低アルカリ性コンクリートの実用性試験及び

変質評価()

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2003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) 2003

低アルカリ性コンクリートの実用性試験及び変質評価() (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* 田島孝敏*、竹田宣典*、久保博*

要 旨

本研究では、ベントナイトや岩石の変質を抑制する対策として開発した低アルカリ性セメン ト中での鉄筋腐食に関する室内試験とベントナイト岩石の変質抑制効果の長期試験を実施した。 本研究の成果を要約すると次のようになる。

低アルカリ性セメント中の鉄筋腐食促進試験に関して

HFSC を用いたコンクリート中では、pH が低下するために塩素イオンを固定化する能力が 低下し、また、鉄筋も腐食しやすい環境になるので、鉄筋の腐食が進行しやすい環境にある。 HFSC を鉄筋コンクリートに使用した場合、OPC の含有率によって異なるが、4 年から 20 年 で腐食ひび割れの発生する結果となった。

自己収縮に関して

コンクリートでは、HFSC の自己収縮ひずみのほうが OPC より小さい。またフライアッシュ混入率が高くなるほど自己収縮ひずみは小さくなる。自己収縮低減のために、フライアッシュの混入が効果的である。

ベントナイトの低アルカリ性セメント浸出液中での720日間の変質試験に関して

XRD 試験から、固相中に、Ca ベントナイトへのイオン交換と炭酸カルシウムの生成が認め られた。SEM 観察ではベントナイトの薄片組織が消え炭酸カルシウムの粒状結晶が生成してい るのが認められた。pH11 以下では、イオン形の変化は生じるものの、ベントナイト自体が pH10 程度であることから、ベントナイトの溶解や二次鉱物の生成は抑制されることが明らかとなっ た。

岩石の低アルカリ性セメント浸出液中での720日間の変質試験に関して

すべての岩石において炭酸カルシウムの生成が認められた。花崗岩では、二次鉱物の生成と して微細な結晶が確認された。凝灰岩 A では、溶解に伴うエッチピットが生じた。

本報告書は、(株)大林組が核燃料サイクル開発機構との委託研究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

Applicability of low alkaline cement for construction and alteration of bentonite in the cement ()

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

K.IRIYA, * K.FUJII*, T.TAJIMA, N.TAKEDA* and H.KUBO*

Abstract

This study consists of accelerating corrosion test of rebar in saline, atomogeneous shrinkage test of HFSC, accelerating test for bentonite and rock, and summarizing rock and bentonite alteration.

Corrosion of rebars in HFSC

Since sorption capacity of HFSC for Cl ion is low due to low alkalinity, rate of corrosion of re-bar in HFSC is very large. Cracking due to corrosion is generating in 4 years or 20 years, although service period is deferent in OPC amount.

Automogenous shrinkage

Automogenous shrinkage of HFSC is larger than OPC in cement paste.

It decreases corresponding to rise of fly ash content. The shrinkage in HFSC226 is quite similar to OPC. The shrinkage in HFSC concrete is smaller than OPC concrete.

720 days alteration test of bentonite by solution of low alkaline cement.

Ion exchange to Ca bentonite and calcite are observed in the solid phase. Thin plate of bentonite is disappeared and round shaped secondary mineral is generated. Dissolution of bentonite and generation of secondary minerals are limited in pH 11.0 or less, since pH of bentonite is about 10.0.

720 days alteration test of rock by solution of low alkaline cement.

Calcite is generated in every test . Very small evidence is observed as generation of secondary minerals. Etched pits are observed in tuff A due to corrosion.

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 低アルカリコンクリートにおける鉄筋腐食	2
1.1 試験概要	2
1.2 使用材料	2
(1) セメントの種類	2
(2) 骨材	3
(3) 混和剤および鉄筋	3
1.3 コンクリートの配合	4
1.4 試験の組み合わせ	4
1.5 鉄筋腐食促進試験方法	5
(1) 試験項目	5
(2) 促進試験条件	5
(3) 人工海水	5
(4) 試験実施期間	7
(5) 腐食面積率	7
(6) 腐食減量	8
(7) 自然電位および分極抵抗	8
(8) コンクリート中の塩分分析	8
(9) コンクリートの pH 測定	9
(10) 供試体の組み合わせ	9
(11) 鉄筋	9
(12) 鉄筋腐食供試体の形状・寸法および鉄筋の配置	9
(13) 塩化物イオン量測定供試体1	0
(14) 練混ぜ方法1	0
1.6 塩分浸透標準試験方法1	3
1.7 pH 測定試験方法1	3
1.8 試験結果1	4
1.8.1 フレッシュコンクリート試験結果1	4
1.8.2 圧縮強度および引張強度1	4
1.8.3 鉄筋腐食1	7
(1) 自然腐食1	7
(2) 分極抵抗	0
(3) 腐食面積率および腐食減量率2	2
(4) 塩分浸透量2	3

	ンクリートの pH 測定	25
1.8.4	塩分浸透標準試験	26
1.8.5	pH 測定標準試験	27
1.9 考察		28
1.9.1	塩分浸透性	28
1.9.2	塩分固定化能力	28
1.9.3	pH の低下速度	29
1.9.4	鉄筋腐食挙動(ひび割れがない場合)	30
(1) 堆	≣分量と鉄筋腐食の関係	30
(2) =	コンクリートの pH と腐食量の関係	32
(3) 暦	國食速度	32
1.9.5	鉄筋の腐食挙動(ひび割れが存在する場合)	33
1.9.6	腐食ひび割れ発生予測	35
(1) 堆	氲化物イオン浸透予測	35
(2) 釜	扶筋腐食	38
(3) 釜	朱筋腐食ひび割れ	39
(4) て	♪び割れ発生予測	41
(5) て	♪び割れ発生予測その 2	42
2 低アルカ	リセメントの自己収縮特性の評価	44
2.1 試験	目的	44
2.2 使用	材料	44
(1) セ	メントの種類	44
(2) 骨	材	44
(3) 高	性能 AE 減水剤	45
(3) 高 2.3 試験	性能 AE 減水剤方法	45
(3) 高 2.3 試験 (1) 試	性能 AE 減水剤 方法 験ケースとコンクリートの配合	45 45 45
(3) 高 2.3 試験 (1) 試 (2) 自	性能 AE 減水剤	45 45 45 45
 (3)高 2.3 試験 (1)試 (2)自 2.4 試験 	性能 AE 減水剤方法	45 45 45 45 45 46
 (3)高 2.3 試験 (1)試 (2)自 2.4 試験 (1)フ 	性能 AE 減水剤方法	45 45 45 45 46 46
 (3)高 2.3 試験 (1)試 (2)自 2.4 試験 (1)フ (2)ペ 	性能 AE 減水剤 方法 験ケースとコンクリートの配合 己収縮の測定方法 結果 レッシュコンクリートの試験結果 ーストの自己収縮試験結果	45 45 45 45 46 46 47
 (3)高 2.3 試験 (1)試 (2)自 2.4 試験 (1)フ (2)ペ (3)コ 	性能 AE 減水剤 方法 験ケースとコンクリートの配合 こ収縮の測定方法 結果 レッシュコンクリートの試験結果 ーストの自己収縮試験結果 ンクリートの自己収縮試験結果	45 45 45 45 46 46 46 47 47
 (3)高 2.3 試験 (1)試 (2)自 2.4 試験 (1)フ (2)ペ (3)コ 2.5 考察 	性能 AE 減水剤 方法 験ケースとコンクリートの配合 己収縮の測定方法 結果 レッシュコンクリートの試験結果 ーストの自己収縮試験結果 ンクリートの自己収縮試験結果	45 45 45 45 46 46 46 47 47 47

3.	Ξ.	ンクリート間隙水の影響による Na 型ベントナイトおよび岩石	の変質試験50
3.	.1	試験の目的	50

3.2 試料
3.3 試験ケース5
3.4 試験方法
3.4.1 低アルカリ性セメントのリーチング水の作製52
3.4.2 試料の浸せき5
3.4.3 浸せき後の試料分析5
3.5 試験結果
3.5.1 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の変質試験
50
(1) X線回折
(2) 熱分析60
(3) メチレンブルー吸着量62
(4) 電子顕微鏡観察64
(5) 液相の分析63
3.5.2 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70
(1) X線回折
(2) 熱分析
(3) 電子顕微鏡観察75
(4) 液相の分析
3.6 まとめ
3.6.1 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の変質試験
8
3.6.2 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82
おわりに
参考文献
添付資料付-1(85

図目次

図 1.1	供試体の養生方法および作業フロー	. 10
図 1.2	鉄筋腐食供試体寸法および形状	. 12
図 1.3	ひび割れ供試体の製作方法	. 12
図 1.4	28 日材令におけるフライアッシュの寄与率	.16
図 1.5	91 日材令におけるフライアッシュの寄与率	.16
図 1.6	自然電位の変化(HFSC424 ひび割れなし)	. 18
図 1.7	自然電位の変化(HFSC424 ひび割れあり)	. 18
図 1.8	自然電位の変化(HFSC325 ひび割れなし)	.19
図 1.9	自然電位の変化(HFSC325 ひび割れあり)	. 19
図 1.10	腐食電流値の変化(HFSC424 ひび割れなし)	.21
図 1.11	腐食電流値の変化(HFSC424 ひび割れあり)	.21
図 1.12	腐食電流値の変化(HFSC325 ひび割れなし)	.21
図 1.13	腐食電流値の変化(HFSC325 ひび割れあり)	.22
図 1.14	HFSC424 の塩分濃度分布(全塩分量)	.23
図 1.15	HFSC325 の塩分濃度分布(全塩分量)	.24
図 1.16	塩分濃度分布比較(全塩分量、塩素イオン濃度 1.8%)	.24
図 1.17	コンクリートの pH と塩分固定能力	.25
図 1.18	全塩分量と腐食減量率	. 31
図 1.19	コンクリートの pH と腐食減量率	. 32
図 1.20	pH と腐食速度	. 33
図 1.21	腐食面積率	. 34
図 1.22	腐食減量率	. 35
図 1.23	HFSC424 のフィッティング効果	. 37
図 1.24	HFSC325 のフィッティング効果	. 37
図 1.25	HFSC225 のフィッティング効果	. 38
図 1.26	OPC のフィッティング効果	. 38
図 2.1	埋込みひずみ計設置方法	. 46
図 2.2	ペーストの自己収縮ひずみの変化	.47
図 2.3	コンクリートの自己収縮ひずみの変化	. 48
図 3.1	浸せき試験の試験フロー	.54
図 3.2	試験容器と養生装置の概略図	.55
図 3.3	DTA 曲線(未処理および 720 日浸せき試料)	.61

73	未処理試料および浸せき試料)	DTA 曲線:花崗岩(図 3.4
)74	(未処理試料および浸せき試料)	DTA 曲線:凝灰岩 A	図 3.5
)74	(未処理試料および浸せき試料)	DTA 曲線:凝灰岩 B	図 3.6

表目次

表	1.1	セメントを構成する各材料の混合比とその密度	2
表	1.2	セメントを構成する材料	3
表	1.2-1	各材料の化学組成(%)	3
表	1.3	使用骨材	3
表	1.4	コンクリートの配合	4
表	1.5	セメントごとの試験の組み合わせ	4
表	1.6	腐食促進試験の試験項目	5
表	1.7	人工海水の組成	6
表	1.7-1	各濃度の人工海水の各元素濃度(mol/L)	6
表	1.8	試験方法と実施時期	7
表	1.9	供試体一覧1	1
表	1.10	フレッシュコンクリート試験結果1	4
表	1.11	圧縮強度および引張強度1	4
表	1.12	フライアッシュの反応率1	5
表	1.13	自然電位測定結果1	7
表	1.14	分極抵抗測定結果	0
表	1.15	腐食面積率および腐食減量率測定結果2	2
表	1.16	塩分浸透量2	3
表	1.17	拡散係数と圧縮強度2	5
表	1.18	コンクリートの pH 測定結果2	6
表	1.19	塩分浸透標準試験結果2	6
表	1.20	標準試験における拡散係数2	7
表	1.21	pH 測定結果2	7
表	1.22	塩分浸透に関する促進倍率の算定2	8
表	1.23	HFSC の塩分固定能力2	8
表	1.24	pH の低下予測3	0
表	1.25	ひび割れがない供試体での促進腐食試験結果3	0
表	1.26	鉄筋の腐食速度	3
表	1.27	ひび割れがある場合の腐食試験結果	4
表	1.28	各配合の表面塩化物イオン濃度および拡散係数	7
表	1.29	各配合中の鉄筋腐食速度(腐食減量率)3	9
表	1.30	共通特性值4	0
表	1.31	各配合の特性値4	0
表	1.32	ひび割れ発生鉄筋腐食量4	0

表 1.33	各配合における塩化物イオン濃度到達時期41	l
表 1.34	ひび割れ発生年41	L
表 1.35	腐食量予測に用いた特性値42	2
表 1.36	ひび割れ発生年43	3
表 2.1	セメントを構成する各材料の混合比44	ł
表 2.2	セメントを構成する材料44	ł
表 2.3	使用材料45	5
表 2.4	コンクリートの配合45	5
表 2.5	フレッシュコンクリト試験結果46	3
表 2.6	ペーストの自己収縮ひずみ47	1
表 2.7	コンクリートの自己収縮ひずみ47	1
表 3.1	ベントナイトおよび岩石試料50)
表 3.2	低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験51	L
表 3.3	低アルカリ性セメント (OSF)の仕様52	2
表 3.4	低アルカリ性セメントリーチング水の pH と化学組成	2
表 3.5	分析装置と条件55	5
表 3.6	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58	3
表 3.7	水酸化カルシウム溶液によるベントナイト変質試験のX線回折データ59)
表 3.8	温度区間ごとの質量減少率61	l
表 3.9	メチレンブルー吸着量試験の結果63	3
表 3.10	pH 調整で添加した CaO 量と液相の化学組成69)
表 3.11	リーチング水による岩石変質試験のX線回折データ71	L
表 3.12	温度区間ごとの質量減少率73	3

-ix-

写真目次

写真 3.1	No.41 の SEM 写真(リーチング水, 100 , 120 日)65
写真 3.2	No.41 の SEM 写真(リーチング水, 100 , 360 日)65
写真 3.3	No.41 の SEM 写真(リーチング水, 100 , 720 日)65
写真 3.4	No.42 の SEM 写真(リーチング水,80,120日)66
写真 3.5	No.42 の SEM 写真(リーチング水, 80 , 360 日)66
写真 3.6	No.42 の SEM 写真(リーチング水, 80 , 720 日)66
写真 3.7	No.43 の SEM 写真(リーチング水,50,120日)67
写真 3.8	No.43 の SEM 写真(リーチング水,50,360日)67
写真 3.9	No.43 の SEM 写真(リーチング水,50,720日)67
写真 3.10	No.44 の SEM 写真(花崗岩,未処理)76
写真 3.11	No.44 の SEM 写真(花崗岩,80 ,720 日)
写真 3.12	No.44 の SEM 写真(花崗岩,80 ,720 日)
写真 3.13	No.45 の SEM 写真(凝灰岩 A,未処理)77
写真 3.14	No.45 の SEM 写真(凝灰岩 A,80 ,720 日)
写真 3.15	No.45 の SEM 写真(凝灰岩 A,80 ,720 日)77
写真 3.16	No.46 の SEM 写真(凝灰岩 B,未処理)78
写真 3.17	No.46 の SEM 写真(凝灰岩 B,80 ,720 日)78
写真 3.18	No.46 の SEM 写真(凝灰岩 B,80 ,720 日)

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,普通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¹⁾。

この変質に対して,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。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,これまで鉄筋腐食に関す る実用化研究を実施している²⁾。

既往の研究で,フライアッシュを 60% 混合した HFSC では,塩化物イオンが浸透し なくても鉄筋腐食が確認された。また,シリカフュームを 20% 含む HFSC では自己収 縮ひずみが大きくなることが懸念される。

さらに,低アルカリセメントを使用した場合の長期のベントナイトの変質や岩石の 変質についても調べておく必要がある。

以上の背景から,本研究では,フライアッシュの使用率をかえた HFSC における鉄 筋腐食の評価,自己収縮性の評価を行い,実用化の研究を実施した。さらに HFSC の 浸出液を用いたベントナイトおよび岩石の浸透試験を行い,ベントナイトおよび岩石 の高アルカリ変質について得られた知見をまとめた。

-1-

1. 低アルカリコンクリ - トにおける鉄筋腐食

1.1 試験概要

既往の研究では、フライアッシュを 60%使用したHFSC(HFSC226 と称す)における鉄筋腐食促進試験が実施されている²⁾。

本研究では、フライアッシュの混合割合の異なる低アルカリ性セメント(HFSC)を使用し、水セメント比30%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。

塩水濃度の影響

かぶりの影響

ひび割れ幅の影響

鉄筋の腐食に与えるセメントの影響を評価するために、鉄筋腐食試験に使用したコ ンクリートについて、以下の試験を実施した。

塩分浸透量測定(促進環境および標準浸漬環境) pH 測定

- 1.2 使用材料
- (1) セメントの種類

実験に使用したセメントは、基準となる普通ポルトランドセメント(以下 OPC と称す。)とフライアッシュ(以下 FA と称す。)混合比率をかえた HFSC 2 種類とした。 表 1.1 に実験に使用したセメントの混合比を示す。

セメントの名称	普通ポルトラン	シリカフューム	フライアッシュ	密度
	ドセメント			(g/cm ³)
OPC	100%			3.16
HFSC424	40%	20%	40%	2.59
HFSC325	30%	20%	50%	2.53
HFSC226	20%	20%	60%	2.46

