

報 告

[1149] コンクリートの長期変質挙動に関する調査研究

正会員○中西正俊（清水建設技術研究所）

石井 卓（清水建設原子力本部）

足達建男（清水建設原子力本部）

堀江芳博（清水建設原子力本部）

1. はじめに

コンクリートは放射性廃棄物の処理において、固体化、緩衝材、グラウト材、シール材、およびプラグ材などとしての利用が検討されている。本調査研究は、コンクリートの長期変質挙動を検討し、その結果をふまえ放射性廃棄物の処分への適用の可能性を評価しようとするものである。

ここでは1987年度に行なったコンクリートの変質挙動に関する文献調査結果、ならびに1988～1990年度に行なった自然条件下で長期にわたり変質の進行したコンクリートの調査結果を報告するものである。

2. コンクリートの変質挙動に関する文献調査

国内外の建築・土木や地層処分に関連する分野から選定した62編の文献から研究の動向をみると、古代（材令1,000～5,000年）のセメント混合物に関する研究と、近代（材令150年未満）のセメント混合物に関する研究に大別される。

古代のセメント混合物に関する研究の中には、文献[1]のように放射性廃棄物処分への応用を考えた研究もみられるが、古代のセメント混合物の化学組成や水和生成物の分析に関する研究が多い[2][3]。

すなわち、C.A.LONGTON, D.M.ROY[1]は、原子炉廃棄物を深層地に隔離する問題に関し、掘削孔のプラグやシール材料として用いられるプラスター、モルタルあるいはコンクリートに使われるセメントの長期間における耐久性と安全性を、材令1,400～3,000年の古代建造物に用いられた古代セメントの特性を調査することによって検討し、清浄で、粒度のよい、不活性な骨材を使用している古代のコンクリート、モルタル、プラスターは、CSHゲルマトリックスのポロシチーが低かったという条件下で、耐久的なものとなっていることを示した。また、R.Malinowski[2]は、材令2,700年におけるモルタル結合材の CaCO_3 の重量比が14～25%となっていることを示した。さらに、J.A.Steadman[3]は、多くの考古学的コンクリートについて調査した結果ではすべて炭酸化しており、CSHゲルは残存していなかったことを示した。

一方、近代のセメント混合物に関する研究は、環境条件を明確にして研究が行なわれているが、変質挙動に関して変質速度にまで影響が及んでいるのは炭酸化に関する研究のみである。変質挙動の研究を行なう上で分析方法は重要であるが、文献の中で用いていた分析方法は、X線回折、SEM、化学分析、EPMA、ならびに炭素14測定、の5つの方法であった。

以上の文献調査の結果をまとめると、つぎのようである。

材令3000年程度の古代のセメント混合物を用いたナチュラル・アナログ的な研究は行なわれているが、放射性廃棄物処分において想定される環境条件（地下水があり、岩と接触している）に近いものはみられなかった。なお、分析方法についてはX線回折など5つの方法が示されていた。

3. 自然条件下で長期間経過したコンクリートの調査

コンクリートの長期変質挙動に関するデータを蓄積することを目標として、コンクリート構造物を選定し、変質状態および環境条件に関するデータを取得することとした。なお、コンクリートの他に土壌、地下水、海水についても試験を行なったが、ここではコンクリートについてのみ報告する

3. 1 コンクリート試料の採取を行なった対象構造物

コンクリート試料の採取を行なった対象構造物の種類、所在地等を表-1に示す。

なお、今回の試料採取地の選定については、放射性廃棄物の処分環境は地下水があり、岩と接触していると想定し、コンクリート構造物の周辺環境がそれと類似しているところとした。

3. 2 試験方法

(1) 物理的性質

圧縮強度、静弾性係数：供試体はJIS A 1107に準拠して作製し、圧縮強度試験はJIS A 1108に準拠して行ない、静弾性係数試験はASTM C 496 87Aによって行なった。

透水係数：水圧を $5\text{kg}/\text{cm}^2$ としてアウトプット法によって行ない、ダルシーの法則を用いて求めた。

総空隙率：モルタル塊の表乾重量と絶乾重量を測定して算出した。

細孔分布：水銀圧入法により細孔径分布と総細孔量を測定した。

モルタル浸せき液のPH：ガラス電極法で測定した。

(2) 化学的性質

化学分析：水和生成物を同定するため、粉末X線回折ならびに熱分析を行なった。また、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に、セメント協会の方法[4]に準拠して $\text{CaO}/\text{insol.}$ 比を定量した。

