

低アルカリ性セメント硬化体の間隙構造と 塩化物イオンの見掛けの拡散係数に関する研究

Study on Pore Structure and Diffusion Coefficient of Chloride Ion
in Hardened Low-alkaline Cement

三原 守弘 鳥居 和之*

Morihiro MIHARA and Kazuyuki TORII*

地層処分研究開発部門

TRU廃棄物処分研究グループ

TRU Waste Disposal Research Group
Geological Isolation Research and Development Directorate

March 2009

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2009

低アルカリ性セメント硬化体の間隙構造と塩化物イオンの見掛けの拡散係数に関する研究

日本原子力研究開発機構
地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究開発ユニット
三原 守弘, 鳥居 和之*

(2008年12月17日受理)

長寿命の放射性核種を含む廃棄物を地層処分する際のモルタル、コンクリートなどの充填材として、ポゾランを用いた低アルカリ性セメントの開発が行われている。このセメントは、ポゾラン材料として、シリカフェームとフライアッシュが用いられたセメントで、HFSC (High-volume Fly ash Silica fume Cement) と呼ばれている。

本研究では、HFSC 硬化体における物質移動現象を把握することを目的として、その間隙構造と塩化物イオンの拡散挙動について評価を行った。フライアッシュの混合率を変化させた HFSC 及びポルトランドセメントペースト硬化体(OPC)を作製し、間隙構造の測定及び浸せき法による塩化物イオンの見掛けの拡散係数を算定した。一般的に用いられている水銀圧入法や走査型電子顕微鏡の反射電子像観察により間隙構造を評価した。水銀圧入法の評価により得られた HFSC 硬化体の間隙率は、OPC のものより大きい。間隙量が増加する間隙径は、OPC より小さいことが示された。また、反射電子像での評価により、大きな径の間隙が HFSC 硬化体において観察された。これは、中空なフライアッシュ (セノスフェア) の存在によるものであった。フライアッシュ 40%の HFSC 硬化体の塩化物イオンに見掛けの拡散係数が、最も小さな値を示した。HFSC 硬化体においては、屈曲度やイオン排除・分子フィルトレーション効果の大きな間隙構造が形成されるために拡散係数が小さくなるものと考えられた。

核燃料サイクル工学研究所 (駐在) : 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

* 金沢大学 理工研究域 環境デザイン学系

Study on Pore Structure and Diffusion Coefficient of Chloride Ion
in Hardened Low-alkaline Cement

Morihiro MIHARA and Kazuyuki TORII*

Geological Isolation Research Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 17, 2008)

Low-alkaline cement using pozzolans is under consideration as a possible filling and structural material in geological disposal for long-lived radioactive waste. Silica fume and fly ash are used to develop the low-alkaline cement which is named HFSC, High-volume Fly ash Silica fume Cement.

In this study, pore structure and diffusivity of chloride ion in HFSC pastes were investigated in order to understand the fundamental transport properties of ions. HFSC which included different contents of fly ash (40%, 50% and 60%) with silica fume (20%) and ordinary Portland (OPC) cement were prepared. Hardened cement pastes were supplied to pore structure analysis and in-diffusion experiment with NaCl and CaCl₂ solution. Mercury intrusion method (MIP) commonly used and image analysis of backscattered electron microscopy (BSE) for pore in hardened cement paste were performed to investigate the pore structure. The porosity of HFSC was larger than that of OPC measured by MIP. However, pore diameter increasing pore volume of HFSC was smaller than that of OPC. It was observed that larger pores were in HFSC than in OPC from BSE. These large pores in HFSC were originated from cenosphere of FA. The apparent diffusivity of chloride in HFSC with fly ash of 40% showed smallest value in the cement pastes. It was concluded that the smallest diffusion coefficient was caused by a pore of HFSC which had a bended structure and ion exclusion/filtration effect.

Keywords: Fly Ash, Silica Fume, Chloride Ion, Apparent Diffusion Coefficient, Radioactive Waste Disposal

* KANAZAWA UNIVERSITY, College of Science and Engineering, Department of Environmental Design

目 次

1. はじめに.....	1
2. 塩化物イオンの見掛けの拡散係数に及ぼす影響因子.....	3
3. セメント硬化体の水和物組成・間隙構造評価.....	5
3.1 実験概要.....	5
3.2 実験結果および考察.....	10
3.3 HFSC 硬化体の内部構造の特徴.....	24
4. セメント硬化体の塩化物イオンの拡散係数の評価.....	25
4.1 従来の塩化物イオンの拡散試験方法.....	25
4.2 EPMA を用いた塩化物イオンの見掛けの拡散係数の算定.....	27
4.3 実験概要.....	28
4.4 実験結果および考察.....	32
4.5 HFSC 硬化体における塩化物イオンの見掛けの拡散係数の特徴.....	38
5. 本研究のまとめ.....	39
6. おわりに.....	40
謝辞.....	41
参考文献.....	42
付録.....	44

Contents

1. Introduction.....	1
2. Influence factors on apparent diffusion coefficients of chloride ions.....	3
3. Composition of cement hydrates and pore structures of hardened cement pastes.....	5
3.1 Experiments.....	5
3.2 Results and discussion.....	10
3.3 Summary of Composition for HFSC.....	24
4. Evaluation of diffusion coefficients of chloride ions in hardened cement pastes.....	25
4.1 Review of previous diffusion experiments.....	25
4.2 Evaluation of diffusion coefficients of chloride ions with EPMA.....	27
4.3 Experiments.....	38
4.4 Results and discussion.....	32
4.5 Summary of diffusion coefficients of chloride ions in HFSC.....	38
5. Conclusion.....	39
6. Afterword.....	40
Acknowledgement.....	41
Reference.....	42
Appendix.....	44

図目次

図 1-1	コンクリートにおける塩化物イオンの移動の概念.....	2
図 2-1	セメント硬化体における塩化物イオンの見掛けの拡散係数への影響因子.....	3
図 3-1	水銀圧入式ポロシメーター	7
図 3-2	走査型電子顕微鏡	9
図 3-3	各セメント硬化体における水酸化カルシウム量.....	12
図 3-4	各セメント硬化体の間隙径分布	14
図 3-5	各水セメント比のセメント硬化体の間隙径分布.....	14
図 3-6	普通セメント硬化体における反射電子像の間隙の二値化画像.....	17
図 3-7	HFSC424 セメント硬化体における反射電子像の間隙の二値化画像	18
図 3-8	普通セメント硬化体における反射電子像の間隙の二値化画像の経時変化.....	19
図 3-9	HFSC424 セメント硬化体における反射電子像間隙の二値化画像の経時変化	20
図 3-10	各セメント硬化体の反射電子像の間隙の二値化画像.....	21
図 3-11	材齢 28 日における反射電子像の例.....	21
図 3-12	各反射電子像において算定された間隙率.....	22
図 3-13	各セメント硬化体における間隙径分布.....	22
図 3-14	水銀圧入法および画像解析法で得られた間隙径分布の比較.....	23
図 4-1	電気泳動試験装置	26
図 4-2	スライス法により得られた塩化物濃度のプロファイルの例.....	26
図 4-3	電子線プローブ微小部分分析装置.....	27
図 4-4	EPMA の構成.....	28
図 4-5	チューブ供試体-1	29
図 4-6	チューブ供試体-2	29
図 4-7	恒温装置	29
図 4-8	EPMA 分析試料-1.....	30
図 4-9	EPMA 分析試料-2.....	30
図 4-10	EPMA 分析結果	31
図 4-11	普通ポルトランドセメント硬化体に対する塩化物イオンの見掛けの拡散係数.....	32
図 4-12	既存文献との OPC 硬化体に対する塩化物イオンの見掛けの拡散係数の比較.....	33
図 4-13	セメント硬化体のカルシウム、ナトリウムおよび塩素の特性エックス線強度の分布 .	34
図 4-14	HFSC に対する塩化物イオンの見掛けの拡散係数算定結果	35
図 4-15	フリーデル氏塩の安定領域図.....	36
図 4-16	塩化物イオンの見掛けの拡散係数と間隙率との関係.....	37

表目次

表 2-1	自由水中における主要なイオンの拡散係数.....	4
表 3-1	普通ポルトランドセメントの試験成績.....	5
表 3-2	フライアッシュの試験成績	6
表 3-3	シリカフェームの試験成績	6
表 3-4	HFSC の配合.....	6
表 3-5	高性能 AE 減水剤のセメント重量に対する添加率.....	6
表 3-6	粉末エックス線回折による各水和物および未水和セメントの同定結果.....	11
表 3-7	各セメント硬化体の間隙率	15
表 3-8	各セメント硬化体のかさ密度	15
表 3-9	各セメント硬化体の真密度	15
表 3-10	各セメント硬化体の間隙率	22
表 3-11	HFSC 硬化体の内部構造の特徴のまとめ.....	24
表 4-1	浸漬法による塩化物イオンの浸透深さと浸漬期間との関係.....	26
表 4-2	拡散試験を実施した配合	28
表 4-3	拡散試験後の試料のフリーデル氏塩定量結果.....	36
表 4-4	HFSC 硬化体における塩化物イオンの見掛けの拡散係数の特徴.....	38

This is a blank page.

1. はじめに

長寿命の放射性核種を含む廃棄物を地層処分する際のモルタル、コンクリートなどの充填材として、ポゾランを 50%以上と多量に用いた低アルカリ性セメントの開発が行われている¹⁾。ポゾラン材料として、シリカフェームとフライアッシュを用いたセメントであり、HFSC (High-volume Fly ash Silica fume Cement) と呼ばれている¹⁾。このセメントを用いた硬化体は浸出液の pH が 11 以下と通常のポルトランドセメントペースト硬化体 (pH12.5 以上) よりも低いという特徴を有する。処分施設周辺地下水の pH が高アルカリ性にならないため、通常のポルトランドセメントを用いた場合と比較して、処分施設の粘土系緩衝材や周辺岩盤の長期的な変質を軽減することができる¹⁾。また、シリカフェームを用いており、緻密なセメントペースト硬化体 (以下、セメント硬化体) の組織形成が期待できる²⁾。このため、物質の移動が小さく、処分施設内における放射性元素の移動を遅延することができる材料と考えられる。

放射性廃棄物の地層処分では、施設が地下水に飽和された後、地下水の種々の溶存元素が長期にわたりコンクリート中に移動し、二次的な水和物の生成やコンクリートの成分の地下水への溶出によって、長期にわたり変質することが予測されている³⁾。このため、長期的な挙動を評価するには、HFSC を使用したコンクリート中の種々の溶存元素の移動に関わる情報が必要不可欠とされている。コンクリート中の溶存元素の移動現象は、間隙水の移動にともなう移動、すなわち移流現象と溶存元素の濃度勾配を駆動力とする拡散現象とに分けることができる。地下深部の地下水の流れは、遅いこと、さらには、処分施設においては、低透水性の粘土系緩衝材の使用が検討されており、間隙水の移動は非常に小さいものと考えられる。このため、拡散現象の評価は重要である。

コンクリート中の溶存元素の拡散現象の評価については、コンクリート構造物の塩害の観点から塩化物イオンを対象に多くの研究が実施されてきており⁴⁾、土木学会において拡散係数取得に関わる試験方法も提案されている^{5,6)}。このため、塩化物のイオンを対象に研究を進めることにより既往の研究例との比較も容易である。さらには、TRU 廃棄物の地層処分の安全評価においても、放射性核種の塩素-36 は半減期が約 30 万年と長いために、線量評価において重要な核種であることが認識されている³⁾。

実際、処分施設に用いられるセメント系材料は、骨材を混合したセメントモルタルやコンクリートである。塩化物イオンの移動経路は、セメント硬化体や骨材界面 (ITZ) に存在する連続的な間隙構造である。図 1-1 にその塩化物イオンの拡散移動の概念図を示す。セメント硬化体の拡散係数および骨材界面の拡散係数が得られれば、コンクリートやセメントモルタルの構造をモデル化することにより、様々な配合の材料に対して理論的に見掛けの拡散係数を算定できる。セメント硬化体の見掛けの拡散係数は骨材界面の拡散係数より小さいために、コンクリートの見掛けの拡散係数はセメント硬化体によって支配されると考えられる。したがって、セメント硬化体に対する拡散係数を精度良く評価することが重要である。

また、研究対象とするセメント硬化体については、自己充填コンクリートを想定し、水セメント比 30%程度まで考慮する必要がある¹⁾。このため、従来、実施されているように試料をスライスする試験方法では室内試験のような最長数ヶ月の試験においても拡散係数を得るための塩化物イオンの濃度プロファイルが得られない可能性がある。HFSC コンクリートにおける鉄筋の腐食性状を調べることを目的とした研究において、水セメント比 30%のコンクリートに対し見掛けの拡散係数を得てみたが、見掛けの拡散係数を精度良く得るだけの十分な濃度プロファイルを得ることができなかった^{7,8)}。水セメント比が 35%のセメント硬化体に対して、見掛けの拡散係数を得た報告例では、濃度プロファイルの点数は 3、4 点程度であった⁹⁾。これを解決する方

法として、電子プローブ微小分析法（EPMA）を用いてコンクリートの塩化物イオンの見掛けの拡散係数を算定する試みが行われている。低水セメント比のコンクリートに対しても数多くの濃度プロファイルを得ることができる利点が明らかになっている^{10,11)}。

本研究では、上述した内容を考慮し、まず塩化物イオンの見掛けの拡散係数に及ぼす影響因子について整理する。整理された影響因子の中でセメント硬化体の水和物組成や間隙率、間隙構造について着目して、セメント硬化体の分析および評価を行う。つづいて、セメント硬化体を対象に塩化物イオンの見掛けの拡散係数の算定を EPMA による方法によって実施し、HFSC 硬化体中の塩化物イオンの移動について考察を加える。

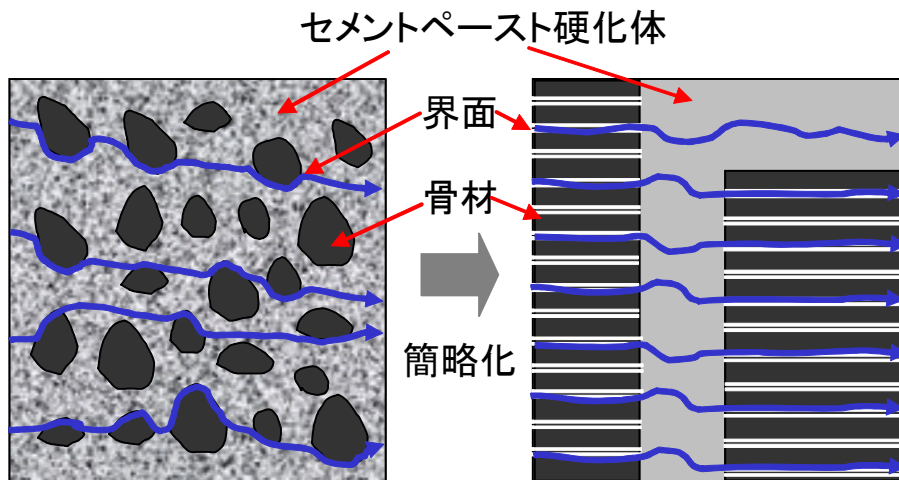


図 1-1 コンクリートにおける塩化物イオンの移動の概念
 (左図：コンクリート中の物質移動の概念、右図：コンクリート中の物質移動の概念を簡略化しモデル化したもの（直列・並列混合モデル）)

2 塩化物イオンの見掛けの拡散係数に及ぼす影響因子

Goto and Roy の研究において、セメント硬化体中のイオンの拡散係数に対する影響因子が整理されている^{8,12)}。これに基づいて、塩化物イオンの見掛けの拡散係数に対する影響因子を再整理整理した。その結果を図 2-1 に示す。

溶液組成は、セメント硬化体の固相表面の電荷状態や固相と反応して見掛けの拡散係数に影響を及ぼすものと考えられる。自由水の拡散係数も溶液の電解質の種類や濃度によって異なる。自由水中における主要なイオンの拡散係数を表 2-1 にまとめる¹³⁾。例えば、塩化物イオンについては、塩化ナトリウム溶液の方が、塩化カルシウム溶液よりも若干大きい。また、電解質の濃度が低くなると自由水中における塩化物イオンの拡散係数が大きくなる傾向になる。電解質の濃度の平方根に対して、拡散係数が小さくなることが知られている¹⁴⁾。温度、電位および圧力については、化学反応に影響する因子である。また、温度の影響によって塩化物イオンの自由水中の拡散係数も変化し、温度が高くなると拡散は大きくなる¹³⁾。

間隙率や間隙構造については、物理的に塩化物イオンの移動に影響する重要な因子である。セメント硬化体の間隙を円筒形と仮定すると屈曲度が間隙構造を表現する指標として重要となる。屈曲度とは、直線距離に対する塩化物イオンの移動距離の比であり最小値は1である。

本研究では青色に囲んだ部分に着目して研究を進めた。すなわち、拡散係数を測定するセメント硬化体の水和物組成および間隙構造、間隙率などを評価した。また、拡散試験においては、溶液組成の影響を調べるとともに、塩化物イオンの収着に重要な役割を果たすフリーデル氏塩の定量を行い、ポズラン高含有セメントペーストの塩化物イオンの収着能力について検討した。

