaが主成分である石灰石ではない。そのため、高アルカリ性水の起源はコンクリート、あるいは基礎岩盤の改良に用いたグラウト材の可能性があるが、地下水との接触面積を考えると、コンクリートの表面からよりもグラウト材からCaが溶脱している可能性が高い。

## 3. 溶脱促進試験

溶脱による劣化現象を促進するための試験方法として、浸漬法と電気化学的促進方法を用いた。図-1に浸漬法、図-2に電気化学的促進法の概要を示す。

浸漬法とは、供試体を浸漬水にさらすことで試料表層部分からのCaイオンの溶脱を進行させるものである。

電気化学的促進法とは供試体に外部電源により電位勾配を与え、電気泳動により空隙水中のCaイオンを強制的に移動させ、溶脱を促進させるものである。

浸漬法では、浸漬水に水道水（以下では水）とNaHCO<sub>3</sub>水溶液（以下では重曹）を用いて行い、重曹溶液は飽和度が約50%となるように濃度5%とした。また、電気化学的促進法では、浸漬水に水を用いた。

モルタル(W/C=0.6)で100×100×100mmのブロック供試体を作製した。促進期間0, 1, 2, 4, 12, 26, 52, 78, 104週経過後の供試体で中性化深さ、粉末X線回折、EPMA分析、細孔径分布などの試験を行い、試験面から深さ方向の諸物性値の変化から溶脱の進行を評価した。

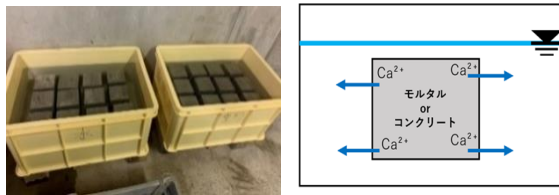


図-1 浸漬法

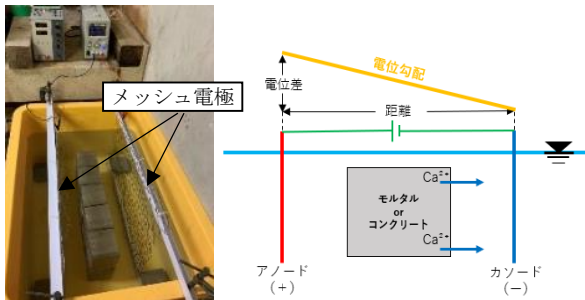


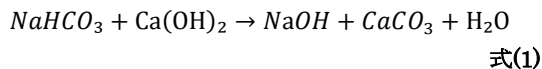
図-2 電気化学的促進法

### 3.1. 中性化深さ

図-3 に中性化深さの測定結果を示す。中性化深さは経過時間の平方根に比例するため、経過時間は $\sqrt{\text{経過週}}$ で示している。本試験では、4週経過時点ではいずれの条件においても中性化を確認できなかった。また、12週においても浸漬法（水）を用いた供試体では中性化を確認できなかった。

一方、104週経過後には、電気化学的促進法、浸漬法（重曹）、浸漬法（水）を用いた供試体では、それぞれ深さ方向に5.7mm、8.2mm、1.3mm 中性化していることが確認された。したがって、浸漬法（重曹）、電気化学的促進法、浸漬法（水）の順番で中性化が進行しやすいことが分かった。

浸漬法において浸漬水の種類で比較すると、水よりも重曹のほうが、約6倍の速さで中性化が進行しやすいことが分かった。重曹溶液に供試体を浸漬すると、以下の式(1)に示す反応が生じると考えられる。



式が示すように、重曹溶液に供試体を浸漬すると、 $\text{NaHCO}_3$ と $\text{Ca(OH)}_2$ が反応することで、 $\text{OH}$ イオンが消費され、中性化が生じると考えることができる。

