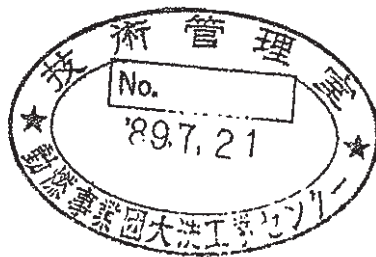


技術資料コード	
開示区分	レポートNo.
T	J4449 89-004(1)
この資料は 図書室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です	
動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター技術管理室	

コンクリートの長期変質挙動に関する ナチュラルアナログ研究(1)

昭和63年度 成果概要

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)



1989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 ナチュラルアナログ研究（1）

昭和63年度 成果概要

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書）

1989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

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1989年3月

コンクリートの長期変質挙動のナチュラル・アナログに関する研究 (1)*

斎藤 裕司** 宇治 公隆***
田沢 雄二郎**** 中西 正俊*****

要 旨

放射性廃棄物の処分において、セメント混合物は固体化、緩衝材、グラウト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セメント混合物の長期変質挙動を検討し、その結果を踏まえ放射性廃棄物の処分への適用の可能性を評価しようとするものである。

本年は、昨年に行った変質挙動の文献調査などの研究成果に基づいて、自然環境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、放射性廃棄物処分におけるコンクリートの長期変質挙動についてのデータを得るための研究に着手した。

処分場の環境条件に比較的類似した地中のコンクリート構造物の変質程度を把握するためには、変質の評価手法を確立し、その変質範囲を明らかにする必要がある。ここでは、大正11年に建設され、約67年経過した長坂山トンネルから試料を採取し、その変質に関する各種の評価手法を適用し、その結果を比較検討して、以下のことが明らかになった。

(1) 変質程度の評価手法について

各種の評価手法のうち、セメント水和物の変質を調べる手法はそのごくわずかな変質も検出可能で、コンクリートの変質程度を評価する手法として非常に有力な手法になり得るとの見通しが得られた。

(2) 長坂山トンネル試料の変質程度について

岩着部のコンクリートはほとんど変質していないと判定された。この主な理由として地下水にコンクリートを侵食する成分が含まれていないこと、地下水の流れがほとんどないことなどが考えられる。

(3) 今後の検討課題

地層処分環境におけるコンクリートの長期変質挙動を明らかにしていくために、想定される各種の環境下における変質調査を進める必要がある。

* 本報告書は、株式会社大林組、鹿島建設株式会社、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：630D155

事業団担当部課室および担当者：環境資源部地層処分対策室 財津知久

** 株式会社大林組技術研究所 *** 大成建設株式会社技術研究所

**** 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

MARCH, 1989

STUDY ON NATURAL ANALOGUES

OF LONG-TERM ALTERATION BEHAVIOR OF CONCRETE (1) *

Y.SAITOH ** , K.UJI *** , Y.TAZAWA **** , M.NAKANISHI *****

ABSTRACT

For disposal of radioactive wastes, a study is being made in order to utilize cement mixtures in such as, solidified waste, material for buffer and grout. This study intends to examine the long-term alteration behaviors of above sorts, and to appraise the applicability to the disposal of radioactive wastes based on the examination results.

This year, based on the researches in last year, investigations are conducted on alteration conditions or states about concrete which has been altered under the conditions of natural environment for a long period. And studies are started with an aim to obtain data on the long-term alteration behavior of concrete in a radioactive waste repository.

It is needed to establish the evaluation method for the alteration and to clarify the limit of it in order to grasp alteration degree of concrete in the underground for a long time. In this study, various evaluation methods are applied to the concrete obtained from Nagasaka-yama tunnel which was constructed in 1922 and had spent for about 67 years. The results are as follows:

(1) The evaluation method of concrete alteration

Among various evaluation methods, the analytical method of the alteration in cement hydrate will become an effective one which is applied to the evaluation of concrete alteration. This method can detect only a little alteration in cement mixtures.

(2) The alteration degree of examined concrete specimens

The examined concrete specimens in contact with rock are judged to be little altered. These main reasons are that there is no eroding composition in groundwater and that there is little groundwater flow.

(3) Subjects of study in future

The alteration behaviors under various expected environmental conditions should be investigated to clarify the alteration in real radioactive waste disposal surrounding conditions.

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

PNC Liaison : Waste Isolation Office Waste Management and Raw Materials
Division, Tomohisa Zaitso.

** Ohbayashi Corporation, Technical Research Institute

*** Taisei Corporation, Technology Research Center

**** Kajima Institute of Construction Technology

***** Shimizu Corporation, Institute of Technology

1. はじめに

放射性廃棄物の処分において、セメント混合物は固化体、緩衝材、グラウト材等としての利用が検討されている。これら材料には長期にわたる耐久性が要求されており、本研究はセメント混合物の長期変質挙動を検討し、その結果を踏まえて放射性廃棄物処分への適用の可能性を評価しようとするもので、下記の基本計画（案）にそって進めている。

前年度は①セメント混合物の変質挙動に関する文献調査、②セメント混合物の変質挙動についての調査対象候補試料に関する調査、③セメント混合物の長期変質挙動予測に関する今後の研究課題について研究を行った。

本年度からは上記の研究結果を踏まえ、自然環境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、廃棄物処分におけるコンクリートの長期変質挙動についてのデータを得るための研究に着手した。特に、今年度は変質状態の評価手法の確立に重点を置いて研究を進めることとした。

ここでは、様々なコンクリート構造物の中でも処分場の環境条件に比較的類似した条件下で長期間にわたって変質した、地中のコンクリート構造物から試料を採取し、各種の変質に関する調査・試験を行ったので、以下に報告する。

「コンクリートの長期変質挙動のナチュラルアナログ研究」基本計画（案）

年度	S.62年度	S.63年度	H.1年度	H.2年度	H.3年度
文献調査	・セメント混合物の変質 ・調査対象候補試料	補足調査、長期挙動の予測手法、NA調査研究関連			
実構造物の変質調査		近代コンクリートの国内調査研究 調査方法の検討、予備調査、調査研究			
			〔古代コンクリートの海外調査研究〕 調査方法の検討 調査研究		
長期挙動の予測手法の検討		長期挙動の予測手法の調査と検討		・長期挙動の予測に関する試験研究方法の提案 ・長期挙動評価モデルの検討	
評価					・廃棄物処分への適用に対する評価 ・今後の課題 ・まとめ

