

コンクリートの長期変質挙動に関する 調査研究(Ⅲ)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1991年3月



清水建設株式会社
鹿島建設株式会社
株式会社 大林組
大成建設株式会社

コンクリートの長期変質挙動に関する 調査研究(III)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1991年3月

清水建設株式会社

鹿島建設株式会社

株式会社 大林組

大成建設株式会社

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、この試料の供覧、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

コンクリートの長期変質挙動に関する調査研究（Ⅲ）*

中西正俊** 万木正弘***
斎藤裕司****藤原 靖****

要 旨

コンクリートは放射線廃棄物の処理において、固化体、緩衝材、グラウト材、シール材及びプラグ材などとしての利用が検討されている。

本研究は、自然条件下で長期間にわたって変質の進行したコンクリートの変質挙動に関する文献調査を行い、コンクリート構造物から変質したコンクリート試料を採取して、その試料の変質状態の調査研究を行ってきた。

本年度は、さらにコンクリートの長期変質挙動に関するデータを蓄積することを目的として、コンクリート構造物から採取した試料についてその変質状況について試験検討を行った。

試料採取を行ったコンクリート構造物は、昭和13年に建設（52年経過）された東京都心のビル及び昭和4年に建設（61年経過）された横浜新港の埠頭である。

得られた試料について、その変質に関する各種の試験を行うと同時に、長期の変質挙動の予測手法に関する文献調査を行い、以下が明らかになった。

（1）コンクリートの変質過程について

試験したコンクリートは、それ程変質していないようである。

これは、ビルのコンクリートコアは地下3階外壁から、埠頭のコンクリートブロックは海平面下から採取され、両試料とも比較的に安定した環境にあったためであると考えられた。

（2）変質挙動の予測手法に関する文献について

コンクリートの長期の変質挙動の予測手法や実際の変質程度を検討した結果と比較検討が可能な研究は少なかった。

*本報告は、清水建設株式会社、鹿島建設株式会社、株式会社大林組、大成建設株式会社が動力炉・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：020D0121

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 佐々木憲明

** 清水建設株式会社技術研究所 *** 鹿島建設株式会社技術研究所

****株式会社大林組技術研究所 *****大成建設株式会社技術研究所

LIMITTED DISTRIBUTION
PNC ZJ1449 91-005
MARCH, 1991

SUTDY OF LONG-TERM ALTERATION BEHAVIOR OF CONCRETE (3) *
M.NAKANISHI **, M.YURUGI ***, Y.SAITOH ****, AND Y.FUJIWARA *****

ABSTRACT

For disposal of radioactive wastes, concrete is examined to be applied as seal materials etc.

These studies have been started with the aim to study about long-term behavior of concrete under natural condition. Since 1987, we investigated the literature of long-term behavior of concrete and examined the degree of alteration with some concrete samples collected from structure.

This year, based on previous research, further investigations are conduted to examine the alteration status of concrete sample collected from another structures.

The concrete structures were the building at central location in Tokyo metropolis constructed in 1938 (in service for 52 years) and wharf in Yokohama new port constructed in 1929 (in service for 61 years).

The results are as follows :

(1) The alteration degree of concrete sample

The examined concrete samples were considered to be likely not so altered because sample from building was collected at outer wall of basement 3rd floor and from wharf was collected under sea level, therefore both samples have been cured in relatively stable environmental conditions.

(2) The literature related to evalution method of concrete alteration

A few litarature related to alteration of cement hydrates is able to compared to results from investigation of alteration of concerte sample collected from structure.

*Work performed by Shimizu Corporation, Kajima Corporation, Ohbayashi Corporation and Taisei Corporation under contract with Power Reacter and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison : Geological Isolation Technology Section,
Noriaki Sasaki

** Shimizu Corporation, Institute of Technology

*** Kajima Institute of Construction Technology

**** Ohbayashi Corporation, Technical Institute

***** Taisei Corporation, Technical Rescach Ceter

コンクリートの長期変質挙動に関する調査研究（Ⅲ） 担当者一覧

実施責任者	清水建設（株） 飯田 康弘	鹿島建設（株） 岩城 良	（株）大林組 村井 喜一	大成建設（株） 北村 黎夫
実施担当者	石井 卓	万木 正弘	斎藤 裕司	藤原 靖
研究業務担当者	中西 正俊	古市 光昭	三上 哲司	大脇 英司
	堀江 芳弘		入矢桂史郎	
	桜井 英行			

目 次

ページ

1. はじめに.....	1
2. コンクリート試料の採取.....	1
2. 1 試料採取構造物の選定.....	1
2. 2 試料採取コンクリート構造物の環境条件.....	4
2. 2. 1 Dビル.....	4
2. 2. 2 横浜新港埠頭.....	5
2. 3 試料採取状況.....	9
2. 3. 1 Dビル.....	9
2. 3. 2 横浜新港埠頭.....	19
2. 3. 3 採取したコア及びブロックの状態.....	23
(1) Dビル.....	23
(2) 横浜新港埠頭.....	27
3. 試験方法及び試料調整.....	33
3. 1 土壌及び地下水、海水の試験.....	33
3. 1. 1 土壌の試験.....	33
3. 1. 2 地下水及び海水の水質分析.....	33
3. 2 構造物内部のコンクリートの試験.....	34
3. 2. 1 モルタル部分と粗骨材部分の構成比.....	34
3. 2. 2 コンクリートの含水比.....	34
3. 2. 3 コンクリートの物性試験.....	34
3. 3 構造物表面のコンクリートの試験.....	47
3. 3. 1 試料調整.....	47
3. 3. 2 試験項目及びその試験方法.....	55
(1) 化学分析.....	55
(2) 鉱物分析.....	55
(3) 硬化組体織の観察 (SEM)	56
(4) 元素分析 (X線マイクロアナライザー: EPMA)	56
(5) 空隙量及び細孔分布測定.....	56

(6) 中性化試験.....	56
(7) モルタル浸漬液のpH測定.....	57
4. 試験結果と考察.....	58
4. 1 土壤及び地下水、海水の試験結果.....	58
4. 1. 1 土壤.....	58
4. 1. 2 地下水及び海水.....	58
4. 2 構造物内部のコンクリートの試験.....	65
4. 2. 1 モルタル部分と粗骨材の構成比.....	65
4. 2. 2 コンクリートの含水量.....	65
4. 2. 3 コンクリートの物性試験.....	69
4. 3 構造物表面部の試験.....	74
4. 3. 1 CaO/insol.比.....	74
4. 3. 2 水和生成物の変質.....	75
4. 3. 3 硬化体の組織の観察及び元素分析の結果.....	83
4. 3. 4 空隙量及び細孔量の測定結果.....	93
4. 3. 5 中性化試験.....	101
4. 3. 6 試料浸漬液の水素イオン濃度.....	103
4. 3. 7 構造物表面のコンクリート試験のまとめ.....	105
5. 長期変質挙動予測手法の調査検討	106
5. 1 長期変質挙動予測手法に関する文献調査	106
5. 2 過去3年間の取得データに基づく検討	113
6. まとめと今後の検討課題.....	118

図 目 次

	ページ
図 2. 2-1 本牧測定所の地点及び月別平均海水温度	8
図 2. 3-1 Dビルの土質柱状図と建物断面の概念図	10
図 2. 3-2 Dビルの試料採取位置平面図 (B 3 F)	11
図 2. 3-3 Dビルの試料採取位置平面図 (B 4 F)	12
図 2. 3-4 横浜新港埠頭の試料採取地点	21
図 2. 3-5 横浜新港埠頭の試料採取位置概念図	22
図 3. 2-1 Dビル試験用供試体の切出し位置の概念図	35
図 3. 3-1 Dビル供試体切断状況	49
図 3. 3-2 横浜新港埠頭供試体切断状況	51
図 3. 3-3 各種試験項目ごとの試料調整のフローシート	54
図 4. 2-1 Dビル供試体の応力ひずみ曲線	70
図 4. 2-2 横浜新港埠頭供試体の応力ひずみ曲線	71
図 4. 3-1 水和生成物の分布	80
図 4. 3-2 細孔直径累加曲線	94
図 4. 3-3 D-1試料の細孔径分布図	95
図 4. 3-4 D-2試料の細孔径分布図	95
図 4. 3-5 D-3試料の細孔径分布図	96
図 4. 3-6 Y-1試料の細孔径分布図	96
図 4. 3-7 Y-2試料の細孔径分布図	97
図 4. 3-8 Y-3試料の細孔径分布図	97
図 4. 3-9 Y-4試料の細孔径分布図	98
図 4. 3-10 Y-5試料の細孔径分布図	98
図 4. 3-11 Y-6試料の細孔径分布図	99
図 4. 3-12 Y-7試料の細孔径分布図	99
図 4. 3-13 浸漬液の水素イオン濃度	104
図 5. 1-1 C-S-H中のCaO/SiO ₂ モル比と総空隙量との関係	116
図 5. 1-2 C-S-H中のCaO/SiO ₂ モル比と総細孔量との関係	116
図 5. 1-3 C-S-H中のCaO/SiO ₂ モル比とCaO/insol.比との関係	117

表 目 次

	ページ
表2. 1-1 試料採取候補地点一覧	2
表2. 2-1 東京の過去30年間の気象条件	4
表2. 2-2 横浜の過去30年間の気象及び横浜港内海水温度	7
表3. 3-1 構造物表面のコンクリート試験に用いたスライス試料の一覧	53
表3. 3-2 粉末X線回折の測定条件	55
表3. 3-3 热分析測定装置の測定条件	56
表4. 1-1 接触土壤の試験結果	59
表4. 1-2 接触土壤の試験結果	60
表4. 1-3 接触土壤の試験結果	61
表4. 1-4 接触土壤の試験結果	62
表4. 1-5 接触土壤の試験結果	63
表4. 1-6 地下水及び海水の分析結果	64
表4. 2-1 圧縮強度試験結果	69
表4. 2-2 Dビルから採取した供試体の透水試験結果	72
表4. 2-3 横浜新港埠頭から採取した供試体の透水試験結果	73
表4. 3-1 CaO/insol.比測定結果	74
表4. 3-2 Dビルから採取した試料の重液分離 及び熱分析、化学分析の結果	76
表4. 3-3 横浜新港埠頭から採取した試料の重液分離 及び熱解析、化学分析の結果	77
表4. 3-4 重液分離した試料の粉末X線回折方法による同定結果	78
表4. 3-5 水和生成物の測定結果	79
表4. 3-6 棒状生成物のEPMA	87
表4. 3-7 棒状生成物のEPMA	89
表4. 3-8 各試料の総空隙量と総細孔量	93
表4. 3-9 浸漬液の水素イオン濃度	103
表5. 1-1 主要試験結果の各年度との比較	114
表5. 1-2 主要試験結果の各年度との比較	115
表5. 1-3 主要試験結果の各年度との比較	115

写 真 目 次

ページ

写真2. 2-1 解体後の横浜新港埠頭跡.....	5
写真2. 3-1 コアサンプリング状況.....	13
写真2. 3-2 B 3 F コアサンプリング位置.....	13
写真2. 3-3 B 3 F コアサンプリング位置.....	15
写真2. 3-4 B 4 F コアサンプリング位置.....	15
写真2. 3-5 B 4 F コアサンプリング位置.....	17
写真2. 3-6 湧水量測定状況.....	17
写真2. 3-7 試料採取状況.....	19
写真2. 3-8 コア側面状態.....	23
写真2. 3-9 土壌との直接接觸面 (B 3 F - 2)	25
写真2. 3-10 土壌試料.....	25
写真2. 3-11 地下水試料.....	27
写真2. 3-12 ブロックの状態 (A-1, A-2)	29
写真2. 3-13 ブロックの状態 (A-3, A-4, A-5)	29
写真2. 3-14 ブロックの状態 (B-1, C-1, C-2)	31
写真2. 3-15 海水試料.....	31
写真3. 2-1 Dビル圧縮強度試験用供試体.....	37
写真3. 2-2 横浜新港埠頭圧縮強度試験用供試体.....	39
写真3. 2-3 圧縮強度及び静弾性係数試験状況.....	39
写真3. 2-4 Dビル透水試験用供試体.....	43
写真3. 2-5 横浜新港埠頭透水試験用供試体 (C-1)	43
写真3. 2-6 横浜新港埠頭透水試験用供試体 (C-2)	45
写真3. 2-7 透水試験状況.....	45
写真3. 3-1 Dビル供試体切断状況.....	49
写真3. 3-2 横浜新港埠頭供試体切断状況.....	51
写真4. 2-1 Dビル供試体の断面状態	67
写真4. 2-2 横浜新港埠頭供試体の断面状態	67
写真4. 3-1 D-1試料のSEM像.....	83

写真4. 3-2 D-2試料のSEM像.....	83
写真4. 3-3 D-3試料のSEM像.....	85
写真4. 3-4 Y-1試料のSEM像.....	85
写真4. 3-5 Y-2試料のSEM像.....	87
写真4. 3-6 Y-3試料のSEM像.....	87
写真4. 3-7 Y-4試料のSEM像.....	89
写真4. 3-8 Y-5試料のSEM像.....	89
写真4. 3-9 Y-6試料のSEM像.....	91
写真4. 3-10 Y-7試料のSEM像.....	91
写真4. 3-11 横浜新港埠頭試料のフェノールフタレイン溶液を 噴霧した時の着色状態.....	101

1. はじめに

コンクリート（本調査研究では、すべてのセメント硬化体を代表するものとして、以下の名称を使用する）は放射性廃棄物の処分において、固化体、緩衝材、シール材及びブレグ材などとしての利用が検討されている。

本研究は、自然条件下で長期にわたって変質の進行したコンクリートの変質条件や変質状態について調査し、長期の変質挙動のモデル化に資することを目的とするものである。

コンクリートの長期変質挙動に関する調査研究として、平成元年度までに、コンクリートの変質挙動に関する文献調査を行い、コンクリート構造物から変質したコンクリート試料を採取して、その試料の変質状態の調査研究を行ってきた。

平成2年度は、さらにコンクリートの長期変質挙動に関するデータを蓄積することを目標として、新たな研究対象のコンクリート構造物を選定し、変質状態及び環境条件に関するデータを取得することとした。

2. コンクリート試料の採取

2. 1 試料採取構造物の選定

表2.1-1に示す16箇所の試料採取候補地から、コンクリートの経過年数、環境条件、採取可能か否かなどを総合的に勘案して、No.1のDビルの地階及びNo.7の横浜新港10号、11号埠頭（以下、横浜新港埠頭と呼ぶ）を選定した。

Dビルは竣工後52年、横浜新港埠頭は61年を経過したコンクリート構造物である。

表2.1-1 試料採取候補地点一覧
Table 2.1-1 Selected Sampling Sites

No.	対象物	名称	所在地	竣工年度 (経年)	採水可能時期	土または空気に接している	接している水 (海水、真水)	水面(地下水位) と採水場所との 関係
1	ビル(建物) 地上7階 地下4階	Dビル	東京都千代田区	昭和13年 (経年52年)	平成2年10月頃	土、空	真水	下部で可
2	トンネル	営団、銀座線	東京都港区 (千代田区との境)	昭和12年 (経年53年)	平成2年8月 ~11月	土、空	真水	下部で可
3	トンネル (下水かバト)	宝町付近 拡幅工事	東京都中央区	昭和39年 (経年26年)	平成2年9月頃	土、空 (下水)	真水	上部で可
4	護岸		神奈川県川崎区	昭和38年 (経年27年)	平成3年3月 (干潮時)		海水	上部で可 下部で可?
5	護岸	横浜港桟橋	神奈川県横浜市	明治22年 (経年101年)	?		海水	
6	護岸	横浜港 山ノ内埠頭	神奈川県横浜市	昭和7年 (経年57年)	?		海水	
7	護岸	横浜新港 10号、11号 埠頭	神奈川県横浜市	昭和4年 (経年61年)	平成2年9月 ~10月		海水	
8	護岸	高島埠頭	神奈川県横浜市	大正時代? (未調査)			海水	

No.	対象物	名称	所在地	竣工年度 (経年)	採水可能時期	土に接している	接している水 (海水、真水)	水面(地下水位) と採水場所との 関係
9	護岸	高島埠頭対岸 のJR岸壁	神奈川県横浜市	?			海水	
10	ダム	黒部 第2発電所	関電, 小屋平ダム	昭和11年	平成2年 9月10日 ~11月20日可		真水	

2. 2 試料採取コンクリート構造物の環境条件

2. 2. 1 Dビル

都心にある地上7階、地下4階のビルである。後掲の図2.3-1の土質柱状図の土壤に接して潜函工法で施工された地下鉄筋コンクリート外壁である。後記の表4.1-6のようにほぼ真水と言える地下水と接していた。接触していた砂質土の土質性状については表4.1-5参照。

コンクリートの環境条件としては、二酸化炭素による炭酸化をほとんど受けず、常時適度な湿润状態が維持されていた良好な環境と言える。

東京の過去30年間の平均気象条件を表2.2-1に示す。また、試料採取時（平成2年10月17, 18日）の地下室内温度は17.9°C、湧出した地下水の温度は16.2°Cであった。

表2.2-1 東京の過去30年間の気象条件（1951～1980）

Table 2.2-1 Monthly Climate in Tokyo (1951~1980)

月	気温 (°C)			相対湿度 (%)	降水量 (mm)	日照時間 (h)	最多風向
	平均	日最高平均	日最低平均				
1	4.7	9.5	0.5	53	54	184	NNW
2	5.4	10.0	1.2	55	63	163	
3	8.4	13.0	4.2	58	102	179	
4	13.9	18.4	9.8	65	128	186	N
5	18.8	22.7	14.5	68	148	194	
6	21.5	25.3	18.4	75	181	134	
7	25.5	28.9	22.2	77	125	154	S
8	26.7	30.8	23.6	75	137	187	
9	22.9	26.7	19.9	75	193	127	
10	17.3	21.2	13.9	70	181	154	N
11	12.3	16.6	8.4	64	93	148	
12	7.4	12.1	3.3	57	56	173	
年	15.3	19.6	11.7	66	1,460	1,972	N

注) 国立天文台編，“理科年表”，No. 64, p. 199
-214 (1991) より引用

2. 2. 2 横浜新港埠頭

すでに解体されていたが写真2.2-1に示すケーソン基礎のコンクリートで海面下に61年間没していたことが確実なコンクリートである。



ケーソン背部が
見えている状態

写真2.2-1 解体後の横浜新港埠頭跡
Photo 2.2-1 Trace of Yokohama New Port's Wharf after Breaking to Pieces

2. 3 試料採取状況

2. 3. 1 Dビル

(1) 採取位置

図2.3-1の土質柱状図と建物断面の概念図及び、図2.3-2と図2.3-3に示した地下3階（以下、B3Fと呼ぶ）と地下4階（以下、B4Fと呼ぶ）の平面図位置の外壁から採取した。

(2) 採取方法

コンクリート試料は、内径Φ150mmのコアボーリング方法によって、各地階2本づつ計4本のコンクリートコアを採取した。

写真2.3-1～2.3-5に、コアサンプリング状況及びコアサンプリングの位置を示す。

土壤試料は、コアボーリングを行った位置で且つ長柄スコップで採取した。この時合わせて地下水を採取した。写真2.3-6は湧水量の測定状況である。

図2.2-1 に本牧測定所の地点と1986~1988年度の月平均海水温度を示す。

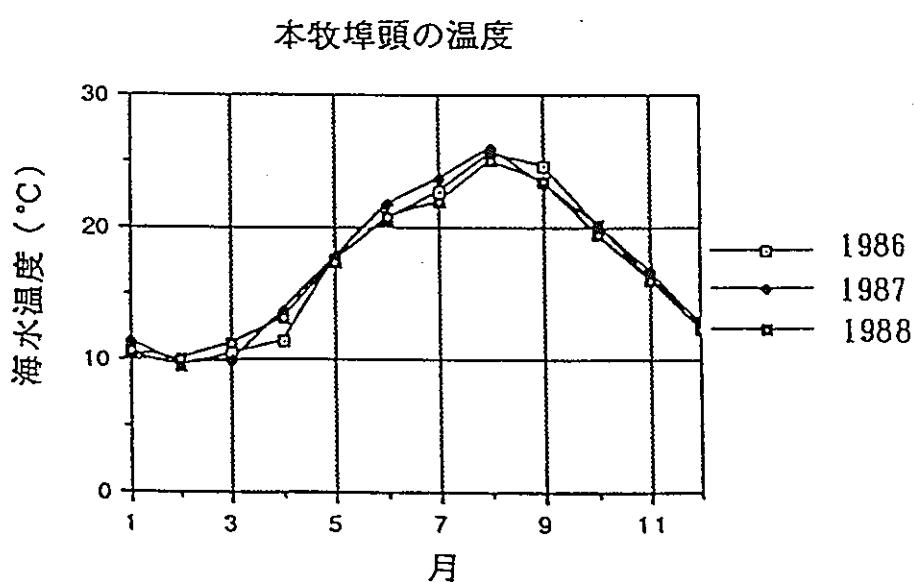
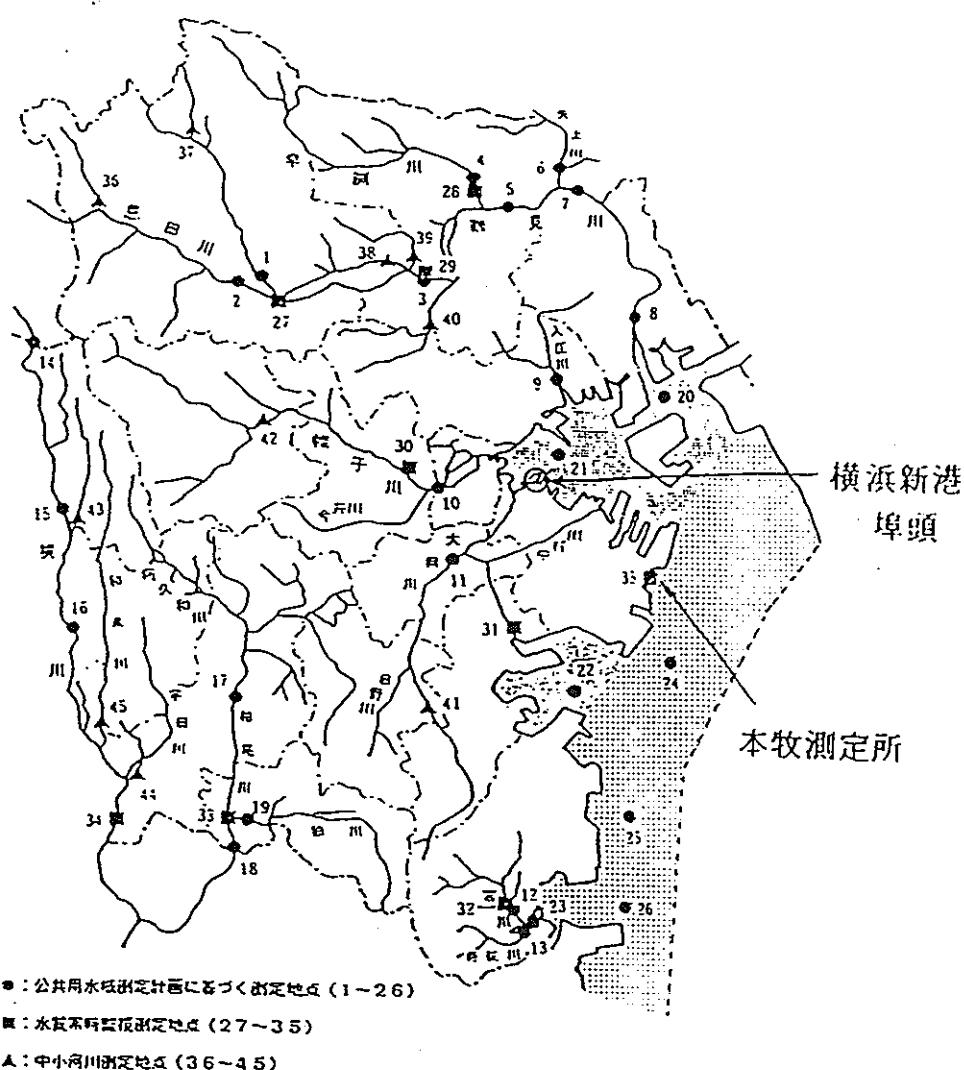


図2.2-1 本牧測定所の地点及び月別年平均海水温度
Fig 2.2-1 Location of Honmoku Wharf and Sea Water Temperature (1986~1988)

表2.2-2に過去30年間の横浜の平均気象条件を、また過去3年間の本牧測定所の月間年平均海水温度を抜粋・調査して記載した。

表2.2-2 横浜の過去30年間の気象条件及び横浜港内海水温度
Table 2.2-2 Monthly Atmospheric Temperature in these 30 years
and Temperature of Sea Water in Yokohama

月	気温(°C)			相対湿度(%)	降水量(mm)	日照時間(h)	最多風向	海水*温度(°C)
	平均	日最高平均	日最低平均					
1	4.9	9.7	0.6	57	61	182	NNW	10.8
2	5.3	9.9	1.2	60	72	159		9.7
3	8.2	12.8	4.1	63	119	176		10.5
4	13.6	18.0	9.6	71	143	167	N	12.7
5	17.9	22.3	14.1	74	163	197		17.5
6	21.0	24.8	18.0	81	216	140		21.0
7	24.6	28.3	21.8	83	141	172	S	22.8
8	26.2	30.3	23.3	80	132	206		25.5
9	22.6	26.3	19.6	80	199	139		23.8
10	17.6	20.8	13.7	76	187	138	N	19.9
11	12.7	16.4	8.3	69	104	148		16.3
12	8.0	12.2	3.2	62	59	175		12.6
年	15.1	19.3	11.5	71	1,596	2,000	N	16.5

注) 1 * : 1986-1988年の平均値

計測地点は本牧ふ頭の海水平面下1.5m〔干潮時〕

(3.0m〔満潮時〕)

2 国立天文台編，“理科年表”，No. 64，p. 199-214(1991)より引用

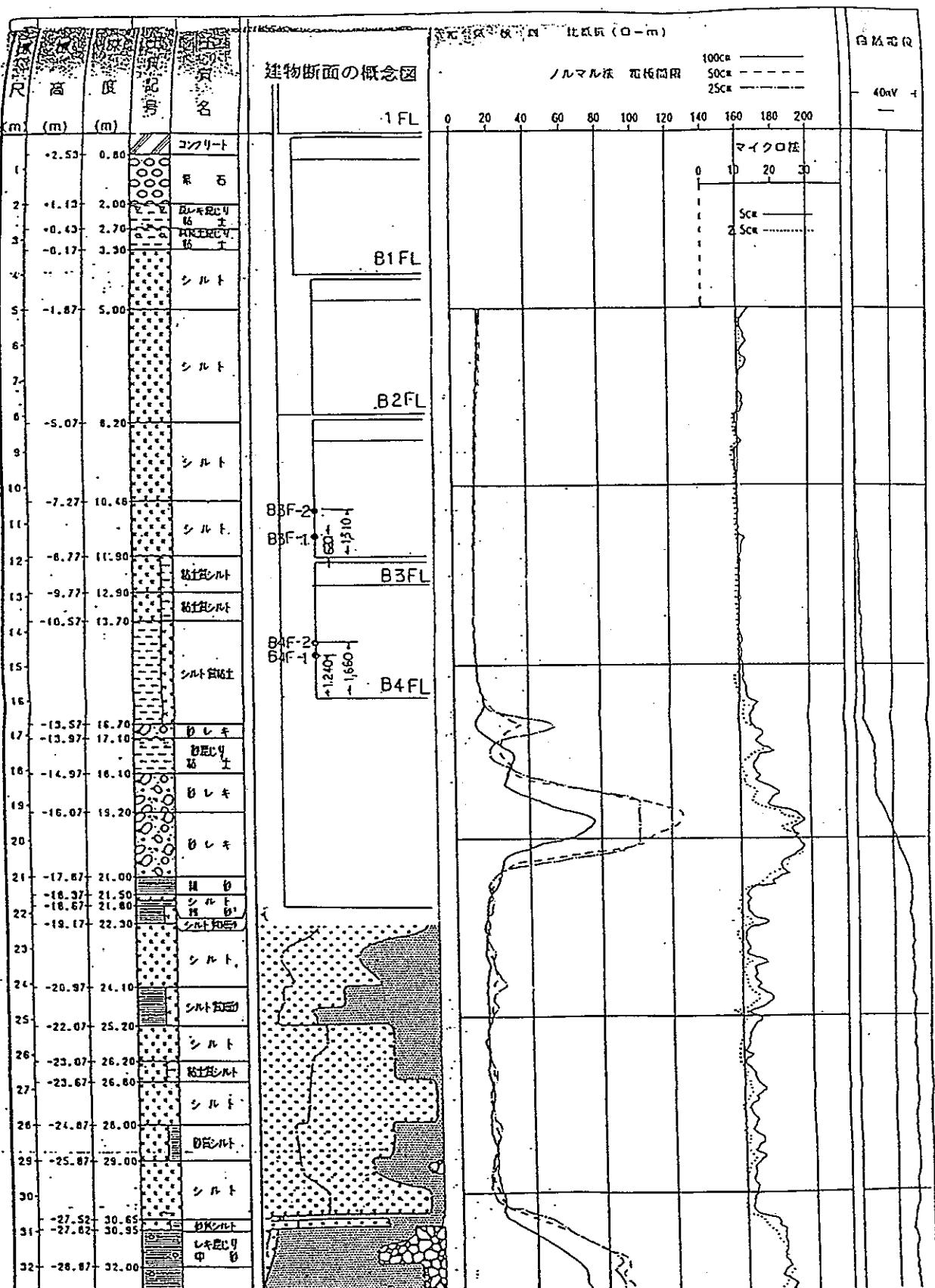


図2.3-1 Dビルの土質柱状図と建物断面の概念図
 Fig 2.3-1 Geologic Column of Site and Outline Cross Section of D Building

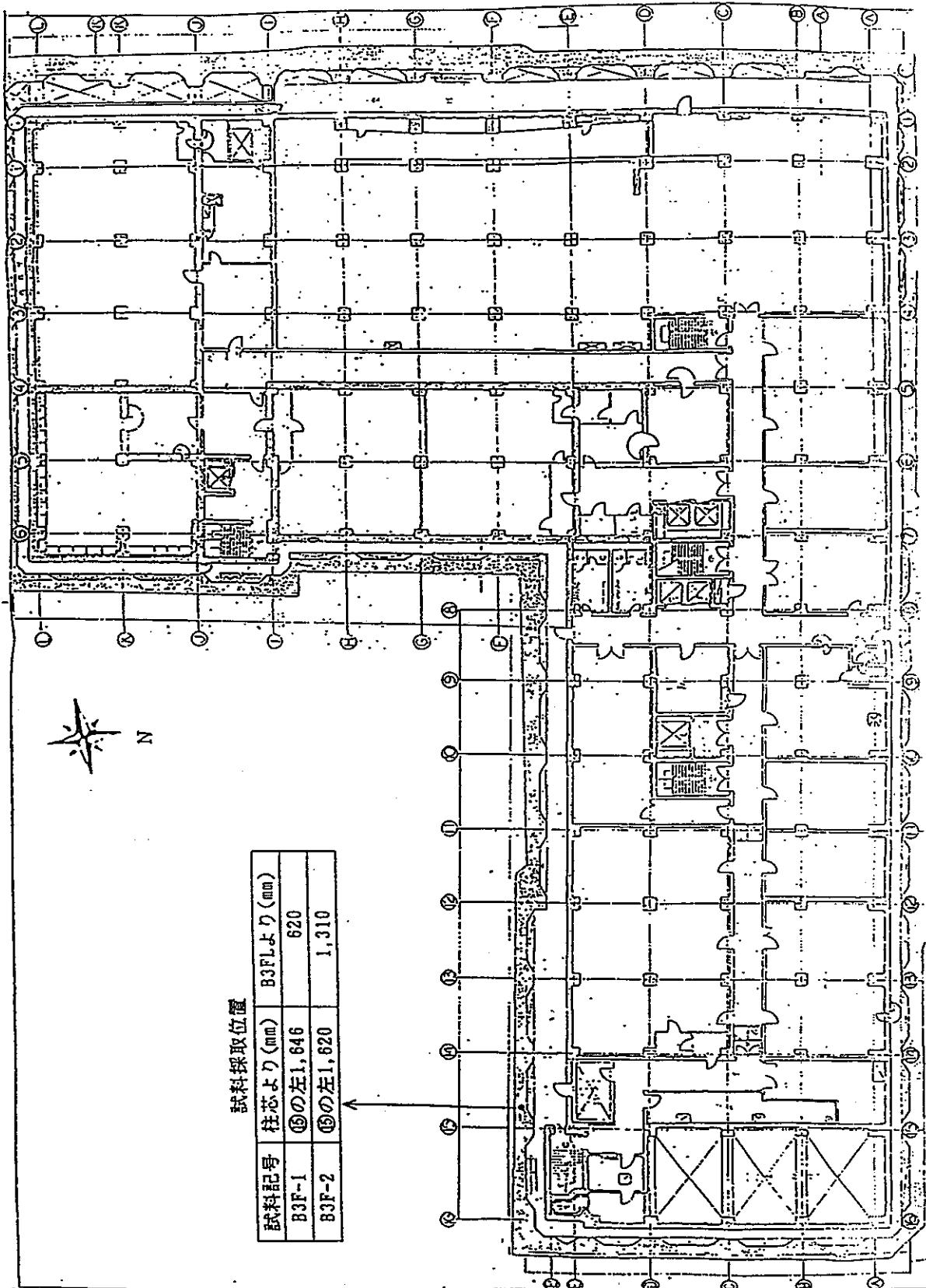


図2.3-2 Dビルの試料採取位置平面図（B3F）
Fig. 2.3-2 Sampling Points of Basement 3rd Floor in D Building

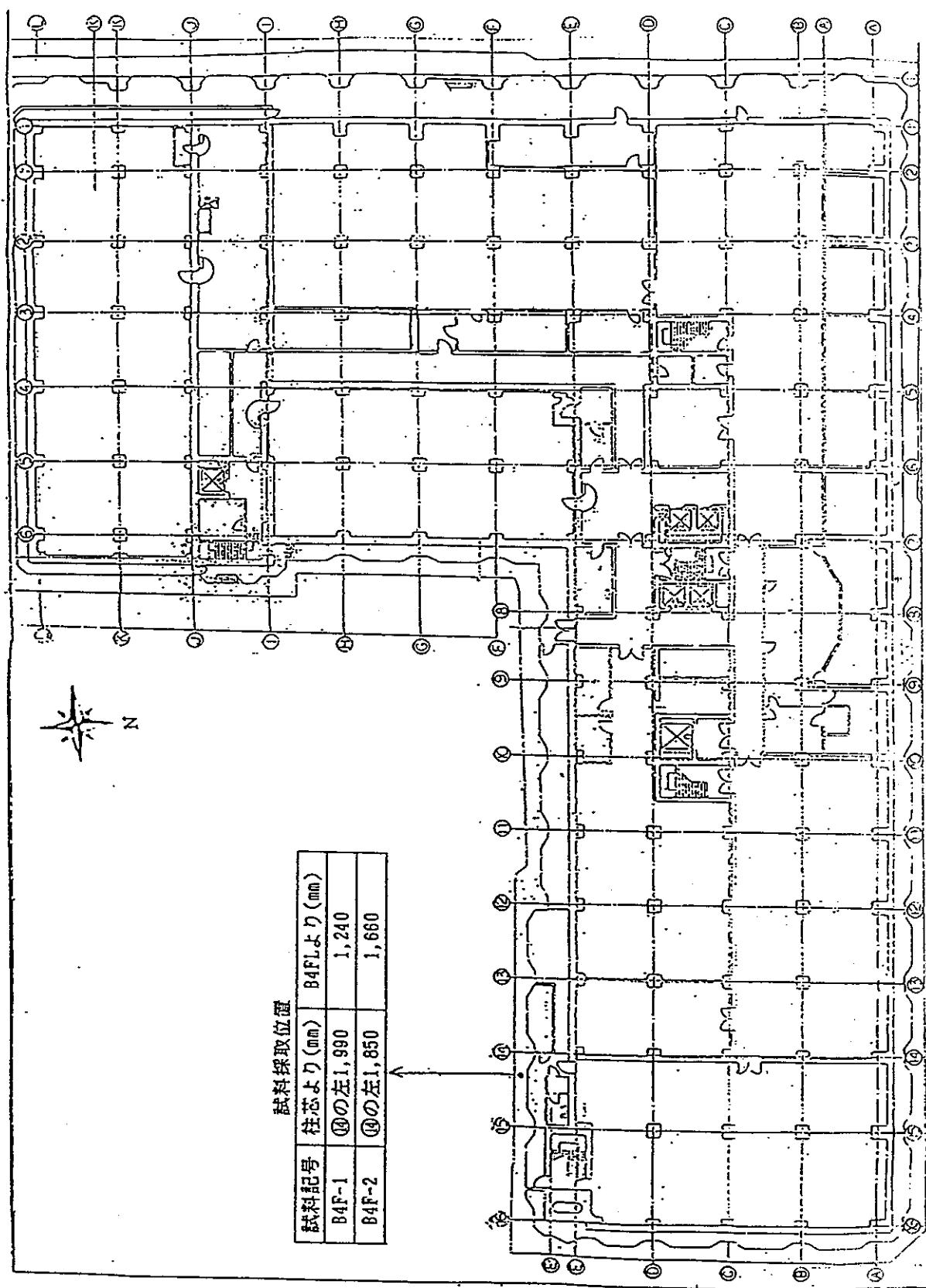


図2.3-3 Dビルの試料採取位置平面図 (B 4 F)
Fig 2.3-3 Sampling Points of Basement 4th Floor in D Building



写真2.3-1 コアサンプリング状況
Photo 2.3-1 Sampling of Core

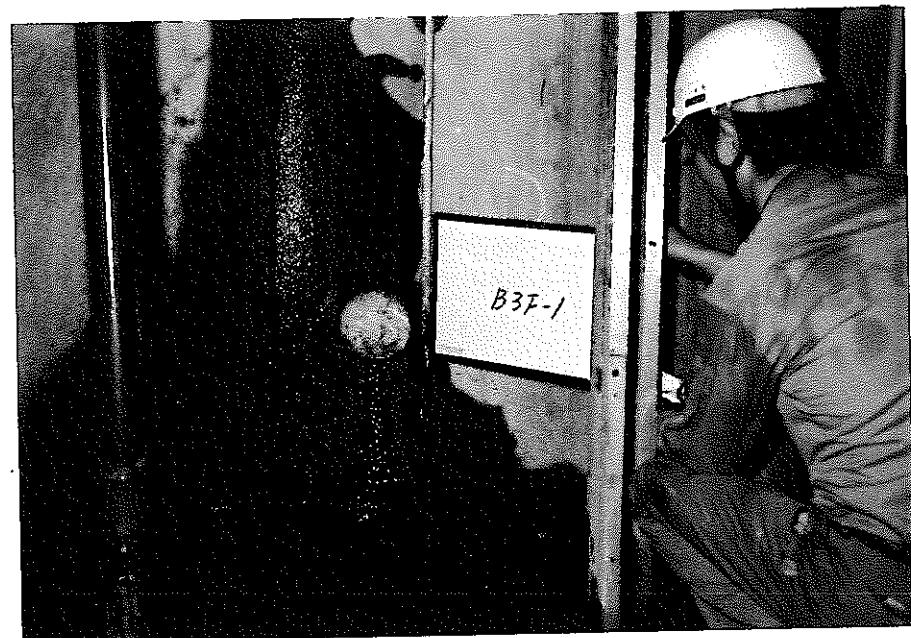


写真2.3-2 B3Fコアサンプリング位置
Photo 2.3-2 Sampling Point of Core at Basement 3rd Floor

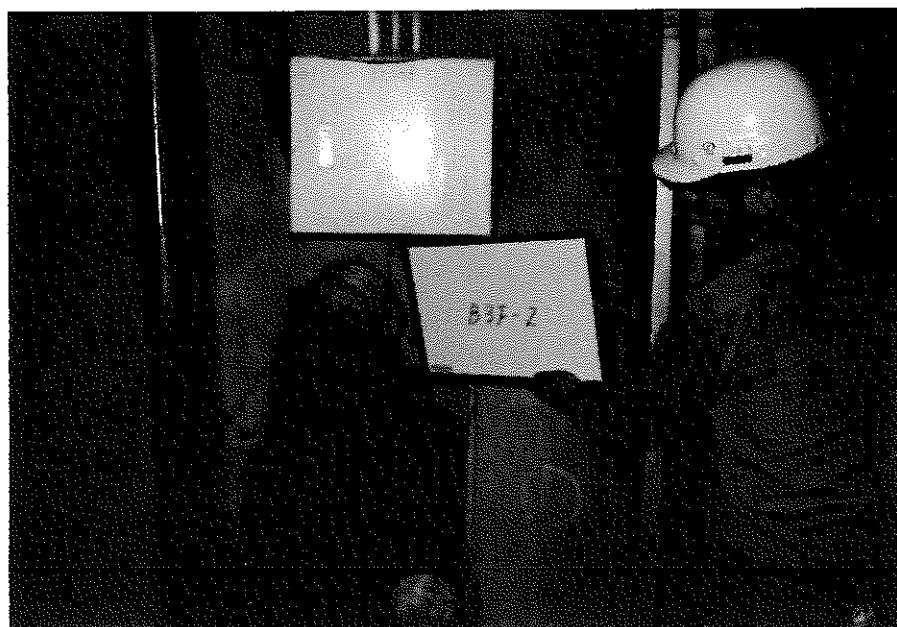


写真2.3-3 B 3 F コアサンプリング位置
Photo 2.3-3 Sampling Point of Core at Basement 3rd Floor

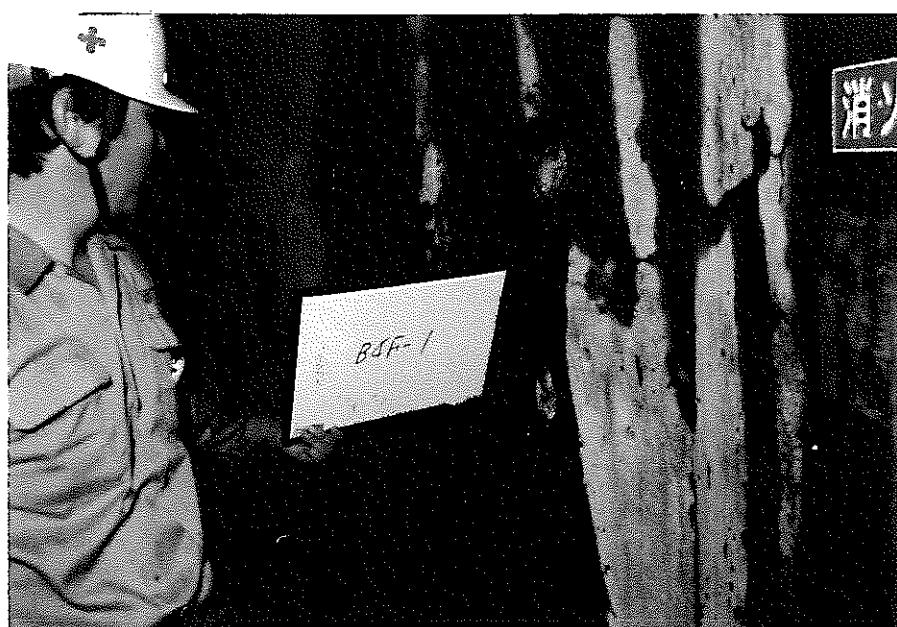


写真2.3-4 B 4 F コアサンプリング位置
Photo 2.3-4 Sampling Point of Core at Basement 4th Floor

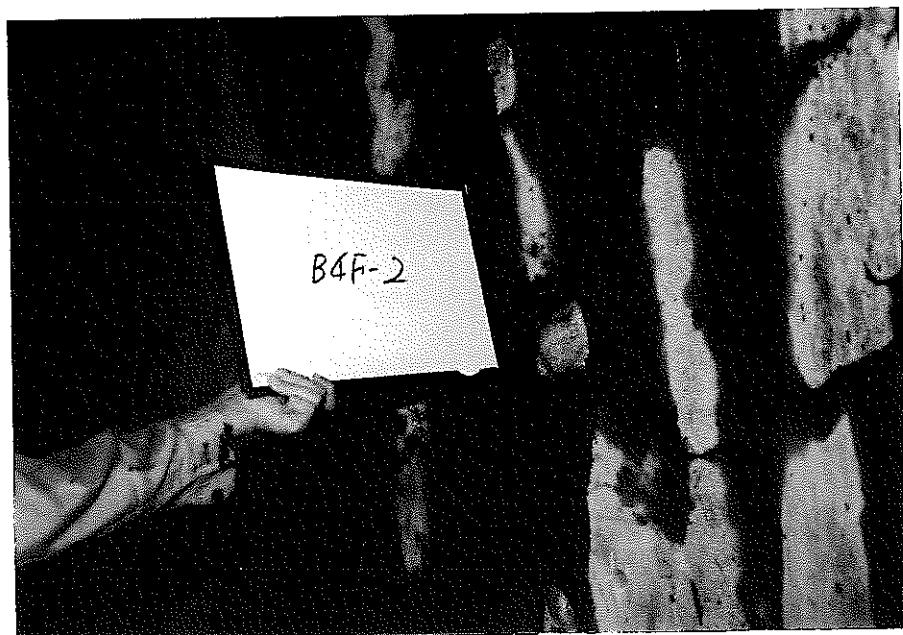


写真2.3-5 B 4 F サンプリング位置
Photo 2.3-5 Sampling Point of Core at Basement 4th Floor

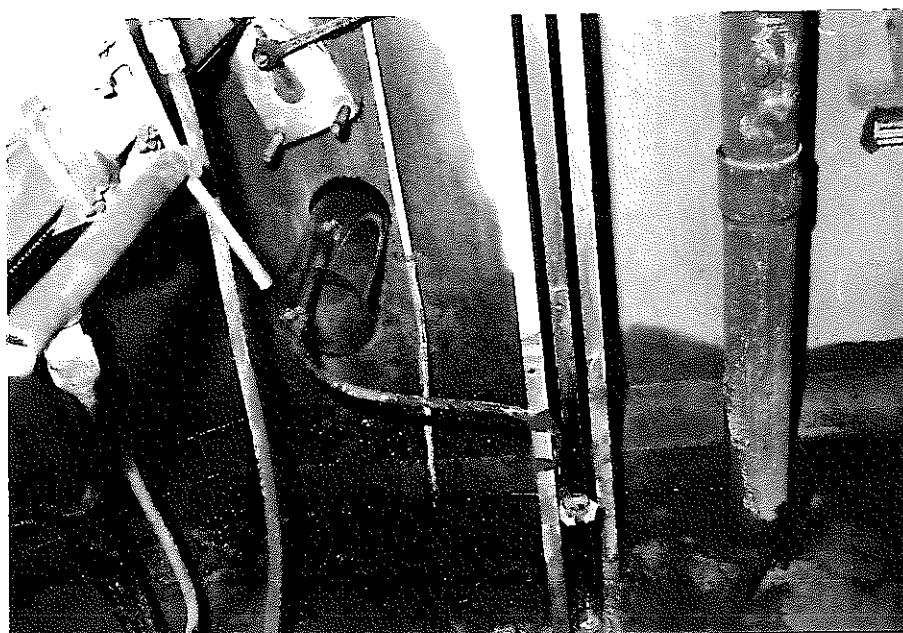


写真2.3-6 淌水量測定状況
Photo 2.3-6 Measurement of Spring Water Volume

2. 3. 2 横浜新港埠頭

すでに、ジャイアントブレーカーによって解体が終了していたケーソン部の確實に海水面下に没していたと判断される位置の20cm級の解体ブロック片を潜水夫が探索し、未解体岸壁から降したバックホウショベルのバケット内に移して陸上に揚げて採取した。

潮の満ち引き、飛沫及び波浪などの影響を直接に受けない冠水下の状態にあったので、海岸構造物としては比較的良好な環境にあったと云える。

写真2.3-7に試料採取状況を、図2.3-4と図2.3-5に試料採取地点と採取位置を示す。

試料採取位置附近で且つ海水を採取した。



写真2.3-7 試料採取状況
Photo 2.3-7 Sampling of Block from Sea Bottom

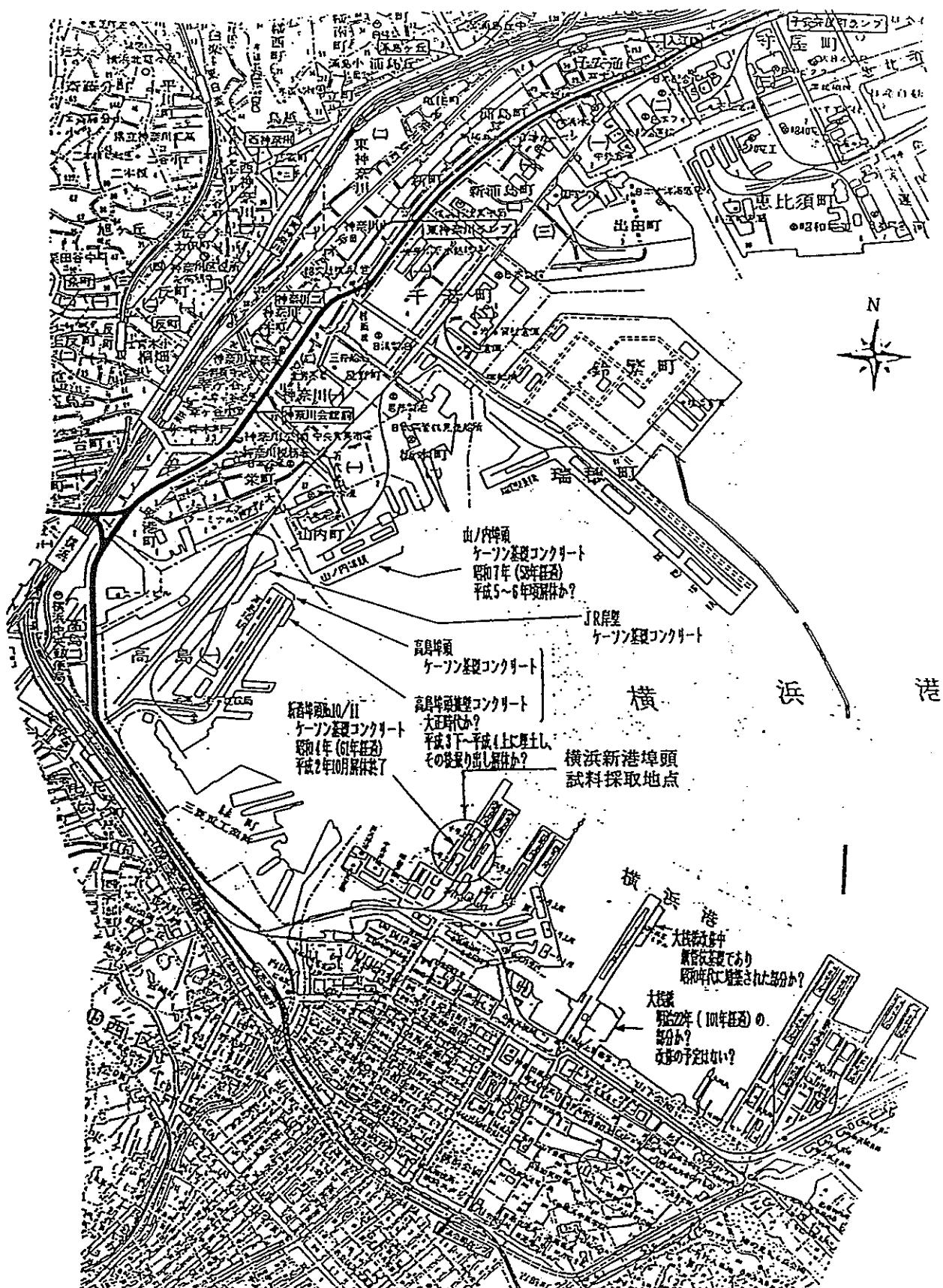


図2.3-4 横浜新港埠頭の試料採取地点
Fig 2.3-4 Location of Yokohama New Port's Wharf

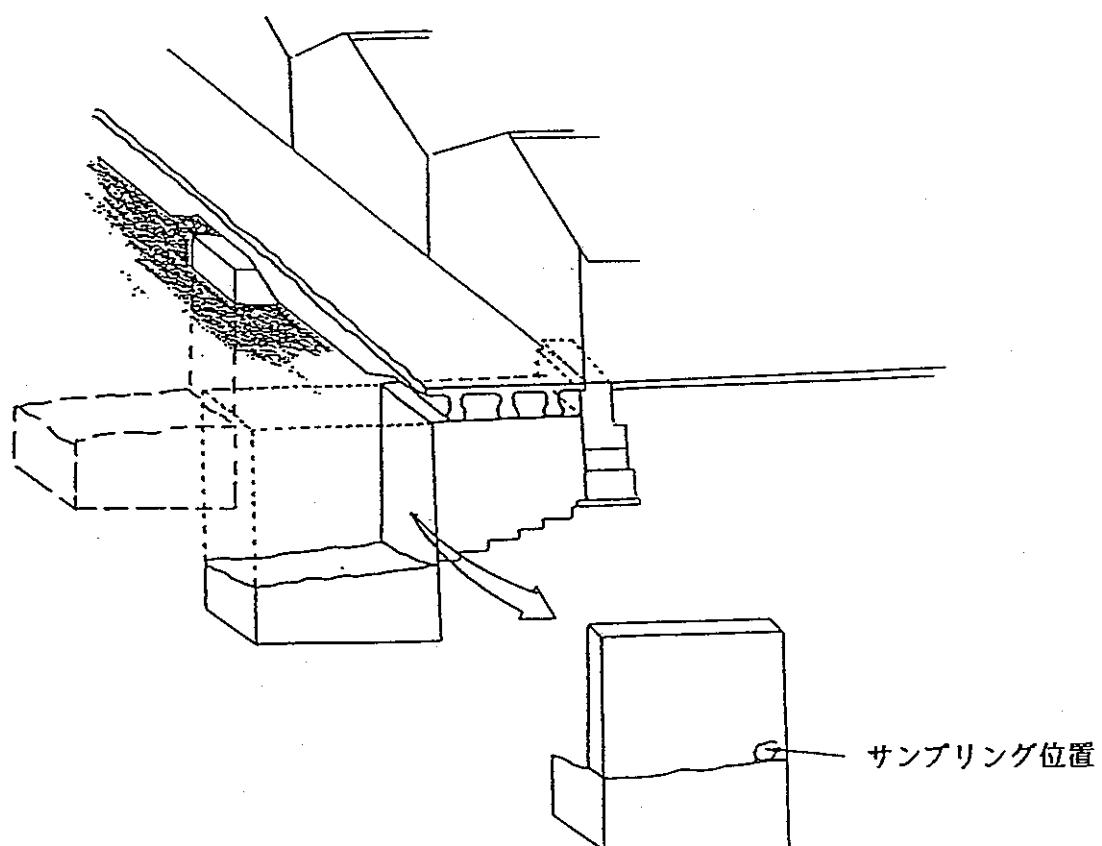
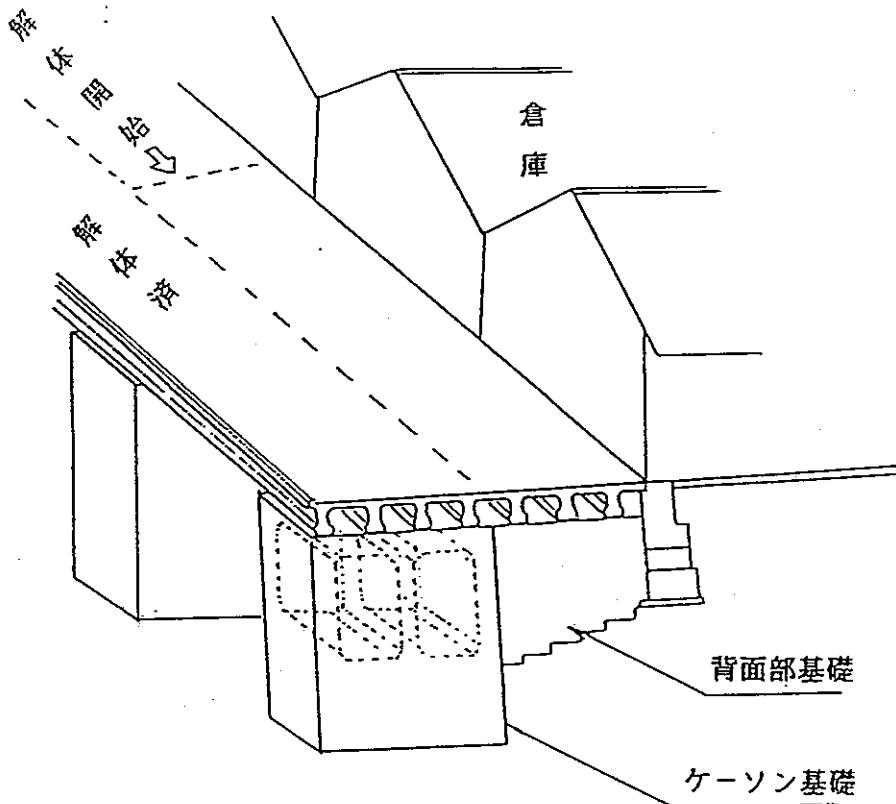


図2.3-5 横浜新港埠頭の試料採取位置概念図
Fig 2.3-5 Outline of Sampling Point at Yokohama New Port's Wharf

2. 3. 3 採取したコア及びブロックの状態

(1) Dビル

採取した4本のコアの側面状態を写真2.3-8にB3F-2の土壤との接触面の状態を写真2.3-9に示す。川砂利及び川砂を使用したコンクリートであり、粗骨材の最大寸法は約20mmである。

コアの粗骨材間のモルタルの充填程度などの外部観察からは、よく締め固められた一般的なコンクリートのように見受けられる。

後記のように採取したコアから、B3F-1を選んで試験することとなったので、当該の土壤試料の状態を写真2.3-10に、地下水試料を写真2.3-11に示す。

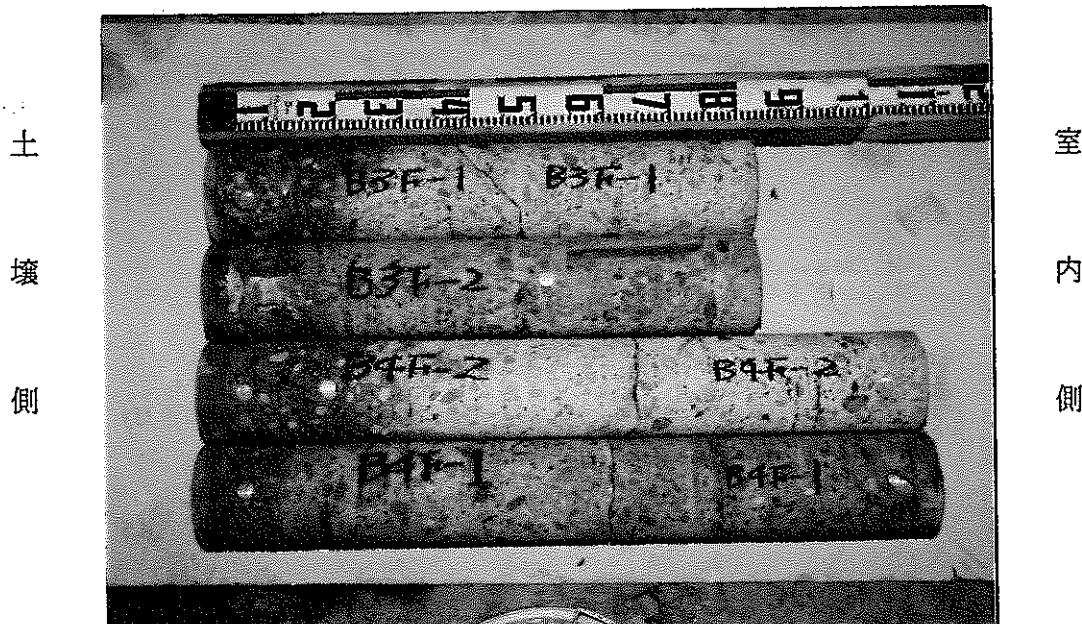


写真2.3-8 コア側面状態
 Photo 2.3-8 Side State of Cores
 (赤紫色に着色したコアは、フェノールフタレイン溶液散布後のもの)



写真2.3-9 土壌との直接接触面（B3F-2）
Photo 2.3-9 Surface State Contacted With Soil (B3F-2)
(フェノールタレイン溶液散布後の赤紫色化着色している状態)



写真2.3-10 土壌試料
Photo 2.3-10 Soil Sample



写真2.3-11 地下水試料
Photo 2.3-11 Underground Water Sample

(2) 横浜新港埠頭

採取した8個のコンクリートブロックの状態を写真2.3-12~2.3-14に示す。

写真2.3-12と2.3-13の茶色の部分が海水に接触していた面である。川砂利及び川砂を使用していたコンクリートであり、粗骨材の最大寸法は約40mmである。

コアと粗骨材間のモルタルの充填程度などの外観観察から、よく締め固められたコンクリートであり、細かい粗骨材がやや多い傾向はあるが、一般的なコンクリートのように見受けられる。

写真2.3-15は横浜新港埠頭跡で採取した海水試料である。

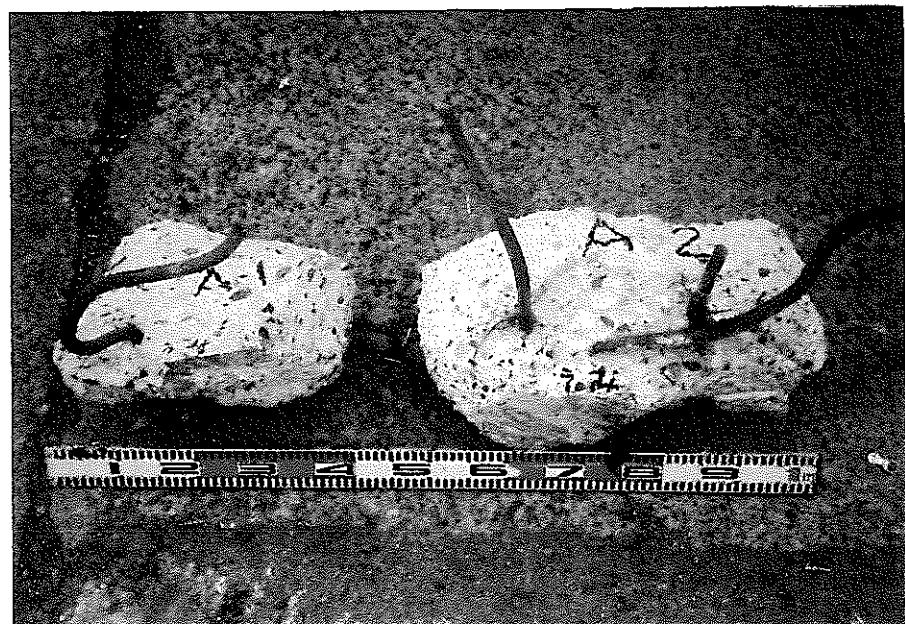


写真2.3-12 ブロックの状態 (A-1, A-2)
Photo 2.3-12 State of Blocks (A-1, A-2)



写真2.3-13 ブロックの状態 (A-3, A-4, A-5)
Photo 2.3-13 State of Blocks (A-3, A-4, A-5)



写真2.3-14 ブロックの状態 (B-1, C-1, C-2)
Photo 2.3-14 State of Blocks(B-1, C-1, C-2)



写真2.3-15 海水試料
Photo 2.3-15 Sea Water Sample

3. 試験方法及び試料調整

3. 1 土壌及び地下水、海水の試験

3. 1. 1 土壌の試験

採取したコンクリートコアに直接接触していた土壌について、次の試験を行った。

比 重 : J I S A 1202 (土粒子の密度試験方法) による。

含 水 量 : J I S A 1203 (土の含水比試験方法) による。

粒 度 試 験 : J I S A 1204 (土の粒度試験方法) による。

空 隙 率 : C B R ランマーで 1 層当たり 25 回、3 層に分けて突いた試料について、
ノギスによる方法で含水比、湿潤密度及び間隙比を測定して求めた。

3. 1. 2 地下水及び海水の水質分析

採取したコンクリートコアに接触していた地下水及びコンクリートブロックに接触していた海水の水質を、地質調査所、"地質調査所化学分析法、地球化学的試料の化学分析法 2" により、次の項目について分析した。

p H, E h, 電気伝導度, 酸消費量,
イオン濃度など (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ,
 Al^{3+} , SiO_2)

3. 2 構造物内部のコンクリートの試験

外部環境と直接接触しない構造物内部について、次の試験を行った。採取したサンプルの中から、サンプル状況の良好なものを選んで、供試体に使用することとしDビルのコンクリートコアはB 3 F-1を、横浜新港埠頭のコンクリートブロックはB-1, C-1, C-2を用いた。

3. 2. 1 モルタル部分と粗骨材部分の構成比

コンクリート供試体断面の写真撮影とその実寸法における断面の5mm以上の粗骨材の面積を累加して算出した。

3. 2. 2 コンクリートの含水比

JIS A 1110(粗骨材の比重及び吸水率試験方法)に準拠して、100~110°Cで定質量となるまで乾燥して求めた。

3. 2. 3 コンクリートの物性試験

(1) 圧縮強度、静弾性係数試験

圧縮強度試験及び静弾性係数試験用の供試体は、JIS A 1107(コンクリートからのコア及びはりの切取り方法及び強度試験方法)に準拠して作製した。

圧縮強度試験は、JIS A 1108(コンクリートの圧縮強度試験方法)に準拠した。

静弾性係数は抵抗線ひずみゲージを用い、ASTM C 469-87a(Standard Test Methods for Static Modulus of Elasticity and Poisson's Ratio of Concrete in Compression)によって試験した。

写真3.2-1にDビルの圧縮強度試験用供試体を示す。

供試体の寸法Φ75×150mmは、コア内部の鉄筋を避けて切出したことによる。
なお、鉄筋には全く発錆は認められなかった。

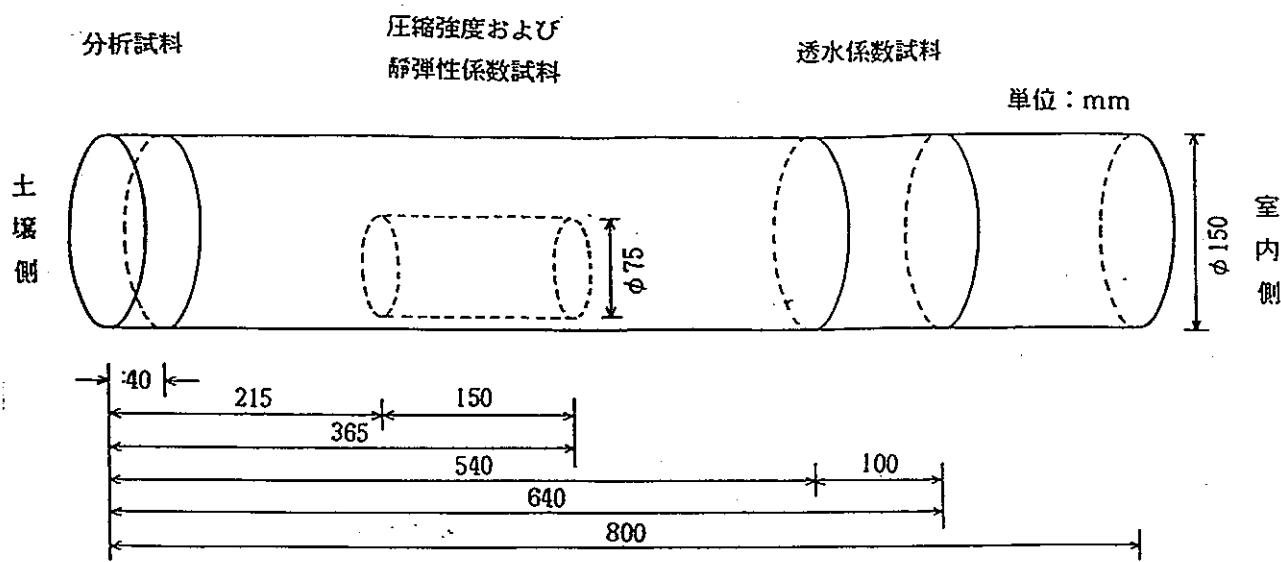


図3.2-1 Dビル試験用供試体の切出し位置の概念図 (B3F-1)
Fig. 3.2-1 Outline of Each Specimen Cutting from D Building Core

写真3.2-2に横浜新港埠頭の圧縮強度試験用供試体を示す。

B-1ブロックより切出したもので、供試体の寸法Φ100×100mmは鉄筋の制約による。

写真3.2-3は、圧縮強度及び静弾性係数の試験状況の一例である。



写真 3.2-1 Dビル圧縮強度試験用供試体
Photo 3.2-1 D Building Core Specimen for Measurement of Compressive Strength

なお、図3.2-1にDビルのコンクリートコアから各試験用供試体を切出した位置の概念図を示す。

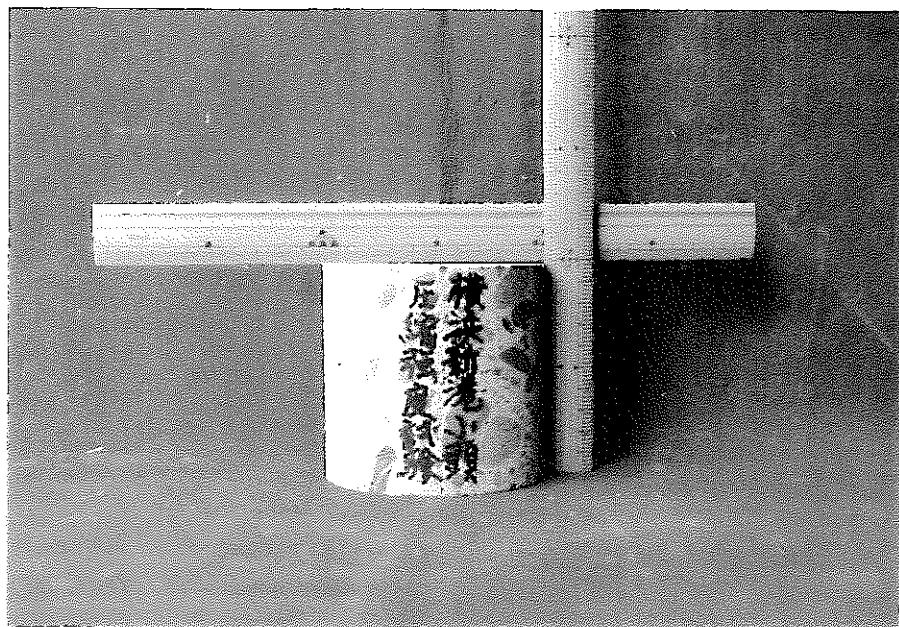


写真 3.2-2 横浜新港埠頭圧縮強度試験用供試体
Photo 3.2-2 Yokohama New Port's Wharf Core Specimen for Compressive Strength

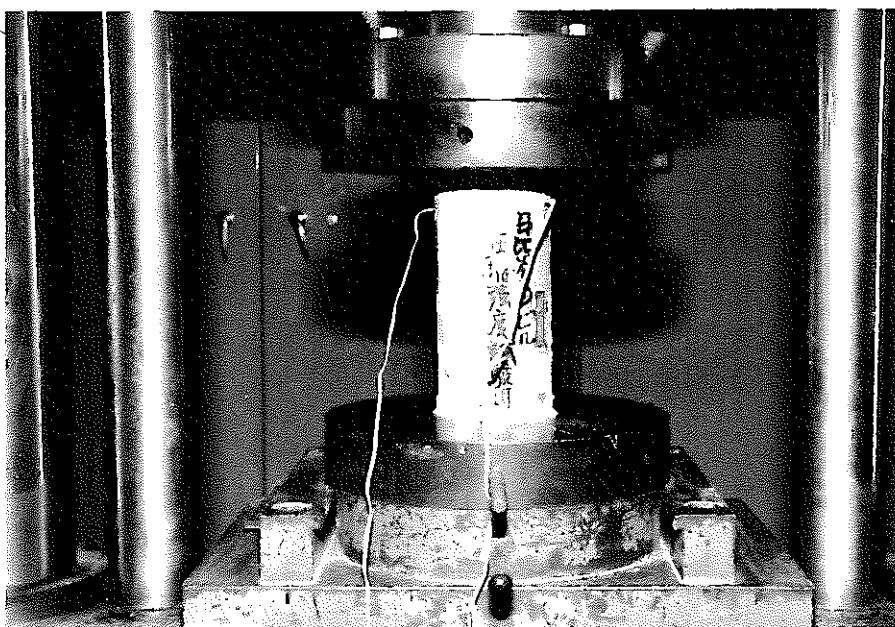


写真 3.2-3 圧縮強度及び静弾性係数試験状況
Photo 3.2-3 Meaurement of Compressive Strength and Modulus of Elasticity

(2) 透水試験

水圧は 5 kg/cm²としてアウトプット方法によって、透水係数を測定した。

透水係数は、ダルシーの法則を用い、一定の圧力下で単位時間に単位面積から流出する水量を求めるもので、次の式から求める。

$$K = \rho \frac{h}{p} \times \frac{Q}{A}$$

ここに、K : 透水係数 (cm/sec)

ρ : 水の単位容積重量 (kg/cm³)

h : 供試体の厚さ (cm)

Q : 透水量 (cm³/sec)

p : 載荷圧力 (kg/cm²)

A : 透過面積 (cm²)

写真3.2-4にDビルの透水試験用供試体を示す。

供試体の寸法Φ150 × 100mmの厚さは、コア内部の鉄筋を避けて切出したことによる。

写真3.2-5と3.2-6は、横浜新港埠頭の透水試験用供試体を示す。

C-1, C-2 ブロックより切出したもので、Φ100 × 100mmは、原ブロックの寸法及びひび割れの制約による。ジャイアントブレーカー破碎時の微小ひび割れの可能性を考え、念のため供試体は2本とした。

写真3.2-7は、透水試験状況である。



写真3.2-4 Dビル透水試験用供試体
Photo 3.2-4 D Building Core Specimen for Measurement of
Permeability Test

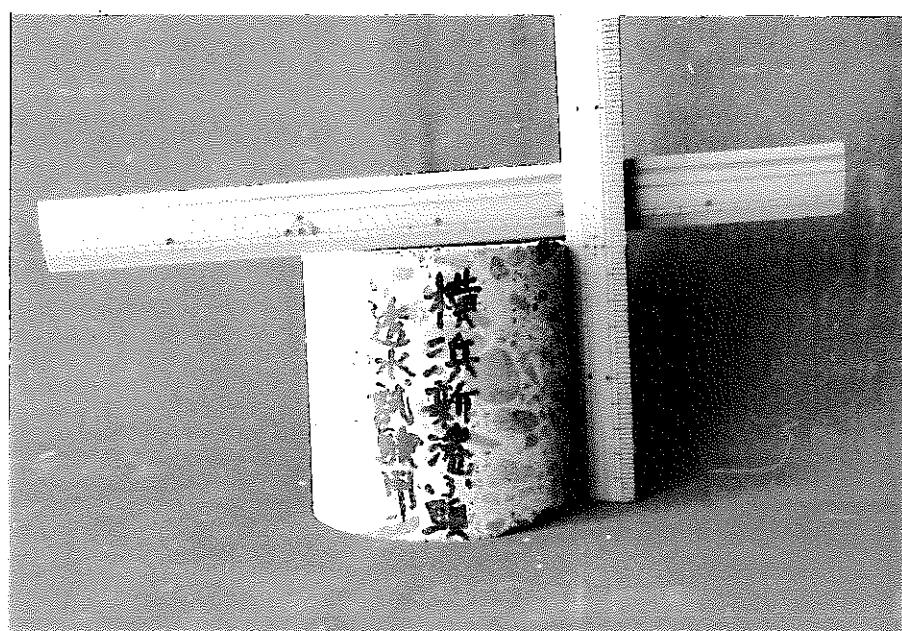


写真3.2-5 横浜新港埠頭透水試験用供試体(C-1)
Photo 3.2-5 Yokohama New Port's Wharf Core Specimen for
Measurement of Permeability Test(C-1)

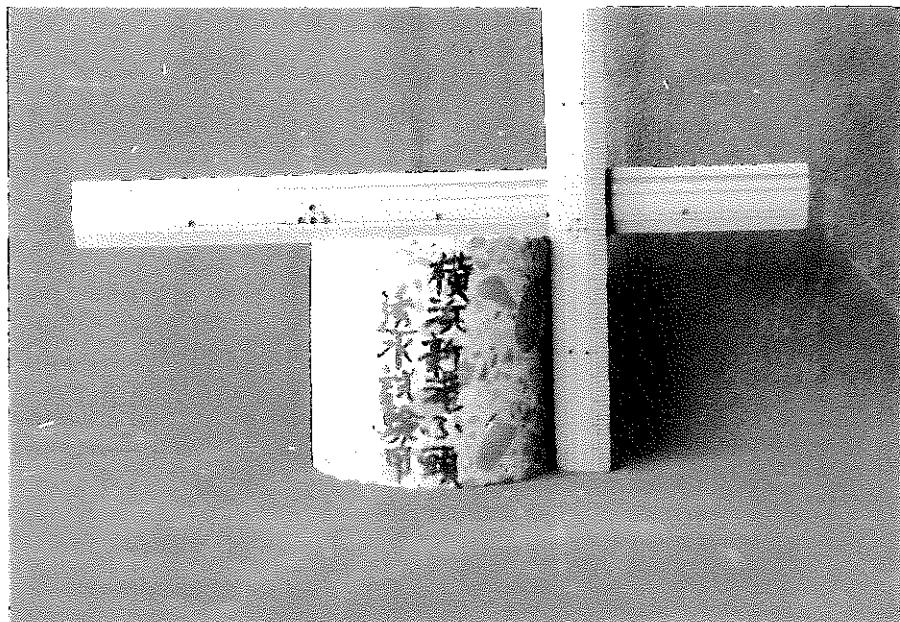


写真3.2-6 横浜新港埠頭透水試験用供試体（C-2）
Photo 3.2-6 Yokohama New Port's Wharf Core Specimen for Measurement
Permeability Test(C-2)

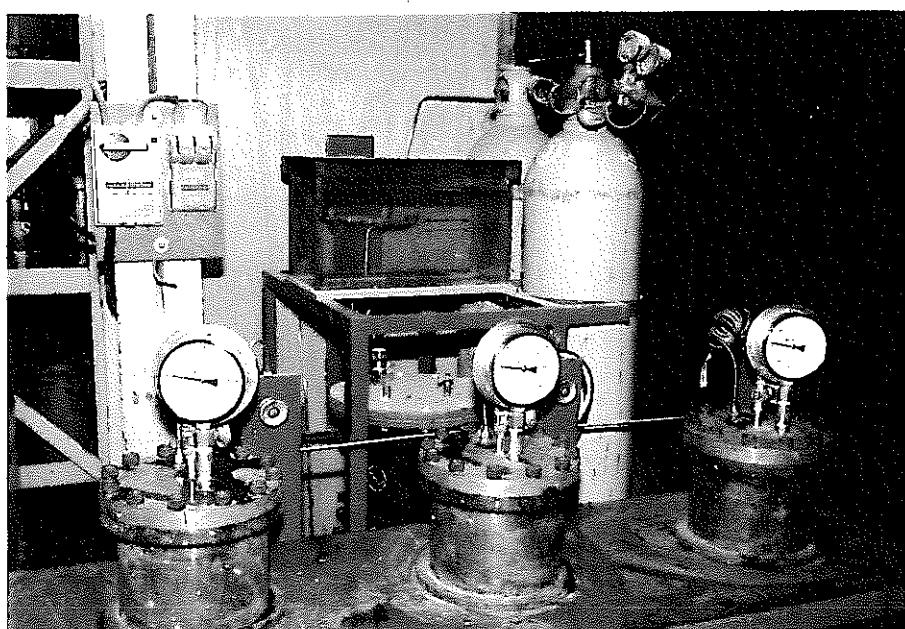


写真3.2-7 透水試験状況
Photo 3.2-7 Measurement of Permeability Test

3. 3 構造物表面のコンクリートの試験

3. 3. 1 試料調整

「2.3.3節 採取したコア及びブロックの状態」で示した試料のように調整した。

(1) Dビル

写真3.3-1と図3.3-1に示すように、土壤に接触していた面から10mmの間隔でコンクリート用ダイヤモンドカッター（切り代、約5mm）を用いて3層に切断し、さらに、この10mmの試料を鉱物用ダイヤモンドカッター（切り代、約1mm）で5mm, 4mm厚さに分割スライスした。細分割したのは、土壤に接触していた面から余り離っている位置では変質の可能性が小さいと判断したことによる。

(2) 横浜新港埠頭

写真3.3-2と図3.3-2に示すように、海水に接触していた面から15mmの間隔でコンクリート用ダイヤモンドカッター（切り代、約5mm）を用いて7層に切断した。

A-1～A-5のブロックは、いずれも切断したが、鉄筋やひび割れなどの制約がなく、最も多くのスライス試料の得られたA-5ブロックを試験に用いることとし、以下Y-1, Y-2…Y-7と呼ぶ。

土 壤 側 室 内 側

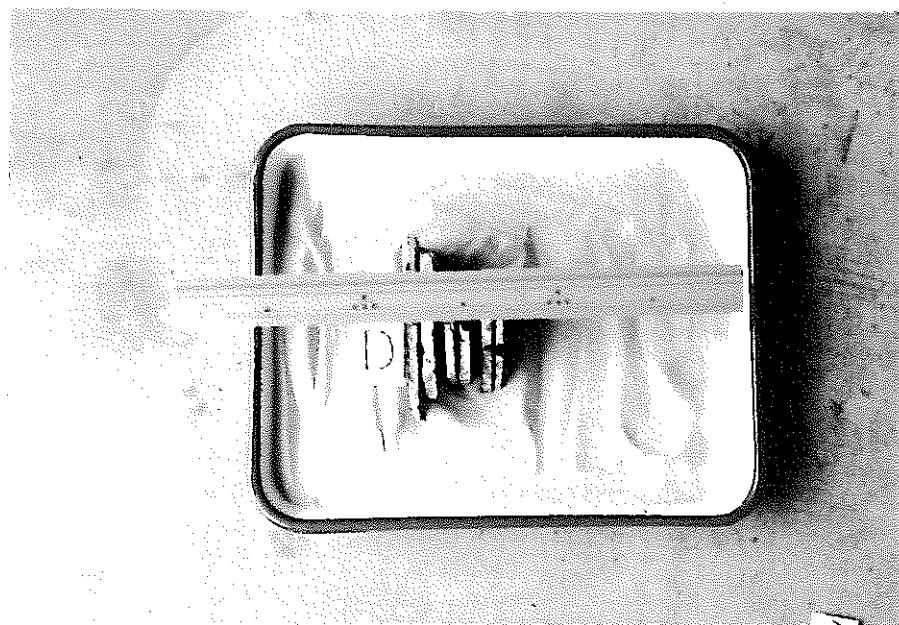


写真3.3-1 Dビル供試体切断状況
Photo 3.3-1 State of Sliced D Building Specimens

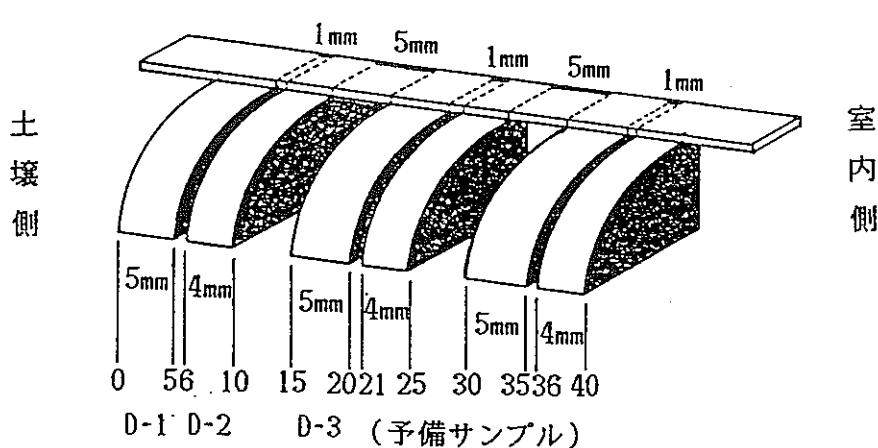


図3.3-1 Dビル供試体切断状況
Fig 3.3-1 State of Sliced D Building Specimens

海水接觸面側

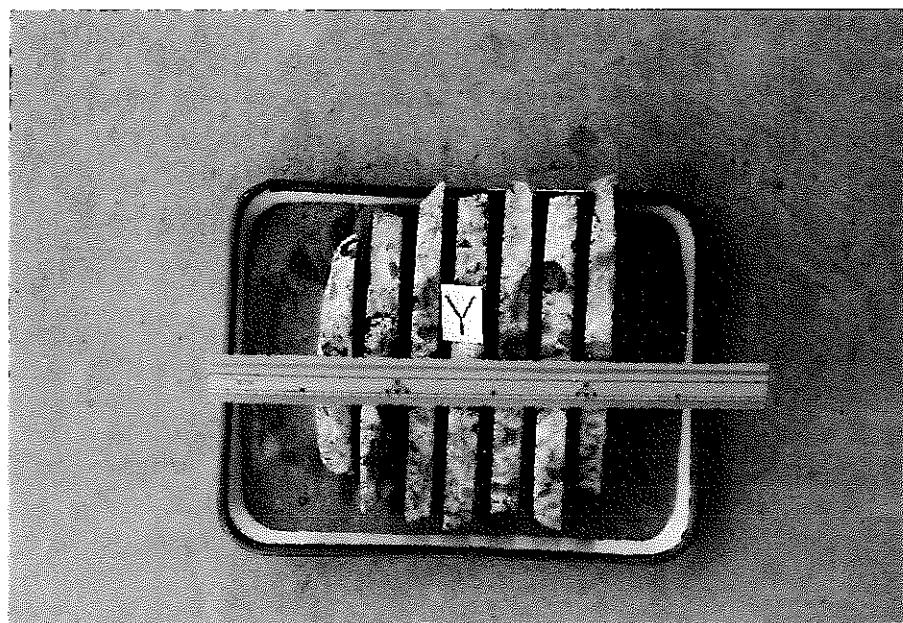


写真3.3-2 横浜新港埠頭供試体切斷状況
Photo 3.3-2 State of Sliced Yokohama New Port's Wharf Specimens

海水接觸面側

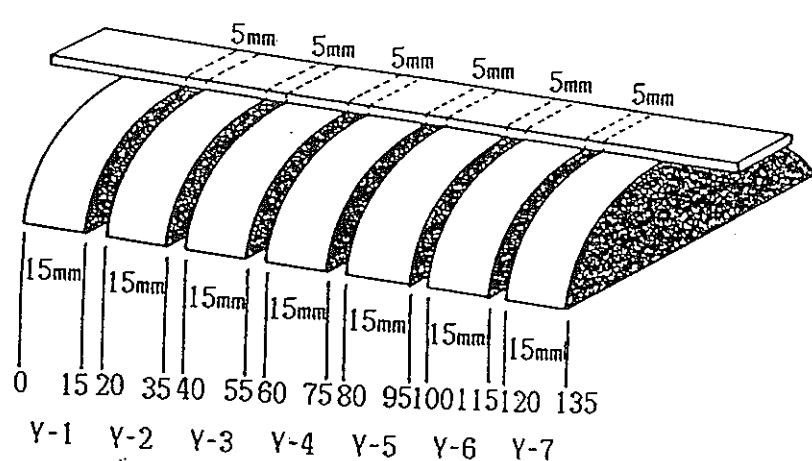


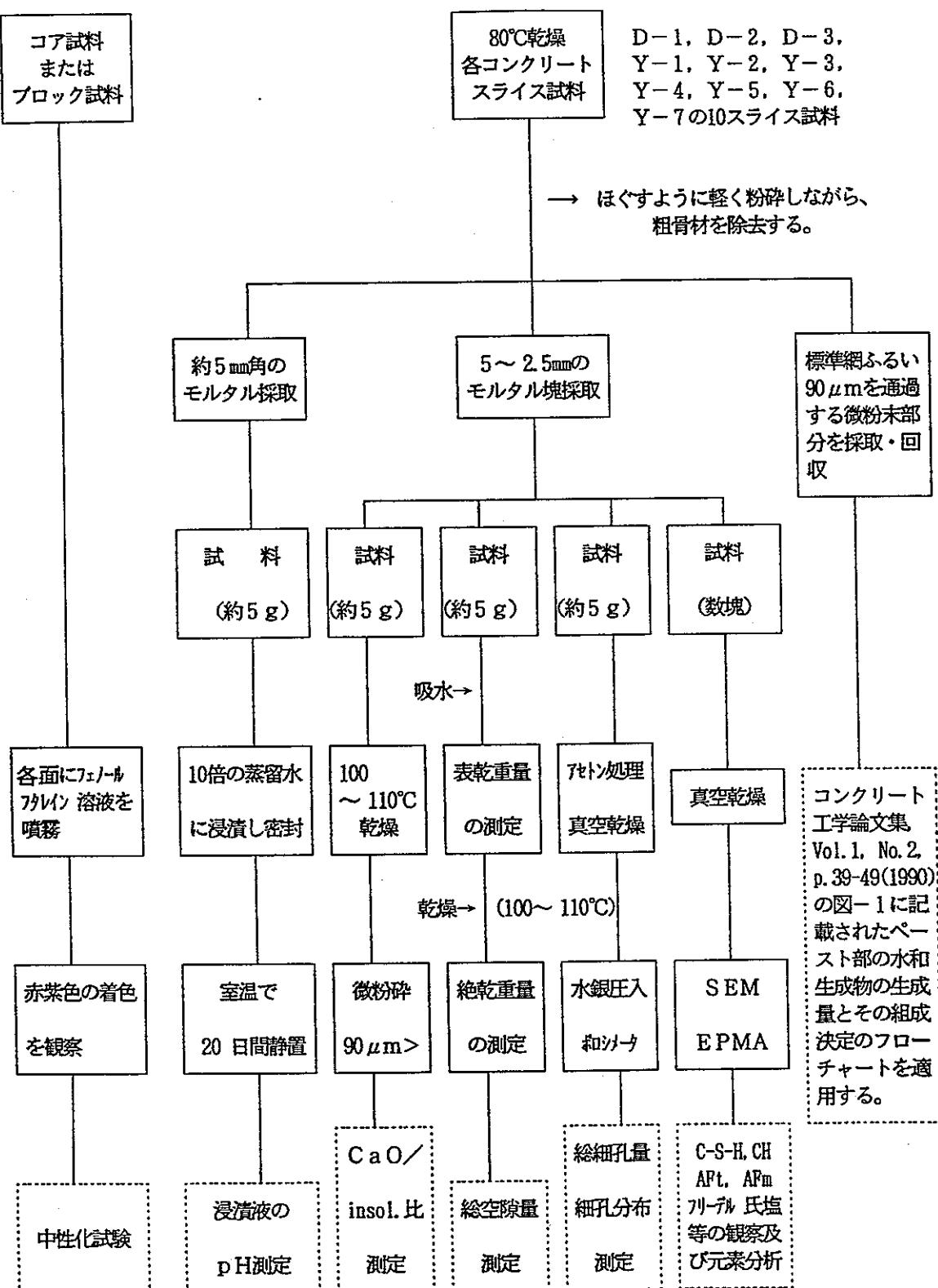
図3.3-2 横浜新港埠頭供試体切斷状況
Fig 3.3-2 State of Sliced Yokohama New Port's Wharf Specimens

表3.3-1は、試験に用いたスライス試料の一覧である。

表3.3-1 構造物表面のコンクリート試験に用いたスライス試料の一覧
Table 3.3-1 Sliced Sample for Tests

採取位置	サンプル名	構造物表面のコンクリート試験用スライス試料								
		No.	D-1	D-2	D-3					
Dビル	コアNo. B3F-1	接触面から の距離 (mm)	0~5	6~10	15~20					
		No.	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	
横浜新 港埠頭	ブロック サンプルNo. A-5	接触面から の距離 (mm)	0~15	20~35	40~55	60~75	80~95	100 ~ 115	120 ~ 135	

図3.3-3に、各試験項目ごとの試料調整フローシートの要旨を示す。



注) SEM : 走査型電子顕微鏡
EPMA : X線マイクロアナライザー

図3.3-3 各試験項目ごとの試料調整のフローシート
Fig. 3.3-3 Flow Sheet of Sample Preparation for Several Test Items

3. 3. 2 試験項目及びその試験方法

(1) 化学分析

i) CaO/insol.比

供試体からのカルシウムイオンの溶出の程度を調べるため、(社)セメント協会コンクリート専門委員会報告F-18，“硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告”(1967)に準拠して、CaO/insol.比を定量した。

ii) 水和物の変質

水和物の変質を調べるため、鈴木一孝、西川直宏、山田善章、谷口幾哉，“コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究”，コンクリート工学論文集，Vol 1，No.2，p. 39-49 (1990) [付録1参照]によって分析を行った。

(2) 鉱物分析

i) 粉末X線回折

水和生成物を同定するため、粉末X線回折方法により、理学電機株式会社製 Rotaflex RAD-RB 型X線回折装置を用い、表3.3-2に示す条件で行った。

表3.3-2 粉末X線回折の測定条件
Table 3.3-2 Measurement Condition of X-ray Diffraction

ターゲット	Cu
電圧及び電流	40kV, 100mA
スリット	DS 1° RS 0.3mm SS 1°
スキャニング速度	6° /min

ii) 热分析

水和生成物を定量するため、熱分析方法により、セイコー電子工業株式会社製 SSC 5020 热分析システムを用い、表3.3-3に示す条件で行った。

表3.3-3 热分析测定装置の测定条件
Table 3.3-3 Measurement Condition of Thermal Analysis

範 囲	90~130 μ V(DTA), 1.2~6.45mg(TG), 9.5~21.5mV(DSC)
熱 電 対	Pt-PtRh 13%(DTA-TG)
試 料 ホ ル ダ ー	Pt(DTA-TG), Al(DSC)
零 囲 気	Air(DTA-TG), N ₂ (DSC)
加 热 速 度	20 °C/min
試 料 量	20~32mg(DAT-TG), 19~28mg(DSC)
測 定 間 隔	0.5 sec

(3) 硬化体組織の観察(走査電子顕微鏡: SEM) (Scanning Electron Microscope)

株式会社日立製作所製 S-405形走査電子顕微鏡を用い、微細組織の観察を行った。

(4) 元素分析(X線マイクロアナライザー: EPMA)

(Electron Probe Micro Analyzer)

株式会社日立製作所製 X-560形微小部走査X線分析装置を用い、元素分析を行った。

(5) 空隙量及び細孔分布測定

i) 空隙量

2.5~5 mmのモルタル塊約5 gを採取して、24時間吸水させてから、その表乾重量を測定した後、100~110°Cで24時間乾燥して絶乾重量を測定して、試料の空隙量を算出した。

ii) 細孔分布

株式会社島津製作所製 ポアサイザー 9310を用い、水銀を圧入して試料の細孔直径の分布と総細孔量を測定した。

(6) 中性化試験

i) Dビル

地下3階及び4階採取のコアの1本づつ(B3F-2, B4F-2)について、フェノールフェタレン溶液を噴霧して、その呈色を観察し、写真記録した。

ii) 横浜新港埠頭

A-5 ブロックから試験用サンプルを切出した直後に、水洗して手早く乾燥し、上記と同じ方法で中性化試験した。

なお、フェノールフェタレイン溶液は、90%エタノール溶液に濃度が1%になるよう調整して用いた。

(7) モルタル浸漬液のpH測定

約5mm角のモルタル塊を約5g採取して、10倍の質量の蒸留水に浸漬して密封し、20日間室温で静置した後、ガラス電極方法でpHを測定した。

4. 試験結果と考察

4. 1 土壤及び地下水、海水の試験結果

4. 1. 1 土壤

Dビルで採取したコンクリートコアに直接接触していた土壤の試験結果を表4.1-1～4.1-5に示した。

図2.3-1の土質柱状図からはシルトが予想されたが、粒度分布が比較的に粗く、砂質であった。サンプリング現場でこの砂分の多い土壤を採取・流出した後のコア抜きした孔の先は粘土質であったから、施工時に上部の砂層から流入した砂の可能性がある。

4. 1. 2 地下水及び海水

Dビルで採取した地下水及び横浜新港埠頭で採取した海水の分析結果を表4.1-6に示した。

地下水のうち、コンクリートの炭酸化の原因となるヒドロ炭酸イオン (HCO_3^-) は 14.0 mg/l 程度である。その他のイオン濃度も日本の河川・湖沼水に比較すると高いが、地下水に直接接触していたコアの断面の観察などを総合すると、この程度のイオン濃度ではコンクリートは侵食されないようである。なお、湧水量は 1,685ml/min であった。

