

セメント系材料の水理・力学特性の変遷に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2002年2月

株式会社太平洋コンサルタント
鹿島建設株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転記する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2002

セメント系材料の水理・力学特性の変遷に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

武井 明彦^{*1} 大和田 仁^{*1} 藤田 英樹^{*1} 根岸 久美^{*1}
竹田 哲夫^{*2} 横関 康祐^{*2} 渡邊 賢三^{*2} 安田 和弘^{*2}

要 旨

セメント系材料の変遷はベントナイトや岩盤の変遷にも大きな影響を与える。本研究ではニアフィールド水理場の長期的変遷評価システムモデル構築のためのデータ取得を目的とし、通水法ならびに浸漬法によってセメント系材料の変質供試体を作製しその物理的・化学的特性を評価した。また、モデル化に必要な「変遷指標間の関係」を確認した。本年度の研究成果を以下に示す。

- 1 水セメント比 85%ならびに 105%のセメントペーストを試料として、通水法による劣化過程での各特性の変化を取得した。実測の見かけ透水係数から劣化部の透水係数を計算により求めた結果、通水量が増すに従って透水係数は増大した。また、通水により空隙率は劣化の顕著な試料上部で増加した。圧縮強度は劣化の顕著な試料上部の値を示すものと考えられ、通水によりその値は低下した。空隙率、劣化部の透水係数、ピッカース硬度の各要因は、圧縮強度との間には相関が認められた。固相の化学的評価、通水液の pH や Ca 濃度から劣化過程はポルトランダイトが溶出する領域であると考えられ、固相物性の変化はポルトランダイトの溶出に起因するものと推測された。
- 2 水セメント比が 40%から 105%までのセメントペースト試料をイオン交換水に浸漬し、拡散による物理特性(透水係数,圧縮強度)変化について実験的に検討した。その結果、浸漬 12 週の時点では溶出率が小さく、劣化が顕著に進んでいないものの、以下のことが分かった。空隙率は、浸漬 12 週で初期値より 4~10%程度増加しており、水セメント比が大きいと空隙率の増加量が大きいことが分かった。また、空隙率と透水係数の既往の検討結果を用い、カルシウム溶出時の透水係数を推定した。ピッカース硬度は、水と接していた表面近傍で低下する結果となり、水セメント比の大きい方がその低下領域が大きいことが分かった。また、ピッカース硬度と力学特性(圧縮強度,ヤング係数)の関係を用い、カルシウム溶出時の力学特性を推定した。

これらの結果から、通水法と浸漬法相互のデータを補完する可能性が示された。各変遷指標間の関係を導くために、今後さらに整備が必要なデータセットが明らかとなった。

本報告書は、(株)太平洋コンサルタント、鹿島建設(株)が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分材料研究グループ

*1 (株)太平洋コンサルタント *2 鹿島建設(株)

Study on the Alteration of Hydrogeological and Mechanical Properties
of the Cementitious Material

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contract)

A. Takei*, H. Owada*, H. Fujita*, K. Negishi*

T. Takeda**, K. Yokozeki**, K. Watanabe**, K. Yasuda**

Abstract

We acquired the water permeation properties and also mechanical characteristics of the altered specimen that produced by permeation or leaching as the fundamental data for the evaluation in "Study on the system development for evaluating long-term alteration of hydraulic field in Near Field" that had been carried out separately. The results in this year are shown below.

- 1 Hardened cement paste specimens with W/C=85% and 105% were altered and characterized after permeation. Permeability of altered part was increased, as permeated water increased. Porosity was increased at the upper part of altered specimens, and compressive strength that means the properties from altered part of specimens were decreased after water-permeation. Adequate correlations are estimated between compressive strength and porosity, permeability, Vickers hardness. From the chemical properties, it is presumed these physical changes were caused by dissolution of portlandite.
- 2 Hardened cement paste specimens with W/C=40 to 105% were immersed into deionized water and alteration behavior under diffusion condition was investigated. As a result, after 12 weeks, porosity was increasing and Vickers hardness was decreasing at the altered area. And the water permeability and the compressive strength at the deteriorated area were simulated from relations between water permeability, compressive strength, porosity, Vickers hardness and leaching ratio of calcium.

These results suggest that two methods (permeation and leaching) make up for fault of each other. It is necessary to prepare additional data, to clarify the relations between each alteration factor.

This work was performed by Taiheiyo Consultant Co., LTD. and KAJIMA Corporation under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Materials Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

* Taiheiyo Consultant Co., LTD.

** KAJIMA Corporation.

目 次

1. はじめに	1
1.1 背景と目的	1
1.2 試験方法の選択	2
1.3 試験の位置づけと概要	4
2. 供試体作成	5
2.1 使用材料	5
2.2 供試体作成	5
3. 通水試験による検討	6
3.1 試験概要	6
3.2 予備試験	7
3.2.1 目的および試験方法	7
3.2.2 試験結果	7
3.3 試験方法	11
3.3.1 装置および実験方法	11
3.3.2 試験ケース	11
3.3.3 評価項目	12
3.4 試験結果	15
3.4.1 固相	15
3.4.2 液相	41
3.5 考察	52
4. 浸漬試験による検討	55
4.1 試験内容	55
4.1.1 実験概要	57
4.2 溶出量と空隙率の関係	62
4.2.1 空隙特性の変化	62
4.2.2 液相分析結果	67
4.2.3 溶出率と空隙率の関係	76
4.2.4 空隙率からの透水係数の推定	77
4.3 ビッカース硬度と強度特性の関係把握	79
4.3.1 ビッカース硬度による変遷評価の適用性検討	79
4.3.2 ビッカース硬度と強度特性の関係把握	95

4.3.3 浸漬試験による溶出劣化	96
4.4 カルシウム溶出率とビッカース硬度の関係把握	104
4.4.1 ビッカース硬度の経時変化	104
4.4.2 浸漬試料における元素含有率と液相濃度分析結果	107
4.4.3 カルシウム溶出率とビッカース硬度の関係	124
4.4.4 試験結果の相互評価	127
4.4.5 まとめ	134
4.5 化学的変遷指標と水理・力学特性の関係のシステム化に向けたデータ整理	135
4.6 まとめ	141
参考文献	143
5. 通水試験と浸漬試験で得た知見の整合性の確認と評価への適用性	144
5.1 双方のデータの比較	144
5.2 カルシウム溶出率および空隙率による各試験データの評価手法	146
6. セメント系材料の変遷による化学／水理／力学パラメータの変遷予測手法／モデルに関する検討	149
6.1 概要	149
6.2 文献調査方法	149
6.3 調査結果	150
6.3.1 溶出モデル	150
6.3.2 強度モデル	156
6.3.3 透水係数モデル	166
6.3.4 空隙モデル	172
6.4 まとめ	176
参考文献	177
7. おわりに	180

目 次

図 3-1	試験の概略フロー	6
図 3-2	W/C=85%での予備試験透水係数測定結果	9
図 3-3	W/C=105%での予備試験透水係数測定結果	9
図 3-4	W/C=85%通水後試験体切断面の状況 (フェノールフタレイン溶液塗布)	10
図 3-5	W/C=105%通水後試験体切断面の状況 (フェノールフタレイン溶液塗布)	10
図 3-6	通水試験装置	11
図 3-7	ケース 1 (W/C=85%, 出発試料) の元素分布測定結果	20
図 3-8	ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) の元素分布測定結果	21
図 3-9	ケース 6 (W/C=105%, 出発試料) の元素分布測定結果	22
図 3-10	ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) の元素分布測定結果	23
図 3-11	ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) の元素分布測定結果	24
図 3-12	CaO 溶出率算出に用いた劣化部と健全部の領域	25
図 3-13	ケース 1 (W/C=85%, 出発試料) の圧縮強度測定後供試体	28
図 3-14	ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) の圧縮強度測定後供試体	28
図 3-15	ケース 6 (W/C=105%, 出発試料) の圧縮強度測定後供試体	29
図 3-16	ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) の圧縮強度測定後供試体	29
図 3-17	ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) の圧縮強度測定後供試体	29
図 3-18	ケース 1 (W/C=85%, 出発資料) の空隙径分布測定結果	31
図 3-19	ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) の上部資料の空隙径分布測定結果	32
図 3-20	ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) の下部資料の空隙径分布測定結果	32
図 3-21	ケース 6 (W/C=105%, 出発資料) の空隙径分布測定結果	33
図 3-22	ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) の上部資料の空隙径分布測定結果	34
図 3-23	ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) の下部資料の空隙径分布測定結果	34
図 3-24	ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) の上部資料の空隙径分布測定結果	35
図 3-25	ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) の下部資料の空隙径分布測定結果	35
図 3-26	W/C=85%各試料の透水係数測定結果	38
図 3-27	W/C=105%各試料の透水係数測定結果	38
図 3-28	ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) のビッカース硬度測定結果	40
図 3-29	ケース 7, 8 (W/C=105%, 積算液固比 90, 180) のビッカース硬度測定結果	40
図 3-30	W/C=85%各試料 (ケース 2 ~ 5) の pH 測定結果	43
図 3-31	W/C=105%各試料 (ケース 7 ~ 10) の pH 測定結果	43
図 3-32	W/C=85%各試料 (ケース 2 ~ 5) の液相分析結果	44
図 3-33	W/C=105%各試料 (ケース 7 ~ 10) の液相分析結果	45
図 3-34	W/C=85%各試料 (ケース 2 ~ 5) の液相組成から算出した	

各成分の積算溶出率測定結果	46
図 3-35 W/C=105%各試料（ケース 7 ~ 10）の液相組成から算出した 各成分の積算溶出率測定結果	47
図 3-36 ビッカース硬度から推測された圧縮強度	53
図 3-37 圧縮強度と空隙率との関係	53
図 3-38 圧縮強度と透水係数との関係	53
図 3-39 圧縮強度と Ca 溶出率との関係	54
図 3-40 空隙率と Ca 溶出率との関係	54
図 3-41 透水係数と Ca 溶出率との関係	54
図 4-1 実験および検討フロー	56
図 4-2 供試体形状（空隙率測定用）	58
図 4-3 供試体形状（ビッカース硬度測定用）	61
図 4-4 水セメント比と空隙率の関係	63
図 4-5 水セメント比と平均細孔径の関係	63
図 4-6 浸漬による細孔径分布の変化（W/C=40%）	65
図 4-7 浸漬による細孔径分布の変化（W/C=55%）	65
図 4-8 浸漬による細孔径分布の変化（W/C=70%）	65
図 4-9 浸漬による細孔径分布の変化（W/C=85%）	66
図 4-10 浸漬による細孔径分布の変化（W/C=105%）	66
図 4-11 経過時間と作用水量の関係（空隙率測定用試料）	69
図 4-12 作用水量と液相カルシウム濃度の関係（空隙率測定用試料）	69
図 4-13 作用水量と液相ケイ素濃度の関係（空隙率測定用試料）	69
図 4-14 作用水量と液相アルミニウム濃度の関係（空隙率測定用試料）	70
図 4-15 作用水量と液相ナトリウム濃度の関係（空隙率測定用試料）	70
図 4-16 作用水量と液相カリウム濃度の関係（空隙率測定用試料）	70
図 4-17 作用水量と液相硫黄濃度の関係（空隙率測定用試料）	71
図 4-18 作用水量と pH の関係（空隙率測定用試料）	71
図 4-19 作用水量と積算溶出率（カルシウム）	73
図 4-20 作用水量と積算溶出率（ケイ素）	73
図 4-21 作用水量と積算溶出率（アルミニウム）	73
図 4-22 作用水量と積算溶出率（ナトリウム）	74
図 4-23 作用水量と積算溶出率（カリウム）	74
図 4-24 作用水量と積算溶出率（硫黄）	74
図 4-25 総作用水量と空隙率の関係	76
図 4-26 液相濃度から算出したカルシウム溶出率と空隙率の関係	76

図 4-27	空隙率と透水係数の関係 (ペースト)	77
図 4-28	各試料調整方法におけるビッカース硬度 および測定値のばらつき (W/C=40%)	81
図 4-29	各試料調整方法におけるビッカース硬度 および測定値のばらつき (W/C=70%)	81
図 4-30	ビッカース硬度試験 圧痕例 (W/C=40%)	85
図 4-31	載荷荷重とビッカース硬度の関係	88
図 4-32	載荷持続時間とビッカース硬度の関係	88
図 4-33	測定回数とビッカース硬度の関係 (W/C=40%)	90
図 4-34	測定回数とビッカース硬度の関係 (W/C=70% 健全部)	90
図 4-35	測定回数とビッカース硬度の関係 (W/C=70% 劣化部)	90
図 4-36	水セメント比とペーストの圧縮強度の関係	96
図 4-37	水セメント比とペーストのヤング係数の関係	96
図 4-38	水セメント比とビッカース硬度の関係 (浸漬前)	96
図 4-39	ペーストの圧縮強度とヤング係数の関係	98
図 4-40	ビッカース硬度とペーストの圧縮強度の関係	98
図 4-41	ビッカース硬度とペーストのヤング係数の関係	98
図 4-42	空隙率とペーストの圧縮強度の関係	100
図 4-43	空隙率とペーストのヤング係数の関係	100
図 4-44	空隙率とビッカース硬度の関係	100
図 4-45	ビッカース硬度測定位置概略図	104
図 4-46	ビッカース硬度の深さ方向の変化	105
図 4-47	固相 Ca 濃度の深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)	109
図 4-48	固相 Si 濃度の深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)	109
図 4-49	固相 Al 濃度の深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)	109
図 4-50	固相 Na 濃度の深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)	110
図 4-51	固相 K 濃度の深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)	110
図 4-52	固相 S 濃度の深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)	110
図 4-53	水セメント比 40% の E P M A コンター図	113
図 4-54	水セメント比 70% の E P M A コンター図	114
図 4-55	水セメント比 85% の E P M A コンター図	115
図 4-56	水セメント比 105% の E P M A コンター図	116
図 4-57	作用水量と液相カルシウム濃度の関係 (ビッカース硬度測定用試料)	117
図 4-58	作用水量と液相ケイ素濃度の関係 (ビッカース硬度測定用試料)	117
図 4-59	作用水量と液相アルミニウム濃度の関係 (ビッカース硬度測定用試料)	117
図 4-60	作用水量と液相ナトリウム濃度の関係 (ビッカース硬度測定用試料)	108

図 4-61	作用水量と液相カリウム濃度の関係(ビッカース硬度測定用試料)	118
図 4-62	作用水量と液相硫黄濃度の関係(ビッカース硬度測定用試料)	118
図 4-63	作用水量とpHの関係(ビッカース硬度測定用試料)	119
図 4-64	作用水量と積算溶出率(カルシウム)	121
図 4-65	作用水量と積算溶出率(ケイ素)	121
図 4-66	作用水量と積算溶出率(アルミニウム)	121
図 4-67	作用水量と積算溶出率(ナトリウム)	122
図 4-68	作用水量と積算溶出率(カリウム)	122
図 4-69	作用水量と積算溶出率(硫黄)	122
図 4-70	カルシウム溶出率とビッカース硬度の関係	125
図 4-71	カルシウム溶出率とビッカース硬度比(浸漬前との比)の関係	125
図 4-72	カルシウム溶出率とビッカース硬度比(内部平均との比)の関係	125
図 4-73	カルシウム濃度とビッカース硬度低下深さの関係	127
図 4-74	固相カルシウム濃度から算出した空隙率の深さ方向の変化	129
図 4-75	水銀圧入法により測定した空隙率と固相カルシウム濃度 から計算した空隙率の比較	129
図 4-76	ビッカース硬度から換算した圧縮強度の深さ方向の変化	131
図 4-77	ビッカース硬度から換算したヤング係数の深さ方向の変化	132
図 4-78	各物性の相互作用関係のイメージ	135
図 4-79	溶出率とビッカース硬度の関係	136
図 4-80	ビッカース硬度とヤング係数の関係	136
図 4-81	ビッカース硬度と圧縮強度の関係	136
図 4-82	液相濃度から算出したカルシウム溶出率と空隙率の関係	138
図 4-83	空隙率とヤング係数の関係	138
図 4-84	空隙率と圧縮強度の関係	139
図 4-85	溶出量からの空隙率	139
図 4-86	溶出率と透水係数の関係のイメージ	140
図 4-87	空隙率と透水係数の関係	140
図 5-1	各試料の空隙率と圧縮強度の関係	144
図 5-2	圧縮強度とビッカース硬度との関係	145
図 5-3	試料のCa溶出率とビッカース硬度との関係	145
図 5-4	Ca(CH ₂) ₂ によるカルシウム溶出率算出の模式図	146
図 5-5	Ca(CH ₂) ₂ の溶出に伴う空隙率の変化に対する 圧縮強度およびビッカース硬度の変化の模式図	146
図 5-6	ペースト試料の空隙率とビッカース硬度との関係	147

図 5-7	Ca 溶出率に対するビッカース硬度変化の予想（模式図）	148
図 5-8	異なるカルシウム溶出率での空隙率とビッカース硬度の整理模式図	148
図 6-1	固液平衡関係モデル	151
図 6-2	pH の経時変化予測例	153
図 6-3	Ca 水和物溶出比の経時変化予測例	153
図 6-4	解析結果と実測結果の比較（拡散係数の影響）	154
図 6-5	長期試算結果	154
図 6-6	コンクリートの圧縮破壊挙動に及ぼす粗骨材容積比の影響に関する 実験的・解析的研究	163
図 6-7	試験体寸法及び算定式比較結果	167
図 6-8	透水係数とひび割れ幅の関係	168
図 6-9	実験装置	169
図 6-10	透水係数と空隙率の関係	169
図 6-11	流状体モデル及び管路網モデル	170

表 目 次

表 1-1	セメント系材料の各劣化促進試験手法の特徴	3
表 3-1	通水試験ケース	12
表 3-2	粉末 X 線回折測定による同定結果	16
表 3-3	熱分析による定量結果	17
表 3-4	固相の化学分析結果 (wt%)	18
表 3-5	劣化部の CaO 溶出率計算結果	19
表 3-6	圧縮強度、静弾性係数、ポアソン比測定結果	27
表 3-7	空隙率測定結果	30
表 3-8	劣化部の透水係数の計算	37
表 3-9	W/C=85%各試料 (ケース 2 ~ 5) の pH 測定および 液相分析結果 (デジタル値)	48
表 3-10	W/C=105%各試料 (ケース 7 ~ 10) の pH 測定および 液相分析結果 (デジタル値)	49
表 3-11	W/C=85%各試料 (ケース 2 ~ 5) の液相組成から算出した各成分 の積算溶出率 (デジタル値)	50
表 3-12	W/C=105%各試料 (ケース 7 ~ 10) の液相組成から算出した各成分 の積算溶出率 (デジタル値)	51
表 4-1	配合	57
表 4-2	測定項目一覧	58
表 4-3	測定スケジュール	58
表 4-4	配合	59
表 4-5	測定項目一覧	59
表 4-6	配合	61
表 4-7	測定項目	61
表 4-8	測定スケジュール	61
表 4-9	水銀圧入法により測定した平均細孔径と空隙率	64
表 4-10	液相分析結果一覧 (空隙率測定試料)	72
表 4-11	液相溶出率一覧 (空隙率測定試料)	75
表 4-12	セメントの化学成分表	75
表 4-13	透水係数の推定	78
表 4-14	試料調整方法一覧	80
表 4-15	ピッカース硬度に及ぼす試料調整方法の影響 (W/C=40%)	82

表 4-16	ビッカース硬度に及ぼす試料調整方法の影響 (W/C=70%)	83
表 4-17	試料調整方法の総合判断	84
表 4-18	ビッカース硬度に及ぼす載荷荷重, 載荷持続時間の影響	87
表 4-19	ビッカース硬度に及ぼす測定回数の影響 (W/C=40%)	91
表 4-20	ビッカース硬度に及ぼす測定回数の影響 (W/C=70% : 健全部)	92
表 4-21	ビッカース硬度に及ぼす測定回数の影響 (W/C=70% : 劣化部)	93
表 4-22	強度特性一覧	101
表 4-23	ビッカース硬度測定データ一覧	102
表 4-24	深さ方向のビッカース硬度の変化	106
表 4-25	EPMA 分析結果 (浸漬 12 週後)	111
表 4-26	EPMA 分析結果単位換算 (浸漬 12 週後)	112
表 4-27	液相濃度一覧 (ビッカース硬度測定試料)	120
表 4-28	液相溶出率一覧 (ビッカース硬度測定試料)	123
表 4-29	カルシウム溶出率とビッカース硬度 およびビッカース硬度比 (浸漬前, 内部)	126
表 4-30	ビッカース硬度から換算した圧縮強度とヤング係数	133

付 録

付録 1	OPC (研究用セメント) のミルシート	付-2 (183)
付録 2	通水試験ケース 1 (W/C=85%, 出発試料) の XRD チャート	付-3 (184)
付録 3	通水試験ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) 上部試料 の XRD チャート	付-4 (185)
付録 4	通水試験ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) 下部試料 の XRD チャート	付-4 (185)
付録 5	通水試験ケース 6 (W/C=105%, 出発試料) の XRD チャート	付-5 (186)
付録 6	通水試験ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) 上部試料 の XRD チャート	付-6 (187)
付録 7	通水試験ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) 下部試料 の XRD チャート	付-6 (187)
付録 8	通水試験ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) 上部試料 の XRD チャート	付-7 (188)
付録 9	通水試験ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) 下部試料 の XRD チャート	付-7 (188)
付録 10	通水試験ケース 1 (W/C=85%, 出発試料) の TG / DTA 曲線	付-8 (189)
付録 11	通水試験ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) 上部試料 の TG / DTA 曲線	付-9 (190)
付録 12	通水試験ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) 下部試料 の TG / DTA 曲線	付-9 (190)
付録 13	通水試験ケース 6 (W/C=105%, 出発試料) の TG / DTA 曲線	付-10 (191)
付録 14	通水試験ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) 上部試料 の TG / DTA 曲線	付-11 (192)
付録 15	通水試験ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) 下部試料 の TG / DTA 曲線	付-11 (192)
付録 16	通水試験ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) 上部試料 の TG / DTA 曲線	付-12 (193)
付録 17	通水試験ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) 下部試料 の TG / DTA 曲線	付-12 (193)
付録 18	通水試験ケース 1 (W/C=85%, 出発試料) の DSC 曲線	付-13 (194)
付録 19	通水試験ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) 上部試料 の DSC 曲線	付-14 (195)
付録 20	通水試験ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) 下部試料 の DSC 曲線	付-14 (195)

付録 21	通水試験ケース 6 (W/C=105% , 出発試料) の DSC 曲線	付-15 (196)
付録 22	通水試験ケース 7 (W/C=105% , 積算液固比 90) 上部試料 の DSC 曲線	付-16 (197)
付録 23	通水試験ケース 7 (W/C=105% , 積算液固比 90) 下部試料 の DSC 曲線	付-16 (197)
付録 24	通水試験ケース 8 (W/C=105% , 積算液固比 180) 上部試料 の DSC 曲線	付-17 (198)
付録 25	通水試験ケース 8 (W/C=105% , 積算液固比 180) 下部試料 の DSC 曲線	付-17 (198)
付録 26	通水試験ケース 1 (W/C=85% , 出発試料) の応力 - 歪の関係	付-18 (199)
付録 27	通水試験ケース 2 (W/C=85% , 積算液固比 90) の応力 - 歪の関係	付-19 (200)
付録 28	通水試験ケース 6 (W/C=105% , 出発試料) の応力 - 歪の関係	付-20 (201)
付録 29	通水試験ケース 7 (W/C=105% , 積算液固比 90) の応力 - 歪の関係	付-21 (202)
付録 30	通水試験ケース 8 (W/C=105% , 積算液固比 180) の応力 - 歪の関係	付-22 (203)

1. はじめに

1.1 背景と目的

TRU 廃棄物の処分に関しては、平成 12 年春に公開された TRU 廃棄物処分概念検討書においてその見通しが示された。その中で、処分システムの成立性に最も大きな影響を及ぼすのは、非吸着性核種の ^{129}I , ^{14}C 等であることが明らかとなった。また、TRU 廃棄物の処分概念（地層処分ならびに余裕深度処分を対象）の安全裕度評価に重要な評価パラメータの抽出等に関する検討の結果、バリア材料の劣化による透水係数の把握の重要性が示された。よって今後、処分システムの安全裕度を正確に把握し、より信頼性の高い性能評価を行うためには、吸着等の核種の移行に係る現象/パラメータを精度よく収集することに加えて、セメント系材料からの浸出液や硝酸塩によるバリア材料の変質、透水係数の変化ならびにバリアシステム全体の力学挙動の変遷の結果として生じる可能性のある処分場およびその近傍（ニアフィールド）の水理場の長期変遷を精度よく予測評価することが必要である。

このようなニアフィールドの水理場の長期変遷を精度よく予測評価するためには、化学的変遷と透水係数や力学的特性の変遷とを再現するニアフィールド水理場の長期的変遷評価システムの開発が必要であり、システム開発には、各バリア材料の透水係数や力学的特性（水理/力学特性）の変化の原因となるセメント系材料からの浸出液や硝酸塩等の化学成分による各バリア材料の化学的変遷を精緻に調べモデル化した化学的変遷モデルと、その結果として生じる水理/力学特性の変遷挙動を再現できる水理/力学特性変遷モデルとに加え、これら変遷モデル間の関係を整理し、連成を可能にする評価手法（変遷指標）の構築が必要である。これまでの研究では、各バリア材料の化学的変遷挙動に関しては比較的多くのデータが得られており、それらに基づいた変遷モデルも数多く提案されている。また、水理/力学特性の変化に関しては、空隙率（または空隙構造）との相関が確認されている。しかし、これらに関連づけてまとめた例はない。そのため、ニアフィールドの水理場の長期変遷の予測に必要な化学的変遷挙動に基づく水理/力学特性変遷モデルの構築には、空隙率と水理/力学特性との間の関係と、化学的変遷とを結びつけることが可能な指標（変遷指標）の構築が不可欠である。

本研究では、システムの水理/力学特性の変遷の要因となるバリア材料の化学的変遷のうち、セメント系材料の地下水への溶出挙動に着目し、それに伴うセメント系材料の化学的変遷および水理/力学的変遷ならびに、変遷過程に於ける空隙径分布の変化を取

得した。また、水理/力学的変遷モデルと化学的変遷モデルとの連成に必要な指標として、Caの溶出に着目し、それに基づいてデータを整理することによって、その問題点・適用性等について検討し、前記目的（ニアフィールド水理場の長期的変遷に関する精度良い予測）に適した指標について検討した。

1.2 試験方法の選択

セメント系材料に含まれる成分は、水との接触によって溶出する。また、それに伴って硬化体の溶出成分に対応して空隙が増加し、透水係数が増大することが予測される。また、透水係数の増大と同時に、硬化体の力学物性も当然ながら変化すると考えられる。これら長期的変遷を再現することは事実上不可能なため、何等かの方法で加速あるいは模擬試験が必要である。セメント系材料の変質試験の方法には、溶解法、浸漬法、通水法、電気的促進法の4通りが知られている。これら方法にはそれぞれ得失があり、目的に応じて試験手法を選択することが必要である。各試験手法の特徴を表1-1にまとめる。

本研究は、セメント系材料の溶解に伴う化学的変遷（固相の状態変化）と、それに伴う水理/力学特性の変遷とを取得することを目的とした、また、処分環境として想定される拡散場における変遷をも視野に入れた研究とすることから、通水法（通水試験）と溶解法（浸漬試験）とを選択した。

