

低アルカリ性コンクリートの実用性試験
及び変質評価
(概要版)

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2002年2月

株式会社 大林組

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2002

2002年2月

低アルカリ性コンクリートの実用性試験および変質評価
(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

入矢桂史郎* 藤井健介* 久保博* 上垣義明*

要 旨

放射性廃棄物の処分において、地下深部の岩盤内にベントナイトとセメント系材料を人工バリアとして共存するコンセプトが考えられている。セメント系材料は硬化後の間隙水の pH が 12~13 程度を示し、長期にわたり高アルカリ性環境を維持するといわれており、高アルカリ性環境下でのベントナイトや周辺岩盤の変質の可能性が懸念されている。

高アルカリ溶液によるベントナイトおよび岩石の変質については、平成 7 年度より TRU の研究の一部として、セメント間隙水を模擬した溶液を用いた浸出試験を実施してきた。また、セメントを改良してアルカリ性を下げる研究を実施してきた。その成果として、フライアッシュを高含有した HFSC を開発し、その間隙水の pH が 10.5 から 11.0 程度であることを確認した。

セメント系材料は引張強度が低いために、一般には鋼材と（鉄筋）と組み合わせて使用される。セメントのアルカリ性を下げた場合、鋼材の腐食が促進することが問題となる。低アルカリ性セメントは特殊なセメントであるので、鋼材の腐食に関する試験結果はほとんどない。ここでは、低アルカリ性コンクリート中の鉄筋腐食のデータを得るために促進試験を実施した。

また、模擬セメント水中でのベントナイトの変質については実験により確認したが、実際の低アルカリ性セメント間隙水中を用いての長期変質確認は、まだ実施していなかった。そこでここでは、360 日の変質試験を実施した。

本研究を通じて得られた結論は次のとおりである。

鉄筋腐食に関して

- ① HFSC の水セメント比 60%以上では、これまでの使用してきた JIS 規格セメントで施工した構造物で経験した以上に鉄筋が腐食する。
- ② HFSC の遮塩性は、フライアッシュを含めた水結合材一定の条件で比較して、OPC と HFSC は同等である。
- ③ HFSC30%と OPC60%は 28 日強度は同等であり、促進試験結果である腐食面積率はあまり差がなかった。しかし、腐食のメカニズムから見ると HFSC は低アルカリ性の影響で塩分浸透しなくても腐食するのに対して、OPC は塩分がある程度浸透しないと腐食しない。

以上から、鉄筋コンクリート構造に使用する低アルカリ性コンクリートは、水セメント比 30%以下の高流動コンクリートとし、かぶりを大きくする、防錆処理をする等の処置が必要である。

ベントナイトおよび岩石の変質に関して

- ① HFSC 中では、新たな 2 次鉱物の生成は認められない。モンモリロナイトの溶解については、X線回折での結果では炭酸カルシウムの生成による試料の希釈のために明らかな溶解は認められないが、液相中の Al、Si の濃度変化から、溶解が確認された。
- ② 花崗岩には変質が認められなかったが、凝灰岩には新たな 2 次鉱物が生成しており変質が進んでいることが確認された。
- ③ ベントナイトおよび岩石共に、温度が高いほど pH が高いほど変質が進んだ。

本報告書は、(株)大林組が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分材料研究グループ

* (株)大林組

February,2002

Applicability of low alkalinity cement for construction and alteration of bentonite in the cement

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contract)

K.IRIYA, * K.FUJII * , H.KUBO* and Y.UEGAKI *

Abstract

A concept of radioactive waste repository in which both bentonite and cementitious materials exist in deep cavern as engineered barriers is proposed. It is pointed out that pore water of cement is approximately 12.0 to 13.0 of pH and that it maintains for a long period. Therefore alteration of bentonite and rocks should be studied.

Mixing test upon some interaction between modeled cement water and bentonite and rocks have been carried out since 1995 as a part of TRU repository's study. And low alkalinity of cement has been studied as parallel to study on alteration of bentonite. HFSC which has high fly ash content and which shows approximately 10.5 to 11.0 of pH of pore water was developed. Cementitious materials are generally use as a combination with steel, since its tensile strength is low. The corrosion of steel in concrete becomes a big problem in case of decreasing pH of cement. There is little available reference, since low alkalinity cement is quite new and special ordered one. Accelerating test for corrosion in low alkalinity concrete were carried out in order to collect data of corrosion. Although alteration of bentonite by several types of modeled cement water was tested. Long term test by actual cement pore water has not carried out. The alteration in 360 days was investigated.

Conclusion obtained in this study is following.

Corrosion of steel (re-bar)

- 1) Re-bar in HFSC with 60% of W/C is significantly corroded. The corrosion rate is bigger than the rate of ordinary used cement.
- 2) Diffusivity of Cl⁻ ion in HFSC is similar to it in OPC comparing by the same water powder ratio.
- 3) Corrosion rate of HFSC 30 is similar to OPC60. However corrosion is progressed in HFSC 30 without Cl⁻ ion due to lower alkalinity, but it

isn't done in OPC within a certain amount of Cl⁻ ion.

Alteration of bentonite and rocks

- 1) Although no secondary minerals was observed in HFSC, monmorironite is gradually lost by increasing calcite.
- 2) Secondary minerals were observed in Tuff in 360 days, although no alteration was observed in granite.

This work was performed by OBAYASHI Co. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute

JNC Liaison : Material Research group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai works

* OBAYASHI CO.

目 次

はじめに	1
1. 低アルカリ性コンクリートにおける鉄筋腐食評価	3
1.1 試験概要.....	3
1.2 使用材料.....	4
1.3 コンクリートの配合	4
1.4 鉄筋の促進腐食条件	4
1.5 試験方法および供試体	5
(1)試験方法	5
(2)供試体.....	5
1.6 試験結果.....	8
(1)硬化コンクリートの性状.....	8
(2)腐食性状	9
1.7 考 察.....	11
1.7.1 フライアッシュを結合材と考えた場合.....	11
(1)HFSC の遮塩性について	11
(2)ひび割れがない場合の鉄筋腐食について	12
(3)ひび割れを有する場合の鉄筋腐食について.....	14
1.7.2 フライアッシュの反応率を考慮した場合.....	14
(1)遮塩性.....	15
(2)塩分浸透量と腐食の関係.....	15
(3)ひび割れを有する場合の検討.....	15
1.8 まとめ.....	15
2. コンクリート間隙水の影響によるベントナイトおよび岩石の変質評価	17
2.1 使用材料	17
2.2 試験ケース	18
2.3 試験方法	18
(1)低アルカリ性セメントのリーチング水の作製.....	18
(2)試料の浸漬.....	18
(3)浸漬後の試料の分析	18
2.4 試験結果.....	19
(1)低アルカリ性セメントのリーチング水によるベントナイト変質試験結果	19
(2)低アルカリ性セメントのリーチング水による岩石の変質試験	23
2.5 まとめ	27
(1)低アルカリ性セメントのリーチング水によるベントナイト変質試験	27

(2)低アルカリ性セメントのリーチング水による岩石の変質試験	28
おわりに	29

図 目 次

図 1.1 鉄筋腐食供試体寸法および形状.....	7
図 1.2 ひび割れ供試体の製作方法.....	7
図 1.3 塩分浸透量の比較(海水濃度 100%の場合).....	11
図 1.4 浸せき液が腐食面積に与える影響.....	12
図 1.5 かぶりが腐食面積に与える影響.....	12
図 1.6 混練水中の塩分が腐食面積に与える影響.....	13
図 1.7 ひび割れ幅が鉄筋腐食面積に与える影響.....	14

目 次

表 1.1	腐食促進試験の概要	3
表 1.2	使用材料	4
表 1.3	コンクリートの配合	4
表 1.4	供試体一覧	6
表 1.5	塩分濃度別供試体本数	6
表 1.6	圧縮強度試験結果	8
表 1.7	フライアッシュの反応率	8
表 1.8	塩化物含有量試験結果	9
表 1.9	鉄筋の腐食面積率および腐食減量	10
表 2.1	使用材料	17
表 2.2	低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験	17
表 2.3	リーチング水の pH と組成	17
表 2.4	分析装置と条件	19
表 2.5	リーチング水によるベントナイト変質試験の X 線回折データ	20
表 2.6	温度範囲ごとの質量減水率	21
表 2.7	メチレンブルー吸着量試験の結果	21
表 2.8	pH 調整で添加した CaO 量と液相の分析結果	23
表 2.9	リーチング水による岩石変質試験の X 線回折データ	24
表 2.10	温度範囲ごとの質量減少率	25
表 2.11	pH 調整で添加した CaO 量と液相の分析結果	27

写 真 目 次

写真 2.1 No.41 の SEM 写真 (リーチング水, 100°C, 360 日)	22
写真 2.2 No.42 の SEM 写真 (リーチング水, 80°C, 360 日)	22
写真 2.3 No.43 の SEM 写真 (リーチング水, 50°C, 360 日)	22
写真 2.4 No.44 の SEM 写真 (花崗岩, 未処理)	26
写真 2.5 No.44 の SEM 写真 (花崗岩, リーチング水, 80°C, 360 日)	26
写真 2.6 No.45 の SEM 写真 (凝灰岩 A, 未処理)	26
写真 2.7 No.45 の SEM 写真 (凝灰岩 A, リーチング水, 80°C, 360 日)	26
写真 2.8 No.46 の SEM 写真 (凝灰岩 B, 未処理)	26
写真 2.9 No.46 の SEM 写真 (凝灰岩 B, リーチング水, 80°C, 360 日)	26

はじめに

TRU 廃棄物の処分システムでは、構成材料にコンクリートや圧縮成型したベントナイトを用いることが考えられているが、コンクリートは地下水と接することによって、周辺地下水を高アルカリ性に変える場合があり、ベントナイトのゼオライト化や周囲の岩石の変遷等に影響することが懸念されている。

