

# コンクリートの長期変質挙動に関する 調査研究(II)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1990年5月

大成建設株式会社

清水建設株式会社

鹿島建設株式会社

株式会社 大林組

# コンクリートの長期変質挙動に関する 調査研究(II)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

大成建設株式会社

清水建設株式会社

鹿島建設株式会社

株式会社 大林組



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)



1990年 5月

コンクリートの長期変質挙動に関する調査研究(Ⅱ)\*

藤原 靖\*\*      中西 正俊\*\*\*  
万木 正弘\*\*\*\*      斎藤 裕司\*\*\*\*\*

要旨

放射性廃棄物の処分において、廃棄物の固化体、緩衝材、グラウト材、シール材、プラグ材等へセメント混合物の適用の可能性が検討されている。放射性廃棄物の処分に関連する材料は全て長期の耐久性が重要であり、セメント混合物についても、その耐久性を考慮する上で、長期間にわたっての変質挙動を把握し予測する必要がある。

本研究は昭和62年度より、コンクリートの長期変質挙動に関する調査研究として進めており、前年度まで、セメント混合物の変質挙動に関する文献調査、長期変質挙動予測に関する研究課題の検討並びに第一回目の実構造物調査として、築造後67年経過した地下約40mで、地下水で飽和した岩盤中のトンネルより試料採取を行い、その変質状況等について分析検討を行った。

本年度はこれまでの研究結果から、セメント混合物に与える影響が強いと予想される環境条件下にある構造物からコンクリート試料を採取し、変質に関する調査と分析を実施した。試料採取を行った構造物は、昭和4年に建設された神奈川県横浜市帷子川河口の護岸で61年経過している。得られた試料について、その変質に関する各種の分析を行うと同時に長期の変質挙動の予測手法に関連する文献調査を行い、以下のことが明らかとなった。

(1) 護岸コンクリートの変質程度について

土との接触部のコンクリートは塩分の浸透や炭酸化によって変質が進んでいると判定された。これは接触土の間隙水に高濃度の塩素イオンと重炭酸イオンが含まれているためであると考えられた。

(2) 変質挙動の予測手法に関連する文献について

コンクリートの長期の変質挙動に関して予測手法や実際の変質程度を検討した文献の調査を実施した。

\* 本報告書は、大成建設株式会社、清水建設株式会社、鹿島建設株式会社、株式会社大林組が、動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：010D090

事業団担当部署および担当者：東海事業所環境技術開発部地層処分開発室 佐々木憲明

\*\* 大成建設株式会社技術研究所      \*\*\* 清水建設株式会社技術研究所

\*\*\*\* 鹿島建設株式会社技術研究所      \*\*\*\*\* 株式会社大林組技術研究所

STUDY OF LONG-TERM ALTERATION BEHAVIOR OF CONCRETE (2)\*

Y.FUJIWARA\*\*, M.NAKANISHI\*\*\*, M.YURUGI\*\*\*\* AND Y.SAITOH\*\*\*\*\*

ABSTRACT

For disposal of radioactive wastes, cementitious materials are examined to be applied as seal materials etc. For such materials subjecting to radioactive waste, longevity is very important. Therefore, it is needed to estimate and to predict the long-term behavior of cementitious materials.

These studies have been started with the aim to study about long-term behavior of concrete, in 1987 and we investigated the literature of long-term behavior of cementitious materials and proposed the research problems to predict the long-term alteration behavior of concrete. Last year, we collected some concrete core samples from tunnel under the similar environmental condition of radioactive waste repository and analyzed the degree of alteration.

This year, based on the previous research, investigations are conducted to obtain the concrete samples under the severe condition to cementitious materials and to examine the alteration status of samples. The concrete structure was the revetment of Katabira River in Yokohama, Kanagawa Prefecture constructed in 1929 and had been in service for about 61 years. The results are as follows:

(1) The alteration degree of revetment concrete

The examined concrete specimens in contact with soil are judged to be altered because of high concentrations of chlorine ion and bicarbonate ion of soil pore water.

(2) The literature related to the evaluation method of concrete alteration

A few of literature related to alteration of cementitious materials is able to be compared to results from investigation of alteration of concrete specimens of structure.

---

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

PNC Liaison : Geological Isolation Technology Section, Noriaki Sasaki

\*\* Taisei Corporation, Technical Research Center

\*\*\* Shimizu Corporation, Institute of Technology

\*\*\*\* Kajima Institute of Construction Technology

\*\*\*\*\* Ohbayashi Corporation, Technical Research Institute

## コンクリートの長期変質挙動に関する調査研究（Ⅱ）

## 担当者一覧

	大成建設（株）	清水建設（株）	鹿島建設（株）	（株）大林組
実施責任者	松岡 康訓	飯田 康弘	岩城 良	村井 喜一
実施担当者	宇治 公隆	石井 卓	万木 正弘	斎藤 裕司
研究業務担当	藤原 靖	中西 正俊	古市 光昭	三上 哲司
	丸屋 剛	堀江 芳博	伊藤 隆彦	入矢桂史郎
	大脇 英司			



## 目次

1. はじめに .....	1
2. コンクリート試料の採取 .....	2
2-1 試料採取構造物の選定 .....	2
2-2 試料採取コンクリート構造物の環境条件 .....	5
2-3 試料採取状況 .....	10
2-3-1 試料採取コンクリート構造物の概要 .....	10
2-3-2 コンクリートと土壌試料の採取位置および採取方法 .....	13
2-3-3 採取したコアの状態 .....	19
3. 試料調整と試験方法 .....	24
3-1 コンクリートの変質要因の検討 .....	24
3-2 コンクリート試料の基礎物性調査 .....	25
3-3 コンクリート試料の変質状況調査 .....	28
3-3-1 試料調整 .....	28
3-3-2 分析項目および方法 .....	28
4. 試験結果と考察 .....	33
4-1 コンクリートの変質要因 .....	33
4-2 コンクリートの変質状態 .....	39
4-2-1 試験結果 .....	39
4-2-2 変質状態のまとめ .....	68
5. 長期変質挙動予測手法の調査検討 .....	69
6. まとめと今後の検討課題 .....	74
[謝辞] .....	75
[参考文献] .....	76
[付録] .....	78
I 試験方法 .....	78
II 試験結果 .....	87
III 昭和4年当時のセメント・コンクリート .....	120
IV 文献集 .....	134

## 図目次

図-1	試料採取までのフロー	3
図-2	護岸付近の土質柱状図	9
図-3	試料採取地点（帷子川護岸）の位置	11
図-4	コンクリート試料採取位置	12
図-5	水和物の組成および生成量の測定方法	30
図-6	コンクリートの応力ひずみ曲線	40
図-7	水和生成物の分布（前面部）	50
図-8	水和生成物の分布（背面上部）	51
図-9	水和生成物の分布（背面下部）	52
図-10	細孔径累積曲線（前面部）	60
図-11	細孔径分布曲線（前面部）	61
図-12	細孔径累積曲線（背面上部）	62
図-13	細孔径分布曲線（背面上部）	63
図-14	細孔径累積曲線（背面下部）	64
図-15	細孔径分布曲線（背面下部）	65
図-16	浸漬液の水素イオン濃度	67
付図-1	粉末X線回折図形	88
付図-2	熱分析結果	98
付図-3	追加試料の粉末X線回折図形と熱分析結果	113



## 表目次

表-1	平成元年の月平均気温	2
表-2	試料採取候補地点一覧	4
表-3	河川水の水質	8
表-4	分析に用いた試料一覧	28
表-5	粉末X線回折の測定条件	30
表-6	熱分析の測定条件	31
表-7	走査型電子顕微鏡観察に用いた試料	31
表-8	接触土の物理的性質	34
表-9	接触土の間隙水の分析結果	38
表-10	圧縮強度試験結果	39
表-11	透水試験結果	43
表-12	護岸前面から採取した試料の 重液分離および熱分析、化学分析の結果	44
表-13	護岸背面上部から採取した試料の 重液分離および熱分析、化学分析の結果	45
表-14	護岸背面下部から採取した試料の 重液分離および熱分析、化学分析の結果	46
表-15	重液分離した試料の粉末X線回折法による同定結果	47
表-16	水和生成物の測定結果	48
表-17	棒状生成物のEDXによる分析結果	54
表-18	針状生成物のEDXによる分析結果	57
表-19	各試料の総空隙量と総細孔量	59
表-20	CaO/Insol比の測定結果	66

## 写真目次

写真-1	試料採取候補地点一覧	6
写真-2	護岸付近の河川水の採水	7
写真-3	背面上部表面状態	14
写真-4	背面下部表面状態	14
写真-5	前面部表面状態	15
写真-6	背面上部コアサンプリング状況	16
写真-7	背面下部コアサンプリング状況	16
写真-8	前面部人力掘削状況	17
写真-9	前面部コアサンプリング状況	17
写真-10	内部コアサンプリング状況	18
写真-11	背面上部コア側面	20
写真-12	背面上部コア表面	20
写真-13	背面下部コア側面	21
写真-14	背面下部コア表面	21
写真-15	前面部コア側面	22
写真-16	前面部コア表面	22
写真-17	内部コア側面	23
写真-18	圧縮強度試験用供試体	26
写真-19	圧縮強度試験および静弾性係数測定状況	26
写真-20	透水試験用供試体	27
写真-21	透水試験状況	27
写真-22	供試体切断状況	29
写真-23	フェノールフタレインおよびニトラミン溶液 を噴霧した際の着色状態(背面上部)	41
写真-24	フェノールフタレインおよびニトラミン溶液 を噴霧した際の着色状態(背面下部)	41
写真-25	フェノールフタレインおよびニトラミン溶液 を噴霧した際の着色状態(前面部)	42
写真-26	護岸前面部供試体のSEM像	54
写真-27	護岸背面上部供試体のSEM像	56
写真-28	護岸背面下部供試体のSEM像	58



## 1. はじめに

放射性廃棄物の処分において、廃棄物の固化体、緩衝材、グラウト材、シール材、プラグ材等へセメント混合物の適用の可能性が検討されている。放射性廃棄物の処分に関連する材料は全て長期の耐久性が重要であり、セメント混合物についても、その耐久性を考慮する上で、長期間にわたっての変質挙動を把握し予測する必要がある。

本研究は、コンクリート緩衝材による化学的緩衝機能に着目し、処分条件下におけるコンクリートの成分溶出に伴う劣化によるコンクリートそのものの変質を明らかにするために、その類似物として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構造物の環境条件や変質条件について調査し、長期にわたる成分溶出機構や劣化機構を研究することにより、変質挙動についてのデータを取得し、処分におけるコンクリートの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。

前年度は、環境条件が明確で且つ比較的長く建築年代が明らかな試料として、トンネル側壁コンクリートについて調査を行った。今年度は比較的変質挙動が早いと考えられる硫酸イオンや塩素イオンの多い環境条件のものとして、河口護岸コンクリートの調査を実施した。

## 2. コンクリート試料の採取

### 2-1 試料採取構造物の選定

前年度はコンクリート混合物に対する変質要因が処分環境に類似しているか否かを、試料採取候補地の絞り込みの1つの判断基準として実施したが、本年度はこの判断基準のかわりに、図-1に示した様に、コンクリート混合物に対して強い変質要因があると予想されるか否かとして選定した。

試料採取候補地は、構造物のコンクリートの材令、環境条件、採取可能か否かの3点から、候補地を表-2に示す15箇所に絞り込んだ。候補地はいずれも海水や塩分を多量に含む地下水の影響を受けていると予想されるが、さらに変質要因のうち、波浪の影響など、実際の処分環境と関連性の少ない要因が複合するのを避け、海水成分が土を通して間接的にコンクリートに影響する環境として、神奈川県横浜市帷子川河口の護岸を選定した。本護岸は昭和4年に建設され、約61年経過していると推定される。

表-1に平成元年度の神奈川県気象年報から、月平均気温の年変化を抜粋して記載した。過去30年間の年平均気温は、15.1℃であった。

表-1 平成元年の月平均気温  
Table-1 Monthly Atmospheric Temperature in 1989

種別 月	気 温 (m/s)							階 級 別 日 数		風 速 (m/s)					日照時間(h) 合 計
	平均	最高 平均	最低 平均	最高 極	起日	最低 極	起日	最 高 25℃以上	最 低 0℃未満	平均	最大	風向	起日	最多 風向	
1	7.9	11.2	4.7	18.8	20	0.1	29	0	0	3.8	11	SW	20*	N	150.6
2	7.3	10.7	4.1	16.5	16	0.6	3	0	0	3.8	10	N	26	N	127.3
3	9.2	13.2	5.7	19.1	4	2.6	9	0	0	3.9	12	N	17	N	171.8
4	14.9	18.7	11.1	22.6	18	7.7	13	0	0	3.9	15	N	28	N	215.5
5	17.0	20.6	13.8	24.3	28*	10.0	12	0	0	3.5	12	SW	14*	N	133.6
6	19.9	23.0	17.3	28.6	29	11.7	10	11	0	3.2	9	SSW	5	NNE	138.6
7	23.6	26.6	21.2	31.1	24	15.0	3	22	0	3.2	8	SW	12*	E	136.5
8	26.4	29.8	23.9	33.4	10	21.4	26	30	0	3.6	12	N	28*	SW	225.9
9	24.6	27.5	22.2	31.6	1	17.6	30	23	0	3.8	11	SW	28	SW	138.6
10	16.9	20.2	14.1	25.4	1	11.1	19	1	0	3.5	11	N	29*	N	141.9
11	13.7	17.2	10.2	22.1	6	4.3	30	0	0	3.1	9	NNW	2	N	157.5
12	8.6	12.2	5.2	19.8	4	2.3	31	0	0	3.4	10	N	19*	N	173.5
年	15.8	19.2	12.8	33.4	8/10	0.1	1/29	87	0	3.6	15	W	4/28	N	1911.3

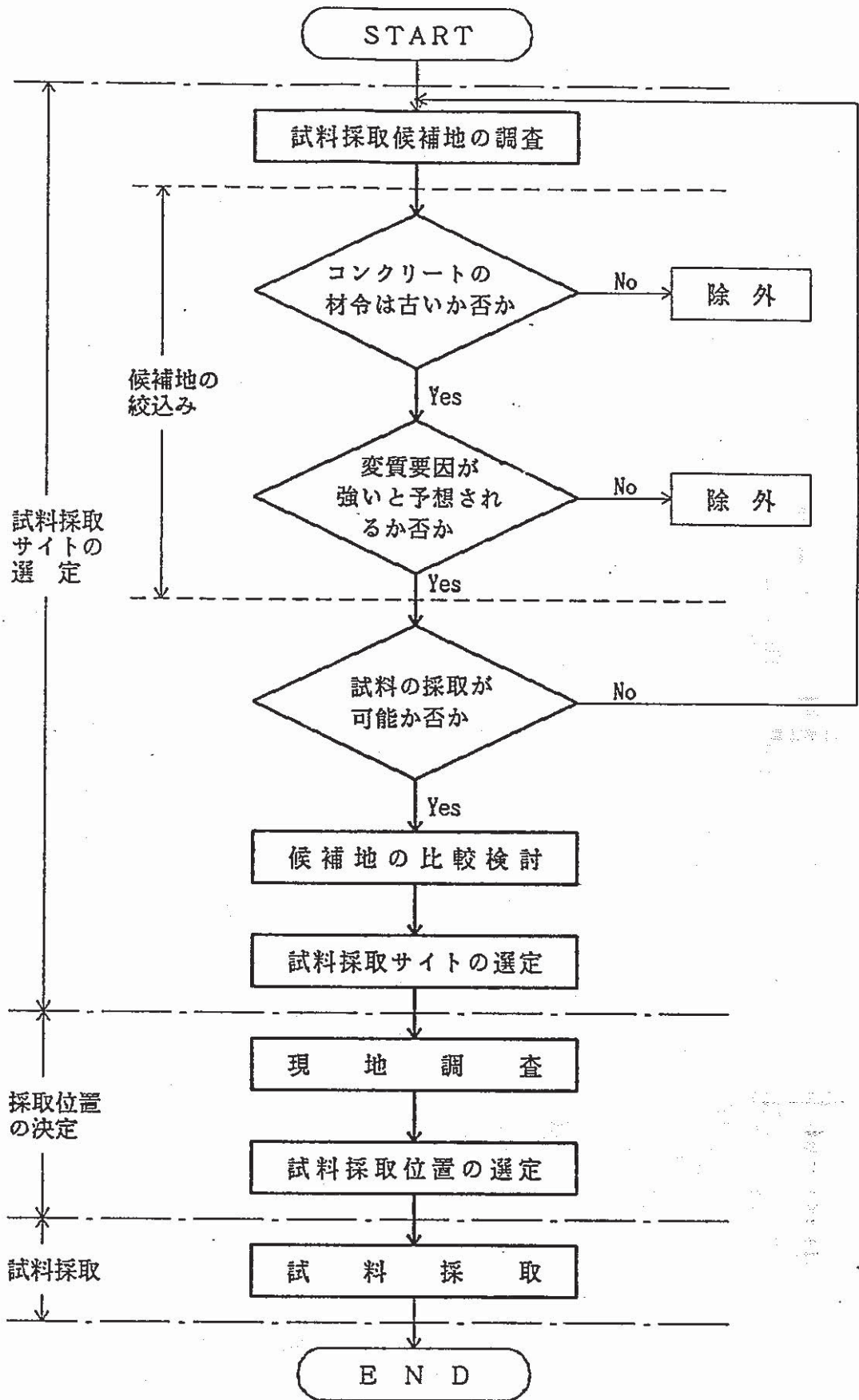


図-1 試料採取までのフロー  
Fig.-1 Flow Chart for Selecting Sampling Site

表-2 試料採取候補地点一覧  
Table-2 Selected Sampling Sites

試料採取候補地点

No.	構造物種類、名称	諸 元	管理責任者、所有者	竣 工 年 度	所 在 地	使用環境の種類及び劣化因子	施工関係資料の有無	試料採取の可否	備考、その他
1	井の頭線渋谷隧道	φ=270m, H=5m 土盛り1~5m程度 鉄筋コンクリート +レンガ積み	京王帝都電鉄(株)	S 8年	渋谷区道玄坂	隧道内各所に地下水の流入が認められる。(流水)	設計図書は有 施工関係は一部有	可	現在、補修工事を施工中
2	近鉄生野隧道	φ=3388m レンガ積み モルタル使用	近畿日本鉄道	T 3年 4月	奈良県生駒市	地下水の涌出箇所有	不 明	可	昭和39年廃線
3	井川線付替大掛工区		大井川鉄道	1955年代前半	静岡県榛原郡本川根町	地下水	同 上	可	コア抜きは来年夏以降可能
4	地下鉄銀座線	スラブ厚=380mm 壁厚=360mm ベース厚=410mm	帝都高速度交通営団	S12年	港区赤坂1-3	地下水	標準記号図のみ	可	
5	三井埠頭日護岸、棧橋	延長500m程度 鉄筋コンクリート製、矢板護岸コーピング等(厚1m程度)	三井埠頭(株)	S21年頃	神奈川県川崎市麻生区	海水の影響 Cl <sup>-</sup> イオン	不 明	可	護岸全面の水路を埋め立ててあり、開削必要
6	十勝港護岸等	無筋コンクリート 300mのうちの一部	北海道開発局	S12年	北海道広尾郡広尾町	同 上	不 明	可	
7	十勝港船入間東堤	無筋コンクリート 長さ100m	同 上	S19年	同 上	同 上	同 上	可	
8	十勝港船入間北堤	長さ500m	同 上	S19年	同 上	同 上	同 上	可	S50年の埋立により、現在陸地
9	富士石油棧橋		富士石油(株)	1970年	千葉県市原市	Cl <sup>-</sup> イオン 流水	同 上	可	現在、補修工事を実施中
10	横浜港大棧橋		運輸省	1889年	神奈川県横浜市	同 上	同 上	可	今年度、補修工事を予定
11	横浜港山ノ内埠頭		運輸省	1932年	同 上	同 上	同 上	可	近々、取り壊しの予定
12	帷子川河口護岸		横浜市	昭和4年	同 上	同 上	同 上	可	同 上
13	七宗ダム放水口		中部電力	T14年	岐阜県	河川水、流水	同 上	可	近々、解体
14	東電須川ダム		東京電力	T元年	不 明	不 明	同 上	不 明	
15	葉山トンネル	補強ライニング		S10年以降	神奈川県	不 明	同 上	可	近々、拡張工事

## 2-2 試料採取コンクリート構造物の環境条件

本護岸は潮の干満により水位が変化する。写真-1に干潮時と満潮時との状況を示した。また河口であるため海水と淡水の間間的な性質を持つと予想されるので、写真-2に示した様な試料採取法で、河川水を採取した。表-3に過去に2回、コンクリート試料採取時に1回の合計3回採水を行った河川水の水質分析の結果を示した。水質の分析結果から明らかな様に、本護岸は汽水性条件下に置かれていることが明らかである。なお採取時（平成元年11月15日）の水温は12℃であった。

護岸の地盤は泥土、土丹、暗灰色のシルト層であり、図-2に示した土質柱状図のN値より明かなように非常に軟弱である。



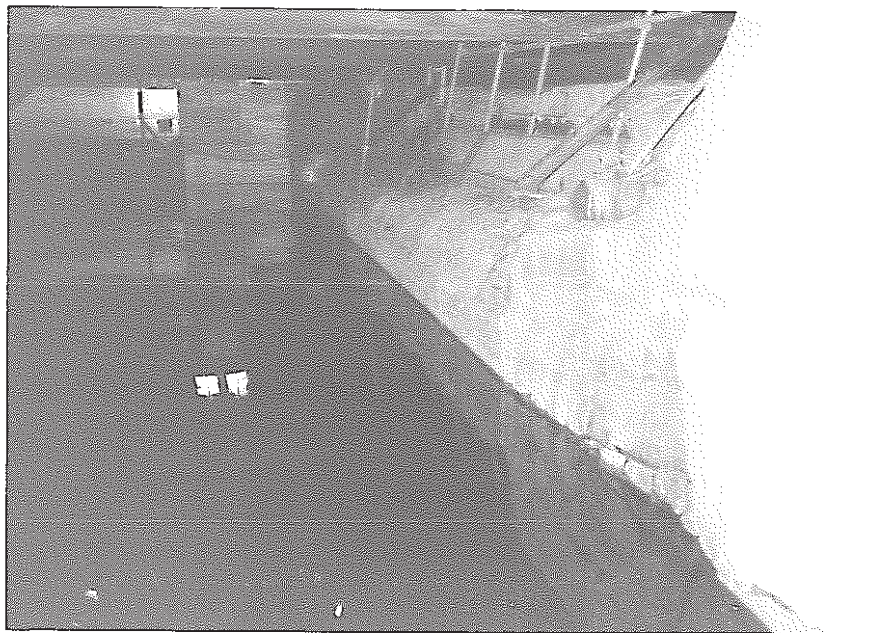


写真-1 護岸の干潮時(上)と満潮時(下)  
Photo.-1 Revetment at Low-tide and High-tide



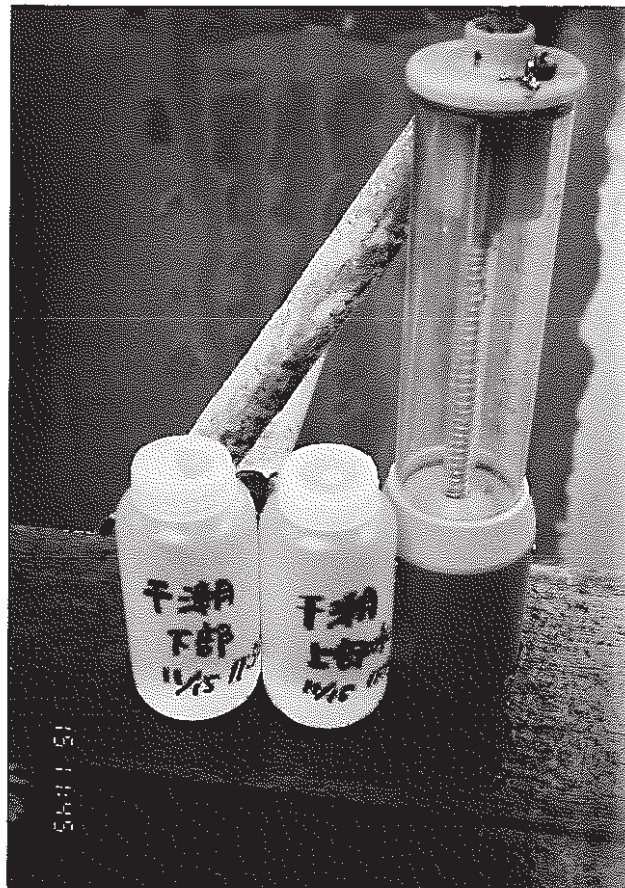
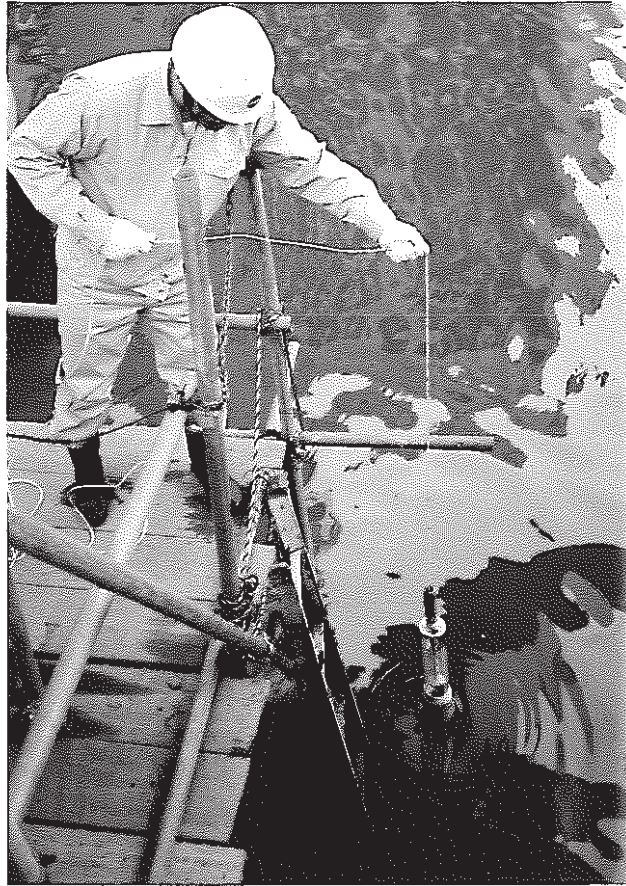


写真-2 護岸付近の河川水の採水  
Photo.- 2 Sampling of Riverwater

表-3 河川水の水質  
Table-3 Water Quality of Riverwater

試料	10/2採取	11/15 採取				3/12採取
測定項目	表面水	干潮上部	干潮下部	満潮上部	満潮下部	表面水
pH	7.5	7.4	7.5	7.4	7.5	8.1
電気伝導度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	26900	18500	31000	19300	30000	26700
Mアルカリ度 ( $\text{meq}/\text{l}$ )	1.9	1.74	2.00	1.74	2.00	1.90
P酸度 ( $\text{meq}/\text{l}$ )	—	0.22	0.30	0.22	0.28	0.40
硫酸イオン ( $\text{mg}/\text{l}$ )	1660	1020	1910	1020	1910	1190
塩化物イオン ( $\text{mg}/\text{l}$ )	10400	6940	13200	7100	13600	8580
ナトリウム ( $\text{mg}/\text{l}$ )	6060	3400	6900	3500	7300	5760
カリウム ( $\text{mg}/\text{l}$ )	208	145	300	148	318	182
カルシウム ( $\text{mg}/\text{l}$ )	270	174	307	180	315	209
マグネシウム ( $\text{mg}/\text{l}$ )	750	520	880	460	1280	600



# 土質柱状図

調査地点 横浜市神奈川区金港町金港橋 標高 -2.030 m  
 調査年月日 昭和56年11月22日~11月25日 孔内水位 \_\_\_\_\_

標尺 m	標高 m	深 度 m	層 厚 m	記 号	色 調	土 質 名	観 察	標準貫入試験						採取 方法	採取 深度 m				
								深 度 m	N 値 回/cm	10cm毎の打撃回数			N 値						
										10cm	20cm	30cm	10			20	30	40	50
0	-2.03	0.00					上部非常に軟質で水分多い。 所々、砂分多い所有り。	1.15	1/41										
	TP -4.18	2.15	2.15				所々、ガラ混入。	1.56	1/30										
	TP -4.68	2.65	0.50	△△ △△	暗灰	土丹片	シルト挟む。	2.45	2/36	1/36	1/19	1/17							
							3.00m粘土混り砂挟む 砂あらい、貝殻混入。	3.15	2/36	1/36	1/19	1/17							
								3.51	1/34										
								4.15	1/33										
								4.49	1/33										
								5.15	1/33										
							6.00m付近まで若干砂分多い。 以深シルト均質である。	5.48	1/45	0/18	1/27								
								6.15	1/45	0/18	1/27								
								6.60	5/30	1/11	1/2	2/9							
								7.15	5/30	1/11	1/2	2/9							
							非常に軟質である。 8.40mレキ点在。	7.45	8/30	1	3	4							
								8.15	8/30	1	3	4							
								8.45	0/32										
								9.15	0/32										
								9.47	0/30										
								10.15	0/30										
								10.45	1/45	0/17	1/28								
								11.15	1/45	0/17	1/28								
								11.60	1/45	0/45	1/20								
								12.15	1/45	0/45	1/20								
							13.00 m付近より貝殻たまに 混入。	12.60	1/45	0/18	1/27								
								13.15	1/45	0/18	1/27								
								13.60	1/45	0/19	1/26								
								14.15	1/45	0/19	1/26								
								14.60	1/45	0/21	1/24								
								15.15	1/45	0/21	1/24								
								15.60	1/45	0/21	1/24								

図-2 護岸付近の土質柱状図  
 Fig.-2 Geologic Column of Site

## 2-3 試料採取状況

### 2-3-1 試料採取コンクリート構造物の概要

帷子川護岸の位置は、JR横浜駅の北東側を流れる帷子川の金港橋上流側右岸であり、図-3に試料採取位置と地盤ボーリング位置の平面的な位置を示す。図からも明らかなように、河川の護岸ではあるが横浜港までの距離は近く、海水の影響を大きく受ける環境である。また、ほぼ河床まで護岸前面は石積みで覆われており、河床より下、つまり河床土中では護岸は石積みで覆われておらず護岸のコンクリートと土が接触した状態となっていた。図-4に護岸の断面図を示す。

なお、構造物の建設年代は昭和4年であり、現在まで約61年経過している。



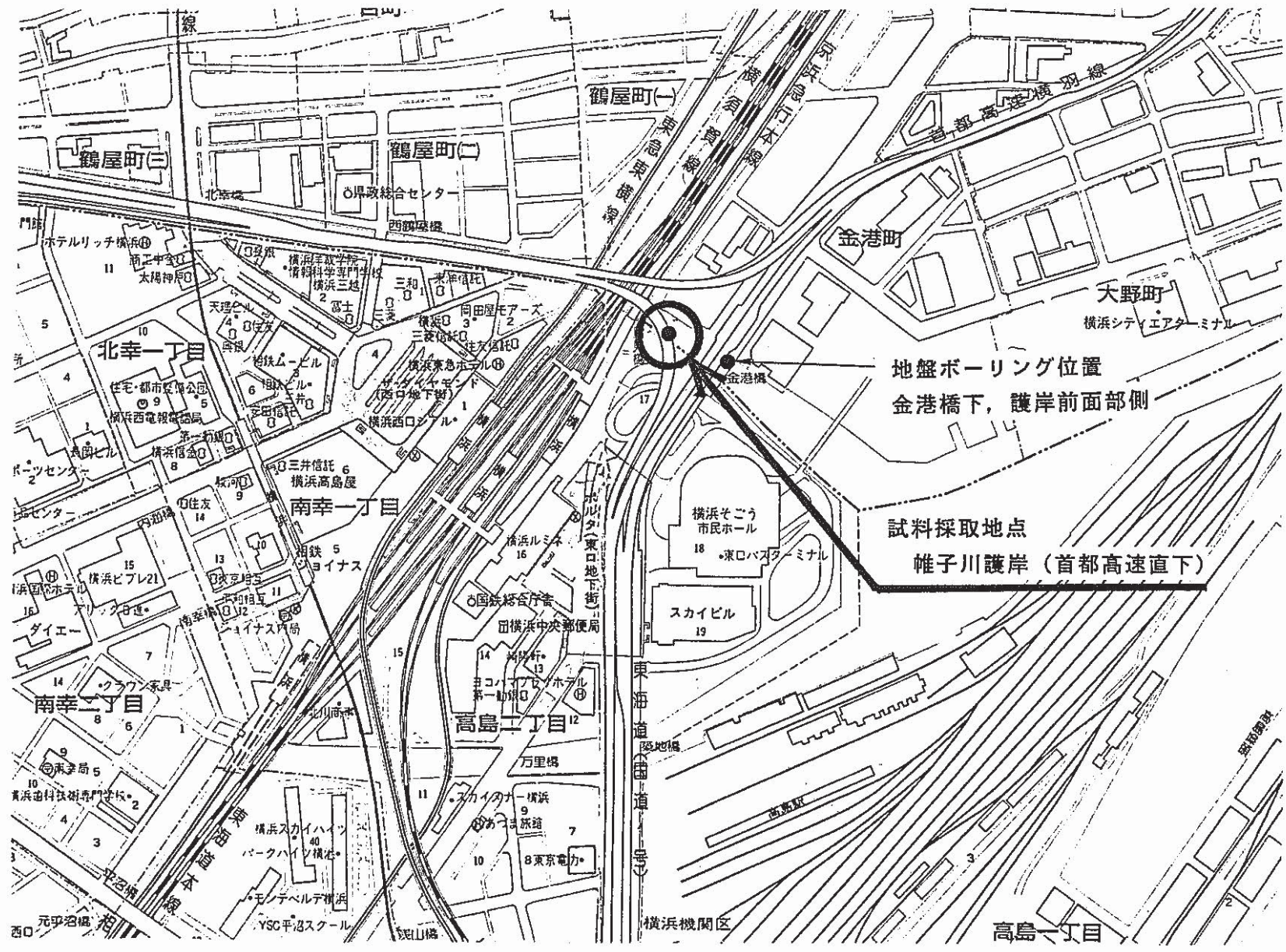
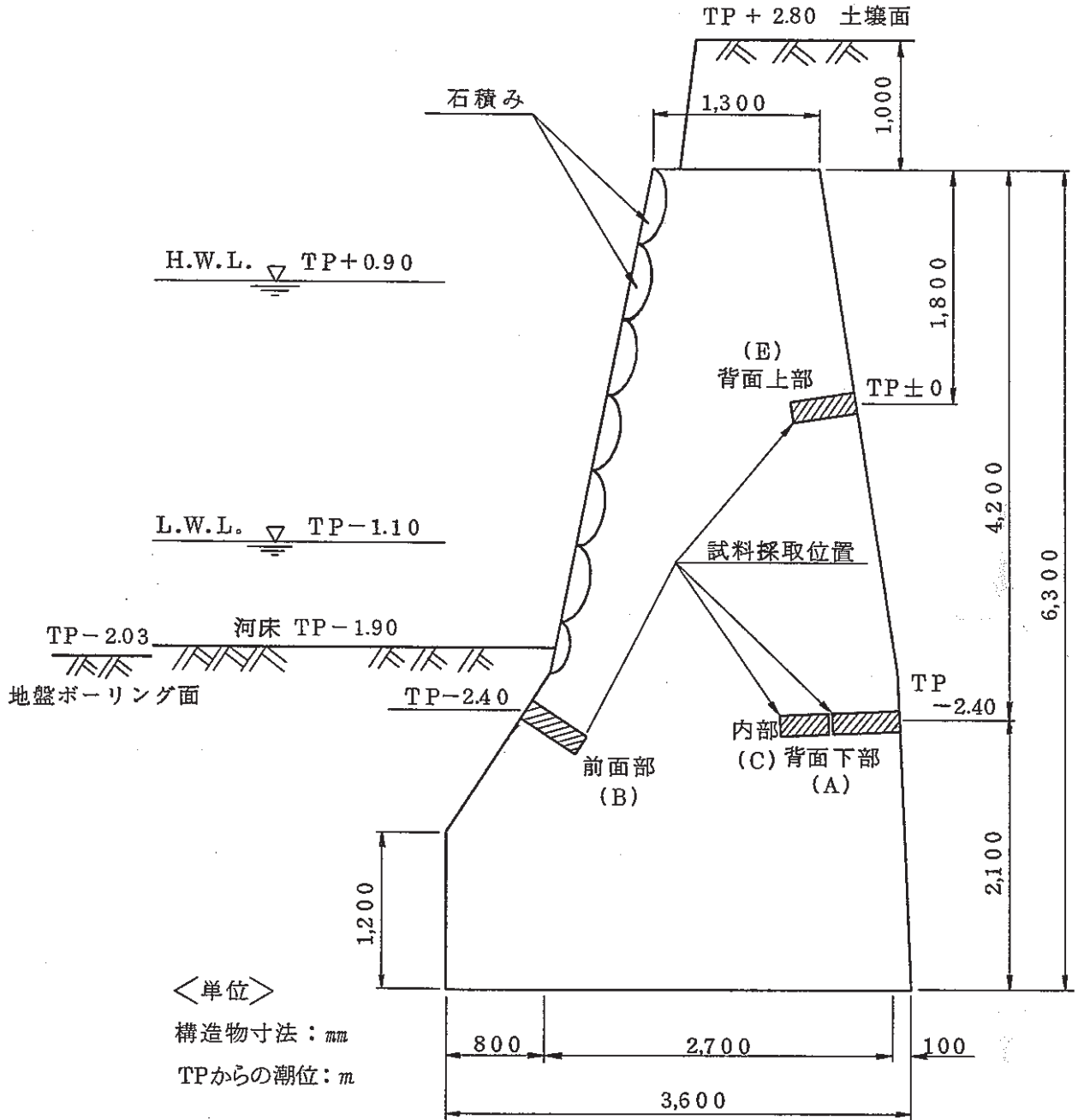


図-3 試料採取地点（帷子川護岸）の位置  
 Fig.-3 Location of Katabira River Revetment



TP : 東京湾中等潮位

図-4 コンクリート試料採取位置  
 Fig.-4 Sampling Points of Concrete Cores

## 2-3-2 コンクリートと土壌試料の採取位置および採取方法

### (1) 採取位置

以下の4ヶ所を試料採取位置とした。なお、これらの位置を図-4に、表面状態を写真-3~5に示す。

背面上部：護岸背面の上部の土壌と護岸コンクリートが接触する面（試料記号E）

背面下部：護岸背面の下部の土壌と護岸コンクリートが接触する面（試料記号A）

前 面 部：護岸前面の土壌と護岸コンクリートが接触する面（試料記号B）

内 部：外部環境と直接接しない構造物内部（試料記号C）

### (2) 採取方法

コンクリート試料は、内径が $\phi$  150mm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し、採取本数は(1)に示した3地点において計4本とした。土壌試料は、コアボーリングを行った位置においてハンドスコップにより採取した。なお、コンクリートコア採取状況を写真-6~10に示す。



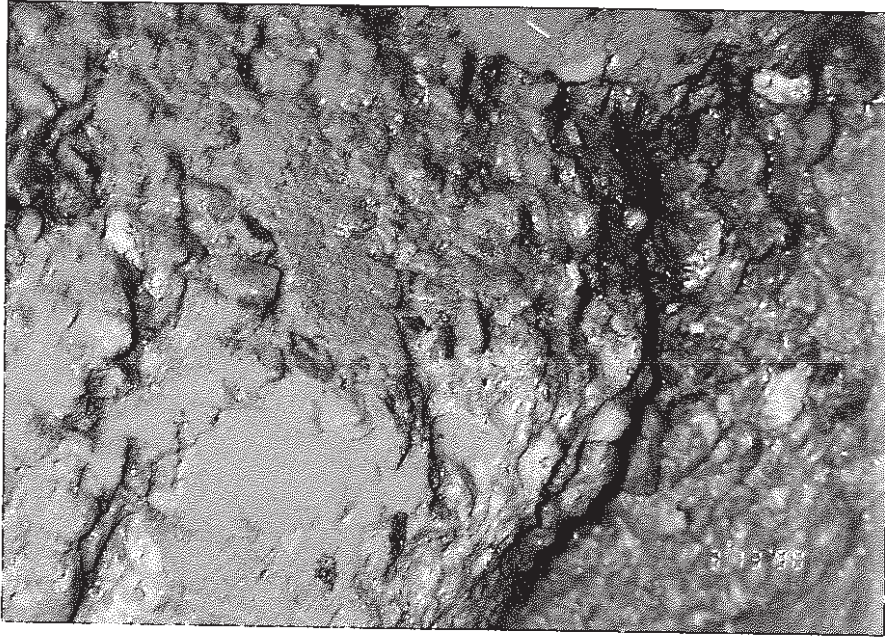


写真-3 背面上部表面状態  
Photo.-3 Surface State of Concrete (Upperpart of Landside)



写真-4 背面下部表面状態  
Photo.-4 Surface State of Concrete (Lowerpart of Landside)

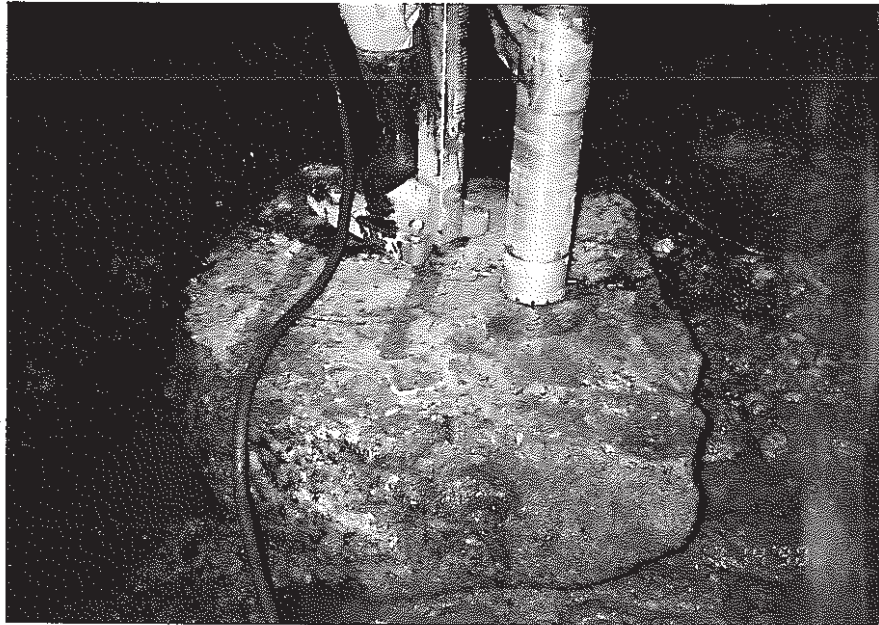


写真-5 前面部表面状態  
Photo.-5 Surface State of Concrete (Riverside)





写真-6 背面上部コアサンプリング状況  
Photo.-6 Sampling of Core (Upperpart of Landside)



写真-7 背面下部コアサンプリング状況  
Photo.-7 Sampling of Core (Lowerpart of Landside)





写真-8 前面部人力掘削状況  
Photo.-8 Excavation at the Point of Riverside



写真-9 前面部コアサンプリング状況  
Photo.-9 Sampling of Core (Riverside)



写真-10 内部コアサンプリング状況  
Photo.-10 Sampling of Core (Inside)

### 2-3-3 採取したコアの状態

採取したコアの側面状態と表面状態を写真-11～17に示す。いずれも川砂利、川砂を使用したコンクリートであり、粗骨材の最大寸法は約40mmである。粗骨材は川砂利であるため、その岩種は川砂利ということで、上流の多様な地質を反映して特定することはできず、さらに川砂利を採取した水系によってもまちまちであるため、その主要な岩石構成は特定することはできない。

コアの粗骨材間のモルタルの充填程度などの外観観察から、よく充填されたコンクリートであるが、粗骨材、細骨材の大きさ、量またセメントペースト部分の割合などについては、コンクリート技術者の経験から判断してセメント量が少なく骨材量の多いコンクリートであると考えられる。また、表面部には外部環境と直接接したモルタル分がよく残っている。



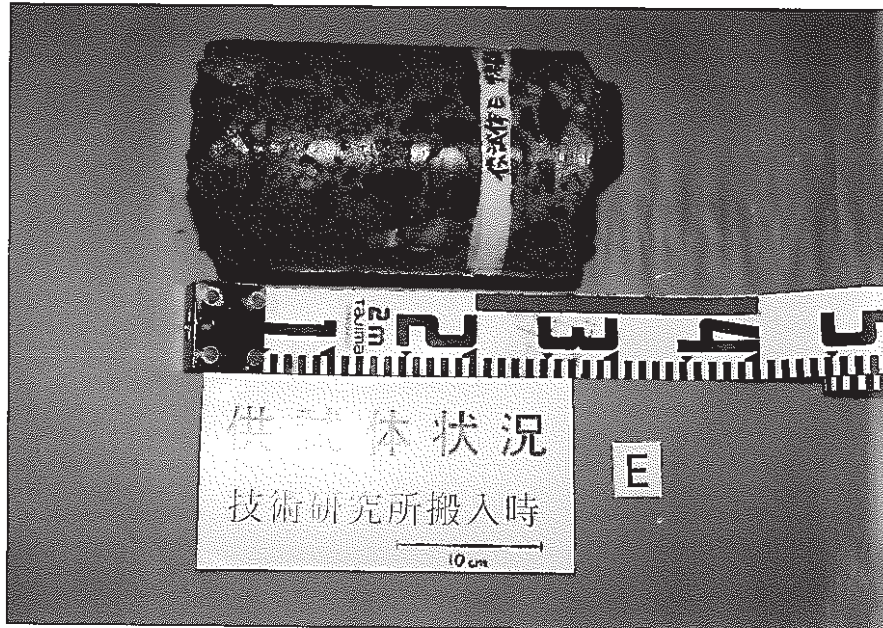


写真-11 背面上部コア側面  
Photo.-11 Side Surface State of Core (Upperpart of Landside)

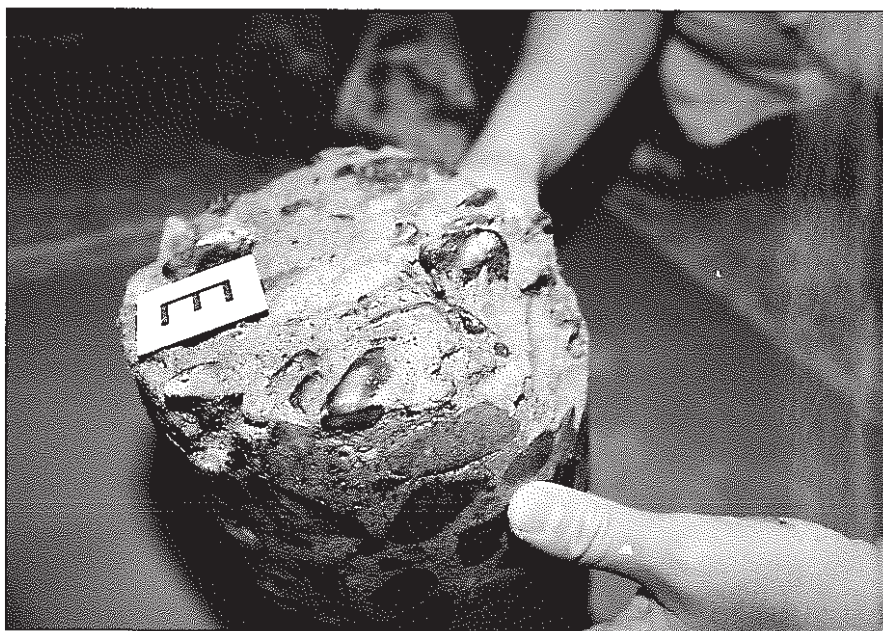


写真-12 背面上部コア表面  
Photo.-12 Surface State of Core (Upperpart of Landside)





写真-13 背面下部コア側面  
Photo.-13 Side Surface State of Core (Lowerpart of Landside)



写真-14 背面下部コア表面  
Photo.-14 Surface State of Core (Lowerpart of Landside)



写真-15 前面部コア側面  
Photo.-15 Side Surface State of Core (Riverside)



写真-16 前面部コア表面  
Photo.-16 Surface State of Core (Riverside)





写真-17 内部コア側面  
Photo.-17 Side Surface State of Core (Inside)

### 3. 試験方法及びと試料調整

#### 3-1 コンクリートの変質要因の検討

コンクリートに作用する要因を把握するため、コンクリート試料採取時に採取するコンクリート付近の土試料を採取し、以下の項目について分析を行った。試験及び分析方法は土質試験はJISに、水質分析は「地質調査所化学分析法、地球科学的試料の化学分析法2」に基づいて行った。

##### (1) 土質試験

土粒子の比重試験 (JIS A 1202)

土の含水量試験 (JIS A 1203)

土の粒度試験 (JIS A 1204)

##### (2) 土の間隙水の水質 (地球科学的試料の化学分析法2)

pH、酸化還元電位、酸及びアルカリ消費量、塩化物イオン、硫酸イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アルミニウムイオン  
シリカ

なお土の間隙水の採取は遠心分離法により行った。



### 3-2 コンクリート試料の基礎物性調査

#### (1) 圧縮強度、静弾性係数測定

圧縮強度試験および静弾性係数測定用の供試体は、JIS A 1107 “コンクリートからのコア及びはりの切り取り方法及び強度試験方法” に準拠して作製した。圧縮強度試験は JIS A 1108 “コンクリートの圧縮強度試験方法” に準拠した。静弾性係数はエクステンソメータを使用して測定し、ASTM469-65により求めた。写真-18, 19にそれぞれ供試体、試験状況を示す。

#### (2) 透水試験

透水試験用の供試体は高さが150mmになるようにコアから切り出し、圧力を20kgf/cm<sup>2</sup>とシアウトプット法により透水係数と測定した。透水係数は、ダルシーの法則を用い、一定の圧力で単位時間に単位面積から流出する水量から求めるもので、以下の関係が成立している。

$$Q = k \frac{\Delta h}{L} A t$$

$Q$  : 水量                       $k$  : 透水係数                       $A$  : 断面積  
 $t$  : 時間                       $\frac{\Delta h}{L}$  : 動水勾配

写真-20, 21にそれぞれ供試体、試験状況を示す。

#### (3) 中性化深さ測定

中性化深さ測定はフェノールフタレイン溶液およびニトラミン溶液を用いて行った。採取したコアを割裂し、それぞれの溶液を噴霧し呈色した範囲の表面からの距離を求めた。

各溶液は70%アルコール溶液中に試料濃度が1%になるように調整し用いた。フェノールフタレイン溶液はpH8.2～10で赤紫色に、ニトラミン溶液はpH10.8～12.8で茶褐色に呈色する。

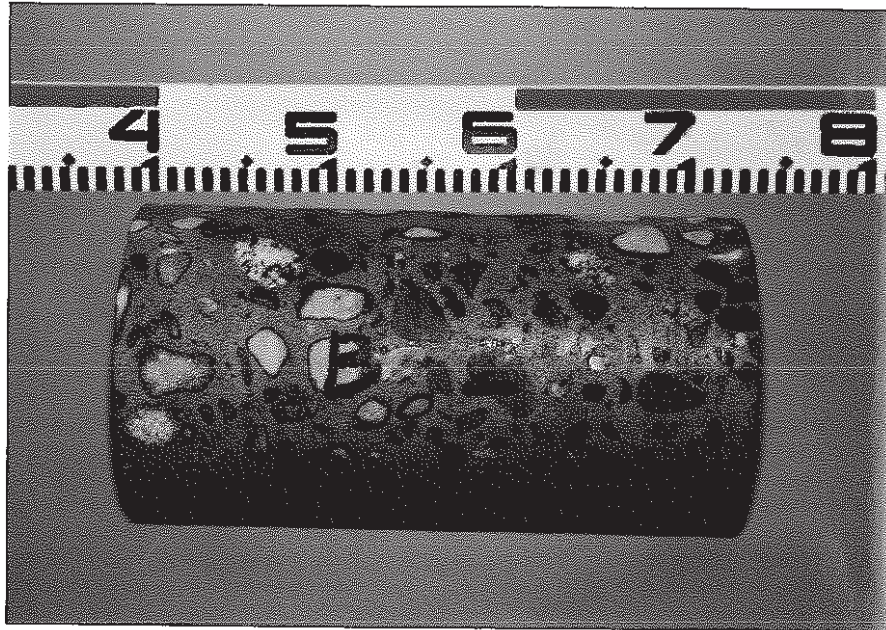


写真-18 圧縮強度試験用供試体  
Photo.-18 Core Sample for Measurement of Compressive Strength

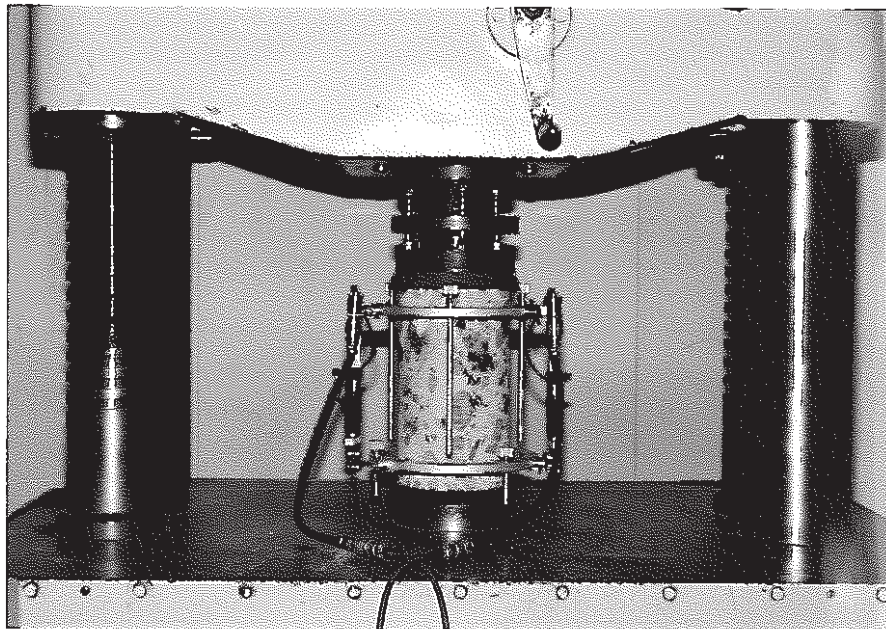


写真-19 圧縮強度試験および静弾性係数測定状況  
Photo.-19 Measurement of Compressive Strength and Modulus Elasticity





写真 - 20 透水試験用供試体  
Photo. - 20 Core Sample of Permeability Test

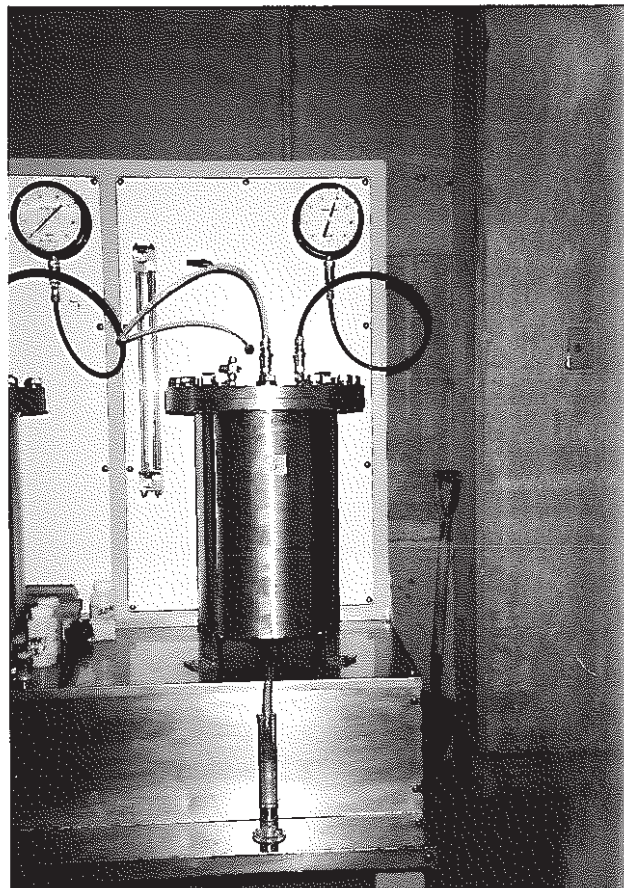


写真 - 21 透水試験状況  
Photo. - 21 Equipment of Permeability Test

## 3-3 コンクリート試料の変質状況調査

## 3-3-1 試料調整

「2-3-3 採取したコアの状態」で示した試料を写真-22に示すように、表面から約2cmの間隔（ただし内部は5cm間隔）でダイヤモンドカッターを用い切断した。切断はダイヤモンドブレード冷却用の冷却水による影響を避けるため乾式で行った。表面から4層目まで、およびさらに表面から深い部分の試料を分析に供した（表-4）。分析用の試料はステンレス製乳鉢を用い、粗骨材および細骨材を排除しながら88 $\mu$ の篩を通過するまで粉砕した。

表-4 分析に用いた試料一覧  
Table-4 Sample Specimens for Analysis

採取位置	試料記号	表面からの距離 (cm)								
		1	2	3	4	4'	4''	5	6	7
護岸前面	B	0~2	2~4	4~6	6~8	/	/	12~14	18~23	28~33
護岸背面 上部	E	0~2	2~4	4~6	6~8	10~12	12~14	25~30	/	/
護岸背面 下部	A	0~2	2~4	4~6	6~8	10~12	/	20~25	/	/

## 3-3-2 分析項目および方法

## (1) 化学分析

## i) CaO/Insol.比の測定

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、CaO/Insol.比の測定を硬化コンクリートの配合推定法（セメント協会 F-18）に準拠して行った（付録I参照）。

化学式は次のように略記した。

C;CaO, A;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S;SiO<sub>2</sub>, H;H<sub>2</sub>O

C-S-H;mCaO·SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, AH;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O（アルミナゲル）

また、アルミネート複塩は次のように示した。

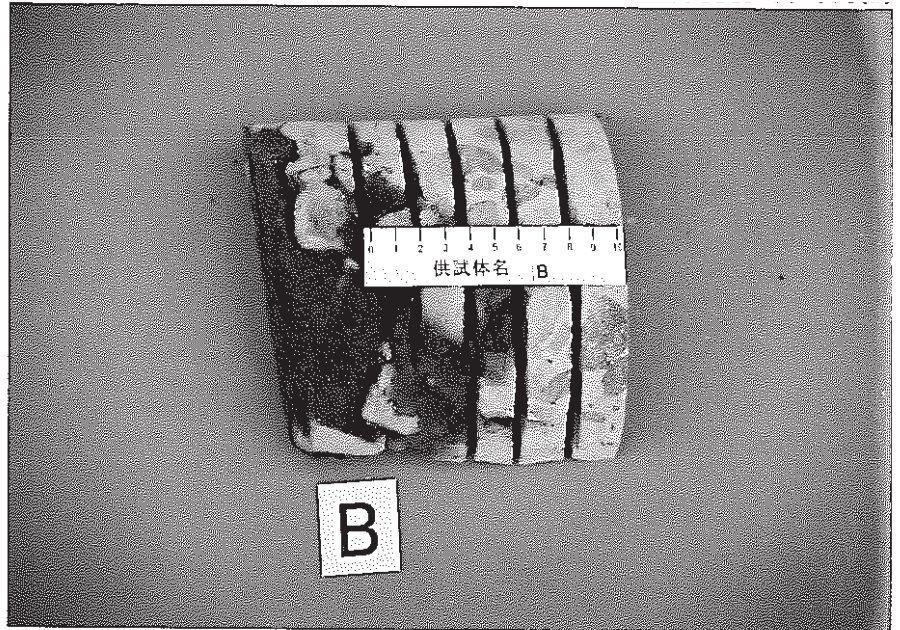
AFm;3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O に代表される固溶体相

Aft;3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O に代表される固溶体相

フリーデル氏塩 (F-salt);3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10~12H<sub>2</sub>O に代表される固溶体相



護岸前面  
Riverside



護岸背面上部  
Upperpart of Landside



護岸背面下部  
Lowerpart of Landside

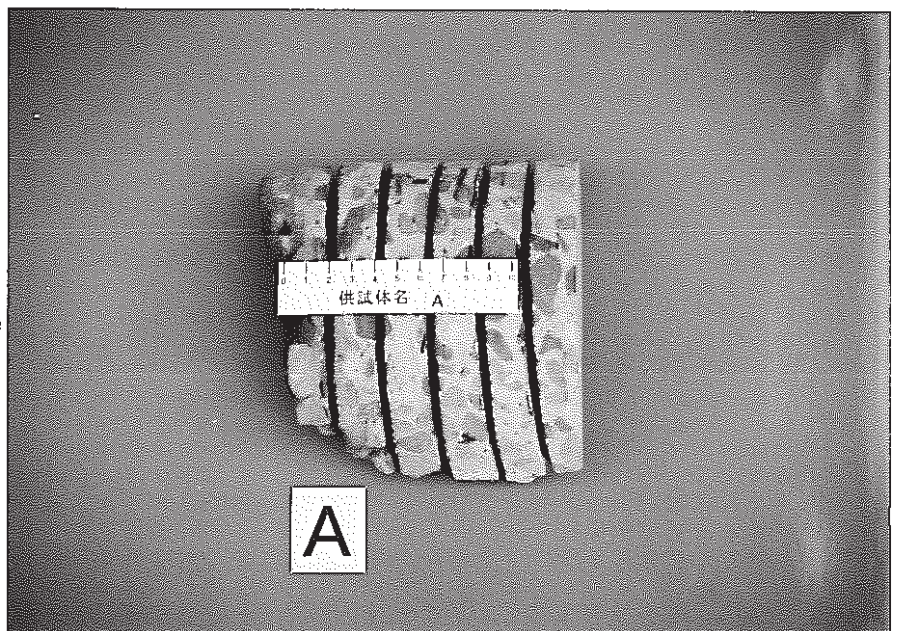


写真-22 供試体切断状況  
Photo.-22 State of Core Cutting



11) 水和物の変質

水和生成物の変質を調べるため、重液による生成物の分離を応用した方法（文献番号1-1）（図-5）で、名古屋工業大学鈴木一孝教授の指導により分析を行った。

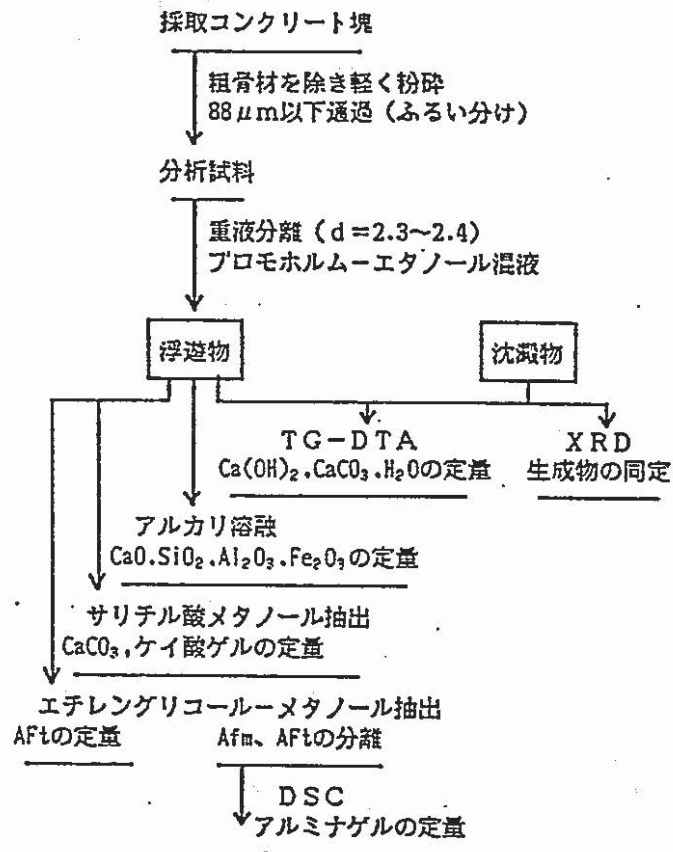


図-5 水和物の組成および生成量の測定方法  
 Fig.-5 Method for Measurement of Components of Cement Hydrates

(2) 鉱物分析

1) 粉末X線回折

結晶質の生成物の同定を粉末X線回折法により表-5に示す条件で行った。

表-5 粉末X線回折の測定条件  
 Table-5 Measurement Condition of X-ray Diffraction

X-ray	CuK $\alpha$ Ni filtered ; 40KV, 20mA
slit	DS 1° RS 0.15mm SS 1°
scanning speed	8°/min

## ii) 熱分析

示差熱分析 (DTA)、熱重量測定 (TG) を示差熱天秤を用い同時に行った。標準試料には高純度酸化アルミニウムを使用した。測定条件を表-6に示す。

表-6 熱分析の測定条件  
Table-6 Measurement Condition of Thermal Analysis

sensitivity	50 $\mu$ V(DTA), 2mg(TG), 100 $^{\circ}$ C(temp.) / full-scale
thermocouple	Pt-PtRh 13%
sample holder	Pt
atmosphere	air
heating rate	20 $^{\circ}$ /min
sample taken	15 ~ 30mg
chart speed	5 mm/min

## (3) 硬化体組織の観察

微粉碎前の試料 (表-7) について走査型電子顕微鏡により微細組織の観察を行った。

表-7 走査型電子顕微鏡観察に用いた試料  
Table-7 Sample Specimens for Observation by SEM

試料採取位置	表面からの深さ (cm)	試料記号
護岸前面	0~2, 4~6, 12~14	B-1, 3, 5
護岸背面 上部	0~2, 10~12	E-1, 4'
護岸背面 下部	0~2, 10~12	A-1, 4'

#### (4) 元素分布分析

走査型電子顕微鏡に設置したX線マイクロアナライザーにより元素分布の分析を行った。

#### (5) 総空隙量および細孔分布測定

総空隙量の測定は、約5gの粗骨材を含まない塊状のモルタル試料を24時間水中に浸漬して吸水させた後、110℃で12時間乾燥し、乾燥前後の重量を測定して、含水量を測定した。含水量と水で飽和された空隙量を同一とし、これを総空隙量として算出した。

総細孔量および細孔径分布は、2～5mmの粒度に調整した約10gのモルタル試料を真空乾燥(約0.2mmHg)し、水銀圧入式ポロシメーターを用いて測定した。これは、水銀の細孔への浸入が、水銀を圧入する圧力と細孔の半径との間に一定の関係があることを利用したものである。ある圧力での浸入した水銀量から、その時の細孔の半径と細孔の総量を求め、順次圧力を変化させ、その時々細孔半径と細孔の総量を測定していく。それぞれの細孔半径での細孔量の分布を示したものが細孔径分布であり、これらの細孔量を合計したものが総細孔量である。

#### (6) コンクリート浸漬液のpH測定

粗骨材を含まない約1.5cm角のモルタル片約5gを10倍の質量の蒸留水に浸漬し密封し、20日間室温で静置した後ガラス電極法でpH値を測定した。



#### 4. 試験結果と考察

##### 4-1 コンクリートの変質要因について

コンクリート試料を採取した位置に最も近い位置（数センチ程度）で採取した土試料の土質の試験結果を表-8に示した。土粒子の比重は2.7以上と大きく、粘土質であると考えられる。粒度試験結果をみると背面上部接触土はシルト質砂であり、前面部接触土はシルト混じり礫となる。

採取した間隙水の水質について表-9に示した。間隙水の水質はいずれも、pHは7前後の中性で、酸化還元電位は酸化状態を示している。全体にイオン濃度が高く、特に塩素イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン濃度が高い。塩素イオン濃度から見ると、海水の30～50%の濃度に相当している。

コンクリートの炭酸化の原因となる炭酸イオンについてみると、水試料のpHは中性付近であるので炭酸イオンのほとんどは重炭酸イオンとして存在する。重炭酸濃度を酸消費量から算出すると（p24.3-1(2)参照）、背面上部接触土間隙水では140.3mg/l、背面下部接触土間隙水では536.8mg/l、前面部接触土間隙水では67.1mg/lで、いずれも重炭酸イオン濃度は高く、特に背面下部接触土間隙水の重炭酸イオン濃度は海水の重炭酸濃度に比較して、4倍弱の高含有量となっている。またシリカの含有量もこれらの試料では高くなっている。

表-8 接触土の物理的性質  
Table-8 Physical Properties of Contacted Soils

JIS A 1202		土粒子の比重試験						記録用紙
試料番号・深さ		背面上部接触土(E-S)			前面部接触土(B-S)			
測定番号		1	2	3	1	2	3	
比重びんの番号		3	4		5	6	7	
[湿乾機土(又は湿潤土)+蒸留水+比重びん]の質量 $m_s$ g		154.664	149.441		148.066	144.215	151.088	
$m_s$ をはかったときの内容物の温度 $T$ °C		19	19		19	19	19	
比重びんに入れた 湿乾機土質量 $m_s$ g	容器番号	23	24		25	26	27	
	(乾機土+容器)の質量 g	129.358	127.515		112.860	110.762	110.372	
	容器質量 g $m_c$ g	123.065	121.612		106.614	105.049	104.208	
$T$ °Cにおける(蒸留水+比重びん)の換算質量 <sup>(注1)</sup> $m_w$ g		150.691	145.716		144.103	140.591	147.232	
$m_s + (m_w - m_c)$ g		2.320	2.178		2.283	2.094	2.228	
$T$ °Cにおける土粒子の比重 $G(T, T) = \frac{m_s}{m_s + (m_w - m_c)}$		2.713	2.710		2.736	2.731	2.731	
補正係数 <sup>(注2)</sup> $K$		0.9993	0.9993		0.9993	0.9993	0.9993	
15°Cにおける土粒子の比重 $G(T, 15) = K \cdot G(T, T)$		2.711	2.708		2.734	2.729	2.729	
平均値		比重 (T°C/15°C) = 2.709			比重 (T°C/15°C) = 2.730			
$T$ °Cにおける水の比重 <sup>(注3)</sup> $G_T$		0.99844	0.99844		0.99844	0.99844	0.99844	
4°Cにおける土粒子の比重 $G(T, 4) = G_T \cdot G(T, T)$		2.708	2.706		2.732	2.726	2.726	
平均値		比重 (T°C/4°C) = 2.707			比重 (T°C/4°C) = 2.728			
備考								

JIS A 1203	土の含水量試験	記録用紙
------------	---------	------

試料番号 深さ	含 水 比 測 定						平均含水比
No. ....	No. 343	No. 347	No. 395				
背面上部接触土 (E-S)	$m_a$ 19.57	$m_b$ 16.49	$m_a$ 21.34	$m_b$ 17.84	$m_a$ 21.03	$m_b$ 17.58	w = 33.03 %
	$m_c$ 16.49	$m_e$ 7.09	$m_c$ 17.84	$m_e$ 7.02	$m_c$ 17.58	$m_e$ 7.42	
	$m_w$ 3.08	$m_s$ 9.40	$m_w$ 3.50	$m_s$ 10.82	$m_w$ 3.45	$m_s$ 10.16	
~ m	w = 32.77 %		w = 32.35 %		w = 33.96 %		
No. ....	No. 382	No. 316	No. 378				
前面部接触土 (B-S)	$m_a$ 58.46	$m_b$ 52.03	$m_a$ 63.32	$m_b$ 56.01	$m_a$ 58.08	$m_b$ 51.50	w = 14.68 %
	$m_c$ 52.03	$m_e$ 7.30	$m_c$ 56.01	$m_e$ 7.12	$m_c$ 51.50	$m_e$ 6.76	
	$m_w$ 6.43	$m_s$ 44.73	$m_w$ 7.31	$m_s$ 48.89	$m_w$ 6.58	$m_s$ 44.74	
~ m	w = 14.38 %		w = 14.95 %		w = 14.71 %		

備考

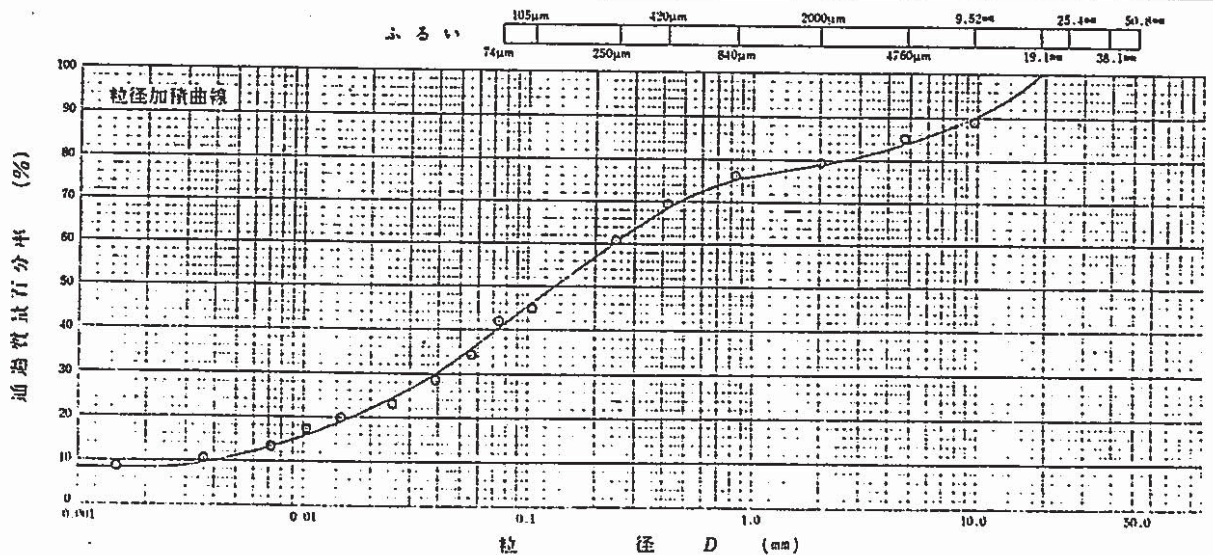
$$\begin{aligned} \text{含水比 } w &= \frac{m_a - m_b}{m_b - m_c} \times 100 \\ &= \frac{m_w}{m_s} \times 100 \quad \% \end{aligned}$$

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



JIS A 1204	土の粒度試験結果	報告用紙
------------	----------	------

試料番号 深さ	背面上部接触土 (E-S)		No.		試料番号 深さ	背面上部接触土 (E-S)		No.	
	粒径 mm	質量百分率 %	粒径 mm	質量百分率 %		(m ~ m)	(m ~ m)	(m ~ m)	(m ~ m)
ふるい分け	50.8		50.8		4.76mm以上の粒子 %	14.7	20.4		
	38.1		38.1		細礫分(4.76~2mm)%	5.7			
	25.4		25.4		粗砂分(2~0.42mm)%	10.1	37.6		
	19.1	100.0	19.1		細砂分(0.42~0.074mm)%	27.5			
	9.52	88.8	9.52		シルト分(0.074~0.005mm)%		31.0		
	4.76	85.3	4.76		粘土分 <sup>注</sup> (0.005mm以下)%		11.0		
	2.00	79.6	2.00		コロイド分(0.001mm以下)%		8.0		
	0.84	76.2	0.84		2000μmふるい通過質量百分率 %		79.6		
	0.42	69.5	0.42		420μmふるい通過質量百分率 %		69.5		
	0.25	60.7	0.25		74μmふるい通過質量百分率 %		42.0		
	0.105	44.6	0.105						
	0.074	42.0	0.074						
	比重浮上	0.0552	34.0			最大粒径 mm		19.1	
0.0392		29.1			60% 粒径 mm		0.24		
0.0249		23.2			30% 粒径 mm		0.039		
0.0144		20.0			10% 粒径 mm		0.0039		
0.0102		17.4			均等係数 U <sub>1</sub>		61.54		
0.0072		13.4			曲率係数 U <sub>2</sub>		1.625		
0.0036		10.5			土粒子の比重 G <sub>s</sub>		2.709		
0.0015	8.8			使用した分散剤		-			



コロイド 0.001	粘土 0.005	シルト 0.074	細砂 0.42	粗砂 2.0	細礫 4.76	礫 75
---------------	-------------	--------------	------------	-----------	------------	---------

備考

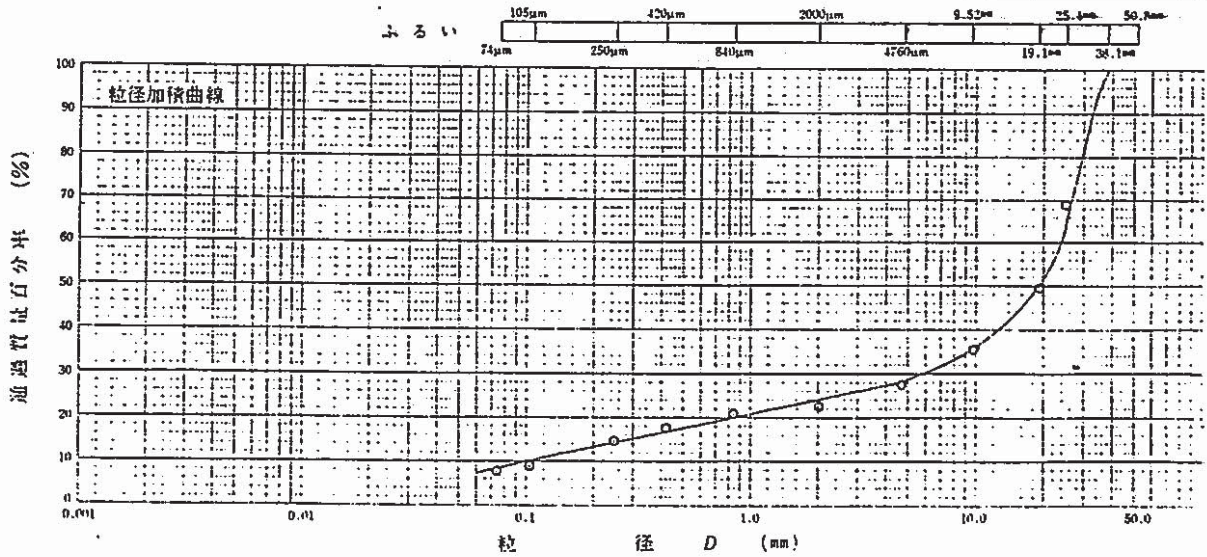
注) コロイド分を含む



JIS A 1204	土の粒度試験結果	報告用紙
------------	----------	------

試料番号 深さ	前面部接触土 (B-S)		No. (m-m)	
	粒径 mm	質量百分率 %	粒径 mm	質量百分率 %
ふ る い 分 け	50.8		50.8	
	38.1	100.0	38.1	
	25.4	68.5	25.4	
	19.1	49.8	19.1	
	9.52	35.7	9.52	
	4.76	27.4	4.76	
	2.00	22.3	2.00	
	0.84	20.9	0.84	
	0.42	17.7	0.42	
	0.25	14.2	0.25	
比 重 浮 ひ よ う	0.105	8.6	0.105	
	0.074	7.8	0.074	

試料番号 深さ	前面部接触土 (B-S)		No. (m-m)	
	4.76mm以上の粒子 %	72.6	77.7	
細砂分(4.76-2mm)%	5.1			
粗砂分(2-0.42mm)%	4.6	14.5		
細砂分(0.42-0.074mm)%	9.9			
シルト分(0.074-0.005mm)%				
粘土分 <sup>注</sup> (0.005mm以下)%		7.8		
コロイド分(0.001mm以下)%				
2000μmふるい通過質量百分率 %	22.3			
420μmふるい通過質量百分率 %	17.7			
74μmふるい通過質量百分率 %	7.8			
最大粒径 mm	38.1			
60% 粒径 mm	24.0			
30% 粒径 mm	5.70			
10% 粒径 mm	0.10			
均等係数 $U_c$	240.0			
曲率係数 $U_s$	13.5			
土粒子の比重 $G_s$	-			
使用した分散剤	-			



コロイド	粘土	シルト	細砂	粗砂	細礫	礫	砕石	粗粒
0.001	0.005	0.074	0.42	2.0	4.76			75

備考

注) コロイド分を含む

表-9 接触土の間隙水の分析結果  
Table-9 Results of Chemical Analysis of Porewater of Soil

試料記号	E-S	A-S	B-S	標準海水*
採取地点	背面上部接触土	背面下部接触土	前面部	
pH	7.1	7.9	6.7	
電気伝導度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	37800	20900	26000	
酸化還元電位 [Eh] (mV)	+144	+100	+64	
Mアルカリ度 (meq/l)	2.3	8.8	1.1	
P酸度 (meq/l)	0.4	0.7	0.5	
塩化物イオン (mg/l)	9260	5420	8450	19350
硫酸イオン (mg/l)	3870	1380	2600	2710
カルシウム (mg/l)	760	79	745	411
マグネシウム (mg/l)	41	140	0.7	1290
ナトリウム (mg/l)	6510	4100	6050	10760
カリウム (mg/l)	350	173	152	399
アルミニウム (mg/l)	ND	ND	ND	2
シリカ [SiO <sub>2</sub> ] (mg/l)	53	71	8.5	0.5~10

\* The Geochemistry of Natural Water second editionより引用

4-2 コンクリートの変質状態

4-2-1 試験結果

(1) 採取コンクリートの基礎的性状

圧縮強度試験結果を表-10に、静弾性係数測定結果を図-6に示す。圧縮強度は236kgf/cm<sup>2</sup>、静弾性係数は3.48×10<sup>5</sup> kgf/cm<sup>2</sup>であった。静弾性係数と圧縮強度および比重の関係は日本建築学会RC基準によると以下の式で表すことができる。

$$E_c = 2.1 \times 10^5 \times (\gamma / 2.3)^{1.5} \times (F_c / 200)^{0.5}$$

ここに、E<sub>c</sub> : 静弾性係数 (kgf/cm<sup>2</sup>)

γ : 比重

F<sub>c</sub> : 圧縮強度 (kgf/cm<sup>2</sup>)

本式と表-10に示す圧縮強度および比重から静弾性係数を求めると、2.46×10<sup>5</sup> kgf/cm<sup>2</sup>となる。この値は実測値と比較してかなり小さいが、この理由としては、岩石(粗骨材)の方が弾性係数が大きいので、供試体に含まれている粗骨材量が影響していると考えられる。

中性化深さの測定結果を写真-22~24に示す。背面上部および下部の供試体の中性化深さはそれぞれ約3cm、2~4cmであった。前面部の供試体の中性化はpH指示薬を用いた試験では観察されなかった。

表-10 圧縮強度試験結果  
Table-10 Compressive Strength of Sample

平均直径 (cm)	平均高さ (cm)	断面積 (cm <sup>2</sup> )	体積 (cm <sup>3</sup> )	重量 (g)	比重	最大荷重 (tonf)	補正係数	圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )
15.00	29.56	176.7	5223	12641	2.41	41.8	0.998	236



# CONCRETE STRESS-STRAIN CURVES

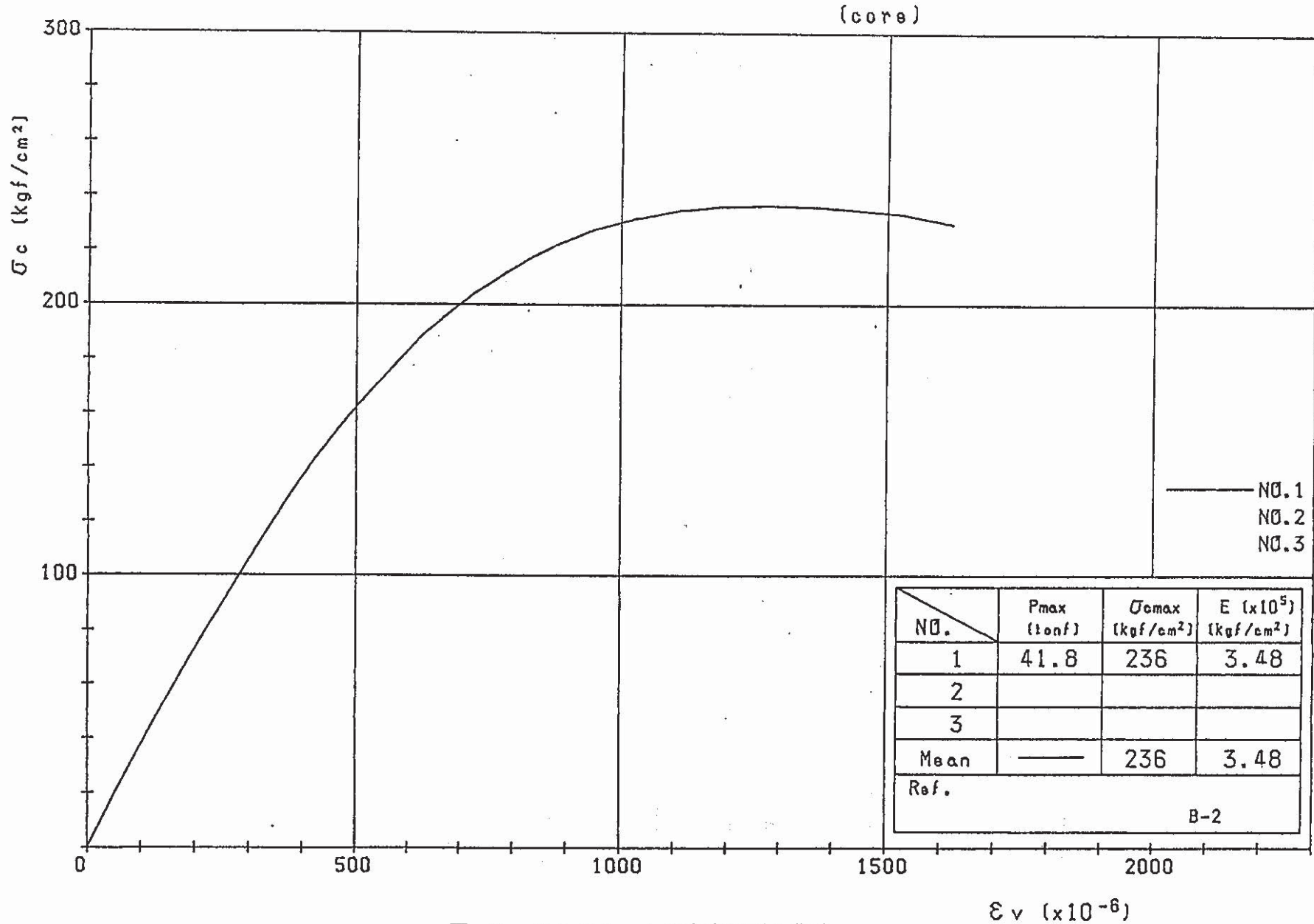


図-6 コンクリートの応力ひずみ曲線  
 Fig.-6 Stress-strain Curve of Concrete



写真-23 フェノールフタレインおよびニトラミン溶液を噴霧した際の着色状態  
(背面上部)

Photo.-23 State of Spraying Phenolephtalein and Nitroamine Solution  
(Upperpart of Landside)



写真-24 フェノールフタレインおよびニトラミン溶液を噴霧した際の着色状態  
(背面下部)

Photo.-24 State of Spraying Phenolephtalein and Nitroamine Solution  
(Lowerpart of Landside)





写真-25 フェノールフタレインおよびニトラミン溶液を噴霧した際の着色状態  
(前面部)

Photo.-25 State of Spraying Phenolephtalein and Nitroamine Solution  
(Riverside)



透水試験結果を表-11に示す。コンクリートの透水係数は約 $4.2 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$ である。コンクリートの透水係数には、水セメント比や粗骨材の最大寸法が大きく影響するといわれているが、本構造物では粗骨材が大きく、また量も多いことから透水係数が比較的大きな値になったと考えられる（通常のコンクリートの透水係数は $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ cm/sec}$ ）。

なお、ここでいう透水係数はセメント、細骨材、粗骨材全てが混合したコンクリートとしての値である。

表-11 透水試験結果  
Table-11 Results of Permeability test

経過時間 (h)	累計水量 (cc)	経過流量 (cc/h)	透水係数 (cm/s) $\times 10^{-8}$
7.083	671.7	94.8	4.47
16.5	1591.7	96.5	4.55
7.667	715.0	93.3	4.44
17.5	1557	89.0	4.19
24.75	2189.1	88.4	4.17

(2) 水和生成物の組成

重液分離による (d=2.33) 浮遊物、沈降物の重量割合、熱分析 (DTA-TG)、化学分析の結果および粉末X線回折法によるセメント鉱物の生成相の同定結果を表-12~14、表-15に示す。また、これらの結果から各試料中の鉱物割合を以下の要領で計算した (表-16)。

1) XRDによる生成相確認

DTA-TG, DTGによる定量測定  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (450°C付近の脱水減量) .....  $\text{CH}_T$   
 $\text{CaCO}_3$  (600~700°Cの脱炭酸減量) .....  $\text{CC}_T$   
 $\text{H}_2\text{O}$  (450°C付近までの脱水減量) .....  $\text{H}_T$   
 但し、AFt, AFmの結合水の減量が含まれる。

2) アルカリ溶融による全分析

CaO (EDTA滴定) .....  $\text{C}_A$   
 $\text{SiO}_2$  (原子吸光分析) .....  $\text{S}_A$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (原子吸光分析) .....  $\text{A}_A$

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

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

4) C-S-H組成の計算

C-S-HのCaO .....  $\text{C}_{C-S-H}$   
 $\text{C}_{C-S-H} = \text{C}_A - \text{CH}_T \times (56/74) - \text{CC}_T \times (56/100) - \text{C}_{AF}$   
 C-S-Hの $\text{SiO}_2$  .....  $\text{S}_{C-S-H}$   
 $\text{S}_{C-S-H} = \text{S}_A$

よって、C-S-Hの化学分析より求められるCaO/ $\text{SiO}_2$ モル比は

$(\text{CaO}/\text{SiO}_2)_A = (\text{C}_{C-S-H}/\text{S}_{C-S-H}) \times (60/56)$  ②  
 C-S-H中の $\text{H}_2\text{O}$  .....  $\text{H}_{C-S-H}$   
 AFt, AFm定量値から、それらのTG測定による脱水過程の理論減量を算出する .....  $\text{H}_{AF}$

よって、 $\text{H}_{C-S-H} = \text{H}_T - \text{H}_{AF}$

同様に  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO} = (\text{H}_{C-S-H}/\text{C}_{C-S-H}) \times (56/18)$

5) 推定される各水和物量の計算

浮遊物の各定量値 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , C-S-H, AFt, AFmあるいはアルミナゲル) に重液による分凝割合をかける。

沈降物中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ をイ-2)と同様にして求め、沈降物の各定量値 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) に分凝割合をかける。... $\text{CH}_S$ ,  $\text{CC}_S$ ,  $\text{H}_S$   
 重液分凝量の合計を100%とノーマライズする。

表-12 護岸前面から採取した試料の重液分離および熱分析、化学分析の結果

Table-12 Results of Heavy Solution Fractionation, Thermal and Chemical Analysis (Riverside)