表 1.1 セメントを構成する各材料の混合比とその密度

HFSC に使用した材料の仕様を表 1.2 に示す。また、これらの化学組成を表 1.2-1 に示す。

種類	名称	製造メーカ	密度 (g/cm ³)	備考
普通ポルトランド セメント	JISR5210 規格	太平洋セメント社 製	3.16	粒径 74 μ m 以下
シリカフューム	983U(高品位品)	Iルケム社製	2.20	粒径4µm以下
フライアッシュ	オノダ スーパ -70- 20	太平洋セメント社	2.38	粒径 20 µ m 以下

表 1.2 セメントを構成する材料

表 1.2-1 各材料の化学組成(%)

種類	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
普通ポルトラン ドセメント	20.82	5.26	2.87	64.36	1.31	2.12	0.27	0.35	-	-	-	0.011
シリカフューム	95.1	0.41	0.57	0.26	0.48	0.35	.055	1.21	-	0.03	-	0.11
フライアッシュ	65.1	19.2	3.7	0.8	1.3	-	0.5	1.3	0.8	-	-	-

(2) 骨材

骨材は、既往の研究²⁾に使用したものと同じものを使用した。コンクリートに使用 した骨材を表 1.3 に示す。

表 1.3 使用骨材

種類	名称	製造・産地	密度 (g/cm ³)	骨材最大寸 法(mm)	F.M.值
細骨材	陸砂	陸砂 静岡県小笠産		5	2.68
粗骨材	硬質砂岩砕石 (2005)	茨城県岩瀬産	2.64	20	7.00

(3) 混和剤および鉄筋

高性能AE減水剤は、既往の研究²に使用したものと同じ、ポリカルボン酸系のもの (商品名:フローリックHS700、サンフローパリック社製高流動タイプ)を使用した。 鉄筋は、構造用棒鋼の表面を磨き表面の黒皮を取り除いた、みがき棒鋼 13mmを使 用した。 1.3 コンクリ - トの配合

表 1.4 に使用したコンクリートの配合を示す。使用したコンクリートは水セメント 比および細骨材率を一定とし、HFSC の密度により調整を行ったものである。コンシ ステンシ - に関しては、スランプフローが目標範囲(65±5cm)に入るように高性能 AE 減水剤(HS700)により調整した。

使用	配合	W/C	目標スラン	s/a	単 位 量 (kg/m ³)				
セメント			プフロー						
	記号	(%)	(cm)	(%)	W	С	S	G	HS700
HESC	HFSC424	30.0	65 ± 5	55.0	172	575	807	673	C × 2.20%
пгъс	HFSC325	30.0	65 ± 5	55.0	169	565	807	673	C × 2.30%
	HFSC226	30.0	65 ± 5	55.0	165	550	807	673	C × 3.00%
OPC	OPC	30.0	65 ± 5	55.0	189	629	807	673	C × 1.65%

表 1.4 コンクリートの配合

1.4 試験の組み合わせ

OPC、HFSC424、HFSC325、HFSC226 において実施した試験の組み合わせを表 1.5 に示す。なお、HFSC226 およびOPCの鉄筋腐食促進試験、塩分浸透促進試験は、 既報²⁾において述べられている。

セメントの種類	鉄筋腐食促進試験	塩分浸透促進試験	塩分浸透標準試験	pH 経時変化測定
HSFC424				
HFSC325				
HFSC226				
OPC				

表 1.5 セメントごとの試験の組み合わせ

- 1.5 鉄筋腐食促進試験方法
- (1) 試験項目

鉄筋腐食促進試験の試験項目を表 1.6 に示す。

腐食条件 パラメータ	使用セメント	W/C (%)	固定条件	ハ゜ ラメータ	測定項目
伤心冲在	HFSC424	30	かぶり	人工海水濃度 50・100%・飽和	自然電位、分極抵抗 鉄筋腐食面積
│ 塩水濃度 │ │	HFSC325	30	25mm	(CIイオン振伎 0.9%、1.8%、 2.7%)	运动脑离良减重 塩分浸透量 pH
	HFSC424	30	人工海水	かぶり	自然電位 分極抵抗
かぶり	HFSC325	30	濃度 100%	15•25•35mm	鉄筋腐食面積 鉄筋腐食減量
그 그 가 후에 너무 너무	HFSC424	30	- 人工海水 ひび割れ幅	自然電位 分極抵抗	
	HFSC325	30	かぶり	0.2•0.5•1.0mm	鉄筋腐食面積 鉄筋腐食減量

表 1.6 腐食促進試験の試験項目

(2) 促進試験条件

本試験での促進条件は、既往の研究²⁾と同じ促進条件とした。促進条件は、湿潤期間3日間・乾燥期間4日間を1サイクルとし、13サイクル(91日間)の乾湿繰返しによる促進試験を行った。

湿潤、乾燥条件は、

湿潤条件:50 の人工海水に浸漬

乾燥条件:50 60%RHの恒温恒湿室内

とした。コンクリ - トは打設後 28 日間標準養生(水中 20 養生)し、湿潤状態から 開始して上記の促進試験を 13 サイクル(91 日間)実施した。

(3) 人工海水

基準濃度人工海水は、18~19 リットルの蒸留水に、表 1.7 に組成を示す人工海水用塩分 (商品名:アクアマリン(金属腐食試験用、八州薬品社製)を順次溶解し、全量を 20 リットルとして作製した。この人工海水を人工海水濃度 100%とし、塩化物イオン濃度は 1.8%である。人工海水濃度 50%については、この人工海水を 2 倍に希釈して作製し た。人工海水濃度飽和については、塩化物イオン濃度 2.7%として作製した。濃度の人 工海水の各元素濃度を表 1.7-1 に示す。

薬 品 名	質量(g)	薬 品 名	質量(g)
塩化ナトリウム	490.68	炭酸水素ナトリウム	4.02
塩化マグネシウム	222.23	臭化カリウム	2.01
硫酸ナトリウム	81.88	塩化ストロンチウム	0.85
塩化カルシウム	30.70	ホウ酸	0.54
塩化カリウム	13.89	フッ化ナトリウム	0.06

表 1.7 人工海水の組成

化 /「	表 1.7-1	各濃度の人工海水の各元素濃度(mol/L)
-------	---------	-----------------	-------	---

人工海水濃度	100%
pН	8.2
Na	0.50
K	0.01
Ca	0.10
Mg	0.04
Sr	0.002
Cl	0.56
SO_4	0.03
Br	0.01
BO ₃	0.04
F	0.00007

(4) 試験実施期間

表1.8に試験方法と試験実施時期を示す。

中达中田	÷+ €4 T3 □	╧╬┲┿╶┿╴┆┿
夫加吁别	ここう こうしょう こうしょう こうしょう しょうしょう しょうしん こうしょう しんしょう こうしん こうしょう しんしょう しんしょ しんしょ	武殿力法
	圧縮強度	JIS A 1108
	自然電位	-
促進試験開始時	分極抵抗	-
(材齢 28 日)	コンクリート中の塩分分析	JCI SC-4、5(全塩分、可溶性塩
		分)
	コンクリートの pH 測定	-
────────────────────────────────────	自然電位	-
促進 0 91716款 1 夜	分極抵抗	-
促進 8 ₩/カⅡ级了後	自然電位	-
	分極抵抗	-
促進 10 サイクル終了後	自然電位	-
	分極抵抗	-
	圧縮強度	JIS A 1108
	自然電位	-
	分極抵抗	-
促進 13 サイクル終了後	腐食面積率	JCI 基準案
(材齢 119 日)	腐食減量	-
	コンクリート中の塩分分析	JCI SC-4、5(全塩分、可溶性塩
		分)
	コンクリートの pH 測定	-

表 1.8 試験方法と実施時期

(5) 腐食面積率

乾湿繰返し 13 サイクルを終了した供試体から鋼材を取り出して、発錆面積の測定 を行った。測定が直ちにできない場合は、鋼材をデシケータ中に乾燥保存した。

発錆面積の測定は、端部からの塩化物イオンの浸透による影響を排除するため、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mm²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こととした。

鋼材の発錆面積率は、下式により求める。

発錆面積率(%)=発錆面積/測定面積×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

(6) 腐食減量

発錆面積を測定した鉄筋を 10%クエン酸ニアンモニウム水溶液に浸漬し、ブラシに より除錆処理を行った。水洗・乾燥後に質量を mg 単位で測定し、下式により腐食減 量率(W)および腐食速度(R)を算出した。

$$\Delta W = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100$$
ここに、 W : 腐食減量率(%)
Wo : 打設前の鉄筋質量(mg)
W : 除錆後の鉄筋質量(mg)

$$R = \frac{W_0 - W}{A} \frac{365}{91} \frac{1}{\rho} \times 0.01 = \Delta W \frac{D}{400} \frac{365}{91}$$

ここに、 R : 腐食速度(mm/y)
A : 鉄筋の表面積(cm²)
:鉄筋の密度(g/cm³) = 7.85 g/cm³
D : 鉄筋の直径(mm)

(7) 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、 プロープ中央に銀/塩化銀の参照電極が設けられており、銀塩化銀電極を照合電極と した自然電位の測定も可能である。

供試体は、測定前 24 時間以上水に浸潤させ、測定時も雑巾等により湿潤状態とした。供試体端部から露出している銅線に、作用極を取り付け、鉄筋中央部上の供試体 表面にセンサを設置する。高周波パルスの周波数を 10kHz にセットし、電流レンジを 自動モードで測定を行った。測定値は鉄筋 2 本の平均値とした。

分極抵抗値から腐食電流の換算は以下の方法で行った。

Icorr=0.026・1/Rp Icorr:腐食電流値(A/cm²) Rp :分極抵抗値(・cm²)

(8) コンクリ - ト中の塩分分析

JCI-SC4(硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法)³⁾および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)³⁾に準じて行い、全塩分および可 溶性塩分の測定を行った。試料は粗骨材も含めてコンクリートを微粉砕して用いた。 測定結果はkg/m³単位として整理し、測定された塩分濃度に各供試体の絶乾単位容積 質量を乗じて塩分量とした。

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、4.0cm ~ 5.0cm の深さとした。

(9) コンクリ - トの pH 測定

コンクリートの pH 測定は、試験が終了した時点でコンクリートを 5mm 以下に微 粉砕し、骨材を取り除いて微粉砕した試料 20g を 40g のイオン交換水に浸漬し、20 で4日間浸漬した後、pH メーターを用いて測定を行った。

(10) 供試体の組み合わせ

表 1.9 に促進腐食試験の供試体の本数を示す。

(11) 鉄筋

鉄筋は、JIS G 3108 の SGD3 に規定する材質(みがき棒鋼)で、形状丸 13mm の ものを用い、長さ 190±2mm に切断した。両端を面取り加工し、試験前に JIS R 6252 に規定する 600 番の研磨紙で研磨し、JIS K 8034 に規定するアセトンで脱脂した。 鉄筋にマーキングし、型枠設置前の鉄筋質量を mg 単位で測定した。

(12) 鉄筋腐食供試体の形状・寸法および鉄筋の配置

供試体は、100×100×400mmの型枠を用いて所定の形状に製作した。鉄筋は、供 試体上部からのかぶりが15~35mmとなるようにスペーサを用いて、2本設置した。

ひび割れは、厚さの異なるシートをコンクリート打設後に鉄筋上端まで挿入し、促 進試験開始直前に撤去することにより発生させた。

供試体製作後、20 の恒温室で24時間養生し、材齢2日目に脱型を行った。材齢2 日目に両端のスペーサ除去後水セメント比30%のセメントペーストでキャッピング を行い、材齢26日まで水温20 の標準水中養生を実施し、材齢27日に天端面以外 にエポキシ樹脂を塗布して材齢28日から塩水浸漬を開始した。なお、キャッピング が破損あるいは剥落したものについては、エポキシ樹脂を塗布した。

図 1.1 に供試体成型後から促進試験までのフローを、図 1.2 に塩水濃度試験・かぶ り試験供試体(ひび割れ無し)の寸法および形状を、図 1.3 にひび割れ供試体の製作 方法を示す。 供試体成型

20 ·24 時間養生

材齢1日:型枠脱型

材齢1~27日まで20 標準水中養生

材齢 27 日:自然電位,分極抵抗測定、

樹脂コーティング、ひび割れ供試体はシート除去

20 ·24 時間養生

材齢 28 日:促進試験開始 4 時間養生

図 1.1 供試体の養生方法および作業フロー

(13) 塩化物イオン量測定供試体

供試体は、 150×300mm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(12)と同様である。(キャッピングは 行わない)

(14) 練混ぜ方法

練混ぜには、強制練り2軸型ミキサ(容量 100L)を用いた。セメント、粗骨材、 細骨材を投入して空練りを30秒間行い、その後水+混和剤を加えて120秒間練混ぜ を行った。

表 1.9 供試体一覧

パ。ラメータ	条件(固定)	セメント	試験項目	供試体寸法	鉄筋	供試体本数	
			腐食面積·腐食減量	$100 \times 100 \times 200$	2- 13	3条件×2 セメント×2本	12
ちょう	50・100%・飽和	HFSC424	自然電位·分極抵抗	$100 \times 100 \times 200$	2- 13	上記の1本/ケースを併用	(6)
	(かぶり 25mm)	HFSC325	塩化物イオン量 pH	150 × 150	無	初期値用 2 セメント × 1 本 + 3 条件 × 2 セメント × 1 本	8
かぶい	15•25•35mm	HFSC424	腐食面積·腐食減量	$100 \times 100 \times 200$	2- 13	2 条件* x 2 セメント x 2 本	8
עיאית	(基準濃度)	HFSC325	自然電位·分極抵抗	$100 \times 100 \times 200$	2- 13	上記の1本/ケースを併用	(4)
2) 2) ままち 市田	0.2•0.5•1.0mm	HFSC424	腐食面積·腐食減量	$100 \times 100 \times 200$	2- 13	3条件×2 セメント×2本	12
	削れ幅 (25mm・基準濃度) HFSC		自然電位·分極抵抗	$100 \times 100 \times 200$	2- 13	上記の1本/ケースを併用	(6)
-	-	HFSC424 HFSC325	圧縮強度	100 × 200	無	2 材齡 × 2 セメント × 3 本	12
				合計	13 64 本	100×200:12本 150×150:8本 100×100×200:32本 (内訳:ひび無28本、ひび有12	2本)

*:他の試験ケースで代替



図 1.2 鉄筋腐食供試体寸法および形状





1.6 塩分浸透標準試験方法

供試体は、 150×300mmの型枠を用いて製作した。

コンクリートの種類は、OPC、HFSC424、HFSC325 および HFSC226 の4 水準とし、 養生およびコーティングの方法は、促進試験における塩分浸透量測定供試体と同様とした。

28 日標準養生後、人工海水濃度 100% (Cl イオン濃度 1.8%) に 20 の条件で浸漬し、 鉄筋腐食促進試験の終了時にこの供試体を取り出し、塩分浸透量を測定した。浸漬期間は 91 日とした。塩分浸透量の測定方法は鉄筋腐食促進試験と同じとした。

1.7 pH 測定試験方法

この試験では、HFSC を使用した場合の長期的な浸漬液の pH の低下速度を測定した。 鉄筋腐食促進試験で使用したコンクリートと同様な水セメント比のセメントペースト (水セメント比 30%)を用いて、直径 5cm・高さ 10cm の円柱供試体を作成した。なお、 セメントの種類は、HSFC226、HFSC424、HFSC325 である。

pHの測定方法は以下のとおりとした。セメントペーストを混練後、直径 5cm 高さ 10cm のモールドに詰め 20 で1日養生した後脱型し、密閉容器に入れて 20 で密封養生を行っ た。所定の材齢に達した後、容器から取り出しスライスし、7 日間真空乾燥を行った。そ の後、粒径が 0.5mm 以下となるように粉砕し、浸出液の pH を測定する浸漬試験に使用 した。浸漬試験は、ポリ容器に粉砕したセメント硬化体 20g とイオン交換水 40g を入れ(液 固比 2.0)、pH を測定する期間まで浸漬を行った。pH の測定は、浸漬期間 28 日と 91 日 で実施した。供試体は長期計測が可能なように数個準備し、本年度は材齢 28 日、91 日に おいて円柱をスライスしたものを試料とし、pH を測定した。

1.8 試験結果

1.8.1 フレッシュコンクリート試験結果

フレッシュコンクリート試験結果を表 1.10 に示す。

記号	スランプ 7ロ- (cm)	空気量 (%)	コンクリート温度 ()	高性能 AE 減水 剤 HS'700 使用 量(C%)
HFSC424	680×680	3.7	21.0	2.20
HFSC325	700 × 680	4.1	21.0	2.30
HFSC226	680×680	4.2	21.0	3.00
OPC	630 × 620	3.9	21.0	1.65

表 1.10 フレッシュコンクリート試験結果

フライアッシュの添加割合が多い HFSC に対して、高性能 AE 減水剤の使用量が多くなった。それに伴って、わずかながら空気量が増大している。

1.8.2 圧縮強度および引張強度

圧縮強度および引張強度試験結果を表 1.11 に示す。 HFSC226 の試験結果は、既往の研究²⁾より引用した。

ㅋ므	圧縮強度	(N/mm²)	引張強度	(N/mm²)
	材齢 28 日	材齢 119日	材齢 28 日	材齢 119 日
HFSC424	74.8	93.8	4.15	6.19
HFSC325	51.6	73.6	3.55	4.91
HFSC226 ²⁾	33.8	54.9	-	-

表 1.11 圧縮強度および引張強度

既往の研究²⁾からHFSCの強度発現に及ぼすポゾランの効果について、シリカフュームの すべてが強度に寄与すると仮定した場合、フライアッシュの全量ではなく一部が寄与する ことがわかった。ここでは、フライアッシュ比率の異なるHFSC424 と 325の圧縮強度試 験結果から、フライアッシュの圧縮強度への寄与率を求めた。

