

本資料は1992年8月9日付で  
登録区分変更する。 [技術展開部技術協力課]

# コンクリートの長期変質挙動に関する 調査研究 (IV)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

(成果概要)

1992年2月

鹿島建設株式会社  
株式会社大林組  
清水建設株式会社  
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 (IV)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

(成果概要)

1992年2月

鹿島建設株式会社  
株式会社大林組  
清水建設株式会社  
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研究 (IV) \*

万木正弘\*\* 斎藤裕司\*\*\*

堀江芳博\*\*\*\* 藤原 靖\*\*\*\*\*

## 要 旨

コンクリートは放射性廃棄物の処分において、固化体、緩衝材及びシール材等としての利用が検討されている。本研究は、このような使用条件下におけるコンクリートの長期変質挙動の予測手法の調査を目的として1987年に開始した。

昨年までに、コンクリートの長期変質挙動に関する文献調査と、既設構造物から採取したコンクリート試料の変質状態の調査を行ってきた。

本年度は、これまでの調査に準拠して、文献調査を継続するとともに、比較的古い既設構造物から採取したコンクリート試料についてその変質状態を調査した。構造物は1956年に建設された(35年経過)東京湾近くにある火力発電所の施設である。また、塩素イオン、重炭酸イオン又は硫酸イオンに晒されるセメント混合物の変質速度や反応の最終物質を調査するための室内実験を開始した。結果をまとめると以下のとおりである。

## (1) 変質挙動の予測手法に関連する文献について

コンクリートの炭酸化のメカニズムや硫酸塩による劣化を検討した文献が収集されたが、コンクリートの長期変質挙動の予測手法や変質の速度に関して直接的に有益な資料は少なかった。

## (2) 実構造物から採取したコアの変質程度について

土との接触部付近のコンクリートは炭酸化による変質が認められ、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比が内部のコンクリートに比べて減少していた。

## (3) コンクリートの変質に関する室内試験について

$\text{NaCl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$  及び  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の各種溶液中に3ヶ月浸漬した粉碎試料において、すでに変質が開始していることが確認された。

\*本報告は、鹿島建設株式会社、株式会社大林組、清水建設株式会社、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：030D0155

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

\*\* 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

\*\*\*\* 清水建設株式会社原子力本部 \*\*\*\*\* 大成建設株式会社技術研究所

LIMITED DISTRIBUTION  
PNC ZJ1449 92-006  
FEBRUARY, 1992

STUDY OF LONG TERM ALTERATION BEHAVIOR OF CONCRETE (4)\*

M. YURUGI\*\*, H. SAITOH\*\*\*, Y. HORIE\*\*\*\* and Y. FUJIWARA\*\*\*\*\*

The effectiveness of concrete as barrier in the disposal of radioactive wastes is presently under investigation. This research has been started in 1987 with the object of determining an evaluation method to study the long term alteration in concrete properties under such conditions.

Until last year, a survey of relevant literature was carried out and some concrete samples from existing structures were examined to study the alteration in properties.

This year in addition to continuing the literature survey, further investigations were carried out using concrete samples from another relatively old structure. This structure was a thermal power facility near the Tokyo Bay area constructed in 1956 (in service for 35 years). Also, laboratory tests were initiated to investigate the rate of alteration of the cement hydration products and their final form under the action of chloride, bicarbonate and sulfate ions. The results can be summarized as follows:

(1) Literature survey concerning methods to predict changes in properties

Though several papers were found to discuss the mechanism of carbonation in concrete and the deterioration due to sulfate attack, very few papers deal with the prediction of long term changes in the concrete properties.

(2) Degree of changes in the hydration products observed in core specimens obtained from the actual structure

Carbonation was confirmed in portions in contact with the soil and the molar ratio of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  in these portions was found to be lower than that observed in the interior of the cores.

(3) Laboratory tests to study the changes in concrete properties

Tests were started by immersing powdered specimens in  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solutions and changes in some of the properties were confirmed after 3 months of immersion.

\* Work performed by Kajima Corporation, Ohbayashi Corporation, Shimizu Corporation and Taisei Corporation under contract with the Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Geological Isolation Technology Section,  
Noriaki Sasaki

\*\* Kajima Technical Research Institute

\*\*\* Ohbayashi Corporation, Technical Research Division

\*\*\*\* Shimizu Corporation, Nuclear Power Division

\*\*\*\*\* Taisei Corporation, Technical Research Center

## コンクリートの長期変質挙動に関する研究 (IV) 担当者一覧

	鹿島建設 (株)	(株) 大林組	清水建設 (株)	大成建設 (株)
実施責任者	岩城 良	村井 喜一	飯塚友之助	北村 黎夫
実施担当者	万木 正弘	斎藤 裕司	堀江 芳博	藤原 靖
研究業務担当者	本橋 賢一	三上 哲司	中西 正俊	大脇 英司
	山本 明雄	入矢桂史郎		
	寺内 敏也			
	古市 光昭			

## 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この名称を使用する）は放射性廃棄物の処分において、固化体、緩衝材及びシール材等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り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、これらのデータを蓄積し、処分における長期の変質挙動のモデル化に資することを目的としている。

コンクリートの長期変質挙動に関する研究として、平成2年度までに、文献調査を行うとともに、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を行ってきた。

平成3年度は、これまでと同様の調査項目を含め、以下の項目について調査を実施した。

### ①既設コンクリート構造物の調査

比較的古いコンクリート構造物からコンクリートコア・土壌・地下水を採取し、コンクリートの変質状態ならびに環境条件に関するデータを取得する。

### ②室内でのコンクリートの変質試験

環境条件（温度、溶存イオンの種類）を変化させた容器内にコンクリート供試体を置き、一定時間経過後にコンクリート供試体の変質状態を調査する。この調査はコンクリートの変質速度の定量化と変質物質の同定を目的とする。

### ③コンクリートの長期変質挙動並びにその予測に関する文献調査

### ④今後の研究の進め方の検討

## 2. 既設コンクリート構造物の調査

### 2. 1 コンクリート試料の採取

#### 2. 1. 1 試料採取構造物の選定

試料採取候補地を収集した結果は表2.1-1に示すとおりで、計16箇所となった。このうち、地下水位以下でコア採取が可能であって、かつ採取時期が適合する構造物として、No.16の東京電力株式会社新東京火力発電所を選定した。

当発電所は昭和31年に竣工し、約35年を経過している構造物である。

表2.1-1 試料採取候補地点  
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	水力発電所 (関電)	蟹寺発電所	富山	大正14年 (経年67年)	平成3年6月	水, 空気	真水	下部で可能
2	水力発電所 (北陸電)	黒東第1~3 発電所	富山	大正14年~ 昭和5年 (経年67~61年)	平成4年9月	水, 空気	真水	下部で可能 発電所付替
3	水力発電所 (関電)	柳河原発電所	富山	昭和2年 (経年64年)	平成5年	水, 空気	真水	下部で可能 全面解体 (3~4年後)
4	護岸	天王州護岸	東品川	昭和4年 (経年62年)	平成3年5月	土, 水	海水	今後護岸関係で 数多く発生予想 される
5	水門 (建設省)	大旦川水門	山形	(経年50程度)	平成3年5月 & 平成4年5月	水, 空気	真水	一部水門下撤去中 来年水門全面撤去
6	旧石炭鉱立坑	S立坑	北海道空知郡	昭和25年 ~26年 (経年41~40年)		岩(砂質頁岩) 空気	地下水位以上	現状, 立坑近傍の 岩盤は乾燥状態
7	旧石炭鉱立坑 (廃坑)	Y立坑	福岡県 大牟田市	昭和3年 ~4年 (経年63~62年)		岩(砂岩) 空気	ごくわずかに 塩分を含む水	地下水位以下
8	石炭鉱山横坑	M坑	同上	昭和24年 (経年42年)		岩(砂岩) 空気	やや塩分を含む 水	地下水位以下 立坑近傍の岩盤は飽和しているが, 湧水はなし

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
9	護岸	尼崎港防朝堤	兵庫県 尼崎市	昭和37年 (経年29年)	平成3年5月 ～7月	土	海水	上部で可能
10	建築地上3階	大阪紳士服 近代化共同 組合	大阪府 牧方市	昭和35年 (経年31年)	平成3年5月頃	土	真水	下部で可能
11	プラットフォーム	川西市内 立体交差工事	兵庫県 川西市	昭和43年 (経年23年)	平成3年6月末			上部で可能
12	工場基礎	製鉄所 熱延工場基礎	神奈川県 川崎市	昭和34年 (経年33年)	平成3年6月頃	土, 空気	真水	上, 下部で可能
13	連続地中壁	寺尾小安 発進立坑	横浜市 神奈川区	昭和61年 (経年5年)	平成3年6月 ～8月	土, 空気	真水(地下水)	上, 下部で可能
14	橋梁下部	春日川 橋梁下部工	高松市	不明	平成4年4月 ～6月		海水	下部で可能
15	"	詰田川 橋梁下部工	"	不明	平成3年5月 ～8月		海水	下部で可能
16	火力発電所	新東京火力	豊洲	昭和31年 (経年35年)	随時可	土	地下水	下部で可能

## 2. 1. 2 試料採取コンクリート構造物の環境条件

当発電所は図2.1-1に示すとおり、晴海運河と東雲運河にはさまれ、東京湾から運河沿いに1 km程入った地点にあって、満潮時には運河を海水が昇る環境にある。

施設の平面図は図2.1-2に示すとおりで、コア採取はA部（地下1 Fにある6号機逆洗弁部壁）とB部（取水口ピット壁）の2箇所を実施した。

竣工当時の設計図書から土質柱状図を引用して図2.1-3に示す。東京の過去30年間の気象条件を表2.1-2に示す。

表2.1-2 東京の過去30年間の気象条件 (1961~1990)

Table 2.1-2 Monthly Climate in Tokyo (1961~1990)

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	5.2	9.5	1.2	50	45	175	NNW
2	5.6	9.7	1.7	52	60	150	
3	8.5	12.7	4.4	56	100	165	
4	14.1	18.3	10.0	63	125	161	NNW
5	18.6	22.8	14.8	66	138	182	
6	21.7	25.2	18.6	73	185	123	
7	25.2	28.8	22.3	76	126	137	S
8	27.1	30.9	24.0	73	148	177	
9	23.2	26.7	20.2	73	180	110	
10	17.6	21.2	14.2	67	164	129	NNW
11	12.6	16.6	8.9	61	89	137	
12	7.9	12.1	3.9	54	46	166	
年	15.6	19.5	12.0	64	1,405	1,811	NNW

注) 国立天文台編、“理科年表”、No. 65、PP. 199-214 (1992) から引用

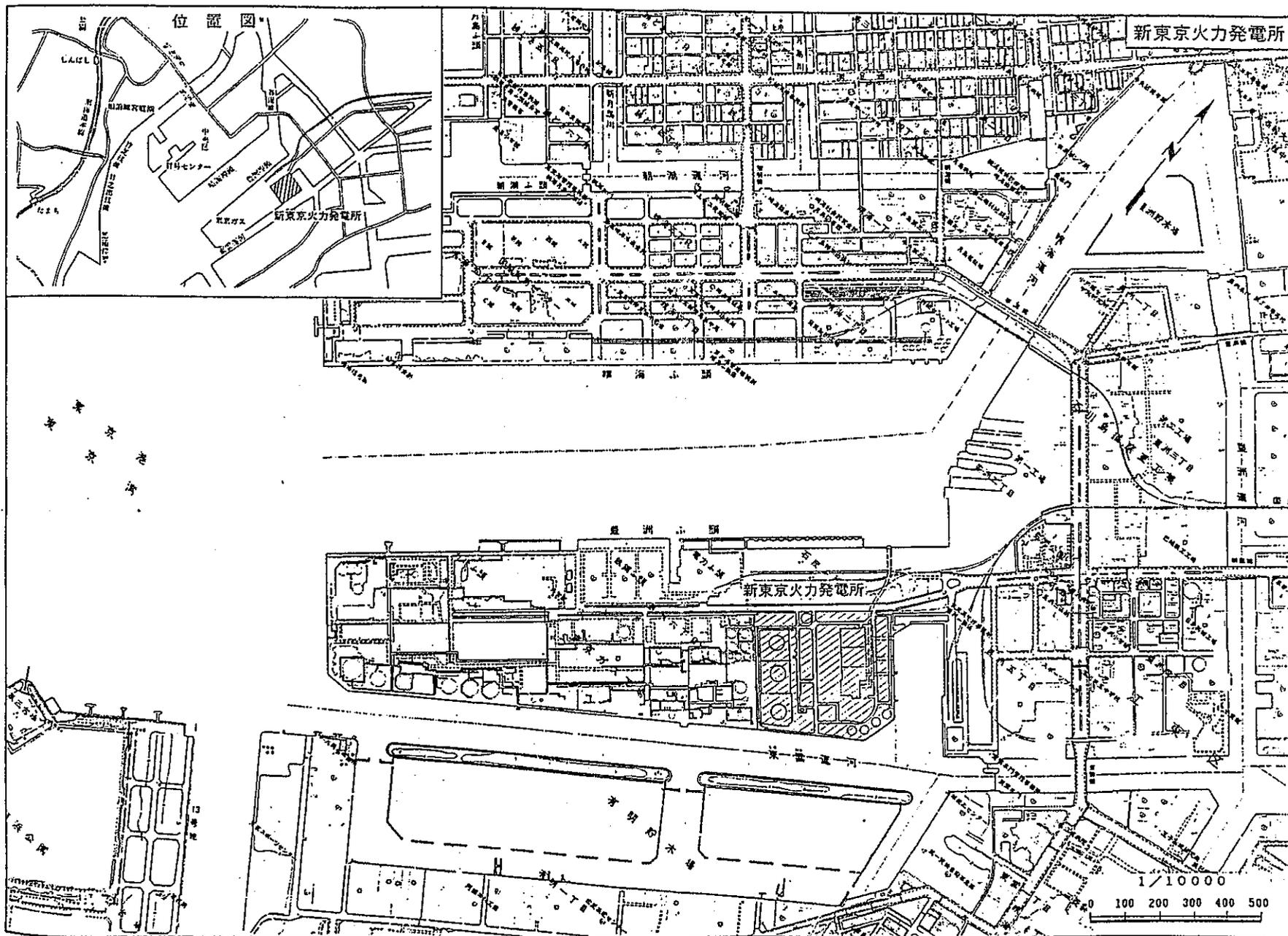


図2.1 -1 新東京火力発電所の位置

Fig 2.1 -1 Location of New Tokyo Thermal Power Station

地質ボーリング調査位置

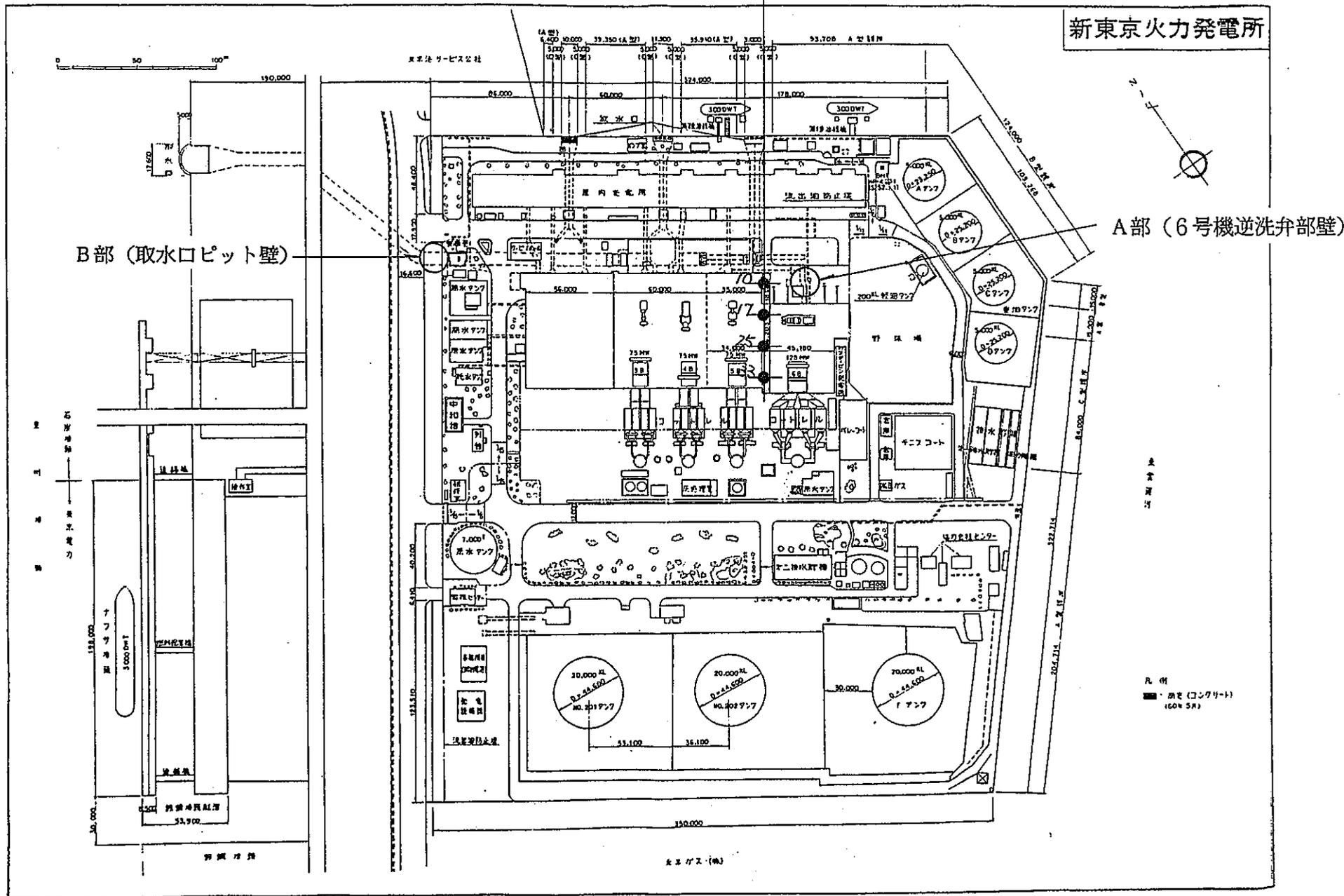
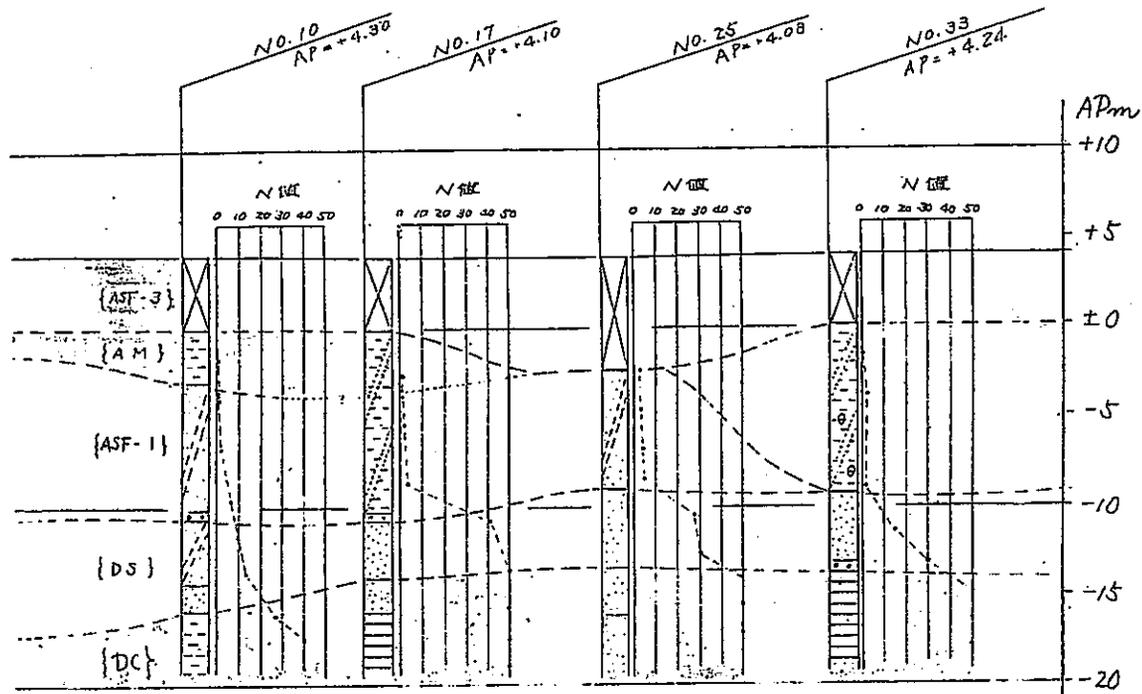


図2.1-2 新東京火力発電所におけるコア採取位置の概要

Fig 2.1 -2 Outline Of Core Sampling Point in New Tokyo Thermal Power Station



地質推定断面図

縮尺 H = 1/500  
V = 1/300

時代	地層名	記号	色調	N値	記事
沖積世	アスファルト コンクリート	Tc			
	沖積 砂質土層	{ASF-3}	黒灰色 ~ 暗灰色	2~10	貝殻片、レキを含む しんせつ土
	沖積 砂質土層	{ASF-2}	暗灰色	6~20	貝殻片、腐植物含む シルト分多く含む
	沖積 粘性土層	{AM}	暗灰色	0~8	貝殻片、レキ含む かなり軟弱
洪積世	沖積 砂質土層	{ASF-1}	暗灰色	7~35	レキ含む
	洪積 砂層	{DS}	黄褐色	12~50以上	小レキ含む 粘土、シルト分をばさむ よくしまっている
	洪積 粘性土層	{DC}	暗緑灰色 ~ 暗青灰色	20~50以上	砂をところどころばさむ 面結している
	洪積 砂粘土層	{DS-DC}	青灰色	33~50以上	

----- ホーリング結果より、直接推定される  
地層境界

..... ホーリング結果より、間接に推定される  
地層境界

図2.1-3 土質柱状図

Fig 2.1-3 Geologic Column of Site

### 2. 1. 3 試料採取状況

平成4年2月17日、18日にコア採取を実施した。A部（6号機逆洗弁部壁）のコア採取位置を図2.1-4に、B部（取水口ピット壁）のコア採取位置を図2.1-5に示す。コア採取のレベルはA部はAP+1,800、B部はAP+2,300であって、H. W. L. のAP+2,100よりA部は下に、B部は上にある。

コンクリートコアは $\phi 150\text{mm}$ のものを、A部、B部から2本ずつ計4本採取した。土壌試料はコア孔内に長柄スコップを挿入して採取し、漏水がある場合にはこれを採取した。

写真2.1-1～写真2.1-4にコアボーリングの状況を示す。漏水は、A部では約20ℓ/分が認められたが、B部では測定できるほどのものは観察されなかった。



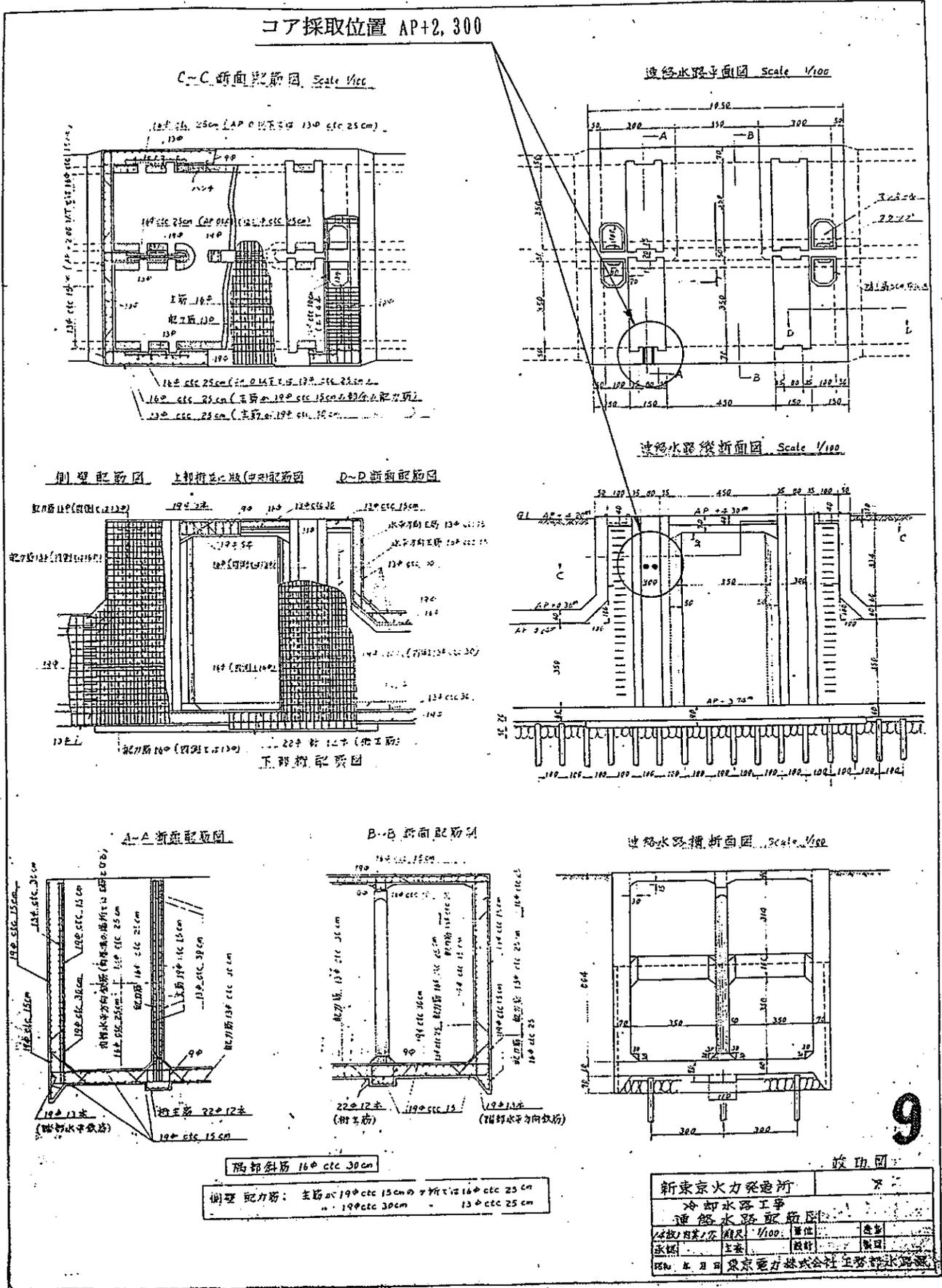


図2.1-5 B部(取水口ピット壁)におけるコア採取位置  
 Fig 2.1-5 Core Sampling Point at point B

#### 2. 1. 4 採取したコア、土壌、地下水の状態

採取した4本のコアの表面状態を写真2.1-5および写真2.1-6に示す。

コアBは骨材に貝殻がところどころに見受けられ海砂を使用していたと思われる。骨材の最大寸法は、どちらのコアとも40mmと考えられる。また、両コアの骨材充填状態は、BコアはAコアよりも密である。写真2.1-7にコアに接していた土壌の写真を示す。

コアを採取した後、A部では水が流出したことから土壌と水とを別々に採取することができたが、B部では水と土壌とが混合された状態でのスラリー状態で採取した。

写真2.1-7および2.1-8に採取した土壌と水（A部）および土壌（A、B部）を示す。

## 2. 2 調査方法及び試料調製

### 2. 2. 1 土壌及び地下水の試験

#### (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 : JIS A 1202 (土粒子の比重試験方法) による。

含水量 : JIS A 1203 (土の含水量試験方法) による。

粒度試験 : JIS A 1204 (土の粒度試験方法) による。

空隙率 : CBRランマーで1層あたり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。

#### (2) 地下水の水質分析

採取したコンクリートコアに接触していた地下水の水質を、地質研究所”地質調査所化学分析法、地球科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。

pH, Eh, 電気電動度, 酸消費量

イオン濃度 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ )

## 2. 2. 2 構造物内部のコンクリートの調査

外部環境と直接接しない構造物内部について、次の調査を行った。採取したコアから図2.2-1に示した部分を切り出して以下の試験用供試体とした。

### (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（写真2.2.2-1及び2.2.2-2）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。

### (2) 骨材の種類及び組成

顕微鏡およびX線回折により判定を行った。

### (3) コンクリートの含水比

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

### (4) コンクリートの物性

#### 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、J I S 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）に準拠して作成した。

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

静弾性係数試験はJ I S 原案（コンクリートの静弾性係数試験方法）によって試験した。

#### 2) 透水試験

水圧を5 kg f / c m<sup>2</sup>とし、アウトプット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もので、次式から求める。

$$K = \rho \times h / p \times Q / A$$

K : 透水係数 ( c m / s e c )

$\rho$  : 水の単位容積重量 ( k g / c m<sup>3</sup> )

h : 供試体の厚さ ( c m )

A : 透過面積 ( c m<sup>2</sup> )

Q : 透水量 ( c m<sup>3</sup> / s e c )

p : 載荷圧力 ( k g f / c m<sup>2</sup> )

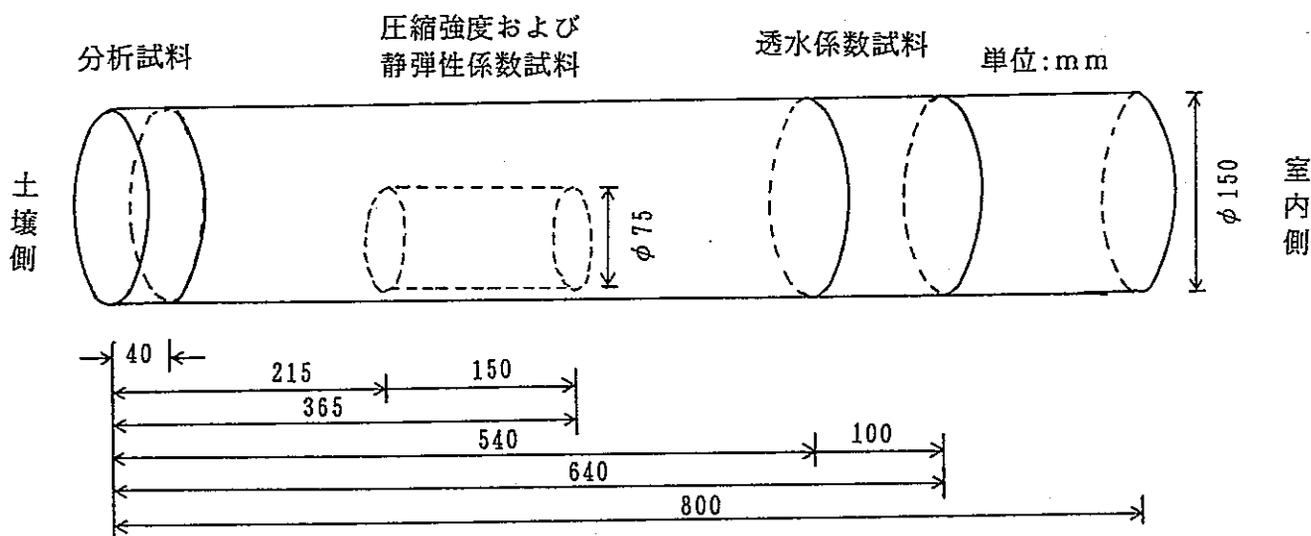


図2.2.2-1 試験用供試体の切り出し概念図

Fig. 2. 2. 2-1 Outline of Each Specimen Cut from Core Sample

## 2. 2. 3 構造物表面部のコンクリートの調査

採取したコアを土壌と接した面から40mmの厚みで切断した後、これを5層にスライスした各層について以下に示す分析、試験を行った。分析、試験は図2.2.3-1に示す手順に従って試料調製を行った。コア表面部各層の試料を写真2.2.3-1及び2.2.3-2に示す。

### (1) 化学分析

#### 1) CaO/insol.比

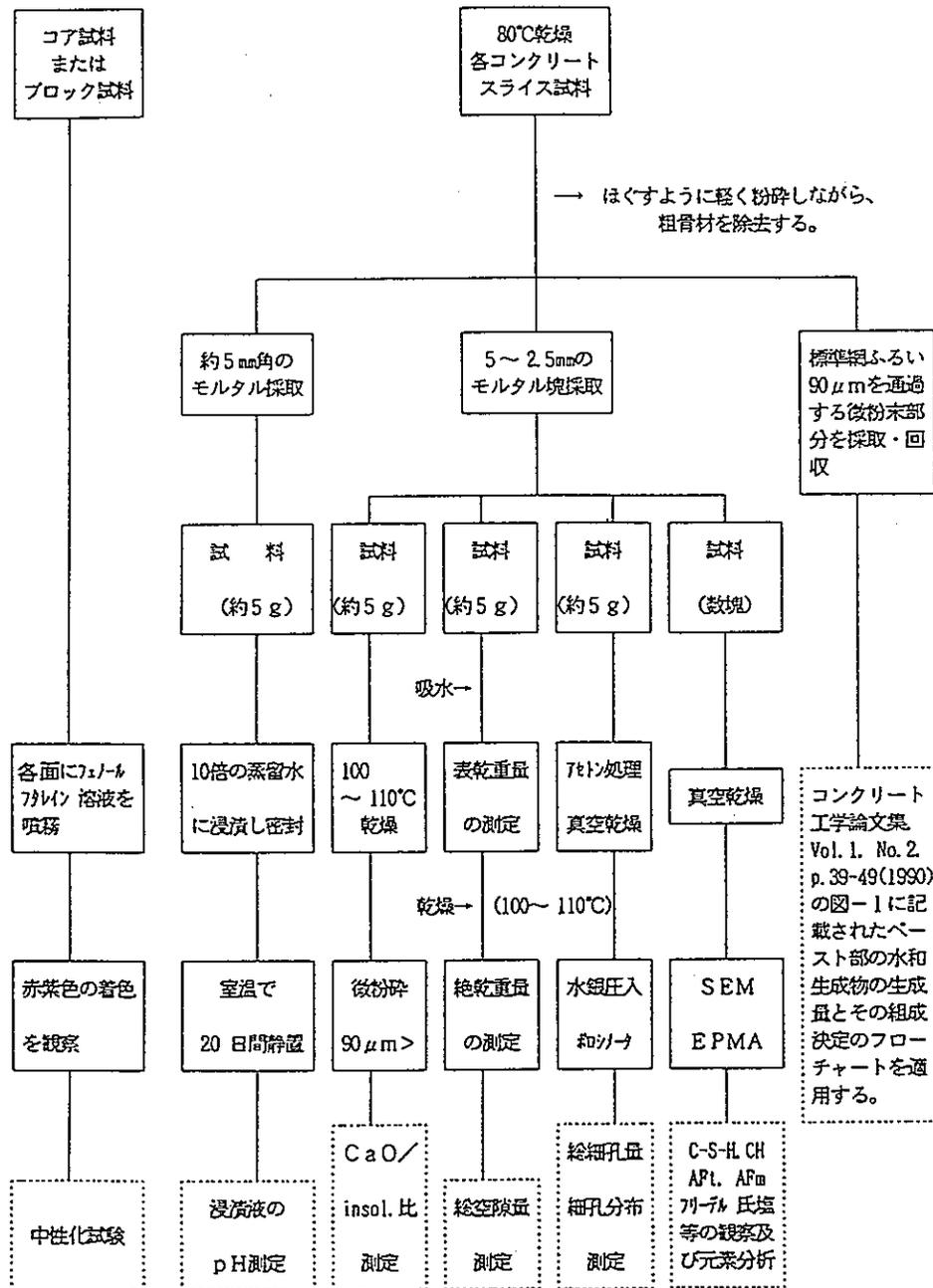
供試体からのカルシウムイオンの溶出の程度を調べるため、(社)セメント協会コンクリート専門委員会報告F-18、“硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告(1967)”に準拠して、CaO/insol.比を定量した。