2. セメント水和組織の変質機構

コンクリートの劣化はその強度保持の主役をつとめるセメント水和組織の変質が引き金となっていることは否定できない。

セメント水和組織の機構は、十分に解明されていないが、現在、次のように考えられている。セメント水和組織の変質に関する因子を表-1に、変質機構を図-1にそれぞれ示す。

表-1 セメント水和組織の変質に関する要因

(外的要因)	(内的要因)
1. 水の作用	1. 使用材料の品質
2. 炭酸化	・セメント
3. 有害イオンの作用 (塩素イオン、硫酸イオン)	・骨材
4. 熱の作用	・混和材(剤)
	2. 配合
	・水セメント比
	・単位セメント量
	・微細構造

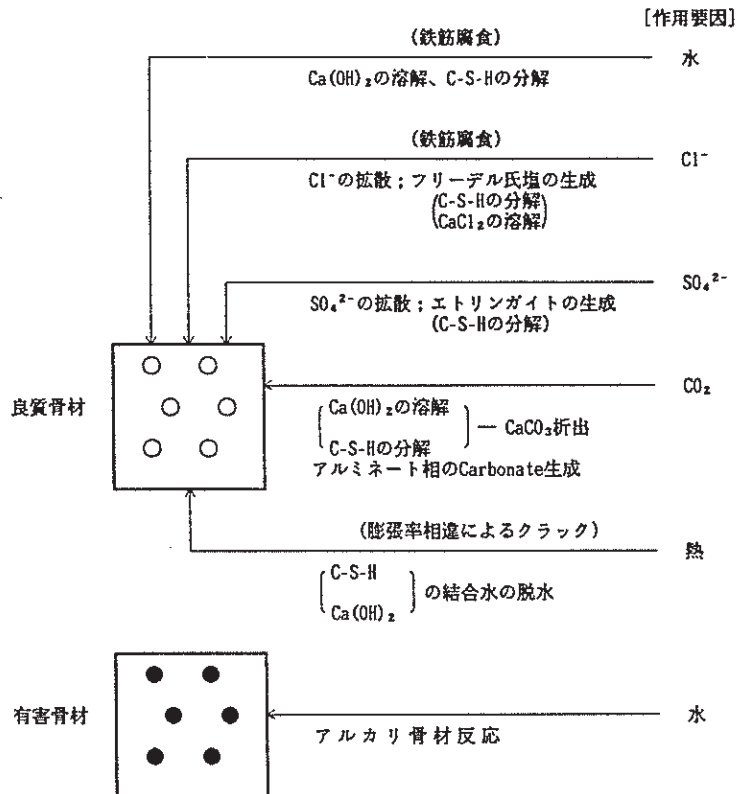


図-1 セメント水和組織の変質機構

3. コンクリート試料の採取

3.1 採取サイトの選定

試料採取候補地は、トンネル等の構造物を保有している諸機関の公表資料により調査を行い、14件を抽出した。これに、昨年度抽出した90件を加えて、コンクリート試料が採取可能かどうかという点と放射性廃棄物の処分環境は地下水があり、岩と接触していると想定し、コンクリート構造物の周辺環境がそれと類似しているかどうかという点から検討を行い、候補地を12地点に絞込んだ。さらに、これらの候補地について、巻き厚、地下水の状況、地質、コンクリートの材料・配合や試料採取のしやすさ等を比較検討するとともに現地調査も行って、試料採取サイトとして神奈川県足柄下郡真鶴町の長坂山トンネルを選定した。

長坂山トンネルはJR東海道線、真鶴駅近くの廃線トンネルで大正11年に建設され、現在までに約67年経過している。長坂山トンネルの位置を図-2に示す。

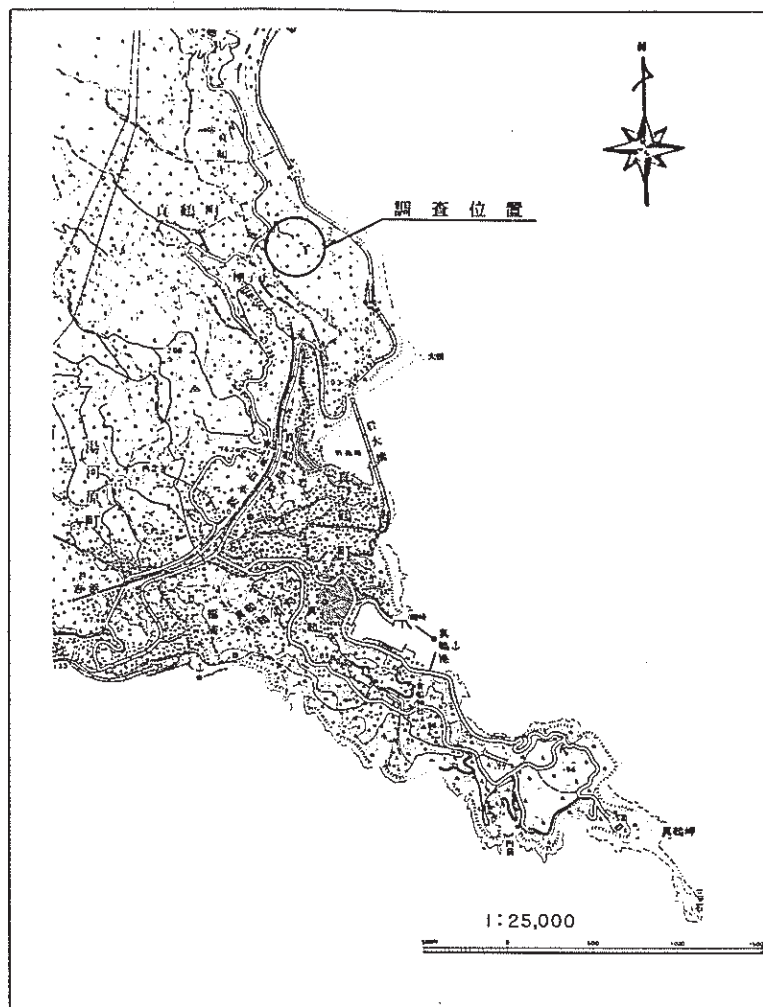


図-2 長坂山トンネルの位置

3.2 採取位置および採取方法

(1) 採取位置

長坂山トンネルの現地調査において、地下水の湧水状況やトンネル側壁の表面部の状況等を観察した上で、コンクリート試料の採取位置を以下のように選定した。

- ① A地点：コンクリート表面がエロージョンを受けていない程度に水が流れている箇所
- ② B地点：表面が乾燥状態である箇所
- ③ C地点：表面は湿潤状態であるが水は流れていない箇所