表 1-1 セメント系材料の各劣化促進試験手法の特徴

試験方法	浸漬試験		通水試験	電氣的促進試験
	浸漬法	溶解法	通水法	電氣的促進法
概要	試験試料を作用水に浸漬することにより、固相から溶解成分を浸出させる。 浸漬液組成、固相試料の組成変化の分析により溶解変質を評価。 試験試料はブロック状、粉末試料のどちらでも対応できる。粉末試料を用いた場合には平衡状態の確認ができ、水和物相の変化を解析することに適している。ブロック状試料を浸漬した場合には固体表面からの溶脱現象を観察できる。 作用水は試料表面が剥離、欠損が生じないようにゆっくり攪拌する場合もある。 接触する液性が変化しないように液交換 イオン交換樹脂を共存させる	試験試料を作用水に浸漬し、一定期間ごとに液交換する。 浸漬水組成が変化しなくなった時点（pHで管理）で液交換する機会が多い。 粉末試料を使用した試験が一般的であり、水和物相の変化とそれに伴う平衡溶液の変化を評価することができる。 作用水は試料表面が剥離、欠損が生じないようにゆっくり攪拌する場合もある。	ブロック状試料に圧力や遠心力などで作用水を通水させる方法。 固液が平衡状態となるような条件で通水させる。 溶出成分が間隙水中に溶解し、間隙中を作用水が通過することにより、溶出成分が移動し系外に運び出される。透過水の分析、固相試料の分析により溶解変質を評価できる。 また、カラムに粉末状試料を充填し通水させることにより、溶解変質を評価した例もある。	ブロック状試料によって分割された水槽の両側に電位勾配を与えて、間隙水中に溶出したイオンを各電極に移動させる。 得られた固相試料を溶解変質試料として扱い、物性評価等に適用する。 陽イオンは陰極側に陰イオンは陽極側に移動することから、2次鉱物生成反応は生じないと予測される。
変質要因	液固比（総作用水量 / 試料量） 作用水 / 試料表面積比 浸漬時間	液固比（総作用水量 / 試料量）	液固比（通過作用水量 / 試料量）	電圧および電流 電圧印加時間（電気量）
溶解機構	間隙水と水和物相は溶解平衡状態		間隙水と水和物相は溶解平衡状態	間隙水と水和物相は溶解平衡状態
物質移動機構	試料表面と試料内部の濃度勾配による溶出成分の拡散		動水勾配による間隙水の移動	電位勾配による間隙水中のイオンの移動
対応する現象・条件	地下水流速が非常に小さく、物質移動が拡散に支配される条件。		セメント構造物と周辺環境の透水係数が近い、もしくはセメント構造物の透水係数が大きい場合、セメント構造物内を地下水が通過する条件。	変質機構が実現象とは異なり、対応する条件はない。
利点	溶解に伴う水和物相の化学的な変化（化学組成、水和物相組成）を評価することが可能であり、溶解変質を解析評価するための基礎データを取得できる。		セメント構造体内を地下水が通過するという実現象を模擬することができる。 溶解に伴う物理的な変化（空隙構造）を測定することができる。	変質試料が得られやすく、物性評価（物質透過性、強度等）も可能である。しかし、固相評価によって固相の変質が溶解試験試料の変質と異なることを確認することが必要で
欠点	拡散速度が低いいため、変質が遅く物性評価試料を得るのが困難。液固比を大きくした場合、試料表面のみの変質が著しく進行し、固相内での濃度勾配が高くなり実現象と異なる現象が生じる可能性がある	液交換間隔によっては溶解平衡が間隙水 - 水和物相ではなく、作用水 - 試料表面となる可能性がある。溶解変質に伴う物性を直接評価できない。	通水速度によっては間隙水 - 水和物相間の溶解平衡が保たれず、現象が溶解律速となる。通水するために比較的空隙量が多い試料しか適用できない。	変質機構が実現象とは異なる。促進程度を評価する指標が無い。

1.3 試験の位置づけと概要

上述の通り、セメント系材料の変遷を調べる試験方法にはそれぞれ得失があり、単独の方法では実際の処分条件（拡散場，一般的な水セメント比）でのセメント系材料の変質領域に対するデータを合理的試験期間内に直接取得することはできないため、本研究では、以下のように通水試験と浸漬試験とから得られるデータを補完的に用いることにより、それぞれの方法で直接取得できないデータを間接的に推定し、化学的変遷ならびに水理/力学特性の変遷に係わる信頼性の高いデータを取得することとした。また、得られたデータ相互の関係を把握するために、一軸圧縮強度等の直接測定が不可能な浸漬試験においては、微小劣化部のビッカース硬度を測定し、その値から推定した圧縮強度を代用的に用いた。

以上の考えに基づき本研究では、通水試験によって、水セメント比の比較的高い試料に対して、直接的に、一軸圧縮強度等、元素の溶出、空隙率、透水係数を測定し、カルシウムの溶出に伴う、一軸圧縮強度等、空隙率、透水係数それぞれの変遷について検討した。一方、浸漬試験においては、拡散場において変質した試料に対してカルシウムの溶出にともなう空隙率の変遷を調べた。また、サンプルの変質度合いが異なる深さ毎に元素濃度とビッカース硬度を測定し、カルシウムの溶出によるビッカース硬度の変化を調べた。圧縮強度の変化は、既往の研究においてビッカース硬度と圧縮強度との間に相関があることが報告されていることから、水セメント比の異なる未変質試料において実測したビッカース硬度と一軸圧縮強度との関係から変質試料の圧縮強度を推定した。

既往の研究から、空隙率と圧縮強度、空隙率と透水係数それぞれの相関が知られていることから、これらと上記試験結果とを用いて、カルシウムの溶出に伴う圧縮強度（力学特性）および透水係数（水理特性）の変遷を推定し、カルシウムの溶出を指標として用いることの妥当性および問題点を検討すると同時に、前記目的に適した変遷指標について考察した。

2. 供試体作製

通水試験と浸漬試験の両試験に用いる供試体はセメントペースト硬化体とした。これら供試体は一緒に作製し，材料および供試体作製条件等は同一なものとした。これにより，両試験結果の比較検討の精度向上を図った。

2.1 使用材料

(a) セメント

普通ポルトランドセメント（セメント協会製 研究用セメント）。このセメントのミルシートを付録 1 に添付した。

(b) 練り混ぜ水

イオン交換水。

2.2 供試体作製

(a) 練り混ぜ

セメントペーストは，30℃，RH70%の恒温恒湿室にて混練をおこない，間欠的に練り返し攪拌することで，ブリーディング発生を抑制し均一な供試体を作製した。

水セメント比は 40，55，70，85 および 105%とし，このうち通水試験では 85 および 105%の 2 水準を，浸漬試験では全水準を使用した。両試験で共通する 85 と 105%の 2 水準は同じ練りバッチから供試体を作製した。

(b) 成型

適当な粘性となった時点で型に流し込み，30℃，RH70%の恒温恒湿室で硬化させた。型は 20×30cm 程度の平板状のものとした。

(c) 養生

混練から 24 時間程度経過したペースト硬化体は，乾燥を防止するために密封して，型ごと 50℃の恒温器中で 28 日間促進養生をおこなった。

(d) 切り出し

供試体はすべて円柱状であり，養生後の平板状硬化体から所定寸法に切り出した。この際，平板状硬化体の上面，側面，底面 1 cm 程度を除外して供試体を切り出した。供試体寸法は，通水試験用が 40×h40mm，浸漬試験用が溶出量と

空隙率の関係把握用として 30×h5mm，溶出量とビッカース硬度の関係把握用として 30×h10mm および強度特性とビッカース硬度との関係把握用として 50×h100mm であり，それぞれの供試体を同じ練りバッチから採取した。

3．通水試験による検討

3.1 試験概要

円柱状硬化セメントペースト試料への通水によりバルク試験体の劣化試験をおこなった。通水試験では，通水した液の液性を評価する他，試験体の透水係数の管理もおこなった。固相評価を実施する積算の液固比は計画全体で計4点とするが，今年度実施分は1～2点である。所定量通水した硬化体については，一軸圧縮強度やひずみ測定といった物理特性の直接の測定を実施し，水和物同定や組成分布といった化学的な評価も実施した。供試体の水セメント比や初期水圧は予備試験により決定，確認をおこなった。試験の流れを図3-1に示す。

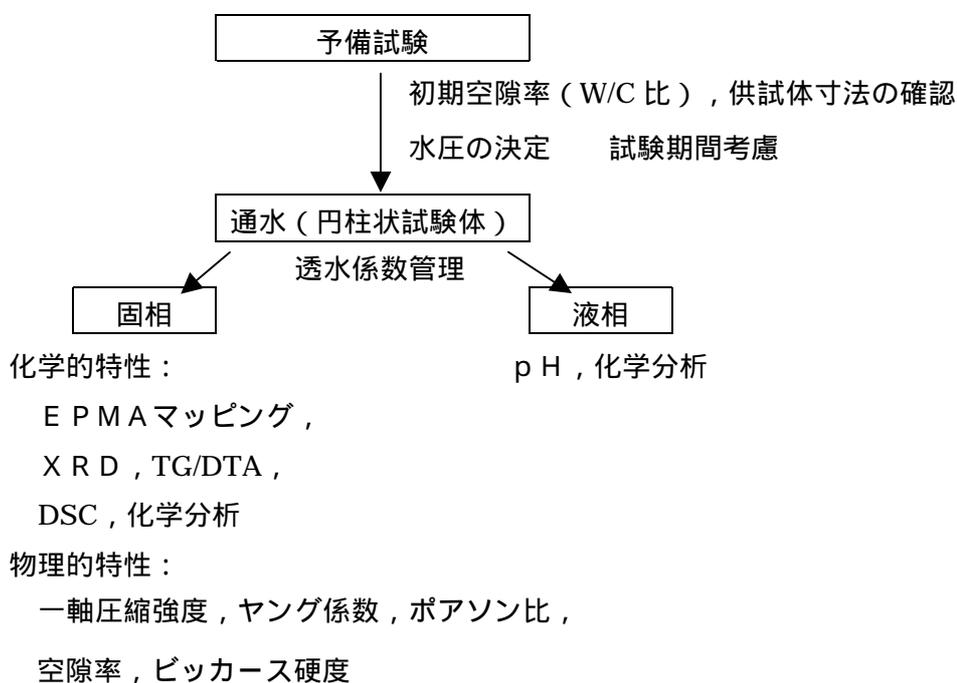


図 3-1 試験の概略フロー

3.2 予備試験

3.2.1 目的および試験方法

データ取得のための通水試験にさきがけて、試験条件詳細を検討するための予備通水試験を実施した。試験は 3.3.1 項の試験方法と同様、カラム中の円柱状供試体にイオン交換水を圧入して通水試験を実施した。供試体寸法は $40 \times h40\text{mm}$ とした。予備試験では液相分析を実施しないため液相採取は大気中でおこなった。予備試験では以下の a) ~ c)の項目を決定あるいは確認することを目的とし、それぞれの検討基準および評価方法を示す。

(a) 供試体ペーストの水セメント比

水セメント比は 85%および 105%の 2 水準とし、透水係数を測定した。b)項の通水圧力との組み合わせにより所定研究期間内に試験が終了することを確認する。

(b) 通水圧力

一般に、水圧を大きくすると通水期間を短くすることができるが、水みちができ易くなり均一な透水劣化が困難になる。予備試験では劣化後の断面の均一性をフェノールフタレイン溶液の変色によって評価し、かつ試験期間も考慮して適当な通水圧力を決定する。

(c) 供試体寸法

供試体寸法は $40 \times h40\text{mm}$ とし、物性測定等所定の評価や試験片採取に問題が無いことを確認する。

3.2.2 試験結果

予備試験における $W/C=85\%$ および 105% の各試料の透水係数測定結果を図 3-2, 3-3 にそれぞれ示す。水セメント比 85%では初期透水係数は 10^{-10} m/s のオーダーであり通水することができた。この時の最大水圧 0.39MPa であった。一方、水セメント比 105%の供試体に通水した時の初期透水係数は 10^{-9} m/s のオーダーであり、これも十分に通水試験が可能であった。水セメント比 105%の場合の最大水圧は 0.29MPa であった。

$W/C=85\%$ では初期に透水係数の低下らしき現象が見られたが、溶解現象だけではなく試料内での析出現象の同時進行といったことが原因である可能性が考えられる。もともと透水係数が大きかった $W/C=105\%$ では、透水係数を低下させるまでは影響しなかったものと解釈することができる。

W/C=85%および 105%の通水後試料断面のフェノールフタレイン溶液による変色状況を図 3-4, 3-5 にそれぞれ示す。赤紫色に変色している部分が高アルカリ性の部位であり、変色していない部位よりも相対的に劣化が進行していないことを示す。変色状況から、水セメント比 85%および 105%とも均一に変質している領域が区分でき、大きな水みちは見られなかった。

予備試験の結果をまとめると以下のとおりである。

当初予定の試料形状（ 40 × h40mm ）および水セメント比（ 85% ， 105% ）での通水劣化試験が可能であることを確認した。

通水圧力が少なくとも、W/C=85%で 0.39MPa ， W/C=105%で 0.29MPa 以下でほぼ均一に劣化することが確認できた。

初期の透水係数は、W/C=85%で 10^{-10} m/s ， W/C=105%で 10^{-9} m/s のオーダーであった。

以上の試験結果から、本試験では試験期間も考慮し、W/C=85%で 0.39MPa ， W/C=105%で 0.12MPa の初期圧力で通水することとした。

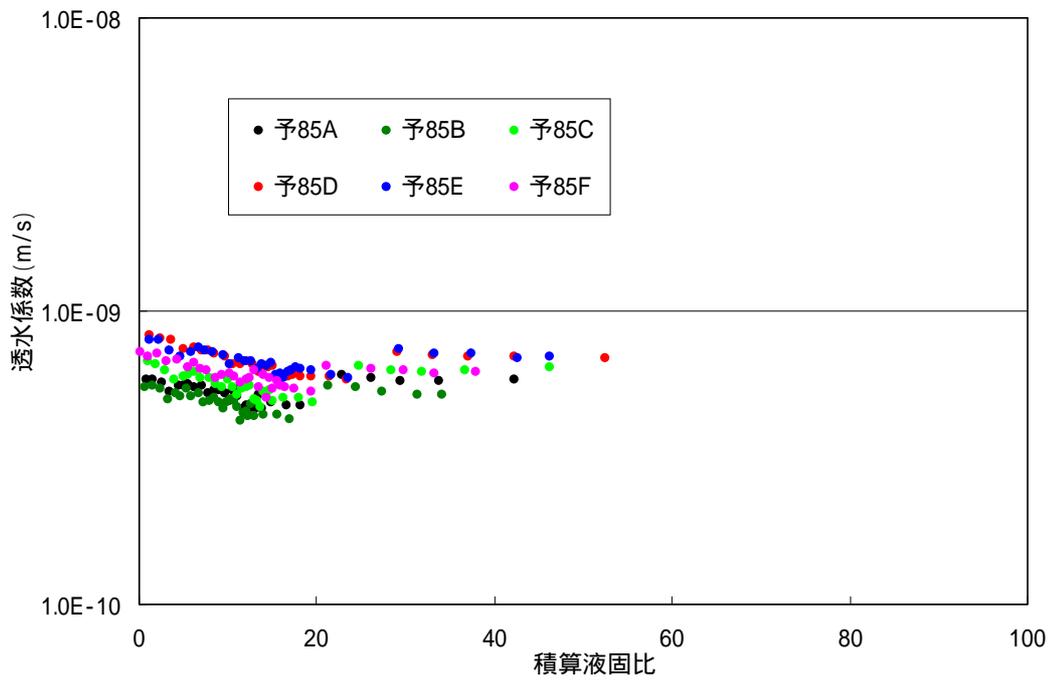


図 3-2 W/C=85%での予備試験透水係数測定結果

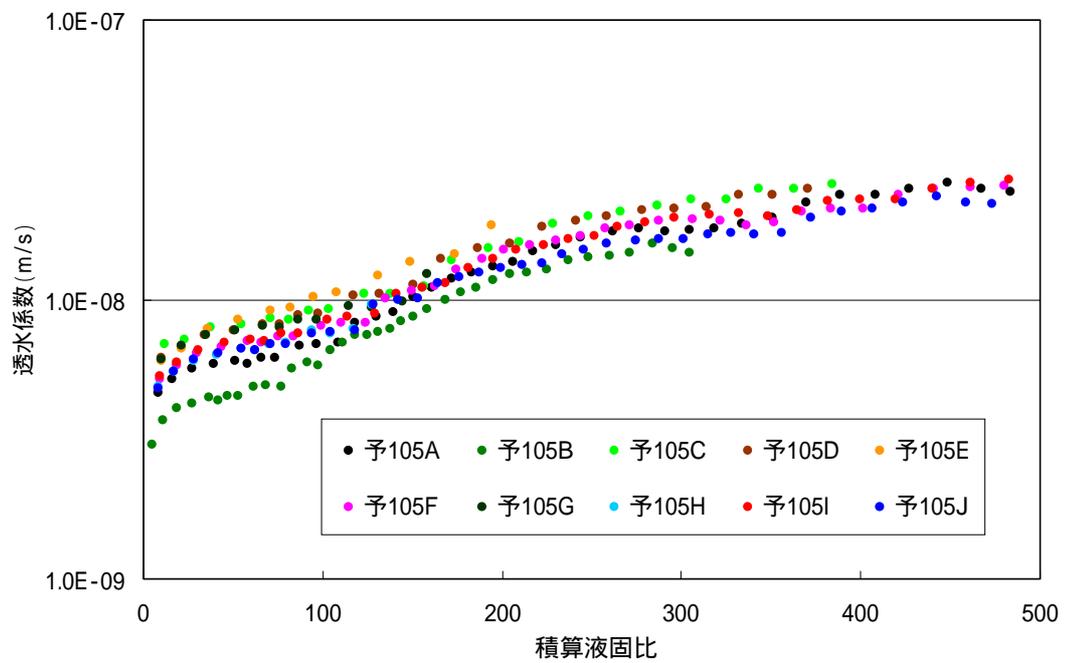


図 3-3 W/C=105%での予備試験透水係数測定結果



図 3-4 W/C=85%通水後試験体切断面の状況（フェノールフタレイン溶液塗布）

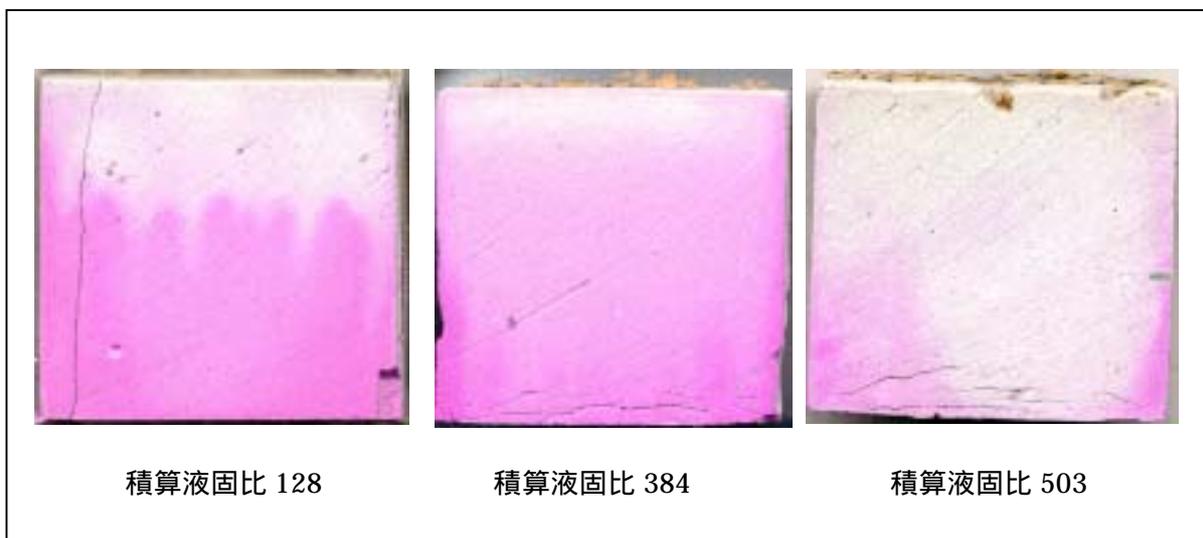


図 3-5 W/C=105%通水後試験体切断面の状況（フェノールフタレイン溶液塗布）

3.3 試験方法

3.3.1 装置と実験方法

図 3-6 に装置の略図を示す（実用新案登録：U3081464）。通水試験ではカラム内に固定した円柱状セメントペースト硬化体に加圧した水を透過させた。なお，供試体は重量がほぼ恒量となるまで真空乾燥させ，これを初期重量とした。通水は供試体の上部から下部の方向へおこない，供試体内を通過した液相はポリボトルに集め定期的に採取した。このボトルは炭酸化を防ぐためアルゴン雰囲気グローブボックス内に設置した。また，通水液には，溶存炭酸ガスの低減措置を施したイオン交換水を用いた。

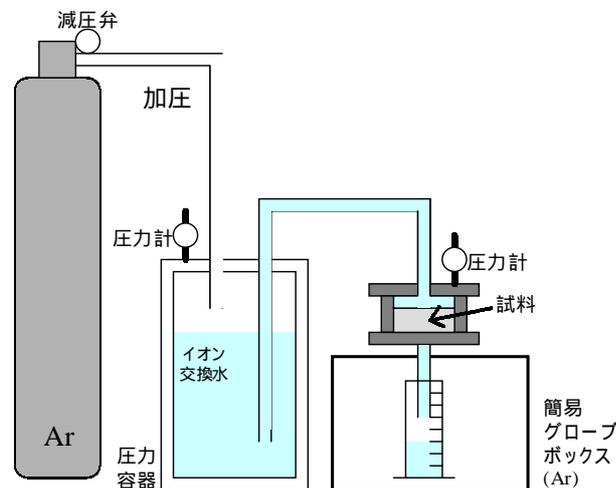


図 3-6 通水試験装置

3.3.2 試験ケース

表 3-1 に試験ケースを示す。試験体作製時配合，試験体寸法，初期水圧といった詳細条件は予備試験により確認，決定した。

通水は積算の液固比が 90，180，360，500 となるまで継続する計画であるが，今年度は積算の液固比 90 (W/C=85%) および 180 (W/C=105%) までの評価を実施した。試験体は，所定の液固比に達した時点で通水を終了して評価へ供した。

各ケースとも 4 試料による通水劣化を行い，空隙率とビッカース硬度以外の物理的性質評価はそのうち 3 試料 (n=3)，化学的性質評価は 1 試料をそれぞれ試験に供した。なお，空隙率測定とビッカース硬度測定は圧縮強度測定済み試料では正確な測定ができ

ないことから、物理的性質ながら化学的性質評価用試験体の一部を用いた。

液相分析をおこなう試料は各ケースとも化学的性質評価用試験体からの通水液 1 試料とし、通水後の液相は随時採取して評価を実施した。また、物理的性質評価用試験体からの通水液についても pH 測定は実施した。これは、化学的性質評価用試験体との間の劣化程度の差異を確認するためである。また、物理的性質評価用試験体からの通水液も状況により組成分析を実施することができるよう、サンプリングをおこなった。

透水係数は随時モニターした。なお、ここでいう透水係数とは劣化部と健全部が混在する試料全体の見かけの透水係数である。劣化の進行に伴ってこの透水係数は変化したが、通水量が大きくなり過ぎると水みちが形成し易くなるため、通水圧力を調整して通水量が極力一定となる様にした。初期の通水圧力は W/C=85% が 0.39MPa、W/C=105% が 0.12MPa であったが、今年度予定分終了時の圧力は W/C=85% (積算液固比 90) が 0.20MPa、W/C=105% (積算液固比 180) が 0.06MPa であった。

表 3-1 通水試験ケース

試験 ケース	セメント	W/C (wt%)	供試体 形状	供試体数	初期通 水圧力	積算の液固比		固相評 価の 有無	液相評 価の 点数
						試験 終了	今年度 終了分		
1	OPC (研究 用セメント)	85	40 × t 40mm	物性3+分析1	0.39 MPa	出発試料			-
2				物性3+分析1		90	90		9
3				物性3+分析1		180	90	×	9
4				物性3+分析1		360	90	×	9
5				物性3+分析1		500	90	×	9
6		105		物性3+分析1	0.12 MPa	出発試料			-
7				物性3+分析1		90	90		13
8				物性3+分析1		180	180		13
9				物性3+分析1		360	180	×	13
10				物性3+分析1		500	180	×	13

- ・通水圧力は、通水量がほぼ一定となるように調整した。
- ・「固相評価の有無」，「液相評価の点数」は今年度の実施範囲を示す。

3.3.3 評価項目

(1) 固相

固相試料に対して以下の評価を実施した。また、通水前の初期試料についても同様の

評価を実施した。

() 化学的性質

(a) 粉末 X 線回折測定

試験体上半分と下半分の2試料につき測定を実施した。水和物試料を真空乾燥後，メノウ乳鉢を用いて微粉碎し，粉末 X 線回折法 (X R D) により試料中の結晶相の同定を行った。ただし，通水前の初期試料については試料全体の1試料につき実施した。

使用機器 X 線回折 : 理学電機社 RINT2500

測定条件 :

ターゲット	Cu
電流・電圧	50kV, 250mA
スリット	DS 1° RS0.15mm SS 1°
走査速度	2° /min.

(b) 熱分析

試験体上半分と下半分の 2 試料につき測定を実施した。水和物試料を真空乾燥後，メノウ乳鉢を用いて微粉碎し，TG/DTA および DSC により水和物の同定をおこなった。また，定量できるものは定量分析を実施した。ただし，通水前の初期試料については試料全体の 1 試料につき実施した。

使用機器 TG/DTA : セイコー電子工業社 TG300

DSC : セイコー電子工業社 DSC200

測定条件 :

	TG/DTA	DSC
昇温速度	10 / min.	10 / min.
測定範囲	30 ~ 1000	30 ~ 400
試料量	30 ~ 40mg	15 ~ 20mg

(c) 化学分析

試験体上半分と下半分の 2 試料につき実施した。JIS R 5202 に準拠し，CaO，SiO₂，Al₂O₃，SO₃，Na₂O，K₂O の化学組成分析を実施した。ただし，通水前の初期試料については試料全体の 1 試料につき実施した。

(d) 元素分布

EPMA により各元素のマッピングをおこなった。EPMA での面分析により試料断面の化学組成分布を測定した。測定元素は Ca, Si, Al, S, Na, K とした。

使用機器 EPMA : 日本電子社 JXA-8621

() 物理的性質

(a) 圧縮強度

強度が非常に小さいことが予測されるため, JIS A 1108(コンクリートの圧縮強度試験方法)ではなく JIS A 1216(土の一軸圧縮試験方法)に準拠し一軸圧縮強度の測定を実施した。n=3 とした。測定値は JIS A 1107 に準拠し, 直径: 高さ=1:2 の試験体の圧縮強度に補正した。

使用機器 電動一軸圧縮試験機 : テスコ社 依頼生産品

測定条件 :

載荷速度	0.4mm / 分 (=高さの 1% / 分 の変位一定)
------	----------------------------------

(b) ヤング係数

圧縮強度測定時にコンタクトゲージ法によりヤング係数を測定した。n=3 とした。ひずみゲージを貼付し試料高さの中心部分 10mm の縦ひずみを測定しヤング係数を求めた。

(c) ポアソン比

コンタクトゲージ法によりポアソン比を測定した。n=3 とした。ヤング係数測定用ゲージと同じ場所にこれに直交する長さ 10mm のひずみゲージを貼付して横ひずみも測定しポアソン比を算出した。

(d) 空隙率

化学的性質評価用試験体の一部を用いて, 水銀圧入法により空隙径分布および空隙率を測定した。試験体上半分と下半分の 2 試料につきそれぞれ実施する。ただし, 通水前の初期試料については試料全体の 1 試料につき実施した。

(e) 透水係数

通水時に随時計測をおこなった。

(f) ビッカース硬度

化学的性質評価用試験体の一部を用い、JIS Z 2244 に準拠してビッカース硬度の測定をおこなった。試料調製方法および測定方法は後述する 4.3.1 項で選定された手法によった（1点での測定回数は30回とした）。通水方向に平行な切断面上において入水面（上端）から底面まで通水方向に5mm 間隔に測定点を選び測定した。測定は通水後の3試料（ケース2, 7, 8）について実施し、初期試料の値は4章における測定結果を使用した。

(2) 液相

採取した液相試料に対して以下の評価を実施した。

(a) pH 測定

ガラス電極法により pH を測定した。

使用機器 pHメーター : ホリバ社 F-14

(b) 組成分析

0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、ICP（誘導結合プラズマ発光分光光度計）により Ca, Si, Al, S, Na, K の各濃度を測定した。

使用機器 I C P : Varian社製 VISTA AX CCD Simultaneous

3.4 試験結果

3.4.1 固相

() 化学的性質

(a) 粉末 X 線回折測定

XRD による結晶相の同定結果を表3-2に示す。また、XRD 各チャートを付録2~9に添付する。

炭酸カルシウムと未水和のベーライトは、出発試料も含めいずれの試料においても検出されなかった。また、C-S-Hはすべての試料で存在が確認された。

水酸化カルシウム（ポルトランダイト）が完全に消失していたのはケース8（W/C=105%, 積算液固比180）の上部試料だけであった。

エトリンガイトは出発試料には見られなかったものの、ケース7の下部試料を除く各劣化試料で検出され、通水過程で生成したのと考えられる。

AFm相は、出発試料ではモノサルフェート相（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）だけ

が存在していたが，劣化試料ではヘミカーボネート相（ $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{CaCO}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）が見られたものもあった。今回の試験の中で最も劣化が進行したと考えられるケース8の上部では，いずれのAFm相も見いだすことができなかった。

表3-2 粉末X線回折測定による同定結果

試験 ケース	W/C (%)	液固比 - 部位	C-S-H	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	AFt	MS	HC	C ₂ S
1	85	出発試料			×	×		×	×
2		90-上部			×		×		×
		90-下部			×		×		×
6	105	出発試料			×	×		×	×
7		90-上部			×			×	×
		90-下部			×	×			×
8		180-上部		×	×		×	×	×
	180-下部				×			×	

○：X線回折ピークが明瞭に確認できたもの

×：X線回折ピークが確認できなかったもの

C-S-H： $x3\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ の不定比化合物

Ca(OH)₂：水酸化カルシウム portlandite

CaCO₃：炭酸カルシウム calcite

AFt：ettringite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) で代表される固溶体相

MS： $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 組成の AFm 相

HC： $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{CaCO}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 組成の AFm 相

C₂S：belite ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ，未水和セメント鉱物)

(b) 熱分析

TG/DTAおよびDSCにより水和生成物の定量を行った結果を表3-3に示す。また，各試料のTG/DTA曲線を付録10～17に，DSC曲線を付録18～25に添付する。

水酸化カルシウムはいずれの劣化試料においても，下部試料よりも上部試料でその含有量が小さい。このことは，通水により試料上部から先に溶脱が起こったことによる。積算液固比90では，W/C=85%，105%ともに上部試料全体で水酸化カルシウムが完全に消失するには至らなかったが，ケース8（W/C=105%，積算液固比180）の上部試料では水酸化カルシウムはすべて溶脱していた。また，ケース8では下部試料においても水酸化カルシウム量はかなり減少していた。

AFm相は分析手法の技術的な理由により、モノサルフェート相とモノカーボネート相 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) の区別は困難である。従って、モノサルフェート相含有量はモノカーボネート相との含量を表している。ただし、X線回折でモノカーボネート相が検出されなかったことから、この含量はほぼモノサルフェート相の量であると判断される。また、ヘミカーボネート相がX線回折で検出されたものの、標準試料の合成ができず今回は定量分析を見送った。

モノサルフェート相は、基本的に出発試料より劣化試料で含有量が減少していた。ただし、ケース7の下部試料だけは出発試料と同程度のモノサルフェート相が含まれており、単純な溶脱現象ではなくエトリンガイトやヘミカーボネート相との転移等複雑な現象が起きているものと考えられる。

アルミナゲルはいずれの試料にも検出されなかった。炭酸カルシウムはケース7だけに存在が確認されたが、試料調整時に炭酸化した可能性もある。

表 3-3 熱分析による定量結果 (wt%)

試験 ケース	W/C (%)	液固比 - 部位	TG/DTA			DSC	
			Ca(OH) ₂	CaCO ₃	結合水	MS	AH
1	85	出発試料	27.3	N.D.	10.0	5.3	N.D.
2		90-上部	10.8	N.D.	11.9	0.4	N.D.
		90-下部	23.4	N.D.	10.5	1.0	N.D.
6	105	出発試料	26.2	N.D.	10.1	4.9	N.D.
7		90-上部	8.2	3.2	13.0	0.3	N.D.
		90-下部	27.5	3.4	11.7	4.9	N.D.
8		180-上部	N.D.	N.D.	12.8	N.D.	N.D.
	180-下部	16.5	N.D.	11.4	1.1	N.D.	