これまでのセメント模擬間隙水を用いた変質試験から、間隙水の pH が 10.5 以下であれば、ベントナイトの変質は生じないとの結果を得ている。[1] この結果に対して、セメントの改良として、間隙水のアルカリ性を下げた低アルカリ性セメントの研究が進められている。1995 年度より TRU の研究の一部として、フライアッシュを高含有した HFSC (Highly Fly ash contained silicafume cement) の研究が進められ、室内試験レベルで生成鉱物や間隙水の組成などについて研究を進めてきた。[2]

しかし、低アルカリ性にすることによって従来の OPC が持つ鉄筋の腐食に関する保護効果などを低下する可能性がある。コンクリートは引張に弱い材料であるために、引張力の作用に対しては鋼材によって受け持つ設計を行っている。鋼材が容易に腐食する場合には鋼材による補強という考え方が成立しない。

さらに、ベントナイトや岩石の変質に対しては、変質の性状を模擬間隙水で確認したもの、実際の低アルカリ性セメント間隙水での変質の有無については確認していなかった。以上の背景から、本研究では次について研究を行った。

- ① 低アルカリ性セメント中での鉄筋腐食についてひび割れや配合をパラメータとして、海水による乾湿繰り返し試験を実施して、鉄筋の腐食性状を把握した。
- ② 低アルカリ性セメント間隙水を用いたベントナイトと岩石の変質試験のうち、360 日の試験を行い、長期浸漬における変質状態を確認した。

本報告は以上の検討について示すものである。

1 低アルカリ性コンクリートにおける鉄筋腐食評価

1.1 試験概要

本試験では普通ポルトランドセメントと低アルカリ性セメント(HFSC)を使用し、2種類の水セメント比(30%および60%)のコンクリートで供試体を作製し、鉄筋腐食促進試験を実施することにより、鉄筋腐食に及ぼす以下の要因の影響について促進試験による評価を行った。

- ①塩水濃度の影響
- ②かぶりの影響
- ③ひび割れ幅の影響

表 1.1 に試験パラメータを示す。

表 1.1 腐食促進試験の概要

腐食条件 パラメータ	使用セメント	W/C (%)	固定条件	パラメータ	試験項目
塩水濃度	OPC	30	かぶり 25mm	人工海水濃度 50・100・飽和	自然電位、分極抵抗 鉄筋腐食面積 鉄筋腐食減量 塩化物イオン量
		60			
	HFSC	30			
		60			
かぶり	OPC	30	塩水濃度 100%	かぶり 15・25・35mm	自然電位 分極抵抗 鉄筋腐食面積 鉄筋腐食減量
		60			
	HFSC	30			
		60			
ひび割れ幅	OPC	30	塩水濃度 100%	ひび割れ幅 0.2・0.5・1.0mm	自然電位 分極抵抗 鉄筋腐食面積 鉄筋腐食減量
		60			
	HFSC	30			
		60			
初期塩分 (混練水)	OPC	30	塩水濃度 100%	水道水 人工海水希釈水	自然電位 分極抵抗 鉄筋腐食面積 鉄筋腐食減量
		60			
	HFSC	30			
		60			

1.2 使用材料

表 1.2 に本試験に用いた材料を示す。

表 1.2 使用材料

種類	名称	製造・産地	比重	備考
セメント	普通ポルトランドセメント	太平洋セメント社製	3.16	
混和材	シリカヒューム (983U)	エルケム社製	2.20	
	分級フライアッシュ オノダスーパーフロー	太平洋セメント社製	2.38	
細骨材	陸砂	静岡県小笠産	2.59	
粗骨材	硬質砂岩碎石 (2005)	茨城県岩瀬産	2.64	
混和剤	高性能AE減水剤 フローリックHS-700H*	日本製紙社製	1.07	ポリカルボン酸系化合物
鉄筋	みがき棒鋼用一般鋼材		—	φ13

1.3 コンクリートの配合

表 1.3 にコンクリートの配合を示す。

HFSC の粉体割合 = 普通ポルトランドセメント : シリカヒューム : フライアッシュ
= 20% : 20% : 60% (重量比)

表 1.3 コンクリートの配合

使用 セメント	配合 記号	W/C (%)	スラング (フワー) (cm)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m ³)					
					W	C	S	G	HS700	助剤
OPC	OPC-30	30.0	65±5	55.0	165	550	877	732	C×1.65%	0.011
	OPC-60	60.0	12±2.5	48.0	165	275	883	988	C×0.70%	0.0055
HFSC	HFSC-30	30.0	65±5	55.0	165	550	807	673	C×3.00%	0.055
	HFSC-60	60.0	12±2.5	48.0	165	275	854	953	C×1.35%	0.055

1.4 鉄筋の促進腐食条件

鉄筋腐食に関する既往の研究では、促進腐食試験方法の規準が無い場合、各研究者によって様々な方法と評価が行われているのが現状である。本試験での促進条件は、JCI-SC3 (塩分を含んだコンクリート中における補強用棒鋼の促進腐食試験方法—乾湿繰返し法—) を参考にし、湿潤期間 3 日間・乾燥期間 4 日間を 1 サイクルとする乾湿繰返しを所定のサイクル数行った。

湿潤条件 : 50°C の人工海水に浸漬、乾燥条件 : 50°C60%RH

促進試験開始材齢は 28 日とし、湿潤状態から開始して上記のサイクルを 13 サイクル (91

日間) 実施した。

1.5 試験方法および供試体

(1) 試験方法

(i) 腐食面積率

発錆面積の測定は、長さ方向の中心から **5cm** ずつ計 **10cm** の部分について行った。測定は、透明なシートを鋼材に当て、発錆している部分を写し取り、その面積の合計を mm^2 単位で記録した。なお、単色で均一な薄いさび層の場合は発錆部分と認めない。

鋼材の発錆面積率は、下式により求めた。

$$\text{発錆面積率 (\%)} = \text{発錆面積} / \text{測定面積} \times 100$$

ここに、測定面積：鋼材の長さ方向の中心から **5cm** ずつ計 **10cm** の全表面積

(ii) 腐食減量

発錆面積を測定した鉄筋をクエン酸アンモニウム **10%** 水溶液に浸漬し、除錆処理を行った。水洗・乾燥後に重量を測定し、下式により腐食減量率を算出した。

$$\Delta W = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100$$

ここに、 ΔW ：腐食減量率 (%)

W_0 ：打設前の鉄筋重量 (mg)

W ：除錆後の鉄筋重量 (mg)

(iii) 自然電位および分極抵抗

自然電位および分極抵抗は、鉄筋腐食診断装置（日鉄テクノリサーチ社製）を用いて測定した。本装置は、交流インピーダンス法により、外部から電圧を印加し、その周波数を変えながら応答を求めることにより、分極抵抗を求めるものである。また、プローブ中央に銀/塩化銀の参照電極が設けられており、自然電位の測定も可能である。

(iv) コンクリート中の塩分分析

JCI-SC5（硬化コンクリート中に含まれる全塩分の簡易分析方法）に準じて行い、塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法により測定を行った。

なお、測定位置は、表面から **0~1.0cm**、**1.0~2.0cm**、**2.0~3.0cm**、**3.0~4.0cm** の深さとした。

(2) 供試体

表 1.4 に促進腐食試験の供試体の概要を、表 1.5 に塩水濃度別の供試体本数を示す。

塩化物イオン量測定供試体は、 $\phi 150 \times 150\text{mm}$ あるいは $\phi 150 \times 300\text{mm}$ の型枠を用いて製作した。養生およびコーティングの方法は、前述の 2) と同様である。（キャッピングは行わない）

表 1.4 供試体一覧

パラメータ	条件 (固定)	セメント	W/C	試験項目	鉄筋	供試体本数	
塩水濃度	50・100%・飽和 (かぶり 25mm)	OPC・HFSC	30・60	腐食面積・腐食減量	2-φ13	3条件×2セメント×2(W/C)×2本	24
				自然電位・分極抵抗	2-φ13	上記の1本/ケースを併用	(12)
				塩化物イオン量	無	初期値用2セメント×2(W/C)×1本 +3条件×2セメント×2(W/C)×1本 +促進延長分6本	22
かぶり	15・25・35mm (基準濃度)	OPC・HFSC	30・60	腐食面積・腐食減量	2-φ13	2条件*×2セメント×2(W/C)×2本	16
				自然電位・分極抵抗	2-φ13	上記の1本/ケースを併用	(8)
ひび割れ幅	0.2・0.5・1.0mm (25mm・基準濃度)	OPC・HFSC	30・60	腐食面積・腐食減量	2-φ13	3条件×2セメント×2(W/C)×2本	24
				自然電位・分極抵抗	2-φ13	上記の1本/ケースを併用	(12)
練混ぜ水	海水3倍希釈水 (35mm・基準濃度)	OPC・HFSC	30・60	腐食面積・腐食減量	2-φ13	1条件*×2セメント×2(W/C)×2本	8
				自然電位・分極抵抗	2-φ13	上記の1本/ケースを併用	(4)
—	—	OPC・HFSC	30・60	圧縮強度	無	2材齢×2セメント×2(W/C)×3本	24
					φ13 144本	φ100×200 : 24本 φ150×150 : 22本 100×100×200 : 72本 (内訳 : ひび無48本、ひび有24本)	

表 1.5 塩水濃度別供試体本数

塩水濃度	供試体寸法	供試体本数
標準養生	φ100×200	24
基準濃度の50%	100×100×200	8
	φ150×150	6
基準濃度	100×100×200	56
	φ150×150	6
飽和濃度	100×100×200	8
	φ150×150	6