(2) 採取方法

コンクリート試料は、内径が $\phi 150\text{mm}$ のコアボーリング法によって、コンクリートコアとして採取するものとし、採取本数は、(1) に示した3地点において各3本ずつとした。

3.3 採取したコアの状態

いずれも川砂利・川砂と考えられる天然骨材を使用したコンクリートである。粗骨材径は大部分が20~30mmであり、最大で60~70mmのものも含まれている。コンクリートの組織は密実であったが、A-2、A-3の試料では岩着側のコア内部にセメントペーストが十分に充填されていない箇所（ジャンカ）が認められた。

なお、コアボーリングの結果、各コアはすべて岩着しており、岩着部はいずれも湿潤状態であったが水は流れていなかった。

4. 地下水の採取

コアボーリングを行った場所（A地点）のコンクリート表面を流下していた地下水約1ℓをポリエチレン製広口ビンに採取し、空気と接触することにより溶存成分が変化することを防ぐため、密封した。

5. コンクリート試料の調整

5.1 コアの選定

A、B、Cの3地点で採取した3種類のコアのうち、次のような理由から、B地点で採取したコアを試験体として選定した。

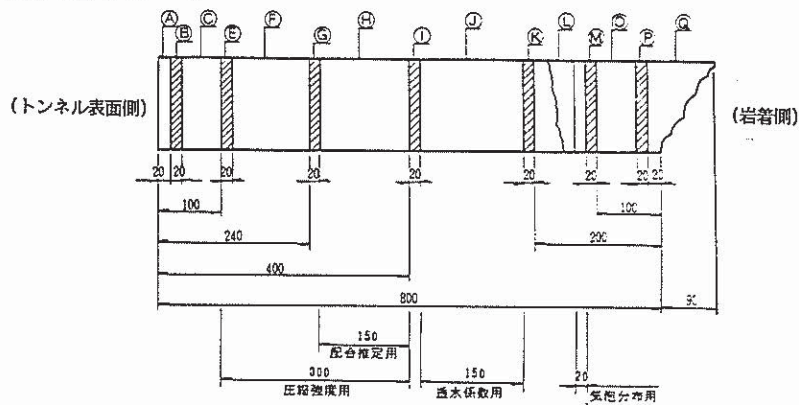
- ① 3.3節で述べたコアの状態から、ジャンカなどの打込み欠損部がない。
- ② 岩着側の環境はどの試験体でも類似している。
- ③ トンネル表面側は乾燥状態にあり、中性化がもっとも進行している可能性が高い。

また、採取した3本の内から、B-1、B-2を供試した。

5.2 試験片の切り出し

コア全体について岩着側および表面側から内部にむかっての変質状態を明らかにするため、ダイヤモンドカッターを使用して、コアから図-3に示す斜線を入れた位置の試験片を切り出した。

試料名 ; B-1



試料名 ; B-2

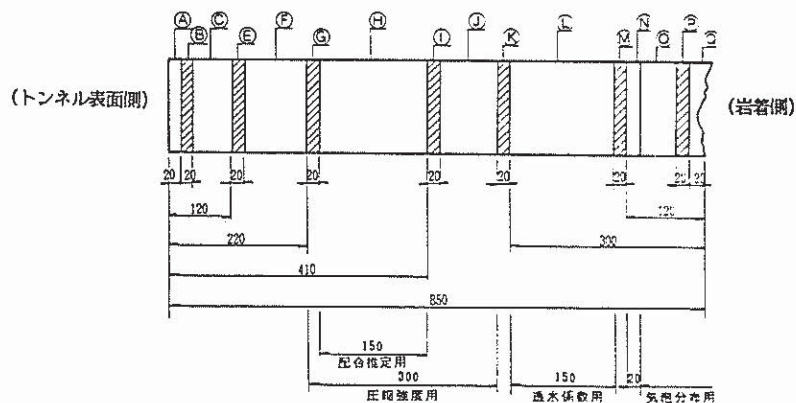


図-3 試験片の切り出し位置

5.3 分析用試料の調整

(1) 変質程度の試験用

B-2から切り出した試験片の内、A、Qを除く各試料は図-4に示すフローにしたがって調整した。一方、変質程度がごくわずかな範囲で変わることが予想された表面側および岩着側の試験片A、Qはそれぞれ数カ所から少量のセメントペーストを削り取り、X線回折による変質鉱物の分析に供した。

