

コンクリートの長期変質挙動に関する 調査研究（Ⅴ）

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書）

（成果概要）

1993年3月

株式会社大林組
大成建設株式会社
鹿島建設株式会社
清水建設株式会社

コンクリートの長期変質挙動に関する 調査研究（Ⅴ）

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書）

（成果概要）

1993年3月

株式会社大林組
大成建設株式会社
鹿島建設株式会社
清水建設株式会社

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、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

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

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術管理部 技術情報室

コンクリートの長期変質挙動に関する調査研究 (V) *

入矢桂史郎** 藤原 靖***
本橋賢一**** 中西正俊*****

要 旨

セメント系材料 (以下、コンクリートと称す) 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、処分環境下において、コンクリートが長期間の間どのように変質するかを調べることを目的として'87年度より調査研究を続けている。

本年度は、比較的古いコンクリートのうち、処分環境に近いと思われる構造物について文献調査や聞き取り調査を行い、採取地点を選定した。その中で、深部地下水中で長期間経過した鉱山中のコンクリート構造物から、コアを採取し、分析・評価を行った。

また、促進実験に塩素イオンや硫酸イオンなどにさらされる場合のセメント混合物の変質について、変質速度や反応により生じる最終物質を調査するために10年間の室内試験を開始した。

変質モデルを作る前段階として前年度までの分析結果をまとめ、同一の形式で比較・検討を行った。また、コンクリートの化学的変質モデル確認の検討を行うための文献調査を行った。

結果をまとめると以下のとおりである。

(1) 構造物より採取したコアの変質調査について

岩着側表面部のコンクリートには、炭酸化による変質は認められなかったが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解が生じており、侵食性成分の含有量が少ない地下水によるセメント水和物の溶脱現象を示すデータが得られた。

(2) コンクリートの変質に関する室内試験について

NaCl 、 NaHCO_3 及び Na_2SO_4 の各溶液に浸漬した試料において、1ヵ月経過時点で各溶液特有の変質が生じていることがわかった。

(3) コンクリートの化学変質モデルに関する調査検討

海外における処分研究の中で化学変質モデルとして発表されているものは、深部地下水中でセメント水和物がどのように変化し、処分場の化学雰囲気はどのように変化するかをモデル化したものが多い。我が国の研究では、中性化速度や塩素イオンの浸透速度に関するモデル化がある。

*本報告は、株式会社大林組、大成建設株式会社、鹿島建設株式会社、清水建設株式会社、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。

事業団担当者；東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室 増田 純男

** 株式会社大林組土木技術本部 *** 大成建設株式会社技術研究所

**** 鹿島建設株式会社技術研究所 *****清水建設株式会社技術研究所

STUDY ON LONG-TERM ALTERATION BEHAVIOR OF CONCRETE (5) *
K. IRIYA **, Y. FUJIWARA***, K. MOTOHASHI****, AND M. NAKANISHI*****

ABSTRACT

Cementitious materials will be used as waste form, backfill, and sealing in a radioactive waste repositories. This study has been done in order to investigate the degradation mechanism of cementitious materials since 1987. A sampling site for chemical analysis was selected in several place where were in simular condition to the repository for a long time. Accerelating test also has been started in order to investigates the deterioration rates and the final chemical components, it continues for ten years. Papers on chemical deterioration model were summerised, as followes,

- (1) Calcium hydroxide was observed to be leached to groundwater, and carbonation wasn't observed at surface of the concrete core faced on rockside.
- (2) Characteristic deterioration was observed at any type of accelarating test in a month.
- (3) The evaluation of chemical changes in modelled cementitious materials have been reported described in many papers in Europe and U.S.A. The rates of Carbonation and Cl^- -diffusion were described in Japanese paper.

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

PNC Liaison : Geological Isolation Technology Section, Sumio Masuda

- ** Obayashi Corporation, Technical Division
*** Taisei Corporation, Technical Research Ceter
**** Kajima Corporation, Institute of Technology
***** Shimizu Corporation, Institute of Technology

コンクリートの長期変質挙動に関する調査研究（V） 担当者一覧

	(株)大林組	大成建設(株)	鹿島建設(株)	清水建設(株)
実施責任者	村井 喜一	北村 黎夫	中原 康	飯塚友之助
実施担当者	入矢桂史郎	藤原 靖	本橋 賢一	堀江 芳弘
研究業務担当者	斎藤 裕司	古路 太一	古市 光昭	中西 正俊
	大野 完			
	玉野 達			

目 次

	(ページ)
1. はじめに	1
2. 長期間経過したコンクリート構造物の調査	2
2.1 コンクリート試料の調査	2
2.1.1 試料採取構造物の選定	2
2.1.2 現地調査	5
(1) A鉾山坑井コンクリート	5
(2) B鉾山立坑ポンプ基礎	6
2.1.3 試料採取地の選定	7
2.1.4 試料採取コンクリートの環境条件	7
2.1.5 試料採取状況	7
2.1.6 採取したコア、湧水およびコア接触物の状態	9
(1) 採取コアの状況	9
(2) 湧水の状況	10
(3) コアと接触物の状況	11
2.2 調査方法及び試料調製	11
2.2.1 土壌及び地下水の試験	11
(1) 採取木材の分析	11
(2) 地下水の水質分析	11
2.2.2 構造物内部のコンクリートの調査	12
(1) 骨材の種類及び組成	12
(2) コンクリートの含水率	13
(3) コンクリートの物性試験	13

	(ページ)
2.2.3 構造物表面部のコンクリートの調査	14
(1) CaO/insol. 比	14
(2) 水和物の変質	14
(3) 硬化体組織の観察 (SEM) 及び元素分析 (EPMA)	15
(4) 空隙量及び細孔径分布測定	16
(5) 中性化試験	16
(6) モルタル浸漬液のPH及び溶出成分の測定	16
2.3 調査結果と考察	18
2.3.1 土壌及び地下水の分析結果	18
(1) 採取木材の分析	18
(2) 地下水の水質分析	19
2.3.2 構造物内部のコンクリートの試験結果	20
(1) モルタル量及び粗骨材量の測定	20
(2) 骨材の種類と組成	20
(3) コンクリートの含水率	23
(4) コンクリートの物性試験	23
2.3.3 構造物表面のコンクリートの試験結果	26
(1) CaO/insol. 比	26
(2) 水和物の変質	27
(3) 硬化体組織の観察	29
(4) 空隙量、総細孔量及び細孔径分布	31
(5) 中性化試験	33
(6) モルタル浸漬液のPH及び溶出化学成分の分析	33
2.3.4 構造物表面部のコンクリート試験のまとめ	38
3. 室内でのコンクリートの変質試験	40
3.1 試験概要	40
3.2 試験方法	41

3.2.1 方法A (円柱供試体の浸漬)	41
(1) 配合及び供試体	41
(2) 浸漬液の条件	41
(3) 試験材令	42
(4) 試験項目と方法	42
3.2.2 方法B (粉碎試料の浸漬)	44
(1) 配合及び供試体	44
(2) 浸漬液の条件	44
(3) 試験材令	44
(4) 試験項目と方法	44
3.3 試験結果と考察	45
3.3.1 方法A (円柱供試体の浸漬)	45
(1) CaO/insol. 比	45
(2) 水和物の調査	45
(3) 硬化体組織の観察	46
(4) 空隙量、総細孔量及び細孔径分布	46
(5) 中性化試験	49
(6) EPMA面分析	49
3.3.2 方法B (粉碎試料)	53
(1) CaO/insol. 比	53
(2) 水和物の変質	53
(3) 硬化体組織の観察	55
(4) 空隙量、総細孔量及び細孔径分布	59
(5) 浸漬溶液のイオン濃度変化	59
(6) EPMA面分析	61
3.3.3 まとめ	67
4. コンクリートの化学的変質モデル確証の検討	69
4.1 コンクリートの変質に関する文献調査	69

	(ページ)
4.1.1 処分場の性能評価研究の中でのコンクリートモデルの研究	69
4.1.2 処分場におけるコンクリートの劣化予測例	71
(1) コンクリート劣化のメカニズム	71
(2) 処分場における劣化率の評価	73
(3) 水酸化アルカリとカルシウムの溶脱に及ぼす境界条件の変化の影響	76
(4) 考察	78
4.1.3 コンクリート工学（土木、建築）における研究の現状	80
(1) 中性化（炭酸化）	80
(2) 海水による劣化	81
(3) 化学的侵食	81
(4) 熱の影響	81
(5) 地下水への溶解	81
4.2 過去5年間の取得データにもとづく検討	82
5. 地下深部の古いコンクリート及び海外の古いコンクリートに関する情報	85
5.1 海外の古いコンクリートに関する情報	85
5.2 海外のナチュラル・アナログに関する考え方の例	87
6. まとめ	90

目 次

2章	(ページ)
図 2.1.1 A 鉱山試料採取候補地点周辺概要図	5
図 2.1.2 B 鉱山試料採取候補地点周辺概要図	6
図 2.1.3 A 鉱山周辺地形図	8
図 2.1.4 コンクリート採取位置図	8
図 2.2.3-1 分析に用いる試料調製フローシート	16
図 2.2.3-2 採取コアの試験用試料の配分	17
図 2.2.3-3 採取コアの試験用試料の配分	17
図 2.2.3-4 採取コアの試験用試料の配分	17
図 2.3.3-1 コア 1-1 の細孔径分布	32
3章	
図 3.1.1 室内での変質試験のフロー	40
図 3.3.1 円柱供試体（未浸せき物）の細孔径分布	47
4章	
図 4.2.1 C-S-H 中のCaO/SiO ₂ モル比と総空隙量	84
図 4.2.2 C-S-H 中のCaO/SiO ₂ モル比と総細孔量	84
5章	
図 5.2.1 モデルの評価と発展におけるナチュラル・アナログの役割	89
図 5.2.2 Gallo-Roman 結合材と現在のポゾランセメントとの鉱物学的類似を示す Al-Si-Ca 三角形ダイアグラム	89

表 目 次

	(ページ)
2章	(ページ)
表 2.1.1 長期耐久性調査候補地点の調査結果 (その1)	3
表 2.1.1 長期耐久性調査候補地点の調査結果 (その2)	4
表 2.1.2 湧水量とその特性	10
表 2.2.3-1 X線回折測定条件	14
表 2.2.3-2 熱分析測定条件	15
表 2.3.1 採取木材の分析	18
表 2.3.2 地下水の水質分析結果	19
表 2.3.2-1 コンクリートコア中のモルタル量および粗骨材量測定結果	20
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	20
表 2.3.2-3 コア1の細骨材を構成する岩石・鉱物砂粒	21
表 2.3.2-4 コア1の骨材のアルカリ反応性鉱物量	21
表 2.3.2-5 コア2の細骨材を構成する岩石・鉱物砂粒	22
表 2.3.2-6 コンクリートの含水率	23
表 2.3.2-7 圧縮強度及び静弾性係数試験結果	23
表 2.3.2-8 透水試験結果	24
表 2.3.2-9 経過時間と透水量の関係	25
表 2.3.3-1 CaO 及び insol. 分析結果	26
表 2.3.3-2 粉末X線回折結果	27
表 2.3.3-3 水和生成物の生成割合とC-S-H 中のCa/SiO ₂ モル比	28
表 2.3.3-4 コア1、2の各層における空隙量と総細孔量	31
表 2.3.3-5 浸せき液のpH測定結果	33
表 2.3.3-6 浸せき液のイオン濃度	37
3章	
表 3.2.1-1 普通ポルトランドセメントの化学成分	41
表 3.2.1-2 水温及び水質の条件	42

表 3.2.2-1	水温および水質の試験	44
表 3.3.1-1	CaO 及び insol. の分析結果	45
表 3.3.1-2	粉末 X線回折測定結果	45
表 3.3.1-3	水和生成物の生成割合と C-S-H 中の Ca/SiO ₂ モル比	46
表 3.3.1-4	空隙量、総細孔量の測定結果	46
表 3.3.2-1	CaO 及び insol. の測定結果	53
表 3.3.2-2	粉末 X線回折測定結果	54
表 3.3.2-3	水和生成物の生成割合と C-S-H 中の Ca/SiO ₂ モル比	55
表 3.3.2-4	浸せき物の空隙量と総細孔量	59
表 3.3.2-5	浸せき溶液のイオン濃度変化	59
4 章		
表 4.1.1	放射性廃棄物処分に関するコンクリートの長期挙動予測に関する 論文調査結果	70
表 4.1.2	水酸化アルカリの初期含有量が、拡散係数の違いにより、溶脱 が終了するまでの時間	74
表 4.1.3a	ケースが異なる場合の、計算により求めた水酸化カルシウム の完全に溶脱し終わるまでの時間	75
表 4.1.3b	ケイ酸塩とアルミン酸塩としての境界を持つ場合の、計算によ り求めた全カルシウムが溶脱し終わるまでの時間	76
表 4.1.4	対流境界条件の有無、拡散係数の違いによりアルカリがある割合 溶脱するのに要する時間	77
表 4.1.5	計算により求めたコンクリートからのカルシウム溶脱時間	78
表 4.2.1	主要試験結果の各年度との比較	82
表 4.2.2	主要試験結果の各年度との比較	83

写 真 目 次

2章	(ページ)
写真2.3.3-1 コア1モルタル部分SEM像	29
写真2.3.3-2 地下水と接触面における中性化試験結果	35
3章	
写真3.3.1-1 円柱供試体未浸せき物SEM像	47
写真3.3.1-2 中性化試験結果	49
写真3.3.1-3 未浸せき物のEPMA面分析写真	51
写真3.3.2-1 NaCl 1ヵ月浸せき物	57
写真3.3.2-2 NaCl 3ヵ月浸せき物	57
写真3.3.2-3 Na ₂ SO ₄ 1ヵ月浸せき物	57
写真3.3.2-4 Na ₂ SO ₄ 3ヵ月浸せき物	57
写真3.3.2-5 NaHCO ₃ 1ヵ月浸せき物	57
写真3.3.2-6 NaHCO ₃ 3ヵ月浸せき物	57
写真3.3.2-7 NaCl浸せき物1ヵ月のEPMA面分析	63
写真3.3.2-8 NaCl浸せき物3ヵ月のEPMA面分析	65

1. はじめに

コンクリート（本報告書では、全てのセメント硬化体を代表するものとしてこの名称を使用する）は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。

コンクリートは、構造物に利用されて120年程度しか経ておらず、安価で容易に製造、施工できるという特徴を有する反面、放射性廃棄物の処分という長期にわたる性能評価を要求されるものに対しては、長期の挙動を予測しがたい面がある。

本研究は、自然条件下におけるコンクリートの長期変質挙動に関するデータを蓄積し、処分場の性能評価に資することを目的として、以下の項目について調査、及び試験を実施した。

なお、本研究は1987年より実施している一連の研究の一部として実施したものである。

- ①コンクリート打設後、長期間を経たコンクリートの変質状態と環境条件の調査分析
と研究対象構造物の選定
- ②変質に関する室内試験
- ③過去の調査分析結果の検討と変質モデルの調査
- ④地下深部の古いコンクリート及び海外の古いコンクリートに関する情報収集と調査

2. 長期間経過したコンクリート構造物の調査

2.1 コンクリート試料の調査

2.1.1 試料採取構造物の選定

試料を採取する構造物は、できるだけ長期間経過したもので処分場の環境条件に近いものが望ましい。

しかし、我が国のポルトランドセメントを用いたコンクリートの歴史は、120年程度であるから、処分場環境を評価時間にわたって、そのまま再現したものは存在しない。従って、コンクリートの変質挙動の研究の方法としては、環境条件を確定できる状態におかれたコンクリート構造物からコアを採取し、調査・分析する方法が多い。長期挙動を予測するには、その結果を何らかの方法で外挿することになるが、その場合、環境条件は処分環境に限りなく近いものが、外挿する場合の精度を向上させる。その観点から処分場が岩盤中の地下深部に建設され、処分場におかれるコンクリートの変質媒体は地下水であると考え、分析調査の対象は岩盤中地下水に接触しているものがよいと考えられる。

また、過去の深部地下水の分析結果によると深部の地下水は海水に近いとの報告もある。

本研究で対象とする構造物は、処分環境に近い地下水あるいは海水に接触しているものとした。

試料採取の候補地として、文献等の調査により収集した結果を表2.1.1に示す。

表2.1.1 長期耐久性調査候補地点の調査結果 (その1)

No	対象物	名称	所在地	竣工年度 (経過年数)	接している水 (海水、真水)	水面(地下水位)と 試料採取場所との関係	調査の可能性について
1	トンネル	横吹第二 トンネル	山梨県 JR中央線 初鹿野～勝沼	明治36年 (90年)	真水	下部で可能	平成7年廃線予定
2	トンネル	宇佐美 トンネル	静岡県 JR東線 綱代～宇佐美	昭和13年 (54年)	真水	下部で可能	既に廃線
3	鉱山	A 鉱山	岩手県 K 市	昭和17年 (50年)	真水	下部で可能	随時可能
4	鉱山	B 鉱山	福岡県 O 市	昭和初期 (65年)	真水	下部で可能	随時可能
5	橋梁下部	栄橋	東京都 豊島区	大正13年 (69年)	真水	上部で可能	平成6年頃可能
6	橋梁下部	堀之内 人之道橋	東京都 豊島区	昭和4年 (63年)	真水	上部で可能	平成5年3月まで可能
7	護岸	クハラ 西条護岸	愛媛県 西条市	昭和27年 (40年)	海水	上部、下部で可能	不明
8	護岸	白野江 護岸	福岡県 北九州市	昭和34年 (90年)	海水	上部、下部で可能	不明
9	護岸	雨ヶ窪 護岸	福岡県 北九州市	昭和31年 (36年)	海水	上部、下部で可能	不明
10	岸壁	太平洋 甲種岸壁	大分県 津久見港	昭和7年 (60年)	海水	上部、下部で可能	随時可能
11	堰堤(水門)	迫川 伊豆沼堰	宮城県	昭和22年 (46年)	真水	上部で可能	随時可能
12	トンネル	大土森 道路	宮城県	昭和24年 (44年)	真水	道路トンネル故 随時可	随時可能
13	発電所(水路)	葛根田 発電所	岩手県	昭和24年 (44年)	真水	上部で可能	随時可能
14	橋梁下部	国道改良 船形橋	山形県	昭和25年 (43年) (約65年)	真水	上部で可能	随時可能
15	ダム・トンネル	滝淵 発電所	青森県	昭和27年 (41年)	真水	上部で可能	随時可能
16	水路	金川 発電所	福島県	昭和28年 (40年)	真水	上部で可能	随時可能
17	水路	沼倉 発電所	福島県	昭和29年 (39年)	真水	上部で可能	随時可能
18	橋梁下部	栄橋	千葉県 船橋市	昭和15年 (53年)	なし		
19	橋梁下部	鶴沼 橋	神奈川県	昭和5年 (63年)	海水と真水	上部、下部とも可能	
20	橋梁下部	恵比寿 橋	神奈川県	昭和5年 (63年)	海水	下部で可能	

表2.1.1 長期耐久性調査候補地点の調査結果 (その2)

No	対象物	名称	所在地	竣工年度 (経過年数)	接している水 (海水、真水)	水面(地下水位)と 試料採取場所との関係	調査の可能性について
21	カルバートBOX	青橋 トンネル	神奈川県	昭和57年 (11年)	なし 空气中	壁、底盤で可能	
22	トンネル	碓氷 トンネル	群馬県 長野県	明治26年 (100年)	真水		不明
23	橋梁下部	手取橋	石川県	昭和8年 (60年)	真水		不明
24	発電所	信濃川 発電所	新潟県	昭和15年 (53年)	真水		不明
25	橋梁下部	姫川橋梁	新潟県	昭和23年 (45年)	真水		不明
26	発電所	奥只見 発電所	福島県	昭和36年 (32年)	真水		不明
27	発電所	関西電力 黒部川 第四発電所	富山県	昭和37年 (31年)	真水		不明
28	トンネル	二居隧道	新潟県	昭和38年 (30年)	真水		不明
29	護岸		神奈川県 川崎市	昭和38年 (29年)	海水	上部、下部とも可能	不明
30	護岸	横浜港 山ノ内埠頭	神奈川県 横浜市	昭和7年 (50年)	海水		解体予定あり
31	護岸	高島埠頭	神奈川県 横浜市	大正時代 (未調査)	海水		解体予定あり
32	トンネル	赤坂トンネル	神奈川県	大正11年 (70年)	真水		既に廃線
33	トンネル	金比羅トンネル	長野県	昭和11年 (56年)	真水		既に廃線
34	トンネル	精進トンネル	長野県	昭和11年 (56年)	真水		既に廃線
35	トンネル	木与トンネル	山口県	昭和6年 (61年)	真水		既に廃線
36							
37							
38							
39							
40							

2.1.2 現地調査

文献調査で得られた対象構造物の中から、本年度は処分環境に近い岩盤中の地下水に飽和されている構造物を調査することとし、鉱山のコンクリートを選定し、現地調査を実施した。調査した鉱山は、A鉱山（鉄鉱石）とB鉱山（石炭）の2ヶ所である。

(1) A鉱山坑井コンクリート

A鉱山は、花崗岩を母岩とする鉄鉱石鉱山である。B鉱山が海底下横坑であるのに対し(2)参照)、A鉱山は山腹横坑である。この550m ℓ 坑道の坑井コンクリートを調査した。

この坑井は、岩盤を背面に有する鉄筋コンクリート構造で、壁体と柱から構成されている。背面は、壁体に設けられた水抜きパイプからの湧水か地下水で満たされていると予想される。地下水の水質は、飲料に適する点からみてほぼ真水と予想される。

