

コンクリートの変質挙動に関する実験的研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

(成果概要)

1994年3月

株式会社 大林組

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術管理部 技術情報室

コンクリートの変質挙動に関する実験的研究*

入矢桂史郎** 玉野 達**

要 旨

コンクリート（セメント系材料の総称としてコンクリートと称す）は、放射性廃棄物処分場において、固化体、緩衝材、支保工等の人工バリアへの利用が検討されている。

コンクリートは、任意の形状に加工でき、施工性に優れており、ベントナイトに比べて高強度であるなど物理的にも優れている。さらに、化学的には、pH13程度の高アルカリを示すため、核種の放出を抑制する雰囲気を作る効果がある。しかし、コンクリートは石灰石を主原料として焼成した人造材料で、発明され、実用化されてから現在まで200年程度しか経過しておらず、処分場の性能評価で要求される長期の変化・変質については、十分解明されていない部分が多い。

本研究は、コンクリートを変質させる要因として、塩素イオン、硫酸イオン、炭酸イオンを取り上げ、劣化解析に資する変質挙動のデータを取得するとの観点から、各溶液の濃度を一定とし、温度を促進条件として、バッチ法、カラム法の2種類の方法により、変質挙動の調査を行った。

また、コンクリートの劣化モデルの調査として、物質のコンクリート中の拡散に着目して、コンクリート工学の分野でどの程度研究が進んでいるかを調査した。

その結果、バッチ法の試験から次のことがわかった。

- 1) NaCl溶液中でフリーデル氏塩が、 Na_2SO_4 溶液中ではエトリングガイドが生成される典型的な変質パターンが認められた。生成割合の経時変化をみると溶液に漬して、約2ヵ月後にその最高値を示し、以下横ばいの状態となった。
- 2) いずれの溶液においても 固相では水酸化カルシウムが減少し、炭酸カルシウムが生成される炭酸化が進行している。その生成量は3ヵ月までが多く、それ以後漸減し、1年に到っている。
- 3) C-S-Hゲルの割合も溶液浸漬後2ヵ月で若干減少しているが、その後、変化が見られない。
- 4) 溶液の分析結果では、いずれの溶液もカルシウムの溶出により、溶液中のカルシウム濃度が上昇している。その溶出量は浸漬後2ヵ月が最も多く、以下漸減している。Caの溶出量は、NaCl溶液が最も多い。

カラム法による促進実験の結果をEPMAで分析し、カルシウム、シリカ等の分布を調査した結果、

- 1) いずれの溶液でも表面のカルシウム量の低下が認められた。その低下する範囲は、1年浸漬で表面から5mm程度であった。
- 2) シリカについては、ほとんど変化がなかった。

*本報告は、株式会社大林組が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：050D0306

事業団担当部署及び担当者：東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室 間野 正

** 株式会社大林組土木技術本部

AN Experimental STUDY ON Deterioration of Cementitious materials*

K. Iriya ** , I. Tamano**

ABSTRACT

Cementitious materials will be adopted for waste matrix, buffer, and Lining of vault in nuclear waste repositories.

Concrete has a lot of advantage on its workability in construction and has high compressive strength on its mechanical behaviour, compared to that of bentonite. It has high pH value, so that release of radionuclides from the repository to biosphere can be restricted.

Concrete(Cement) has been a artificial material made from lime stone 200 years ago, however, its long term behaviour which is required in performance assessment for the repository isn't clearly demonstrated.

The deterioration mechanisms by Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , has been studied in both batch and column methods from the point of view of getting data to compare to results of mathematical analysis models.

Three kinds of temperatures was adopted in order to accelerate its reaction. Further more, on diffusion of suelions through concrete available data from published papers has been investigated and its results are summarized.

This study are summarized as followings.

1) F-salt in NaCl solution, ettringide in $NaSO_4$ sol which is typical reaction in such solution were observed in this study.

The rate of generation in two month after starting test was considerable big and afterwards became constant.

2) Rate of $Ca(OH)_2$ was decreased and rate of $CaCO_3$ was increased.

3) Rate of C-S-H gel was slightly decreased in two month but its change was stable after two month.

4) Concentration of Ca^{2+} was increased its every solution. High value was recorded after two month on Ca^{2+} in solution of NaCl.

The following results were obtained in column method.

1) Rate of Ca in surface was decreased in every solution. The area of decreasing is in about 5mm from the surface.

2) No change was observed in Si.

* Work performed by Obayashi Corporation, under contract with the Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Geological Isolation Technology Section, Tadashi Mano

** Obayashi Corporation, Technical Division

コンクリートの変質挙動に関する実験的研究 担当者一覧

(株)大林組

実施責任者	村井 喜一
実施担当者	入矢 桂史郎
研究業務担当者	斉藤 裕司
	大野 完
	上垣 義明
	玉野 達

目 次

	(ページ)
1. 目的及び概要	1
2. 実施内容	1
2.1 個別現象の基礎データ取得及び検討	1
(1) 配合	1
(2) 供試体	1
(3) 浸漬液 (水準数)	2
(4) 試験材令	2
(5) 試験項目	2
2.2 連成モデル確証のためのデータ取得	2
(1) 配合	2
(2) 供試体	3
(3) 浸漬液 (水準数)	3
(4) 試験材令	3
(5) 試験項目	3
2.3 モデル開発に必要な研究の抽出	3
3. 実施結果	4
3.1 個別現象の基礎データ取得及び検討結果	4
(1) 水和生成物の分析	4
1-1) CaO/insol. 比	5
1-2) 粉末X線回析	6
1-3) 示差熱分析	7
1-4) 化学分析	8
(2) 細孔径分布	14
(3) 溶液の分析	18

3.2 連成モデル確証のためのデータ取得結果	21
(1) EPMA面分析	21
(2) 溶液の分析	41
3.3 モデル開発に必要な研究の抽出	43
参考文献	44

目 次

3 章	(ページ)
図3.1-1 水和生成物の分析手順	4
図3.1-2 CaO/insol.の経時変化	5
図3.1-3 C-S-H 珪中のCaO/SiO ₂ モル比の経時変化	10
図3.1-4 C-S-H 珪中のAl ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ +SiO ₂ モル比の経時変化	10
図3.1-5 NaCl溶液浸漬後の生成物割合の経時変化	12
図3.1-6 NaHCO ₃ 溶液浸漬後の生成物割合の経時変化	12
図3.1-7 Na ₂ SO ₄ 溶液浸漬後の生成物割合の経時変化	12
図3.1-8 未浸漬試料の細孔径分布	14
図3.1-9 NaCl溶液浸漬後の細孔径分布	15
図3.1-10 NaHCO ₃ 溶液浸漬後の細孔径分布	16
図3.1-11 Na ₂ SO ₄ 溶液浸漬後の細孔径分布	17
図3.1-12 NaCl溶液浸漬後の溶存イオン濃度の経時変化	20
図3.1-13 NaHCO ₃ 溶液浸漬後の溶存イオン濃度の経時変化	20
図3.1-14 Na ₂ SO ₄ 溶液浸漬後の溶存イオン濃度の経時変化	20
図3.2-1 純水20℃浸漬溶液のEPMA面分析結果(その1)	25
図3.2-2 純水20℃浸漬溶液のEPMA面分析結果(その2)	25
図3.2-3 純水50℃浸漬溶液のEPMA面分析結果(その1)	26
図3.2-4 純水50℃浸漬溶液のEPMA面分析結果(その2)	26
図3.2-5 純水80℃浸漬溶液のEPMA面分析結果(その1)	27
図3.2-6 純水80℃浸漬溶液のEPMA面分析結果(その2)	27
図3.2-7 NaCl 20℃浸漬溶液のEPMA面分析結果(その1)	28
図3.2-8 NaCl 20℃浸漬溶液のEPMA面分析結果(その2)	28
図3.2-9 NaCl 50℃浸漬溶液のEPMA面分析結果(その1)	29
図3.2-10 NaCl 50℃浸漬溶液のEPMA面分析結果(その2)	29
図3.2-11 NaCl 80℃浸漬溶液のEPMA面分析結果(その1)	30
図3.2-12 NaCl 80℃浸漬溶液のEPMA面分析結果(その2)	30

図3.2-13	NaHCO ₃ 20℃浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)	31
図3.2-14	NaHCO ₃ 20℃浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)	31
図3.2-15	NaHCO ₃ 50℃浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)	32
図3.2-16	NaHCO ₃ 50℃浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)	32
図3.2-17	NaHCO ₃ 80℃浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)	33
図3.2-18	NaHCO ₃ 80℃浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)	33
図3.2-19	Na ₂ SO ₄ 20℃浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)	34
図3.2-20	Na ₂ SO ₄ 20℃浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)	34
図3.2-21	Na ₂ SO ₄ 50℃浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)	35
図3.2-22	Na ₂ SO ₄ 50℃浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)	35
図3.2-23	Na ₂ SO ₄ 80℃浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)	36
図3.2-24	Na ₂ SO ₄ 80℃浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)	36
図3.2-25	純水浸漬溶液のEPMA面分析結果	37
図3.2-26	純水浸漬溶液のEPMA面分析結果	37
図3.2-27	純水浸漬溶液のEPMA面分析結果	37
図3.2-28	NaCl浸漬溶液のEPMA面分析結果	38
図3.2-29	NaCl浸漬溶液のEPMA面分析結果	38
図3.2-30	NaCl浸漬溶液のEPMA面分析結果	38
図3.2-31	NaHCO ₃ 浸漬溶液のEPMA面分析結果	39
図3.2-32	NaHCO ₃ 浸漬溶液のEPMA面分析結果	39
図3.2-33	NaHCO ₃ 浸漬溶液のEPMA面分析結果	39
図3.2-34	Na ₂ SO ₄ 浸漬溶液のEPMA面分析結果	40
図3.2-35	Na ₂ SO ₄ 浸漬溶液のEPMA面分析結果	40
図3.2-36	Na ₂ SO ₄ 浸漬溶液のEPMA面分析結果	40

表 目 次

3章	(ページ)
表3.1-1 CaO及びinsol. 分析結果	5
表3.1-2 重液分離後の浮沈物の粉末X線回析測定結果	6
表3.1-3 水和生成物のDTA-TG及びDSC測定結果	7
表3.1-4 重液分離後の割合	8
表3.1-5 重液分離後の浮遊物の化学分析結果	8
表3.1-6 試料中のC-S-H及びけい酸ゲルとしての化学成分、化学組成	9
表3.1-7 試料中に占める水和生成物の割合 (%)	11
表3.1-8 ペーストベースの水和生成物の割合 (%)	11
表3.1-9 浸漬後のモルタルの総細孔量測定結果	14
表3.1-10 浸漬液中の溶存イオン濃度変化	19
表3.2-1 円柱供試体—純水浸漬のEPMA面分析結果	22
表3.2-2 円柱供試体—NaCl溶液浸漬のEPMA面分析結果	22
表3.2-3 円柱供試体—NaHCO ₃ 溶液浸漬のEPMA面分析結果	23
表3.2-4 円柱供試体—Na ₂ SO ₄ 溶液浸漬のEPMA面分析結果	23
表3.2-5 各浸漬液中におけるモルタル硬化体の成分変化	24
表3.2-6 浸漬液中の溶存イオン濃度平均値	41
表3.2-7 浸漬期間9～12ヶ月間の溶存イオン濃度及びpH	42
表3.2-8 浸漬期間9～12ヶ月間の溶存イオン濃度及びpH (0.45 μmフィルター 濾過後)	42

1. 目的及び概要

コンクリート（本実施計画書では全てのセメント硬化体を代表するものとして、この名称を使用する）はTRU廃棄物の処分システムの構成材として適用が考えられている。

コンクリートには、廃棄体を保持するために必要な物理的機能や放射性核種を封じ込める化学的機能が期待される。しかし、コンクリートは長期的には変質するといわれており、核種に対する長期的な封じ込め性能が問題となる放射性廃棄物の処分場に適用するためには、コンクリートの長期に亘る変質挙動を明らかにしなければならない。

本研究では、個別現象としてのコンクリートと地下水の反応について、基礎データを取得し、コンクリート中における物質移行現象解明のための調査検討を行う。また、既存の化学反応・物質移行の連成モデル確認のためのデータを取得するとともにモデル開発のために今後必要となる研究について検討を加える。

2. 実施内容

2.1 個別現象の基礎データ取得及び検討

コンクリートと地下水との反応を把握するために、粉砕したコンクリート試料を地下水及び海水を模擬した溶液（NaCl、NaHCO₃、Na₂SO₄）に浸漬し、その固相及び溶液の変化を調べた。

(1) 配合

- ・普通ポルトランドセメント及び豊浦標準砂

普通ポルトランドセメントの化学組成は以下のとおりである。

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	
63.9	21.8	5.5	2.9	1.7	2.3	単位(%)

- ・モルタル（砂セメント比；S/C=2，水セメント比；W/C=0.55）

(2) 供試体

- ・寸法 φ5×H10cm
- ・供試体は材令28日まで標準養生（20℃、水中養生）を行った後、ジョークラッシャーにより1～2mm程度に粗粉砕した。

(3) 浸漬液 (水準数)

・材令30日から、以下の条件 (水温、水質) の液中に浸漬した。

水質 水温	NaCl水溶液 (Cl ⁻ ;20000ppm)	NaHCO ₃ 水溶液 (HCO ₃ ⁻ ;6000ppm)	Na ₂ SO ₄ 水溶液 (SO ₄ ²⁻ ;5000ppm)
50℃	○	○	○

・粉砕物と浸漬液の混合比は1 : 10 (重量比) を維持し、浸漬液は交換しない。浸漬後、試料の分析と併せて浸漬液の分析も行った。

(4) 試験材令

浸漬1年後。(尚、未浸漬、材令1カ月、3カ月については前年度に実施済み)

(5) 試験項目

a) 水和生成物の分析 Ca(OH)₂, CaCO₃, AFm, Aft, C-S-H及びけい酸ゲル, F-Salt等

化学分析 CaO/insol.
(重液分離) Al₂O₃, CaO, SiO₂, Fe₂O₃
鉱物分析 X線回折, 示差熱分析 (DTA-TG, DSC)

b) 細孔径分布 水銀圧入法により硬化体中の空隙量及び分布を測定した。

c) 溶液の分析 pH及び各イオン濃度 (Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺, SiO₂, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻)

イオン濃度の分析方法: Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺, Fe³⁺はICP法

Cl⁻, SO₄²⁻はイオンクロマトグラフィー

HCO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻は上水試験法による炭酸水素アルカリ度、炭酸アルカリ度、水酸基アルカリ度を示す

2.2 連成モデル確認のためのデータ取得

前年度より継続して行う試験で、円柱供試体を地下水及び海水を模擬した溶液 (NaCl, NaHCO₃, Na₂SO₄) に浸漬し、溶液との接触面からの固相の変化及び溶液の変化を調べた。

(1) 配合

- ・普通ポルトランドセメント及び豊浦標準砂
- ・モルタル (砂セメント比; S/C=2, 水セメント比; W/C=0.55)

(2) 供試体

- ・寸法 $\phi 5 \times H10\text{cm}$
- ・供試体は材令28日まで標準養生を行った後、エポキシ樹脂により側面シールを行った。

(3) 浸漬液 (水準数)

- ・材令30日から、以下の条件 (水温、水質) の液中に浸漬した。

水質 水温	純水	NaCl水溶液 (Cl ⁻ ;20000ppm)	NaHCO ₃ 水溶液 (HCO ₃ ⁻ ;6000ppm)	Na ₂ SO ₄ 水溶液 (SO ₄ ²⁻ ;5000ppm)
20℃	○	○	○	○
50℃	○	○	○	○
80℃	○	○	○	○

- ・円柱供試体浸漬液の混合比は1 : 5 (重量比) とし、浸漬液は材令1年迄は3カ月毎に交換した。

(4) 試験材令

浸漬1年後。

(5) 試験項目

- a) EPMA面分析 各供試体の断面切断、研磨後、表面から浸透するイオンの濃度分布測定。測定対象元素はCa, Si, Na, Ca/Siの他に浸漬液の種類に応じてS, Cl, C
- b) 溶液の分析 供試体浸漬後の溶液のイオン量の変化を分析。

2.3 モデル開発に必要な研究の抽出

コンクリート工学の分野で行われているコンクリートの変質モデルの調査を行い、今後モデル開発に必要な研究を抽出し、整理した。

1-1) CaO/insol. 比

浸漬後のモルタルについてCaO及びinsol.を分析した結果を表3.1-1、図3.1-2に示す。

分析値についてはCaO, insol.共に未浸漬試料に比較して、同等かやや減少傾向（CaOは最大1%、insol.は最大4.1%）にあると思われるが、CaO/insol.比については、ほぼ同等の値を維持しているといえる。このことは、各浸漬液中におけるセメント水和物（=CaO）の溶出が骨材（=insol.）に比べて顕著でないことを意味するもので、すなわちセメント水和物のみが選択的に劣化するものではないことを示すものであると考えられる。

また、特異的な現象として、NaCl浸漬液及びNa₂SO₄浸漬液の場合は、一度減少したCaOが材令とともに増加する傾向が見受けられ、このことは溶出したCaO成分と反応するものが存在することを裏付けているものと考えられる。

表3.1-1 CaO及びinsol. 分析結果

浸漬材令 (月)	浸漬液 種類	CaO (%)	insol. (%)	CaO/insol. 比
0	—	18.6	58.6	0.32
1	NaCl	17.8	57.3	0.31
	NaHCO ₃	18.6	58.4	0.32
	Na ₂ SO ₄	17.6	55.6	0.32
3	NaCl	17.7	57.8	0.31
	NaHCO ₃	18.5	57.9	0.32
	Na ₂ SO ₄	17.7	55.9	0.32
12	NaCl	18.1	57.4	0.32
	NaHCO ₃	18.4	57.1	0.32
	Na ₂ SO ₄	17.9	54.5	0.33

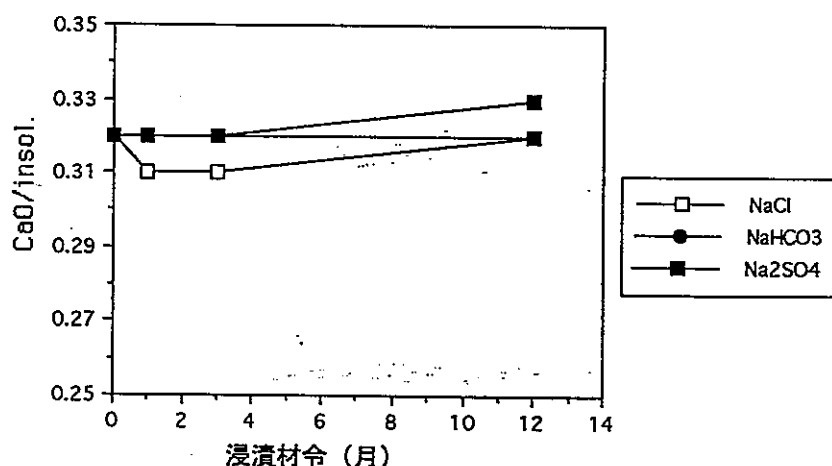


図3.1-2 CaO/insol. の経時変化

1-2) 粉末X線回折

水和生成物の分析にあたって、ふるい分け、重液分離後の浮遊物、沈澱物の双方について、確認のため粉末X線回折によって水和生成物の同定を行った結果を表3.1-2に示す。

主な生成物としては、Ca(OH)₂、CaCO₃、及びC-S-Hが認められた。他にNaCl溶液に浸漬したものではF-Salt、Na₂SO₄溶液に浸漬したものはAFtと石膏、NaHCO₃溶液にはカルウムアルミネートの炭酸塩水和物が認められた。その他に骨材中の鉱物として石英、長石などが認められた。

これらの生成物は浮遊物のみならず沈澱物においても少なからず認められ、また、骨材が浮遊物に混入することは避けられないことから、重液分離によって水和物と骨材を完全に分離することは困難であると考えられる。

表3.1-2 重液分離後の浮沈物の粉末X線回折測定結果

材令	浸漬液の種類	生成物								骨材	
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	AFt	AFm	F-salt	C-S-H	Ca-A-Car	石膏	SiO ₂	その他
浸せき1ヶ月	NaCl 浮	○	○	×	×	○	○	×	×	○	○
	NaCl 沈	○	○	×	×	○	○	×	×	○	○
	Na HCO ₃ 浮	○	○	×	×	×	○	○	×	○	○
浸せき3ヶ月	Na HCO ₃ 沈	○	○	×	×	×	○	○	×	○	○
	Na ₂ SO ₄ 浮	○	○	○	×	×	○	×	○	○	○
	Na ₂ SO ₄ 沈	○	○	○	×	×	○	×	○	○	○
浸せき12ヶ月	NaCl 浮	○	○	×	×	○	○	×	×	○	○
	NaCl 沈	○	○	×	×	○	○	×	×	○	○
	Na HCO ₃ 浮	×	○	×	×	×	○	○	×	○	○
浸せき12ヶ月	Na HCO ₃ 沈	×	○	×	×	×	×	×	×	○	○
	Na ₂ SO ₄ 浮	×	○	○	×	×	○	×	○	○	○
浸せき12ヶ月	Na ₂ SO ₄ 沈	×	○	○	×	×	×	×	×	○	○