海水のヒドロ炭酸イオンも文献値に比較すると高いが、1.2mg/l とその濃度の絶対値は低く、他のイオン濃度からみて一般的な海水と考えられる。

表4.1-1 接触土壤の試験結果
Table 4.1-1 Test Results of Properties of Soil

JIS A 1202	土粒子の比重試験		
------------	----------	--	--

測定番号	1	2	3
比重びんの番号	322	323	324
(炉乾燥土(又は湿潤土) + 蒸留水 + 比重びん)の質量 m_b g	169.572	182.914	162.581
m_b をはかったときの内容物の温度 T °C	20.0	20.0	20.0
比重びんに入れた 炉乾燥土質量 m_s g	322 (乾燥土 + 容器) の質量 g	323 55.050	324 61.517 49.136
容器質量 g	37.547	43.279	31.443
m_s g	17.503	18.238	17.693
$T^{\circ}\text{C}$ における(蒸留水 + 比重びん)の 換算質量 m_a g	158.423	171.295	151.337
$m_s + (m_a - m_b)$ g	6.354	6.619	6.449
$T^{\circ}\text{C}$ における土粒子の比重 $G_t(T^{\circ}\text{C}/T^{\circ}\text{C}) = \frac{m_s}{m_s + (m_a - m_b)}$	2.755	2.755	2.744
補正係数 ^{注2)} K	0.9991	0.9991	0.9991
15°Cにおける土粒子の比重 $G_s(T^{\circ}\text{C}/15^{\circ}\text{C}) = K \cdot G_t(T^{\circ}\text{C}/15^{\circ}\text{C})$	2.753	2.753	2.742
平均値	比重 $(T^{\circ}\text{C}/15^{\circ}\text{C}) = 2.749$		
$T^{\circ}\text{C}$ における水の比重 ^{注2)} G_T	0.998234	0.998234	0.998234
4°Cにおける土粒子の比重 $G_s(T^{\circ}\text{C}/4^{\circ}\text{C}) = G_T \cdot G_s(T^{\circ}\text{C}/T^{\circ}\text{C})$	2.750	2.750	2.739
平均値	比重 $(T^{\circ}\text{C}/4^{\circ}\text{C}) = 2.746$		

表4.1-2 接触土壤の試験結果
Table 4.1-2 Test Results of Properties of Soil

JIS A 1203	土 の 含 水 量 試 験	
------------	---------------	--

含 水 比 測 定			平均含水比
No. 259	No. 261	No. 270	
m_a 193.96 m_b 153.22	m_a 188.40 m_b 149.16	m_a 177.20 m_b 141.77	
m_c 153.22 m_e 12.52	m_c 149.16 m_e 12.15	m_c 141.77 m_e 12.84	
m_w 40.74 m_s 140.70	m_w 39.24 m_s 137.01	m_w 35.43 m_s 128.93	$w = 28.4\%$
$w = 28.96\%$	$w = 28.64\%$	$w = 27.48\%$	

$$\text{含水比 } w = \frac{m_a - m_b}{m_b - m_c} \times 100 \\ = \frac{m_w}{m_s} \times 100 \quad \%$$

m_a : (湿润土+容器)質量 g
 m_b : (炉乾燥土+容器)質量 g
 m_c : 容器の質量 g
 m_w : 濡潤土中の水の質量 g
 m_s : 炉乾燥土質量 g

表4.1-3 接触土壤の試験結果
Table 4.1-3 Test Results of Properties of Soil

	粒 径 mm	質量百分率 %
ふ る い 分 け	50.8	
	38.1	
	25.4	
	19.1	
	9.52	100.0
	4.76	96.7
	2.00	95.2
	0.84	91.2
	0.42	65.1
	0.25	33.0
	0.105	12.7
	0.074	11.0
比 重 浮 ひ よ う	0.057	9.1
	0.040	8.2
	0.0255	7.2
	0.0148	6.3
	0.0105	5.3
	0.0074	4.4
	0.0037	3.4
	0.00153	2.5

4.76mm以上 の 粒 子 %	3	5
細礫分 (4.76~2mm)%	2	
粗砂分 (2~0.42mm)%	30	84
細砂分 (0.42~0.074mm)%	54	
シルト分 (0.074~0.005mm)%	7	
粘土分 (0.005mm以下)%	4	
コロイド分 (0.001mm以下)%	2	
2000μmふるい通過質量百分率 %	95	
120μmふるい通過質量百分率 %	65	
74μmふるい通過質量百分率 %	11	
最 大 粒 径 mm	9.52	
60 % 粒 径 mm	0.39	
30 % 粒 径 mm	0.229	
10 % 粒 径 mm	0.065	
均等係数 U_c	6.00	
曲率係数 U'_c	2.07	
土粒子の比重 G_s	2.749	
使用した分散剤		

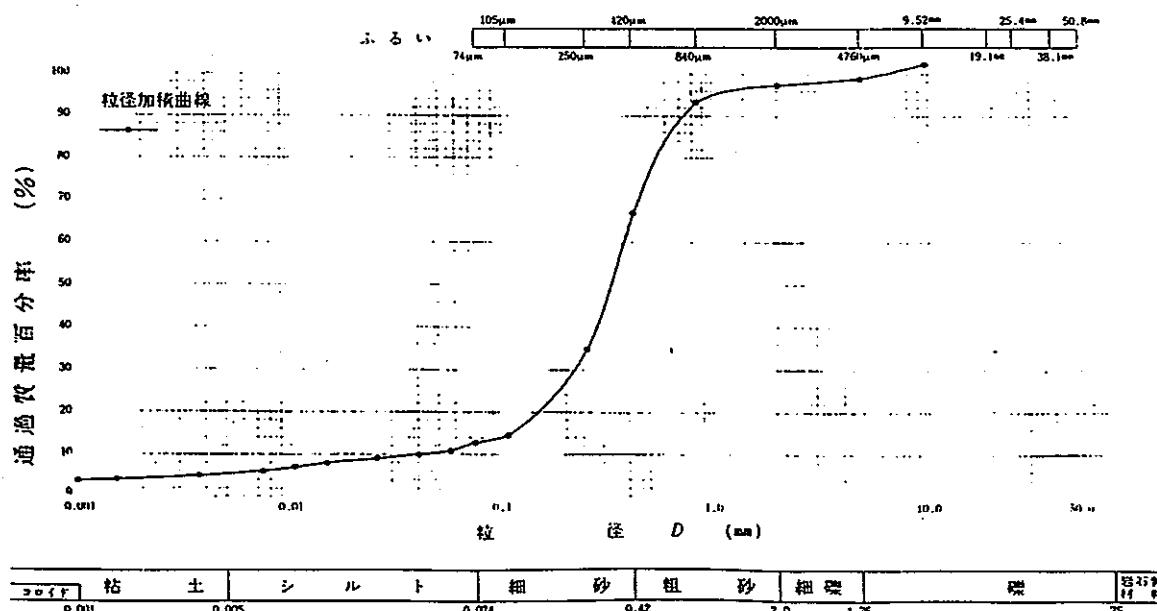


表4.1-4 接触土壤の試験結果
Table 4.1-4 Test Results of Properties of Soil

土 の 密 度 試 験 (ノギス法)			
供 試 体	質 量 m g	1774.00	
	高 さ H cm	12.73	
		12.73	
	平 均 高 さ \bar{H} cm	12.730	
	上 部 直 径 D_t cm	10.00	
		10.00	
	上 部 平 均 直 径 \bar{D}_t cm	10.000	
	中 央 部 直 径 D_c cm	10.00	
		10.00	
	中 央 部 平 均 直 径 \bar{D}_c cm	10.000	
	下 部 直 径 D_b cm	10.00	
		10.00	
	下 部 平 均 直 径 \bar{D}_b cm	10.000	
全平均直径 $\bar{D} = (\bar{D}_t + \bar{D}_c + \bar{D}_b) / 3$ cm		10.000	
断面積 $A = \pi \bar{D}^2 / 4$ cm ²		78.540	
体 積 $V = A \cdot \bar{H}$ cm ³		999.812	
湿潤密度 $\rho_t = m / V$ g/cm ³		1.774	
平均含水比 w %		28.4	
乾燥密度 $\rho_d = \rho_t / (1 + \frac{w}{100})$ g/cm ³		1.382	
土粒子の比重 G_s		2.749	
間隙比 $e = (G_s \cdot \rho_w / \rho_d) - 1$		0.989	
飽和度 $S_r = G_s \cdot w / e$ %		78.8	
平 均 値	$\rho_t = 1.774$ g/cm ³	注) 容器 No.	
		m_a g	1774.0
	$w = 28.4$ %	m_b g	1382.1
	$\rho_d = 1.382$ g/cm ³	m_c g	
		w %	28.36

$$\text{注) } w = \frac{m_a - m_b}{m_b - m_c} \times 100 \%$$

m_a : (湿潤土+容器)質量

m_b : (乾燥土+容器)質量

m_c : 容器質量

表4.1-5 接触土壤の試験結果
Table 4.1-5 Test Results of Properties of Soil

	土質試験結果一覧表（基礎地盤用）
--	------------------

粒度特性	砾分 (2000μm以上) %	5
	砂分 (74~2000μm) %	84
	シルト分 (5~74μm) %	7
	粘土分 (5μm以下) %	4
	最大粒径 mm	9.52
	均等係数 U_c	6.0
	曲率係数 U'_c	2.1
分類	日本統一土質分類	(S-M)
	土粒子の比重 C_s	2.749
自然状態	含水比 w_a %	28.4
	湿潤密度 ρ_t g/cm ³	1.774
	間隙比 e	0.989
	飽和度 S_r %	78.8
	貫入率 n %	49.7

表4.1-6 地下水及び海水の分析結果
Table 4.1-6 Results of Chemical Analysis of Underground Water and Sea Water

採取地点		Dビル (B3F-1)	横浜新港埠頭	海水のイオン濃度(mg)
種類		地下水	海水	—
状態		濁水	透明	
pH		7.4	7.5	
Eh(mV)		51	82	
電気伝導度(mS/cm)		0.97	44.6	
酸消費量(meq/l)		5.8	2.0	
イオント等の濃度(mg/l)	Cl ⁻	33.5	16,512	18,980
	HCO ₃ ⁻	14.0	1.2	0.14
	SO ₄ ²⁻	175	2,275	2,650
	Ca ²⁺	130	332	400
	Mg ²⁺	19.3	1,007	1,270
	Na ⁺	47.2	8,744	10,560
	K ⁺	28.8	344	380
	Al ³⁺	0.3	0.3	(2)
	SiO ₂	29.9	7.1	(0.5-10)

注) 1 海水のイオン濃度は、福岡正巳，“地下水ハンドブック”，(株)建設産業調査会，p. 131(1979)より引用した。

()付のAl³⁺およびSiO₂は、The Geochemistry of Natural Water 2nd Edition より引用した数値である。

2 国立天文台編，“理科年表”，No. 64, p. 672(1991)による日本の河川・湖沼水の水質は、次のとおりである。

日本の河川・湖沼水の化学成分(mg/l)

(主として小林純氏の測定値により換算)

河川・湖沼名	観測点	pH	蒸発残留物	浮遊物	アルカリ度 CaCO ₃	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	Fe	P	NO _{-N}	NH _{-N}	蛋白-N
利根川	茨城・取手町 ¹⁾	7.1	97.9	18.5	29.6	5.6	1.5	13.3	3.3	5.3	20.2	23.0	0.14	0.04	0.28	0.03	0.07
石狩川	北海道・美唄市	6.5	96.0	167.4	22.6	7.6	1.5	9.4	2.5	5.0	15.5	20.6	0.70	0.01	0.48	0.12	0.02
信濃川	新潟・長岡市	6.4	111	24	18.9	1.4	0.7	10.2	2.1	4.4	18.7	9.3	0.09	0.002	0.25	0.12	—
木代川	秋田・雄勝町	6.5	103.2	11.6	11.4	8.4	0.9	8.3	2.8	9.1	26.0	23.0	0.18	0.004	0.16	0.03	0.07
鶴見川	神奈川・黒磯町 ²⁾	7.0	128.7	4.0	16.9	6.7	1.3	15.8	4.3	8.2	44.9	35.4	0.04	0.004	0.07	0.08	0.04
筑後川	福岡・三井郡大刀洗町 ³⁾	7.3	90.4	15.5	21.4	7.8	2.5	9.2	2.3	4.4	7.9	43.4	0.14	0.02	0.17	0.04	—
由良川	京都・福知山市	7.1	48.0	25.5	20.3	4.9	0.7	6.4	1.8	5.7	4.8	12.6	0.02	0.004	0.25	0.04	0.05
紀ノ川	和歌山・小田井	7.1	65.0	10.4	37.3	5.2	0.9	12.9	1.3	4.4	6.6	14.4	0.03	0	0.09	0.05	0.06
吉井川	岡山・西大寺市 ⁴⁾	6.9	53.0	10.4	23.4	5.7	1.0	7.4	1.9	6.2	11.9	15.1	0.13	0	0.11	0.03	0.13
須川	群馬・長野原町	2.5	591.8	51.5	0	13.4	6.3	33.6	2.5	134.8	280.0	61.5	4.71	0.60	0.33	0.18	0.04
琵琶湖	滋賀・湖心	7.4	47.6	22.0	25.2	5.1	0.8	8.5	2.7	3.8	3.3	1.6	0.01	0.01	0.20	0.02	—
霞ヶ浦	東京・霞ヶ浦上大神村 ⁵⁾	7.1	143.7	16.6	43.4	16.7	3.7	16.6	5.9	20.1	36.7	13.8	0.37	0.05	0.48	0.13	0.11
山中湖	山梨	7.3	51.2	6.9	38.6	3.3	1.2	8.3	3.4	0.8	1.6	9.3	0.05	0.001	0.02	0.02	—

*酸性河川。1)現・取手市 2)現・黒磯市 3)現・三井郡大刀洗町 4)現・岡山市 5)現・土浦市

4. 2 構造物内部のコンクリートの試験

4. 2. 1 モルタル部分と粗骨材の構成比

Dビルの透水試験用供試体の断面を写真4.2-1に、横浜新港埠頭の圧縮強度試験用供試体の断面を写真4.2-2に示す。

実際の断面について5mm以上の粗骨材の面積から算出したモルタル部分と粗骨材の構成比は、面積比でDビルは62.6:27.4%、横浜新港埠頭は74.8:25.2%であって予想された立体的な体積比約40%に比較して小さい。

4. 2. 2 コンクリートの含水量

Dビルは8.7%、横浜新港埠頭は6.3%であった。横浜新港埠頭供試体は海水中にあったので、本来は含水量はもっと多いはずであるが、海中より引上げられたブロックから切出される前に、ほとんど乾燥したようである。今後は海中より引上げられた直後に含水量を測定する必要がある。

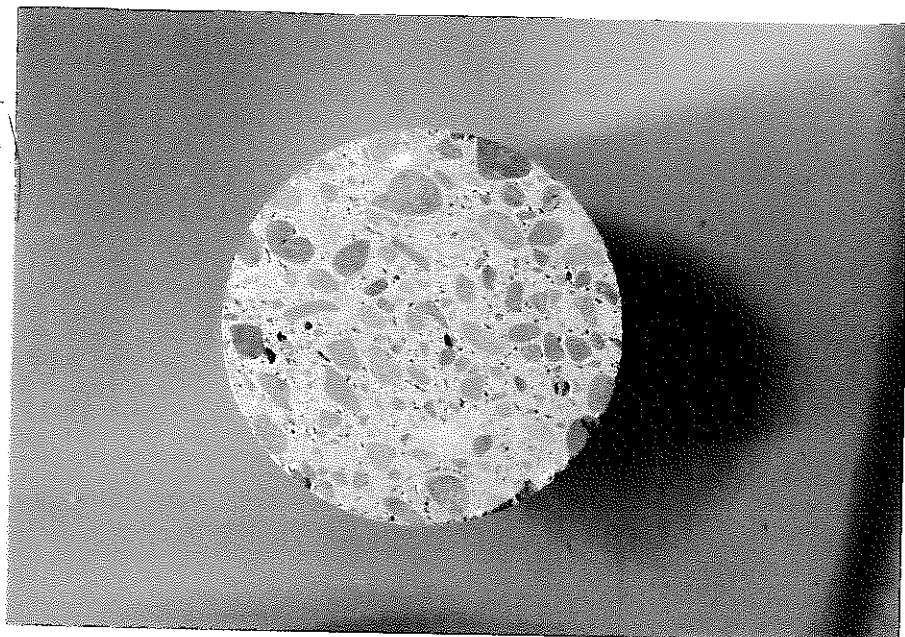


写真4.2-1 Dビル供試体の断面状態
Photo 4.2-1 State of Cross Section of D Building

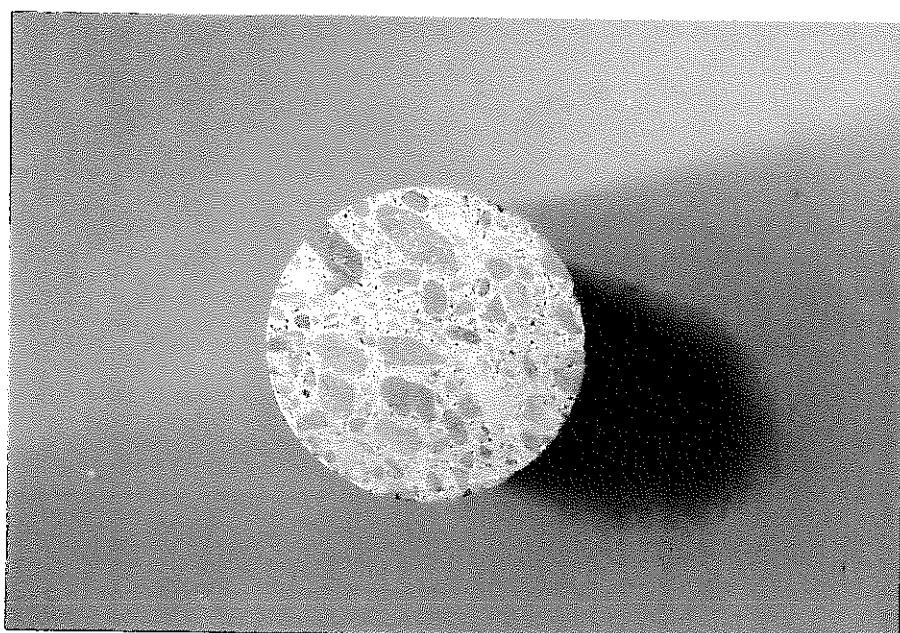


写真4.2-2 横浜新港埠頭供試体の断面状態
Photo 4.2-2 State of Cross Section of Yokohama New Port's Wharf Specimen

4. 2. 3 コンクリートの物性試験

(1) 圧縮強度試験、静弾性係数

圧縮強度試験結果を表4.2-1に、静弾性係数測定結果を図4.2-1と図4.2-2に示す。

Dビルは 168 kg f/cm^2 と強度が低い。

静弾性係数と圧縮強度及び比重の関係は、日本建築学会RC基準によると次の式で表すことができる。

$$E_c = 21 \times 10^5 (\gamma / 2.3)^{1.5} \times (F_c / 200)^{0.5}$$

ここに、 E_c : 静弾性係数 (kg f/cm^2)

γ : 比重

F_c : 圧縮強度 (kg f/cm^2)

本式と表4.2-1に示す圧縮強度及び比重から静弾性係数を求めると、Dビル供試体は $1.96 \times 10^5 \text{ kg f/cm}^2$ とほぼ一致し、横浜新港埠頭供試体は $2.58 \times 10^5 \text{ kg f/cm}^2$ と実測値に比較してやや大きい。

表4.2-1 圧縮強度試験結果
Table 4.2-1 Compressive Strength of Specimen

供試体	平均直徑 (cm)	平均高さ (cm)	断面積 (cm ²)	体積 (cm ³)	質量 (g)	比重	最大荷重 (ton f)	補正数	圧縮強度 (kgf/cm ²)
Dビル	7.41	14.89	43.12	642.1	1,497	2.33	7.25	1.00	168
横浜新港埠頭	10.01	9.76	78.70	768.1	1,813	2.36	24.75	0.888	279

注) Dビル外壁コンクリートの設計基準強度は 150 kg f/cm^2 であった。

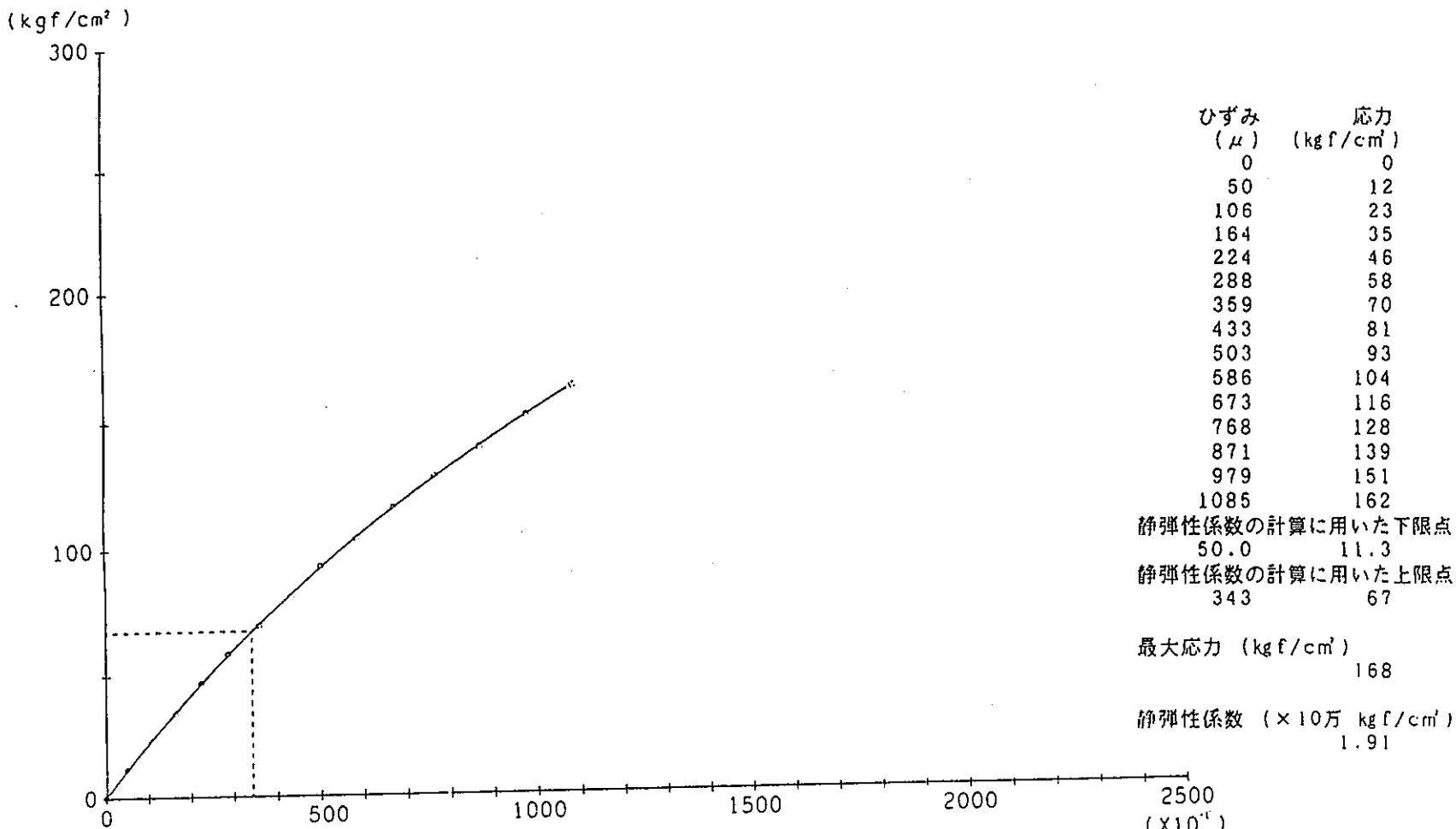


図4.2-1 Dビル供試体の応力ひずみ曲線
Fig. 4.2-1 Stress-Strain Curve of D Building Specimen

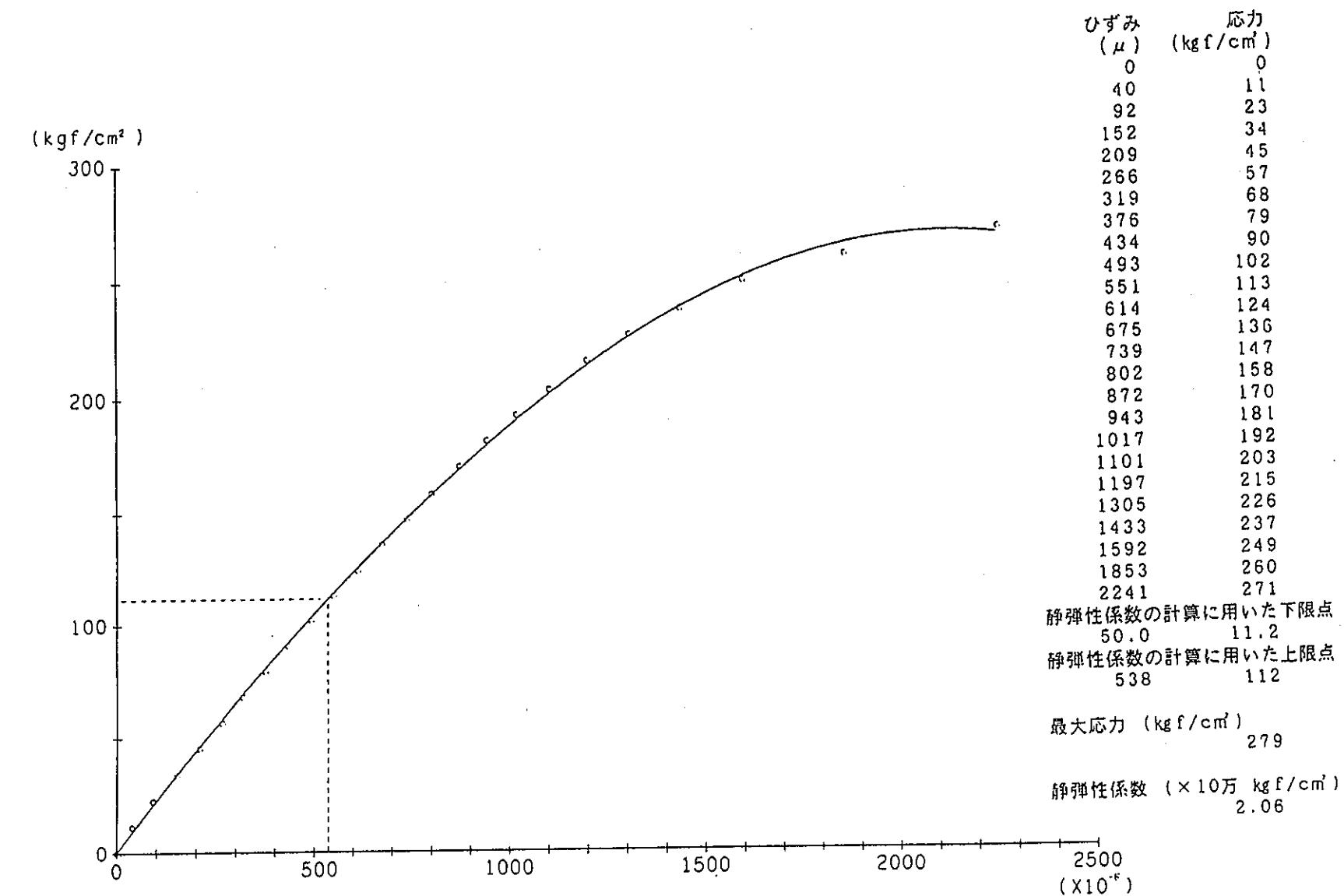


図4.2-2 横浜新港埠頭供試体の応力ひずみ曲線
Fig 4.2-2 Stress-Strain Curve of Yokohama New Port's Wharf Specimen

(2) 透水試験結果

透水試験結果を表4.2-2と表4.2-3に示す。

Dビル及び横浜新港埠頭供試体とともにその透水係数は、通常のコンクリートの透水係数 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ cm/sec に比較して大きい。また、横浜新港埠頭のコンクリートブロックは供試体(C-1, C-2)によって3倍程度も透水係数が異なっている。

表4.2-2 Dビルから採取した供試体の透水試験結果
Table 4.2-2 Result of Permeability Test (D Building)

経過時間(h)	Dビル (B3F-1)		
	累積水量(cm ³)	経過流量(cm ³ /h)	透水量(cm ³ /sec)
1	41	41	0.0114
2	64	23	0.0064
3	98	34	0.0094
4	131	33	0.0092
5	165	34	0.0094
6	200	35	0.0097
透水量(cm ³ /sec)			0.0092
供試体の厚さ(cm)			11.4
載荷圧力(kg/cm ²)			5
透過面積(cm ²)			176.71
透水係数(cm/sec)			1.19×10^{-7}
最初に透水を認めた時間(h)			約 1

表4.2-3 横浜新港埠頭から採取した供試体の透水試験結果
 Table 4.2-3 Results of Permeability Test (Yokohama New Port's Wharf)

経過時間 (h)	横 浜 新 港 埠 頭					
	(C-1)			(C-2)		
	累積水量 (cm ³)	経過流量 (cm ³ /h)	透水量 (cm ³ /sec)	累積水量 (cm ³)	経過流量 (cm ³ /h)	透水量 (cm ³ /sec)
1	20	20	0.0056	0	0	0
2	36	16	0.0044	8	8	0.0022
3	56	20	0.0056	16	8	0.0022
4	86	30	0.0083	24	8	0.0022
5	100	14	0.0039	30	6	0.0017
6	115	15	0.0042	37	7	0.0009
透水量(cm ³ /sec)		0.0053	同左			
供試体の厚さ(cm)		9.9	9.4			
載荷圧力(kgf/cm ²)		5	5			
透過面積(cm ²)		78.54	78.54			
透水係数(cm/sec)		1.34×10^{-7}	4.80×10^{-8}			
最初に透水を認めた時間(h)		約 1	約48			

シャイアンストラーフー クラックセイドの透水性

4. 3 構造物表面部の試験

4. 3. 1 CaO/insol. 比

供試体からのカルシウムイオン流出の程度を調べるために定量したCaO/insol.比を表4.3-1に示す。

Dビル及び横浜新港埠頭とも、地下水、または海水に直接接触していた面のD-1及びY-1両試料のCaO/insol.比が低く若干カルシウム成分の溶出があったと考えられる。接触面からの深さ方向の内部のCaO/insol.比には採取位置による特定の傾向がない。

表4.3-1 CaO/insol.比測定結果
Table 4.3-1 Results of Ratio CaO vs insol.

成分 試料名		CaO (%)	insol. (%)	CaO/insol. 比
D ビル	D-1	13.4	63.4	0.211
	D-2	14.8	60.5	0.245
	D-3	14.6	62.2	0.235
横 浜 新 港 埠 頭	Y-1	14.8	60.3	0.245
	Y-2	17.9	54.9	0.326
	Y-3	17.1	56.8	0.301
	Y-4	17.3	56.3	0.307
	Y-5	17.8	56.4	0.316
	Y-6	16.8	58.0	0.290
	Y-7	16.4	59.3	0.277

4. 3. 2 水和生成物の変質

重液 ($d=2.36$) 分離による浮遊物と沈降物の質量割合、熱分析 (DTA-TG, DSC) 、化学分析結果を表4.3-2と表4.3-3に粉末X線回折方法による水和生成分の同定結果を表4.3-4に、これらの結果から算出した水和生成物の生成割合を表4.3-5に示す。

図4.3-1は、各生成鉱物の割合を接触面からの平均距離に対応して示したものである。

重液分離による浮遊物と沈降物の合計収量は79.3~88.3%であって、プロモホルムーエタノール混液に約12~20%の水和生成物、あるいは骨材などが溶出するようである。Dビル及び横浜新港埠頭両試料とも、接触面から内部に至るまで一旦生成した水酸化カルシウム [Ca(OH)_2] が消失している。

Dビルでは地下水に直接接触していた表面のD-1試料、横浜新港埠頭では海水に直接接触していた表面のY-1試料と次のY-2試料が炭酸化して若干の炭酸カルシウム (CaCO_3) が生成している。

表4.3-2 Dビルから採取した試料の重液分離及び熱分析、化学分析の結果
 Table 4.3-2 Results of Heavy Solution Fraction, Thermal and Chemical Analysis.
 (D Building)

試料名	分離割合 (%)	DTA-TG・DSC による熱分析(%)					化学分析 (%)			
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	F-Salt	H ₂ O	AH	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
D-1 _f	66.3	0	3.6	0	14.6	6.7	34.1	31.83	6.54	2.24
D-1 _s	18.0	0	18.3	0	2.7	-	-	-	-	-
- (84.3)		-	-	-	-	-	-	-	-	-
D-2 _f	75.9	0	0.9	0	14.6	1.4	37.4	30.63	6.46	2.07
D-2 _s	9.1	0	0	0	4.1	-	-	-	-	-
- (85.0)		-	-	-	-	-	-	-	-	-
D-3 _f	75.9	0	0.4	0	14.9	5.1	37.5	30.48	6.37	2.13
D-3 _s	11.0	0	0	0	2.8	-	-	-	-	-
- (86.9)		-	-	-	-	-	-	-	-	-

注) 1 f : 浮遊物、s : 沈降物

2 重液の比重: 2.36

3 浮遊物(f)と沈降物(s)との分離割合(%)で表し、()内にその合計質量を示した。

4 フリーデル氏塩(F-Salt) : 3CaO · Al₂O₃ · 10 - 12 H₂O で代表される固溶体相

5 アルミナゲル(AH) : Al₂O₃ · nH₂O

6 参考までに、浮遊物(f)を硝酸で溶解し、塩化物イオン電極を用いた電位差測定装置により、滴定した塩素(Cl)の定量値(単位: %)は、次のとおりである。

D-1	D-2	D-3
0.219	0.202	0.123

表4.3-3 横浜新港埠頭から採取した試料の重液分離及び熱分析、化学分析の結果
 Table 4.3-3 Results of Heavy Solution Fraction, Thermal and Chemical Analysis
 (Yokohama New Port's Wharf)

試料名	分離割合 (%)	D T A - T G · D S C による熱分析(%)					化学分析 (%)			
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	F-Salt	H ₂ O	AH	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Y-1 _r	70.2	0	2.4	20.9	13.5	0	36.4	24.35	6.33	1.76
Y-1 _s	15.0	0	5.1	0	3.8	-				
-	(85.2)		-							
Y-2 _r	79.3	0	2.0	22.0	14.5	0	38.7	24.24	6.35	1.59
Y-2 _s	7.1	0	0	0	3.3	-				
-	(86.3)		-							
Y-3 _r	75.9	0	0.4	17.7	13.6	0.3	39.6	25.07	6.73	1.63
Y-3 _s	12.4	0	0	0	2.8	-				
-	(88.3)		-							
Y-4 _r	71.9	0	0.4	21.2	16.5	1.1	39.9	25.23	6.67	1.63
Y-4 _s	10.8	0	0	0	3.6	-				
-	(82.7)		-							
Y-5 _r	72.0	0	0.3	23.2	16.7	1.0	39.9	25.71	6.51	1.78
Y-5 _s	6.2	0	0	0	3.2	-				
-	(78.2)		-							
Y-6 _r	77.3	0	0.8	24.0	14.8	0.9	39.2	24.66	6.46	1.61
Y-6 _s	9.0	0	0	0	3.3	-				
-	(86.3)		-							
Y-7 _r	69.3	0	0.3	18.3	15.1	0.4	38.8	24.99	6.56	1.65
Y-7 _s	10.3	0	0	0	3.1	-				
-	(79.3)		-							

注) 参考までに、浮遊物(f)を硝酸で溶解し、塩化物イオン電極を用いた電位差測定装置により、滴定した塩素(Cl)の定量値(単位: %)は、次のとおりである。

Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7
3.423	3.202	2.518	2.153	1.942	1.718	1.382

表4.3-4 重液分離した試料の粉末X線回折方法による同定結果
 Table 4.3-4 Identical Results of X-ray Diffracrtion of samples

試料名	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	Af _t	AFm	フリーデル氏塩	C-S-H	SiO ₂	その他の骨材
D-1 _r		○				○	○	
D-1 _s		○					○	○
D-2 _r		○				○	○	
D-2 _s							○	○
D-3 _r		○				○	○	
D-3 _s							○	○
Y-1 _r		○			○	○	○	
Y-1 _s		○					○	○
Y-2 _r		○			○	○	○	
Y-2 _s							○	○
Y-3 _r					○	○	○	
Y-3 _s							○	○
Y-4 _r					○	○	○	
Y-4 _s							○	○
Y-5 _r					○	○	○	
Y-5 _s							○	○
Y-6 _r					○	○	○	
Y-6 _s							○	○
Y-7 _r					○	○	○	
Y-7 _s							○	○

注) 1 Ca(OH)₂: ボルトランダイト

2 CaCO₃: カルサイト

3 C-S-H: mCaO · SiO₂ · nH₂O

4 Af_t: 3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂Oで代表される固溶体相

5 AFm: 3CaO · Al₂O₃ · CaSO₄ · 12H₂Oで代表される固溶体相

6 フリーデル氏塩(F-Salt): 3CaO · Al₂O₃ · 10-12H₂Oで代表される固溶体相

7 SiO₂: 石英

8 その他の骨材長石、角閃石、白雲母及び緑泥石など

表4.3-5 水和生成物の測定結果
Table 4.3-5 Results of Measurement of Cement Hydrates

D ビル(D Building)

試料名	生成物(%) : 質量合計を100%とした場合								C-S-H中の CaO/SiO ₂ モル比
	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	AFt	AFm	F-Salt	AH	C-S-H	H ₂ O	
D-1	0	8.7	0.1	5.4	0	6.9	73.9	5.1	1.0
D-2	0	0.9	0.1	25.8	0	1.5	61.8	9.9	0.9
D-3	0	0.4	0.2	10.4	0	5.4	77.6	6.0	1.2

横浜新港埠頭(Yokohama New Port's Wharf)

試料名	生成物(%) : 質量合計を100%とした場合								C-S-H中の CaO/SiO ₂ モル比
	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	AFt	AFm	F-Salt	AH	C-S-H	H ₂ O	
Y-1	0	3.9	0	0.4	23.1	0	64.1	8.5	1.2
Y-2	0	2.1	0	0.7	23.8	0	65.3	8.1	1.3
Y-3	0	0.4	0	3.9	19.0	0.4	67.7	8.6	1.4
Y-4	0	0.4	0	0	21.9	1.2	68.5	8.0	1.3
Y-5	0	0.3	0	0	23.7	1.0	66.7	8.2	1.3
Y-6	0	0.8	0	0	25.4	0.9	64.0	8.8	1.3
Y-7	0	0.4	0	19.5	19.5	0.4	65.7	8.7	1.2

注) 化学式は、次のように略記した。

C : CaO , S : SiO₂ , A : Al₂O₃ , H : H₂O

C-S-H : mCaO · SiO₂ · nH₂O , AH (アルミナゲル) : Al₂O₃ · nH₂O

また、カルシウムアルミニネート複塩は、次のように示した。

AFt : 3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂Oで代表される固溶体相

AFm : 3CaO · Al₂O₃ · CaSO₄ · 12H₂Oで代表される固溶体相

フリーデル氏塩 (F-Salt) : 3CaO · Al₂O₃ · 10 - 12H₂Oで代表される固溶体相

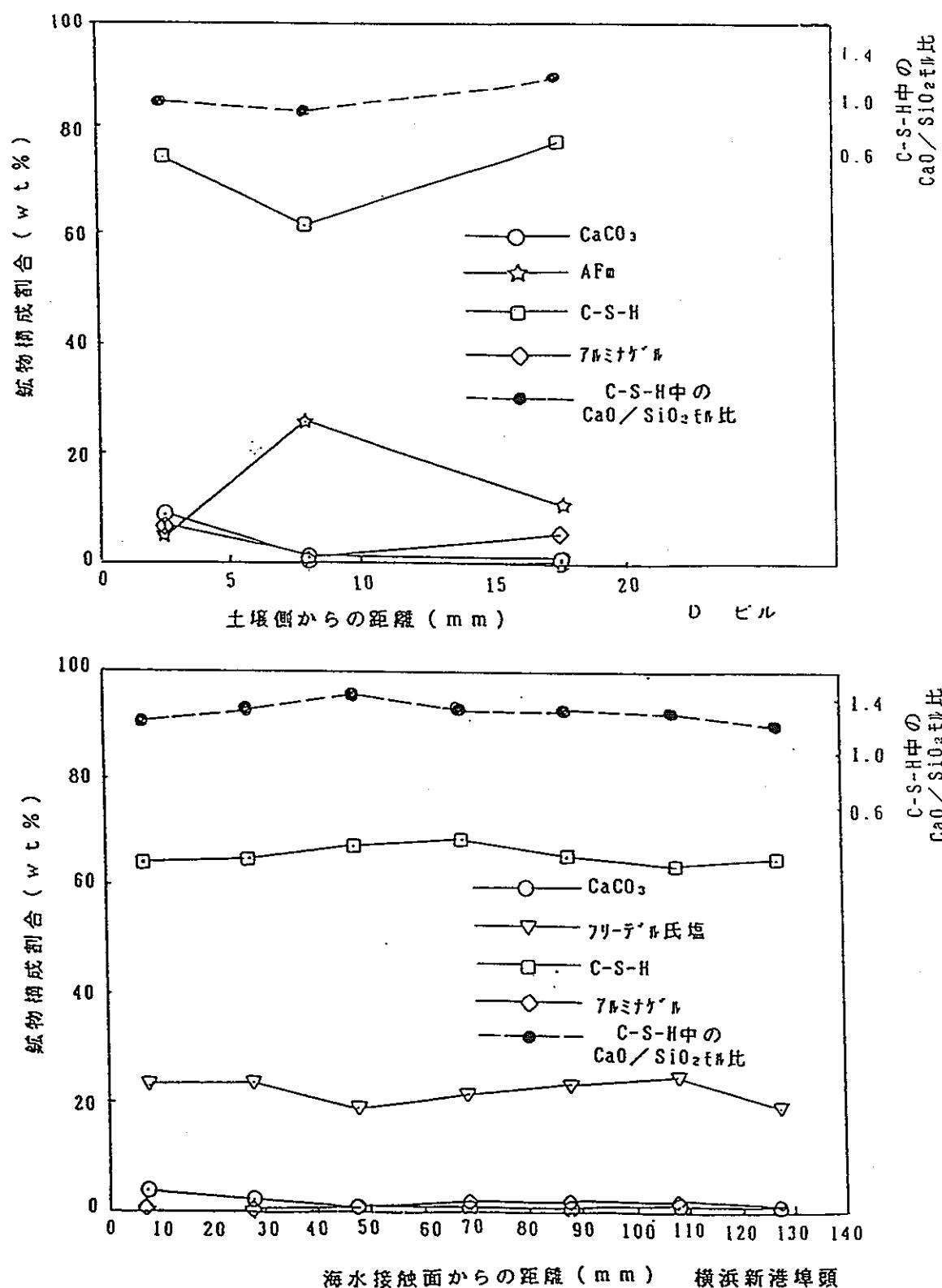


図4.3-1 水和生成物の分布
Fig. 4.3-1 Distribution of Hydrate in Samples

Dビルの試料ではモノサルフェート(A Fm)が5.4~25.8%生成しているように計算されたが、粉末X線回折ではモノサルフェートもトリサルフェート(A F t)とも同定されなかった。

横浜新港埠頭試料ではフリーデル氏塩(F-Salt)が同定・定量された。Y-1~Y-7試料全体が海中にあったためか、直接海水に接触していた面のY-1から内部のY-2~Y-7に向けて同様にフリーデル氏塩が生成しており、その生成量には採取位置による特定の傾向はない。

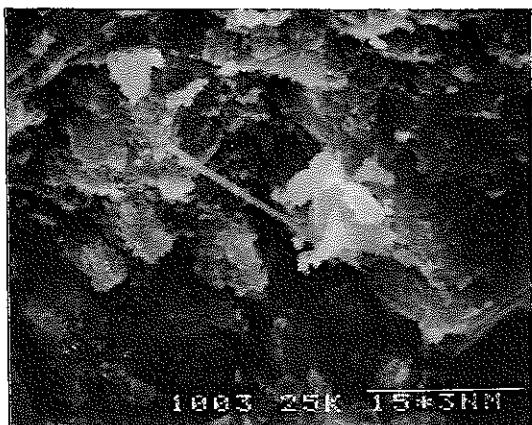
表4.3-3の注)のとおり参考までに定量したC1は直接海水に接触していた面から内部に向かって漸減している傾向にあるが、フリーデル氏塩の定量値との対応はなく、Y-4~Y-7のC1定量値はフリーデル氏塩のC1量に対して不足である。

アルミナゲル(AH)は、モノサルフェートやフリーデル氏塩などのアルミニート複塩が炭酸化して炭酸カルシウムとアルミナゲルとに分解して生成したものと考えられるが、炭酸カルシウム-カルシウムアルミニート複塩-アルミナゲルの三者間には定常的な関係は認められない。

C-S-Hゲル量及びそのCaO/SiO₂モル比は、Dビル試料では61.8~77.6%及び0.9~1.2、横浜新港埠頭試料では64.0~68.5%及び1.2~1.4であってC-S-Hゲルの残存量やそのCaO/SiO₂モル比からは両試料ともほとんど劣化していない良質のコンクリートと言える。また、土壤、または海水との直接接触面から内部へ向けてのC-S-Hゲル量及びそのCaO/SiO₂モル比には特定の傾向はない。

4. 3. 3 硬化体の組織の観察及び元素分析の結果

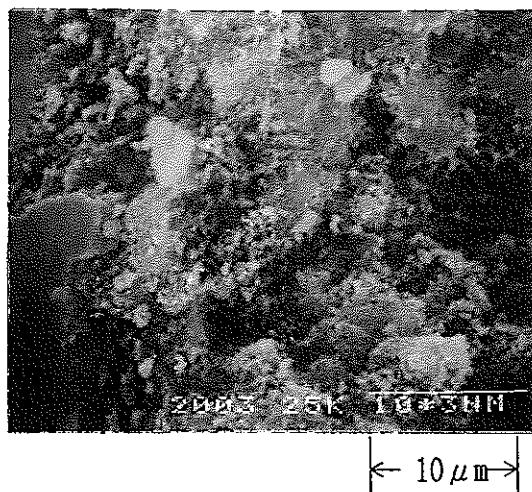
硬化体の走査型電子顕微鏡による微細組織の観察結果を写真4.3-1～4.3-10に示す。また、X線マイクロアナライザーによる一部の試料の元素分析の結果を表4.3-6（Y-2試料のフリーデル氏塩）と表4.3-7（Y-5試料のフリーデル氏塩）に示す。



C-S-Hゲル及び中央にエトリンガイト

← 15 μm →

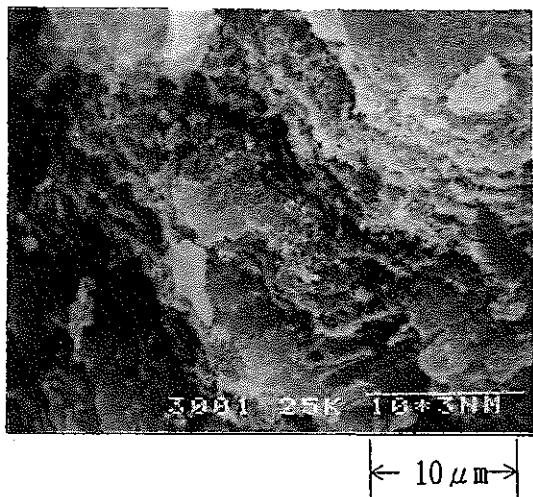
写真4.3-1 D-1試料のSEM像 (0~5mm)
Photo 4.3-1 SEM Picture of D-1 Sample (0~5mm)



C-S-Hゲル

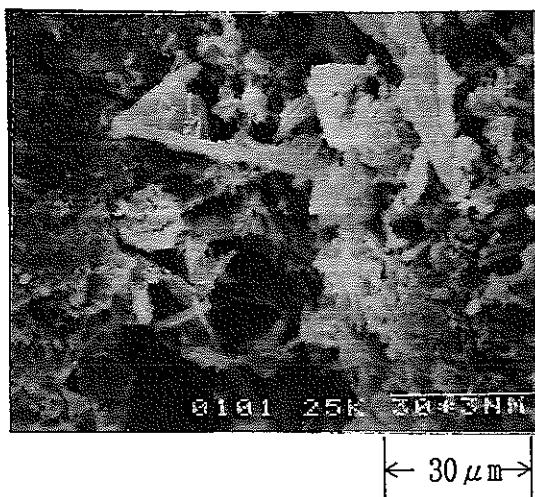
← 10 μm →

写真4.3-2 D-2試料のSEM像 (6~10mm)
Photo 4.3-2 SEM Picture of D-2 Sample (6~10mm)



C-S-H ゲル

写真4.3-3 D-3試料のSEM像 (15~20mm)
Photo 4.3-3 SEM Picture of D-3 Sample (15~20mm)



C-S-H ゲル

写真4.3-4 Y-1試料のSEM像 (0~15mm)
Photo 4.3-4 SEM Picture of Y-1 Sample (0~15mm)

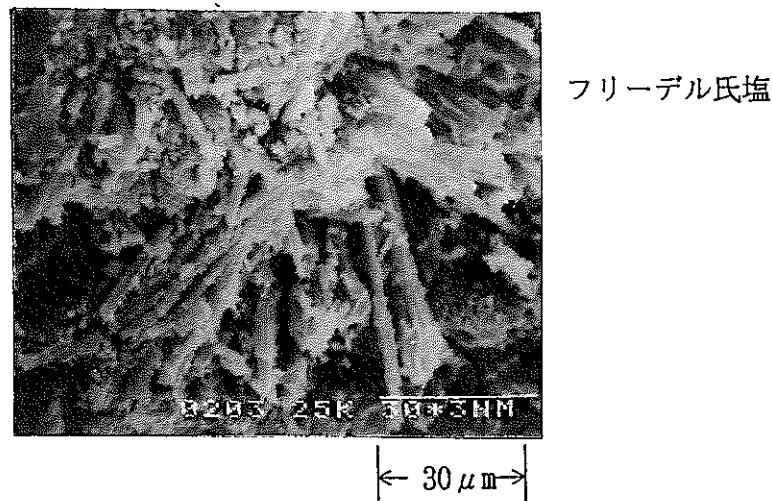


写真4.3-5 Y-2試料のSEM像 (20~35mm)
Photo 4.3-5 SEM Picture of Y-2 Sample (20~35mm)

表4.3-6 棒状生成物のEPMA (Y-2試料)
Table 4.3-6 Electron Probe Micro Analysis of Bar-like Hydrate (Y-2 Sample)

元 素	Na	Mg	Al	Si	C I
分析 値 (%)	2.83	0.08	11.77	3.74	20.90
フリーテル 氏塩 (%)	—	—	18.92	—	24.86
元 素	K	Ca	Ti	Fe	Total
分析 値 (%)	0.08	58.59	0.05	1.24	100.00
フリーテル 氏塩 (%)	—	56.22	—	—	100.00

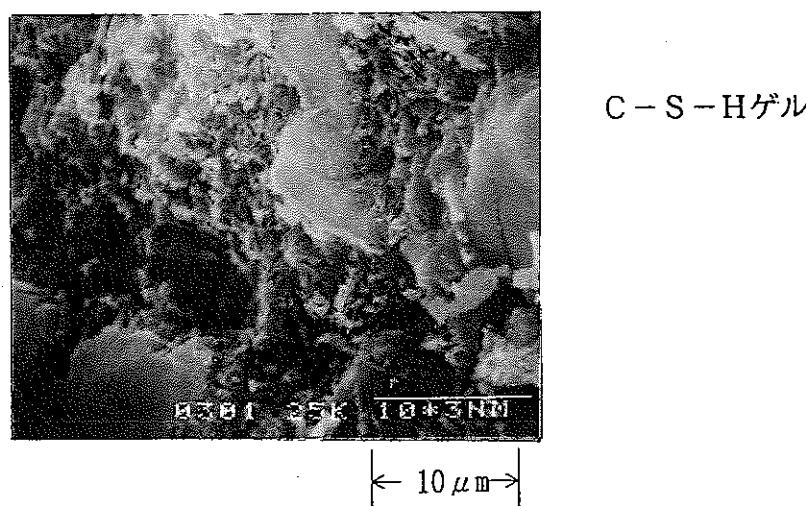
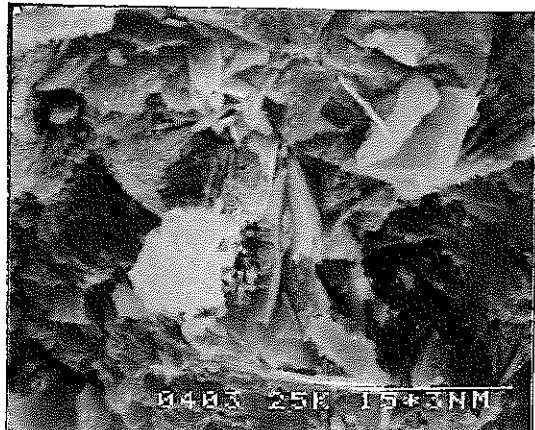


写真4.3-6 Y-3試料のSEM像 (40~55mm)
Photo 4.3-6 SEM Picture of Y-3 Sample (40~55mm)



水酸化カルシウム及び
C-S-Hゲル

← 15 μm →

写真4.3-7 Y-4試料のSEM像 (60~75mm)
Photo 4.3-7 SEM Picture of Y-4 Sample (60~75mm)



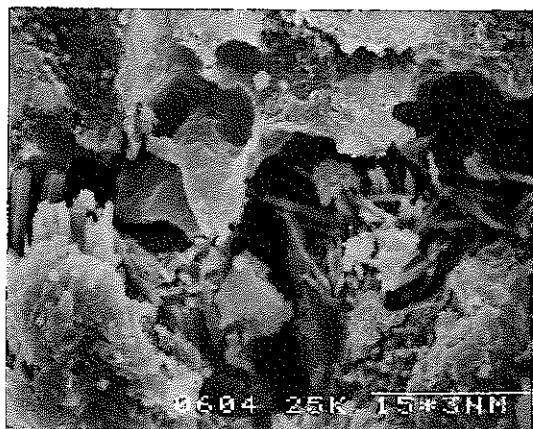
フリーデル氏塩

← 15 μm →

写真4.3-8 Y-5試料のSEM像 (80~95mm)
Photo 4.3-8 SEM Picture of Y-5 Sample (80~95mm)

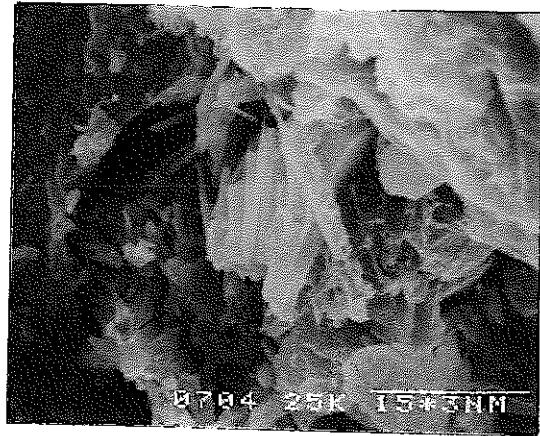
表4.3-7 棒状生成物のEPMA (Y-5試料)
Table 4.3-7 Electron Probe Micro Analysis of Bar-Like Hydrate (Y-5 Sample)

元 素	N a	M g	A l	S i	C l
分析 値 (%)	4.04	1.20	11.68	2.67	23.95
フリーデル 氏塩 (%)	—	—	18.92	—	24.86
元 素	K	C a	T i	F e	Total
分析 値 (%)	0.90	53.70	0.07	1.79	100.00
フリーデル 氏塩 (%)	—	56.22	—	—	100.00



中央にエトリンガイト、周囲に
C-S-H

写真4.3-9 Y-6試料のSEM像 (100~115mm)
Photo 4.3-9 SEM Picture of Y-6 Sample (100~115mm)



水酸化カルシウム及び
エトリンガイト

写真4.3-10 Y-7試料のSEM像 (120~135mm)
Photo 4.3-10 SEM Picture of Y-7 Sample (120~135mm)

4. 3. 4 空隙量及び細孔量の測定結果

吸水による総空隙量及び株式会社島津製作所製ポアサイザー（水銀圧入ポロシメーター）を用いた総細孔量の測定結果を、表4.3-8に示す。

表4.3-8 各試料の総空隙量と総細孔量
Table 4.3-8 Total Air Void Volume and Total Pore Volume

項目 試料名		総空隙量 (ml/g)	総細孔量 (ml/g)
D ビ ル	D-1	0.172	0.103
	D-2	0.200	0.098
	D-3	0.169	0.071
横 浜 新 港 埠 頭	Y-1	0.153	0.063
	Y-2	0.154	0.072
	Y-3	0.154	0.075
	Y-4	0.161	0.065
	Y-5	0.158	0.070
	Y-6	0.157	0.072
	Y-7	0.143	0.072

図4.3-2は、細孔直径の累加細孔量曲線および図4.3-3～4.3-12は、細孔直径の分布をそれぞれの試料について図示したものである。

図中のT. V. Pは総細孔量 (Total Pore Volume)を示す。

Dビルの総細孔量は土壤との直接接触面から内部に向かって減少しているデータであるが、総空隙量も勘案すると一概にその傾向があるとは言い切れない。

横浜新港埠頭については海水との直接接触面から内部に向けての総空隙量及び細孔量とも特定の傾向はない。

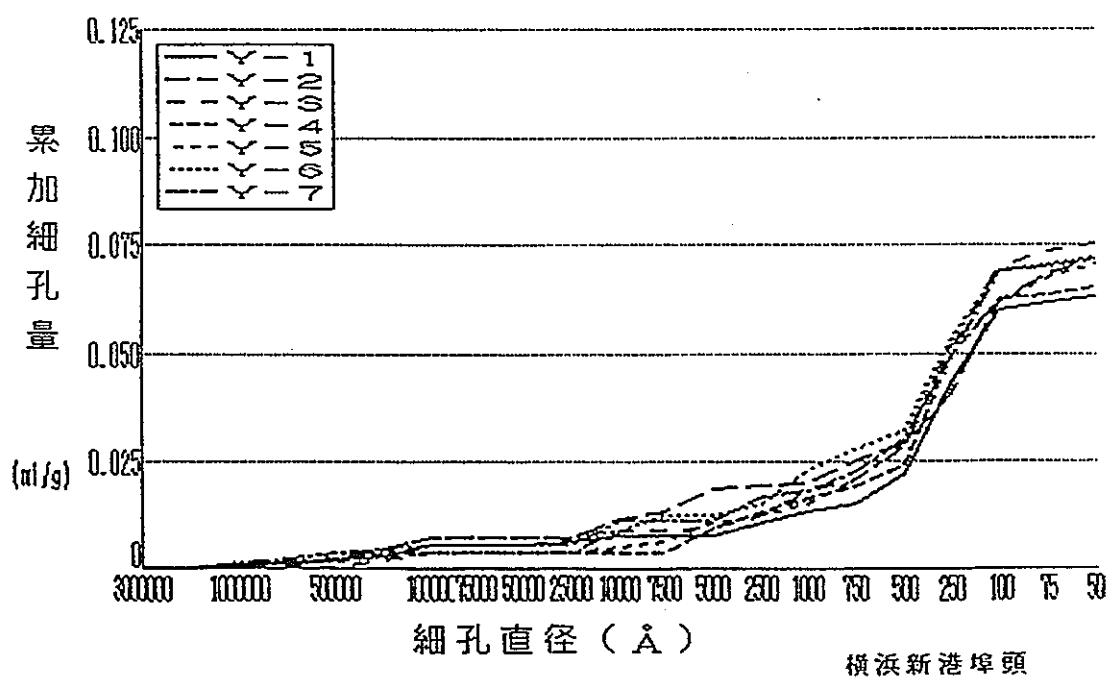
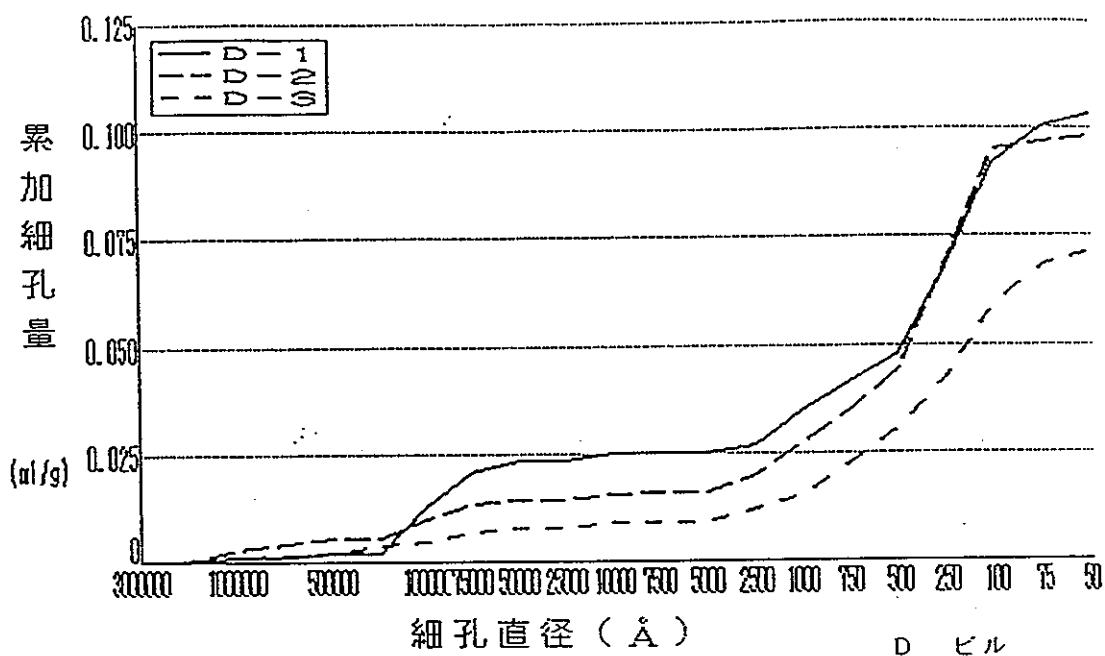


Fig. 4.3-2 細孔直徑累加曲線
Accumulated Pore Size Distribution Curves

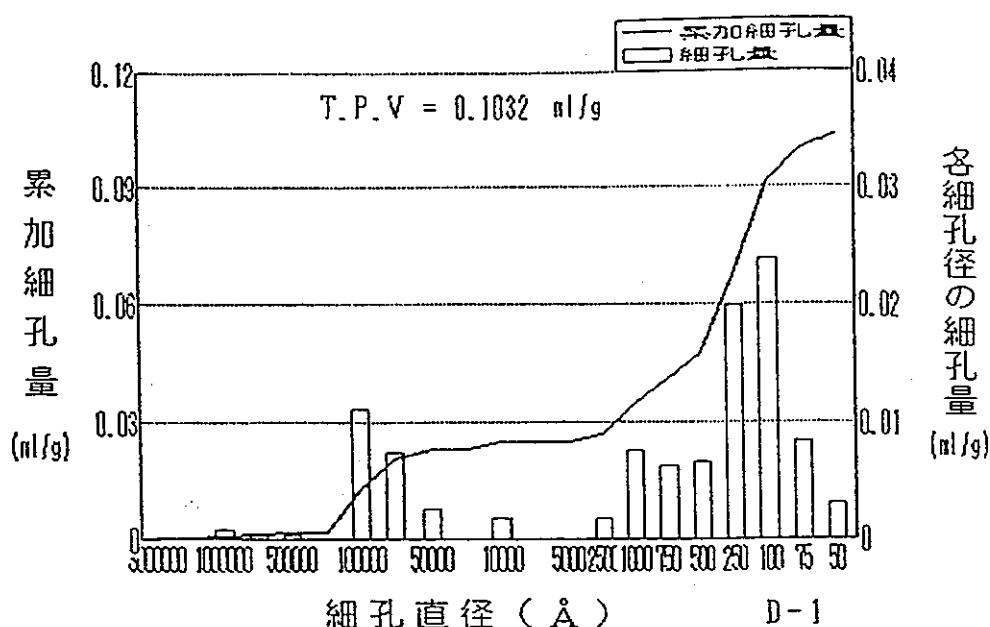


図4.3-3 D-1試料の細孔径分布図
Fig 4.3-3 Pore Size Distribution of D-1 Sample

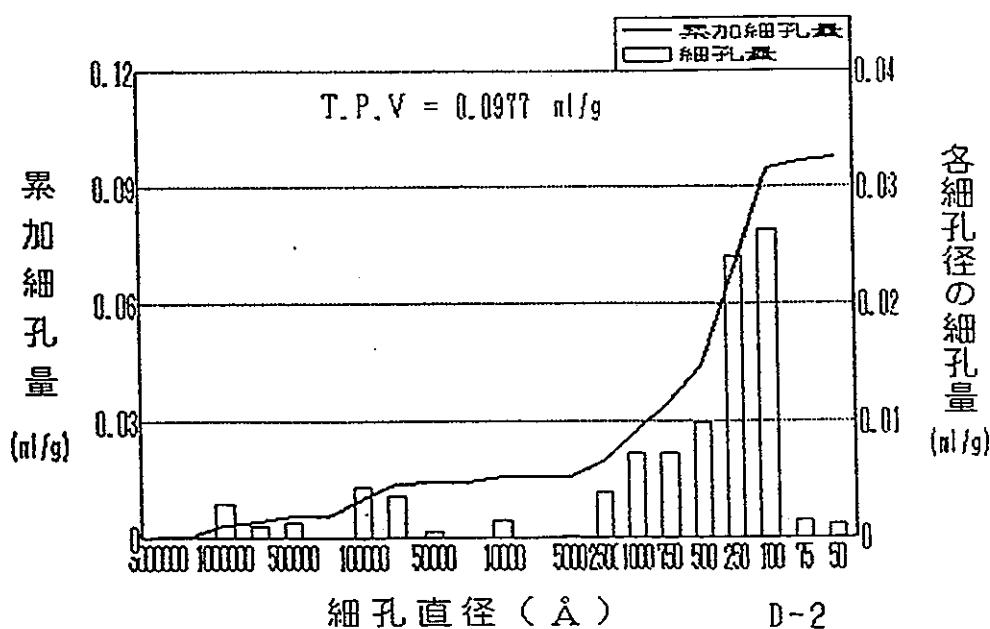


図4.3-4 D-2試料の細孔径分布図
Fig 4.3-4 Pore Size Distribution of D-2 Sample

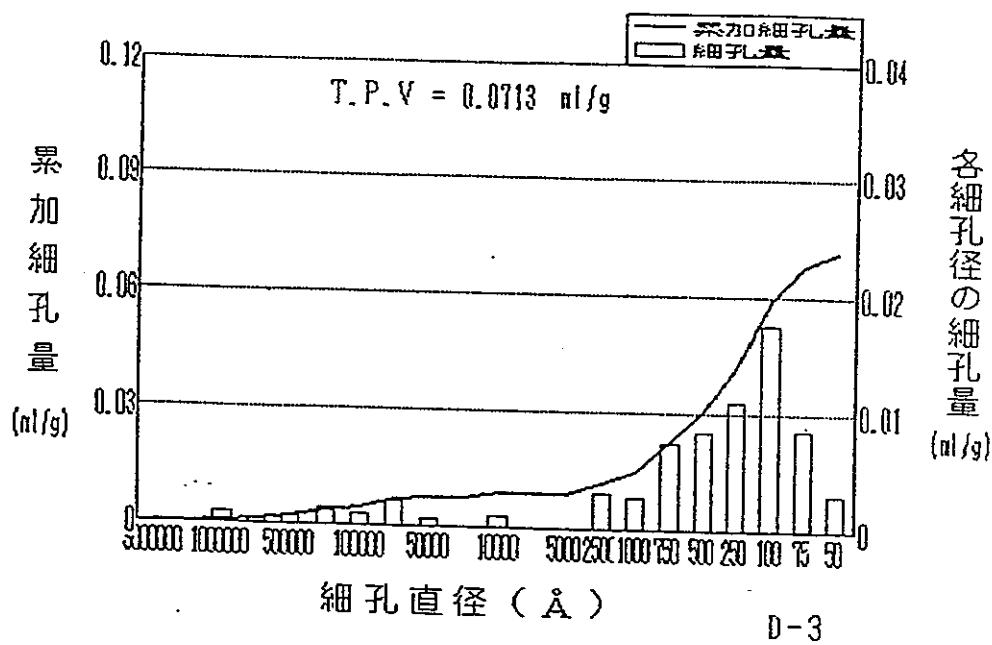


図4.3-5 D-3試料の細孔径分布図
Fig 4.3-5 Pore Size Distribution of D-3 Sample

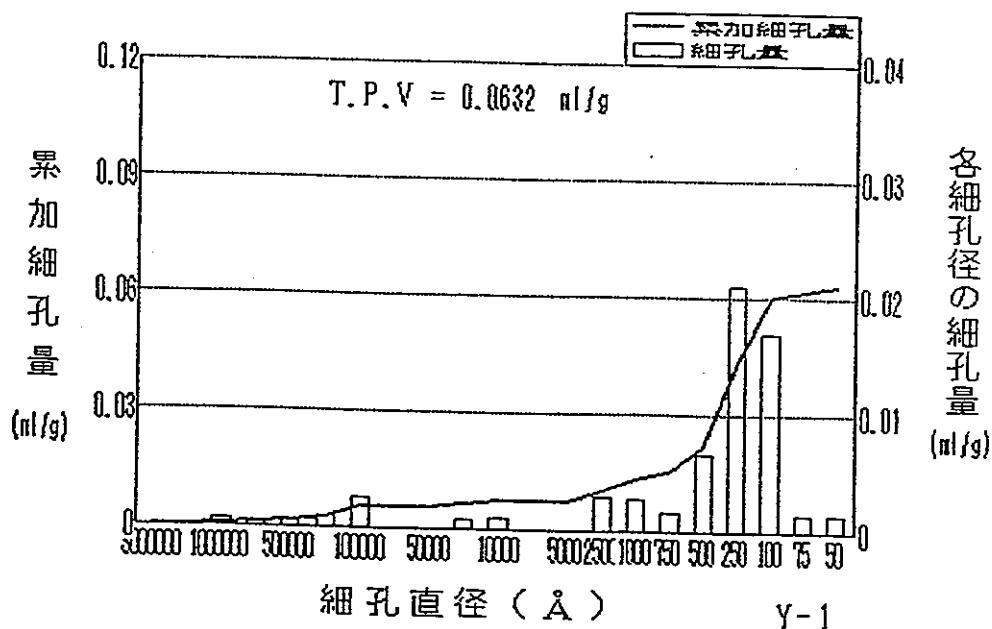


図4.3-6 Y-1試料の細孔径分布図
Fig 4.3-6 Pore Size Distribution of Y-1 Sample

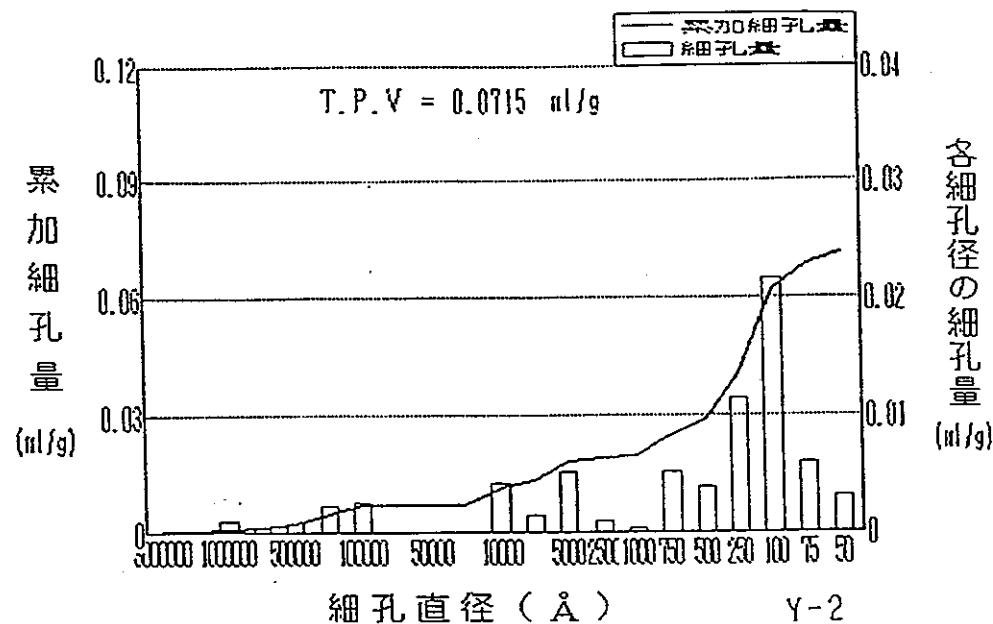


図4.3-7 Y-2試料の細孔径分布図
Fig. 4.3-7 Pore Size Distribution of Y-2 Sample

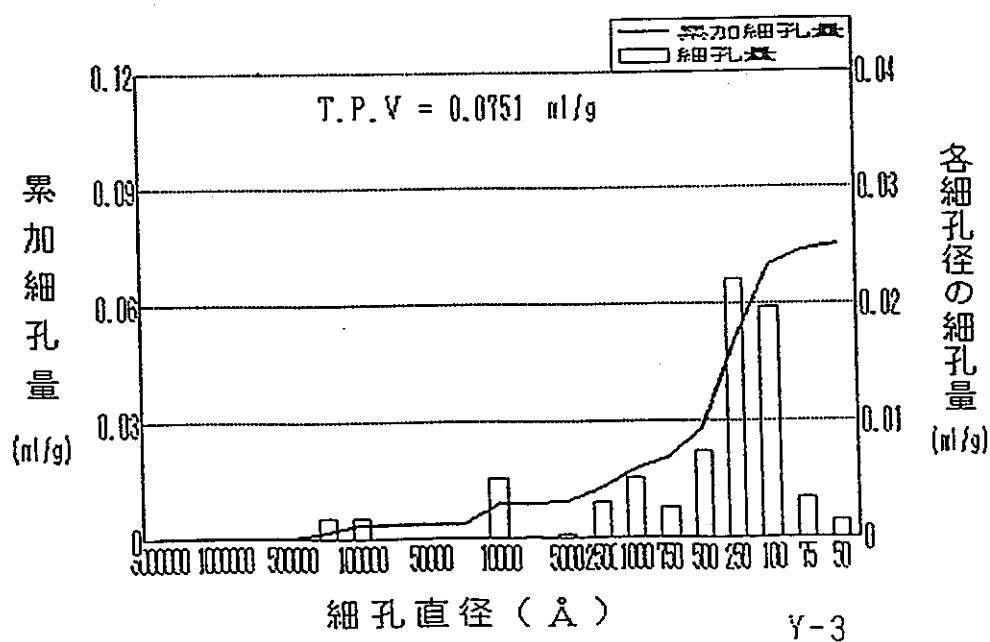


図4.3-8 Y-3試料の細孔径分布図
Fig. 4.3-8 Pore Size Distribution of Y-3 Sample

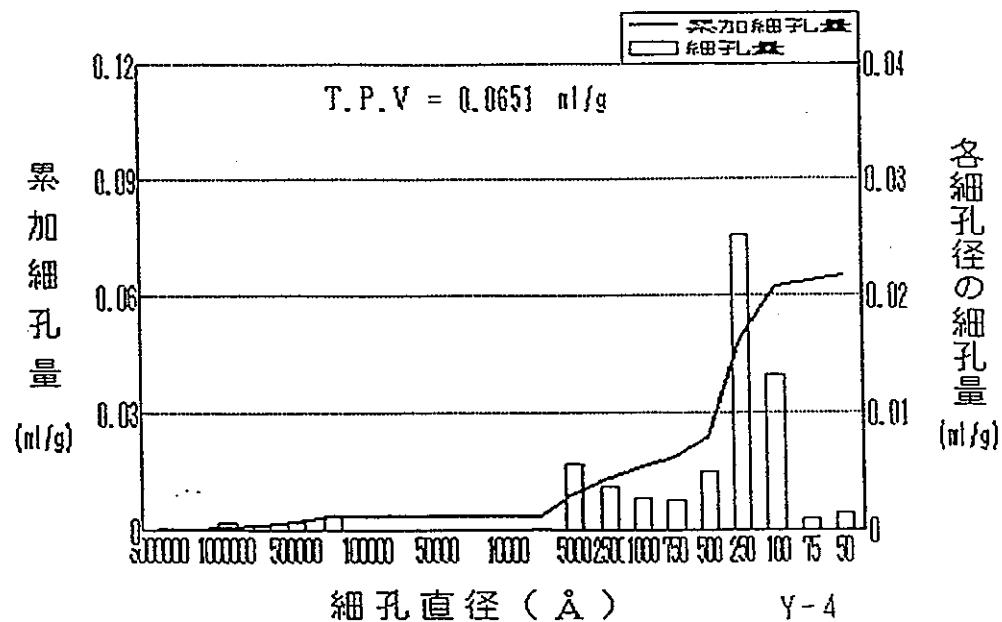


図4.3-9 Y-4試料の細孔径分布図
Fig. 4.3-9 Pore Size Distribution of Y-4 Sample

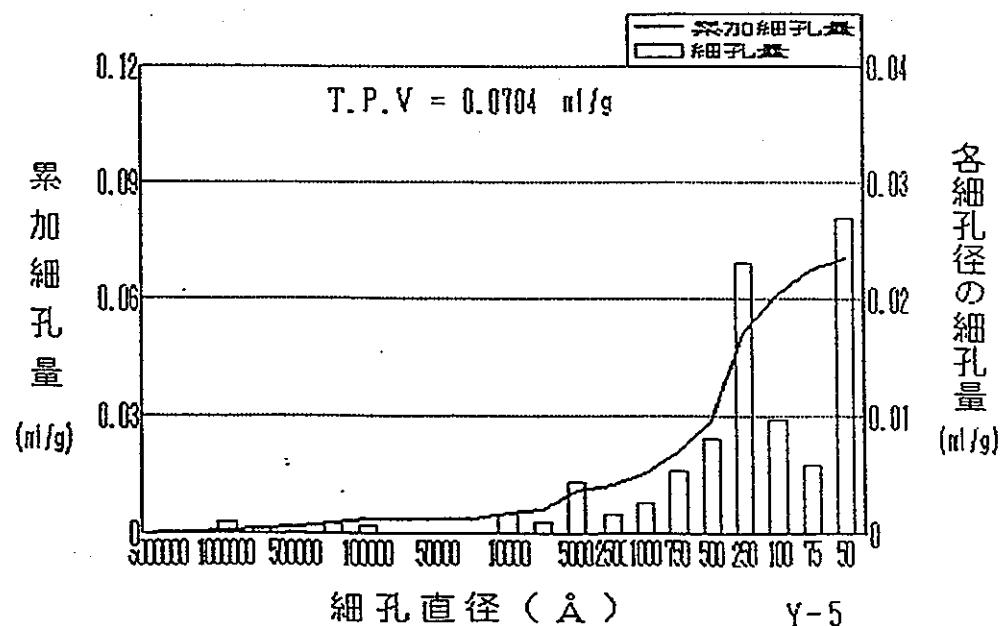
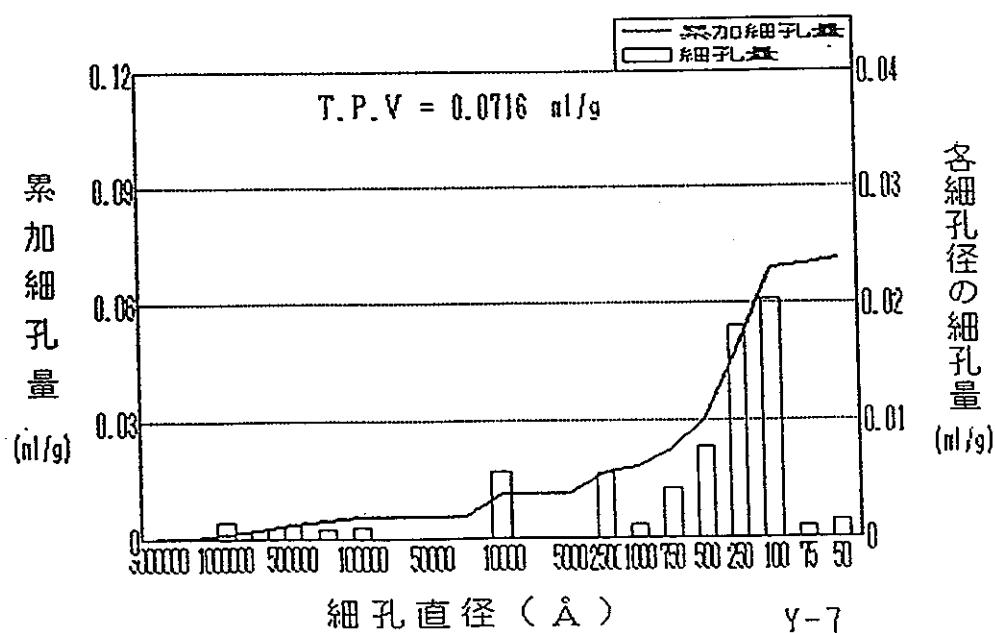
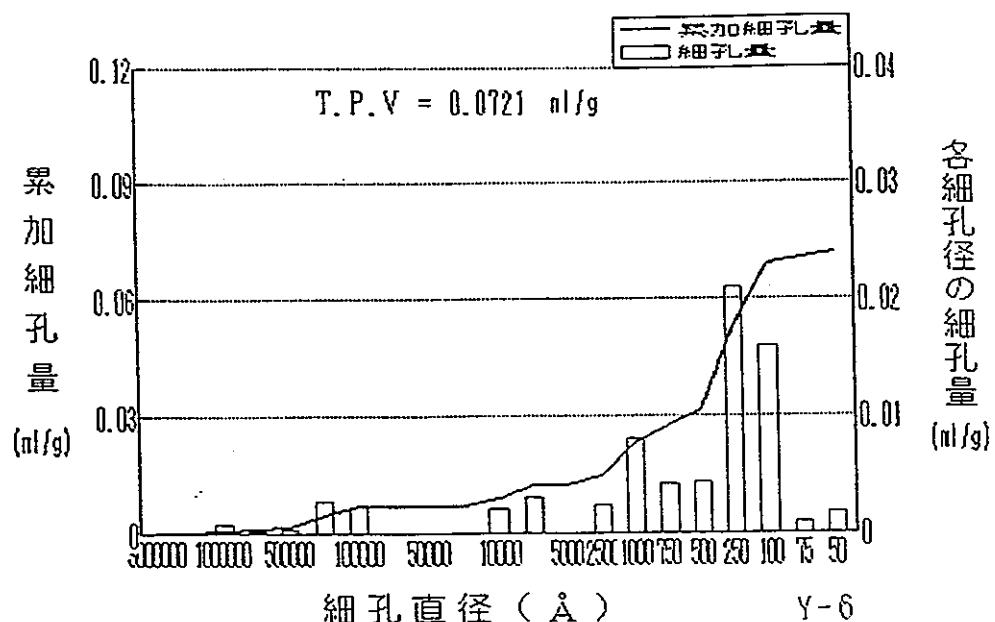


図4.3-10 Y-5試料の細孔径分布図
Fig. 4.3-10 Pore Size Distribution of Y-5 Sample



4. 3. 5 中性化試験

Dビルのコアについては、写真2.3-8及び写真2.3-9のとおりフェノールフタレン溶液を噴霧した場合に土壤、または地下水に直接接触していた面も着色し中性化はpH指示薬を用いた試験では観察されなかった。

横浜新港埠頭のブロックについては、海中から採取されて暫時放置されたためかフェノールフェタレン溶液を噴霧しても着色しなかったが、ブロックから試験用供試体を切り出した直後に水洗し手早く乾燥したものは写真4.3-11のように全面にわたって着色し、中性化はpH指示薬を用いた試験では観察されなかった。

なお、ニトラミン指示薬はJISで危険物に指定され、試薬メーカーが製造を中止したので試験には用いていない。

海水接觸面側

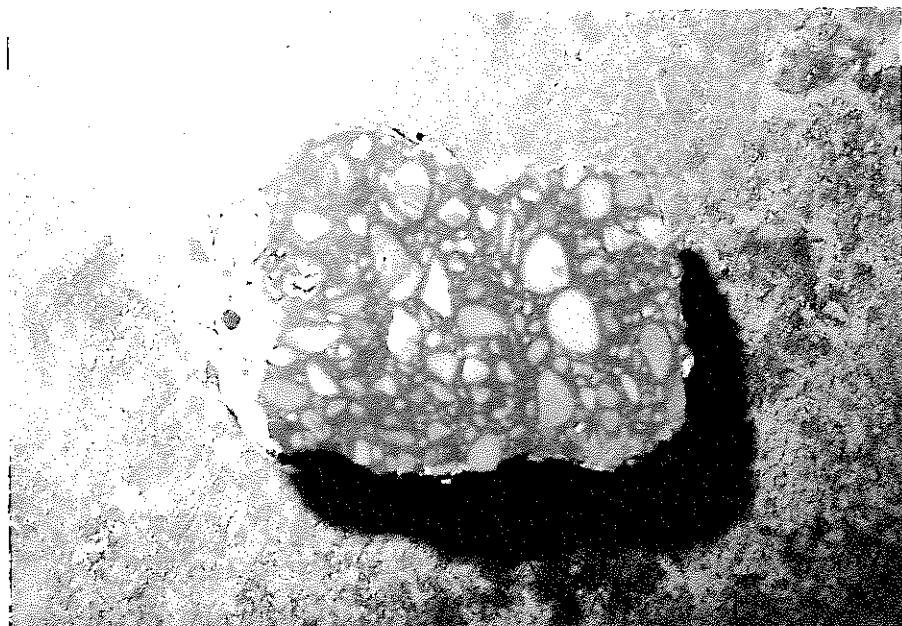


写真4.3-4 横浜新港埠頭試料のフェノールフタレン溶液を噴霧した時の着色状態
Photo 4.3-4 State of Spraying Phenolphthalein to Yokohama New Port's Wharf

4. 3. 6 試料浸漬液の水素イオン濃度

各試料を20日間室温で蒸留水に浸漬した後の浸漬液のpH値を表4.3-9と図4.3-13とに示す。

Dビル及び横浜新港埠頭両試料とも採取位置によらずpHは大約12で一定しており、アルカリ性が保たれている。

表4.3-9 浸漬液の水素イオン濃度
Table 4.3-9 Hydrogen Ion Concentration of Solution

試料名		pH	水素イオン濃度
D ビ ル	D-1		11.9
	D-2		12.0
	D-3		12.2
横 浜 新 港 埠 頭	Y-1		11.9
	Y-2		12.0
	Y-3		12.0
	Y-4		12.0
	Y-5		12.0
	Y-6		12.1
	Y-7		12.1

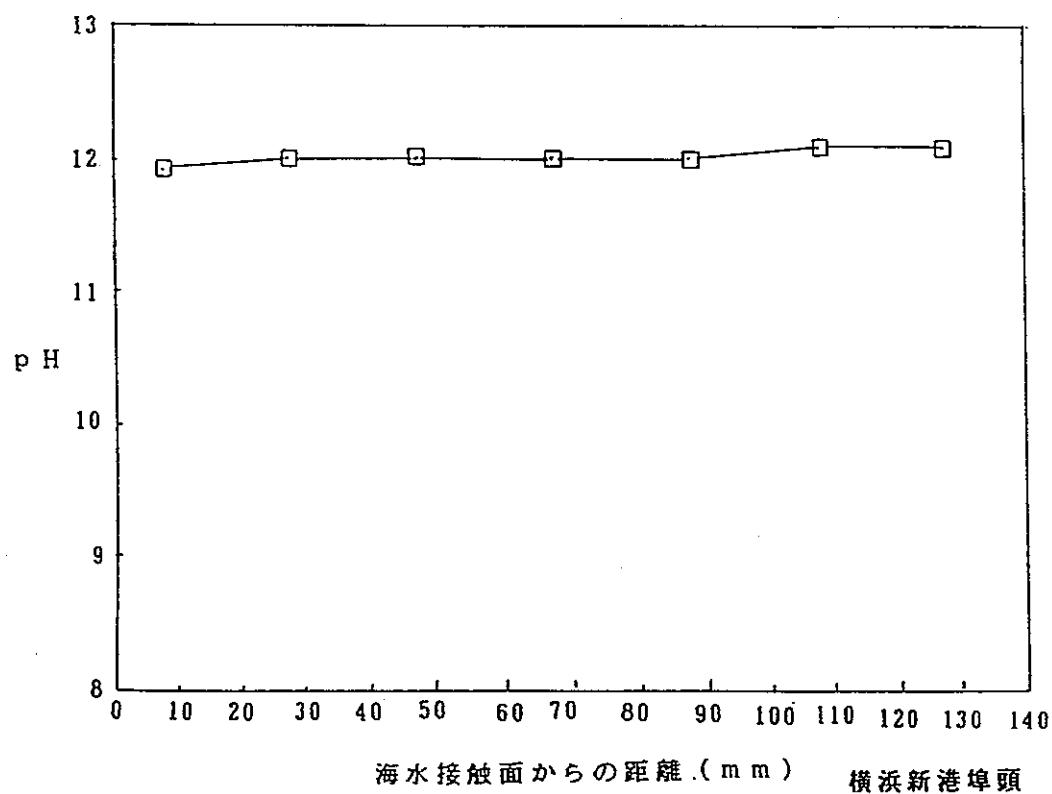
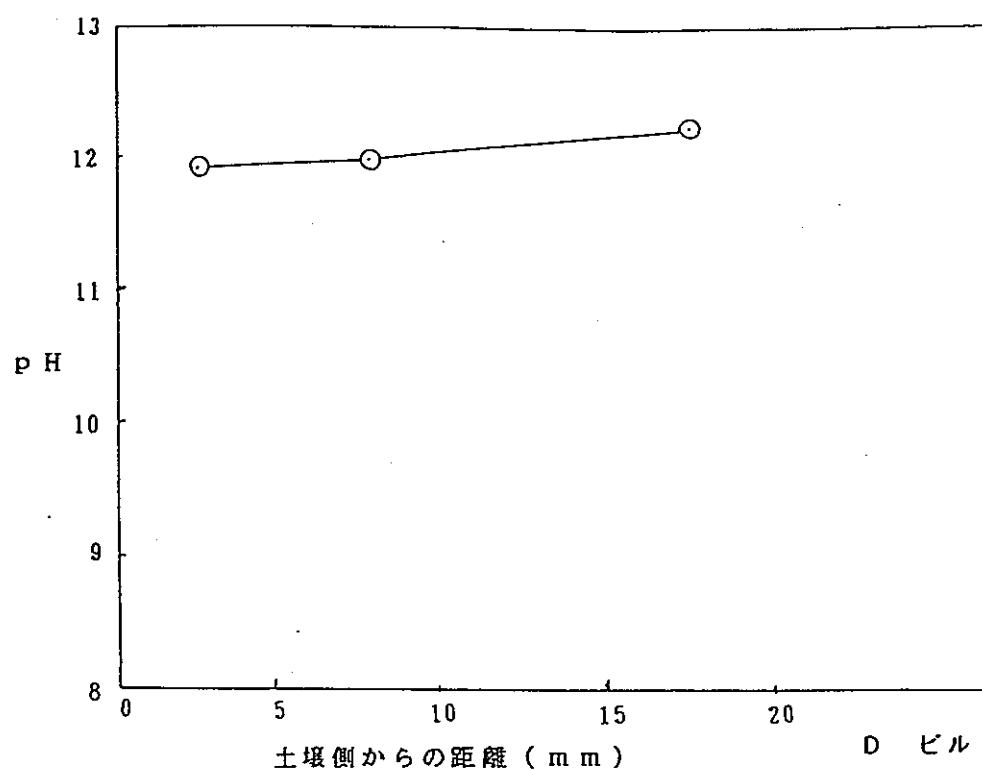


図4.3-13 浸漬液の水素イオン濃度
Fig. 4.3-13 Hydrogen Ion Concentration of Solution

4. 3. 7 構造物表面のコンクリート試験のまとめ

水和生成物、CaO/insol.比及び浸漬液のpHなどの試験結果を総合すると本試験で試験したDビルのコンクリート及び横浜新港埠頭のコンクリートは、ほとんど劣化していないようである。

5. 長期変質挙動予測手法の調査検討

5. 1 長期変質挙動予測手法に関する文献調査

放射性廃棄物処分技術の観点からのコンクリートの長期変質挙動の予測に関する最近の文献を検索した結果、米国材料学会のシンポジウムの中に3編検出した。長期変質挙動とは直接関係しないが、放射性廃棄物の処分に関連して混合セメントについてのモデル化〔文献1〕、硫酸塩を含む地下水に接するコンクリートの劣化についてのモデル化〔文献2〕及び間隙水についてのモデル化〔文献3〕である。なお、放射性廃棄物の処分には直接関係しないが永年経過したセメント・コンクリートの物性変化〔文献4、5、7及び8〕、RC構造物の耐用年数の予想評価システム〔文献6〕及びコンクリートの中性化進行を数学的にモデル化して予想する方法〔文献9〕など9文献を検索したので、参考までにその要約を示す。

[1] Assessment of the Performance of Cement-based Composite Material for
Radioactive Waste Immobilization
M. Atkins, J. Cowie, F. P. Glasser, T. Jappy, A. Kindness and C. Pointer
Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII

セメントの主要構成成分 SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 から水の反応により発生する擬似液相（液相と固相が平衡にある状態面）でのセメント水和物(C-S-H , Ca(OH)_2 , HT , AF_m , GH)の存在割合をOPC(普通ポルトランドセメント)の混合割合をパラメータとし、計算コードで求めている。また、液面での Ca^{2+} , Al(OH)_4^- 濃度, pHの値なども求めることができる。それによればpHは水溶性Caの量に支配され、pHと Ca(aq) の急激な減少は Ca(OH)_2 の消費量に対応していることがわかった。また種々の水和物の純粋な物質を用い、その溶解生成物の測定など行っているが総合的に求めた AF_t , C_3AH_6 に対する K_{sp} の値は他の文献データから計算したものとよい一致をみた。セメント水和物の K_{sp} はPHREEQE, MINEQL, CHEMTARDなどのgeo-chemi コードの入力パラメータである。

予備的評価の結果セメント物質を劣化させる要因の中で不溶性の炭素酸化物は重要なことが示された。地下水中の炭素酸化物の影響やメカニズムは比較的よくわかっている。ここでは擬似静的、擬似平衡条件を仮定し、MINEQLを用いて液相での溶解特性を求めた。

これを基に描いた 'aggressivity map' によればpHはカルシウムカーボネイト／水／炭素酸化物の平衡状態にコントロールされると仮定でき、純水より浸食性をもつようなpHと Ca^{2+} の範囲がある。また $-\log(\text{Ca}^{2+})$ の増加とともに等高線の間隔はせばまり、浸食性が増加することがわかった。

今回の初期モデルは液相面の構成物を予想し、熱力学的データの不足を補足する上でも用いることができ、今後さらに改良を加えていく予定である。

(2) Mechanistic Model for the Durability of Concrete Barriers Exposed to Sulphate-Bearing Groundwater

A. Atkinson and J. A. Hearne

Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII

放射性廃棄物貯蔵所のコンクリートの耐久性は、コンクリートと硫酸塩を含む地下水との反応によって決まってくるようである。このような状態ではコンクリートは硫酸塩の浸透に伴って、セメントと硫酸塩との反応によって生ずる応力や場合によるとひび割れを起こして徐々に劣化する。

多数の実験がこれらの反応や結果として生ずる膨張を定量的に解析するために行われてきた。データは硫酸塩による劣化の全体にわたる機構的モデルに関連してなされたものであり、そこでは劣化に対する基準は反応帯に蓄積されている弾性的エネルギーの限界量の積算による。

このモデルの結果は初期に提唱された実験式ともよく一致し、また異なるコンクリートや地下水に対しても適用が可能である。

$$R = E \beta^2 c_0 C_E D_i / \{ \alpha \gamma (1 - v) \}$$

ここに、R : 劣化速度 (m/sec)

E : ヤング係数 (m²/sec)

β : 1 m³中の硫酸塩 1 モルによってもたらされる直線的なひずみ (m³/mol)

c₀ : 外部の硫酸塩濃度

C_E : エトリンガイトとして反応した硫酸塩の濃度

D : 内部拡散係数 (m²/sec)

α : 破壊経路に対する粗さ係数 (無次元)

γ : コンクリートの破壊表面エネルギー (J/m²)

v : ポアソン比 (無次元)

(3) Modelling of the Evolution of Porewater Chemistry in a Cementitious Repository

A. Haworth, S. M. Sharland and C. J. Tweed

Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII

低中レベル廃棄物処分の概念にもあるセメント系バックフィル材のpH変化について検討している。モデルは連成化学／輸送コードCHEQMATEを用いており、これは拡散と対流による物質のイオン輸送とPHREEQBによる化学平衡を結合させたものである。セメントの熱力学的モデルはBernerモデルに基づいている。このモデルはNaOHなどの溶解性の水和物はセメントからすでにリーチングしておりpHは水和したカルシウムシリケートによって支配されると仮定している。

リーチングの加速試験として既知量の水をセメントの塊に接触させ、1週間後pHやカルシウムなどのカチオン濃度を調べ水を入れ換えるという試験を行っている。セメントは数種類用い、実際の貯蔵期間とリーチングテストの時間的な関係式を与え、これから求めた時間-pH変化を上記解析解と比較した。

鉱物質を含まない水に比べると地下水との反応ではpHの降下傾向は早い。耐硫酸塩セメントの予測pH値は地下水の場合 10^5 年で10以下となるが、鉱物質を含まない水の場合11となる。耐硫酸塩セメント、高炉スラグセメントは地下水との反応で 2×10^5 年以上でpH10以上を維持する。フライアッシュはスタート時pHが10であったものが10年で8以下に落ちてしまう。高炉スラグ、耐硫酸塩セメントに対してpHが10.5以下となる年数は実験データとよい一致をみているが、セメントのC-S-H面のみ考慮しており、他の構成分が含まれていないなどの問題がある。