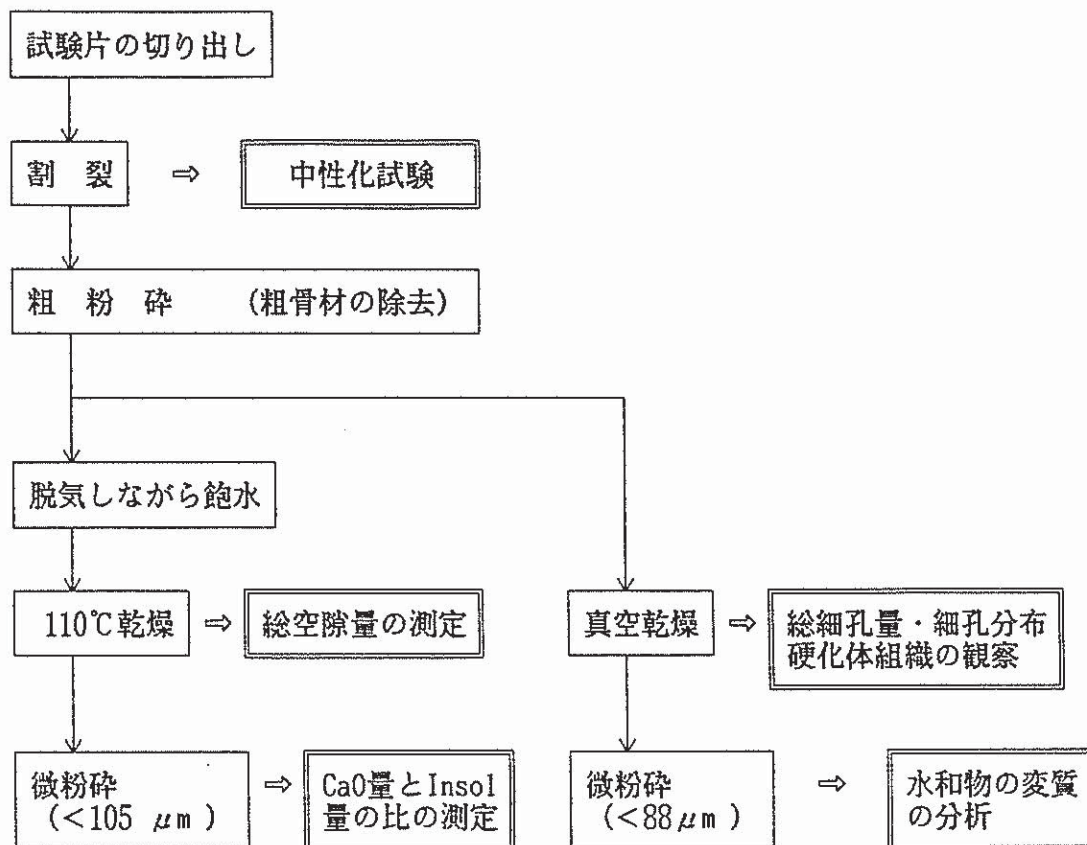


図-4 試料調整のフロー

(2) 圧縮強度試験用供試体

圧縮強度試験用の供試体は高さが300mmになるようコアから切り出し（図-3参照）、切断面の調整はJIS A 1107（コンクリートからのコア及びはりの切り取り方法及び強度試験方法）によって行った。

(3) 透水試験用供試体

透水試験用供試体は高さが150mmになるようコアから切り出し（図-3参照）、約1か月間気中で乾燥した。気中乾燥したのは当初インプット法で試験する予定であったためである。

6. 調査・試験項目と方法

6.1 変質要因の調査・試験

コンクリートが置かれていた環境条件、およびコンクリートの品質を把握しておくため、表-2に示す変質要因に関する調査・試験項目と方法を選定した。

表-2 変質要因の調査・試験項目と方法

調査・試験項目	方 法
1) 地形・地質	文献・資料調査 現地調査
2) 地下水の状況	文献・資料調査 現地調査
3) 温 度 ・気温、水温	温度計
4) 地下水質 ・pH ・Eh ・化学組成	文献・資料調査 ガラス電極法 白金電極法 水質分析法(JIS K 0101)
5) コンクリートの品質 ・材料と配合 配合推定 骨材の構成鉱物 ・圧縮強度、弾性係数 ・透水係数 ・気泡分布	化学分析法(F-18*) X線回折法 圧縮強度試験法(JIS A 1107) 透水係数試験法(アウトプット法) ASTM C-457

* (財)セメント協会、コンクリート専門委員会報告「硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告」

6.2 コンクリートの変質状態の試験

コンクリートの変質状態を把握するための有力な手法を選定するため、表-3に示すコンクリートの変質の指標として考えられる試験項目と方法を選定した。

表-3 変質状態の試験項目と方法

試験項目	方法
1) 中性化	フェノールフタリン法、ニトラン法
2) CaO量/Insol量の比	硬化コンクリートの配合推定法(F-18)
3) 水和物の変質* ・ C-S-H中のCa/Si比 Ca(OH) ₂ 量 CaCO ₃ 量 AF _m 相 ・ その他変質鉱物の同定	化学分析法 DTA-TG法、X線回折法 DTA-TG法、X線回折法 化学分析法 X線回折法
4) 地球化学的なアルカリ付与性	pHの測定
5) 微細構造 ・ 総空隙量 ・ 総細孔量 ・ 細孔分布 ・ 硬化体組織の観察	飽水させて含水率測定 水銀圧入法 水銀圧入法 SEM