N.D. : 検出下限値以下

Ca(OH)₂ : 水酸化カルシウム portlandite

CaCO₃ : 炭酸カルシウム calcite

MS : $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 組成の AFm 相

AH : アルミナゲル

(c) 化学分析

化学分析の結果を表 3-4 に示す。

劣化試料のうち積算液固比 90 の下部試料は、出発試料と比べ組成の変化はほと

んどなく、後述する空隙率の変化（表 3-7）が小さかったことも考えると、溶脱は比較的進行していなかったものと考えられる。ただし、積算液固比 180 の下部試料は CaO の減少が認められ、溶解劣化が下部にまで及んでいたことがわかる。

一方、劣化試料のうち上部試料は、カルシウム量が減少し、相対的に SiO₂ や Al₂O₃ が増加している。特に積算液固比 180 のケース 8 においてはこの傾向が顕著である。空隙率が増加したこと（表 3-7）も考慮すると、上部で劣化特にカルシウムの溶脱がより進行していたことがわかる。

表 3-4 固相の化学分析結果（wt%）

試験 ケース	W/C (%)	液固比 - 部位	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	85	出発試料	16.73	50.96	4.10	1.60	0.14	0.26
2		90-上部	21.93	42.60	5.47	1.98	0.04	0.04
		90-下部	16.99	49.90	4.28	1.73	0.04	0.06
6	105	出発試料	16.66	50.80	4.10	1.59	0.12	0.23
7		90-上部	22.74	39.58	5.73	1.73	0.06	0.04
		90-下部	16.27	49.41	4.12	1.72	0.05	0.08
8		180-上部	27.56	35.21	6.58	1.56	0.04	0.04
		180-下部	18.56	46.56	4.69	2.23	0.04	0.04

(d) 元素分布

EPMAによる各元素のマッピング結果を図3-7～3-11に示す。劣化試料においては上部から劣化が進行する様子が見られる。上述の(a)～(c)の各化学的評価は試料上部と下部で実施したが、分析に必要な試料量確保といった問題があるものの、EPMAマッピング結果に基づき劣化部と健全部を分け評価するといった検討を今後おこなう必要がある。

同じ積算液固比90であっても、ケース 2（W/C=85%）ではケース 7（W/C=105%）に比較し溶脱が不均質に進行したことがマッピング結果からわかる。ケース 2 では舌状に試料下部までCaOが溶出した領域が認められ、水みちの形成が示唆される。このことは、DSCの結果でケース 2 のみ下部試料でCa(OH)₂量が若干低下していたこととも整合的である。これに比較しケース 7 では試料下部は均質であり、いずれの元

素も出発試料と比べほとんど変化が見られない。

積算液固比が180であるケース8 (W/C=105%) では、劣化部分が試料下部まで進行している。かつ、劣化進行は不均一性が増し、健全部との境界は彎曲している。

試料により不均一な劣化進行が認められたが、基本的に上部ほどCaOの溶脱が顕著であり、これにともなってCaO/SiO₂比も小さくなっている。EPMAマッピング結果のデジタル値からの数値解析により、健全部と劣化部のCaO含有量から算出した各試料の劣化部におけるCaO溶出率を表3-5に示す。CaO濃度は劣化部位内においても勾配があり、劣化部と健全部でのCaO濃度平均値から溶出率は算出した。計算時に設定した劣化部と健全部の領域を図3-12に示す。ただし、この手法では、劣化前後での空隙率の変化 (EPMA分析用試料の空隙には樹脂が含浸されており、この樹脂も含めた各元素濃度として表されている) が補正されていないので注意が必要である。

SiO₂は積算液固比90の両試料においては最表面の最も劣化した部分でのみ溶出していることから、CaOの溶出はこの時点ではほぼポルトランドイトの溶脱によるものが支配的であることが推察される。

SO₃はCaOの分布とほぼ同じ挙動を示したが、劣化部と健全部との境界付近に高濃度の場所が見られた。

Al₂O₃は出発試料からほとんど変化が見られないが、SO₃と同じ場所にやや濃度の高い場所があり、AFtやAFmといったアルミネート相の析出が示唆される。

表 3-5 劣化部の CaO 溶出率計算結果

試験ケース	W/C (%)	液固比	健全部のCaO含有量 (%)	劣化部のCaO含有量 (%)	CaO溶出率 (%)
2	85	90	34.4	16.5	52.0
7	105	90	27.9	15.2	45.7
8		180	28.3	11.4	59.6

図 3-12 に示す劣化部と健全部の CaO 含有量から算出

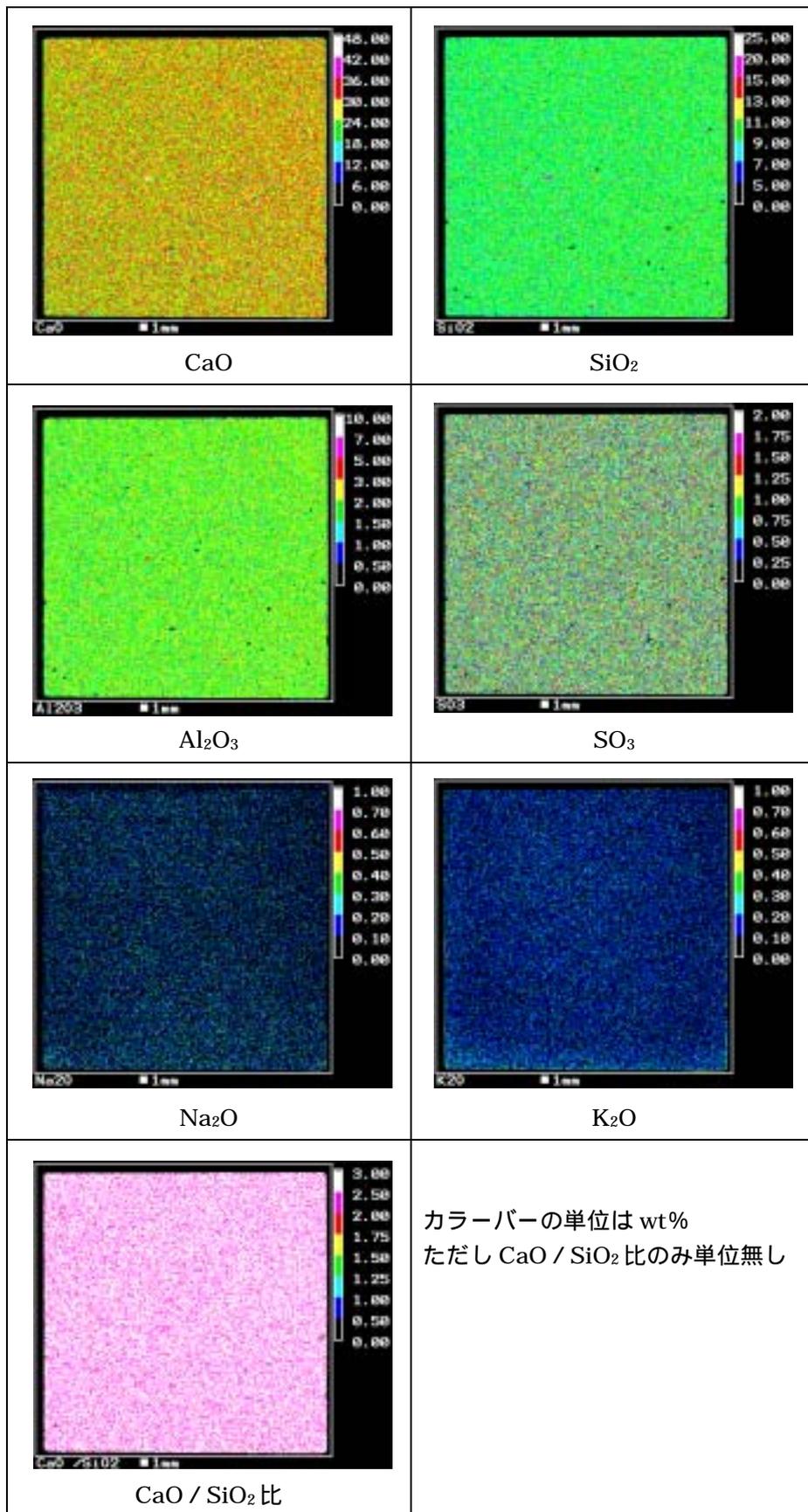


図 3-7 ケース 1 (W/C=85%, 出発試料) の元素分布測定結果

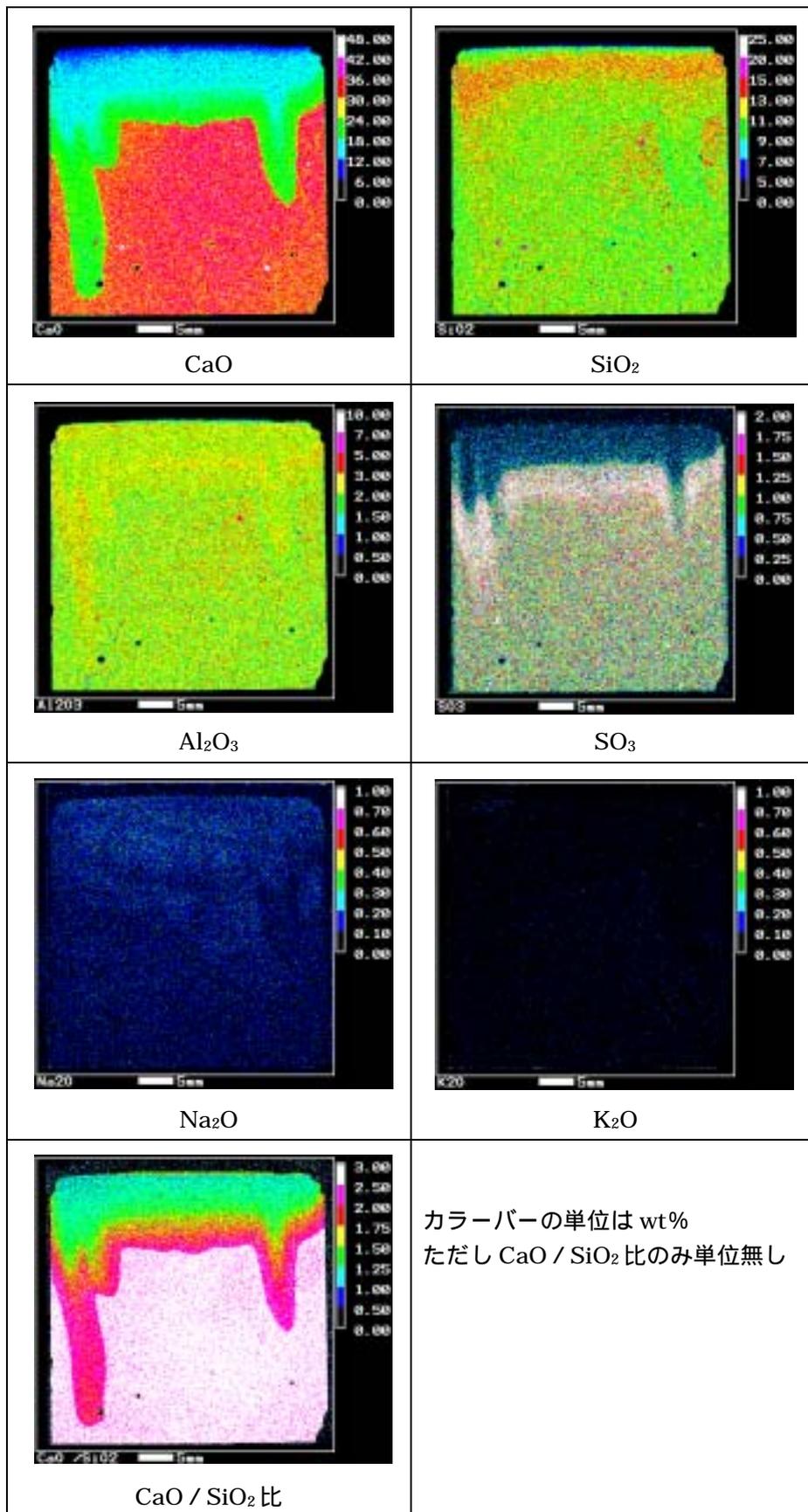


図 3-8 ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) の元素分布測定結果

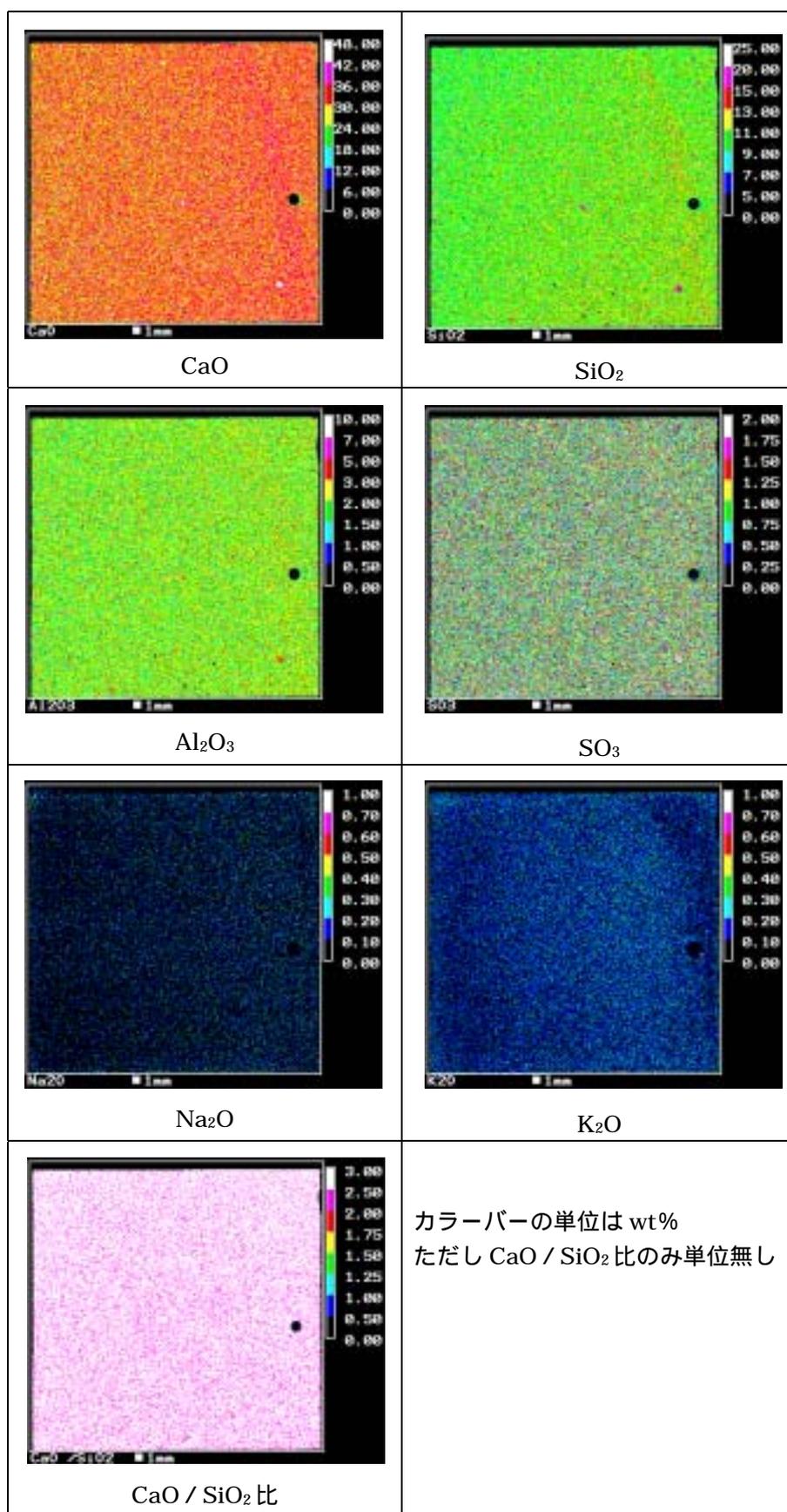


図 3-9 ケース 6 (W/C=105%, 出発試料) の元素分布測定結果

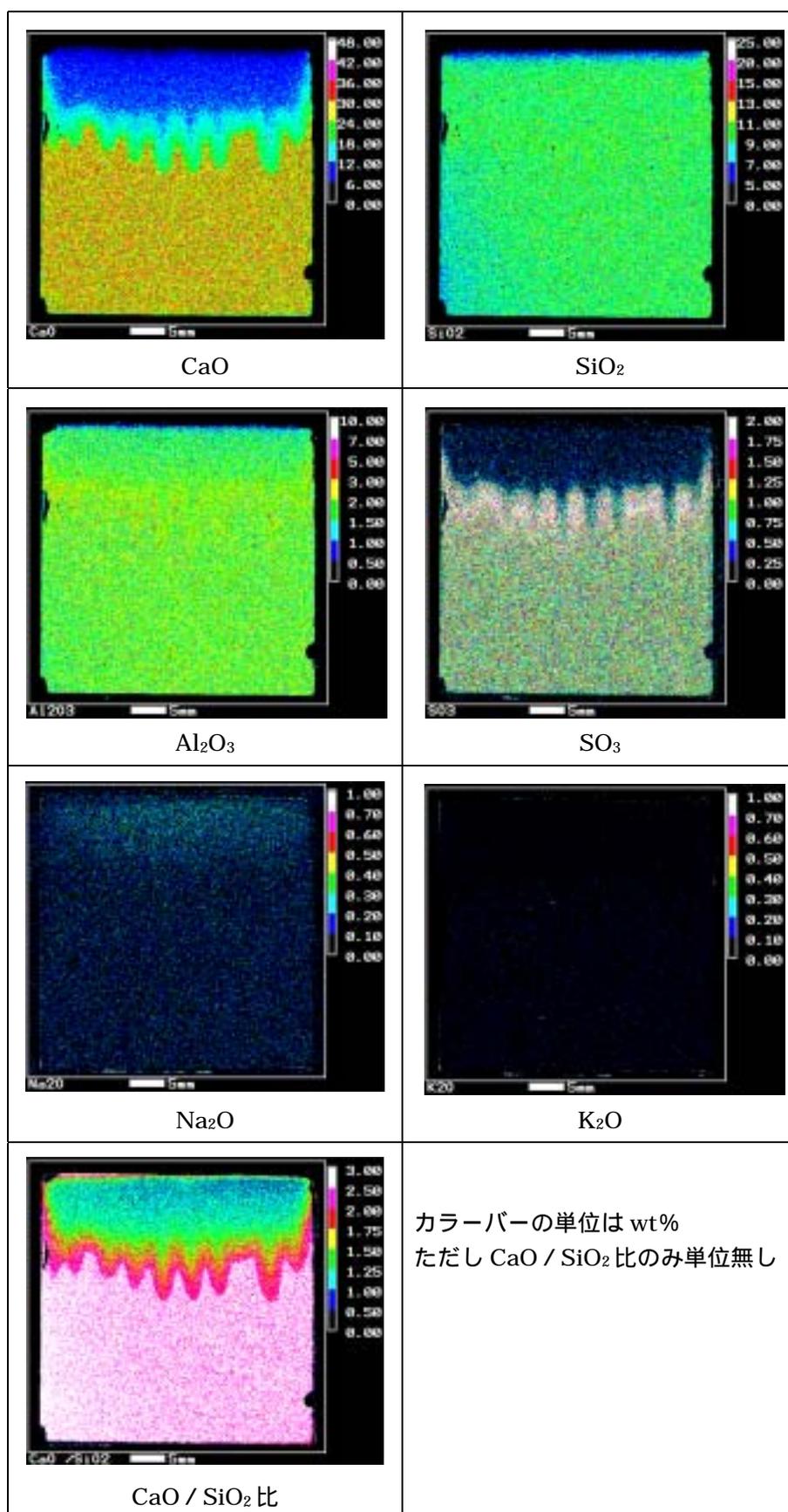


図 3-10 ケース 7 (W/C=105% , 液固比 90) の元素分布測定結果

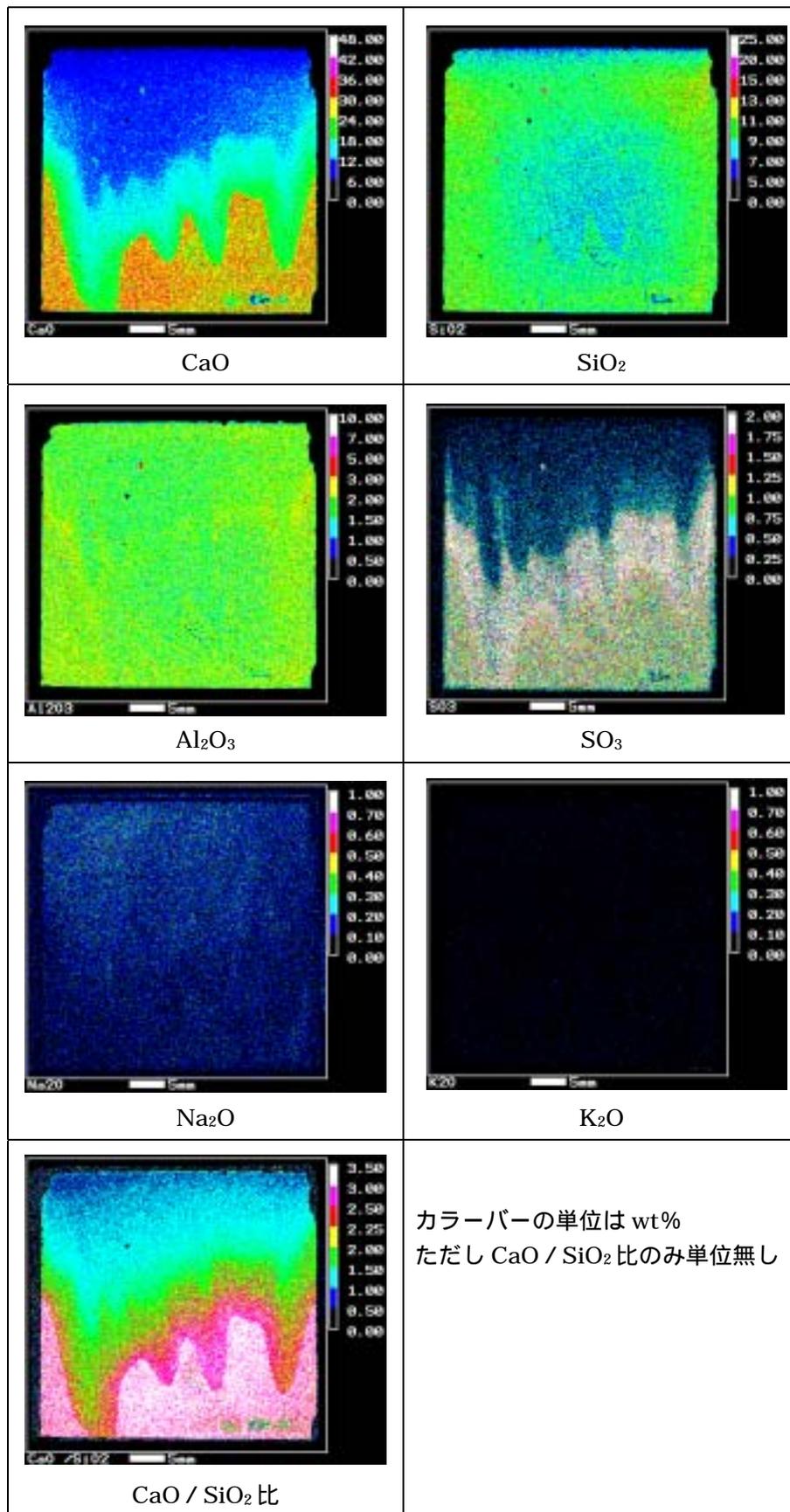


図 3-11 ケース 8 (W/C=105%, 液固比 180) の元素分布測定結果

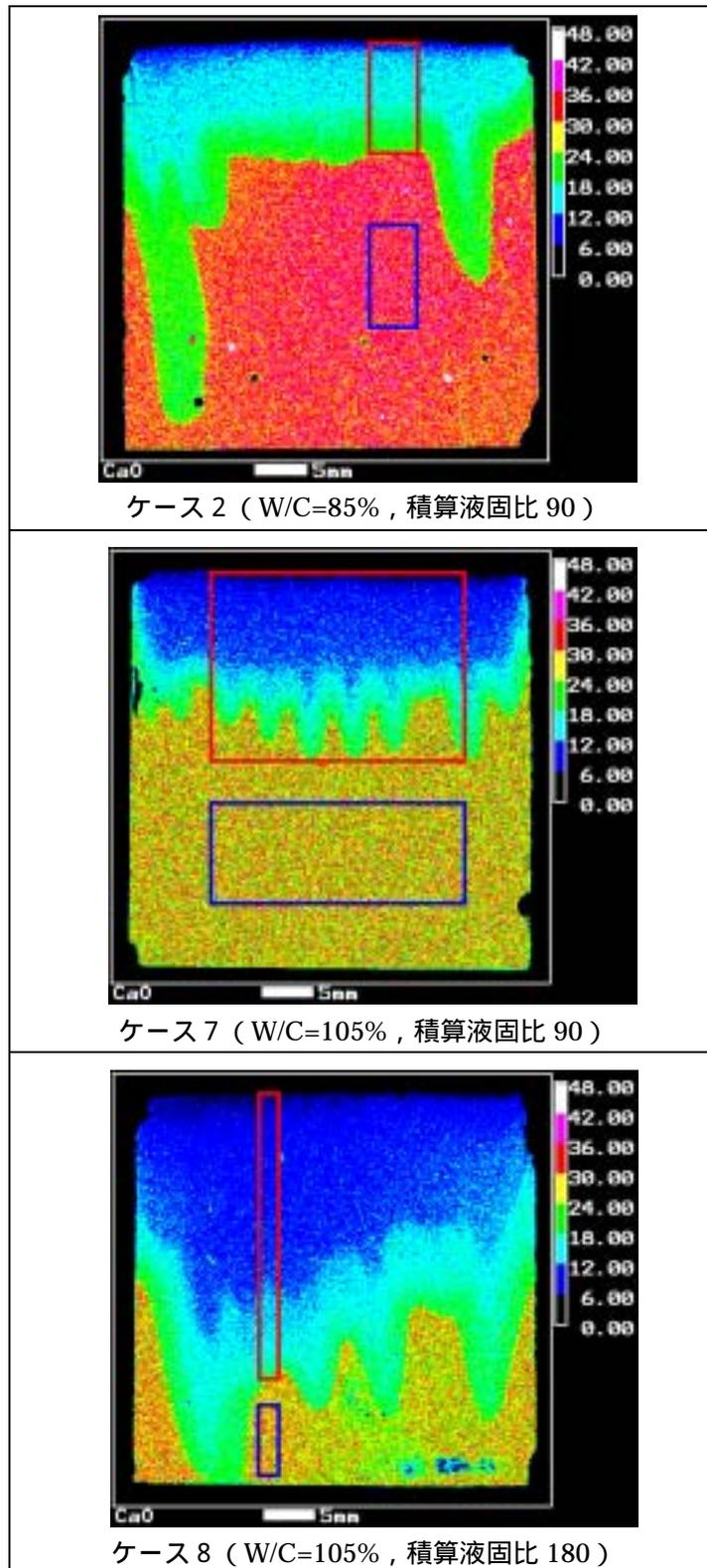


図 3-12 CaO 溶出率算出に用いた劣化部 (赤枠) と健全部 (青枠) の領域
(ベースの図は CaO 分布測定結果)

