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)

(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()(概要) (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の実用性に関する諸特性を把握する室内試験と変質抑制効果の長期試験を実施した。具体的な実施項目は、フライアッシュの混合率を変えた HFSC 中での鉄筋腐食に関する促進試験、HFSC の自己収縮試験、低アルカリセメント浸出水を用いたベントナイトおよび岩石の変質試験、ベントナイトおよび岩石の高アルカリ変質に関する研究成果のまとめである。

本研究の成果を要約すると次のようになる。

低アルカリセメントの自己収縮に関して

HFSC のセメントペーストにおける自己収縮ひずみは、OPC と同じかあるいは大きい。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り、HFSC226では OPC と同等であった。またコンクリートでは、HFSC の自己収縮ひずみのほうが OPC より小さい。

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 ()(Summary)

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

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

Abstract

Applicability and potential for decreasing alteration of Low alkaline cement, which has been produced for preventing alteration of bentonite and rock, is investigated. Applicability is assessed by laboratory test and preventing potential is assessed by long term accelerating test. 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.

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 in cement paste. 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, Tokaiworks

^{*} OBAYASHI CO.

目 次

はじめに		1
1 低アノ	レカリ性コンクリートにおける鉄筋腐食	2
1.1 鶄	式験概要	2
1.2	コンクリートの配合	2
1.3 蒿	ば験の組み合わせ	3
1.4 金	失筋腐食促進試験方法	3
(1)	試験項目	3
(2)	促進試験条件	3
(3)	試験実施期間	4
1.5 均	ā分浸透標準試験方法	4
1.6 p	H 測定試験方法	5
1.7 蒿	忒験結果	5
1.7.1	Ⅰ フレッシュコンクリート試験結果	5
1.7.2	2 圧縮強度および引張強度	5
1.7.3	3 鉄筋腐食	6
(1)自然電位	6
(2)分極抵抗	7
1.7	.4 pH 試験	8
1.8	⋚察	8
1.8.1	I 塩分浸透性	8
1.8.2	2 塩分の固定化能力	8
	3 pH の低下速度	
1.8.4	1 鉄筋の腐食挙動(ひび割れがない場合)1	0
`)塩分量と鉄筋腐食の関係1	
)コンクリートの pH と腐食量の関係1	
)腐食速度1	
1.8.5	5 鉄筋の腐食挙動(ひび割れが存在する場合)1	2
	3 腐食ひび割れ発生予測1	
•)塩化物イオン浸透予測1	
•)鉄筋腐食1	
)ひび割れ発生予測1	
(4) ひび割れ発生予測その 21	5

2 低アル	vカリセメントの自己収縮特性の評価	17
2.1 試	験目的	17
2.2 試	.験方法	17
(1)	試験ケースとコンクリートの配合	17
(2)	自己収縮の測定方法	17
2.3 試	験結果	18
(1)	フレッシュコンクリートの試験結果	18
(2)	ペーストの自己収縮試験結果	18
(3)	コンクリートの自己収縮試験結果	19
2.4 考	察	20
3 コンク	ァ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試験	21
3.1 使	·用材料	21
3.2 試	は験ケース	21
3.3 試	.験方法	22
3.3.1	低アルカリ性セメントのリーチング水の作製	22
3.3.2	試料の浸せき	22
3.3.3	浸せき後の試料分析	22
3.4 試	験結果	23
3.4.1	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	23
(1)	X 線回折	23
(2)	熱分析	25
(3)	メチレンブルー吸着量	27
(4)	電子顕微鏡観察	28
(5)	液相の分析	29
3.4.2	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	30
(1)	X 線回折	30
(2)	熱分析	31
(3)	電子顕微鏡観察	32
(4)	液相の分析	33
3.5 ま	:とめ	34
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	
	变質試験	34
359	低アルカリ性セメントのリーチング水による岩石の恋質試験	35

おわりに	 36
参考文献	 37

表目次

表 1.1	コンクリートの配合	2
表 1.2	セメントごとの試験の組み合わせ	3
表 1.3	腐食促進試験の試験項目	3
表 1.4	試験方法と実施時期	4
表 1.5	供試体一覧	5
表 1.6	フレッシュコンクリート試験結果	5
表 1.7	分極抵抗測定結果	7
表 1.8	pH 測定結果	8
表 1.9	塩分浸透に関する促進倍率の算定	8
表 1.10) HFSC の塩分固定能力	9
表 1.11	pH の抵抗予測	10
表 1.12	2 ひび割れがない供試体での促進腐食試験結果	10
表 1.13	3 鉄筋の腐食速度	12
表 1.14	! ひび割れがある場合の腐食試験結果	13
表 1.15	6 各配合の表面塩化物イオン濃度および拡散係数	14
表 1.16	3 各配合中の鉄筋腐食速度(腐食減量率)	15
表 1.17	′各配合における塩化物イオン濃度到達時期	15
表 1.18	3 ひび割れ発生年	15
表 1.19) ひび割れ発生年その 2	16
表 2.1	コンクリートの配合	17
表 2.2	フレッシュコンクリート試験結果	18
表 2.3	ペーストの自己収縮ひずみ	18
表 2.4	コンクリートの自己収縮ひずみ	19
表 3.1	使用材料	21
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	21
表 3.3	リーチング水の pH と化学組成	22
表 3.4	分析装置と条件	
表 3.5	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	25
表 3.6	温度区間ごとの質量減少率	26
表 3.7	メチレンブルー吸着量試験の結果	27
表 3.8	pH 調整で添加した CaO 量と液相の化学組成	29
表 3.9	リーチング水による岩石変質試験の X 線回折データ	30