- | | | | |
|---------------------|---|-------|--|
| 浮 | : 重液分離後の浮遊物 | 沈 | : 重液分離後の沈澱物 |
| Ca(OH) ₂ | : portlandite | C-S-H | : mCaO·SiO ₂ ·nH ₂ O |
| CaCO ₃ | : calcite | | |
| AFt | : ettringite (3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ Oで代表される固溶体相) | | |
| AFm | : monosulfate (3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ Oで代表される固溶体相) | | |
| F-Salt | : フリーデル氏塩 (3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ Oで代表される固溶体相) | | |
| Ca-A-Car | : calcium-aluminate-carbonate-hydrate mCaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·nH ₂ O | | |
| SiO ₂ | : 骨材中の主要鉱物である石英 | | |
| その他 | : 長石、角閃石、白雲母及び緑泥石など | | |

1-3) 示差熱分析

DTA-TG及びDSCによって定量可能な水和生成物の分析を行った結果を表3.1-3に示す。なお、結合水は100~450℃までのトータル脱水減量から、Ca(OH)₂は450℃付近の脱水減量、CaCO₃は600~700℃の脱炭酸減量、AFmは180℃付近の吸熱減量、F-Saltは350℃付近の吸熱減量からそれぞれ求めた。

表3.1-3 水和生成物のDTA-TG及びDSC測定結果

	分離割合 (%)	DTA-TG・DSCによる定量値 (%)						
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	H ₂ O	AFm	F-salt	Alケル	
未浸漬	浮遊物	91.0	13.0	7.4	9.2	5.7	0.0	0.0
	沈澱物	5.3	7.4	4.8	-	-	-	-
	loss	3.7						

浸漬材令 1ヵ月 浸漬液	分離割合 (%)	DTA-TG・DSCによる定量値 (%)						
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	H ₂ O	AFm	F-salt	Alケル	
NaCl	浮遊物	94.3	9.4	15.5	7.5	7.0	8.9	0.0
	沈澱物	5.2	5.8	11.3	-	-	-	-
	loss	0.5						
NaHCO ₃	浮遊物	96.0	7.7	19.5	9.8	2.1	0.0	0.0
	沈澱物	3.0	7.2	19.2	-	-	-	-
	loss	1.0						
Na ₂ SO ₄	浮遊物	94.5	8.0	8.3	7.7	0.0	0.0	0.0
	沈澱物	4.0	6.4	6.9	-	-	-	-
	loss	1.5						

浸漬材令 3ヵ月 浸漬液	分離割合 (%)	DTA-TG・DSCによる定量値 (%)						
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	H ₂ O	AFm	F-salt	Alケル	
NaCl	浮遊物	91.0	7.6	16.6	7.9	6.2	8.4	0.0
	沈澱物	5.4	5.8	12.5	-	-	-	-
	loss	3.6						
NaHCO ₃	浮遊物	96.0	6.0	22.2	8.6	2.5	0.0	0.0
	沈澱物	3.0	5.6	18.6	-	-	-	-
	loss	1.0						
Na ₂ SO ₄	浮遊物	92.3	5.9	9.7	12.8	0.8	0.0	0.0
	沈澱物	4.7	6.5	9.8	-	-	-	-
	loss	3.0						

浸漬材令 12ヵ月 浸漬液	分離割合 (%)	DTA-TG・DSCによる定量値 (%)						
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	H ₂ O	AFm	F-salt	Alケル	
NaCl	浮遊物	92.7	6.7	11.1	8.7	7.1	8.0	0.0
	沈澱物	4.1	5.6	8.4	-	-	-	-
	loss	3.2						
NaHCO ₃	浮遊物	92.7	2.8	23.0	9.2	0.1	0.0	0.0
	沈澱物	4.6	1.0	11.6	-	-	-	-
	loss	2.7						
Na ₂ SO ₄	浮遊物	95.3	2.3	4.0	12.4	0.6	0.0	0.0
	沈澱物	2.7	0.6	0.4	-	-	-	-
	loss	2.0						

1-4)化学分析

重液分離を行った後の浮遊物と沈殿物の回収割合は表3.1-4に示す通りであるが、水和物が濃縮していると考えられる浮遊物については、化学分析によりそれらの成分及び骨材量を求め、更にはエチングリコール・メタノール混液による浮遊物の溶解量から求められるAftの定量値も併せて表3.1-5に示した。

表3.1-4 重液分離後の割合

浸漬材令(月)	浸漬液の種類	浮遊物 (%)	沈殿物 (%)
0	—	94.5	5.5
1	NaCl	94.8	5.2
	NaHCO ₃	97.0	3.0
	Na ₂ SO ₄	95.9	4.1
3	NaCl	94.4	5.6
	NaHCO ₃	97.0	3.0
	Na ₂ SO ₄	95.2	4.8
12	NaCl	95.8	4.2
	NaHCO ₃	95.3	4.7
	Na ₂ SO ₄	97.2	2.8

表3.1-5 重液分離後の浮遊物の化学分析結果

浸漬液		骨材 (%)		水和物全体の化学成分 (%)					Aftの定量値 (%)
材令	種類	insol.	骨材量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Total	
0	—	22.9	24.0	12.0	3.3	1.8	36.3	76.0	0
1ヶ月	NaCl	16.8	17.6	13.1	3.7	1.9	36.3	82.4	0
	NaHCO ₃	18.6	19.5	12.1	3.4	1.8	36.7	80.5	0
	Na ₂ SO ₄	16.3	17.1	12.4	3.4	1.8	35.7	82.9	10.9
3ヶ月	NaCl	16.9	17.7	13.1	3.6	1.8	35.1	82.3	0
	NaHCO ₃	19.3	20.3	12.3	3.5	1.6	35.5	79.7	0
	Na ₂ SO ₄	20.3	21.3	11.6	3.4	1.4	32.2	78.7	10.9
12ヶ月	NaCl	15.5	16.2	15.4	3.9	1.9	35.8	83.8	0
	NaHCO ₃	15.8	16.5	14.0	3.6	1.8	36.3	83.5	0
	Na ₂ SO ₄	21.1	22.1	13.3	3.4	1.4	31.1	77.9	8.2

注) insol. : HClとNa₂CO₃溶液処理による不溶残分×1.018

骨材量 : insol./0.955

SiO₂ : (HCl処理不溶残分-HClとNa₂CO₃溶液処理による不溶残分) を加算

Aft : エチングリコール・メタノール混液処理後の溶液中のSO₃×5.2258

表3.1-5に示す化学成分のうち、示差熱分析により定量したCa(OH)₂、CaCO₃、AFt、AFm、F-salt及びAHの各鉱物に含まれる量を差し引いて、試料中に占めるC-S-H及びけい酸ゲル中の化学成分に換算した結果を表3.1-6、図3.1-3及び図3.1-4に示す。またこれらの結果をまとめて、水和生成物としての各鉱物の定量値を整理した結果を表3.1-7、表3.1-8及び図3.1-5～図3.1-7に示す。

表3.1-6 試料中のC-S-H及びけい酸ゲルとしての化学成分、化学組成

浸漬液		化 学 成 分 (%)				化 学 組 成 (モル比)		
材令	種類	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	結合水	CaO/SiO ₂	H ₂ O/CaO	Al ₂ O ₃ / (Al ₂ O ₃ +SiO ₂)
0	—	11.3	2.2	19.1	6.8	1.81	1.11	0.10
1 ヶ 月	NaCl	12.4	0.9	13.7	2.1	1.18	0.48	0.04
	NaHCO ₃	11.7	3.0	18.6	8.8	1.70	1.47	0.13
	Na ₂ SO ₄	11.9	2.4	21.2	2.6	1.91	0.38	0.11
				(19.2)	(1.73)	(0.42)		
3 ヶ 月	NaCl	12.4	1.0	13.6	2.9	1.18	0.66	0.05
	NaHCO ₃	11.9	3.0	17.1	7.5	1.53	1.37	0.13
	Na ₂ SO ₄	11.0	2.3	18.2	7.2	1.76	1.23	0.11
				(16.4)	(1.59)	(1.36)		
12 ヶ 月	NaCl	14.8	1.2	18.0	3.5	1.30	0.61	0.05
	NaHCO ₃	13.3	3.4	20.3	8.7	1.63	1.34	0.13
	Na ₂ SO ₄	12.9	2.6	24.0	8.2	1.99	1.06	0.10
				(21.3)	(1.77)	(1.20)		

注) 結合水はDTA-TGにおける100～450℃までの減量とした。

()の数値はエタノール・メタノール混液処理残差中のSO₃から石膏量を推定して補正した後の値である。

C-S-H及びSiO₂ゲルの成分定量計算式

$$\text{SiO}_2 = \text{浮遊物割合} \times \text{全SiO}_2$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{浮遊物割合} \times (\text{全Al}_2\text{O}_3 - 0.1638\text{AFm} - 0.0812\text{AFt} - 0.1816\text{F-salt})$$

$$\text{CaO} = \text{浮遊物割合} \times (\text{全CaO} - 0.7569\text{Ca(OH)}_2 - 0.5603\text{CaCO}_3 - 0.3603\text{AFm} - 0.2681\text{AFt} - 0.3996\text{F-salt})$$

$$\text{H}_2\text{O} = \text{浮遊物割合} \times (\text{全H}_2\text{O} - 0.3473\text{AFm} - 0.4593\text{AFt} - 0.3209\text{F-salt})$$

化学組成(モル比)計算式

$$\text{CaO/SiO}_2 = \text{成分比} \times 1.0714$$

$$\text{H}_2\text{O/CaO} = \text{成分比} \times 3.1129$$

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.6970\text{SiO}_2}$$

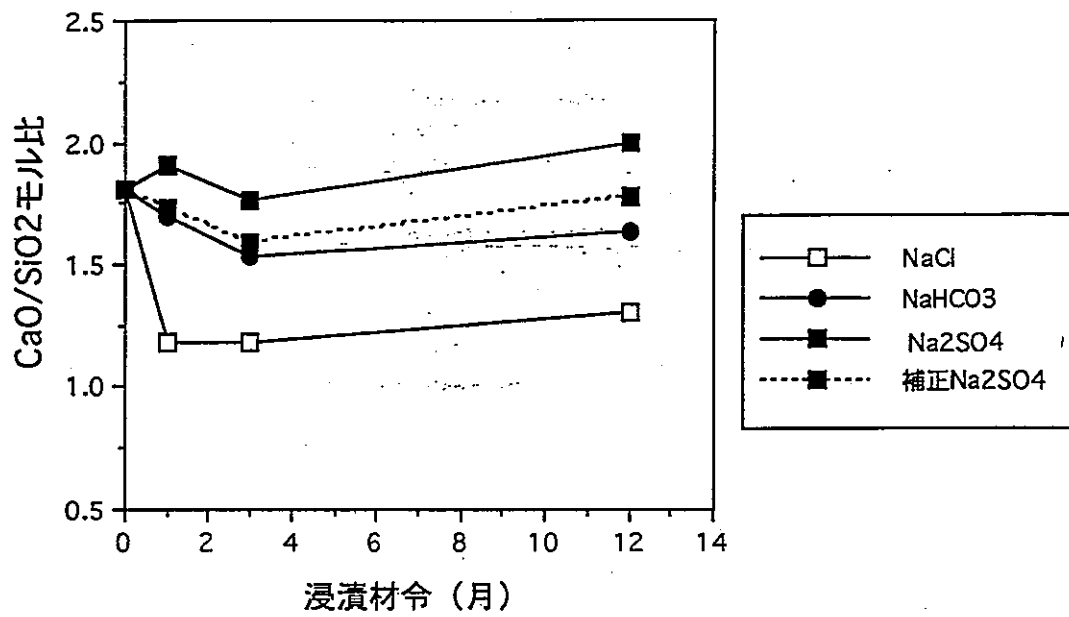


図3.1-3 C-S-H ゲル中のCaO/SiO₂モル比の経時変化

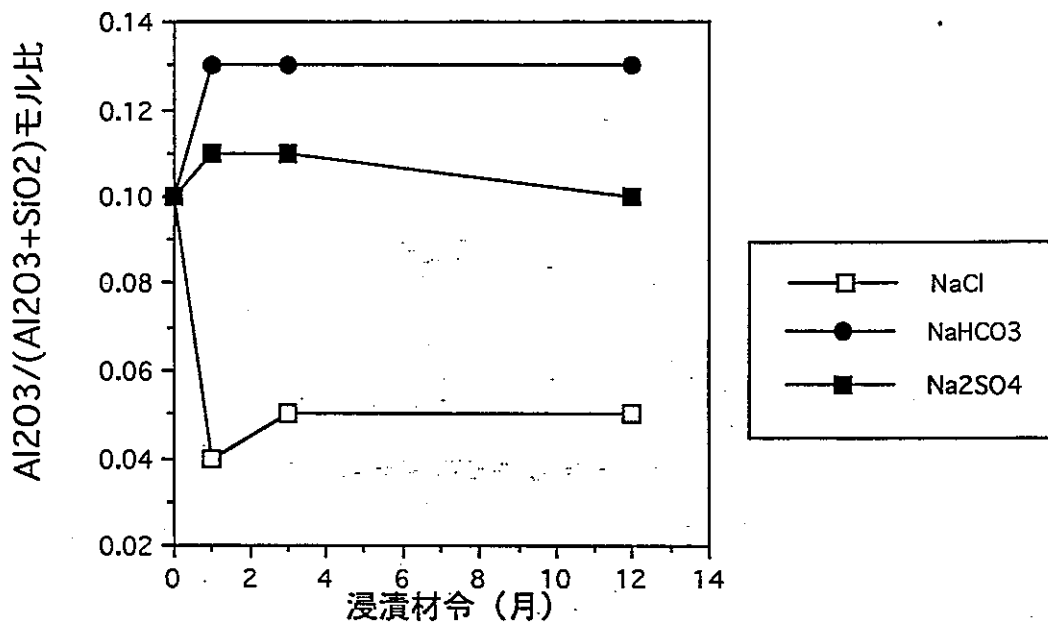


図3.1-4 C-S-H ゲル中のAl₂O₃/Al₂O₃+SiO₂モル比の経時変化

表3.1-7 試料中に占める水和生成物の割合 (%)

浸漬液		水和生成物							
材令	種類	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	AFt	AFm	F-salt	AH	C-S-H	Total
								ケイ酸ゲル	
0	—	12.7	7.3	0	5.4	0	0	39.8	65.2
1	NaCl	9.2	15.3	0	6.6	8.4	0	29.1	68.6
ケ	NaHCO ₃	7.7	19.5	0	2.0	0	0	42.1	71.3
月	Na ₂ SO ₄	7.9	8.2	10.5	0	0	0	38.1	64.7
3	NaCl	7.5	16.4	0	5.9	7.9	0	29.9	67.6
ケ	NaHCO ₃	6.0	22.1	0	2.4	0	0	39.5	70.0
月	Na ₂ SO ₄	5.9	9.7	10.4	0.8	0	0	38.6	65.4
12	NaCl	6.7	11.0	0	6.8	7.7	0	37.5	69.7
ケ	NaHCO ₃	2.7	22.5	0	0.1	0	0	45.8	71.1
月	Na ₂ SO ₄	2.3	3.9	8.0	0.6	0	0	47.7	62.5

表3.1-8 ペーストベースの水和生成物の割合 (%)

浸漬液		水和生成物							
材令	種類	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	AFt	AFm	F-salt	AH	C-S-H	Total
								ケイ酸ゲル	
0	—	19.6	11.2	0	8.3	0	0	61.0	
1	NaCl	13.4	22.3	0	9.7	12.3	0	42.4	
ケ	NaHCO ₃	10.8	27.3	0	2.9	0	0	59.0	
月	Na ₂ SO ₄	12.3	12.7	16.2	0	0	0	58.8	
3	NaCl	11.1	24.2	0	8.7	11.7	0	44.3	
ケ	NaHCO ₃	8.6	31.5	0	3.5	0	0	56.4	
月	Na ₂ SO ₄	9.1	14.8	15.9	1.2	0	0	59.1	
12	NaCl	9.6	15.8	0	9.8	11.0	0	53.9	
ケ	NaHCO ₃	3.8	31.6	0	0.1	0	0	64.4	
月	Na ₂ SO ₄	3.6	6.2	12.8	0.9	0	0	76.4	

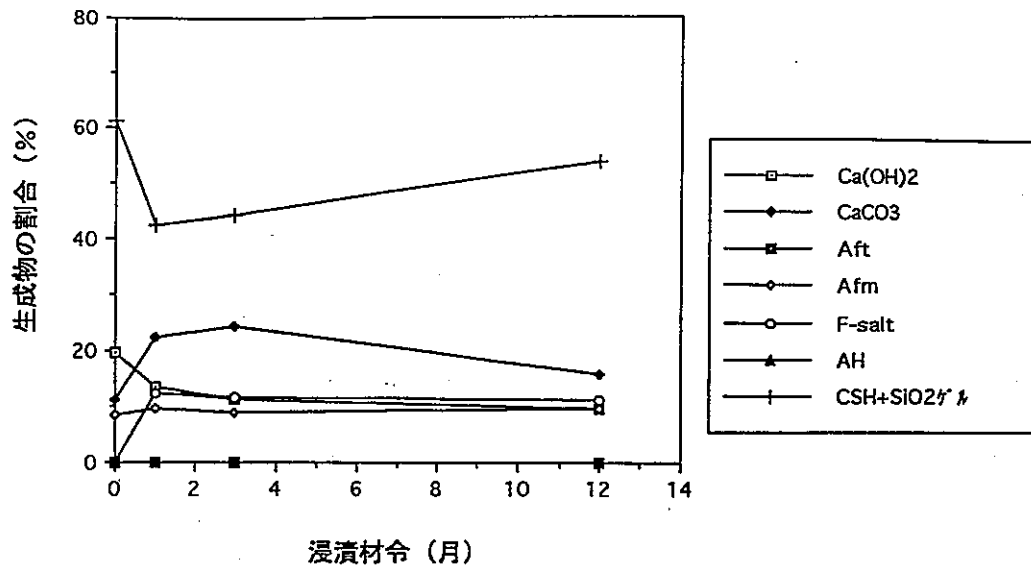


図3.1-5 NaCl溶液浸漬後の生成物割合の経時変化

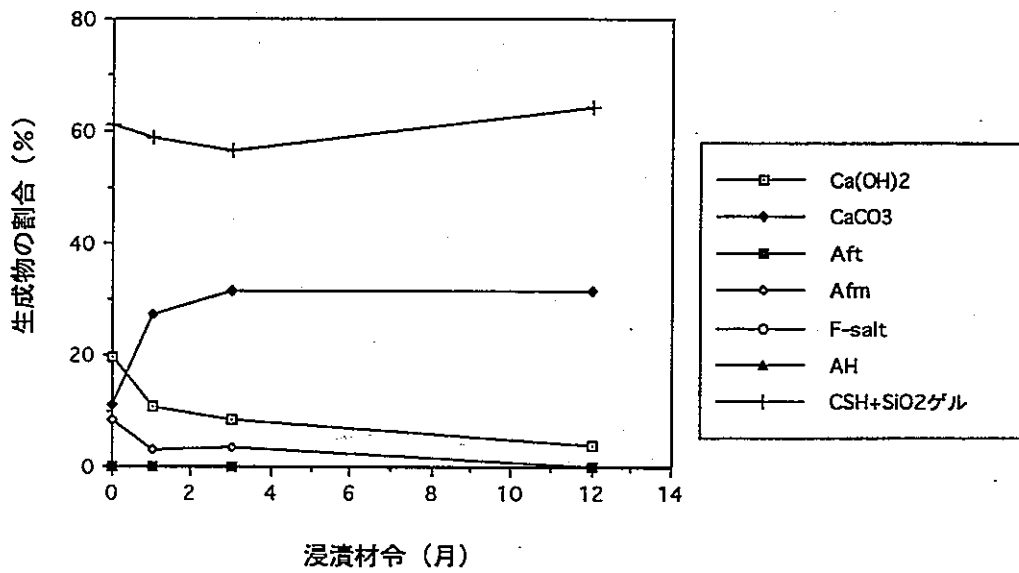


図3.1-6 NaHCO₃溶液浸漬後の生成物割合の経時変化

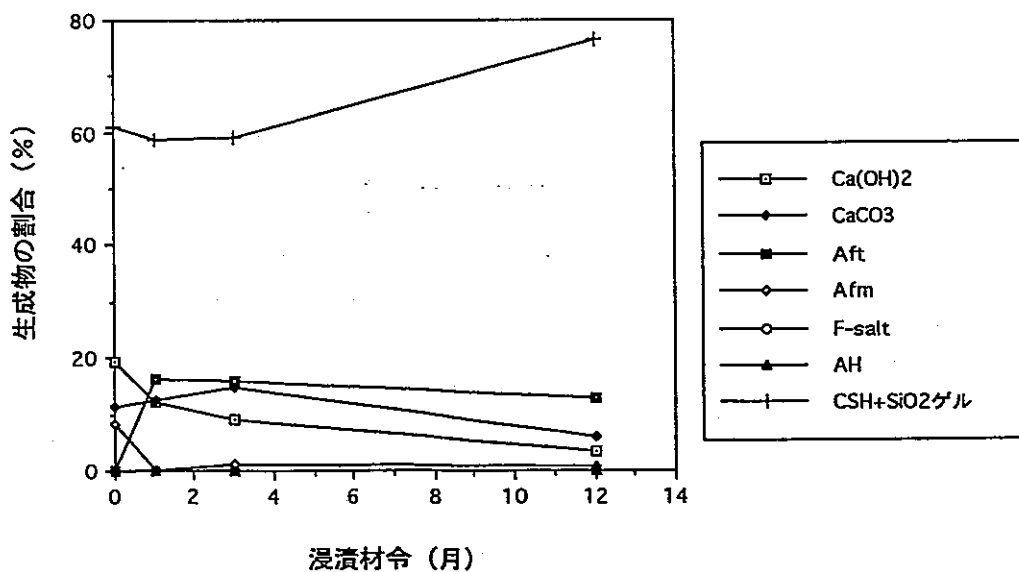


図3.1-7 Na₂SO₄溶液浸漬後の生成物割合の経時変化

図3.1-3に示されるように、主要水和生成物のC-S-Hが、各浸漬液によって分解され、CaOの溶脱が起きる理由から、一旦はCaO/SiO₂モル比（以下C/Sと略）が低下していく様子が窺えるが、材令が長くなるごとに逆に増加していく傾向があることがわかる。