#### 2) 水和物の変質

水和物の変質の程度を調べるため、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)を参考に分析を行った。

本調査ではコンクリートから粗骨材を取り除き、モルタル部をできるだけ採取し、重液( $d = 2.3 \sim 2.4$ )を用いて分離を行うことによって、骨材および炭酸カルシウムは沈澱し水和物のみを浮遊物として採取することが理論上可能である。

次に、化学分析を行うことでCaO/SiO<sub>2</sub>モル比を算出し、さらに微量鉍物についてはDTA-TG及びDSC等の熱分析あるいはサリチル酸メタノールおよびエチレングリコール等の抽出用溶媒液を用いて定量を行い、コンクリート中の水酸化カルシウム、炭酸カルシウム及びその他の微量鉍物の生成割合を求め、それらの量の変化とC-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>モル比から水和物の変質の程度についての評価を行うものである。しかし、実際には重液分離の際に分離が不十分で骨材が浮遊物に残存するなどの問題があるため、insol.量から骨材量を求め補正することを試み、水和物のみの変質についての検討を行った。



注) SEM: 走査型電子顕微鏡  
EPMA: X線マイクロアナライザー

図2.2.3-1 試験項目ごとの試料調製フローシート

Fig. 2.2.3-1 Flow Sheet of Sample Preparation for Sereval Test Items

## (2) 鉍物分析

## 1) 粉末X線回折

水和生成物を同定するため、粉末X線回折法により、理学電機株式会社製 R I N T 1200型X線回折装置を用い、以下に示す測定条件で測定を行った。

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°
スキャン速度	2° / min

## 2) 熱分析

水和生成物を定量するため、熱分析法により、理学電機株式会社製 TAS 200型熱分析システムを用い、以下に示す条件で測定をおこなった。

範 囲	90~130 $\mu$ V (DTA), 10~40mg (TG), 9.5~25mV (DSC)
熱 電 対	Pt-PtRh 13%
試料ホルダー	Pt (DTA-TG), Al (DSC)
雰 囲 気	N <sub>2</sub> ガス
加 熱 速 度	10°C / min
試 料 量	10~40mg
測 定 間 隔	0.6 sec

## (3) 硬化体組織の観察 (SEM) 及び元素分析 (EPMA)

日本電子株式会社製 X線マイクロアナライザー 8621M の SEM モードで硬化体組織の観察を行い、EPMA モードで元素分析をおこなった。

#### (4) 空隙量及び細孔径分析

##### 1) 空隙量

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

##### 2) 細孔径分布

株式会社島津製作所製 ポアタイザー9200を用い、水銀を圧入法により試料の細孔径分布と総細孔量を測定した。

#### (5) 中性化

試薬フェノールフタレインを、90%のエタノール溶液に濃度が1%になるように調製し、噴霧した時の呈色を観察し併せて写真撮影した。

#### (6) モルタル浸せき液のpH

約5mmのモルタル塊を約5g採取して、10倍の質量の蒸留水に浸せきして密封し、20日間室温で静置した後、ガラス電極法によりpHを測定した。

2・3 試験結果と考察

2.3.1 土壌及び地下水の試験

(1) 土壌の分析

採取したコアに直接接触していた土壌についての物性を表2.3.1-1 ~2.3.1-4に示す。

A部及びB部土壌の比重は、両試料とも2.6の値である。採取した土壌は、A部では水が流出している中から採取したためにスラリーの状態であった。A及びBのそれぞれ土壌は水分の多い状態であり、それぞれの含水量は65%、43%と高い値を示し、飽和状態の土壌である。また、AおよびBの土壌いずれもシルト質砂でありAのほうがシルト質は多い。両土壌とも粘土から粗礫まで同じような粒度分布を示している。

表2.3.1-1 接触土壌の比重

Table 2.3.1-1 Test Results on Specific Gravity of Soil

J I S A 1 2 0 2		土粒子の比重試験		
試 料		A - 2		
mb測定時の温度 (°C)	T	20	20	20
ma'測定時の温度 (°C)	T'	20	20	20
T°Cの蒸留水の密度 (g/cm)	$\rho_w(T)$	0.9982	0.9982	0.9982
T'°Cの蒸留水の密度 (g/cm)	$\rho_w(T')$	0.9982	0.9982	0.9982
T'°Cの蒸留水+ピクノメータの質量 (g)	ma'	143.2086	151.2431	163.2348
T°Cの蒸留水+ピクノメータの質量 (g)	ma	143.2086	151.2431	163.2348
試料の質量 (g)	ms	13.1056	12.3647	14.1321
試料+蒸留水+ピクノメータの質量 (g)	mb	151.2731	158.8742	171.9567
試料の密度 (g/cm)	$\rho_s$	2.60	2.61	2.61
平均				2.61
試 料		B - 1		
mb測定時の温度 (°C)	T	20	20	20
ma'測定時の温度 (°C)	T'	20	20	20
T°Cの蒸留水の密度 (g/cm)	$\rho_w(T)$	0.9982	0.9982	0.9982
T'°Cの蒸留水の密度 (g/cm)	$\rho_w(T')$	0.9982	0.9982	0.9982
T'°Cの蒸留水+ピクノメータの質量 (g)	ma'	144.0528	155.2984	151.2431
T°Cの蒸留水+ピクノメータの質量 (g)	ma	144.0528	155.2984	151.2431
試料の質量 (g)	ms	13.0196	13.2156	14.8211
試料+蒸留水+ピクノメータの質量 (g)	mb	152.1668	163.5512	160.5082
試料の密度 (g/cm)	$\rho_s$	2.65	2.66	2.66
平均				2.66

表2.3.1-2接触土壌の含水量

Table 2.3.1-2 Test Results on Moisture Content of Soil

J I S A 1 2 0 3		土の含水量試験				
試 料	A			B		
湿潤土の質量 (g)	20.347	16.5741	18.3452	17.8453	21.0027	20.1654
炉乾燥土の質量 (g)	12.2624	10.0652	11.1156	12.5251	14.6209	14.1056
含水量 (%)	65.93	64.67	65.04	42.48	43.65	42.96
平均	65.21			43.03		

表2.3.1-3 接触土壌の空隙率

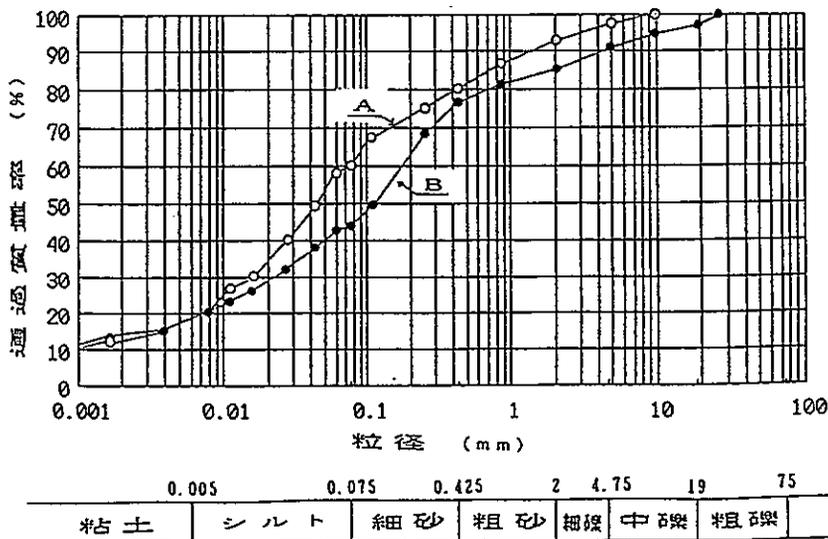
Table 2.3.1-3 Test Results on Percentage of Void of Soil

土の密度試験 (ノギス法)			
試 料	A	B	
供 試 体	質 量 (g)	317	354
	高 さ (cm)	10	10
	上部直径 (cm)	5	5
	中部直径 (cm)	5	5
	下部直径 (cm)	5	5
	平均直径 (cm)	5	5
	断面積 (cm <sup>2</sup> )	19.625	19.625
	体 積 (cm <sup>3</sup> )	196.25	196.25
	湿潤密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.62	1.80
	平均含水比 (%)	65.30	43.07
	乾燥密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.98	1.26
	土粒子の比重	2.61	2.66
	間 隙 比	1.67	1.11
飽 和 度 (%)	102.06	103.31	

表2.3.1-4 接触土壌の粒度試験結果

Table 2.3.1-4 Test Results on Grading of Soil

J I S A 1 2 0 4		J S F T 1 3 1		土の粒度試験 (粒度加積曲線)			
試料	A		B		A	B	
	粒度 (mm)	通過質量率 (%)	粒度 (mm)	通過質量率 (%)			
ふるい	75.00		75.00		粗れき分	0	3
	53.00		53.00		中れき分	3	6
	37.50		37.50		細れき分	5	6
	26.50		26.50	100.0	粗砂分	12	8
	19.00		19.00	97.2	細砂分	20	33
	9.50	100.0	9.50	94.7	シルト分	43	27
	4.75	97.5	4.75	90.8	粘土分	17	17
	2.00	92.4	2.00	85.3	2mmふるい通過分	92	85
	0.850	86.5	0.850	81.4	0.425mmふるい通過分	80	77
	0.425	80.0	0.425	76.9	0.075mmふるい通過分	60	44
	0.250	74.8	0.250	68.4			
	0.106	67.3	0.106	49.6	最大粒度 mm	9.5	26.5
	0.075	60.1	0.075	44.0	60% 粒度 D60 mm	0.07	0.18
	0.0595	58.1	0.0587	42.7	50% 粒度 D50 mm	0.045	0.11
	0.0421	49.2	0.0415	38.1	30% 粒度 D30 mm	0.157	0.022
0.0269	40.2	0.0263	31.8	10% 粒度 D10 mm	0.001	-	
0.0156	29.8	0.0152	25.8	均等係数 U <sub>c</sub>	74.0	-	
0.0110	26.8	0.0107	23.1	曲率係数 U <sub>c</sub>	333.1	-	
0.0078	20.9	0.0076	20.4	土粒子密度 ρ <sub>s</sub> g/cm <sup>3</sup>	2.6	2.7	
0.0037	14.9	0.0036	15.0	使用した分散剤	ヘキサリンドキソリン酸ナトリウム飽和溶液		
0.0016	11.9	0.0016	13.6		10ml		



## (2) 地下水の水質分析

A部では、水と土壌とを別々に採取することができたが、B部では混合状態で採取されたことから水は遠心分離器を用いて分離を行って得られたものについて分析を行った。水質の分析結果を表2.3.1-5に示す。

A及びBのいずれの地下水も塩素濃度が74.3mg/l及び28.1mg/lであり、海水でないこと示している。pHはAが7.8、Bが7.6であり、 $\text{HCO}_3^-$ の濃度はAで104mg/l、Bで214mg/lとBのほうがわずかに高い値を示している。

表2.3.1-5 地下水の水質分析結果

Table 2.3.1-5 Results of Chemical Analysis of Underground Water

採取地点		A	B
種類		地下水	地下水
状態		濁水	濁水
pH		7.8	7.6
Eh (mV)		48	58
電気伝導度 (mS/cm)		1	2.9
酸消費量 (meq/l)		3.8	7.5
イ オ ン 濃 度  (mg/l)	$\text{Cl}^-$	74.3	28.1
	$\text{HCO}_3^-$	103.6	213.9
	$\text{SO}_4^{2-}$	136.0	178.0
	$\text{Ca}^{2+}$	32.7	98.3
	$\text{Mg}^{2+}$	11.8	28.3
	$\text{Na}^+$	60.0	90.0
	$\text{K}^+$	10.0	60.0
	$\text{Al}^{3+}$	1.3	1.8
	$\text{Si}^{4+}$	56.2	48.8

## 2. 3. 2 構造物内部のコンクリート調査

## (1) モルタル部分と粗骨材部分構成比

コンクリートのモルタル量及び粗骨材量の測定は、コアの周囲の円周方向と直角に1cm間隔に垂線を引き、径5mm以上の骨材を粗骨材とし、それ以外の部分をモルタルとして、それぞれの垂線と交わる長さを積算した。次にモルタル部と粗骨材部それぞれの積算長さを積算総延長で除して比率を求めた。

表2.3.2-1にモルタル部分と粗骨材部分構成比を示す。

表2.3.2-1 モルタル量及び粗骨材量の測定結果

Table 2.3.2-1 Results of Measurement of Volume Occupied by Mortar and Coarse Aggregate in Cores

供 試 体	総延長 (mm)	モルタル		粗骨材	
		延長 (mm)	比率 (Vol%)	延長 (mm)	比率 (Vol%)
コンクリートコア A	15,938	10,118	63.5	5,820	36.5
コンクリートコア B	14,241	7,479	52.5	6,762	47.5

## (2) 骨材の種類及び組成

コンクリート中の粗骨材を構成する岩石それぞれの比率を測定した結果を表2.3.2-2に示す。粗骨材の種類はコンクリートコアA、Bいずれも砂利で、岩石の種類はいずれの供試体においても砂岩、粘板岩、珪質粘板岩、安山岩ならびに凝灰質砂岩からなる。

岩石構成比率は異なるが、同質の岩石の組み合わせから、同一産地の砂利とみられる。

表2.3.2-2 コンクリート中の粗骨材を構成する岩石の比率

Table 2.3.2-2 Kind of Rocks in Coarse Aggregate

岩 石 名	A	B
砂 岩	43	35
粘 板 岩	10	42
珪質粘板岩	37	20
安 山 岩	6	3
凝灰質砂岩	4	tr

tr 痕跡程度

細骨材はいずれのコアにおいても天然砂である。砂を構成する岩石、鉱物砂粒の構成比率を表2.3.2-3に示すが、構成する砂粒の岩石、鉱物の種類が異なる。

表2.3.2-3 細骨材である砂を構成する砂粒の岩石、鉱物砂粒の構成比率(%)

Table 2.3.2-3 Kind of Rocks in Fine Aggregate

試料		A	B
岩石、鉱物名			
岩石 砂粒	砂 岩	5	tr
	珪質砂岩	36	41
	粘板岩	9	4
	珪質粘板岩	24	3
	片 岩	-	3
	安 山 岩	7	1
	閃 緑 岩	11	tr
鉱物 砂粒	正 長 石	3	-
	斜 長 石	-	26
	石 英	4	3
	輝 石	-	8
	磁 鉄 鉱	1	3
	貝 殻	-	8

## (3) コンクリートの含水比

コンクリートの含水量を表2.3.2-4に示す。

表2.3.2-4コンクリートの含水量

Table 2.3.2-4 Test Results on Moisture Content in Cores

試料	含水量 (%)
コア A	4.0
コア B	3.2

## (4) コンクリートの物性

## 1) 圧縮強度試験及び静弾性係数試験

圧縮強度及び静弾性係数試験測定結果を表2.3.2-5に示す。

Aの圧縮強度は、495kgf/cm<sup>2</sup> と極めて高い強度であったが、Bの強度は103kgf/cm<sup>2</sup>と低い値を示した。Bのコアには脆さが見受けられた。静弾性係数はAが  $3.55 \times 10^5$  kgf/cm<sup>2</sup>、Bが  $2.59 \times 10^5$  kgf/cm<sup>2</sup> で、Bの供試体はAにくらべ小さい値を示した。

表2.3.2-5 圧縮強度及び静弾性係数試験結果

Table 2.3.2-5 Results of Compressive Strength and Young's Modulus of Specimen

試料	直径 (cm)	高さ (cm)	重量 (g)	高さ/直径	最大荷重 (tf)	補正係数	圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	静弾性係数 × 10 <sup>5</sup>
17A	9.9	19.0	3729	1.92	38.5	0.99	495	3.55
17B	9.9	12.6	2390	1.27	8.5	0.93	103	2.59

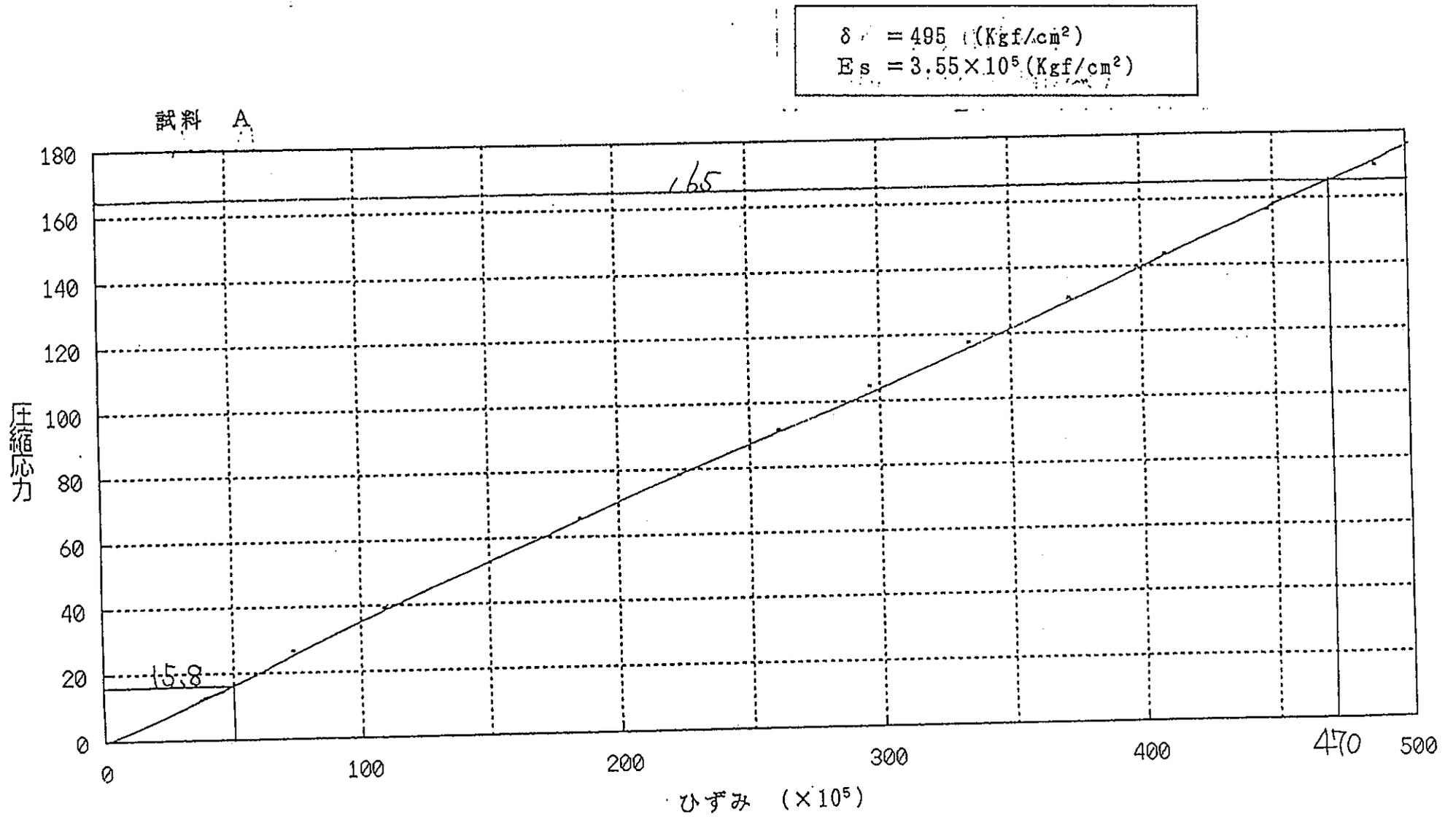


図2.3.2-1 応力歪み曲線 (コアA)

Fig. 2.3.2-1 Stress-Strain Curve (A)

試料 B

$\delta = 103\%$  (Kgf/cm<sup>2</sup>)  
 $E_s = 2.59 \times 10^5$  (Kgf/cm<sup>2</sup>)

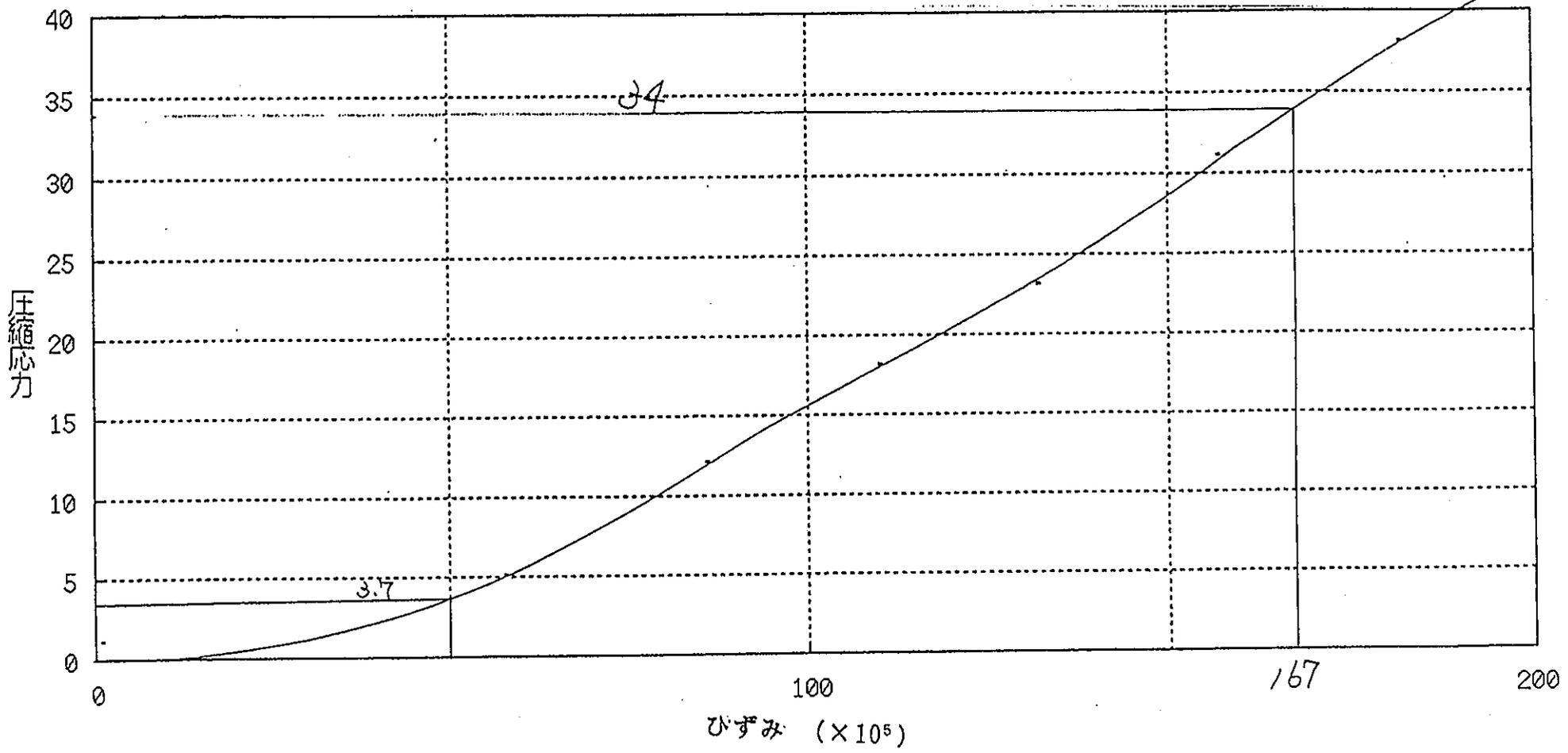


図2.3.2-2 応力歪み曲線 (コアB)

Fig. 2.3.2-2 Stress-Strain Curve (B)

## 2) 透水試験結果

供試体は直径約15cm、厚さ約10cmの大きさにダイヤモンドカッターで切り出し、試験を行った。本試験はアウトプット法によって行った。試験装置の概略を図2.3.2-3に示した。試験結果を表2.3.2-6に示す。A供試体の透水係数が $7.8 \times 10^{-9}$  cm/sec、B供試体が $3.0 \times 10^{-6}$  cm/secであった。試験後供試体を詳細に観察したところ、上下に貫通するような微細なひびわれが認められた。加圧直後からの透水は、このひび割れが大きな要因と考えられる。

表2.3.2-6 透水試験結果

Table 2.3.2-6 Results of Water Permeability Test of Core Specimen

試料	コア A	コア B
平均透水量 (cm <sup>3</sup> /sec)	0.00068	0.2603
供試体の厚さ (cm)	10.15	10.26
透過面積 (cm <sup>2</sup> )	176.7	176.2
透水係数 (cm/sec)	$7.8 \times 10^{-9}$	$3.0 \times 10^{-6}$

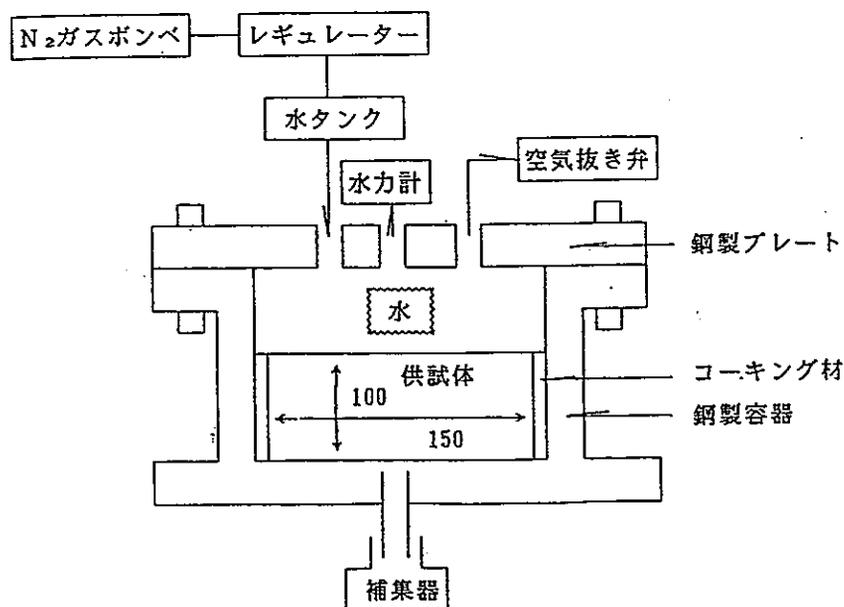


図2.3.2-3 試験装置

Fig. 2.3.2-3 Test Apparatus for Water Permeability

表2.3.2-7 経過時間と透水量の関係

Table 2.3.2-7 Detailed Data of Water Permeability Test

供試体 A				供試体 B			
経過時間 (h)	累加水量 (cm <sup>3</sup> )	経過水量 (cm <sup>3</sup> /h)	透水量 (cm <sup>3</sup> /sec)	経過時間 (min)	累加水量 (cm <sup>3</sup> )	経過水量 (cm <sup>3</sup> /min)	透水量 (cm <sup>3</sup> /sec)
1	0	0	0	1	15.5	15.5	0.2583
2	0	0	0	2	31.3	15.8	0.2633
3	0	0	0	3	47.9	16.6	0.2767
4	1.77	1.77	0.00049	4	64.4	16.5	0.2750
5	5.65	3.88	0.00108	5	80.6	16.2	0.2700
6	8.39	2.74	0.00076	6	96.0	15.4	0.2567
7	10.83	2.44	0.00068	7	111.9	15.9	0.2650
8	13.27	2.44	0.00068	8	127.5	15.6	0.2600
9	15.82	2.55	0.00071	9	143.8	16.3	0.2717
10	18.21	2.39	0.00066	10	157.6	13.8	0.2300
11	20.86	2.65	0.00074	11	172.6	15.0	0.2500
12	23.25	2.39	0.00066	12	187.4	14.8	0.2467
13	25.81	2.56	0.00071				
14	28.56	2.75	0.00076				
15	30.64	2.08	0.00058				
16	32.76	2.12	0.00059				
17	35.34	2.58	0.00072				
18	37.36	2.02	0.00056				
19	40.59	3.23	0.00090				
20	42.74	2.15	0.00060				
21	45.44	2.70	0.00075				
22	47.34	1.90	0.00053				
23	50.11	2.77	0.00077				
24	52.37	2.26	0.00063				
25	54.81	2.44	0.00068				
26	57.02	2.21	0.00061				
27	59.30	2.28	0.00063				
28	62.00	2.70	0.00075				
29	64.57	2.57	0.00072				
30	66.97	2.40	0.00067				
31	69.91	2.94	0.00082				
32	71.78	1.87	0.00052				
33	73.82	2.04	0.00057				
34	76.17	2.35	0.00065				
35	78.66	2.49	0.00069				
36	81.91	3.25	0.00090				
平均透水量 (cm <sup>3</sup> /sec)			0.00068	平均透水量 (cm <sup>3</sup> /min)			0.2603
供試体の厚さ (cm)			10.15	供試体の厚さ (cm)			10.26
透過面積 (cm <sup>2</sup> )			176.7	透過面積 (cm <sup>2</sup> )			176.2
透水係数 (cm/sec)			$7.8 \times 10^{-9}$	透水係数 (cm/sec)			$3.0 \times 10^{-6}$

注1, 平均透水量  
 供試体 A : 13→36 時間の平均  
 供試体 B : 1→12 分の平均

以上

## 2. 3. 3 構造物表面のコンクリート調査

## (1) 化学分析

## 1) CaO/insol.比

CaO及びinsol.分析結果を表2.3.3-1に示す。

表2.3.3-1 CaO及びinsol.分析結果

Table 2.3.3-1 Results of Chemical Analysis of CaO and Insoluble Matter

試料	CaO%	insol.%	CaO/insol.比
A-1	10.2	72.8	0.14
A-2	10.8	71.2	0.15
A-3	10.1	71.7	0.14
A-4	10.9	72.0	0.15
A-5	11.4	70.6	0.16
B-1	5.6	82.5	0.07
B-2	6.8	81.3	0.08
B-3	7.1	79.8	0.09
B-4	7.2	80.6	0.09
B-5	7.1	78.7	0.09

## 2) 水和物の変質

外部環境と接触している部分から 8mm 間隔でスライスしたものを文献にそって重液分離を行い、化学分析を行った。この分析値をもとにC-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>比を求めた。算出過程についての概念図を図2.3.3-1に示す。

重液分離は約 3g の試料を採取、0.3g ずつに分け遠心分離の回転数を9000rpmとし15分間分離を行った。用いた重液は、比重が 2.3~2.4となるようにエタノールとプロモホルムを混合することで調製した。遠心分離後、浮遊物、沈殿物のいずれも濾過し、エタノールで十分に洗浄し乾燥後、それぞれの重量を計測した。

遠心分離が完全に行われた場合は、水和物と骨材とが完全に分離され、浮遊物には水和物が沈殿物には骨材及び CaCO<sub>3</sub>が含まれる。この水和物には、C-S-H及び Ca(OH)<sub>2</sub>が含まれている。完全に分離するためにはかなりの時間を費やすことから、insol.の分析を行い補正を行う方法によった。insol.分は骨材量と考えることができる。表2.3.3-2は重液分離をおこなった後の浮遊物と沈殿物の回収割合を示す。

1) コアスライス部の構成

粗骨材 (あらかじめ除去)	細骨材	水和物
------------------	-----	-----

2) 重液分離物の構成



(a) 分析

水和物中に存在する鉱物	鉱物中の化学組成	分析手段	
① CaCO <sub>3</sub>	CaO	TG-DTA	
② Ca(OH) <sub>2</sub>	CaO	TG-DTA	
③ CSH	CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>		これらの手段で 鉱物、化学組成 の分析を行って ①～⑨を求める。
④ AFm	CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DSC	
⑤ AFt	CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DSC	
⑥ AH	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DSC	
⑦ 骨材		insol.	
⑧ 結合水		TGDTA	450 °Cまでの減量
⑨ Total 雑	CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	化学分析	