表 3.10	温度区間ごとの質量減少率	.31
表 3.11	pH 調整で添加した CaO 量と液相の化学組成	34

図目次

図 1.1	自然電位の測定結果(HFSC424)	6
図 1.2	自然電位の測定結果(HFSC325)	6
図 1.3	コンクリートの pH と塩分固定能力	9
図 1.4	全塩分量と腐食減量率	11
図 1.5	コンクリートの pH と腐食減量率	11
図 1.6	腐食減量率	13
図 2.1	埋込みひずみ計設置方法	18
図 2.2	ペーストの自己収縮ひずみの変化	19
図 2.3	コンクリートの自己収縮ひずみの変化	19

写真目次

写真 3.1	未処理試料のSEM写真(クニピアF®)	28
写真 3.2	No.41 の SEM 写真(リーチング水、100 、720 日)	28
写真 3.3	No.42 の SEM 写真(リーチング水、80 、720 日)	28
写真 3.4	No.43 の SEM 写真(リーチング水、50 、720 日)	28
写真 3.5	No.44 の SEM 写真(花崗岩、未処理)	32
写真 3.6	No.44 の SEM 写真(花崗岩、リーチング水、80 、720 日)	32
写真 3.7	No.45 の SEM 写真(凝灰岩 A、未処理)	32
写真 3.8	No.45 の SEM 写真(凝灰岩 A、リーチング水、80 、720 日)	32
写真 3.9	No.46 の SEM 写真(凝灰岩 B、未処理)	32
写真 3.10	No.46 の SEM 写真(凝灰岩 B、リーチング水、80 、720 日)	32

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. 低アルカリ性コンクリ・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を実施した 2 。

本研究では、フライアッシュの混合割合が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 コンクリ - トの配合

表 1.1 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、セメント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に入るように高性能 AE 減水剤により調整した。

使用	配合	W/C	目標スラン	s/a	/a 単位量(kg/m³)				
セメント			プ フロー						
	記号	(%)	(cm)	(%)	W	С	S	G	HS700
HFSC	HFSC424	30.0	65±5	55.0	172	575	807	673	C×2.20%
III SC	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 1.1 コンクリートの配合

1.3 試験の組み合わせ

OPC、HFSC424、HFSC325 において実施した試験の組み合わせを表 1.2 に示す。 表 1.2 セメントごとの試験の組み合わせ

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				

1.4 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 1.3 に示す。

腐食条件 W/C 使用セメント **ル。ラメータ** 固定条件 試験項目 ハ゜ラメータ (%)自然電位、分極抵抗 人工海水濃度 30 HFSC424 鉄筋腐食面積 50・100%・飽和 かぶり (Clイオン濃度 鉄筋腐食減量 塩水濃度 25 mm0.9%、1.8%、 塩分浸透量 30 HFSC325 рΗ 2.7%) 自然電位 30 **HFSC** 人工海水 かぶり 分極抵抗 濃度 かぶり 15.25.35mm 鉄筋腐食面積 100% 30 HFSC 鉄筋腐食減量 人工海水 自然電位 30 **HFSC** 濃度 分極抵抗 ひび割れ幅 ひび割れ幅 100% 0.2 · 0.5 · 1.0mm 鉄筋腐食面積 かぶり 30 HFSC 鉄筋腐食減量 25 mm

表 1.3 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サイクルの乾湿繰返しを行った。

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 - トのは打設後 28 日間標準養生 (水中 20□養生)とし、促進試験開始材齢を 28 日として、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) 試験実施期間

表 1.4 に試験方法と試験実施時期を示す。

実施時期 試験項目 試験方法 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濃度 JCI SC-4、5(全塩分、可溶性塩分) рH 自然電位 促進 6 サイクル終了後 分極抵抗 _ 自然電位 促進 8 サイクル終了後 分極抵抗 自然電位 促進 10 サイクル終了後 分極抵抗 圧縮強度 JIS A 1108 自然電位 分極抵抗 促進 13 サイケル終了後 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 1.4 試験方法と実施時期

1.5 塩分浸透標準試験方法

供試体は、φ150×300mm 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。

塩分浸透量の測定方法は鉄筋腐食促進試験と同じである。

1.6 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。

円柱供試体は、液固比が 2:1 となるようにイオン交換水中に浸漬し、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。

pH の測定方法は、スライスした試料を微粉砕した後、試料 20g にイオン交換水 40g となるようにイオン交換水中に浸漬し、1 週間放置した後、pH を測定した。

1.7 試験結果

1.7.1 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 1.5 に示す。

+3.0	スランプ [°] フロー	空気量	コンクリート温度			
記号	(cm)	(%)	()			
HFSC424	680×680	3.7	21.0			
HFSC325	700×680	4.1	21.0			
HFSC226	680×680	4.2	21.0			
OPC	630×620	3.9	21.0			

表 1.5 フレッシュコンクリート試験結果

1.7.2 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 1.6 に示す。

引張強度 圧縮強度 (N/mm^2) (N/mm^2) 記号 材齢 28 日 材齢 119 日 材齢 28 日 材齢 119 日 HFSC424 74.8 93.8 6.19 4.15 HFSC325 51.673.6 3.55 4.91HFSC226 33.8 54.9