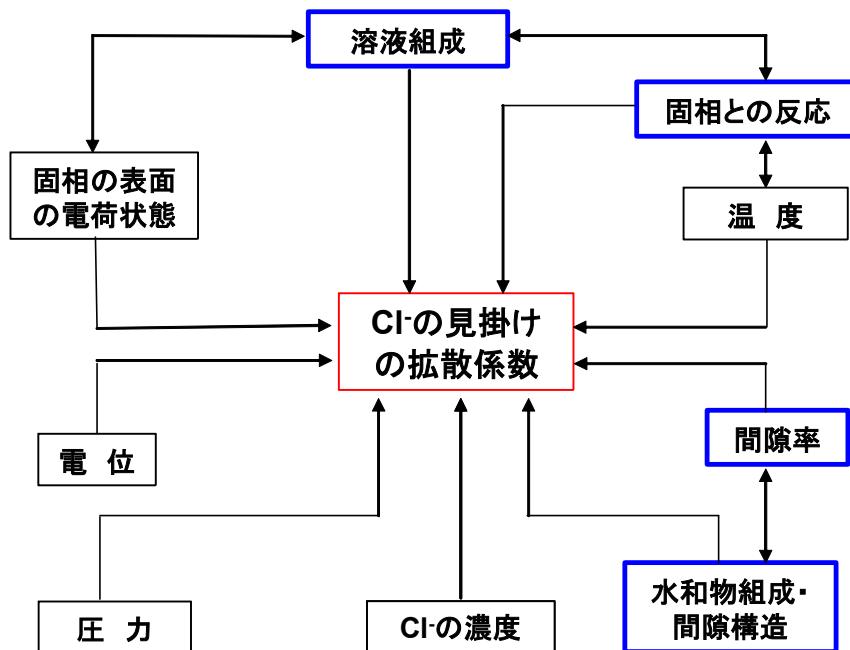


図 2-1 セメント硬化体における塩化物イオンの見掛けの拡散係数への影響因子(Goto and Roy¹²⁾を基に作成)

表 2-1 自由水中における主要なイオンの拡散係数(D*) (25°C) ¹³⁾

拡散イオン種	電解質の種類	電解質の濃度 (mol/dm ³)	拡散係数 (m ² /s)	拡散イオン種	電解質の種類	電解質の濃度 (mol/dm ³)	拡散係数 (m ² /s)	
Cl ⁻	NaCl	0.1	1.95 × 10 ⁻⁹	Na ⁺	NaCl	0.1	(1.3 × 10 ⁻⁹)	
		1.0	1.77 × 10 ⁻⁹			1.0	1.22 × 10 ⁻⁹	
	CaCl ₂	0.1	1.87 × 10 ⁻⁹		KCl	0.1	1.32 × 10 ⁻⁹	
		1.0	1.51 × 10 ⁻⁹			1.0	1.31 × 10 ⁻⁹	
I ⁻	NaCl	0.1	1.95 × 10 ⁻⁹	Cs ⁺	NaCl	0.1	1.94 × 10 ⁻⁹	
		1.0	1.76 × 10 ⁻⁹			1.0	1.83 × 10 ⁻⁹	
	KCl	0.1	1.97 × 10 ⁻⁹		KCl	0.1	1.98 × 10 ⁻⁹	
		1.0	1.92 × 10 ⁻⁹			1.0	1.95 × 10 ⁻⁹	
				H ⁺	NaCl	0.1	8.00 × 10 ⁻⁹	
						1.0	6.9 × 10 ⁻⁹	
						KCl	0.1	(8.0 × 10 ⁻⁹)
							1.0	7.73 × 10 ⁻⁹

()内は推定値

3 セメント硬化体の水和物組成・間隙構造評価

塩化物イオンの見掛けの拡散係数を求めるセメント硬化体に対して、水和物組成および間隙構造の評価を実施した。

3.1 実験概要

(1) セメント硬化体の作製

① 使用材料および配合

低アルカリ性セメントの作製に使用した普通ポルトランド (OPC)、フライアッシュ (FA) 及びシリカフェーム (SF) の試験成績の結果を表 3-1~3-3 に示す。これらの材料を用い、フライアッシュの混合率を 40%、50% および 60% に変化させた HFSC を準備した。HFSC の配合を表 3-4 に示す。

水セメント比 (W/C) として、30%、40%、55% および 70% を設定し、それらの硬化体の水和物組成と間隙構造を評価した。各セメント硬化体に対して、フロー値が 160mm (10 打) 以上得られるように高性能 AE 減水剤 (ポリカルボン酸系) を添加した。高性能 AE 減水剤のセメント重量に対する添加率を表 3-5 にまとめる。

② 供試体の作製

直径 50mm、高さ 100mm の円柱供試体を作製した。ホバート型ミキサーを用い 2 分間練り混ぜた。打設後 24 時間にて脱型し、所定材齢まで 20℃ の水中養生を行った。所定期間後において円柱供試体から試料を取り出し、真空乾燥した。

表 3-1 普通ポルトランドセメントの試験成績 (JIS R5210)

真密度 (g/cm ³)		3.16
比表面積 (cm ² /g)		3,260
化学成分 (%)	MgO	0.99
	SO ₃	1.99
	全アルカリ	0.51
	塩化物イオン	0.017
	Ig. loss	2.06
凝結 (h-min)	始発	2-20
	終結	3-15
圧縮強さ (MPa)	3 日	29.8
	7 日	45.0
	28 日	63.8

表 3-2 フライアッシュの試験成績 (JIS A6201)

真密度 (g/cm ³)		2.29
粉末度	45 μm ふるい残分 (%)	10
	比表面積 (cm ² /g)	3,570
化学成分 (%)	SiO ₂	60.74
	Al ₂ O ₃	26.87
	Fe ₂ O ₃	5.71
	CaO	2.53
	MgO	1.21
	Ig. loss	1.7
メチレンブルー吸着量 (mg/g)		0.30

表 3-3 シリカフェームの試験成績

真密度* (g/cm ³)		2.2
かさ密度 (g/cm ³)		294
粉末度	45 μm ふるい残分 (%)	0.25
	比表面積* (cm ² /g)	200,000
平均粒径* (μm)		0.15
化学成分 (%)	SiO ₂	95.9
	Ig. loss	0.7

*: 参考値

表 3-4 HFSC の配合 (wt. %)

	普通ポルトランドセメント	シリカフェーム	フライアッシュ	理論密度 (g/cm ³)
OPC	100	0	0	3.16
HFSC424	40	20	40	2.55
HFSC325	30	20	50	2.47
HFSC226	20	20	60	2.40

表 3-5 高性能 AE 減水剤のセメント重量に対する添加率 (wt. %)

水セメント比 セメントの種類	30%	40%	55%	70%
OPC	0.3	0	0	0
HFSC424	1.5	0.7	0.7	0.1
HFSC325	1.6	0.8	0.7	0.1
HFSC226	1.6	1.0	0.7	0.1

(2) セメント硬化体水和組成の評価

表 3-5 で示したセメント硬化体について、セメントの水和物の同定を行うとともに、ポゾラン反応に重要な役割を果たす水酸化カルシウム含有率の経時変化を調べた。

① 粉末エックス線回折分析 (XRD) による水和生成物の同定

7 日、28 日および 91 日の水中養生の後、乳鉢を使用して粒子径が $90\mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎して XRD を実施した。水セメント比が低いために、セメント水和生成物の他に未水和セメントの同定を行った。

② 示差走査熱量分析 (DSC) による水酸化カルシウムの定量

3.1 (1) と同様にして作製した試料の一部を DSC 分析試料とした。各配合の水酸化カルシウムの定量し、その経時変化を調べた。

(3) セメント硬化体の間隙構造の評価

セメント硬化体などの多孔質材料の移動特性を支配する要因とされている間隙構造の評価手法として、水銀圧入法を用いた方法および走査型電子顕微鏡での反射電子像を画像解析する方法^{15,16)}を用いた。これらの方法を組み合わせて後述する拡散試験に供する 28 日材齢のセメント硬化体を中心に間隙構造を評価した。

① 水銀圧入法

(a) 試料の作製

3.1 (1) と同様にして作製した供試体に対して材齢 28 日において円柱供試体の中心部分から約 5mm の立方体になるように切断し、乾燥処理を行った。乾燥は、ロータリーポンプによる 2 週間の予備乾燥ののち、D-乾燥*を 2 日間行った。

*: D-乾燥: 水蒸気圧 $5 \times 10^{-4}\text{mmHg}$ 下 (-80°C の飽和水蒸気圧) で乾燥すること。主にセメント硬化体中の自由水が除去される。



図 3-1 水銀圧入式ポロシメーター

(b)測定方法

水銀圧入法により、乾燥後の試料の間隙率および間隙径分布の測定を行った。測定は各試料に対して2回実施した。使用した測定機器の外観写真を図3-1に示す。

(c)水銀圧入法の原理

水銀を試料に圧入して間隙径分布を求める方法である。間隙の形状を円筒形として、間隙直径(d)を水銀の圧入圧の関係から以下の式で求める。

$$d = \frac{-4\gamma \cos \theta}{p} \quad (3-1 \text{ 式})$$

ここで、 γ は水銀の表面張力 0.483N/m、 θ は接触角 $130^\circ \sim 140^\circ$ ($\cos \theta = -0.643 \sim -0.766$) となる。

上式で圧入圧が 400MPa に対応する間隙径は 3.1~3.7 μm であり、毛細管間隙のほぼ最小値にあたる。また大気圧 (0.101MPa) に対応する間隙径は 12.3~14.7 μm であるから、試料を脱気後、水銀を注入し大気圧とする過程で 12.3~14.7 μm 以上の間隙に水銀が満たされる。

② 反射電子像による画像解析法^{15,16)}

渡辺らの方法¹⁶⁾に準じて評価し、以下に試料の作製方法、画像解析の方法について述べる。

(a)使用材料および配合

3.1(1)と同様の材料を使用した。

(b)反射電子像観察試料の作製

3.1(1)と同様に円柱供試体を作製し、材齢28日のセメント硬化体の粗大間隙径分布の評価を行った。また、一部の水セメント比の試料については、7日および91日材齢についても試料を作製した。供試体の中心部分から厚さ10mm、直径25mm程度の円盤状試料を切り出した。切り出した試料を24時間以上エタノールに浸漬し、試料内部の水分をエタノールに置換して、水和反応を停止させた。

エタノール浸漬後の試料に対して、低速精密切断機で観察面を切り出した。その後真空樹脂含浸装置を用いてエポキシ樹脂を含浸させ、観察面の間隙に樹脂を埋め込ませた。樹脂硬化後、表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて注意深く研磨し、表面に白金-パラジウム蒸着を行って、反射電子像観察試料とした。なお、水セメント比が高い試料や若材齢の試料の場合は、精密切り出しおよび研磨などの作業中に崩壊する可能性があるため、精密切断の前段階でエポキシ樹脂にて硬化させた。

(c)反射電子像観察および画像解析方法

図3-2に示す4分割型反射電子像検出器を備えた走査型電子顕微鏡を使用して、反射電子像をパーソナルコンピュータに取り込んだ。加速電圧は25kVとし、撮影倍率は500倍とした。1画像是1148×1000画素からなり、倍率500倍における1画素は約0.22 μm に相当する。取り込んだ画像に対してフィルター処理を行った後、二値化を行い、毛細管間隙に相当する黒色の画素数をカウントし、1画素あたりの面積を乗じて毛細管間隙の面積を求めた。そしてその観察画像に対す

る毛細管間隙の面積率を求め、それをステオロジーの基本原則である面積率が体積率に等しいという法則を利用して体積率に変換し、セメントペースト単位体積あたりの間隙の体積とした。さらに、各々の毛細管間隙に対してラベリングを行い、それらの円相当径を求め、その円相当径の小さいものから並べ換えることによって累積細孔径分布を求めた。

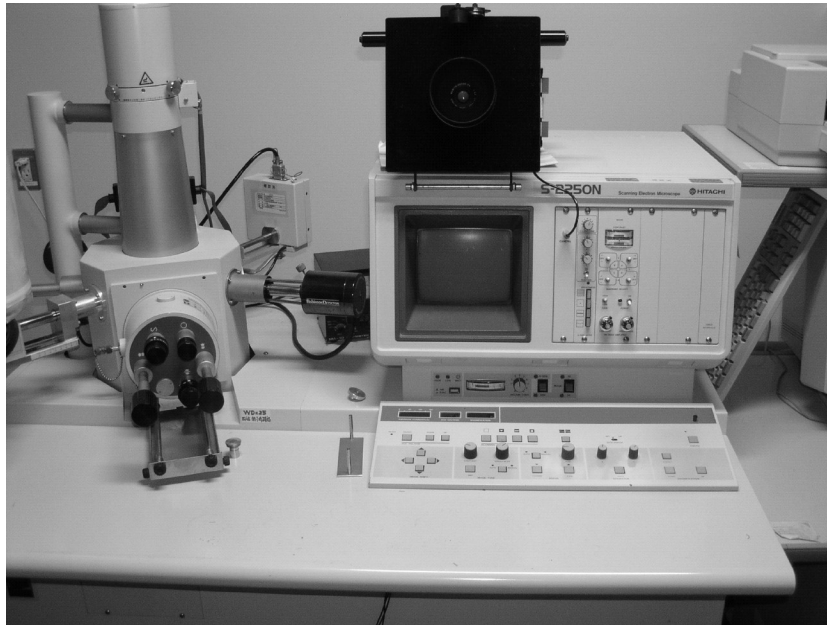


図 3-2 走査型電子顕微鏡

3.2 実験結果および考察

(1) の水和物組成の評価

①粉末エックス線回折分析 (XRD) による水和生成物の同定

セメント硬化体に対して実施した粉末エックス線回折分析の結果を表 3-6 にまとめる。

(a) 材齢の進行の影響

表 3-6(a) に示すように OPC では水酸化カルシウムのピークと未水和セメントの C_3S 、 C_2S および C_3A のピークが 91 日材齢においても確認された。一方、HFSC424 は、材齢 7 日において、水酸化カルシウム、 C_3S 、 C_2S 、 C_3A のピークが確認されたが、以後の材齢ではこれらのピークは確認されなかった。材齢初期において、HFSC424 の水酸化カルシウムのピーク強度が低下するのは、セメントクリンカーのポゾランによる希釈効果および反応性の高い SF によるポゾラン反応によるものと考えられる。また、HFSC424 は材齢が進行するにともない、SF に加えて FA のポゾラン反応が進行するために、水酸化カルシウムのピーク強度が大きく低減した。

(b) 水セメント比の影響

表 3-6(b) より、OPC は水セメント比の増加とともに、水酸化カルシウムのピーク強度の増加が確認できたが、HFSC424 では水セメント比による差異は明確ではなかった。OPC の場合は、水セメント比が大きなものほど、セメントの水和度が増加することが分かる。

(c) フライアッシュ混合率の影響

表 3-6(c) より、FA の添加量が増加するにともない、水酸化カルシウムのピーク強度が低減した。HFSC325 および HFSC226 については、30% の低水セメント比では、28 日材齢においても水酸化カルシウムのピークが見られなかった。

②示差走査熱量分析 (DSC) による水酸化カルシウムの定量

各セメント硬化体の水酸化カルシウム量の経時変化を図 3-3 に示す。OPC については、粉末エックス線回折のピークと同様に水セメント比が大きくなるにともない水酸化カルシウム量が増加した。水セメント比が小さい試料は、3.3 で示した OPC の水酸化カルシウム量 15% より低い値となった。粉末エックス線回折のピークでは差異が認められなかったが、DSC では低水セメント比において材齢にともない水酸化カルシウム量が増大した。しかし、水セメント比 70% においては、材齢にともなう含有量の変化は明確ではなかった。

HFSC についても水セメント比とともに水酸化カルシウム量も増加する傾向であったが、フライアッシュを 50% 以上混合した HFSC (HFSC325 および HFSC226) では、水セメント比の増加による水酸化カルシウムの増加量は小さかった。また、材齢の進行にともない OPC では水酸化カルシウム含有量が増加したが、HFSC については水酸化カルシウム量がシリカフェームおよびフライアッシュのポゾラン反応の進行により減少した。特に、フライアッシュを 50% 以上混合している HFSC325 および HFSC226 は、28 日材齢において水酸化カルシウムが 1% 以下であった。

表 3-6 粉末エックス線回折による各水和物および未水和セメントの同定結果

(a) 材齢の進行の影響

試料	水セメント比	材齢(日)	Ca(OH) ₂	C-S-H ゲル	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AH ₁₃	SiO ₂
OPC	0.3	7	***	**	*	*	*	-	-
		28	***	**	*	*	*	-	-
		91	***	**	*	*	*	-	-
HFSC424	0.3	7	**	*	*	*	*	-	**
		28	*	*	-	-	-	-	**
		91	-	*	-	-	-	-	**

(b) 水セメント比の影響

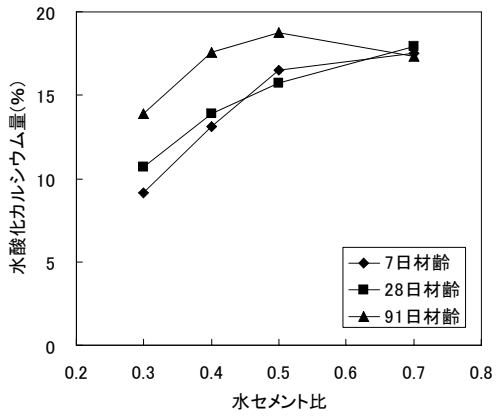
試料	水セメント比	材齢(日)	Ca(OH) ₂	C-S-H ゲル	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AH ₁₃	SiO ₂
OPC	0.3	28	***	**	*	*	*	-	-
	0.7		*****	**	*	*	*	-	-
HFSC424	0.3	28	**	**	-	-	-	-	**
	0.7		**	*	-	-	-	-	**