() 物理的性質

圧縮強度，ヤング係数，ポアソン比の測定結果を併せて表 3-6 にまとめた。

(a) 圧縮強度

圧縮強度は，出発試料に比べ劣化試料で小さな値となった。両水セメント比ともに最初の評価点である積算液固比 90 において圧縮強度の大きな低下が見られた。

()項の化学的な評価から試料上部より劣化が進行していることが確認されたが，ここで得られた圧縮強度は基本的に劣化の著しい供試体上部の強度であると考えてよい。

積算液固比 90 において圧縮強度の低下率は，W/C=85% で 42%，W/C=105% で 57%であった。

積算液固比が 2 ケースある W/C=105%においては，液固比 90 のケース 7 に比べ，劣化がより進行した液固比 180 のケース 8 でさらに小さな圧縮強度を示した。

圧縮強度測定後の試験体を図 3-13～3-17 に示す。いずれの供試体も劣化の著しい上部だけでなく下部まで破断していることが確認された。しかし，破断は強度の小さい上部から始まり下部へ伸展していったものと考えられる。このため健全である試料下部も初期試料より小さな荷重で破断したものと説明することができる。

(b) ヤング係数

各供試体の応力 - ひずみの関係をプロットしたグラフを付録 26～30 に添付した。

出発試料のヤング係数は W/C=85%，105%ともに $3 \times 10^3 \text{N/mm}^2$ 程度であり，一般のコンクリートに比べ一桁程度小さい。これは，水セメント比が非常に大きいこと，骨材を含まないペーストであること，が原因であるものと考えられる。

積算液固比 90 の劣化試料でヤング係数は，W/C=85%，105%ともに出発試料よりも大きな値を示した。考えられる原因としては，ひずみを測定した試料中央部付近では劣化部のデータが正確に取得できていなかった懸念があることに加え，EPMA の画像から示唆されるように試料中央付近ではアルミネート相の析出により緻密化した可能性もある。測定部位についての検討は今後の課題であり，EPMA 等による評価後に物性試験を実施するといった改善策の検討が今後は必要であると考えられる。

積算液固比 180 まで劣化したケース 8 においてはヤング係数は大きく低下して

いる。E P M Aの結果から確認できるように，ケース8においては供試体中央部付近でも劣化が進行しており，劣化によりヤング係数が低下したものであると考えられる。ヤング係数は応力 / ひずみの割合であるから，劣化により変形し易くなることであらためて確認できた。

(c) ポアソン比

ポアソン比は今年度の試験範囲においては劣化とともに大きくなる傾向があるものの，試料間のばらつきが大きく有意の差であるかどうかは明らかではない。また，ヤング係数と同様にひずみを測定した試料中央部付近では劣化部のデータが正確に取得できていなかった可能性がある。

表 3-6 圧縮強度，ヤング係数，ポアソン比測定結果

試験 ケース	W/C (%)	液固比	通水前乾 燥重量(g)	含水 重量(g)	圧縮強度 (N/mm ²)		ヤング係数 (×10 ⁴ N/mm ²)		ポアソン比	
						平均		平均		平均
1	85	出発試料	58.58	83.38	6.82	6.65	0.34	0.34	0.27	0.29
			58.13	83.00	6.62		0.37		0.38	
			58.80	83.56	6.52		0.31		0.22	
2	90		57.98	80.21	4.20	3.89	0.54	0.50	0.37	0.32
			57.93	80.32	4.19		0.52		0.33	
			57.85	80.22	3.28		0.43		0.25	
6		出発試料	50.51	76.71	3.93	3.94	0.25	0.31	0.24	0.22
			50.63	76.78	3.73		0.24		0.24	
			50.20	75.58	4.16		0.44		0.18	
7	105	90	50.00	74.22	1.67	1.71	0.28	0.34	0.35	0.30
			49.40	73.60	1.74		0.41		0.29	
			49.77	74.37	1.72		0.34		0.26	
8	180		49.95	71.85	1.19	1.18	0.13	0.12	0.46	0.35
			49.96	71.89	1.20		0.11		0.33	
			49.07	71.06	1.15		0.11		0.26	

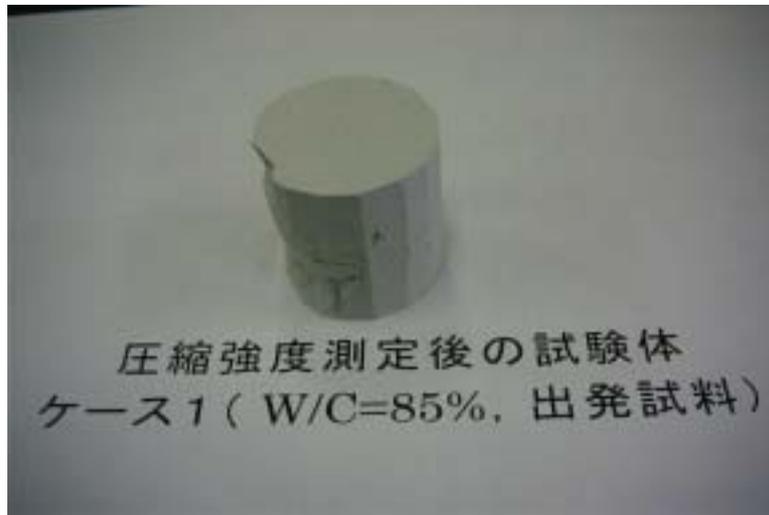


図 3-13 ケース 1 (W/C=85% , 出発試料) の圧縮強度測定後供試体



図 3-14 ケース 2 (W/C=85% , 積算液固比 90) の圧縮強度測定後供試体

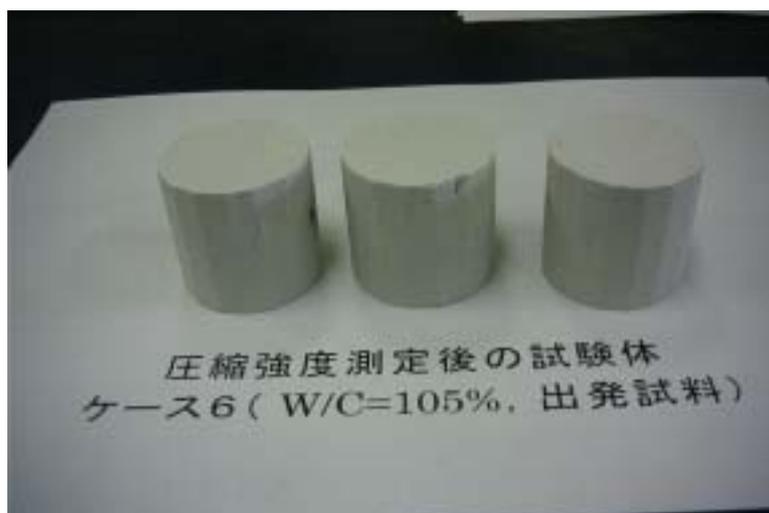


図 3-15 ケース6 (W/C=105%, 出発試料) の圧縮強度測定後供試体



図 3-16 ケース7 (W/C=105%, 積算液固比 90) の圧縮強度測定後供試体



図 3-17 ケース8 (W/C=105%, 積算液固比 180) の圧縮強度測定後供試体

(d) 空隙率

空隙率測定結果を表 3-7 に示す。また、各試料の空隙径分布の測定結果グラフをそれぞれ図 3-18 ~ 3-25 に示す。

空隙率測定結果より、劣化試料のうちいずれの上部試料も、劣化の進行とともに空隙率は増加している。一方、下部試料は、積算液固比 90 では W/C=85%、105% ともに空隙率はほぼ同じかむしろ減少している。溶出だけではなく析出が起こった可能性、もしくは未水和セメント鉱物の水和が進行した可能性も示唆される。

空隙径分布測定結果より、出発試料においては、平均空隙径の最も大きなピークは W/C=85%、105% ともに 0.1 ~ 1 μm の間に位置しており、W/C=85% でより小さな値となっている。

積算液固比 90 であるケース 2 (W/C=80%) およびケース 7 (W/C=105%) においては、上部試料と下部試料の結果を比較すると、ポルトランタイトの溶脱によると考えられる 1 ~ 3 μm 程度の空隙は、両水セメント比ともに上部試料でのみ見られ、下部試料ではこの領域のピークは検出されなかった。このことから、積算液固比 90 ではポルトランタイトの溶出は上部試料の範囲内だけにとどまっているものと判断することができる。E P M A の結果からはケース 2 の下部試料で舌状に劣化した部位が一部認められたが、このような箇所が今回の空隙率測定試料には含まれていなかったものと判断される。

積算液固比 180 であるケース 8 (W/C=105%) では、上部試料だけでなく下部試料でもポルトランタイトの溶出によると考えられる空隙が認められた。

表 3-7 空隙率測定結果

試験 ケース	W/C (%)	液固比 - 部位	空隙率 (%)
1	85	出発試料	48.2
2		90-上部	58.2
		90-下部	48.0
6	105	出発試料	57.4
7		90-上部	65.8
		90-下部	54.1
8		180-上部	70.9
	180-下部	61.5	

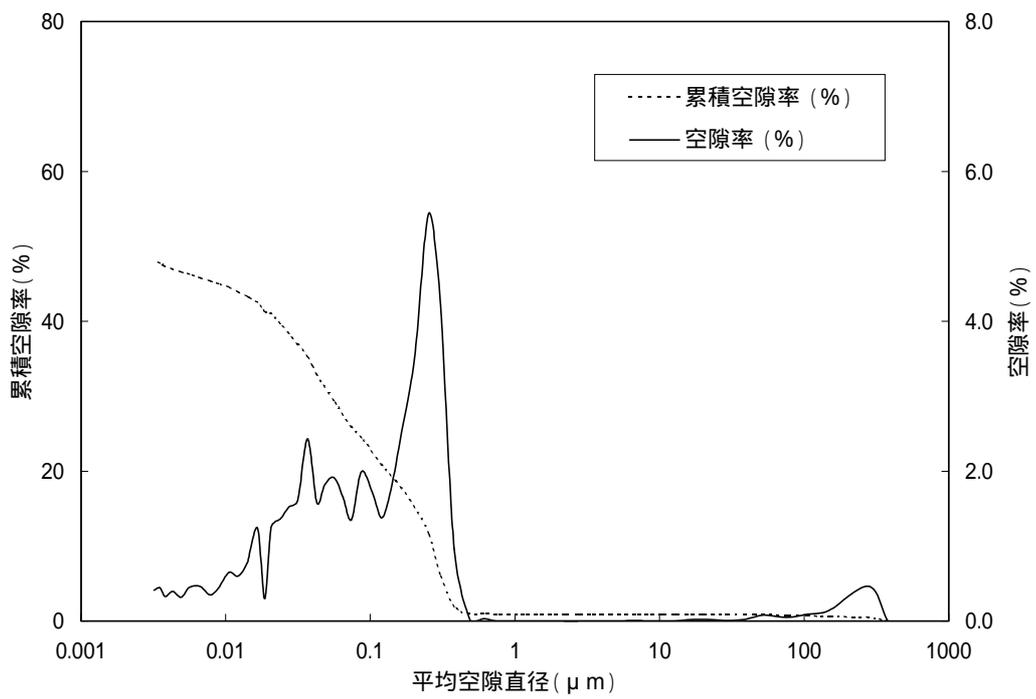


図 3-18 ケース 1 (W/C=85% , 出発試料) の空隙径分布測定結果

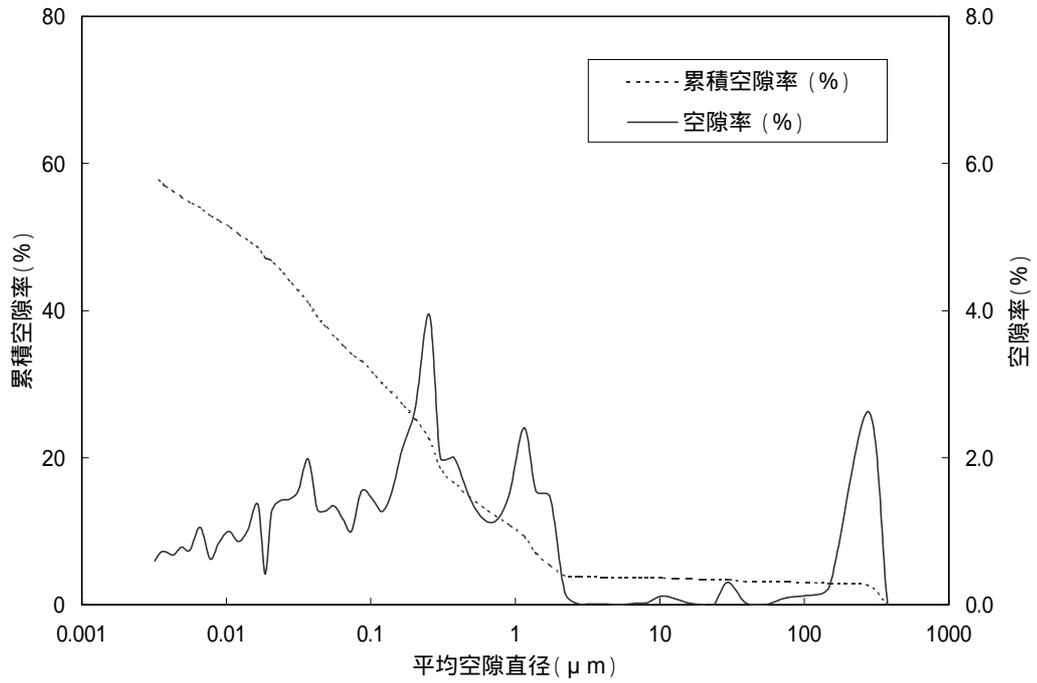


図 3-19 ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) 上部試料の空隙径分布測定結果

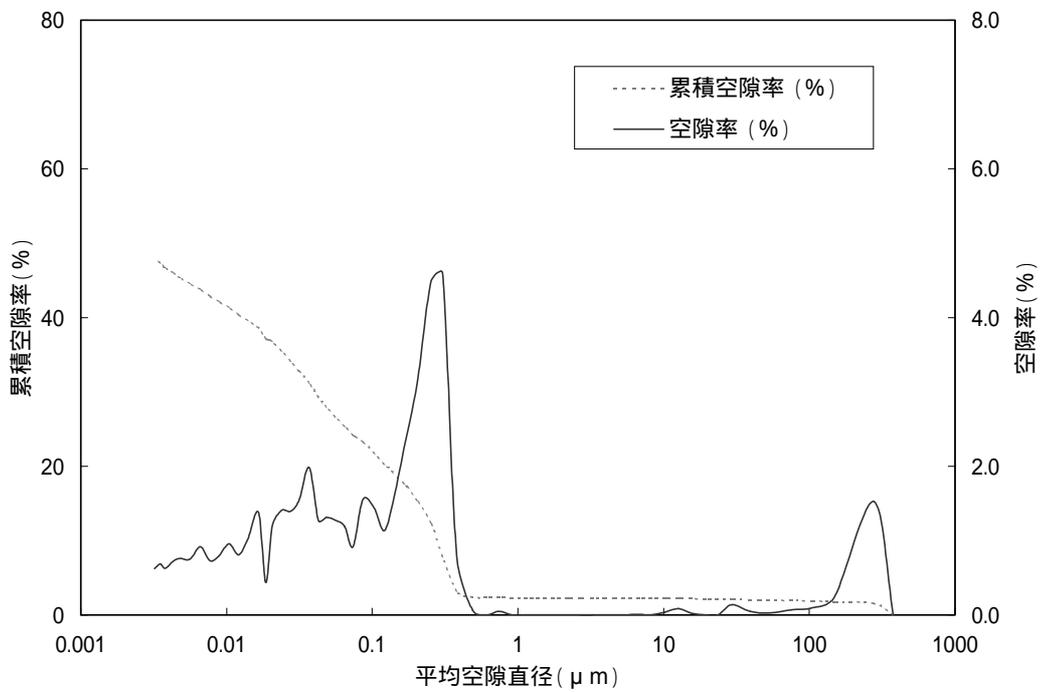


図 3-20 ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) 下部試料の空隙径分布測定結果

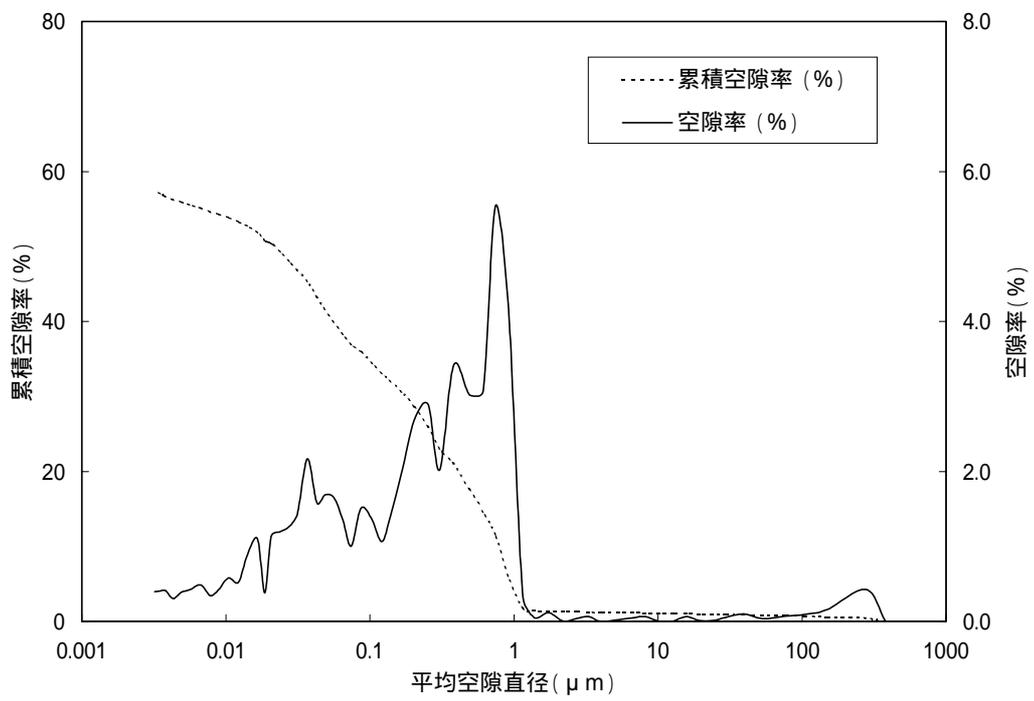


図 3-21 ケース 6 (W/C=105% , 出発試料) の空隙径分布測定結果

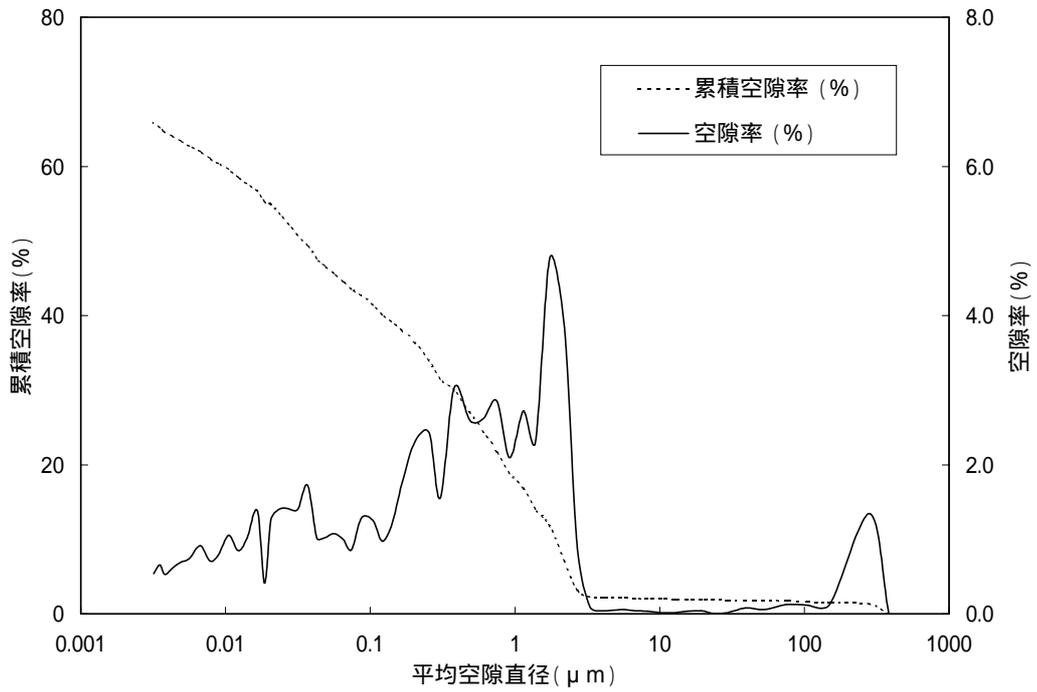


図 3-22 ケース 7 (W/C=105% , 積算液固比 90) 上部試料の空隙径分布測定結果

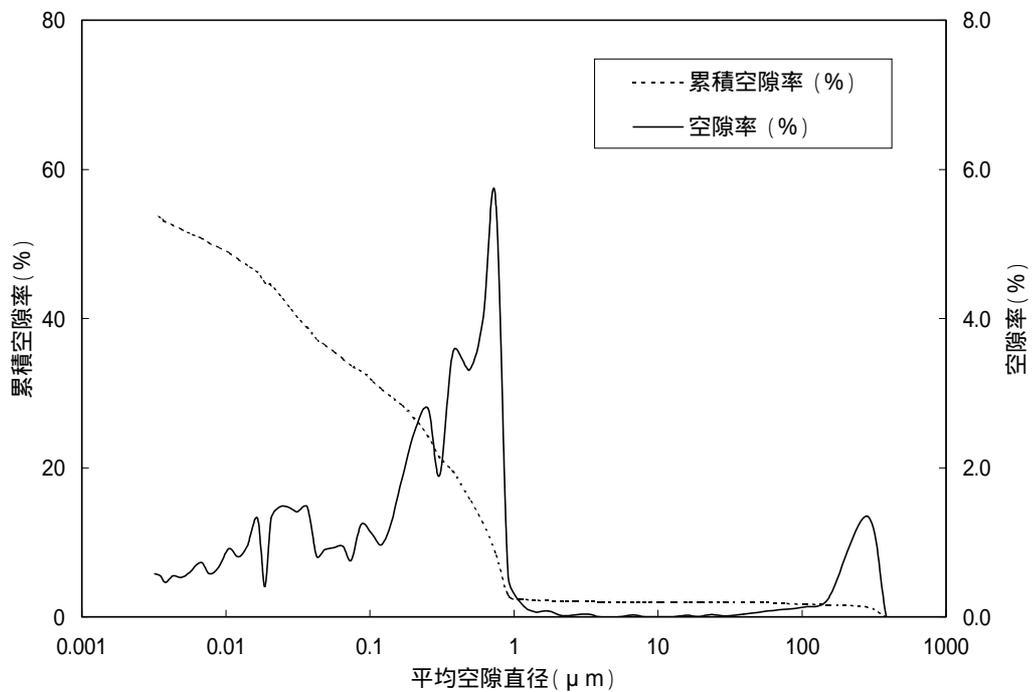


図 3-23 ケース 7 (W/C=105% , 積算液固比 90) 下部試料の空隙径分布測定結果

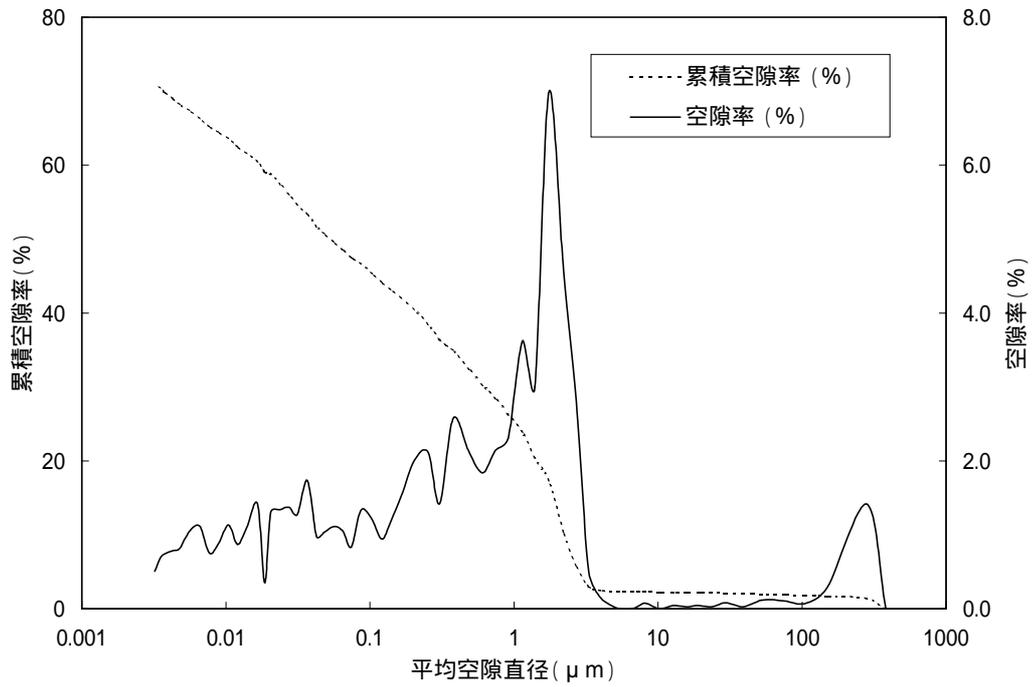


図 3-24 ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) 上部試料の空隙径分布測定結果

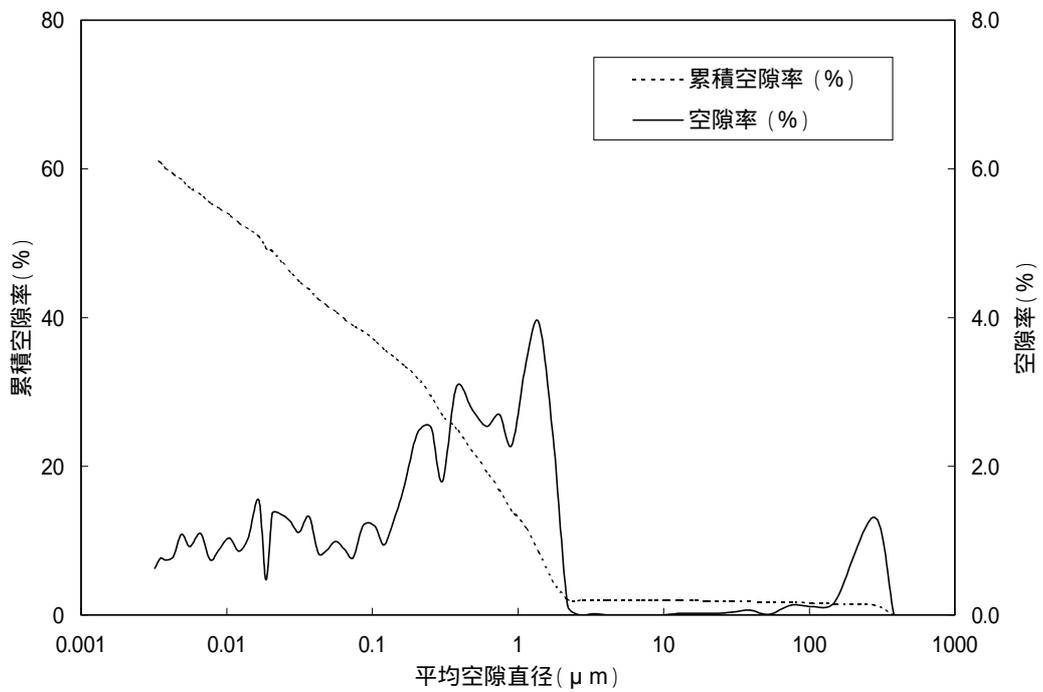


図 3-25 ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) 下部試料の空隙径分布測定結果

(e) 透水係数

W/C=85%および105%の各試料の透水係数測定結果を図3-26,3-27にそれぞれまとめて示す。初期透水係数はW/C=85%で $5.2 \sim 6.2 \times 10^{-10}$, W/C=105%で $3.0 \sim 3.5 \times 10^{-9}$ であり,一桁近い開きがあった。通水を継続することで透水係数はいずれも徐々に大きくなり,W/C=85%は液固比90で $0.9 \sim 1.2 \times 10^{-9}$,W/C=105%は液固比180で $1.1 \sim 1.6 \times 10^{-8}$ 程度になった。