試料名	分離割合 (%)	DTA-TGによる (wt%)				化学分析による (wt%)			
		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	F-salt	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B-1 <sub>f</sub>	59.4	0	8.6	5.0	16.3	6.1	15.4	37.5	3.3
B-1 <sub>s</sub>	27.0 (86.5)	0	24.1	0	3.2				
B-2 <sub>f</sub>	43.6	0	4.1	7.1	20.4				
B-2 <sub>s</sub>	49.9 (93.5)	0	5.8	tr.	3.1				
B-3 <sub>f</sub>	48.9	0	5.0	3.6	16.4				
B-3 <sub>s</sub>	40.8 (89.7)	0	10.6	0	2.7				
B-4 <sub>f</sub>	50.8	0	9.2	7.3	15.0				
B-4 <sub>s</sub>	35.7 (86.5)	0	24.6	1.1	2.4				
B-5 <sub>f</sub>	46.5	0	2.6	14.0	20.7				
B-5 <sub>s</sub>	46.0 (92.5)	0	2.0	6.2	4.9				
B-6 <sub>f</sub>	72.2	0	2.7	8.9	18.8				
B-6 <sub>s</sub>	21.0 (93.2)		0.5	0	4.7				
B-7 <sub>f</sub>	77.0	0	1.8	8.1	19.4				
B-7 <sub>s</sub>	18.0 (95.0)	0	0.5	0	4.2				

f ; 浮遊物

s ; 沈降物

- 重液の比重は2.33とした。
- fとsの分離割合は%で表示し、( )内にその合計を示した。
- フリーデル氏塩 (F-salt) :  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\sim 12\text{H}_2\text{O}$  に代表される固溶体相

表-13 護岸背面上部から採取した試料の重液分離および熱分析、化学分析の結果

Table-13 Results of Heavy Solution Fractionation, Thermal and Chemical Analysis (Upperpart of Landside)

試料名	分離割合 (%)	DTA-TGによる (wt%)				化学分析による (wt%)			
		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	F-salt	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
E-1 <sub>f</sub>	22.0	0	21.3	0	6.5	6.3	17.8	35.7	3.0
E-1 <sub>s</sub>	58.3 (80.2)	0	27.5	0	3.2				
E-2 <sub>f</sub>	36.3	0	5.1	0	6.0				
E-2 <sub>s</sub>	47.6 (84.0)	0	27.0	0	2.7				
E-3 <sub>f</sub>	45.8	0	5.1	0	14.5				
E-3 <sub>s</sub>	44.3 (90.0)	0	16.5	0	2.6				
E-4 <sub>f</sub>	46.6	0	3.3	0	2.5				
E-4 <sub>s</sub>	42.5 (89.1)	0	10.5	0	2.8				
E-4" <sub>f</sub>	73.5	0	1.8	8.5	19.4				
E-4" <sub>s</sub>	21.9 (95.4)	0	5.5	0	4.1				
E-5 <sub>f</sub>	55.1	0	5.5	12.6	8.1				
E-5 <sub>s</sub>	34.8 (89.9)	0	0	tr.	4.7				

f ; 浮遊物

s ; 沈降物



表14 護岸背面下部から採取した試料の重液分離および熱分析、化学分析の結果

Table-14 Results of Heavy Solution Fractionation, Thermal and Chemical Analysis (Lowerpart of Landside)

試料名	分離割合 (%)	DTA-TGによる (wt%)				化学分析による (wt%)			
		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	F-salt	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A-1 <sub>f</sub>	54.5	0	5.1	0	15.6	8.7	7.0	31.3	3.6
A-1 <sub>s</sub>	34.2 (88.7)	0	32.9	0	3.0	/			
A-2 <sub>f</sub>	44.3	0	9.8	0	15.0	6.0	19.4	31.4	3.2
A-2 <sub>s</sub>	41.6 (85.9)	0	37.3	0	2.7	/			
A-3 <sub>f</sub>	48.2	0	4.0	0	17.6	4.8	23.8	20.6	0.2
A-3 <sub>s</sub>	36.5 (84.7)	0	22.6	0	5.5	/			
A-4 <sub>f</sub>	58.0	0	3.5	13.5	16.9	4.1	25.1	20.0	3.7
A-4 <sub>s</sub>	29.3 (87.4)	0	0.8	0	3.8	/			
A-4' <sub>f</sub>	62.3	0	2.7	6.2	19.3	5.9	23.9	34.0	3.1
A-4' <sub>s</sub>	31.6 (93.9)	0	0.9	0	4.9	/			
A-5 <sub>f</sub>	62.3	0	5.1	6.4	21.2	3.9	22.5	26.6	2.6
A-5 <sub>s</sub>	29.1 (91.4)	0	0.5	0	3.2	/			

f ; 浮遊物

s ; 沈降物

表15 重液分離した試料の粉末X線回折法による同定結果  
Table-15 Results of X-ray Identification of Specimens

試料名	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	C-S-H <sup>*1</sup>	F-salt <sup>*2</sup>	AFm <sup>*3</sup>	Aft <sup>*4</sup>
B-1 f s		○	○	○		
2 f s		○	○	○		
3 f s		○	○	○		
4 f s		○ ○	○	○		
5 f s			○	○		
6 f s			○	○		
7 f s			○	○		
E-1 f s		○ ○				
2 f s		○ ○	○			
3 f s		○ ○	○			○
4 f s		○	○			○
4" f s		○ ○	○	○		○
5 f s			○			
A-1 f s		○ ○				
2 f s		○ ○	○			
3 f s		○	○			○
4 f s			○			
4' f s			○	○		○
5 f s			○	○		

f ; 浮遊物      ○印は同定されたもの  
s ; 沈降物

\*1  $m\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

\*2  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\sim 12\text{H}_2\text{O}$  に代表される固溶体相

\*3  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  に代表される固溶体相

\*4  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  に代表される固溶体相

表-16 水和生成物の測定結果 (前面部)  
Table-16 Results of Measurement of Cement Hydrates(Riverside)

試料名	生成物 (wt%) ; 重量合計を 100%とした								C-S-Hの CaO/SiO <sub>2</sub> (mol%)
	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	A Ft	A F <sub>m</sub>	F-salt	AH	C-S-H	H <sub>2</sub> O	
B-1	0	20.4	0	0	5.3	5.4	63.3	5.6	0.3
B-2	0	9.8	0	0	6.4	4.4	73.0	6.4	0.5
B-3	0	15.1	0	0	4.0	6.0	68.8	6.0	0.6
B-4	0	26.3	0	0	8.0	3.1	58.0	4.7	0.5
B-5	0	4.7	0	0	21.3	1.6	61.3	11.1	0.7
B-6	0	3.4	0	0	10.3	4.8	73.9	7.6	0.8
B-7	0	3.8	0	0	9.5	5.7	74.5	6.5	0.8

(背面上部)  
(Upperpart of landside)

試料名	生成物 (wt%) ; 重量合計を 100%とした								C-S-Hの CaO/SiO <sub>2</sub> (mol%)
	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	A Ft	A F <sub>m</sub>	F-salt	AH	C-S-H	H <sub>2</sub> O	
E-1	0	57.7	0	0	0	3.9	29.5	8.9	0.2
E-2	0	38.3	0	0	0	6.3	48.4	7.0	0.6
E-3	0	20.8	tr.	0	0	6.1	67.5	5.6	0.6
E-4	0	15.6	6.5	0	0	6.0	64.7	7.3	0.7
E-4'	0	3.7	29.0	0	9.2	2.4	49.7	6.1	0.9
E-5	0	6.5	0	0	15.9	3.9	63.4	10.2	0.6

(背面下部)  
(Lowerpart of Landside)

試料名	生成物 (wt%) ; 重量合計を 100%とした								C-S-Hの CaO/SiO <sub>2</sub> (mol%)
	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	A Ft	A F <sub>m</sub>	F-salt	AH	C-S-H	H <sub>2</sub> O	
A-1	0	28.3	0	0	0	9.5	56.2	6.0	0.1
A-2	0	38.3	0	0	0	5.2	51.3	5.2	0.5
A-3	0	20.9	tr.	29.0	0	0	38.8	11.3	0.6
A-4	0	5.1	0	14.3	17.4	0	54.7	8.5	0.8
A-4'	0	3.4	7.8	27.6	6.7	0	46.1	8.4	0.3
A-5	0	6.3	0	20.3	7.6	0	59.8	6.1	0.5

注: 化学式は次のように略記した。

C;CaO, A;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S;SiO<sub>2</sub>, H;H<sub>2</sub>O

C-S-H;mCaO·SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, AH;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (アルミナゲル)

また、アルミネート複塩は次のように示した。

A F<sub>m</sub>;3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O に代表される固溶体相

A Ft;3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O に代表される固溶体相

フリーデル氏塩 (F-salt);3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10~12H<sub>2</sub>O に代表される固溶体相

なお、tr. は痕跡程度検出したの意味である。



各生成鉱物の割合を表面からの平均深さに対応して図に示した(図-7~9)。いずれの試料においても、表面から内部に至るまでポルトランドイト(水酸化カルシウム)は全く生成しておらず、炭酸カルシウムやC-S-Hが生成していた。フリーデル氏塩の生成はいずれの試料でもみられるが、特に表面に比べ深いところでフリーデル氏塩の生成が多くみられており表面から10cm以上の部位まで塩素イオンが存在していることが考えられる。背面の上部と下部の試料ではこの傾向が強く、表面に近い部分でフリーデル氏塩の生成がみられなくなっている。表面部分で炭酸カルシウムが生成しているところではフリーデル氏塩やモノサルフェートなどのアルミネート複塩の生成量が減少し、アルミナゲルの生成がみられた。これからアルミネート複塩相の炭酸化反応によってアルミナゲルが生成することが推察される。特に炭酸化は背面の上部と下部のコンクリートで進行している。C-S-Hは炭酸化反応によって、その $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 比は低下するが、C-S-Hの生成量比は必ずしも単純に減少していない。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 比の最大値は護岸前面部の供試体の最深部でおおよそ0.7であり、最小値は護岸背面下部のその0.1であった。いわゆる良質コンクリート(材令10~15年程度)ではこの値は1.4程度になることがある。

護岸背面上部から採取した試料では、内部から表面部分に向かって、炭酸カルシウム量の増加およびC-S-H量の減少、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 比の低下がみられた。また、フリーデル氏塩は表面近傍で生成していない。これは塩素イオンがコンクリート中に取込まれた後、表面から炭酸化反応が進行したことを示しているものと考えられる。アルミナゲルの生成量は他の試料と異なりコンクリート内部に存在し、表面部分で減少している。ただし、アルミネート複塩相の定量分析方法については、多くの検討がなされている研究段階であり、まだ議論の余地が十分にある。

これに対し、護岸背面下部では背面上部の場合と基本的には類似しているが、異なる点として表面での炭酸カルシウムの生成量がそのすぐ内部に比べ減少し、供試体内部から表面に向かってアルミナゲルの生成量が増えC-S-Hの $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 比が0.1にまで低下していることが挙げられる。これは背面上部の場合と同様な炭酸化反応が進行し、さらに表面から地下水中へカルシウムイオンなどの成分が溶出したためであると考えられる。その結果、表面では構造中に骨格構造の要素を持つアルミナゲルやシリカゲルに近い低 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 比のC-S-Hが生成していると推察される。

護岸前面部は、背面の場合と異なり表面近傍においてもフリーデル氏塩の生成が認められた。炭酸カルシウムの生成量は供試体の表面からの深さに対して、一様な変化を示していない。これは護岸前面部であるため河川水の影響を受けやすく、接する土壌や間隙水の性状変化が他の供試体の場合と比べて大きいことが、コンクリートの炭酸化反応や塩素イオンとの反応に影響を及ぼしていると推察される。また、このような炭酸カルシウムとフリーデル氏塩が共存するような場合、環境条件とコンクリートの変質機構の関係を明らかにするためには、その生成相の相関係について検討する必要があると考えられる。

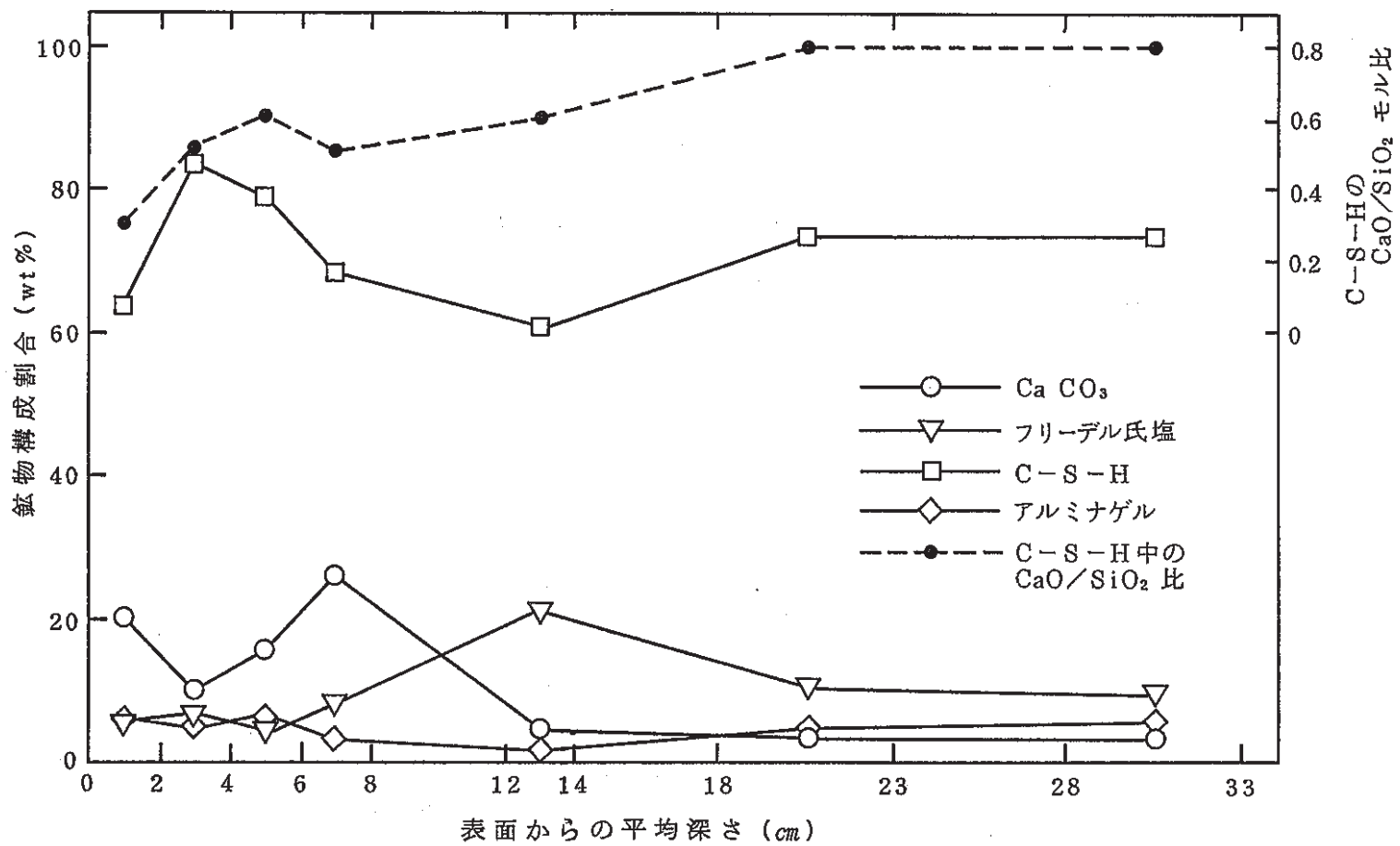


図-7 水和生成物の分布 (前面部)  
 Fig.-7 Distribution of Hydrates (Riverside)

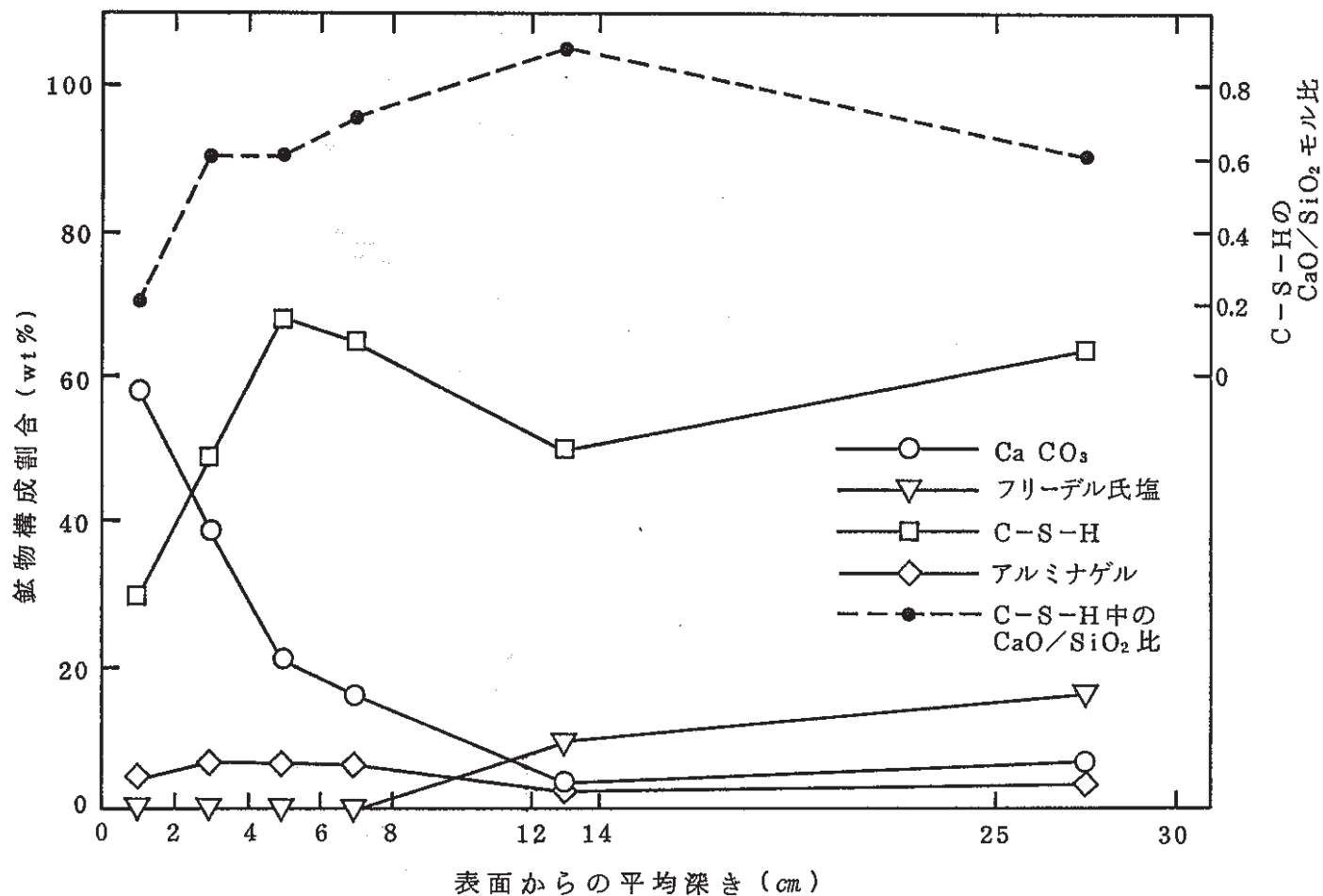


図-8 水和生成物の分布 (背面上部)  
Fig.-8 Distribution of Hydrates (Upperpart of Landside)



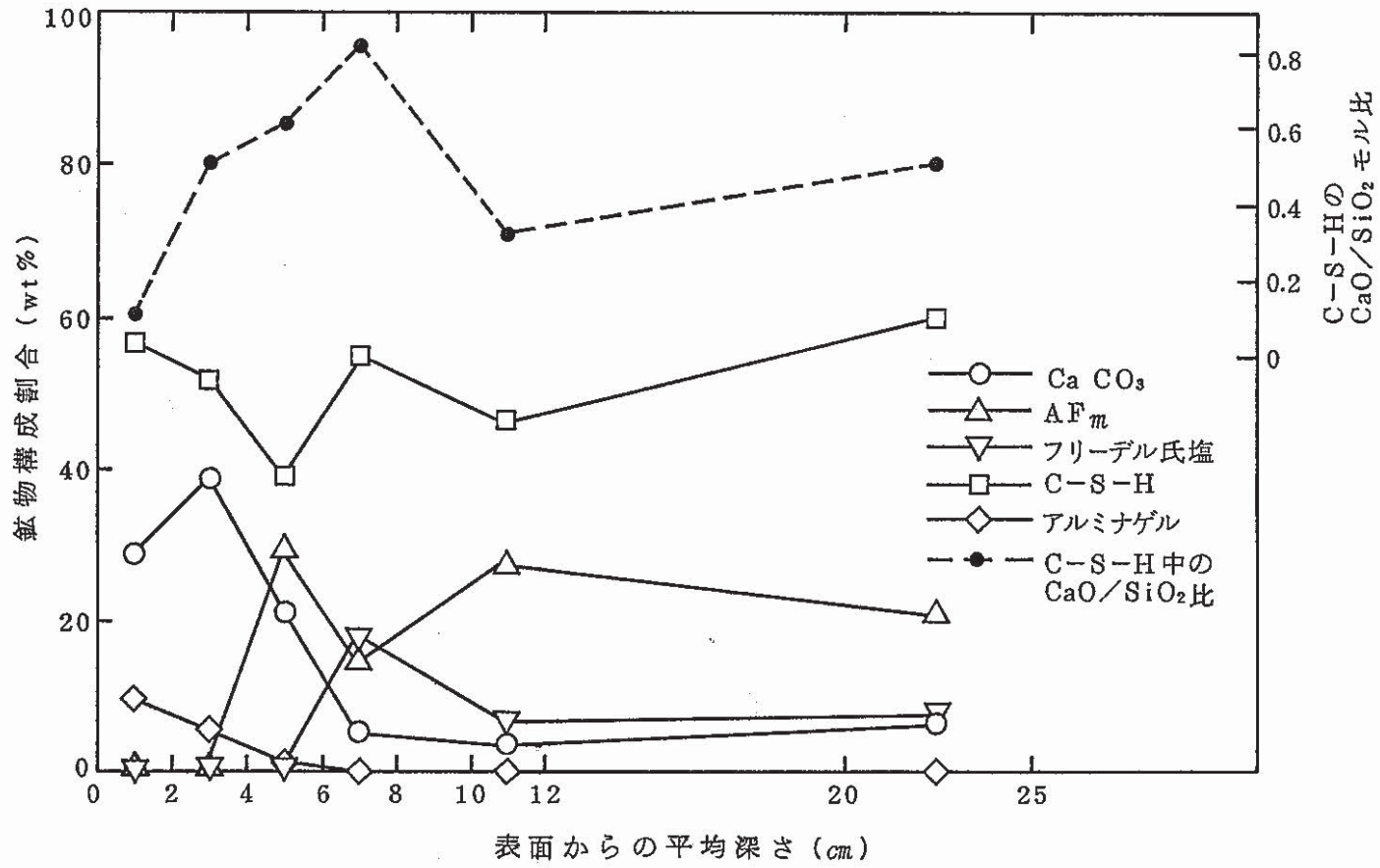


図-9 水和生成物の分布 (背面下部)  
 Fig.-9 Distribution of Hydrates (Lowerpart of Landside)

### (3) 硬化体組織観察および元素分布分析の結果

微粉碎前の試料（表-7）について走査型電子顕微鏡により微細組織の観察を行った（写真-26～28）。また、微細組織の観察に関係する一部の粒子についてエネルギー分散型X線アナライザー（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy以下略してEDX）を用いて元素分布分析を行った（表-17, 18）。その結果、護岸前面部の試料にはフリーデル氏塩の生成が認められ、先に示した分析結果の裏付けとなった。また、背面上部の試料にはエトリンタイトの生成がみられた。微視的な観察においては、4-2-1(2)の分析結果に現れない微量な生成鉱物が認められたことになる。これは、試料全体をとらえる方法と局部的、微視的にとられる場合の実験の性質の相違によるものである。2-1(2)の重液分離による熱分析、化学分析では主要生成鉱物の定量性が高く、EDXを用いた分析では微量生成物の生成の確認などに優れている。



写真-26 護岸前面部供試体のSEM像 (0~2cm)  
 Photo.-26 SEM Picture of Specimens of Riverside (0~2cm)

表-17 棒状生成物のEDXによる分析結果  
 Table-17 Chemical Components of Bar-like Hydrates (AT%)

元素	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Fe	total
分析値	4.28	0.71	10.03	2.38	20.78	60.17	1.65	100.00
フリーデル氏塩	0	0	18.9	0	24.9	56.2	0	100.0



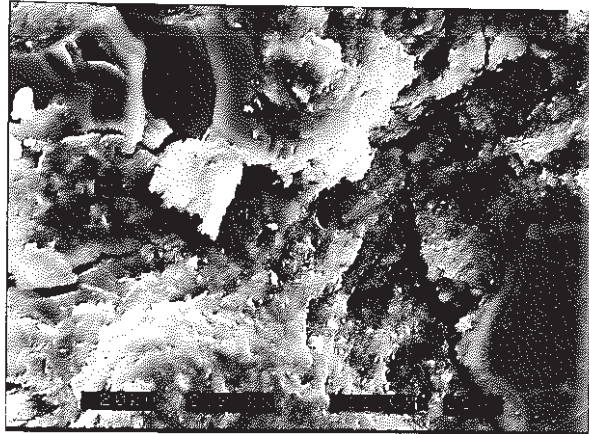


写真-26 護岸前面部供試体のSEM像(4~6cm)  
Photo.-26 SEM Picture of Specimens of Riverside (4~6cm)

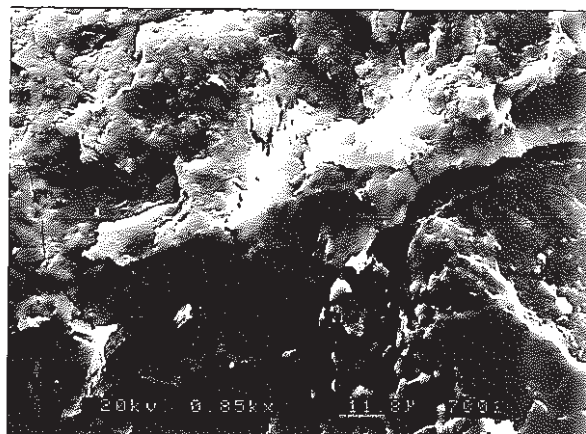


写真-26 護岸前面部供試体のSEM像(12~14cm)  
Photo.-26 SEM Picture of Specimens of Riverside (12~14cm)

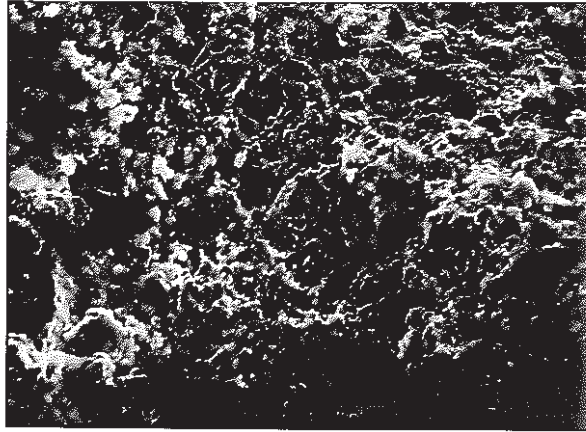


写真-27 護岸背面上部供試体のSEM像 (0~2cm)  
Photo.-27 SEM Picture of Specimens of Upperpart of Landside (0~2cm)

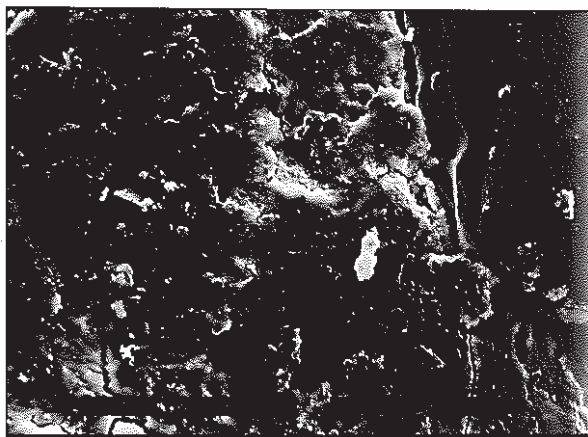


写真-27 護岸背面上部供試体のSEM像 (10~12cm)  
Photo.-27 SEM Picture of Specimens of Upperpart of Landside (10~12cm)



写真-27 護岸背面上部供試体のSEM像(10~12cm)  
 Photo.-27 SEM Picture of Specimens of Upperpart of Landside (10~12cm)

表-18 針状生成物のEDXによる分析結果  
 Table-18 Chemical Components of Needle-like Hydrates (AT%)

元素	Na	Mg	Al	Si	P	S
分析値	2.84	0.63	19.51	5.16	1.24	25.55
エトリンサイト	0	0	13.8	0	0	24.8
元素	Cl	K	Ca	Fe		total
分析値	0.76	1.18	42.54	0.59		100.00
エトリンサイト	0	0	61.4	0		100.0



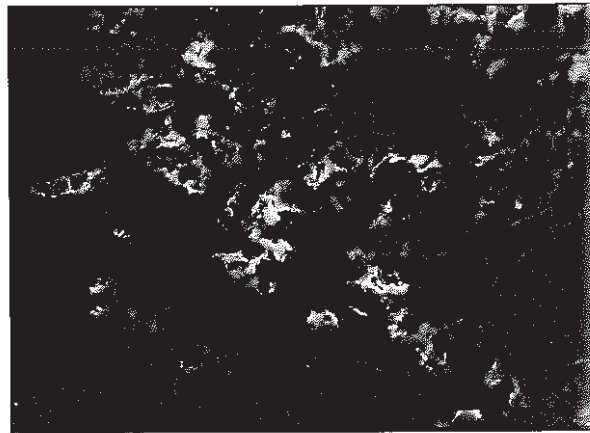


写真-28 護岸背面下部供試体のSEM像 (0~2cm)  
Photo.-28 SEM Picture of Specimens of Lowerpart of Landside (0~2cm)

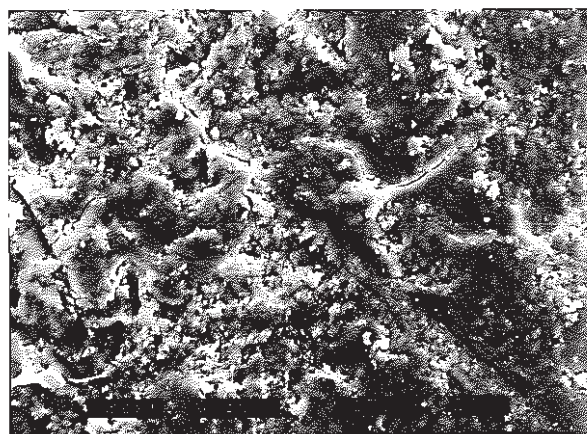


写真-28 護岸背面下部供試体のSEM像 (10~12cm)  
Photo.-28 SEM Picture of Specimens of Lowerpart of Landside (10~12cm)

## (4) 細孔構造の測定結果

吸水による総空隙量の測定結果および水銀ポロシメータを用いた総細孔量の測定結果を表-19に示す。また、細孔径の累積曲線、分布曲線をそれぞれのコア試料について示す(図-10~15)。分布曲線中の $6\mu\text{m}$ 付近の分布量の減少は測定装置のスキャンングの際の機械的な特性によるものであると考えられる。いずれの供試体も表面に近い方が細孔量が多い傾向にある。累積曲線から、護岸前面部の供試体の累積曲線が背面のものに比べて表面からの深さ方向の差異が小さく、背面の試料は上部、下部とも深さによって大きく異なった曲線を示していることが分かる。これを分布曲線から検討してみると、護岸前面部試料では $0.01\mu\text{m}$ 以下の細孔量が供試体内部から表面に向かってやや減少しているほかは、分布の形に大きな変化が無く、累積曲線も類似の形を示すことが分かる。一方、護岸背面の試料では内部から表面に向かって $0.01\mu\text{m}$ 以下の細孔量が減少し、分布が一様になっている。これは炭酸化反応の進行と細孔径の分布が対応しているものと推察される。また、下部の供試体では数 $\mu\text{m}$ 程度の細孔量が顕著に増加している。これは表面(土壌との接触面)からの溶出現象により数 $\mu\text{m}$ 程度の細孔が生成したことを示していると考えられる。

表-19 各試料の総空隙量と総細孔量  
Table-19 Total Air-void Volume and Total Pore Volume

試験測定		総空隙量	総細孔量
試料記号		ml/g	ml/g
背面 上部 E	E-1	0.185	0.177
	2	0.151	0.165
	3	0.158	0.169
	4	0.168	0.171
	5	0.155	0.146
背面 下部 A	A-1	0.194	0.192
	2	0.152	0.161
	3	0.166	0.177
	4	0.130	0.153
	5	0.160	0.164
前面 部 B	B-1	0.225	0.177
	2	0.190	0.163
	3	0.174	0.166
	4	0.127	0.167
	5	0.175	0.151

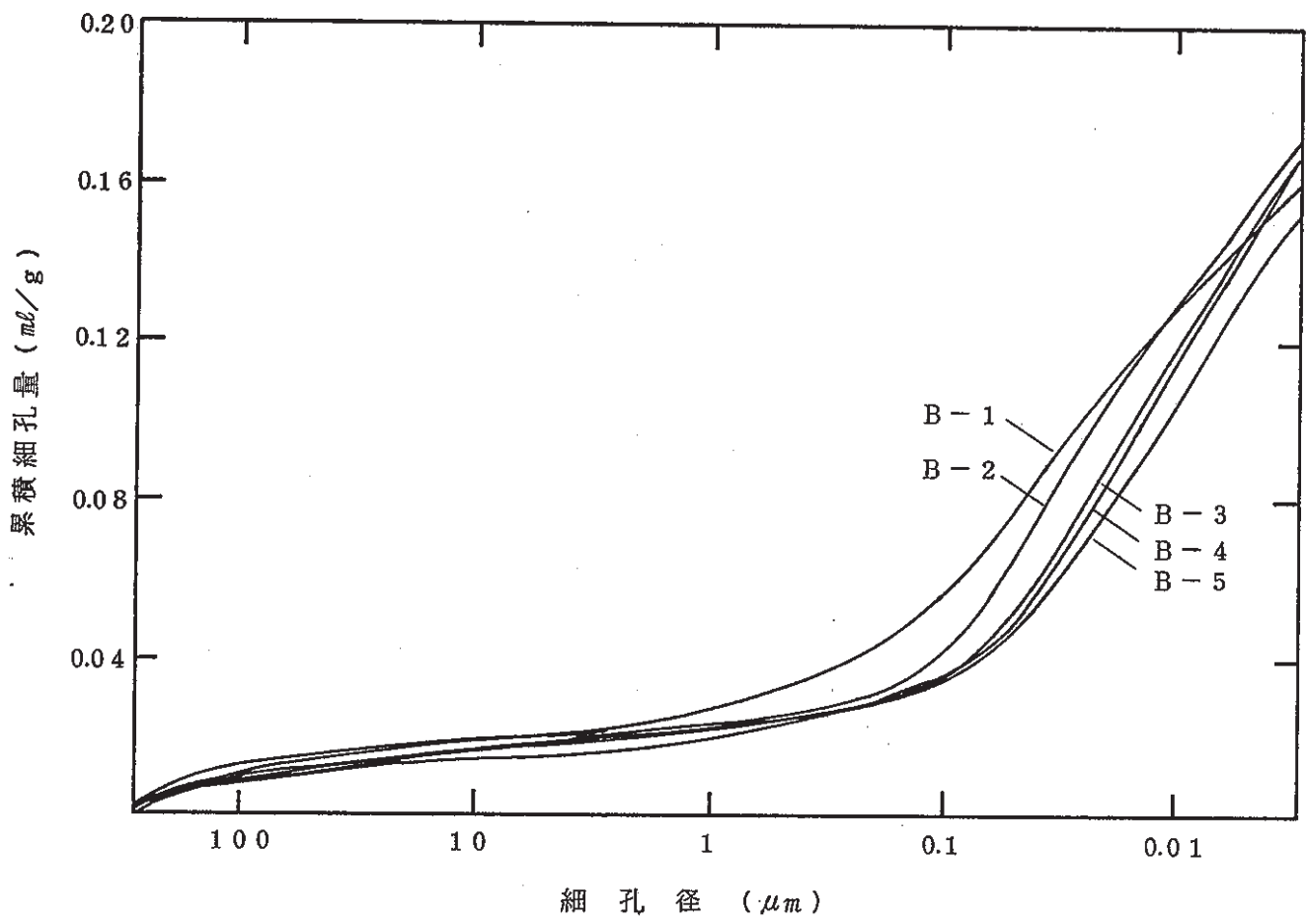


圖-10 細孔径累積曲線 (前面部)  
Fig.-10 Accumulated Pore Size Distribution (Riverside)

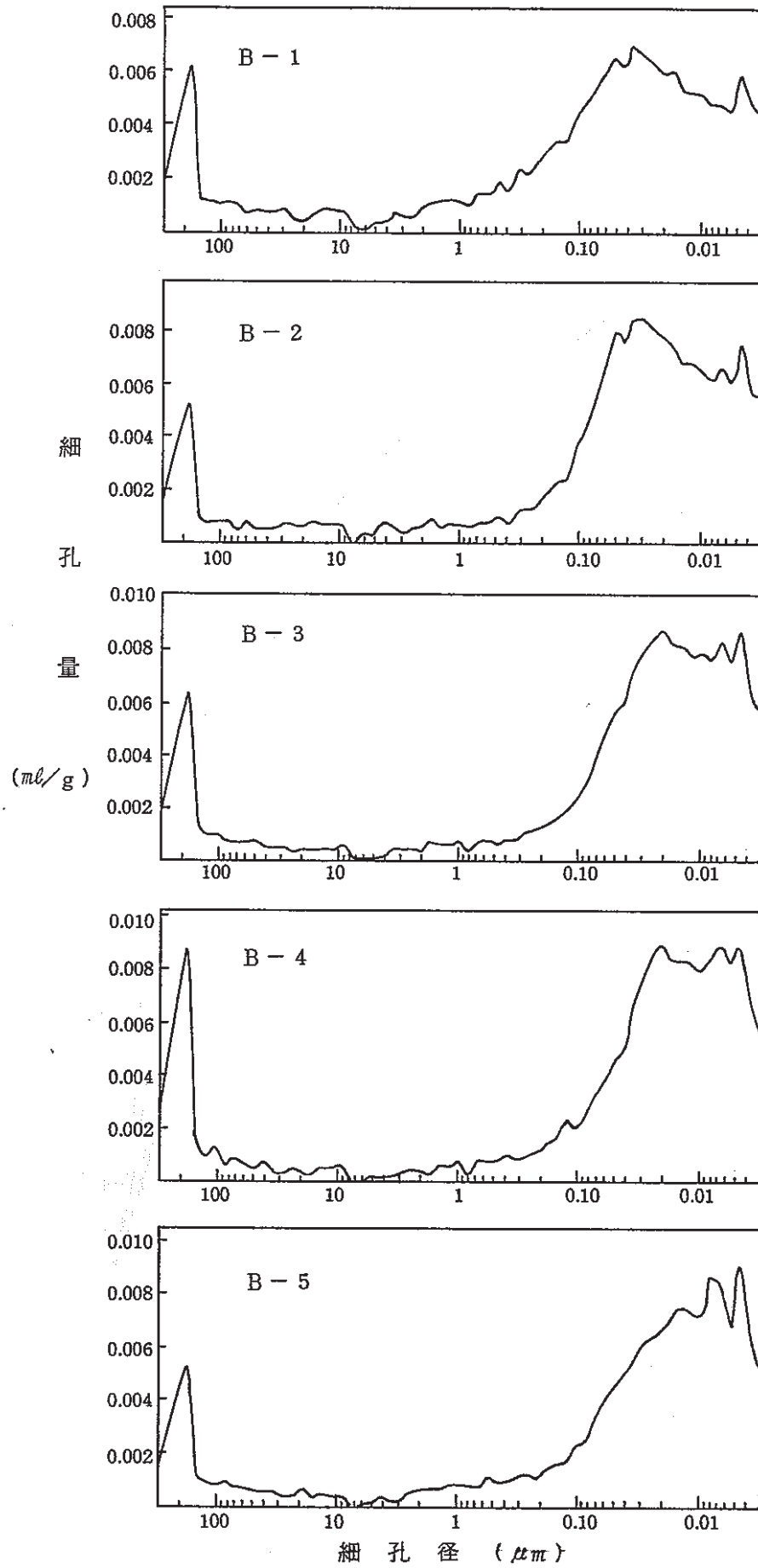


圖-11 細孔径分布曲線 (前面部)  
 Fig.-11 Pore Size Distribution (Riverside)



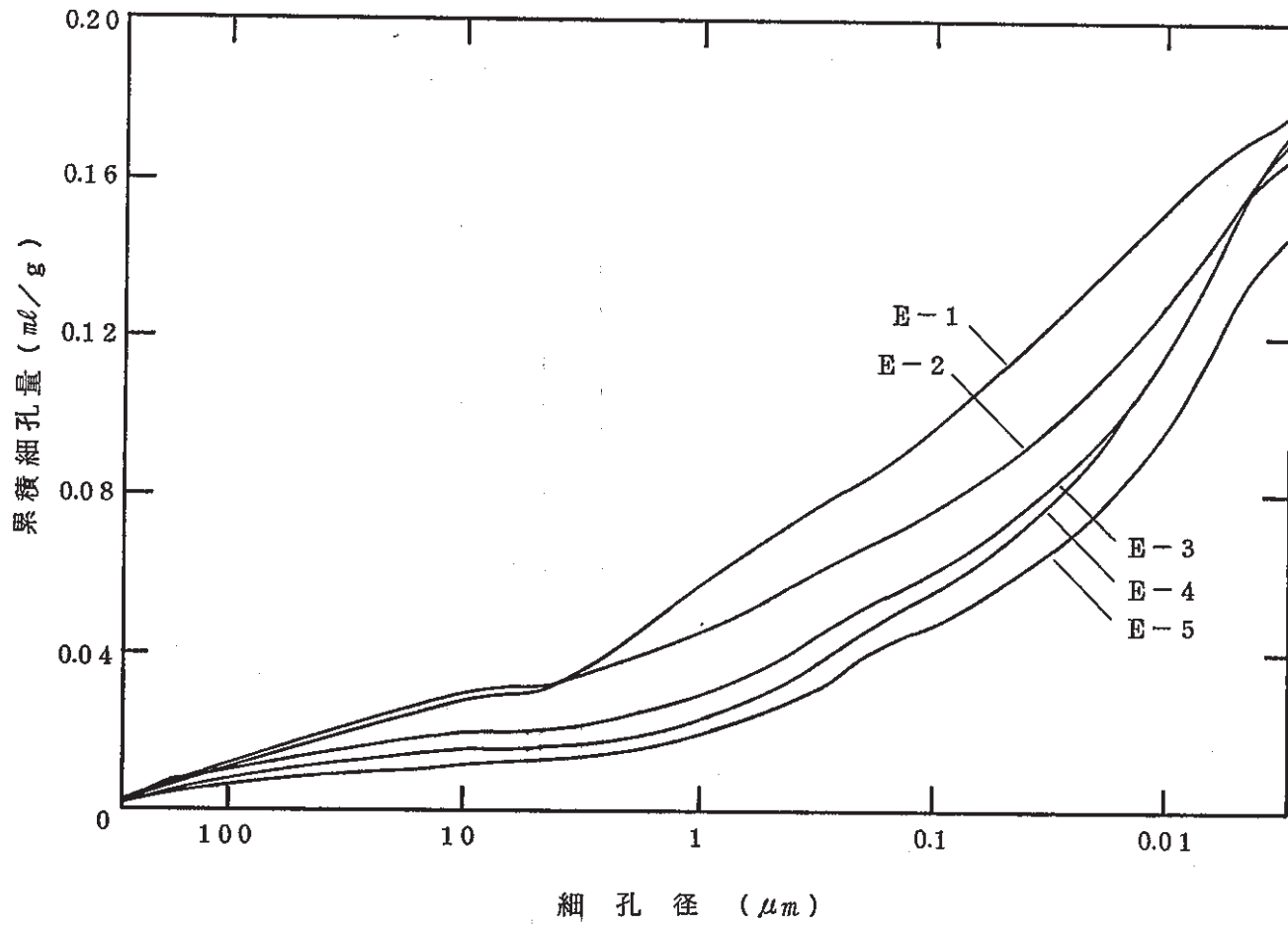


圖-12 細孔径累積曲線 (背面上部)

Fig.-12 Accumulated Pore Size Distribution (Upperpart of Landside)

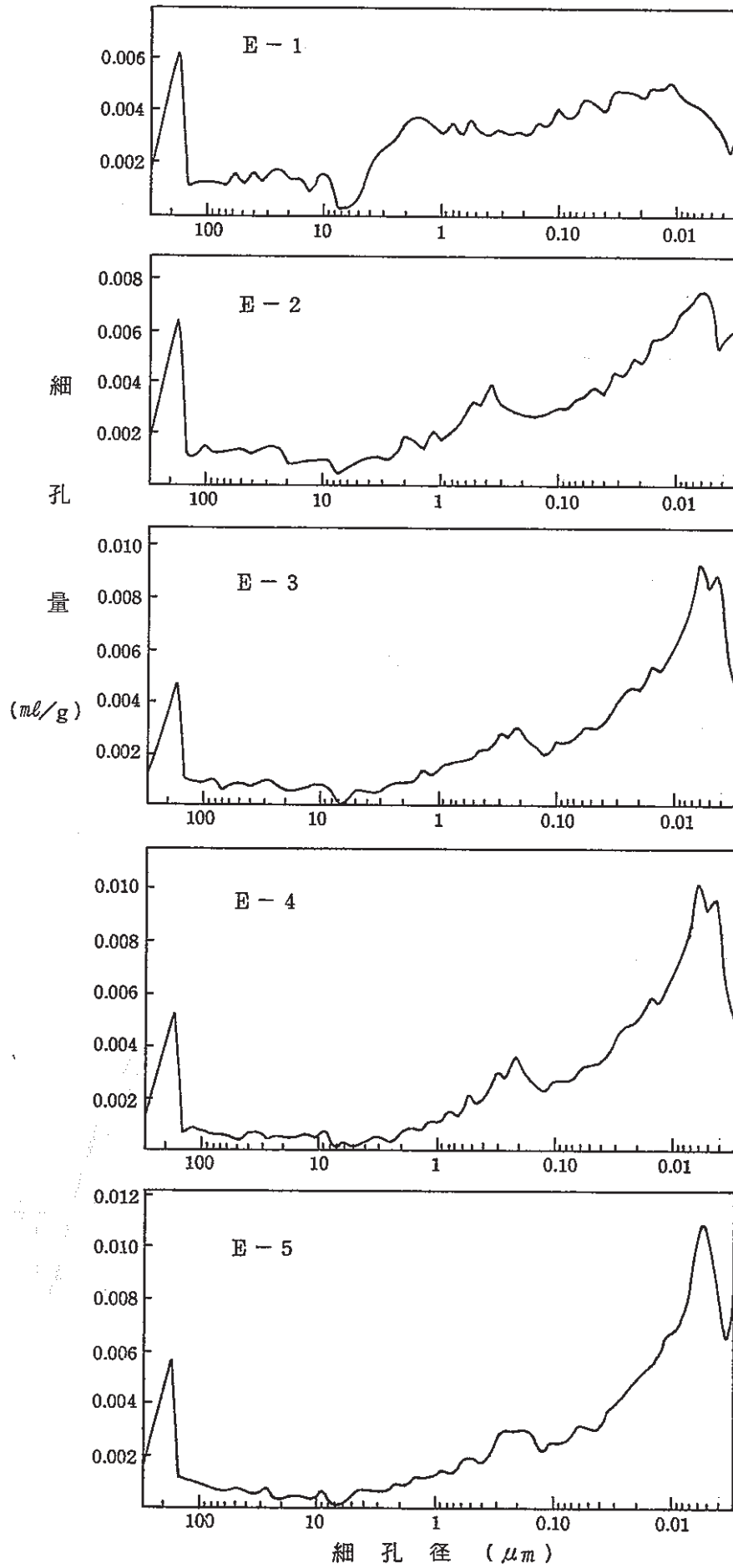


圖-13 細孔径分布曲線 (背面上部)  
 Fig.-13 Pore Size Distribution (Upperpart of Landside)

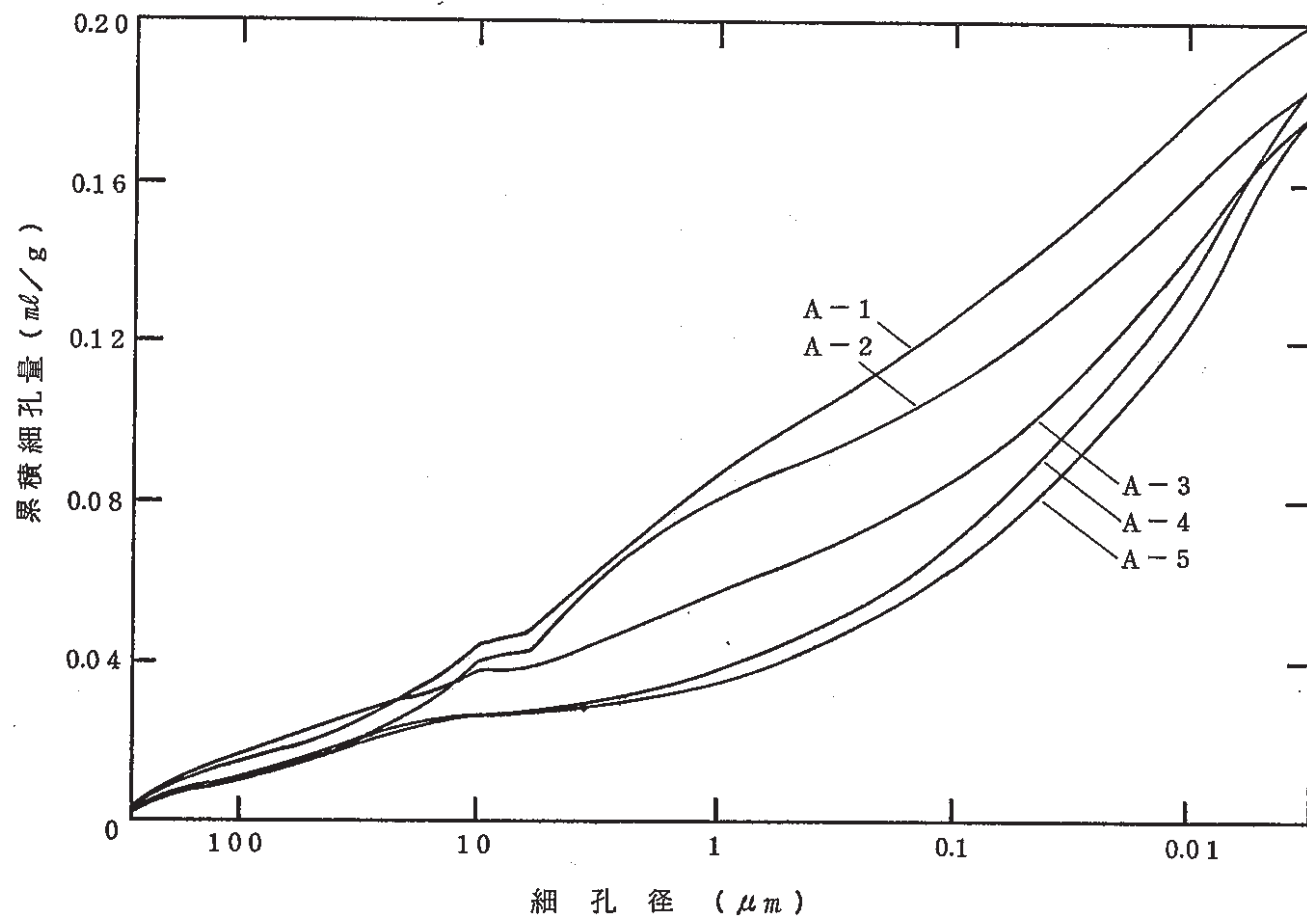


圖-14 細孔径累積曲線 (背面下部)

Fig.-14 Accumulated Pore Size Distribution (Lowerpart of Landside)

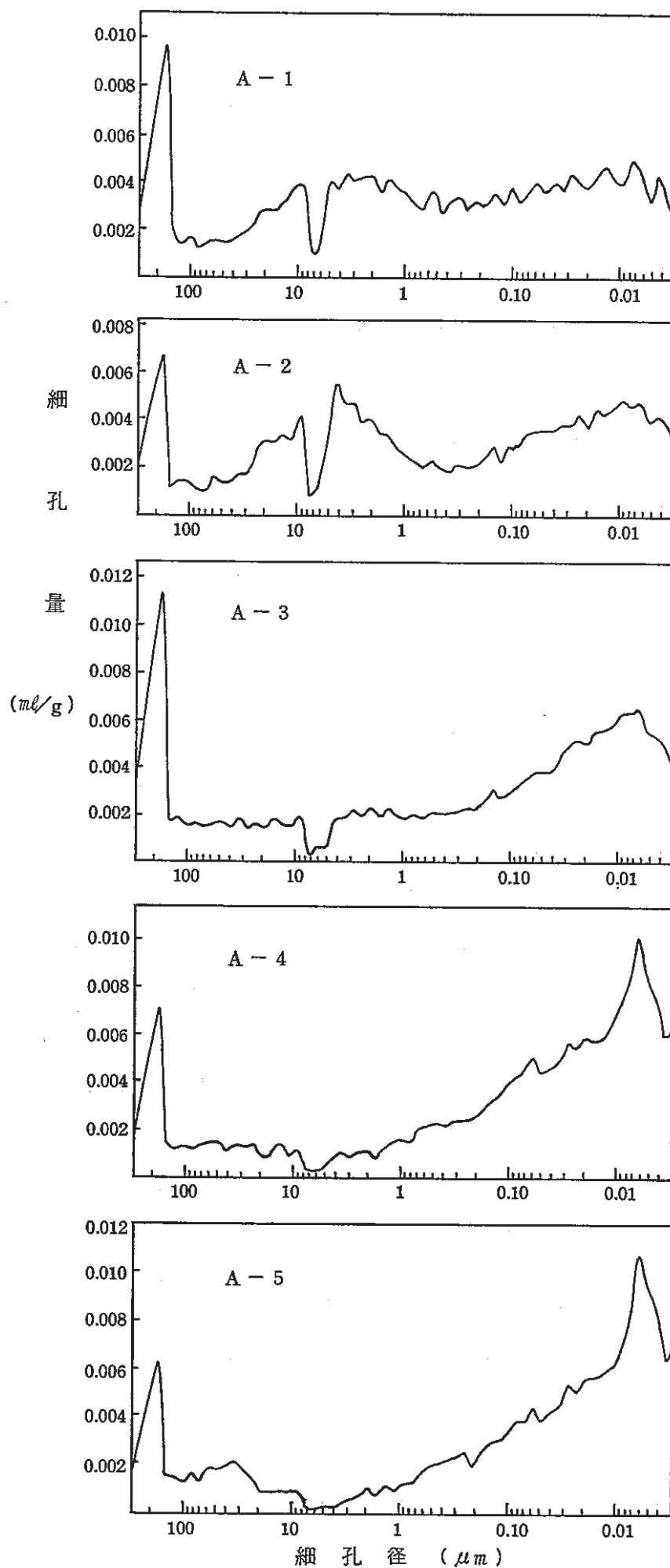


圖-15 細孔径分布曲線 (背面下部)  
 Fig.-15 Pore Size Distribution (Lowerpart of Landside)



## (5) カルシウムイオン溶出量の推定

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 CaO/Insol.比を測定した(表-20)。いずれの試料も表面からの深さが深くなるにつれ、CaO/Insol.比が増加する傾向にある。特に護岸背面下部の供試体では表面でのCaO/Insol.比の低下が顕著で、カルシウム成分の溶出が他の供試体に比べて著しいことを示している。これは水和生成物の分析結果からカルシウムイオンの溶出があったことが推察されたことを支持している。

このようなカルシウムイオンの溶出程度のちがいは、コンクリートの密実度、接触水の水質、水量など複雑な要因により生じていると思われるが、コンクリートの初期の状態が不明なので、比較検討ができず不明な点が多い。

表-20 CaO/Insol.測定結果  
Table-20 Results of Ratio of CaO to Insol

試料名		CaO (wt%)	Insol. (wt%)	CaO/Insol.
背 面 上 部	E-1	8.0	77.8	0.10
	2	9.6	73.8	0.13
	3	8.8	74.4	0.12
	4	9.0	73.3	0.12
	5	8.4	75.2	0.11
背 面 下 部	A-1	5.3	84.5	0.06
	2	5.1	84.4	0.06
	3	6.9	79.7	0.09
	4	8.5	77.5	0.11
	5	8.9	76.5	0.12
前 面 部	B-1	8.1	77.1	0.11
	2	10.1	73.3	0.14
	3	10.4	73.0	0.14
	4	11.0	71.9	0.15
	5	11.6	68.8	0.17



#### 4-2-2 変質状態のまとめ

護岸前面部、背面部上部、下部ともに内部でフリーデル氏塩が生成しており、炭酸イオンに比べ、塩素イオンの侵入深さが深く、塩素イオンの侵入が先行していると考えられた。これは、両イオンの水に対する溶解度、拡散速度の相違、あるいは施工時に海水が混入したことなどが考えられるが特定することは難しい。

表面からの炭酸イオンの侵入は、アルミネート相の分解、炭酸カルシウムとアルミナゲルの生成ならびにC-S-Hの  $\text{CaO/SiO}_2$  の低下を引き起こす。これらの炭酸化は接触土の間隙水の重炭酸イオンの濃度の高い、背面上部と下部のコンクリートで顕著であり、またこれらの反応によって、コンクリート内部のpHは水酸化カルシウムが消滅しているため11.6で一定となっており、表面付近では最大pH 9まで低下している。

細孔径の分布においても一連の鉱物相の変化を反映して、表面付近では $0.01\mu\text{m}$ 付近の空隙が減少し孔径の大きな空隙の割合が大きくなっている。特にこの傾向は炭酸化が進んでいると考えられる背面の上部と下部で顕著であり、この傾向は $\text{CaO/Insol}$  比から見たカルシウムの溶出量と一致している。

今回分析に供した河口部の護岸コンクリートはその試料の採取部位に応じて、変質の状況が異なっていた。

護岸前面部は、背面の場合と異なり表面近傍においてもフリーデル氏塩の生成が認められ、炭酸カルシウムの生成量は供試体の深さに対し一様な変化を示していなかった。これは護岸前面部であるため河川水の影響を受け易く、変質に関わる反応が起るための環境が変化するためであると推察された。すなわち、近接する河川水などの外部環境の変化に密接に関わる変質挙動であると考えられる。

護岸背面上部から採取した試料では、内部から表面部分に向かって、炭酸カルシウム量の増加およびC-S-H量の減少、 $\text{CaO/SiO}_2$  比の低下がみられた。また、表面近傍でのフリーデル氏塩の生成は認められなかった。これは塩素イオンがコンクリート中に取込まれた後、表面から炭酸化反応が進行したことを示唆していると考えた。炭酸化反応がコンクリートの変質状況に大きな影響を与えていると考えられる。

これに対し、護岸背面下部では背面上部の場合と異なり、表面での炭酸カルシウムの生成量とそのすぐ内部より減少し、供試体内部から表面に向かってアルミナゲルの生成量が増え、C-S-Hの  $\text{CaO/SiO}_2$  比が 0.1に低下していることが挙げられた。これは背面上部の場合と同様な炭酸化反応の進行と同時に、さらに表面から地下水中へカルシウムなどの成分が溶出したためであると考察された。その結果、表面ではアルミナゲルやシリカゲルに近い、低  $\text{CaO/SiO}_2$  比のC-S-Hが生成していると推察された。ここでは炭酸化反応に加えて各種イオンの溶出作用が深く関与するものとして理解される。

以上のように各供試体は、その変質機構に相違がみられた。また、生成鉱物の分析結果と微構造観察、細孔径分布測定、浸出液の分析結果は、例えば、細孔径分布の測定において、採取深さによる分布の変化が著しいところで浸出液のpHの低下が見られるように、それぞれが密接な関わりを持ち、互いに支持しあい大きな矛盾を持たなかった。

## 5. 長期変質挙動予測手法の調査検討

放射性廃棄物の処分関連技術の観点から、セメント混合物の長期の変質挙動の予測に係る最近の文献についての調査を行った。また放射性廃棄物の処分には直接関連しないが、コンクリート工学におけるコンクリートの変質に関するモデル化、特に塩分の浸透と炭酸化過程のモデル化についての最新の文献について紹介する。

今回の文献調査では、放射性廃棄物の地層処分に関連したセメント混合物に関する研究は幾つか見られたが、セメント混合物の長期の変質挙動の予測に関連するものは少なく、特にナチュラルアナログ的な研究成果と比較検討が可能な研究は少ない。

中でも、実際に長い材令を経過したセメント混合物を用いて検討した研究は僅かに1例(文献1)であった。他は、セメント水和物及び間隙水(地下水)との相互作用について、主として各種成分の溶解にともなう固相と液相との化学組成とpHとの変化を、いくつかの理論式を用いて数値解析したものであった。

実際のセメント混合物について分析を行った研究では、43年間硫酸イオンを含む地下水中での変質状況と急速試験で得られた硫酸イオンによるコンクリートの腐食進行の計算式と比較しており、実際にセメント混合物の変質について分析した結果のうち、特に硫酸イオン濃度を考慮した変質状況を比較検討する上で参考となる文献である。

セメント成分の溶解について、いろいろな観点から数値解析したものはいくつか見られたが、実際に得たセメント混合物の変質に関する知見を利用し、変質の予測に対して参考となる研究は2例(文献3, 4)見られた。

文献3は、セメント成分が溶解して生じる成分と地下水で供給される成分とそれらと反応して生じる成分とを仮定して、拡散による地下水の流れを考慮して、固相成分の生成量と溶解量並びに液相の組成を数値解析したのものがある。これではセメントクリンカー鉱物の水和生成物をポルトランドイト(水酸化カルシウム)とカルシウムアルミネートで代表させており、実際のセメント鉱物の水和の進行で生じる鉱物やカルシウムの溶出で結晶化する過程の考慮は見られない。しかしShrinking Core Modelとのカルシウムイオンの溶出やpH変化について比較して、良好な結果を得ているなど、実際にセメント混合物の変質について分析した結果のうち、特にpHの変化や硫酸イオンの侵入程度あるいはエトリンガイトの生成について比較することが可能であり、セメント混合物の変質を予測する手法を形成する上で参考となる文献である。

文献4はセメント水和鉱物を水酸化カルシウムとカルシウムシリケートハイドレート相(C-S-H相)及び珪酸とし、これらの鉱物の組合せとそれぞれの鉱物の溶解度積が、材令の経過によって変化するカルシウム/珪素比に対応させて数値解析したものであり、表面からC-S-H相のカルシウム/珪素比とpHとの経時変化について示している。これでは硫酸イオンや塩素イオンと反応するカルシウムアルミネート相に対する考慮がなされていないが、実際にセメント混合物の変質について分析した結果のうち、特にpHの変化と



溶脱もしくは結晶化の指標となるセメント相のカルシウム／珪素比について、比較することが可能であり、セメント混合物の変質を予測する手法を形作る上で、参考となる文献である。

コンクリート工学におけるコンクリート中への塩分の浸透と炭酸化過程のモデル化については、それぞれ以下に示す文献（文献4，5）が新しい。

コンクリート中への塩分の浸透は、拡散理論により解析することが一般的となっている。しかし、拡散係数および境界条件の設定に関しては確立されたものはない。とくに、環境条件の違いがこれらの設定に及ぼす影響は大きいと考えられる。文献4は、コンクリート中への塩分浸透方法の違いによって、浸透速度がどのように変わるかを把握することを目的として、実験の状況に適合するような境界条件を設定し、拡散方程式の解を求め実験結果と比較検討したものであり、拡散理論により塩分の浸透をさらに正確に解析することができる。

コンクリートの中性化深さは、供用期間の平方根に比例する関数で表すことが一般的である。しかし、その精度についての信頼性は大きいとはいえない。文献5は、中性化の進行予測を精度よく行うために、中性化機構の解明を目的として、促進中性化試験を行い、モルタル供試体の中性化深さの経時変化について、供試体の含水状態などに関連させ検討したものであり、中性化に関する新しい解析手法確立のための基礎研究に相当する。

## 文献の要約

1. An Assessment of the Long-Term Durability of Concrete in Radioactive Waste Repositories  
A. Atkinson, D. J. Goult and J. A. Hearne  
Materials Research Society Symposium Proceeding Vol.50 1985

低レベル $\alpha$ 線放出同位体と $\beta$ 、 $\gamma$ 廃棄物の処分施設として設計されている、ドラム缶容廃棄物のキャスクとしての鉄筋コンクリートの粘土中に埋設された環境での硫酸イオンによる変質について検討した。

実際に43年間粘土中に埋設されたコンクリート試料について、地下水との反応について、特に有害成分との反応製について硫酸イオンとマグネシウムイオンについて分析を行った。容器内のpHの時間依存度、容器内のセメント混合物の調査による例としては、粘土内に43年間埋設されたコンクリートについての分析結果と1970年に英国で行われた含硫酸イオン水での劣化促進試験で得られた予測式を用いた計算結果との比較を行っている。その結果は、粘土中43年間の硫酸イオン濃度0.002mol地下水中の硫酸塩による腐食は1mm以下であり、計算結果では1～9cmとなっており予測式の方が正しいかあるいは過

剩評価していることを示した。また地下埋設コンクリート容器のpH変化について検討し、拡散等によるカルシウムイオンの損失と流入地下水成分との反応によっておこるとし、地下水の水質と流量を与えて計算した結果、pHが10.5以上に百万年以上保たれることを示している。

耐硫酸塩セメントとコンクリートに使用することを条件に1000年以上の工学的な寿命が予想される。深度が1mの硫酸イオンを含む領域が明らかになったが、この深度は工学寿命を予測値する経験モデルよりも大きくない。またpHは工学的寿命よりも長い期間セメントよりも高レベルに維持される。代表的な事例では約百万年以上残存する。

## 2. CALCULATIONS OF THE DEGRADATION OF CONCRETE IN A FINAL REPOSITORY FOR NUCLEAR WASTE

A Study of Multicomponent Chemical Transport with the Computer Code CHEMTRN

A. Rasmuson, I. Neretnieks and M. Zhu

Near-Field Assessment of Repositories for Low and Medium Level Radioactive Waste : Proceedings of an NEA Workshop 1988

バックフィル材として使用されるベントナイトや周辺母岩から地下水として供給される化学成分によるコンクリートの劣化をShrinking Core Modelについての推定と物質の溶解と移行計算コードであるCHEMTRNを用いて計算した結果とを比較検討した。計算はコンクリートからのカルシウムの地下水への拡散について計算するケースとコンクリートへ硫酸が侵入し、エトリンガイトを生成するケースと両方の反応を考慮したケースについて計算を行った。

結果は水酸化カルシウムは、1000年で約9cmまで分解され、同時に約37cmの深さまで硫化物が侵入しており、炭酸カルシウムは約11cmまで生成した。反応が終了した段階では、コンクリートのpHは13.4から11に低下した。

同一境界条件でのShrinking Core Modelから得られた水酸化カルシウムの分解深さは9.6cmであり、CHEMTRNの計算結果とよく一致した。しかし材令が短い場合は必ずしも一致せず、Shrinking Core Modelで得られた結果の方がコンクリートの劣化に対して安全側の評価となった。

## 3. Modelling of the Degradation of Cement in a Nuclear Waste Repository

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

Materials Research Society Symposium Proceeding Vol.127 1989

モデリングはBernerにより開発されたセメントの熱力学的な表現方法をCHEQMATEに組みこんだ。これは全てのレンジにおいてカルシウムシリケートのカルシウム/珪素比(C/S)は、3つの範囲に分割することができ、それぞれの成分はカルシウム/珪素比に依存した溶解度積を有する。

計算の流れは次の通りである。PHREEQEを用いて、施設からセルへの1次元の流れとしたマストラランスポートとし、流入濃度と流出濃度の差からセル中の濃度を計算する。別なプログラムCHEQMATEで、C/Sに応じたセメント相の鉱物相の端成分を設定し、その時のそれぞれの端成分の溶解度積を計算する。この端成分の量と溶解度を用いてPHREEQEで再平衡状態を計算して、固相の鉱物濃度と溶液の濃度を計算する。この情報はC/Sの再平衡に利用する。

CHEQMATEのグリッドは8cmを8分割し、拡散係数を $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、空隙率を0.27とした場合に、最初の10年で表面1cmのC/Sは1.5に低下するが、低下率はしだいにゆっくりとなり、200年ではC/Sは0.9に低下する。後方の2cmの部位は200年経過してもC/Sは1.5となる。

pHの変化は200年経過しても、C/Sが1以下であっても、pHは11.7以上であり、200年経過しても表面1~2cmのみのpHが12以下となる。

拡散係数による感度は、拡散係数を $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ にすると、200年でも表面1cmでもC/Sは1以下に低下せず、後方の4cmはC/Sの低下が全く生じない。

コード間の検証として、CHEQMATEとTHCCDMとの計算を比較した結果、良好な一致を見た。今回の研究のモデルはあまでも予備的なモデルであり、より多い要因を加味して修正するが当然考えられる。

#### 4. コンクリート中への塩化物浸透速度に関する実験

榎田佳寛、友沢史紀、安田正雪、原謙治

コンクリート工学年次論文報告集、10-2、1988

コンクリート中への塩分浸透方法の違いによって浸透速度がどう変化するかを把握するため、実験状況に適合するような境界条件を設定し、拡散方程式の解を求め、実験結果と比較検討した。塩水浸透試験条件としては、塩水浸漬および塩水浸漬乾燥繰り返しの2水準とし、その他、コンクリートの水セメント比、浸漬水の塩分濃度を变化させた。所定の材令でコンクリート中の塩分の分布を測定し、その結果より境界条件を時間の関数と定めた。このときの関数形は $C(0,t)=A(1-e^{-Bt})$ であり、境界がAという値に収束する形になっている。また、塩水浸漬試験条件、コンクリートの水セメント比によりA、Bの値が変化することを明らかにした。これらより、以下の結論が得られた。

(1)コンクリート中へ浸透する塩分量および拡散係数は、浸漬継続よりも浸漬乾湿の繰り返の方が大きい。

- (2) コンクリート表面部分の塩素イオン量は、浸漬継続、浸漬乾湿繰り返しのいずれの試験条件においても、水セメント比が大きくなるにしたがって小さくなる傾向にあった。
- (3) 拡散係数の値は、浸漬継続、浸漬乾湿繰り返しのいずれの試験条件においても、水セメント比が大きくなるにしたがって大きくなる傾向にあった。
- (4) コンクリート中への塩分の浸透を取り扱う上で、表面塩分濃度が時間によって変化するような境界条件を設定した拡散方程式は、塩分浸透の実際の状況をよくシミュレートできる。

## 5. コンクリートの中性化の機構

佐伯竜彦、大賀宏行、長滝重義

コンクリート工学年次論文報告集、11-1、1989

コンクリートの中性化予測を精度よく行うための第1段階として、中性化機構を基礎的に解明することを目的に、促進中性化試験を行い、モルタル供試体の中性化深さの経時変化について、供試体の含水状態、水酸化カルシウムの移動および微組織と関連させて検討した。これより、以下のことが明らかとなった。

- (1) コンクリートが飽水状態の場合は二酸化炭素が侵入できず、ほとんど中性化は起きない。
- (2) ある程度水が蒸発すると、二酸化炭素が侵入し中性化が起こることから、初期の段階では水の蒸発が中性化進行の律速になっている。
- (3) 乾燥が進み供試体内の水の分布が均一になると、中性化の進行は水の蒸発による律速から二酸化炭素の拡散、炭酸カルシウムの生成反応律速になり中性化の進行速度は著しく増大する。
- (4) 炭酸化反応によって水酸化カルシウムが消費されると、それを補うために内部から水酸化カルシウムが移動する。
- (5) 中性化の進行の度合と乾燥の度合、つまり、供試体表面からの距離によって、炭酸カルシウムの生成による細孔量の減少は大きさの異なる細孔内で起こる。
- (6) 中性化の進行に伴い炭酸カルシウムの生成によるコンクリート組織の密実化と水酸化カルシウムの溶解によるポーラス化の2つの現象が起きている。



## 6. まとめと今後の検討課題

本研究で対象とした間隙水組成が海水に近い成分で、泥質の土と接触していたコンクリートでは、内部においてもフリーデル氏塩が生成しており、表面付近では炭酸化などの変質がおこっていた。また水酸化カルシウムがほとんど溶出していたり、C-S-Hなどの表面付近での溶出が見られた。さらにこれらの水和生成物の変質を反映して、細孔径の分布などの物理的性質についても内部と表面付近とでの相違がみられた。したがってこれまで実施してきた、重液分離試料による熱分析、化学分析やpH測定あるいは水銀圧入法による細孔径分布測定法などの方法をもちいて、コンクリートの変質程度を把握することが可能であると考えられる。しかし今後も土あるいは岩盤と接触しているコンクリートが調査検討の対象となると予想されるが、その場合、以下に示すような検討すべき問題点や課題があげられる。

- 今後は環境条件とコンクリートの変質状態について、できるだけ多くの事例を集めることが重要である。
- 変質作用の点から見れば、塩素イオン濃度あるいは炭酸イオン濃度が異なる環境条件での、ほぼ同一材令のコンクリート試料についての比較検討が有効であろうし、変質時間の点から見れば、同一の環境下で、コンクリートの材令が異なるコンクリート試料についての比較検討が有効である。
- このような比較検討が可能なデータが集まれば、拡散方程式などへの適用による検討が必要になる。
- そのためにはいくつかの候補地点の環境条件についての、事前調査と地下水や付近地盤についての試料採取と分析が必要である。
- 試料採取方法、例えばコンクリートのボーリング方法、手順や接触土あるいは岩の掘削方法、手順などによって、採取可能な部位や試料量、試料状態が制限されると考えられる。
- 構造物の形状、地盤との接触形状、地下水の水位などの現地の状況を十分に検討し、考慮して、試料採取の際の手順や使用器具についての十分に検討し、準備することが重要である。
- 問題点として、大部分の構造物は、コンクリートの配合などの情報が欠落していることが多く、特に変質状態の検討に必要な初期のセメントの水和生成物に関する情報の欠如は如何ともし難く、この点に関しては古いコンクリートの採取と分析という方法では、コンクリートの変質過程を把握するには限界がある。

[謝 辞]

この研究の遂行に際し、名古屋工業大学鈴木一孝教授の指導を頂き、セメント水和生成物の変質を調べるための重液分離による生成物の分離を応用した方法を用いて分析を行った。

ここに感謝の意を表します。

謝 辞

謝 辞

[参考文献]

本研究で用いた参考文献を以下に示した。以下の文献のうち、書籍刊行物と投稿中の文献を除いて付録の文献集とした。\*印のものは文献集から除外したものである。

1. 結果と考察

- \*1) 鈴木一孝、西川直宏、山出喜章、谷口幾哉、水和組織の分析によるコンクリートの耐久性評価、コンクリート工学論文集、Vol.1, No.2 (印刷中)、1990

2. 長期変質挙動予測手法の調査

- 1) A. Atkinson, D. J. Goult and J. A. Hearne, An Assessment of the Long-Term Durability of Concrete in Radioactive Waste Repositories: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.50, pp.239~246 (1985)
- 2) A. Rasmuson, I. Neretnieks and M. Zhu, CALCULATIONS OF THE DEGRADATION OF CONCRETE IN A FINAL REPOSITORY FOR NUCLEAR WASTE. A Study of Multicomponent Chemical Transport with the Computer Code CHEMTRN : Near-Field Assessment of Repositories for Low and Medium Level Radioactive Waste, Proceedings of an NEA Workshop, pp.159~171 (1988)
- 3) A. Haworth, S. M. Sharland and C. J. Tweed, Modelling of the Degradation of Cement in a Nuclear Waste Repository : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.127, pp.447 ~454 (1989)
- 4) 榊田佳寛、友沢史紀、安田正雪、原謙治、コンクリート中への塩化物浸透速度に関する実験、コンクリート工学年次論文報告集、pp.493~498 (1988)
- 5) 佐伯竜彦、大賀宏行、長滝重義、コンクリートの中性化の機構、コンクリート工学年次論文報告集、pp.563~568 (1989)

3. 昭和4年当時のセメント・コンクリート

- \*1) 日本セラミックス協会編、セラミック工学ハンドブック 技報堂出版、pp.953~992 (1989).
- \*2) セメント協会、セメントの常識 '89 セメント協会、pp.1~5、pp.28 ~29 (1989).
- 3) 村橋均次郎、セメント規格の変遷、セメント・コンクリート、No.500、pp.236~245 (1988).

- 4)平野生三郎、わが国セメント規格の変遷、同上、No.253、pp.41 ~47 (1968).
- 5)中尾龍彦、わが国のセメントの品質 -特に外国のセメントとの比較-、同上、No.253、pp.27 ~40 (1968).
- \*6)岡村浩一、近藤時夫、コンクリートの歴史 山海堂、pp. 115 ~116 (1984).