* 鈴木教授（名古屋工業大学）が提案している方法で、分析のフローを図-5に示す。

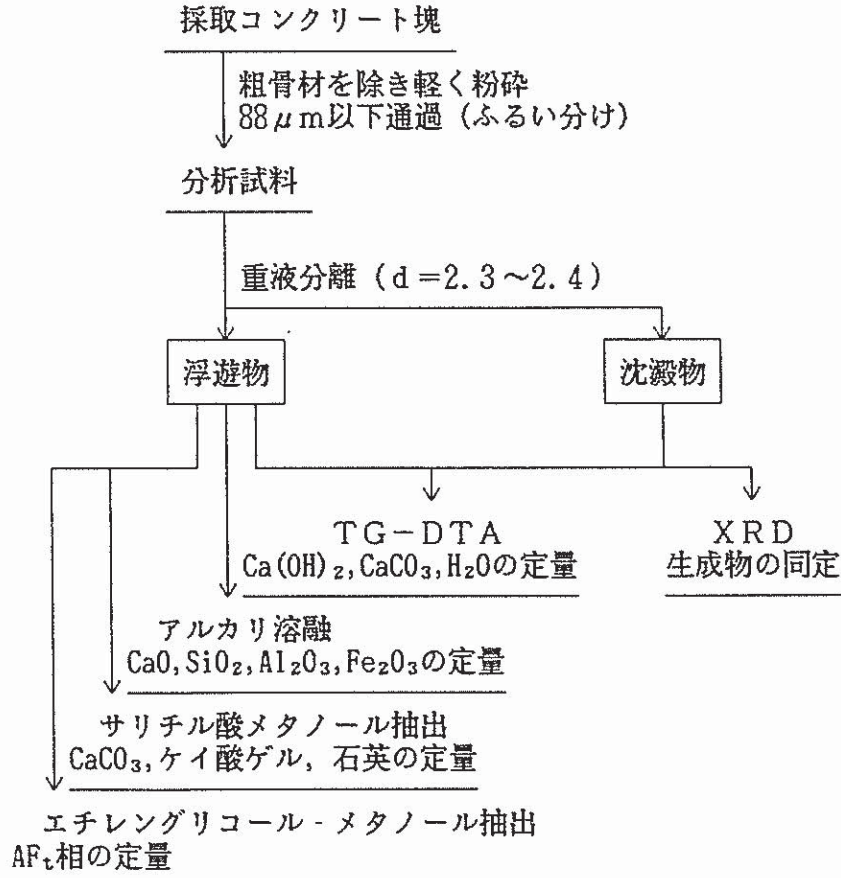


図-5 ペースト部の水和物の生成量とその組成決定のフロー

7. 調査・試験結果と検討

7.1 変質要因

(1) 地形・地質

長坂山トンネルはJR東海道本線「真鶴駅」の北側約2 kmに位置し、海岸線に沿った標高約100mのかなり急勾配の山腹に建設されている。

真鶴付近は箱根火山の古期外輪山（約40万年～約20万年前に活動）の南東山麓に位置し、古期外輪山は安山岩溶岩と火山砕屑物（凝灰角礫岩、火山礫凝灰岩など）の互層によって形成されている。コアボーリング時の調査で確認されたトンネル背面の地山の岩種は火山礫凝灰岩および凝灰岩であった。

(2) 地下水の状況

現地の踏査では調査地付近に地下水の湧出箇所は認められず、地下水の状況は明らかにできなかったが、トンネル内の湧水は雨水が地中に浸透し、それがトンネル壁面の割れ目から浸み出しているものと推察される。また、ボーリング時の観察では、コアを採取した地点のコンクリートは岩に密着しており、背面を水が流れていたり、岩から水が直ちににじみ出てくることは認められなかった。

(3) 地下水温度と水質

採取した地下水の分析結果を表-4に示す。

含有される化学成分は硝酸イオンを除いて、同地域の深井戸のそれと非常に類似している。一方、硝酸イオンは36ppmと一般的な地下水の値と比較して高い値を示した。この理由は明らかでないが、同地域はみかん畑が広く分布しており、そこで使用されている肥料の一部が地下水中に溶解していることも考えられる。また、コンクリートに有害な成分（ Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- ）の含有量はそれぞれ10ppm、0.25ppm、30ppmと非常に少ない。なお、この地下水はヘキサダイアグラムでは中間型の水質であると判定される。

表-4 地下水分析結果

	長坂山トンネル湧水	真鶴町水源1号井*	井戸端*
温度** (°C)	12.6	15.0	16.0
電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	150	—	—
pH**	7.5	7.5	6.5
Eh (mV)	365	—	—
カリウム (ppm)	0.64	1.64	18.5
ナトリウム (ppm)	7.3	7.9	94.5
カルシウム (ppm)	13	10.4	25.2
マグネシウム (ppm)	4.4	4.4	15.7
T-シリカ (ppm)	41	—	—
アンモニア (ppm)	0.02	—	—
全鉄 (ppm)	<0.1	—	—
塩素イオン (ppm)	10	6.7	137
ふっ素 (ppm)	<1	—	—
硫酸イオン (ppm)	0.25	0.05	55.8
炭酸イオン (ppm)	30	55.1	62.5
硝酸イオン (ppm)	36	—	70.9
ヘキサグラムによる分類	中間型	Ca(HCO ₃)型	塩類NaCl型
備考		井深：85m	井深：9m

注) * : 真鶴町における地下水調査の文献データ
 **: 採取時に現場で測定 (昭和63年11月29日)

(4) コンクリートの品質

i) 材料と配合

F-18による配合推定結果を表-5に示す。

表示の結果から、このコンクリートは以下のような配合であったと推定される。

- ① 単位セメント量は約280kg/m³、単位水量は120~150kg/m³、単位骨材量は約2000kg/m³程度である。この配合は現在のコンクリートに比べ、セメントおよび水量は2~3割程度少なく、骨材量は1割程度多い配合である。
- ② この配合から、ワーカビリティの悪い硬めのコンクリートを打ち込んだものと考えられる。

表-5 配合推定結果

		B-1	B-2
推定量	単位セメント量 (kg/m ³)	283	279
	単位水量 (kg/m ³)	122	149
	単位骨材量 (kg/m ³)	2040	2003
	水セメント比 (%)	43.1	53.4

ii) 骨材の構成鉱物

X線回折によって解析した骨材の構成鉱物の調査結果の一覧を表-6に示す。

表示の結果から以下のことが言える。

- ① 使用された骨材（肉眼観察では大部分が安山岩）に含まれている鉱物は長石が主体で α -クリストバライトも少量含まれている。また、石英、トリディマイト、磁鉄鉱がごく少量含まれている。

表-6 骨材の構成鉱物

	B-1	B-2	
Feldspar	◎	◎	凡 例 ◎; 多い ○; 少ない △; ごくわずか
Quartz	△	△	
α -Crystalite	○	○	
Tridymite	△	△	
Magnetite	△	△	

iii) 圧縮強度・弾性係数

圧縮強度・弾性係数の測定結果を表-7に示す。

表示の結果から以下のことが言える。

- ① 圧縮強度はB-1で542kgf/cm²、B-2で412kgf/cm²、弾性係数（E1/3）はB-1で 3.79×10^5 kgf/cm²、B-2で 3.54×10^5 kgf/cm²であった。
- ② 圧縮強度・弾性係数の測定値を単位容積重量やi)に前述の水セメント比の推定結果に基づいて検討すると、B-1、B-2 供試体とも長期材令を経過したことによる劣化が認められないと考えられる。

