



結晶質岩を対象とした長期岩盤挙動評価のための 理論的研究(2009年度)

(委託研究)

Theoretical Study of Rock for Estimating Long-Term Behavior (FY2009)
(Contract Research)

市川 康明 崔 定海 丹野 剛男 平野 享 松井 裕哉

Yasuaki ICHIKAWA, Jung Hae CHOI, Takeo TANNO, Toru HIRANO
and Hiroya MATSUI

地層処分研究開発部門
東濃地科学研究ユニット

Tono Geoscientific Research Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate

June 2011

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

結晶質岩を対象とした長期岩盤挙動評価のための理論的研究（2009 年度）
（委託研究）

日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット
市川 康明*1、崔 定海*1、丹野 剛男*1、平野 享*2、松井 裕哉

（2011 年 3 月 2 日受理）

高レベル放射性廃棄物の処分坑道の力学的安定性の評価は、建設・作業時はもとより、閉鎖後も千年程度にわたって要求されることも考えられる。岩盤は、クリープや応力緩和などの時間に依存した、いわゆる粘弾性挙動を示すことが知られており、ゆえに長期的な挙動を把握することは処分坑道の力学的安定性評価における課題と言える。

岩盤は断層や節理などの様々なスケールの不連続面群と鉱物を非均質に内包した複合材料であり、結晶質岩について、よりミクロな視点で岩石をみると、個々の結晶粒子と粒界および粒子内における微視亀裂の集合体である。結晶質岩の変形・破壊に関わる時間依存性挙動を含む力学的な挙動は、個々の結晶の形状・物性と粒界および微視亀裂の進展に起因している。結晶質岩の亀裂の進展について、岩石を構成する鉱物の結晶、特に、花崗岩の石英には多くの微視亀裂が存在し、これが起点となって粒界を超え、長石中に亀裂が進展し、亀裂が大きく成長する場合が多いことが 2002 年度の研究結果から明らかとなった。このように、岩盤の変形や破壊に関わる力学的な挙動は、微視亀裂の進展が起点となっており、微視亀裂の進展には、力学的要因のほか、化学的な要因が確認されている。岩盤のクリープや応力緩和といった長期挙動では瞬間的な弾性挙動に対して化学反応が進行する時間が充分にあるため、化学的要因が微視亀裂の進展に寄与する割合が大きい。このように岩盤の長期挙動の研究では、応力と化学反応が連成した現象を理解することが重要である。石英や長石等のケイ酸塩鉱物を主成分とする岩石の破壊と、それに伴う亀裂の進展の機構については、1970 年代から力学的要因のみならず化学的要因と結び付けて盛んに議論がなされている（Atkinson and mereditk）。

本研究では、結晶質岩の長期挙動を解明するために、古典破壊力学理論を総括し、破壊靱性値 K_{IC} 以下の荷重状態においても亀裂が進展して破壊に至る亜臨界亀裂進展（subcritical crack growth）を取り上げて、力学・化学連成現象の観点からその原因を考察し、花崗岩の長期挙動における亜臨界亀裂進展現象について考察を加えた。また、亜臨界亀裂進展現象の主たる要因である圧縮応力下におけるケイ酸塩鉱物の化学的な溶解現象について、実験室でその現象を再現し、現象の理解を試みた。さらに、これまでの研究内容を総括するとともに、実験結果をもとに、温度溶液（pH）・固体圧力と溶液の間隙水圧を変数とした石英に対する溶解速度式を提案した。

本報告書は、日本原子力研究開発機構との委託研究契約に基づき、岡山大学が実施した研究の成果に関するものである。

東濃地科学センター（駐在）：〒509-6132 岐阜県瑞浪市明世町山野内 1-64

※1 技術開発協力員

*1 岡山大学

*2 西松建設株式会社（元 技術開発協力員）

Theoretical Study of Rock for Estimating Long-Term Behavior (FY2009)
(Contract Research)

Yasuaki ICHIKAWA*¹, Jung Hae CHOI*¹, Takeo TANNO*¹, Toru HIRANO*²
and Hiroya MATSUI

Tono Geoscientific Research Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Akiyo-cho, Mizunami-shi, Gifu-ken

(Received March 2, 2011)

It is important to evaluate the stability of a repository for high-level radioactive waste not only during the design, construction and operation phases, but also during the post-closure period, for time frames likely exceeding several millennia or longer. The rock mass around the tunnels can deform through time in response to time dependent behavior such as creep and stress relaxation. Therefore, it is important for rock mechanical studies to understand long-term behaviour.

A rock mass is a complex entity, including several classes of discontinuities and numerous heterogeneous and anisotropic minerals. From investigations of rock samples, we know that crystalline rock is a complex mix of minerals, grain boundaries and microcracks. Deformation and failure mechanisms may be more completely understood if we are able to correctly characterize the microscale composition and grain boundary properties. Amongst the rock-forming minerals, especially quartz and biotite in granite, numerous microcracks are developed. Microcrack propagation in these minerals is initiated at the existing microcrack tips, and then extends into feldspar minerals beyond the grain boundaries. This presents difficulty in the theoretical treatment of deformation. However, since the 1970s, some researchers have investigated crack propagation in silicate minerals and crystalline rocks in terms of coupled mechanical and chemical factors (cf. Atkinson and Meredith).

Initially, we surveyed the classical theories of fracture mechanics, and considered subcritical crack growth (SCG), which occurs under lower loads than the fracture toughness K_{Ic} . The SCG is a function of coupled mechanical and chemical effects. The SCG for granite was treated on this basis. We performed pressure dissolution experiments using single crystal, quartz specimens, since the pressure dissolution reaction is involved with the deformation and failure processes in polycrystalline rock. The series of experiments were managed by using sequential a flow-through type changes in temperature, pH and applied stress. Si concentrations were measured. After an initial survey of the theories of pressure solution, we proposed a theory of saluting velocity of quart which accounts for the effects of temperature, chemical (pH), solid pressure and pore pressure.

Keywords: *Crystalline Rock, Long-term Behavior, Microcrack, Subcritical Crack Growth, Pressure Dissolution*

This work was performed by Okayama University under contract with Japan Atomic Energy Agency

※1 Collaborating Engineer

*1 Okayama University

*2 NISHIMATSU CONSTRUCTION CO., LTD. (Former Collaborating Engineer)

目 次

1. はじめに	1
2. 破壊力学に関する基礎理論	2
2.1 珪岩の基本破壊形態	2
2.2 材料の破壊と古典的破壊力学現象	4
2.3 材料の理論強度	4
2.3.1 原子間力と固体中に作用する応力	4
2.3.2 理論へき開強度	4
2.3.3 理論せん断強度	6
2.4 微小楕円孔と応力集中	7
2.5 亀裂先端の応力分布と破壊基準	9
2.5.1 亀裂進展の様式および応力拡大係数	9
2.5.2 様々なモデルの応力拡大係数	11
2.5.3 小規模降伏	14
2.5.4 応力拡大係数に基づく破壊靱性	14
2.5.5 エネルギー解放率に基づく破壊靱性	15
3. 花崗岩の亜臨界亀裂進展	17
3.1 岩石の亜臨界亀裂進展とそのメカニズム	17
3.1.1 SiO_4 の四面体構造	18
3.1.2 応力腐食	19
3.1.3 拡散	19
3.1.4 溶解	19
3.1.5 イオン交換	22
3.1.6 小規模降伏	23
3.2 亜臨界亀裂進展の実験データ	23
3.3 花崗岩の亜臨界亀裂進展に関する考察とまとめ	27
4. 花崗岩の一軸圧縮破壊時の亀裂進展	28
4.1 花崗岩の一軸載荷試験中の亀裂観察	28
4.2 クラック進展の観察と考察	38
4.2.1 各載荷段階でのクラックの進展	38
4.2.2 各鉱物におけるクラックの進展および総括	39
5. 花崗岩の応力緩和試験時の亀裂進展	41
5.1 花崗岩の応力緩和試験	41
5.2 花崗岩の応力緩和試験時の亀裂観察	43
5.3 応力緩和試験時の亀裂観察結果のまとめ	50
6. 花崗岩の応力緩和試験時のひずみ分布	51
6.1 花崗岩の応力緩和試験	51
6.2 花崗岩の応力緩和現象における微細構造の変化	51
6.3 平均ひずみと偏差ひずみの算定	53
7. 石英の溶解実験	56
7.1 実験内容	56
7.1.1 供試体および実験の概要	56
7.1.2 閉鎖系（溶液滞留型）実験	57

7.1.3	開放系(溶液透過型)実験	58
7.1.4	レーザー顕微鏡および分析装置	60
7.1.5	実験手順	61
7.2	閉鎖系実験結果と考察	62
7.2.1	供試体の表面変位および表面観察結果	62
7.2.2	石英の圧力溶解における pH の影響	65
7.3	開放系実験結果と考察	66
7.3.1	供試体の表面観察結果	66
7.3.2	石英の圧力溶解における温度の影響	68
7.3.3	石英の圧力溶解における載荷応力の影響	69
8.	石英の溶解に関する理論	73
8.1	化学平衡と平衡定数	73
8.2	非平衡化学反応の現象論記述	74
8.2.1	反応速度と反応次数	74
8.2.2	素反応と複合反応	76
8.2.3	反応速度の温度依存性 : Arrhenius プロット	78
8.2.4	遷移状態理論	80
8.3	石英の溶解に関する力学・化学連成現象	81
8.3.1	温度の影響	81
8.3.2	固体圧の影響	82
8.3.3	間隙水圧の影響	83
8.3.4	化学系の影響評価	83
8.4	石英の圧力溶解に適用可能な新しい溶解式の提案	85
8.5	実験データの適用	86
9.	まとめ	89
	参考文献	90

CONTENTS

1.	Introduction.....	1
2.	Elementary theory of fracture mechanics.....	2
2.1	Fracture morphology of quartzite	2
2.2	Fracturing and Classic fracture mechanics.....	4
2.3	Theoretical strength of materials.....	4
2.3.1	Atomic force and stress in the materials	4
2.3.2	Theoretical fracture cleavage strength.....	4
2.3.3	Theoretical shear fracture strength.....	6
2.4	Elliptical holes and stress concentration.....	7
2.5	Stress distribution at crack tips and failure criterion	9
2.5.1	Mode of crack growth and stress intensity factor	9
2.5.2	Stress intensity factor in various models	11
2.5.3	Small scale yielding	14
2.5.4	Fracture toughness under stress intensity factor	14
2.5.5	Fracture toughness under available energy release rate	15
3.	Subcritical crack growth of granite	17
3.1	Subcritical crack growth and it's mechanism.....	17
3.1.1	Tetrahedral molecular geometry of SiO_4	18
3.1.2	Stress corrosion.....	19
3.1.3	Diffusion.....	19
3.1.4	Solution	19
3.1.5	Ionic exchange.....	22
3.1.6	Small scale yielding	23
3.2	Experimental data on subcritical crack growth	23
3.3	Consideration and conclusion.....	27
4.	Crack growth in granite - uniaxial compression failure	28
4.1	Observing crack growth in granite in the uniaxial compression experiment	28
4.2	Observance and disscusion for crack growth.....	38
4.2.1	Crack growth at each loading increment.....	38
4.2.2	Crack growth in each mineral and it's termination.....	39
5.	Crack growth of granite in the stress relaxation experiment.....	41
5.1	Stress relaxation of granite	41
5.2	Observations of crack growth in granite in the stress relaxation experiment.....	43
5.3	Conclusions from observations of crack growth during stress relaxation.....	50
6.	Strain distribution in granite in the stress relaxation experiment.....	51
6.1	Stress relaxation of granite	51
6.2	Change of micro structure of granite in the stress relaxation.....	51
6.3	Mean and deviatoric strain	53
7.	Dissolution of quartz experiment.....	56
7.1	Experiment description	56
7.1.1	Summary of specimens and the experiment	56
7.1.2	Closed fluid experiment.....	57

7.1.3	Flow through experiment.....	58
7.1.4	Laser scanning microscope and analyzer	60
7.1.5	Experimental procedure.....	61
7.2	Result and consideration of closed fluid experiment.....	62
7.2.1	Surface deformation and observations on specimens	62
7.2.2	Effect of pH in the pressure dissolution of quartz	65
7.3	Result and consideration of flow through experiment	66
7.3.1	Surface observation of specimen.....	66
7.3.2	Effect of temperature on the pressure dissolution of quartz	68
7.3.3	Effect of loading stress on the pressure dissolution of quartz.....	69
8.	Theory of quartz dissolution.....	73
8.1	Chemical equilibration and equilibrium constant	73
8.2	Non-equilibrium chemical reaction.....	74
8.2.1	Reaction rate and reaction order	74
8.2.2	Elementary reaction and multiple reaction	76
8.2.3	Temperature effect for reaction rate: Arrhenius plot	78
8.2.4	Transition state theory	80
8.3	Mechano-Chemical coupling for quartz dissolution	81
8.3.1	Effect of temperature.....	81
8.3.2	Effect of solid stress	82
8.3.3	Effect of pore pressure.....	83
8.3.4	Chemical effect.....	83
8.4	Development of new dissolution rate equation	85
8.5	Verification.....	86
9.	Conclusion	89
	References	90

図目次

図 2.1.1 粒子径が 100 μm 程度の石英結晶から構成される珪岩の破壊機構図	3
図 2.1.2 石英の状態図	3
図 2.3.1 原子間に作用する力	4
図 2.3.2 原子間のポテンシャルエネルギーと原子間力	6
図 2.3.3 固体に作用するせん断応力	7
図 2.4.1 楕円孔を有する無限平板の引張	8
図 2.5.1 亀裂近傍と座標系	9
図 2.5.2 亀裂進展の様式	9
図 2.5.3 応力拡大係数を定める二次元問題の例	13
図 2.5.4 応力拡大係数を定める三次元問題の例	13
図 2.5.5 列状に並んだ二次元亀裂	13
図 2.5.6 小規模降伏に伴う亀裂先端の応力再配分	14
図 2.5.7 モード I の亀裂進展問題	16
図 3.1.1 応力腐食割れによる亀裂進展速度と応力拡大係数の関係	18
図 3.1.2 シリカと SiO_4 の四面体構造	18
図 3.1.3 高 pH 水溶液中における石英の溶解挙動	20
図 3.1.4 石英における pH と溶解速度および SiO^- の濃度の関係	22
図 3.1.5 亀裂先端部の溶液の化学組成の変化の様子	23
図 3.2.1 人造石英の亜臨界亀裂進展における温度の影響	24
図 3.2.2 各種化学条件下における人造石英の亜臨界亀裂進展	25
図 3.2.3 砂岩と珪岩の亜臨界亀裂進展	25
図 3.2.4 様々な花崗岩の亜臨界亀裂進展	26
図 3.2.5 花崗岩の亜臨界亀裂進展に対する温度と蒸気圧の影響	26
図 4.1.1 一軸載荷試験の応力-ひずみ曲線	28
図 4.1.2 載荷前	29
図 4.1.3 第 I 段階	30
図 4.1.4 第 II 段階	31
図 4.1.5 第 III 段階	32
図 4.1.6 第 IV 段階	33
図 4.1.7 クラックの進展 (載荷前→StageI)	34
図 4.1.8 クラックの進展 (StageI→StageII)	35
図 4.1.9 クラックの進展 (StageII→StageIII)	36
図 4.1.10 クラックの進展 (全体)	37
図 5.1.1 応力-時間曲線	42
図 5.1.2 細粒花崗岩 (F) と粗粒花崗岩 (C) の応力緩和量	42
図 5.1.3 応力緩和速度と時間との関係	42
図 5.2.1 初期設定応力の異なる供試体の載荷直後の写真	44
図 5.2.2 初期設定応力 160MPa 試験前の結晶状態	45
図 5.2.3 初期設定応力 160MPa 試験直後の結晶状態	46
図 5.2.4 初期設定応力 160MPa 試験後 25 時間の結晶状態	47
図 5.2.5 初期設定応力 160MPa 試験後 50 時間の結晶状態	48

図 5.2.6 初期設定応力 160MPa 試験後 150 時間の結晶状態	49
図 6.1.1 応力緩和試験結果	51
図 6.2.1 供試体 A2-1 の初期状態と変位計測メッシュ	52
図 6.2.2 供試体 A2-2 の初期状態と変位計測メッシュ	52
図 6.3.1 供試体 A2-1 のひずみ分布	55
図 6.3.2 供試体 A2-2 のひずみ分布	55
図 7.1.1 石英供試体	56
図 7.1.2 閉鎖系（溶液滞留 closed fluid 型）実験装置の概要	57
図 7.1.3 閉鎖系実験装置の全体写真	58
図 7.1.4 閉鎖系実験装置の载荷装置	58
図 7.1.5 開放系（溶液透過 flow-through 型）実験装置の概要	59
図 7.1.6 開放系実験装置の全体写真	59
図 7.1.7 走査型共焦点レーザー顕微鏡 OLS1100	60
図 7.1.8 分析に用いた装置	61
図 7.2.1 軸ひずみの時間的变化	62
図 7.2.2 den Brok による圧力溶解の現象論モデル	63
図 7.2.3 圧力溶解後の供試体表面の顕微鏡観察写真	64
図 7.2.4 圧力溶解後の供試体表面の顕微鏡観察写真	64
図 7.2.5 石英の溶解速度における pH 依存性	65
図 7.3.1 様々な条件下における供試体の接触表面の三次元画像	66
図 7.3.2 様々な条件下における供試体の接触表面の二次元画像	67
図 7.3.3 溶解部分の拡大図	67
図 7.3.4 溶解・再沈殿部の拡大図	67
図 7.3.5 各種条件下における Si 濃度の時間変化	68
図 7.3.6 石英の溶解速度の温度依存性	69
図 7.3.7 载荷応力の相違による Si 濃度の時間変化	70
図 7.3.8 载荷応力の相違による溶解速度の変化	71
図 7.3.9 各種载荷応力下における Arrhenius プロット	72
図 8.2.1 反応座標（反応の進捗とポテンシャルエネルギーの変化）	79
図 8.2.2 Arrhenius プロット	79
図 8.5.1 純水中における石英の溶解特性に関する熱影響	86
図 8.5.2 温度パラメータと $1/m$	87
図 8.5.3 温度パラメータと $\rho_r AF$	87
図 8.5.4 溶解速度 v と pH の関係	88

表目次

表 7.1.1 走査型共焦点レーザー顕微鏡 OLS1100 システム	60
表 7.2.1 閉鎖系実験における溶解速度の pH 依存性	65
表 7.3.1 各時間における溶解速度と平均溶解速度.....	68
表 7.3.2 载荷応力の影響による溶解速度の時間変化	70
表 7.3.3 各種载荷応力下における活性化エネルギー E_a とエンタルピー変化 ΔH	72
表 8.5.1 石英の熱力学的性質.....	86
表 8.5.2 温度変化と溶解特性パラメータ	87

This is a blank page.

1. はじめに

岩盤は断層や節理などの様々なスケールの不連続面群と鉱物を非均質に内包した複合物質であり、結晶質岩について、よりミクロな視点で岩石をみると、個々の結晶粒子と粒界および粒子内における微視亀裂の集合体である。結晶質岩の変形・破壊に関わる時間依存性挙動を含む力学的な挙動は、個々の結晶の形状・物性と粒界および微視亀裂の進展に起因している。結晶質岩の亀裂の進展について、岩石を構成する鉱物の結晶、特に、花崗岩の石英には多くの微視亀裂が存在し、これが起点となって粒界を超え、長石中に亀裂が進展し、亀裂が大きく成長する場合が多いことが 2002 年度の研究結果から明らかとなった¹⁾。石英や長石等のケイ酸塩鉱物を主成分とする岩石の破壊と、それに伴う亀裂の進展の機構については、1970 年代から力学的要因のみならず化学的要因と結び付けて盛んに議論がなされている²⁾。それらの研究の出発点は、破壊力学に基づく破壊靱性値 K_{IC} の算定であるが、例えば岩石に長期の载荷をした場合、 K_{IC} よりはるかに小さい値で亀裂が進行して破壊に至ることが知られてきた。この現象は亜臨界亀裂進展 (subcritical crack growth) 現象³⁾ (3.1 節参照) とよばれている。

本研究では、結晶質岩の長期挙動を解明するために(1) 石英単結晶供試体を用いた閉鎖溶液系および開放溶液系における圧力溶解試験、(2) 花崗岩を対象とした、結晶質岩の微細亀裂進展と長期変形挙動に関する理論的考察を実施した。

本章では、研究内容とその背景を概括した。

第 2 章では、破壊現象を古典破壊力学理論に基づいて力学的な観点から概括し、破壊力学に関する基礎理論について詳細に述べた。

第 3 章では、破壊靱性値 K_{IC} 以下の応力状態においても亀裂が進展して破壊に至る亜臨界亀裂進展を取り上げて、力学・化学連成現象の観点からその原因を考察し、花崗岩の長期挙動における亜臨界亀裂進展現象について考察を加えた。

第 4 章から第 6 章では、亀裂の進展に関する過去の研究成果をとりまとめた。

第 7 章では、結晶質岩の微視レベルの挙動に深く関わっている鉱物の圧縮応力下の溶解現象を確認するために、石英単結晶供試体を用いた圧縮試験を実施し、溶解および再沈殿した石英表面の形状を走査型共焦点レーザー顕微鏡で観察し、各種条件下における溶解速度を実験的に算定した。なおこの試験は、pH 調整済の閉鎖溶液中における閉鎖溶液系実験と、恒温庫中で pH 調整済の溶液を流下させる開放溶液系実験の 2 種類の実験を実施した。

第 8 章では、前年度までの圧力溶解の理論を継承し、第 7 章で得られた実験結果を基に、温度、溶液 (pH)・固体圧力と溶液の間隙水圧を変数とした石英に対する溶解速度式を提案した。

花崗岩のような巨視的には堅硬な岩石において、クリープ現象や応力緩和現象がひき起こされる原因は、その微視的な亀裂伝播であるが⁴⁾、微視亀裂が伝播する基本的なメカニズムはこれまで不明であった。本研究では、微視亀裂進展のメカニズムを、力学・化学連成現象による観点から研究を進めた。

2. 破壊力学に関する基礎理論

後述する亜臨界亀裂進展³⁾現象の理解のためには、本章で記述する破壊靱性値 K_{IC} で語られる基礎的な破壊力学を理解する必要がある。破壊力学に関しては、力学的な観点、主に原子間力の観点から基礎理論が既に体系づけられており、材料の理論強度に関しても明らかにされている。本研究の主な目的の一つである亜臨界亀裂進展現象の理解のためには破壊靱性および応力拡大係数などで説明される破壊力学の理解が必要であり、参考となる理論および現象も多い。本章では珪岩の破壊形態について記述し、次に、破壊力学に関する基礎理論を基に、力学的な観点から破壊機構について詳しく記述する。

2.1 珪岩の基本破壊形態

粒子径が $100\ \mu\text{m}$ 程度の石英結晶から構成される珪岩 (quartzite) の具体的な破壊形態をとりまとめた破壊機構図 (fracture mechanism map²⁾) を図 2.1.1 に示す。図中の T_m は融点であり、 T/T_m を相同温度 (homologous temperature) と呼ぶ。破壊形態の具体的な様相は、以下の a)~d) のとおりである。ただし、ここで取り扱うのは塑性ひずみが 10% 程度以下の場合であり、それ以上の塑性ひずみが生じる場合 (10%~100%) は考慮していない。

a) へき開破壊 1 (Cleavage 1) : 先在亀裂に起因した破壊

脆性的な材料に内在する亀裂や欠陥に起因し惹起される破壊現象を Gandhi and Ashby⁵⁾ はへき開破壊 1 (Cleavage 1) と呼んだ。塑性変形はほとんど伴わないが、亀裂先端ではごくわずかに塑性変形になることがある。この破壊モードでは、材料中に蓄えられたエネルギーが亀裂成長に費やされる (弾性エネルギーが表面エネルギーに変換される) 結果、亀裂が急速に進展して瞬時の破壊、脆性破壊に至る。

b) へき開破壊 2 (Cleavage 2) : 局所的な塑性化に伴って発生した亀裂に起因する破壊

結晶の亀裂や欠陥が極めて少ない場合には、一定限度の応力に達すると、すべり面や双晶が形成されて破壊に至る。これをへき開破壊 2 (Cleavage 2) と呼ぶ。すべり面や双晶の形成は、主として粒界で起こるので、上記の限界応力は粒径 d の関数となる。なお、この破壊モードでも、材料中に蓄えられたエネルギーが亀裂成長に費やされ、亀裂が急速に進展して瞬時の破壊、脆性破壊に至る。

c) へき開破壊 3 (Cleavage 3) : 一定の塑性ひずみ・粒界すべりに伴って発生する亀裂に起因する破壊

塑性ひずみが一定限度 (1%~10%) を超えると、粒界における亀裂の発生や滑り面の形成が定常速度で惹起されるようになる。これをへき開破壊 3 (Cleavage 3) と呼ぶ。

d) 粒界クリープ破壊 (Intergranular creep fracture) : 粒界のクリープに起因する破壊

高温・低応力下では粒界のクリープに起因する破壊が惹起される。粒界や相境界では空隙が形成されたり、くさび型転位が発生し、延性破壊に至る。

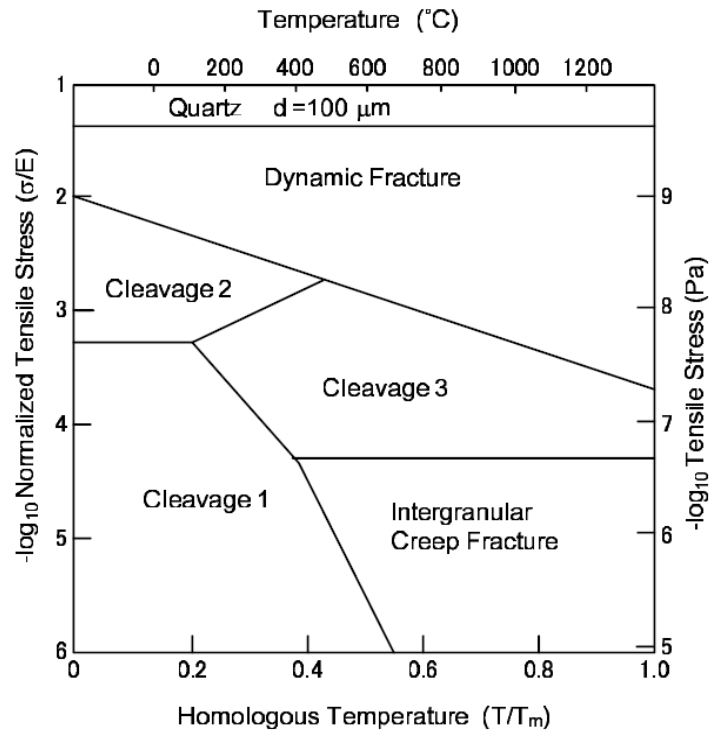


図 2.1.1 粒子径が 100 μm 程度の石英結晶から構成される珪岩の破壊機構図³⁾

なお、図 2.1.2 は石英の相転移の図である。図より無水あるいは水が存在する場合のいずれについても相転移は 570°C 以上で見られ、本研究で対象としている環境条件においては相転移を考慮する必要がないことが分かる。

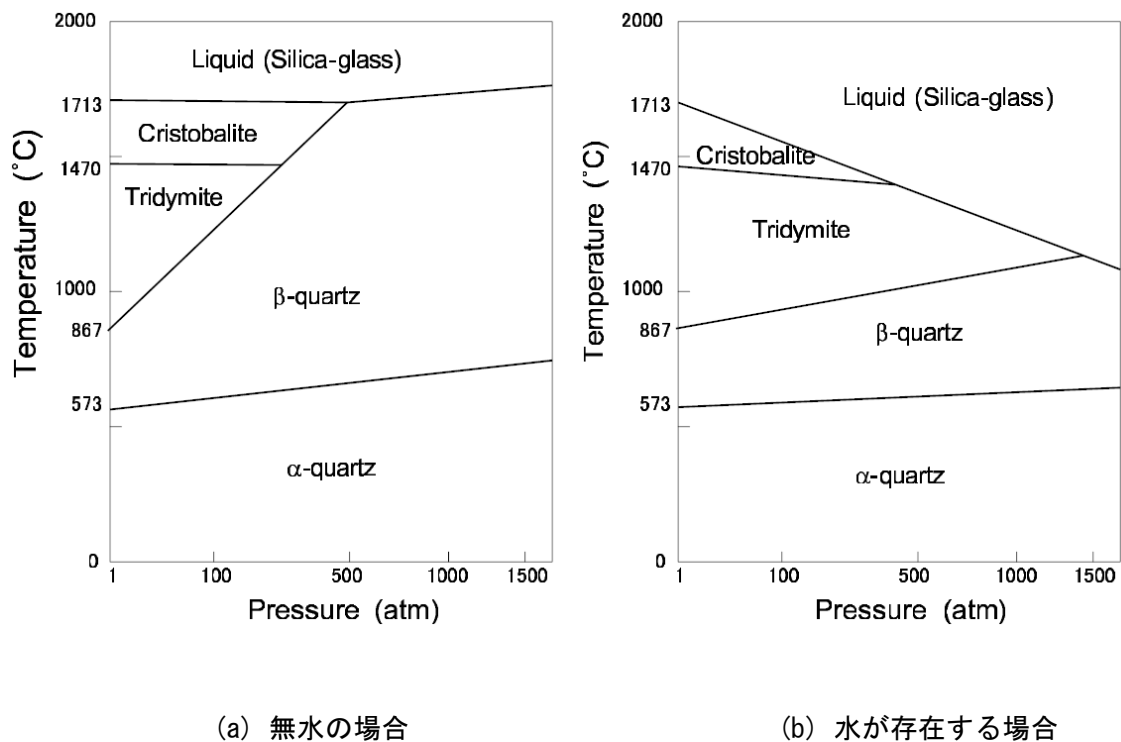


図 2.1.2 石英の状態図³⁾

2.2 材料の破壊と古典的破壊力学現象

金属材料や脆性材料に対する破壊力学は、応力拡大係数やひずみエネルギー解放率に基づく破壊靱性値の理論、すなわち、古典破壊力学理論として発展してきた。

金属の破壊では、塑性変形をほとんど伴わずに破壊に至る脆性破壊と、大きな塑性変形を示した後に破壊に至る延性破壊が観察される。金属の脆性破壊は、応力腐食割れや水素脆化等起因しており、結晶の粒界で起こる。一方、延性破壊は、粒内に存在する結晶欠陥（転位）・相転移や微小空洞に起因し、結晶の粒内で起こる。ここでは基本的な破壊のメカニズムを力学的な観点から述べる。

2.3 材料の理論強度

2.3.1 原子間力と固体中に作用する応力

固体中の原子間には原子間力が働いており、原子間に作用する力を考えると、定常状態（原子間力=0）から原子間の距離が離れると収縮する方向に力が働き、近づくと伸長する方向に力が働く。この力が固体内で作用する応力であり、すなわち原子間力で固体に作用する応力を説明できる。図 2.3.1 は定常状態の固体に引張および圧縮応力を作用させた時の模式図である。

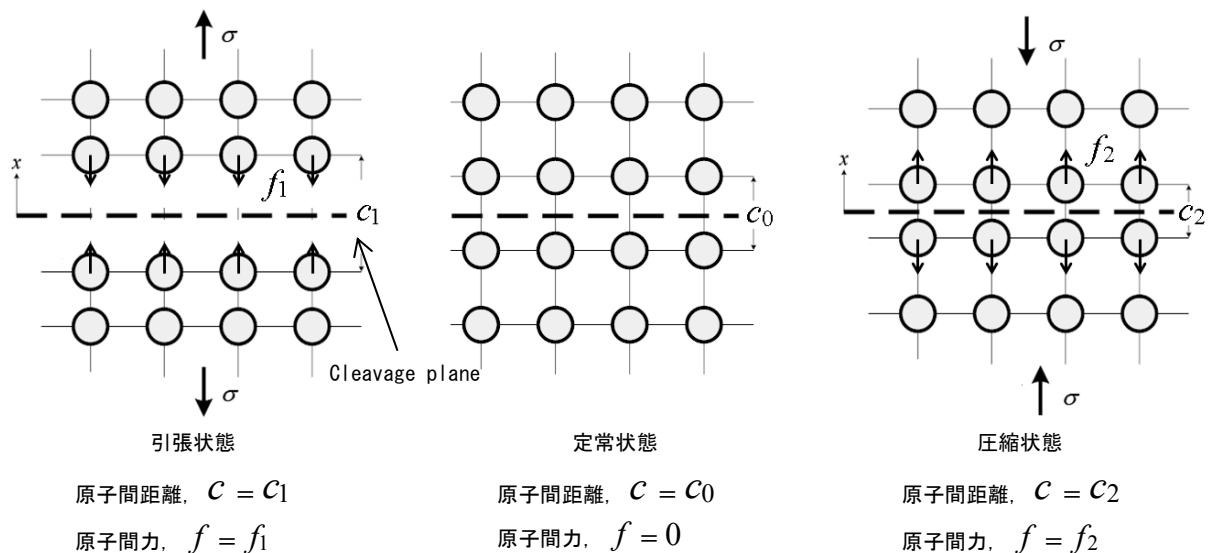


図 2.3.1 原子間に作用する力

2.3.2 理論へき開強度

脆性材料では、材料中に蓄えられたひずみエネルギーが亀裂成長に費やされる（弾性エネルギーが表面エネルギーに変換される）結果、図 2.3.1 で示されているへき開面（Cleavage plane）で亀裂が急速に成長して瞬時の破壊に至る。転位などの結晶欠陥のない固体について、固体の変形に伴うポテンシャルエネルギーおよび作用する原子間力の変化を図 2.3.2 に示す。なお、通常の弾性挙動は定常状態（ $r = c_0$ ）の原子間力曲線の接線 AB として表すことができる。

今、原子間のポテンシャルエネルギーが図 2.3.2 の図(a)のように表されるとすると、その勾配から原子間力は図(b)のように表される。ここで、定常状態の原子間距離 c_0 からの変位を x 、原子間に作用する（理論的）最大引張応力を $\sigma_{\max}$ とし、 $\sigma_{\max}$ のあたりの原子間力を周期 λ の正弦関数で近似すると、

$$\sigma = \sigma_{\max} \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (2.1)$$

と書くことができる。さらに、 x が十分に小さいとすると、式(2.1)は式(2.2)のように近似することができる。

$$\sigma = \sigma_{\max} \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (2.2)$$

一方、弾性係数を E 、 x 方向の直ひずみを ε とすると、

$$\sigma = E\varepsilon = E \frac{x}{c_0} \quad (2.3)$$

と表される。式(2.2)と式(2.3)から、 $\sigma_{\max}$ は以下の式のように表される。

$$\sigma_{\max} = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right) \left(\frac{E}{c_0}\right) \quad (2.4)$$

また、原子間の結合を分離する、すなわち原子間に作用する力が 0 になるまでに引張した時の仕事すなわちエネルギーは、図 2.3.2(b)の塗りつぶし部分 U_1 の面積として表すことができる。

$$U_1 = \int \sigma_{\max} \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) dx = \frac{\lambda \sigma_{\max}}{\pi} \quad (2.5)$$

このエネルギーは新しい亀裂面（2 面）を形成するために消費されるので、

$$\frac{\lambda \sigma_{\max}}{\pi} = 2\Gamma \quad (2.6)$$

と書ける。ただし、 Γ は亀裂面の単位当たりの表面エネルギー（例えば表面張力）である。式(2.4)と式(2.6)より、(理論的) 最大引張応力 $\sigma_{\max}$ は以下のように表される。

$$\sigma_{\max} = \left(\frac{\Gamma E}{c_0}\right)^{1/2} \quad (2.7)$$

表面エネルギー Γ は弾性係数 E との間に以下の関係がある（Orowan の理論強度）。

$$\Gamma \cong \frac{Ec_0}{20} \quad (2.8)$$

式(2.8)を式(2.7)に代入すると、

$$\sigma_{\max} = \frac{E}{\sqrt{20}} \quad (2.9)$$

となり、最終的に、以下の式(2.10)程度の近似が成立することが分かる。

$$\sigma_{\max} \cong \frac{E}{10} \quad (2.10)$$

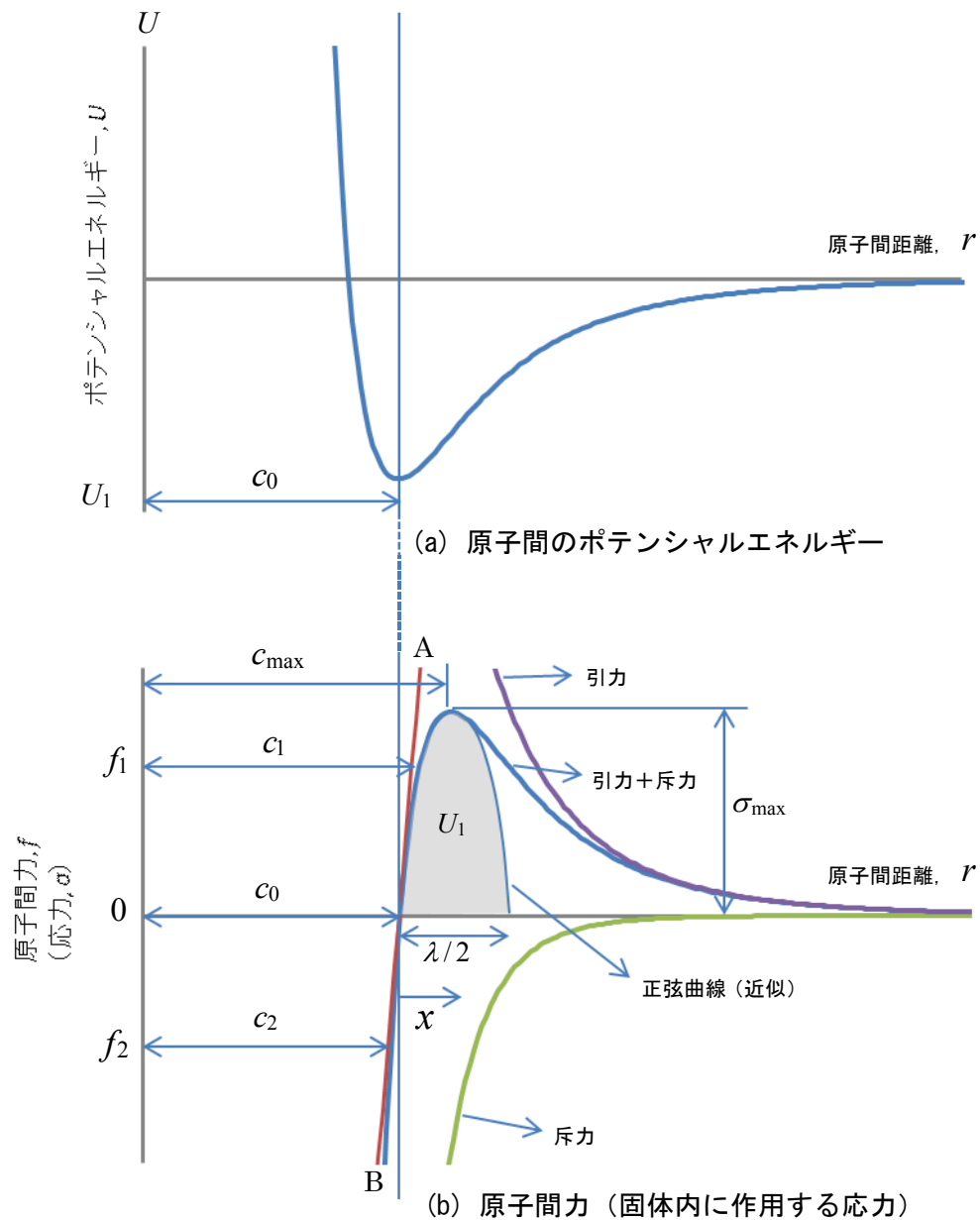


図 2.3.2 原子間のポテンシャルエネルギーと原子間力

2.3.3 理論せん断強度

転位などの結晶欠陥のない固体について、定常状態の原子間距離を d_0 、定常状態からのすべり方向の変位を y とし、図 2.3.3 のようにせん断応力 τ を受ける場合、原子が結晶格子の次の位置に収まれば元の状態と同じであるから、すべり変位 y とせん断応力 τ の関係は、

$$\tau = \tau_{\max} \sin\left(\frac{2\pi y}{d_0}\right) \quad (2.11)$$

と書くことができる。ここで、 $\tau_{\max}$ は原子間に作用する（理論的）最大せん断応力である。今、すべり変位が十分小さいとすると、式(2.11)は以下のように近似することができる。

$$\tau \cong \tau_{\max} \frac{2\pi y}{d_0} \quad (2.12)$$

一方せん断弾性係数を G 、せん断ひずみを γ 、すべり面との直角方向の原子間距離を c_0 とすると、せん断応力 τ は以下の式のように表すことができる。

$$\tau = G\gamma = G \frac{y}{c_0} \quad (2.13)$$

式(2.12)および式(2.13)から、以下のように近似される。

$$\tau_{\max} = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{d_0}{c_0} \right) G \cong \gamma = \frac{G}{10} \quad (2.14)$$