(c) フライアッシュ混合率の影響

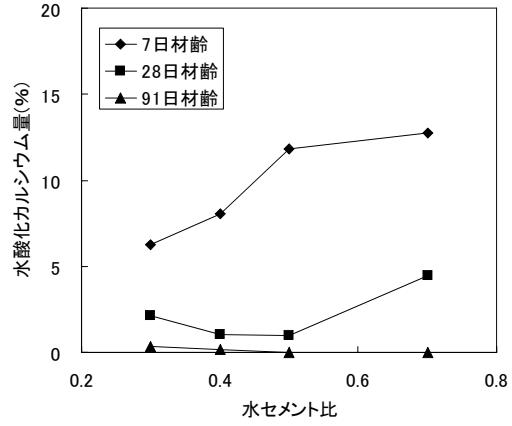
試料	水セメント比	材齢(日)	Ca(OH) ₂	C-S-H ゲル	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AH ₁₃	SiO ₂
HFSC424	0.3	28	**	*	-	-	-	-	**
HFSC325	0.3		-	-	-	-	-	-	***
HFSC226	0.3		-	-	-	-	-	-	****

相対的なピーク強度 ***** 強い **** やや強い *** 普通
 ** やや弱い * 弱い - 確認できない

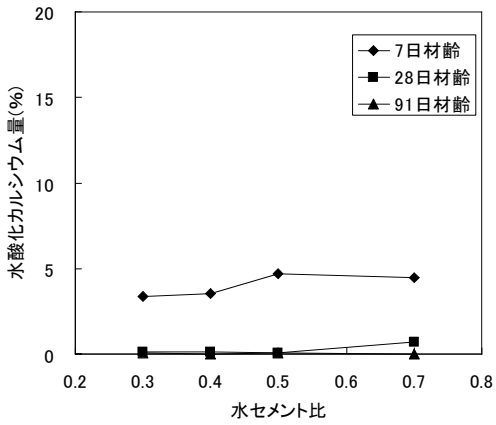
注：SiO₂はα - 石英のピークを示す。



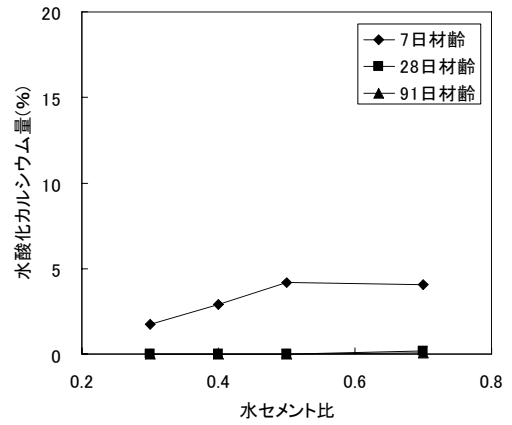
(a) OPC



(b) HFSC424



(c) HFSC325



(d) HFSC226

図 3-3 各セメント硬化体における水酸化カルシウム量

(2) セメント硬化体の間隙構造の評価

① 水銀圧入法による評価

28日材齢における各セメント硬化体の間隙径分布を図3-4に示す。どのセメント硬化体に対しても水セメント比が高くなるにともない間隙径分布が大きな径にシフトしており、HFSCについては顕著であることが分かる。

OPCについては、どの水セメント比においても間隙量が増加する間隙径は、 $0.05\sim 0.1\mu\text{m}$ である。水セメント比30%については、他の水セメント比と異なっており $0.05\mu\text{m}$ 付近で間隙径分布が顕著に折れていることが分かる。

これに対してポゾラン材料を多量に用いているHFSCの水セメント比70%のものについては、間隙量が増加する間隙径が $2\sim 3\mu\text{m}$ と大きくなっている。水セメント比55%においても間隙量が増加する間隙径は大きい。フライアッシュの混合率が大きくなるにともないこの間隙量が増加する間隙径が大きくなっている。水セメント比40%以下になるとHFSCにおける間隙量が増加する間隙径はOPCと同程度以下になっている。

各セメント硬化体の水セメント比30%および70%に対して、間隙径分布の測定結果を図3-5にまとめる。間隙率は、ポゾランの含有率が高くなるにともない大きくなっている。間隙量が増加する間隙径は、(a)の水セメント比30%においては、全てのHFSCがOPCのものより小さくなっているのに対し、(b)の水セメント比70%ではその逆にOPCの方がHFSCより間隙量が増加する間隙径が1桁以上小さくなっている。

水セメント比30%のHFSCは間隙率が大きい試料であるが、水銀が圧入する際の間隙率が小さいセメント硬化体であることが分かる。水セメント比70%のHFSCの間隙量が増加する間隙径はOPCに比べて一桁以上も大きく、非常に大きな径の間隙が連結したセメント硬化体であることが分かる。水銀圧入法で得られた間隙率（間隙直径3nm以上）を表3-7にまとめる。さらに水銀圧入法では、かさ密度も得ることができるので、得られた間隙率からセメント硬化体の真密度を算出した。かさ密度および真密度を表3-8および表3-9に示す。セメント硬化体の真密度は、各セメントによって明確な差異は見られなかった。

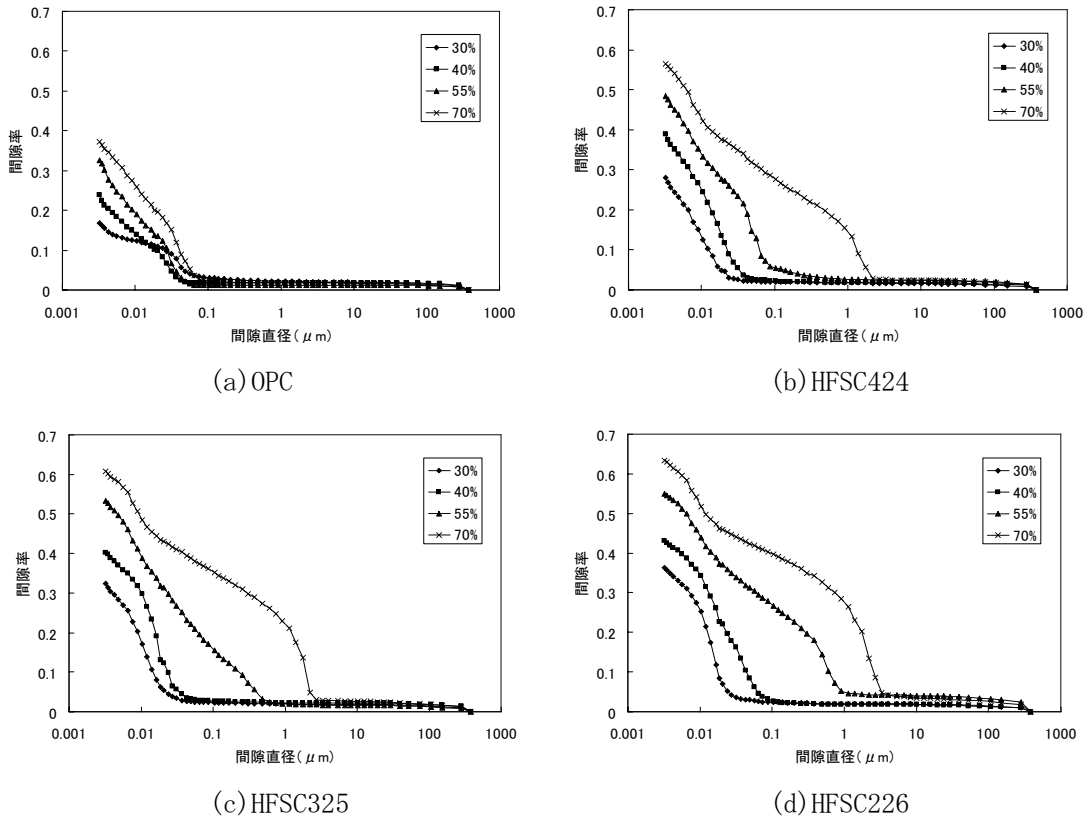


図 3-4 各セメント硬化体の間隙径分布
(28 日材齢、凡例は水セメント比を表す)

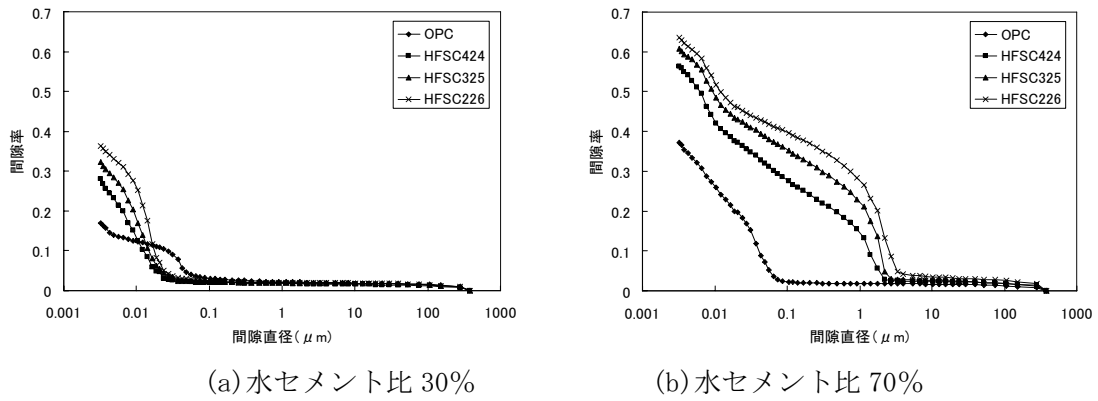


図 3-5 各水セメント比のセメント硬化体の間隙径分布

表 3-7 各セメント硬化体の間隙率(28 日材齢)

水セメント比	30%	40%	55%	70%
OPC	0.17	0.24	0.33	0.37
HFSC424	0.28	0.39	0.48	0.56
HFSC325	0.32	0.40	0.53	0.59
HFSC226	0.36	0.43	0.55	0.63

表 3-8 各セメント硬化体のかさ密度(28 日材齢, g/cm³)

水セメント比	30%	40%	55%	70%
OPC	1.95	1.73	1.67	1.48
HFSC424	1.55	1.42	1.16	1.03
HFSC325	1.51	1.33	1.14	0.98
HFSC226	1.43	1.28	1.06	0.92

表 3-9 各セメント硬化体の真密度(28 日材齢, g/cm³)

水セメント比	30%	40%	55%	70%
OPC	2.35	2.27	2.49	2.35
HFSC424	2.16	2.32	2.25	2.37
HFSC325	2.24	2.23	2.45	2.36
HFSC226	2.25	2.25	2.34	2.52

② 反射電子像の画像解析による評価

(a) 28 日材齢における間隙構造

OPC における反射電子像の間隙の二値化画像を図 3-6 に示す。黒い部分が間隙を表し、白い大きな塊の部分はセメントクリンカーを示している。水セメント比が大きくなると黒い間隙の部分が大きくなっていることが確認できる。特に水セメント比 70%においては、黒い粗大な部分が多く観察されている。水セメント比が小さいセメント硬化体については、黒い部分が細かく分布していることが分かる。

HFSC424 における反射電子像の間隙の二値化画像を図 3-7 に示す。HFSC424 については、水セメント比の差異による間隙構造の差異は確認できず、いずれの水セメント比の硬化体においても粗大な間隙が観察された。これらの粗大な間隙の形状は円に近い形であった。さらに OPC についてみられた白い未水和セメントに相当する塊が見られなかった。

(b) 間隙構造の経時変化

OPC の水セメント比 30%および 55%セメント硬化体の反射電子像の間隙の二値化画像の経時変化を図 3-8 に示す。材齢の進行にともない間隙が減少する傾向が確認できる。水セメント比が 30%の場合は、材齢 7 日において $10\mu\text{m}$ を超えるような大きな間隙が存在するが、材齢が進行し 28 日材齢となると、間隙が細かく分散していることが確認できる。28 日材齢と 91 日材齢の比較においては、大きな差異は認められない。一方、水セメント比が 55%のものは水セメント比 30%と比較して、材齢 7 日において間隙が連続しており、一つ一つの間隙自体も大きいことが分かる。水セメント比 55%においても材齢の進行にともない間隙が細かく分散しているが 28 日材齢においても数 μm の粗大な間隙が確認できる。91 日材齢になるとこれらの粗大な間隙が確認されない。

HFSC424 についても水セメント比 30%および 55%セメント硬化体の反射電子像の間隙の二値化画像の経時変化を図 3-9 に示す。HFSC424 についても材齢の進行にともなう間隙の減少が確認された。7 日材齢の硬化体については、数十 μm と大きな間隙が確認できる。材齢の進行にともない、この大きな間隙は小さくなっているが、91 日材齢においても一部大きな円形の間隙が存在している。水セメント比 30%および 55%における顕著な違いは見られないが、水セメント 30%の方が細かな間隙が分散している傾向であった。

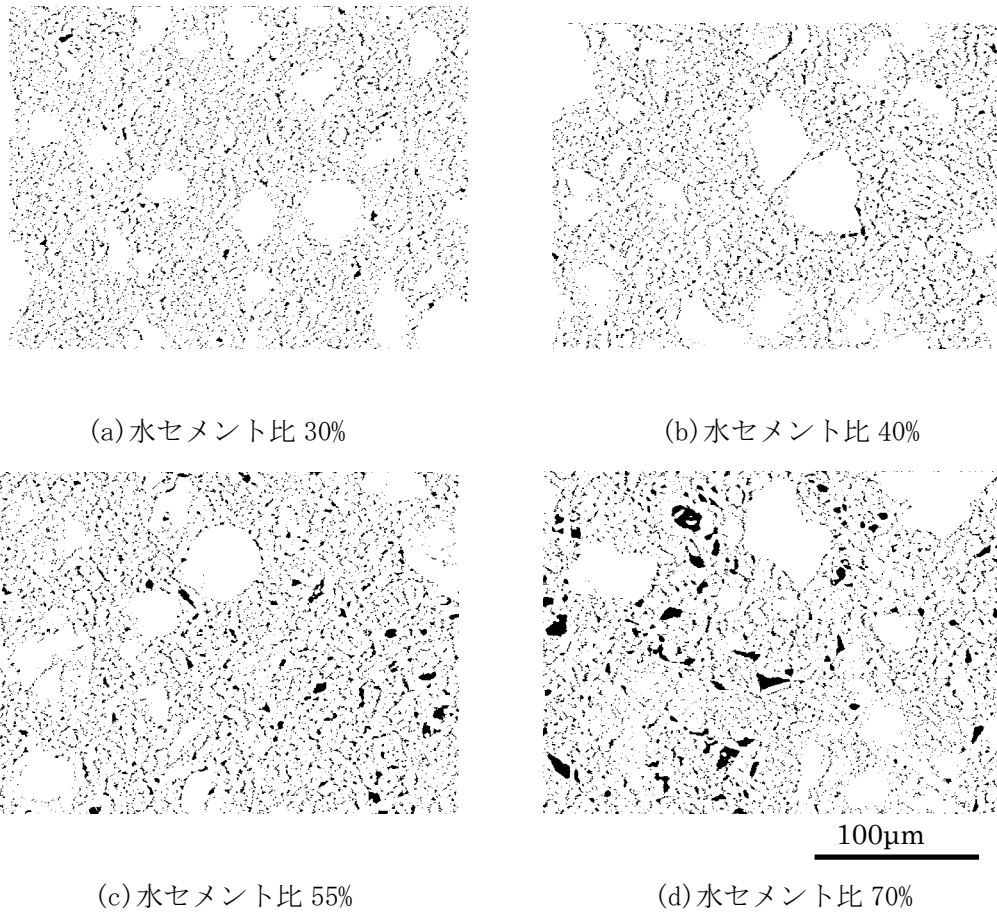


図 3-6 普通セメント硬化体における反射電子像の間隙の二値化画像
(材齢 28 日：黒い部分が間隙を表す)