耐硫酸塩セメントの場合予測値は計測値より低くなってしまっており、逆に高炉スラグでは高くなっている。さらなるモデルテストを行っていく必要がある。

(4) 80年材令コンクリート中のシリケートアニオンの形態

岡田能彦、真田満雄、藤井 哲

セメント・コンクリート論文集、No.44、P.58~61、1990

コンクリート中のシリケートアニオン（以下 $(SiO_4)^{4-}$ と記す）は、骨材の $(SiO_4)^{4-}$ と

セメント及びセメント水和物の $(SiO_4)^{4-}$ から成っている。中でもセメント水和物は、直鎖系の $(SiO_4)^{4-}$ を形成し、養生条件により鎖の長さが変化する事は知られている。しかし、長期材令における $(SiO_4)^{4-}$ の形態及び挙動は、解明されていない。

本報告は、80年材令のコンクリートを構成している $(SiO_4)^{4-}$ の形態を主に固体 $^{29}Si-NMR$ を用いた解析を行い、その結果短期材令では検出されない分岐を持った鎖の存在を確認し、その由来を解明したものである。

試験の結果、材令80年のコンクリート中のシリケートアニオンは、 Q_0 (未水和の $\beta-C_2S$) 及び Q_1, Q_2 (セメント水和物) に加えて Q_1, Q_2, Q_3 (ポゾラン反応生成物…結晶化したトバモライト) さらに Q_4 (砂、砂利) より成っている。

殊に、 Q_1 (未水和の $\beta-C_2S$) 及び Q_3 (結晶化したトバモライト) は、コンクリートの長期の安定性に関連する。

なお、 Q_0 : $(SiO_4)^{4-}$ モノマー、 Q_1 :端鎖グループ、 Q_2 :鎖中央グループ、 Q_3 :鎖分岐部、 Q_4 :三次元構造の5つに大きく分類される $(SiO_4)^{4-}$ の形態を示す。

[5] 腐食による鉄筋コンクリート構造物の寿命予測

森永 繁、入野一男、太田達晃、土木凱士

コンクリート工学論文集、Vol. 1, No. 1, P. 177~189. 1990

塩分に起因する鉄筋腐食に関して、筆者等が導いた予測式に基づき、鉄筋コンクリート構造物の寿命予測手法を提案した。そして、本手法が実際の構造物の寿命予測に適用可能か否かを確認することを目的として、海洋環境下で築後30年経過した鉄筋コンクリート構造物の現位置調査を実施した。

現位置調査は飛沫帶及び干満帯に対して行ったが、調査結果並びにその後実施した室内試験結果から各種のパラメータを定め、鉄筋腐食によるひび割れを予測した。その結果、飛沫帶及び干満帯とともに、調査結果と予測結果とは概ね一致し、予測式が実際の構造物に対しても適用可能であることが確認された。

[6] RC構造物の耐用年数予測評価システム構築のための基礎的研究

桜井 宏、鮎田耕一、佐伯 昇、鈴木明久

コンクリート工学年次報告集、Vol. 12, No. 1, P. 627 ~ 632. 1990

C構造物の耐久設計、維持管理等の際にRC構造物の耐用年数を予測評価することが必要となる。これらを客観的かつ合理的にしかも迅速に行うためにはRC構造物の耐用年数予測システムの構築が必要である。

本研究ではこれらの基礎的検討として予測評価フローと、予測評価に必要なデータベースの構造、システムの構成内容の検討を行った。耐用年数を予測評価するためには外的要因のデータ、内的要因のデータと劣化予測式が必要となる。外的要因のデータ及び内的要因としては具体的には環境条件を含む設計条件等の設計データ、コンクリートの配合強度や空気量等の施工データがある。またこれの他にRC構築物の日常の維持管理のための点検データがある。これらの項目についても検討を行った結果次の点が重要であることが確認された。

- 1) 耐用年数及び劣化度の予測評価プロセスを明確に客観的に示すこと。
- 2) 予測評価の際、条件データに欠損データがある場合も、人工知能等の利用によりデータベースから検索して補間し誤差を認識したうえで予測不可能なケースを少なくすることが可能である。
- 3) 予測制度を把握し、これを向上させるためには経年変化（劣化）データの蓄積とともに環境条件と構造部種によるデータの分類を行い条件に応じてこれらを適用すること。

[7] 35年間暴露したスラグ高含有セメントコンクリートの性状

長尾之彦、近田孝夫、高沢年道

コンクリート工学年次論文集、Vol. 12、No. 1、P. 633 ~ 638、1990

スラグを80%以上含有するセメントコンクリートの耐久に関する技術資料を得るために、35年間日射・風雨を受ける屋外（小倉セメント工場）に暴露したスラグ高含有セメント使用コンクリート柱の物理的性状、水和物を調べると同時に、電子顕微鏡により内部組織の観察を行って検討した結果、耐久性を十分保持していることを確認した。

しかし、スラグを多量含有し且つ石膏量が多い高硫酸塩スラグセメントのような場合、コンクリートの配合条件、気象、環境条件にもよるが、表面部分のアブサンデン現象が生じやすいので、表面の保護対策を考慮するのが望ましいと考えられる。

(8) 80年間経過したコンクリート製港湾構造物の耐久性について

市川公一、浅野泰史、守分敦郎、飯田 熊

コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 12、No. 1、P. 639～644、1990

本報告で検討した新港埠頭は横浜港の中心に位置し、明治33年～明治44年頃に建設され、その後経済環境の変化や関東大震災、戦災等により改造、補修、撤去等の工事が加えられ、現在でも使用されている構造物である。従って、これらの構造物は約80年にわたって海洋環境下にさらされており、港湾構造物の劣化過程を知る上において最適な土木構造物となっている。

この約80年にわたって築造及び改修が繰返されてきた「新港埠頭」の劣化調査の耐久性について検討した結果、次のことが理解された。

- ① 新港埠頭の岸壁は、数回の改良・補修・補強が行われきたが、コンクリート自身の劣化が原因となって行われた例は少ない様である。
- ② 本調査の結果では、コンクリート製の重力式構造物においては経過年数が長くなるに従って、海水によるコンクリート表面の劣化や外力による角の欠け落ち、基礎の不等沈下によるひび割れの発生等が顕著な劣化として確認された。この様な構造形式の場合、塩害による鉄筋腐食等の劣化は多くない様である。
- ③ 桟橋形式の構造物においては、コンクリート中の塩素イオン濃度や中性化深さは重力式構造物に比較して顕著な違いが見られなかったにもかかわらず、塩害による鉄筋等の腐食が見られ、重力式創造物と異なる劣化形態を示すことが確認された。
さらに、この様な構造物の劣化状況は使用者や管理者の目に直接触れ難く、管理の方法について十分な検討が必要であることが理解された。
- ④ 中性化深さや塩素イオン濃度は、コンクリートの品質（とりわけ水セメント比）に大きく影響を受けていることが確認された。

今回の調査の結果、いずれの構造物においても現状での使用には耐えられることが確認されたが、長期的には補正・補強が必要と判断され、現在その方法について検討されている。

(9) コンクリートの中性化進行モデル

折田佳憲、棚野博之

コンクリート工学論文集、Vol. 2、No. 1、P. 125 ~ 133、1991

コンクリートの中性化の進行に関して、最近では CO_2 と Ca(OH)_2 の拡散ならびに CO_2 と Ca(OH)_2 との反応を考慮した 2、3 の数学モデルが報告されている。しかし、これらの中性化進行のモデルは、コンクリート中の中性化領域中を CO_2 が拡散し、中性化領域と未中性化領域との境界でそれらが反応し、 CaCO_3 と Ca(OH)_2 とが共存する事がないものであり、未中性化領域には CO_2 は存在しないとするものである。しかし、実際の中性化現象では CaCO_3 と Ca(OH)_2 が同時に存在する、いわゆる中性化進行領域があり、この領域において CO_2 は零にならない。本研究は、 CO_2 の拡散ならびに、一定の反応速度定数を有する CO_2 と Ca(OH)_2 との化学反応を基に、中性化進行領域付近での CaCO_3 と Ca(OH)_2 との共存を考慮し数学的にモデル化を行って、コンクリートの中性化進行を予測しようとするものである。

5. 2 過去3年間の取得データに基づく検討

表5.1-1～表5.1-3は、主要な試験結果を昭和63年度～平成2年度との試料間で比較したものである。

切出したスライス片の位置や幅などによって、当然そのデータの評価は異なってくるが、マクロ的に試料間の単純平均を算出してみた。

これらの試料の配合や施工条件は不明である。環境条件も区々ではあるが、多少類似性がある土を通して海水や塩分を多量に含む地下水が間接的に影響していたB, E, Aと潮位下にあって直接的に海水の影響を受けていたYとを比較してみたが、果してこの因子がどの程度寄与しているのかは分からぬ。

表5.1-2と表5.1-3とを総合して、たとえばC-S-Hゲル生成量とコンクリートの諸物性値との関係を検討してみたが、データ不足もあって明確にこれらを関連付けて考察することはできなかった。また、物性値の中でも通常は相関性があるとされている総細孔量と圧縮強度との間にもデータ不足でまだ定常的な関係は認められなかった。

図5.1-1～3にC-S-H中のCaO/SiO₂モル比と総空隙量、総細孔量、CaO/insol.比との関係を示す。

これらによると、C-S-H中のCaO/SiO₂モル比と総空隙量との関係はあまり明確でないが、総細孔量との間には負の相関が、またCaO/insol.比との間には正の相関がみられる。

とくに、C-S-H中のCaO/SiO₂モル比と総細孔量との間にみられる高い負の相関 ($\gamma = -0.8624$) はC-S-Hの変質を総細孔量との間の強い関連を示すものと考えられるが、データ数が少ないので、今後さらにデーターの蓄積が望まれる。

統計的回復付

表5.1-1 主要試験結果の各年度との比較
Table 5.1-1 Comparison Concerning with Main Results Obtained in 1988, 1989 vs 1990

報告書度 年	対象	採場 所	採取位置	経年 (年)	環境条件	略記号 (試料名)
昭和63年	廃線トンネル	真鶴	表面乾燥部	約67	背面は、岩盤と地下水に接触。表面は大気乾燥。場所により湿潤状態	B-1 B-2
平成元年	河口護岸	帷子川	前面部	約61	土を通して、海水や塩分を多量に含む地下水が間接的に影響する。	B
			背面上部			E
			背面下部			A
平成2年	建築物	都心ビル	地下3階	52	土壤、地下水(真水)中	D
	海構造物	横浜新港	10, 11号埠頭	61	海面下(波浪、満干潮の影響を受けず)	Y

表5.1-2 主要試験結果の各年度との比較
Table 5.1-2 Comparison Concerning with Main Results Obtained in 1988, 1989 vs 1990

年 度	試料名	生成物(%) : 質量合計を100%とした場合								C-S-H中の CaO/SiO ₂ モル比
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	AFt	AFm	F-Salt	AH	C-S-H	H ₂ O	
昭和 63年	B-2 表面	0	8.7	0	0	0	9.6	77.0	4.8	1.2
	中央	4.0	5.4	0	0	0	9.4	73.4	7.8	0.9
	岩着	2.0	3.3	0	0	0	8.9	76.9	8.0	1.1
平成 元年	B	0	11.9	0	0	9.2	4.4	67.5	8.0	0.6
	E	0	23.8	5.9	0	4.2	4.8	53.9	7.5	0.6
	A	0	17.0	1.3	15.7	8.6	2.4	51.2	7.6	0.5
平成 2年	D	0	3.3	0.1	13.9	0	4.6	71.1	7.0	1.0
	Y	0	1.2	0	3.5	22.3	0.6	66.0	8.4	1.3

注) 切出したスライス片の位置や幅によっても、当然そのデータの評価は異なってくるが、マクロ的に試料間の比較を試みるために、該当試料の平均値の意味で試料名ごとにすべてスライス片のデータの単純平均を算出している。

表5.1-3 主要試験結果の各年度との比較
Table 5.1-3 Comparison Concerning with Main Results Obtained in 1988, 1989 vs 1990

年 度	試料名	圧縮強度 (kgf/cm ²)	静弾性係数 (kgf/cm ²)	透水係数 (cm/sec)	総空隙量 (ml/g)	総細孔量 (ml/g)	CaO/insol. 比	浸漬液 のpH	
昭和 63年	B-1	542	3.79×10^5	6.1×10^{-10}	3.3×10^{-8}	—	—	—	
	B-2 表面		412			0.121	0.057	0.24	
	中央					0.101	0.041	0.22	
	岩着					0.118	0.049	0.24	
平成 元年	B		236	3.48×10^5		0.178	0.165	0.13	
	E					0.163	0.166	0.09	
	A					0.160	0.169	0.14	
平成 2年	D	168	1.91×10^5	1.19×10^{-7}	0.180	0.091	0.23	12.0	
	Y	279	2.06×10^5	0.91×10^{-7}	0.154	0.070	0.30	12.0	

注) 切出したスライス片の位置や幅によっても、当然そのデータの評価は異なってくるが、マクロ的に試料間の比較を試みるために、該当試料の平均値の意味で試料名ごとにすべてスライス片のデータの単純平均を算出している。

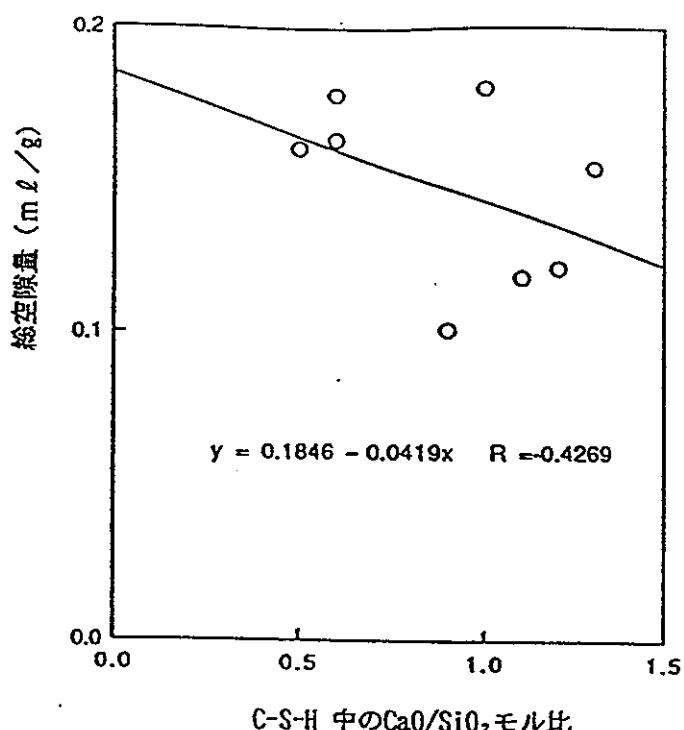


図 5.1-1 C-S-H 中の CaO/SiO_2 モル比と
総空隙量との関係
Fig 5.1-1 CaO/SiO_2 Mol Ratio in C-S-H
vs Total Air Void Volume

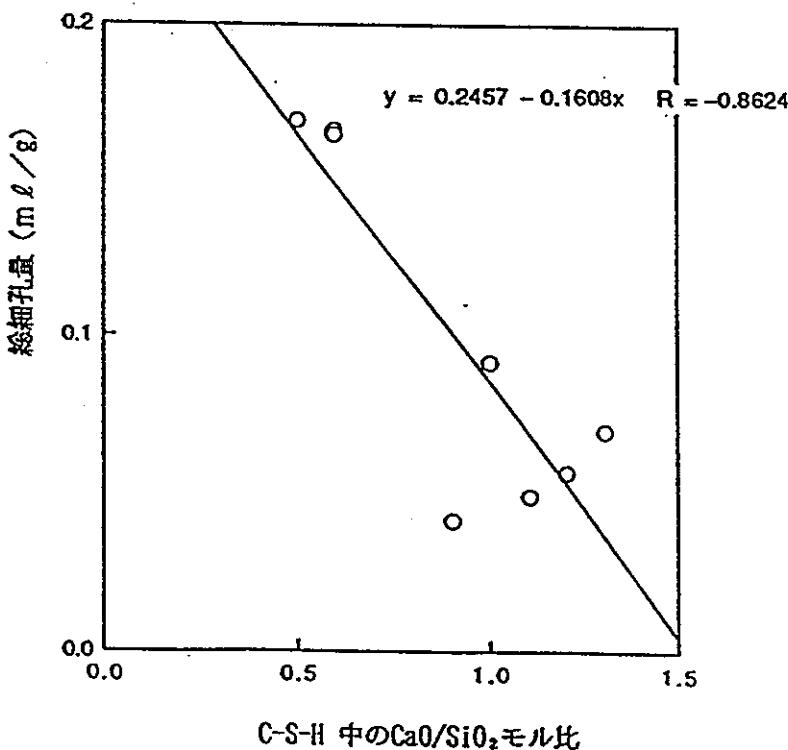


図 5.1-2 C-S-H 中の CaO/SiO_2 モル比と
総細孔量との関係
Fig 5.1-2 CaO/SiO_2 Mol Ratio in C-S-H
vs Total Pore Volume

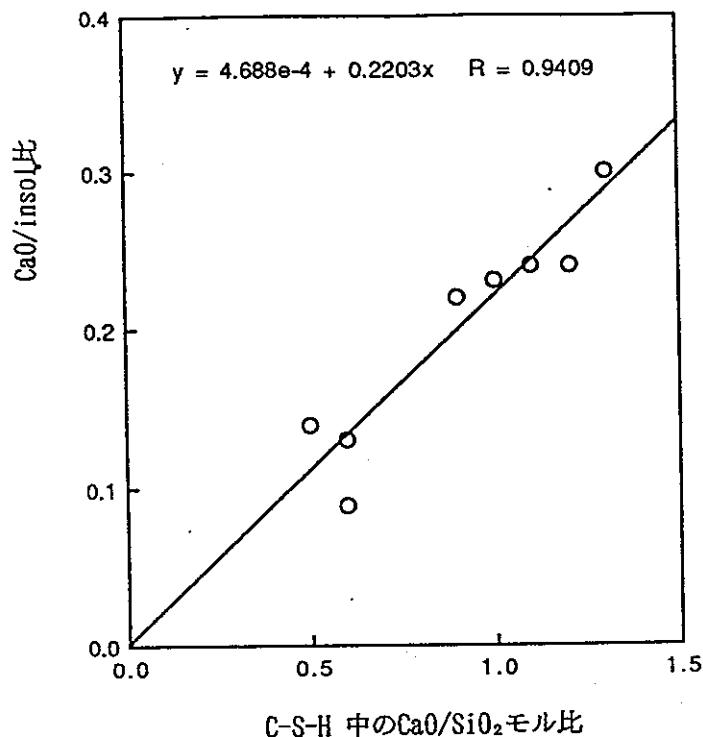


図5.1-3 C-S-H 中のCaO/SiO₂モル比と
CaO/insol. 比との関係
Fig 5.1-3 CaO/SiO₂ Mol Ratio in C-S-H
vs CaO/insol. Ratio

6. まとめと今後の検討課題

本年度の調査研究では採取したDビルのコンクリートは地階の外壁であって、二酸化炭素による炭酸化をほとんど受けず、當時適度な湿潤状態が維持されていた良好な環境で経年しているので、52年経過した現在もほとんど劣化していなかった。

また、横浜新港埠頭から採取したコンクリートは、潮の満ち引き、飛沫及び波浪の影響を直接受けない冠水下の状態にあったから、海洋構造物としては比較的良好な環境で経年しているので、61年を経過した現在でも同じくほとんど劣化していなかった。

すなわち、コンクリートはその環境条件が良好であれば、50～60年程度の経年では劣化しないと言える。ただし、打設されたコンクリートの配合や施工条件によって以後の劣化の程度が大きく左右されることはあると言うまでもない。

本年度の調査研究における水和物の変質は、3-3-2のii)で前記した鈴木らの方法によって実施したが、いくつかの問題点があり今後も土壤、河川水あるいは海水などと接触し永年経過した実際構造物のコンクリートの物性を調査して実績を蓄積する必要がある。

しかし、前年度の調査研究(II)が指摘している通り、大部分の永年経過した構造物はコンクリートの配合や施工などの記録が紛失していることが多く、変質状態の検討に必要な初期のセメント水和生成物についてのデータが欠落しているので、古いコンクリートの採取と分析という方法は水和物の変質の程度を把握する上では確かに限界がある。

したがって、配合、施工、養生などの条件が明確なコンクリートテストピースを作り、自然曝露あるいはそれでは年月が掛かり過ぎるならば促進養生などの実験室的な条件によって正確にそのセメント水和物の変質を調査するのも一方法である。もちろん、適用した促進養生条件が自然条件の何年に相当するのかの問題はある。

放射性廃棄物の処理関連技術の調査研究の観点からみると、永年経過した実際構造物を廃棄場所として考えた場合、劣化して使用に耐えないか、健全で使用できるかどうかを、セメント水和物の変質を判定指標とするのも一つの方法であるが、中性化、鉄筋の発錆、ひび割れ、透水(透気)係数及び圧縮強度などのコンクリートの物性、あるいは耐久性をより考慮した調査研究が必要である。また、将来の劣化を予想しての定期点検方法及び補修方法などの検討も考慮すべきであろう。

[付録]

I 試験方法

鈴木一孝, 西川直宏, 山田善章, 谷口幾哉,

“コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究” ,

コンクリート工学論文集, Vol 1. No. 2, P. 39-49(1990)

コンクリートの耐久性評価を目的とした 水和組織の分析手法に関する研究

鈴木 一孝^{*1}・西川 直宏^{*2}・山出 善章^{*3}・谷口 幾哉^{*4}

概要 様々な環境下でのコンクリートの耐久性評価の基本的な因子は、セメント水和組織の変質と考えられる。第1項ではその変質の度合いについて基礎的な定量実験法を提案した。即ちC-S-Hについては、その単一結晶の分析電顕による元素分析あるいは重液による分離後の原子吸光法による化学分析でその生成量と組成を求めた。同時に共生物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 の生成量は熱分析により求めた。一方硫酸アルミネート系の水和物については、長期経年物に対するものであることから AFm とその分解生成物のアルミナゲルの定量を目的とし、それぞれ化学分析、DSC分析により求めた。ついで第2項では、材令2年から100年にわたる実際の構造物7種類についてこれらの実験手法を適用し、その炭酸化、海水侵食による変質度を調べ、長期安定化への参考知見を提供した。海水の侵食は中性化以上に劣化を早めるが、一方優れたコンクリート構造物は中性化によっても高い強度を長年月にわたって保持すること等について考察を行った。

キーワード:セメント水和組織の変質、溶媒抽出、水和組織の化学分析、熱分析、分析電子顕微鏡、コンクリートの耐久性

1. まえがき

コンクリートの劣化は、炭酸ガスによる中性化、海水等塩類の侵食をも含めた鉄筋の腐食をはじめ、さらにはアルカリ-骨材反応等によってもたらされるが、それらを誘発する最大の原因は、セメント水和組織部の各種の化学反応による分解や変質によることは言うまでもない。

建造物、構造体に対しては劣化防止のための処理がなされたり、すでに劣化したものに対してはその補修がなされるなど、各種の対策がとられているが、同時にそれらがどの程度の耐久性を持ち得るかについて調べることも必要である。これに関連しては、それらを構成しているコンクリートの各種物性を調べるとともに、その劣化が水和組織の変質にともなって導かれる現象である以上、この組織の分析をも行って総合的に耐久性の評価、判断を与えることは今後重要な役割を持ってくるものと思われる。特に長期への安定性や耐久性の予測を行う上では、この水和組織の診断があくまで基本となるべきものであろう。

本研究は、この様な水和組織の変質を定量的に扱うための手法を確立するための基礎研究と、これを各種の材令あるいは劣化程度の異なったいくつかの構造体中のペースト部に適用して耐久性を判断するための応用研究とを行なって、この方法の有用性を立証するとともに、劣化と水和組織の変質との関係を把握することを目的として行なったものである。その一部はすでに発表されているが¹⁾、それは主要水和物のC-S-Hに限った見解として述べたものであった。本論文は、セメントの水和組織全般に対して検討評価するための各種分析手法を取り入れて最終的にまとめたものである。その1では $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 およびエトリンガイト(AFt), モノサルフェート(AFm)等の生成相とケイ酸カルシウムの水和相であるC-S-Hが共存した時のそれらの定量方法を確立し、その2では、異なる環境下で経年変化をもたらした数種の構造体にこの方法を適用してその変質度を定量的に求め、その方法の信頼性を評価考察することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 生成相の定量に関する基礎研究

コンクリートが硬化していく過程で、そのセメントペースト部に生成するC-S-H, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や、また長期

*1 名古屋工業大学教授 工学部材料工学科 (正会員)

*2 名古屋工業大学助手 工学部材料工学科

*3, 4 名古屋工業大学

間でこのC-S-HがCO₂等の作用により分離していく過程で生成するケイ酸ゲルやCaCO₃等の定量と、一方AFt, AFm等のアルミン酸カルシウムと石膏との反応生成物の定量方法につき、これらの合成物を用いて実験検討を行なった。

(1) Ca(OH)₂, CaCO₃, C-S-Hおよびケイ酸ゲルの合成

Ca(OH)₂: Ca(OH)₂特級試薬を水中に分散してカルシウム飽和溶液を1ℓビーカー内で作り、1昼夜空気を遮断した状態で保存する。底部に沈殿した生成物をろ過分離し、常温で恒量になるまで真空デシケータに入れてロータリーポンプ(2mmHg以下)で排気した。以下のCaCO₃, C-S-H, AFt, AFmおよびアルミナゲルも同様の真空乾燥を行なった。

CaCO₃: 上記の飽和溶液を1ℓビーカーに入れた後炭酸ガスインキュベータ中に静置し、1昼夜経過後、生成沈殿物をろ別採取し真空乾燥した。

C-S-H: 上記のカルシウム溶液にケイ酸エチル溶液をCaO/SiO₂モル比が1.2になるように添加混合し、炭酸化防止のため窒素ガスを封入した容器中で2昼夜攪拌しつつ沈殿をつくり、それをろ過採取し真空乾燥した。

ケイ酸ゲル: ケイ酸エチル溶液を500mlビーカー内で蒸留水とともに攪拌してケイ酸ゲルの沈殿をつくり、ろ過採取後真空乾燥した。

(2) AFt, AFmおよびアルミナゲルの合成

エトリンガイト(AFt): 特級試薬Ca(OH)₂を蒸留水に溶かして濃度約0.02mol/lに調整した溶液と、特級試薬Al₂(SO₄)₃を蒸留水に溶かして濃度約0.7mol/lに調整した溶液を、CaO/Al₂O₃モル比=6になるように混合して、ビーカーにいれ、パラフィルムで密封し、マグネットスターラーで、30時間程度攪拌し沈殿物を得た。

モノサルフェート(AFm): ビーカーに蒸留水を入れて100°Cに加熱し、蒸留水中の炭酸ガスを追い出すために、沸騰した状態にして、上記の合成したエトリンガイトを水固体比が200になるように加えた。そして、常に沸騰状態にあるように、また水比が変化しないように、さらに炭酸ガスがはいらないように、少しづつ熱水を加えながら、ガスバーナーを用いて4時間加熱した。その後ビーカーの外側に水を流して冷却し、生成した沈殿を回収した。

アルミナゲル: 特級硝酸アルミニウムの飽和溶液に過剰の特級アンモニア水を加えてアルミナゲルを沈殿させ、共存する硝酸アンモニウムは温水を加えて溶解させ遠心分離により分離し、DTA(示差熱分析)とXRD(粉末X線回折)により硝酸アンモニウムの存在が認められなくなるまでこれを繰り返して沈殿物をろ別採取し

た。

各合成物はXRDおよびTG(熱重量分析)-DTA測定によりほぼ単一相であることを確認した。

(3) 定量用標準試料の調整

上記の各合成物及びそれらを所定の割合で均一混合したもの、熱分析その他の以下に対する測定試料とした。即ち、C-S-Hに対し、各合成物をそれぞれ適当な割合に調合し、それらの定量結果がどのように調合割合と相違するか、または誤差範囲内で一致するかを検討した。

(4) 热分析、XRD、電顕観察による定量測定

定量実験は、TG-DTA、DTG(微分熱重量変化)およびDSC(示差走査熱量測定)の各熱分析を主とし、また結晶相、非晶質相の確認には、XRD、TEM(透過型電子顕微鏡)観察を行なった。なおこれらは実際のコンクリートの構造体についても適用した。

TG、DTGについては、単純な重量変化(TG)よりも、その変化率を示すDTGから温度範囲を決定して求めた方がより正確なため、ここではすべてTG-DTG測定を行なった。一方、DSCは、微量な熱量変化を補償ヒーターにより補正しつつ、一定速度の温度上昇により移転または脱水熱を求める方式であり、精度が極めて高いことから、アルミナゲルの定量に対してこれを適用した。

2.2 コンクリート構造体に対する実験

上記の基礎実験から得られた結果をもとにして、各種の構造体中のペースト部の生成相の定量を行なった。以下にその手順を示す。

(1) 水和組織部の採取と重液分離

試験用試料は、コンクリート構造体から切り取ったものをあら碎きして粗骨材を取り除いたのち軽く粉碎し、ふるい分けして88μm以下の微粉として採取した。この中には水和組織部とともに骨材からくる微砂などが含まれる。したがってこのペースト部の水和物の生成量やその組成の分析は図-1に示すフローチャートにそって行なった。

重液分離は、プロモルム-エタノール混液で各生成相の分離に最適と思われる比重値2.3から2.4に調整した重液を使用したが、予め先に合成したC-S-Hを用い分離前後の重量と組成に変化がないことを確認した。遠心分離は3000rpmで約10分行い、分離した浮遊物と沈殿物とが完全に分離したことを確認したのちそれぞれエタノールで充分洗浄し、1昼夜自然乾燥し、ついで約2mmHgの真空デシケーター内に保存した。浮遊物はC-S-H, Ca(OH)₂とさらにAFt, AFm等の水和生成物であるが、遠心分離を繰り返しても微細粒子の凝集力により沈殿物にもこれらが混入することも考えられるし、逆に比重の大きいCaCO₃が浮遊物に混入することも考えられる。従って、各生成物を正確に定量するため

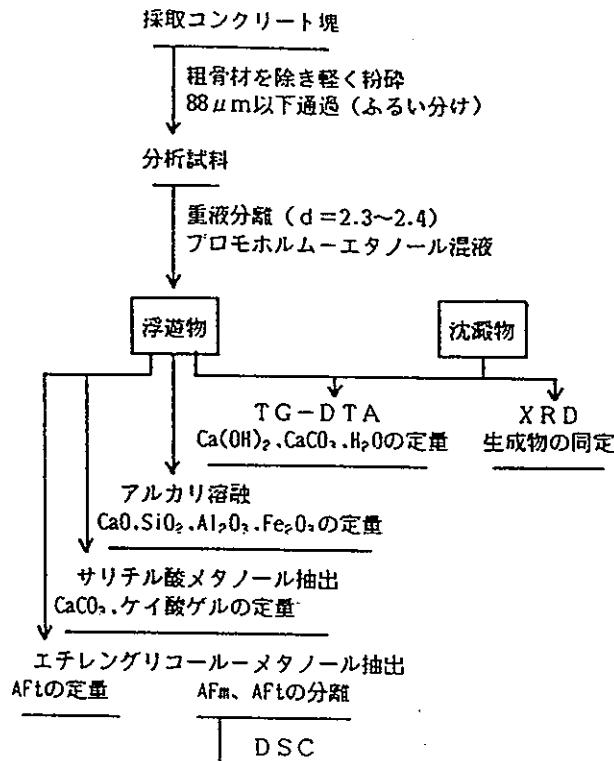


図-1 ベースト部の水和生成物の生成量とその組成決定のフローチャート

には、まず浮遊物、沈澱物ともXRDにより生成物の同定を行い、ついでTG-DTAにより浮遊物、沈澱物に含まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 H_2O を定量する必要がある。

(2) 化学分析

重液分離で得られた浮遊物について CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の定量を次の化学分析の手順で行なった。試料約50 mgを正確に秤量し、 Na_2CO_3 標準試薬約2 gとともに白金ルツボにいれ30から60分溶融する。これを約0.3 N塩酸溶液に溶かし、 Ca^{2+} イオンはドータイトNNを用いたキレート適定により、また Si 、 Al 、 Fe は原子吸光法で濃度測定を行ない組成を決定した。

(3) 有機溶媒による抽出

(i) C-S-H関連……サリチル酸メタノール混液による抽出分離²⁾は表-1に示すように不溶分としてほぼ完全な分離が可能なものは CaCO_3 、ケイ酸ゲルおよび骨材である。 CaCO_3 は、熱分析によりその定量が可能である。従って、重液分離を充分に行なった上で、浮遊物についてこの抽出分離をすれば、ケイ酸ゲルの定量が可能である。抽出方法は、試料約1 gを精秤し、5 gのサリチル酸と40 mlのメタノールを加え、約2時間スターラー上で攪拌する。不溶分はメタノールで数回洗浄するが、それはその都度3000 rpmの遠心分離を10分間行いつつ処理し、最後に採取したものは110°Cで一昼夜乾燥して重量

表-1 サリチル酸メタノールによる抽出

試 料	不溶分(重量%)	
	実験値	文献値 ²⁾
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1.9 0.5	5.9
CaCO_3	94.2 96.5	100.0
合成ケイ酸ゲル	100.1	
合成C-S-H(C/S=1.2)	5.4 1.4	3.4
合成AFt相	74.3 70.8	61.5
ポルトランドセメント	23.8 24.0	21.6
骨材 石灰岩	98.9	
安山岩	92.2 98.6	
	100.8	

表-2 エチレングリコール-メタノールによる抽出

試 料	溶解量(重量%)	
	実験値	文献値 ³⁾
合成エトリンガイト	98.5 106.8 108.3 107.8	96.7
合成モノサルフェート	3.8 6.8 6.8 9.6	6.8
合成アルミナゲル	6.4	

を測定する。

(ii) アルミニート関連……エチレングリコール-メタノール混液は、AFt、AFm共存相からAFt相を求める場合に用いられるが、抽出前の試料の乾燥度合いによっては完全にAFtが溶解できないことがある。本実験においては、この乾燥を0.003 mmHg以下の真空に保った凍結乾燥機を用いて行い、試料約0.1 gに対し、1:3エチレングリコール-メタノール混液100 mlを加えて約2時間スターラー上で攪拌し、溶出部はガラスフィルター(G-4)でろ過し、蒸発乾固した。この場合AFtは表-2に示すようにほぼ完全に溶出することがわかった。AFmは殆ど不溶物質として残るので、XRD、SEM観察によりその確認を行なった。また、定量扱いについては、この溶出部の蒸発乾固したものに1:1塩酸溶液を20 ml加え、再び溶かした後、原子吸光法でAl量を求め、それから試料中のAFt重量を算出した⁴⁾。

(4) アルミナゲルの定量

アルミナゲルは DTAにおいて 250°C の脱水吸熱がある。水和組織中の他の生成相にこの温度での転移をもつものがなければ差し支えないが、C-S-H の付着水、層間水、空隙水等が 100°C から 350°C 附近にかけて脱水を行なうため、その緩慢な吸熱が伴い DTA では正確な定量が不可能である。DSCによれば、その影響をほとんど無視して定量扱いが可能である。AF_m が炭酸化により分解する過程や分解後に生成するアルミナゲル量がわかればその分解度も求めることができる。今回標準物質として用いた合成アルミナゲルの脱水熱量は 23.9 cal/g である。

(5) 分析電子顕微鏡による C-S-H の分析

透過型分析電子顕微鏡による試料単結晶の定性的確認とその元素分析は、C-S-H のように他の生成相を包含したり、それと共に存するようなものに対しては有効な測定方法である。測定用試料の調製は重液分離により採取した粉末の比重の軽い部分をエタノールに分散し、コロージョン膜を張ったメッシュの上に乗せるだけでよい。これを鏡筒にセットし、加速電圧 100 kV で電子線照射を行なう。透過像を観察しながら回折環のみが認められる試料（低結晶性と考えられる）についてのみエネルギー分散型 X 線検出器を用いて各元素のピーク強度を 50~100 秒精算した。それらの値を用い原子番号補正、吸光補正、蛍光補正が理論的にできるスタンダードレスの ZAF 計算によりその組成を各元素の酸化物として重量 % で表示する。これをできるだけ数多くの結晶についてランダムに繰り返す。なお Al を含む試料については S も同時測定し、AF_m、AF_t の混在を確認した。

(6) C-S-H (低カルシウム C-S-H, ケイ酸ゲルも含む) の CaO/SiO₂, H₂O/CaO 組成の計算

分析結果から、各水和相の生成割合が決定され、ついでそれらの各相に含まれる CaO, SiO₂, H₂O が定量的に求められると、それらの差引きから C-S-H の CaO/SiO₂, H₂O/CaO が与えられる。この計算方法を以下にあげる。まず重液分離した浮遊物中の生成相定量と生成 C-S-H の組成の計算を行う。ただしすべて単位は重量 % とする。

イ. 分析測定

1) XRD による生成相確認

2) DTA-TG, DTG による定量測定

Ca(OH)₂ (450°C 付近の脱水減量) CH_f

CaCO₃ (600~700°C の脱炭酸減量) CC_f

H₂O (450°C 付近までの脱水減量) H_f

但し、AF_t, AF_m の結合水の減量が含まれる。

3) アルカリ溶融による全分析

CaO (EDTA 滴定) C_A

SiO₂ (原子吸光分析) S_A

Al₂O₃ (原子吸光分析) A_A

4) 分析電顕による C-S-H 結晶中の元素分析

Ca C_T

Si S_T

Al A_T

Fe F_T

Al は C-S-H の Si に置換固溶すると仮定したが、Fe についてはどの様な形で含まれるかは明らかにされていない。

$$(CaO/SiO_2)_T = (C_T/S_T) \times (60/56) \quad \text{①}$$

5) AF_t, AF_m およびアルミナゲルとして存在する Al 量 (A_{AF}) は、総 Al 量から分析電顕により C-S-H に含まれた Al 量を差し引いた量である。

$$A_{AF} = A_A - (A_T/S_T) \times S_A$$

6) エチレングリコールによる溶媒抽出と DSC によるアルミニート系水和物の定量とそれらに含まれる CaO 量の決定

水和進行過程において、AF_t の生成、AF_m への変化、さらには炭酸化による AF_m の分離等が進んだアルミナゲルの生成等のそれぞれの場合のそれらの存在比を決定する。これから A_{AF} がそれらに分配された量が求められる。また同時に AF_t, AF_m に相当する CaO 量 (C_{AF}) も決定される。

ロ. C-S-H 組成の計算

C-S-H の CaO C_{C-S-H}

$$C_{C-S-H} = C_A - CH_f \times (56/74) - CC_f \times (56/100) - C_{AF}$$

C-S-H の SiO₂ S_{C-S-H}

$$S_{C-S-H} = S_A$$

よって、C-S-H の化学分析より求められる CaO/SiO₂ モル比は

$$(CaO/SiO_2)_A = (C_{C-S-H}/S_{C-S-H}) \times (60/56) \quad \text{②}$$

C-S-H 中の H₂O H_{C-S-H}

AF_t, AF_m 定量値から、それらの TG 測定による脱水過程の理論減量を算出する H_{AF}

よって、H_{C-S-H} = H_f - H_{AF}

同様に H₂O/CaO = (H_{C-S-H}/C_{C-S-H}) × (56/18)

ハ. 水和組織中の Fe

セメントの水和過程で Fe がどの様な挙動を行なうかについては定説はない。しかし C-S-H に一部ゲルとして含まれるもの、2CaO · Fe₂O₃ · XH₂O を生成するもの等がある。従って今回は特に Fe についての考慮は行なわなかった。

二. C-S-H の CaO/SiO₂ モル比の確認

イ-4) の①式、ロの②式より求めた各値の相関性を調べた。

ホ. 推定される各水和物量の計算

- 1) 浮遊物の各定量値 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , C-S-H, AFt, AFm あるいはアルミナゲル) に重液による分離割合をかける。
- 2) 沈殿物中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , H_2O をイ-2) と同様にして求め、沈殿物の各定量値 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3) に分離割合をかける。 $\cdots \text{CH}_s$, CC_s , H_s
- 3) 骨材が存在しないペーストでは沈殿物の残量を未反応セメント量とする。
- 4) ホ-1), 2) の量をそれぞれ加算し、重液分離量の合計を 100 % とノーマライズする。

3. 結果・考察

3.1 生成相定量の基礎実験

各单一相および C-S-H との混合系の定量結果を表-3, -4 に示す。

(1) 合成 C-S-H の特性

合成した C-S-H の粉末 X 線回折図は、C-S-H (I)

の特徴を示し、TEM 写真では foil 状の不定形を示した(図-2)。またそれぞれ別個に合成した C-S-H の DTA-TG, DTG 測定結果は、図-3 に示すようにいずれも 300 °C 付近までの自由水、吸着水の脱離、830°C 前後の β -wollastonite への転移が現われるが、一部炭酸化で生成した CaCO_3 による吸熱、減量が 650°C 付近にわずかに見られるものがあった。

(2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の特性

液相から生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の DTA-TG, DTG 測定結果では 500°C 付近に見られる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水による吸熱ピーク以外、わずかに共存する CaCO_3 による 700°C 付近の吸熱ピークがある。DTA によるところの吸熱ピークは 665 °C 付近から始まっているが、DTG では 582°C からすでにその減量が認められた。

(3) CaCO_3 の特性

飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を炭酸化して生成した CaCO_3 の DTA-TG による吸熱減量は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に共存するものと同様に後記する石灰石より比較的低温の 581°C から

表-3 合成物の定量結果

試 料	DTG の減量ピーク温度 (°C)				定量値 (重量 %)	
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		CaCO_3			
	開始	最大	開始	最大	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3
合成 C-S-H			614	650	0.0	2.4
			610	652	0.0	1.9
			620	670	0.0	3.0
			619	653	0.0	1.2
			623	646	0.0	1.2
合成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,	405	500	582	702	95.5	4.5
			581	839	0.0	99.0
			620	895	0.0	99.5
合成 CaCO_3 ,			415	825		97.4
石灰石 (CaCO_3),						
ドロマイド ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$)						

表-4 C-S-H と $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , ドロマイドとの混合系における定量結果

出 発 混 合 量 (C-S-H に対する重量 %)	DTG の減量ピーク温度 (°C)				定 量 値 (C-S-H に対する重量 %)	
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		CaCO_3			
	開始	最大	開始	最大	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3
合成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,	10.0	447	467	535	684	9.6
	30.0	437	468	557	684	28.9
	70.0	437	474	561	688	68.8
合成 CaCO_3 ,	10.0			629	715	
	20.0			526	713	
	30.0			637	740	
石灰石 (CaCO_3),	40.0			519	740	
	60.0			526	760	
	10.0			605	698	
ドロマイド ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$)	20.0			617	726	
	100.0			604	763	
	10.0			613	695	
	20.0			613	726	

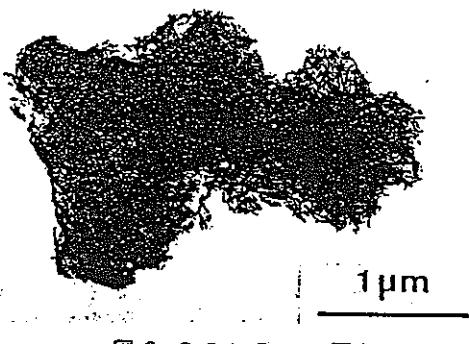


図-2 C-S-H の TEM 写真

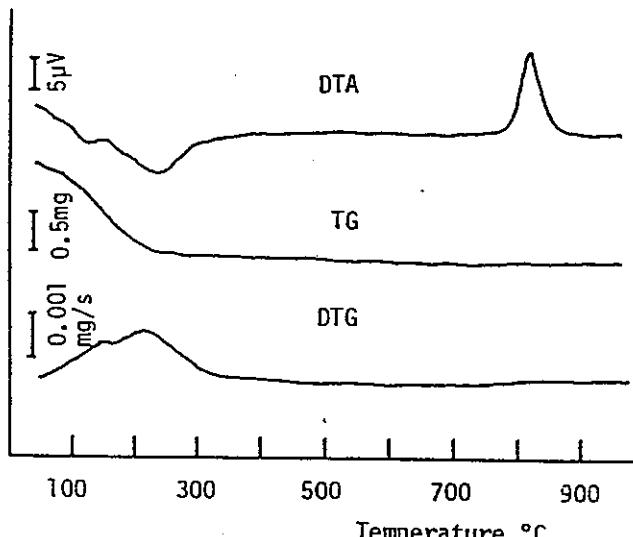


図-3 C-S-H の TG-DTA, DTG 記録

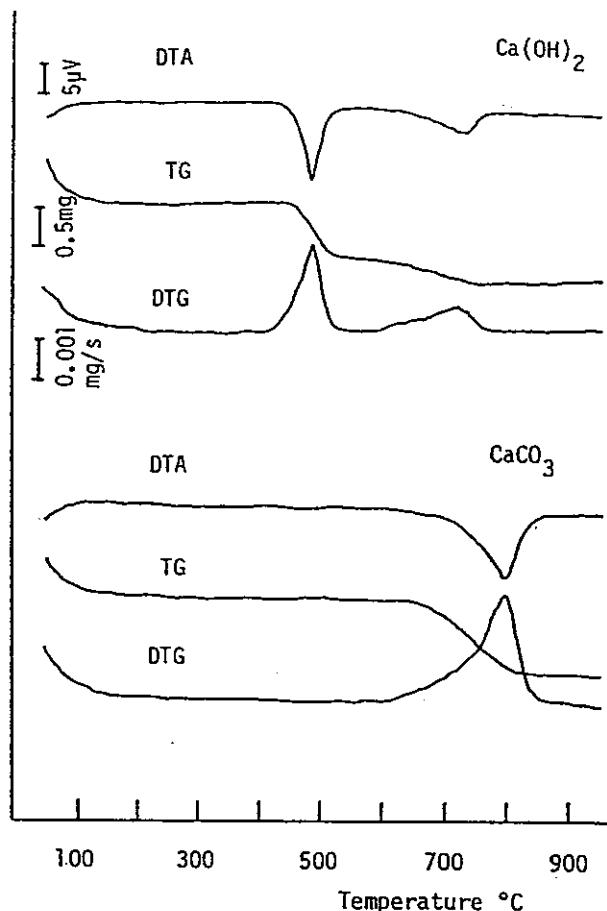
かなりの温度幅を持って起きることが全般的な傾向としてあらわれ、DTG によるとその定量精度は 99.0 重量 % と極めて高い。これらの測定記録結果を図-4 に示す。

(4) 石灰石, ドロマイトの特性

骨材として石灰石, ドロマイトが使用される場合が多いため、これら天然鉱物の DTA-TG, DTG 測定を行なった。特に石灰石については、付着水量を考慮して得られた CaCO_3 の定量値は極めて理論値に近く、信頼性が高いことを示す。

(5) C-S-H と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との混合系

C-S-H とともに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成した場合を考え、それらの混合系について熱分析を行なった。混合系の DTA-TG, DTG 図形は、各単一相图形の合成されたものであり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量値は DTG 曲線の変曲点からの重量減少より求めた。なお混合に用いた C-S-H, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ にそれぞれ少量の CaCO_3 が共存していたが、それを考慮しつつ出発混合割合を計算した。表-4 に見られるようにいずれの混合割合においても $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量値に若干の減少がみられるが、その偏差は最大でも 3.5 重量 % と比較的小さい。これは主に使用した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 単一での定量値が含む誤差が影響していると思

図-4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 (液相より沈殿生成) の TG-DTA, DTG 記録

われる。

(6) C-S-H, 液相合成 CaCO_3 , 石灰石, ドロマイト混合系

同様にしてこれらの混合系につき、それぞれ熱分析を行なった。液相から生成した CaCO_3 との混合系において、その混合比にかかわらず CaCO_3 の定量値は出発混合量にはほぼ一致した。但し、生成条件により CaCO_3 の脱炭酸の開始温度が若干異なるが、いずれも DTG 曲線の変曲点を基準にすることで良い定量結果が得られた。脱炭酸開始温度は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との混合系、単一系をも含め種々変化するが、これは生成した CaCO_3 の性質が空気中または液相中で炭酸化する場合にそれぞれ異なることや、共存相によっても影響されるためと考えられる。一方、石灰石およびドロマイトとの混合系の脱炭酸温度は液相合成した CaCO_3 と比べると高く、DTA 曲線の吸熱ピークもシャープに現われる。また定量結果も出発混合量によく対応した。これより、この種類の骨材を使用した場合でも C-S-H の定量に影響を与える有効と考えられる。

(7) C-S-H とケイ酸ゲル

ともに比重は小さいため重液による分離は困難であ

る。またサリチル酸メタノール混液で、C-S-H はほぼ溶解するが、ケイ酸ゲルは、 Ca^{2+} イオンが存在すると完全な不溶性を示さない。従って水和物の経年変化の過程で、この両者が混在したときの完全な分離定量は本質的に不可能となる。しかし、 CaO/SiO_2 モル比を変えて純合成した C-S-H のサリチル酸メタノール混液による

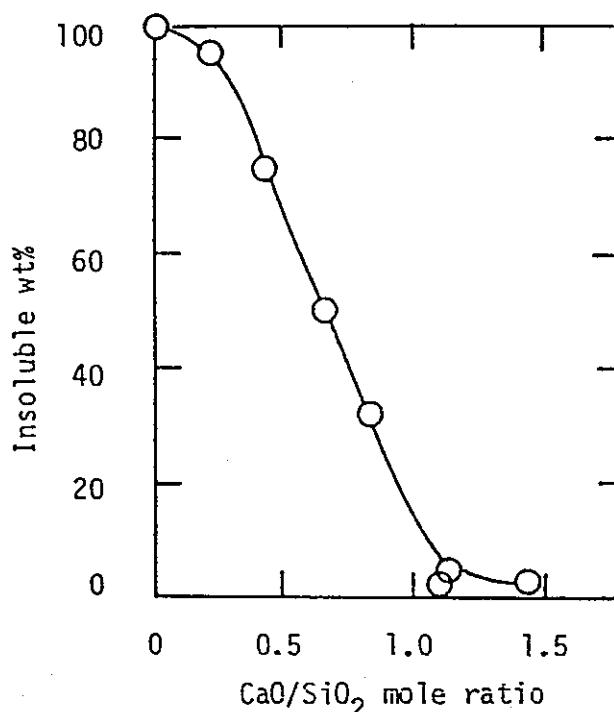
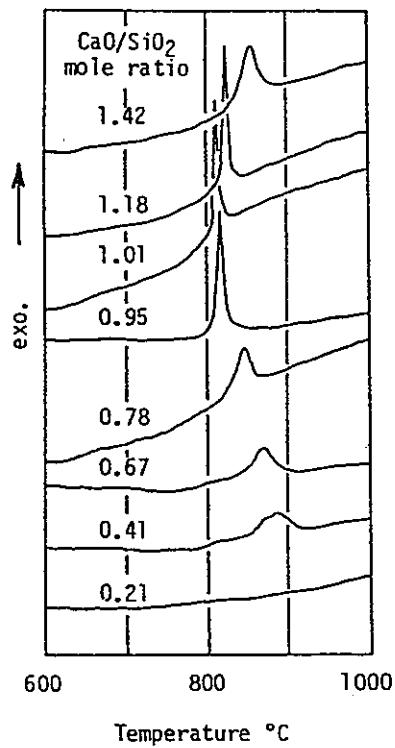


図-5 合成 C-S-H 生成相の抽出量変化

図-6 CaO/SiO_2 モル比の異なる合成 C-S-H の DTA 記録

溶出実験で、この比が 0.8 以下の試料の溶出分が極度に減少することを考えると(図-5)、分析結果から得られる C-S-H の CaO/SiO_2 モル比が 0.8 より大きいか小さいかによりケイ酸ゲルの混在が…応判断できる。この比が 0.8 以下で生成した C-S-H は、図-6 に示すように DTA における β -wallastonite への転移温度やその発熱曲線が他の C-S-H の場合と異なり、かなり性質の違ったものであると思われる⁶。

(8) C-S-H と AFt, AFm またはアルミナゲル

エチレングリコールによる AFt, AFm の分離については、表-2 に示すように AFt はほとんど完全に溶けるが、AFm, アルミナゲルにも数 % の溶出があり、完全にその分離はできない。この溶出割合が常に正しければ計算上の定量は可能であるが、しかし表-5 に示す C-S-H に対する調合系の実験結果で、試料 1, 2, 5, 6 にみるように AFt の実験値は調合割合に比べてかなり少なく、反対に全く含まれないはずの AFm が多くなっている。これは溶媒に不溶な AFm の残るべき方に多くの AFt が残ったことであり、低結晶性 C-S-H に AFt が包含されて不溶となたためと考えられる。

ポルトランドセメントの水和過程における AFt の定量については、その DTA, DSC パターンからの正確な定量にはなお問題があるとする研究報告があり、また AFm とアルミニ酸カルシウム水和物との分離定量は Ar ガス中での DSC 測定により可能であることが述べられている⁶。本研究では、コンクリートのかなり長期間または長年月を経過したのちの劣化物を対象にしていることから、上記の件に関連する AFt は殆どないものと考え、AFm およびその炭酸化により生成する炭酸カルシウムやアルミナゲルと C-S-H との混合系につき検討し

表-5 C-S-H と AFt, AFm, アルミナゲルとの混合系における定量結果

試料 番号	出発混合量 (C-S-H に対する重量%)			定量値 (C-S-H に対する重量%)		
				エチレングリコール-メタノール溶媒抽出		
	AFt	AFm	アルミナゲル	AFt	AFm	AFm アルミナゲル
1	25.0	0	0	12.1		
2	11.1	0	0	4.5		
3	0	25.0	0	0	23.5	
4	0	11.1	0	0	10.3	
5	16.7	8.3	0	8.8	16.6	
6	7.4	3.7	0	3.6	9.2	
7	0	16.7	8.3			15.3 9.7
8	0	7.4	3.7			7.4 3.7
9	0	0	25.0			25.9
10	0	0	11.1			11.7

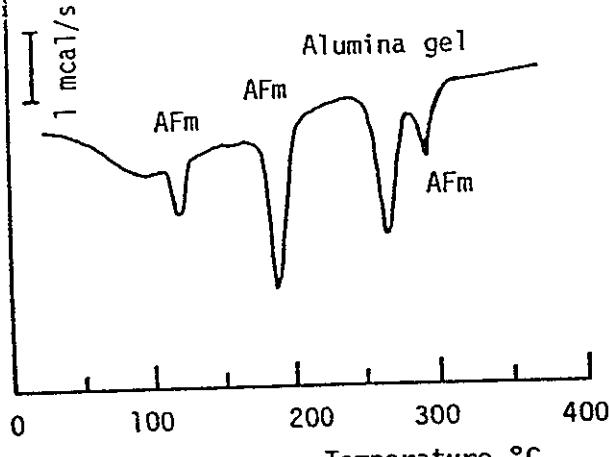


図-7 C-S-H, AFm, アルミナゲル混合系のDSC記録

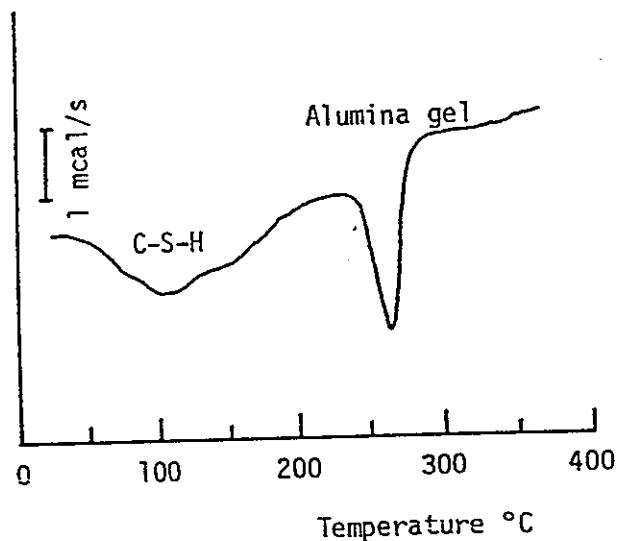


図-8 C-S-H, アルミナゲル混合系のDSC記録

た。すなわち、表中の試料3, 4については、抽出後の残渣のAl分析値をAF_mとして定量計算すると出発調合比と極めてよく一致する。一方参考に溶出溶液のAl分析値はAF_mとしても0.1%以下となり、分析方法が正しいことを裏付けている。定量値が若干小さくなるのは、沈澱物の回収時の誤差によるものである。また試料7, 8については、抽出分離後の沈澱物のDSC測定を行なった。その結果は図-7に示すように全部が不溶性として残るために、残渣の原子吸光によりAl総量を求め、一方DSCよりアルミナゲルとしてのAl量を求めてその差をAF_mのAl量とした。このようにAF_mとアルミナゲルが共存してDSCパターンが重複する試料については、重ならないそれぞれのパターンの強度比をこの2者のみの調合系について測定して検量線を作り、それと重複パターンの相対比の関係を求め、それから測定試料のこの2者の混合比率を計算して求めた。この結

果も比較的良好な値として得られた。なおAF_mの最大ピークは180°Cのもの、アルミナゲルについては250°Cのものを用いた。溶出溶液のAl量は、この場合もAF_tとして0.1%以下であった。試料9, 10については、図-8に示すように抽出残渣中のアルミナゲルのAl量をDSCにより定量すればよく、その測定結果も、調合物と極めてよく一致した。

3.2 コンクリート構造体の実験

(1) 水和組織部の組成分析

5種類のコンクリート構造体からそれぞれ採取した水和ペースト部につき、前項の基礎実験結果を参考にして分析を行なった。その定量結果を表-6に示す。

試料1は良質骨材を用い建造された構造物の15年経過のもので、圧縮強度も大きく、外観上のひび割れ、剥離などの劣化現象も認められない。水和ペースト部中のC-S-HのCaO/SiO₂モル比は1.4と高く、中性化は若干進んでいるものの、新鮮なC-S-Hのままであることがわかる。試料2は、昭和59年時のセメントを使用して試製された良質コンクリートを港湾内海水に2年間浸漬したもの表面より5cm深さのものであるが、CaO/SiO₂モル比は1.4と高く、海水の影響をうけながらも安定したものであることがわかる。採取コアは表面、内部とも安定しており剥離も見られない。試料3は、東京湾内において昭和29年より海水の影響をうけ続けたケーソンの表面層及び約40cmの内層部の、それぞれ波打ち部と海面下のものである。ひび割れ等は認められないものの、内層部に比べ表面部は若干も多い。当然、試料2に比べるにC-S-Hの変質が激しく、ケイ酸ゲルがより多く生成していることが充分予想される。またこの表面層にはC₃A・CaCl₂・12H₂O(フリーデル氏塩)を示すX線回折線がみられ、海水の影響の強いことを示している。内部に比べてCaO/SiO₂モル比の高いのはこれが原因となっていると考えられる。

一般に水和反応の過程においては、初期にはAF_t相、後期にはAF_m相が生成し、また海水の作用を受けたものではこのように塩化物の複塩も認められる。H.F.W. Taylorら²⁷は単一相のC-S-H、AF_t、AF_m相のTG測定結果を最小二乗法を用いて実測値に近似させ、その生成量を求めた。しかしアルミナゲル、鉄ゲルなどに変化していないとの仮定があり、確立された定量法はなかった。これらの鉱物は、C-S-Hとの比重差が小さいため分離が不可能であるが、エチレングリコール-メタノール溶媒抽出を行い、抽出後のAlの化学分析による定量およびDSCによる定量を行なうことで、アルミナゲルの定量が可能であることがわかった。AF_mとその複塩の区別についてはXRDによる定性のみで化学分析などからの定量は現段階では困難である。

表-6 採取コンクリートのペースト部の生成物量とその組成

試 料	材 令 (年)	生 成 物 (重量%)*					C-S-H またはケイ酸ゲル中の (モル%)			コンクリート 圧縮強度 (kgf/cm ²)
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	AFm 相	アルミ ナゲル	C-S-H またはケ イ酸ゲル	CaO/SiO ₂	H ₂ O/CaO	Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ +SiO ₂	
1. 良質コンクリート	15	8	15	20	0	57	1.4	1.3	0.08	470
2. 海中浸漬試験体コンクリート	2	18	26	0	2	54	1.4	1.1	0.11	420
3. 海中浸漬ケーンコンクリート	33									
海面上 表面部		5	16	19	0.2	59	0.7	1.9	0.07	270
海面上 内層部		6	20	22	0.2	51	0.5	2.3	0.06	300
海面下 表面部		0	24	23	0.2	53	0.6	2.2	0.06	250
海面下 内層部		6	28	21	0.2	45	0.4	2.8	0.06	240
4. アルカリ骨材反応劣化コンクリート	10	5	56	11	3	25	0.5	3.3	0.02	150
5. 明治 21 年建造物	98	0	13	19	1	67	0.2	4.5	0.07	250
6. トンネルコンクリート	67									
1		0	8	20	0.5	72	1.1	2.1	0.07	420
2		4	5	18	0.5	73	0.9	2.0	0.07	470
3		2	4	19	0.5	75	1.0	1.7	0.07	460
4		3	4	18	0.5	75	1.1	1.6	0.07	440
7. アルカリ骨材反応劣化建築物	15	4	29	26	0	41	0.6	3.0	0.08	350

* 生成物重量合計を 100 wt %とした

試料 4 は、昭和 60 年にアルカリ骨材反応により劣化したと判断された 10 年経過コンクリートからのもので、アルカリ骨材反応特有の網状ひび割れが発生し、リム生成を示す骨材がかなり見られる。それに伴いかなりの強度低下が認められる。この試料では C-S-H は全く認められず、ケイ酸ゲルと CaCO₃, Ca(OH)₂ に分解していた。また AFm も炭酸化によってかなり分解しアルミナゲルを生成していた。試料 5 は、明治 21 年の建造物で現在なお使用中であり劣化現象は認められない。ただ骨材と水和組織との密着性が比較的弱くなっているのが衝撃によるテストで見られた。コンクリート中から分離したペースト部で、溶媒抽出と DSC 測定による Al₂O₃ の分析値から得た AFm 相を仮定すると、C-S-H を形成する CaO はかなり少なく、その構造や物性面から考えると⁵ ものはや C-S-H ではなく、安定なケイ酸ゲルになっていると思われる。これが現在もなお 250 kgf/cm² の圧縮強度を保っていることは、当時のセメントの粒度と設計強度から推定して耐久力の点で極めて優れていることがうなづかれる。

試料 6 は、約 70 年前に建設された旧国鉄の廃線トンネルのコアについてのもので、内壁側 1 と岩着側 4 を含め、厚さ約 80 cm のものを 3 等分箇所の各分析データである。1 は内壁側 20 mm 深さ、4 は岩着面より約 20 mm 内側のものである。いずれも中性化はきわめて少なく、どの部分においても劣化現象は認められず極めて強く

韌であった。C-S-H の CaO/SiO₂ モル比が 1.0 前後であり、ほぼ健全な状態であることがわかる。試料 7 は、建築後 15 年を経た集団住宅のアルカリ骨材反応によりクラックを起こした部分の劣化状態を調べたものである。反応骨材には玉ずいによる膨張性ケイ酸ゲルの生成が見られ、炭酸化も試料 4 ほどではないがかなり進行しており、きわめてもろく比較的容易に割れるクラックが存在する。C-S-H も CaO/SiO₂ モル比 0.6 とかなり変質し、アルカリ骨材反応が炭酸化を早めていることがわかる。

(2) C-S-H の CaO/SiO₂ モル比に対する分析電子顕微鏡と化学分析による検討の比較

実験方法の 2.2 の 6) において、C-S-H の CaO/SiO₂ モル比を分析電子顕微鏡と化学分析から求める方法を行なった。前者は、すでに述べたように C-S-H に固溶する Al 量を求め、それを差し引いた他の Al 量から AFm 量等を算出するのが主な目的であった。表-6 の AFm 等はこの方法により求められたものである。一方 C-S-H の CaO/SiO₂ モル比は化学分析から得られたものをあげている。ここで、この分析電子顕微鏡による CaO/SiO₂ モル比がどの程度化学分析値に対応するかについて検討した結果を図-9 にあげた。即ち各試料の化学分析から得られた値を横軸にとり、それに対して分析電子顕微鏡による各単結晶における値を縦軸に与えると、これにかなりのばらつきがみられることがわかる。

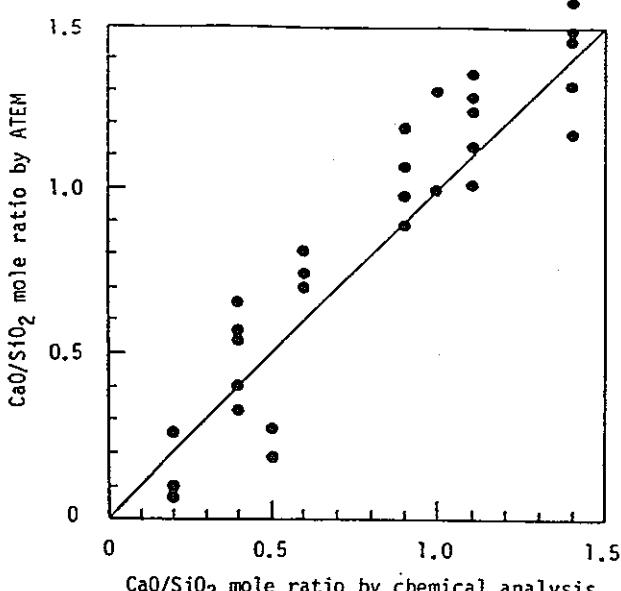


図-9 化学分析、分析電顕より得たC-S-HのCaO/SiO₂モル比の比較

したがって個々の単一結晶についての測定件数を増せばさらに一定値に収斂すると考えられるが、いずれにしても労力と時間をかけなければならない。このことから、分析電顕による測定は、あくまでもC-S-H中のAl量の測定に限った方が得策であると考えられる。そこでこのAl量について、全試料のC-S-H単結晶のCaO/SiO₂モル比の変動によってそれがどのように変わるかをプロットしたものを図-10に示した。表-6に示した通り、縦軸にAl₂O₃/Al₂O₃+SiO₂モル比として示す。これをみると、CaO/SiO₂モル比のいかんによらず、この比はほぼ0.05~0.09の間にしていることがわかる。即ちC-S-H中に固溶等の形で含まれるものは、C-S-Hが分解してCaO/SiO₂モル比が変化しても、そこに残るSiO₂の中にそのまま残ることを予測させる。これはこの方法によるC-S-H中のAlの定量が充分可能であることを示すものである。

(3) 各試験体の概略の強度比較

各試験体の圧縮強度を参考に表-6に示した。実在の建造物をも対象としているため試料コア、破碎物等の採取に制約があり、一方劣化が激しいものでは規格にあつた寸法のものが採取できないため、それぞれ適当な試験体に整形して圧縮強度を測定したため、それらの概略値として求めたものである。これを比べると、C-S-HのCaO/SiO₂モル比の高いものは、試料2のように海水の侵食を受けたものでさえも、なお強度を保っているが、一方試料3、4、7のようにアルカリ骨材反応や海水の作用によりC-S-Hの分解度の大きいものでは、かなり強度が低下しており、このような侵食に対してはC-S-Hの変質が大きく強度に影響していることがわかる。しか

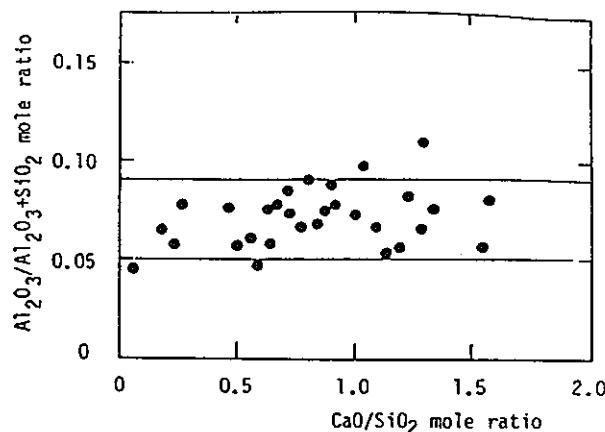


図-10 分析電顕によるC-S-HのCaO/SiO₂とそのAl₂O₃/Al₂O₃+SiO₂モル比の変化

し一方試料5のように、C-S-Hがほとんど全部分解しながらも、なおかなりの強度を保っているものがあるが、これは、わが国セメント工業の黎明期のセメントを使用したという特殊性すなわちセメントの粒度をはじめとしてその物性がかなり異なっていたことと、当時の構造物の設計条件が異なっていたことから、コンクリート自体も現代のものとはかなり異なった物性をもっていたものと考えられる。ただ非常に興味あることは、C-S-H組織が分解しても、その過程で生成した珪酸ゲルがその高い表面エネルギーにより強い結合力を発揮して極めて緻密な組織を作っていることが予測されたことで、今後の新しい水和組織の検討に知見を与えるものと考えられる。

4. まとめ

以上の結果をまとめると次の通りである。

- 重液分離、溶媒抽出および熱分析による分析は、ペーストやコンクリート中の水和組織のC-S-H、CaCO₃、Ca(OH)₂等の定量的測定が可能である。
- AFt、AFm相の分離と定量には溶媒抽出をもってしてもなお検討の余地はあるが、本研究のように長期を経てほとんどAFmになったと考えられるものに対しては、C-S-Hに含まれるAl以外のものがすべてAFm相になったと仮定すれば、その分析値から定量は可能となる。またAFmがさらに炭酸化を受け、その一部がアルミナゲルやCaCO₃に変化した場合には、DSCによりAFmとアルミナゲルの定量ができる。
- C-S-HのCaO/SiO₂モル比については、初期材令ではその決定法に検討の余地もあるが、長期材令では測定精度を増し、変質に対応した値を示す。純合成C-S-Hによる基礎実験によればCaO/SiO₂モル比0.8以下となった場合は本質的にはCaCO₃と

ケイ酸ゲルに分解したものと考えてよい。

- 4) アルカリ骨材反応や海水の侵食を受けたものの劣化の烈しいものは、そのC-S-Hの分解も大きい。ただ極めて良好な状態で設計されたものは、耐海水性も向上し、また炭酸化等によりC-S-Hが分解してもなおかなりの強度を保持できると考えられる。
- 5) これらの検討を、粗骨材の除去から重液分離による浮遊物、沈殿物の分離に至る定量的扱いを図-1に沿って行い、それぞれに共存するCaCO₃、Ca(OH)₂、C-S-H等を定量することによってコンクリート中に混合したセメント量の推定も可能となる。

[謝 辞] 本研究の実施にあたり、東京大学生産技術研究所 小林一輔教授をはじめ、下記の会社の方々よりコンクリート試料および一部その強度等の参考データの提供を賜った。ここに心から感謝の意を表します。

大成建設(株) 技術研究所 松岡康訓氏
五洋建設(株) 技術研究所長 渡 義治氏
(株)大林組 技術研究所 斎藤裕司氏

参考文献

- 1) 鈴木一孝・西川直宏：水和組織の分析によるコンクリート劣化の検討、コンクリート構造物の耐久性診断に関するシンポジウム論文集、pp.49~54、1988
- 2) 近藤連一・大沢栄也：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究、窯業協会誌、Vol.77, pp.39~46, 1969
- 3) Odler, I. and Abdul-Maula, S. : Possibilities of Quantitative Determination of the Aft. (Ettringite) and AFm-(Monosulfate) Phases in Hydrated Cement Pastes, Cement Concrete Res., Vol.14, pp.133 ~ 141, 1984
- 4) Uchikawa, H. and Uchida, S. : The Analysis of Ettringite in Hardened Cement Paste, Cement and Concrete Res., Vol.4, pp.821~834, 1974
- 5) 鈴木一孝ほか：低カルシウムC-S-Hのキャラクタリゼーション、セメント技術年報、Vol.42, pp.36~39, 1988
- 6) 内川浩ほか：TG-DSCによるセメント水和硬化体の水和物の定量方法、セメント技術年報、Vol.34, pp.58~62, 1980
- 7) Taylor, H.F.W., et al. : Analytical Study of Pure and Extended Cement Paste : I, Pure Portland Cement Pastes, J. Am. Ceram. Soc., Vol.68, pp.680 ~ 685, 1985

(原稿受理年月日：1990年1月10日)

Analysis of Hydrated Phases for Evaluation the Durability of Concrete

By Kazutaka Suzuki, Tadahiro Nishikawa, Yoshiaki Yamada and Ikuya Taniguchi

Concrete Research and Technology, Vol.1, No.2, July 1990

Synopsis : To investigate the long-term alteration behavior of concrete, two ways of experiments were conducted. First, the analytical techniques were proposed on the experimentally synthesized hydrates. The thermal analysis, chemical analysis and analytical electron microscopy were taken on the several mixtures of hydrates, and the reliability of these methods were confirmed. Next, these evaluation methods were applied on the concrete structures deteriorated by sea water, by alkali-aggregate reaction or by neutralization. The sea water erosion and alkali-aggregate reaction are more destructive than the neutralization, though the well-manufactured concrete structure is proof against the various expected environmental conditions even its hydrated phase was completely carbonated.

Keywords : Long-Term Alteration of Concrete, Selective Extraction by Solvents, Chemical Analysis of Hydrated Phases, Thermal Analysis, Analytical Electron Microscopy, Evaluation of Concrete Deterioration

[付録]

II 試験結果

粉末X線回析においては、骨材から入ってきた鉱物は、次の種類で代表させて同定している。

石英: Quartz, low

長石類: 長石はその種類が多いので、Albite, Calcianで代表させた。

角閃石類: 角閃石はその種類が多いので、Magnesic Anthophylliteで代表させた。

白雲母類: 白雲母はその種類が多いので、Muscovite-1M, synで代表させた。

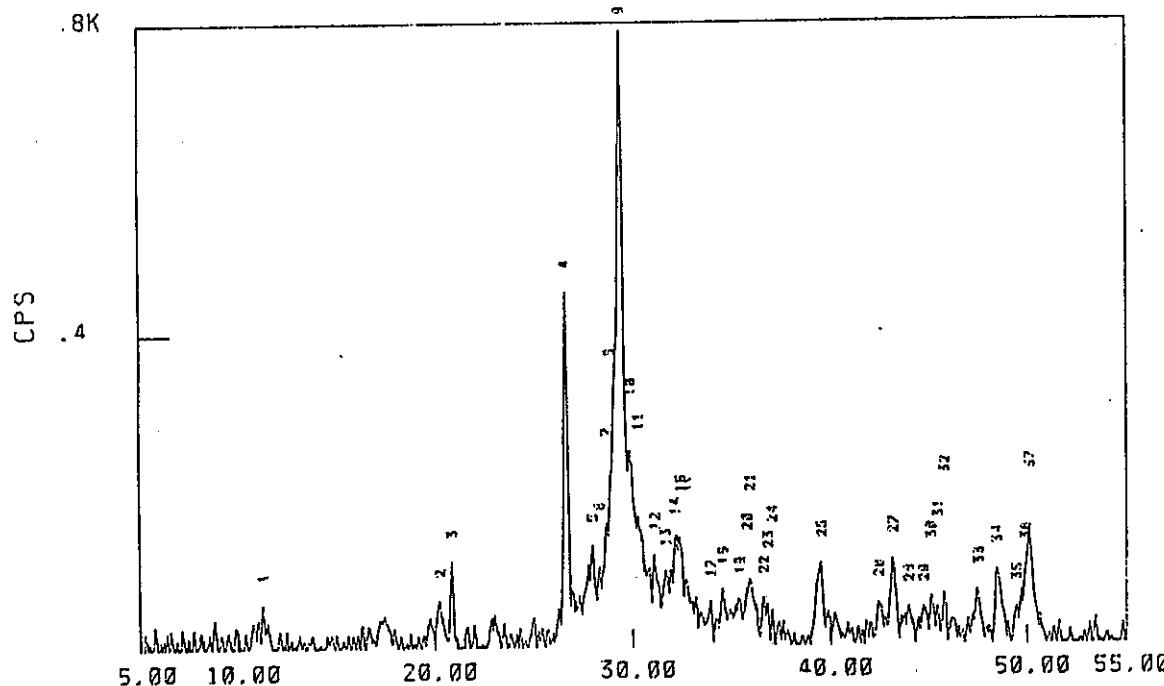
緑泥石類: 緑泥石はその種類が多いので、Clinochlorite, ferronで代表させた。

SAMPLE NAME: FUYUUBUTSU
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS ,3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : D - 1,
OPERATOR : T.MATSU
COMMENT :

DATE:

SMOOTHING NO.: 13
THRESH. INTEN.: 48 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .11 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE

Sample Name : FUYUUBUTSU



粉末 X 線回析図 (D - 1f)

WIDTH 1/10

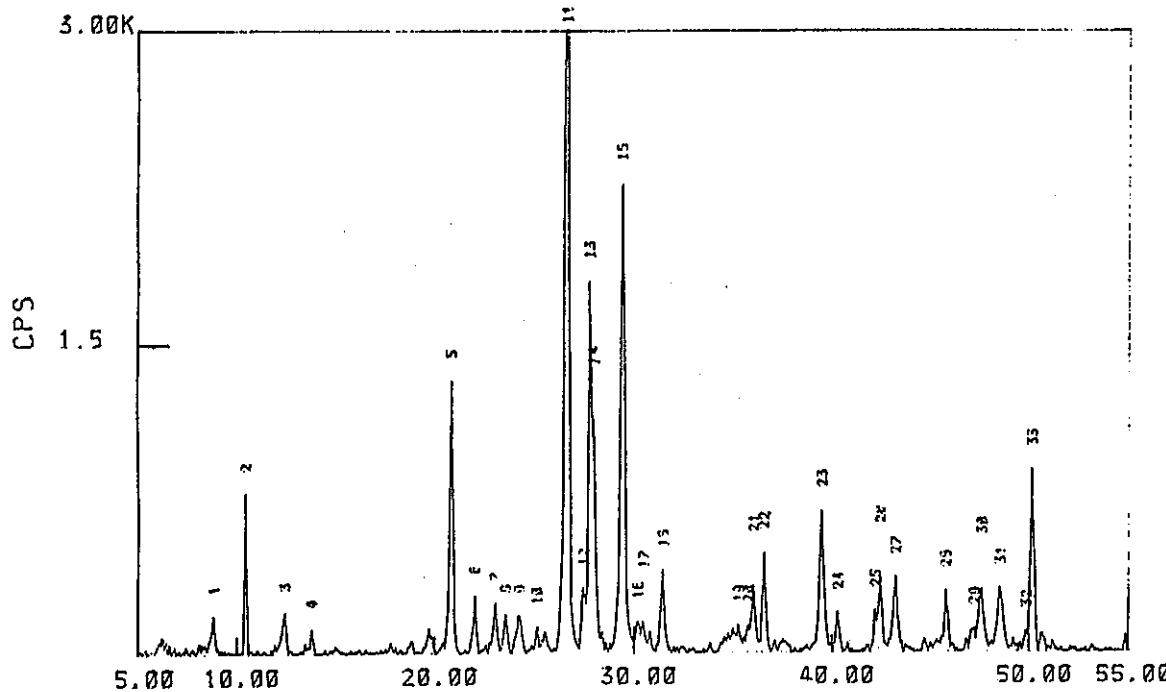
INTEN.

No.

SAMPLE NAME: CHINDEN
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : D-1,
OPERATOR : T. MATSU
COMMENT :

DATE: 10/10/85
SMOOTHING NO.: 9
THRESH. INTEN.: 100 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .09 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : CHINDEN



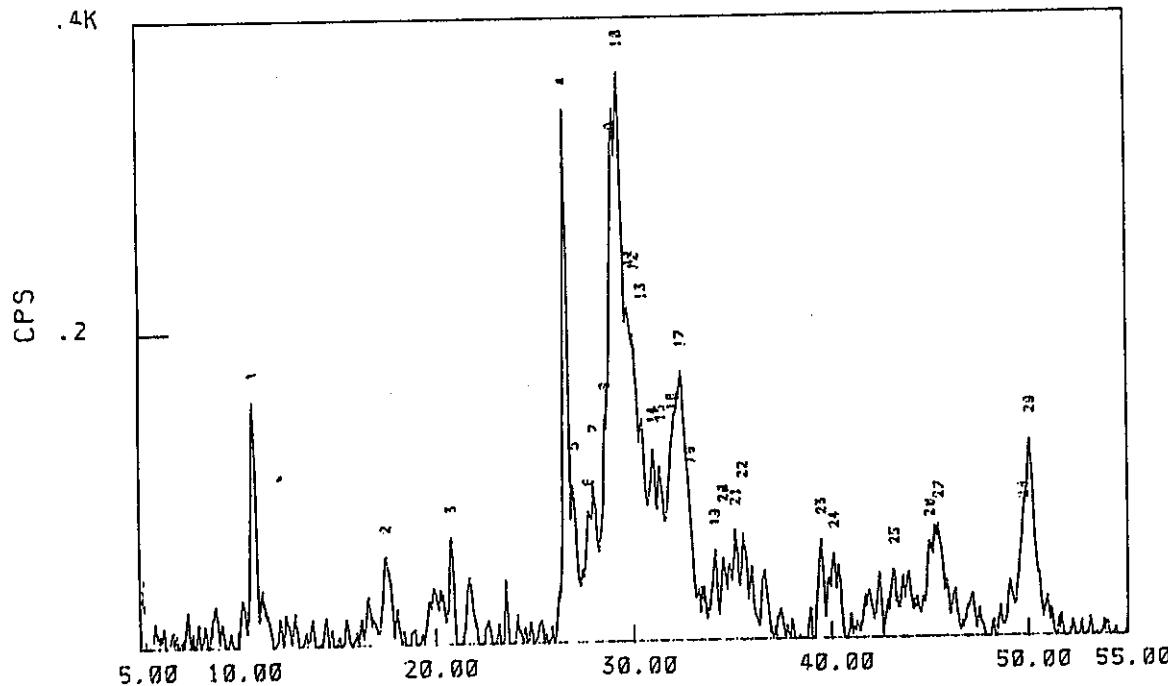
粉末 X 線回析図 (D - 1 s)

SAMPLE NAME: FUYUUBUTSU
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS , 3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : D-2.
OPERATOR : T. MATSU
COMMENT :

DATE:

SMOOTHING NO.: 19
THRESH. INTEN.: 50 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .15 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : FUYUUBUTSU



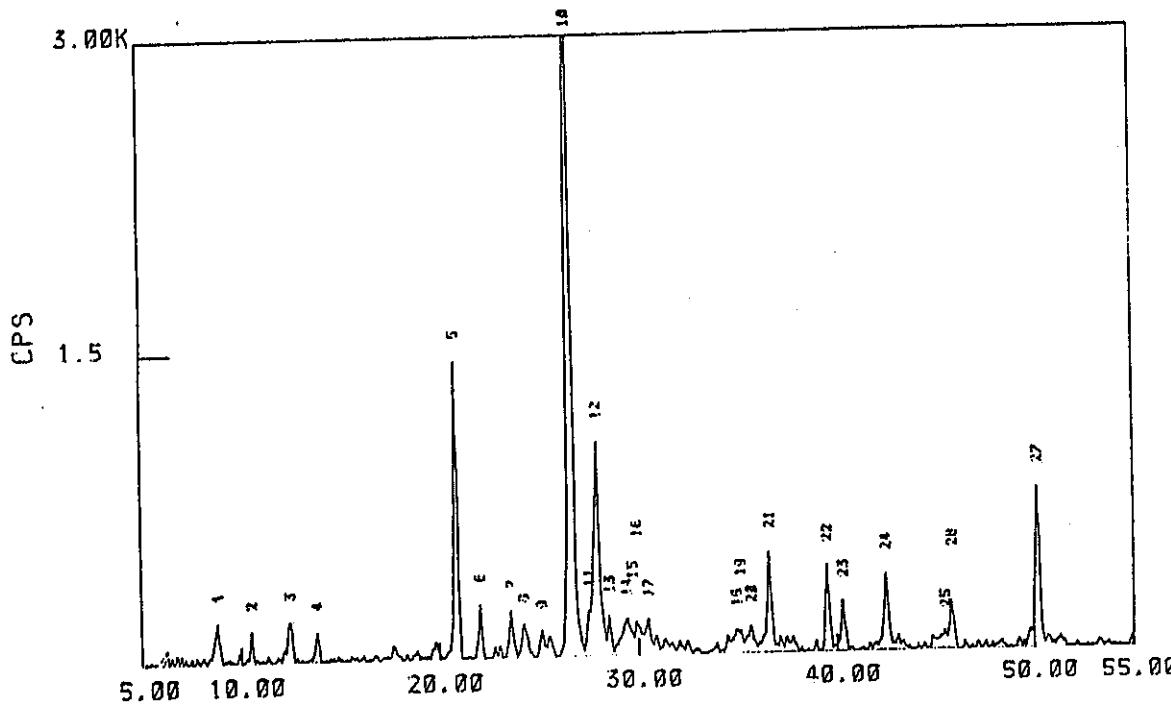
粉末 X 線回析図 (D-2f)

SAMPLE NAME: CHINDEN
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : OS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : D-2.
OPERATOR : T. MATSU
COMMENT :

DATE:

SMOOTHING NO.: 11
THRESH. INTEN.: 97 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .09 DEG
B.G. (SAMP, J) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : CHINDEN



粉末 X 線 回 析 図 (D - 2 s)

No.	DATA	INT.	END.
2	1940-08-11	1	1940-08-11
1	1940-08-11	0	1940-08-11
		1	

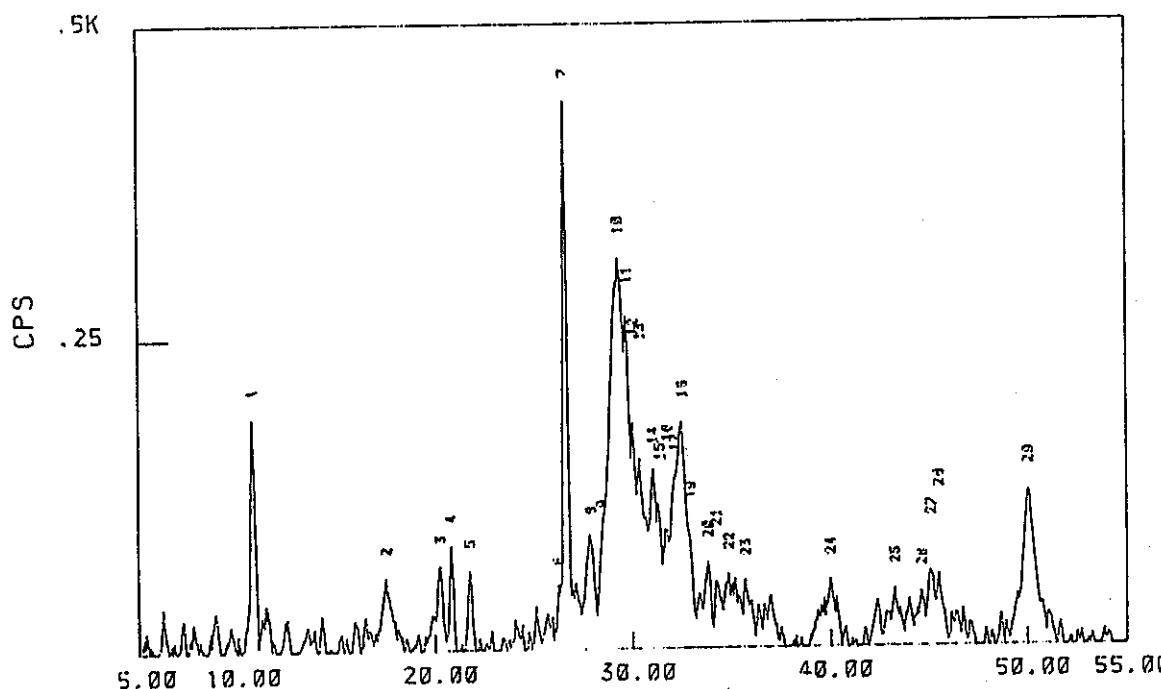
SAMPLE NAME: FUYUUBUTSU
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : OS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : D-3,
OPERATOR : T. MATSU
COMMENT

DATE:

SMOOTHING NO.: 19
THRESH. INTEN.: 50 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .15 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

४ अप्रैल १९५२

Sample Name : FUYUUBUTSU

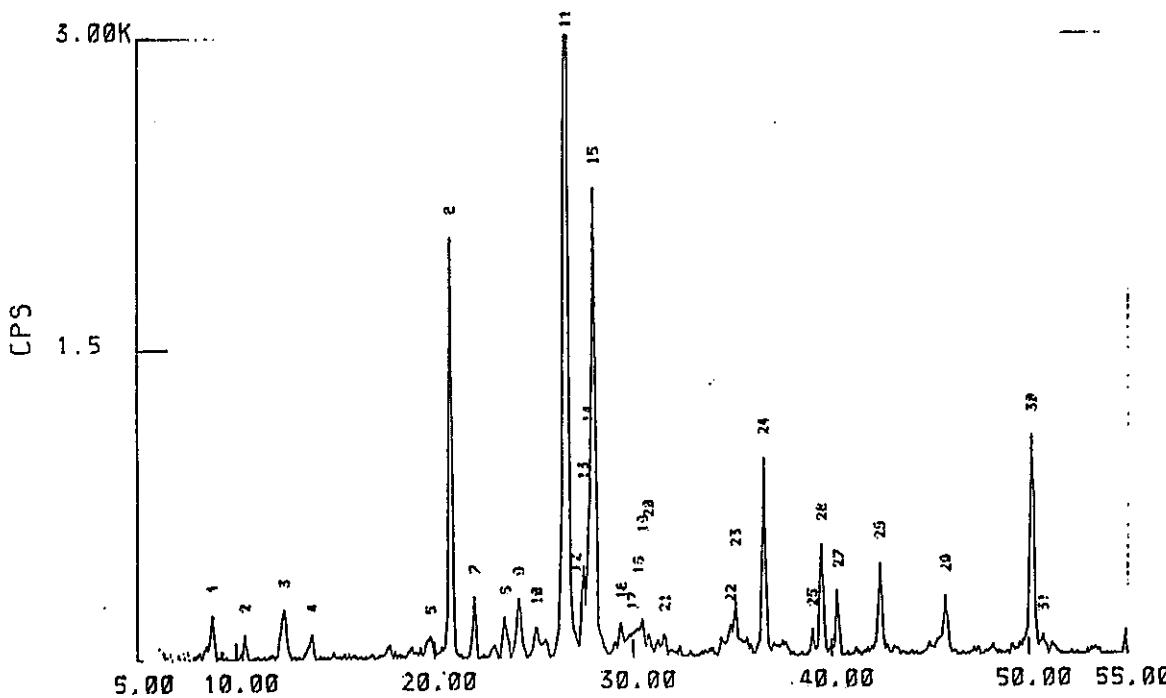


粉末 X 線 回 析 図 (D - 3 f)

SAMPLE NAME: CHINDEN
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : D-3,
OPERATOR : T. MATSU
COMMENT :

DATE: 10/10/94
SMOOTHING NO.: 11
THRESH. INTEN.: 103 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .09 DEG
B.G. (SAMP,J) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : CHINDEN

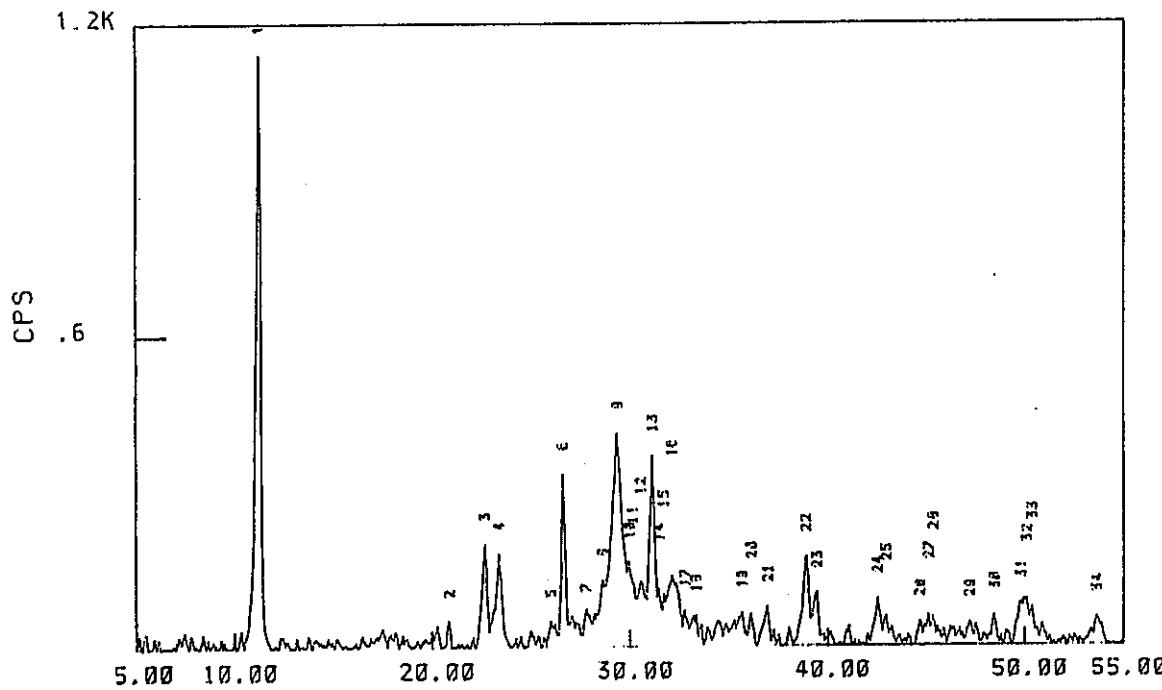


粉末 X 線回析図 (D - 3 s)

SAMPLE NAME: FUYUUBUTSU
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS , 3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : Y-1
OPERATOR : T.MATSU
COMMENT :

DATE:
SMOOTHING NO.: 15
THRESH. INTEN.: 51 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .12 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

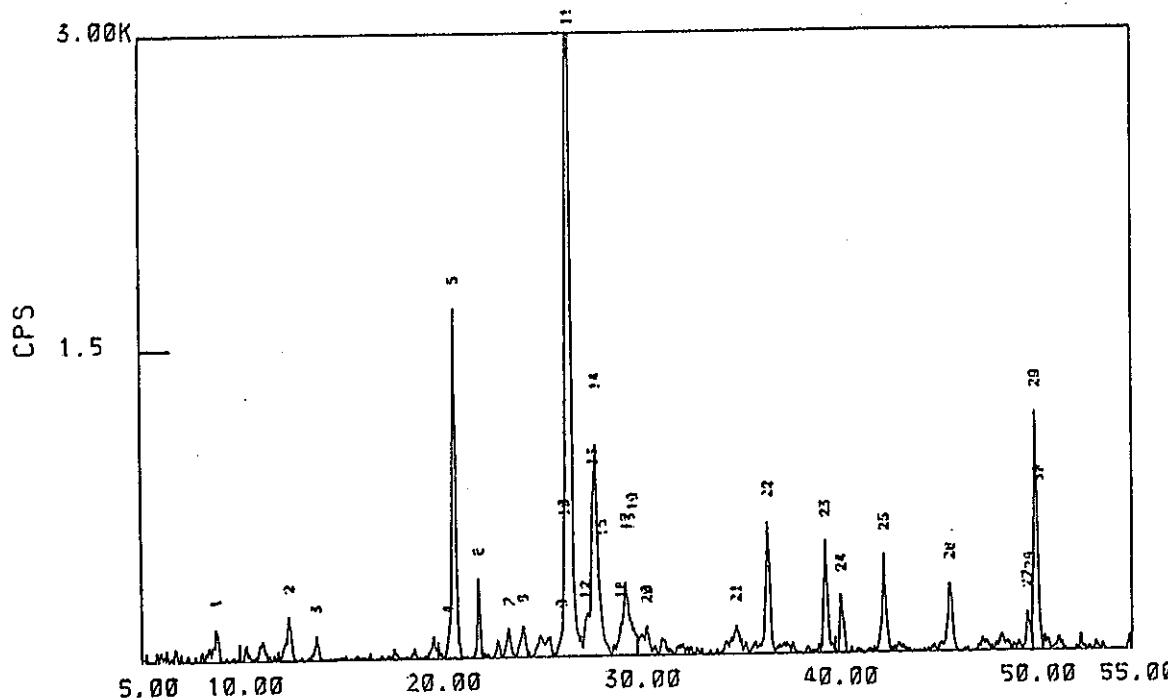
Sample Name : FUYUUBUTSU



SAMPLE NAME: CHINDEN
 TARGET : Cu
 VOL and CUR: 40KV 100mA
 SLITS : DS 1 RS 3 9S 1
 SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
 STEP/SAMPL.: .02 DEG
 PRESET TIME: 0 SEC
 FILE NAME : Y-1.s
 OPERATOR : T.MATSU
 COMMENT :

DATE:
 SMOOTHING NO.: 9
 THRESH. INTEN.: 116 CPS
 2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
 WIDTH: .09 DEG
 B.G. (SAMP.) : 32
 B.G. (CYCLE) : 32
 OUTPUT FILE :