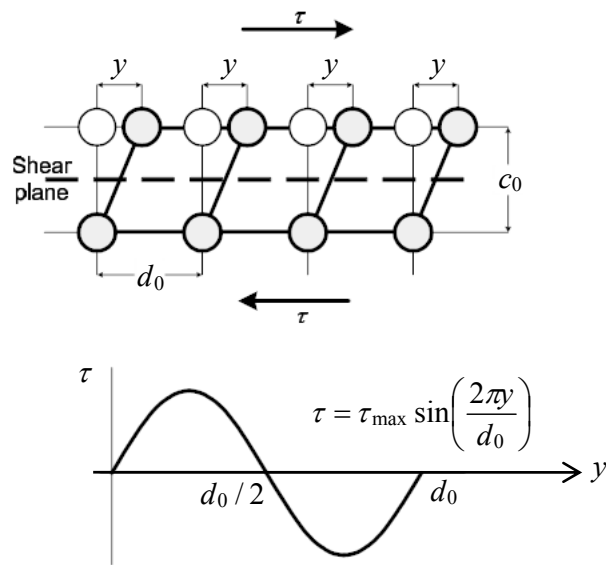


図 2.3.3 固体に作用するせん断応力

以上、転位などの結晶欠陥のない固体について、固体のへき開強度およびせん断強度を求めたが、実際の固体には亀裂や結晶欠陥が内在しているため、実際の強度は理論強度よりもはるかに劣る。

2.4 微小楕円孔と応力集中

図 2.4.1 に示した長径 a 、短径 b の楕円孔を有する平板を無限遠点において σ で引張る問題では、最大応力 $\sigma_{\max}$ が点 A で生じ、その大きさは、

$$\sigma_{\max} = \sigma \left(1 + 2 \frac{a}{b} \right) = \sigma \left[1 + \left(\frac{a}{\rho} \right)^{1/2} \right] \quad (2.15)$$

と書ける。ここで ρ は曲率半径で、

$$\rho = \frac{b^2}{a} \quad (2.16)$$

とである。楕円孔問題の応力集中係数（stress concentration factor）を K_t とすると、式(2.14)は以下の式のように書き換えられる。

$$\sigma_{\max} = K_t \sigma \quad (2.17)$$

ここで K_t は、以下の式のようになる。

$$K_t = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma} = 1 + 2\frac{a}{b} = 1 + \left(\frac{a}{\rho}\right)^{1/2} \quad (2.18)$$

このように、応力集中係数は無限遠に作用する応力値を基準値として、楕円孔周りの応力を比として表すものである。楕円孔において $b \ll a$ としたものを亀裂とするならば、式(2.18)より、応力集中係数 K_t は無限大となるので、応力集中係数では亀裂近傍の応力分布を評価できない。そこで亀裂先端の応力場を評価するためには、別の評価方法が必要である。その評価方法として、後述する応力拡大係数を用いる。

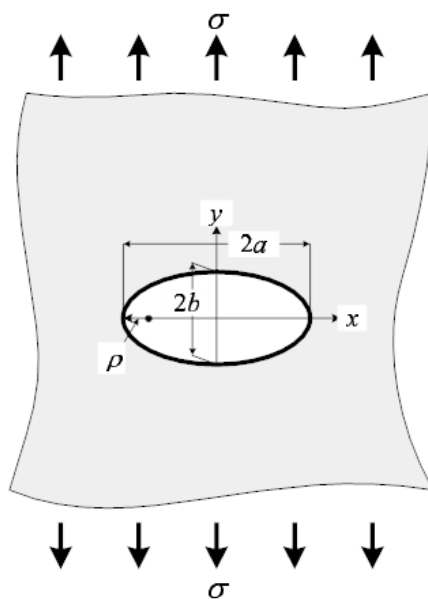


図 2.4.1 楕円孔を有する無限平板の引張

2.5 亀裂先端の応力分布と破壊基準

2.5.1 亀裂進展の様式および応力拡大係数

亀裂先端の応力場と応力拡大係数を単一亀裂の線形破壊力学理論に基づいて説明する。

物体中に図 2.5.1 のように亀裂 (crack) が存在し、図のように座標系を設定すると、荷重条件に依存した様式 (モード) で亀裂が進展する。図 2.5.2 に示すように、亀裂の進展は基礎的な 3 つのモードがあり、それぞれのモードには I、II、III の名がつけられている。

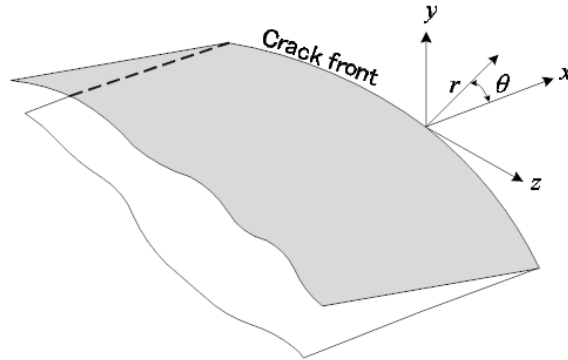


図 2.5.1 亀裂近傍と座標系

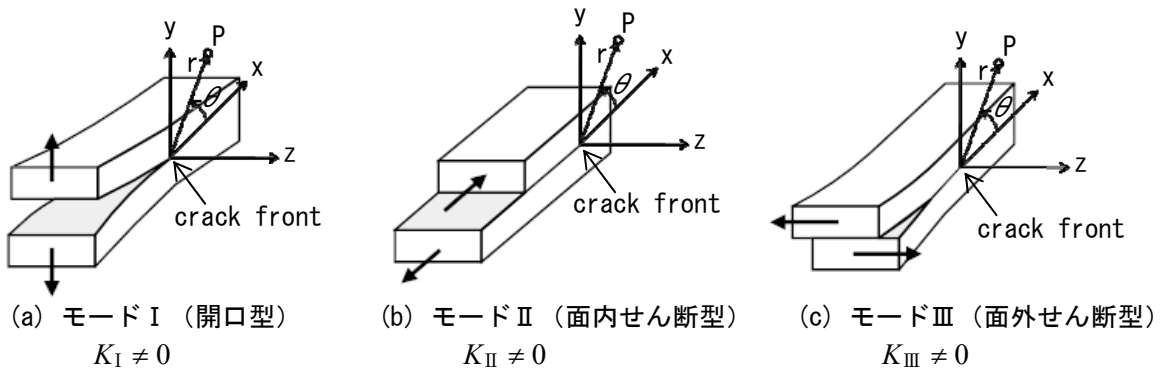


図 2.5.2 亀裂進展の様式

ここで、物体が線形弾性体であるとし、亀裂の寸法を a として、亀裂先端の応力分布を弾性論に基づいて解析すると、

$$\sigma_{ij} = \frac{A_1}{\sqrt{\frac{r}{a}}} f_{ij}^1(\theta) + A_2 f_{ij}^2(\theta) + A_3 \sqrt{\frac{r}{a}} f_{ij}^3(\theta) + A_4 \left(\frac{r}{a}\right) f_{ij}^4(\theta) + \dots \quad (2.19)$$

と級数展開 ($(\sqrt{r/a})^{n-2}$) することができる。ここで、 $f_{ij}^\alpha(\theta)$, A_α ; $\alpha=1,2,3,\dots$ は材料や亀裂形状、荷重条件から決定することができる既知の関数および係数である。

ここで、式(2.19)において、第 1 項は無限大に発散する ($r^{1/2}$ の特異性を持つ)

第 2 項は r に依存しない定数項

第 3 項以降は 0 に収束する

(第 2 項以降は特異性をもたない)

以上より、亀裂先端のごく近傍（ $r \ll a$ ）における応力成分は、式(2.19)の第 1 項のみによって表すことができる。よって、各モードの応力 σ_{ij} と変位 (u, v, w) を応力拡大係数 (stress intensity factor) K_α ($\alpha = I, II, III$) を用いて、以下のように書くことができる。

(a) モード I（開口型）

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos(\theta/2) \begin{pmatrix} 1 - \sin(\theta/2)\sin(3\theta/2) \\ 1 + \sin(\theta/2)\sin(3\theta/2) \\ \sin(\theta/2)\cos(3\theta/2) \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \frac{K_I}{2G} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} (\kappa - \cos\theta) \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ \sin(\theta/2) \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

ここで、 G はせん断剛性率である。

なお、ポアソン比を ν とすると、式(2.20)および式(2.21)の κ は以下の式で表される。

$$\kappa = \begin{cases} (3-\nu)/(1+\nu) & ; \text{平面応力 (plane stress)} \\ 3-4\nu & ; \text{平面ひずみ (plane strain)} \end{cases} \quad (2.22)$$

(b) モード II（面内せん断型）

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \begin{pmatrix} -\sin(\theta/2)[2 + \cos(\theta/2)\cos(3\theta/2)] \\ \sin(\theta/2)\cos(\theta/2)\cos(3\theta/2) \\ \cos(\theta/2)[1 - \sin(3\theta/2)\sin(3\theta/2)] \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \frac{K_{II}}{2G} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \begin{pmatrix} \sin(\theta/2)[\kappa + 2 + \cos\theta] \\ \cos(\theta/2)[\kappa - 2 + \cos\theta] \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

（ただし、 κ は式(2.22)と同様）

(c) モード III（面外せん断型）

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \end{pmatrix} = \frac{K_{III}}{\sqrt{2\pi r}} \begin{pmatrix} -\sin(\theta/2) \\ \cos(\theta/2) \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

$$w = \frac{2K_{III}}{G} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \sin(\theta/2) \quad (2.26)$$

以上のように、応力拡大係数 K_α は次式のような一般式として与えられる。

$$K_\alpha = \sigma \sqrt{\pi a} \cdot Y \quad (2.27)$$

その単位は、 $MPa \cdot m^{1/2}$ であり、材料や亀裂の幾何学形状、載荷条件から決定される。なお、 Y は材料と亀裂の形状およびポアソン比から決定される無次元係数である。

2.5.2 様々なモデルの応力拡大係数

応力拡大係数 K_I 、 K_{II} 、 K_{III} は、前述のように、材料や亀裂の幾何学形状と載荷条件に依存して決定される。例えば、図 2.5.3 に示した二次元問題の各ケースでは応力拡大係数は以下のように与えられる⁶⁾。

Case(2D-a): 無限境界上で直応力 σ または、せん断応力 τ が作用する無限板中の亀裂

$$\begin{Bmatrix} K_I \\ K_{II} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \sigma \\ \tau \end{Bmatrix} \sqrt{\pi a} \quad (2.28)$$

Case(2D-b): 無限帯状板中の亀裂表面に分布応力 $p(x)$ が作用する場合

$$K_I^{\pm} = \int_{-a}^{+a} p(x) \sqrt{\frac{a \pm x}{a \mp x}} dx \quad (2.29)$$

Case(2D-c): 無限帯状板中の亀裂表面に一定のせん断応力 τ が作用する場合

$$K_{II} = \tau \sqrt{\pi a} \quad (2.30)$$

Case(2D-d): 無限境界上で直応力 σ が作用する半無限帯状板中の亀裂（切欠き）

$$K_I = 1.1215 \sigma \sqrt{\pi a} \quad (2.31)$$

Case(2D-e): 無限境界上で一定の直応力 σ が作用する無限帯状板中の亀裂（切欠き）

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \sqrt{\frac{2}{\pi \xi} \tan \frac{\pi \xi}{2} G_f(\xi)} \quad (2.32)$$

$$\text{ただし、} \quad \xi = \frac{a}{b}, \quad G_f(\xi) = \frac{0.752 + 2.02\xi + 0.37(1 - \sin(\pi \xi / 2))^3}{\cos(\pi \xi / 2)}$$

Case(2D-f): 無限境界上で曲げ応力 $\sigma(y)$ が作用する無限帯状板中の亀裂（切欠き）

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \sqrt{\frac{2}{\pi \xi} \tan \frac{\pi \xi}{2} G_f(\xi)} \quad (2.33)$$

$$\text{ただし、} \quad \xi = \frac{a}{b}, \quad G_f(\xi) = \frac{0.923 + 1.99\xi + 0.37(1 - \sin(\pi \xi / 2))^4}{\cos(\pi \xi / 2)}$$

一方、図 2.5.4 に示した三次元問題の各ケースでは、応力拡大係数は以下のように与えられる (Gross and Seeling⁶⁾)。

Case(3D-a): 無限境界上で直応力 σ が作用する無限固体中の円盤状亀裂

$$K_I = \frac{2}{\pi} \sigma \sqrt{\pi a} \quad (2.34)$$

Case(3D-b): 無限固体中の円盤状亀裂 (半径 a) 表面の一部 (半径 b) に直応力 σ が作用する場合

$$K_I = \frac{2}{\pi} \sigma \sqrt{\pi a} \left[1 - \sqrt{1 - (b/a)} \right] \quad (2.35)$$

Case(3D-c): 無限境界上で直応力 σ が作用する半無限固体中の半円盤状切欠き

$$K_I(\theta) = \sigma \sqrt{\pi a} F_I(\theta) \quad (2.36)$$

$$\text{ただし、} F(\theta) = \frac{2}{\pi} (1.211 - 0.816 \sqrt{\sin \theta}), \quad 10^\circ < \theta < 170^\circ$$

また、図 2.5.5 に示すような列状に並んだ亀裂に対して無限境界上で直応力 σ またはせん断応力 τ が作用する場合、応力拡大係数は以下のように表される⁶⁾。

$$\begin{Bmatrix} K_I \\ K_{II} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \sigma \\ \tau \end{Bmatrix} \sqrt{2b \tan \frac{\pi a}{2b}} \quad (2.37)$$

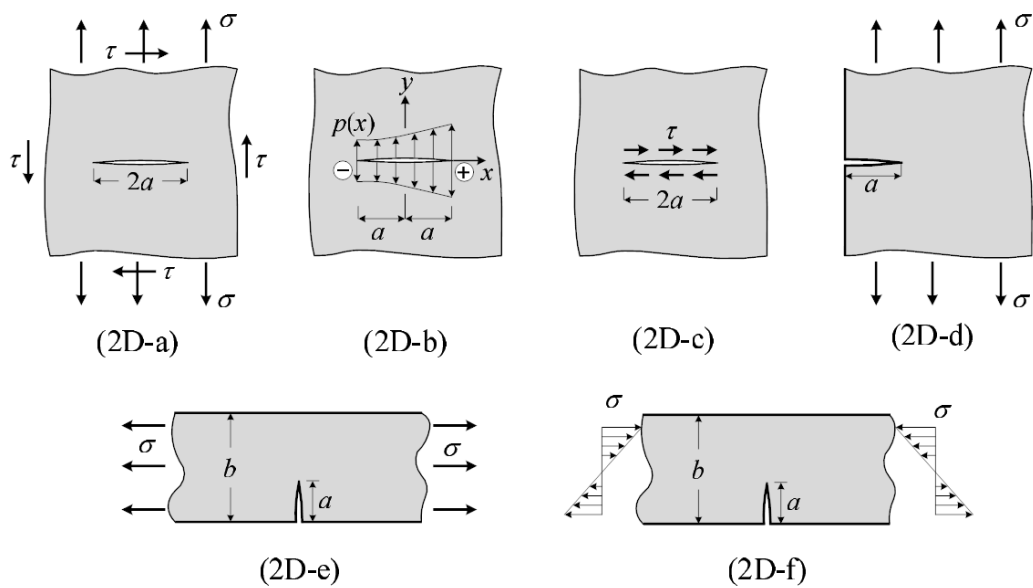


図 2.5.3 応力拡大係数を定める二次元問題の例⁶⁾

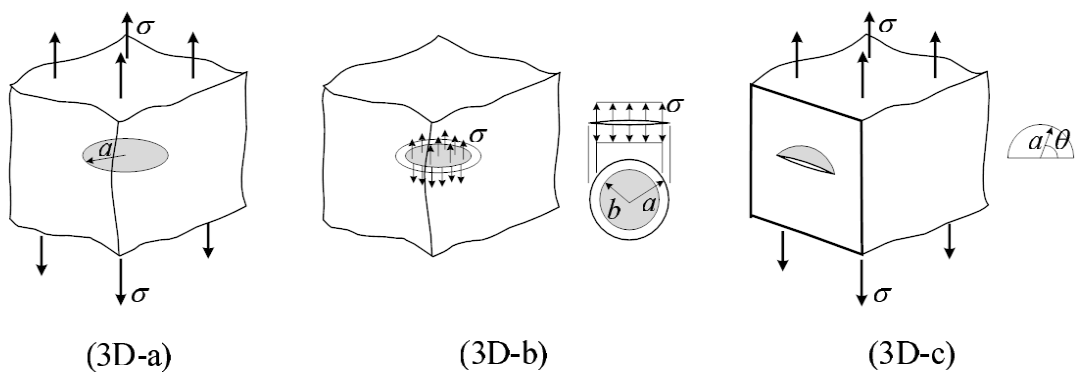


図 2.5.4 応力拡大係数を定める三次元問題の例⁶⁾

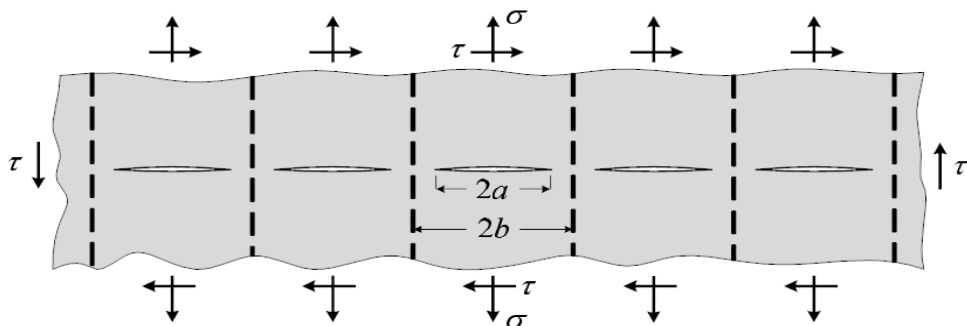


図 2.5.5 列状に並んだ二次元亀裂⁶⁾

2.5.3 小規模降伏

2.5.1 項で求めたように、亀裂先端の応力は $1/\sqrt{r}$ の特異性を持ち、極近傍 ($r \cong 0$) では無限大に発散する。しかし実際には、金属や岩石などの弾塑性体では降伏応力以上の応力を示すことはできない。亀裂の先端では亀裂の成長に先行して（大なり小なり）塑性変形が起こることが知られており、この塑性変形の領域が十分小さい降伏のことを小規模降伏（線形破壊力学）と言い、塑性域を補正することで亀裂先端の応力分布を新たに表現することができる（正確には図 2.5.6 の曲線 1 にのように亀裂先端の応力分布が近似できる領域に対して塑性領域が十分に小さい時 ($a \gg r_p$)）。図 2.5.6 のように、弾塑性体は降伏応力 σ_Y 以上の応力をとることができないから、亀裂先端近傍に塑性域が形成され、亀裂先端の応力分布曲線 1 は、図中の面積 A と面積 B が等しくなるよう曲線 2 のように、応力再配分される。

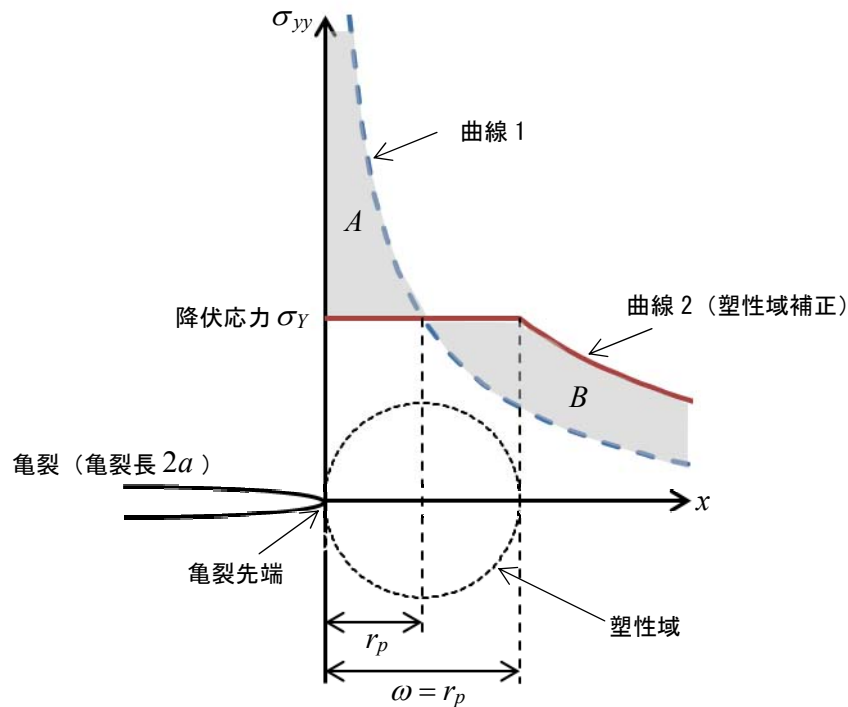


図 2.5.6 小規模降伏に伴う亀裂先端の応力再配分

2.5.4 応力拡大係数に基づく破壊靱性

材料に亀裂が存在すると、応力拡大係数 K が材料の有する限界値 K_c を超えて（静的）負荷を受けた時に亀裂が急速に進展し、破壊が生じる。この現象を破壊靱性（fracture toughness）とよび、その時の応力拡大係数を破壊靱性値 K_c と表す。破壊靱性値 K_c は各モードごとに材料試験によって決定される。よって、破壊の基準式は以下になる。

$$K_{\alpha} \geq K_{ac}, \quad \alpha = I, II, III \quad (2.38)$$

2.5.5 エネルギー解放率に基づく破壊靱性

2.5.4 項では、応力分布の視点で破壊基準を考えてきたが、エネルギーの視点で破壊基準を考えることもできる。

亀裂の進展に伴って解放されるひずみエネルギー変化を $\Delta\Pi$ 、亀裂の表面積の変化を ΔA とすると、亀裂の表面積の増加に伴ってひずみエネルギーは減るので、亀裂の単位面積当たりのひずみエネルギー解放率 G^L は負となり、

$$G^L = - \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta\Pi}{\Delta A} = - \frac{d\Pi}{dA} \quad (2.39)$$

と定義される。二次元問題に対しては、亀裂長を $2a$ とすると、単位奥行き当たりで考えて、

$$G^L = - \frac{d\Pi}{da} \quad (2.40)$$

となる。

ここで、図 2.5.7 に示すように、モード I の亀裂進展問題（二次元）⁶⁾ を考える。

亀裂進展前の亀裂前面に作用する y 方向の応力 σ_{yy} は、

$$\sigma_{yy}(x) = \frac{K_I(a)}{\sqrt{2\pi x}} \quad (2.41)$$

である。

一方、亀裂進展後の亀裂上面における y 方向変位 v^+ と亀裂下面における y 方向変位 v^- は、式 (2.24) で、それぞれ $\theta = \pm\pi$ と置くことにより、

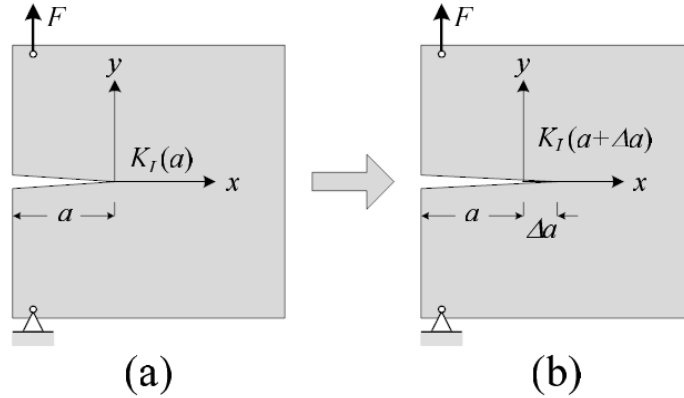
$$v^\pm(x) = \pm \frac{\kappa+1}{2G} K_I(a+\Delta a) \sqrt{\frac{\Delta a-x}{2\pi}} \quad (2.42)$$

と求められる。式(2.41)および式(2.42)より、ひずみエネルギー変化が

$$\begin{aligned} \Delta\Pi &= -\frac{1}{2} \int_0^{\Delta a} \sigma_{yy}(v^+ - v^-) dx \\ &= -\int_0^{\Delta a} \frac{K_I(a)}{\sqrt{2\pi x}} \frac{\kappa+1}{2G} K_I(a+\Delta a) \sqrt{\frac{\Delta a-x}{2\pi}} dx \\ &= -\frac{\kappa+1}{8G} K_I(a) K_I(a+\Delta a) \Delta a \end{aligned} \quad (2.43)$$

と計算される。したがって、 $\Delta a \rightarrow 0$ として、ひずみエネルギー解放率が

$$G^L = - \frac{d\Pi}{da} = \frac{\kappa+1}{8G} K_I^2 = \begin{cases} K_I^2/E & ; \text{平面応力} \\ (1-\nu^2)K_I^2/E & ; \text{平面ひずみ} \end{cases} \quad (2.44)$$

図 2.5.7 モード I の亀裂進展問題⁶⁾

同様に、モード II とモード III のひずみエネルギー解放率は以下のように求められる。

$$\text{モード II: } G^L = \frac{\kappa+1}{8G} K_{II}^2 \quad (2.45)$$

$$\text{モード III: } G^L = \frac{1}{8G} K_{III}^2 \quad (2.46)$$

各モードが混在した亀裂進展問題ではひずみエネルギー解放率が、

$$G^L = \frac{1}{E^*} \frac{\kappa+1}{8G} K_{II}^2 \quad (2.47)$$

と計算される。ここで、平面ひずみと三次元問題に対しては $E^* = E/(1-\nu^2)$ であり、平面応力問題に対しては $E^* = E$ である。

式(2.38)で定義した応力拡大係数に基づく破壊靱性値 K_{ac} と同様に、ひずみエネルギー解放率に基づく破壊靱性値 G^L による破壊基準式が

$$G^L \geq G_c^L \quad (2.48)$$

と導入される。

以上のように材料力学を基に、亀裂先端の応力場を応力拡大係数を用いて表すことができ、材料実験により亀裂が進展する際の基準となる応力拡大係数として破壊靱性値が求められるが、実際には破壊靱性値よりも小さい応力拡大係数でも亀裂が進展することが分かってきた。この現象を亜臨界亀裂進展と言う。亜臨界亀裂進展に関しては次章で、花崗岩の破壊現象の観点から詳しく述べる。

3. 花崗岩の亜臨界亀裂進展

本章では、岩石の亜臨界亀裂進展のメカニズムについて記述し、過去の実験データを考察し、花崗岩の長期挙動に大きな影響をおよぼす亜臨界亀裂進展についての考察をまとめる。

3.1 岩石の亜臨界亀裂進展とそのメカニズム

第 2 章で記述した破壊力学は近代の材料設計の基本概念として定着している。しかしながら、例えば長期にわたって荷重を載荷する場合、特に、高温時や化学反応を伴う場合には前節で導入した破壊靱性値 K_{Ic} や G_{Ic} よりも著しく小さい値で亀裂が進展することが、金属のみならずガラスやセラミック、岩石・鉱物などの実験で分かってきた（例えば、文献 2)）。この現象は、応力腐食割れ (stress corrosion cracking)、遅れ破壊 (delayed fracture)、腐食疲労 (corrosion fatigue) として知られ、一般的にはまとめて、亜臨界亀裂進展 (subcritical crack growth) と呼称される³⁾。亜臨界亀裂進展現象は広範囲にわたり、予測することが非常に困難である。

その中でも、応力腐食割れは主として化学的な原因によって引き起こされることが知られており²⁾、その応力拡大係数の下限値 K_0 が存在する。Atkinson and mereditk²⁾ によるガラスを対象とした研究によると、応力拡大係数が K_0 以上となるように載荷した場合、亀裂進展速度は図 3.1.1 に示すように 3 段階の状態を経ることが分かっている。図中の段階 1 では亀裂進展速度は、亀裂先端部における応力腐食の反応速度に依存して決められる。段階 2 の定常的な亀裂進展状態では、亀裂進展速度は亀裂先端部に移送される反応物質の量によって決められる。段階 3 の加速度的な亀裂進展状態では、亀裂進展速度は脆性的破断進展速度によって決められる。当然ながら、これらの関係は図 3.1.1 にあるように水圧 $p_{(H_2O)}$ 等の条件によって変わってくる。

亜臨界亀裂進展の主要なメカニズムは、

- ・ 応力腐食
- ・ 拡散
- ・ 溶解
- ・ イオン交換
- ・ 微視的塑性

である。以下では、まずケイ酸塩鉱物中の SiO_4 の四面体構造について説明し、次に Atkinson and mereditk²⁾ に基づいて、各々の現象について説明する。

なお、石英や長石等の鉱物が応力負荷条件下で溶解することによって岩石の時間依存変形・破壊挙動が生ずるのは、

1) 微視亀裂先端部（粒内）における応力集中に起因する場合

2) 石英粒子等が接触した粒子間（粒界）において圧力溶解反応を起こす場合

があると考えられる。これらはいずれも機械的作用と化学反応場が複合した連成現象である。この時に、温度場と浸透流場も重要な働きをしている。多結晶金属の破壊現象では結晶欠陥の転位が卓越するが、多数の微視亀裂を内包する結晶質岩を対象とした場合、特に、本研究で取り扱った、応力は巨視的破壊が開始するレベルより小さく、温度範囲は常温から鉱物が脱水や相転移を起こさない程度の温度までとする環境下（概ね 100MPa 以下の拘束圧、100℃以下の温度）では、転位現象は優位でないのでここでは取り上げない。

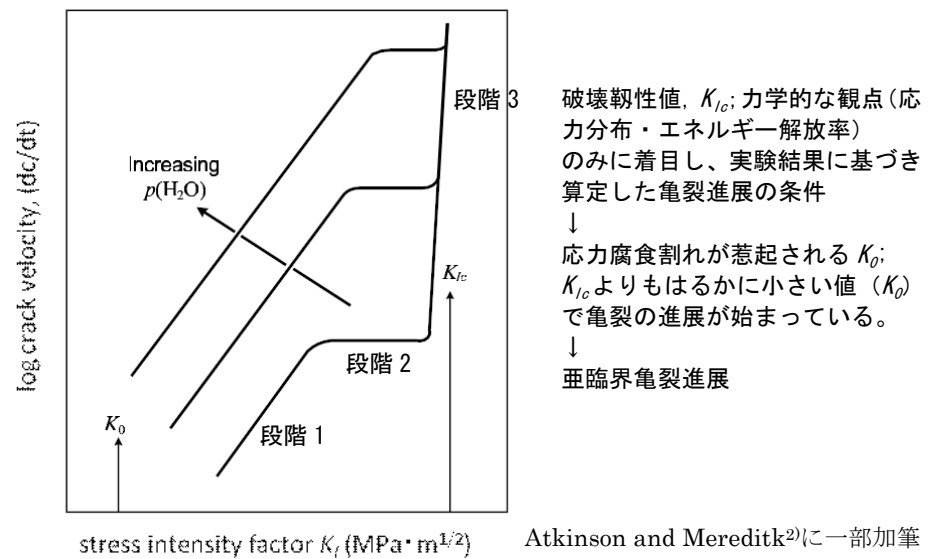


図 3.1.1 応力腐食割れによる亀裂進展速度と応力拡大係数の関係²⁾

3.1.1 SiO₄の四面体構造

岩石中には多くのケイ酸塩鉱物が含まれている。花崗岩の主な造岩鉱物は、石英 (SiO₂)・長石 (アルミノケイ酸塩)・黒雲母 (層状ケイ酸塩) で、これらは全てケイ酸塩鉱物である。花崗岩はケイ酸塩鉱物が集合した多結晶体であると言える。ケイ酸塩鉱物を構成する原子の一つであるケイ素は、ケイ素原子同士の結合よりもケイ素原子と酸素原子の結合の方がより強固となるという特徴を持つ。ケイ酸塩鉱物は、ケイ素原子と 4 個の酸素原子が 3 次元の立体で構成されている正四面体構造が基本結晶構造を形成している。地殻の鉱物の中でケイ酸塩鉱物が大半を占めるのは、この Si-O 結合の安定性のためである。ケイ酸塩鉱物は正四面体の頂点に位置する元素が何であるかにより区別される (図 3.1.2)。その中で正四面体の 4 頂点の酸素原子が全て共有結合されるとシリカ (SiO₂) となり、シリカで構成される鉱物の一つが石英である。

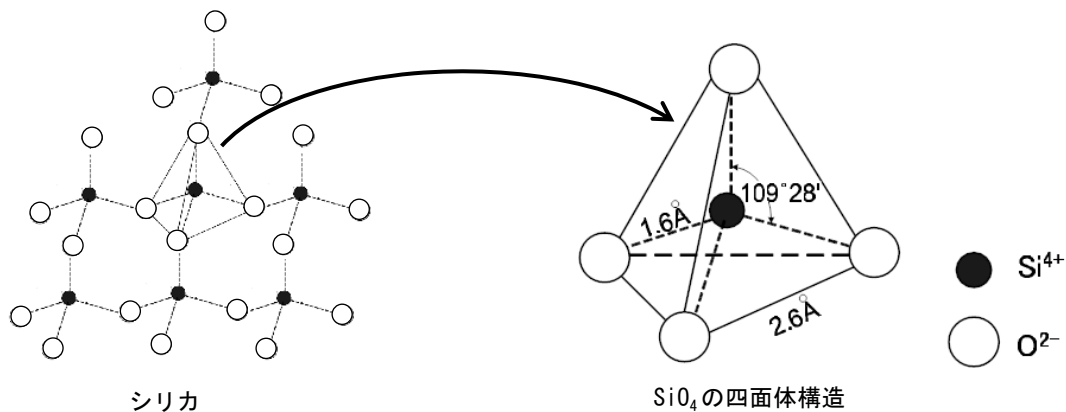
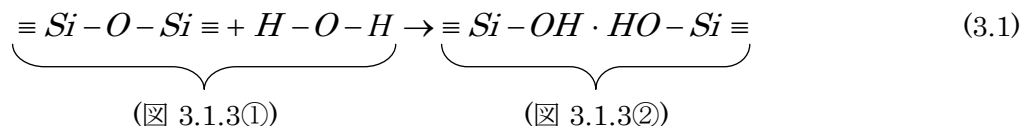


図 3.1.2 シリカと SiO₄の四面体構造

3.1.2 応力腐食

ケイ酸塩鉱物は強アルカリの条件下でなければ、一般に、水に難溶である。しかしながら、一定以上の応力が作用すると、Si-O 結合の電子軌道が応力の影響により歪み、電子同士が接近するため近傍の化学種と反応するようになる。亀裂は通常、水で満たされているので、Si-O-Si 結合（シロキサン結合）が水和反応によって応力腐食が進み、その反応は



と書かれる。このようにケイ酸塩鉱物における応力腐食とは、シロキサン結合の劣化・分断であると言える。この反応は、水の供給量に応じて反応が制御され、また反応速度は pH に依存しており、pH が高ければ応力腐食はより早く進む。よって、水（溶液）の活量と溶存する化学種についても考慮する必要がある。

3.1.3 拡散

亀裂先端部に小規模な損傷域（process zone）が形成される場合、微視的に見るとこの損傷域は個別の微視亀裂が集合していることが多い。損傷域は物質拡散を通じて成長し、損傷の程度がある一定のレベルに達すると、微視亀裂が連結して巨視的な亀裂の進展が起こる。

物質拡散の経路となるのは、固体拡散（結晶格子を伝わる拡散）、表面拡散、気相拡散、粒界拡散がある。ただし、これらの諸因、特に表面拡散と気相拡散を実験的に分離して拡散場を同定するのは困難である。セラミックスの実験⁷⁾によると、粒界拡散に起因した引張亀裂の進展速度が、

$$\frac{dc}{dt} = \left(\frac{V_a D_b w}{2r_c^2 dkT} \right) (B\sigma^2 c - Q_b + \sigma c) \quad (3.2)$$

と書かれる。ただし、亀裂先端には充填物がないものとする。ここで、 c は亀裂長、 V_a は（含まれる原子の）体積、 D_b は粒界拡散の係数、 w は粒界の幅、 r_c は亀裂先端部の半径、 d は平均粒径の 1/2、 σ は外部境界に負荷された引張応力、 Q_b は単位質量当たりの粒界表面エネルギー、 B は弾性定数から決定される定数で、

$$B = \pi(1-\nu^2)/2E \quad (3.3)$$

である。

ケイ酸塩鉱物、特に天然の石英には結晶水が含まれており、この水はたとえ微量であっても亀裂先端の塑性域の形成に重要な役割を果たしている。亀裂に応力が作用した場合には、この水分ならびにそれに溶け込んだ溶存物質が先端に拡散移動し、その結果として水和反応により Si-O 格子結合が切られ、応力腐食が進む。特に、ケイ酸塩鉱物の集合体である花崗岩のような結晶質岩における亜臨界亀裂進展では、拡散の影響が大きい。

3.1.4 溶解

ケイ酸塩鉱物、特に石英では固体圧に依存した溶解（pressure solution）や、温度・化学条件（pH 等）に依存した溶解が問題となる。

水中における石英の溶解に関与する一連の挙動は、図 3.1.3（Lasaga⁸⁾を一部修正）を参照にす

ると、以下のとおりである。

最初に水分子が SiO_4 四面体の酸素原子表面に吸着される反応がおこる (①)。その際に、水の水素原子が SiO_4 四面体の結合部分であるシロキサン結合 (Si-O-Si 結合) の Si と O の間に入ってその結合が解除される (②、③)。ただし、水分子の吸着は瞬時に起こる平衡反応であり、その平衡定数を K とする。水原子によって他の SiO_4 四面体と結合している箇所がすべて解除されると、切り離された SiO_4 四面体はそれぞれの頂点に水素原子が配置された H_4SiO_4 となって水に溶解する (④)。いわゆるシロキサン(siloxane)**が加水分解されて水に溶け出す⁹⁾。