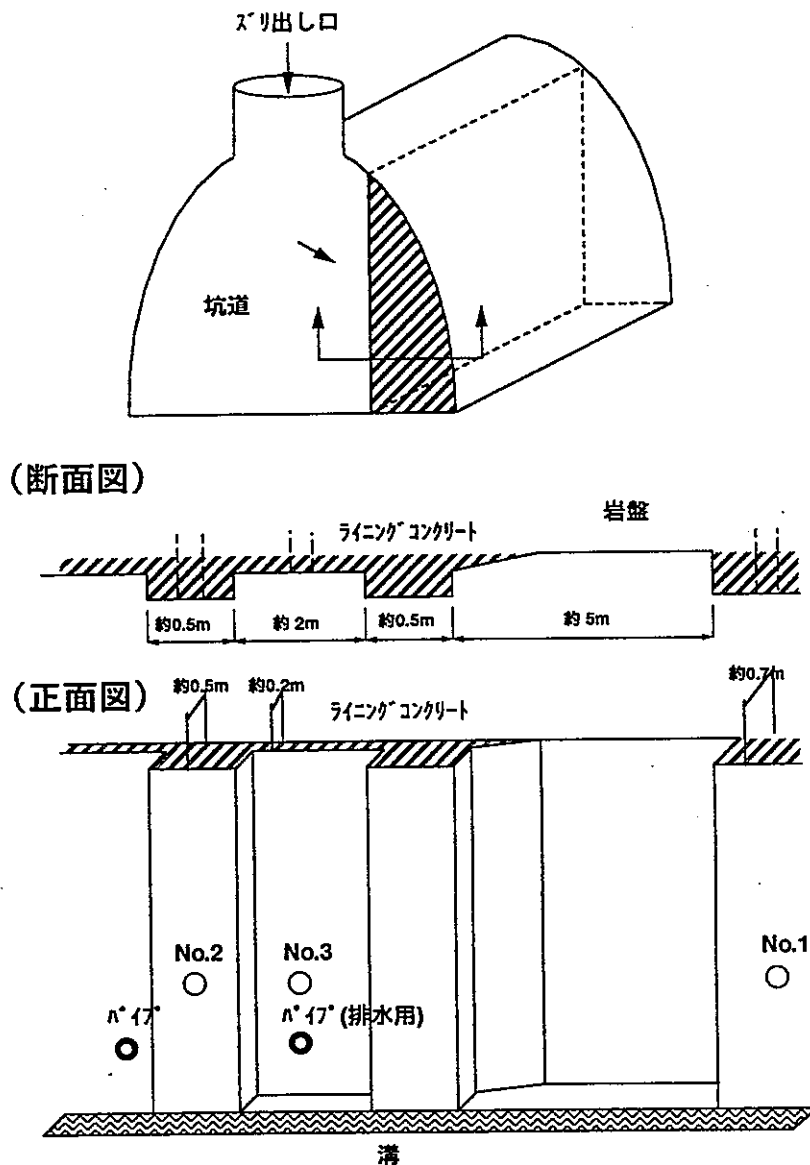


図2.1.1 A鉱山試料採取候補地点周辺概要図

(2) B 鉱山立坑ポンプ基礎

B 鉱山は、福岡県 O 市の海底に位置する石炭鉱山で、明治末期より採炭を実施している。その中で明治から採炭を始め、現在換気坑として利用されている。立坑について調査した。ここに、揚水ポンプの基礎として岩盤に接したコンクリートがある。その環境条件を以下に示す。

場 所 : B 鉱山坑 第 2 立坑ポンプ座

環 境 : ポンプ座表面は大気中にある。

基礎面は岩着で、地下水は岩着面である。

構築時期 : 構築時期を確証する書類がないが、ポンプを稼働させたのは明治末期か大正初期と予想される。

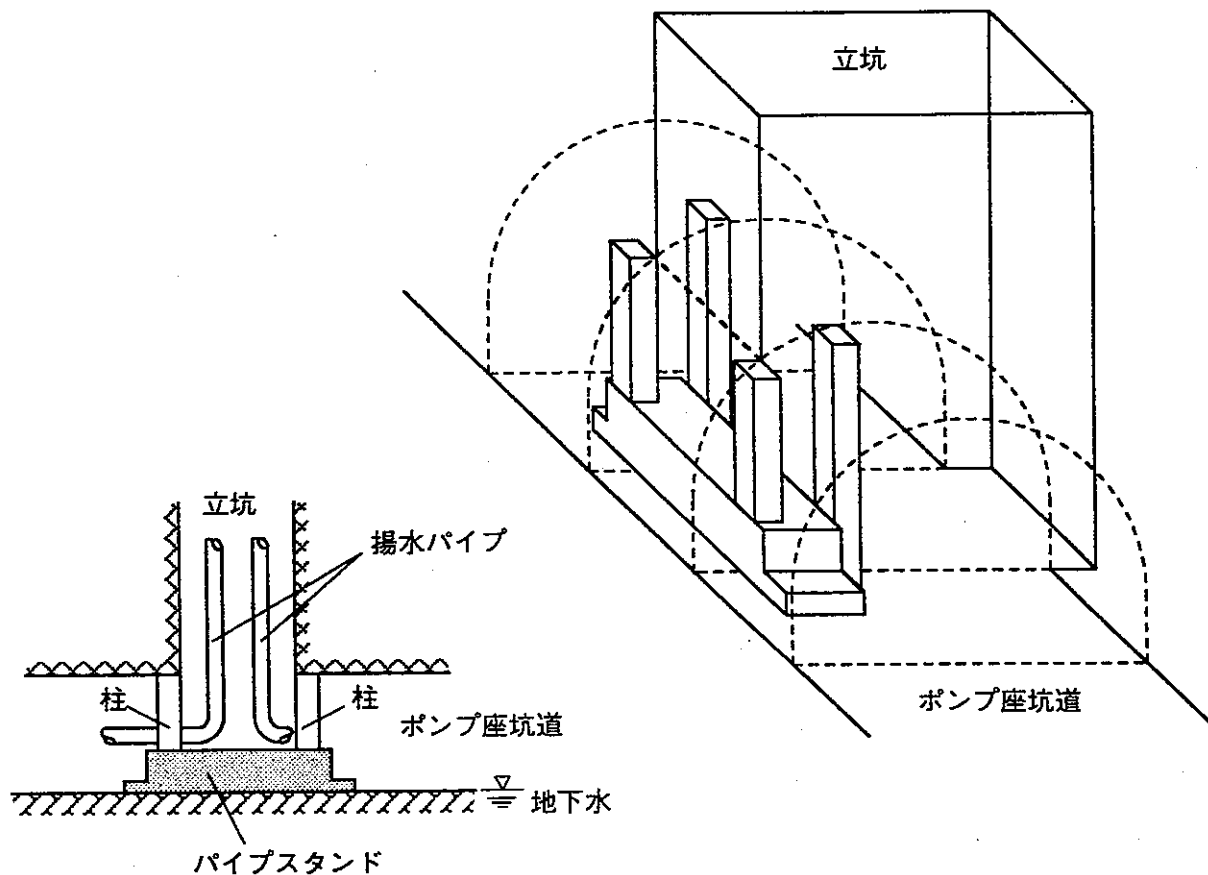


図 2.1.2 B 鉱山試料採取候補地点周辺概要図

2.1.3 試料採取地の選定

A鉱山とB鉱山の2鉱山のコンクリートについて現地調査を実施した結果、次の事がわかった。

- ① 地下水の水質は両鉱山とも真水に近い。
- ② B鉱山のコンクリートは底面が地下水に接触していると予測されるが、地下水量は豊富（少なくとも坑道表面にはない）ではないのに対して、A鉱山は地下水量が豊富である。
- ③ コンクリートの打設された年代が、A鉱山でははっきりしている（昭和17年）のに対し、B鉱山は大正初期としかわからない。
- ④ 年代的にはB鉱山のコンクリートの方が古いがその差は大きなものではなく、年代が確定していることが重要である。
- ⑤ A鉱山では現位置試験も実施しており、全体の状況が把握できる。

上記の判断から、今年度はA鉱山にてコア採取することとした。

2.1.4 試料採取コンクリートの環境条件

A鉱山は、岩手県K市にある鉱山である。

また、A鉱山周辺の地形図を図2.1.3に示す。鉱山周辺の地質は、堆積岩および花崗閃緑岩等の岩から構成されており、地下水は弱アルカリの清澄な水である。

釜石鉱山のデータによれば坑道内の温度、および湿度はそれぞれ次のようになっている。

温度： 11～13℃（年間を通じてほぼ一定）

湿度： 80～95%（同上）

2.1.5 試料採取状況

今回調査を行ったのは、図2.1.3に示したA鉱山における550mℓ坑道である。

図2.1.4に550mℓ坑道におけるコンクリート採取位置を示す。この付近の土被りは、約200m程度で坑道内にはかなりの量の湧水が見られる。

試料を採取したのは、図2.1.1においてNo.1～3で示した箇所である。コンクリートは、ライニング材として用いられ、厚みのある部分ではほぼ50cm、薄い部分ではほぼ20～30cmである。コンクリートコアは、φ150mmのものをNo.1、No.2、No.3でそれぞれ1本ずつ、計3本採取した。コンクリートの背面と坑道壁面との間にはズリが注入されており、土壌試料は得られなかった。また、ボーリング孔からはかなりの量の湧水が見られた。

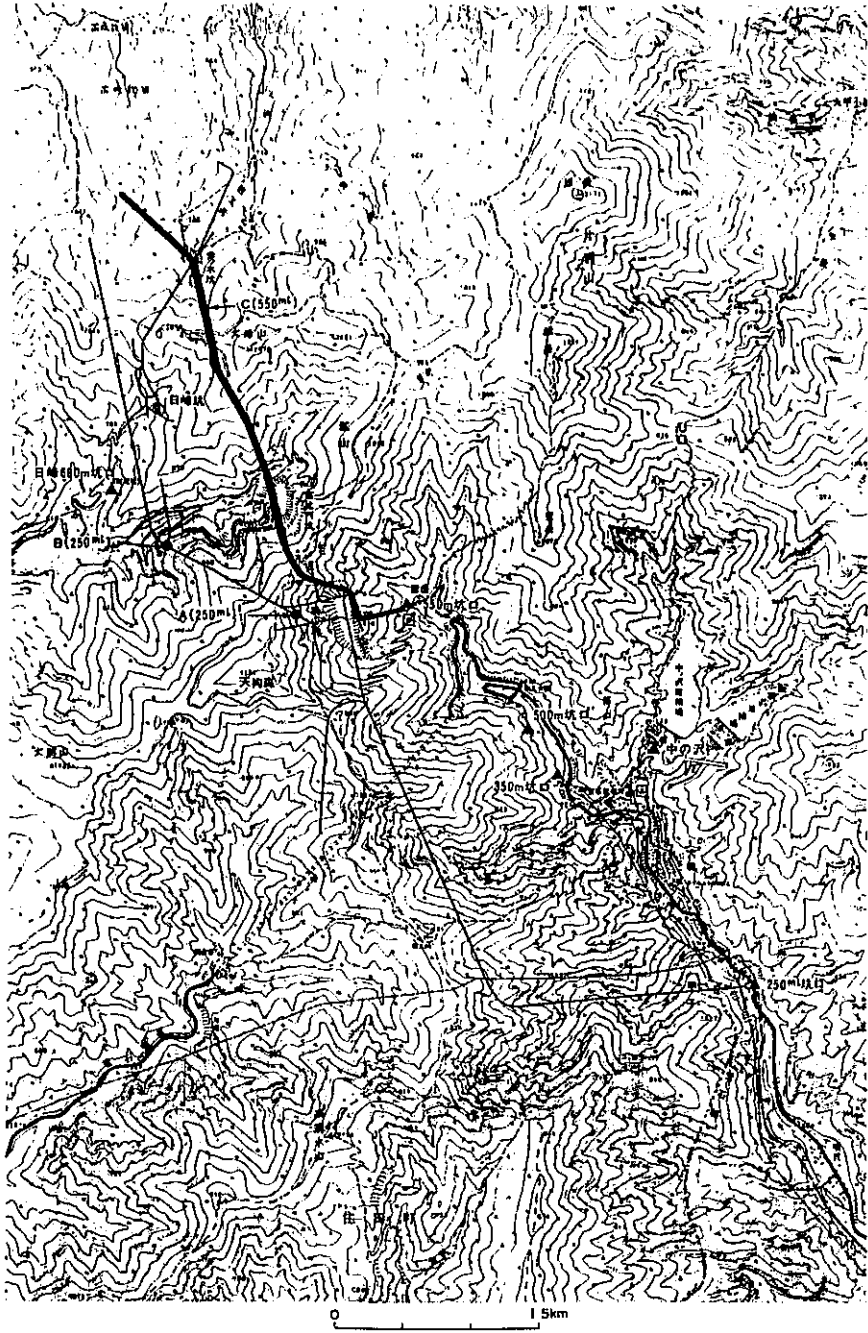


図 2.1.3 A 鉱山周辺地形図

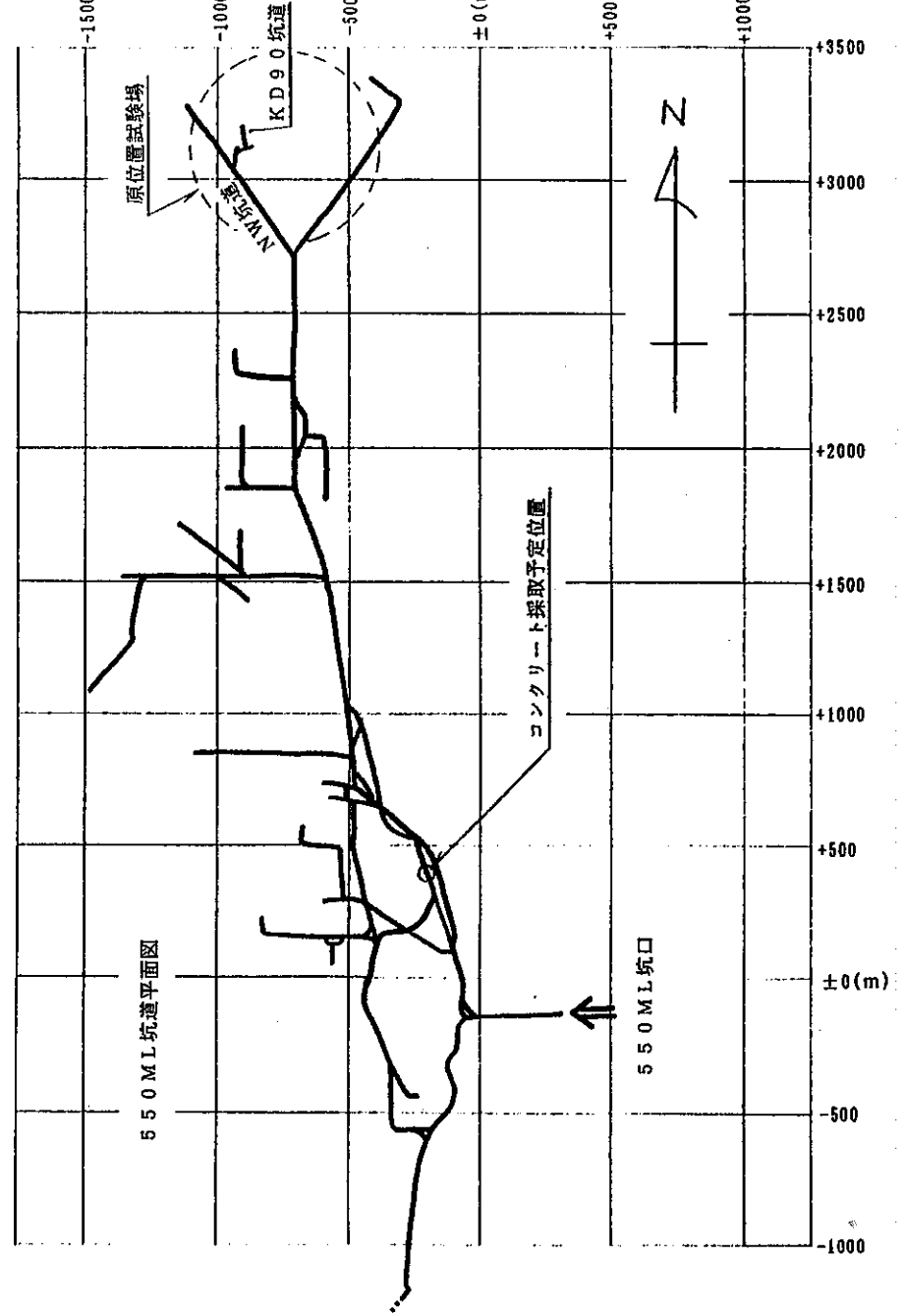


図 2.1.4 コンクリート採取位置図

2. 1. 6 採取したコア、湧水およびコア接触物の状態

(1) 採取コアの状況

1 地点から採取したコア1は粗骨材の割合が多く、骨材の最大径は約40 mm程度である。骨材間の間隔が小さく骨材の割合が大きいことが目視で観察される。また、採取したコアは長さ500mm程度の長さであったため、同一構造物の中から2ヶ所から採取した。

2 地点および 3 地点の構造物は同一構造物であるが、 2 地点の柱から採取したコア2は長さが700mm程度で、 3 地点の壁から採取したコア3は長さは200mm程度のものである。コア2に見られる骨材は最大径が約30mm程度である。

コアの構造物表面と反対側の端面は、 コア1については水分のかなり多い木材が接し、コア2は大きさが数十mmにおよぶ砂利、コア3は砂利と木片の混在した状態で接触していた。

1 ~ 3 地点のいずれのコアの背面側は、目視で認めるほどの劣化は起こっておらず、良好なものに見受けられる。

(2) 湧水の状況

1 地点の湧水は、コア採取付近のパイプおよび採取直後の pH が弱酸性の傾向を示したが、20時間放置後では、pH 8.1と弱アルカリ性を示した。

湧水量が20~30 l/min と多く、Ehは50~60mV以上を示し、特に還元性の雰囲気ではない。

2 地点の湧水は、pH 7.6で弱アルカリ性であり、Ehは80mV以上を示した。

3 地点の湧水は、20hr後の測定であったが、pH 7.8で弱アルカリ性を示し、Ehは、309mVであった。電気伝導度はいずれの湧水も0.12 mS/cm を示した。

表2.1.2 湧水量とその特性

採取位置	湧水量 (l/min)	pH	Eh (mV)	電気伝導度 (mS/cm)
1 地点 付近のパイプ	30	6~7 弱酸性	-	0.12
1 地点 コア採取後の穴	19.2	6.7 (8.1)	57 ~67 上昇傾向 (100)	0.12
2 地点 コア採取後の穴	0.9	7.6	92 ~94	0.12
3 地点 コア採取後の穴	11.2	(7.8)	(105)	0.12

()内はコア採取20hr後に測定したものの

1の採取地点は、木材がコアと接触しており、構造が空洞であったことと湧水量が20~30 l/minと多く、泡立つ勢いで湧水していたことから、空気と接触したところでは、CO₂が混入しやすく、この影響が弱アルカリ性の水を弱酸性に傾かせたものと推定される。1、2および3 地点での地下水はpH7.8前後の弱アルカリ性で、Ehが50~90 mV程度の同一の地下水と考えられる。

(3) コアとの接触物の状況

1 地点のコアには、構造物表面から深さ方向500mmのところに木材があり、この奥には一部100mm程度のコンクリートがあり、さらに奥にも木材が存在していた。この木材は水分をかなり含んでおり、コンクリートと接していた。したがって、このコンクリートは、土壌とは接しておらず、木材を通じて地下水と接していた。

2 地点及び3 地点では、土壌でなく大きさが数cmの砂利とコアが接しており、3 地点では、砂利の中に木片が混在していた。

いずれの位置においても土壌とコアとは接触しておらず、木材または砂利を介在しての地下水との接触である。

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) 採取木材の分析

今回採取した1 地点のコアは、地下水との接触面が土壌を介在しての接触ではなく、木材を介在しての地下水との接触であった。また、木材は水分を多く含んでおり飽和状態であると見受けられた。このことから、このコンクリートと接触していた木材を採取した。

木材中の含水率を求め、一定量の純水中に1 週間放置した時の溶出成分をICPにより分析した。

(2) 地下水の水質分析

コアを採取した後の穴から湧き出た地下水を採取し、ICPを用いて水質の化学分析を行った。

pH, Eh, 電気電動度, 酸消費量

イオン濃度 (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Si^{4+})

2. 2. 2 構造物内部のコンクリートの調査

外部環境と直接接触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2.2.3-2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) 骨材の種類及び組成

1) モルタルおよび粗骨材量の測定

モルタル量と粗骨材量の測定は、コア周囲に円周方向と直角に、1cm間隔に垂線を引き径5mm以上の骨材を粗骨材、それ以外の部分をモルタルとして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。

2) 肉眼観察

肉眼観察ではコンクリートの中の粗骨材の種類ならびに構成岩石を調べた。コンクリート・コア中の粗骨材粗骨材岩石の構成比率は、日本コンクリート協会(JCI)、JCI-DD4「有害鉱物の定量方法」2項(1)に従って算定した。

すなわち、コアの周囲に円周方向と直角に、1cm間隔に垂線を引き、各岩種ごとにこの垂線と交わる長さを積算した。次に各岩種ごとの積算長さを積算総延長で除して比率を求めた(線積分法)。この場合、径5mm以上の骨材を粗骨材とした。

3) 顕微鏡観察

観察には偏光顕微鏡を用いた。コンクリート供試体から切り出した切片を、鏡面研磨してからスライドガラスに張り付け、研磨20 μ m程度の薄片とした。偏光顕微鏡下における岩石の観察、有害鉱物の定量は日本コンクリート工学協会JCI-DD3「骨材に含まれる有害鉱物の判定方法」ならびにJCI-DD4「有害鉱物の定量方法」に準じて行った。岩石、鉱物の定量分析と空気量の測定には、線積分法を用い、測線は1枚の薄片で10本とした。

(2) コンクリートの含水率

J I S A 1 1 1 0 (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。

(3) コンクリートの物性試験

1) 圧縮強度、静弾性係数試験

圧縮強度試験及び静弾性係数試験用の供試体は、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 / cm^2 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 (cm / sec)

ρ : 水の単位容積重量 (kg / cm^3)

h : 供試体の厚さ (cm)

A : 透過面積 (cm^2)

Q : 透水量 (cm^3 / sec)

p : 載荷圧力 (kg f / cm^2)

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、これを10mm間隔で4層にスライスした各層およびコンクリート内部の1層について以下に示す分析、試験を行った。表面4層とコア内部の結果から地下水との接触面からの深さ方向に対する変質についての知見が得られると考えられる。

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。試料採取位置の割付は、図2.2.3-2～図2.2.3-4に示す。

(1) CaO/insol.比

地下水との接触面から内部にかけての試料について、(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、モルタル部中のCaOの含有量と、insol.を求め、CaO/insol.比を算出した。この結果より、採取コアが地下水に長時間接触したことによる水和物からのCa²⁺イオン溶出の程度を採取した試料からの純水への溶出量から把握することができると考えられる。

(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)に準拠して分析を行った。但し、微量鉱物の中のモノサルフェートについては宇智田俊一朗”セメントのキャラクターと水和反応に関する基礎的研究、p65～68(1990)”に従って定量を行った。