C/Sの低下する現象は一般には次の2通りが考えられている。

- 1) セメント鉱物（C₃S, C₂SのC/S=2~3）が水和進行によりC-S-HとCa(OH)₂を生成することによる
- 2) CSHが炭酸化もしくは他の侵食性物質によってCa塩+SiO₂ゲルに分解することによる

水和が充分進行した後の挙動は2)の場合が支配的となるが、本結果に関しては、浸漬材令3カ月以降は別の反応機構が存在するものと推測される。これについて考えてみると、まずC-S-H及びSiO₂ゲルとしてのSiO₂とCaOの成分量がいずれも増えていることに着目されるが、セメント中のSiO₂成分は、もとより全てC-S-H及びSiO₂ゲルに費やされるため、これが増えることは外部から蓄積されていると考える方が妥当である。表3.1-1に示される骨材量の指標であるinsol. 値が材令12カ月で1.2~4.1%程度減少しており、少なからず骨材の溶解が認められるが、おそらくこの現象と密接に関係していると思われる。

一方、CaO成分量の増加は、表3.1-1のモルタルの分析値についても同様のことが言え、すなわち、浸漬液中に溶出したCaOが再び反応して、水和物中に吸収されている可能性が考えられ、またC-S-H以外の水和物は総じて減少傾向にあることから、これらの水和物からもCaO成分を吸収している可能性が考えられる。

さらに、付け加えるならば、insol. 値の減少から認められる骨材の溶解量に比例して、C/S及びC-S-H+SiO₂ゲル生成量の増加が大きくなっており、しかも骨材の溶解SiO₂成分は浸漬液中には殆ど拡散していないことが、後述の浸漬液中の溶存イオン濃度変化（表3.1-10）からもわかる。

これら二つの成分の挙動を考え合わせると、各浸漬液によって骨材中から徐々に溶解してきたSiO₂成分が、共存するCaO成分と結合し、新たにC-S-Hもしくはこれに類似のゲル物質を形成しているという推論ができる。

この推論だけで、C/Sが増加していく現象の説明には不十分かもしれないが、しかし、表3.1-7、表3.1-8に示されるような水和生成物の割合の経時変化については、分解により一旦減少しているC-S-Hが逆に増加し、各浸漬液により生成した他の水和生成物は減少していく過程に対しては最も妥当な理由づけであると考えられる。

(2) 細孔径分布

浸漬12か月後のモルタル試料について、真空凍結乾燥後、マイクロテックス社製水銀圧入式ポロシメータ、オートポ79220により細孔径分布を測定した結果を、1か月および3か月後の結果と併せて表3.1-9及び図3.1-8～図3.1-11に示す。

各試料とも、浸漬により総細孔量はむしろ減少し、浸漬1か月から3か月に至るまでの変化はあまり認められない様子である。

表3.1-9 浸漬後のモルタルの総細孔量測定結果

浸漬液	浸 漬 材 令			
	未浸漬	1 月	3 月	1 2 月
NaCl		0.095	0.089	0.099 (0.176)
NaHCO ₃	0.136	0.093	0.094	0.095 (0.169)
Na ₂ SO ₄		0.101	0.101	0.102 (0.170)

単位:cc/g, ()内はcc/cc換算

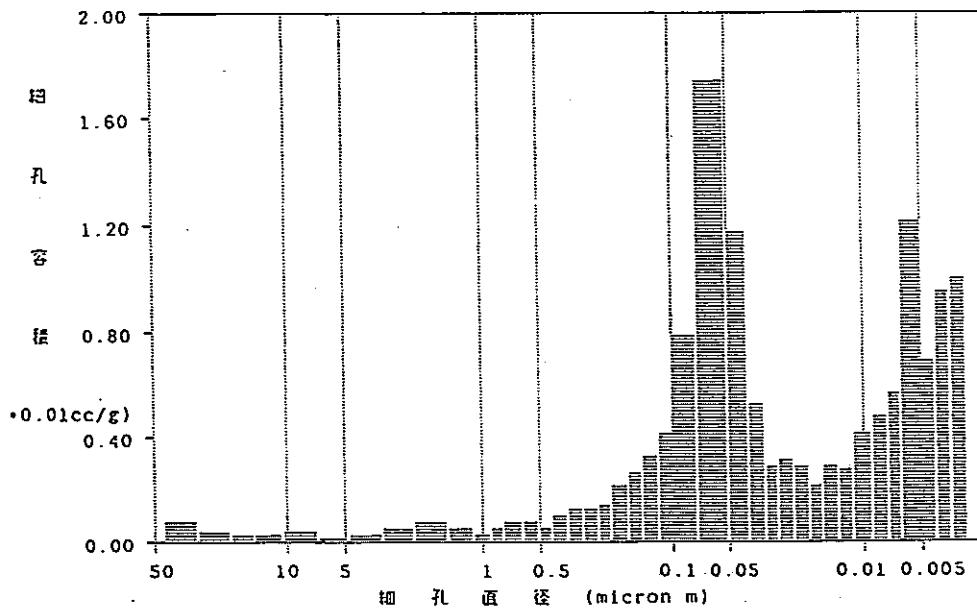


図3.1-8 未浸漬試料の細孔径分布

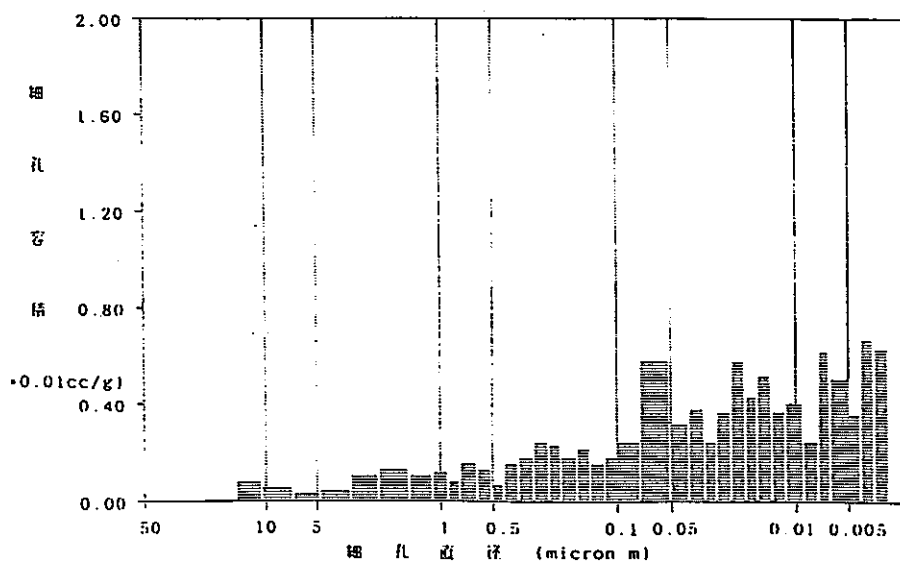
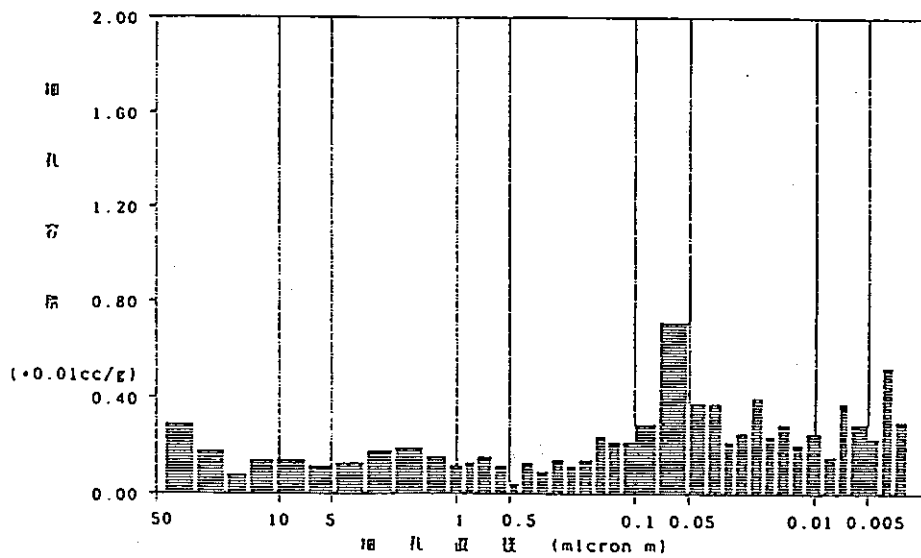
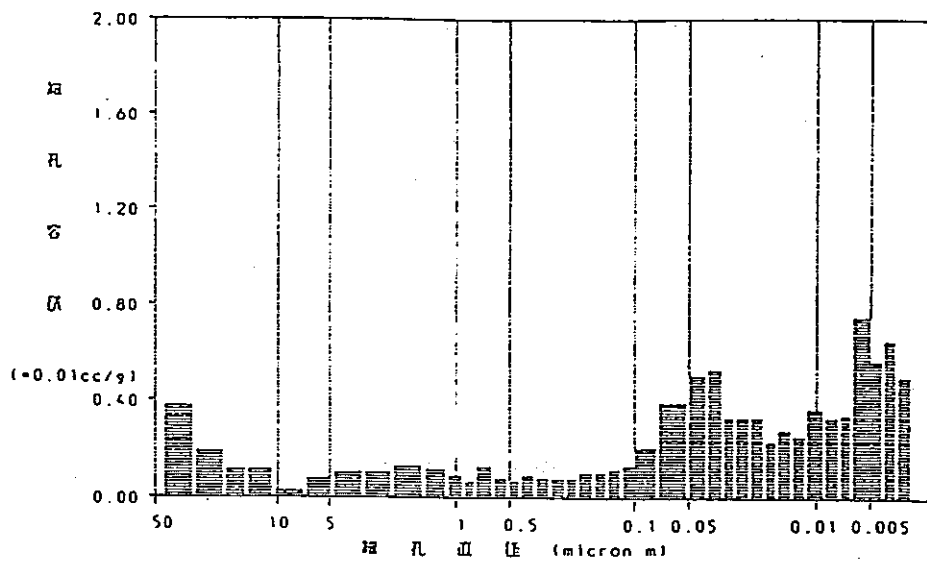


図3.1-9 NaCl溶液浸漬後の細孔径分布

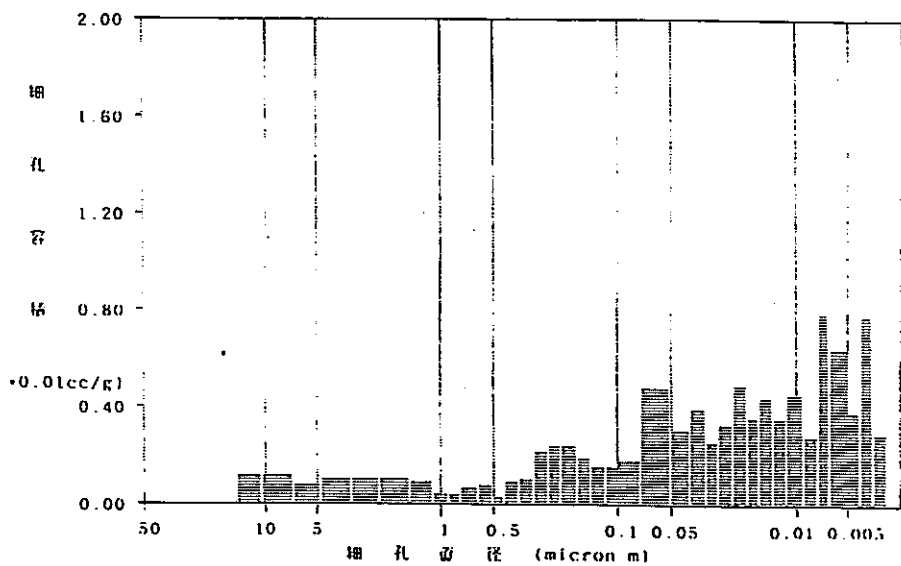
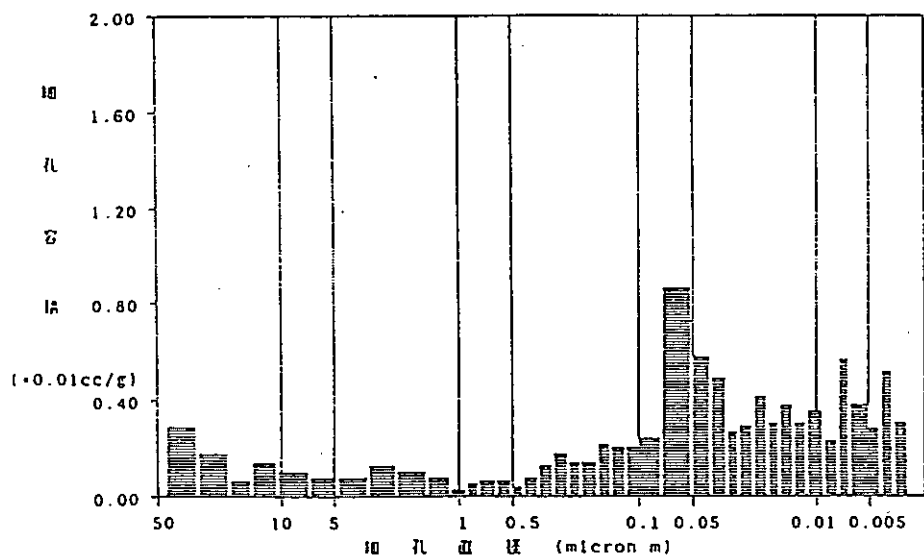
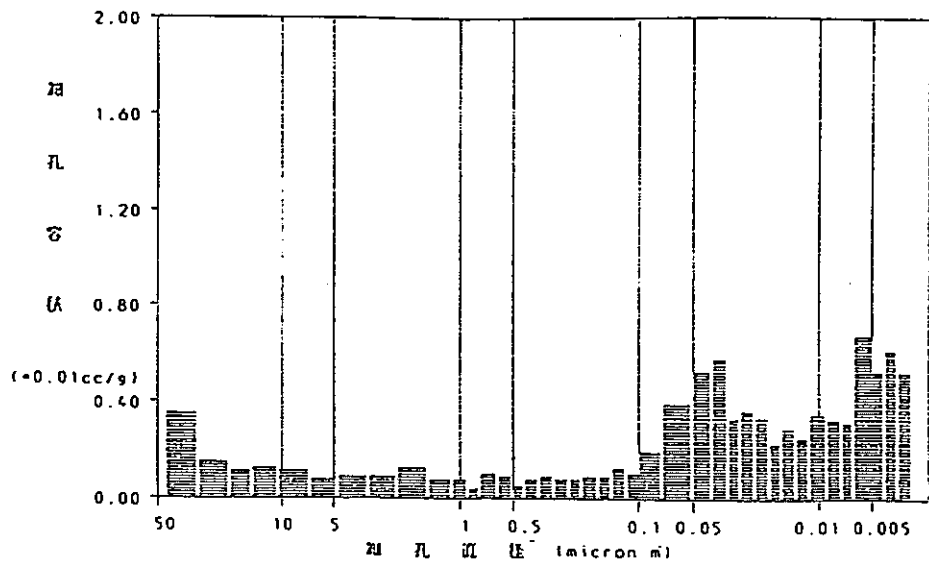


図3.1-10 NaHCO₃溶液浸漬後の細孔径分布

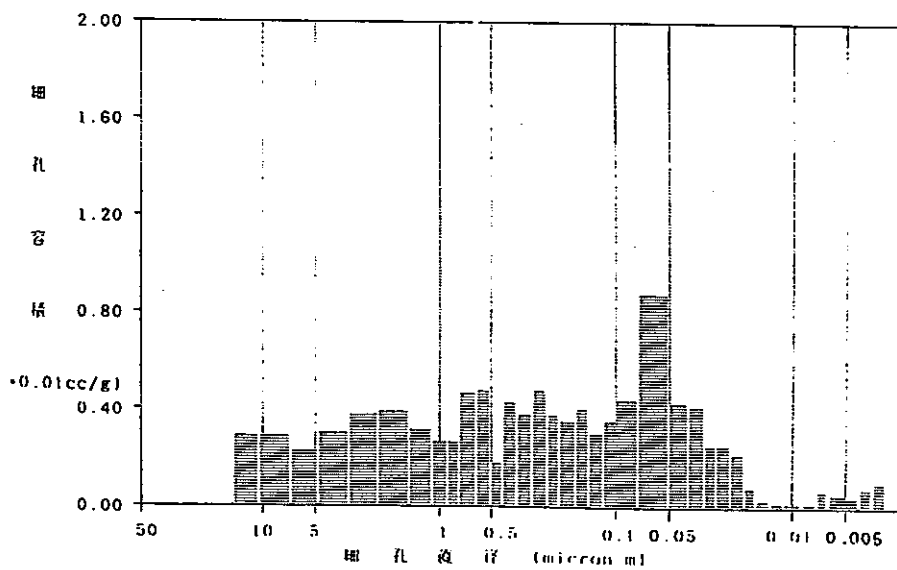
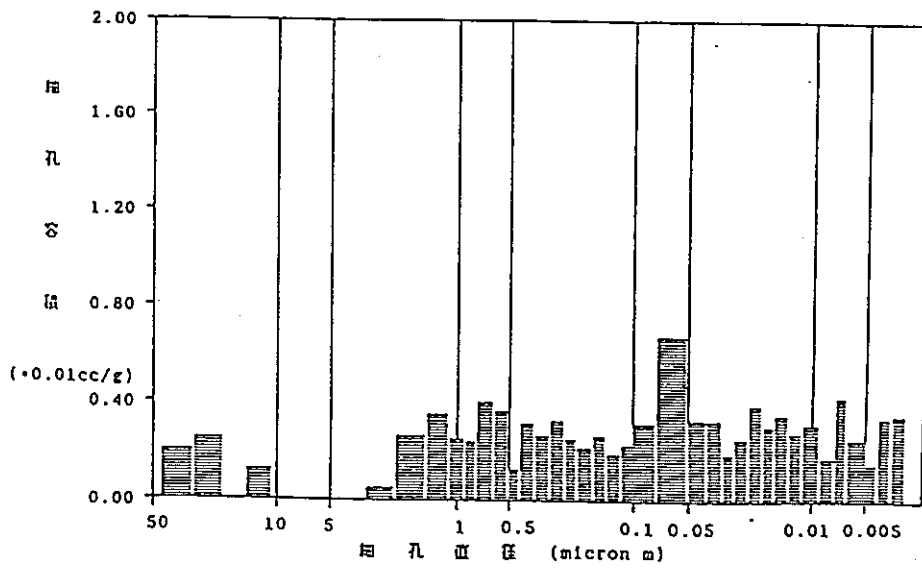
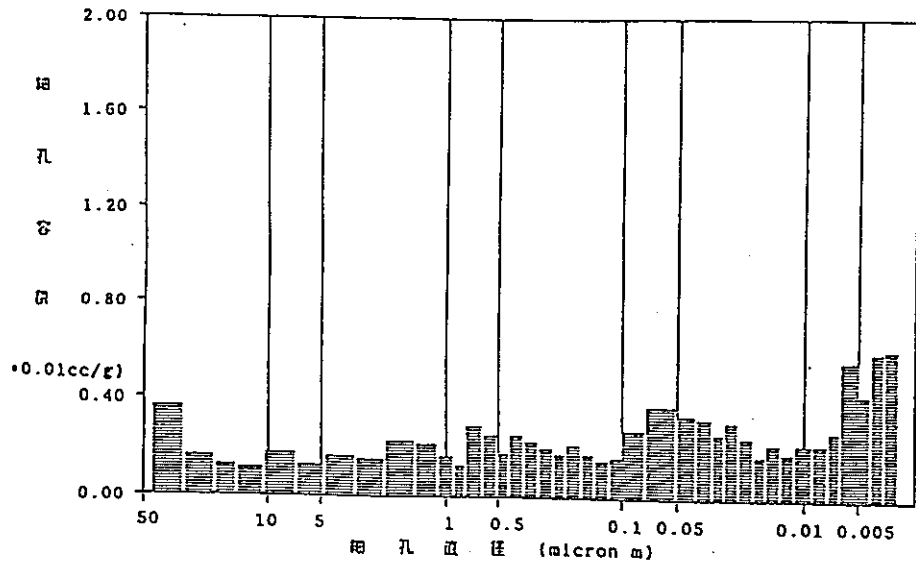