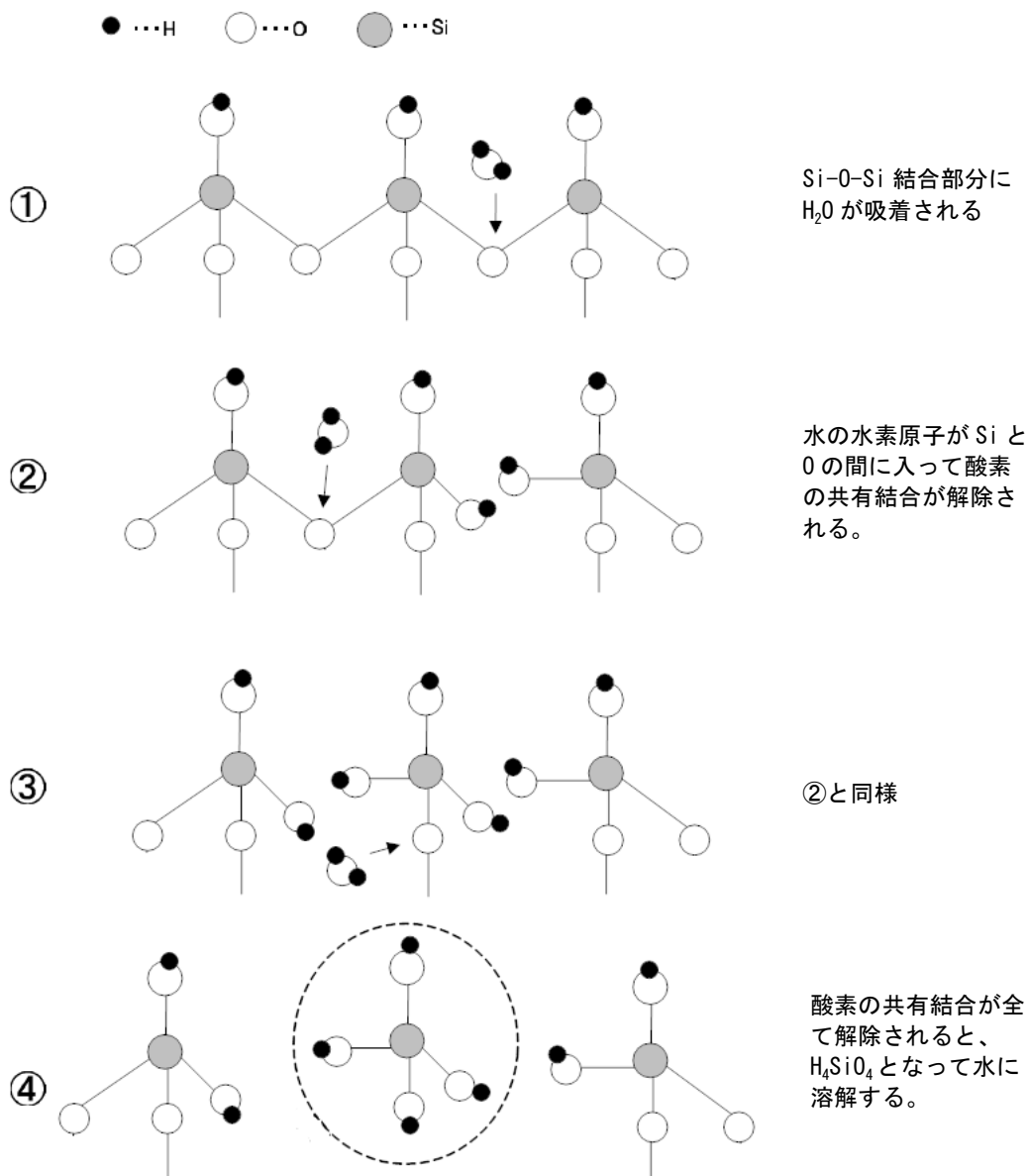
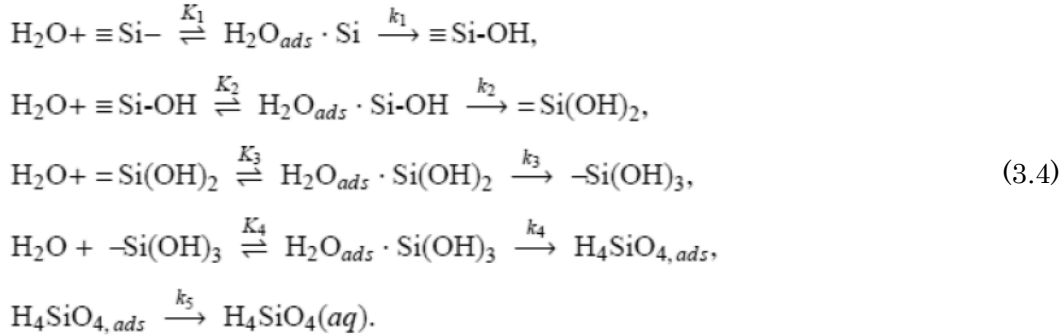


図 3.1.3 高 pH 水溶液中における石英の溶解挙動

(Lasaga⁸⁾ を一部修正)

** シロキサン(岩波・理化学辞典第5版)：ケイ素、酸素、水素からなる化合物のうち Si-O-Si 結合 (シロキサン結合) をふくむものの総称。

この加水分解過程が律則となっており、反応速度を k とすると、図 3.1.3 の石英の溶解挙動は、以下の化学式(3.3)のように表現される。

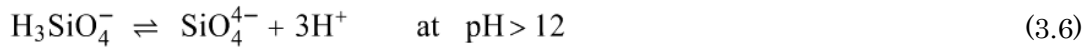


ここで、 ads は吸着状態を表し、 (aq) は溶液中に溶解した状態を示している。

シリカは両性酸化物の一種なので強酸性および強塩基性の条件下で可溶性であるが、中性付近では安定である。強塩基性の水溶液中では、 H_4SiO_4 は弱酸として振る舞う。pH が 9 より高い水溶液では、シリカは、



として溶解する。すなわち、このときの卓越化学種は $\text{H}_4\text{SiO}(aq)$ ではなく、プロトンが離脱した H_3SiO_4^- である。さらに高い pH 下では、プロトンが最終的に、



と脱離する。式(3.3)～式(3.5)が最終的に $\text{pH} > 12$ の溶液中で石英が溶解する仮定を示している。

なお、石英の溶解速度は温度および pH に依存することが分かっており、多くの研究成果が報告されている。その研究の一例を図 3.1.4¹⁰⁾に示す。この図のように、Brady and Walther¹⁰⁾は 25℃および 60℃における石英の溶解速度を pH の関数として示している。

活性化エンタルピー変化は、中性付近では 11[kcal/mol]であるが、pH8 では 13[kcal/mol]、pH11 では 23[kcal/mol]に増加する。一方、Ganor ら¹¹⁾はカオリンの溶解について pH の影響を研究している。その結果によると、吸着されたプロトン H^+ の濃度に比例して溶解速度が増加している。

また、高い間隙水圧の下では図 3.1.3 で示した水分子の運動が活発になり、水素原子が四面体の結合部分に付着する機会が増える。その結果、高間隙水圧下では溶解がより早く進む。

Dove¹²⁾によって石英の溶解速度について、以下の式が提案されている。

$$\begin{aligned}
 \text{Rate} = \exp^{-10.7 \pm 1.1} \cdot T \exp\left(\frac{-66 \pm 2.3}{10^{-3} RT}\right) (\theta_{>\text{SiOH}})^1 \\
 + \exp^{4.7 \pm 0.8} \cdot T \exp\left(\frac{-82.7 \pm 2.1}{10^{-3} RT}\right) (\theta_{>\text{SiOH}_{tot}})^{1.1 \pm 0.06}
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

ここで、 Rate [mol/m²s]は石英の溶解速度、 T [K]は絶対温度、 R [KJ/Kmol]は気体定数、 $\theta_{>\text{SiOH}}$ は表面錯体としての SiOH の表面被覆率である。Dove の実験結果を基に、水酸基の活量を a_{OH^-} として $\theta_{>\text{SiOH}}$ を推定すると、以下の式を得る。

$$\theta_{>\text{SiOH}} = -0.0114x^2 + 0.168x + 0.3648, \quad x = \ln(a_{\text{OH}^-}) \tag{3.8}$$

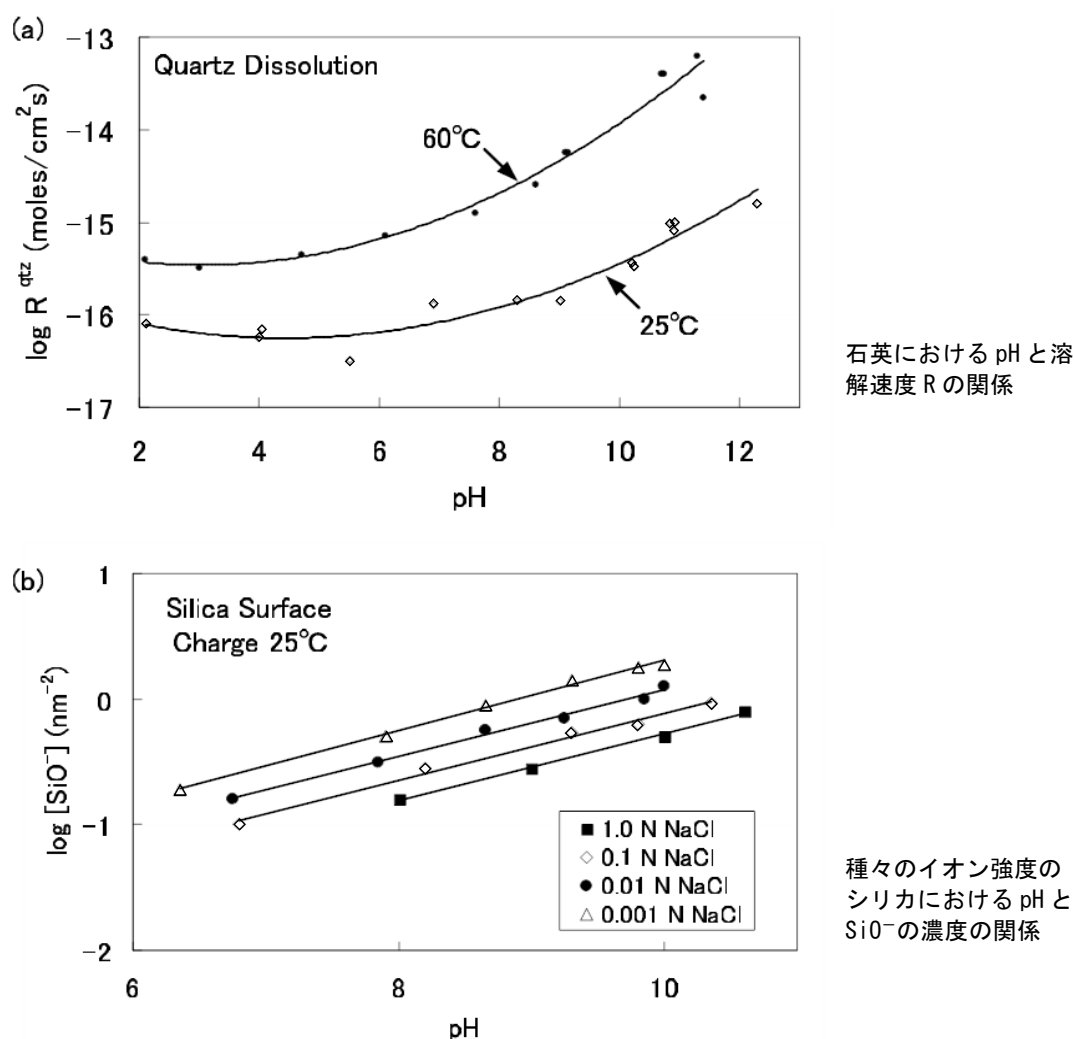


図 3.1.4 石英における pH と溶解速度および SiO^- の濃度の関係¹⁰⁾

3.1.5 イオン交換

イオン交換とは自らが持つイオンと接触物質内のイオンとを交換する現象である。

イオン交換に関わるプロセスは、

- ・結晶格子（固体部）の陽イオン交換
- ・亀裂先端における溶液のイオン交換

に分けて考えるとよい。

- ・結晶格子（固体部）の陽イオン交換

亀裂に充填された溶液が、結晶格子（固体部）の陽イオンと交換可能な陽イオンを含んでおり、また、溶液の化学組成が交換反応を促すという条件下では、結晶格子の陽イオンは溶液中の陽イオンと交換する。例えば、ケイ酸塩ガラスでは H^+ と Na^+ が交換する。また、高い応力を受けて結晶格子が歪んでいたり、多結晶体で結晶格子の不整合があったりすると、イオン交換が起こりやすい。この結果、一般に亀裂の進展は促進される。

・亀裂先端における溶液のイオン交換（図 3.1.5）

亀裂先端部において溶液のイオン交換が起こることにより溶液の化学組成が変化し、亀裂の進展が促進されることがある。すなわち、亀裂先端部でイオン交換がおこり、その後、拡散係数の違いによってプロトン H^+ が亀裂先端部からバルク水中に先に拡散する（プロトン拡散の電子効果。プロトンは再結合と解離とを繰り返しながら水の中を移動する。拡散は、均一な物質の中でも絶えず起こっている¹³⁾）。一般的にはケイ酸塩鉱物の加水分解は pH を上昇させる反応であるが、拡散係数の違いにより、先端部ではむしろ水酸基 OH^- が多く残るという状況になる。この現象は、低温の室温条件下でも引き起こされる。亀裂先端部に存在する水の量は少ないので、この結果、先端部では pH が急速に上昇し、ケイ酸塩結晶格子へ関与がさらに激しくなって亀裂が進展する。一度この状況が惹起されると、亀裂が選択的に進展する事態に至る。ただし、pH が上昇すれば、それを中和する反応も起こるので、その中和反応の影響との関係は今後の課題である。

亀裂が急速に進展する場合には、その進展は新しく開裂した亀裂表面の化学・力学条件（亀裂先端部の応力状況も含む）によって支配されているのに対して、亀裂がゆっくりと進展する場合には、亀裂周辺のバルク水からイオン種が拡散してくるので、溶液の化学条件が亀裂進展に深く関わることになる。

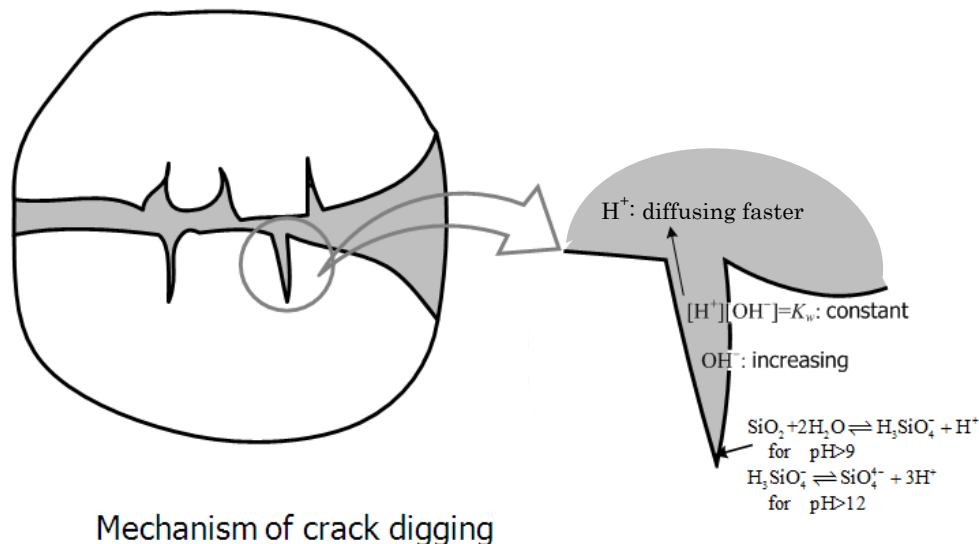


図 3.1.5 亀裂先端部の溶液の化学組成の変化の様子

3.1.6 小規模降伏

亜臨界亀裂進展時に亀裂先端部で小規模な損傷域が形成され、これが亀裂の進展を促進することは、3.1.3 項で述べたとおりである。力学的には、これは微視的な塑性化現象として考えることができ、小規模降伏とよぶ。

3.2 亜臨界亀裂進展の実験データ

人造の石英（synthetic quartz）に対するモード I 下における亜臨界亀裂進展の実験データ²⁾を図 3.2.1 に示す。温度が高いほど亀裂進展速度が速くなる傾向があることが分かる。また、図 3.2.1 (b) の 200℃ の場合に、図 3.1.1 で示した段階 2 の定常的な亀裂進展状態が観察される。この現象は、亀裂先端への水分供給に支配されていると考えられる。

化学条件を変化させた場合の石英のデータ¹⁴⁾を図 3.2.2 に示す。この図は、pH が上昇すると亀裂進展速度が大きくなることを示している。

石英結晶の集合体である砂岩（sandstone）と珪岩（quartzite）に対するモード I 下における

亜臨界亀裂進展の実験データ¹⁵⁾を図 3.2.3 に示す。砂岩の方が亀裂進展速度が速いことが分かる。

モード I 下における様々な花崗岩の亜臨界亀裂進展の実験データ¹⁵⁾ を図 3.2.4 に示す。実験ごとにデータがばらついている。亜臨界亀裂進展試験は微細な亀裂の進展を見ているため、精度の高い計測と厳密な試験条件設定が要求される。

Westerly 花崗岩の亜臨界亀裂進展に対する温度と蒸気圧の影響²⁾ を図 3.2.5 に示す。図の結果から、温度が高く、蒸気圧が大きいほど亀裂進展速度が速いことが分かる。ただし、 $20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の間ではほとんど温度に影響がない可能性が推定される。

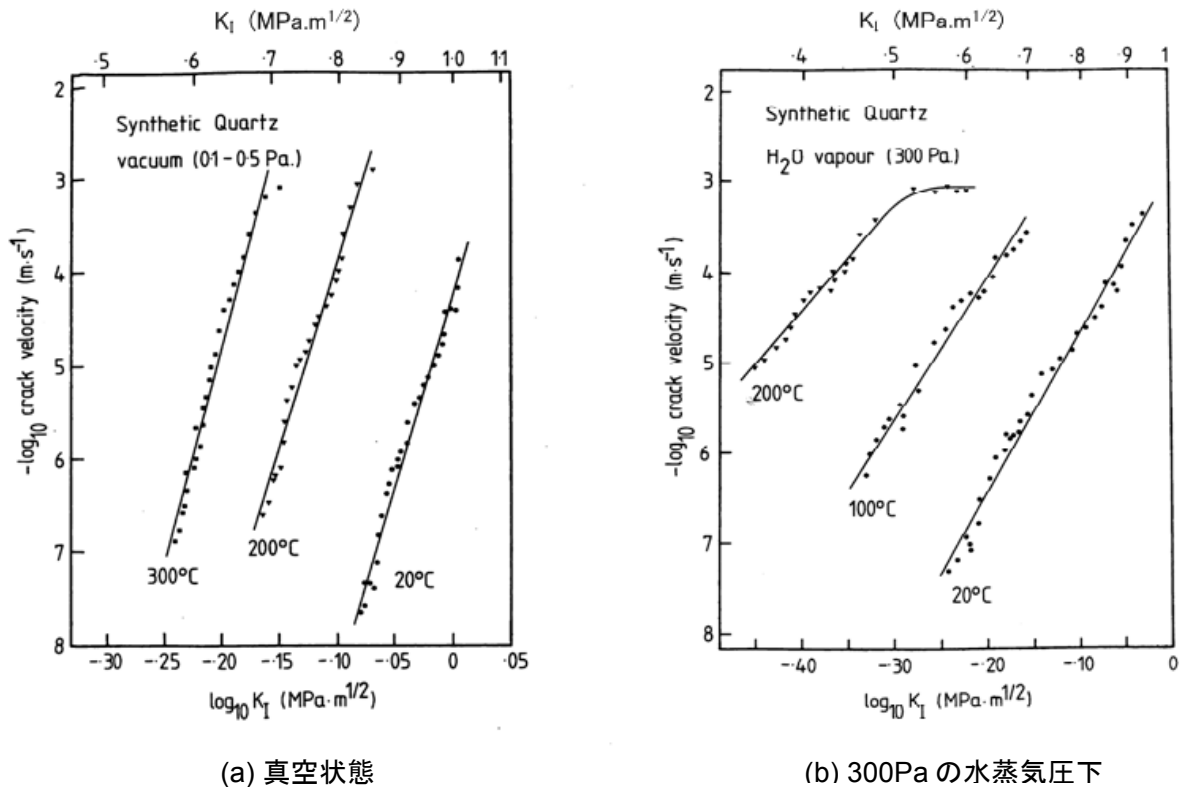


図 3.2.1 人造石英の亜臨界亀裂進展における温度の影響²⁾

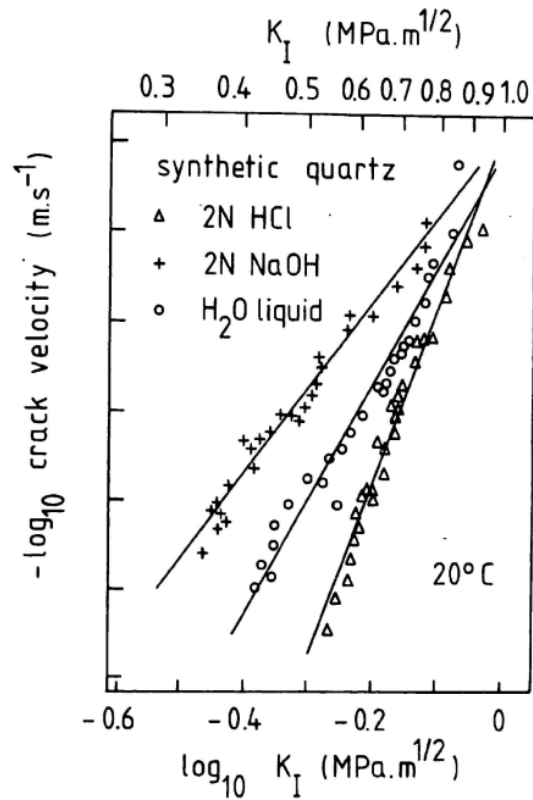


図 3.2.2 各種化学条件下における人造石英の亜臨界亀裂進展¹⁴⁾

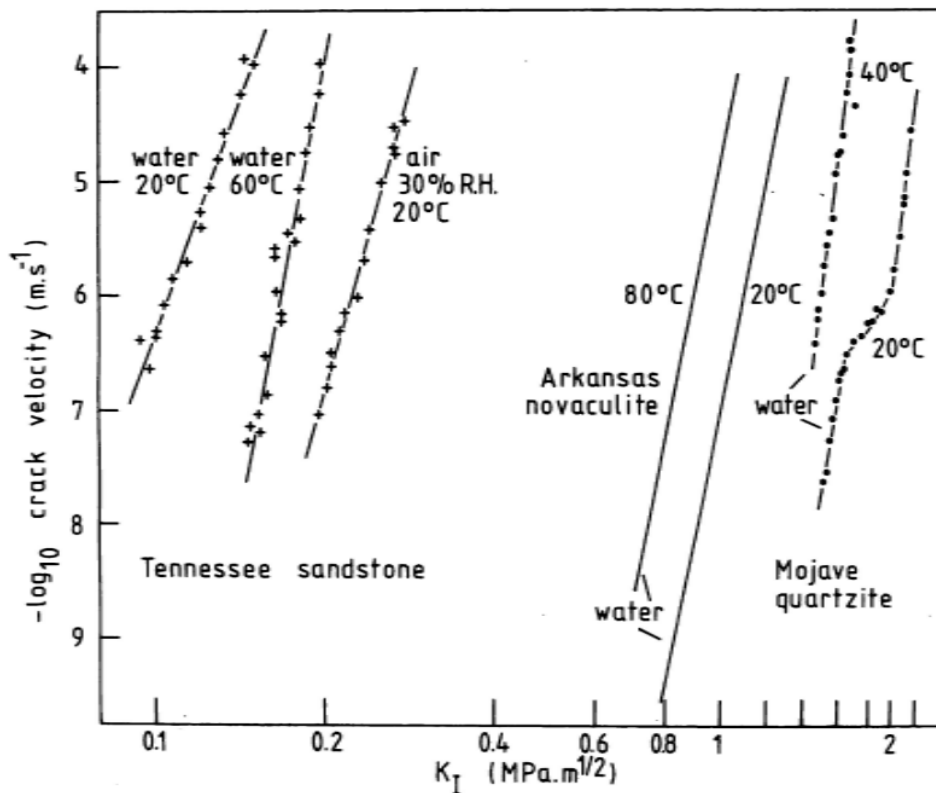


図 3.2.3 砂岩と珪岩の亜臨界亀裂進展¹⁵⁾

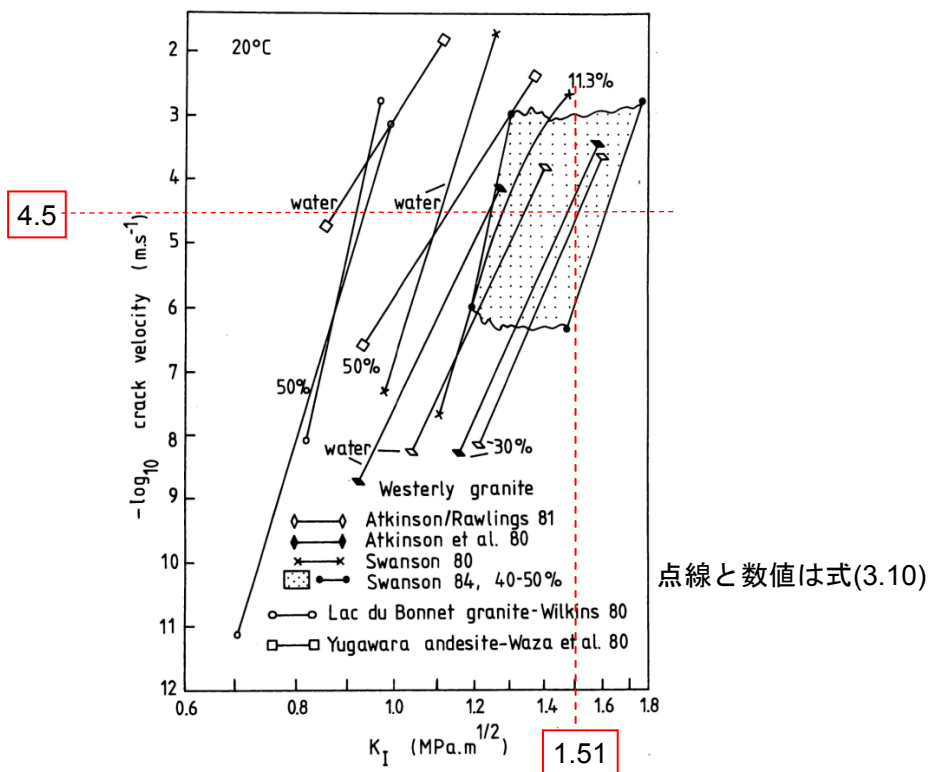


図 3.2.4 様々な花崗岩の亜臨界亀裂進展¹⁵⁾

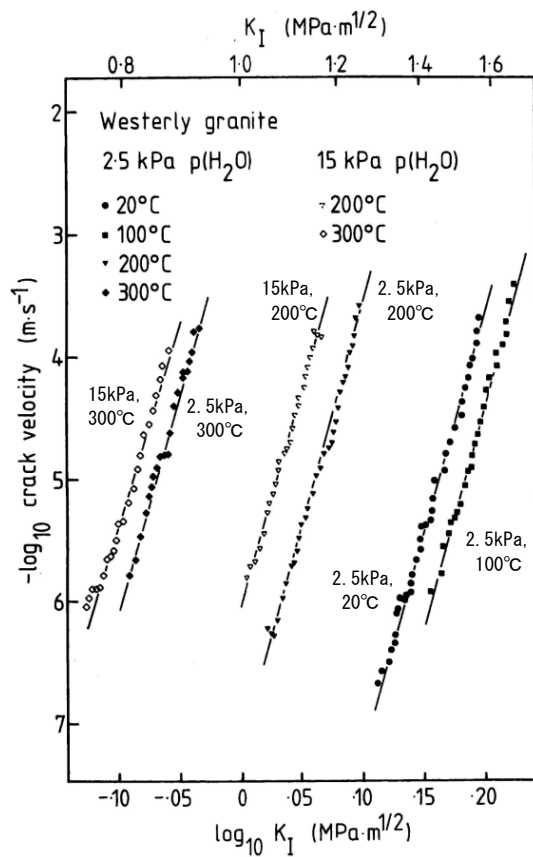


図 3.2.5 花崗岩の亜臨界亀裂進展に対する温度と蒸気圧の影響²⁾

3.3 花崗岩の亜臨界亀裂進展に関する考察とまとめ

図 3.1.1 に示したように、例えば長期にわたって荷重を載荷する場合、材料は破壊靱性値 K_{IC} よりも小さな応力状態で破壊に至ることがある（亜臨界亀裂進展：subcritical crack growth）。この亜臨界亀裂進展を完全に防ぐには、当然のことながら、下限値 K_0 以下の状態で材料を使用すればよい。また、破壊につながるような比較的大きな亀裂の進展に至る場合でも、当初は微視的な特定の亀裂の進展から始まると考えられているので、出発条件として単一亀裂の進展を考慮すればよい。なお、複数亀裂の影響については後述する。

以上の事実を念頭に、図 3.2.4 を参照にしながら、地下 1,000m の花崗岩中に地下空洞が建設された場合について、若干の検討を加えることとする。ただし、図 3.2.4 はモード I に関する図であることに注意が必要である。岩盤構造物の破壊は、基本的にはモード II あるいはモード III であるが、これらのモードに対する図 3.2.4 のような実験結果が見つけられないので、ここでは図 3.2.4 で代用することとする。

花崗岩中に分布する微視亀裂の大きさは、石英や長石、雲母といった鉱物の寸法と概略同じである。これら鉱物の寸法は、花崗岩の成因によって異なるが、1～5mm 程度であると推測されるので、いま、仮に $a=2.5\text{mm}$ であるとする。一方、花崗岩の密度は $2.7 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 程度である。水圧分を差し引くと、地下 1,000m の花崗岩の岩盤に作用する固体圧は 17MPa である。この条件で式(2.28)により K_I を計算すると、

$$\begin{aligned} K_I &= \sigma \sqrt{\pi a} = 17 \times \sqrt{\pi \times 2.5 \times 10^{-3}} \\ &= 1.51 \left[\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

となる。ここで、図 3.2.4 を見るとデータのばらつきが、いずれのデータに対しても式(3.8)で求めた $K_I = 1.51 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ は下限値 K_{I0} ($0.7 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) よりも大きく、亜臨界亀裂進展が起こりうることを示している。この K_I の値に対して図 3.2.4 から、亀裂進展速度 v を推定すると、図中の亀裂進展速度が最も小さい値の結果でさえも

$$-\log_{10} v = 4.5 \Rightarrow v = 3.163 \times 10^{-5} \left[\text{m/s} \right] \quad (3.10)$$

となり亀裂進展速度は大きい。もっとも、この値そのものが実際の亀裂進展速度となるわけではなく、また、これは前述のようにモード I の破壊であることに注意が必要である。

複数亀裂の影響については、例えば図 2.5.5 に示した列状に並んだ亀裂を考える。いま、亀裂長が $2a=5\text{mm}$ 、亀裂間隔が $2b=7.5\text{mm}$ であるとする、式(2.37)から、

$$\begin{aligned} K_I &= \sigma \sqrt{2b \tan \frac{\pi a}{2b}} = 17 \times \sqrt{7.5 \times \tan \frac{2.5\pi}{7.5} \times 10^{-3}} \\ &= 1.94 \left[\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \right] \end{aligned} \quad (3.11)$$

となる。式(3.9)と比較すると、亀裂が列状に並んだこのケースでは、 K_I は 30%程度増加しており、それに伴って亀裂進展速度も大きくなる。

花崗岩の亜臨界亀裂進展現象については、このような方法で亀裂の進展を論じればよいが、基礎となるデータが不足しているのが現状である。今後は、モード II、モード III のデータを中心とした実験および研究と、その理論的背景についても詳細な検討が必要である。

4. 花崗岩の一軸圧縮破壊時の亀裂進展

石英や長石等のケイ酸塩鉱物を主成分とする岩石の破壊と、それに伴う亀裂進展の機構について、一軸載荷試験中の亀裂進展の観察を行った。ここでは、2002年度の委託研究成果¹⁾をもとに、花崗岩中における亀裂進展の様子について検討する。

4.1 花崗岩の一軸載荷試験中の亀裂観察

2002年度の委託研究において、走査型共焦点レーザー顕微鏡観察下の一軸載荷試験を実施しているので、その観察結果を記載する。なお、試験方法など試験の詳細は2002年度の研究報告書¹⁾を参照されたい。

花崗岩の一軸載荷試験の応力-ひずみ曲線は図4.1.1のように4つの段階に分けて考えることができる¹⁶⁾。

この4つの段階を念頭に置いて一軸載荷試験を行い、段階ごとの亀裂の観察を行った。図4.1.2～図4.1.6に、それぞれ、載荷前、第I段階、第II段階、第III段階、第IV段階における供試体の状況を示す。また、図4.1.7～図4.1.10にそれぞれの段階でのマイクロクラックの進展状況を示す。なお、使用した供試体は茨城県つくば地方に分布する白亜紀～古第三紀の稲田花崗岩である。図中の“B”は黒雲母、“F”は長石、“Q”は石英を表す。