各試料間の透水係数のばらつきは比較的小さいといえる。

なお,今年度予定分終了時の圧力はW/C=85%(積算液固比90)が0.2MPa,W/C=105%(積算液固比180)が0.06MPaであった。

これら実測の透水係数は劣化部と健全部が混在する試料全体の見かけの透水係数であるが,以下に劣化部だけの透水係数の算出を試みた。

固相評価をおこなった試料につきE P M Aの画像から劣化部と健全部の厚さを求め,電気のオーム法則と同じ手法で算出した。

つまり,次の式により計算した。

$$1/k = L_1/k_1 + (1 - L_1)/k_2$$

ここで, k : 全体の透水係数(見かけ), k_1 : 劣化部の透水係数,
 k_2 : 健全部の透水係数, L_1 : 劣化部の厚さ割合

なお,ここでは,均一な2つの部位(劣化部と健全部)からなり,これらは水流に垂直な平面で接し,試料内の導水勾配は単調である,という仮定がある。

L_1 にいくつかの値を代入し劣化部の透水係数を算出した結果を表3-8に示す。なお,健全部の透水係数には通水開始後安定した時点(積算液固比10)の実測値を用いた。図3-28に見られるように通水開始直後に透水係数が不安定になることの要因としては,空隙が飽水されるまでの間は入水量と排水量が等しくならないといったことが推測され,空隙率が高い水セメント比の大きな試料で顕著となる。

計算された透水係数がマイナスの値になっているものは,劣化部の厚さを小さく見積り過ぎたために健全部だけで全体の透水負荷を上回っていることを意味する。ケース2ではE P M Aの画像からの印象より劣化部厚さを大きく見積らないと透水係数が正の値にならないことから,水みちの影響が大きいことが示唆される。ま

た、この計算手法では代入する劣化部厚さ割合の変動が算出される透水係数に与える影響が大きい。さらに、実際の試料ではフィンガーリングが存在するために劣化部と健全部の境界がモデルのように明瞭に区分でないことから、劣化部厚さ割合の見積もりも容易ではない。

以上のことを踏まえた上で、表 3-8 中の網掛けのケースで劣化部の透水係数を算出することとした。劣化部透水係数の健全部のそれに対する割合は、積算液固比 90 の両水準で約 4 ~ 5 倍、積算液固比 180 のケース 8 で約 6 倍であった。

表 3-8 劣化部の透水係数の計算

試験 ケース	W/C (%)	液固比	全体の透水 係数（見かけ）	健全部の 透水係数	全体に対する 劣化部の割合	劣化部の透水 係数（計算）
2	85	90	1.15×10^{-9}	5.65×10^{-10}	1/3	$- 1.08 \times 10^{-9}$
					1/2	$- 3.76 \times 10^{-8}$
					2/3	2.37×10^{-9}
7	105	90	8.65×10^{-9}	5.20×10^{-9}	1/3	$- 2.68 \times 10^{-8}$
					1/2	2.56×10^{-8}
					2/3	1.29×10^{-8}
8	105	180	1.30×10^{-8}	4.88×10^{-9}	1/2	$- 1.94 \times 10^{-8}$
					2/3	7.91×10^{-8}
					3/4	2.94×10^{-8}

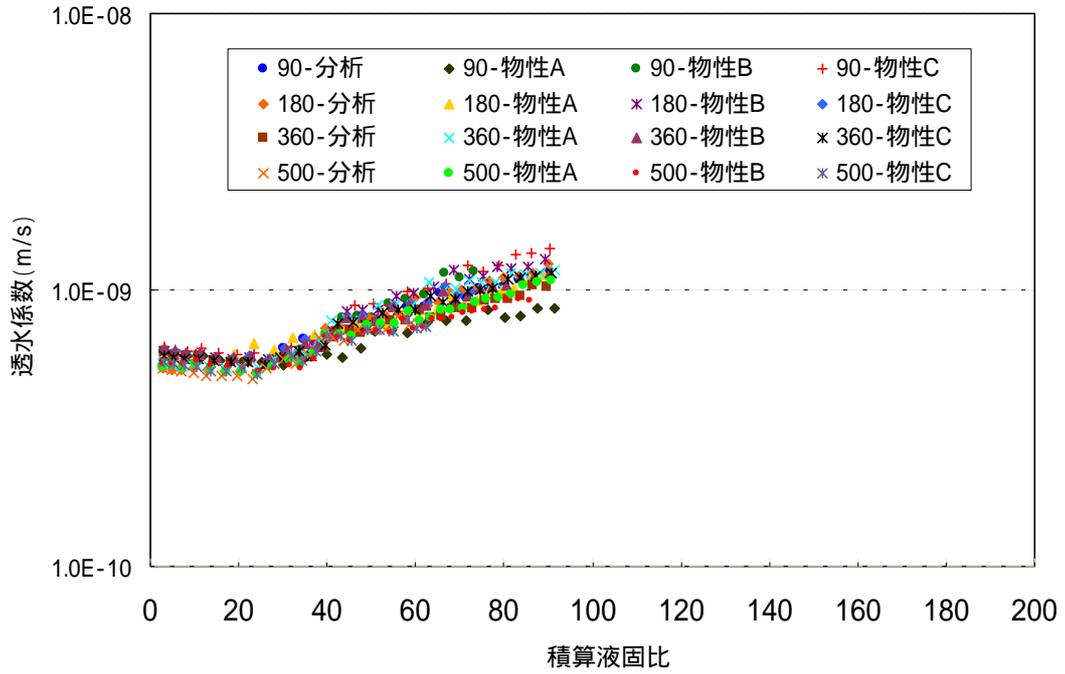


図 3-26 W/C=85%各試料の透水係数測定結果

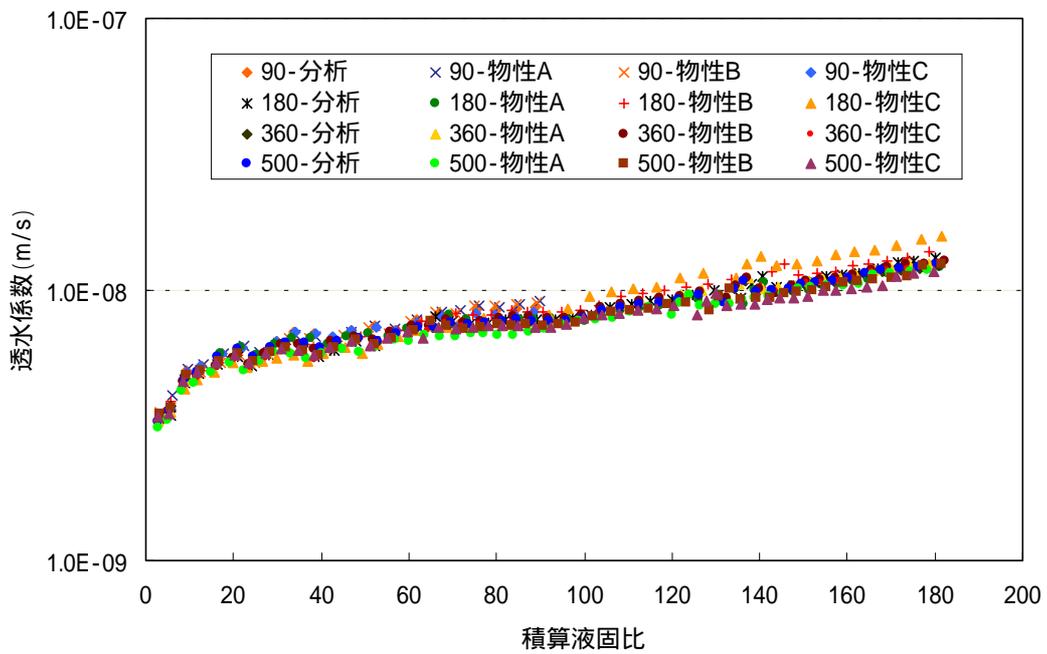


図 3-27 W/C=105%各試料の透水係数測定結果

(f) ビッカース硬度

ケース2 (W/C=85%) のビッカース硬度測定結果を図 3-28 に、ケース7, 8 (W/C=105%) の測定結果を図 3-29 にそれぞれ示す。なお、いずれのケースも試料の欠損のため、深さ 37.5mm の測定点のデータは無い。

ケース2 では試料表面から深くなるほど硬度は大きくなる傾向がある。ケース2 ではE P M A 画像より劣化部と健全部の境界が複雑な形状をしていたことが判明したが、本測定に用いたビッカース硬度用試料での劣化部と健全部の境界の位置は明らかではない。また、試料表面から深くなると、硬度は初期試料の値を大きく上回っていることが明らかとなった。E P M A の結果からはエトリンナイトと思われるアルミネート相の析出が示唆されており、析出物がビッカース硬度増大の原因となっている可能性が考えられる。

これに対しケース7, 8 では、いずれの測定点においても初期値である出発試料より小さな値となっていることは確認されるものの、両ケース(つまり積算液固比 90 と 180 の差異)の間でビッカース硬度の違いはあまり無いという結果となった。両ケースの圧縮強度や空隙率には差異があることから、ビッカース硬度の測定下限値を下まわっている可能性もあるものと考えられる。従って、ケース8 では試料上部ほどビッカース硬度が小さい傾向が読みとれるものの、W/C=105%の両試料に関しては信頼性が低いものと判断される。なお、ケース7 の中央付近でビッカース硬度が高い値を示しているが、これはE P M A から示唆されたアルミネート相の析出に起因する可能性がある。

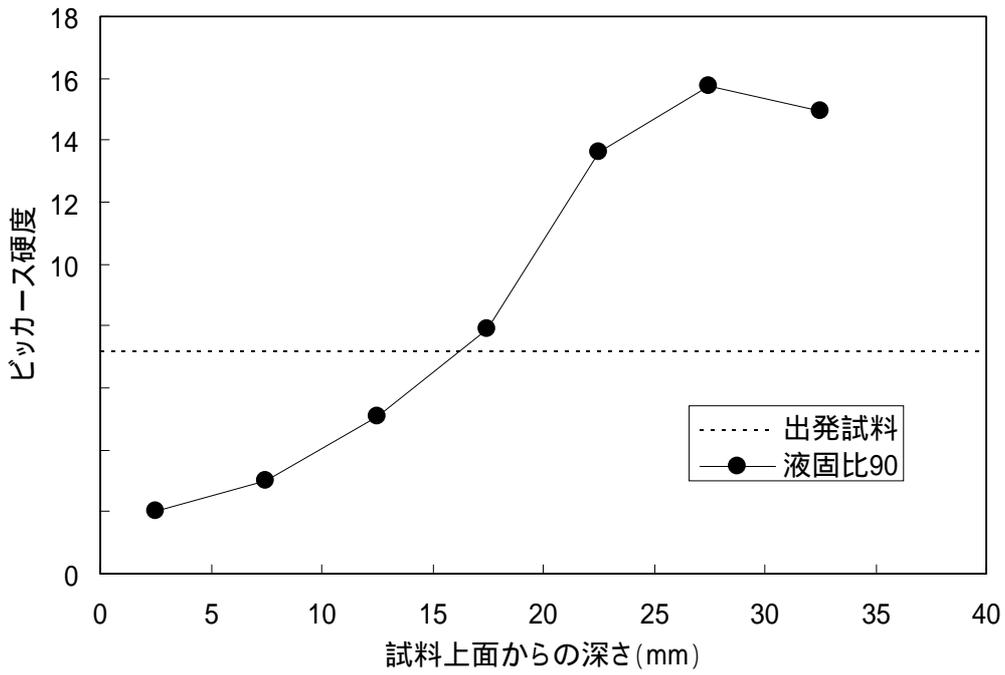


図 3-28 ケース 2 (W/C=85%,積算液固比 90) のビッカース硬度測定結果

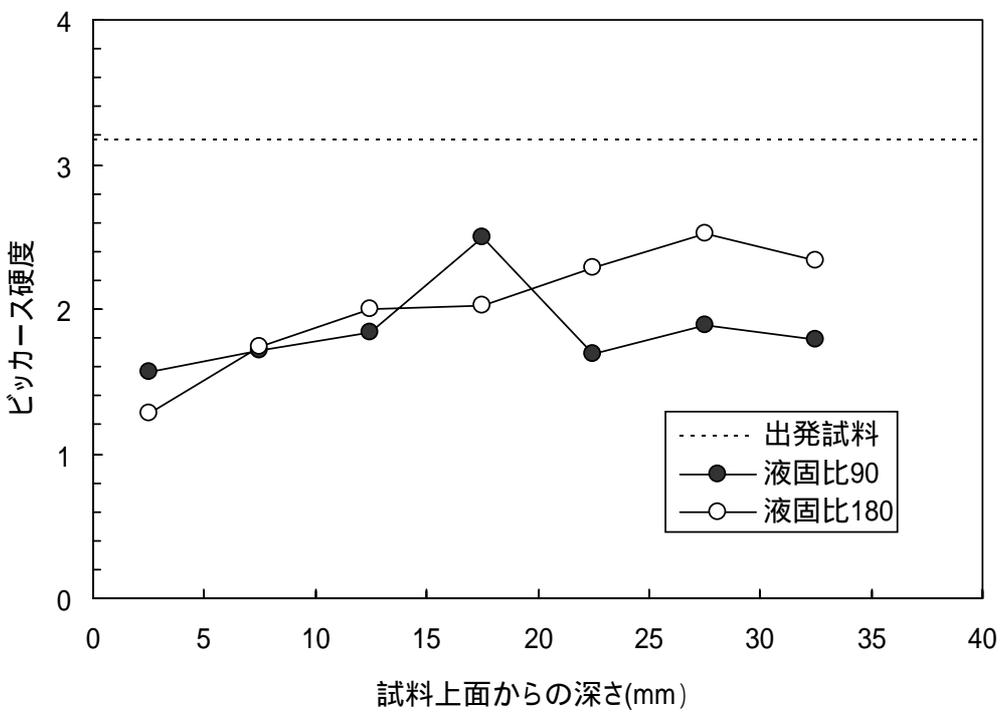


図 3-29 ケース 7 , 8 (W/C=105%,積算液固比 90,180) のビッカース硬度測定結果

3.4.2 液相

(a) pH 測定

W/C=85%および105%の各試料のpH測定結果を図3-30, 3-31にそれぞれ示す。また, これらのデジタル値を表3-9, 3-10に示す。

W/C=85%, 105%ともに初回採取の液相(液固比約1)は約13の高いpHを呈し, これは一般に言われているように, 高濃度のNa⁺, K⁺イオンによるものであると考えられる。その後は今回の測定範囲内においてはW/C=85%, W/C=105%ともに12.5~12.7程度のpHを示した。各試料間での値のばらつきも比較的小さいものであった。

(b) 組成分析

各分析用試験体からの通水液の化学組成分析結果を図3-32, 3-33に, 溶出率に換算した結果を図3-34, 3-35にそれぞれ示す。また, これらのデジタル値を表3-9, 3-10, および表3-11, 3-12に示す。なお, 溶出率とは, 出発試料に含まれていた各成分量に対する液相へ溶出した積算量の割合であり, 出発試料の各成分量は表3-4に示した出発試料の成分割合と初期重量から算出した。

Ca濃度はW/C=85%, W/C=105%ともに, 通水直後の初回サンプリング(液固比約1)でのみ10mmol/L前後であったが, その後は水酸化カルシウムの飽和溶解度(約22mmol/L)に近い値で推移した。ただし, W/C=105%の積算液固比180でのみCa濃度の低下がわずかに認められた。固相特に試料上部でのCaO含有量低下に比べて液相中のCa濃度に変化が小さいのは, 劣化進行の小さな試料下部を液相が最後に通過するためであると考えられる。つまり, Ca濃度はポルトランタイトの存在する試料下部と平衡な組成となっているものと判断される。その結果, ポルトランタイトに平衡なほぼ一定の組成でCaの溶出が継続したため, 積算の溶出率もほぼ直線状に上昇している。積算液固比180まで測定結果が出ているW/C=105%では, 試料全体で40%強のCaが溶出したことが明らかとなった。

SiおよびAl濃度は, 今年度の実施範囲においてはいずれのケースもCa濃度と比べると非常に低い値であり, 積算の溶出率もごく小さいものであった。なお, 変遷後期においてはSiおよびAl濃度はC-S-Hやアルミネート相の溶解により上昇することが知られている。

SO₃, Na および K 濃度は W/C=85%, W/C=105%ともに, 通水直後でのみ高い濃度を示したが, すぐに低下しその後は低い濃度であった。これは出発試料の空隙水中に存在した水酸化アルカリや硫酸アルカリといった可溶性アルカリが通水によって最初に押し出されたためであると考えられる。Na および K の積算溶出率は試料により 100%をやや超える値と算出され, 試料調製過程での溶出といった試験上の原因が推定される。