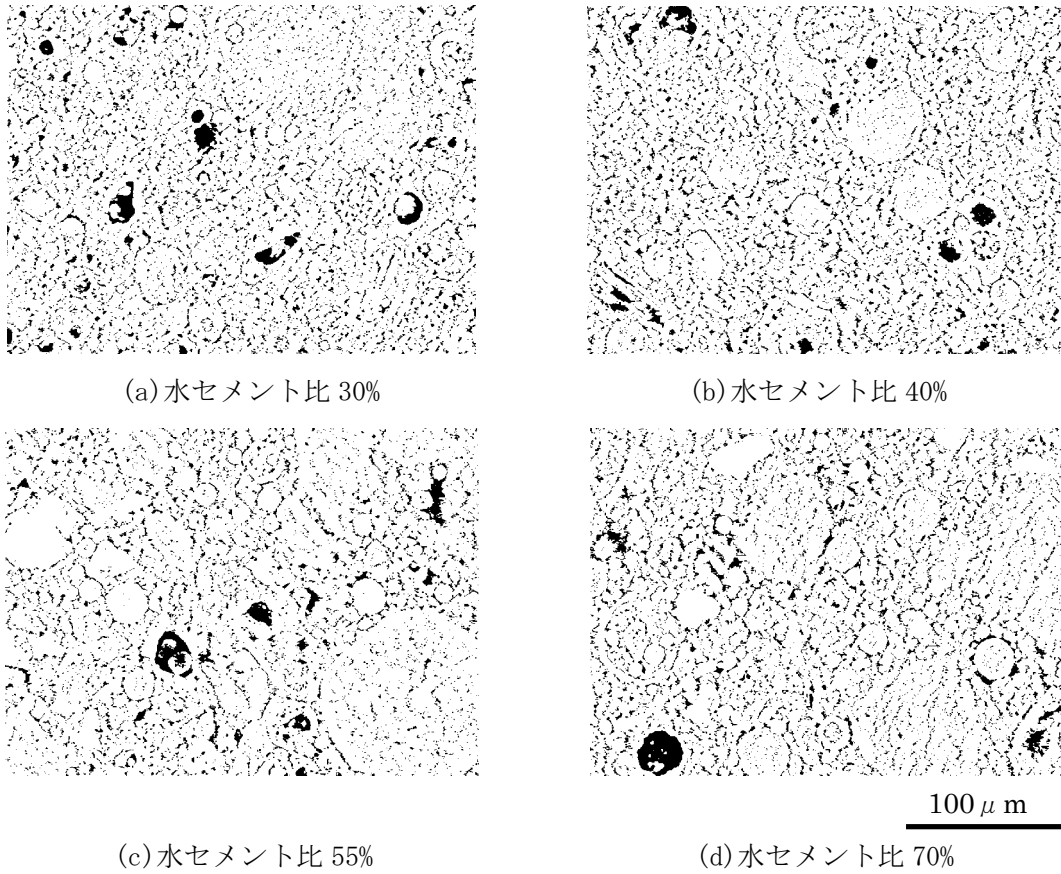


図 3-7 HFSC424 セメント硬化体における反射電子像の間隙の二値化画像
(材齢 28 日：黒い部分が間隙を表す)

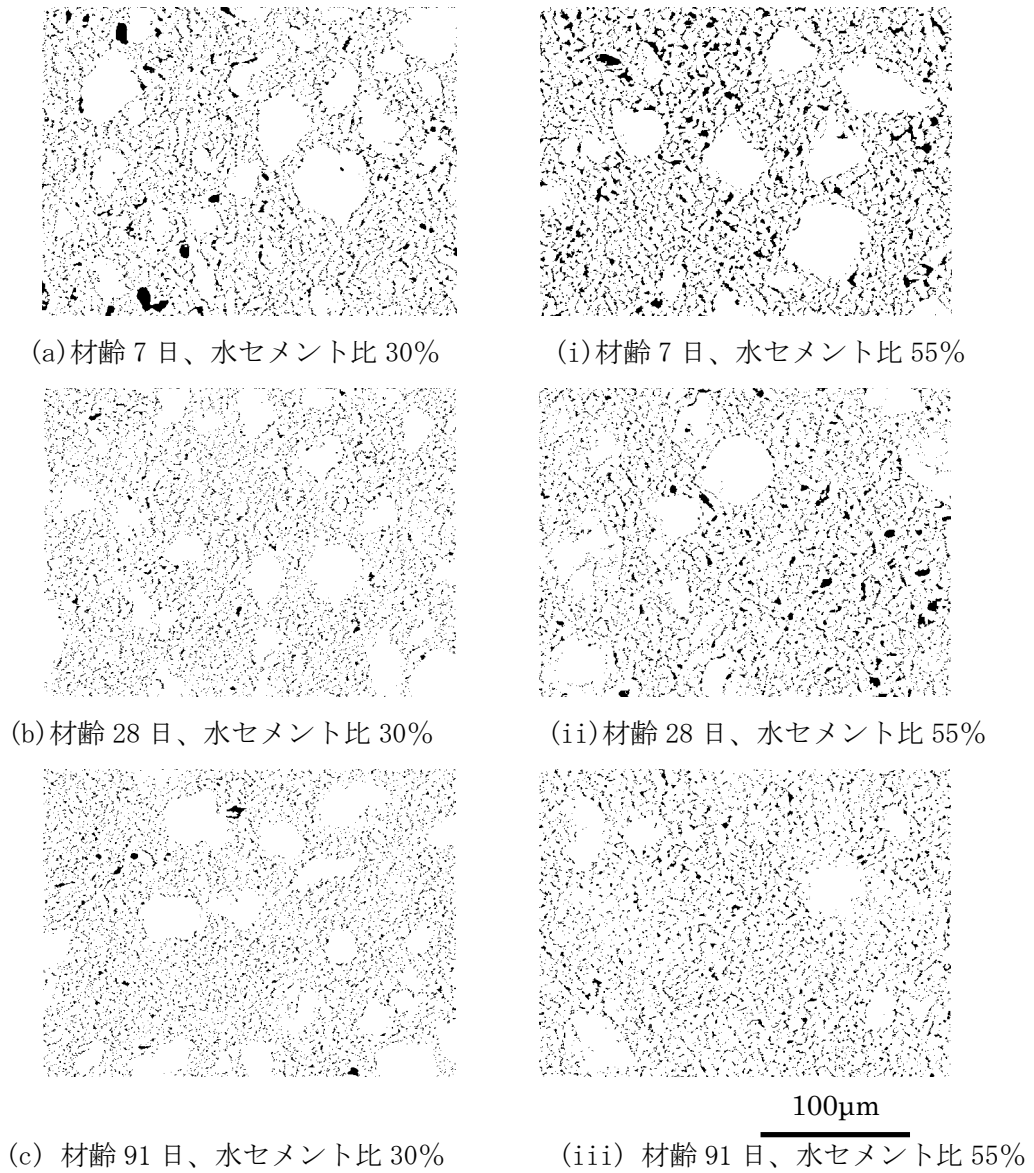


図 3-8 普通セメント硬化体における反射電子像の間隙の二値化画像の経時変化
(黒い部分が間隙を表す)

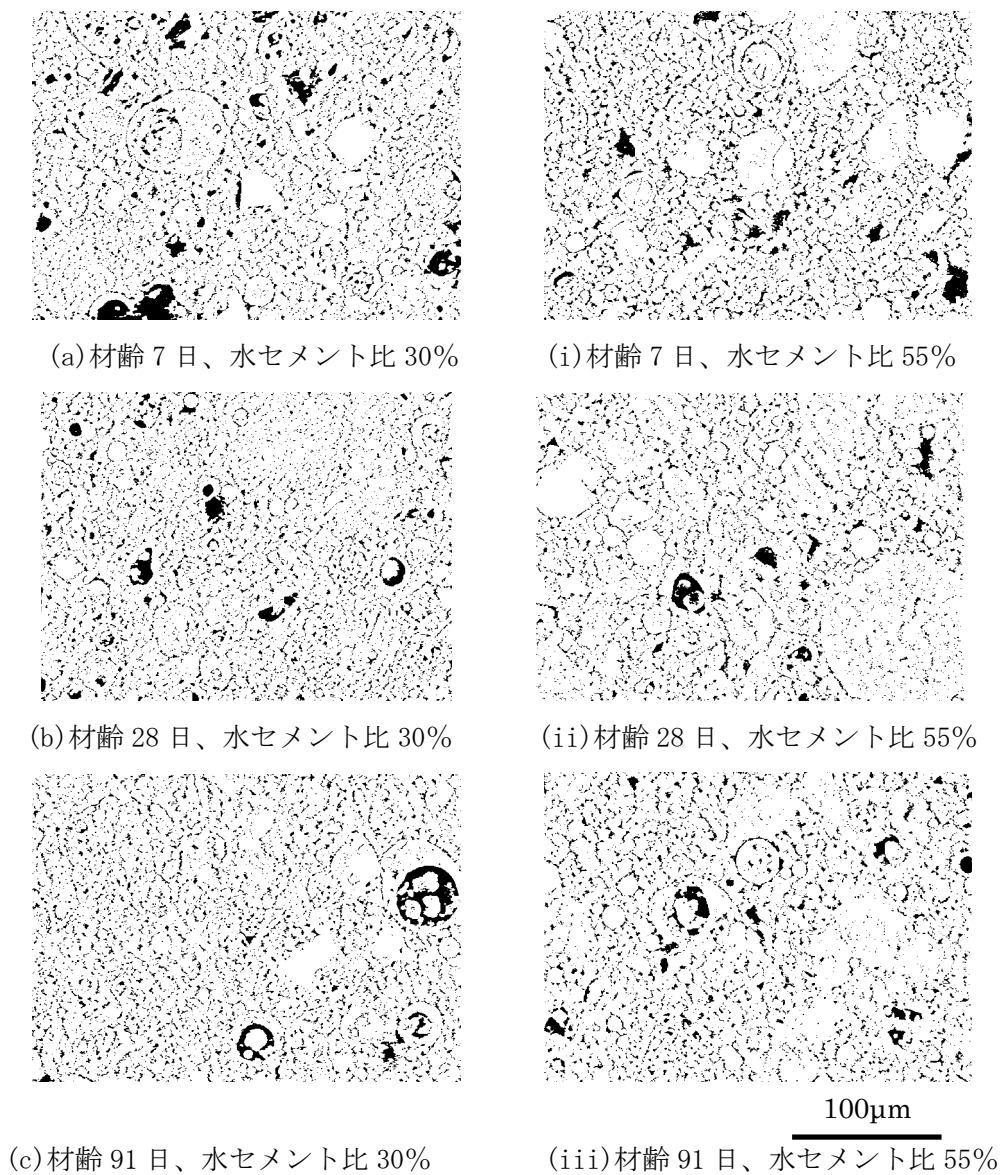


図 3-9 HFSC424 セメント硬化体における反射電子像間隙の二値化画像の経時変化
(黒い部分が間隙を表す)

(c)セメントの種類による比較

各セメント硬化体（28日材齢、水セメント比 30%）の反射電子像間隙の二値化画像を図 3-10 に示す。この図から HFSC が OPC と比較して粗大な間隙を有するセメント硬化体であることが明らかである。特に円形の黒い間隙や環状の白い部分が確認される。これは、中空のフライアッシュ（セノスフェア：Cenosphere）が多数存在するためこのような間隙構造になっている。

図 3-11 には、OPC と HFSC424 の反射電子像を示す。HFSC424 については、反射電子像からもセノスフェアの存在、塊状のシリカフェームの存在が確認できる。

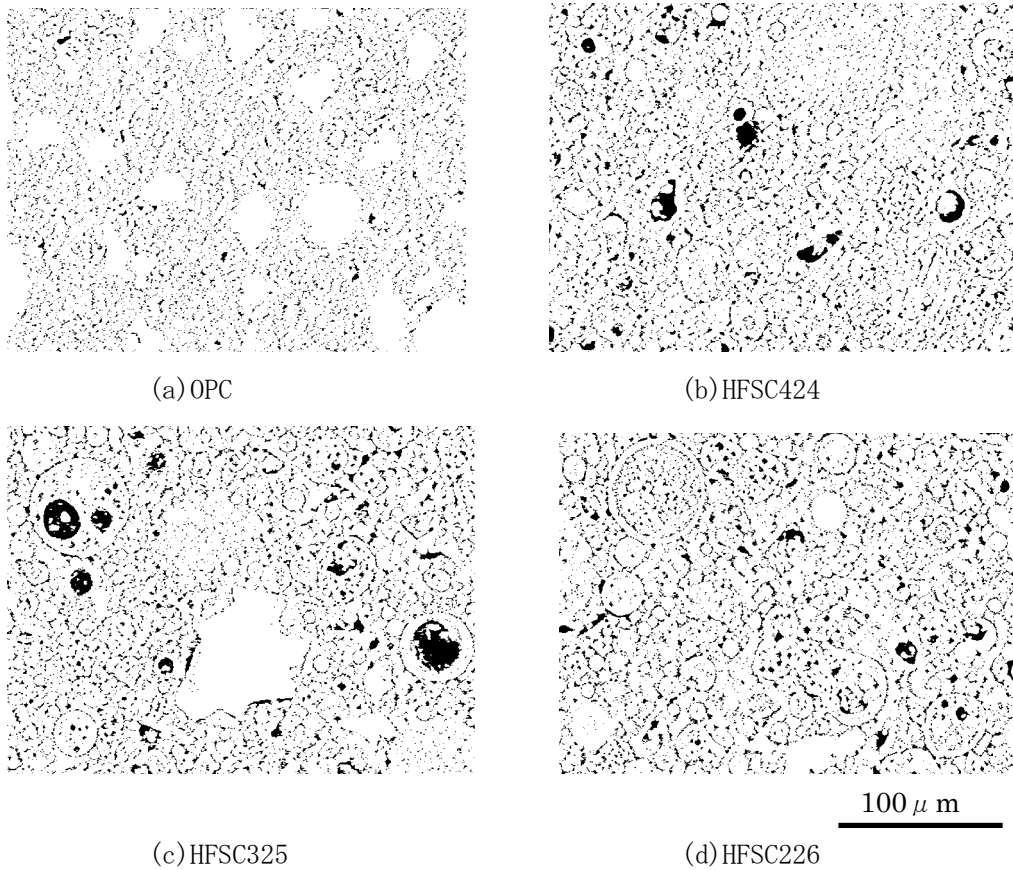


図 3-10 各セメント硬化体の反射電子像の間隙の二値化画像
（水セメント比 30%、材齢 28 日：黒い部分が間隙を表す）

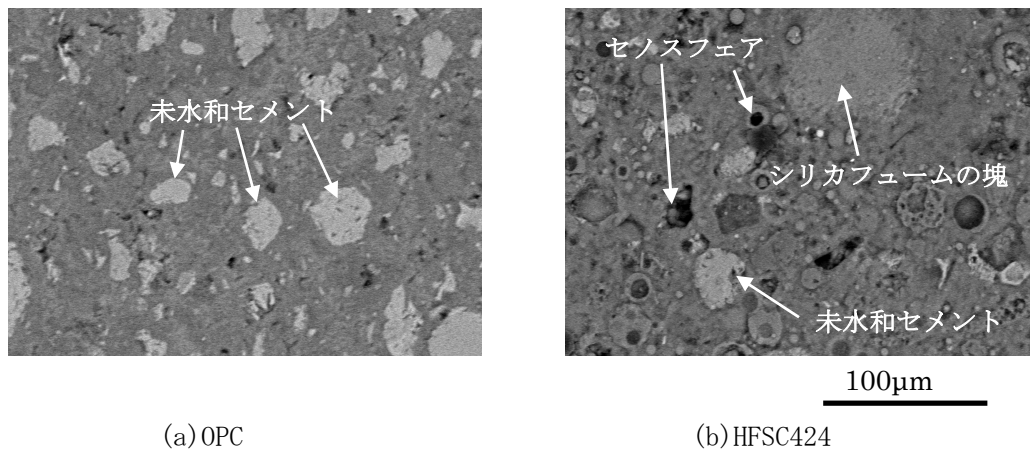


図 3-11 材齢 28 日における反射電子像の例（水セメント比 30%）

(d) 間隙率および間隙径分布

28 日材齢における反射電子像の間隙の二値化画像を処理し、間隙直径が $0.125\mu\text{m}$ 以上の間隙率および間隙径分布を求めた。なおこれらの画像処理は、任意の場所で撮影した反射電子像 10 枚を平均している。

各セメントおよび水セメント比におけるセメント硬化体の間隙率を表 3-10 に示す。OPC については、水セメント比が大きくなるにともない、間隙率も大きくなった。しかし、どの HFSC に対しても、水セメント比の間隙率への影響はみられなかった。また、OPC に比べ HFSC の方が大きな間隙率の値を示したが、各 HFSC における間隙率の差異は確認することができなかった。図 3-12 に水セメント比 30% に対する 10 枚の反射電子像の間隙率の測定結果を示す。これによると OPC については、各反射電子像での間隙率の変動は小さいが、これに対して HFSC については、間隙率の変動が大きいことが分かる。これは、上述したようにフライアッシュが有する間隙が測定視野に存在するか否かで測定結果が変動するものと考えられる。

図 3-13 に水セメント比 30% の各セメント硬化体の間隙径分布を示したが、各 HFSC における分布の差異の確認はできなかった。これらの HFSC セメント硬化体については、画像解析を行うことができる直径 $0.125\mu\text{m}$ 以上の間隙構造には差異が少ないものと考えられる。

表 3-10 各セメント硬化体の間隙率 (28 日材齢)

水セメント比	30%	40%	55%	70%
OPC	0.06	0.08	0.09	0.10
HFSC424	0.11	0.14	0.11	0.11
HFSC325	0.11	0.11	0.11	0.11
HFSC226	0.12	0.13	0.12	0.11

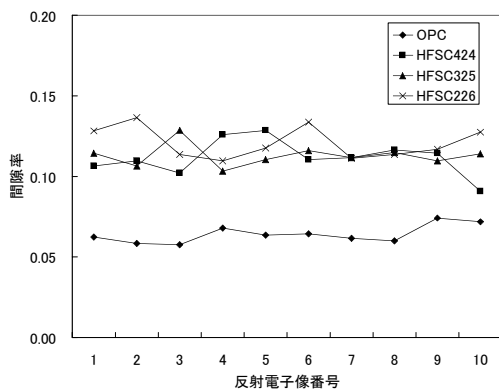


図 3-12 各反射電子像において算定された間隙率 (水セメント比 30%、28 日材齢)