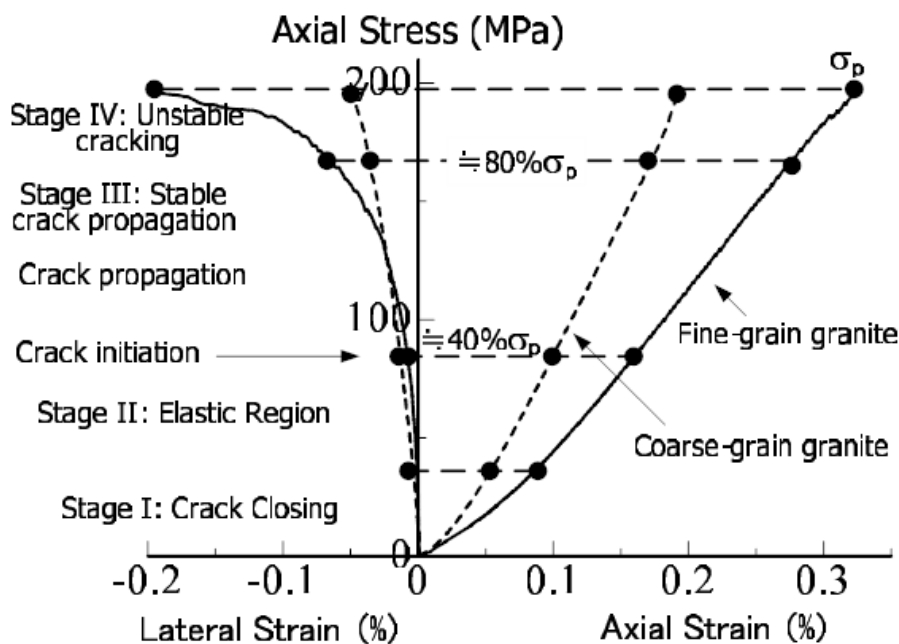


図 4.1.1 一軸載荷試験の応力-ひずみ曲線¹⁶⁾

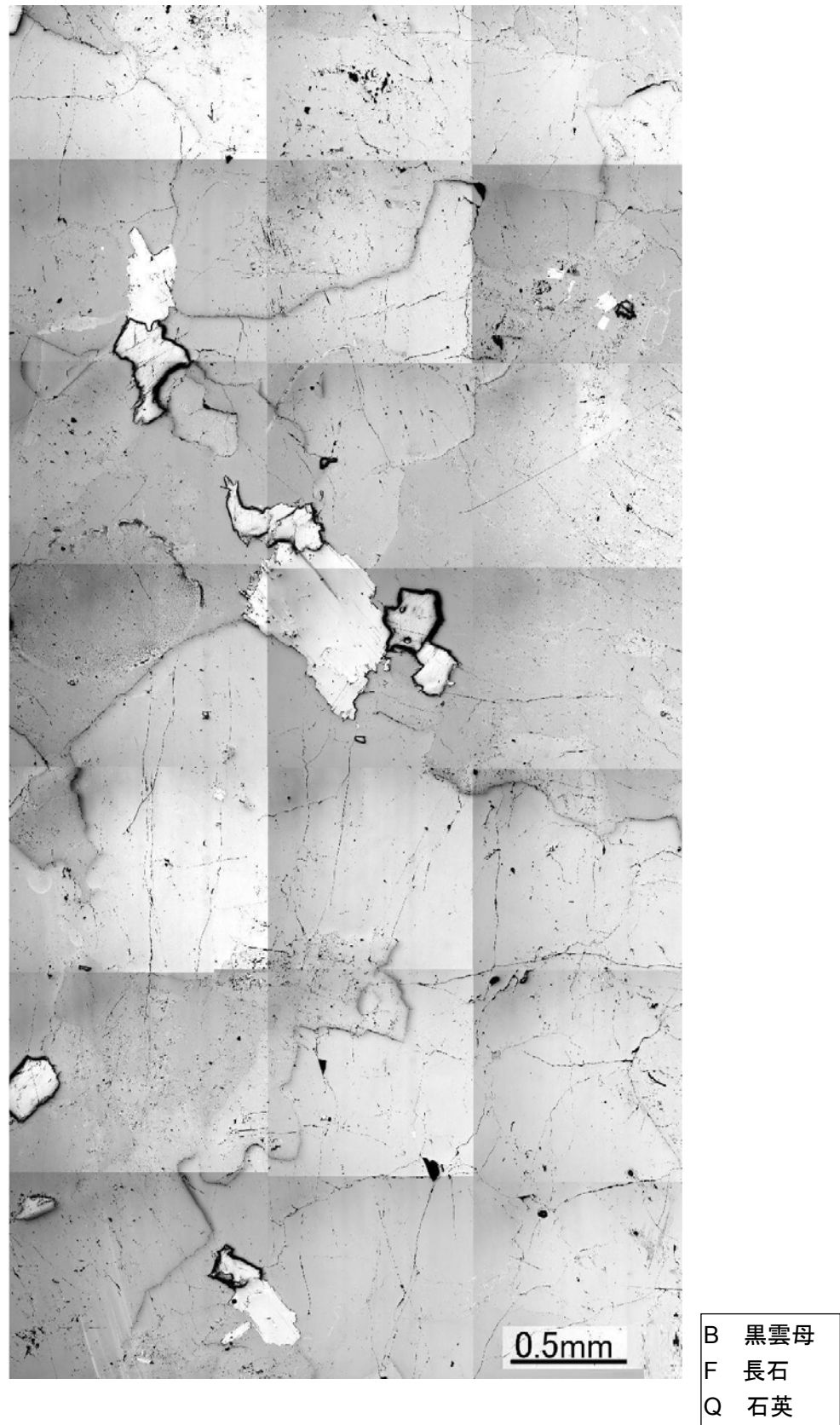


図 4.1.2 載荷前

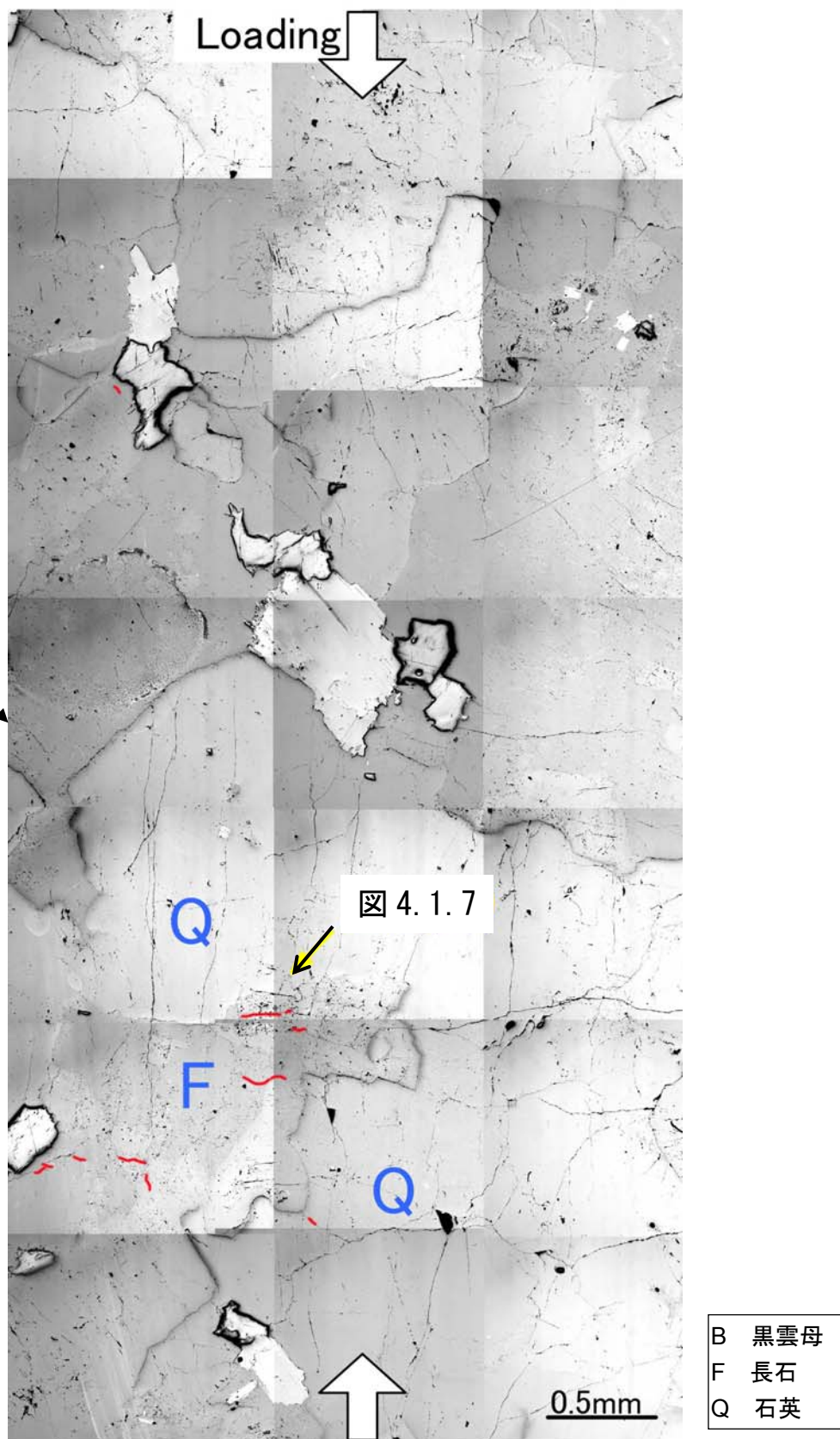


図 4.1.3 第 I 段階

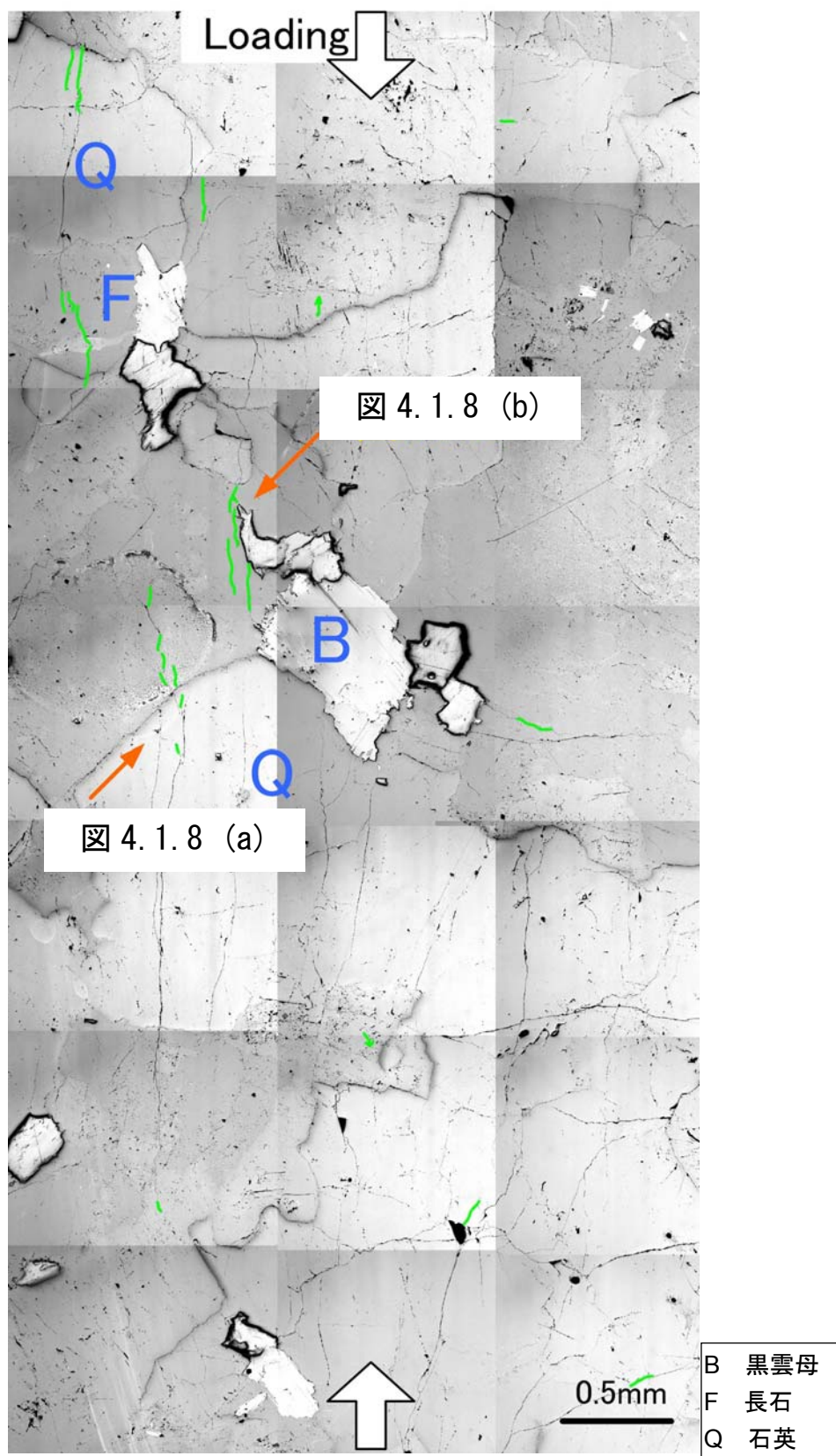


図 4.1.4 第Ⅱ段階

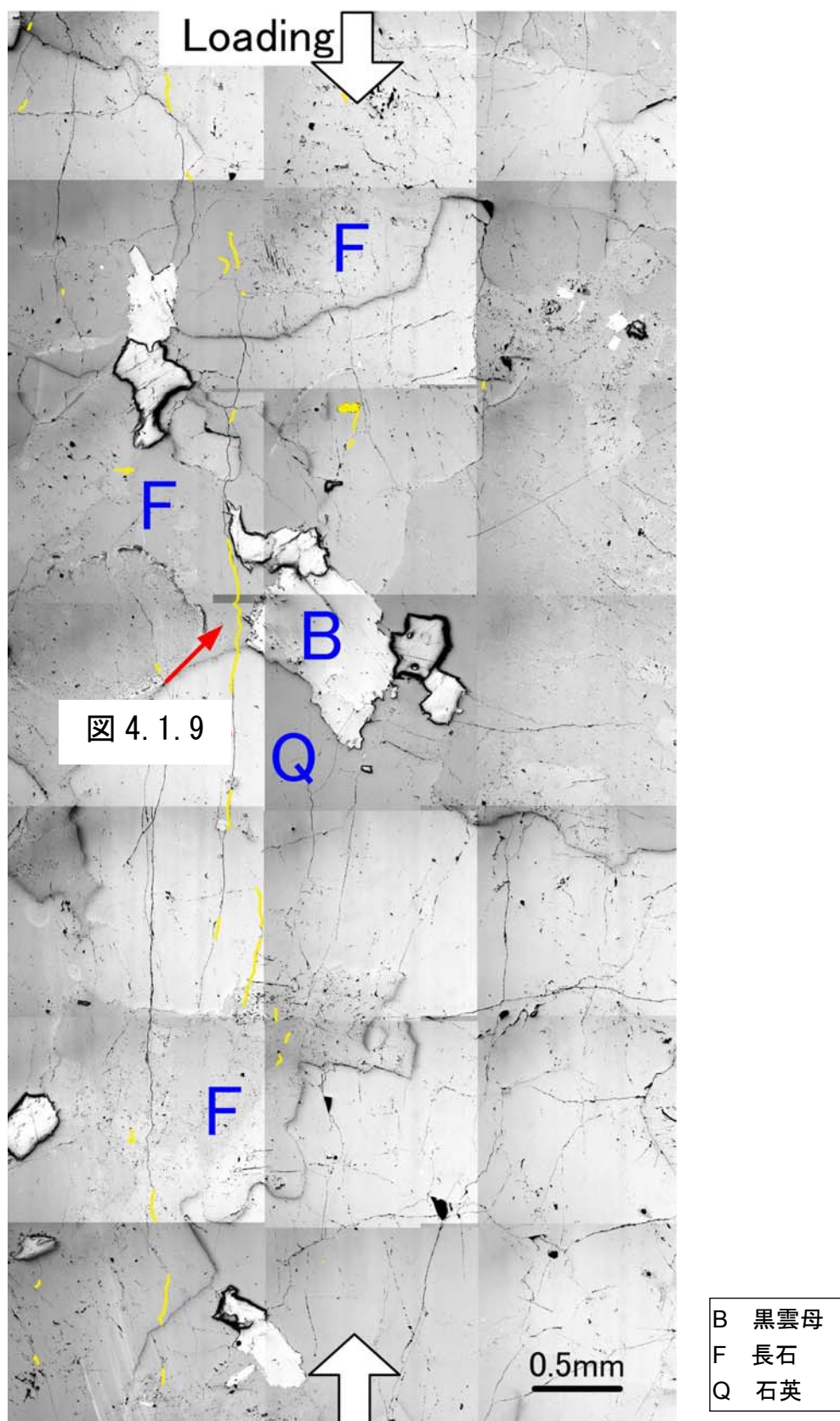


図 4.1.5 第 III 段階

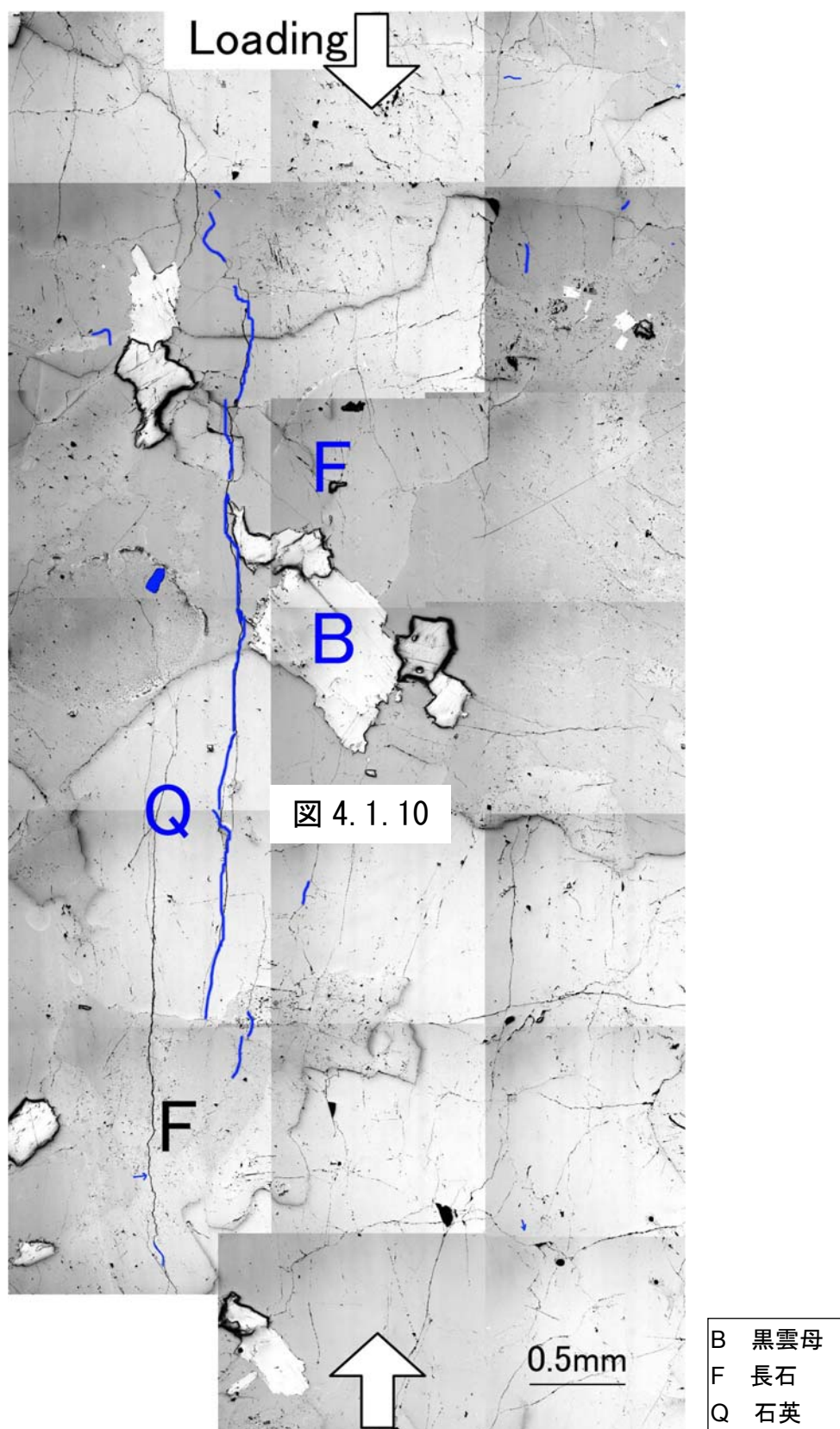


図 4.1.6 第 IV 段階

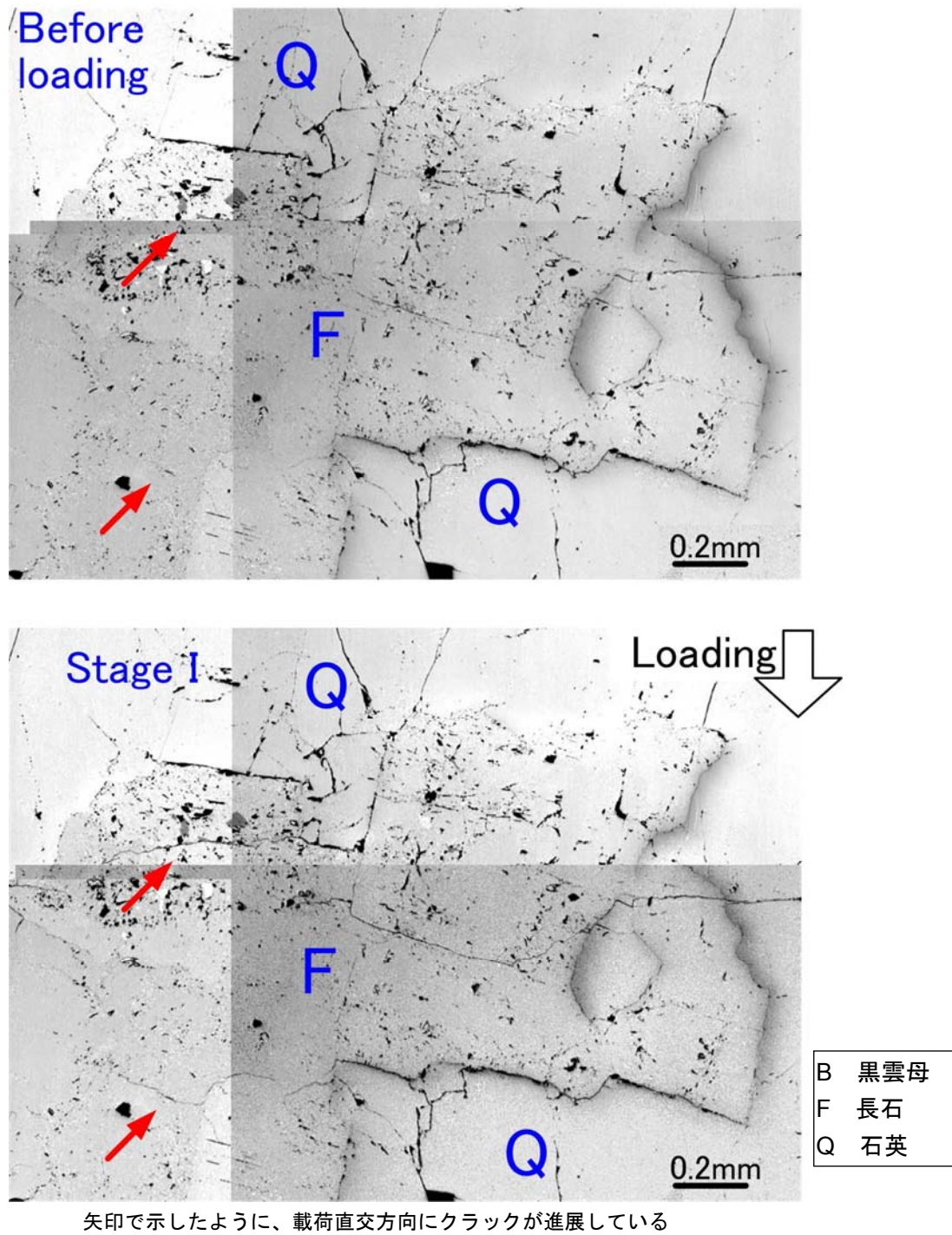
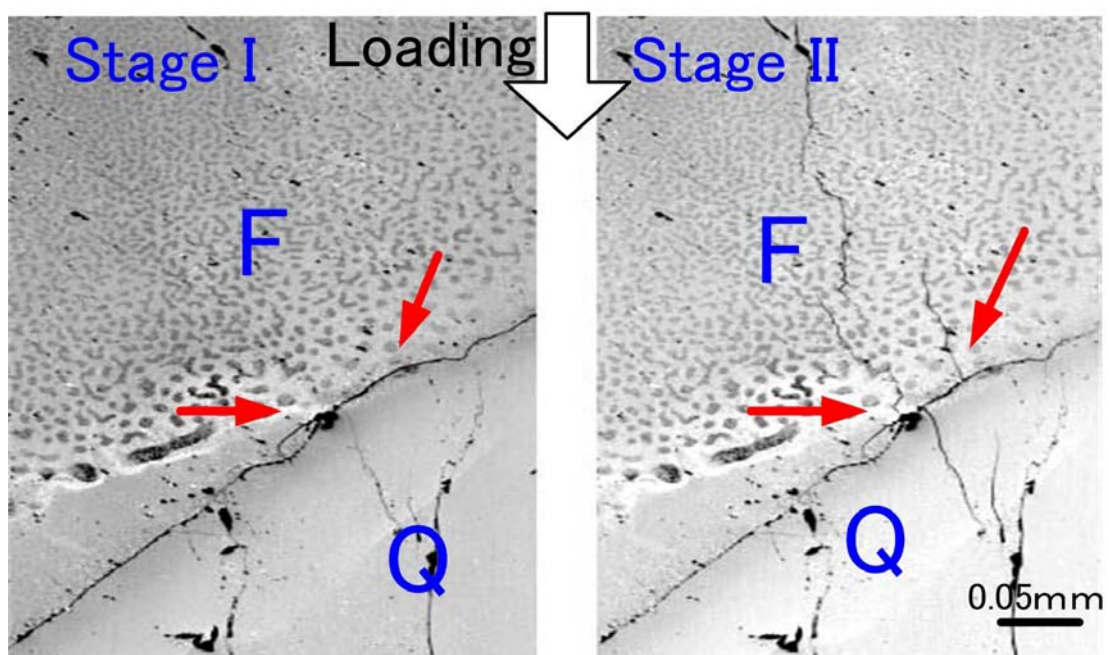
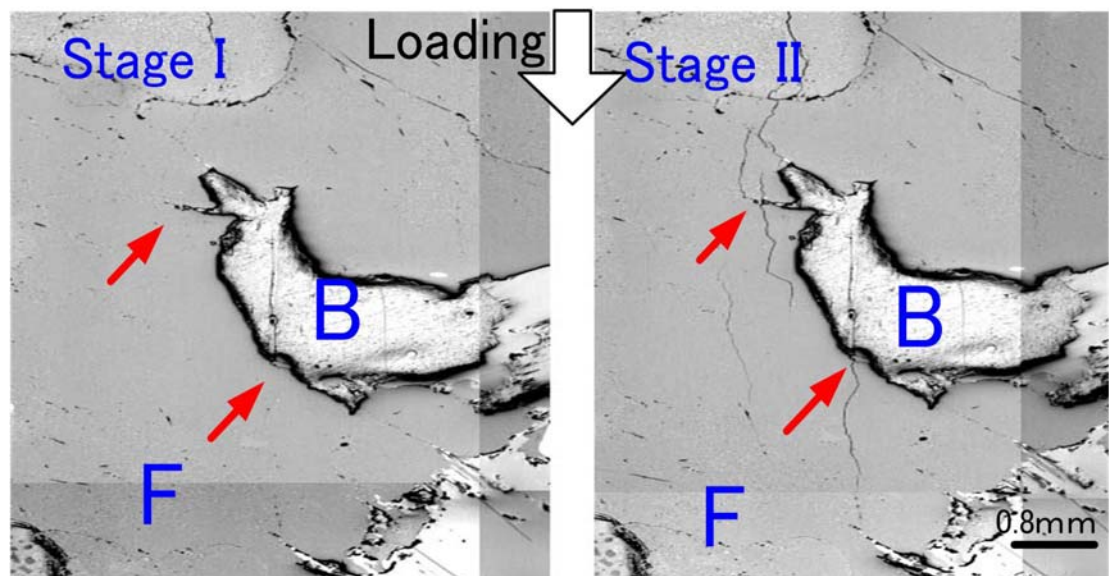


図 4.1.7 クラックの進展（載荷前→StageI）



矢印で示したように、石英と長石の粒界でクラックが発生し、長石の粒内へ進展している

(a)

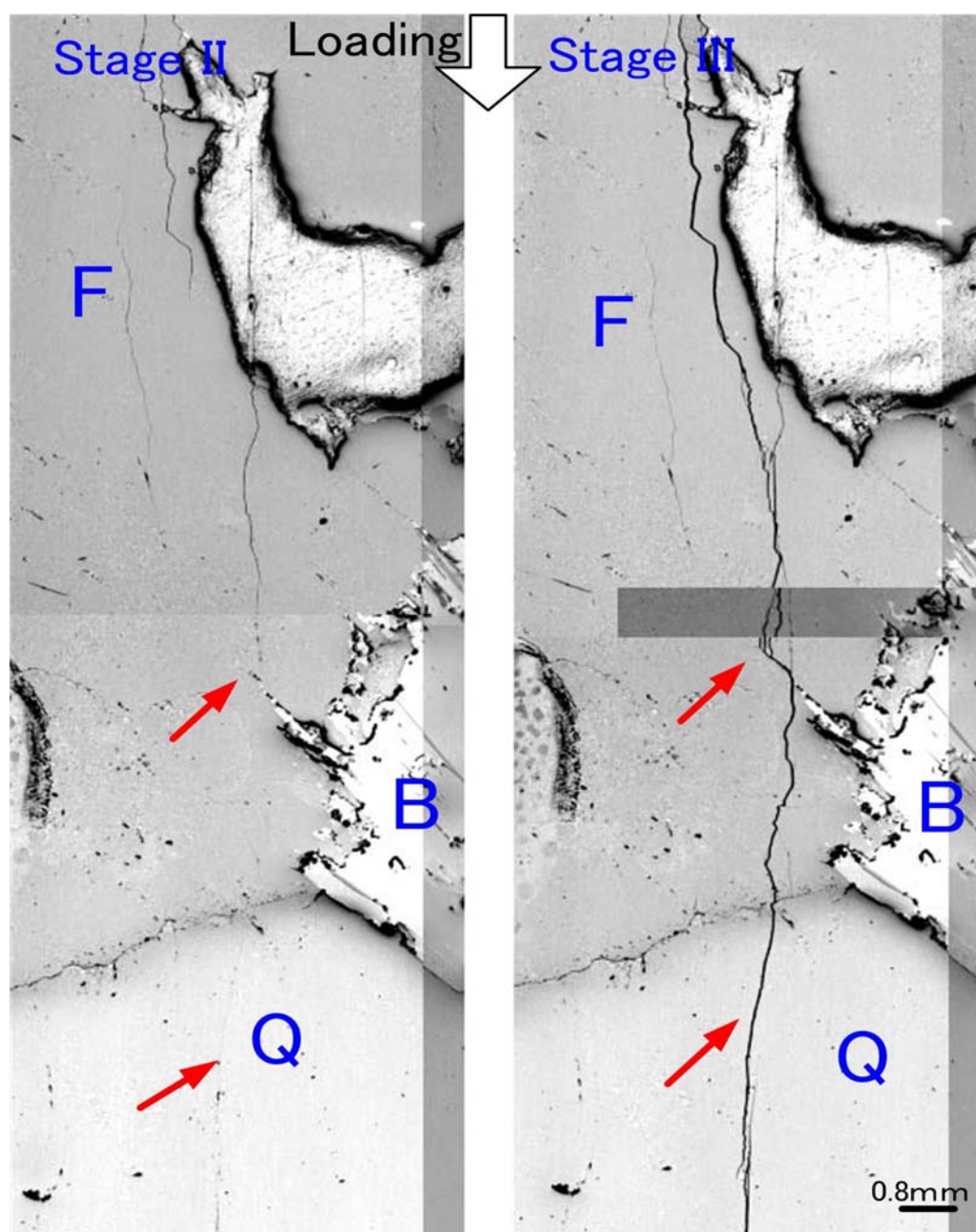


矢印で示したように、黒雲母と長石の粒界でクラックが発生し、長石の粒内へ進展している

(b)

B	黒雲母
F	長石
Q	石英

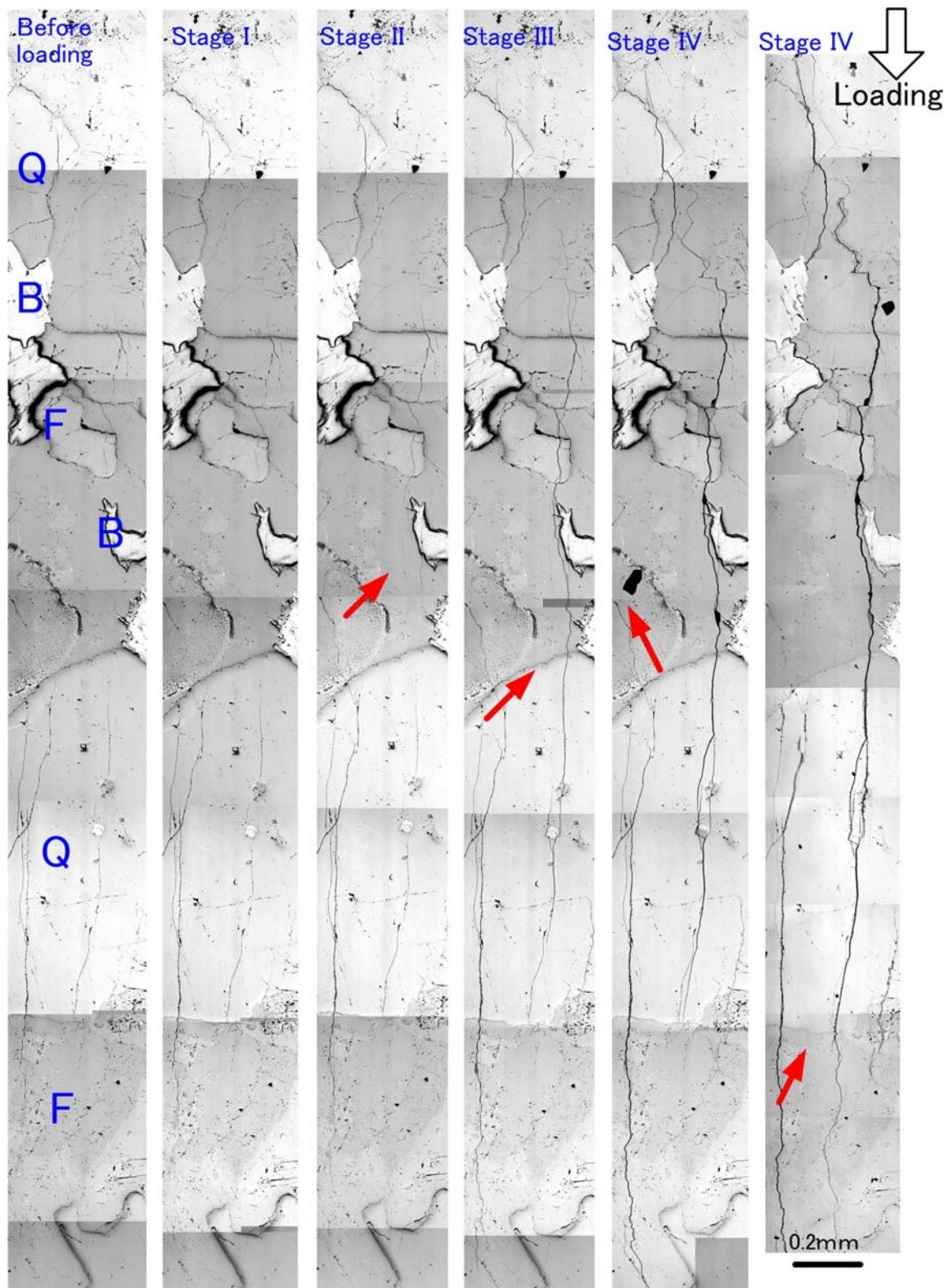
図 4.1.8 クラックの進展 (StageI→StageII)



矢印で示したように、長石中のクラックが石英中に進展している

B	黒雲母
F	長石
Q	石英

図 4.1.9 クラックの進展 (StageII→StageIII)



矢印で示したように、石英中のクラックは StageIII から進展し、粒界を超えて他の亀裂と連結する。やがて、供試体全般にわたるようになる。クラックが载荷方向に供試体全般にわたって成長している

B	黒雲母
F	長石
Q	石英

図 4.1.10 クラックの進展（全体）

4.2 クラック進展の観察と考察

ここでは、4.1 節の試験結果の考察（2002 年度¹⁾）に加えて、2003 年度¹⁷⁾にも同様の試験をしているので、2003 年度¹⁷⁾の試験結果の考察を参考として記述する。

4.2.1 各載荷段階でのクラックの進展

1) 載荷前

載荷前（図 4.1.2）において既に鉱物粒子の粒界や粒内にマイクロクラックや微小欠陥が存在している。これは、潜在クラックと呼ばれるが、岩石の生成時ならびに、それ以降の地殻変動時の温度と圧力の変化によって生じたものであり、収縮、気泡の発生、変形、破壊など様々な原因が考えられる¹⁾。

石英中にはトレース長の長いクラックが多数存在し、ほとんどの石英と長石との粒界には介在物あるいはクラックが存在する¹⁷⁾。

2) 第 I 段階

第 I 段階（図 4.1.3）においては、一部の長石に潜在する載荷方向に垂直なマイクロクラックが閉じて、端部が水平方向に進展する（図 4.1.7）¹⁾。

長石中には新しいクラックが生じたが、石英中ではクラックの進展は見られない¹⁷⁾。

3) 第 II 段階

第 II 段階（図 4.1.4）においては、長石中に垂直マイクロクラックが進展すると、石英との粒界で潜在微小欠陥が長石中に開口し、載荷方向に進展する（図 4.1.8(a)）。また、黒雲母のへき開が載荷方向と低い角度をなして存在しているとき、へき開によって摩擦力が弱くなり、そこからクラックが進展する。特に、黒雲母の隅角部には応力が集中しやすく、ここからクラックが発生しやすい（図 4.1.8(b)）¹⁾。

長石中および石英中に新しいクラックが生じ、また石英と長石との粒界では粒界から長石中へとクラックが発生・進展した¹⁷⁾。

4) 第 III 段階

第 III 段階（図 4.1.5）においては、石英中の垂直クラックが連結し、粒界を挟んで反対側の長石部分に引張応力が集中し、長石中のマイクロクラックと連結する（図 4.1.9）¹⁾。

長石の至る所で無数の亀裂が発生した¹⁷⁾。

5) 第 IV 段階

第 IV 段階（図 4.1.6）においては、長石中におけるマイクロクラックの数は増加し、結晶の一部が圧縮応力に耐えられず、供試体表面からはじき出されることがある。石英と長石中において連結したマイクロクラックがさらに進展し、供試体全般にわたる破壊面へ成長する（図 4.1.10）¹⁾。

供試体中央部においてクラックが著しく発生し、クラックが結合して長いクラックになった。また、クラックの結合部から鉱物が剥離する様子が観察された¹⁷⁾。

4.2.2 各鉱物におけるクラックの進展および総括

花崗岩は主に、石英、長石、黒雲母の三種類の鉱物から構成されており、それぞれが異なる物性値を持っているため、各粒内と粒界でクラックの発生、進展の形式が異なる。ここでは、各鉱物におけるマイクロクラックの進展について述べる。

(2002 年度)¹⁾

- ・長石中のマイクロクラックは応力値が低い第Ⅱ段階から進展を始めた。その後、第Ⅲ段階、第Ⅳ段階でも進展し続けるが、その場所が供試体を貫く破断面になるとは限らない。
- ・石英中のマイクロクラックは第Ⅲ段階から進展し始めた。その後、主要なマイクロクラックは長石との粒界を突き抜けて長石中のマイクロクラックと連結する。第Ⅳ段階においては主要なマイクロクラックしか進展しない。
- ・石英と長石の粒界では、潜在的な微小欠陥が長石中に開口し、載荷方向に進展する（第Ⅱ段階）。
- ・雲母中におけるマイクロクラックの進展は、今回の観察では見つけれなかった。
- ・石英と雲母の粒界におけるクラックの進展は、今回の観察では見つけれなかった。
- ・黒雲母のへき開が載荷方向と低い角度をなして存在しているとき、隅角部～クラックが長石に進展する（第Ⅱ段階）。

(2003 年度)¹⁷⁾

- ・単独のクラックが進展して破壊に至るのではなく、無数のクラックが結合することによって破壊に至る。
- ・雲母中においては、走査型共焦点レーザー顕微鏡ではクラックは観察されなかった。
- ・長石中においては、第Ⅰ段階から破壊に至るまで多数のクラックが発生・進展した。
- ・供試体端部ではクラックが生じるものの、大きく進展するものは観察されなかった。この現象は、供試体端部では載荷板との摩擦によって横方向変位が拘束されることによるものと考えられる。これに対して、中央部では横方向変位がより自由となり、クラックが発生しやすい。
- ・長石中のクラックは他の鉱物の境界に対して、垂直または平行に分布していることが多い。すなわち、クラックは載荷軸方向だけではなく、組成鉱物の配置によって大きく影響される。岩石中の変形破壊挙動を解析する場合、これらの鉱物組成と結晶方位の影響は重要であると

考えられる。

- ・ 鉱物の分布に関して、多種類の鉱物が入り組んでいる部分はクラックが多数生じる。一方、長石が広く分布している部分はクラックの発生が少なかった。この現象は、鉱物が密集することによって、応力の不均衡が生じ、応力が集中したためであると考えられる。
- ・ 破壊後の供試体を観察すると、斜めに大きく連続した破壊面が生じ、せん断破壊の破壊様式となっている。ただし、この巨視的な破壊面は多数の微視クラックが結合した結果生じたものである。なお、微視クラックの方向は必ずしも巨視的破壊面と一致していない。微視クラックの多くは引張破壊的な様相を呈している。微視クラックの多くは載荷方向と直交する方向にクラックの開口幅が広がっており、これは引張破壊を表している。
- ・ 従来は鉱物粒界で選択的に破壊が進展すると思われてきたのに対して、主として石英に先在する微視亀裂から長石中に進展する微視亀裂が破壊の主要なメカニズムであることが分かった。

以上、マイクロクラックの進展に関して、特に注意する点は以下のようになる。

- ・ 載荷の初期の段階、特に弾性領域内であってもマイクロクラックは発生・進展する。
- ・ 第二段階では、長石中にマイクロクラックが進展する。
- ・ 第三段階では、石英中のマイクロクラックが進展して粒界を超え長石中に進展し、他の亀裂と接続し破断面を形成する。
- ・ 載荷方向に平行なマイクロクラックが供試体を貫く破断面へと成長する。

花崗岩等の結晶質岩は、通常の圧力・温度下においては脆性破壊を示す。図 4.1.8 に示すように、その脆性破壊は、金属とは異なって粒内に存在する結晶欠陥・転位や微小空洞に起因して生じられることが多いことが分かった。ただし、高温・高圧下においては、岩石・鉱物も延性破壊を示すことは言うまでもない。

5. 花崗岩の応力緩和試験時の亀裂進展

応力緩和とは岩盤中に作用していた応力がクリープ挙動による変形によって応力が緩和する現象である。クリープ挙動が、長期的な岩盤のひずみ挙動に着目したものとすると、応力緩和は応力低下に着目したものであると言える。ここでは、2002年度の委託研究成果¹⁾をもとに、応力緩和試験時の花崗岩中における亀裂進展の様子について検討する。

5.1 花崗岩の応力緩和試験

2002年度の委託研究¹⁾において、走査型共焦点レーザー顕微鏡観察下の応力緩和試験を実施しているので、その観察結果を記載する。使用した供試体は前章と同様に稲田花崗岩である。なお、試験方法など試験の詳細は2002年度の委託研究¹⁾を参照にされたい。

花崗岩はDale¹⁸⁾の分類では、花崗岩で最も割れやすい面がリフト面、これと直交する2番目に割れやすい面がグレイン面、この二つの面に直交する面がハードウェイ面とよんでいる。試験ではグレイン面とリフト面で切り取った岩石試料を使用している。

応力緩和試験の結果を図5.1.1に示す。F-1は細粒花崗岩のグレイン面試料のデータ、F-3は細粒花崗岩のリフト面試料のデータ、C-3は粗粒花崗岩のリフト面のデータを表している。このデータの緩和応力量を図5.1.2に示す。細粒花崗岩と粗粒花崗岩の結果を比較すると、図5.1.2に示すように、細粒花崗岩の結果は全て粗粒花崗岩の結果の右側にあり勾配も緩やかである。すなわち、同じ初期設定応力下で細粒花崗岩の方が緩和応力が大きく、初期設定応力の増大に伴い緩和応力も大きいことが分かる。これは粗粒花崗岩中よりも、細粒花崗岩中に先在するマイクロクラックの方が多く、その進展量が大きいことが原因であると考えられる。また、粗粒花崗岩より細粒花崗岩の結果の方がばらつきが大きい。

以上より、得られた知見は以下のようなものである。

- ・細粒花崗岩は、同じ初期設定応力で粗粒花崗岩よりも緩和応力が大きい。
- ・細粒花崗岩は初期設定応力の増大に伴い緩和応力が大きくなる傾向がある。
- ・粗粒花崗岩より、細粒花崗岩の緩和の結果のばらつきが大きい。