したがって、水よりも $\text{NaHCO}_3$ を含む溶液に供試体を浸漬するほうが、中性化が生じやすい環境であると考えられる。

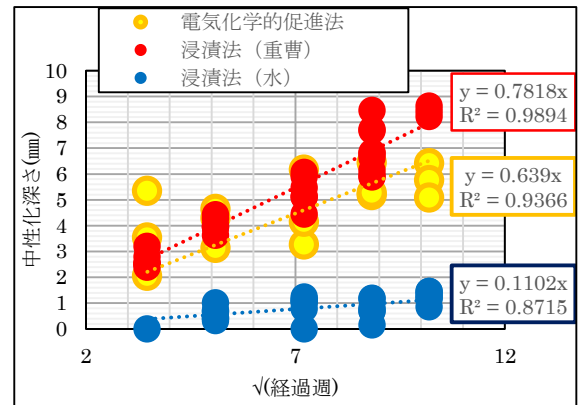


図-3 中性化深さ

### 3.2. 組成の変化

本試験ではCa量の変化を確認するため、Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )、Portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) の鉱物について粉末X線回折で解析を行った。表-1に解析結果を示す。

供試体中心では、 $\text{Ca(OH)}_2$ が検出されているが、溶脱促進試験を行った供試体では、 $\text{Ca(OH)}_2$ は深さ方向に減少していつている。

浸漬法（水）、浸漬法（重曹）、電気化学的促進法を用いた供試体で、104週経過後、 $\text{Ca(OH)}_2$ 量から推定した劣化部と健全部の境界が、それぞれ試験面から深さ0~2.5mm、10mm以上、7.5~10mmの範囲にあることを確認した。以上より、浸漬法（重曹）、電気化学的促進法、浸漬法（水）の順番で溶脱が進行しやすいことが分かった。この順番はフェノールフタレイン法で判定した中性化深さの結果と同じ順番であるが、中性化深さより溶脱深さのほうが深い可能性が示唆された。

健全部では $\text{CaCO}_3$ が検出されず、浸漬法（水）、電気化学的促進法を用いた供試体では試験面から深さ0~2.5mmの範囲でのみ $\text{CaCO}_3$ が検出された。これは、浸漬水交換時に空気中の $\text{CO}_2$ と溶出したCaイオンが反応し、 $\text{CaCO}_3$ となり表面に付着したことが考えられる。また、既往の報告から、実際のダムから生じるエフロレッセンス等の白色析出物も $\text{CaCO}_3$ を主成分とするものであることがわかっているため、実現象に近い劣化が進んでいることが確認された。

一方で、浸漬法（重曹）を用いた供試体では、 $\text{Ca(OH)}_2$ が検出されなかった範囲全てで $\text{CaCO}_3$ が検出される結果となった。これは、式(1)に示すように $\text{NaHCO}_3$ と供試体内の $\text{Ca(OH)}_2$ が反応し、 $\text{CaCO}_3$ が内部で生成したためであると考えられ、溶脱の実現象とは $\text{CaCO}_3$ の生成場所が異なった。

表-1 粉末 X線回折解析結果

溶脱促進試験方法	試験面からの深さ(mm)	測定対象鉱物					
		Portlandite(Ca(OH) <sub>2</sub> )			Calcite(CaCO <sub>3</sub> )		
		12週	52週	104週	12週	52週	104週
浸漬法(水)	0~2.5	—	◎	○	—	◎	◎
	2.5~5	—	◎	◎	—	×	×
	50(中心)	—	◎	◎	—	×	×
浸漬法(重曹)	0~2.5	×	×	×	◎	◎	◎
	2.5~5	—	×	×	—	◎	◎
	5~7.5	—	—	×	—	—	◎
	7.5~10	—	—	×	—	—	◎
	50(中心)	◎	◎	◎	×	×	×
電気促進(陰極)	0~2.5	○	×	×	◎	◎	◎
	2.5~5	—	○	×	—	×	×
	5~7.5	—	—	×	—	—	×
	7.5~10	—	—	○	—	—	×
	50(中心)	◎	◎	◎	×	×	×

※◎：ピークを確認，○：ピークはあるが弱い，×：ピークが無い，—：未測定

### 3.3. 細孔径分布

細孔径分布は、各供試体から試験面を含む表面から3mm以内の試料を採取し、水銀圧入法により測定を行った。また、0週供試体、104週の浸漬法(水)を用いた供試体では、中心位置(表面から深さ50mm)の試料を採取し、同様に測定を行った。図-4に細孔径分布の測定結果を示す。