図 1.1 に鉄筋腐食供試体の形状および寸法を図 1.2 にひび割れ供試体の作成方法を示す。

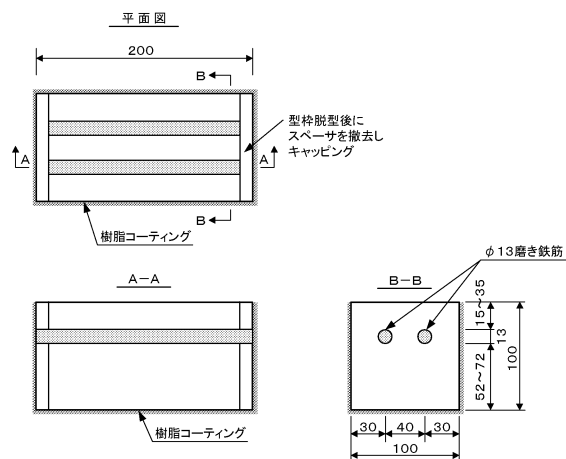


図 1.1 鉄筋腐食供試体寸法および形状

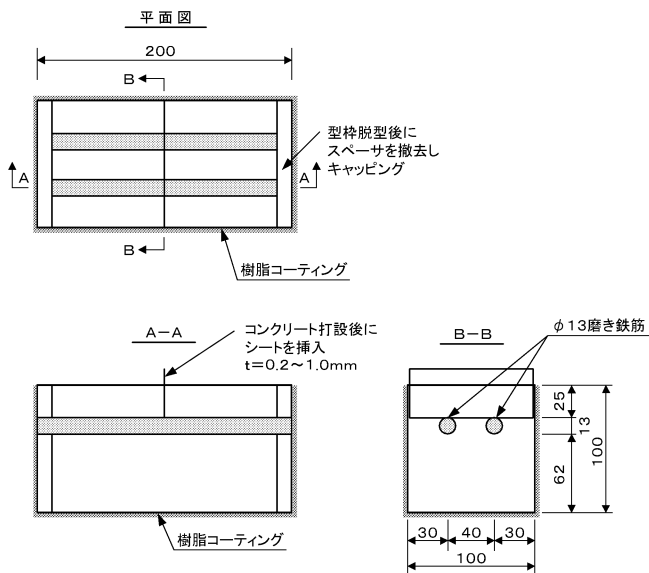


図 1.2 ひび割れ供試体の製作方法

1.6 試験結果

(1) 硬化コンクリートの性状

表 1.6 に材齢 28 日における圧縮強度試験結果を示す。

表 1.6 圧縮強度試験結果

W/P (%)	使用 セメント	配合 記号	圧縮強度 (N/mm ²)	
			28 日	119 日
30	OPC	OPC-30	88.9	99.3
	HFSC	HFSC-30	33.8	54.5
60	OPC	OPC-60	34.2	42.3
	HFSC	HFSC-60	6.34	10.5

材齢 28 日：腐食促進開始時、材齢 119 日：促進終了時

フライアッシュの強度への寄与率をフライアッシュの反応率と考え、どの程度のフライアッシュが結合材として寄与しているのかを上記の試験結果をもとに算定した。

一般に強度に寄与する結合材料 (P) と水 (W) の比 (P/W) は圧縮強度と比例するといわれている。まず、ほぼすべての結合材が反応していると考えられる OPC の試験結果から上記の関係を導き出した。以下にその関係式を示す。

$$\sigma_{28} = 32.8(P/W) - 20.532$$

$$\sigma_{119} = 34.2(P/W) - 14.689$$

上式から求められた結合材料およびその結合材料を用いて算出したフライアッシュ量をそれぞれ P' および F' とし、フライアッシュの反応率を算定した。表 1.7 にフライアッシュの反応率を示す。

表 1.7 フライアッシュの反応率

材齢	配合 番号	P'/W	W (kg/m ³)	P' (kg/m ³)	C+SF (kg/m ³)	F' (kg/m ³)	F (kg/m ³)	F'/F (%)	W/P' (%)
28 日	HFSC30	1.655	165	273	220	53	330	16.1	60.4
	HFSC60	0.818	165	135	110	25	165	15.2	122.2
119 日	HFSC30	2.023	165	334	220	114	330	34.5	49.4
	HFSC60	0.736	165	121	110	11	165	6.7	135.9

この結果、強度上考えると HFSC30% は OPC の水セメント比 60% の配合とほぼ同等であるといえる。

(2) 腐食性状

(i) コンクリートの塩分濃度

表 1.8 にコンクリート中の塩化物含有量を示す。

表 1.8 塩化物含有量試験結果

海水濃度	W/C (%)	混練水	使用セメント	配合記号	塩化物含有量 (k g / m ³)			
					0~1cm	1~2cm	2~3cm	3~4cm
50%	30	水道水	OPC	OPC-30	5.00 [0.0930]	0.139 [0.0930]	0.139 [0.0930]	0.0697 [0.0930]
			HFSC	HFSC-30	4.50 [0.0439]	0.461 [0.0439]	0.220 [0.0439]	0.220 [0.0439]
	60	水道水	OPC	OPC-60	10.2 [0.0693]	4.74 [0.0693]	1.59 [0.0693]	0.277 [0.0693]
			HFSC	HFSC-60	14.0 [0.0674]	2.40 [0.0674]	1.20 [0.0674]	1.17 [0.0674]
(基準)	30	水道水	OPC	OPC-30	7.81 [0.0930]	0.139 [0.0930]	0.0930 [0.0930]	0.163 [0.0930]
			HFSC	HFSC-30	7.00 [0.0439]	0.702 [0.0439]	0.351 [0.0439]	0.307 [0.0439]
	60	水道水	OPC	OPC-60	13.2 [0.0693]	6.59 [0.0693]	3.03 [0.0693]	2.59 [0.0693]
			HFSC	HFSC-60	15.1 [0.0674]	2.65 [0.0674]	2.16 [0.0674]	2.11 [0.0674]
	30	希釈海水	OPC	OPC-30S	5.88 [1.02]	0.976 [1.02]	1.09 [1.02]	1.00 [1.02]
			HFSC	HFSC-30S	10.3 [0.922]	1.89 [0.922]	1.14 [0.922]	1.14 [0.922]
	60	希釈海水	OPC	OPC-60S	13.3 [1.04]	5.75 [1.04]	1.62 [1.04]	0.855 [1.04]
			HFSC	HFSC-60S	8.72 [0.697]	2.38 [0.697]	2.22 [0.697]	2.27 [0.697]
飽和	30	水道水	OPC	OPC-30	14.4 [0.0930]	0.0465 [0.0930]	0.0930 [0.0930]	0.0465 [0.0930]
			HFSC	HFSC-30	8.41 [0.0439]	0.681 [0.0439]	0.0659 [0.0439]	0.110 [0.0439]
	60	水道水	OPC	OPC-60	17.7 [0.0693]	9.17 [0.0693]	3.05 [0.0693]	0.347 [0.0693]
			HFSC	HFSC-60	17.4 [0.0674]	5.93 [0.0674]	5.66 [0.0674]	5.95 [0.0674]

塩化物イオン含有量 上段：促進終了時、下段 []：促進開始時

(ii) 腐食面積率および腐食減量

表 1.9 に腐食促進後の鉄筋の腐食面積率および腐食減量率を示す。

表 1.9 鉄筋の腐食面積率および腐食減量 (13 サイクル終了後)

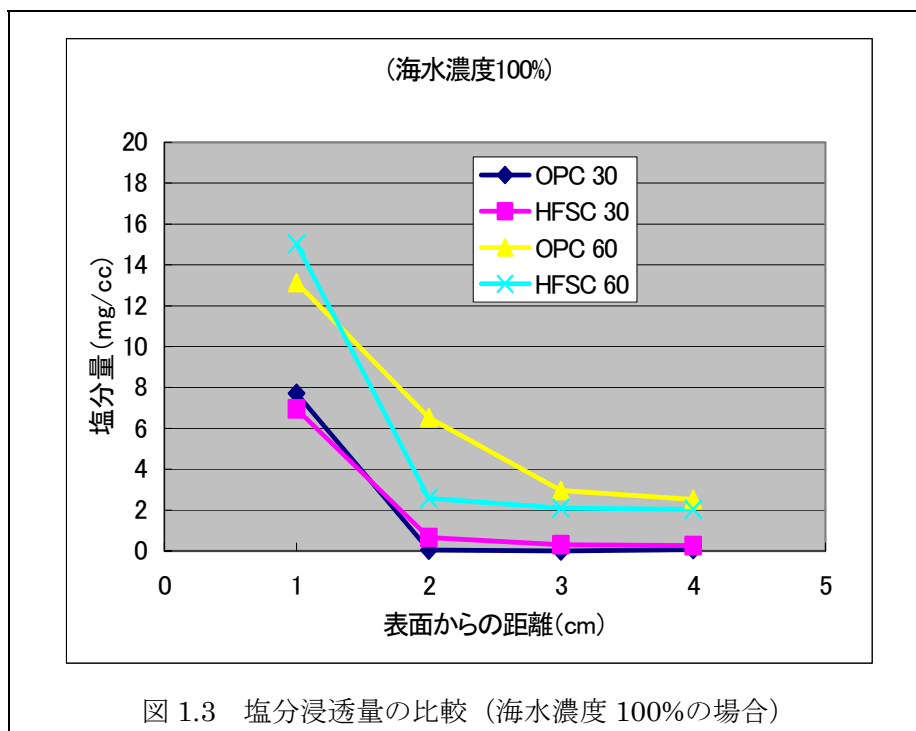
海水濃度	W/C (%)	混練水	かぶり (mm)	ひび割れ幅 (mm)	使用セメント	腐食面積率 (%)	腐食減量率 (%)
50%	30	水道水	25	無	OPC	0.00	0.0
					HFSC	6.17	0.301
	60	水道水	25	無	OPC	0.60	0.577
					HFSC	83.59	1.674
100% (基準)	30	水道水	15	無	OPC	2.31	0.551
					HFSC	53.70	0.582
	60	水道水	15	無	OPC	9.24	0.875
					HFSC	98.16	1.356
	30	水道水	25	無	OPC	0.00	0.0
					HFSC	10.58	0.631
	60	水道水	25	無	OPC	4.58	0.517
					HFSC	91.41	1.399
	30	水道水	25	0.2	OPC	0.82	0.986
					HFSC	25.81	1.599
	60	水道水	25	0.2	OPC	14.26	1.130
					HFSC	91.56	1.170
	30	水道水	25	0.5	OPC	6.32	1.336
					HFSC	29.38	1.575
	60	水道水	25	0.5	OPC	42.08	1.627
					HFSC	96.99	1.877
	30	水道水	25	1.0	OPC	8.57	0.578
					HFSC	34.37	1.539
	60	水道水	25	1.0	OPC	35.65	1.041
					HFSC	100.0	1.933
30	水道水	35	無	OPC	0.00	0.0	
				HFSC	8.21	0.201	
60	水道水	35	無	OPC	1.89	0.400	
				HFSC	86.92	1.065	
30	希釈海水	35	無	OPC	4.27	0.848	
				HFSC	14.29	0.759	
60	希釈海水	35	無	OPC	6.37	1.423	
				HFSC	100.0	3.262	
飽和	30	水道水	25	無	OPC	0.00	0.0
					HFSC	28.18	1.398
	60	水道水	25	無	OPC	0.00	0.821
					HFSC	87.72	1.426