つぎに、応力緩和速度と時間との関係を図5.1.3に示す。応力緩和時間は、 $\dot{\sigma} = \Delta\sigma / \Delta t$ で計算される。ただし、 Δt は数秒から10数時間まで様々である。これは、応力緩和が進むにつれて Δt を大きく取って観測したためである。図5.1.3から、ある一定時間を経過するとほぼ相似の形状をもつ応力緩和曲線となることが分かる。

応力緩和速度の変化は3つの段階が存在する。第1段階は実験開始直後から0.5時間程度経過した時点までである。この段階で応力緩和は速く、応力緩和速度は約4~5MPa/hourを示している。第2段階は0.5時間程度経過した時から25~30時間経過した時点までである。この段階の応力緩和速度は約0.1~0.5MPa/hour以下である。第3段階は25~30時間程度経過した時点から実験の終わりまでである。この段階の応力緩和速度は0.05MPa/hour以下である。また、第1段階と第2段階で初期設定応力が大きい供試体の応力緩和速度は、初期設定応力の小さい供試体の応力緩和速度よりも大きい傾向があるが、第3段階では全ての供試体の応力緩和速度はほぼ同じになる。

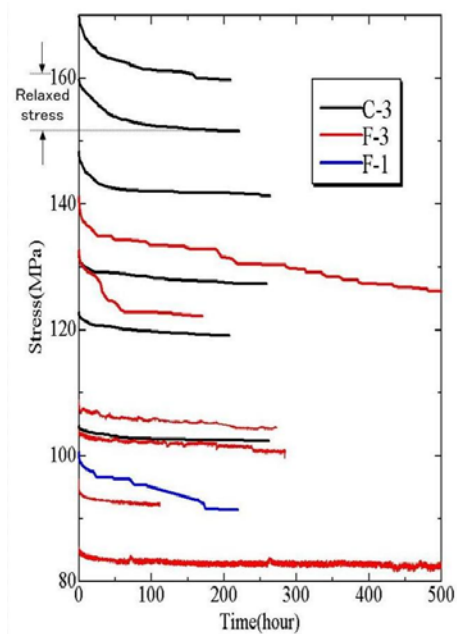


図 5.1.1 応力－時間曲線

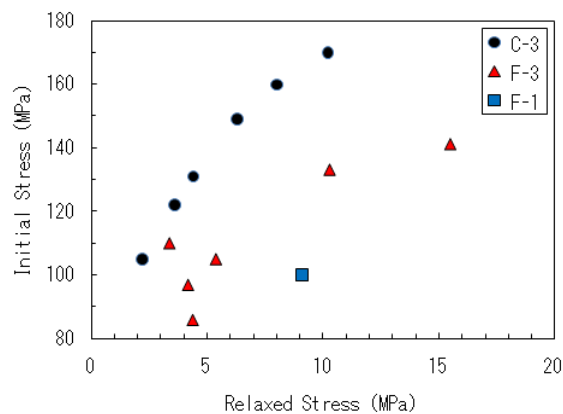


図 5.1.2 細粒花崗岩（F）と粗粒花崗岩（C）の応力緩和量

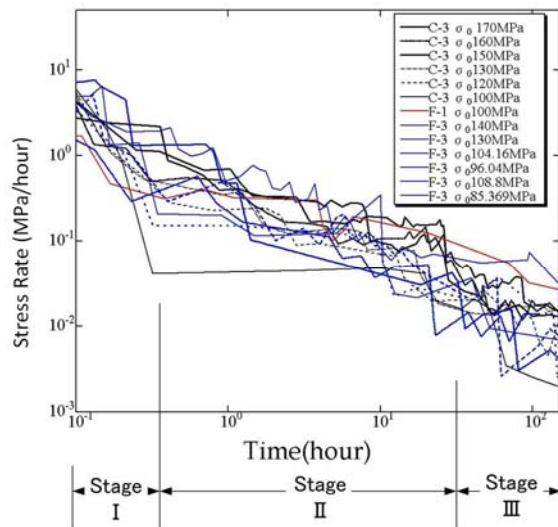


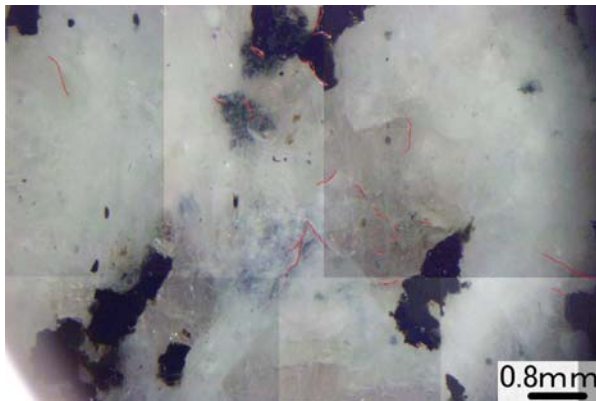
図 5.1.3 応力緩和速度と時間との関係

5.2 花崗岩の応力緩和試験時の亀裂観察

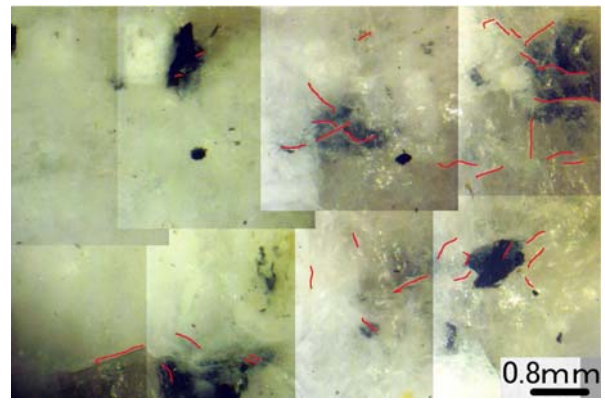
応力緩和試験時の亀裂観察で撮影された代表的な写真を図 5.2.1～図 5.2.6 に示す。写真中の線は発生および進展したクラックを意味する。載荷方向は垂直方向（写真上下方向）である。

図 5.2.1(a)～(f)は初期設定応力の異なる供試体の載荷直後の写真である。初期設定応力が大きい供試体は、初期設定応力が小さい供試体と比較するとクラックの進展量が多いことが分かる。

図 5.2.2～図 5.2.6 は初期設定応力 160MPa 載荷時の供試体の写真である。図 5.2.2 は載荷前の写真である。写真中央の石英内に先在的なクラックが確認できる。また、右上と左下の黒雲母からのクラックの進展がみられる。中央の長石内にもクラックが観察される。図 5.2.3 は載荷後応力緩和試験を開始した時点の写真である（第 1 段階）。写真中央の石英内のクラックが載荷方向に進展を始める。また、左上と右上と左下の黒雲母中におけるクラックも載荷方向に進展がみられる。中央の長石内にはクラックの進展が確認されなかった。図 5.2.4 は応力緩和試験開始より 25 時間経過した時点の写真である（第 2 段階）。写真中央の石英のクラックはさらに載荷方向に進展している様子が確認できる。黒雲母内のクラックの進展は確認されなかった。図 5.2.5 は応力緩和試験開始より 50 時間経過した時点の写真である（第 3 段階）。写真中央の石英内のクラックはさらに載荷方向に進展している様子が確認できる。25 時間経過した段階と比較すると、クラックの進展量が減少したことが分かる。図 5.2.6 は応力緩和試験開始より 150 時間経過した時点の写真である（第 3 段階）。この写真は試験終了の直前に撮影したものである。この段階ではほとんどクラックの進展は確認されなかった。



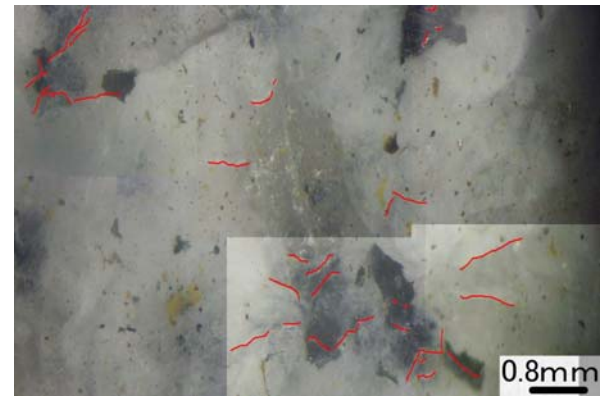
(a) 応力 100MPa



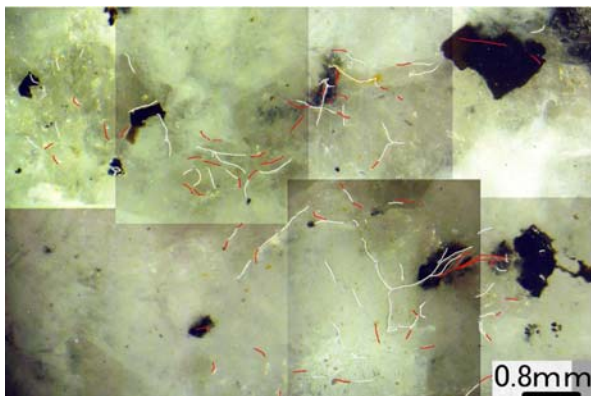
(b) 応力 120MPa



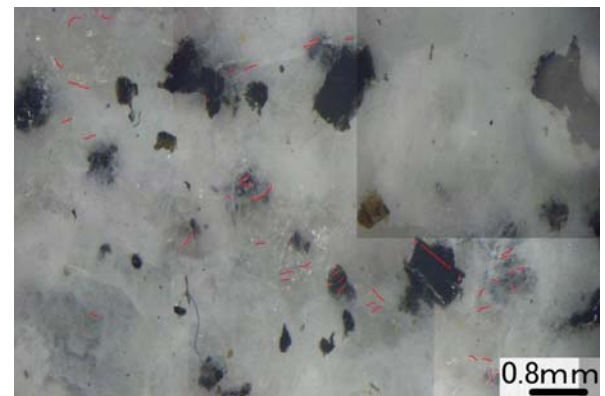
(c) 応力 130MPa



(d) 応力 150MPa



(e) 応力 160MPa



(f) 応力 170MPa

図 5.2.1 初期設定応力の異なる供試体の載荷直後の写真

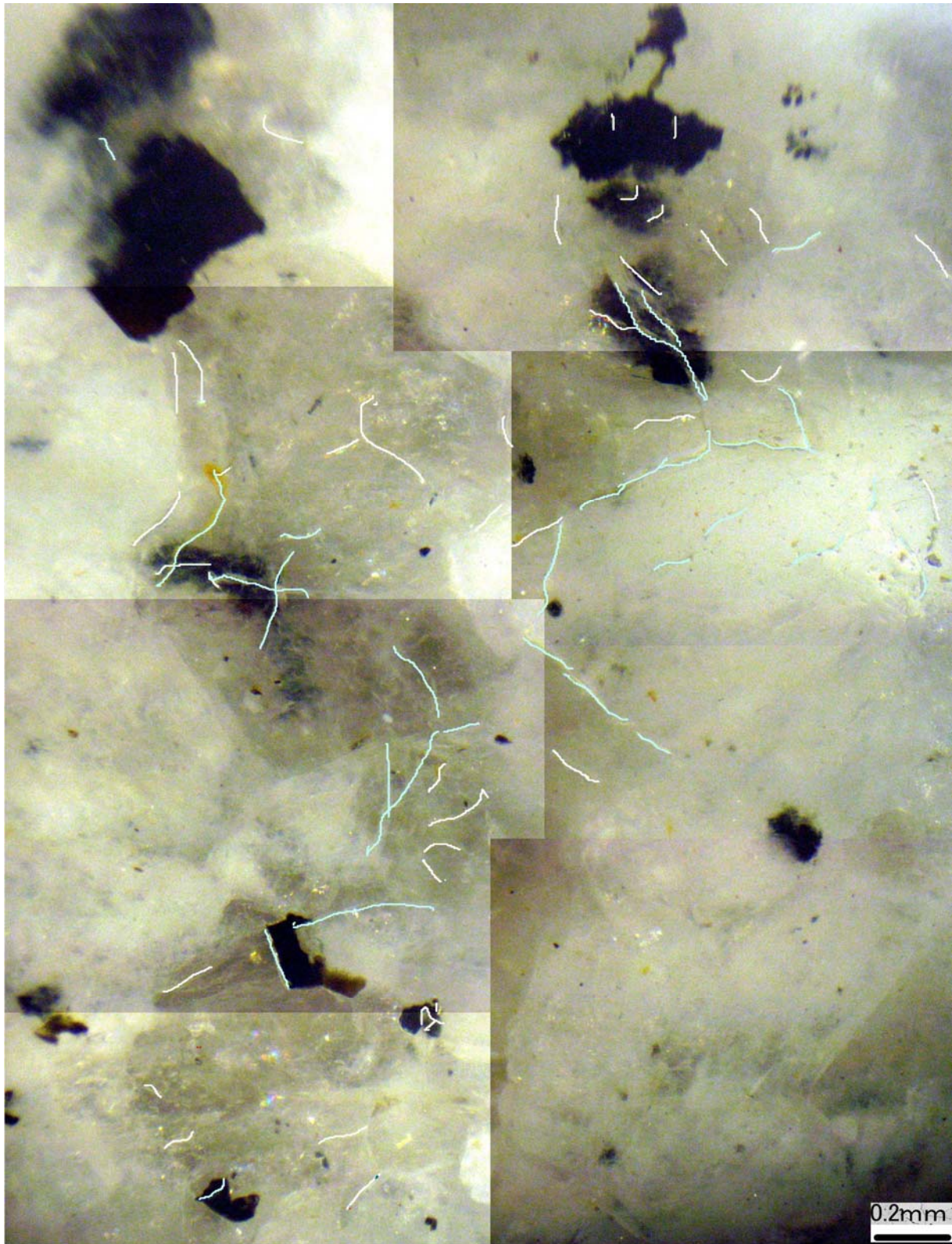


図 5.2.2 初期設定応力 160MPa 試験前の結晶状態

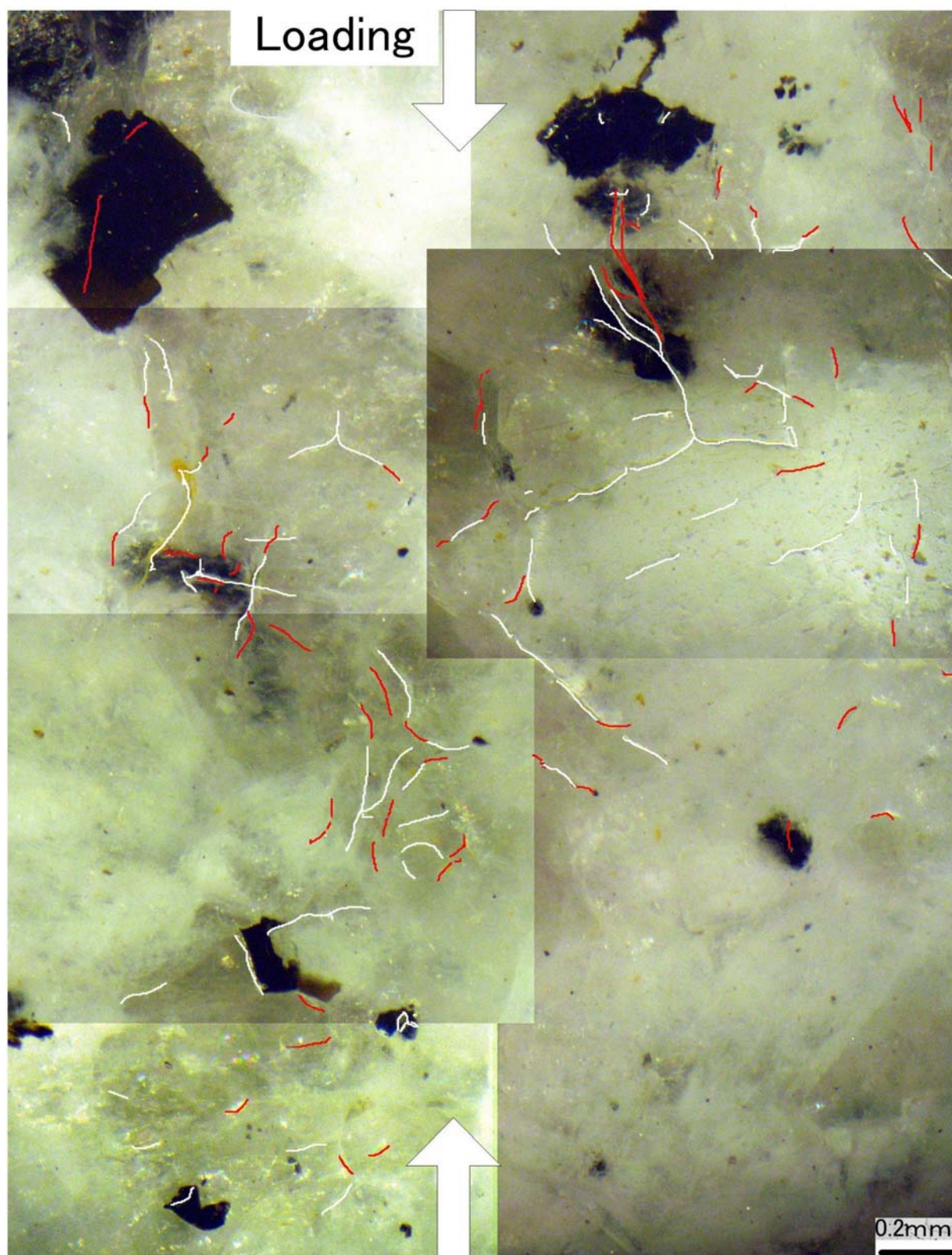


図 5.2.3 初期設定応力 160MPa 試験直後の結晶状態

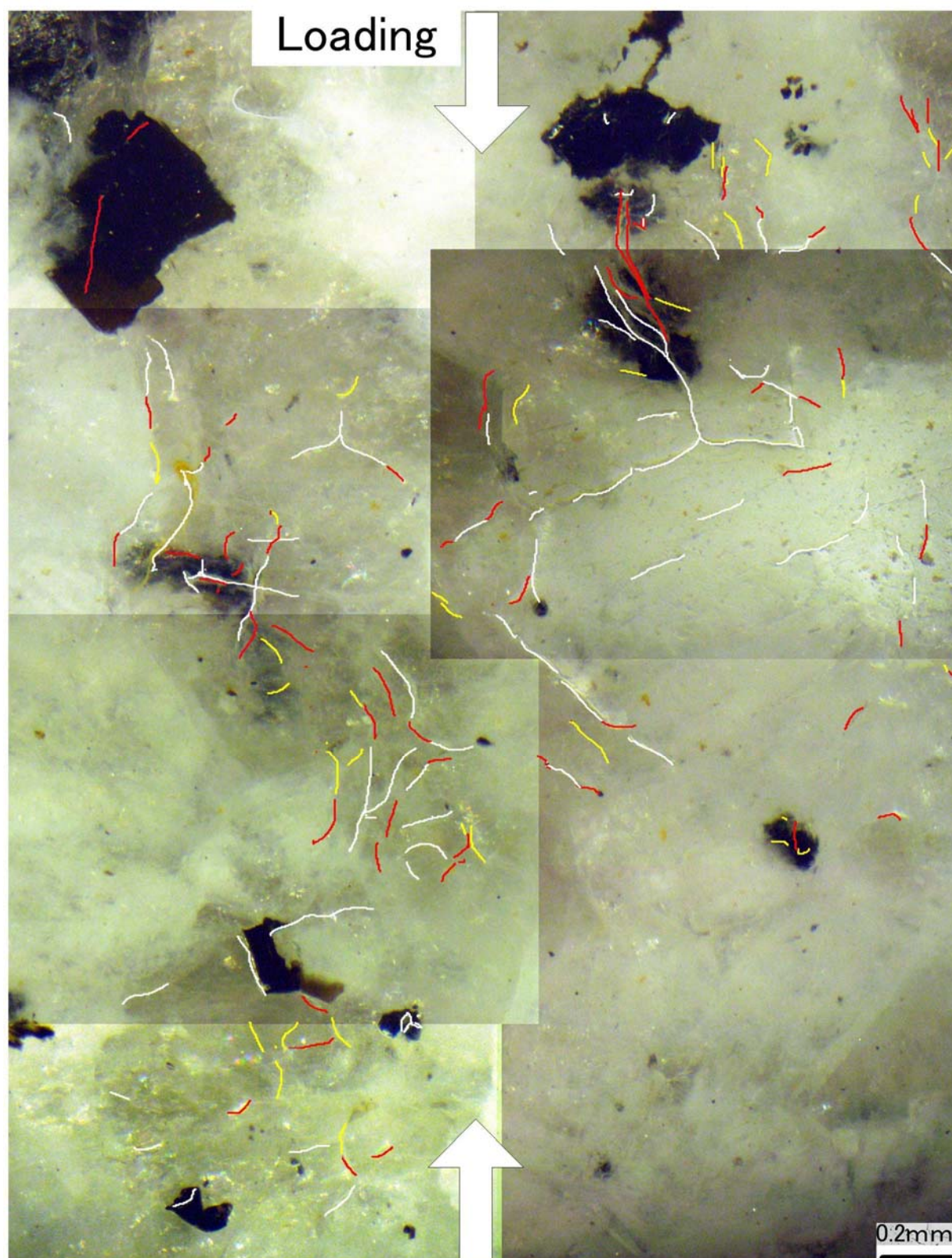


図 5.2.4 初期設定応力 160MPa 試験後 25 時間の結晶状態

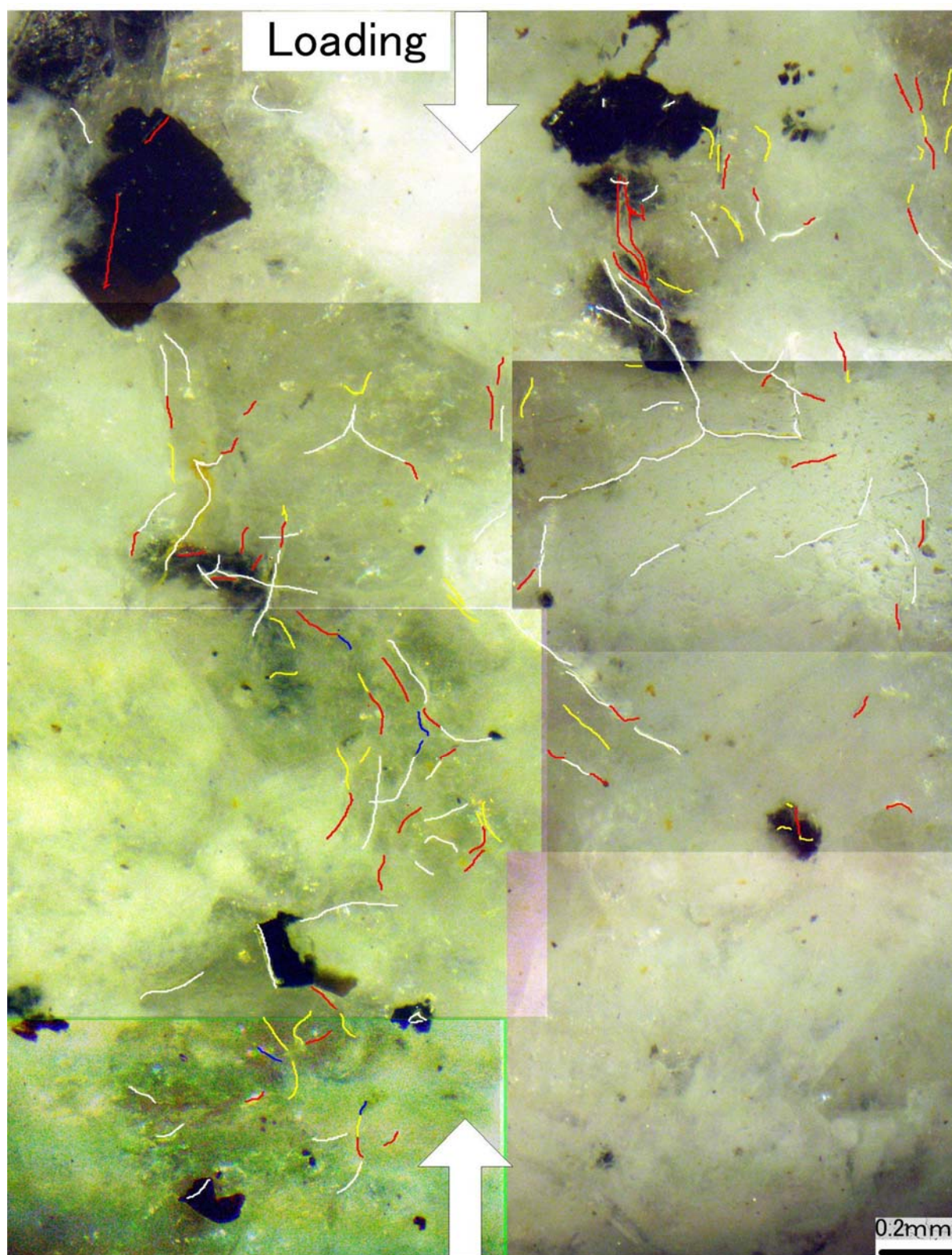


図 5.2.5 初期設定応力 160MPa 試験後 50 時間の結晶状態

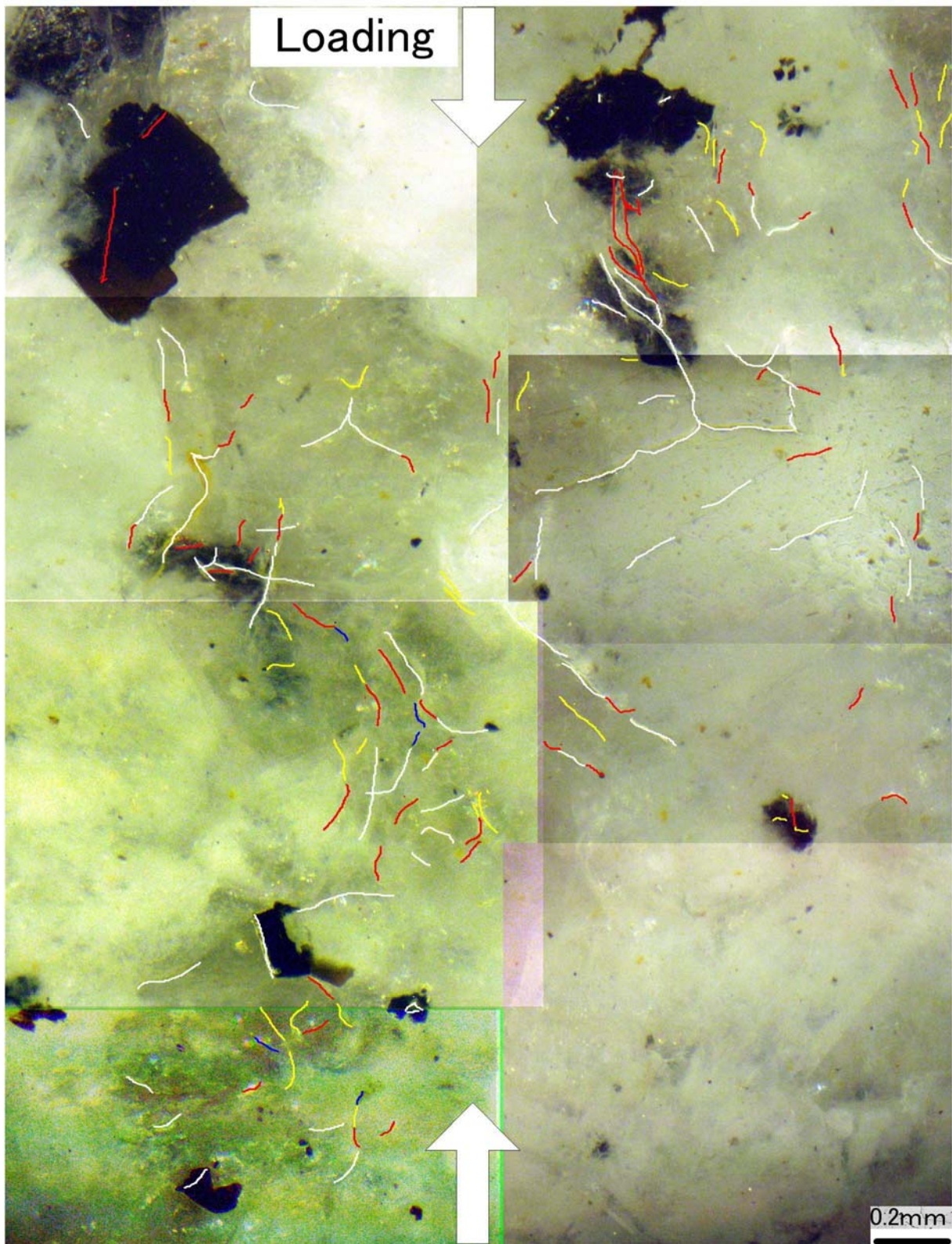


図 5.2.6 初期設定応力 160MPa 試験後 150 時間の結晶状態

5.3 応力緩和試験時の亀裂観察結果のまとめ

石英中のクラックについては載荷直後に先在亀裂が開口し、新たなクラックが生じる。その後、載荷方向に沿ってクラックが進展している。試験開始後 25 時間を経過した時点からクラックの進展量が減少して、50 時間後からはクラックの進展があまり確認されなかった。

黒雲母中のクラックは載荷直後に先在する載荷方向クラックに沿って進展している。その後の進展は確認されなかった。黒雲母の結晶は境界上で鋭い隅角部を形成することが多く、そこでは応力が集中しやすいので、ここからクラックが発生する可能性が高い。

長石中におけるクラックの進展は確認されなかった。

以上より、応力緩和とマイクロクラックの進展には密接な関係があると言える。また、観察されたマイクロクラックについては、載荷方向にはっきりと進展がみられた。

6. 花崗岩の応力緩和試験時のひずみ分布

本章では、2007 年度¹⁹⁾の委託研究成果をもとに、応力緩和試験時の花崗岩中におけるひずみ分布について検討する。

6.1 花崗岩の応力緩和試験

2007 年度の委託研究において、走査型共焦点レーザー顕微鏡観察下の応力緩和試験を実施しているので、その観察結果を記載する。供試体は、MIZ-1 号孔の深度 663.88m～664.00m で採取された土岐花崗岩を用いた。上記区間で 2 つの供試体を作成し供試体名を A2-1、A2-2 とした。なお、試験方法など試験の詳細は 2007 年度の報告書¹⁹⁾を参照にされたい。

図 6.1.1 に応力緩和試験結果を示す。なお、初期設定応力は、A2-1 は 67.9MPa、A2-2 は 46.2MPa と設定した。図より、緩和応力量は、A2-1、A2-2 とともに約 10MPa 程度で差はないが、応力の時間的な緩和状況が異なり、A2-1 では 400 時間を過ぎても応力が僅かではあるが緩和しているのに対し、A2-2 では 80 時間くらいからほとんど応力が緩和しなくなった。これは、初期設定応力の違いによるものと思われ、初期設定応力が大きい方が応力が一定になるまでに長い時間が必要であることが分かる。

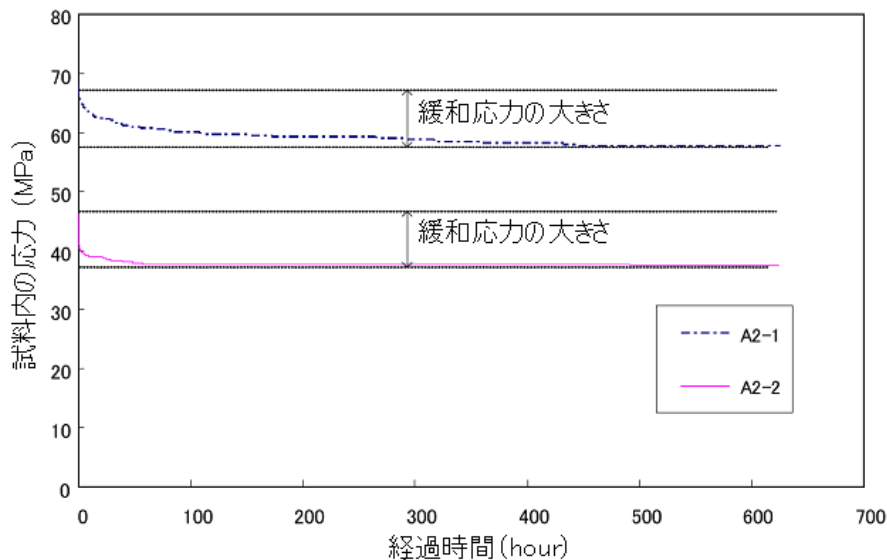


図 6.1.1 応力緩和試験結果

6.2 花崗岩の応力緩和現象における微細構造の変化

走査型共焦点レーザー顕微鏡を用いると、花崗岩の造岩鉱物である石英、黒雲母、長石、特に、石英と黒雲母の表面と粒子の境界を鮮明に観察することができる。本研究では、载荷直後（初期状態）の顕微鏡観察画像と応力緩和試験終了時の顕微鏡観察画像を用いて、応力緩和による局所的なひずみ分布を計算した。すなわち、载荷直後の画像に任意の評点を定めて四角形メッシュを構成し、応力緩和試験終了後（変形後）の画像においてその標点を探し出して特定し、各四角形頂点の変位を求め、有限要素近似を適用してひずみ分布を計算した。

図 6.2.1、図 6.2.2 に各供試体の初期状態と、設定した変位計測メッシュを示す。図からわかるように、変位計測メッシュは石英（Q）の内部、黒雲母（B）の内部およびその粒界に配置してある。

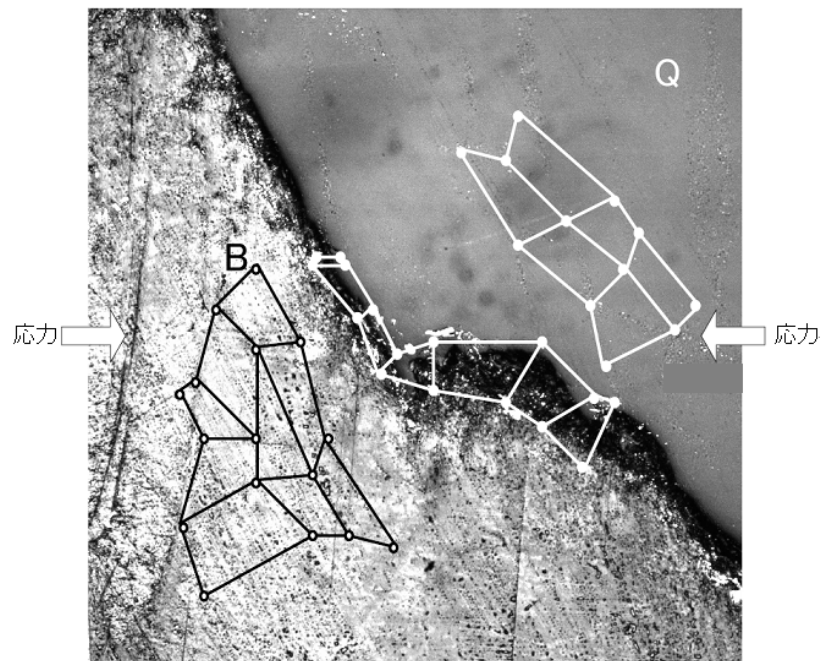


図 6.2.1 供試体 A2-1 の初期状態と変位計測メッシュ

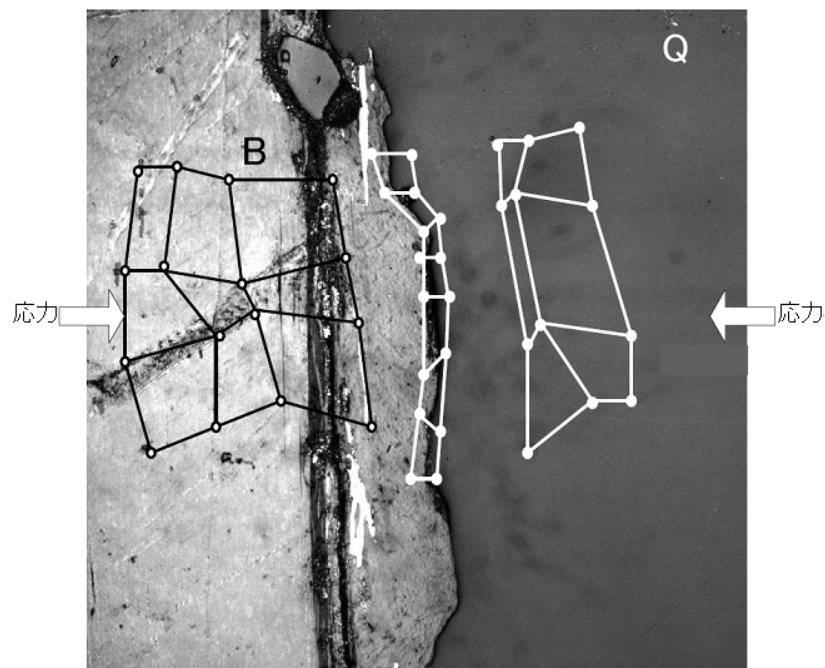


図 6.2.2 供試体 A2-2 の初期状態と変位計測メッシュ

6.3 平均ひずみと偏差ひずみの算定

岩石や岩盤などの内部に空隙を有する材料の変形破壊挙動は、この材料が等方性を有すると仮定すると、平均ひずみ（体積ひずみともよばれる） $\bar{\epsilon}$ と偏差ひずみ ϵ' の変化によって記述される。平面ひずみ状態（ $\epsilon_{33} = \epsilon_{13} = \epsilon_{23} = 0$ と仮定）における平均ひずみ $\bar{\epsilon}$ と偏差ひずみ ϵ' は以下のように定義される。

平面ひずみ状態より、任意の点のひずみ ϵ を式(6.1)とおくと平均ひずみの各要素は式(6.2)のようになるので、平均ひずみ $\bar{\epsilon}$ は式(6.3)のようになる。

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & 0 \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

$$\bar{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{3}(\epsilon_{kk}\delta_{ij}) = \frac{1}{3}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})\delta_{ij}, \quad \text{ただし } \epsilon_{33} = 0 \quad (6.2)$$

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

よって、偏差ひずみ ϵ' は次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon - \bar{\epsilon} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{3}(2\epsilon_{11} - \epsilon_{22}) & \epsilon_{12} & 0 \\ \epsilon_{21} & \frac{1}{3}(-\epsilon_{11} + 2\epsilon_{22}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3}(-\epsilon_{11} - \epsilon_{22}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.4)$$

また、平面ひずみ状態における平均ひずみの大きさ $\|\bar{\epsilon}\|$ と偏差ひずみの大きさ $\|\epsilon'\|$ は次式のよう定義できる。

$$\|\bar{\epsilon}\| = (\bar{\epsilon}_{11}^2 + \bar{\epsilon}_{22}^2 + \bar{\epsilon}_{33}^2)^{1/2} = \left[\frac{1}{3}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})^2 \right]^{1/2} \quad (6.5)$$

$$\|\epsilon'\| = \left[6(\bar{\epsilon})^2 - 2\epsilon_{11}\epsilon_{22} + 2\epsilon_{12}^2 \right]^{1/2} \quad (6.6)$$

載荷前後における隣接した鉱物粒子と粒界のひずみ状態を調べるために、図 6.2.1、図 6.2.2 で設定したメッシュにおける平均ひずみと偏差ひずみの等高線を算定した。その結果を図 6.3.1 および図 6.3.2 に示す。