1) 粉末X線回折

水和生成物中に含有する結晶性鉱物を同定するため、モルタル部分を粉末にし、重液分離後の水和物について粉末X線回折法により、理学電機株式会社製RINT1200型X線回折装置を用い、以下に示す測定条件で同定を行った。

表2.2.3-1 X線回折測定条件

ターゲット	Cu
電圧及び電流	40KV, 100mA
スリット	DS 1° RS 0.3m SS 1°
スキャン速度	2° / min

2) 熱分析

水和生成物中に含有する結晶性鉱物を同定するため、モルタル部分を粉末にし、重液分離後の水和物について熱分析法 (DTA-TG) 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、以下に示す条件で定量を行った。

表 2. 2. 3-2 熱分析測定条件

範 囲	90~130 μ 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 ₂ ガス
加 熱 速 度	15°C/min
試 料 量	10~50mg
測 定 間 隔	0. 6 sec

3) 化学分析

本調査法は、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 (プロモホルム~メタノール系混合溶媒 d = 2. 3~2. 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、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との仮定に基づいて行っている。

そして、分離した浮遊物、沈澱物を化学分析と DTA-TG 及び DSC による熱分析法によって水和物を定量し、生成割合を求め、それらの量の変化と水和物中の C-S-H の CaO/SiO₂ モル比から水和物の変質の程度について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分離が不十分であるため、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。

(3) 硬化体組織の観察 (SEM) 及び元素分析 (EPMA)

各層におけるモルタル部分の一部を採取し、破断面から組織中の C-S-H、水酸化カルシウム層の状況を走査型電子顕微鏡で観察した。

(4) 空隙量及び細孔径分布測定

1) 空隙量

各層からモルタル部2~5mm角程度の試料を採取し、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

各層からモルタル部を2~5mm角の試料を採取し、アセトンに24時間浸せきした後に凍結真空乾燥器にて2週間乾燥させた後に、株式会社島津製作所製ポロシメータ9200を用いて水銀圧入法により試料の細孔径分布および総細孔量の測定を行った。

(5) 中性化試験

採取したコアのうち、地下水との接触部分40mmの深さについて、割裂した断面部分にフェノールフタレイン1%のアルコール溶液を噴霧した時の呈色を観察し写真撮影した。

(6) モルタル浸せき液のpHおよび溶出成分の測定

各層から約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。また、浸せき期間中にモルタル部分から溶出した成分をICP及び付々マトグラフにより定量した。

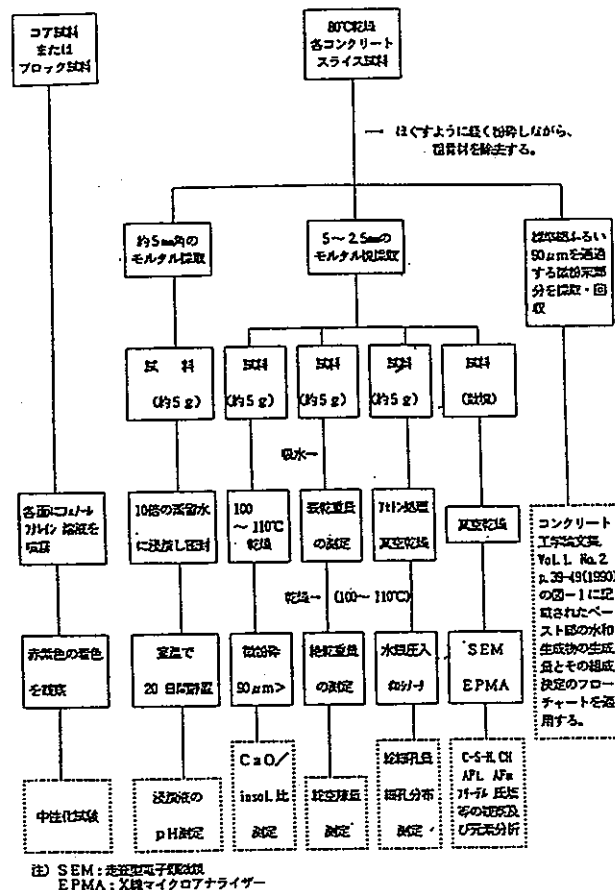


図2.2.3-1 分析に用いる試料調製フローシート

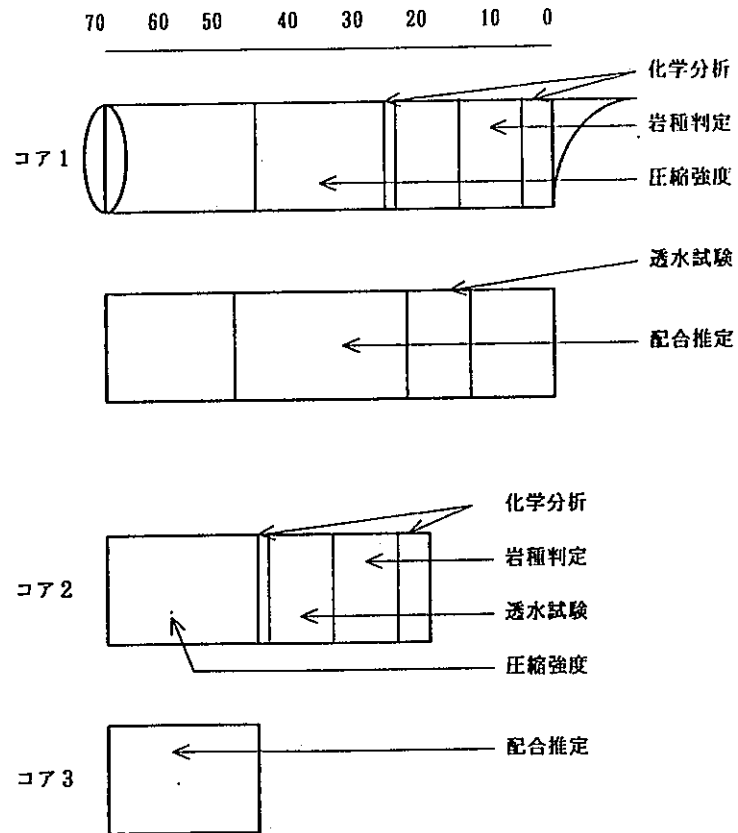


図2.2.3-2 採取コアの試験用試料の配分

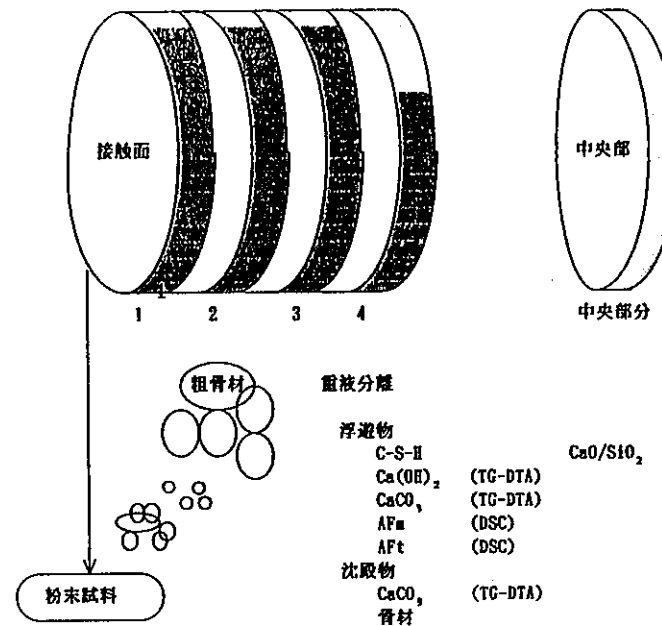


図2.2.3-3 採取コアの試験用試料の配分

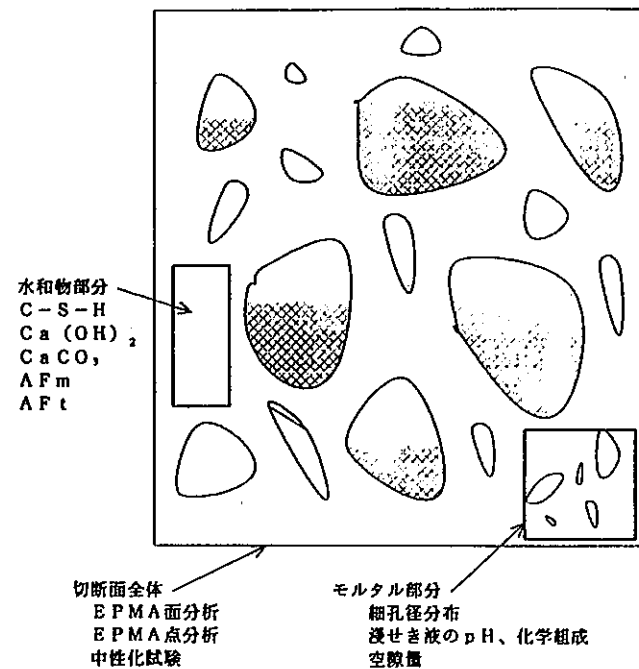


図2.2.3-4 採取コアの試験用試料の配分

2.3 試験結果と考察

2.3.1 土壌および地下水の試験結果

(1) 採取木材の分析

本調査においては、採取したコアに接触していたものは、土壌ではなく木材及び砂利であったため、溶出する成分があると考えられる木材について分析を行った。

木材の含水率および木材を水に浸せきし溶出したイオンの量を表2.3.1 に示す。コンクリートに接していた木材は、地下水をかなり含んだ状態で、その含水率はコア1が179%、コア2が600%で、コア2はコア1の3倍以上の含水率である。

吸水状態での木材を純水中に浸せきさせることにより、木材中の水に含まれる化学成分が溶出する。これは地下水からの浸透液の化学成分を反映すると考えられるが、表から最も多いのは、 Ca^{2+} イオンである。

表 2.3.1 採取木材の分析

試料	コア1に 接触していた木材	コア3に 接触していた木材
含水率 (%)	179.5	608.5
浸漬水量(ml)	200	100
イオン(mg/l)		
Si ⁴⁺	2.6	2.2
Al ³⁺	0.1	0.2
Fe ³⁺	4.0	2.6
Ca ²⁺	137	254
Na ⁺	6.2	1.6
K ⁺	16.2	18.0
Mg ²⁺	9.6	5.0
Cl ⁻	1.1	5.9
NO ³⁻	0	0
SO ₄ ²⁻	0	0

(2) 地下水の水質分析

採取した地下水の化学分析結果を表2.3.2に示す。

採取した地下水に含有する化学成分が顕著なものは、 Ca^{2+} イオンで20mg/l程度であり、他の化学成分は微量で数mg/l程度の含有量で、前年度までの調査で採取した水に比較して極めて含有成分が少ない。また、 HCO_3^- イオンが25~50mg/l程度、 SO_4^{2-} イオンが13~15mg/l程度、 CO_3^{2-} イオンが0~32mg/l程度であり、コンクリートに有害な成分の含有量もそれほど多くはないといえる。

また、いずれの採取水も、大差が認められず同一の地下水であると考えられる。

表 2.3.2 地下水の水質分析結果

イオン(mg/l)	採取地点		
	1 地点	2 地点	3 地点
Si^{4+}	5.6	5.9	5.3
Al^{3+}	0.2	0	0
Fe^{3+}	0.1	0.2	0
Ca^{2+}	21.4	17.6	20.8
Na^+	1.7	7.0	1.7
K^+	0.2	0.2	0.2
Mg^{2+}	1.0	0.9	0.9
Cl^-	1.6	1.5	1.6
NO_3^-	0.9	1.2	0.9
SO_4^{2-}	13.5	15.1	13.5
HCO_3^-	52.5	28.9	25.1
CO_3^{2-}	0	29.0	32.3
OH^-	0	0	0

2. 3. 2 構造物内部のコンクリート調査結果

(1) モルタル量および粗骨材量の測定

コンクリートコア中のモルタル量および粗骨材量の測定結果を表2.3.2-1に示す。
コア1はコア2に比べて粗骨材量は多いといえる。

表2.3.2-1 コンクリートコア中のモルタル量および粗骨材量測定結果

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%)
コア1	5894	3556	60.3	2338	39.7
コア2	5853	3855	65.9	1998	34.1

(2) 骨材の種類と組成

1) 肉眼観察

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。コア2の骨材は鉾山の廃石である「ずり」を砕いたものである。廃石は接触交代鉾床特有のスカルンと鉾床に近くに産する閃緑岩や安産岩である。

スカルンは磁硫鉄鉾、磁鉄鉾、黄銅鉾などを伴っている。また、細骨材の粒度調製に用いたものか、径が5mm程度の高炉スラグが目だつ。

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

岩石名	コア1	コア2
	砂利	碎石
砂岩	28	-
粘板岩	27	-
珪質粘板岩	10	-
安山岩	12	1
流紋岩	1	-
閃緑岩	22	1
スカルン	-	98

スカルンとは 石灰石やドロマイトと花崗岩あるいは閃緑岩の接触部
または付近に形成される石灰苦土珪酸塩鉾物の集合体

2) 顕微鏡観察

コア1

【粗骨材】

コンクリート中の粗骨材は、砂岩、珪質粘板岩、安山岩、流紋岩、閃緑岩により構成されている。

【細骨材】

コンクリート中の細骨材は天然砂である。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。

表2.3.2-3 コア1の細骨材を構成する
岩石・鉱物砂粒（％）

岩石・鉱物名		構成比率
岩石砂粒	砂 岩	2
	粘 板 岩	58
	珪質粘板岩	2
	安 山 岩	3
	閃 緑 岩	20
鉱物砂粒	石 英	4
	アルカリ長石	3
	斜 長 石	5
	輝 石	3

骨材中のアルカリ反応性鉱物量を表2.3.2-4に示す。

表2.3.2-4 コア1の骨材のアルカリ反応性鉱物量（％）

骨 材 \ 鉱 物	微小石英	ガラス	絹雲母	合 計
粗 骨 材	18	4	8	30
細 骨 材	20	4	8	32

【セメント硬化体】

セメント硬化体には、数 μm ～30 μm の水酸化カルシウムが生成している。セメント硬化体中の水酸化カルシウム量は線積分法から算出すると平均17%である。

通常10年以上経過したコンクリート中の水酸化カルシウム量は、測定者の資料（未発表）では約10%以下であるので、当供試体が古いコンクリートであるにしてはセメント硬化体中の水酸化カルシウム量は多いといえる。

【粗骨材】

粗骨材は、鉱山の廃石を砕いたもので、スカルンと閃緑岩ならびに安山岩である。

【細骨材】

細骨材は、天然砂と石灰石砕砂ならびにスラグ砕砂からなる。細骨材を構成する岩石・鉱物砂粒の構成比率を表2.3.2-5に示す。

表2.3.2-5 コア2の細骨材を構成する岩石・鉱物砂粒 (%)

岩石・鉱物砂粒			構成比率
天然砂	岩石砂	粘板岩	42
		珪質粘板岩	6
		石英	2
	鉱物砂	斜長石	5
		黒雲母	tr
砕砂	石灰石	25	
	スラグ	20	

【セメント硬化体】

セメント硬化体中には、数 μm のひびわれが発生している。
 また、セメント硬化体には大きさ $1\mu\text{m}$ 以下 $\sim 2\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムが比較的多く存在しており、後述の分析結果による傾向と一致している。ただし、骨材の表面に沿って水酸化カルシウムが生成していることから考えると、炭酸化によって生じた炭酸カルシウムばかりではないと思われる。

(3) コンクリートの含水率

コンクリートの含水率を表2.3.2-6に示す。

コア1の含水率は6.2%、コア2の含水率は7.1%でコア2のほうが僅かに高い値である。

表2.3.2-6 コンクリートの含水率

試料	含水率 (%)
コア 1	6.2
コア 2	7.1

(4) コンクリートの物性試験

1) 圧縮強度及び静弾性係数

圧縮強度及び静弾性係数試験結果を表2.3.2-7に示す。

コア1の圧縮強度は、414kgf/cm²と比較的高い強度であったが、コア2の強度は217kgf/cm²と低い値を示した。静弾性係数はコア1が 3.07×10^5 kgf/cm²、2が 3.32×10^5 kgf/cm²で、コア2は1にくらべ大きい値を示した。コア2が強度のわりに静弾性係数が大きくなっているが、これはコア2に存在する骨材が起因しているとも考えられるが定かではない。

表2.3.2-7 圧縮強度及び静弾性係数試験結果

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 ²)	静弾性係数 × 10 ⁻⁵
171	10.01	20.02	3909	2.00	32.6	1.00	414	3.07
172	10.01	20.02	4329	2.00	17.1	1.00	217	3.32

2) 透水係数

透水試験結果を表2.3.2-8に示す。経過時間と透水量の測定結果を表2.3.2-9に示す。

コア1の透水係数は 13.3×10^{-9} (cm/sec)、コア2は 4.0×10^{-9} (cm/sec)で、コア1はコア2より大きくなっており、圧縮強度の結果とは逆の結果となった。透水係数は、試験体のクラックや粗骨材の大小や多少に最も影響を受けるため、コア2のように大径骨材の砂利が多く存在する場合は、透水性に関しては不利になったことが考えられる。

表2.3.2-8 透水試験結果

コア1		コア2	
平均透水量 (cm ³ /sec)	0.00110	平均透水量 (cm ³ /sec)	0.00033
供試体の厚さ (cm)	10.58	供試体の厚さ (cm)	10.52
透過面積 (cm ²)	175.1	透過面積 (cm ²)	174.8
透水係数 (cm/sec)	13.3×10^{-9}	透水係数 (cm/sec)	4.0×10^{-9}

表2.3.2-9 経過時間と透水量の関係

コア1				コア2			
経過時間 (h)	累加水量 (cm ³)	経過水量 (cm ³ /0.5h)	透水量 (cm ³ /sec)	経過時間 (h)	累加水量 (cm ³)	経過水量 (cm ³ /2h)	透水量 (cm ³ /sec)
0.5	1.31	1.31	0.00073	2	0	0	0
1.0	3.79	2.48	0.00138	4	0	0	0
1.5	5.80	2.01	0.00112	6	0	0	0
2.0	7.62	1.82	0.00101	8	0	0	0
2.5	9.60	1.98	0.00110	10	0	0	0
3.0	11.65	2.05	0.00114	12	0	0	0
3.5	13.59	1.94	0.00108	14	0	0	0
4.0	15.47	1.88	0.00104	16	0	0	0
4.5	17.39	1.92	0.00106	18	0	0	0
5.0	19.29	1.90	0.00106	20	0	0	0
5.5	21.24	1.95	0.00108	22	0.56	0.56	0.00008
6.0	23.27	2.03	0.00113	24	1.62	1.06	0.00015
6.5	25.40	2.13	0.00118	26	2.96	1.34	0.00019
7.0	27.49	2.09	0.00116	28	4.20	1.24	0.00017
7.5	29.58	2.09	0.00116	30	5.65	1.45	0.00020
8.0	31.49	1.91	0.00106	32	7.23	1.58	0.00022
8.5	33.47	1.98	0.00110	34	8.93	1.70	0.00024
9.0	35.56	2.09	0.00116	36	10.80	1.87	0.00026
9.5	37.41	1.85	0.00103	38	12.63	1.83	0.00025
10.0	39.39	1.98	0.00110	40	14.56	1.93	0.00027
				42	16.69	2.13	0.00030
				44	18.98	2.29	0.00032
				46	21.37	2.39	0.00033
				48	23.77	2.40	0.00033
				50	26.13	2.36	0.00033
				52	28.55	2.42	0.00034
				54	30.87	2.32	0.00032
				56	33.30	2.43	0.00034
				58	35.78	2.48	0.00034
				60	38.13	2.35	0.00033
				62	40.47	2.34	0.00032
				64	42.88	2.41	0.00033
				66	45.19	2.31	0.00032
				68	47.52	2.33	0.00032
				70	49.94	2.42	0.00034
				72	52.43	2.49	0.00035
平均透水量 (cm ³ /sec)			0.00110	平均透水量 (cm ³ /sec)			0.00033
供試体の厚さ (cm)			10.58	供試体の厚さ (cm)			10.52
透過面積 (cm ²)			175.1	透過面積 (cm ²)			174.8
透水係数 (cm/sec)			13.3 × 10 ⁻⁹	透水係数 (cm/sec)			4.0 × 10 ⁻⁹

注1, 平均透水量
 供試体A: 2→10 時間の平均
 供試体B: 44→72 時間の平均

2. 3. 3 構造物表面のコンクリート調査結果

(1) CaO/insol.比

供試体からのCaイオンの流出程度を調べるために定量したCaO/Insol.比を、表2.3.3-1に示す。

各コアとも地下水に溶解していた部分でCaが溶解し、CaO/Insol.比が小さくなるという結果にはなっていない。

表2.3.3-1 CaO及びinsol.分析結果

試料	CaO%	insol.%	CaO/insol.比
171-1	24.4	37.3	0.65
171-2	20.0	50.4	0.39
171-3	19.9	51.2	0.38
171-4	19.0	53.1	0.36
171-中央	23.0	44.1	0.52
172-1	23.7	26.9	0.88
172-2	27.0	31.1	0.87
172-3	29.4	30.8	0.95
172-4	30.4	28.4	1.07
17-中央	29.9	29.8	1.00
173-1	23.4	32.0	0.73
173-2	23.7	36.4	0.65
173-3	23.7	35.7	0.66
173-4	25.7	34.3	0.75

(2) 水和物の変質

重液分離により得られた浮遊物に含まれる鉱物を、粉末X線回折により同定を行った結果を表2.3.3-2に示す。

コア1および2とも水和物の主な鉱物は、 Ca(OH)_2 、 CaCO_3 、C-S-H、calcium-aluminate-carbonate-hydrateで、一部残存している骨材として石英、長石等の鉱物が認められるが、フリーデル氏塩などの変質鉱物は認められない。

表2.3.3-2 粉末X線回折結果

試料	Ca(OH)_2	CaCO_3	AFt	AFm	F-salt	C-S-H	Ca-Al -Ca-Hy	SiO_2	その他 骨材
J71-1	○	○	×	×	×	○	○	○	○
J71-2	○	○	×	×	×	○	○	○	○
J71-3	○	○	×	×	×	○	○	○	○
J71-4	○	○	×	×	×	○	○	○	○
J71-中央	○	○	×	×	×	○	○	○	○
J72-1	○	○	×	×	×	○	○	○	○
J72-2	○	○	×	×	×	○	○	○	○
J72-3	○	○	×	×	×	○	○	○	○
J72-4	○	○	×	×	×	○	○	○	○
J72-中央	○	○	×	×	×	○	○	○	○