1.7 考察

1.7.1 フライアッシュを結合材と考えた場合

(1) HFSC の遮塩性について

海水濃度 3 種類に対して、表面から 4cm までの塩分浸透量の測定結果を図 1.3 に示す。



水結合材比 30%のコンクリートにおける塩分浸透量に関しては次のような傾向にある。

- ①表面 1cm の塩分浸透量は、OPC の方が HFSC より多い。また、浸せき液の塩分濃度が高くなるほど、OPC と HFSC との塩分量の差が大きくなる。
- ②2cm より内側については、OPC と HFSC の塩分量はほぼ同等である。ただし、内側に行くに従い塩分量は減少するが、HFSC ではその減少率が小さい。

水結合材比 60%のコンクリートについては次のような傾向にある。

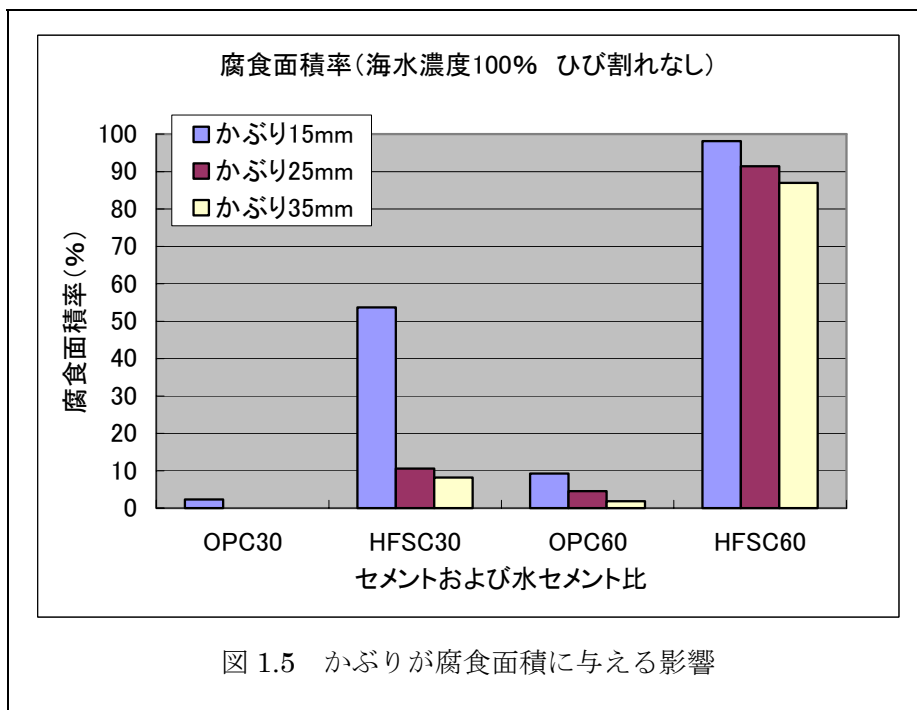
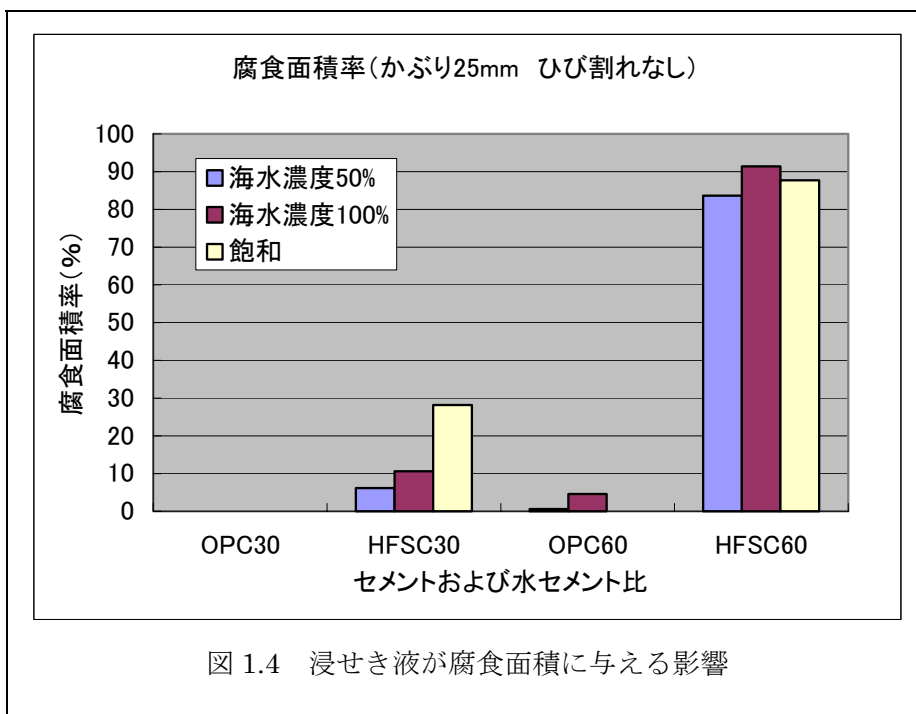
- ①HFSC では表面から 1cm と 2cm の間で、浸透塩分量は 1/5 程度になる。
- ②HFSC では、2cm 以深において浸透塩分量が減少しない。この傾向は塩分濃度が高くなるほど顕著となる。
- ③今回の測定では、表面から 4cm の塩分量を分析したが、HFSC の水セメント比 60%のケースでは、さらに深くまで塩分が浸透している可能性がある。

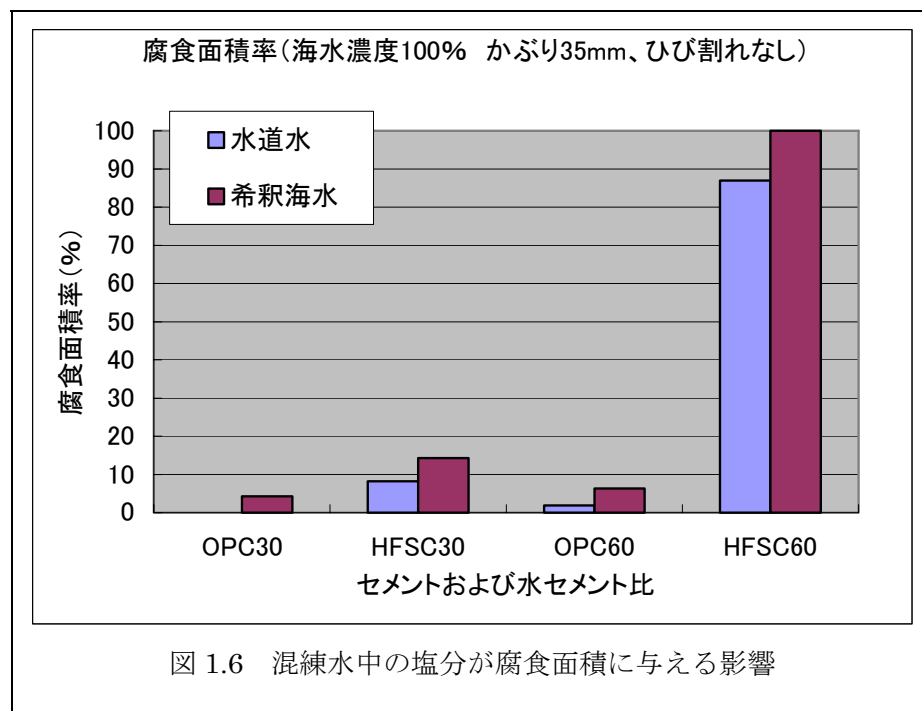
以上から、コンクリートの持つ遮塩性に関しては、水結合材比が 30%の高流動コンクリートの領域において、OPC と HFSC の遮塩性はほぼ同等といえるが、水セメント比が 60%の普通コンクリートの領域においては、HFSC の遮塩性は OPC より小さいといえる。

(2) ひび割れのない場合の鉄筋の腐食について

(i) 腐食面積

浸せき液の濃度、かぶりの大きさ、混練水中の塩分量をパラメータとした鉄筋の腐食面積率の測定結果を図 1.4～1.5 に示す。





この結果から、水セメント 30%の OPC と HFSC を比較して次のことがいえる。

- ①海水濃度 100%において、OPC では腐食は生じなかった。HFSC では腐食面積が 10%程度発生した。先の塩分浸透結果とあわせると、HFSC30%では、塩分浸透量は OPC と同等であるが、OPC では腐食が生じないのに対して、HFSC では腐食が生じている。これは、HFSC の低アルカリ性が鉄筋表面に不動態を形成しないことによることが原因と思われる。
- ②かぶりが 15mm とした場合の HFSC の鉄筋の腐食面積は大きい。OPC では、15mm であっても鉄筋の腐食面積は小さいが、HFSC では 50%の腐食面積率に達する。
- ③海水を混練水に入れることにより塩分濃度が高まり腐食は進行するが、その影響はさほど大きくない。HFSC では、塩分含有量よりも、pH 低下の影響の方が大きいものと推定される。

また、水セメント比 60%の OPC と HFSC の比較において次のことがいえる。

- ①水セメント比 60%の OPC 中では、鉄筋の発生面積は低い。かぶりを大きくとることで腐食を防止することも可能である。
- ②HFSC ではいずれのケースも腐食面積率が、80%以上に達し、混練水に海水を使用した場合など厳しい条件下では発生面積率が 100%のものがあった。