表 1.6 圧縮強度および引張強度

HFSC226 の試験結果は既往の研究 2)より引用した。

1.7.3 鉄筋腐食

(1) 自然電位

図 1.1 および図 1.2 に自然電位測定結果を示す。

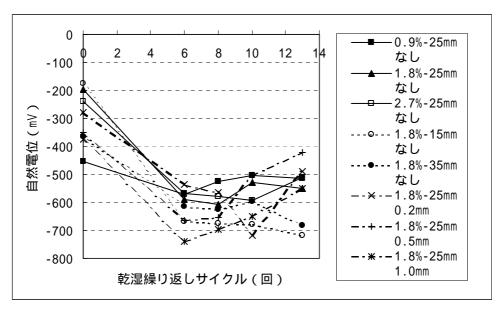


図 1.1 自然電位の測定結果 (HFSC424)

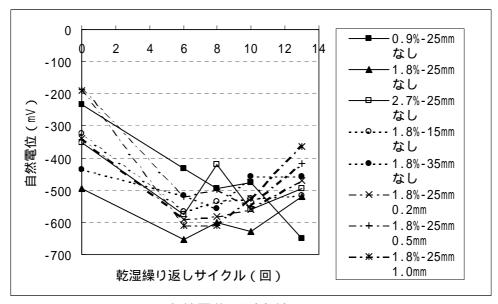


図 1.2 自然電位の測定結果 (HFSC325)

(2) 分極抵抗

表 1.7 に分極抵抗測定結果を示す。

表 1.7 分極抵抗測定結果

				上段:分極抵抗(Ω・cm²)				
記号	海水濃度	下段:腐	F段:腐食速度 (μA/cm²)					
				0 サイクル	6 サイクル	8 サイクル	10 サイクル	13 ታ イクル
	F00/			2149	2262	2319	2247	1818
	50%			0.012	0.012	0.011	0.012	0.015
	飽和	25mm		2505	2038	2265	2377	2083
	即小	2011111		0.011	0.013	0.011	0.011	0.013
			無し	2302	2105	1557	1914	2240
			 0	0.011	0.012	0.017	0.014	0.012
		15		2865	2645	2406	2434	2190
HFSC424		15mm		0.009	0.010	0.011	0.011	0.012
11150424		25 m m		3237	2948	2927	2889	2228
	100%	35m m		0.008	0.009	0.009	0.009	0.012
	100 70		0.2mm	3531	3256	1139	1329	1246
				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%	50% 飽和 25mm		2276	2417	2400	2233	1800
	30 70		無し	0.012	0.011	0.011	0.012	0.014
	飽和			3044	2590	2320	2372	2106
				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
HFSC325		10111111		0.007	0.010	0.011	0.010	0.008
11150323		35mm		3283	2377	2220	2375	2330
	100%	33111111		0.008	0.011	0.012	0.011	0.011
	100 /0		0.2mm	3252	2701	2375	2151	1843
			0.2111111	0.008	0.010	0.011	0.012	0.014
		25mm	0.5mm	3770	2233	1972	2035	1684
		2011111	0.0111111	0.007	0.012	0.013	0.013	0.015
			1.0mm	2258	2385	2270	1571	1237
			1.0111111	0.012	0.011	0.011	0.017	0.021

1.7.4 pH 試験

pH 測定結果を表 1.8 に示す。

測定材齢(日) 試験体材龄 記号 (日) 1 4 HFSC424 12.17 12.02 28HFSC325 12.2912.21HFSC226 12.29 12.16 測定材齢(日) 試験体材龄 記 号 (日) 3 HFSC424 11.96 11.88 HFSC325 91 12.23 12.19 HFSC226 12.40 12.41

表 1.8 pH 測定結果

1.8 考察

1.8.1 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 1.9 に促進倍率を示す。

セメントの種類	促進試験の拡散係数	標準試験の拡散係数	促進倍率 /
	$(\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s})$	$(\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s})$	
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 1.9 塩分浸透に関する促進倍率の算定

1.8.2 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 1.10 に示す。また、本研究で得られた pH と固定化された塩分量の関係を図 1.3 に示す。

セメントの種類	固定された塩分量 (kg/m3)	рН	試験方法
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 1.10 HFSC の塩分固定能力

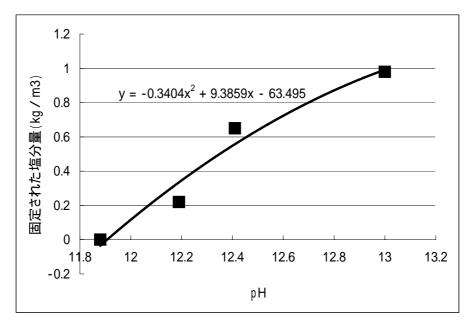


図 1.17 コンクリートの pH と塩分固定能力

1.8.3 pHの低下速度

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 3 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。

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 1.11 にその結果を示す。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。

表 1.11 pH の低下予測

セメントの種類	初期 pH	pH 低 ⁻	下速度	経過時間(年)		
	אנען נאָרנען אָדען	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	