表-7 圧縮強度・弾性係数の測定結果

	B-1	B-2
単位容積重量 (g/cm ³)	2.429	2.420
圧縮強度 (kgf/cm ²)	542	412
弾性係数 (kgf/cm ²)		
E1/3	3.79×10^5	3.54×10^5
E1/4	3.80×10^5	3.69×10^5

iv) 気泡分布

- ① 空気量の平均値はB-1で1.2%、B-2で1.6%と、気泡間隔係数はB-1で255 μm 、B-2で268 μm であり、両試料の気泡分布の形態は類似していると判断される。
- ② 両試料の測定結果を既存のAEコンクリートと比べると空気量は1%程度少なく、気泡間隔係数は50~100 μm 程度大きめであり、このコンクリートはAE剤などの混和剤を使用していない可能性が高いと判断される。

v) 透水係数

- ① 各試料の透水係数は平均値として B-1で $6.1 \times 10^{-10} \text{cm/sec}$ 、B-2で $3.3 \times 10^{-8} \text{cm/sec}$ 程度であった。
- ② コンクリートの透水係数の一般的な値 $1.5 \sim 6 \times 10^{-10} \text{cm/sec}$ (水セメント比45~55%) に比べて B-2で約百倍程度も大きな値となっている。この理由として、ブリージングによる骨材とペーストとの界面に小さな空隙を生じたこと、粗骨材にかなりポーラスなものを多く含んでいること、コア採取時の表面の微細な欠陥などが考えられる。

7.2 コンクリートの変質状態

(1) セメント水和物の変質

i) コア全体

コア全体の変質状態を把握するため、図-3に示した位置の各試験片の中から、B-2 試料のB (表面から20~40mm)、I (中央部)、M (岩着面から120~140mm)、およびP (岩着面から20~40mm)の4 試料を選定し、6.2 節に述べた方法で水和物の変質を調査した。

各試料のDTA-TGによる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 H_2O (結合水量)の定量結果、化学分析による Al_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 の定量結果を表-8に示す。また、上記の結果に基づいて算出した各試料中の水和物組成の推定結果を表-9に示す。

これらの結果から、コア全体の変質状態については次のように言える。

- ① X線回折結果によれば、各試料の浮遊物に含まれる鉱物は主要水和物であるCSHで、変質物は外表面から20~40mmの位置のB 試料で CaCO_3 がわずかに認められるが、その他の試料ではほとんど認められない。
- ② 水和物組成の推定結果、およびCSH中のCa/Siモル比の測定結果によれば、外表面から20~40mmの位置のB 試料では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消失、 CaCO_3 量の増大が認められ、炭酸化の影響をわずかに受けている。しかし、主要水和物であるCSH中のCa/Siモル比は1.2を示し、健全なCSHのそれが1.2~1.6であることから、CSHの変質は極めて少ないか、ほとんどない。

一方、B 試料以外の岩着側および中央部の各試料では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在し、CSHの変質も上記と同様に極めて少ないか、ほとんどない。

表-8 コンクリートの分析値

試料名	重液による 分離割合(%)	DTA-TGによる (%)			化学分析による (%)			CSH中の Ca/Si
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	H ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	
B 浮遊物	56.3	—	5.6	19.9	7.9	23.9	21.6	1.2
沈澱物	28.3 (84.6)	—	3.0	2.9				
I 浮遊物	50.2	3.3	3.9	18.8	7.9	21.2	25.0	0.9
沈澱物	36.4 (86.6)	—	0.8	3.8				
M 浮遊物	56.7	1.7	3.2	19.2	8.2	25.7	26.0	1.1
沈澱物	28.8 (85.5)	—	0.7	4.7				
P 浮遊物	55.7	2.5	2.3	19.1	7.8	25.9	26.5	1.1
沈澱物	30.0 (85.7)	—	1.0	4.6				

表-9 推定水和物組成*

試料名	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	AH	CSH	付着水	備考
B	0.0	8.7	9.6	77.0	4.8	表面側
I	4.0	5.4	9.4	73.4	7.8	中央部
M	2.0	4.1	9.4	76.4	8.1	
P	2.0	3.3	8.9	76.9	8.0	岩着側

* 重液分離の重量合計を100%とし、4種類の水和生成物と付着水の合計を100wt%とした。

ii) 岩着部と表面部

a. 岩着部

目視観察によれば、岩着部の組織は以下に示す4つに大別される。

- ①：岩質部
- ②：岩質部とモルタル組織との間に局部的に存在する0.2~0.5mmときわめて薄い乳黄色を呈する軟質な組織
- ③：モルタル組織（分析には②層より約2mm内部側まで採取）
- ④：岩質部と粗骨材との間に最大10mm程度の厚さで部分的に存在する灰褐色の粘土状のもの

さて、上記の各試料を少量ずつ削り取りX線回折を行った。その結果から、岩着部の試料の変質について以下のことが言える。

- ① 岩着部との境界面から約2mm内部のモルタル組織中のセメント水和物はCSHが主体で、20mm以深の試料Pと組成は類似している。また、その部分には CaCO_3 の生成は認められず、CSHは変質していないと推察される。
- ② 岩着面から最大10mmまでの範囲で、部分的に軟弱な組織が介在している箇所が認められる。その部分はモルタル組織中にくい込むように存在すること、色調、およびCSHが検出されることなどから、その部分はコンクリート打設時に、コンクリートに混入した凝灰岩がポゾラン反応に似た反応によって生成された可能性がある。

上記のように、岩着部のコンクリートの変質程度はごくわずかと判断される。このように変質が非常に少ない理由として、地下水にコンクリートを侵食する有害な成分が含まれていないこと、岩着部の地下水の流れがほとんどなかったことなどが考えられる。

b. 表面部

目視観察によれば、表面部の組織は表面位置から以下に示す3つに大別される。

- ①: 3～7mm厚さの表面黒色部で、すずが混入しているものと思われる。
- ②: 0.2～0.5mm厚さの白色固形層。
- ③: モルタル組織。

さて、上記の各試料を少量削り取りX線回折を行った。その結果から、表面部の試料の変質について次のことが言える。

- ① 表面には、最大数mm程度の厚さですずが混入したエフロレッセンス*が析出している。
- ② エフロレッセンス層から約15mm内部までは CaCO_3 の生成が明確に認められ、内部組織に比べてその位置までの炭酸化が進行している。