(b) ペースト中の値の算出 (①～③% は骨材を含んだ試料の%であるため)

$$\text{ペースト中としての分析値\%} = \text{分析値①～⑧\%} / (100 - \text{骨材量\%}) \times 100$$

(c) CSH中の組成の算出 (ペーストベースの値を用いる)

$$\text{CSH 中のCaO\%} = \text{CaCO}_3 \text{のCaO\%} - \text{Ca(OH)}_2 \text{のCaO\%}$$

$$\text{CSH 中のSiO}_2\% = \text{ペースト中のSiO}_2\%$$

$$\text{CSH 中のAl}_2\text{O}_3\% = \text{ペースト中のAl}_2\text{O}_3\% - \text{AFm のAl}_2\text{O}_3\% - \text{AFtのAl}_2\text{O}_3\%$$

$$\text{CSH 中の結合水} = \text{ペースト中の結合水\%} - \text{AFm の結合水\%} - \text{AFtの結合水\%}$$

$$\text{ペースト中CSH の重量\%} = \text{CSH の (CaO\%+SiO}_2\%+\text{Al}_2\text{O}_3\%+\text{結合水\%})$$

図2.3.3-1 CSH の組成を算出するまでの概念図

Fig. 2.3.3-1 Concept of Calculation on CaO/SiO<sub>2</sub> of C-S-H

表2.3.3-2 重液分離の割合 (%)

Table 2.3.3-2 Ratio of Suspended Matter to Precipitation  
by Heavy Solution Fraction

試料	浮遊物	沈殿物
A-1	55.9	40.0
A-2	61.1	35.5
A-3	68.0	29.4
A-4	68.3	28.2
A-5	61.6	33.2
B-1	63.4	30.0
B-2	69.4	26.6
B-3	66.4	26.8
B-4	73.6	20.3
B-5	70.6	23.4

表2.3.3-2で示されるように、試料の回収率は約 93～ 97%程度である。

表2.3.3-3 に重液分離を行った後の浮遊物の化学分析結果を示す。

各試料にはinsol.分が含まれており、分離が完全に行われていないことを示している。配合推定法による塩酸処理では不溶残分中に骨材のみでなくけい酸ゲルが含まれること、また、骨材の一部が酸に溶解することから、これらの補正を行って骨材量を算出した。

表2.3.3-4は浮遊物の構成を示す。浮遊物には骨材が11～20%程度含まれていることがわかる。

表 2.3.3-3 浮遊物の化学分析結果

Table 2.3.3-3 Results of Chemical Analysis on Suspended Matter (%)

試料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	insol.	ig. loss	Total
浮遊物							
A-1	16.4	2.9	1.9	27.1	16.8	26.8	91.9
A-2	20.2	2.6	1.7	25.3	21.4	21.3	95.8
A-3	14.5	2.6	1.4	29.8	18.4	23.6	90.3
A-4	14.2	2.8	1.9	31.9	17.7	22.5	91.0
A-5	15.2	3.2	1.9	31.6	15.6	23.3	90.8
浮遊物							
B-1	13.5	3.6	1.6	29.4	19.6	24.6	92.3
B-2	16.6	4.2	1.7	28.7	12.2	28.4	91.8
B-3	17.0	4.3	1.7	29.4	11.7	28.5	92.6
B-4	15.5	4.0	1.4	28.0	13.9	27.4	90.2
B-5	19.0	4.5	1.8	36.0	10.9	24.5	96.6

注1) insol. : HClとNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液処理による不溶残分

注2) SiO<sub>2</sub> : HCl不溶けい酸ゲル (HCl処理不溶残分-HClとNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液処理による不溶残分) を加算

表2.3.3-4 浮遊物の構成

Table 2.3.3-4 Constitution of Suspended Matter (%)

試料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	骨材量	ペースト量
A-1	16.4	2.9	1.9	27.1	17.6	82.4
A-2	20.2	2.6	1.7	25.3	22.4	77.6
A-3	14.5	2.6	1.4	29.8	19.2	80.8
A-4	14.2	2.8	1.9	31.9	18.5	81.5
A-5	15.2	3.2	1.9	31.6	16.4	83.6
B-1	13.5	3.6	1.6	29.4	20.5	79.5
B-2	16.6	4.2	1.7	28.7	12.8	87.2
B-3	17.0	4.3	1.7	29.4	12.3	87.7
B-4	15.5	4.0	1.4	28.0	14.5	85.5
B-5	19.0	4.5	1.8	36.0	11.4	86.6

注) 骨材量 = insol. / 0.955

C-S-Hの化学組成を算出するには、C-S-H以外の鉱物である $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca(OH)}_2$ 、AFm、AFt及びアルミナゲル等のCaOと $\text{Al}_2\text{O}_3$ をペーストベースの化学組成から差し引くことで、C-S-Hの化学組成を算出することができる。なお $\text{SiO}_2$ については、すべてがC-S-Hに起因していると考えられる。

表2.3.3-5にDTA-TGによって求めたペースト部分での $\text{Ca(OH)}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 及び結合水の含有量とそれぞれに入っているCaOの割合及び化学組成を示し、次にサリチル酸メタノール溶液処理を行い不溶残分量からけい酸ゲルを算出、さらにエチレングリコール溶液処理することで、エトリンガイトは溶解しモノサルフェートを求めることができる。そして、DSCによってアルミナゲルを求める。これらの測定によって水和物中の鉱物の割合を求めることができる。

表2.3.3-6にけい酸ゲルの量を、表2.3.3-7にAFm相の量及びこの鉱物に結合している $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、CaO及び結合水量を示し、表2.3.3-8に表2.3.3-5に示した化学組成から、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca(OH)}_2$ 、AFm、AFtのしめるCaO及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ を差し引いた後の化学組成を算出した結果を示す。また結合水についても同じように計算する。

ここでC-S-Hの量(%)は、この化学成分(%)と結合水の総和と考えられる。

表2.3.3-5 ペースト部分での化学組成  
Table 2.3.3-5 Chemical Composition in Paste (%)

試料	Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> 結合水 H <sub>2</sub> O				Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> 中のCaO 中のCaO		SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO			
	A-1	9.5	16.9	10.4	5.5	7.2	9.4	19.9	3.6	2.3
A-2	11.6	8.9	11.3	4.9	8.8	5.0	26.1	3.4	2.2	32.6
A-3	11.1	6.9	11.6	5.3	8.4	3.9	18.0	3.2	1.8	36.9
A-4	11.2	8.0	11.7	4.8	8.5	4.5	17.4	3.5	2.3	39.1
A-5	9.9	8.0	11.8	5.0	7.5	4.5	18.1	3.8	2.2	37.8
B-1	4.0	16.6	13.1	5.8	3.0	9.3	17.1	4.5	2.0	36.9
B-2	3.9	7.3	14.9	6.3	3.0	4.1	19.0	4.8	2.0	32.9
B-3	4.0	7.0	14.7	5.1	3.0	3.9	19.3	4.9	2.0	33.5
B-4	3.3	6.2	13.6	4.3	2.5	3.5	18.2	4.6	1.7	32.7
B-5	3.3	8.8	13.8	5.2	2.5	4.9	21.5	5.1	2.0	40.6

注 1) 化学組成は表2.3.3-4の値/ペースト量を示す。

注 2)  $\text{Ca(OH)}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ はDTA-TGによる分析値を骨材補正したもの。

注 3)  $\text{H}_2\text{O}$ はDTA-TGにおける100℃までの減量とした。

ここで表2.3.3-8に示す化学組成の値は、浮遊物のペーストベースにおける化学組成からCaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, AFm 及びAFt等の中に結合しているCaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び結合水の量を差し引いた後の値であるが、化学分析値は、けい酸ゲルとC-S-Hとの区別をつけていないことから、C-S-H及びけい酸ゲルの両方を合わせた化学組成を算出したことになる。

C-S-H及びけい酸ゲルのCaO/SiO<sub>2</sub>値は、A-1, A-2が0.88, 0.78と低下している。コアBはA程CaO/SiO<sub>2</sub>値の低下はないが、表面程小さくなる傾向が認められる。

表2.3.3-6 けい酸ゲル量  
(サリチル酸メタノール処理による)

Table 2.3.3-6 Amount of Silicate Gel in Paste

(%)

試料	不溶分	可溶分	CaCO <sub>3</sub>	骨材量	けい酸ゲル	ペースト中けい酸ゲル
A-1	47.4	52.6	13.9	17.6	15.9	19.2
A-2	40.8	59.2	6.9	22.4	11.5	14.8
A-3	44.5	55.5	5.6	19.2	19.6	24.3
A-4	40.5	59.5	6.5	18.5	15.4	19.0
A-5	44.4	55.6	6.7	16.4	21.3	25.5
B-1	52.0	48.0	13.2	20.5	18.3	23.0
B-2	38.7	61.3	6.4	12.8	19.5	22.4
B-3	44.0	56.0	6.1	12.3	25.6	29.2
B-4	45.5	54.5	5.3	14.5	25.7	30.1
B-5	50.7	49.3	7.8	11.4	31.5	35.5

注) けい酸ゲル = 不溶残分 - CaCO<sub>3</sub> - 骨材量

注) CaCO<sub>3</sub>はDTA-TGによる分析値

表2.3.3-7 AFm 相

Table 2.3.3-7 AFm Phase (%)

試料	DSC測定	ペースト中			
		AFm量	AFm中Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AFm中CaO	AFm中H <sub>2</sub> O
浮遊物	AFm量	AFm量	AFm中Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AFm中CaO	AFm中H <sub>2</sub> O
A-1	0	0	0	0	0
A-2	0	0	0	0	0
A-3	0	0	0	0	0
A-4	0	0	0	0	0
A-5	0	0	0	0	0
B-1	2.2	2.8	0.5	1.0	1.0
B-2	4.5	5.2	0.8	1.9	1.8
B-3	3.5	4.0	0.7	1.4	1.4
B-4	1.2	1.4	0.2	0.5	0.5
B-5	1.3	1.5	0.2	0.5	0.5

表2.3.3-8 C-S-H 及びけい酸ゲルの化学組成

Table 2.3.3-8 Chemical Composition of C-S-H and Silicate Gel

試料	化学組成 (%)					化学組成モル比		
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	結合水	Total	CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> )
遊物								
A-1	19.9	3.6	16.3	10.4	50.3	0.88	1.99	0.10
A-2	26.1	3.4	18.9	11.3	59.6	0.78	1.87	0.07
A-3	18.0	3.2	24.6	11.6	57.4	1.46	1.48	0.10
A-4	17.4	3.5	26.2	11.7	58.7	1.61	1.39	0.11
A-5	18.1	3.8	25.8	11.8	59.6	1.52	1.43	0.11
B-1	17.1	4.0	23.6	12.1	56.8	1.48	1.60	0.12
B-2	19.0	3.9	23.9	13.1	60.0	1.35	1.71	0.11
B-3	19.3	4.2	25.1	13.3	62.0	1.39	1.65	0.11
B-4	18.2	4.4	26.3	13.1	61.9	1.55	1.55	0.13
B-5	21.5	4.8	32.7	13.3	72.3	1.63	1.26	0.12

表2.3.3-9は、これまでの分析によって得られた $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及び他の鉱物個別の重量%を示し、表2.3.3-10はそれらの鉱物の合計を100に換算したものである。

これまでの鉱物組成は浮遊物における水和物中の鉱物組成を表したものである。重液分離では、 $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及び骨材が浮遊物と沈澱物の双方に存在するため、沈澱物中に存在する $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を計算に加えることで、水和物全体に対する生成した鉱物の割合を算出することができる。

算出は、表2.3.3-10に示したペースト部での鉱物割合と化学組成それぞれの値に骨材の含有割合を掛けることで、骨材込みでの各鉱物割合及び化学組成を算出し、さらに分離割合を掛けることによって試料全体に対する割合となる。沈澱物については、分析値に分離割合を掛け、試料全体量に対する割合を計算する。沈澱物中の $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えるために、沈澱物中の $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の試料全体に対する割合を浮遊物にて計算された $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の割合に加算する。

次に、化学組成の $\text{CaO}$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ の値から浮遊物の時と同様にAFm, AFt  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に存在する分を差し引き、残りの組成をC-S-H及びけい酸ゲルの化学組成とし、各成分の重量と結合水を加算することでC-S-Hの重量が算出される。なお結合水については、浮遊物中のDTA-TGによる減量値を用いる。そして、このC-S-Hの重量と他の生成物の総和を求め、総和を100とした時の各生成物の割合を算出することで、それ以外の部分を骨材とみなし水和物全体に対する割合を計算した。表2.3.3.11に結果を示す。

表2.3.3-9 浮遊物ペースト部の生成物量とその組成

Table 2.3.3-9 Amount of Products in Hydrate and Chemical Component  
in Suspended Matter of Paste

水和生成物 (％)									C-S-Hまたはけい酸ゲルの化学組成		
試量	C-S-H または ケイ酸ゲル								(モル比)		
	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	AFt	AFm	Fsalt	AH	H <sub>2</sub> O	CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> )	
A-1	9.5	16.9	0	0	0	0	50.3	5.5	0.88	3.03	0.10
A-2	11.6	8.9	0	0	0	0	59.6	4.9	0.78	2.68	0.07
A-3	11.1	6.9	0	0	0	0	57.4	5.3	1.46	2.15	0.10
A-4	11.2	8.0	0	0	0	0	58.7	4.8	1.61	1.96	0.11
A-5	9.9	8.0	0	0	0	0	59.6	5.0	1.52	2.04	0.11
B-1	4.0	16.6	0	2.2	tr	0	56.8	5.8	1.49	2.37	0.12
B-2	3.9	7.3	0	4.5	tr	0	60.0	6.3	1.36	2.53	0.11
B-3	4.0	7.0	0	3.5	tr	0	62.0	5.1	1.40	2.29	0.12
B-4	3.3	6.2	0	1.2	tr	0	61.9	4.3	1.55	2.07	0.13
B-5	3.3	8.8	0	1.2	tr	0	72.3	5.2	1.63	1.76	0.12

注) tr:DSCでは検出されなかったもの

表2.3.3-10 浮遊物ペースト部の生成物量とその組成

合計を100%として換算

Table 2.3.3-10 Amount of Products in Hydrate and Chemical Component in Suspended Matter of Paste  
(The Values in the Table are converted to 100% at Total Value)

試料	水和生成物 (%)								C-S-Hまたはけい酸ゲルの化学組成		
	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	AFt	AFm	Fsalt	AH	C-S-H または ケイ酸ゲル	H <sub>2</sub> O	(モル比)		
									CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> )
A-1	11.6	20.6	0	0	0	0	61.2	6.7	0.88	3.03	0.10
A-2	13.6	10.5	0	0	0	0	70.1	5.8	0.78	2.68	0.07
A-3	13.8	8.6	0	0	0	0	71.1	6.6	1.46	2.15	0.10
A-4	13.5	9.7	0	0	0	0	71.0	5.8	1.61	1.96	0.11
A-5	12.0	9.7	0	0	0	0	72.2	6.0	1.52	2.04	0.11
B-1	4.7	19.3	0	3.3	tr	0	66.0	6.7	1.49	2.37	0.12
B-2	4.7	8.8	0	6.3	tr	0	72.6	7.6	1.36	2.53	0.11
B-3	4.9	8.5	0	4.8	tr	0	75.5	6.2	1.40	2.29	0.12
B-4	4.3	8.0	0	1.8	tr	0	80.3	5.6	1.55	2.07	0.13
B-5	3.6	9.7	0	1.6	tr	0	79.4	5.7	1.63	1.76	0.12

表2.3.3-11 コンクリートペースト部の生成物量とその組成

重液分離前合計を100%として換算

Table 2.3.3-11 Amount of Products in Hydrate and Chemical Component in Paste  
(The Values in the Table are Converted to 100% at Total Hydrate before Heavy Solution Fraction)

試料	水和生成物 (%)								C-S-Hまたはけい酸ゲルの化学組成		
	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	AFt	AFm	Fsalt	AH	C-S-H または ケイ酸ゲル	H <sub>2</sub> O	(モル比)		
									CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> )
A-1	12.3	30.2	0	0	0	0	51.9	5.6	0.88	3.03	0.10
A-2	14.5	13.9	0	0	0	0	66.2	5.4	0.78	2.68	0.07
A-3	14.3	10.4	0	0	0	0	68.9	6.4	1.46	2.15	0.10
A-4	13.8	11.1	0	0	0	0	69.5	5.7	1.61	1.96	0.11
A-5	12.5	11.8	0	0	0	0	69.8	5.9	1.52	2.04	0.11
B-1	4.8	28.7	0	2.8	tr	0	57.8	5.9	1.49	2.37	0.12
B-2	5.1	10.2	0	6.1	tr	0	71.1	7.5	1.36	2.53	0.11
B-3	5.4	9.6	0	4.8	tr	0	74.1	6.1	1.40	2.29	0.12
B-4	4.7	8.9	0	1.8	tr	0	79.1	5.5	1.55	2.07	0.13
B-5	4.2	10.7	0	1.6	tr	0	77.9	5.6	1.63	1.76	0.12

注) tr:DSCでは検出されなかったもの

これまでの分析結果から、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、C-S-Hとけい酸ゲル量及びCaO/SiO<sub>2</sub>モル比をコアの各層別に図示したものを図2.3.3-2,3に示す。

コアA及びBについて水和生成物の組成について検討すると、炭酸カルシウムの生成は両コアとも2層目以降で9～14%であるのに対して1層目では30%程度含有し中央部分に比較し両コアとも約3倍の含有割合となっている。炭酸カルシウム量は、両コア同程度であり炭酸化の程度は同じ進行程度と考えられる。

一方、水酸化カルシウム量を見るとコアAでは12～14%、コアBでは4～5%で、含有量に差がみられる。これは、構造物を打設した時のセメント配合量の差に起因すると考えられる。このことは、構造物内部調査において実施された強度、透水試験結果からも裏付けられる。水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの両者から見た場合、両コアは炭酸化は同じでも水酸化カルシウム量が異なることからベースとなるアルカリ度が異なっているために、中性化の程度に差があることが考えられる。

また、微量鉱物については、コアAにはモノサルフェート、エトリンサイトおよびその他フリーデル氏塩は検出されなかったのに対して、コアBには2～5%のモノサルフェートとフリーデル氏塩が僅かに認められた。コアBは取水路の壁コンクリートであり、取水路は海水が混じる環境にあるため、土壌側でなく水路側から塩化物が侵入したものと考えられる。

C-S-Hの変質については、コアAの土壌に接した表面から2層はその内側よりもCaO/SiO<sub>2</sub>比は小さく1以下となっており、コアBのCaO/SiO<sub>2</sub>は、いずれの層も1.4以上を示している。

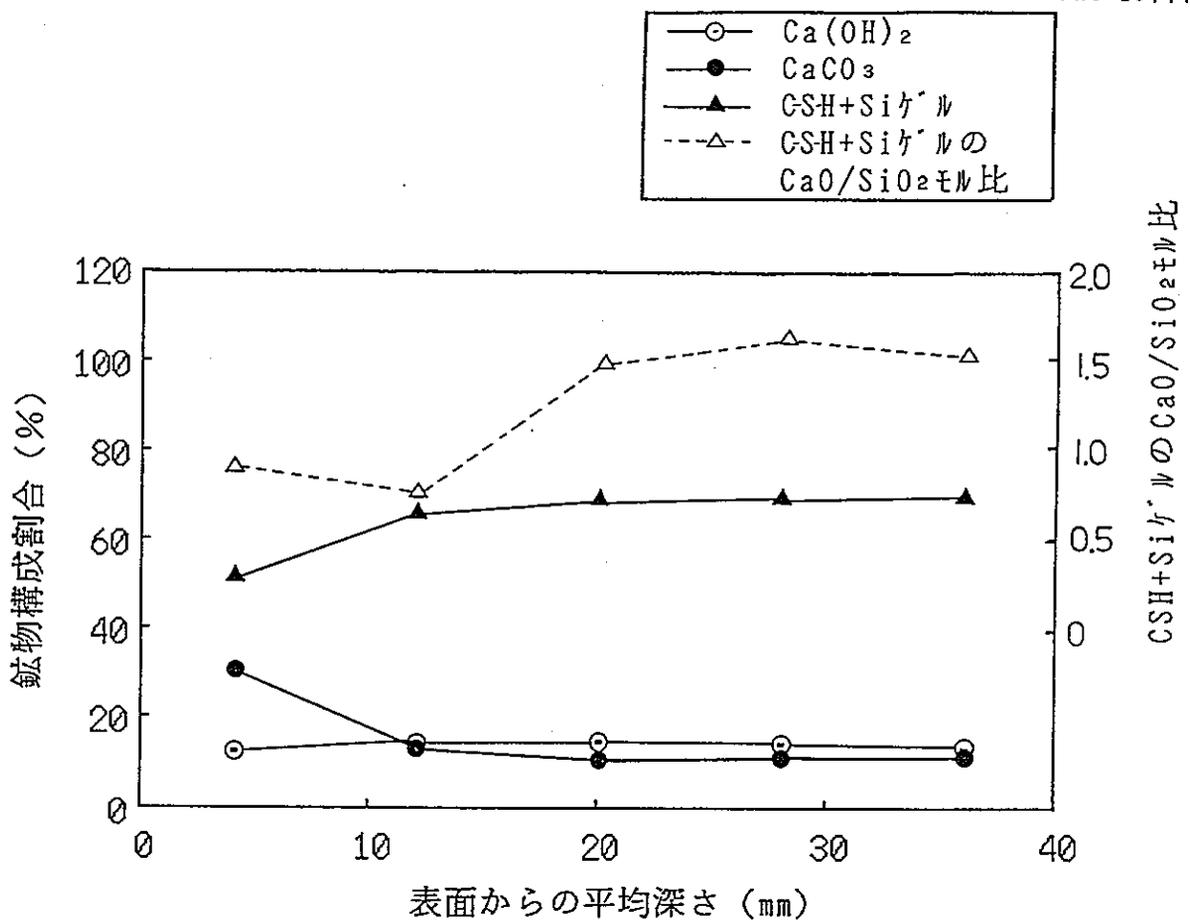


図2.3.3-2 水和生成物100%中の主成物の分布 (A)

Fig. 2.3.3-2 Distribution of Main Products in Hydrate of Core A

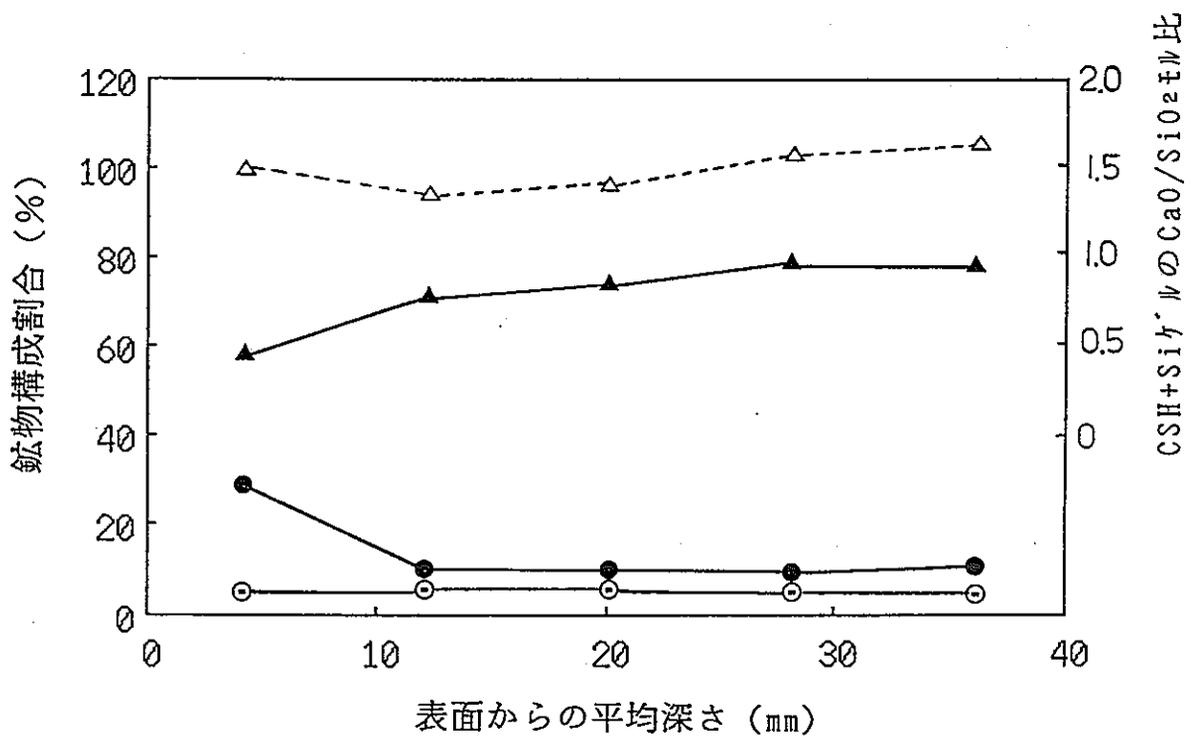


図2.3.3-3 水和生成物100%中の主成物の分布 (B)

Fig. 2.3.3-3 Distribution of Main Products in Hydrate of Core B

## (2) 鉱物分析

## 1) 粉末X線回折

粉末X線回折によって水和物組織の同定を行った結果を表2.3.3-12に示す。

A及びBは両コアとも水和物の主な鉱物は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、C-S-H、 $\text{SiO}_2$ 及びその他の骨材であり、コアBにはF-Saltらしき鉱物が同定された。

表2.3.3-12 粉末X線回折結果

Table 2.3.3-12 Results of Powder X-ray Diffraction

試料		$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaCO}_3$	Aft	AFm	F-Salt	C-S-H	$\text{SiO}_2$	その他骨材
A-1	浮遊物	○	○				○	○	○
	沈殿物	○	○					○	○
A-2	浮遊物	○	○				○	○	○
	沈殿物	○	○					○	○
A-3	浮遊物	○	○				○	○	○
	沈殿物	○						○	○
A-4	浮遊物	○					○	○	○
	沈殿物							○	○
A-5	浮遊物	○	○				○	○	○
	沈殿物							○	○
B-1	浮遊物	○	○			○	○	○	○
	沈殿物		○					○	○
B-2	浮遊物	○	○			○	○	○	○
	沈殿物							○	○
B-3	浮遊物	○	○			○	○	○	○
	沈殿物							○	○
B-4	浮遊物	○	○			○	○	○	○
	沈殿物							○	○
B-5	浮遊物	○	○			○	○	○	○
	沈殿物							○	○

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  : portlandite  
 $\text{CaCO}_3$  : calcite  
 Aft : ettringite( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ で代表される固溶体相)  
 AFm : monosulfate( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$ で代表される固溶体相)  
 F-Salt : フリデル氏塩( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot10\text{H}_2\text{O}$ で代表される固溶体相)  
 C-S-H :  $m\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{SiO}_2$  : quartz  
 その他の骨材 : 長石、角閃石、白雲母及び緑泥石など

## 2) 熱分析

DTA-TG及びDSCによる水和生成物の定量結果を表2.3.3-13に示す。

AFt及びアルミナゲルは、A及びBのいずれの場合にもDTA-TG、DSCのいずれにおいても認められなかった。AFm相は、コアAでは認められなかったが、コアBでは最大で4%程度認められた。

表2.3.3-13 DTA-TG, DSCによる分析結果

Table 2.3.3-13 Results of DTA-TG and DSC

試料	分離割合		DTA-TG・DSCによる熱分析 (%)							
		(%)	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	F-salt	結合水	吸着水	AFt	AFm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gel
A-1	浮遊物	55.9	7.8	13.9	0.0	8.6	4.5	0.0	0.0	0.0
	沈澱物	40.0	2.8	14.3	0.0	-	-			
	loss	4.1								
A-2	浮遊物	61.1	9.0	6.9	0.0	8.8	3.8	0.0	0.0	0.0
	沈澱物	35.5	2.0	4.8	0.0	-	-			
	loss	3.5								
A-3	浮遊物	68.0	9.0	5.6	0.0	9.4	4.3	0.0	0.0	0.0
	沈澱物	29.4	1.4	3.2	0.0	-	-			
	loss	2.6								
A-4	浮遊物	68.3	9.1	6.5	0.0	9.5	3.9	0.0	0.0	0.0
	沈澱物	28.2	1.0	2.7	0.0	-	-			
	loss	3.5								
A-5	浮遊物	61.6	8.3	6.7	0.0	9.9	4.2	0.0	0.0	0.0
	沈澱物	33.2	1.1	3.2	0.0	-	-			
	loss	5.3								
B-1	浮遊物	63.4	3.2	13.2	0.0	10.4	4.6	0.0	2.2	0.0
	沈澱物	30.0	1.1	19.4	0.0	-	-			
	loss	6.6								
B-2	浮遊物	69.4	3.4	6.4	0.0	13.0	5.5	0.0	4.5	0.0
	沈澱物	26.6	0.9	2.8	0.0	-	-			
	loss	4.1								
B-3	浮遊物	66.4	3.5	6.1	0.0	12.9	4.5	0.0	3.5	0.0
	沈澱物	26.8	1.2	2.3	0.0	-	-			
	loss	6.8								
B-4	浮遊物	73.6	2.8	5.3	0.0	11.6	3.7	0.0	1.2	0.0
	沈澱物	20.3	1.3	2.3	0.0	-	-			
	loss	6.1								
B-5	浮遊物	70.6	2.9	7.8	0.0	12.2	4.6	0.0	1.3	0.0
	沈澱物	23.4	1.6	3.1	0.0	-	-			
	loss	6.0								

### (3) 硬化体組織の観察および元素分析

A および Bコアの各層について硬化体組織を観察したSEM写真およびEPMAによる分析結果を示す。

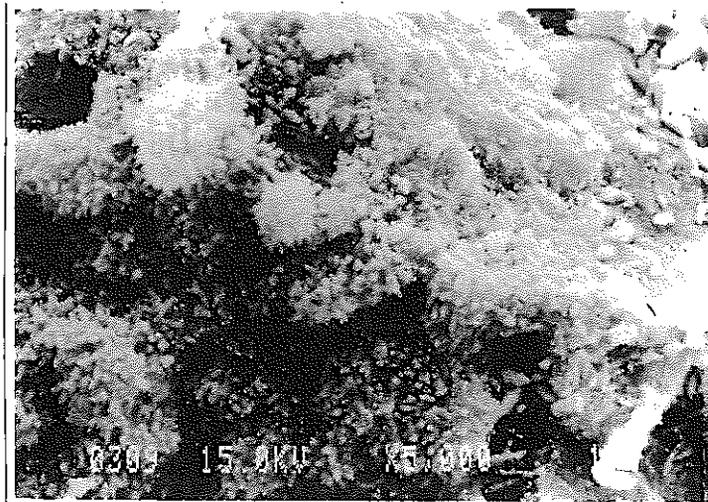


写真2.3.3-1 A-1 C-S-H 部分

Photo 2.3.3-1 SEM Picture of A-1 Sample (Part of C-S-H in Hydrate)

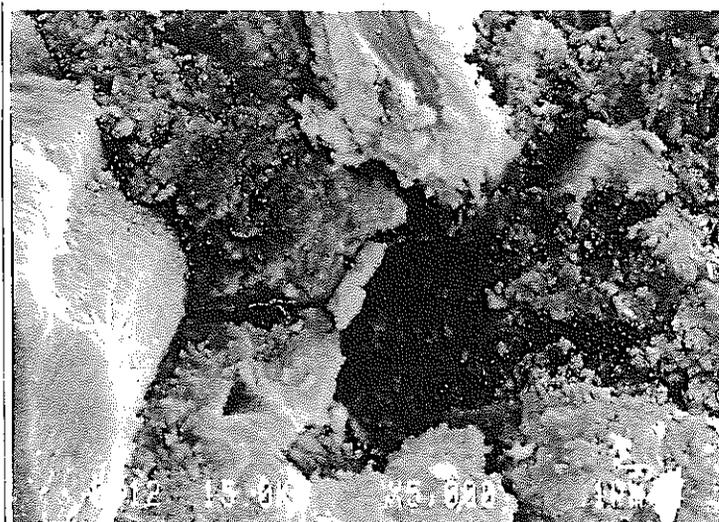


写真2.3.3-2 A-2 骨材との境界部分

Photo 2.3.3-2 SEM Picture of A-2 Sample (Hydrate near Borders on Aggregates)

## 2) EPMA点分析結果

SEM写真では、A, Bのいずれのコアも針状結晶の凝集した組織、骨材及びCa(OH)<sub>2</sub>層が認められる。層別では大きな差異は認められない。EPMA分析によるC-S-Hと思われる組織部分では、Aのコアでは各層ともSiO<sub>2</sub>が11~17%程度でCaOが24~28%、BのコアではSiO<sub>2</sub>が13~19%程度でCaOが21~22%で、BのコアはAコアよりも若干SiO<sub>2</sub>が高く、CaOが低い値を示している。

表2.3.3-14 EPMA点分析結果

Table 2.3.3-14 Results of Point Analysis at Micro Area with EPMA

(%)

試料	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
A-1	0.2	4.5	11.0	1.5	28.3	0.7	2.7
A-2	0.1	3.0	13.4	1.5	24.4	0.8	1.9
A-3	0.1	3.3	15.8	1.4	25.6	0.9	1.7
A-4	0.2	3.2	17.2	1.5	24.6	0.8	1.5
A-5	0.0	1.0	16.9	1.4	27.0	1.0	1.7
B-1	0.2	3.4	12.8	6.2	20.8	0.0	1.7
B-2	0.1	2.2	18.5	5.3	21.3	1.1	1.2
B-3	0.2	2.3	19.0	4.6	22.2	1.3	1.3
B-4	0.1	2.1	18.0	3.6	21.5	1.1	1.3
B-5	0.2	2.4	18.3	3.5	21.6	1.4	1.3