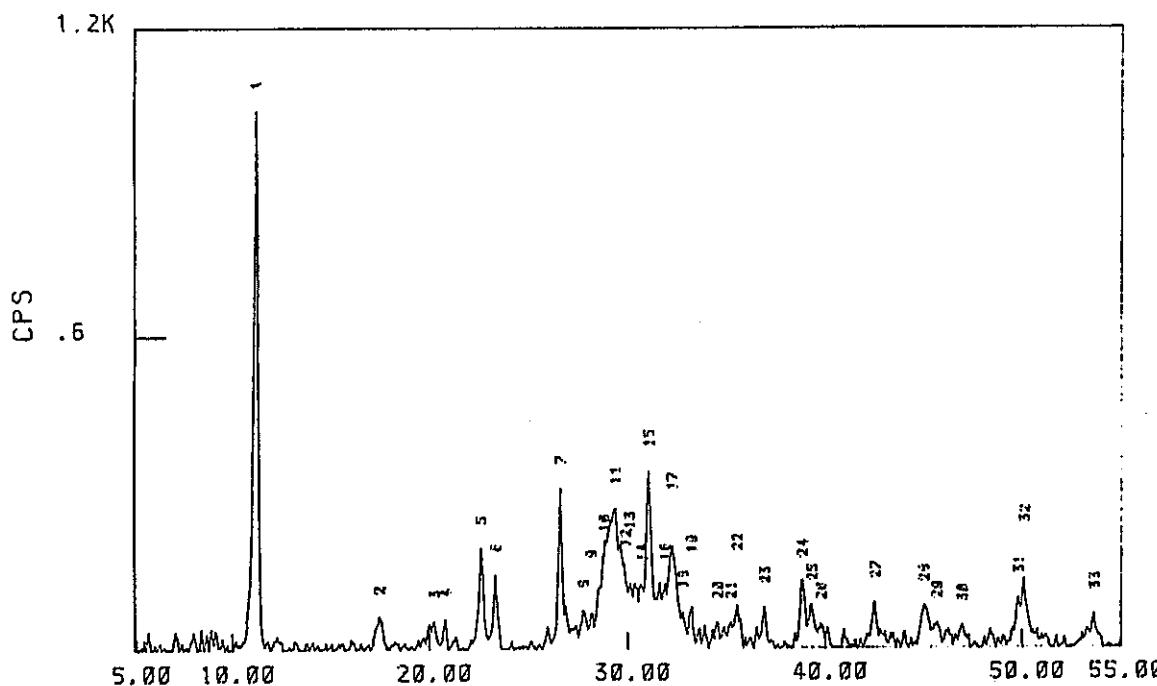
Sample Name : CHINDEN



SAMPLE NAME: FUYUUBUTSU
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : Y-2
OPERATOR : T.MATSU
COMMENT :

DATE:
SMOOTHING NO.: 15
THRESH. INTEN.: 51 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .12 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : FUYUUBUTSU

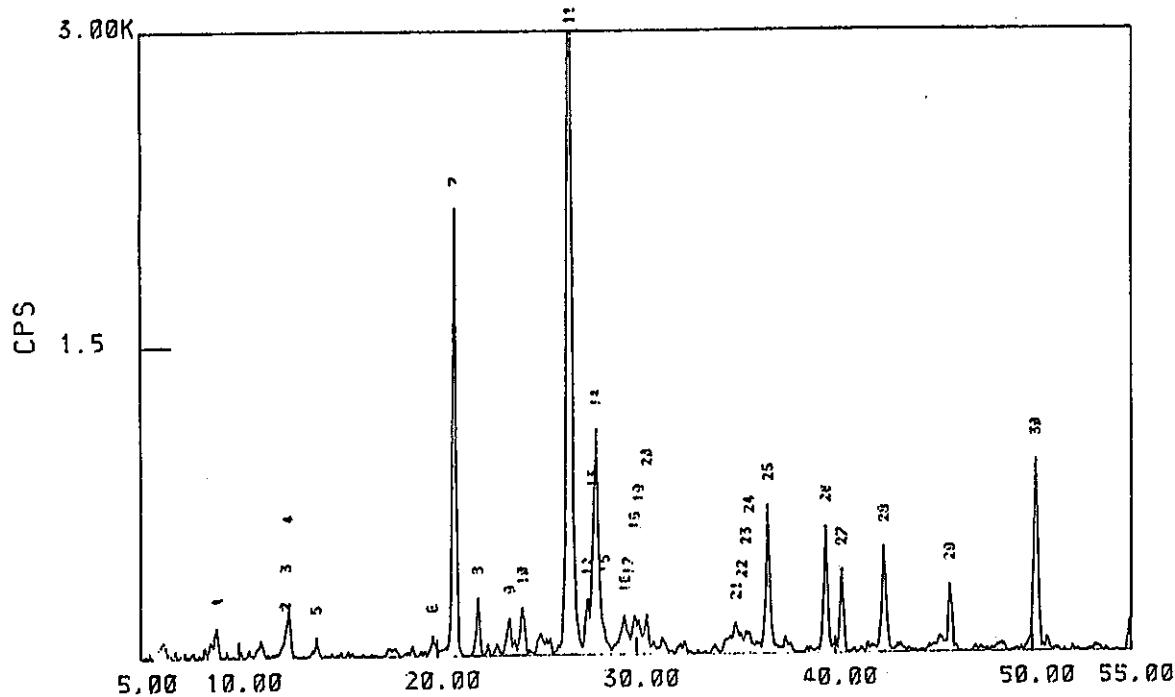


粉末 X 線 回析 図 (Y-2 f)

SAMPLE NAME: CHINDEN
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : Y-2.
OPERATOR : T. MATSU
COMMENT :

DATE: 10/10/88
SMOOTHING NO.: 11
THRESH. INTEN.: 100 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .09 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : CHINDEN



粉末 X 線回析図 (Y-2s)

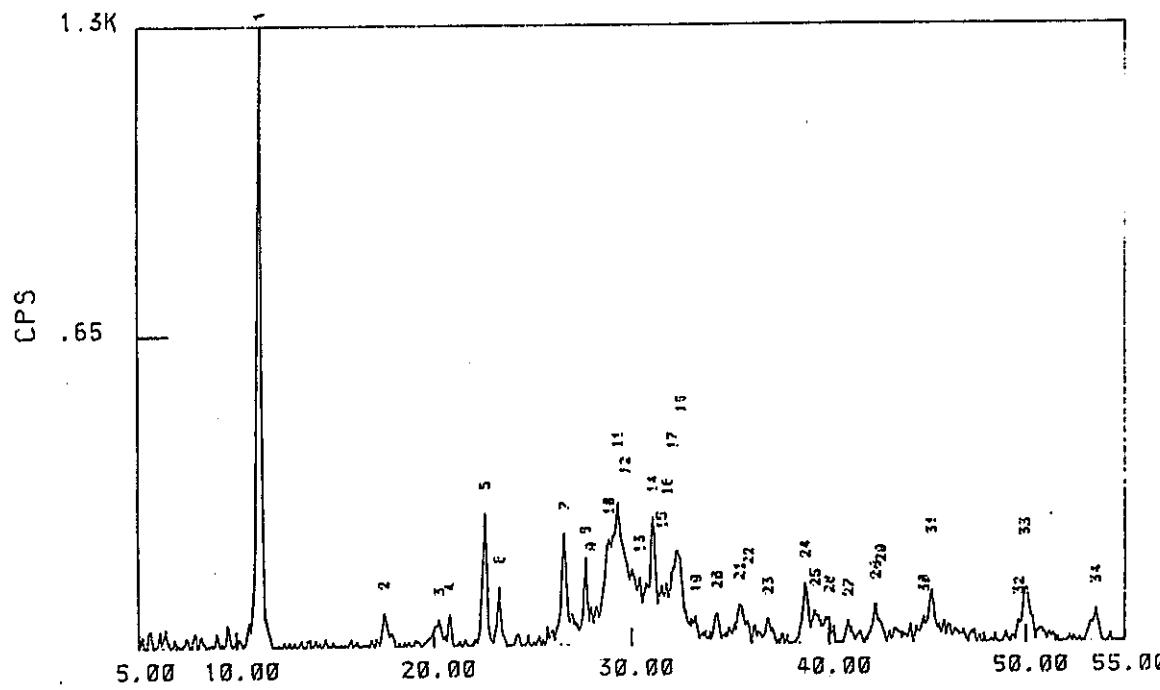
SAMPLE NAME: FUYUUBUTSU
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS , 3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : Y - 3 ,
OPERATOR : T.MATSU
COMMENT :

DATE:

SMOOTHING NO.: 15
THRESH. INTEN.: 51 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .12 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

No. Theta INTEN.
1 10.00 1000
2 11.00 100
3 12.00 100
4 13.00 100
5 14.00 100
6 15.00 100
7 16.00 100
8 17.00 100
9 18.00 100
10 19.00 100
11 20.00 100
12 21.00 100
13 22.00 100
14 23.00 100
15 24.00 100
16 25.00 100
17 26.00 100
18 27.00 100
19 28.00 100
20 29.00 100
21 30.00 100
22 31.00 100
23 32.00 100
24 33.00 100
25 34.00 100

Sample Name : FUYUUBUTSU

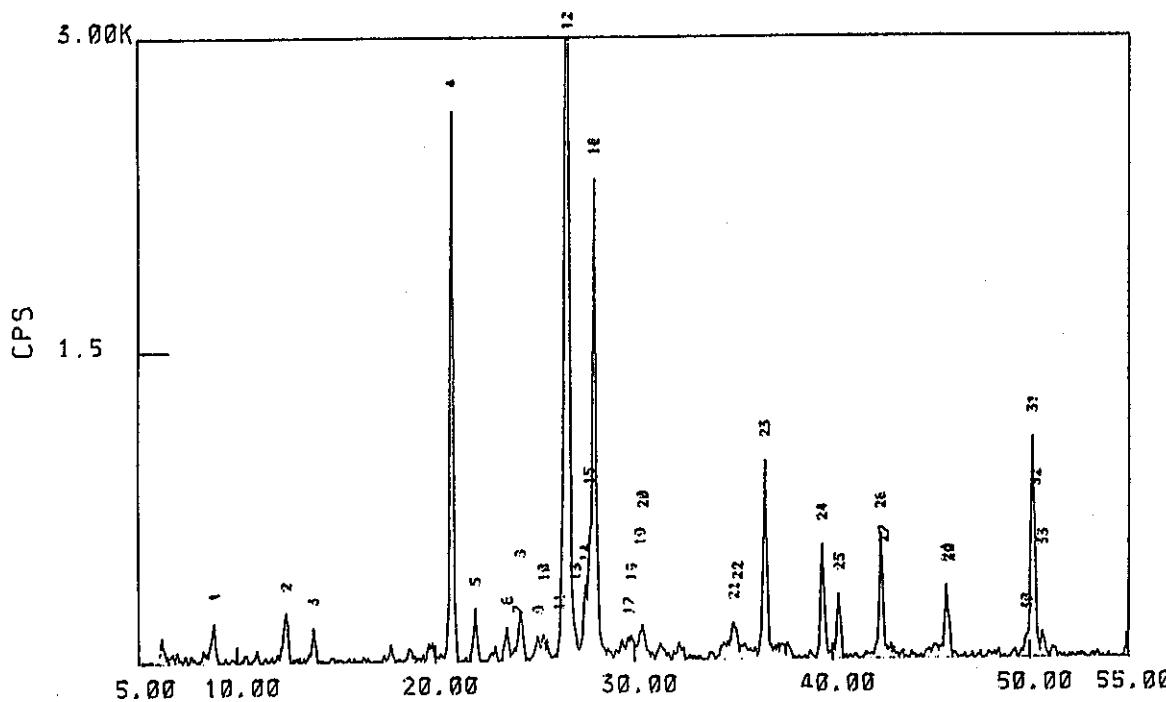


粉末 X 線回析図 (Y - 3 f)

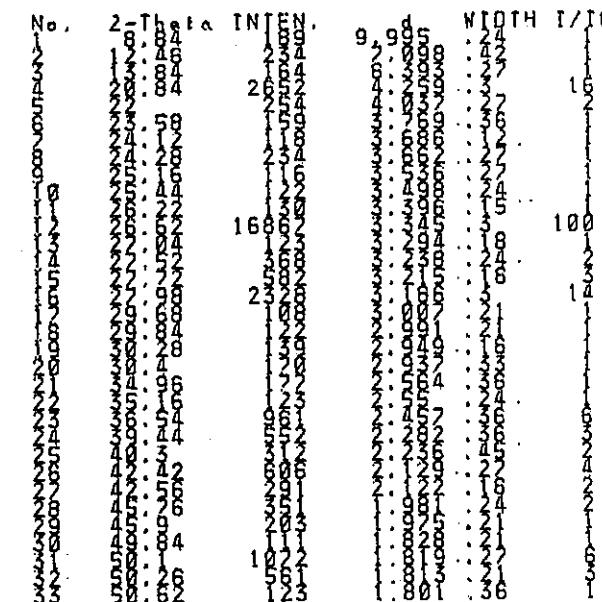
SAMPLE NAME: CHINDEN
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : Y-3,
OPERATOR : T. MATSU
COMMENT :

DATE: 10/10/88
SMOOTHING NO.: 9
THRESH. INTEN.: 103 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .09 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : CHINDEN



粉末 X 線 回析 図 (Y - 3 s)

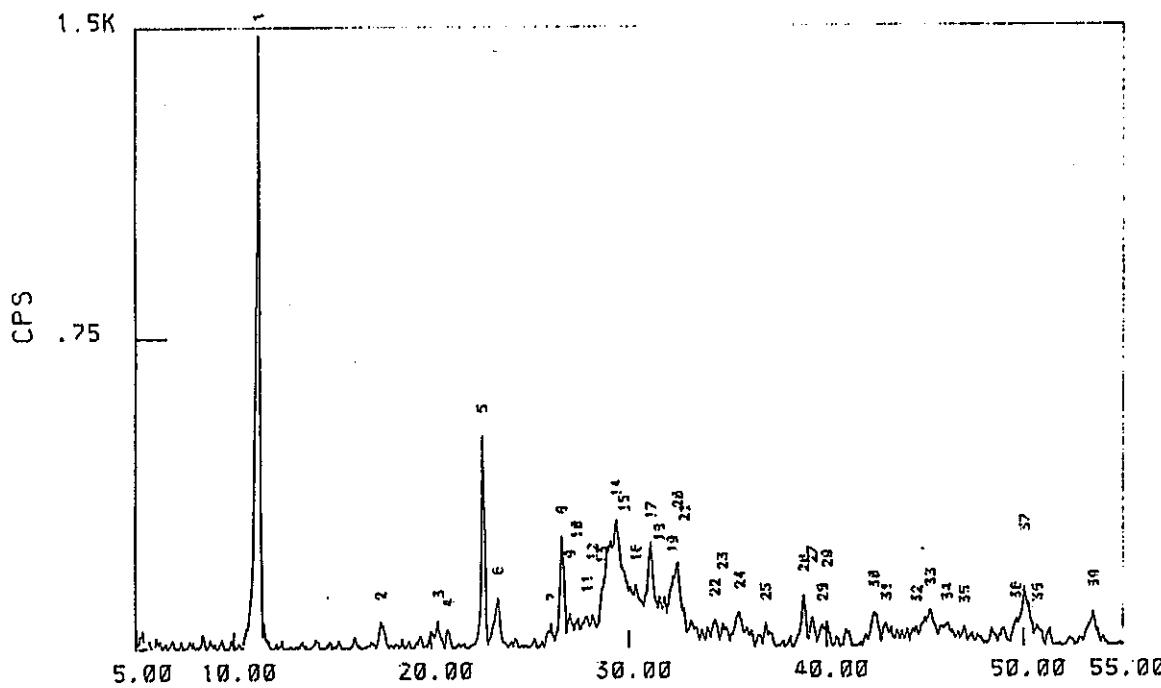


SAMPLE NAME: FUYUUBUTSU
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME: Y-4,
OPERATOR: T. MATSU
COMMENT:

DATE:

SMOOTHING NO.: 15
THRESH. INTEN.: 51 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .12 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : FUYUUBUTSU

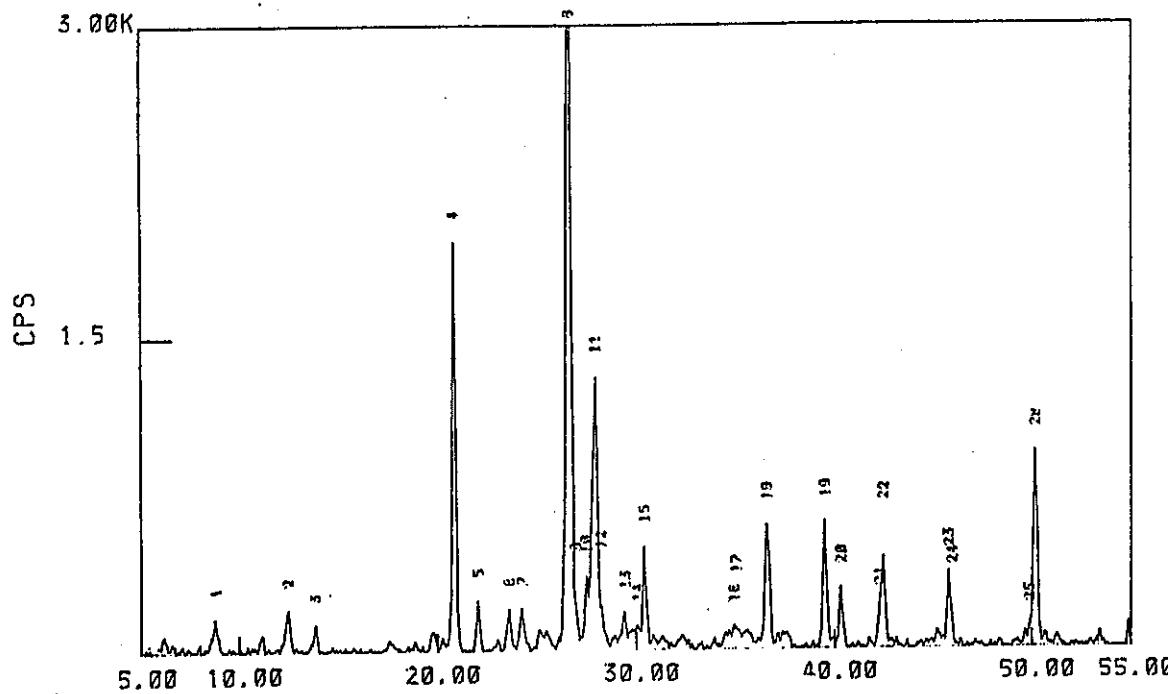


粉末 X 線 回 析 図 (Y-4f)

SAMPLE NAME: CHINDEN
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : Y-4.
OPERATOR : T. MATSU
COMMENT :

DATE:
SMOOTHING NO.: 11
THRESH. INTEN.: 104 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .09 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : CHINDEN



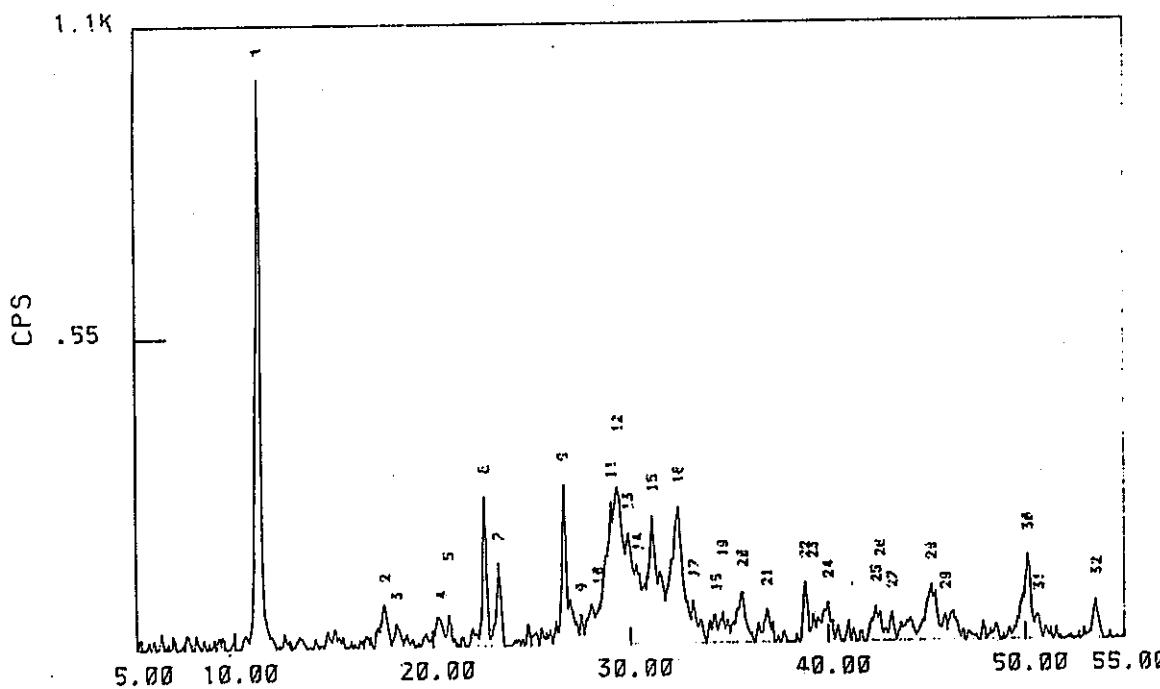
粉末 X 線回析図 (Y-4s)

SAMPLE NAME: FUYUUBUTSU
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS , 3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : Y-5
OPERATOR : T.MATSU
COMMENT :

DATE:

SMOOTHING NO.: 15
THRESH. INTEN.: 50 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .12 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : FUYUUBUTSU

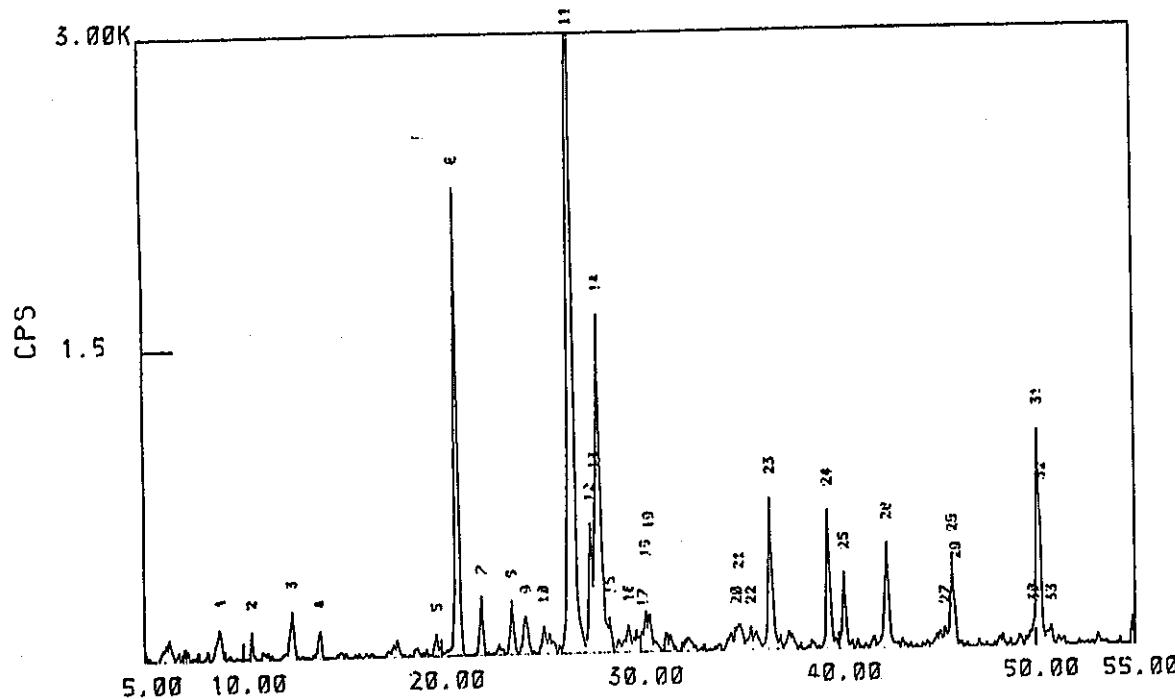


SAMPLE NAME: CHINDEN
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : Y-5.
OPERATOR : T. MATSU
COMMENT :

DATE:

SMOOTHING NO.: 9
THRESH. INTEN.: 105 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .09 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : CHINDEN



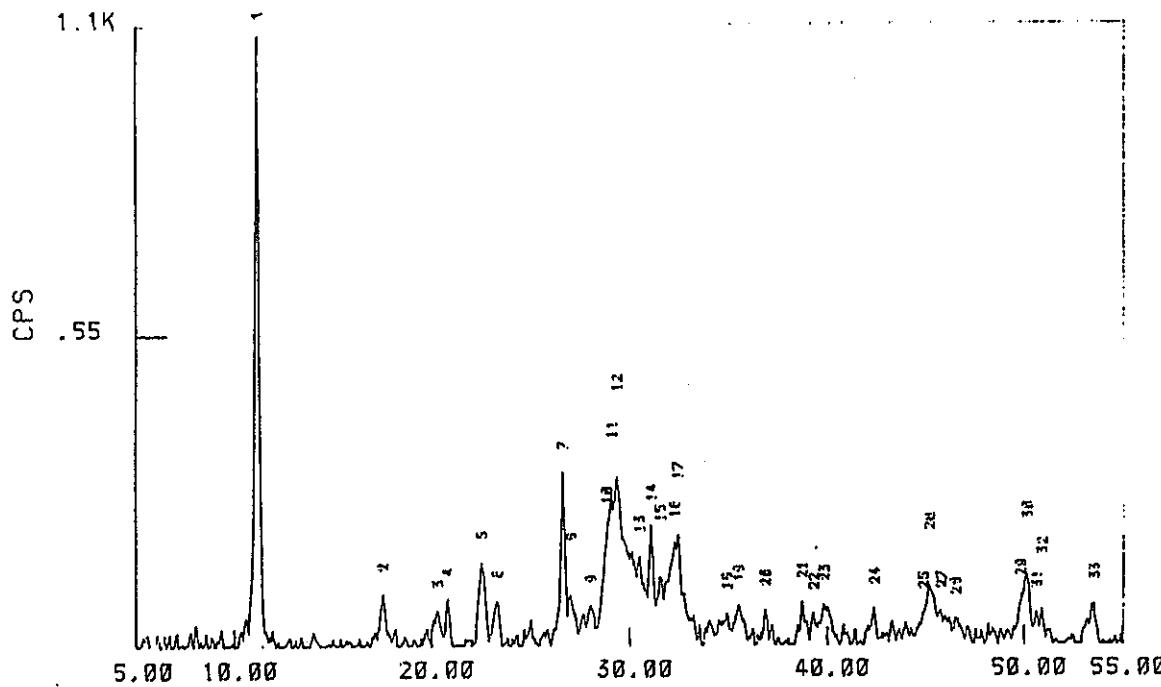
粉末 X 線 回 析 図 (Y - 5 s)

SAMPLE NAME: FUYUUBUTSU
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : Y-6,
OPERATOR : T. MATSU
COMMENT :

DATE:

SMOOTHING NO.: 15
THRESH. INTEN.: 52 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .12 DEG
B.G. (SAMP. J : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : FUYUUBUTSU

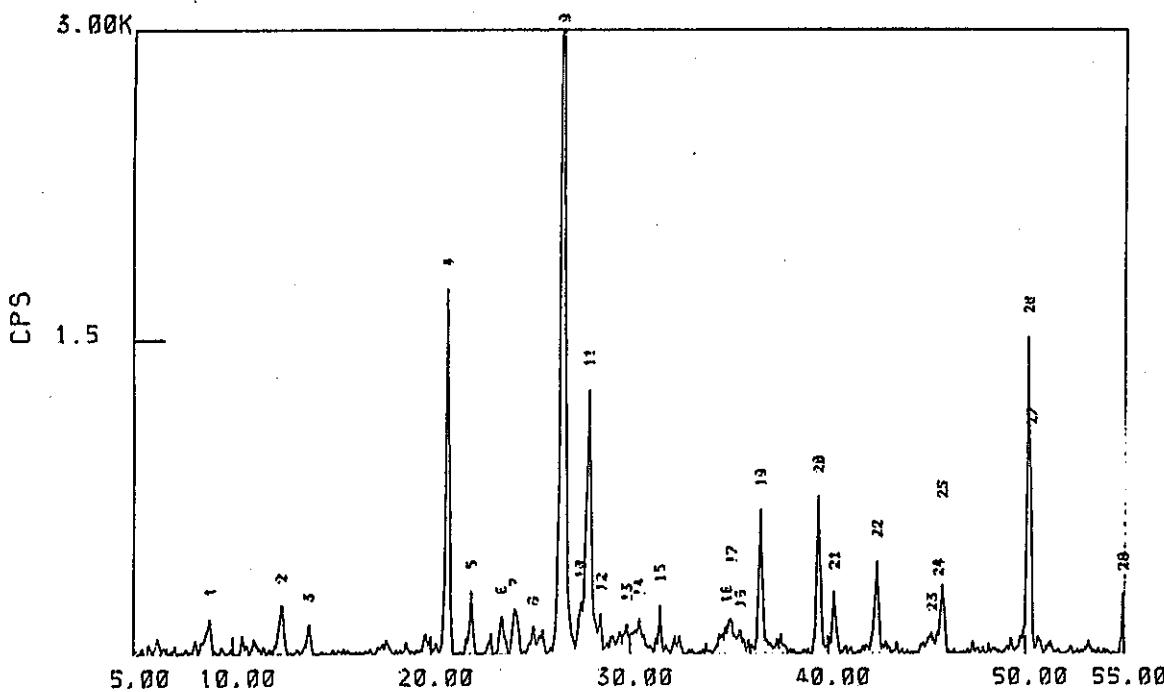


粉末 X 線 回 析 図 (Y - 6 f)

SAMPLE NAME: CHINDEN
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : Y-6,
OPERATOR : T. MATSU
COMMENT :

DATE: 10-10-85
SMOOTHING NO.: 9
THRESH. INTEN.: 105 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .09 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE :

Sample Name : CHINDEN



粉末 X 線回析図 (Y-6 s)

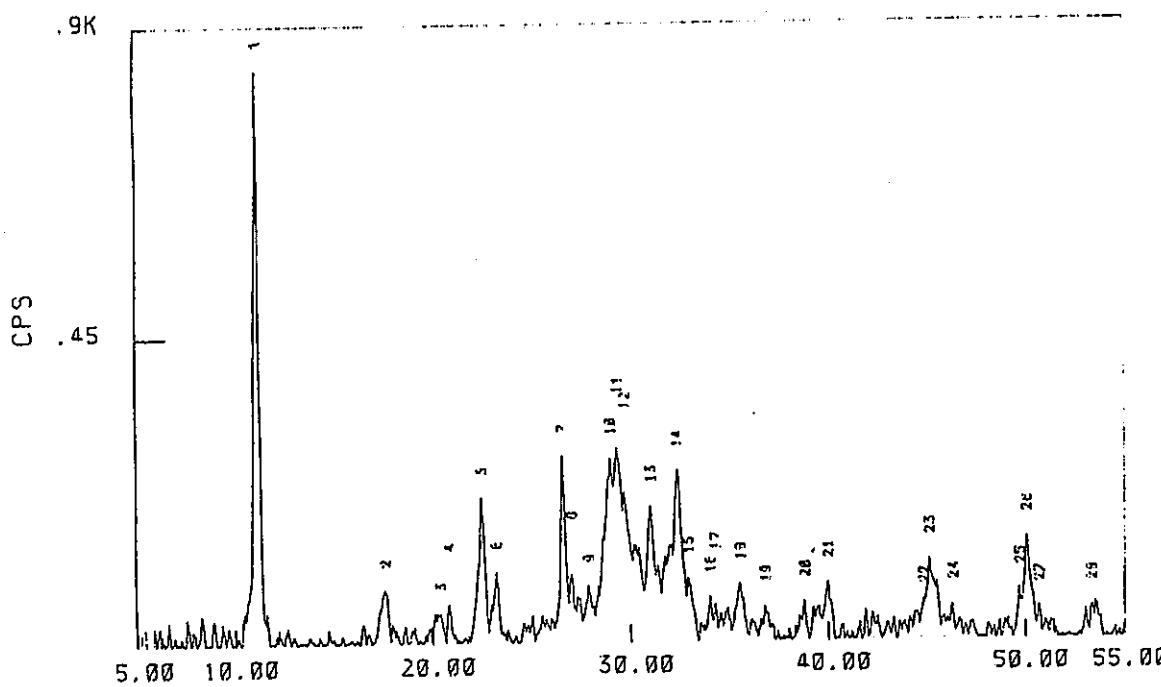
SAMPLE NAME: FUYUUBUTSU
TARGET : Cu
VOL and CUR: 40KV 100mA
SLITS : DS 1 RS .3 SS 1
SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
STEP/SAMPL.: .02 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
FILE NAME : Y-7,
OPERATOR : T. MATSU
COMMENT :

DATE:

SMOOTHING NO.: 15
THRESH. INTEN.: 51 CPS
2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
WIDTH: .12 DEG
B.G. (SAMP.) : 32
B.G. (CYCLE) : 32
OUTPUT FILE: :

INT
D
a
T
C
S
N
O

Sample Name : FUYUUBUTSU

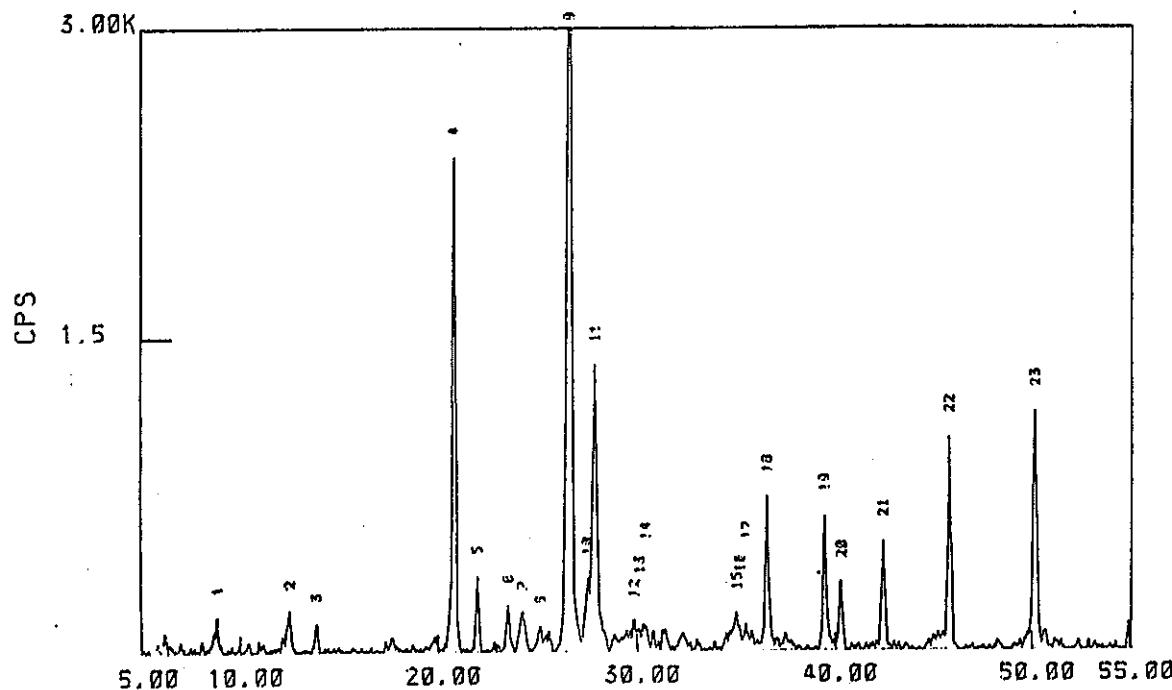


粉末 X 線回析図 (Y-7f)

SAMPLE NAME: CHINDEN
 TARGET : Cu
 VOL and CUR: 40KV 100mA
 SLITS : DS 1 RS , 3 SS 1
 SCAN SPEED: 6 DEG/MIN.
 STEP/SAMPL.: .02 DEG
 PRESET TIME: 0 SEC
 FILE NAME : Y-7,
 OPERATOR : T.MATSU
 COMMENT :

DATE:
 SMOOTHING NO.: 9
 THRESH. INTEN.: 104 CPS
 2nd DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
 WIDTH: .09 DEG
 B.G. (SAMP,J) : 32
 B.G. (CYCLE) : 32
 OUTPUT FILE :

Sample Name : CHINDEN

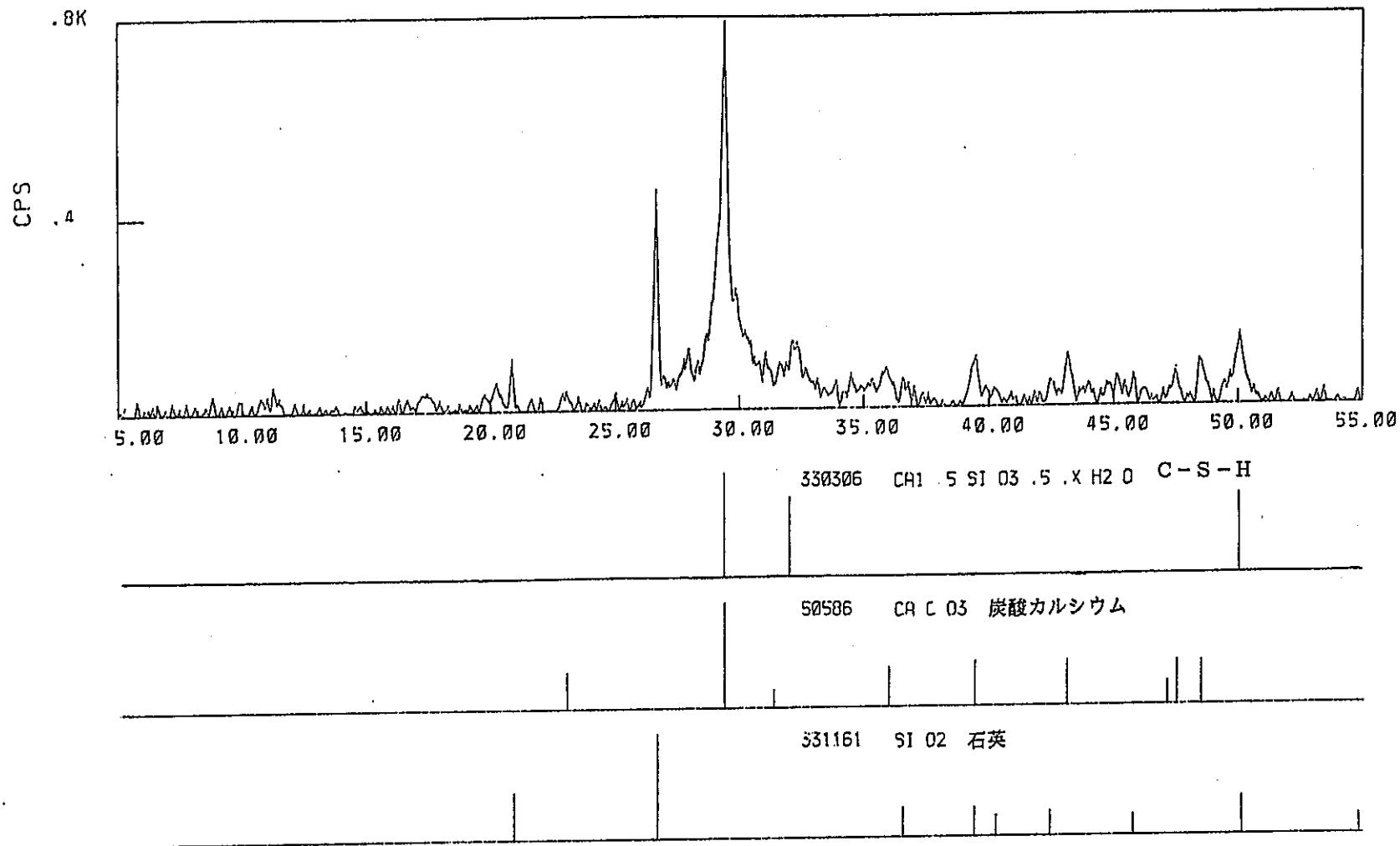


No.	INTEN.	WIDTH	I/I ₀
1	119	.09	1.00
2	23	.09	.90
3	13	.09	.80
4	11	.09	.70
5	10	.09	.60
6	9	.09	.50
7	8	.09	.40
8	7	.09	.30
9	6	.09	.20
10	5	.09	.10
11	4	.09	.05
12	3	.09	.02
13	2	.09	.01
14	1	.09	.00

粉末 X 線回析図 (Y-7 s)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

Sample Name : FUYUUBUTSU File name : D-1f

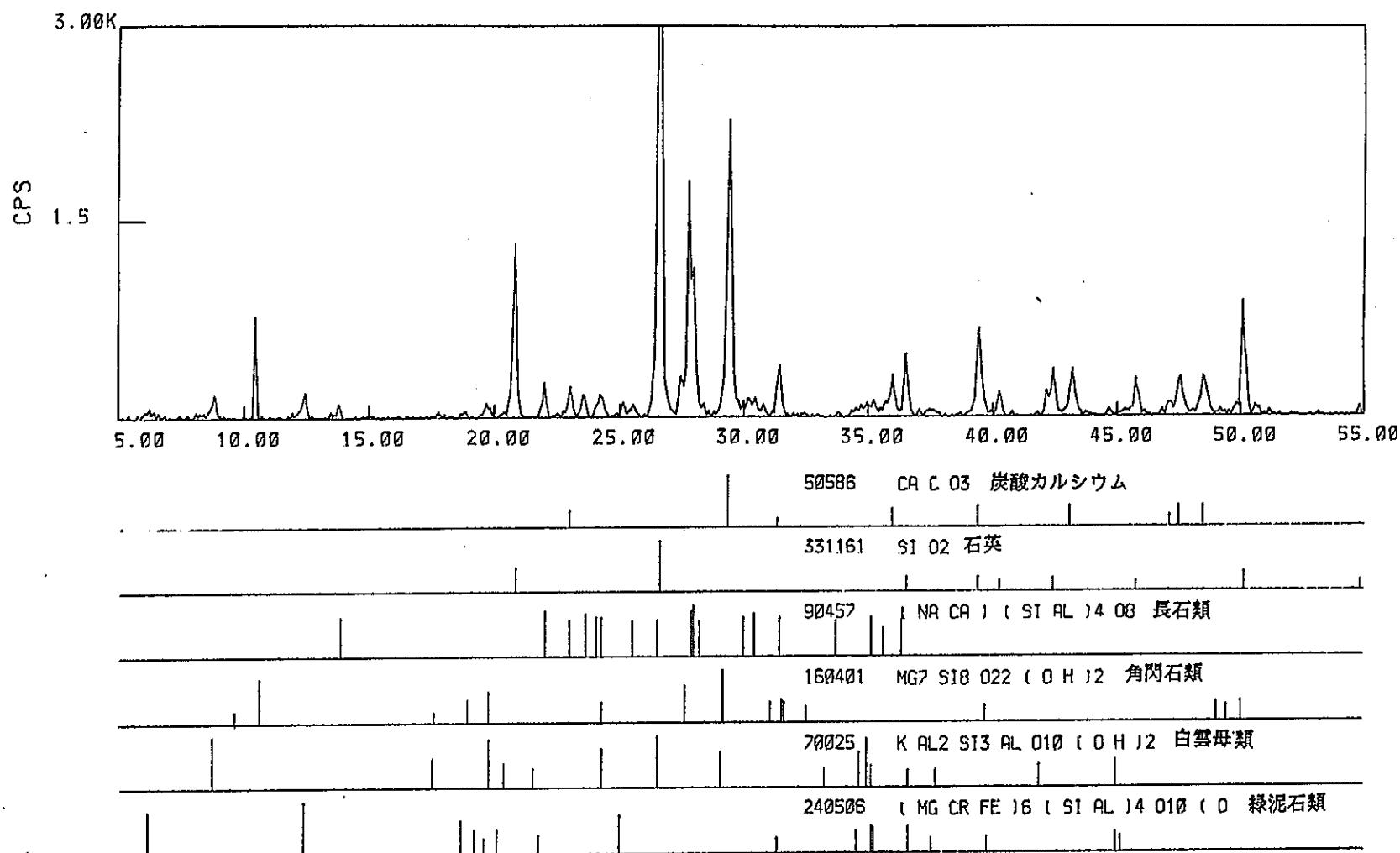


粉末 X 線 回 析 図 (D - 1f)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

Sample Name : CHINDEN (File name : D-1s)

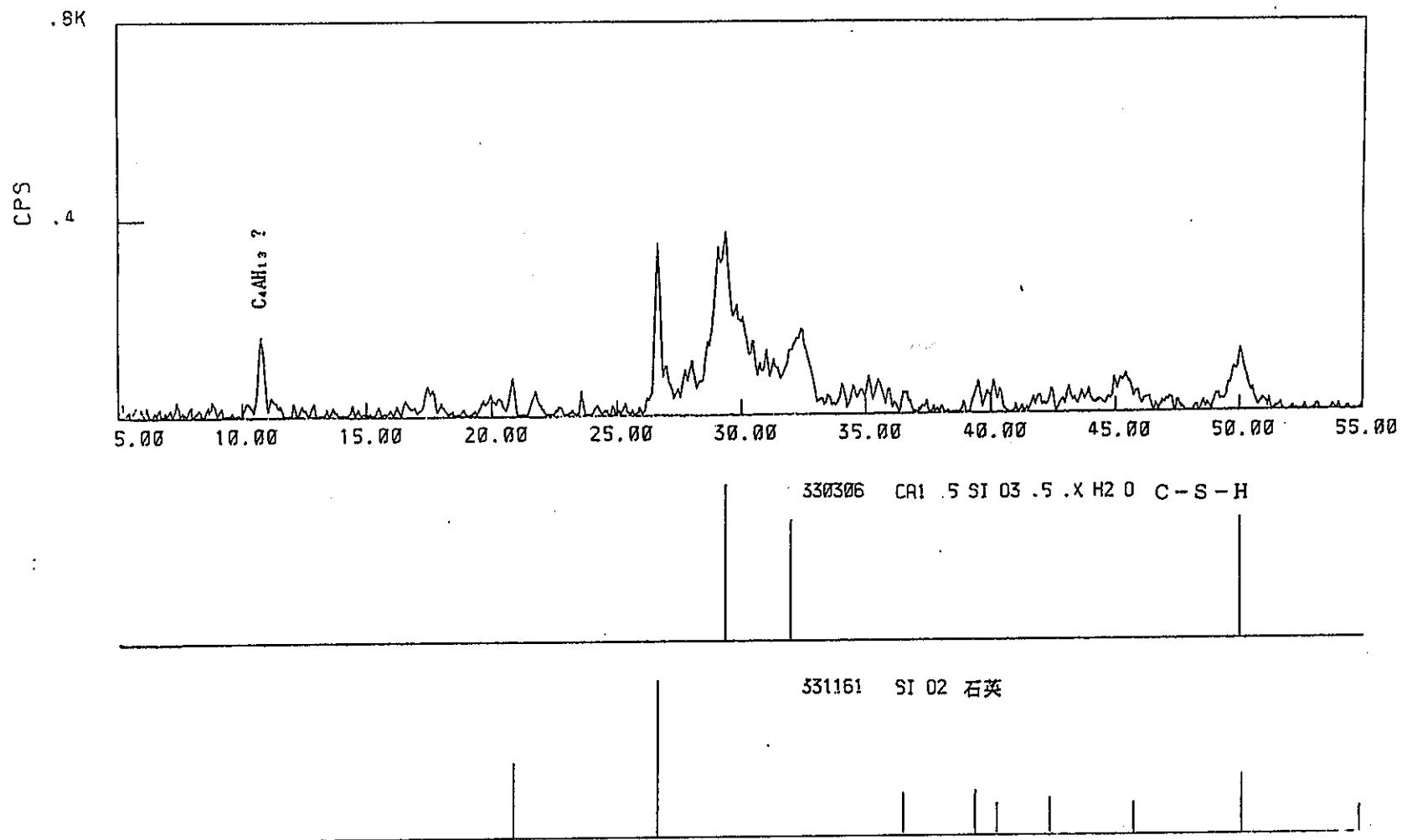
PNC ZJ1449 91-005



粉末 X 線回析図 (D-1s)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

Sample Name : FUYUUBUTSUI File name : D-2r

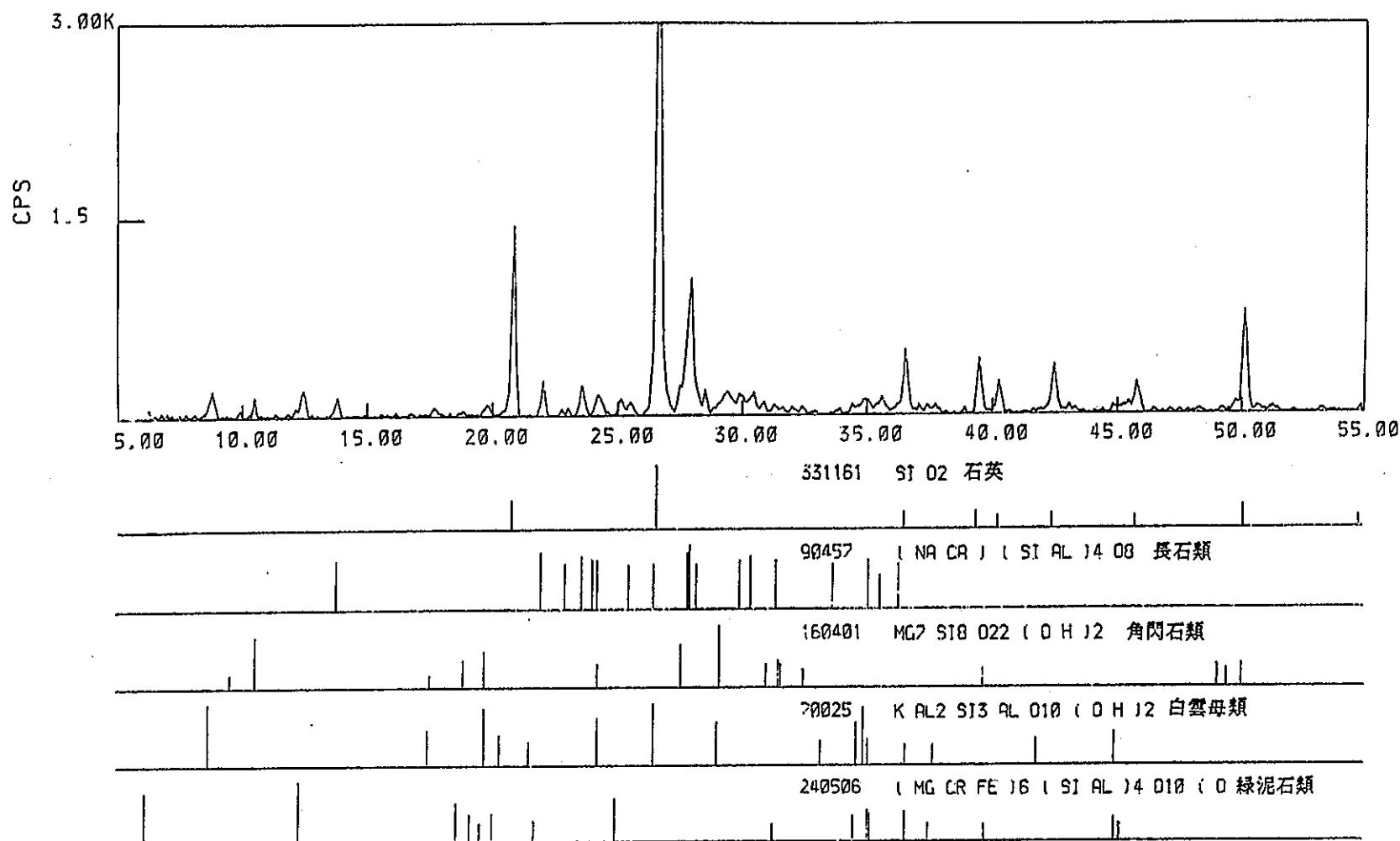


粉末 X 線回析図 (D-2f)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

Sample Name : CHINDEN (File name : D-2.s)

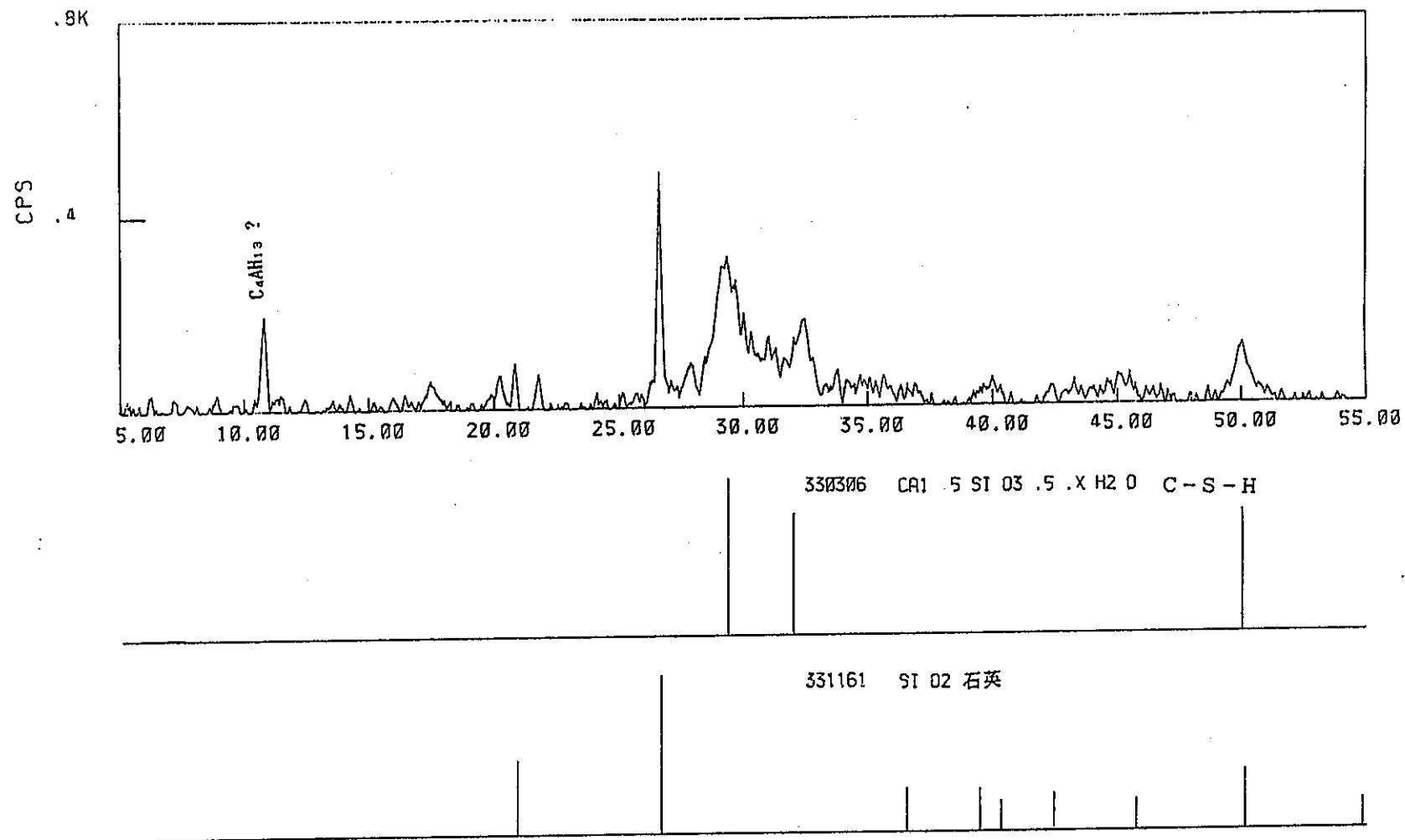
PMC ZJ1449 91-005



粉末 X 線 回 析 図 (D - 2.s)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

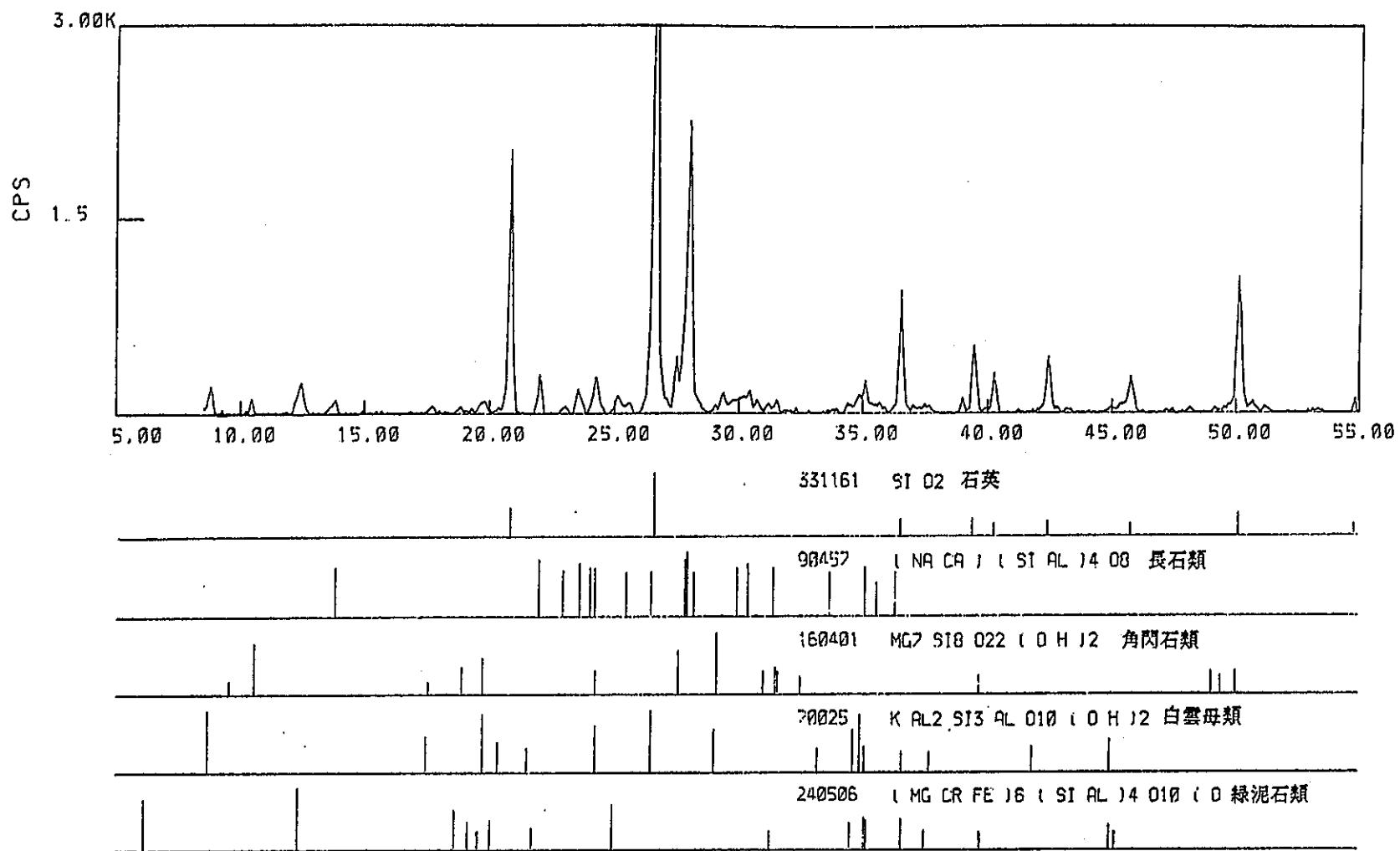
Sample Name : FUTUUBUTSUI File name : D-3f



粉末 X 線回析図 (D-3f)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

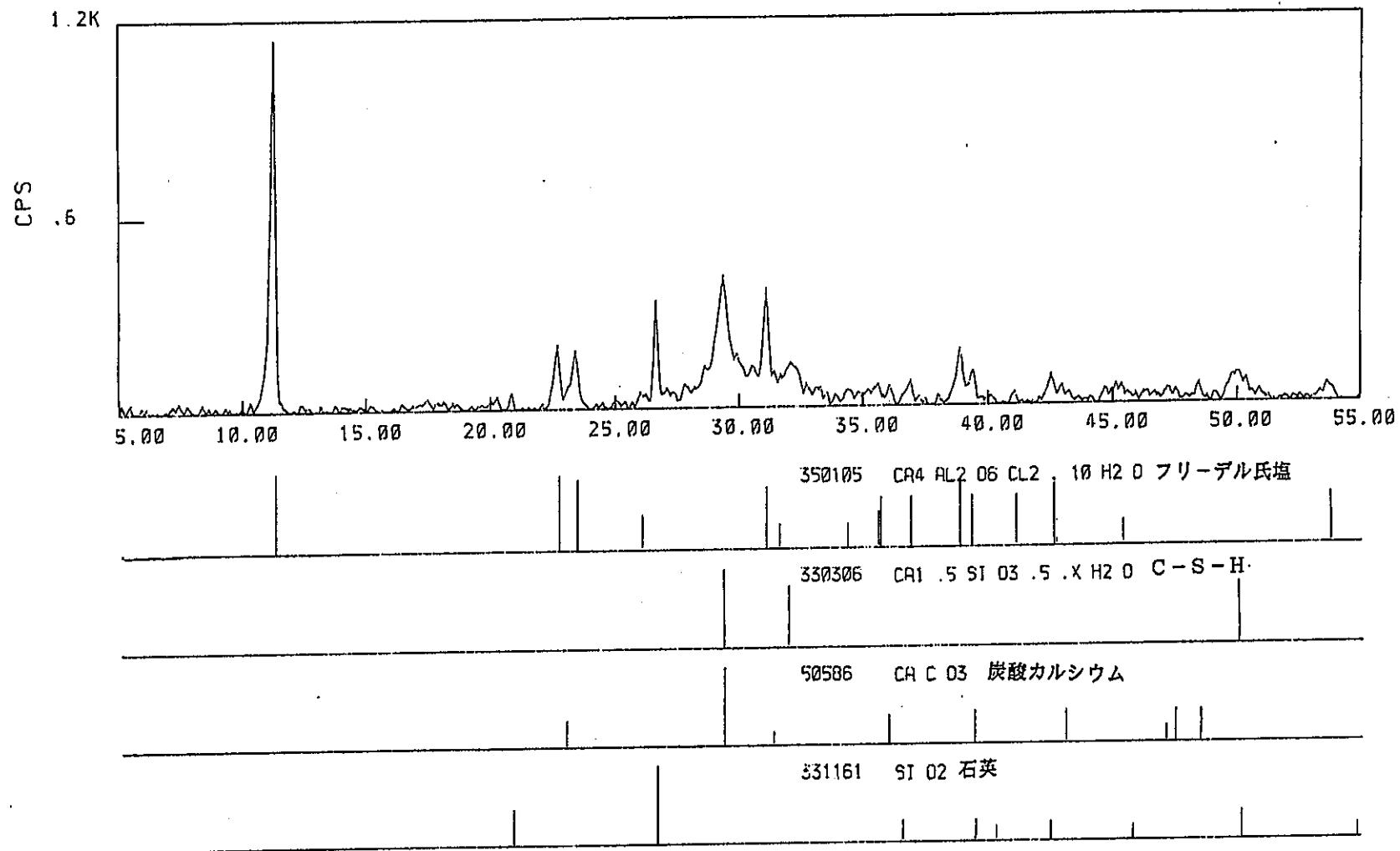
Sample Name : CHINDEN [File name : D-3.s]



粉末 X 線 回 析 図 (D - 3 s)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

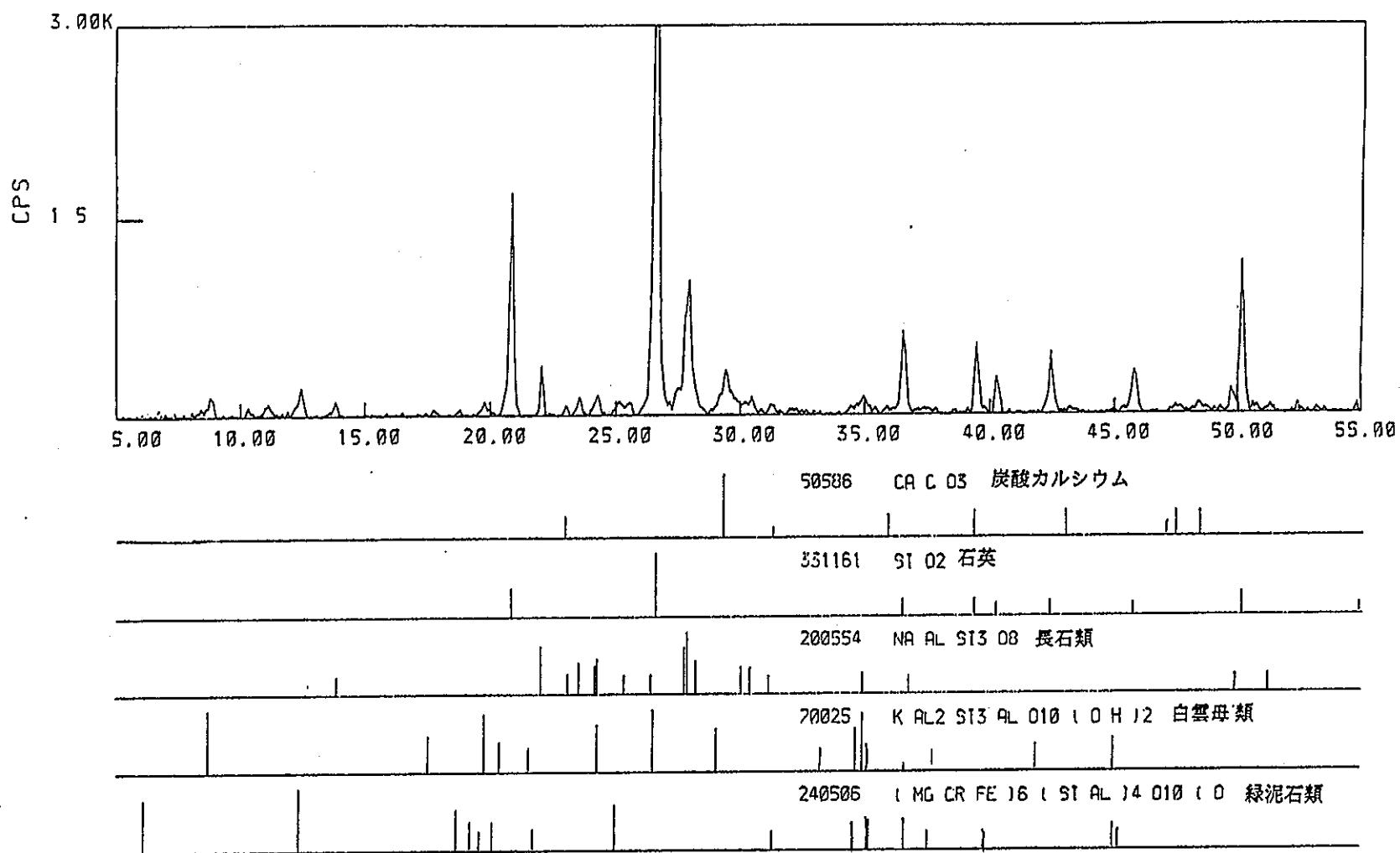
Sample Name : FUYUUBUTSUI File name : Y-1f



粉末 X 線 回 析 図 (Y-1f)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

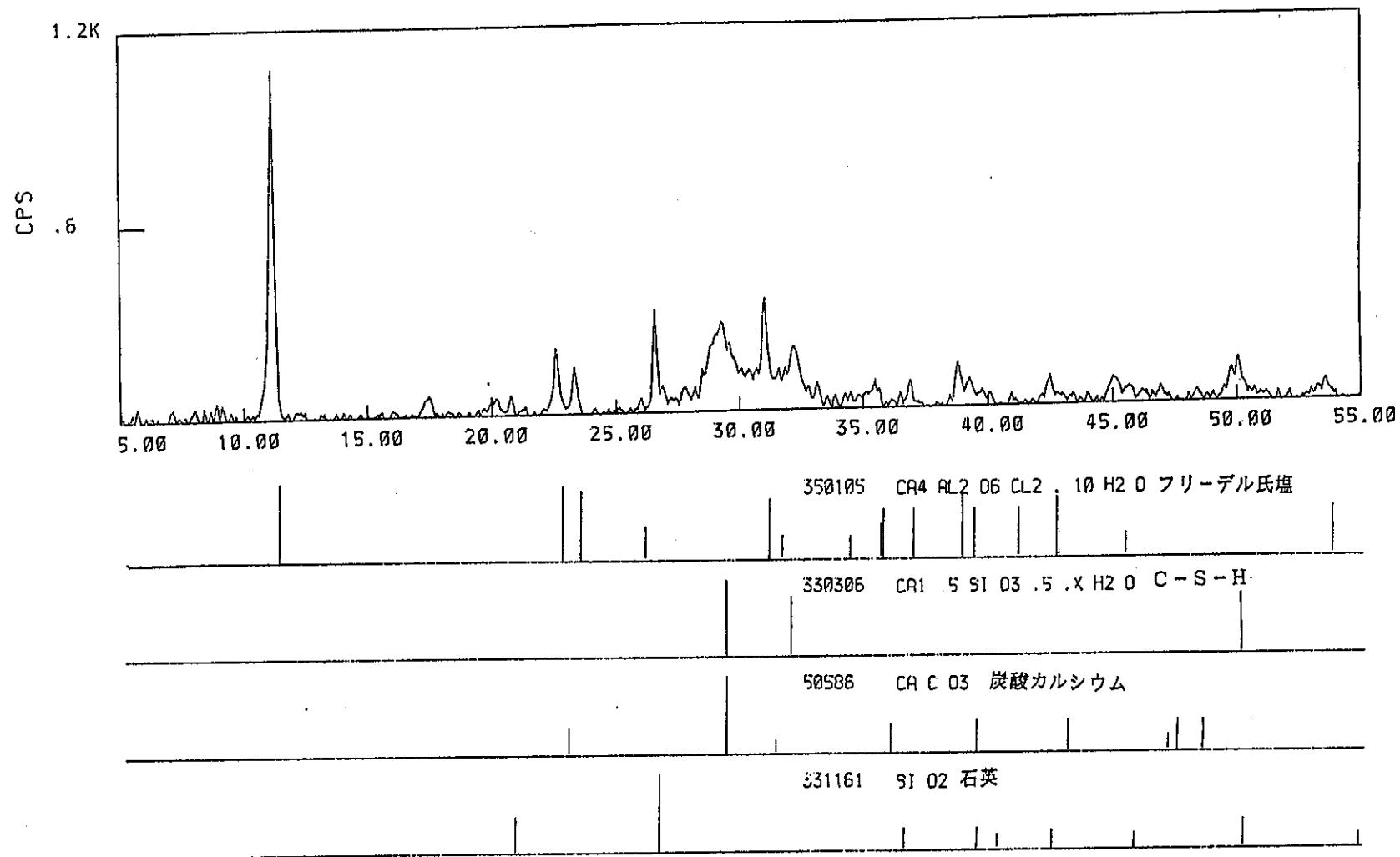
Sample Name : CHINDEN (File name : Y-1.s)



粉末 X 線回析図 (Y-1.s)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

Sample Name : FUYUUBUTSU File name : Y-2f

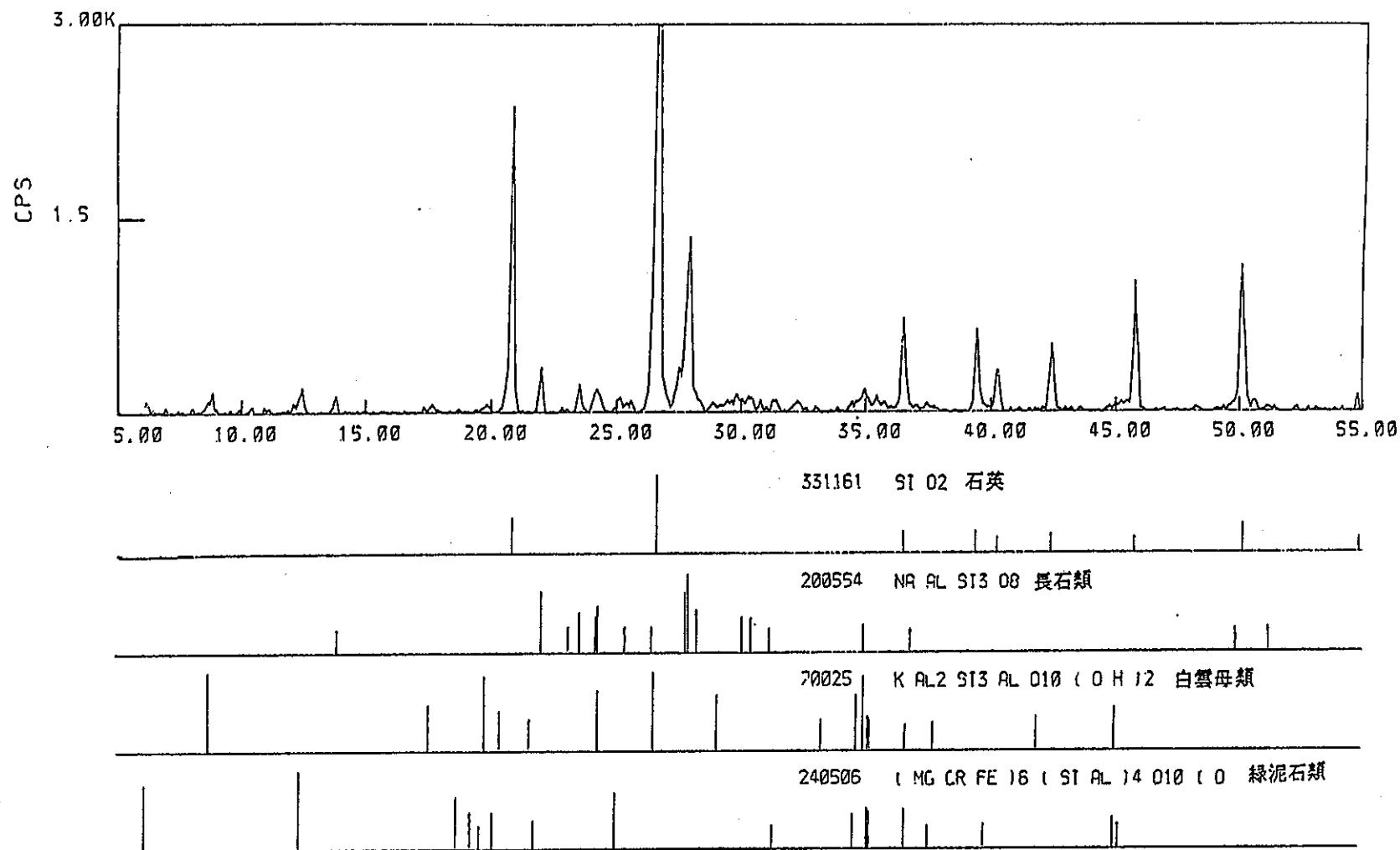


粉末 X 線回析図 (Y-2f)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

Sample Name : CHINDEN (File name : Y-2,)

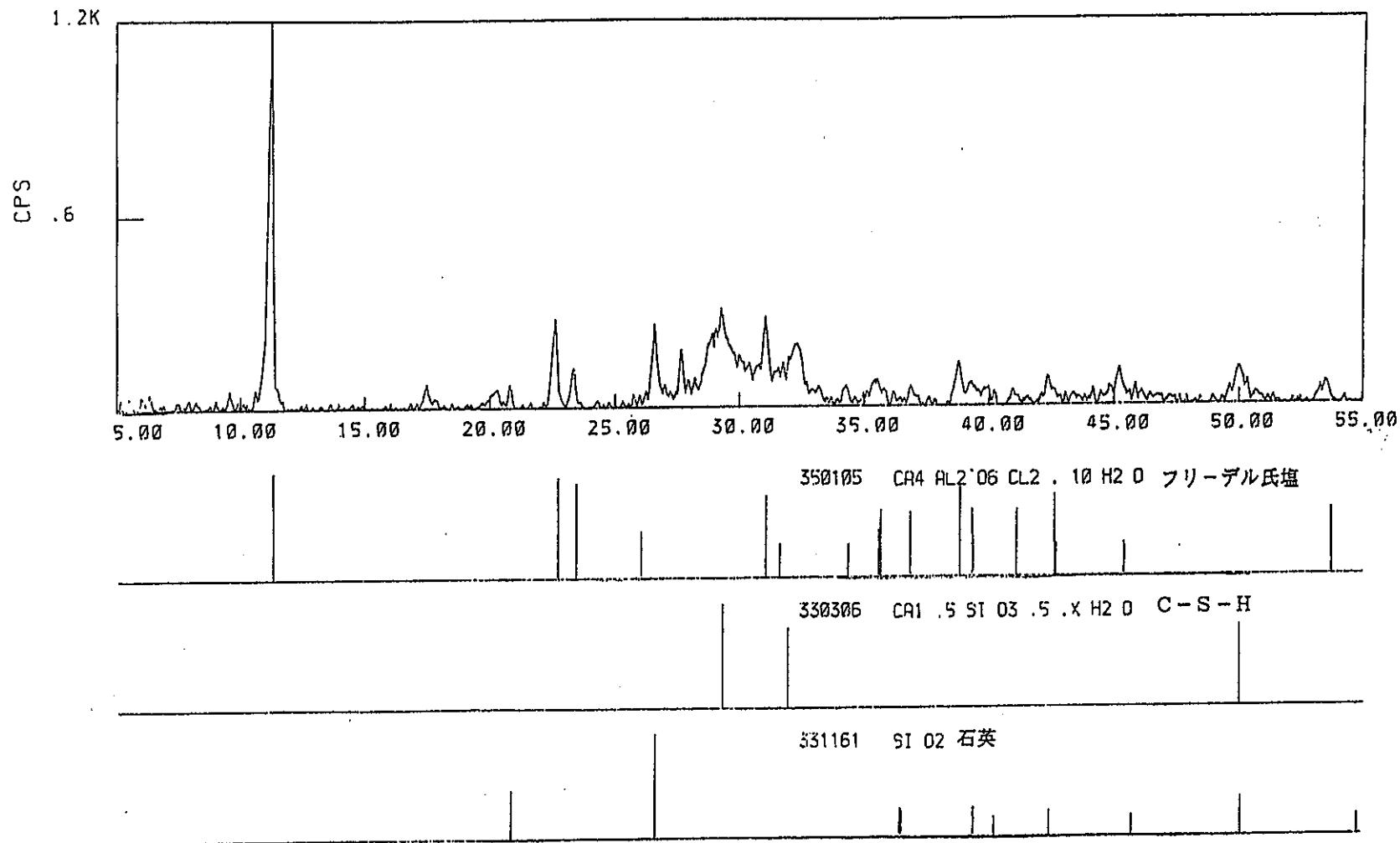
PNC ZJ1449 91-005



粉末 X 線回析図 (Y-2 s)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

Sample Name : FUYUUBUTSUI File name : Y-3f

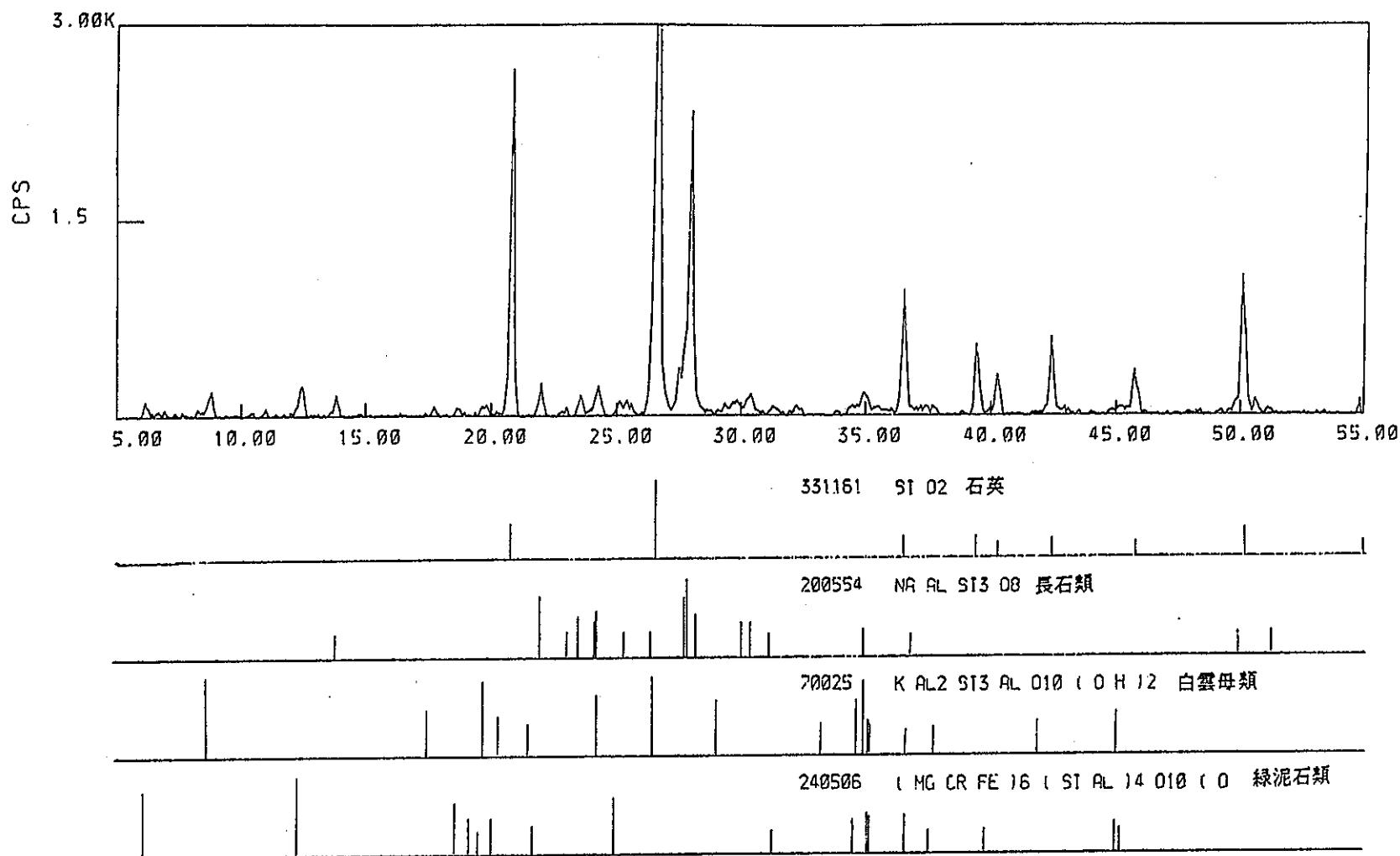


粉末 X 線回析図 (Y-3f)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

Sample Name : CHINDEN (File name : Y-3.s)

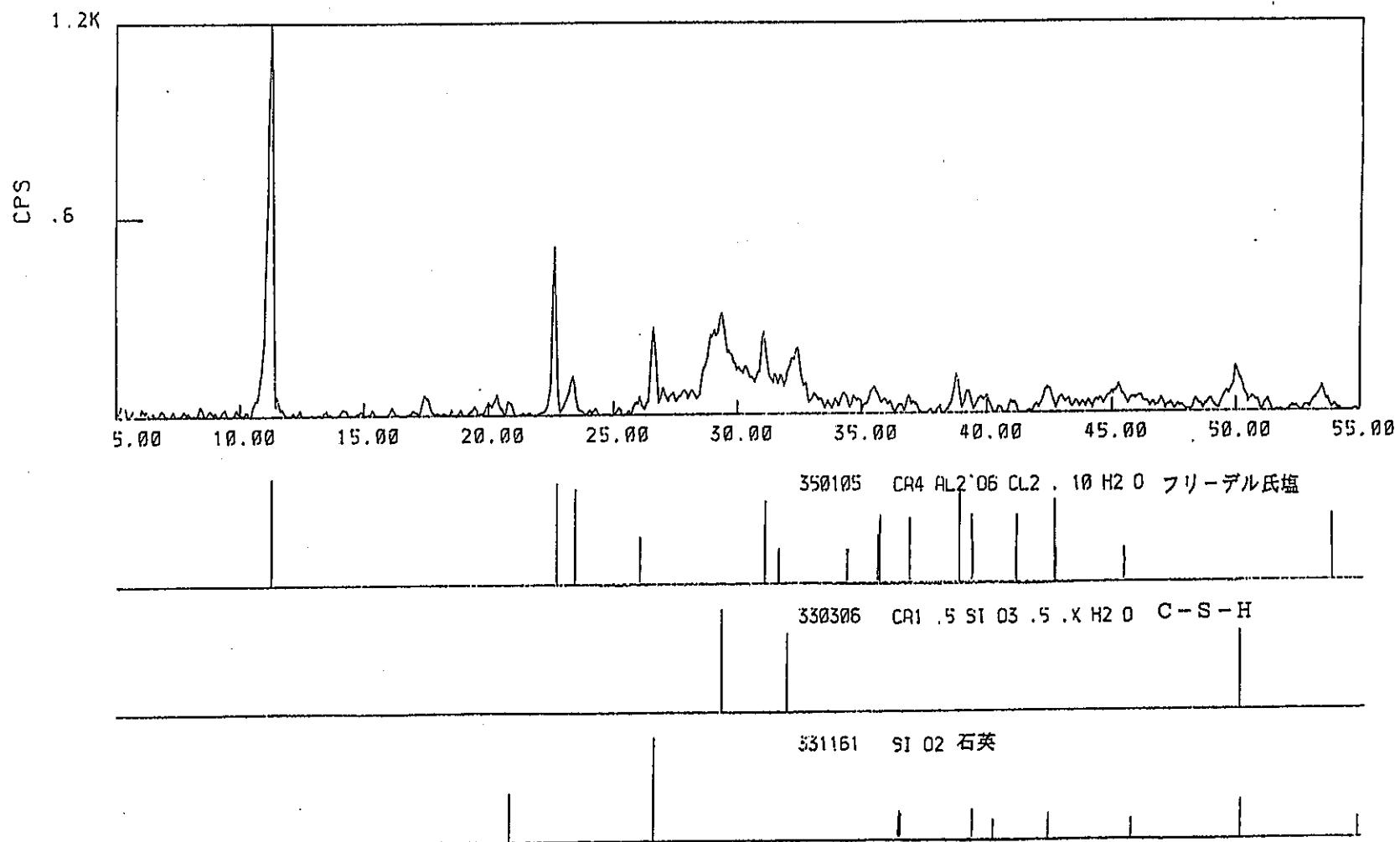
PNC ZJ1449 91-005



粉末 X 線 回 析 図 (Y-3.s)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

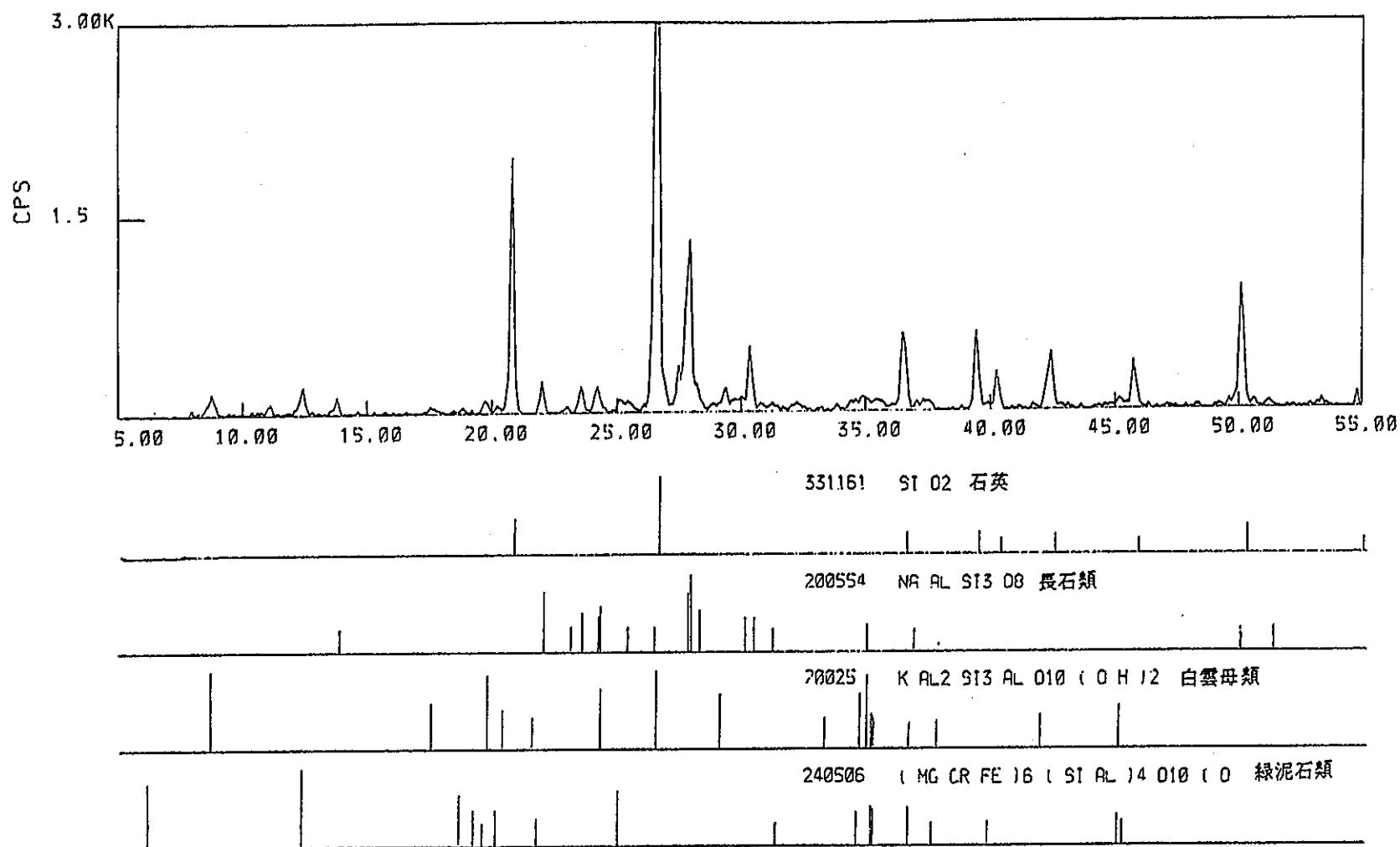
Sample Name : FUYUUBUTSU(File name : Y-4f)



粉末 X 線 回 析 図 (Y-4f)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

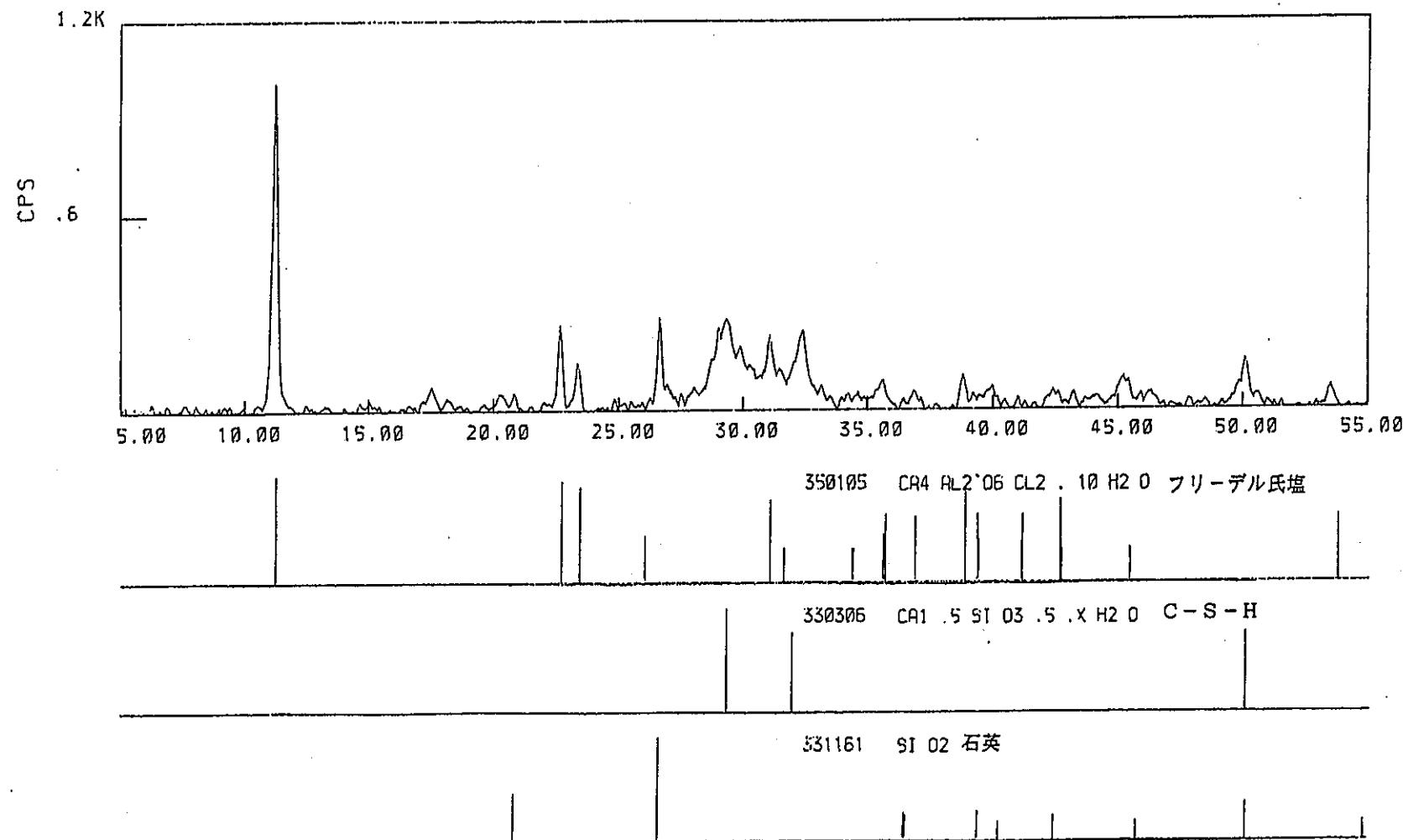
Sample Name : CHINDEN (File name : Y-4s)



粉末 X 線回析図 (Y-4s)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

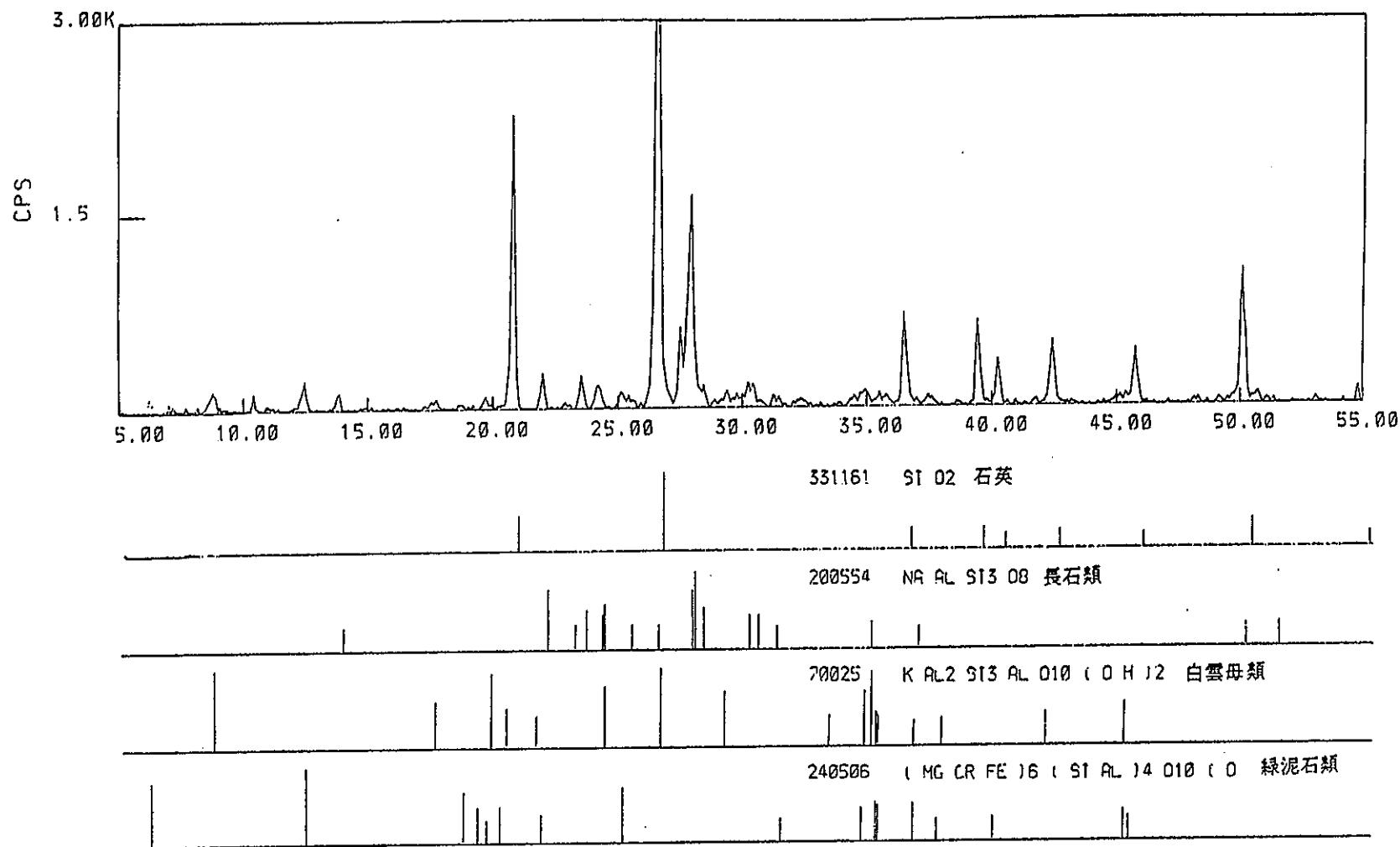
Sample Name : FUTUUBUTSUI File name : Y-5r