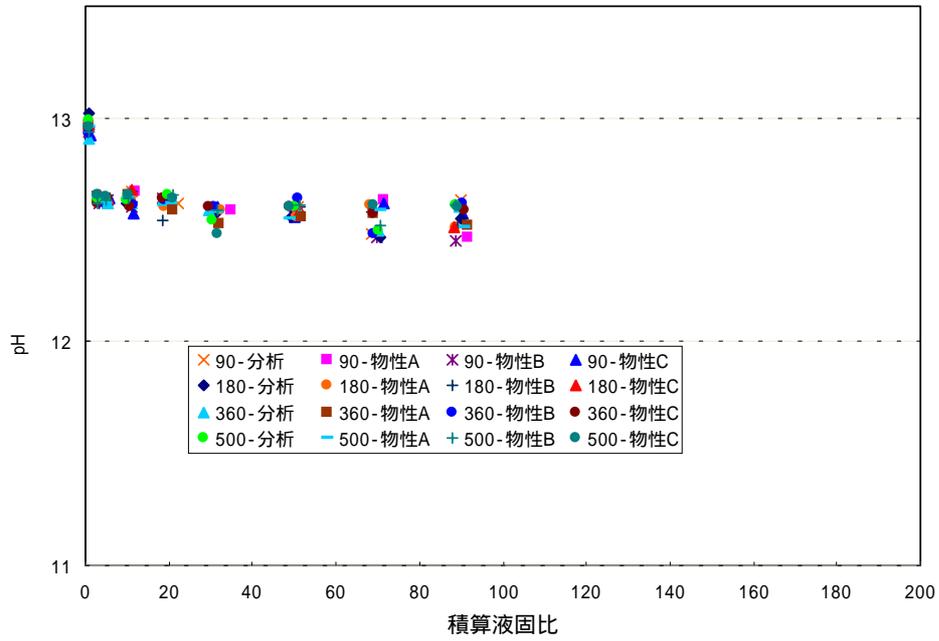


図 3-30 W/C=85%各試料 (ケース 2 ~ 5) の pH 測定結果

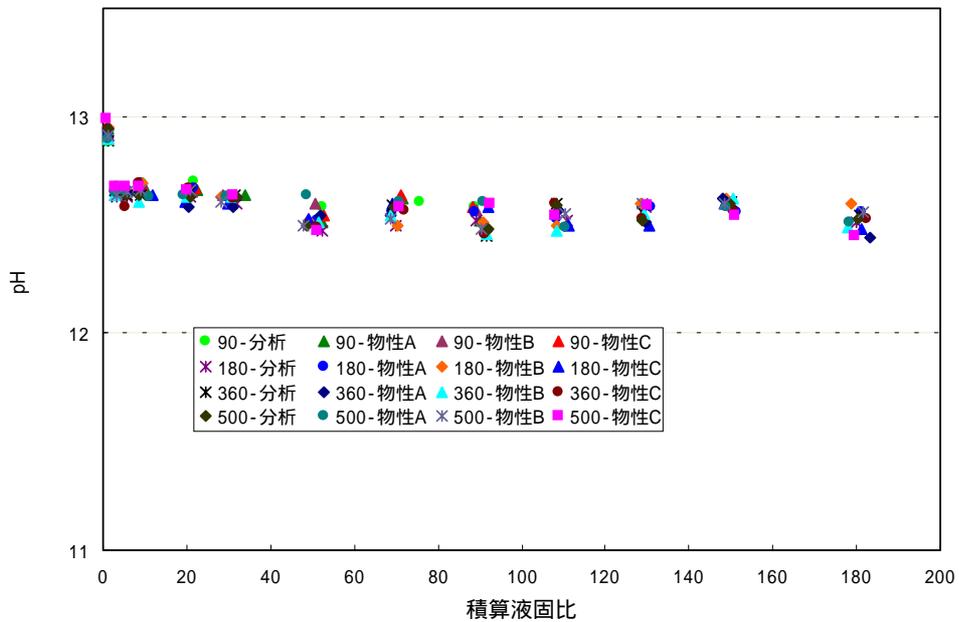


図 3-31 W/C=105%各試料 (ケース 7 ~ 10) の pH 測定結果

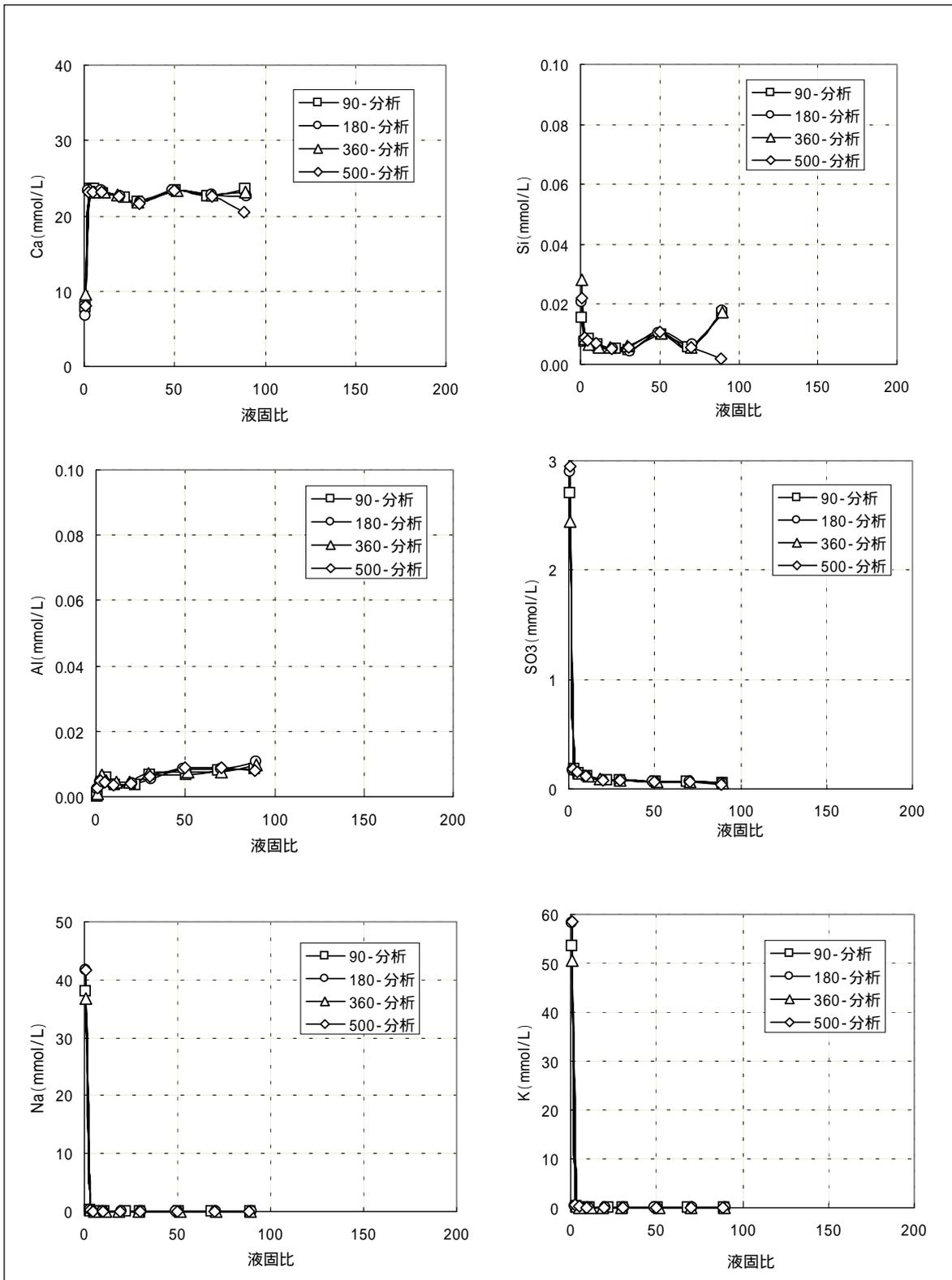


図 3-32 W/C=85%各試料 (ケース 2 ~ 5) の液相分析結果

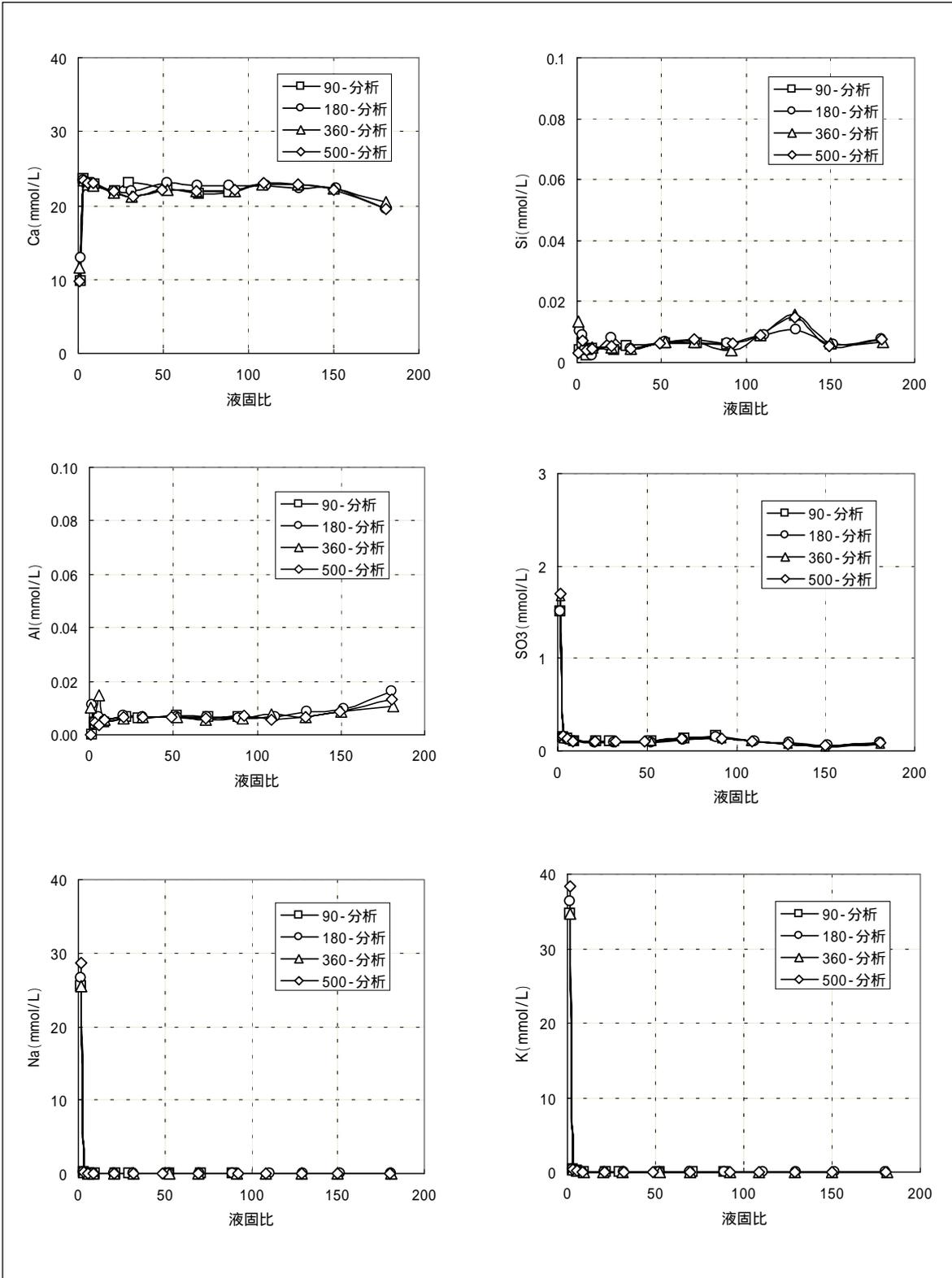


図 3-33 W/C=105%各試料 (ケース 7 ~ 1 0) の液相分析結果

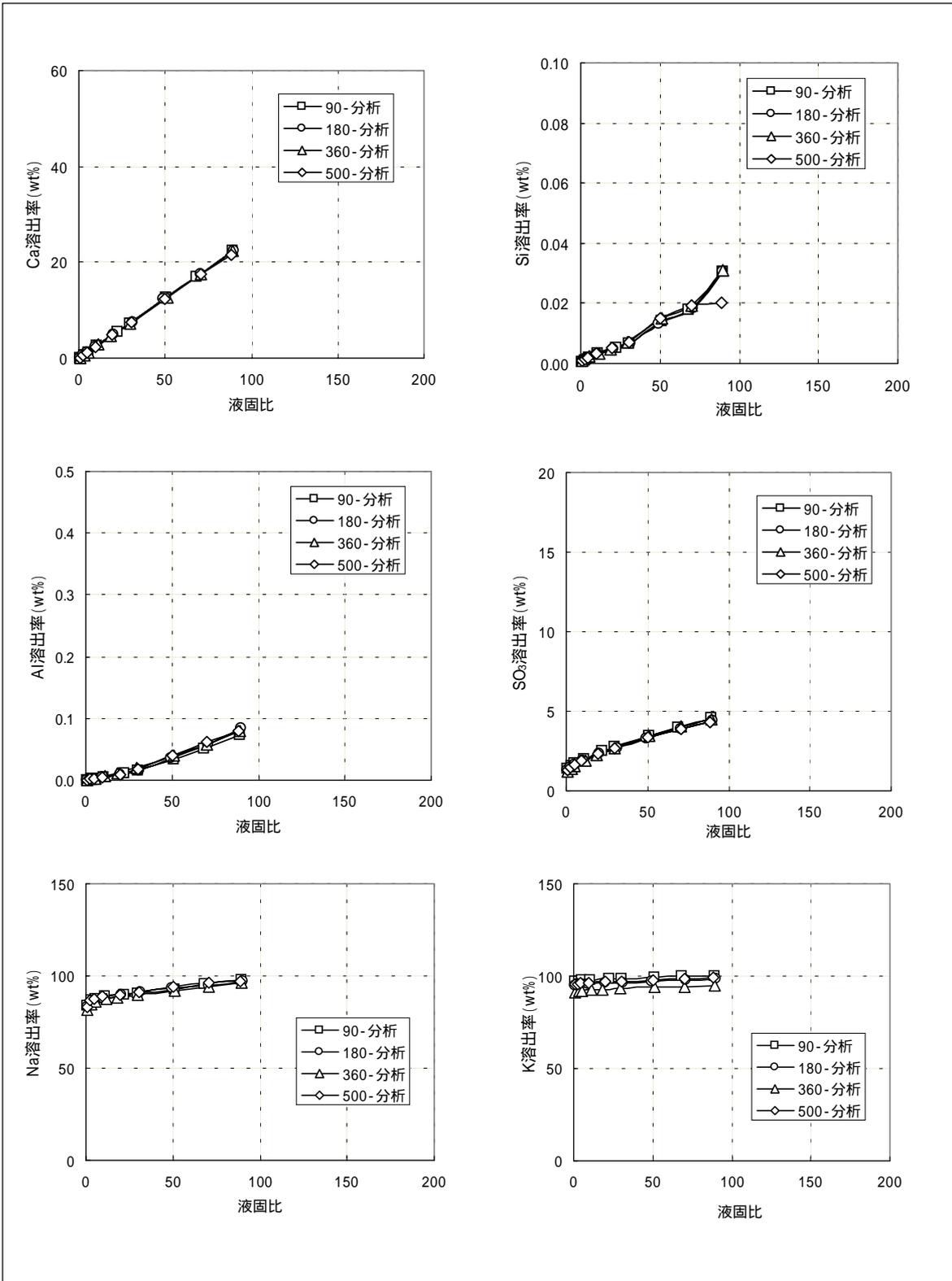


図 3-34 W/C=85%各試料 (ケース 2 ~ 5) の液相組成から算出した各成分の積算溶出率

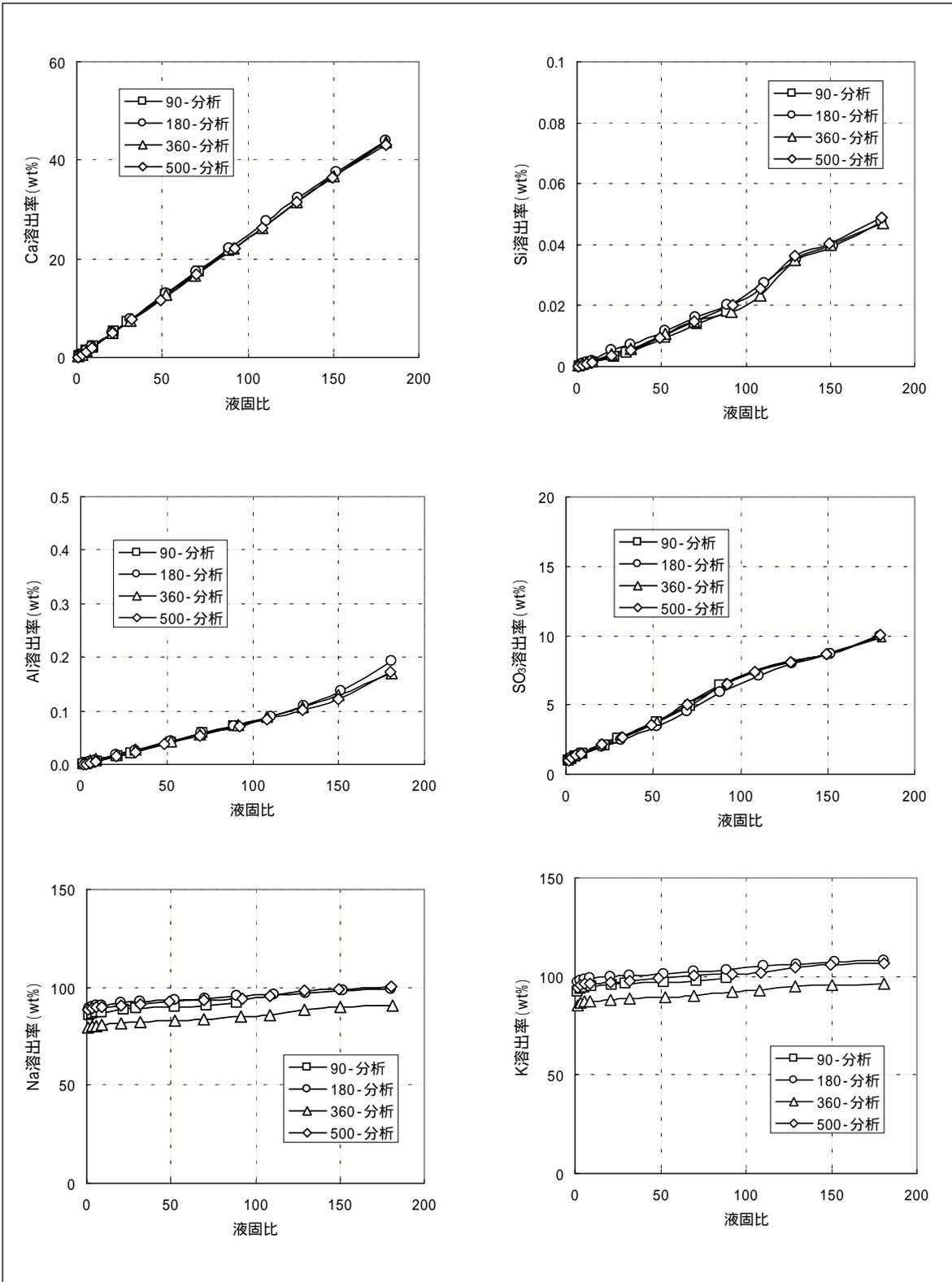


図 3-35 W/C=105%各試料 (ケース 7 ~ 1 0) の液相組成から算出した各成分の溶出率

表 3-9 W/C=85%各試料(ケース 2 ~ 5)の pH 測定および液相分析結果(デジタル値)

ケース	積算液固比		pH	液相中の濃度 (mmol/L)					
	予定値	実測値		Ca	Si	Al	SO ₃	Na	K
ケース2 90-分析	1	1.0	12.94	7.8	0.016	N.D.	2.70	37.9	53.6
	3	3.1	12.64	23.5	0.008	0.004	0.182	0.177	0.375
	5	5.4	12.62	23.5	0.008	0.006	0.149	0.076	0.105
	10	10.7	12.67	22.9	0.006	0.003	0.113	0.048	0.051
	20	22.3	12.62	22.5	0.005	0.003	0.082	0.032	0.027
	30	30.1	12.59	21.9	0.005	0.007	0.074	0.033	0.033
	50	50.7	12.60	23.3	0.010	0.006	0.063	0.026	0.028
	70	68.6	12.48	22.6	0.006	0.008	0.063	0.031	0.036
	90	89.3	12.63	23.5	0.017	0.009	0.055	0.026	0.028
ケース3 180-分析	1	0.9	13.02	6.6	0.021	0.002	2.89	41.6	58.4
	3	2.8	12.66	23.3	0.008	0.004	0.169	0.182	0.418
	5	4.8	12.62	23.2	0.007	0.005	0.140	0.067	0.093
	10	9.9	12.62	23.4	0.006	0.004	0.110	0.049	0.058
	20	20.2	12.65	22.6	0.005	0.004	0.083	0.037	0.047
	30	31.1	12.57	21.8	0.004	0.005	0.071	0.033	0.036
	50	49.3	12.56	23.3	0.010	0.008	0.063	0.027	0.032
	70	70.6	12.47	22.8	0.006	0.009	0.060	0.026	0.026
	90	90.0	12.55	22.6	0.018	0.011	0.053	0.028	0.028
ケース4 360-分析	1	1.0	12.91	9.6	0.028	0.001	2.45	36.8	50.5
	3	3.1	12.63	23.5	0.008	0.007	0.180	0.198	0.422
	5	5.4	12.62	23.2	0.007	0.005	0.146	0.082	0.121
	10	11.5	12.62	23.2	0.006	0.004	0.115	0.054	0.066
	20	18.4	12.63	22.7	0.006	0.004	0.092	0.043	0.045
	30	29.5	12.59	21.9	0.006	0.007	0.078	0.034	0.030
	50	51.2	12.57	23.3	0.010	0.007	0.067	0.027	0.028
	70	70.4	12.50	22.7	0.006	0.008	0.062	0.027	0.029
	90	89.5	12.50	23.2	0.018	0.010	0.054	0.030	0.032
ケース5 500-分析	1	0.9	12.99	8.1	0.022	0.002	2.95	41.7	58.6
	3	2.7	12.64	23.2	0.009	0.005	0.182	0.238	0.517
	5	4.7	12.64	23.2	0.008	0.004	0.149	0.096	0.152
	10	9.7	12.63	23.3	0.007	0.004	0.112	0.052	0.057
	20	19.6	12.66	22.6	0.005	0.004	0.083	0.036	0.032
	30	30.2	12.54	21.7	0.006	0.006	0.071	0.033	0.034
	50	50.1	12.60	23.4	0.011	0.009	0.062	0.030	0.037
	70	70.3	12.50	22.6	0.006	0.009	0.058	0.028	0.034
	90	88.6	12.61	20.5	0.002	0.008	0.041	0.013	0.027

表 3-10 W/C=105%各試料(ケース 7 ~ 10)の pH 測定および液相分析結果(デジタル値)

ケース	積算液固比		pH	液相中の濃度 (mmol/L)					
	予定値	実測値		Ca	Si	Al	SO ₃	Na	K
ケース7 90-分析	1	1.3	12.88	9.71	0.004	N.D.	1.50	25.51	34.75
	3	3.2	12.68	23.63	0.006	0.004	0.148	0.170	0.344
	5	5.7	12.65	23.04	0.002	0.006	0.127	0.070	0.113
	10	9.3	12.69	22.82	0.004	0.004	0.109	0.045	0.066
	20	21.9	12.70	22.03	0.004	0.007	0.100	0.033	0.042
	30	29.7	12.63	23.08	0.005	0.006	0.101	0.032	0.039
	50	52.3	12.58	22.29	0.006	0.007	0.104	0.018	0.017
	70	71.2	12.61	21.49	0.006	0.007	0.128	0.017	0.017
	90	88.9	12.58	21.77	0.006	0.007	0.165	0.017	0.024
ケース8 180-分析	1	1.3	12.93	12.83	0.010	0.011	1.51	26.66	36.39
	3	3.2	12.63	23.47	0.009	0.005	0.151	0.141	0.298
	5	5.6	12.63	23.13	0.004	0.006	0.122	0.067	0.113
	10	8.9	12.65	22.78	0.002	0.005	0.104	0.038	0.051
	20	20.8	12.63	21.93	0.008	0.007	0.094	0.028	0.034
	30	31.7	12.60	22.01	0.004	0.007	0.090	0.025	0.033
	50	52.3	12.47	23.11	0.007	0.007	0.093	0.019	0.021
	70	69.9	12.50	22.76	0.006	0.006	0.118	0.017	0.025
	90	88.9	12.52	22.71	0.006	0.006	0.146	0.020	0.033
	110	110.7	12.52	22.75	0.009	0.007	0.110	0.019	0.035
	130	129.7	12.58	22.33	0.011	0.009	0.092	0.015	0.017
	150	151.7	12.58	22.31	0.006	0.009	0.059	0.018	0.032
180	180.6	12.51	19.47	0.008	0.016	0.088	0.014	0.018	
ケース9 360-分析	1	1.2	12.89	11.62	0.014	0.010	1.68	25.56	34.65
	3	3.0	12.64	23.34	0.005	0.005	0.140	0.177	0.382
	5	5.6	12.64	22.88	0.004	0.015	0.138	0.067	0.112
	10	9.1	12.64	22.72	0.005	0.006	0.119	0.041	0.056
	20	20.7	12.65	21.80	0.005	0.006	0.108	0.027	0.033
	30	31.6	12.64	21.15	0.004	0.007	0.104	0.021	0.026
	50	52.5	12.46	22.10	0.007	0.006	0.107	0.017	0.015
	70	69.2	12.59	21.86	0.007	0.005	0.145	0.018	0.022
	90	91.8	12.45	21.95	0.004	0.006	0.134	0.019	0.035
	110	108.3	12.60	22.91	0.009	0.007	0.101	0.022	0.032
	130	128.9	12.56	22.92	0.016	0.007	0.067	0.055	0.044
	150	150.1	12.61	22.28	0.006	0.009	0.051	0.016	0.019
180	180.9	12.54	20.39	0.007	0.011	0.074	0.012	0.013	
ケース10 500-分析	1	1.2	12.94	9.71	0.003	N.D.	1.70	28.61	38.43
	3	3.0	12.65	23.38	0.007	0.004	0.161	0.168	0.346
	5	5.4	12.64	23.10	0.004	0.004	0.129	0.059	0.097
	10	8.7	12.64	22.98	0.005	0.006	0.111	0.036	0.050
	20	20.8	12.63	21.94	0.005	0.007	0.100	0.025	0.031
	30	32.1	12.63	21.25	0.004	0.007	0.097	0.023	0.032
	50	48.8	12.50	22.04	0.006	0.006	0.105	0.021	0.034
	70	69.6	12.58	21.97	0.007	0.006	0.135	0.018	0.026
	90	92.1	12.48	22.15	0.006	0.007	0.136	0.018	0.026
	110	108.5	12.59	22.95	0.009	0.006	0.104	0.017	0.016
	130	128.8	12.52	22.81	0.015	0.007	0.071	0.060	0.061
	150	149.7	12.60	22.09	0.006	0.008	0.055	0.017	0.028
180	180.4	12.53	19.45	0.008	0.013	0.089	0.014	0.020	

表 3-11 W/C=85%各試料（ケース 2 ~ 5）の液相組成から算出した各成分の積算溶出率（デジタル値）

ケース	積算液固比		積算溶出率 (%)					
	予定値	実測値	Ca	Si	Al	SO ₃	Na	K
ケース2 90-分析	1	1.0	0.1	0.001	0.000	1.35	83.8	97.0
	3	3.1	0.6	0.001	0.001	1.54	84.6	98.4
	5	5.4	1.2	0.002	0.003	1.71	85.0	98.8
	10	10.7	2.6	0.003	0.005	2.01	85.5	99.3
	20	22.3	5.4	0.005	0.010	2.49	86.4	99.9
	30	30.1	7.3	0.007	0.017	2.77	86.9	100.4
	50	50.7	12.6	0.014	0.033	3.42	88.1	101.4
	70	68.6	17.1	0.018	0.051	3.98	89.3	102.5
	90	89.3	22.4	0.030	0.073	4.56	90.5	103.6
ケース3 180-分析	1	0.9	0.1	0.001	0.000	1.30	82.7	95.1
	3	2.8	0.6	0.001	0.001	1.46	83.5	96.5
	5	4.8	1.1	0.002	0.002	1.60	83.8	96.8
	10	9.9	2.4	0.003	0.005	1.89	84.3	97.4
	20	20.2	4.9	0.005	0.010	2.31	85.2	98.3
	30	31.1	7.6	0.006	0.017	2.70	86.0	99.0
	50	49.3	12.2	0.013	0.035	3.28	87.1	100.0
	70	70.6	17.6	0.018	0.058	3.92	88.3	101.0
	90	90.0	22.4	0.031	0.084	4.43	89.5	102.0
ケース4 360-分析	1	1.0	0.1	0.001	0.000	1.22	81.4	91.4
	3	3.1	0.6	0.002	0.002	1.41	82.3	93.0
	5	5.4	1.2	0.002	0.003	1.58	82.7	93.5
	10	11.5	2.8	0.003	0.006	1.93	83.5	94.3
	20	18.4	4.5	0.005	0.010	2.25	84.1	94.8
	30	29.5	7.2	0.007	0.020	2.69	85.0	95.4
	50	51.2	12.8	0.015	0.040	3.41	86.3	96.5
	70	70.4	17.6	0.019	0.058	4.01	87.4	97.5
	90	89.5	22.5	0.031	0.081	4.52	88.7	98.6
ケース5 500-分析	1	0.9	0.1	0.001	0.000	1.33	82.9	95.5
	3	2.7	0.5	0.001	0.001	1.49	83.9	97.2
	5	4.7	1.1	0.002	0.002	1.64	84.3	97.7
	10	9.7	2.3	0.003	0.005	1.92	84.9	98.2
	20	19.6	4.8	0.005	0.010	2.33	85.	98.8
	30	30.2	7.3	0.007	0.018	2.71	86.4	99.5
	50	50.1	12.5	0.015	0.039	3.33	87.8	100.8
	70	70.3	17.5	0.019	0.061	3.92	89.0	102.0
	90	88.6	21.6	0.020	0.079	4.29	89.6	102.9

表 3-12 W/C=105%各試料（ケース7～10）の液相組成から算出した各成分の積算溶出率（デジタル値）

ケース	積算液固比		積算溶出率 (%)					
	予定値	実測値	Ca	Si	Al	SO ₃	Na	K
ケース7 90-分析	1	1.3	0.14	0.000	0.000	0.98	85.7	92.5
	3	3.2	0.64	0.001	0.001	1.12	86.5	93.8
	5	5.7	1.27	0.001	0.003	1.28	87.0	94.4
	10	9.3	2.18	0.001	0.005	1.48	87.4	94.9
	20	21.9	5.24	0.003	0.015	2.11	88.5	96.0
	30	29.7	7.23	0.005	0.021	2.51	89.1	96.6
	50	52.3	12.80	0.010	0.042	3.70	90.2	97.3
	70	71.2	17.28	0.014	0.058	4.91	91.0	98.0
	90	88.9	21.54	0.018	0.072	6.38	91.8	98.9
ケース8 180-分析	1	1.3	0.18	0.000	0.002	0.99	89.5	96.8
	3	3.2	0.68	0.001	0.003	1.13	90.2	98.0
	5	5.6	1.29	0.001	0.005	1.28	90.6	98.5
	10	8.9	2.12	0.002	0.007	1.45	91.0	98.9
	20	20.8	5.00	0.005	0.017	2.01	91.8	99.7
	30	31.7	7.65	0.007	0.026	2.51	92.5	100.5
	50	52.3	12.91	0.012	0.043	3.47	93.6	101.4
	70	69.9	17.33	0.016	0.057	4.51	94.3	102.3
	90	88.9	22.10	0.020	0.072	5.91	95.3	103.5
	110	110.7	27.58	0.027	0.090	7.12	96.4	105.1
	130	129.7	32.26	0.035	0.110	7.99	97.2	105.7
150	151.7	37.69	0.039	0.136	8.64	98.2	107.2	
180	180.6	43.90	0.047	0.193	9.92	99.2	108.2	
ケース9 360-分析	1	1.2	0.15	0.001	0.002	1.01	79.2	85.1
	3	3.0	0.62	0.001	0.003	1.14	80.0	86.5
	5	5.6	1.28	0.001	0.007	1.32	80.5	87.1
	10	9.1	2.15	0.002	0.010	1.53	80.9	87.5
	20	20.7	4.95	0.004	0.018	2.16	81.7	88.3
	30	31.6	7.49	0.006	0.027	2.73	82.3	88.9
	50	52.5	12.60	0.011	0.044	3.86	83.2	89.5
	70	69.2	16.63	0.015	0.056	5.08	83.9	90.3
	90	91.8	22.11	0.018	0.073	6.61	85.0	91.9
	110	108.3	26.28	0.023	0.089	7.45	86.0	93.0
	130	128.9	31.50	0.035	0.105	8.14	88.9	94.8
150	150.1	36.71	0.040	0.128	8.69	89.8	95.6	
180	180.9	43.65	0.047	0.169	9.83	90.7	96.4	
ケース10 500-分析	1	1.2	0.13	0.000	0.000	1.03	88.7	94.4
	3	3.0	0.59	0.001	0.001	1.18	89.5	95.7
	5	5.4	1.21	0.001	0.002	1.33	89.8	96.2
	10	8.7	2.04	0.001	0.004	1.52	90.1	96.5
	20	20.8	4.98	0.004	0.014	2.13	90.9	97.3
	30	32.1	7.63	0.006	0.024	2.68	91.6	98.0
	50	48.8	11.69	0.009	0.037	3.56	92.5	99.2
	70	69.6	16.74	0.015	0.052	4.98	93.5	100.3
	90	92.1	22.24	0.020	0.072	6.52	94.5	101.5
	110	108.5	26.40	0.025	0.084	7.38	95.2	102.0
	130	128.8	31.52	0.036	0.101	8.10	98.4	104.5
	150	149.7	36.62	0.040	0.123	8.68	99.3	105.7
180	180.4	43.21	0.049	0.173	10.07	100.4	107.0	

3.5 考察

通水劣化による物理的性質の変化をまとめると以下のとおりであった。

圧縮強度は低下した。これは、劣化の著しい試料上部の圧縮強度を示しているものと考えられる。

ヤング係数は、測定箇所である試料中央部付近で明らかに劣化が見られたケース 8 では大きく低下した。他のケースでは測定箇所が劣化部を代表しているか明らかではなく信頼性が低いと判断された。測定箇所の検討は今後の課題である。

空隙率は、劣化が進行した液固比 90 の試料上部、および液固比 180 の上部と下部では増加した。より詳細に検討するために、EPMA 分析結果等により劣化部領域を同定することが今後の課題といえる。

透水係数は増大した。計算により劣化部の透水係数も算出したが、劣化部厚さが明らかでなくその信頼性は低い。劣化部と健全部領域の区分が今後の課題である。

今回の試料条件ではポアソン比および水セメント比の高い $W/C=105\%$ でのビッカース硬度の測定結果は信頼性に欠ける可能性がある。ポアソン比の測定箇所およびビッカース硬度の測定下限値の検討は今後の課題である。

試料内で劣化に勾配があり各劣化要因の関係は単純ではないが、圧縮強度に関して他の要因との関係の検討をおこなった。

まず、実測圧縮強度とビッカース硬度から推定された圧縮強度との比較を実施した。ペーストでのビッカース硬度から圧縮強度への推定は、健全試料において 4 章で検討された関係 (図 4-40) が劣化試料においても成立するものと仮定しこれを適用した。検討にはビッカース硬度データの信頼性が高いケース 2 ($W/C=85\%$ 、積算液固比 90) の結果を用いた。ここで、実測した圧縮強度は劣化部の強度を反映しているものと見なし、劣化部のビッカース硬度測定結果を用いることとした。つまり、明らかに劣化部内に存在すると考えられる表面から 2.5mm と 7.5mm の 2 点のビッカース硬度測定値を用いた。

推測された強度と実測強度との関係を図 3-36 に示す。劣化部内にも劣化程度に勾配があることや、実測強度が劣化部のどの部分の強度を示すかよく解らないものの、比較的よく一致しているものと思われる。

しかしながら今回は劣化試料 1 点だけの比較にとどまっており、今後の課題としてさらに劣化程度の異なるデータを取得し、初期試料も含めた実測圧縮強度とビッカース硬度との関係を検討する必要がある。

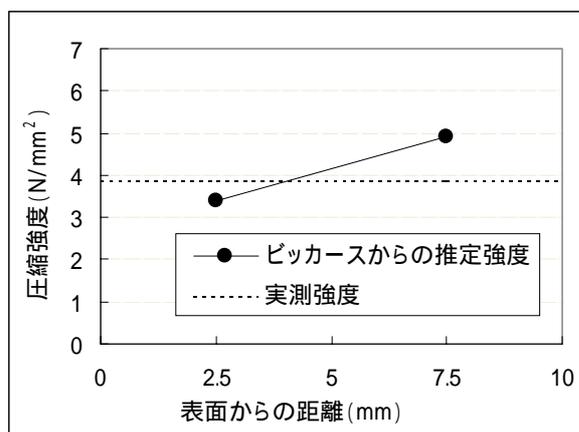


図 3-36 ビッカース硬度から推測された圧縮強度（ケース 2）

次に、空隙率と圧縮強度との関係、および透水係数と圧縮強度との関係を検討した。これらの関係をそれぞれ図 3-37、3-38 に示す。ここでも、圧縮強度は劣化部の強度を反映しているものと見なして、空隙率は上部試料の値を用いた。また、透水係数には 3.4.1()項で算出した劣化部の透水係数を用いた。

いずれも、相関が認められる結果となった。ただし、計算から求めた劣化部の透水係数は、前述のとおり信頼性はあまり高いとはいえないので注意が必要である。

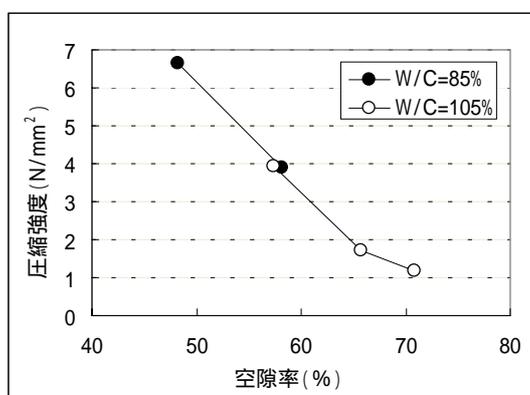


図 3-37 圧縮強度と空隙率との関係

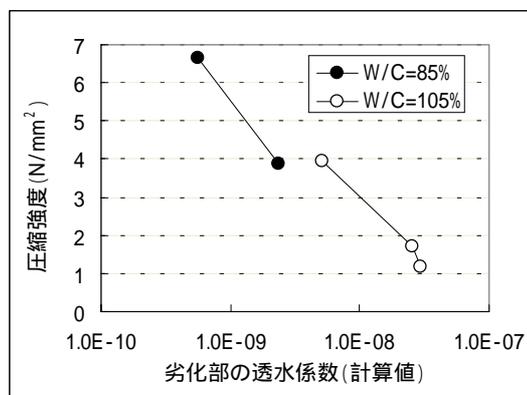


図 3-38 圧縮強度と透水係数との関係

一方で、固相の各化学的評価、液相分析および固相の空隙径分布の各測定結果から、今年度の劣化範囲内ではポルトランドライト溶脱を主体としたカルシウム溶出が主要な劣化プロセスであることが推察された。従って、今年度の通水試験での劣化過程の大部分は Atkinson モデルの Region 1 にほぼ相当する。