CaO/SiO<sub>2</sub>はモル比

(4) 空隙量および細孔径分布

1) 空隙量

空隙量測定結果を表2.3.3-15および図2.3.3-4 に示す。

A, Bコアの空隙量は、0.04~0.13cc/gの範囲にあるがAよりもBの方が若干大きな値を示しており層間のばらつきが大きい。

表2.3.3-15 A, Bコアの各層における空隙量

Table 2.3.3-15 Total Air Void Volume on Each Slice of Cores

試料	空隙量 (cc/g)	試料	空隙量 (cc/g)
A-1	0.108	B-1	0.100
A-2	0.068	B-2	0.074
A-3	0.064	B-3	0.084
A-4	0.056	B-4	0.062
A-5	0.042	B-5	0.134
平均	0.068	平均	0.091

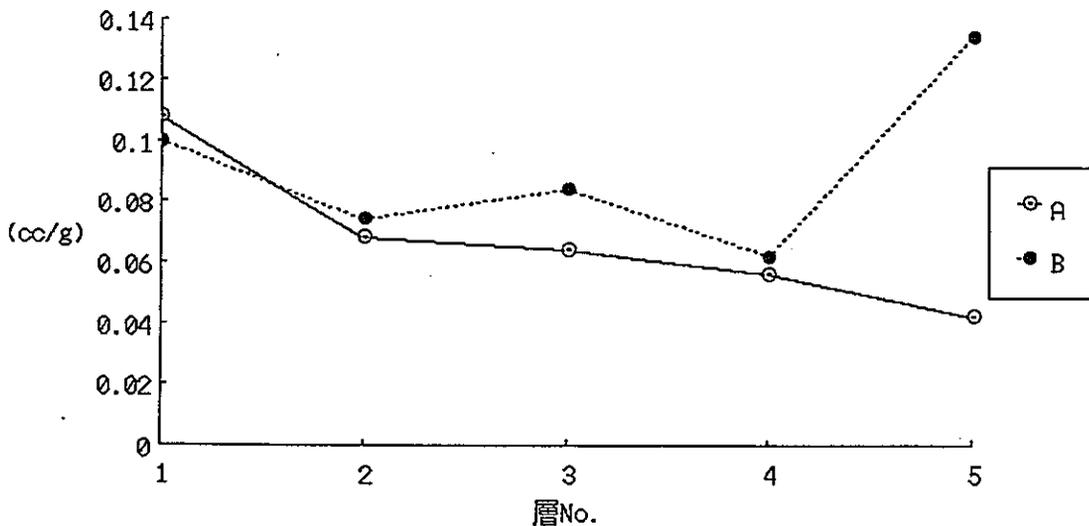


図2.3.3-4 AおよびB の空隙量

Fig. 2.3.3-4 Change of Total Void on Each Layer

## 2) 細孔径分布

コア A, B の水銀圧入式による細孔径分布測定結果を図2.3.3-5~14に示し、表2.3.3-16に各層での細孔量を示す。

A および B の両コアとも  $3 \mu\text{m}$  および  $0.1 \mu\text{m}$  以下の細孔の分布が多く、材令の長時間が経過した細孔分布のパターンを示している。コア B は A に比較し総細孔量は多く特に  $0.01 \mu\text{m}$  以下の細孔の分布割合が高くなっていることを示している。このことは、先の強度試験において、コア B の強度が著しく低い値を示し、また透水率も高いことを裏づける結果である。

表2.3.3-16 コア A, B 各層における細孔量

Table 2.3.3-16 Total Pore volume on Each Slice of Cores

試料	細孔量(cc/g)	試料	細孔量(cc/g)
A-1	0.042	B-1	0.079
A-2	0.042	B-2	0.063
A-3	0.044	B-3	0.084
A-4	0.046	B-4	0.089
A-5	0.037	B-5	0.091
平均	0.042	平均	0.081

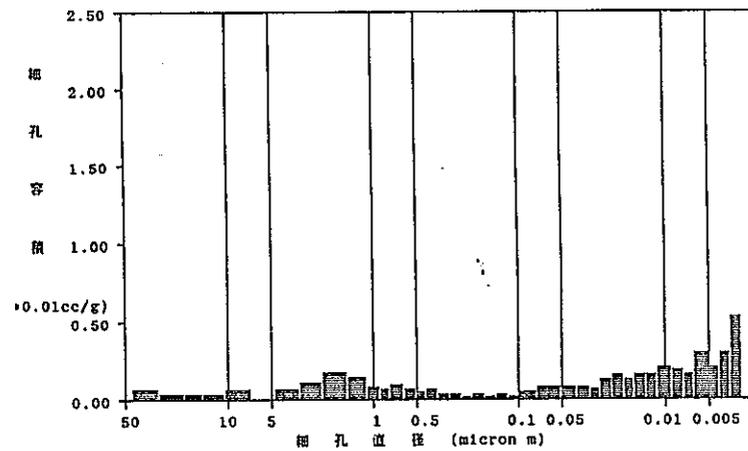
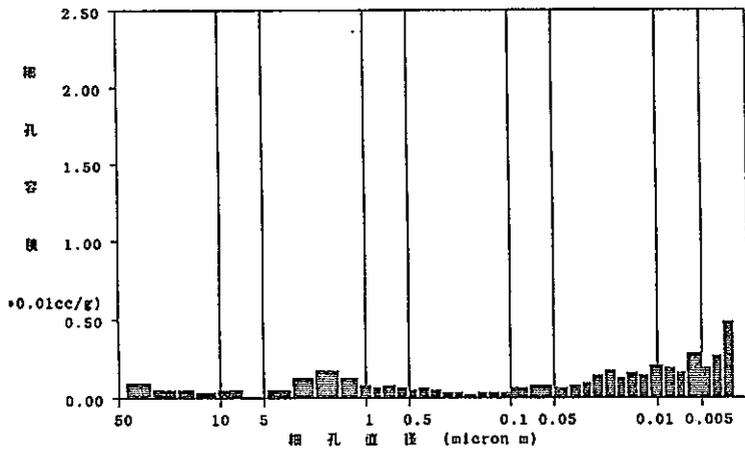
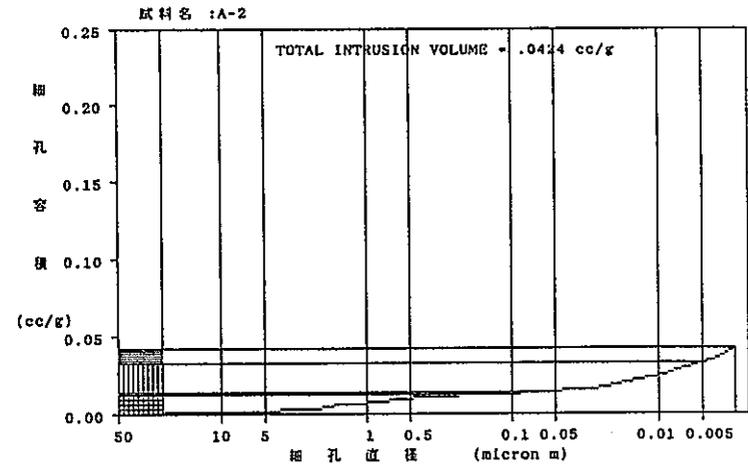
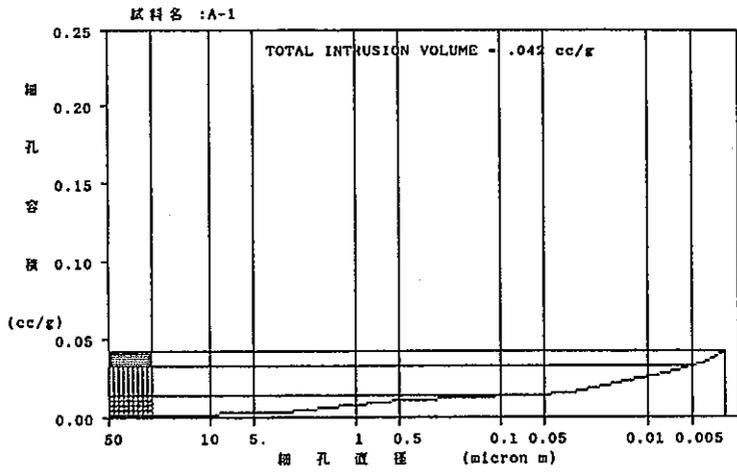


図2.3.3-5 A-1 の細孔径分布

Fig. 2.3.3-5 Pore Size Distribution of A-1

図2.3.3-6 A-2 の細孔径分布

Fig. 2.3.3-6 Pore Size Distribution of A-2

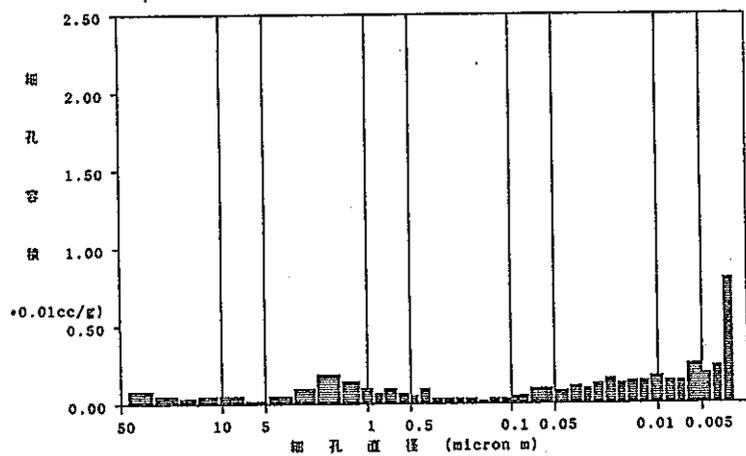
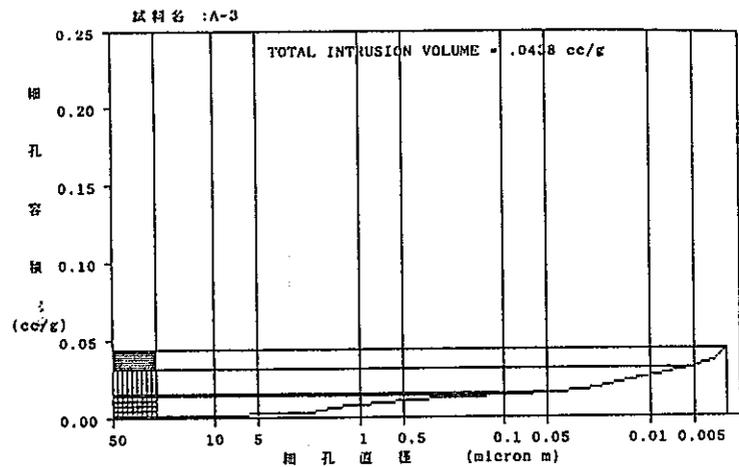


図2.3.3-7 A-3 の細孔径分布  
Fig. 2.3.3-7 Pore Size Distribution of A-3

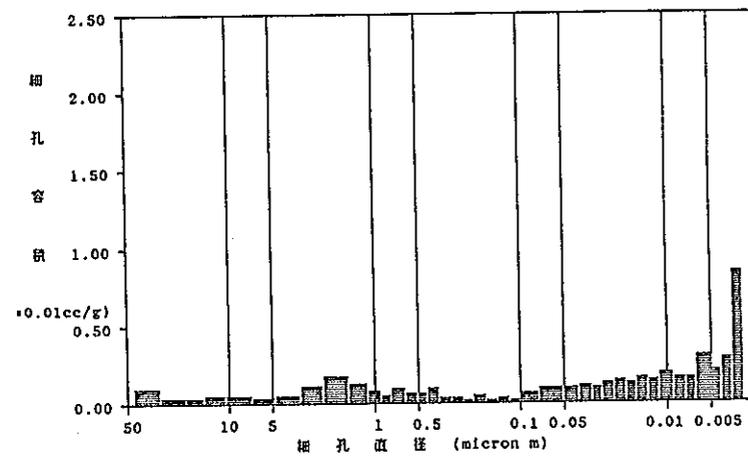
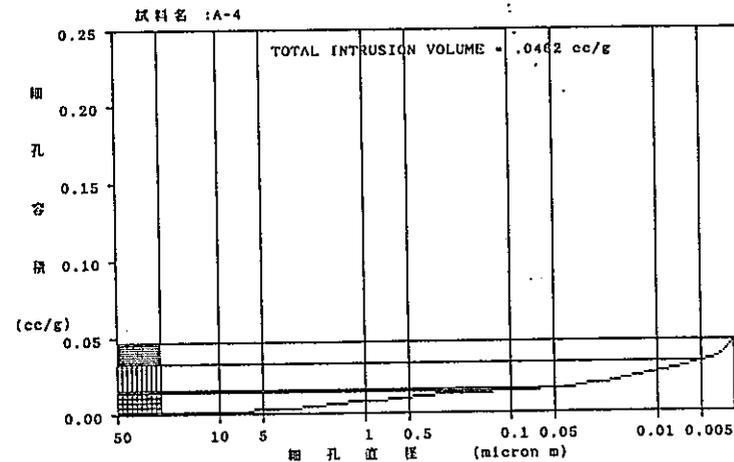


図2.3.3-8 A-4 の細孔径分布  
Fig. 2.3.3-8 Pore Size Distribution of A-4

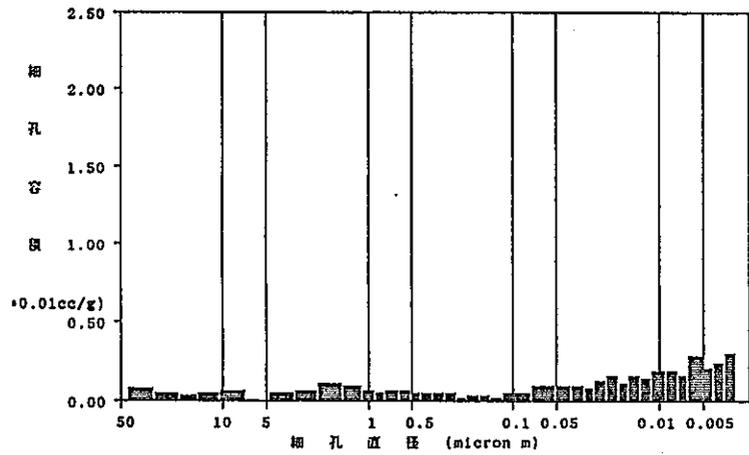
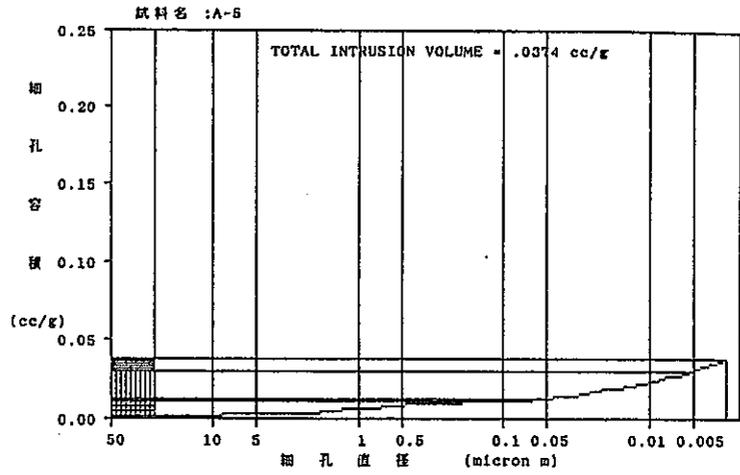


図2.3.3-9 A-5 の細孔径分布

Fig. 2.3.3-9 Pore Size Distribution of A-5

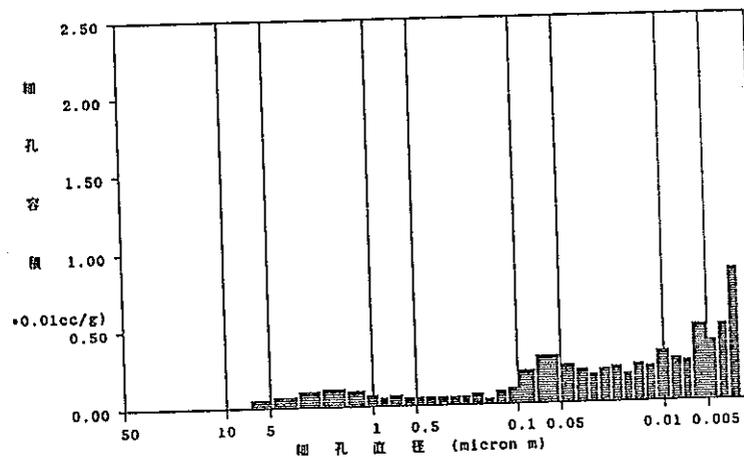
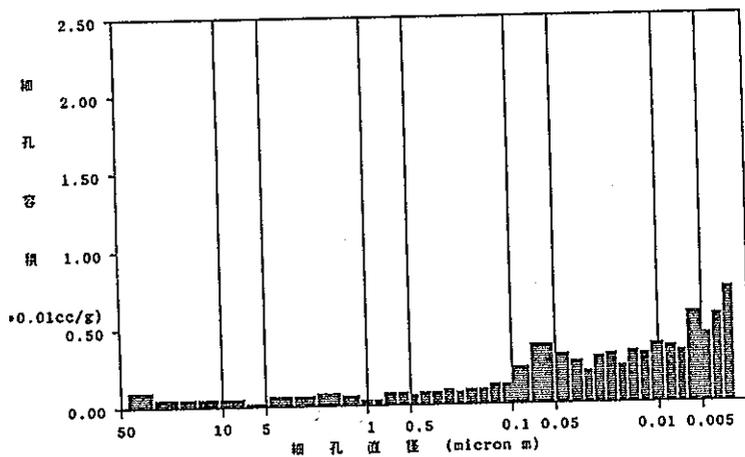
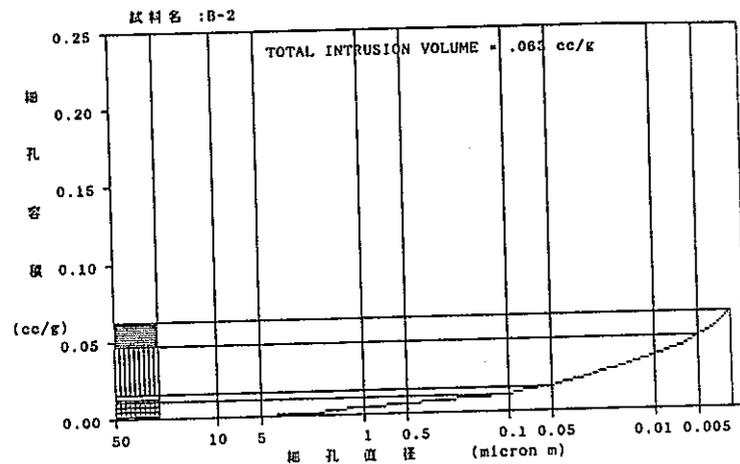
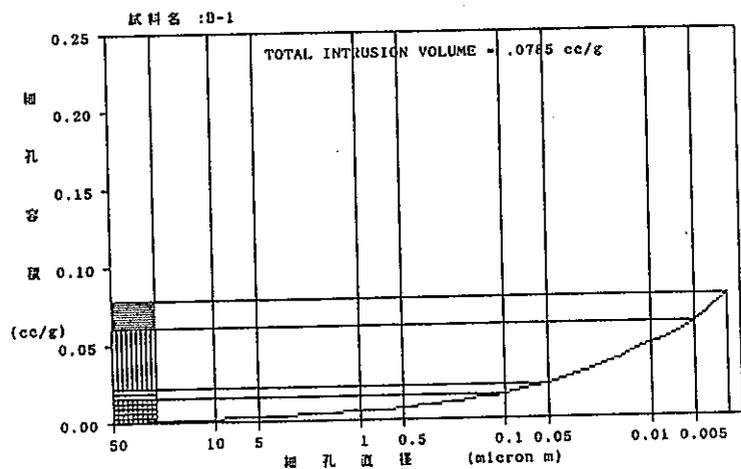


図2.3.3-10 B-1の細孔径分布

Fig. 2.3.3-10 Pore Size Distribution of B-1

図2.3.3-11 B-2の細孔径分布

Fig. 2.3.3-11 Pore Size Distribution of B-2

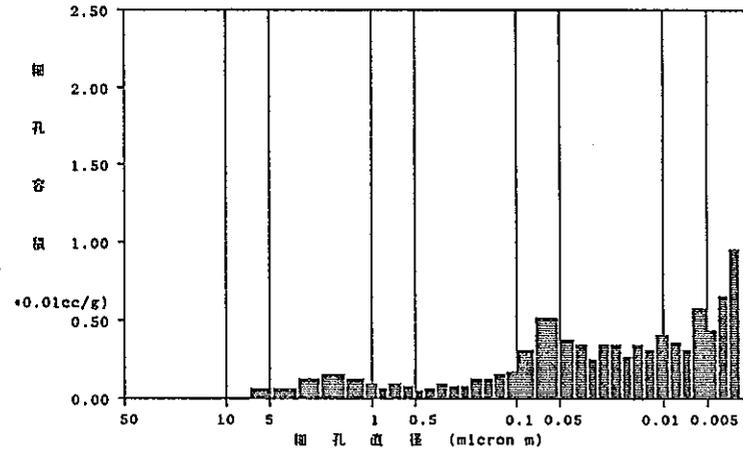
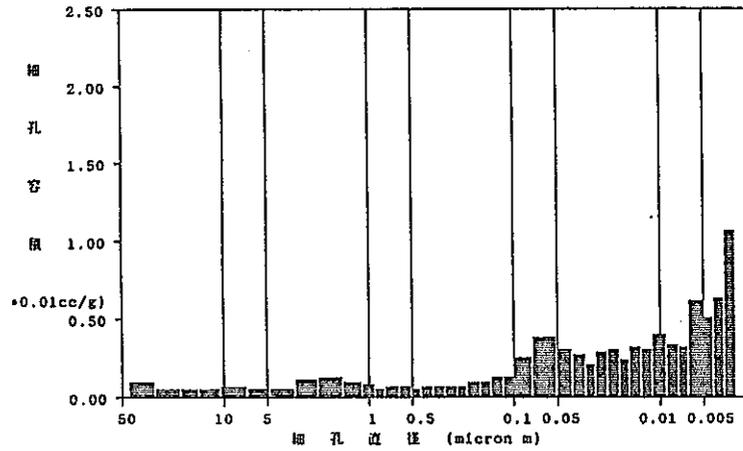
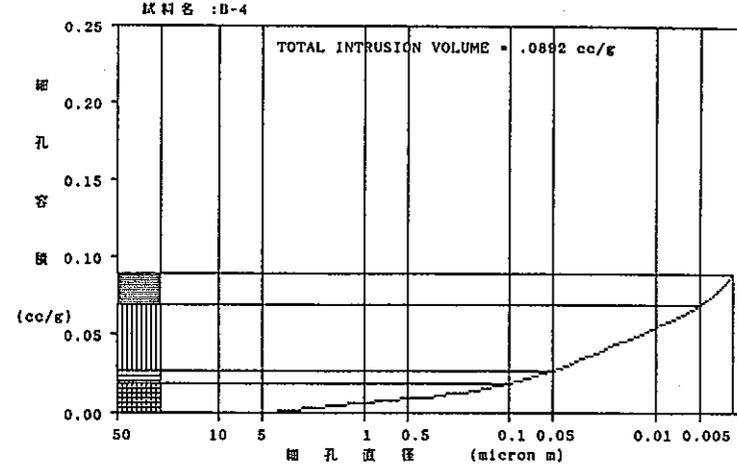
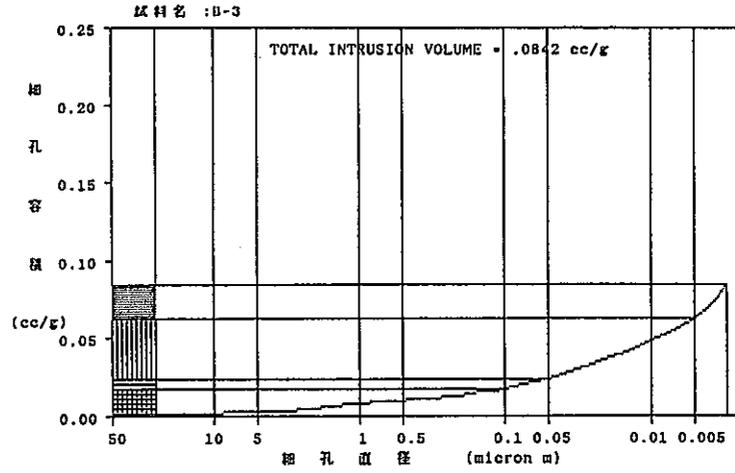


図2.3.3-12 B-3 の細孔径分布

Fig. 2.3.3-12 Pore Size Distribution of B-3

図2.3.3-13 B-4 の細孔径分布

Fig. 2.3.3-13 Pore Size Distribution of B-4

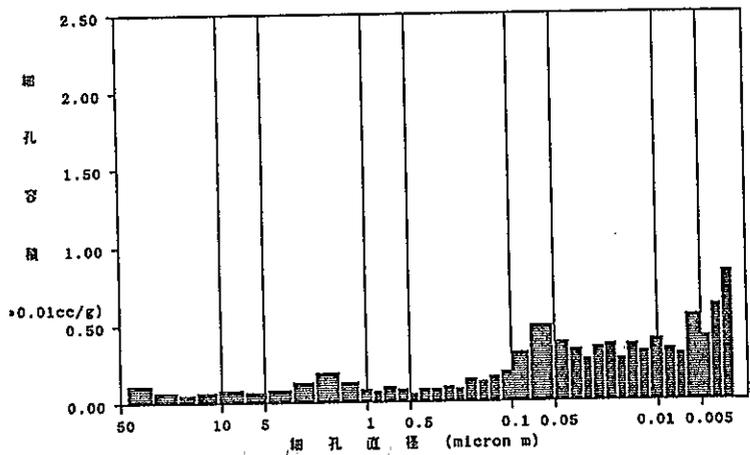
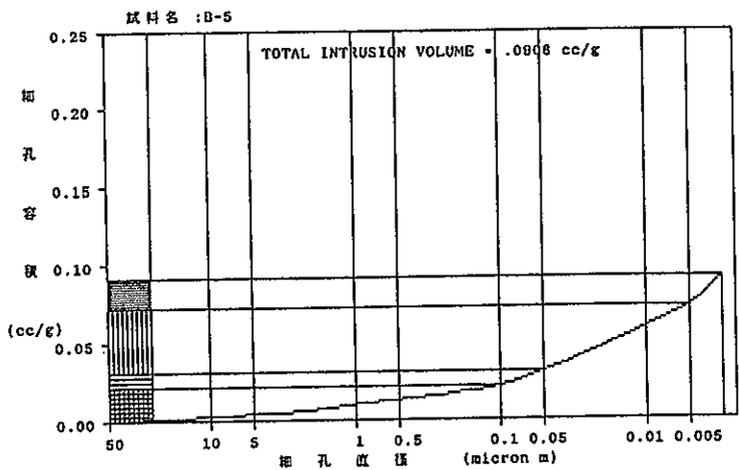


図2.3.3-14 B-5 の細孔径分布  
 Fig. 2.3.3-14 Pore Size Distribution of B-5

(5) 中性化

A, B いずれのコアも各層ともフェノールフタレイン溶液により赤色を呈したことから中性に至る程の中性化は進んでいない。

## (6) モルタル浸せき液の pH

pH測定結果を表2.3.3-17および図2.3.3-15に示す。

Aコア各層における浸せき液のpHは、11.1~11.4の値を示したのに対してBコアでは10.4~10.6の範囲で低い値を示した。

表2.3.3-17 浸せき液のpH測定結果  
Table 2.3.3-17 Value of pH of Solution

A		B	
層No.	pH	層No.	pH
1	11.4	1	10.4
2	11.4	2	10.7
3	11.2	3	10.7
4	11.3	4	10.5
5	11.1	5	10.6

(温度 20°C)

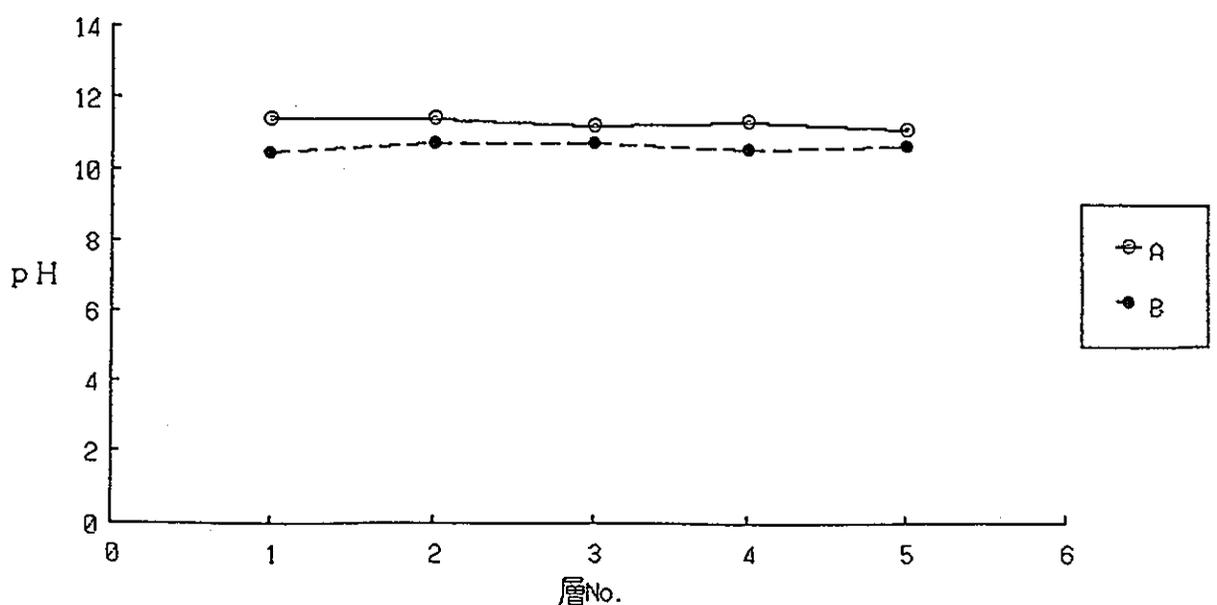


図2.3.3-15 各層におけるpH変化  
Fig. 2.3.3-15 Value of pH of Solution

## (7) 構造物表面部のコンクリート調査結果まとめ

## a) 各鉱物の生成状況

コアA及びBについて水和生成物の変質に関する検討を行うと、炭酸カルシウムの生成は両コアとも2層目以降で9～14%、第1層目では30%程度でほぼ同じ程度含まれている。炭酸カルシウムの生成量からみて、両コアの炭酸化は同程度と考えられる。また、コアのなかでも土壤に接した部分の1cm付近では、内側に比較し両コアとも約3倍の含有割合となっている。

一方、水酸化カルシウム量はコアAでは12～15%、コアBでは4～5%で、コアAのほうが3倍多い。

構造物内部調査において実施された強度はAが高くBはきわめて低い値を示したことから、透水量はBが多いこと、総細孔量がBのほうが高いことから考えて、脆い組織構造となっていることを示唆している。コアAは、Bとは対称的で密な組織構造となっていることがうかがわれる。

水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの両者から見た場合、両コアは炭酸化は同じでも水酸化カルシウム量が異なることからベースとなるアルカリ度はそれぞれ異なっており、中性化の程度に差があることを示している。コアBのほうがより中性化が進んでいるといえる。

また、微量鉱物については、コアAにはモノサルフェート、エトリンガイト及びその他フリーデル氏塩は検出されなかったのに対して、コアBにはモノサルフェートと微量のフリーデル氏塩が認められた。

C-S-Hの変質については、コアAの土壤に接した表面から1～2cmの範囲でコア内側よりも僅かにCaO/SiO<sub>2</sub>比は小さく1以下となっており、コアBのCaO/SiO<sub>2</sub>は、いずれの層も1.4以上である。

## b) 変質の状況

コンクリートコアについて変質の挙動を評価するには、水和生成物の生成割合、微量鉱物の生成割合、外部成分による他の鉱物生成の有無、C-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>モル比などを総合的に解析し水和物の変質の特徴を的確に把握する必要があると考えられる。例えば水和物の変質が炭酸化なのか、他の原因による変質なのかを明らかにし、炭酸化においてもCa(OH)<sub>2</sub>が炭酸化したものなのか、C-S-Hが炭酸化したものなのか、あるいは微量含まれる鉱物が炭酸化したものなのかを明確にする必要があると考えられる。また、Ca(OH)<sub>2</sub>が主に炭酸化したとすれば中性化が促進されるであろうし、C-S-Hが炭酸化したとすればC-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>モル比が変化するなどの因果関係についても今後解明していかななくてはならないと考え、以下のような解析を行った。

図2.3.3-16, 17は、各層の水和物中の全CaO量とC-S-H, Ca(OH)<sub>2</sub>及びCaCO<sub>3</sub>に相当するCaOの含有割合の層間の変化を表したものである。また、この図をもとに全CaOを100とした場合にCa(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>及びC-S-Hのそれぞれに分配されている割合を算出し、層間の変化を図2.3.3-18, 19に示した。なお、C-S-Hに分配されているCaOの割合は100からCaCO<sub>3</sub>とCa(OH)<sub>2</sub>の両者の配分しているCaOの割合を引いたもの（微量の生成物も含まれるが、殆ど検出されていない）をC-S-H中のCaOの配分割合とした。

コアAは深さ20~40mmにかけて全CaOのうちCaCO<sub>3</sub>に分配される割合は約15%で、Ca(OH)<sub>2</sub>に配分される割合は約20%、C-S-Hに配分される割合は65%程度でいずれもほぼ一定となっている。これに対して表面層では、CaCO<sub>3</sub>に分配される割合が40%、Ca(OH)<sub>2</sub>に配分される割合が20%、C-S-Hに配分される割合は40%とCa(OH)<sub>2</sub>のCaOは変化していないがCaCO<sub>3</sub>の増加量はC-S-Hの減少量と等しいことを示しており、CaO全体の約20%がC-S-HからCaCO<sub>3</sub>へ移動していることが分かる。