粉末 X 線 回 析 図 (Y-5f)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

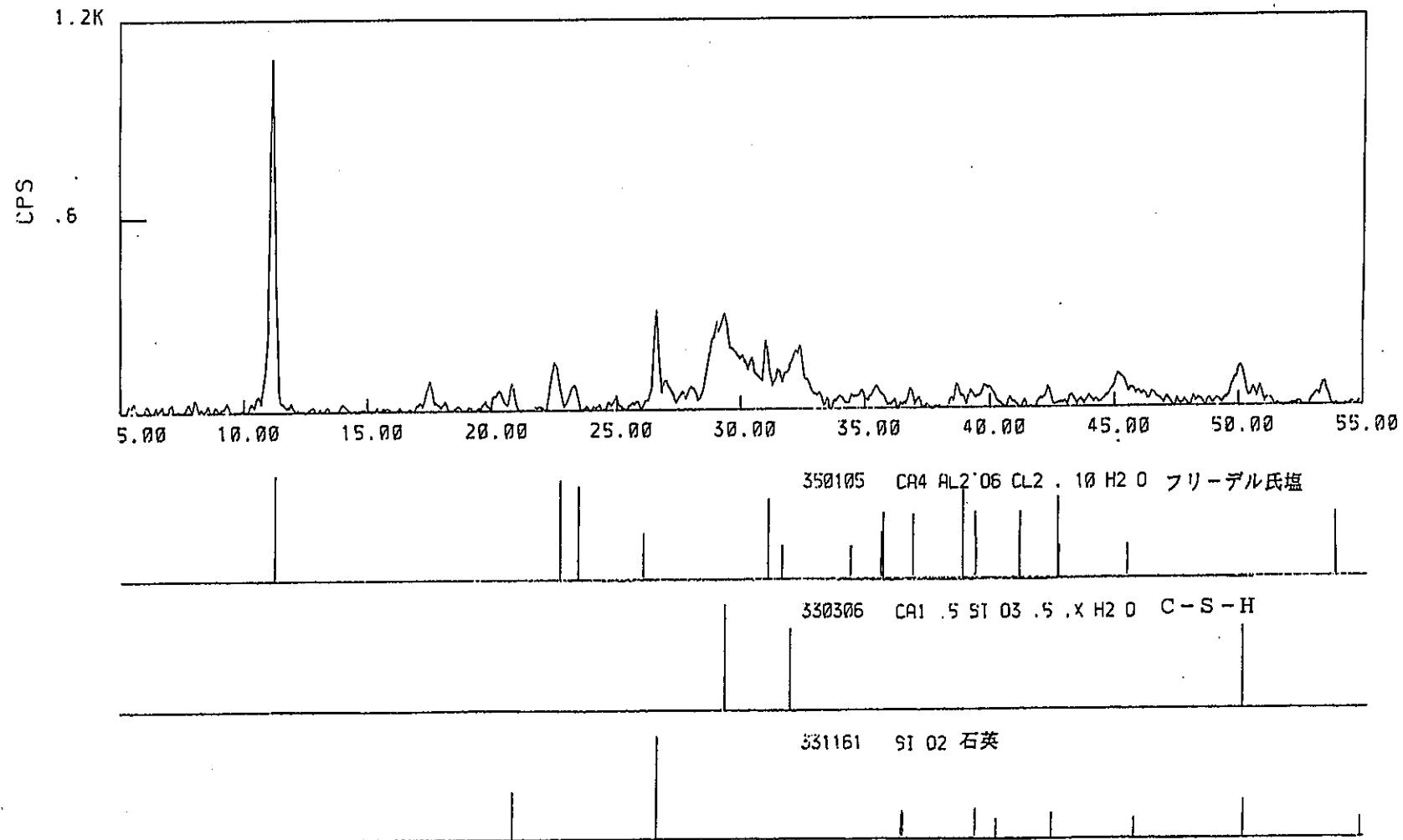
Sample Name : CHINDEN (File name : Y-5s)



粉末 X 線回析図 (Y-5s)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

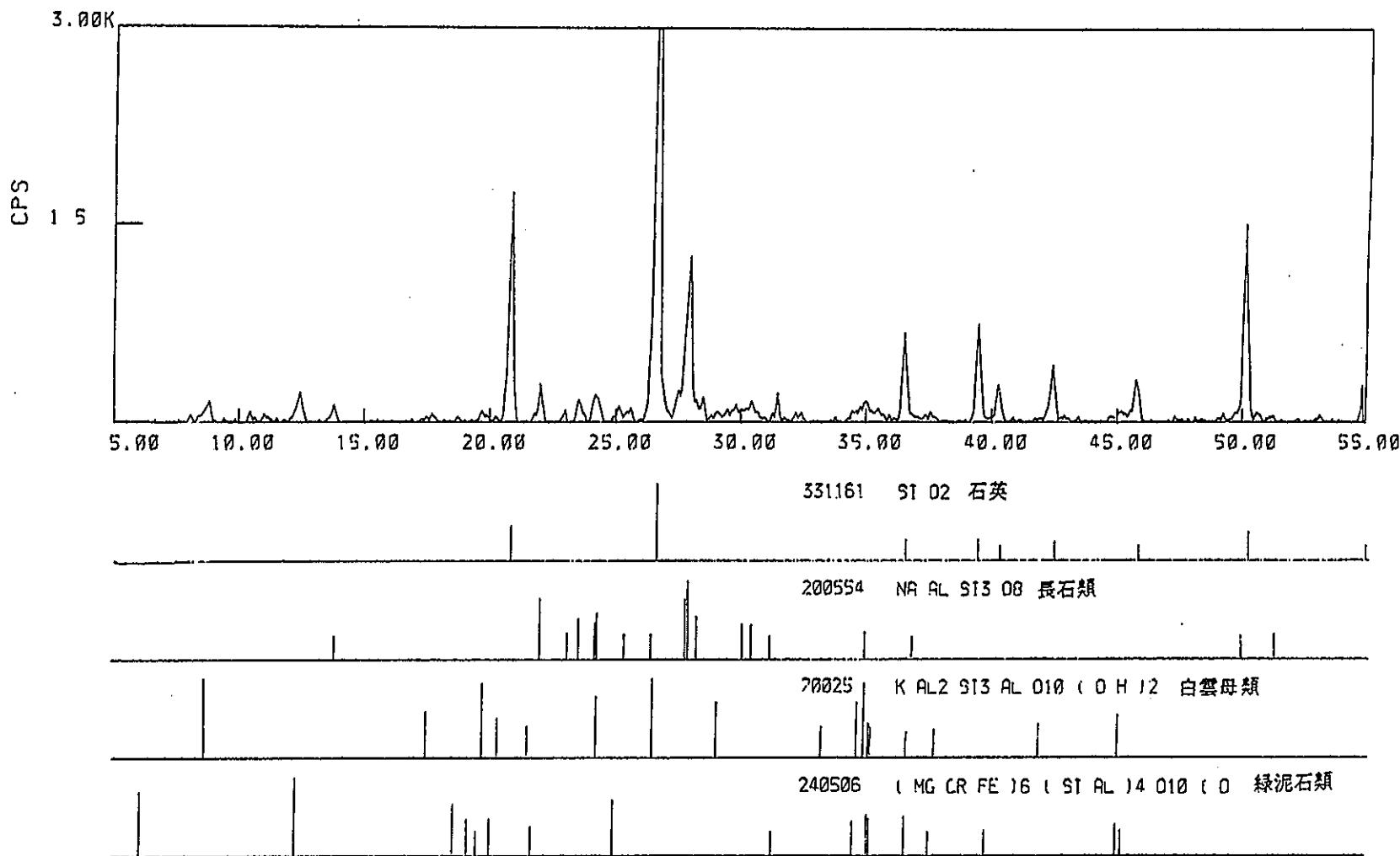
Sample Name : FUYUUBUTSUI File name : Y-6f



粉末 X 線 回 析 図 (Y-6f)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

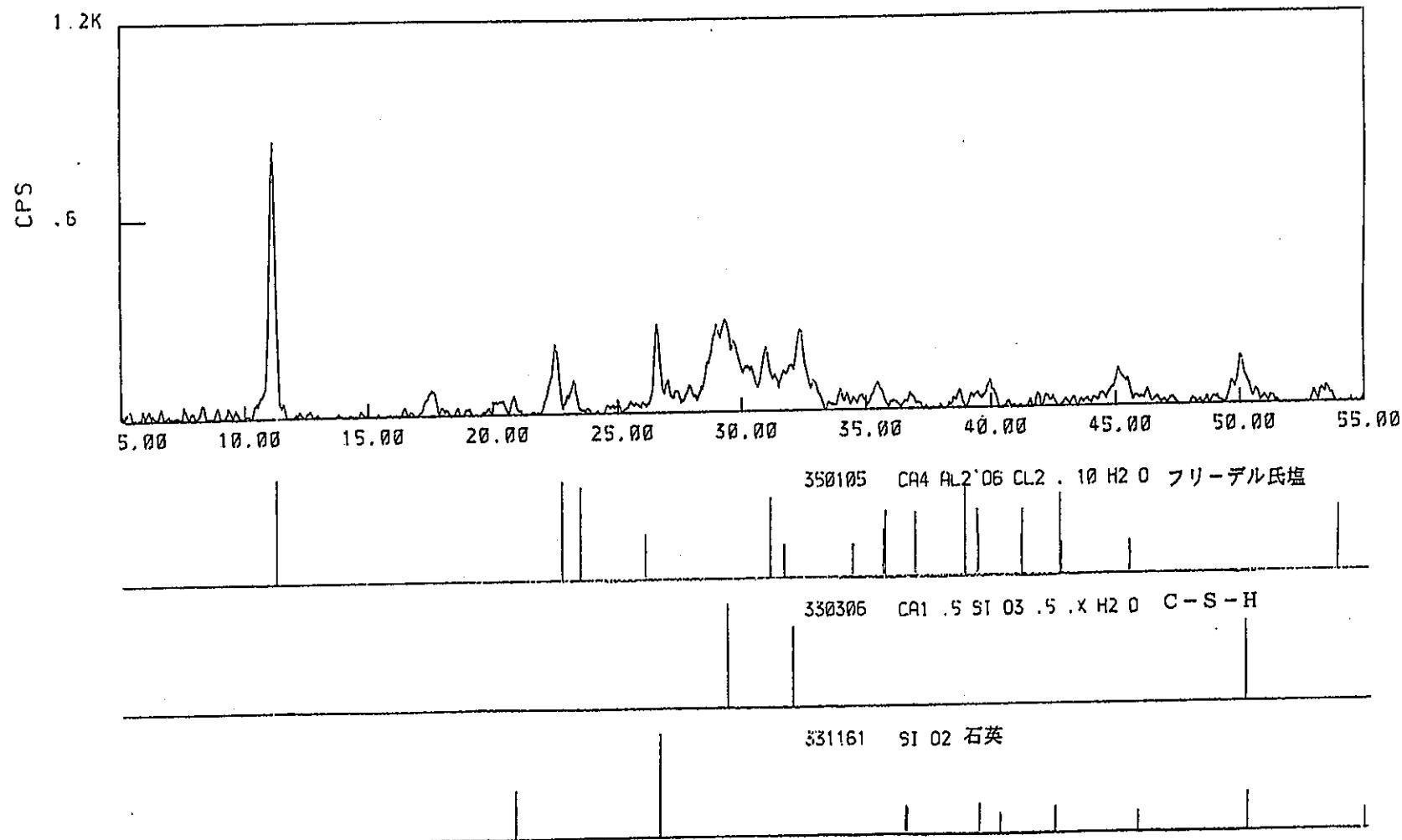
Sample Name : CHINDEN File name : Y-6s)



粉末 X 線 回 析 図 (Y-6s)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

Sample Name : FUYUUBUTSUI File name : Y-7f

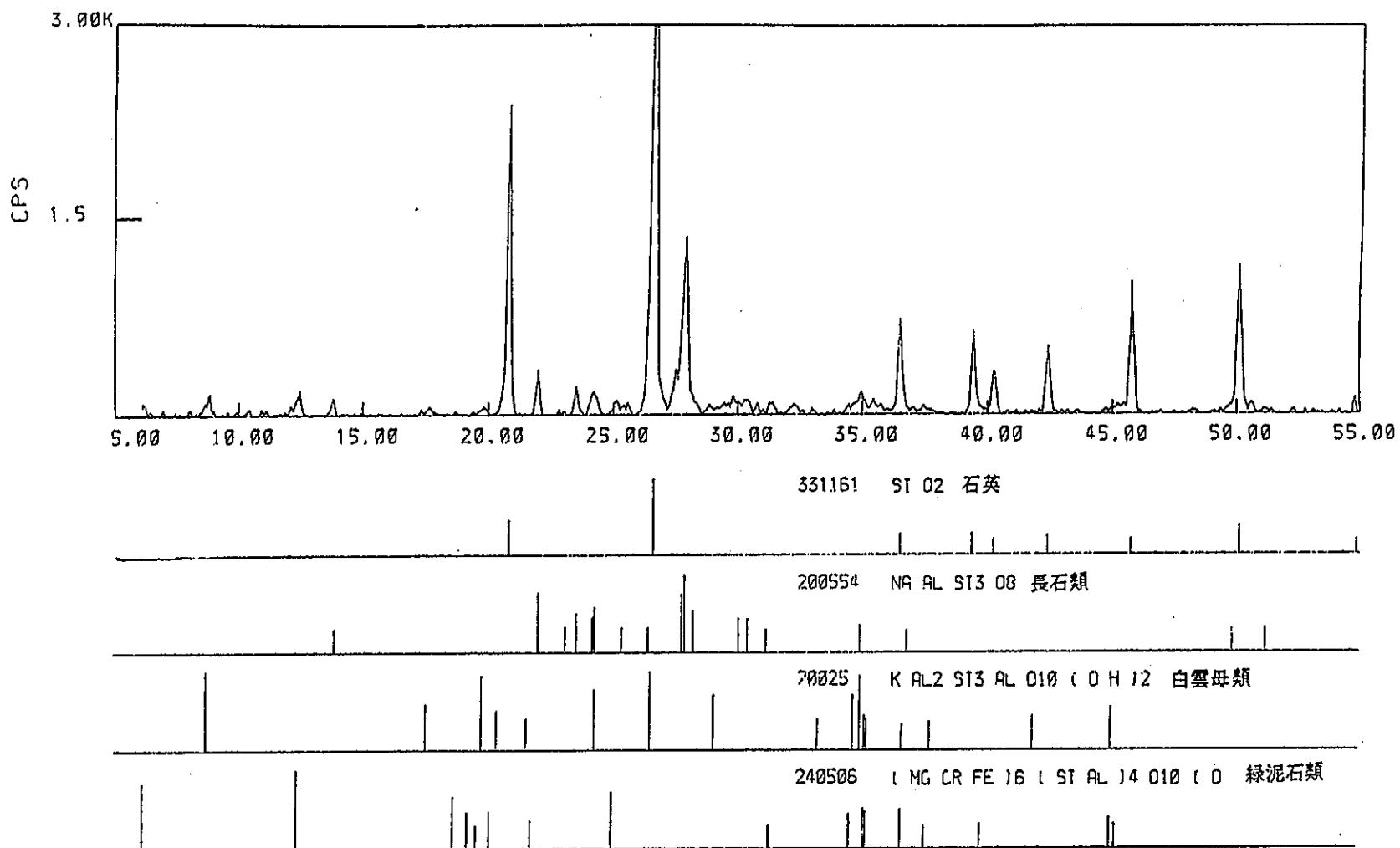


粉末 X 線 回析 図 (Y-7f)

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

Sample Name : CHINDEN (File name : Y-7s)

PNC ZJ1449 91-005

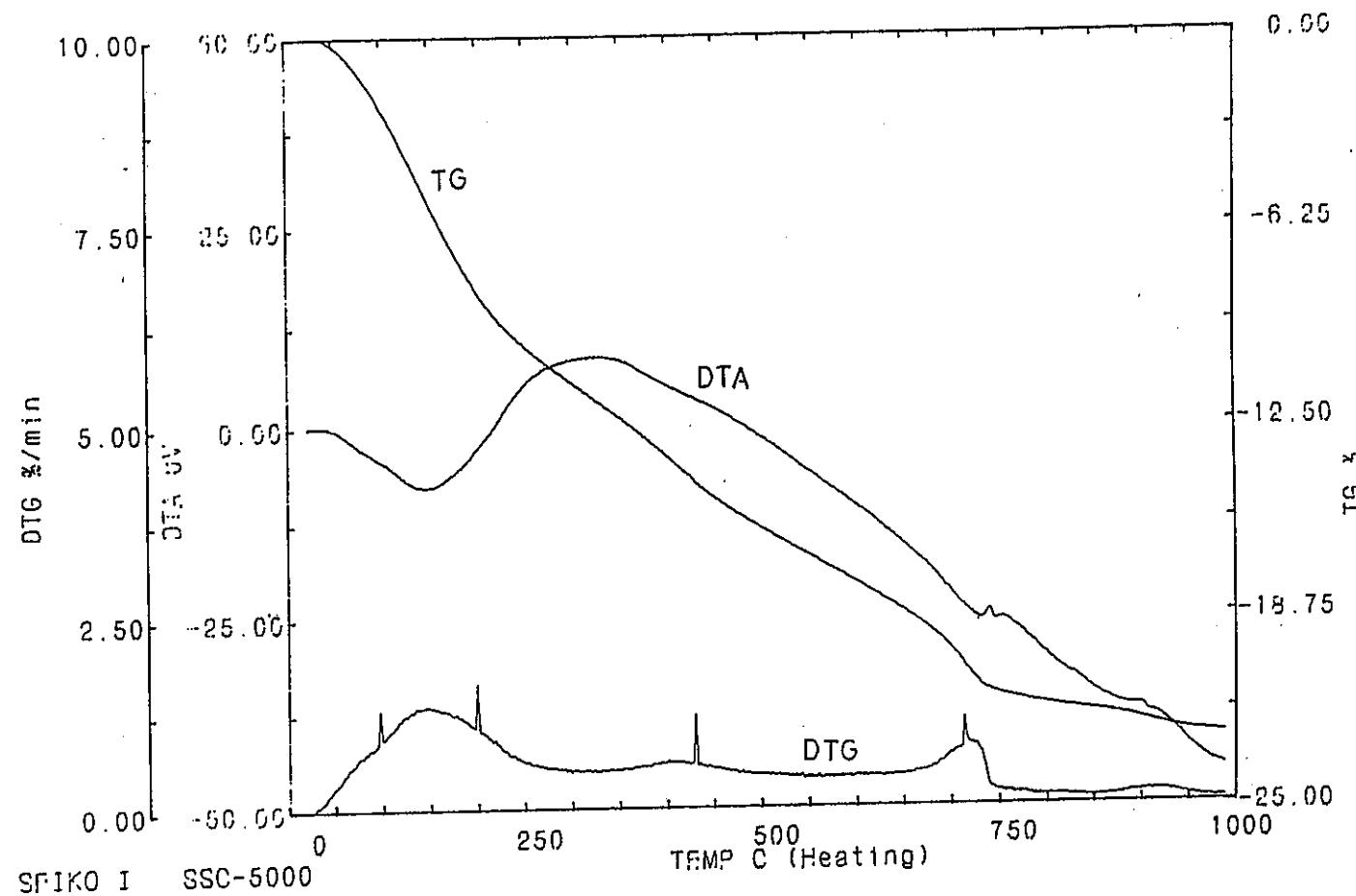


粉末 X 線 回析 圖 (Y-7s)

TG/DTA

Name: D-1f
Date: 90/12/22 09:45
Comment: 200C/min

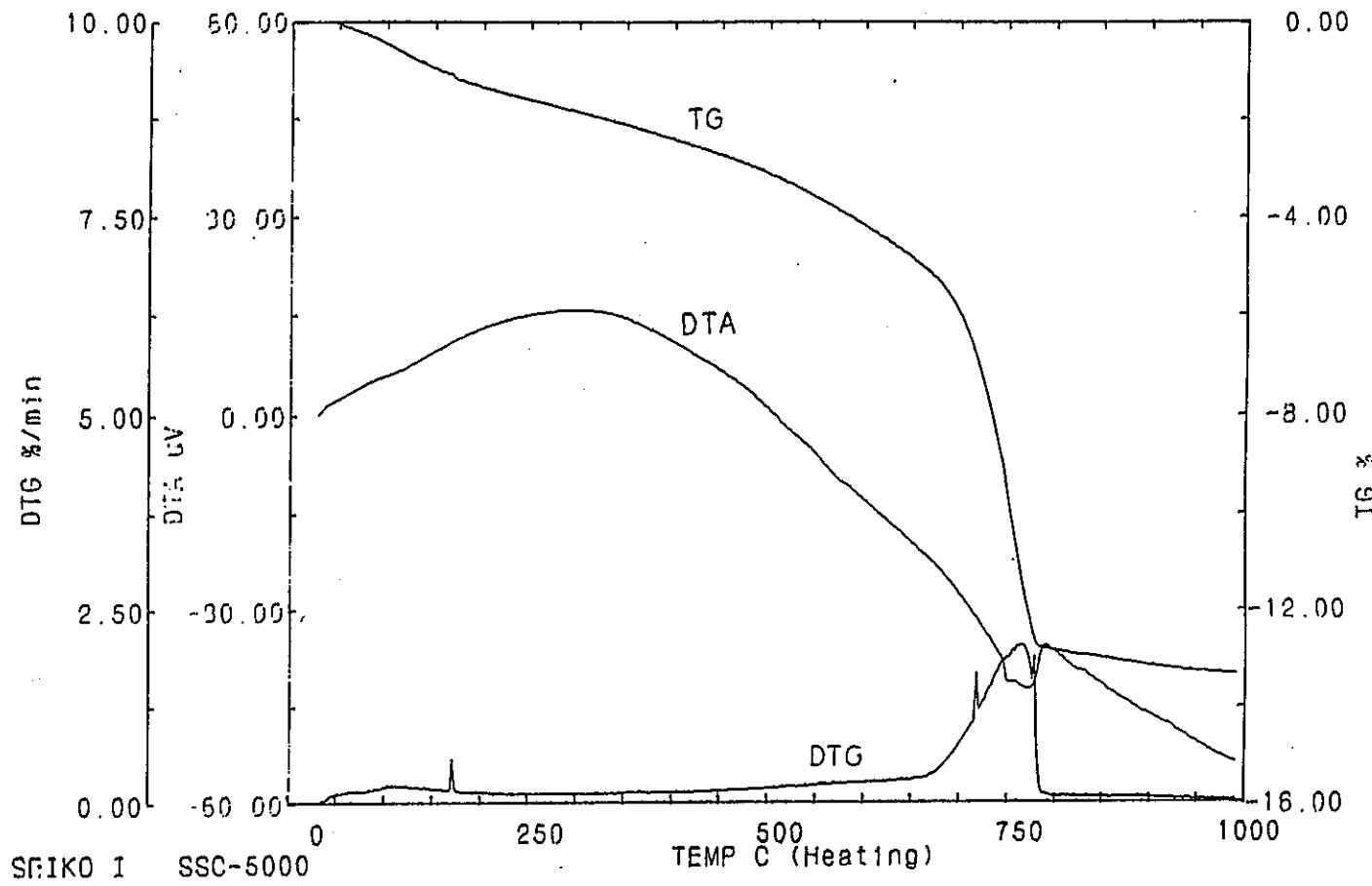
Sample: D-1f
Weight: 25.800 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



熱分析結果 (D-1f)

TG/DTA

Name: D-1s
Date: 90/12/24 15:11 Sample: D-1,
Comment: 20C/min Weight: 27.500 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

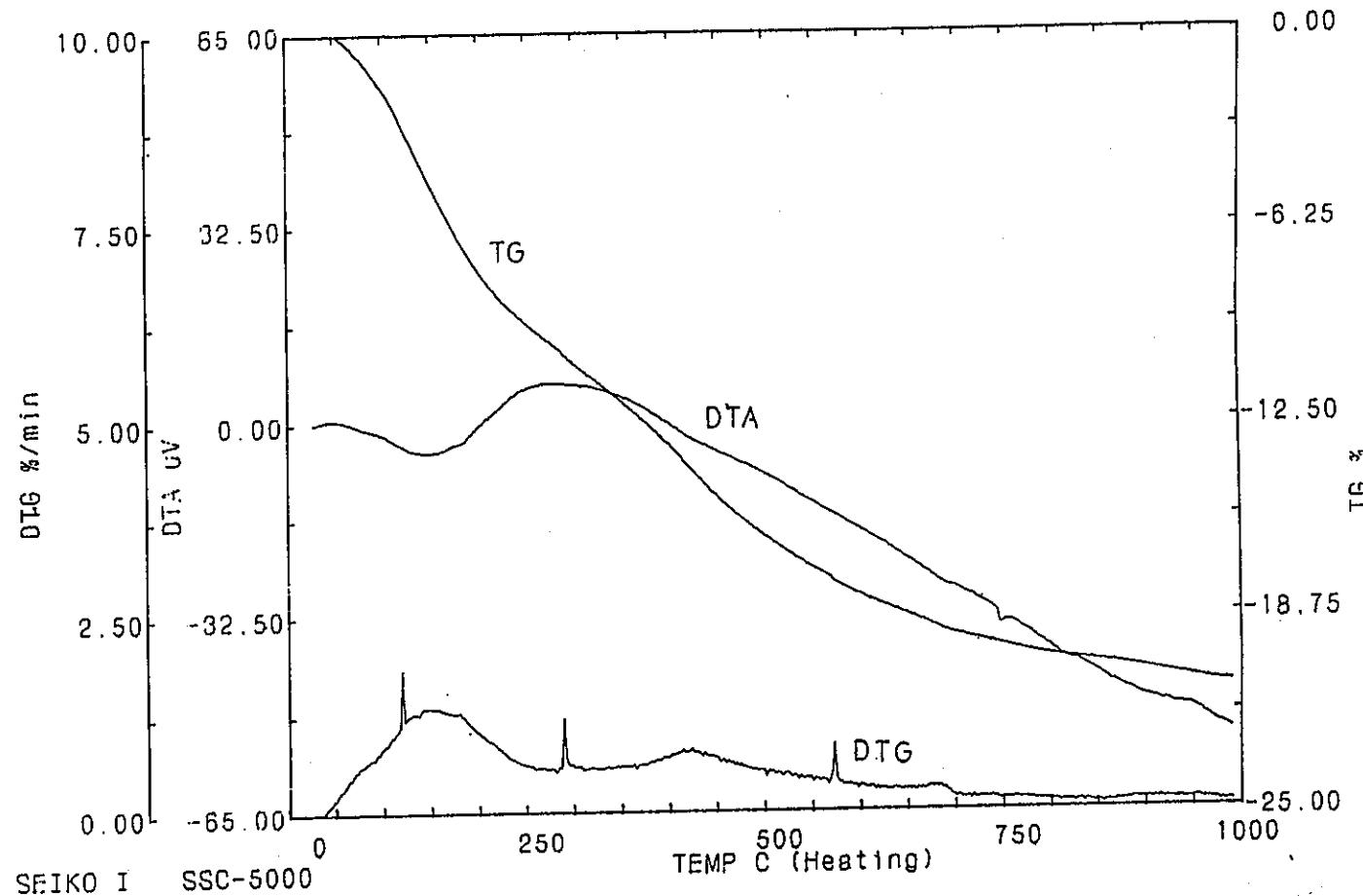


热分析結果 (D-1s)

TG/DTA

Name: D-2f
Date: 90/12/22 12:17
Comment: 20C/min

Sample: D-2r
Weight: 21.300 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

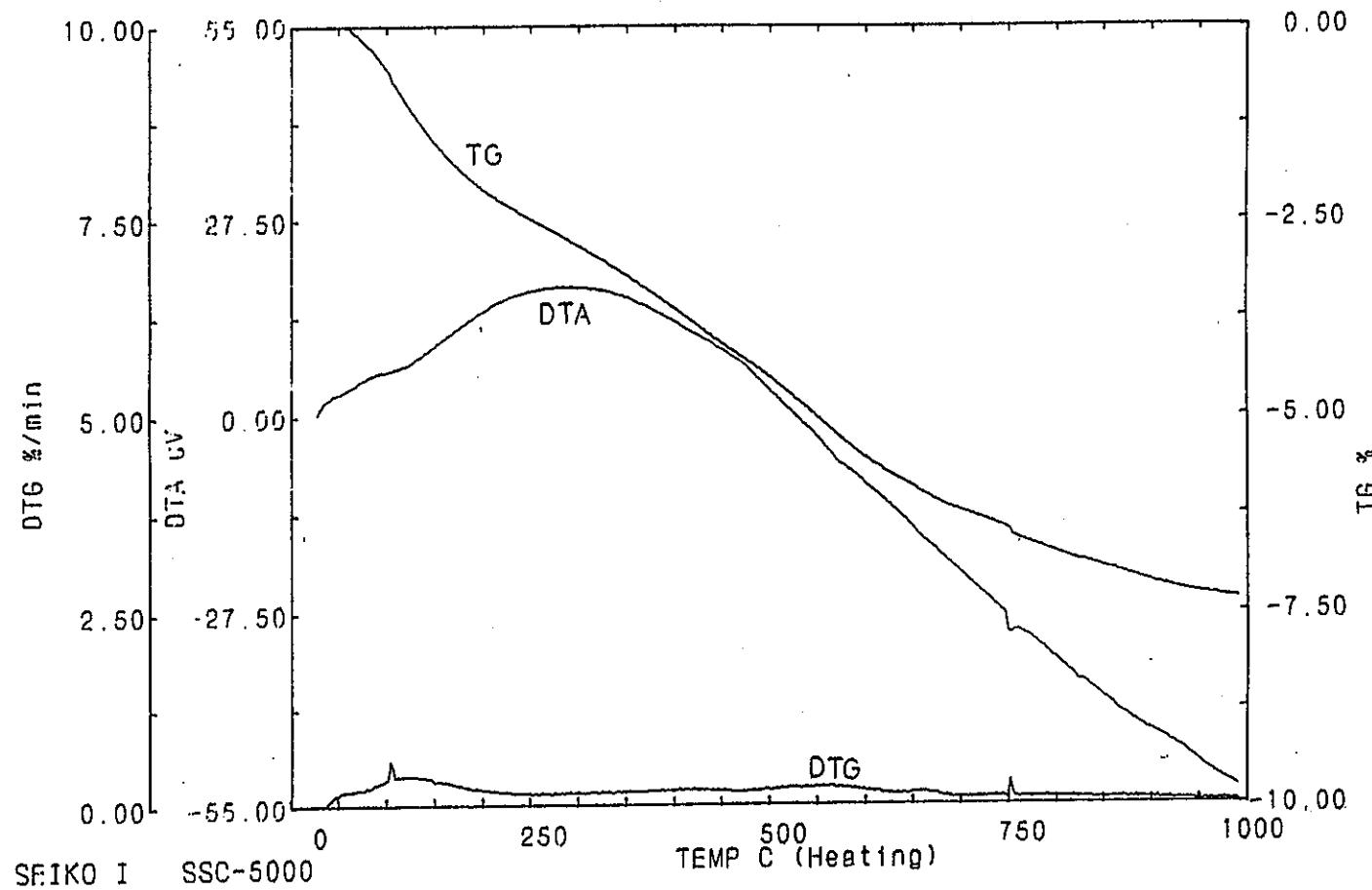


熱分析結果 (D-2f)

TG/DTA

Name: D-2s
Date: 90/12/24 16:41
Comment: 20C/min

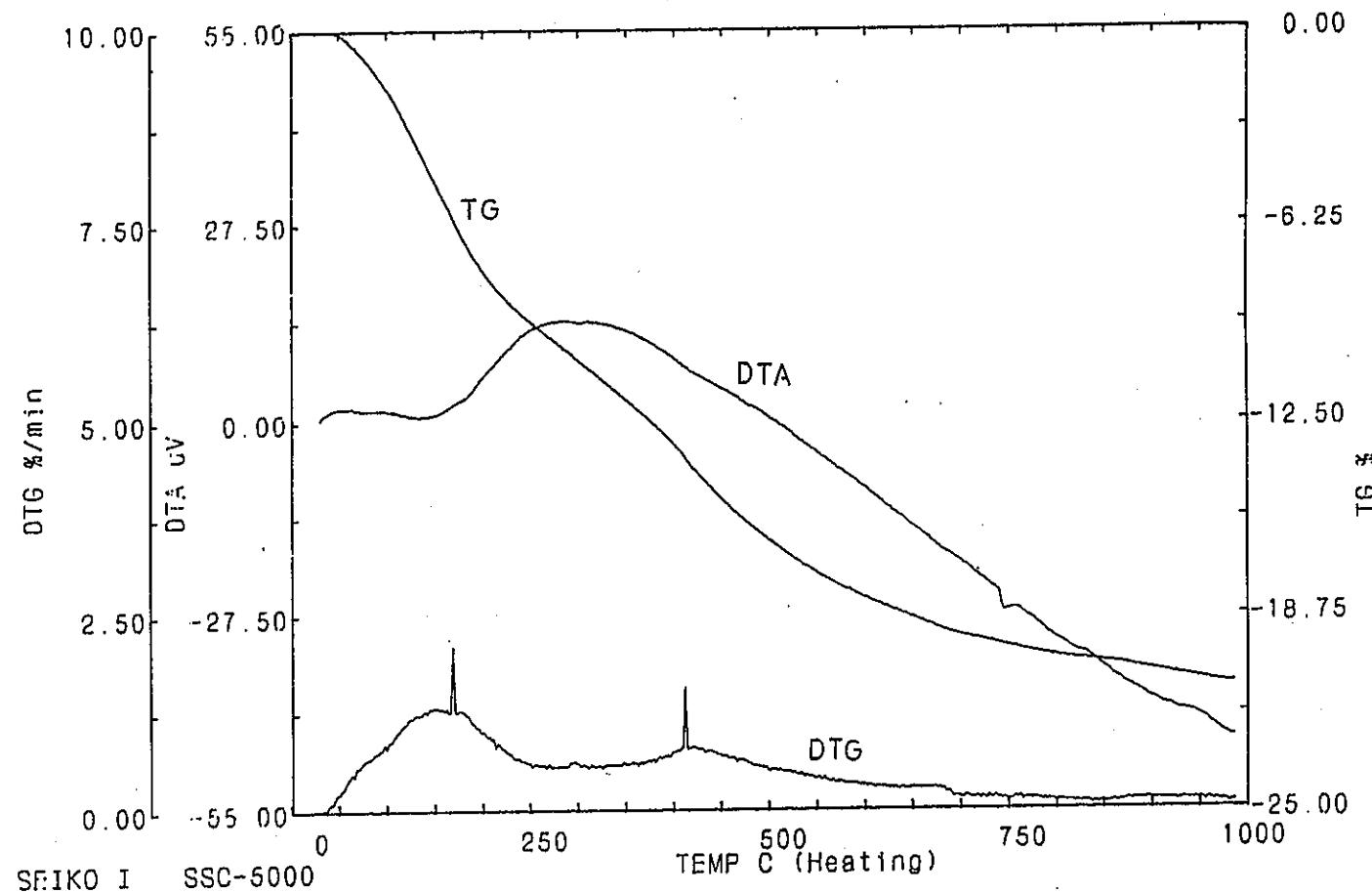
Sample: D-2s
Weight: 27.100 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



熱分析結果 (D-2s)

TG/DTA

Name: D-3f
Date: 90/12/22 14:00
Comment: 20C/min
Sample: D-3r
Weight: 20.400 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

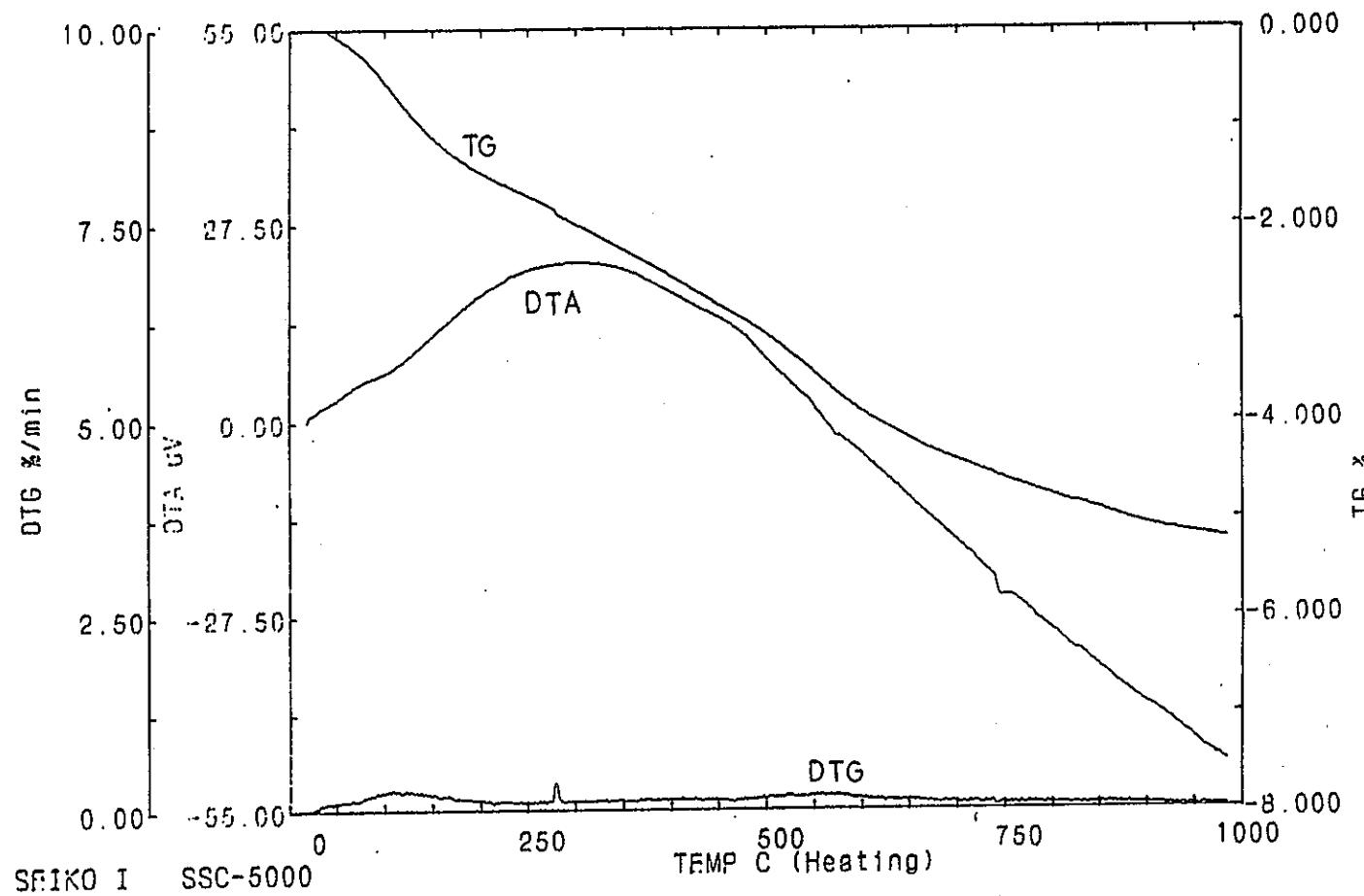


熱分析結果 (D-3f)

TG/DTA

Name: D-3s
Date: 90/12/29 09:28
Comment: 200/min

Sample: D-3s
Weight: 31.300 mg
Reference:
Sampling: 0.5 sec
----- (0.000 mg)

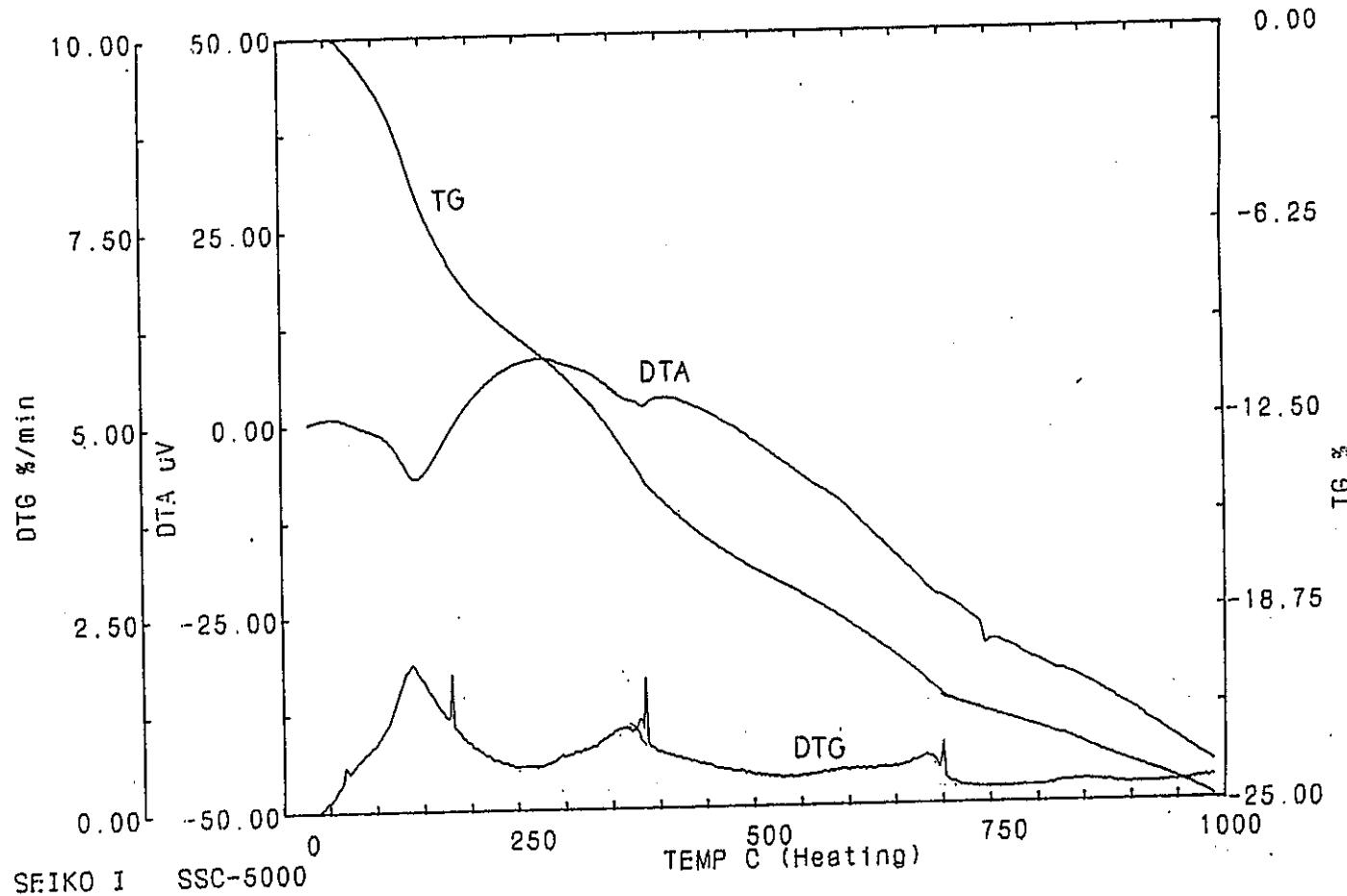


熱分析結果 (D-3s)

TG/DTA

Name: Y-1f
Date: 90/12/22 16:06
Comment: 20C/min

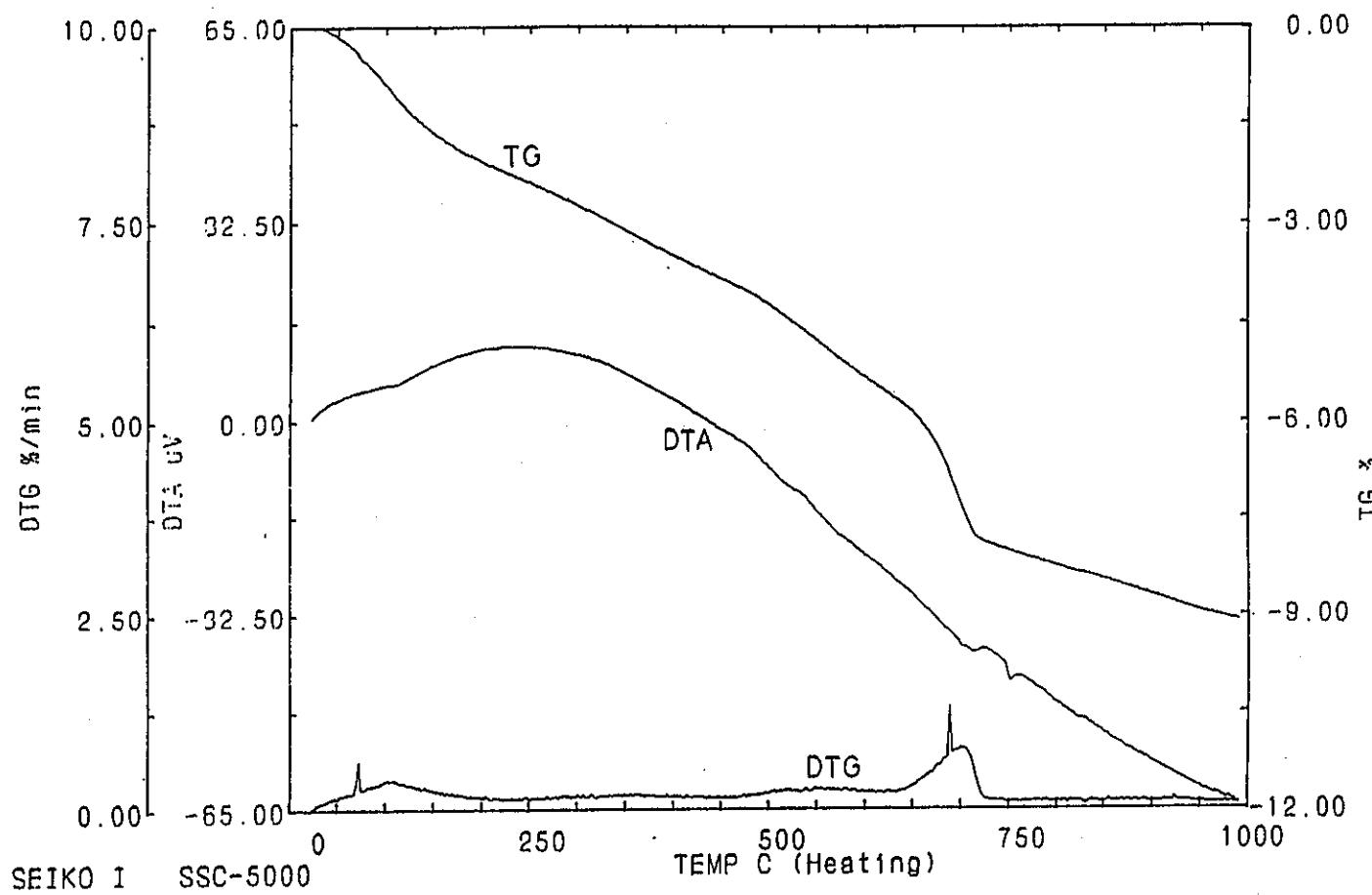
Sample: Y-1f
Weight: 22.200 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



熱分析結果 (Y-1f)

TG/DTA

Name: Y-1s
Date: 90/12/28 08:37
Comment: 20C/min
Sample: Y-1s
Weight: 24.600 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

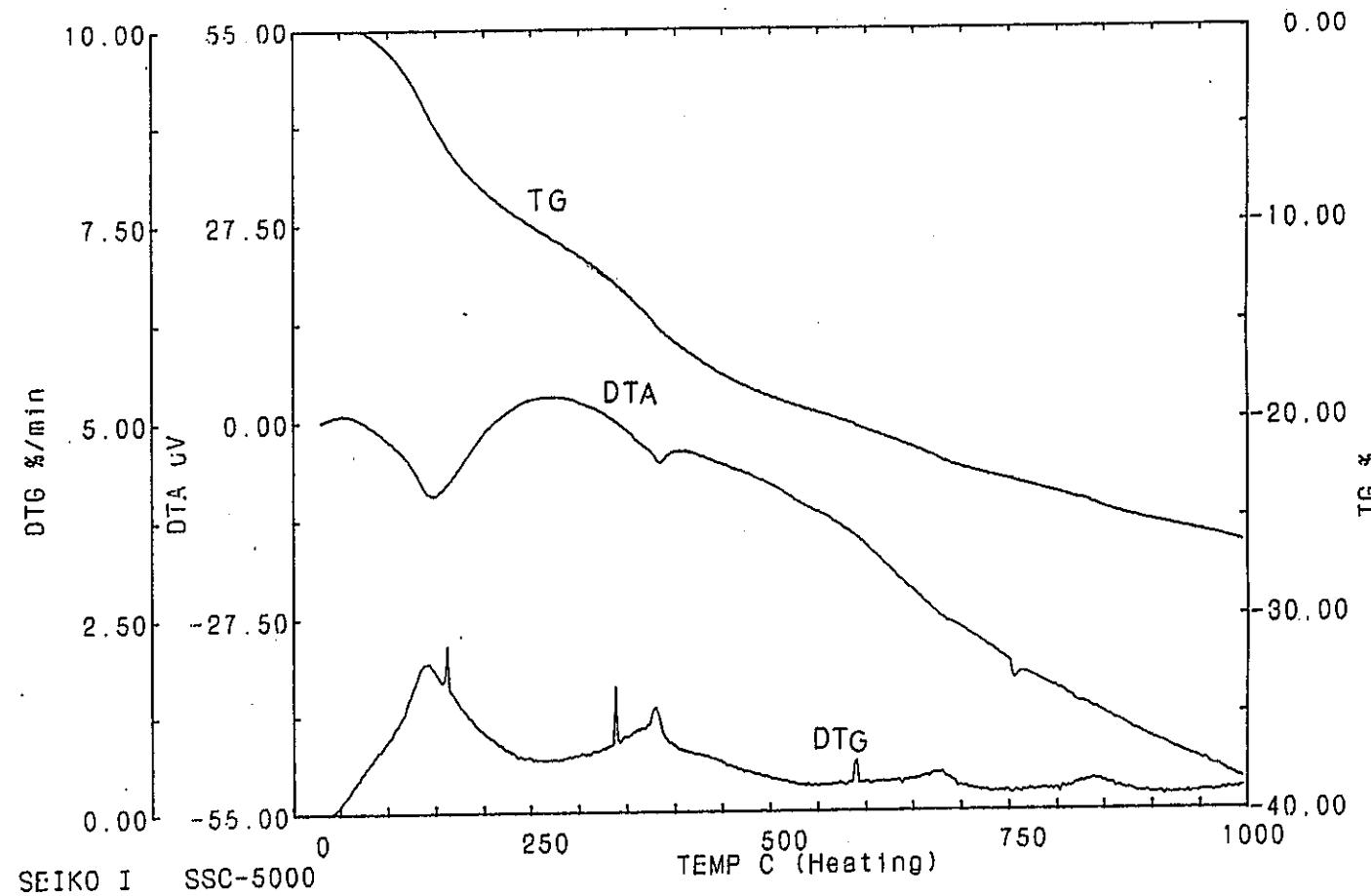


熱分析結果 (Y-1s)

TG/DTA

Name: Y-2f
Date: 90/12/22 17:55
Comment: 20C/min

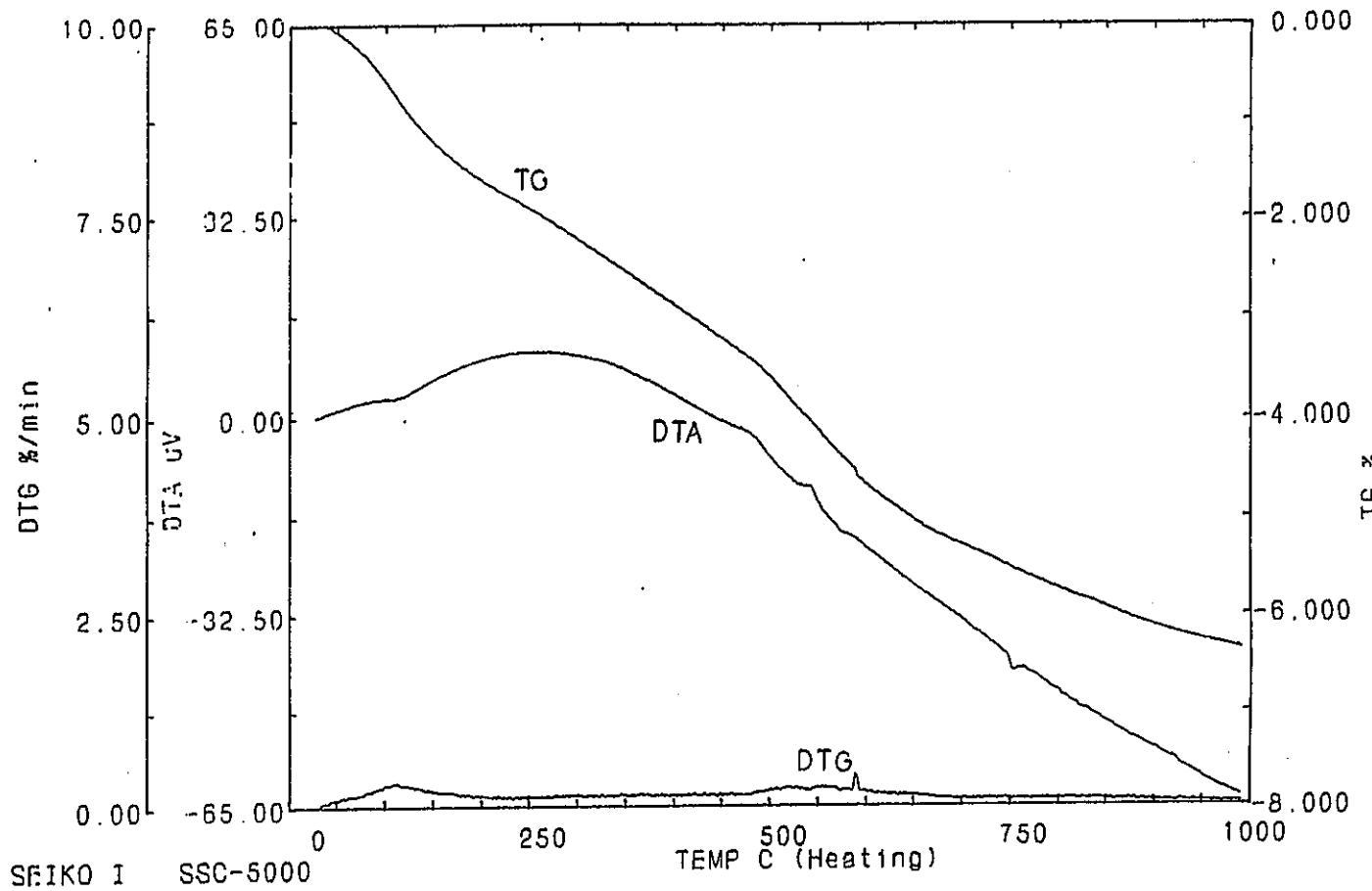
Sample: Y-2f
Weight: 22.200 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



熱分析結果 (Y-2f)

TG/DTA

Name: Y-2s
Date: 90/12/28 10:34
Comment: 20C/min
Sample: Y-2s
Weight: 30.700 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

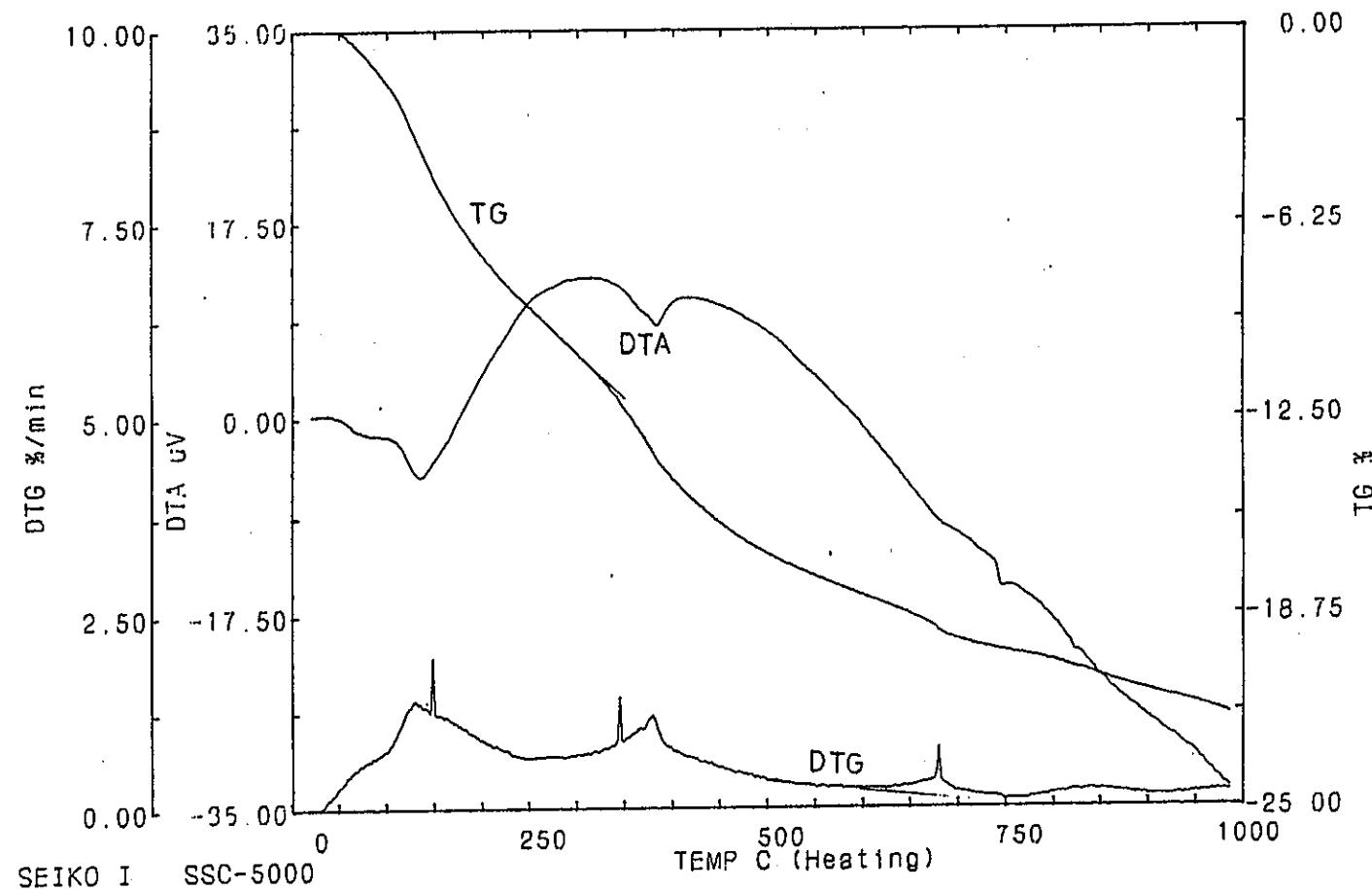


熱分析結果 (Y-2s)

TG/DTA

Name: Y-3f
Date: 90/12/28 08:56
Comment: 20C/min

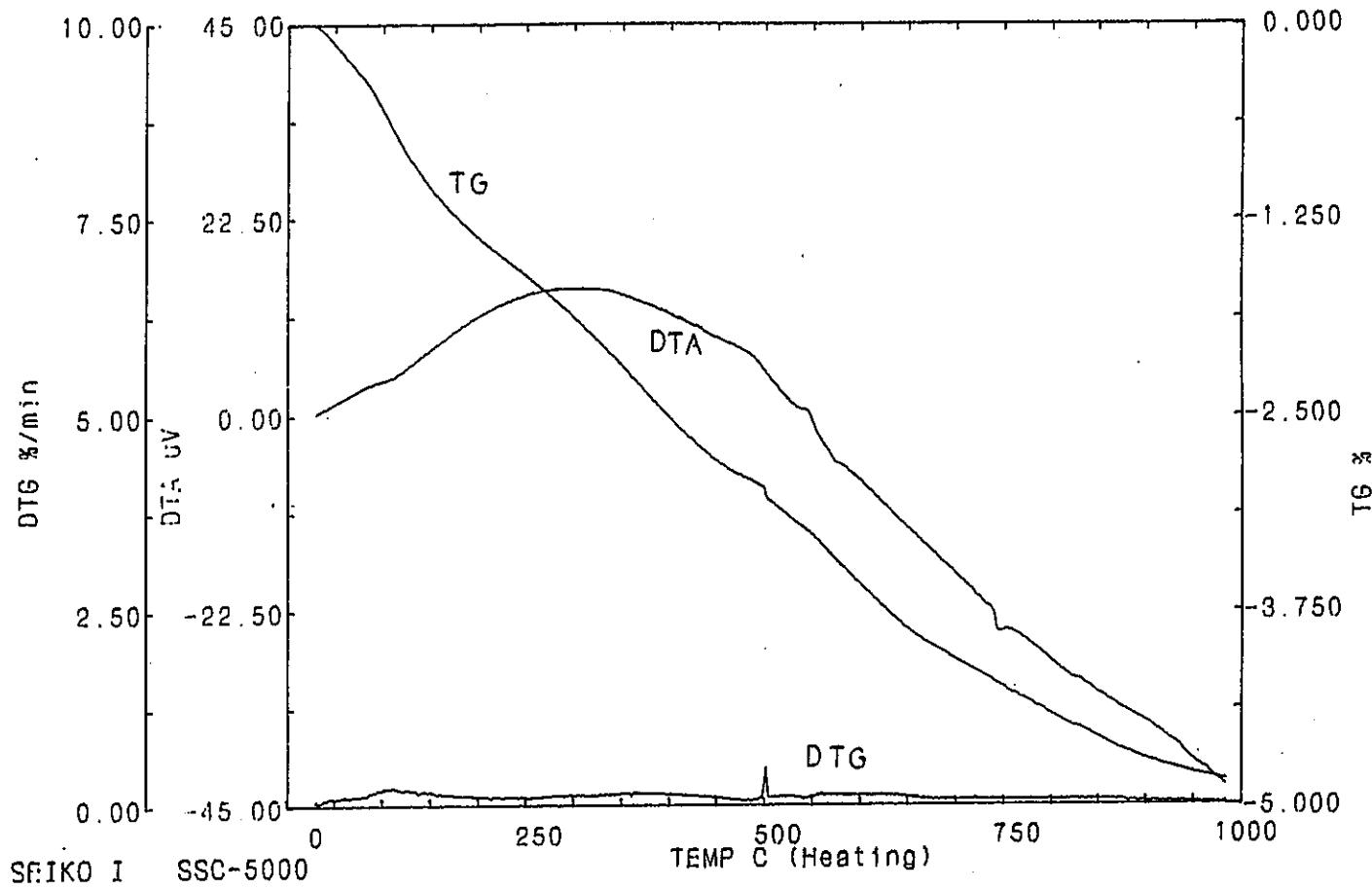
Sample: Y-3,
Weight: 21.600 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



熱分析結果 (Y-3 f)

TG/DTA

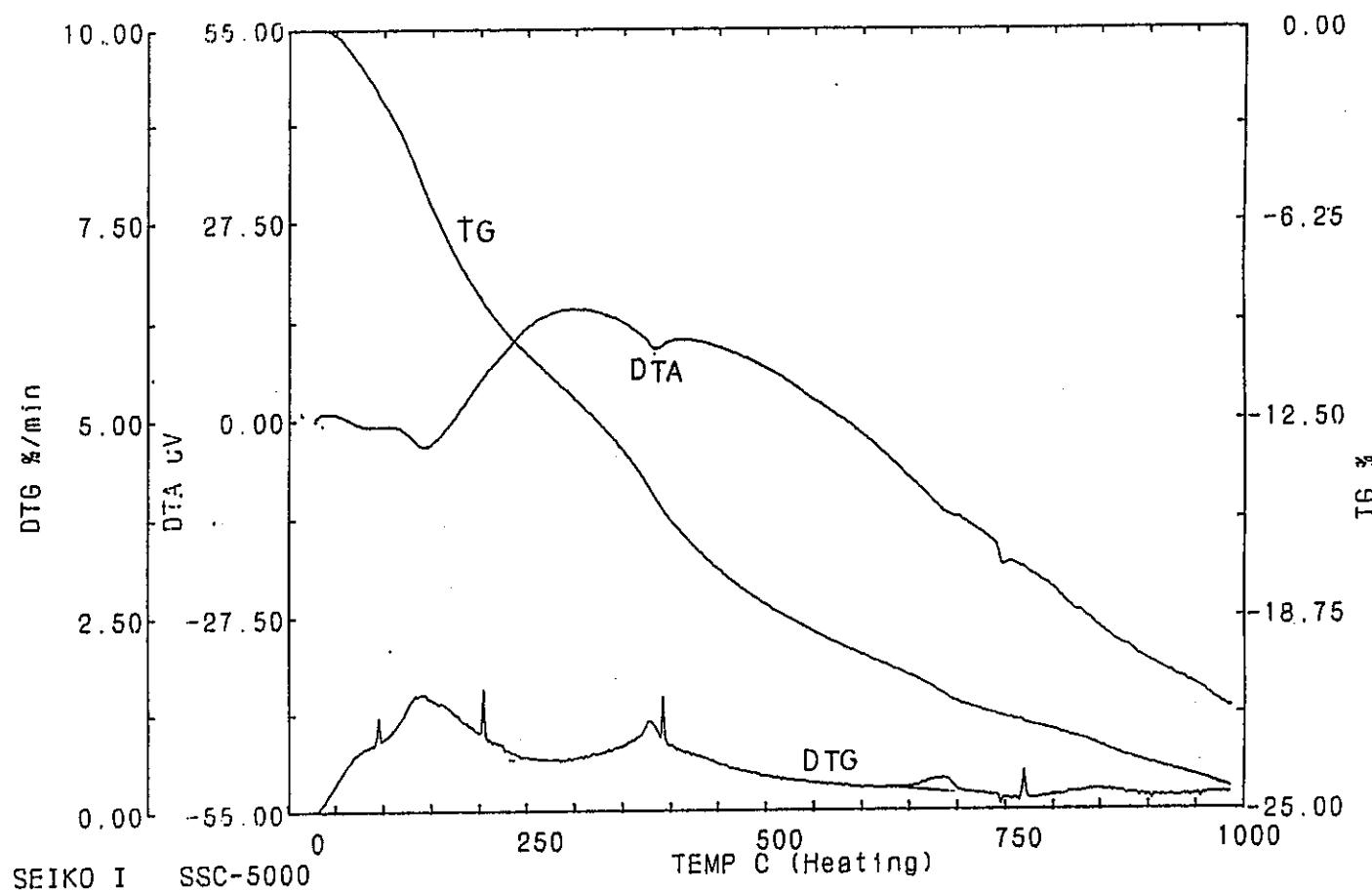
Name: Y-3s
Date: 90/12/23 17:16
Comment: -----
Sample: Y-3s
Weight: 24.900 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



熱分析結果 (Y-3s)

TG/DTA

Name: Y-4f
Date: 90/12/23 10:38
Comment: 20C/min
Sample: Y-4r
Weight: 23.700 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

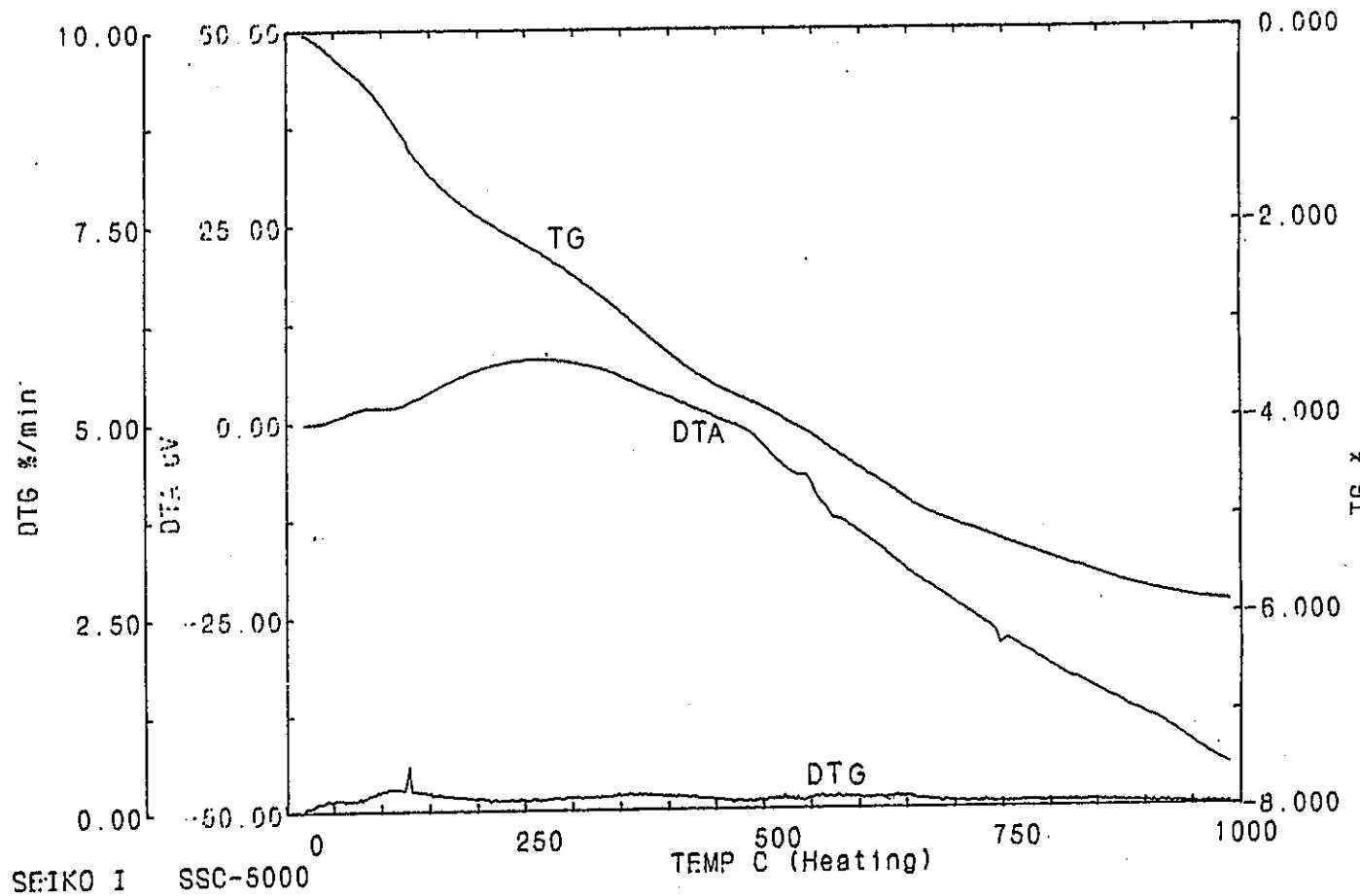


熱分析結果 (Y-4f)

TG/DTA

Name: Y-4s
Date: 90/12/24 08:58
Comment: 20C/min

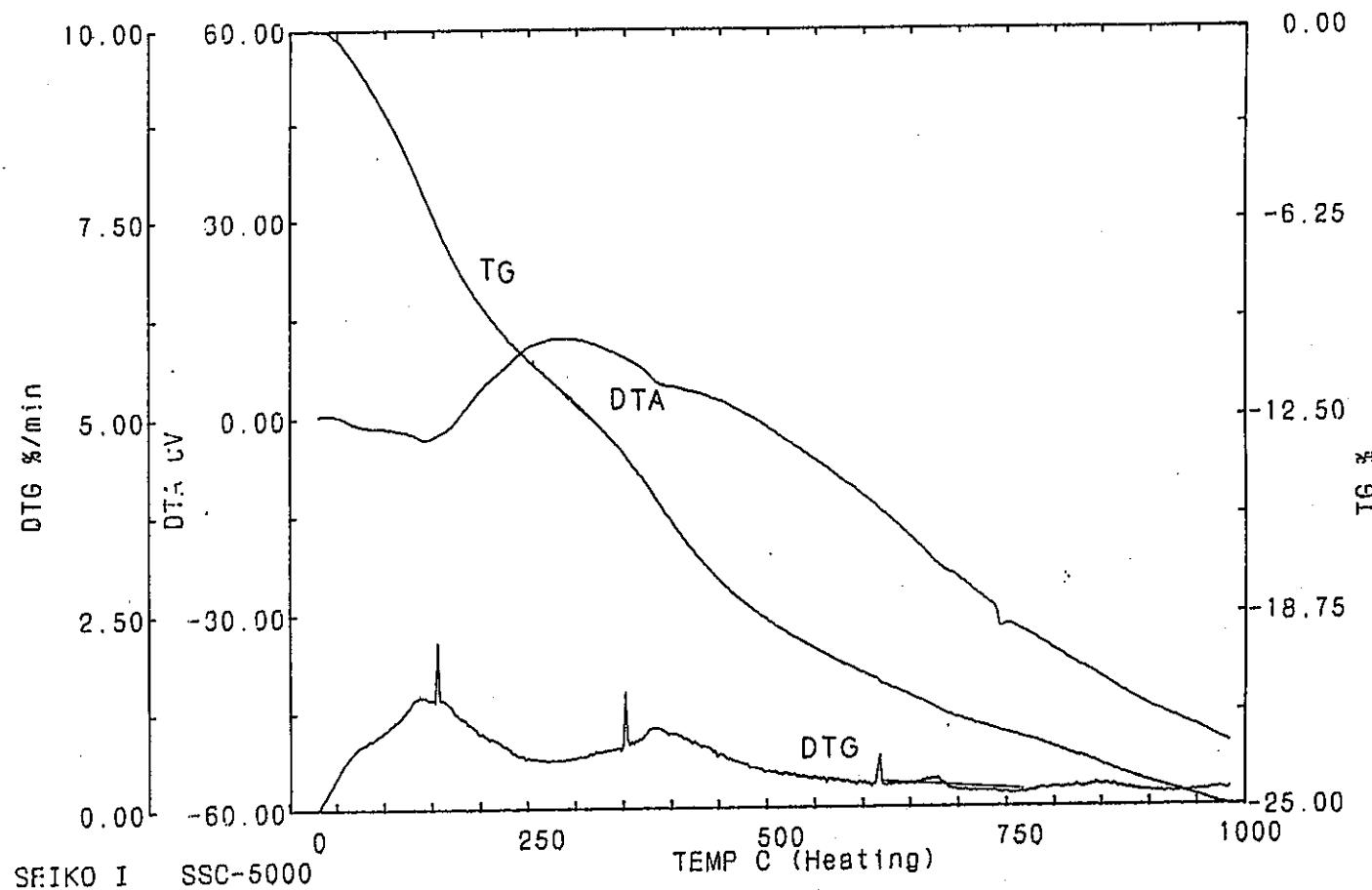
Sample: Y-4s
Weight: 25.800 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



熱分析結果 (Y-4s)

TG/DTA

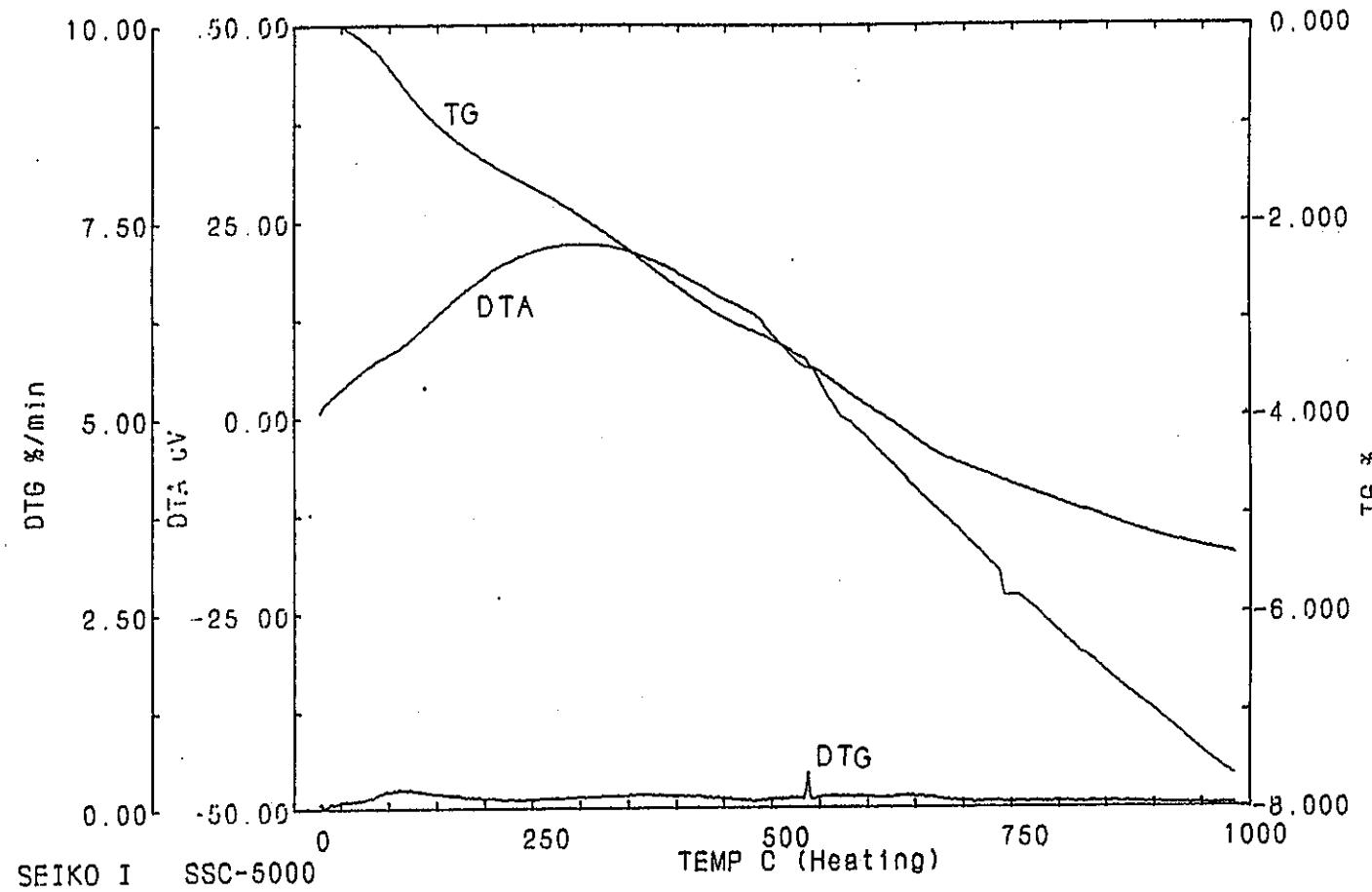
Name: Y-5f
Date: 90/12/23 12:02
Comment: 20C/min
Sample: Y-5f
Weight: 22.000 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



熱分析結果 (Y-5f)

TG/DTA

Name: Y-5s
Date: 90/12/24 10:37
Comment: 20C/min
Sample: Y-5,
Weight: 28.200 mg
Reference:
Sampling: 0.5 sec
(0.000 mg)

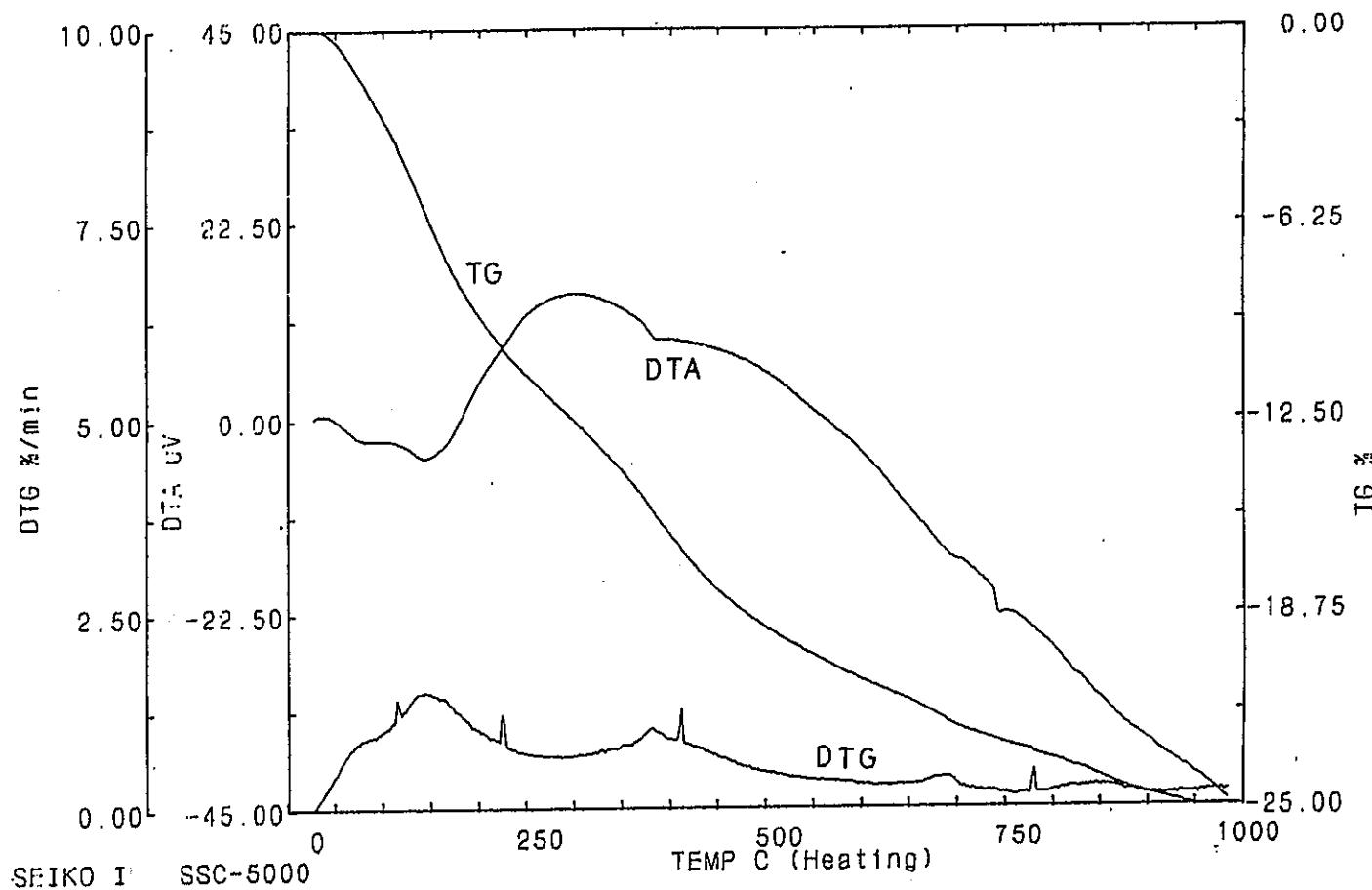


熱分析結果 (Y-5s)

TG/DTA

Name: Y-6f
Date: 90/12/23 13:46
Comment: 20C/min

Sample: Y-6r
Weight: 24.500 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

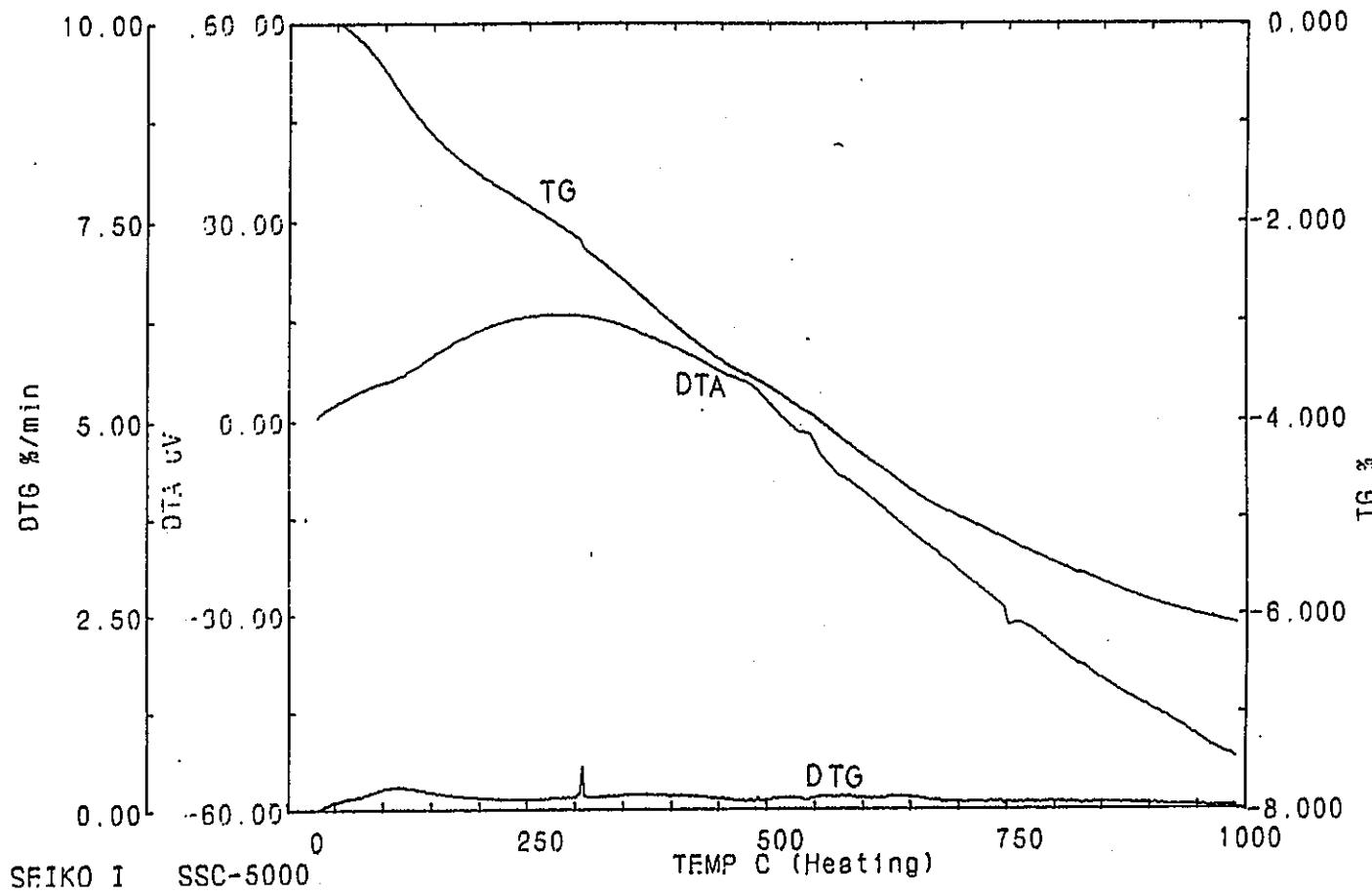


熱分析結果 (Y-6f)

TG/DTA

Name: Y-6s
Date: 90/12/24 12:09
Comment: 20C/min

Sample: Y-6s
Weight: 24,400 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

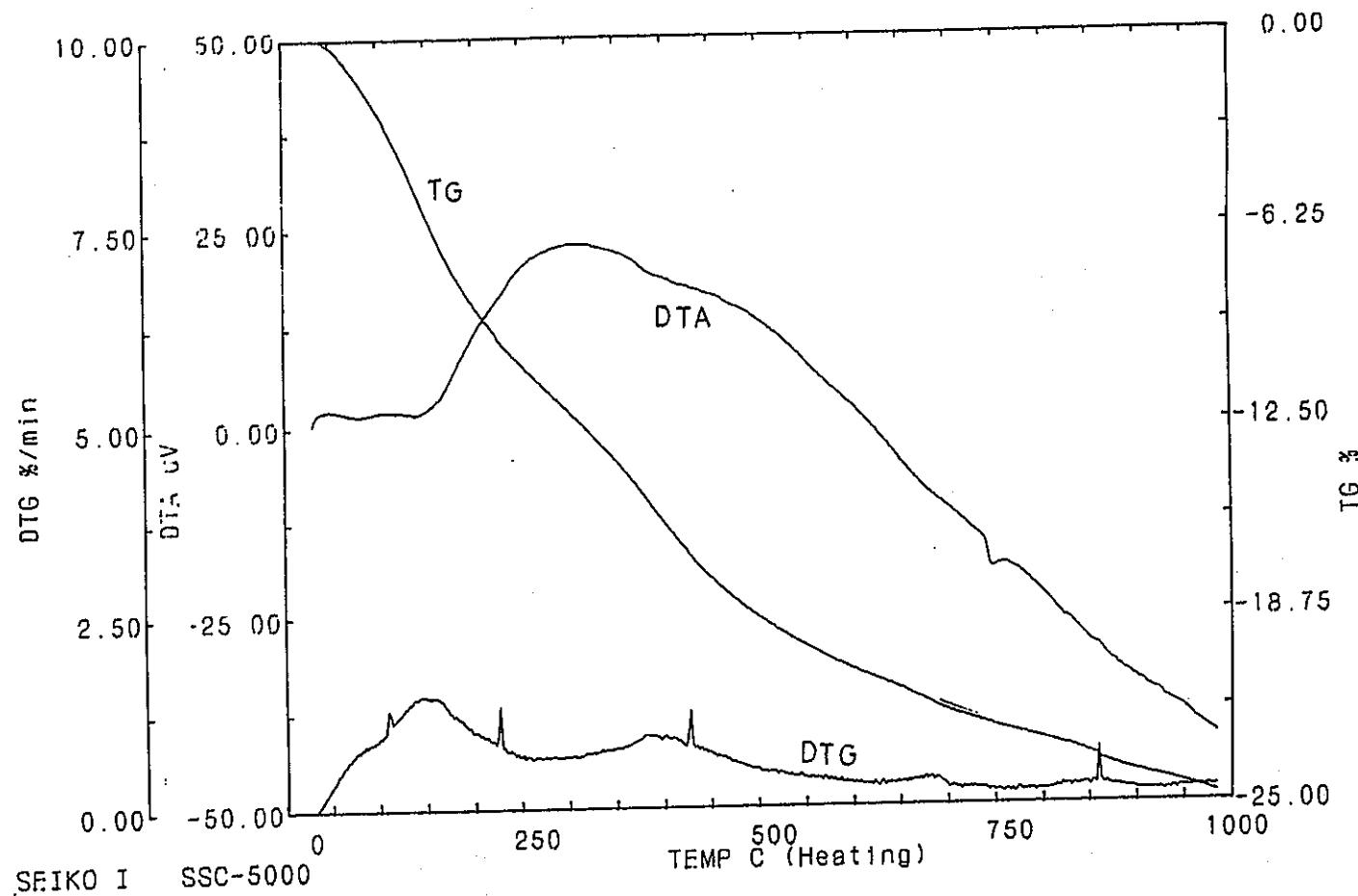


熱分析結果 (Y-6s)

TG/DTA

Name: Y-7f
Date: 90/12/23 15:27
Comment: 20C/min

Sample: Y-7,
Weight: 23.000 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

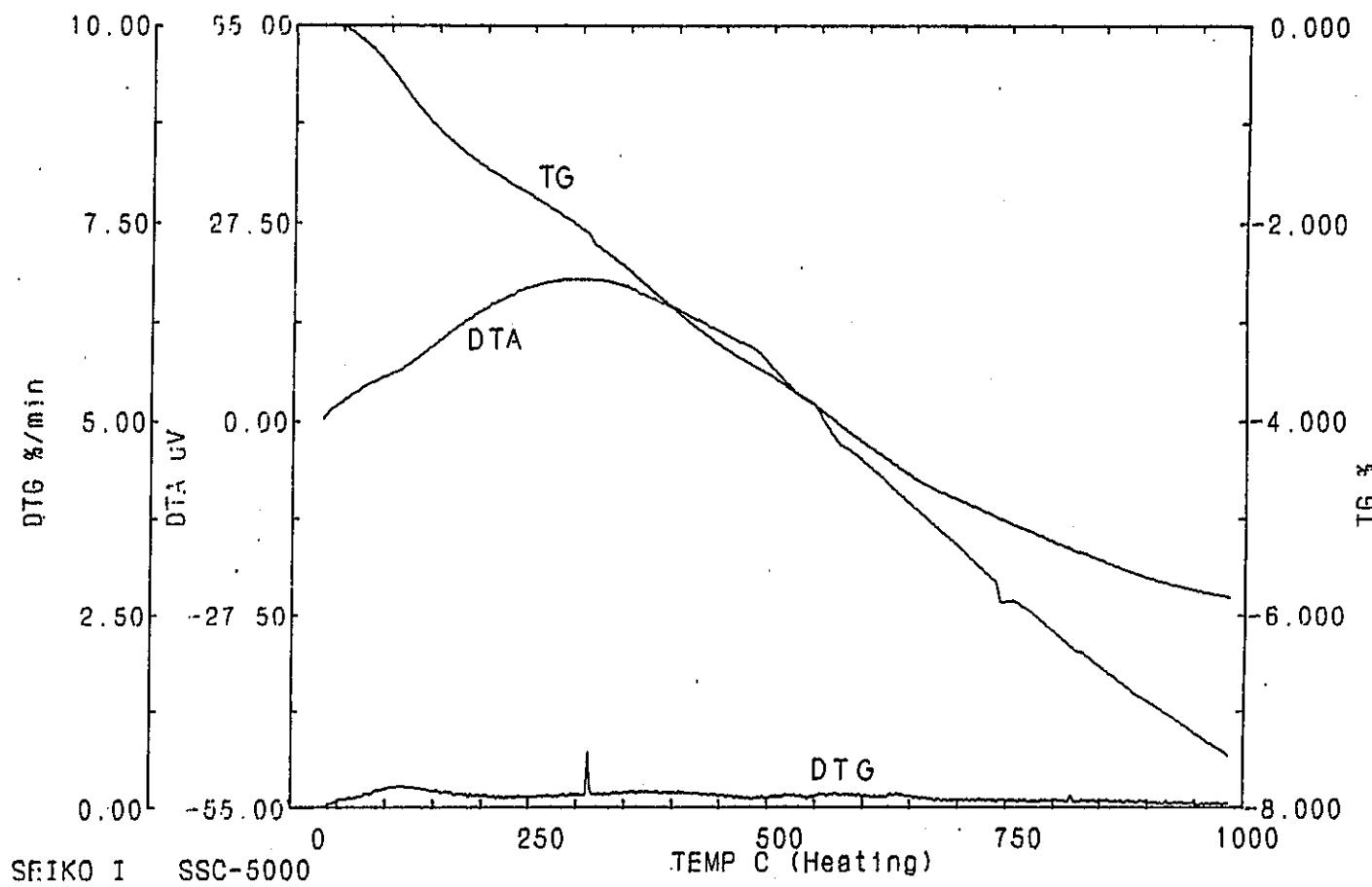


熱分析結果 (Y-7f)

TG/DTA

Name: Y-7s
Date: 90/12/24 13:39
Comment: 200C/min

Sample: Y-7s
Weight: 25.800 mg
Reference:
Sampling: 0.5 sec (0.000 mg)

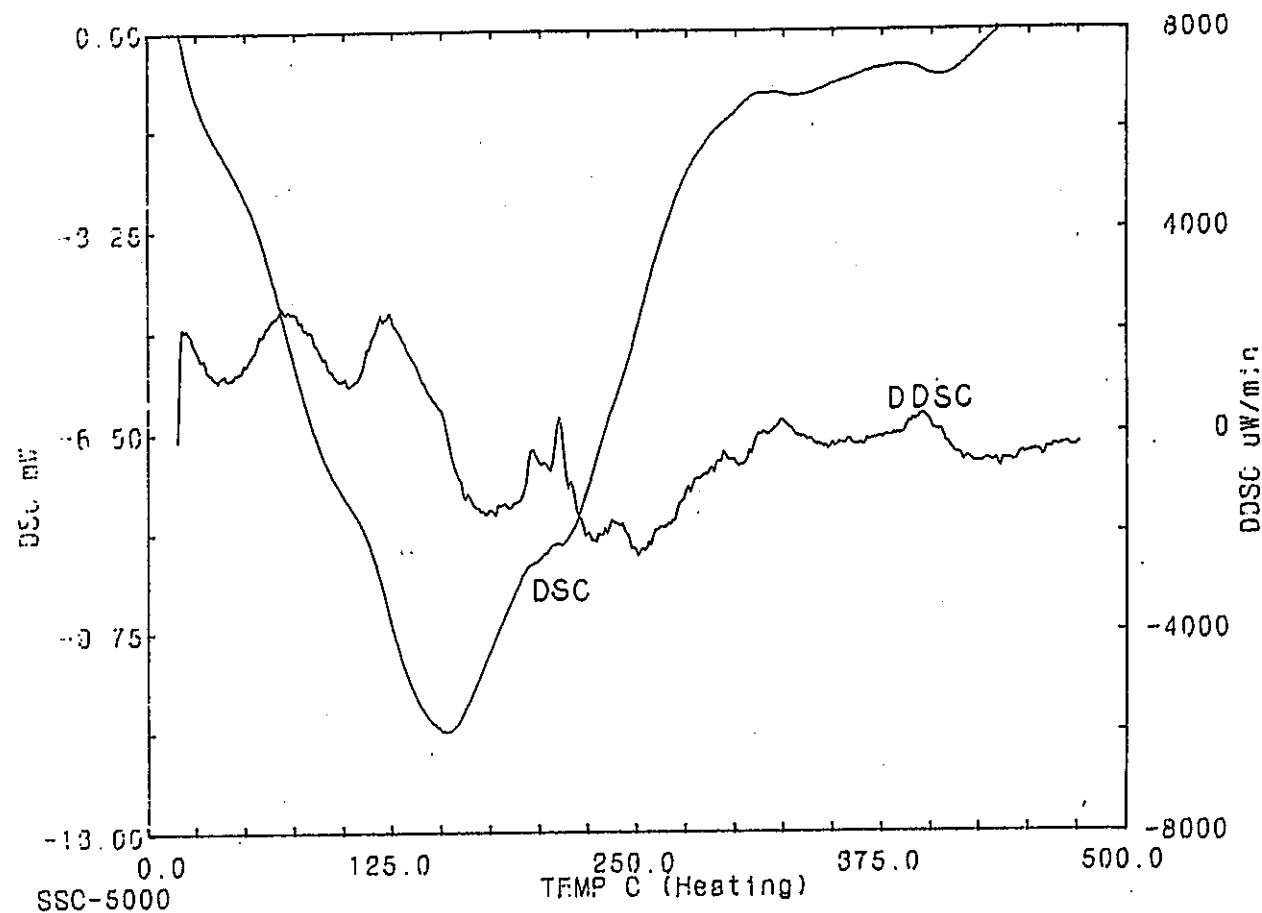


熱分析結果 (Y-7s)