0週の供試体、104週の供試体中心、浸漬法(水)を用いた供試体は、いずれも径が0.02μm程度の細孔が多い。

電気化学的促進法を用いた供試体の陰極側試験面では、0.2μm程度の細孔が多い。中心試料と比較すると、0.02μm程度の細孔が減少し、径が約10倍の0.2μm程度の細孔が増えている。これは、Ca(OH)<sub>2</sub>が減少し、組織が疎になったためであると考えられる。

浸漬法(重曹)を用いた供試体では、径が0.01μm程度と0.05μm程度の細孔が多い。中心試料と比較すると、細孔径が小さくなったものと大きくなったものがあることが考えられる。

浸漬法(重曹)を用いた供試体では、中心試料より組織が疎であり、電気化学的促進法を用いた供試体より組織が密となった。これは、Ca(OH)<sub>2</sub>が無くなり組織が疎になったこととCaCO<sub>3</sub>が生成し細孔が充填されたことの二つの現象が起きたためであると考えられる。本試験では、CaCO<sub>3</sub>による充填よりもCa(OH)<sub>2</sub>が無くなったことによる影響のほうが大きかったと考えられる。

### 4. 通水試験

浸漬法(水)と電気化学的促進法を適用した供試体では、Caの溶脱が確認できたが、浸漬法(重曹)ではCaCO<sub>3</sub>の生成場所が実現現象と異なっていることが確認され、Caの溶脱は認められなかった。ただし、浸漬法および電気化学的促進法を適用したすべての供試体で、浸漬前(0週)よりも、細孔直径が大きくなっている傾向にあり、水密性が損なわれる可能性が確認された。また、実際の地下水中のグラウト材は浸漬ではなく流水により溶脱が促進されていると想定されるため、セメント硬化物の通水によるCa溶脱促進試験を実施し、Caの溶脱範囲および水密性の確認を行った。

#### 4.1. 通水試験方法

図-5に通水試験の概要を示す。通水試験の供試体はセメントペースト(W/C=0.6)とし、φ100mm×200mmの円柱およびφ100mm×10mmの円盤供試体を作製した。装置は供試体に通水した下流側のpHの経時変化およびCaイオンの濃度を定期的に計測できる仕様とし、通水速度は、0.7ml/minとした。

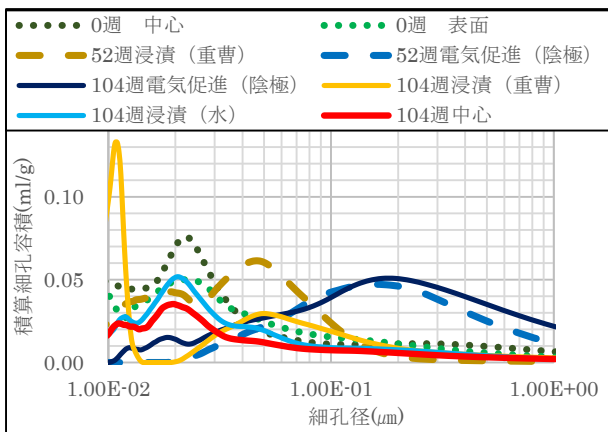


図-4 細孔径分布

12週間通水した円盤供試体を用いて、中性化深さ、粉末X線回折、細孔径分布、透水試験などを行い、Caの溶脱範囲および水密性の違いに与える影響を評価した。

本試験では、通水による溶脱の進行への影響を確認するため、20℃の恒温室に暴露しておく（気中養生）供試体と純水（イオン交換水）の静水中に浸漬しておく（水中養生）供試体を用意した。また、HCO<sub>3</sub>イオンの有無の違いによる溶脱の進行への影響も検討するため、通水に使用する水は純水および重曹水（純水+重曹）とし、重曹水は、HCO<sub>3</sub>イオン濃度が0.6mg/Lとなるように重曹濃度を調整した。