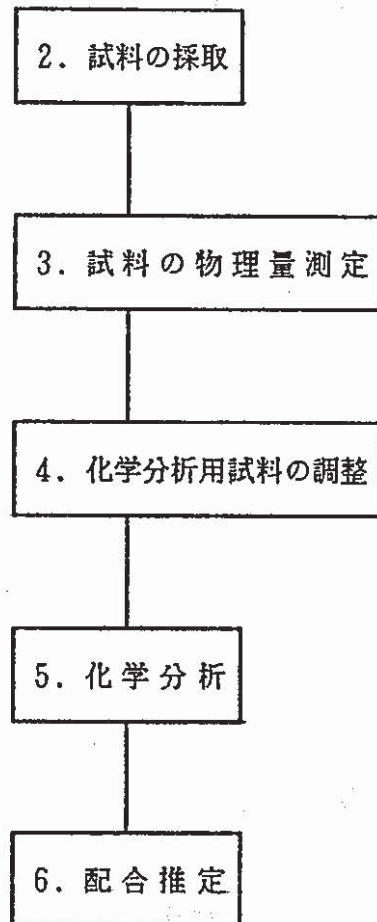


[付録]

I 試験方法

## 1. 概要

この調査法は中性化、ひびわれ、および強度劣化の各診断において、硬化コンクリートの配合（調合）を推定する調査に適用するもので、以下のフローに示す手順にしたがって、実施する。



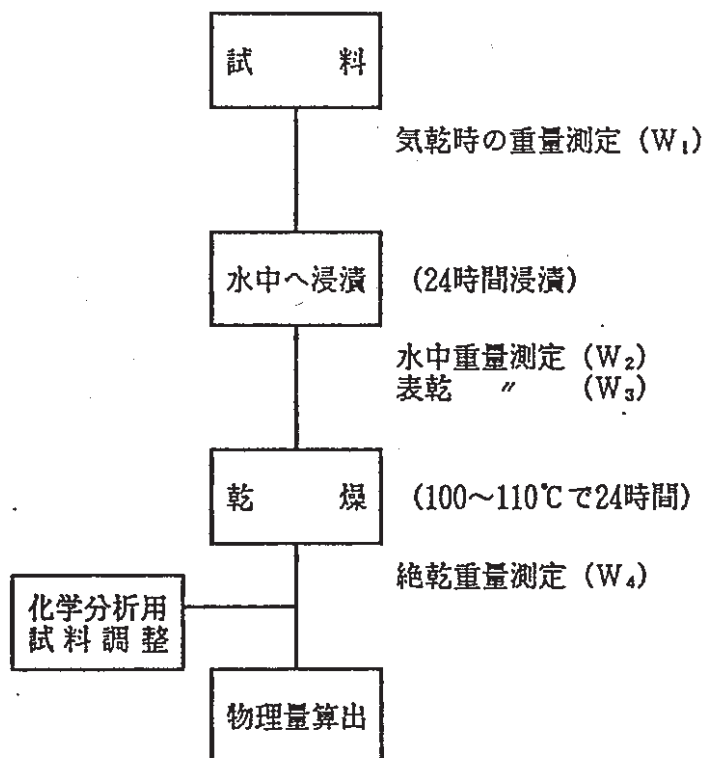
## 2. 試料の採取（セメント協会、コンクリート専門委員会報告F-23参照）

以下の点に留意して、試料を採取する。

- 1) 分離などの認められない均質な部分から採取する。
- 2) 隅角部よりも中央部から採取する。
- 3) ボーリングマシンによって採取する。
- 4) コアの直径および高さは粗骨材最大寸法の4倍程度とする。
- 5) 採取した試料は水分が蒸発しないように処理する。

## 3. 試料の物理量測定

以下の手順にしたがって、単位容積重量（気乾時、表乾時、絶乾時）、吸水量を測定する。



$$\text{単位容重 気乾時 (V}_0\text{)} = 1000 \times W_1 / (W_3 - W_2)$$

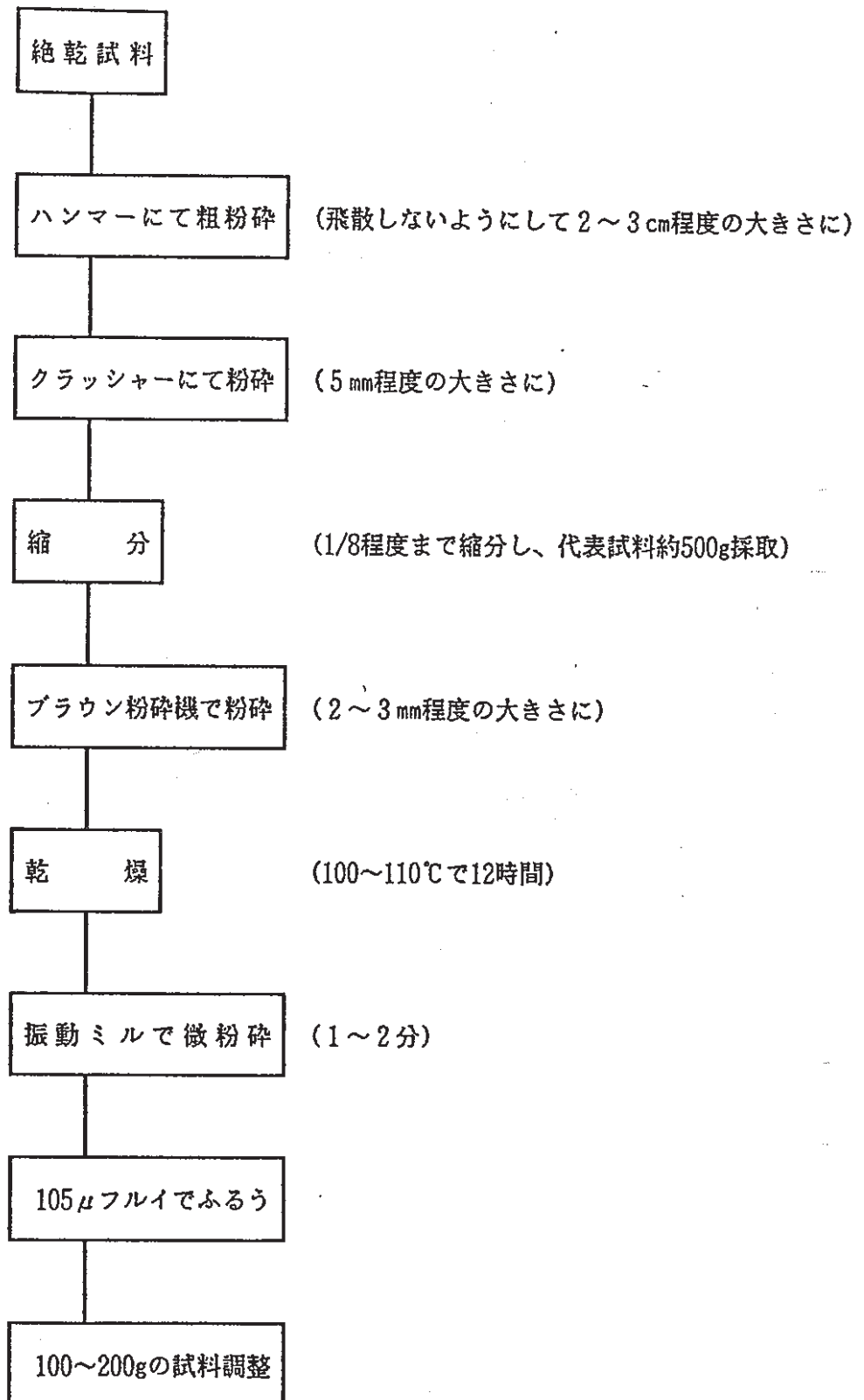
$$[\text{kg/m}^3] \text{ 表乾時 (V}_1\text{)} = 1000 \times W_3 / (W_3 - W_2)$$

$$\text{絶乾時 (V}_2\text{)} = 1000 \times W_4 / (W_3 - W_2)$$

$$\text{吸水量 [\%]} \quad v = 100 \times (W_3 - W_4) / W_4$$

## 4. 化学分析用試料の調整

以下の手順にしたがって、化学分析用の試料調整を行う。

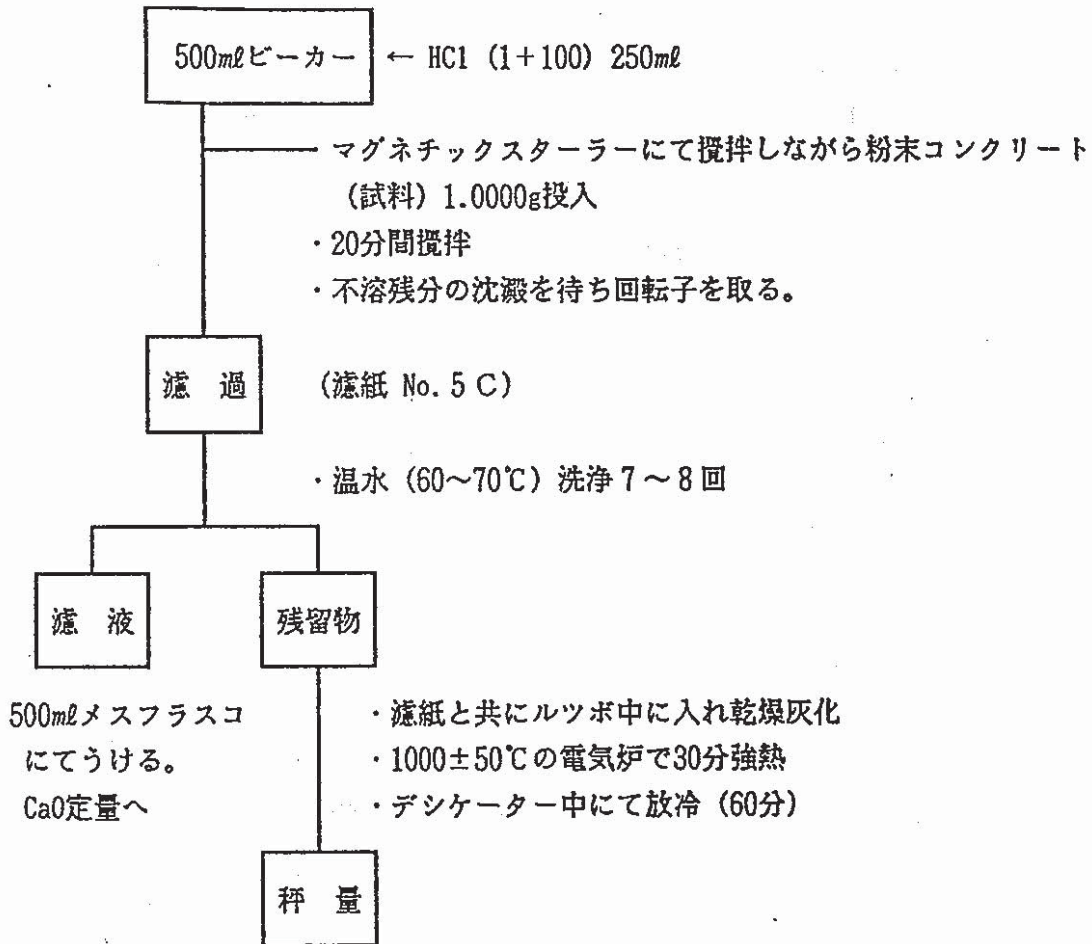




5. 化学分析

5.1 Insol (不溶残分) の定量方法

操作手順



$$\text{Insol (\%)} = \frac{W}{S} \times 100$$

少数点1桁に丸める。

ただし

S : 試料重量 (g) (1.0000g)

W : 残留物重量 (g)

Wは次式にて求める。

$$W = \text{㉓} - (\text{㉑} + \text{㉒})$$

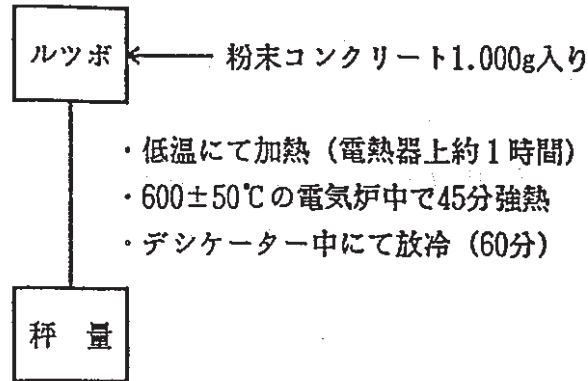
ここに ㉑ ; ルツボ重量

㉒ ; 濾紙灰化重量

㉓ ; 秤量値

## 5.2 Igloss (強熱減量) の定量方法

## 操作手順



$$\text{Igloss (\%)} = \frac{W}{S} \times 100$$

少数点1桁に丸める。

ただし

S : 試料重量 (g) (1.0000 g)

W : 残留物重量 (g)

Wは次式にて求める。

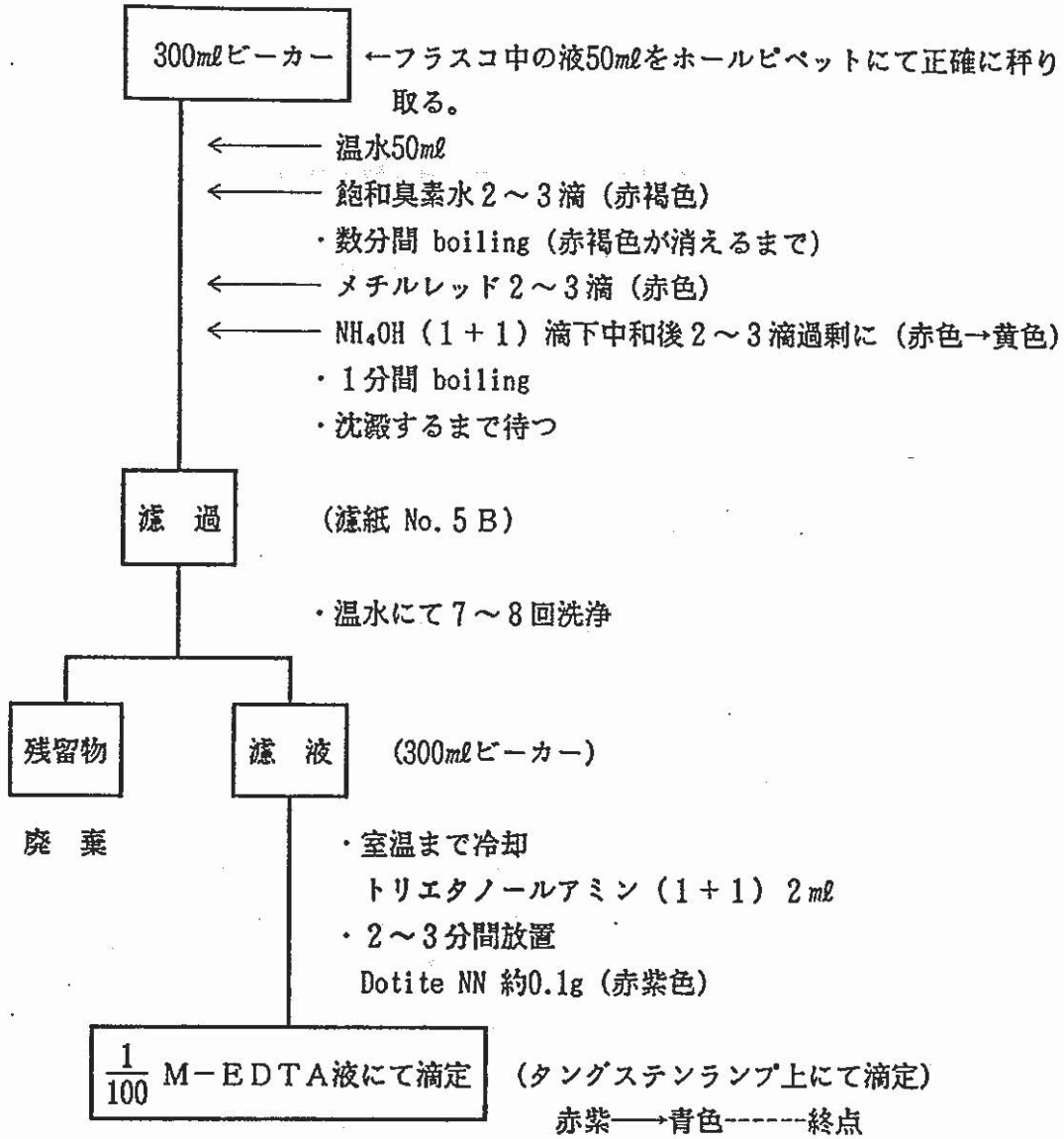
$$W = \text{㉑} + S - \text{㉒}$$

ここに ㉑ ; ルツボ重量

㉒ ; 秤量値

### 5.3 CaOの定量方法

Insol の定量における濾液を 500mlメスフラスコにうけH<sub>2</sub>O を加えて全体を 500mlとする。



$$\text{CaO (\%)} = \frac{f \times V \times E}{S} \times 10 \times 100$$

少数点1桁に丸める。

ただし

$$f : \frac{1}{100} \text{ M-EDTA の factor}$$

$$V : \frac{1}{100} \text{ M-EDTA 標準滴下量 (ml)}$$

$$E : \frac{1}{100} \text{ M-EDTA 標準滴 1 ml の CaO 相当量 (g) } 0.0005608\text{g}$$

$$S : \text{試料 (g) } 1.000\text{g}$$

## 6. 配合計算法

F-18 による配合の計算手順を以下に示す。

## 1) 試料絶乾ベースの配合割合

$$\text{骨材量}^* \quad (S) = \frac{\text{試料中のInsol}}{\text{骨材中のInsol}} \times 100 \quad [\%]$$

$$\text{セメント量} \quad (C) = \frac{\text{試料中のCaO} - (\text{骨材量} \times \text{骨材中のCaO})}{\text{セメント中のCaO}} \times 100 \quad [\%]$$

$$\text{結合水量} \quad (W) = \text{試料中のIgloss} - (\text{セメント量} \times \text{セメントのIgloss} \\ + \text{骨材量} \times \text{骨材のIgloss}) \times 100 \quad [\%]$$

$$S + C + W = 100 \quad [\%] \text{ に換算}$$

\* 骨材量は粗骨材と細骨材の合量となる。

なお、計算に使用するセメント、ならびに骨材の化学分析値が未知な場合は表-1に示す値を使用する。

表-1 化学分析値

[%]

項目 材料	Igloss	Insol	CaO
セメント	0.4	0.3	64.9
骨材	1.5	95.4	0.3

## 2) 吸水量による補正 (骨材は絶乾状態)

表乾状態の試料中の配合割合は吸水量 ( $v$ %) の測定結果から次式で算出する。

$$\text{水 量} = \frac{W + v}{100 + v} \times 100 \quad [\%]$$

$$\text{セメント量} = \frac{C}{100 + v} \times 100 \quad [\%]$$

$$\text{骨材量} = \frac{S}{100 + v} \times 100 \quad [\%]$$



## 3) 骨材の吸水量による補正 (骨材は表乾状態)

骨材の吸水量は水量から差し引く必要があり、それを  $y$  [%] とすると

$$\text{骨材量} = \frac{S}{100+v} \times 100 + \frac{S \cdot y}{100+v} \quad [\%]$$

$$\text{水量} = \frac{W+v}{100+v} \times 100 - \frac{S \cdot y}{100+v} \quad [\%]$$

$$\text{セメント量} = \frac{C}{100+v} \times 100 \quad [\%]$$

## 4) 各材料の単位量の算出

各試料の表乾単位容積重量を  $V$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] とすると、各材料の単位量は次式で与えられる。

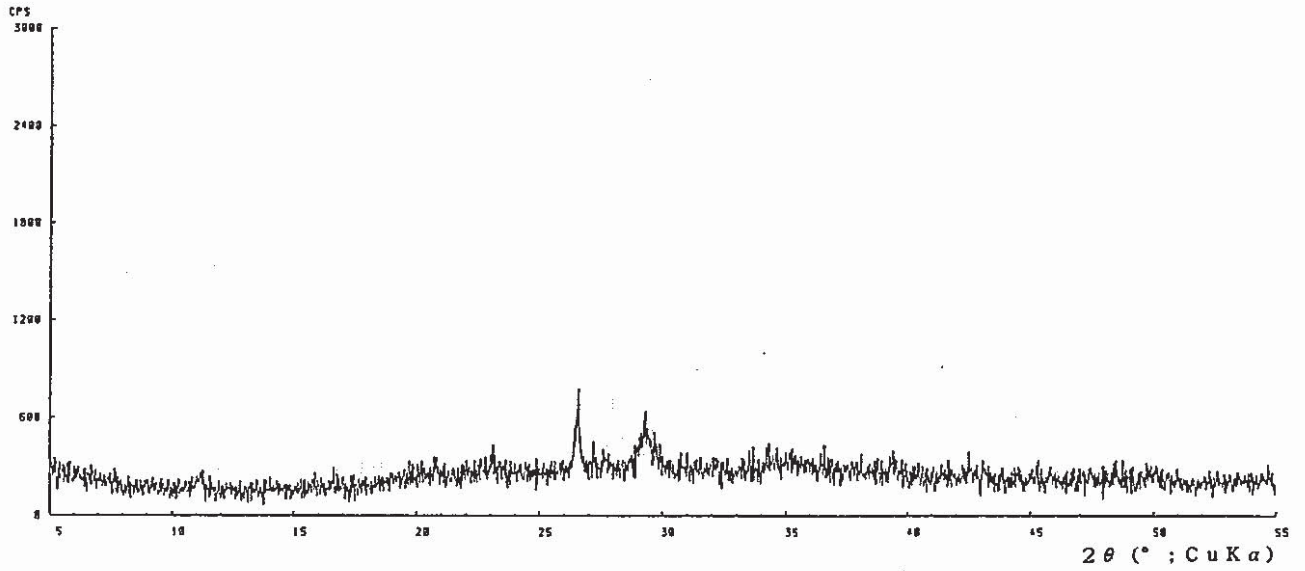
$$\text{骨材量} = V \times \frac{S}{100+v} + \frac{y}{100} \times \left( \frac{S \times V}{100+v} \right) \quad [\text{kg}/\text{m}^3]$$

$$\text{水量} = V \times \frac{W+v}{100+v} - \frac{y}{100} \times \left( \frac{S \times V}{100+v} \right) \quad [\text{kg}/\text{m}^3]$$

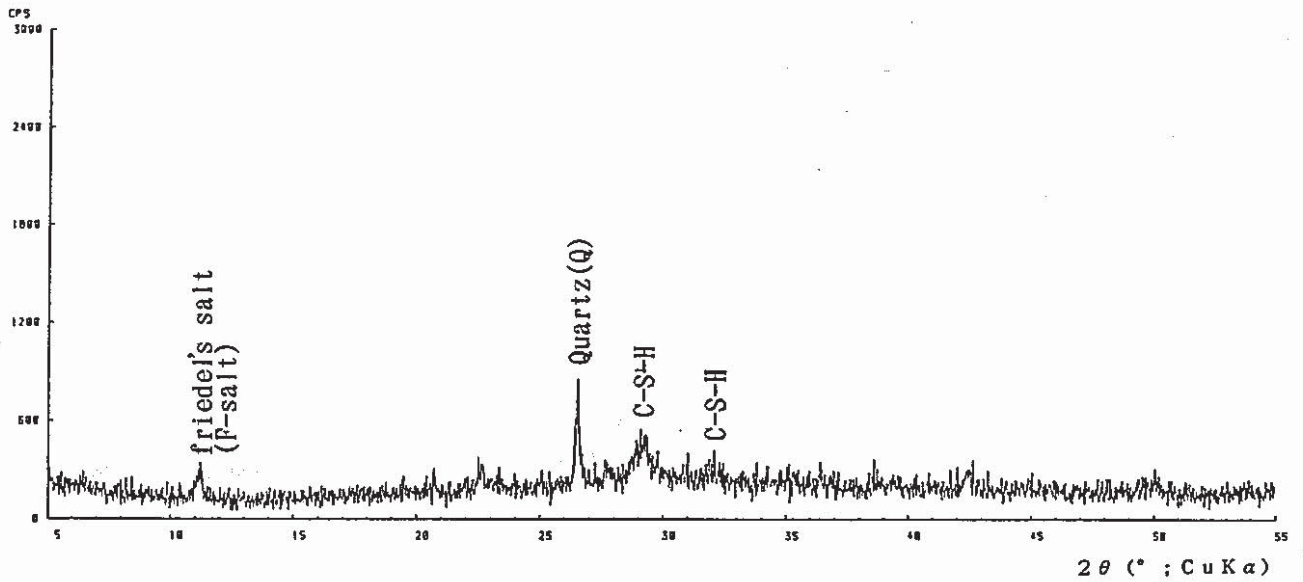
$$\text{セメント量} = V \times \frac{C}{100+v} \quad [\text{kg}/\text{m}^3]$$

[付録]

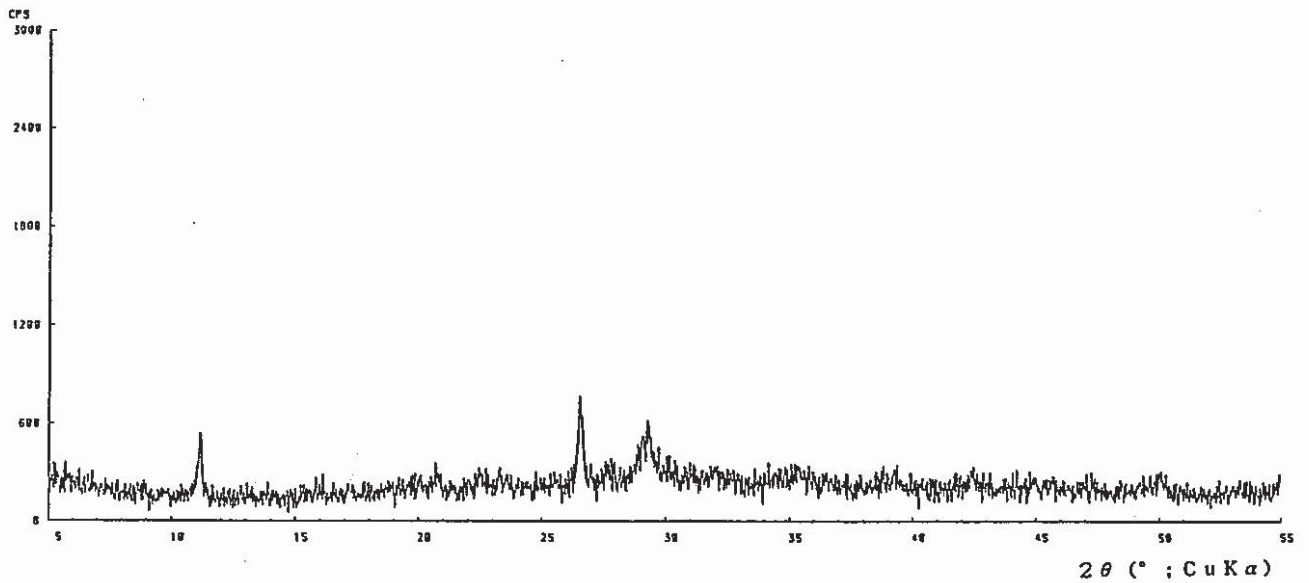
Ⅱ 試験結果



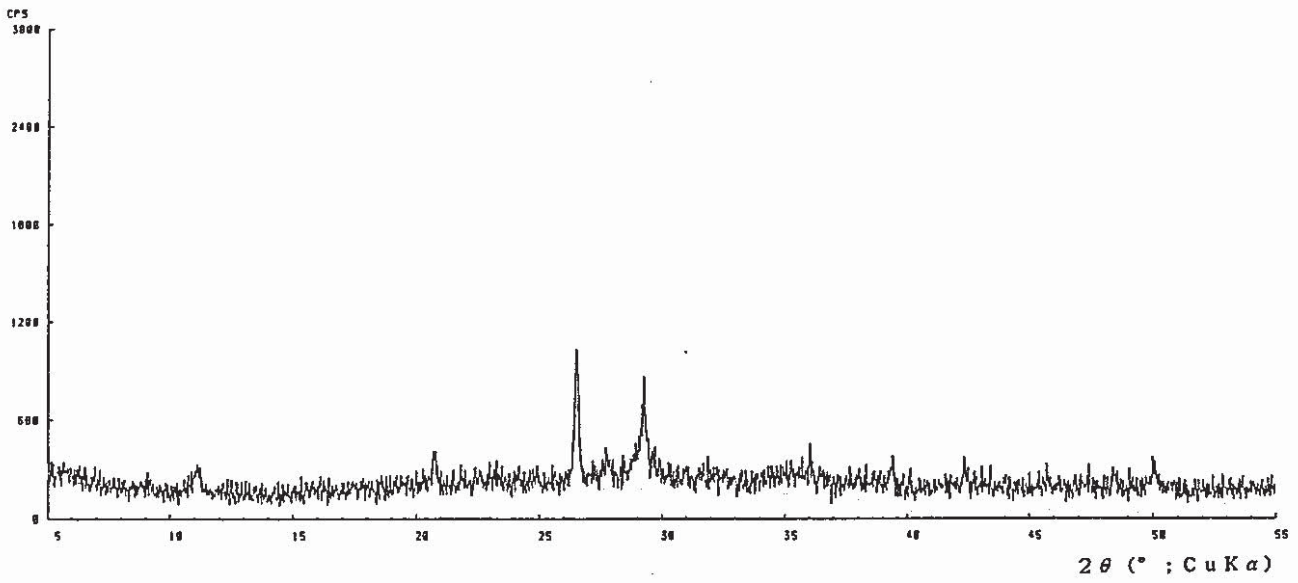
粉末 X 線 回 折 図 (B-1 f)



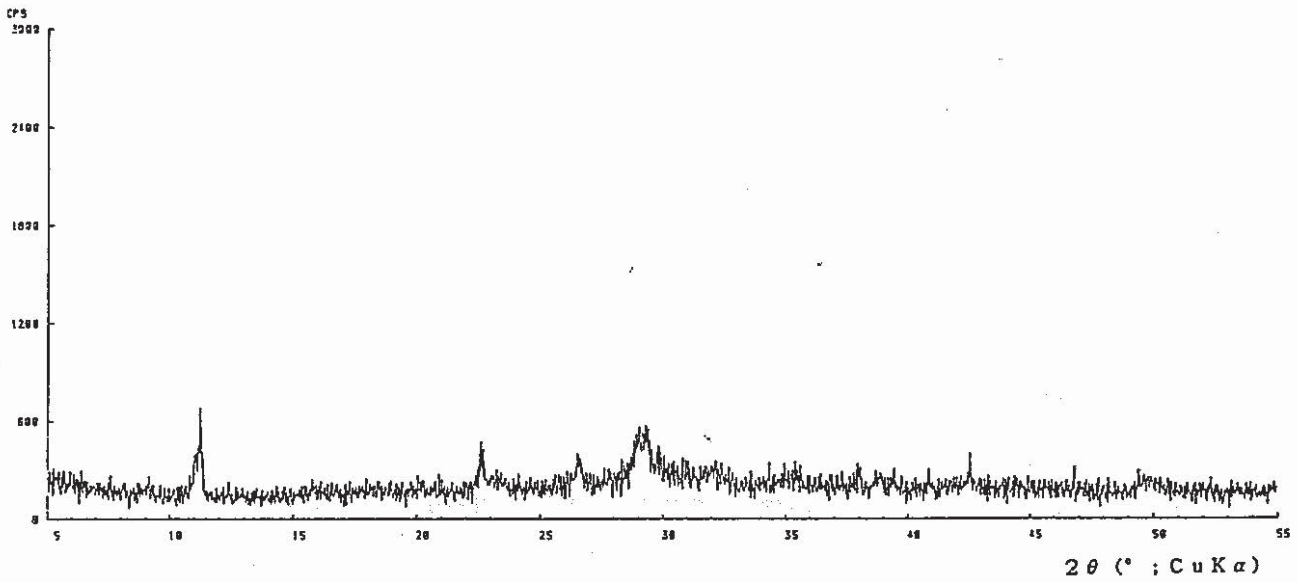
粉末 X 線 回 折 図 (B-2 f)



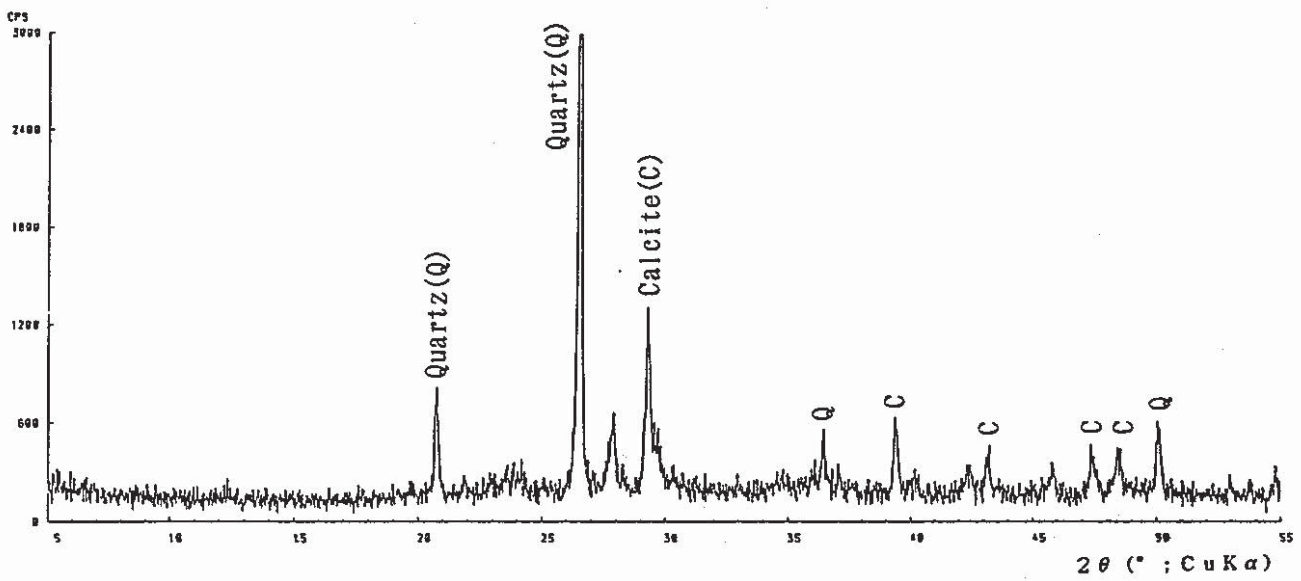
粉末 X 線 回 折 図 (B-3 f)



粉末 X 線 回 折 図 (B-4 f)

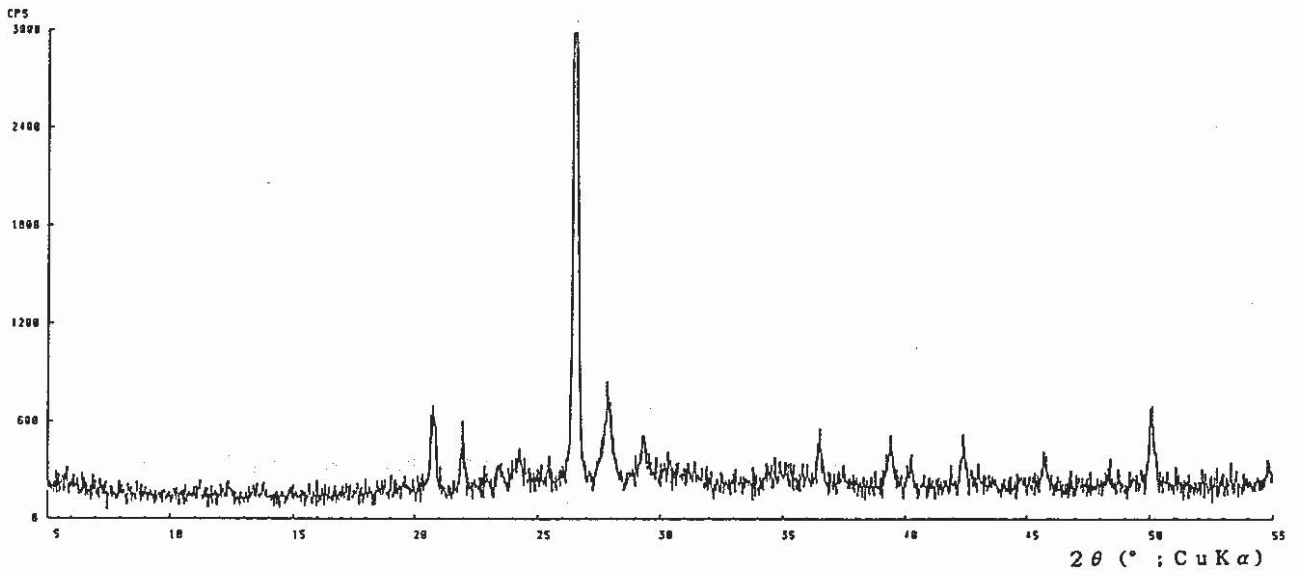


粉末 X 線 回 折 図 (B-5 f)

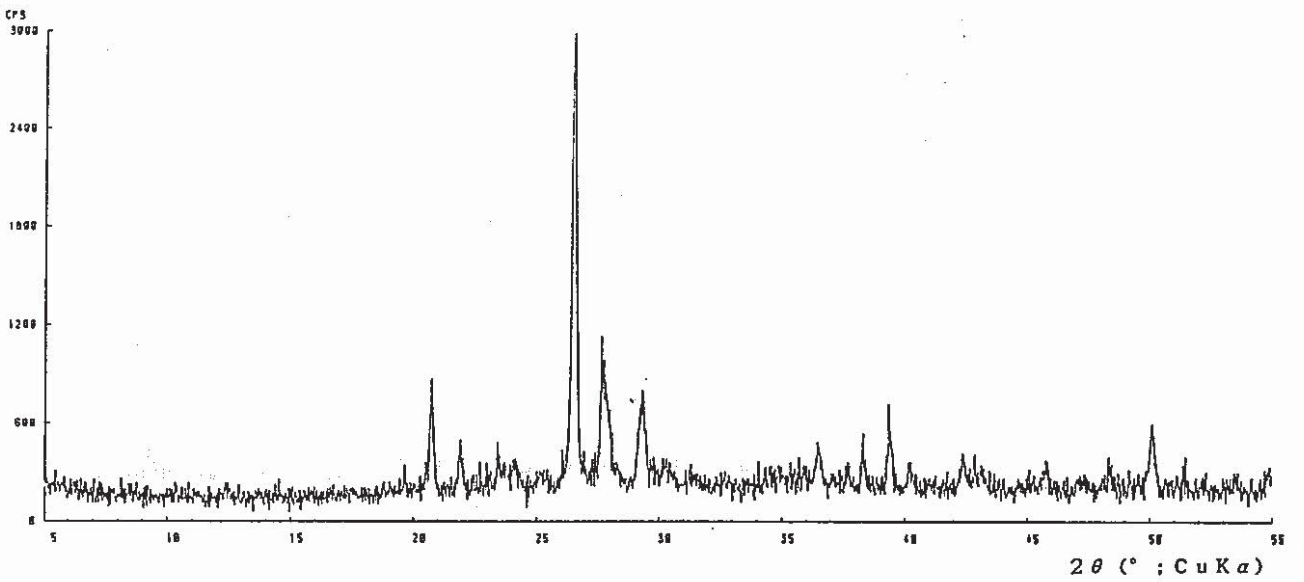


粉末 X 線 回 折 図 (B-1 s)

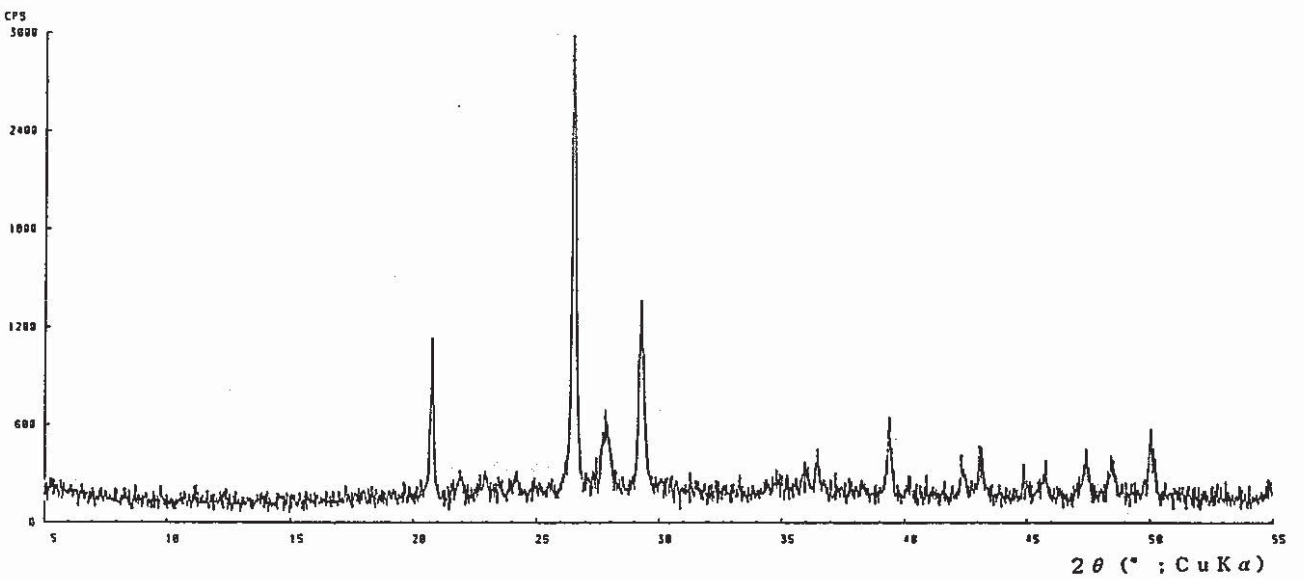




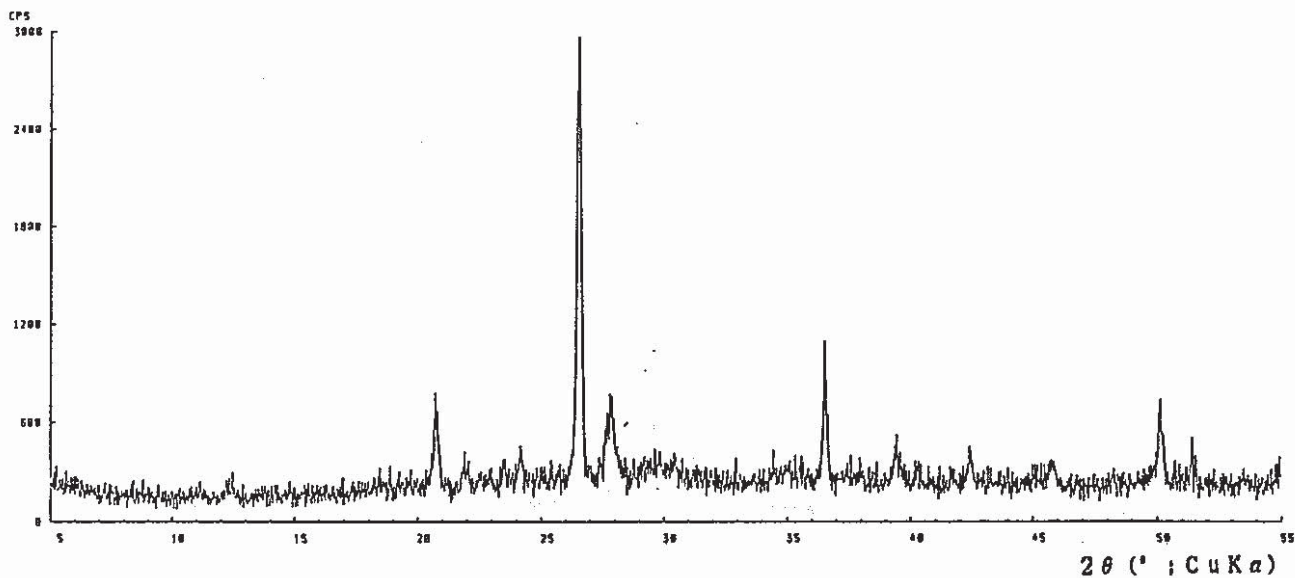
粉末 X 線 回 折 図 (B-2 s)



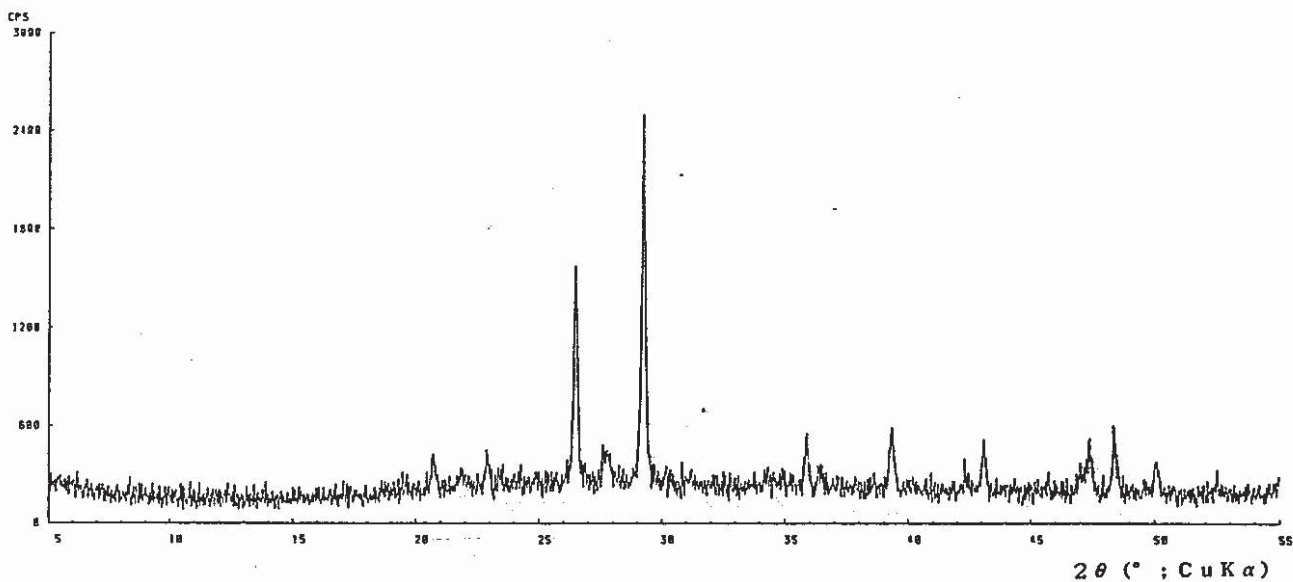
粉末 X 線 回 折 図 (B-3 s)



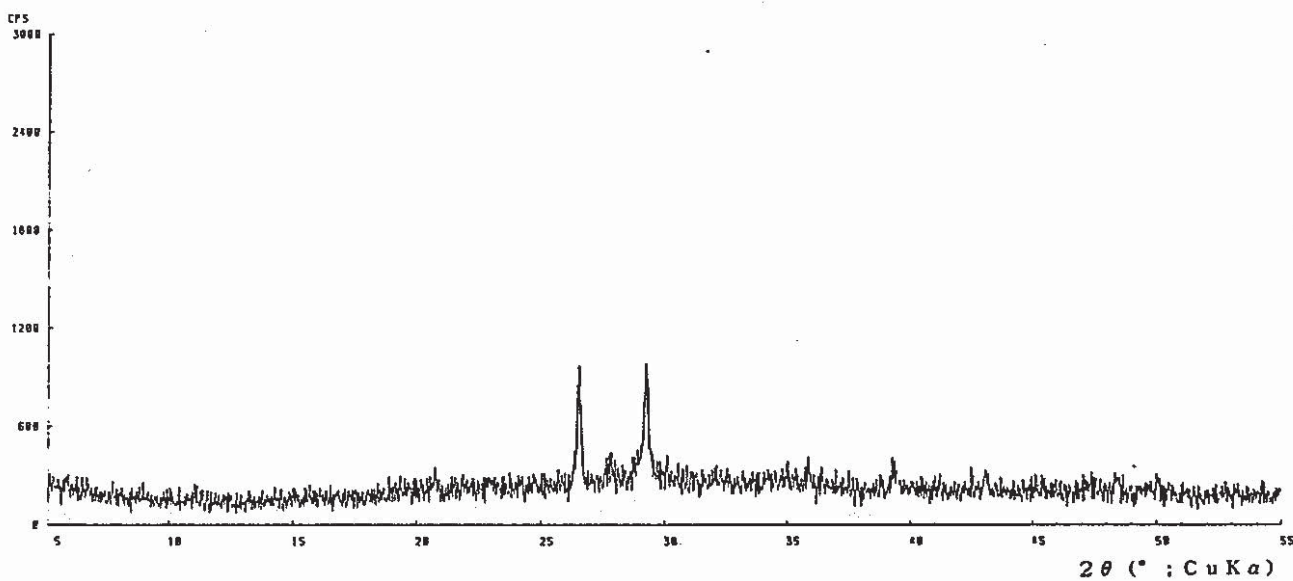
粉末 X 線 回 折 図 (B-4 s)



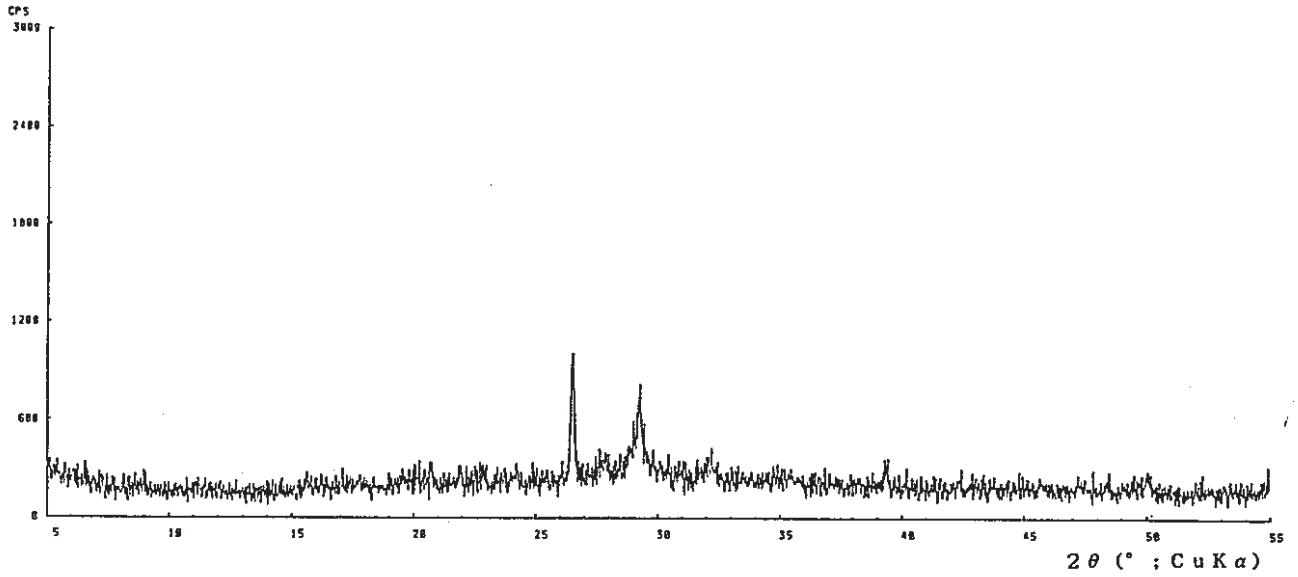
粉末 X 線 回 折 図 (B-5 s)



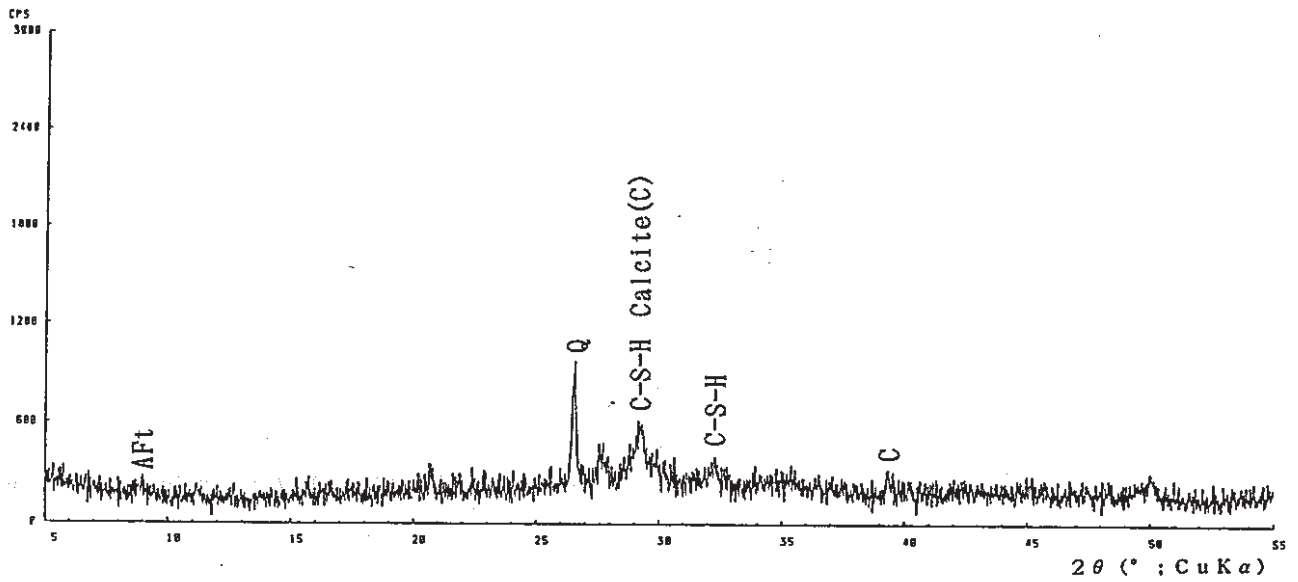
粉末 X 線 回 折 図 (E-1 f)



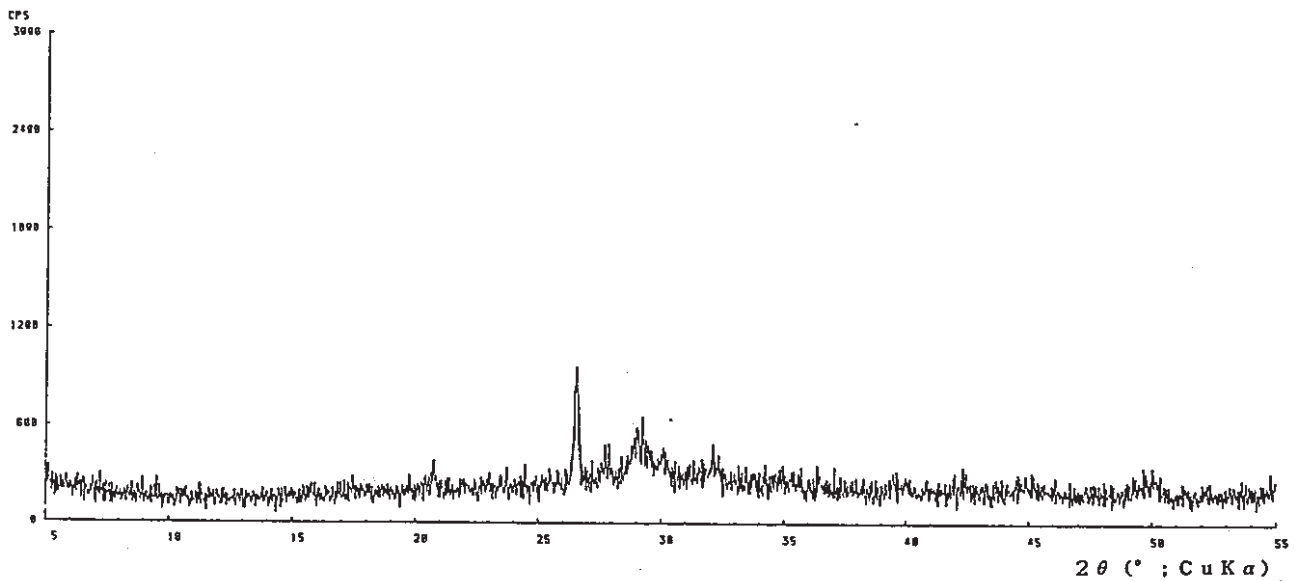
粉末 X 線 回 折 図 (E-2 f)



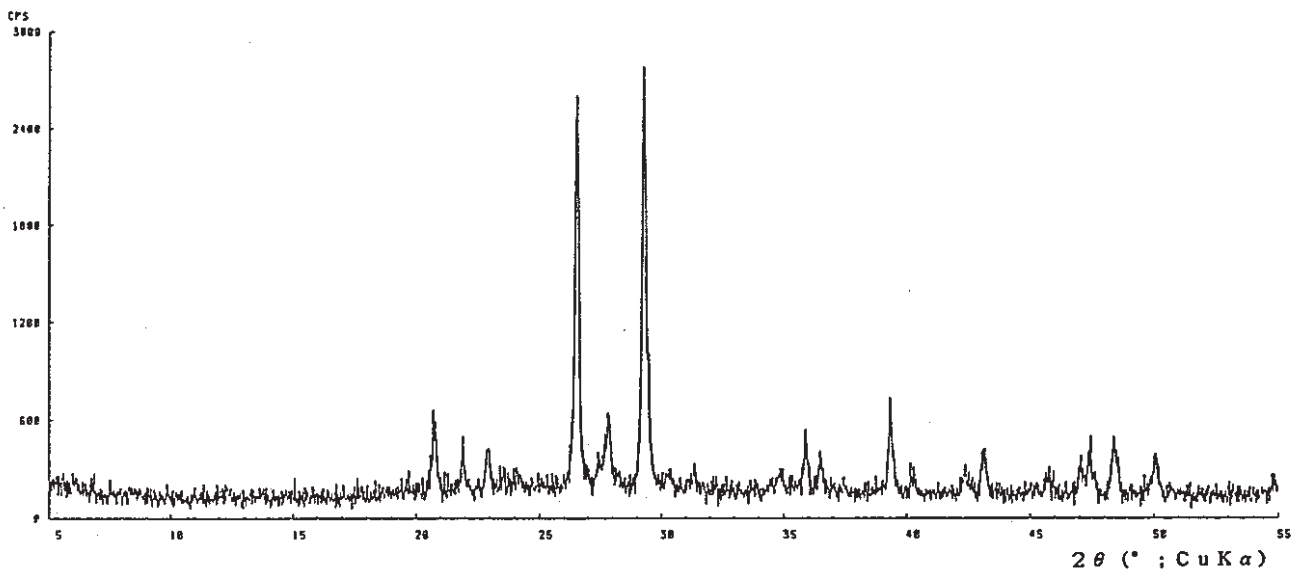
粉末 X 線回折図 (E-3 f)



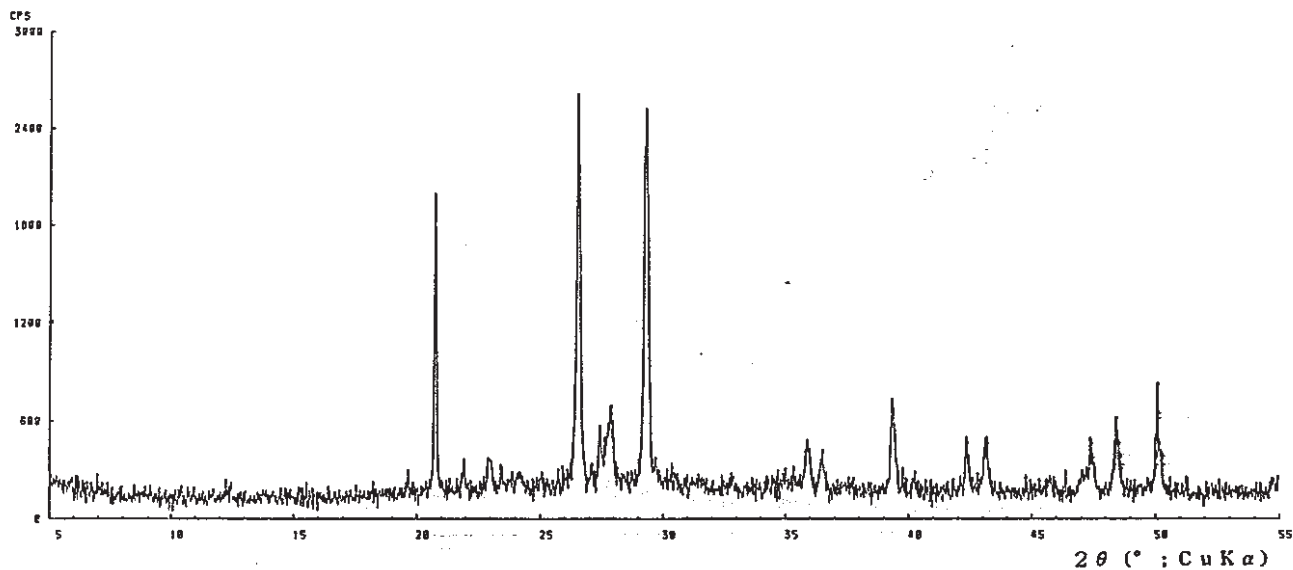
粉末 X 線回折図 (E-4 f)



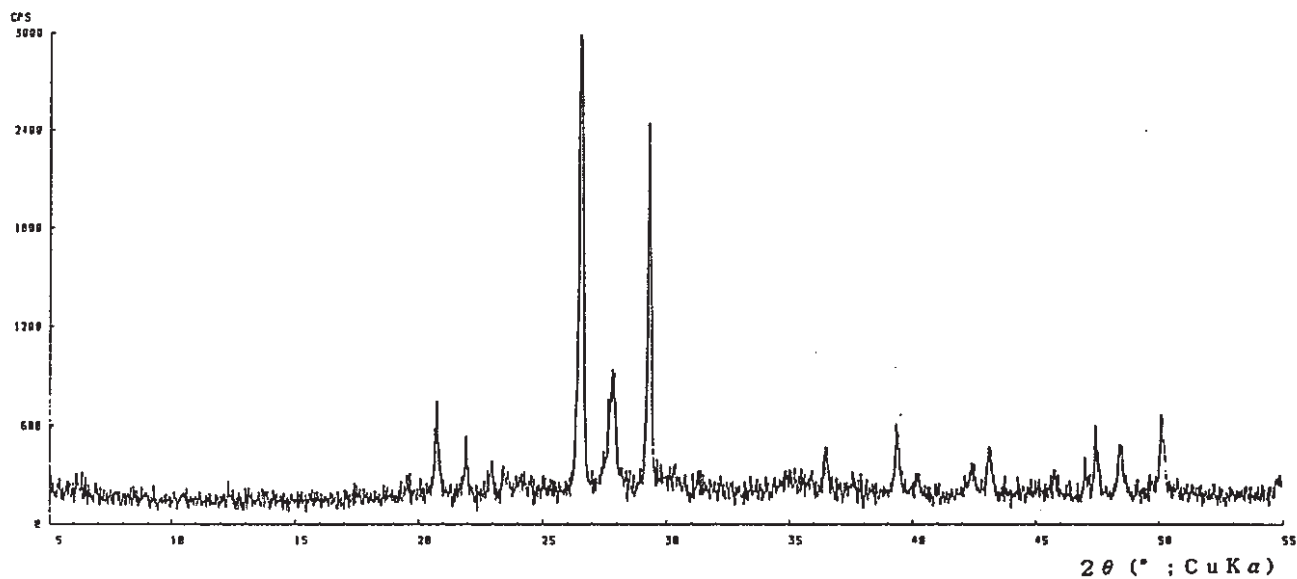
粉末 X 線回折図 (E-5 f)



粉末 X 線 回 折 図 (E-1 s)

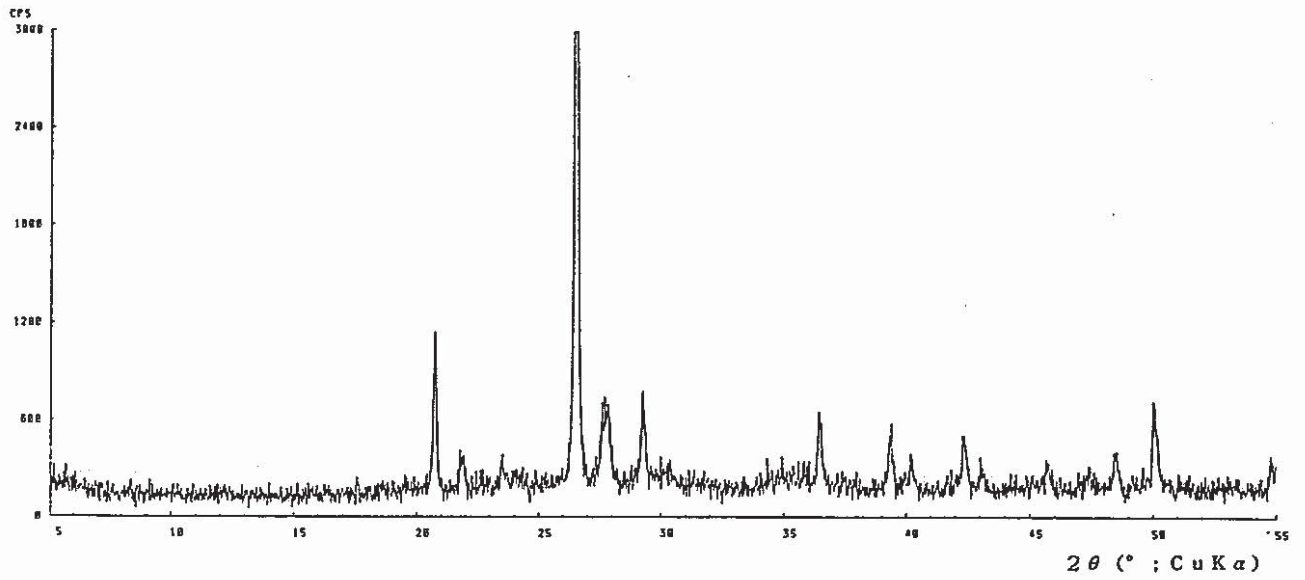


粉末 X 線 回 折 図 (E-2 s)

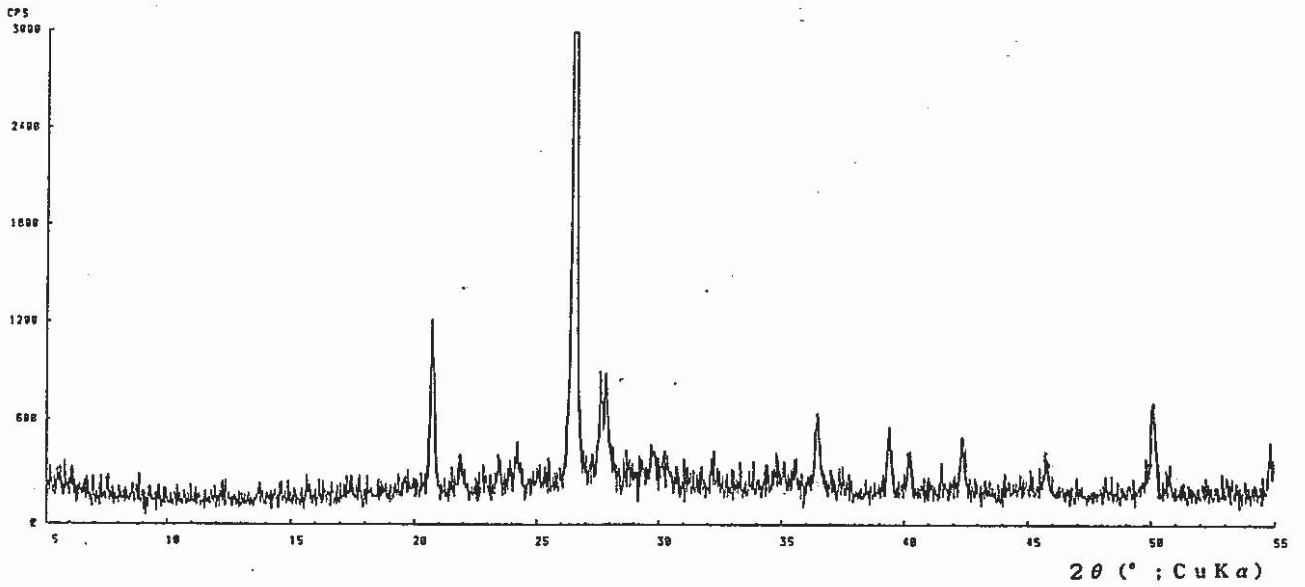


粉末 X 線 回 折 図 (E-3 s)

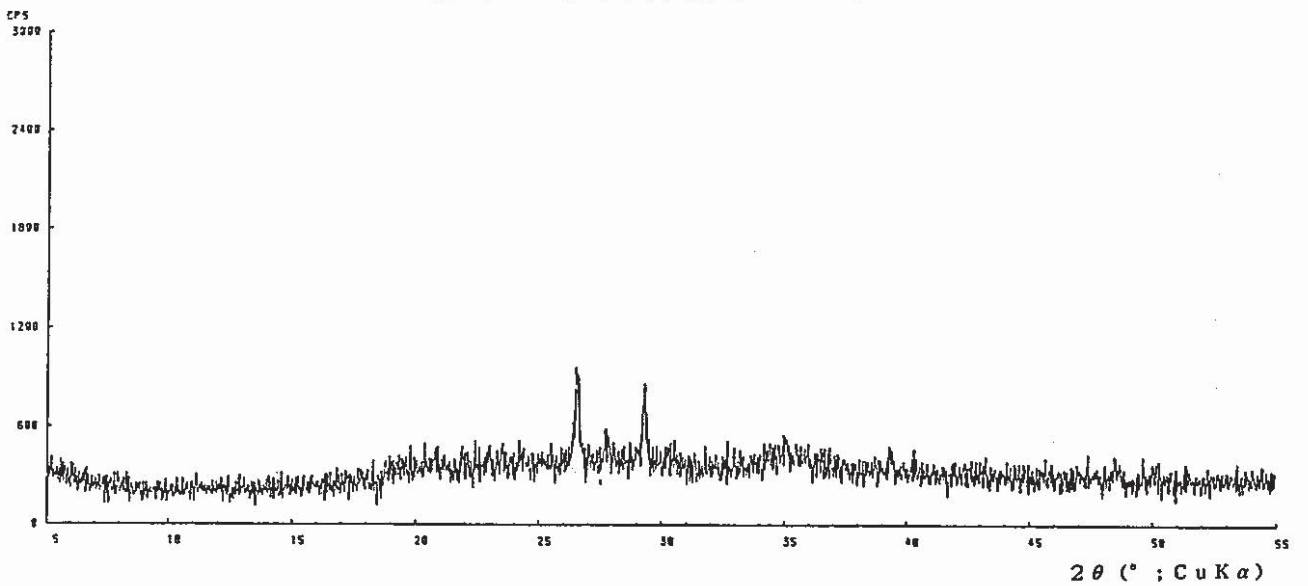




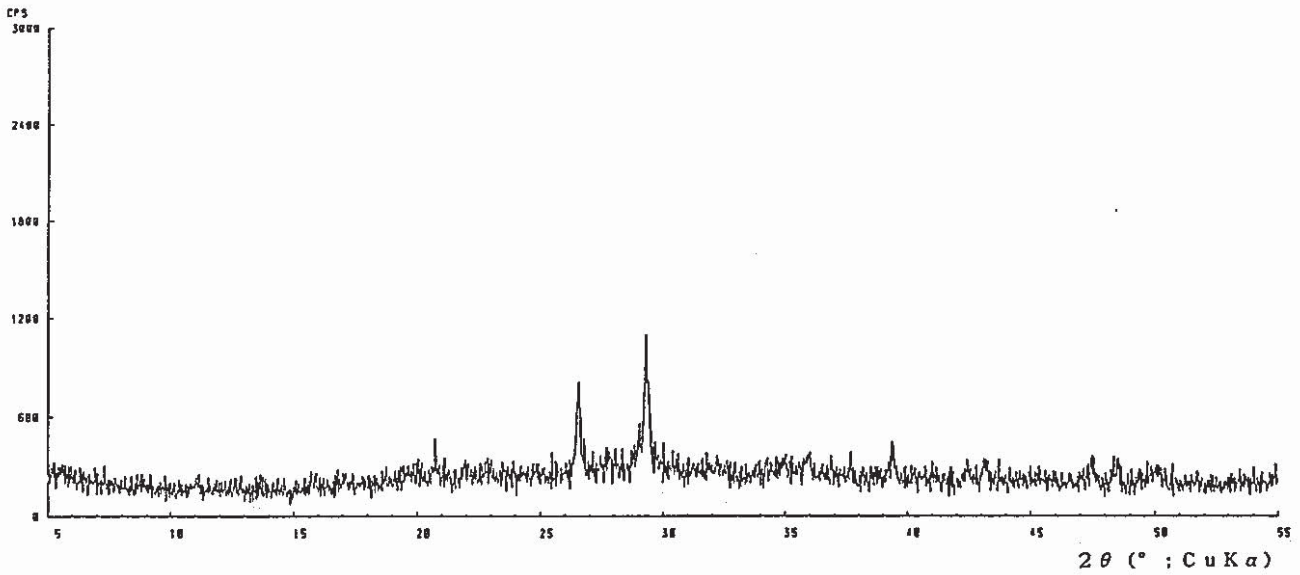
粉末 X 線 回 折 図 (E-4 s)



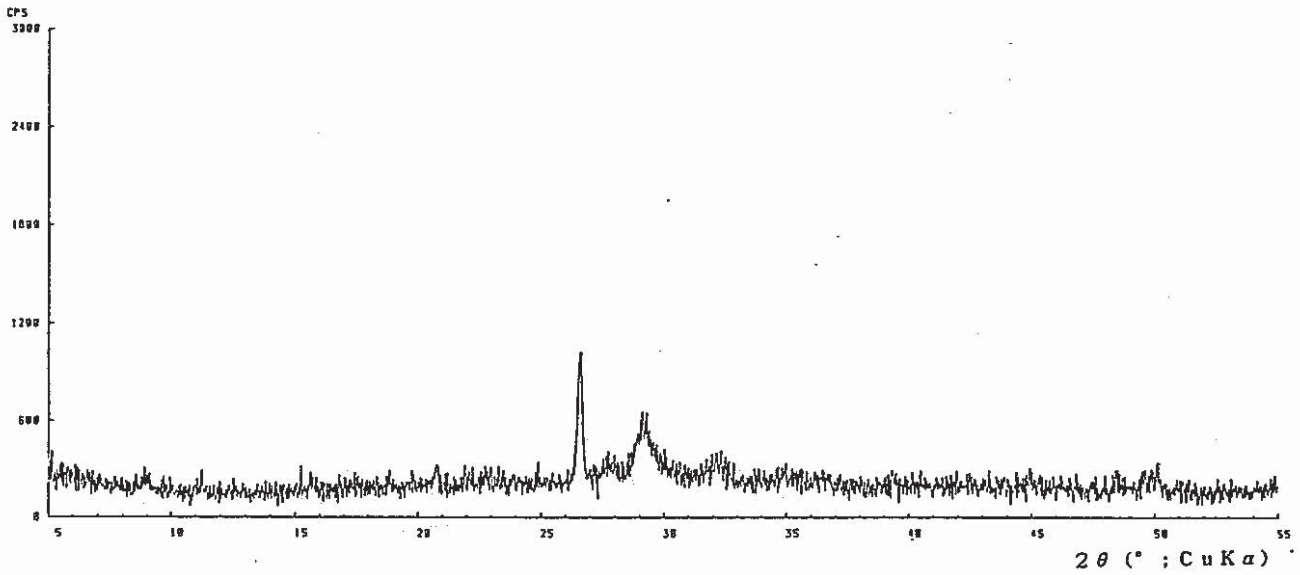
粉末 X 線 回 折 図 (E-5 s)



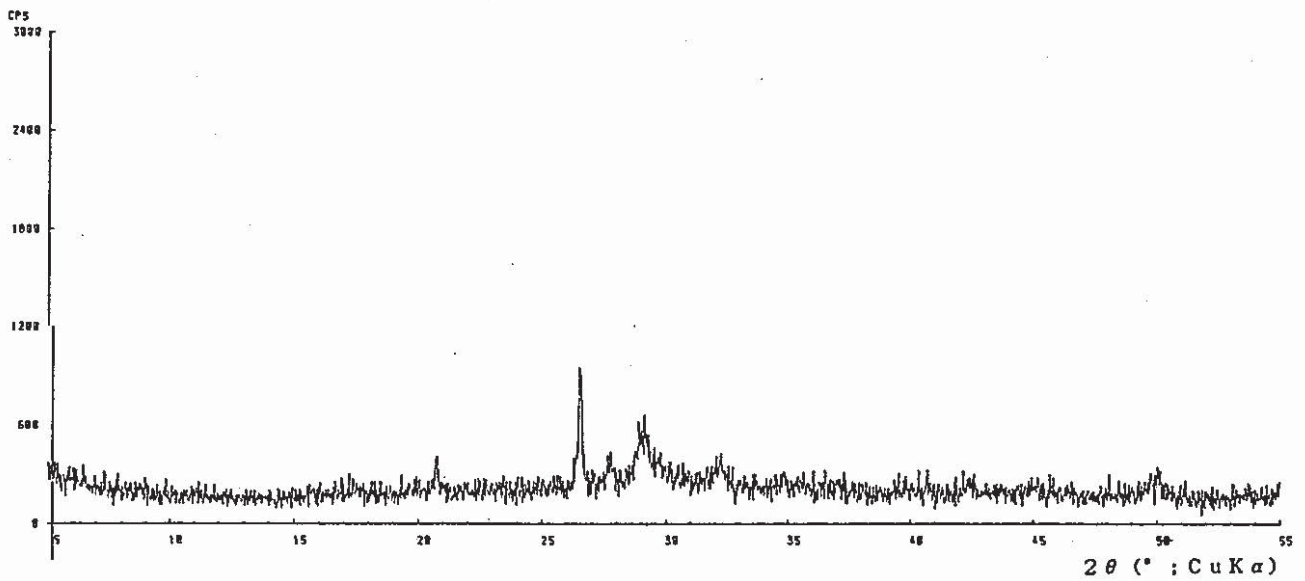
粉末 X 線 回 折 図 (A-1 f)



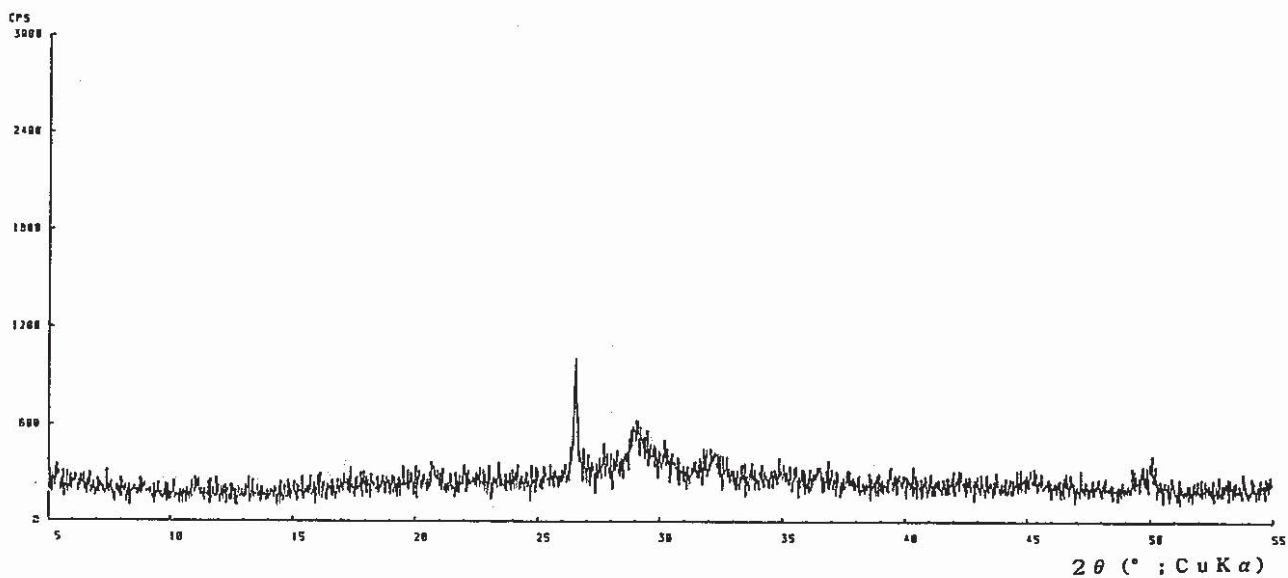
粉末 X 線 回 折 図 (A-2 f)



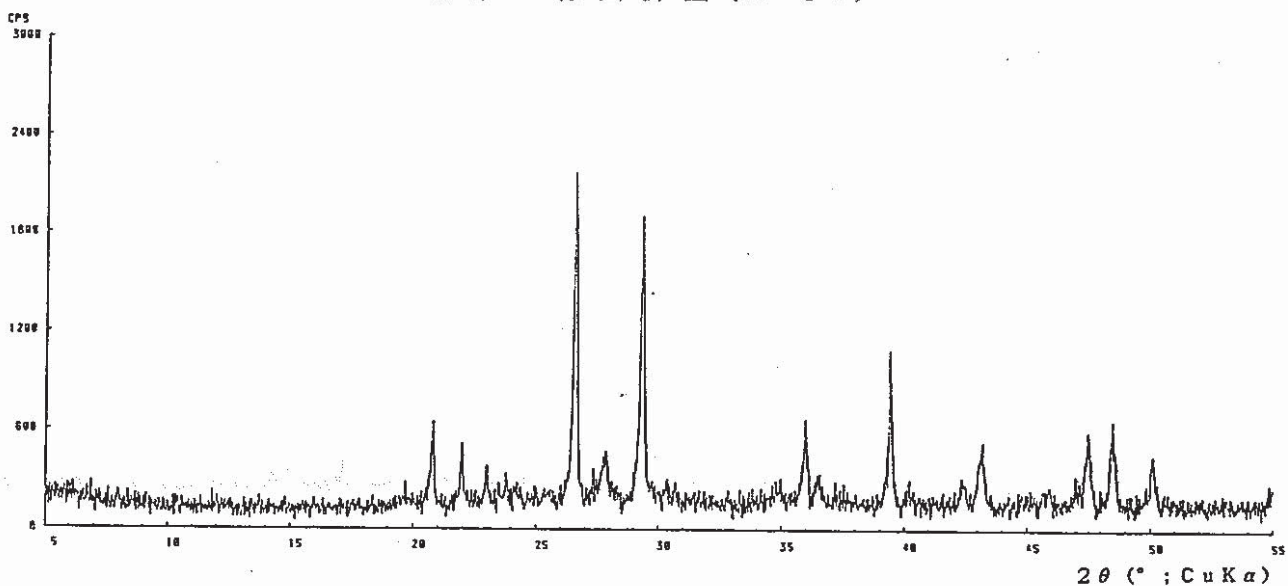
粉末 X 線 回 折 図 (A-3 f)



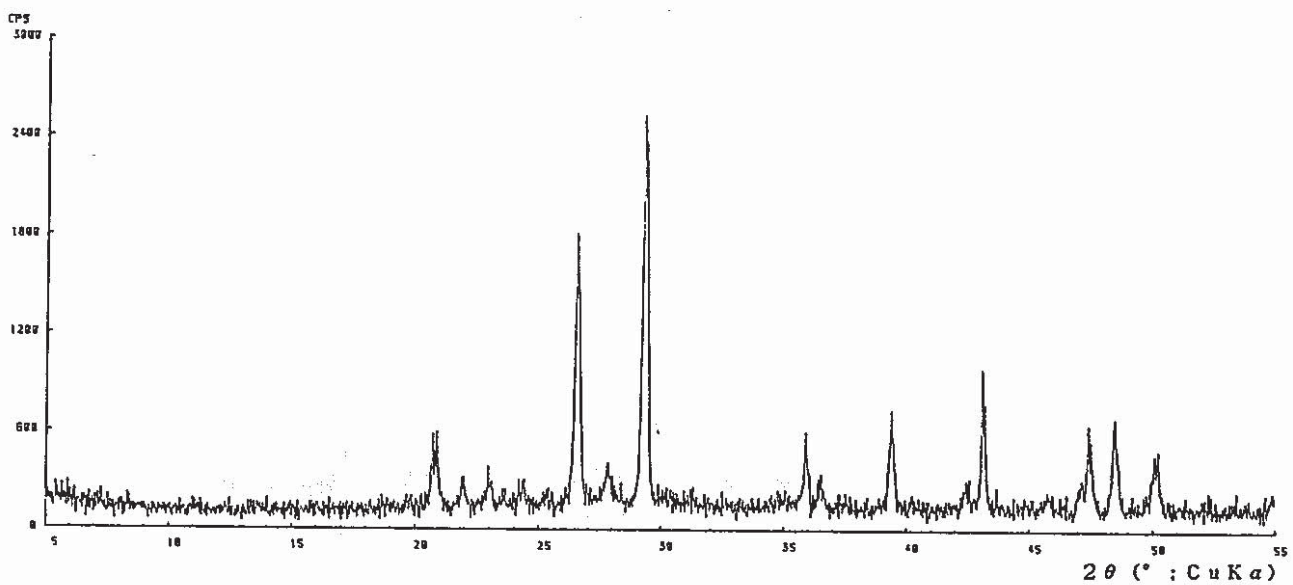
粉末 X 線 回 折 図 (A-4 f)



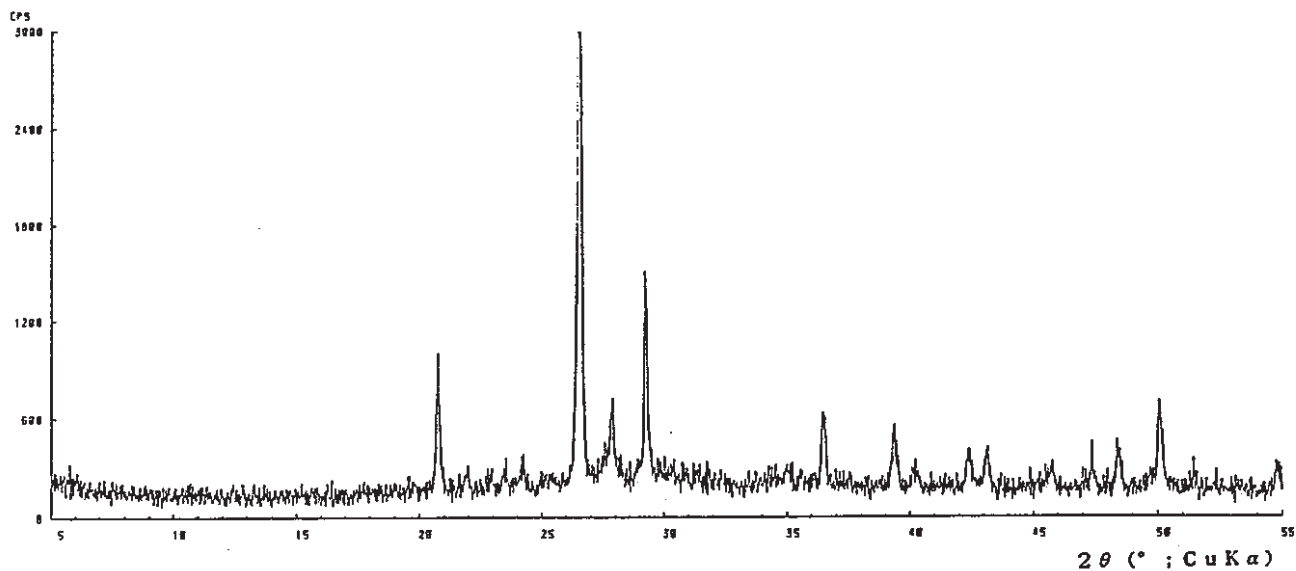
粉末 X 線 回 折 図 (A-5 f)



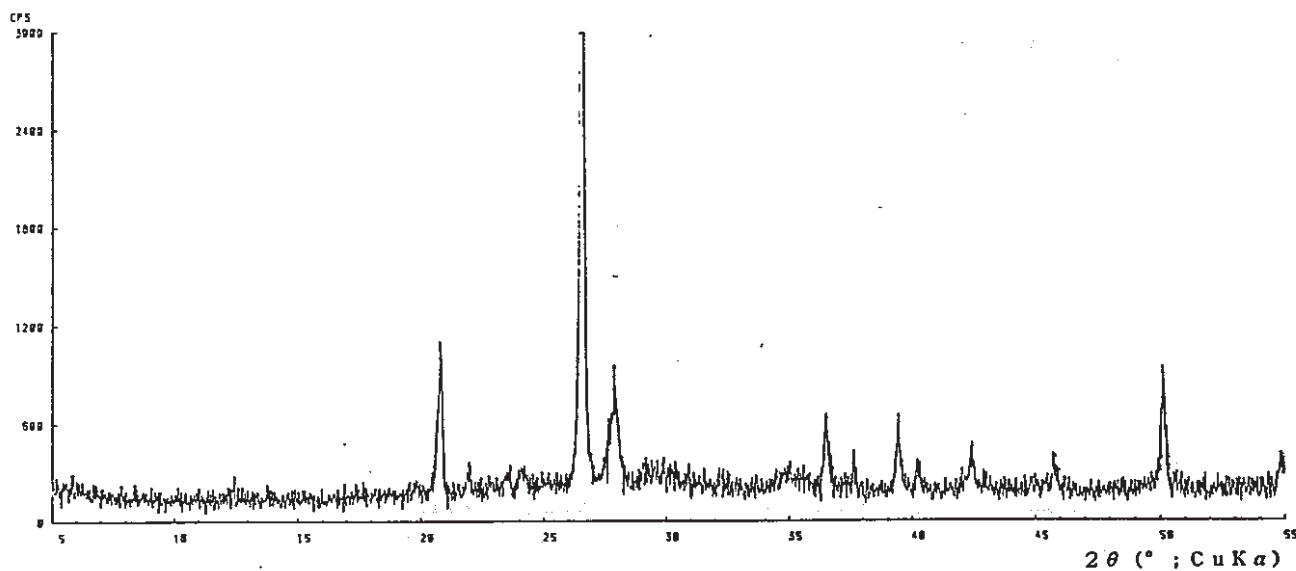
粉末 X 線 回 折 図 (A-1 s)



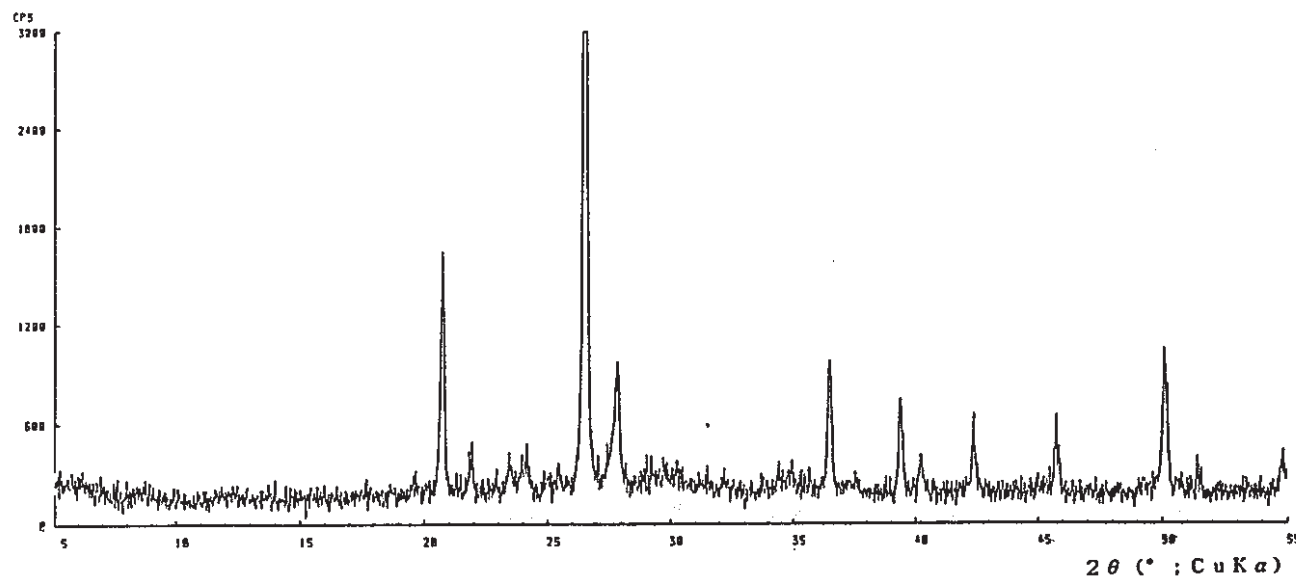
粉末 X 線 回 折 図 (A-2 s)



粉末 X 線 回 折 図 (A-3 s)

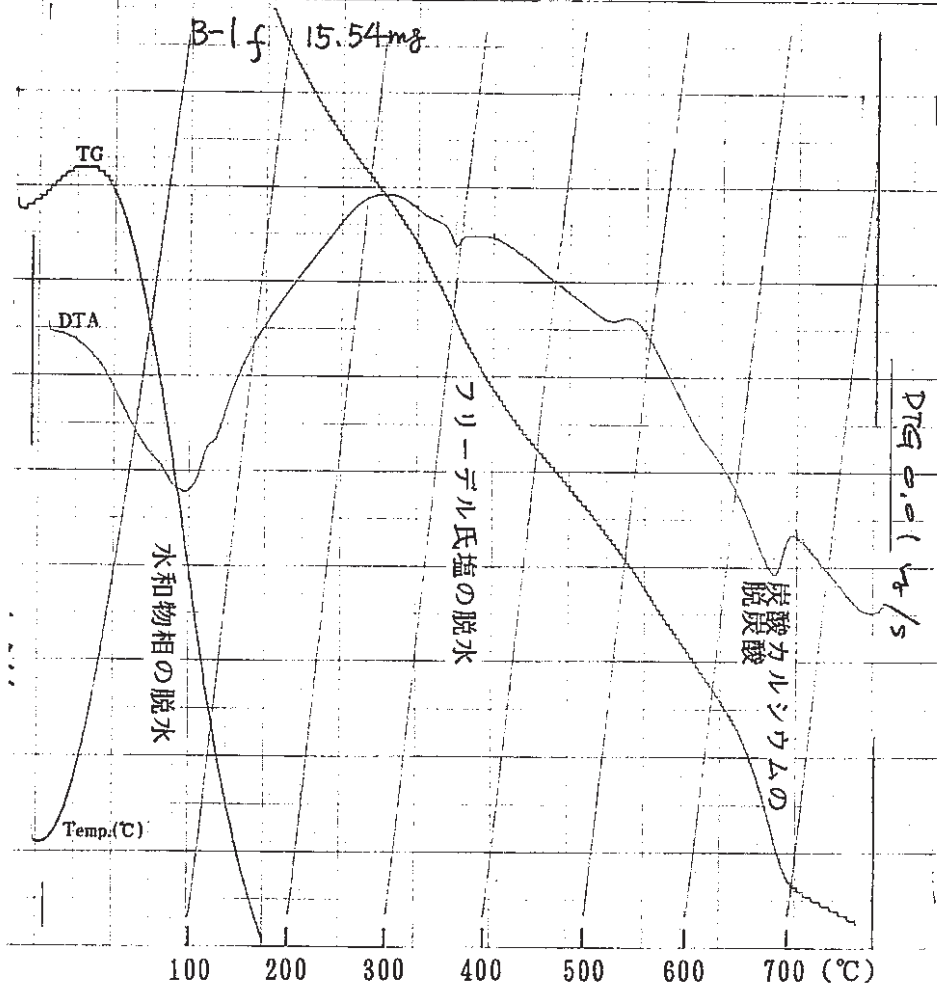


粉末 X 線 回 折 図 (A-4 s)

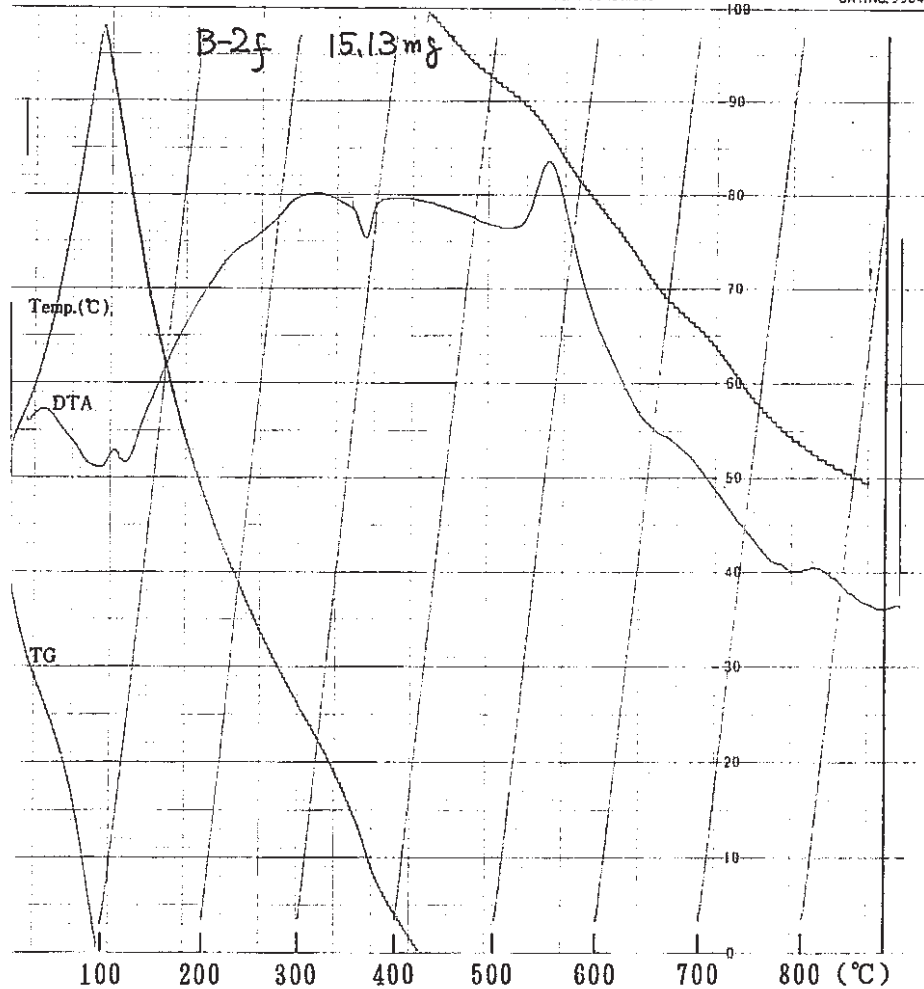


粉末 X 線 回 折 図 (A-5 s)

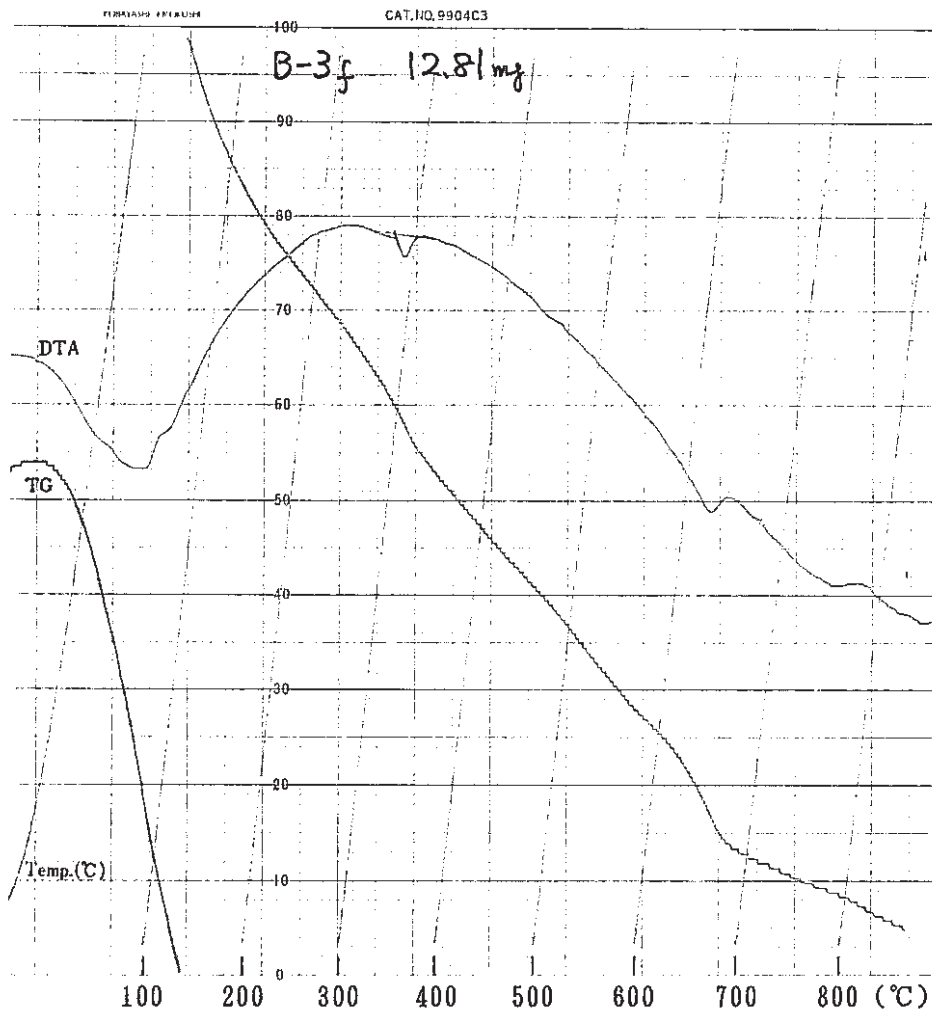




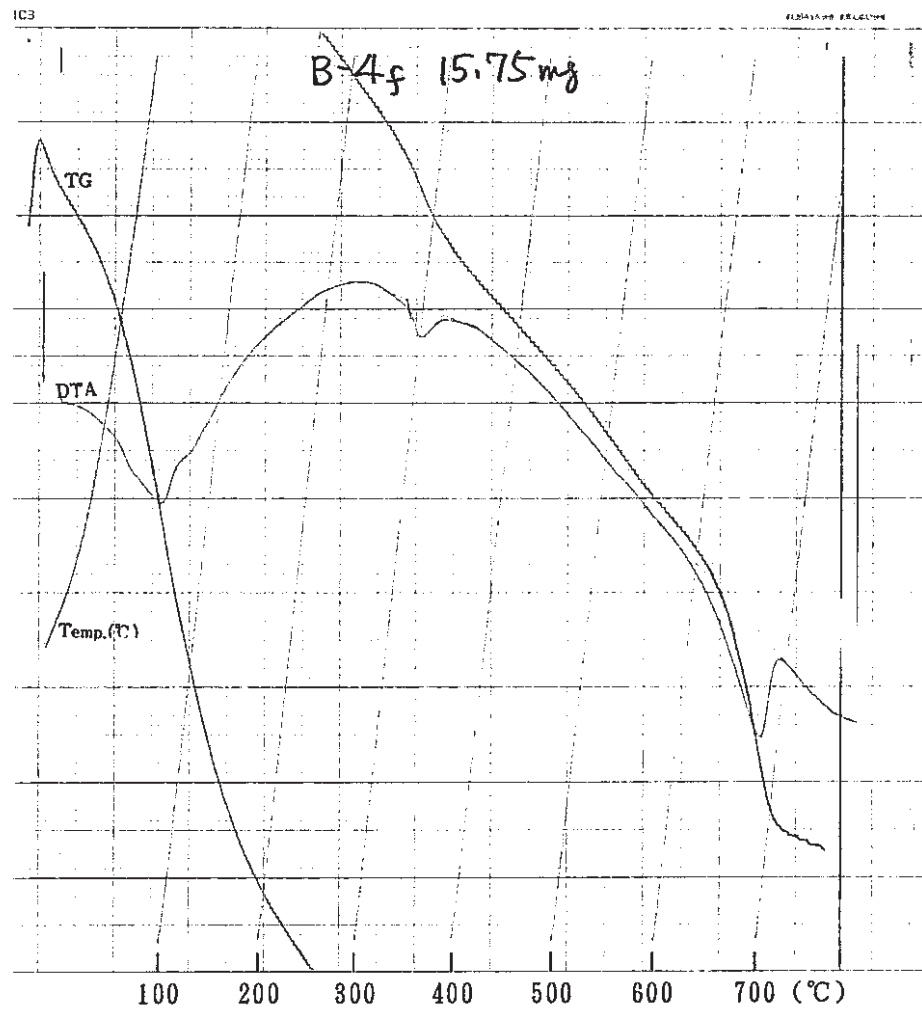
熱分析結果(B-1f)