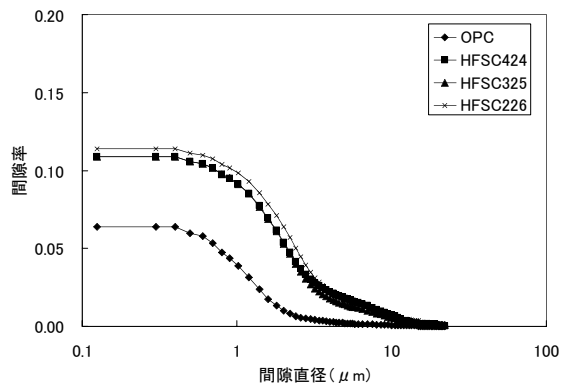


図 3-13 各セメント硬化体における間隙径分布 (水セメント比 30%、28 日材齢)

③ 水銀圧入法および反射電子像の画像解析法を組み合わせた間隙構造の評価

①および②で得られた OPC および HFSC424 のセメント硬化体の間隙径分布の結果をまとめ図 3-14 に示す。

水銀圧入法で得られた間隙径分布と画像解析によって得られた間隙径分布は、その測定方法の違いから大きく異なっている。この違いは既に Diamond によっても指摘されている¹⁷⁾。OPC の水銀圧入法による間隙量が増加する間隙径は、水セメント比 30%および 70%ともに直径約 0.05 μm である。画像解析法によって得られている間隙は、この増加する間隙径によって連結しているものと考えられる。一方、HFSC424 については水セメント比 70%については、水銀圧入法および画像解析法ともに直径約 3 μm である。さらに、直径 0.1 μm 以上の間隙量は、水銀圧入法が画像解析法の 2 倍以上と高い値を示していた。反射電子像の観察視野は、約 200 μm \times 300 μm である。この視野に非常に大きな間隙が存在すると、その領域の観察を避けて反射電子像を撮影する可能性がある。それに対して、水銀圧入法は、5mm 立方の試料を用いるため、この中に数十 μm の間隙が存在しても測定対象となる。これらの差異がこの間隙径分布の測定結果に影響しているものと考えられる。HFSC424 については、今後、観察視野が大きくなるように大きな倍率で間隙構造を観察する必要はあるものの、両者の測定結果を総合すると直径約 3 μm の間隙によって連結した間隙構造を有したセメント硬化体であると考えられる。HFSC424 の水セメント比 30%については、水銀圧入法による間隙量が増加する間隙径は、OPC の約半分の 0.02 μm であり、画像解析によって得られた間隙はこの径の間隙によって連結していると考えられる。

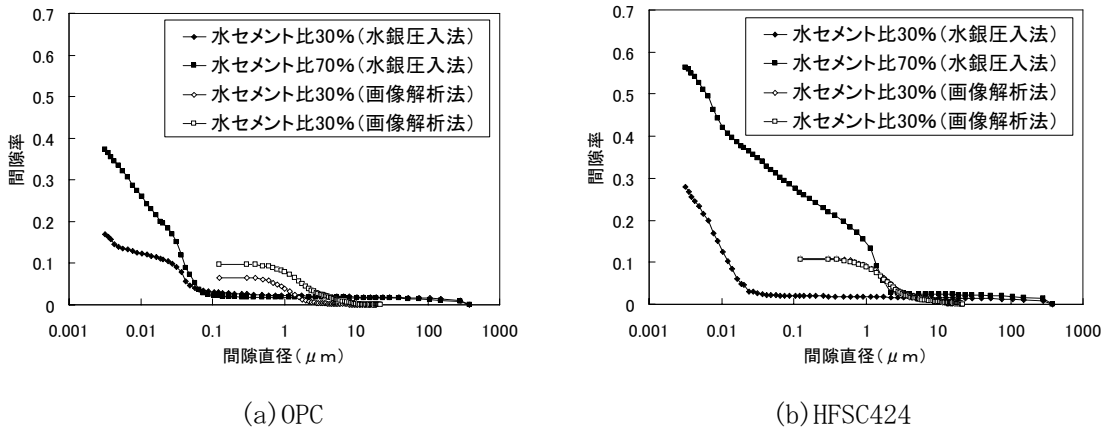


図 3-14 水銀圧入法および画像解析法で得られた間隙径分布の比較

3.3 HFSC 硬化体の内部構造の特徴

HFSC 硬化体の水和物の同定、水酸化カルシウムの定量を行い、水銀圧法および走査型電子顕微鏡で得られた反射電子像の画像解析を用いた方法により間隙構造の評価を実施した。

OPC の水酸化カルシウム含有率は、水セメント比および材齢の経過とともに増加し、91 日材齢では 15~20%であった。これに対し、HFSC はフライアッシュの含有率に対応して、水酸化カルシウムを生成するセメントクリンカー量の希釈およびシリカフェームならびにフライアッシュのポゾラン反応により、水酸化カルシウムの含有率が材齢とともに低下していた。特にフライアッシュを 50%以上混合した HFSC については、28 日材齢において水酸化カルシウムがほとんど存在しない硬化体であることが確認された。

OPC の間隙率は、水銀圧入法および画像解析法で測定した方法ともに水セメント比とともに増加していた。一方、HFSC の間隙率については、水銀圧入法での値は水セメント比およびフライアッシュの混合率とともに増加したが、画像解析法で測定した直径 0.1~10 μ m の間隙率にはそれらの差異が見られなかった。これらの値は OPC より大きな値を示した。この粗大な間隙は、中空なフライアッシュの存在によるものであることが確認された。水銀圧入法で得られた間隙径分布より、水セメント比 30%の硬化体については、OPC より小さな直径 0.02 μ m 程度の間隙によって連結されているものと考えられた。一方で、水セメント比 70%の HFSC については、直径 2~3 μ m と大きな間隙によって連結した非常に多孔質な材料であることが示された。これらの HFSC 硬化体の内部構造の特徴を表 3-11 にまとめた。

表 3-11 HFSC 硬化体の内部構造の特徴のまとめ

項目	水セメント比	フライアッシュ混合率 40%	フライアッシュ混合率 60%
水酸化カルシウム含有率	水セメント比 30%	7 日材齢において水セメント比とともに水酸化カルシウム含有率が大きくなる。28 日材齢において最大 5%程度の水酸化カルシウムが確認された。91 日材齢で水酸化カルシウムはほとんど存在しない。	7 日材齢において最大 5%程度の水酸化カルシウム率が確認された。水セメント比による影響は小さい。28 日材齢になると水酸化カルシウムはほとんど存在しない。
	水セメント比 70%		
間隙構造	水セメント比 30%	水銀圧入法による間隙率は、フライアッシュ混合率に対応して増加した (28%→36%)。画像解析法で得られた直径 0.1~10 μ m の大きさの間隙には差異は見られなかった (11%→12%)。これらの間隙は、直径 0.02 μ m 程度の間隙で連結している。	
	水セメント比 70%	水銀圧入法による間隙率は、フライアッシュ混合率に対応して増加した (37%→63%)。画像解析法で得られた直径 0.1~10 μ m の大きさの間隙には差異は見られなかった (11%→11%)。これらの間隙は、直径 2~3 μ m の間隙で連結している。	

4 セメント硬化体の塩化物イオンの拡散係数の評価

既に述べたように、土木建築の分野においては、コンクリート中における数多くの塩化物イオンの見掛けの拡散係数が取得されており、その測定手法^{5,6)}や評価式^{4,18)}の提案が行われている。

本節においては、まず従来の塩化物イオンの拡散試験方法および EPMA を用いた拡散試験方法について述べる。次に EPMA を用いて見掛けの拡散係数を算定した。2章で述べたように見掛けの拡散係数には、溶液組成も重要な影響因子であり、塩化ナトリウムおよび塩化カルシウム溶液によって、塩化物イオンの浸透深さが異なるとの報告もある¹⁹⁾。EPMA により求めた見掛けの拡散が溶液組成の影響を受けるか否かについて調べるものとし、あわせて塩化物イオンの収着水和物のフリーデル氏塩を定量した。最後に、見掛けの拡散係数と間隙率、塩化物イオンの固相への収着量の関係を示すとともに HFSC 硬化体の塩化物イオンの移動の特徴についてまとめた。

4.1 従来の塩化物イオンの拡散試験方法

塩化物イオンのコンクリート中の拡散係数は、土木学会において基準（案）として示されている^{5,6)}。ここでは、それらの拡散試験方法について述べる。

(1) 電気泳動法^{5, 20, 21, 23)}

実験の原理は、供試体の厚さ方向に作用させた電位勾配を駆動力として、負電荷を持つ塩化物イオンが供試体中を陰極側から陽極側へ電気泳動を行うことに基づくものである。図 4-1 に示すようにコンクリート供試体を電気泳動セルにセットし、直流電圧 15V をかける。他方におけるセルの塩化物イオンの濃度を測定し、定常状態において供試体を透過する塩化物イオンの量を測定する方法である。陰極側には、海水に相当する 0.5mol/dm^3 の塩化ナトリウム水溶液を、また陽極側には、コンクリート中の間隙水に相当する pH13~13.5 の水酸化ナトリウム水溶液 (0.3N) を用いる。これらの溶液は AASHTO で規定されているコンクリートの急速塩化物イオン浸透試験で用いられる溶液に等しい。Through-diffusion 試験における濃度勾配による塩化物イオンの移動に加え、電位により塩化物イオンの移動を加速させる方法で、得られる拡散係数は、実効拡散係数に対応する。本試験で得られる実効拡散係数を塩化物イオンのセメント硬化体への収着を考慮した見掛けの拡散係数として評価する場合には、コンクリートに固定化される塩化物イオン量を別途算定する必要がある。しかしながら、コンクリートの塩化物イオンの透過性を短期に評価するのに適した方法である。

(2) 浸漬法による拡散試験⁶⁾

塩化ナトリウム水溶液にコンクリート供試体を浸漬することにより、コンクリート中で非定常状態にある塩化物イオンの見掛けの拡散係数を求める方法である。本試験においては、10% (1.7mol/dm^3) の塩化ナトリウム水溶液に供試体を浸漬させた後、供試体を塩化ナトリウム水溶液との接触面から深さ方法にスライスして、塩化物イオンの濃度プロファイルを求める方法である。この基準においては、塩化物イオンの浸透深さ（目安値）と浸漬期間の関係が示されている。表 4-1 にそれらの関係を示す。水セメント比 40% の普通コンクリート試料で、3ヶ月間の浸漬においても、浸透深さは 10~15mm 程度である。実際、供試体をスライスできる厚さは最小でも 5mm 程度と考えられる。このため、見掛けの拡散係数を得るのに十分な濃度プロファイルが得られない可能性がある。コンクリートを 91 日間の塩化ナトリウム水溶液に浸漬させた後、実際にスライスして測定した例（スライス法）⁸⁾ およびセメントペースト硬化体に対して浸漬期間を変化させて得られた結果の例を図 4-2 に示す⁹⁾。これらの結果においては見掛けの拡散係数の算定を行うための点数は 3、4 点である。

さらに、本研究において想定しているセメント硬化体の水セメント比の最小値は 30% であり、

このような低水セメント比の試料については、目安となる塩化物イオンの浸透深さが記載されていないのが実情である⁶⁾。このことから、後述する EPMA による塩化物イオンの濃度プロファイルを得る方法は、低水セメント比の試料に対して、非常に有効である。

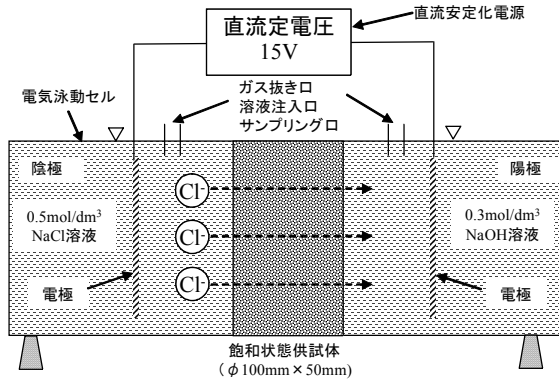


図 4-1 電気泳動試験装置

表 4-1 浸漬法による塩化物イオンの浸透深さと浸漬期間との関係 (単位:mm)⁶⁾

セメントの種類	水セメント比 (%)	浸漬期間 (月)			
		3	6	9	12
普通ポルトランドセメント	40	10~15	20~25	30~35	40~45
	45	20~25	30~35	40~45	50~55
	50	30~35	40~45	50~55	60以上
	60	40~45	55~60	60以上	
高炉セメント	40	10~15	15~20	20~25	25~30
	45	15~20	20~25	25~30	30~35
	50	20~25	25~30	30~35	35~40
	60	25~30	30~35	40~45	50~55

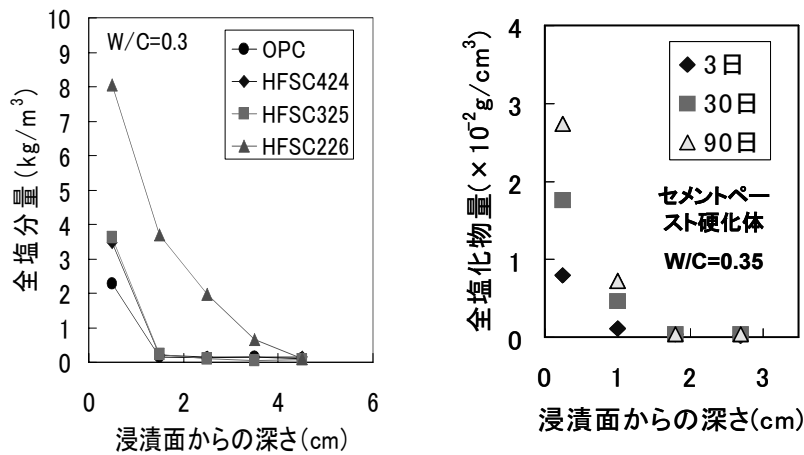


図 4-2 スライス法により得られた塩化物濃度のプロファイルの例 (左図：入矢ほか (浸漬期間 91 日)⁸⁾、右図：竹田ほか⁹⁾)

4.2 EPMA を用いた塩化物イオンの見掛けの拡散係数の算定

EPMA を用いて塩化物イオンの見掛けの拡散係数を算定する方法は、4.1(2)の浸漬法による拡散試験において、濃度プロファイルを浸漬面の微小領域にて求め、見掛けの拡散係数を算定する方法である^{10,11)}。EPMA のセメント系材料の分析への適用についても、土木学会の基準としてその面分析の方法案がまとめられている²³⁾。EPMA は、試料に直径 1~100 μm 径の電子プローブを照射して得られる特性エックス線の情報から固体表面に存在する複数種類の元素の面分析を行なう装置である。得られる情報は、特性エックス線の波長とその強度であり、波長により元素の判別を行い、強度はその濃度と対応している。特性エックス線強度と元素濃度は比例関係にあるとして、濃度換算が行われている。図 4-3 に本研究で用いた EPMA を示す。図 4-4 には EPMA の構成も示す²³⁾。この図の電子光学装置の部分は、図 4-3 の中心部の筒型の部分である。

細川らは、浸漬したコンクリート供試体を研削する方法で求めた塩化物イオン濃度プロファイルと EPMA から得られた濃度プロファイル（以下、EPMA 法）と比較した¹⁰⁾。EPMA 法では非常に多くの濃度点数を得ることができることが可能であり、正確な見掛けの拡散係数の算定が可能であるとしている。また、高炉スラグ微粉末を混入した高強度コンクリートに対しても EPMA 法により、見掛けの拡散係数が算定されており、EPMA 法の検討例は少なく、今後、より詳細な検討を行うことによって、評価手法の確立が望まれるとされている¹¹⁾。

以上のように EPMA 法は、塩化物イオンの見掛けの拡散係数を得るための有効な手法である²⁴⁾。



図 4-3 電子線プローブ微小部分分析装置（EPMA: Electron Probe Micro Analyzer）

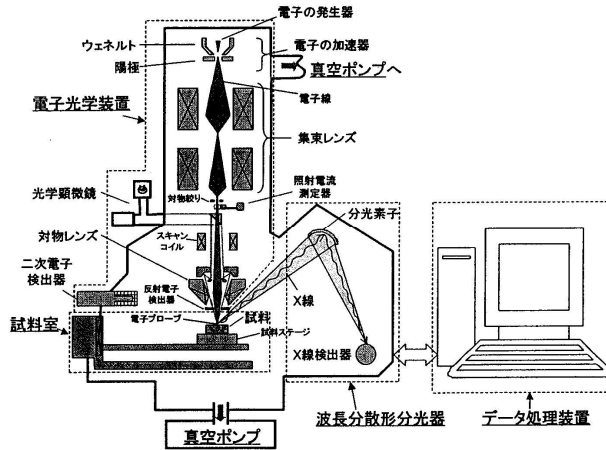


図 4-4 EPMA の構成 ²³⁾

4.3 実験概要

(1) 使用材料および配合

3.1(1)①で示した材料と同じものを使用した。

(2) 供試体の作製

3.1(1)①において、表 3-5 のポズランを含んだセメントペーストの高水セメント比の試料は、間隙率が非常に高く、間隙の連結性が高いことが示された。このため、実際に処分施設に使用することは難しい。また、自己充填コンクリートにするには、水セメント比 30%程度にすることが必要である¹⁾。拡散試験を実施した配合を表 6.4-1 にまとめる。○が試験を実施した配合である。使用した高性能減水剤の量は、表 3-5 と同じである。表 4-2 の水準にてセメントペーストを練混ぜた後、図 4-5 に示す両端をビニールセロファンで固定した内径 22mm、長さ 70mm 程度の PFA チューブに流し込んだ。打設後 1～3 日にてビニールセロファンを外し、材齢 28 日まで水中養生を行った。水中養生の後、試料端部のブリージングの影響を受けた部分を取り除き、図 4-5 に示すようにチューブ中心部から長さ 3 cm 程度の試料を切り出した。切り出した試料を、塩化物イオンを含む各溶液に浸漬させるため、再び水に 24 時間浸漬させ、試料を水で飽和させた。