供試体 A2-1 については、図 6.3.1 を見ると、平均ひずみに比して偏差ひずみが相対的に大きく

なっている。すなわち、花崗岩のように緻密で多くの異なった性質の鉱物が集合した多結晶材料では、局所的な変形の主な要因となるのはせん断であるということである。

つぎに、供試体 A2-2 について、図 6.3.2 を見ると、ここでもやはり、平均ひずみに比して偏差ひずみが相対的に大きくなっている。これらの図は上記と同様にせん断が変形の主な要因であるということを示している。また、石英 (Q) において粒界や黒雲母 (B) よりも大きな偏差ひずみが見られることから、石英粒子が局所的な欠陥の存在や三次元的な結晶形状の影響を受けていることが推定される。

一般に知られているように、多結晶材料における局所的なひずみは粒子の形状に大きく影響される。本研究においても粒子表面あるいは粒界においてひずみ量は様々な値を取ることが観察され、局所的な形状に影響を受けていることが確認できた。

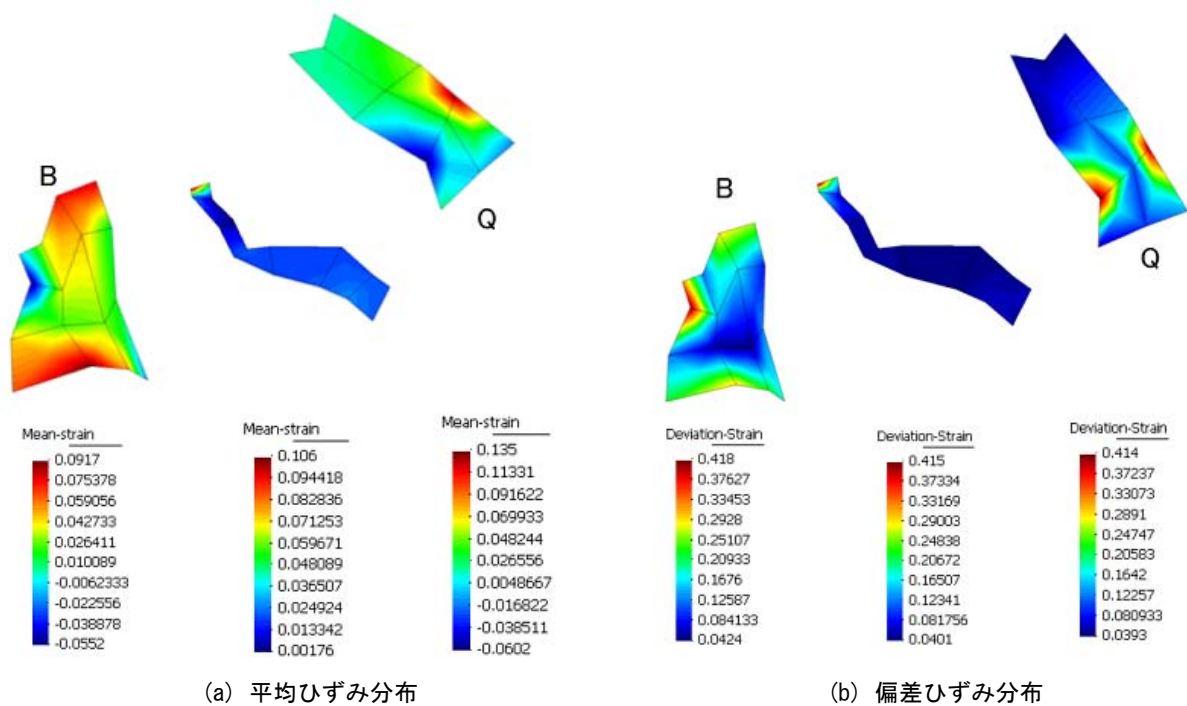


図 6.3.1 供試体 A2-1 のひずみ分布

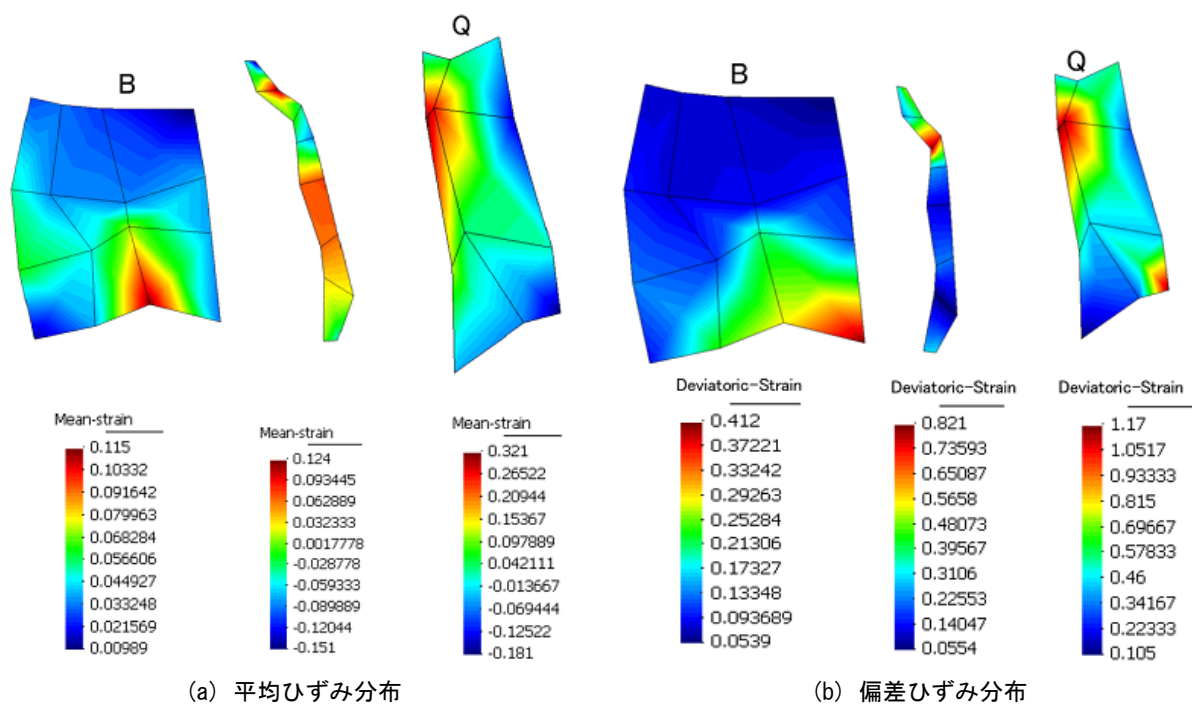


図 6.3.2 供試体 A2-2 のひずみ分布

7. 石英の溶解実験

圧力溶解は地質学的には、多孔質な堆積岩の圧密や変成岩の変形に関与する重要な機構であり、多くの研究者が様々な力学・化学条件下で研究を実施してきた。殊に、石英は最も地球上で一般的な鉱物であるため圧力溶解の研究によく用いられており、様々な pH、温度、応力条件下における石英の溶解実験が実施されて、溶解機構が研究されてきた。しかしながら、これらは全て、地質学が要求する高温・高圧の条件下における研究であることに注意する必要がある。

Berger et al²⁰⁾、Brady and Walther²¹⁾、Brady and Walther²²⁾、Broekmans²³⁾、Knauss and Wolery²⁴⁾は石英の圧力溶解における pH と温度の影響を調べている。Renard, Ortoleva and Gratier²⁵⁾ and He, Hajash and Sparks²⁶⁾は載荷圧の影響を調べた。Schwartzentruber, Fürst and Renon²⁷⁾は高温(90°C)の条件下における pH 依存の溶解速度式を導いている。

本研究では、高レベル放射性廃棄物の地層処分を考慮した各種 pH、温度、応力条件下における石英の溶解実験を実施している。特に、今年度の研究では溶解速度に対する、

1) 高圧下(約 200MPa~250MPa)と様々な温度条件下における pH の影響

2) 高 pH 下(pH11.7)における温度と載荷圧の影響

を調べている。これらの実験結果を基にして、様々な力学(載荷圧)・化学(pH)・温度条件下における石英の溶解速度が求められる。なお、同じ結果から風化の過程も推定することが可能となるものと考えられる。

7.1 実験内容

7.1.1 供試体および実験の概要

人工石英の単結晶のブロックから切り出して供試体に成形した。ただし、この単結晶ブロックには僅かに結晶欠陥が含まれている。実験は、閉鎖系(溶液滞留型 closed fluid 型)と開放系(溶液透過 flow-through 型)の 2 種類を実施している。供試体は閉鎖系と開放系で形状の異なる 2 種類を用いた。試験で使用する供試体の形状を図 7.1.1 に示す。同図(a)の供試体は閉鎖系実験に用いたものであり、接触部の面積は約 0.785mm²である。同図(b)の供試体は開放系実験に用いたものであり、接触部の面積は約 7.068mm²である。

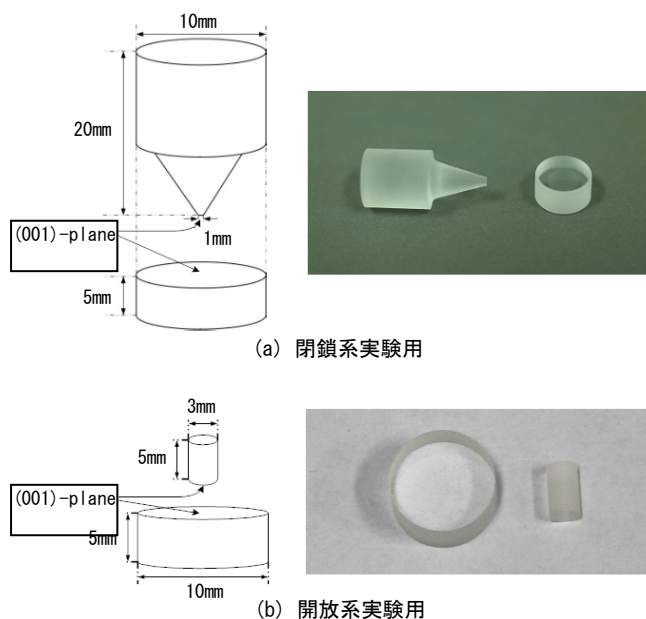


図 7.1.1 石英供試体

また、閉鎖系実験には初期の pH が 7、9、11、13 の 4 種類の溶液を用いた。なお、pH は試薬級の NaOH を用いて調整した。開放系実験では、pH 11.7 と設定した。載荷実験の後に載荷面の状態を走査型共焦点レーザー顕微鏡(CLSM、Olympus 型番：OLS1100)で観察した。この観察データ（溶解後の表面の三次元形状）からも溶解・沈殿量を算定している。また、載荷試験中に採取した溶液の Si 濃度を高周波誘導結合プラズマ原子発光分光法(ICP-AES、島津製作所 型番：ICPS-7500、セイコー電子工業 型番：SPS1500R)によって分析した。

7.1.2 閉鎖系（溶液滞留型）実験

閉鎖系（溶液滞留 closed fluid 型）実験装置の模式図と写真を図 7.1.2～図 7.1.4 に示す。実験装置は、(a)載荷装置>Loading system)、(b)測定装置>Data acquisition system:ひずみゲージ(東京測器 CE-2)、ロードセル(東京測器 CLS-10KNB)、デジタルひずみ測定器(NEC DC3100)、コンピュータ(Sony Vaio Type F))、(c)観察装置(Observation system)の 3 つに分かれている。

閉鎖系実験は、pH の影響を調べるために、室温(25°C で一定)、載荷圧 250MPa の下で pH を変えて (pH 7, 9, 11, 13) 実施した。載荷はエアポンプ、レギュレータからピストンを介して行った。pH 調整には NaOH を用いている。

つぎに、載荷圧の影響を調べるために、ポリカーボネートの円筒形容器に供試体を入れ、pH 調整した溶液を満たす。エアポンプにて装置に初期の載荷をし(約 0.1 MPa)、ピストンと供試体を密着させる。載荷圧力は、先端部 (0.785mm²) の圧力に換算して 90～250 MPa である。円錐台供試体の上部に所定の圧力が載荷され、その状態で約 2 週間 (300～310 時間) 放置する。この一週間の期間は、測定装置で継続的に圧力とひずみが測定されている。2 週間後、容器から供試体を取り出し、下部の石英円柱供試体の接触部分を走査型共焦点レーザー顕微鏡にて観察する。また、溶液の Si 濃度を ICP-AES で測定する。

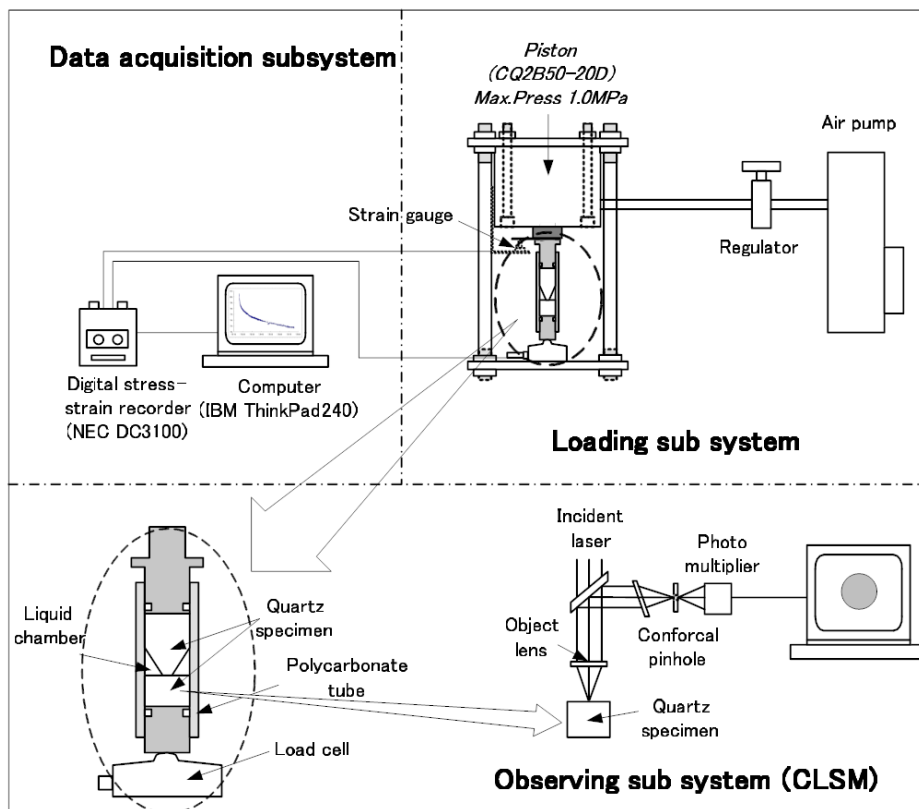


図 7.1.2 閉鎖系（溶液滞留 closed fluid 型）実験装置の概要

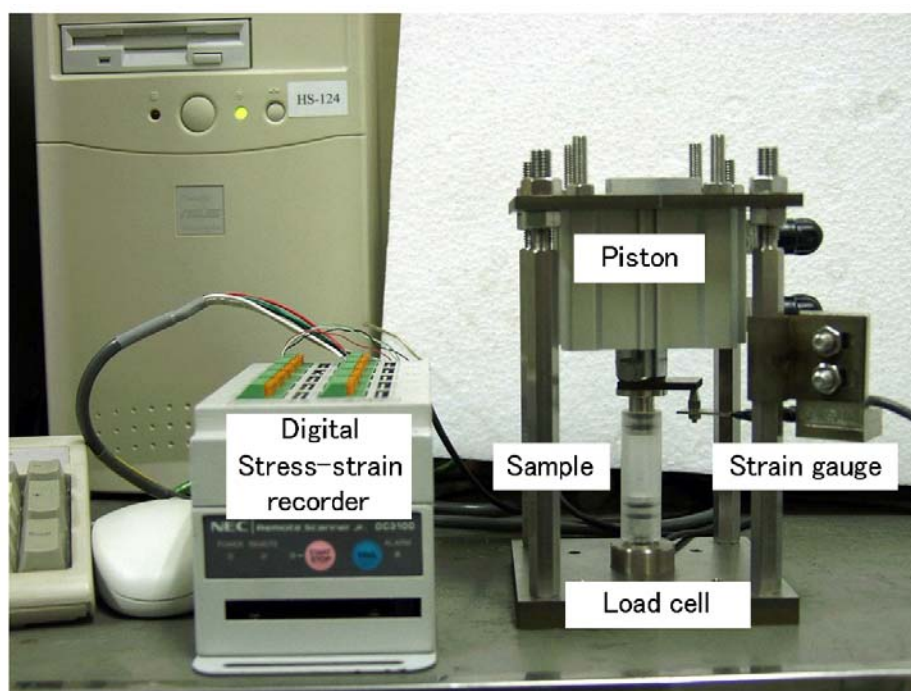


図 7.1.3 閉鎖系実験装置の全体写真

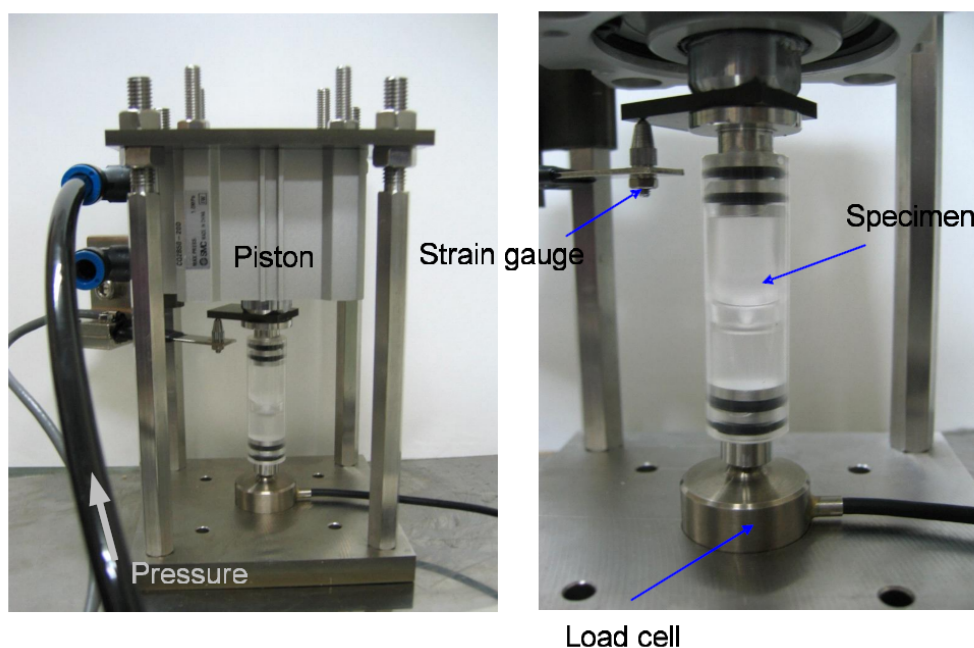


図 7.1.4 閉鎖系実験装置の载荷装置

7.1.3 開放系(溶液透過型)実験

開放系（溶液透過 flow-through 型）実験装置を図 7.1.5 に示す。高 pH (=11.7) 下で様々な応力（7.32~25.27 MPa）と温度（35~70°C）を変えて石英の圧力溶解実験を実施した。開放系実験の目的は、実験中に溶液の pH を一定に保つためである。荷重は供試体の接触部に一定応力が持続的に载荷されるように、鉄の重りにより一定荷重を図中で示したピストン上部に加えた。な

お、一定の温度を維持するために、加圧装置（loading system）を恒温槽に入れてある。ただし、溶液の流入タンク（inlet tank）は重力を利用した滴下をするために、恒温槽の外部に設置した。滴下流量は 0.15 ± 0.05 ml/h となるように調整した。溶液は、主として加圧面で溶解反応に関与し、流出タンク（outlet tank）に貯まる。これを、3、4 日毎に採取し、ICP-AES で Si 濃度を測定した。載荷面の溶解状況については、試験終了後に供試体を取り出して、走査型共焦点レーザー顕微鏡（CLSM）で表面の形態を観察した。この開放系実験の結果により、経過時間毎の溶解 Si 量が計測され、したがって、溶解速度が算定される。

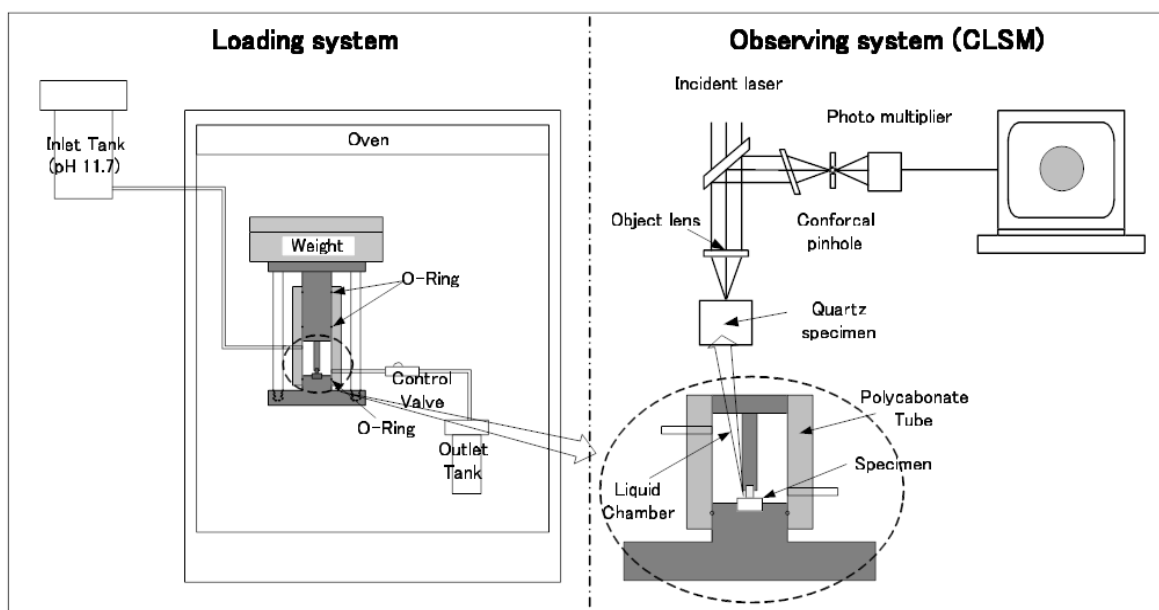


図 7.1.5 開放系（溶液透過 flow-through 型）実験装置の概要

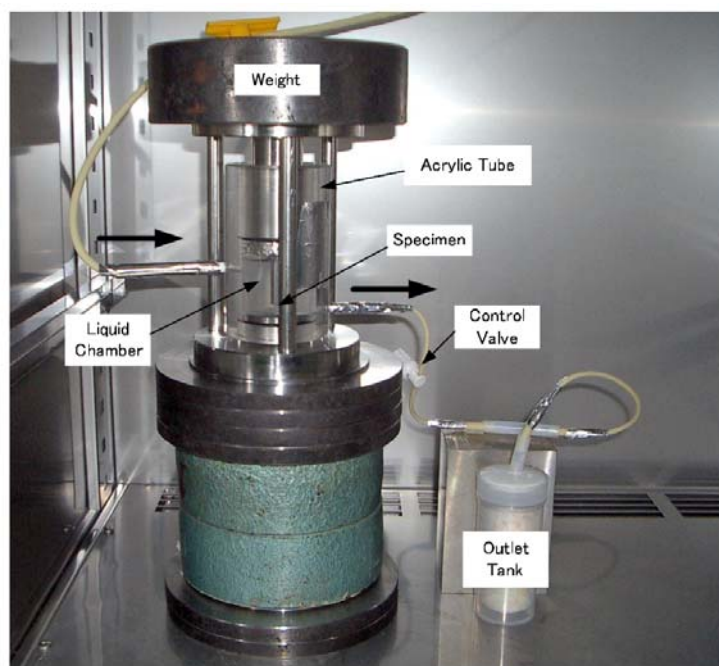


図 7.1.6 開放系実験装置の全体写真

7.1.4 レーザー顕微鏡および分析装置

閉鎖系と開放系における石英の圧力溶解実験後に、供試体表面を走査型共焦点レーザー顕微鏡（CLSM）で観察した。用いたレーザー顕微鏡は 488 nm の青色レーザー光を使った Olympus OLS1100 である。レーザー光の走査方式は、ガルバノメータスキャナ 2 台による光偏向を使っており、高速かつ高分解能を確保している。対物レンズは×5 から×100 まで使うことができる。OLS1100 の仕様概要および写真を表 7.1.1、図 7.1.7 に示す。画像は通常、1024×1024 ピクセルのデータとして得られるが、これは変更可能である。例えば、×100 の対物レンズを用いた場合、1 ピクセルは 125 nm に相当する。デジタルズームを適用すると、更に倍率を上げることができる。Olympus OLS1100 は共焦点光学系を用いて高解像度、高コントラストの観察画像を得ることができ、また光軸方向の解像度が向上している。レーザービームを対物レンズで微小なスポットに絞り、試料上を X-Y 方向に走査して試料からの反射光を検出器で捉えることにより、通常の光学顕微鏡では全体的にぼやけた像になってしまうのに対し、共焦点光学系では極めて鮮明な像が得られる。

表 7.1.1 走査型共焦点レーザー顕微鏡 OLS1100 システム

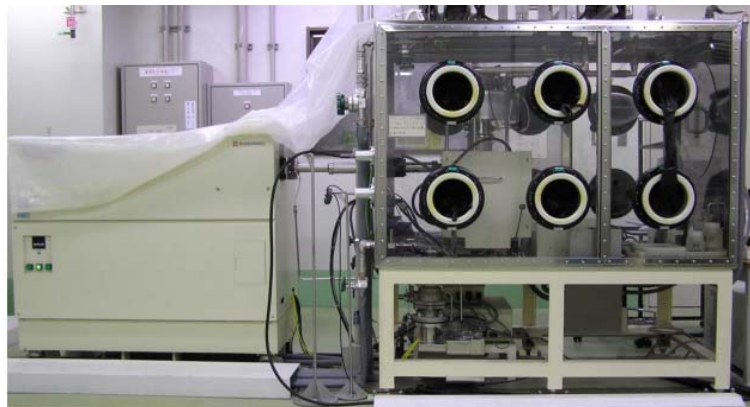
ユニット	仕様
Ar レーザー	5 mW 出力・直線偏光 強制空冷 Ar イオンレーザー（488 nm） 消費電力 100 V, 10 A (max)
走査方式	ガルバノメータスキャナ 2 台による光偏向
シャッター	非走査時レーザー遮断
走査範囲	視野数 18 の円に内接する正方形領域、 または視野数 16 の円に内接する 4 : 3 の長方形領域 Dizital ZOOM : 1 倍から 6 倍まで
ピンホール	円形ピンホール
光検出器	フォトマルチプライヤ
Z レボルバ	レボルバ上下方式、電動対物切替 分解能 0.01 μm
AF	レーザー反射式
寸法 (mm)	860(幅)×1120(奥行)×1218(高さ)
質量	170 kg



図 7.1.7 走査型共焦点レーザー顕微鏡 OLS1100

また、採取した溶液の Si 濃度を高周波誘導結合プラズマ原子発光分光法 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry: ICP-AES) によって分析した。

分析に用いた島津製作所製 ICPS-7500 およびセイコー電子工業製 SPS1500R の写真を図 7.1.8 に示す。



(a) 島津製作所製
(ICPS-7500)



(b) セイコー電子工業製
(SPS1500R)

図 7.1.8 分析に用いた装置

7.1.5 実験手順

閉鎖系と開放系における石英の圧力溶解実験の実験手順を以下に示す。

○閉鎖系（溶液滞留 closed fluid 型）実験

- 1) NaOH 水溶液と試料を載荷装置の円筒型容器に設置する。
- 2) 試料が入っている円筒型の溶液上上部に圧力測定ゲージを、下部にひずみ測定ゲージを設置し測定装置の圧力・ひずみ計入力部に接続する。
- 3) エアポンプにて装置に載荷する。載荷圧力は、先端部 (0.785mm^2) の圧力に換算して 90 ~ 250MPa である。円錐台試料の上部に所定の圧力が載荷され、その状態で約 2 週間 (300 ~ 310 時間) 放置する。この 1 週間の期間は、測定装置で継続的に圧力とひずみが測定されている。
- 4) 1 週間後、容器から試料を取り出し、下部の石英円柱試料の接触部分を走査型共焦点レーザー顕微鏡にて観察する。また、溶液の Si 濃度を ICP-AES で測定する。

○開放系（溶液透過 flow-through 型）実験

- 1) 载荷装置に資料をセットする。
- 2) pH11.7 に調整した水酸化ナトリウム水溶液を流入タンクに入れる。
- 3) 水溶液が一定量流れるようにバルブを調整し、载荷装置内に水溶液を流す。
- 4) 载荷装置上部にウェイトを置き、圧力をかける。
- 5) 流出タンクに溜まった溶液を 48 時間に 1 度回収する。
- 6) 回収した溶液を次の点に従って ICP-AES で分析し、Si 濃度を求める。
 - ・ NaOH を 0.5mol 含む Si の標準溶液を希釈して分析に用いる標準溶液を 5 種類作成する (2.0, 0.8, 0.4, 0.1, 0.01 [ppm])。
 - ・ 実験で得られた溶液を蒸留水で希釈する。
 - ・ 標準溶液を ICP-AES にかき、濃度と発光線の強度の関係を求めグラフにする。
 - ・ 希釈した実験用液を ICP-AES にかき、求まる発光線の強度から標準溶液のグラフを利用して濃度を求める。
- 7) 試料表面を走査型共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) で観察する。

なお、温度・pH の条件は変えず、ウェイトの重さを変えて 2 度実験を行った。温度は放射線廃棄物の埋設される地下約 400m とほぼ同じ条件に設定した。また、試料に加圧された圧力は 1 回目は 9.86MPa、2 回目は 13.72MPa とした。

7.2 閉鎖系実験結果と考察

7.2.1 供試体の表面変位および表面観察結果

室温(25°C で一定)、载荷圧約 200MPa の下で pH を変えて (pH 7, 9, 11, 13) 実施した閉鎖系実験のひずみ挙動を図 7.2.1 に示す。载荷中における供試体上端部の変形状態は、カンチレバー型の変位計で計測されているので計測結果を軸ひずみに換算している。この図中、供試体 1 のデータは計測途中で電氣的な事故により欠測となった。同様に、供試体 3 の変位 (ひずみ) データも欠測となっている。また、供試体 4 は約 50 時間を経過した時点で接触面に亀裂が発生したため、石英溶解を評価するには不適当なデータであると判断した。この計測結果で分かるように、表面変位の時間的変化はほとんどない。すなわち、後述する供試体表面の圧力溶解は変位にはほとんど表れない。

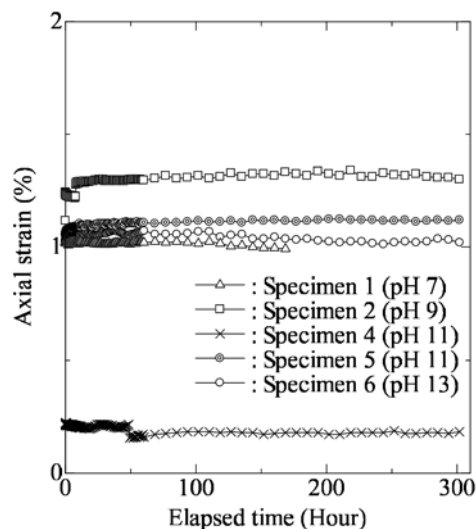


図 7.2.1 軸ひずみの時間的変化

つぎに、走査型共焦点レーザー顕微鏡による供試体表面の観察結果について述べる。

図 7.2.2 に示すように、den Brok²⁸⁾は圧力溶解現象に関して、いくつかの現象論モデルを提案している。図中の薄膜拡散モデルでは、結晶などの粒子表面に吸着された薄膜水によって圧力溶解が惹起されるとしている。自由表面圧力溶解モデルでは、接触部境界における隙間中の自由水によって圧力溶解が起こるとする。島・水路モデルでは、接触部表面は平坦ではなく、ナノメートルあるいはミクロンのスケールの島状凸部 (island) と水の出入りが可能な水路 (channel) が形成されており、圧力溶解後、溶解物質はこの水路と通って移動するとしている。石英の圧力溶解実験後の表面を走査型共焦点レーザー顕微鏡で観察した結果を図 7.2.3 に示す。これを見る限り、島・水路モデルが適切と思われる。島・水路モデルでは、微細な水路、すなわち亀裂が継続的に進展・形成されるが、これは、亀裂先端部に応力が集中してエネルギーレベルが高まり、反応場が形成されることに加えて、3.1.5 項で述べた水和溶解反応の結果 (図 3.1.5 参照)、OH 基が残り、狭い亀裂部の pH が上がって益々反応が促進され、亀裂が深く抉れるという循環過程に陥った結果であると考えられる。

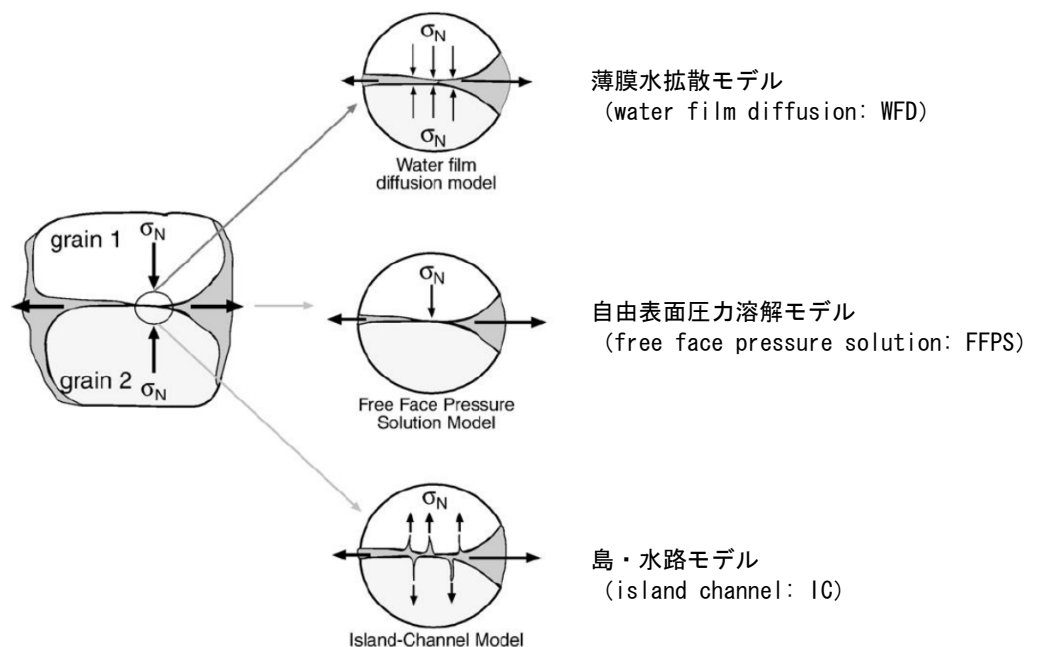


図 7.2.2 den Brok による圧力溶解の現象論モデル²⁸⁾

(den Brok²⁸⁾ に一部加筆)

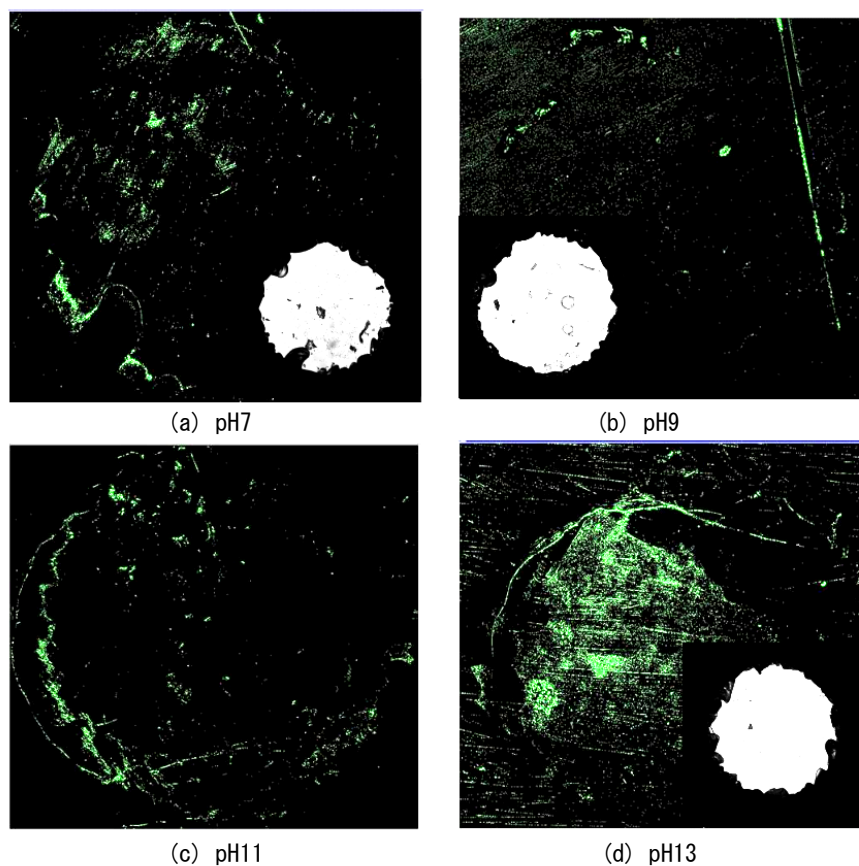
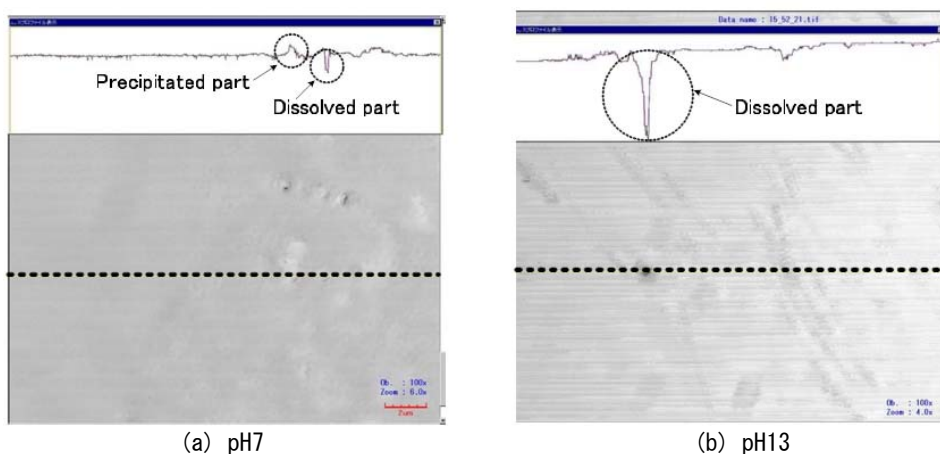


図 7.2.3 圧力溶解後の供試体表面の顕微鏡観察写真

図 7.2.4 は圧力溶解後の供試体表面における溶解部分並びに再沈殿物の堆積状態を示している。図中の(a), (b)はそれぞれ pH7、pH13 の観察結果であり、その一部を拡大し、点線の位置で断面を表示したのが、同図の上部の曲線である。この図から、島・水路モデルが適切であることが推定される。すなわち、格子欠陥のある位置等で石英の圧力溶解は始まり、その位置で「水路」、すなわち亀裂が深くえぐれていく。溶解した石英（水溶性シリカ）は水路を通じて外部に拡散現象によって運ばれるが、外部水中では容易に溶解限度を超えるので、周囲に再沈殿する。その様子が図 7.2.4 から理解される。