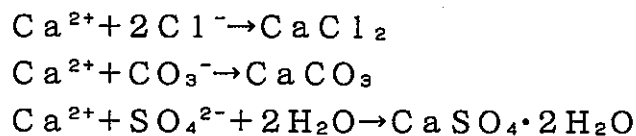
図3.1-11 Na_2SO_4 溶液浸漬後の細孔径分布

(3) 溶液の分析

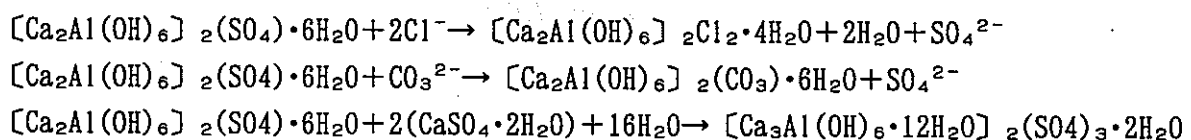
モルタル粉砕試料浸漬12カ月後の浸漬液中の溶存イオン濃度及びpH分析結果を、未浸漬、1カ月後、3カ月後の結果と併せて表3.1-10及び図3.1-12～図3.1-14に示す。

NaCl溶液の場合、硬化体からのCa²⁺イオン、SO₄²⁻イオンの溶出が顕著で、NaHCO₃溶液の場合、SO₄²⁻イオン、Si⁴⁺イオン、Al³⁺イオンの溶出は顕著であるが、Ca²⁺イオンの溶出は極めて少ない。Na₂SO₄溶液の場合はCa²⁺イオンの溶出については、やや少ないものの傾向としてはNaCl溶液と同様であるが、SO₄²⁻イオンは逆に硬化体中へ浸透する傾向が認められた。

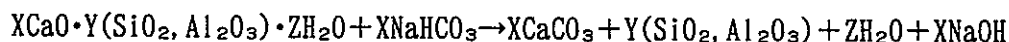
Ca²⁺イオンの溶出は主としてセメント水和物のCa(OH)₂が水溶性(溶解度; 0.165g/100g)であることに起因するものであるが、各浸漬液によって溶出量が異なるのは、下式に示すように、塩化物イオンの存在下ではCaCl₂(溶解度; 100.6g/100g)、炭酸イオンの存在下ではCaCO₃(溶解度; 1.433×10⁻³g/100g)、硫酸イオンの存在下ではCaSO₄・2H₂O(溶解度; 0.208g/100ml)とそれぞれ溶解度の異なる加硫酸塩が生成するためと思われる。



SO₄²⁻イオンの溶出の場合は、下式に示すように、塩化物イオン、炭酸イオンの存在により、AFm(モノサルフェート)中のSO₄²⁻イオンと置換し、それぞれF-Salt(フリーデル氏塩)、加硫酸アルミニウム水和物の炭酸塩に変化するためと推察される。Na₂SO₄溶液の場合におけるSO₄²⁻イオンの浸透は、コンクリート劣化要因の一種である硫酸塩浸透による膨張破壊と同様の反応メカニズムであり、AFm(モノサルフェート)がAFt(エトリンガイト)に変化することに起因するものである。



また炭酸イオンの場合は、C-S-H水和物も容易に炭酸化分解することがいわれており、下式に示すように、炭酸化によってできたCaCO₃の他に生成するSiO₂ゲル、Al₂O₃ゲルが僅かながら浸漬液中に溶解していることが、NaHCO₃溶液の分析結果からも認められる。



各浸漬液とも、浸漬後1カ月間において急激な変化を示し、その後はCa²⁺イオン溶出量の減少(NaCl, Na₂SO₄溶液の場合)、SO₄²⁻イオンの溶出あるいは浸透量の増減が見られるが、概ね微量な変化に留まっている。

pHの変化も同様に、硬化体空隙中からのアルカリイオンの拡散に基づき、浸漬後1カ月間における変化が著しく、その後の変化は少ない様子である。

尚、前述からもわかるように、全ての浸漬液中において骨材の溶解が認められたが、Si⁴⁺イオンがNaHCO₃溶液以外にはほぼ検出されていないことから、浸漬液中への拡散は殆どないといえることができる。

表3.1-10 浸漬液中の溶存イオン濃度変化

浸漬液中のイオン濃度		Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	Cl (ppm)	SO ₄ (ppm)	HCl 規定			pH
浸漬液	材令								HCO ₃ (ppm)	CO ₃ (ppm)	OH (ppm)	
NaCl	0					13400	20200					5.2
	1month	0	0	0	660	13300	20400	220	0	140	750	12.9
	3month	0	0	0	620	13300	19900	200	0	150	760	12.3
	12month	1	1	0	610	13200	20100	340	0	0	860	12.4
	ろ過	1	0	0	390	12800	19700	260	-	-	-	12.4
NaHCO ₃	0					2400			5400	620	0	8.7
	1month	65	40	0	0	2300	0	100	0	630	1360	12.8
	3month	34	32	0	0	2300	0	61	0	390	1540	12.7
	12month	2	12	0	39	2200	0	300	0	250	1680	12.8
	ろ過	2	13	0	15	2300		210	-	-	-	12.8
Na ₂ SO ₄	0					2300		4800				5.5
	1month	0	0	0	220	2300	0	2400	0	220	1010	13.1
	3month	0	0	0	190	2300	0	2000	0	490	990	12.4
	12month	1	1	0	150	2300	0	1700	0	170	1300	12.7
	ろ過	1	0	0	140	2400		1700	-	-	-	12.7

0.45μmのフィルターでろ過

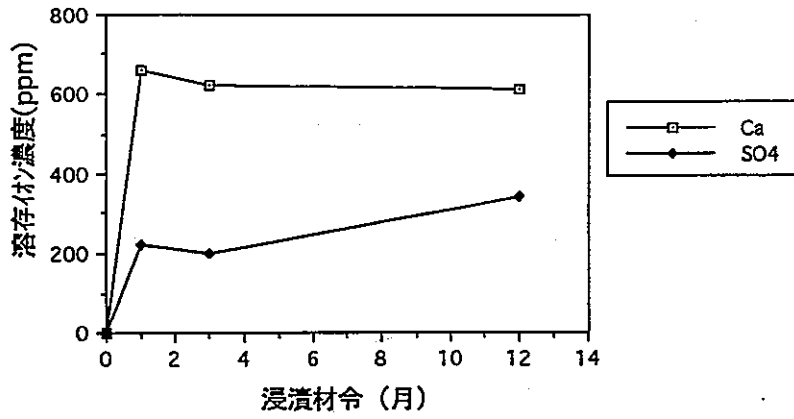


図3.1-12 NaCl溶液浸漬後の溶存イオン濃度の経時変化

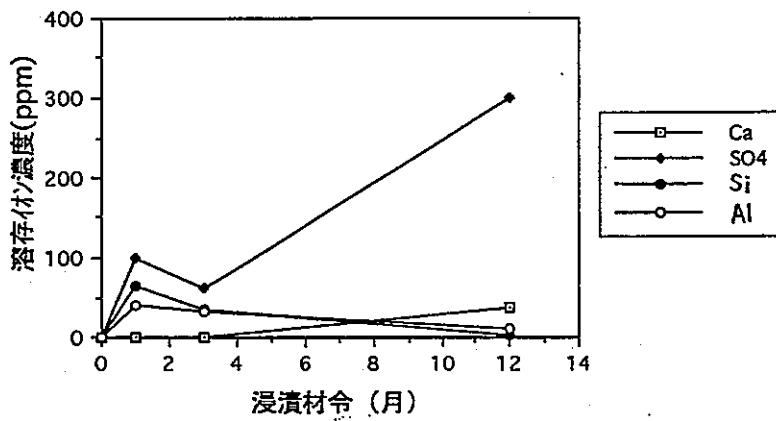


図3.1-13 NaHCO₃溶液浸漬後の溶存イオン濃度の経時変化

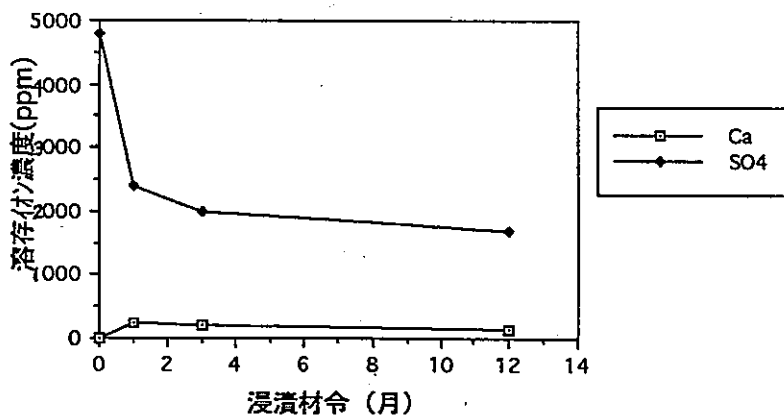


図3.1-14 Na₂SO₄溶液浸漬後の溶存イオン濃度の経時変化

3.2 連成モデル確証のためのデータ取得結果

(1) EPMA面分析

浸漬12カ月後のモルタル円柱供試体の断面を浸透方向に切断し、樹脂含浸処理した後に表面研磨し、日本電子社製超高速広域エネルギー分散型X線分析装置-JXA-8621によりEPMA面分析を行った。面分析は浸透面に垂直な断面をマクロな領域(3cm×3cm及び5mm×5mm)について行っているため、骨材、気泡も含めたモルタル複合体としての分析値であり、モルタル固化体の層間ごとの化学成分の平均値である。

分析結果を表3.2-1～表3.2-5、図3.2-1～図3.2-36に示す。

表4.2-5は、各浸漬液における溶出、浸透に伴う成分量の変化状況を一覧にまとめたものである。

結果からわかることは、いずれの浸漬液の場合でも、表層からの溶出に伴うCaOの減少が認められており、従ってCaO/SiO₂比も低下する傾向にあるが、各温度条件による差は浸漬液によってそれぞれ異なっている。全体的には、温度が高くなるほど溶出は進み、特にNaCl溶液、Na₂SO₄溶液において顕著である。

SiO₂については、複合体としては成分量に変化はないが、いずれの浸漬液の場合でも80℃の温度条件下ではペースト部の濃度増大が顕著に見られる。このことは、骨材から溶解したSiO₂成分がペースト部に移動しているものの、液中にはあまり拡散していないことを示すものと考えられる。

Na₂Oについては、純水を除く他のいずれの浸漬液の場合でも、温度が高くなるにつれ表層部分から濃度増大していく傾向が見られた。

また、Clについてはおおきな変化は見られないが、Cl、SO₃については、温度が低いものほど浸漬液からの浸透量は多くなっている。文献¹⁾によると、ポルランドセメントの塩類による浸食は低温の方が大であるということが言われており、このことを裏付ける結果となっている。陰イオンの浸透については、温度条件が必ずしも律速になるものではないということがいえよう。

浸漬材令1年現在では、およそCaOの溶出は深度5～10mm程度、Na₂O及び陰イオンの浸透は10～30mm程度である。

表3.2-1 円柱供試体—純水浸漬のEPMA面分析結果

表層部からの距離 (mm)	層間の化学成分平均値 単位：(%)														
	溶液 温度20℃					溶液 温度50℃					溶液 温度80℃				
	CaO	SiO2	C/S	S03	Na2O	CaO	SiO2	C/S	S03	Na2O	CaO	SiO2	C/S	S03	Na2O
1	13.2	50.1	0.28	0.65	0.32	15.2	51.1	0.32	0.76	0.28	12.9	50.8	0.27	0.37	0.28
2	17.8	48.4	0.39	0.62	0.35	17.4	48.2	0.39	0.84	0.32	16.6	51.0	0.35	0.54	0.38
3	18.5	51.7	0.38	0.59	0.29	18.8	49.1	0.41	0.76	0.33	19.4	50.5	0.41	0.70	0.37
4	19.5	51.0	0.41	0.57	0.28	18.7	48.7	0.41	0.67	0.32	17.6	49.9	0.38	0.68	0.31
5	19.7	49.5	0.43	0.58	0.40	18.5	48.6	0.41	0.66	0.28	17.9	47.9	0.40	0.67	0.29
6	19.1	51.0	0.40	0.56	0.31	20.6	49.2	0.45	0.70	0.32	18.7	51.0	0.39	0.69	0.39
7	18.3	50.6	0.39	0.52	0.37	20.2	48.2	0.45	0.66	0.33	19.1	51.2	0.40	0.70	0.39
8	18.9	49.7	0.41	0.56	0.38	20.5	50.0	0.44	0.67	0.34	18.8	50.4	0.40	0.70	0.37
9	19.0	49.0	0.42	0.55	0.38	21.0	48.0	0.47	0.70	0.35	19.0	50.8	0.40	0.69	0.37
10	19.2	50.1	0.41	0.57	0.38	19.8	49.4	0.43	0.67	0.35	19.2	51.2	0.40	0.71	0.37
15	19.2	48.6	0.42	0.54	0.38	19.8	49.6	0.43	0.66	0.33	19.4	50.5	0.41	0.71	0.41
20	19.3	48.5	0.43	0.55	0.36	19.6	48.9	0.43	0.65	0.37	19.3	49.0	0.42	0.69	0.38
25	18.5	48.5	0.41	0.54	0.35	19.8	49.3	0.43	0.66	0.34	19.0	48.3	0.42	0.70	0.35
30	18.7	48.0	0.42	0.54	0.38	19.6	49.3	0.43	0.65	0.34	19.2	48.4	0.43	0.71	0.39

注) C/S=CaO*60.08/SiO2*56.08により計算

表3.2-2 円柱供試体—NaCl溶液浸漬のEPMA面分析結果

表層部からの距離 (mm)	層間の化学成分平均値 単位：(%)														
	溶液 温度20℃					溶液 温度50℃					溶液 温度80℃				
	CaO	SiO2	C/S	Cl	Na2O	CaO	SiO2	C/S	Cl	Na2O	CaO	SiO2	C/S	Cl	Na2O
1	16.6	47.1	0.38	0.82	0.45	17.7	47.5	0.40	0.77	0.73	11.4	37.5	0.33	0.25	0.84
2	20.2	46.3	0.47	0.86	0.38	19.0	48.6	0.42	0.81	0.64	15.5	48.6	0.34	0.38	1.08
3	20.9	46.8	0.48	0.78	0.45	18.9	46.7	0.43	0.73	0.61	18.5	50.9	0.39	0.42	0.76
4	21.0	46.9	0.48	0.67	0.50	18.1	44.8	0.43	0.64	0.61	18.3	48.6	0.40	0.38	0.68
5	20.2	47.0	0.46	0.63	0.55	18.3	44.4	0.44	0.59	0.50	18.3	48.6	0.40	0.36	0.69
6	20.3	47.6	0.46	0.58	0.56	20.2	47.0	0.46	0.60	0.57	18.7	48.1	0.42	0.33	0.61
7	18.3	48.5	0.40	0.54	0.55	20.1	46.8	0.46	0.59	0.56	18.5	49.4	0.40	0.33	0.60
8	17.8	46.2	0.41	0.51	0.54	20.9	46.4	0.48	0.58	0.50	19.4	48.8	0.43	0.31	0.59
9	18.0	47.6	0.41	0.49	0.54	20.9	46.9	0.48	0.56	0.59	20.2	48.0	0.45	0.33	0.60
10	19.2	48.8	0.42	0.47	0.57	20.9	45.3	0.49	0.53	0.58	18.8	42.2	0.48	0.28	0.52
15	19.3	45.9	0.45	0.41	0.44	20.0	45.8	0.47	0.46	0.66	19.1	47.2	0.43	0.28	0.60
20	20.9	46.6	0.48	0.36	0.53	20.6	45.0	0.49	0.40	0.71	19.4	49.1	0.42	0.25	0.61
25	21.2	46.9	0.48	0.30	0.50	20.2	45.6	0.47	0.33	0.81	19.3	48.8	0.42	0.24	0.62
30	20.6	46.9	0.47	0.25	0.52	19.9	45.4	0.47	0.30	0.77	19.0	47.8	0.43	0.22	0.63

注) C/S=CaO*60.08/SiO2*56.08により計算

表3.2-3 円柱供試体—NaHCO₃溶液浸漬のEPMA面分析結果

表層部からの距離 (mm)	層間の化学成分平均値														
	溶液 温度20℃					溶液 温度50℃					溶液 温度80℃				
	CaO	SiO2	C/S	C	Na2O	CaO	SiO2	C/S	C	Na2O	CaO	SiO2	C/S	C	Na2O
1	17.7	52.0	0.36	9.60	0.30	17.3	53.0	0.35	9.40	0.28	19.5	52.4	0.40	13.90	0.36
2	18.7	52.0	0.39	7.40	0.30	17.5	52.3	0.36	10.00	0.27	18.6	52.8	0.38	10.60	0.38
3	18.9	52.0	0.39	10.00	0.32	17.5	51.4	0.36	11.10	0.26	19.2	55.8	0.37	6.80	0.37
4	18.7	49.4	0.41	13.40	0.30	17.4	50.5	0.37	10.90	0.29	19.3	53.4	0.39	8.20	0.40
5	17.7	48.8	0.39	12.20	0.26	17.5	50.6	0.37	10.60	0.27	19.2	52.8	0.39	9.30	0.41
6	18.0	51.2	0.38	8.90	0.26	18.2	48.9	0.40	11.20	0.27	18.7	53.6	0.37	7.40	0.41
7	18.9	51.1	0.40	10.90	0.32	18.3	51.2	0.38	10.00	0.29	17.5	50.2	0.37	16.00	0.41
8	18.0	50.9	0.38	11.60	0.37	17.8	50.4	0.38	10.90	0.30	18.6	50.9	0.39	10.60	0.42
9	17.9	50.2	0.38	10.50	0.35	18.3	51.8	0.38	9.70	0.31	19.0	52.4	0.39	9.80	0.39
10	18.6	50.5	0.39	11.10	0.34	18.5	50.2	0.39	10.10	0.32	20.1	52.8	0.41	7.50	0.41
15	18.6	49.0	0.41	11.60	0.34	18.9	50.8	0.40	9.30	0.33	20.3	52.8	0.41	7.10	0.41
20	18.5	48.7	0.41	11.40	0.35	19.0	51.0	0.40	9.90	0.29	20.3	53.0	0.41	7.00	0.41
25	18.4	49.8	0.40	11.60	0.36	18.5	49.0	0.40	11.40	0.27	20.0	53.4	0.40	7.30	0.42
30	18.6	50.5	0.39	10.00	0.34	18.5	51.3	0.39	11.70	0.30	20.3	51.1	0.43	8.20	0.42