表 4-2 拡散試験を実施した配合

水セメント比	30%	40%	55%	70%
OPC	○	○	○	○
HFSC424	○	—	—	—
HFSC325	○	—	—	—
HFSC226	○	—	—	—



図 4-5 チューブ供試体-1 (7cm)

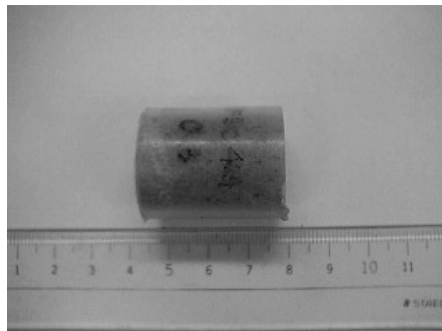


図 4-6 チューブ供試体-2 (3cm)



図 4-7 恒温装置 (25°Cに維持)

(3) 浸漬試験

試験溶液として 2 種類の溶液を準備した。塩化物イオンとの対イオンとなる陽イオンの種類によって、塩化物イオンの浸透挙動が異なることが報告されていることから¹⁹⁾、塩化ナトリウムおよび塩化カルシウム溶液を準備した。海水と同程度の塩化ナトリウム濃度 0.5mol/dm^3 とし、塩化カルシウムについては、塩化物イオン濃度が等しくなるように、半分の 0.25mol/dm^3 とした。これらの溶液に (2) で準備した試料を浸漬し、容器に密閉した後、塩化物イオンの自由水中の拡散係数が報告¹³⁾されている 25°C の図 4-7 で示した恒温槽内で所定期間静置した。

(4) EPMA 測定用試料の作製および塩化物イオン濃度の測定

28 日および 91 日間、各溶液に浸漬させた試料を取り出した。PFA チューブを剥ぎ取り、図 4-8 に示すように円の直径に対して直交するように端を湿式ダイヤモンドカッターにて切断し、3 日間真空乾燥した。その後、真空樹脂含浸装置を用いてエポキシ樹脂を含浸させた。乾燥終了後、浸漬面に垂直となるように、乾式のダイヤモンドカッターで試料を切り出し、もう一度試料を真空乾燥させ、図 4-9 に示すように切断面を同じエポキシ樹脂にて真空含浸させた。樹脂硬化後、3.1(3)②で示した反射電子像観察試料作製と同様の方法で、表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて注意深く研磨した。なお、1 度目の樹脂含浸については、予備実験において EPMA 分析面を切断した際に熱により供試体が崩壊したため、それを防ぐために行った。

測定面については、15nm のカーボン蒸着を実施し、図 4-3 に示す EPMA で面分析を行なった。試料の断面 $2\text{cm}\times 3\text{cm}$ において塩化物イオン濃度の分布が得られるよう、ビーム径を $45\mu\text{m}$ とし、 $40\mu\text{m}$ 間隔での測定とした。

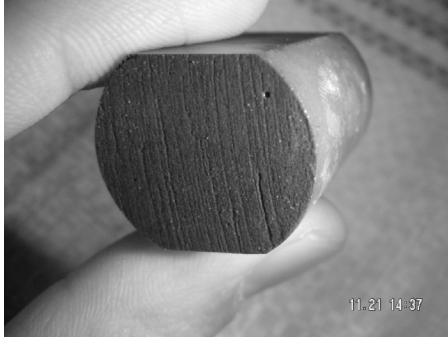


図 4-8 EPMA 分析試料-1

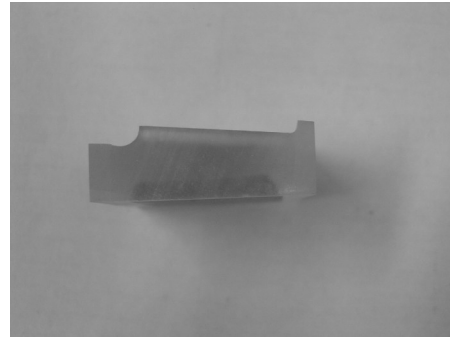


図 4-9 EPMA 分析試料-2

(5) 見掛けの拡散係数の算定方法²⁴⁾

見掛けの拡散係数の算出は、塩化物イオンを含む溶液にセメント硬化体を浸漬した後、浸漬面からの塩化物イオンの濃度プロファイル EPMA によって求め、以下に示す半無限の媒体を対象にして得られたフィックの第 2 法則の解析解のフィッティングによって得られるものである。

$$A_i = A_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x_i}{2\sqrt{D_a t}} \right) \quad (4-1 \text{ 式})$$

ここで、 A_i は浸漬期間における表面から i 番目における固相の塩化物イオン濃度、 A_0 は浸漬面表面の塩化物イオン濃度、 x_i は浸漬面から i 番目の距離、 D_a は見掛けの拡散係数、 t は溶液浸漬期間である。フィッティングにおいては、 D_a と A_0 が未知数となる。このことから、フィッティングにおいては、 A_0 が数学的に消去できるように、EPMA で得られた塩化物イオンの濃度の常用対数値の距離に対する傾き λ_i^{exp} と解析解より得られる塩化物イオンの濃度の常用対数値の距離に対する傾き λ_i^{cal} の差の自乗和が最小となるように D_a を決定した。このフィッティングの方法を以下の式に示す。

$$\begin{aligned} \lambda_i^{\text{exp}} &= \frac{\log_{10} A_{i+1}^{\text{exp}} - \log_{10} A_i^{\text{exp}}}{x_{i+1} - x_i} = \frac{1}{x_{i+1} - x_i} \log_{10} \left(\frac{A_{i+1}^{\text{exp}}}{A_i^{\text{exp}}} \right) \\ \lambda_i^{\text{cal}} &= \frac{1}{x_{i+1} - x_i} \log_{10} \left(\frac{A_{i+1}^{\text{cal}}}{A_i^{\text{cal}}} \right) \\ &= \frac{1}{x_{i+1} - x_i} \log_{10} \left(\frac{\operatorname{erfc} \left(\frac{x_{i+1}}{2\sqrt{D_a t}} \right)}{\operatorname{erfc} \left(\frac{x_i}{2\sqrt{D_a t}} \right)} \right) \end{aligned} \quad (4-2 \text{ 式})$$

$$f(D_a) = \sum_{i=1}^{n-1} (\lambda_i^{\text{exp}} - \lambda_i^{\text{cal}})^2$$

ここで A_i^{exp} は、 i 番目の EPMA による塩化物イオン濃度の実測値、 A_i^{cal} は、 i 番目の (4-2 式) の解析解によって得られる塩化物イオンの濃度である。 n は、データの数を示している。すなわち

D_a の関数 $f(D_a)$ が最小となるように D_a を決定した。

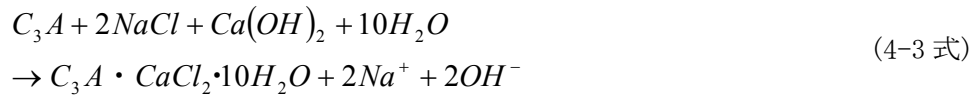
このアルゴリズムにて GNU FORTRAN (<http://kkourakis.tripod.com/g77.htm>) を用いてプログラムとして作成した(付録参照)。余誤差関数については、近似式²⁵⁾を用いて、関数 f の最小値の算定については黄金分割法と呼ばれる数値解法を用いた²⁵⁾。この数値解法において、 D_a の初期値を $10^{-20} \text{m}^2/\text{s}$ と実際の D_a より極めて低い値を設定し、その値から $f(D_a)$ が最小となるように D_a を求めた。

得られた塩化物イオンの面分析の結果から、チューブと試料の境界面の影響がなくなるように、試料中央部の 1 ~ 1.5cm 程度の範囲で、平均的な塩化物イオンの分布を求め、上述した方法で D_a を求めた。得られた EPMA による分析結果を図 4-10 に示す。なお、EPMA による分析結果は、特性エックス線強度で得られるが、塩化物イオンの濃度比例関係にあるので、特性エックス線強度の値をそのまま濃度として D_a を算定した。

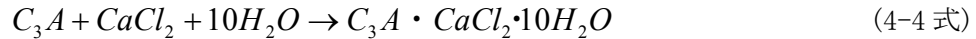
(6) フリーデル氏塩の定量

フリーデル氏塩は塩化物とセメント構成成分間の以下に示すような化学反応によって生じる生成物である。これらの式は、未水和セメント (C_3A) が存在している場合のものである。

① 塩化ナトリウム溶液



② 塩化物カルシウム溶液



このように、フリーデル氏塩は塩化物イオンを収着する水和物であるので、塩化物イオンの濃度分布を求める際に大きな影響を及ぼすことが考えられる。細川らは、モノサルフェート相の硫酸イオンと塩化物イオンのイオン交換で、塩化物イオンの収着をモデル化している²⁸⁾。

本研究では、塩化物イオンを含む溶液に浸漬させた試料の一部について、フリーデル氏塩の評価を行った。試料は溶液とのセメント硬化体の接触面から 5mm 程度を採取した。評価方法はエックス線回折分析による定性分析と示差走査熱量分析 (DSC) を用いた定量分析を行った。

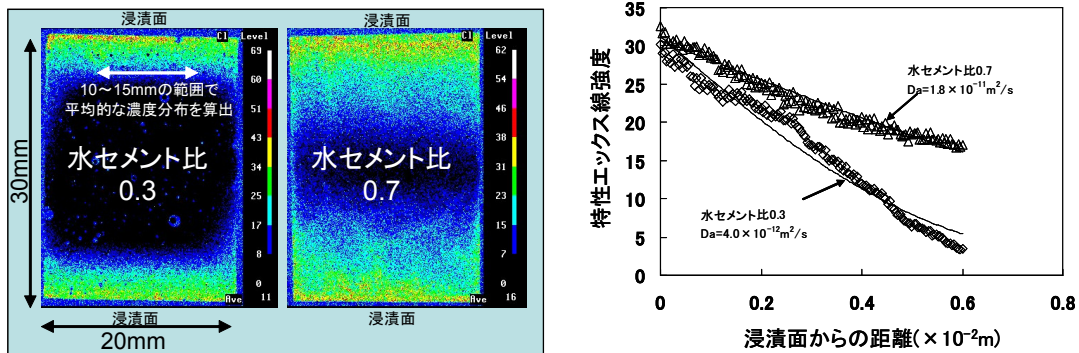


図 4-10 EPMA 分析結果²⁴⁾

4.4 実験結果および考察

(1) 普通ポルトランドセメント (OPC) 硬化体に対する塩化物イオンの見掛けの拡散係数²⁴⁾

OPC 硬化体に対して EPMA による塩化物イオンの特性エックス線強度分布の測定結果と浸漬面から 6~8mm の範囲でフィッティングした結果の一例は図 4-10 (右図) に示したとおりである。EPMA での測定結果は、数 mm の範囲で多数の測定点が見られるため、より精度の高い拡散係数を得ることができる。とくに、水セメント比 0.3 の試料についても、浸漬期間 1 ヶ月程度で見掛けの拡散係数が計算できる十分な塩化物イオンの濃度プロファイルが得られた。

OPC 硬化体に対して、浸漬期間 28 日および 91 日の塩化ナトリウム溶液および塩化カルシウム溶液における塩化物イオンの見掛けの拡散係数を図 4-11 に示す。同じ試料で二つの値が得られるが平均せずにそのままの値をプロットした。本研究における浸漬液の濃度範囲では塩化ナトリウムおよび塩化カルシウム溶液による塩化物イオンの見掛けの拡散係数の差異は認められなかった。また、見掛けの拡散係数の対数値と水セメント比の間には直線的な関係があった。各々の浸漬期間における近似式は以下のとおりである。

①浸漬期間 28 日

$$D_a = 9.5 \times 10^{-13} \exp(4.7(W/C)) \quad 0.3 \leq (W/C) \leq 0.7 \quad (4-5 \text{ 式})$$

②浸漬期間 91 日

$$D_a = 9.8 \times 10^{-13} \exp(3.9(W/C)) \quad 0.3 \leq (W/C) \leq 0.7 \quad (4-6 \text{ 式})$$

浸漬期間 91 日の見掛けの拡散係数は、浸漬期間 28 日と比較して若干小さな値となった。浸漬期間によって見掛けの拡散係数が小さくなることは、竹田らの報告でも示されている⁹⁾。

本研究で算出した見掛けの拡散係数と既存のデータとの比較を行なった。コンクリート標準示方書で提案されている式¹⁸⁾および同様な浸漬試験^{9,27,28)}によってコンクリートやセメントペースト硬化体にて算出された塩化物イオンの見掛けの拡散係数を併せて図 4-12 に示す。

コンクリートに対して標準示方書で示された式¹⁸⁾は、低い水セメント比において本研究で得られた値より小さな値を示しており、水セメント比が高くなるにともない本研究の値に近づいた。

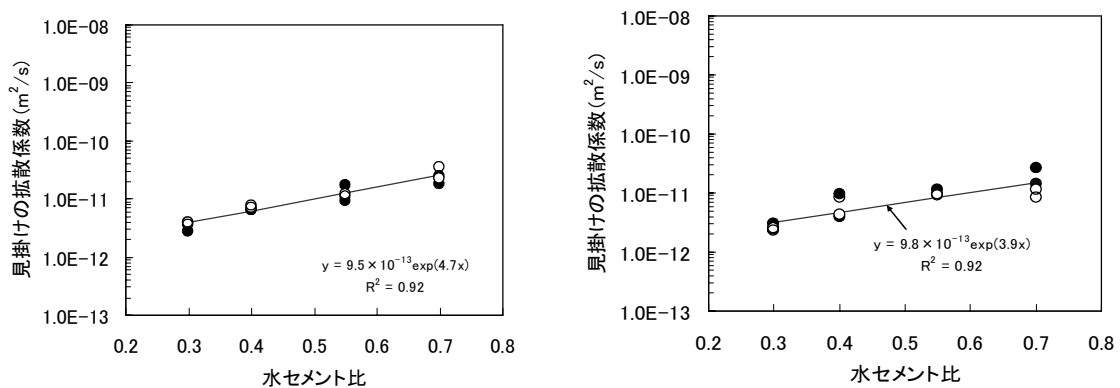


図 4-11 普通ポルトランドセメント硬化体に対する塩化物イオンの見掛けの拡散係数
(左図：浸漬期間 28 日、右図：浸漬期間 91 日)

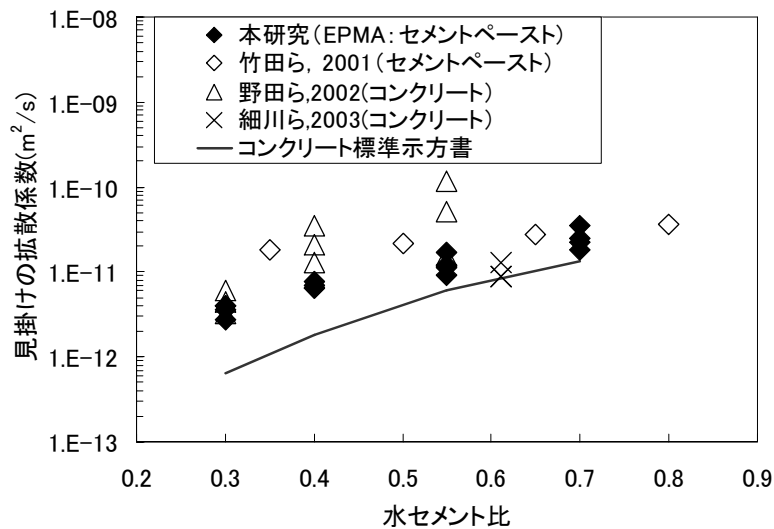


図 4-12 既存文献との OPC 硬化体に対する塩化物イオンの見掛けの拡散係数の比較

それに対して、野田ら²⁷⁾の測定結果は、低い水セメント比では、本研究とほぼ一定しているが、水セメント比が高くなると大きな値を示した。一方で、細川ら²⁸⁾の測定結果は、水セメント比が 61.1%のものであり、本研究の水セメント比 55%および 70%の間で測定結果がほぼ一致した。

本研究と同様にセメントペースト硬化体に対して竹田らも塩化物イオンの見掛けの拡散係数を測定し、浸漬期間をパラメータとした評価式を提案している⁹⁾。浸漬期間 28 日における見掛けの拡散係数をプロットした。これによる水セメント比が低いところでは本研究の値は低く、水セメント比が高いところでは、本研究とほぼ一致していた。すでに、竹田らの結果を図 4-2 の右図で示したように、低水セメント比のセメント硬化体においては、見掛けの拡散係数を得るためのデータが少ないために、見掛けの拡散係数が大きめの値に評価されたものと考えられる。

全体的にみると、これらの試験結果における水セメント比と見掛けの拡散係数の傾向は同じであり、見掛けの拡散係数の値自体も数倍程度の範囲内におさまっている。これらのことから判断すると、今回、EPMA で取得された見掛けの拡散係数はほぼ妥当な値を示しているものと考えられた。