1.8.4 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 1.12 に示す。

表 1.12 ひび割れがない供試体での促進腐食試験結果

セメントの	人工海水	p	Н	鉄道	筋位置	腐食面積	腐食減量
種類	の塩化物イオ	試験開	試験終	かぶり	全塩分量	率(%)	率(%)
1至大只	ン濃度(%)	始前	了時	(mm)	(kg/m^3)	+ (//)	+ (10)
				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
	1.0			35	0.00	0.0	0.03
	1.8		11.10	15	0.66	53.70	0.58
HFSC226		11.43		25	0.31	10.58	0.63
				35	0.26	8.21	0.20
		13.00	13.00	15	0.13	2.31	0.55
OPC				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	2.7	11.72	11.41		0.00	2.0	0.05
HFSC226	2.1	11.43	11.10		0.06	28.18	1.40
OPC		13.00	13.00	25	0.09	0.0	0.0
HFSC226	塩分練り込み	11.43	11.10		1.14	14.29	0.76
OPC		13.00	13.00		1.09	4.27	0.85

図 1.4 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。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。

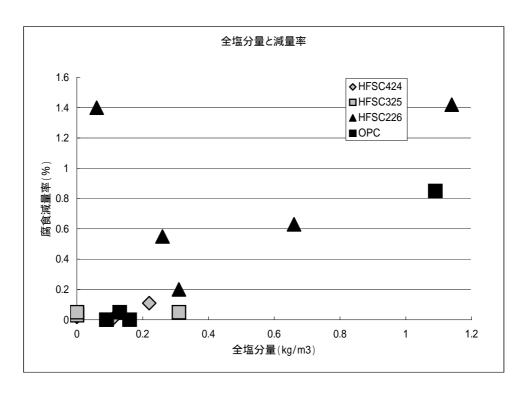


図 1.4 全塩分量と腐食減量率

(2) コンクリートの pH と腐食量の関係

塩分が少ない状態(HFSC: 0.2kg/m^3 以下、 $OPC1.0 \text{kg/m}^3$ 以下)でのコンクリートのpH(試験終了後)と腐食減量関係を図 1.5 に示す。

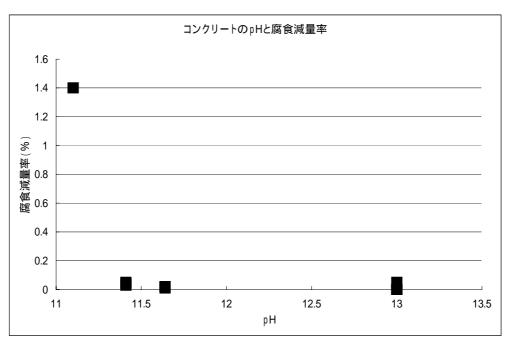


図 1.5 コンクリートの pH と腐食減量率

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。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 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。HFSC226 の 91 日間におけるかぶり $25 \,\mathrm{mm}$ の腐食減量率は 0.631% で、 $35 \,\mathrm{mm}$ の腐食減量率は 0.201% であった。ここで、両者の平均を HFSC226 の塩分が存在しない場合の腐食率とすると、1.67%/年となる。

一方、既往の研究³⁾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。

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 $(0.76\%/91\ H)$ 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、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 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 0.76% に依存しないものと考えられる。以上の計算を0.76% および 0.76% および 0.76% と 0.85% 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、表 1.13 のようになる。

セメントの 種類	pH(試験開始時)	塩分が浸透しないときの腐 食速度(重量%/年)	塩分が浸透したと きの腐食速度 (重量%/年)
HFSC424	11.64	0.00	
HFSC325	11.41	0.00	0.71
HFSC226	11.10	0.43	

表 1.13 鉄筋の腐食速度

1.8.5 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 1.14 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	pН	かぶり	ひび割れ幅	腐食面積率	腐食減量率
レグノトの性類	(Cl%)	_	(mm)	(mm)	(%)	(%)
				0.0	0.00	0.02
HFSC424	1.8	11.64	25	0.2	16.00	0.19
11150424	1.0	11.04	20	0.5	18.00	0.20
				1.0	28.00	0.22
				0	0.00	0.04
HFSC325	1.8	11.41	25	0.2	19.00	0.21
	1.0	11.41	20	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	0.5	0.2	0.82	0.99
(参考)	1.8	13.00	25	0.5	6.32	1.34
				1.0	8.57	0.58

表 1.14 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減量率の関係を図 1.6 に示す。

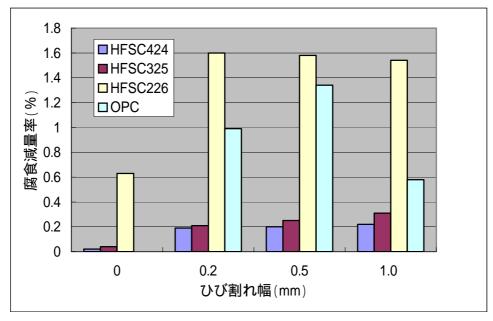


図 1.6 腐食減量率

腐食減量率は、HFSC424 と 325 では OPC より小さくなった。この結果から、HFSC では、ひび割れが入った場合、鉄筋の腐食減量は OPC より小さいと考えられる。

1.8.6 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した。厚肉円筒理論4)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5)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。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 1.15 の通りである。

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

表 1.15 各配合の表面塩化物イオン濃度および拡散係数

(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。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/m^3 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/m^3 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/m^3 未満での腐食速度を 0.43%年とし、 0.1kg/m^3 以上での腐食速度は 0.71%年とした。OPCに関しては、 1.2kg/m^3 未満で腐食が発生しないとし、 1.2kg/m^3 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 1.16となる。