注) C/S=CaO*60.08/SiO2*56.08により計算

表3.2-4 円柱供試体—Na₂SO₄溶液浸漬のEPMA面分析結果

表層部からの距離 (mm)	層間の化学成分平均値														
	溶液 温度20℃					溶液 温度50℃					溶液 温度80℃				
	CaO	SiO2	C/S	SO3	Na2O	CaO	SiO2	C/S	SO3	Na2O	CaO	SiO2	C/S	SO3	Na2O
1	15.1	45.4	0.36	3.73	0.52	12.5	44.4	0.30	2.62	0.60	12.5	43.6	0.31	0.60	0.62
2	18.8	47.6	0.42	5.25	0.37	18.1	49.7	0.39	4.72	0.46	13.0	48.7	0.29	0.85	0.65
3	18.7	47.9	0.42	2.12	0.31	19.0	46.7	0.44	3.07	0.41	13.5	46.6	0.31	1.09	0.58
4	18.9	46.6	0.43	1.47	0.33	19.4	48.8	0.43	2.56	0.39	16.7	48.5	0.37	1.43	0.54
5	17.3	46.1	0.40	0.96	0.35	20.0	51.4	0.42	2.28	0.43	18.7	47.9	0.42	1.98	0.45
6	18.3	45.3	0.43	0.71	0.38	18.5	46.1	0.43	1.92	0.37	19.6	50.5	0.42	1.82	0.45
7	18.2	48.5	0.40	0.65	0.30	18.0	46.6	0.41	1.50	0.39	20.0	50.1	0.43	1.51	0.45
8	17.7	44.5	0.43	0.66	0.42	18.0	45.9	0.42	1.29	0.38	19.7	49.5	0.43	1.42	0.43
9	18.0	44.7	0.43	0.65	0.34	18.9	48.3	0.42	1.09	0.40	18.9	49.2	0.41	1.33	0.44
10	17.8	45.2	0.42	0.66	0.36	19.0	47.0	0.43	0.96	0.42	19.1	51.0	0.40	1.28	0.45
15	17.9	44.6	0.43	0.66	0.36	19.2	50.1	0.41	0.84	0.39	20.2	51.4	0.42	1.12	0.40
20	17.9	43.6	0.44	0.64	0.38	19.0	49.2	0.41	0.77	0.39	20.5	51.0	0.43	0.92	0.44
25	17.8	42.7	0.45	0.67	0.46	18.9	47.9	0.42	0.76	0.39	20.2	50.1	0.43	0.77	0.42
30	18.1	42.8	0.45	0.66	0.40	18.4	48.9	0.40	0.75	0.39	20.4	51.2	0.43	0.74	0.45

注) C/S=CaO*60.08/SiO2*56.08により計算

表8.2-5 各浸漬液中におけるのモルタル硬化体の成分変化

浸漬液	成分	溶出、浸透状況
純水	CaO SiO ₂ CaO/SiO ₂ (モル比) Na ₂ O SO ₃	<p>温度が高くなるほど表層部からの溶出が著しく、深度も大きい。 成分量的な変化は見られないが、1°-10°部の濃度増大が80℃で顕著になる。</p> <p>CaOの溶出に比例して温度が高くなるほどCaO/SiO₂モル比の低下が大きく、深度も大きい。</p> <p>浸透成分がないので殆ど変化がない。</p> <p>20℃、50℃では表層部に移動濃縮する傾向があり、80℃では逆に表層部から溶出している。</p>
NaCl	CaO SiO ₂ CaO/SiO ₂ (モル比) Na ₂ O Cl	<p>温度が高くなるほど表層部からの溶出が著しく、深度も大きい。 成分量的な変化は見られないが、1°-10°部の濃度増大が80℃で顕著になる。</p> <p>CaOの溶出に比例して温度が高くなるほどCaO/SiO₂モル比の低下が大きく、深度も大きい。</p> <p>温度が高くなるほど、浸漬液からの浸透が著しい。</p> <p>Na₂Oとは逆に、温度が低いものほど浸漬液からの浸透が著しい。</p>
NaHCO ₃	CaO SiO ₂ CaO/SiO ₂ (モル比) Na ₂ O C	<p>溶出は極めて少なく、温度条件による差は殆どない。 成分量的な変化は見られないが、1°-10°部の濃度増大が80℃で顕著になる。</p> <p>表層からのCaO/SiO₂モル比の低下が見られるが、温度条件による差はあまりない。</p> <p>温度が高くなるほど、浸漬液からの浸透がやや著しい。</p> <p>気泡部分、空隙部分への樹脂含浸の影響によるばらつきが大きいですが、温度が低い方が浸漬液からの浸透が多くなる傾向にある。</p>
Na ₂ SO ₄	CaO SiO ₂ CaO/SiO ₂ (モル比) Na ₂ O SO ₃	<p>温度が高くなるほど表層部からの溶出が著しく、深度も大きい 成分量的な変化は見られないが、1°-10°部の濃度増大が80℃で顕著になる。</p> <p>CaOの溶出に比例して温度が高くなるほどCaO/SiO₂モル比の低下が大きく、深度も大きい</p> <p>温度が高くなるほど、浸漬液からの浸透が著しい。</p> <p>Na₂Oとは逆に、温度が低いものほど浸漬液からの浸透が著しく、温度が高くなるにつれて、表層よりも内部に濃縮する傾向がある。</p>

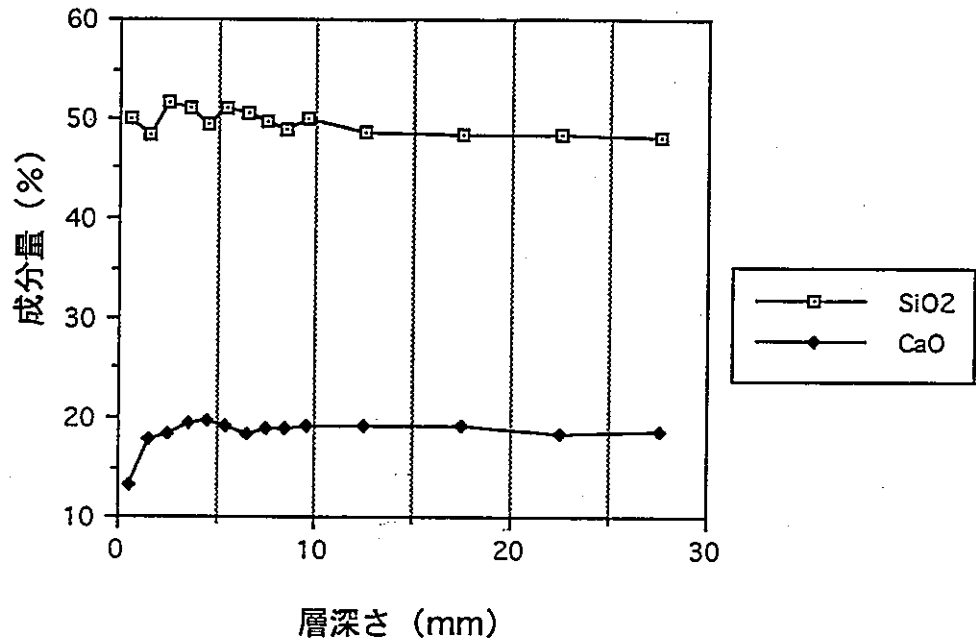


図3.2-1 純水20°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)

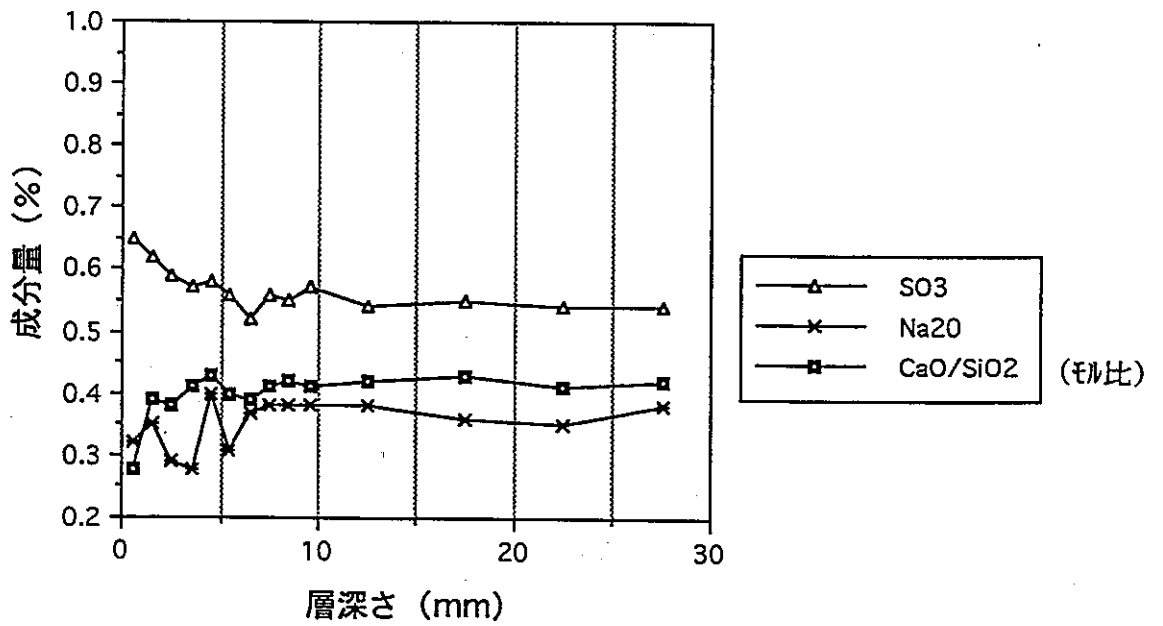


図3.2-2 純水20°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)

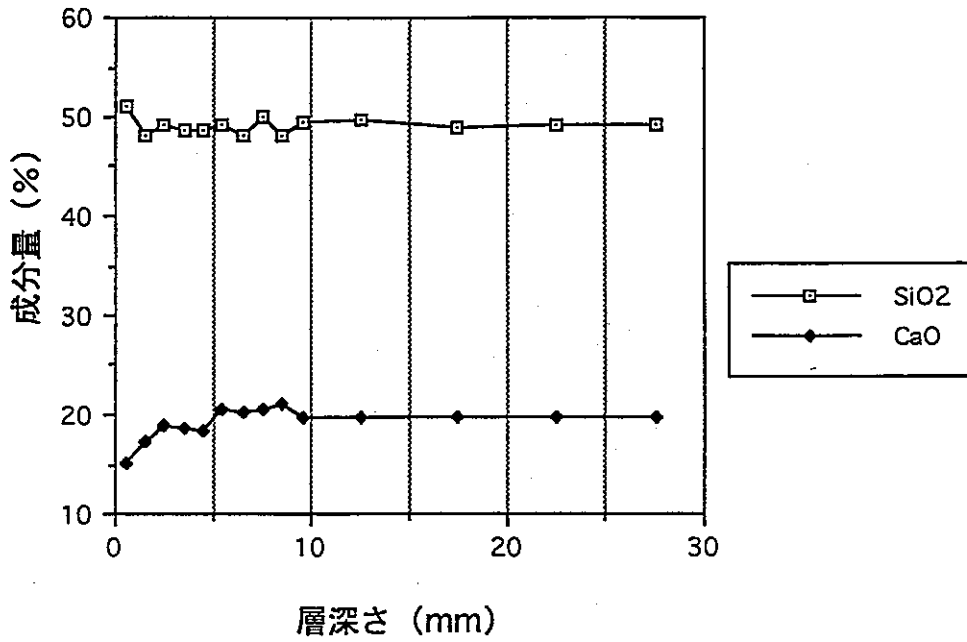


図3.2-3 純水50°C浸漬溶液のBPMA面分析結果 (その1)

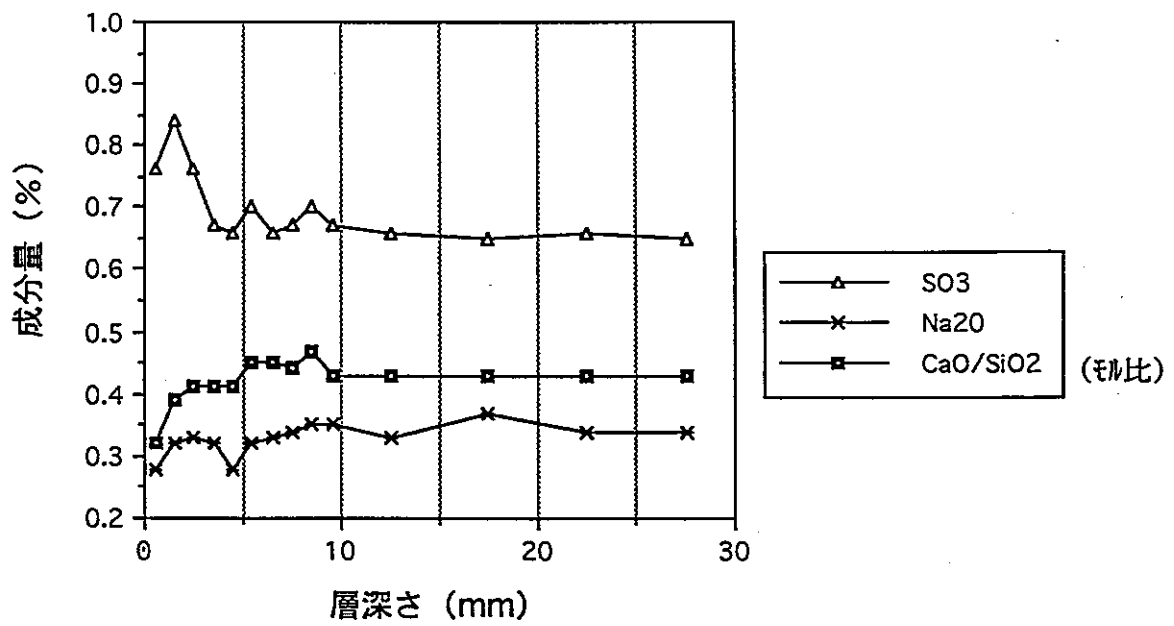


図3.2-4 純水50°C浸漬溶液のBPMA面分析結果 (その2)

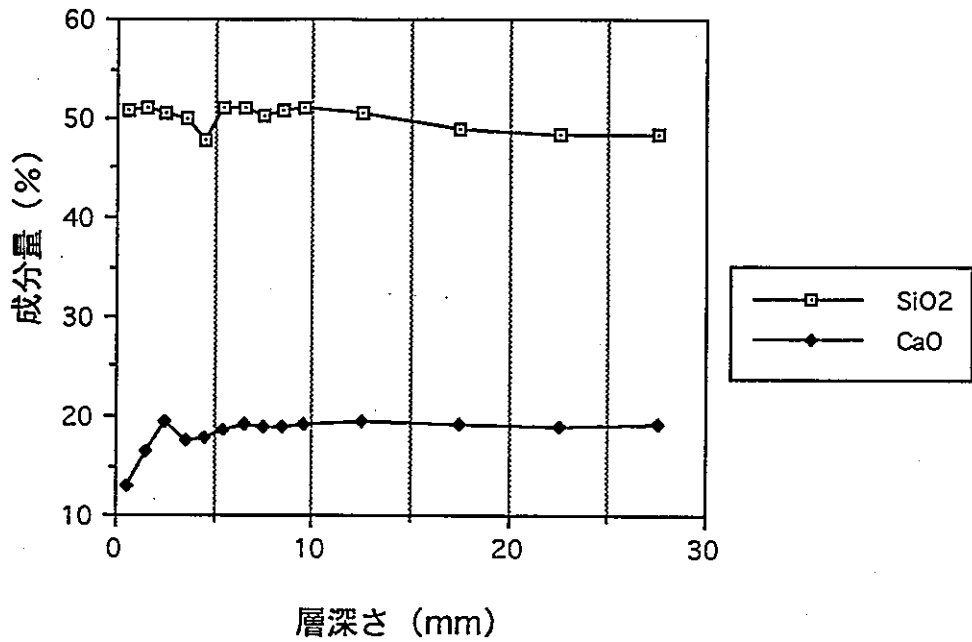


図3.2-5 純水80°C浸漬溶液のEPMA面分析結果（その1）

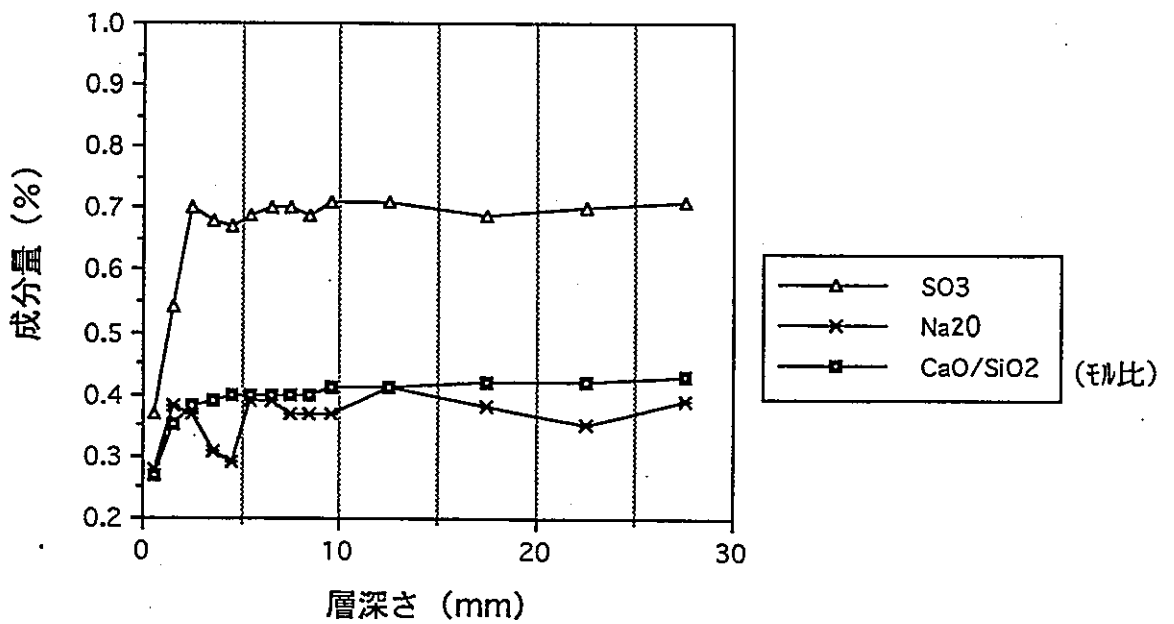


図3.2-6 純水80°C浸漬溶液のEPMA面分析結果（その2）

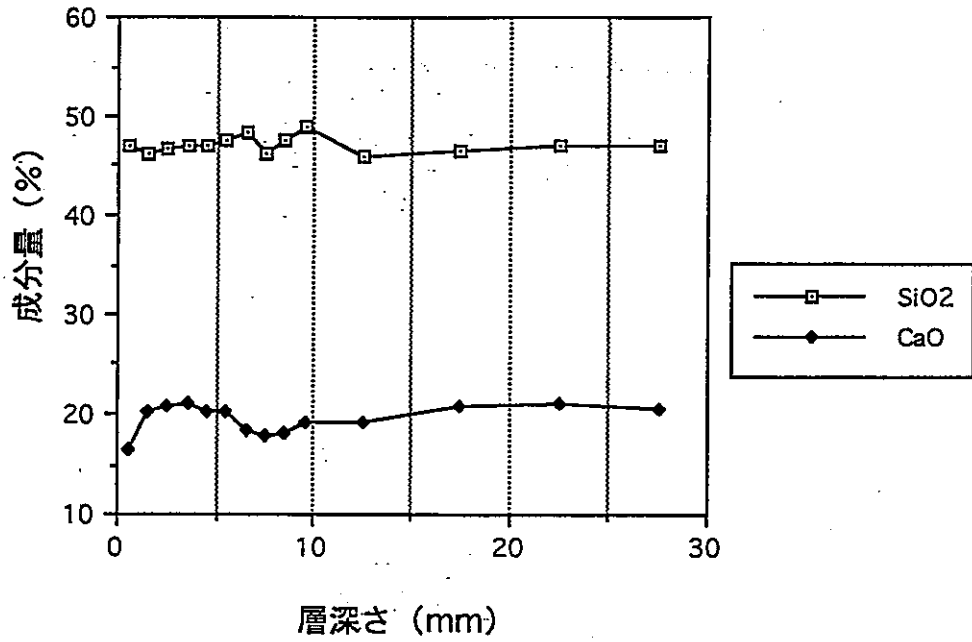


図3.2-7 NaCl 20°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)