DSC

Name: D-1f
Date: 91/01/07 09:45
Comment: 20' C/min

Sample: D-1f
Weight: 19.000 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

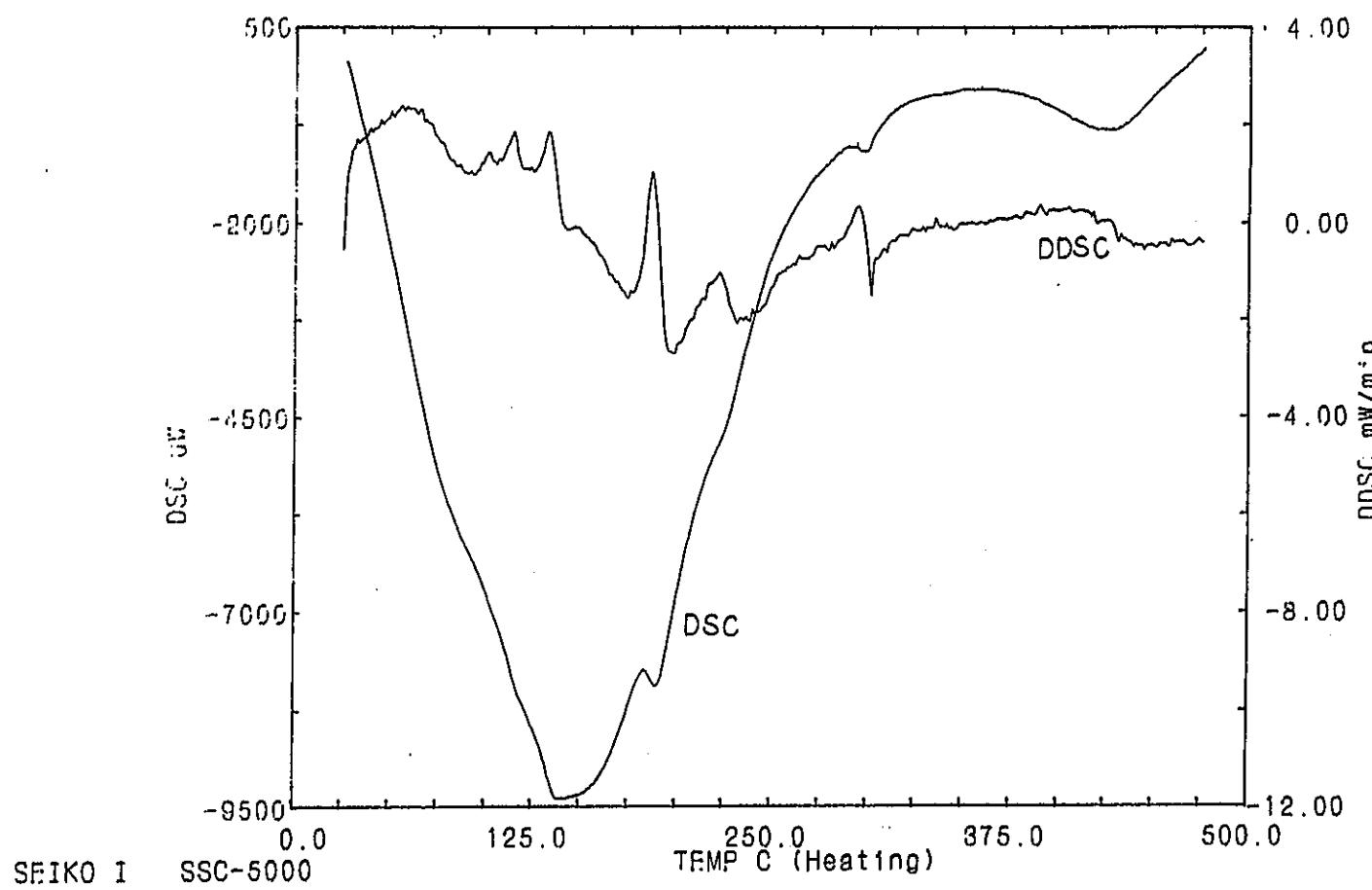


熱分析結果 (D-1f)

DSC

Name: D-2f
Date: 91/01/07 10:51
Comment: 20' C/min

Sample: D-2f
Weight: 28.000 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

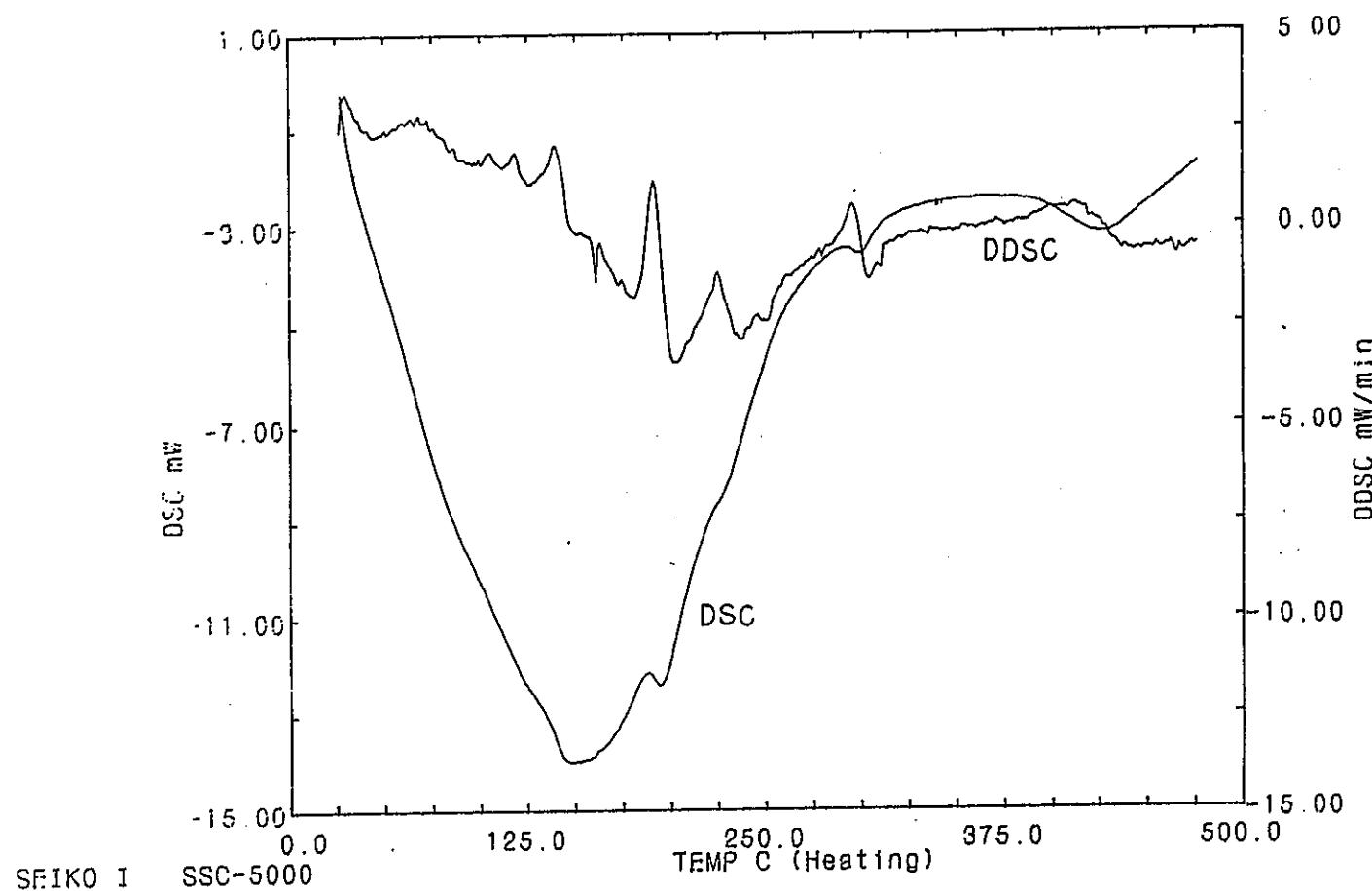


熱分析結果 (D-2f)

DSC

Name: D-3f
Date: 91/01/07 11:47
Comment: 20' C/min

Sample: D-3r
Weight: 21.400 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



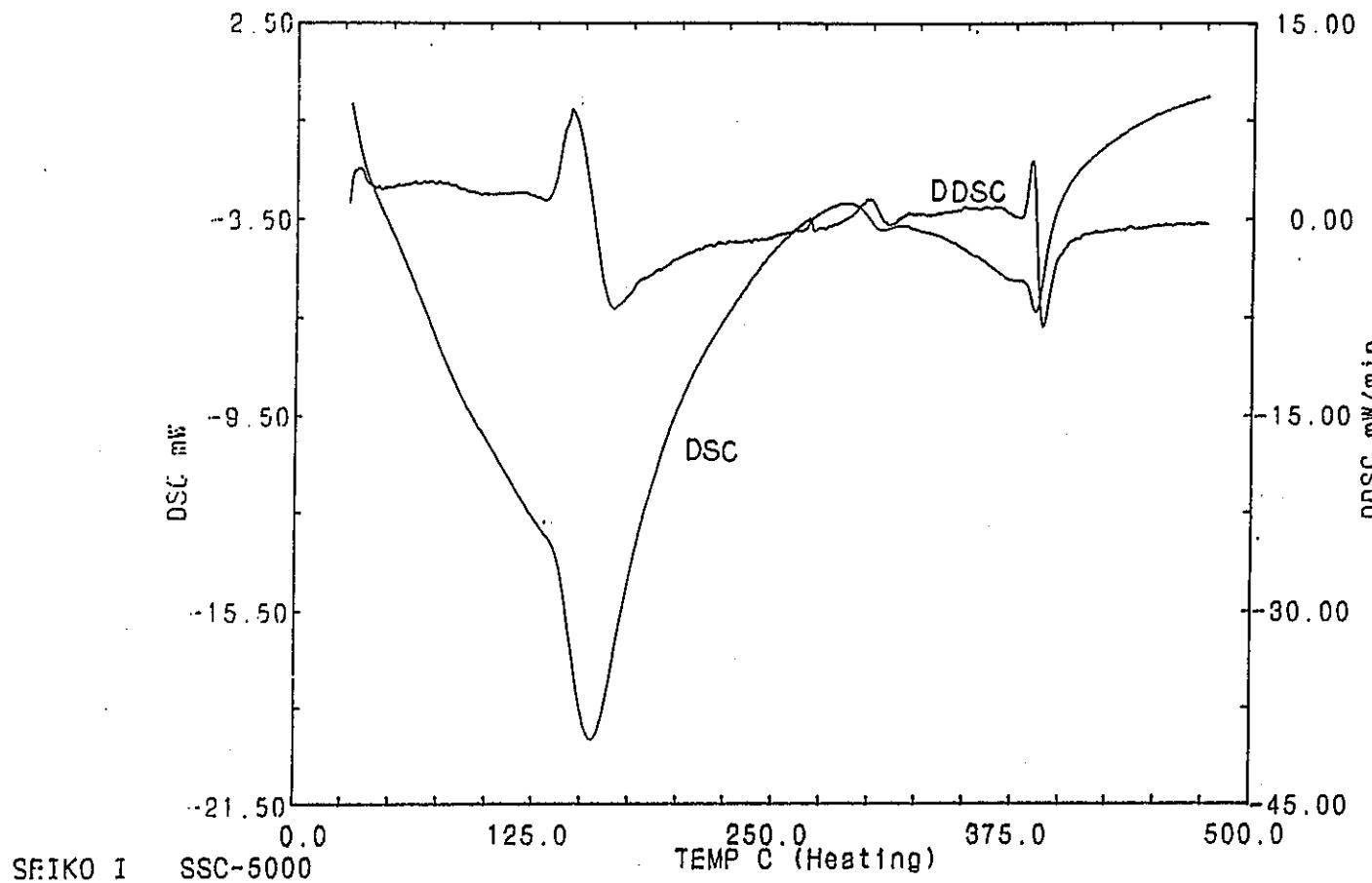
熱分析結果 (D-3f)

DSC

Name: Y-1f
Date: 91/01/07 13:23
Comment: 20' C/min

Sample: Y-1f
Weight: 20.500 mg
Reference: (0.000 mg)

Sampling: 0.5 sec

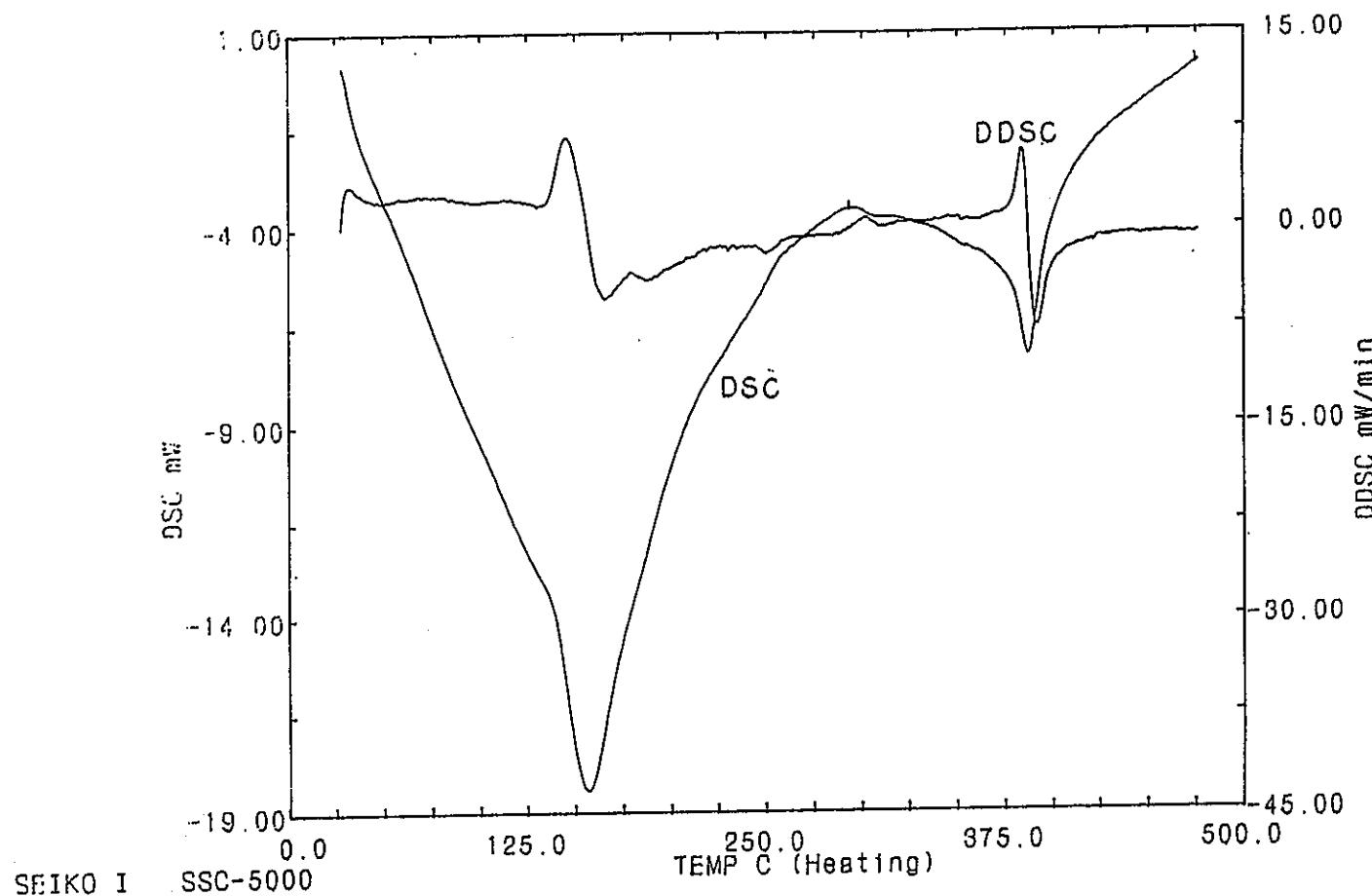


熱分析結果 (Y-1f)

DSC

Name: NONname.0
Date: 91/01/07 14:26
Comment: 20' C/min

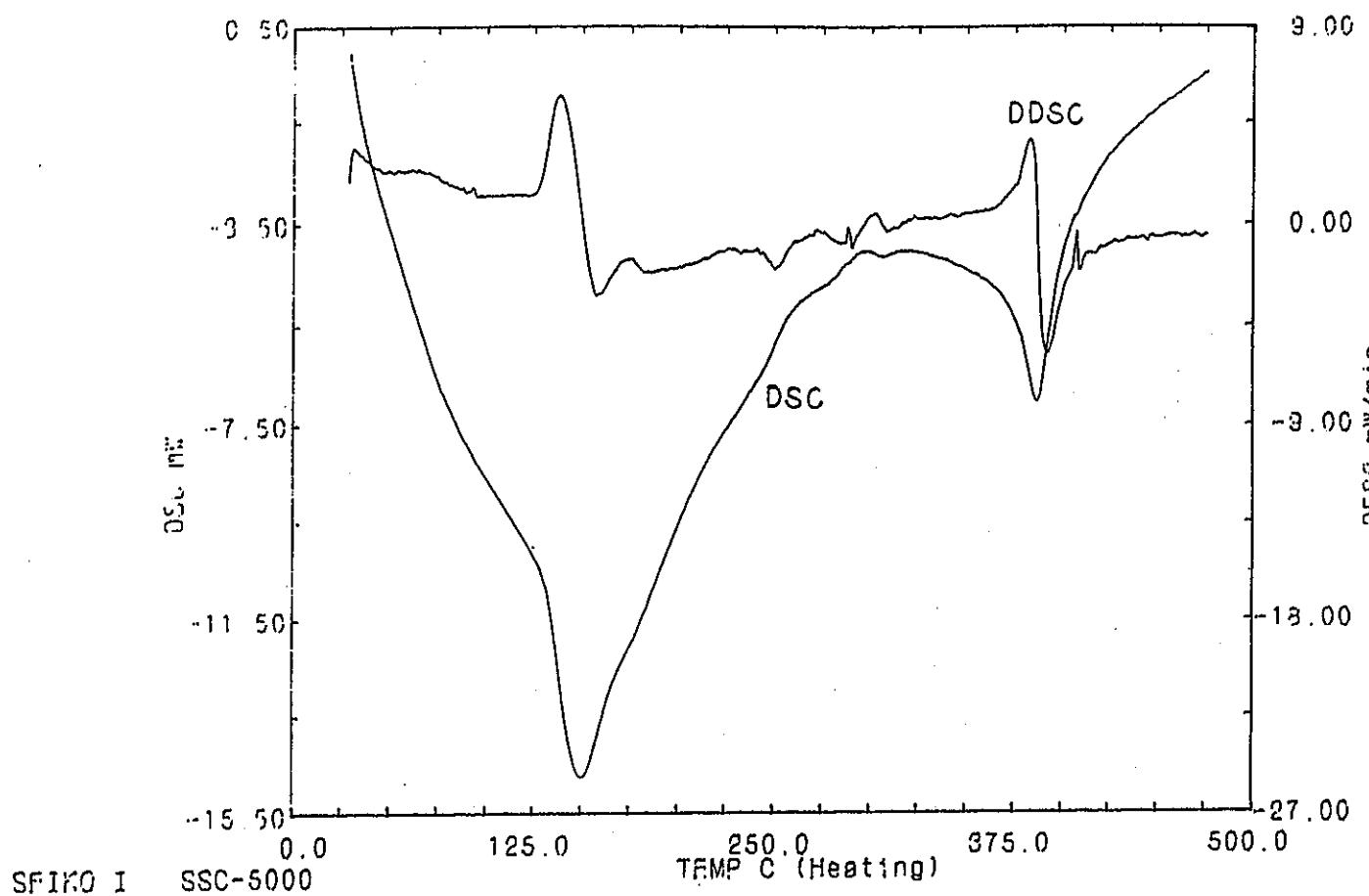
Sample: Y-2,
Weight: 20.700 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



熱分析結果 (Y-2 f)

DSC

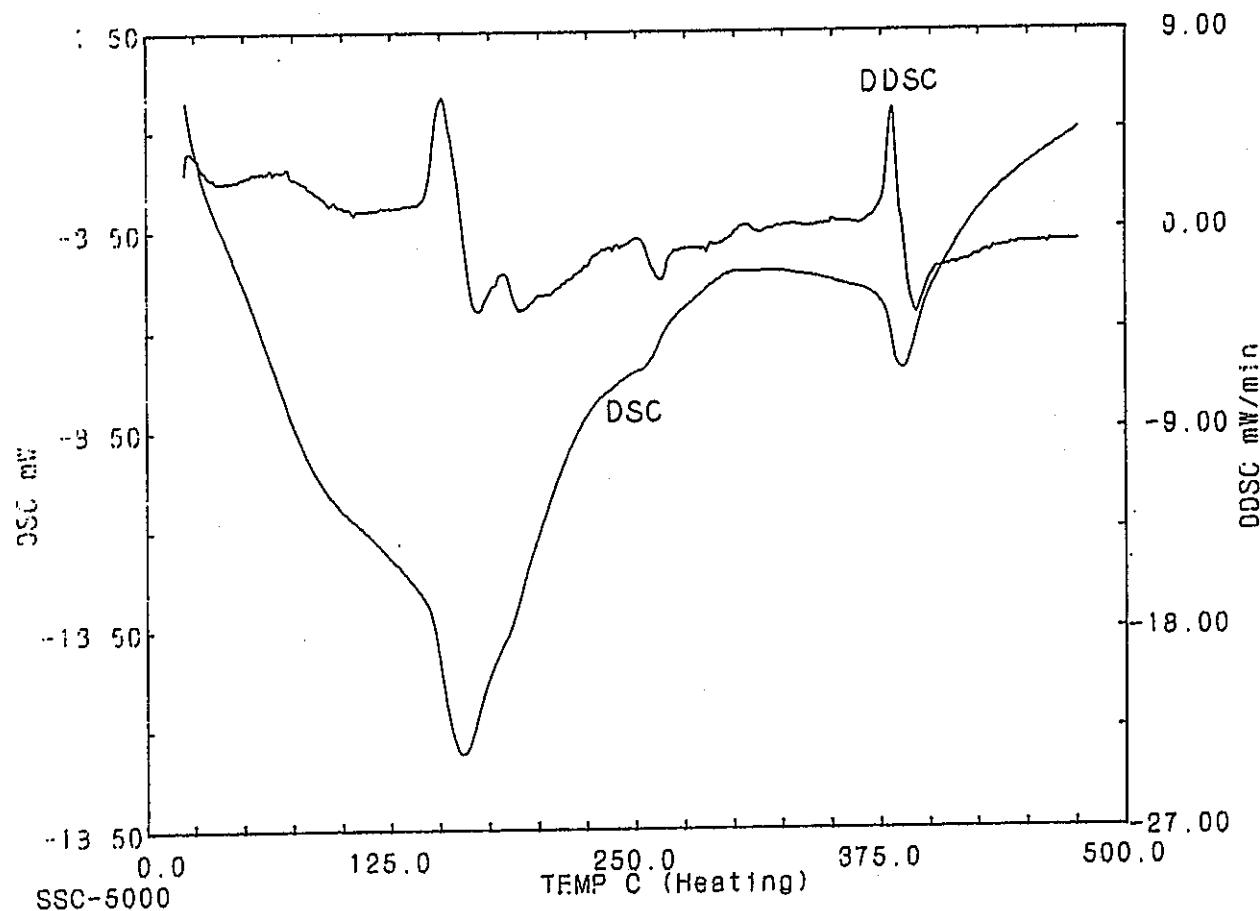
Name: Y-3f
Date: 91/01/08 13:17
Comment: 20' C/min
Sample: Y-3f
Weight: 20.100 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



熱分析結果 (Y-3f)

DSC

Name: Y-4f
Date: 91/01/08 09:21
Comment: 20' C/min
Sample: Y-4f
Weight: 20.600 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



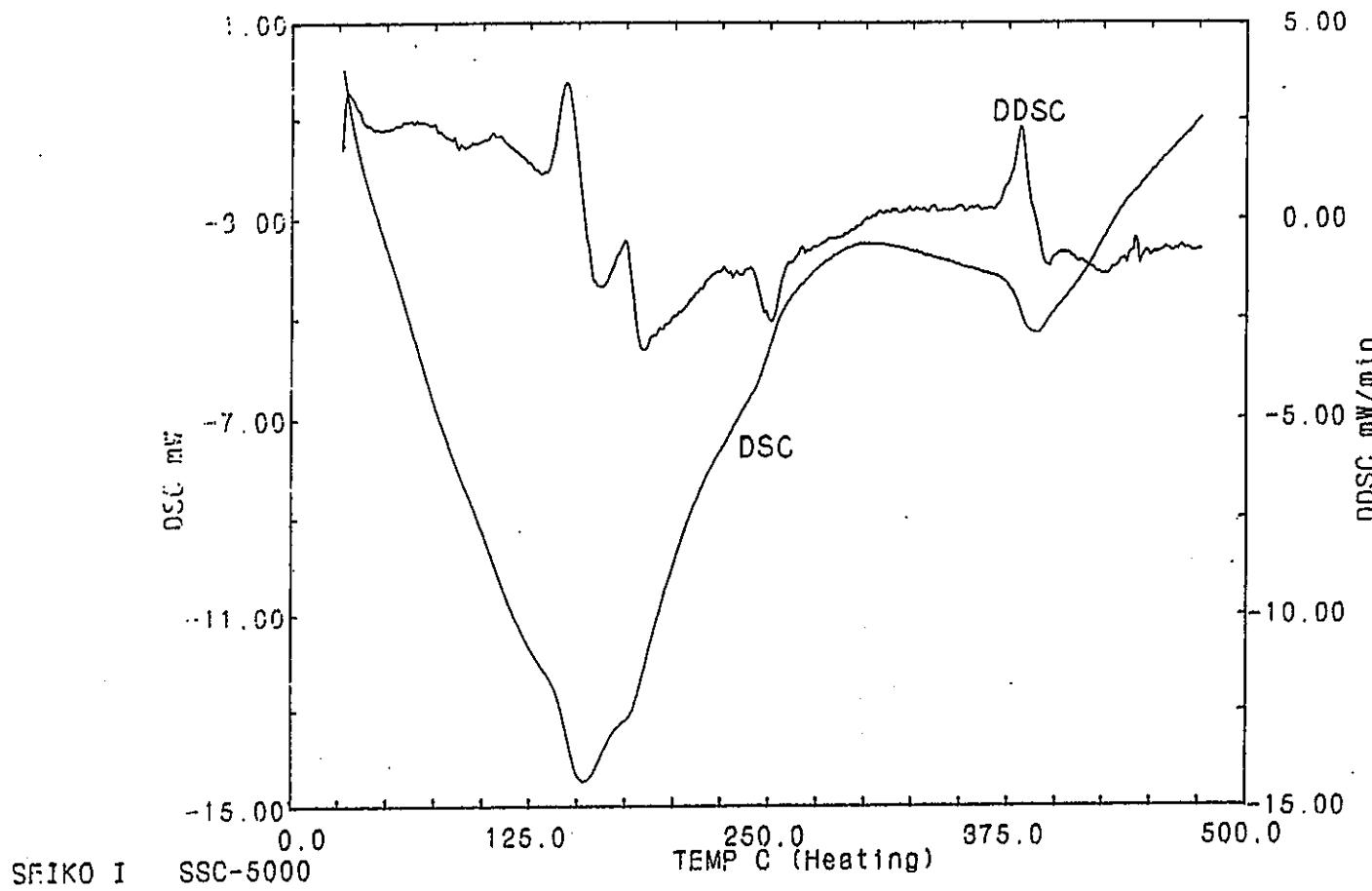
SEIKO I SSC-5000

熱分析結果 (Y-4f)

DSC

Name: Y-5f
Date: 91/01/08 10:11
Comment: 20' C/min

Sample: Y-5,
Weight: 20.000 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

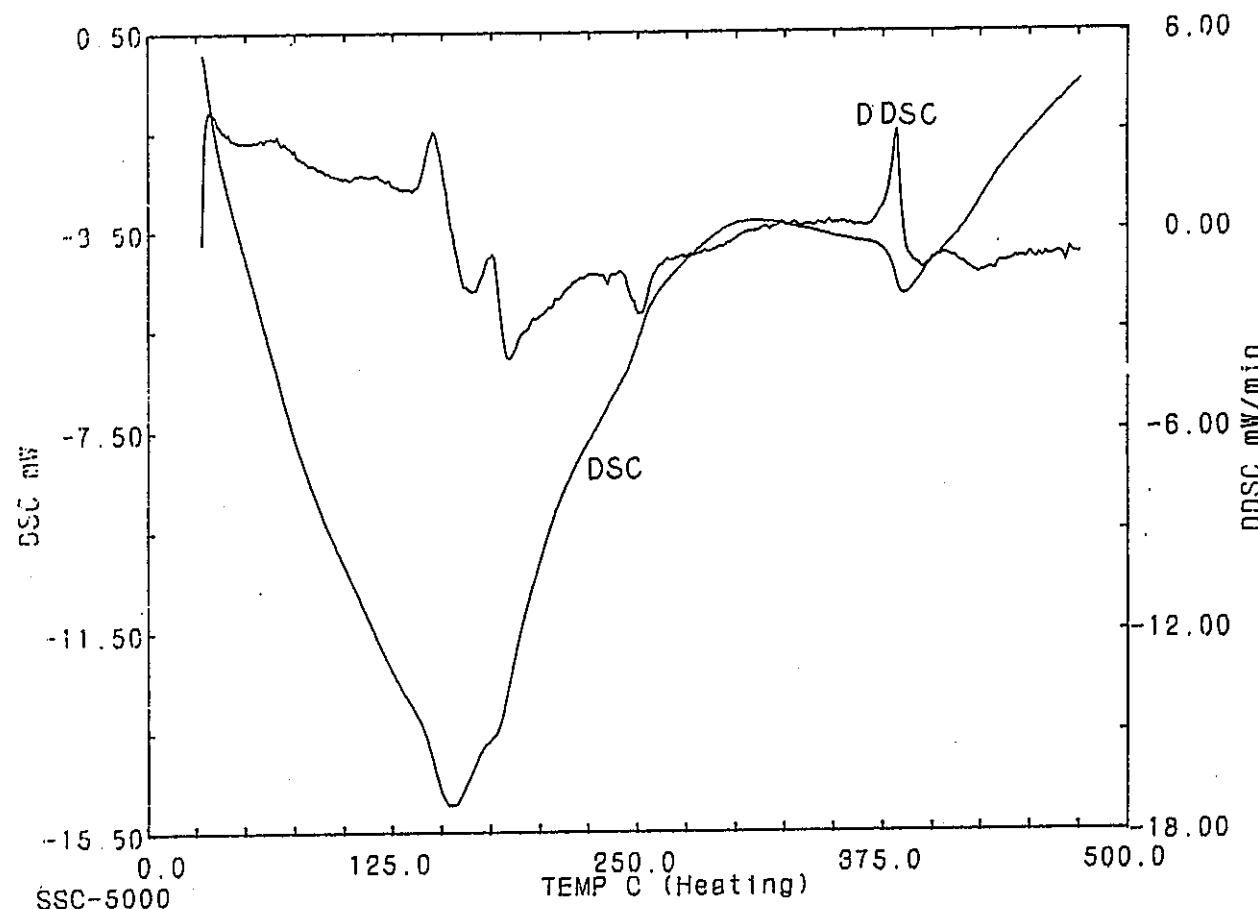


熱分析結果 (Y-5f)

DSC

Name: Y-6f
Date: 91/01/08 10:57
Comment: 20°C/min

Sample: Y-6f
Weight: 20.100 mg
Reference: (0.000 mg)
Sampling: 0.5 sec

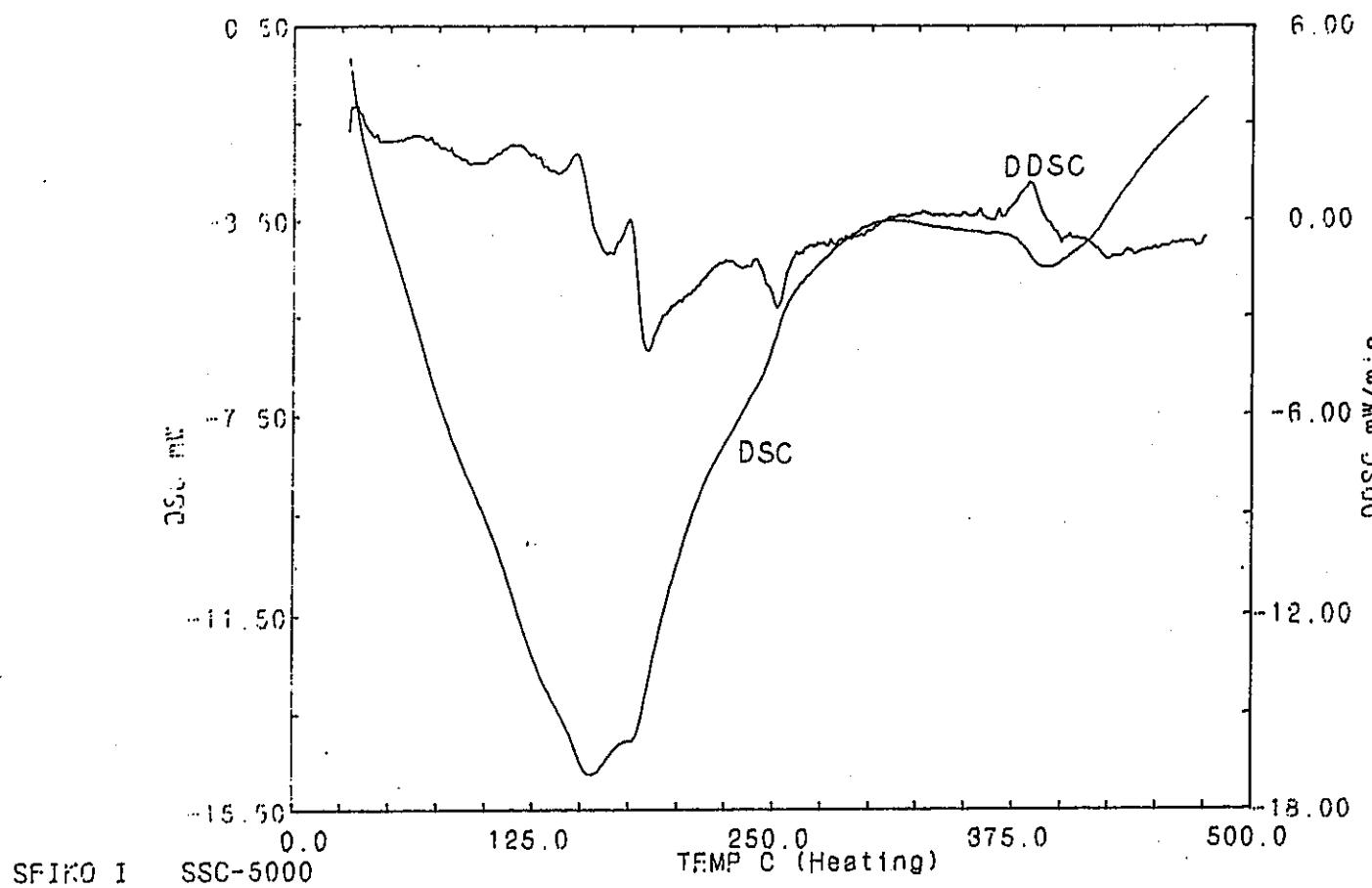


SEIKO I SSC-5000

熱分析結果 (Y-6f)

DSC

Name: Y-7f
Date: 91/01/08 11:41
Comment: 20' C/min
Sample: Y-7,
Weight: 20.400 mg
Reference:
Sampling: 0.5 sec
(0.000 mg)



熱分析結果 (Y-7 f)

[付録]

III 文献集

**ASSESSMENT OF THE PERFORMANCE OF CEMENT-BASED COMPOSITE
MATERIAL FOR RADIOACTIVE WASTE IMMOBILIZATION**

M. ATKINS, J. COWIE, F.P. GLASSER, T. JAPPY, A. KINDNESS AND C. POINTER,
Department of Chemistry, University of Aberdeen, Meston Building, Old
Aberdeen, AB9 2UE, Scotland.

ABSTRACT

The problem of predicting the future performance of cement-based systems is complicated by a poor understanding of the behaviour of cement systems at long ages, as well as of the complex interactions which can occur between cement and waste components - active as well as inactive - and with cement blending agents including fly ash, glassy slags and natural pozzolans. The progress achieved in developing a predictive capability is reviewed. Considerable success has been achieved in modelling the chemically-related features of cement based systems in terms of pH, Eh, and of element partition between solid and aqueous phases. The behaviour of model radwaste elements - iodine and uranium - has been studied in depth and indicates that both sorption and precipitation occur. U(VI), in particular, forms solubility-limiting compounds, e.g. uranophane. But in general, presently-available data are inadequate to predict many cement-waste stream interactions; future progress in modelling is likely to rely heavily on additions to the data base.

The repository environment will also condition chemical exchanges in cement-based systems. Progress is being made in predicting the impact of CO₂, a common ground water component, on the performance of cement systems.

INTRODUCTION

Cement based materials have many conceptual advantages for the immobilization of low-to-intermediate level radioactive wastes: these are summarised in Table I. The ability of cement systems to tolerate wet wastes, often with little or no pretreatment, combined with low cost and an established track record in civil engineering, make cements an attractive choice of matrix. Indeed, the past two decades have seen several cement-

Table I CONCEPTUAL ADVANTAGES OF CEMENT BASED IMMOBILIZATION SYSTEMS

- Engineering properties and materials handling, including automated methods, are proven technology.
- Some guide to specification available from civil engineering codes, e.g. ASTM.
- Tolerant of water and, within limits, other soluble species, thus compatible with many waste streams.
- Perform well in fire and accident scenarios.
- Resistant to low levels of radiation.
- Have chemical as well as physical potential for immobilization.
- Cheap, widely available and relatively durable; some historical documentation available: regarded by engineers and informed public as an "acceptable" matrix.

based systems tailored to specific immobilization requirements and repository conditions. These formulations are frequently applications-led: examples include free-flowing grouts, "saltcretes" for service in salt-rich geologic strata, blends with blast furnace slag having low heat evolution and low permeability, etc.

Much is known about the performance of Portland cement at ages up to ~100 years in conventional engineered structures but, little information is known about its long-term performance, especially with respect to immobilization. In assessing the performance of cement-based systems at longer ages (defined as those where empirical test data cannot reasonably be obtained) several perspectives need to be highlighted. These are as follows:

1. It is not certain which parameters are most relevant to predicting the long-term properties. What properties do we need to measure and how can these measurements be obtained in a way which permits meaningful extrapolation into the future?

2. Cements, unlike metals or glasses, do not have an internal microstructure and mineralogy which remain essentially fixed. Their internal chemistry, microstructure and mineralogy continue to change with time, even at 20°C and in the absence of environmentally-conditioned reactions, e.g. corrosion or dissolution.

3. Cements appear to be relatively well-specified materials. Numerous standards - ASTM, DIN, BS, etc. - govern their composition and performance. However, these standards appear to have only limited applicability to radwaste immobilization, for example, where it is essential to achieve certain mechanical properties.

4. Although much characterization data exist for cement blending agents, these data show principally that slag, fly ash, natural pozzolans, etc. are highly variable materials - more so than cements. Specifications for blending agents are generally directed towards achieving specific short term performance of the composite usually defined by compressive strengths. Moreover, these targets may apply to composites with relatively low proportions of pozzolanic blending materials. The range of chemistry and mineralogy of these materials makes them difficult subjects for inclusion in modelling exercises.

5. Modelling exercises make hitherto unforeseen demands on thermodynamic data. Thus, little relevant data are available to predict specific interactions in alkaline solutions, or of the interactions which might occur between specific radwaste components and cement solids.

6. There is literally no other way to progress, other than by thermodynamic modelling, if the future performance of cement systems are to be assessed quantitatively.

This paper reports progress in two directions: development of a parametric model of cement performance based on quasi-equilibrium phase relations, and advances in experimental work essential to characterize specific waste stream component-cement interactions. In this paper, uranium is used as an example; data for iodine-cement interactions are presented elsewhere in this Symposium.

CHEMICAL MODELLING OF BLENDED CEMENTS

Portland cement (PC) clinker, when contacted with water, reacts quite rapidly, yielding a suite of solid hydration products. Reaction is virtually complete within ca 12 months. However the initially-formed assemblage of hydrate phases will almost certainly be thermodynamically metastable. In

other words, the phase composition of a paste aged over laboratory timescales may be quite different to that of pastes aged for 10² or 10³ years. Consequently, other properties, such as pore fluid composition and microstructure, may be expected to undergo change. This situation is exacerbated in cements blended with fly ash (FA) and blast furnace slag (BFS), since these additives hydrate much more slowly than PC. Therefore, predictions about the long term behaviour of cement blends, based on short term data, are liable to be misleading.

This situation has prompted us to develop a phase evolution model for cement blends, whereby the 'equilibrium' phase composition of solid and aqueous phases can be predicted. The model presented here is a preliminary one, and is undergoing continuing refinement.

To illustrate how such a model works, suppose that an immobilization matrix is to be made by mixing the materials whose elemental compositions are shown in Table 2. The major elements in these materials are Si, Ca and Al. Hence, in modelling a hydrous system of these materials, the major components must include at least these three oxide elements, plus water. In addition, Mg is seen to form a significant fraction of BFS, so it is also included in the present model. Iron is present in significant quantities only in fly ash, where it is usually in the form of spinel-structured oxides. Since these are extremely inert, Fe is not considered here. A ternary diagram of the Si-Ca-Al system, Fig. 1, summarises the compositional relationship between PC and various additives.

Phase relations in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-H₂O system, are shown in Fig. 2. The diagram was derived and constructed from (i) a knowledge of phases occurring in mature cement pastes, (ii) results of experiments on relevant synthetic systems recorded in the literature as well as those performed by ourselves, and (iii) application of the phase rule [1,2,3]. Figure 2 shows that there are three contiguous phase regions relevant to the bulk compositions of a wide range of slag-cement blends. The phase content of these regions are (i) AF_m (monosulphate) + Ca(OH)₂ + HT (hydrotalcite-like phase) + high C/S ratio C-S-H (calcium silicate hydrate gel) + Aq, (ii) AF_m + HT + variable C/S ratio C-S-H + Aq, and (iii) AF_m + HT + low ratio C-S-H + GH (gehlenite hydrate) + Aq. These assemblages obey the phase rule, in that the maximum number of phases predicted to coexist do not exceed the number of components(5). In addition, the phase rule predicts that fields (i) and (iii) have no degrees of freedom, i.e. phase compositions are fixed, but field (ii) has one degree of freedom, which is manifested in the variable composition of C-S-H, and hence also of the coexisting aqueous phase.

Table II MEAN ELEMENTAL COMPOSITIONS OF PC, FA and BFS

	PC	Class F FA	Class C FA	BFS
SiO ₂	22	50	48	38
CaO	63	2	12	40
MgO	2	1	2	8
Al ₂ O ₃	5	30	22	10
Fe ₂ O ₃	1	10	8	1
Na ₂ O + K ₂ O	1	4	4	1
SO ₃	-	1	1	1

It should be noted that the presence of SO₄²⁻, in minor amounts, is assumed in this phase diagram; AF_m is the SO₄²⁻ -containing equivalent of C₄AH₁₃ (Ca₄Al₂(OH)₁₄•6H₂O). Synthesis studies in the CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O system suggest that AF_m is metastable with respect to the SO₄²⁻ rich phase.

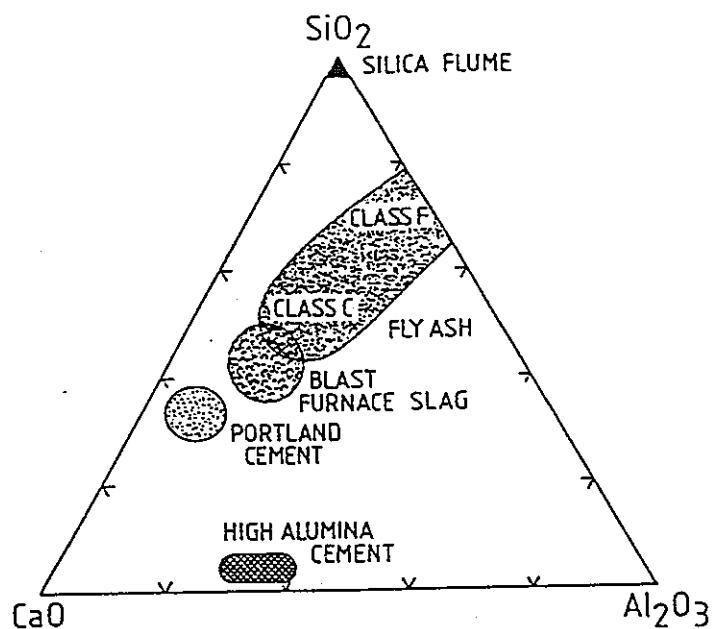


Fig.1. Ternary plot, showing compositions of cements and blending agents.

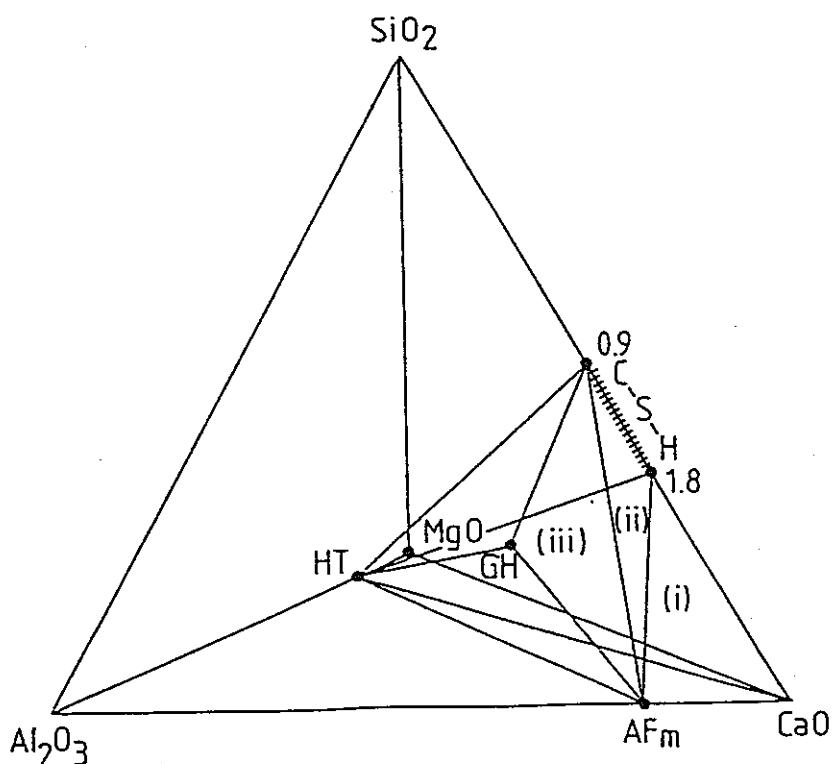


Fig.2. Phase relations in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$. Phases assumed saturated with respect to water.

AF_t (ettringite: $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) [4,5,6]. If this is the case then the point ' AF_m ' in Fig. 2 would be replaced by a point labelled AF_t , shifted slightly towards CaO on the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ line. However, studies on cement pastes indicate that AF_t , formed at early ages is replaced by AF_m on ageing [7]. This apparent contradiction will have to be resolved.

Figure 2 is the basis from which equilibrium assemblages for blended cements have been predicted. 'Model' compositions for OPC and BFS are given in Table 3; these are used to calculate the equilibrium phase distribution at a given OPC:BFS ratio. In theory, any reasonable oxide composition for an OPC, BFS and FA (after subtracting appropriate quantities of those elements held in highly resistant crystallites) are amenable to this treatment. The calculation is similar to the Bogue treatment for PC clinker; elements are apportioned between phases of known stoichiometry. Detailed derivation is given in [2]; actual calculations are carried out using a computer program.

TABLE III OXIDE COMPOSITIONS FOR PC AND BFS USED IN THE CONSTRUCTION OF FIG. 3 (weight per cent)

	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO
PC	70	10	20	0
BFS	40	10	40	10

The data in Table 3 yield phase assemblages as a function of blend ratio, shown in Fig. 3. Thus, an apparently infinite number of blended cement formulations can be reduced to only a few solid-phase assemblages, some of which coexist with an aqueous phase of invariant composition. The consequential simplification thus achieved enables a relatively simple model to be developed.

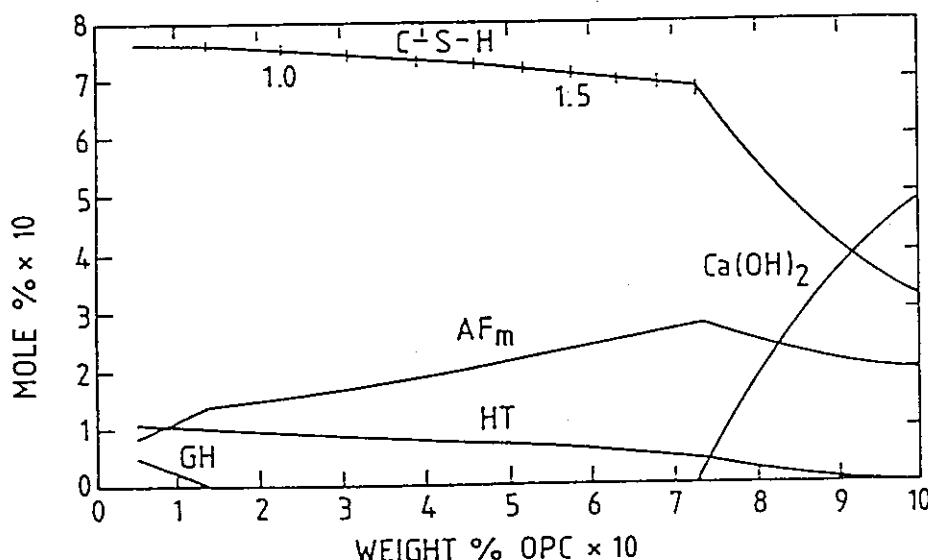
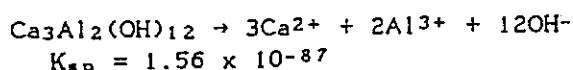
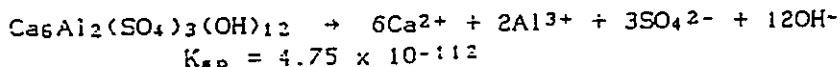


Fig.3. Predicted equilibrium compositions of the aqueous phase in OPC-BFS blends at 25°C.

The three phase fields of Fig. 2 are also labelled in Fig. 3: for the example chosen field (i) corresponds to from 73 to 100% OPC, field (ii) to 14-73% OPC, and field (iii) to the very slag rich blends, <14% OPC. The $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content decreases with increasing slag content, in this instance disappearing at 27% BFS. Beyond this limit, the decreasing total Ca content is manifested by a decreasing C/S ratio of the C-S-H. HT increases with increasing slag content (and total Mg content). All these features are in agreement with observations on the progress of phase development in slag cement pastes [3]. However, more detailed validation awaits more data on the phase development of well cured slag cement pastes.

Solubility product data for these phases, of variable quality, are available from the literature or have been estimated, as detailed in [2]. Using these in conjunction with the predicted phase distribution, the aqueous phase composition can be calculated. This has been carried out for the case shown in Table 3 and Fig. 3; the results are shown in Fig. 4. It should be noted that the alkalis, Na and K hydroxide, are not included in the present calculations even though they tend to dominate the pore fluid composition in fresh pastes. However, it is intended that they be included in a future model, utilising data on the partition of alkalis between pore fluid and C-S-H (see for example [8,9]). In the absence of appreciable alkali, as would be the case shortly after the ingress of groundwaters [10,11], the pH is controlled by the aqueous Ca content. The sharp decrease in pH and $\text{Ca}(\text{aq})$ shown in Fig. 4 corresponds with the consumption of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, leaving C-S-H as the solubility limiting phase. Aqueous Al and Si are predicted to be present in much lower concentrations: 10^{-4} to 10^{-5}M .

Work is presently concentrating on obtaining phase-pure preparations of the various hydrates and measuring their solubilities (25°C). This will be followed up with laboratory compatibility experiments to determine which phase assemblages are stable. So far, these studies have shown that AF_t and C_3AH_6 dissolve congruently. Their solubility (activity) products obtained from multiple determinations are given by:



These values are in good agreement with those calculated from data given in [5,12]. Preparations of phase-pure AF_t and C_4AH_13 have been only partially successful. These slurries, on ageing, yield increasing impurities of AF_t and C_3AH_6 respectively. This may reflect the relative thermodynamic stabilities of these phases.

The various K_{sp} values for cement hydrates are to be inserted in geochemical computer codes, such as PHREEQE, MINEQL and CHEMTARD, which form part of the Department of Environment's (UK) predictive capability for assessing the radiological impact of future radwaste repositories. It is intended that the phase distribution model for cement blends will form a precursor (subroutine) to these programs; to model the evolution of the cementitious portion of the repository.

DEGRADATION OF CEMENTS: ATTACK BY CO_2

The deterioration of cementitious materials exposed to the natural destructive agents in groundwater indicates the need to establish criteria by which these agents may be recognised and the extent of their effect on

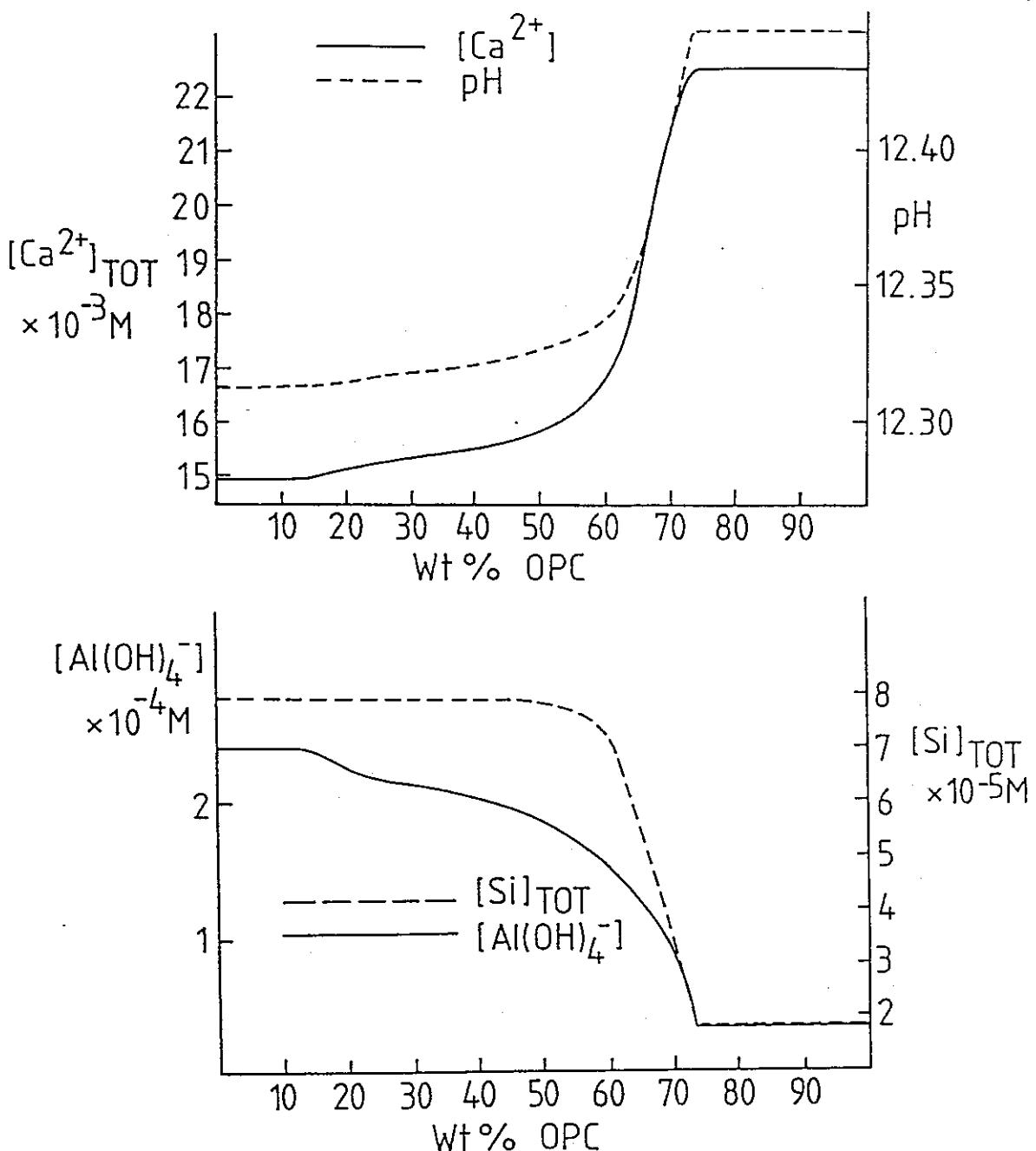


Fig.4. Predicted equilibrium compositions of the aqueous phase in OPC-BFS blends at 25° C.

concrete predicted. A preliminary assessment reveals that, of these natural agents, dissolved carbon dioxide presents a significant potential hazard.

The effects of carbon dioxide containing groundwaters on concrete have been well documented from experience. The general mechanisms involved are fairly well understood and appropriate preventative measures can be taken where the dangers of attack are particularly obvious. These measures include conditioning of the water, e.g. by allowing it to contact $\text{CaCO}_3(s)$, generally in the form of crushed limestone, before it reaches the concrete.

Attempts have been made to classify groundwaters, usually by their pH

and carbonate chemistry, according to their ability to attack cement-based systems. A detailed comparison of these classifications [13-16], which are based both on empirical data and solution chemistry, reveals that they suffer to differing degrees from approximations, omission of relevant factors, and use of incorrect or inappropriate methodology. Not surprisingly, predictions made with them are often inconsistent.

While kinetics cannot be ignored in the case of rapidly-flowing waters, quasi-equilibrium can be assumed to operate in normal repository situations where comparatively static groundwater conditions persist. A fresh approach to the problem is made here. It assumes semi-static, semi-equilibrium conditions obtain.

In a solution which contains both carbonate and bicarbonate ions and which is saturated with respect to carbonate, a quantity of carbon dioxide must always be present to hold the bicarbonate in solution according to the following equation:



"Aggressive-CO₂" is defined as the free or uncombined carbon dioxide in excess of that required to maintain this equilibrium. Using MINEQL, which will calculate the equilibrium compositions/speciations of aqueous solutions and contains thermodynamic data in the CaCO₃-CO₂-H₂O system, the solvent properties of a range of aqueous solutions, containing known amounts of "aggressive CO₂", were explored. These solutions, our initial model for groundwater, were then allowed to equilibrate with Ca(OH)₂, our initial model for cement. This gave a measure of the Ca²⁺ leaching abilities of the solutions which were plotted relative to that of pure water, taken as unity. This enables a simple graphical solution to be developed, which is termed an aggressivity map. An example for 1 bar pressure and 25°C is shown in Fig 5: in this map the pH is assumed to be controlled only by the equilibria in the calcium carbonate/water/carbon dioxide system. The contour region shown contains the region of practical interest: the contours converge with the CaCO₃ solubility curve and cannot be extrapolated to higher pH's than shown here. It can be seen that a significant range of pH's and [Ca²⁺] exist over which aqueous solutions are only slightly (<25%) more aggressive than pure water but that as -log [Ca²⁺] increases, the contour intervals decrease and aggressivity increases rapidly.

While calcium is being leached, CaCO₃(s) may also be precipitated. Using Fick's Law, a simple model was developed which shows that this precipitation will occur on, or near, the cement/solution interface. This precipitation may facilitate formation of a passivating layer: Ca(OH)₂ and C-S-H gel dissolve incongruently, leaving CaCO₃ and SiO₂•H₂O as solid products. By further developing this model, to include a C-S-H phase, we are at present determining the extent of coverage afforded by this precipitated CaCO₃(s) and (SiO₂•nH₂O)s and hence its ability to act as a barrier against further CO₂ attack.

The first aim of this exercise, which was to determine aggressivity more quantitatively, has been achieved. In the near future our model for groundwater is being extended to embrace NaCl: preliminary calculations disclose that brackish water (or sea water) will, for a given concentration of CO₂, have a significantly more detrimental effect on concrete than fresh water because NaCl enhances the proportion of CO₂ which is aggressive.

SPECIFIC WASTE STREAM COMPONENT-CEMENT INTERACTION: URANIUM

The distribution and solubility of uranium in cement systems is rather uncertain. Data banks generally contain thermodynamic and solubility data only for uranium oxides and CaUO₄. In view of the paucity of relevant data

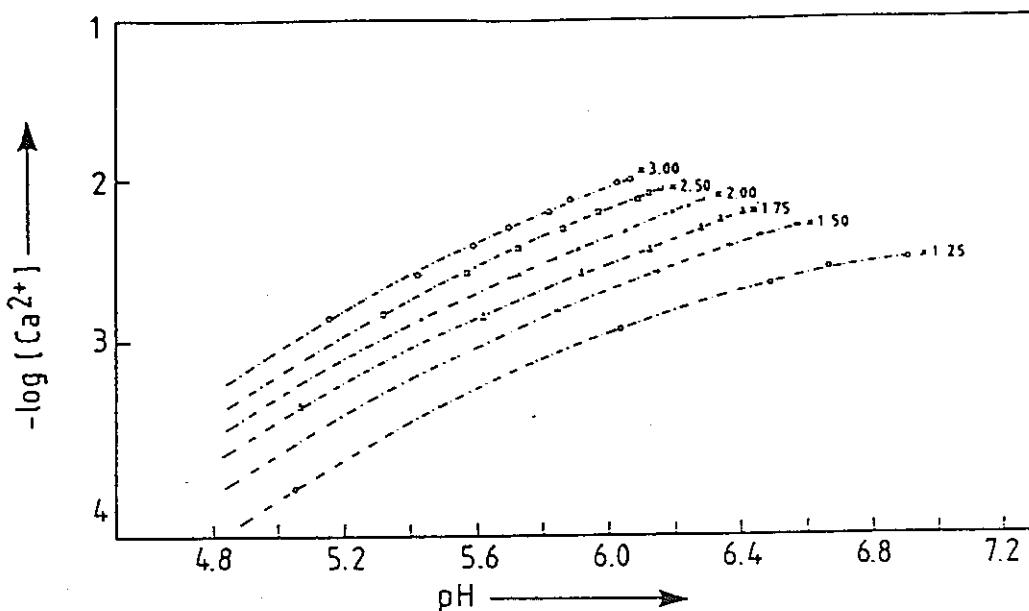


FIG. 5. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ LEACHING ABILITY RELATIVE TO PURE WATER

on U^{6+} , it was decided that more reliance would have to be placed, at least in the first instance, on an experimental approach. A wide range of uranium loadings with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and C-S-H has been investigated.

In the lower concentration range, uranyl nitrate solutions, containing $20\text{-}160 \times 10^{-6}\text{M}$ UVI, were added successively to calcium silicate hydrate (C-S-H) preparations, and the filtered supernatants analysed for uranium after shaking for periods ranging from 21-75 days. Aqueous uranium was determined directly in solution by fluorimetry [17], by a spectrophotometric method [18] and by ICP-MS. Solid phases were characterised by analytical electron microscopy and powder X-ray diffraction.

Fig. 6 shows the trends in aqueous uranium solubility relative to total uranium added for different ages. It reveals a general overall decrease in aqueous uranium concentrations with time for all four target C/S ratios. A temporary increase in [U] after 156 days did occur for three samples, but this could have been due to insufficient time for the preparations to equilibrate. Ageing will be continued, with periodic redispersion of the gels in deionised water and determination of [U], after a minimum of 40 days shaking. The decrease in [U] with successive dispersions would suggest that the uranyl ion is adsorbed on to the C-S-H. Equilibration of the preparations will be deemed to have been achieved when soluble [U] remains constant with time. In the higher range of uranium loadings, C-S-H with a range of target C/S ratios have been shaken in decarbonated water, during which the supernatants were repeatedly filtered, analysed and the gels redispersed. Preparations with the highest loadings (corresponding to target U/C ratios of 0.75 to 2) prevent the formation of C-S-H gel or exceed its immobilisation capacity. Preparations with more realistic target U/C ratios (<0.5) have an aqueous uranium solubility of approximately $0.5\text{-}7.0 \times 10^{-7}\text{M dm}^{-3}$ after 60-260 days ageing. Two phases have been identified in these

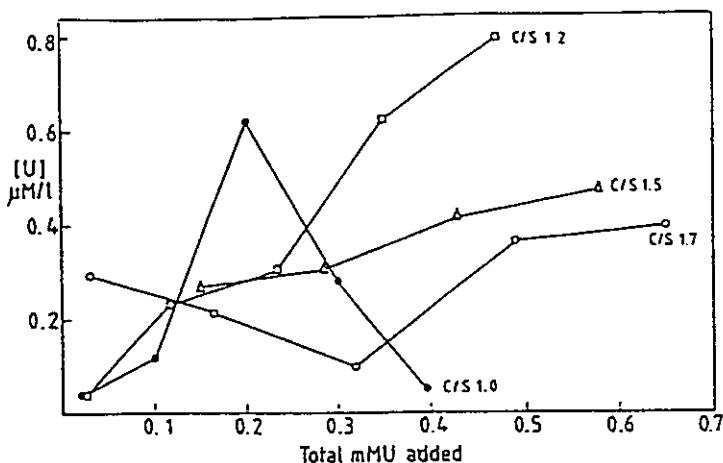


Fig. 6. Trends in aqueous solubility of uranium in C-S-H slurries after successive additions of uranium

preparations which could be solubility limiting for uranium; uranophane, $(\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and a hydrated calcium uranyl oxide (to which the formula $\text{Ca}_2\text{UO}_5 \cdot (1.2-1.7)\text{H}_2\text{O}$ has been tentatively assigned [19]). At high free $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contents, becquerelite ($\text{CaO} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) was also encountered. Thus, the occurrence of solubility limiting phases is now well-documented at higher uranium loadings, but for concentrations less than ca 10^{-8} M dm^{-3} , sorption is likely to be the principal mode of immobilisation.

Uranium may be reduced to its lower valency forms (U^{4+} , U^{5+}) if reducing conditions prevail in the repository e.g. due to the presence of BFS-OPC blended cement or steel reinforcement. Studies on the behaviour of reduced U in the cement system are at an early stage and have concentrated on the practicalities of characterizing and determining it.

CONCLUSIONS

Blended cements cover a wide range of chemical compositions which, on hydrating, develop metastable phase assemblages. Therefore it is not practicable to apply formulae derived from short term data alone, to predict the long term properties and performance of such systems. However, it is possible to develop a model, based on the concept of a steady-state, or quasi equilibrium between solid and aqueous phases. A model (a preliminary one) is described, which also predicts aqueous phase compositions. The model can also be used to determine deficiencies in the thermodynamic data which, when obtained and coupled with compatibility experiments, will lead to refinement of the model.

Interaction of cement with repository environment is modelled for the case of dissolved CO_2 . The enhancement of solubility can be analyzed using 'aggressivity maps'.

The behaviour of U^{6+} is elucidated: it is found that solubility-limiting phases develop by reaction between U^{6+} and cement hydrates with phases such as uranophane produced for $[\text{U}^{6+}]$ concentrations above ca. 10^{-7}M .

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been commissioned by the Commission of the European Communities and the UK Department of the Environment as part of its radioactive waste management programme. The results may be used in the formulation of Government policy but at this stage do not necessarily represent government policy.

REFERENCES

1. R. Dron, 6th Int Congr. Chem. Cem., Theme II-3,4,5 (1974).
2. F.P. Glasser, D.E. Macphee and E.E. Lachowski, in 'Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI', MRS Proc., vol. 112, p.3-12, (1988).
3. D.E. Macphee, M. Atkins and F.P. Glasser, in "Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII", MRS Proc., vol. 127, p.475-480 (1989).
4. P.W. Brown, 8th Int. Conf. Chem. Cem., vol. 3, Theme 2, p.231-238, (1986).
5. F. Zhang, Z. Zhou and Z. Lou, Proc. Int. Congr. Chem. Cem., vol. II, Theme II, p.88-93, (1980).
6. F.P. Glasser et al, CEC Report to be published (1989).
7. F.P. Glasser pers comm.
8. D.E. Macphee, K. Luke, F.P. Glasser and E.E. Lachowski, J. Am. Ceram. Soc. 72, p.646-54, (1989).
9. G.L. Kalousek, NBS Research Paper RP1590, p.285-301, (1944).
10. A. Atkinson, J.A. Hearne and C.F. Knights, Report AERE R 12548, Harwell, 26 pp., (1987).
11. U.R. Berner, in "Scientific Basis for Nuclear Waste Management X", MRS Proc., vol. 84, p.319-330. (1987).
12. J. D'Ans and H. Eick, Zem. Kalk. Gips, 6, p.197, (1953).
13. D.E. Rogers, "Determination and effect of carbon dioxide in groundwaters". N.Z. Dep. Sci., Ind. Res., Chem. Div., Rep. No. CD 2146, 47pp. (1972).
14. H. Pisters, "Reaction of corrosive water with concrete". Vom Wasser, 30, p. 208-221, (1963).
15. M.A. Simmonds, "Carbon dioxide in domestic water supplies", in Proceedings of the Society for Water Treatment and Examination, 13, p. 59-88, (1964).
16. N.H. Traves, "Construction of Cairns Sewerage System." PhD Thesis, Brisbane University c. 1962.
17. A. Danielson, B. Ronnholm, L. Kjellstrom and F. Ingham, Talanta 20, p. 185-192, (1973).
18. Z. Marczenko, "Separation and Spectrophotometric Determination of Elements", Ellis Horwood Ltd., p. 611-612, (1986).
19. F.P. Glasser, D. Macphee, M. Atkins and C. Pointer, "Medium Active Waste Form Characterisation: The Performance of Cement-based Systems", CEC Contract No. FI 1W 0025UK(H), p. 58-65, (1988).

MECHANISTIC MODEL FOR THE DURABILITY OF CONCRETE BARRIERS EXPOSED TO SULPHATE-BEARING GROUNDWATERS

ALAN ATKINSON AND JOHN A. HEARNE

Materials Development Division, Building 429, Harwell Laboratory, Oxon. OX11 0RA, UK.

ABSTRACT

The durability of concretes in radioactive waste repositories is likely to be limited by their reaction with sulphate-bearing groundwaters. In such a situation the concrete slowly degrades by sulphate penetrating into the concrete where it reacts with the cement to cause stress and eventual disruption. Experiments have been carried out to quantify these reactions and the resulting expansions. The data have been incorporated into an overall mechanistic model for sulphate degradation in which the criterion for disruption is the accumulation of a critical amount of stored elastic energy in the reaction zone. The results of this model are in good agreement with those of an earlier empirical model and enable extrapolations to be made to different concretes and groundwaters.

INTRODUCTION

Concretes are favoured materials for the construction of radioactive waste repositories in many countries. They are likely to be used in considerable quantities in the UK in repositories for the disposal of low and intermediate level wastes. The concretes will probably be used to encapsulate the wastes, to provide the repository structure and to backfill around waste packages. (Here we use the word "concrete" as a generic term to encompass all materials based on Portland cement.) The concretes provide both physical and chemical barriers to the migration of radionuclides from the repository, and therefore it is necessary to be able to predict how the physical and chemical properties of the concretes are likely to change with time. The timescale over which these changes are of interest is much longer than that normally considered in conventional civil engineering applications of concrete and so mechanistic models are required in order to extrapolate data from short term experiments, or observations made in conditions different from those of the actual repository.

In an initial appraisal of the likely alteration of structural concrete in a repository situated below the water table in the UK[1] it was concluded that, in many potential repository locations, reaction with sulphate in the local groundwater was the process which would most probably lead to eventual loss of the concrete's mechanical integrity; albeit very slowly. From a survey of results from accelerated tests and long term field experiments the following empirical expression was proposed describing the degradation rate from which the mechanical durability of concrete in sulphate-bearing groundwaters might be estimated;

$$R(\text{mm } \text{y}^{-1}) = 5.5 C_A(\%) c_0(\text{M}). \quad (1)$$

where R is the degradation rate, C_A the tricalcium aluminate content of the cement and c_0 the sum of concentrations of sulphate and magnesium ions in the groundwater. This expression was also shown to account for the observed penetration into old concrete exposed in clay for about 40 years[2]. However, this approach is unsatisfactory for extrapolation to longer times, different materials and different environments since it is not based on a sound mechanistic appreciation of sulphate attack. For example, equation (1) cannot account for concretes with high cement content being more durable than those with low cement content.

The destructive effect of sulphate on Portland cement, mortar and concrete has been recognised for almost a century. It is generally accepted that there are three steps involved in the overall deterioration process [3]:

- (i) sulphate ions from the environment penetrate into the concrete, usually by diffusion,
- (ii) sulphate ions react expansively with certain phases containing aluminium in the concrete, and

(iii) the resulting internal expansion causes stress, cracking and exfoliation of the reacted material from the concrete surface.

It is necessary to incorporate all these steps into a single model of the overall process of degradation otherwise it is not possible to explain the following observations. First, the process is diffusion controlled and yet the overall degradation is linear with time. Second, sulphate resisting Portland cement (SRPC) is more durable than ordinary Portland cement (OPC) even though sulphate should penetrate further into SRPC because there is less reactive aluminium to bind it. In this paper we describe new experiments to quantify the chemical reactions and resulting expansions involved in sulphate attack and then combine this knowledge with existing diffusion data in an overall degradation model having predictive capability.

SULPHATE REACTIONS IN CEMENT

Reaction kinetics

Sulphate is present in hydrated cement mainly as a mixed iron aluminium monosulphate, $C_3(A,F).CS^*H_{12}$, known as AFm. (In this paper we use the shorthand notation for oxides: C=CaO; S=SiO₂; A=Al₂O₃; F=Fe₂O₃; H=H₂O and S^{*}=SO₃.) Some sulphate may also be incorporated into a ferri-hydrate gel. When the cement reacts with further sulphate after curing, the aluminate phases (C_4AH_{13} , etc.) and the aluminium in AFm are converted to the trisulphate ($C_3A.3CS^*$), known as ettringite. However, the iron component of AFm and other iron-containing phases are unreactive towards sulphate. When the external concentration of sulphate is sufficiently high (above about 10 millimolar) gypsum, CS^{*}H₂, is precipitated.

Experiments were carried out to measure the kinetics and end point of reaction between hydrated cements and aqueous sulphate. (The experiments referred to in this paper are described in detail in ref.[4]). A calcium sulphate solution saturated with respect to lime and gypsum was chosen for the aqueous sulphate since this is an intermediate in all forms of sulphate attack. The cements used were one sample of OPC and one of SRPC of known elemental composition (Table 1). The cement powders were hydrated in conditions free of carbon dioxide to give soft cement pastes and cured for 72 hours at 56°C.

To determine the reaction kinetics at 25°C samples of the hydrated cement (typically 1-2 g) were reacted by stirring with an excess (based on the expected total uptake) of sulphate as a saturated lime-gypsum solution having a measured concentration of 12.2 millimolar sulphate. The kinetics were followed by periodically sampling the aqueous phase through a 0.2 micron filter and analysing for sulphate. The results are summarised in Figure 1 and indicate that the uptake is proportional to the logarithm of time. The end points of the reactions were measured in additional experiments in which the reaction mixture was periodically ball-milled using steel balls to break down any protective reaction products. In these conditions the end points of reaction were quickly reached. They are given in Table 4 and are in reasonable agreement with the end points calculated from the cement composition and the reactions to form ettringite. These experiments demonstrate that the main difference between OPC and SRPC is not, as is often stated, that SRPC has a lower reaction capacity (although it is slightly lower in this case), but rather that the reaction with SRPC is much the slower. If the logarithmic kinetics are maintained to completion then the data in Figure 1 extrapolate to times for complete reaction to be 400 days for OPC, but 10⁵ days for SRPC. This difference is speculated to be due to the more protective nature of reaction product layers rich in iron.

Expansion resulting from chemical reaction

The reactions that bind sulphate give solid reaction products and an overall increase in solid volume. The volumetric increases, per mole of sulphate bound from the aqueous phase, for different chemical reactions are given in Table 2 [4]. However, not all this solid volume increase will appear as a bulk volume expansion in a concrete since some, or all, of the extra volume could be accommodated in the pore volume of the concrete. In order to produce an integral model for sulphate degradation it is therefore necessary to determine the relationship between increase in solid volume and bulk expansion. This was the aim of the following experiments in which the bulk linear expansion of thin mortar beams (to avoid reaction gradients) was measured on reaction with sulphate-containing solutions.

Table 1

Analytical data for cements (% by weight)

	<u>SRPC</u>	<u>OPC</u>
SiO ₂	20.4	19.7
Al ₂ O ₃	3.6	5.1
Fe ₂ O ₃	5.0	3.1
CaO	65.2	65.2
MgO	0.9	1.1
SO ₃	2.1	2.7
Na ₂ O	0.17	0.2
K ₂ O	0.4	0.4

Table 2

Volume increases in reactions between cement and sulphate

<u>Initial compound</u>	<u>Final compound</u>	<u>Volume increase (cm³ mole⁻¹ sulphate)</u>
CH	CS*H ₂	41
CH	Mg(OH) ₂ +CS*H ₂	65.5
C ₄ AH ₁₉	AFt	93
C ₃ AH ₆	AFt	155
AFm	AFt	165

Mortar beams were prepared using either OPC or SRPC and a fine (particle size below 425 microns) high purity limestone powder as aggregate. The mortars were mixed in a high shear mixer and cast into 5x5x120 mm perspex moulds with stainless steel end-locating pins for dimensional measurements. The bars were cured for 2 days at 20 C followed by 5 days at 56 C. The bars were exposed to sulphate solutions at 30 C and their dimensions monitored continuously for times up to

Table 3

Details of expansion experiments

<u>Bar #</u>	<u>Cement</u>	<u>C:A(1)</u>	<u>Solution</u>	<u>Sulphate /M</u>
1	OPC	1:3	Ca	0.002
2	OPC	1:3	Na	0.06
3	OPC	1:3	Na	0.025
4	OPC	1:3	Na	0.01
5	OPC	1:3	Mg	0.025
6	OPC	1:3	Mg+Na	0.015+0.01
7	SRPC	1:3	Ca	0.002
8	SRPC	1:3	Na	0.06
9	SRPC	1:3	Na	0.025
10	SRPC	1:3	Na	0.01
11	SRPC	1:3	Mg	0.025
12	SRPC	1:2	SGW(2)	0.0256
13	Slag	1:2	SGW(2)	0.0256
14	SRPC	1:2	SGW(2)	0.0256
15	SRPC	1:2	Ca	0.002
16	SRPC	1:2	SGW(2)	0.0256

(1) Cement to aggregate ratio

(2) Synthetic clay groundwater with composition (mM): Na=17.4, Ca=14.9, Mg=5.8, K=1.8, S=25.6, Cl=3.4, C=5.8, Si=0.08.

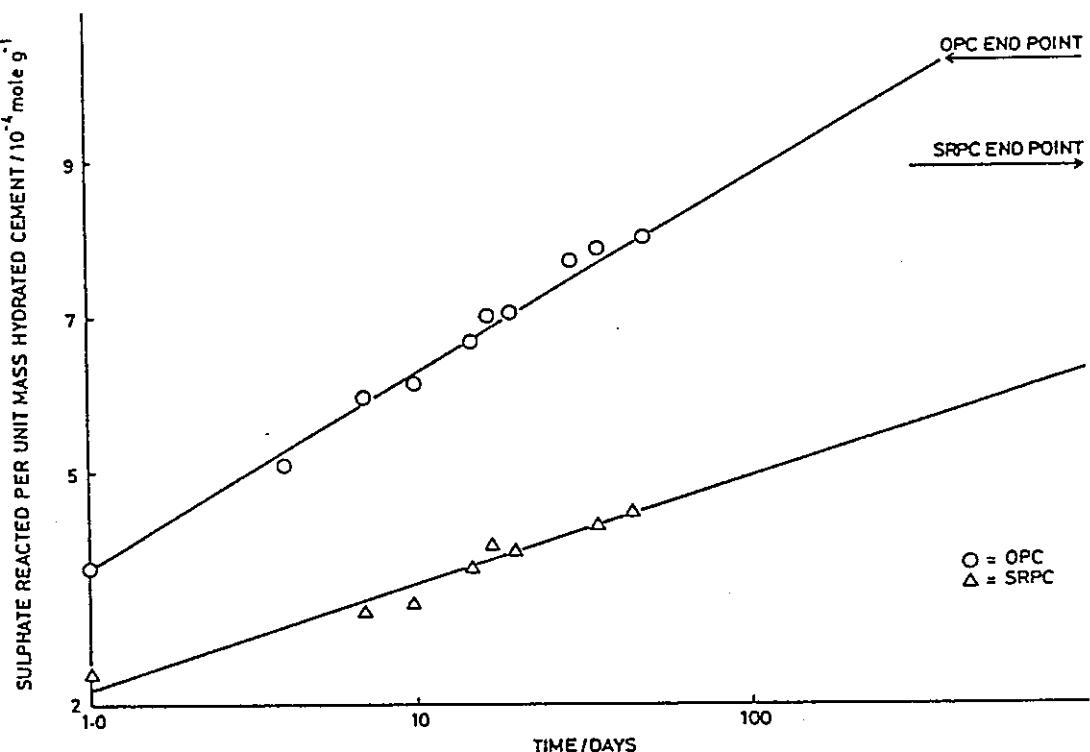


Figure 1. The reaction kinetics of hydrated suspensions of OPC and SRPC with sulphate from a saturated solution of gypsum in limewater (sulphate concentration 12.2 mM). Time is plotted on a logarithmic scale.

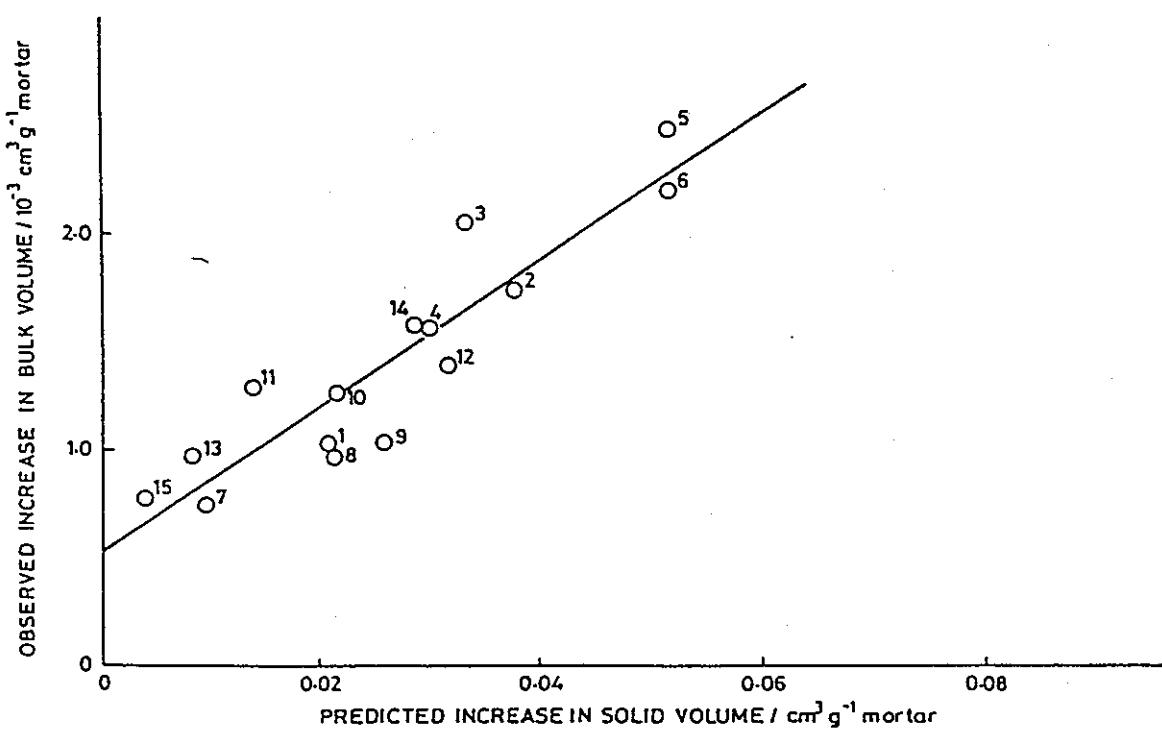


Figure 2. Relationship between the observed bulk expansion of mortar bars and the predicted increase in volume of solids from reactions to form ettringite and brucite. The numbers on data points refer to the individual experiments in Table 3.

200 days. Details of the samples and sulphate solutions are given in Table 3. Typical expansion curves show a rapid expansion up to about 20 days followed by a gradual slowing down of the rate.

After exposure the bars were analysed to determine the reacted sulphate as ettringite and as gypsum and the reacted magnesium as brucite ($Mg(OH)_2$). Using the data for individual reactions in Table 2, the increase in solid volume associated with each reaction product in each mortar bar was calculated. It was found that bulk expansion did not correlate well either with total reacted sulphate, or with total increase in solid volume, but did correlate well with the increase in solid volume associated with ettringite and brucite formation as shown in Figure 2 (i.e. gypsum formation did not contribute to bulk expansion). The results show that only about one twentieth of the solid volume increase due to ettringite and brucite appears as a bulk expansion.

MODELLING THE DEGRADATION PROCESS

Diffusion and chemical reaction

The diffusion of aqueous ions in water-saturated cement is reasonably well documented. The diffusion process in the absence of chemical reactions and sorption is described by concentrations in aqueous solution, c , and the so-called "intrinsic" diffusion coefficient, D_i [5]. The combination of diffusion and chemical reaction leads to a reaction zone in which ettringite is formed. (In order to simplify the problem we will assume that magnesium ions are not present and that gypsum is not precipitated. These restrictions do not alter the overall conclusions.) If the rate of reaction is sufficiently rapid then the reaction within the reaction zone is complete and is negligible beyond it. The thickness of the reaction zone is given by [6]

$$X^2/t = 2 D_i c_0 / C_E \quad (2)$$

In reality the reaction is not necessarily sufficiently rapid for this to be the case, especially for SRPC. The logarithmic kinetics of Figure 1 are represented by the equation

$$m = m_0 \log_{10} \{ (t c) / (t_r c_k) \} \quad \text{for } m < m_c \quad (3)$$

Here we have assumed that the reaction rate is proportional to the aqueous sulphate concentration since the experimental data exist for one concentration only.

The expansion experiments provide a relationship between the amount of ettringite formation, C_E , and the expansive strain, ϵ ,

$$\epsilon = \beta C_E \quad (4)$$

where β is a constant.

Spalling and rate of degradation

From the previous section we are able to estimate the thickness of the reaction zone and the expansive strain in that zone were it unconstrained. This is a stress-free strain if it occurs uniformly in an unconstrained system in the same way that uniform thermal expansion does not generate a stress. However, when a sulphate reaction zone penetrates into a large concrete component the massive unreacted concrete constrains the expansion to be negligible overall. To achieve this and maintain cohesion between the reacted and unreacted zones, the reacted zone must be compressed elastically by an induced compressive stress within it in the plane of the surface which will generate a compressive strain equal in magnitude to the reaction strain. The compressive stress in the reaction zone is given by [7]

$$\sigma = E \epsilon / (1 - \nu) \quad (5)$$

It is this stress which eventually leads to mechanical rupture and loss of the reaction zone by spallation at some critical condition. After spallation a new reaction zone builds up and the cycle

Table 4

List of parameters used in model

<u>Parameter</u>	<u>Description</u>	<u>Value</u>	<u>Units</u>
c	concentration in liquid		mole m ⁻³
c_k	concentration in kinetic experiments	12.2	
c_0	external sulphate concentration		
C_E	concentration of reacted sulphate as ettringite		
D_i	intrinsic diffusion coefficient	10 ⁻¹²	m ² s ⁻¹
E	Young's modulus	20 [9]	GPa
m	quantity of sulphate reacted with cement		mole kg ⁻¹
m_c	value of m for complete reaction	1.24(OPC) 1.07(SRPC)	anhydrous cement
m_0	kinetic constant for m	0.32(OPC) 0.16(SRPC)	
R	degradation rate		m s ⁻¹
t	time		s
t_r	characteristic time for reaction	3577(OPC) 1555(SRPC)	s
X	thickness of reaction zone		m
α	roughness factor for fracture path	1	none
β	linear strain caused by one mole of sulphate reacted in 1m ³	1.8x10 ⁻⁶	m ³ mole ⁻¹
ϵ	strain		none
γ	fracture surface energy of concrete	10 [9]	J m ⁻²
v	Poisson's ratio	0.3	none
σ	stress		Pa

repeats itself leading to gradual erosion on scales of time and distance that are large compared with those for the spalling of a single layer. The spalling event will be a brittle failure initiating at some critically stressed flaw and propagating as a crack parallel to the surface. Since we know nothing about the nature and distribution of such flaws we assume that they exist in sufficient size and number that fracture initiation is not a problem. The condition for crack propagation is much simpler and requires only that the stored elastic energy released by fracture is sufficient to provide the energy of the new surfaces so created. This approach has been used successfully to explain the spallation of corrosion layers during thermal cycling [8]. Thus the condition for spalling becomes

$$W > 2 \alpha \gamma \quad (6)$$

where α is a geometrical factor to account for the roughness of the fracture path. The stored elastic energy per unit external surface area of the concrete is given by

$$W = \sigma \epsilon X. \quad (7)$$

By combining equations (2) and (4) to (7) we deduce that the reaction zone spalls when it reaches a critical thickness

$$X_{\text{spall}} = 2 \alpha \gamma (1-v) / \{ E (\beta C_E)^2 \} \quad (8)$$

at a time

$$t_{\text{spall}} = X_{\text{spall}}^2 C_E / (2 D_i c_0). \quad (9)$$

Finally we obtain the degradation rate, $R = X_{\text{spall}} / t_{\text{spall}}$, as

$$R = E \beta^2 c_0 C_E D_i / \{ \alpha \gamma (1-v) \}. \quad (10)$$

Inspection of this equation shows that it reproduces the correct qualitative features of sulphate attack in that the degradation rate increases with increase in diffusivity, external concentration,

concentration of reactive material and expansion due to reaction. The mechanical properties of the concrete enter through the ratio E/γ . Since these both increase with concrete quality the degradation rate is likely to be insensitive explicitly to mechanical properties; the main influence of concrete quality being through the diffusivity.

Estimation of degradation rate

The rate of degradation can be estimated from equation (10) by substituting the values of relevant parameters. These are listed in Table 4 for both OPC and SRPC concretes. The values for D_i , E , γ , v and β have been assumed to be independent of cement type. The parameter β was calculated by taking an average value for solid volume increase to be $160 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ for the ettringite-forming reactions. From the results in Figure 2 only 3.4% of this ($5.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$) appears as bulk expansion and the linear strain is equal to one third of this ($1.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$).

Because the reaction to form ettringite is slow it is necessary to use an iterative method to determine C_E and the degradation rate. The starting approximation for C_E was calculated assuming complete reaction (fast kinetics) in the reacted zone and a cement content of 300 kg m^{-3} (Table 5). The zero order iteration values of R , X_{spall} and t_{spall} were calculated on this basis. In the case of OPC no further iteration was necessary since t_{spall} was long enough for the reaction to go to completion. However, for SRPC this was not the case and t_{spall} and C_E (using equation 3) were iterated to self consistency (Table 5).

Table 5 Estimation of degradation rate for a concrete containing 300 kg cement per cubic metre in 0.01 M sulphate

Parameter	Units	OPC	SRPC
Initial C_E	mole m^{-3}	369	322
Final C_E	mole m^{-3}	369	236
s	MPa	19	12
t_{spall}	year	1.5	5.6
X_{spall}	mm	1.6	3.9
R	mm y^{-1}	1.06	0.70
Degradation rate from empirical equation	mm y^{-1}	0.44	0.07

DISCUSSION

The degradation rates estimated using this model are given in Table 5. They show, as is required, a slower degradation rate for SRPC concrete than for OPC concrete. Calculations for different concentrations of sulphate gave a degradation rate directly proportional to concentration, in agreement with the empirical equation (1). The thickness of reaction zone at spalling is, however, independent of sulphate concentration and is of the order of a few mm; in agreement with the size of debris observed in sulphate attack. The predicted stress is independent of both sulphate concentration and time. For the example in Table 5 it is also perhaps lower than expected to cause mechanical damage (the compressive strength for a concrete of this cement content would be about 50 MPa). However, the failure mode in spalling is by buckling of the reaction layer and is therefore not the same as in a compression test.

Also shown in Table 5 are degradation rates estimated from the empirical equation (1) using C_3A contents of 8.3% for OPC and 1.2% for SRPC [2]. For OPC the rates from equations (1) and (10) are in good agreement considering the limitations in both approaches. For SRPC the agreement is not so good. This is almost certainly due to the assumption in equation (1), that only C_3A contributes to the expansive reaction, being incorrect; as demonstrated in the experiments reported here. The mechanistic model is therefore likely to give a more accurate comparison between these two materials.

The mechanistic model should also be more reliable than those which incorporate diffusion and reaction, but omit the mechanical effects. The diffusion-reaction approach [10] leads to a $t^{0.5}$ dependence for the reaction zone and this must ultimately lead to an underestimation of the depth of

attack. The mechanistic model itself has certain deficiencies which will bias its predictions towards overestimating the degradation rate; such as neglecting the relief of stress by creep and reaction products reducing the diffusivity in the reaction zone. Nevertheless, it provides a sound approach to predicting long term durability from relatively short term laboratory measurement of the key parameters.

ACKNOWLEDGEMENT

We are grateful to UK Nirex Limited for supporting this work as part of their research programme on disposal of radioactive waste.

REFERENCES

1. A. Atkinson and J.A. Hearne, Harwell Laboratory Report AERE-R11465, 1984.
2. A. Atkinson, D.J. Goult and J.A. Hearne, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 50, 239 (1985).
3. W.H. Gutt and W.H. Harrison, Concrete 11, 35 (1977).
4. A. Atkinson, A. Haxby and J.A. Hearne, UK Nirex Report NSS/R127, 1988.
5. A. Atkinson and A.K. Nickerson, J. Mater. Sci. 19, 3068 (1984).
6. A. Atkinson, K. Nelson and T.M. Valentine, Nuclear and Chemical Waste Management 6, 241 (1986).
7. H.L. Bernstein, Metall. Trans. A 18A, 975 (1987).
8. H.E. Evans and R.C. Lobb, Corros. Sci. 24, 209 (1984).
9. N. B. Eden and J.E. Bailey, J. Mater. Sci. 19, 150 (1984).
10. A. Rasmuson, I. Neretnieks and M. Zhu, in Proceedings of an NEA Workshop on Near-field Assessment of Repositories for Low and Medium Level Radioactive Waste Baden (1987) pp 159-171.

MODELLING OF THE EVOLUTION OF POREWATER CHEMISTRY IN A CEMENTITIOUS REPOSITORY.

A. Haworth, S.M. Sharland and C.J. Tweed, Theoretical Physics Division, Harwell Laboratory, Oxfordshire, U.K.

ABSTRACT

The current concept for disposal of low- or intermediate-level nuclear waste in the UK includes a largely cementitious backfill. An important factor in determining nuclide release rates from the repository is the pH in the near-field. In this paper, we describe development of a coupled chemistry/transport model of cement degradation and its application in determining the evolution of the chemistry within the repository. In particular, the effect of the cement formulation and interaction with groundwater species on the evolution of the pH is examined. The model is sufficiently flexible to consider a number of different repository scenarios.

1. INTRODUCTION.

The current concept for disposal of low- or intermediate level waste in the U.K. comprises an underground repository with a largely cementitious backfill. An assessment of safety of such a facility is based on the calculations of transport of nuclides from the repository to the biosphere. Research models are used to test the assumptions made in the safety assessment using information from experiments. An important factor in determining nuclide release rates from the repository is the pH of the near-field. The aqueous phase of the cement is expected to provide a high pH environment in which the solubilities of many nuclides are reduced and the rate of general corrosion is low. In previous modelling, it has been assumed that a high pH will exist for a period of about 10^6 years[1]. This assumption, however, does not take into full account the chemical interactions between the cement and the groundwater. There may, for example, be local variations within the backfill which produce areas of lower pH through reactions with groundwater species. The evolution of pH in the backfill also depends on the formulation of the cement used.

In a previous paper[2], we described the preliminary development of a research model of the degradation of cement in a repository. A thermodynamic description of cement developed by Berner[3] was used in a coupled chemistry/transport model of cement leaching. We now describe further development of the model to investigate both the effect of different cement types and of interactions with groundwater on the evolution of pH in repository. Results from the coupled model are compared with experimental observations on the evolution of pH for different cement types. The experiments formed a separate part of the Nirex Safety Studies program and use a technique called accelerated leaching to simulate the long term effects on the pH of contact with both de-mineralised water and a groundwater[1,4]. Such a comparison increases confidence in the model predictions. The spatial variation in pH and effects such as pore blocking by minerals can then be examined in more detail with the model.

The modelling is carried out using the coupled chemistry/transport program CHEQMATE[5]. This combines ionic transport of species by diffusion and advection (in systems where there is flowing groundwater) with chemical equilibration provided by the computer program PHREEQE[6]. The thermodynamic model of cement will be described briefly in the next section. We then go on to discuss the experimental approach and describe the coupled model.