一方、コアBは10mmの深さでは全CaOのうちCaCO<sub>3</sub>に配分している割合は15%、Ca(OH)<sub>2</sub>に分配される割合は10%、C-S-Hに配分される割合は40mmの80%から表面層にかけて徐々に低下傾向が認められる。10mmの深さから表面層ではCaCO<sub>3</sub>に配分される割合が35%で中央部に比べ20%増加、C-S-Hは20%減少している。このコアの場合もCa(OH)<sub>2</sub>よりもC-S-Hが炭酸化していることがわかる。

このように炭酸化によるC-S-HからのCaOの減少が、図2.3.3-2に示したようにコアAで20mmの深さから表面層にかけて、コアBでは40mmの深さから表面層にかけて示したC-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>のモル比の低下につながったものと考えられる。

コアBは、コアAに比べ全CaOのC-S-Hに配分される割合が高く、CaO/SiO<sub>2</sub>のモル比も全体的に高いが、深さ40mmから表面層にかけて低下傾向がみられることから、見方によってはコアAに比べより深い部分で変質が進んでいるといえる。

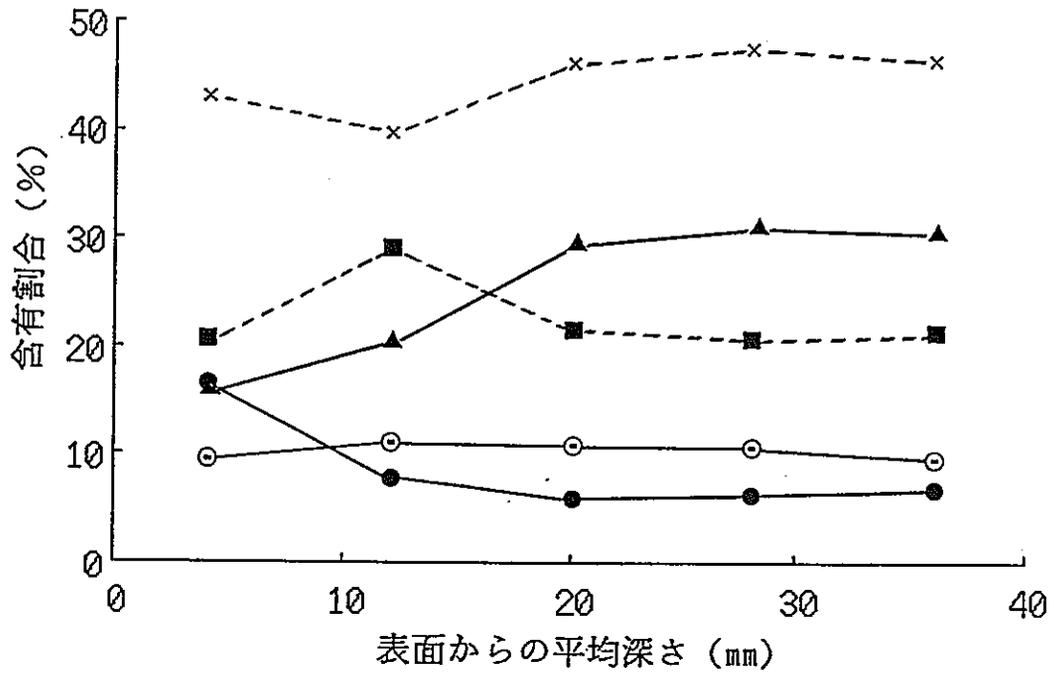
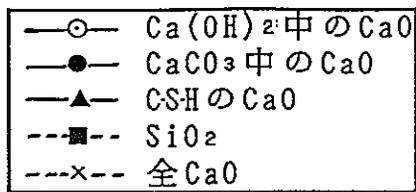


図2.3.3-16 生成物100%中のCaO, SiO<sub>2</sub>の含有割合 (A)

Fig. 2.3.3-16 Percentage of CaO in Each Product and SiO<sub>2</sub> in hydrate on Core A

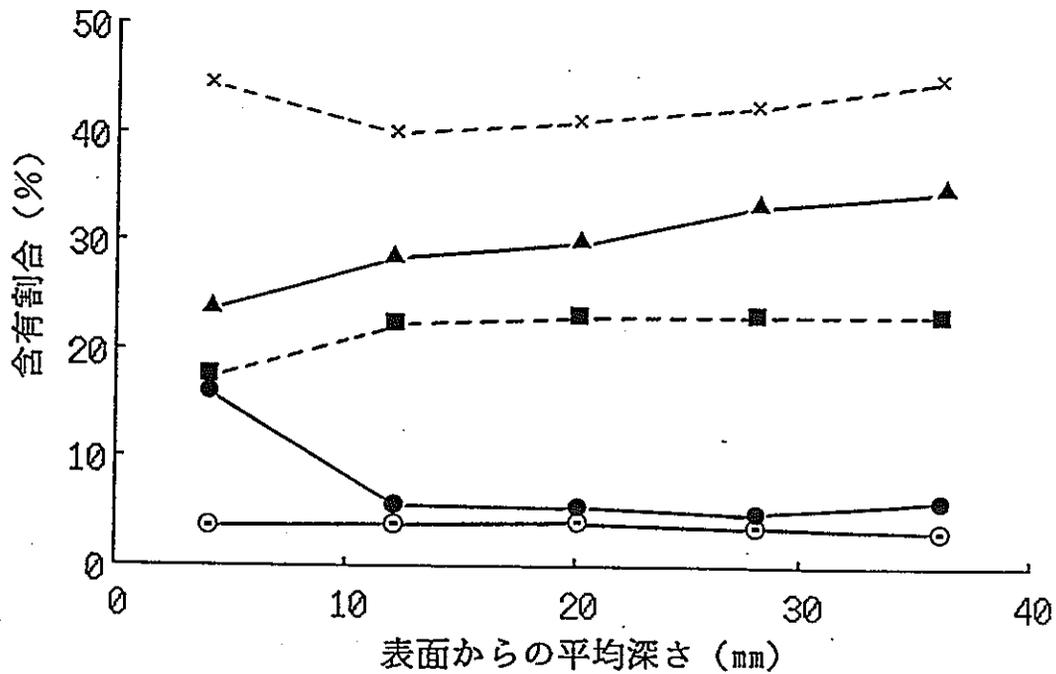


図2.3.3-17 生成物100%中のCaO, SiO<sub>2</sub>の含有割合 (B)

Fig. 2.3.3-17 Percentage of CaO in Each product and SiO<sub>2</sub> in hydrate on core B

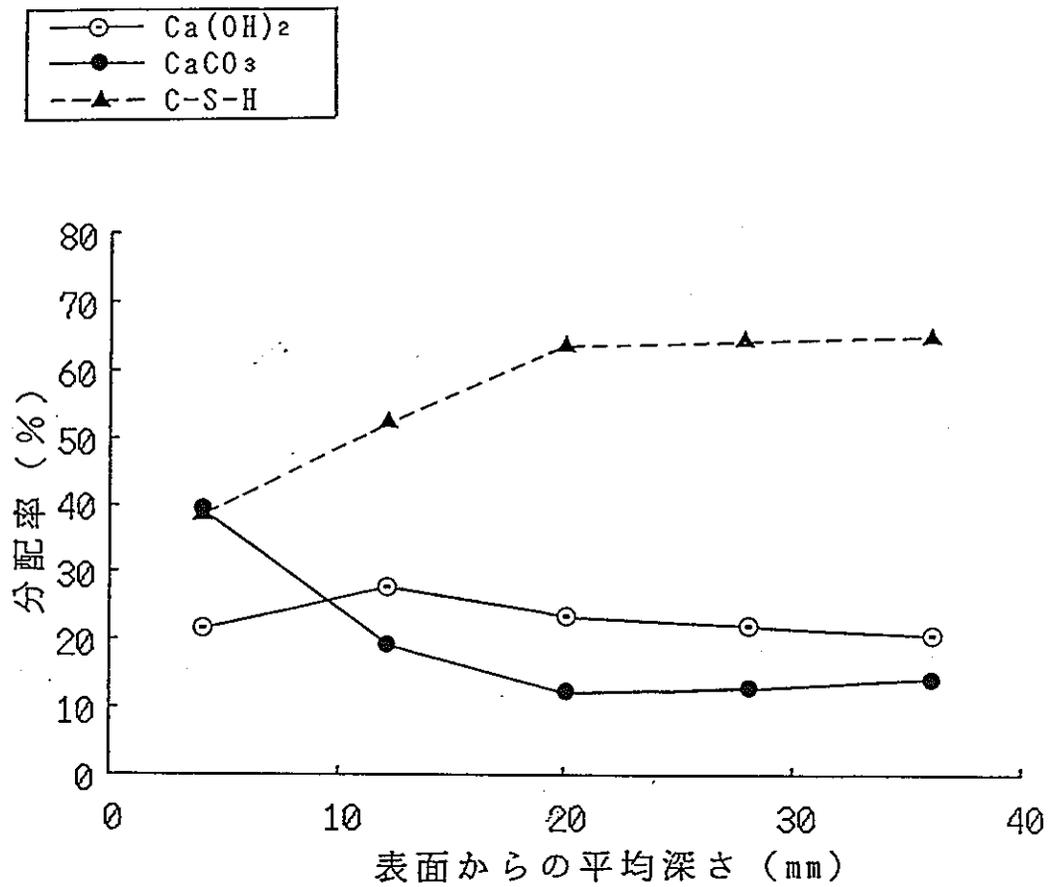


図2.3.3-18 CaOの分配率 (A)

Fig. 2.3.3-18 Percentage of CaO Distributed to Each Main Product in Hydrate on Core A

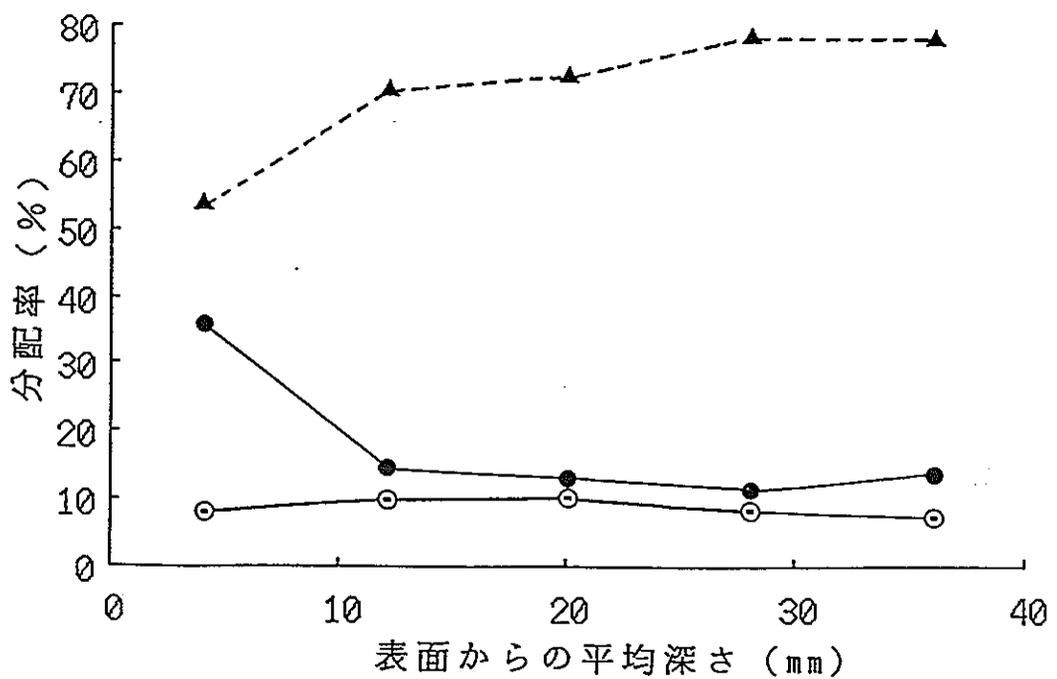


図2.3.3-19 CaOの分配率 (B)

Fig. 2.3.3-19 Percentage of CaO Distributed to Each Main Product in Hydrate on Core B

3. 室内でのコンクリートの変質試験

3. 1 試験概要

地下水位下にあるコンクリートの環境条件としては、水温、水圧、水質及び酸化還元電位等が考えられるが、当年度では水温と水質をパラメーターとしてコンクリートの変質に及ぼす影響の検討を着手した。

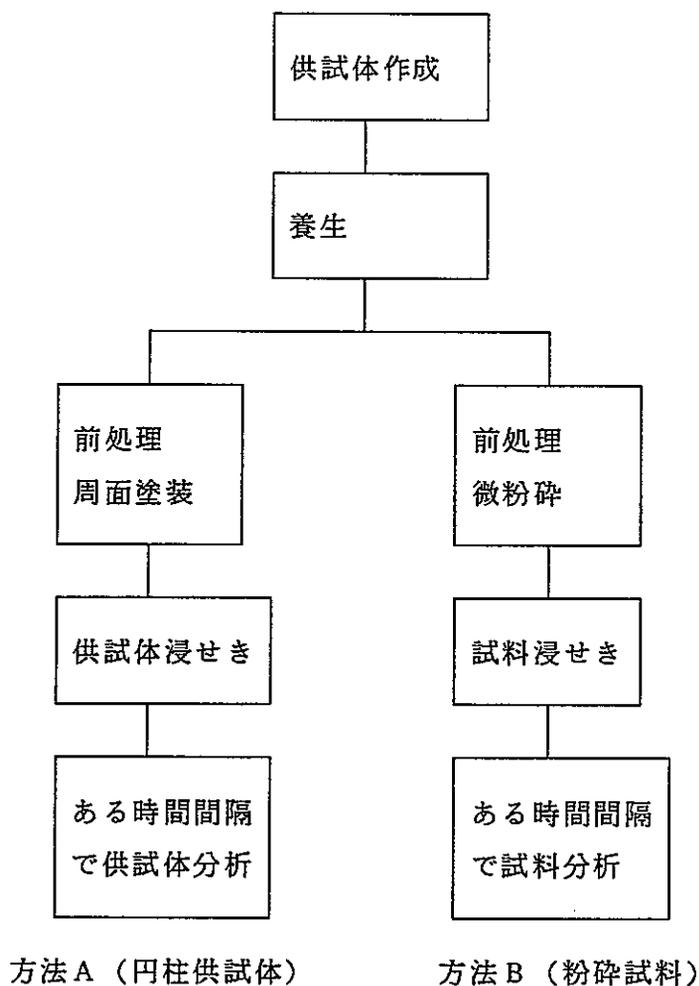


図3.1-1 室内での変質試験のフロー

Fig. 3-1-1 Flow Sheet of Laboratory Test for Alteration in Concrete

### 3. 2 試験方法

#### 3. 2. 1 方法A（円柱供試体の浸せき）

本方法では、変質速度の定量化のため、円柱供試体を用いて浸せき試験を行った。

##### (1) 配合及び供試体

配合は普通ポルトランドセメント及び豊浦標準砂を用い、砂セメント比=2/1、水セメント比=55%のモルタルとし、JISで規定されたミキサーを用いて所定時間攪はんした。この時のフロー値は218mmであった。供試体は、寸法φ5×10cmの型わく中に入れ、凝結が開始し始めた時にキャッピング、脱型後28日間標準養生を行った。

養生後、表面を乾燥し端面をサンドペーパーで磨き、周面をエポキシ樹脂で被覆したものを浸せき用供試体とした。

##### (2) 浸せき液の条件

供試体は、以下に示す水温及び水質の条件の溶液中に浸せきした。

表3.2.1-1 水温及び水質の条件

Table 3.2.1-1 Experimental Conditions of Solution for Cylindrical Specimen

水質 水温	蒸留水 H <sub>2</sub> O	NaCl NaCl:2,000ppm	NaHCO <sub>3</sub> NaHCO <sub>3</sub> :6,000ppm	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :5,000ppm
20 °C	○	○	○	○
50 °C	○	○	○	○
80 °C	○	○	○	○

浸せき溶液は、試薬  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$  及び  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  をそれぞれ 40 g、120 g 及び 100 g、蒸留水に溶解し 2 l 中に定容し 10 倍濃度の溶液を調製した。供試体を入れる溶液は、この 10 倍溶液 200 ml を正確に量り取り 2 l に定容し 10 倍希釈することで所定濃度に調製した。これによって、溶液毎の濃度のバラツキが防止される。この溶液 2 l をポリ容器に注ぎ供試体 1 本を中に入れ完全に密封した後、所定温度に設定した恒温槽に入れ放置した。以降この浸せき液は、浸せき開始後 1 年までは 3 ヶ月毎に、開始後 1 年以降は 1 年毎に新しい溶液と交換する。

### (3) 試験材令

浸せき前について分析を行った。浸せき後の材令については、別途動燃殿と協議を行う。

### (4) 試験項目

浸せき前の試料については、以下の項目について試験を行った。

#### 1) $\text{CaO}/\text{insol.}$ 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、 $\text{CaO}/\text{insol.}$  比を定量した。

#### 2) 水和物の変質

水和物の変質の程度を調べるため、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)を参考に分析を行った。

詳細については、2.3.3の構造物表面コンクリート調査と同様に行った。

#### 3) 鉱物分析

##### a) 粉末 X 線回折

水和生成物を同定するため、粉末 X 線回折法により、理学電機株式会社製 RINT 1200型 X 線回折装置を用い、以下に示す測定条件で測定を行った。コア試験と同様の条件で測定を行った。

##### b) 熱分析

水和生成物を定量するため、熱分析法により、理学電機株式会社製 TAS 200型熱分析システムを用い、コア試験と同様の条件で測定を行った。

#### 4) 硬化体組織の観察 (SEM) 及び元素分析 (EPMA)

日本電子株式会社製 X線マイクロアナライザー 8621M の SEM モードで硬化体組織の観察を行い、EPMA モードで元素分析をおこなった。

#### 5) 空隙量及び細孔径分布測定

##### a) 空隙量

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

##### b) 細孔径分布

株式会社島津製作所製 ポアタイザー 9200 を用い、水銀を圧入法により試料の細孔径分布と総細孔量を測定した。

#### 6) 中性化試験

試薬フェノールフタレインを、90% のエタノール溶液に濃度が 1% になるように調製し、噴霧した時の呈色を観察し併せて写真撮影した。

#### 7) EPMA 面分析

試料断面に樹脂を含浸し研磨した後、C、I、S、Na、Si の定量分析を行い、各元素の濃度分布をマッピング画像で記録した。

### 3. 2. 2 方法B (粉砕試料の浸せき)

本方法では、変質物質の同定のため粉砕試料を浸せきさせる。粉砕試料を用いることにより変質を促進させ変質物の同定を行うものである。

#### (1) 配合及び供試体

配合は普通ポルトランドセメント及び豊浦標準砂を用い、砂セメント比=2/1、水セメント比=55%のモルタルとし、JISで規定されたミキサーを用いて所定時間攪拌した。この時のフロー値は218mmであった。供試体は、寸法 $\phi 5 \times 10$  cmの型わく中に入れ、凝結が開始し始めた時にキャッピング、脱型後28日間標準養生を行った。

養生後取りだし後、1.0~2.0 mm程度に粉砕した。

#### (2) 浸せき液の条件

粉砕試料は、以下に示す水温及び水質の条件の溶液中に浸せきした。

表3.2.2-1水温及び水質の条件

Table 3.2.2-1 Experimental Conditions of Solution for Grit Specimen

水質 水温	NaCl	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	NaCl:2,000ppm	NaHCO <sub>3</sub> :6,000ppm	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :5,000ppm
50 °C	○	○	○

浸せき溶液は、試薬NaCl、NaHCO<sub>3</sub>及びNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>をそれぞれ40g、120g及び100g、蒸留水に溶解し2l中に定容し10倍濃度の溶液を調製した。供試体を入れる溶液は、この10倍溶液200mlを正確に量り取り2lに定容し10倍希釈することで所定濃度に調製した。これによって、溶液毎の濃度のバラツキが防止される。粉砕試料を混合比(重量比)で1:10となるように浸せき溶液中に入れ、密封した後、50°Cの恒温槽に放置した。

#### (3) 試験材令

浸せき後1カ月及び3カ月経過時に分析を行った。それ以降については、別途動燃殿と協議を行う。

#### (4) 試験項目

##### 1) 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。

##### 2) 水和物の変質

水和物の変質の程度を調べるため、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)を参考に分析を行った。

詳細については、2.3.3の構造物表面コンクリート調査と同様に行った。

##### 3) 鉱物分析

###### a) 粉末X線回折

水和生成物を同定するため、粉末X線回折法により、理学電機株式会社製 RINT 1200型X線回折装置を用い、以下に示す測定条件で測定を行った。コア試験と同様の条件で測定を行った。

###### b) 熱分析

水和生成物を定量するため、熱分析法により、理学電機株式会社製TAS 200型熱分析システムを用い、コア試験と同様の条件で測定を行った。

##### 4) 硬化体組織の観察(SEM)及び元素分析(EPMA)

日本電子株式会社製 X線マイクロアナライザー8621MのSEMモードで硬化体組織の観察を行い、EPMAモードで元素分析をおこなった。

##### 5) 空隙量及び細孔径分布測定

###### a) 空隙量

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

###### b) 細孔径分布

株式会社島津製作所製 ポアタイザー9200を用い、水銀を圧入法により試料の細孔径分布と総細孔量を測定した。

6) EPMA面分析

試料断面に樹脂を含浸し研磨した後、C I、S、Na、Siの定量分析を行い、各元素の濃度分布をマッピング画像で記録した。

### 3. 3 試験結果と考察

#### 3. 3. 1 方法 A (円柱供試体の浸せき)

円柱供試体は、3. 2. 1で示した方法により作成したもので、NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及びNaHCO<sub>3</sub>の所定濃度の溶液に浸せきしC-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>の変化からC-S-Hの変質を追跡するものである。今回の報告では浸せき前の試料についての各試験結果を示す。

##### (1) 化学分析

試料は、EPMA用に採取した後の残りの部分を粉碎したものを分析用試料とした。

##### 1) CaO/insol.比

表3. 3. 1-1 CaO及びinsol.の分析結果

Table 3. 3. 1-1 Results of Chemical Analysis of CaO and Insoluble Matter (%)

試料	CaO	insol.	CaO/insol.
円柱供試体	18.5	53.6	0.35

##### 2) 水和物の変質

重液分離は約3gの試料を採取、0.3gずつに分け遠心分離の回転数を9000rpmとし15分間分離を行った。用いた重液は、比重が2.3~2.4となるようにエタノールとプロモホルムを混合することで調製した。遠心分離後、浮遊物、沈殿物のいずれも濾過し、エタノールで十分に洗浄し乾燥後、それぞれの重量を計測した。

表3. 3. 1-2は重液分離をおこなった後の浮遊物と沈殿物の回収割合を示す。

試料の回収率は約98%程度である。

表3. 3. 1-2 重液分離の割合

Table 3. 3. 1-2 Ratio of Suspended Matter to Precipitation by Heavy Solution Fraction (%)

試料	浮遊物	沈殿物
円柱供試体 未浸せき物	93.5	5.3

表 3.3.1-3 は重液分離を行った後の浮遊物の化学分析結果を示す。

表 3.3.1-3 浮遊物の化学分析結果

Table 3.3.1-3 Results of Chemical Analysis on Suspended Matters (%)

試料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	insol.	Total
円柱未浸せき物	13.2	2.9	1.6	30.0	18.0	68.0

浮遊物の構成を表3.3.1-4に示す。

表3.3.1-4 浮遊物の構成

Table 3.3.1-4 Constitution of Suspended Matters (%)

試料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	骨材量	ペースト量
円柱未浸せき物	13.2	2.9	1.6	30.0	18.9	81.1

表3.3.1-5にペースト部での化学組成を、表3.3.1-6にけい酸ゲル量を示す。

表3.3.1-5 ペースト部分での化学組成

Table 3.3.1-5 Chemical Composition in Paste (%)

試料	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	結合水	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
				中のCaO	中のCaO				
円柱未浸せき物	16.6	10.1	10.0	12.6	5.7	16.3	3.6	2.0	37.0

注) 化学組成は表3.3.1-4の数値/ペースト量を示す。

表3.3.1-6 けい酸ゲル

(サリチル酸メタノール処理による)

Table 3.3.1-6 Amount of Silicate Gel in Paste (%)

試料	不溶分	可溶分	CaCO <sub>3</sub>	骨材量	けい酸ゲル	ペースト中	けい酸ゲル
円柱未浸せき物	38.1	61.9	8.2	18.9	11.0		13.6

注) けい酸ゲル = 不溶残分 - CaCO<sub>3</sub> - 骨材量表3.3.1-7にAFm相の量と結合しているCaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びH<sub>2</sub>O量を示す。

表3.3.1-7 AFm相

Table 3.3.1-7 AFm Phase (%)

試料	DSC測定 AFm	ペーストベース			
		AFm	AFm中のAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AFm中のCaO	AFm中のH <sub>2</sub> O
円柱未浸せき物	3.8	4.7	0.8	1.7	1.6

表3.3.1-7はAFm相のペースト中での量およびAFm相中に結合しているAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO およびH<sub>2</sub>Oの量を示し、表3.3.1-8はC-S-Hおよびけい酸ゲルの化学組成を、表3.3.1-9は浮遊物におけるペースト部の生成物量を示し合計を100%として換算したものを表3.3.1-10に示す。  
さらに、沈澱物中のCaCO<sub>3</sub>およびCa(OH)<sub>2</sub>についても計算に加えることで、水和物全体に対する生成物各々の割合に換算したものを表3.3.1-11に示す。

表3.3.1-8 C-S-H またはけい酸ゲルの化学組成  
Table 3.3.1-8 Chemical Composition of C-S-H and Silicate Gel

試料	化学組成 (%)					化学組成モル比		
遊物	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	結合水	Total	CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> )
円柱	16.3	2.7	17.0	8.4	44.4	1.12	1.53	0.09

表3.3.1-9 浮遊物ペースト部の生成物量とその組成  
Table 3.3.1-9 Amount of Products of Hydrate and Chemical Component in Suspended Matter of Paste

水和生成物 (%)									C-S-Hまたはけい酸ゲル化学組成		
試量	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	AFt	AFm	F-salt	AH	C-S-H または けい酸ゲル		(モル比)		
							H <sub>2</sub> O	CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> )	
円柱	16.6	10.1	0	4.7	0	0	44.4	4.6	1.12	1.53	0.09

表3.3.1-10 浮遊物ペースト部の生成物量とその組成

合計を100%として換算

Table 3.3.1-10 Amount of Products in Hydrate and Chemical Component in Suspended Matter of Paste  
(The values in the Table are converted to 100% at total Value)

水和生成物 (%)									C-S-Hまたはけい酸ゲル化学組成		
試料	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	AFt	AFm	F-salt	AH	C-S-H または ケイ酸ゲル		(モル比)		
							H <sub>2</sub> O		CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> )
円柱	20.6	12.6	0	5.8	0	0	55.2	5.7	1.12	1.53	0.09

表3.3.1-11 コンクリートペースト部の生成物量とその組成

重液分離前の合計を100%として換算

Table 3.3.1-11 Amount of Products in Hydrate and Chemical Component in paste  
(The Values in the Table are converted to 100% at Total Hydrate before Heavy Solution Fraction)

水和生成物 (%)									C-S-Hまたはけい酸ゲル化学組成		
試料	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	AFt	AFm	F-salt	AH	C-S-H または ケイ酸ゲル		(モル比)		
							H <sub>2</sub> O		CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> )
円柱	20.6	12.8	0	5.8	0	0	55.0	5.7	1.12	1.53	0.09

(2) 鉱物分析

1) 粉末X線回折

粉末X線回折によって水和物の生成物の同定を行った。結果を3.3.1-12に示す。主な鉱物はCa(OH)<sub>2</sub>、C-S-HおよびSiO<sub>2</sub>であり、CaCO<sub>3</sub>も僅かに認められた。

表3.3.1-12 粉末X線回折測定結果  
Table 3.3.1-12 Results of Powder X-ray Diffraction

室内試験試料 A		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Aft	AFm	F-Salt	C-S-H	SiO <sub>2</sub>	その他 骨材
円柱	浮遊物	○	○				○	○	○
	沈澱物								

- Ca(OH)<sub>2</sub> : portlandite
- CaCO<sub>3</sub> : calcite
- Aft : ettringite(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>Oで代表される固溶体相)
- AFm : monosulfate(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>Oで代表される固溶体相)
- F-Salt : フリデル氏塩(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>Oで代表される固溶体相)
- C-S-H : mCaO·SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O
- SiO<sub>2</sub> : quartz
- その他の骨材 : 長石、角閃石、白雲母及び緑泥石など

2) 熱分析

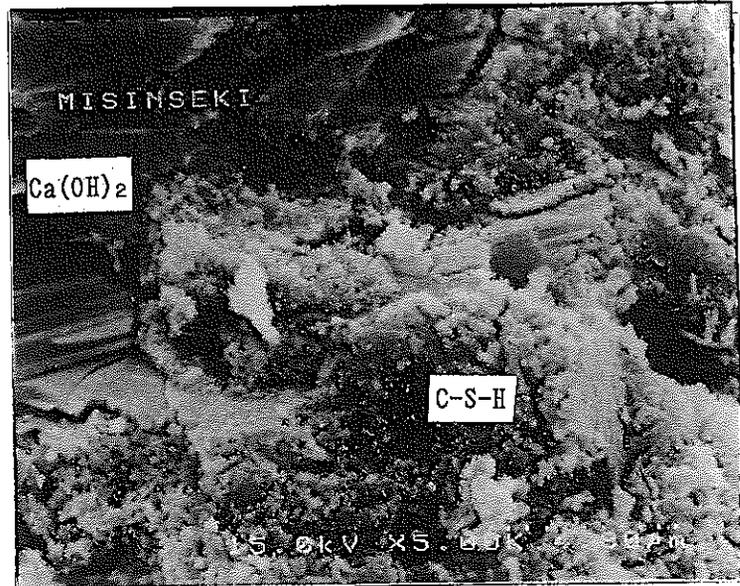
DTA-TG及びDSCによって水和生成物の定量を行った結果を表3.3.1-13に示す。アルミナゲルおよびエトリンガイトは検出されていない。Ca(OH)<sub>2</sub>は13.5%である。CaCO<sub>3</sub>も8%程度認められ、これは供試体の作成時あるいは分析試料の調製時に炭酸化したものと考えられる。

表3.3.1-13 TG-DTA及びDSC測定結果  
Table 3.3.1-13 Results of DTA-TG and DSC

室内試験 試料 A	分離割合	DTA-TG・DSCによる熱分析 (%)								
		(%)	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	F-salt	結合水	吸着水	Aft	AFm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gel
円柱	浮遊物	91.0	13.5	8.2	0.0	8.1	3.7	0.0	3.8	0.0
	沈澱物	5.3	0.2	4.1	0.0	-	-			
	loss	3.7								

(3) 硬化体組織の観察及び元素分析

円柱供試体について硬化体組織を観察したSEM写真及びEPMAによる点分析結果を示す。



C-S-H点分析

	wt. (%)
SiO2	17.496
Al2O3	4.447
Fe2O3	1.321
CaO	40.925
MgO	0.448
SO3	2.304
Na2O	0.000
K2O	0.196
Cl	0.030
=0	-0.007
Total	67.153

	wt. (%)
SiO2	14.061
Al2O3	6.389
Fe2O3	1.630
CaO	43.056
MgO	0.524
SO3	2.769
Na2O	0.000
K2O	0.298
Cl	0.040
=0	-0.009
Total	68.749

写真3.3.1-1 水酸化カルシウム及びC-S-H部分

Photo 3.3.1-1 SEM Picture of Hydrate in Column Specimen before dipping in Solution (C-S-H and Calcium Hydroxide in Hydrate)

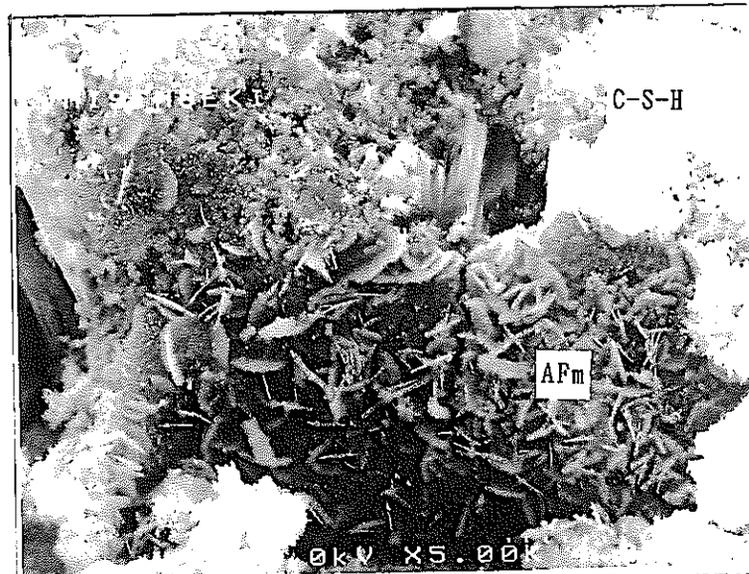


写真3.3.1-2 モノサルフェート部分

Photo 3.3.1-2 SEM Picture of Hydrate in Column Specimen before dipping in Solution (Part of Monosulfate in Hydrate)