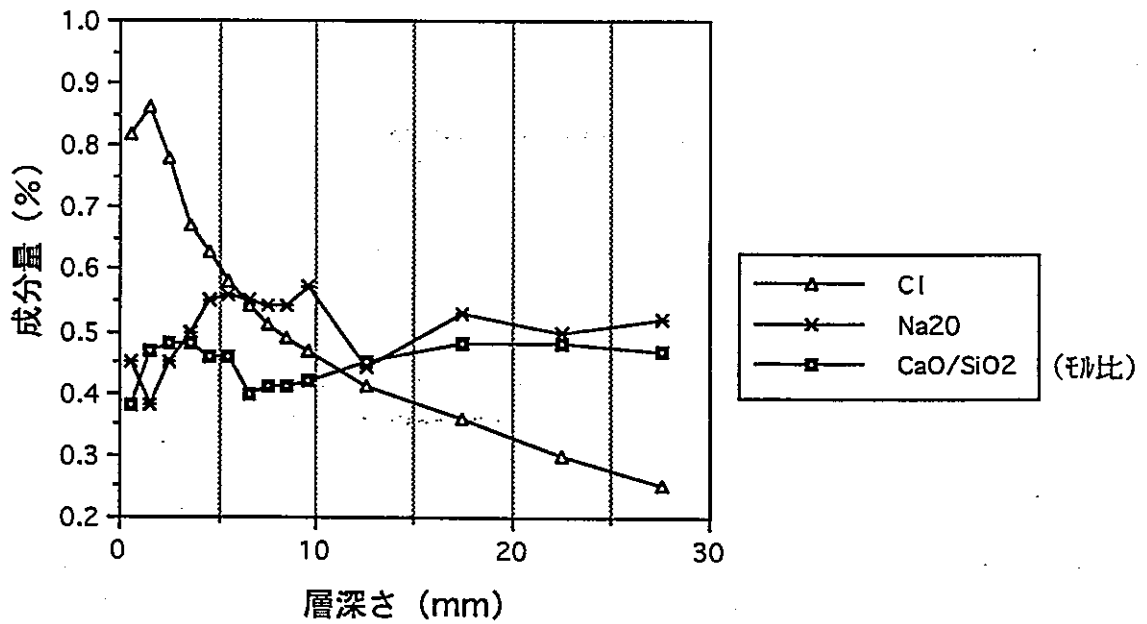


図3.2-8 NaCl 20°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)

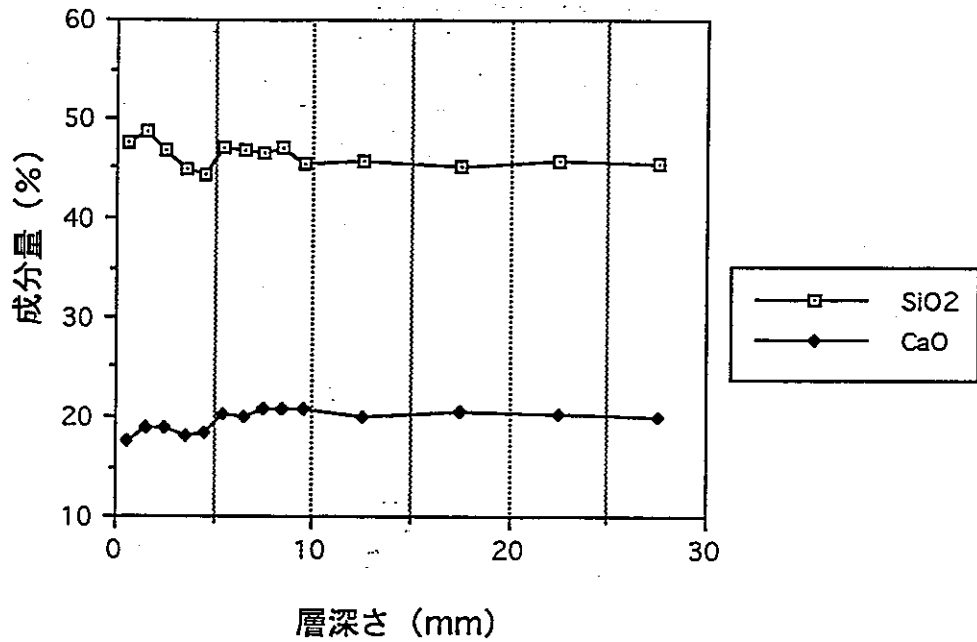


図3.2-9 NaCl 50°C浸漬溶液のEPMA面分析結果（その1）

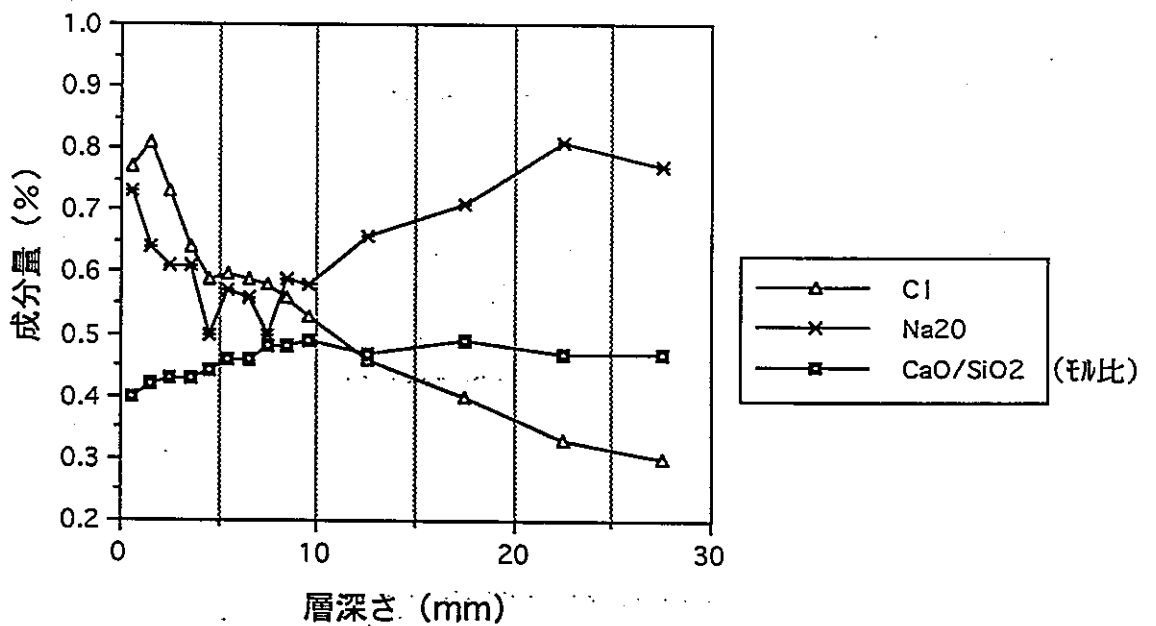


図3.2-10 NaCl 50°C浸漬溶液のEPMA面分析結果（その2）

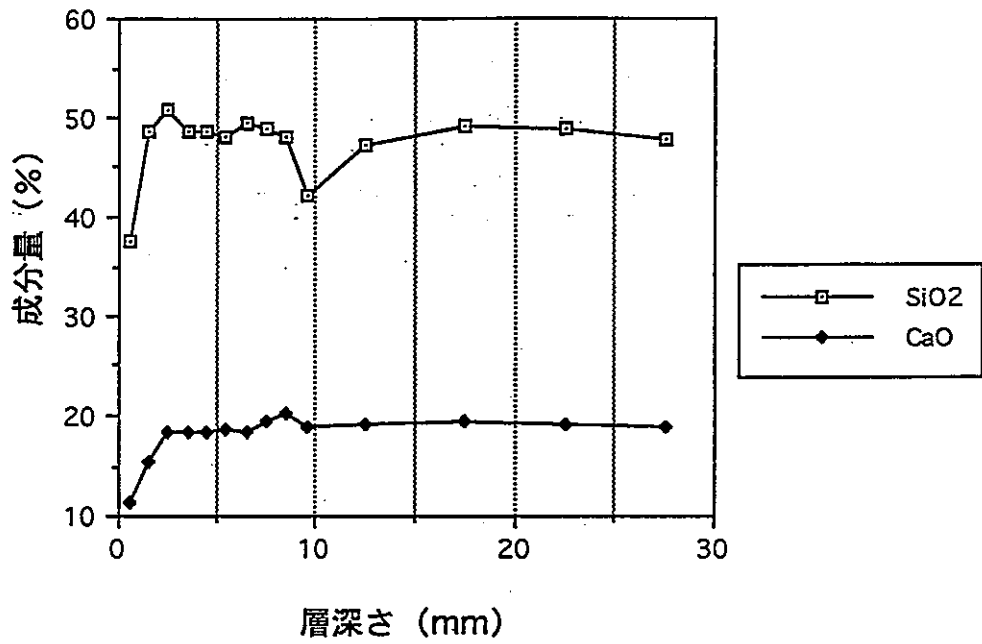


図3.2-11 NaCl 80°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)

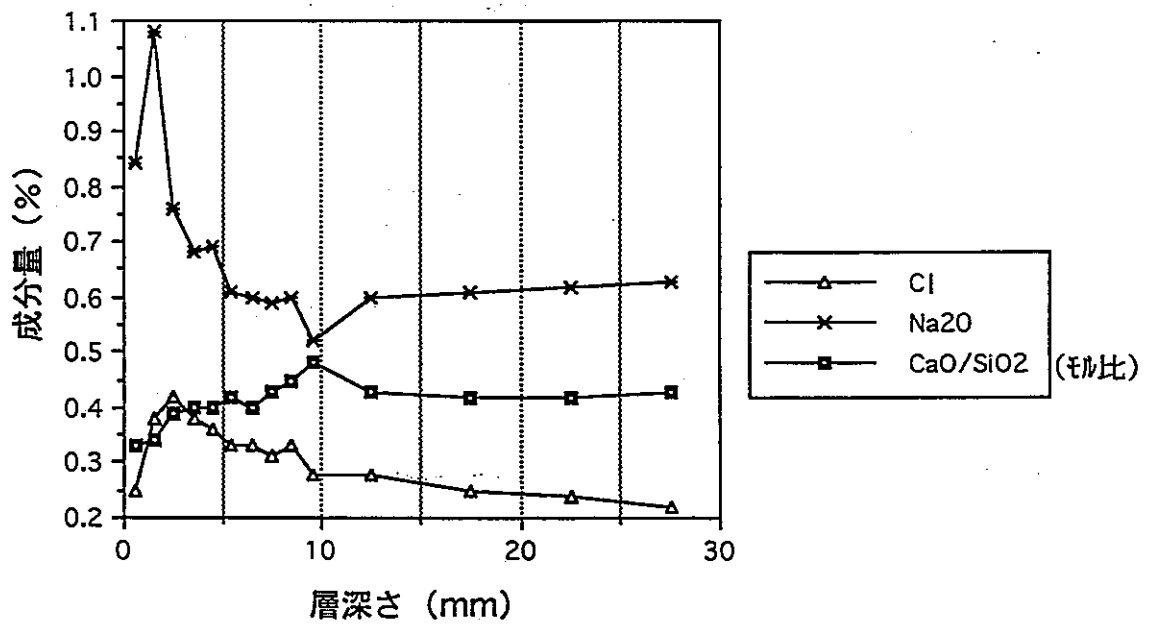


図3.2-12 NaCl 80°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)

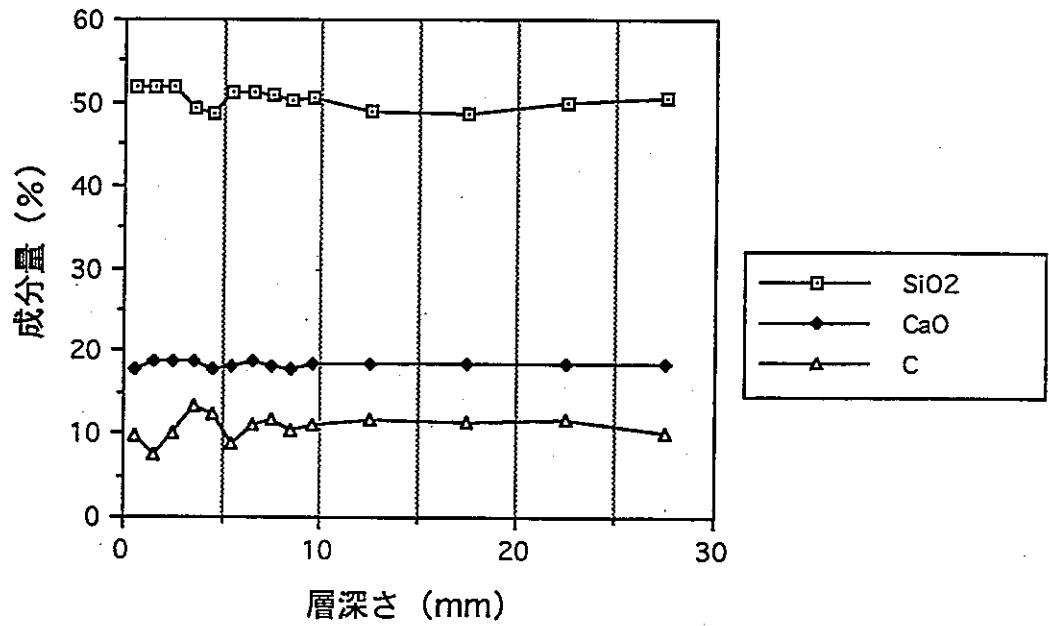


図3.2-13 NaHCO₃ 20°C浸漬溶液のBPMA面分析結果 (その1)

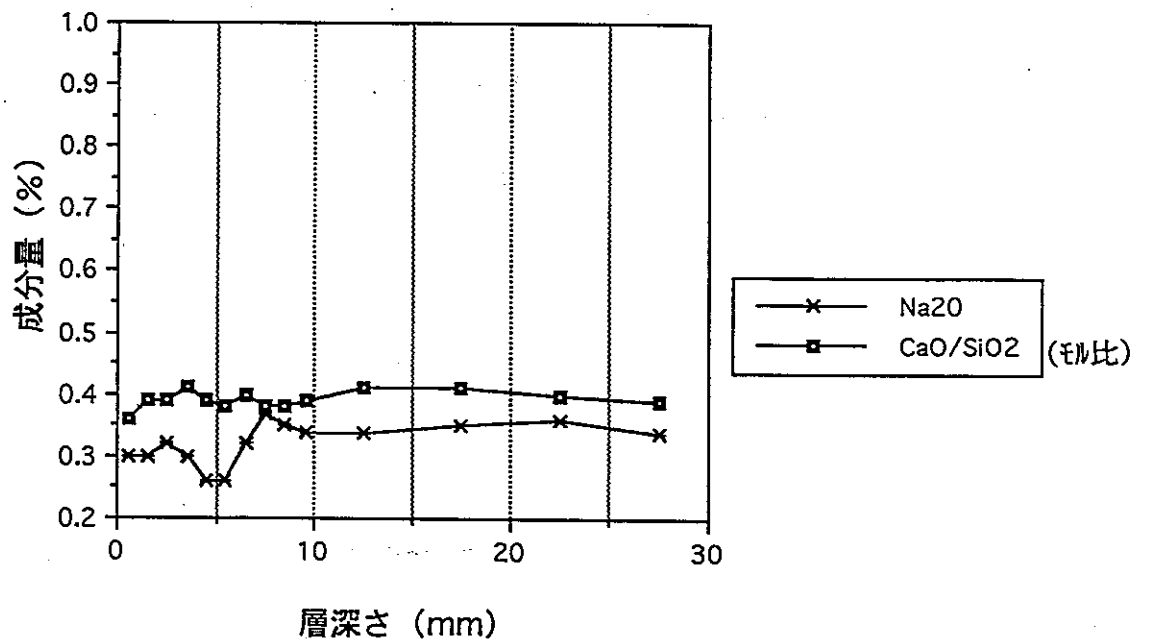


図3.2-14 NaHCO₃ 20°C浸漬溶液のBPMA面分析結果 (その2)

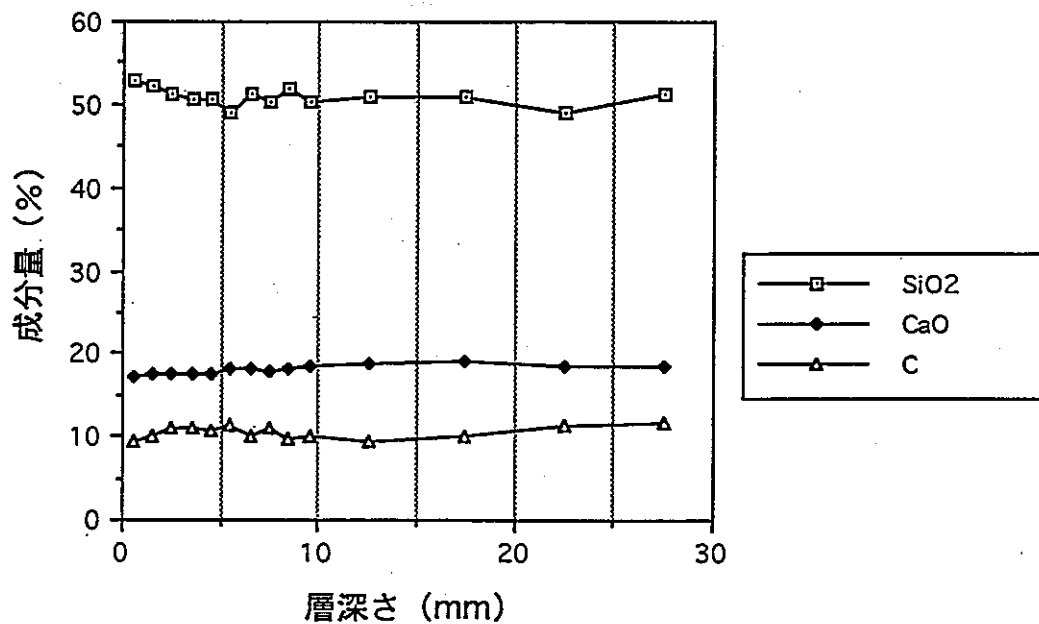


図3.2-15 NaHCO₃ 50°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)

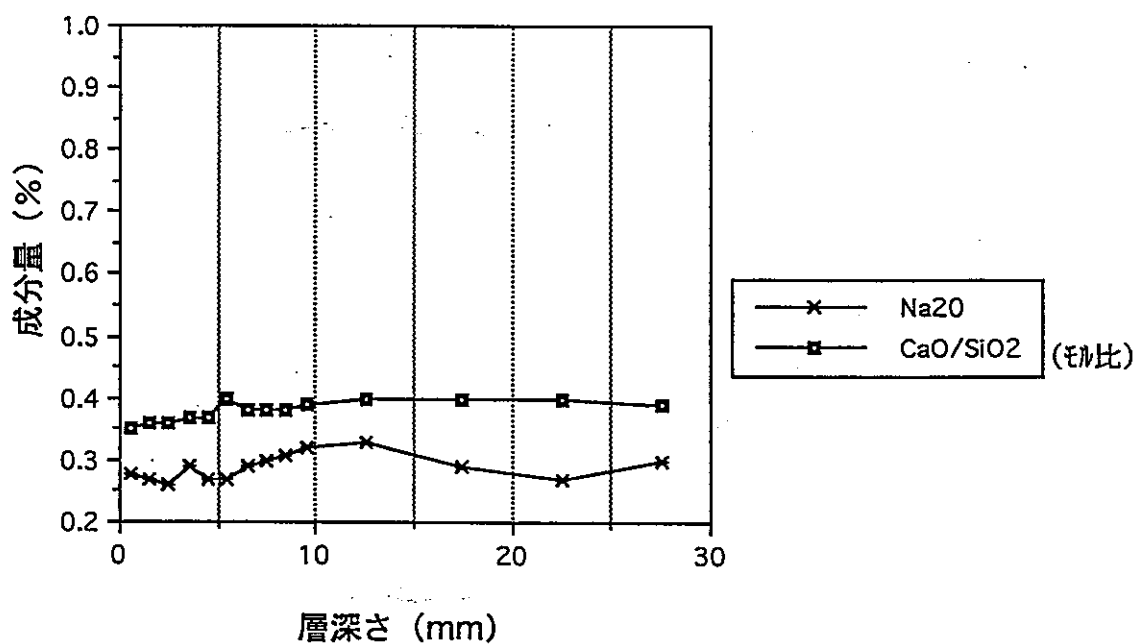


図3.2-16 NaHCO₃ 50°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)