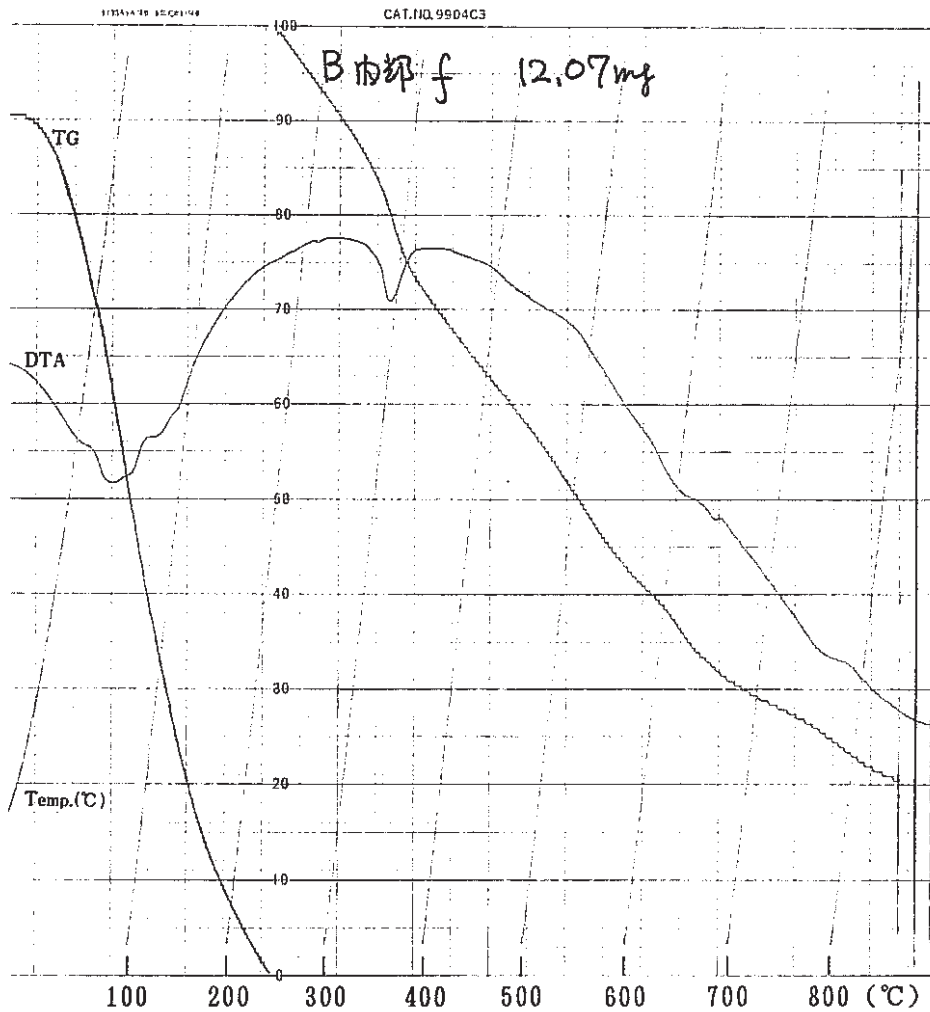
熱分析結果(B-2f)



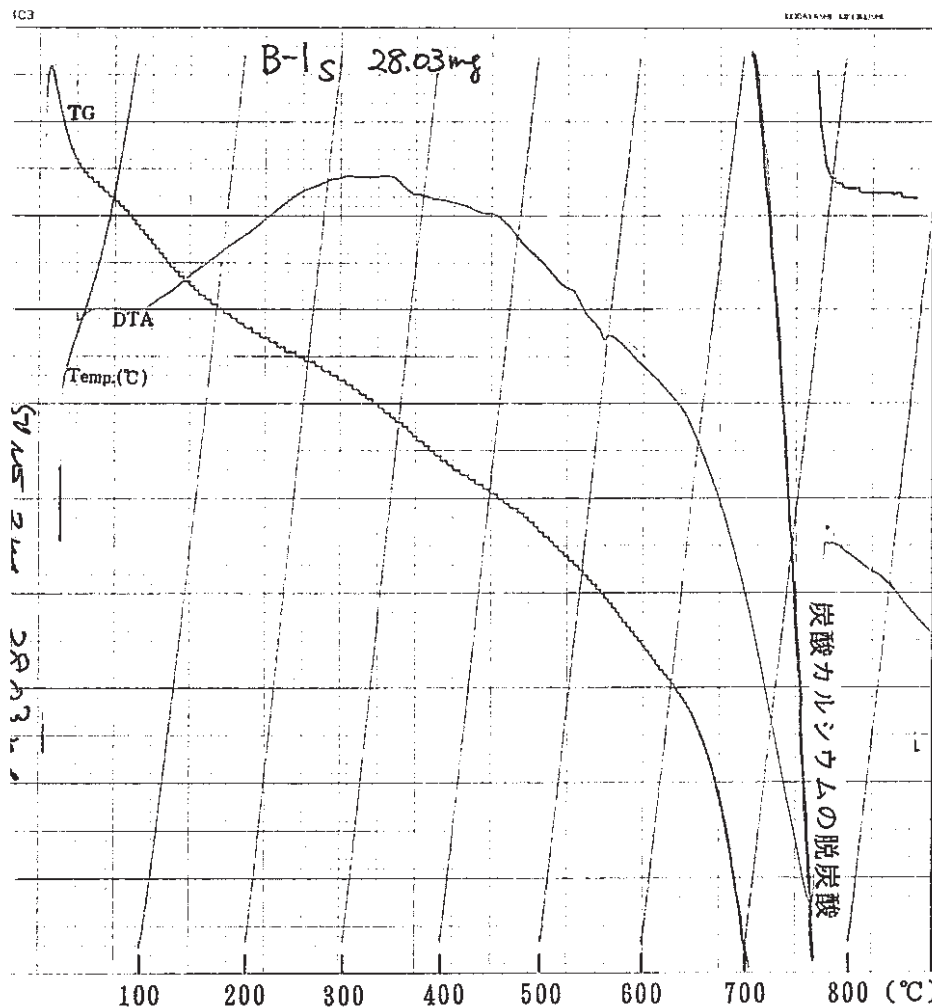
熱分析結果(B-3f)



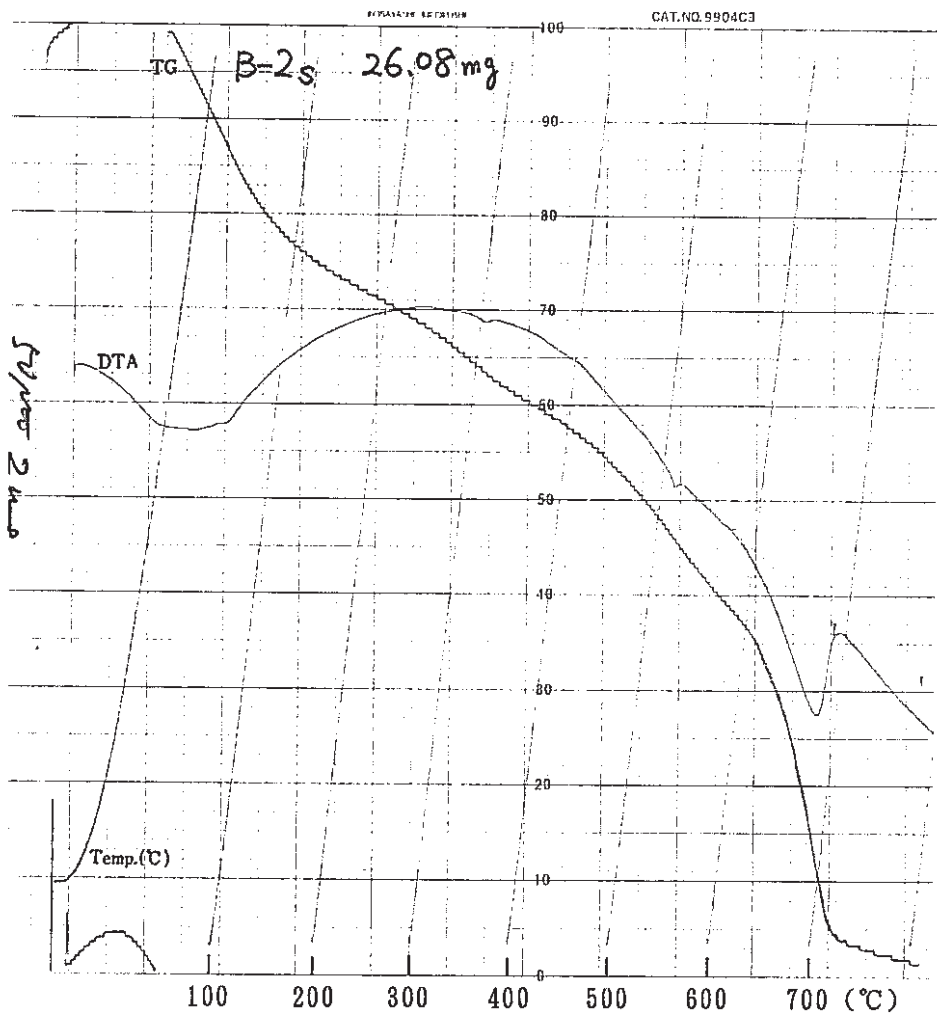
熱分析結果(B-4f)



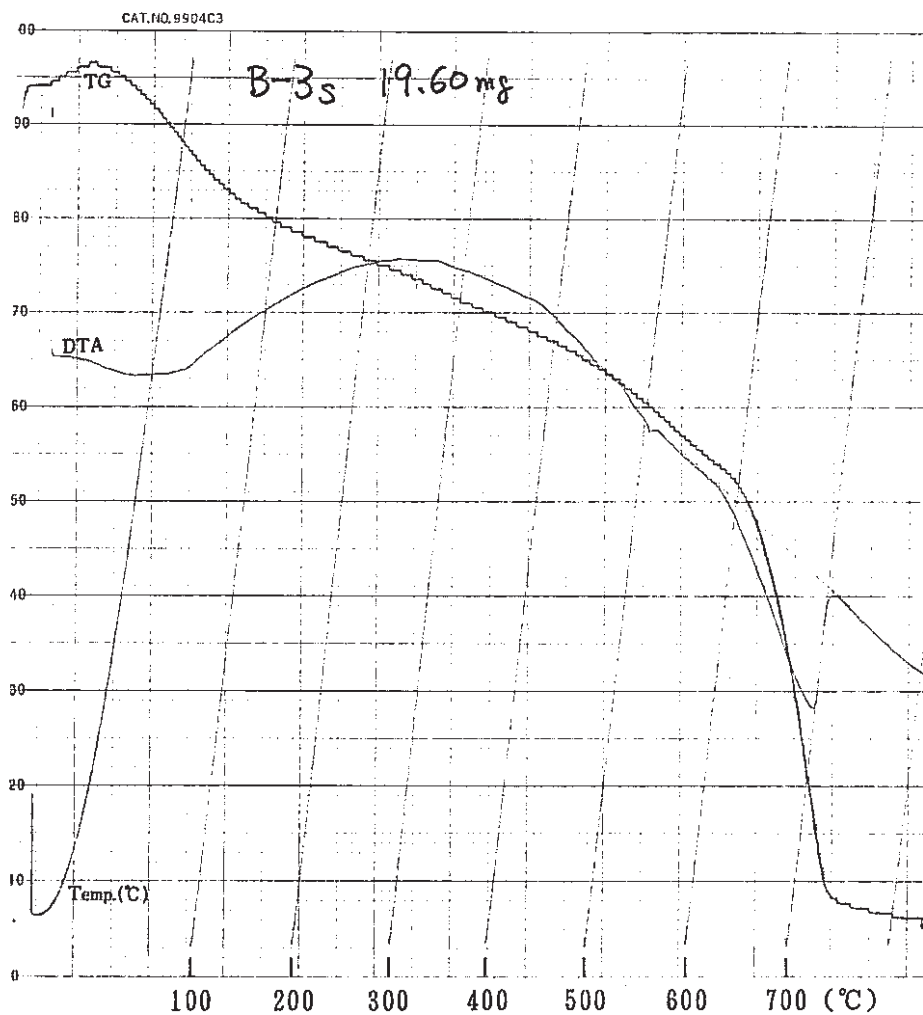
熱分析結果(B-5f)



熱分析結果(B-1s)

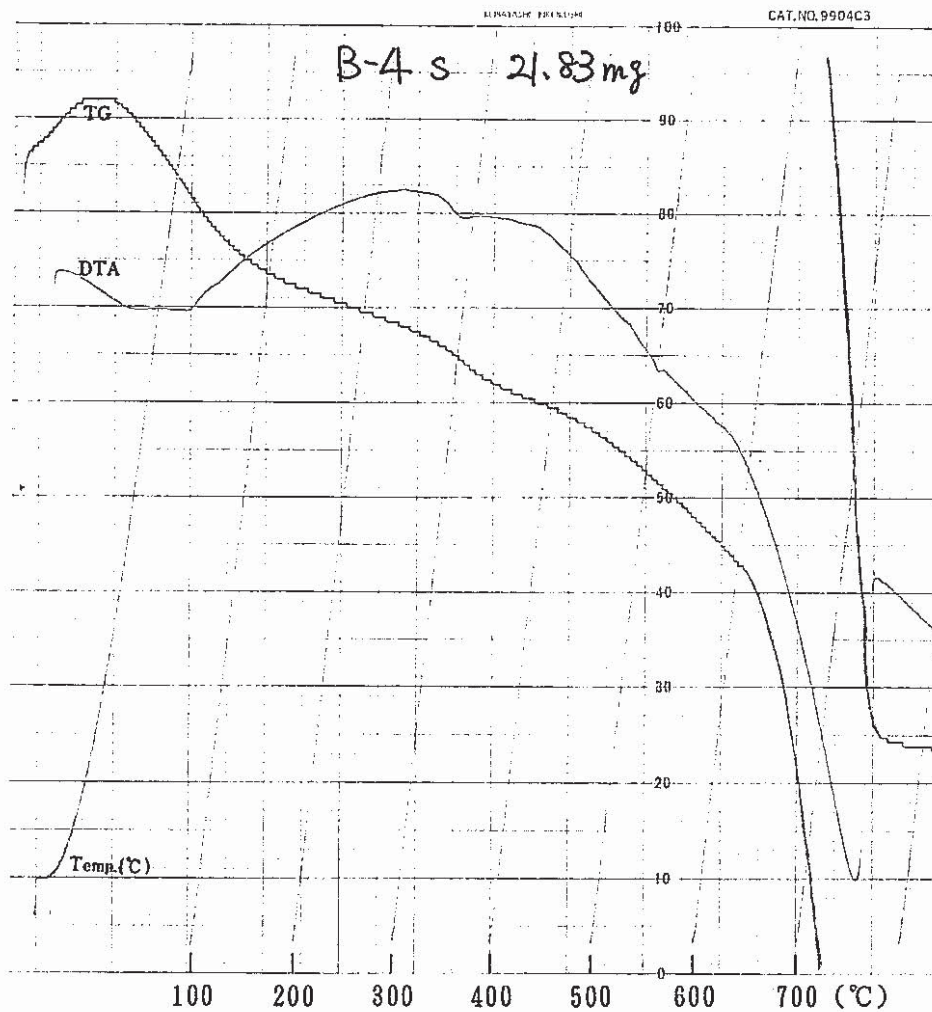


熱分析結果 (B-2s)

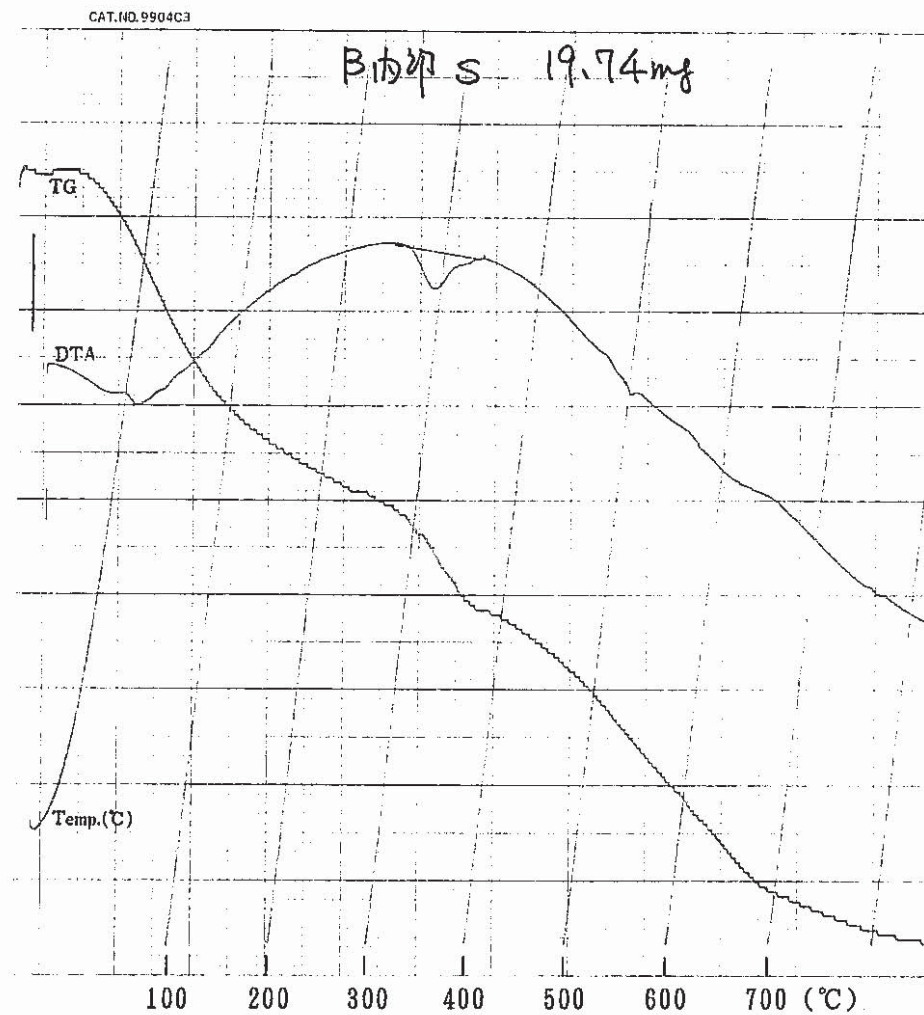


熱分析結果 (B-3s)

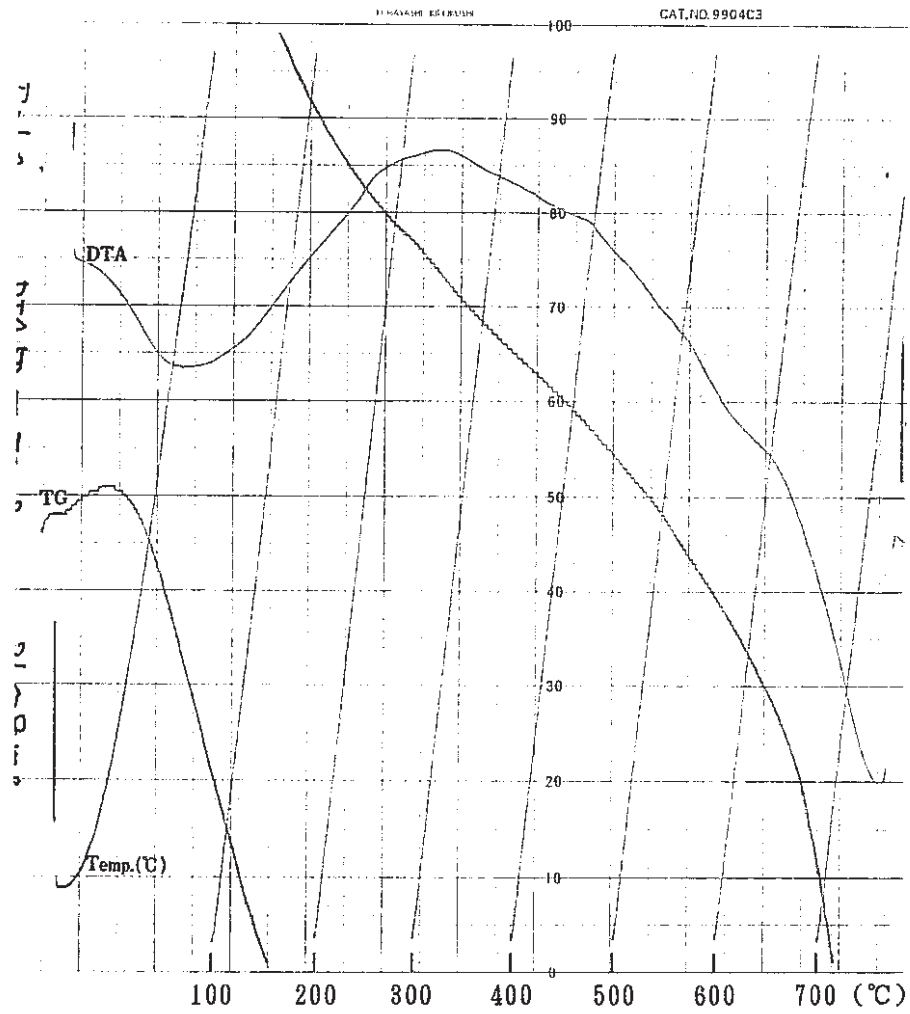




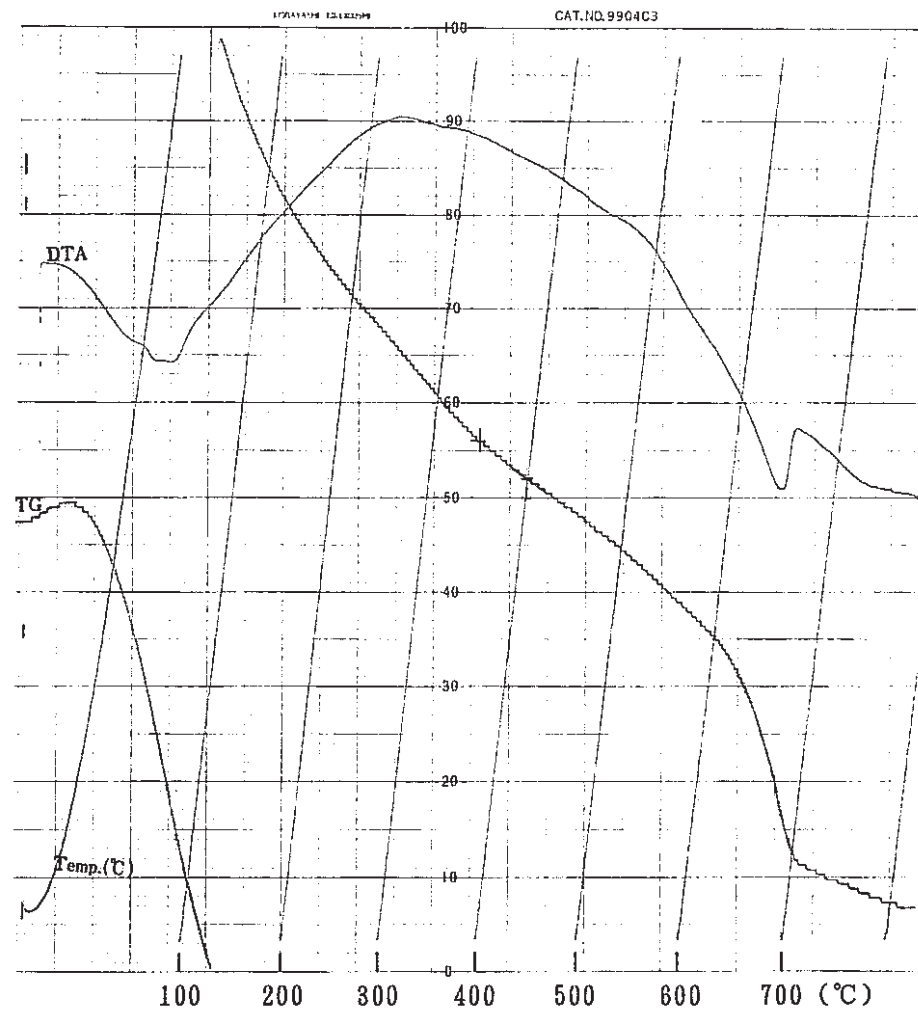
熱分析結果 (B-4 s)



熱分析結果 (B-5 s)



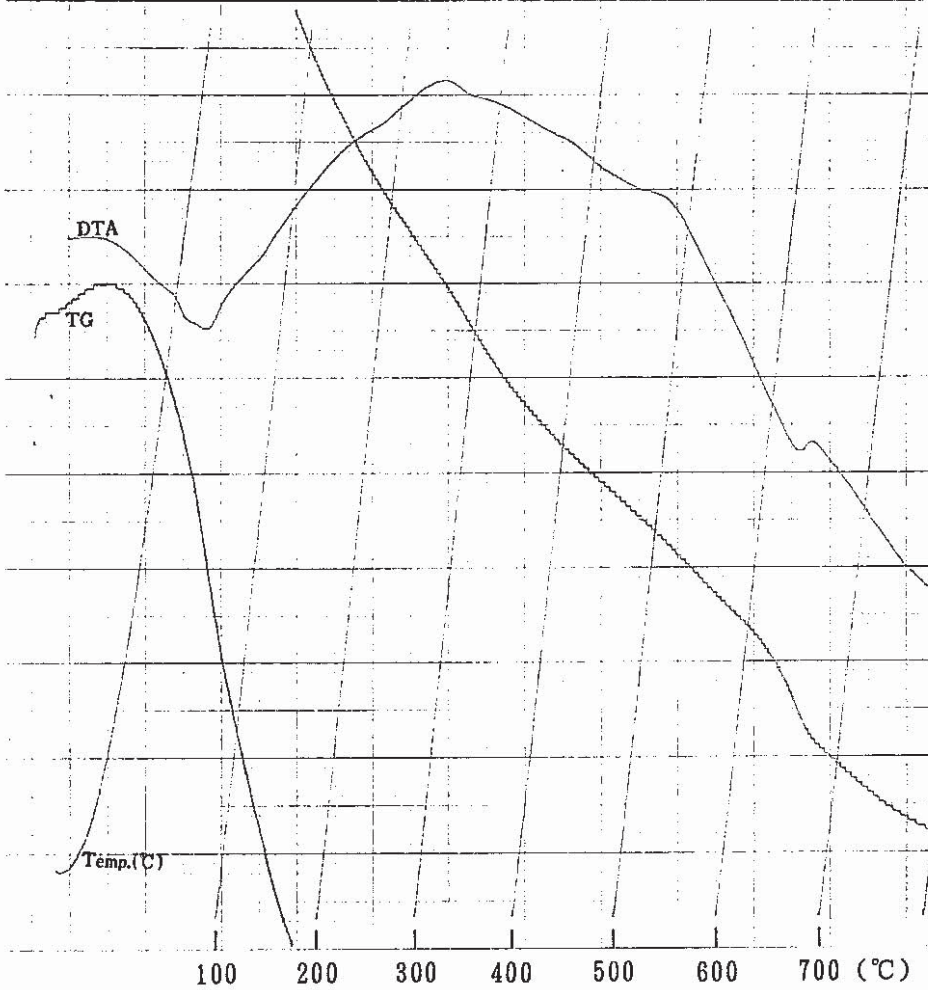
熱分析結果 (E-1f)



熱分析結果 (E-2f)

9904C3

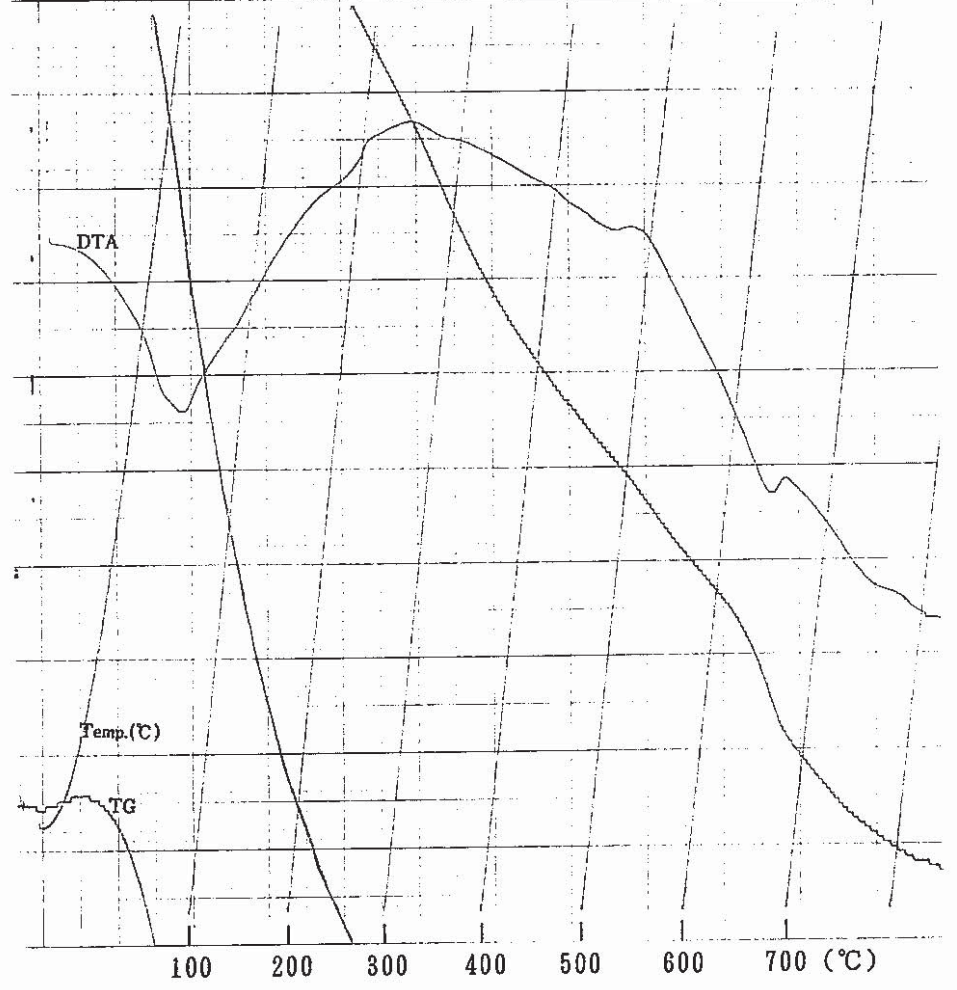
TERNAASHI IREALISM



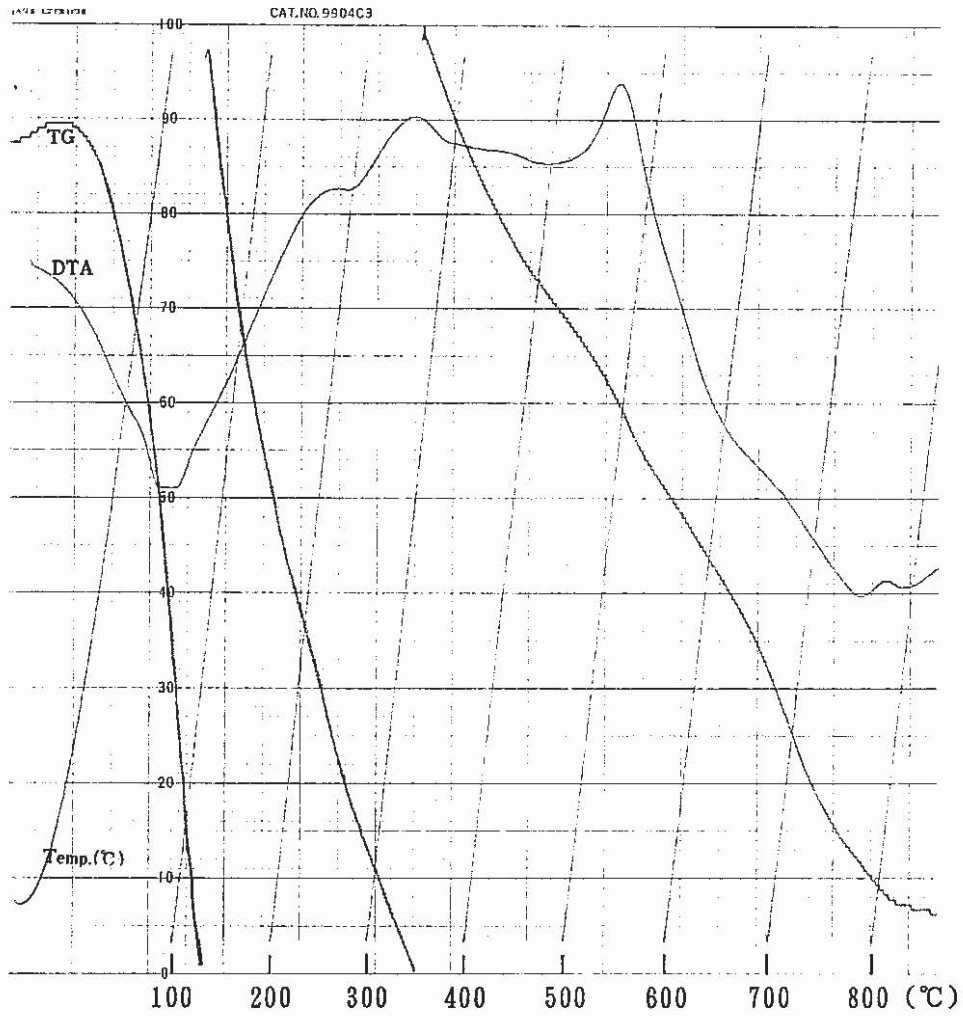
熱分析結果 (E-3f)

AT.NO.9904C3

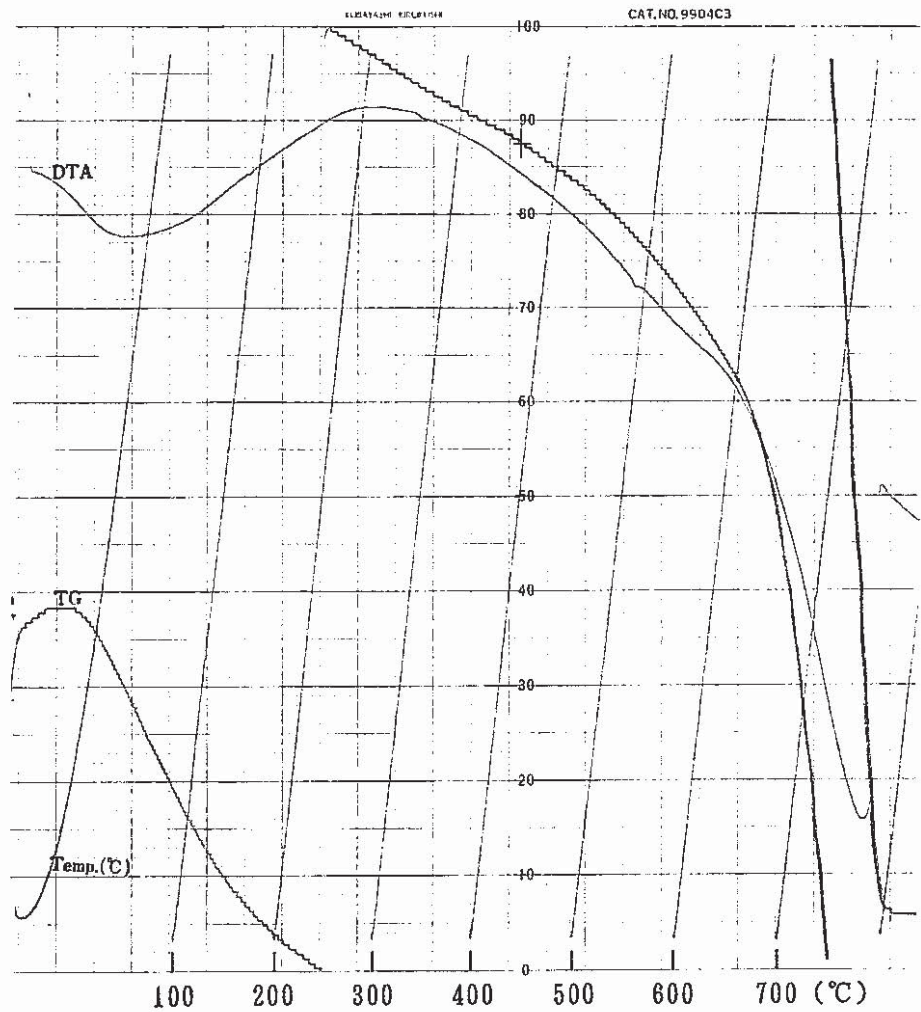
TERNAASHI IREALISM



熱分析結果 (E-4f)

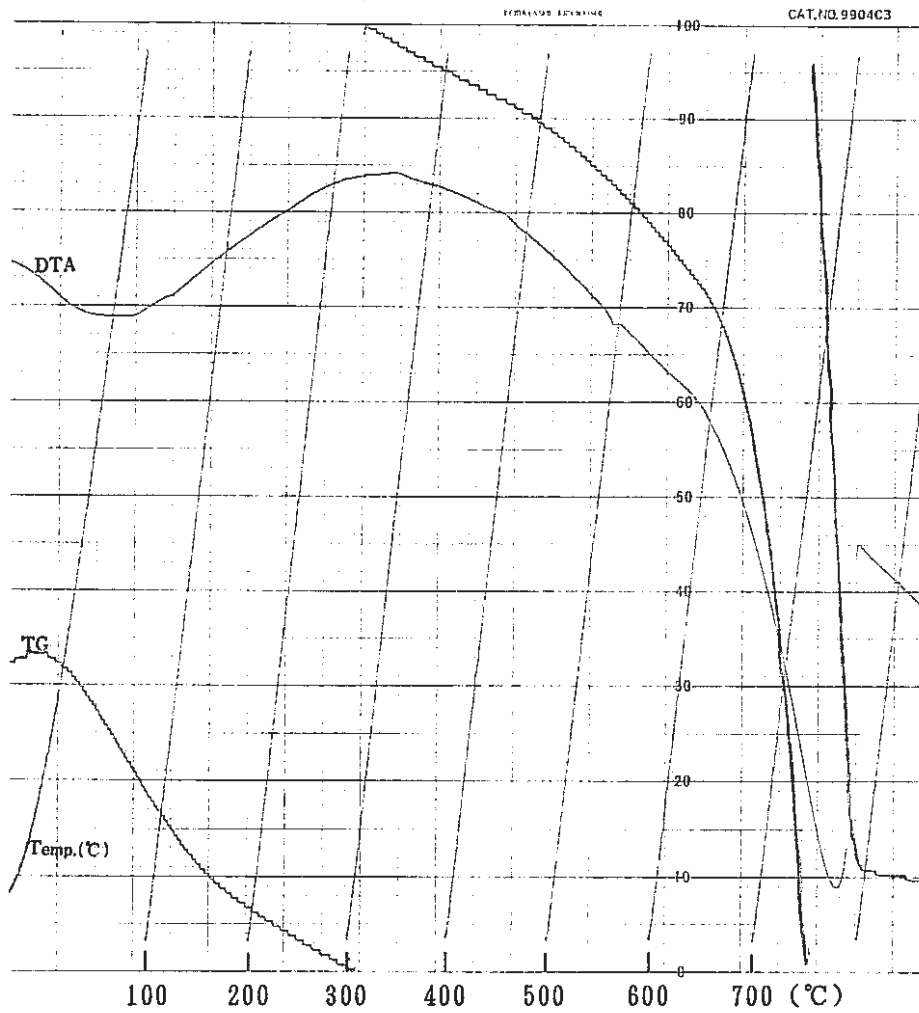


熱分析結果 (E-5f)

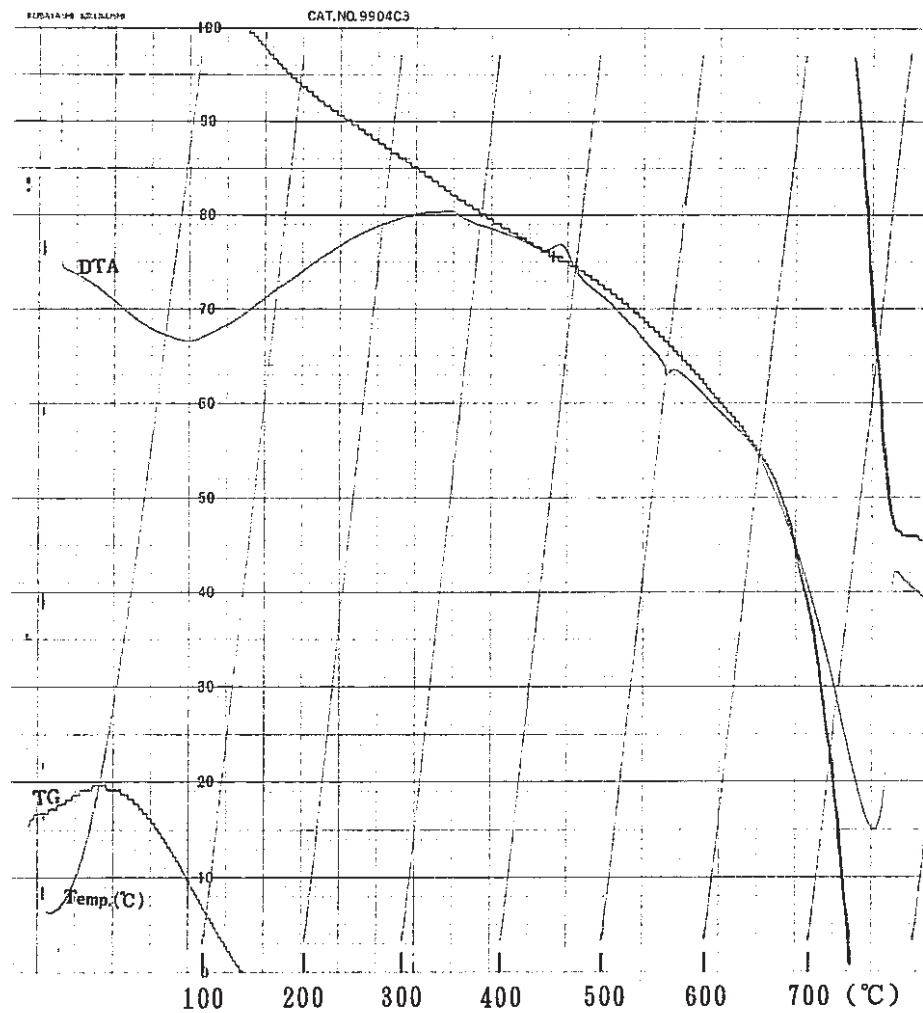


熱分析結果 (E-1s)



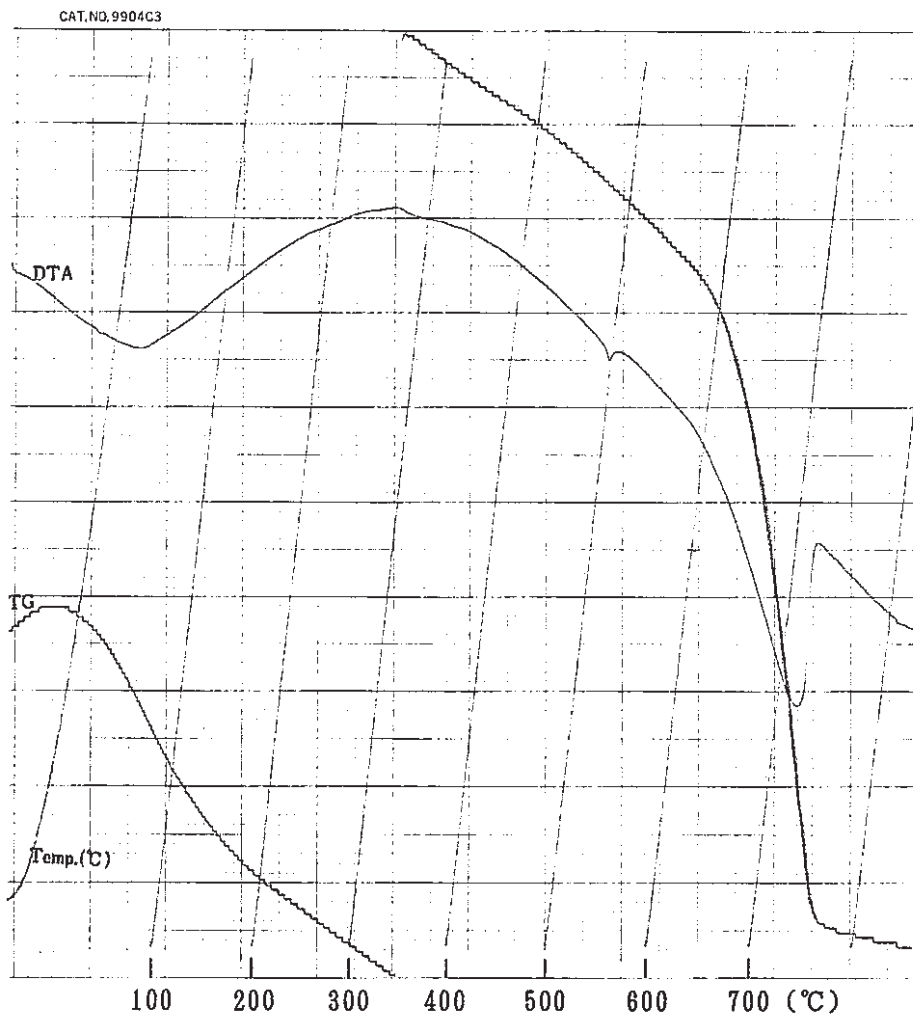


熱分析結果 (E-2s)

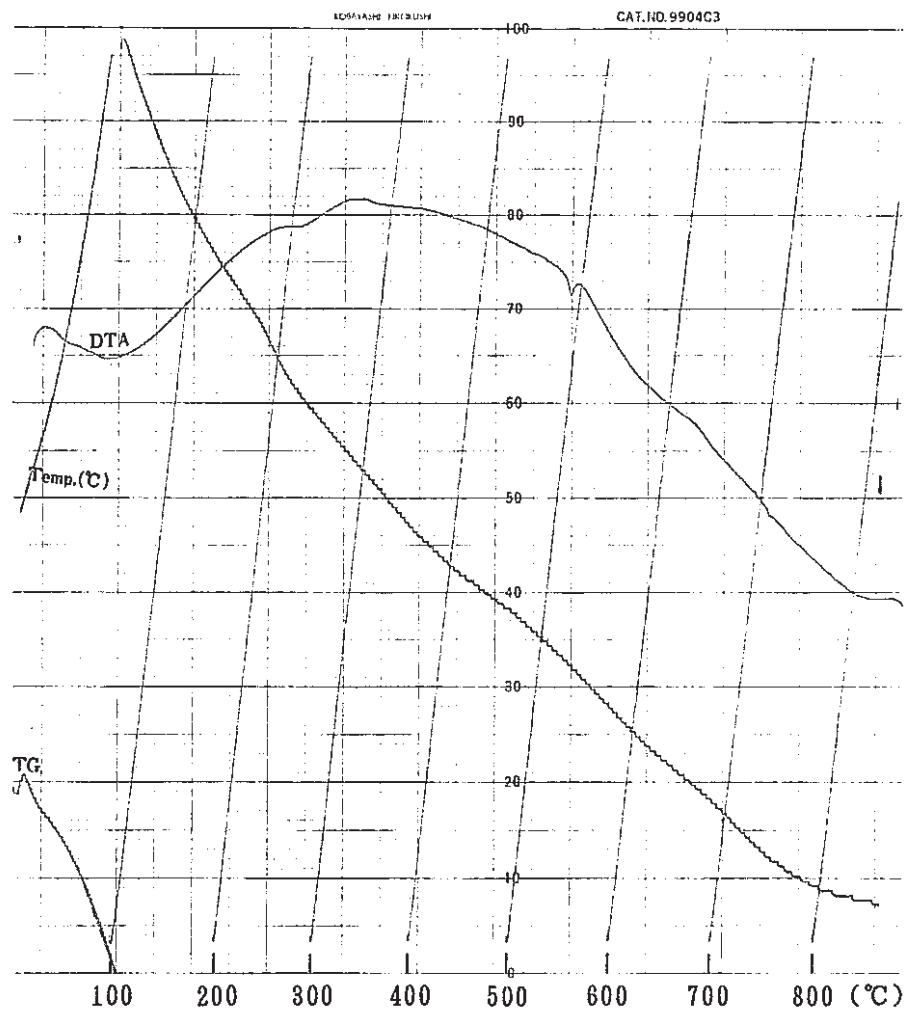


熱分析結果 (E-3s)

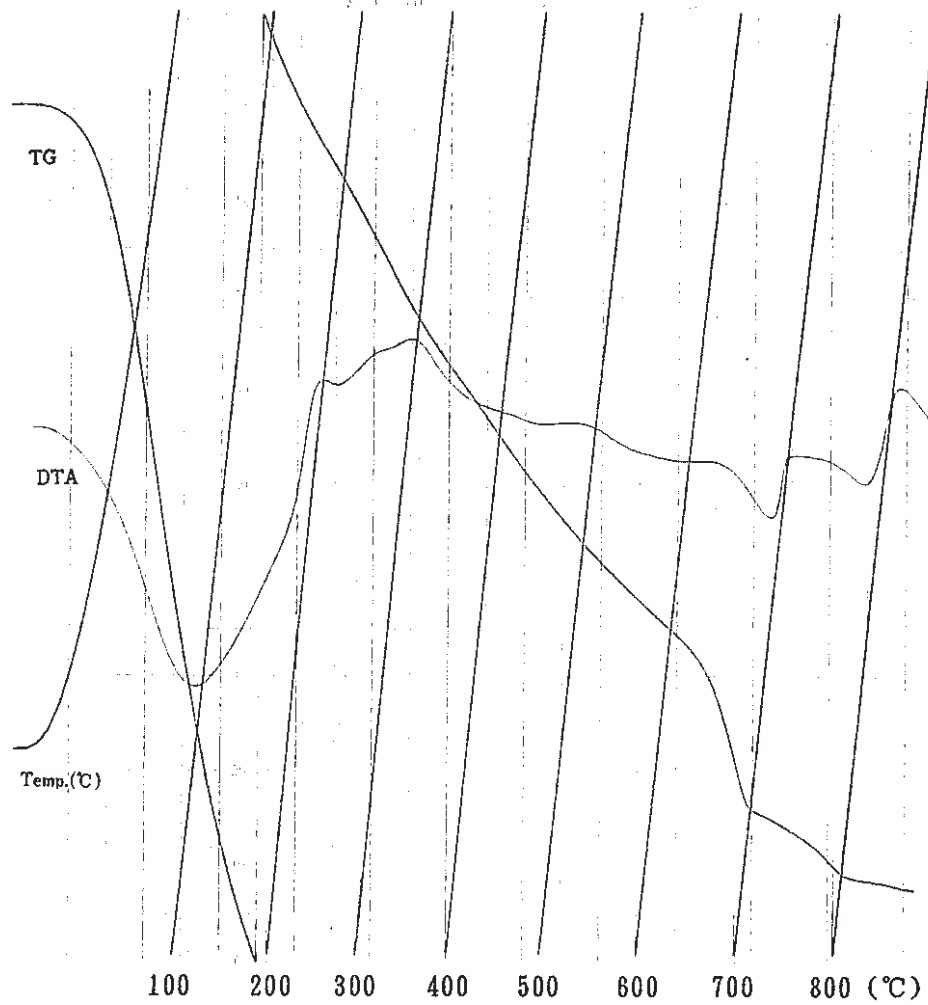




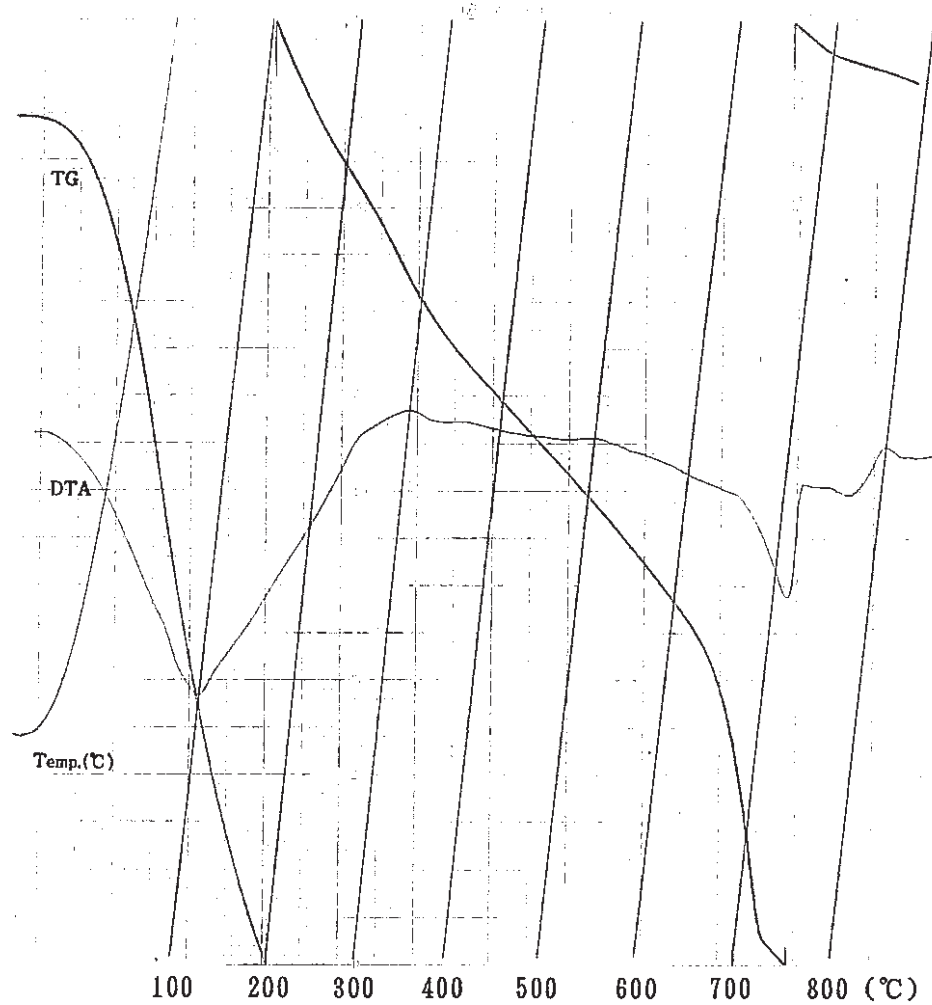
熱分析結果 (E-4 s)



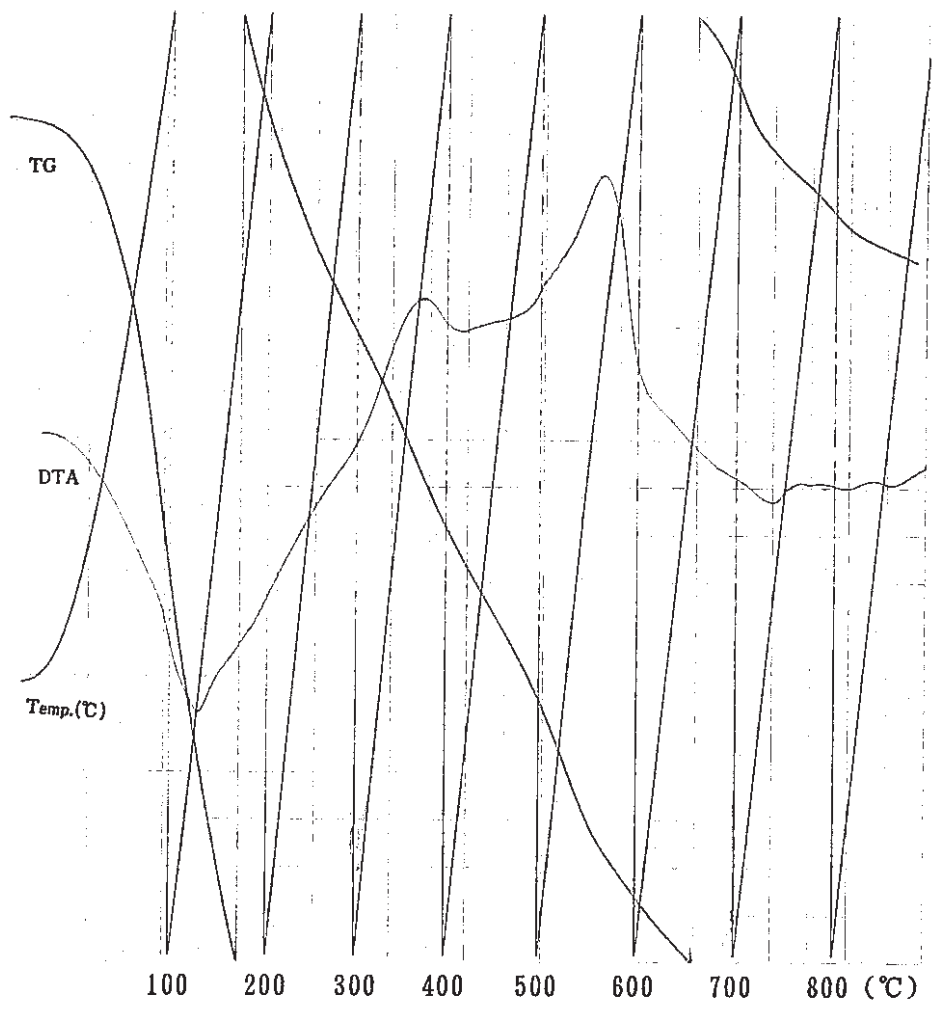
熱分析結果 (E-5 s)



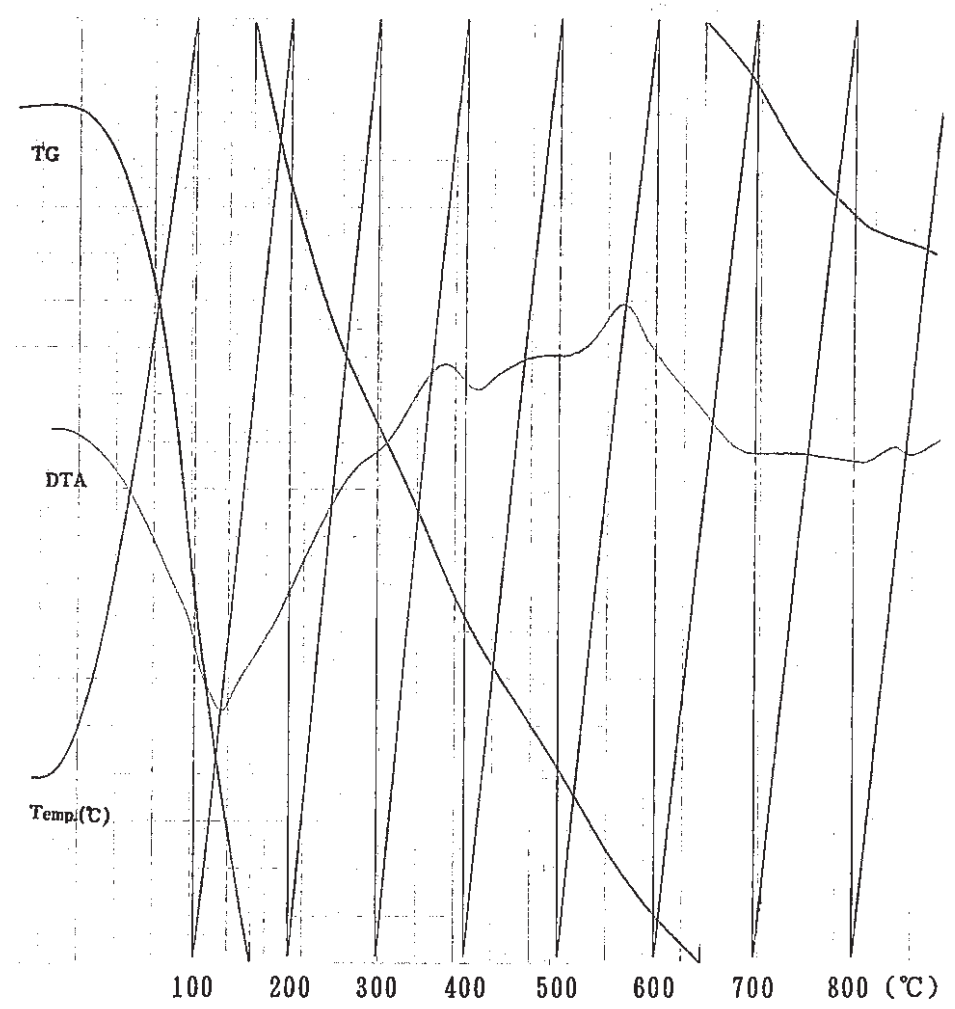
熱分析結果(A-1f)



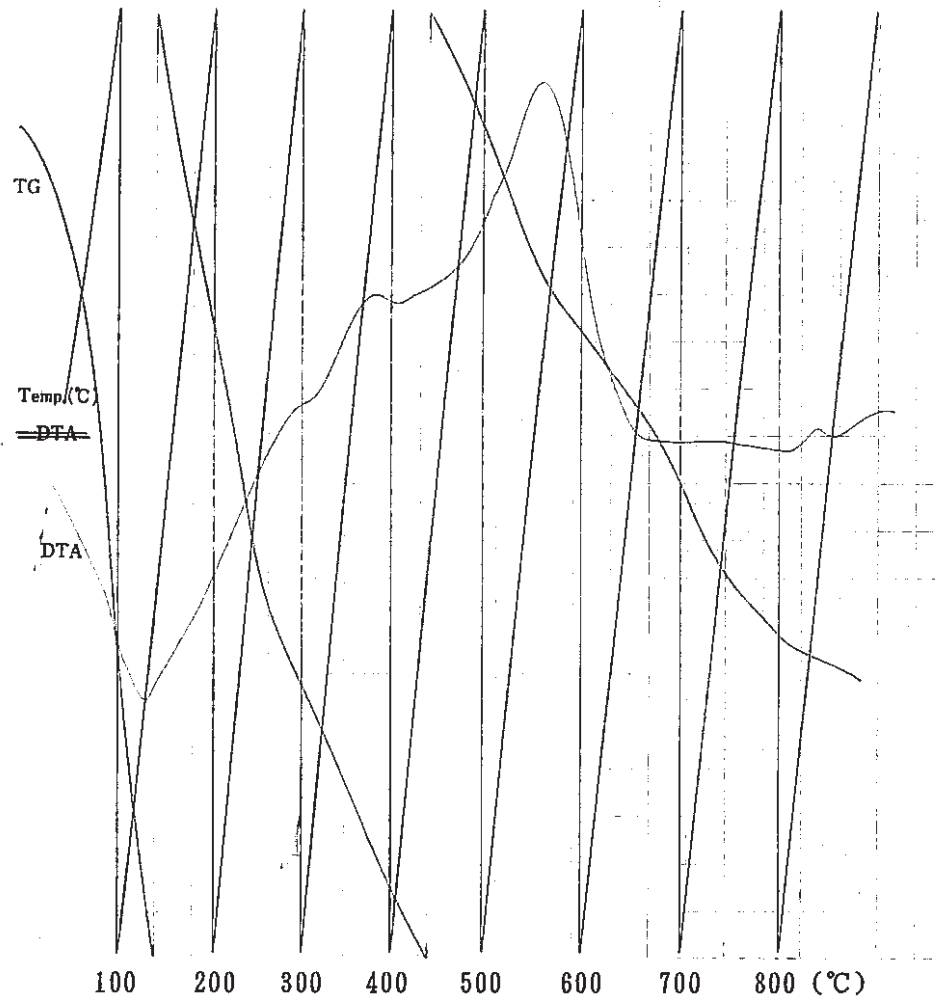
熱分析結果(A-2f)



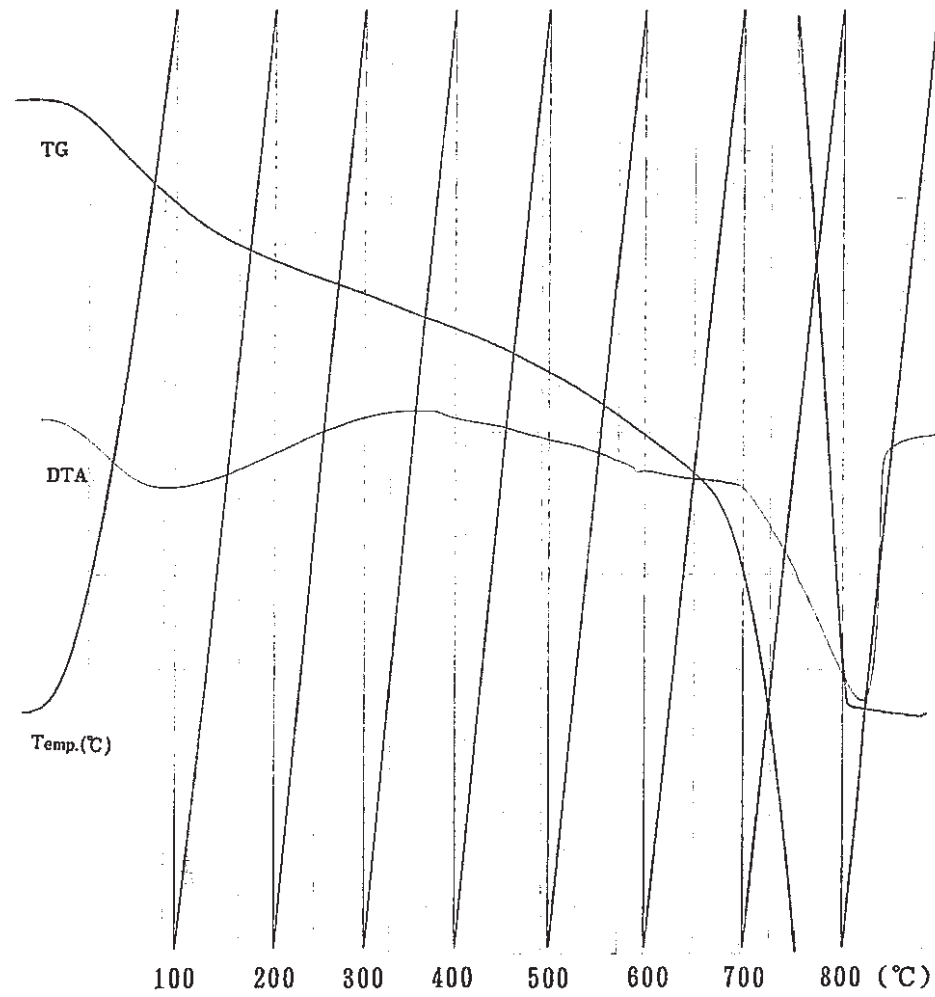
熱分析結果(A-3f)



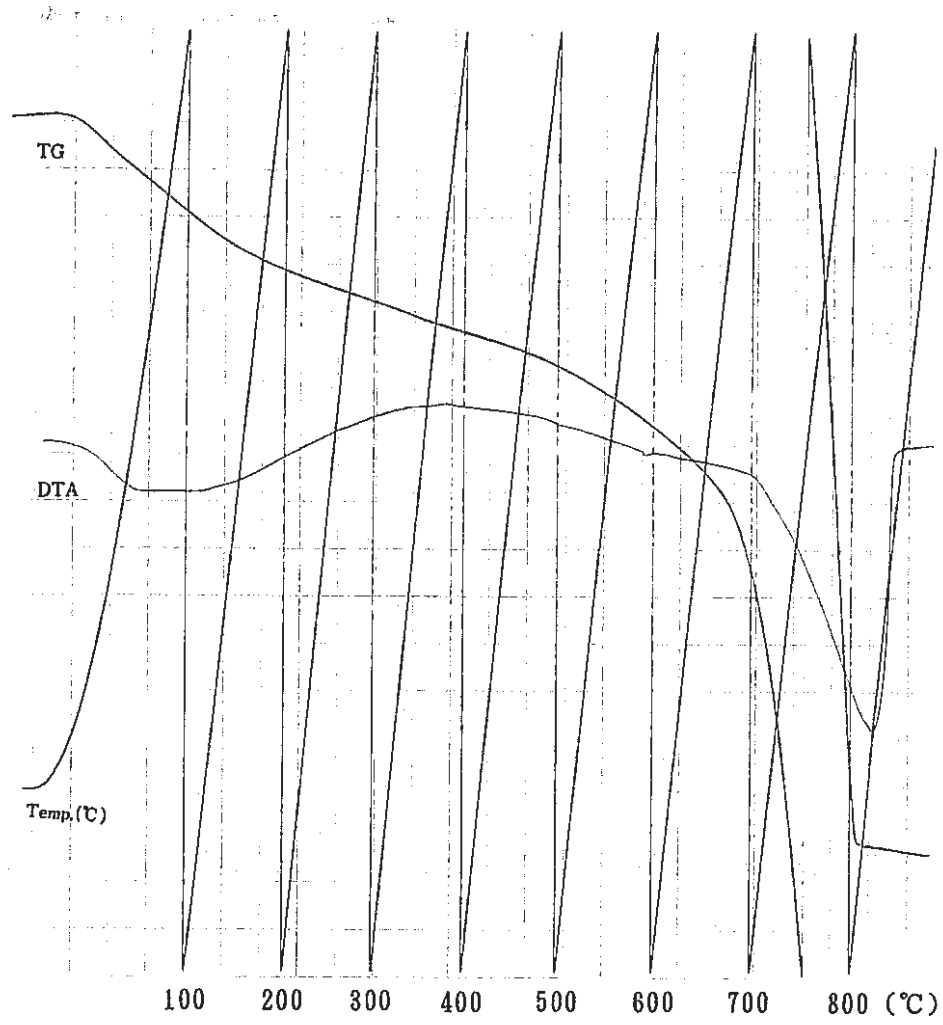
熱分析結果(A-4f)



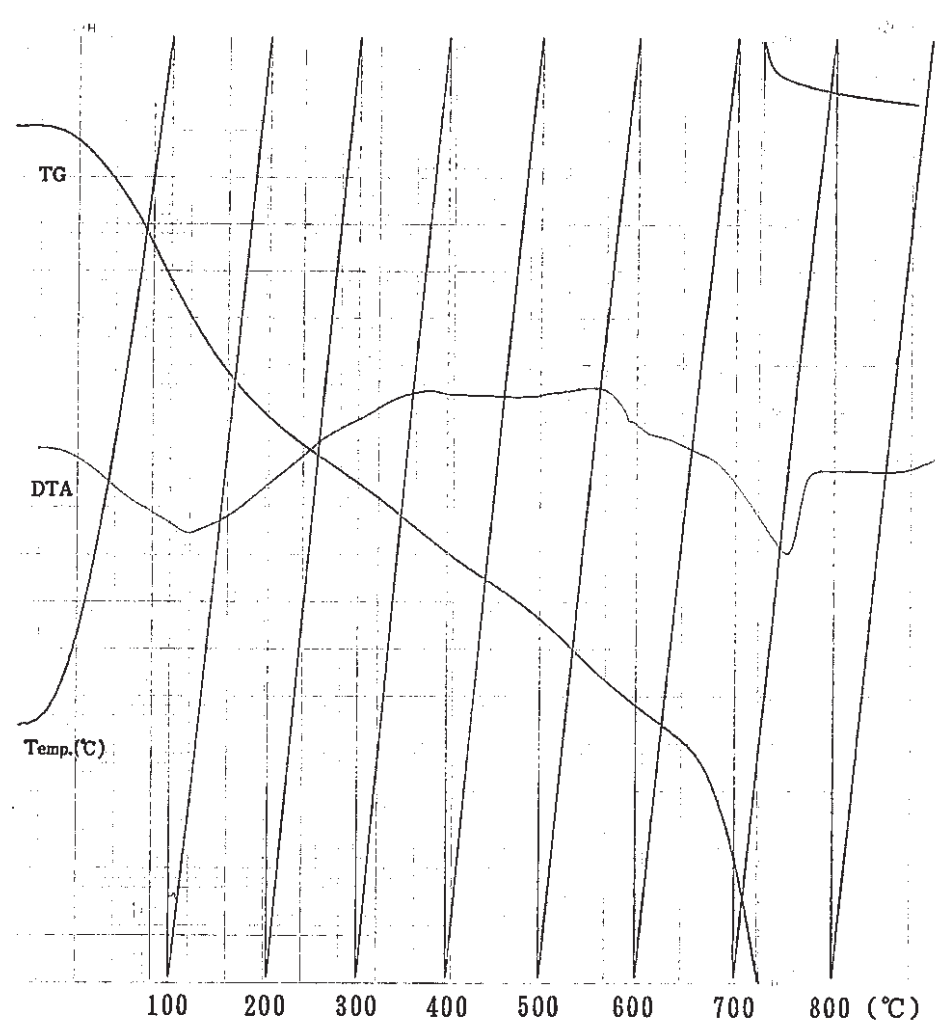
熱分析結果 (A-5 f)



熱分析結果 (A-1 s)

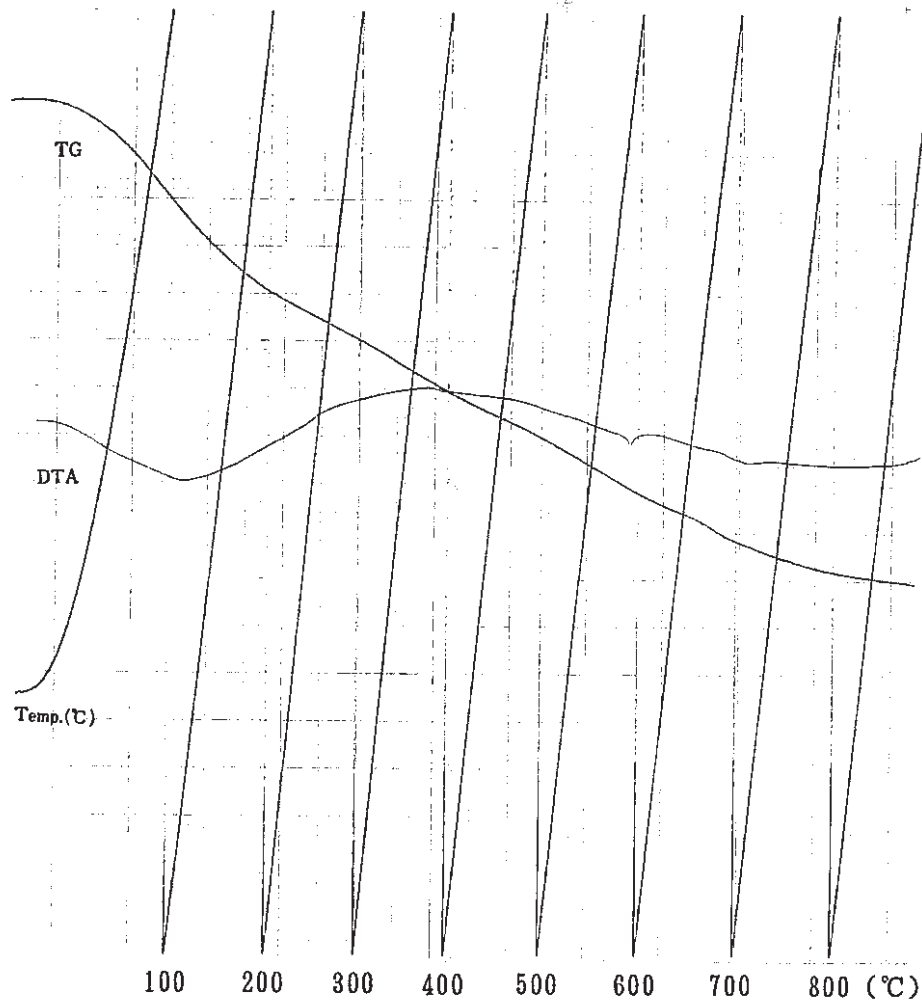


熱分析結果 (A-2 s)

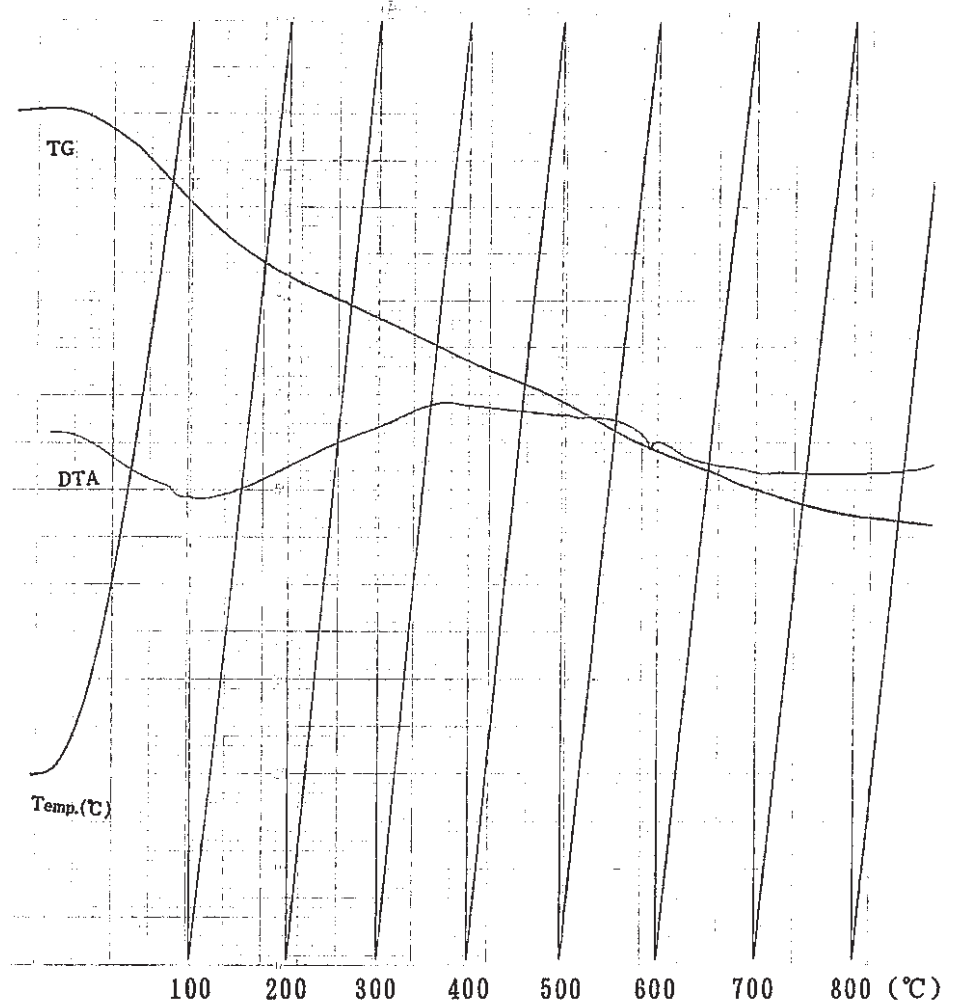


熱分析結果 (A-3 s)

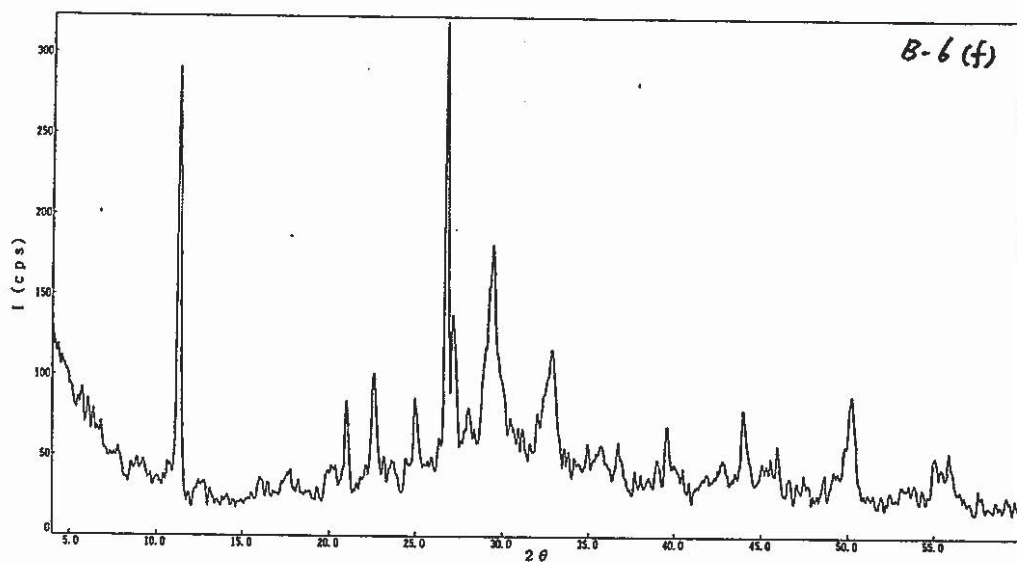




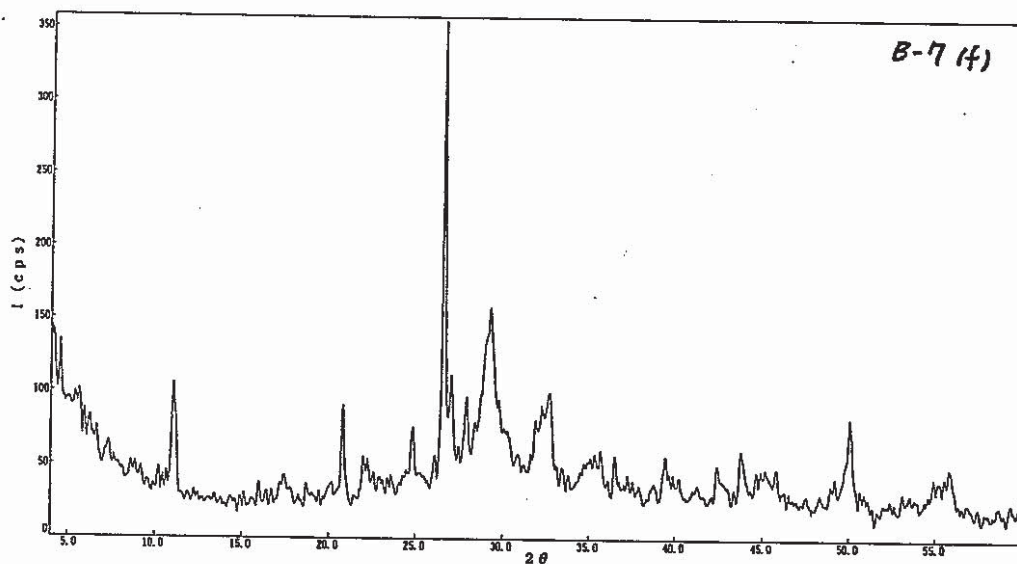
熱分析結果 (A-4 s)



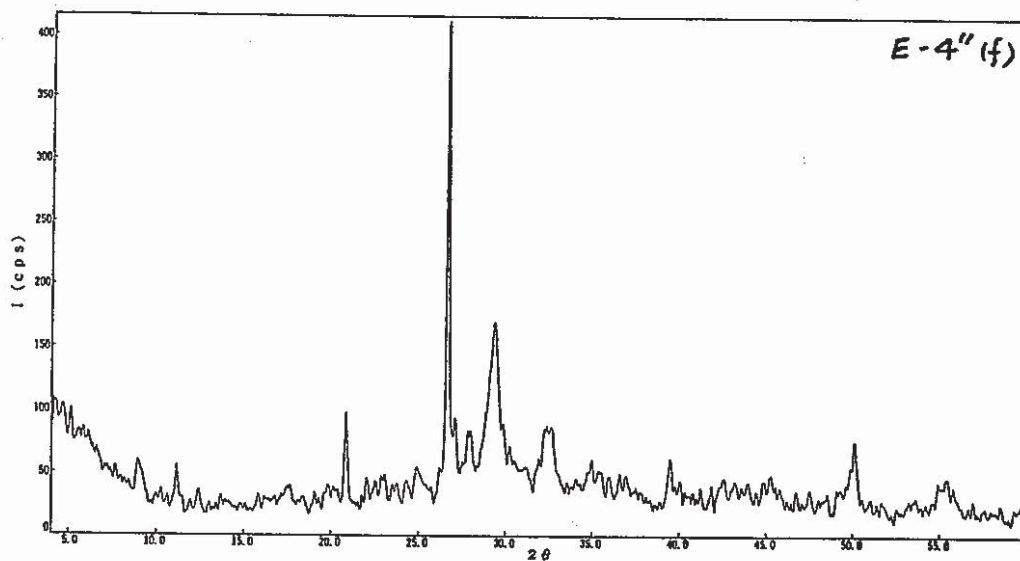
熱分析結果 (A-5 s)



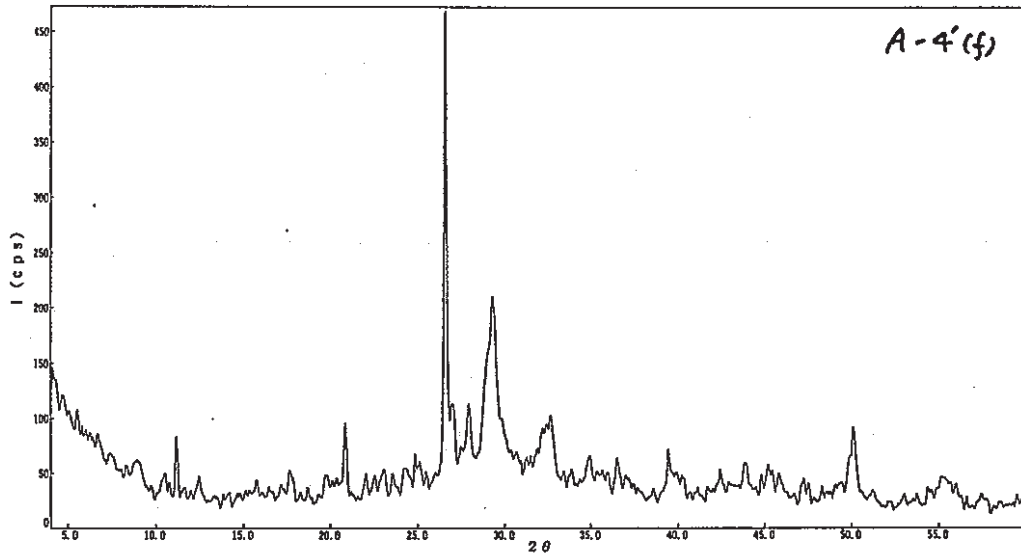
粉末 X 線回折図 (B-6 f)



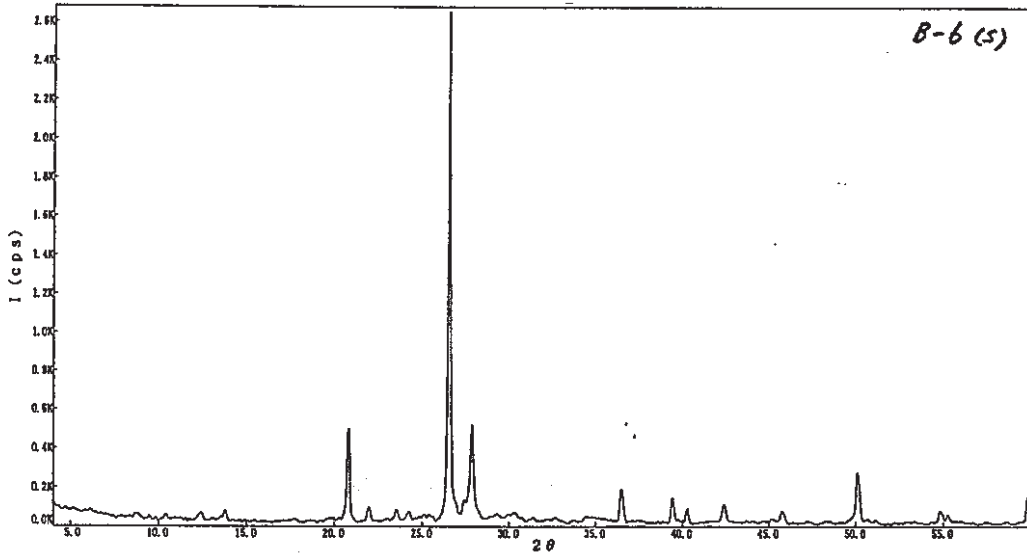
粉末 X 線回折図 (B-7 f)



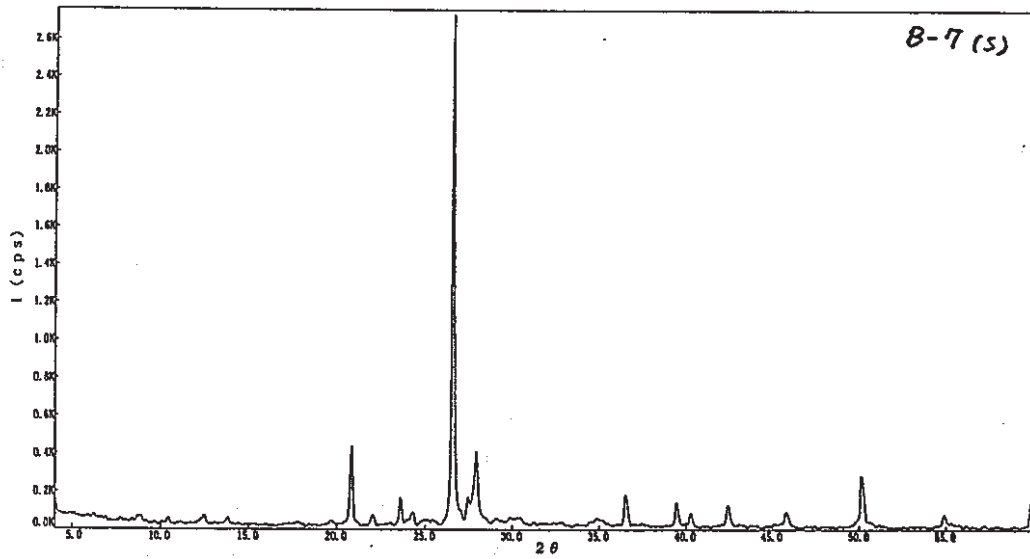
粉末 X 線回折図 (E-4'' f)