2. THERMODYNAMIC MODEL OF CEMENT.

The thermodynamic model of cement is based on that of Berner[3]. The model assumes that the more soluble hydroxides such as NaOH have already been leached from the cement and the pH is controlled by the hydrated calcium silicates. It has been shown experimentally that the calcium silicates dissolve incongruently, dependent on the calcium-silicon ratio (C/S) of the solid[7]. The main assumptions of the model are that the range of C/S values can be divided into three regions, and within each region the incongruent dissolution can be simulated by a mixture of congruently soluble components. Each of these components may have a solubility product which varies with the C/S ratio. The components and associated solubility products are given in reference 2.

The implementation of the model in CHEQ-MATE necessitates several changes to the minerals handling in the program. These are detailed in reference 2. The three solid components of cement used in the model are set up as separate minerals in the thermodynamic data for this problem. In the transport part of the code, the total concentrations of calcium and silicon in the solid are stored. These values are used to calculate the calcium to silicon ratio in the solid and are updated as the minerals dissolve or precipitate. The values are then used to calculate the new calcium to silicon ratio in the cement solid.

3. EXPERIMENTAL STUDIES

The 'accelerated leaching' experiments involve contacting a mass (typically 10g) of a cement with a known volume of water. After one week of contact time, the water is removed for analysis and replaced with another known volume of water. The leachate is analysed for pH and for concentrations of cations such as calcium. Experiments were performed on Sulphate Resisting Portland Cement (SRPC) paste, Blast Furnace Slag/Ordinary Portland Cement (BFS/OPC) and Pulverised Fuel Ash/Ordinary Portland Cement (PFA/OPC) with both de-mineralised and groundwater[1,4]. The results from the experiments can be related to repository timescales by recognizing the controlling parameter for the rate of leaching is the volume of water contacted with the cement. The relationship between the repository timescale (t_{rep}) and the leaching experiment is given by the expression

$$t_{rep} = C L/q (V/M_o)_{expt} \quad (1)$$

where C is the mass of anhydrous cement per unit volume, L the length of the repository in the direction of flow, q the Darcy velocity and (V/M_o) the volume of water per unit mass of cement in the leaching experiment. The corresponding repository timescale is calculated from (1), assuming values for the typical groundwater flows through the repository of $10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ and a dimension of the repository of 10m. The experiments are reported in more detail in references 1 and 4.

4. COUPLED MODEL OF LEACHING OF CEMENT.

4.1 INTRODUCTION.

To investigate assumptions used in the assessment models, the model described aims to represent the evolution of cement in a repository rather than to simulate the experiments directly. However, the predicted trends compared with experiment.

CHEQ-MATE solves for ionic transport through a one-dimensional section of the material of interest. For this application, a grid of 11m divided into 6 cells is used. The first cell contains either de-mineralised or groundwater and the other cells contain cement. The different cement types have different initial calcium-silicon ratios in the hydrated calcium silicate solid (Table 1). The solution in the first cell is kept constant, and it is assumed that there is no diffusive flux at the last cell boundary. (This assumption implies that all the species are swept away at this boundary). Water flows through the section with a Darcy velocity of 10^{-10} ms^{-1} . As a first stage, the diffusion coefficients and porosities are assumed to be the same for the different types of cement. Sensitivity to the diffusion coefficient will be investigated at a later stage. The diffusion coefficient used is $4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ and the porosity is 0.2[8].

Table 1. Calcium-silicon ratios in the hydrated calcium silicates for different cements.

Cement Type	C/S Ratio
SRPC	2.8
9 BFS/1 OPC	1.4
9 PFA/1 OPC	0.2

4.2 SRPC

The leaching of SRPC cement by de-mineralised water is simulated using the grid described previously. Pure water is present in cell 1 with cement at a calcium-silicon ratio of 2.8 in the other cells in the grid. The total amount of calcium and silicon in the calcium-silicates per kg of cement has been estimated for the experimental work[4]. This value is used in this simulation, assuming a cement content of 200 kg m^{-3} . The pH of the cement in the repository as it evolves in time is shown in Figure 1 compared with the experimental results. The agreement between the model and the experimental results is reasonable over most of the timescale of the simulation. However, after approximately 2×10^5 years the model predicts a faster fall in pH than was observed in the experiment.

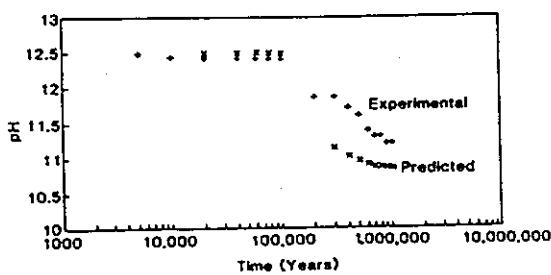


Fig.1. Evolution of pH in SRPC in contact with de-mineralised water, predicted by CHEQ-MATE model and projected from experimental data (4)

For the next stage, the pure water is replaced by a groundwater of the composition given in Table 2. This composition is the same as the average composition in the experiment.

Table 2. Groundwater composition

Element	Concentration mol dm ⁻³
Ca	1.15x10 ⁻²
Si	7.6x10 ⁻⁵
Mg	6.1x10 ⁻³
Na	1.6x10 ⁻²
K	1.85x10 ⁻³
S	2.46x10 ⁻²
C	5.75x10 ⁻³

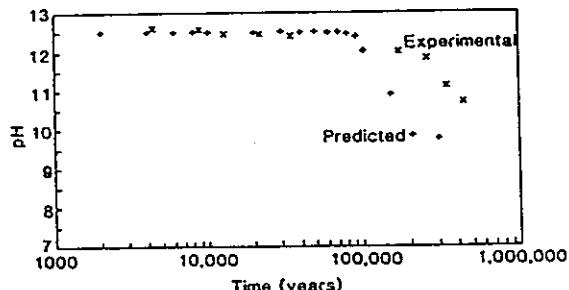


Fig.2. pH evolution in SRPC in contact with typical clay groundwater predicted and experimental.

Figure 2 shows the comparison of predicted and experimental results for SRPC and groundwater. Up to 10^5 years, the agreement is again good, but the model then predicts a lower pH than was actually observed. The pH profiles across the cement at 3×10^5 years for SRPC leaching in demineralised water and interaction with groundwater are shown in Figure 3. The pH is clearly lowest at the edge of the cement. The pH drop is quicker for the case where groundwater interactions are included. For example, the model predicts that the pH in the centre of the cement will fall below 10 by 3×10^5 years for groundwater, but in the leaching case, it is at 11 at this stage. The pH at the surface of the cement is predicted to be below 10 by 9×10^4 years for a groundwater. The model predicts precipitation of calcite and magnesium hydroxide when groundwater is present, although the magnesium hydroxide redissolves as the pH drops.

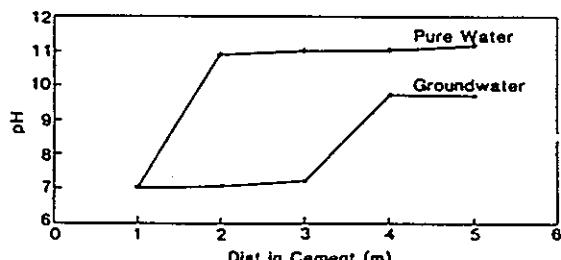


Fig.3. Predicted pH profile in cement section (SRPC) at 300,000 years for de-mineralised water and groundwater.

4.3 BFS/OPC

To simulate the leaching of BFS/OPC by groundwater, the SRPC cement was replaced by cement with a starting C/S ratio of 1.4. The resulting pH evolution is shown in Figure 4. The model predicts that the pH of the BFS/OPC porewater will begin to drop

before that of SRPC but the fall will be more gradual so both remain above 10 for approximately the same time. The pH in the experiment is slightly lower than that predicted over some of the timescale. The larger discrepancy at around 5×10^5 years is being further investigated. Calcite and $Mg(OH)_2$ were again predicted to precipitate.

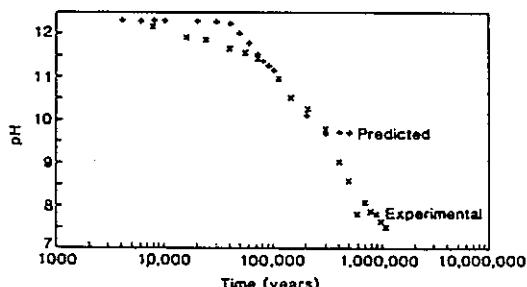


Fig.4. Evolution of pH in BFS/OPC in contact with clay groundwater, predicted and projected from experimental data.

4.4 PFA/OPC

PFA/OPC initially has calcium silicate phase with a C/S ratio of 0.2. The predicted pH evolution is shown in Figure 5 compared with the experimental values. The agreement in this case is not good. Both the experimental and theoretical curves start at a pH of approximately 10, but the experimental values decrease more rapidly. A small amount of calcite precipitation was observed, but the amounts were less than for the other cements.

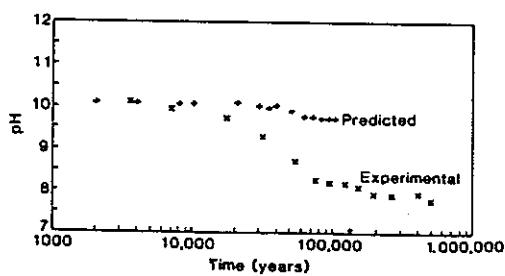


Fig.5. Evolution of pH in PFA/OPC in contact with clay groundwater, predicted and projected from experimental data.

5.DISCussion

5.1 EFFECT OF GROUNDWATER INTERACTIONS.

In this paper, a direct comparison of leaching of cement with de-mineralised water and with groundwater is presented for SRPC. Interactions with groundwater species produce a more rapid fall in pH than by leaching in demineralised water. The predicted pH for SRPC at 10^5 years is below 10 when groundwater interactions are taken into account compared with 11 in de-mineralised water. However, the model predicts a much lower pH of 7 in the first 1m of cement at this time.

The model predicts precipitation of minerals such as calcite. This could have important implications for the transport properties such as diffusion coefficient and porosity of cement. Experimental studies to investigate this are currently under way at Harwell. The model described in this paper could be used to aid interpretation of these experimental results.

5.2 EFFECT OF CEMENT COMPOSITION.

The model predicts similar trends in pH behaviour related to cement composition to those observed in the experiments. SRPC starts at a higher pH than the other two types of cement considered here (about 12.5 compared with 12.3 for BFS and 10 for PFA). However, both SRPC and BFS/OPC remain at a pH above 10 for over 2×10^5 years when contacted with groundwater. PFA/OPC starts at a pH of 10 and the pH is predicted to fall to below 8 by 10^5 years.

5.3 COMPARISON WITH EXPERIMENT

The broad trends predicted by the model are supported by the experimental work. In particular, the time at which the pH drops below 10.5 for BFS/OPC and SRPC predicted by the model agrees with the experimental data. However, the model used in this study assumes that the cement is at equilibrium with the aqueous phase. In the experiments, it appeared that equilibrium was not reached except in the SRPC and BFS in the early stages[1,4]. Also the model considers only the CSH phase in the cement and other components may have a significant role in determining chemistry under certain conditions.

In the case of SRPC, the equilibrium model predicts a lower pH than is observed, so is likely to provide a 'worst case' for the chemical conditions. The BFS/OPC predicts a pH that is higher than observed for part of the calculation. The PFA/OPC predictions are not in such good agreement with the experimental results. Further tests of the model against experiment would need to be undertaken to gain confidence in the predictions.

After completion of the experiments the cement samples were analysed for mineral phases. Calcite and aragonite (another calcium carbonate) were observed, but not magnesium hydroxide. This is consistent with the coupled model prediction that $Mg(OH)_2$ would have re-dissolved at this stage.

5.4 FUTURE WORK.

In this study, we have considered reactions with only one type of groundwater representing a typical clay. Other groundwaters or sea-water could be included in the model. Experimental studies on the effect of sea-water on cement are in progress at Harwell. Preliminary studies with the coupled model suggest that sea-water will increase the rate at which the pH drops in the cement.

The model described in this paper predicts mineral precipitation when groundwater species are included, and this is supported by experimental evidence. However, there is also dissolution of cement minerals and the two processes could lead to a change in porosity. When experimental data is available, the effects of this may be simulated by changing the transport properties in one or more of the cells in the CHEQ-MATE grid.

The studies described in this paper have concentrated on the qualitative comparison with experiment. In future studies, sensitivity to the parameters will be considered in more detail. In particular, the effect of the transport parameters such as diffusion coefficients and porosity will be examined. The spatial variation of the pH in the cement and the possible importance of other cement phases will also be considered in more detail.

6. CONCLUSIONS.

In this paper, we have described the development of a model of the degradation of cement in a repository. The model has been used to investigate the effect of different cement compositions and interactions with groundwater species on the evolution of pH in cement porewater. The predicted trends from the modelling are in broad agreement with results from accelerated leaching experiments. The model predicts that interactions with groundwater species produce a faster fall in pH than leaching by demineralised water. This is supported by the results from the experiments. The cement composition affects the evolution of pH. Both the equilibrium model and the experiment suggest that PFA/OPC would be unsuitable for maintaining a high pH in the near-field of a repository. The model developed for this study is sufficiently flexible to consider a range of cement compositions and a number of different groundwaters. It can then be used to consider a number of different repository scenarios and make predictions on the long term spatial evolution of pH.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was funded by United Kingdom Nirex Ltd as part of their Safety Assessment Research Programme, and this support is gratefully acknowledged. We are grateful to R.Guppy and A.Atkinson of Material Development Division, Harwell for valuable discussions during the course of this work.

REFERENCES

1. A. Atkinson and R. Guppy, 'The evolution of pH in a radwaste repository: Leaching of modified cements and reactions with groundwater', Harwell Laboratory Report AERE-R12961 (1988).
2. A. Haworth, S.M. Sharland and C.J. Tweed, 'Modelling of the degradation of cement in a nuclear waste repository', Proc. 12th Int. Symposium for the Scientific Basis of Nuclear Waste Management, Berlin MRS Vol 127 p 447-454 (1988)
3. U. Berner, 'Modelling the Incongruent Dissolution of Hydrated Cement Minerals', Radiochimica Acta, Proc. Int. Conf. on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Munich (1987).
4. A. Atkinson, N.M. Everitt and R Guppy, 'Evolution of pH in a Radwaste Repository: Experimental Simulation of Cement Leaching', Harwell Laboratory Report AERE-R 12594 (1987).
5. A. Haworth, S.M. Sharland, P.W. Tasker and C.J. Tweed, 'A Guide to the Coupled Chemical Equilibria and Migration Code CHEQMATE', Harwell Laboratory Report NSS-R113(1988)
6. D.L Parkhurst, D.C Thorstenson and L.N. Plummer, U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations, 80-96 (1985)
7. S.A. Greenberg and T.N. Chang, J. Phys. Chem., 69, p182 (1965)
8. A. Atkinson and J.A. Hearne, 'An Assessment of the Long Term Durability of Cement in Radioactive Waste Repositories', Harwell Laboratory Report AERE-R-11465 (1987)

7. 80年材令コンクリート中のシリケート アニオンの形態

THE FORMATION OF SILICATE ANIONS IN 80 YEARS OLD CONCRETE

小野田セメント(株) 中央研究本部

岡田能彦

真田満雄

藤井 悟

Yoshihiko OKADA^{※1}

Mithuo MANADA^{※1} and Satoru FUJII^{※1}

[KEY WORDS]

LONG TIME CURING CONCRETE, SILICATE ANION FORMATION, ^{29}Si -NMR, XRD,
C-S-H, POZZOLANIC REACTION,

[ABSTRACT]

The silicate anions in concrete are composed of cement, cement hydrate and gravel, and the silicate anion transforms it's formation with curing times.

In this study, 80 years old concrete were used for analitical sample. the silicate anions were mesured by using ^{29}Si MAS-NMR(Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) and hydrated products were observed by using SEM and XRD.

As results, the silicate anions in 80 years old concrete were made up by Q₀(unhydrate β -C₂S) and Q₁, Q₂(cement hydrated compounds) and Q₁, Q₂, Q₃ (pozzolanic compounds (crystallized tobermrite)) and Q₄(sands and gravels)

Especialy, remaining Q₀(unhydrate β -C₂S) and Q₃(crystallized tobermite) were regard to long time stability for concrete.

※1 Research & Development Center ONODA CEMENT CO., LTD

1. はじめに

コンクリート中のシリケートアニオン（以下 $(SiO_4)^{4-}$ と記す）は、骨材の $(SiO_4)^{4-}$ とセメント及びセメント水和物の $(SiO_4)^{4-}$ から成っている。中でもセメント水和物は、直鎖系の $(SiO_4)^{4-}$ を形成し養生条件により鎖の長さが変化する事は知られている。⁽¹⁾ しかし長期材令における $(SiO_4)^{4-}$ の形態及び挙動は、解明されていない。

本報告は、80年材令のコンクリートを構成している $(SiO_4)^{4-}$ の形態を主に固体 ^{29}Si -NMRを用い解析を行い、その結果短期材令では検出されない分岐を持った鎖の存在を確認し、その由来を解明したものである。

2 実験

2.1 使用材料

実験に使用した試料は、大正元年(1912年)に製造、打設したと思われるコンクリート製摩擦杭からコアサンプリングした物を用いた。写真-1には、その掘削直後の状況を示した。（側面に大正元年と明記されていた。）

杭は、地下水位以下の地中に埋設されていたため良好な湿空養生が保たれていたものと推定される。また中性化試験によても良好な保存状態を示す結果を得た。表-1には、掘削直後に行なった圧縮強度試験結果と化学分析値より求めた配合の推定結果を示した。

Table 1 The results of compressive test and assumption
of mix proportion

Compressive strength (Kgf/cm ²)	Weight (Kg/m ³)			W/C (%)
	Water	Cement	Sand and Gravel	
340	290	454	1536	63.8

2.2 実験方法

(1) 試料の調整

各測定に用いた試料は、強度試験後のサンプルを真空乾燥を行い粗碎し粗骨材を除去したモルタルの部分を用いた。

(2) X線回折による鉱物の確認

調整した試料は粉末X線回折法により鉱物組成の同定を行った。



Photo. 1 view of excavated pile

(3) ^{29}Si -NMRによる $(SiO_4)^{4-}$ の検出

固体 ^{29}Si -NMRによる $(SiO_4)^{4-}$ の検出は、トリメチルシリル化法に比べ $(SiO_4)^{4-}$ を破壊せずに測定が出来、最近注目されている測定方法である。 $(SiO_4)^{4-}$ の形態は、 O_0 (SiO_4^{4-} モノマー)、 O_1 (端鎖グループ)、 O_2 (鎖央グループ)、 O_3 (鎖分岐部)、 O_4 (三次元構造)の5つに大きく分類され⁽²⁾ 最近では、更に結合している分子、原子による微構造も解明されつつある。

測定は、調整した粉末試料をそのまま使用しCP-MAS法により行った。使用した装置は、日本電子(株)製のGX-270 NMRに固体用のCP-MASを付加した装置である。

(4) 分析電子顕微鏡による組成観察

分析電子顕微鏡観察では、骨材の表面に生成したC-S-H系水和物およびセメント水和物相のCa/Si比に着目し観察を行った。使用した装置は、日本電子(株)製 SUPER PROBE 733型である。

3. 測定結果および考察

3.1 鉱物組成

X線回折により同定された鉱物は、セメントおよびセメント水和物として β -C₂S、C-S-H(トバモライト)、Ca(OH)₂、CaCO₃であり骨材として石英、長石類であった。

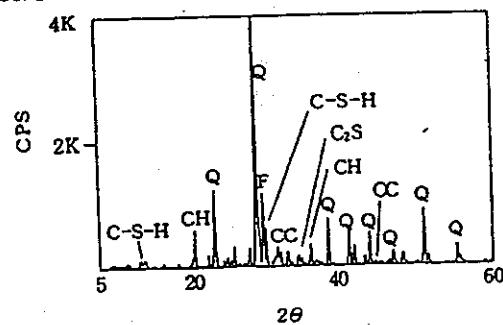


Fig. 1 XRD pattern of 80 years old concrete

3.2 シリケートアニオンの構造

²⁹Si-NMRで検出された(SiO₄)⁴⁻は、図-2に示す様にQ₀～Q₄であった。Q₀は未水和の β -C₂Sに、Q₁～Q₃はセメントの水和生成物に、Q₄は骨材(石英類)にそれぞれ帰属できる。

検出されたQ₃は、分歧構造を示す(SiO₄)⁴⁻であり初期材令のコンクリートには検出されない構造である。これまで確認されたQ₃は、ゾノトライト、トバモライトなどのオートクレーブ処理された珪酸カルシウムと天然のゾノトライト、トバモライトおよびジャイロライト等の二重鎖構造およびシート構造の珪酸カルシウムのみである。⁽³⁾

80年材令のコンクリート中から検出されたQ₃は、図-3に示した様なオートクレーブ合成したトバモライトから検出されるスペクトルと類似しており⁽⁴⁾ 80年の長い歳月の間にコンクリート硬化体中に生成したC-S-Hゲルが結晶化してトバモライトに変化した事または、骨材中のSiとCaとのポゾラン反応により結晶化したトバモライトが生成した事等が考えられる。

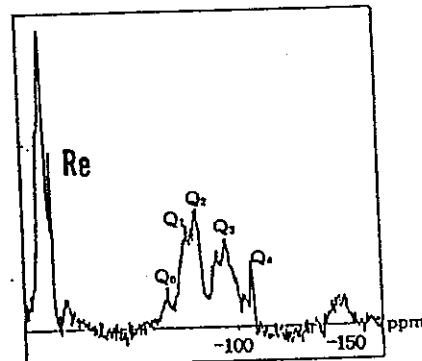


Fig. 2 NMR spectrum of 80 years old concrete

3.3 骨材の表面分析 および観察

SEMおよびEPMA分析の結果コンクリートの組織は、巨大化したCa(OH)₂、CaO/SiO₂比が1.5のセメント水和物、CaO/SiO₂比が約1.0のC-S-H系水和物、CaO/SiO₂比が約2.0の未水和C₂Sに相当する鉱物を確認した。

写真-2は、骨材表面に生成したポゾラン水和物(トバモライト様C-S-H)を、写真-3には繊維状に成長したC-S-HのSEM像を示した。

Fig. 3 NMR spectrum of synthetic tobermorite

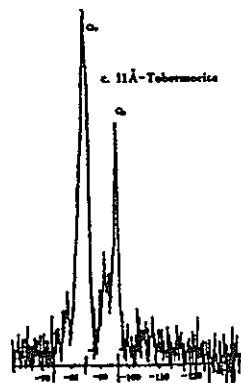




Photo. 2 SEM Photograph of C-S-H
produced on surface of gravels

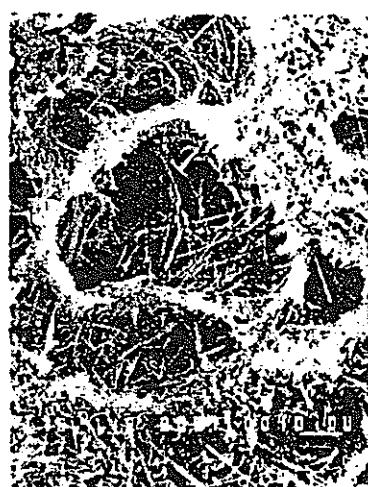


Photo. 3 SEM Photograph of C-S-H

4. まとめ

80年材令のコンクリート中に生成している $(SiO_4)^{4-}$ に着目し ^{29}Si -NMR を用い解析を行った結果特に注目される事項を以下にまとめた。

1) 分岐を持った $(SiO_4)^{4-}$ が存在している。

NMR 測定の結果直鎖系C-S-H (Q_1 および Q_2) のセメント水和物に加え分岐 (Q_3) を持ったトバモライト様 ($(SiO_4)^{4-}$) が共存している。SEM およびEPMA観察では分岐構造を持ったトバモライト様C-S-H は、主に骨材の周辺に生成しており骨材から遊離した希薄な $(SiO_4)^{4-}$ とCaイオンとのポゾラン反応生成物であり組織の一体化に寄与しているものと思われる。⁽⁵⁾

2) $(SiO_4)^{4-}$ モノマー Q_0 が残留している。

試料とした杭の製造に関する状況が全く不明であるが、配合推定した水比、養生条件を考慮し材令80年のコンクリート中に $(SiO_4)^{4-}$ モノマー Q_0 (未水和セメントの β -C₂S) が残留する最大の理由は、セメント粒度分布の違いによるものと考えられる。

図-4に杭を製造した当時の一般的な粒径分布と最近の物を示した。大正初期には、0.2mm程度の粒子径の物も含まれており最近のセメントの粒度分布との違いが非常に大きい。⁽⁶⁾

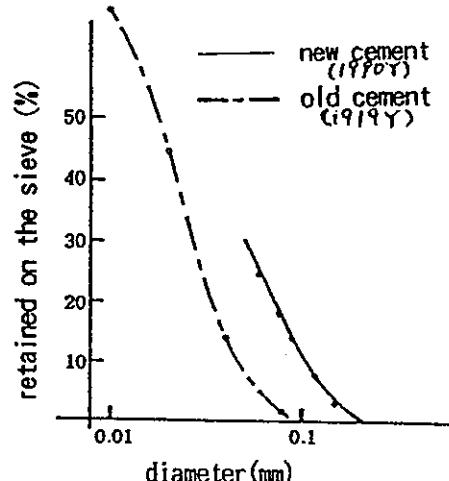


Fig. 4 Fraction division of cement
made at taisho and modern.

参考文献

- 1) T. Kawano, K. Hitostuya, Y. Okada; 2nd Int. sym. on cement concrete, Beijing, 1-1 p304 (1989)
- 2) E. Lippmaa, M. Magi, M. Tarmak, W. Wieker, A. R. Grimmer; Cem. Con. Res., 12 p597 (1982)
- 3) 岡田能彦、光田 武 ; 第 77 回 石膏石灰学会学術講演会要旨集 (1988)
- 4) T. Mitsuda, H. Toraya, Y. Okada, M. Shimoda; Ceramic Transactions Vol. 5 p206 (1989)
- 5) H. Uchikawa ; 8th Int. Congress on the Chem. of Ceme. -Brasil, Vol 1, p249 (1986)
- 6) 狩野宗三; 本邦セメントの品質と東洋市場, 工業化学雑誌, 第21編 p794~804. (1919)

腐食による鉄筋コンクリート構造物の寿命予測

森永 繁^{*1}・入野 一男^{*2}・太田 達見^{*3}・土本 凱士^{*4}

概要 塩分に起因する鉄筋腐食に関して、筆者等が導いた予測式に基づき、鉄筋コンクリート構造物の寿命予測手法を提案した。そして、本手法が実際の構造物の寿命予測に適用可能か否かを確認することを目的として、海洋環境下で築後30年経過した鉄筋コンクリート構造物の現位置調査を実施した。

現位置調査は飛沫帯及び干満帯に対して行ったが、調査結果並びにその後実施した室内試験結果から各種のパラメータを定め、鉄筋腐食によるひびわれを予測した。その結果、飛沫帯及び干満帯とともに、調査結果と予測結果とは概ね一致し、予測式が実際の構造物に対しても適用可能であることが確認された。

キーワード：寿命予測、鉄筋コンクリート、鉄筋腐食、塩分、腐食ひびわれ、現位置調査

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の寿命は半永久的と言われてきた。しかし、近年海砂の使用あるいはアルカリ骨材反応等によって、様々な劣化現象を示した構造物の事例が、各所から報告されている。

一般に、鉄筋コンクリート構造物に対する劣化要因としては、塩分、中性化、熱、アルカリ骨材反応、凍結融解等が考えられる。また、これらの劣化要因によって引き起こされる劣化現象としては、コンクリートに関してはひびわれや強度低下、鉄筋に関しては腐食があげられる。

これらの劣化要因に対する構造物の寿命は、予め構造物に課せられる要求性能を定めておけば、劣化によりその性能が阻害される時点を求めることで予測することができよう。しかしながら、要求性能が阻害される時点を求める手法、すなわち寿命予測手法に関しては、現在のところ十分に確立されているとは言い難い。

ただ、中性化に関しては、岸谷¹⁾あるいは依田²⁾がその予測式を提案しており、中性化に起因する寿命を「鉄筋位置に中性化が進行するまでの期間」と定めれば、寿命を予測することができる。また、これらの予測式を実

際の構造物に対して適用した例は、各種の研究報告で発表されており、予測結果は概ね実測結果を説明しうるものとなっている。

また、塩分による鉄筋腐食の予測に関しては、筆者等が、材料・構造・環境条件をパラメータとして行った一連の実験結果に基づき、「鉄筋腐食によりかぶりコンクリートにひびわれが生ずるまでの期間」を構造物の寿命とした、寿命予測式を導いた³⁾。

しかし、既往の調査事例において、寿命予測の観点から行われた調査はほとんどない。そこで、本報では、塩分に起因する鉄筋腐食に関して、筆者等が導いた予測式に基づく寿命予測手法の提案を行うとともに、絶えず塩分が供給される環境下においてある程度の年数を経過した構造物を調査し、その調査結果と寿命予測結果とを比較することにより、寿命予測手法の適用可能性について検討を行った。

2. 寿命予測手法

2.1 寿命予測の概念

鉄筋腐食に対する鉄筋コンクリート構造物の寿命は、その構造物への要求性能が阻害される様々な劣化段階で定義することができる。本報では、その要求性能が阻害される時点（寿命）を、鉄筋腐食で構造的機能の低下が懸念され、かつ利用者の安全性等が脅かされるようになる時点と考え、「鉄筋腐食でかぶりコンクリートにひびわれが生ずるまでの期間」とした。

* 1 清水建設(株)技術研究所 主席研究員 (正会員)

* 2 清水建設(株) 原子力本部 設計部課長

* 3 清水建設(株) 原子力本部 設計部 (正会員)

* 4 財団法人電気設備技術検査協会 試験研究センター次長

このように設定した寿命を評価するため、鉄筋コンクリート構造物が寿命に達するまでの劣化の進行を図-1のようにモデル化した。今回の寿命予測は、塩分に起因する鉄筋腐食を対象としたものであるが、図には他の重要な因子である中性化に関する劣化の概念も合わせて示す。図-1において、横軸はコンクリート打設時点からの期間(年)を、縦軸は0点から上方に鉄筋の腐食減量を、0点から下方にはかぶり厚さを表す。

このうち、塩分に起因する腐食に関しては、0点から直ちに腐食が始まり、期間 t_2 でかぶりコンクリートにひびわれが生ずる腐食減量 Q_{cr} となり、寿命に達すると考える。

一方、中性化に起因する腐食に関しては、0点から下方にとったかぶり厚さの軸上のC点から中性化が始まり期間 t_1 に達すると鉄筋が腐食し始め、同じく腐食減量が Q_{cr} になる期間 t_2' を寿命と考える。

本来、コンクリート中に塩分が含まれる場合は、この塩分に起因する寿命 t_2 と中性化に起因する寿命 t_2' のうち短い方を寿命とすべきであるが、今回の調査対象のように絶えず塩分が供給される環境下の構造物では、塩分に起因する寿命が支配的であると考えられる。従って、本報では、 t_2 までの期間、すなわち「塩分による鉄筋腐食でかぶりコンクリートにひびわれが生ずるまでの期間」を2.2に示す式を準用して評価する。

2.2 寿命予測式

鉄筋コンクリート構造物(部位)の塩分に起因する寿命(t)は、鉄筋腐食でかぶりコンクリートにひびわれが生ずる時点での腐食減量(Q_{cr})を、構造部位の材料・構造・環境条件により求められる腐食速度(q)で除することで、求めることができる。すなわち、

$$t = Q_{cr}/q \quad (1)$$

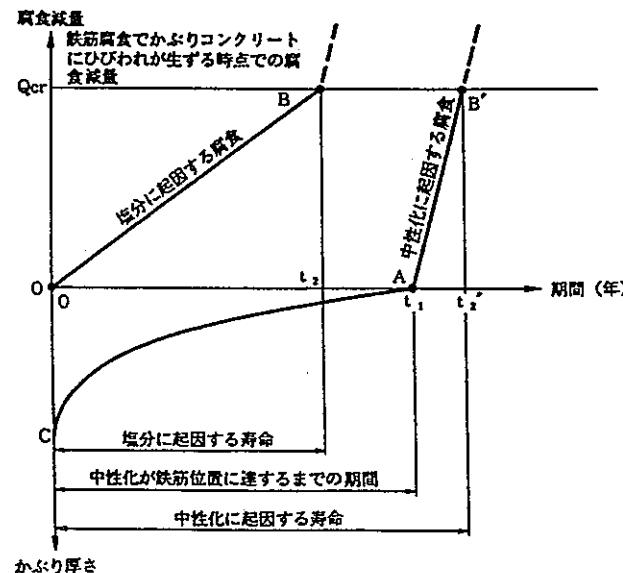


図-1 鉄筋腐食による寿命評価の概念

ここでは、

t : 塩分に起因する寿命(年)

Q_{cr} : 鉄筋腐食でかぶりコンクリートにひびわれが生ずる時点での腐食減量($\times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$)

q : 鉄筋の腐食速度($\times 10^{-4} \text{ g/cm}^2/\text{年}$)

式(1)の Q_{cr} 及び q は、筆者等が行った一連の実験結果に基づいて導いた式で表される³¹⁾。

Q_{cr} に関しては、

- 1) かぶりコンクリートにひびわれを生じさせるのに必要な圧力を求める実験
- 2) 鉄筋を腐食させ、かぶりコンクリートにひびわれが生ずる時点の腐食減量を求める実験

を行い、両実験結果に基づき、かぶり厚さ及び鉄筋径で Q_{cr} を表す式を導いた。すなわち、

$$Q_{cr} = 0.602 [1 + 2c/d]^{0.85} d \quad (2)$$

ここで、

c : かぶり厚さ(mm)

d : 鉄筋径(mm)

一方、 q に関しては、

- 1) 水セメント比、塩分量、かぶり厚さ、鉄筋径等を変化させた供試体を屋外暴露し、供試体に埋め込んだ鉄筋の腐食減量を経時的に測定する実験
- 2) 塩分を含んだセメントペーストでコーティングした鉄筋供試体を、環境条件を変化させて暴露し、鉄筋の腐食減量を経時的に測定する実験

を行い、両実験結果に基づき、水セメント比、塩分濃度、鉄筋径、かぶり厚さ、温度、湿度、酸素濃度で q を表す式を導いた。すなわち、

$$q = q_1 \times q_2 / q'_2 \quad (3)$$

ここで、

$$q_1 = d/c^2 [-0.51 - 7.60N + 44.97(W/C)^2 + 67.95N(W/C)^2] \quad (4)$$

q_1 : 塩分を含むコンクリート中の腐食速度(温度15°C、湿度69%、酸素濃度20%の条件下の打放しコンクリートでの値)

N : 練り混ぜ水に対するNaClとしての塩分濃度(%)

W/C : 水セメント比(%/100)

$$q_2 = 2.59 - 0.05T - 6.89H - 22.87O - 0.99N + 0.14TH + 0.51TO + 0.01TN + 60.81HO + 3.36HN + 7.32ON \quad (5)$$

q_2 : 寿命予測対象部位の、塩分を含むコンクリート中の腐食速度($\times 10^{-4} \text{ g/cm}^2/\text{年}$)

$$q'_2 = 0.56528 + 1.4304N \quad (6)$$

q'_2 : 寿命予測対象部位の、標準条件(温度15°C、湿度69%、酸素濃度20%)下での腐食速度($\times 10^{-4} \text{ g/cm}^2/\text{年}$)

T : 温度 (°C) H : 湿度に関する項 [$H = (RH - 45)/100$] RH : 相対湿度 (%) O : 酸素濃度 (%/100)

以上のように、寿命 (t) の予測式は、①かぶり厚さ、②鉄筋径、③塩分濃度、④水セメント比、⑤温度、⑥湿度、⑦酸素濃度の7つのパラメータによって構成される。

3. 調査概要

前述の寿命予測手法を実際の構造物に適用することを目的として、現位置調査を行った。調査に際しては、寿

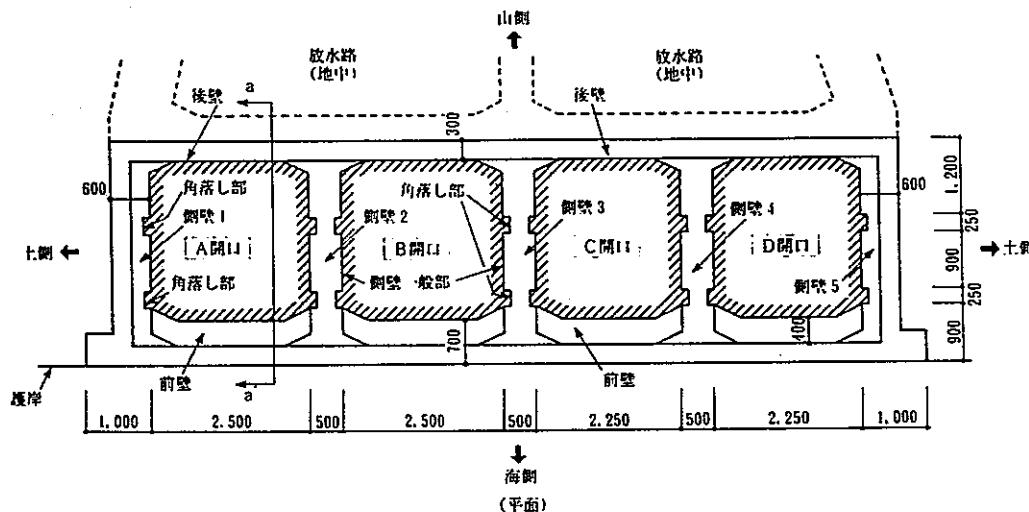
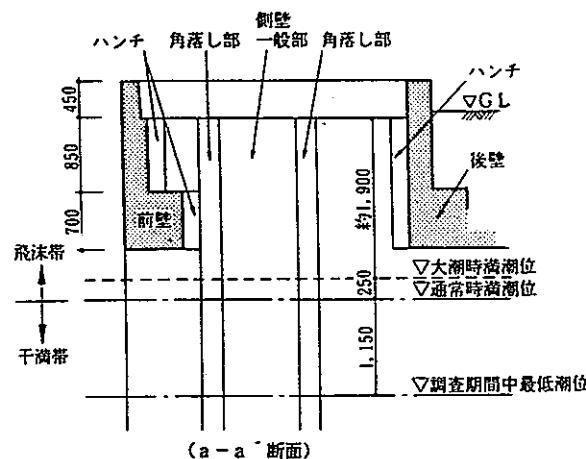


図-2 放水口構造物の概要

命予測に必要となるパラメータ（かぶり厚さ、鉄筋径、塩分濃度、水セメント比）を明らかにすることを基本方針とした。また、対象とする構造部位において、存在するひびわれが鉄筋腐食に起因するものであるか否かを特に注意して観察することとした。以下に、調査の概要を示す。

3.1 調査対象

調査の対象とした鉄筋コンクリート構造物は、調査の時点で建設後約30年を経過している東京湾内の運河に面した発電所の放水口構造物である。その概要を図-2に示す。

3.2 予備調査

調査を行う前に、放水口構造物の外観予備調査を行った。予備調査では、各開口部の四周の壁を自視にて観察し、コンクリートの表面状態の概略を記録した。その結果を図-3に示す。

3.3 調査箇所

予備調査結果に基づいて、調査箇所を定めた。調査箇所は、ひびわれと鉄筋腐食との関係を明らかにするため、コンクリート表面にひびわれが認められる箇所と認められない箇所の両方が含まれるようにした。また、コンクリート内部の塩分量が位置により異なると考えられるため、飛沫帯及び干満帯、さらには、部材の両側が海水に

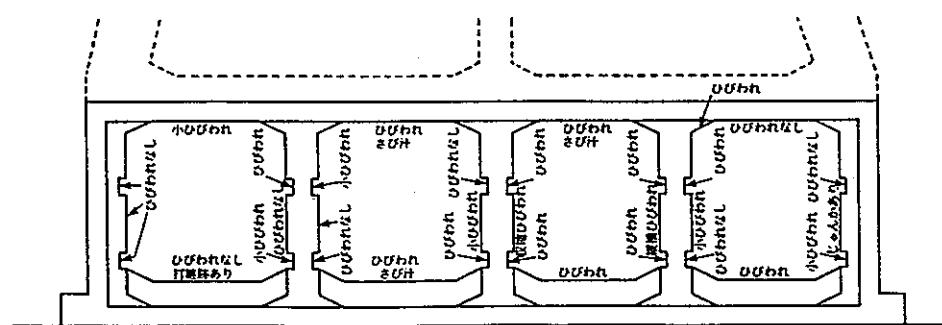


図-3 外観予備調査結果

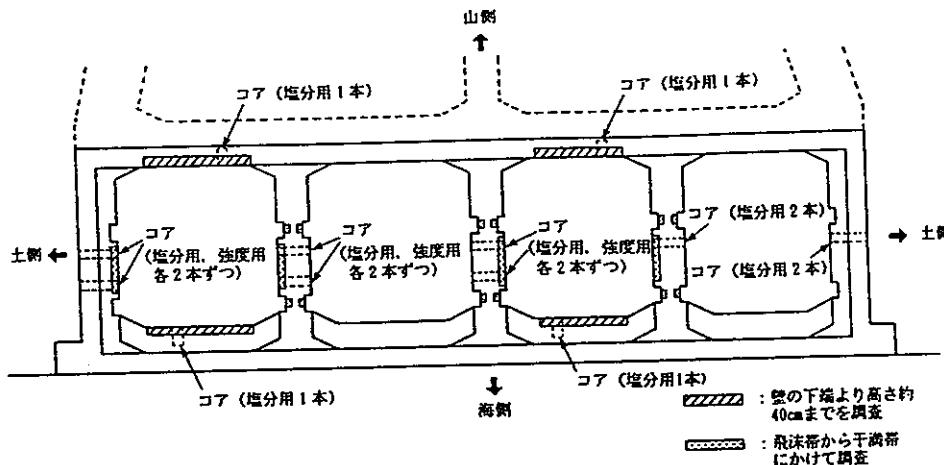


図-4 調査箇所の概要

表-1 調査箇所一覧

開口	壁名	部位	壁体が接する面		ひびわれ	調査区分	
			海水	土		飛沫帯	干満帯
A	側壁1	一般部	○	○	×	○	○
A	側壁2	一般部	○	—	×	○	○
A	側壁2	角落し部	○	—	○	○	○
A	前壁*	—	—	—	×	○	—
A	後壁*	—	—	○	○	○	—
B	側壁2	角落し部	○	—	×	○	○
B	側壁3	角落し部	○	—	○	○	○
C	側壁3	一般部	○	—	○	○	○
C	側壁3	角落し部	○	—	○	○	○
C	側壁4	一般部	○	—	○	○	○
C	側壁4	角落し部	○	—	○	○	○
C	前壁*	—	—	—	○	○	—
C	後壁*	—	—	○	○	○	—
D	側壁4	角落し部	○	—	○	○	○

注) *はコールドジョイントがあることを示す
ひびわれの欄で、○はひびわれ有を、×はひびわれなしを示す。

接する部位、及び部材の片側が海水に、片側が土に接する部位から調査箇所を選定した。なお、側壁に関しては、一般部（角落し部以外の部位）に加えてかぶり厚さの少ないと考えられる角落し部についても調査することとした。

以上のように選定した調査箇所の概要を、図-4 及び表-1に示す。なお、ここで、干満帯とは潮が干満をくり返す領域を、飛沫帯とは干満帯より上部の領域とする。

3.4 調査方法

調査は、以下の項目を実施した。

(1) 現位置調査

(a) コンクリートの表面状態及びひびわれ状況の観察

調査箇所は、表面に付着していた貝殻等を除去した後、コンクリートの表面状態を目視にて観察し、その特徴（さび汁、剥落跡、浮き、じんかの有無等）を記録した。

その際、ひびわれが認められる箇所については、ひび

われの位置、長さ及びひびわれ幅を測定し、ひびわれ図を作成した。また、そのひびわれが鉄筋腐食によるものか否かを確認するため、ひびわれが鉄筋に沿っているか、あるいは鉄筋の直交方向に生じているかを観察した。なお、鉄筋が露出している（かぶり厚さ0mm）場合には、鉄筋に沿うひびわれが生じていたものとして扱った。

さらに、すべての調査箇所について写真撮影を行った。

(b) 各種試験用のコンクリートコアの採取

コンクリートコアは、JIS A 1107に準拠して採取した。コアは直径10cm、長さは可能な限り部材を貫通するものとし、側壁の各調査箇所に関しては、飛沫帯及び干満帯で各々1～2本、また、前壁及び後壁に関しては、1調査箇所につき1本、計20本採取した。

なお、コアは採取後、直ちに切断面を清水で洗浄し、各種試験に供するまで外部の空気に触れぬよう密封保管した。

(c) かぶりコンクリートのはつり

各調査箇所のかぶりコンクリートは、側壁一般部に関しては縦筋が2本以上露出する程度（幅50～60cm程度）、角落し部に関しては縦筋に沿って、両部位ともに高さ方向は飛沫帯から干満帯にかけてはつった。一方、前壁及び後壁に関しては、ハンチを除く全幅に対して壁下端の横筋が2本以上露出する程度（高さ約40cm）にはつった。なお、はつり深さは鉄筋の裏面が観察できるまでとした。

また、鉄筋に沿ったひびわれが認められた箇所については、そのひびわれが鉄筋腐食に起因し、鉄筋位置から始まっているか否かを判断するために、特に注意しながらはつった。

(d) 配筋状況の調査

はつり終わった後、直ちに各鉄筋の位置、間隔及び径をメジャー等で測定し、配筋状況図を作成し、ひびわれ図との照合を行った。また、かぶり厚さに関しては、コンクリートをはつり、鉄筋が長さ50cm程度露出した時

点で露出した鉄筋の両端部にて測定した。

なお、鉄筋の試料は、縦筋と横筋の交点から交点までを1試料とするのを原則としたが、鉄筋間隔に差がある場合には、鉄筋間に応じ、その長さが約10cmを1試料とした。また、各鉄筋試料のかぶり厚さは、露出させた鉄筋の両端部で測定したかぶり厚さを、各試料の中央部にて直線補間して求めた。

(e) 鉄筋腐食度及び腐食ひびわれの判定

鉄筋の腐食状況は目視にて観察し、表-2に従い腐食度を判定した。ただし、鉄筋腐食度の判定において、鉄筋の上下面あるいは左右面でグレードが異なる場合には、それぞれのグレードを記録した。

腐食度を判定した後、予め観察したコンクリート表面のひびわれ状況と鉄筋腐食との対応を調べ、そのひびわ

れが腐食ひびわれか否かを判定した。

ここで、腐食ひびわれとは、鉄筋腐食に起因するひびわれに限定し、他の要因によるひびわれは除いた。すなわち、鉄筋がグレードⅢまたはⅣまで腐食しており、かつ、ひびわれが鉄筋位置から発達して、コンクリート表面に達しているものを腐食ひびわれと定義した。

なお、鉄筋の腐食状況についても、写真撮影を行った。

(2) 室内試験（コンクリートコアの各種試験）

コンクリートコアの各種試験は、表-3に示す項目を実験室内にて実施した。なお、試験方法は、表-4に示すとおりである。

表-4 コアの試験方法

項目	方 法
塩分量	日本コンクリート工学協会規準案 JIS-SC4に示されている硝酸銀滴定法に準拠する。なお、コアは厚さ1cmの試験片にスライスし、粗骨材を除かずに試験に供する。
中性化深さ	コアの側面(コアドリルした面)に1%フェノールフタレンエタノール溶液を噴霧し、コンクリート表面側から赤色変色域までの距離を各コア4か所にて測定する。
圧縮強度 (静弾性係数)	JIS A 1108に準拠する。また、圧縮試験の際ひずみの測定を行い、コンクリート強度の1/3の応力度における括線剛性を求める。
配合分析	セメント協会コンクリート専門委員会報告F-18に示されている分析方法に準拠する。

表-3 コンクリートコアの試験項目

コアNo.	壁 名	採 取 位 置		外観目視	可溶性塩分量	中性化深さ	圧縮強度及び 静弾性係数	配合分析
		飛沫帶	千穂帶					
①	側壁1	○	—	○	—	○	○	○
②	側壁1	○	—	○	○	○	—	—
③	側壁1	—	○	○	○	○	—	—
④	側壁1	—	○	○	○	○	—	—
⑤	A 開口前壁	○	—	○	○	○	—	—
⑥	A 開口後壁	○	—	○	○	○	—	—
⑦	側壁2	○	—	○	○	○	—	—
⑧	側壁2	○	—	○	○	○	—	—
⑨	側壁2	—	○	○	○	○	—	○
⑩	側壁2	—	○	○	○	○	—	—
⑪	側壁3	○	—	○	○	○	—	—
⑫	側壁3	○	—	○	○	○	—	—
⑬	側壁3	—	○	○	○	○	—	○
⑭	側壁3	—	○	○	○	○	—	—
⑮	C 開口前壁	○	—	○	○	○	—	—
⑯	C 開口後壁	○	—	○	○	○	—	—
⑰	側壁4	○	—	○	○	○	—	—
⑱	側壁4	—	○	○	○	○	—	—
⑲	側壁5	○	—	○	○	○	—	—
⑳	側壁5	—	○	○	○	○	—	—

注) 前壁・後壁以外はすべて部材を貫通するコア

3.5 調査結果

(1) 現位置調査

(a) コンクリート表面状態及びひびわれ状況

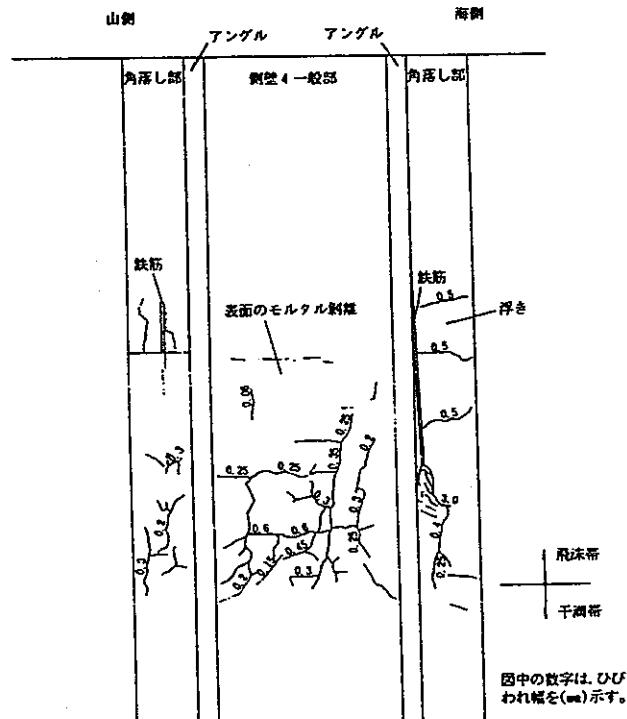
各調査箇所について、コンクリートの表面状態（剥落跡、浮き、じんかの有無、ひびわれ等）を観察し、ひびわれ図を作成した。その一例を図-5に示す。

コンクリートの表面状態の観察結果をまとめると、次のようになる。

- 1) 側壁一般部でひびわれが顕著な部位は、C開口側壁3、4で、側壁3では、収縮ひびわれと思われるひびわれが認められた。一方、側壁4では、縦横に多くのひびわれが認められ、その幅は最大で、0.6mm程度であった。これらはともに飛沫帶で、干満帯ではほとんどひびわれは認められなかった。
- 2) 上記以外の側壁一般部にはひびわれもほとんどなく、コンクリートに欠陥は認められなかった。
- 3) 側壁2、3、4の角落し部は、主に飛沫帶で縦方向のひびわれが多く認められ、その幅は最大で0.5mm程度であった。また、表面のコンクリートに浮きや剥落した跡も認められた。
- 4) 前壁及び後壁に関しては、壁下端付近にコールドジョイントによるひびわれが認められ、その幅は最大で1.5mm程度であった。

(b) 配筋状況

測定結果に基づき、各調査箇所ごとに配筋状況図を作成した。その一例を図-6に示す。



4では、ほとんどの鉄筋が腐食し断面欠損を起こしていた（写真-1参照）。このひびわれの多くは腐食ひびわれであると判断された。一方、収縮ひびわれと思われるひびわれが認められた側壁3では、ほとんどの鉄筋が健全であった。

- 4) 角落し部の縦筋に関しては、飛沫帯と干満帯とで極めて明瞭な差が認められた。すなわち、飛沫帯では鉄筋は腐食し断面欠損を起こしており、腐食ひびわれを起こしているものが多かったのに対し、干満帯ではほぼ健全であった（写真-2参照）。
- (2) 室内試験（コンクリートコアの各種試験）
- (a) 外観目視

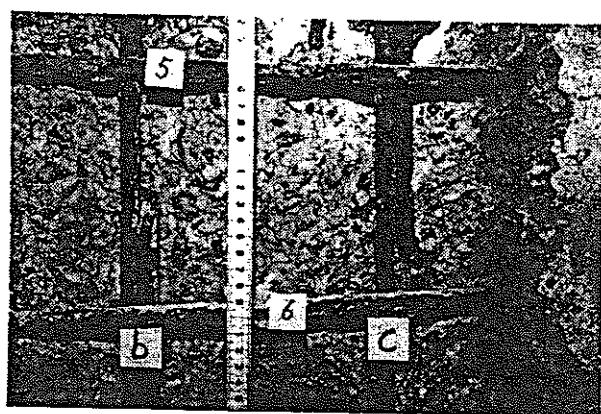


写真-1 鉄筋腐食状況 (C開口側壁4)

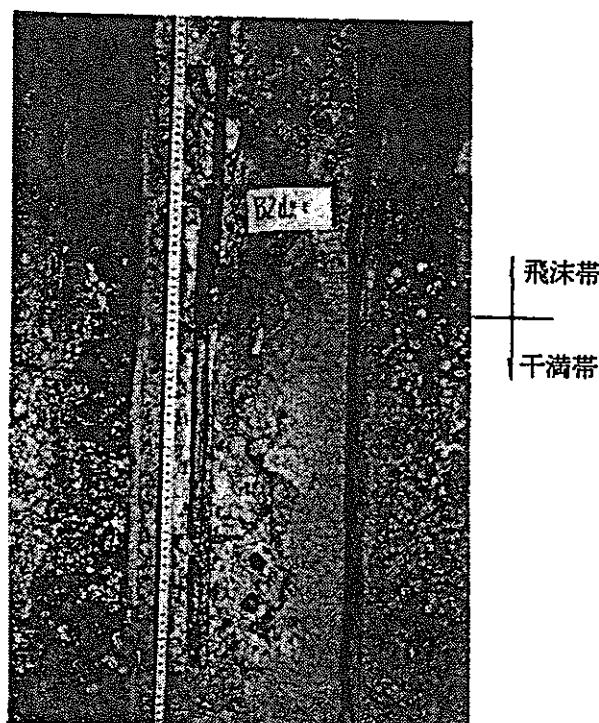


写真-2 鉄筋腐食状況 (B開口側壁2角落し部)

採取したコア全数について、外観目視を行った。その結果、一部のコアに腐食ひびわれが認められたが、いずれのコアにも、反応性骨材による反応リム及び骨材内部のひびわれ、あるいはじんか等の不良箇所は見当たらなかった。また、骨材は非常に硬く、粒径は最大で40mm程度であった。

(b) 塩分量測定

採取したコアのうち14本について、可溶性塩分量を測定した。その結果をまとめると、次のようになる。

- 1) 干満帯から採取したコアの塩分量は、一般に表面の塩分量が多く、コア中央に向かって単調減少する傾向が認められ、表面から150~200mm入った位置においては、ほとんど浸透していないかった。
- 2) 飛沫帯から採取したコアの塩分量は、表層近傍にピーク値が存在し、コア中央及び表面に向かって減少するものが多かった。また、干満帯と同様に、表面から150~200mm入った位置では、塩分の浸透は見られなかつた。
- 3) 初期塩分量は、コアを採取した箇所によって違いが見られ、コンクリート重量に対するCl⁻量として0.001~0.03%の範囲にあり、その平均値は0.005%程度であった。

表-5 中性化深さ測定結果

コアNo.	壁名	中性化深さ (mm)			
		飛沫帯	干満帯	飛沫帯	干満帯
①	側壁1	9.8	—	—	—
②	側壁1	16.0	—	—	—
③	側壁1	—	—	2.5	—
④	側壁1	—	—	3.1	—
⑤	A開口前壁	7.0	—	—	—
⑥	A開口後壁	5.7	—	—	—
⑦	側壁2	28.6	26.8	—	—
⑧	側壁2	21.0	27.1	—	—
⑨	側壁2	—	—	1.0	0.0
⑩	側壁2	—	—	0.2	0.0
⑪	側壁3	19.8	8.2	—	—
⑫	側壁3	20.3	11.9	—	—
⑬	側壁3	—	—	1.4	3.1
⑭	側壁3	—	—	3.3	2.1
⑮	C開口前壁	8.2	—	—	—
⑯	C開口後壁	1.6	—	—	—
⑰	側壁4	15.6	15.9	—	—
⑱	側壁4	—	—	2.6	0.0
⑲	側壁5	4.9	—	—	—
⑳	側壁5	—	—	5.8	—
平均値		14.6		1.9	

注) 測定結果が二つあるのは、コアの両端部で測定したことを示す。

(c) 中性化深さの測定

採取したコア全数について、中性化深さの測定を行った。その結果を表-5に示す。

中性化深さは、飛沫帶では20mm以上の箇所が認められたが、干満帶では、2mm程度で、中性化はほとんど進行していなかった。

(d) 圧縮強度

採取したコアのうち6本について、圧縮強度試験を行った。その結果を表-6に示すが、圧縮強度は施工記録による設計基準強度(180kg/cm^2)をいずれも上回っていた。

(e) 配合分析

圧縮強度試験用に採取した6本のコアのうち3本のコアについては、1本のコアを二分し、一方を圧縮強度試験に、もう一方を配合分析に供した。その結果、表-7に示すように、推定した水セメント比はコアごとに大きく異なっていた。また、圧縮強度と水セメント比との対応も明確ではなかった。

4. 調査結果の検討

現位置調査結果に基づいて、ひびわれ・鉄筋腐食・かぶり厚さの関係について検討を行った。

図-7及び図-8に、飛沫帶及び干満帶における表面ひびわれとその位置での鉄筋腐食度との関係を、①腐食ひびわれを起こしている場合、②腐食以外の要因でひびわれを起こしている場合、③ひびわれなしの場合とに分けた、かぶり厚さ別にそれぞれヒストグラムで示す。

また、それらの調査結果を腐食ひびわれの割合とかぶ

表-6 コンクリートコアの力学試験結果

コアNo.	①	④	⑦	⑨	⑪	⑭
コア採取位置	側壁1 飛沫帶	側壁1 干満帶	側壁2 飛沫帶	側壁2 干満帶	側壁3 飛沫帶	側壁3 干満帶
圧縮強度 (kg/cm^2)	411	427	205	417	218	226
弾性係数 ($10 \times 10^5 \text{kg/cm}^2$)	3.23	2.17	2.12	2.58	2.31	1.97
ボアン比	0.203	0.153	0.172	0.195	0.159	0.221

表-7 配合分析結果

コアNo.	表乾時単位 体積重量 (kg/m^3)	セメント量 C^* (kg/m^3)	骨材量 G^* (kg/m^3)	水量 W^* (kg/m^3)	推定水セメント比 W/C^* (%)
①	2429	236	2069	124	52.5
⑨	2290	319	1772	199	62.4
⑭	2435	185	2119	131	70.8

注：セメント及び骨材の化学分析値は、セメント協会コンクリート専門委員会報告F-18の記載値を採用した。

*表乾時の値。

り厚さの関係にまとめ直したものを、図-9に示す。

検討結果は、以下のとおりである。

4.1 飛沫帶

飛沫帶においては、図-7及び図-9に示すように、か

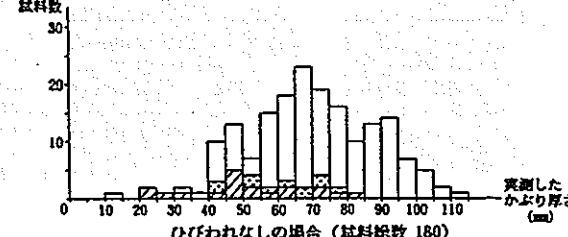
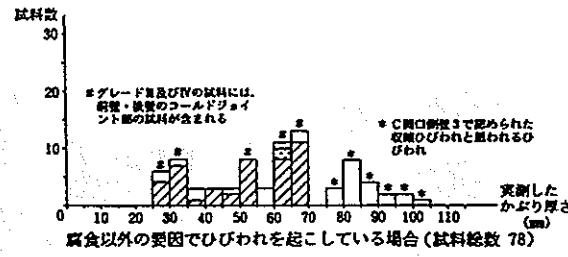
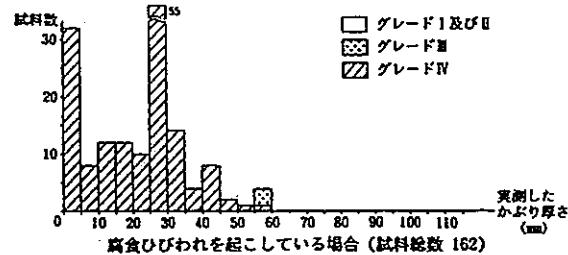


図-7 飛沫帯におけるひびわれと鉄筋腐食度との関係

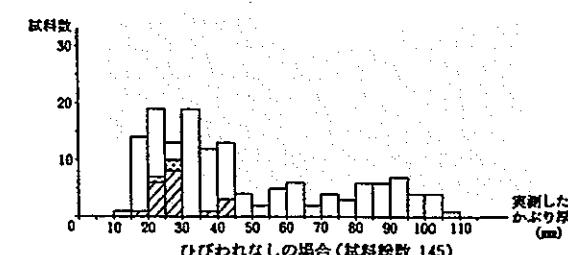
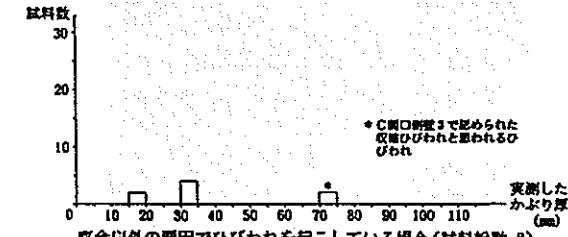
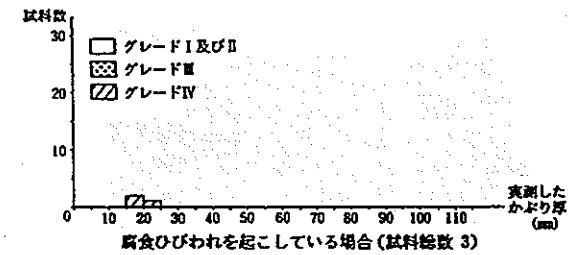


図-8 干満帯におけるひびわれと鉄筋腐食度との関係

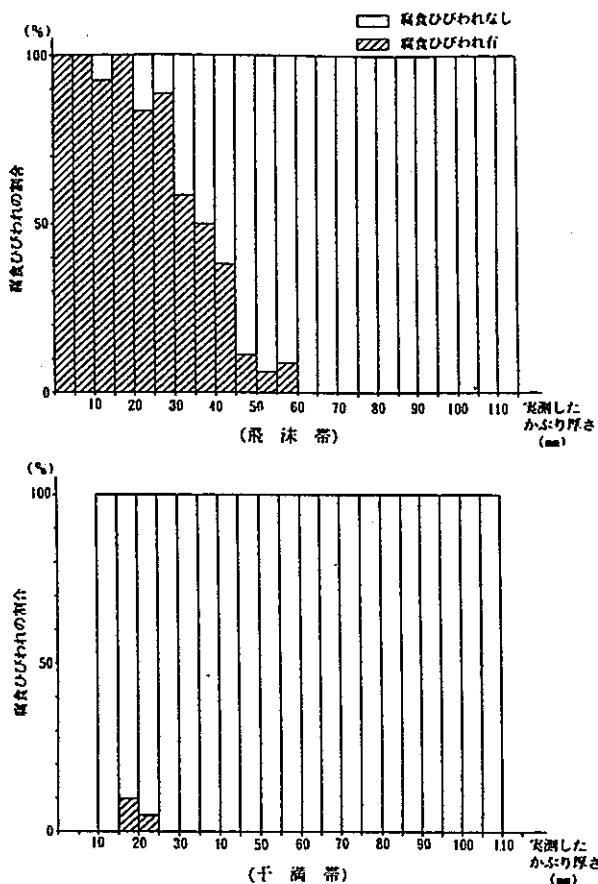


図-9 かぶり厚さと腐食ひびわれとの関係

表-8 表面塩分量と拡散係数の推定結果

コアNo.	壁名	飛沫帯		干溝帯	
		表面塩分量	拡散係数	表面塩分量	拡散係数
②	側壁1	0.04	—	0.62	—
③	側壁1	—	—	0.74	—
⑤	A開口前壁	0.11	—	0.34	—
⑥	A開口後壁	0.12	—	0.59	—
⑧	側壁2	0.38	0.60	0.36	—
⑩	側壁2	—	—	0.14	0.03
⑫	側壁3	0.03	0.19	0.54	—
⑬	側壁3	—	—	0.35	0.27
⑮	C開口前壁	0.22	—	0.35	—
⑯	C開口後壁	0.13	—	0.44	—
⑰	側壁4	0.27	0.17	0.21	—
⑱	側壁4	—	—	0.56	0.13
⑲	側壁5	0.05	—	0.12	—
⑳	側壁5	—	—	0.28	0.71
平均値		0.19	0.40	0.31	0.37

表面塩分量はコンクリート重量に対するCl⁻%
拡散係数はcm²/年

かぶり厚さが60mm以下の場合に腐食ひびわれが生じてお
り、特にかぶり厚さが30mm以下で顕著である。

腐食ひびわれを起こしている場合には、ごく一部の試
料を除いて、鉄筋の腐食度はグレードIVであり、断面欠

損を生ずる程度まで腐食することが窺える。

また、腐食以外の要因でひびわれを起こしている場合
には、コールドジョイント部や収縮ひびわれ部等の試料
が含まれている。このうち、かぶり厚さが約30~70mm
で認められたコールドジョイント部では、鉄筋の腐食度
はグレードIVのものが多くなっている。このように、コン
クリートに当初から欠陥が存在する場合には、かぶり
厚さが70mm程度あったとしても、鉄筋は腐食し断面欠
損を起こす可能性が高いといえる。

これに対して、かぶり厚さが約70mm以上で認められ
た収縮ひびわれ部では、鉄筋の腐食度はすべてグレード
I及びIIであった。従って、かぶり厚さが十分にあれば、
収縮ひびわれ程度のひびわれは、鉄筋腐食には影響しな
いと考えられる。

また、かぶり厚さが60mm以上の場合にはひびわれな
しの場合が多く、しかも、試料の多くがグレードI及び
IIとなっている。

以上のことから、飛沫帯においては、かぶり厚さが十
分に確保されていれば、鉄筋は腐食せず健全であるとい
える。

4.2 干溝帯

干溝帯においては、図-8及び図-9に示すように、い
ずれのかぶり厚さにおいても、腐食ひびわれはほとんど
生じていない。腐食ひびわれを起こしていない鉄筋試料、
の腐食度は、大多数がグレードI及びIIであり、特にか
ぶり厚さが50mm以上では鉄筋はすべて健全である。

このような現象は、干溝帯のように常時水分が存在す
る領域においては、鉄筋腐食に必要な酸素が極めて拡散
しにくい（酸素の拡散係数が極めて小さい）という既往
の研究成果⁵⁾を裏付けるものである。

5. 寿命予測手法の調査結果への適用

本調査結果に2.2で示した方法を適用し、寿命予測を行
った。2.2において紹介した寿命予測式は、塩分量が一
定の条件下で寿命を求めるようになっている。従って、
コンクリート中の塩分量が年数の経過に伴い増加するよ
うな場合には、年ごとの塩分量に応じた腐食速度 q_i を算定し、求めた q_i を時間で積分する形で年数 n 年まで
の腐食減量 $Q_{n,year}$ を求め、 $Q_{n,year}$ が Q_{cr} を上回るか否
かで、寿命の判定を行うこととした。すなわち、

$$Q_{n,year} = \sum_{i=1}^n (q_i \times t') \quad (7)$$

ここで、 t' : 1年

5.1 各種バラメータの設定

予測に必要な各種バラメータは、以下のように設定し
た。

(1) 水セメント比

圧縮強度試験及び配合分析結果からは、水セメント比を特定することができなかったため、水セメント比を50%, 60%, 70%の3通りとした。

(2) 塩分量

鉄筋試料の塩分履歴は、各コアの可溶性塩分量測定結果に最も適合する「見かけの表面塩分量と拡散係数」を最小2乗法によって求めた後、それらの平均的な値を用いることにより、飛沫帯及び干満帯についてそれぞれ経時的に算出した。

見かけの表面塩分量と拡散係数を求めるに際しては、コアの表面近傍での測定結果が外的要因によってばらつくことを考え、表面から30mm程度入った領域より内部の塩分量測定結果を採用することを原則とした。従って、飛沫帯における塩分量の分布が表層近傍のピーク値より表面に向かって減少している状況は考慮されておらず、コアによっては、かぶり厚さの極めて少ない領域で、塩分量をやや過大に評価している可能性もある。

なお、塩分履歴を求める際の初期塩分量は、各コア中央付近の測定結果における平均値0.005%を用いた。

各コアの最小2乗法によって求めた見かけの表面塩分量と拡散係数の一覧を表-8に、また、これらの値を用いた塩分浸透計算結果の一例を図-10に示す。

以上より、各鉄筋試料の塩分浸透計算に用いる表面塩分量は、飛沫帯では、0.2%，干満帯では0.3%（コンクリート重量に対するCl⁻%）、一方、拡散係数は、飛沫帯、干満帯とともに、0.4cm²/年とした。

(3) かぶり厚さ

各鉄筋試料に対して測定したかぶり厚さ（mm単位）を用いた。

(4) 鉄筋径

実測した鉄筋径に最も近い公称径の値を用いた（例えば、実測結果が12.9mmの場合には13φ）。

(5) 温度

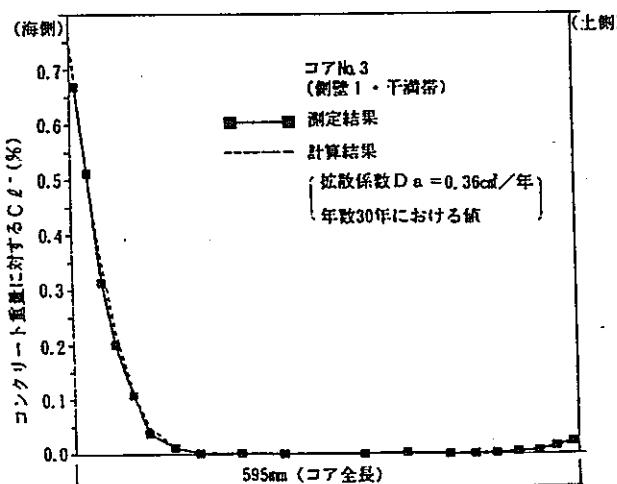


図-10 塩分浸透計算結果

理科年表より東京の平年値である15.3°Cを用いた。

(6) 湿度

飛沫帯に関しては、海面に極めて近くにあることを考慮し、東京での平年値(66%)より高い85%と仮定した。一方、干満帯に関しては、ほぼ終日乾燥することはないと考え、100%とした。

(7) 酸素濃度

飛沫帯に関しては、理科年表に基づき、通常の大気中の酸素濃度と同じ21%とした。一方、干満帯に関しては、コンクリート表面が海水によりほぼ飽水状態にあると考えられるため、同じく理科年表に示されている日本近海の海中溶存酸素濃度を参考として、0.6%に設定した。

5.2 予測結果と調査結果との比較

以上のように設定した各種パラメータにより、塩分による鉄筋腐食でかぶりコンクリートにひびわれが生ずるか否かの判定を行い、調査結果と比較した。ここで、前壁・後壁下端で認められたコールドジョイント部の鉄筋試料、並びに鉄筋と直交方向にひびわれが存在し、かつ腐食度がグレードⅢないしⅣの鉄筋試料に対するデータは、鉄筋腐食によってひびわれが生じたものではないと考えられるため、予測式による評価対象外として検討から除外した。

図-11に、飛沫帯・干満帯双方における予測結果（水セメント比50%, 60%, 70%）と調査結果とを比較して示す。なお、図中のシンボルは、○が飛沫帯、*が干満帯の鉄筋試料を表す。

図において、中央の横軸上に示す値は、各鉄筋試料に対して算定した経過年数30年までにおける腐食減量 $Q_{30\text{ year}}$ と、かぶりコンクリートにひびわれが生じ始める時点での腐食減量 Q_{cr} との比を表したものである。予測結果においては、 $Q_{30\text{ year}}/Q_{cr}$ が1以上の場合には、腐食によるひびわれが生ずるという判定となる。

また、上方の横軸上には調査結果で腐食ひびわれ有の鉄筋試料数を、下方の横軸上には調査結果で腐食ひびわれなしの鉄筋試料数を、各々 $Q_{30\text{ year}}/Q_{cr}$ の値に対応して示す。なお、かぶり厚さが極めて少ない場合には、 $Q_{30\text{ year}}/Q_{cr}$ の値が大きくなるため、2.0を越えた位置にまとめてプロットした。

従って、調査結果と予測結果とが適合しているのは、 $Q_{30\text{ year}}/Q_{cr}$ の値を表示した軸を横軸とし、 $Q_{30\text{ year}}/Q_{cr} = 1$ の点を縦軸とした場合に区切られる四つの象限のうち、第I象限及び第III象限に示されている試料である。すなわち、第I象限では調査結果及び予測結果とも腐食ひびわれ有、第III象限では両者とも腐食ひびわれなしという立場で一致する鉄筋試料が示されている。

図-11に示すように、水セメント比に応じて、予測結果と調査結果とに若干の違いが見られるが、水セメント

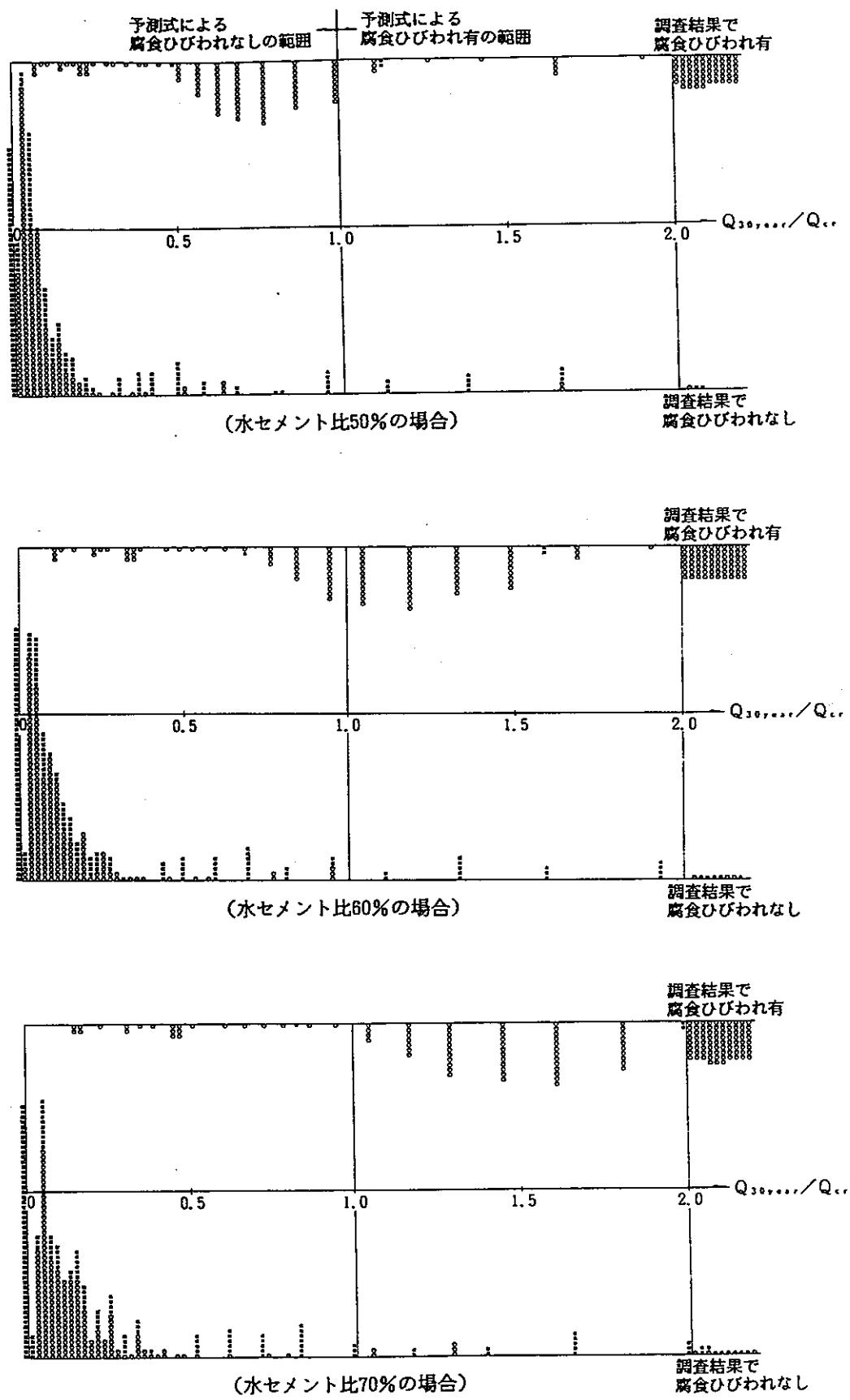


図-11 腐食ひびわれの予測結果と調査結果との比較

比が大きいほど適合度は高くなり、水セメント比が70%の場合には、予測結果と調査結果とは約90%のデータで一致している。

また、 $Q_{30\text{ year}}/Q_{cr}$ が1以上の領域では、かぶり厚さの少ない鉄筋試料が、 $Q_{30\text{ year}}/Q_{cr}$ が1以下の領域では、かぶり厚さの大きい鉄筋試料が多い傾向にあった。従って、腐食ひびわれを防止する観点からは、適切なかぶり厚さの確保が極めて基本的な因子であることを物語っている。

以上のように、提案した方法により塩分に起因する腐食ひびわれをある程度まで予測することが可能と考えられる。しかしながら、飛沫帯における湿度、並びに干満帯における温度や酸素濃度の設定に関しては、再考の余地が残されていると思われる。この点に関しては、今後の検討課題としたい。

6. まとめ

塩分に起因する鉄筋腐食に関して、筆者等が導いた予測式に基づき、鉄筋コンクリート構造物の寿命予測手法を提案した。そして、本手法が、実際の構造物の寿命予測に適用可能か否かを確認することを目的として、海洋環境下で築後30年経過した鉄筋コンクリート構造物の現位置調査を行った。

調査の結果、飛沫帯において、かぶり厚さが少ない(約30mm以下)場合には、腐食ひびわれが多く認められた。しかし、かぶり厚さが大きい(約70mm以上)場合、並びに干満帯においては、腐食ひびわれはほとんど認められず、鉄筋は健全であった。

このような現位置調査結果並びにその後に実施した室内試験結果に基づいて、水セメント比、コンクリート中

の塩分量、かぶり厚さ、鉄筋径、温度、湿度、酸素濃度を設定し、鉄筋腐食による寿命(腐食によりかぶりコンクリートにひびわれが生じ始める時点)を判定した。その結果、飛沫帯、干満帯ともに予測結果と調査結果とは概ね一致し、この予測式が実際の構造物に対しても適用可能であると判断された。

今後、さらにこのような現位置調査が実施され、調査結果と予測結果との照合が行われることにより、予測精度の向上が期待できるものと確信する。

[謝 辞] 本研究は、通商産業省からの受託研究として、財團法人電気設備技術検査協会が実施した「プラント長寿命化技術開発」の成果の一部である。研究を進めるに当り、始終御指導を賜りました東京大学工学部岡村甫教授、並びに関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 岸谷孝一：鉄筋コンクリートの耐久性、鹿島建設技術研究所出版部、1963
- 2) 依田彰彦：高炉セメントコンクリートの中性化、セメントコンクリート、No. 429, pp. 26-32, 1982. 11
- 3) 森永繁：鉄筋の腐食速度に基づいた鉄筋コンクリート建築物の寿命予測に関する研究、東京大学学位論文、1986. 11
- 4) 森永繁、福士勲、成田一徳：海砂使用上の技術基準に関する研究、日本建築学会学術講演梗概集、pp. 31-32, 1980
- 5) 例えば、小林一輔、出頭圭三：各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究、コンクリート工学、Vol. 24, No. 12, pp. 91-106, 1986. 12

(原稿受理年月日：1989年7月31日)

Life Prediction of Reinforced Concrete Structures
determined by Corrosion

By Shigeru Morinaga, Kazuo Irino, Tatsumi Ohta and Yoshio Tsuchimoto

Concrete Research and Technology, Vol. 1, No. 1, Jan. 1990

Synopsis A method was proposed for predicting the lives of reinforced concrete structures which were determined by corrosion of reinforcing steel due to chloride. The present method was based on the expression derived from the various experiments. In order to study the applicability of this prediction method to real structures, a reinforced concrete structure in ocean environment was investigated which was constructed 30 years ago. Concerning cracking of concrete and corrosion of reinforcing steel, the predicted results almost agreed with the results of the field investigation. Consequently, proposed method showed validity on life prediction of reinforced concrete structures deteriorated due to chloride.

Keywords : life prediction, reinforced concrete, corrosion, reinforcing steel, chloride, cracking, field investigation

報告

[1107] RC構造物の耐用年数予測評価システム構築のための基礎的検討

正会員 ○桜井宏 北見工業大学工学部
 正会員 鮎田耕一 北見工業大学工学部
 正会員 佐伯昇 北海道大学工学部
 正会員 鈴木明人 大成建設生産技術本部

1.はじめに

RC構造物の耐久設計、維持管理等の際にRC構造物の耐用年数を予測評価することが必要となる。これらを客観的でかつ合理的にしかも迅速に行うためにはRC構造物の耐用年数予測システムの構築が必要である。

本研究ではこれらの基礎的検討として予測評価フローと、予測評価に必要なデータベースの構造、システムの構成内容の検討を行う。耐用年数を予測評価するためには外的要因のデータ、内的要因のデータと劣化予測式が必要となる。外的要因のデータ及び内的要因としては具体的には環境条件を含む設計条件等の設計データ、コンクリートの配合強度や空気量等の施工データがある。またこれの他にRC構造物の日常の維持管理のための点検データがある。これらの項目についても検討を行う。

2.方法

コンクリート構造物の耐用年数評価手法に必要な検討項目をまとめる。この手順を検討し全体的なフローを作成し、図-1にRC構造物の予測評価システム検討フローを示した。手順としてはコンクリート構造物の経年変化データを調査、整理するとともに基準及び示方書等の調査を行う。これらよりデータ解析、劣化度のグレーディングの検討、評価フローの検討を行う。これらの検討の後、評価システムの構築を行い、各々の修正を行う。要求される信頼性を満足した場合、これを予測評価システムとして用いる。

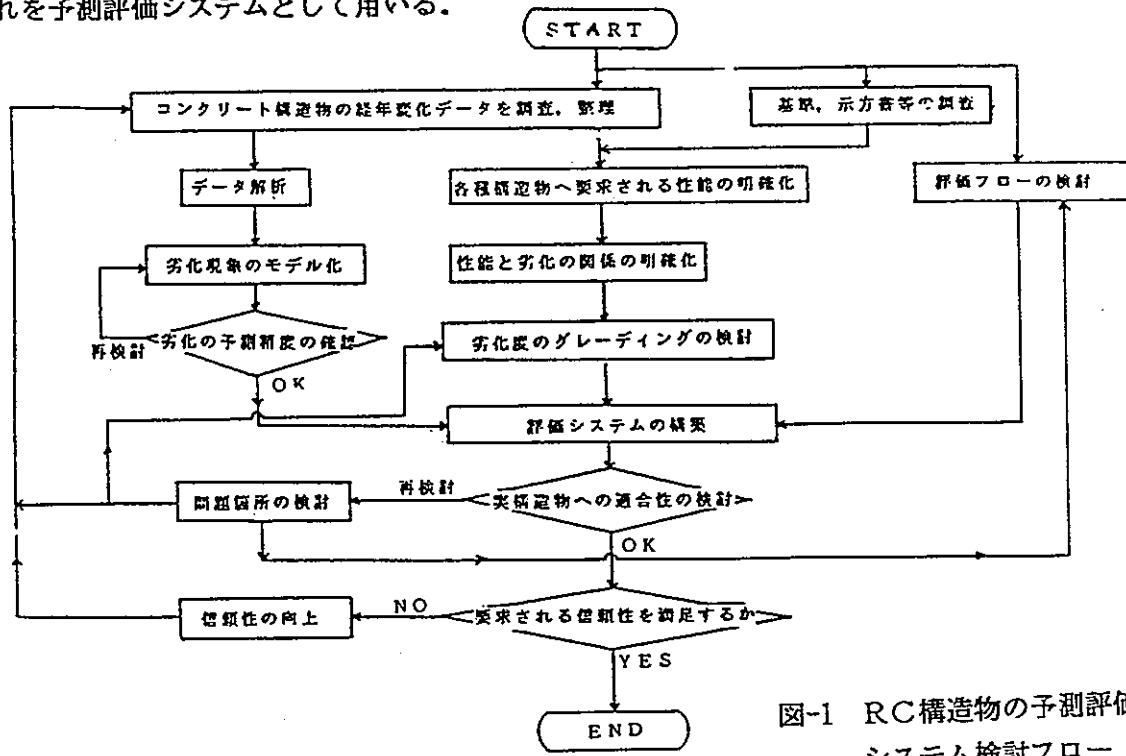
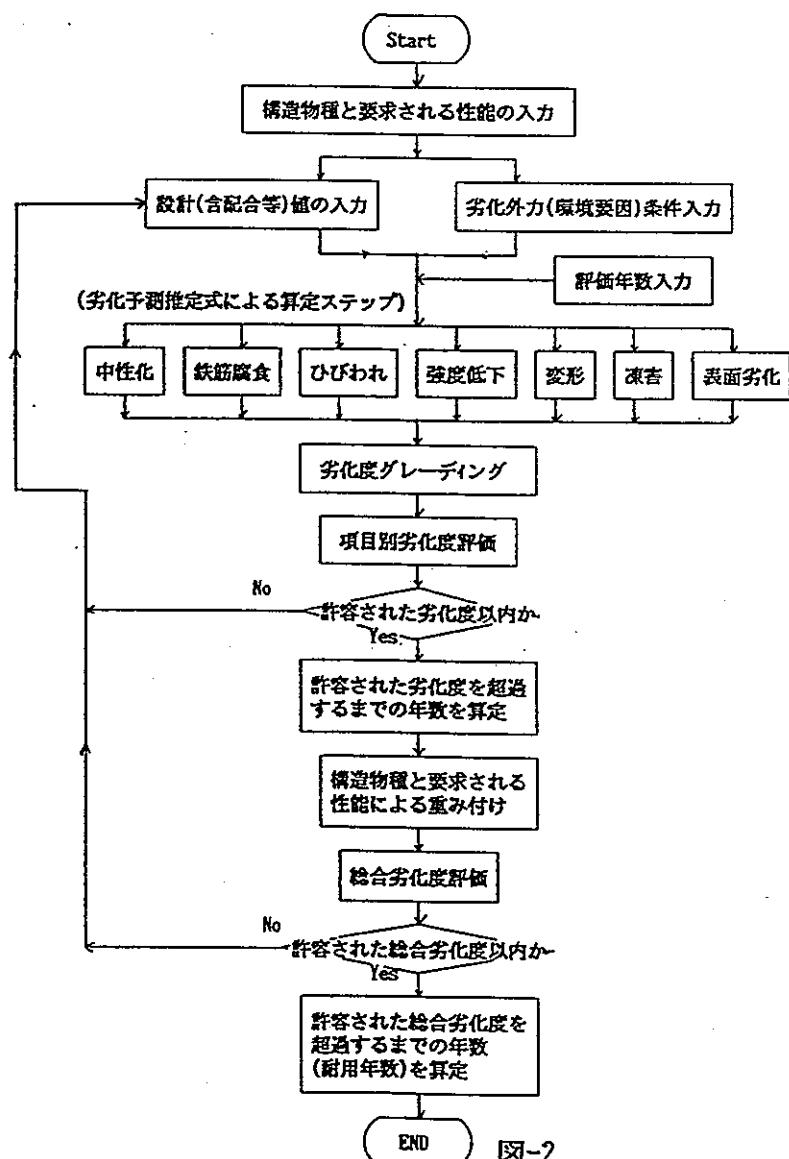


図-1 RC構造物の予測評価
システム検討フロー

3. 検討

3.1 RC構造物の耐用年数と劣化度予測評価及び耐久性制御フローの検討

図-2にRC構造物の耐用年数と劣化度(健全度)予測評価及び耐久性制御フローを示す。これは評価する新設あるいは既設構造物の構造物種と要求される性能、劣化外力条件、設計値、評価年数の入力を行う。これらの条件を劣化予測式から劣化指標を算定し、これらをグレーディングして項目別劣化度評価を行う。予め設定した各劣化の評価項目の許容する劣化度(許容劣化度)以内かどうかの判定を行う。これを満たしていないければ、設計値(補修、補強の際は補修・補強の設計値)を設定し直して再度判定を行う。許容劣化度以内であれば許容された劣化度を超過するまでの年数を算定し予測する。次の段階として構造物種と要求される性能により各項目の劣化度に重み付けを行い総合劣化度の評価を行う。予め設定された許容される総合劣化度(許容総合劣化度)以内でなければ、再度設計値を設定し直して判定を行う。総合劣化度が許容総合劣化度以内であれば総合劣化度を超過するまでの年数(耐用年数)の算定を行う。



RC構造物の耐用年数と劣化度(健全度)

予測評価及び耐久性制御フロー

3.2 RCの耐用年数と劣化度予測評価及び耐久性制御システムの構成

図-3に耐用年数と劣化度(健全度)予測及び耐久性制御システム(仮称 DURACON:Durability of Concrete Evaluating and Controlling System)のブロック概念図を示す。筆者らはRCの耐用年数予測評価や健全度評価の検討を多数行つてきが実際の構造物の設計・施工データが現存していないケースが多数あった。そのため予測評価システムと設計・施工条件推定のためのデータベース等の組み合わせられているシステムの構築の必要性があると考えられた。これらより既存構造物の設計・施工データが欠損している場合は既往の示方書や基準のデータが入っている設計・施工データベースより初期値を推定し耐用年数と劣化度予測ができるシステムを検討した。

システムの使用に際しては先ず評価する目的、対象を新設構造物か既設構造物の耐用年数及び所定の評価年数での劣化度の推定か、あるいは既設構造物の補修、補強の耐用年数かを決定し入力するメニュー等がホストコンピューター側から表示されるインターフェース部分(Duracon Interface)から起動する。条件データが不足している場合は前述の様に条件データの推定を行う。条件データを基にして図-2に示した詳細なステップで劣化度予測評価を行う。またこれらの予測は、予測誤差を含むので予め既往の構造物の維持管理データ、促進試験等の室内試験データ及び暴露実験データのデータベースを構築しておき、これらの経年変化(劣化)データより予測評価する最も近い環境条件と構造物種の劣化度予測評価による予測誤差を把握する。またこの予測誤差と先程の欠損データを推定したことによる誤差を合わせたものにより予測精度の確認を行い、条件を満足すると判断できれば、これを参考に設計や補修、補強の計画を行う。

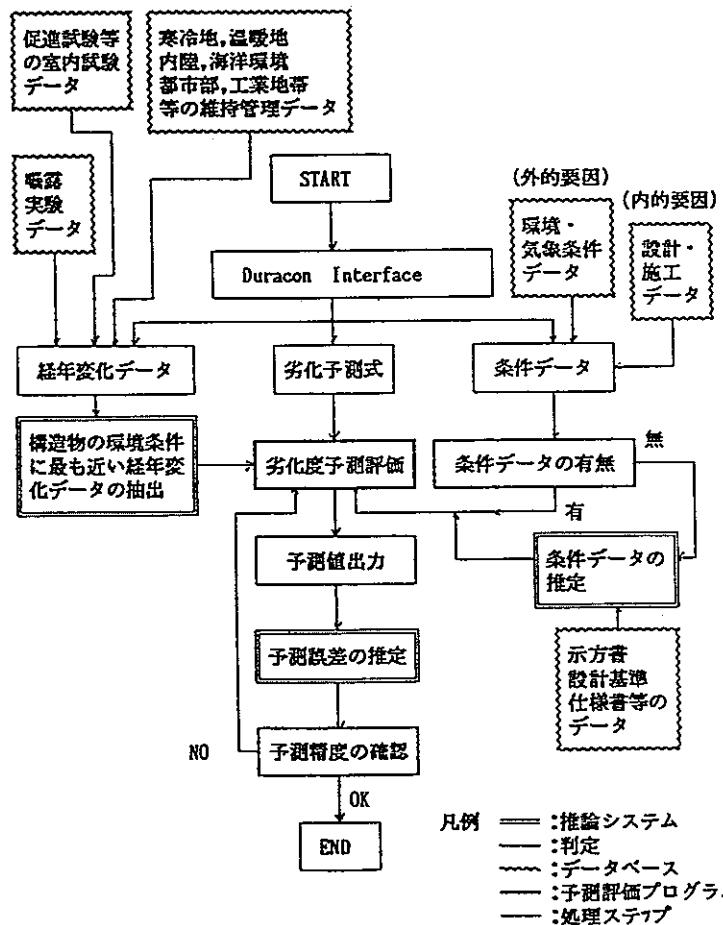


図-3 耐用年数と劣化度(健全度)予測及び耐久性制御システムのブロック概念図

3.3 本システムに必要なデータベースの種類と構成

本システムに必要なデータベースの種類と構成を図-4に樹木図として示した。データベースの構成は先ず評価するRC構造物のデータを保存(登録)する予測評価条件データベースと、誤差の推定や欠損した初期条件の推定や既往の予測評価例を記憶するための知識データベースからなる。その主なデータの種類を図中に示した。

表-1に環境・気象条件(内的要因)データベースと設計・施工条件データベース(外的要因)の主要なデータの項目を示した。さらに詳細な予測が必要の際は要因が多い精度の高い予測式を用いるためデータの項目を増やす。

表-2に経年変化(劣化)データベースの劣化の主要な項目とそれを記録する際の劣化指標を示した。なお、構造物種、要求される性能、管理者により点検や測定する項目に差があり、また最近測定機器の進歩が著しく測定する劣化指標等に違いがあるため、これらの間を換算したり補間したりする方法の検討と計算プログラムが必要である。これらの機能をインターフェイスに持たせる必要がある。