算定の基本となるすべての結合材が反応する場合としてOPCを考え、既往の報告書²⁾からOPCの圧縮強度と水粉体比式を以下のとおり引用した。

₂₈ = 32.8 (B'/W) -20.532

119=32.4(B'/W)-14.689

B': 強度に寄与する粉体量(kg/m³)ただしOPCの場合は単位セメント量

上式に本研究で選られた圧縮強度を代入し、圧縮強度に寄与する粉体量を計算した後、 フライアッシュの反応率(F'/F)を算出した。算定したフライアッシュの反応率を表 1.12 に示す。

	配合番号	B'/W	W	B'	C+SF	F'	F	F'/F	W/B'
			(kg/m^3)	(kg/m^3)	(kg/m^3)	(kg/m^3)	(kg/m^3)	(%)	(%)
	HFSC424	2.906	172	500	345	155	230	67.4	34.4
28	HFSC325	2.199	169	372	282.5	89.5	282.5	31.7	45.5
	HFSC226	1.655	165	273	220	53	330	16.1	60.4
	HFSC442	3.348	172	576	345	231	230	100.4	29.9
119	HFSC325	2.725	169	460	282.5	178	282.5	63.0	36.7
	HFSC226	2.023	165	334	220	114	330	34.5	49.4

表 1.12 フライアッシュの反応率

ここに

B':強度に寄与する粉体量(kg/m³) F':強度に寄与したフライアッシュ量(kg/m³) =B'(C+SF)

いずれの場合もフライアッシュは強度に寄与していることがわかる。強度に寄与するフ ライアッシュ量は、圧縮強度の材齢が大きいほど大きくなっている。また、ポルトランド セメントの量が大きいほど寄与率も大きくなる。特に HFSC424 における 119 日材齢での 寄与率は 100%であった。

HFSC424 においては材齢 119 日で、OPCと同等の強度発現が認められる。フライアッシュの利用については、JISでは 30%までとされており、30%内割で使用したフライアッシュセメントにおいても、91 日材齢で強度を管理することが効果的といわれている⁴⁾。この結果は、JIS規定をこえてフライアッシュを40%内割で使用したHFSC424においても、119 日管理材齢であればOPCと同じようにすべて強度に寄与するセメントと考えて使用できることを示している。

28 日材齢での OPC と FA の混合比率と寄与率の関係を図 1.4 に、119 日材齢での関係 を図 1.5 に示す。28 日強度においては強い相関は見られないが、119 日強度においてはか なり強い相関が見られた。この結果から、フライアッシュの強度寄与率は OPC と FA の比 に依存しており、OPC とフライアッシュを同量使用することによって、フライアッシュの 反応を OPC と同じにすることができることがわかった。



図 1.4 28 日材齢におけるフライアッシュの寄与率



図 1.5 119 日材齢におけるフライアッシュの寄与率

HFSC の水結合材比と OPC の水セメント比の違いについて、119 日材齢の強度的な面から考えると水結合材比 30%の HFSC226 は水セメント比 50%の OPC に相当し、 HFSC325 は 37%の OPC、HFSC424 は同じ水セメント比の OPC に相当する。

1.8.3 鉄筋腐食

(1) 自然電位

表 1.13 に自然電位測定結果を示す。

記号	海水濃	かぶり	ひび割れ	自然電位(mV)					
	度			0 サイクル	6 サイクル	8 サイクル	10 ታイクル	13 ታイクル	
HFSC424	50%	25mm	無し	-453	-573	-526	-502	-516	
	飽和			-241	-569	-577	-593	-510	
				-196	-590	-608	-530	-549	
	100%	15mm		-175	-669	-676	-680	-719	
		35 m m		-363	-614	-625	-598	-681	
		25mm	0.2mm	-277	-535	-564	-719	-491	
			0.5mm	-350	-665	-654	-503	-420	
			1.0mm	-374	-739	-695	-651	-551	
HFSC325	50%	25mm	無し	-234	-432	-496	-477	-651	
	飽和			-352	-577	-420	-559	-496	
	100%			-496	-654	-599	-628	-520	
		15mm		-324	-565	-536	-527	-515	
		35 m m		-437	-518	-556	-456	-457	
		25mm	0.2mm	-340	-592	-582	-559	-470	
			0.5mm	-186	-519	-497	-552	-418	
			1.0mm	-189	-609	-610	-527	-364	

表 1.13 自然電位測定結果

各サイクルごとの自然電位を図 1.6~1.9 に示す。HFSC424 のひび割れの無いケースお よび HFSC325 のひび割れのあるケースでは、海水濃度が大きいほど、ひび割れ幅が大き いほど、また、かぶりが小さいほど自然電位が小さくなっており、腐食の進行をある程度 理解できる形で測定できていると思われる。ひび割れのあるケースも無いケースも最初の 計測である 6 サイクル目にかなり大きな自然電位の変動があり、その後の変動は小さい。 また、ひび割れのあるケースでは、10 サイクルから自然電位が反転している。



図 1.6 自然電位の変化(HFSC424 ひび割れ無し)



図 1.7 自然電位の変化(HFSC424 ひび割れあり)



図 1.8 自然電位の変化(HFSC325 ひび割れ無し)



図 1.9 自然電位の変化(HFSC325 ひび割れあり)

(2) 分極抵抗

表 1.14 に分極抵抗測定結果を示す。

	海水濃度	かぶり	ひび割れ	上段:分極抵抗(・cm ²)					
記号				下段:腐食電流(µA/cm ²)					
				0 サイクル	6 サイクル	8 サイクル	10 サイクル	13	
	50%	25mm	無し	2149	2262	2319	2247	1818	
				0.012	0.012	0.011	0.012	0.015	
	飽和			2505	2038	2265	2377	2083	
				0.011	0.013	0.011	0.011	0.013	
				2302	2105	1557	1914	2240	
				0.011	0.012	0.017	0.014	0.012	
		15mm		2865	2645	2406	2434	2190	
HESC191				0.009	0.010	0.011	0.011	0.012	
111-50424		25mm		3237	2948	2927	2889	2228	
	1000%	3311111		0.008	0.009	0.009	0.009	0.012	
	100 %		0.2mm	3531	3256	1139	1329	1246	
			0.2mm	0.007	0.008	0.023	0.020	0.021	
		25mm	0.5mm	2482	2584	1512	1610	1305	
				0.011	0.010	0.017	0.017	0.020	
			1.0mm	3614	2636	1742	1753	1208	
				0.007	0.010	0.015	0.015	0.022	
	50%	25mm	無し	2276	2417	2400	2233	1800	
				0.012	0.011	0.011	0.012	0.014	
	偷和			3044	2590	2320	2372	2106	
	民已不以			0.009	0.010	0.011	0.011	0.012	
				2875	2309	2300	2169	2279	
				0.009	0.011	0.011	0.012	0.012	
		15mm		4000	2601	2430	2540	3333	
LIESC 225		1311111		0.007	0.010	0.011	0.010	0.008	
HFSC325	100%	35mm		3283	2377	2220	2375	2330	
				0.008	0.011	0.012	0.011	0.011	
	100 %	25mm	0.2mm	3252	2701	2375	2151	1843	
				0.008	0.010	0.011	0.012	0.014	
			0.5mm	3770	2233	1972	2035	1684	
				0.007	0.012	0.013	0.013	0.015	
			1.0mm	2258	2385	2270	1571	1237	
				0.012	0.011	0.011	0.017	0.021	

表 1.14 分極抵抗測定結果

図 1.10~図 1.13 に腐食電流の変化(0サイクルとの差)を示す。ひび割れが無い供試体では、乾湿繰り返しが進むに連れて徐々に腐食電流が増加するのに対して、ひび割れがある供試体では、8 サイクル付近から急激に腐食電流が増加しており、腐食が進行していると考えられる。







図 1.11 腐食電流値の変化(HFSC424 ひび割れあり)



図 1.12 腐食電流値の変化(HFSC325 ひび割れなし)



図 1.13 腐食電流値の変化(HFSC325 ひび割れあり)

(3) 腐食面積率および腐食減量率

腐食面積率および腐食減量測定結果を表 1.15 に示す。

÷7 🖻	海水濃度	かぶり	ひび割れ	腐食面積	腐食減量	腐食減量	腐食速度
記写				率(%)	(g)	率(%)	(mm/y)
HESC 494	50%		無し	0	0.020	0.01	0.001
	飽和	25mm		3	0.108	0.06	0.008
	100%			0	0.035	0.02	0.003
		15mm		5	0.186	0.11	0.014
111 00424		35 m m		0	0.034	0.02	0.003
		25mm	0.2mm	16	0.344	0.19	0.025
			0.5mm	18	0.370	0.20	0.026
			1.0mm	28	0.050	0.22	0.029
HFSC325	50%	25mm	無し	0	0.080	0.03	0.004
	飽和			2	0.068	0.05	0.007
	100%			0	0.076	0.04	0.005
		15mm		2	0.048	0.05	0.007
		35 m m		0	0.361	0.03	0.004
		25mm	0.2mm	19	0.426	0.21	0.027
			0.5mm	24	0.524	0.25	0.033
			1.0mm	31	0.31	0.31	0.040

表 1.15 腐食面積率および腐食減量率測定結果

(4) 塩分浸透量

塩分浸透量を表 1.16 に示す。なお、同一水セメント比 30%のHFSC226 およびOPCの 全塩分量の分析結果²⁾も参考として示した。 図 1.14~1.16 に全塩分の深さ方向への浸透 の分布を示す。

	上段:全塩分(kg/m ³)								
記号	Cl ⁻ イオ	下段:可溶性塩分(kg/m ³)							
	ン濃度	0.0 ~	1.0 ~	2.0 ~	3.0 ~	4.0 ~			
		1.0cm	2.0cm	3.0cm	4.0cm	5.0cm			
	0.9%	2.98	0.14	0.02	0.02	0.05			
		1.97	0.10	0.00	0.00	0.00			
HFSC424	1.8%	6.10	0.22	0.05	0.05	0.05			
		4.28	0.10	0.02	0.00	0.00			
		9.15	0.50	0.05	0.02	0.05			
	2.170	6.08	0.36	0.02	0.00	0.00			
	0.9%	3.93	0.20	0.02	0.00	0.00			
	0.070	2.71	0.19	0.00	0.02	0.00			
HFSC325	1.8% 2.7%	7.12	0.37	0.03	0.01	0.03			
		5.14	0.24	0.02	0.00	0.00			
		8.38	0.51	0.01	0.00	0.01			
		5.98	0.29	0.02	0.00	0.02			
	0.9%	4.46	0.42	0.18	0.18				
HFSC226	1.8%	6.96	0.66	0.31	0.26				
	2.7%	8.37	0.64	0.02	0.07				
	0.9%	4.91	0.04	0.04	0.00				
ОРС	1.8%	7.72	0.04	0.00	0.07				
	2.7%	14.31	0.00	0.00	0.00				

表 1.16 塩分浸透量



図 1.14 HFSC424 の塩分濃度分布(全塩分量)



図 1.15 HFSC325 の塩分濃度分布(全塩分量)



図 1.16 塩分濃度分布比較(全塩分量、塩素イオン濃度 1.8%)

この試験結果から、HFSCおよびOPCの塩化物イオンのみかけの拡散係数を推定すると 表 1.17 のようになる。ここで、表面塩分量とみかけの拡散係数を共に未知数として測定値 とのフィッティングを行うと、表面塩分量が配合により大きく異なる結果となり、同一環 境において促進試験をしていることと合致しない。そこで、表面塩分量は土木学会 2002
年制定コンクリート標準示方書「施工編」⁵に規定されている飛沫帯環境での値に固定し、 みかけの拡散係数を推定した。そのため、海水と同等の塩化物イオン濃度 1.8%の浸漬液を 用いた場合の測定結果からフィッティングを行った。フィッティング結果を図 1.17 に示す。 拡散係数はOPCが大きく、圧縮強度と相関関係は見られない。

	促進試験にお	主面临公昌	圧縮強度(N/mm²)		
セメントの	けるみかけの	次回垣万里 (kg/m ³)	促進試験開始	促進試験開始	
種類	拡散係数(×	(Kg/III)	前	後	
	10 ⁻⁸ cm ² /s)				
HFSC424	2.90	13.0	74.8	93.8	
HFSC325	4.00	13.0	51.6	73.6	
HFSC226	4.00	13.0	33.8	54.9	
OPC	4.40	13.0	88.9	99.3	

表 1.17 拡散係数と圧縮強度



図 1.17 拡散係数のフィッティング結果

(5) コンクリ - トの pH 測定

促進試験に使用した供試体のコンクリートの pH 測定結果を表 1.18 に示す。 pH 測定を浸漬 1 日目と 3 日目に実施したが大きな差異は認められなかった。

		pH			
記号	CI イオン 油 庄	但准备	促進	進後	
	辰 凒	促進則	1d	3d	
	0.9%		11.74	11.73	
HFSC424	C424 1.8%	12.03	11.67	11.64	
	2.7%		11.63	11.63	
	0.9%		11.49	11.54	
HFSC325	1.8%	11.72	11.41	11.41	
	2.7%		11.41	11.42	
HFSC226	1.8%	11.43	11.10	11.10	

表 1.18 コンクリートの pH 測定結果

1.8.4 塩分浸透標準試験

28 養生後、13 サイクル促進試験が終了するまで 91 日間人工海水濃度 100%に浸漬した 供試体の塩分量測定結果を表 1.19 に示す。

セメントの	上段:塩分浸透量(kg/m ³) 下段:可溶性塩分(kg/m ³)				
ビハントの	0.0		谷住垣刀(4.0
个里犬只	0.0~	1.0~	2.0~	3.0~	4.0~
	1.0cm	2.0cm	3.0cm	4.0cm	5.0m
HESC/12/	3.46	0.19	0.14	0.14	0.14
111-30424	2.81	0.00	0.00	0.05	0.05
UESC225	3.63	0.24	0.10	0.05	0.07
пгэсэгэ	3.41	0.50	0.07	0.00	0.00
UESCOOR	8.05	3.70	1.97	0.65	0.10
пгасало	8.05	3.70	1.92	0.55	0.14
OPC	2.28	0.14	0.12	0.14	0.10
OPC	1.30	0.00	0.00	0.00	0.00

表 1.19 塩分浸透標準試験結果

促進試験での塩分浸透傾向と標準試験の塩分浸透傾向に次のような大きな差異が見られた。

OPC における塩分浸透量は標準試験のほうが小さい。 HFSC226 における塩分浸透量は標準試験のほうが大きい。

HFSC226 では、既往の促進試験²⁾より塩分が浸透する結果となった。これは、温度をかけることによりコンクリートへの塩分浸透も促進されるが、HFSC226 のようにフライアッシュを多量に添加した促進試験においては、塩分の浸透とそれを抑止するポゾラン反応も促進されるため、コンクリートの緻密化現象が混在する。したがって、HFSC226 では、

高温による塩分浸透の促進より緻密化のほうが促進されたものと考えられる。

塩分浸透標準試験を基にみかけの拡散係数を算出し、圧縮強度と比較して表 1.20 に示す。 拡散係数の算出方法については、「1.9 鉄筋コンクリートの寿命予測」を参照されたい。

セメントの種類	表面塩化物イオン濃度 (kg/m ³)	標準試験における みかけの拡散係数 (×10 ⁻⁸ cm ² /s)
HFSC424	10.13	1.77
HFSC325	10.13	1.90
HFSC226	10.13	20.57
OPC	10.13	1.08

表 1.20 標準試験における表面塩化物イオン濃度とみかけの拡散係数

促進試験から、HFSC を用いた水セメント比 30%のコンクリートでは、塩化物イオンの みかけの拡散係数は、HFSC226 と HFSC325 はほぼ同等でありまた、OPC と比較しても やや小さい程度であるといえるが、HFSC226 では相当大きくなると考えられる。

1.8.5 pH 測定標準試験

pH 測定結果を表 1.21 に示す。

한 문	試験体材齢	浸漬期間(日)		
	(日)	1	3	
HFSC424		12.40	12.41	
HFSC325	28	12.29	12.21	
HFSC226		12.17	12.02	
한 문	試験体材齢	測定材齢(日)		
	(日)	1	3	
HFSC424		12.29	12.25	
HFSC325	91	12.23	12.19	
HFSC226		11.96	11.88	

表 1.21 pH 測定結果

1.9 考 察

1.9.1 塩分浸透性

得られた拡散係数を基に、塩分浸透に関する促進試験の促進倍率と定義し、値を算定した。表 1.22 に促進倍率を示す。

セメントの種類 促進試験の拡散 ・ 係数 ・ (×10 ⁻⁸ cm ² /s)		標準試験の拡散 係数 (×10 ⁻⁸ cm ² /s)	促進倍率 /
HFSC424	2.9	1.77	1.6
HFSC325	4.0	1.90	2.0
HFSC226	4.0	20.57	0.2
OPC	4.4	1.08	3.5

表 1.22 塩分浸透に関する促進倍率の算定

標準試験では、塩分の浸透性に関して、OPC が最も小さく、HFSC ではフライアッシュ の混合割合が少ないほど拡散係数は小さくなっている。これは、圧縮強度の傾向と同じで ある。

圧縮強度は内部の細孔量に依存していることから、HFSC の塩分浸透特性も内部の細孔 量すなわち緻密性に依存していると考えられる。HFSC はポゾラン反応性が遅いフライア ッシュを多量に含んでいるので強度は低く、OPC に比べて特に遮塩性に優れているという 結果は得られなかった。