水和物の変質：鈴木らの方法[5]によって分析した。

その他：硬化体微細組織の観察をSEMを用いて行なった。さらに、EPMAにより元素分析を行なった。

3. 3 試料調製

各試験項目ごとの試料調製の

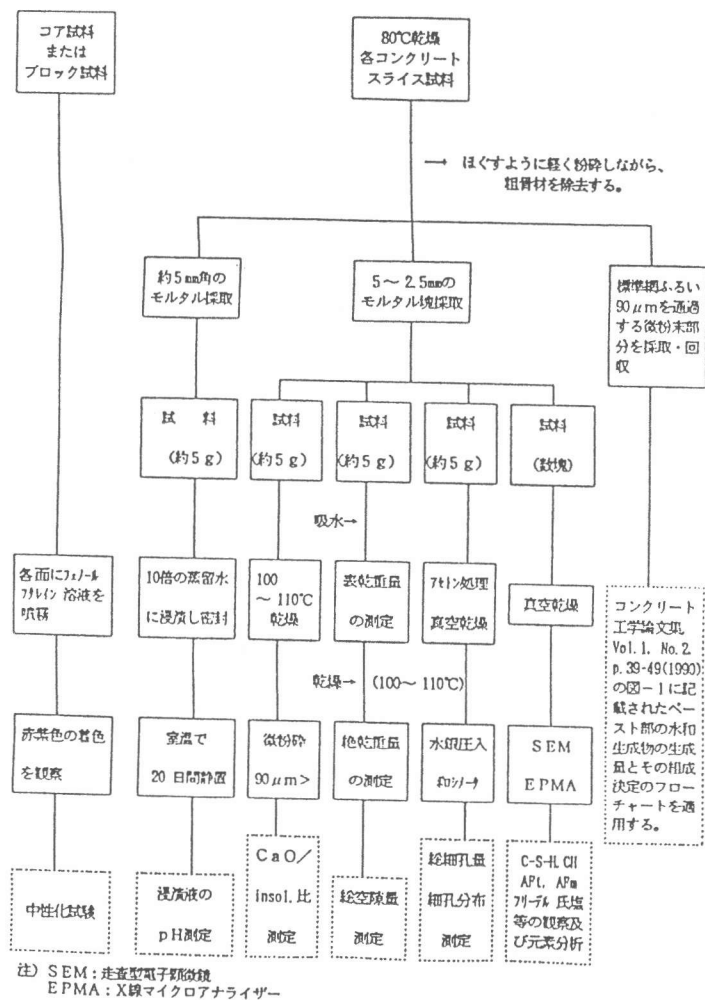


図-1 各試験項目ごとの試料調製のフローシート

フローシートを図-1に示す。

3.4 試験結果

水和生成物ならびにC-S-H中のCaO/SiO₂モル比を表-2に示す。

圧縮強度、静弾性係数、透水係数、総空隙量、総細孔量、ならびにモルタル浸せき液のPHの試験結果を表-3に示す。

また、化学分析結果のうちCaO/insol.比を表-3に示す。硬化体微細組織の観察結果および元素分析結果として、フリーデル氏塩の代表的なSEM像とそのEPMAの一例を写真-1および表-4に示す。

3.5 考察

(1) コンクリートの圧縮強度と静弾性係数との関係は、試料B, E, A(平成元年)を除き、日本建築学会RC規準の式とほぼ一致する。

表-1 対象構造物の種類、所在地など

調査年	対象構造物	所在地	採取位置	経年(年)	環境条件	略記号(試料名)
昭和63年	鹿線トンネル	神奈川県	表面乾燥部	約67	背面は、岩盤と地下水に接触、表面は大気乾燥、場所により湿潤状態	B-1
						B-2
平成元年	河口護岸	横浜市	前面部	約61	土を通して、海水や塩分を多量に含む地下水が間接的に影響する。	B
			背面上部			E
			背面下部			A
平成2年	建築物	東京都	地下3階	52	土壌、地下水(真水)中	D
	海岸構造物	横浜市	10, 11号埠頭	61	海水面下(波浪、満干潮の影響を受けず)	Y

表-2 水和生成物、CaO/SiO₂モル比の測定結果

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

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

表-3 主要試験結果

年度	試料名	圧縮強度 (kgf/cm ²)	静弾性係数 (kgf/cm ²)	透水系数 (cm/sec)	総空隙量 (ml/g)	総細孔量 (ml/g)	CaO/insol. 比	浸漬液 のpH
昭和63年	B-1	542	3.79×10^5	6.1×10^{-10}	—	—	—	—
	B-2 表面	412	3.54×10^5	3.3×10^{-8}	0.121	0.057	0.24	11.6
	中央				0.101	0.041	0.22	11.6
	岩着				0.118	0.049	0.24	11.8
平成元年	B	236	3.48×10^5	4.17×10^{-8}	0.178	0.165	0.13	11.2
	E				0.163	0.166	0.09	11.3
	A				0.160	0.169	0.14	10.5
平成2年	D	168	1.91×10^5	1.19×10^{-7}	0.180	0.091	0.23	12.0
	Y	279	2.06×10^5	0.91×10^{-7}	0.154	0.070	0.30	12.0