	农…0 自己自一05奶奶肉及足及(肉皮奶里干)								
記号	塩化物イオン濃度 0.1 (kg/m³) 未満	塩化物イオン濃度 0.1(kg/m³)以上	塩化物イオン濃度 1.2(kg/m³)以上						
40 5	(%/年)	(%/年)	(%/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 1.16 各配合中の鉄筋腐食速度(腐食減量率)

(3) ひび割れ発生予測

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 1.15 の値を用いて、鉄筋位置の塩化物イオン濃度が表 1.16 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 1.17 のようになった。鉄筋腐食発生後、表 1.16 の腐食速度により鉄筋腐食量を計算し、厚肉円筒理論4より求めたひび割れ発生腐食量に到達する年数を求めると表 1.18 のようになった。

次1.17 日前日に切ける塩化物イカン派及到建物物							
記号	0.1kg/m³到達時期	1.2kg/m³到達時期					
記与	(年)	(年)					
HFSC424	14	-					
HFSC325	13	-					
HFSC226	2	-					
OPC	-	61					

表 1 17 各配合における塩化物イオン濃度到達時期

表 1.18 ひび割れ発生年

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

(4) 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50。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との考え方に基いてひび割れ発生予測を行った。各配合のひび

割れ発生年を求めると表 1.19 のようになった。

表 1.19 ひび割れ発生年その 2

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

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 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 2.1 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。

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。

使用	配合	W/C	目標スラン	s/a		単(立 量	(kg/m ³))
セメント	記号	(%)	プ フロー	(%)	W	С	S	G	HS700
			(cm)						
	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 2.1 コンクリートの配合

(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、 $40 \times 40 \times 160 \text{mm}$ 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。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。

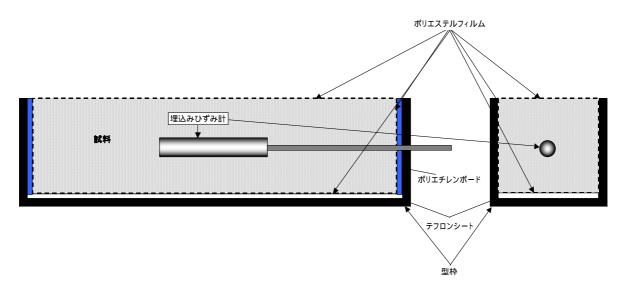


図 2.1 埋込みひずみ計設置方法

2.3 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 2.2 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 2.2 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 2.3 および図 2.2 に示す。

表 2.3 ペーストの自己収縮ひずみ

		自己収縮ひずみ(×10-6)										
セメントの種類	0.5日	口	3日	5日	7日	9日	14日	18日	21日	28日	35日	43日
HFSC424	0	94	1023	1114	1180	1226	1304	1348	1371	1408	1435	1472
HFSC325	0	71	956	1097	1161	1182	1203	1212	1228	1265	1302	1341
HFSC226	0	52	63	730	948	982	965	988	1026	1085	1121	1147
OPC	0	50	360	512	612	680	800	875	920	1015	1068	1129

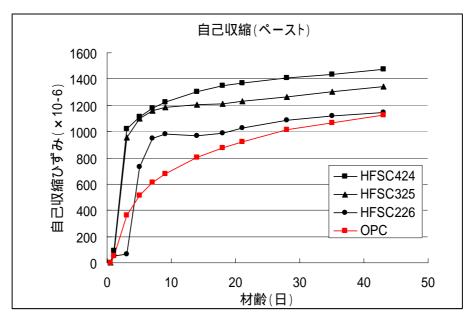


図 2.2 ペーストの自己収縮ひずみの変化

(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 2.4 および図 2.3 に示す。

		自己収縮ひずみ(×10-6)										
セメントの種類	0.5日	口	3日	5日	7日	9日	14日	18日	21日	28日	35日	43日
HFSC424	0	30	151	162	161	164	171	177	181	191	200	209
HFSC325	0	22	122	150	156	158	157	153	154	158	162	168
HFSC226	0	18	87	162	177	180	166	161	167	180	188	194
OPC	0	47	203	223	237	246	273	296	310	338	355	372

表 2.4 コンクリートの自己収縮ひずみ

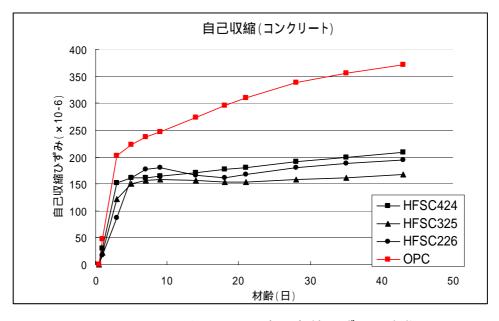


図 2.3 コンクリートの自己収縮ひずみの変化

2.4 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6)、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、クリープも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。

今回の試験から、一般に使用する高流動コンクリートや吹付けコンクリートとした場合、HFSCの自己収縮ひずみは、OPCより少ないと考えられる。

3. 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試験

3.1 使用材料

使用材料を表 3.1 に示す。

表 3.1 使用材料

	仕 様	備考			
ベントナイト	Na 型モンモリロナイト	クニミネ工業社製 クニピアF®			
	花崗岩(釜石産)	60mesh (250μm)以下に粉砕			
岩石	凝灰岩 A	60mesh (250μm)以下に粉砕			
	凝灰岩 B	60mesh (250μm) 以下に粉砕			
低アルカリ性	普通セメント (OPC) : 40%	太平洋セメント社製			
セメント	シリカフューム (SF) : 20%	Iルケム社製 マイクロシリカ 983-VSB			
(HFSC)	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			