## (4) 空隙量および細孔径分布

## 1) 空隙量

空隙量の測定結果を表3.3.1-14に示す。

表3.3.1-14 空隙量の測定結果

Table 3.3.3-14 Results of Total Air Void Volume

試料	空隙量 (cc/g)
円柱	0.094

## 2) 細孔径分布

モルタルの細孔分布は、 $0.1 \sim 0.05 \mu\text{m}$ の径で最も分布が高くコンクリートとは異なっているのが分かる。

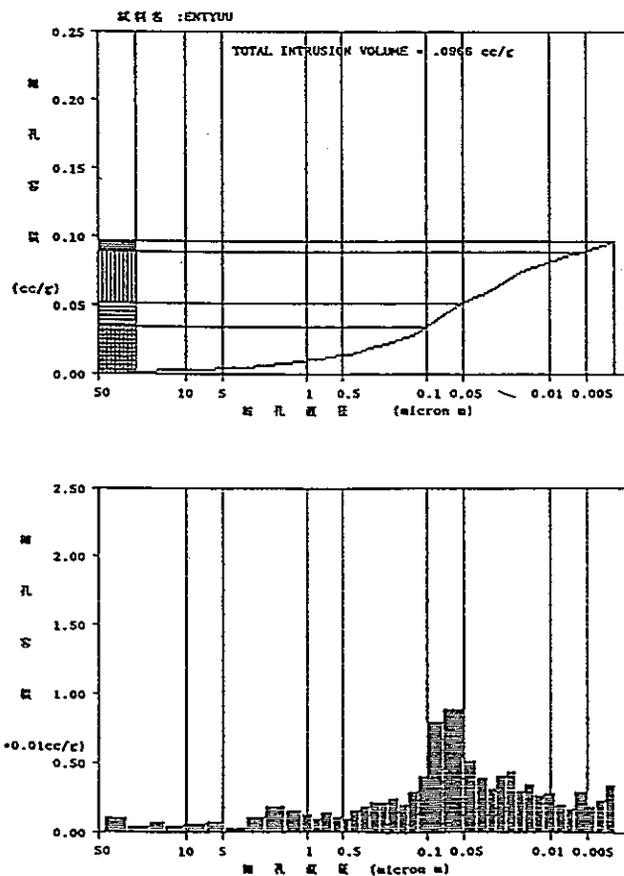


図3.3.1-1円柱共試体未浸せき物の細孔径分布

Fig. 3.3.1-1 Pore size Distribution of Cylindrical Specimen before Dipping in Solution

### (5) 中性化

円柱供試体未浸せき物を垂直方向に切断し、フェノールフタレインを噴霧した結果を写真 3.3.1-3 に示す。

供試体中央部は均一に赤色を呈し、中性化は全く進んでいないことを示している。

### (6) EPMA面分析

EPMA面分析は円柱供試体を中央部から水平に切断し、さらに垂直方向に切断したものについて、エポキシ系の樹脂を含浸することで組織を補強した後、鏡面研磨した面の分析を行った。装置は日本電子社製X線マイクロアナライザー 8621M型を使用した。

写真は、CaO, SiO<sub>2</sub>, Cl, Na<sub>2</sub>O及びCaO/SiO<sub>2</sub> (モル比) の濃度分布状況について画像処理により色彩を付けた像を示す。面分析は、試料面全体にわたる濃度分布状況と溶液との浸せき面付近の一部をさらに拡大したものについて行った。

円柱供試体未浸せき物の内部は、CaO濃度が20~30%, Na<sub>2</sub>Oが0.5~0.7%程度であり、Clは0.5%以下であることを示している。また、SiO<sub>2</sub>が40%以上の濃度となっているが、骨材が砂セメント比で2:1の割合で供試体を作成していることから、砂が分析面の大部分をしめているためである。写真3.3.1-5からも粒子状に見える白い部分は砂であり、Na<sub>2</sub>Oで白く見える部分は長石と考えられる。水和物部分についてはSiO<sub>2</sub>濃度は青く見え、濃度で10~30%であることが分かる。

CaO/SiO<sub>2</sub>については、水和生成物のCa(OH)<sub>2</sub>と合わせてを分析を行っていることから2以上の値となっている。これらの写真に示されるようにいずれの成分においても面全体にわたり均一であることと浸せき面と中央部分とでは差が認められない。

## 3. 3. 2 方法 B (粉碎試料)

## (1) 化学分析

試料は所定の期間が経過したものを純水で簡単に洗浄し分析用試料とした。

## 1) CaO/insol.比

表3.3.2-1 CaOおよびinsol.測定結果  
Table 3.3.2-1 Results of Chemical Analysis of CaO and Insoluble Matter (%)

試料	浸せき期間 (月)	CaO	insol.	CaO/insol.
NaCl	1	14.3	51.8	0.28
NaHCO <sub>3</sub>	1	14.8	51.4	0.29
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	15.3	52.1	0.29
NaCl	3	14.2	54.0	0.26
NaHCO <sub>3</sub>	3	14.6	51.7	0.28
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	15.2	51.3	0.30

## 2) 水和物の変質

重液分離は約 3g の試料を採取、0.3g ずつに分け遠心分離の回転数を9000rpmとし15分間分離を行った。用いた重液は、比重が 2.3~2.4となるようにエタノールとプロモホルムを混合することで調製した。遠心分離後、浮遊物、沈殿物のいずれも濾過し、エタノールで十分に洗浄し乾燥後、それぞれの重量を計測した。

表3.3.2-2 重液分離の割合  
Table 3.3.2-2 Ratio of Suspended Matter to Precipitation by Heavy Solution Fraction (%)

試料	浸せき期間	浮遊物	沈殿物
NaCl	1	89.3	5.3
NaHCO <sub>3</sub>	1	94.6	4.1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	90.6	5.2
NaCl	3	91.7	6.5
NaHCO <sub>3</sub>	3	84.5	5.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	90.6	5.2

表3.3.2-2で示されるのは、試料の回収率が約95~98%程度である。表3.3.2-3は重液分離を行った後の浮遊物の化学分析結果を示す。

表3.3.2-4に浮遊物の構成を示し、表3.3.2-5にペースト中での水和物の化学分析値を示す。

表 3.3.2-3 浮遊物の化学分析結果

Table 3.3.2-3 Results of Chemical Analysis on Suspended Matters(%)

試料	浸せき期間	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	insol	Total
NaCl	1	16.5	3.0	1.7	30.2	24.0	75.4
NaHCO <sub>3</sub>	1	15.5	3.0	1.7	30.3	25.3	75.8
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	21.0	2.8	1.7	29.2	28.0	82.7
NaCl	3	15.2	3.2	1.9	36.1	16.6	73.0
NaHCO <sub>3</sub>	3	12.6	3.0	1.8	36.9	21.3	75.6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	16.5	3.2	2.0	34.9	17.7	74.3

表3.3.2-4 浮遊物の構成

Table 3.3.2-4 Constitution of Suspended Matters (%)

試料	浸せき期間	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	骨材料	ペースト量
NaCl	1	15.0	3.0	1.7	30.2	23.6	76.4
NaHCO <sub>3</sub>	1	14.3	3.0	1.7	30.3	25.2	74.8
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	14.8	2.8	1.7	29.2	22.9	77.1
NaCl	3	13.5	3.2	1.9	36.1	17.2	82.8
NaHCO <sub>3</sub>	3	11.4	3.0	1.8	36.9	11.4	88.6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	13.8	3.2	2.0	34.9	15.8	84.2

水和物はCa(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、C-S-H及び、微量の鉱物から構成されている。表3.3.2-5にDTA-TGによって求めたペースト部分でのCa(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>及び結合水の含有量とそれぞれに入っているCaOの割合を示す。次にサリチル酸メタノール処理を行い不溶残分量からけい酸ゲルを算出し、さらにエチレングリコール溶液処理することで、エトリンガイトを溶解させモノサルフェートを求めることができる。そして、DSCによってアルミナゲルを求める。

表3.3.2-6にけい酸ゲルの量及びペースト中でのけい酸ゲル量を示す。

表3.3.2-5 ペースト部分での化学組成  
Table 3.3.2-5 Chemical Composition in Paste (%)

試料	期間	Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> 結合			Ca(OH) <sub>2</sub> 中CaCO <sub>3</sub> 中		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	結合	CaO	CaO				
NaCl	1	13.7	9.4	11.4	10.4	5.3	21.5	4.0	2.3	39.5
NaHCO <sub>3</sub>	1	14.3	10.4	11.9	10.8	5.8	20.8	4.0	2.3	40.6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	10.6	9.7	12.1	8.0	5.4	27.1	3.6	2.3	37.9
NaCl	3	9.8	23.7	11.5	7.4	13.3	18.4	3.9	2.3	43.6
NaHCO <sub>3</sub>	3	6.1	31.8	11.7	4.6	17.8	14.2	3.4	2.0	41.7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	5.8	21.6	12.6	4.4	12.1	19.5	3.8	2.3	41.4

表3.3.2-6 けい酸ゲル  
Table 3.3.2-6 Amount of Silicate Gel in Paste (%)

試料	期間	不溶分	可溶分	CaCO <sub>3</sub>	骨材量	けい酸ゲル	ペースト中けい酸ゲル
NaCl	1	45.0	55.0	7.2	23.6	14.2	18.6
NaHCO <sub>3</sub>	1	46.2	53.8	7.8	25.2	13.2	17.6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	43.9	56.1	7.5	22.9	13.5	17.5
NaCl	3	61.1	38.9	19.6	17.2	24.3	29.3
NaHCO <sub>3</sub>	3	61.3	38.7	28.2	11.4	21.7	24.5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	57.1	42.9	18.2	15.8	23.1	27.4

けい酸ゲル = 不溶残分 - CaCO<sub>3</sub> - 骨材量

表3.3.2-7にAFm相を、AFt相は表3.3.2-8に示し、以下室内試験と同様にC-S-Hおよびけい酸ゲル中の組成、ペースト部の水和物中の鉱物組成及び沈澱物中のCaCO<sub>3</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>をも含めた水和物全体に対する鉱物組成割合を表3.3.2-9～12に示す。

表3.3.2-7 AFm相  
Table 3.3.2-7 AFm Phase (%)

試料		DSC測定	ペースト中			
薬液	浸せき期間	AFm量	AFm量	AFm中のAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AFm中のCaO	AFm中のH <sub>2</sub> O
NaCl	1	5.8	7.6	1.2	2.7	2.6
NaHCO <sub>3</sub>	1	4.4	5.9	1.0	2.1	2.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0	0	0	0	0
NaCl	3	4.5	5.4	0.7	1.6	1.6
NaHCO <sub>3</sub>	3	2.9	3.3	0.5	1.0	1.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	0.3	0.4	0.1	0.1	0.1

表3.3.2-8 AFt相  
Table 3.3.2-8 AFt Phase (%)

試料		エフロンクリオール	ペースト中			
薬液	浸せき期間	AFt量	Ft量	AFt中のAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AFt中のCaO	AFt中のH <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1.6	2.1	0.1	0.4	0.7

表3.3.2-9 C-S-Hのおよびけい酸ゲルの化学組成  
Table 3.3.2-9 Chemical Composition of C-S-H and Silicate Gel

試料 遊物	期間	化学組成 (%)					化学組成モル比		
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	結合水	Total	CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> )
NaCl	1	21.5	2.7	21.1	8.8	54.1	1.05	1.29	0.07
NaHCO <sub>3</sub>	1	20.8	3.0	21.8	9.9	55.4	1.12	1.41	0.08
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	27.1	3.6	24.4	12.1	67.2	0.96	1.54	0.07
NaCl	3	18.4	3.0	21.0	9.6	51.9	1.22	1.42	0.09
NaHCO <sub>3</sub>	3	14.2	2.9	18.0	10.5	45.6	1.36	1.82	0.11
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	19.5	3.7	24.8	12.4	60.5	1.36	1.56	0.10

表3.3.2-10 浮遊物ペースト部の生成物量とその組成  
Table 3.3.2-10 Amount of Products in Hydrate and Chemical Component  
in Suspended Matter of Paste

試料	期間	水和生成物 (%)								C-S-Hまたはけい酸ゲルの化学組成		
		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Aft	AFm	F-salt	AH	ケイ酸ゲル	H <sub>2</sub> O	(モル比)		
										CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> )
NaCl	1	13.7	9.4	0	7.6	tr	0	54.1	4.6	1.05	1.29	0.07
NaHCO <sub>3</sub>	1	14.3	10.4	0	5.9	tr	0	55.4	3.6	1.12	1.41	0.08
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	10.6	9.7	2.1	0	0	0	67.2	5.3	0.96	1.54	0.07
NaCl	3	9.8	23.7	0	5.4	tr	0	51.9	2.5	1.22	1.42	0.09
NaHCO <sub>3</sub>	3	6.1	31.8	0	3.3	tr	0	45.6	2.4	1.36	1.82	0.11
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	5.8	21.6	0	0.4	0	0	60.5	2.7	1.36	1.56	0.10

表3.3.2-11 浮遊物ペースト部の生成物量とその組成

合計を100%として換算

Table 3.3.2-11 Amount of Products in Hydrate and Chemical Component in Suspended Matter of Paste  
(The Values in the Table are converted to 100% at Total Value)

試料	期間	水和生成物 (%)								C-S-Hまたはけい酸ゲルの化学組成		
		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Aft	AFm	F-salt	AH	ケイ酸ゲル	H <sub>2</sub> O	(モル比)		
										CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> )
NaCl	1	15.3	10.5	0	8.5	tr	0	60.3	5.1	1.05	1.29	0.07
NaHCO <sub>3</sub>	1	15.7	13.3	0	6.4	tr	0	60.6	4.0	1.12	1.41	0.08
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	11.4	10.7	2.2	0	0	0	70.0	5.7	0.96	1.54	0.07
NaCl	3	11.4	25.4	0	5.8	tr	0	55.6	2.7	1.22	1.42	0.09
NaHCO <sub>3</sub>	3	6.8	35.7	0	3.7	tr	0	51.1	2.7	1.36	1.82	0.11
NaSO <sub>4</sub>	3	6.3	23.6	0	0.4	0	0	66.0	2.9	1.36	1.56	0.10

注) tr:DSCでは検出されなかったもの

表2.3.3-12 コンクリートペースト部の生成物量とその組成

重液分離前合計を100%として換算

Table 3.3.2-12 Amount of Products in Hydrates and Chemical Component in Paste  
(The Values in the Table are converted to 100% at Total Hydrate before Heavy Solution Fraction)

試料	期間	水和生成物 (%)								C-S-Hまたはけい酸ゲルの化学組成		
		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Aft	AFm	F-salt	AH	ケイ酸ゲル	H <sub>2</sub> O	(モル比)		
										CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> )
NaCl	1	15.4	10.8	0	8.5	tr	0	60.3	5.1	1.05	1.29	0.07
NaHCO <sub>3</sub>	1	15.7	13.3	0	6.4	tr	0	60.6	4.0	1.12	1.41	0.08
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	11.4	10.7	2.2	0	0	0	70.0	5.7	0.96	1.54	0.07
NaCl	3	11.4	28.0	0	5.5	tr	0	52.6	2.6	1.22	1.42	0.09
NaHCO <sub>3</sub>	3	6.8	37.0	0	3.6	tr	0	50.1	2.6	1.36	1.82	0.11
NaSO <sub>4</sub>	3	6.6	24.6	0	0.4	0	0	65.5	3.0	1.36	1.56	0.10

注) tr:DSCでは検出されなかったもの

(2) 鉍物分析

1) 粉末X線回折

粉末X線回折によって水和物の生成物の同定を行った結果を3.3.2-13に示す。主な鉍物は水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、C-S-H及び骨材であるが、NaCl及びNaHCO<sub>3</sub>に浸せきしたものは、フリーデル氏塩が認められた。

表3.3.2-13 粉末X線回折測定結果  
Table 3.3.2-13 Results of Powder X-ray Diffraction

室内試験試料 (粉末1ヶ月)		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Aft	AFm	F-Salt	C-S-H	SiO <sub>2</sub>	その他 骨材
NaCl	浮遊物	○	○			○	○	○	○
	沈澱物								
NaHCO <sub>3</sub>	浮遊物	○	○			○	○	○	○
	沈澱物								
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	浮遊物	○	○	○			○	○	
	沈澱物								

室内試験試料 (粉末3ヶ月)		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Aft	AFm	F-Salt	C-S-H	SiO <sub>2</sub>	その他 骨材
NaCl	浮遊物	○	○			○	○	○	○
	沈澱物								
NaHCO <sub>3</sub>	浮遊物	○	○			○	○	○	○
	沈澱物								
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	浮遊物	○	○				○	○	○
	沈澱物								

- Ca(OH)<sub>2</sub> : portlandite
- CaCO<sub>3</sub> : calcite
- Aft : ettringite(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>Oで代表される固溶体相)
- AFm : monosulfate(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>Oで代表される固溶体相)
- F-Salt : フリーデル氏塩(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>Oで代表される固溶体相)
- C-S-H : mCaO·SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O
- SiO<sub>2</sub> : quartz
- その他の骨材 : 長石、角閃石、白雲母及び緑泥石など

## 2) 熱分析

DTA-TGおよびDSCによって水和生成物の定量を行った結果を表3.3.2-14に示す。

最大約6%のAFmが検出されるとともに、X線回折で一部で検出されたフリーデル氏塩はDSCでは極めて微量で定量するに至らなかった。

表3.3.1-14 DTA-TG及びDSC測定結果  
Table 3.3.2-14 Results of DTA-TG and DSC

室内試験 試料 粉末1ヶ月	分離割合		DTA-TG・DSCによる熱分析 (%)							
		(%)	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	F-salt	結合水	吸着水	AFt	AFm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gel
NaCl	浮遊物	89.3	10.5	7.2	0.0	8.7	3.5	0.0	5.8	0.0
	沈澱物	5.3	1.3	3.3	0.0	-	-			
	loss	5.4								
NaHCO <sub>3</sub>	浮遊物	94.6	10.7	7.8	0.0	8.9	2.7	0.0	4.4	0.0
	沈澱物	4.1	0.2	30.1	0.0	-	-			
	loss	1.3								
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	浮遊物	90.6	8.2	7.5	0.0	9.3	4.1	1.6	0.0	0.0
	沈澱物	5.2	0.4	3.4	0.0	-	-			
	loss	4.2								

室内試験 試料 粉末3ヶ月	分離割合		DTA-TG・DSCによる熱分析 (%)							
		(%)	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	F-salt	結合水	吸着水	AFt	AFm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gel
NaCl	浮遊物	74.5	8.1	19.6	0.0	9.5	2.1	0.0	4.5	0.0
	沈澱物	15.0	6.0	16.2	0.0	-	-			
	loss	10.5								
NaHCO <sub>3</sub>	浮遊物	90.6	5.4	28.2	0.0	10.3	2.1	0.0	2.9	0.0
	沈澱物	5.2	0.9	29.1	0.0	-	-			
	loss	4.2								
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	浮遊物	91.7	4.9	18.2	0.0	11.1	2.3	0.0	0.3	0.0
	沈澱物	6.5	3.3	13.7	0.0	-	-			
	loss	1.8								

### (3) 硬化体組織の観察および元素分析

#### 1) 組織の形態について

NaCl, NaHCO<sub>3</sub>および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液1カ月間浸せきしたものとおよび3カ月浸せきしたもののついで電子顕微鏡による観察結果を写真3.3.2-1~3.3.2-14に示す。

NaCl, NaHCO<sub>3</sub>および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液1カ月間浸せきした硬化体組織では、C-S-H, およびCa(OH)<sub>2</sub>は、本来の形態を保っているように見受けられるが、NaClに浸せきしたものは極めて微量のフリーデル氏塩のような結晶が認められ、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液に浸せきしたものは、骨材との接触面にセッコウの析出が点分析により確認された。

3カ月浸せきしたものでは、NaCl溶液に浸せきしたものはカルシウムアルミネート系の結晶およびCaCO<sub>3</sub>と考えられる結晶が至る所で見受けられ、NaHCO<sub>3</sub>溶液に浸せきしたものは、CaCO<sub>3</sub>の結晶が大きく成長しているのが観察された。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液に浸せきしたものはC-S-Hと形態は似ているが針状結晶の長く成長したエトリングイトと考えられる結晶とセッコウの析出が多くなっているのが観察された。以上のように組織の観察では、浸せき1カ月で、結晶析出が起ころはじめているが極く微量であり、3カ月では結晶析出がさらに多くなり始めているのが観察された。

#### 2) CaO, SiO<sub>2</sub>およびNa<sub>2</sub>O濃度分布について

写真3.3.2-15~3.3.2-26は、NaCl, NaHCO<sub>3</sub>および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液1カ月間浸せきしたものとおよび3カ月浸せきした粉末試料を、エポキシ系の樹脂を含浸することで組織を捕強した後、鏡面研磨した面の分析を行い画像処理によって、濃度分布を表したものを示す。面分析は、試料粒子全体にわたる濃度分布状況と中央部付近についてさらに拡大したものについて行った。

溶液に1カ月間浸せきしたものでは、いずれの溶液においてもSiO<sub>2</sub>濃度は20~25%でまばらに25~40%の部分があり溶液間に差異はない。

Na<sub>2</sub>O濃度については特にNaHCO<sub>3</sub>に浸せきしたものは、粒子の周囲の水和物部分が100μm前後の深さで2%程度に増加しているものも認められ浸透が示唆される。

CaO濃度については、溶液のいずれの場合においても、粒子中央部分の濃度が40~60%であるのに対して周囲の部分で最大で300μmの深さで30~35%に減少しており、Ca<sup>2+</sup>イオンは溶出しやすいことが分かる。

一方、溶液に3カ月間浸せきしたものでは、SiO<sub>2</sub>濃度はいずれの溶液においても1カ月の浸せき物と比べ青い部分が多く若干濃度が低下しているように見受けられる。

Na<sub>2</sub>O濃度については、粒子により差があると考えられ、浸透はそれ程進んでいない。

CaOについては、濃度が30~35%である黄色い部分が多く、Caの溶出が粒子の中央方向へさらに進んでいることを示している。

### 3) Cl, CおよびSO<sub>3</sub>濃度分布について

NaCl溶液浸せき物のCl濃度は1カ月で0.2～0.4%の部分の中に5%以上の部分がところどころに散在しているのが認められる。この部分は、粒子の断面に均一に、水和物中に均一に分散している。このことは、粒子にClが浸透していることを示している。3カ月では0.6～0.8%の部分が多く認められるようになっている。また、水和物中ではCl濃度の高い部分が均一に認められる。粒子断面ではCl濃度が5%以上の部分は、中央部に凝集している様子が見受けられる。

NaHCO<sub>3</sub>溶液浸せき物のC濃度は、1カ月浸せき物で粒子の周囲に厚みが100μm程度の所に10～20%と赤く見える濃度の高い部分が認められる。粒子中央部分の水和物で特に骨材周囲には8～10%の黄色い部分が点在している。3カ月浸せき物では8～10%の黄色い部分が粒子中央部分にも多くなっている。水和物中では骨材周囲に点在していた黄色い部分が、水和物全体にわり多くなっている。

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液浸せき物のSO<sub>3</sub>濃度は、粒子の中央部分では3～4%であるものが粒子の周囲で、厚みが200μmにわり6～10%（ピンクの部分）と濃度が高くなっている。粒子中央部の水和物部分では、特に骨材周囲にこの傾向が認められる。3カ月浸せき物では6～10%（ピンク）の部分が粒子中央部も含め均一に変化している。水和物中では、骨材間にもこの部分が認められる。

特に骨材の周囲では、厚み100μmのところ10%以上（白い部分）の濃度で凝集している。CaO濃度から考えてセッコウの析出と考えられる。

### 4) CaO/SiO<sub>2</sub>モル比について

いずれの溶液に浸せきしたのものについても粒子全体では3以上の白い部分と、1.6～2の黄色い部分が認められる。これはCa(OH)<sub>2</sub>とCaCO<sub>3</sub>とを含めて分析を行っていることに起因している。水和物では、1.6～2の範囲の中に3以上の白い部分が散在しているのが認められる。これは、水和生成物であるCa(OH)<sub>2</sub>の部分と考えられる。

3カ月浸せき物では、特にNaClおよびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浸せきしたものに2.5～3の赤い部分が認められるようになり、僅かにCaO/SiO<sub>2</sub>モル比は増加しているのが認められる。SiO<sub>2</sub>の溶出があるものと考えられる。

## (4) 空隙量及び細孔径分布

## 1) 空隙量

空隙量測定結果を表3.3.2-15に示す。浸せき時間が経過するにつれて空隙量は、小さく変化する傾向が認められる。

表3.3.2-15 浸せき物の空隙量

Table 3.3.2-15 Results of Total Air Void Volume of Grit Specimen after Aging at 50°C in Solutions for 1 and 3 months

試料	浸せき期間(月)	空隙量(cc/g)	浸せき期間(月)	空隙量(cc/g)
NaCl	1	0.07	3	0.06
NaHCO <sub>3</sub>	1	0.08	3	0.06
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0.10	3	0.07

## 2) 細孔径分布

粉砕試料をNaCl, NaHCO<sub>3</sub>, およびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液に浸せきした細孔径分布図を図3.3.2-1~6に示す。これらの図から円柱供試体でもみられたように、モルタル中の細孔は0.1~0.05 $\mu$ mの範囲の割合が多く、一般的なコンクリートとは異なっている。NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, およびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液に浸せきしたものは浸せき1カ月経過したのものでは、いずれの場合においても円柱供試体未浸せき物で見られた細孔径分布を保持していたが、浸せき3か月では最も割合が大きい0.1~0.05 $\mu$ mの割合が減少している。

総細孔量を表3.3.2-16に示す。浸せき期間3か月では1か月よりも僅かに大きくなる傾向が認められる。

表3.3.2-16 浸せき物の総細孔量

Table 3.3.2-16 Results of Total Pore Volume of Grit Specimen after Aging at 50°C in Solutions for 1 and 3 months

試料	浸せき期間(月)	細孔量(cc/g)	浸せき期間(月)	総細孔量(cc/g)
NaCl	1	0.095	3	0.105
NaHCO <sub>3</sub>	1	0.100	3	0.106
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0.111	3	0.122

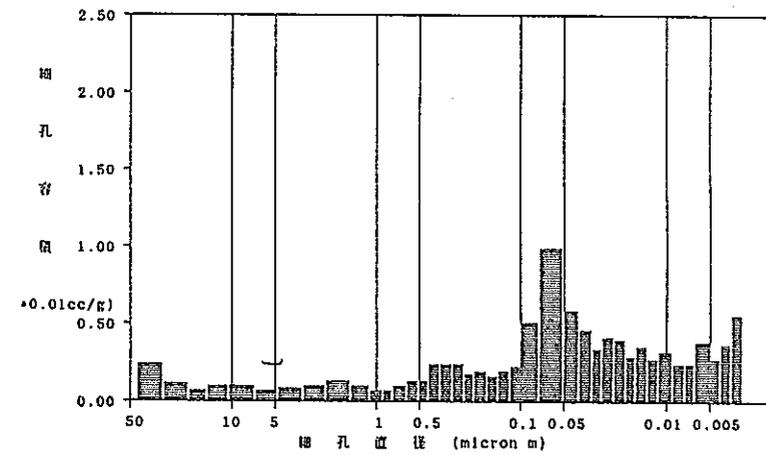
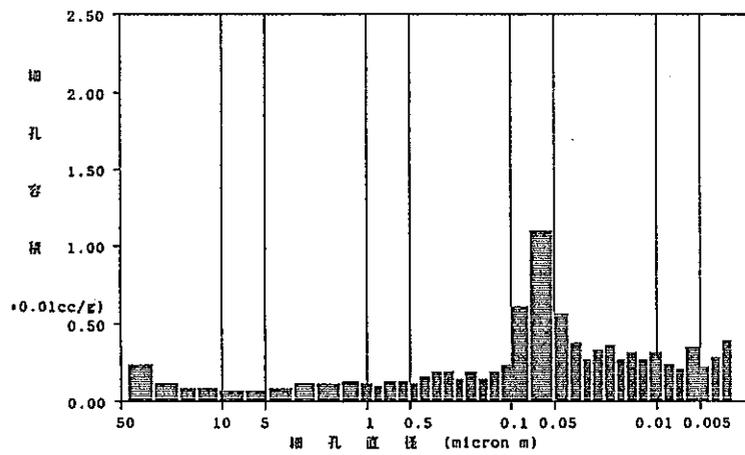
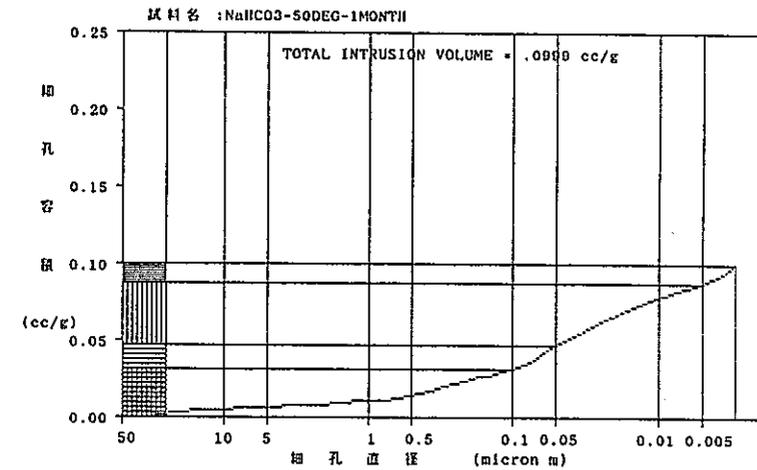
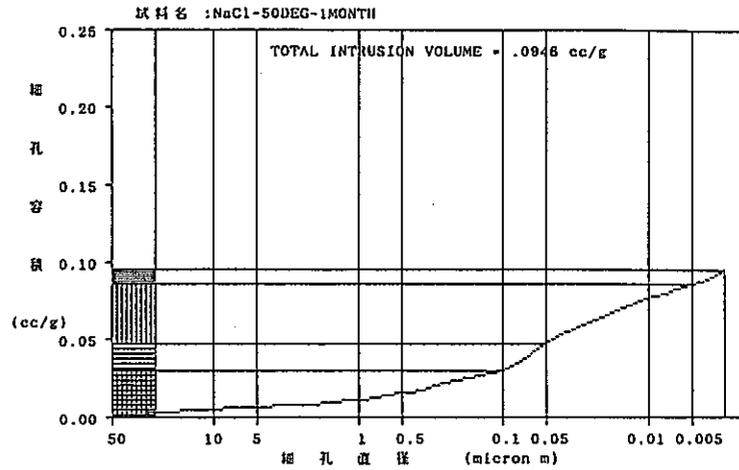


図3.3.2-1 NaCl浸せき物1ヶ月の細孔径分布

Fig. 3.3.2-1 Pore Size Distribution of Grit Specimen after Aging at 50 °C in NaCl Solution for 1 Month

図3.3.2-2 NaHCO<sub>3</sub>浸せき物1ヶ月の細孔径分布

Fig. 3.3.2-2 Pore size distribution of Grit Specimen after Aging at 50 °C in NaHCO<sub>3</sub> Solution for 1 Month

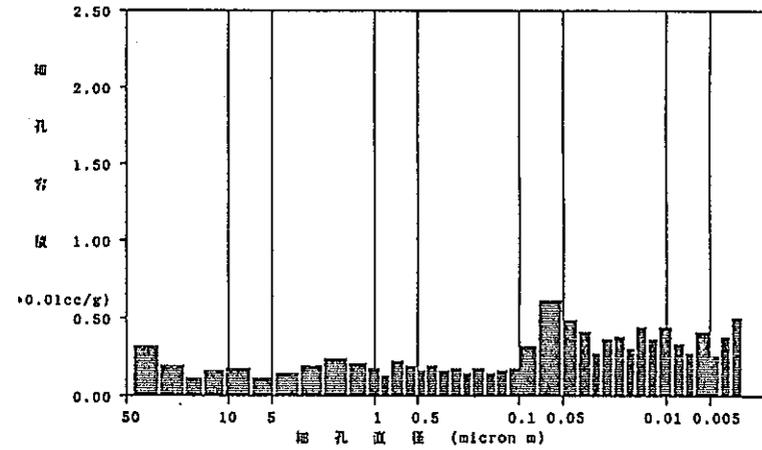
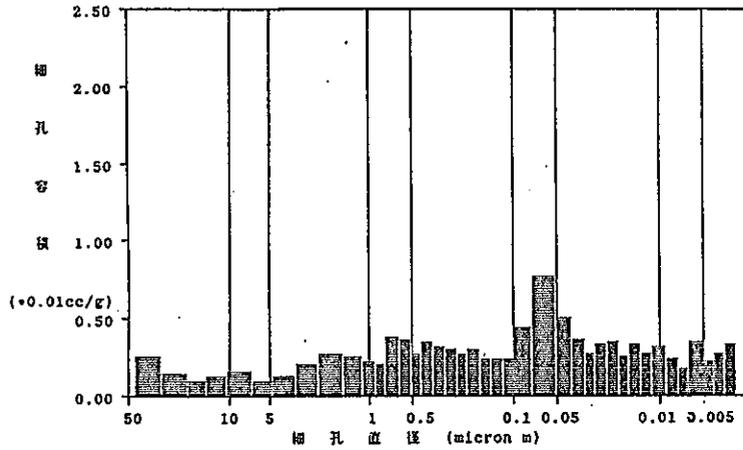
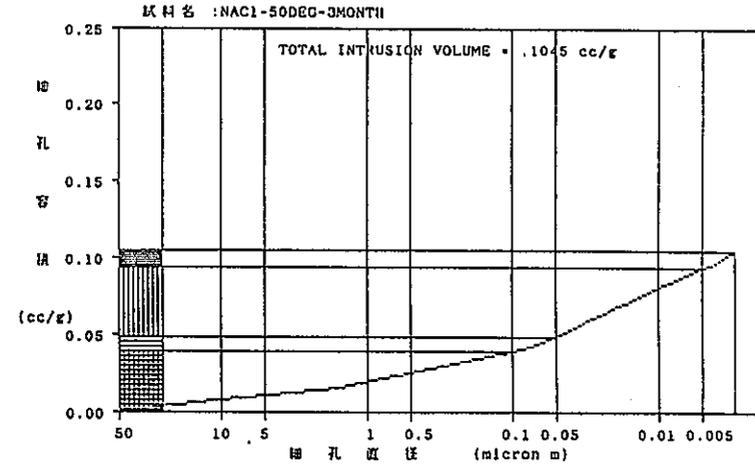
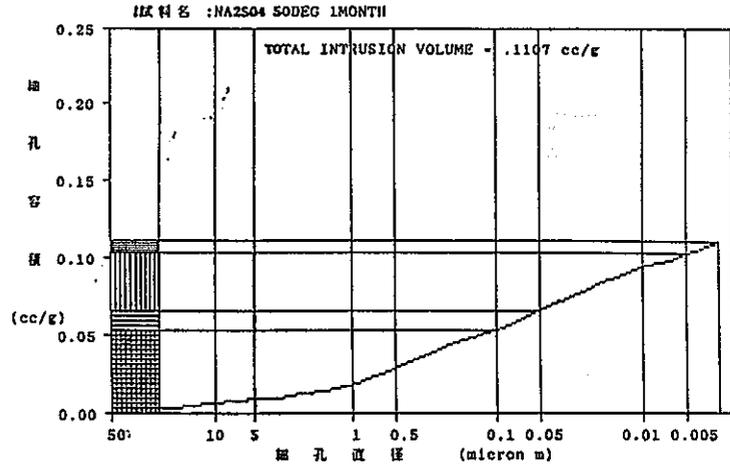