*エフロレッセンスとはセメントを用いた構造物の表面に水に溶けて運ばれ、そこに析出した物質のことで CaCO_3 や Na_2SO_4 などが主成分のことが多い。

上記のように、経過年数と使用環境を考慮すると、このコンクリートの中性化(炭酸化)範囲は20～30mmと推定され、これに比べてこのコンクリートの炭酸化した範囲は少ないと判断される。この事象を生じた理由の1つは次のように推察される。建設されてから比較的早い時期に表面に析出した CaCO_3 が緻密な皮膜を形成し、それが後の CO_2 のコンクリート内部への進入を抑制した。

(2) 中性化

フェノールフタレンによる方法は $\text{pH} = 8.2 \sim 10.0$ の領域でフェノールフタレンが無色から赤紫色に変色する性質を利用するもので、この方法によって測定した中性化深さは、いずれの試料においても表面側で1mm以下、岩着側はまったく中性化していない。この結果は(1)に前述の水和物の変質程度とおおよそ合致している。

ニトラミンによる方法は参考までに行ったもので、 $\text{pH} = 10.8 \sim 12.8$ の領域でニトラミンが無色から茶褐色に変色する性質を利用している。表面側では表面から10~20mm以深で茶褐色を呈し、それより表面側ではより淡い色を呈した。一方、岩着側はすべて茶褐色を呈した。

上記のように表面側では呈色にやや差を生じた。(1)のii)のbに前述のように、この部分は CaCO_3 の生成量が多い部分であり、このことが呈色の差異として現れた可能性もある。

以上の結果から中性化深さの測定法について、以下のことが言える。

- ① フェノールフタレンによる中性化深さの測定は非常に容易でかつ変色域も明瞭でコンクリートの変質範囲を大まかに推定するためには有力な手法となる。
- ② ニトラミンによる方法はフェノールフタレンによる方法に比べて、変色範囲が不鮮明であるが、呈色の色調が部位によってやや異なることが認められた。この事象は CaCO_3 とCSHの生成比の違いを示唆する可能性もあり、水和物の変質との関係は今後さらに検討を要する。

(3) CaO 量/ Insol 量の比

この指標はコンクリート中からのセメント分の溶出程度を示唆すると考えて分析を実施した。

粗骨材を取り除いたモルタル分について、F-18で分析した結果を表-10に示す。

表示の結果から以下のことが言える。

- ① CaO 量/ Insol 量の比は0.21~0.24の範囲であり、表面側、中央部および岩着部とて差異は認められない。
- ② この手法によって差異が生ずるのは水和物の溶出が相当に進み、CSHが分解する程度まで変質した場合と推察され、この手法によって変質程度が

判定できるかどうかは、変質がさらに進行したものに適用して検討する必要がある。しかし、この方法では、試験のためにかなり多量の試料を必要とするため、ごくわずかな領域における変質の判定は困難であると予想される。

表-10 CaO量/Insol量の比

	CaO(%)	Insol(%)	CaO/Insol	備考
B-2 B	14.6	61.8	0.24	表面側
B-2 E	13.8	64.7	0.21	
B-2 G	14.7	64.1	0.23	
B-2 I	14.1	62.9	0.22	中央部
B-2 K	15.3	63.5	0.24	
B-2 M	14.2	60.1	0.24	
B-2 P	15.2	64.0	0.24	岩着側

(4) 地球化学的なアルカリ付与性

Atkinsonらが行っている方法でpHを測定した結果を表-11に示す。

表示の結果から以下のことが言える。

- ① 各試料のpHは11.6~11.8の範囲であり、表面側、中央部および岩着側とで差異は認められない。
- ② 各試料のpHが12以下であることは、このコンクリート中の水和組織が Ca(OH)_2 は少なく、CSHが主体であることを示唆しており、この結果は7.2節の(1)に前述の水和物の組成分析結果とも一致している。

表-11 pHの測定結果

	pH	備考
B-2 B	11.6	表面側
B-2 E	11.7	
B-2 G	11.7	
B-2 I	11.6	中央部
B-2 K	11.7	
B-2 M	11.6	
B-2 P	11.8	岩着側

(5) 微細構造

i) 総空隙量・総細孔量

含水率から求めた総空隙量、および水銀圧入法から求めた総細孔量の結果を表-12に示す。

表示の結果から次のことが言える。

- ① 総空隙量は88~138mm³/g、総細孔量は35.3~57.4mm³/gの範囲にばらついており、表面側、中央部および岩着側とで差異は認められない。
- ② ほとんど変質が生じていない試料においても、微細構造の指標である総細孔量などは上記のようなばらつきを示すこと、また、試験の際にはかなり多量の試料量を要することなどを考慮すると、これらをごくわずかな変質程度の評価手法とすることはかなり難しいと判断される。
- ③ このデータはコンクリートの品質を示す1つの指標として使用していくのが望ましいと考えられる。

表-12 総空隙量・総細孔量の測定結果

	総空隙量 (mm ³ /g)	総細孔量 (mm ³ /g)	B/A (%)	備考
B-2 B	121	57.4	47.4	表面側
B-2 E	111	45.8	41.3	
B-2 G	92	35.3	38.4	
B-2 I	101	40.9	40.5	中央部
B-2 K	88	43.6	49.5	
B-2 M	138	53.0	38.4	岩着側
B-2 P	118	49.4	41.9	

A (総空隙量) ; 吸水率から求めた全空隙量

B (総細孔量) ; 水銀圧入法による24~75,000Åまでの空隙量

ii) 細孔分布

水銀圧入法による細孔分布の測定結果から以下のことが言える。

- ① 各試料の細孔分布は非常に類似している。
- ② 細孔分布についても総空隙量・総細孔量と同様に今後取扱っていく必要がある。

8. まとめ

自然環境条件下で長年月を経過した地中のコンクリート構造物の変質状態を把握するためには、まず、変質の評価手法を確立し、その変質範囲を明らかにしていく必要がある。ここでは、大正11年に建設され、約67年経過した長坂山トンネルのコンクリートについて変質に関する各種の評価手法を適用し、その結果を比較検討した。また、変質に関与する要因として、コンクリートが置かれていた環境とコンクリートの品質についても調査した。