3.2 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平成 12 年度に開始した。試験ケースを表 3.2 に示す。

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

No.	試料	浸せき液	設定 pH	液固比	養生 温度 ()	pH調整*	浸せき期間(試料数)
41					100		
42	ベントナイト	低アルカリ			80		
43		性 セメント	11	1000/1	50	· 目標 pH11	720日(各1体)
44	花崗岩	(HFSC)の	11	1000/1		H 1st PIIII	120 L (B I M)
45	凝灰岩 A	リーチング水			80		
46	凝灰岩 B						

^{*} pH 測定を $2\sim4$ 週ごとに行い、pH10.5 以下になった場合は、pH11 に調整する。

養生温度は、反応促進を目的として 50 、80 および 100 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可能性があることを考慮して設定した。

3.3 試験方法

試験は、まず低アルカリ性セメントのリーチング水を作製し、次にベントナイトおよび岩石試料を浸せきした。所定の期間が経過した後、試料の固相と液相について各種分析を実施した。

3.3.1 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 で 28 日間養生を行った後、55 の恒温水槽内で $60 \sim 70$ 日間養生した。作製したリーチング水の化学組成を表 3.3 に示す。

			_	•			
	濃 度 (mg/L)						
рН	CaO	Na ₂ O	K_2O	MgO	SiO_2	Al_2O_3	
10.8	115	40	17	ND	6.4	8.9	

表 3.3 リーチング水の pH と化学組成

3.3.2 試料の浸せき

試料の浸せき方法は、以下のとおり実施した。

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 を入れ、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。

リーチング水を用いた試験では、約 $2\sim4$ 週ごとにpHを測定し、pH10.5を下回った場合は、 $Ca(OH)_2$ 溶液を加えてpH11に調整した。

3.3.3 浸せき後の試料分析

試料の固相および液相の分析方法は以下のとおりとした。

養生終了後、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、限外ろ過して、原子吸光法によって、ろ液の化学組成を求めた。 分析方法と装置および条件を表 3.4 に示す。

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 ^a 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(tミラロ)
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	
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 3.4 分析装置と条件

3.4 試験結果

3.4.1 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 7 (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 線回折分析による鉱物の同定結果を表 3.5 に示す。表には、浸せき日数 120 日および 360 日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。さらに、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 8 (以下、「 $Ca(OH)_2$ 試験」と称する)との比較検討を行った。

(i) 低アルカリ試験

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。回折強度が低下した原因としては、 $CaCO_3$ の生成に伴う分析試料中のベントナイト含有量の減少と、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。

(ii) 低アルカリ試験とCa(OH)2試験との比較

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、 $CaCO_3$ の生成に伴う分析試料中のベントナイト含有量の減少と、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。 $CaCO_3$ 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、主に溶解に起因すると考えられる。

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、低アルカリ試験では720日に消失した。

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、温度、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。ただし、 50 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。

	試料					構成鉱物*					
No.	浸せき液	設定 pH	養生 温度 ()	浸せき 日数 (日)	-	M ロナイト) 判 定	Q 石英 3.3	C CaCO ₃	Mx 混合層 鉱物 38		
クニピア F®(未処理試料) 平成 12 年度測定				5000	+++	± 430	_	-			
				120	5600	+++	± 280	++ 4300	-		
41		ント *) の 11 80	100	360	4400	++	± 208	+++ 6000	+ 660		
	低アルカリ 性セメント (HFSC) の リーチング 水			720	2100	++	± 214	+++ 9600	消失		
				120	4000	++	± 350	++ 4500	-		
42			11 80	80	360	2700	++	$^{\pm}_{227}$	+++ 6500	-	
					ĺ		ĺ	720 2000 ++ \pm 238		++++ 11000	-
						120	4100	++	± 390	++ 3800	_
43			50	360	1800	++	± 301	++++ 11000	-		
						720	1200	++	± 286	++++ 12000	-

表 3.5 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

(2) 熱分析

未処理試料では 120 付近と $700 \sim 800$ 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 $180 \sim 200$ 付近にも出現した。また、 $700 \sim 800$ 付近のピークは、モンモリロナイトの結晶水の脱水に起因する。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、浸せきによって生成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。この発 熱反応に伴う重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(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 3.6 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)。

すべての温度条件で、110~250 の質量減少比は、未処理試料に比べて大幅に増

^{*} 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:++++

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 の重量減少率は、養生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て いた。これは、主として炭酸カルシウムの生成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。

110 ~ 常温~ 250500 800 ~ 合計 試料 110 500 800 1000 250(%) 未処理試料 ** 13.6 0.50.8 6.3 0.8 21.9 120日 14.20.2 29.0 8.8 3.71.9 100 No.41 360日 7.2 2.1 17.4 32.9 3.3 2.8 720日 6.1 2.8 3.6 20.6 10.3 43.3 120日 27.2 10.0 12.2 0.1 4.0 1.0 80 No.42 360日 7.9 3.20.916.0 2.530.4 720日 6.1 2.5 2.2 21.1 7.4 39.3 120日 8.5 5.70.8 9.9 0.1 25.0No.43 50 360日 6.8 2.40.716.2 4.8 30.8 720日 5.42.6 1.2 21.8 6.3 37.3