1.9.2 塩分の固定化能力

OPC では、塩化物イオンが浸入した場合、フリーデル氏塩として塩化物イオンを固定化 する能力がある。ここでは、塩分浸透試験から得られた全塩分量から可溶性塩分を除いた ものが、塩分を固定化する能力と定義する。

標準試験で測定された各セメントにおける塩分固定化能力を表 1.23 に示す。

セメントの種類	固定された塩分量	pН	試験方法
	(kg/m3)		
HFSC424	0.65	12.41	標準
HFSC325	0.22	12.19	標準
HFSC226	0.00	11.88	標準
OPC	0.98	13.00	標準

表 1.23 HFSC の塩分固定能力

中性化したコンクリートでは、塩分を固定する能力が低下するといわれている⁶⁾。本研 究で得られたpHと固定化された塩分量の関係を図 1.17 に示す。pHが大きくなると塩分固 定化能力が大きくなっているのがわかる。HFSC325 や 424 では、固定化できる塩分量は、 0.2~0.6kg/m³程度であるが、pHが 12 を下回るHFSC226 では、固定化能力はほぼ 0 である。



図 1.17 コンクリートの pH と塩分固定能力

したがって、HFSCでは、塩化物イオンの固定化能力が低いため塩化物イオンのみかけの拡散係数が大きくなる。

一般にOPCでは、単位セメント量の 0.4%の塩化物イオンがフリーデル氏塩として固定 されるといわれる⁷が、本試験結果では、pHが低くなると固定化される割合も小さくなっ ている。OPCに関しても 0.4%より小さな結果であった。

1.9.3 pH の低下速度

HFSCの浸出液のpHを調査した既往の研究⁸では、HFSC226のpHは、経過材齢ととも に直線的に変化することが認められている。さらに、温度 60 で実施した試験では、 pH10.0付近から低下速度が遅くなりほぼ 10.0に収束する結果が得られている。したがっ て、10.0付近で低下速度は小さくなるが、おおむね直線的に低下すると考えられる。

本研究の期間中では、pHの変化に関しては浸漬28日と91日の2点測定した。ここではpHと経過時間の関係が既往の研究⁸⁾と同様に直線と考えてpHが11.0および10.0になる時間を算出した。

本研究で得られた pH と経過時間の関係は次のようである。

HFSC424 : pH(t) = -0.00254t + 12.48

HFSC325: pH(t)=-0.00032t + 12.21

HFSC226 : pH(t)=-0.00222t + 12.08

ここで、t:経過時間(日)である。

データが少ないため低下速度がばらついているが、HFSC424 と 226 がほぼ同等の低下 速度を示していることから、現段階ではほぼ同等と考えることとする。

ここでは、最も大きい pH の低下速度を用いて、pH が 11.0 と 10.0 になるまでに必要な 期間を推定した。表 1.24 にその結果を示す。

セメントの種類	初期 nH	pH 低	下速度	経過時間(年)	
	M#0 b11	1日当り	1 年当り	pH 11.0	pH 10.0
HFSC424	12.48			1.60	2.67
HFSC325	12.21	0.00254	0.927	1.31	2.38
HFSC226	12.08			1.17	2.24

表 1.24 pH の低下予測

以上から、pHが11.0に到達する期間は、HFSCでは2年以内との結果が得られた。

1.9.4 鉄筋の腐食挙動(ひび割れがない場合)

(1) 塩分量と鉄筋腐食の関係

これまで実験したひび割れのない供試体における pH と鉄筋位置での全塩分量と腐食面 積率および腐食減量率をまとめて、表 1.25 に示す。先の検討で述べたように HFSC では 塩分固定化能力が小さいために全塩分が可溶性塩分と考えることができる。

サイントの	人工海水の塩	р	Н	鉄	筋位置	府合而珸	府合试具
ビスノドの	化物イオン濃	試験開	試験終	かぶり	全塩分量	肉 艮 凹 慎 玄 (04)	肉 民 <u>爬</u> 里 亥 (04)
「生 犬只	度(%)	始前	了時	(mm)	(kg/m ³)	<u>₩</u> (70)	<u>₩</u> (70)
				15	0.22	5.0	0.11
HFSC424		12.03	11.64	25	0.00	0.0	0.02
				35	0.00	0.0	0.02
				15	0.31	2.0	0.05
HFSC325		11.72	11.41	25	0.00	0.0	0.04
	1.9			35	0.00	0.0	0.03
	1.0			15	0.66	53.70	0.58
HFSC226		11.43	11.43 11.10	25	0.31	10.58	0.63
				35	0.26	8.21	0.20
				15	0.13	2.31	0.55
OPC		13.00	13.00	25	0.09	0.0	0.0
				35	0.16	0.0	0.0
HFSC424		12.03	11.64		0.11	3.0	0.01
HFSC325	27	11.72	11.41		0.00	2.0	0.05
HFSC226	2.1	11.43	11.10	25	0.06	28.18	1.40
OPC		13.00	13.00	20	0.09	0.0	0.0
HFSC226	佐分姉い込み	11.43	11.10		1.14	14.29	0.76
OPC	塩川深り込み	13.00	13.00		1.09	4.27	0.85

表 1.25 ひび割れがない供試体での促進腐食試験結果

図 1.18 に鉄筋位置の全塩分量と腐食減量を示す。HFSC226 と OPC の一部に塩分量が 小さいにも関わらず腐食が進んでいるものが見られるが、概ね 全塩分量が大きくなると腐 食減量率が大きくなる傾向が認められるが、これは、促進試験において塩分濃度が高いも のは、早くから塩分が浸透し、腐食開始時間が早いことにより腐食が進んだものと考えら れる。

HFSC226 では、塩分の固定化する能力がほぼ0 であることから、塩分の浸入がすぐに 鉄筋を腐食させることになり、塩化物イオン濃度が小さくても腐食の大きいものが存在す るものと想定される。塩分量の固定能力はコンクリート間隙水のpHに依存しており⁹、 HFSC325 や 424 も長期材齢では、pH12.0 以下になるものと予想される。したがって、 HFSCに関しては、塩分固定能力はなく、塩分が浸透するとすぐに塩分環境下の腐食を始 めると考えるべきである。



図 1.18 全塩分量と腐食減量率

(2) コンクリートの pH と腐食量の関係



図 1.19 コンクリートの pH と腐食減量率

塩分が少ない状態で(HFSC: 0.2kg/m³以下、OPC1.0kg/m³以下)のコンクリートのpH (試験終了後)と腐食減量関係を図 1.19 に示す。

pH が大きくなると塩分が存在しない場合の腐食量は小さくなっている。しかし、pH が 11.0 付近では、急激に腐食減量率が大きくなった。これは HFSC の塩分固定能力が低いこ とに起因するものか、pH が低いことにより腐食が進行したのか明確にはできなかった。 pH と腐食の関係を明確に定量化することはできなかったが、pH11.25 より pH が低くな ると、塩分がなくても腐食が進行することが認められる。

HFSC の配合を見ると本実験の範囲では、HFSC226 は塩分が浸透しなくても腐食する 領域に位置し、HFSC325 と 424 は塩分がこなければ腐食しない領域に位置すると考えら れる。ただし、HFSC ではフライアッシュのポゾラン反応とともに pH が低下してき、11.0 を下回ることが想定されるために、鉄筋コンクリート構造として工学的な検討を行う場合 は、塩分が浸透しなくても腐食すると考える必要がある。

さらに、HFSC226 では、塩分が存在する場合の腐食量と存在しない場合の腐食量は、 腐食減量率から見るとほぼ同等であった。

(3) 腐食速度

HFSC226 では、塩分の存在にかかわらず腐食は進行し、その腐食速度も同等というこ とがわかった。ここでは、HFSC226 の塩分が鉄筋に到達しない供試体の腐食減量率をも とに、塩分が存在しない場合の腐食速度を推定した。この腐食試験では、91 日間腐食期間 があり、鉄筋の腐食速度に関しては、温度と乾湿繰り返し以外は反応を促進する要素はな いと考え、腐食速度を算出すると以下のようになった。

HFSC226 のかぶり 25mm の腐食減量率は 0.631%で 35mm の腐食減量率は 0.201%で あった。ここでは両者の平均を HFSC226 の塩分が存在しない場合の腐食率とした。

HFSC226の塩分が存在しない場合の腐食率=(0.631+0.201)/2=0.416%/91日

= 1.67% / 年

一方、既往の研究⁸によれば、一年間海洋環境下(海中)に暴露したHFSC226を用いた 腐食速度は塩分が鉄筋まで到達しない条件下で 0.43%/年 であった。

両者を比較すると促進試験結果は、鉄筋の腐食速度を4.3 倍に促進していることになる。暴露試験では、直径13mm の鉄筋を使用しているため、0.43%/年の腐食減量率は腐食 深さに換算すると0.014mm/年となる。Whitmanらが発表 している pH と鋼材の腐食速度の関係を図1.20に示す。暴 露試験より得られた腐食速度は、これより小さな値になっ たものと推測される。



図 1.20 pH と腐食速度

次に塩分が存在する場合の腐食速度は、塩分練り込み供 試体の腐食減量率(0.76%/91日)と促進倍率4.3倍から換

算すると 0.71%となる。塩分が存在するときの腐食減量率は、HFSC226 と OPC では、 0.76%と 0.85%とほとんど変わらないことから、塩分が到達した後の鉄筋腐食量は pH に 依存しないものと考えられる。以上の計算を HFSC424 および 325 に当てはめると、 HFSC424 および 325 では、塩分が浸入し到達しないと腐食しないということになる。

鉄筋の腐食を考える上での腐食速度は、次のようになる。

セメントの	pH(試験開 始時)	塩分が浸透しないときの腐	塩分が浸透したと			
个主天只	ᇧᆄᆆᄼ	艮述反(里里70/牛)	Cの肉良还反			
			(重量%/年)			
HFSC424	11.64	0.00				
HFSC325	11.41	0.00	0.71			
HFSC226	11.10	0.43				

表 1.26 鉄筋の腐食速度

1.9.5 鉄筋の腐食挙動(ひび割れが存在する場合)

ひび割れを有する場合の鉄筋の腐食減量率についての試験結果を表 1.27 に示す。 既往の研究²⁾におけるOPCおよびHFSC226の試験結果についても参考として示した。

セメント の種類	海水濃度 (Cl%)	рН	かぶり (mm)	ひび割れ 幅 (mm)	腐 食 面 積 率 (%)	腐 食 減 量 率 (%)		
				0.0	0.00	0.02		
HESC424	1.8	11.64	25	0.2	16.00	0.19		
111-50-42-4	1.0	11.04	20	0.5	18.00	0.20		
			1.0	28.00	0.22			
				0	0.00	0.04		
HFSC325	1.0	11 / 1	11 41	11 41	0.5	0.2	19.00	0.21
	1.8 11.41	25	0.5	24.00	0.25			
				1.0	31.00	0.31		
				0.0	10.58	0.63		
HFSC226	1.8	11 10	25	0.2	25.81	1.60		
(参考)	1.0	11.10	20	0.5	29.38	1.58		
				1.0	34.37	1.54		
				0.0	0.00	0.00		
OPC	1.0	12.00	95	0.2	0.82	0.99		
(参考) 1.8 13.	13.00	25	0.5	6.32	1.34			
				1.0	8.57	0.58		

表 1.27 ひび割れがある場合の腐食試験結果

セメントの種類およびひび割れ幅と腐食面積率の関係を図 1.21 に、腐食減量率の関係を図 1.22 に示す。



図 1.21 腐食面積率



図 1.22 腐食減量率

腐食面積率は、OPC に比べ HFSC は大きくなる。またひび割れ幅が大きくなるにした がって腐食面積率も大きくなるが、OPC ではひび割れ幅 0.2mm では腐食面積率がほとん ど 0 に近いのに対して、HFSC では 15%以上の腐食面積率がある。フライアッシュの含 有量が多くなる (pH が小さくなる) に従い、腐食面積率は大きくなる。

腐食減量率は、HFSC424 と 325 では OPC より小さくなった。腐食減量率は、ひび割 れ幅が大きくなると大きくなる傾向にあるが、それほど大きな影響を受けない。この結果 から、HFSC では、ひび割れが入った場合、鉄筋が腐食する範囲は広くなるが、鉄筋の腐 食減量すなわち腐食深さは、OPC より小さいと考えられる。

1.9.6 腐食ひび割れ発生予測

HFSC424、325、226、OPCの各配合に関して、塩化物イオン浸透、鉄筋腐食を予測し、 ひび割れ発生鉄筋腐食量と比較することによって 40 年間でのひび割れ発生の有無を予測 する。厚肉円筒理論¹⁰によりひび割れが発生する鉄筋腐食量を求め、鉄筋腐食量の予測値 がこれを超えたときにひび割れの発生と判定する手法を用いた。鉄筋の腐食速度は暴露試 験の結果から、塩化物イオン濃度と配合に応じて決定した。また、腐食速度が酸素の供給 量とアノード・カソード面積比により決められるという既往の研究¹¹⁾に基づいて鉄筋腐食 量を予測する手法に関しても検討を行った。条件としてかぶり 100mm、鉄筋径はD16、 22、29、32 について検討した。

(1) 塩化物イオン浸透予測

塩化物イオン浸透は、濃度勾配による拡散現象として考え、以下のフィックの拡散方程

式に従うこととする。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = Dc \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

ここで、u = u(x、t):位置x、時刻tでの塩化物イオン濃度(kg/m³) t:時刻(s) x:表面からの距離(cm) Dc:塩化物イオンの拡散係数(cm²/s)

2002 年度版土木学会コンクリート標準示方書「施工編」(以下コンクリート標準示方書) に従い、以下に表される拡散方程式の解により、鉄筋位置での塩化物イオン濃度を求める。

$$C = Co \left\{ 1 - erf\left(\frac{B}{2\sqrt{Dc \cdot t}}\right) \right\}$$

ここで、C:鉄筋位置での塩化物イオン濃度(kg/m³)

C₀:表面塩化物イオン濃度(kg/m³)

t:時刻(s)

B:かぶり(cm)

Dc: 塩化物イオンの見掛けの拡散係数 (cm²/s)

erf:誤差関数 *erf*(s) =
$$\frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{0}^{s} e^{-\eta^{2}} d\eta$$
 で表される

この式により鉄筋位置での塩化物イオン濃度を求めるには、表面塩化物イオン濃度およびHFSC、OPC各配合における塩化物イオンの見掛けの拡散係数が必要となる。ここでは 実環境での塩化物イオン浸透を予測するため、これらの特性値は促進試験からではなく、 塩分浸透標準試験より得られた浸漬期間 91 日の供試体の塩分量測定結果より求めた。通 常の構造物劣化調査などでは、測定結果と計算値が最も近くなるような表面塩化物イオン 濃度と拡散係数の組み合わせを求めるが、浸漬試験の結果からこれを行うと、各配合間で 表面塩化物イオン濃度が大きく異なる結果となる。また、表 1.19 にあるとおり、HFSC226 以外の配合では、浸漬期間が短いこともあり、表面から 1.5cm以深ではほとんど塩化物イ オンが浸透していないため、表面塩化物イオン濃度と拡散係数の推定値は深さ 0.5cm位置 での塩化物イオン濃度のみに大きく依存する。一方、同一環境に浸漬した供試体の場合、 表面塩化物イオン濃度は供試体間で同一であると考えられ、土木学会 2002 年制定コンク リート標準示方書「施工編」⁵⁾でも、新設構造物の塩害に対する耐久性照査の手法として、 表面塩化物イオン濃度は環境条件に依存する値として設定してよいとされている。そのた め、ここでは、比較的塩化物イオンの浸透が早く、深さ 3.5cmまで塩化物イオンが浸透し ているHFSC226 の供試体の測定結果から表面塩化物イオン濃度と拡散係数をフィッティングにより推定し、この表面塩化物イオン濃度をその他の配合においても表面塩化物イオン濃度とした。この表面塩化物イオン濃度を用い、各配合の拡散係数をフィッティングにより推定した。得られた各配合の特性値は表 1.28 の通りである。図 1.23 から図 1.26 に各配合のフィッティング結果を示す。

記号	表面塩化物イオン濃度 (kg/m ³)	塩化物イオンの見掛けの 拡散係数(×10 ⁻⁸ cm ² /s)
HFSC424	10.13	1.77
HFSC325	10.13	1.90
HFSC226	10.13	20.57
OPC	10.13	1.08

表 1.28 各配合の表面塩化物イオン濃度および拡散係数







HFSC325

図 1.24 HFSC325 のフィッティング結果







図 1.26 OPC のフィッティング結果

(2) 鉄筋腐食

鉄筋の腐食速度に関しては、HFSC、OPCそれぞれの鉄筋腐食減量率測定結果より、各 配合中の腐食速度を定めた。図 1.18 より、HFSC424 および 325 に関しては、塩化物イオ ンが全く存在していない場合の鉄筋腐食が認められなかったため、鉄筋位置の塩化物イオ ン濃度が 0.1kg/m³未満では腐食が発生しないとし、若干鉄筋腐食の認められた塩化物イオ ン濃度 0.1kg/m³以上では 0.71%/年の腐食速度とした。HFSC226 に関しては、塩化物イオ ンが存在していない状態でも腐食が発生したため、0.1kg/m³未満での腐食速度を 0.43%/ 年とし、0.1kg/m³以上での腐食速度は 0.71%/年とした。OPCに関しては、1.2kg/m³未満 で腐食が発生しないとし、1.2kg/m³以上での腐食速度を 0.71%/年とした。各条件での腐食 速度をまとめると表 1.29 となる。