以上から、水セメント比 30%の HFSC においては、遮塩性は OPC と同等であるが、塩分濃度にかかわらず、鉄筋は OPC より腐食しやすい環境にあることがわかる。また、水セメント比 60%の HFSC では、上記の腐食しやすい環境に加えて、塩分浸透量も多いために、激しい腐食に至ったものと推定される。

(3) ひび割れを有する場合の鉄筋腐食について

(i) 腐食面積率

OPC および HFSC の水セメント 30%と 60%におけるひび割れ幅と腐食面積率の関係を図 1.7 に示す。

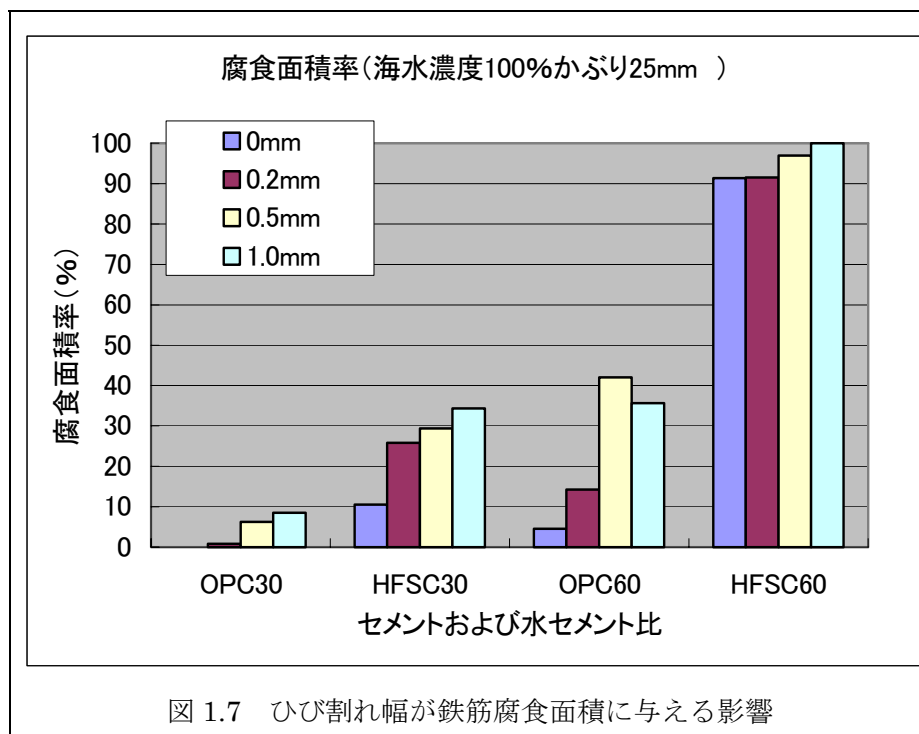


図 1.7 ひび割れ幅が鉄筋腐食面積に与える影響

腐食面積は、ひび割れ幅が大きくなると増大する傾向にある。また、HFSC の水セメント比 60%はひび割れがない場合でも 90%と大きいため、ひび割れ幅が増大しても影響は小さい。HFSC60%の鉄筋位置 25mm では、塩素イオンの進入量は OPC より少ないが、ひび割れが発生しない場合でも鉄筋の腐食が進行することがわかった。これは pH が低いことと鉄の不導体ができないことと、低強度でセメント水和体の組織がポーラスなために腐食性の環境におかれたものと推定される。

HFSC の水セメント比 30%では、OPC の同一配合より腐食面積が大きく、またひび割れ幅の増大により腐食面積が増大する割合も大きい。腐食面積率は、OPC の水セメント比 60%とほぼ同等であると考えられる。

1.7.2 フライアッシュの反応率を考慮した場合

1.6 (2) で述べたように、圧縮強度試験結果から試験開始時のフライアッシュ反応率を考慮すると HFSC30 と OPC60 は反応した水結合材比がほぼ 60%で同等と見なせることがわかった。ここでは鉄筋腐食に関して、強度発現上の水結合材比がコンクリート中の鉄筋の腐食性状にも当てはまるかどうか、HFSC30 と OPC60 を比較することによって検討した。

(1) 遮塩性

図 1.5 において、HFSC30 と OPC60 を比較すると HFSC30 の方が浸透塩分量は少ない。また図 1.4 に示す海水濃度がうすい場合も図 1.6 に示す海水濃度が濃い場合も HFSC30 の方が OPC60 に比べて塩分浸透量が少ない。海水濃度 100% 中での浸透量で比較すると塩分浸透量に関しては、HFSC30 と OPC30 がほぼ同等と見なせる。これは遮塩性に関して、フライアッシュを全量含めた水結合材比が一定の条件で比較して、OPC と HSFC は同等と見なせる。

HFSC の強度は低い、遮塩性は同一強度の OPC より高いという結果であった。これは、HFSC では粒径が小さな粉体を多く使用している、粒子表面での吸着能力が大きく、遮塩性が高いと思われる。

(2) 塩分浸透量と腐食の関係

図 1.8 に示す鉄筋のかぶり位置を変えた鉄筋の腐食面積率の測定結果を基に考察する。

供試体の鉄筋位置は、15mm、25mm、35mm であるがすべての位置での侵入塩分量は OPC60 に比べて HFSC30 は少ない。しかし、鉄筋の腐食面積率はすべての位置で HFSC の方が大きい。また、HFSC では塩分濃度が高くなる表面部で急激に腐食率が增大している。OPC60 では、塩分浸透量が少ない 35mm ではほとんど腐食が進んでいないが、HFSC30 のかぶり 35mm では腐食が進行している。

HFSC30 ではセメント水和物の pH が低いために、塩分が浸透しなくても腐食する環境にある。一方 OPC60 では塩分が浸透しなければ、腐食は進行しない。OPC60 では、腐食は塩分が侵入することによって進行するという結果であった。以上から、OPC60 と HFSC30 は強度的には同じであるが、内部の鉄筋の腐食メカニズムは異なることがわかった。

(3) ひび割れを有する場合の検討

ここでは、ひび割れを有する場合の試験結果として図 1.13 に基づき考察する。

ひび割れの影響を比較した試験結果は、OPC60 と HFSC30 がほぼ同じようなよく似た腐食面積率となっている。しかし、細かく見ると以下の点に相違が見られる。

HFSC30 では、ひび割れがない場合と 0.2mm 以下での腐食面積率が OPC60 に比べて大きい。OPC60 ではひび割れ幅が小さいケースでは腐食がほとんど進行していないが、HFSC30 ではひび割れ幅の影響が少ない反面、ひび割れ幅が小さくても腐食が進行することがわかった。HFSC30 では pH が小さい分、ひび割れを介しての鉄筋を保護する能力が OPC60 に比べ低いことがわかった。

1.8 まとめ

低アルカリ性セメント中での鉄筋腐食に関する促進試験の結果から、低アルカリ性セメントの鉄筋コンクリートへの適用に関して次のことを提案する。

- ① HFSC の水セメント比 60% 以上では、これまでの使用してきた JIS 規格セメントで施工した構造物で経験した以上に鉄筋が腐食する。この水セメント比では、鉄筋コンクリー

トには使用できない。

- ② HFSC の遮塩性は、フライアッシュを含めた水結合材一定の条件で比較して、OPC と HFSC は同等である。
- ③ 強度発現の点から材齢 28 日で OPC 水セメント比 60%と HFSC 水結合材比 30%は同等であった。28 日材齢において、HFSC のフライアッシュの反応率は 15%であった。
- ④ HFSC30%と OPC60%を比較すると 28 日強度は同等であり、促進試験結果である腐食面積率はあまり差がなかった。しかし、腐食のメカニズムから見ると HFSC は低アルカリ性の影響で、塩分が浸透しなくても腐食するのに対して、OPC は塩分がある程度浸透しないと腐食しない。

以上から、鉄筋コンクリート構造に使用する低アルカリ性コンクリートは、水セメント比 30%以下の高流動コンクリートとし、酸素の供給を低減させ腐食速度を小さくするために、かぶりを大きくする、防錆処理をするなどの処置が必要である。

2 コンクリートの間隙水の影響によるベントナイトおよび岩石の変質評価

2.1 使用材料

使用材料を表 2.1 に示す。

表 2.1 使用材料

	仕 様	備 考
ベントナイト	Na 型モンモリロナイト	クニネ工業社製 クニピアFR [○]
岩石	花崗岩（釜石産）	60mesh（250 μ m）以下に粉砕
	凝灰岩 A	〃
	凝灰岩 B	〃
低アルカリ性 セメント (HFSC)	普通セメント（OPC） : 40%	太平洋セメント社製
	シリカヒューム（SF） : 20%	エルケム社製 マイクロシカ 983-VSB
	フライアッシュ（FA） : 40%	関西電力 高砂産
Ca(OH) ₂ 溶液	試薬特級	脱イオン水に試薬を溶解

2.2 試験ケース

低アルカリ性セメント（HFSC）のリーチング水を用いた試験を実施した。試験ケースを表 2.2 に示す。

表 2.2 低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験

（平成 12 年度に開始したケース）

No.	試料	溶 液	pH	液固比	温度 (°C)	pH 調整*	浸漬期間、試料数	
							平成 13 年度	長期材令**
41	ベントナイト	低アルカリ性 セメント (HFSC)の リーチング水	11	1000/1	100	有	360 日 (1 体)	2 体
42	〃		〃	〃	80	〃	〃	〃
43	〃		〃	〃	50	〃	〃	〃
44	花崗岩		〃	〃	80	〃	〃	〃
45	凝灰岩 A		〃	〃	〃	〃	〃	〃
46	凝灰岩 B		〃	〃	〃	〃	〃	〃