EPMA による評価は、試料の作製の際に樹脂含浸や表面研磨といった前処理に手間は要するものの、1 ヶ月程度と比較的短期間の溶液への浸漬で、精度の良い濃度プロファイルが得られることから、見掛けの拡散係数を算出する際の有効な手法の一つであると考えられた。

(2) HFSC セメント硬化体に対する塩化物イオンの見掛けの拡散係数²⁹⁾

浸漬期間 28 日における塩化ナトリウム溶液に浸漬したセメント硬化体の Ca、Na および Cl の特性エックス線強度の分布を図 4-13 に示す。いずれの試料に対しても Ca 濃度は試験体の深さ方向に対して大きな変化がなく、また普通ポルトランドセメントの混合率が多いものほど Ca の特性エックス線強度が大きくなった。Na の特性エックス線強度は、OPC 硬化体において接触面近傍で大

きくなった。HFSC の場合は深さ方向とともに徐々に減少していた。C1 はすべてのセメント硬化体にて明確な拡散移動による強度プロファイルが得られた。

OPC の間隙水の Na 濃度は $0.1 \sim 0.2 \text{ mol/dm}^3$ 程度とされている³⁰⁾。本研究の浸漬液の Na 濃度は、 0.5 mol/dm^3 と間隙水の Na 濃度との差が小さく、Na の拡散移動の大きな駆動力となりにくい。また、OPC の陽イオンの拡散透過性は陰イオンに対して小さいこと^{31,32)}から、拡散により Na が移動しにくいものと考えられた。HFSC の C-S-H ゲルは Ca/Si モル比が小さい¹⁾。Heath et al. はヨウ素イオンのセメント硬化体に対する収着のモデル化において、低 Ca/Si モル比の C-S-H ゲルの表面は、負に帯電していることを示している³⁴⁾。セメント水和物が負に帯電しており Na が水和物表面に収着されるものと考えられる。HFSC では Na が固相に多く存在するため特性エックス線の強度プロファイルが OPC より明確になったものと推察される。

HFSC の塩素の特性エックス線強度は、浸漬液との接触面付近において OPC のものより小さい。接触面近傍では、間隙水の Cl 濃度は、浸漬液の濃度とほぼ等しくなり、OPC および HFSC 間で大きな差はない。この強度の差は、固相の Cl 濃度によるものと考えられる。このことから HFSC は Cl の収着能力が乏しいセメント硬化体であると推定される。実際、乾湿繰り返しによる塩化物イオン浸透促進試験の結果より、とくに HFSC226 中の Cl はほとんどが可溶性であることが判明している⁸⁾。これは、HFSC はフリーデル氏塩の生成に関わる C_3A の含有量が少ないこと、さらに上述したように C-S-H ゲルの表面が負に帯電していること、などからも裏付けられる。

図 4-13 に示した特性エックス線強度の分布から得られた見掛けの拡散係数を図 4-14 に示す。浸漬期間 28 日の見掛けの拡散係数は、HFSC424 が最も小さくなり、次いで OPC、HFSC325、HFSC226 の順番に大きくなった。HFSC についても塩化ナトリウムおよび塩化カルシウム溶液の相違が見掛けの拡散係数に及ぼす影響は認められなかった。浸漬期間 91 日の見掛けの拡散係数についても浸漬溶液の種類による相違は見られなかった。また、浸漬期間 91 日の見掛けの拡散係数は浸漬期間 28 日のものと比較してその値自身が小さくなった。竹田らは浸漬期間とともに見掛けの拡散係数は指数関数的に小さくなることを報告しており⁹⁾、浸漬期間が 28 日から 91 日になると見掛けの拡散係数は $1/4 \sim 1/2$ である。本試験における見掛けの拡散係数の低下もほぼ同程度であり、とくに HFSC424 は見掛けの拡散係数の低下が顕著であった。

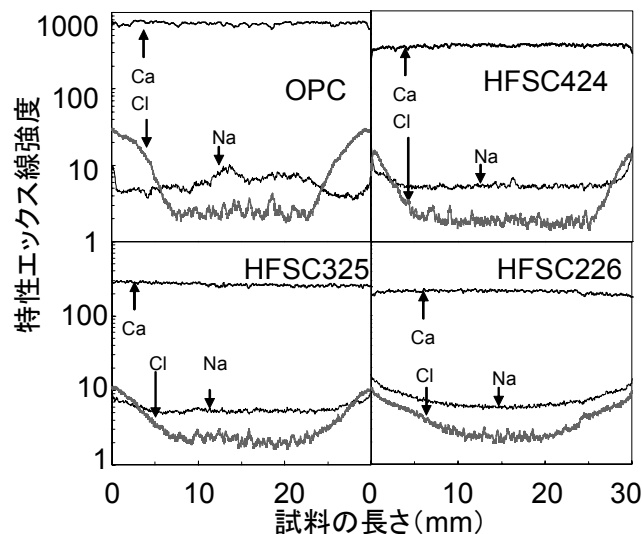


図 4-13 セメント硬化体のカルシウム、ナトリウムおよび塩素の特性エックス線強度の分布 (28 日間、塩化ナトリウム溶液に浸漬)

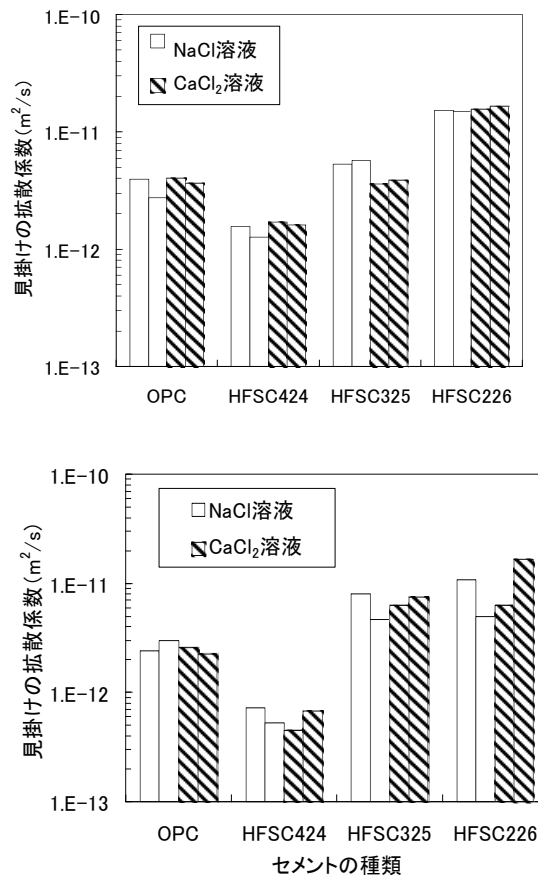


図 4-14 HFSC に対する塩化物イオンの見掛けの拡散係数算定結果
(上図：浸漬期間 28 日、下図：浸漬期間 91 日)

(3) フリーデル氏塩量

DSC によるフリーデル氏塩の吸熱ピーク量の測定結果を表 4-3 に示す。この吸熱ピーク量は、フリーデル氏塩の生成量と対応する。OPC と HFSC424 を比較すると、HFSC424 のフリーデル氏塩の生成量は OPC と比較して減少した。フリーデル氏塩の生成には C_3A が関与する。HFSC424 の C_3A の含有率は OPC の 40% であるが、フリーデル氏塩の生成量が大きく低下している。セメント水和物に収着される塩化物イオン量はその浸出液の pH と関係があるとされているため⁸⁾、浸出液の pH、Ca および Al の濃度をパラメータとして、熱力学的にフリーデル氏塩が安定に存在する領域について検討を行なった。塩化物イオン濃度を浸漬液の濃度 0.5mol/dm^3 として計算を行なった結果を図 4-15 に示す。ここで、液相の溶存化学種 (CaOH^+ , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$) の平衡定数およびフリーデル氏塩の溶解度積は Arthur ら³⁵⁾ による値である。図に示すように、浸出液の pH、Ca および Al 濃度が高くなると、フリーデル氏塩 (Ca_4Al_2 塩化物イオン $\cdot 20_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が安定に存在する領域が拡大している。OPC の間隙水の組成³⁶⁾ や OPC および HFSC (ポゾラン反応が進行したもの) の浸出液の組成³⁷⁾ も図にプロットした。浸出液の分析結果より計算すると、OPC および HFSC の Al の濃度はそれぞれ 10^{-5} および 10^{-6}mol/dm^3 程度である。これによると、HFSC の浸出液ではフリーデル氏塩は安定に存在できないことが明らかである。

(4) 見掛けの拡散係数 (D_a) と間隙率 (ϕ)、塩化物イオンの固相への収着量 (K_d) の関係

塩化物イオンの見掛けの拡散係数 D_a は、間隙率 ϕ 、固相への収着量 K_d の両者に影響されるものである。多孔質媒体におけるイオンの実効拡散係数は自由水中でのイオンの拡散係数 D^* 、間隙の

屈曲度（実際の拡散移動距離の直線距離に対する比）、拡散化学種のイオン排除や分子フィルトレーションを表す因子により表される。ここで、実効拡散係数が間隙率 ϕ のべき乗および D^* と以下の式で表されると仮定する。

$$D_e = \phi^n D^* \tag{4-7 式}$$

n は実験で求まるパラメータである。間隙率 ϕ は、1 より小さい値であるので、 n が大きくなると、実効拡散係数 D_e は小さくなる。すなわち係数 n が大きくなると屈曲度やイオン排除・分子フィルトレーションの効果が大きな間隙構造だと考えられる。塩化ナトリウムおよび塩化カルシウム溶液における塩化物イオンの25°Cにおける自由水中の拡散係数¹³⁾よりそれぞれの浸漬液の濃度での D^* を計算すると、それらの値は1.9および $1.8 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ となり、両者でほとんど差異はなかった。塩化物イオンの D^* を $1.9 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ として、(4-8 式) に HFSC の D_a と ϕ の関係をフィッティングさせ、 n と K_d を求めた。

表 4-3 拡散試験後の試料のフリーデル氏塩定量結果 (J/g)

セメントの種類	OPC			HFSC424
	30%	55%	70%	
水セメント比	30%	55%	70%	30%
NaCl 溶液	12.1	15.3	17.0	0.5
CaCl ₂ 溶液	3.8	9.1	9.2	0.7

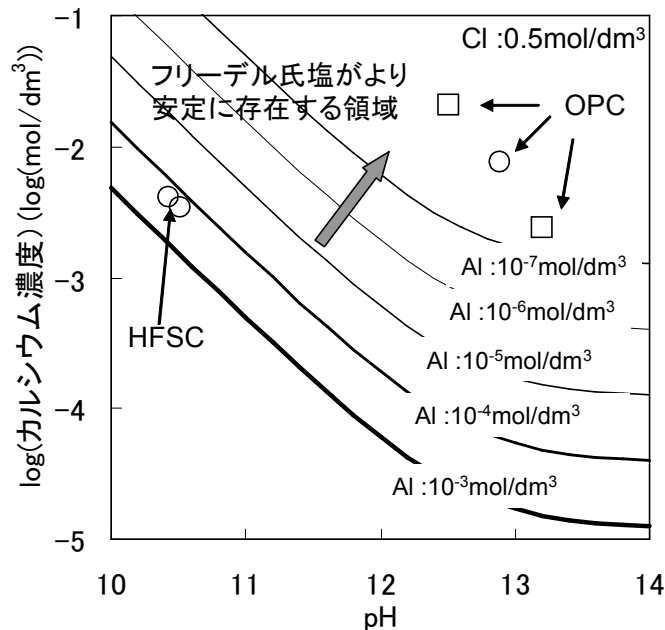


図 4-15 フリーデル氏塩の安定領域図
(Al の濃度が高くなると (矢印の方向) フリーデル氏塩が熱力学的により安定に存在する)

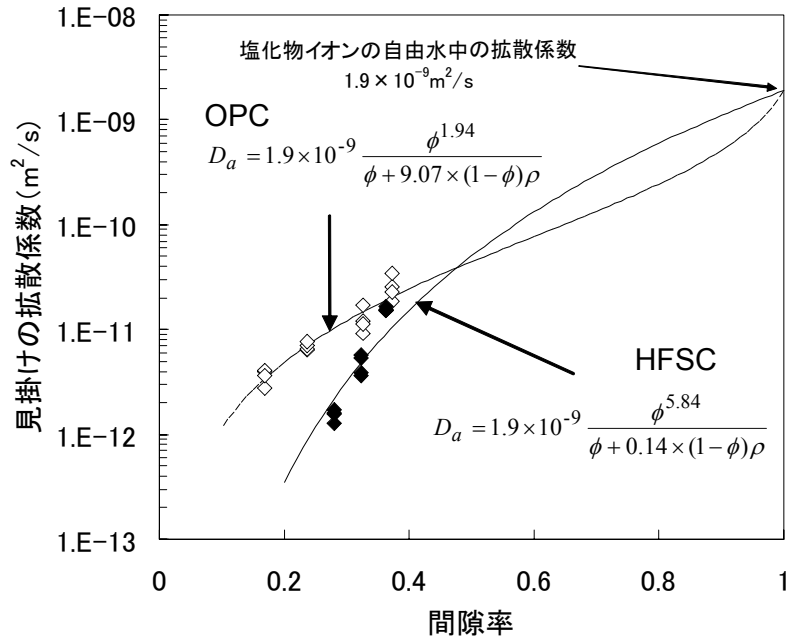


図 4-16 塩化物イオンの見掛けの拡散係数と間隙率との関係
(◇: OPC、◆: HFSC)

$$D_a = \frac{\phi^n}{\phi + (1-\phi)\rho K_d} D^* \quad (4-8 \text{ 式})$$

HFSC の真密度 ρ は表 3-6 で示したように $2.16 \sim 2.25 \text{g/cm}^3$ の範囲にあるので、その中心値 2.2g/cm^3 を設定した。また、OPC についても D_a と ϕ の関係を同様に(4-8 式)によりフィッティングにより求めた。得られた結果を図 4-16 に示す。

(4-8 式) の仮定の妥当性は実際に塩化物イオンの D_a を取得して ϕ との関係を確認することで検証する必要があるが、本式により D_a を ϕ の関数として概ね表現することができた。フィッティングの結果より、塩化物イオンの固相への収着を表す HFSC の K_d の値は OPC の値よりかなり小さい。加藤らによるセメント系材料に対する核種の収着データベース³⁸⁾によると、塩化物イオンの収着分配係数は $0.8 \sim 83 \text{cm}^3/\text{g}$ であり、OPC の計算値 $9.07 \text{cm}^3/\text{g}$ はその範囲内である。HFSC については、報告値がないため、今後、収着分配係数を取得して、得られた値の妥当性を検討する必要がある。また、間隙率のべき乗については、HFSC は OPC と比較して大きくなり、HFSC の D_a は OPC と比較して間隙の屈曲度やイオン排除・分子フィルトレーションの効果が大きく関係していることが明らかとなった。

4.5 HFSC 硬化体における塩化物イオンの見掛けの拡散係数の特徴

水セメント比 30%の HFSC 硬化体における物質移動特性を調べるために、浸漬法よって EPMA を使用して塩化物イオンの見掛けの拡散係数を算定し、その評価を行った。

HFSC セメント硬化体の塩化物イオンの見掛けの拡散係数は、HFSC424 が最も小さな値を示し、FA の含有量多くなるにともない、その値も大きくなった。さらに浸漬期間が長くなるにともない見掛けの拡散係数がすべてのセメント硬化体で小さくなったが、HFSC424 が顕著であり、 $4\sim 7 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ であった。HFSC の塩化物イオンの見掛けの拡散係数は、OPC 同様に塩化ナトリウムおよび塩化カルシウムの浸漬溶液の違いによる差異は見られなかった。さらに、HFSC における塩化物イオンの拡散移動に関わる特徴は、OPC と異なり間隙の屈曲度やイオン排除・分子フィルトレーションの効果が大きく関係しているものと考えられた。これらの特徴を表 4-4 にまとめる。

表 4-4 HFSC 硬化体における塩化物イオンの見掛けの拡散係数の特徴

HFSC 硬化体における見掛けの拡散係数の特徴	
見掛けの拡散係数の大小	フライアッシュを 40%混合した、HFSC424 が最も小さな見掛けの拡散係数を示した。OPC も含めると $\text{HFSC424} < \text{OPC} < \text{HFSC325} < \text{HFSC226}$ の順となった。
浸漬期間の影響	どの HFSC に対しても浸漬期間にともない、OPC と同様に塩化物イオンの見掛けの拡散係数が小さくなった。特に HFSC424 についてはその傾向は顕著であった。その理由としてフライアッシュのポゾラン反応により、より硬化体の間隙構造が変化しているものと考えられる。
浸漬液の種類の影響	塩化ナトリウムおよび塩化カルシウムの浸漬液の見掛けの拡散係数への影響は OPC と同様に見られなかった。
塩化物イオンの移動に関わる特徴	HFSC は、塩化物イオンの収着が低いセメント硬化体であることが示された。その理由として、C-S-H ゲルの表面が負に帯電していること、フリーデル氏塩が熱力学的にも安定に存在しにくい間隙組成条件あることが示された。HFSC424 の見掛けの拡散係数が OPC に比べて低い値を示す理由として、間隙の屈曲度やイオン排除・分子フィルトレーションの効果が大きく関係していることが示された。このことから OPC における塩化物イオンの移動の特徴と異なることが分かった。