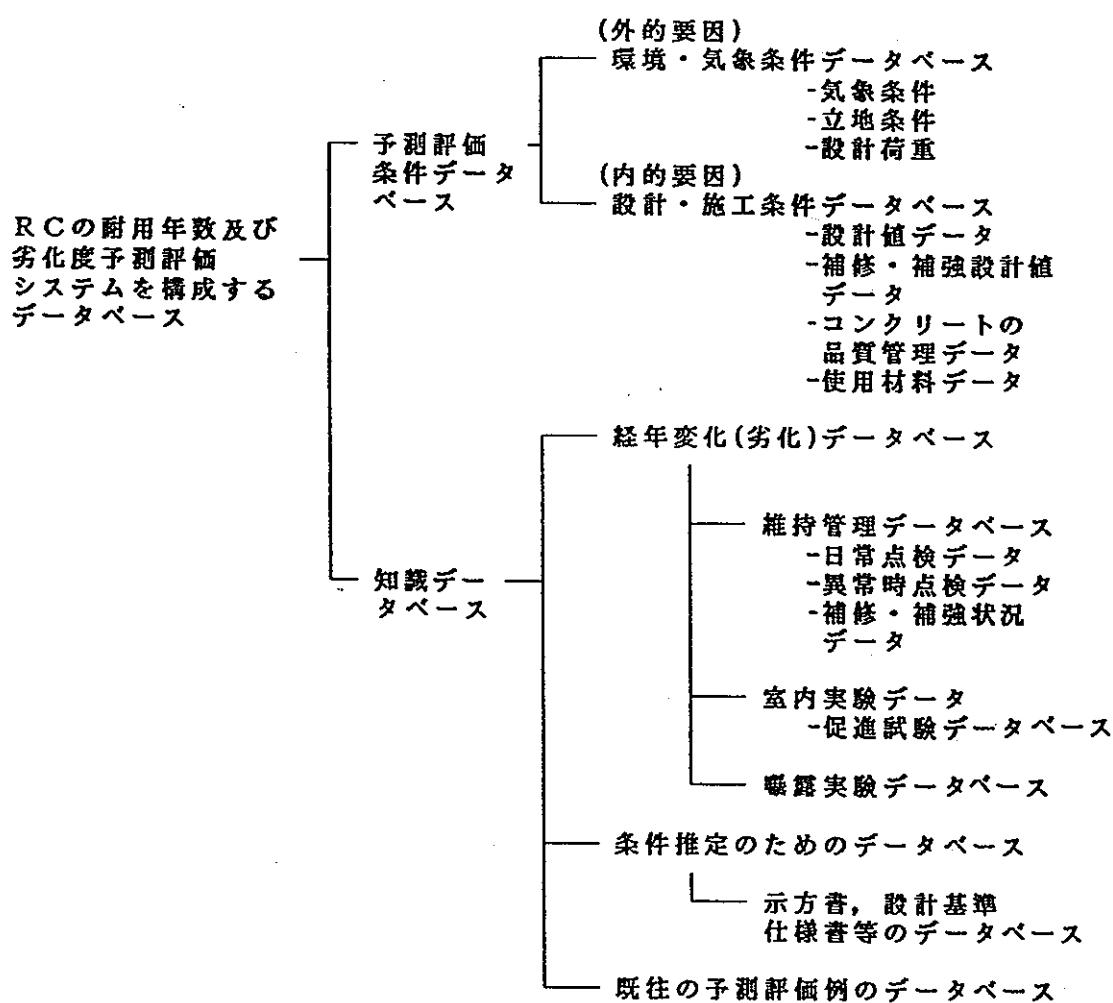


図-4 本システムに必要なデータベースの種類と構成の樹木図

表-1 環境・気象条件(内的要因)データベースと設計・施工条件データベース(外的要因)の主なデータの項目

要因	記号: パラメータ (単位)	要因	記号: パラメータ (単位)
外的要因	t: 供用年数 (年)	内的要因	W/C: 水セメント比 (%)
	L: 海岸からの距離 (m)		Uc: 単位セメント量 (kg/m³)
	C ₀ : 飲水塩分濃度 (wt%)		Uw: 単位水量 (kg/m³)
	T _C : 温度変化量 (°C)		R: [セメント種類] AE材種類 骨材種類
	S: 接触水の硫酸塩濃度 (wt%)		RU: セメントに対する骨材中のNa ₂ O量 (%)
	N: 年凍結融解回数 (回)		RG: 反応性骨材混合率 (%)
	W: 海水の補給係数		AE or NonAE: AE剤の有無
	D: かぶり深さ (mm)		DC: コンクリートの拡散係数 (cm/s)
	f _s : 鉄筋の応力度 (kgf/cm²)		α: セメントの種類と養生条件により決まる係数
	σ: コンクリートの応力度 (kgf/cm²)		K: 表面強度低減率
内的要因	B: (柱)	施工	γ: ワーカビリチの指標の指標 ($\gamma=1$)
	A: (柱) (cm)		X: 中性化深さ (mm)
	b: 断面の幅 (mm)		P: 腐食面積率 (%)
	h: 部材の全高 (m)		ひびわれ等
	M ₁ : 鉄筋の本数 (本)		
	φ: 鉄筋径 (mm)		
	f _c : コンクリートの圧縮強度 (kgf/cm²)		
	f _{ct} : コンクリートの引張強度 (kgf/cm²)		
	f _b : コンクリートの鉄筋との平均付着強度 (kgf/cm²)		
	E _c : ヤング係数 (kgf/cm²)		
材料	φ: クリープ係数	調査結果	

注1) B: 中立軸と鉄筋の中心間の距離に対する中立軸と引張筋との距離の比、はりでは約1.2

A: 鉄筋と対称をなす引張筋コンクリートの断面積を鉄筋の数で除したもの

• コンクリートの圧縮強度より算定

表-2 表経年変化(劣化)
データベースの劣化の
主な項目と劣化指標

評価項目	I. 選定された劣化指標	
	指標	現象
a. 中性化	X (mm)	① 中性化
b. 鉄筋腐食	P (%)	① 鉄筋の漫透による腐食 ② 中性化による腐食 ③ ひびわれによる腐食
c. ひびわれ	D _{Max} (mm)	① 鉄筋の応力によるひびわれ ② 乾燥収縮によるひびわれ ③ アルカリ骨材反応によるひびわれ
d. 強度低下	SN (%)	① 漫透による低下 ② 表面にによる低下 ③ アルカリ骨材反応による低下
e. 变形	E (%)	① クリープによる変形 ② 乾燥収縮による変形
f. 滅害	DN (%)	① 凍害
g. 表面劣化	H (mm)	① 冬期による表面劣化

3.4 本予測評価システムの構築のためのソフト及び機器

本システムでは第一の条件として既往のRC構造物の調査データと今後入手できるデータのデータベース化が可能なようデータの蓄積及び解析部分のソフトにSAS(Statistical Analysis System)を使用する。予測評価の客観性を持たせるとともに入力データに不足なものが有つても、推定でき、また蓄積されているデータの中で最も近い環境条件で同様な構造物種の経年変化データから推定できるように人工知能システムを使用する。人工知能システムに使用する言語は、劣化の算定を行うプログラム部分のFortran言語と運動が比較的容易であるProlog言語を使用する。したがって本システムはこれらを一括して取り込むため大型計算機システム(HITAC M680またはM682のVos.3)を使用する。さらにユーザーが本システムをRC構造物の健全度評価に利用することにより入力データが蓄積され、さらに予測精度が向上するシステムとするために、ユーザーがどこにいても本システムの利用を可能とするためにNTT回線でモ뎀によるパソコン端末を用いたネットワークしたオンラインシステムとする。

4.まとめ

RC構造物の耐用年数予測及び劣化度評価システム構築のための基礎的検討を行った結果以下の点が重要である事が認識された。

- 1) 耐用年数及び劣化度の予測評価プロセスを明確に客観的に示すこと。
- 2) 予測評価の際、条件データに欠損データある場合も、人工知能等の利用によりデータベースから検索して補間し誤差を認識したうえで予測不能なケースを少なくすることが可能であること。
- 3) 予測精度を把握し、これを向上させるためには経年変化(劣化)データの蓄積とさらに環境条件と構造物種によるデータの分類を行い条件に応じてこれらを適用すること。

謝辞

本研究に際し、御指導を頂いた北海道大学藤田嘉夫教授、北見工業大学林正道学長に感謝いたします。また御協力を頂いた大成建設(株)佐々木誠氏、小山氏他及び小沢コンクリート工業(株)の各位、北見工業大学技官岡田氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) 桜井宏、青木俊彦、百崎和博、鈴木明人:コンクリート構造物の経年変化推定のためのデータの解析に関する検討及び考察、第8回コンクリート工学年次講演会論文集, pp.221-224, 1986
- 2) 桜井宏、鮎田耕一、鈴木明人、百崎和博、佐伯昇、藤田嘉夫:RC構造物の耐久性設計及び寿命予測のための経年変化データの解析及び検討、コンクリート構造物の耐久性設計及び寿命予測に関するシンポジウム論文集, pp.23-30, 1988
- 3) 桜井宏、鮎田耕一、鈴木明人、岡田包儀:コンクリート構造物の耐用年数評価手法に関する検討、土木学会第44回年次学術講演会概要集5, pp.724-726, 1989

報 告

[1108] 35年間暴露したスラグ高含有セメントコンクリートの性状

正会員○長尾之彦（新日鐵化学高炉セメント技術センター）

正会員 近田孝夫（新日鐵化学高炉セメント技術センター）

富沢年道（新日鐵化学高炉セメント技術センター）

1. はじめに

セメントコンクリートの特徴の一つは、耐久性が大きいことである。この点に関して、古くから試験体を用いた長期試験または長年月経過した構造物の調査結果が、数多く報告されている¹⁾²⁾³⁾。一方、構造体の大型化にともなって、ある程度強度を確保し、かつ発熱を極力低減させたセメントに期待が高まりつつあり、普通ポルトランドセメントに多量の高炉スラグ微粉末（以下スラグと記す）またはフライアッシュを組み合わせた2成分系あるいは3成分系の混合セメントが、注目されてきている。ここでは、スラグを80%以上含有するセメントコンクリートの耐久に関する技術資料を得るために、35年間日射・風雨をうける屋外（小倉セメント工場）に暴露したスラグ高含有セメント使用コンクリート柱の物理的性状、水和物を調べると同時に、電子顕微鏡により内部組織の観察を行って検討した結果、耐久性を十分保持していることを確認した。

2. 屋外暴露供試体

(1) 使用材料

セメントは、高硫酸塩スラグセメント（SH、スラグ：82.5%，石膏：15.0%，クリンカー：2.5%）と高炉セメントB種（BB）を用いた。骨材は、粗骨材の最大寸法20mmの川砂利と細骨材として川砂を使用し、プレーンコンクリートであった。各材料の試験結果を表1～4に示している。

(2) コンクリートの配合と性質

コンクリートの配合条件は、セメント：細骨材：粗骨材の重量比が1：2：4で、水セメント比は、55%（SH）と60%（BB）、スランプは約5cmのものであった。この配合条件から、各材料の単位量を算出して示したのが表-5である。表-5をみると、粗骨材

表-1 セメントの化学分析

セメント	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	SO ₃	Total
SH	4.2	27.8	13.7	1.3	1.0	39.4	4.0	7.5	98.9
BB	1.4	25.9	8.0	2.2	0.6	55.4	3.8	2.3	99.6

表-2 セメントの物理的性質

セメント	比重	粉末度 (cm ³ /g)	凝結時間		圧縮強さ (kgf/cm ²)			圧縮強さ (kgf/cm ²)		
			始定期 (h·m)	終定期 (h·m)	3日	7日	28日	3日	7日	28日
SH	2.81	5.010	4-00	7-25	18.7	50.9	64.9	86	223	440
BB	3.03	3.570	2-55	5-00	28.7	39.2	56.9	97	159	304

表-3 骨材の粒度分布

骨材の種類	ふるいに留まるものの重量百分率(%)										粗粒率
	25mm	20	15	10	5	2.5	1.2	0.6	0.3	0.15	
細骨材	—	—	—	—	0	2.0	20.4	59.1	77.5	98.7	2.58
粗骨材	0	6.7	26.2	52.2	99.5	100	—	—	—	—	6.58

表-4 骨材の物理的性質

骨材の種類	比重	吸水率 (%)	泥土量 (%)	単位容積重 (kg/l)										
					25mm	20	15	10	5	2.5	1.2	0.6	0.3	0.15
細骨材	2.55	1.2	0.2	1.564	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
粗骨材	2.60	1.0	0.2	1.627	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

の最大寸法20mmに対して、

細骨材率が33.8%となっており、現在用いられている土木用コンクリートに比べて、細骨材の少ない配合であったことがわかる。ミキサ（練り混ぜ容量40L）で混練したコンクリートによ

り、 $\phi 10 \times 20\text{cm}$ の供試体を成形し、材令3日で脱型した後湿砂養生した圧縮強度を表-5に示している。SHのスラグ含有量は、BBよりも多いにもかかわらず、また水セメント比の差5%を考慮しても、SHの圧縮強度は、BBよりもかなり大きいことがわかる。

(3) 暴露供試体

本試験を開始したのは、昭和29年10月であった。屋外に暴露した供試体の大きさは、 $30 \times 30 \times 200\text{ cm}$ の角柱である。BBコンクリート打設後1日でSHコンクリートを打ち継いだもので、材令7日で脱型後角柱を約50cm土中に埋め込んで、以後屋外暴露したものである。図-1にその状況を示しているが、写真で見られるコンクリートの面は、供試体成形時のコテ仕上げ面であり、左側がBB、右側がSHである。また、日射を受ける面をA面とし、受けない面をB面とした。



図 1 耐久性試験供試体

3. 耐久性試験

35年間屋外暴露した角柱供試体の耐久性を調べるために、(1)外観観察、(2)中性化深さ、(3)コアの圧縮強度、(4)シュミットハンマーによる反発硬度、(5)X線回折、(6)電子顕微鏡観察、(7)細孔量および細孔径分布の測定などの試験を行った。

4. 試験結果と考察

中性化深さ、コアの圧縮強度、
シュミットハンマーによる反発硬度の試験結果を表-6に示している。

(1) 外観観察

図-1で見られるA面では、SH、BBともにセメント部分が消失して骨材が露出しているが、その程度はSHの方が大きい。しかしここでは示していないが、日射を受けないB面や側面では、部分的にSHよりもBBの方が、露出

表-5 コンクリートの配合と圧縮強度

セメント の種類	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m³)				実測ス ランプ (cm)	圧縮強度 (kgf/cm²)		
			W	C	S	G		28日	6ヶ月	1年
SH	5.5	33.8	171	310	620	1240	5.0	323	375	388
BB	6.0	33.8	188	308	616	1232	5.4	229	293	348

表-6 中性化深さ、反発硬度、圧縮強度

セメント の種類	No.	平均中性化深さ (mm)			反発硬度		コア	
		A面	B面	地中部	反発硬度	換算強度 (kgf/cm²)	密度 (g/cm³)	圧縮強度 (kgf/cm²)
SH	1	27.3	27.5	0	28.1	218	2.388	435
	2	30.7	31.1	0			2.379	434
	平均	29.0	29.3	0			2.374	434
BB	1	11.2	8.0	0	34.2	305	2.377	365
	2	13.4	8.4	0			2.358	327
	平均	12.3	8.2	2			2.368	346

程度の大きいところが見られた。一般に、このような現象をアブサンデンと称している。この原因として、Kuhl⁴⁾は表面の乾燥および空気中のCO₂による水和物の分解によるとしている。J. D. Ansらの研究⁵⁾によると、高硫酸塩スラグセメントでは、その硬化体中に生成するエトリンガイトが空気中の炭酸ガスの作用により分解するためとしている。また、浅野ら⁶⁾の報告によると、アルミニート水和物の炭酸化反応速度は、エトリンガイトが最も速いという。普通ポルトランドセメントコンクリートでも、長年月風雨に曝されると、表面の骨材が露出してくる現象が見られるが、石膏量が多くてスラグ量をより多く含有するセメントほど、アブサンデン現象の程度は増すようである。一方、魚本⁷⁾らは、スラグ量が多くても普通ポルトランドセメントが10%以上であれば、この現象が生じなかつたと報告している。したがって、スラグ量、石膏量、普通ポルトランドセメントの配合比やスラグの高微粉末化などによっても、アブサンデン現象をかなり抑制できると考えられる。また、気象条件やコンクリートの初期の養生条件、配合条件により、その程度が異なることも考慮しておく必要がある。

(2) 中性化深さ

表-6に示すように、中性化深さは地上部のSHでは約30mm、BBでは10mm前後であり、地中部では両者とも0mmであった。BBの地上部の中性化深さは、依田⁸⁾の中性化速度式の値2.2mm程度よりも小さいようであるが、これはSHに比べてBBの方が、日射、風雨の影響以外に、近接した蒸気洩れの影響を受けやすい位置にあったためと考えられる。

(3) 圧縮強度

コアの圧縮強度は、コアの長さが30cmであったため、両端約5cmを切断して試験した。圧縮強度の値は2ケと少ないが、SHで434kgf/cm²、BBで346kgf/cm²となっており、表-5に示した試験開始時の材令1年の圧縮強度と比べて、SHの場合とくにその強度の伸びが著しいことが認められる。

(4) 反発硬度

参考のためシュミットハンマーによる反発硬度を測定した。コンクリート表面に骨材が露出した状態であったため、反発硬度のバラツキが大きくより正確な値は得られなかつたようである。SHとBBでコアの圧縮強度と換算強度が逆になっているのは、セメントの相違によるコンクリート表面の平滑度の差が、影響していると考えられるが、反発硬度は表面層の硬度を測定するものであり、ある程度表面層近傍に対する特性値と評価するのが適切とも考えられる。

(5) X線回折

コアから、中性化した部分（深さ：0～10mm）と非中性化部分（深さ：約100mm）のモルタル小片を真空脱気乾燥後、粉末にした試料のX線解析結果を図-2に示す。なお、SHとBBの中性化部のX線回折図は、ほとんど同じパターンであったため、SHの図のみを示している。中性化部はSH、BBとともに、セメントの水和により生成した消石灰とエトリンガイトが炭酸化されて生じた炭酸カルシウムと、骨材の混入による石英と長石のピークが認められる。非中性化部では、セメントの水和に関係するものとして、BBの場合、エトリンガイト、モノサルフェートと消石灰、SHの場合はエトリンガイトのみでモノサルフェートと消石灰は同定できなかつた。Smolczyk⁷⁾は、20年経過したスラグ高含有セメントコンクリート中より、X線回折でエトリンガイト、モノサルフェート、消石灰の他にカルシウムシリケートの水和生成物を同定しているが、今回の試験では検出できなかつた。

(6) 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡観察により観察した結果を図-3に示す。炭酸化した部分は、図-3のDとHに示すように、SH、BBとともに輪郭が不明瞭な形態で、ほとんどが炭酸カルシウムであると考えられる。図-3のA、B、CとE、F、Gは、SHとBBの非中性化部を対比し、かつ倍率の異なるもので、同じような水和物が生成していることを示している。BはAに示したSH試料中の空隙に生成したエトリンガイトを示している。Cは他の微小空隙にみられた水和物を示している。エトリンガイトの他に不定形な形態をした水和物が観察されるが、これはカルシウムシリケイト水和物と推察される。Eは、骨材の剥離面でブリージング水による空隙部に生成している水和物で、この点を拡大したFではエトリンガイトの結晶が観察されるが、形態および大きさからみて、二次析出した石膏も混在しているかも知れない。GはBB試料中の微小空隙中にみられた水和物であり、エトリンガイトの他にカルシウムシリケイトらしきものも観察される。

(7) ポア分布

SH、BBの中性化部、非中性化部のポロシティの測定結果を図-4に示している。

両セメントともに中性化部は、非中性化部に比べ全細孔孔量(T.P.V)が大きくなり、平均細孔径が著しく大きくなっていることがわかる。SHとBBの非中性化部では、両者の細孔径分布は類似しており、組織が緻密であると考えられるのに対して、中性化部では、SHの方がBBよりも細孔量が最大になる細孔径が大きく、非中性化部に比べて全細孔量の増加も大きいようである。このことは、BBよりもSHの方が、炭酸化の影響を受ける程度が大きいことを示していると考えられる。

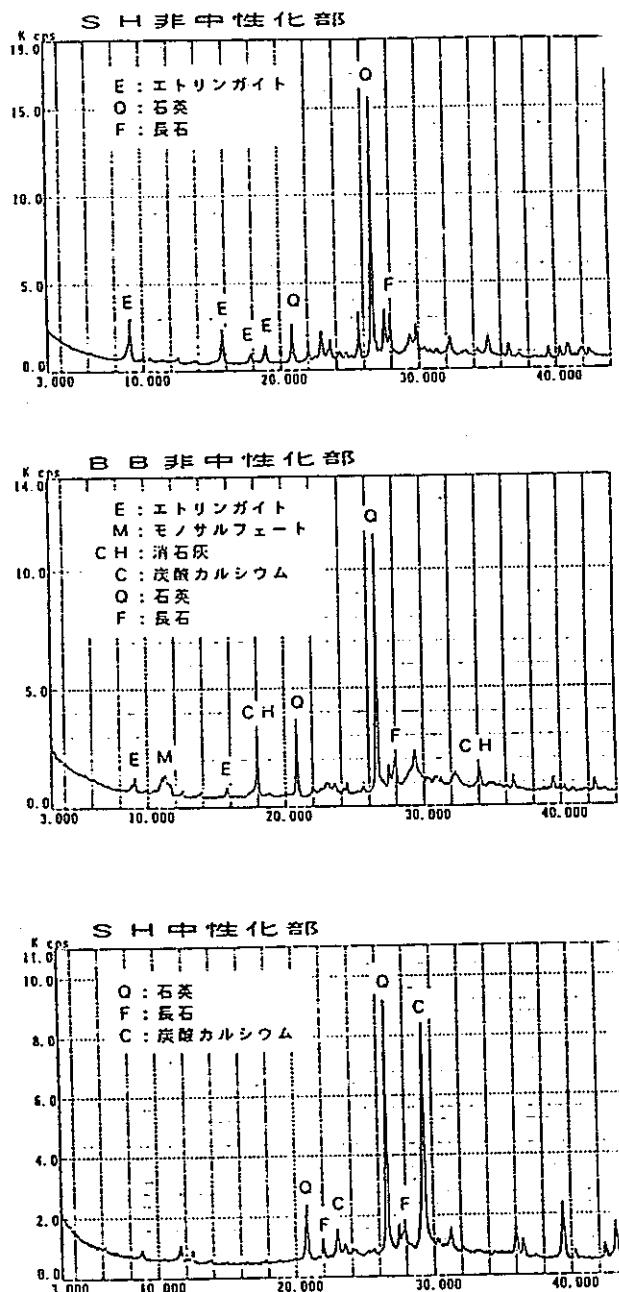
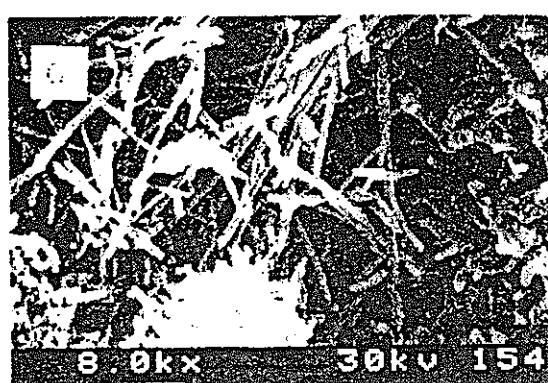
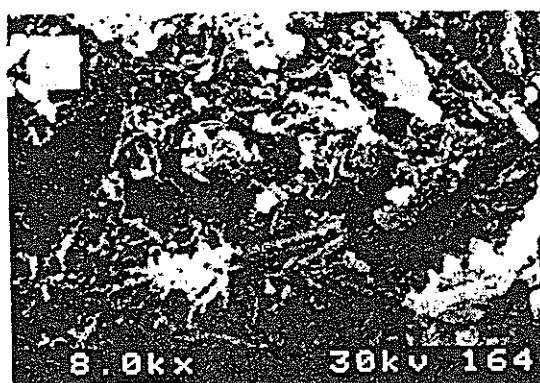
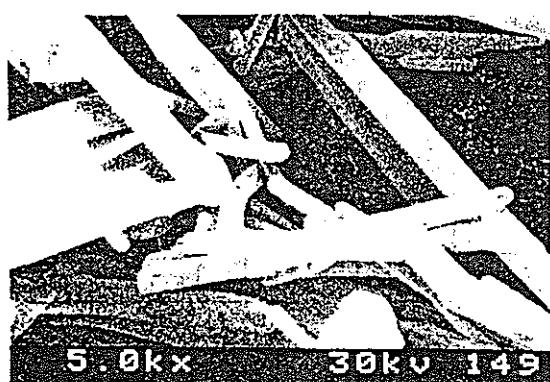
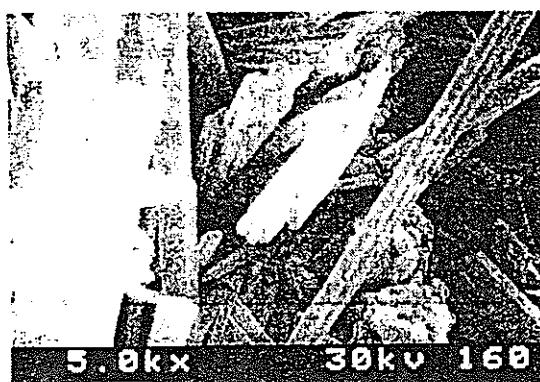
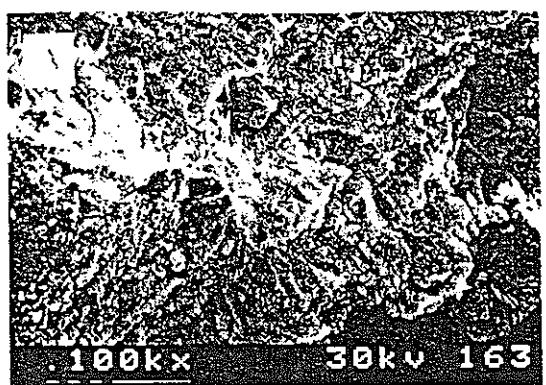
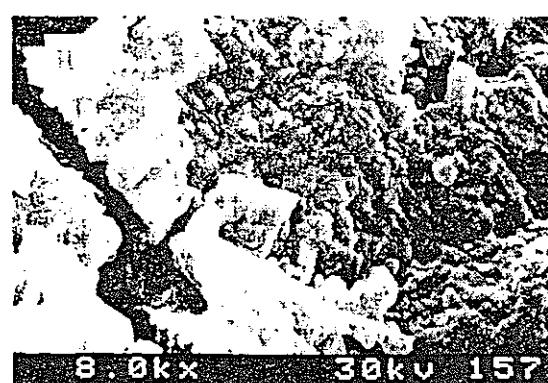
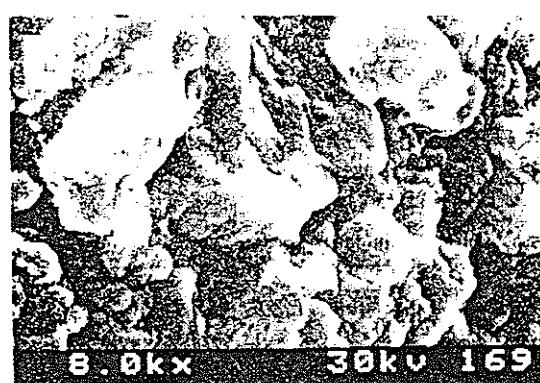


図 2 X線回折図



S H (非中性化部)

B B (非中性化部)



S H (中性化部)

B B (中性化部)

図-3 電子顕微鏡写真

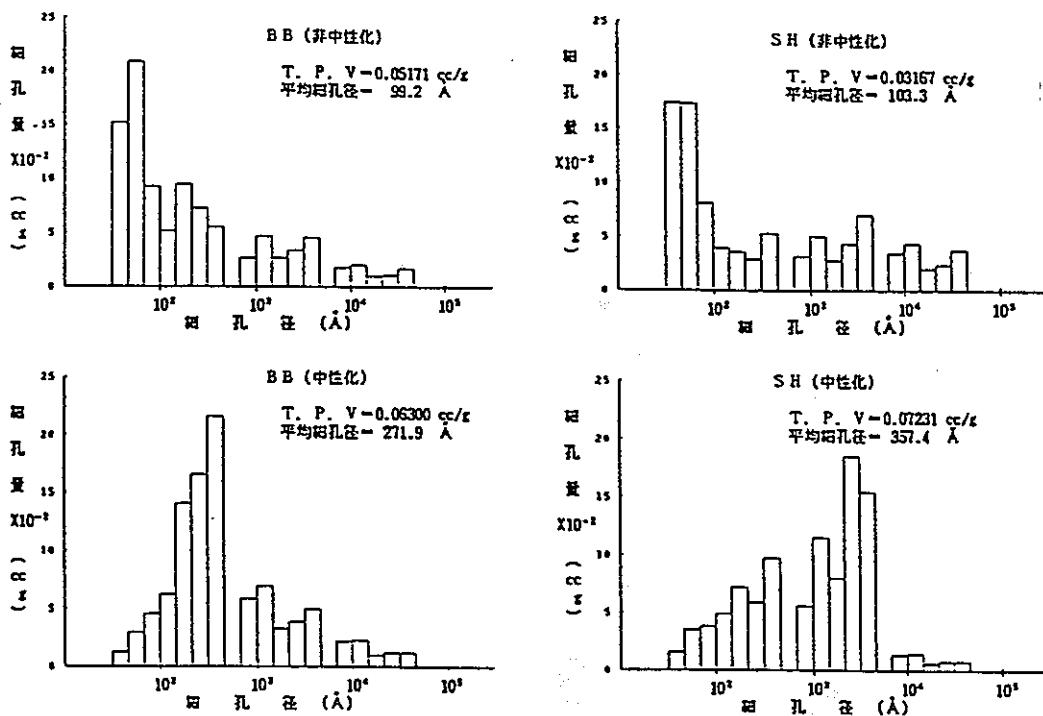


図-4 ポア分布

4.まとめ

スラグ高含有セメントを用いたコンクリートで、35年間屋外に暴露した供試体の耐久性について、種々試験した結果、圧縮強度、内部組織、水和物などからみて、耐久性を十分保持していることを確かめた。しかし、スラグを多量含有しかつ石膏量が多い高硫酸塩スラグセメントのような場合、コンクリートの配合条件、気象、環境条件にもよるが、表面部分のアブサンデン現象が生じやすいようであるので、表面の保護対策を考慮するのが望ましいと考えられる。

参考文献

- 1) O.G.Gjorv:Long-Time Durability of Concrete in Sea Water, ACI Journal, January, 1971, pp.60-67
- 2) S.Ozaki and N.Sugata:Sixty-Year-Old Concrete in a Marine environment, Concrete in Marine Environment Proceedings Second International Conference, ACI SP-109, PP.587-597
- 3) 依田彰彦 横室 隆：山陰地方における25年経過した高炉セメントC種を用いたRC造建物の耐久性調査。セメント技術年報 39 昭和60年, pp.300-303
- 4) 田中太郎：高硫酸塩スラグセメントに就いて（第4報）シリトールセメントの硬化体に及ぼす接触気体の影響。水準委員会報告 O-2, 日本セメント技術協会, 昭和30年5月, pp.16-20
- 5) J.D.Ans und H.Erick:Untersuchungen über das Abbinden hydraulischer Hochofenschlacken, Zement-Kalk-Gips, 12, 1954, pp.449-459
- 6) 渡野駿吉 石原正一 井上嘉児：カルシウム・アルミニネート化合物の炭酸化反応。窯業協会誌, 79(10) 1971, pp.357-364
- 7) 魚本健人 小林一輔 星野喜夫：高炉水碎スラグ・セッコウ系結合材を用いたコンクリートの劣化。第2回コンクリート工学年次後演会講演論文集, 1980, pp.69-72
- 8) 依田彰彦：産業副産物高炉スラグのコンクリート用セメント、混和材、骨材への有効利用に関する実験研究。研究論文。昭和58年9月, 75-77
- 9) H.-G.Smolczyk:Die Hydratationprodukte hutten sandreicher Zement, Zement-Kalk-Gips, Nr.5, 1965, pp.238-246

報告

[1109] 80年間経過したコンクリート製港湾構造物の耐久性について

市川 公一(横浜市港湾局)

浅野 泰史(横浜市港湾局)

正会員 ○守分 敦郎(東亜建設工業株式会社)

飯田 勲(東亜建設工業株式会社)

1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性を検討する場合、既設構造物の劣化状態を知ることは大変重要なこととなる。長期間海洋環境下にさらされたコンクリート構造物としては、安政6年(1859年)の開港以来日本を代表する貿易港として、日本の経済文化に大きな役割を果してきた横浜港の岸壁が挙げられる。ここで検討した新港埠頭は横浜港の中心に位置し、明治33年～明治44年頃に建設され、その後経済環境の変化や関東大震災、戦災等により改造、補修、撤去等の工事が加えられ、現在でも使用されている構造物である。従って、これらの構造物は約80年に渡って海洋環境下にさらされており、港湾構造物の劣化過程を知る上において最適な土木構造物となっている。

本文においては、約80年に渡って築造および改修が繰り返されてきた「新港埠頭」の劣化調査をもとに、コンクリート製港湾構造物の耐久性について検討した結果を報告するものである。

2. 構造物の歴史

新港埠頭の位置を図-1に示す。明治時代に建設された岸壁の構造形式は、無筋コンクリートブロックによる重力式構造物を中心であった。しかし、これらの構造物は大正12年9月1日に襲った関東大

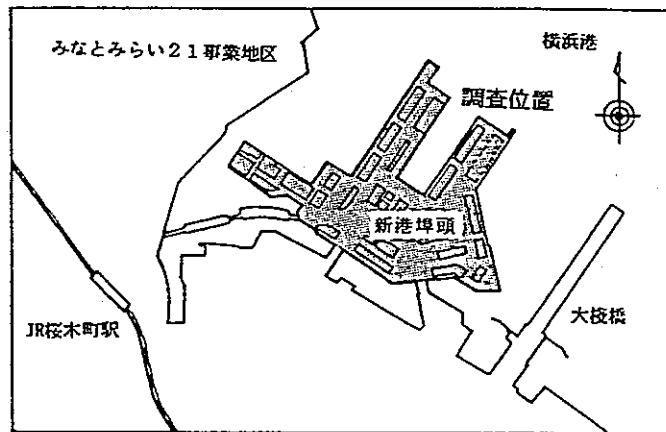


図-1 調査位置

表-1 新港埠頭修築史

	年代	工事概要
明	32～38	第1期海面埋立工事 (1～5号岸壁、物揚場、等)
治	39～44	第2期海面埋立工事 (6～13号岸壁、物揚場、等)
大	【12.9 関東大震災】	
正	14	震災復旧工事
昭	8	新港岸壁補修工事 (防衝工・防舷材)
	31	9・10・11号岸壁補修工事
	36	9号岸壁延長工事
	37	一文字防波堤裏海面 埋立工事
和	38	新港埠頭2号岸壁 改良工事

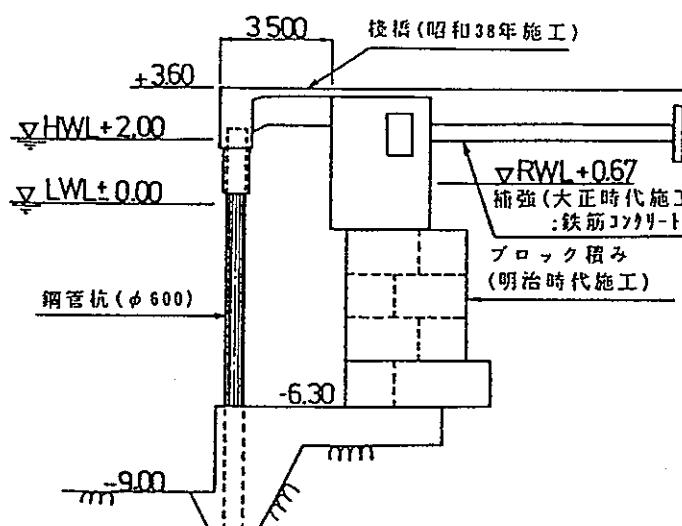


図-2 岸壁構造の例

震災(マグニチュード7.9)により、完成後13年目にして壊滅的な打撃を受けている。しかし、これらの施設は経済的に大変重要であったため、直ちに震災復旧工事が開始され短期間の内に復旧された(大正14年3月に竣工)。このときの補修、補強工事に、新港埠頭としては初めて鉄筋コンクリート構造が用いられている。その後、表-1に示す様に数回の改修、延長が行われている。図-2に現在の岸壁構造の一例を示してあるが、この構造図からも構造物の改修の歴史を知ることができる。

3. 構造物の劣化状態

新港埠頭を取り囲む岸壁や護岸の形式は、「重力式構造物」と「桟橋式構造物」に分類することができる。これら構造物に見られる劣化状態を図-3に示す。この図より、次のことが理解される。

① 重力式構造物においては、海水の影響によるコンクリート表面部分の劣化や外力による角の欠け落ちが多く見られた。このため、鉄筋の一部が露出して腐食している構造物も見られたが、概して致命的な劣化にはなっていなかった。むしろ本構造形式の場合、劣化現象の多くは基礎地盤や周辺地盤の沈下による構造物のひびわれであり、この様な劣化が構造物の耐用年数を大きく支配している様子が伺えた。

② 桟橋式構造物においては、約85%の構造物に塩害による鉄筋腐食が見られた。しかも、他の原因による劣化がほとんど見られず、塩害が桟橋構造物の耐用年数を支配している様子が伺える。この様に、構造形式によって劣化現象が大きく異なることは、大即等[1]の報告と一致しており、港湾構造物の耐用年数を検討する上において重要な問題と思われる。

4. コンクリートの品質

文献によると[2]、建設当初からコンクリートには日本製のセメントが使われた模様である。さらに同文献には、明治時代に使用されたコンクリートの配合が表-2の様に示されている。この配合より水セメント比を推定すると約42%程度となる。現在、塩害環境の厳しい所でのコンクリートでは45%以下の水セメント比が推奨されており、この事からも当時のコンクリートの耐久性は高いものであったことが推測される。大正時代・昭和初期のコンクリートの配合については、これを知る文献が見当らず明確ではない。

5. 劣化調査方法

今回行ったコンクリート劣化調査の項目を表-3に示す。コンクリートは大きく分けると、4回(明治・大正は各1回・昭和は2回)打設されており、劣化調査はそれぞれの

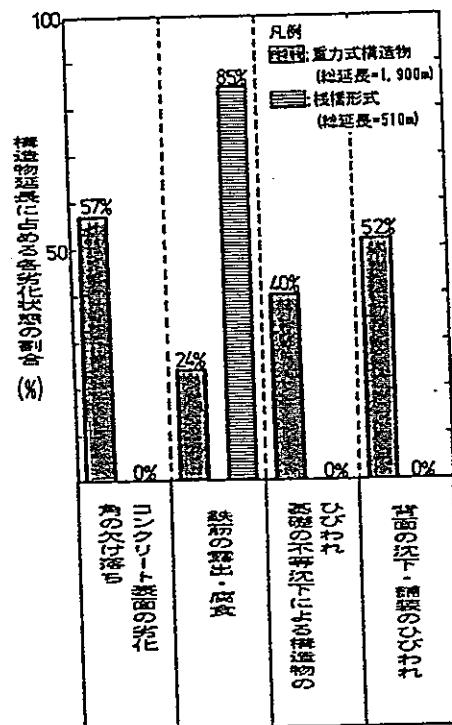


図-3 構造種別毎の劣化状況

表-2 使用したコンクリートの配合[2]

(体積比)		
セメント	砂	砂利
1	2	5

- (1)砂は平均5厘(1.5mm)の荒目砂
- (2)砂利は粒径2分(6mm)以上1寸7分
(約5cm)以下の川砂利(主として多摩川産)
- (3)コンクリートの配合方法は
セメント80lb:川砂2立方尺:砂利5立方尺
- (4)水は淡水を用い、砂利の量の
9/100~11/100とする。

【上記より推測されるコンクリートの配合(Kg/m³)】

セメント	水	川砂	砂利
238	100	598	1502

年代ごとに行なった。なお、採取したコアは、図-4に示す様に切断し各試験の試料とした。

6. 劣化調査結果

6.1 圧縮強度試験結果

各年代のコア供試体による圧縮強度試験結果を図-5に示す。なお、同図においてはシュミットハンマーによる表面強度試験結果の平均値も合わせて示してある。シュミットハンマーによる表面硬度の測定は、コンクリート表面を数mmの深さで削り取り、表面を平滑にした後に行った。なお、測定結果は東京都材料試験所より提案された変換式により強度を換算した。また、図-6に静弾性係数測定結果を示す。これらの図より次のことが理解される。

① コンクリート強度には大きなばらつきが見られるが、年代の影響(経過年数の影響)は顕著には見られない。また、コンクリート表面において海水による劣化が見られる構造物においても、コア強度では平均 279Kgf/cm^2 程度の圧縮強度を示しており、表面から 10cm 以深のコンクリートにおいては顕著な強度低下は見られない。

② 気中供試体と水中供試体の強度においても明確な相違は見られない。

③ 各強度における静弾性係数も、気中・水中の環境条件の違いによる影響は見られない。さらに小坂

表-3 調査項目

項目	試料数
外観調査	123箇所
圧縮強度試験	51点
静弾性係数	10点
表面硬度試験 (シュミットハンマー)	26点 (気中部)
中性化試験	52点
塩分含有量試験	40点
配合推定試験	7点
鉱物顕微鏡観察	2点
示差熱分析	2点
鉄筋の腐食量、被り厚	46箇所

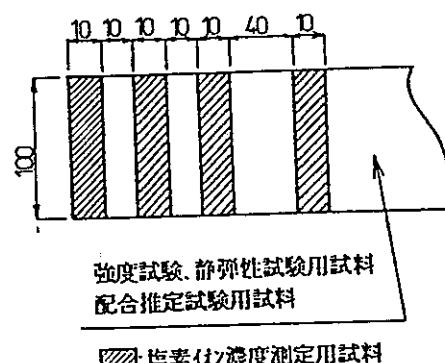


図-4 コアの調整

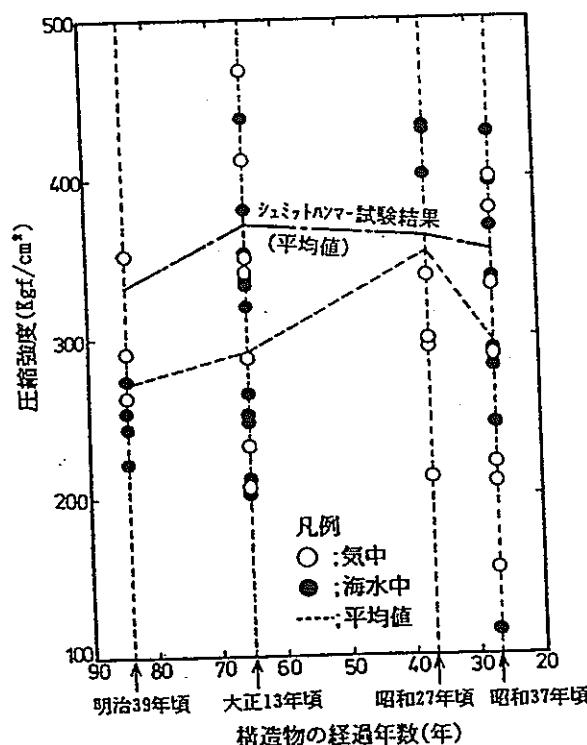


図-5 圧縮強度試験結果

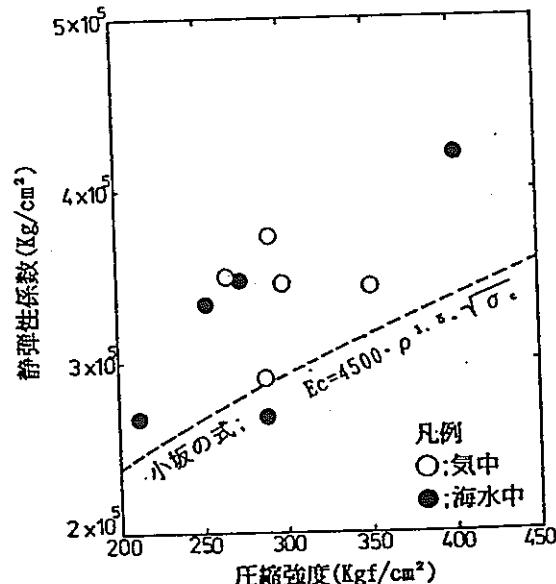


図-6 静弾性係数試験結果

の式との比較においても、これらのコンクリートの劣化が顕著でないことが理解される。

④ シュミットソーマによるコンクリート表面の強度試験結果は、17供試体による圧縮強度より若干大きめの値を示しており、試験方法の違いを考慮してもコンクリート表面の強度低下は顕著ではない様である。

6.2 配合推定試験結果

表-4に配合推定試験結果を示す。配合推定方法は、セメント協会コンクリート専門委員会報告[3]に従うと共に、セメントの比重、酸化カルシウム含有量は文献[4]を参考にした。

配合推定試験の誤差を考慮に入れても、明治時代に使用されたコンクリートの水セメント比は大正・昭和時代に打設されたコンクリートに比較して小さいことが推測される。とりわけ、重力式構造物において表面劣化の激しいコンクリートは、大正時代に打設されたものが多く、この時期のコンクリートの水セメント比が高いことを考慮に入れるとな、水セメント比がコンクリートの耐久性に与える影響の大きさが理解される。

5.5 塩化物含有量

図-7～図-9に、各年代ごとの気中部、水中部のコンクリート中に含まれる全塩素イオンのコンクリート重量に対する比率を示してある。練り混ぜ時の材料としては清水、川砂、川砂利が使用されており(表-2)、練り混ぜ時の塩素イオン量は多くないことが推測されるため、ここで計測された塩素イオンの大部分が環境作用により供給されたものと思われる。塩分分析は、塩素イオン選択性電極を用いた電位差滴定法により行なった。この結果より次のことが理解される。

① 明治、大正、昭和のいずれのコンクリートにおいても、水中部の塩素イオン濃度は、気中部に比較して多いことが理解される。

② 大正(関東大震災の復旧)以降、鉄筋コンクリートが使用されているが、これらのコンクリート中の塩素イオン濃度は、鉄筋を腐食させると言われる塩素イオ

表-4 配合推定試験結果

No.	打設年代	水セメント比 (%)	単位量 (kg/m³)			
			セメント	水	細骨材	粗骨材
4	明治39年	41.9	217	91	981	1200
37	明治39年	52.5	240	126	929	1135
2	大正13年	80.4	199	160	904	1105
17	大正13年	64.9	302	196	822	1005
15	昭和27年	64.3	297	191	830	1015
20	昭和27年	60.7	280	170	862	1054
28	昭和37年	82.7	260	215	817	998

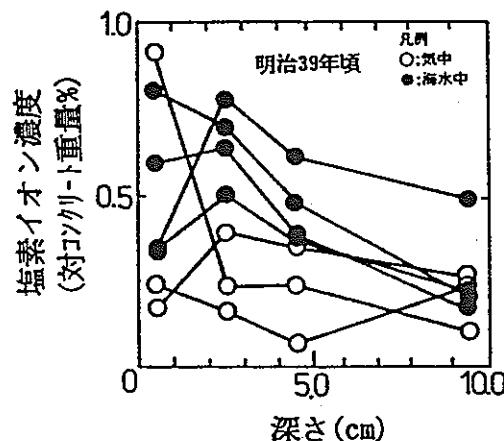


図-7 コンクリート中の塩素イオン濃度(明治時代)

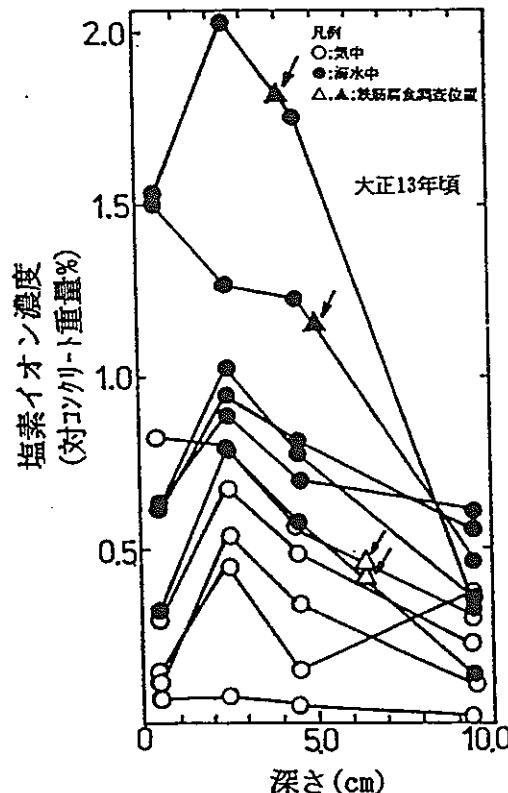


図-8 コンクリート中の塩素イオン濃度(大正時代)

ン濃度[5]を大幅に上回っているにも関わらず、図中△、▲で示した位置の鉄筋には腐食は見られなかった。この事実より、重力式構造物の場合、海水による表面の劣化や外力によるかぶりコンクリートの剥離が無い場合、塩害による被害は少ないものと思われる。

③ 桟橋形式の構造物は、その大部分が昭和27年～37年にかけて建設されたものであり、コンクリート中の塩素イオン含有量は他の時代に比較して小さい(図-9の○印に含まれている)が、85%もの構造物が塩害の被害を受けている。この事実より、桟橋形式は塩害を受けやすいことが理解される。

⑤ 各年代のコンクリートについて、表面から5.0cmまでの各層の塩素イオン量の平均値を図-10に示す。この図より、必ずしも経過年数の長い明治時代のコンクリートが、大正・昭和時代に打設されたコンクリートに比較して塩素イオンが多いとは言えない。これは、明治時代に打設されたコンクリートの水セメント比が、他の年代の場合に比較して小さかったことが原因の一つと思われる。

5.6 中性化深さ

採取したコアおよびはつり部に、フェノールタリック溶液を噴霧して中性化深さを測定した結果を図-11に示す。同図には、すべての測定結果を年代ごとに示してあるが、これらの結果より次のことが理解される。

① 中性化深さの平均値としては、明治時代後期のコンクリートは3.7mm、大正後期が5.5mm、昭和27年以降のものが5.4mm、昭和37年のものが5.9mmであった。一般的には、中性化深さは経過年数に比例して大きくなるが、調査結果では明治時代のコンクリートにおいても中性化深さは小さく、従って、コンクリートの品質(水セメント比)に大きな影響を受けている様子がうかがえる。

② 測定結果においては、気中部のコンクリートと水中部では、中性化深さは若干気中部のコンクリートの方が大きい様である。しかし、これらの中性化深さは岸谷式[6]により算定される値より13～25mm程度小さい値である。

③ 明治時代のコンクリートの偏光顕微鏡観察結果より、中性化深さは2.5mm程度であることが確認され、ここに示した結果とほぼ同様であった。当時使用されたセメントの粉末度は「4,900孔/cm²

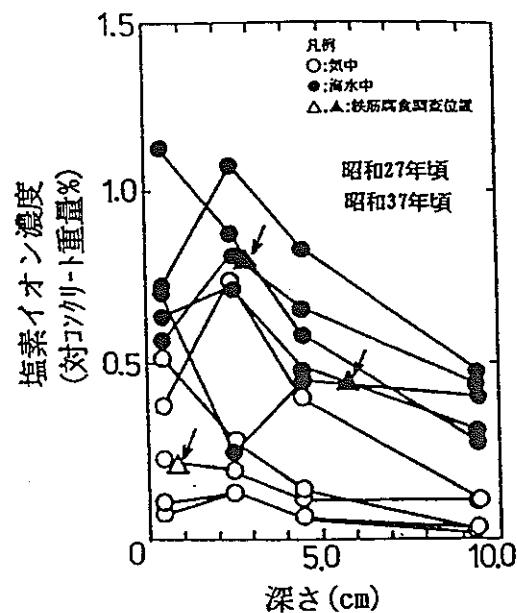


図-9 コンクリート中の塩素イオン濃度(昭和時代)

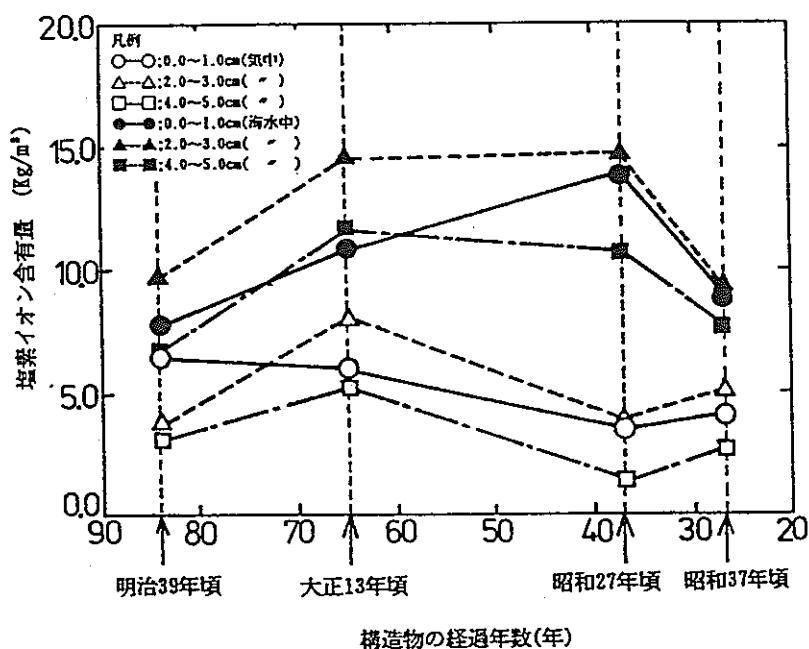


図-10 各層の塩素イオン含有量(平均値)の変化

の篩による残滓が25/100以内」[2]と規定されており、今日使用されているセメントの粉末度に比較して粗い様である。顕微鏡観察においても、セメントペースト中にまだ未水和のセメント粒子が確認されており、中性化速度はセメントの粒度にも大きく影響されている様である。

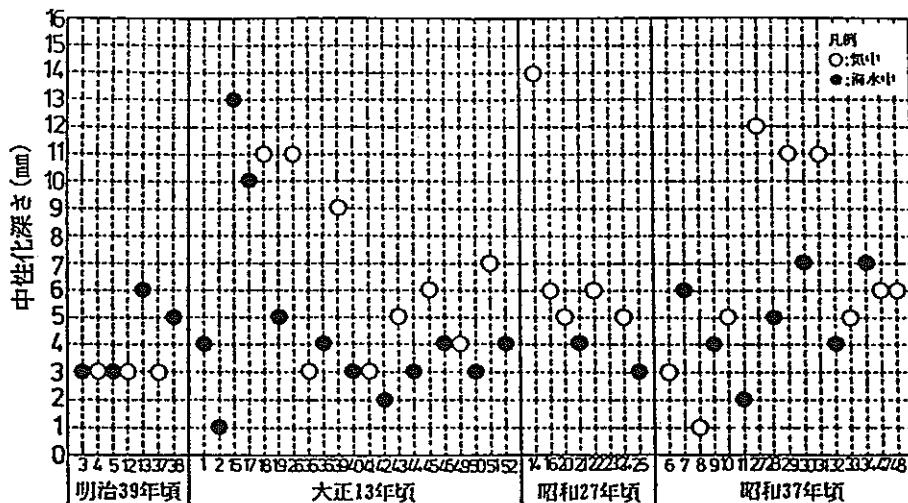


図-11 由性化深さ試験結果

6 おわりに

建造以来80年以上経

過したコンクリート製港湾構造物の劣化調査を行なった結果、以下のことが理解された。

- ① 新港埠頭の岸壁は、数回の改良・補修・補強が行われてきたが、コンクリート自身の劣化が原因となって行なわれた例は少ない様である。
 - ② 本調査の結果では、コンクリート製の重力式構造物においては経過年数が長くなるに従って、海水によるコンクリート表面の劣化や外力による角の欠け落ち、基礎の不等沈下によるひびわれの発生等が顕著な劣化として確認された。この様な構造形式の場合、塩害による鉄筋腐食等の劣化は多くない様である。
 - ③ 桟橋形式の構造物においては、コンクリート中の塩素イオン濃度や中性化深さは重力式構造物に比較して顕著な違いが見られなかったにもかかわらず、塩害による鉄筋等の腐食が見られ、重力式構造物と異なる劣化形態を示すことが確認された。さらに、この様な構造物の劣化状況は使用者や管理者の目に直接触れ難く、管理の方法について十分な検討が必要であることが理解された。
 - ④ 中性化深さや塩素イオン濃度は、コンクリートの品質(とりわけ水セメント比)に大きく影響を受けていることが確認された。

今回の調査の結果、いずれの構造物においても現状での使用には耐えられることが確認されたが、長期的には補修・補強が必要と判断され、現在その方法について検討されている。

【参考文献】

- [1]大即・原茂・浜田:桟橋コンクリート上部工劣化実態概略調査報告書、港湾技研資料No. 617
 - [2]二交会、京浜港工事事務所:横浜港修築史-明治・大正・昭和-、昭和58年3月
 - [3]社団法人セメント協会コンクリート専門委員会報告:F-18 硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告、昭和42年
 - [4]社団法人セメント協会:わが国における普通ポルトランドセメントの品質の推移、セメントコンクリートNo. 253
 - [5]例えば 岸谷・西澤他:コンクリート構造物の耐久性シリーズ 塩害(I) 技報堂出版
 - [6]岸谷孝一:鉄筋コンクリートの耐久性、鹿島建設技術研究所出版部、1963

コンクリートの中性化進行予測モデル

桝田 佳寛^{*1}・棚野 博之^{*2}

概要 コンクリートの中性化の進行に関して、最近では CO_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の拡散ならびに CO_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応を考慮した 2, 3 の数学モデルが報告されている。しかし、これらの中性化進行のモデルは、コンクリート中の中性化領域中を CO_2 が拡散し、中性化領域と未中性化領域との境界で、それらが反応し、 CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とが共存することがないものであり、未中性化領域には CO_2 は存在しないとするものである。しかし、実際の中性化現象では CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とが同時に存在する、いわゆる中性化進行領域があり、この領域において CO_2 は零にならない。本研究は、 CO_2 の拡散ならびに、一定の反応速度定数を有する CO_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との化学反応を基に、中性化進行領域付近での CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との共存を考慮し数学的にモデル化を行って、コンクリートの中性化進行を予測しようとするものである。

キーワード: 中性化、中性化領域、未中性化領域、拡散係数、コンクリート

1. はじめに

コンクリートの中性化は、鉄筋を腐食させる要因として鉄筋コンクリートの耐久性に極めて重要な影響を持ち、古くから調査・研究の対象とされ、多くの実験的あるいは理論的研究が行われてきた。実験的な研究としては長期的な自然暴露試験¹⁾や促進試験などが行われており、中性化期間と中性化深さの関係を求めた中性化速度式が浜田・岸谷式²⁾や依田式³⁾などとして提案されている。これらの式は、コンクリート中の二酸化炭素(CO_2)の拡散が Fick の第一法則に従うと仮定し、中性化期間 t と中性化深さ x との間に $x = A\sqrt{t}$ の関係(いわゆる \sqrt{t} 則)が成り立つ事を基本としている。しかし、その後の研究⁴⁾⁻¹¹⁾でコンクリート中の水和反応の進行、乾燥条件、中性化による細孔量の減少などを考慮した場合、中性化深さは中性化期間の 0.4~0.5 乗に比例することが報告されている。

これらの実験的研究に対し理論的な研究もいくつか行われている。最近では福島¹²⁾⁻¹⁴⁾が CO_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の拡散と反応とを考慮した非定常速度論的解析を、また前田¹⁵⁾は CO_2 の拡散および CO_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応を Stefan 問題として定式化した非線形解析を行っている。しかし、これらの中性化進行のモデルは、コンクリートの中性化領域中を CO_2 が拡散し、コンクリート中の中性化領域と未中性化領域との境界面で、 CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とは共存せず、また未中性化領域では CO_2 は存

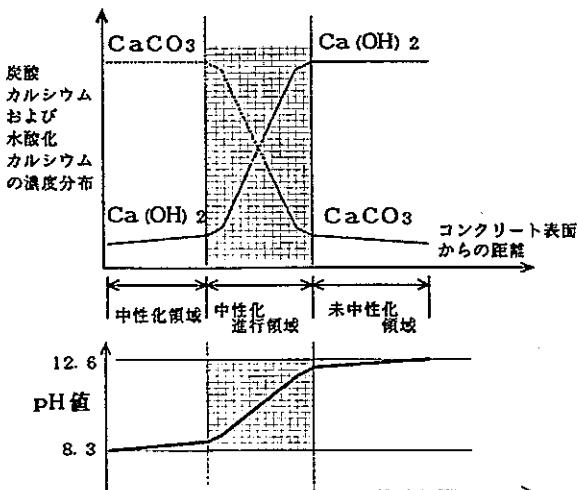


図-1 中性化に伴うコンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 の濃度変化と pH の関係

在しないとするモデルである。

しかし、図-1 に示すように実際の中性化の進行では CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とが同時に存在する、いわゆる中性化進行領域がある。福島は、中性化進行領域における CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度分布の実測結果を示している⁴⁾が、この領域においてはフェノールフタレンのアルコール溶液によって赤紫色の明確な着色境界線が生じないで、中間的な薄赤紫色から赤紫色まで連続的に変色される。また、この領域で CO_2 の濃度が全く零になることはない。

本研究は、コンクリート中の CO_2 の拡散ならびに中性化進行領域での CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の共存を考慮した

*1 建設省建築研究所 無機材料研究室長 (正会員)

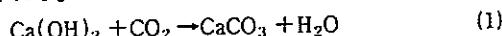
*2 建設省建築研究所 無機材料研究室研究員 (正会員)

CO_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応をモデル化したものであり、コンクリートの中性化進行をより正確に表現し、中性化現象の解明と、その予測に資する事を目的としたものである。

2. コンクリートの中性化進行のモデル化

2.1 化学反応を伴う CO_2 のコンクリート中の拡散方程式

コンクリートの中性化は、大気中の CO_2 がコンクリートの表面から内部に浸透・拡散し、コンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応して CaCO_3 となり、コンクリートがアルカリ性から中性となって鉄筋の防錆性が失われる現象と理解されており、一般に次のような化学反応式によって表される。



ここで、次のような仮定の基に化学反応を伴う CO_2 のコンクリート中の拡散および中性化の反応のモデル化を試みる。

[仮定]

- 1) コンクリートは半無限固体とし、 CO_2 の移動は一方向 (x 方向) のみを考える。
- 2) コンクリート中の CO_2 の移動は Fick の第一法則に従って拡散する。
- 3) コンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CO_2 との反応は一次反応とする。
- 4) コンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の移動は考えない。
- 5) コンクリートが中性化して組織が緻密化する現象

は考えない。

なお、これらの仮定が成り立たない場合も本モデルに組み込むことができると考えられるが、それについては別の機会に譲りたい。

今、図-2 に示すようにコンクリート内部に微小区間 $[x, x+dx] \times [y, y+dy] \times [z, z+dz]$ を考える。 Δt 時間に、この微小区間に $X=x$ の面から拡散によって入ってくる CO_2 の量は CO_2 の濃度勾配に比例するため、 CO_2 の濃度を $C=C(x, t)$ で表し、 Δt 時間あたりの CO_2 濃度変化を ΔC 、コンクリート中の CO_2 の拡散係数を D とする時、

$$\Delta C \cdot dx \cdot dy \cdot dz = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dy \cdot dz \cdot \Delta t \quad (2)$$

となる。一方、 $X=x+dx$ の面から拡散によって出ていく CO_2 の量は、

$$\Delta C \cdot dx \cdot dy \cdot dz = -D \cdot \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) dx \right] \cdot dy \cdot dz \cdot \Delta t \quad (3)$$

で表される。

また、 Δt 時間にこの微小区間内で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応して消費される CO_2 の量は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度を $Ca=Ca(x, t)$ とし、反応速度定数を k とする時、

$$\Delta C \cdot dx \cdot dy \cdot dz = -k \cdot C \cdot Ca \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot \Delta t \quad (4)$$

で表される。

Δt 時間のこの微小区間における CO_2 の変化量は式 (2), (3), (4) から、

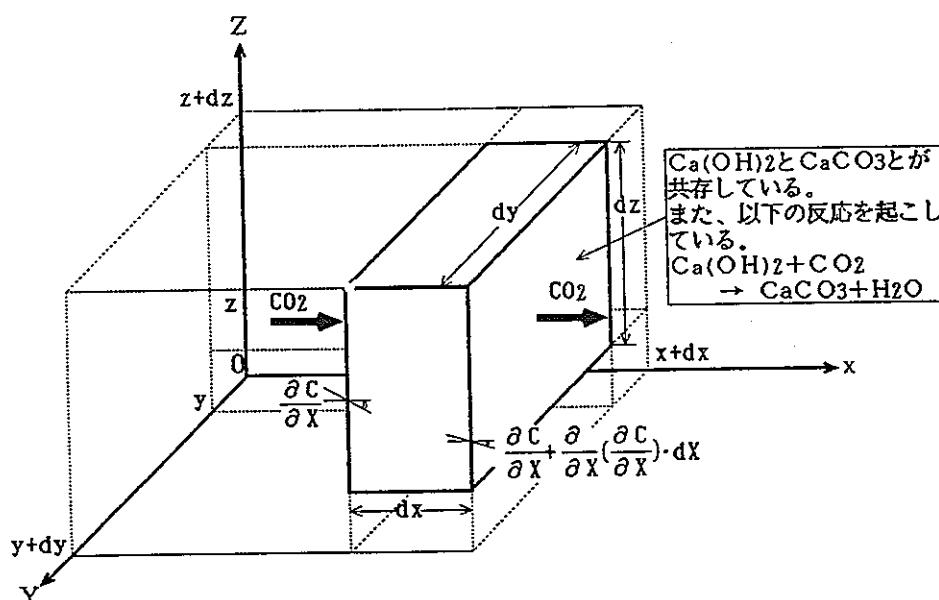


図-2 コンクリート微小領域における CO_2 の移動と反応

$$\Delta C \cdot dx \cdot dy \cdot dz = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot \Delta t \\ -k \cdot C \cdot Ca \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot \Delta t \quad (5)$$

となる。この両辺を $dx \cdot dy \cdot dz \cdot \Delta t$ で割ると Ca(OH)_2 と CO_2 との一次反応を伴う以下のような CO_2 の拡散方程式が得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k \cdot C \cdot Ca \quad (6)$$

2.2 化学反応に基づく中性化の進行

2.1の式(6)の右辺第二項の Ca は Ca(OH)_2 の濃度を表しており、この Ca の値は CO_2 との反応によって減少していく。 Ca の値の減少は、コンクリートの pH 値の減少を意味し、コンクリートが中性化したことを表すものである。この Ca は、微小区間ににおいて消費された CO_2 の量によって表すことができる。仮定において、 Ca(OH)_2 と CO_2 の化学反応は一次反応としているため、 Δt 時間あたりの Ca(OH)_2 の濃度変化 ΔCa は次式のようになる。

$$\Delta Ca = -k \cdot C \cdot Ca \cdot \Delta t \quad (7)$$

この式を次のように変形する。

$$\frac{1}{Ca} \cdot \frac{dCa}{dt} = -k \cdot C \quad (8)$$

ここで、 $t=0$ の時に $Ca=Ca_{t=0}$ であることから、式(8)の解として式(9)を得る。

$$Ca = Ca_{t=0} \cdot \exp \left[-k \cdot \int_0^t C(\tau) d\tau \right] \quad (9)$$

式(9)は任意の時間 t 、任意の点 x における Ca(OH)_2 の濃度を表しており、 Ca がある値まで低下した時にその部分のコンクリートが中性化したということができる。

式(6)に式(9)を代入すると、 CO_2 が Fick の第一法則に従って拡散し、 Ca(OH)_2 と CO_2 が一次反応することを考慮したコンクリートの中性化進行の基本式が以下のように得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k \cdot Ca_{t=0} \cdot C \\ \cdot \exp \left[-k \cdot \int_0^t C(\tau) d\tau \right] \quad (10)$$

2.3 境界条件

半無限固体の表面から物質が一方向に浸透・拡散していく場合の拡散方程式の境界条件は一般に次のような形で与えられる。

[初期条件]

$$t=0, 0 \leq x < \infty : C(x, t) = 0 \quad (11)$$

[境界条件]

$$t>0, x=0 : C(x, t) = C_0 \quad (12)$$

ここで、 C_0 はコンクリート表面部の CO_2 濃度である。コンクリート表面部の CO_2 濃度は、時間とともに変化する場合もあると考えられるが、ここでは全期間を通じて常に一定である場合のみを考えることとする。

3. 近似解

3.1 差分方程式による方程式の近似

2.2 の式(10)の左辺、右辺第一項および第二項の指指数部分は、各々差分近似によって式(13)から式(15)のように表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C(x_i, t_{j+1}) - C(x_i, t_j)}{\Delta t} \quad (13)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C(x_{i+1}, t_j) + C(x_{i-1}, t_j) - 2 \cdot C(x_i, t_j)}{\Delta x^2} \quad (14)$$

$$\exp \left[-k \cdot \int_0^t C(\tau) d\tau \right]$$

$$= \exp \left[-k \cdot \sum_{t_i}^j C(x_i, t_i) \cdot \Delta t \right] \quad (15)$$

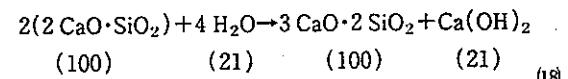
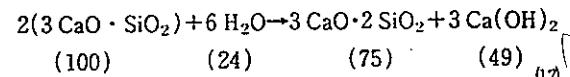
これらを式(10)に代入して $C(x_i, t_{j+1})$ について解き、初期条件 $C(x_i, t_1) = 0$ および境界条件 $C(x_1, t_1) = C_0$ を用いて順次 $C(x_i, t_{j+1})$ を求めていけば CO_2 濃度の近似解が得られる。

$$C(x_i, t_{j+1}) = 1 - \frac{2D \cdot \Delta t}{\Delta x^2} - k \cdot Ca_{t=0} \cdot \Delta t \\ \times C(x_i, t_j) \cdot \exp \left[-k \cdot \sum_{t_i}^j C(x_i, t_i) \cdot \Delta t \right] \\ + \frac{D \cdot \Delta t}{\Delta x^2} \times |C(x_{i+1}, t_j) + C(x_{i-1}, t_j)| \quad (16)$$

また、 Ca(OH)_2 の分布は式(15)に $Ca_{t=0}$ を掛けて求めることができ、中性化深さは Ca(OH)_2 の濃度が最初の濃度に対して一定量減少したか、あるいは一定割合減少した点を求めるこによって得られる。

3.2 コンクリート中の Ca(OH)_2 濃度

セメントはその種類によって化学成分は少し異なっているが、一般に C_3S (アリット)、 C_2S (ペリット)、 C_3A (セリット) および C_4AF (フェリット) から構成されている。セメントの水和反応のうち主なものは以下の C_3S および C_2S の反応であり、CSH 化合物を生成するとともに副生成物として Ca(OH)_2 が生成される。なお、括弧内は C_3S および C_2S のセメントに対する分子量の比を表している。



市販されている普通ポルトランドセメント中の C_3S および C_2S の比率の平均は約 50% および 26% であり、普通ポルトランドセメントの水和率 (α) が 100% の場合、セメント単位量あたりの Ca(OH)_2 の量は約 30% となる。従って、コンクリート中の Ca(OH)_2 のモル濃度は単位セメント量 (Q) と水和率とによって次式のよ

うに表すことができる。

$$Ca = 0.3 Q \cdot \alpha / 74 \quad (19)$$

3.3 コンクリート表面部の CO_2 濃度

コンクリート表面部の空隙中の CO_2 濃度は雰囲気中の CO_2 濃度に等しいと考えると、コンクリート表面部の単位体積あたりの CO_2 濃度は、雰囲気中の単位体積あたりの CO_2 濃度にコンクリートの体積空隙率を掛けたものとなる。コンクリートの飽和状態における吸水率が質量比で約 10% であることから、コンクリートの体積空隙率は約 20% と考えられる。従って、コンクリート表面部の CO_2 濃度は雰囲気中の CO_2 濃度の 20% として計算を行うこととした。

3.4 コンクリートの中性化と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度

コンクリートの中性化は、一般にフェノールフタレン 1% アルコール溶液によって赤紫色に着色されないかどうかによって判定されるが、この赤紫色着色境界線とコンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度あるいはコンクリートの pH 値との関係は、種々の条件によって変動し、必ずしも一義的に定まらない¹¹⁾。従って、中性化領域と未中性化領域の境界を判定するにあたって、ここではコンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度が最初の濃度の 80% から 20% の範囲の種々の値まで減少した場合を計算し、既往の実験結果と比較することとした。

3.5 数値計算例

3.1~3.4 に示した手順によって数値計算を行った例を以下に示す。対象とするコンクリートの水セメント比を 60%，単位水量を 185 kg/m^3 とし、水和反応率 α を 80% とする。この時、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のモル濃度は 1 mol/cm^3 となる。また、雰囲気の CO_2 の体積濃度を 5% とするとき、コンクリート表面部の CO_2 の体積濃度は 1% となり、これをモル濃度で表すと $0.3 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ となる。

コンクリート中の CO_2 の拡散係数および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CO_2 の反応速度定数については研究も少なく、よく分かっていないので、広範囲に変化させて計算することとした。

コンクリート中の CO_2 の拡散係数を 5.0×10^{-4} から $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{day}$ まで変化させ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CO_2 の反応速度定数を $1.0 \times 10^4/\text{day}$ から $6.0 \times 10^5/\text{day}$ まで変化させた時のコンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度分布を図-3 に、中性化の進行を図-4 に示す。なお、数値計算に際して、 $\Delta x = 1 \text{ mm}$ 、 $\Delta t = 1 \text{ day}$ とした。

中性化の進行を表す図-4 では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度が最初の濃度に対して低下した割合が 20% から 80% までの範囲の種々の数値に対して示してあり、これらの中性化進行を表す曲線群において、中性化の大きいものと小さいものとの幅が広い方が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度分布の傾きが

緩やかとなり、中性化領域と未中性化領域との境界線が不明確となる割合が大きいと考えられる。

これらの図から、拡散係数が大きくなれば $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度勾配が緩やかになり、中性化の進行速度が大きくなることが分かる。また、反応速度定数が大きくなると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度勾配が急になり、中性化領域と未中性化領域の境界線が明確になることが考えられる。さらに、反応速度定数が大きくなるにつれて、放物線に近づき、 \sqrt{t} 則で表せるようになってくる事が認められる。

4. 中性化促進試験結果との比較

4.1 比較の対象とした中性化促進試験

コンクリート中の CO_2 の拡散係数および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CO_2 の反応速度定数を求めるために、数値計算の結果を既往の中性化促進試験の結果と照合し、水セメント比ごとに比較的よく適合する拡散係数と反応速度定数の範囲を求ることとした。

比較の対象とした中性化促進試験¹¹⁾は、雰囲気中の CO_2 濃度が 5%，温度 20 °C および湿度 60% R.H. の条件下で行った。コンクリートは鬼怒川産砂（表乾比重：2.63、吸水率：2.29%）、青梅産砕石（表乾比重：2.66、吸水率：0.50%）を用いた AE コンクリートで、水セメント比が 40% から 70%，単位水量が 185 kg/m^3 である。供試体寸法は $10 \times 10 \times 40 \text{ cm}$ とし、前養生として材令 28 日まで標準養生した後、20 °C、60% R.H. の恒温恒湿室で気乾状態とし、上下面および両端面をシールし、両側面から中性化させた。

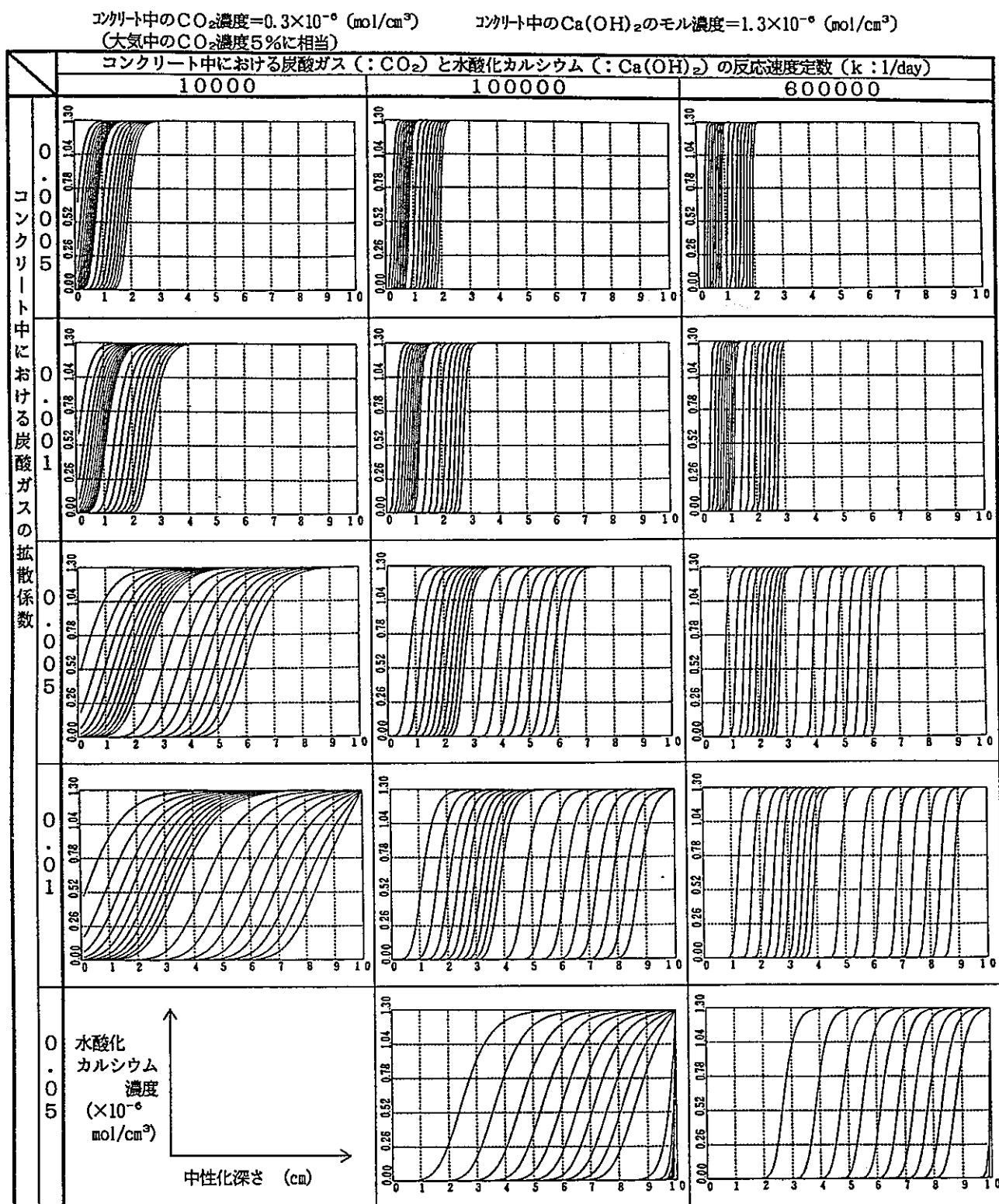
各コンクリートの調合から求めた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のモル濃度の推定値を表-1 に示す。なお、水和反応率 α はいずれも 80% とした。

4.2 水セメント比別の拡散係数および反応速度定数の範囲

数値計算は拡散係数を $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{day}$ まで変化させ、反応速度定数を $5.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6/\text{day}$ まで変化させて行った。数値計算の結果に上記 4.1 の促進中性化試験結果を重ね合わせて、比較的よく適合する拡散係数と反応速度定数を求めた。

水セメント比 60% の場合の促進試験結果を数値計算結果と比較した時の一例を図-5 に示す。この図から、反応速度定数が $5.0 \times 10^5/\text{day}$ で、拡散係数が $0.04 \text{ cm}^2/\text{day}$ から $0.05 \text{ cm}^2/\text{day}$ の時に計算結果と試験結果とがよく適合していることが分かる。また、よく適合している場合の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度は、最初の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度が 40% から 70% 程度まで減少した時であることも認められる。

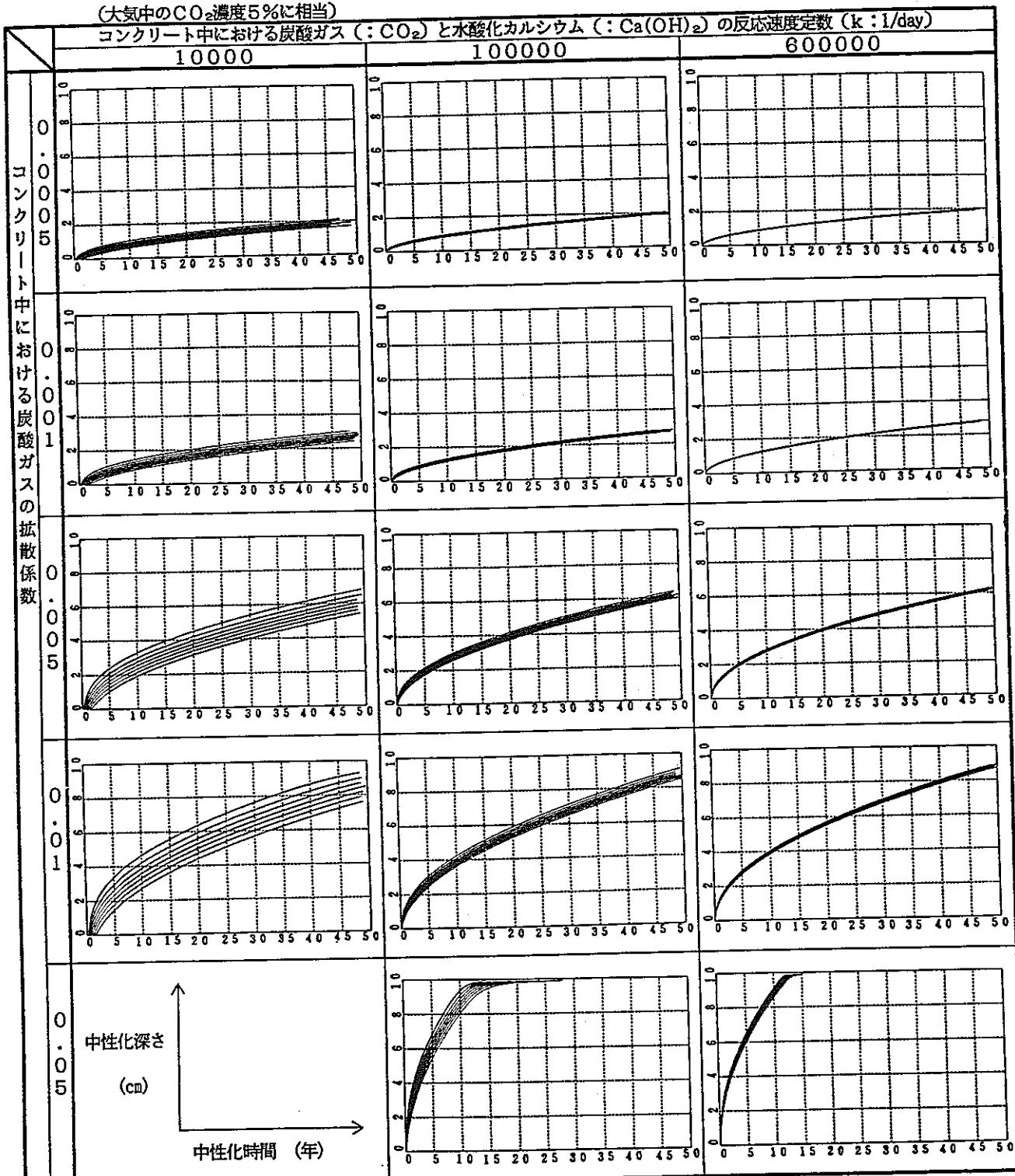
各水セメント比ごとに促進試験の結果と比較的よく適



コンクリート中のCO₂濃度=0.3×10⁻⁶ (mol/cm³)
 (大気中のCO₂濃度5%に相当)

コンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のモル濃度 = 1.3×10^{-6} (mol/cm³)

(大気中のCO₂濃度5%に相当) コンクリート中における炭酸ガス(: CO₂)と水酸化カルシウム(: Ca(OH)₂)の反応速度定数(k : 1/day)



注1→各図のX軸は中性化時間(年:最大50年)、Y軸は中性化深さ(cm:最大10cm)を表す。

注1→各図の水酸化カルシウム濃度は、中性化深さ曲線の水酸化カルシウム濃度は、各図において上から80%、70%、60%、50%、40%、30%および20%に相当する。

図-4 中性化の進行状況の計算例

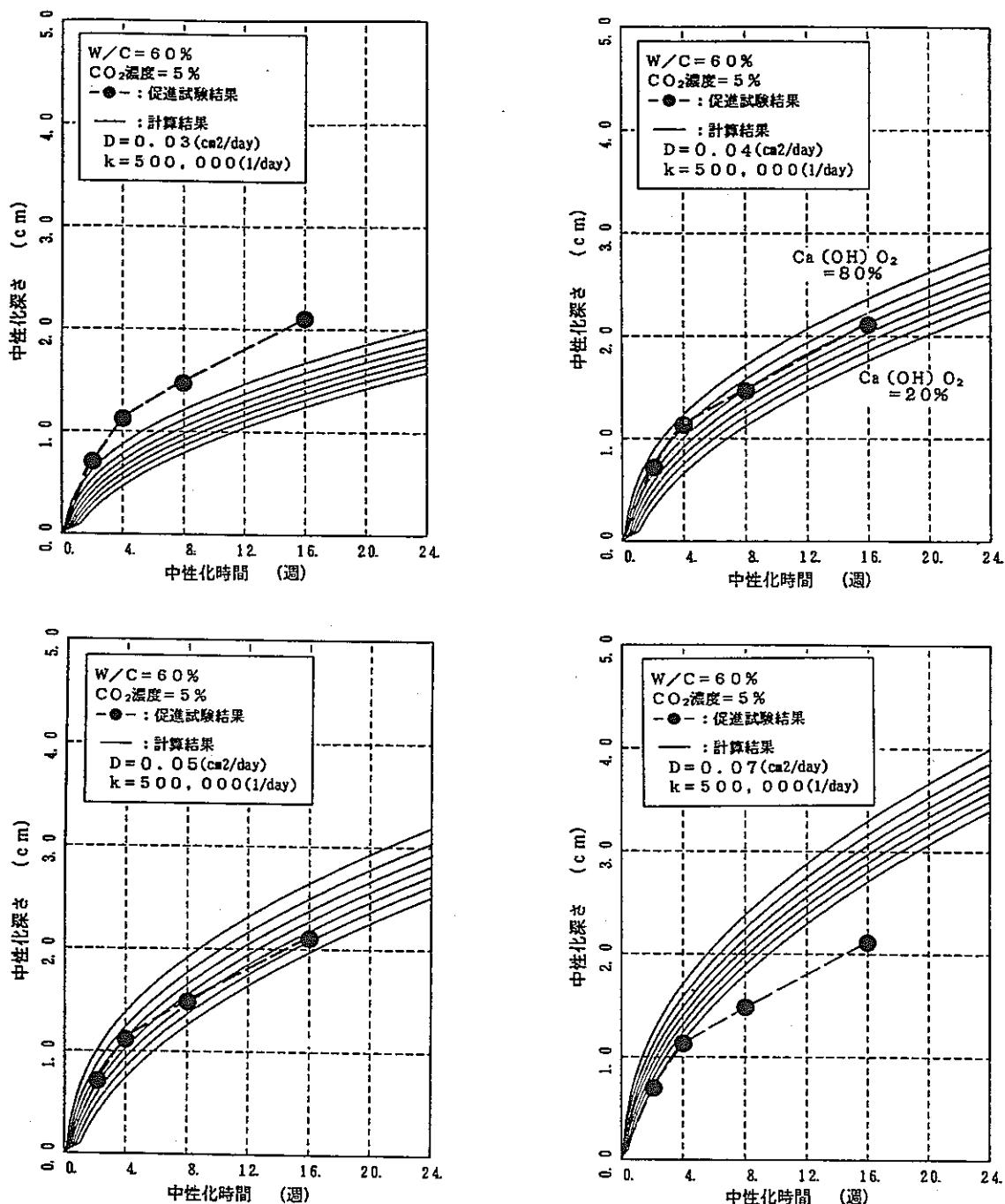
図-5 促進試験結果と数値計算結果との比較 ($W/C=60\%$, $\text{CO}_2=5\%$)

表-1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のモル濃度の推定値

W/C %	W kg/m^3	C kg/m^3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ モル濃度 $\times 10^{-6} \text{mol}/\text{cm}^3$
40	185	463	1.50
45		411	1.33
50		370	1.20
60		308	1.00
70		264	0.86

表-2 各 W/C における拡散係数 D と速度定数 k の適合範囲

W/C (%)	D (cm^2/day)	k ($1/\text{day}$)
40	0.003~0.005	50,000~100,000
45	0.008~0.015	100,000
50	0.015~0.017	100,000~500,000
60	0.04~0.05	500,000
70	0.05~0.07	500,000~1,000,000

表-3 D および k の組み合わせ

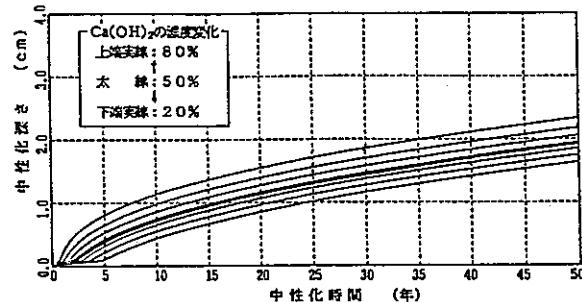
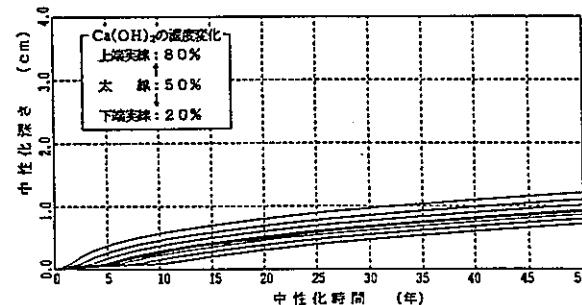
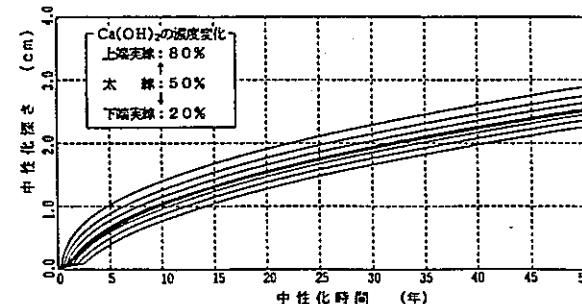
W/C (%)	D (cm^2/day)	k ($1/\text{day}$)
50	0.015	250,000
60	0.05	500,000
70	0.07	1,000,000

合する拡散係数および反応速度定数の範囲を表-2 に示す。この表から、水セメント比が小さくなつて組織が緻密化すると、拡散係数は小さくなり、また反応速度定数も小さくなる傾向にあることが認められる。反応速度定数が小さくなる理由として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CO_2 の反応においては、式(1)に示すように H_2O が生成されるが、水セメント比が小さい場合は生成した H_2O の拡散速度も小さく、そのため反応が抑制されるものと考えられる。

5. 大気中におけるコンクリートの中性化進行予測

4.2 で求められた水セメント比別のコンクリート中の CO_2 の拡散係数および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CO_2 との反応速度定数を用いて、一般大気中でのコンクリートの中性化の進行を予測してみる。水セメント比別の拡散係数および反応速度定数は表-3 に示すとおりである。また、大気中の CO_2 の濃度は 0.03%，コンクリート表面部の CO_2 のモル濃度は $0.235 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$ である。

計算結果を図-6～8 に示す。図中の各実線は図-4 と同様に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度が最初の濃度に対してそれぞれ 80%，70%，……，20% に低下した時に中性化したものとして求めた中性化の進行を表す曲線群である。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度変化を示す太線は、その濃度が 50% のときを基準として示す。

図-6 中性化進行予測図 ($W/C=50\%$, $\text{CO}_2=0.03\%$)図-7 中性化進行予測図 ($W/C=60\%$, $\text{CO}_2=0.03\%$)図-8 中性化進行予測図 ($W/C=70\%$, $\text{CO}_2=0.03\%$)

(OH)₂ 濃度と、中性化と未中性化の境界との関係については未だ十分に明らかにされていないため、ここでは中性化の可能性のある範囲を示すこととし、最初の濃度に対して 50% に低下した時をその中心として太線で示した。

太線で示した中性化の進行を表す曲線から材令 50 年の中性化深さをみると、水セメント比 50% のとき 9 mm, 60% のとき 19 mm, 70% のとき 26 mm となる。また、80% に低下した時を中性化したとみなした場合には、水セメント比 50%, 60% および 70% のときにそれぞれ 12 mm, 24 mm, 29 mm となる。これらの値は岸谷・浜田式で計算された値の約 70~90% に相当する。本論文において数値計算した値は、岸谷・浜田式で計算した値と比べてやや小さい値であるが、比較的よく一致しているといえよう。

中性化深さがやや小さくなつた理由として、本論文において促進試験の結果と照合して求めた CO_2 の拡散係数

数が、岸谷・浜田式のもととなったデータの CO_2 拡散係数より、やや小さかった事が考えられる。中性化の進行過程では、式(1)に示したように H_2O が発生する。コンクリートの水分が増加すると CO_2 の拡散係数は低下し、中性化速度が抑制されると考えられる。岸谷・浜田式においては、促進試験、屋外暴露試験および実構造物の調査の結果をもととしているが、本論文では促進試験の結果だけをもとに CO_2 の拡散係数を求めている。促進試験では主として CO_2 の濃度を高めて中性化を促進させているが、式(1)にもとづいて発生する H_2O の乾燥速度については必ずしも早めているわけではない。すなわち、促進試験においては屋外暴露試験や実構造物に比べて CO_2 の濃度が高い分だけ中性化の進行を促進させるものの、発生する H_2O の乾燥速度をそれに応じて早くしない限り中性化の進行が抑制され、十分に促進されないと考えられる。そのため、本論文で求めた拡散係数および反応速度定数をもとに計算した中性化深さは、岸谷・浜田式で計算した値よりも小さくなつたと考えられる。

6. まとめ

コンクリート中の CO_2 の拡散ならびに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CO_2 とが反応している中性化領域での CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の共存を考慮し、中性化の現象を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度の減少としてとらえてモデル化し、数値解析によってコンクリート中の中性化進行の予測を行つた。その結果、

- 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が最初の濃度からどれだけ減少した時に中性化したとすればよいかを促進試験結果と照合した時、おおむね最初の濃度の 40%~70% 程度に減少した時に中性化したとする事ができる。
- 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度分布における勾配は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CO_2 との反応速度定数が大きいと急になり、反応速度定数が小さいと緩やかになる。
- 3) また、反応速度定数が大きくなるにつれ、放物線に近づき、 \sqrt{t} 則で表されるようになる。
- 4) 中性化進行を表す曲線群において、幅の広い方が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度分布の傾きが緩やかになり、中性化領域と未中性化領域との境界線が不明確になる割合が大きい。
- 5) 計算結果と促進試験結果とが比較的よく適合する拡散係数および反応速度定数は、表-2 に示すようになっている。
- 6) CO_2 濃度 5%, 温度 20°C, 湿度 60% R.H. の条件での促進試験結果との照合を基にして求めた拡散係数および反応速度定数を用いて、一般大気中における中性化予測を行つたところ、得られた中性

化深さは、岸谷・浜田式によって計算した値の約 70~90% であった。

参考文献

- 1) 渡辺幸三郎：コンクリートの透気性、セメント技術年報, Vol. 12, pp. 343~347, 1958
- 2) 岸谷孝一：鉄筋コンクリートの耐久性、鹿島建設技術研究所出版部, 1963
- 3) 森 徹・白山和久・上村克郎・依田彰彦：高炉セメントコンクリートの炭酸化について、セメント・コンクリート, No. 307, pp. 40~46, 1972
- 4) 友澤史紀・川瀬清孝・福島敏夫・赤石 博：既存 RC 造建築物の外・内壁コンクリートの中性化と炭酸化との関連（仕上材、含水状況、信用するフェノールフタレン溶液の影響）、日本建築学会大会学術講演梗概集（東北）, pp. 253~254, 1982
- 5) 平井和喜：コンクリートの性状に及ぼす養生条件の影響その 4. 中性化について、日本建築学会東北支部研究報告集, 第 44 号, pp. 329~332, 1984. 10
- 6) 尼崎省二：コンクリートの諸特性に及ぼす炭酸化の影響に関する研究、JCI 第 6 回年次講演会論文集, pp. 197~200, 1984
- 7) 嵩 英雄・和泉意登志・友澤史紀・福士 熱：RC 造建築物のコンクリートの中性化と鉄筋の腐食、セメント・コンクリート, No. 454, pp. 29~39, 1984
- 8) 押田文雄・和泉意登志・嵩 英雄：コンクリートの中性化に及ぼすセメントの種類、調合および養生条件の影響（その 1. 実験概要および実験結果）、（その 2. 各種要因とその結果）、日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 111~114, 1986
- 9) 田中 齊・柳 啓・友澤史紀・桝田佳寛・阿部道彦・和泉意登志：コンクリートの中性化進行予測に関する実験（その 1. 実験計画および中性化速度に及ぼす養生、乾燥の影響）、（その 2. 中性化速度に及ぼす水セメント比、炭酸ガス濃度の影響）、日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 245~248, 1987
- 10) 友澤史紀・福島敏夫：コンクリートの中性化深さの物理化学的意味について、セメント・コンクリート論文集, No. 43, pp. 424~429, 1989
- 11) 阿部道彦・桝田佳寛・田中 齊・柳 啓・和泉意登志・友澤史紀：コンクリートの促進中性化試験法の評価に関する研究、日本建築学会構造系論文報告, No. 409, pp. 1~10, 1990. 3
- 12) 福島敏夫：コンクリートの炭酸化過程と中性化進行過程関連についての速度論的考察、日本建築学会大会学術講演梗概集（九州）, pp. 405~406, 1981
- 13) 福島敏夫：コンクリートの中性化進行に関する基礎的考察（二酸化炭素・温度・含有率・表面物質移動抵抗の影響）、日本建築学会大会学術講演梗概集（北陸）, pp. 199~200, 1983
- 14) 福島敏夫・渡辺義雄：鉄筋コンクリート造外壁の耐久性予測（コンピュータ計算によるコンクリートの中性化進行の予測）、日本建築学会大会学術講演梗概集（関東）, pp. 407~408
- 15) 前田孝一：コンクリートの中性化の数値解析に関する研究、日本建築学会構造系論文報告集, No. 402, pp. 11~20, 1989. 8

（原稿受理年月日：1990年7月10日）

Mathematical Model on Progress of Carbonation of Concrete

By Yoshihiro Masuda and Hiroyuki Tanano

Concrete Research and Technology, Vol. 2, No. 1, Jan. 1991

Synopsis Recently, some mathematical models for the prediction on progress of carbonation of concrete were reported. These models were taking account of CO₂ diffusion and chemical reaction of Ca(OH)₂ and CO₂. These models were based on the assumption that CO₂ diffused in the carbonation zone and reacted with Ca(OH)₂ at the boundary face of carbonation zone and uncarbonation zone. In these models did not coexist. According to previous studies, however, it was known that Ca(OH)₂ and CaCO₃ do coexist in carbonation progress zone. In this study, a mathematical model to predict the progress of carbonation of concrete has been established based on the reducing concentration of Ca(OH)₂ in the carbonation progress zone where Ca(OH)₂ reacts with CO₂ and Ca(OH)₂ and CaCO₃ coexist.

Keywords : Carbonation, Carbonation zone, Uncarbonation zone, Diffusion coefficient, Coefficient of reaction rate, Concrete