(a) pH7

(b) pH13

図下部の写真は供試体の表面の観察写真。上部はその点線位置の断面の起伏を表す。

図 7.2.4 圧力溶解後の供試体表面の顕微鏡観察写真

7.2.2 石英の圧力溶解における pH の影響

石英の圧力溶解における pH の影響については、多くの研究報告がなされている。石英の圧力溶解は、基本的には水和反応であり、石英の Si-O 結合を水分子が切ることによって引き起こされる（図 3.1.3 参照）¹²⁾。この溶解反応は 4 段階の素反応から成る（図 3.1.3）。この反応速度は pH に依存している。pH 5～7 の間では溶解速度は大きな影響を受けないのに対して、pH 8～13 の間では溶解速度は大きな影響を受けることが知られている²¹⁾。これらの予察結果を基に、4 種類の溶液（pH7, 9, 11, 13）を用意し、一定温度（25°C）の下で高圧力（約 200 MPa）を 14 日間载荷して閉鎖系実験を実施し、pH の影響を調べた。ただし、ここでの pH の影響とは初期条件としての pH の影響である。

溶液中における Si 濃度は実験後に ICP-AES で測定し、溶解速度を算定した。実測データと算定された溶解速度を表 7.2.1 並びに図 7.2.5 に示した。なお、図 7.2.5 中には Brady and Walther²¹⁾ および Wollast and Chou²⁹⁾ の結果も示してある。ただし、これらの報告は接触面で応力を载荷していない実験の結果であり、我々が実施した応力载荷下での実験結果と数値の相違があることに注目されたい。本実験結果から、溶解速度に载荷応力が大きな影響を与えることが判った。ただし、図 7.2.5 から判るように、pH に対する依存の程度、すなわち、データの近似直線の傾きは、载荷応力の有無にそれ程大きな影響を受けていない。

本実験で得られた溶解速度 v の pH 依存度は、近似的に、次式のように与えられる。

$$\log v = 0.25\text{pH} - 12.75 \quad (7.1)$$

表 7.2.1 閉鎖系実験における溶解速度の pH 依存性

pH	Si 濃度 [mol/dm ³]	溶解速度 [mol/cm ² s]
7	0.000257	1.020E-11
9	0.000622	2.469E-11
11	0.002157	8.562E-11
11	0.003251	1.290E-10
13	0.007325	2.907E-10
13	0.025267	1.003E-09

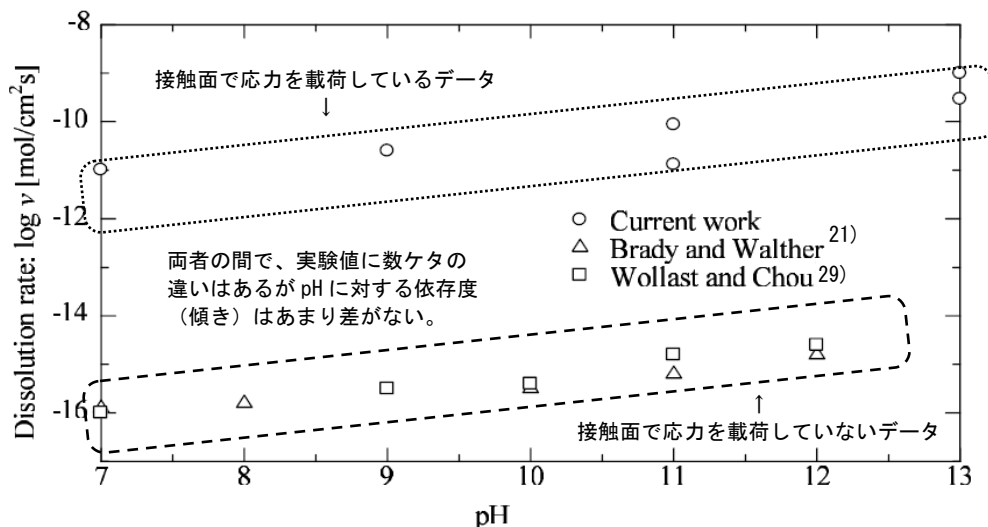
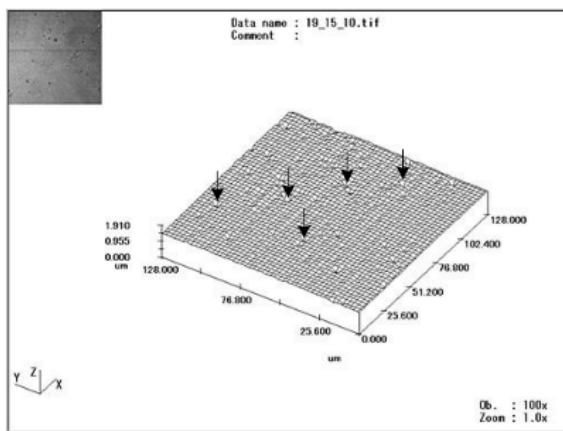


図 7.2.5 石英の溶解速度における pH 依存性

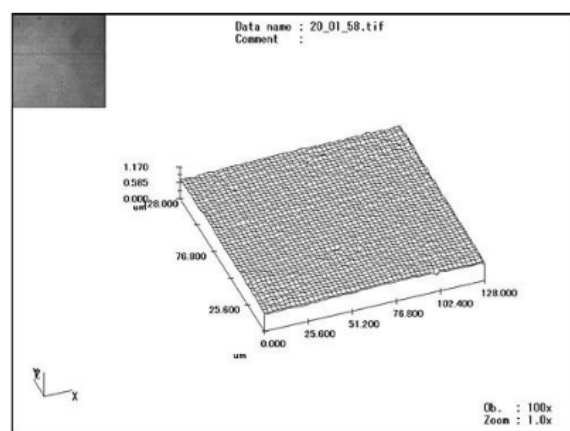
7.3 開放系実験結果と考察

7.3.1 供試体の表面観察結果

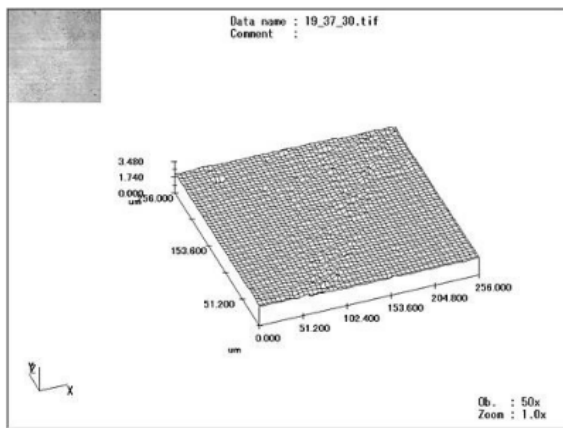
圧力溶解後の供試体表面の三次元像および二次元像を、それぞれ、図 7.3.1 と図 7.3.2 に示す。これらの画像から、溶解部分並びに再沈殿部分を容易に読み取ることができる。なお、図 7.3.1(a) の矢印で示したのは、溶解部分である。一方、図 7.3.2(b) の周囲より明るい部分は、接触面の境界付近に位置しており、これは再沈殿した部分を表している。図 7.3.4 右に、載荷重 7.32 MPa、温度 70°C の条件下での接触境界部（左の図と右下図参照）の点線位置（右下図参照）における断面プロファイルを示す。元の平面が点線で示されており、溶解部と再沈殿部が明瞭に判読できる。この図から、再沈殿部が広く分布していることが判るが、低温ではこのように再沈殿部が広く分布することはない。石英の溶解・再沈殿現象は、こうして温度の影響を強く受けることが理解される。



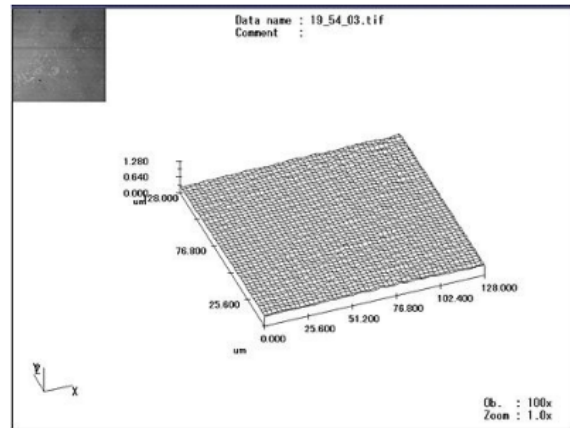
(a) 載荷圧 25.27MPa, 温度 50°C



(b) 載荷圧 25.27MPa, 温度 70°C



(c) 載荷圧 7.32MPa, 温度 70°C



(d) 載荷圧 7.32MPa, 温度 35°C

図 7.3.1 様々な条件下における供試体の接触表面の三次元画像

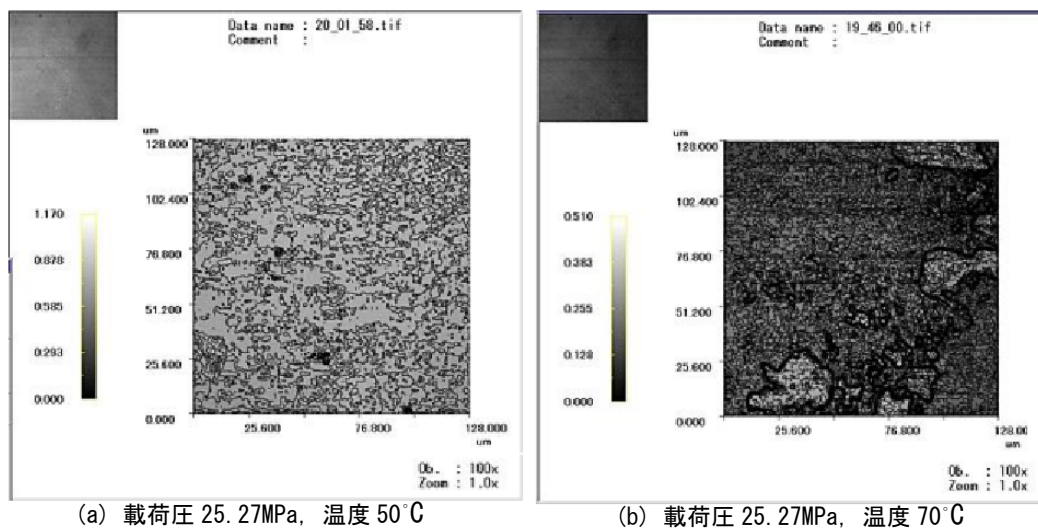


図 7.3.2 様々な条件下における供試体の接触表面の二次元画像

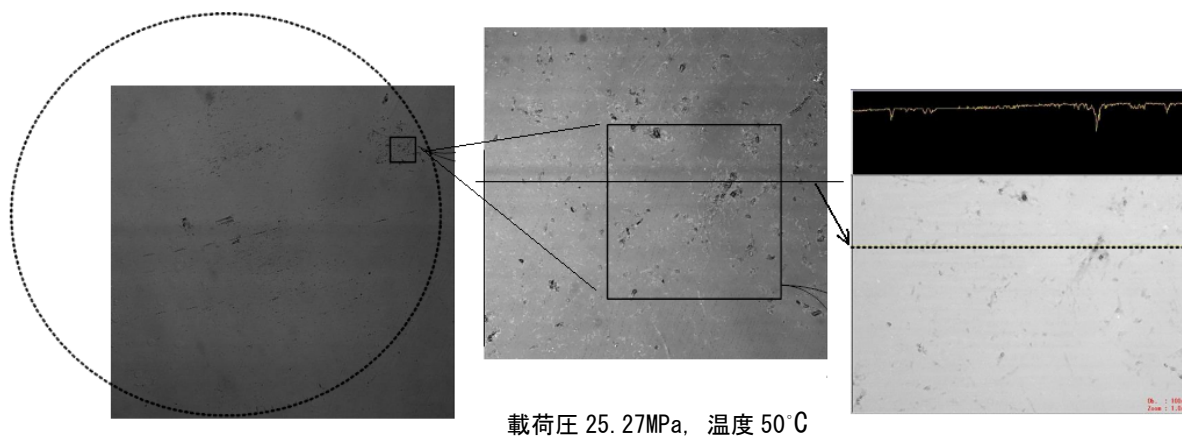


図 7.3.3 溶解部分の拡大図

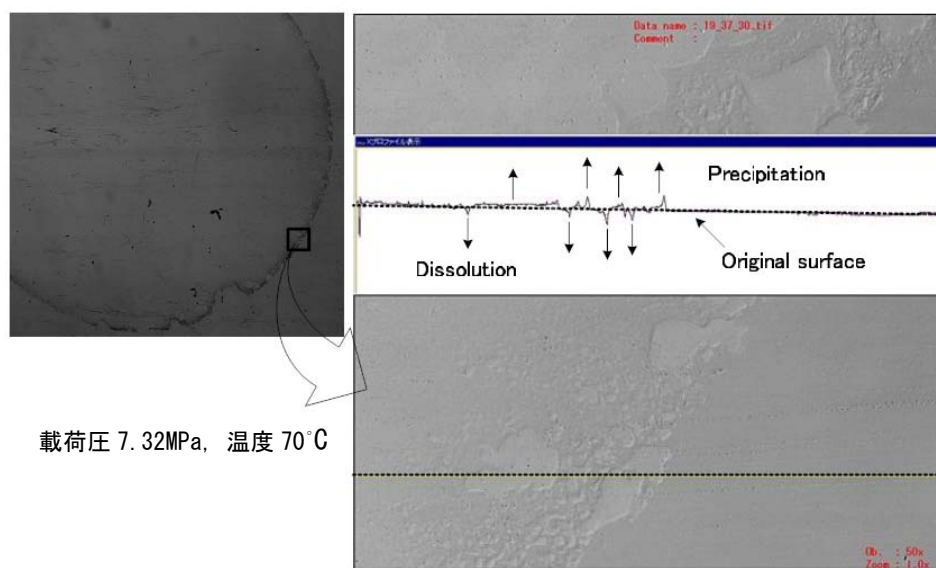


図 7.3.4 溶解・再沈殿部の拡大図

7.3.2 石英の圧力溶解における温度の影響

石英の圧力溶解における温度の影響を調べるために、開放系（溶液透過 flow-through 型）実験を、温度 35, 50, 70°C で実施した。载荷した応力は 7.32 MPa と 25.27 MPa であり、計測は 16 日または 20 日の間続けた。溶液は 3, 4 日毎に採取して、ICP-AES で濃度を測定し、溶解速度 [mol/cm²s] を決定した。結果を表 7.3.1 と図 7.3.5 におよびこれらの結果から温度依存性が分かるように整理した図を図 7.3.6 に示す。

表 7.3.1 各時間における溶解速度と平均溶解速度

経過日数 [日]	载荷応力 7.32 MPa			载荷応力 25.27 MPa		
	35°C	50°C	70°C	35°C	50°C	70°C
2		5.64E-11				
3	8.95E-12			2.95E-10	3.49E-11	
4			3.28E-11			1.15E-10
5		3.44E-11				
6	9.98E-12			1.40E-11		
7					5.53E-11	
8		2.47E-11	6.65E-11			1.67E-10
9	1.02E-11					
10				4.61E-11		
11		2.22E-11			6.82E-11	
12	1.06E-11		7.99E-11			1.27E-10
13				1.25E-11		
14		2.33E-11				
15	1.23E-11				7.46E-11	
16			8.59E-11	1.15E-11		1.13E-10
17						
18		1.74E-11				
20					5.50E-11	

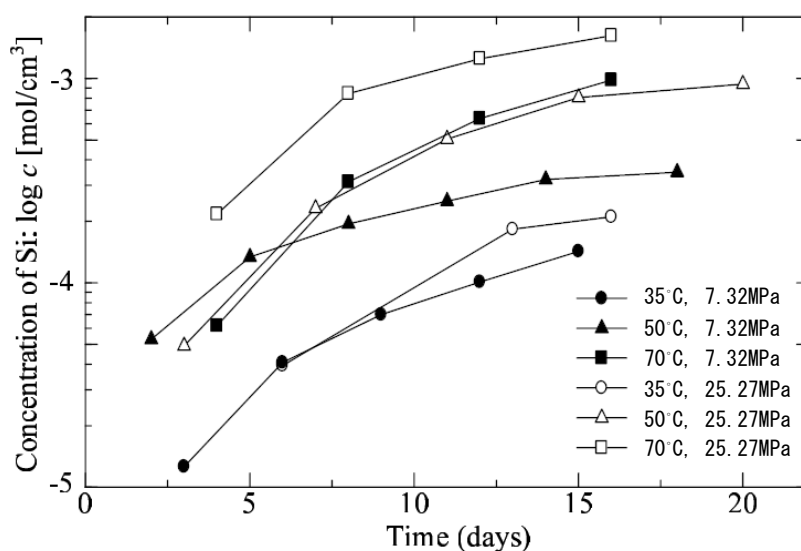


図 7.3.5 各種条件下における Si 濃度の時間変化

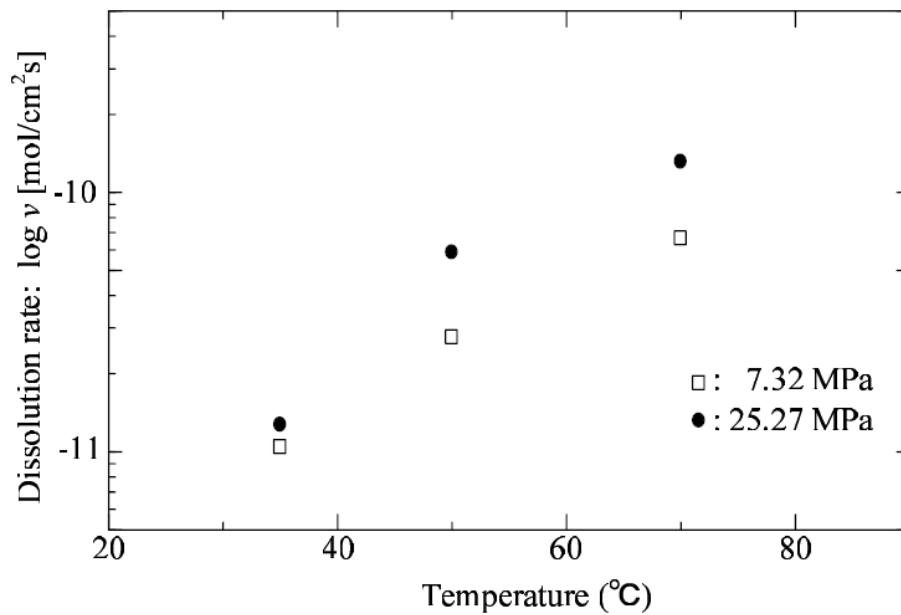


図 7.3.6 石英の溶解速度の温度依存性

これらの実験結果によると、各载荷応力条件下で溶解速度 v の対数 $\log v$ は温度 T [°C] に比例し、

$$\log v = 1.62 \times 10^{-12} T - 4.87 \times 10^{-11} \quad \text{载荷応力 } 7.32 \text{ MPa} \quad (7.2)$$

$$\log v = 3.38 \times 10^{-12} T - 1.08 \times 10^{-10} \quad \text{载荷応力 } 25.27 \text{ MPa} \quad (7.3)$$

と書ける。

Berger ら²⁰⁾のナトリウムイオンの吸着実験によると、温度が 25°C から 150°C に変化させると石英の表面の形態が大幅に変わる。すなわち、低温ではナトリウムイオンは表面との反応が弱い、高温では特有な吸着反応を示す。この結果を勘案すると、石英の溶解反応は温度によって大きく影響を受けるであろうことが理解される。

これらの結果から、温度の影響が理解できる。高い温度では溶解速度は大きくなっている。Renard, Ortoleva and Gratier²⁵⁾はこの現象のメカニズムについて述べている。すなわち、高い载荷応力（固体圧）および高い温度の下では接触した固層間の液相は極めて薄くなり（薄膜水）、溶存化学種の拡散速度が速くなり、その結果、溶解速度すなわち固液反応速度が大きくなるとしている。

7.3.3 石英の圧力溶解における载荷応力の影響

石英の圧力溶解における载荷応力の影響を調べるために、pH と温度を一定にし (pH11.7, 35°C)、载荷応力を変えて実験を実施した。Si 濃度の時間変化を表 7.3.2 および図 7.3.7 に示す。载荷応力の増加に伴って Si 濃度が増加している様子が明らかに見て取れる。また、载荷応力に依存した溶解速度を図 7.3.8 に示す。载荷応力が大きくなるにつれて溶解速度は増加する傾向にある。

表 7.3.2 载荷応力の影響による溶解速度の時間変化

経過日数	7.32 [MPa]	13.71 [MPa]	21.42 [MPa]
3	8.95E-12	2.91E-11	
4			1.84E-11
6	9.98E-12		
7		2.05E-11	
8			2.16E-11
9	1.02E-11		
10		2.28E-11	
12	1.06E-11		2.59E-11
13		1.86E-11	
15	1.23E-11		
16			3.00E-11
17		1.47E-11	

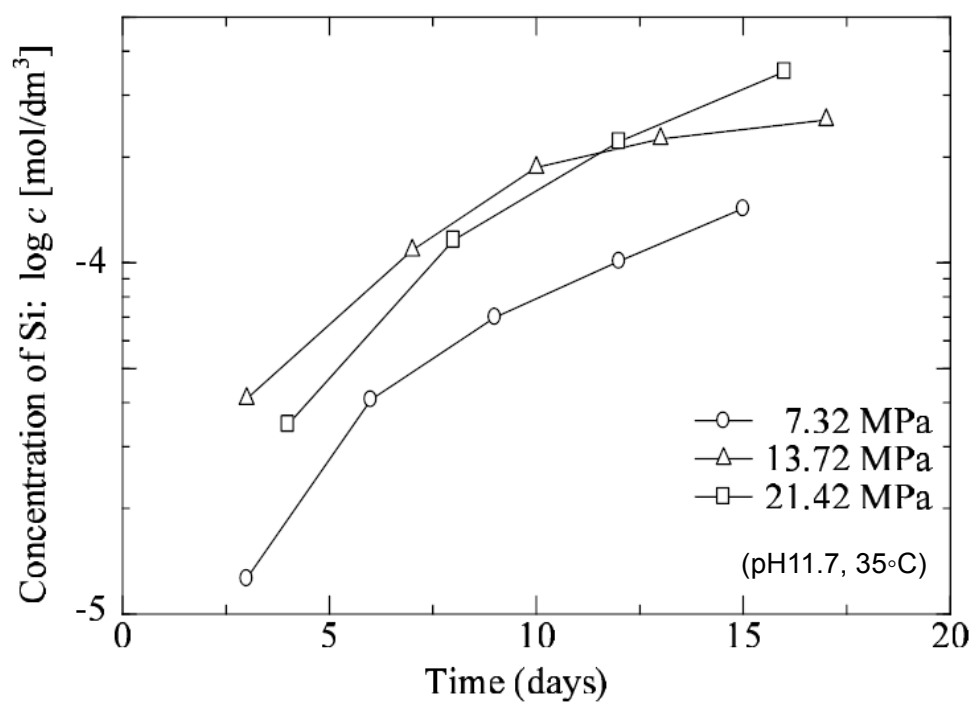
(単位 ; [mol/cm²s] (温度 35℃))

図 7.3.7 载荷応力の相違による Si 濃度の時間変化

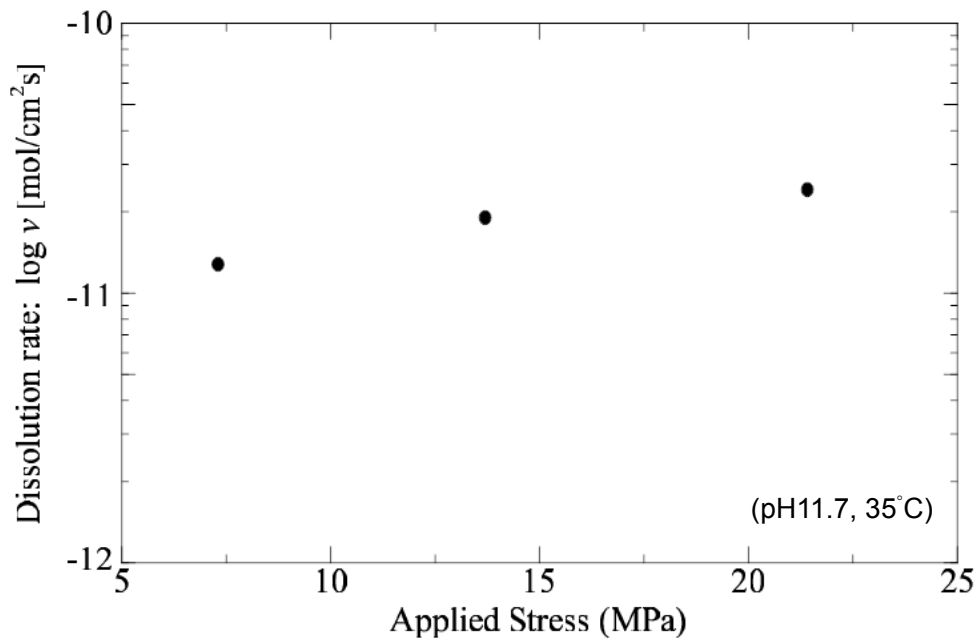


図 7.3.8 載荷応力の相違による溶解速度の変化

実験結果から、35°C、pH 11.7 の下における載荷応力 σ [MPa] の溶解速度に対する影響は

$$\log v = 9.52 \times 10^{-13} \sigma - 4.29 \times 10^{-12} \quad (7.4)$$

となる。

反応速度に対する温度の影響は、通常、Arrhenius プロットによって評価される。いま、反応定数 k が

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (7.5)$$

と書かれるとする。ここで、 A は頻度因子 (frequency factor)、 E_a は活性化エネルギー (activation energy)、 R は気体定数である。この式の対数形は

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7.6)$$

と与えられるので、横軸に温度の逆数 $1/T$ 、縦軸に $\ln k$ を描くと、その傾きとして活性化エネルギー E_a (正確には E_a/R)、切片として頻度因子 A が得られる (Arrhenius プロット)。なお、活性化エネルギー E_a はエンタルピー変化 ΔH と

$$E_a = \Delta H + RT \quad (7.7)$$

と関連付けられるので、エンタルピー変化 ΔH も求められる。活性化エネルギー E_a を載荷応力 7.32 MPa と 25.27 MPa に対して計算すると、表 7.3.3 のようになる。したがって、(7.8) 式が導かれる。また、その時の頻度因子 A をプロットすると図 7.3.9 のようになる。

$$E_a = -0.12\sigma + 5.24 \quad (7.8)$$

表 7.3.3 各種載荷応力下における活性化エネルギー E_a とエンタルピー変化 ΔH

載荷応力 [MPa]	E_a [KJ/mol]	ΔH (温度 50°C) [KJ/mol]	$\ln k$ [mol/cm ² s]
7.32	4.32	1.63	-13.04
25.27	2.05	-0.63	-14.13

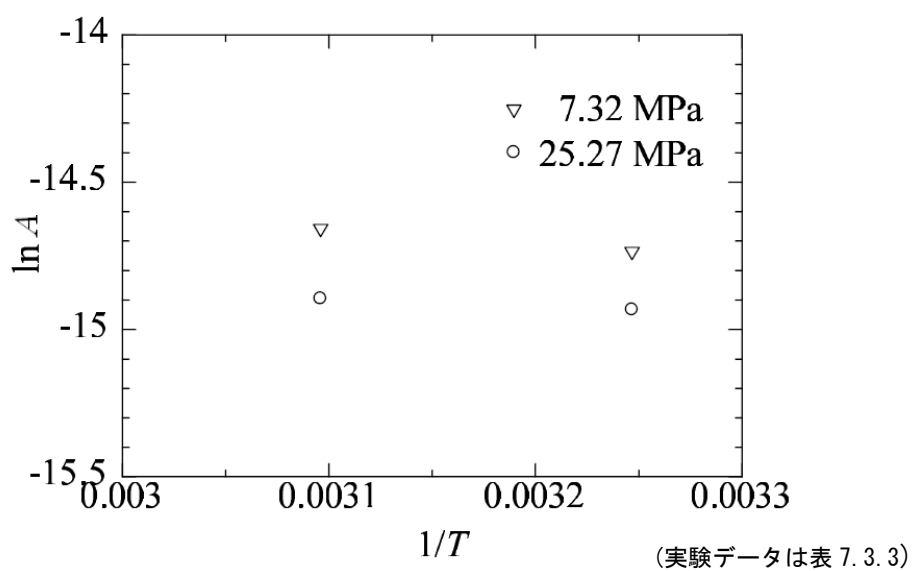


図 7.3.9 各種載荷応力下における Arrhenius プロット

8. 石英の溶解に関する理論

地球科学では堆積岩中において例え低温度下であっても、固体圧が載荷されると鉱物は溶解し、その溶解物質が拡散や移流によって近隣に移動してその結果、続成作用が惹き起こされることが知られている³⁰⁾。この作用は典型的な鉱物の圧力溶解の一例である。岩石および鉱物、特に石英が力学・化学の連成作用によって大きく変形することは、多くの研究者が報告している¹¹⁾¹²⁾²⁰⁾²¹⁾³¹⁾³²⁾³³⁾³⁴⁾³⁵⁾³⁶⁾。

Brady と Walther²¹⁾は様々な pH 条件下（温度 25°C）で石英の溶解実験を行い、pH 5-12 における多くのケイ酸塩鉱物に対する溶解のメカニズムについて言及している。Yasuhara *et al.*³⁵⁾³⁶⁾は塊状の岩石を詰めた実験からケイ酸塩鉱物から成る岩石の溶解、拡散、沈殿に対する温度と圧力の影響を調べ、溶解モデルを提案している。Yasuhara *et al.*は粒子間の接触応力が大きくなると急激に圧力溶解が進み、初期間隙が塞がれることを明らかにした。ただし、この圧力溶解とその後の圧密(compaction)の作用には、それが開始される閾値がある^{35) 36)}。

8.1 化学平衡と平衡定数

いま、化学平衡時の反応式を化学量論関係式によって

$$\sum_{\alpha=1}^N v_{\alpha} X_{\alpha} = 0 \quad (8.1)$$

と記すことにする。反応進度 ξ はこの反応中では一様であって、

$$v_{\alpha} d\xi = dn_{\alpha} \quad (8.2)$$

で定義される。一方、Gibbs 自由エネルギー $G(P, T, n_{\alpha}) = \sum \mu_{\alpha} n_{\alpha}$ は化学エネルギーを表しているが、化学平衡時には正反応と逆反応が釣り合っ見かけ上反応が止まっているので、Gibbs 自由エネルギー G は

$$dG = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha} = 0 \quad (8.3)$$

となり、極小値をとる。式(8.2)を式(8.3)に代入し、共通項 $d\xi$ を省くと、

$$\sum_{\alpha} v_{\alpha} \mu_{\alpha} = 0 \quad (8.4)$$

を得る。また、溶液中では化学ポテンシャル μ_{α} は $\mu_{\alpha}(P, T, a_{\alpha}) = \mu_{\alpha}^0(P, T) + RT \ln a_{\alpha}$ と与えられるので、これを式(8.4)に代入し、標準状態における反応 Gibbs 自由エネルギー $\Delta G^{\ominus}$ を

$$\Delta G^{\ominus} = \sum_{\alpha} v_{\alpha} \mu_{\alpha}^0 = -RT \sum_{\alpha} \ln a_{\alpha}^{v_{\alpha}} = -RT \ln \prod_{\alpha} a_{\alpha}^{v_{\alpha}} \quad (8.5)$$

と書くことができる ($\prod_{\alpha} a_{\alpha}^{v_{\alpha}} = \alpha_{\alpha}^{v_1} \cdot \alpha_{\alpha}^{v_2} \cdot \alpha_{\alpha}^{v_3} \cdots$)。これより、平衡定数 K を

$$K \equiv e^{-\Delta G^{\ominus} / RT} = \prod_{\alpha} a_{\alpha}^{v_{\alpha}} \quad (8.6)$$

と定義する。 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T(\Delta S^\ominus)^\ominus$ であるので、この式は

$$K = e^{-\Delta H^\ominus / RT} e^{(\Delta S^\ominus)^\ominus / R} \quad (8.7)$$

とも書くことができる。溶液が希薄な場合は $\gamma_\alpha = 1 \Rightarrow a_\alpha = \gamma_\alpha x_\alpha = x_\alpha$ としてよく、平衡定数は式(8.6)から

$$K = \prod_\alpha x_\alpha^{v_\alpha} \quad (8.8)$$

となる。以上の関係を質量作用の法則 (law of mass action) とよぶ^Ψ。

8.2 非平衡化学反応の現象論記述

化学反応は、現代量子化学の観点からすると、電子雲(electron cloud)の結合・乖離に関連した複雑な過程である。様々な化学反応を簡単な数式に書き下すことは不可能であり、個々の現象を簡易な実験式に書き下す現象論記述が往々にして用いられる。ここでは、現象論記述を中心とした化学反応理論の大略をまとめておく。

8.2.1 反応速度と反応次数

前項と同じく化学量論関係式を式(8.1)、反応進度 ξ を式(8.2)で導入する。反応速度 w はこの反応進度 ξ を用いて

$$w = \frac{d\xi}{dt} \quad (8.9)$$

と書かれる。成分 X_α のモル濃度を $[X_\alpha]$ とすると、上記反応が平衡でない場合の反応速度は、現象論記述として

$$w = \frac{1}{v_\alpha} \frac{d[X_\alpha]}{dt} = k \prod_\alpha [X_\alpha]^{p_\alpha}, \quad p = \sum_\alpha p_\alpha \quad (8.10)$$

と与えられることが多い。ここで、 p_α は成分 X_α の反応次数(order of reaction)、 p は全反応次数(overall reaction order)と呼ばれる。 k は反応速度定数(reaction rate constant)と呼ばれ、一般に温度の関数となる(後述)。式(8.10)から明らかなように、反応式は一般に非線形方程式となる。

^Ψ 平衡定数 K は反応前後の質量の関係を与えていることが式(8.8)によってわかる。具体的に、反応 $A+B \rightleftharpoons C$

において、全ての成分に関して1次反応である ($v_\alpha = 1$) とすると、式(8.8)から

$$K = \frac{[C]}{[A][B]}$$

であることがわかる。

例.1:単純な 1 次反応式 全反応次数が 1 である 1 次反応(first order reaction)を与える最も簡単な反応式



を考える。時刻 t において消費された反応物質 A の濃度を x とする。 $t=0$ における A の濃度が初期条件として a と与えられていると、時刻 t における A の濃度は $(a-x)$ 、反応生成物 B の濃度は x である。反応が 1 次反応であるので、 A の濃度に関する微分方程式は

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (8.12)$$

と書くことができる。初期条件 $x(t=0)=0$ の下でこの微分方程式を解くと、 A の濃度が

$$[A] = a - x = ae^{-kt} \quad (8.13)$$

と求まる。

反応物質 A の濃度が半分になる時間を半減期(half-life)といい、 $t_{1/2}$ と記す。上述の 1 次反応の半減期は $t_{1/2} = \ln 2 / k$ であり、初期濃度に依存しない。

例.2: 2 次反応式 2 次反応(second order reaction)を与える反応式



を考える。時刻 t における反応生成物 C のモル濃度を x とする。 A, B の初期濃度を、それぞれ、 a, b とすると、時刻 t では A, B の濃度は $(a-x), (b-x)$ となる。したがって、2 次反応 (A, B に関して各 1 次) を与える反応方程式は

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (8.15)$$

と書くことができる。

A と B の初期濃度が等しい場合($a=b$)、方程式(8.15)の解は

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \quad (8.16)$$

と与えられる。その半減期は $t_{1/2} = 1/kt$ であり、初期濃度に反比例する。

A の初期濃度が B の濃度に比べて著しく小さい場合($a \ll b$)、 x は a を超えることがないので、 $b \gg x$ であり、 $b-x \cong b$ が成立する。したがって、方程式(8.15)は

$$\frac{dx}{dt} \cong kb(a-x) = k'(a-x) \quad (8.17)$$

と近似され、1 次反応式(8.12)と同じ形になる。 k' を擬 1 次反応定数(pseudo-first order rate constant)と呼ぶ。

8.2.2 素反応と複合反応

化学反応は、一般に簡単な素反応(elementary reaction)が組み合わさって形成される複合反応(complex or composite reaction)であることが多い。素反応を表す反応式の左辺にある反応物質の分子数は、1 分子から 3 分子であり、それぞれ、単分子反応・2 分子反応・3 分子反応(unimolecular/bimolecular/termolecular reaction)と言われる。単分子反応は 1 次、2 分子反応は 2 次、3 分子反応は 3 次の反応次数であると考えられる。逆に、1 次の反応次数を有する反応が単分子反応であるとは限らない (2 次・3 次の反応次数についても同様)。

例.3: 2 素過程から成る単分子反応式 2 過程の単分子反応から成る素過程



を考える。ここで、 k_1, k_2 はそれぞれの素過程の反応定数である。 A の時刻 t における消費量を x 、初期濃度を a とすると、例.1 で示したように第 1 の素過程の濃度は

$$[A] = a - x = ae^{-k_1 t} \quad (8.19)$$

で与えられる。一方、 B の濃度を $y = [B]$ とすると、 B の収支は両過程を併せて

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a - x) - k_2 y \quad (8.20)$$

と書くことができる。これに式(8.19)を代入すると、 B の濃度 y に関する微分方程式が

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_1 a e^{-k_1 t} \quad (8.21)$$

と得られる。 $t=0$ における初期条件は $y=0$ であるので、 $k_1 \neq k_2$ の場合、微分方程式(8.21)の解は

$$y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (8.22)$$

となる。この $y(t)$ は $t_{\max} = \ln(k_1/k_2)/(k_1 - k_2)$ のときに最大値をとる。なお、 C の濃度 $z = [C]$ は $x + y + z = a$ から求められる。

$k_1 \gg k_2$ の場合、第 1 過程の反応が律速(rate-determining)となり、逆の場合は第 2 過程が律速となるのは明らかであろう。

例.4: 中間体 ga が生成される反応式 平衡状態で中間体(intermediate) C が生成される 2 素過程より成る反応



を考える。ここで、第 1 反応式の正反応の反応定数が k_1 、逆反応の反応定数が k_{-1} 、第 2 反応式の反応定数が k_2 であるとする。いま、中間体 C は平衡状態で定常的に生成されているので

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C] = 0 \quad (8.24)$$

である。これより、

$$[C] = K[A][B], \quad K = \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \quad (8.25)$$

を得る。ここで、 K は平衡定数である。一方、第 2 反応式から

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[C] = k[A][B], \quad k = k_2K = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (8.26)$$

である。したがって、反応物質 A, B から反応生成物 D を得るという全体反応の観点からは、上記反応は 2 次であり、反応定数が $k = k_2K$ で与えられる。

例.5: 酵素反応 生化学で重要な酵素反応

生化学で重要な酵素反応も、例.4 と同じ形式で書かれる。いま、酵素(enzyme)を E 、基質(substrate)を S 、中間錯合体(intermediate complex)を ES 、生成物を P と書くと、反応系は



と表される。これを Michaelis-Menten 機構(Michaelis-Menten structure)と呼ぶ。この反応系の全ての反応式は

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1[S][E] + k_{-1}[ES] \quad (8.28)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_1[S][E] + (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (8.29)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad (8.30)$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S][E] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \quad (8.31)$$

と書かれる。ただし、式(8.31)では中間錯合体が平衡反応で生成されるという仮定を使った。この式(8.31)から

$$[ES] = K[E][S], \quad K = \frac{[ES]}{[E][S]} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \quad (8.32)$$

を得る。全体反応から見て生成物 P の反応速度を $v = d[P]/dt = -d[S]/dt$ とすると、式(8.28)、(8.32)から

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \left(\frac{k_1}{K} + k_{-1} \right) [ES] \quad (8.33)$$