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

フリーデル氏塩

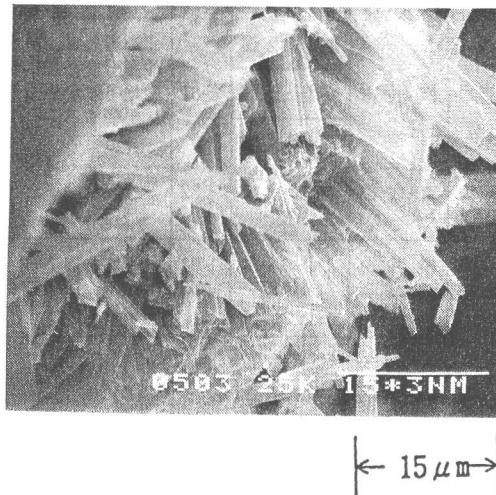


写真-1 Y資料のSEM像 (80~95mm)

表-4 棒状生成物のEPMA (Y資料)

元 素	Na	Mg	Al	Si	Cl
分 析 値 (%)	4.04	1.20	11.68	2.67	23.95
フリーデル氏塩 (%)	—	—	18.92	—	24.86
元 素	K	Ca	Ti	Fe	Total
分 析 値 (%)	0.90	53.70	0.07	1.79	100.00
フリーデル氏塩 (%)	—	56.22	—	—	100.00

- (2) 透水係数は、通常のコンクリートの値 ($10^{-7} \sim 10^{-8}$ cm/sec) より大きい。
- (3) CaO/insol.比は、資料B, E, A (平成元年) の値が他より小さく、カルシウム成分の溶出が他の資料より多いと考えられる。
- (4) 総空隙量と圧縮強度とはほぼ比例関係にあるようである。
- (5) 総細孔量と圧縮強度との間には通常は相関関係があるとされているが、今回のデータからは明確な関連はみられない。
- (6) 表-2に示すように、生成物の C-S-H の割合はすべて 50%を超えており、また、 CaCO_3 の量は 24%以下で、R.Malinowskiの研究[2] による、 $\text{CaCO}_3 = 14 \sim 25\%$ の範囲に入る。
- (7) 表-2、3を総合して、C-S-H ゲル生成量とコンクリートの諸物性値との関係等を検討したが、データ不足で明確な関連はみられなかった。
- (8) 図-1～3にC-S-H 中のCaO/SiO₂モル比と総空隙量、総細孔量、CaO/insol.比との関係を示す。

これらによると、C-S-H 中のCaO/SiO₂モル比と総空隙量との関係はあまり明確でないが、総細孔量との間には負の相関が、またCaO/insol.比との間には正の相関がみられる。とくにC-S-H 中のCaO/SiO₂モル比と総細孔量との間にみられる高い負の相関 ($R = -0.8624$) は、C-S-H の変質と総細孔量との間の強い関連を示すものと考えられるが、データが少ないため、今後さらにデータの蓄積が望まれる。

また、C-S-H 中のCaO/SiO₂モル比とコンクリートの圧縮強度との間には、西川らの研究[6]によると、ある程度相関性があるとされているが、本データからは明確な関連はみられなかった。しかし、西川らの研究[6] によるデータも加えて検討すると、比例関係がみられるようである。