5 本研究のまとめ

本研究において塩化物イオンの見掛けの拡散係数に及ぼす影響因子として、セメント硬化体の水和物組成や間隙率、間隙構造に着目し検討した。浸漬法の EPMA を用いた方法により塩化物イオンの見掛けの拡散係数を取得し、塩化物イオンの移動に関して評価を行った。本研究で得られた結果をまとめると以下のものである。

- (1) 水和物組成について、HFSC はフライアッシュの含有率に対応して、水酸化カルシウム含有率が低下し、フライアッシュ 50%以上混合することにより、28 日材齢で水酸化カルシウムはほとんど存在していないことが確認された。
- (2) 水銀圧入法による間隙構造の評価において、HFSC の方がフライアッシュの含有率に対応して間隙率が大きくなった。低水セメント比 30%の硬化体については、間隙量が増加する間隙径が OPC より小さくなっていた。
- (3) 走査型電子顕微鏡の反射電子像を用いた画像解析法による直径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の間隙率の評価では、HFSC の方が OPC に比べ大きな値を示し、中空なフライアッシュの存在によるものと考えられた。フライアッシュの含有率による間隙率への差異はなかった。
- (4) 水銀圧入法および画像解析法による間隙構造の評価結果を総合すると HFSC 硬化体に対して見られた画像解析で得られた粗大な間隙は、OPC に比べ径の小さな間隙によって連結されていた。
- (5) EPMA を用いた方法は、1 ヶ月程度と比較的短期間の試料の浸漬で、精度の良い濃度プロファイルが得られることから、見掛けの拡散係数を算出する際の有効な手法の一つであった。
- (6) 塩化物イオンの見掛けの拡散係数は、HFSC424 の値が最も小さく、フライアッシュの含有率に対応して値が大きくなった。塩化ナトリウムおよび塩化カルシウム溶液による見掛けの拡散係数の差異は見られなかった。
- (7) HFSC424 はフリーデル氏塩による塩化物イオンの収着能力が減少する。そのことはフリーデル氏塩の熱力学的な安定性による検討結果とも一致した。
- (8) HFSC424 の見掛けの拡散係数が小さくなった原因として、間隙の屈曲度やイオン排除・分子フィルトレーションの効果が大きく関係していた。

6 おわりに

低アルカリ性セメント硬化体における物質移動挙動について塩化物イオンを用い見掛けの拡散係数に対して研究を実施した。拡散挙動に関してより理解を深めるためには、固相への塩化物イオンの収着の影響を除いた実効拡散係数を取得する必要がある。さらに、セメント硬化体での知見を拡張して、骨材が用いられたセメントやコンクリートに応用していく必要がある。また、塩化物イオン以外についても対象とする必要があり、TRU 廃棄物処分においては、放射性ヨウ素が線量評価において重要である³⁾ので、ヨウ素イオンなどについての評価も重要である。

本研究においては、物質移動に着目しているが、処分施設の安全評価においては、長期的な構造力学的検討も必要であり、ポルトランドセメントを基本とした材料について研究が進められている³⁹⁾。このため、低アルカリ性セメントに対する力学物性についてのデータ整備も今後は望まれる。

謝 辞

本報告書は、金沢大学と日本原子力研究開発機構とが共同研究として実施してきた研究成果をとりまとめたものである。共同研究を実施する際にご協力頂いた関係者に感謝いたします。

本研究における電子線プローブ微小部分分析については、日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 環境技術開発部 処分技術課 久保田満氏及び根本一昭氏にご協力頂きました。また、試験の実施については、金沢大学大学院 自然科学研究科専攻 技官 山戸博晃氏、元 大学院 社会基盤工学専攻 松村将充氏（現 (株)ハザマ）、元 工学部 長坂昌朗氏（現 (株)竹中工務店）にご協力を頂きました。こころより感謝とお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) Mihara, M, Iriya, K. and Torii, K. : Development of Low-alkaline Cement Using Pozzolans for Geological Disposal of Long-lived Radioactive Waste, Doboku Gakkai Ronbunshuu F, Vol. 64, No. 1, pp.92-103, 2008.
- 2) 三原守弘, 鳥居和之, 川村満紀: シリカフェームを使用したセメントモルタルの塩化物イオン透過性と細孔溶液の組成, セメント・コンクリート論文集, Vol. 46, pp. 510-515, 1992.
- 3) 核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会: TRU 廃棄物処分概念検討書, JNC TY1400 2000-001, 2003.
- 4) 例えば, 前田聡, 武若耕司, 山口明伸: 塩害データベースを用いたコンクリート中への塩化物イオン拡散の定量評価, 土木学会論文集, No. 760/V-63, pp. 109-210, 2004.
- 5) 土木学会: 電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法 (案) -JSCE-G 571-2003, 2003.
- 6) 土木学会: 浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法 (案) -JSCE-G 572-2003, 2003.
- 7) 入矢桂史郎, 高橋敏樹, 三原守弘, 本田明: ポズランを高含有したコンクリートの鉄筋腐食挙動, コンクリート工学年次論文集, Vol. 26, No. 1, pp. 1053-1058, 2004.
- 8) 入矢桂史郎, 高橋敏樹, 三原守弘, 本田明: フライアッシュ含有シリカフェームコンクリート中の鉄筋腐食に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 27, No. 1, pp. 199-204, 2005.
- 9) 竹田祐二, 榊田佳寛, 中村成春, 吉瀬健二: セメントペーストの塩化物イオン浸透メカニズムに関する実験, コンクリート工学年次論文集, Vol. 23, No. 2, pp. 505-510, 2001.
- 10) 細川佳史, 山田一夫, 森大介, 金東爽: EPMA による高精度塩化物イオン濃度プロファイルの測定ならびに各種混和材の塩分浸透抵抗性評価に関する研究, 太平洋セメント研究報告, 第 147 号, pp. 5-11, 2004.
- 11) 松下博通, 前田悦孝, 藤田和正: 高炉スラグ微粉末を混入した高強度コンクリートの塩分浸透性状 - EPMA を利用した塩化物イオン濃度分布の測定 -, 材料, Vol. 54, No. 8, pp. 834-841, 2005.
- 12) Goto, S and Roy, D. M. : Diffusion Ions Through Hardened Cement Pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 751-757, 1981.
- 13) 日本化学会編: 改訂第 3 版 化学便覧 基礎編 II, p. 67, 丸善株式会社, 1984.
- 14) 川村満紀, チャタジー, S: コンクリートの材料科学, 森北出版株式会社, 2002.
- 15) Scrivener, K. L. and Pratt, P. L. : Back-scattered Electron Images of Polished Cement Sections in Scanning Electron Microscope, Proceeding 6th International Conference on Cement Microscopy, New Mexocp, pp. 145-155, 1984.
- 16) 渡辺暁央, 五十嵐心一, 川村満紀: 反射電子像の画像解析による鉱物質混和材混入セメントペーストの細孔構造の解明, 土木学会論文集, No. 781/V-66, pp. 145-155, 2005.
- 17) Diamond, S. : Mercury Porosimetry : An Inappropriate Method for the Measurement of Pore Size Distributions in Cement-based Materials, Cement Concrete Research, Vol. 30, No. 10, pp. 1517-1525, 2000.
- 18) 土木学会: 2002 年度制定コンクリート標準示方書(施工編), 2002.
- 19) 日本コンクリート工学協会: 融氷剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会報告書・論文集, p. 104, 1999.

- 20) 鳥居和之, 三好政彦, 笹谷輝彦, 川村満紀: セメント・フライアッシュ硬化体の比抵抗と塩化物イオンの浸透性: コンクリート工学年次論文報告集 Vol 18, No. 1, pp. 951-956, 1996
- 21) 杉山隆文, 長岡覚, 辻幸和, 橋本親典: コンクリートの塩化物イオン拡散係数の算定に関する電気泳動を利用した促進試験法: コンクリート工学年次論文報告集 Vol 19, No. 1, pp. 571-576, 1996
- 22) 長岡覚, 杉山隆文, 辻幸和, 橋本親典: セメントペースト硬化体中の塩化物イオンの電気泳動に関する考察: コンクリート工学年次論文報告集 Vol 19, No. 1, pp. 981-986, 1997.
- 23) 土木学会: EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法 (案) -JSCE-G574-2005, 2005.
- 24) 三原守弘, 松村将充, 長坂昌朗, 鳥居和之: EPMA によるセメント硬化体の Cl^- の拡散係数と間隙構造の評価, コンクリート工学年次論文集, Vol. 28, No. 1, pp. 1023-1028, 2007.
- 25) Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. and Flannery B. P.: Numerical Recipes in FORTRAN SECOND EDITION, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 1992.
- 26) 細川佳史, 山田一夫, ヨハネソン, B., ニールソン, L-O.: 熱力学的平衡モデルによるセメント硬化体の塩化物イオン固定の再現, 太平洋セメント研究報告, 第 151 号, pp. 3-12, 2006.
- 27) 野田一弘, 河野広隆, 田中良樹: コンクリートの塩分浸透に及ぼす塩水浸透開始材齢の影響, コンクリート工学年次論文報告集 Vol 24, No. 1, pp. 597-602, 2002.
- 28) 細川佳史, 山田一夫, 高見満: 浸せき法および電気泳動法により評価した塩化物イオン拡散係数に関する検討, Vol. 25, No. 1, pp. 725-730, 2003.
- 29) 三原守弘, 鳥居和之: フライアッシュ高含有シリカフェームセメント硬化体における塩化物イオン拡散係数の算定, セメント・コンクリート論文集, No. 61, pp. 331-337, 2008.
- 30) 日本コンクリート工学協会: 耐久性診断研究員会 報告書, p. 40, 1989.
- 31) 後藤誠史, 茂啓二郎, 高木達雄, 大門正機: セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散, セメント技術年報, No. 36, pp. 49-52, 1982.
- 32) 阿部晋也, 田中享二, 胡桃沢清文: セメント硬化体の選択透過性, セメント・コンクリート論文集, No. 53, pp. 928-933, 1999.
- 33) 入矢桂史郎, 三原守弘: ポゾランを高含有した低アルカリ性コンクリートの開発, コンクリート工学年次論文集, Vol. 25, No. 1, pp. 185-190, 2003.
- 34) Heath, T.G., Ilett, D.G. and Tweed, C.J.: Thermodynamic Modelling of the Sorption of Radioelements onto Cementitious Materials, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, Vol. 412, pp. 443-449, 1996.
- 35) Arthur, R. C., Sasamoto, H., Oda, C., Honda, A., Shibata, M., Yoshida, Y. and Yui, M.: Development of Thermo-dynamic Databases for Hyperalkaline, Argillaceous System, JNC TN8400 2005-010, 2005.
- 36) 三原守弘: TRU 廃棄物処分システムの安全評価における核種移行データセット, JAEA-Review 2006-011, 2006.
- 37) 大和田仁, 三原守弘, 入矢桂史郎, 松井淳: 放射性廃棄物地層処分システムにおけるセメント系材料の検討ー浸出液の pH を低くしたセメント系材料の施工性と機械的特性ー, JNC TN8400 99-057, 2000.
- 38) 加藤大生, 嶺達也, 三原守弘, 大井貴夫, 本田明: セメント系材料に対する核種の収着データベースの整備, JNC TN8400 2001-029, 2002.
- 39) Sahara, F., Murakami, T., Mihara, M. and Ohi, T.: Evaluation of the Long-Term Mechanical Behavior in the Near-Fields Considering Chemical Transitions of Barrier Materials, Proceedings of 15th International Conference on Nuclear Engineering, ICONE15, Nagoya, 2007 (CD-ROM)

付 録

第4章の見掛けの拡散係数の算定に用いた解析プログラム

```

*****
* FIDIC ver.1 :
* Fitting Diffusion Coefficients of cementitious materials
* Produced by Morihiro MIHARA
*
* 本プログラムを用いて算定された見掛けの拡散係数を公表する場合に
* は、下記の論文を引用願います。
*
* 三原守弘、松村将充、長坂昌朗、鳥居和之：E PMAによる
* セメント硬化体のCl-の拡散係数と間隙構造の評価、コンクリート
* 工学年次学術論文集、Vol. 29、No. 1、pp. 1023-1028(2007)
*
*****
program FIDIC
integer nd,nc
real*8 x(10000), y(10000)
real*8 c0, err, d, er
real*8 xmin, xmax, eps, t, dd, f
real*8 xx, yy, ss1, ss2
character*1000 dummy
character*100 title
character*24 fname, csvname

c
call getarg(1, fname)

c
if(fname(1:1).eq.' ') then
write(*,*)
& '*****'
write(*,*) ' FIDIC ver.1 : '
write(*,*)
& ' Fitting of Diffusion Coefficient of Cementitious materials'
write(*,*) ' Produced by Morihiro MIHARA 2007'
write(*,*)
& '*****'

c
write(*, '(a, $)') ' 入力ファイル名をタイプして下さい; '
read(*,*) fname
endif

c
csvname=fname(1:index(fname, '.'))//' csv'

c
open(11, file=fname, status='old')
open(12, file=csvname)

c
100 read(11, '(a100)', end=900) dummy
if(dummy(1:5).eq.' ') goto 100
if(dummy(1:1).eq.' #') goto 100
read(dummy,*) t, title
write(12, '(a)') title
t1=t
t=t*24.0*3600.0

c
nd=1
do
1 read(11, '(a100)', end=5) dummy
if(dummy(1:1).eq.' #') goto 1
if(dummy(1:2).eq.' ') goto 5
read(dummy,*, end=5) x(nd), y(nd)
nd=nd+1
enddo

c
5 nd=nd-1
xmin=-20.0

c
10 d=10**xmin
sdt=sqrt(d*t)
do i=1, nd
er=erfcc(0.5*x(i)/sdt)
if(er.eq.0) then
xmin=xmin+0.001
goto 10

```

```

end if
enddo
c
xmax=-1.0
c
eps=1.0d-10
c
call GLDIV(xmin, xmax, eps, nd, t, x, y, dd, f)
*subroutine GLDIV(xmin, xmax, eps, nd, t, x, y, xopt, f)
c
d=10**dd
c
ss1=0.0d0
ss2=0.0d0
c
sdt=sqrt(d*t)
do i=1, nd
ss1=ss1+erfcc(0.5*x(i)/sdt)*y(i)
ss2=ss2+erfcc(0.5*x(i)/sdt)*erfcc(0.5*x(i)/sdt)
enddo
c
c0=ss1/ss2
c
write(12,*) '浸漬期間, ', t1, ' days'
write(12,*) '見掛けの拡散係数, ', d, ' cm^2/s'
write(12,*) '浸漬面濃度, ', c0
write(12,*) 'depth, Cexp, Ccal'
write(12,*) 0.0, ' ', ' ', c0
sdt=sqrt(d*t)
do i=1, nd
write(12,*) x(i), ' ', y(i), ' ', c0*erfcc(0.5*x(i)/sdt)
enddo
write(12,*)
goto 100
900 continue
stop
end
c
subroutine GLDIV(xmin, xmax, eps, nd, t, x, y, xopt, f) : 黄金分割法のサブルーチン
real*8 xmin, xmax, eps, t, x(nd), y(nd), dd, f
real*8 ss, al, xl, xm, d, x1, x2, xopt
real*8 f1, f2, dal
al=2.0/(1.0+sqrt(5.0))
xl=xmin
xm=xmax
i=0
d=xm-xl
c
Search loop Start
c
dal=d*al
c
if(d-eps) 10, 10, 11
c
11 if(i) 12, 13, 14
12 xl=xm-dal
f1=ss(xl, nd, t, x, y)
goto 15
c
13 xl=xm-dal
f1=ss(xl, nd, t, x, y)
14 x2=xl+dal
f2=ss(x2, nd, t, x, y)
c
c
15 if(f1-f2) 16, 17, 18
c
16 xl=x1
xl=x2
f1=f2
i=i+1
d=dal
goto 20
c
17 xm=x2

```

```

x1=x1
i=0
d=dal*a1**2
goto 20
c
18 xm=x2
x2=x1
f2=f1
i=-1
d=dal
goto 20
c
c Final Point is Found
c
10 if(i) 21,22,23
21 xopt=x1
f=f1
return
c
22 xopt=0.5*(x1+x2)
f=ss(xopt, nd, t, x, y)
return
c
23 xopt=x2
f=f2
return
END
c
FUNCTION ss(dd, nd, t, x, y)
real*8 x(nd), y(nd)
real*8 d, t, dd, ss
real*8 er1, er2, sdt
c
ss=0.0
d=10.0**dd
sdt=sqrt(d*t)
do i=1, nd-1
er1=erfcc(0.5*x(i)/sdt)
er2=erfcc(0.5*x(i+1)/sdt)
ss=ss+(x(i+1)-x(i))**(-2.0)*
& (log10((y(i+1)/y(i))*
& (er1/er2)))**2.0
c & write(*,*) ss, x(i), er1, x(i+1), er2, (x(i+1)-x(i))**(-2.0),
c & (log10((y(i+1)/y(i))*
& (er1/er2)))**2.0
enddo
ss=-log10(ss)
return
END
c
FUNCTION erfcc(x) : 余誤差関数の近似式
REAL*8 erfcc, x, xx
REAL*8 t, z
z=abs(x)
t=1./(1.+0.5*z)
erfcc=t*exp(-z*z-1.26551223+t*(1.00002368+t*(.37409196+t*
*(.09678418+t*(-.18628806+t*(.27886807+t*(-1.13520398+t*
*(1.48851587+t*(-.82215223+t*.17087277))))))))))
if(x.lt.0.) erfcc=2.-erfcc
return
END
C (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software *.#.

```