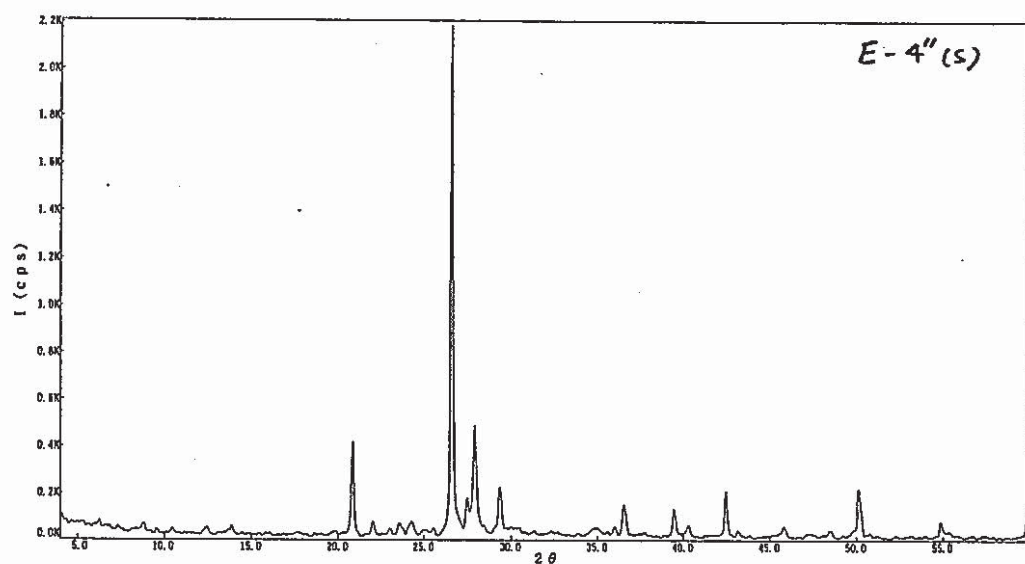
粉末 X 線回折図 (A-4' f)



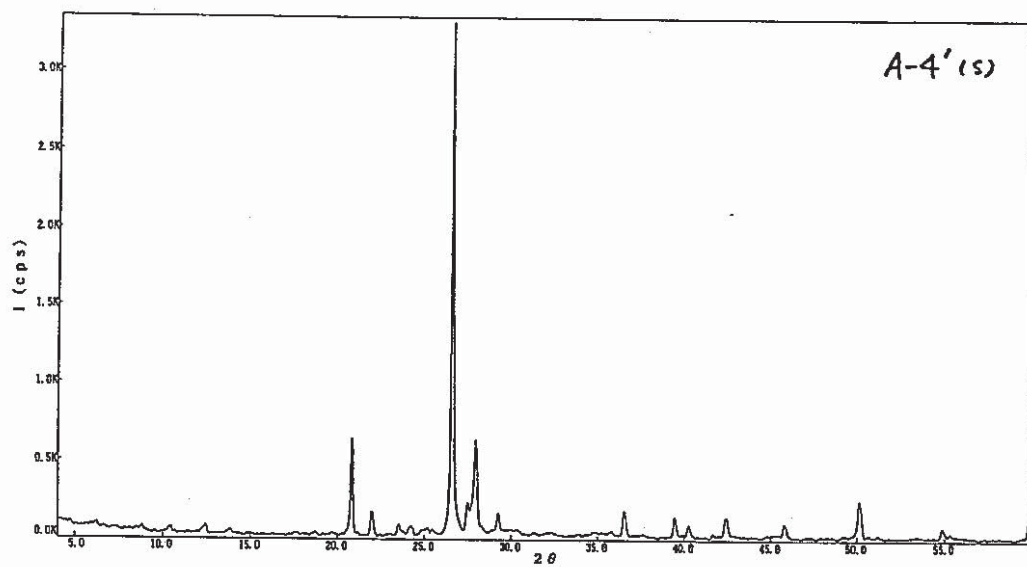
粉末 X 線回折図 (B-6 s)



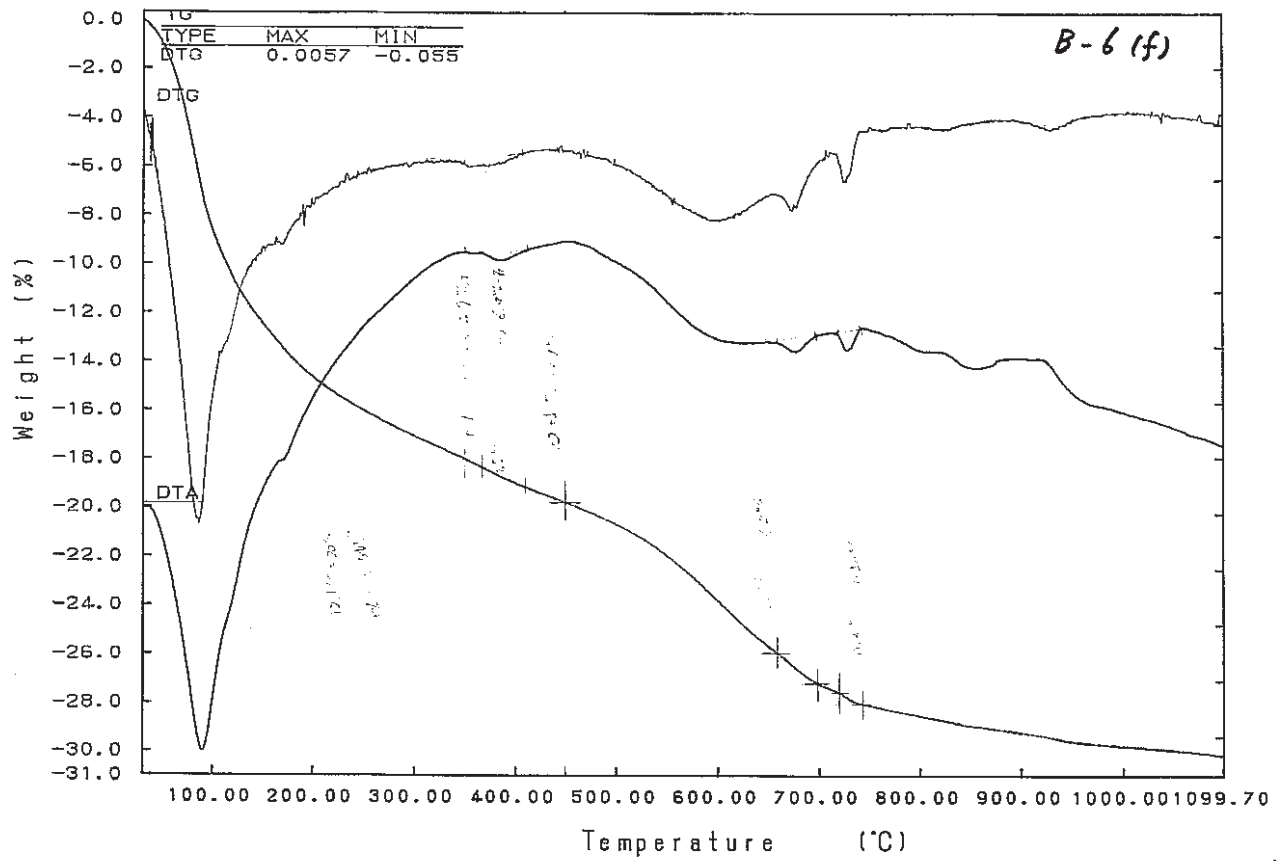
粉末 X 線回折図 (B-7 s)



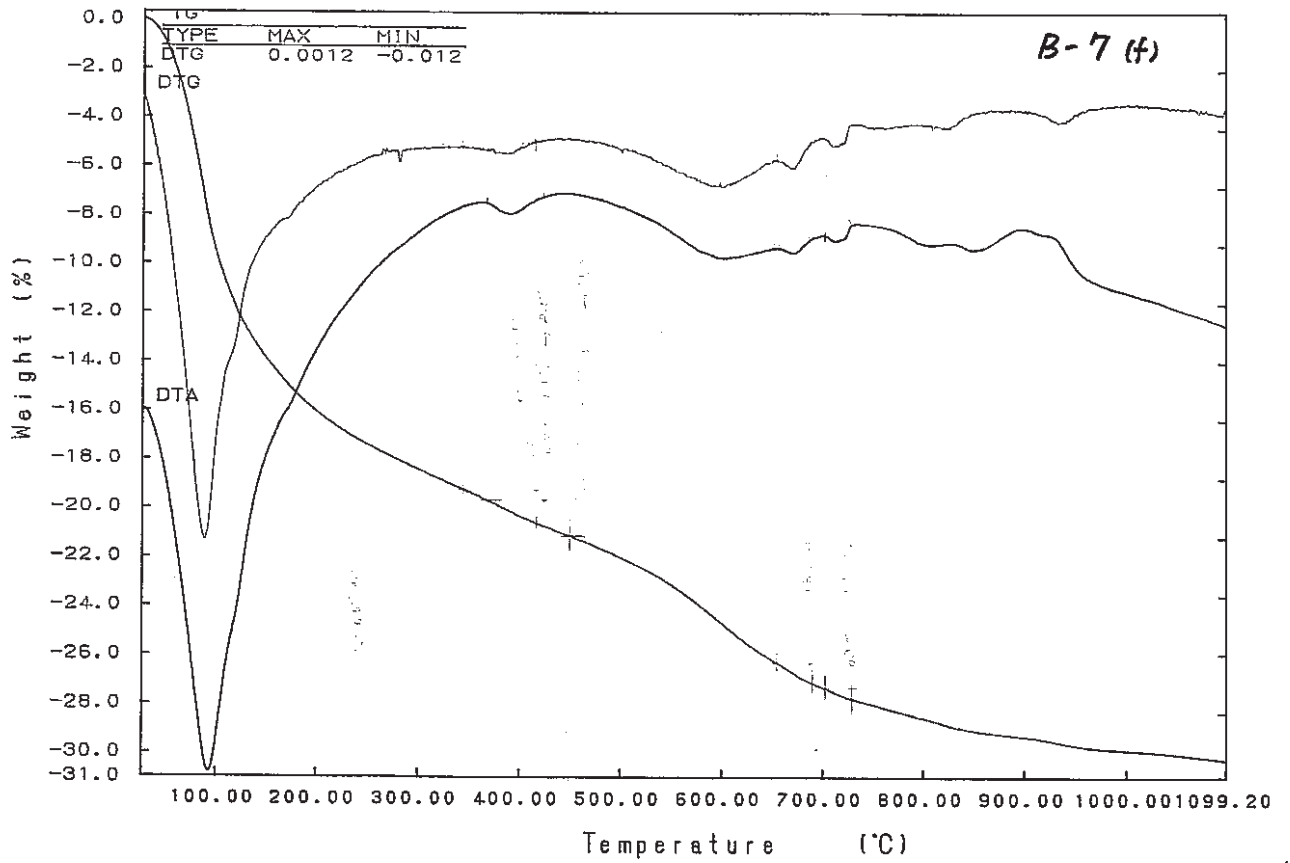
粉末 X 線 回 折 図 (E-4'' s)



粉末 X 線 回 折 図 (A-4' s)

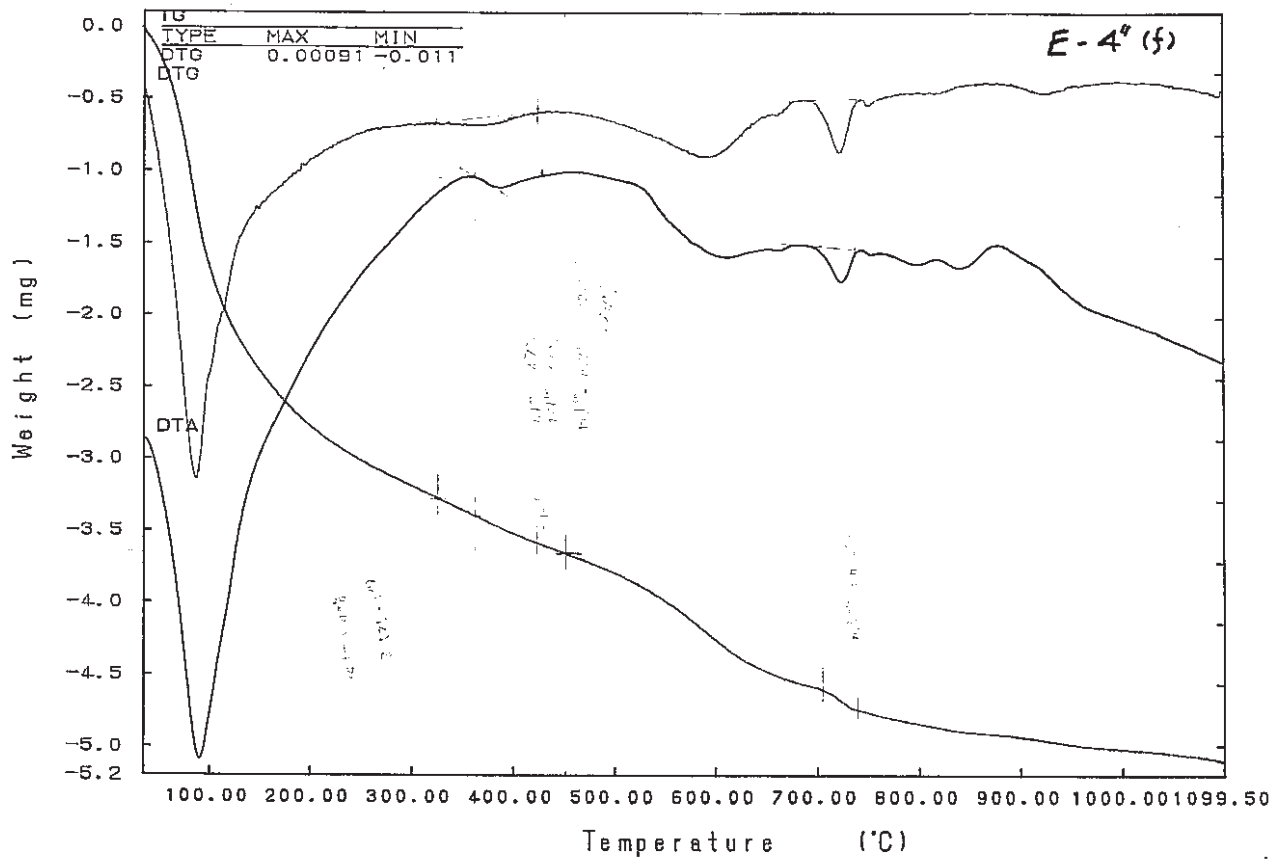


熱分析結果(B-6f)

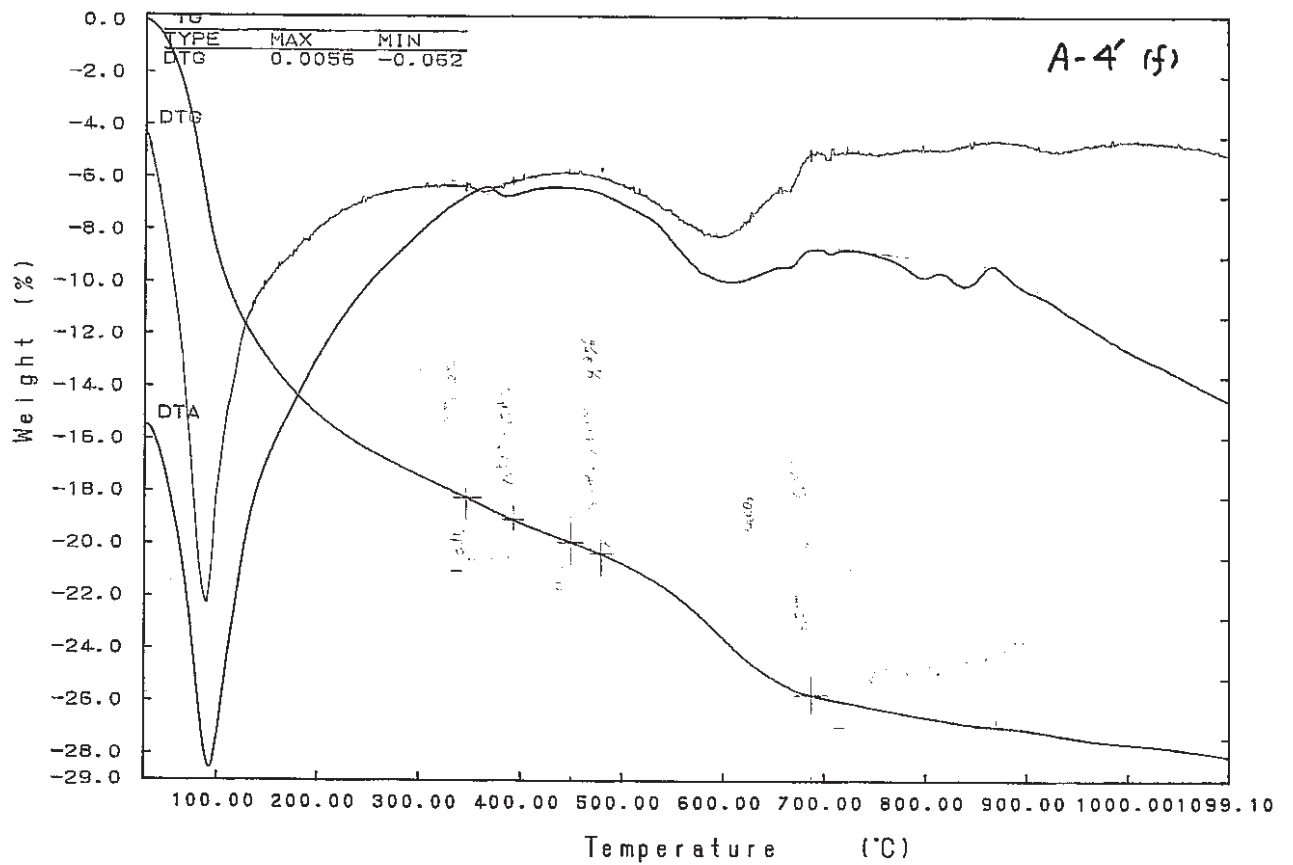


熱分析結果(B-7f)

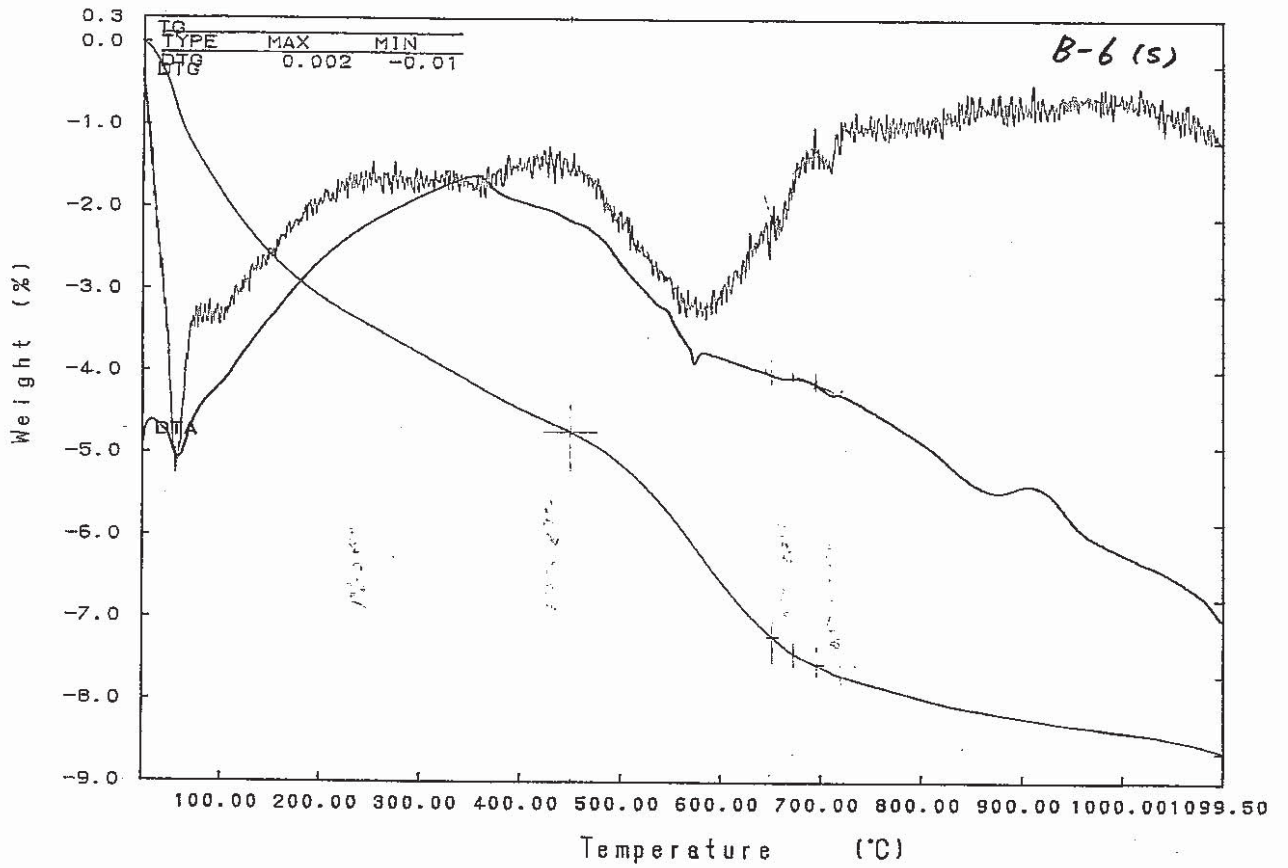




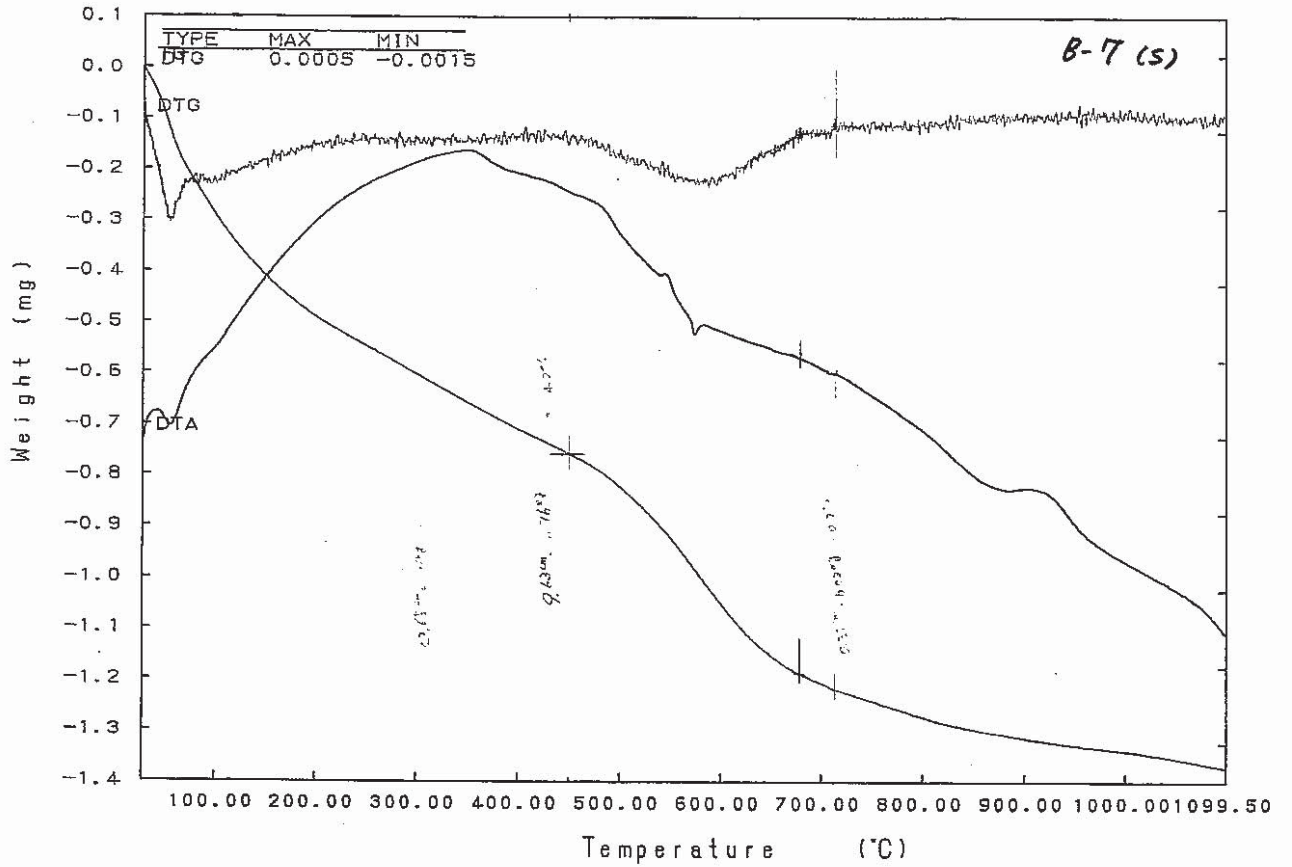
熱分析結果 (E-4' f)



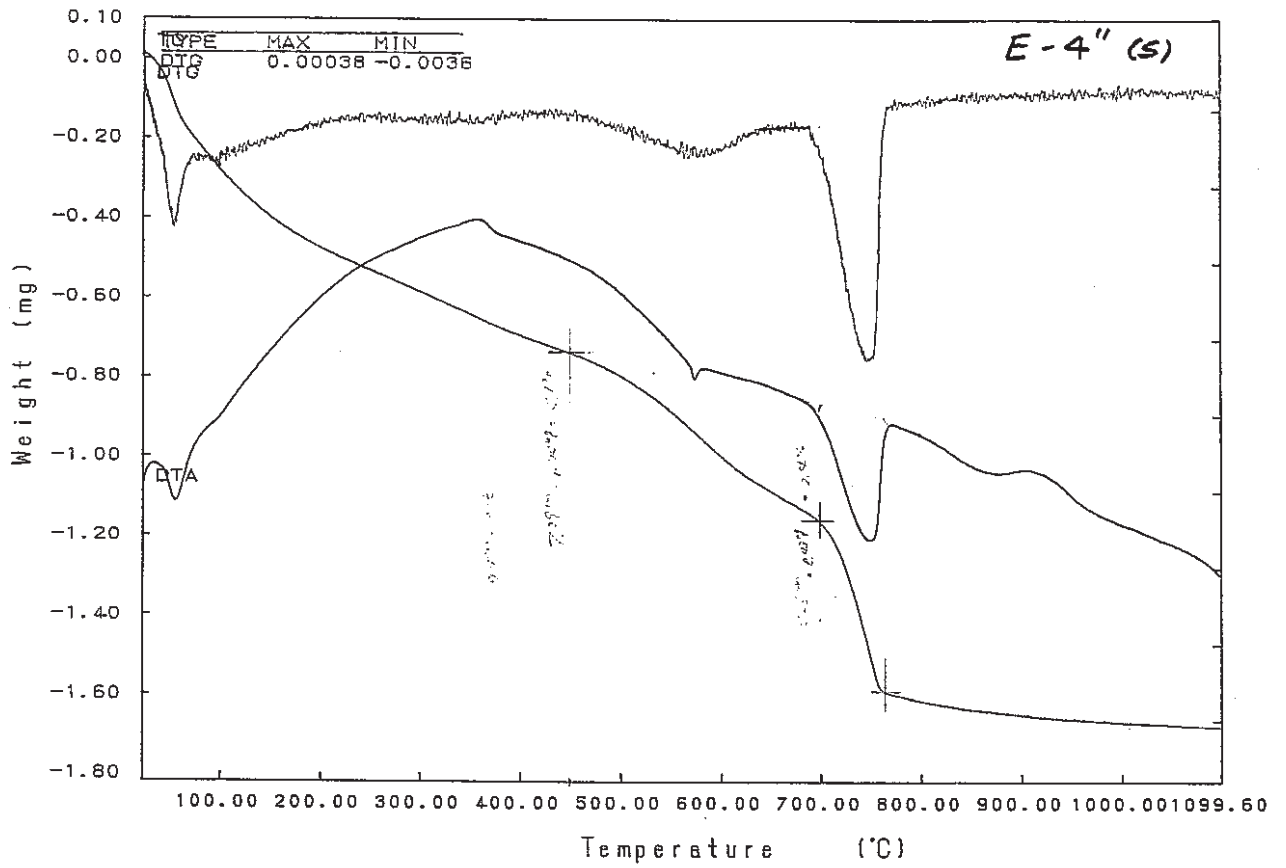
熱分析結果 (A-4' f)



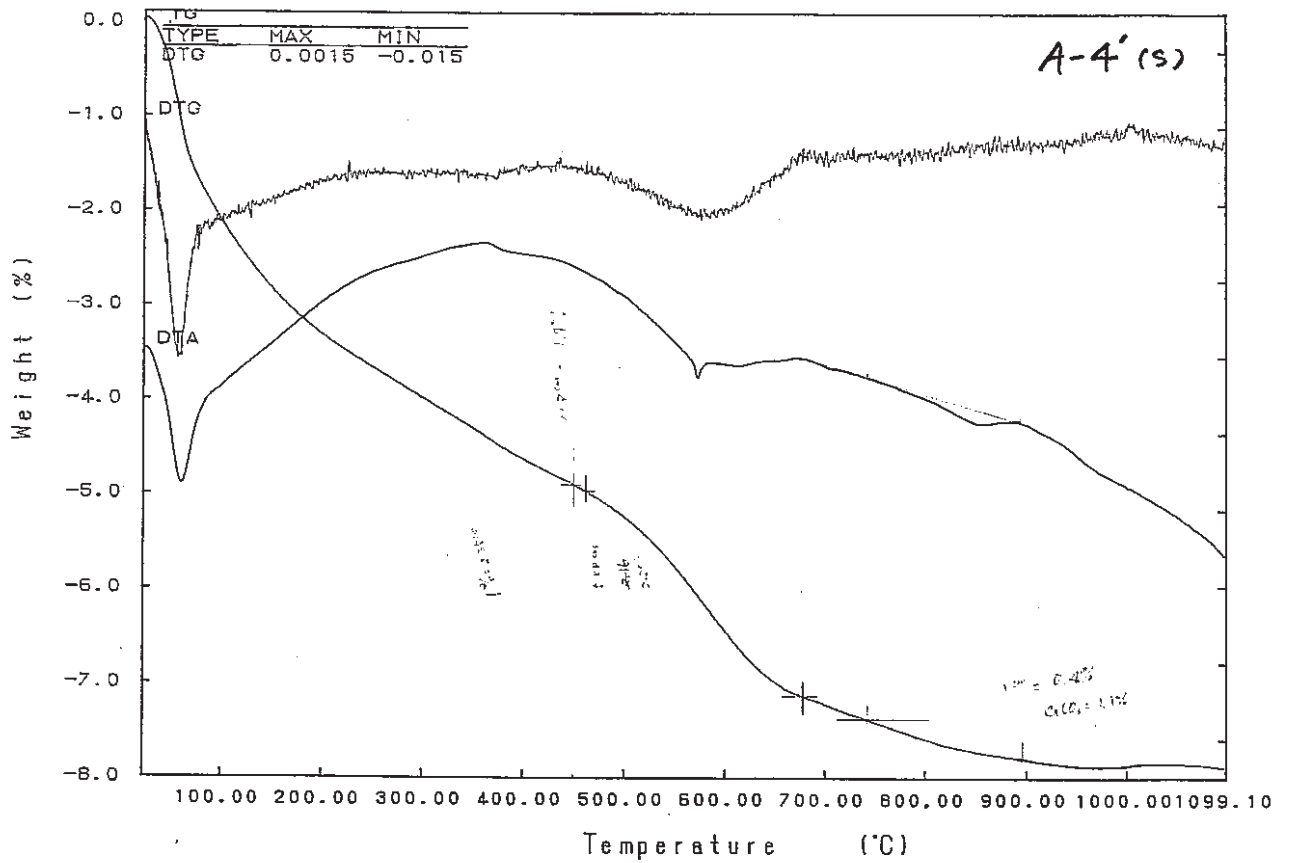
熱分析結果(B-6 s)



熱分析結果(B-7 s)



熱分析結果 (E-4' s)



熱分析結果 (A-4' s)

[付録]

Ⅲ 昭和4年当時のセメント・コンクリート

## 昭和4年当時のコンクリート

## セメントの製造様式の変遷

日本のポルトランドセメントの製造は1875年（明治8年）に始まった。以来、1903年（明36）に製造技術において最大の変革をもたらしたとされるロータリーキルン（回転窯）が輸入されるまで、シャフトキルン（たて窯）を用い製造された。

1954年（昭29）ごろから湿式ではロングキルン、乾式ではレポールキルンが使用され始め、1965年には両方で56%を占めた。特に乾式は、1957年（昭32）にエアブレンディング装置が開発されセメント焼成の主流を成した。1963年（昭38）にはそれまで主力であった乾式キルンにかわりサスペンションプレヒーター（SP）付きキルンが導入され始めた。1971年（昭46）、か焼炉付きSPキルン（NSP）が我が国で開発され、1985年（昭60）実績で生産量の82%を占めた。

昭和4年当時に用いられたセメントは、国産品であれば乾式による粉砕混合法でシャフトキルンを用いて焼成された物であると推察される。また、エアクエンチングクーラーが広く採用され始めたのは戦後である。

表1 セメントの製造様式

製造様式	略称*1	原料粉砕方式	キルンフィードの様態	キルンフィード予熱機	煅焼炉	焼成システム
乾式キルン	DB*2	乾式	乾燥粉末	なし	なし	ロータリーキルン
サスペンションプレヒーター付きキルン（SPキルン）	SP	乾式	乾燥粉末	サスペンションプレヒーター	なし	予熱機、ロータリーキルン
煅焼炉付きSPキルン（NSPキルン）	NSP	乾式	乾燥粉末	サスペンションプレヒーター	あり*5	予熱機、煅焼炉、ロータリーキルン
レポールキルン	L	乾式	ペレット*3	レポールグレート	なし	予熱機、ロータリーキルン
シャフトキルン	S	乾式	ペレット*3	なし	なし	シャフトキルン
フィルタ付きキルン	WB*2	湿式	ケーキ*4	なし	なし	ロータリーキルン
湿式レポールキルン	WL	湿式	ケーキ	レポールグレート	なし	予熱機、ロータリーキルン
湿式ロングキルン*6	W	湿式	スラリー	なし	なし	（ロング）ロータリーキルン

\*1 本邦のセメント協会が使用している略称（図3.3参照）

\*2 この方式はほとんど予熱ボイラを付属させているので記号Bを付けている

\*3 通常パン型ペレタイザで造粒

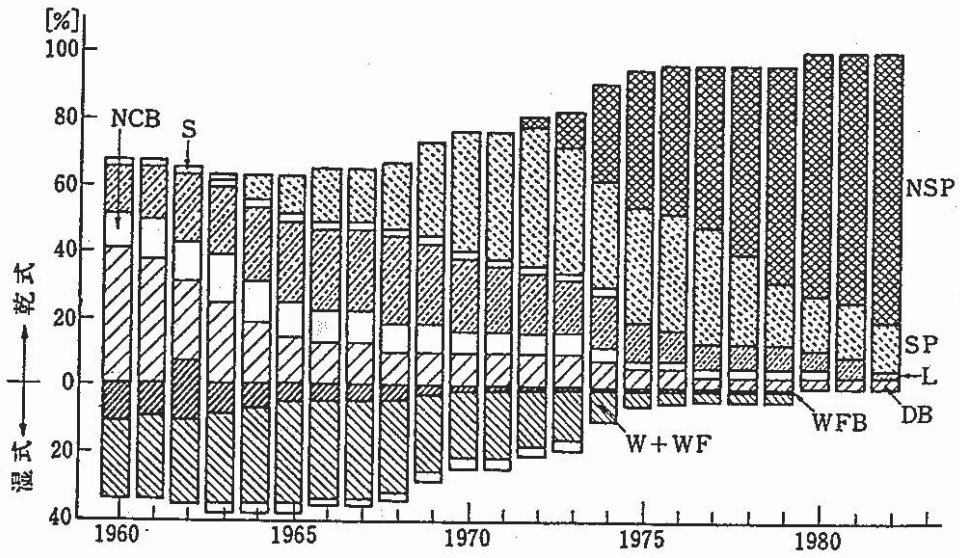
\*4 原料スラリーをディスク型濾過で濾過しケーキとする

\*5 種々の方式がある。予熱機を通過した原料をバーナで煅焼しキルンに入れる

\*6 この方式ではロータリーキルンが長大なのでこのようにいう

様式	乾式	湿式
方式	SP：サスペンションプレヒーター付きキルン NSP：煅焼炉付きSPキルン DB：ボイラー付きキルン NOB：改良焼成法キルン L：レポールキルン S：シャフトキルン	WFB：フィルターボイラー付きキルン W：フィルターなしロングキルン WF：フィルター付きロングキルン WL：湿式レポールキルン





NSP：ニューサスペンションプレヒータ付き乾式  
 SP：サスペンションプレヒータ付き乾式  
 W, WF：湿式, フィルタ付き湿式  
 WFB：フィルタおよびボイラ付き湿式  
 DB：ボイラ付き乾式, L：レポールキルン半乾式  
 NCB：ボイラ付き生石灰原料方式乾式, S：立窯

図1 本邦セメントの回転釜様式の変化

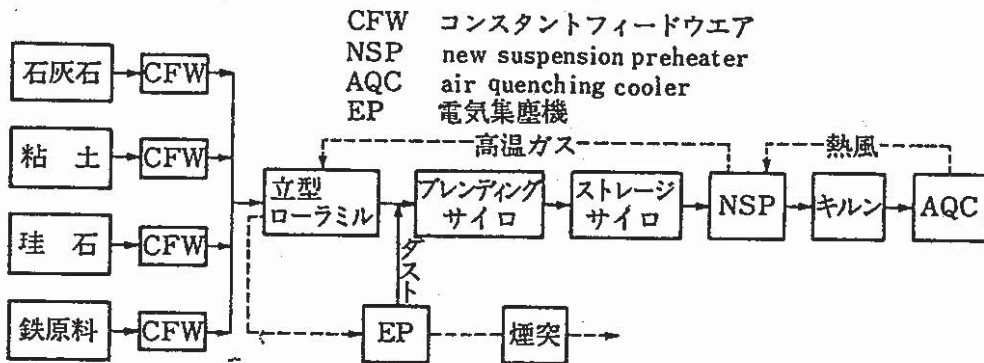


図2 立型ローラミルを使った原料工程

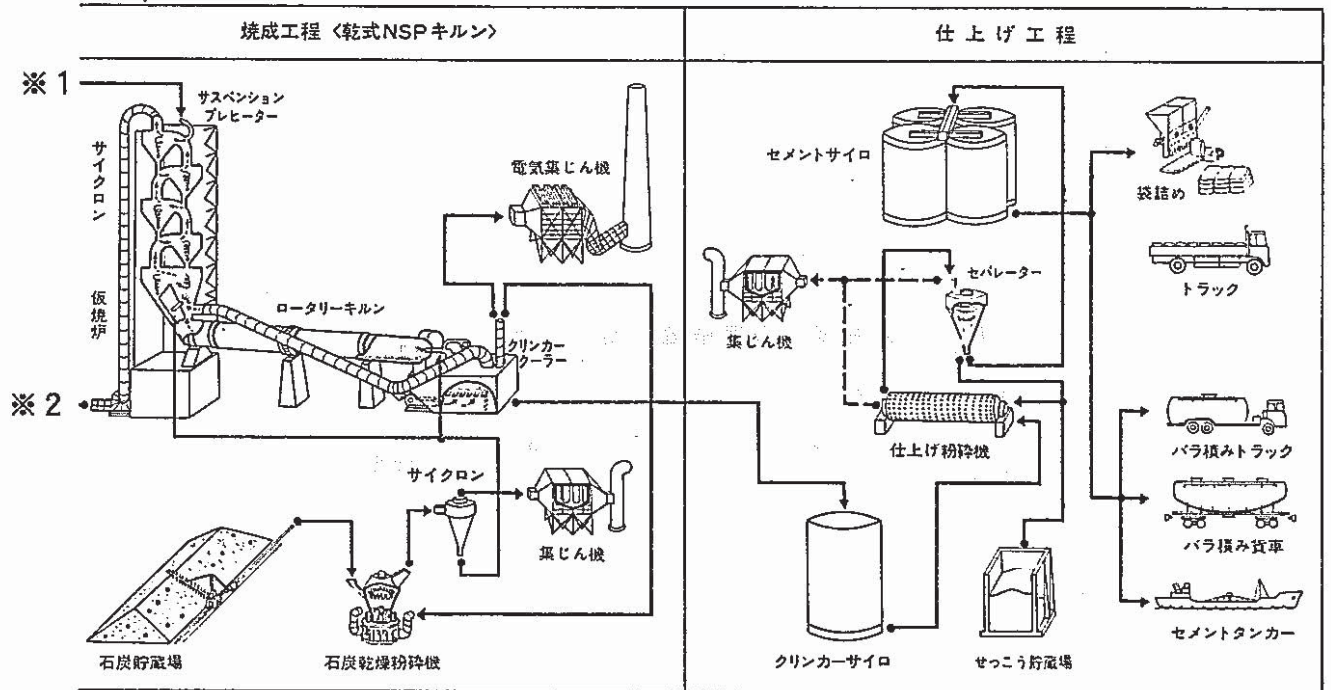
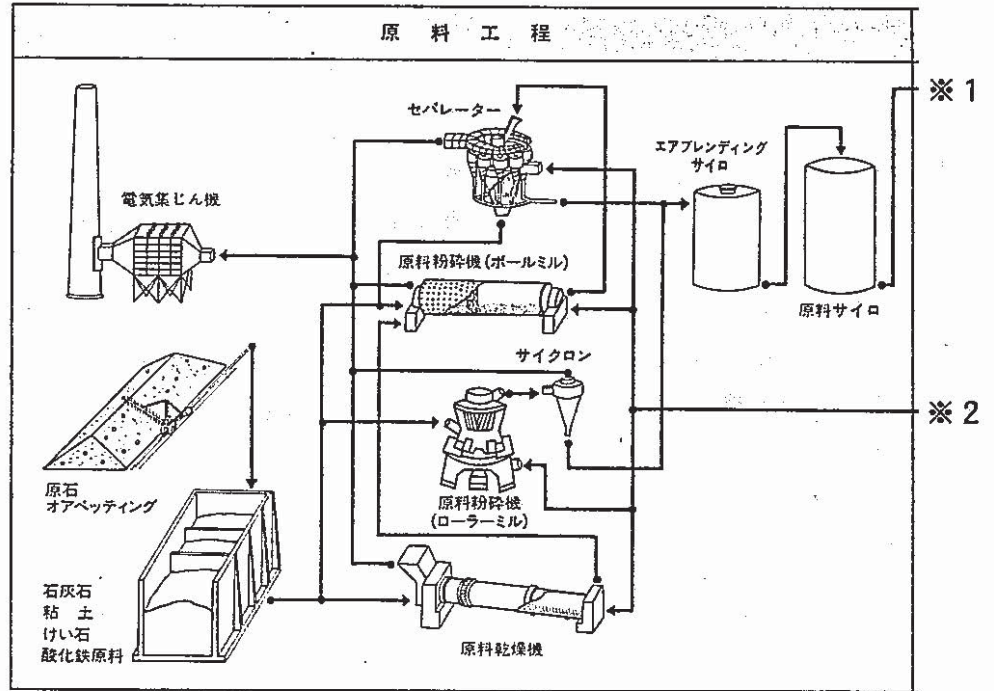


図3 現在のポルトランドセメントの製造工程

## セメントの規格の変遷

セメントの規格は明治38年2月10日初めて農商務省告示第35号「ポルトランドセメント試験方法」として制定されて以来本年で85年を経過した。明治38年2月より昭和2年4月公布の規格までは単に政府のセメント購入基準にすぎなかったが、昭和5年8月より同22年12月公示の規格までは国家の基準たる性格を帯び、昭和25年8月以降の規格は法律に基づく国家の基準となった。現在に至る規格の変遷とその特徴を表2にまとめた。

そのうち、強度試験方法は制定以来、昭和13年7月公布までの規格では硬練モルタル（セメント／比較的粗い砂＝1/3、水量6～8%；現在のW/C＝24～32%に相当）を用い、昭和16年8月公示の規格より軟練モルタル（セメント／微砂＝1/2、W/C＝65%）を規定した。昭和4年当時は、制定後3回目の改正（昭和2年4月）を受けた規格が用いられており、強度の規格は表3に示すようであった。

（表2 は次ページ以降）

表3 強度試験の規格値（昭和2年4月改定）

耐 圧 力 (kg.cm <sup>2</sup> )		抗 張 力 (kg.cm <sup>2</sup> )		
7 日	28 日	7 日	28 日	7 日 (単結セメント)
—	>210	>14	>21	>40



表2 セメントの規格の変遷とその特徴

No.	年月	規格	種類	特徴
1	明治33年2月	農商務省告示第35号	ポルトランドセメント試験方法	(制定) 品質、試験方法規格が一律。硬練り強さ試験方法
2	明治42年12月	農商務省告示第485号	ポルトランドセメント試験方法	(改正) 定義新設、粉末度の規格値を下げ、曲げ強さ、無水硫酸の規格値を上げた。
3	大正8年6月	農商務省告示第177号	ポルトランドセメント試験方法	(改正) 比重、強熱減量新設、粉末度の規格値を下げ、強さの規格値を上げた。
4	大正14年8月	農商務省告示第5号	高炉セメント試験方法	(制定) グリンカー混合量内割で30%以上、グリンカーは紙滓と石灰石を混合焼成したものを使用。
5	大正15年6月	日本標準規格第28号	ポルトランドセメント	(制定) 強さの規格値を上げ、無水硫酸、強熱減量の規格値を下げる。包装袋50kg、ケル物170kgと規定。
6	大正15年6月	日本標準規格第29号	高炉セメント	(制定) 定義改正、グリンカー混合量外割で45%以上、強さの規格値を上げ、無水硫酸の規格値を下げた。
7	昭和4年12月	日本標準規格第28号	ポルトランドセメント	(改正) 粉末度の規格値を下げ、強さの規格値を上げた。圧縮強さの3、7日強さの規定を設けた。
8	昭和4年12月	日本標準規格第29号	高炉セメント	(改正) ポルトランドセメントの規格改正に伴う改正。
9	昭和11年12月	日本標準規格第28号	ポルトランドセメント	(改正) 早強ポルトランドセメント新設、従来のポルトランドセメントは普通ポルトランドセメントと改称。
10	昭和11年12月	日本標準規格第29号	高炉セメント	(改正) 用語の改正。
11	昭和11年12月	日本標準規格第341号	セメント化学分析方法	(制定) 規格を制定、試験方法の統一を計った。
12	昭和15年2月	日本標準規格第341号	セメント化学分析方法	(改正) 分析用語に資源局用語を採用。
13	昭和15年5月	臨時日本標準規格第92号	珪酸質混合セメント	(制定) 珪酸質混合材の混合量30%以下、強さの規定普通セメントに同じ。
14	昭和15年12月	臨時日本標準規格第149号	セメント	(制定) 普通、早強、高炉、珪酸質混合セメントを一つにした規格セメントを制定。
15	昭和17年7月	臨時日本標準規格第271号	雑用セメント	(制定) 資材の逼迫から石灰を節約し得るセメントとして制定。
16	昭和18年8月	臨時日本標準規格第271号	雑用セメントおよび塗装用セメント	(改正) 雑用セメントより強さの規格値を下げた塗装用セメントを新設。
17	昭和18年8月	臨時日本標準規格第149号	セメント	(改正) 高炉セメント、珪酸質混合セメントの強さの規格値を下げた。
18	昭和19年2月	臨時日本標準規格第149号	セメント	(改正) 普通・早強セメントの酸化マグネシアの規格値を上げた。
19	昭和22年12月	日本窯業規格第5101号	セメント	(制定) 珪酸質混合セメントをシリカセメントと改称、高炉・シリカセメントへの石灰の混合を禁止。
20	昭和23年4月	日本窯業規格第5111号	雑用セメント	(制定) ポルトランドセメントのグリンカーを入れるよう定義を改めた。塗装用セメント廃止。
21	昭和23年4月	日本窯業規格第5102号	セメント化学分析方法	(制定) 本質的改正なし。
22	昭和24年1月	日本窯業規格第5112号	石灰スラグセメント	(制定) ポルトランドセメントグリンカーを含まない高炉急冷砕スラグと混合材とよりなるセメントを制定。
23	昭和25年3月	日本工業規格 R5211	高炉セメント	(制定) セメント規格より独立、急冷砕高炉スラグの塩基度新設。 $CaO/SiO_2 > 1$
24	昭和25年3月	日本工業規格 R5212	シリカセメント	(制定) セメント規格より独立、シリカ質混合材の全シリカ分は60%以上。
25	昭和25年7月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント	(制定) 物理試験方法を独立、品質規格一本となる。ケル物の包装がなくなった。
26	昭和25年7月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法	(制定) 独立規格となる。
27	昭和25年7月	日本工業規格 R5202	セメントの化学分析方法	(制定) 本質的改正なし。
28	昭和26年1月	日本工業規格 R5221	雑用セメント	(制定) セメント規格の改正に伴う改正、本質的改正なし。
29	昭和26年1月	日本工業規格 R5222	石灰スラグセメント	(制定) 同上
30	昭和28年7月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント	(改正) 中耐熱ポルトランドセメント新設、定義・強さ値改正、比表面積値、水和熱値新設。
31	昭和28年7月	日本工業規格 R5211	高炉セメント	(改正) 定義改正、強さの規格値を上げた。
32	昭和28年7月	日本工業規格 R5212	シリカセメント	(改正) 同上
33	昭和28年7月	日本工業規格 R5221	雑用セメント	(改正) 規格の形式にない改正。31年7月廃止。
34	昭和28年7月	日本工業規格 R5222	石灰スラグセメント	(改正) 同上 31年7月廃止。
35	昭和28年7月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法	(改正) 粉末度試験方法にブレン方法を採用(ポルトランドセメントのみ)。
36	昭和28年7月	日本工業規格 R5202	セメントの化学分析方法	(改正) 規格としての体裁を整える。
37	昭和28年7月	日本工業規格 R5203	セメントの水和熱測定方法	(制定) 溶解熱方法による水和熱測定方法を制定。
38	昭和30年4月	日本工業規格 R5211	高炉セメント	(改正) 比表面積値を定める、塩基度改正 ( $CaO+MgO+Al_2O_3$ )/ $SiO_2 > 1.4$

表2 セメントの規格の変遷とその特徴(つづき)

No.	年月	規格	種類	特徴
39	昭和30年4月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	比表面積値を定める。
40	昭和30年4月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法 (改正)	粉末度試験方法にブレン方法を採用(高炉・シリカセメントに対し)。
41	昭和31年7月	日本工業規格 R5202	ポルトランドセメントの化学分析方法 (改正)	分析時間の短縮, 精度よりシリカ, アルカリの分析方法を改正。
42	昭和31年7月	日本工業規格 R5203	セメントの水和熱測定方法(溶解熱法) (改正)	補正温度上昇に簡易測定方法を採用。
43	昭和31年7月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	規格様式に合わせた改正, 本質的改正なし。
44	昭和31年7月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	同上
45	昭和31年7月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	同上
46	昭和35年11月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	強さの規格値を上げた。規格の様式に伴う改正。
47	昭和35年11月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	急冷碎高炉スラグの混合量により3種類とする。ダム用として格付けされる。
48	昭和35年11月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	シリカ質の混合量により3種類とする。
49	昭和35年11月	日本工業規格 R5213	フライアッシュセメント (制定)	フライアッシュを混合したセメントの新設。
50	昭和37年3月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法 (改正)	比表面積の適正値が与えられるよう各種セメントの比重, ボロシチーを定めた。
51	昭和37年3月	日本工業規格 R5202	ポルトランドセメントの化学分析方法 (改正)	平易な操作で, 実用上十分役立つ正確さを持った分析方法に改正した。
52	昭和37年3月	日本工業規格 R5203	セメントの水和熱測定方法(溶解熱法) (改正)	測定精度を上げるように養生条件, 操作を改めた。
53	昭和39年3月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法 (改正)	強さ試験が正確に行われるよう温度・湿度条件を改めた。
54	昭和39年3月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	原材料の項を改めた。英文名を付した。
55	昭和39年3月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	比重の規格値を改正, 英文名を付した。
56	昭和39年3月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	同上
57	昭和39年3月	日本工業規格 R5213	フライアッシュセメント (改正)	同上
58	昭和44年11月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	無水硫酸の規格値を上げた。外来語を除きカタカナを平がなに改正。
59	昭和44年11月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	同上
60	昭和44年11月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	同上
61	昭和44年11月	日本工業規格 R5213	フライアッシュセメント (改正)	同上
62	昭和48年8月	日本工業規格 R5202	ポルトランドセメントの化学分析方法 (改正)	所要時間を短縮するため大幅に試験方法を改めた。
63	昭和48年12月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	全般に見直し, 大幅に改正を行った。超早強セメント新設。
64	昭和48年12月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	全般に見直し, 大幅に改正を行った。
65	昭和48年12月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	同上
66	昭和48年12月	日本工業規格 R5213	フライアッシュセメント (改正)	同上
67	昭和52年2月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	内容に関するものでなく, 国際単位系(SI)をJISに導入することによるもの。
68	昭和52年2月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	同上
69	昭和52年2月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	同上
70	昭和52年2月	日本工業規格 R5213	フライアッシュセメント (改正)	同上
71	昭和52年2月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法 (改正)	国際単位系(SI)の併記, 強さ試験の練りませを機械練りに改めた。
72	昭和52年2月	日本工業規格 R5202	ポルトランドセメントの化学分析方法 (改正)	規格票に合うよう体裁を整えた。SI単位系の導入に伴い重量を質量と改めた。
73	昭和52年2月	日本工業規格 R5203	セメントの水和熱測定方法(溶解熱法) (改正)	SI単位系の併記, 重量を質量と改めた。
74	昭和53年4月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	耐硫酸塩ポルトランドセメント新設。
75	昭和54年10月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	普通ポルトランドセメントの定義改正(製造方法を改める)。
76	昭和54年10月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	ポルトランドセメントの規格改正に伴う改正。
77	昭和54年10月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	同上
78	昭和54年10月	日本工業規格 R5213	フライアッシュセメント (改正)	同上
79	昭和56年8月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法 (改正)	耐硫酸塩ポルトランドセメントの比表面積測定のため比重, ボロシチーを定める。
80	昭和56年8月	日本工業規格 R5202	ポルトランドセメントの化学分析方法 (改正)	機器の導入, 有害元素を含む試薬の排除, TiO <sub>2</sub> , MnO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の分析方法を新設。
81	昭和61年2月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	低アルカリセメントを新設(附属書)。
82	昭和62年3月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法 (改正)	ふるいの規格がSI単位系を採用したことによる改正。
83	昭和62年12月	日本工業規格 R5203	セメントの水和熱測定方法(溶解熱法) (改正)	同上



### セメントの品質の変化

明治36年以降のセメントの品質の変化の推移を図4～6、7および表4、5にまとめた。強度試験は昭和16年に硬練モルタルから軟練モルタルを用いることに規格が改定されたため、硬練モルタルによる試験結果は軟練モルタルとして換算してある(図4～6)。

強度は昭和10年頃が高く、その後次第に低下し、終戦後も低迷状態にあったが昭和25年に戦前の強度に回復し、年々増進の方向にある。化学成分については、水硬率(HM)は昭和に入って、明治時代の1.85～2.0の低水硬率から2.10になり、昭和10～11年には2.13～2.14に上昇した。戦後は終戦翌年の1.98から昭和28年の2.16まで上昇した後、漸次低めとなり、現在では2.09～2.10で推移している。水硬率は塩基性成分CaOの酸性成分( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ )に対する比率を示すもので、高い温度で十分焼成した場合には、この値が大きいほど $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ が生成しやすく、短期強度が高く水和熱の大きいセメントができる。ただし、あまり大きくなると遊離石灰が生成しやすくなるため、水硬率の上限は2.2～2.4とされている。化学組成(表4)に関しては、 $\text{SO}_3$ 量が現在のセメントより小さくなっている。これは石膏の添加量が少なかったものと推定され、凝結の始発時間が現在のセメントより早いことから推察される。粉末度については明治～大正時代では荒かったものが昭和に入り細かくなっている。

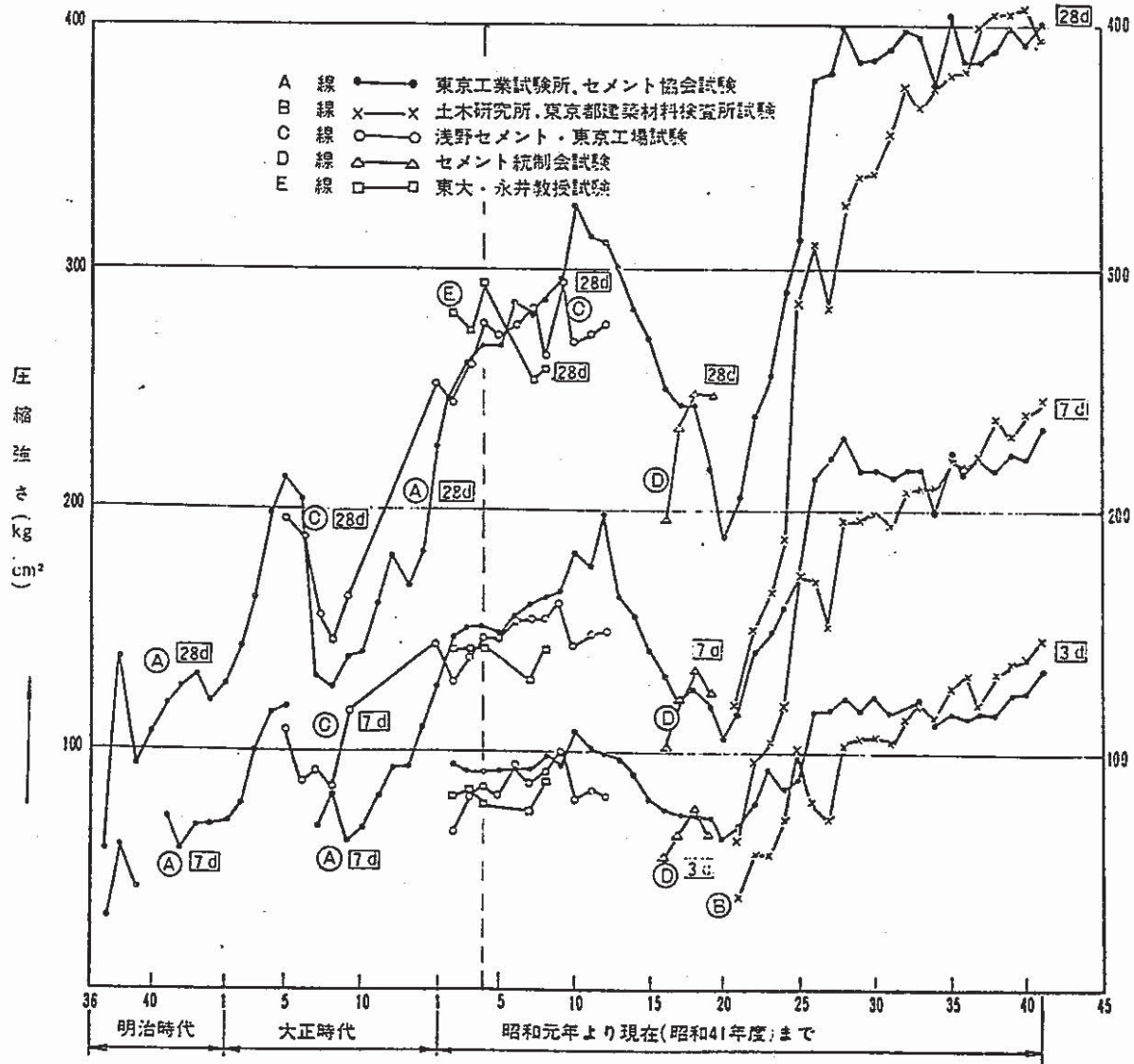


図4 明治36年以降の本邦普通ポルトランドセメントの圧縮強度の推移

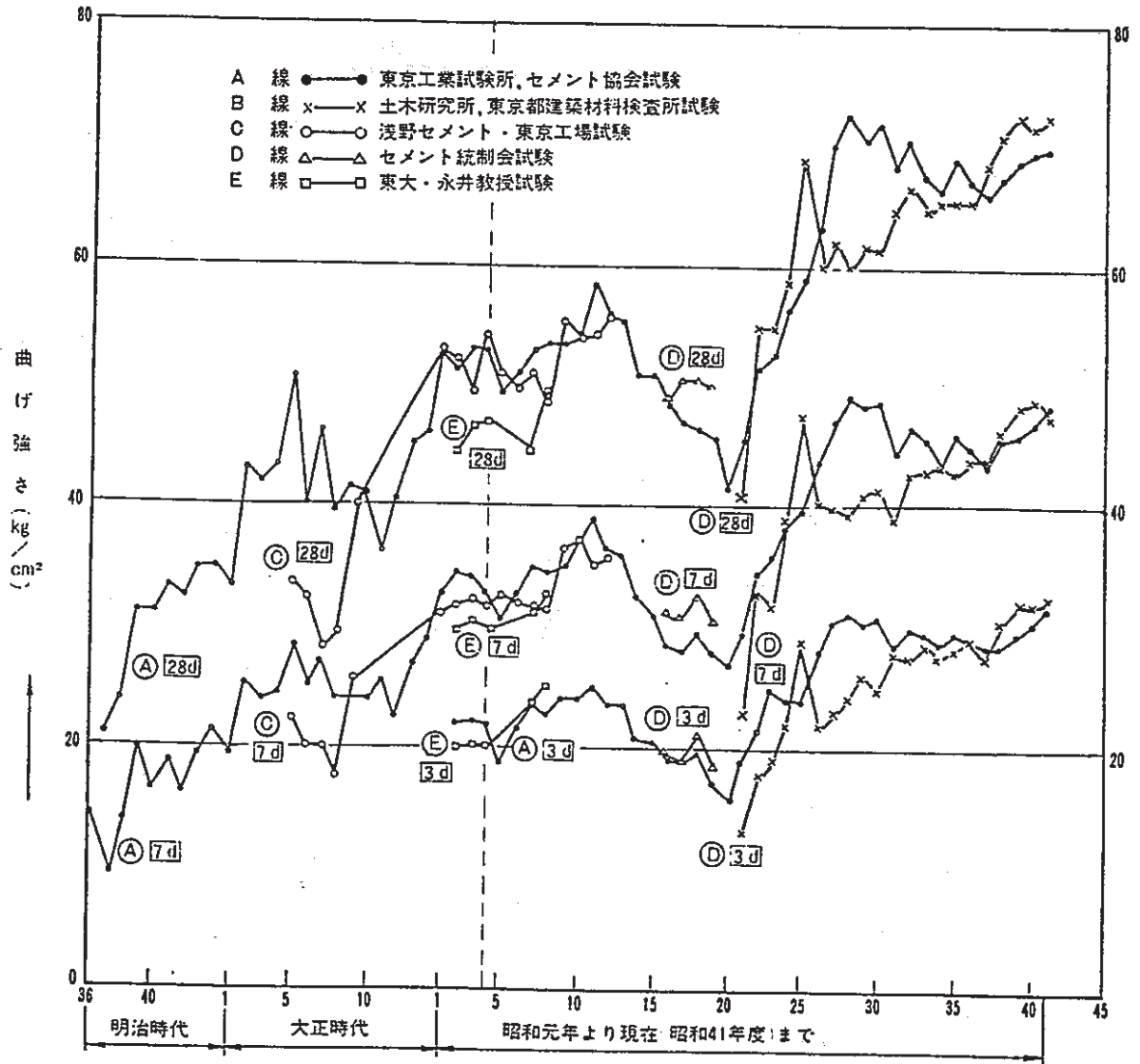


図5 明治36年以降の本邦普通ポルトランドセメントの曲げ強度の推移

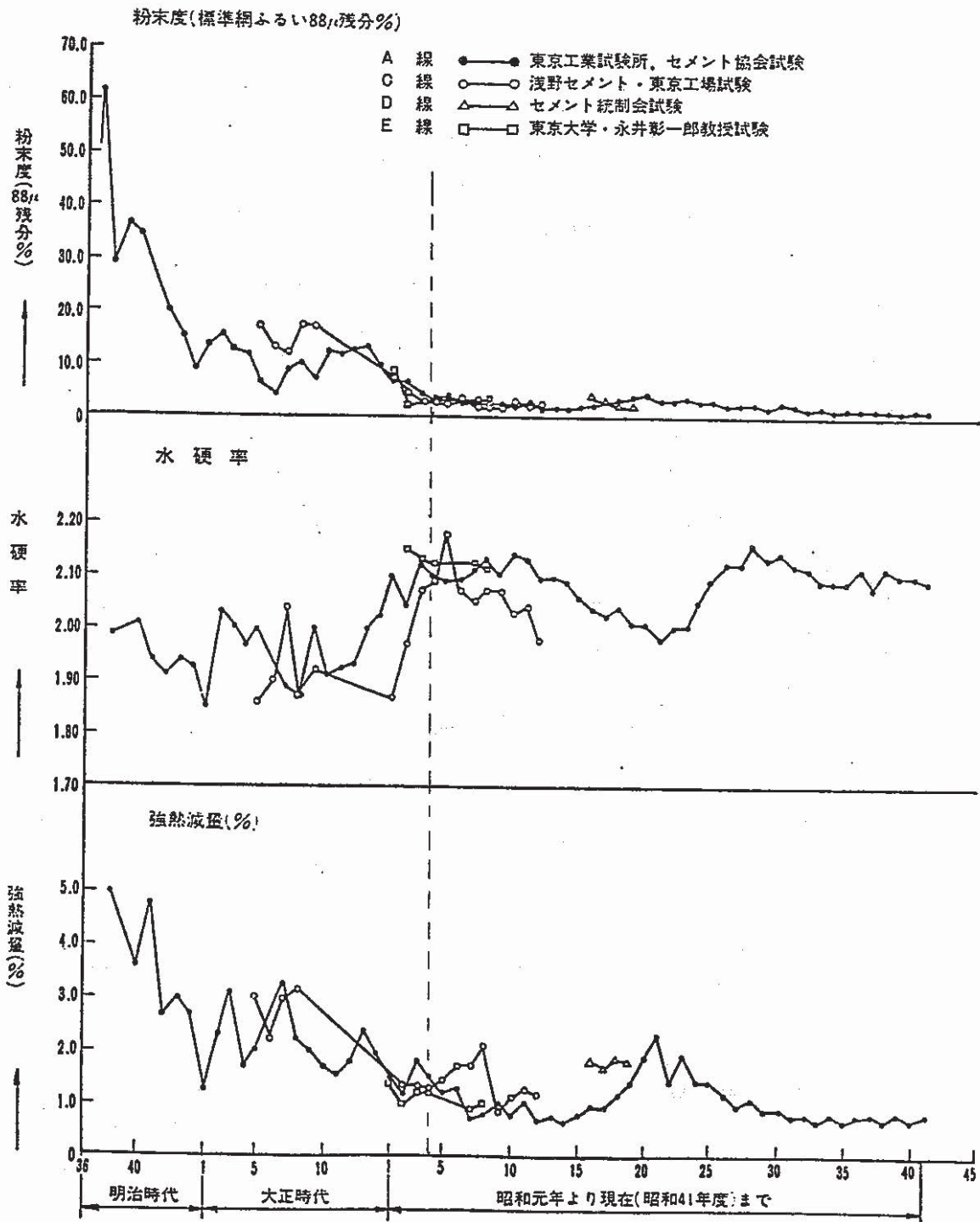


図6 明治36年以降の本邦普通ポルトランドセメントの粉末度、水硬率および強熱減量の推移

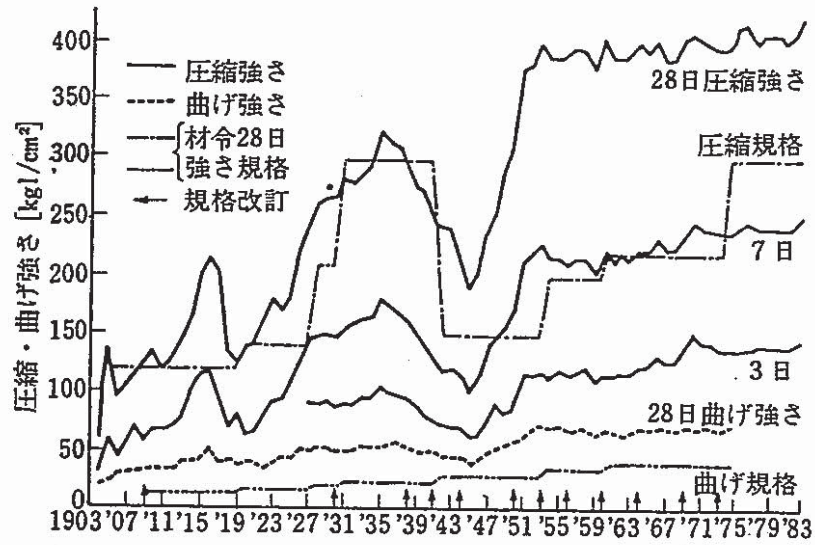


図7 本邦普通ポルトランドセメントの品質推移 (セメント協会)

表4 普通ポルトランドセメントの化学分析結果

	ig. loss (%)	insol (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	MnO (%)
昭和63年度	1.0	0.3	21.6	5.1	3.0	63.7	1.7	2.0	0.29	0.47	0.34	0.13	0.16
昭和4年度	1.5	0.2	22.1	5.0	3.1	64.2	1.8	1.2	—	—	—	—	—

表5 普通ポルトランドセメントの物理試験結果

比重	粉末度		凝結			フロー値	強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )								
	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	88μm残分 (%)	水量 (%)	始発 (h-min)	終結 (h-min)		圧縮強さ				曲げ強さ				
							1日	3日	7日	28日	1日	3日	7日	28日	
昭和63年度	3.16	3,360	0.6	27.5	2-34	3-32	251	—	150	245	407	—	35	50	72
昭和4年度	3.15	—	3.6	—	1-55	3-46	—	—	91	151	268	—	22	33	53



## 無筋コンクリートの規格の変遷

無筋コンクリートの規格の変遷を示方書に示された許容応力度により示す(表6)。鉄筋コンクリートに比べて、無筋コンクリートの許容応力度は昭和18年以降の増加がわずかでありこの種の構造物の適用範囲が限定されている状態を示している。

表6 無筋コンクリートの許容応力度 (kg/cm<sup>2</sup>)

示方書 種別	昭和18年(1943) 土木学会	昭和24年(1949) 土木学会	昭和31年(1956) 土木学会	昭和42~55(1967~80) 土木学会
圧縮	$\leq \sigma_{28}/4, \leq 40$		$\leq \sigma_{28}/4, \leq 55$	$\leq \sigma_{c28}/4, \leq 55$
曲げ引張	許容圧縮応力度の $\frac{1}{20}$	$\leq \sigma_{28}'/7, \leq 3$		$\leq \sigma'_{c28}/7, \leq 3$
支圧	$\leq \sigma_{28}/3.5, \leq 45$		$\leq \sigma_{28}/3.5, \leq 60(70)$	$\leq 0.3\sigma_{c28}, \leq 60(70)$

$\sigma_{28}$ : コンクリートの28日圧縮強度,  $\sigma_{c28}$ : コンクリートの設計基準強度,  $\sigma'_{c28}$ : コンクリートの設計基準引張強度,  $\sigma_{28}'$ : コンクリートの28日引張強度, ( ): 支圧に対し補強した場合

### 昭和4年当時と現在のセメント・コンクリートの比較

以上のことから昭和4年に打設されたコンクリートと現在用いられているコンクリートについて検討してみる。ここでは特に、無筋コンクリートの許容応力の規格が大きく変更されていないことから混合物としてのコンクリートではなく、その構成成分であるセメントに注目する。

昭和4年当時に製造されたセメントの水硬率、強熱減量、粉末度(図6)は現在のセメントに類似している。強度は現在のセメントより低い(図4、5、7)。これは、当時のセメントの化学組成は石膏添加量の相違によると考えられる部分以外は類似している(表4)が、焼成方式が現在主流となっているNSPキルンではなくロータリーキルンであったと推定され、冷却装置(例えば、エアクエンチングクーラー)なども異なっていたと考えられることから、生成鉱物の構成割合が現在のものと異なる場合があったためであると推察される。

### [参考文献]

本節は以下の文献を引用し記述した。

- 1) 日本セラミックス協会編、セラミック工学ハンドブック 技報堂出版、pp 953~992 (1989).
- 2) セメント協会、セメントの常識 '89 セメント協会、pp 1~5、pp28~29 (1989).
- 3) 村橋均次郎、セメント規格の変遷、セメント・コンクリート、No. 500、pp 236~245 (1988).
- 4) 平野生三郎、わが国セメント規格の変遷、同上、No. 253、pp41~47 (1968).
- 5) 中尾龍彦、わが国のセメントの品質 -特に外国のセメントとの比較-、同上、No. 253、pp27~40 (1968).
- 6) 岡村浩一、近藤時夫、コンクリートの歴史 山海堂、pp 115~116 (1984).

[付録]  
IV 文献集

## AN ASSESSMENT OF THE LONG-TERM DURABILITY OF CONCRETE IN RADIOACTIVE WASTE REPOSITORIES

A. ATKINSON, D.J. GOULT AND J.A. HEARNE  
Materials Development Division, Building 552, AERE Harwell, Didcot,  
Oxfordshire, OX11 0RA, United Kingdom.

### ABSTRACT

A preliminary assessment of the long-term durability of concrete in a repository sited in clay is presented. The assessment is based on recorded experience of concrete structures and both field and laboratory studies. It is also supported by results of the examination of a concrete sample which had been buried in clay for 43 years.

The engineering lifetime of a 1 m thick reinforced concrete slab, with one face in contact with clay, and the way in which pH in the repository as a whole is likely to vary with time have both been estimated from available data. The estimates indicate that engineering lifetimes of about  $10^3$  years are expected (providing that sulphate resisting cement is used) and that pH is likely to remain above 10.5 for about  $10^6$  years.

### INTRODUCTION

Many conceptual designs for repositories for disposal of radioactive waste propose extensive use of hydraulic cements and concretes. These materials may be used for the waste form matrix itself, as a constructional material for walls and floor, as a grout to back-fill gaps between waste packages and as a sealant of shafts and tunnels. A simplified design [1] for a repository being considered in the U.K. is shown in Fig. 1. This particular example is a shallow structure, sited in clay, for the disposal of  $\beta, \gamma$  wastes having very low levels of  $\alpha$ -emitting isotopes. Concrete may be used to provide casks for the drums of waste and the structure itself is essentially a box with walls of reinforced concrete. The outer surface of a wall is in contact with the clay.

The cement and concrete repository components serve many useful functions, such as controlling water flow (by having low permeability) and radionuclide migration (by having low diffusion coefficients and some sorption capacity for radionuclides) in the near field. The principal functions of the concrete are, however, probably mechanical and chemical. Mechanically, the structural components must support the required loads so that the repository structure does not collapse. The chemical function is to maintain the pH in the near field at a high value for as long as possible. In the relatively short term this provides an environment which minimises the corrosion of steel containers and, in the long term, ensures low aqueous solubility limits for any traces of long-lived radionuclides.

In this paper we consider how long the cement and concrete in the repository will be able to fulfil these mechanical and chemical functions. For the mechanical function, we consider the behaviour of a 1 m thick reinforced concrete wall whose outer surface is in contact with clay at the edge of the repository. The estimated lifetime is based on recorded experience with real structures, accelerated laboratory tests and field experiments. The predicted behaviour is supported by examination of concrete which has been exhumed after being buried for 43 years in a clay formation.

For the chemical function we estimate how the pH of a repository as a whole is likely to evolve over very long timescales. The estimates are based on simple groundwater transport models and the chemistry of cement systems.



## ASSESSMENT OF ENGINEERING LIFETIME OF CONCRETE

Studies of ancient structures (e.g. Roman), in which calcareous cements were used, have indicated the potential longevity of cement and concrete [2]. The factors which have controlled the behaviour of these materials are, however, likely to be different from those which will determine the performance of modern materials in very different environments. For example, ancient cements show extensive carbonation by reaction with  $\text{CO}_2$  from the atmosphere, whereas in underground repositories the environmental reactions will be with groundwater constituents. It is therefore necessary to consider the processes which may lead to changes in the concrete in the environment in question.

Space only permits a brief description of the assessment, the details of which are reported elsewhere [3]. The following causes of concrete alteration were considered;

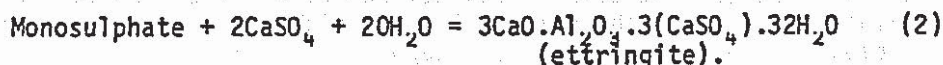
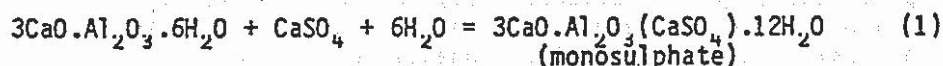
- (a) internal changes (e.g. crystallisation, alkali-aggregate reactions),
- (b) reactions with the environment (clay) through groundwater,
- (c) physical changes from wet/dry or freeze/thaw cycles,
- (d) corrosion of reinforcement,
- (e) action of micro-organisms,
- (f) radiation effects (radiolysis, radiation damage).

Of these it was concluded that (b) and (d) were the most likely sources of deterioration of the concrete structure.

For the purpose of the assessment we define the 'engineering lifetime' of the concrete section as the time by which its load-bearing capacity has been reduced by a factor of two.

Reactions with groundwater

Potential reactions between the constituents of a clay groundwater and concrete are summarised in Table I, together with their deleterious consequences. Reported experience of concrete structures in similar environments [4] indicates that reactions with  $\text{Mg}^{++}$  and  $\text{SO}_4^{--}$  ions are likely to be the most severe. The  $\text{SO}_4^{--}$  ions, together with  $\text{Ca}^{++}$  from the cement environment, attack the hydrated calcium aluminates to form sulphoaluminates:



These reactions involve considerable increases in the volume of solid, which leads to disruption of the concrete.

The  $\text{Mg}^{++}$  ions attack all the Ca-containing material to produce solid  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , which is far less soluble than  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , and hydrated magnesium silicates. Since the Ca compounds are responsible for binding the concrete, the reactions result in loss of strength.

In 1970 the Building Research Establishment (Watford, U.K.) initiated a long-term programme to assess the performance of various concretes under exposure to sulphate-bearing groundwater. The programme employed both laboratory and field tests and the results of exposure for up to 5 years have been reported [5]. In the laboratory, the attack was accelerated by increasing the sulphate concentration in the water to  $0.19 \text{ mole l}^{-1}$ , which is an order of magnitude greater than expected in a clay environment. It should be noted that such acceleration may change the dominant mechanisms of alteration. The accelerated laboratory tests resulted in a visible deterioration zone whose depth,  $X_c$ , is given approximately by the empirical



expression [3].

$$X_s(\text{cm}) = 0.55.C_A(\%).([Mg] + [SO_4]).t(y). \quad (3)$$

In this equation  $C_A$  is the percentage (by weight) of  $3CaO.Al_2O_3$  in the unhydrated cement and it appears because its hydration products are those which are principally under attack. The ion concentrations are in mole  $l^{-1}$  and  $t$  is the time in years. The variability observed in the laboratory tests was typically  $\pm 30\%$  [5] (spanning maximum and minimum depths of attack).

Table I. Summary of potentially deleterious interactions between clay groundwater and concrete

Groundwater Constituent		Concrete Constituent	Possible Consequence
Conc in clay water			
$2 \times 10^{-2}$ M	$SO_4^{--}$	$3 CaO.Al_2O_3.6H_2O$	Expansion and cracking.
$1 \times 10^{-3}$ M	$CO_2$	$CaO - SiO_2 - H_2O$ gel	Loss of pH.
$1 \times 10^{-2}$ M	$Mg^{++}$	$Ca(OH)_2$	Loss of strength and pH.
-	$H_2O$	Soluble $Ca^{++}$	Loss of strength and pH.
$3 \times 10^{-4}$ M	$O_2$	Steel reinforcement	Loss of strength. Expansion and cracking.
$3 \times 10^{-3}$ M	$Na^+, K^+$	$SiO_2$ aggregate	Expansion and cracking.

The attack in the field experiments was assessed by measuring sulphate penetration profiles into the concrete [4]. The sulphate penetration depths for OPC concretes were in the range 0.8 to 2 cm. Equation (3) satisfactorily accounts for the observations [3]; predicting approximately 1 cm of attack on OPC concrete after 5 years in an environment where  $[Mg] + [SO_4] = 5 \times 10^{-2}$  M.

Equation (3) was therefore used to calculate a range of engineering lifetimes (i.e. when  $X_s = 50$  cm) for concrete in groundwater of composition given in Table I and the results are summarised in Table II. Ordinary Portland Cement (OPC) contains between 5 and 12%  $3CaO.Al_2O_3$  (8% in the experiments referred to) whereas Sulphate Resisting Portland Cement (SRPC) contains less than 3% (1.2% in the experiments). This variability in composition, when compounded with the observed variability in behaviour, leads to uncertainties in estimating concrete behaviour. Furthermore, the estimates also involve an extrapolation based only on empiricism. A sound mechanistic understanding of the mechanism of sulphate attack will be

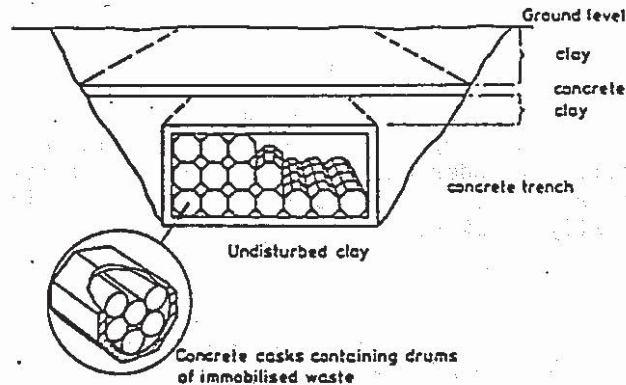


Fig. 1 Conceptual design of a shallow repository in a clay bed for the disposal of intermediate level waste having low  $\alpha$ -activity (ref. 1).

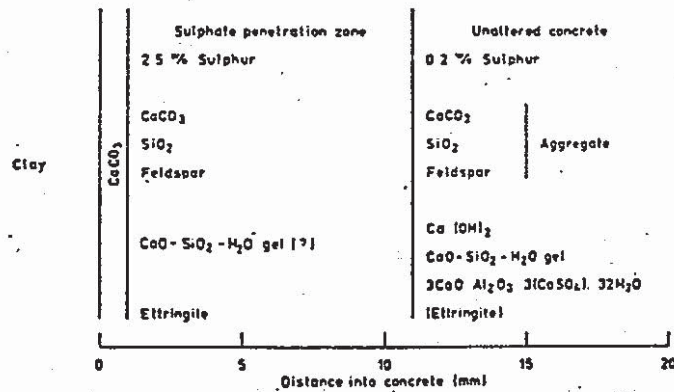


Fig. 2 Schematic diagram showing the composition and depth of the alteration zone on concrete which had been buried in Oxford clay for 43 years. (The sulphur concentrations are in percentage of cement by weight.)

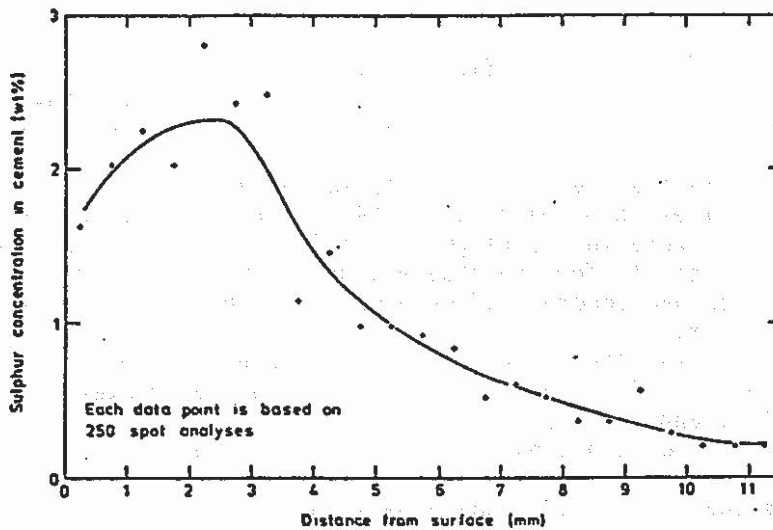


Fig. 3 Concentration of sulphur in cement phase (determined semi-quantitatively by electron probe microanalysis) as a function of depth into concrete after burial in clay for 43 years.

Table II. Estimated engineering lifetime\* of an average reinforced concrete in clay

Degradation Process	Lifetime (years)			Comments
	Min.	Probable	Max.	
Sulphate attack	180	400	800	Ordinary Portland Cement
	700	2500	-	Sulphate Resisting Cement
Corrosion of reinforcement		900		Cracking
			3000	No cracking

\* Time for the loss of half the load-bearing capacity of a 1 metre thick section.

required to improve on this. Nevertheless, superior longevity of SRPC concrete, as opposed to OPC concrete, in clay environments is clearly indicated.

#### Examination of concrete buried in clay

Samples of a 2 x 2 x 2 m block of concrete, which has been buried in clay since 1942, have been studied to assess the extent of chemical interaction after 43 years of exposure.

The techniques which have been used include X-ray diffraction, electron and optical microscopy, thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The concrete contains two aggregates: a sand with particle size ~ 1 mm and a coarse aggregate (up to 20 mm) which is mainly limestone with some flint and feldspar. The concrete shows two reaction zones as indicated in Fig. 2. The outermost layer is most likely the result of carbonation and sulphate attack and is very thin ( $\leq 1$  mm). The second zone (~ 10 mm thick) is rich in sulphur (Fig. 3) and is probably the result of reaction with sulphate from the clay. The material in this zone is mechanically sound and is not as friable as the alteration zone produced by artificially accelerated sulphate attack.

The variation of aqueous chemistry with depth into the concrete was studied by taking slices from a specimen and equilibrating each with a ten-fold excess of water (by weight) for 20 days. The composition of the aqueous phase, as a function of depth, is shown in Fig. 4. The magnitudes of the concentrations and their variation with depth are difficult to interpret because of the large number of possible chemical reactions which may be participating in the overall equilibrium. For example, the pH and concentrations of Ca and Si in equilibrium with a slice from 1 cm below the surface are consistent with the C-S-H gel having a Ca/Si ratio close to 1.7 (Fig. 6) as expected in unaltered cement. On the other hand, the results from 2 mm below the surface indicate that in this region the Ca/Si ratio in the gel is close to its minimum value of 0.8 (Fig. 6) and that interaction with groundwater has removed Ca from the gel. These experiments therefore also indicate an alteration zone about 1 cm in thickness.

From equation (3) we would predict that after 40 years in clay the thickness of the alteration zone would be between 1 and 9 cm depending on



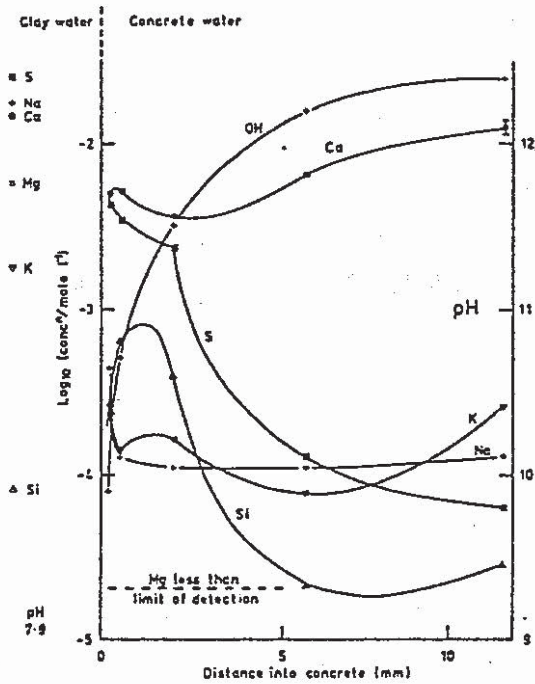


Fig. 4 The composition of the aqueous phase when slices, taken from different depths below the surface of concrete (buried for 43 years in clay) are equilibrated with a ten-fold excess of water by weight. The composition of the interstitial water extracted from the clay is shown on the left.

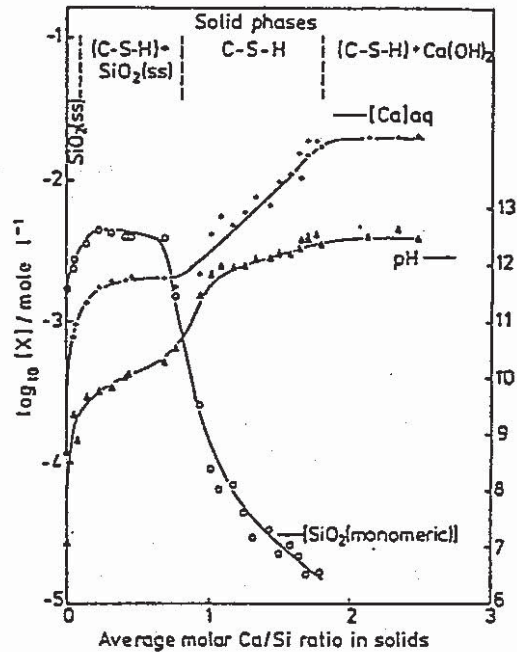


Fig. 6 The composition of the aqueous phase when solids in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system, having various Ca/Si ratios, are equilibrated with water (ref. 5). X denotes Ca or Si.

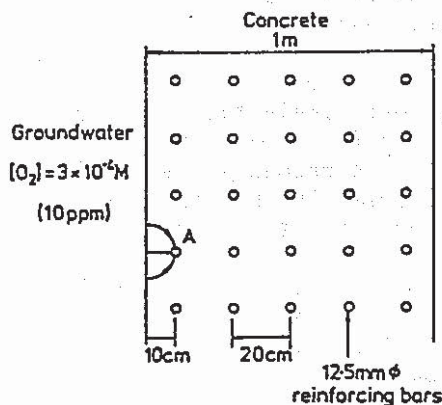


Fig. 5 The corrosion of an array of steel reinforcing bars in concrete controlled by the inward diffusion of  $\text{O}_2$  dissolved in the groundwater.

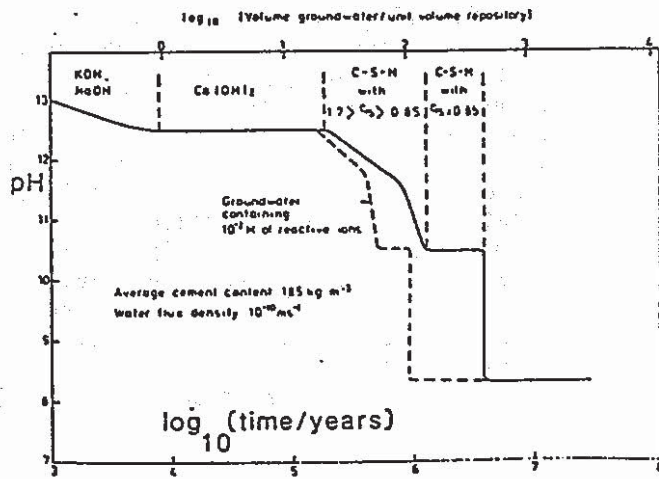


Fig. 7 The estimated time dependence of pH within a repository of radius 20 m containing  $185 \text{ kg m}^{-3}$  cement and situated in a groundwater flux density of  $10^{-10} \text{ ms}^{-1}$  ( $3.2 \text{ mm y}^{-1}$ ). The phases which control various pH regions are indicated. The broken curve is for a groundwater containing  $10^{-2} \text{ mole l}^{-1}$  of 'reactive' species, e.g.  $\text{Mg}^{++}$ .

the tricalcium aluminate content of the cement. Since we have not yet been able to determine this, we conclude that equation (3) gives either a correct estimate or an overestimate of the rate of sulphate attack.