表 3.6 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 3.7 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、 $Ca(OH)_2$ 試験のpH11.5 における試験結果(360 日)、モンモリロナイトと $CaCO_3$ のX 線回折強度を併記した。

いずれの温度でも、120 日~360 日にかけてメチレンブルー吸着比が著しく低下した。これに対して、モンモリロナイトの X 線回折強度はさほど低下していないことから、吸着比の低下は、モンモリロナイトの溶解よりもむしろ、炭酸カルシウムの生成量の増加に伴う、試料の希釈に起因していることが考えられる。

 $Ca(OH)_2$ 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した。これに対して、低アルカリ試験においては、各浸せき日数の吸着比が温度条件に関わらず類似していた、これより、pH11 の環境下では、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と推察される。

メチレンブルー メチレンブルー X線回折強度 試 料 吸着量 吸着量比 モンモリ CaCO₃ (meq/g) (%) ロナイト 低アルカリ試験 1.42 100 +++ (平成12年度測定) クニピア F® Ca(OH)2試験 1.9 100 (平成7年度測定) 120日 1.23 +++ 87 100 No.12 360 日 0.3928 ++ +++720 日 0.32 +++ 23 120日 1.32 ++ ++ 93 360 日 0.44+++ No.13 31 ++ 80 720 日 0.38 ++ ++++ Ca(OH)2試験 360 日 1.1 58 pH11.5 120日 1.31 92 No.14 360 日 0.42 ++ ++++ 29 50 720 日 ++++ 0.4229 ++ Ca(OH)2試験 360 日 1.8 95 pH11.5

表 3.7 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)による観察結果として、未処理試料および浸せき日数720日の各試料のSEM写真を写真3.1~3.4に示す。

いずれの養生温度についても、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、粒状体組織が著しく増加し、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。炭酸カルシウム以外の二次鉱物として、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。 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。

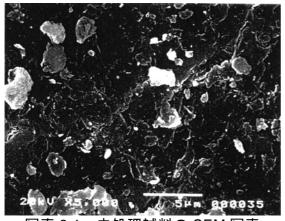


写真 3.1 未処理試料の SEM 写真 (クニピアF[®])

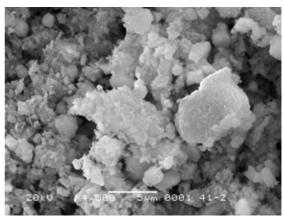


写真 3.2 No. 41 の SEM 写真 (リーチング水、100 、720 日)

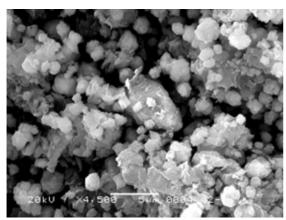


写真 3.3 No. 42 の SEM 写真 (リーチング水、80 、720 日)

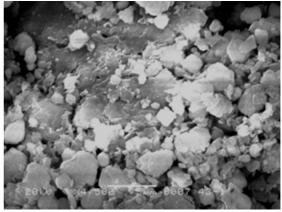


写真 3.4 No. 43 の SEM 写真 (リーチング水、50 、720 日)

(5) 液相の分析

液相の pH および化学組成の分析結果を表 3.8 に示す。元素濃度は酸化物に換算して示した。浸せき 120 日および 360 日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。
- ・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。

Si 濃度

・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 の生成を示唆している可能性がある。

表 3.8 pH 調整で添加した CaO 量と液相の化学組成

	試料	¥3	浸せき	液量	CaO 累積	各種イオン濃度(酸化物換算)(mg/L)								
	በ- ህ		液pH	(mL)	添加量 (mg)	CaO	Na ₂ O	K_2O	MgO	SiO_2	Al ₂ O ₃			
初期値 (平成12年度測定)			10.8	1000	-	115	40	17	ND	6.4	8.9			
	100	120日	10.1	946	324	ND	89	10	ND	5.6	ND			
No.41		100	100	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	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			
No.43		120日	10.8	1078	110	ND	75	4.5	ND	4.1	ND			
	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			

ND:不検出

3.4.2 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 3.9 に示す。

(i) 花崗岩

- ・浸せき試料の回折強度を未処理試料と比較した場合、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。多量の炭酸カルシウムの生成による試 料の稀釈と、鉱物のアルカリ溶解が原因として考えられる。
- ・浸せき日数とともに炭酸カルシウムの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は特に認められなかった。

(ii) 凝灰岩

- ・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。
- ・花崗岩と同様に、浸せき日数とともに炭酸カルシウムの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は特に認められなかった。凝灰岩Aでは、 360日に混合層鉱物(面間隔 d=38Å)生成が認められたが、720日で消失した

		試料	斗		構成鉱物*										
No.	岩種	設 定 pH	温度 ()	浸せき 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	${\rm CaCO_3} \ 3.0$	新規鉱 物 38			
		-	-	未処理	_	+++ 9200	++++ 14200	++ 4200	++ 2600	± 370	_	-			
44	花崗岩	11	. 80	120	_	++ 4700	+++ 5600	++ 2800	++ 2200	± 320	++ 1800	-			
44	化闽石			360	-	++ 2800	+++ 8800	+++ 5900	++ 1300	± 400	+++ 5400	ı			
				720	-	++ 3400	++ 3900	++ 2400	++ 1100	± 290	+++ 9800	1			
	凝灰岩 A	-	-	未処理	± 480	++ 3300	++ 4200	± 190	± 210	-	ı	ı			
				30	± 460	++ 2200	++ 3500	± 180	± 350	_	++ 1300	ı			
45			11 8	11	11	11	1 80	360	± 360	++ 2900	++ 1300	± 140	± 180	_	++ 4600
									720	± 460	++ 950	++ 2800	± 220	± 260	ı
		-	-	未処理	± 260	++ 1200	++ 4300	_	± 110	± 120	ı	ı			
	凝灰岩 B		30	± 270	+ 950	+++ 5900	_	消失	± 120	+ 880	-				
46		11	80	360	± 230	+ 640	++ 1800	_	-	消失	++ 4500	-			
				720	± 360	++ 1200	++ 3400	-	-	-	++++ 12, 000	_			