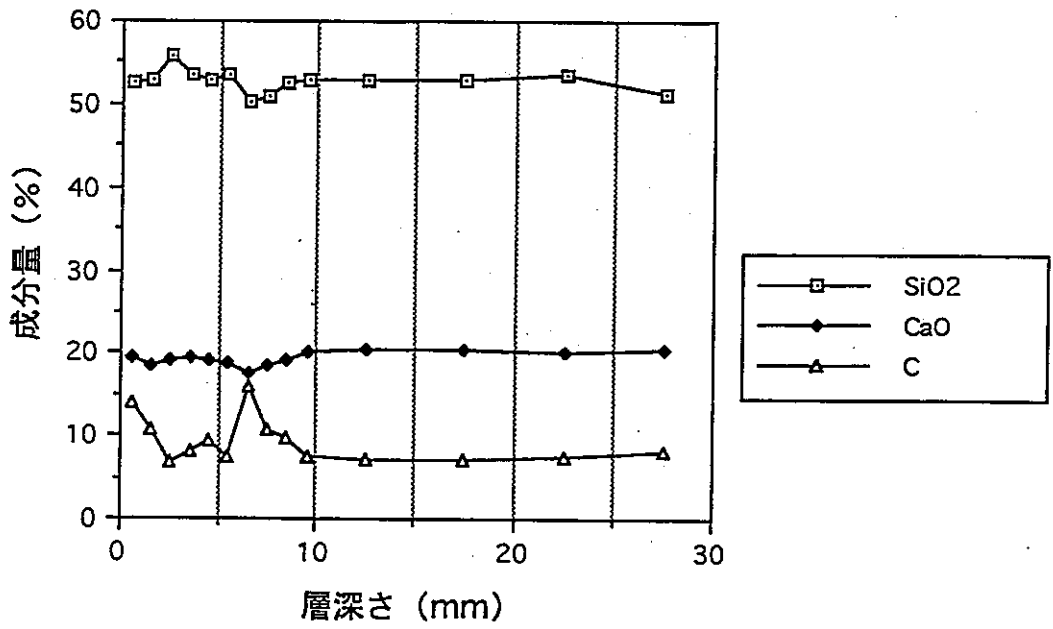


図3.2-17 NaHCO₃ 80°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)

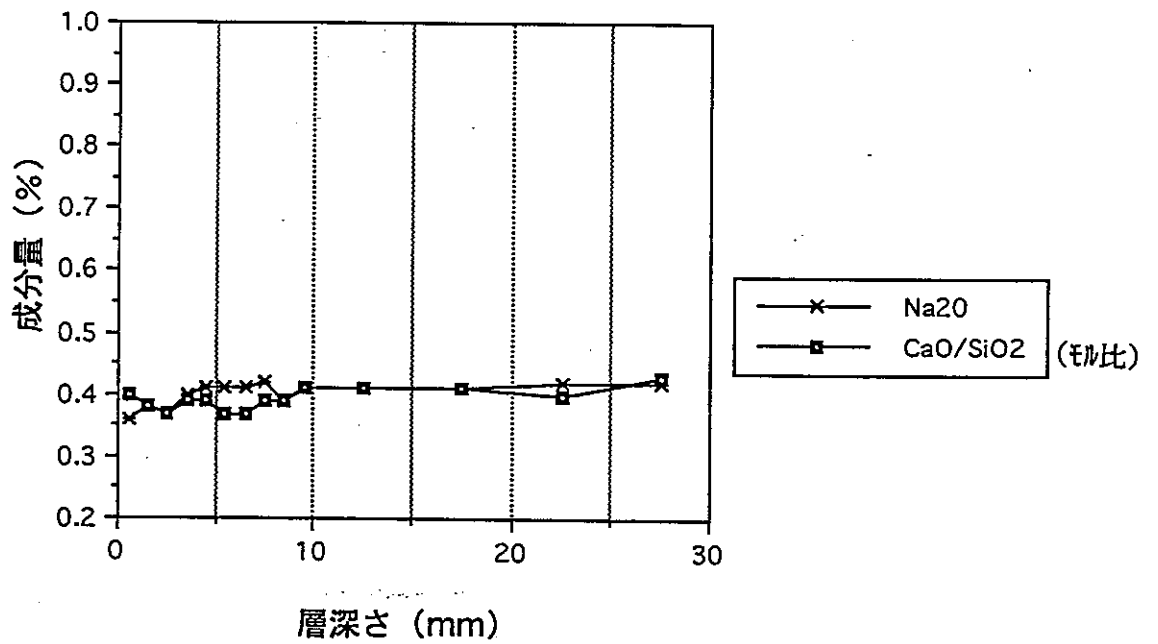


図3.2-18 NaHCO₃ 80°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)

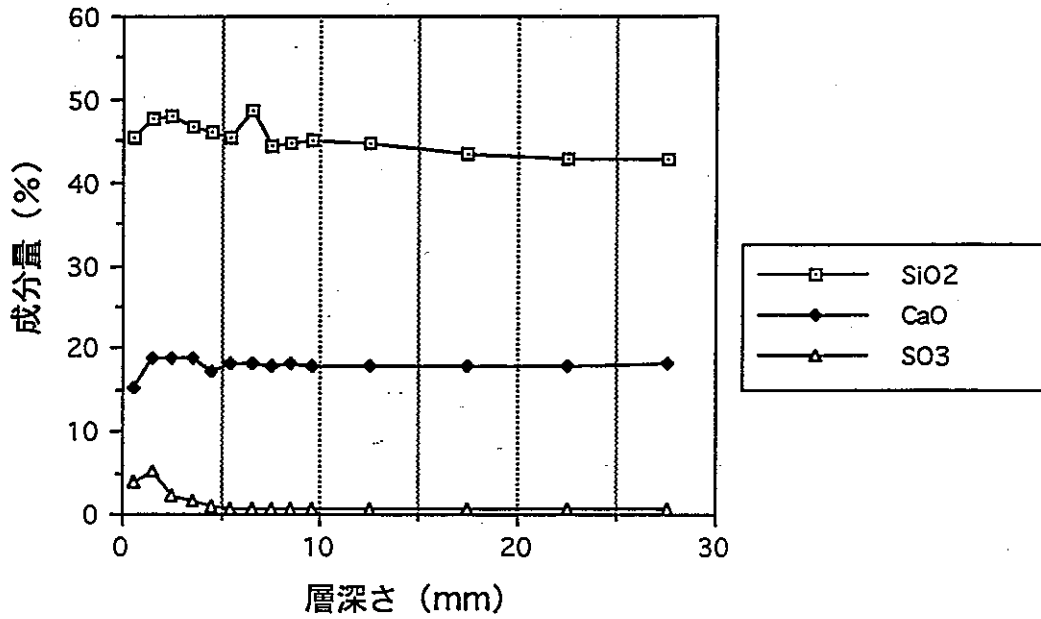


図3.2-19 Na₂SO₄ 20°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)

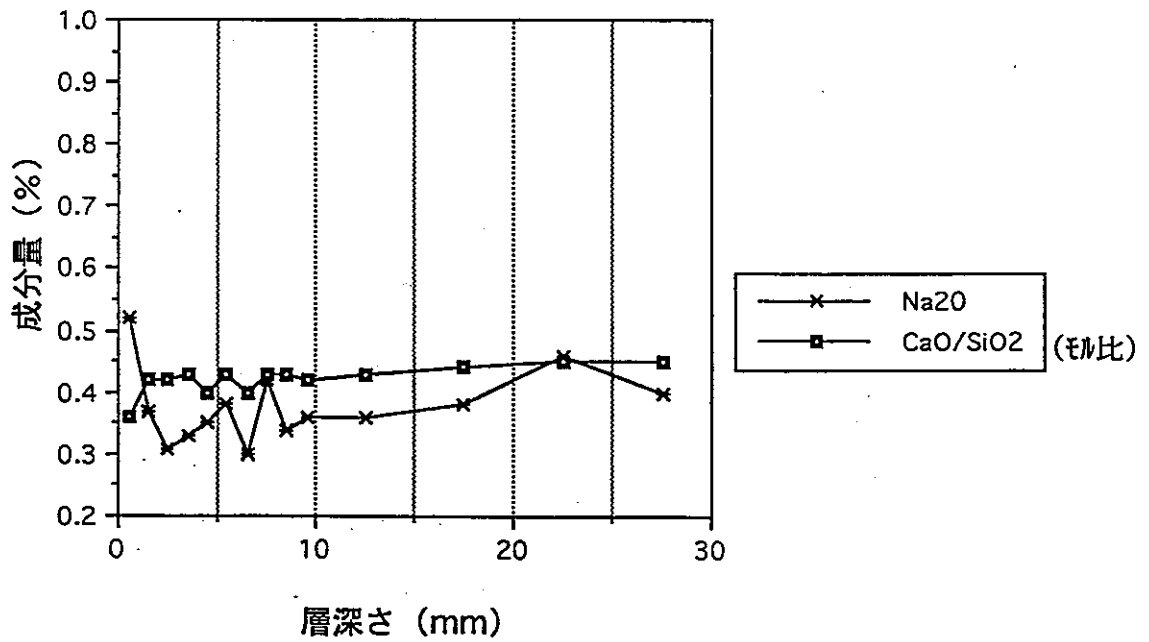


図3.2-20 Na₂SO₄ 20°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)

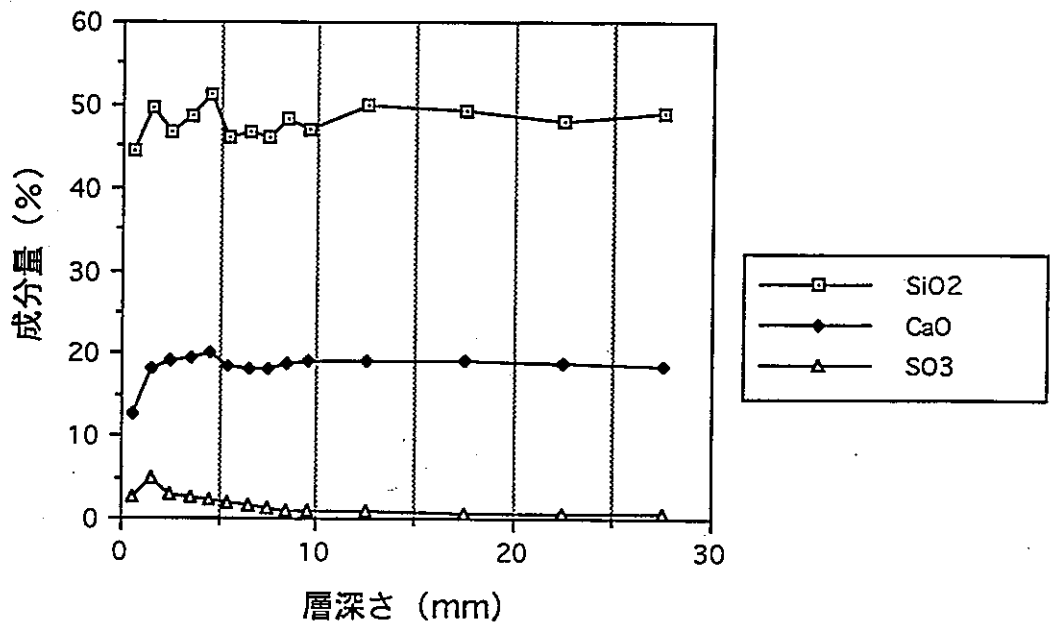


図3.2-21 Na₂SO₄ 50°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その1)

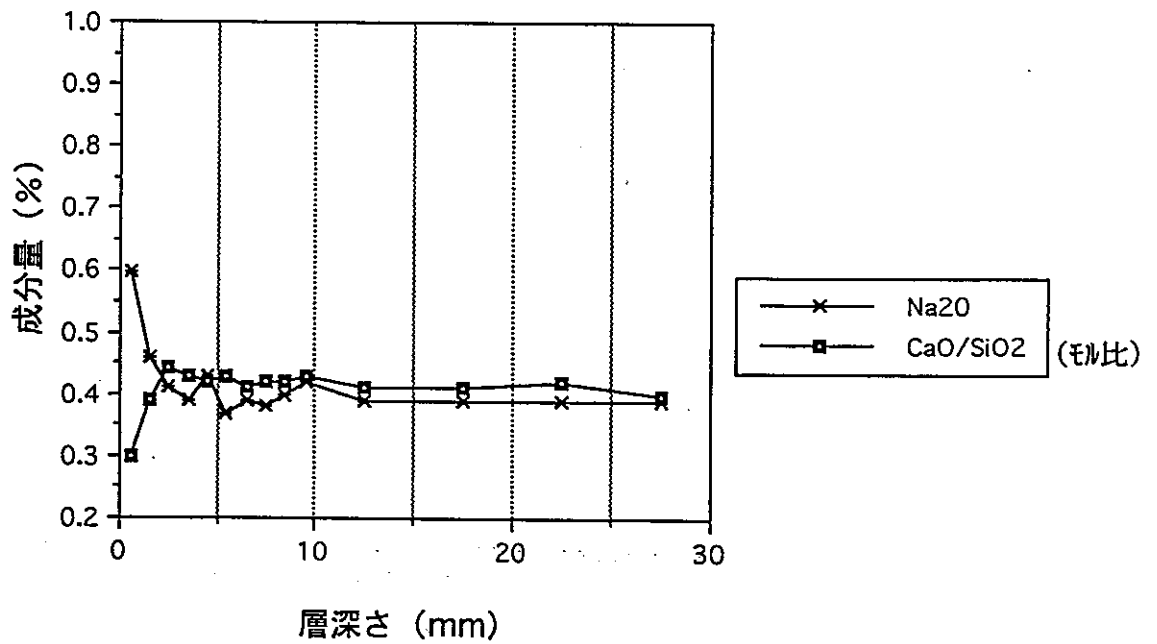


図3.2-22 Na₂SO₄ 50°C浸漬溶液のEPMA面分析結果 (その2)

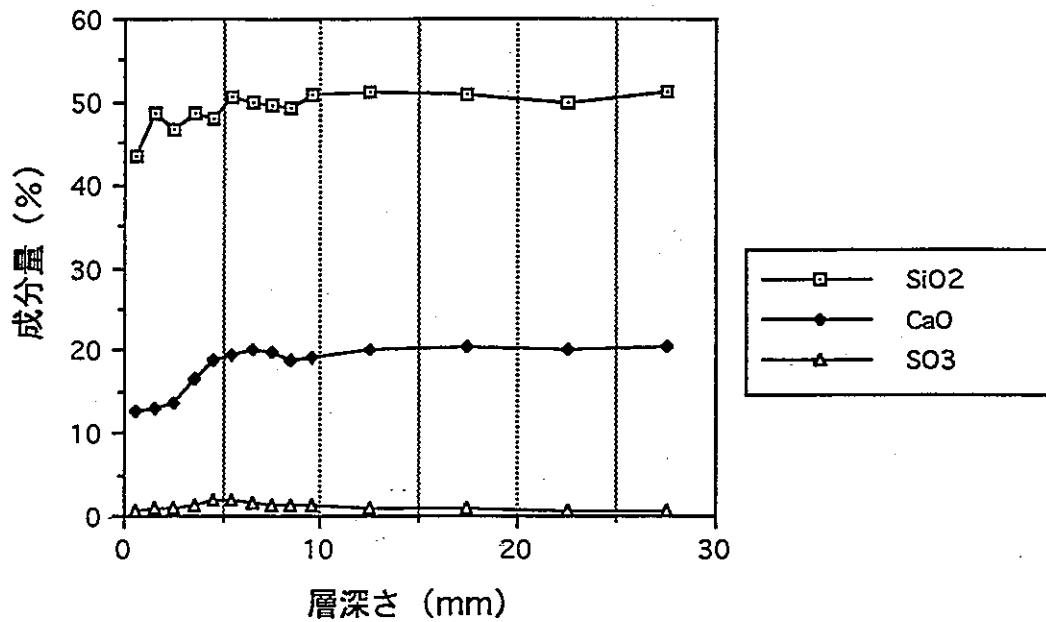


図3.2-23 Na_2SO_4 80°C浸漬溶液のBPMA面分析結果 (その1)

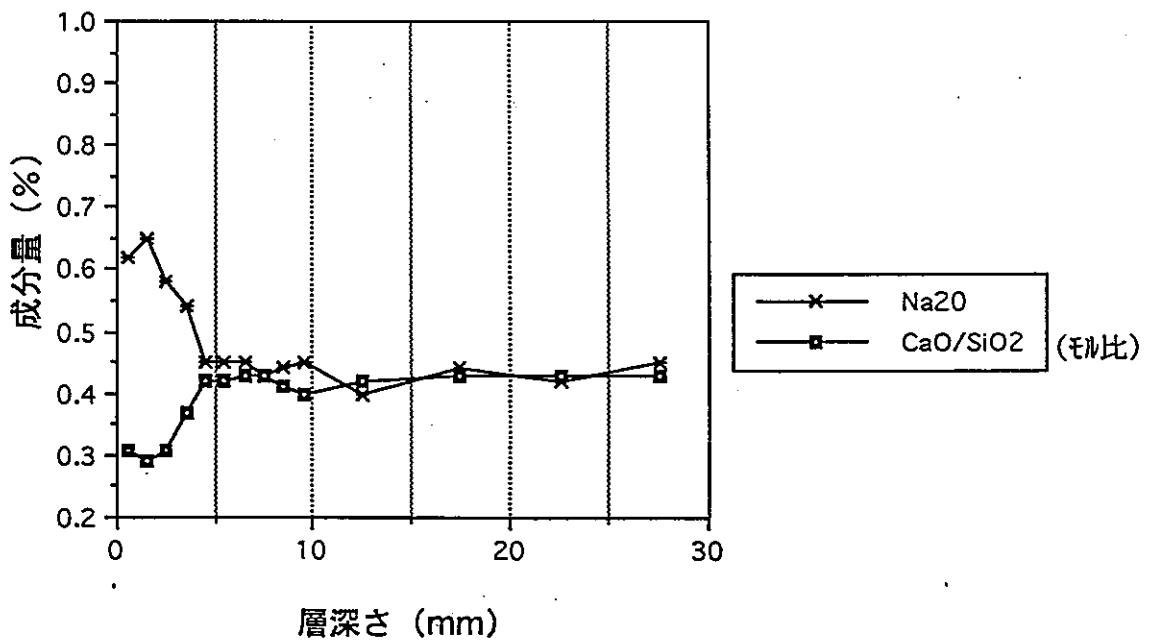


図3.2-24 Na_2SO_4 80°C浸漬溶液のBPMA面分析結果 (その2)