Ca(OH)_2 : portlandite

CaCO_3 : calcite

AFt : ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ で代表される固溶体相)

AFm : monosulfate ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ で代表される固溶体相)

F-Salt : フリーデル氏塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ で代表される固溶体相)

C-S-H : $m\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

SiO_2 : quartz

その他骨材 : 長石、角閃石、白雲母及び緑泥石など

Ca-Al-Ca-Hy : calcium-aluminate-carbonate-hydrate $m\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

次に、水和製生物の割合とC-S-H中のCa/SiO₂モル比の測定結果を表2.3.3-3に示す。

各コアとも、地下水に接していた表面部のCa(OH)₂の含有量は内部に比べ少ない。特に、コア1でその傾向は顕著に現れており、この部分のCa(OH)₂の一部は溶出していると判断される。

また、C-S-HのCa/Siモル比は、表面部と内部で特に大きな差異は認められず、C-S-Hの変質までは生じていないと判断される。

表2.3.3-3 水和生成物の生成割合とC-S-H中のCa/Siモル比

試料	C-S-H						C-S-H中の		
	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	Aft	AFm	F-salt	AH	ケイ酸ゲル	H ₂ O	Ca/Siモル比
J71-1	9.2	17.7	0	3.1	0	0	64.9	5.0	1.58
J71-2	12.6	16.4	0	3.7	0	0	62.1	5.1	1.62
J71-3	13.6	16.8	0	7.0	0	0	57.4	5.2	1.51
J71-4	14.4	16.7	0	6.7	0	0	56.8	5.3	1.42
J71-中央	15.8	15.7	0	6.3	0	0	57.4	4.8	1.51
J72-1	0.0	34.1	0	0.0	0	0	60.9	5.1	1.06
J72-2	6.5	36.1	0	9.8	0	0	44.1	3.6	1.25
J72-3	10.9	36.6	0	10.0	0	0	38.8	3.6	1.28
J72-4	10.7	36.8	0	9.7	0	0	39.6	3.2	1.24
J72-中央	11.4	35.5	0	9.5	0	0	40.5	3.1	1.32
J73-1	3.6	32.3	0	3.2	0	0	56.5	4.3	0.93
J73-2	4.1	33.7	0	7.6	0	0	50.5	4.0	1.15
J73-3	4.2	32.6	0	8.6	0	0	49.9	4.7	1.10
J73-4	5.5	29.9	0	10.8	0	0	49.0	4.8	1.19

(3) 硬化体組織の観察

コア1のモルタル部の破断面を電子顕微鏡により観察した写真を写真2.3.3-1に示す。

コア1の水和物組織には、C-S-H組織および、層状に生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶が認められる。 CaCO_3 の結晶もまた多く、モノサルフェートの結晶と形状の似ているものも認められる。

また、上記鉱物以外にX線回折では検出できなかったエトリンガイド等も微量観察された。

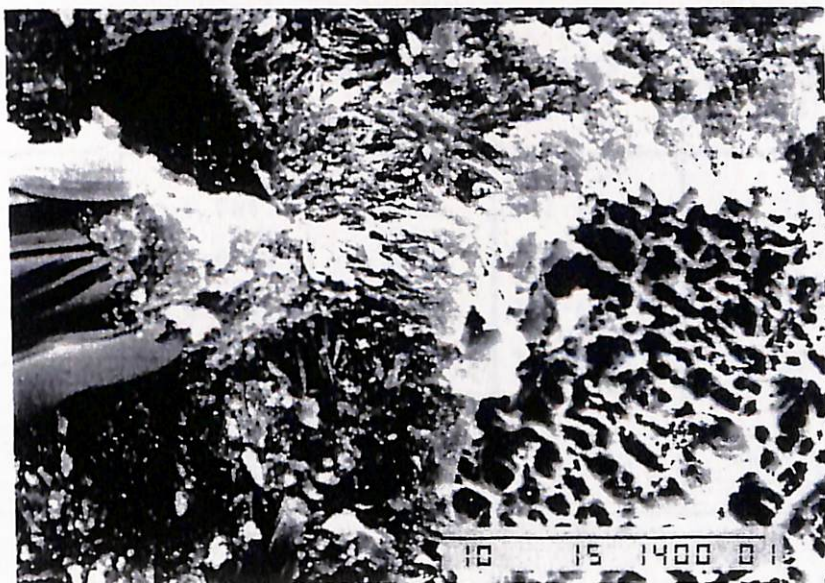


写真2.3.3-1 コア1モルタル 部分SEM像

This is a blank page.

(4) 空隙量、総細孔量および細孔径分布

空隙量と総細孔量の測定結果を表2.3.3-4に示す。

コア1の空隙量は、平均0.09cc/g であるに対して、コア2の空隙量は平均0.13cc/gと、コア2の方がコア1よりポーラスであると判定される。また、両コアとも深さ方向の空隙量の分布に特記すべき傾向は認められない。

表2.3.3-4 コア1、2の各層における空隙量と総細孔量

試料	空隙量 (cc/g)	総細孔量 (cc/g)	試料	空隙量 (cc/g)	総細孔量 (cc/g)
J71-1	0.086	0.0599	J72-1	0.153	0.11
J71-3	0.093	0.0502	J72-3	0.117	0.09
J71-4	0.080	0.0510	J72-4	0.093	0.1080
J71-中央	0.101	0.0593	J72-中央	0.144	0.0926
平均	0.090	0.0551	平均	0.126	0.1015

各コアの総細孔量はコア1では平均0.0551cc/g、コア2では平均0.1015cc/gで、コア2は総細孔量がコア1のほぼ2倍に近く、ポーラスであることを示し、この結果は空隙量の測定結果とも一致している。各コアの層ごとの比較では特に顕著な差異は認められない。

コア1および2の各層における細孔径分布は、細孔直径5~1 μ mと0.1~0.01 μ mおよび0.01 μ m以下が比較的多く分布し、水和の進んだコンクリートモルタル部分の典型的なプロフィールを示している。

コア1の水銀圧入式による細孔径分布測定結果を図2.3.3-1に表面からの総細孔量の分布を例として示す。

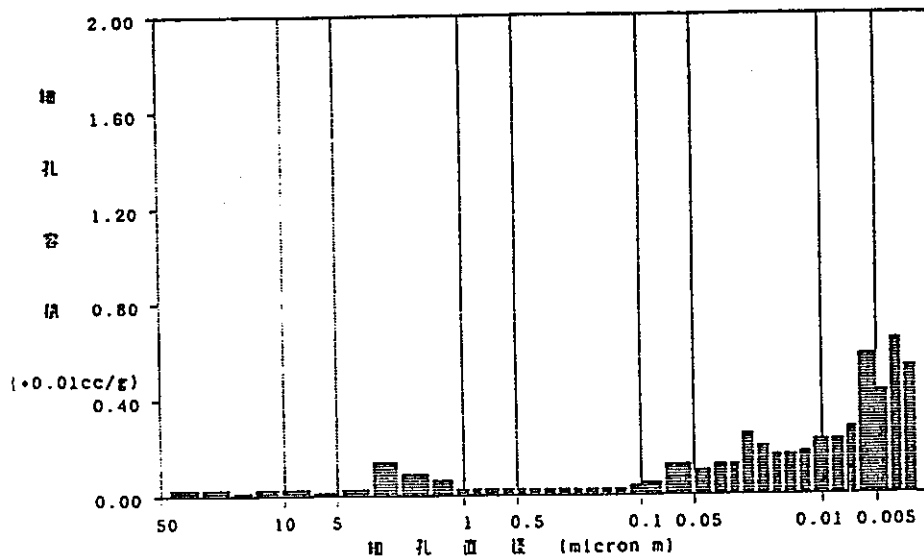


図2.3.3-1 コア1-1の細孔径分布

(5) 中性化試験

各試料の呈色状態を写真2.3.3-2 に示す。

コア1 および2 の割裂面は、地下水との接触面から内部にかけてフェノールフタレインにより赤色を呈し、特に中性化を示唆する部分は認められない。

コア3 は、地下水との接触面付近は大きな骨材の割合が多く、表面部分の1~2mm程度は赤色を呈さず中性化しているのが認められた。

(6) モルタル浸せき液のpHおよび溶出化学成分の分析

モルタル浸せき液のpHを表2.3.3-5に示す。

各コアともpHは11.6~12.5と高い値を示した。これは、(3)で述べたように各コアとも水和組織中にCa(OH)₂が存在していたためと判断される。

表2.3.3-5 浸せき液のpH測定結果

コア1		コア2		コア3	
層No.	pH	層No.	pH	層No.	pH
1	12.3	1	11.6	1	11.7
2	12.3	2	12.2	2	11.8
3	12.3	3	12.5	3	12.0
4	12.2	4	12.5	4	12.1
中央	12.4	中央	12.5	中央	-

(温度 20℃)

This is a blank page.



コア1



コア2



コア3

写真2.3.3-2 地下水との接触面における中性化試験結果

This is a blank page.

モルタルを浸せきさせた純水に溶出した化学成分を分析した結果を表2.3.3-6に示す。

各コンクリートを浸せきした時の水和組織から溶出する化学成分は、可溶性のCaイオンの溶出量が著しく、約300~500mg/l程度、次にK, Naイオンで5mg/l~30mg/l程度である。他のAl, Si, Cl, NO₃およびSO₄イオンは10mg/l以下と微量の溶出である。

一方、SO₄²⁻, Cl⁻およびNO₃⁻イオンの溶出量は、Ca²⁺, K⁺およびNa⁺イオン溶出量の示した傾向と反対の傾向が認められる。すなわち、コア2におけるSO₄²⁻, Cl⁻およびNO₃⁻イオンの溶出量はコア1より多く、かつCa²⁺, K⁺およびNa⁺イオンの溶出量は少ないということである。これは、表面1層に顕著に見られる傾向、つまりコンクリート中からのアルカリイオンの溶出にともない、地下水中のイオンが浸透した形跡を示しており、CaSO₄などの可溶性の塩類が空隙中に存在し、純水中に浸漬することで拡散したものと考えられる。

表2.3.3-6 浸せき液のイオン濃度

浸せき液	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Cl (ppm)	NO ₃ (ppm)	SO ₄ (ppm)
コア1-1	0.6	1.2	0.0	289.8	6.5	4.3	0.0	0.0	0.1	1.5
コア1-2	0.7	1.7	0.0	291.9	13.8	7.2	0.0	0.0	0.0	1.2
コア1-3	0.7	1.5	0.0	294.1	11.0	7.2	0.0	0.0	0.0	1.3
コア1-4	0.8	1.8	0.0	247.7	12.3	7.0	0.0	0.0	0.0	1.2
コア1-中央	0.4	0.9	0.0	394.0	30.4	20.0	0.0	0.0	0.0	1.4
コア2-1	6.7	1.8	0.0	39.4	2.3	1.0	0.0	1.5	0.4	17.5
コア2-2	1.3	2.1	0.0	191.9	1.9	1.2	0.0	1.9	1.2	2.6
コア2-3	0.3	0.4	0.0	510.1	4.2	2.5	0.0	1.5	2.0	1.5
コア2-4	0.3	0.5	0.0	480.5	7.3	4.0	0.0	0.9	1.2	1.5
コア2-中央	0.5	0.7	0.0	343.1	4.6	2.5	0.0	0.6	1.2	1.5
コア3-1	5.8	2.7	0.0	79.4	2.7	1.2	0.0	2.1	0.9	4.7
コア3-2	2.7	2.7	0.0	30.2	5.3	4.3	0.0	1.4	0.9	1.0
コア3-3	2.4	2.3	0.0	76.6	5.0	3.2	0.0	1.4	1.2	1.0
コア3-4			0.0			8.2		1.4	1.0	1.0

2. 3. 4 構造物表面部のコンクリート試験のまとめ

採取したコア1および2のそれぞれについて、総合的にまとめると以下のことが言える。

1) コア1について

コア1を構成するコンクリートは、圧縮強度は $414\text{Kg}/\text{cm}^2$ と高く、静弾性係数でも、 $3 \times 10^{-5}\text{Kg}/\text{cm}^2$ と、力学的な面では一般的なコンクリートとなんら遜色ないものと考えられる。

このコンクリートは絶えず地下水と接触しており、この地下水のpHは7付近の弱酸性～弱アルカリ性の範囲で、含有化学成分は、 Ca^{2+} イオンが20ppm前後で他の成分は数mg/lと極めて少なく、 HCO_3^- および CO_3^{2-} が比較的多く存在したものである。このような地下水に長期間にわたり晒されたものであるが、水和物の鉱物組成は、コア中央部分（地下水との接触面から約250mm程度の深さ）から地下水接触面（表面部）にかけて、若干の相違は認められる。各鉱物の含有割合は、水和生成物に対して CaCO_3 が15～18%で僅かに表面第1層が多く、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が4.8～8.3%で表面層ほど少ない傾向が認められる。しかし、C-S-Hの CaO/SiO_2 モル比は1.4～1.6であり、表面層と中央付近で差異は認められない。空隙率および細孔径はそれぞれ、0.09～0.10cc/g、0.05～0.06cc/gでありほぼ一定である。

粗、細骨材の岩種判定結果からは、アルカリ骨材反応性の岩石が約30%存在することが認められたが、コアの外観観察からはそれに起因する膨張ひび割れや反応ゲル等の劣化の徴候は確認されなかった。

したがって、概ね、地下水接触面付近で僅かな CaCO_3 の生成が認められるものの、C-S-Hの組織や空隙、細孔量にも大きな変化が認められず、また強度的にも問題ないことから、現状でも十分に耐久性を保持しているコンクリートコアであると考えられる。

2) コア2について

コア2を構成するコンクリートは、圧縮強度が $217\text{kg}/\text{cm}^3$ で比較的小さな値であった。総細孔量が大きくコア2に比べて2倍近い値になっていることから推察すると、水セメント比の大きな配合であったことに起因しているものと思われる。

コア2を構成する鉱物組成は、コア中央部分と表面（地下水との接触面）の第1層とではコア1の場合よりも大きな差異を示した。各鉱物の含有量は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が中央部分で6%、表面から3～4層で5.7～5.8%であるに対して表面部第1層は含有量0%である。 CaCO_3 は33～36%の含有量で表面各層と中央部分で大差は認められない。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有割合はコア1と同定度であるが、C-S-Hとけい酸ゲル量は、コア1で56～65%であるに対して、コア2では40～60%程度と少ない。

Ca(OH)₂とC-S-Hとけい酸ゲル量に比較して、このコアにはCaCO₃含有量の極めて多いものといえる。コア2に使用されている骨材の岩種判定結果より、スラグ、スカルン鉱物およびズリの石が主であり製鉄関連の廃棄物が骨材として使用されている。また組織中に生成しているCaCO₃は、極めて微細な結晶であり、コンクリートが長期間で生成するCaCO₃は一般的に比較的大きく成長したものが観察されるが、これとは異なったものと見受けられた。すなわちコア中心部分においてもCaCO₃含有量が高いことから考えると、打設当初から混入していた可能性も考えられる。

C-S-HのCaO/SiO₂モル比は中央層が1.3程度であるに対して、表面層程僅かに低下する傾向が認められ表面1層は1.1である。このコア表面層においてはCa²⁺イオンの溶出が考えられ、C-S-Hは僅かに変質しているといえる。

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を検討をした。

方法Aはコンクリートが地下水などと長期間にわたって接触した状態にある時、コンクリートを構成する水和物が接触していた水によって、どのような変質が、どのような速度で進んでいくのか速度論的検討を加えるための試験で、水との接触面から深さ方向に対して時間経過に伴う変質の範囲について検討するため、円柱供試体で試験を行っている。

方法Bはコンクリートを構成する水和物の変質が究極的にどのようなものになっていくのかについて、平衡論的な検討を加えるための試験である。コンクリート構造体中の全水和物が変質するには極めて長期間を要すると考えられることから、変質する速度を促進するために、試料は粉碎試料を用いた。

図3.1-1にA、B両方の試験フローを示し、図中の所定時間での分析に用いる試料調製については、2. 2. 3 構造物表面部のコンクリートの調査と同様に図2.2.3-1に示すフローに従った。

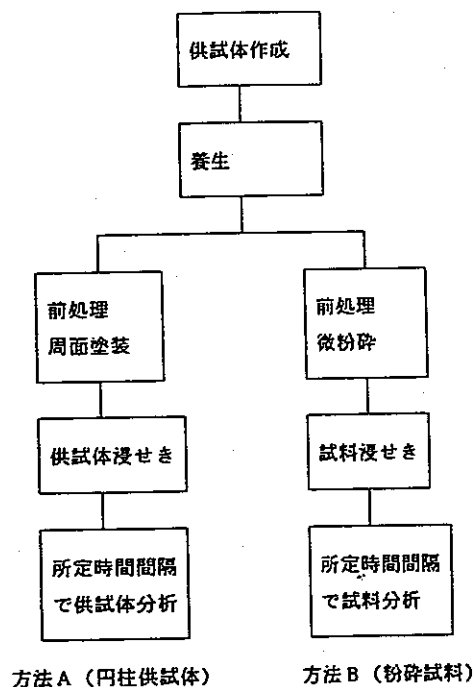


図3.1-1 室内での変質試験のフロー

3. 2 試験方法

3. 2. 1 方法A (円柱供試体の浸せき)

(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＝2：1、水セメント比＝55%のモルタルとし、JIS R 5201に規定されたミキサーを用いて所定時間混練りした。練り混ぜ終了後は、寸法φ5×10cmの型わくを用いて成型し、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。

使用した普通ポルトランドセメントの化学成分は表3.2.1-1の通りである。

表3.2.1-1 普通ポルトランドセメントの化学成分

化 学 成 分 (%)										比重	比表面積 (cm ² /g)
ig-loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O			
1.3	0.1	21.7	5.3	3.1	64.4	1.6	2.1	0.29		3.16	3390

(2) 浸漬液の条件

ポリ容器に、各溶液2リットルと(1)で作成した供試体1本を入れ、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、この浸漬液は浸漬開始から1年までは3か月毎に、それ以後は1年毎に新しい溶液と交換した。

浸漬液の水温、水質の条件は表3.2.1-2に示す通りである。

表3.2.1-2 水温及び水質の条件

水質 水温	蒸留水 H ₂ O	NaCl Cl ⁻ :20,000ppm	NaHCO ₃ HCO ₃ ⁻ :6,000ppm	Na ₂ SO ₄ SO ₄ ²⁻ :5,000ppm
20 °C	○	○	○	○
50 °C	○	○	○	○
80 °C	○	○	○	○

(3) 試験材令

材令は、浸せき前と浸せき後（1年）、（3年）、（5年）及び（10年）経過時に、試料を取り出し分析を行う。

(4) 試験項目と方法

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。但し、微量鉍物の中のモノサルフェートについては、宇智田俊一郎“セメントのキャラクターと水和反応に関する基礎的研究”p.65~68(1990)に従って定量を行った。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である。

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 RINT1200型X線回折装置を用い、2.3.3の構造物表面コンクリート調査と同様の条件で測定を行った。

b) 熱分析

水和成生物を定量するため、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、2.3.3の構造物表面コンクリート調査と同様の条件で測定を行った。

c) 化学分析

本調査法は、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（プロモホルム～メタノール系混合溶媒 $d=2.3\sim 2.4$ ）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、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との仮定に基づいて行っている。

そして、分離した浮遊物、沈澱物を化学分析とDTA-TG及びDSCによる熱分析法によって水和物を定量し、生成割合を求め、それらの量の変化と水和物中のC-S-HのCaO/SiO₂モル比から水和物の変質程度について評価を行うものである。しかし、実際には重液分離の際に骨材が浮遊物に残存するなど、分離が不十分であるため、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。

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) 空隙量及び総細孔量、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 ポロシメータ9200を用い、水銀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。

6) EPMA面分析

試料断面に樹脂を含浸し研磨した後、Cl、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 (粉碎試料の浸漬)

(1) 配合及び供試体

3. 2. 1の方法Aと同様の配合で供試体を作成した。脱型後、28日間標準養生を行い、その後、1.0~2.0mm程度に粉碎し、浸漬用の試料とした。

(2) 浸漬液の条件

ポリ容器に各溶液2リットルと粉碎試料を入れ、密封した後、所定温度に設定した恒温槽に入れ放置した。水温および水質の条件は表3. 2. 2-1に示す通りである。

表3. 2. 2-1 水温および水質の試験

水質 水温	NaCl	NaHCO ₃	NaSO ₄
	Cl ⁻ :20,000ppm	HCO ₃ ⁻ :6,000ppm	SO ₄ ²⁻ :5,000ppm
50 °C	○	○	○

(3) 試験材令

浸せき後1カ月、3カ月、(6カ月)及び(1年)経過時に、試料を取り出し分析を行なう。

(4) 試験項目と方法

3. 2. 1の方法Aと同様の試験とした。但し、粉碎試料のため、中性化試験とEPM A面分析は行なわない。

3. 3 試験結果と考察

3. 3. 1 方法 A (円柱供試体の浸せき)

今回は浸せき開始前の供試体の分析結果を報告する。

(1) CaO/insol.比

CaO及びinsol.の値はそれぞれ、18.6%、58.6%となり、配合値にほぼ近いものであることがわかる。

表3.3.1-1 CaO及びinsol.の分析結果

試料	CaO(%)	insol.(%)	CaO/insol.
円柱供試体	18.6	58.6	0.32

(2) 水和物の調査

粉末X線回折によって水和物の生成物の同定を行った。結果を表3.3.1-2に示す。主な水和物はCa(OH)₂、C-S-HでありCaCO₃も認められる。

表3.3.1-2 粉末X線回折測定結果

試料	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	Aft	AFm	F-salt	C-S-H	SiO ₂	その他骨材
円柱供試体	○	○	×	×	×	○	○	○

- Ca(OH)₂ : portlandite
- CaCO₃ : calcite
- Aft : ettringite(3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂Oで代表される固溶体相)
- AFm : monosulfate(3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂Oで代表される固溶体相)
- F-Salt : フリデル氏塩(3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂Oで代表される固溶体相)
- C-S-H : mCaO·SiO₂·nH₂O
- SiO₂ : quartz
- その他骨材 : 長石、角閃石、白雲母及び緑泥石など

表3.3.1-3に水和生成物の割合と、C-S-HのCaO/SiO₂モル比を示す。水和物全体に対して、Ca(OH)₂は18%、AFmが8%程度であるが、CaCO₃もまた11%程度含有していることがわかる。また、C-S-Hおよびケイ酸ゲルのCaO/SiO₂モル比は1.73となっている。