記号	塩化物イオン濃度 0.1 (kg/m ³)未満 (%/年)	塩化物イオン濃度 0.1 (kg/m ³)以上 (%/年)	塩化物イオン濃度 1.2 (kg/m ³)以上 (%/年)		
HFSC424	0	0.71	0.71		
HFSC325	0	0.71	0.71		
HFSC226	0.43	0.71	0.71		
OPC	0	0	0.71		

表 1.29 各配合中の鉄筋腐食速度(腐食減量率)

(3) 鉄筋腐食ひび割れ

鉄筋腐食によりひび割れが発生する時期を予測するためには、ひび割れが発生する鉄筋 腐食量を求める必要がある。ひび割れが発生する鉄筋腐食量は、厚肉円筒理論¹⁰により予 測を行った。厚肉円筒理論では、鉄筋の腐食による膨張圧が発生し、コンクリートに引張 応力が発生して、これがコンクリートの引張応力を超えたときにひび割れが発生すると考 えている。ひび割れ発生時の鉄筋の腐食深さ x(m)は以下の式により計算される。

$$\Delta x = \frac{a \times \sigma t}{Ec \times \alpha^{1/3}} \left\{ \frac{1 - (a/b)^2}{2(a/b)^2} \right\} \left\{ \frac{1 + (a/b)^2}{1 - (a/b)^2} + c + \frac{Ec}{Es}(1 - s) \right\}$$

b: 鉄筋半径 + コンクリートかぶり厚さ(m)

t:コンクリートの引張強度 (N/mm²)

Ec: コンクリートの弾性係数 (N/mm²)

Es: 鉄筋の弾性係数 (N/mm²)

c:コンクリートのポアソン比

s:鉄筋のポアソン比

: 腐食生成物の体積膨張率

これに鉄の単位体積重量を乗じたものがひび割れ時の単位面積当たりの鉄筋腐食量となる。

Wcr= x× ここで、Wcr:ひび割れ発生時の単位面積当たり鉄筋腐食量(mg/cm²) :鉄の単位体積重量(=7.85×10³ mg/cm³)

鉄筋の腐食量がWcrに等しくなったときに、ひび割れの発生と判定する。この式より、 各配合におけるひび割れ発生腐食量を鉄筋D16、D22、D29、D32 それぞれに関して求め た。計算には共通の特性値として表 1.30 の値を用いた。また、各配合の圧縮強度、引張強 度および弾性係数は表 1.31 に示す材齢 91 日の値を用いた。コンクリートの引張強度およ

-39-

び弾性係数は、土木学会 2002 年制定コンクリート標準示方書「構造性能照査編」¹²⁾に基づき、圧縮強度との関係から設定した。

項目	特性値	単位
かぶり	100	mm
鉄筋弾性係数	210000	N/mm ²
コンクリートのポアソン 比	0.2	-
鉄筋のポアソン比	0.3	-
腐食生成物の体積膨張率	3.2	-

表 1.30 共通特性值

表 1.31 各配合の特性値

記号	圧縮強度 (N/mm²)	引張強度 (N/mm²)	コンクリートの弾 性係数 (N/mm ²)
HFSC424	93.8	6.19	38000
HFSC325	73.6	4.91	37000
HFSC226	54.9	3.30	33000
OPC	99.3	4.93	38000

これらを用いて、各配合、各鉄筋径におけるひび割れ発生鉄筋腐食量を求めると表 1.32 のようになった。

휘문	D16	D22	D29	D32
ãC -5	(mg/cm ²)			
HFSC424	84.2	68.4	51.4	67.1
HFSC325	64.8	52.7	39.6	51.6
HFSC226	52.5	42.6	32.0	41.8
OPC	48.9	39.7	29.8	38.9

表 1.32 ひび割れ発生鉄筋腐食量

鉄筋径が大きくなるほど、また、引張強度が小さいほどひび割れ発生腐食量は小さくなる。また、かぶりが 100mm と比較的大きいため、ひび割れ発生腐食量が全体的に大きな値となった。

(4) ひび割れ発生予測

HFSC の各配合によるコンクリートの 40 年間でのひび割れ発生の有無を予測した。塩 化物イオン浸透予測および鉄筋腐食量予測を行ない、40 年後の鉄筋腐食量を予測して、ひ び割れ発生鉄筋腐食量と比較することによりひび割れ発生を判定した。

まず塩化物イオン浸透に関して予測を行った。かぶりを 100mm とし、表面塩化物イオン濃度および塩化物イオンの見掛けの拡散係数に表 1.28 の値を用い、鉄筋位置の塩化物イオン濃度が表 1.29 の鉄筋腐食開始濃度、あるいは腐食速度変化点濃度に到達するまでの年数を求めると表 1.33 のようになった。

記号	0.1kg/m ³ 到達時期 (年)	1.2kg/m ³ 到達時期 (年)
HFSC424	14	-
HFSC325	13	-
HFSC226	2	-
OPC	-	61

表 1.33 各配合における塩化物イオン濃度到達時期

鉄筋腐食発生後、表 1.29 の腐食速度により鉄筋腐食量を計算し、表 1.32 のひび割れ発 生腐食量に到達する年数を求めると表 1.34 のようになった。

記号	D16 (年)	D22 (年)	D29 (年)	D32 (年)
HFSC424	124 18 17		16	16
HFSC325	17	15	15	14
HFSC226	SC226 5 4		3	3
OPC	65	63	63	62

表 1.34 ひび割れ発生年

鉄筋径によりひび割れ発生腐食量が異なるため、鉄筋径毎に多少の違いはあるものの、 HFSC424 および 325 では 16 年から 18 年の間に腐食ひび割れが入ると予測される。 HFSC226 に関しては、塩化物イオンの拡散係数が非常に大きいため、腐食が早く進行し、 建設後 3 から 5 年で腐食ひび割れが発生するという予測結果になった。OPCに関しては、 鉄筋位置の塩化物イオン濃度が 1.2kg/m³まで鉄筋腐食が発生しないとしているため、腐食 開始が遅く、ひび割れ発生が 40 年以上と予測される。ただし、いずれの配合においても、 鉄筋腐食開始から腐食量がひび割れ発生腐食量に到達するのが 1 年から 4 年と非常に早く なっている。これは、鉄筋の腐食速度に促進試験から求められた腐食速度を用い、経過年 数によらず一定値としていることが理由として考えられ、若干安全側に過ぎるように考え られる。

(5) ひび割れ発生予測その2

ひび割れ発生前までの鉄筋腐食速度は、経年的に低下するという報告がなされている¹¹。 ここでは、鉄筋腐食速度が、鉄筋のカソード・アノード比および供給される酸素濃度に依 存して変化する考え方に基づき、ひび割れ発生予測を行なう。鉄筋腐食速度 Fr(kg/m²/s) は、鉄筋腐食で消費される溶存酸素の質量保存則より、以下の式で表される。

$$Fr = \frac{Kr}{Ko} \cdot \frac{C}{A} \left(K \cdot Do \cdot \frac{dSo}{dx} \right)$$

ここで、 Kr、Ko、K:定数
Do:酸素の拡散係数(m²/s)
So:鉄筋位置での酸素濃度(kg/m³)
C/A:アノードとカソードの面積比 = ・e^{-・・t}
t:腐食開始後の経過時間(年)
、 :係数

鉄筋腐食量 R (mg/cm²)は、上記腐食速度を積分して、以下の式により求める。

$$R = \int_0^T Fr \cdot dt$$

ここで、 T:経過時間(s)

鉄筋腐食量の予測には既往の研究¹¹⁾で用いられている普通コンクリートの表 1.35 の特性値を用い、各配合のひび割れ発生年を求めると表 1.36 のようになった。

項目	特性値	単位
Kr	5.55×10^{-4}	g/c
K ₀	8.29×10^{-5}	g/c
K	0.018	-
	10	-
	0.05	-
D0	1.5 × 10 ⁻⁸	m²/s

表 1.35 腐食量予測に用いた特性値

記号	D16 (年)	D22 (年)	D29 (年)	D32 (年)
HFSC424	100 年以上	100 年以上	100 年以上	100 年以上
HFSC325	100 年以上	100 年以上	44	38
HFSC226	14	9	7	6
OPC	100 年以上	100 年以上	100 年以上	100 年以上

表 1.36 ひび割れ発生年

HFSC424 および OPC では、鉄筋腐食開始が遅く、腐食速度が小さいため、いずれの鉄 筋径においても 100 年間では腐食ひび割れが発生しないという結果となった。HFSC325 では、D16 および D22 の鉄筋の場合には 100 年間ひび割れが発生しないという結果とな ったが、D29 および D32 の鉄筋では、40 年前後でひび割れが発生するという予測結果と なった。HFSC226 に関しては、設置直後から腐食すると考えており、腐食開始が早く、 腐食速度が大きいため、早期にひび割れが発生するという結果となった。

2. 低アルカリセメントの自己収縮特性の評価

2.1 試験目的

低アルカリセメント HFSC では、シリカフュームを 20%使用することとしており、粒 径の非常に細かいシリカフュームを使用することにより、自己収縮にひび割れが懸念され る。ここでは、フライアッシュ含有率の異なる HFSC を使用し、水セメント比 30%のセ メントペーストおよびコンクリートの自己収縮を測定して HFSC の自己収縮特性を把握 することを目的として実験を行った。

2.2 使用材料

(1) セメントの種類

実験に使用したセメントおよび混和材料を表 2.1 に示す。材料は1章で使用したものと 同一とした。

セメントの名称	OPC	シリカフューム	フライアッシュ
OPC	100%		
HFSC424	40%	20%	40%
HFSC325	30%	20%	50%
HFSC226	20%	20%	60%

表 2.1 セメントを構成する各材料の混合比

セメントおよび混和材料の仕様を表 2.2 に示す。

表 2.2 セメントを構成する材料

種類	名 称	製造メーカ	密度 (g/cm ³)	備考
普通ポルトランドセメント	JIS R 5210 規格	太平洋セメント社製	3.16	粒径 74 µ m 以下
シリカフューム	983U(高品位品)	エルケム社製	2.20	粒径4µ以下
フライアッシュ	分級フライアッシュ オノダスーパーフロー20	太平洋セメント社製	2.38	粒径20µ以下

(2) 骨材

使用した骨材は、1章と同じものとした。 コンクリートに使用した骨材について表 2.3 に示す。

種 類	名称	製造・産地	比重 (g/cm ³)	粗粒率	実績率(%)
細骨材	陸砂	静岡県小笠産	2.59	2.77	-
粗骨材	硬質砂岩砕石(2005)	茨城県岩瀬産	2.64	6.5	59.4%

表 2.3 使用骨材

(3) 高性能 AE 減水剤

高性能 AE 減水剤は、フローリック HS700(サンフローパリック社製)を使用した。低 アルカリ性セメントの研究にはすべてこの混和剤を使用している。

2.3 試験方法

(1) 試験ケースとコンクリートの配合

試験は、コンクリートとペーストで実施した。ペーストで実施したのは、自己収縮がペ ースト部分で起きる反応であり、各材料の影響が大きく出る可能性があることを考慮した ためである。コンクリートでの試験は、実際に施工されるのはコンクリートであり、構造 物での自己収縮の大きさおよびひび割れの可能性などを検討するためのデータを取得する ために実施した。

表 3.1 に使用したコンクリートの配合を示す。コンクリートの配合は、1 章で使用した 配合と同一のものである。スランプフローの調整は、高性能 AE 減水剤の使用量を調整す ることで行った。そのため、HFSC226 では、高性能 AE 減水剤の使用量が若干多くなっ た。

使用配合		W/C目標		s/a	単位量(kg/m ³)				
セメント記号	(%) スランフフロー (cm)	(%)	W	С	S	G	HS700		
	HFSC424	30.0	65 ± 5	55.0	172	574	807	673	C × 2.2%
HFSC	HFSC325	30.0	65 ± 5	55.0	169	565	807	673	C × 2.3%
	HFSC226	30.0	65 ± 5	55.0	165	550	807	673	C × 3.0%
OPC	OPC	30.0	65 ± 5	55.0	189	629	807	673	C×1.65%

表 2.4 コンクリートの配合

セメントペーストは、水セメント比をコンクリートにあわせて、W/C=30%行った。

(2) 自己収縮の測定方法

自己収縮の測定は、セメントペーストについては、40×40×160mmの型枠を用い、そ れぞれの配合につき1試験体を作製する。コンクリートについては、100×100×400mm

の型枠を用い、各配合につき1試験体を作製する。

自己収縮試験は、JCI「超流動コンクリート研究委員会」の測定方法に準拠し、テフロ ンシートで型枠の拘束をなくした供試体のひずみを埋込み型ひずみ計により測定した。テ フロンシートは型枠とコンクリートが接する面すべてに設置した。

温度膨張収縮の影響は測定されたひずみから、線膨張係数を 10×10⁻⁶/ として補正した。

型枠への埋込みひずみ計の設置状況を図 2.1 に示す。



図 2.1 埋込みひずみ計設置方法

2.4 試験結果

(1) フレッシュコンクリートの試験結果 フレッシュコンクリートの試験結果を表 2.5 に示す。

記号	スランプフロー (cm)	空気量 (%)	コンクリート温度 ()
HFSC424	610 × 610	3.6	21.0	
HFSC325	630 × 610	5.4	21.0	
HFSC226	640×700	4.1	21.0	
OPC	640×620	4.5	21.0	

表 2.5 フレッシュコンクリート試験結果

(2) ペーストの自己収縮試験結果

ペーストを用いた自己収縮試験結果を表 2.6 および図 2.2 に示す。

セイントの種類				É	己収約	縮ひす	ት (:	× 10 ⁻⁶)			
ピハノトの理知	0.5 日	1日	3日	5日	7日	9日	14日	18日	21日	28日	35日	43日
HFSC424	694	842	985	1064	1110	1150	1219	1262	1282	1314	1341	1378
HFSC325	19	565	1053	1151	1181	1192	1212	1223	1239	1271	1308	1347
HFSC226	18	26	521	899	981	1002	975	1015	1050	1099	1135	1161
OPC	41	109	391	517	587	639	749	818	864	941	1003	1064

表 2.6 ペーストの自己収縮ひずみ



図 2.2 ペーストの自己収縮ひずみの変化

セメントの種類		 自己収縮ひずみ(×10 ⁻⁶)										
ピハノトの理会	0.5日	1日	3日	5日	7日	9日	14日	18日	21日	28日	35日	43日
HFSC424	109	142	176	179	179	181	189	194	198	209	217	225
HFSC325	5	52	124	136	141	141	139	137	138	140	146	151
HFSC226	-13	-14	120	155	161	161	144	145	150	163	171	176
OPC	121	136	167	183	194	203	231	254	267	294	312	325

表 2.7 コンクリートの自己収縮ひずみ

(3) コンクリートの自己収縮試験結果

コンクリートの自己収縮ひずみの測定結果を表 2.7 および図 2.3 に示す。



図 2.3 コンクリートの自己収縮ひずみの変化

2.5 考 察

セメントペーストの自己収縮ひずみを比較すると、HFSC は OPC よりも自己収縮ひず みが大きかった。さらに 3 種類の HFSC で比較するとフライアッシュを多く含むものの自 己収縮が小さいことがわかった。HFSC226 のペーストでの自己収縮ひずみは、OPC と同 等であった。ペーストでの実験結果は、シリカフュームを 20%含む HFSC では、自己収 縮ひずみは同一配合の OPC に比べて大きくなるが、フライアッシュを 60%混入すること により、OPC とほぼ同等になることがわかった。フライアッシュには、自己収縮を低減す る効果があるものと推定される。自己収縮の時間的変化を見てみると、HFSC では、若材 齢での自己収縮ひずみの発生が大きいが、OPC は比較的緩やかにひずみが生じているのが 特徴である。これは、HFSC に混合されたシリカフュームが早期に反応することに伴って、 急激なひずみの増大が生じるものと推定される。

HFSC コンクリートの自己収縮ひずみは、すべて OPC より小さくなった。この結果はペーストにおける自己収縮ひずみの試験結果と逆の結果となっている。

OPCを用いた水セメント比 30%のコンクリートの自己収縮ひずみ試験においても、28 日材齢で 300×10⁻⁶の値が得られており¹³、今回のOPCを用いたコンクリートの自己収縮 ひずみの値と大きな差は認められない。また、HFSCの間ではペーストほどの顕著な差は 見受けられず、どのHFSCもほぼ同じような挙動を示している。

したがって、コンクリートにした場合、HFSC の自己収縮ひずみは OPC に比べ、小さ くなると考えられる。ペーストで見られた若材齢での急激なひずみの増大は、コンクリー トでは見られなかった。コンクリートで小さくなった原因として、HFSC コンクリートに おいてペースト部分では OPC に比べ大きな自己収縮を生じるが、HFSC は強度発現が遅 いために、若材齢でのクリープが大きく骨材の間で生じたペーストの収縮変形がクリープ で緩和されやすいことが、コンクリート全体の収縮を小さくしているものと考えられる。 自己収縮に関しては、一般のコンクリートや吹付けコンクリートに関しても小さいものと 考えられるが、今後確認が必要である。 3. コンクリート間隙水の影響によるNa型ベントナイトおよび岩石の変質試験

3.1 試験の目的

TRU 廃棄物の処分システムでは、バリア材料として、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。コンクリートは地下水と接すること によって、周辺地下水を徐々に高アルカリ性に変化させる。この浸出液が、ベントナ イトのゼオライト化や、岩石の溶解や二次鉱物の生成に伴う変質などに影響すること が懸念されている。これらのバリア材料の変質は、透水性や収着性等の核種移行特性 に及ぼす影響が大きいので、処分概念の構築や安全評価において考慮する必要がある。 本試験では、ベントナイトと岩石がコンクリート浸出液と長期間接触したときの変質 状態を把握することを目的として、粉末試料をアルカリ溶液に浸せきするバッチ試験 を実施した。