4. まとめ

- (1) コンクリートの変質挙動に関する文献調査

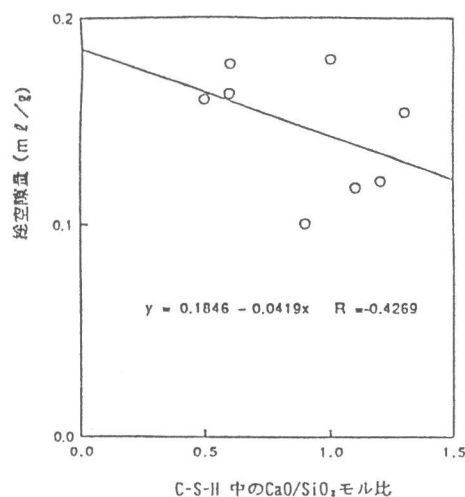


図-2 C-S-H 中のCaO/SiO₂モル比と総空隙量との関係

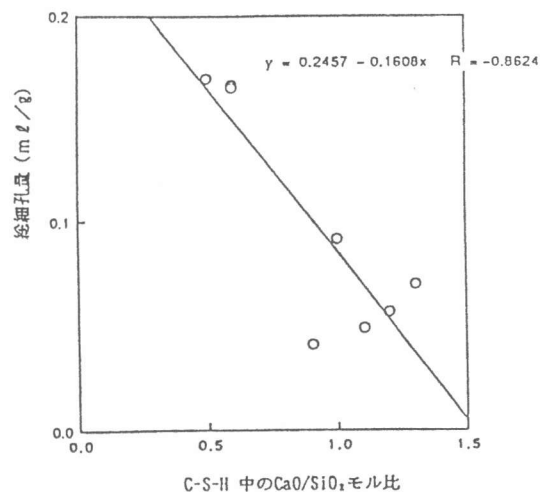


図-3 C-S-H 中のCaO/SiO₂モル比と総細孔量との関係

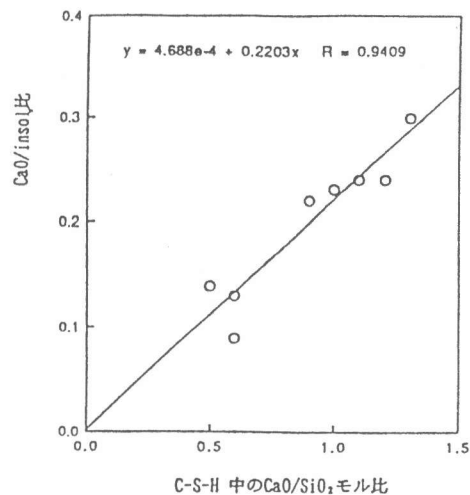


図-4 C-S-H 中のCaO/SiO₂モル比とCaO/insol.比との関係

の結果、材令3000年程度の古代のセメント混合物を用いたナチュラル・アナログ的な研究は行なわれているが、放射性廃棄物処分において想定される環境条件に近いものはみられなかった。なお、分析方法についてはX線回折など5つの方法が示されていた。

- (2) 廃線トンネル、河口護岸など 52~67 年経過した構造物の物理、化学的な調査を行い、その結果を既往研究と対比させて検討し、既往研究との間に大きな矛盾のないことを示した。
- (3) コンクリートの長期変質挙動に関して、とくに水和物の変質を中心に調査の結果、平成元年度の試料を除けばあまり変質していないようである。

5. 今後の検討課題

本調査研究は、上述のように水和物の変質を中心に行なったが、データ数も少なく今後も土壌、河川水あるいは海水などと接触し永年経過した実構造物のコンクリートの物性を調査してデータを蓄積する必要がある。

放射性廃棄物の処理関連技術の調査観点からみると、永年経過した実構造物を廃棄場所と考えた場合、劣化して使用に耐えられないか、健全で使用できるかどうかを、セメント水和物の変質を判定指標とするのも一つの方法であるが、中性化、鉄筋の発錆、ひびわれ、透水（透気）係数および圧縮強度などのコンクリート物性、あるいは耐久性をより考慮した調査研究が必要である。

〔謝辞〕

この研究の遂行に際し、名古屋工業大学鈴木一幸教授（当時）のご指導を頂き、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なった。ここに、感謝の意を表します。

〔あとがき〕

この研究は、鹿島建設（株）、（株）大林組、大成建設（株）、清水建設（株）が、動力炉・核燃料開発事業団からの委託により実施したものである。

〔参考文献〕

- [1] C.A.LONGTON,D.M.ROY, LONGEVITY OF BOLEHOLE AND SHAFT SEALING MATERIALS:
CHARACTERIZATION OF ANCIENT CEMENT BASED BUILDING MATERIALS
Mat.Rec.Soc.Symp.Proc. Vol.26 1984.
- [2] R.Malinowski, Concrete and Mortars in Ancient Aqueducts
CONCRETE INTERNATIONAL Jan.1979.
- [3] J.A.Steadman, Archaeological Concrete as Analogues
Nuclear Science and Technology CEC Natural Analogue Working Group Second Meeting,
Interlaken (CH), June 17-19,1986.
- [4] （社）セメント協会、コンクリート専門委員会報告F-18 “硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告” 1967.
- [5] 鈴木一幸他、コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究
コンクリート工学論文集 Vol.1, No.2, pp.39~49, 1990.
- [6] 西川直宏他、ケイ酸カルシウム水和物の炭酸化
セメント・コンクリート No.528, Feb., 1991.