圧縮強度とカルシウム溶出率の関係、空隙率とカルシウム溶出率の関係、透水係数とカルシウム溶出率の関係を図 3-39～3-41 にそれぞれ示す。劣化部の特性を代表するために、空隙率は上部試料の値を、透水係数には 3.4.1()項で算出した劣化部の透水係数を用いた。概して Ca 溶出による各特性変化の度合い(図中の直線の傾き)は同程度であるが、今後の課題としてさらに劣化程度の異なるデータを取得し、これらの関係を検討する必要がある。

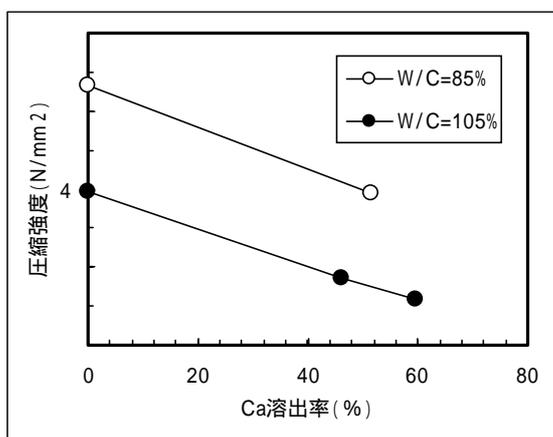


図 3-39 圧縮強度と Ca 溶出率との関係

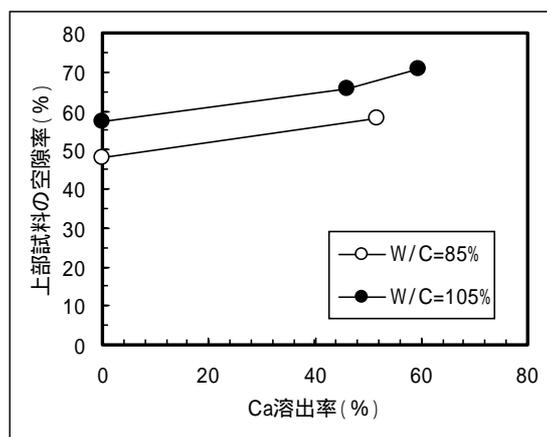


図 3-40 空隙率と Ca 溶出率との関係

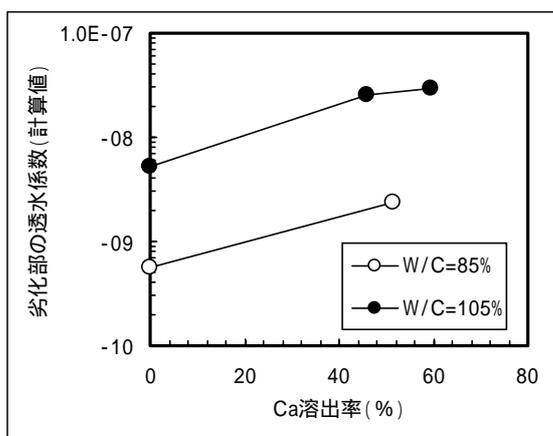


図 3-41 透水係数と Ca 溶出率との関係

4. 浸漬試験による検討

4.1 試験内容

本章では、浸漬試験とビッカース硬度測定を組み合わせ、セメント系材料の化学的変遷と力学的変遷に係わるデータを取得するとともに、化学的変遷を代表的に表現する指標としてCaの溶出率に着目し、Caの溶出率と透水係数、力学特性等との関係を調べ、その問題点・適用性等について検討する。

以下に試験および検討内容を示す。

拡散場において変質した試料に対してCa等の溶出量、空隙率を測定し、溶出量と空隙増加の関係を把握するとともに、既往の研究成果を用いて、空隙率から透水係数を推定する(4.2章)。

ビッカース硬度を用いて物性測定を行うための準備として、未変質のセメント系材料におけるビッカース硬度と一軸圧縮強度等を測定し、未変質材料のビッカース硬度と一軸圧縮強度等の関係を把握する(4.3章)。

サンプルの変質度合いが異なる深さ毎に元素濃度とビッカース硬度を測定し、Ca等の溶出率とビッカース硬度の関係を求め、また、試験結果の評価を行う(4.4章)。

変遷指標と透水係数、力学特性との関係のシステム化に向けたデータ整理を行う(4.5章)。

まとめ(4.6章)

試験および検討のフローを図4-1に示す。

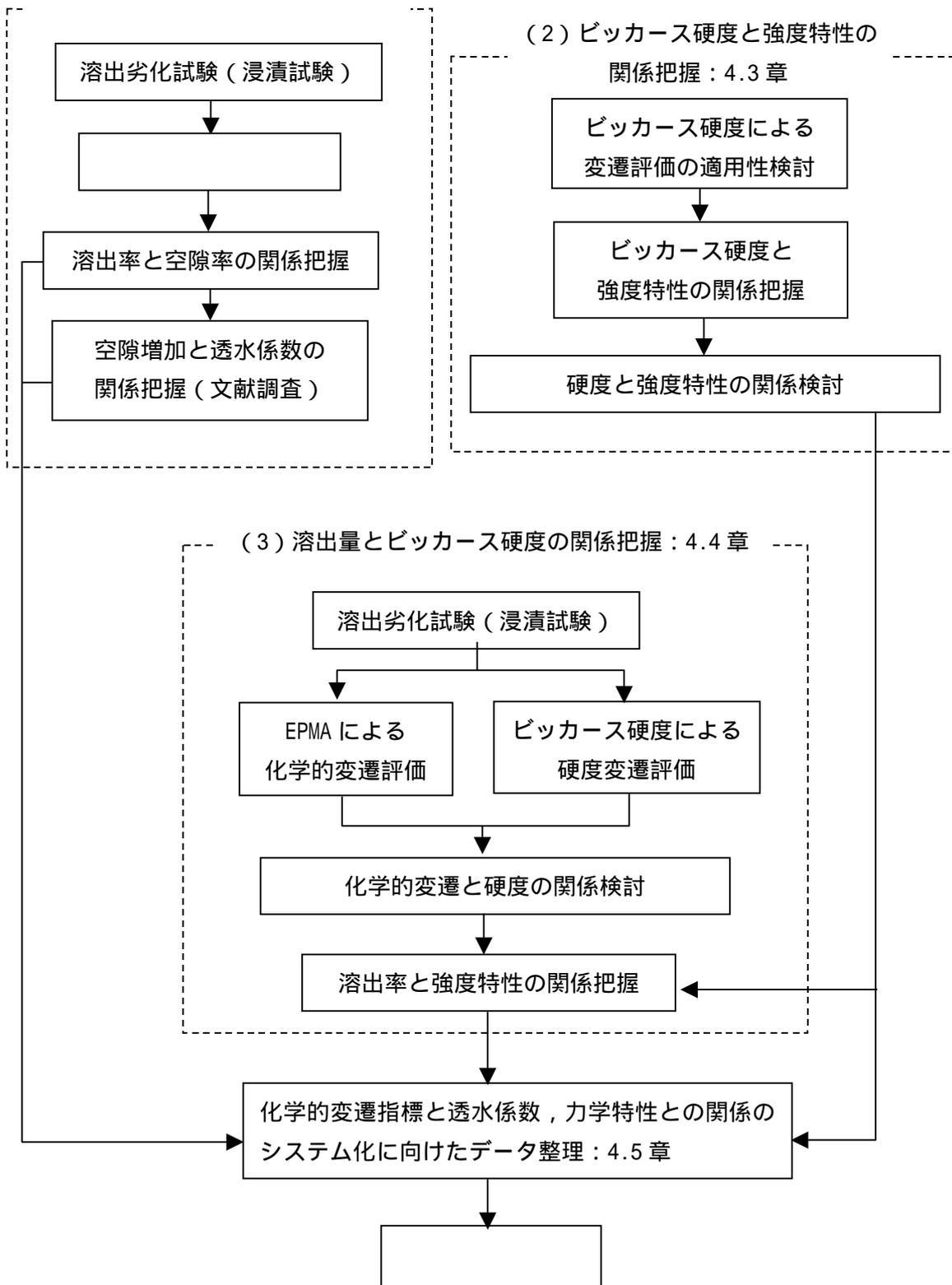


図 4-1 実験および検討フロー

4.1.1 実験概要

(1) 溶出量と空隙率の関係

バルク供試体をイオン交換水に浸漬し、作用水を交換し、溶出劣化試験を行った。ここでは溶出劣化による空隙の増加について検討した。

本実験で供する配合を表 4-1、供試体形状を図 4-2、測定項目を表 4-2 および測定のタイムスケジュールを表 4-3 にそれぞれ示す。

配合は初期空隙率をパラメータとするために、水セメント比を5水準とした。試料ペーストの練混ぜ、成型、養生は3章の通水試験と同様の方法とした。W/C=85%、105%の供試体については通水試験供試体と同じ練りバッチから採取するものとした。

養生終了後、ペーストの型枠近傍、上部、下部 10 mm程度の部分を除いて 30×5 mmの薄板円盤状の供試体を切り出した。

測定項目はイオン濃度、pH および空隙率、空隙径分布であり、測定イオンはカルシウム、ケイ素、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、硫黄（以下 Ca, Si, Al, Na, K, S）の6種類とし、空隙率、空隙径分布は水銀圧入法を評価に用いた。

切り出した供試体は表乾状態に調整し、その質量に対して30倍のイオン交換水に浸漬した。浸漬水量は、既往の研究¹⁾における実験条件を参考にするとともに、実験設備的な面も考慮して決定した（既往の研究では、OPCを用いた水セメント比40%のモルタルの表乾質量に対して、50倍のイオン交換水に浸漬する（緩やかに攪拌、3ヶ月で水交換）実験が行われており、その場合には、6ヶ月で表面から1mm程度までビッカース硬度が低下する結果が得られている）。今回の試験では、作用水の交換は4週間に1回として、その際液相のイオン濃度の測定を行った。また作用水の交換の際には供試体表面の炭酸化および物理的な破壊を極力防止するために、グローブボックス内にて緩やかに行った。

表 4-1 配合

No.	対象	W/C (wt%)	結合材種	溶出程度
1	ペースト	40	OPC (研究用セメント)	5段階
2		55		
3		70		
4		85		
5		105		

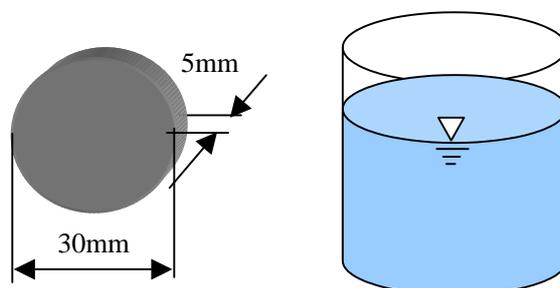


図 4-2 供試体形状（空隙率測定用）

表 4-2 測定項目一覧

対象	項目	規格	備考
作用水	pH	ガラス電極法	
	イオン濃度	JIS K 0101 JIS K 0102	測定イオン： Ca, Si, Al, Na, K, S
セメント系材料	空隙率	水銀圧入法	0.003 ~ 360 μm

作用水は 4 週間ごとに交換し，その際にあわせて pH，イオン濃度の測定を行った。なお空隙率は図 4-3 で示した供試体を粉砕した後，供試体の部分的なばらつきが無いように 3 分割し，n=3 の測定を実施する。またその平均値にて評価を行った。

表 4-3 測定スケジュール

劣化程度	セメント	W/C	供試体数	試験終了	今年度予定		
					pH	イオン濃度	空隙率
1	OPC (研究用セメント)	40, 55, 70, 85, 105%の 5 水準	5	スタート時	-	-	1 回
2			5	12 週間	3 回	3 回	1 回
3			5	24 週間	4 回	4 回	試料作製のみ
4			5	1 年	4 回	4 回	試料作製のみ
5			5	2 年	4 回	4 回	試料作製のみ
6			5	3 年	4 回	4 回	試料作製のみ

(2) ビッカース硬度と強度特性の関係把握

強度特性の変遷評価方法として、ビッカース硬度の適用性について検討を行った。

1) ビッカース硬度による変遷評価の適用性検討

強度の異なる数種類の健全なペースト供試体について、ビッカース硬度を測定した。その際、標準偏差の収束程度に注目し、ビッカース硬度の測定点数を決定した。

2) ビッカース硬度と強度特性の関係把握

水セメント比を要因とし強度特性の異なるペースト供試体を作製し、そのビッカース硬度および強度特性（圧縮強度、ヤング係数）の関係を把握した。本実験で供する配合を表 4-4、測定項目を表 4-5 にそれぞれ示す。

圧縮強度、ヤング係数の測定には ϕ : 50mm, h : 100mm の円柱供試体を用いた。ビッカース硬度は ϕ : 50mm, h : 100mm の円柱供試体を中心部分で軸直角方向にカットし、研磨して、平滑面を試験に供した。試料ペーストの練混ぜ、成型、養生は 3 章の通水試験と同様の方法とした。さらに W/C=105%、85%の供試体については通水試験供試体と同じ練りバッチから採取するものとした。

測定項目は圧縮強度、ヤング係数およびビッカース硬度であり、3.3.3 項に示す各規格に準じた。ビッカース硬度の測定回数は事前検討で決定した。

表 4-4 配合

No.	対象	W/C (wt%)	結合材種
1	ペースト	40	OPC (研究用セメント)
2		55	
3		70	
4		85	
5		105	

表 4-5 測定項目一覧

対象	項目	試験数	促進養生 期間	規格
セメント系材料	圧縮強度	5	28 日 (50)	JIS A 1108
	ヤング係数			JSCE G-502
	ビッカース硬度			JIS-Z-2244

(3) 溶出量とビッカース硬度の関係把握

バルク供試体をイオン交換水に浸漬し，作用水を交換し，溶出劣化試験を行った。ここでは溶出劣化による化学的変遷およびビッカース硬度の低下について実験的に評価した。

本実験で供する配合を表 4-6，供試体形状を図 4-3，測定項目を表 4-7 および測定のタイムスケジュールを表 4-8 にそれぞれ示す。

配合は初期強度（硬度）をパラメータとするために，水セメント比を 4 水準とした。試料ペーストの練混ぜ，成型，養生は 3 章の通水試験と同様の方法とした。さらに W/C=105%，85%の供試体については通水試験供試体と同じ練りバッチから採取するものとした。

供試体は型枠に打設したペーストをカットし，30×10 mm供試体とした。EPMA，ビッカース硬度は 30×10 mmの供試体を半円状にカットして，カット面を研磨し，平滑面を試験に供した。EPMA の測定元素は Ca, Si, Al, Na, K, S とした。

切り出した供試体は表乾状態に調整し，その質量に対して 30 倍のイオン交換水に浸漬した。浸漬水量は，既往の研究における実験の浸漬期間や劣化深さを参考にして決定した。作用水の交換は 4 週間に 1 回とし，その際にあわせて pH，イオン濃度の測定を行った。測定イオンは Ca, Si, Al, Na, K, S である。作用水の交換の際には，供試体表面の炭酸化および物理的な破壊を極力防止するために，グローブボックス内にて，緩やかに行った。

なお，浸漬法による固相の溶出分布を以下のように定義した。空隙量と溶出率の関係を評価する際の空隙率の測定は，あるサイズを持ったバルク試験であるため 5mm 程度の平均値で評価せざるを得ない。よって溶出率の評価も，ある領域の平均値で評価し，液相からの算出を行った。一方で，ビッカース硬度と溶出率の関係を評価する際には，ビッカース硬度が深さ方向への分布を測定可能であるため，溶出率も EPMA にて溶出率の分布を測定し両者を比較，評価した。

表 4-6 配合

No.	対象	W/C (wt%)	結合材種
1	ペースト	40	OPC (研究用セメント)
2		70	
3		85	
4		105	

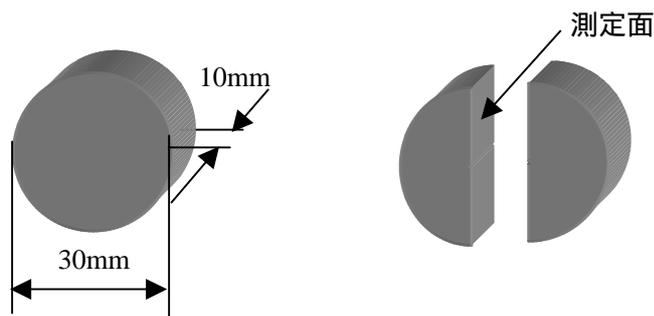


図 4-3 供試体形状

表 4-7 測定項目

対象	項目	規格	備考
セメント系材料	元素分布	EPMA による測定	測定元素： Ca, Si, Al, Na, K, S
	ビッカース硬度	JIS-Z-2244	
作用水	pH	ガラス電極法	
	イオン濃度	JIS K 0101 JIS K 0102	測定イオン： Ca, Si, Al, Na, K, S

表 4-8 測定スケジュール

劣化程度	セメント	W/C	供試体数	試験終了	今年度予定			
					pH	イオン濃度	EPMA	ビッカース硬度
1	OPC (研究用セメント)	40, 70, 85, 105% の 4 水準	4	スタート時	-	-	1 回	1 回
2			4	12 週間	3 回	3 回	1 回	1 回
3			4	1 年	4 回	4 回	試料作製のみ	試料作製のみ
4			4	2 年	4 回	4 回	試料作製のみ	試料作製のみ
5			4	3 年	4 回	4 回	試料作製のみ	試料作製のみ

4.2 溶出量と空隙率の関係

4.2.1 空隙特性の変化

セメント系材料の空隙率や平均空隙径，空隙径分布などの空隙特性は，配合によって大きく異なることが知られている。特に，空隙特性に及ぼす水セメント比の影響は大きいとされている。例えば，ペースト中のキャピラリー空隙率は下記の式にて，T.C. Powers²⁾によって提案されている。

$$\theta = \frac{W/C - 0.36}{W/C + 0.32}$$

ここで，W/C：水セメント比， θ ：平均水和度

そこで，今回の検討でも，配合による空隙特性の違いを把握するために，水セメント比と空隙特性の関係を整理することとした。

水銀圧入法により測定した平均空隙径，空隙率を表 4-9 に示す。水セメント比と水銀圧入法により測定した空隙率の関係を図 4-4 に示す。横軸の水セメント比は対数で示している。図中には浸漬前の試料における空隙率の測定結果と浸漬 12 週後の試料における空隙率の測定結果を示す。水セメント比と空隙率には相関関係があり，水セメント比が増加すると空隙率も増加する結果となっている。空隙率は浸漬 12 週後に 5～10%程度増加しており，水セメント比が大きいほうが空隙率の増加分が大きい傾向となっている。

水セメント比と空隙率の関係を回帰した近似式を以下に示す。

$$\text{浸漬前： } \theta_0 = 32.0 \ln(W/C) - 96.1$$

$$\text{浸漬 12 週後： } \theta_{12} = 37.7 \ln(W/C) - 112.6$$

ここに， θ_0 ：浸漬前の空隙率（%）

θ_{12} ：浸漬 12 週後の空隙率（%）

W/C：水セメント比（%）

物質の透過性には空隙率だけでなく，空隙径も大きく影響することが知られているため，平均空隙径の変化についても整理した。水セメント比と平均空隙径の関係を図 4-5 に示す。水セメント比が大きくなると平均空隙径も大きくなる結果となっている。水セメント比が小さい場合は，浸漬前と浸漬 12 週後で平均空隙径に大きな違いは見られないが，水セメント比が大きくなると，浸漬 12 週後のほうが平均空隙径は大きくなる傾向にある。

水セメント比の変化や，浸漬による溶出の進行によって増加する空隙径を調べるために，各配合における空隙径分布を整理した。各水セメント比における浸漬前と浸漬 12 週後の空隙径分布を図 4-6～4-10 に示す。水セメント比が大きくなると，空隙径分布のピークが大

きくなる結果となっている。また、浸漬12週後では、いずれの水セメント比においても主に0.1~1.0 μmの空隙径が増加していることが分かる。

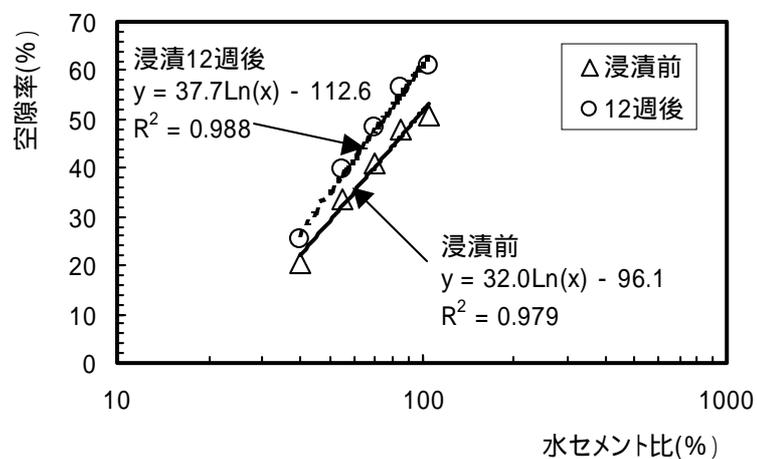


図 4-4 水セメント比と空隙率の関係

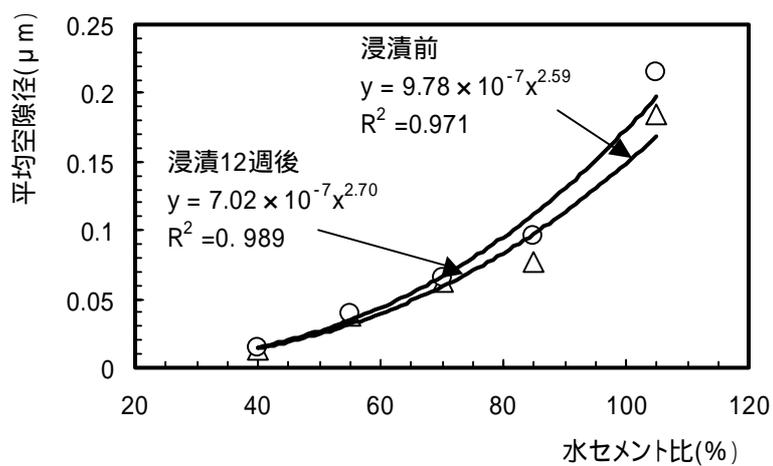


図 4-5 水セメント比と平均空隙径の関係

表 4-9 水銀圧入法により測定した平均空隙径と空隙率

(1) 浸漬前

W/C (%)		平均空隙径 (μm)		空隙率 (%)	
		測定値	平均値	測定値	平均値
40	1	0.012	0.013	20.7	20.7
	2	0.012		20.7	
	3	0.013		20.6	
55	1	0.038	0.038	33.8	33.5
	2	0.037		33.1	
	3	0.040		33.5	
70	1	0.060	0.062	40.9	41.0
	2	0.061		40.9	
	3	0.065		41.0	
85	1	0.097	0.077	(43.4)	48.1
	2	0.096		(42.8)	
	3	0.077		48.1	
105	1	0.212	0.185	(47.2)	50.8
	2	0.176		51.7	
	3	0.195		50.0	

(2) 12週後

W/C (%)		平均空隙径 (μm)		空隙率 (%)	
		測定値	平均値	測定値	平均値
40	1	0.012	0.014	24.4	25.2
	2	0.013		24.4	
	3	0.016		26.8	
55	1	0.038	0.039	39.6	39.7
	2	0.037		39.3	
	3	0.042		40.0	
70	1	0.067	0.066	47.3	48.5
	2	0.066		49.2	
	3	0.066		49.0	
85	1	0.141	0.096	(48.8)	56.5
	2	0.096		56.5	
	3	0.158		(48.6)	
105	1	0.240	0.241	61.9(56.9)	61.0
	2	0.266		58.1(53.1)	
	3	0.218		63.0(58.0)	

()内は実測値で、評価としては()外の修正値を用いた(微小細孔径の一部のデータが採取不能であったため)。

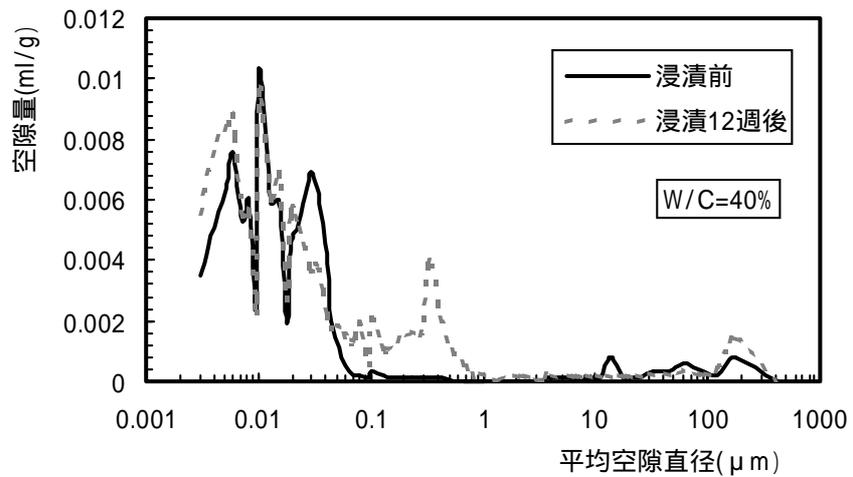


図 4-6 浸漬による空隙径分布の変化 (W/C=40%)

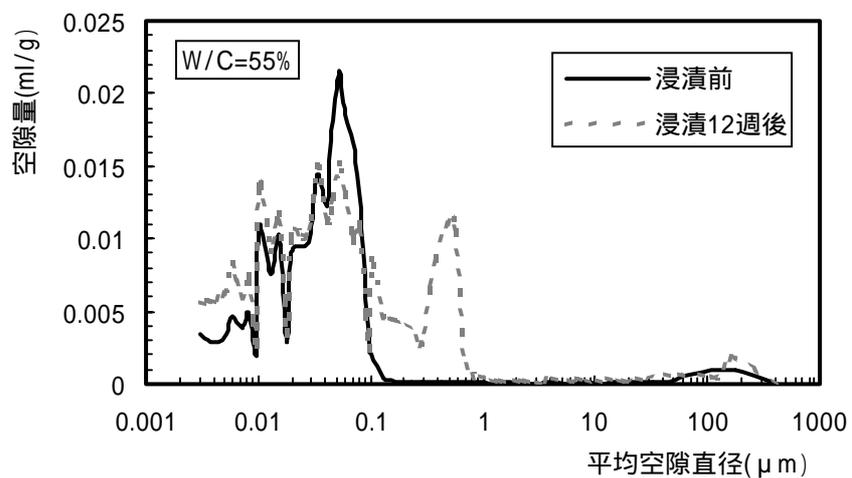


図 4-7 浸漬による空隙径分布の変化 (W/C=55%)

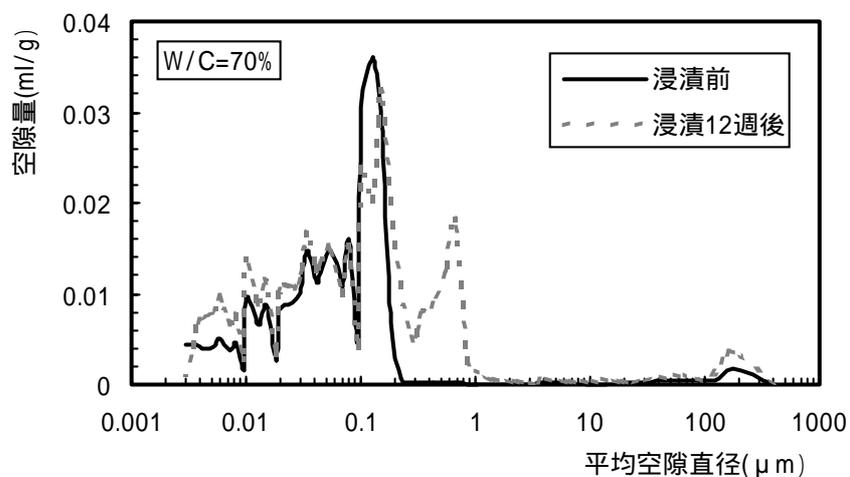


図 4-8 浸漬による空隙径分布の変化 (W/C=70%)