これまでの研究では、模擬浸出液を用いた浸せき試験を行い、その結果、pH が 10.5 以下の条件ではベントナイトの変質の進行が緩やかであることが示唆された。このことか ら、pH が 10.5~11.0 に制御された低アルカリ性セメントの浸出液を用いた浸せき試 験を平成 12 年度から実施してきた。処分場の安全性について信頼性の高い評価を行う ためには、さらに長期の試験による変質程度の確認が必要である。本年度は、低アルカ リ性セメントの浸出液を用いた浸せき試験を 2 年間実施し、その時の変質に関する データを取得した。

3.2 試料

ベントナイトおよび岩石の試料の仕様を表 3.1 に示す。

	仕様	備考
ベントナイト	Na 型モンモリロナイト	クニミネ工業社製 クニピアF®
	花崗閃緑岩(釜石産)	60mesh(250μm)以下に粉砕
岩石	凝灰岩A	同上
	凝灰岩 B	同上

表 3.1 ベントナイトおよび岩石試料

3.3 試験ケース

低アルカリ性セメント(OSF)のリーチング水を用いたバッチ試験を実施した。試験ケースを表 3.2 に示す。

No.	試料	浸せき液	設定 pH	液固比	養生 温度 ()	pH調整 [*]	養生期間(試料数)
41					100		
42	ベントナイト				80		
43		低アルカリ性 セメント(OSE)の	11	1000/1	50	目標	720日(1体)
44	花崗岩	リーチング水	11	1000/1		pH11	(平成 12 年度に開始)
45	凝灰岩A				80		
46	凝灰岩 B						

表 3.2 低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験

* pH 測定を 2~4 週ごとに行い、pH10.5 を下回った場合は、pH11 に調整した。

液固比は、浸せき液の pH やアルカリ濃度の変動を少なくし、できるだけ一定条件 下でのデータを取得することを目的として、1000/1 とした。ベントナイト試料の養 生温度は、反応促進を目的として 50 、80 および 100 とした。また、岩石試料 の養生温度は 80 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 程度と予測されることと、 100 以上に設定すると、大気圧以上に圧力を加え 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。

3.4 試験方法

図 3.1 に示す試験フローにしたがって試験を実施した。なお、同図には、試験項目 を併記した。

3.4.1 低アルカリ性セメントのリーチング水の作製

表 3.3 に示すように、低アルカリ性セメント(OSF)は、普通セメントにシリカ フュームとフライアッシュを加えた混合セメントである。これは、セメント硬化体の 間隙水の pH を高アルカリ性にするポルトランダイト(水酸化カルシウム)の生成を 低減することにより、間隙水の pH を抑制する特長がある。

表 3.3 低アルカリ性セメント(OSF)の仕様

材料	含有割合	備考
普通セメント(OPC)	40%	太平洋セメント社製
シリカフューム (SF)	20%	エルケム社製 マイクロシリカ 983-VSB
フライアッシュ(FA)	40%	関西電力 高砂産

低アルカリ性セメントと脱イオン水を水/セメント比 150%となるよう簡易ボールミ ルに入れ、20 の室内で約 50rpm で撹拌混合しながら 28 日間養生してセメントペー ストを作製した。

作製したセメントペーストを 55 の恒温槽中で 60~70 日間貯蔵して、ポゾラン反応を促進させた。

セメントペーストを窒素ガス雰囲気中で自然乾燥させた後、メノウ乳鉢を用いて 74 µm 以下に粉砕した。

粉砕した試料と脱イオン水を液固比が 40/1 となるよう樹脂製の容器に入れ、55 で 5日間、20 で3日間養生した後、0.45µmのメンブランフィルターを用いて固液 分離して得た溶液をリーチング水とした。作製したリーチング水の組成を表 3.4 に 示す。

nН	イオンま	たは元素	濃度(上	段:mg/L	、下段:	mmol/L)
pm	Ca	Na	K	Mg	Si	Al
10.8	82 (2.1)	30 (1.3)	14 (0.36)	ND	3.0 (0.11)	4.7 (0.18)

表 3.4 低アルカリ性セメントリーチング水の pH と化学組成

3.4.2 試料の浸せき

ベントナイトまたは岩石を 1g(110 乾燥質量として)秤量した。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 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した。

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養生した。 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養生した。試験容 器および養生装置を図 3.2 に示す。

リーチング水を用いた試験では、2~4週ごとにpHを測定し、pH10.5を下回っていた場合はCa(OH)2溶液を加えてpH11に調整した。なお、pH調整溶液は、水酸化カルシウムの特級試薬を脱イオン水に溶解したものを使用した。

3.4.3 浸せき後の試料分析

浸せき終了後、遠心分離機を用いて試料を固液分離した。

固相は、80%エタノールで洗浄(撹拌、遠心分離)し、アセトンで脱水(撹拌、遠 心分離)した後、RH60%のデシケータ中(硝酸マグネシウム飽和溶液を入れたデシ ケータ中)で調湿した。

調湿後の固相試料について、X線回折、熱分析、メチレンブルー吸着量試験および SEM 観察を行った。なお、メチレンブルー吸着量は、ベントナイト試料のみ実施した。

液相については、分画分子量 10、000NMWL のメンブレンフィルターで限外ろ過し、 原子吸光法によって、ろ液の化学組成を求めた。



図 3.1 浸せき試験の試験フロー

分析方法	装置	条件
X 線回折	リガク㈱ RINT 1500W 18KW 縦型 対陰極 X線回折装置	粉末法(不定方位) 管 球 : CuK 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 : 20 /min 試 料 : 10~30mg(セミミクロ)
SEM 観察	日本電子㈱ JSM-5600	加速電圧 :15~20KV 倍 率 :150~5000 倍 蒸着方法 :金 蒸 着
化学組成分析 (原子吸光法)	日立 偏光ゼーマン原子吸光分光 光度計 Z6000	Na:0.05 mg/L Mg:0.03 mg/L 定量下限值 K :0.05 mg/L Al :0.10 mg/L Ca:0.03 mg/L Si :0.15 mg/L
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)

表 3.5 分析装置と条件



図 3.2 試験容器と養生装置の概略図

3.5 試験結果

3.5.1 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の変質試験

(1) X 線回折

低アルカリ性セメントのリーチング水による試験¹⁴⁾(以下、「低アルカリ試験」と称する)の浸せき日数 720 日の試料について、X線回折による鉱物の同定結果を表-3.6 に示す。表には浸せき日数 120 日(平成 12 年度測定)および 360 日(平成 13 年度測定)の試験結果を併記した。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、比較検討の対象として、平成 7 年度~9 年度に実施した水酸化カルシウム溶液による変質試験の結果¹⁵⁾(以下、「Ca(OH)2試験」と称する)を表-3.7 に示す。

まず、低アルカリ試験結果について以下にまとめる。

モンモリロナイトの回折強度は、すべての温度条件(50、 80、 100)で、浸 せき日数とともに低下した。温度が低下度合いに及ぼす影響はさほど認められな かった。回折強度が低下した原因としては、CaCO3の生成に伴う分析試料中のベ ントナイトの希釈、すなわち相対的含有量の減少と、アルカリ溶液によるベント ナイトの溶解、変質が生じている可能性が考えられる。

石英の回折強度は、すべての温度条件で、特に変化は認められなかった。

すべての温度条件で、炭酸カルシウムの生成が認められ、浸せき日数とともに回 折強度が増加した。

養生温度 100 、浸せき日数 360 日の試料で、混合層鉱物(d=38)の生成が認 められたが、720 日ではピークが消失した。

次に、低アルカリ試験とCa(OH)2試験とを比較した結果を以下にまとめる。なお、 回折線強度(CPS)は、測定時期によって装置条件が微妙に異なり、同一試料であっ ても出力値が異なる可能性があるため、特にモンモリロナイトに関しては各試料の測 定時の未処理試料との比を相対的存在量の目安とした。

低アルカリ試験におけるモンモリロナイトの回折強度の低下は、CaCO₃の生成に 伴う分析試料中のベントナイトの相対的含有量の減少と、アルカリ溶液によるベ ントナイトの溶解、変質が考えられる。Ca(OH)2試験においても、モンモリロナ イトの回折強度の低下が認められた。CaCO₃の生成量が少ないことから、モンモ リロナイトの回折線強度の低下は、主に溶解、変質に起因すると考えられる。

低アルカリ試験におけるCaCO₃の生成量は、Ca(OH)₂試験に比べると圧倒的に多い。

混合層鉱物の生成が高温条件(低アルカリ試験:100 (360日) Ca(OH)2試験:

pH11.5、80 (180、360、720 日)で認められた。しかし、低アルカリ試験の 720 日浸せき試料では検出されなかった。

低アルカリ試験では、温度がモンモリロナイトの変質に及ぼす影響は、さほど認められなかった。一方、Ca(OH)2試験では、同じpH条件では温度が高いほど、同じ温度条件ではpHが高いほど、二次鉱物の生成が進行した。

- ・ pH12.5 の場合、80 および 100 のケースにおいて、トバモライト系(CSH)
 と CASH 系鉱物の生成が顕著であった。一方、50 のケースでは、CSH 系鉱
 物がわずかに生成したものの CASH 系鉱物は生成しなかった。なお、50 の
 ケースのみ、アルミン酸カルシウム水和物(CAH)が生成した。
- ・ 温度 80 の場合、pH12.5 のケースで CSH 系および CASH 系鉱物の生成が認められた。一方、pH11.5 および pH10.5 のケースでは、これらの鉱物は認められなかった。

		試 米	4		構 成 鉱 物 *									
No.	浸せき液	設定 pH	養生 温度 ()	養生日数 (日)	N (モンモリ 強 度 (CPS)	A ロナイト) 判定	Q 石英 3.3	C CaCO ₃ 3.0	Mx 混合層 鉱物 38					
	クニピア 平症	F®(未 成 12 年/	、 処理試料 度測定	斗)	5000	+++	± 430	_	-					
41				120	5600	+++	± 280	++ 4300	-					
			100	360	4400	++	± 208	+++ 6000	+ 660					
	低 アルカ リ性 ヤメ			720	2100	++	± 214	+++ 9600	消失					
			80							120	4000	++	± 350	++ 4500
42	ン ト (OSF) の	11		360	2700	++	± 227	+++ 6500	-					
	リーチン グ水			720	2000	++	± 238	++++ 11000	-					
43				120	4100	++	± 390	++ 3800	-					
			50	360	1800	++	± 301	++++ 11000	-					
				720	1200	++	± 286	++++ 12000	-					

表 3.6 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

* 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:++++

|--|

試 料					構成鉱物*									
		÷л	養生	養生	М		S ₂	S ₃	A ₂	A ₃	K	С	Mx	
No.	浸せき	設定	温度	日数	回折強		CSH 30	CSH tob	C4AH13	CAHCO3	CASH	CaCO 3	混 言 層 鉱 物	
	液	рН	((日)	度 (CPS)	判定	5.0	10-14			6.1	3.0		
,	<u> </u> フニピアF	R (未		· ***)	16200	++++								
<u> </u>			K= +1 H-V	30	2260	+	+		+++	+++		+		
				90	1400	+ +	, , ,		+++	+++		, +		
2	2		50	180	1030	- +	, +	+	+++	+++		• •		
				360	760	±	++	++	• • •	+++		+		
				720	690	±	+	++		++	++	++		
	1			30	580	±	++	+++			+++	+		
	Ca(OH)2	12.5		90	450	±	++	+++			+++	+		
3			80	180	_		++	+++			+++	+		
				360	-		++	+++			+++	+		
				720	-		+	++			+++	++	+++	
	1			7	550	±	++	+++			+++			
4			100	14	-			+++			+++			
				30	-			+++			+++	±		
				30	13100	+++						+		
				90	19600	++++						+		
5			50	180	17600	++++						+		
						360	9900	+++						+
	C ₂ (OH)	11 5		720	3400	++						+++		
	Ca(OH)2	11.5		30	12400	+++				İ		+		
				90	11300	+++						+		
6			80	180	8260	+++						+	±	
				360	3050	+						+	++	
			L	720	1000	+	±	±			++	+++	++	
				30	13600	+++						+		
				90	17600	++++						+		
7			50	180	14900	++++						+		
				360	7510	++						+		
	Ca(OH)a	10.5		720	4900	++						+++		
	Ca(OII)	10.5		30	11700	+++						+		
				90	17000	++++						+		
8			80	180	12600	+++						+		
				360	5820	++						+		
			1	720	4100	++						+++		

* 未処理のクニピア F^Rの(001)回折線強度を ++++ として比較した

 $A_2 = CAH (C_4AH_{13} 系)$ $A_3 = CAHCO_3$ K = CASH (2.7, 3.05 .Hydro-garnet 系)

(2) 熱分析

熱分析で得られた DTA 曲線を図 3.3 に示す。また、熱重量測定(TG)による各温 度区間の質量変化を、110 乾燥質量に対する質量減少率(%)として算定した結果 を表 3.8 に示す(なお、110 乾燥質量は、室温~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)。

図 3.3 に示すように、未処理試料には 120 付近と 700~800 付近に吸熱ピークが 出現した。120 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 型のためピークが一重であるが、浸せき試料では Ca 型に変化した ことを示すピークが 180~200 付近にも出現している。また、700~800 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 せき試料では明瞭に現れなかった。これは、浸せきによって析出した炭酸カルシウム による稀釈と考えられる。浸せき試料において 800 付近に現れた吸熱ピークは、炭 酸カルシウムの分解を示す。

養生温度100 と80 の試料について、380 付近に発熱ピークが出現した。100 のケースでは、このピークは既に120 日の試料において認められていた。この発熱 反応に伴う質量変化は比較的小さく、その原因として炭酸塩鉱物の相転移の可能性が 考えられるが、詳細は明らかでない。

熱重量測定では、モンモリロナイトの 110 までの自由水(付着水)の量は、試料の初期状態(吸湿)によって変動するため、ここでは 110~1000 の質量変化に着目して各ケースを比較した。

すべての温度条件で、110~250 の質量減少率は、未処理試料に比べて大幅に増加した。このことは、モンモリロナイト層間中の交換性陽イオンの置換により、 ベントナイトが Na 型から Ca 型に移行したことを示唆している。

250~500 の質量減少率は、温度が高いほど若干増加する傾向を示した。

すべての温度条件で、500~800 の減少量が未処理試料に比べて著しく増加した。 これは、主として炭酸カルシウムの分解(CaCO3 CaO + CO2)に起因するも のである。

110~1000 の質量減少率の合計は、いずれの温度条件でも浸せき日数とともに増加しており、炭酸カルシウム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唆している。


図 3.3 DTA 曲線(未処理および 720 日浸せき試料)

	試料			110 ~ 250	250 ~ 500	500 ~ 800	800 ~ 1000	合計 (%)
未処理試料 **			13.6	0.5	0.8	6.3	0.8	21.9
No.41 100	120日	8.8	3.7	1.9	14.2	0.2	29.0	
	100	360日	7.2	3.3	2.1	17.4	2.8	32.9
		720日	6.1	2.8	3.6	20.6	10.3	43.3
		120日	10.0	4.0	1.0	12.2	0.1	27.2
No.42	80	360日	7.9	3.2	0.9	16.0	2.5	30.4
		720日	6.1	2.5	2.2	21.1	7.4	39.3
No.43 5		120日	8.5	5.7	0.8	9.9	0.1	25.0
	50	360日	6.8	2.4	0.7	16.2	4.8	30.8
		720日	5.4	2.6	1.2	21.8	6.3	37.3

表 3.8 温度区間ごとの質量減少率

* 質量減少率とは、110 乾燥質量に対する減量比(%)を意味する。ここで、110 乾燥質量は、湿 潤質量から110 までの質量減少量を差し引いた値とした。

** 平成9年度の試験データ

(3) 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 3.9 に示す。表中のメチレンブルー吸着量 比とは、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。表に は浸せき 120 日、360 日およびCa(OH)2試験のpH11.5 における試験結果(360 日) を併記した。

まず、低アルカリ試験の結果を以下にまとめる。

養生温度 100

- ・ 360 日の吸着量は 39 meq/100g であり、120 日の 120 meq/100g に比べて約 1/3 と著しく減少した。その原因として、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若干の溶解が考えられる。
- ・720日の吸着量は32 meq/100gで、360日に比べて若干低下した。このとき、 炭酸カルシウムの回折強度は、360日から720日にかけて約6割増加し、炭酸 カルシウム生成量の増加を示唆している。これに対して、メチレンブルー吸着 量がさほど増加していないことから、メチレンブルー吸着量の減少は、モンモ リロナイトの溶解を示唆している可能性がある。

養生温度80

 ・ メチレンブルー吸着量は、120日で130 meq/100gであったのが、360日で44 meq/100gと約1/3まで低下した。720日では38 meq/100gで360日に比べて さほど減少しておらず、養生温度100と同様の傾向を示した。

養生温度 50

・ 養生温度 100 、80 と同様に、120 日から 360 日にかけて吸着量が著しく減 少し、720 日では 360 日と同程度であった。

次に、Ca(OH)2試験(浸せき液の目標pH11.5)の結果と比較検討する。Ca(OH)2 試験では、浸せき日数が360日の吸着量比は、80 で58%、50 で95%であった。 一方、低アルカリ試験の360日の吸着量比は、温度条件に関わらず約40%であった。 単純に数値だけを比較すると、低アルカリ試験の方がモンモリロナイトの溶解が進ん でいることになるが、Ca(OH)2試験の浸せき液の目標pHは11.5と、低アルカリ性セ メントのリーチング水よりも0.5高く、モンモリロナイトの溶解と変質に対してより 過酷な条件であることを考慮すると、この判断には矛盾が生じる。この原因として、 Ca(OH)2試験では、炭酸カルシウムの生成量が少なく、試料中のモンモリロナイトの 希釈効果が小さいことが考えられる。また、Ca(OH)2試験(pH11.5)では、80 の 吸着量は50 よりも少なく、高温になるほどモンモリロナイトの溶解が進行するこ とがわかる。