* pH 測定を 2~4 週ごとに行い、pH10.5 以下になった場合は、pH11 に調整する。

** 長期材令用として、各ケース 2 体の試料の浸漬を継続する。

浸漬温度は、反応促進を目的として 50°C、80°C および 100°C とした。これは、地下数百 m に建設される貯蔵施設の温度が約 50°C 程度と予測されることと、100°C 以上に設定すると圧力

を大気圧以上に加えることになりベントナイト変質の化学反応が実際とは異なるものになる恐れがあることを考慮して設定した。

2.3 試験方法

試験は、以下に示す方法で実施した。

(1) 低アルカリ性セメントのリーチング水の作製

低アルカリ性セメントのリーチング水の作製では、ポゾラン反応を十分に促進するために20℃28日浸漬の後、55℃の恒温水槽内で60～70日間浸漬した。作製したリーチング水の組成を表2.3に示す。

表 2.3 リーチング水のpHと組成

項目 試料	pH	濃度 (mg/L)					
		CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
平成12年度	10.8	115	40	17	ND	6.4	8.9

(2) 試料の浸漬

作成した試料の浸漬は以下のとおりとした。

- ① ベントナイトまたは岩石を1g (110℃乾燥質量として) 秤量する。各アルカリ溶液をメチルペンテン樹脂製の容器 (容量2L) 1Lをに入れ、窒素ガス雰囲気中においてベントナイトまたは岩石が溶液中で十分に分散するよう徐々に添加する。
- ② 50℃と80℃の試料は、樹脂容器を密閉して所定温度の恒温槽に入れて浸漬する。100℃の試料は、樹脂容器に冷却管をつなぎ、オイルバスに入れて浸漬する。
- ③ リーチング水を用いた試験では、約2～4週ごとにpHを測定し、pH10.5以下であった場合はCa(OH)₂溶液を加えてpH11に調整する。

(3) 浸漬後の試料分析

試料の分析方法は以下のとおりとした。

- ① 浸漬終了後、遠心分離機を用いて試料を固液分離する。
- ② 固相は、80%エタノールで洗浄 (攪拌、遠心分離) し、アセトンで脱水 (攪拌、遠心分離) した後、RH60%のデシケータ中で調湿する。
- ③ 調湿後の固相試料について、X線回折、示差熱分析、メチレンブルー吸着量試験およびSEM観察を行う (メチレンブルー吸着量は、ベントナイト試料のみ実施)。
- ④ 液相については、限外ろ過して原子吸光法による成分分析を行う。

分析方法と装置および条件を表2.4に示す。

表 2.4 分析装置と条件

分析方法	装置	条件
X線回折	理学 RINT 1500W 18KW 縦型 対陰極 X線回折装置	粉末法 (不定方位) 管球 : CuK α 電圧 : 40KV スリット : 1/2° - 1/2° , 0.15m/m - 0.45m/m スキャン速度 : 2° /min
熱分析	(株)マックスサイエンス DTA-TG 分析装置 2000 型	Ref : Al $_2$ O $_3$ 熱伝対 : PR 昇温速度 : 10deg/min 試料 : 10~30mg (セミクロ)
SEM観察	日本電子 JSM-5600	15~20KV 倍率 : 150~5000 倍 金蒸着
メチレンブルー 吸着量	—	M/100 メチレンブルー滴定法 (試料を超音波で水中に分散させて滴定)

2.4 試験結果

(1) 低アルカリ性セメントのリーチング水によるベントナイト変質試験結果

(i) X線回折

X線回折分析による鉱物の同定結果を表 2.5 に示す。同表には平成 12 年度に行った浸漬日数 120 日の試験結果も併記した。未処理試料については、平成 12 年度の測定値を記載した。また、平成 7 年度開始の水酸化カルシウム溶液による変質試験の結果との比較検討も行った。

平成 12 年度試験でのモンモリロナイトの強度の低下に対して、CaCO $_3$ の生成に伴う希釈効果による寄与が大きいと考えられるが、一部はアルカリによる溶解・変質が生じていることも考えられるが、平成 7 年度試験は pH が 0.5 高い条件で実施されており、CaCO $_3$ の生成量も少ない。そのため、モンモリロナイトの回折線強度の低下はほぼすべてが溶解・変質によるものと考えられる。

混合層鉱物の生成が高温条件 (平成 12 年度試験 : 100°C、平成 7 年度試験 : 80°C) で認められ、平成 7 年度試験および平成 12 年度試験を通じて、モンモリロナイトの変質は温度と pH に依存していることは明らかである。同じ pH 条件であれば温度が高いケース、同じ温度条件であれば pH が高いケースで変質が進行している。特に、浸漬温度 80°C・100°C のケースで、pH 12.5 の高 pH 条件ではトバモライト系 (CSH) と CASH 系鉱物の生成が顕著であるが、pH 11.5 や pH 11 の条件ではこれらの鉱物ではなく、混合層鉱物の生成が認められる。浸漬温度 50°C のケースでは、pH 12.5 の高 pH 条件の場合のみ CAH 系鉱物が生成する。

表 2.5 リーチング水によるベントナイト変質試験の X線回折データ

試料					構成鉱物*				
溶 液	pH	温度 (°C)	No.	浸漬 (日)	M (モンモリロナイト)		Q 石英 3.3Å	C CaCO ₃ 3.0Å	Mx 混合層鉱物 38Å
					強 度 (CPS)	判 定			
クニピア F® (未処理試料)			平成 12 年度		5000	+++	± 430	—	—
低アルカリ性 セメント (HFSC)の リーチング水	11	100	41	120	5600	+++	± 280	++ 4300	—
				360	4400	++	± 208	+++ 6000	+ 660
"	11	80	42	120	4000	++	± 350	++ 4500	—
				360	2700	++	± 227	+++ 6500	—
"	11	50	43	120	4100	++	± 390	++ 3800	—
				360	1800	++	± 301	++++ 11000	—

*数字は、各構成鉱物の回折強度(CPS)。回折強度の値から下記の 5 段階に判定した。

500 未満 : ± 500~1000 : + 1000~5000 : ++ 5000~10000 : +++
10000 以上 : ++++

(ii) 示差熱分析

示差熱分析試験の結果として TG 曲線から求めた各温度範囲の 110°C 乾燥質量に対する質量減少率 (%) を表 2.6 に示す (110°C 乾燥質量は、室温から 110°C までの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値とした)。

未処理試料には 120°C 付近と 700~800°C 付近に吸熱ピークが現れる。120°C 付近のピークは、モンモリロナイトの層間水の脱水によるもので、未処理試料は Na 型のためピークが 1 重であるが、浸漬試料では Ca 型に変化したことを示すピークが 180~200°C 付近にも現れている。700~800°C 付近のピークは、モンモリロナイトの結晶水の脱水によるものである。これら 2 つのピークは、浸漬温度とともに小さくなる傾向が認められ、析出した炭酸カルシウムによる稀釈と考えられる。浸漬試料で 800°C 付近に現れる吸熱ピークが炭酸カルシウムの分解を示すピークである。

浸漬温度 100°C の試料について、380°C 付近で重量変化を伴わない発熱ピークが認められ、炭酸塩の中間生成物による発熱反応と考えられるが明らかではない。

110~250°C の TG が未処理試料に対して大きく増加していることは交換性陽イオンの組成が Ca 型に移行したことを示している。

250~1000°C の TG で、特に 500~800°C の減少量が未処理試料と比較して増加していることは、主として炭酸塩の生成に由来するものと考えられる。

110~1000°C の質量減少率の合計を未処理試料と比較すると、いずれの浸漬温度でも経時的に増加しており、炭酸塩を含めたモンモリロナイト以外の鉱物が増加していることを示してい

る。

表 2.6 温度範囲ごとの質量減少率

試料			110℃乾燥質量**に対する減量比 (%)					合計 (%)
			常温～ 110℃	110℃～ 250℃	250℃～ 500℃	500℃～ 800℃	800℃～ 1000℃	
未処理試料*			13.6	0.5	0.8	6.3	0.8	21.9
100℃	No.41	120日	8.8	3.7	1.9	14.2	0.2	29.0
		360日	6.7	3.1	2.0	16.8	2.6	31.2
80℃	No.42	120日	10.0	4.0	1.0	12.2	0.1	27.2
		360日	7.8	3.1	0.9	15.8	2.5	30.1
50℃	No.43	120日	8.5	5.7	0.8	9.9	0.1	25.0
		360日	6.8	2.5	0.7	16.2	4.7	30.9

*平成9年度の試験データ

**110℃までの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値とした。

(iii) メチレンブルー吸着量

メチレンブルー吸着量試験の結果を表 2.7 に示す。表中のメチレンブルー吸着量比は、未処理試料のメチレンブルー吸着量を 100 とした場合の比率である。同表には平成 12 年度の試験結果（材令 120 日）および平成 7 年度開始試験の pH11.5 における試験結果（材令 360 日）も併記した。

材令 360 日の試料のメチレンブルー吸着量は、未処理試料および材令 120 日の試料の測定値と比較すると、大幅に減少している。その原因としては、炭酸カルシウムの増加による試料の希釈効果と、モンモリロナイトの一部溶解が考えられる。

平成 7 年開始試験のケースにおける未処理試料との比較で減少が少ない理由としては、炭酸カルシウムの生成量が少ないために希釈効果が小さいことが挙げられる。減少のほとんどがモンモリロナイトの溶解・変質によるものと考えられることから、高温条件で変質が進行していることがわかる。

表 2.7 メチレンブルー吸着量試験の結果

試料			メチレンブルー吸着量 (meq/g)	メチレンブルー吸着量比 (%)
クニピア F®		平成12年 開始試験	1.42	100
		平成7年 開始試験	1.9	100
100℃	No.41	120日	1.23	87
		360日	0.39	28
80℃	No.42	120日	1.32	93
		360日	0.44	31
	平成7年開始試験	360日	1.1	58
50℃	No.43	120日	1.31	92
		360日	0.42	29
	平成7年開始試験	360日	1.8	95

(iv) 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡 (SEM) による観察結果として、浸漬日数 360 日の各試料の SEM 写真を写真 2.1～2.3 に示す。