図 3. 3. 2-3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浸せき物 1ヶ月の細孔径分布

Fig. 3. 3. 2-3 Pore Size Distribution of Grit Specimen after Aging at 50 °C in Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> Solution for 1 month

図 3. 3. 2-4 NaCl 浸せき物 3ヶ月の細孔径分布

Fig. 3. 3. 2-4 Pore Size Distribution of Grit Specimen after Aging at 50 °C in NaCl Solution for 3 Months

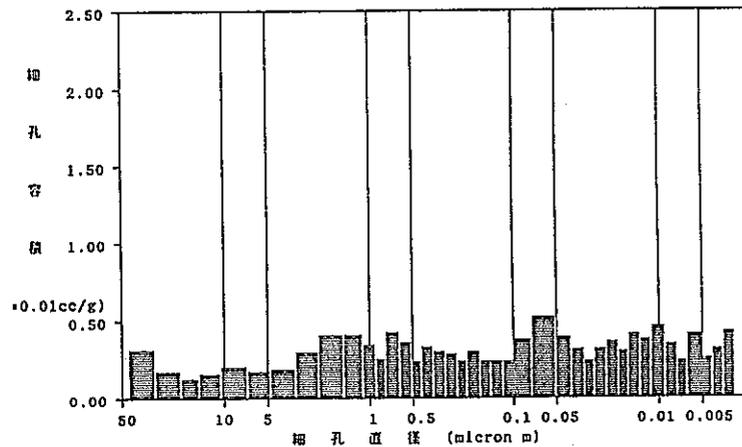
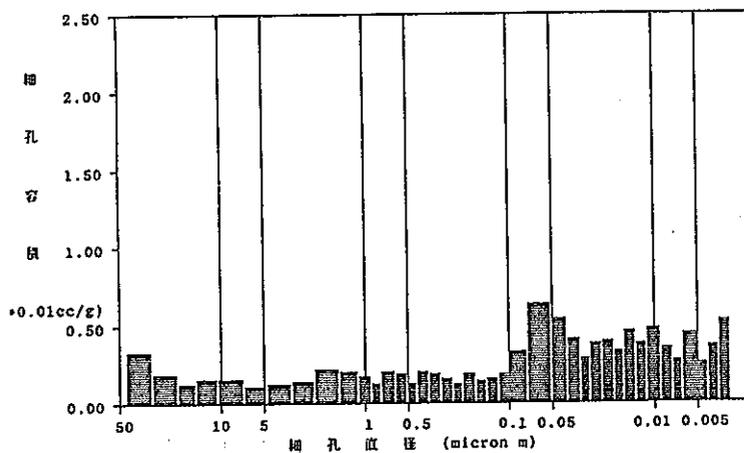
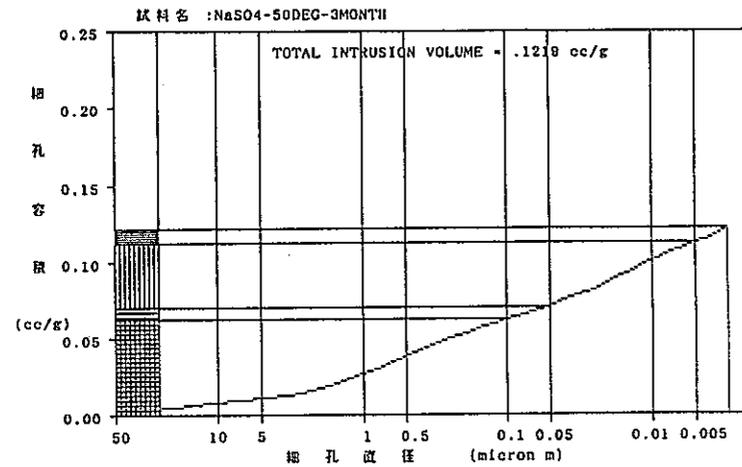
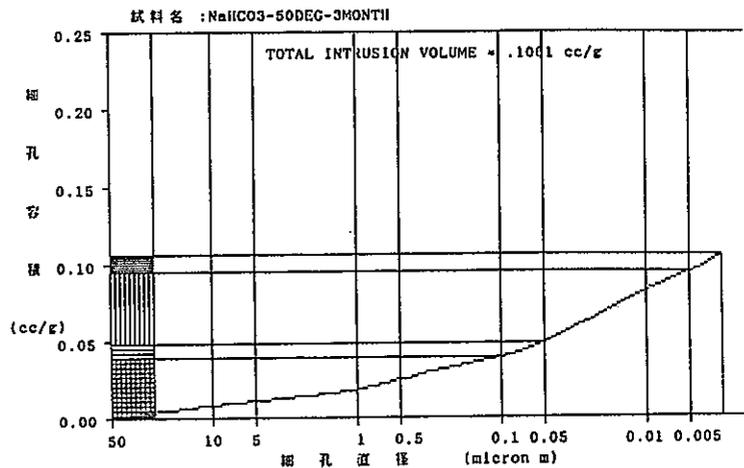


図3.3.2-5 NaHCO<sub>3</sub>浸せき物3ヶ月の細孔径分布

Fig. 3.3.2-5 Pore Size Distribution of Grit Specimen after Aging at 50 °C in NaHCO<sub>3</sub> Solution for 3 Months

図3.3.2-6 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浸せき物3ヶ月の細孔径分布

Fig. 3.3.2-6 Pore Size Distribution of Grit Specimen after Aging at 50 °C in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution for 3 months

## (5) 浸せき溶液のイオン濃度変化

粉末試料は所定の浸せき時間が経過した後に取り出し水和物の調査を行ってきたが、浸せき溶液のイオン濃度は粉末試料中にイオンの浸透または溶出等により、変化すると考えられる。そこで粉碎試料を回収した後の浸せきしていた溶液のイオン濃度の分析を行い、イオン濃度変化について検討を加えた。

浸せき溶液の化学分析の結果を表3.3.2-17に示す。

表3.3.2-17 浸せき溶液のイオン濃度

Table 3.3.2-17 Concentration of Ions in Solutions

室内試験 浸せき溶液 (粉末)	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	Cl (ppm)	SO <sub>4</sub> (ppm)	HCl規定			
								HCO <sub>3</sub> (ppm)	CO <sub>3</sub> (ppm)	OH (ppm)	
NaCl	原液	0.0	0.0	0.0	0.0	790	1190	0	0	0	0
	粉末1ヶ月	0.1	0.0	0.0	0.3	800	1210	0	0	0	0
	粉末3ヶ月	0.2	1.2	0.0	597.6	808	1060	0	0	0	618
NaHCO <sub>3</sub>	原液	0.0	0.0	0.0	0.0	1580	0	0	3780	611	0
	粉末1ヶ月	0.1	0.0	0.0	0.0	1550	0	0	3770	564	0
	粉末3ヶ月	6.2	19.0	0.0	0.9	1570	0	0	0	2290	589
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	原液	0.0	0.0	0.0	0.0	1580	0	3280	0	0	0
	粉末1ヶ月	0.0	0.0	0.0	0.0	1580	0	3210	0	0	0
	粉末3ヶ月	0.3	0.5	0.0	216.5	1570	0	1010	0	0	1080

各イオンの濃度変化について図3.3.2-7~14に図示した。

NaCl溶液では、浸せき3ヶ月までは $\text{Na}^+$ 及び $\text{Cl}^-$ イオン濃度に顕著な変化が認められない。 $\text{Ca}^{2+}$ イオンの溶出は598ppmと他の溶液よりも大きい。 $\text{Al}^{3+}$ イオンは僅かに溶出している。

$\text{NaHCO}_3$ 溶液では $\text{Na}^+$ イオン濃度に変化は認められず、 $\text{Ca}^{2+}$ イオン濃度は0.9ppmと少ない。 $\text{Si}^{4+}$ 及び $\text{Al}^{3+}$ イオンは増加しており、他の溶液よりも増加量が大きい。また、 $\text{HCO}_3^-$ および $\text{CO}_3^{2-}$ イオン濃度は浸せき1ヶ月でそれぞれ3700, 600ppmで原液と大きな変化は認められないが、浸せき3ヶ月では $\text{HCO}_3^-$ が0ppmと減少し $\text{CO}_3^{2-}$ は2300ppmと濃度は増加している。また、 $\text{OH}^-$ イオン濃度の590ppmへの増加が認められる。

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液では $\text{Na}^+$ イオン濃度には変化はないが、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンは3ヶ月の浸せきで2200ppmに近い減少を示す。 $\text{Si}^{4+}$ 及び $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンは増加しているのが認められる。

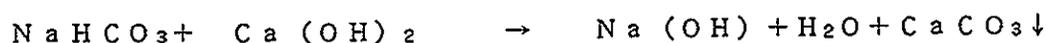
いずれの溶液においても $\text{Fe}^{3+}$ イオンは濃度変化が認められなかった。

また浸せき3ヶ月で $\text{OH}^-$ イオンは、 $\text{NaHCO}_3$ では620ppmの増加が、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ では1081ppmと増加が著しい。これは粉末試料から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶出していることを示している。 $\text{NaHCO}_3$ 溶液で $\text{HCO}_3^-$ イオンが減少し $\text{CO}_3^{2-}$ イオン濃度を増加させたのも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出と考えられる。 $\text{Ca}^{2+}$ イオン濃度については $\text{NaHCO}_3$ 溶液では $\text{CaCO}_3$ が $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液では $\text{CaSO}_4$ の析出等があり $\text{Ca}^{2+}$ イオン濃度を低めている原因と考えられる。以上のことより浸せき溶液中では、粉末試料から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶出し、溶液中の各化学成分と下記に示す反応が浸せきの過程で起こっているものと思われる。

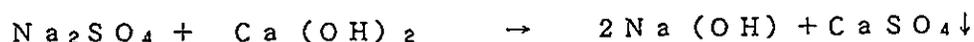
NaCl溶液中



$\text{NaHCO}_3$ 溶液中



$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中



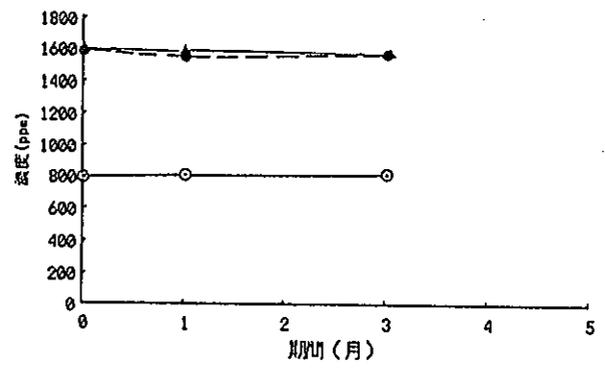


図3.3.2-7 浸せき溶液のNa<sup>+</sup>イオン変化  
 Fig. 3.3.2-7 Change of Na<sup>+</sup> Concentration in Dipping Solution

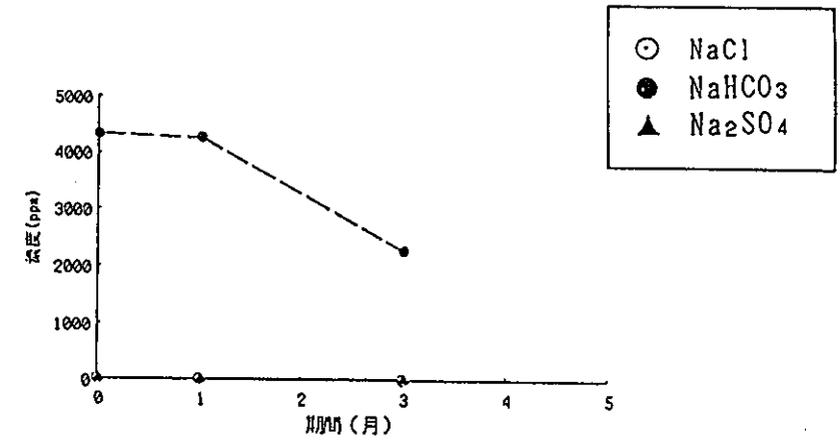


図3.3.2-9 浸せき溶液のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオン変化  
 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンはCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオンに換算した)  
 Fig. 3.3.2-9 Change of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Concentration in Dipping Solution

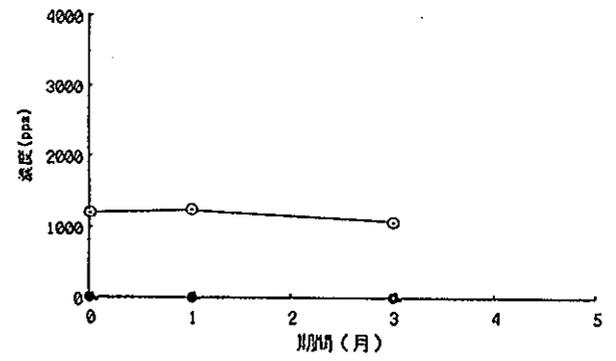


図3.3.2-8 浸せき溶液のCl<sup>-</sup>イオン変化  
 Fig. 3.3.2-8 Change of Cl<sup>-</sup> Concentration in Dipping Solution

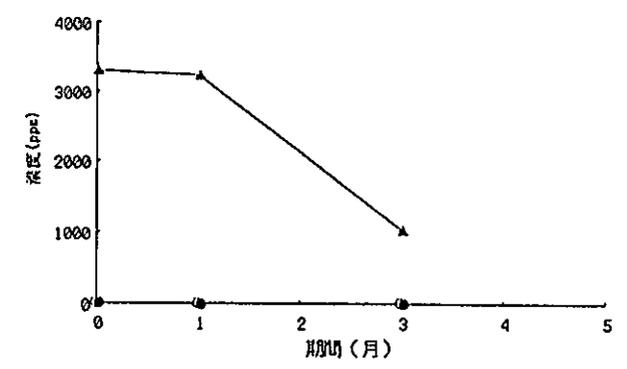


図3.3.2-10 浸せき溶液のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオン変化  
 Fig. 3.3.2-10 Change of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Concentration in dipping solution

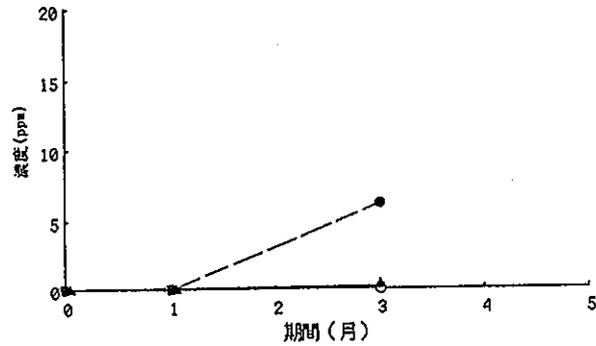


図3.3.2-11 浸せき溶液のSi<sup>4+</sup>イオン変化

Fig. 3.3.2-11 Change of Si<sup>4+</sup> Concentration in dipping solution

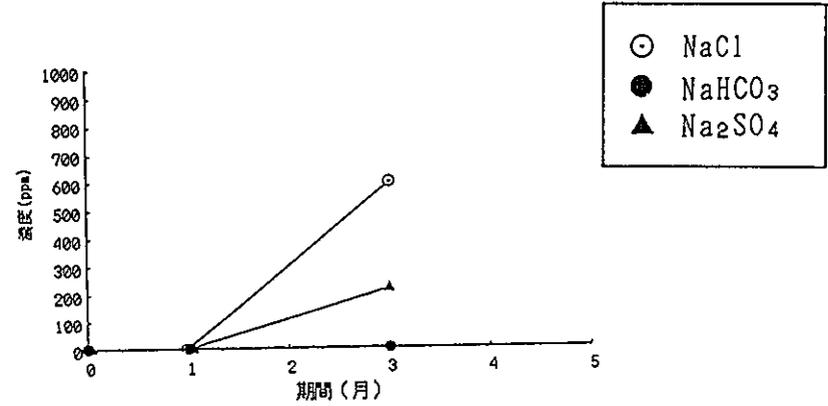


図3.3.2-13 浸せき溶液のCa<sup>2+</sup>イオン変化

Fig. 3.3.2-13 Change of Ca<sup>2+</sup> Concentration in dipping solution

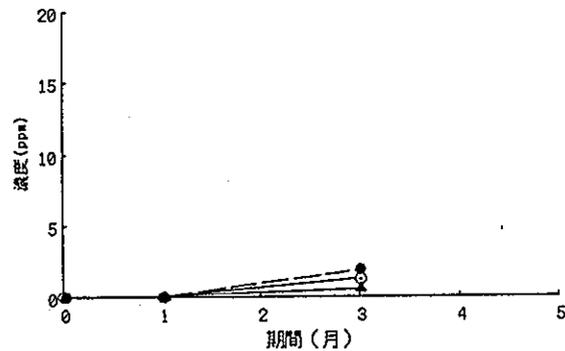


図3.3.2-12 浸せき溶液のAl<sup>3+</sup>イオン変化

Fig. 3.3.2-12 Change of Al<sup>3+</sup> Concentration in dipping solution

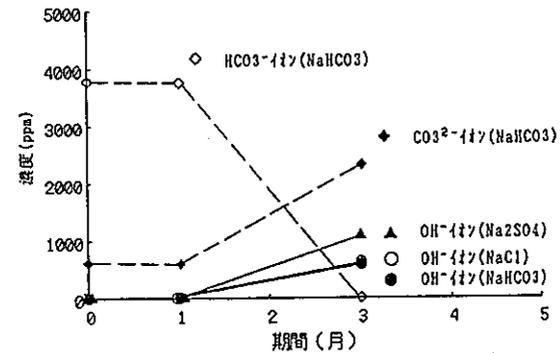


図3.3.2-14 浸せき溶液のOH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオン変化

Fig. 3.3.2-14 Change of OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Concentration in Dipping Solution

## 3. 3. 3 まとめ

## 1) 方法 A

円柱供試体未浸せき物は、水酸化カルシウムが20.6%、炭酸カルシウムが12.8%である。微量生成物として、モノサルフェートが5.8%程度認められた。

C-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>比は、1.1である。空隙量および細孔量は約0.09cc/gを示した。フェノールフタレインによる中性化試験では、均一に赤色を呈した。

組織の観察では、C-S-H、モノサルフェートおよび水酸化カルシウムの層状結晶が認められ、特に新しく生成したと考えられる結晶の存在は認めることはない。

E P M Aによる面分析では、CaO濃度は15~30%、SiO<sub>2</sub>は60~80%、Clは0.2%以下、Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は0.5~0.7%程度で面全体にわたり均一に分布している。

## 2) 方法 B

## (a) 水和生成物の構成割合の変化

NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液に浸せきしたものは、1カ月でCa(OH)<sub>2</sub>が11~15%でCaCO<sub>3</sub>が10~13%であり、円柱の未浸せき物と比較してCa(OH)<sub>2</sub>が僅かに減少、CaCO<sub>3</sub>は増加しているのが確認された。浸せき3カ月ではこの傾向は著しく、Ca(OH)<sub>2</sub>が6~11%、CaCO<sub>3</sub>が25~37%以上と1カ月と比較し約2倍以上にもなっている。特にNaHCO<sub>3</sub>におけるこの変化は大きい。このことから浸せき時間の経過によりCa(OH)<sub>2</sub>が炭酸化によりCaCO<sub>3</sub>へと変化しているのが示され、NaHCO<sub>3</sub>溶液以外にも溶液中に微量に含んでいるCO<sub>2</sub>によっても炭酸化は進むことがわかる。

モノサルフェート量は、浸せき1カ月でNaCl, NaHCO<sub>3</sub>で9~6%であったものが浸せき3ヶ月で5~3%と減少している。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液では浸せき1カ月で殆ど検出されない程減少しているが、エトリンサイトは2.2%に増加している。しかし浸せき3ヶ月でふたたび減少している。

NaClおよびNaHCO<sub>3</sub>溶液では、モノサルフェート量に減少傾向が認められるのは炭酸化によるものと考えられる。NaHCO<sub>3</sub>溶液の浸せき物のモノサルフェートの減少割合が大きいことと、NaCl溶液浸せき物のCa(OH)<sub>2</sub>の減少量よりもCaCO<sub>3</sub>の増加量が極めて大きいことから、CaCO<sub>3</sub>の生成する方向への反応がCa(OH)<sub>2</sub>以外にも起こっているのが示唆される。

またNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液浸せき物では、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンにより、モノサルフェートがエトリンサイトに変化していることを示し、その後は炭酸化していると考えられる。この溶液に浸せきしたものは、Ca(OH)<sub>2</sub>の減少量に比較してCaCO<sub>3</sub>の増加量は少なく、他にCaSO<sub>4</sub>等の生成のあることが、E P M Aの局部観察から確認された。このCaSO<sub>4</sub>は特に骨材周辺で偏析しているのが観察された。

モノサルフェートは $\text{SO}_4^{2-}$ イオンの過剰な条件下では、エトリンガイトに変化し、反対に $\text{SO}_4^{2-}$ イオンが不足した条件下では、モノサルフェートに変化し両者は可逆的な反応が起こることが知られている。また、これらの鉱物は炭酸化もおこる。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液に1ヵ月および3ヵ月浸せきしたものは、エトリンガイトとモノサルフェートが炭酸化することによっても $\text{CaSO}_4$ が析出すると考えられるが、浸せき液の $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度が減少していることから、これとは別に溶液中から $\text{CaSO}_4$ が析出しているものと推察される。

$\text{NaCl}$ 溶液に浸せきしたものは $\text{Cl}$ が試料粒子全体に浸透しているのが観察され、フリーデル氏塩については、微量生成し始めているが定量するに至っていない。またアルミナゲルは、いずれの浸せき物にもいまだ認められていない。

組織の観察では、円柱の未浸せき物に認められた組織構造物以外にも、新しく生成したと見られる結晶が多数存在するのが観察された。特に $\text{CaCO}_3$ の結晶の大きくなっているのが至るところで認められ、 $\text{NaHCO}_3$ での結晶成長が著しいのが観察された。また $\text{Na}_2\text{SO}_4$ に浸せきしたものは骨材の周辺にセッコウが析出しているのが確認された。

このような組織の変化は、浸せき3ヵ月から著しくなり、これからも大きく変化していくことが予想される。このような環境のもとでは溶液との浸透面から、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンが溶出し $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度に対して飽和状態になり、その後は $\text{CaCO}_3$ など溶解度の小さいものに再析出すると考えられる。 $\text{CaCO}_3$ はいずれの溶液においても析出しやすく、その $\text{Ca}^{2+}$ イオンの供給源は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C-S-H}$ および他の微量の鉱物である。 $\text{Ca}^{2+}$ イオンの溶出は、浸せき3ヵ月で浸せき面から深さ約100~200 $\mu$ の深さにおよんでいる。

#### (b) C-S-Hの変質について

C-S-Hの変質は、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 比は円柱未浸せき物で1.1であったものが、浸せき1ヵ月で同等かやや低下した。しかし浸せき3ヵ月では、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 比が浸せき前に比べて反対に増加する傾向が認められた。このことは、E P M A分析結果も同様なことがいえ化学分析結果を裏づけている。 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ および $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液に50℃で浸せきした試料では、浸せき1ヵ月で既に $\text{Ca}^{2+}$ イオンの溶出と、C-S-Hが炭酸化することでC-S-H自体の $\text{Ca}^{2+}$ イオン濃度が減少する傾向にあるので $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ のモル比は減少する。この変化は浸せきがさらに継続され、炭酸化あるいはなんらかの理由によってC-S-H中の $\text{Ca}^{2+}$ が別なものに変化していくなどの変質がある時には、さらに $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比は減少することが考えられる。

先に記述したように $\text{CaCO}_3$ が増加していることと、C-S-Hおよびけい酸ゲル量が浸せき1ヵ月で60~70%であったものが、3ヵ月で50~66%と減少傾向が認められることからC-S-Hはやはり $\text{CaCO}_3$ へと変化しているものと考えられる。今回の試験では浸せき3ヵ月で $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ のモル比が増加したのは、 $\text{CaO}$ 濃度は減少しているが $\text{SiO}_2$ も減少していることが化学分析とE P M Aからも示唆される。この $\text{SiO}_2$ の減少が結果的に $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比の増加をまねいたものと考えられる。

C-S-Hの変質はC-S-H中のCa<sup>2+</sup>イオンの溶出やCaCO<sub>3</sub>への変化などCaO濃度が減少するに対して、SiO<sub>2</sub>は一部けい酸ゲルの状態ではあるがC-S-Hの領域中に存在し濃度の減少は起こらないと考えられている。ところが実際の分析上では、試料の採取、試料の作成等の取扱上において、これらのSiO<sub>2</sub>が極めて表面から取れ易い状態となっている可能性があり、Siゲルの欠落がSiO<sub>2</sub>減少の原因と考えられる。

したがって、試料を採取するさいに水和物中のSiO<sub>2</sub>が試料から脱落しないように工夫することと、脱落したとみられるSiO<sub>2</sub>量の把握とそのデータの取扱等を考えなくてはならないと思われる。さらにNaCl、NaHCO<sub>3</sub>およびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の50℃の溶液に長期的に晒された条件下では、実際のC-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>のモル比がどのようになるかについての例もあまり見あたらず、今後もCaO/SiO<sub>2</sub>のモル比の変化も着目される。

また、水和物の変質は、水和物中に存在する鉱物の大部分を占めるCa(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>およびC-S-H量それぞれの変化と微量鉱物の変化とに大きく2つに分けて取り扱っていく必要があり、水和物中に存在するCaOの配分割合からCaOの挙動が把握でき、この変化量からも変質について極めて簡便に知見が得られるものと考えられる。

表3.3.3-1 室内試験の経時変化  
Table 3.3.3-1 Results of Laboratory Tests

試料名	期間 (月)	生成物(%) : 質量合計を100%とした場合								C-S-H中の CaO/SiO <sub>2</sub> モル比
		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	AFt	AFm	F-salt	AH	C-S-H	H <sub>2</sub> O	
浸透前		20.6	12.8	0	5.8	0	0	55.0	5.7	1.12
NaCl	1	15.4	10.8	0	8.5	tr.	0	60.3	5.1	1.05
	3	11.4	28.0	0	5.5	tr.	0	52.6	2.6	1.22
NaHCO <sub>3</sub>	1	15.7	13.3	0	6.4	tr.	0	60.6	4.0	1.12
	3	6.8	37.0	0	3.6	tr.	0	50.1	2.6	1.36
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	11.4	10.7	2.2	0	0	0	70.0	5.7	0.94
	3	6.6	24.6	0	0.4	0	0	65.5	3.0	1.36

試料名	期間	総空隙量 (ml/g)	総細孔量 (ml/g)	CaO/insol. 比
浸透前		0.094	0.097	0.35
NaCl	1	0.07	0.095	0.28
	3	0.06	0.105	0.26
NaHCO <sub>3</sub>	1	0.08	0.100	0.29
	3	0.06	0.106	0.28
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0.10	0.111	0.29
	3	0.07	0.122	0.30

#### 4. コンクリートの長期変質挙動予測手法の調査検討

##### 4. 1 文献調査

放射性廃棄物処分技術の観点から、コンクリートの長期変質挙動の予測に関連する最近の文献を調査した。放射性廃棄物処分のバリア性能に関連して、鋼の腐食速度の知見とコンクリート内でのイオンやガスの移動及びコンクリートのPHの長期変化に言及したもの(文献1)と、ローマ時代のモルタル及びコンクリート試料の分析結果を報告したもの(文献3)が参考になる。また、間接的に有益となる研究として、炭酸化のメカニズムや中性化速度に関する報告(文献3~5)、コンクリートの異方性に関する報告(文献6)、コンクリートの耐硫酸塩性に関する報告(文献7~9)、塩害による鉄筋腐食に関する報告(文献10)、及びコンクリートの力学的性質の経年変化に関する報告(文献11~13)を検索した。

##### 1) Performance of Engineered Barriers for Intermediate and Low Level Waste Disposal

A. Atkinson and G. P. Marsh

Waste Manage Vol. 1989 No. 2 PP. 185-190 (1989)

##### 2) Ancient Analogues of Modern Cement: Calcium Hydrosilicates in Mortars and Concretes from Gallo-Roman Thermal Baths of Western France

F. Rassinoux, J. Petit and A. Meunier

J Am Ceram Soc Vol. 72 No. 6 PP. 1026-32 (1989)

##### 3) コンクリートの炭酸化のメカニズム

小林一輔、宇野祐一

コンクリート工学論文集 Vol. 1 No. 1 (1990)

##### 4) 中性化速度に及ぼすコンクリートの調合及び細孔構造の影響に関する実験的研究

鄭載東、平井和善、三橋博三

コンクリート工学論文集 Vol. 1 No. 1 (1990)

##### 5) 炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物、硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮

小林一輔、白木亮司、河合研至

コンクリート工学論文集 Vol. 1 No. 2 (1990)

- 6) 打設条件に起因する異方性とコンクリート中の腐食因子の移動に関する研究  
小林一輔、西内達雄  
コンクリート工学論文集 Vol. 1 No. 2 (1990)
- 7) 土壌中の硫酸塩がコンクリートの劣化に及ぼす影響  
松田豪記、田口司、中沢隆雄  
土木学会西部支部研究発表海講演概要集 PP. 592-593 1990
- 8) コンクリートの耐硫酸塩性について  
細川潮ほか  
土木学会北海道支部論文報告集 PP. 721-724 1990
- 9) 硫酸塩を含む土壌におけるコンクリートの劣化  
松下博道、牧角竜憲、浜田秀則  
コンクリート工学年次講演会論文集 Vol. 8 PP. 225-228 1986
- 10) コンクリート部材の寿命予測  
関博、金子雄一  
コンクリート工学 Vol. 29 No. 8 PP15-22 1991
- 11) 恒温温泉水に対するコンクリートの長期耐久性に関する研究—中之湯温泉水の場合—  
吉田弥智、梅原秀哲、赤井登  
セメント技術年報 No. 39 PP26-299 1985
- 12) 耐久性の優れたコンクリート構造物—電力ダム施設—  
奥田徹  
土木学会論文集 No. 84 PP. 33-41 1987
- 13) Evaluation and Design of Repairs for Historic Concrete Strucyure -Brandywine  
Shoal Lighthouse-  
M. J. Paul  
Cocr INT Vol. 9 No. 6 PP. 46-53 1987

#### 4. 2 過去4年間の取得データに基づく検討

##### (1) 今年度(平成3年)と過去のデータとの比較

今回採取した東京電力株式会社新東京火力発電所A部採取コア(地下1Fにある6号機逆洗弁部壁)およびB部採取コア(出水口ピット壁)の土壤接触表面部40mmにおける水和物中の鉱物組成とコア内部の物性試験結果を、表4.2-1および表4.2-2に過去のデータと併せて示す。

コアAは、 $\text{CaCO}_3$ が16.4%と高い含有量であるが、 $\text{Ca(OH)}_2$ の含有割合も14.3%と高いのが特徴的である。炭酸化は土壤接触表面部分より約20mm程度にとどまっていおり、主としてC-S-Hの炭酸化と考えられる。しかし中性化はすすんでいない。表層約20mm以外の部分では、炭酸化は進行しておらず、圧縮強度試験、静弾性試験、透水試験結果からも過去の試験コアと比較し極めて良好な組織状態と考えられる。これは、細孔量および空隙量が過去の試験コアに比較して小さく密な組織であることと符合する。

一方コアBは、Aと同程度の $\text{CaCO}_3$ 量であるが、 $\text{Ca(OH)}_2$ 量がAより少なく中性化は進んでいるといえる。このコアはもともと $\text{Ca(OH)}_2$ 量が少ないものと推察されるが、それでも過去の採取コアに比較し $\text{Ca(OH)}_2$ 量は多く、炭酸化は主としてC-S-Hが炭酸化したのと考えられる。その他に土壤表面から深さ40mmまでの組織には、2~6%のAFmとF-Saltらしきものが認められた。しかし $\text{CaO/SiO}_2$ 比は約1.5と高い。コア内部は透水係数が大きく、強度は $103\text{kgf/cm}^2$ と小さい。

コアA、Bは圧縮強度や透水係数のレベルが異なるものの、C-S-Hの $\text{CaO/SiO}_2$ モル比は表層40mmの平均で1.3および1.5であって、過去4年間のコアと比べても変質は比較的小さい。

表4.2-2に各コンクリート試料が接触していた地下水又は海水等の水質分析結果を過去のデータと併せて示す。表4.2-1及び表4.2-2を総合して、水質と表面部コンクリートの水和生成物の生成割合や細孔組織あるいは内部コンクリートの圧縮強度との関係を比較検討してみたが、海水あるいはそれに近い水と接触していた試料(平成元年のB、E、Aと平成2年のY)にフリーデル氏塩の生成が認められる以外は、明確な相関は認められなかった。