表3.3.1-3 水和生成物の生成割合とC-S-H中のCa/Siモル比

試料	C-S-H							C-S-H中の	
	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	Aft	AFm	F-salt	AH	ケイ酸ゲル	吸着水	CaO/SiO ₂ モル比
円柱供試体	18.6	10.7	0	7.9	0	0	58.7	4.1	1.73

(3) 硬化体組織の観察

円柱供試体について硬化体組織を観察した結果を写真3.3.1-1に示す。

硬化体組織はC-S-Hが大部分を占め、Ca(OH)₂の層状結晶が所々にみられる。若干エトリングイトやカルシウムアルミネート系の形状と思われる結晶も認められた。また、一部CaCO₃の結晶も認められた。

(4) 空隙量、総細孔量および細孔径分布

空隙量測定結果を表3.3.1-4に示す。

円柱供試体の空隙量は、約0.15cc/g程度、総細孔量は0.136cc/gである。

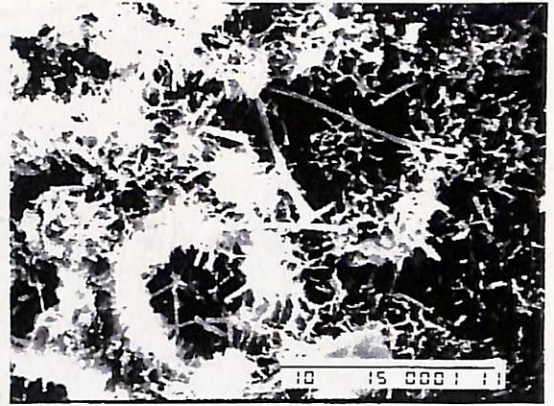
表3.3.1-4 空隙量、総細孔量の測定結果

試料	空隙量 (cc/g)	総細孔量(cc/g)
円柱供試体	0.146	0.136

細孔分布は、図3.3.1-1に示すように0.1~0.05μmのところが多く分布している。



(C-S-H組織)



(エトリンガイト)



(C-S-H組織とカルシウムアルミネート系)

写真3.3.1-1 円柱供試体未浸せき物SEM像

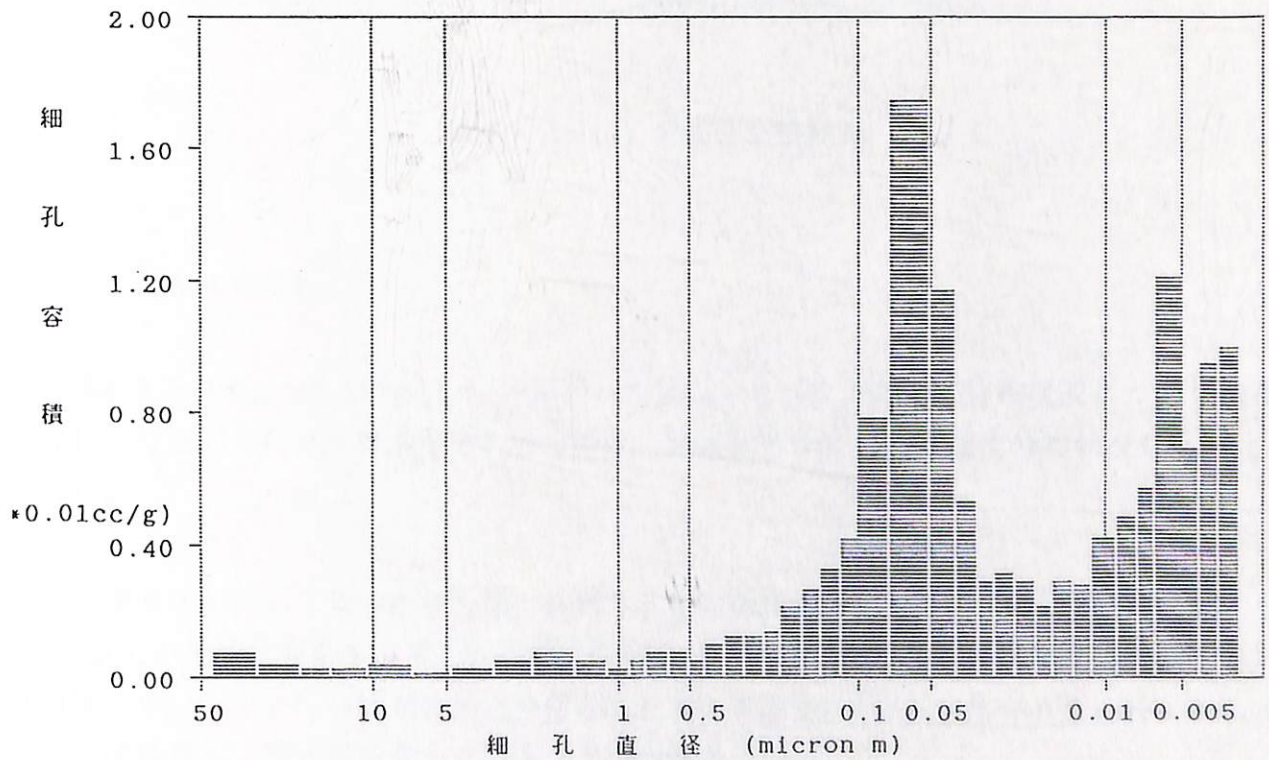


図3.3.1 円柱供試体(未浸せき物)の細孔径分布

This is a blank page.

(5) 中性化試験

円柱供試体未浸せき物を垂直方向に割裂し、フェノールフタレインを噴霧した結果を写真3.3.1-2に示す。

フェノールフタレインでは、割裂面全体に均一な赤色を呈し、中性化は全く進んでいない。

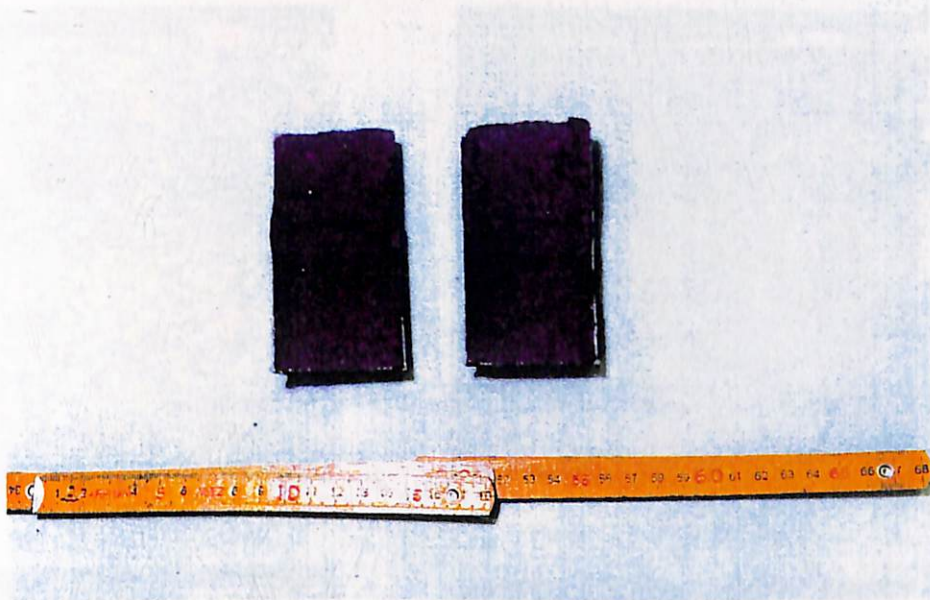


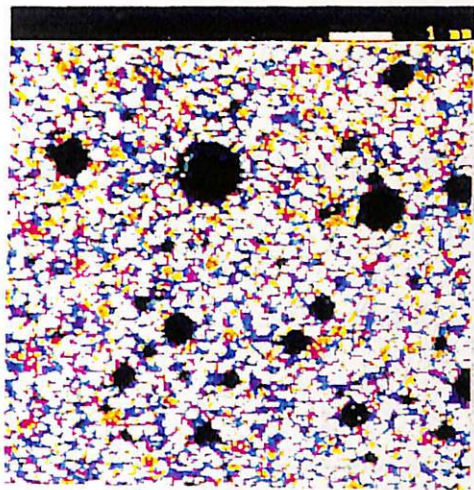
写真3.3.1-2 中性化試験結果

(6) EPMA面分析

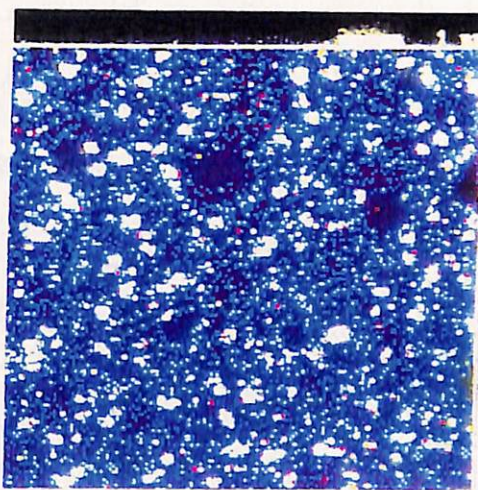
写真3.3.1-3は、CaO, SiO₂, Cl, Na₂O及びCaO/SiO₂ (モル比) の濃度分布状況について画像処理により色彩を付けた像を示す。面分析は、試料面全体にわたる濃度分布状況について行った。

SiO₂濃度が40%以上の分布は石英、長石などSiO₂成分を含む骨材であり、特にNa₂Oが1.5%以上の場所は長石を示す。CaO濃度が80%以上のものはCa(OH)₂、56%はCaCO₃などの分布を示す。CaO/SiO₂モル比が0.5~2の値を示しているのがC-S-Hの分布であり、特にかたよった濃度はなく、均一に分布していることがわかる。

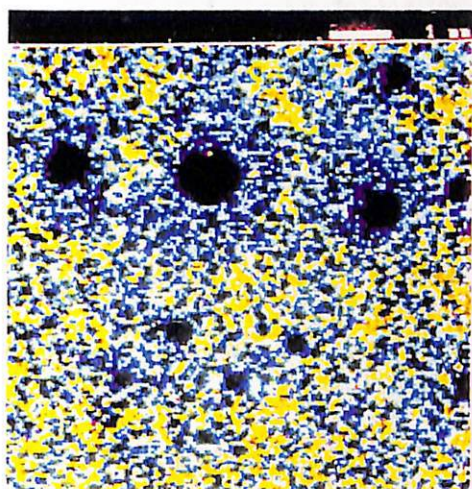
This is a blank page.



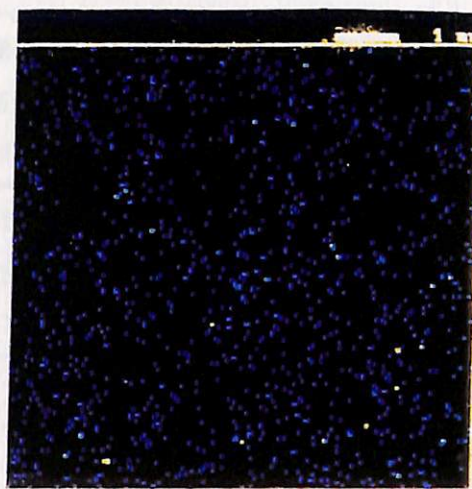
SiO₂ 濃度分布



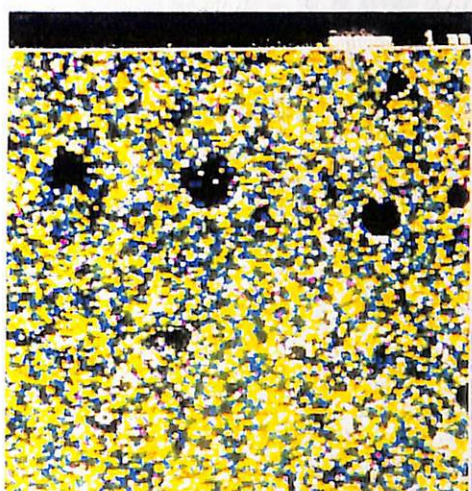
Na₂O 濃度分布



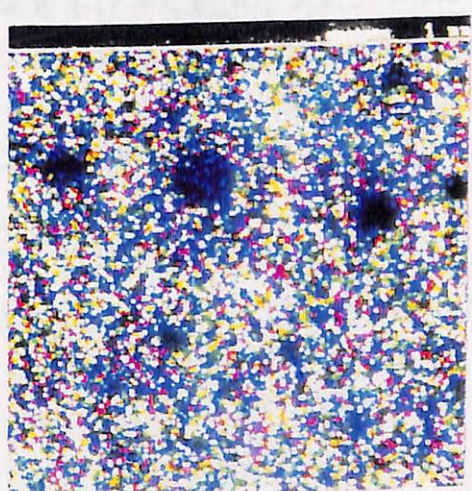
CaO 濃度分布



Cl 濃度分布



CaO/SiO₂ 比



SO₃ 濃度分布

色分									
CaO (%)	80	70	60	50	40	30	20	10	0
SiO ₂ (%)	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Cl (%)	2.0	1.75	1.5	1.25	1.0	0.75	0.5	0.25	0
Na ₂ O (%)	2.0	1.75	1.5	1.25	1.0	0.75	0.5	0.25	0
SO ₃ (%)	2.0	1.75	1.5	1.25	1.0	0.75	0.5	0.25	0
Ca/Si比	4	3.5	3	2.5	2	1.5	1	0.5	0

写真3.3.1-3 未浸せき物のEPMA面分析写真

This is a blank page.

3. 3. 2 方法 B (粉碎試料)

浸せき1ヶ月および3ヶ月後の結果を以下に述べる。

(1) CaO/insol.比

各試料ともCaO/insol.比は浸せき前とほぼ同等の値を示す。

表3.3.2-1 CaOおよびinsol.測定結果

浸せき 期間	浸せき 液	CaO (%)	insol. (%)	CaO/insol.
1ヶ月	NaCl	17.8	57.3	0.31
	NaHCO ₃	18.6	58.4	0.32
	Na ₂ SO ₄	17.6	55.6	0.32
3ヶ月	NaCl	17.7	57.8	0.31
	NaHCO ₃	18.5	57.9	0.32
	Na ₂ SO ₄	17.7	55.9	0.32

(2) 水和物の変質

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表3.3.2-2に示す。

主な水和物は各試料にCa(OH)₂、CaCO₃およびC-S-Hが認められた。変質物としては、NaClに浸せきしたものはF-salt、Na₂SO₄に浸せきしたものはAFtと石膏、NaHCO₃にはcalcium-aluminate-carbonate-hydrateが認められた。その他に骨材であるSiO₂、長石などが認められた。

表3.3.2-2 粉末X線回折測定結果

室内試験料		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	Aft	AFm	F-salt	C-S-H	Ca-A-Car	石膏	SiO ₂	その他骨材
浸せき 1ヶ月	NaCl	○	○	×	×	○	○	×	×	○	○
	NaHCO ₃	○	○	×	×	×	○	○	×	○	○
	Na ₂ SO ₄	○	○	○	×	×	○	×	○	○	○
浸せき 3ヶ月	NaCl	○	○	×	×	○	○	×	×	○	○
	NaHCO ₃	○	○	×	×	×	○	○	×	○	○
	Na ₂ SO ₄	○	○	○	×	×	○	×	○	○	○

- Ca(OH)₂ : portlandite
- CaCO₃ : calcite
- Aft : ettringite(3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂Oで代表される固溶体相)
- AFm : monosulfate(3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂Oで代表される固溶体相)
- F-Salt : フリーデル氏塩(3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂Oで代表される固溶体相)
- C-S-H : mCaO·SiO₂·nH₂O
- SiO₂ : quartz
- その他骨材 : 長石、角閃石、白雲母及び緑泥石など
- Ca-A-Car : calcium-aluminate-carbonate-hydrate mCaO·Al₂O₃·CaCO₃·nH₂O

表3.3.2-3に水和生成物の割合とC-S-H中のCaO/SiO₂モル比を示す。

浸せき前の試料と浸せき後の試料を比較すると、Ca(OH)₂、C-S-Hおよびケイ酸ゲル量は減少し、CaCO₃は増加している。CaCO₃の生成が最も多いのは、NaHCO₃溶液浸せき物、順にNaCl、Na₂SO₄である。

NaHCO₃溶液浸せき物は、Ca(OH)₂の減少量が最も多く、C-S-Hおよびケイ酸ゲル量の減少量が最も少ない。これからNaHCO₃溶液中では、Ca(OH)₂がCaCO₃に炭酸化しており、C-S-Hの炭酸化量は少ない事がわかる。

NaCl浸せき物はCaCO₃とF-salt量の増加が多く、Ca(OH)₂、C-S-Hおよびケイ酸ゲル量の減少も多い。C-S-Hの減量はF-saltに起因すると思われる。

Na₂SO₄浸せき物はAft量の増加が多く、Ca(OH)₂、C-S-Hおよびケイ酸ゲル量、AFmの減少も多い。Aftの増加はAFmおよびC-S-Hの減量に起因すると思われる。

C-S-HのCaO/SiO₂モル比から比較するとC-S-Hの炭酸化はNaCl、Na₂SO₄、NaHCO₃の順に大きいと思われる。

表3.3.2-3 水和生成物の生成割合とC-S-H中のCaO/SiO₂モル比

浸せき試料										
期間	浸せき液	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	AFt	AFm	F-salt	AH	C-S-H ケイ酸ゲル	H ₂ O	C-S-H中の CaO/SiO ₂ モル比
1 ヶ 月	NaCl	12.9	21.4	0	9.3	11.9	0	40.4	4.1	1.19
	NaHCO ₃	10.5	26.4	0	2.8	0	0	57.3	3.1	1.66
	Na ₂ SO ₄	11.3	11.8	29.7	0	0	0	42.5	4.7	1.60
3 ヶ 月	NaCl	10.6	23.1	0	8.3	11.1	0	41.9	5.0	1.19
	NaHCO ₃	8.1	30.2	0	3.4	0	0	54.2	4.1	1.52
	Na ₂ SO ₄	8.3	13.5	28.1	1.1	0	0	43.5	5.4	1.46

(3) 硬化体組織の観察

NaCl, NaHCO₃ および Na₂SO₄ 溶液 1 カ月間浸せきしたものおよび 3 カ月浸せきしたものについての電子顕微鏡による観察結果を写真 3.3.2-1~3.3.2-6 に示す。

NaCl, NaHCO₃ および Na₂SO₄ 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)₂ 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、Na₂SO₄ 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 CaCO₃ と考えられる結晶が至る所で見受けられ、NaHCO₃ 溶液に浸せきしたものは、CaCO₃ の結晶が大きく成長しているのが観察された。Na₂SO₄ 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ガ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。

This is a blank page.

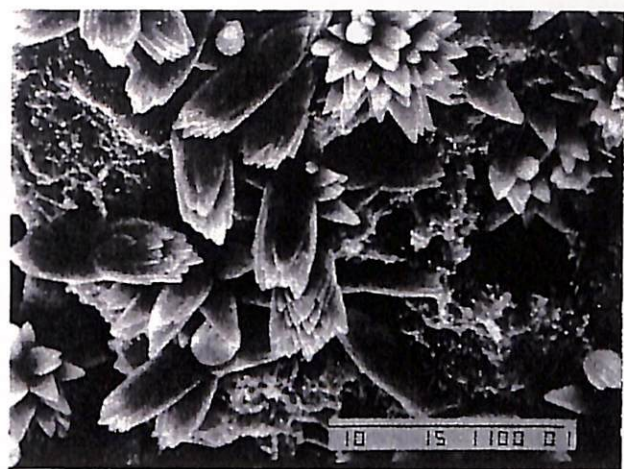


写真3.3.2-1 NaCl 1ヶ月浸せき物

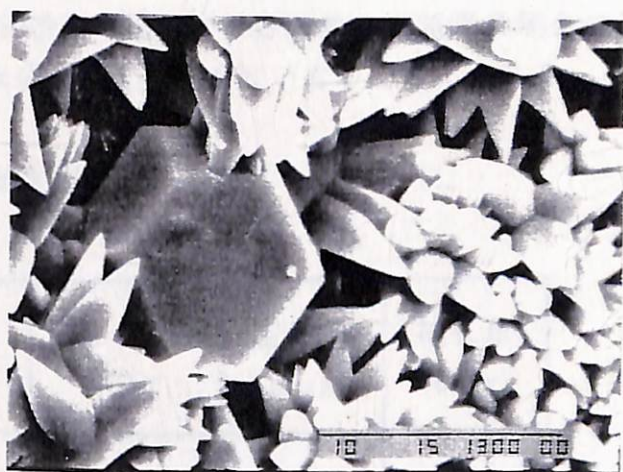


写真3.3.2-2 NaCl 3ヶ月浸せき物



写真3.3.2-3 Na₂SO₄ 1ヶ月浸せき物



写真3.3.2-4 Na₂SO₄ 3ヶ月浸せき物



写真3.3.2-5 NaHCO₃ 1ヶ月浸せき物



写真3.3.2-6 NaHCO₃ 3ヶ月浸せき物

This is a blank page.