いずれの浸漬温度においても 360 日材令の試料の微細形状は、120 日材令の試料と同様にベントナイト特有の薄片形状 (糊が乾燥し薄く剥がれたような状態) が主体的であった。

CaCO₃ と思われる小さい角形の粒子が認められるようになり、全体的に細粒化が進行しているように見られる。

高 pH 溶液による変質試験で確認された針状結晶などは認められなかった。

また、浸漬温度の違いによる差異はほとんど認められなかった。

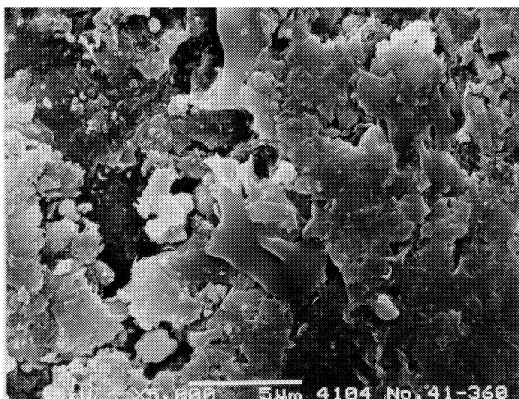


写真 2.1 No. 41 の SEM 写真
(リーチング水、100°C、360 日)

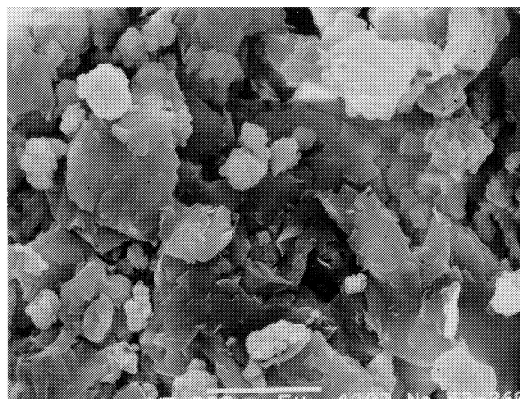


写真 2.2 No. 42 の SEM 写真
(リーチング水、80°C、360 日)

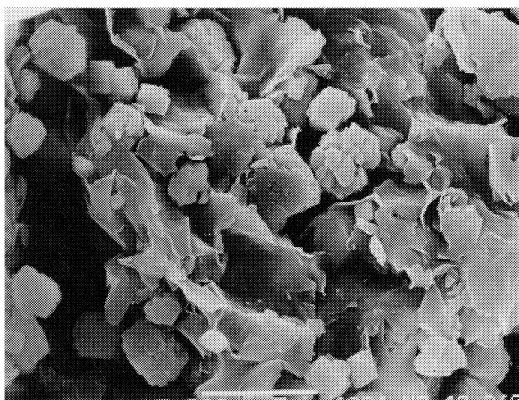


写真 2.3 No. 43 の SEM 写真
(リーチング水、50°C、360 日)

(v) 液相の分析

液相の成分分析結果を表 2.8 に示す。元素濃度は酸化物に換算して示した。同表には平成 12 年度の試験結果（材令 120 日）も併記した。

CaO は、材令 120 日では液相中にほとんど存在せず、固相中にのみ存在していたが、材令 360 日で飽和状態を示し、全添加量の 2~6%相当のみが液相中に存在している。炭酸塩の生成が少なかった平成 7 年開始の試験では、液相における CaO の存在比が大きかったことから本試験においては、そのほとんどが炭酸塩として固相に固定されたことを示している。

Na₂O は、初期値より増加しており、Ca²⁺とのイオン交換反応により Na⁺がモンモリロナイトから遊離されたことを示している。

SiO₂ は、材令 120 日ではほとんど初期値と変化が無く、モンモリロナイトの溶解が認められなかったが、材令 360 日ではかなり高濃度に存在しており、モンモリロナイトが溶解したことを示している。

表 2.8 pH 調整で添加した CaO 量と液相の分析結果

試料		pH	液量 (mL)	CaO 累積 添加量 (mg)	各種イオン濃度 (mg/L)					
					CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
初期値	平成12年度	10.8	1000	—	115	40	17	ND	6.4	8.9
100℃	No.41	120日	946	324	ND	89	10	ND	5.6	ND
		360日	933	640	42	79	19	ND	48	0.5
80℃	No.42	120日	975	181	ND	86	7.6	ND	5.6	ND
		360日	936	462	13	78	15	ND	50	1.0
50℃	No.43	120日	1078	110	ND	75	4.5	ND	4.1	ND
		360日	1180	283	3.8	62	13	ND	36	3.3

ND：不検出

(2) 低アルカリ性セメントのリーチング水による岩石の変質試験

(i) X線回折

X線回折分析による鉱物の同定結果を表 2.9 に示す。同表には平成 12 年度の試験の結果も併記した。

花崗岩の材令 360 日試料では変質による新規鉱物の生成は認められない。初期値と比較した場合に、石英、長石類の回折線強度の低下が認められるが、これは多量の CaCO₃ の生成による稀釈と、アルカリによる若干の溶解が原因として考えられる。

凝灰岩 A の材令 360 日試料では、38Å の面間隔を示す混合層鉱物と思われる新規鉱物の生成が認められる。これは主としてモンモリロナイトからの変質鉱物と考えられる。初期値と比較した場合に、石英、長石類の回折線強度の低下が認められ、多量の CaCO₃ の生成による稀

積と、アルカリによる若干の溶解が原因として考えられる。

凝灰岩 B の材令 360 日試料では変質による新規鉱物の生成は認められない。初期値と比較した場合に、石英、長石類の回折線強度の低下が認められるが、これは多量の CaCO_3 の生成による稀釈と、アルカリによる若干の溶解が原因として考えられる。

材令 120 日の試料との比較において、石英、長石、雲母などで回折強度が増加しているケースがあるが、これはアルカリ溶液中で結晶の不均一な溶解がおり、配向されたためと考えられる。

表 2.9 リーチング水による岩石変質試験の X 線回折データ

試料					構成鉱物*							
No.	岩種	pH	温度 (°C)	浸漬 (日)	M モンモリロナイト 15 Å	Q 石英 3.3 Å	F 長石 3.2 Å	Mi 雲母 10.1 Å	A 角閃石 8.5 Å	Ch 緑泥石 7.1 Å	C CaCO_3 3.0 Å	新規鉱物 38 Å
44	花崗岩	—	—	未処理	—	+++ 9200	++++ 14200	++ 4200	++ 2600	± 370	—	—
		11	80	120	—	++ 4700	+++ 5600	++ 2800	++ 2200	± 320	++ 1800	—
		11	80	360	—	++ 2800	+++ 8800	+++ 5900	++ 1300	± 400	+++ 5400	—
45	凝灰岩 A	—	—	未処理	± 480	++ 3300	++ 4200	—	± 210	—	—	—
		11	80	30	± 460	++ 2200	++ 3500	—	± 350	—	++ 1300	—
		11	80	360	± 360	++ 2900	++ 1300	—	± 180	—	++ 4600	+ 650
46	凝灰岩 B	—	—	未処理	± 260	++ 1200	++ 4300	—	± 110	± 120	—	—
		11	80	30	± 270	+ 950	+++ 5900	—	—	± 120	+ 880	—
		11	80	360	± 230	+ 640	++ 1800	—	—	—	++ 4500	—

*数字は、各構成鉱物の回折強度(CPS)。回折強度の値から下記の 5 段階に判定した。

500 未満 : ± 500~1000 : + 1000~5000 : ++
5000~10000 : +++ 10000 以上 : ++++

(ii) 示差熱分析

示差熱分析試験の結果として TG 曲線から求めた各温度範囲の 110°C 乾燥質量に対する質量減少率 (%) を表 2.10 に示す (110°C 乾燥質量は、室温から 110°C までの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値とした)。

いずれの試料についても、380°C 付近の発熱ピークと 800°C 付近の吸熱ピークが認められる。800°C 付近の吸熱ピークは炭酸カルシウムの分解によるもので、明らかな質量の減少も認められる。380°C 付近の発熱ピークは 800°C 付近の吸熱ピークの発現とともに認められるようになっており、炭酸塩の中間生成物による発熱反応が原因であると考えられる。

花崗岩の試料では、580°C 付近に石英の相変化を示す吸熱ピークが未処理試料で確認されて

いたが、経時的に認められなくなった。これはX線回折において石英の回折強度が低下していることから、石英が溶解・変質などで減少したことによるものと考えられる。

凝灰岩の試料では120℃付近にモンモリロナイトの層間水の脱水と考えられる吸熱ピークが認められていたが、360日材令試料ではほとんど認められない。X線回折での回折強度の低下はそれほど大きくないことから、多量の炭酸カルシウムの生成による試料の希釈効果の影響によるものと考えられる。

表 2.10 温度範囲ごとの質量減少率

110℃乾燥質量**に対する減量比 (%)

試料		常温～ 110℃	110℃～ 250℃	250℃～ 500℃	500℃～ 800℃	800℃～ 1000℃	合計 (%)	
花崗岩	No.44	未処理*	0.0	0.0	0.2	0.1	0.1	0.4
		120日	0.1	0.1	0.7	4.9	2.7	8.5
		360日	0.0	0.0	2.6	16.5	0.3	19.4
凝灰岩A	No.45	未処理*	5.4	4.1	0.6	4.3	0.4	14.8
		30日	2.0	1.6	1.4	3.2	0.0	8.2
		360日	3.0	1.3	1.1	14.2	0.2	19.8
凝灰岩B	No.46	未処理*	2.6	1.1	1.2	1.1	0.0	6.0
		30日	1.3	0.8	1.2	2.8	0.0	6.1
		360日	1.8	1.0	3.2	14.4	0.5	20.9

*平成12年度のデータ

**110℃までの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値とした。

(iii) 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡 (SEM) による観察結果として、花崗岩の SEM 写真を写真 2.4~5、凝灰岩 A の SEM 写真を写真 2.6~7、凝灰岩 B の SEM 写真を写真 2.8~9 に示す。