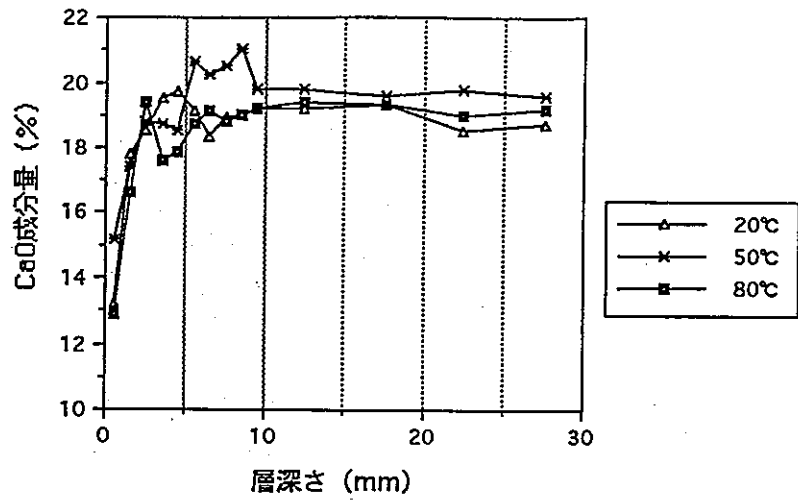


図3.2-25 純水浸漬溶液のEPMA面分析結果

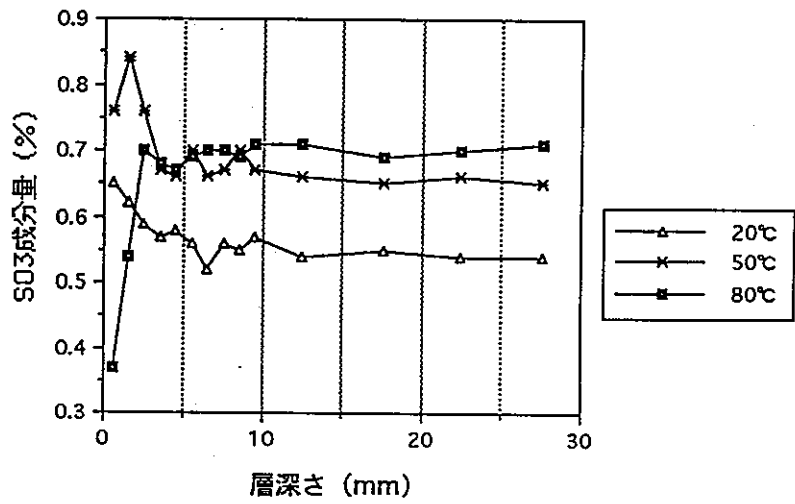


図3.2-26 純水浸漬溶液のEPMA面分析結果

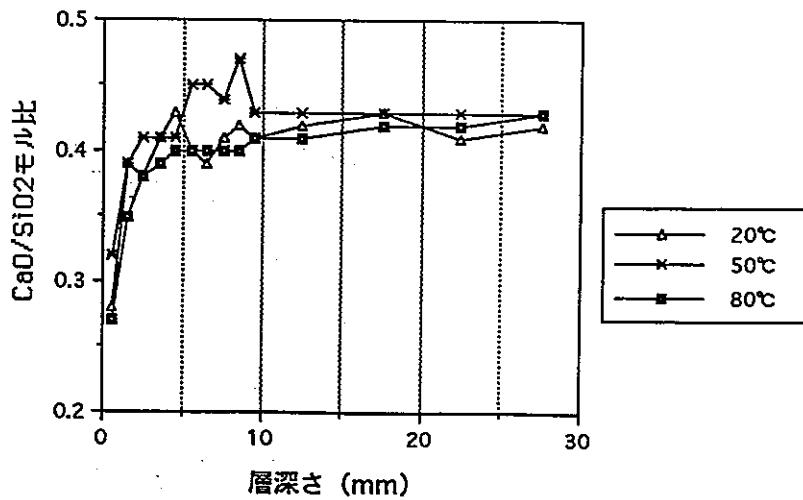


図3.2-27 純水浸漬溶液のEPMA面分析結果

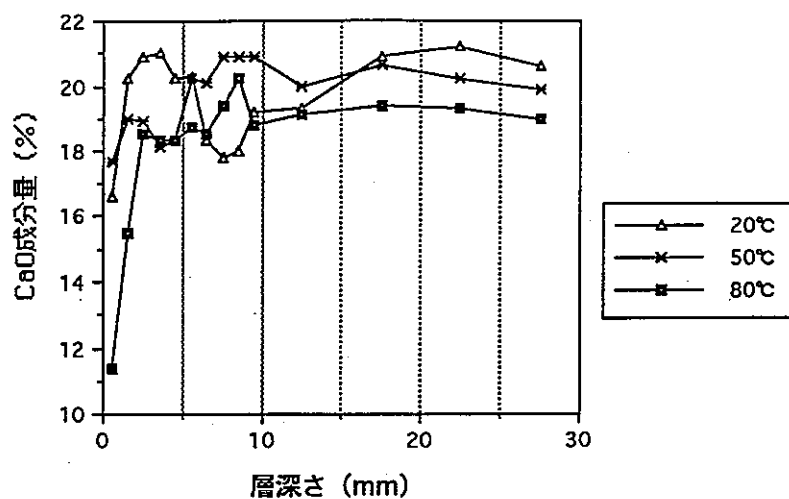


図3.2-28 NaCl浸漬溶液のEPMA面分析結果

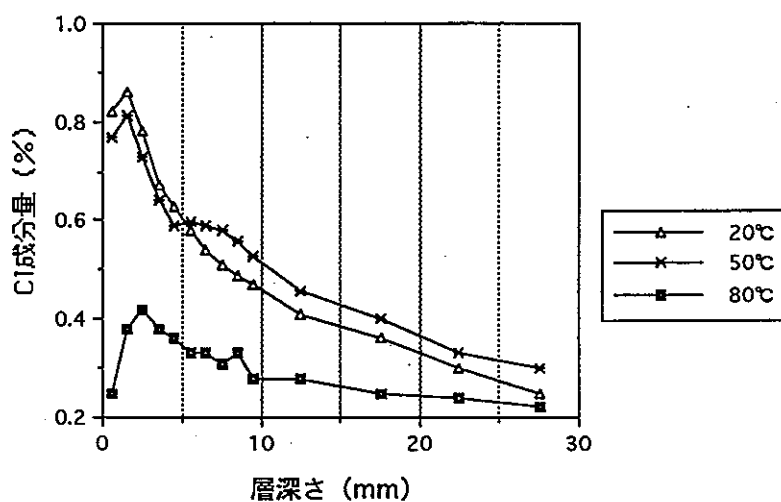


図3.2-29 NaCl浸漬溶液のEPMA面分析結果

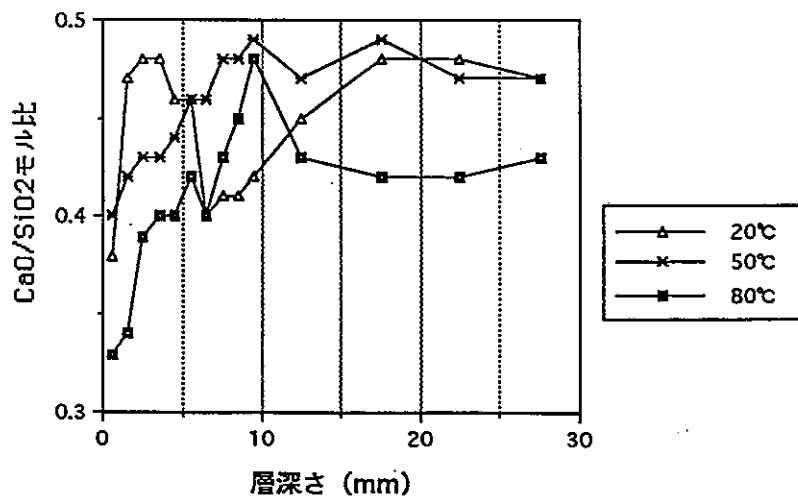


図3.2-30 NaCl浸漬溶液のEPMA面分析結果

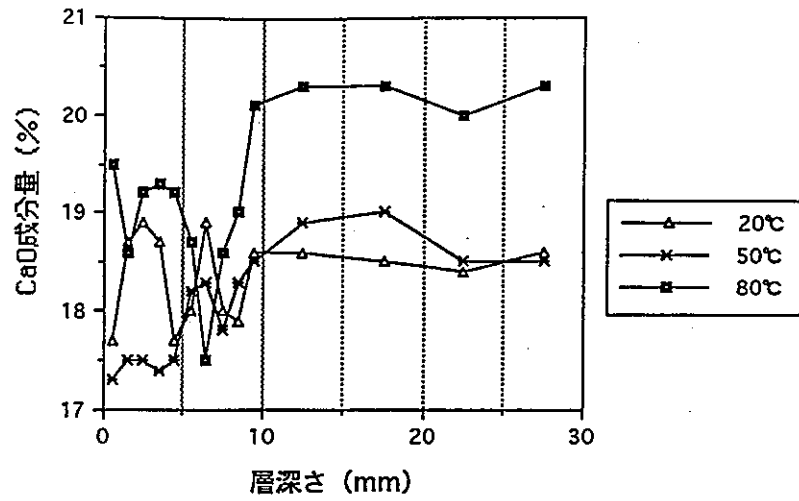


図3.2-31 NaHCO₃浸漬溶液のEPMA面分析結果

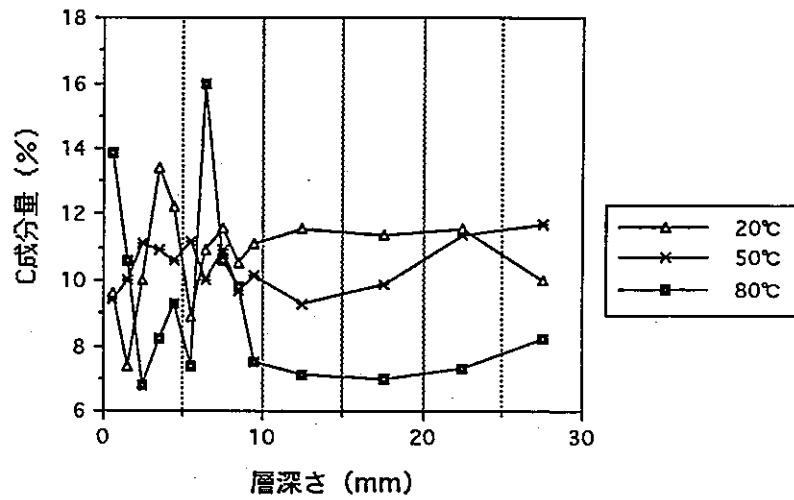


図3.2-32 NaHCO₃浸漬溶液のEPMA面分析結果

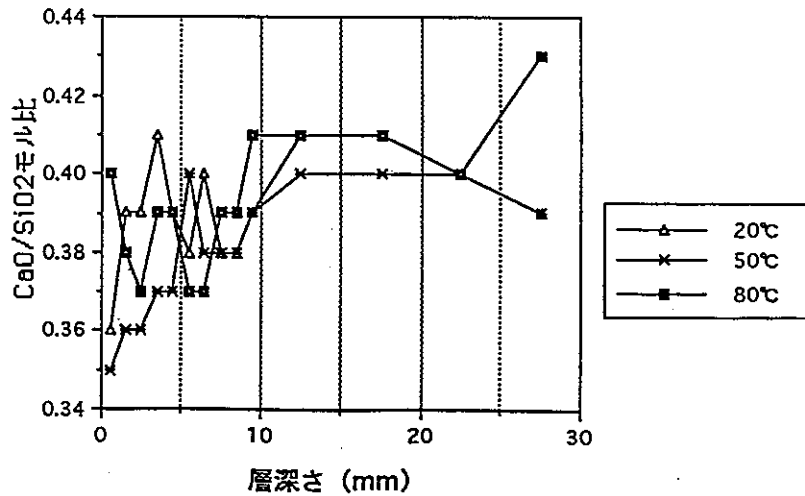


図3.2-33 NaHCO₃浸漬溶液のEPMA面分析結果

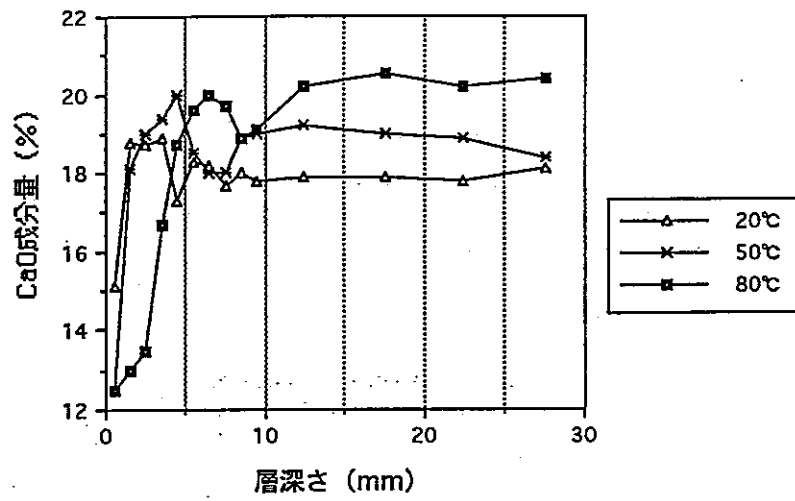


図3.2-34 Na_2SO_4 浸漬溶液のEPMA面分析結果

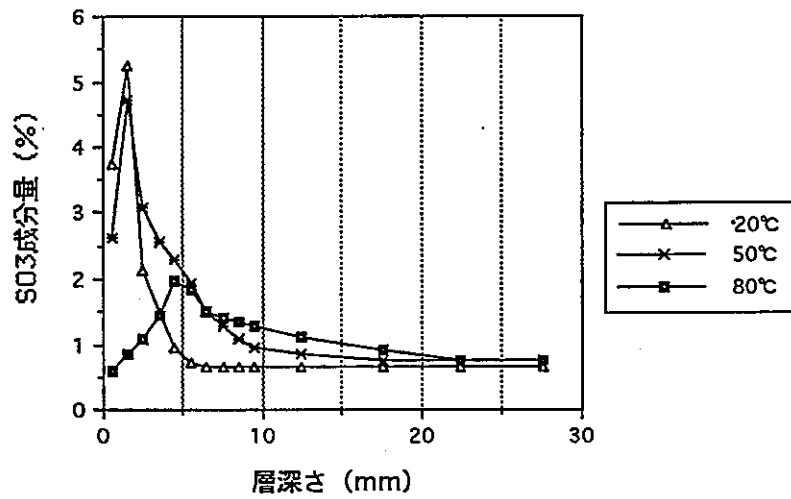


図3.2-35 Na_2SO_4 浸漬溶液のEPMA面分析結果

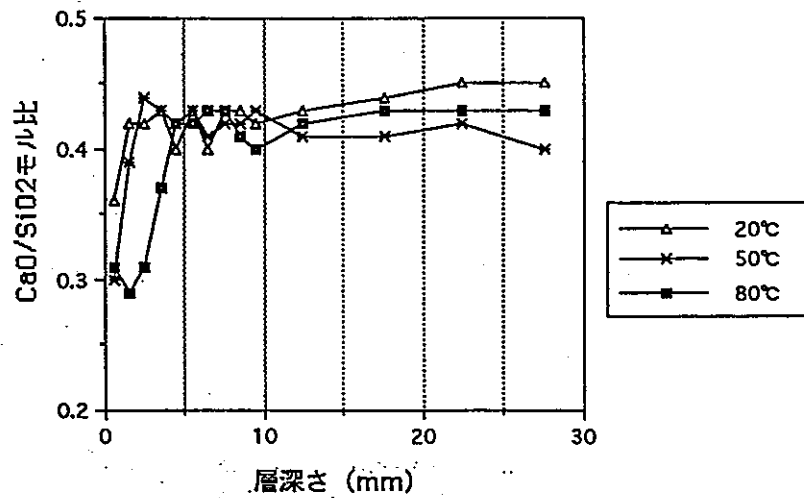


図3.2-36 Na_2SO_4 浸漬溶液のEPMA面分析結果

(2) 溶液の分析

モルタル円柱供試体浸漬12カ月間（液の交換4回；0～3, 3～6, 6～9, 9～12カ月）の浸漬液中の溶存イオン濃度平均値を表3.2-6に示す。また、浸漬期間9～12カ月の溶存イオン濃度及びpH値を表3.2-7、表3.2-8に示す。

分析結果から、NaHCO₃溶液を除く他のすべての浸漬液についてCaイオンが検出され、すなわち硬化体からのセメント水和物の溶出が少なからずあることが認められた。浸漬液により溶出量が異なるのは、前述の個別現象の基礎データ取得及び検討結果と同様に生成する加減塩の溶解度の違いに起因しているものと考えられる。

また、面分析結果においては、80℃の温度条件下の方が溶出が顕著であったのに対して、本結果では、その傾向は50℃において最も顕著である。この理由として考えられることは、分析は常温下で行っているために、常温との温度差の大きいものほど降温時に溶液中に取り込まれる量の多いCO₂ガスにより、Caイオンの一部が炭酸化析出していることで溶存イオン濃度に影響を及ぼしているものと思われる。

Cl、SO₄の陰イオンについては、いずれも80℃の温度条件下の方が多くことから、浸透性は低下している様子で、このことは前述の面分析結果と符合している。

しかし、Naイオンについてはいずれの浸漬液についても80℃の温度条件下の方が多くなっており、前述の面分析結果に反する結果となっている。

表3.2-6 浸漬液中の溶存イオン濃度平均値

浸漬液	温度	Ca (ppm)	Na (ppm)	Cl (ppm)	HCO ₃ (ppm)	SO ₄ (ppm)	イオンの移動がない場合 の理論値 (ppm)
NaCl	20℃	98	13000	20200	—	—	Na ; 13200
	50℃	120	12700	20200	—	—	Cl ; 20400
	80℃	106	13700	20900	—	—	
NaHCO ₃	20℃	0	2400	—	6000	—	Na ; 2800
	50℃	0	2400	—	5900	—	HCO ₃ ; 6000
	80℃	0	2500	—	5700	—	
Na ₂ SO ₄	20℃	61	2300	—	—	4800	Na ; 2400
	50℃	106	2300	—	—	4700	SO ₄ ; 5000
	80℃	84	2400	—	—	4900	
純水	20℃	42	—	—	—	—	
	50℃	96	—	—	—	—	
	80℃	46	—	—	—	—	

表3.2-7 浸漬期間9～12カ月間の溶存イオン濃度及びpH

浸漬液中の イオン濃度	温度	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	Cl (ppm)	SO ₄ (ppm)	HCl 規定		
									HCO ₃ (ppm)	CO ₃ (ppm)	OH (ppm)
NaCl	20℃	7	2	0	88	12800	19800	82	0	48	126
	50℃	10	2	0	94	12800	20000	64	0	51	150
	80℃	15	1	0	131	13400	21200	43	0	102	2
NaHCO ₃	20℃	1	trace	0	1	2200	-	6	4456	829	0
	50℃	1	trace	0	trace	2200	-	29	3406	1370	0
	80℃	6	trace	0	0	2300	-	31	3415	1454	0
Na ₂ SO ₄	20℃	8	1	0	58	2400	-	5000	0	84	78
	50℃	12	4	0	98	2400	-	4900	0	108	111
	80℃	17	1	0	95	2500	-	5200	70	81	0
純水	20℃	4	1	0	32	5	-	14	0	78	6
	50℃	4	1	0	100	15	-	14	0	15	104
	80℃	12	1	0	63	12	-	27	0	-18	31

表3.2-8 浸漬期間9～12カ月間の溶存イオン濃度及びpH(0.45μmろ過後)

浸漬液中の イオン濃度 (0.45μmろ過)	温度	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	Cl (ppm)	SO ₄ (ppm)	HCl 規定			pH
									HCO ₃ (ppm)	CO ₃ (ppm)	OH (ppm)	
NaCl	20℃	5	2	0	76	12800	19500	33	0	54	101	11.7
	50℃	9	2	0	83	13400	19700	37	0	167	101	11.7
	80℃	12	trace	0	115	13800	20900	37	0	119	0	9.9
NaHCO ₃	20℃	0	trace	0	1	2300	-	21	3997	1054	0	9.4
	50℃	0	trace	0	0	2300	-	17	3185	1447	0	9.4
	80℃	6	trace	0	0	2500	-	12	3222	1626	0	9.5
Na ₂ SO ₄	20℃	6	2	0	42	2500	-	4900	0	42	79	11.6
	50℃	10	3	0	70	2500	-	4900	0	77	93	11.8
	80℃	13	4	0	84	2500	-	5500	145	-66	0	9.3
純水	20℃	3	2	0	23	-	-	54	0	-36	14	11.2
	50℃	4	2	0	85	-	-	4	0	36	68	11.8
	80℃	12	4	0	53	-	-	4	79	48	0	10.0

3.3 モデル開発に必要な研究の抽出

コンクリート工学ではダムや高速道路の構造物に対して供用期間中にコンクリートそのもの、あるいは鉄筋、鉄骨の複合系において変質が生じるような事象についての研究が多い。従って、劣化を計画する期間も設計寿命の100年以下であり、放射性廃棄物処分で評価しなければならない1000年、10000年に比べ短い期間である。

コンクリートの劣化のパターンを次の3つに分類すると、研究の中心は③を防止することに注がれているように思える。

- ①コンクリートからのカルシウム溶出に伴うポーラス化。
- ②外部から侵入したイオンによりコンクリートのC-S-Hが溶解性のものに変化し、ポーラス化する。
- ③外部から侵入したイオンにより膨張性の生成物がコンクリート内で生成することによりひびわれを引き起こし、表面から剝離する。

セメント材料から膨張に伴う劣化を考える際に、最初に検討するのが硫酸イオンによるエトリンガイトの生成である。この現象は相当以前から研究されており、硫酸イオンによるエトリンガイト生成を極力少なくする耐硫酸ポルトランドセメントが開発されている。

このように、硫酸イオンについてはエトリンガイトの生成をおさえたセメントで対応することとし、それを用いた場合、劣化の進行度が土木、建築構造物の設計寿命の上から問題のないことを確認している。

放射性廃棄物処分場の性能評価期間ではどのように変化するかについては、コンクリート工学における研究からは直接外挿できない。硫酸イオンの侵入により、エトリンガイトが生成し、コンクリートの剝離が進み、変質していく過程を解析的に研究した報告はない。これには、エトリンガイトの生成という化学現象と膨張剝離という、物理現象を同時にとらえたモデルが必要となるが、これに関する報告は見当たらなかった。

③の劣化のなかで塩素イオンの侵入による鉄筋の腐食に伴う膨張ひびわれに関しての対策が多く研究されている。塩素イオンの侵入を拡散現象としてとらえ、拡散方程式により鉄筋までの到達時間を求めようとするものである。様々な条件での暴露試験を実施して拡散係数を算出している。硬化コンクリート内の塩素イオンの拡散はおおよそ $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ の範囲にあるとする調査結果が多い。

[参考文献]

3章

- 1)小野 吉雄：コンクリートの耐久性に関する文献（その1）（化学抵抗性），
セメント・コンクリートNo. 308, 1972