この研究で明らかになったことを以下に示す。

(1) 変質状態の評価手法について

- i) 各種の変質状態の調査法のうち、セメント水和物の変質を調べる手法（変質物の有無や、水和物の組成変化および CSH中の Ca/Siモル比）はそのごくわずかな変質も検出可能で、コンクリートの変質状態を評価する手法として非常に有力な手法になり得るとの見通しが得られた。
- ii) 中性化試験は変質範囲をおおまかに推定するために、有効な手法と判断される。
- iii) セメント分の溶出程度を示唆すると考えられる CaO量/Insol量比、ならびに微細構造の指標である総細孔量および細孔分布は、表面側、中央部、および岩着側で差異は認められなかった。

ところで、(2) に後述のように、今回のコンクリートの変質程度は非常に小さく、これら手法を適用した部分はほとんど変質していないと判断された。したがって、これら手法の有効性は現在判定できず、もっと変質が進んだ試料に適用してその有効性を判断する必要がある。

しかし、これらの試験は少量の試料では実施できないことから、これらの手法をごく狭い領域での変質の評価手法として適用することは、かなり難しいと判断される。

(2) 変質状態について

今回供試したコンクリートの変質程度は以下に説明するように非常に小さい。

- i) コンクリート背面の岩との境界面から約2mmほど内側のモルタル組織のセメント水和物は CSHが主体である。また、その部分には CaCO_3 は存在せず、その位置の CSHは変質していないと推察される。

- ii) 外表面には最大数mm程度の厚さで CaCO_3 からなるエフロレッセンスが析出している。また、それより約15mmほど内部位置までは CaCO_3 の生成が明瞭に認められ、内部組織に比べて炭酸化が進行している。なお、この影響は20~40mm位置にもわずかに及んでいる。
- iii) 岩着面および外表面からそれぞれ20mm以上の内部位置では、主要水和物であるCSHのCa/Siモル比は0.9~1.2を示し、CSHの変質は極めて少ないかほとんどないと判断される。

(3) 変質に関する要因

(2) に上述の調査結果が得られたコンクリートの品質とそれが置かれていた環境のは次のとおりである。

i) コンクリートの品質

天然の骨材を使用した普通コンクリートで下記の品質を有している。

強度は 412kgf/cm^2 、推定された水セメント比は53%、空気量は1.6%、気泡間隔係数は $355\mu\text{m}$ 、および透水係数は $3.3 \times 10^{-8}\text{cm/sec}$ である。

ii) コンクリートが置かれていた環境

地下水質はコンクリートの変質に大きく影響する。コンクリート試料採取地近傍で採水した地下水はコンクリートに有害な成分をほとんど含んでいない通常の地下水であるが、硝酸イオンがやや多い。また、地下水温は約 13°C であった。

コンクリート背面の地山は箱根火山の古期外輪山（約40万年前~約20万年前）の一部で、火山礫凝灰岩および凝灰岩である。また、コンクリートの背面（岩着部）の流水はほとんどない。

コンクリートが置かれていた67年間の環境は明らかでないが、上記と類似していたものと推察される。

9. 今後の検討課題

(1) 変質状態の評価手法の確立

i) 微小領域でのセメント水和物の変質調査法

セメント水和物の変質を調査する手法はごくわずかな変質も検出可能で、非常に有力な手法となり得る見通しが得られた。しかし、この調査法で CSHの変質程度まで、明らかにするためには、約1gのペーストを採取する必要があり、このような量の試料の採取が困難なときは、その分析が可能となる手法、例えば、EPMAや分析電顕などの手法の検討が必要となる。

ii) CaO量/Insol量比、総細孔量の有効性判定

これらの手法によって差異が生ずるのはCSH が分解する程度まで変質が進行した場合と推察される。

今回供試した試料の変質程度はごくわずかで、CSH は分解していないと判定されたため、これら手法の有効性は判定できなかった。そこで、これら手法を変質がさらに進行したものに適用して、その有効性を判定する必要がある。

iii) ニトラミン法による変色範囲と鉱物組成の関係

今回予備的に行った、ニトラミン法ではその変色の色調にやや差異があり、それが CaCO_3 の生成量の差異を示唆する可能性が認められた。そこで、この点の検討をさらに進め、ニトラミン法の有効性を判定する必要がある。

(2) 各種環境条件におけるデータの収集

i) 想定される地層処分環境条件の絞り込み

現在の状況下では、想定される地層処分環境条件を限定的に絞り込むことは困難と考えられるが、種々の環境条件の中から、コンクリートの変質に大きな影響を与えると考えられる代表的な環境条件を絞り込むことは、この研究を進める上で必要である。

ii) コンクリートの変質データの収集

絞り込んだ代表的な環境条件におけるコンクリートの変質についてデータを収集する。

iii) コンクリートに接した部分の水の流れ、水質の調査法

コンクリートの変質データの収集に当たってはコンクリート近傍の水の流れと

その水質をできる限り正確に把握する必要がある。

(3) 長期変質挙動予測手法の検討

i) 変質機構の解明

(2) のデータに基づいて、各環境条件下におけるセメント水和物の変質機構を明らかにするとともに、変質要因の影響度合いについても検討する。

ii) 予測手法の調査・検討

文献・資料調査などによって、コンクリートの長期変質挙動を予測するための既存の手法を調査するとともに、その適用性についても検討する。

〔謝 辞〕

この研究の遂行に際し、モルタル組織中のセメント水和物の組成、CSH中のCa/Siモル比の測定について名古屋工業大学・鈴木一孝教授に御指導をいただきました。また、貴重なコンクリート試料の採取に際しては、東日本旅客鉄道株式会社・後藤広太郎氏、明智俊明氏、森田乙作氏に御協力をいただきました。

ここに感謝の意を表します。