これに対して、低アルカリ試験においては、いずれの温度条件でも、各浸せき日数 のメチレンブルー吸着量が類似していたことから、低アルカリ性セメントのリーチン グ水を浸せき液として使用した場合、温度条件がモンモリロナイトの溶解に及ぼす影響は小さいことが判明した。

	試	*1	メチレンブルー吸着量 (meq/100g)	メチレンブルー吸着量 比 (%)
クニピア F®		低アルカリ試験 (平成12年度測 定)	140	100
		Ca(OH)₂試験 (平成7年度測定)	190	100
		120 日	120	86
100	No.41	360 日	39	28
		720 日	32	23
		120 日	130	93
	No.42	360 日	44	31
80		720 日	38	27
	Ca(OH)2試験 pH11.5	360 日	110	58
		120 日	130	93
50	No.43	360 日	42	30
50		720 日	42	30
	Ca(OH)2試験 pH11.5	360 日	180	95

表 3.9 メチレンブルー吸着量試験の結果

(4) 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて試料表面の形態観察を行った。浸せき日数 120 日、360 日および 720 日の SEM 写真を写真 3.1~3.9 に示す。

養生温度 100

- ・ 120日の試料では、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。360日の試料では、ベントナイトの薄片組織が細分化して粗くなっていることが認められた。
- 浸せき日数の経過にしたがって、炭酸カルシウムと考えられる微細な粒状組織が増加した。特に、720日の試料については、ベントナイト特有の薄片形状を確認することが難しいほど、表面に粒状組織が析出していた。
- 養生温度80
 - ・ 養生温度 100 と同様に、120日では、主にベントナイト特有の薄片形状が観察され、360日では、薄片組織が細分化して粗くなっていることが認められた。
 - ・養生温度100 と同様に、浸せき日数とともに、炭酸カルシウムと考えられる 微細な粒状体が増加した。720日の試料については、粒状体組織がさらに増加 し、ベントナイト特有の薄片形状はほとんど確認できなかった。

養生温度 50

- ・ 養生温度 100 、80 と同様に、120 日では、主にベントナイト特有の薄片形 状が観察され、360 日では、薄片組織が細分化して粗くなっていることが認め られた。
- ・ 養生温度 100 、80 と同様に、浸せき日数ととも、炭酸カルシウムと考えられる微細な粒状体が増加した。720日の試料については、粒状体組織がさらに 増加し、ベントナイト特有の薄片形状はほとんど確認できなかった。

以上のように、養生温度が、ベントナイト試料の表面形態に及ぼす影響は小さかった。各試料とも、浸せき時間とともに炭酸カルシウムの析出が著しく、その他の二次 鉱物として、高 pH 溶液の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。



写真 3.1 No.41 の SEM 写真(リーチング水、100 、120 日)



写真 3.2 No.41 の SEM 写真 (リーチング水、100 、360 日)



写真 3.3 No.41 の SEM 写真(リーチング水、100 、720 日)



写真 3.4 No.42 の SEM 写真(リーチング水、80 、120 日)



写真 3.5 No.42 の SEM 写真 (リーチング水、80 、360 日)



写真 3.6 No.42 の SEM 写真 (リーチング水、80 、720 日)



写真 3.7 No.43 の SEM 写真 (リーチング水、50 、120 日)



写真 3.8 No.43 の SEM 写真(リーチング水、50 、360 日)



写真 3.9 No.43 の SEM 写真 (リーチング水、50 、720 日)

(5) 液相の分析

液相の pH および化学組成の分析結果を表 3.10 に示す。元素濃度は酸化物に換算 して示した。浸せき日数が 120 日(平成 12 年度測定)と 360 日(平成 13 年度測定) の結果を同表に併記した。

Ca 濃度

- 全ての温度条件において 120 日の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、360 日で再び液相中に現れた。100 および 80 の試料では、 浸せき日数ともに Ca 濃度が増加したが、一方、50 の 720 日の試料について は、Ca は検出されなかった。
- ・液相中のCa²⁺イオンは、炭酸カルシウムやカルシウム水和物(CSH、CAHなど)として固定されたり、モンモリロナイトの層間中でのイオン交換(Na+Ca+)で消費されることによって、Ca濃度が変動する。100 と 80 でCa濃度が増加した原因として、pH調整のため添加されたCa(OH)₂溶液からのCa供給量が炭酸カルシウムやカルシウム水和物の生成によるCa消費量を上回ったことが考えられる。一方、50 の場合は、炭酸カルシウムの析出が支配的であることが予想される。ちなみに、720 日の炭酸カルシウムのX線回折強度を見ると、50 の回折強度は他の温度に比べて若干高かった。

Na 濃度

- 全ての温度条件において、120日のNa濃度は初期に比べて倍増した。これは、
 モンモリロナイトの結晶層間中のNa⁺イオンがCa²⁺イオンと交換して、液相中に放出されたことを示唆している。
- 120 日以後、Na 濃度に顕著な変動は認められなかった。これより、Na 型ベン トナイトのイオン交換反応は、初期の段階で平衡状態に達した可能性がある。
- Si 濃度
 - 全ての温度条件において、120日の Si 濃度は初期値と等しく、360日で著しく 増加した。これは、非晶質鉱物およびモンモリロナイトの溶解を示唆しており、 X線回折でも、全ての温度条件で120日から360日にかけてモンモリロナイトの回折強度の低下が認められた。
 - 全ての温度条件について、360日から720日にかけてSi濃度が減少した。前述のX線回折やSEM観察では、珪酸カルシウム水和物(CSH)の生成は明確に認められなかったものの、液相中のSi濃度の減少は、CSHもしくはCASHの微細な結晶の生成を示唆している。

	<u>+-</u> t- 103	I	浸せき	液量	CaO 量 累積	各種	重イオン	濃度(酸	铊化物換算	章)(mg	j/L)
訂九 木斗		r	液pH	(mL)	添加量 (mg)	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
(平成	初期値 (平成12年度測定)		10.8	1000	-	115	40	17	ND	6.4	8.9
		120日	10.1	946	324	ND	89	10	ND	5.6	ND
No.41 1	100	360日	9.3	933	640	42	79	19	ND	48	0.5
		720日	8.7	925	1112	115	85	28	0.17	29	ND
		120日	10.6	975	181	ND	86	7.6	ND	5.6	ND
No.42	80	360日	10.0	936	462	13	78	15	ND	50	1.0
		720日	9.6	903	925	39	88	23	ND	33	ND
		120日	10.8	1078	110	ND	75	4.5	ND	4.1	ND
No.43	50	360日	10.4	1180	283	3.8	62	13	ND	36	3.3
		720日	10.5	1359	619	ND	50	14	ND	19	ND

表 3.10 pH 調整で添加した CaO 量と液相の化学組成

ND:不検出

- 3.5.2 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 線回折

X線回折分析による鉱物の同定結果を表 3.11 に示す。30 日、120 日(平成 12 年 度測定)の結果および 360 日(平成 13 年度測定)の結果を併記した。鉱物の溶解と 二次鉱物の生成に着目して、分析結果を下記に整理する。

- (a) 花崗岩
 - 720日までの浸せき試料の回折強度を未処理試料と比較した場合、全ての鉱物について回折強度が低下していること、特に石英と長石類の回折強度の低下が著しいことが認められた。この原因としては、多量の炭酸カルシウムの生成による稀釈と、鉱物のアルカリ溶解が考えられる。
 - 浸せき試料については、120日で炭酸カルシウムの生成が確認され、浸せき日数とともに回折強度が増加した。炭酸カルシウム以外の二次鉱物の生成を示唆するような鋭いピーク、あるいはブロードなピークは特に認められなかった。
- (b) 凝灰岩 A
 - ・ 花崗岩と同様に、浸せきによって全ての鉱物の回折強度が低下した。特に、長石類の回折強度が著しく低下した。この原因としては、多量の炭酸カルシウムの生成による稀釈と、鉱物のアルカリ溶解が考えられる。
 - ・ 花崗岩と同様に、浸せき試料で炭酸カルシウムの生成が認められ、浸せき日数
 とともに回折強度が増加した。
 - 360日の試料において、混合層鉱物(面間隔 d=38Å)と思われる新規鉱物の生成が認められた。その後、720日ではこのピークが検出されなかったことから、これは主としてモンモリロナイトから他の鉱物(例えばイライト)へ変質する過程で生成したものと考えられる。
- (c) 凝灰岩 B
 - 凝灰岩Aと同様に、浸せきによって、全ての鉱物の回折強度が低下していること、特に長石類の回折強度の低下が著しいことが認められた。この原因としては、多量の炭酸カルシウムの生成による稀釈と、鉱物のアルカリ溶解が考えられる。
 - ・ 30日で角閃石のピークが消失し、360日で緑泥石のピークが消失した。角閃石は、造岩鉱物の中では比較的変質しやすい鉱物であるため、長石や石英よりも先にアルカリ溶解したものと推察される。
 - ・ 花崗岩、凝灰岩 A と同様に、浸せき試料で炭酸カルシウムの生成が認められ、 回折強度が浸せき日数とともに増加した。
 - 炭酸カルシウム以外の二次鉱物の生成を示唆するような鋭いピーク、あるいは ブロードなピークは特に認められなかった。

		式 料			構 成 鉱 物*							
No.	岩種	設定 pH	温度 ()	養生 期間 (日)	M モンモリロナイ ト 15	Q 石英 3.3	F 長石 3.2	Mi 雲母 10.1	A 角閃石 8.5	Ch 緑泥石 7.1	C CaCO ₃ 3.0	新規鉱物 38
		-	-	未処理	-	++++ 10800	+++ 8600	++ 1800	++ 2400	± 280	-	I
11	龙崗岩			120	-	++ 4700	+++ 5600	++ 2800	++ 2200	± 320	++ 1800	-
44	16回在	11	80	360	I	++ 2800	+++ 8800	+++ 5900	++ 1300	400^{\pm}	$\substack{+++\\5400}$	-
				720	-	$\overset{++}{3400}$	$^{++}_{3900}$	++ 2400	++ 1100	± 290	+++ 9800	-
		-	-	未処理	± 480	++ 3300	$\overset{++}{4200}$	± 190	± 210	-	-	-
45	海东出入	11		30	$\frac{\pm}{460}$	++ 2200	$\overset{++}{3500}$	± 180	± 350	-	++ 1300	-
45	凝灰石 A		80	360	± 360	++ 2900	++ 1300	± 140	± 180	-	$\begin{array}{c} ^{++} \\ 4600 \end{array}$	+ 650
				720	$\frac{\pm}{460}$	++ 950	++ 2800	± 220	± 260	-	++++ 11、 000	消失
		-	-	未処理	± 260	++ 1200	$\overset{++}{4300}$	-	± 110	± 120	-	_
46	将左出 D			30	± 270	$\overset{+}{950}$	+++ 5900	-	消失	± 120	$\overset{+}{880}$	_
46	₩ 伙石 D	11	80	360	± 230	$\overset{+}{640}$	++ 1800	-	-	消失	$\overset{++}{4500}$	-
				720	± 360	++ 1200	$\overset{++}{3400}$	-	-	-	++++ 12、 000	-

表 3.11 リーチング水による岩石変質試験の X 線回折データ

* 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:++++

(2) 熱分析

熱分析試験の結果として、各岩石試料の DTA 曲線を図 3.4~3.6 に示し、TG 曲線 から求めた各温度区間の 110 乾燥質量に対する質量減少率(%)を表 3.12 に示す (110 乾燥質量は、室温から 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)。

いずれの試料についても、380 付近の発熱ピークと800 付近の吸熱ピークが認 められる。380 付近の発熱ピークについては、質量変化がさほど生じていないため、 炭酸カルシウムの相転移(例えば、カルサイト - バテライト)を示唆している。一方、 800 付近の吸熱ピークは炭酸カルシウムの分解(CaCO₃ CaO + CO₂)による もので、明らかな質量減少が認められた。

花崗岩の未処理試料では、580 付近に石英の相変化を示す小さな吸熱ピークが確認されていたが、浸せき試料では経時的に認められなくなった。この原因としては、 炭酸カルシウムの生成による石英の相対的濃度の低下と石英の一部溶解が考えられる。

凝灰岩Aおよび凝灰岩Bの未処理試料について、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たが、360日以後はほとんど認めら れなくなった。浸せき試料のモンモリロナイトのX線回折強度は、未処理試料のそれ とほぼ同等で、経時的にも変化していない。したがって、吸熱ピークの減少の原因と しては、モンモリロナイトの溶解よりも、むしろ、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が大きいと考えられる。

						110 +0/4		
訂	試 料			110 ~ 250	250 ~ 500	500 ~ 800	800 ~ 1000	合計 (%)
		未処理*	0.0 0.0		0.2	0.1	0.1	0.4
花崗岩	No.4 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
		720日	0.2	0.3	3.9	17.4	7.8	29.7
	No.4 5	未処理*	5.4	4.1	0.6	4.3	0.4	14.8
凝左屶△		30日	2.0	1.6	1.4	3.2	0.0	8.2
<i>流汉石</i> 7		360日	3.0	1.3	1.1	14.2	0.2	19.8
		720日	2.8	1.2	4.3	17.2	13.3	38.8
		未処理*	2.6	1.1	1.2	1.1	0.0	6.0
凝灰岩 B	No.4	30日	1.3	0.8	1.2	2.8	0.0	6.1
	6	360日	1.8	1.0	3.2	14.4	0.5	20.9
		720日	1.1	0.9	2.9	17.0	13.6	35.4

表 3.12 温度区間ごとの質量減少率

110 乾燥質量**に対する減量比(%)

* 平成 12 年度のデータ

** 110 乾燥質量は、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。





図 3.6 DTA 曲線:凝灰岩 B (未処理試料および浸せき試料)

(3) 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡(SEM)により、岩石試料表面の形態変化を観察した。花崗岩のSEM 写真を写真 3.10~3.12、凝灰岩 A の SEM 写真を写真 3.13~3.15、凝灰岩 B の SEM 写真を写真 3.16~3.18 に示す。各岩石試料の観察結果を以下にまとめる。

- (a) 花崗岩
 - 720日浸せき試料は、粒が細粒化しており、表面には微細な粒状組織が付着していた。720日の試料端部の形態は、未処理試料に比べると若干丸みを帯びているものの、鉱物の溶解を示唆する痕跡は特に認められない。
 - ・ 720日浸せき試料で、炭酸カルシウムと思われる粒状体組織、板状および繊維 状の組織が認められた(写真3.12)。
- (b) 凝灰岩 A
 - 720日浸せき試料の粒子表面に多数の微細な付着物が認められた。
 - ・ 試料表面に鉱物の溶解によるものと考えられる微細なエッチピットが認められた。
- (c) 凝灰岩 B
 - 720日浸せき試料の粒子表面に、微細な粒子が多数付着していた。また、試料端部が丸みを帯びていたり、表面の組織が粗くなっているなど、鉱物の溶解を示唆する形態変化が認められた。



写真 3.10 No.44 の SEM 写真(花崗岩、未処理)



写真 3.11 No.44 の SEM 写真(花崗岩、80 、720日)



写真 3.12 No.44 の SEM 写真(花崗岩、80 、720日)



写真 3.13 No.45 の SEM 写真(凝灰岩 A、未処理)



写真 3.14 No.45 の SEM 写真(凝灰岩 A、80 、720 日)



写真 3.15 No.45 の SEM 写真(凝灰岩 A、80 、720 日)



写真 3.16 No.46 の SEM 写真(凝灰岩 B、未処理)



写真 3.17 No.46 の SEM 写真(凝灰岩 B、80 、720 日)



写真 3.18 No.46 の SEM 写真(凝灰岩 B、80 、720 日)

(4) 液相の分析

液相の pH および化学組成を表 3.13 に示す。なお、イオンまたは元素濃度を、酸 化物に換算して示した。浸せきに伴うイオンまたは元素の挙動を以下にまとめる。 (a) Ca 濃度