材令 360 日試料では、全体的に細粒化が進行しているように見られるとともに、粒子表面に多数の付着物が認められた。粗粒子表面も断面端部などをはじめとして、各所で劣化が認められる。

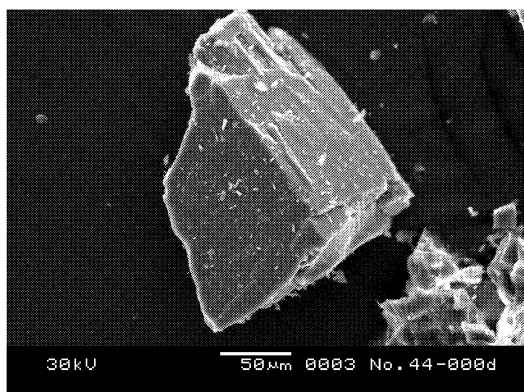


写真 2.4 No.44 の SEM 写真
(花崗岩、未処理)

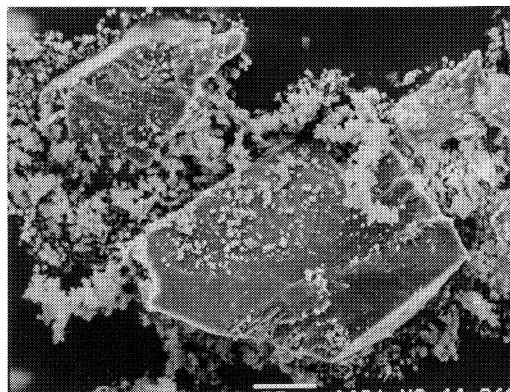


写真 2.5 No.44 の SEM 写真
(花崗岩、リーチング水 80℃浸漬、360 日)

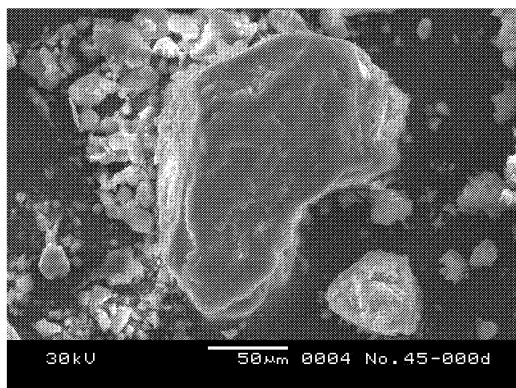


写真 2.6 No.45 の SEM 写真
(凝灰岩 A、未処理)

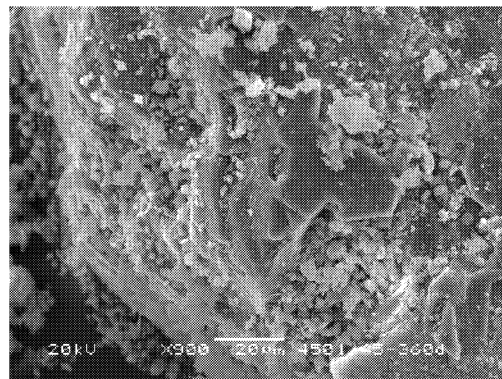


写真 2.7 No.45 の SEM 写真
(凝灰岩 A、リーチング水 80℃浸漬、360 日)

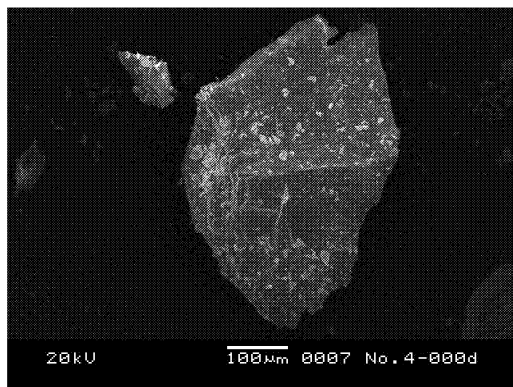


写真 2.8 No.46 の SEM 写真
(凝灰岩 B、未処理)

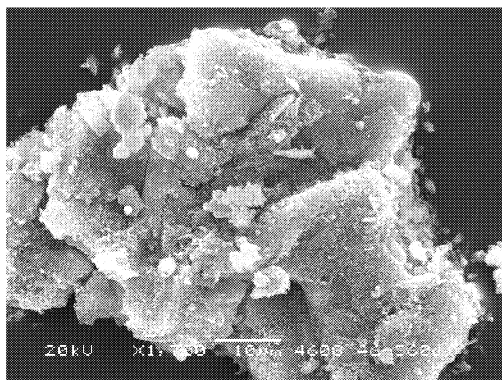


写真 2.9 No.46 の SEM 写真
(凝灰岩 B、リーチング水 80℃浸漬、360 日)

(iv) 液相の分析

液相の成分分析結果を表 2.11 に示す。元素濃度は酸化物に換算して示した。

材令 360 日では、液相中の SiO_2 が大きく増加しているが、これは各試料の原石が溶解したためと考えられる。

CaO は、添加量に対する液相中の濃度存在量が少ないが、新規の鉱物 (CSH、CAH など) を生成したためではなく、炭酸カルシウムとして沈殿して固相部に取込まれたためと考えられる。

表 2.11 pH 調整で添加した CaO 量と液相の分析結果

試料		pH	液量 (mL)	CaO 累積 添加量 (mg)	各種イオン濃度 (mg/L)					
					CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
初期値	平成12年度	10.8	1000	—	115	40	17	ND	6.4	8.9
No.44	花崗岩	120日	980	171	5.0	46	10	ND	2.6	ND
		360日	937	464	23	46	18	ND	36	0.9
No.45	凝灰岩A	30日	981	63	ND	44	11	ND	5.7	ND
		360日	975	551	25	50	20	ND	82	0.6
No.46	凝灰岩B	30日	990	68	ND	44	10	ND	5.5	0.2
		360日	981	526	22	50	20	ND	70	0.2

ND：不検出

2.5 まとめ

本研究は、コンクリート浸出液によるアルカリ環境下でベントナイトと岩石にどのような変質が起こるか把握することを目的としている。この報告書では、平成 12 年度に試験を開始した試料のうち浸漬日数 360 日の試料について調査した結果を報告する。

(1) 低アルカリ性セメントのリーチング水によるベントナイト変質試験

- ① X線分析では、いずれの浸漬温度でもモンモリロナイトの交換性陽イオンの Na^+ から Ca^{2+} へ変化と炭酸カルシウム (CaCO_3) の生成が認められ、さらに 100°C 浸漬の 360 日材令試料では混合層鉱物の生成が認められた。
- ② 示差熱分析においては、モンモリロナイトの Ca 化と CaCO_3 の生成は確認されたが、新規鉱物の生成を示す結果は認められなかった。
- ③ メチレンブルー吸着量は、いずれの浸漬温度でも減少しており、主に CaCO_3 の生成によって固相中のベントナイトが稀釈されたものと考えられる。

- ④ 電子顕微鏡観察においても、粒子の形状はベントナイト特有の薄片が主体的に認められたが、針状結晶などは認められなかった。
- ⑤ 液相成分の分析において、材令 360 日では液相中の **Si** と **Al** が増加しており、モンモリロナイトの溶解が認められた。

(2) 低アルカリ性セメントのリーチング水による岩石の変質試験

- ① X線分析および示差熱分析では、すべての試料で **CaCO₃** の生成が確認され、凝灰岩 B の試料では新規鉱物の生成も確認された。
- ② 示差熱分析においては、**CaCO₃** の生成は確認されたが、新規鉱物の生成を示す結果は認められなかった。
- ③ 電子顕微鏡観察において、各岩種ともに細粒化の進行と、劣化が認められた。
- ④ 液相成分の分析では、**SiO₂** が材令 360 日で増加しており、原石の溶解が認められた。

おわりに

低アルカリ性コンクリート中の鉄筋腐食のデータを得るために促進試験を実施した。

また、模擬セメント水中でのベントナイトの変質については実験により確認したが、実際の低アルカリ性セメント間隙水中を用いての長期変質確認は、まだ実施していなかったものでここでは、浸漬期間 360 日の変質試験を実施した。

本研究を通じて得られた結論は次のとおりである。

鉄筋腐食に関して

- ① HFSC の水セメント比 60%以上では、これまでの使用してきた JIS 規格セメントで施工した構造物で経験した以上に鉄筋が腐食する。この水セメント比では、鉄筋コンクリートには使用できない。
- ② HFSC の遮塩性は、フライアッシュを含めた水結合材一定の条件で比較して、OPC と HFSC は同等である。
- ③ 強度発現の点から材齢 28 日で OPC 水セメント比 60%と HFSC 水結合材比 30%は同等であった。28 日材齢において、HFSC のフライアッシュの反応率は 15%であった。
- ④ HFSC30%と OPC60%は 28 日強度は同等であり、促進試験結果である腐食面積率はあまり差がなかった。しかし、腐食のメカニズムから見ると HFSC は低アルカリ性の影響で塩分が浸透しなくても腐食するのに対して、OPC は塩分がある程度浸透しないと腐食しない。HFSC を鉄筋コンクリートに使用する場合は、酸素の供給を低減させ、腐食速度を小さくするために、かぶりを大きくする、防錆処理をするなどの処置が必要である。

ベントナイトおよび岩石の変質に関して

- ① HFSC 中では、新たな二次鉱物の生成は認められないが、炭酸カルシウムが増加することにより、モンモリロナイトが徐々に消失していることが認められた。
- ② 花崗岩には変質が認められなかったが、凝灰岩には新たな二次鉱物が生成しており、変質が進んでいることが確認された。
- ③ ベントナイトおよび岩石共に、温度が高いほど pH が高いほど変質が進んだ。

参考文献

- 1) 入矢桂史郎, 他: “人工バリア材の変質に関する研究(Ⅱ)”, 核燃料サイクル開発機構業務委託報告書, JNC TJ1201 98-003 (1998)
- 2) 入矢桂史郎, 他: “セメントを起源とする処分環境の変遷に関する研究”, 核燃料サイクル開発機構業務委託報告書, JNC TJ8400 2001-034 (2001)