(4) 空隙量、総細孔量および細孔径分布

空隙量の測定結果を表3.3.2-4に示す。いずれの浸漬液の場合でも空隙量は未浸漬の場合に比べて減少している。また、1カ月から3カ月の間はほとんど変化がないものと考えられる。

表3.3.2-4 浸せき物の空隙量と総細孔量

浸漬液	浸せき期間 (月)	空隙量 (cc/g)	細孔量 (cc/g)	浸せき期間 (月)	空隙量 (cc/g)	細孔量 (cc/g)
NaCl	1	0.093	0.095	3	0.106	0.089
NaHCO ₃	1	0.100	0.093	3	0.114	0.094
Na ₂ SO ₄	1	0.105	0.101	3	0.102	0.101

粉碎試料をNaCl, NaHCO₃, およびNa₂SO₄溶液に浸せきした細孔径分布図を図3.3.2-1~6に示す。

いずれの浸漬液の場合でも細孔直径0.1~0.05 μ m、0.01 μ m以下の割合が多い傾向は変わらない。しかも、1カ月から3カ月の間に変化があまり見られない傾向は、空隙量の結果と一致している。

(5) 浸せき溶液のイオン濃度変化

浸せき溶液の化学分析の結果を表3.3.2-5に示す。

表3.3.2-5 浸せき溶液のイオン濃度変化

水質試験		Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	Cl (ppm)	SO ₄ (ppm)	HCl 規定			pH
									HCO ₃ (ppm)	CO ₃ (ppm)	OH (ppm)	
NaCl	原液					13400	20200					
	1month	0.0	0.0	0.0	660	13300	20400	220	0	140	750	12.9
	3month	0.0	N.D	0.0	620	13300	19900	200	0	150	760	12.3
NaHCO ₃	原液					2400			5400	620	0	
	1month	65.0	40.0	0.0	0.0	2300	0.0	100	0	630	1360	12.8
	3month	34.0	32.2	0.0	0.0	2300	0.0	61	0	390	1540	12.7
Na ₂ SO ₄	原液					2300		4800				
	1month	0.0	0.0	0.0	220	2300	0.0	2400	0	220	1010	13.1
	3month	0.0	N.D	0.0	190	2300	0.0	2000	0	490	990	12.4

NaCl溶液では、浸せき3ヶ月まではNa⁺及びCl⁻イオン濃度に顕著な変化が認められない。Ca²⁺イオンの溶出は600ppm以上と他の溶液よりも大きい。Al³⁺イオンは僅かに溶出しているようである。また、SO₄²⁻、CO₃²⁻およびOH⁻イオン濃度の増加が認められる。

NaHCO₃溶液でもNa⁺イオン濃度に変化は認められないが、Ca²⁺イオン濃度は0ppmと含まれない。Si⁴⁺及びAl³⁺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、HCO₃⁻は浸せき1ヶ月後から0であり、CO₃²⁻イオン濃度は浸せき1ヶ月で630ppm、浸せき3ヶ月でCO₃²⁻は390ppmと全体的にCO₃含有量は減少している。また、SO₄²⁻、CO₃²⁻およびOH⁻イオン濃度の増加が認められる。

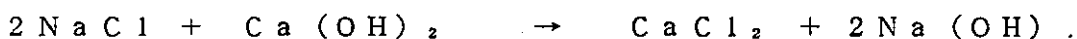
Na₂SO₄溶液ではNa⁺イオン濃度には変化はないが、SO₄²⁻イオンは1ヶ月の浸せきで2400ppmにまで減少する。Al³⁺、Ca²⁺イオンは僅かながら溶出しているのが認められる。

いずれの溶液においてもFe³⁺イオンは濃度変化が認められなかった。

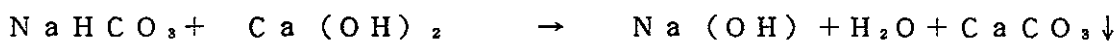
濃度変化が起きているものについては1ヶ月で大きく変化しており、それ以降は僅かな変化にとどまっている。つまり溶液と粉末試料のイオン交換が平衡状態に近づきつつあることを示唆していると思われる。

OH⁻イオンは、各溶液とも増加が著しい。これは粉末試料からCa(OH)₂が溶出していることを示している。しかしながら、OH⁻イオンの増加に比べCa²⁺イオン濃度の増加は低い。これについてはNaHCO₃溶液ではCaCO₃がNa₂SO₄溶液ではCaSO₄の析出等がありCa²⁺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Ca(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きているものと思われる。

NaCl溶液中



NaHCO₃溶液中



Na₂SO₄溶液中



(6) EPMA面分析

各粉碎試料のEPMA面分析写真の内の一例を写真3.3.2-7及び3.3.2-8に示す。

写真は、CaO, SiO₂, Na₂O, Cl, C, SO₃及びCaO/SiO₂ (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。

SiO₂濃度が40%以上の分布は石英(白)、長石(赤)などSiO₂成分を多く含む骨材である。CaO濃度が60%以上、SiO₂濃度が0%のものはCa(OH)₂、CaCO₃などの分布を示す。組成像が白く、CaO濃度が高くSiO₂を含み(黄) Cl、C、SO₃を含まないものはC₃Sなどの未水和物を示す。各試料とも未水和物は多い。

CaO, SiO₂濃度分布について

CaO濃度については、1カ月、3カ月浸漬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が最大で300 μ mの深さで30~35%に減少しており、僅かながらCa²⁺イオンは溶出していると思われる。SiO₂濃度については各浸漬液共に顕著な変化は認められない。

Na₂O濃度分布について

Na₂O濃度については特にNaClに浸せきしたものが多く、次いでNaHCO₃、Na₂SO₄である。いずれについても、1ヶ月より3ヶ月の濃度が全体的に高く、特にモルタル粒子の周辺に多いのが特徴的である。

Cl, CおよびSO₃濃度分布について

NaCl溶液浸せき物のCl濃度は1カ月で0.3~0.6%の部分の中に1%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、水和物中に比較的均一に分散している。さらに3カ月では1~2%の部分が多く認められるようになっている。このことは、モルタル内にClイオンが1月から3ヶ月の間に更に浸透していることを示している。

NaHCO₃溶液浸せき物のC濃度は、含浸した樹脂の影響を受けるため濃度の値は比較できないが、1カ月、3カ月浸せき物共にモルタル周辺部が内部に比べて高濃度に分布している傾向は認められる。水和物が表面から炭酸化することによる影響が最も大きいと考えられる。

Na₂SO₄溶液浸せき物のSO₃濃度は、僅かではあるが1カ月より3カ月浸せき物の方が水和物中に比較的均一に多くなっている傾向にある。特に、高濃度の部分は骨材周囲に多く分布している傾向が認められる。

CaO/SiO₂モル比について

いずれの溶液に浸せきしたものについてもモルタル全体では3以上の白い部分と、1.6～2の黄色い部分が認められる。これは水和物としてのC-S-HのみならずCa(OH)₂やCaCO₃及び加水分解した水和物の複塩を含めて分析を行っていることに起因している。

モルタル内部においては、各浸漬液によって生成すると考えられる、CaCO₃やフリーデル氏塩、エトリガイト等の析出によって、CaO/SiO₂モル比の大きい白や赤色の部分が増加している傾向であるが、1.6～2の黄色の部分に相当するC-S-Hにはあまり変化が見られない。

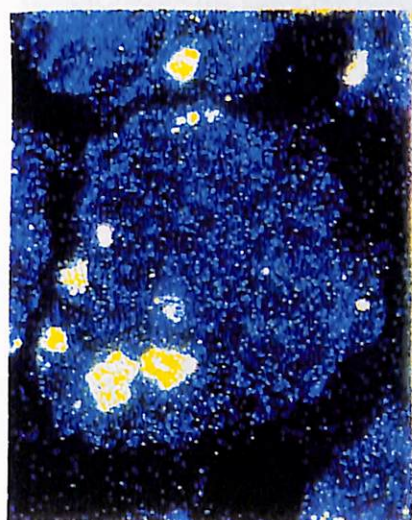
一方、モルタル周辺部においては、いずれの溶液に浸せきしたものについても1カ月から3カ月にかけて、僅かながらCaO/SiO₂モル比が低下しているのが認められるが、これは先に述べたように、CaO濃度が変化し、SiO₂濃度は変わらないことによるもので、すなわち浸漬液との接触面からCa²⁺イオンがしだいに溶出することに起因するものと考えられる。



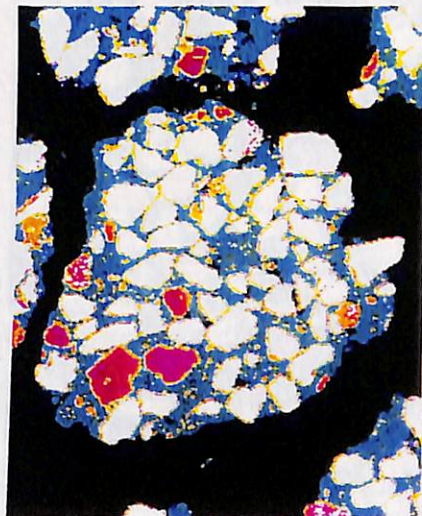
組成像



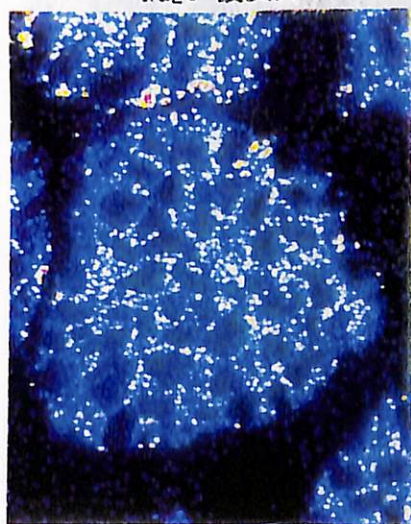
CaO 濃度分布



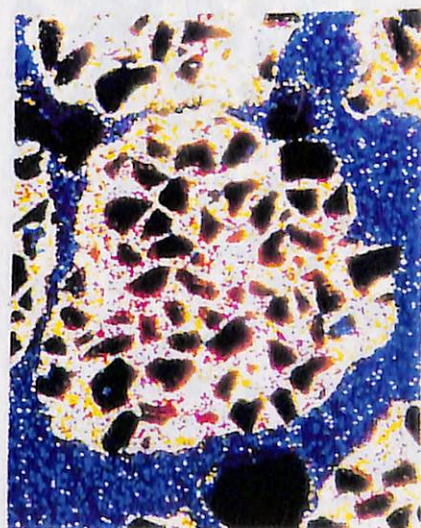
Na₂O 濃度分布



SiO₂ 濃度分布



Cl 濃度分布



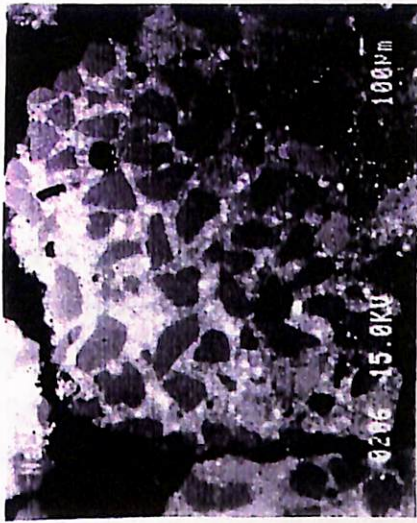
CaO/SiO₂ モル比

色分										
CaO (%)	100	60	40	35	30	25	20	10	0	
SiO ₂ (%)	100	80	60	40	25	20	15	10	0	
Cl (%)	10	6	4	2	1	0.6	0.3	0.1	0	
Na ₂ O (%)	10	6	4	2	1	0.6	0.3	0.1	0	
Ca/Siモル比	5	3	2.5	2	1.6	1.2	0.8	0.4	0	

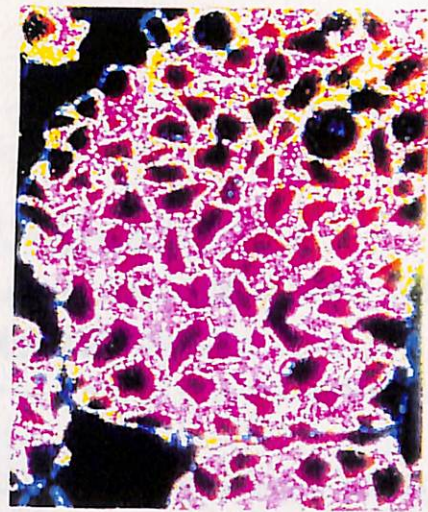
200 μm

写真3.3.2-7 NaCl浸せき物1ヶ月のEPMA面分析

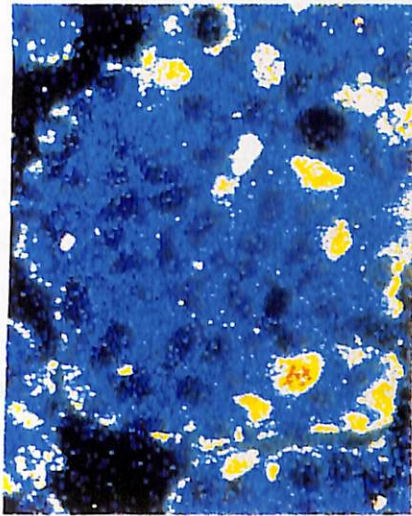
This is a blank page.



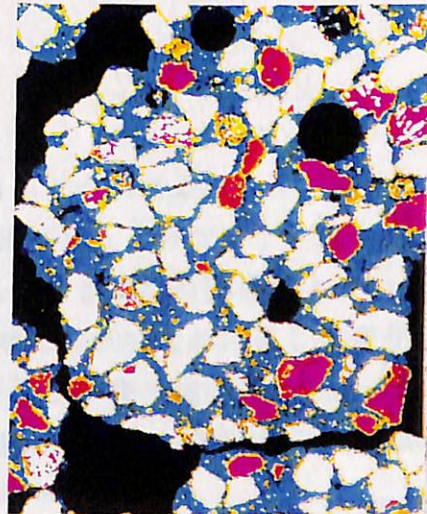
組成像



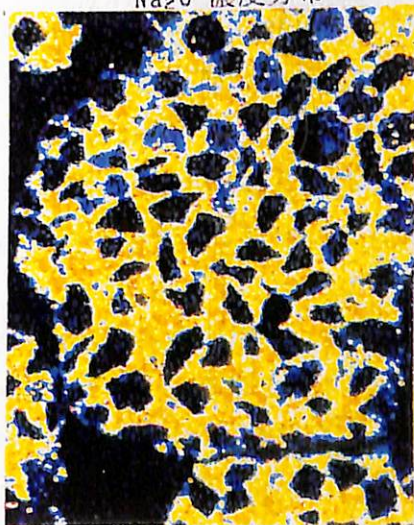
CaO 濃度分布



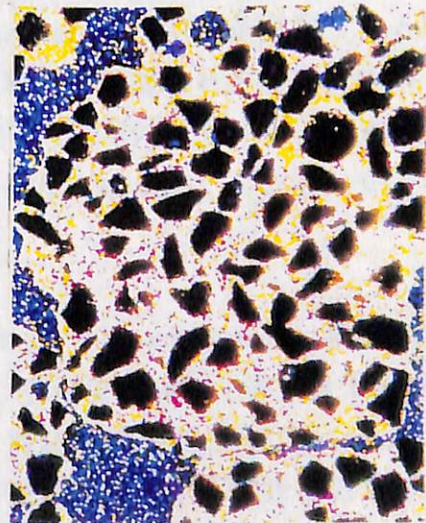
Na₂O 濃度分布



SiO₂ 濃度分布



Cl 濃度分布



CaO/SiO₂ 重量比

成分										
CaO (%)	100	60	40	35	30	25	20	10	0	
SiO ₂ (%)	100	80	60	40	25	20	15	10	0	
Cl (%)	10	6	4	2	1	0.6	0.3	0.1	0	
Na ₂ O (%)	10	6	4	2	1	0.6	0.3	0.1	0	
Ca/Si重量比	5	3	2.5	2	1.6	1.2	0.8	0.4	0	

200 μm

写真3.3.2-8 NaCl浸せき物3ヶ月のEPM A面分析

This is a blank page.

3. 3. 3 まとめ

1) 方法A

今回は、浸せき前の基準値として分析を行った結果を示す。

円柱供試体未浸せき物は、水酸化カルシウムが18.6%、炭酸カルシウムが10.7%である。微量生成物として、モノサルフェートが7.9%程度認められた。

C-S-HのCaO/SiO₂比は、1.73である。フェノールフタレインによる中性化試験では、均一に赤色を呈し十分なアルカリ度である。

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大部分である。

2) 方法B

各溶液に浸せきしたものは、1ヶ月浸せきしたもので未浸せき物と比較してCa(OH)₂が減少、CaCO₃は増加しているのが認められた。浸せき3ヶ月では1ヶ月と比べわずかではあるが、同様の傾向が認められる。このことから浸せき時間の経過によりCa(OH)₂が炭酸化によりCaCO₃へ変化していくことが明かである。特にNaHCO₃におけるこの変化は大きい。しかしながらNaHCO₃浸せき物では、C-S-Hおよびケイ酸ゲル量の減少分が最も少なく、またNa₂SO₄浸せき物ではC-S-Hおよびケイ酸ゲルの減少量が多いにもかかわらず、CaCO₃増加量が少ないことから、C-S-Hの炭酸化量は少ないことがわかる。

したがって、NaCl浸せき物のF-salt量の増加およびNa₂SO₄浸せき物のAFt量の増加量は、AFmの変質とC-S-H中と仮定したcalcium-aluminate系水和物の変質したと思われる。

Na₂SO₄浸せき物のCa(OH)₂の一部は、X線解析で確認された石膏を生成しているものと思われる。AFmは、SO₄²⁻イオンの過剰な条件下では、AFtに変化し、反対にSO₄²⁻イオンが不足した条件下では、AFm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。このためにNa₂SO₄はAFtが著しく増加している。

水和物のCaO/SiO₂モル比は、未浸せき物で1.7であったものが、粉碎試料の浸せき1ヶ月で減少し、浸せき3ヶ月でも更に減少した。各溶液に50℃で浸せきした試料では、Ca²⁺イオンの溶出と、C-S-Hが炭酸化することと、前記で述べたようにcalcium-aluminate系水和物の変質することでC-S-H自体のCa²⁺イオン濃度が減少する傾向にあるので、CaO/SiO₂のモル比は減少していくものと考えられる。

浸せきしたモルタル表面の水和物であるCa(OH)₂からCa²⁺イオンは溶出し、溶液中の溶解度の小さな結晶となって再析出する。溶液がNaHCO₃の場合はCaCO₃であるし、Na₂SO₄溶液の場合はCaSO₄となって水和物中に再析出すると考えられる。NaClの場合はCaCl₂となるが、溶解度が高いことから再析出されることはなく、水和物中に浸透したClはF-saltに変化する。このような水和物の変質が進行するに伴って、水和物周囲のイオン濃度は再析出するCaCO₃あるいは、CaSO₄などの溶解度で落ちつく方向に変化し、溶液中のCa²⁺、CO₃²⁻あるい

は SO_4^{2-} イオンは減少しているのである。また、 Ca^{2+} イオンは水和物からさらに溶出しているので、析出物の量は増加し続ける。そして OH^- イオン濃度は増加し、浸せき液はいずれもNa塩であることから、NaOH溶液と同様な溶液となりpHは高い値を維持するものと考えられる。

このように水和物の変質と浸せき液のイオン濃度は密接に関係していることがわかる。

浸せき1ヶ月から3ヶ月の間で緩やかな変化になっているのは、主として試料界面上に析出した物質によって溶液の接触を妨げるためであろう。

組織の観察では、円柱の未浸せき物に認められた以外にも、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、 CaCO_3 の結晶が大きくなっているのが至るところで認められ、 NaHCO_3 での結晶の成長が著しいのが観察された。また、 Na_2SO_4 に浸せきしたものは、骨材の周辺に石膏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1ヶ月で顕著に見られ、3ヶ月ではさらに結晶が大きく変化しているのが認められた。このような環境下では、溶液との浸透面から 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 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。 CaCO_3 はいずれの溶液においても析出しやすく炭酸化が起こりやすい。

微細構造については、いずれの浸せき液でも空隙量は減少していく傾向が見受けられたが、これは水和物からの Ca^{2+} の溶出および浸せき液中の Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} の存在により CaCO_3 、石膏の析出、さらにはcalcium-aluminate水和物やAFmがF-saltやAFtに変成することにより体積膨張をもたらし、ほとんど毛細管空隙内に固定されるためであると考えられる。

4. コンクリートの化学的変質モデル確証の検討

4.1 コンクリートの変質に関する文献調査

4.1.1 処分場の性能評価研究の中でのコンクリートモデルの研究

処分場の性能評価において、コンクリートに要求される機能は次のようなものが考えられる。

- ①セメント中の水酸化カルシウムによる高pHの維持
- ②セメントの水和生物への核種の吸着
- ③コンクリートの低透水性による透水流量の抑制
- ④強度などの機械的特性の変化による空洞の変形

長期的な変質挙動と上記の要求機能の変化を処分場の性能評価期間に渡って結びつけるためには、解析による外挿に頼ることになる。

セメントは、人造材料であるから長期の変質挙動も化学変化に基づいて生じる。

したがって、①や②の化学平衡論に基づいた研究は、比較的实施が容易のように思われる。核種の移行遅延に大きな影響を与えるpHの変化や、核種の吸着に影響するセメント生成物の変化などが研究の中心となり、性能評価とリンクしている。

一方、透水係数や強度のような物理的機械的特性は、通常は直接法による試験によって評価をされるが、処分場の評価期間を考えるとそれは不可能である。したがって、化学的な変化を何らかの方法でモデル化し、解析より物理特性の変化を評価する方法が有力である。しかし、化学的変質の状態と一対一に対応づけることが困難であることも合わせ、長期挙動のモデル化といった研究としてはあまり行われていないようである。

ここでは、放射性廃棄物処分に関するコンクリートの長期挙動予測という観点からの論文を調査した。調査の対象は、"Waste Management ; Special Issue : Cementitious Materials in Radioactive Waste Management"¹⁾とした。

放射性廃棄物の性能評価の研究には、1. 数値解析モデル、2. 混合攪拌モデル (Mixing Tank Model)、3. 化学平衡モデル等のモデルが用いられている。

その内容としては、

- ・セメントの放射性核種を固定化する能力を実験結果により確認するもの
- ・ある劣化条件下におけるセメント組織の寿命や、劣化中の間隙溶液の変化についての予測をCSH-ゲルの溶解モデルによって行っているもの
- ・セメント中のイオンの収着や間隙溶液からのアルカリの放出について説明を行っているもの
- ・深い地層におけるセメント間隙溶液中の放射性核種の溶解度の予測といったものが挙げられる。