- ・ 全ての岩石試料について、浸せき日数とともに液相中の Ca 濃度が増加した。
- ・液相中のCa²⁺イオンは、斜長石などの鉱物の溶解で放出されたり、炭酸カルシウムやカルシウム水和物(CSH、CAHなど)として固定されることによって変動する。Ca濃度が増加した主な要因として、pH調整のため添加されたCa(OH)2からのCa供給量が、炭酸カルシウムの析出によるCa消費量を上回ったことが考えられる。
- (b) Na、K 濃度
 - 全ての岩石試料について、Na、K 濃度は浸せき期間とともに多少増加する傾向
 を示した。いずれの元素も外部から供給されることはないため、濃度増加は、
 長石類などの鉱物の溶解を示唆している。
- (c) Si 濃度
 - 全ての岩石試料において、浸せき後1ヶ月ないし4ヶ月はSi濃度が初期濃度を 下回り、その後360日で濃度が著しく増加した。さらに、360日から720日に かけて濃度が減少した。
 - Si 濃度は、珪酸塩鉱物の溶解や二次鉱物(例えば珪酸カルシウム水和物 CSH)の生成によって変動する。360日までは非晶質鉱物の他に、一部、石英や長石類の溶解に伴って、液相中の Si 濃度が増加し、その後、液相中の Ca と反応して CSH が生成・沈殿したと推察される。
- (d) Mg 濃度
 - ・ 花崗岩では浸せき期間を通じて検出されなかったが、凝灰岩では 720 日の液相
 中にわずかながら検出された。
- (e) Al 濃度
 - 全ての岩石試料について、360日の液相中にAlがわずかに検出されたが、720日では検出されなかった。これより、AlはpH11程度の液相中でAl(OH)₃として沈殿したか、または液相中のCa、Siと反応して、アルミン酸カルシウム水和物(CAH)が生成したことも考えられる。

	the Development		浸せき	液量	CaO 累積	各	種イオン	ノ酸化物	換算濃度	ŧ (mg/	L)
	百 五、 不斗			(mL)	添加量 (mg)	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al_2O_3
初期値 (平成12年度測定)			10.8	1000	-	115	40	17	ND	6.4	8.9
		120日	10.7	980	171	5.0	46	10	ND	2.6	ND
No.44	花崗岩	360日	9.9	937	464	23	46	18	ND	36	0.9
		720日	9.7	912	937	69	48	23	ND	22	ND
		30日	9.7	981	63	ND	44	11	ND	5.7	ND
No.45	凝灰岩A	360日	9.9	975	551	25	50	20	ND	82	0.6
		720日	8.8	838	882	55	50	21	0.17	57	ND
		30日	9.9	990	68	ND	44	10	ND	5.5	0.2
No.46	凝灰岩B	360日	9.9	981	526	22	50	20	ND	70	0.2
		720日	8.7	817	877	52	53	22	0.17	52	ND

表 3.13 pH 調整で添加した CaO 量と液相の化学組成

ND:不検出

3.6 まとめ

本研究は、低アルカリ性セメントの浸出液にベントナイトおよび岩石を浸せきして、 ベントナイトと岩石の物理・化学的性状に及ぼす影響を把握することを目的とした。 本年度は、平成12年度に試験を開始した試料のうち、浸せき日数720日の試料につ いて、固相のX線回折、熱分析、SEM観察およびメチレンブルー吸着試験(ベント ナイトのみ)、液相の化学組成について調査を行った。これらの調査結果を以下にま とめる。

3.6.1 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の変質試験

X線分析では、いずれの養生温度でもモンモリロナイトの交換性陽イオンのNa+支 配型から支配型Ca²⁺支配型への変化と、炭酸カルシウム(CaCO₃)の生成が認めら れた。さらに、養生温度 80 の 360 日浸せき試料で認められた混合層鉱物と思われ るピークが 720 日では検出されなかった。

熱分析においては、モンモリロナイトの交換性陽イオンがNa+支配型からCa²⁺支配 型に変化したこととCaCO3が生成したことが確認されたが、新規鉱物の生成を示す 結果は認められなかった。

メチレンブルー吸着量は、いずれの養生温度でも減少しており、主な原因として、 CaCO3の生成によって固相中のモンモリロナイトが稀釈されたものと考えられる。 電子顕微鏡観察では、炭酸カルシウムと考えられる粒状組織が支配的となり、ベン トナイト特有の薄片組織が明確に認められなかった。また、二次鉱物の析出を示唆 するような針状結晶などは認められなかった。

液相の化学組成については、温度条件に関わらず 720 日の Si と Al の濃度が 360 日 に比べて低下しており、CSH や CAH の生成が示唆された。

3.6.2 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

X線分析では、すべての試料で炭酸カルシウムの生成が確認された。凝灰岩Bについては、360日の試料で生成が認められた新規鉱物のピークが、720日では検出されなかった。

熱分析では、すべての浸せき試料について炭酸カルシウムの生成が確認された。それと同時に、380 付近に炭酸塩の相転移を示唆する吸・発熱ピークが認められた。 電子顕微鏡観察において、各岩種ともに、粉末試料の細粒化や表面の劣化が認めら れた。花崗岩では、二次鉱物の生成を示唆する微細な結晶が確認された。凝灰岩 A では、溶解に伴うエッチピットも認められた。

液相成分の分析から、720日の Si および Al の濃度が 360日に比べて減少したことが判明した。これより、非晶質鉱物や一部の石英、長石から一旦溶出した Si、Al が液相に添加された Ca と結合して CSH や CAH などの二次鉱物が生成したが示唆された。

おわりに

本研究を通じて次の結論を得た。

低アルカリ性セメント中の鉄筋腐食促進試験に関して

HFSCを用いたコンクリート中では、pH が低下するために塩素イオンを固定化する 能力が低下し、また、鉄筋も腐食しやすい環境になるので、鉄筋の腐食が進行しやす い環境にある。HFSCを鉄筋コンクリートに使用した場合、OPCの含有率によって異 なるが、4 年から 20 年で腐食ひび割れの発生する結果となった。

自己収縮に関して

コンクリートでは、HFSC の自己収縮ひずみのほうが OPC より小さい。またフライ アッシュ混入率が高くなるほど自己収縮ひずみは小さくなる。自己収縮低減のために、 フライアッシュの混入が効果的であることがわかった。

ベントナイトの低アルカリ性セメント浸出液中での 720 日間の変質試験に関して

XRD 試験から,固相中に,Ca ベントナイトへのイオン交換と炭酸カルシウムの生成が認められた。SEM 観察ではベントナイトの薄片組織が消え炭酸カルシウムの粒状結晶が生成しているのが認められた。pH11以下では,イオン形の変化は生じるものの,ベントナイト自体が pH10 程度であることから,ベントナイトの溶解や二次鉱物の生成は抑制されることが明らかとなった。

岩石の低アルカリ性セメント浸出液中での 720 日間の変質試験に関して

すべての岩石において炭酸カルシウムの生成が認められた。花崗岩では,二次好物の生成として微細な結晶が確認された。凝灰岩 A では,溶解に伴うエッチピットが生じた。

【参考文献】

- 1) 久保博、他:"ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変質の基礎 研究"、地盤工学誌(1998)
- 2) 入矢桂史郎、他:"低アルカリ性コンクリートの実用性試験及び変質評価"、核燃料 サイクル機構 業務委託報告書、JNC TJ8400 2002-038(2002)
- 3)日本コンクリート工学協会: "コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法 ならびに基準(案)"(1987)
- 4) 土木学会: "フライアッシュを用いたコンクリートの施工指針(案)"(1999)
- 5) 土木学会: "コンクリート標準示方書「施工編」"(2002)
- 6)日本コンクリート工学協会: "コンクリート診断技術 03" (2003)
- 7) 岸谷孝一、他編:コンクリート構造物の耐久性シリーズ、塩害(),技法堂出版 (1986)
- 8) 入矢桂史郎、他:"幌延深地層研究センターにおけるコンクリート材料の施工性に 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 2002-013 (2003)
- 10)日本コンクリート工学協会:"コンクリート構造物の補修工法研究委員会報告()"、 pp.226-227(1996)
- 11) 関 博、他: "コンクリート構造の寿命予測に関する一考察"、コンクリート工学年 次論文報告集、Vol12、No.1、pp.569-574、(1990)
- 12) 土木学会: "コンクリート標準示方書「構造性能照査編」"(2002)
- 13) 近松竜一、他:"高流動コンクリートの低収縮化に関する基礎的研究"、コンクリ ート工学年次論文報告集、Vol.19.No1(1997)
- 14)入矢桂史郎、他:"人工バリア材の変質に関する研究"、動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書、PNC TJ1201 97-001(1997)
- 15)入矢桂史郎、他:"人工バリア材の変質に関する研究()"、動力炉・核燃料開発
 事業団 研究委託内容報告書、PNC TJ1201 98-003(1998)
- 16) 入矢桂史郎、他:"人工バリア材の変質に関する研究(3)"、核燃料サイクル開発
 機構 研究委託内容報告書、PNC TJ8400 99-007(1999)
- 17)入矢桂史郎、他:"人工バリア材の変質に関する研究 硝酸塩およびセメントからの浸出物の影響 "、核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書、JNC TJ8400 2000-34(2000)

添 付 資 料

1 HFSC226 を用いた腐食促進試験結果

海水	W/C	混練水	使用	配合記号	塩化物含有量(kg/m ^³)						
濃度	(%)		セメント		0~1cm	1~2cm	2~3cm	3~4cm			
			000	000 00	5.00	0.139	0.139	0.0697			
	30	水道水	OPC	0PC-30	[0.0930]	[0.0930]	[0.0930]	[0.0930]			
					4.50	0.461	0.220	0.220			
50%			HF3C	HF36-30	[0.0439]	[0.0439]	[0.0439]	[0.0439]			
			000	000 00	10.2	4.74	1.59	0.277			
	60	水道水	UPC	096-60	[0.0693]	[0.0693]	[0.0693]	[0.0693]			
					14.0	2.40	1.20	1.17			
			пгэс	NF3C-00	[0.0674]	[0.0674]	[0.0674]	[0.0674]			
			000	000 20	7.81	0.139	0.0930	0.163			
	30	水道水	UPC	0PC-30	[0.0930]	[0.0930]	[0.0930]	[0.0930]			
					7.00	0.702	0.351	0.307			
			пгос	пгос-о0	[0.0439]	[0.0439]	[0.0439]	[0.0439]			
		1.556 1.	000	000 60	13.2	6.59	3.03	2.59			
	60	水道水	UPC	0PC-00	[0.0693]	[0.0693]	[0.0693]	[0.0693]			
100%					15.1	2.65	2.16	2.11			
			пгос	пг30-00	[0.0674]	[0.0674]	[0.0674]	[0.0674]			
(基準)		希釈海水		000 200	5.88	0.976	1.09	1.00			
	30			010-300	[1.02]	[1.02]	[1.02]	[1.02]			
					10.3	1.89	1.14	1.14			
			111 30	11 30-303	[0.922]	[0.922]	[0.922]	[0.922]			
			OPC	000-605	13.3	5.75	1.62	0.855			
	60	希釈海水	UFU	0FC-003	[1.04]	[1.04]	[1.04]	[1.04]			
			HESC		8.72	2.38	2.22	2.27			
			111 00	111 30-003	[0.697]	[0.697]	[0.697]	[0.697]			
			OPC	0PC-30	14.4	0.0465	0.0930	0.0465			
	30	水道水	010	010-30	[0.0930]	[0.0930]	[0.0930]	[0.0930]			
			HESC		8.41	0.681	0.0659	0.110			
飽和			111 00	11 00-00	[0.0439]	[0.0439]	[0.0439]	[0.0439]			
			OPC	0PC-60	17.7	9.17	3.05	0.347			
	60	水道水			[0.0693]	[0.0693]	[0.0693]	[0.0693]			
			HESC	HESC-60	17.4	5.93	5.66	5.95			
			111 00	11 00-00	[0.0674]	[0.0674]	[0.0674]	[0.0674]			
化物イス	オン含	有量 上段	:促進	終了時、下	段[]:	促進開始時					

表 1 塩化物含有量試験結果

海水	W/C	混練水	かぶり	ひび割れ幅	使用	腐食面積率	腐食減量率
濃度	(%)		(mm)	(mm)	セメント	(%)	(%)
	30	水道水	25	無	OPC	0.00	0.0
50%					HFSC	6.17	0.301
	60	水道水	25	無	OPC	0.60	0.577
					HFSC	83.59	1.674
	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
100%					HFSC	29.38	1.575
(基準)	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
	30	水道水	25	無	OPC	0.00	0.0
飽和					HFSC	28.18	1.398
	60	水道水	25	無	OPC	0.00	0.821
					HFSC	87.72	1.426

表2 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	W/C	混練水	かぶり	ひび割れ幅	使用	自然	電位(n	nV)
濃度	(%)		(mm)	(mm)	セメント	0 サイクル	8 サイクル	13 ታイクル
	30	水道水	25	無	OPC	-339	-394	-449
50%					HFSC	-386	-606	-685
	60	水道水	25	無	OPC	-314	-200	-440
					HFSC	-505	-694	-687
	30	水道水	15	無	OPC	-278	-318	-493
					HFSC	-335	-612	-526
	60	水道水	15	無	OPC	-210	-395	-493
					HFSC	-534	-668	-691
	30	水道水	25	無	OPC	-310	-288	-353
					HFSC	-316	-438	-417
	60	水道水	25	無	OPC	-229	-280	-382
					HFSC	-515	-701	-670
	30	水道水	25	0.2	OPC	-309	-221	-323
					HFSC	-477	-604	-535
	60	水道水	25	0.2	OPC	-278	-265	-482
					HFSC	-561	-707	-720
	30	水道水	25	0.5	OPC	-250	-384	-410
100%					HFSC	-523	-660	-504
(基準)	60	水道水	25	0.5	OPC	-212	-431	-508
					HFSC	-539	-705	-708
	30	水道水	25	1.0	OPC	-307	-321	-391
					HFSC	-489	-631	-549
	60	水道水	25	1.0	OPC	-274	-331	-503
					HFSC	-500	-672	-549
	30	水道水	35	無	OPC	-353	-327	-333
					HFSC	-440	-526	-434
	60	水道水	35	無	OPC	-281	-306	-467
					HFSC	-538	-708	-705
	30	希釈海水	35	無	OPC	-348	-350	-359
					HFSC	-460	-644	-404
	60	希釈海水	35	無	OPC	-260	-305	-379
					HFSC	-509	-695	-708
	30	水道水	25	無	OPC	-290	-215	-354
飽和					HFSC	-391	-443	-494
	60	水道水	25	無	OPC	-297	-285	-332
					HFSC	-565	-644	-680

表 3 自然電位試験結果 (飽和硫酸銅電極換算值)

海水	W/C	混練水	かぶり	ひび割れ幅	使用	<u>分極抵抗(k)</u> ○ # <i>4</i> /0Ⅲ 8 #4/0Ⅲ 13 #4/0)
濃度	(%)		(mm)	(mm)	セメント	0 サイクル	8 サ イクル	13 ታ ተ
	30	水道水	25	無	OPC	1.14	1.89	2.31
50%					HFSC	4.77	3.95	5.74
	60	水道水	25	無	OPC	0.718	1.58	1.42
					HFSC	0.316	0.0812	0.144
	30	水道水	15	無	OPC	1.71	2.79	2.08
					HFSC	3.35	1.80	1.64
	60	水道水	15	無	OPC	1.24	1.95	1.92
					HFSC	0.105	0.0487	0.0663
	30	水道水	25	無	OPC	1.36	3.55	5.02
					HFSC	3.52	5.94	1.02
	60	水道水	25	無	OPC	1.12	2.02	1.86
					HFSC	0.452	0.0698	0.0611
	30	水道水	25	0.2	OPC	1.35	4.24	5.39
					HFSC	2.06	2.25	1.90
	60	水道水	25	0.2	OPC	0.821	1.14	1.06
-					HFSC	0.130	0.0618	0.0697
	30	水道水	25	0.5	OPC	1.33	1.73	1.93
100%					HFSC	1.79	1.68	1.36
(基準)	60	水道水	25	0.5	OPC	1.09	0.797	0.463
					HFSC	0.142	0.0246	0.0601
	30	水道水	25	1.0	OPC	1.05	1.87	2.86
					HFSC	2.56	1.64	1.83
	60	水道水	25	1.0	OPC	4.67	1.41	1.16
					HFSC	0.109	0.0385	0.0872
	30	水道水	35	無	OPC	1.28	3.23	5.50
					HFSC	3.46	3.91	2.21
	60	水道水	35	無	OPC	1.07	2.32	1.52
					HFSC	0.175	0.0567	0.688
	30	希釈海水	35	無	OPC	1.38	2.94	3.86
					HFSC	5.39	35.0	1.91
	60	希釈海水	35	無	OPC	1.08	1.50	1.86
					HFSC	0.295	0.0800	0.130
	30	水道水	25	無	OPC	1.34	3.24	4.60
飽和					HFSC	4.67	3.22	0.934
	60	水道水	25	無	OPC	0.826	1.32	4.60
					HFSC	0.0973	0.0308	0.0590

表 4 分極抵抗試験結果

2 腐食試験における鉄筋の状況



写真-1 促進試験前鉄筋状況(共通)



写真-2 HFSC424 Cl⁻=0.9% かぶり 25mm ひび割れ 0.0mm



写真-3 HFSC424 Cl⁻=1.8% かぶり 25mm ひび割れ 0.0mm



写真-4 HFSC424 Cl⁻=2.7% かぶり 25mm ひび割れ 0.0mm



写真-5 HFSC424 Cl⁻=1.8% かぶり 15mm ひび割れ 0.0mm



写真-6 HFSC424 Cl⁻=1.8% かぶり 35mm ひび割れ 0.0mm



写真-7 HFSC424 Cl⁻=1.8% かぶり 25mm ひび割れ 0.2mm



写真-8 HFSC424 Cl⁻=1.8% かぶり 25mm ひび割れ 0.5mm



写真-9 HFSC424 Cl⁻=1.8% かぶり 25mm ひび割れ 1.0mm



写真-10 HFSC325 Cl⁻=0.9% かぶり 25mm ひび割れ 0.0mm



写真-11 HFSC325 Cl⁻=1.8% かぶり 25mm ひび割れ 0.0mm



写真-12 HFSC325 Cl⁻=2.7% かぶり 25mm ひび割れ 0.0mm



写真-13 HFSC325 Cl⁻=1.8% かぶり 15mm ひび割れ 0.0mm



写真-14 HFSC325 Cl⁻=1.8% かぶり35mm ひび割れ0.0mm
JNC TJ8400 2003-062



写真-15 HFSC325 Cl⁻=1.8% かぶり 25mm ひび割れ 0.2mm



写真-16 HFSC325 Cl⁻=1.8% かぶり 25mm ひび割れ 0.5mm

JNC TJ8400 2003-062



写真-17 HFSC325 Cl⁻=1.8% かぶり 25mm ひび割れ 1.0mm