### Corrosion of reinforcement

The potential effects of reinforcement corrosion in concrete are reduction in load-bearing capacity, through loss of reinforcement, and cracking of the concrete by the extra volume of the corrosion products. Corrosion of the reinforcement in a repository will be very slow (in comparison with corrosion in reinforced concrete structures above ground) and controlled by oxygen supply to the steel surface. We have estimated the maximum corrosion rate which oxygen, diffusing from the clay groundwater through the concrete to the steel, could sustain for a reinforcement array as shown in Fig. 5. Assuming an oxygen diffusion coefficient of  $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and oxygen concentration in the groundwater equal to  $3 \times 10^{-4} \text{ mole l}^{-1}$ , the maximum rate of corrosion of the first layer of reinforcement is estimated to be  $10 \mu\text{m y}^{-1}$  [3]. The resulting degradation sequence depends on whether the corrosion products will crack the concrete at this low corrosion rate. Unfortunately, there are no data available which can be used to predict whether cracking will occur or not. Consequently, we have estimated [3] the lifetime both on the assumption that no cracking occurs, in which case the result is 3000 y, and on the assumption that corrosion of 50% of a reinforcing bar is capable of extensively cracking the concrete between it and the surface of the wall, in which case the result is 900 years. These estimates are compared with those expected from sulphate attack in Table II.

### TIME DEPENDENCE OF pH IN THE REPOSITORY

The alkaline environment in cement and concrete is generated, in the long term, by calcium compounds which form  $\text{Ca}^{++}$  and  $\text{OH}^-$  ions in aqueous solution. The most abundant compounds are in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (C-S-H) system and Fig. 6 shows how the composition of the aqueous phase depends on the composition of the solids, expressed by the Ca/Si atom ratio. Most cements have Ca/Si between 2 and 3 and therefore, from Fig. 6, the aqueous phase is essentially in equilibrium with solid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at  $\text{pH} = 12.5$ . (In some materials the pH may be even greater due to  $\text{NaOH}$  and  $\text{KOH}$  in solution.)

When the cement is part of a concrete repository buried in the ground the pH will tend to fall with time as a result of;

- (a) loss of Ca from the repository by diffusion or advection,
- (b) reaction with groundwater constituents coming into the repository (e.g.  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ),
- (c) slow reactions with other repository constituents (e.g.  $\text{SiO}_2$  in aggregates).

We have estimated [6] the way in which pH will be reduced with time for processes (a) and (b) above. The repository was approximated as a sphere of radius 20 m with an average cement content of  $185 \text{ kg m}^{-3}$  (this is equivalent to half its volume being occupied by a good quality concrete). The groundwater flux density was assumed to be  $10^{-10} \text{ ms}^{-1}$ , which is a likely upper bound for a typical repository (e.g. sited in an argillaceous formation with a 1% hydraulic gradient [7]). The Ca/Si ratio in the repository was calculated as a function of time using the data in Fig. 6, for the composition of the aqueous phase, and assuming loss of Ca by advection in the flowing groundwater. The result is shown in Fig. 7 which indicates that, in this case, the pH is expected to be above 10.5 for  $4 \times 10^6$  years. If the groundwater is assumed to contain  $10^{-2} \text{ moles l}^{-1}$  of dissolved species which can react with the Ca-containing phases the pH dependence is estimated to follow the broken line and the timescale for pH to fall below 10.5 is



reduced to  $0.9 \times 10^6$  years.

These timescales are far in excess of that predicted for the engineering lifetime of the repository walls. However, the pH buffering capacity does not rely on structural integrity of the material; only on its continued presence in the repository.

The calculations described above have also assumed sufficient diffusive transport within the repository to maintain the contents at a uniform pH. This may not be true in reality since the pH will tend to be reduced preferentially on the side of the repository facing the incident water flow. If there is negligible diffusion within the repository then a similar calculation [6] estimates that the pH = 10.5 front moves into the repository at a rate of 1 m every  $1.5 \times 10^5$  years (assuming a groundwater flux density of  $10^{-10} \text{ ms}^{-1}$  and no 'reactive' species).

## CONCLUSIONS

An engineering lifetime in excess of 1000 years is estimated for a 1 m thick reinforced concrete section in clay provided that sulphate-resisting cement is used in the concrete. The life-limiting process may be either sulphate attack or corrosion of the reinforcement.

Examination of concrete buried in clay for 43 years has revealed an alteration zone, which is rich in sulphur, approximately 1 cm in depth. This is not greater than the depth estimated from the empirical model on which the estimate of engineering lifetime is based.

The pH in the repository will be maintained at a high level by the cement for a much longer time than the engineering lifetime. For a representative case it is estimated that the pH will remain above 10.5 for about  $10^6$  years.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank NIREX for financial support.

## REFERENCES

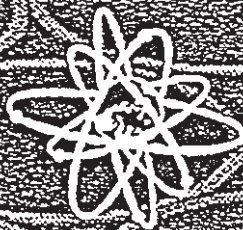
1. 'NIREX Plaintalk', November 1983, p. 5, NIREX, Harwell, U.K.
2. C.A. Langton and D.M. Roy, *Mat. Res. Symp.*, **26**, 543 (1984).
3. A. Atkinson and J.A. Hearne, U.K. Atomic Energy Authority Report AERE-R-11465 (1984).
4. F.M. Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*, 3rd Edition, (Edward Arnold Ltd., London, 1970).
5. W.H. Harrison and D.C. Teychenné, Sulphate Resistance of Buried Concrete: Second Interim Report on Long Term Investigation at Northwick Park, (Building Research Establishment, HM Stationery Office, 1981).
6. S.A. Greenberg and T.N. Chang, *J. Phys. Chem.*, **69**, 182 (1965).
7. A. Atkinson, U.K. Atomic Energy Authority Report AERE-R11777 (1985).
8. A. Atkinson, *Nuclear and Chemical Waste Management*, **5**, 203 (1985).



# NEAR-FIELD ASSESSMENT OF REPOSITORIES FOR LOW AND MEDIUM LEVEL RADIOACTIVE WASTE

## ÉVALUATION DU CHAMP PROCHE DES DÉPÔTS DE DÉCHETS RADIOACTIFS DE FAIBLE ET MOYENNE ACTIVITÉ

Proceedings of an NEA Workshop  
Compte rendu d'une réunion de travail de l'AEN



NUCLEAR ENERGY AGENCY  
AGENCE POUR L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE

OCDE



OECD

PARIS 1988



CALCULATIONS OF THE DEGRADATION OF CONCRETE  
IN A FINAL REPOSITORY FOR NUCLEAR WASTE

A Study of Multicomponent Chemical Transport  
with the Computer Code CHEMTRN

Anders Rasmuson  
Ivars Neretnieks  
Ming Zhu

Department of Chemical Engineering  
Royal Institute of Technology (KTH)  
S-100 44 Stockholm (Sweden)

ABSTRACT

Concrete is to be used as a barrier for enclosing low and intermediate level radioactive waste in SFR, a Final Repository for Reactor Waste in Sweden. The concrete will be degraded due to various chemical reactions between the concrete and degrading agents in the environment. The degrading agents in the near-field environment include components in the bentonite-clay backfill and in the groundwater in the bedrock. The rate of supply of these agents is governed by transport processes in the concrete and bentonite/groundwater.

Following preliminary estimations with a simplified Shrinking Core Model, the degradation of the concrete walls in the SFR was simulated with the solute transport code CHEMTRN. Three cases, calcium hydroxide depletion, sulphate intrusion, and the full problem accounting for "all" the possible reactions, were calculated with CHEMTRN on the computers CDCyber 170/730 and CRAY-1.

The results of the calculations show that calcium hydroxide in the concrete is depleted to a depth of about 9 cm after 1000 years and the concrete is intruded by sulphate to form ettringite to a depth of some 37 cm at the same time. It was also found that calcium carbonate will precipitate to a depth of about 11 cm, while no precipitate of calcium sulphate forms. The pH in the porewater of the concrete is decreased from 13.4 to about 11 when the transport processes considered have ceased.

The results from the calculations with CHEMTRN are found to be comparable to those obtained from the Shrinking Core Model. When the same boundary conditions are used, the shrinking core model provides an estimate of 9.6 cm for the depletion depth of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and 38.2 cm for the penetration depth of sulphate into the concrete.

## 1. INTRODUCTION

A final repository for low and intermediate level reactor waste is under construction near the nuclear power station at Forsmark in Sweden [1]. The repository is constructed in the bed rock about 50 m under the Baltic Sea. The host rock is a crystalline gneiss-granite with dykes of pegmatite and amphibolitic compositions. The SFR has various storage chambers with different barriers. It consists of a concrete silo and excavated rock caverns.

The silo contains 57 cells where intermediate level radioactive waste is to be disposed. The silo will be surrounded by a bentonite clay barrier with a low permeability, thus the transport will be dominated by diffusion and the transport due to flow is negligible.

Another part of the SFR is the 160 m long rock caverns that are prepared for the radwaste with lower activities. The caverns are in different sizes and shapes. No clay barrier is designed for this part of the repository, thus the release of waste from these caverns will mainly be governed by the interactions with the groundwater in the host rock.

The major transport process of the radionuclides from the SFR is diffusion through the concrete canister and, if present, through the bentonite clay backfill to the flowing water in the fissures in the bedrock. Degrading agents in the bentonite backfill and/or in the groundwater in the rock will react with the concrete and eventually degrade it. A number of reactions may take place simultaneously in the concrete/bentonite/groundwater system including hydroxide (e.g. NaOH, KOH, and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) diffusion from the concrete to the bentonite, sulphate intrusion from the bentonite to the concrete to form ettringite or calcium sulphate, magnesium intrusion to form magnesium hydroxide, and carbonate intrusion to form calcium carbonate, etc. The reactions most severe to the concrete, according to reported experiences of concrete, are calcium hydroxide depletion and sulphate intrusion.

## 2. DEGRADATION OF CONCRETE

### 2.1 Concrete

Concrete can be described as a homogeneous porous solid with water filled pores. The solid part of it consists of two main phases [2,3]:

1. A continuous phase - the cement paste - to which the porewater of concrete is bound. The main components of the cement are calcium-, aluminate-, silicate-, and iron-containing compounds.
2. A particle phase - the ballast consisting of such minerals as sand, gravel, and stone. The ballast particles are greater than 0.125 mm. Concrete usually contains a large amount (65-70% by volume) of ballast. Ballast is usually inert in chemical reactions and is not considered in the calculations.

The concrete chosen to be used in the SFR is Standard Portland Concrete. The pH of the porewater of new concrete is about 13.4. When hydrated, the concrete forms a gel phase with some crystalline constituents like



$\text{Ca(OH)}_2$ . The chemical composition of the concrete is  $\text{CaO}$ (64.5%),  $\text{SiO}_2$ (22%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (2.5%),  $\text{MgO}$ (3.2%),  $\text{SO}_3$ (1.8%),  $\text{K}_2\text{O}$ (0.8%), and  $\text{Na}_2\text{O}$ (0.2%) [3].

## 2.2 Bentonite

The bentonite clay to be used in the SFR as backfill is in the form of Na-montmorillonite, which was converted earlier from a Ca-montmorillonite. The highly compacted bentonite has a high porosity value of 55%. It also has a high swelling pressure when saturated with water, ensuring a low permeability for the backfill. Due to the high resistance to water flow, the chemical transport through the bentonite is completely governed by diffusion.

The bentonite contains sulphate which is partly dissolved in the porewater and partly bound in the solid phase. It also contains carbonate which is some 2-3% by weight of the sodium carbonate added to the bentonite to transfer it from the Ca-type to the Na-type. The pH of the bentonite porewater is in the range of 8.5-9.0 [4]. The bentonite backfill slit between the silo and the rock is accounted for in the calculations. As the chemistry of the bentonite porewater has not been fully studied yet, a few assumptions necessary for the calculations are made on the basis of the data available:

1. There are no calcium-aluminates in the bentonite.
2. There is a vast amount of bentonite compared to the concrete.

## 2.3 Groundwater

The chemistry of the groundwater in the host rock at Forsmark was analyzed [5]. The groundwater contains calcium, sodium, potassium, magnesium, sulphate, and carbonate. It has a pH in the range of 6.9 to 7.7.

## 2.4 Degradation Mechanisms

A full description of the problem illustrating the concrete slab in contact with the bentonite backfill (or the groundwater which can be treated similarly) is shown in Figure 1. The degradation reactions that may occur simultaneously in the concrete of the repository are as follows:

1. Hydroxyl neutralization - Outward diffusion of NaOH and KOH from the concrete through the bentonite to the groundwater.
2.  $\text{Ca(OH)}_2$  dissolution and calcium diffusion from the concrete to the bentonite.
3. Intrusion of carbonate - Calcium mainly dissolved from  $\text{Ca(OH)}_2$  will react with intruding  $\text{CO}_3^{2-}$  from the bentonite to precipitate as  $\text{CaCO}_3$  in the concrete or in the bentonite depending on where the solubility is exceeded. This is modelled as if the precipitation takes place in the concrete.



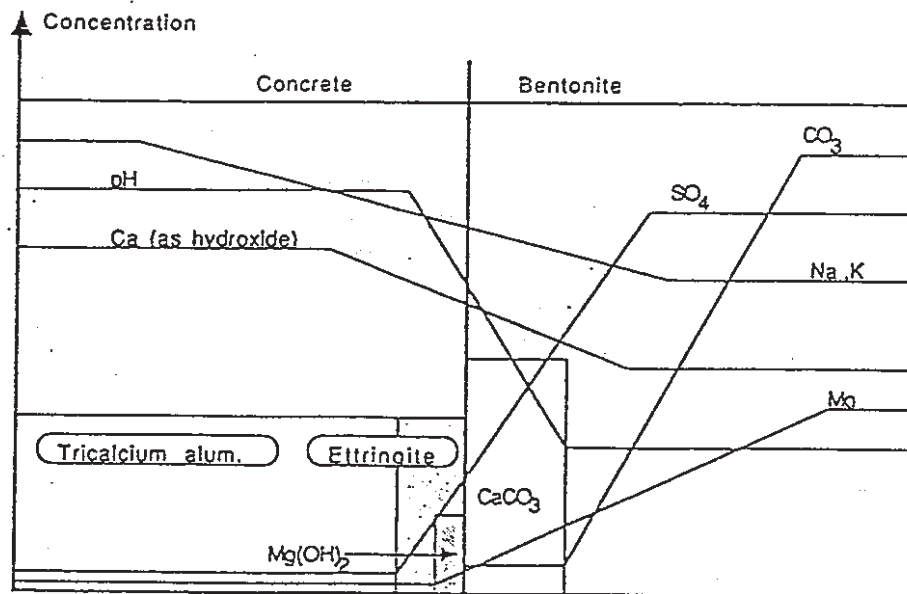
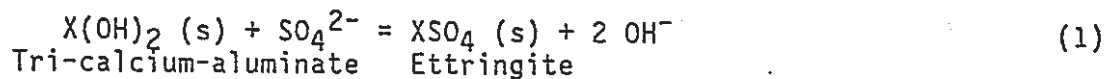


Figure 1. A conceivable distribution of some major ions and solid phases near the interface between concrete and bentonite. Concentration not to scale.

4. Intrusion of sulphate -  $\text{SO}_4^{2-}$  of the bentonite will diffuse into the concrete and react with tri-calcium-aluminate to form ettringite thus releasing  $\text{OH}^-$ . The tri-calcium aluminate is modelled as  $\text{X}(\text{OH})_2$  and the reaction is:



Calcium may also react with intruding  $\text{SO}_4^{2-}$  to form  $\text{CaSO}_4 (\text{s})$  in the concrete or in the bentonite.

5. Mg intrusion from the bentonite into the concrete to form  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

These reactions will either destroy the formation of the reinforced concrete or produce a considerable increase in the volume of solid. As a result, this will cause the concrete to lose its structural strength and a lowering of its pH. Reported experience of concrete structures indicate that the reactions of calcium hydroxide depletion and sulphate intrusion are likely to be the most severe.

The degradation of the concrete will probably take place in several steps. First, the alkali hydroxides,  $\text{NaOH}$  and  $\text{KOH}$ , will diffuse away from the concrete thus decreasing the pH of concrete porewater from 13.4 to 12.4. Second, the outward diffusion of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  will become dominant. This sequence of transport mechanisms in the concrete has already been verified by a number of investigators [2,6]. At the same time,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  may intrude to react with the concrete. The pH in the porewater will now decrease to about 11. Finally, other components in the cement of concrete like  $\text{SiO}_2$  may also diffuse out. The transport processes will probably continue for tens of thousands of

years until the pH in the concrete reaches the level in the bentonite and/or in the groundwater of the host rock.

The diffusion of NaOH and KOH has been evaluated with the instationary diffusion equation and it turns out that this kind of alkalinity will be depleted after about 100 years. This process is not modelled with CHEMTRN. Because magnesium has been found only in very low concentrations in the bentonite clay, its intrusion into the concrete is also neglected in the calculations. Therefore, the calculations only consider reactions 2-4 in the list above.

### 3. CALCULATIONS WITH CHEMTRN

#### 3.1 The Computer Code CHEMTRN

CHEMTRN is a FORTRAN computer code that was developed at the Lawrence Berkeley Laboratories, California [7]. It couples one dimensional advection and dispersion/diffusion to a number of chemical reactions including precipitation/dissolution, aqueous complexation, water dissociation, ion exchange, and surface complexation. The chemical reaction, transport, and boundary condition equations are expressed in a differential/algebraic form and solved simultaneously. CHEMTRN can handle the transport of a large number of chemical species at the same time.

Three cases are studied with CHEMTRN. The cases of calcium depletion in the concrete and of sulphate intrusion from the bentonite to the concrete have been calculated separately. Then the full problem accounting for "all" the possible reactions are studied. These cases consider the chemical transport at either the concrete/bentonite or the concrete/groundwater interface.

The movements of the calcium depletion and sulphate intrusion fronts are compared with a simple Shrinking Core Model. In this model the accumulation in the water is neglected and the reaction with the solid is assumed to be instantaneous leading to penetration depth  $\alpha(\text{time})^{\frac{1}{2}}$ .

#### 3.2 Case 1: Calcium Diffusion from Concrete to Groundwater

Because of the high concentration gradients between the concrete and the groundwater, NaOH and KOH and other forms of hydroxides will dissolve and diffuse out to the groundwater. It is estimated that the main alkalinity will be depleted after about 100 years. It should be pointed out that in all the calculations of this report the time is set to be zero when the alkali hydroxides are consumed. This case considers the dissolution and diffusion of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandite) from concrete after that time period. Corresponding to the transport in the caverns in the SFR, the concrete is in direct contact with the groundwater and there is no bentonite clay surrounding the concrete.

A concrete slab is modelled with groundwater of known composition on one side of the slab. In a volume of  $1 \text{ m}^3$ , the concrete contains 210 kg CaO in its cement paste. The amount of portlandite formed during hydration is  $3.74 \text{ kmol/m}^3$ . Because CHEMTRN requires concentration in moles per liter solution, this is divided by the porosity of degraded concrete (20%) which is equivalent to  $18.7 \text{ mol/l}$  porewater. Then the total concentration of calcium, if it were

dissolved, is 18.7 mol/l. The actual concentration of free calcium ions in the porewater is  $6.52 \times 10^{-3}$  mol/l. The basis species chosen are  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ , and  $\text{H}^+$  and the chemical reactions in association with Ca and the water dissociation are considered. The pH in the initially portlandite saturated pore water is 12.4. As long as there is portlandite present, the pH will remain at this level. But when the portlandite is gone, the pH will decrease.

The calculation with the chemical equilibrium code, MICROQL [8], gives a first estimate of the initial species concentrations. CHEMTRN may also be used as an equilibrium code (static mode). It turns out that the results are identical to those obtained from MICROQL when the activity coefficients are set equal to 1 in CHEMTRN.

The pore diffusivity of the concrete is chosen as  $5 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s or  $1.58 \times 10^{-3}$  m<sup>2</sup>/year. Assuming that advection and flow will not occur in the concrete, both the dispersion coefficient and the velocity of flow are set equal to 0.

At the concrete/groundwater interface, it is assumed that there is a large volume of groundwater containing  $10^{-4}$  mol/l  $\text{Ca}^{2+}$  at pH 7.5. The groundwater has the capacity to wash out the species released from the concrete or to supply the concrete with the species present in it without changing its own composition. Therefore, a constant concentration boundary condition is imposed for the groundwater. In the center of the concrete slab, a zero flux condition is imposed because of the symmetry. However, it is anticipated that the concrete will not be fully penetrated, so that the conditions at the inner side of the concrete are of no importance.

### 3.3 Case 2: Sulphate Intrusion from Bentonite to Concrete

Sulphate intrusion from the bentonite into the concrete is considered in this case. Sulphate in the bentonite will migrate towards and eventually into the concrete, where it reacts with the calcium-aluminates to form ettringite. If the aluminates are represented as X, the reactions can be modelled as the precipitation of sulphate and X as shown below:



Because of the limitations of CHEMTRN, the problem of sulphate migration towards the concrete is treated as a hypothetical  $\text{XSO}_4$  outward diffusion from the concrete. These cases are identical to each other if the penetration front only is of interest.

This case is now similar to that of the calcium hydroxide depletion if only one basis species,  $\text{XSO}_4$ , is considered. The total amount of  $\text{XSO}_4$  is 0.135 kmol/m<sup>3</sup> concrete, which is taken as the capacity of the concrete to react with sulphate from bentonite. This is again transformed to 0.900 mol/l porewater using the porosity of 15% for aged but not degraded concrete. The solubility product of  $\text{XSO}_4 \text{ (s)}$  is chosen as  $1.04 \times 10^{-2}$  mol/l, so that the porewater which is initially saturated with respect to this solid has  $1.04 \times 10^{-2}$  mol/l  $\text{XSO}_4 \text{ (aq)}$ . This corresponds to the solubility of sulphate in the bentonite porewater. Again, a no-flux condition is imposed at the center of the concrete slab. At the boundary where the concrete is in contact with bentonite, it is assumed that the water has a constant concentration and  $\text{XSO}_4$  is equal to zero.



The concrete and the bentonite have different transport properties, the diffusivity in bentonite is higher than that in concrete. When sulphate intrudes into the concrete, the bentonite itself will also be depleted. This is taken into account by using a weighted effective diffusivity according to

$$D_{e2}^* = \frac{D_{e2}}{1 + \frac{D_{e2} q_2}{D_{e1} q_1}} \quad (3)$$

We get  $D_{e2} = 1.30 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  corresponding to a weighted pore diffusivity of  $8.67 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  or  $2.73 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{yr}$ .

### 3.4 Case 3: Full Problem

#### 3.4.1 Description of the case to be considered

This case consider reactions 2-4 as given in Section 2.4.

In the calculations, the presence of groundwater in the rock has not been taken into consideration. Therefore the system to be studied is at the concrete/bentonite interface where the exchange of species between these materials occur.

Chemical reactions which probably will take place in the considered system are obtained from Stumm and Morgan [9] and Freeze [10]. Preliminary equilibrium studies with the code MICROQL have been performed. The basis species chosen are  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{X}^{2+}$  (denotes tri-calcium aluminate),  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ , and  $\text{OH}^-$ . The five precipitates to be considered are  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{X}(\text{OH})_2$ , and  $\text{XSO}_4$ . The aqueous complexes include  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ ,  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , and  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

The complex  $\text{HSO}_4^-$  was originally accounted for but its concentration was found to be very low in both the bentonite and the concrete. Therefore this species is neglected in the full run. Magnesium is not accounted for because of its low concentration in the bentonite. Sodium is also dropped from the list, although it has a high content in both the concrete and the bentonite, because it exists mainly in the form of  $\text{Na}^+$  in the solution which only influences the ionic strength. This is of no importance since the ion effect is negligible in comparison to the chemical reactions. Silica is excluded because it is present essentially in the solid phase and because the silicate will probably be the last to dissolve after thousands of years.

#### 3.4.2 Assumptions and input parameters

##### a. Concrete

It is assumed that the concrete initially contains  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , tri-calcium-aluminate in the cement paste, and the six basis species along with the six aqueous complexes in the porewater.

In  $1 \text{ m}^3$  of concrete there is 210 kg CaO in the cement paste. The amount of portlandite transformed from CaO is  $3.74 \text{ kmol/m}^3$ . This is divided by the porosity of concrete (15%) and is equivalent to  $24.9 \text{ mol/l}$  porewater. The



content of  $\text{Ca}^{2+}$  in the porewater,  $6.52 \times 10^{-3}$  mol/l, is negligible. Thus the total concentration of calcium which is not dissolved is 24.9 mol/l. The pH in the initially saturated portlandite porewater is 12.4. An initial guess of the free concentrations is obtained from previous CHEMTRN runs.

The sulphate intrusion from the bentonite to the concrete is modelled by Equation (1). The sulphate diffuses into the concrete and reacts with the tri-calcium-aluminate which is assumed to exist in its hydroxide form  $\text{X}(\text{OH})_2$ . The reaction forms a precipitate which is probably ettringite ( $\text{XSO}_4$ ). The total amount of  $\text{X}(\text{OH})_2$  available in the concrete to react with the intruding sulphate is  $0.135 \text{ kmol/m}^3$  concrete. This is transformed to the equivalent concentration in the porewater of 0.900 mol/l. The solubility products of  $\text{X}(\text{OH})_2$  (s) and  $\text{XSO}_4$  (s) are assumed to be  $10^{-8}$  and  $10^{-11.5}$  mol/l, respectively. These are somewhat arbitrary figures and are chosen such that when  $\text{SO}_4^{2-}$  intrudes the concrete,  $\text{XSO}_4$  (s) will form thus releasing  $\text{OH}^-$ . The results are not sensitive to the choice of these numbers as long as the more or less quantitative expulsion of  $\text{OH}^-$  is ensured.

The pore diffusivity,  $D_p$ , through the concrete porewater is taken to be  $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  or  $6.31 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{yr}$ . Because of symmetry, a zero flux boundary condition is assumed for the center of the concrete.

#### b. Bentonite

As mentioned above, a number of assumptions are made for the properties of the bentonite in the computation.

1. The pH of the bentonite porewater is 8.5.
2. There is no tri-calcium-aluminate in the bentonite (a very low concentration for X is used) and species other than those listed for the concrete are not considered.
3. There is a vast amount of bentonite compared to the concrete and the transport will not affect the bentonite composition, so that a constant concentration condition is imposed for the bentonite.

The contents of calcium and carbonate in the bentonite are not well known but are determined by the following analysis. When  $1 \text{ m}^3$  of dry bentonite (1050 kg) is put into water and compacted to  $1 \text{ m}^3$ , the weight of the wetted bentonite is 1600 kg. Therefore the water which has come into the pores has a weight of 550 kg and the volume of the pores is  $0.550 \text{ m}^3$ . The porosity of the bentonite is then 55%.

It is known that some 2.5% by weight of sodium-carbonate is added to the dry bentonite to change the bentonite from the Ca-type to the Na-type. The amount of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  used to transform  $1 \text{ m}^3$  bentonite is equivalent to 0.248 kmol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Calcium is exchanged for sodium according to the ion-exchange relation:



Assuming a complete transformation, this will release 0.248 kmol  $\text{Ca}^{2+}$  and introduce an equal amount of  $\text{CO}_3^{2-}$  to the bentonite, and will in part

precipitate as  $\text{CaCO}_3$ . Therefore the total amount of Ca and  $\text{CO}_3$  is specified either 0.248 mol/l bentonite or 0.450 mol/l porewater.

The concentration of dissolved sulphate in the bentonite porewater determined experimentally [11]. The concentration of sulphate in the porewater was found to be  $1.04 \times 10^{-2}$  mol/l.

#### 4. RESULTS

The following results are from the calculations for the three cases studied using CHEMTRN.

##### 4.1 Case 1: Calcium Diffusion

This case was run on the CRAY for up to 1000 years. This required 2 seconds of CPU time. The results were compared to the Shrinking Core Model results. Based on the calculation of CHEMTRN, the concrete is depleted more than 16.0 cm due to the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandite) diffusion after 1000 years. This is consistent with the results obtained from the Shrinking Core Model, which yields an estimation of 18.2 cm for the depletion depth.

##### 4.2 Case 2: Sulphate Intrusion

In order to save CPU time, CHEMTRN was run by setting the activity coefficients equal to 1. This required only 60 seconds CPU on the CDC to run up to 1000 years. The penetration depth of sulphate into the concrete is 20.3 cm at 785 years and less than 24.7 cm after 1000 years as given by CHEMTRN. This again compares reasonably well with the value of 25.1 cm at 100 years obtained from the Shrinking Core Model.

##### 4.3 Case 3: Full Problem (Depletion of Bentonite not Considered)

The full problem was run up to 1000 years which required 693 seconds CPU. The deterioration depths in the concrete due to outward calcium diffusion and sulphate intrusion are given in Table I. The concentration profiles for 100 years are illustrated in Figure 2a-c. The calcium hydroxide in the concrete depletes 8.8 cm in 906 years, and the tri-calcium-aluminate is intruded by the sulphate from the bentonite to a depth of 30 cm within 530 years. Therefore, the intrusion of sulphate from the bentonite has a more severe effect on the concrete than does the outward calcium diffusion. An extrapolation predicts 37.4 cm penetration at 1000 years for the sulphate intrusion and 9.4 cm depletion for the calcium migration. The ettringite formation depth is reduced to 24.7 cm if the diffusion resistance in the bentonite is taken into consideration.

The computation results from CHEMTRN are found to be comparable to those obtained from the Shrinking Core Model, according to the penetration of sulphate from the bentonite and the depletion of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  from the concrete which are 38.2 and 9.6 cm, respectively, after 1000 years. It is noticed that CHEMTRN provides a slightly more optimistic estimate than the Shrinking Core Model for both the sulphate intrusion and the calcium migration.

Table I. Deterioration Depth in the Concrete (Case 3).

Node	Depth (cm)	Penetrated Time Due to Sulphate Intrusion (yr)		Depleted Time Due to Calcium Depletion (yr)	
		CHEMTRN	Shrink. Core*	CHEMTRN	Shrink. Core*
2	0.338	0.169	0.078	2.31	1.23
3	0.744	0.611	0.378	8.46	5.98
4	1.23	1.50	1.03	20.6	16.3
5	1.82	3.06	2.26	42.3	35.8
6	2.53	5.90	4.37	78.3	69.1
7	3.37	9.86	7.76	136.	122.
8	4.39	16.4	13.2	228.	208.
9	5.61	26.5	21.5	366.	340.
10	7.08	41.8	34.2	577.	541.
11	8.85	64.7	53.5	906.	846.
12	11.0	99.2	82.6		1307.
13	13.5	150.	124.		1968.
14	16.6	224.	188.		2976.
15	20.3	335.	281.		4450.
16	24.7	494.	416.		6589.
17	30.0	530.	615.		9720.
	9.61				1000.
	38.2		1000.		

Shrinking Core Model: \*  $x = 1.21 \cdot t^{0.5}$   
 \*\*  $x = 0.304 \cdot t^{0.5}$

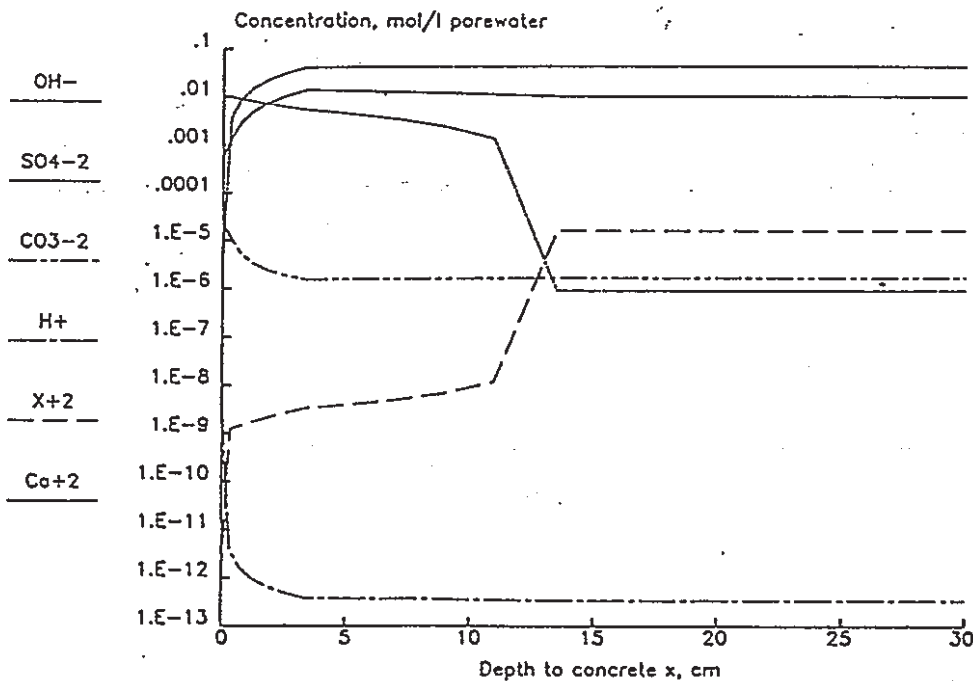


Figure 2a. Concentration distributions of various elements present within the concrete barrier for the time of 100 years. The results are calculated for case 3.

- a) Concentration profiles of basis species
- b) Concentration profiles of aqueous complexes
- c) Solid phase profiles

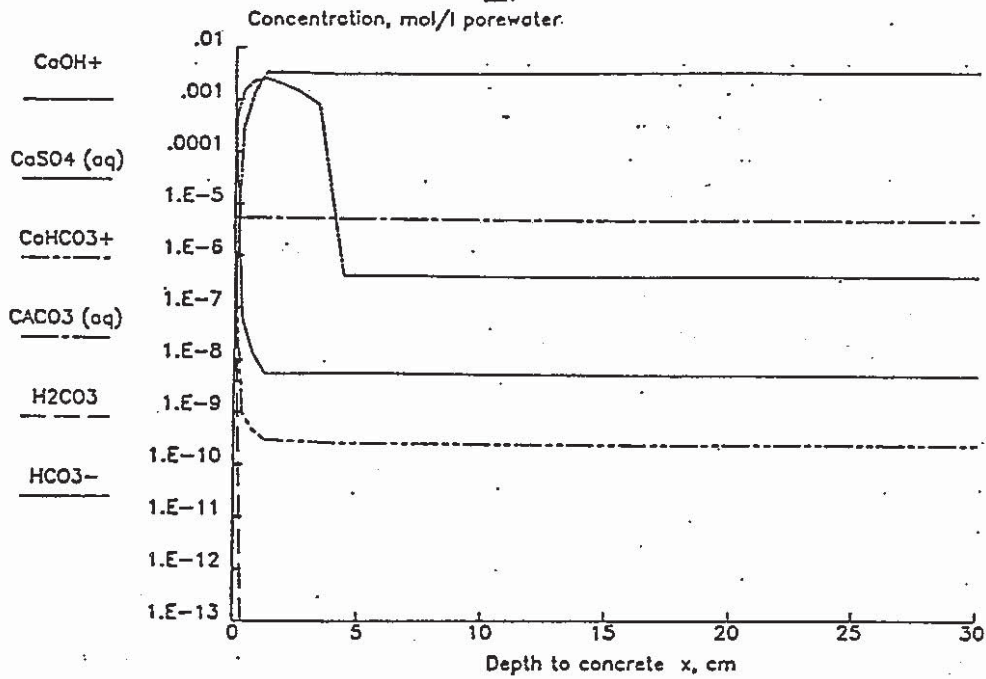


Figure 2b.

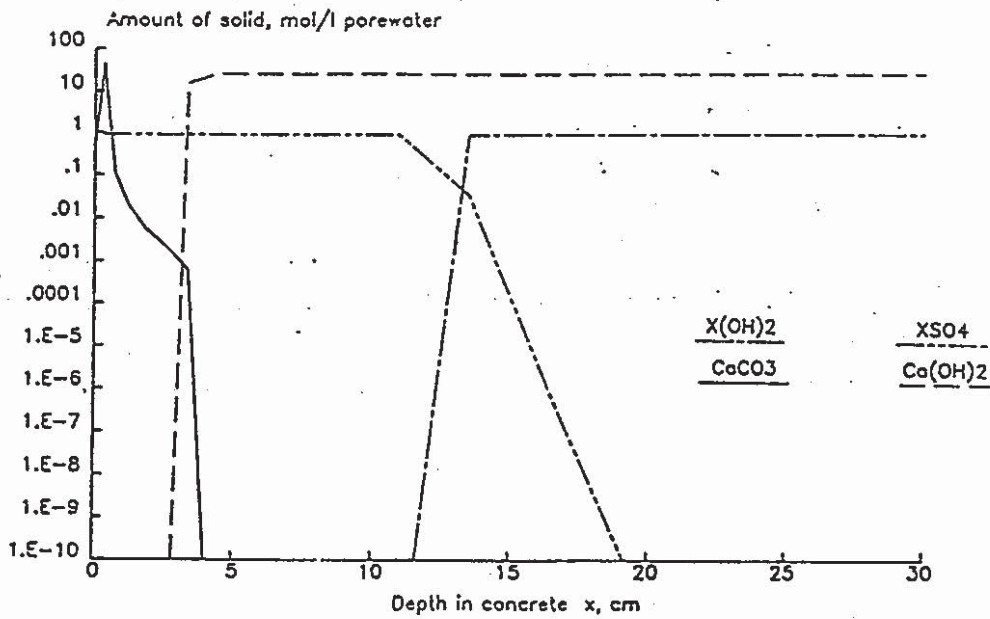


Figure 2c.

The precipitation of calcium carbonate is also observed at the same time. Its migration depth in the concrete is around 11 cm after 1000 years with a large amount precipitated near the interface. The same phenomenon was observed by Atkinsons's group when they performed an analysis of the concrete which had been buried in a clay for 43 years [6].

No precipitate of gypsum (CaSO<sub>4</sub>) is formed in the concrete or in the bentonite. The pH of the concrete porewater is decreased when SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> has intruded forming ettringite and the Ca(OH)<sub>2</sub> has migrated out.



## 5. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The two simple test cases where the results of CHEMTRN are in reasonably good agreement with those of the Shrinking Core Model indicate that CHEMTRN can be used to compute the movement of precipitation and dissolution fronts. The front of sulphate intrusion into the concrete moves faster than that of calcium depletion from the concrete. The full problem was then calculated for several species and fronts moving simultaneously. The results agree well with the simplified calculations and in other respects seem to be reasonable.

It is noticed that the degradation depths of the concrete obtained from CHEMTRN and from the Shrinking Core Model are rather close in value, but are not identical. The values differ especially at earlier times. The latter is due to space discretization errors. In the test cases, the Shrinking Core Model provides the more conservative estimate for the concrete degradation.

Calculation with the chemical equilibrium code MICROQL gives a first estimate for the initial species concentrations. CHEMTRN may also be used to make equilibrium calculations. The results are identical to those obtained from MICROQL when activity coefficients are set equal to 1 in CHEMTRN. When activity coefficients are used, CHEMTRN gives species concentrations that can differ by up to a factor of 2.

## REFERENCES

1. Hedman, T., and I. Aronsson: "The Swedish Final Repository for Reactor Waste (SFR)", IAEA-SM-289/16 (1986).
2. Andersson, K. and B. Allard: "The Chemical Conditions Within a Cement Containing Radioactive Waste Repository", Preliminary report, Stockholm (1986).
3. Bergström, S.G., G. Fagerlund, and L. Rombén: "Bedömning av Egenskaper och Funktion hos Betong i Samband med Slutlig Förvaring av Kärnbränsleavfall i Berg", KBS Technical Report No. 12, Stockholm (1977). (In Swedish)
4. Pusch, R.: "Buffertar av Bentonitbaserade Material i Siloförvaret", SFR Preliminary report, Stockholm (1985). (In Swedish)
5. Wikberg, P.: "Grundvattenkemiska Undersökningar i SFR", Department of Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm (1985). (In Swedish)
6. Atkinson, A., D.J. Goult, and J.A. Hearne: "An Assessment of the Long-Lived Durability of Concrete in Radioactive Waste Repositories", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 50, p. 239-246 (1985).
7. Miller, C.W., CHEMTRN User's Manual, LBL-16152, Lawrence Berkeley Laboratory, California (1983).
8. Westall, J.: "MICROQL I. A Chemical Equilibrium Program in BASIC", EAWAG, Swiss Federal Institute of Technology (1979).
9. Stumm, W., and J.J. Morgan, Aquatic Chemistry, 2nd ed, John Wiley & Sons (1981).
10. Freeze, R.A., and J.A. Cherry: Groundwater, Prentice-Hall (1979).
11. Neretnieks, I., K. Axelsson, P. Wikberg, E. Bergman, and L. Rombén: "Measurements of the Sulphate in the Pore Waters of Bentonite Type GEKO/QI", Department of Chemical Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm (1986).

## MODELLING OF THE DEGRADATION OF CEMENT IN A NUCLEAR WASTE REPOSITORY

A. HAWORTH, S. M. SHARLAND and C. J. TWEED.

## ABSTRACT

The current UK concept for a low- or intermediate-level nuclear waste repository includes a largely cementitious backfill. The cement provides a high pH environment in which the general corrosion rate of the metal canisters is reduced and the solubilities of many nuclides low. It has previously been assumed that this high pH will exist for a period of  $10^7$  years, however cement will degrade due to leaching of the solid components and attack from aqueous species in groundwater. In this paper we describe the preliminary stages of a model of the degradation of cement in a repository. The modelling involves the incorporation of a thermodynamic description of cement[2] into the static code PHREEQE[5]. This is then used in a coupled chemistry-transport model of simple leaching of cement using the code CHEQMATE[4]. This preliminary modelling also provides a useful verification of CHEQMATE as a direct comparison with a THCCDM (a coupled code based on CHEMTRN) model is possible. Results from this preliminary model suggest that the fall in pH due to leaching is slow. The model is sufficiently flexible to form the basis of more detailed investigations of the effect of groundwater interactions on the degradation of cement.

## 1. INTRODUCTION

The design of a nuclear waste repository will consist of a number of engineered barriers such as metallic containers, backfill materials etc. These barriers are intended to inhibit the release of radionuclides, both by physical and chemical containment. An assessment of the performance of such a waste facility is based on calculations of the transport of nuclides away from the vault to the biosphere. The models constructed for such assessments are necessarily simple and must make assumptions in many areas. However, these assumptions will be based on detailed research models which examine various physical and chemical processes within the repository more closely and are validated at short times by experiment.

The current UK concept for a low- or intermediate-level waste repository includes a largely cementitious backfill and a concrete construction. The aqueous phase of the cement provides a high pH environment in the repository which reduces the solubility of many nuclides. Also, the rate of general corrosion of the metal canisters is low at high pH. The solid phase, as well as providing physical strength and some water flow control, also retards the transport of many nuclides by adsorption on to the surface. In previous modelling of the near field, it has been widely assumed that a high pH will exist in the porewater within the repository for a period of about  $10^7$  years[1]. However this does not take full account of the chemistry of the interactions between the cement and the groundwater. The properties of the cement may evolve through simple dissolution in the groundwater, or with aggressive attack by species such as magnesium, chloride or sulphate. Any local variations in the pH due to degraded cement may have implications for nuclide solubilities and corrosion rates and it is, therefore, important to understand how the cement evolves.

The aim of this paper is to describe the preliminary stages of a detailed research model of the degradation of cement in a waste repository. The multi-barrier concept of a waste repository leads to a

chemical system that evolves in space as well as time. This necessitates a combined ionic-transport and chemical-equilibrium approach in the modelling. Previous models have tended to concentrate on either the chemistry[1,2], providing little or no information on its time evolution, or the transport using a simpler chemical description[3]. The CHEQMATE code[4] is a coupled ionic migration and chemical equilibrium program developed to model the evolution of chemical systems characterised by spatial inhomogeneities as well as temporal variations. The transport part of the code allows for diffusion, advection and electromigration of ionic species and is coupled to chemical equilibrium provided by the geochemical program PHREEQE[5]. The transport part is solved in one-dimension by a finite difference scheme. CHEQMATE has already been used to model the evolution of the groundwater chemistry around a nuclear waste repository [6] under the influence of the cement backfill. In previous modelling, it was assumed that calcium hydroxide equilibrated with water provided a reasonable approximation to the ionic strengths and pH of cement.

In this paper we describe the development of a model of the degradation of cement using the program CHEQMATE. The cement model used is based on that developed by Berner[2], and is described in detail in the next section of this paper. We describe the use of this in a coupled transport model of simple leaching of cement, and consider sensitivities to some of the assumptions made. This coupled model will form the first stage of a more detailed study of cement degradation due to both leaching and interactions with aqueous species in the groundwater in a low- or intermediate-level waste repository. The thermodynamic description of cement was developed for use with static codes such as MINEQL and PHREEQE, but has been used in a model of cement dissolution using the coupled code THCCDM (a derivative of CHEMTRN) [7]. This preliminary stage of the cement degradation modelling will, therefore, also be useful in providing a comparison between THCCDM and CHEQMATE which use two different methods of coupling the chemistry and transport in this type of problem. This type of comparison is a useful exercise in providing verification of the coupled codes.

## 2. CHEMICAL MODEL OF CEMENT DEGRADATION.

### 2.1 Introduction

The pH in the pore-water evolves in several stages in which it is controlled in different ways. Initially the pH is controlled by *KOH* and *NaOH* leached from the cement, and may be over 13 for some cements. These compounds are totally soluble and will be removed on relatively short timescales. When the *NaOH* and *KOH* concentrations in solution fall below the equilibrium concentration for *Ca* from  $Ca(OH)_2$ , the pH is controlled by the solid  $Ca(OH)_2$ . The pH will then be buffered at 12.5 until all the free  $Ca(OH)_2$  has been removed. In the third stage, the pH is controlled by the hydrated calcium silicates, and these dominate the long-term behaviour of the cement in a repository. We therefore concentrate on the chemistry of this phase in the modelling. The hydrated calcium silicates have been shown experimentally to dissolve incongruently, depending on the calcium-silicon ratio. A model developed by Berner[2] simulates the incongruent dissolution by a mixture of congruently soluble components with variable solubility products. This model reproduces well experimental data, such as the calcium concentration in solution as a function of calcium-silicon (C/S) ratio.

### 2.2 Model Details.

The main assumptions of the model are as follows:

- i) The whole range of calcium-silicon (C/S) ratios for the calcium silicates can be divided into three regions:



ii) Within each region the solid is considered to be a non-ideal mixture of congruently soluble components, each component having a variable solubility product depending on C/S ratio.

The components of the solid in each region are selected from experimental data on equilibrium concentrations of calcium and silicon in solution and from the calcium-silicon ratio in the solid. There are two C/S ratios where there is a sharp change in the solubility behaviour and these form the boundaries between different regions. At C/S=1, there is a steep rise in calcium concentration in solution. When the calcium silicon ratio in solution is at approximately 1:8, the calcium concentration in solution reaches the solubility limit of  $\text{Ca(OH)}_2$ . However, the starting ratio for this latter region is not clear from the experimental data, and a value of 2.5 is taken for this study. In the first region, below C/S=1, a mixture of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$  is assumed. Between C/S=1 and C/S=2.5 the composition of the solution is dominated by calcium, while silica remains at a low level. Region 2 is, therefore, represented by a mixture of  $\text{Ca(OH)}_2$ , with a variable solubility product and  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$ . These components are also used in region 3 (C/S>2.5), but the associated solubility products are kept constant. A schematic representation of the model assumptions is seen in figure 1.

Region I	Region II	Region III
$\text{SiO}_2$ <sup>a)</sup>	$\text{Ca(OH)}_2$ <sup>a)</sup>	$\text{Ca(OH)}_2$ <sup>b)</sup>
and	and	and
$\text{CaH}_2\text{SiO}_4$ <sup>a)</sup>	$\text{CaH}_2\text{SiO}_4$ <sup>b)</sup>	$\text{CaH}_2\text{SiO}_4$ <sup>b)</sup>
	1	2.5 C/S ratio

a) Component is associated with a variable solubility product

b) Component is associated with a constant solubility product

Figure 1. Schematic Representation of the Assumptions used in the Thermodynamic Model of Cement.

The expressions for the variable solubility products are derived from the Gibbs-Duhem equation for non-ideal mixtures and details of the derivation are given in reference 2. The values for the different regions given in table 1. There are differences in the thermodynamic data for the silicate species in different databases. The values given here are derived from the PHREEQE/NEA database [5].

### 2.3 Implementing the model in CHEQMATE.

The implementation of the concrete model in CHEQMATE necessitates several changes to the minerals handling in the program. In CHEQMATE, the set of mass transport equations is solved by firstly dividing a one-dimensional section of the repository into cells, and then calculating the flux of each species across each cell boundary at each timestep (from the finite difference representations of the transport equations). The change in concentration in each cell in a given timestep is calculated using the difference between the incoming and outgoing flux. PHREEQE is then used to re-equilibrate the solution within each cell. In this case, the three solid components of cement used throughout the range of C/S values are set up as separate minerals in the input to CHEQMATE. Modifications are necessary to store the C/S values for each cell as a function of time. Before each call to PHREEQE, the ratio for a given cell is used to select the 'end member' minerals to describe the cement phase, and to calculate the appropriate solubility products.



C/S Range	Model Component	Solubility Product
C/S = 0	SiO <sub>2</sub>	log K <sub>so</sub> = - 2.71
0 < C/S ≤ 1	SiO <sub>2</sub> CaH <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	log K <sub>so</sub> = - 1.994 + 0.861/(C/S - 1.2) log K <sub>so</sub> = - 7.12 - (1 - C/S)(0.79 + 0.861/(C/S - 1.2))/(C/S)
1 < C/S ≤ 2.5	Ca(OH) <sub>2</sub> CaH <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	log K <sub>so</sub> = - 4.945 - 0.338/(C/S - 0.85) log K <sub>so</sub> = - 7.12
C/S > 2.5	Ca(OH) <sub>2</sub> CaH <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	log K <sub>so</sub> = - 5.15 log K <sub>so</sub> = - 7.12

Table 1. The chemical system used to model the incongruent dissolution of hydrated calcium silicates.

PHREEQE is then used to calculate the new equilibrium chemistry and gives the change in the cement phase in terms of the amount of each 'end member' which has dissolved. This information is used to re-calculate the calcium-silicon ratio for each cell.

### 3. PRELIMINARY COUPLED MODEL OF CEMENT DEGRADATION.

#### 3.1 Introduction

The model described in this paper investigates the evolution of the pH in cement pore-water where the cement is degraded solely by leaching into pure water, and there is no water flow through the cement. Using this simple model it is possible to investigate the suitability of the thermodynamic description of cement for use in later stages of modelling, and to assess the sensitivity of the model to different parameters.

#### 3.1 Base Case Parameters.

The parameters for the base case are chosen to allow comparison of the results with the calculation referred to in reference 7. The CHEQMATE grid comprises a 8cm section through the cement divided into 8 equally spaced cells, with the first cell containing pure water and the rest cement. The concentrations in the first cell are kept constant throughout the calculation, so there is always pure water in contact with the cement. This would be expected to give us maximum leaching of cement components, but does not take into account the effects of aggressive ions. There is no water flow through the model section.

The initial cement porewater is simulated by equilibrating the model cement solid, with a C/S ratio of 2.7, with water. In order to carry out the comparison with THCCDM, all the species are assumed to diffuse at the same speed and there is no electromigration. The diffusion coefficient used is  $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  with a porosity of 0.27. As the cement solid degrades it would be expected that the porosity of the cement would evolve. However, in this initial model, the porosity of the concrete is kept constant throughout the grid. Analysis of the amounts of solid dissolved suggest that the change in porosity will not be significant for the time scales considered in this paper. A base-case time step of  $6.3 \times 10^4 \text{ s}$  is used.

In order to save computing time, the solution in each cell is only re-equilibrated when the solubility product has changed sufficiently for there to be a significant change in the water chemistry. This technique is used in Berner's model. In the base case, PHREEQE is only called if the change in solubility product for either component is greater than 0.05. Sensitivity to this assumption has been tested.

### 3.2 Results from the base case

Figure 2 shows the calcium-silicon ratio across the concrete at 10, 50, 100 & 200 years.

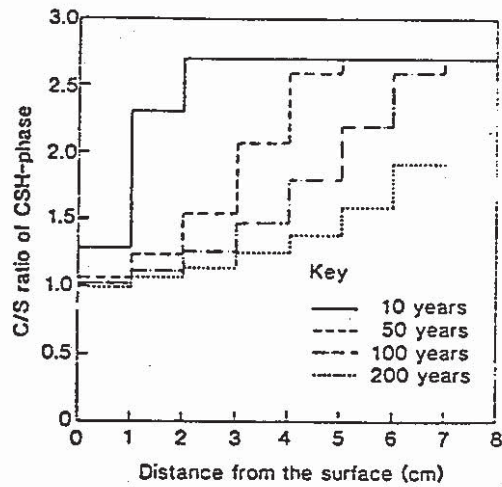


Figure 2. Profile of the Calcium-Silicon Ratio in Cement. Diffusion at  $5 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$ .

This should be compared with the results from the THCCDM model shown in figure 3. Allowing for the differences in grid spacing between the THCCDM model and CHEQMATE, the agreement up to 100 years is good.

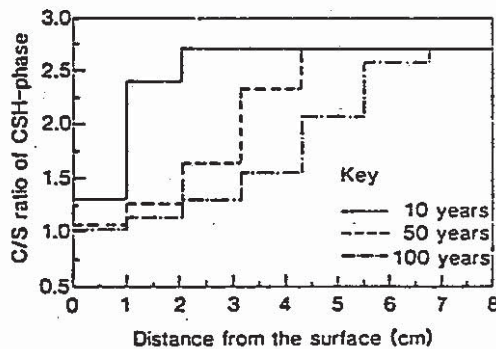


Figure 3. Calcium-Silicon Ratio in Cement-THCCDM model

Figures for the calcium-silicon ratio at 200 years from the THCCDM model have not yet been made available. At 10 years, the first centimetre of cement has quickly dropped to a calcium-silicon ratio of 1.3 but the rate of decrease slows down, and by 200 years it has only reached C/S of 0.9. The last 2cm in the concrete has not reached C/S of 1.5 by 200 years. The corresponding pH profiles can be seen in figure 4. Even when the calcium-silicon ratio has dropped to below 1, as in the first cement cell by 200 years, the pH is still high at 11.7. At 200 years, only the first 1-2cm has fallen below a pH of 12.

### 3.3 Sensitivity Studies

A number of assumptions were made in the base-case model of the concrete. Some of these, for example the constant porosity, will need

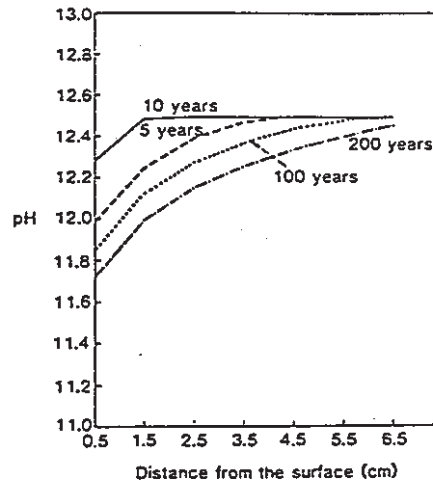


Figure 4. pH Profiles in Cement. Diffusion at  $5 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$ .

further developments of the code to investigate completely, but sensitivity to some of the others has been assessed and we now consider these. The diffusion coefficient used is higher than the value used in our previous modelling of the UK design cement repository, and there has been no allowance made for the faster diffusion of hydroxyl and hydrogen ions in the system, and consequent electromigration. It has also been assumed that PHREEQE need not be called for each transport step.

### 3.3.1 Sensitivity to diffusion rates

Sensitivity to the diffusion coefficient used and to the faster diffusion of some ions is assessed by using CHEQMATE with electromigration restored and selecting a diffusion coefficient of  $2 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ . The C/S profiles at 10, 50, 100 and 200 years are shown in figure 5.

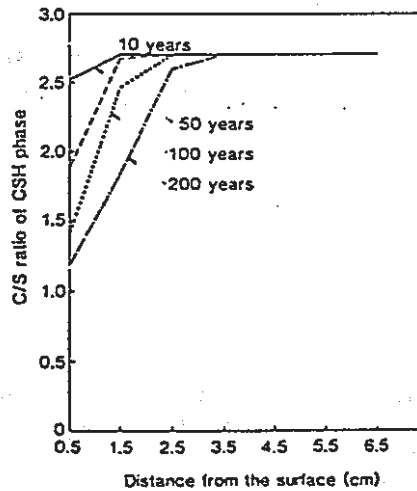


Figure 5. Sensitivity to Diffusion Coefficient. Calcium-Silicon Ratio in Cement for Diffusion at  $2 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ .

It can be seen that these are much retarded with respect to the base case. By 200 years, the first centimetre in the concrete has not reached a C/S ratio below 1 and the last 4cm have not started to decrease. The corresponding pH profiles (figure 6) show that the pH is above 12 in the whole range of the cement.

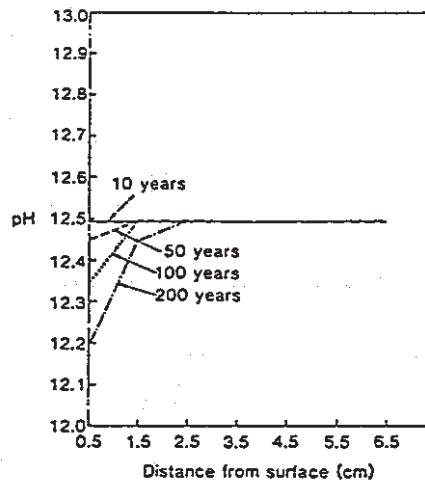


Figure 6. Sensitivity to Diffusion Coefficient. pH profiles in Cement for Diffusion at  $2 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ .

### 3.3.2 Sensitivity to Water Chemistry.

In the base case, PHREEQE was only called if the solubility products of the minerals had changed by more than 0.05. We test sensitivity to this by repeating the calculation with the base case parameters, but re-equilibrating the chemistry in each cell at each time step. This increases the run-times for this model by a factor of 10. A comparison between the results at 100 years for this and the base case shows that the difference in C/S ratios obtained is less than 0.1%.

## 4. DISCUSSION

The results from the base case have been compared with those obtained from the THCCDM model. This stage of the modelling has therefore served as a useful comparison exercise between the coupled code THCCDM (a derivative of CHEMTRN) and CHEQMATE. THCCDM is a directly coupled code which solves chemistry and transport equations simultaneously. The CHEQMATE code is iteratively coupled, i.e. the transport and chemistry equations are solved sequentially. The agreement between the results from the two codes is very good. Typical run times for the CHEQMATE model are however, significantly shorter than the corresponding times for THCCDM. For example, runs for the base case to 100 years take about 1 hour on a 386 PC, compared with 3 hours on a VAX 785 for similar runs using THCCDM. These times are increased considerably if PHREEQE is called at each time-step. Sensitivity studies show that re-equilibrating the chemistry at every time step results in a difference of less than 0.1% in the C/S values at 100 years. It is reasonable therefore, in future modelling to re-equilibrate the solution only when there has been a significant change in the solubility product. The change in calcium-silicon ratio is, however, sensitive to the diffusion coefficient chosen, so care must be taken in diffusion coefficient selection. These preliminary results suggest that the pH will remain high for long times, with only the first 1-2 cm falling below 12 by 200 years for the base case, but many factors have still to be included.

Assumptions about the pH environment in a repository are important in safety assessments and this model will form the basis of more detailed modelling of the evolution of the pH. Before proceeding with the next stage of the modelling, the sensitivity to assumptions made in the development of this model has to be further tested. As the cement degrades there will be a change in porosity. This can be related to the amount of the solid leached. This has not been included at this



stage, but the effect of this needs to be assessed and changes in porosity along the section included if necessary. If there is groundwater flow through the repository, advection and dispersion of aqueous species need to be included as well as diffusion and electromigration. These additional phenomena can be included in CHEQMATE. The cement model may also be extended to include other important phases such as hydrated calcium aluminates, where the relevant thermodynamic data are available. Berner's model uses two hypothetical solid phases to describe the dissolution of one solid. Application to more complex systems may require additional code developments, such as the inclusion of solid solutions, to avoid apparent phase rule violations.

In this paper, the degradation of the cement is limited to that caused by leaching into pure water. Where a groundwater is present the leaching rate may be altered and there may be reactions between the cement and species in the groundwater. The next stage of the modelling is to incorporate a thermodynamic description of groundwater into the model and to study the effect of this on the pH evolution.

## 5. CONCLUSIONS

In this paper, we have described the preliminary stages of a research model of the degradation of cement in a low- or intermediate-level waste repository. This has been used in a coupled model of simple leaching of cement. The modelling involved the incorporation of a thermodynamic description of cement, developed by Berner[2], into CHEQMATE. It also enabled an inter-code verification study between CHEQMATE and THCCDM. The results from CHEQMATE are in good agreement with those from THCCDM and CHEQMATE run-times are significantly shorter. The model predicts that the fall in pH within the cement due to leaching is slow, with only the first 1-2cm falling below 12 by 200 years. However, this is only a preliminary model and will be refined as more factors are included. Although the details of the design and location of the UK repository have not yet been finalised the model is sufficiently flexible to allow modelling of a wide range of scenarios.

## ACKNOWLEDGEMENT

This work was funded by U.K.Nirex Ltd and this support is gratefully acknowledged. We are grateful to Dr. Urs Berner for valuable discussions during the course of this work.

## REFERENCES

1. A. Atkinson, 'The Time-Dependence of the pH within a Repository for Radioactive Waste Disposal', AERE-Report, AERE-R 11777 (1985).
2. U. Berner, 'Modelling the Incongruent Dissolution of Hydrated Cement Minerals', Radiochimica Acta, Proc. Int. Conf. 'Migration 87'.
3. S.M. Sharland, 'The Evolution of the pH in the Cementitious Components of a Model Nuclear Waste Repository', TP Report TP 1160 (1986).
4. A. Haworth, S.M. Sharland, P.W. Tasker and C.J. Tweed, 'A Guide to the Coupled Chemical Equilibria and Migration Code CHEQMATE', NSS Report NSS-R113 (1988).
5. D.L. Parkhurst, D.C. Thorstenson, and L.N. Plummer, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations, 80-96 (1985).
6. A. Haworth, S.M. Sharland, P.W. Tasker and C.J. Tweed, 'Evolution of the Groundwater Chemistry Around a Nuclear Waste Repository', presented at the Symposium for the Scientific Basis for Nuclear Waste Management at the MRS Fall Meeting, Boston, 1987.
7. U. Berner, J. Jacobsen, I.G. McKinley, 'The Near-Field Chemistry of a Swiss L-ILW Repository', presented at NEA/NAGRA workshop on near-field assessment of repositories for low- and medium-level waste, 23-25th November 1987.

論文

[1087] コンクリート中への塩化物浸透速度に関する実験

○正会員 榊田佳寛 (建設省建築研究所)  
 正会員 友沢史紀 (東京大学工学部)  
 正会員 安田正雪 (建設省建築研究所)  
 原 謙治 (建設省建築研究所)

1. はじめに

コンクリート中への塩分浸透過程を解析的に取り扱う場合には拡散理論を適用することが多い。その時に問題となるのは拡散係数および境界条件である。既往の調査、研究によれば既存構造物の調査から得られる拡散係数と実験から得られる拡散係数の間には大きな差がある<sup>1)</sup>ことが報告されている。実構造物と実験とでは、コンクリート中への塩分浸透方法が違うため、適用すべき境界条件も異なることが考えられる。本報告は、コンクリート中への塩分浸透方法の違いによって浸透速度がどのように変わるかを把握することを目的として、実験の状況に適合するような境界条件を設定し、拡散方程式の解を求め実験結果と比較検討したものである。

2. 実験概要

2.1 塩分浸透試験方法

塩分浸透試験の方法は、コンクリートが海水に接している場合と飛沫帯にある場合とを想定して、コンクリート供試体をNaCl溶液中へ浸漬して塩分を浸透させたもの(実験Ⅰ)と、NaCl溶液中への浸漬と乾燥とを繰り返して塩分を浸透させたもの(実験Ⅱ)の2種類とした。

表1 実験計画

要 因	水 準	
	実 験 Ⅰ	実 験 Ⅱ
塩水浸透試験条件	塩水浸漬 (20℃)	塩水浸漬 (20℃) 4日 乾燥 (50℃) 3日
水セメント比	45~65 %	50 , 60 %
浸漬水のNaCl濃度	1.5, 3, 6, 12 %	3 %
供試体寸法	15×15×53 cm	10×10×40 cm

実験計画の概要は表1に示すとおりである。

2.2 使用材料およびコンクリートの調合

セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は鬼怒川産川砂(絶乾比重2.63, 吸水率2.29%)、粗骨材には青梅産碎石(絶乾比重2.59, 吸水率0.99%)を使用した。コンクリートの調合および性質を表2に示す。

表2 コンクリートの調合および性質

2.3 供試体の作製方法

供試体は、15×15×53cmおよび10×10×40cmの角柱とし、材令4週まで封緘養生して、その後材令6週まで恒温恒湿室に保存した。供試体は、上下および

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単 位 量 (kg/m <sup>3</sup> )				スランプ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )
		セメント	水	細骨材	粗骨材			
Ⅰ	45	39	411	185	663	1030	18.0	430
	55	42	335	185	739	1017	17.5	313
	65	44	284	185	792	1006	18.0	250
Ⅱ	50	41	380	190	702	1004	18.0	352
	60	45	316	186	799	974	17.0	289

両端面をエポキシ樹脂を塗布してシールし、両側面から塩分を浸透させるようにした。

### 2.3 塩分量の測定方法

コンクリート用ドリル (φ10mm) を用いて、両側面の 5~10箇所程度の位置で、深さ方向に供試体の中央部まで 0.5~1.5cm (実験Ⅰ) および 1.0cm (実験Ⅱ) 毎に穿孔して粉末試料を 10g 程度採取した。採取した試料は、硝酸で溶解した後、チオシアン酸第二水銀吸光光度法あるいは電位差滴定法で塩素イオンの定量を行った。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 コンクリート中の塩分分布

実験Ⅰで NaCl 濃度 3% 溶液に浸漬した場合および実験Ⅱの結果を、コンクリートの深さ方向における塩素イオン量 (g/cm<sup>3</sup>) で表すと図 1, 図 2 のようになる。

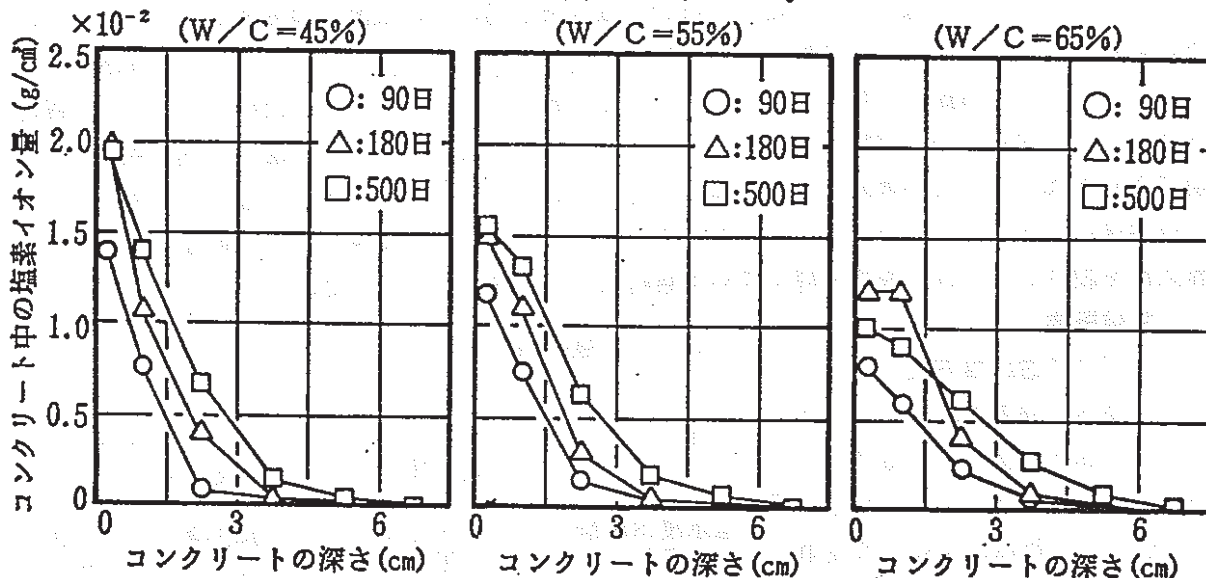


図 1 塩分分布 (実験Ⅰ)

コンクリート中の塩素イオン量は、表面部分で多く内部に進むに従って少なくなっている。また、実験Ⅰ、Ⅱともに比較的短時間に多くの塩素イオンが浸透したことが認められる。これは、NaCl 溶液に供試体を浸漬した際、NaCl 水溶液の吸収にともなって多くの塩分が浸透したためと考えられる。

表面部分の塩素イオン量は、実験ⅠとⅡとではほぼ同程度の値であるが、内部では差があり浸漬期間が長くなるにしたがって差が大きくなる傾向にある。実験Ⅰでは、塩水浸漬日数が 6 ヶ月になっても、コンクリート表面から 4~5 cm 以上内部では塩分の浸透は非常に少ない。これに対して実験Ⅱでは、塩水浸漬

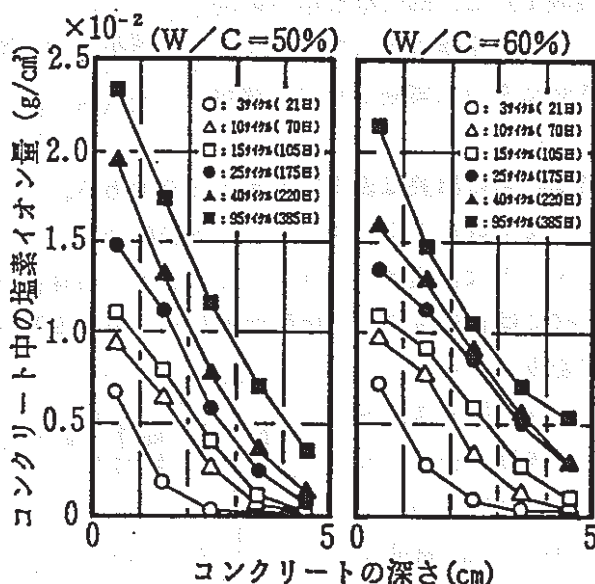


図 2 塩分分布 (実験Ⅱ)

日数+乾燥日数が 140~190 日になると 4~5 cm の深さまで多量の塩分が浸透しているのが認められる。実験Ⅱでは NaCl 溶液への浸漬と乾燥とを繰り返しているために、NaCl 水溶液の吸収にと



もなう塩分の浸透の回数が多く、そのため実験Ⅰに比べ多量の塩分が浸透したと考えられる。

### 3.2 塩分浸透量の経時変化

図3は、実験ⅠでNaCl濃度3%水溶液に浸漬した場合および実験Ⅱにおいて、塩水浸漬日数または塩水浸漬日数+乾燥日数に対するコンクリートの表面部分(0~1cm)の塩素イオン量の経時変化を示したものである。また、図4はコンクリート中へ浸透した全塩素イオン量の経時変化である。

図3、図4によれば、実験Ⅰの場合はコンクリートの表面部分(0~1cm)の塩素イオン量および浸透した全塩素イオン量は試験日数の経過とともに増加する傾向にある。しかし、試験日数が180日を越えると増加の割合はゆるやかになり、一定の値に近づく傾向を示す。これに対して実験Ⅱの場合は、増加の割合は急激で、180日を越しても塩素イオン量は増加し続けている。これは、実験Ⅰでは供試体が飽水状態に達した後は、塩素イオン濃度の差によりゆっくり浸透するのに対して、実験Ⅱでは乾燥・浸漬の繰り返しにより、水分の移動とともに塩分が浸透し、継続的に塩分が供給されるためと考えられる。

次に水セメント比による塩分浸透状況の差をみると、実験Ⅰ、Ⅱともにコンクリート表面部分では水セメント比が小さい方が塩素イオン量が高くなる傾向が認められる。一方、コンクリート内部については、図1および図2からも水セメント比が大きい方が塩素イオン量が高くなる傾向にあることがわかる。しかし、コンクリート中に浸透した全塩素イオン量は、図4から水セメント比による差はほとんど認められない。

3%NaCl水溶液中の塩素イオン量が $1.82 \times 10^{-2}$  g/cm<sup>3</sup>であることおよび飽水状態のコンクリートの単位容積当たりの含水率が15~20%であることから、3%NaCl水溶液がそのままコンクリート中に吸収されると仮定した場合、コンクリート中の塩素イオン量は最大でも $2.73 \times 10^{-3}$ ~ $3.64$

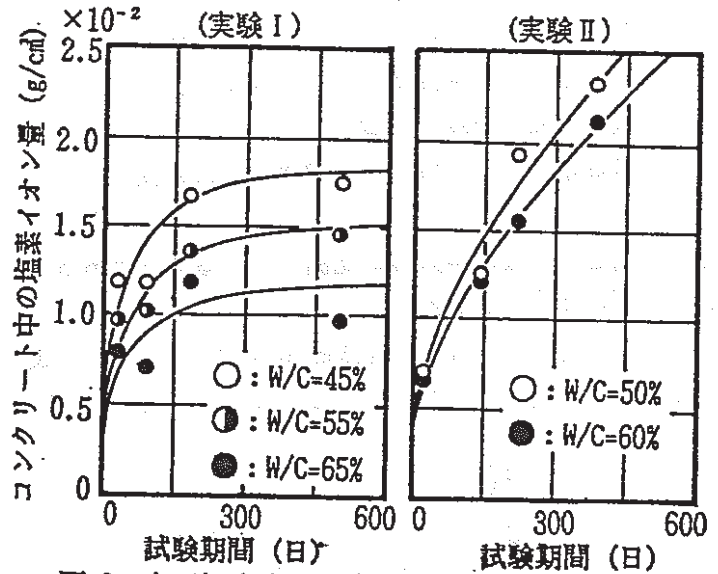


図3 表面部分(0~1cm)の塩分浸透量の経時変化

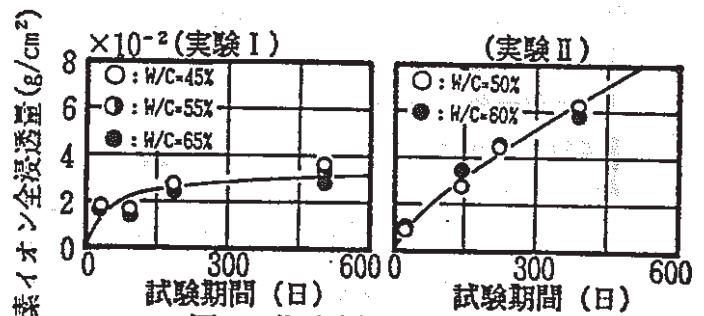


図4 塩分全浸透量の経時変化

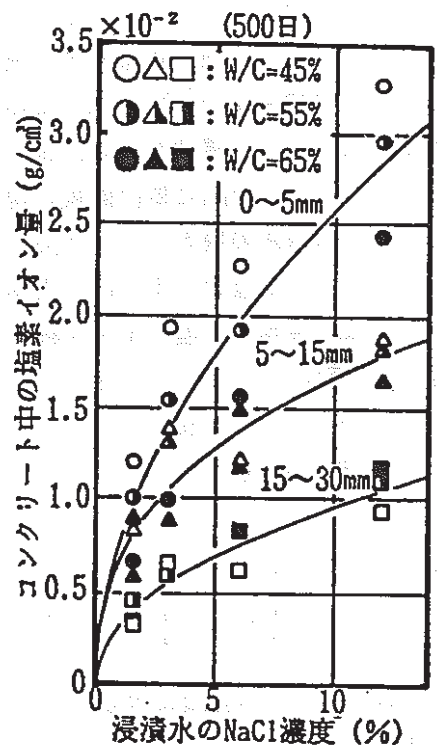


図5 浸漬水の塩分濃度の影響



$\times 10^{-3}$ 程度であると予想される。しかし、実験結果によると、コンクリートの表面部分の塩素イオン量は $10 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ を越えており、コンクリートの含水率と浸漬水の塩素イオン濃度との積から得られる値の数倍となっている。この理由として、塩水浸漬中に、コンクリートの界面付近で浸漬水の塩素イオン濃度が濃縮されながら浸透していくことが考えられる。

### 3.3 浸漬水のNaCl濃度の影響

塩水浸漬日数 500日における浸漬水のNaCl濃度とコンクリートの各部分における塩素イオン量の関係(実験 I)を示すと図5のようになる。コンクリート中の塩素イオン量は、浸漬水のNaCl濃度に比例せず、ほぼ平方根に比例しているようである。

### 4. 拡散方程式と境界条件

塩化物が含まれていない半無限固体のコンクリートの表面に塩素イオンが衝突し、内部に浸透・拡散していく過程は、次のような一次元の拡散方程式で表される。

〔基礎式〕 
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots\dots\dots (1)$$

〔境界条件〕  $C = \phi(t) \quad (x = 0) \dots\dots\dots (2)$

$C = 0 \quad (x = \infty) \dots\dots\dots (3)$

〔初期条件〕  $C = 0 \quad (t = 0) \dots\dots\dots (4)$

ここに C : コンクリート中の塩素イオン量 (g/cm<sup>3</sup>)    x : コンクリートの表面からの深さ (cm)  
 D : 拡散係数 (cm<sup>2</sup>/day)    t : 経過時間 (day)

塩分浸透実験によれば、コンクリート中の塩素イオン量は試験日数の増加とともに蓄積されていき、コンクリートの表面部分においても塩素イオン量は時間の経過とともに増加している。条件(2)は、コンクリート表面の塩素イオン量が時間的に変化することを意味している。

また、コンクリート中への塩分浸透に際しては、コンクリートの界面で浸透水の塩分濃度が濃縮される傾向にある。従って、境界条件を考えるにあたってコンクリートの表面部分に、比較的自由に水分・塩素イオンの出入りが可能で、外部の条件によってのみその塩素イオン量が影響され、そこでは深さ方向に塩素イオン量の勾配がない厚さ d の薄い境界層を設定することとした<sup>2)</sup>。

境界層の容積を V (cm<sup>3</sup>)、塩水に接している面積を A (cm<sup>2</sup>) とすると  $V = A \cdot d$  となる。また、境界層の塩素イオン濃度を C (g/cm<sup>3</sup>) とすると、境界層に含まれる塩素イオン量は  $C \cdot V$  (g) となる。一方、単位時間に単位面積の境界層に衝突する塩素イオン量を  $C_0$  (g/cm<sup>2</sup>/day) とすると、単位時間に面積 A の境界層から衝突し、吸収・浸透される塩素イオン量は  $a \cdot A \cdot C_0$  (g/day) となる(但し、a は塩素イオンの吸収率とする)。また、境界層から溶液中に移動し失われる塩素イオン量は、境界層の塩素イオン濃度に比例するものとする、単位時間に境界層から失われる塩素イオン量は  $k \cdot V \cdot C$  (g/day) となる(但し、k は流失速度係数(/day)である)。

境界層では次の式が成り立つ。

$$\frac{\partial(CV)}{\partial t} = a \cdot A \cdot C_0 - k \cdot V \cdot C \dots\dots\dots (5)$$

両辺を V でわると次式となる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{a}{d} \cdot C_0 - k \cdot C \dots\dots (6)$$

右辺の第1項は、境界層に吸収される塩素イオン量を示しており、境界層が薄いほど多く蓄積される傾向があることを示している。  $a/d = \alpha$  とおき(6)式を(2)式に代入すると(7)式が得られる。

$$\phi(t) = \frac{\alpha C_0}{k} (1 - e^{-kt}) \dots\dots\dots (7)$$

5. 拡散方程式の解

拡散方程式(1)および境界条件(2)~(4)を解くと次式のようになる。

$$C = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \phi \left( t - \frac{x^2}{4Du^2} \right) \exp(-u^2) du \dots\dots\dots (8)$$

(8)式に(7)式を代入して整理すると以下のようになる。

$$C = \frac{\alpha C_0}{k} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-u^2) du + e^{-kt} \int_0^{\frac{2\sqrt{Dt}}{x}} \frac{1}{u^2} \exp\left(-\frac{1}{u^2} + \frac{kx^2 u^2}{4D}\right) du \right) \right) \dots (9)$$

6. 実験結果への拡散方程式の適用

6.1 拡散係数, 境界条件の設定および計算結果

実験 I (NaCl 3%), 実験 II で, 各試験日数における表面部分の塩素イオン量の実測値の経時変化に(7)式をあてはめ  $k$ ,  $\alpha \cdot C_0$  および  $\alpha \cdot C_0/k$  の値を算出すると表3のようになる。

表3  $k$ ,  $\alpha \cdot C_0$ ,  $\alpha \cdot C_0/k$  および  $D$

実験	W/C (%)	$k$ ( $\times 10^{-2}/\text{day}$ )	$\alpha \cdot C_0$ ( $\times 10^3 \text{g}/\text{cm}^3/\text{day}$ )	$\frac{\alpha C_0}{k}$ ( $\times 10^{-2} \text{g}/\text{cm}^3$ )	$D$ ( $\times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{day}$ )
I	45	2.1	2.0	1.0	0.67
	55	2.4	1.9	0.8	1.00
	65	2.1	1.1	0.5	1.33
II	50	0.4	0.6	1.5	2.67
	60	0.5	0.5	1.0	3.33

また, これらの値を用いて塩分の浸透深さから求めた拡散係数  $D$  の値もあわせて示した。

これらの値と(9)式を用いて計算した結果と実測結果との比較を図6, 図7に示す。計算結果と実測結果はよくあっていることがわかる。

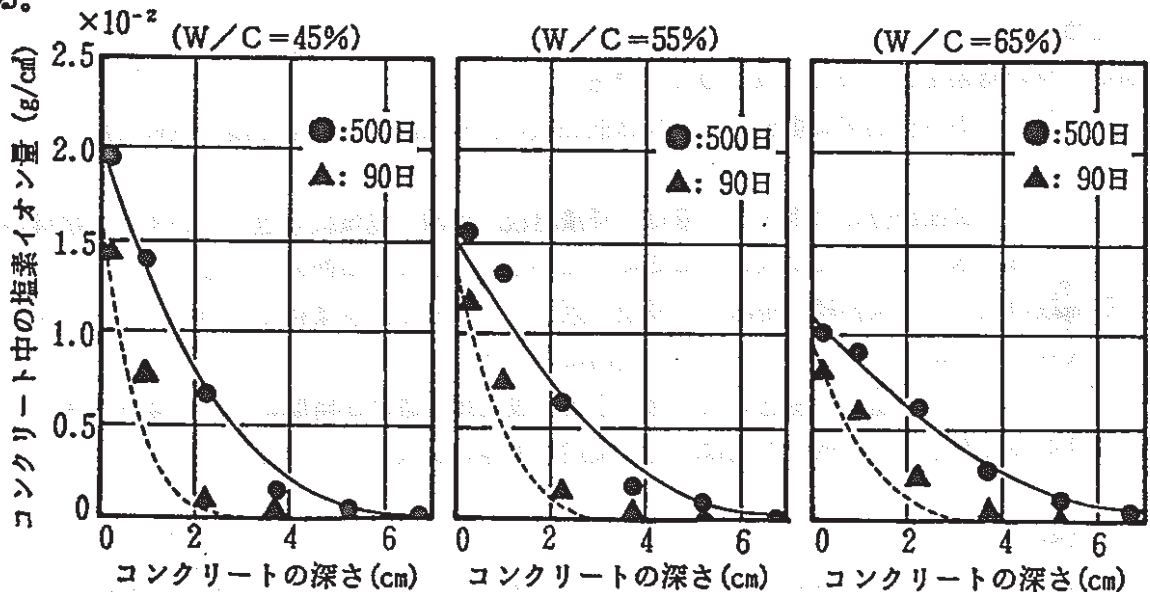


図6 塩分浸透の計算例 (実験 I)

流失速度係数  $k$  は, 実験 I で  $2 \times 10^{-2} / \text{day}$  程度, 実験 II で  $0.5 \times 10^{-2} / \text{day}$  程度の値となり,



実験Ⅰが実験Ⅱの4～5倍となっている。これは、実験Ⅰが常に塩水中に浸漬されているのに対して、実験Ⅱでは試験期間の約半分が乾燥条件となっていることにより、塩分の流失の時間が短いためと考えられる。

経過時間  $t$  が十分長い場合のコンクリート表面部分の塩素イオン量は、 $\alpha \cdot C_0/k$  で計算されるが、この値は、実験Ⅰで  $0.5 \text{ g/cm}^2 \sim 1.0 \text{ g/cm}^2$ 、実験Ⅱで  $1.0 \text{ g/cm}^2 \sim 1.5 \text{ g/cm}^2$  となり、実験Ⅱの方が実験Ⅰより大きい。この結果は、実験結果とよくあっている。

さらに  $\alpha \cdot C_0/k$  の値を水セメント比別に比較すると、水セメント比が大きくなるにしたがって  $\alpha \cdot C_0/k$  は小さくなっており、実験結果の傾向とよくあっている。境界層

の厚さ  $d$  は、水セメント比が大きく、空隙の大きいコンクリートでは大きく、水セメント比が小さく緻密なコンクリートでは小さくなると考えれば妥当な結果と言えよう。

### 6.2 拡散係数

拡散係数の値は、実験Ⅰで  $0.7 \text{ g/cm}^2/\text{day} \sim 1.3 \text{ g/cm}^2/\text{day}$ 、実験Ⅱで  $2.7 \text{ g/cm}^2/\text{day} \sim 3.3 \text{ g/cm}^2/\text{day}$  となっており、実験Ⅱの方が実験Ⅰよりも大きい。これは、実験ⅡがNaCl溶液浸漬・乾燥の繰り返しを行っているためNaCl溶液の吸収にともなう塩分浸透の回数が多く、実験Ⅱに比べて多量の塩素イオンが浸透するためと考えられる。

また、実験Ⅰ、実験Ⅱとも拡散係数は、水セメント比が大きくなるにしたがって大きくなる傾向にある。

### 7. まとめ

今回の実験の結果をまとめると以下のようなものである。

- (1) コンクリート中へ浸透する塩分量および拡散係数は、浸漬継続よりも浸漬・乾燥の繰り返しの方が大きい。
- (2) コンクリート表面部分の塩素イオン量は、浸漬継続、浸漬・乾燥繰り返しのいずれの試験条件においても、水セメント比が大きくなるにしたがって小さくなる傾向にあった。
- (3) 拡散係数の値は、浸漬継続、浸漬・乾燥繰り返しのいずれの試験条件においても、水セメント比が大きくなるにしたがって大きくなる傾向にあった。
- (4) コンクリート中への塩分の浸透を取り扱う上で、表面塩分濃度が時間によって変化するような境界条件を設定した拡散方程式は、塩分浸透の実際の状況を良くシミュレートできる。

#### 〔参考文献〕

- 1) 越川他、コンクリートの塩分浸透速度に関する一考察、セメント技術年報40、昭和61年
- 2) 榊田他、鉄筋コンクリート造建物の塩害調査（その3）、日本建築学会大会梗概集、昭和61年

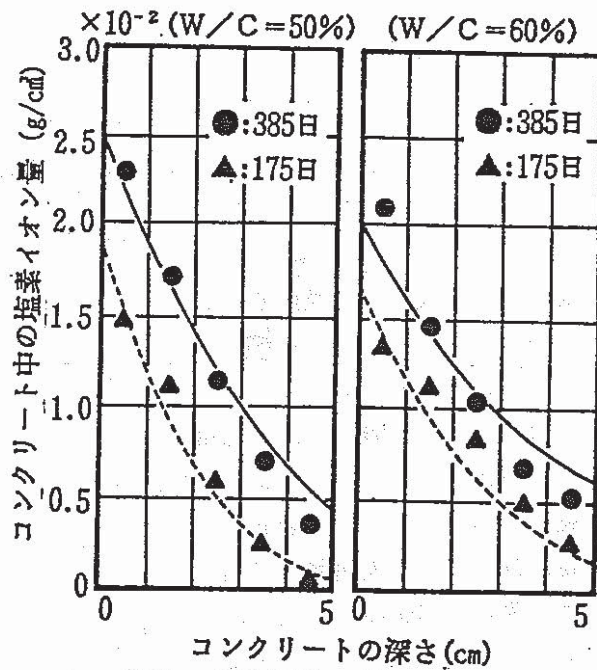


図7 塩分浸透の計算例（実験Ⅱ）

論文

[1088] 人工海水を用いたコンクリート中の鉄筋の腐食と防食に関する研究

正会員 ○枝広英俊 (芝浦工業大学工学部)  
正会員 依田彰彦 (足利工業大学工学部)

1. まえがき

コンクリート中に塩素イオン (以下Cl<sup>-</sup>とも記す) が存在する理由としては、昭和61年でコンクリート用骨材として約 2,650万トン (全細骨材使用量の22.2%) 使用されている海砂の除塩不足や、Cl<sup>-</sup>を含む化学混和剤及び練り混ぜ水による混入、あるいは海水飛沫帯や海塩粒子の浸透・蓄積などがあげられ、許容量を超えると鉄筋の腐食が促され、ひいては鉄筋コンクリート構造物の耐久性を著しく損なう大きな要因となる。

その対策として、昨年Cl<sup>-</sup>の総量規制が実施され、既に(財)国土開発技術センターより15社17機種 (昭和62年10月現在) の測定機器が認定を受け、その管理体制の充実が益々図られている。

しかし、練り混ぜ時からCl<sup>-</sup>が含まれるコンクリート中の鉄筋の腐食性状やCl<sup>-</sup>の挙動に関する研究、さらには硬化したコンクリートの除塩対策は、未だ十分とはいえないのが現状であろう。

そこで本実験研究では、人工海水と一部に天然海水を用いたCl<sup>-</sup>総量の異なる角柱供試体 (15×15×17cmで、一部の供試体は複層模様仕上塗材を施した) に対して、オートクレーブによる腐食の促進試験と屋外自然暴露試験を行い、予め埋め込んだみがき棒鋼の発錆面積率を求め、併せて金属顕微鏡による写真撮影やX線回折による腐食成分の分析を試み、コンクリート中の腐食性状を検討した。また、Cl<sup>-</sup>の挙動及び除塩に関しては、硬化したコンクリート中の全Cl<sup>-</sup>を電位差滴定法により測定し、保存方法とその期間の違いによる比較や、除塩方法の違いによる効果を検討した。