表4.1.1 放射性廃棄物処分に關するコンクリートの長期挙動予測に關する論文調査結果

文 献 名	モデルタイプ	内 容
APPLICATION OF PORTLAND CEMENT-BASED MATERIALS TO RADIOACTIVE WASTE IMMOBILIZATION	物理化学モデル	セメントが、放射性核種を固定化する性能を調べるために、セメントと放射性核種の相互作用に關するデータを、実験データと比較することにより確認する。
HIGH PERFORMANCE CEMENT-BASED GROUTS FOR USE IN A NUCLEAR WASTE DISPOSAL FACILITY	実験及び数値解析モデル	ハイパフォーマンスコンクリートを処分場のグラウト材として用いた場合の止水性、及び周辺岩盤中の亀裂における水の流れの研究。
CEMENT-BASED ENGINEERED BARRIERS FOR CARBON-14 ISOLATION		放射性炭素を含んだ廃棄物をセメントグラウトで埋め戻す場合の隔離効果について述べている。グラウト材は炭酸化により、透水係数は低下する。その結果、廃棄物からの放射性核種の拡散を防ぐこととなる。
EVOLUTION OF PORE WATER CHEMISTRY DURING DEGRADATION OF CEMENT IN A RADIOACTIVE REPOSITORY ENVIRONMENT	混合攪拌モデル	適切な劣化条件下でのセメント組織の寿命、及び劣化中の間隙溶液の変化について予測を行う。ここでは、いくつかのサブモデルに分けられるが、中心となるのはCSHゲルの溶解モデルである。
PROBLEMS AND APPROACHES TO THE PREDICTION OF THE CHEMICAL COMPOSITION IN CEMENT/WATER SYSTEM	化学平衡モデル 熱力学モデル	セメント中のイオンの収着や間隙溶液からのアルカリの放出について説明するアプローチ方法を与えている。ただし、CSHを説明する枠組みとアルカリを決定する水セメント組織については不十分である。
THE SOLUBILITY OF ACTINIDES IN A CEMENTITIOUS NEAR-FIELD ENVIRONMENT		深い地層中で、セメントグラウトにより埋め戻された場合の間隙水中での放射性核種の溶解度の予測について研究を行っている。
A REVIEW OF THE USE OF NATURAL ANALOGUES TO TEST PERFORMANCE ASSESSMENT MODELS OF A CEMENTITIOUS FIELD	ナチュラルアナログモデル	セメントから生じる高アルカリの浸漬液が周辺岩盤に及ぼす影響について、アナログ研究が有効なデータを与えることを示している。
LEACHING DUE TO HYGROSCOPIC WATER UPTAKE IN CEMENTED WASTE CONTAINING SOLUBLE SALTS		湿度の適当にある大気中か、浅い地層に廃棄物を処分した場合に生じる可溶性の塩を含んだ溶液によって生じる劣化について。
SORPTION AND DIFFUSION STUDIES IN CEMENTITIOUS GROUTS		セメント系シーリング材中の放射性核種の輸送特性を、グラウト材の水セメント比、及びシリカヒュームの添加の有無による変化を調べている。

この論文においても平衡論中の時系列（反応速度）についての明確な値はなく、すべてがモデルを使用した1試算というように思われる。

今後は、変質挙動の調査分析とリンクさせてた速度についての検討が必要である。

4.1.2 処分場におけるコンクリートの劣化予測例²⁾

ここでは、劣化の予測側としてNAGRA²⁾のセメント劣化のモデル化について紹介する。

(1) コンクリートの劣化のメカニズム

コンクリートの劣化のメカニズムの形態

廃棄体、充填材、構造部材として使用されるコンクリートの長期耐久性は、廃棄体の化学組成や地下水の化学組成によって影響される。コンクリートの劣化は、化学と物理の両方の特徴をもつ。これは、3つのカテゴリーに分類できる。

Ia : 水酸化アルカリ、水酸化カルシウムの地下水によるリーチング

Ib : 地下水中に溶解している成分との反応により、溶解性の物質を作る

II : 膨張によりクラックを引き起こす結晶質を形成する溶解成分との反応

地下水による除々なる侵食

地下水との接触によりコンクリートにとって、最初の侵食はコンクリートからの溶解性の水酸化アルカリおよびカルシウムの溶脱である。この溶脱により、Phが下がる。溶脱とゲル形成の結果として、コンクリートは強度を失う。細孔組織に関しての影響は、十分解明されていないが、拡散に対する抵抗性は、おそらく低下するであろう。同時にセメント組織を膨張させ、ひび割れにいたる（であろう）侵食がおこる。（IIタイプの反応）

地下水中の侵食成分の定義

地下水中では、かなりの溶解している成分がコンクリートを侵食し、劣化をひき起こす地下水中で最も重要なものは Mg^{2+} , NH_4^+ , H^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- である。

コンクリートに関する炭酸塩の影響

地下水中の炭酸塩は、自由な二酸化炭素、炭酸水素、炭酸塩となりうる。炭酸塩と水酸化カルシウムとの反応によって炭酸カルシウムが生じる。炭酸カルシウムは、水酸化カルシウムに比べて溶解性が小さく、細孔内に沈澱し徐々に充填する。このため、強度は増し、多孔度は低下する。

コンクリートに関する硫酸塩の影響

コンクリートに関する硫酸塩の影響は複雑で再結晶化反応を伴う。地下水中の硫酸塩はコンクリート内に侵入し、アルミン酸三石灰と反応し、エトリンガイトとなって膨張する。

エトリンガイトを形成する過程の膨張によって、コンクリートにひびわれが生じる。そのひびわれた部分においてまた反応が起こり、さらに膨張する。スルホアルミネート、 $Mg(OH)_2$ 、石膏などの形成も膨張の原因となる。

コンクリートに関する塩化物の影響

・塩化物だけによる影響

塩化物はカルシウムアルミネートと反応し、カルシウムアルミネートクロロハイドレートを形成する。これは、コンクリートの劣化の原因となり、それはコンクリートの結合性成分の1つであるカルシウムアルミネートが消費されるからである。塩化物は、可溶性の塩化カルシウムとしてコンクリートを侵食する。

また一方で、塩化物はケイ酸カルシウムの水和作用を高め、コンクリートの品質を向上させる。

・塩化物と硫酸塩による侵食

最初の作用としては、空隙中でモノクロロアルミネートが結晶化する。そして、硫酸塩がコンクリート内に侵入している場合は、モノクロロアルミネートが硫酸塩と反応し、エトリンガイトを生成して膨張する。従って、硫酸塩と塩化物による影響が複合化すると、塩化物だけによる影響に比べて厳しくなる。

コンクリートに関する硫化物の影響

硫化水素は酸であり、高いph環境においてある程度は電離する。硫化水素は炭酸カルシウムを分解し、可溶性の炭酸水素カルシウムと硫化カルシウム、又は二硫化カルシウムを生成する。

全体としては、硫化物の影響によってコンクリートの空隙率は増加する。

アンモニウム、アミンによるコンクリートの侵食

アンモニウムとアミンは炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの両方に影響を与え、アンモニウム塩又はアミンの塩を生成する。それによってカルシウムの溶解度が増す。全体としては、コンクリートの空隙率は増加する。

アルカリ水酸化物によるコンクリート粗骨材

セメントペースト中のアルカリ水酸化物は、反応的なケイ酸を含んだ粗骨材に対し影響を及ぼす。この反応は膨張をもたらす、コンクリートのひびわれの原因にもなる。

この種の問題はオパール、すい石、白雲岩を含んだ材料で練ったコンクリートに関しても報告されている。この劣化に関しては、粗骨材を慎重に選択すれば防ぐことができる。

(2) 処分場における劣化率の評価

処分場への地下水浸入量は、 $1 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{年}$ と仮定されている。これは、計算結果に基づくものではなく、ただ単に計算例と見なされているものである。

処分場に流れ込む地下水の侵食効果の評価

・処分場のコンクリートの総量

処分場は、断面積 $65,700 \text{ m}^2$ で、ほぼ $820,000 \text{ m}^3$ の容量がある。

廃棄体の容量は、コンクリート $95,000 \text{ m}^3$ を含みほぼ $200,000 \text{ m}^3$ である。これらは、埋め戻し材とライナー材を含んでおり、処分場は、 $715,000 \text{ m}^3$ のコンクリートを含んでいる。

・コンクリート中の溶脱するカルシウム量

計算では、コンクリート中のカルシウム含有量を以下のように仮定している。

(カルシウム総量)

全てのカルシウム容量は、酸化/水酸化カルシウム、アルミン酸カルシウムそしてケイ酸カルシウムを構成している。

計算では、全カルシウム量を保守的に $3000 \text{ mole}/\text{m}^3$ としている。

(酸化/水酸化カルシウム容量)

カルシウムは、酸化/水酸化カルシウムの形でカルシウムを含有する。

計算では、コンクリート $50 \sim 200 \text{ mole}/\text{m}^3$ が仮定されている。

(CaO)

真水へのCaO(または、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)の溶解度として、 $0.025 \text{ k mole}/\text{m}^3$ を仮定している。

処分場全体では、コンクリート $715,000 \text{ m}^3$ を所有している。全カルシウム量が溶解するのに、水 $8.6 \times 10^7 \text{ m}^3$ が必要となる。

・溶脱によるカルシウムの溶解時間の評価

地下水流れを $1 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{年}$ と仮定すると、カルシウムが完全に溶解するまで 130,000年かかると計算される。これは、コンクリートから浸み出る水の量を簡単な計算で過大に評価したものであり、もし、処分場のライナー材に欠陥がないならば、カルシウムの溶解を伴うような輸送機構として考えられるのは、拡散であろう。

(拡散による輸送を仮定することによる処分場からのナトリウムイオン、カリウムイオン、水酸化物の溶脱量の計算)

処分場からのアルカリ水酸化物の溶脱量は、水酸化物がコンクリート間隙水中に完全に溶け出すと仮定することによって計算される。(ポルトランド種)セメントは、アルカリ水酸化物を重量の1%含む。コンクリートの含有量は、セメントの混合材と骨材により変化する。式(1)によって、拡散による一時的な放出は計算される。

$$\frac{Mt}{M\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a^2 \cdot \alpha_n^2} \exp(-Da \cdot \alpha_n^2 \cdot t) \quad (1)$$

ここに、
 Mt:時刻 t における溶脱した物質の量 (kmoles)
 M :溶脱可能な物質の量 (")
 a :処分場の半径 (m)
 α_n :方程式の n 次解
 Da :拡散係数 (m^2/s), t :時間 (s)

境界条件は、濃度 0 と仮定している。この仮定は、水量が $1 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{year}$ 、拡散係数が $6.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{年}$ の時、溶脱率が 3% に過大評価されていることがわかっている。

表4.1.2 水酸化アルカリの初期含有量が、拡散係数の違いにより、溶脱し終わるまでの時間

D (m^2/a)	$\tau_{30\%}$	$\tau_{50\%}$	$\tau_{80\%}$	$\tau_{95\%}$	(years)
$6.3 \cdot 10^{-3}$	160	500	1700	3600	
$6.3 \cdot 10^{-4}$	1600	5000	17000	36000	
$6.3 \cdot 10^{-5}$	17000	50000	170000	360000	

(拡散による輸送を仮定した場合の、処分場からの水酸化カルシウムの溶脱の計算)

計算結果を表4.1.3aに示す。

コンクリート中の水酸化カルシウム量をセメントペースト重量の約1~2%と仮定する。自由水酸化カルシウム量を100mole/m³とし、拡散率を6.3 × 10⁻⁴ m²/年とすれば、完全に溶脱するまでに400,000年を要する。拡散率を6.3 × 10⁻³ m²/年とすれば、完全に溶脱する期間は400,000年である。自由酸化カルシウムを200mole/m³を含むコンクリートの場合、完全な溶脱に要する時間は、解析モデルを使用し拡散率を6.3 × 10⁻³ m²/年とすれば、800,000年である。

拡散率6.3 × 10⁻⁴ m²/年では、800,000年である。

自由カルシウム50mole/m³と仮定し、拡散率6.3 × 10⁻³ m²/年とすれば完全溶脱期間は20,000年、拡散率6.3 × 10⁻⁴ m²/年を使うと200,000年となる。

(拡散による輸送を仮定した場合の処分場からの全カルシウムの溶脱の計算)

この計算においては、すべてのコンクリート中のカルシウムは溶解しているものと仮定した。

処分場内のコンクリートの全劣化時間は拡散係数に応じて1 × 10⁶ ~ 1 × 10⁷ 年と予測された。

拡散率6.3 × 10⁻³ m²/年とした場合の完全劣化は約1 × 10⁶年後となる。

表4.1.3a ケースが異なる場合の、計算により求めた水酸化カルシウムが完全に溶脱し終わるまでの時間

Content of free Ca(OH) ₂ (moles/m ³)	Pore diffusivity (m ² /year)	Finite-difference model (years)	Analytical model (years)
200	6.3 · 10 ⁻³	-	78 800
200	6.3 · 10 ⁻⁴	-	788 000
100	6.3 · 10 ⁻³	42 000	39 000
100	6.3 · 10 ⁻⁴	-	394 000
50	6.3 · 10 ⁻³	-	19 700
50	6.3 · 10 ⁻⁴	-	197 000

表4.1.3b ケイ酸塩とアルミン酸塩としての境界を持つ場合の、計算により求めた全カルシウムが溶脱し終わるまでの時間

Total content of calcium (moles/m ³)	Pore diffusivity (m ² /year)	Analytical pseudo-steady-state model (years)
3 000	6.3 · 10 ⁻³	1 180 000
3 000	6.3 · 10 ⁻⁴	11 800 000

(3) 水酸化アルカリとカルシウムの溶脱に及ぼす境界条件の変化の影響

Neretnieksの方法による推定では、処分場周囲の輸送が重要であることが明らかとなった。この方法は、処分場から地下水への輸送係数の推定からなっている。その影響の計算では、有限差分法で対流境界条件を仮定している。さらに、対流境界条件の影響を解析モデルで計算している。

(対流境界条件を仮定した水酸化アルカリの溶脱)

輸送係数を 2.4×10^{-2} m/年とし、地下水流速を 1×10^{-2} m³/m²/年とし、溶脱率を2つのモデル、次に示す解析モデルと数値モデル TRUMPで計算している。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \text{Ln}^2 \exp(-Bn^2 Dt/a^2)}{Bn^2 (Bn^2 + L^2)} \quad (2)$$

ここに、 M_t = 時刻 t における溶脱量 (kmole)

M_∞ = 溶脱可能な量 (kmole)

t = 時間 (S)

$$L = \frac{a k v}{D}$$

ここに、 a = 処分場の半径 (m)

$k v$ = 輸送係数 (m/s)

D = 拡散係数 (m²/s)

$Bn \cdot a = B$: 方程式の解

$$B J_1(B) - L J_0(B) = 0$$

境界条件0の計算からの解と結果を比較するためには、対流境界条件の影響を評価するのがもっとも良い。結果を表4.1.4に示す。

この結果によると早期において、特に拡散係数が大きい場合、対流境界条件の影響が大きいことがわかる。

表4.1.4 対流境界条件の有無、拡散係数の違いによりアルカリがある割合溶脱するのに要する時間

Leached fraction %	Pore diffusivity (m^2 /year)	Analytically calculated leach times for two boundary conditions		Equivalent calculation with numerical model TRUMP	
		Zero conc. (years)	Convective (years)	Zero conc. (years)	Convective (years)
30	$6.3 \cdot 10^{-3}$	160	500	160	500
	$6.3 \cdot 10^{-4}$	1 600	1 950	1 580	1 900
40	$6.3 \cdot 10^{-3}$	300	760	300	750
	$6.3 \cdot 10^{-4}$	3 000	3 500	3 000	3 500
50	$6.3 \cdot 10^{-3}$	500	1 100	500	1 100
	$6.3 \cdot 10^{-4}$	5 000	5 600	5 000	5 700
60	$6.3 \cdot 10^{-3}$	780	1 520	780	1 500
	$6.3 \cdot 10^{-4}$	7 800	8 500	7 600	8 500
70	$6.3 \cdot 10^{-3}$	1 150	2 080	1 150	2 000
	$6.3 \cdot 10^{-4}$	11 500	12 400	11 300	12 500
80	$6.3 \cdot 10^{-3}$	1 700	2 900	1 700	2 500
	$6.3 \cdot 10^{-4}$	17 000	18 100	16 600*)	17 500*)

*) Extrapolated

(対流境界条件と周辺バリアを仮定した場合のカルシウムの溶脱)

処分場からカルシウムが溶脱する際の対流境界条件の影響を計算した。輸送係数は、 $2.4 \times 10^{-2}m$ /年とした。

水酸化カルシウムの溶脱は全カルシウムの溶脱と同様に、移動境界過程として起こる。溶脱は5つのケースについて計算した。

1. 濃度0の境界条件の純拡散
2. ベントナイトなどの化学作用のないバリアを通しての拡散
3. 対流境界条件での拡散
4. 対流境界条件と化学作用のないバリアの両者を考慮した拡散
5. 境界条件を濃度0とした拡散の数値モデルTRUMPによる非定常解析

自由水酸化カルシウムと全カルシウム各々の完全溶脱時間の計算結果を表4.1.5に示す。自由水酸化カルシウムは100mole/m³、全カルシウム量は3000mole/m³である。

濃度0の境界条件に比べて、対流境界条件は完全溶脱時間が約35%長くなることがわかった。コンクリートと同等の拡散係数とした0.1m厚のバリアの影響は、カルシウムの完全溶脱の時間で3%以下であった。

初期段階の輸送は、カルシウム濃度勾配に左右され、溶脱が続くに従い健全部と侵食部のコンクリートの境界は変動し、濃度は増加し、カルシウム濃度勾配は減少する。その結果、初期段階において、対流境界条件と周辺バリアとはますます重要となってくる。

表4.1.5 計算により求めたコンクリートからのカルシウムの溶脱時間
r_c/Rは、処分場の初期半径と健全なコンクリートの半径の比を示す。1, 3の欄で示す拡散係数は6.3 × 10⁻³ m²/年であり、2は疑似定常解である。一方、5の欄は非定常解である。

Curve in r _c /R	Ca-content (moles/m ³) Fig.2	Calculated leach times (years)			
		Diffusion+ zero BC 1	Diffusion+ Conv. BC 3	Diffusion+ Barrier 2	Diffusion TRUMP 5
0.95	100	194	1 630	302	400
	3 000	5 820	48 900	9 060	-
0.9	100	760	3 550	970	1 200
	3 000	22 800	107 000	29 100	-
0.7	100	6 330	13 800	6 900	7 000
	3 000	190 000	414 000	207 000	-
0.5	100	15 900	26 900	16 700	18 000
	3 000	477 000	807 000	501 000	-
0.3	100	27 300	40 700	28 300	30 000
	3 000	819 000	1 220 000	849 000	-
0.1	100	37 200	51 700	38 300	39 000
	3 000	1 120 000	1 550 000	1 150 000	-
0	100	39 500	54 100	40 500	45 000
	3 000	1 190 000	1 620 000	1 220 000	-

(4) 考察

(3)ではコンクリートの劣化のメカニズムとともに劣化に要する時間を提案した。

結果で評価する際、もっとも難しいのは、いつコンクリートが劣化したかを判断する基準である。コンディショニングあるいは埋戻し材としてのコンクリートの重要な特性はアルカリ間隙水を供給するアルカリ分と低い拡散性である。処分場のライニングとしてのコンクリートの重要な特性は低い拡散性と低透水性と機械的強度である。

機械的強度は、このレポートでは及っていない。従って、コンクリートの拡散を決定するパラメータとして溶脱と化学反応の影響のみを取り扱った。最初の概算では、水酸化カルシウムがあるレベル（例えば50%）まで溶脱し、その段階で化学的变化に伴って、コンクリートの空隙構造が変化し、拡散が増大する。

2つ目の概算では、自由水酸化カルシウムが侵食され劣化したコンクリートの範囲の検討である。劣化を受けた範囲では、拡散が増大すると考えた。

固体コンクリート自体の相当な部分が溶解するという事実から考えると、これはそれほど安全側な方法とはいえず、このことからコンクリート劣化率の良い推定値となっていると考えられる。

3つ目の概算では、全カルシウムが溶出した際にコンクリートは劣化したもの（コンクリート中に残存しているのは、ケイ酸とアルミン酸だけ、言い換えれば砂の様な状態）と定義した。

さらに、解析の早い段階ではアルカリ水酸基の50%が溶脱した時点でコンクリートが部分的に劣化したとするものと提案した。このことは、もっと安全側のケースで500年後にコンクリートは劣化することを意味していたが、現実的と考えられるケースでの劣化に要する時間は5600年後となった。

Gewahr のプロジェクトでは、コンクリートの拡散性は2つのステップで増大するものと仮定した。最初の拡散率が $2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ から、500年後には $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ に増大し、10000年後にはさらに $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ に増大する。

この方法はおそらく劣化仮定のより物理的表現となっているが、処分場内を水が流れないという水理的条件の成り立つ場合のみ正しいことに注意しなければならない。

(1)では、コンクリート劣化のもっとも有効なメカニズムを述べた。しかし、これは既にある情報の要約にすぎない。これらは地下水が流入する条件でのコンクリートの劣化率を推定した場合、これらの作用を考慮するに過ぎない。

(2)で示したように、地下水内の異なる活性成分によって、異なったメカニズムが多様な重要性を持つ。主要なメカニズムは炭化と地下水へのカルシウムの溶解である。これに加えて、硫酸化と塩酸化がもっとも重要なメカニズムである。しかし、地下水

が処分場内を流れるという仮定はまちがいであろう。処分場が周囲の岩盤より透水性が低いならば、地下水の大部分は、処分場の内部を流れず周囲を流れるであろう。

このことは、コンクリートの劣化が拡散輸送のメカニズムによって決定されることを意味しており、劣化に要する時間は、処分場内を地下水が流れる場合に比べ、拡散輸送だけの場合の方がはるかに長くなることがわかる。初期においては、バリアが拡散を妨げるために有効であることが結論されているが、長時間での予想では周辺バリアの効果はそれほど明白ではない。

(3)では、輸送における対流境界条件の影響を計算した。完全溶脱に要する時間は、約35%長くなることがわかった。

地下水中のアルカリとカルシウムの初期濃度の影響については、水酸化アルカリの溶脱には影響があるが、カルシウムの溶脱への影響は無視しうることがわかった。

また、明らかに拡散による輸送を仮定できるため、処分場内に地下水を流れさせない様なバリアがもっとも望ましい。このバリアはベントナイトから作られるべきであるが、高密度コンクリートや他の材料はここでは考慮していない。

ここで行われた計算は、かなり単純な仮定から成り立っている。

たとえば、

- ・コンクリートと作用成分との間での瞬間的反応
- ・コンクリートと地下水中の活性成分とのすべての反応は不利であり、コンクリートの劣化をまねく
- ・反応と溶解は、劣化したコンクリートと健全なコンクリートの境界層の移動により生じる。

4.1.3 コンクリート工学（土木、建築）における研究の現状^{3), 4), 5)}

(1) 中性化（炭酸化）

コンクリートが、空気中の炭酸ガスの作用を受け、セメントの主要な水和生物である水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)は徐々に炭酸石炭となり、アルカリ性を失うことを中性化という。

調査・研究の現状としては、環境条件に対応した中性化速度を算出できる状況にある。

また、促進実験（高温、高濃度）結果を用いて、長期的な中性化の範囲について推定した論文も多い。

(2) 海水による劣化

海水中の硫酸塩は、セメント水和物である水酸化カルシウムと反応して体積膨張を伴う石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を生成する。さらに、石膏とセメントを構成するアミノ酸三石炭とが反応してエトリンガイトを生成し、著しく体積膨張する。これらの体積膨張によりコンクリートにひびわれが発生し、局部的破壊に至る。