である。

一方、酵素は一種の触媒であるから、反応前後でその総量は変わらない。酵素の初期量を $[E]_0$ とすると

$$[E] + [ES] = [E]_0 = \text{constant} \quad (8.34)$$

である。式(8.32)を式(8.34)に代入して

$$[E] = \frac{[E]_0}{1 + K[S]} \quad (8.35)$$

を得る。式(8.35)を式(8.33)に代入すると、最終的に Michaelis-Menten 反応速度式が

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}, \quad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (8.36)$$

と得られる。 K_M は Michaelis 定数と呼ばれている。

式(8.36)で $[S] \rightarrow \infty$ とすると、

$$v \rightarrow k_2[E]_0 \quad (8.37)$$

であり、これは、基質の高濃度領域では酵素濃度を増加させても分解速度は増加しないことを示している。

8.2.3 反応速度の温度依存性：Arrhenius プロット

反応速度定数 k は、一般に温度 T に依存して変化し、実験的に

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (8.38)$$

と書けることが知られている (Arrhenius の式)。ここで、 R は気体定数であり、 A は頻度因子 (frequency factor) と呼ばれる。 E_a は活性化エネルギー (activation energy) であり、原系から遷移状態を経て生成系に移る過程における遷移状態と原系の状態とのエネルギー差に相当する。図 8.2.1 に反応の進行に伴うポテンシャルエネルギー変化を模式的に示す。なお、反応の進捗は統計熱力学的には反応系の原子配置の変化を表している。式(8.38)の自然対数をとると

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8.39)$$

である。したがって、実験値から $\ln k$ と $1/T$ の図を作成すると、切片から V 、傾きから E_a が求められる (Arrhenius プロット：図 8.2.2)。なお、反応定数 k の分子レベルの意味付けが遷移状態理論でなされている。

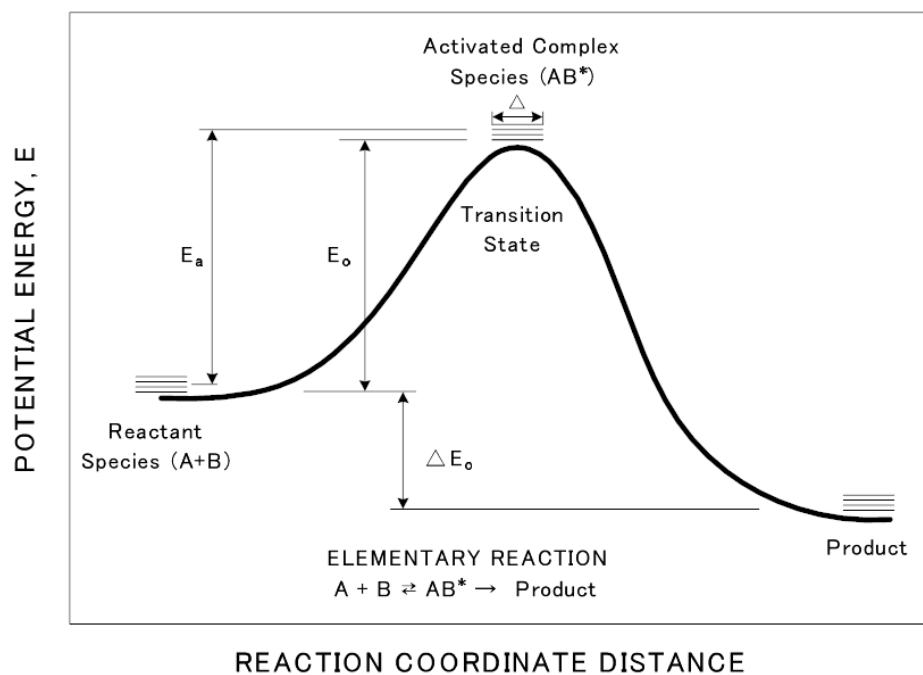


図 8.2.1 反応座標（反応の進捗とポテンシャルエネルギーの変化）

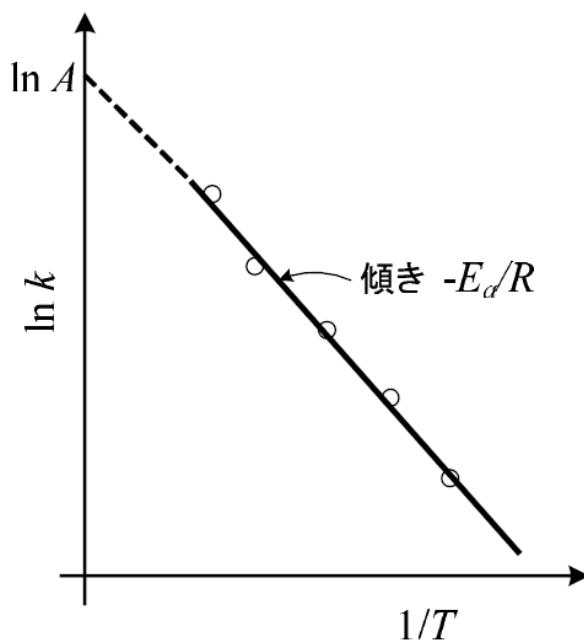


図 8.2.2 Arrhenius プロット

8.2.4 遷移状態理論

例 4 で示した中間体が平衡状態で生成されるという理論は、Eyring 等による遷移状態 (transition state) 理論に繋がっており、中間体は活性錯合体(activated complex)に相当している。原系 A, B から生成系 P を生じる 2 分子反応で、中間体である活性錯合体 $AB^\ddagger$ が生じる反応を考える (遷移状態を表す記号として $\ddagger$ を付す)。



$A+B \rightleftharpoons AB^\ddagger$ は平衡反応であり、その平衡定数を $K^\ddagger$ とすると、式(8.25)より

$$K^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \quad (8.41)$$

である。活性錯合体 $AB^\ddagger$ の存続時間(lifetime)は極めて短く、 10^{-13} 秒以下であるので、 $A+B \rightarrow P$ を 1 反応過程と見なしてその反応定数を k とする。



一方、 $AB^\ddagger \rightarrow P$ の反応速度を $k^\ddagger$ とすると、 P の生成反応速度は

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B] = k^\ddagger [AB^\ddagger] \quad (8.43)$$

と書くことができる。式(8.26)より

$$k = k^\ddagger K^\ddagger \quad (8.44)$$

である。この平衡定数 $K^\ddagger$ は、式(8.7)、式(8.8)より、遷移状態の標準反応 Gibbs 自由エネルギー $-\Delta G^\ddagger$ 、標準反応エンタルピー $\Delta H^\ddagger$ 、標準反応エントロピー $\Delta(S^\ddagger)$ を使って

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger / RT} = e^{-\Delta H^\ddagger / RT} e^{(\Delta S^\ddagger) / R} \quad (8.45)$$

と表すことができる。

一方、ポテンシャルエネルギーの微視レベルのパスを考慮すると反応速度 $k^\ddagger$ は

$$k^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \quad (8.46)$$

と求まる。ここで、 $k_B = R / N_A$ は Boltzmann 定数、 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ は Planck 定数である。したがって、式(8.44)の反応定数は

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} = \left(\kappa \frac{k_B T}{h} e^{(\Delta S^\ddagger) / R} \right) e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad (8.47)$$

と表すことができる。ただし、遷移状態の不確定性を考慮して、透過係数 (transmission

coefficient) κ を導入している ($\kappa < 1$)。

溶解現象が一次反応と仮定すると、溶解速度は $v = \rho_r \cdot k \cdot X_{ads}$ と表すことができる。ここで、 ρ_r は反応表面における反応物の密度、 X_{ads} は反応物の反応表面 (吸着サイト) における濃度である。なお、 X_{ads} はプロトン濃度 (すなわち、pH 条件) をパラメータとする Freundlich の等温吸着によって以下の手順で決定する。活量係数(activity coefficient) γ を 1 とすると、プロトン H^+ の濃度はその活量から求めることができる。いま、反応係数 k は温度、固体圧力、間隙水圧の関数であるとし、それらの影響を、それぞれ、 k_T 、 k_σ 、 k_v で表す。 k_T は当然ながら、Arrhenius プロットで求められる。 k_σ と k_v は Gibbs 自由エネルギーを介して求めることができる。以下では、前節で得られた実験結果を整理して反応係数 k を求めることにする。

8.3 石英の溶解に関する力学・化学連成現象

石英と水の反応は、形式的には



と表されるであろう。ここで、 $K^\ddagger$ は平衡定数であり、 $k^\ddagger$ は正反応の反応定数である。なお、具体的な素反応過程が模式的に図 3.1.3 に示してある。もし、上記の正反応過程が一次反応であれば、反応速度 v は

$$\frac{v}{\rho_r} = k \cdot X_{ads} \quad (8.49)$$

と書くことができる。ここで、 $k [s^{-1}]$ は反応定数であり、温度や pH 等の関数となっている。また、式(8.44)より、 $k = k^\ddagger K^\ddagger$ である。また、 X_{ads} は反応サイトにおける反応基 (この場合はプロトン H^+) の濃度であり、 $\rho_r [mol \cdot cm^{-2}]$ は鉱物表面における反応基の密度である³²⁾。

8.3.1 温度の影響

温度の影響は、8.2.3 項で述べたように Arrhenius プロットで評価することができる。再掲すると、反応定数 k が

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (8.50)$$

と書けるとする (Arrhenius の式)。ここで、 R は気体定数、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギーである。式(8.50)より

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8.51)$$

であるので、実験値から $\ln k$ と $1/T$ の図を作成すると、切片から A 、傾きから E_a が求められる (Arrhenius プロット：図 8.2.2)。

Arrhenius 式(8.50)に遷移状態理論の活性錯体の式(8.49)を導入する (ただし、

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger_0/R}, \quad E_a = \Delta H^\ddagger_0 + RT \quad (8.52)$$

と関連付けられる。したがって、反応定数 k は

$$k = e \frac{k_B T}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_+^+} e^{\Delta S_+^+ / R} e^{-E_a / RT} \quad (8.53)$$

と書かれる。

8.3.2 固体圧の影響

溶解現象では固体部にひずみエネルギーとして蓄えられていたエネルギーが解放される。この事実を勘案すると、石英の溶解に対する固体圧の影響は、Arrhenius 式(8.50)を参考にしながら、

$$k = A^+ e^{E_\sigma / RT} \quad (8.54)$$

と書くことができる。ここで、 E_σ は固体圧（応力）に関わるエネルギーであり、 A^+ は係数である。式(8.54)を応力 Arrhenius 式(stress-Arrhenius equation)と呼ぶことにする。

いま、石英が超弾性体であると仮定し、内部エネルギーを $u(\varepsilon, s, c_\alpha)$ とする。ここで、 ε はひずみ、 s は単位質量当りのエントロピー、 c_α は化学種 α の濃度であるとする。なお、石英の結晶は硬いので微小ひずみ仮説を導入している。このとき、Cauchy 応力 σ は

$$\sigma = \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \quad (8.55)$$

と計算される。式(8.55)を再度微分すると、弾性テンソル D_{ijkl} が

$$D_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{kl}} \left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} \left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_{kl}} \right) = \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial \varepsilon_{ij}} = D_{klij} \quad (8.56)$$

と求められる。超弾性体の仮定の下で弾性テンソル D_{ijkl} は対称であることに注意する ($D_{ijkl} = D_{klij}$)。

エンタルピー $h(\varepsilon, s, c_\alpha)$ は

$$h(\varepsilon, s, c_\alpha) = u(\varepsilon, s, c_\alpha) - \sigma : \varepsilon \quad (8.57)$$

と定義される。このとき、ひずみは

$$\begin{aligned} dh &= du(\sigma : \varepsilon) = T ds - \varepsilon : d\sigma \\ \Rightarrow \varepsilon &= -\frac{\partial h}{\partial \sigma} \end{aligned} \quad (8.58)$$

と計算される。式(8.58)をもう一度、微分すると

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} = -\frac{\partial}{\partial \sigma_{kl}} \left(\frac{\partial h}{\partial \sigma_{ij}} \right) = -\frac{\partial}{\partial \sigma_{ij}} \left(\frac{\partial h}{\partial \sigma_{kl}} \right) = \frac{\partial \varepsilon_{kl}}{\partial \sigma_{ij}} = C_{klij} \quad (8.59)$$

である。ここで、 C_{ijkl} はコンプライアンステンソルである。

以上より、内部エネルギーのうち、応力・ひずみによる力学的エネルギー増分が

$$\sigma_{ij} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} D_{ijkl} \varepsilon_{kl} \varepsilon_{ij} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} C_{ijkl} \sigma_{kl} \sigma_{ij} \right) \quad (8.60)$$

と求められることが判る。したがって、力学・化学連成現象における力学的エネルギー E_σ を

$$E_\sigma = \frac{1}{2} D_{ijkl} \varepsilon_{kl} \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \sigma_{kl} \sigma_{ij} \quad (8.61)$$

と定義する。

8.3.3 間隙水圧の影響

間隙水圧の影響は、式(8.47)から評価することができる。すなわち、活量係数 γ を 1 として、

$$\left(\frac{\partial k}{\partial p} \right)_T = -\frac{k}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G^{\Theta+}}{\partial p} \right)_T = \frac{k}{RT} \varepsilon_v, \quad (8.62)$$

$$\varepsilon_v = \frac{\partial G}{\partial p} \bigg|_T \quad (8.63)$$

である。ここで、 ε_v は間隙水圧 p によって生じる固体部（石英粒）の体積変化（ひずみ）である。この結果、間隙水圧の影響は Arrhenius の式(8.48)と同様に、

$$k = A^+ e^{E_v / RT} \quad E_v = \int \varepsilon_v dp \quad (8.64)$$

と書くことができる。ここで、 A^+ は係数であり、物理的には Arrhenius のパラメータ A と相似の意味を有する。

8.3.4 化学系の影響評価

平衡定数 K^+ は、鉱物表面における化学種の吸脱着特性から求めることができる。そのために、Langmuir 平衡吸着等温式を導入する。

いま、鉱物表面の吸着率 θ を

$$\theta = \frac{\text{既に吸着済みのサイトの数}}{\text{吸着サイトの全数}} \quad (8.65)$$

と定義する。Langmuir の吸着モデルではつぎの仮定に基づいている。

- 1) 単分子吸着層が形成される。
- 2) 完全に平坦な固体表面に一定数 N の吸着点があり、吸着の条件は全ての吸着点で同一である。
- 3) 異なった吸着点で吸着された分子間での相互作用はない。吸着された分子は隣接した分子の吸着条件に影響を及ぼさない。

いま、分圧 P_α の下における気体中の成分物質 α の吸着率を k_a 、脱離率を k_d とする。反応理論に従うと、吸脱着平衡反応が

$$-\frac{d(1-\theta)}{dt} = \frac{d\theta}{dt} = k_a P_\alpha N(1-\theta) - k_d N\theta = 0 \quad (8.66)$$

と書ける。これより、

$$\theta = \frac{k_a P_\alpha}{k_d + k_a P_\alpha} = \frac{b_\alpha P_\alpha}{1 + b_\alpha P_\alpha} \quad (!\alpha) \quad (8.67)$$

が得られる。ここで、

$$b_\alpha = \frac{k_a}{k_d} \quad (8.68)$$

は（化学種 α に対する）吸着係数と呼ばれる。

分圧 P_α と吸着率 θ の関係をプロットすると双曲線になるが、式(8.67)を

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{b_\alpha P_\alpha} \quad (!\alpha) \quad (8.69)$$

と書き換えると $1/\theta$ と $1/P_\alpha$ は直線関係となり、その傾きから b_α が求められる（Langmuir プロット）。

式(8.67)で $b_\alpha P_\alpha \ll 1; (!\alpha)$ のとき、すなわち、分圧が非常に小さいか、吸着率が小さい場合には

$$\theta = b_\alpha P_\alpha \quad (!\alpha) \quad (8.70)$$

となり、これは線形吸着等温式として知られる。一方、 $b_\alpha P_\alpha \gg 1; (!\alpha)$ のとき、すなわち、高圧または強い吸着を示すときには

$$1 - \theta = \frac{1}{b_\alpha P_\alpha} \quad (!\alpha) \quad (8.71)$$

となる。

理想気体あるいは希薄溶液では濃度 c_α は分圧 P_α に比例する。したがって、多孔質体中を希薄な多成分溶液が流れる場合には、式(8.67)は

$$c_\alpha^* = \frac{b_\alpha c_\alpha}{1 + b_\alpha c_\alpha} \quad (!\alpha) \quad (8.72)$$

と解釈される。ここで、 c_α^* 、 c_α は、それぞれ、固体中および溶液中における α 成分の濃度である。また、 $b_\alpha c_\alpha \ll 1; (!\alpha)$ の場合の吸着等温式(8.72)は

$$c_\alpha^* = K_\alpha^d c_\alpha \quad (!\alpha) \quad (8.73)$$

である。この $K_\alpha^d (= b_\alpha)$ を分配係数と呼ぶ。

鉱物表面における結晶格子には、一般に、結晶欠陥が観察されるが、このような非均質な表面における化学種の吸着には、経験的なべき乗則に基づく Freundlich 吸着の考え方が適用できる。

$$\theta = K_\alpha^d (P_\alpha)^{1/m} \quad (!\alpha) \quad (8.74)$$

ここで、 $K_a^d (= b_a)$ は前述の分配係数、 m は実験から求まる定数である。式(8.73)と同様に、分圧を濃度に置き換えて

$$c_a^* = K_a^d (c_a)^{1/m} \quad (!\alpha) \quad (8.75)$$

と書くことにする。なお、Freundlich 吸着を採用した場合、等温吸着式(8.72)は

$$c_a^* = \frac{b_a c_a^{1/m}}{1 + b_a c_a^{1/m}} \quad (!\alpha) \quad (8.76)$$

と変更される。これを、Langmuir-Freundlich 等温吸着式と呼ぶことにする

8.4 石英の圧力溶解に適用可能な新しい溶解式の提案

石英の圧力溶解現象は、石英の表面に吸着した水が SiO のボンドを切っていく過程であり、したがって、Langmuir-Freundlich 等温吸着式(8.76)で吸着項が評価できるとすると、

$$X_{ads} = F \frac{b_a (c_a)^{1/m}}{1 + b_a (c_a)^{1/m}} \quad (8.77)$$

と書ける。ここで、 F は鉱物（石英）表面における最大吸着率、 b_a は式(8.68)で導入された吸着係数である。

石英の圧力溶解が pH に依存しているとする、式(8.77)の c_a の替りにプロトンの活量 a_{H^+} を用いればよい。この場合、式(8.77)を式(8.49)に導入すると、溶解速度 v が

$$v = \rho_r \cdot k \cdot F \frac{b_a (a_{H^+})^{1/m}}{1 + b_a (a_{H^+})^{1/m}} \quad (8.78)$$

と計算される。さらに、温度、固体圧、間隙水圧の条件を評価するために、式(8.50)、式(8.54)、式(8.64)を式(8.78)に代入すると、石英の圧力溶解を評価する以下の Freundlich-Langmuir 圧力溶解式(FLDmodel)が求められる。

$$v = \rho_r \cdot F \cdot A^* e^{-E_a^*/RT} e^{E\sigma/RT} e^{E_V/RT} \frac{b_a (a_{H^+})^{1/m}}{1 + b_a (a_{H^+})^{1/m}} \quad (8.79)$$

ここで、

$$b_a = e^{\left(\Delta S_{H^+}^{\circ}/R\right)} e^{-\left(\Delta H_{H^+}^{\circ}/RT\right)}, \quad a_{H^+} = \gamma c_{H^+} \quad (\gamma \approx 1) \quad (8.80)$$

と置いた。

8.5 実験データの適用

Freundlich-Langmuir 圧力溶解式 (式(8.79)) の妥当性を調べるために、文献上のデータとの整合性を調べた。Gunnarsson と Arnórsson³⁷⁾ は石英の熱力学データを表 8.5.1 のように求め、また、Arrhenius パラメータ A と活性化エネルギー E_a を図 8.5.1 の $\log k$ と $1/T$ の関係から求めている。

表 8.5.1 石英の熱力学的性質

Reaction	$\Delta G^{\ominus\ddagger}$ [J/mole]	$\Delta H^{\ominus\ddagger}$ [J/mole]	$\Delta S^{\ominus\ddagger}$ [J/mole/K]
Quartz + 2H ₂ O = H ₄ SiO ₄	21,380	20,638	-2.49

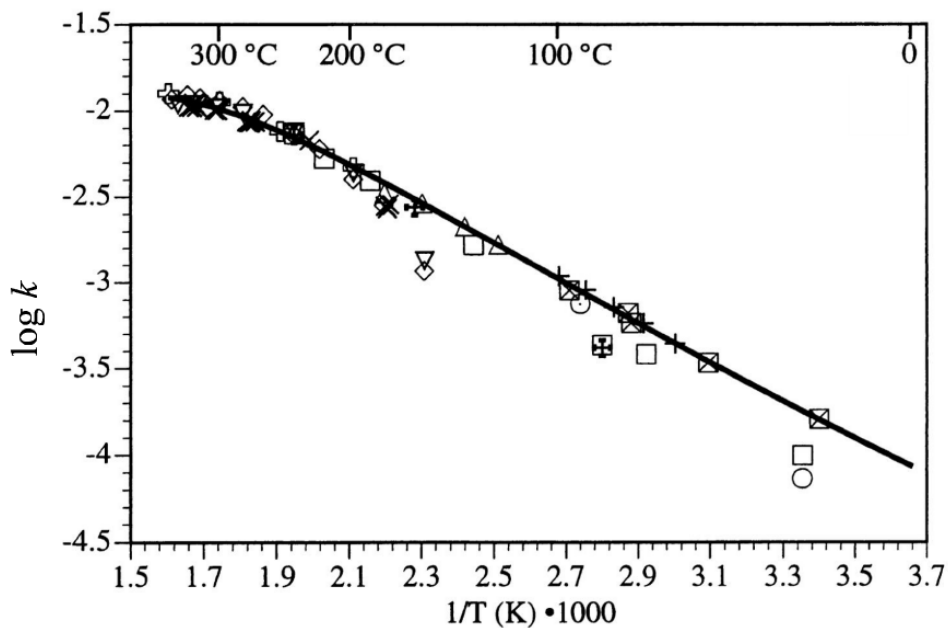


図 8.5.1 純水中における石英の溶解特性に関する熱影響³⁷⁾

これらの結果を基に、係数 $\rho_r FA^*$ と $1/m$ を温度 T の関数として表 8.5.2 に示す。この表を基に温度 T とパラメータ $1/m$ の関係を描くと図 8.5.2 となり、その近似式が

$$1/m = 0.0032T - 0.658 \quad (8.81)$$

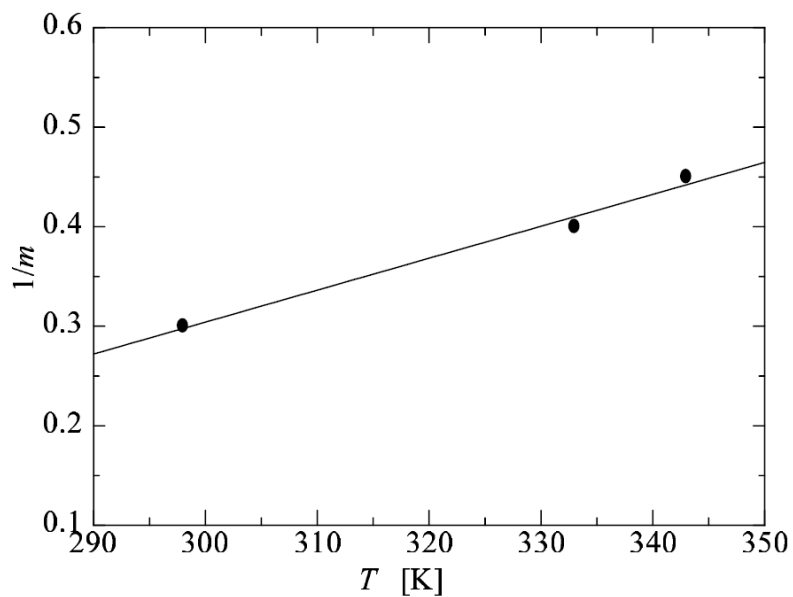
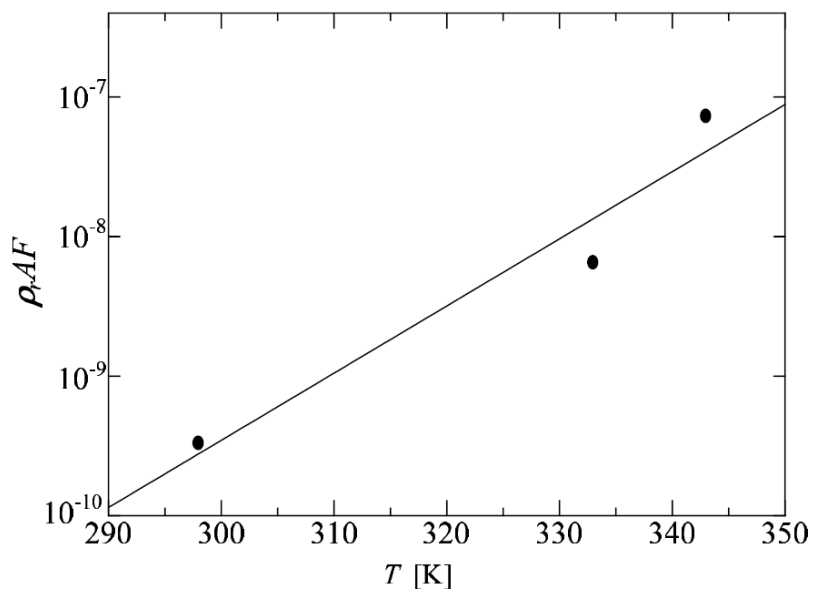
と得られる。同様に、温度 T とパラメータ $\rho_r FA^*$ の関係を描くと図 8.5.3 となり、その近似式が

$$\rho_r FA^* = 1.238 \times 10^{-24} e^{0.1109T} \quad (8.82)$$

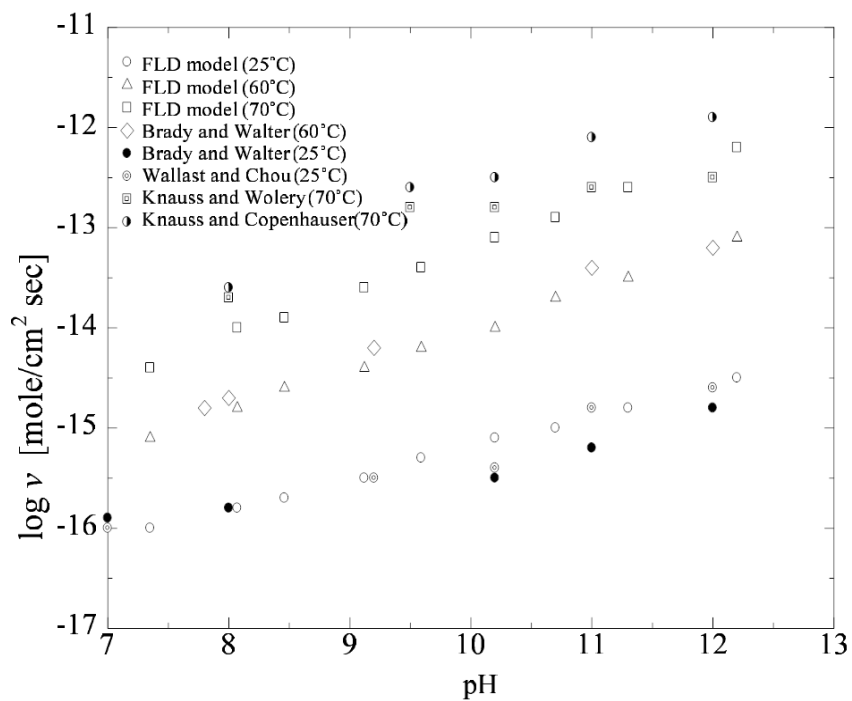
と得られる。式(8.81)は、温度変化に伴って固体表面における溶液中の吸着分子の活量が変わることを意味している。

表 8.5.2 温度変化と溶解特性パラメータ

	$1/m$	$\rho_r F A^*$
298K	0.3	3.27E-10
333K	0.4	6.45E-09
343K	0.45	7.23E-08

図 8.5.2 温度パラメータと $1/m$ 図 8.5.3 温度パラメータと $\rho_r A F$

以上のようにして求められたパラメータ $1/m$ と $\rho_r FA^*$ を使い、溶解速度 v と pH の関係を描き、式(8.79)で示した FLD model を、様々な温度と pH 条件で実験した Brady and Walther²¹⁾ のデータと比較してみる (図 8.5.4)。ただし、pH は 7 以上とした。この図を見ると、各温度 (25, 60, 70°C) で FLD model と実験データはよく一致している。



Brady and Walther²¹⁾に一部加筆

図 8.5.4 溶解速度 v と pH の関係²¹⁾

9. まとめ

本年度の研究では、結晶質岩の長期挙動を解明するために、以下の3つのテーマに焦点を当てた研究を実施した。

- (1)花崗岩の破壊機構に関する基礎理論の研究
- (2)石英の溶解に関する実験的研究
- (3)石英の溶解速度式の導出に関する理論的研究

「(1)花崗岩の破壊機構に関する基礎理論の研究」では、破壊力学理論をベースにして、鉱物や岩石の破壊に関わる力学的並びに化学的な諸原因について考究している。最初に、古典破壊力学理論を概括した。つぎに、亜臨界亀裂進展(subcritical crack growth)³⁾を取り上げて、力学・化学連成現象の立場からその主要なメカニズムを

- ・応力腐食
- ・拡散・溶解
- ・イオン交換
- ・微視的塑性化

と推定し、各々の現象について考察した。さらに、花崗岩の長期挙動における亜臨界亀裂進展現象について、若干の考察を加えた。

「(2)石英の溶解に関する実験的研究」では、石英供試体を恒温庫の中に入れて常載荷重によって載荷し、一定の pH の溶液を流下しながら石英の溶解濃度を測定するという開放系(flow-through)実験を実施した。2009年度の実験によって初めて、様々な温度条件、化学条件(pH)の下における石英の溶解速度を得ることができた。

「(3)石英の溶解速度式の導出に関する理論的研究」では、これまでの圧力溶解の理論をレビューするとともに、第7章で得られた実験結果を基に、温度・溶液(pH)・固体圧力と溶液の間隙水圧を変数とした石英に対する溶解速度式を提案した。この理論溶解度式は上記(2)の実験結果に基づくものであるが、化学反応と力学現象を一般的に結び付けるものであり、これまで化学分野では一般的に考慮されていなかった固体圧や溶液の(間隙)圧力の反応場への影響を取り込んでおり、今後の発展が期待できると考えている。

参考文献

- 1) 市川康明：“長期岩盤挙動評価のための微視的観点による基礎的研究（核燃料サイクル開発機構委託研究成果報告書）（2002年度）”，名古屋大学, JNC TJ7400 2003-002 (2003)
- 2) Atkinson, B. K. ,Meredith, P.G.: “The theory of subcritical crack grows with applications to minerals and rocks” , in *Fracture Mechanics of Rock*, Academic Pr., pp.111-166(1987)
- 3) Atkinson, B. K.: “Subcritical crack propagation in rock: theory, experimental results and applications” , *J. Struct. Geol.*, 4(1), pp41-56(1982)
- 4) Cristescu, N. : “*Rock Rheology*”, Kluwer Academic Pub., (1989)
- 5) Gandhi, G., Ashby, M. F. : “Fracture-mechanism maps for materials which cleave: F. C. C., B. C. C. and H. C. P. metals and ceramics”, *Acta Metall.*, 27, pp.1561-1602 (1979)
- 6) Gross, D., Seeling, T.: “*Fracture Mechanism with an Introduction to Micromechanics*”, Springer. (2006)
- 7) Dutton, R. : “in *Fracture Mechanics in Ceramics*, Vol.2”, ed. R.C. Bradt et al, Plenum Pr., pp.649-657 (1974)
- 8) Lasaga, A.C. : “Kinetic theory in the earth science”, Princeton Univ. Pr., (1998)
- 9) Anzalone, A., Boles, J., Greene, G., Young, K., Israelachvili, J., Alcantar, N.: “Confined fluids and their role in pressure solution”, *Chem. Geol.*, 230, pp.220-231 (2006)
- 10) Brady, P.V., Walther, J.V. : “Cotrols on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25 °C”, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 53, pp.2823-2830 (1989)
- 11) Ganor, J., Mogollón, J.L., Lasaga, A.C. : “The effect of pH on kaolinite dissokution rates on activation energy”, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 59(6), pp.1037-1052 (1995)
- 12) Dove, P.M. : “The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25°C to 300°C”, *American J. Sci.*, 294, pp.665-712 (1994)
- 13) 渡辺正,中林誠一郎：“化学者のための基礎講座 11 電子移動の化学—電気化学入門”，朝倉書店, pp.123-125 (1996)
- 14) Atkinson, B. K. ,Meredith, P.G. : “Stress corrosion cracking of quartz: a note on influence of chemical environment”, *Tectonophy.*, 77, T1-T11 (1981)
- 15) Atkinson, B. K. , : “Subcritical crack growth in geological materials”, *J. Geophys. Res.*, 89(B6), pp.4077-4114 (1984)
- 16) 鄭教徹, 市川康明：“花崗岩のマイクロクラックに関する実験の研究”，*材料* 43(486), pp.317-323 (1994)
- 17) 市川康明：“長期岩盤挙動評価のための微視的観点による基礎的研究（核燃料サイクル開発機構委託研究経過報告書）（2003年度）”，名古屋大学, JNC TJ7400 2004-014 (2004)
- 18) Dale, T. N. : “The commercial granites of New England” , *Bull. U. S. Geol. Surv.*, 738, pp23-103 (1923)
- 19) 市川康明, 瀬野康弘, 平野享, 中間茂雄, 松井裕哉：“結晶質岩を対象とした長期岩盤挙動評価のための理論的研究（日本原子力研究開発機構委託研究経過報告書）（2007年度）”，名古屋大学, JAEA-Research 2008-090 (2008)
- 20) Berger, G., Cadore, E., Schott, J., Dove, P.M. : “Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300 °C : Effect of the nature of surface complexes and reaction affinity” , *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 58(2), pp.541-551 (1994)
- 21) Brady, P. V., Walther, J. V. : “Control on silicate dissolution rates in neutral and basic pH

- solutions at 25 °C” , *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 53, pp.2823-2830 (1989)
- 22) Brady, P. V., Walther, J. V. : “Kinetics of quartz dissolution at low temperatures” , *Chem. Geol.*, 82, pp.253-264 (1990)
 - 23) Broekmans, M. A. T. M. : “Structure properties of quartz and their potential role for ASR” , *Materials Characterization*, 53, pp.129-140 (2004)
 - 24) Knauss, K. G., Wolery, T. J. : “The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C” , *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 52, pp.43-53 (1998)
 - 25) Renard, F., Ortoleva, P., Gratier, J. P. : “Pressure solution in sandstones : influence of clays and dependence on temperature and stress” , *Tectonophys.*, 280, pp.257-266 (1997)
 - 26) He, W., Hajash, A., Sparks, D. : “Evolution of fluid chemistry in quartz compaction systems : Experimental investigations and numerical modeling” , *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 71, pp.4846-4855 (2007)
 - 27) Schwartzentruber, J., Fürst, W., Renon, H. : “Dissolution of quartz into dilute alkaline solutions at 90 °C : A kinetic study” , *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 51, pp.1867-1874 (1987)
 - 28) den Brok, S. : “Effect of microcracking on pressure-solution strain rate : the Gratz grain-boundary model” , *Geol.*, 26(10), pp.915-918 (1998)
 - 29) Wollast, R., Chou, L. : “Process , rate and proton consumption by silicate weathering” , *Trance 13th Congr. Int. Soc. Soil Sci. Hamburg*, pp.127-136 (1986)
 - 30) Stumm, W., Morgan, J.J. : “Aquatic chemistry; Chemical equilibria and rates in natural waters” , John Wiley and Sons, Inc., pp.1-87 (1996)
 - 31) Ganor, J., Cama, J., Volker, M. : “Surface protonation data of kaolinite-reevaluation based on dissolution experiments” , *J. Colloid Interface Sci.*, 264, pp.67-75 (2003)
 - 32) Ganor, J., Lasaga, A.C. : “Simple mechanistic models for inhibition of a dissolution reaction” , *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 63(8), pp.1295-1306 (1998)
 - 33) Gratz, A.J., Bird, P. : “Quartz dissolution: Negative crystal experiments and a rate law” , *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 57, pp.965-976 (1993)
 - 34) Lahann, R.W., Roberson, H.E. : “Dissolution of silica from montmorillonite: effect of solution chemistry” , *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 44, pp.1937-1943 (1980)
 - 35) Yasuhara, H., Elsworth, D., Polak, A. : “A mechanistic model for compaction of granular aggregates moderated by pressure solution” , *J. Geophys. Res.*, 108(B11), 2530, doi:10.1029/2003JB002536. (2003)
 - 36) 安原英明, 木下尚樹, 操上広志, 中島伸一郎, 岸田潔 : “温度・応力に依存する化学溶解・沈殿現象を考慮した珪質岩石の透水性経時評価” , *土木学会論文集 C*, 63(4), pp.1091-1100 (2007)
 - 37) Gunnarsson, I., Arnórsson, S. : “Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H₄SiO₄ in the range of 0°C to 350°C at P_{sat}” , *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 64(13), pp.2295-2307. (2000)

This is a blank page.

国際単位系（SI）

表 1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質량	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立法メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度，質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) ，濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立法メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の) 1	1
比透磁率 ^(b)	(数字の) 1	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
(b) これらは無次元量あるいは次元 1 をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の 1 は通常は表記しない。

表 3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力，応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー，仕事，熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率，工率，放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷，電気量	クーロン	C		s A
電位差（電圧），起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス度 ^(e)	セルシウス度 ^(e)	℃		K
光束度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照射度	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量，比エネルギー分与，カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量，周辺線量当量，方向性線量当量，個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性化	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
(b)ラジアンとステラジアンは数字の 1 に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の 1 は明示されない。
(c)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
(d)ヘルツは周期現象についてののみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてののみ使用される。
(e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
(f)放射性核種の放射能（activity referred to a radionuchide）は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
(g)単位シーベルト（PV,2002,70,205）についてはCIPM勧告2（CI-2002）を参照。

表 4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘着力のモーメント	パスカル秒 ニュートンメートル	Pa s N m	m ⁻¹ kg s ⁻¹ m ² kg s ⁻²
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² =s ⁻²
熱流密度，放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
熱容量，エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比熱容量，比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
電束密度，電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m ⁻³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
モルエントロピー，モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
照射線量（X線及びγ線）	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ m ⁻² kg s ⁻³ =m ² kg s ⁻³
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =kg s ⁻³
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ⁻³ s ⁻¹ mol

表 5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表 6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h =60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	′	1′=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	″	1″=(1/60)′=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1ha=1hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1L=1l=1dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1t=10 ³ kg

表 7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	1eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1u=1 Da
天文単位	ua	1ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表 8. SIに属さないが³、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852m
バイン	b	1 b=100fm ² =(10 ⁻¹² cm)2=10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デジベール	dB	

表 9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エル	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s
ストークス	St	1 St=1cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フオット	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe≐ (10 ³ /4π)A m ⁻¹

(c) 3 元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ≐ 」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R = 2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリ	cal	1cal=4.1858J（「15℃」カロリー）， 4.1868J（「IT」カロリー） 4.184J（「熱化学」カロリー）
マイクロン	μ	1 μ =1μm=10 ⁻⁶ m