なお、屋外自然暴露試験による発錆面積率の測定は材令を91日、1年、5年、10年とし、既に材令1年迄の結果を得ているが、発錆が認められず本報告では割愛した。

2. 実験の概要

2.1 主な使用材料

(a) 骨材 鬼怒川産の細・粗骨材を用い、主な品質を表-1に示す。

(b) セメント 使用したセメントは2種類で、主な品質と化学成分を表-2に示す。

(c) 化学混和剤 主成分が天然樹脂酸塩のAE剤(略号V)と、リグニンスルホン酸塩ポリオール複合体(略号P)、及びオキシカルボン酸塩(略号H)のAE減水剤を用いた。

(d) 練り混ぜ水 人工海水はJIS(案)に基づき、表-3に示

表-1 使用した骨材の主な品質

種類	表乾比重	吸水率(%)	粗粒率	実積率(%)	最大寸法(mm)
粗骨材	2.56	1.97	6.94	65.4	25
細骨材	2.59	2.55	2.53	64.7	(2.5)

表-2 使用したセメントの主な性質と化学成分 (%)

(各社報告による)

セメントの種類	略号	比重	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	lg. loss	insol	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	R <sub>2</sub> O
普通ポルトランドセメント	N	3.15	3,240	0.7	0.2	21.5	5.1	2.9	64.0	1.8	2.00	0.370	0.460	0.67
高炉セメントB種	SB	3.03	3,710	0.9	0.2	26.4	10.3	2.2	53.5	3.6	2.1	—	—	—



## 論文 [1094] コンクリートの中性化の機構

正会員○佐伯竜彦（東京工業大学大学院）  
正会員 大賀宏行（東京工業大学工学部）  
正会員 長滝重義（東京工業大学工学部）

### 1. まえがき

コンクリートの中性化は内部のpHを低下させることによって、鉄筋の腐食の可能性を生じさせるため、鉄筋コンクリート構造物の耐久性を考える上で中性化の進行を精度よく予測することは極めて重要である。中性化の進行予測を行うためには先ず、その機構を解明することが不可欠であり、さらに、これから問題となると考えられる塩害等との複合劣化に対応していくためにも、現象の機構を捉えることが大切である。しかしながら、自然に暴露した供試体の中性化の進行は著しく遅く、また、中性化以外の影響も受ける可能性があることから、長期試験の結果から中性化の機構を把握することは困難である。

そこで、本研究では第一段階として中性化機構を基礎的に解明することを目的として、促進中性化試験を行い、モルタル供試体の中性化深さの経時変化について、供試体中の含水状態、水酸化カルシウムの移動及び微細組織と関連させ検討を加えたものである。

### 2. 実験概要

#### 2-1. 使用材料

セメントはセメント中にフライアッシュや高炉スラグなどの微粉末を含まない、研究用普通ポルトランドセメントを用いた。

細骨材は豊浦標準砂、相馬砂の細、粗砂の三種を等重量混合して用いた。

#### 2-2. 配合

モルタルの配合は、水セメント比を6種類とし、ペーストと骨材の体積比が同一となるように決定した。配合を表-1に示す。

表-1 モルタルの配合

水セメント比 (%)	単位セメント量 (kg/m <sup>3</sup> )	単位水量 (kg/m <sup>3</sup> )	単位細骨材量 (kg/m <sup>3</sup> )	S/C	flow	初期水中養生 (日)
35	745.9	261.1	1319.4	1.77	119	0, 28
45	648.6	291.8	1319.4	2.03	173	28, 91
55	573.6	315.5	1319.4	2.30	214	28, 91
60	542.3	325.4	1319.4	2.43	220	0, 28
65	514.2	334.2	1319.4	2.57	241	28, 91
75	465.9	349.4	1319.4	2.83	236	0, 28

#### 2-3. 供試体

供試体は4×4×16cmであり、初期養生終了後、底面を除いた他の5面をエポキシ系接着剤でシールした。

2-4. 初期養生

初期水中養生期間は0、28及び91日の3種類である。供試体は打設後24時間で脱型し所定の材令まで20°Cの水中養生を行った。

2-5. 試験方法

a) 促進中性化試験

所定の初期養生終了後、供試体を促進中性化装置内に設置した。促進条件は温度40°C、相対湿度50%、二酸化炭素濃度7%とした。中性化深さの測定は、初期養生として水中養生を28日間行った場合、促進中性化材令10週目まで、水中養生を91日間行った場合、促進中性化材令20週目まで行った。中性化深さの測定は、所定の材令において供試体の軸方向端部から順次25mmの厚さで割裂し、その断面にフェノールフタレインの1%エタノール溶液を吹き付け、未着色部分を中性化部分として測定を行った。また、中性化深さ測定時には同一配合かつ同一養生条件の重量測定用供試体の重量変化も併せて測定した。

b) 水中浸漬及び気中暴露試験

所定の期間促進中性化を行い、その後水中浸漬または気中暴露を継続し、中性化深さを測定した。水中浸漬は温度20°Cで、気中暴露は温度20°C、相対湿度60%でソーダ石灰を用いて二酸化炭素を除去した環境下において行った。

c) 細孔径分布

細孔径分布の測定は水銀圧入法によって行った。

d) 水酸化カルシウム量及び炭酸カルシウム量

水酸化カルシウム量、炭酸カルシウム量はX線回折により求めた。定量は内部標準法により酸化亜鉛とのピーク比を用いて行った。また、一部の試料は熱重量分析による定量も併せて行った。

3. 結果と考察

a) 中性化深さの経時変化と水分蒸発量

図-1は中性化深さの経時変化であり、図-2は供試体からの水分蒸発量を示したものである。図より中性化進行と供試体からの水分蒸発量には密接な関係があると思われる。そこで水分蒸発量と中性化深さとの関係とを図-3に示す。水セメント比35%を除いて配合、養生条件にかかわらず、同量の水が蒸発したときの中性化深さは同一である。これは配合、養生条件にかかわらず水を供試体内に捉えておく能力だけが中性化速度を決定していることを示していると考えられる。二酸化炭素の拡散係数は気相の場合、 $0.138\text{cm}^2/\text{s}$  (空気中で、0°C、1気圧)、液相の場合、 $1.74 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$  (20°C) であり液相の拡散係数は気相に比べて無視できるほど小さいことから、コンクリート内の空隙が水で満たされている場合、二酸化炭素の浸入はほとんど無いと考え

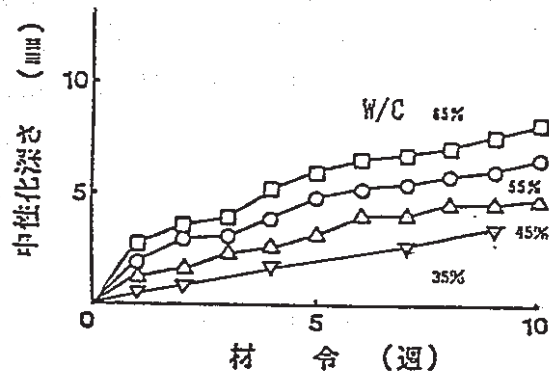


図-1. 中性化深さの経時変化

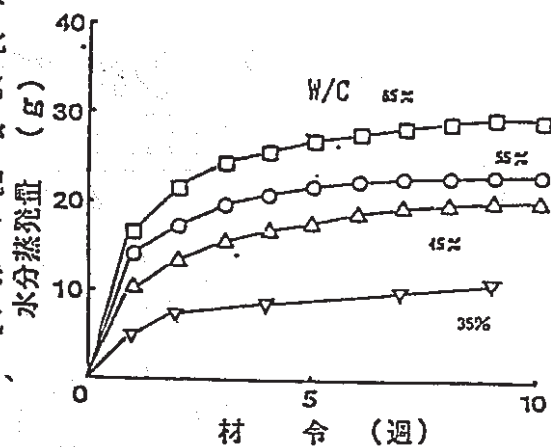


図-2. 供試体からの水分蒸発量

られる。そのため、水分が蒸発し水で閉塞されていない空隙ができた途端に二酸化炭素が入り込み中性化が起きていると考えられる。図-3のような現象は促進試験のような二酸化炭素濃度が高い場合のみ起こっている可能性もあるので、初期水中養生0日で気中に暴露したもの（温度20°C、相対湿度60%、二酸化炭素濃度0.03%）についても検討したが、図-4のように同様な傾向を示していた。図-3、4では水セメント比35%の場合だけ他の配合より中性化深さが大きい、X線回折によって初期養生終了後の水酸化カルシウム量を測定したところ、水セメント比45%以上ではどの配合でもほとんど同じ量であったのに対し35%ではピーク比にして他の配合の半分程度しかなかった。このため中性化深さが他の配合より大きかったものと考えられる。

中性化が進行した場合、炭酸カルシウムの生成によって供試体重量が増加すると言われているが<sup>2)</sup>、熱重量分析によって中性化していないモルタル中の水酸化カルシウム量を測定したところ、水セメント比35%のものを除いて約0.002mol/cm<sup>3</sup>程度であった。この値より4×4×16cm供試体中のすべての水酸化カルシウムが炭酸カルシウムになったときの重量増加を試算してみると10g程度である。今回の実験では中性化深さは5~10mm程度であり、中性化部分の水酸化カルシウムがすべて炭酸カルシウムになっているわけでもなく、しかもここで問題としているのは促進材令の初期であるので、炭酸カルシウム生成による重量増はわずかと考えて良いと思われる。そのため、ここでは供試体の重量減少は水の供試体からの蒸発によってのみ起こると仮定している。

中性化の進行には供試体内の水の挙動が重要な役割を果たしていると考えられるので、内部の湿度分布について検討を加えた。湿度分布の計算は Pickett の数値計算を利用した岡田らの方法<sup>3)</sup>によって拡散係数Dと表面係数fを乾燥初期の供試体の重量変化から求め、拡散係数の湿度への依存性は Bazant<sup>4)</sup>、永松らの研究<sup>5)</sup>を参考に決定し、以下の拡散方程式を差分近似して計算を行った。

$$\partial C / \partial t = \partial / \partial x (D \partial C / \partial x)$$

境界条件は、

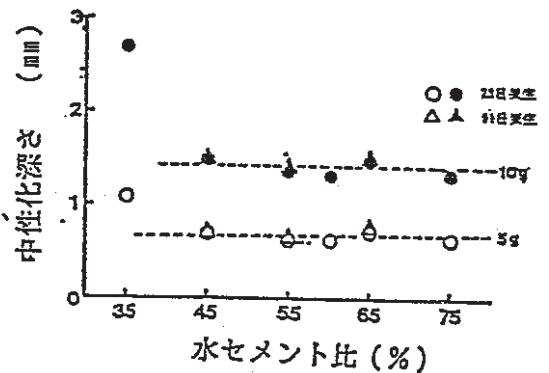


図-3. 水分蒸発量と中性化深さの関係

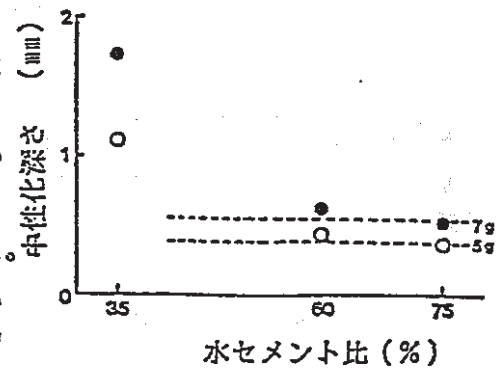


図-4. 水分蒸発量と中性化深さの関係

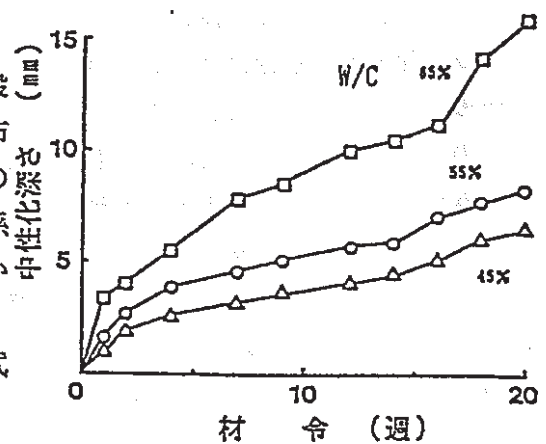


図-5. 中性化深さの経時変化

シールの無い面  $D \partial C / \partial x = f (C_0 - C_s)$

シールのある面  $\partial C / \partial x = 0$

ここでC<sub>0</sub>は周囲の湿度、C<sub>s</sub>は供試体表面の湿度である。

解析の結果、10gの水が蒸発した時の中性化部分境界面の位置での含水量を用いて空隙となった細孔部分の体積を求めたところ、水セメント比45%の場合は0.034cc/g、55%の場合は0.035cc/g、65%の場合は0.035cc/gであり、配合によって中性化していない初期の状態での細孔量、含水量が異なっているにもかかわらず水の蒸発によって空隙となった体積はほぼ同じであった。このことより、中性化の進行速度は水分蒸発による空隙の形成によって左右されていると考えられる。

図-5は初期養生として水中養生を91日間行った供試体の中性化深さの経時変化を示したものである。図より促進中性化材令15週目前後から中性化深さが急激に増加している。この時点の供試体内部の湿度分布を計算したところ、ほぼ均一となっていた。従って、この時点からは水の蒸発が律速とならず、他の要因、主に二酸化炭素の拡散と炭酸カルシウム生成反応の反応速度が律速になっていると考えられる。

b) 水酸化カルシウムの拡散

中性化の進行に際してコンクリート内部の水酸化カルシウムが炭酸化反応によって消費されると、供試体内部から表面に向かって水酸化カルシウムの拡散が起こっていると言われていたが<sup>6)</sup>、この現象を確認するため、1、2、4、7および9週間促進中性化試験を行い、その後水中浸漬または気中暴露を行い、中性化深さの経時変化を測定した。図-6、7に水セメント比55%で初期に28日間水中養生を行った供試体の中性化深さの経時変化を示す。促進中性化試験後の水中浸漬、気中暴露により中性化深さは減少しており、供試体内部から表面へ向かって水酸化カルシウムが拡散し、一度中性化した部分のpHを上昇させていることが確認できた。また、中性化深さの減少速度は水中浸漬の方が著しく大きい。また、供試体内部の水分量の違いが影響しているものと考えられる。

c) 微細組織の変化

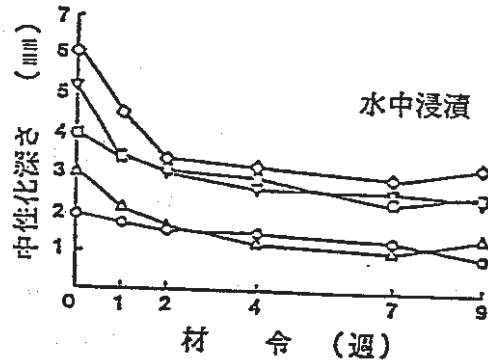


図-6. 中性化深さの経時変化

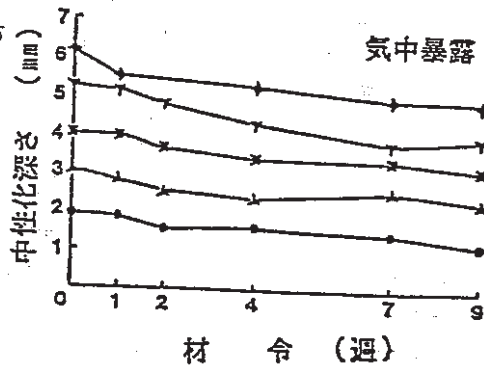


図-7. 中性化深さの経時変化

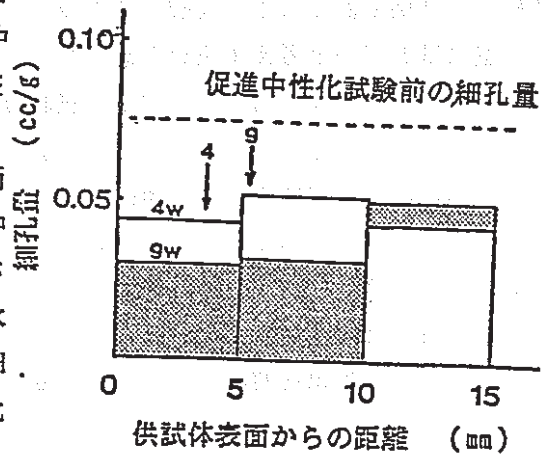


図-8. 細孔量の経時変化 (75~75000 Å)



一般にコンクリートが中性化すると、水酸化カルシウムから炭酸カルシウムが生成されるため細孔量が減少し、強度が増加すると言われている<sup>3)</sup>。図-8は水セメント比55%で初期養生として91日間水中養生を行い、促進中性化試験を行った供試体の細孔量(75~75000Å)の経時変化を示したものである。矢印は中性化深さを示す。促進4週目では供試体表面から5~10mmの部分に他のものに比べ促進中性化試験前の細孔量からの減少量が少なくなっており、9週目では10~15mmの部分の細孔減少量が小さくなっている。炭酸カルシウムの生成によってのみ細孔量が増加するならば、細孔の減少量は表面に近くなるにしたがい増加するはずであり、また、促進材令が増加した場合に細孔量が増加することは無い。従って、細孔量の変化にはそれ以外の作用が働いていると考えられる。コンクリート内の水酸化カルシウムは水に対する溶解度が小さいためにその大部分が結晶の形で存在している。しかし中性化によって液相中の水酸化カルシウムが消費されると、それを補うために固相から水酸化カルシウムが溶解し、移動していると考えられる。図-9は図-8と同じ供試体の水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの量を示したものであるが、10~15mmの部分に着目すると、促進4週目から9週目にかけて炭酸カルシウム量がほとんど変化していないのに対し、水酸化カルシウム量が減少しており明らかに水酸化カルシウムが移動していることが確認できる。このように、中性化の進行に伴い炭酸カルシウム生成によるコンクリート組織の密実化と水酸化カルシウム溶解によるポーラス化の2つの現象が起きていることが明らかになった。

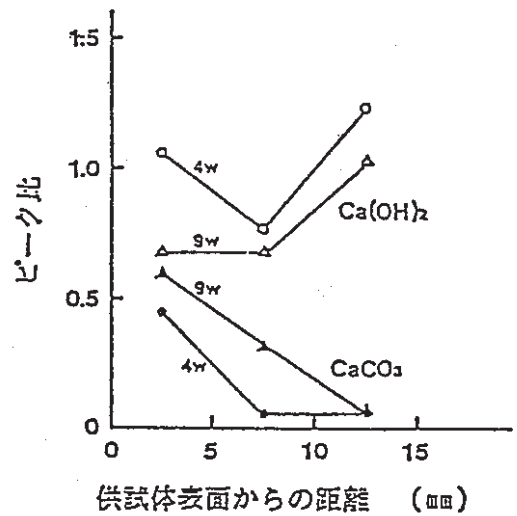


図-9. 水酸化カルシウム

及び炭酸カルシウム量

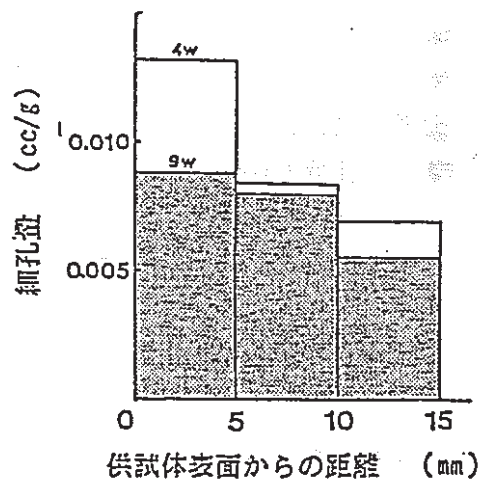


図-10. 細孔量の経時変化

(3000 Å以上)

コンクリートからの水の蒸発は大きな細孔の方が早いと考えられる<sup>7)</sup>。従って、乾燥の進行過程では大きな径の細孔ほど早く水が蒸発していると思われる。中性化を引き起こす炭酸化反応は水が無いと起きないことから、乾燥の早い表面付近では大きな径内には水が存在せず、炭酸化反応が起きない。

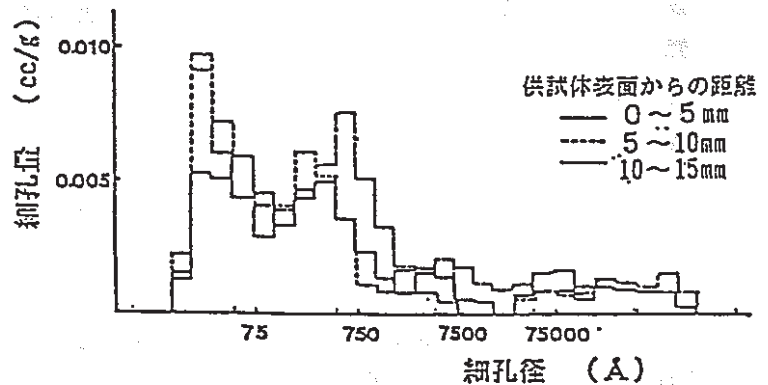


図-11. 細孔径分布

そのため、比較的水が残存している供試体内部に比べ大きな径の細孔量が多くなると考えられる。

図-10は図-8と同じ供試体の半径3000Å以上の細孔の細孔量を示したものであるが、表面から内部へ向かって大きな径の細孔量が減少していることが明かとなった。

図-11は同じ供試体の促進9週目における細孔径分布を示したものであるが、表面に近くなるほど小さな径の細孔ほど細孔量が減少していた。促進4週目から9週目にかけて、0～5mmの部分では表面付近でも細孔内に水が残っていると考えられる200Å以下の径の細孔量が著しく減少し、5～10mm部分では1000Å程度の細孔が減少していた。また、10～15mm部分では500～1500Åの範囲で細孔量が増加していた。これは、水酸化カルシウム溶解と移動によるものと考えられる。このように、微細組織は中性化の進行度合、乾燥の度合によって細孔量の減少や増加が起きており、変化する径の大きさも変わってくるということが明かとなった。

#### 4. 結論

以上の検討により、コンクリートの中性化の機構は次のようになっていると考えられる。

- ①コンクリートが飽水状態の場合は二酸化炭素が浸入できず、ほとんど中性化は起きない。
- ②ある程度水が蒸発すると、二酸化炭素が浸入し中性化が起こることから、初期の段階では水の蒸発が中性化進行の律速になっている。
- ③乾燥が進み供試体内の水の分布が均一になると、中性化の進行は水の蒸発による律速から二酸化炭素の拡散、炭酸カルシウムの生成反応律速になり中性化の進行速度は著しく増大する。
- ④炭酸化反応によって水酸化カルシウムが消費されると、それを補うために内部から水酸化カルシウムが移動する。
- ⑤中性化の進行の度合と乾燥の度合、つまり、供試体表面からの距離によって、炭酸カルシウムの生成による細孔量の減少は大きさの異なる細孔内で起こる。
- ⑥中性化の進行に伴い炭酸カルシウムの生成によるコンクリート組織の密実化と水酸化カルシウムの溶解によるポーラス化の2つの現象が起きている。

#### 参考文献

- 1) 佐藤：物性定数推算法、丸善、1982、pp205、306
- 2) 尾崎：コンクリートの諸特性に及ぼす炭酸化の影響に関する研究、第6回コンクリート工学年次講演会論文集、1984、pp197～200
- 3) 岡田、川村：ソイルセメントの乾燥収縮応力に関する二、三の考察、土木学会論文集第142号、1967、pp37～45
- 4) Z.P.BAZANT, L.J.NAJJER: Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete, MATERIAUX ET CONSTRUCTIONS, No.25 VOL5, 1972, pp3～20
- 5) 永松、佐藤：非線形拡散方程式によるコンクリートの脱水量分布に関する研究、セメント技術年報35、1981、pp162～165
- 6) 福島：コンクリートの中性化の経時進行に関する基礎的考察、日本建築学会学術講演梗概集、1983、pp199～200
- 7) 米倉：コンクリートの乾燥収縮およびクリープ機構に関する研究、東京工業大学学位論文、1980、pp21

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、熱重量分析では東京工業大学無機材料工学科の大門教授、浅賀助手に、細孔径分布測定では日本セメント社及び住友セメント社にお世話になりました。ここに感謝の意を表します。

## セメント規格の変遷

村橋均次郎\*

## 1. まえがき

セメントの規格は、明治38年2月10日初めて農商務省告示第35号「ポルトランドセメント試験方法」として制定されて以来、本年で83年を経過している。

規格が制定されてから、昭和2年4月・日本標準規格第28号（JES 28）が公布されるまでは、単に政府の購入基準であり、それ以降の昭和22年12月・日本窯業規格（JES 窯業 5101）が決定されるまでは国家の基準的存在であった。昭和25年7月17日以降の規格からは、昭和24年6月1日に発布された工業標準化法により、法律に基づく国家の基準となった。

また、セメントの規格には品質基準を定めた品質規格と、その品質を試験するための試験方法規格とがある。社会の要請、科学の進歩とともに各種セメントを生み、セメントの品質が向上するに従って、品質規格の項目、基準値も改正されてきた。

試験方法規格では規格の普及性を考慮に入れながら、科学の進展とともに改正を重ねてきている。

規格の変遷を記述するに当たり、本誌 No. 253と No. 320 とに昭和48年12月の改正までの変遷の経緯が掲載さ

れているので、ここでは48年以降の改正についてはやや詳しく、それ以前については、要約にとどめることにする。

## 2. セメント規格の誕生まで

明治8年、官営の深川工場で製造されたセメントが初めて市場に出荷された。本来ならこの時点で品質基準と受け渡し方法が問題になるべきであったが、生産量が少なく、需要のほとんどが政府関係であったため、あまり問題にならなかった。

明治14年以降、セメントの製造は民営に移行し、生産量が増大するとともに需要も広まり、品質基準と受渡し方法の統一が望まれたので、関係者において検討され、明治29年に『帝国日本ポルトランドセメント試験法附請渡方』という冊子が作られた。これはドイツのセメント試験方法を範としたもので、もっとも古く完全に整った内容を持っていたが、実施には至らなかった。

その後明治31年頃よりますますセメント規格制定を望む声が官民の間に高まるに及んで、業界内に日本ポルトランドセメント業技術会を創立、規格制定の推進に当たった結果、明治38年2月10日・農商務省告示第35号によ

\* 前（社）セメント協会 技術部長



ってわが国最初の規格「日本ポルトランドセメント試験方法」が制定された。

ただし、この規格の前文には「政府ニ於テ需要スルポルトランドセメントノ試験ハ特ニ指定シタル場合ヲ除ク外、左ノ方法ニ依リ之ヲ行ウ」とあり、政府との購入基準であったが、次第に普及し、一般の品質および受渡し

の基準となったようである。

### 3. 規格制定から今日までの変遷

セメントの規格制定から今日までに制定・改正された規格の件数は83件に及んでいる。

いつ、どのような規格が制定され、どのように改正されたかを知ることも興味あることと思うが、限られた紙数では到底書き切れないので、最初に制定・改正された規格とを年次を追って記し、次に、その中の主たるものについてやや詳しく、最後に昭和25年・JIS規格になつてからの規格値の変遷を示すことにした。

#### 3-1. 年次経過

制定・改正されたセメントの規格と、主たる改正点をあげれば表1のとおりである。

#### 3-2. 制定・大幅改正された規格の概要

表1に示した中のいくつかについて、その概要を年次を追って述べることにする。なお、小見出し右肩に付した数字は、表1左端のNo.であり、表1と対で参照されたい。

##### (1) 明治38年制定<sup>1)</sup>

品質、試験方法が一体となっており、項目として、粉末の程度、膨張性亀裂(浸水法、煮沸法、乾燥法)、強度(耐伸強、耐圧強)、苦土および硫酸の定限、附則が定められていた。

##### (2) 明治42年改正<sup>2)</sup>

下記の定義が設けられた。

定義——「ポルトランドセメント」ハ主成分トシテ硅酸、礬土、酸化鉄ヲ含有スル原料及石灰ヲ或ル一定ノ割合ニテ親密ニ混和シ之ヲ殆ンド熔融セントスル迄熱灼シタル後粉碎シテ粉末ト為シタルモノヲ謂フ

「ポルトランドセメント」ニハ他ノ物質ヲ混和スヘカラス 但共重量ノ百分ノ三以下ノ石膏ヲ混和スルハ此ノ限りニ在ラス

##### (3) 大正14年制定<sup>3)</sup>

高炉セメントの規格が初めて制定された定義は下記のとおりであり、項目 規格値(比重を除く)はポルトラ

ンドセメントと同じである。

定義——高炉「セメント」トハ鉄熔鉱炉ノ鉱滓約百分ノ七十ニ鉱滓ト石灰石トヲ混シ焼成シタル焼塊約百分ノ三十ヲ混和粉碎シタルモノヲ謂フ

高炉「セメント」ニハ他ノ物質ヲ混和スヘカラス 但シ百分ノ五以下の石膏及百分ノ三以下ノ生石灰ヲ混和スルハ此ノ限ニ在ラス

##### (4) 大正15年改正<sup>6)</sup>

高炉セメント製造用クリンカーは、鉱滓と石灰石を焼成した焼塊となっていたのを「ポルトランドセメント焼塊」を使用するよう改められた。

##### (5) 昭和11年制定<sup>11)</sup>

セメントの化学分析方法が制定された。試験項目として、灼熱減量、不溶解残分、酸化第二鉄、シリカ、酸化第二鉄およびアルミナの含量、酸化マンガン、酸化石灰、マグネシア、無水硫酸、アルカリ(ローレンスミス法)、硫化物硫黄の11成分の試験方法が定められた。

##### (6) 昭和15年制定<sup>13)</sup>

硅酸質混合セメントの規格が初めて制定された。

製造法——硅酸質混合「セメント」(以下単に混合「セメント」ト称ス)ハ「ポルトランドセメント」焼塊ノ重量70ニ対シ硅酸質混合材30以下ヲ混和シ粉碎シテ粉末ト為シタルモノトス

混合「セメント」ニハ他ノ物質ヲ混和スルコトヲ得ズ 但シ其ノ重量ノ3%以下ノ石膏及3%以下ノ石灰ヲ混和スルハ比ノ限ニ在ラス

本規格は、公布をまたず15年12月に改正された規格、セメントの中に包含された。

##### (7) 昭和17年制定<sup>15)</sup>

雑用セメントの規格が制定された。戦局の推移に伴い、製造用資材、特に石灰を節約し得るセメントとして製造された。この規格は翌18年さらに強度を下げた塗装用セメントを加え、雑用セメントおよび塗装用セメントとして改正された。

製造方法——「ポルトランドセメント焼塊、高炉急冷鉱滓、セメント焼成窯粉塵、硅酸質混合材、石膏、石灰、其他之等ニ準ズル性質ヲ有スルモノ」を原料とし混合粉碎して製造した。

本セメントは、その後の改正でふたたび雑用セメントと呼称され、ポルトランドセメントを補うものとして使用されたが、昭和31年7月の改正で廃止となった。

##### (8) 昭和24年制定<sup>22)</sup>

石灰スラグセメントの規格が制定された。本セメントは、あまり強度を要しないところに用いるものとして作られ、ポルトランドセメントのクリンカーを使用してい



表1 セメント規格の

No.	年月	規格	種類	特徴
1	明治38年2月	農商務省告示第35号	ポルトランドセメント試験方法	(制定) 品質, 試験方法規格が一体。硬練り強さ試験方法
2	明治42年12月	農商務省告示第485号	ポルトランドセメント試験方法	(改正) 定義新設, 粉末度の規格値を下げ, 曲げ強さ, 無水硫酸の規格値を上げた。
3	大正8年6月	農商務省告示第177号	ポルトランドセメント試験方法	(改正) 比重, 強熱減量新設, 粉末度の規格値を下げ, 強さの規格値を上げた。
4	大正14年8月	農商務省告示第5号	高炉セメント試験方法	(制定) クリンカー混合量内割で30%以上, クリンカーは鉄滓と石灰石を混合焼成したものを使用。
5	大正15年6月	日本標準規格第28号	ポルトランドセメント	(制定) 強さの規格値を上げ, 無水硫酸, 強熱減量の規格値を下げる。包装袋50kg, タル物170kgと規定。
6	大正15年6月	日本標準規格第29号	高炉セメント	(制定) 定義改正, クリンカー混合量外割で45%以上, 強さの規格値を上げ, 無水硫酸の規格値を下げた。
7	昭和4年12月	日本標準規格第28号	ポルトランドセメント	(改正) 粉末度の規格値を下げ, 強さの規格値を上げた。圧縮強さの3, 7日強さの規定を設けた。
8	昭和4年12月	日本標準規格第29号	高炉セメント	(改正) ポルトランドセメントの規格改正に伴う改正。
9	昭和11年12月	日本標準規格第28号	ポルトランドセメント	(改正) 早強ポルトランドセメント新設, 従来のポルトランドセメントは普通ポルトランドセメントと改称。
10	昭和11年12月	日本標準規格第29号	高炉セメント	(改正) 用語の改正。
11	昭和11年12月	日本標準規格第341号	セメント化学分析方法	(制定) 規格を制定, 試験方法の統一を計った。
12	昭和15年2月	日本標準規格第341号	セメント化学分析方法	(改正) 分析用語に資源局用語を採用。
13	昭和15年5月	臨時日本標準規格第92号	珪酸質混合セメント	(制定) 珪酸質混合材の混合量30%以下。強さの規定普通セメントに同じ。
14	昭和15年12月	臨時日本標準規格第149号	セメント	(制定) 普通, 早強, 高炉, 珪酸質混合セメントを一つにした規格セメントを制定。
15	昭和17年7月	臨時日本標準規格第271号	雑用セメント	(制定) 資材の運送から石灰を節約し得るセメントとして制定。
16	昭和18年8月	臨時日本標準規格第271号	雑用セメントおよび塗装用セメント	(改正) 雑用セメントより強さの規格値を下げた塗装用セメントを新設。
17	昭和18年8月	臨時日本標準規格第149号	セメント	(改正) 高炉セメント, 珪酸質混合セメントの強さの規格値を下げた。
18	昭和19年2月	臨時日本標準規格第149号	セメント	(改正) 普通・早強セメントの酸化マグネシアの規格値を上げた。
19	昭和22年12月	日本窯業規格第5101号	セメント	(制定) 珪酸質混合セメントをシリカセメントと改称, 高炉・シリカセメントへの石灰の混合を禁止。
20	昭和23年4月	日本窯業規格第5111号	雑用セメント	(制定) ポルトランドセメントのクリンカーを入れるよう定義を改めた。塗装用セメント廃止。
21	昭和23年4月	日本窯業規格第5102号	セメント化学分析方法	(制定) 本質的改正なし。
22	昭和24年1月	日本窯業規格第5112号	石灰スラグセメント	(制定) ポルトランドセメントクリンカーを含まない高炉急冷砕スラグと混合材とよりなるセメントを制定。
23	昭和25年3月	日本工業規格 R5211	高炉セメント	(制定) セメント規格より独立, 急冷砕高炉スラグの塩基度新設。 $CaO/SiO_2 > 1$
24	昭和25年3月	日本工業規格 R5212	シリカセメント	(制定) セメント規格より独立, シリカ質混合材の全シリカ分は60%以上。
25	昭和25年7月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント	(制定) 物理試験方法を独立, 品質規格一本となる。タル物の包装がなくなった。
26	昭和25年7月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法	(制定) 独立規格となる。
27	昭和25年7月	日本工業規格 R5202	セメントの化学分析方法	(制定) 本質的改正なし。
28	昭和26年1月	日本工業規格 R5221	雑用セメント	(制定) セメント規格の改正に伴う改正, 本質的改正なし。
29	昭和26年1月	日本工業規格 R5222	石灰スラグセメント	(制定) 同上
30	昭和28年7月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント	(改正) 中層熱ポルトランドセメント新設, 定義・強さ値改正, 比表面積値, 水和熱値新設。
31	昭和28年7月	日本工業規格 R5211	高炉セメント	(改正) 定義改正, 強さの規格値を上げた。
32	昭和28年7月	日本工業規格 R5212	シリカセメント	(改正) 同上
33	昭和28年7月	日本工業規格 R5221	雑用セメント	(改正) 規格の形式にならない改正。31年7月廃止。
34	昭和28年7月	日本工業規格 R5222	石灰スラグセメント	(改正) 同上 31年7月廃止。
35	昭和28年7月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法	(改正) 粉末度試験方法にブレン方法を採用 (ポルトランドセメントのみ)。
36	昭和28年7月	日本工業規格 R5202	セメントの化学分析方法	(改正) 規格としての体裁を整える。
37	昭和28年7月	日本工業規格 R5203	セメントの水和熱測定方法	(制定) 溶解熱方法による水和熱測定方法を制定。
38	昭和30年4月	日本工業規格 R5211	高炉セメント	(改正) 比表面積値を定める, 塩基度改正 $(CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2 > 1.4$

変更とその特徴

No.	年月	規格	種類	特徴
39	昭和30年4月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	比表面積値を定める。
40	昭和30年4月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法 (改正)	粉末度試験方法にブレン方法を採用(高炉・シリカセメントに対し)。
41	昭和31年7月	日本工業規格 R5202	ポルトランドセメントの化学分析方法 (改正)	分析時間の短縮, 精度よりシリカ, アルカリの分析方法を改正。
42	昭和31年7月	日本工業規格 R5203	セメントの水和熱測定方法(溶解熱法) (改正)	補正温度上昇に簡易測定方法を採用。
43	昭和31年7月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	規格様式に合わせた改正, 本質的改正なし。
44	昭和31年7月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	同上
45	昭和31年7月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	同上
46	昭和35年11月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	強さの規格値を上げた。規格の様式に伴う改正。
47	昭和35年11月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	急冷砕高炉スラグの混合量により3種類とする。ゴム用として格付けされる。
48	昭和35年11月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	シリカ質の混合量により3種類とする。
49	昭和35年11月	日本工業規格 R5213	フライアッシュセメント (制定)	フライアッシュを混合したセメントの新設。
50	昭和37年3月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法 (改正)	比表面積の適正値が与えられるよう各種セメントの比重, ポロシチーを定めた。
51	昭和37年3月	日本工業規格 R5202	ポルトランドセメントの化学分析方法 (改正)	平易な操作で, 実用上十分役立つ正確さを持った分析方法に改正した。
52	昭和37年3月	日本工業規格 R5203	セメントの水和熱測定方法(溶解熱法) (改正)	測定精度を上げるように養生条件, 操作を改めた。
53	昭和39年3月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法 (改正)	強さ試験が正確に行われるよう温度・湿度条件を改めた。
54	昭和39年3月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	原材料の項を改めた。英文名を付した。
55	昭和39年3月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	比重の規格値を改正, 英文名を付した。
56	昭和39年3月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	同上
57	昭和39年3月	日本工業規格 R5213	フライアッシュセメント (改正)	同上
58	昭和44年11月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	無水硫酸の規格値を上げた。外来語を除きカタカナを平がなに改正。
59	昭和44年11月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	同上
60	昭和44年11月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	同上
61	昭和44年11月	日本工業規格 R5213	フライアッシュセメント (改正)	同上
62	昭和48年8月	日本工業規格 R5202	ポルトランドセメントの化学分析方法 (改正)	所要時間を短縮するため大幅に試験方法を改めた。
63	昭和48年12月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	全般に見直し, 大幅に改正を行った。超早強セメント新設。
64	昭和48年12月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	全般的に見直し, 大幅に改正を行った。
65	昭和48年12月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	同上
66	昭和48年12月	日本工業規格 R5213	フライアッシュセメント (改正)	同上
67	昭和52年2月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	内容に関するものでなく, 国際単位系(SI)をJISに導入することによるもの。
68	昭和52年2月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	同上
69	昭和52年2月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	同上
70	昭和52年2月	日本工業規格 R5213	フライアッシュセメント (改正)	同上
71	昭和52年2月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法 (改正)	国際単位系(SI)の併記, 強さ試験の練りませを機械練りに改めた。
72	昭和52年2月	日本工業規格 R5202	ポルトランドセメントの化学分析方法 (改正)	規格票に合うよう体裁を整えた。SI単位系の導入に伴い重量を質量と改めた。
73	昭和52年2月	日本工業規格 R5203	セメントの水和熱測定方法(溶解熱法) (改正)	SI単位系の併記, 重量を質量と改めた。
74	昭和53年4月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	耐硫酸塩ポルトランドセメント新設。
75	昭和54年10月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	普通ポルトランドセメントの定義改正(製造方法を改める)。
76	昭和54年10月	日本工業規格 R5211	高炉セメント (改正)	ポルトランドセメントの規格改正に伴う改正。
77	昭和54年10月	日本工業規格 R5212	シリカセメント (改正)	同上
78	昭和54年10月	日本工業規格 R5213	フライアッシュセメント (改正)	同上
79	昭和56年8月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法 (改正)	耐硫酸塩ポルトランドセメントの比表面積測定のため比重, ポロシチーを定める。
80	昭和56年8月	日本工業規格 R5202	ポルトランドセメントの化学分析方法 (改正)	機器の導入, 有害元素を含む試薬の排除, TiO <sub>2</sub> , MnO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の分析方法を新設。
81	昭和61年2月	日本工業規格 R5210	ポルトランドセメント (改正)	低アルカリセメントを新設(附属書)。
82	昭和62年3月	日本工業規格 R5201	セメントの物理試験方法 (改正)	ふるいの規格がSI単位系を採用したことによる改正。
83	昭和62年12月	日本工業規格 R5203	セメントの水和熱測定方法(溶解熱法) (改正)	同上

ない。

製造方法——高炉急冷砕スラグに次の原料の1種または2種以上の適量を混合粉碎して製造する。

混合材としては、石灰、セメント焼成窯ダスト、セッコウ、その他これに準ずるものの4種があげられていた。ポルトランドセメント製造資材が潤沢になるにつれ使用されなくなり、昭和31年7月の改正で廃止となった。

#### (9) 昭和28年改正<sup>30)</sup>

従来ポルトランドセメントには、セッコウは混合してもよいとの表現になっていたが、本改正からクリンカーにセッコウを加え粉碎して作るとし、セッコウの入らないものはポルトランドセメントとはならないことになった。粉末度は88 $\mu$ 標準フルイの残分で規定していたが、本改正から、ブレーン方法による比表面積値で表すことになり、規格値を新設した。

昭和24年頃から国土再建のためダムの建設が行われるようになり、低発熱セメントの需要が喚起され、中庸熱ポルトランドセメントが新設された。これに伴い水和熱、 $C_3A$ 、 $C_3S$ の規格値が設けられた。

なお、高炉セメント、シリカセメントについても28年に改正され、セッコウを加えて粉碎することになった。

#### (10) 昭和31年改正<sup>41)</sup>

化学分析時間の短縮、精度の保持を目的として、シリカの分析方法を蒸発乾固方法から塩化アンモニウム方法に改め、アルカリの分析方法に炎光光度方法を採用した。

#### (11) 昭和35年改正<sup>47)</sup>

高炉セメントに高炉スラグの混合量の多いセメント、少ないセメントが市場に出はじめ、性質も従来の高炉セメントと変わり同一に規定することが難しくなり、高炉スラグの混合量と品質とについて研究検討を行った。高炉スラグの分量によりA種、B種、C種に分け、A種については従来どおり普通ポルトランドセメントと同等の強さ値とし、C種については構造用として十分使用し得る強さとした。また、B種を両者の中間においた。

種 類	高炉スラグの分量(重量)%
A 種	30以下
B 種	30をこえ60以下
C 種	60をこえ70以下

#### (12) 昭和35年改正<sup>48)</sup>

シリカセメントについても、同様の趣旨で次のとおりシリカ質混合材の混合量により3種類に分けた。

種 類	シリカ質混合材の分量(重量%)
A 種	10以下
B 種	10をこえ20以下
C 種	20をこえ30以下

#### (13) 昭和35年制定<sup>49)</sup>

火力発電により生ずるフライアッシュを混合したセメントが昭和30年に「ボゾランセメント」の商品名で製造され、以来次第に生産量を増してきた。これに伴って「フライアッシュセメント」の名称の下に規格化することになり、フライアッシュの混合量とその性質について研究検討を行い、高炉セメントと同様の趣旨で下記の混合量を定めた。

種 類	フライアッシュの分量(重量%)
A 種	10以下
B 種	10をこえ20以下
C 種	20をこえ30以下

#### (14) 昭和37年3月改正<sup>51)</sup>

実用的な分析方法で、できるだけ平易な操作で、十分役立つ程度の正確さと再現性が得られるよう改正された。アルカリ以外の成分については小数点以下1ケタまでとし、マグネシアの定量方法にEDTA滴定方法を採用した。また、アルカリ定量のさい、シリカ除去操作を加え精度をあげた。

#### (15) 昭和39年改正<sup>54)</sup>

原材料の項で「主成分としてシリカ、アルミナ、酸化鉄および石灰を含む原料……」を「石灰質原料および粘土質原料」と改め、酸化鉄の項を除き、ポルトランドセメントをはじめ広く同系のセメントを包含するよう改めた。

#### (16) 昭和44年改正<sup>58)</sup>

燃料の石炭から重油への転換、セメント製造様式の進歩によるクリンカー中の $SO_3$ (%)増加、 $SO_3$ (%)の増加による短期強度、収縮ひびわれ防止などの効果も考えられることなどから、 $SO_3$ (%)の規格値の改正について検討を行った。

規格値をいくらあげるかについて、コンクリートの長期にわたる性質の改善を頭におき、 $SO_3$ (%)の最適量に関する文献を参考にするとともに、諸外国の規格を参考として規格値の改正を行った。

この改正は、ポルトランドセメントをはじめ高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメントのすべての $SO_3$ (%)について行われた。

#### (17) 昭和48年改正<sup>62)</sup>

この改正は、この規格が「ポルトランドセメントの化学分析方法」であることを明確にし、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメントおよび高炉セメント製造用高炉スラグに対し本方法の準用を認めるとともに、多くの点が改正されているが、これについては本誌No.320に詳しく述べられているので参照されたい。



改正された項目のみを記すと以下のとおりである。

- ① 分析項目の呼称の一部改正。
  - ② 分析の共通事項はJIS K 0050 (化学分析通則)に従うことにした。
  - ③ 二酸化けい素の定量方法を過塩素酸方法に改めた。
  - ④ 酸化第二鉄の定量方法に重クロム酸カリウム滴定方法を採用。
  - ⑤ 酸化カルシウム定量方法に EDTA 方法を採用。
  - ⑥ アルカリの定量における試料分解に過塩素酸方法を採用。
  - ⑦ 酸化マグネシウム、アルカリの重量方法を廃止した。
- (18) 昭和48年改正<sup>63)</sup>

このポルトランドセメントの改正は、規格全般にわたる大幅のものである。主たる改正点をあげると、以下のとおりである (本誌No.320参照)。

- ① 超早強ポルトランドセメントが新設された。
- ② セメントの製造方法で1%以下の粉砕助剤の使用を認めた。
- ③ 比重、標準網ふるい88 $\mu$ 残分、曲げ強さの規格値を削除した。
- ④ 圧縮強さの規格値を大幅に上げた。
- ⑤ 安定性、化学成分などその他の項目についても改正された。

高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメントについても、ポルトランドセメントの改正にならって大幅に改正された。

(19) 昭和52年改正<sup>67)</sup>

国際単位系 (SI) を JIS に導入することが日本工業標準調査会で決められたことによるもので、概要は下記のとおりである。

- ① 適用範囲に備考を設け、SIの併記のしかたを明示した。
- ② 品質規格の単位、数値のあとに{ }を付けてSIによる単位ならびに数値を参考として付した。
- ③ 重量を質量に改めたほか、多少字句を改めた。

高炉セメント、シリカセメントフライアッシュセメントも同様の趣旨で改正された。

(20) 昭和52年改正<sup>71)</sup>

従来、モルタルの練りませは手練りで行ってきたが、非常に熟練を要し、不馴れな者が行うときはバラツキの原因となり、また非常に労力を要することから、機械練りによる方法の規格化を考え、練りませ機、練りませ操作について慎重に検討、原案を作成した。

従来、セメント協会が実施しているセメント共同試験で、会員・会員外に本方法と手練りによる強さ試験を実施してもらい、両方法の比較を行った。その結果、強さの平均値で大差なく、機械練りの方がバラツキが小さいので、機械練り方法を規格化することにした。しかし、規格の普及性を考え、手練りによる練りませ方法も残り、機械練りとの二本建とした。

なお、本改正では、次の諸点についても改正が行われた。

- ① 適用範囲に備考を設け、SI単位の併記のしかたを明示した。
- ② 超早強ポルトランドセメントの比表面積を求めるのに必要なポロシチー、比重、計算式を新たに加えた。
- ③ 強さへの影響を考え、養生水の温度を $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に改めた。
- ④ 曲げ強さ試験の精度を考え、曲げ強さ値を整数に丸めることにした。

(21) 昭和53年改正<sup>74)</sup>

耐硫酸塩ポルトランドセメントは、国内での需要は少ないが、輸出用として相当量が生産されている現状から、規格化してほしいとの要望が出された。耐硫酸塩ポルトランドセメントは硫酸塩に対し優れた性質を持つことから、今後国内でも港湾施設、海洋構造物、下水施設などへの使用が予測されること、一方、生産されているセメントの品質も安定していることから、規格化の検討を開始した。

耐硫酸塩ポルトランドセメントとしては、 $\text{C}_3\text{A}$ ができるだけ少ないほうが良いとされ、その値については研究者により種々の値が示されているが、決め手となる数値はない。 $\text{C}_3\text{A}$ の値を決めるについては、まずセメントとしては普通ポルトランドセメントに近い強さをもったセメントにするとともに、原料的・経済的な面も考慮に入れながら、セメント生産主要国の規格を参考にして $\text{C}_3\text{A}$ を4%以下とした。

(22) 昭和54年改正<sup>75)</sup>

昭和51年度に入り、省資源・省エネルギーの国家的見地から、高炉スラグをセメントに混合できないかとの問題が提起された。

フィラーをセメントに混合することは、すでに欧州では行われていることでもあり、省資源・省エネルギーという国家的見地から業界としてもこれに応えるべく、実現に向けて試験研究に入った。

セメントに混合する混合材としては高炉スラグだけでよいのか、生産者としてはいつでも、どこでも容易に入



手できることが必要である。混合材の混合量は使用者に安心して使ってもらえるよう従来品質を保つ量とすべきであるとの考えのもとに、混合材として高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュ、石灰石の4種について、混合量を変え、モルタルおよびコンクリート試験を実施した。これは、使用者にとっても大きな問題であるので、土木学会、日本建築学会にも試験検討を依頼した。

試験検討の結果、「ポルトランドセメントに、高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュ、石灰石を5%以下を混合したものを普通ポルトランドセメントとする」との見解のもとに、製造方法を次のように改め、規格申請を行って54年10月に改正された。

製造方法——ポルトランドセメントは、クリンカーに適量のせっこうを加え、粉碎してつくる。なお、粉碎するときに粉碎助剤を用いる場合は、セメントの品質に悪影響を及ぼさないことを確かめなければならない。その使用量は、セメントの1%以下とする。また、普通ポルトランドセメントにおいては、JIS R 5211（高炉セメント）の4.2に規定する高炉スラグ、JIS R 5212（シリカセメント）の4.2に規定するシリカ質混合材、JIS A6201（フライアッシュ）に規定するフライアッシュ又は炭酸カルシウム95%以上を含むセメント製造用石灰石を、それぞれ単独又は適宜に組み合わせたものを加えて混合粉碎するか、あらかじめ単独又は適宜に組み合わせて粉碎したものを加えて均一に混合してもよい。その総量はセメントの5%以下とする。

高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメントは普通ポルトランドセメントに5%までの混合材が混合できるようになったのに関連し、各混合セメントのA種の混合材の分量が変わった。なおB種およびC種は従来どおりである。

- ① 高炉セメント/5を超え30以下
- ② シリカセメント/5を超え10以下
- ③ フライアッシュセメント/5を超え10以下

#### (23) 昭和56年改正<sup>80)</sup>

この改正では、社会情勢および最新の分析技術を取り入れ、有害元素を含む試薬を使用しない方法に改めるとともに、原子吸光分析を取り入れ、分析の簡便化を図った。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOは間接的定量方法が取られていたが、キレート滴定法、原子吸光光度法の採用により直接的分析とし、分析時間の短縮、精度の向上が図られた。

TiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnOの定量方法が規定されていなかったが、ISO、ASTM、BS法では分析法が規定されているので、今回、原子吸光光度法による分析法を加えた。規格の性格上、原子吸光分析装置を所有しない場合を考

慮して吸光光度法、キレート滴定法、炎光光度法による定量方法を附属書として残した。

#### (24) 昭和61年改正<sup>81)</sup>

アルカリ骨材反応による膨張ひびわれの被害例が発見された。わが国には反応を起こすような骨材はないと考えられており、この方面の研究がされていなかったので緊急に研究・防止対策を行うために研究体制を一本化し、推進を図ることとした。日本コンクリート工学協会に、土木学会、日本建築学会、関連協会からなる「AA R調査研究委員会」が設けられた。

セメント業界としても、学会、官公庁、需要家からの意見を求めながら、諸外国の反応性骨材に対する対応や、低アルカリセメントの実態調査ならびにセメントのアルカリ分低減対策について技術検討を進めてきた。しかし、アルカリ骨材反応は長期にわたる複雑な現象であり、早急な成果は望めないことから、反応性骨材を使用せざるを得ない場合に次のような低アルカリセメントを特注品として供給することを公にした。

- ① Na<sub>2</sub>O等価アルカリ量0.6%以下を保証する。
- ② その他の品質特性は、一般のポルトランドセメントとほぼ同一とする。

また、社会情勢から、将来規格化されることを考え、規格案の作成を始めた頃、工業技術院から規格化を早急に進めるべきであるとの要望があり、検討を急いだ。

規格案としては、「現行規格 JIS R 5210-1979 ポルトランドセメント」に附属書として「ポルトランドセメント（低アルカリセメント形）を追加したものである。内容は、JISに規定されているポルトランドセメント5種類について、それぞれ含有全アルカリ量（R<sub>2</sub>O：Na<sub>2</sub>O%+0.658K<sub>2</sub>O%）として0.6%以下を保証するものであり、アルカリ量以外の規格値はJIS本文と同じとした。なお、セメント中の全アルカリを0.6%以下とした理由は、本誌 No.466 を参照されたい。

#### 3-3. 規格値の推移

セメント規格が日本工業規格となった昭和25年2月以降の値を表2～9にまとめて示した。ただし、強さについては軟練りになった昭和15年12月以降からとした。

なお、各規格値のポイントは下記のとおりである。

##### (1) 比重

[ポルトランドセメント：3.05以上]

大正8年6月に制定されて以来、昭和48年12月の改正で廃止となるまで改正されていない。

[高炉セメント：2.85以上]

大正14年8月に制定されてから、昭和35年11月の改正

まで改正されていない。

[シリカセメント：2.75以上]

昭和15年5月に制定されてから、昭和35年11月の改正まで改正されていない。

(2) 凝 結

表現は改正により多少変わってはいるが、1時間以内に凝結をはじめ、10時間以内に凝結が終わらなければな

らないとする規定は、各セメントとも制定以来変わっていない。ただし、雑用セメント、石灰スラグセメントについては、凝結は24時間以内に終わらなければならない、となっていた。

(3) 安 定 性

表現は改正により変わったが、膨張性のヒビワレ、またはヒズミができてはならないとする規定は、本質的に

表2 各種セメントの強さの規格値

種 類	改正から改正まで (昭和年月)	曲げ強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )			圧縮強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )		
		3 日	7 日	28 日	3 日	7 日	28 日
普通セメント	15.12~28.7	10以上	20以上	30以上	35以上	70以上	150以上
	28.7~35.11	12以上	25以上	36以上	45以上	90以上	200以上
	35.11~48.12	15以上	25以上	40以上	50以上	110以上	220以上
	48.12~	—	—	—	70以上	150以上	300以上
早強セメント	15.12~28.7	20以上	35以上	55以上	80以上	160以上	250以上
	28.7~48.12	(10)25以上	40以上	60以上	(40)90以上	180以上	280以上
	48.12~	—	—	—	(65)130以上	230以上	330以上
超早強セメント	48.12~	—	—	—	(130)200以上	280以上	350以上
中熱セメント	28.7~48.12	10以上	20以上	30以上	35以上	70以上	150以上
	48.12~	—	—	—	50以上	100以上	230以上
耐硫酸塩セメント	53.4~	—	—	—	70以上	140以上	280以上
高炉セメント	15.12~18.8	10以上	20以上	30以上	35以上	70以上	150以上
	18.8~25.3	8以上	16以上	27以上	25以上	50以上	130以上
	25.3~28.7	10以上	20以上	30以上	35以上	70以上	150以上
	28.7~35.11	12以上	25以上	36以上	45以上	90以上	200以上
シリカセメント	15.12~18.8	10以上	20以上	30以上	35以上	70以上	150以上
	18.8~25.3	8以上	16以上	27以上	25以上	50以上	130以上
	25.3~28.7	10以上	20以上	30以上	35以上	70以上	150以上
	28.7~35.11	12以上	25以上	36以上	45以上	90以上	200以上

【注】 ( ) 内の数字は1日強さ。

高炉セメント、シリカセメントは昭和48年12月の改正からA種、B種、C種の3種類に分かれたので表3、4にした。

表3 混合セメントの曲げ強さの規格値 (kgf/cm<sup>2</sup>)

【昭和35年11月改正から昭和48年12月改正まで】

種 類	高炉セメント			シリカセメント			フライアッシュセメント		
	3 日	7 日	28 日	3 日	7 日	28 日	3 日	7 日	28 日
A 種	15以上	25以上	40以上	15以上	25以上	40以上	15以上	25以上	40以上
B 種	14以上	24以上	38以上	14以上	24以上	38以上	14以上	24以上	38以上
C 種	13以上	23以上	36以上	13以上	23以上	36以上	13以上	23以上	36以上

【注】 昭和48年12月の改正で規格値は削除された。

表4 混合セメントの圧縮強さの規格値 (kgf/cm<sup>2</sup>)

改正から改正まで (昭和年月)	種 類	高炉セメント			シリカセメント			フライアッシュセメント		
		3 日	7 日	28 日	3 日	7 日	28 日	3 日	7 日	28 日
35.11~48.12	A 種	55以上	110以上	220以上	55以上	110以上	220以上	55以上	110以上	220以上
	B 種	50以上	100以上	210以上	50以上	100以上	210以上	50以上	100以上	210以上
	C 種	45以上	90以上	200以上	45以上	90以上	200以上	45以上	90以上	200以上
48.12~	A 種	70以上	150以上	300以上	70以上	150以上	300以上	70以上	150以上	300以上
	B 種	60以上	120以上	290以上	60以上	120以上	260以上	60以上	120以上	260以上
	C 種	50以上	100以上	280以上	50以上	100以上	210以上	50以上	100以上	210以上

表5 雑用セメントと塗装用セメントの強さの規格値

種別	強さ			
	曲げ強さ(kgf/cm <sup>2</sup> )		圧縮強さ(kgf/cm <sup>2</sup> )	
成形後の 日数	7日	28日	7日	28日
雑用セメント	10以上	18以上	30以上	80以上
塗装用セメント	6以上	14以上	20以上	50以上

表6 石灰スラグセメントの強さの規格値

曲げ強さ(kgf/cm <sup>2</sup> )		圧縮強さ(kgf/cm <sup>2</sup> )	
7日	28日	7日	28日
10以上	18以上	30以上	80以上

表7 ポルトランドセメントの比表面積・水和熱・化学成分の規格値

項目	改正から改正まで (昭和年月)	普通セメント	早強セメント	超早強セメント	中腐熱セメント	耐硫酸塩セメント
比表面積 (cm <sup>2</sup> /g) (ブレン方法)	28.7~48.12 48.12~	2,300以上 2,500以上	3,000以上 3,300以上	— 4,000以上	2,700以上 2,500以上	— 2,500以上
酸化マグネシア (%)	25.2~48.12 48.12~	5.0以下 5.0以下	5.0以下 5.0以下	— 5.0以下	4.0以下 5.0以下	— 5.0以下
三酸化硫黄 (%)	25.2~28.7 28.7~48.12 48.12~	2.5以下 2.5以下 3.0以下	2.75以下 2.8以下 3.5以下	— — 4.5以下	— 2.5以下 3.0以下	— — 3.0以下
強熱減量 (%)	25.2~48.12 48.12~	4.0以下 3.0以下	4.0以下 3.0以下	— 3.0以下	4.0以下 3.0以下	— 3.0以下
水和熱 (cal/g)	28.7~48.12 48.12~	—	—	—	7日・28日 70・89以下 70・83以下	—
けい酸三カルシウム (%)	28.7 ~	—	—	—	50以下	—
アルミン酸三カルシウム (%)	28.7~	—	—	—	8以下	4以下

【注】耐硫酸塩の規格値は昭和53年4月の改正からである。  
水和熱は48年12月の改正までは3 cal/gまでの超過を認めていた。

表8 高炉セメント、シリカセメントの比表面積・化学成分の規格値

昭和25.2改正から35.11まで	種類	比表面積	酸化マグネシア (%)	無水硫酸 (%)	強熱減量 (%)
	高炉セメント	3,000以上	5.0以下	3.0以下	4.0以下
シリカセメント	3,000以上	5.0	2.5	—	

【注】比表面積は昭和30年4月の改正からである。

表9 高炉セメント、シリカセメントの比表面積・化学成分の規格値

項目	改正から改正まで (昭和年月)	高炉セメント			シリカセメント			フライアッシュセメント		
		A種	B種	C種	A種	B種	C種	A種	B種	C種
比表面積 (ブレン方法) (cm <sup>2</sup> /g)	35.11~48.12 48.12~	3,000以上	3,000以上	3,300以上	3,000以上	3,000以上	3,000以上	2,700以上 2,500以上	2,700以上 2,500以上	2,700以上 2,500以上
酸化マグネシア (%)	35.11~	5.0以下	6.0以下	6.0以下	5.0以下	5.0以下	5.0以下	5.0以下	5.0以下	5.0以下
無水硫酸 (%)	35.11~44.1	3.0以下	3.0以下	3.0以下	3.0以下	3.0以下	3.0以下	3.0以下	3.0以下	3.0以下
	44.11~48.12	3.5以下	3.5以下	3.5以下						
	48.12	3.5以下	4.0以下	4.5以下						
強熱減量 (%)	35.11~48.12 48.12	4.0以下 3.0以下	4.0以下 3.0以下	4.0以下 3.0以下	4.0以下 3.0以下	— —	— —	4.0以下 3.0以下	— —	— —

は変わっていない。なお、昭和22年12月の改正までは、安定性は「膨張性亀裂」と呼ばれていた。

(4) 試験用水

「セメントノ試験ニ用ウル水ハ淡水トス」の規定が入ったのは昭和4年12月改正の規格からであり、昭和25年7月の改正から「試験用水は淡水とする」となった。

明治38年2月の規格制定より、昭和15年12月の改正までは、「海水工事ニ用ウルモノニ付テハ海水ヲ用フルモノトス」となっており、昭和15年12月の改正で「海水工事ニ用フルモノニ在リテハ養生水槽ノ水ハ海水トス」とのただし書きが付いた。海水工事に海水を用いるという規定がなくなったのは、昭和22年12月の規格からである。

#### 4. 明治38年2月に制定された強さの規格

規格の変遷の中で、大きな改正の一つに強さ試験方法がある。現在は現行規格に見られるように、軟練り方法であるが、規格が初めて制定されたときの強さ試験方法は硬練り方法であった。硬練り方法がどのような方法であったかを、制定規格の原文で以下に示す。

##### 第四条 強度

「ポルトランドセメント」ノ強度ハ「セメント」一分（重量ニ依ル以下做之）ニ標準砂三分ヲ混和シタルモノニ就キ耐伸強及耐圧強ヲ検定ス

耐伸強ハ七日間（但空气中二十四時間水中六日間）固結ノ後ニ於テ毎平方「センチメートル」ニ付七「キログラム」（毎平方吋ニ付百「ポンド」）二十八日間（但空气中二十四時間水中二十七日間）ノ後ニ於テハ毎平方「センチメートル」ニ付十五「キログラム」（毎平方吋ニ付貳百十三「ポンド」）以上タルヘシ但二十八日間後ノ耐伸強ハ七日後ノ強度ニ比シテニ「キログラム」（毎平方吋ニ付二十八「ポンド」）以上ノ増加ヲ要ス

耐圧強ハ二十八日後ニ於テハ毎平方「センチメートル」ニ付百二十「キログラム」（毎平方吋ニ付千七百七「ポンド」）以上タルヘシ

耐伸強ノ供試体ハ其ノ切断部ニ於ケル面積五平方「センチメートル」ノモノタルヘシ而シテ試験器ハ二重槓桿式ノモノヲ以テ標準トス。

耐圧強ノ供試体ハ五十平方「センチメートル」ノ平面ヲ有スル立方体タルベシ。

各種供試体ハ六個ヲ作り其ノ内強度ノ高キモノ四個ノ平均数ヲ以テ供試「セメント」ノ強度トス 耐伸強供試体ハ標準鉄槌器ヲ以テ成形セシモノヲ標準トス但便宜上手工ニ依リ成形スルモ妨ゲナシ其ノ方法左ノ如シ

機械法 機械ニ依リテ砂入「セメント」供試体ヲ作ルニハ先ヅ模型ヲ取り其ノ内部ニ少シク礫油ヲ塗り附属ノ螺旋ヲ以テ堅ク緊メ置キ而シテ「セメント」一分ト標準砂三分ヲ充分ニ混和シ更ニ適量ノ水ヲ加ヘ鍍ヲ以テ捏混シテ之ヲ右模型中ニ填充シタル後鉄砧ヲ嵌入シ尚螺旋ヲ扱入シテ模型ノ位置ヲ安固ナラシメ而シテ標準鉄槌器ノ二「キログラム」ノ槌ヲ以テ百五十回之ヲ敲打シ其ノ模型上ニ沝出スル剝分ハ之ヲ削り去り其ノ上面ヲ平滑ニスヘシ

手工法 手工ニテ供試体ヲ作ルニハ模型ノ内部ニ少シク礫油ヲ塗り金属板或ハ硝子板上ニ置キ次ニ前法ノ如クニシテ作りタル砂入「モルタル」ヲ模型中ニ填充シ鉄錐（鉄頭ハ幅五「センチメートル」長サハ八「センチメー

トル」ノ平面ヲ有シ柄ノ長サ三十「センチメートル」全重量大約二百五十「グラム」）又ハ鉄槌ヲ以テ敲打シ其ノ表面ニ少シク水分ノ浸出スルニ至リテ止メ模型上ニ沝出スル剝分ハ之ヲ削り去り其ノ上面ヲ平滑ニスヘシ 耐圧供試体ヲ作ル方法左ノ如シ

「セメント」一分ト標準砂三分ヲ秤量シ充分ニ混和シ之ヲ適量ノ水ヲ加ヘ能ク捏混シタル後標準鉄槌器ニ附属スル模型（内側ニ少シク礫油ヲ塗リタルモノ）ニ填充シ鉄砧ヲ嵌入シ鉄槌ヲ以テ敲打スルコト百五十回トス

前各項ニ記載セル供試体ヲ作ルニ要スル水ノ分量ハ鉄槌ヲ以テ敲打スルコト百回乃至百十回ニ至リ供試体ノ裏面ニ水ノ少シク浸出スルヲ適度トス

捏混及模型填充ハ常ニ室内若シクハ日蔭ニ於テ施行シ乾燥ヲ予防シ成型ノ後ハ之ヲ湿気アル箱内ニ静置シ蓋ヲ以テ蔽ヒ温度ノ変更及空気ノ流通ヲ妨止シ二十四時間ヲ経トシニ模型ヨリ取出シ水中ニ浸漬スベシ 但相当ノ装置ヲ施スニ於テハ直チニ模型ヨリ取外スモ妨ゲナシ

浸水前二十四時間ハ空気ノ温度ハ摂氏五度以下ニ降ラザル様注意スベシ

供試体ハ固結中全ク水中ニ浸漬セシム 但其ノ水ノ温度ハ摂氏五度以下ニ降ラザル様注意スベシ

標準砂ハ石英ヲ粉碎シ之ヲ充分ニ洗滌シ且乾燥セシ後一号二号及三号ノ三種ノ篩ヲ以テ順次ニ之ヲ篩別シ二号ト三号トノ篩底ニ残留セル粒ヲ各等分ニ混濁シタルモノトス 但一号ハ毎平方「センチメートル」ニ六十四ノ孔眼二号ハ百四十四ノ孔眼、三号ハ二百二十五ノ孔眼ヲ有スルモノトス又一号ノ針金ノ太サハ〇・四「ミリメートル」二号ハ〇・三「ミリメートル」三号ハ〇・二「ミリメートル」ナルモノトス

前方法ニ依リ検定時日ヲ猶予シ得ザル場合ニ於テハ單純「セメント」供試体ニ就キ強度ヲ検定シ七日間（空气中二十四時間水中六日間）固結セシメタル後ニ於テ其ノ耐伸強ハ毎平方「センチメートル」ニ付二十五「キログラム」（毎平方吋ニ付三百五十六「ポンド」）以上ナルヲ要ス 供試体成形ノ方法及之ニ関スル注意強度ノ算定方法等ハ砂入「セメント」ノ条項ニ準ス

#### 5. おわりに

以上、本誌創刊500号に当たり、セメント規格の変遷とその概要をとりまとめ示した。本稿の執筆に当たっては、元帥日本セメント技術協会・平野生三郎技術部長（故人）が個人の資格においてまとめられていた規格の変遷を読み直すとともに、一部引用させていただいたが、氏の業績に対し改めて敬意を表する次第である。



# わが国セメント規格の変遷

平野生三郎\*

## 1. まえがき

わが国においてセメント規格が初めて公布されたのは明治38年2月のことである。したがって、本年度で満63年を経過したわけである。

元来規格の品質項目や試験方法は、単に、当時の科学の最先端を行くことを旨とするものでなく、国の基準であるとともに、誤りなくセメントを選ぶことのできるものでなければならない。したがって必要に応じて最新の科学を採り入れ、項目の追加および試験方法の変更を行ない、常に時勢の進進に合致さすべきものである。このため規格公布以来今日まで少しも変更のない項目や試験方法がある反面、大いに変更されたものがある。60余年の規格の流れを大観するとき、これをいかに見るかによって変遷の解釈は異なってくるが、筆者は過去における大いなる変更として、つぎの諸点を掲げたい。

### 1. セメント規格の性格の変遷

明治38年2月より昭和2年4月(註)公布の規格までは単に政府のセメント購入基準にすぎなかった。

昭和5年8月(註)より同22年12月公示の規格までは国家の基準たる性格を帯び、

昭和25年8月以降の規格は法律に基づく国家の基準であり、所轄大臣が該品を指定するときは指定商品となり、規格は品質基準よりただちに販売規格となる。

註) 大正10年農商務省に官制をもって工業品規格統一調査会が設置されているから昭和2年4月公布の規格は“日本標準規格”と表示されるべきものと考えられるが、同規格には該表示がなく昭和5年8月公布の規格より“日本標準規格”と表示されている。本稿はこれによった。

### 2. 強さ試験方法の改正

明治38年2月より昭和13年7月公布までの規格は強さ試験方法として配合1:3、水量6~8% (W/C=24~32%)、比較的あらい砂を用い、多大の外力を加える方法——硬練モルタルを規定していたが、昭和16年8月公示の規格より、配合1:2、W/C=65%、微砂を用いる方法——軟練モルタルを規定した。

### 3. 各種セメントの追加規定

当初の規格はポルトランドセメント(普通)のみを

規定していたが、大正14年8月に高炉セメント、昭和13年7月に早強ポルトランドセメント、同15年2月にケイ酸質混合セメント、同28年8月に中熱ポルトランドセメント、同35年11月にフライアッシュセメントを規定した。

古い規格をたずね、新しい規格を知る——温古知新は重要なことと考える。しかし本稿では紙数の関係上過去60余年の全規格の変遷に詳細に触れることができず、雑用セメント(含塗装用セメント)石灰スラグセメント規格を割愛し、物理、化学、水和熱の3試験方法規格についてはわずかに表題を掲げたのみで、誠に恐縮に耐えない。

本稿においては、規格は公布または公示の年月をもって記載した。

## 2. セメント規格制定以前の情勢

わが国でセメントが生産されたのは明治6年のことである。セメントの品質の基準と受け渡し方法とは当然このときに問題となるべき性質のものである。しかし当時製造工場は官営であり、その生産量も少なく、需要のほとんどが政府関係であったため、セメントの品質基準、受け渡し方法、試験方法について書きしるされたものがない。明治14年以降、セメント製造は漸次民営に移り、工場の増加、生産量の増大は次第に需要の範囲を拡大した。しかし、需要者がそれぞれ異なった基準ならびに試験方法で受け渡しに臨んだため、生産者はもとより、需要者においても非常に不便を感じるに至り、漸次品質基準および受け渡しに関する取り決めの必要が認められるに至った。明治27年12月東京において全国セメント業者の初会合が行なわれ、議題としてセメント試験方法の実施があげられ、品質問題はいよいよ重大さを加えた。このようにして明治29年に“帝國日本ポルトランドセメント試験方法附請渡方”という規格草案が発表された。本案は今日まで知られているものうちもっとも古くかつ完全にまとまったものである。しかし機未だ熟せず実施に至らなかった。越えて明治31年7月東京において共同販売問題の討議があり、その前提条件として品質の統一があげられた。そしてこれを裏付けるため統一試験方法ならびに受け渡し方法の確立が先決問題であるとの結論に達した。このときセメント試験方法案が同会議に提出

\* 第5回国際セメント化学シンポジウム事務局 勤務

された。これが“日本帝国ポルトランドセメント試験方法”である。しかしながらこれまた種々の理由により実施に至らなかった。この当時より規格制定を望む声が官民の間に高まり、業界においては明治33年に日本ポルトランドセメント業技術会が創立された。同会は第1課題としてセメントの試験方法の統一を目標として研究に当たった。

### 3. セメント規格制定より 昭和2年4月公布の規格まで

#### 3.1 ポルトランドセメント規格

この期間は、規格は単に政府の購入基準であり、また硬練モルタル試験方法の時代である。

明治38年2月、セメント関係界多年の要望であったセメント規格“日本ポルトランドセメント試験方法”が農商務省告示第35号で公布された。同規格は政府の購入基準であったが、政府の権威とセメント業者の努力により次第に普及し、一般の品質および受け渡しの基準となった。

注) 同規格には、“政府ニ於テ需要スル「ポルトランドセメント」ノ試験ハ特ニ指定シタル場合ヲ除ク外、左ノ方法ニ依リテ之ヲ行フ”とその前文に掲げている。

粉末の程度(<10%, 900孔ふるい)、凝結(始発>1時間、終結<10時間)、膨張亀裂(浸水法、沸煮法、乾燥法)、強度(耐伸強、耐圧強——機械法、手工法)、化学成分として苦土(<3%)、硫酸(現在の無水硫酸<2.0%、海水工事用<1.5%)など全5条1附則より編成されていた。

その後試験方法改正のため、明治42年12月第1回に改正が行なわれた。今回の改正は

- 1) 新たに定義(注)を設けて第1条となし

注) 「ポルトランドセメント」ハ主成分トシテ硅酸、珪土、酸化鉄ヲ含有スル原料及石灰ヲ或ル一定ノ割合ニテ熟成ニ従ヒシテ之ヲ殆ンド殆んどセメントスル迄熱均シタル後細碎シテ粉末トシタルモノヲ指ス。「ポルトランドセメント」ニハ他ノ物質ヲ混和スヘカラス、但シ重量ノ百分ノ三以下ノ石膏ヲ混和スルハ此ノ限リニ在ラス。

- 2) 第2条に粉末の程度をおき、残滓<5/100 (900孔ふるい)とし、
- 3) 膨張性亀裂において乾燥法を削除し、
- 4) 強度をつぎのように上昇した。  
耐伸強 7日>7→<8 kg/cm<sup>2</sup>, 28日>15→>16 kg/cm<sup>2</sup> (耐圧強 28日 120kg/cm<sup>2</sup>据置き)
- 5) 硫酸を<2%より<2.5%に上昇 (海水工事用<1.5%は不変)

その後10年、世は大正期に入り品質の向上いちじるしく、さらに眼を海外に転ずれば、英米独の各国において続々規格改正が行なわれ、わが国においても輸出振興の

観点からも規格値向上の必要が認められるに至った。よって大正8年6月、第2次改正が行なわれた。今回の改正は

- 1) 新たに比重を設けて>3.05と規定した。これは定義を補遺し、異軌混和の防止を目的としたものである。
- 2) 粉末の程度を残滓量<5/100より<3/100に上昇し
- 3) 強度を上昇した。

耐伸強 (kg/cm <sup>2</sup> )		耐圧強 (kg/cm <sup>2</sup> )	
7日	28日	7日	28日
>10	>18	—	>140

- 4) 新たに熱灼減量を設け、<5%と規定した。  
前述のように規格値は上昇し、規定はいよいよ精細となったが、その後7~8年間のセメント界の進歩発達はいちじるしく現行規格に不満が感ぜられるに至った。同時に当時使用されていた東京標準砂は耐圧強が耐伸強と均衡を失うので、かねてよりの新標準砂の研究の終了を機とし規格を改正することとなり、従来に見られない大幅の改正が昭和2年4月(第3次改正)に行なわれた。今回の改正は

- 1) 粉末の程度において従来の900孔ふるいを廃して、4,900孔ふるいを採用し、残滓量を<17%とし、
- 2) 凝結において試験温度を15~25°Cと定め、混捏時間を約3分とし、終結検定において、終結針の針頭が供試体表面に痕跡をとどめることおよそ0.25mmに至ったときを終結と認め、
- 3) 強度試験の条項を6か条に分けて詳細に規定し、  
a. 耐伸強を抗張力、耐圧強を耐圧力と改め、強度を次表のように上昇し、強度平均方法を改めて6個の供試体の強度を平均して求めることとした。

耐圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )		抗張力 (kg/cm <sup>2</sup> )		
7日	28日	7日	28日	7日 (単結セメント)
—	>210	>14	>21	>40

- b. 供試体の大きさ、形状を示し、抗張試験機を正式に規定し、
- c. 成形方法を規定したが、なお手工法を認め、
- d. 養生方法を明示して、水温を16°C以上と規定し、
- 4) 従来東京標準砂を廃して新たに相馬標準砂を規定し、
- 5) 強度試験において、28日試験を行なう日時がないときは純セメント7日試験によってもよいこととし、
- 6) 硫酸において、淡水用と海水用の区別を廃し一律に<2%と定め、熱灼減量を改め<4%とした。
- 7) セメントの容器入り重量を袋50kg、たる170kg入り

とし、重量単位をtと定めた。

### 3.2 高炉セメント規格

ここで高炉セメント規格を顧みることにしよう。

わが国で高炉セメントが工業的に生産されたのは、旧八幡製鉄所においてスラグ利用の一環として大正2年5月(1913年)製造されたのをもちき矢とする。その後昭和3年に至る期間はおもっぱら同所の製造によっていたが、そのうち浅野社川崎工場(昭3)、同門司工場(昭12)および大阪窯業社(昭14)が製造を開始し、昭和9年以後済洲において本溪湖煤鉄公司および関東州小野田社で製造された。

高炉セメント規格は大正14年8月商工省告示第5号をもって公布されたのが最初である。同規格を大正8年6月改正のポルトランドセメント規格と比較すると、ただ定義<sup>注)</sup>、比重(>2.85)を異にするのみである。

注) 高炉「セメント」トハ鉄熔爐ノ鉄滓約百分ノ七十ニ鉄滓ト石灰石ヲ混シテ焼成シタル塊約百分ノ三十ヲ混シ粉砕シタルモノヲ指フ  
高炉「セメント」ニハ他ノ物質ヲ混和スヘカラス 但シ百分ノ五以下ノ石膏及百分ノ三以下ノ生石灰ヲ混和スルハコノ限リニ在ラス

スラグとクリンカーとの配合比、ならびにクリンカー製造用原料にスラグの使用を規定している点に注目の要がある。

しかしながら同規格は1年余にして改正され、昭和2年4月商工省告示第4号をもって改正された(第1次改正)。新規格は定義においてクリンカーとスラグの配合を45以上:100として固定することを避け、クリンカーの原料としてスラグを使用することの条項を削除した。その他各項目の規格値はまったくポルトランドセメントと同値が規定された。

## 4. 昭和5年8月より 同22年12月公示の規格まで

### 4.1 ポルトランドセメント規格

前回、昭和2年4月に規格の大改正が行なわれたが、なお強度値その他に改正の余地があり、新標準砂使用後の成績を考慮する要があり、またおりから高級セメントが欧州で活発に論議されているので、昭和5年8月にこれらの情勢を織り込んで新規格が制定された。同規格は日本標準規格第28号(JES 28)と表示された。このときの改正は、

- 1) 試験操作を各項にわたり詳細に規定し、
- 2) 凝結の終結針を新たに設け、
- 3) 膨脹亀裂試験における養生温度を15°C以上とし、
- 4) 強度に関しては、
  - a. 耐圧力を抗張力より優位におき、
  - b. 手工法を廃して標準混交機を採用し、

- c. 抗張力7日純セメント試験を廃し、モルタル耐圧力3日および7日の短期試験を新設し、
- d. 養生温度を15°C以上と定め、
- e. 強度をつぎのように規定した。

耐圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )			抗張力 (kg/cm <sup>2</sup> )		
3日	7日	28日	3日	7日	28日
>150	>220	>300	—	>20	>25

5) 粉末の程度を上昇して<12%とした。

今回の改正により規格はまったく整備された。しかしながら大正末期より昭和初頭にかけて高級セメントが提唱され、同4年5月初めて製品の出現をみた。その後同セメントの生産量ならびに用途が増大したにもかかわらず、これに関する規格がなく需給両者ともに不便が少なくなかった。したがって早くより規格を設けて、その扱ふ処を明らかにせよ、との要望があった。昭和13年7月公布の第2次日本標準規格第28号の改正はこの声にこたえたものである。すなわち新たにポルトランドセメントの1種として早強ポルトランドセメントを認め、従来のポルトランドセメントを普通ポルトランドセメントと呼称することとし、早強ポルトランドセメント関係事項を従来の規格に織り込み、強度をつぎのように規定した。

種 類	普 通			早 強		
	3日	7日	28日	3日	7日	28日
耐圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	>150	>220	>300	>400	>500	>600
抗張力 (kg/cm <sup>2</sup> )	—	>20	>25	>30	>34	>38

### 4.2 高炉セメントおよびケイ酸質混合セメント規格

高炉セメント規格を見るに、同規格もまた昭和5年8月に改正され、新たに日本標準規格第29号(JES 29)が制定された。今回の改正はJES 28とまったく軌を一にしている(ただ定義、MgO<5%、SO<sub>3</sub><3%を異にするのみ)。

昭和13年7月、JES 28とともにJES 29の改正(第1回改正)が行なわれたが、今回は若干の術語の改正があったのみである。

シリカセメントの規格を顧みるに、

セメントに混合材を添加して性質を改善することは非常に古い時代から行なわれている。古代ローマ人は当時のセメントである石灰に火山灰を添加して水硬性を賦点し、れんががくず、陶器粉末も同様の作用のあること知っていた。このような作用はただ火山灰のみに止まらず、各種焼粘土、とくに火成岩に由来する白土類に混合材として優秀な効果をもたらすものが少なくない。しかし今日のように、シリカセメントの隆盛をもたらしたのはわが



国においては比較的近年のことである。わが国でシリカセメント（当時はケイ酸質混合セメントと称した）が製造されたのは昭和11年のことである。当時種々の商品名で市販されていたが、同セメントに対する公的の基準がなかったため需給両者に不便が少なかった。よって関係者、とくにセメント業界の努力により規格案の作成が行なわれ昭和15年5月決定をみ、翌昭和16年2月に臨時日本標準規格第92号（臨 JES 92）ケイ酸質混合セメントとして制定公示された。本規格は JES 28 をそのまま踏襲し、異なる点は定義、比重(>2.75), MgO(<4%), ig.loss（規定なし）のみであった。

4.3 ボルトランド、高炉、およびケイ酸質混合セメント規格

セメント規格公布以来20年余にわたり、強さ試験方法として規定されてきた硬練りモルタル試験方法は、その強さ値がセメントの主たる用途であるコンクリート強度との関連が薄く、同強度の指標となるためには不じゅうぶんであると認められ、昭和の初頭より両強度が密接なる関連をもつセメント強さ試験方法が求められた。同研究は昭和12~14年に終了し、配合1:2、W/C 65%、300~105μの微砂を使用するモルタル、すなわち軟練りモルタルが提案された。昭和16年8月公示の臨時日本標準規格第149号セメント（臨 JES 149）は本試験方法を採用したもので、セメント試験史上画期的の変革である。今回の新規格制定により、

- 1) 従来のボルトランドセメント規格（JES 28）、高炉セメント規格（JES 29）、およびケイ酸質混合セメント規格（臨 JES 92）の3規格が一括、一規格に納められた。
- 2) 新強度試験方法採用の結果、新強度値が規定された。

セメント種類	抗折力 (kg/cm <sup>2</sup> )			耐圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )		
	3日	7日	28日	3日	7日	28日
普通	>10	>20	>30	>35	>70	>150
早強	>20	>35	>55	>80	>160	>250
高炉	>10	>20	>30	>35	>70	>150
ケイ酸質混合	>10	>20	>30	>35	>70	>150

- 3) 試験用器機の寸法、形状が詳細に示された。
- 4) 以上のほかは JES 28, JES 29, 臨 JES 92 がそのまま踏襲された。

昭和12年以来わが国は戦時態勢に入り、セメントの需要はますます増大するにもかかわらず、補修用資材の逼迫は生産を阻害し、品質ともに昭和14~15年をピークとして低下し始めた。識者はこれを憂え、実用上最低限の質において増産の実を挙げるため、高炉およびケイ酸質混合両セメントに対し強度のみを低下し、昭和18年8月

下記のように改正した（臨 JES 149, 第1回改正）。

セメント種類	抗折力 (kg/cm <sup>2</sup> )			耐圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )		
	3日	7日	28日	3日	7日	28日
高炉	>8	>16	>27	>25	>50	>130
ケイ酸質混合	>8	>16	>27	>25	>50	>130

昭和16年12月、大戦に突入するにおよび生産基礎資材としてのセメントの需要はいよいよ増大したが、補修用資材の逼迫はいよいよ激しく、ために生産量は漸減の一途をたどった。ここにおいて時局の要請に基づき、石灰石資源の愛護、労力の高度利用のためセメント中のMgOの量を<3%より<4%に緩和することになり、この旨昭和19年2月公示された（臨 JES 149, 第2次改正）。

昭和20年8月終戦を迎え、長期にわたる戦時態勢から開放された。戦時中多数の規格が各界に施行されたが、これらを整理して新生日本の発展に資するよう検討が行なわれた。セメントに対しては、従来の臨 JES 149 セメントを廃し、規格の新体系にのっとり、日本窯業規格 5101（JES 窯業 5101）セメントが、昭和22年12月に制定された。同規格は、臨 JES 149 セメントをほとんどそのまま踏襲したが、なおつぎのような改正が行なわれた。

- 1) 比重は購入者の要求があったときに限り行なう。
- 2) 亀裂がひびわれ、抗折力および耐圧力をそれぞれ曲げ強度および圧縮強度、灼熱減量を強熱減量に改めた。
- 3) 試験に用いる水を淡水とし、
- 4) 九味浦標準砂を廃して豊浦標準砂を採用し、
- 5) ケイ酸質混合セメントをシリカセメントと呼称することにした。

5. 昭和25年8月以降の規格

5.1 ボルトランドセメント規格

昭和24年6月、法律第185号工業標準化法の公布により、規格はすべて同法に準拠することになり、規格の性格に大いなる変革をもたらした。

昭和25年8月同法に基づき日本工業規格 5210（JIS R 5210）ボルトランドセメントが制定公示された。同規格を従来の JES 窯業 5101 と比較すると、今回の改正は、

- 1) 従来1規格に納められていたボルトランド、高炉、およびシリカの3セメントをそれぞれセメント別に別個の規格に分ち、さらに長年品質規格に包含されていた物理試験方法をも分離して独立の規格となし、
- 2) 粉末度を<12%より<10%に上昇し、
- 3) 試験温度を標準温度として20±3°Cと規定し、



4) 早強ポルトランドセメントに材令1日の強さ値を規定して(曲げ >10kg/cm<sup>2</sup>, 圧縮 >40kg/cm<sup>2</sup>), 同セメントの早強性を強調した。

戦後荒廃した国土を再建し, 諸産業の復興を目的として昭和24~25年より電源開発, 治山治水, 水利かんがいのため, 国内各所にダムの築造が行なわれた。そのため低発熱セメントの需要が喚起され, 中府熱ポルトランドセメントが脚光を浴びるに至った。同セメントはすでに昭和9~19年に製造されているが, まだ品質の拠るべき公的の根拠がなかった。このため同セメントに対する規格制定が要望されていた。昭和28年8月公示の改正規格(JIS R 5210, 第1次改正)はこの要望を容れ, 同時に品質の回復がいちじるしいので規格強さ値の上昇が行なわれた。今回の改正点はつぎのとおりである。

- 1) 従来ポルトランドセメントにはセッコウの添加が許されていたが, 今回同クリンカーにセッコウを加えて粉砕することを規定し,
- 2) ポルトランドセメントの1種として中府熱ポルトランドセメントを新たに認め,
- 3) 新たにブレーン空気透過方法を採用して, 粉末度を比表面積で表すことを正とし, 普通>2,300cm<sup>2</sup>/g, 早強>3,000cm<sup>2</sup>/g, 中府熱>2,700cm<sup>2</sup>/gと規定し, 網ふるい方法を副とした。
- 4) セメント強さ値を全面的に上昇した。

セメント種類	曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )				圧縮強さ (kg/cm <sup>2</sup> )			
	1日	3日	7日	28日	1日	3日	7日	28日
普通	—	>12	>25	>36	—	>45	>90	>200
早強	>10	>25	>40	>60	>40	>90	>180	>280
中府熱	—	>10	>20	>30	—	>35	>70	>150

5) 中府熱ポルトランドセメントに対し水和熱7日<70 cal/g, 28日<80cal/g ならびに C<sub>3</sub>S<50%, C<sub>3</sub>A<8%とした。また MgO および ig.loss をおのおの<4.0%以下とした。

昭和31年は規格の見直しの時期に当たっていた。この年の規格審議には種々の問題が検討されたが, 本規格については規格形式その他で改正が行なわれたのみで, 本質上の改正はなく, 昭和31年8月に改正の旨が公示された(JIS R 5210, 第2次改正)。

越えて昭和35年11月に第3次改正が行なわれた。今回の改正は

- 1) 規格形式を新形式に改め, 適用範囲の文章の配置, 転列などを行なった。
- 2) 比重試験のさい, 試料の比重が 3.05 に達しないときに, 赤熱することを廃止した。
- 3) 普通ポルトランドセメントの強さ規格値を大約10%

セメント・コンクリート No. 253

上昇した(早強, 中府熱ポルトランドセメントは据え置き)。

セメント種類	曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )			圧縮強さ (kg/cm <sup>2</sup> )		
	3日	7日	28日	3日	7日	28日
普通	>15	>25	>40	>55	>110	>220