コンクリート試料表面から深さ方向に $\text{CaO}$ の分配率がどのように変化しているかを過去の年度にさかのぼって検討した結果、並びに昨年度報告書で指摘されたC-S-Hの $\text{CaO/SiO}_2$ モル比と細空隙量、総細孔量及び $\text{CaO/insol}$ 比との関係を検討した結果は後述するとおりである。

表4.2-1 主要試験結果の各年度との比較

Table 4.2-1 Comparison Concerning with Main Results Obtained in 1988 to 1991

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 <sub>2</sub> モル比
		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	AFt	AFm	F-salt	AH	C-S-H	H <sub>2</sub> 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
平 成 3 年	A	14.3	16.4	0	0	0	0	69.3	5.8	1.3
	B	5.2	14.5	0	3.7	tr.	0	76.7	6.1	1.5

年 度	試料名	圧縮強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	静弾性係数 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	透水係数 (cm/sec)	総空隙量 (ml/g)	総細孔量 (ml/g)	CaO/insol. 比	浸透液 pH
昭 和 63 年	B-1	542	$3.79 \times 10^5$	$6.1 \times 10^{-10}$	-	-	-	-
	B-2 表面	412	$3.54 \times 10^5$	$3.3 \times 10^{-8}$	0.121	0.057	0.24	11.6
	中央				0.101	0.041	0.22	11.6
	岩着				0.118	0.049	0.24	11.8
平 成 元 年	B	236	$3.48 \times 10^5$	$4.17 \times 10^{-8}$	0.178	0.165	0.13	11.2
	E				0.163	0.166	0.09	11.3
	A				0.160	0.169	0.14	10.5
平 成 2 年	D	168	$1.91 \times 10^5$	$1.19 \times 10^{-7}$	0.180	0.091	0.23	12.0
	Y	279	$2.06 \times 10^5$	$0.91 \times 10^{-7}$	0.154	0.070	0.30	12.0
平 成 3 年	A	495	$3.55 \times 10^5$	$7.8 \times 10^{-9}$	0.068	0.042	0.15	11.3
	B	103	$2.59 \times 10^5$	$3.0 \times 10^{-6}$	0.091	0.081	0.08	10.6

表4.2-2 水質分布結果の各年度との比較

Table 4.2-2 Comparison Concerning with Chemical Analysis of Underground Water  
Obtained in 1988 to 1991

報告書年度		昭和63年	平成元年	平成2年		平成3年	
コア試料名		B-2	B, E, A	D	Y	A	B
種類		地下水	地下水	地下水	海水	地下水	地下水
状態		透明	濁水	濁水	透明	濁水	濁水
PH		7.5	6.7-7.9	7.4	7.5	7.8	7.6
Eh (m/V)		365	64-144	51	82	48	58
電気伝導度 (mS/cm)		0.15	21-38	1.0	45	1.0	2.9
酸消費量 (meg/l)		—	1.1-8.8	5.8	2.0	3.8	7.5
イオン濃度 (mg/l)	Cl <sup>-</sup>	10	5420-9260	34	16500	74	28
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 30	67-540	14	1.2	104	214
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.2	1380-3870	175	2280	136	178
	Ca <sup>2+</sup>	13	79-760	130	332	33	98
	Mg <sup>2+</sup>	4	0.7-140	19	1010	12	28
	Na <sup>+</sup>	7	4100-6510	47	8740	60	90
	K <sup>+</sup>	0.6	152-350	29	344	10	60
	Al <sup>3+</sup>	—	ND	0.3	0.3	1	2
	Si <sup>4+</sup>	41	SiO <sub>2</sub> 8.5-71	SiO <sub>2</sub> 30	SiO <sub>2</sub> 7.1	56	49

## (2) CaOの分配率について

水和物の主成分の組成はCaOであり、同一の配合のコンクリートであれば各層の分析値は一定と考えられる。従ってCaOの化学分析値からCaOの各生成鉱物へ配分する割合を求めることによりコアの炭酸化、およびコアの主成分の変化についての知見が得られると考えられる。

過去調査してきたコアの深さとCaO分配率との関係を図4.2.-1~5に表す。CaOの分配率のうち特に水和物の主要成分であるCa(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、C-S-Hについて示した。表面部から深部にかけてCaCO<sub>3</sub>が徐々に減少しある深さから中央部にかけてほぼ一定の値になっているのが分かる。これは炭酸化がその深さまで進んでいることを示す。また、中央部分と1層目との分配率の差は炭酸化の程度を示す。中央部のC-S-HのCaO分配率はほぼ一定値を示し正常部と考えられるが、表面層にかけてCaCO<sub>3</sub>が増加すると同時にC-S-Hに占めるCaOは減少している。CaCO<sub>3</sub>はCa(OH)<sub>2</sub>が炭酸化する事により増加すると従来から言われているが、この現象からC-S-Hも炭酸化している事がわかる。図4.2.-6~7はC-S-HおよびCaCO<sub>3</sub>の炭酸化の深さと、表面層から正常部層にかけてのCaO分配率の変化量との関係を平成元年~今年度(平成3年)のコアについて示したものである。この図では右上に行く程炭酸化深さはより深く程度も大きいことが示される。2つの図から各コアのC-S-HのCaO分配率の変化とCaCO<sub>3</sub>のCaO分配率の変化では傾向がほとんど一致しており、C-S-Hの変質は炭酸化が原因であることが明確である。平成元年度のコアは炭酸化が深く程度も大きい。その中でもコアE(背面上)が最も深く、大きく炭酸化しており、コアB(前面)は深い程度はコアEに比べ小さい、コアA(背面下)は前記2つのコアよりも炭酸化が浅い事がわかる。炭酸化が浅いのは平成2年度コアDである。この図から今年度のコアA, Bは変質の程度は極めて小さいコアであったと結論づけられる。

## (3) C-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>モル比と総空隙量、総細孔量、CaO/insol.比

図4.2.-8~10にC-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>モル比と総空隙量及び総細孔量、CaO/insol.比の関係を示す。プロットした値はスライスした層の平均値で示している。

C-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>モル比は総空隙量と総細孔量とも相関性が認められる。Rの値から総細孔量の方がより相関性が強いと言える。プロットした値は炭酸化した部分を含む平均値であることから、相関性は総空隙量及び総細孔量が大きいとC-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>モル比が低下しやすくなるということを示している。(CaO/SiO<sub>2</sub>モル比が低下するのは炭酸化が進みCaCO<sub>3</sub>の生成と同時にC-S-HのCaO量が減るためである。)

C-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>モル比とCaO/insol.比は相関性は認められない。CaO/insol.比はコンクリートのセメントと骨材などの配合量に起因するものであり、セメントから生成する水和物の組成とは独立したものである。どの様な配合においても生成する水和物とその変質については、セメントと骨材の配合量には影響されないと考えられる。

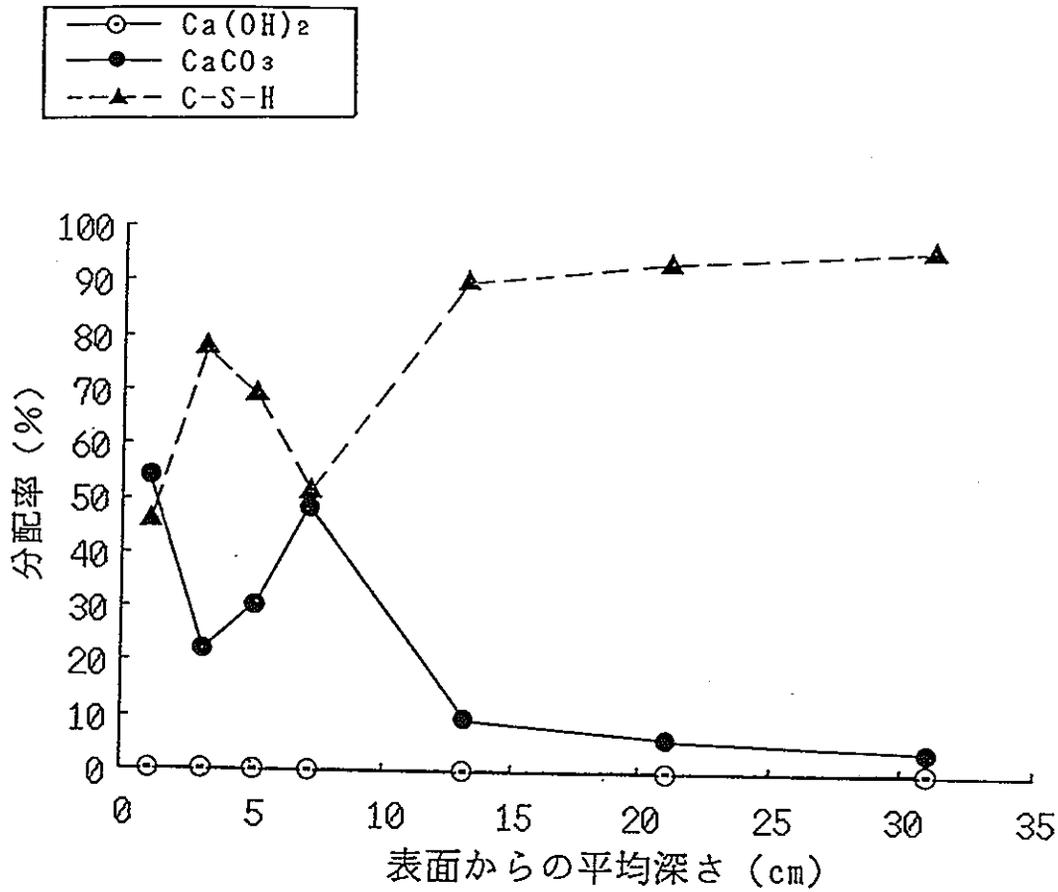


図4.2.-1 平成元年度のコアBのCaO分配率

Fig. 4.2-1 Percentage of CaO Distributed to Each Main Product in Hydrate on Core B in 1989

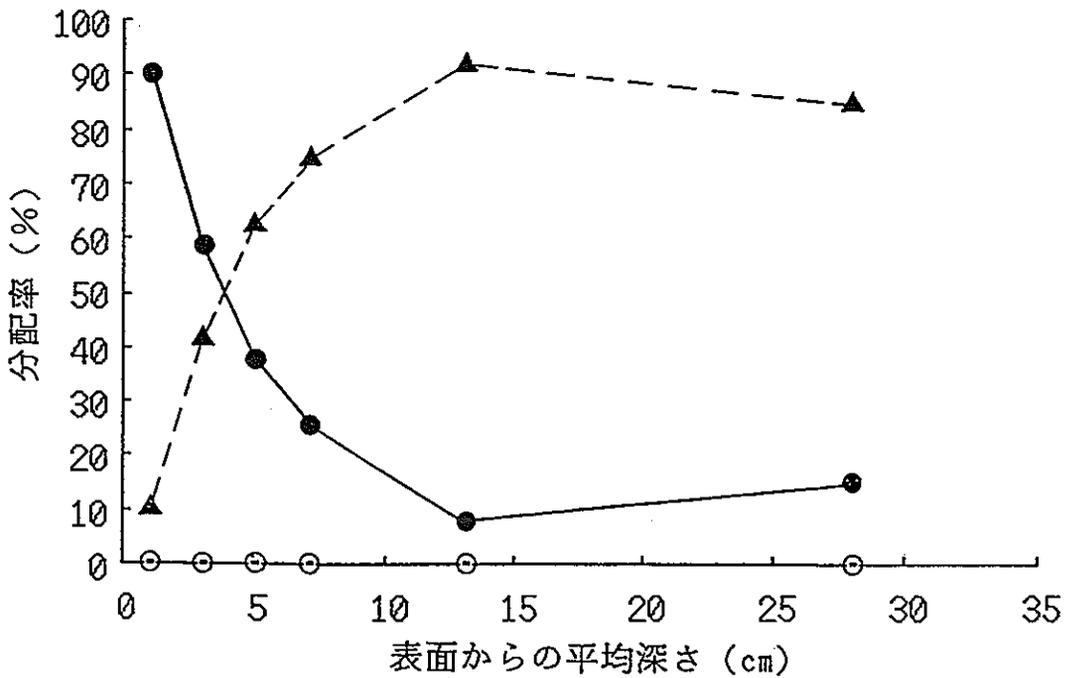


図4.2.-2 平成元年度のコアEのCaO分配率

Fig. 4.2-2 Percentage of CaO Distributed to Each Main Product in Hydrate on Core E in 1989

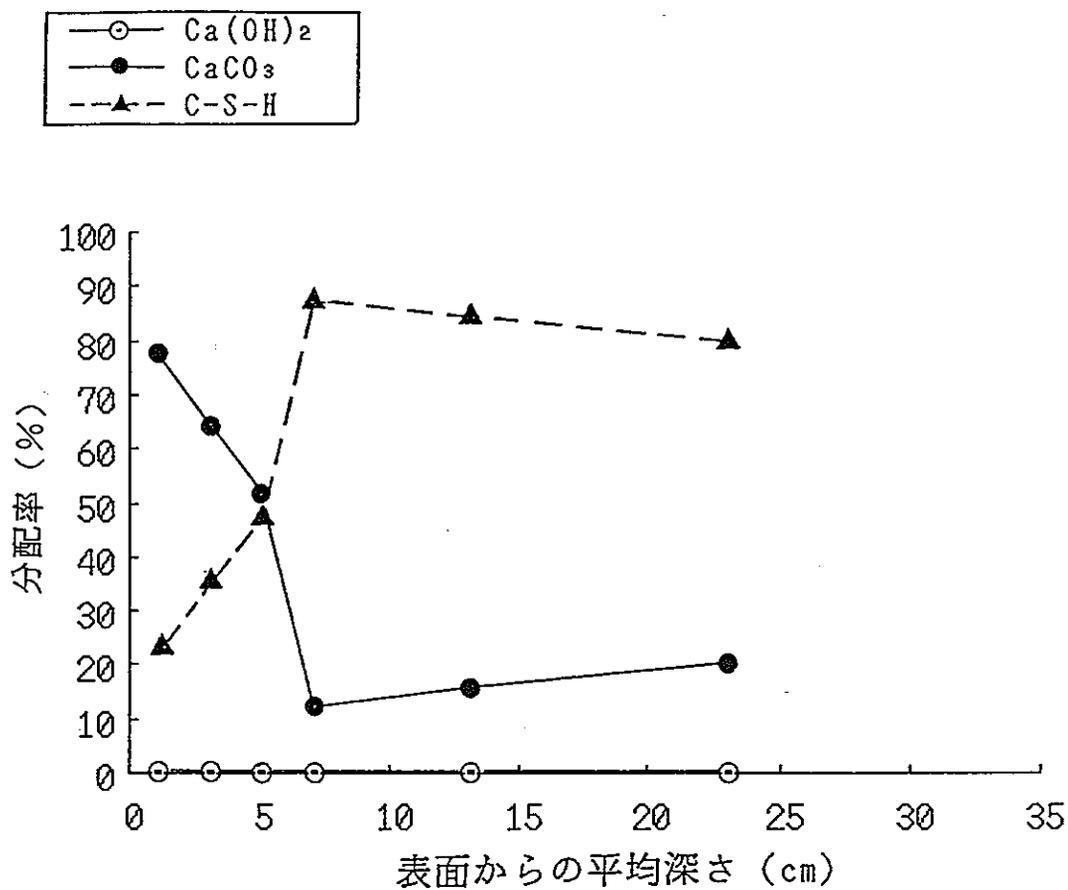


図4.2.-3 平成元年度のコアAのCaO分配率

Fig. 4.2-3 Percentage of CaO Distributed to Each Main Product in Hydrate on Core A in 1989

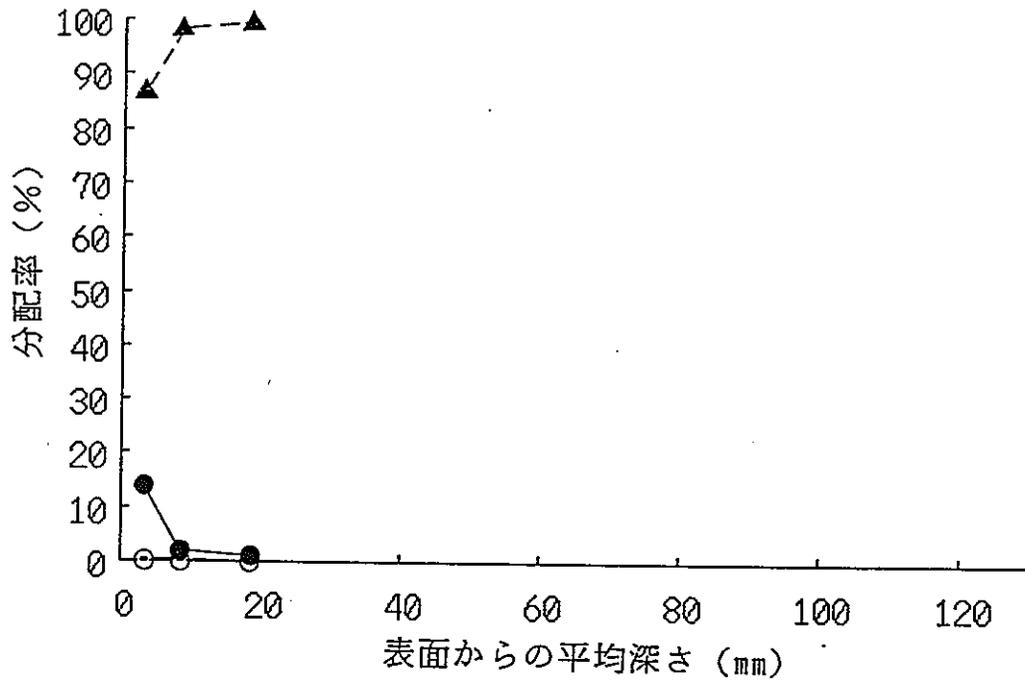
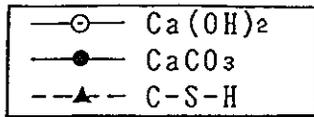


図4.2.-4 平成2年度のコアDのCaO分配率  
 Fig. 4.2-4 Percentage of CaO Distributed to Each Main Product in Hydrate on Core D in 1990

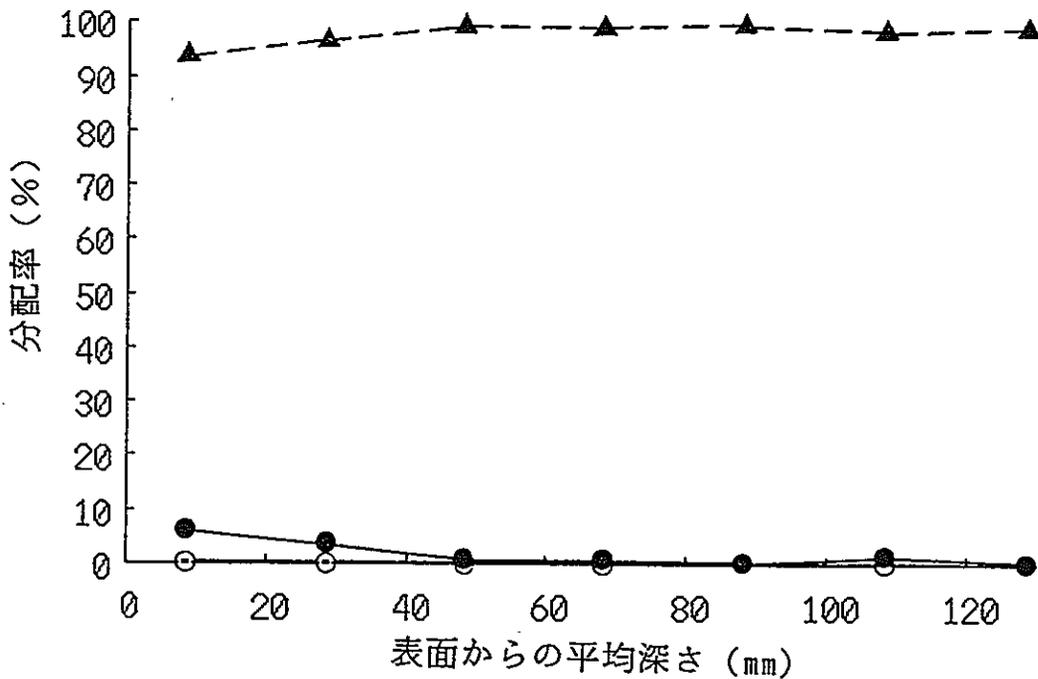


図4.2.-5 平成2年度のコアYのCaO分配率  
 Fig. 4.2-5 Percentage of CaO Distributed to Each Main Product in Hydrate on Core Y in 1990

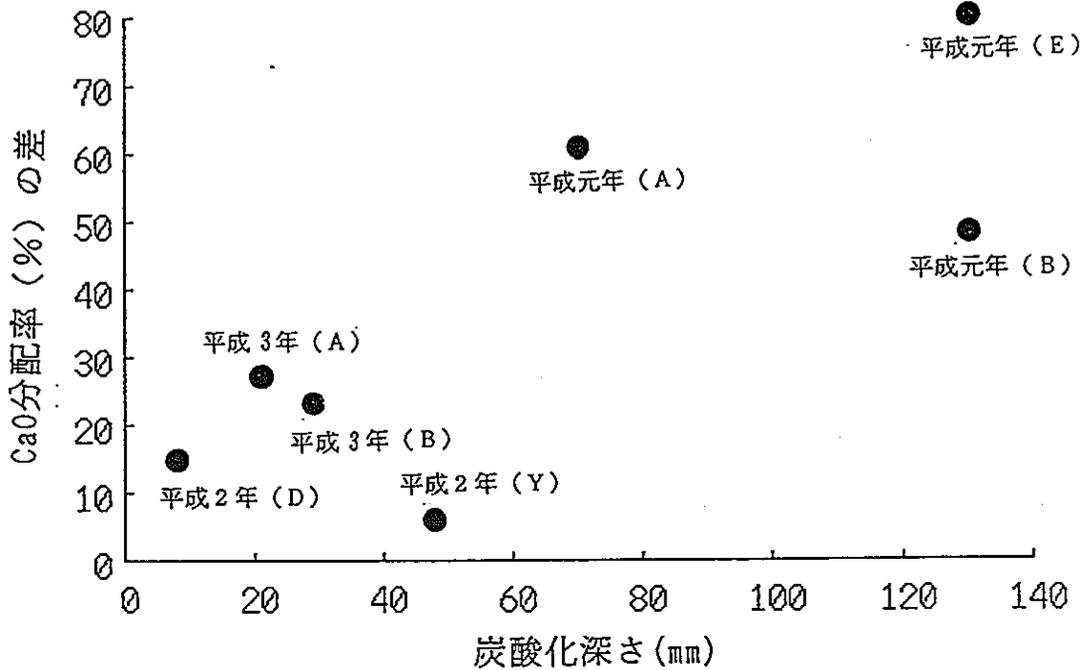


図4.2.-6 C-S-HのCaO分配率の変化

Fig. 4.2-6 Change of Percentage of CaO Distributed to C-S-H

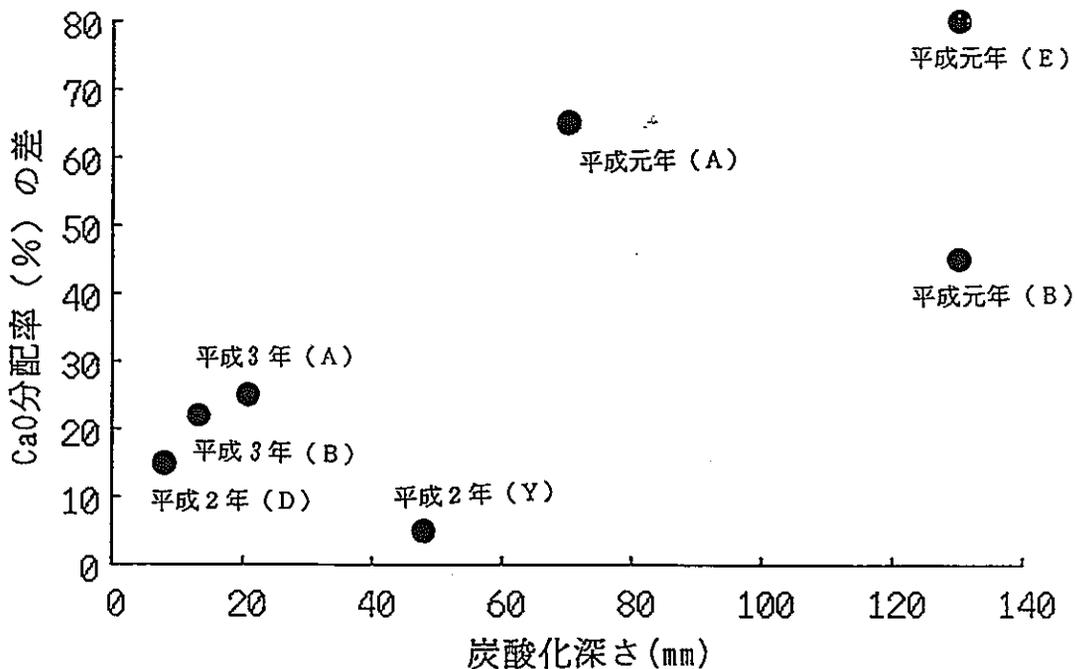


図4.2.-7 CaCO<sub>3</sub>のCaO分配率の変化

Fig. 4.2-7 Change of Percentage of CaO Distributed to CaCO<sub>3</sub>

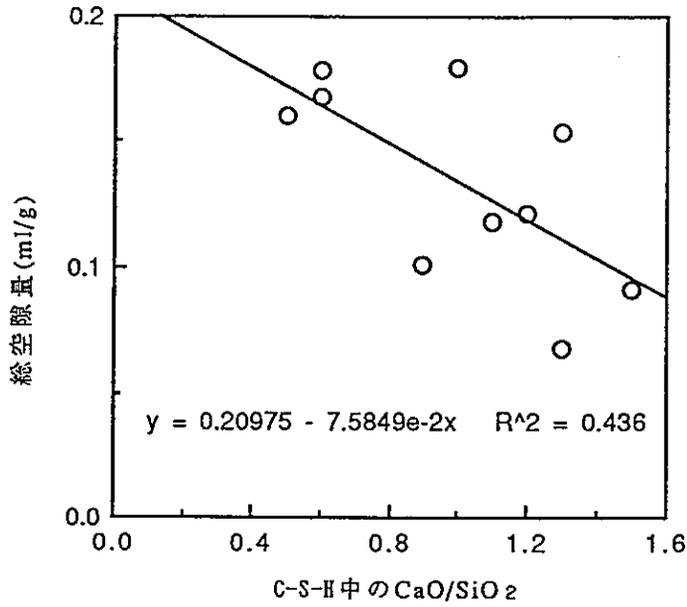


図4.2.-8 C-S-H中のCaO/SiO<sub>2</sub>モル比と総空隙量

Fig. 4.2-8 CaO/SiO<sub>2</sub> Mol Ratio in C-S-H vs Total Air Void Volume

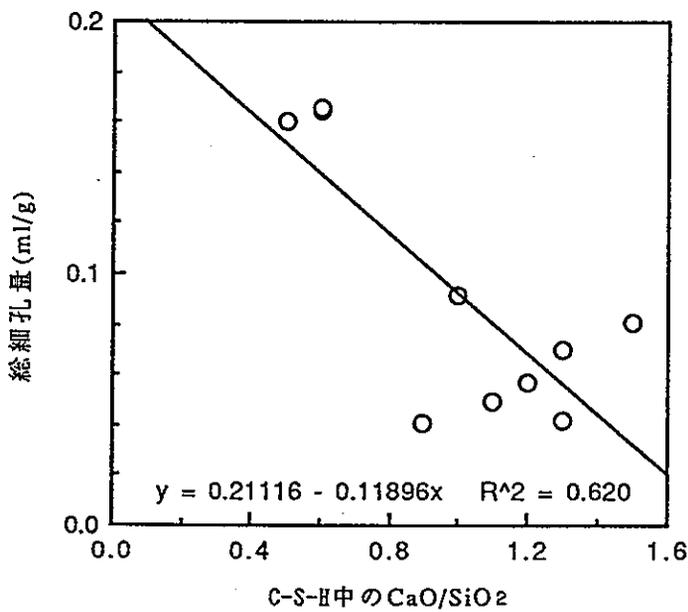


図4.2.-9 C-S-H中のCaO/SiO<sub>2</sub>モル比と総細孔量

Fig. 4.2-9 CaO/SiO<sub>2</sub> Mol Ratio in C-S-H vs Total Pore Volume

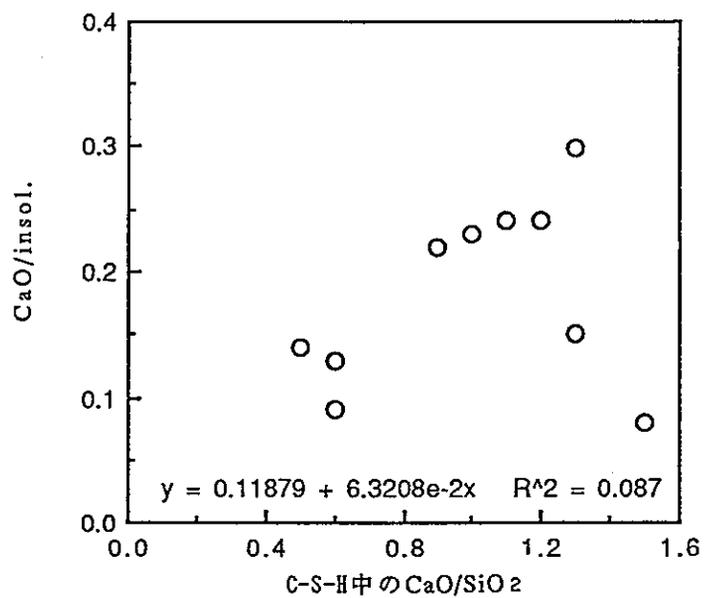


図4.2.-10 C-S-H中のCaO/SiO<sub>2</sub>モル比とCaO/insol.

Fig. 4.2-10 CaO/SiO<sub>2</sub> Mol Ratio in C-S-H vs CaO/insol. Ratio

#### 4. 3 今後の調査計画の検討

過去4年にわたり比較的古いコンクリート構造物から採取したコアを用いてコンクリートの変質調査が行われ、データが蓄積されてきた。その結果、コンクリート変質の評価試験方法に関して貴重な情報が得られるとともに、生成鉱物の分析結果（特にC-S-Hの含有割合やC-S-H中のCaO/SiO<sub>2</sub>モル比）や総細孔量が変質の有効な指標を示すのではないかとの段階に至りつつある。しかし、この既設構造物の調査方法では、変質を受ける前のコンクリートに関する情報が欠落しているため、変質現象はとらえられても変質の程度と速度をとらえられないという限界が存在する。

したがって、今後この研究を発展取れんさせていくには、以下のような検討方針の修正も必要と考えられる。

##### ① 既設コンクリート構造物調査

コンクリートに期待される機能の明確化を計りながら、評価上好適な構造物を選定して調査を実施する。これまでは、地表近傍の事例を調査してきたが、処分環境に近い地下深部の天然事例、更には長期変質データが得られる天然事例を調査対象に加えることが重要と考える。その場合、構造物表面部と内部の両方について分析検討を行う。

##### ② 室内試験の継続

室内試験は今年度開始したばかりであるが、粉碎試料を各溶液に3カ月間浸せきした試験においてすでにイオンの浸入や溶出、水和生成物の変化あるいは総細孔量の変化が認められている。したがってイオンの浸透現象をとらえる円柱供試体の浸せきと反応速度を早めた粉碎試料の浸せきの両者の実験を継続することで、有効なデータが得られるものと考えられる。

##### ③ コンクリートの長期変質挙動のモデル化

この研究をコンクリートの性能評価への利用に発展させるには、コンクリートの長期の安全性を評価するモデルがいつかの時点で必要とされる。それにはコンクリートに期待される用途（バリアーなのか構造物なのか）に応じて、機能の展開（無筋あるいは鉄筋コンクリート、強度、鋼性、水密性、鉄筋を保護する性能等）を行うことが求められる。それには次の事項の消化が必要であり、情報を蓄積する必要がある。

- 工学的に妥当でシンプルな計算モデルの設定
- モデルにとり込まれる要因と変質指標の設定
- 変質指標と物理量（強度、水密性等）とのリンク

#### ④ 水和生成物の分析手法について

今年度の試験では、重液分離は回数を重ねても完全に行えず、またロス量が増すことから、重液分離は1回として浮遊物と沈澱物の分析を進めた。しかし、重液分離を行わなくとも、粗骨材を除去した試料を直接にTG-DTA、DSCおよび化学分析で定量し、骨材補正を行うことで、合理的な分析が行うことが可能と考えられ、この方法は試験数の半減に結びつく。重液分離を行うことで、微量鉱物の検出精度は高まるという利点はあるものの、作業量の大小を比較すると重液分離を省略する方法も有効と考えられる。

#### ⑤ 劣化の指標について

これまでの試験では、水和物中のC-S-H、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および $\text{CaCO}_3$ とその他の微量鉱物であるAFm、AFt等の含有量を追跡してきたが、水和物の主要成分であるCaOの大部分はC-S-Hに含くまれ、次いで $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{CaCO}_3$ に配分されている。その他の微量鉱物に配分される量は微量であることを考えると、主要鉱物に分配されるCaO量の変化をとらえることが、簡便で有効な変質指標になりうるのではないかと考えられる。

[謝 辞]

この研究の遂行に際し、名古屋工業大学鈴木一孝名誉教授のご指導を頂きました。ここに感謝の意を表します。