表 3.9 リーチング水による岩石変質試験の X 線回折データ

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

^{*} 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。

(2) 熱分析

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 3.10 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た。380 付近の発熱ピークについては、重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の可能性がある。一方、800 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、明らかな重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。石英が一部溶解したことに起因すると考えられる。

凝灰岩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。

訂	式 料		常温~ 110	110 ~ 250	250 ~ 500	500 ~ 800	800 ~ 1000	合計 (%)
花崗岩		未処理*	0.0	0.0	0.2	0.1	0.1	0.4
	No.4	120日	0.1	0.1	0.7	4.9	2.7	8.5
	4	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
┃ 凝灰岩 A		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
		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
从灰石 D	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 3.10 温度区間ごとの質量減少率

^{*} 平成 12 年度のデータ

(3) 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡(SEM)による観察結果として、花崗岩の SEM 写真を写真 3.5、3.6、 凝灰岩 A の SEM 写真を写真 3.7、3.8、凝灰岩 B の SEM 写真を写真 3.9、3.10 に示す。 花崗岩の浸せき試料端部は、未処理試料に比べると若干丸みを帯びているものの、鉱 物の溶解は明瞭に認められない。凝灰岩では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。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。

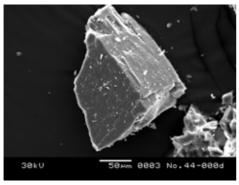


写真 3.5 No.44 の SEM 写真 (花崗岩、未処理)

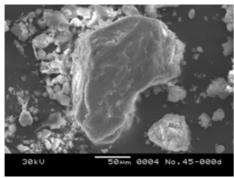


写真 3.7 No.45 の SEM 写真 (凝灰岩 A、未処理)

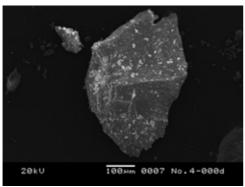


写真 3.9 No.46 の SEM 写真 (凝灰岩 B、未処理)

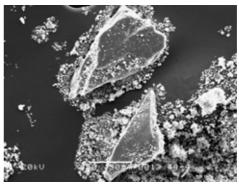


写真 3.6 No.44 の SEM 写真 (花崗岩、リーチング水、80 、720 日)



写真 3.8 No.45 の SEM 写真 (凝灰岩 A、リーチング水、80 、720 日)

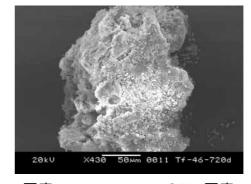


写真 3.10 No.46 の SEM 写真 (凝灰岩 B、リーチング水、80 、720 日)

(4) 液相の分析

液相の pH および化学組成を表 3.11 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。

(i) 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 Ca^{2+} 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。

(ii) 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。

(iii) Si 濃度

- ・全ての岩石試料において、浸せき後しばらくは 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。360 日から 720 日にかけて濃度が再 び減少した。
- ・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 日までは石英や長石類の溶解に伴い液相中の Si 濃度が増加し、その後、液相中の Ca と反応して CSH が生成・沈殿したものと推察される。

(iv) AI 濃度

・全ての岩石試料について、360 日の液相中に Al が検出されたが、720 日では 検出できなかった。これより、360 日~720 日に、Al が液相中の 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。

Kom prime common esta Ecinina in interna												
試 料			浸せき	液量 (mL)	CaO 累積 添加量 (mg)	各種イオン酸化物換算濃度 (mg/L)						
			液 pH			CaO	Na ₂ O	K_2O	MgO	SiO_2	Al ₂ O ₃	
初期値 (平成12年度測定)			10.8	1000	-	115	40	17	ND	6.4	8.9	
NT	花崗岩	120日	10.7	980	171	5.0	46	10	ND	2.6	ND	
No. 44		360日	9.9	937	464	23	46	18	ND	36	0.9	
44		720日	9.7	912	937	69	48	23	ND	22	ND	
2.7	ᄣᅺ	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	
40		720日	8.8	838	882	55	50	21	0.17	57	ND	
NI.	凝灰岩 B	30日	9.9	990	68	ND	44	10	ND	5.5	0.2	
No. 46		360日	9.9	981	526	22	50	20	ND	70	0.2	
40		720日	8.7	817	877	52	53	22	0.17	52	ND	

表 3.11 pH 調整で添加した CaO 量と液相の化学組成

ND:不検出

3.5 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変質挙動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。

3.5.1 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

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^+ から Ca^{2+} への変化と、炭酸カルシウム($CaCO_3$)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。

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いた。主な原因として、 CaCO3の生成により固相中のベントナイトが稀釈されたことが考えられる。

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。

3.5.2 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

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の可能性を示唆する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。

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、CSH や CAH などの二次鉱物の生成が示唆された。

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)