また、鉄筋の発錆の基となる Cl^- の拡散についての研究が進んでいる。

調査・研究の現状としては、暴露試験の結果を拡散方程式にあてはめ、拡散係数を算出する研究報告は多い。ただし、拡散係数は、吸着を伴う反応であるためにセメントの種類、配合、材料などに影響されるため、それらを包含する式は提案されていない。

(3) 化学的侵食

コンクリートの化学的侵食とは、化学物質がコンクリート中のセメント水和物と化学反応を起こし、本来、水には溶けにくいセメント水和物が可溶性の物質に変わることであり、コンクリートが劣化し、崩壊が生じるという現象である。

調査・研究の現状としては、酸による侵食については実験室内での研究が多く、実際の環境下と室内促進実験との対比を行った例はなく、変質速度の記述はない。

(4) 熱の影響

高温で、コンクリートを構成するセメント硬化体、骨材は変質し、膨張することによってコンクリートにひびわれが生じる。

研究の現状としては、熱による微細構造の変化についての研究があるが熱による変質速度を取り扱った文献は少ない。

(5) 地下水への溶解

地下水と接しているコンクリートでは、セメント水和物と地下水中に含まれる化学成分とが反応して可溶性の物質に変化し、地下水中に溶出する。

研究の現状としては、促進試験として電流を流し、水中へのカルシウム溶解を測定する方法が提案されている。

4.2 過去5年間の取得データにもとづく検討

今回採取したコアの変質状況をまとめると、背面側表面部でCa(OH)₂の減少が認められるものの、CaCO₃の生成量には差異が認められなかった。また、C-S-HのCa/SiO₂モル比は、表面部でやや小さい値を示し、やや変質しているものと判定された。

上記の変質状況を、過去の取得データの内、水質的には比較的類似していた平成元年（Dビル）と平成3年の結果と比較すると、以下の違いが指摘できる。

過去のデータでは、変質の主要因として炭酸化が挙げられていたのに対して、今回採取したコアでは、炭酸化による明確な変質は認められず、変質の主要因としてCa²⁺の溶出が考えられる。過去の調査事例では、流水がほとんどない条件であったのに比べ、今回の事例は流水が認められたので、この流水条件の違いが変質の主要因の違いとして現れたものと推察される。

また、C-S-HのCaO/SiO₂モル比と総空量あるいは総細孔量との関係は、図4.2.1～2に示すように、相関性があるものと考えられる。したがって、総空隙量あるいは総細孔量の多いコンクリートは炭酸化やCa²⁺イオンの溶出などによって変質しやすくCaO/SiO₂モル比が低下する傾向があるといえる。

表4.2.1 主要試験結果の各年度との比較

年 度	試料名	生成物(%) : 質量合計を100%とした場合								C-S-H中の CaO/SiO ₂ モル比
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	Aft	AFm	F-salt	AH	C-S-H	H ₂ O	
昭和 63年	B-2 表面	0	8.7	0	0	0	9.6	77.0	4.8	1.2
	中央	4.0	5.4	0	0	0	9.4	73.4	7.8	0.9
	岩着	2.0	3.3	0	0	0	8.9	76.9	8.0	1.1
平成 元年	B	0	11.9	0	0	9.2	4.4	67.5	8.0	0.6
	E	0	23.8	5.9	0	4.2	4.8	53.9	7.5	0.6
	A	0	17.0	1.3	15.7	8.6	2.4	51.2	7.6	0.5
平成 2年	D	0	3.3	0.1	13.9	0	4.6	71.1	7.0	1.0
	Y	0	1.2	0	3.5	22.3	0.6	66.0	8.4	1.3
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
平成 4年	コア1	13.1	16.7	0	5.4	0	0	59.7	4.2	1.5
	コア2	7.9	35.8	0	7.8	0	0	44.8	3.7	1.2
	コア3	4.4	32.1	0	7.6	0	0	51.5	4.5	1.1

表4.2.2 主要試験結果の各年度との比較

年度	試料名	圧縮強度 (Kgf/cm ²)	静弾性係数 (Kgf/cm ²)	透水係数 (cm/sec)	総空隙量 (ml/g)	総細孔量 (ml/g)	CaO/insol. 比	浸透液 pH
昭和 63 年	B-1	542	3.79×10^5	6.1×10^{-10}	-	-	-	-
	B-2 表面	412	3.54×10^5	3.3×10^{-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	3.48×10^5	4.17×10^{-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	1.91×10^5	1.19×10^{-7}	0.180	0.091	0.23	12.0
	Y	279	2.06×10^5	0.91×10^{-7}	0.154	0.070	0.30	12.0
平成 3 年	A	495	3.55×10^5	7.8×10^{-9}	0.068	0.042	0.15	11.3
	B	103	2.59×10^5	3.0×10^{-6}	0.091	0.081	0.08	10.6
平成 3 年	コア1	414	3.07×10^5	13.3×10^{-9}	0.090	0.055	0.46	12.3
	コア2	217	3.32×10^5	4.0×10^{-9}	0.126	0.102	0.95	12.3

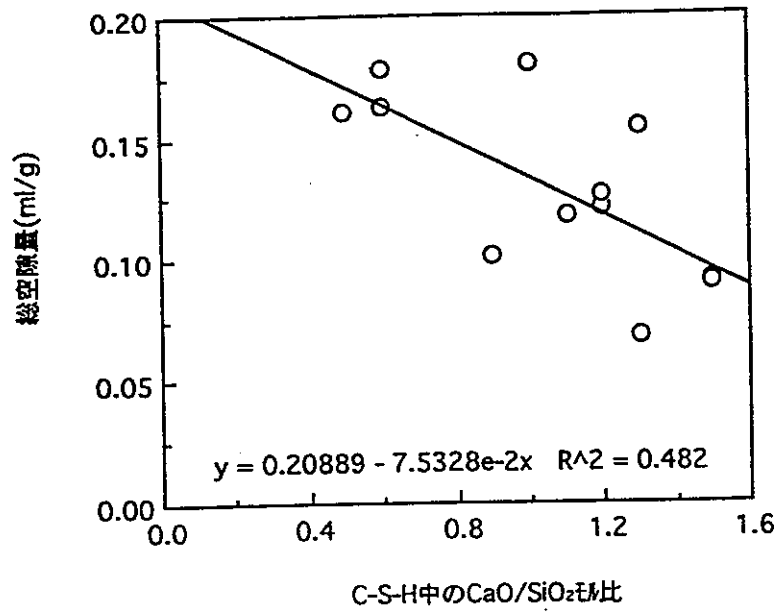


図4.2.1 C-S-H中のCaO/SiO₂モル比と総空隙量

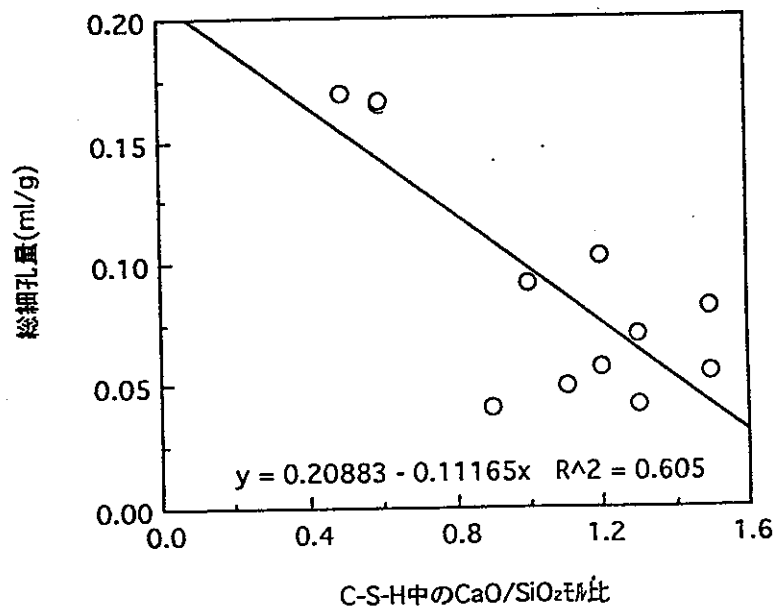


図4.2.2 C-S-H中のCaO/SiO₂モル比と総細孔量

5. 地下深部の古いコンクリート及び海外の古いコンクリートに関する情報

5.1 海外の古いコンクリートに関する情報

ここでは、エジプト、ギリシア、イタリア、フランス、及び中国について、古代から中世頃までの古いコンクリートに関する情報や調査結果^{6), 7), 8), 9)}をまとめるとともに、古いコンクリートを有しているサイトについてまとめる。

・エジプト

古代エジプトでは、主として石こう、あるいは炭酸カルシウム系の材料がモルタルとして使用されていた。これらの材料を用いた構造物は、長い間非常に乾燥した条件下に置かれており、地下水中に建設される放射性廃棄物処分場のコンクリートの長期耐久性を評価するための調査対象物としては、あまり適しているとはいえないであろう。

一方、9～14世紀に建造された構造物については、レンガ積の目地にローマンセメントに似たモルタルが使用されている。これらの目地には一部で50mm程度の侵食跡が認められており、約1000年で侵食速度が50mmという状況が確認された。これは、エジプトの環境条件が処分場環境条件とは異なっていることを考慮しても、コンクリートには相当の耐久性があるものと考えられる。

・ギリシア

アクロポリスや古代アゴラの遺跡には、現代のコンクリートに類似したコンクリートが多く使用されていることが確認されている。これらは、石と石灰、あるいはポゾラン等を水で練り合わせたモルタルを用いた石灰—コンクリート、あるいは石灰—ポゾラン—コンクリートと考えられる。これらを用いて造られた構造物は、約2000年の歳月を経ており、表面部で劣化の著しいものもあるが、内部はまだ比較的良好な状態にあるようである。

コリントスにおける遺跡については、モルタル系のライニング仕上げしたものが良好な状態で現存している。これらは、おそらくローマ時代(B.C.50年頃)に修復されており、石灰にポゾランを混入して水で練り合わせたライム—ポゾラン—モルタルが使用されているものと考えられる。

この時代は、既に今日のコンクリートと化学的に同様なモルタルが用いられているとの報告がある。

・イタリア

ローマ時代のモルタルは、B.C2～3世紀に使われていたモルタルに比べて、ポツォラーナ（ポゾラン）の使用が始まったB.C1世紀以降のモルタルははるかに硬く、劣化の程度も軽微であるようである。

この当時のモルタルの製造の方法としては、石灰岩(CaCO_3)を約900℃で焼いて酸化カルシウム(CaO)とし、これに水を加えて水酸化カルシウムとして1年位保存した後、ポゾラン、水及び混和材を加えるというものであった。

ローマ時代のコンクリートは、現代のコンクリートに比べ空隙が多く、強度は高くはないが、パンテオンで使用されているコンクリートなどは、構造計算を行ったところ圧縮強度200kgf/cm²以上が確認されている。その一方で、コロッセウムの基礎で用いられたコンクリートなどはセメント量、弾性係数、さらには膨張収縮も小さく配合されている。これらより、この頃はすでに目的に応じたモルタルやコンクリートを製造できていたということを示す。

また、この当時のコンクリートの耐久性については、2000年経過した今日でもかなりの強度を保持していることから、かなり大きいといえる。

・フランス

フランスにおける古いコンクリートとしては、古代遺跡ではなく中世の建造物が中心である。12世紀頃に建造されたフォンテンブロー城の石積の目地材や表面をシックイで仕上げられたセメント系の壁の劣化深度は、最大で約5cm、平均で約2～3cmあることが確認された。この劣化深度については、他の中世建造物についてもほぼ同様である。

フランスのコンクリート耐久性に関する現在の考え方としては、コンクリート中の Ca(OH)_2 の溶出量を指標としており、 Ca(OH)_2 が全て溶出した時点でコンクリートの耐久性が喪失すると考えている。現在考えられている処分施設については、覆土上部からの浸透水量を制御することで、コンクリートの500年間の耐久性を保証している。この貯蔵施設に使用するコンクリートは、ローマ時代のコンクリートに近いと考えられる混合セメント（普通ポルトランドセメント、フライアッシュ、スラグを1/3の比率で混合したものなど）を使用することを考えている。

・中国

甘粛省秦安県の大地湾において、約5000年ほど前のものと推定される大型住居址が2つ発掘され、それらの底面にコンクリートに似た材料が使用されていた。これら

は、指先くらいの大きさの骨材と料疆石と呼ばれる石を焼いて作った水硬性の凝結材で固めたものであり、人工骨材についても焼いた料疆石で作られている。

これらのコンクリートの侵食の程度については定かではないが、強度試験を行ったところ、一方の平均圧縮強度は110kgf/cm²、もう一方では121.55kgf/cm²と推定された。これは、圧縮強度が100kgf/cm²程度のコンクリートと同等の強度を持っており、当時としてはかなりの強度を有していたものと考えられる。

・その他の古いコンクリートを有するサイト

Lepenski Vir	— ユーゴスラビア, 約7500年前
Camiros Water Tank	— ロードス島, 約2500年前
Pantheon	— イタリア, ローマ時代
Fabricius, Aemilius, Elius, Milvius	— イタリア: 橋, ローマ時代
Claudius, Trajan	— イタリア: アーチ, ローマ時代
Hadrian's Wall	— イギリス, 約1800年前
Reading Abbey	— イギリス, 約800年前
Thames estuary	— イギリス, 1848
Weaver's Mill	— イギリス, 1897~1898
Woolston Quay	— イギリス, 1899

5.2 海外のナチュラル・アナログに関する考え方の例

最近¹⁰⁾の海外での性能評価における定量的、かつ定性的な見地からのナチュラル・アナログの役割は、図5.2.1のように考えられている。

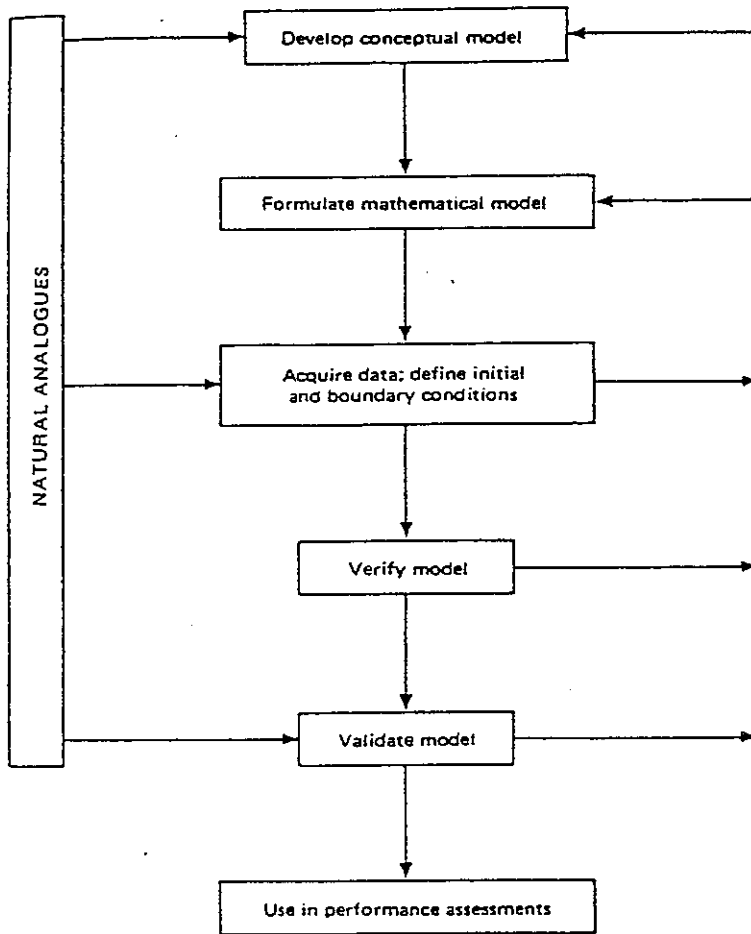
ナチュラル・アナログの役割は、本質的には長期間の性質の変化に関するものである。アナログは、そのタイムスパンにより、初期状態、及び境界条件を確定することが困難であるためデータを取得することは難しいが、定性的な面では有効である。計算モデルの結果については、安全評価の上で上限が数オーダー以内であれば充分である。

ナチュラル・アナログが、変化していく過程を評価するのに適した例を以下に示す。

1つは、イギリス北部の Hadrian's Wall で、もう1つはフランス南西部で発見された Gallo-Roman風呂である。これらの研究は、長期間における結合材の変質状態を明らかにするために行ったものである。実際に、 CO_2 は鉱物のどこからでも接触し、CSHゲルは方解石へと変質する。

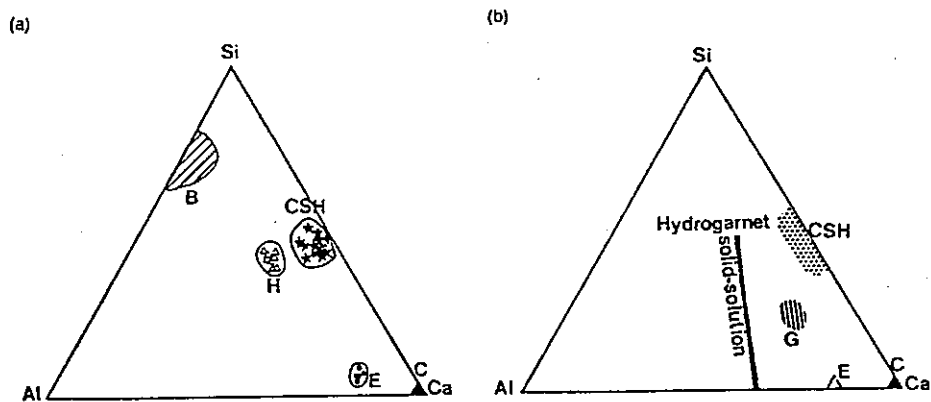
CSHゲルの1800年後における変質も予測される。それは、普通、組織のない物質が、時間の経過とともに組織化したり、結晶性の鉱物に変化したりするようなものと考えられている。このことは、熱力学的には考えられることであるが、考古学的なアナログによると、変化があまりに遅いため、この位の時間では起こらない変化であることを示している。またアナログによると、 CaO/SiO_2 比が低い場合には、CSHゲルが安定していて、結晶化や組織化が進んでいないことを示している。

図5.2.2 は、Si-A1-Caの三角ダイアグラムを示しており、現在のセメントと Gallo-Roman風呂の結合材とがアナログであるかもしれないことを示している。



Role of natural analogues in developing and validating models (from IAEA, 1989).

図5.2.1 モデルの評価と発展におけるナチュラル・アナログの役割



Al-Si-Ca triangular diagrams showing the mineralogical analogy between constituents of a Gallo-Roman binder (a) and a modern pozzolanic cement (b) (from Rassineux et al., 1989).

図5.2.2 Gallo-Roman 結合材と現在のポゾランセメントとの鉱物学的類似を示す Al-Si-Ca 三角形ダイアグラム

6. まとめ

今年度実施した項目をまとめると次のようになる。

(1) 既設コンクリート構造物の調査

今回、試料採取の候補地点として、廃線（または廃線予定の）トンネルや鉱山、及び護岸等について調査を行い35地点を抽出した。このうち、今年度はコンクリート打設後、長期間経過したもので処分環境に近いものを選定する方針で、岩手県のA鉱山と福岡県のB鉱山について現地調査を行い、地下水量の豊富さと地質の把握状況といった点から前者の坑道にてコア採取することとした。

採取したコンクリートコアについて調査を行ったところ、地下水と接触している面付近で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がわずかに溶出しているデータが得られたが、コンクリートは打設後約50年を経過しているにも関わらず、ほとんど劣化が認められず、現在においても十分耐久性を保持していることがわかった。

(2) 室内促進試験

硬化させたモルタルを粉砕し、 NaCl 、 NaHCO_3 、及び Na_2SO_4 の各溶液にそれぞれ1ヶ月、3ヶ月間浸漬させた試料について変質状況を調査したところ、1ヶ月浸漬したものでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減少し CaCO_3 が増加するといった炭酸化の傾向が認められた。また、各溶液においてそれぞれコンクリートが接触したときに生じる特有の生成物、 NaCl 溶液ではフリーデル氏塩が、 Na_2SO_4 溶液ではエトリンガイトがそれぞれ生じている。

(3) 劣化モデルの調査

化学変質予測モデルを確立するために、国内及び海外のコンクリートの劣化に関する文献について調査を行った。そのうち、海外における放射性廃棄物の性能評価については、数値解析モデル、混合攪拌モデル、化学平衡モデル等の劣化モデルが用いられている。また、処分場におけるコンクリートの劣化予測の例としては、コンクリート中の全カルシウムが溶脱した時点をコンクリートが劣化したと定義しているものがある。この場合、安全側の解析を行った場合には500年後にコンクリートが劣化し、より現実的な解析を行った場合には5600年後に劣化するものと予測している。

一方、国内のコンクリートの劣化に関する劣化についての研究の現状としては、中性化する速度と塩素イオンがコンクリート中に拡散していく現象の予測についての研究例が多い。

[参考文献]

4章

- 1) SPECIAL ISSUE, Cementitious Materials in Radioactive Waste Managemnet Vol.12, Numbers 2/3, 1992 : pp.105~154, 189~270, 289~297
- 2) L. O. Hoglund : Degradation of Concrete in a LLW/ILW Repository, NAGRA TECHNICAL REPORT 86-15
- 3) 日本コンクリート工学協会編 : コンクリート技術の要点 '92
- 4) 岡田 清他 : コンクリートの耐久性, 朝倉書店
- 5) 大即 信明他 : コンクリート構造物の耐久性シリーズ塩害 (I), 技報堂出版

5章

- 6) BATTELLE, Geneva Centres : The Long-Term Stability of Cement and Concrete for Nuclear Waste Disposal under Normal Geologic Conditions, NAGRA NTB 82-03
- 7) L. G. Mallinson, I. L. I. Davis : A historical examination of concrete Final report, nuclear science and technology, 1987
- 8) CEC NATURAL ANALOGUE WORKING GROUP : SECOND MEETING, INTERLAKEN, nuclear science and technology, JUNE 17-19, 1986
- 9) 李 最雄, 世界最古のコンクリート : 日経サイエンス, JULY, 1987, pp.74~84
- 10) N. A. Chapman et al. : Special issue, JOURNAL OF GEOCHEMICAL EXPLORATION, Vol.46, No.1-November, 1992