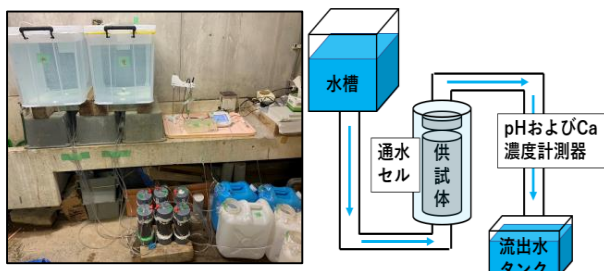


図-5 通水試験

#### 4.2. Ca 溶脱範囲

本試験では、中性化深さと粉末X線回折測定からCa溶脱範囲を検討した。

中性化深さ測定から、気中養生、水中養生をした供試体では、どちらも中性化の進行を確認することができなかったが、通水（純水）、通水（重曹）をした供試体では、どちらも試験面から深さ約1mmまで中性化の進行を確認した。

粉末X線回折の解析結果を表-2に示すが、通水をした供試体の試験面から深さ0～2.5mmの範囲の試料では、2.5～5mmの範囲の試料よりCa(OH)<sub>2</sub>を示すピークがやや小さくなった。これは通水によりCa(OH)<sub>2</sub>が減少したためだと考えられるが、試験面から深さ2.5mm以降はCaが溶脱していないと考えられ、中性化深さの測定結果と一致した。

以上中性化深さと粉末X線回折の結果から、12週通水を行った供試体では試験面から深さ約1mmまでCaが溶脱していることを確認した。一方で、12週経過時点では、HCO<sub>3</sub>イオンの有無の違いによる有意な差はなかった。

また、浸漬法（重曹）では本来のCa溶脱と異なる現象が生じていたが、通水（重曹）では中性化深さおよびCa溶脱深さが小さいため、本来の溶脱との違いを確認できなかった。ゆえに、試験期間を延長し、さらなる検討が必要であると考える。

表-2 粉末X線回折解析結果

試験方法	試験面からの深さ (mm)	測定対象鉱物	
		Portlandite (Ca(OH) <sub>2</sub> )	Calcite (CaCO <sub>3</sub> )
気中養生	0～2.5	◎	◎
	2.5～5	◎	×
水中養生	0～2.5	◎	×
	2.5～5	◎	×
通水 (純水)	0～2.5	○	◎
	2.5～5	◎	×
通水 (重曹)	0～2.5	○	◎
	2.5～5	◎	×

※◎：ピークを確認，○：ピークはあるが弱い，  
×：ピークが無い，

#### 4.3. 透水試験

円盤供試体に対して透水試験を実施し、図-6に気中養生を基準とした各供試体の透水比を示す。

通水試験、水中養生、気中養生の順番で透水速度が速い結果となった。粉末X線回折の結果から、通水をした供試体では試験面表層からCa(OH)<sub>2</sub>が減少していることが確認されたため、組織が疎となり、遮水能力が低下したために透水速度が速くなったことが考えられる。

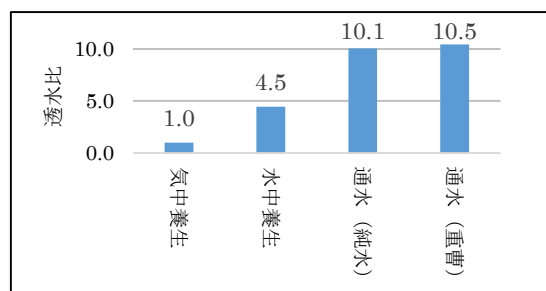


図-6 気中養生を基準とした各試験法の透水比

#### 5. 結論

本試験で得られた知見を以下にまとめる。

- ① 浸漬法（重曹）、電気化学的促進法、浸漬法（水）の順番で中性化およびCa溶脱の進行速度が速いことを確認した。
- ② 浸漬法および電気化学的促進法を行った供試体では、Ca(OH)<sub>2</sub>が無くなることで、細孔径の増大が確認された。
- ③ 12週通水試験を行った供試体では、試験面から深さ1mm付近まで中性化とCa溶脱が進行していることを確認したが、HCO<sub>3</sub>イオンの有無の違いによる有意な差はなかった。
- ④ 12週通水試験を行った供試体では表層付近のCa(OH)<sub>2</sub>が減少し、組織が疎となったことで、透水速度が速くなり、遮水能力が低下していることを確認した。