昭和39年3月, 第4次改正が行なわれた。今回の改正は, 規格の適用範囲の原料の項において従来の“主成分としてシリカ, アルミナ, 酸化鉄および石灰を含む原料……”を“石灰質原料および粘土質原料”と改めて酸化鉄の項を除き, ポルトランドセメントをはじめ広く同系のセメントを包含するように改めた。

### 5.2 高炉セメント規格

高炉セメント規格を見るに,

昭和25年4月, 工業標準化法に基づき, ポルトランドセメントに先立ち, JES 窯業 5101 より分かれて独立規格となり, 日本工業規格 JIS R 5211 高炉セメントが制定された。今回の制定により,

- 1) 高炉スラグの塩基度が CaO/SiO<sub>2</sub> > 1 と規定され,
- 2) 粉末度を上昇して<8%とし,
- 3) 強さ値を上昇して普通ポルトランドセメントと同等とした。

このほかはポルトランドセメントとすべて同等である。

昭和28年, 規格の見直しを機会に, 規格が改正され, 同年8月公示された(JIS R 5212, 第1次改正)。今回の改正により

- 1) 高炉セメントは適量のセッコウを加えて粉砕してつくることとし,
- 2) 曲げ強さ値は約20%, 圧縮強さ値は約30%上昇して, 普通ポルトランドセメントと同値とした。

以上のほかはポルトランドセメントの改正と軌を一にしている。

昭和30年6月, 本規格の第2次改正が行なわれ,

- 1) 高炉スラグの塩基度を改正して  $\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} > 1.4$  とし,
- 2) 新たに, 粉末度にブレーン空気透過方法による比表面積を規定し, >3,000cm<sup>2</sup>/g とした。

昭和31年, 他のセメント規格の見直しの機会に本規格も見直しを受け, 用語その他の改正があったが, 本質的の改正は見られなかった(JIS R 5212, 第3次改正)。

これより先, 昭和30年ころより, スラグ配合量の非常に多いもの, ならびにスラグ配合量をとくに少量とした高炉セメントが出現した。この事実は当時のフライアッシュセメントにも見られた。ここにおいて高炉, シリカおよびフライアッシュセメントに対し, それぞれその特

徴を伸ばし、使用者にその性質を了知せしめ、それぞれの契る処を明らかにするために上記3種のセメントに対し、混合材の配合量により3階級に分類することになった。高炉セメントについてはスラグ配合量により、A種(<30%)、B種(30をこえ60%)、C種(60をこえ70%)の

3階級を新設した。今回の改正は昭和35年11月(JIS R 5212, 第4次改正)公示されたが、かなり大幅の改正であった。その概要はつぎのとおりである。

- 1) 製造方法の1つとして分離粉碎を掲げ、2) 比重、強さおよび化学成分を下表のように規定した。

項目	A 種						B 種						C 種					
比重	>2.95						>2.90						>2.85					
粉末度	比表面積 >3,000cm <sup>2</sup> /g			残分 <8%			比表面積 >3,000cm <sup>2</sup> /g			残分 <8%			比表面積 >3,000cm <sup>2</sup> /g			残分 <8%		
強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強さ	3日	>15	圧縮強さ	3日	>55	曲げ強さ	3日	>14	圧縮強さ	3日	>50	曲げ強さ	3日	>13	圧縮強さ	3日	>45
		7日	>25		7日	>110		7日	>24		7日	>100		7日	>23		7日	>90
		28日	>40		28日	>220		28日	>38		28日	>210		28日	>36		28日	>200
MgO	<5.0						<6.0						<6.0					
SO <sub>3</sub>	<3.0						<3.0						<3.0					
ig. loss	<4.0						<4.0						<4.0					

昭和39年3月、第5次の改正が行なわれた。今回は比重の改正を行ない、A種は変わらず、B種を2.85、C種を2.80とした。

### 5.3 シリカセメント規格

シリカセメント規格を見るに、

昭和25年4月、工業標準化法に基づき、新たに日本工業規格 JIS R 5212 シリカセメントが制定され、ふたたび独立規格となった。今回の制定により、シリカ質混合材は全シリカ分60%以上と規定され、粉末度を<12%より<8%に上昇し、強さ値を普通ポルトランドセメントと同値に上昇した。

昭和28年8月、規格の見直しを機会に、第1次改正が

行なわれ、シリカセメント製造に当たりセッコウを加えて粉碎することを規定し、強さ値を普通ポルトランドセメントの上昇に伴い上昇して同値とした。

昭和30年6月、第2次改正が行なわれ、新たに粉末度にブレン空気透過方法による比表面積 >3,000cm<sup>2</sup>/gを規定して、これを正となし、従来の網ふるい方法を副とした。

ついで昭和31年8月に第3次改正があり、若干の字句の改正を行なった。

昭和35年11月、第4次改正が行なわれ、前述の理由により混合材の配合量により3種に区分するなど、下表のように大幅の改正が行なわれた。

項目	A 種						B 種						C 種					
比重	>2.95						>2.85						>2.75					
粉末度	比表面積 >3,000cm <sup>2</sup> /g			残分 <8%			比表面積 >3,000cm <sup>2</sup> /g			残分 <8%			比表面積 >3,000cm <sup>2</sup> /g			残分 <8%		
強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強さ	3日	>15	圧縮強さ	3日	>55	曲げ強さ	3日	>14	圧縮強さ	3日	>50	曲げ強さ	3日	>13	圧縮強さ	3日	>45
		7日	>25		7日	>110		7日	>24		7日	>100		7日	>23		7日	>90
		28日	>40		28日	>220		28日	>38		28日	>210		28日	>36		28日	>200
MgO	<5.0						<5.0						<5.0					
SO <sub>3</sub>	<2.5						<2.5						<2.5					
ig. loss	<4.0						-						-					

ついで昭和39年3月、第5次改正が行なわれた。今回は各種の比重を低下した。A種>2.90、B種>2.80、C種>2.70、これが現行規格である。

### 5.4 フライアッシュセメント規格

フライアッシュセメントが製造されたのは、昭和30年ころである。同セメントは発売以来急速に需要が増大したため品、質の公的に契るところを明らかにする必要が認められた。よって昭和32年ころより規格制定の研究が行なわれた。規格案作成に当たり、もっとも論議されたのは、

- 1) フライアッシュの最大配合量を何%に止めるべきか

また何%の配合量で何階級に分類すべきか、

- 2) フライアッシュセメントの強さ試験方法として、ポルトランドセメントとまったく同方法をもってすることが妥当なりや、

であった。これらに関し、長期間、関係者間で研究の結果、フライアッシュは JIS A 6201 合格品を使用し、混合または分離粉碎により製造し、区分はA種<10%、B種10をこえ20%、C種20をこえ30%とし、強さ試験方法はポルトランドセメントと同一方法を採用することとし、同セメント特有事項のほかはポルトランドセメント規格に準ずることとした。品質の項要は次表のとおりである。

項目	A 種						B 種						C 種					
比重	>2.95						>2.85						>2.75					
粉末度	比表面積 >2,700 $\text{cm}^2/\text{g}$			残分 <10%			比表面積 >2,700 $\text{cm}^2/\text{g}$			残分 <10%			比表面積 >2,700 $\text{cm}^2/\text{g}$			残分 <10%		
強さ ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	曲げ強さ	3日	>15	圧縮強さ	3日	>55	曲げ強さ	3日	>14	圧縮強さ	3日	>50	曲げ強さ	3日	>13	圧縮強さ	3日	>45
		7日	>25		7日	>110		7日	>24		7日	>100		7日	>23		7日	>90
		28日	>40		28日	>220		28日	>38		28日	>210		28日	>36		28日	>200
MgO	<5.0						<5.0						<5.0					
SO <sub>3</sub>	<2.5						<2.5						<2.5					
ig. loss	<4.0						—						—					

本規格は昭和35年11月、日本工業規格 JIS R 5213 フライアッシュセメントとして公示された。

しかしながらその後、比重の規定がやや高すぎることが判明し、昭和39年3月(第1次改正)、A種>2.90、B種>2.75、C種>2.65 に改正した。これが現行規格である。

#### 6. 雑用セメント(含、塗装用セメント)および石灰スラグセメント規格

これらのセメントは戦中および戦後(雑用セメント規格は昭和17年10月制定、昭和18年8月塗装用セメントを追加、石灰スラグセメント規格は昭和24年1月制定)の所産で、ともに資材不足の時期に使用されたセメントであるが、昭和27年ころより漸次生産されなくなったので昭和31年7月に廃止された。詳述は割愛する。

#### 7. セメントの物理試験方法規格

本規格は、明治38年2月ポルトランドセメント規格公布以来、品質規格内に混然一体となって包含され、比重(大正8年追加)、粉末度、凝結、安定性(膨張亀裂)、強度(含標準砂)などが規定されていた。しかし昭和25年、規格制度の改革により日本工業規格 JIS R 5211 として初めて独立規格となった。いまその変遷を大観するに、

粉末度は初め900孔ふるいを規定していたが、昭和2年に4,900孔ふるいに変わり、同28年(混合セメントは30年より)に空気透過方法による比表面積を採用して正方法とし(網ふるい方法は副となる)、

強さ試験においては、当初より約30余年間は硬練りモルタルを採用していたが、昭和16年8月に軟練りモルタルに変わり、

標準砂は東京標準砂(明38~昭2)より相馬標準砂(昭2~昭16)に、さら九味浦標準砂(昭61~昭22)に改変され、そのあとを受けて豊浦標準砂(昭22~)に至っている。

規格は昭和に入って詳細に規定されたが、臨 JES 149 に至ってよいよ詳細に規定され、さらに昭和25年以降

現今の日本工業規格制度になっている。

#### 8. セメントの化学分析方法規格

セメントの化学分析方法に関しては昭和6年9月、日本ポルトランドセメント業技術会で化学分析方法を発表するまでは公定の方法がなかった。本法を基礎として、昭和13年7月、日本標準規格第341号(JES 341)として制定されたのが最初の規格である。昭和15年2月に術語の改正があり、戦後昭和23年4月に日本窯業規格JES窯業 5102 となり、昭和25年8月日本工業規格 JIS R 5202 となった。その後昭和28年8月の改正を経て、同31年8月の改正において、ポルトランドセメントの名称を冠してポルトランドセメント化学分析方法となり、シリカ定量に塩化アンモニウム方法を、酸化アルカリ定量に新たに炎光光度計を採用した。

昭和37年3月、さらに改正が行なわれ、

- 1) MgOの容量分析ならびに同単独分析方法を設定し、
  - 2) 酸化アルカリ定量のさい、原液よりあらかじめSiO<sub>2</sub>を除去することをきめ、
  - 3) 酸化アルカリを除く他の成分の分析値を小数1位に丸める、
- ことを決めた。これが現行試験方法である。

#### 9. セメントの水和熱測定方法(溶解熱方法)規格

本規格は昭和23年8月、中置熱ポルトランドセメントが規格に追加規定されたため、これを裏付ける方法として、同時に日本工業規格 JIS R 5213 として制定されたものである。

昭和31年8月、本規格見直しを機会に第1次改正が行なわれ、測定操作と水和熱計算方法が簡易化された。

ついで昭和39年3月の第2次改正にさいし、かねての研究結果に基づき、高炉セメントの水和熱測定において同セメントの強熱温度は930~950°C、水和セメントの強熱時間は90分が妥当であると認められ、改正された。これが今日の試験方法である。

# わが国のセメント品質

## —とくに外国セメントとの比較—

中尾 龍 秀\*

まえがき：セメントの品質という言葉は一般的にセメントの成分ならびに物理的性質をさすものである。JIS R 5210に規定されているように、主として石灰石原料および粘土質原料を適当の割合でじゅうぶんに混ぜ（もちろん粉砕工程を含め）、その一部が溶融するまで焼成してできたクリンカーに、適量のセッコウを加え粉砕したものがセメントで、したがってその成分は使用した原料の成分とその使用割合で決まり、また使用燃料の灰分の混入量や、飛散ダストの量と成分により多少成分は変動する。また成分は適正であっても焼成時によく焼き締められたクリンカーでなければ、良質のセメントはえられない。またセメントの品質についてうんぬんする場合、規格に合格する品質でなくてはならないことはいうまでもないが、現在のセメントにはかかる品質不良のものは絶対ない。使用上もっとも望まれることは品質が優良で均質なことであろう。セメント品質上の最大の弱点である風化の影響については貯蔵上注意を要する問題点であるが、最近ではバラ輸送、サービスステーション（包装所）の設置など流通機構の円滑化により、また一方、袋包装品の貯蔵が少なくなってきたので、品質低下の問題はほとんどなくなったといえる。

### 1. セメント品質について

セメントはほとんどコンクリートとして使用される。コンクリートは周到な配合設計とすぐれた施工技術によって、堅ろう、かつ耐久性のある構造体となる。この場合、セメントの品質が大きく影響する。実際問題として長年月にわたり構造物としての役割を果たす以上、主要材料であるセメントの品質については日本工業規格によって品質規格が規定されている。

すなわち、

JIS R 5201（セメントの物理試験方法）

JIS R 5202（ポルトランドセメントの化学分析方法）

JIS R 5203（セメントの水和熱測定方法）

の試験方法により試験し、

JIS R 5210（ポルトランドセメント）

JIS R 5211（高炉セメント）

JIS R 5212（シリカセメント）

JIS R 5213（フライアッシュセメント）

に規定された数値がいわゆる品質であって、規格値に合格しなくてはならない。すなわちセメント規格はセメントの製造工程における限界値となり、セメント使用者側にとっては保証値となる。従来の規格は時代とともに改訂が加えられ、項目の追加、試験方法の更改が行われてきた。品質の基準については、試験方法が決まり、試験によってえられた実用性と普遍性をもった数字が規格値として決定される。したがって、たまたま試験するこ

とが望ましいと考えられる項目が取り上げられても、ただちに採用することはできない。じゅうぶんな検討が必要である。日本工業規格の内容とその変更については、別の執筆者によって詳細に本号で述べられているのでご参照願いたい。

ここで品質といわれる項目の中に、

規格値

a) 物理的項目；比重、粉末度、凝結、安定性および強度

b) 化学的項目；Mgo, SO<sub>3</sub>, ig.loss \*水和熱, \*C<sub>3</sub>Aの上限 (\*中庸熱ポルトランドセメント)

規格外

偽凝結、収縮、ひびわれ、化学抵抗性、凍結融解に対する抵抗性

またセメントの種別として

a) ポルトランドセメントとして

普通ポルトランドセメントのほか、早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメントの計3種

b) 混合ポルトランドセメントとして

高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメントの3種別がそれぞれA, B, Cの3種類 計9種

c) その他上記規格外セメントとして

白色ポルトランドセメント、膨張セメント、塗装用セメント、アルミナセメント

があり、それぞれ独自の品質を有し、おのおの適応した用途に使用される。

\* セメント協会 専務理事、セメント輸出協力会 専務理事  
第5回国際セメント化学シンポジウム事務局長



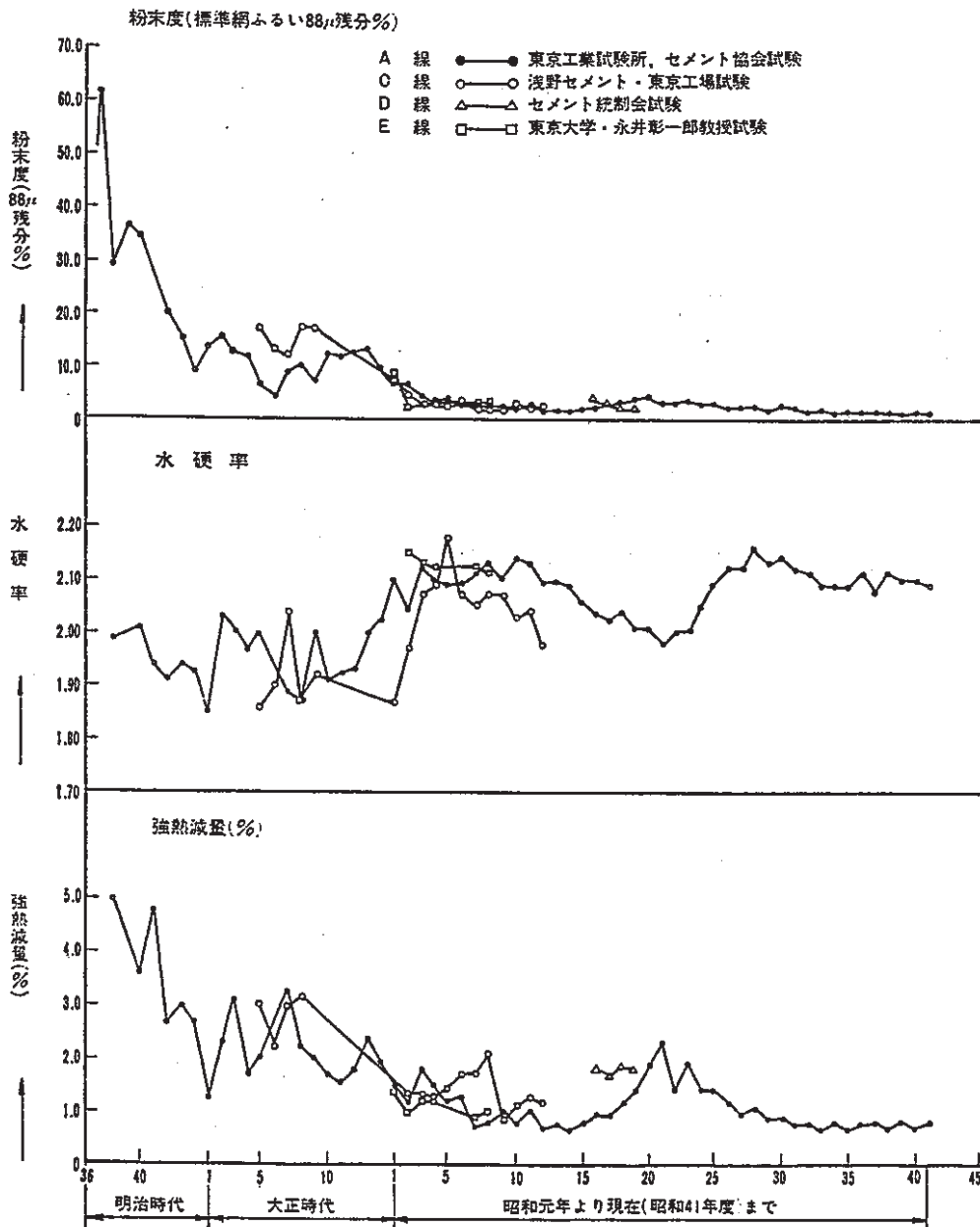
上記品質のうちとくに重要視されるのは強度である。従来品質の競争といえば、どうしても強度を上げる競争となり、とくに短期の強度が試験結果の判明が早いだけに問題にされるが、実際は長期にわたる強度の伸びが安泰という点からも重要なことである。コンクリートの強度は強いにこしたことはないが、一方収縮やひびわれや耐久性の点はかならずしも改善されず、ときとして逆効果のこともありうる。早強セメントのことを当初高級セ

メントなる商品名で呼称したこともあったが、強度が早期に高強度であることだけで高級とはいえないという理由で、この名称が用いられなくなったのもわかると思う。

## 2. わが国セメント品質の変遷

わが国でセメントが製造されるようになってから、その歴史は93年になる。またその生産高は、生産を始めて

1 図 明治36年以降現在までの、わが国の普通ポルトランドセメントの粉末度、水硬率、および強熱減量の推移



から今日までの累計で、約4億8千万tに達するであろう。現在では世界第3位の生産国となり、その生産数量も全世界の8.1% (1966年)を占め、また輸出数量は世界第1位を誇っている。

明治から大正、昭和と、わが国のセメント品質の推移を示すと、1~5表のようになる。なお規格試験方法は明治38年制定以来変遷してきたが、とくに昭和16年に従来のかた練りモルタル試験法が軟練り試験法に改訂されたため、かた練りモルタル試験強度は一定の換算率を用いて軟練りモルタル試験法の推定強度に換算してみた。もちろん強度の推移を長期にわたって考察する資料としては、同一試験方法で、同一試験所、同一条件の試料について行なった試験結果が望ましいけれど、そのような資料を入手できないのは残念である。

すなわち1図、2図、3図においては、同一試験所における試験成績がえられないので、

A線として、終戦まで(昭和20年)は東京工業試験所の試験成績を使用させていただいた。東京工業試験所の資料は、各セメント会社その他より試験依頼されたセメントの試験結果を取りまとめたもの。

終戦後はセメント協会試験および資料によるもので、毎年1回各セメント会社全工場より採取した試料を試験した結果を取りまとめたもの。

B線としては、終戦後市販セメントにつき試験した建設省土木研究所および東京都建築材料検査所の試験成績を取りまとめたもの。

その他 C線 (浅野セメント東京工場試験)

D線 (セメント統制会試験)

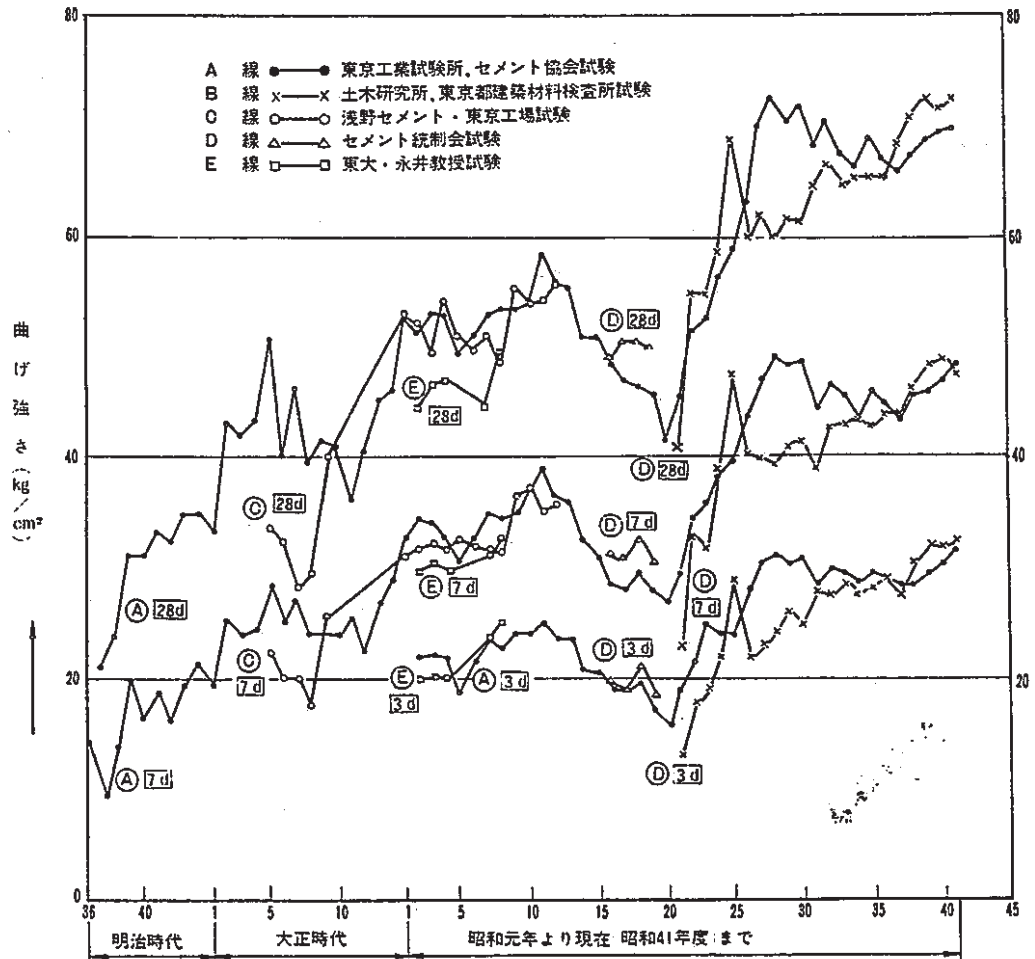
E線 (東大 永井彰一郎教授試験)

を示した。

(1) 明治36年より現在に至るセメント品質の推移

1~5表および1~3図に示すとおりであるが、略数

2図 明治36年以降現在までの、わが国の普通ポルトランドセメントの品質推移(曲げ強さ)



で概算すれば下記ようになる。

	〔曲げ強さ(kg/cm <sup>2</sup> )〕		〔圧縮強さ(kg/cm <sup>2</sup> )〕	
	(7日)	(28日)	(7日)	(28日)
明治時代 (M)	20	35	70	130
大正 (T)	30	45	100	200
昭和41年 (S)	49	70	233	403
S/M	2.5	2.0	3.3	3.1
S/T	1.6	1.6	2.3	2.0

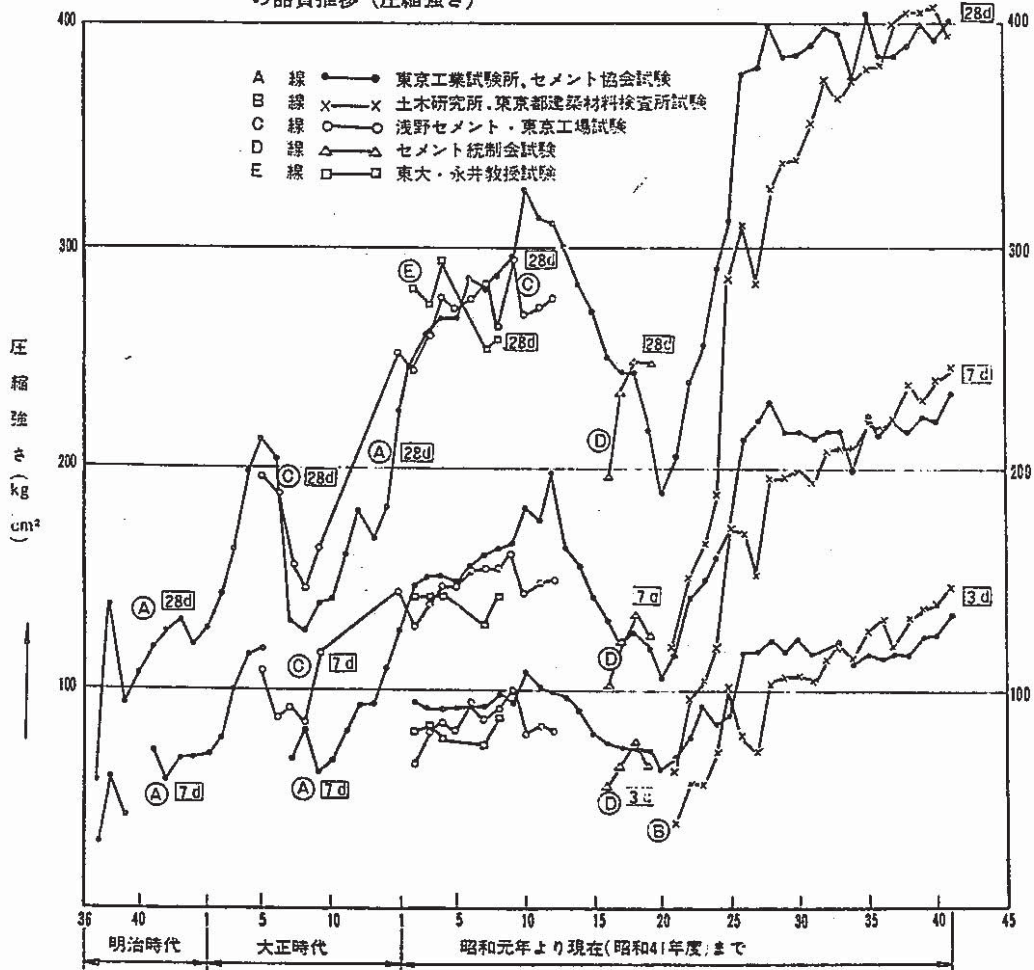
強度は、昭和10年ごろが高く漸次品質低下の一途をたどり、終戦後も低迷状態にあったが、昭和25年によく戦前の強度に回復するとともに、年々増進の傾向にある。昭和10年以降の品質の低下は、戦時体制となって新工場の建設は許可されず、漸次物資統制となり資材入手が困難のため工場設備の不備、さらに戦争が苛烈を加う

るにしたがい人手不足、とくに焼成用炭のカロリー低下はいちじるしく品質に悪影響を与えた。終戦後、石炭の統制が撤廃され、カロリーも6,500 cal以上となり、キルンの新增設・大型化、ミルの大型化、エアークエンチングクーラーの採用、重油の使用(41年度は86%が重油焼成となる)による高カロリー焼成などにより、セメントの品質はいちじるしく向上した。また風化による品質低下の問題も、バラ輸送、生コンクリート販売により新鮮なセメントが使用せられることになり、最近では風化による品質低下はほとんど問題にならないといつてさしつかえない。

化学成分については、明治時代は2.0~1.85の低水硬率(HM)、大正13年ころより2.0、昭和に入ってから2.10、さらに戦前は昭和10~11年の2.14~2.13を最高に、終戦翌年の1.98を最低にその後は上昇をたどり、昭和28年の2.16を最高に漸次低めとなり、現在では2.09~

(35ページへつづく)

3 図 明治36年以降現在までの、わが国の普通ポルトランドセメントの品質推移 (圧縮強さ)



1表 明治36年度以降昭和20年までのわが国における普通ポルトランドセメントの品質推移(化学成分)

通産省工業技術院東京工業試験所 依頼セメント試料減質結果

項目 年度	化 学 成 分 (%)								平 係 数					構 成 化 合 物 (%)			
	ig. loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>2</sub>	HM	SM	IM	AI	LSD	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> A	C <sub>4</sub> S	C <sub>4</sub> AF
明治36年度	—	—	—	—	—	—	—	1.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
明治37年度	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
明治38年度	5.0	0.8	22.2	5.4	2.4	60.7	1.8	1.4	1.99	2.8	2.2	4.1	0.85	—	—	—	—
明治39年度	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
明治40年度	3.6	0.4	20.7	7.4	2.3	61.8	2.0	1.2	2.01	2.1	3.2	2.8	0.89	—	—	—	—
明治41年度	4.8	—	21.0	7.4	2.5	60.8	1.6	1.4	1.94	2.1	3.0	2.8	0.86	—	—	—	—
明治42年度	2.7	0.5	21.6	7.1	2.7	61.1	1.5	1.5	1.91	2.2	2.6	3.0	0.85	—	—	—	—
明治43年度	3.0	0.3	21.9	6.5	3.5	62.5	1.3	1.1	1.94	2.2	1.9	3.4	0.86	—	—	—	—
明治44年度	2.7	0.2	23.6	5.4	2.4	61.6	1.7	1.6	1.93	3.0	2.2	4.4	0.82	—	—	—	—
大正1年度	1.3	0.6	22.9	7.3	2.5	61.6	1.4	1.7	1.85	2.3	2.9	3.1	0.81	—	—	—	—
大正2年度	2.3	0.2	20.8	7.5	2.3	63.0	1.3	1.4	2.03	2.1	3.3	2.8	0.90	—	—	—	—
大正3年度	3.1	0.2	22.4	6.0	2.4	62.4	1.4	1.2	2.00	2.7	2.5	3.7	0.85	—	—	—	—
大正4年度	1.7	—	21.2	7.0	3.0	62.2	1.6	1.2	1.97	2.1	2.3	3.0	0.88	—	—	—	—
大正5年度	2.0	0.4	21.2	6.4	2.5	61.2	1.2	1.4	2.00	2.4	2.6	3.3	0.83	—	—	—	—
大正6年度	—	—	—	—	—	—	1.2	1.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
大正7年度	3.3	1.1	21.4	7.1	3.3	61.2	1.1	1.4	1.89	2.1	2.2	3.0	0.85	—	—	—	—
大正8年度	2.2	0.4	21.6	7.9	3.1	62.2	1.2	1.6	1.87	2.0	2.5	2.7	0.85	—	—	—	—
大正9年度	2.0	1.1	21.6	6.9	2.9	63.7	1.4	1.5	2.00	2.2	2.4	3.1	0.87	—	—	—	—
大正10年度	1.7	0.3	22.0	7.2	2.5	61.4	1.7	1.4	1.91	2.3	2.9	3.1	0.84	—	—	—	—
大正11年度	1.6	0.6	21.6	7.8	3.0	63.3	1.4	1.4	1.92	2.0	2.6	2.8	0.87	—	—	—	—
大正12年度	1.8	0.4	23.2	6.5	2.8	63.5	1.4	1.3	1.93	2.5	2.3	3.6	0.84	—	—	—	—
大正13年度	2.4	0.5	22.1	6.3	2.8	63.2	1.3	1.2	2.00	2.4	2.2	3.5	0.88	—	—	—	—
大正14年度	1.9	0.4	22.1	5.5	3.0	62.7	1.7	1.2	2.02	2.6	1.8	4.0	0.83	—	—	—	—
昭和1年度	1.5	0.4	21.8	5.1	3.1	63.8	1.7	1.2	2.10	2.7	1.6	4.3	0.91	—	—	—	—
昭和2年度	1.2	0.3	22.0	5.7	3.0	63.5	1.6	1.4	2.04	2.5	1.9	3.9	0.89	—	—	—	—
昭和3年度	1.8	0.1	21.5	5.5	3.2	64.7	1.6	1.2	2.12	2.5	1.7	3.9	0.93	—	—	—	—
昭和4年度	1.5	0.2	22.1	5.0	3.1	64.2	1.8	1.2	2.10	2.7	1.6	4.4	0.91	—	—	—	—
昭和5年度	1.2	0.3	22.1	5.1	3.0	64.4	1.3	1.6	2.09	2.7	1.7	4.3	0.91	—	—	—	—
昭和6年度	1.3	0.2	22.2	5.1	3.2	64.7	1.7	1.3	2.09	2.7	1.6	4.4	0.90	—	—	—	—
昭和7年度	0.7	0.1	22.4	4.9	3.3	65.1	1.6	1.0	2.10	2.7	1.5	4.5	0.91	—	—	—	—
昭和8年度	0.8	0.3	22.2	4.9	3.0	65.0	1.9	1.0	2.13	2.8	1.6	4.5	0.92	—	—	—	—
昭和9年度	1.0	0.2	22.2	5.0	3.4	65.0	1.8	1.0	2.10	2.6	1.5	4.4	0.91	—	—	—	—
昭和10年度	0.8	0.3	21.7	5.2	3.3	65.4	1.8	1.0	2.14	2.6	1.6	4.2	0.93	—	—	—	—
昭和11年度	1.1	0.3	21.6	5.1	3.3	64.8	1.8	1.0	2.13	2.6	1.5	4.2	0.93	—	—	—	—
昭和12年度	0.7	0.1	22.6	5.0	3.3	65.7	1.3	1.0	2.10	2.7	1.5	4.5	0.91	—	—	—	—
昭和13年度	0.8	0.2	22.6	5.1	3.2	65.6	1.2	1.0	2.10	2.7	1.5	4.4	0.91	—	—	—	—
昭和14年度	0.7	0.2	22.6	5.2	3.2	65.6	1.2	1.1	2.09	2.7	1.6	4.3	0.91	—	—	—	—
昭和15年度	0.8	0.2	22.8	5.3	3.3	65.3	1.2	1.0	2.05	2.7	1.6	4.3	0.89	—	—	—	—
昭和16年度	1.0	0.4	22.9	5.3	3.3	64.8	1.2	0.9	2.04	2.7	1.6	4.3	0.88	—	—	—	—
昭和17年度	1.0	0.4	23.0	5.3	3.3	64.7	1.2	1.0	2.03	2.7	1.6	4.3	0.88	—	—	—	—
昭和18年度	1.2	0.6	22.7	5.2	3.3	64.2	1.2	1.0	2.04	2.7	1.6	4.4	0.83	—	—	—	—
昭和19年度	1.4	0.9	22.4	5.6	3.4	63.8	1.2	1.1	2.01	2.5	1.6	4.0	0.83	—	—	—	—
昭和20年度	1.9	1.0	21.6	6.0	3.4	63.0	1.3	1.1	2.01	2.3	1.8	3.6	0.89	—	—	—	—



2表 昭和21年以降現在までにおけるわが国の普通ポルトランドセメントの品質推移 (化学成分)

社団法人 セメント協会・研究所 定期セメント試料試験結果

項目 年度	化 学 成 分 (%)								平 係 数					精 成 化 合 物 (%)			
	ig. loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	HM	SM	IM	AI	LSD	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> S	C <sub>4</sub> AF
昭和21年度	2.32	1.15	21.80	5.74	3.36	62.22	1.72	1.36	1.98	2.42	1.76	3.87	—	—	—	—	
昭和22年度	1.39	0.79	21.85	5.73	3.38	62.98	1.60	1.47	2.00	2.41	1.72	3.84	—	—	—	—	
昭和23年度	1.92	0.84	21.91	5.69	3.36	62.97	1.45	1.58	2.00	2.44	1.72	3.89	—	—	—	—	
昭和24年度	1.39	0.60	21.78	5.67	3.57	63.61	1.64	1.46	2.05	2.35	1.59	3.84	—	—	—	—	
昭和25年度	1.42	0.35	21.64	5.30	3.52	64.54	1.46	1.41	2.09	2.45	1.50	4.08	0.90	—	—	—	
昭和26年度	1.24	0.38	21.19	5.54	3.39	64.84	1.67	1.36	2.12	2.37	1.63	3.82	0.92	—	—	—	
昭和27年度	0.95	0.34	21.43	5.43	3.35	65.16	1.62	1.41	2.12	2.44	1.62	3.95	0.91	—	—	—	
昭和28年度	1.05	0.35	21.48	5.08	3.30	65.38	1.68	1.36	2.16	2.56	1.54	4.23	0.92	—	—	—	
昭和29年度	0.93	0.38	21.61	5.36	3.16	65.02	1.78	1.37	2.13	2.54	1.70	4.03	0.91	—	—	—	
昭和30年度	0.88	0.33	21.58	5.21	3.20	65.16	1.74	1.46	2.14	2.57	1.64	4.16	0.91	—	—	—	
昭和31年度	0.84	0.44	21.79	5.22	3.22	65.14	1.54	1.47	2.12	2.59	1.63	4.19	0.93	55	8	20	10
昭和32年度	0.81	0.42	22.00	5.18	3.12	64.88	1.54	1.51	2.11	2.66	1.67	4.27	0.91	54	8	22	9
昭和33年度	0.73	0.54	21.90	5.33	3.20	64.78	1.57	1.57	2.09	2.57	1.67	4.13	0.91	53	9	23	10
昭和34年度	0.76	0.52	21.96	5.23	3.20	64.74	1.53	1.67	2.09	2.61	1.64	4.21	0.91	52	8	24	10
昭和35年度	0.74	0.49	21.87	5.32	3.15	64.69	1.63	1.64	2.09	2.59	1.69	4.13	0.91	53	9	23	9
昭和36年度	0.81	0.52	21.82	5.26	3.16	64.81	1.57	1.67	2.10	2.60	1.67	4.16	0.92	53	9	22	10
昭和37年度	0.8	0.5	21.9	5.3	3.2	64.5	1.5	1.7	2.08	2.6	1.7	4.1	0.91	51	9	24	10
昭和38年度	0.7	0.5	21.7	5.3	3.2	64.7	1.6	1.7	2.11	2.6	1.7	4.1	0.92	53	9	22	10
昭和39年度	0.8	0.5	21.7	5.3	3.1	64.6	1.6	1.7	2.10	2.6	1.7	4.1	0.92	52	9	23	9
昭和40年度	0.7	0.4	21.9	5.2	3.2	64.7	1.6	1.7	2.10	2.6	1.6	4.2	0.91	53	8	23	10
昭和41年度	0.8	0.4	21.9	5.3	3.1	64.6	1.6	1.7	2.09	2.6	1.7	4.1	0.91	52	9	24	9

3表 明治36年以降昭和20年までのわが国における普通ポルトランドセメントの品質推移 (物理試験成績)

通産省工業技術院東京工業試験所 依頼セメント試料試験結果

年 度	比 重	粉 末 度		凝 結		強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )						
		標準網ふるい 210μ残分 (%)	標準網ふるい 88μ残分 (%)	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)	曲 げ 強 さ			圧 縮 強 さ			
						3日	7日	28日	3日	7日	28日	
明治36年度	2.96	0.1	24.0	6-40	18-03	—	14.4	—	—	—	—	—
明治37年度	3.00	2.6	61.8	5-55	11-02	—	9.3	21.0	—	30	58	
明治38年度	2.99	0.9	29.0	5-12	10-06	—	14.0	24.2	—	61	138	
明治39年度	3.26	0.2	36.8	3-19	7-14	—	19.9	31.1	—	43	95	
明治40年度	3.05	0.7	24.8	4-01	9-07	—	16.7	30.8	—	—	106	
明治41年度	3.08	0.3	—	3-57	8-05	—	19.1	33.3	—	73	117	
明治42年度	3.08	0.2	19.7	3-44	6-53	—	18.6	32.6	—	59	126	
明治43年度	3.07	0.3	15.2	3-28	6-19	—	19.5	34.9	—	68	133	
明治44年度	3.01	0.5	9.2	3-30	6-37	—	21.4	34.9	—	67	119	
大正1年度	3.12	0.4	13.5	3-24	6-02	—	19.0	33.5	—	69	128	
大正2年度	3.05	0.4	15.4	4-00	6-51	—	25.3	43.2	—	77	143	
大正3年度	3.06	0.4	12.6	2-48	5-32	—	23.9	42.1	—	100	163	
大正4年度	3.07	0.4	11.6	4-10	8-02	—	24.7	43.7	—	116	197	
大正5年度	3.03	0.3	6.7	2-39	5-26	—	28.5	50.5	—	117	213	
大正6年度	—	0.8	4.5	2-34	5-45	—	24.9	40.1	—	—	203	
大正7年度	3.15	0.4	9.0	2-13	5-35	—	26.8	45.8	—	68	132	
大正8年度	3.13	0.2	10.3	2-27	6-46	—	24.1	39.7	—	83	124	
大正9年度	3.08	0.4	7.2	3-35	7-26	—	24.2	41.7	—	62	138	
大正10年度	3.09	0.2	12.6	2-16	7-31	—	24.0	41.1	—	67	141	
大正11年度	3.10	0.2	11.9	2-16	7-55	—	25.4	36.1	—	81	159	
大正12年度	3.14	0.3	12.6	2-26	8-44	—	22.5	40.5	—	93	180	

(次ページへつづく)

(3表のつづき)

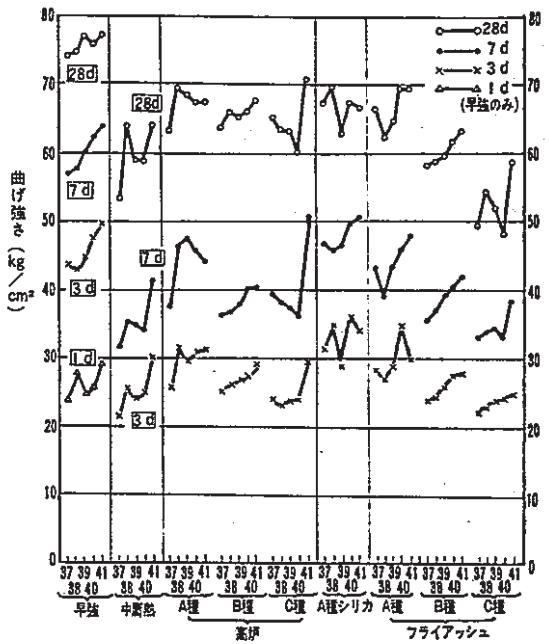
大正13年度	3.13	0.3	13.1	2-27	7-57	-	26.9	44.9	-	93	167
大正14年度	3.13	0.2	9.7	2-15	6-45	-	28.8	46.0	-	109	180
昭和1年度	3.13	0.2	7.0	2-14	6-02	-	33.0	52.4	-	127	225
昭和2年度	3.12	0.2	6.4	2-02	4-06	22.1	34.6	51.3	92	147	245
昭和3年度	3.14	-	4.8	1-55	3-03	22.0	34.1	53.2	90	151	261
昭和4年度	3.15	-	3.6	1-55	3-46	22.1	33.1	53.2	91	151	268
昭和5年度	3.11	-	3.8	2-15	4-05	19.2	30.6	49.6	87	147	267
昭和6年度	3.15	-	3.0	2-04	4-20	21.6	32.4	50.9	91	156	284
昭和7年度	3.12	-	2.7	1-58	3-44	23.4	35.0	52.8	90	161	279
昭和8年度	3.15	-	2.6	1-24	3-26	23.2	34.8	53.6	97	163	288
昭和9年度	3.15	-	2.6	1-58	3-29	24.0	35.0	53.5	93	164	294
昭和10年度	3.15	-	2.1	1-58	3-27	24.1	36.8	54.2	107	180	325
昭和11年度	3.13	-	2.8	2-00	3-15	24.9	39.0	58.4	99	174	315
昭和12年度	3.13	-	1.6	1-56	3-54	23.7	36.5	55.9	98	169	311
昭和13年度	3.05	-	1.6	2-07	4-09	23.4	35.9	55.4	94	163	297
昭和14年度	3.08	-	1.6	2-11	4-14	21.0	32.5	51.1	91	154	279
昭和15年度	3.09	-	2.0	2-37	4-47	20.4	31.0	50.9	81	140	271
昭和16年度	3.10	-	2.1	2-45	4-23	19.1	28.5	48.6	74	130	249
昭和17年度	3.10	-	2.9	2-22	4-10	18.5	28.1	46.9	72	119	242
昭和18年度	3.10	-	3.0	2-24	4-02	19.3	29.7	46.6	71	124	242
昭和19年度	3.09	-	4.0	2-16	4-10	16.9	27.8	45.3	71	117	216
昭和20年度	3.09	-	4.6	2-10	4-26	16.0	26.3	41.4	62	102	188

4表 昭和21年以降現在までにおけるわが国の普通ポルトランドセメントの品質推移 (物理試験成績)

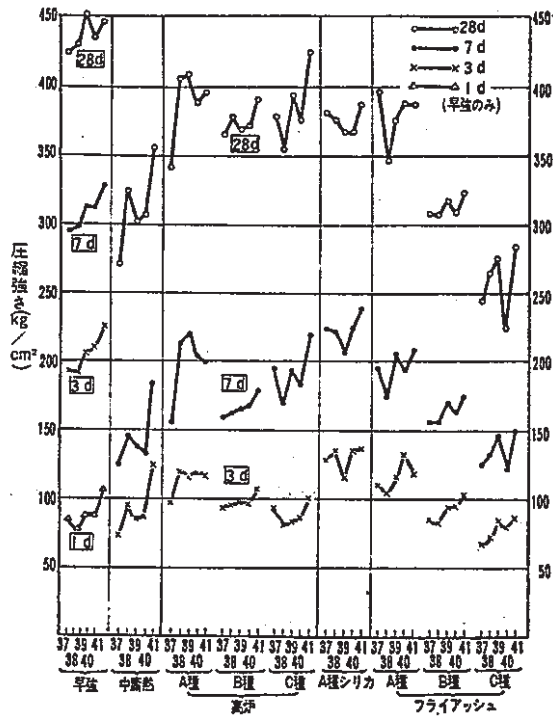
社団法人 セメント協会・研究所 定期セメント試験結果

年度	比重	粉末度		凝 結			強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )						
		比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	88μ残分 (%)	水量 (%)	始発 (時-分)	終結 (時-分)	フロー型	曲げ強さ			圧縮強さ		
								3日	7日	28日	3日	7日	28日
昭和21年度	-	-	3.3	27.0	2-48	4-32	225	19.2	29.6	45.6	66	114	204
昭和22年度	-	-	3.2	26.6	2-59	4-34	198	21.6	33.9	51.4	77	140	238
昭和23年度	-	-	3.4	27.6	2-43	3-57	249	25.2	36.1	52.6	93	148	256
昭和24年度	-	-	3.1	26.5	2-42	3-50	235	23.8	38.4	56.5	82	158	291
昭和25年度	-	-	3.0	26.1	2-37	4-02	264	24.2	39.7	59.6	87	174	311
昭和26年度	3.13	3,524	2.3	26.1	2-06	3-16	214	28.1	43.7	63.2	117	213	378
昭和27年度	3.14	3,379	2.5	25.8	2-25	3-34	238	30.4	47.2	70.1	116	220	381
昭和28年度	3.15	3,440	2.2	25.5	1-56	3-05	234	30.9	48.9	72.7	119	230	400
昭和29年度	3.15	3,450	2.0	25.3	2-09	3-05	228	30.4	48.6	70.7	113	215	384
昭和30年度	3.15	3,340	2.8	25.5	2-22	3-09	229	31.0	48.4	72.1	119	215	385
昭和31年度	3.16	3,240	2.0	25.5	2-19	3-08	235	28.4	44.7	68.4	114	211	391
昭和32年度	3.15	3,320	1.8	26.7	2-19	3-27	235	30.2	46.5	70.4	118	216	397
昭和33年度	3.15	3,240	1.7	26.1	2-26	3-34	245	29.8	45.4	67.7	120	214	394
昭和34年度	3.15	3,250	1.1	26.5	2-21	3-40	236	28.5	43.4	66.4	109	198	376
昭和35年度	3.15	3,290	1.6	26.2	2-28	3-38	236	29.5	46.2	69.0	116	224	405
昭和36年度	3.15	3,290	1.5	26.5	2-17	3-19	245	29.0	44.8	67.0	113	212	386
昭和37年度	3.16	3,340	1.8	26.5	2-18	3-24	247	28.4	43.7	66.0	116	220	384
昭和38年度	3.15	3,270	1.7	26.7	2-22	3-26	250	28.7	45.3	67.7	116	215	390
昭和39年度	3.15	3,310	1.5	26.9	2-31	3-39	246	29.6	45.8	68.9	123	223	400
昭和40年度	3.16	3,300	1.5	26.8	2-38	3-47	245	30.7	47.0	69.5	123	220	392
昭和41年度	3.16	3,290	1.4	26.8	2-34	3-39	253	31.9	48.6	70.2	132	233	403

4 図 最近5年間のわが国セメントの品質推移 (曲げ強さ)



5 図 最近5年間のわが国セメントの品質推移 (圧縮強さ)



5 表 市販ポルトランドセメントの試験成績

昭和 年度	試料数	曲げ強さ (kg/cm²)			圧縮強さ (kg/cm²)		
		3日	7日	28日	3日	7日	28日
20~21	16	13	23	41	37	63	118
22	12	18	33	55	54	96	150
23	15	19	32	50	55	102	166
24	20	22	39	59	71	118	167
25	34	29	48	69	100	173	285
26	24	22	41	60	77	171	307
27	24	23	40	62	69	151	283
28	164	24.1	39.7	59.3	102	195	324
29	285	26.1	41.2	61.4	104	194	338
30	281	25.2	41.5	61.7	104	197	337
31	220	27.8	39.2	64.7	102	193	356
32	246	27.7	42.9	66.5	116	207	376
33	161	28.5	43.1	64.5	118	207	364
34	133	27.6	43.7	65.7	113	208	374
35	133	28.7	43.1	65.5	127	220	381
36	37	29.1	44.1	65.4	130	217	382
37	40	27.6	44.0	68.3	117	220	398
38	103	30.6	46.4	70.9	131	237	405
39	73	32.0	48.3	72.5	135	231	404
40	62	32.0	49.1	71.5	137	239	409
41	45	32.3	47.6	72.4	144	244	395

(注) 昭和27年度までは建設省土木研究所の試験成績。  
昭和28年度以降は東京都建築材料検査所の試験成績。

6 表 明治・大正より昭和初期に至るセメント品質の推移

(「本邦セメント品質の向上と製造方法の進歩」  
小野田セメント(株)青野宗三, 工業化学雑誌, 頁2より)

年 度	曲げ強さ (kg/cm²)		圧縮強さ (kg/cm²)		粉末容積率 88μ 残分 (%)	HM
	7日	28日	7日	28日		
昭・20	9.2	16.8	—	—	—	1.73
明・25	10.1	16.4	—	—	43.4	1.86
明・30	8.3	16.8	—	—	24.8	1.88
明・35	14.8	23.0	29	63	18.6	1.93
明・40	20.7	31.3	63	114	19.4	1.99
大・元	21.3	35.3	59	119	18.5	1.95
大・6	24.4	40.0	81	164	8.1	1.98
大・11	25.9	43.5	84	172	6.0	2.01
大・15	33.5	51.5	135	255	3.3	2.09
昭・2	34.6	52.1	160	295	2.0	2.13

(注) 1) 上記試験値は、東京標準砂を用いた1:3かた攪りモルタル試験であるが、便宜上一定の比率を乗じて現在の規格強度推定値に換算した。

2) 試料数について;

明治20年は試料2個、明治25年には試料数もふえ、明治30年以降大正元年までは年間50~100個、大正6年以降は年間300個以上の試料について試験を行なった。

2.10の線に落ちついている。

SM についても、昭和に入ってから2.7前後で昭和18年ころまで推移し、終戦後2.4より多少高めとなり、現在では2.6となっている。

粉末度は、明治～大正時代は(大正5～7年を除き)88μ残分10%以上のあらさが、昭和に入ってから細かくな

り、

昭和6年	3%	昭和12年	2%
終戦前	4%	終戦後	3%
昭和26年	2%	昭和32年	1.8%
現在	1.4% (比表面積 3,300cm <sup>2</sup> /g)		

となっている。

7表 最近5年間の各種セメントの物理試験成績 ( )内数字は昭37を100とした指数

(a) 早強ポルトランドセメント

昭和 年度	比重	粉末度		凝 結			強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )								
		比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	標準網 ふるい 88μ残分 (%)	水 量 (%)	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)	フロー値	曲げ強さ				圧縮強さ			
								1日	3日	7日	28日	1日	3日	7日	28日
37	3.13	4,360	0.7	27.5	2-17	3-51	251	(100) 23.7	(100) 43.3	(100) 57.0	(100) 74.2	(100) 86	(100) 196	(100) 296	(100) 425
38	3.13	4,240	0.5	27.8	2-37	3-50	255	27.7	42.9	57.6	74.5	78	192	298	431
39	3.13	4,310	0.7	27.9	2-17	3-43	248	24.4	44.8	60.1	77.0	87	206	317	456
40	3.14	4,300	0.6	28.0	2-43	4-12	252	25.6	47.8	62.2	75.6	88	210	313	434
41	3.13	4,290	0.6	28.2	2-23	3-37	252	(122) 29.0	(115) 49.7	(112) 63.8	(104) 77.0	(124) 107	(115) 226	(111) 329	(105) 448

(b) 中庸熟ポルトランドセメント

昭和 年度	比重	粉末度		凝 結			強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )								水和熱 (cal/g)	
		比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	標準網 ふるい 88μ残分 (%)	水 量 (%)	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)	フロー値	曲げ強さ			圧縮強さ			7日	28日	
								3日	7日	28日	3日	7日	28日			
37	3.20	3,300	2.6	24.8	2-48	4-27	253	(100) 21.0	(100) 31.5	(100) 53.3	(100) 74	(100) 126	(100) 270	55.6	71.1	
38	3.19	3,160	1.4	26.6	3-19	4-40	254	25.6	35.5	63.8	95	148	322	62.4	78.0	
39	3.20	3,180	1.2	25.7	3-26	5-09	254	24.2	35.1	58.9	86	139	300	58.3	75.0	
40	3.21	3,160	1.4	25.2	3-44	5-15	260	24.8	34.1	58.6	87	135	305	59.7	72.6	
41	3.19	3,300	2.4	24.7	3-30	4-40	248	(143) 30.1	(131) 41.4	(120) 64.1	(169) 125	(148) 186	(132) 355	63.8	79.3	

(c) A種高炉セメント

昭和 年度	比重	粉末度		凝 結			強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )							
		比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	標準網ふるい 88μ残分 (%)	水 量 (%)	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)	フロー値	曲げ強さ			圧縮強さ			
								3日	7日	28日	3日	7日	28日	
37	3.09	3,500	0.9	28.2	2-54	4-27	252	(100) 25.3	(100) 37.7	(100) 63.0	(100) 99	(100) 156	(100) 342	
38	3.07	3,880	0.5	28.0	3-11	4-24	247	31.3	46.6	69.4	121	216	404	
39	3.09	4,060	0.6	27.7	2-44	4-12	246	29.6	47.6	68.6	118	220	409	
40	3.08	3,860	0.7	30.0	2-44	3-56	244	30.6	45.8	66.8	120	204	388	
41	3.08	3,800	0.7	28.8	2-48	4-32	260	(123) 31.0	(117) 44.0	(107) 67.3	(119) 117	(128) 200	(115) 394	

(d) B種高炉セメント

昭和 年度	比重	粉末度		凝 結			強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )							
		比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	標準網ふるい 88μ残分 (%)	水 量 (%)	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)	フロー値	曲げ強さ			圧縮強さ			
								3日	7日	28日	3日	7日	28日	
37	3.04	4,070	1.1	27.7	2-54	4-26	248	(100) 25.1	(100) 36.1	(100) 63.8	(100) 92	(100) 160	(100) 364	
38	3.04	3,840	0.9	28.0	3-09	4-35	247	25.9	36.8	65.5	94	163	378	
39	3.05	3,980	0.7	27.8	3-06	4-46	251	26.6	38.0	65.0	97	168	368	
40	3.05	4,060	0.8	28.1	3-27	5-08	248	27.3	40.1	65.8	96	169	371	
41	3.04	3,990	0.8	28.7	3-38	5-29	255	(116) 29.1	(111) 40.2	(106) 67.5	(117) 108	(113) 180	(107) 390	



(e) C種高炉セメント

昭和 年度	比重	粉末度		凝 結			強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )						
		比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	標準網ふるい 88μ残分 (%)	水 量 (%)	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)	フロー値	曲げ強さ			圧縮強さ		
								3日	7日	28日	3日	7日	28日
37	2.99	3,930	0.8	26.4	4-20	6-11	258	(100) 24.2	(100) 39.6	(100) 65.2	(100) 93	(100) 196	(100) 378
38	2.95	3,880	0.8	28.0	4-22	6-16	246	22.8	37.9	63.4	80	172	353
39	2.97	4,010	0.6	27.8	4-18	6-22	254	23.6	37.4	63.0	84	193	393
40	2.97	4,170	0.5	29.2	4-46	6-49	250	23.8	36.0	60.0	86	183	375
41	2.98	3,980	1.2	29.2	4-37	6-56	255	(122) 29.5	(127) 50.4	(108) 70.5	(108) 100	(112) 220	(112) 425

(f) A種シリカセメント

昭和 年度	比重	粉末度		凝 結			強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )						
		比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	標準網ふるい 88μ残分 (%)	水 量 (%)	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)	フロー値	曲げ強さ			圧縮強さ		
								3日	7日	28日	3日	7日	28日
37	3.06	4,230	0.8	27.5	2-07	3-18	246	(100) 31.0	(100) 46.4	(100) 67.2	(100) 128	(100) 226	(100) 380
38	3.06	4,100	0.8	26.7	1-58	3-01	236	34.3	45.9	69.4	135	221	375
39	3.06	4,120	1.0	27.0	2-05	3-09	244	28.6	46.5	62.8	115	207	366
40	3.04	4,220	1.0	27.5	2-20	3-36	238	35.7	49.7	67.2	136	226	366
41	3.04	3,970	0.6	27.5	3-04	4-26	252	(110) 34.0	(109) 50.4	(96) 66.4	(106) 136	(106) 240	(102) 388

(g) A種フライアッシュセメント

昭和 年度	比重	粉末度		凝 結			強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )						
		比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	標準網ふるい 88μ残分 (%)	水 量 (%)	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)	フロー値	曲げ強さ			圧縮強さ		
								3日	7日	28日	3日	7日	28日
37	3.02	3,550	1.4	27.7	2-42	3-43	259	(100) 28.2	(100) 42.9	(100) 66.1	(100) 110	(100) 193	(100) 394
38	3.03	3,340	2.0	27.3	2-58	4-12	251	26.8	38.8	62.0	103	176	344
39	3.04	3,430	2.7	27.4	2-45	3-45	237	28.7	43.6	64.7	113	204	373
40	3.05	3,460	2.1	27.0	2-43	3-42	235	34.4	45.9	69.3	133	196	387
41	3.05	3,400	0.8	28.4	3-32	4-43	265	(106) 29.8	(111) 47.8	(105) 69.4	(107) 118	(108) 209	(99) 389

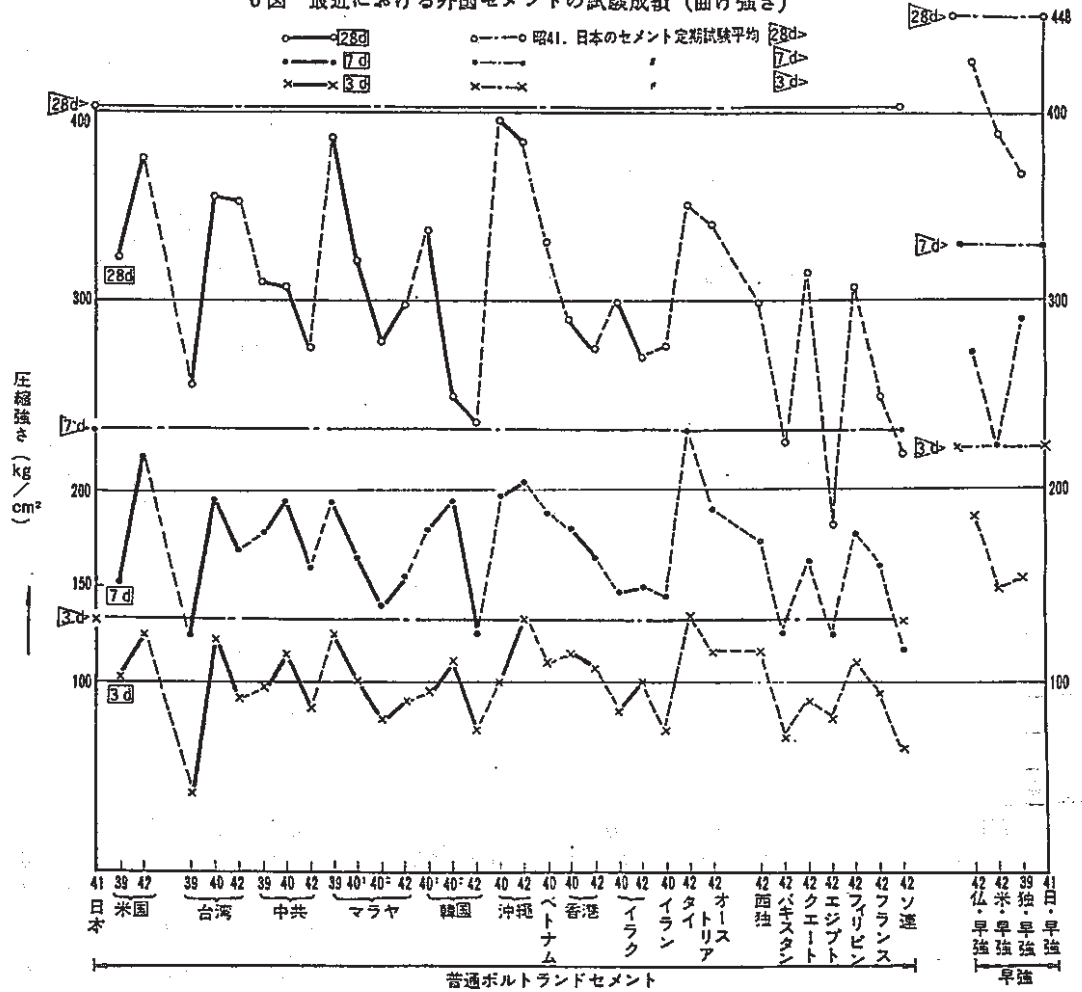
(h) B種フライアッシュセメント

昭和 年度	比重	粉末度		凝 結			強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )						
		比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	標準網ふるい 88μ残分 (%)	水 量 (%)	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)	フロー値	曲げ強さ			圧縮強さ		
								3日	7日	28日	3日	7日	28日
37	2.93	3,540	1.4	27.4	3-01	4-11	272	(100) 23.3	(100) 35.4	(100) 58.0	(100) 85	(100) 157	(100) 304
38	2.92	3,460	1.2	27.3	3-13	4-31	272	24.0	36.9	58.5	83	155	303
39	2.94	3,540	1.3	27.1	3-00	4-21	265	25.3	39.3	59.3	93	170	318
40	2.92	3,490	1.2	27.0	3-18	4-45	265	27.3	40.3	61.4	94	163	308
41	2.93	3,480	1.4	27.0	3-16	4-34	270	(118) 27.5	(118) 41.7	(108) 62.9	(119) 102	(111) 175	(106) 322

(i) C種フライアッシュセメント

昭和 年度	比重	粉末度		凝 結			強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )						
		比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	標準網ふるい 88μ残分 (%)	水 量 (%)	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)	フロー値	曲げ強さ			圧縮強さ		
								3日	7日	28日	3日	7日	28日
37	2.82	3,430	2.4	27.9	3-31	4-59	252	(100) 21.8	(100) 33.2	(100) 49.4	(100) 69	(100) 127	(100) 246
38	2.79	3,540	1.8	27.6	3-24	4-47	258	22.5	33.9	54.8	72	134	266
39	2.83	3,510	2.4	27.8	4-06	5-23	251	23.4	34.6	51.7	84	149	274
40	2.83	3,530	2.2	27.8	3-27	4-52	265	23.4	33.0	47.9	80	123	224
41	2.85	3,350	1.7	25.6	3-20	4-40	281	(114) 24.8	(116) 38.4	(119) 58.8	(125) 86	(119) 151	(115) 284

6 図 最近における外国セメントの試験成績 (曲げ強さ)



(注) 39-42の数字は試験年度を示し、40\*40\*は試験所別の符号。

8 表 明治末期～大正初期におけるわが国セメントと外国セメントとの比較

(「本邦産ポルトランドセメントの品質に就て」、小野田セメント(株) 狩野宗三、大正6年10月、日本ポルトランドセメント業技術会にて報告。)

内 別	年 度	耐伸 1:3		耐圧 1:3		粉 末		化学成分		備 考
		7日	28日	7日	28日	900孔	4,900孔	ig. loss	HM	
日 本	明・42-43	19.0	24.3	91	128	0.3	15.8	3.13	1.92	社数 23 小野田セメント試験
	大・2	23.0	30.0	128	175	0.4	14.3	2.88	1.85	・ 20
	大・6	21.5	28.8	147	221	0.4	11.8	3.15	1.94	・ 20
ア ジ ア	明・44	23.7	30.8	116	167	0.2	13.2	2.50	1.96	社数 5 小野田セメント試験
	大・6	22.2	28.3	183	251	0.6	10.7	3.54	2.08	・ 6
フ イ ツ	明・42 (1909)		25.4	198	289	1.4	20.1	2.52	2.02	ドイツセメント同業会試験所試験
	大・2 (1913)	21.5	27.3	217	312	0.9	16.0	2.53	2.05	・

上記試験結果について、ドイツとの比較のため、日本数値に換算率を乗じた換算数値を用いた指数比較をすると、下表のとおりとなる。

年 度	材 令	耐圧強度指数		耐伸強度指数	
		ドイツ	日 本	アジア	日 本
明・42-44	7日	100	60.3	100	78.5
	28日	100	58.1	100	76.6
大・2	7日	100	77.4	-	-
	28日	100	73.6	-	-
大・6	7日	-	-	100	80.3
	28日	-	-	100	88.0

上表のとおり、明治末期ならびに大正初期における日本のセメントの強度は、ドイツセメントはもちろんアジアのセメントより弱い結果を示している。



9表 最近の外国セメント試験成績

その1 普通ポルトランドセメント

試験年度	国 別	曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )			圧縮強さ (kg/cm <sup>2</sup> )			凝 結		粉 末 度		化 学 成 分		
		3日	7日	28日	3日	7日	28日	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)	88 $\mu$ 粉分 (%)	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	ig.loss	SO <sub>3</sub>	HM
昭・39 <sup>a)</sup>	米 国	27.5	38.7	65.8	105	153	321	2-27	3-35	—	3,620	1.0	2.5	2.05
	台 湾	14.3	32.9	59.8	41	125	253	—	—	—	—	3.1	1.3	2.08
	中 共	28.3	39.0	61.6	98	179	309	—	—	—	—	1.9	2.2	2.04
昭・40 <sup>a)</sup>	マラヤ	31.8	43.1	67.4	125	197	387	—	—	—	3,230	1.0	2.1	2.05
	マラヤ <sup>(2)</sup>	26.4	37.4	59.2	100	165	319	3-41	5-13	1.8	3,210	1.8	2.2	2.07
	韓 国 <sup>(2)</sup>	25.0	40.0	59.9	93	181	334	2-48	4-10	3.8	3,250	2.0	1.9	2.01
昭・40 <sup>b)</sup>	沖 縄 <sup>(2)</sup>	25.6	43.6	64.0	100	198	394	2-53	3-58	4.4	3,030	1.3	1.7	2.07
	台 湾	30.8	41.9	67.9	121	196	354	2-42	4-08	1.0	3,660	1.5	1.8	2.05
	中 共 <sup>(2)</sup>	29.4	42.3	58.8	113	193	306	3-37	5-08	3.6	3,540	1.4	2.0	2.07
昭・42 <sup>c)</sup>	マラヤ <sup>(2)</sup>	21.8	33.4	54.8	81	139	277	2-19	3-24	7.0	2,860	1.3	2.1	2.11
	韓 国 <sup>(2)</sup>	25.1	42.2	60.6	111	195	250	2-44	3-55	5.1	3,340	1.5	2.1	2.04
	ベトナム	29.2	43.9	61.4	110	168	329	3-35	5-06	1.8	3,250	1.3	2.9	2.10
昭・42 <sup>c)</sup>	香 港	30.4	41.3	61.9	116	181	290	2-53	4-12	4.6	2,850	1.5	1.7	2.06
	イ ラ ク <sup>(2)</sup>	23.5	36.1	59.7	85	147	298	1-55	2-59	5.6	2,620	1.2	2.3	2.14
	イ ラ ン <sup>(2)</sup>	23.0	36.0	56.0	77	144	277	2-03	3-32	7.8	3,520	1.6	1.7	2.08
	マラヤ <sup>(2)</sup>	26.1	38.3	60.2	89	154	296	2-25	3-33	5.4	3,160	1.3	1.9	2.14
	台 湾 <sup>(2)</sup>	26.0	41.0	66.4	92	170	351	2-26	3-39	1.8	3,330	0.9	1.8	1.99
	タ イ <sup>(1)</sup>	32.2	53.5	71.5	137	232	352	2-25	3-45	2.5	3,220	1.2	2.2	2.07
	オーストリア <sup>(2)</sup>	28.3	43.7	67.2	115	192	340	2-08	3-27	5.0	3,570	1.2	2.1	2.19
	西 独 <sup>(4)</sup>	29.8	40.3	60.1	116	176	300	2-45	4-07	2.9	3,580	2.0	2.7	2.21
	米 国 <sup>(2)</sup>	31.6	47.7	71.3	125	219	373	2-49	4-26	1.7	3,350	1.4	2.5	2.20
	パキスタン <sup>(2)</sup>	20.4	29.8	50.3	70	128	226	2-21	3-28	9.1	3,250	2.2	2.2	1.98
	クエート	26.0	40.3	60.9	90	166	314	2-40	4-06	4.2	2,890	1.5	1.8	2.10
	エジプト	23.2	33.8	44.7	81	125	182	3-28	4-48	13.8	2,820	3.6	2.3	2.14
	イ ラ ク	28.0	37.5	59.7	101	150	268	1-52	2-42	7.6	2,840	0.9	2.8	2.18
	ソ 連	20.0	28.9	48.8	64	117	218	3-34	3-48	10.9	2,520	1.0	1.3	2.09
	フランス <sup>(2)</sup>	25.7	37.5	52.3	98	161	248	3-06	4-16	9.6	2,870	2.6	2.9	1.95
フィリピン <sup>(2)</sup>	27.7	43.1	57.0	111	181	307	1-50	2-46	3.2	3,500	1.8	1.9	2.10	
中 共	25.7	38.0	54.6	86	161	277	2-28	4-06	5.2	3,050	1.0	1.8	1.99	
香 港	28.0	39.1	58.5	109	163	273	1-38	2-34	4.7	3,360	1.5	2.6	2.15	
沖 縄	32.9	48.1	73.2	133	206	383	3-34	3-42	1.9	3,150	0.9	2.3	2.10	
韓 国 <sup>(2)</sup>	21.8	32.9	52.7	72	124	236	2-48	4-15	4.5	3,780	2.3	1.8	1.98	
同上平均 A <sub>1</sub>		26.1	39.5	60.3	99	169	301	2-37	3-53	5.0	3,220	1.9	2.1	2.08
最 大		32.9	53.5	73.2	133	232	394	3-41	5-13	13.8	3,780	5.1	2.9	2.21
最 小		14.3	28.9	44.7	41	117	218	1-38	2-34	1.0	2,520	0.9	1.3	1.95
昭41日本60 A <sub>2</sub>		30.1	41.4	64.1	125	186	355	3-34	3-39	1.4	3,250	0.8	1.7	2.09
$\frac{A_2}{A_1} \times 100$		115.3	104.8	106.3	126.2	116.0	117.9	—	—	—	—	—	—	—

その2 早強ポルトランドセメント

試験年度	国 別	曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )			圧縮強さ (kg/cm <sup>2</sup> )			凝 結		粉 末 度		化 学 成 分		
		3日	7日	28日	3日	7日	28日	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)	88 $\mu$ 粉分 (%)	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	ig.loss	SO <sub>3</sub>	HM
昭・39 <sup>a)</sup>	ドイツ	38.3	51.1	65.4	154	292	365	—	—	—	—	1.3	2.4	2.03
昭・42 <sup>c)</sup>	フランス	41.9	57.1	73.6	190	274	428	2-36	3-39	2.1	3,350	1.1	2.7	2.22
昭・42 <sup>a)</sup>	米 国	41.2	52.9	82.1	151	223	387	2-45	4-50	6.5	4,670	1.7	2.4	2.09
同上平均 A <sub>3</sub>		40.5	53.7	73.7	165	263	393	2-41	4-15	4.3	4,010	1.4	2.5	2.11
昭・41日本69 A <sub>4</sub>		49.7	63.8	77.0	226	329	448	2-23	3-37	0.6	4,250	1.0	2.4	2.25
$\frac{A_4}{A_3} \times 100$		122.7	118.8	104.5	137.0	125.1	114.0	—	—	—	—	—	—	—

- (注) 1) 国別欄( )内の数字は試験試料数を示す。  
 2) 試験年度欄の a)は小野田セメント中央研究所試験成績  
 b)は日本セメント技術協会試験成績  
 c)はセメント協会研究所試験成績



メント試料を買い付け、わが国で試験するほかないが、その数も少なく、かつ各国の代表試料とみなすこともできないが、参考までに、文献として以下に紹介することにした。

なお当協会が従来、国内の試験所、研究所、およびセメント工場間で実施してきた共同試験（並行試験）を、本年度より外国にも参加を勧誘し、わが国より共同試験用セメント試料を送付し、現在各国の試験法でそれぞれ並行試験を実施中である。

(1) 明治末期ならびに大正初期におけるわが国セメントと外国セメントとの比較（8表参照）

本比較は大正6年、日本ポルトランドセメント業技術会において狩野宗三氏によって報告されたもので、要旨はつぎのとおりである。

“わが国のセメントは一般に近年いちじるしく優良となり、これを外国品に比しても劣らないのみならず、あるものは欧州品にもまさるようになったのは8表に示すとおりである。ただし耐圧強度の低いのはわが国セメントの通弊であって、今後この点に対してはとくに一段の進歩を要する”。

(2) 最近の外国セメントの品質

昭和39年以降、4回にわたる外国セメントの試験成績を取りまとめたものが9表および6図、7図である。外国セメントの購入については、前述のとおり数量におおざから限度があるので、その国の代表試料とは考えられ

ないが、その国のセメントの一端をうかがい知ることができよう。

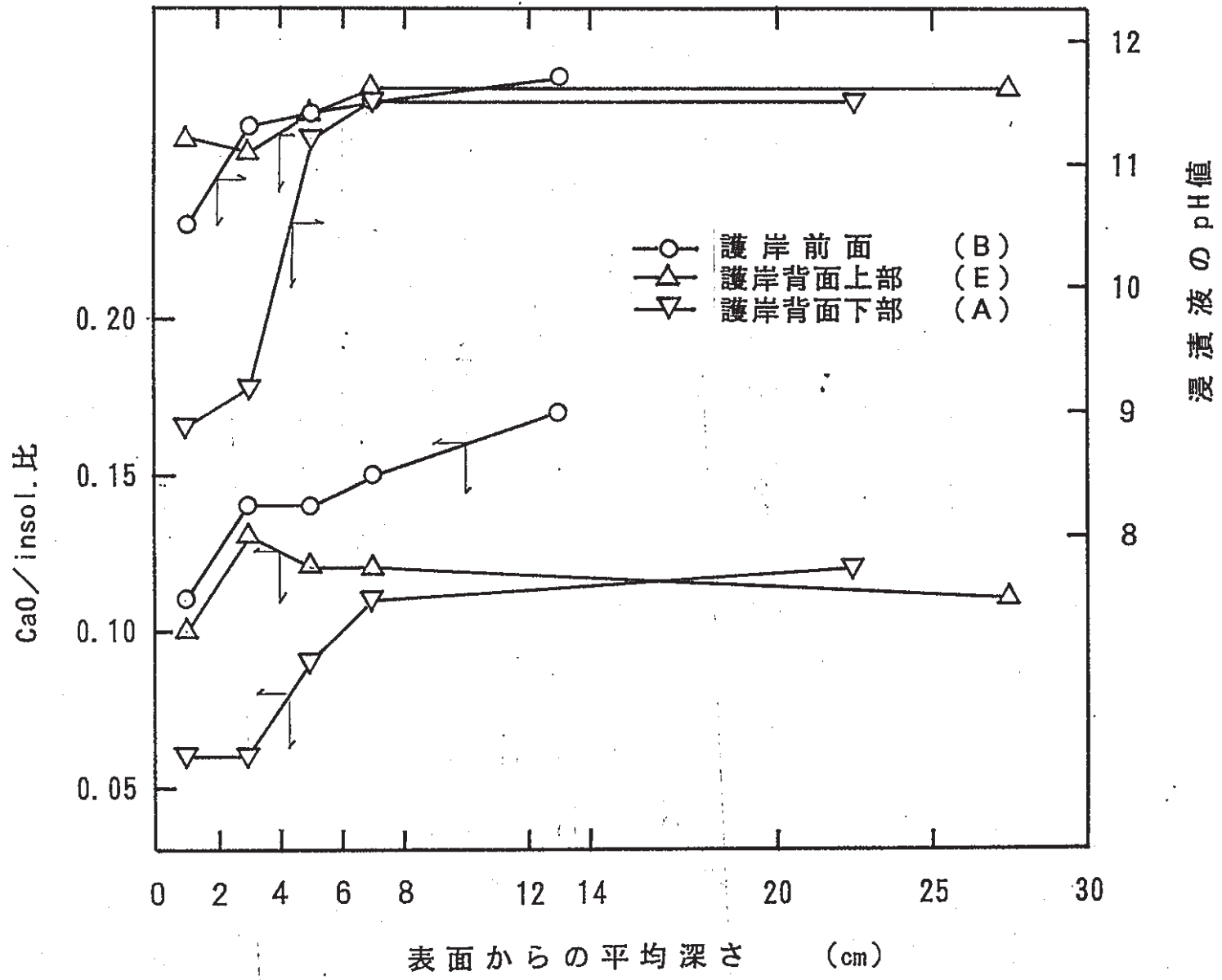
曲げ強さにおいては、3日、7日、28日とも（沖繩、タイを除く）日本のセメントがまさり、材令が進むにともないこの傾向がいちじるしい。

圧縮強さにおいても同じことがいえる。(1)で既述したように、50～60年前まではわが国のセメント品質は外国品に劣っていたが、今日では3日（曲げ；+15%、圧縮；+26%）において、また28日圧縮強さ（+18%）において断然外国をしのぐ品質を誇りうることは喜ばしい限りである。

早強セメントについては、試験回数が3回にすぎず、これをもって全般を推論するのは早計であるが、外国セメントの平均値に比べてわが国セメントの強度が大きく3日強度において曲げが+23%、圧縮が+37%、28日では圧縮が+14%の強度を示している。

かく観ずれば、わが国のポルトランドセメントは、普通・早強ともに世界最高の品質といっても過言ではあるまい。

本報文の資料として、通産省工業技術院東京工業試験所の貴重な試験成績を信用させていただき、かつ発表を許可されたことに対し、藤井欽二郎博士に深く謝意を表する次第である。



	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 濃度	生成鉱物分析	細孔径分布測定	CaO/insol.比	浸漬液のpH測定
護岸前面	67.1mg/ℓ	水酸化カルシウムの生成は認められない	深さにより0.01μm付近の分布が変化	表面部からカルシウムの溶出	pH値は11.6以下
護岸背面上部	140.3mg/ℓ	表面から10cm程度まで炭酸カルシウムの生成が多い	表面では1~0.01μmに広範囲に分布	"	"
護岸背面下部	536.8mg/ℓ		" 表面では5μmにピークを持つ	カルシウムの溶出が特に著しい	表面の浸漬液のpH値の低下が著しい

## 参考資料「pHの変化について」

pHの変化について、測定結果に1次元の拡散方程式の理論解による計算結果をフィッティングした。

用いた拡散方程式 (移流項は削除、拡散のみ)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

初期条件  $t=0$   $c=0$  ここでは水素イオン濃度  $c=1 \times 10^{-11.6}$

境界条件  $z=0$   $c_0=1 \times 10^{-7.5}$

これを解くと以下の通りとなる。

$$D = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right)$$

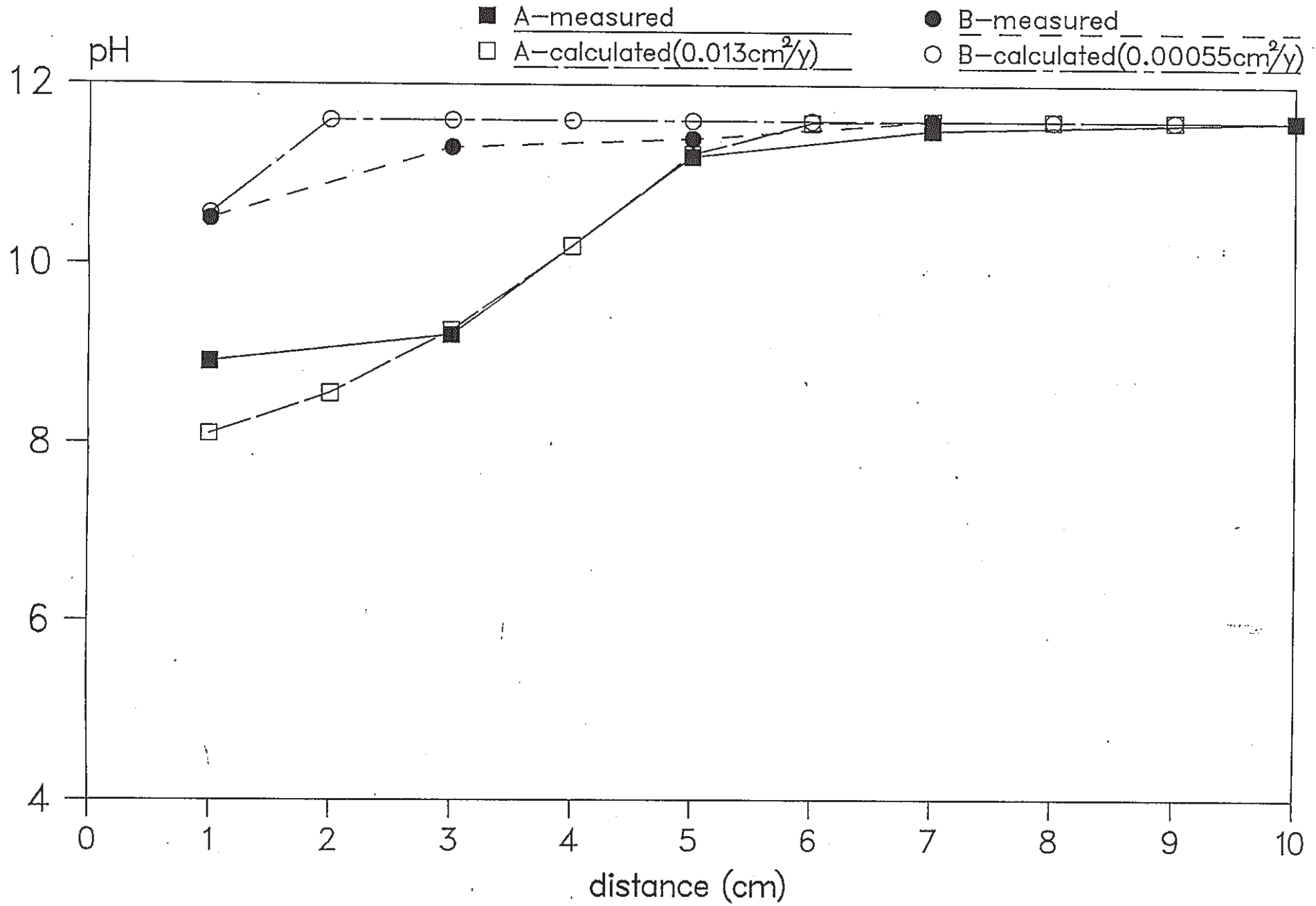
適当な拡散係数を設定し、60年間の水素イオン濃度の変化を計算して、測定結果とフィットさせた。もっともフィットしたものは、護岸背面下部(A)と護岸前面部(B)の拡散係数が以下の時であった。

護岸背面下部(A) 拡散係数  $0.00055 \text{ cm}^2/\text{year} = 1.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$

護岸前面部(B) 拡散係数  $0.013 \text{ cm}^2/\text{year} = 4.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$



# pH Change (60yrs)



A (護岸背面下部) 60年

\*\*\* D= 0.11000E-01 \*\*\*

Z	C
0.10000E+01	0.81238E+01
0.20000E+01	0.86170E+01
0.30000E+01	0.94370E+01
0.40000E+01	0.10551E+02
0.50000E+01	0.11474E+02
0.60000E+01	0.11598E+02
0.70000E+01	0.11600E+02
0.80000E+01	0.11600E+02
0.90000E+01	0.11600E+02
0.10000E+02	0.11600E+02
0.11000E+02	0.11600E+02
0.12000E+02	0.11600E+02
0.13000E+02	0.11600E+02
0.14000E+02	0.11600E+02
0.15000E+02	0.11600E+02
0.16000E+02	0.11600E+02
0.17000E+02	0.11600E+02
0.18000E+02	0.11600E+02
0.19000E+02	0.11600E+02
0.20000E+02	0.11600E+02

\*\*\* D= 0.12000E-01 \*\*\*

Z	C
0.10000E+01	0.81290E+01
0.20000E+01	0.85811E+01
0.30000E+01	0.93331E+01
0.40000E+01	0.10365E+02
0.50000E+01	0.11367E+02
0.60000E+01	0.11593E+02
0.70000E+01	0.11600E+02
0.80000E+01	0.11600E+02
0.90000E+01	0.11600E+02
0.10000E+02	0.11600E+02
0.11000E+02	0.11600E+02
0.12000E+02	0.11600E+02
0.13000E+02	0.11600E+02
0.14000E+02	0.11600E+02
0.15000E+02	0.11600E+02
0.16000E+02	0.11600E+02
0.17000E+02	0.11600E+02
0.18000E+02	0.11600E+02
0.19000E+02	0.11600E+02
0.20000E+02	0.11600E+02

\*\*\* D= 0.13000E-01 \*\*\*

Z	C
0.10000E+01	0.81347E+01
0.20000E+01	0.85521E+01
0.30000E+01	0.92465E+01
0.40000E+01	0.10205E+02
0.50000E+01	0.11232E+02
0.60000E+01	0.11583E+02
0.70000E+01	0.11600E+02
0.80000E+01	0.11600E+02
0.90000E+01	0.11600E+02
0.10000E+02	0.11600E+02
0.11000E+02	0.11600E+02
0.12000E+02	0.11600E+02
0.13000E+02	0.11600E+02
0.14000E+02	0.11600E+02
0.15000E+02	0.11600E+02
0.16000E+02	0.11600E+02
0.17000E+02	0.11600E+02
0.18000E+02	0.11600E+02
0.19000E+02	0.11600E+02
0.20000E+02	0.11600E+02

\*\*\* D= 0.14000E-01 \*\*\*

Z	C
0.10000E+01	0.81409E+01
0.20000E+01	0.85284E+01
0.30000E+01	0.91734E+01
0.40000E+01	0.10067E+02
0.50000E+01	0.11085E+02
0.60000E+01	0.11564E+02
0.70000E+01	0.11599E+02
0.80000E+01	0.11600E+02
0.90000E+01	0.11600E+02
0.10000E+02	0.11600E+02
0.11000E+02	0.11600E+02
0.12000E+02	0.11600E+02
0.13000E+02	0.11600E+02
0.14000E+02	0.11600E+02
0.15000E+02	0.11600E+02
0.16000E+02	0.11600E+02
0.17000E+02	0.11600E+02
0.18000E+02	0.11600E+02
0.19000E+02	0.11600E+02
0.20000E+02	0.11600E+02

\*\*\* D= 0.15000E-01 \*\*\*

Z	C
0.10000E+01	0.81472E+01
0.20000E+01	0.85090E+01
0.30000E+01	0.91111E+01
0.40000E+01	0.99472E+01
0.50000E+01	0.10936E+02
0.60000E+01	0.11532E+02
0.70000E+01	0.11598E+02
0.80000E+01	0.11600E+02
0.90000E+01	0.11600E+02
0.10000E+02	0.11600E+02
0.11000E+02	0.11600E+02
0.12000E+02	0.11600E+02
0.13000E+02	0.11600E+02
0.14000E+02	0.11600E+02
0.15000E+02	0.11600E+02
0.16000E+02	0.11600E+02
0.17000E+02	0.11600E+02
0.18000E+02	0.11600E+02
0.19000E+02	0.11600E+02
0.20000E+02	0.11600E+02

\*\*\* D= 0.16000E-01 \*\*\*

Z	C
0.10000E+01	0.81537E+01
0.20000E+01	0.84928E+01
0.30000E+01	0.90574E+01
0.40000E+01	0.98427E+01
0.50000E+01	0.10794E+02
0.60000E+01	0.11484E+02
0.70000E+01	0.11596E+02
0.80000E+01	0.11600E+02
0.90000E+01	0.11600E+02
0.10000E+02	0.11600E+02
0.11000E+02	0.11600E+02
0.12000E+02	0.11600E+02
0.13000E+02	0.11600E+02
0.14000E+02	0.11600E+02
0.15000E+02	0.11600E+02
0.16000E+02	0.11600E+02
0.17000E+02	0.11600E+02
0.18000E+02	0.11600E+02
0.19000E+02	0.11600E+02
0.20000E+02	0.11600E+02