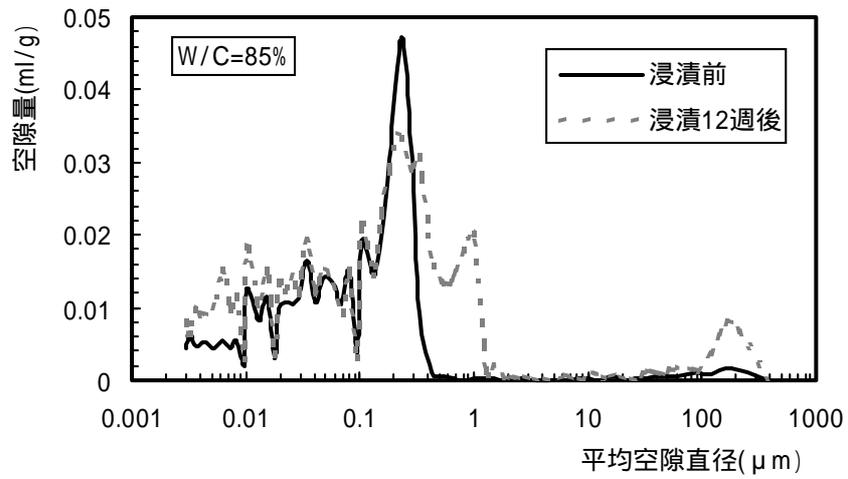


図 4-9 浸漬による空隙径分布の変化 (W/C=85%)

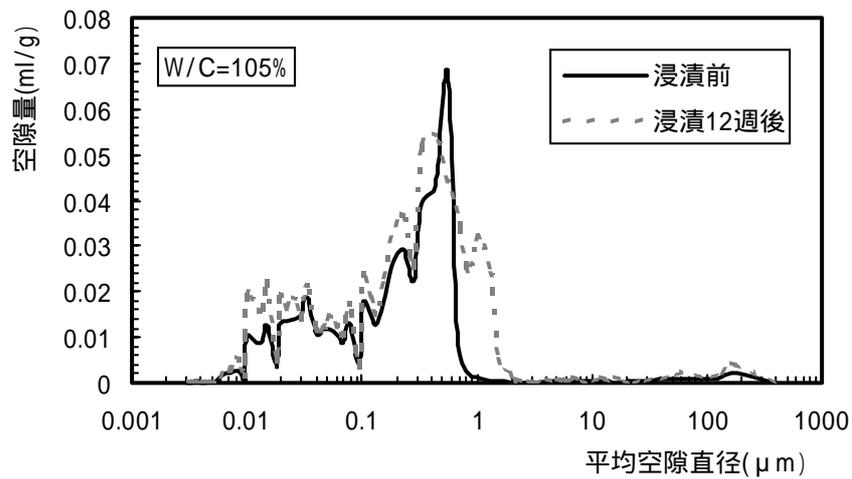


図 4-10 浸漬による空隙径分布の変化 (W/C=105%)

4.2.2 液相分析結果

経過時間と作用水量の関係を図 4-11 に示す。今回の検討では、表乾質量に対して 30 倍のイオン交換水を作用させている。そのため、配合によって単位体積質量が異なることから、同一経過時間でも作用水量が異なっている。ここでは、浸漬時間ではなく、総作用水量との関係を整理することとした。

浸漬 12 週までの液相分析結果を図 4-12~4-18、表 4-10 に示す。なお、値は供試体 2 個から溶出した濃度である。

水セメント比が高いもののほうがカルシウム濃度は高くなっており、作用水量 0.4L 程度では飽和状態に近い 20mmol/L 程度の濃度を示していた。いずれの水セメント比においても、作用水量 1.0L 程度まではカルシウム濃度に大きな低下は見られなかったが、作用水量 1L 以上で徐々に濃度が低下している。

ケイ素、アルミニウム濃度については、ともに作用水量の増加とともに濃度が低下する傾向にあることが分かる。

ナトリウム、カリウムは初回の測定で濃度が高くなっており、水セメント比が低いものほど濃度が高くなる傾向にある。これは水セメント比が低いものの方がセメント水和物中に含まれる含有量が高かったためであると推察される。しかし、その後の測定ではほとんど溶け出していないことが分かる。ここで、溶解度の大きいナトリウム、カリウムがセメント硬化体中に残存する原因は、アルカリ骨材反応の分野で多くの研究がなされており、以下のように考察されている。セメント中に存在するナトリウム、カリウムは、アルカリ硫酸塩およびそれらの複塩のように急速に液相中に溶出するものと、アルミン酸塩やフェライト相およびシリケート相に存在する難溶性のものがある。また全アルカリに対する水溶性アルカリ量を系統立てて分析した結果においても、全アルカリに対する水溶性アルカリ量の割合は 10~70%程度と大きく変動することが報告されている。言い換えれば、90~30%は溶出せずにセメント硬化体中に残存することになる。

硫黄の測定値は全て検出下限値以下であったが、測定されたデータを結果として示す。硫黄はもともと微量成分であるため、他のイオンに比べて濃度は低くなっており、作用水の増加に伴う明確な傾向は認められない。これらのデータは検出限界値以下であるため、その信頼性は低い。後述する EPMA の結果では、浸漬 12 週後で表面から 0.5 mm 程度まで硫黄濃度が低下しているため、本来は今回の測定結果よりも高い濃度になると考えられる（ここで、固相濃度から液相濃度を算出すると、例えば W/C = 40% の場合、30mm × 0.5 mm の試料には 0.004g 程度硫黄が含まれており、それらが全量溶出したと仮定すると 0.2mmol/L 程度の濃度となる）。今後の推移を確認した上で再度考察が必要であると考えられる。

pH は、若干ではあるが、水セメント比が大きいものほど高くなっている。この原因は以下のように推察される。溶出可能なナトリウム、カリウムはほぼ全量溶出し、カルシウムの溶出が生じている。初期の pH はナトリウム、カリウム、カルシウムの影響が大きくなっており、Ca(OH)₂ 起因の OH が多いため、カルシウムの挙動に依存すると考えられる。

W/C が大きいものほどナトリウム、カリウムの液相濃度は小さくなっているが、逆にカルシウム濃度は大きくなっているため、結果としてpHが大きくなっていると推察される。また、全体的に、作用水の増加によって若干pHが低下する傾向となっているが、大きな低下は見られていない。

作用水量と積算溶出率の関係を図 4-19～4-24、表 4-11 に示す。ここでの溶出率とは、分母に、使用したセメントの化学成分割合（表 4-12 参照）と配合から算出した供試体に含有されている元素の量を取り、分子に、作用水に溶出した元素の積算量をとった割合を示す。算出式を以下に示す。

$$\text{溶出率}(\%) = \text{溶出量} / \text{初期試料中に含まれる元素量} \times 100$$

ここに、溶出量 = 液相濃度 × 作用水量、初期試料中に含まれる元素量 = 試料体積 × 初期試料中のセメント量 × セメント中に含まれる各元素の質量割合（表 4-12 参照）、である。なお単位セメント量は W/C=40% で 1398kg/m³、W/C=55% で 1155kg/m³、W/C=70% で 985kg/m³、W/C=85% で 858kg/m³、W/C=105% で 732kg/m³ として算出した。

この供試体の変質は表面から分布をもっているが、供試体全体の溶出率として評価し、空隙率のデータとの比較、検討を行った。

カルシウム、ケイ素、アルミニウム、硫黄は作用水量の増加とともに溶出率が高くなる傾向にある。これに対して、ナトリウム、カリウムについては初期の段階でその多くが溶け出し、作用水量が増加しても溶出率はほとんど変化していない。なお初期に溶出が生じるとされるナトリウム、カリウムの溶出率が 100% に達していないのは、上述した、難溶性の塩として存在することと、本試験の溶出が変質速度の小さい拡散によって進行しているため、供試体内部にナトリウム、カリウムが残存しているためと推測される。

さらに、セメント水和物の約 25% が水酸化カルシウム Ca(OH)₂、60% 程度が C-S-H (nCaO·SiO₂·mH₂O)、残りの 15% がモノサルフェート AFm (3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O) やエトリンガイト AFt (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O) やアルミン酸カルシウム水和物 (3CaO·Al₂O₃·6H₂O) と言われている。今回の試験結果の範囲では、表面から分布を持った形で溶出が進行するため、試料全体のカルシウムの溶出率が 25% 以下でも、ごく表面部分からケイ素、アルミニウムなどが溶出しており、従来 Atkinson モデルなどと言われてきたナトリウム、カリウムが早期に溶出し、その後カルシウムの溶解が生じるといった選択的溶解が成り立っておらず、初期段階から C-S-H あるいはアルミネート系水和物の溶解が、微量ではあるが、進行していると考えられる。

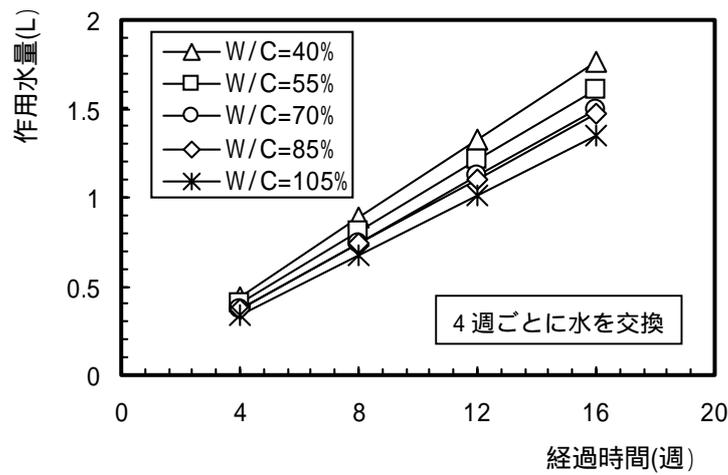


図 4-11 経過時間と作用水量の関係(空隙率測定用試料)

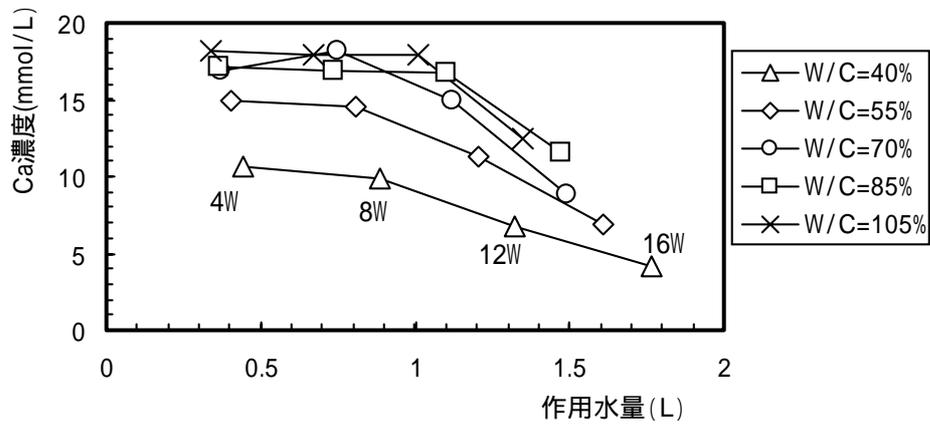


図 4-12 作用水量と液相カルシウム濃度の関係(空隙率測定用試料)

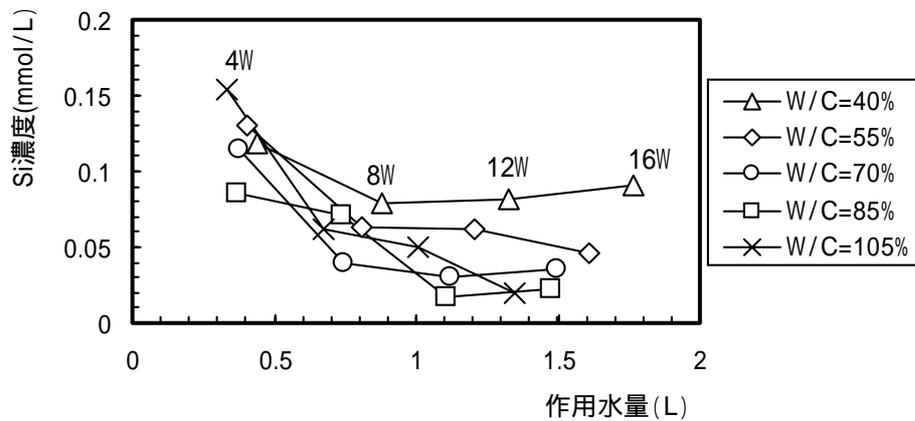


図 4-13 作用水量と液相ケイ素濃度の関係(空隙率測定用試料)

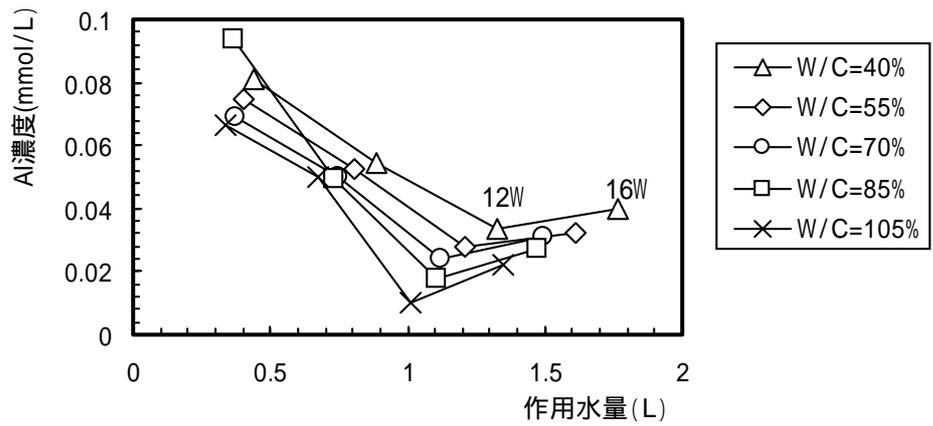


図 4-14 作用水量と液相アルミニウム濃度の関係(空隙率測定用試料)

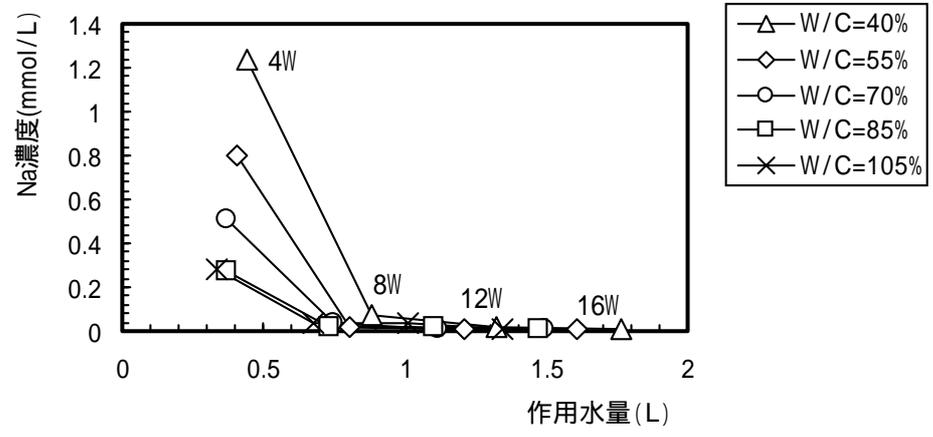


図 4-15 作用水量と液相ナトリウム濃度の関係(空隙率測定用試料)

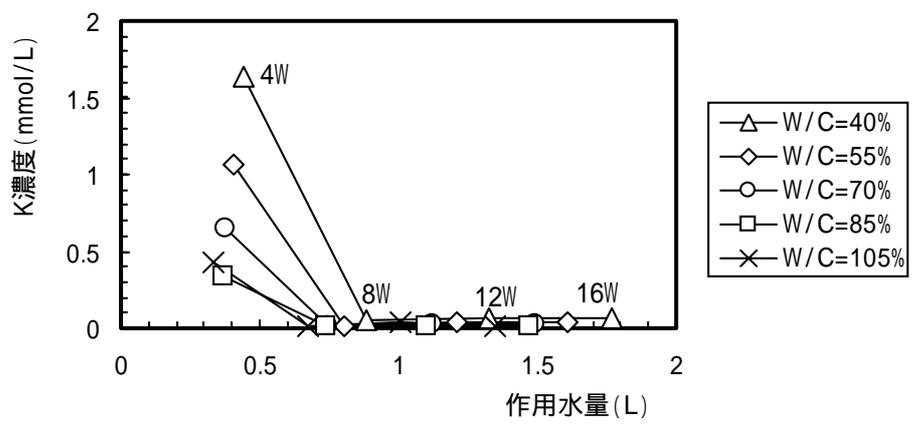


図 4-16 作用水量と液相カリウム濃度の関係(空隙率測定用試料)

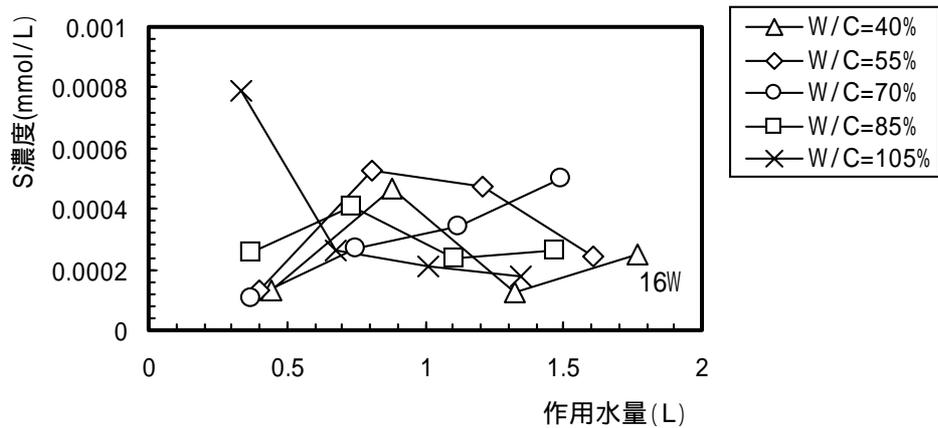


図 4-17 作用水量と液相硫黄濃度の関係(空隙率測定用試料)

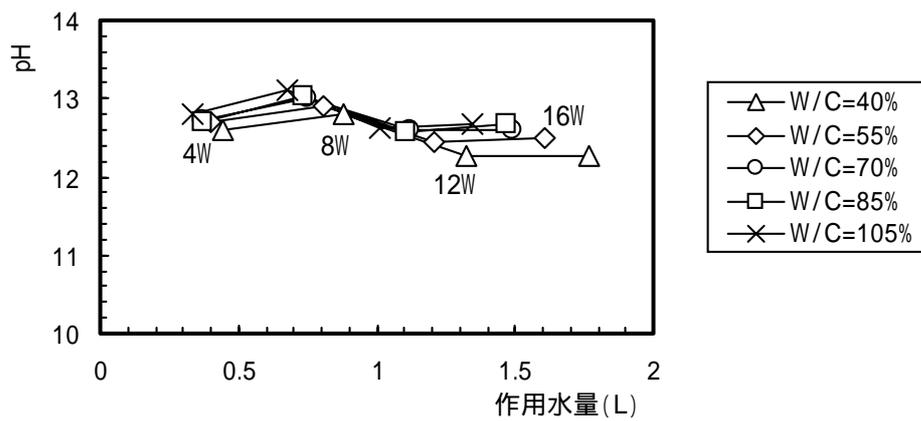


図 4-18 作用水量とpHの関係(空隙率測定用試料)

表 4-10 液相分析結果一覧 (空隙率測定試料)

Ca濃度 (単位: mmol/L)									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	10.65	0.403	14.95	0.373	16.87	0.368	17.19	0.337	18.16
0.883	9.91	0.805	14.57	0.747	18.18	0.736	16.94	0.673	17.89
1.324	6.76	1.208	11.28	1.120	15.00	1.104	16.72	1.010	17.91
1.766	4.16	1.611	6.93	1.493	8.84	1.472	11.62	1.346	12.45
Si濃度 (単位: mmol/L)									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	0.119	0.403	0.131	0.373	0.114	0.368	0.085	0.337	0.154
0.883	0.078	0.805	0.063	0.747	0.040	0.736	0.071	0.673	0.062
1.324	0.082	1.208	0.062	1.120	0.030	1.104	0.017	1.010	0.050
1.766	0.091	1.611	0.046	1.493	0.036	1.472	0.022	1.346	0.020
Al濃度 (単位: mmol/L)									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	0.081	0.403	0.075	0.373	0.069	0.368	0.093	0.337	0.066
0.883	0.054	0.805	0.052	0.747	0.050	0.736	0.050	0.673	0.050
1.324	0.033	1.208	0.028	1.120	0.024	1.104	0.018	1.010	0.010
1.766	0.040	1.611	0.033	1.493	0.031	1.472	0.027	1.346	0.022
Na濃度 (単位: mmol/L)									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	1.235	0.403	0.796	0.373	0.505	0.368	0.276	0.337	0.284
0.883	0.073	0.805	0.021	0.747	0.035	0.736	0.019	0.673	0.037
1.324	0.014	1.208	0.013	1.120	0.013	1.104	0.023	1.010	0.036
1.766	0.012	1.611	0.012	1.493	0.011	1.472	0.009	1.346	0.007
K濃度 (単位: mmol/L)									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	1.639	0.403	1.063	0.373	0.645	0.368	0.335	0.337	0.427
0.883	0.046	0.805	0.015	0.747	0.013	0.736	0.010	0.673	0.010
1.324	0.059	1.208	0.045	1.120	0.022	1.104	0.012	1.010	0.036
1.766	0.066	1.611	0.033	1.493	0.026	1.472	0.016	1.346	0.014
S濃度 (単位: mmol/L)									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	1.34E-04	0.403	1.32E-04	0.373	1.07E-04	0.368	2.53E-04	0.337	7.91E-04
0.883	4.64E-04	0.805	5.27E-04	0.747	2.67E-04	0.736	4.05E-04	0.673	2.62E-04
1.324	1.25E-04	1.208	4.75E-04	1.120	3.43E-04	1.104	2.37E-04	1.010	2.08E-04
1.766	2.53E-04	1.611	2.40E-04	1.493	4.99E-04	1.472	2.61E-04	1.346	1.76E-04
pH									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	12.6	0.403	12.7	0.373	12.7	0.368	12.7	0.337	12.8
0.883	12.8	0.805	12.9	0.747	13.0	0.736	13.0	0.673	13.1
1.324	12.3	1.208	12.4	1.120	12.6	1.104	12.6	1.010	12.6
1.766	12.3	1.611	12.5	1.493	12.6	1.472	12.7	1.346	12.7

注) 水セメント比によって作用水が異なるのは、各配合で単位体積質量が異なることによる。各配合における単位容積質量 (表乾質量/供試体体積) は、W/C=40%:2.11g/cm³, W/C=55%:1.90g/cm³, W/C=70%:1.79g/cm³, W/C=85%:1.74g/cm³, W/C=105%:1.60g/cm³である。なお、ここでのデータは 30×h5mmの供試体2個から溶出したものの濃度である。

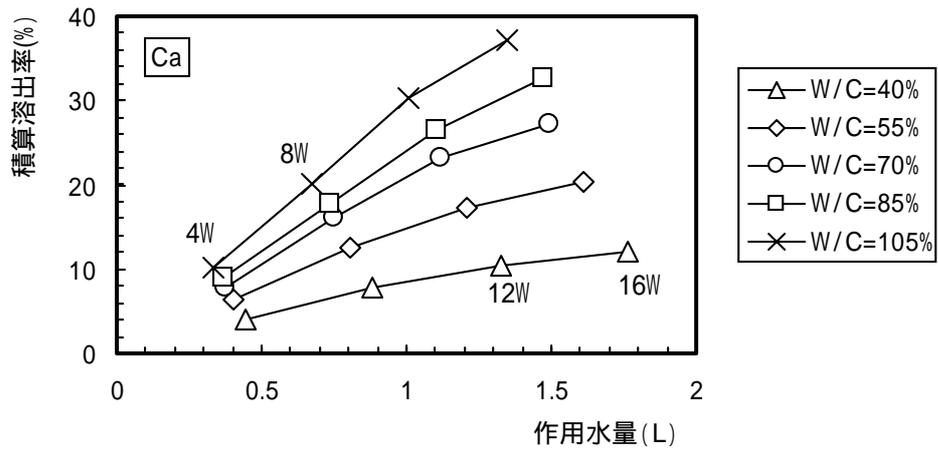


図 4-19 作用水量と積算溶出率 (カルシウム)

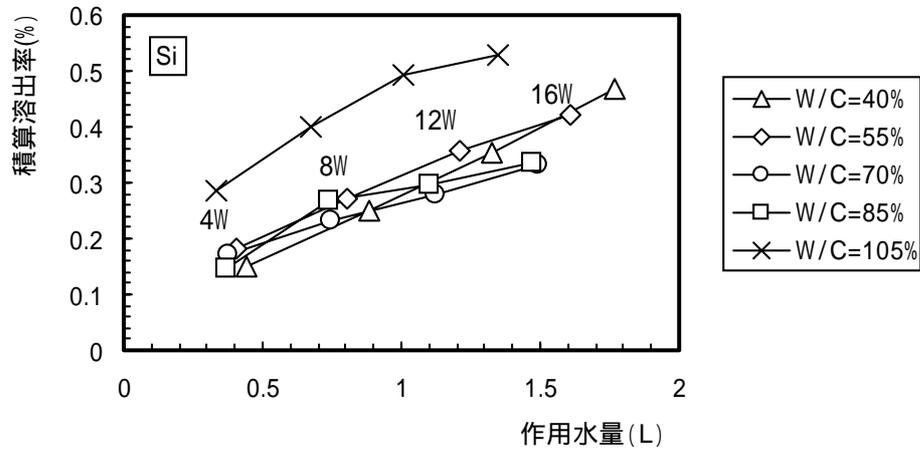


図 4-20 作用水量と積算溶出率 (ケイ素)

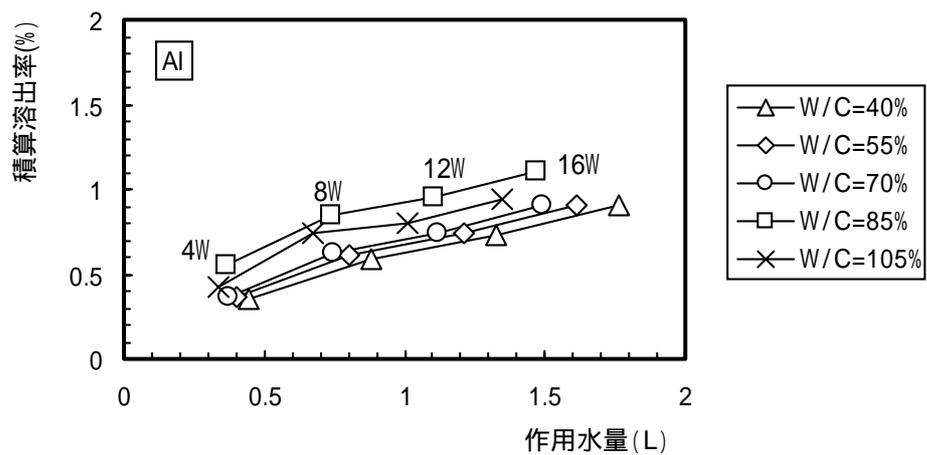


図 4-21 作用水量と積算溶出率 (アルミニウム)

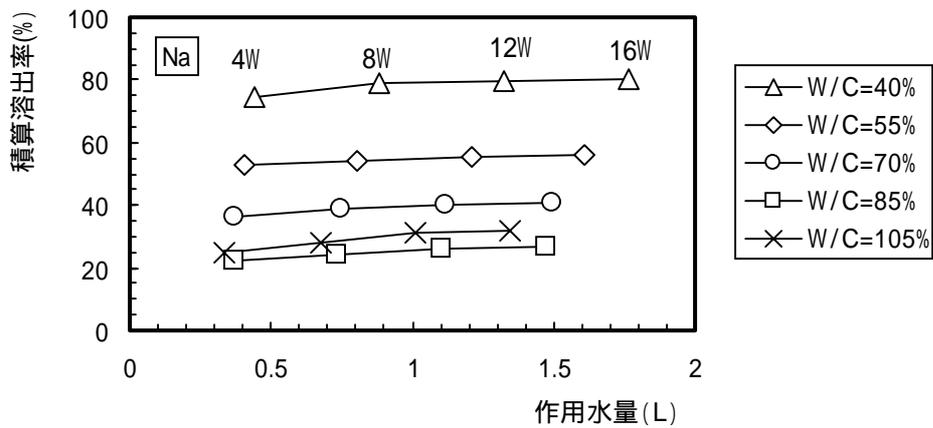


図 4-22 作用水量と積算溶出率（ナトリウム）

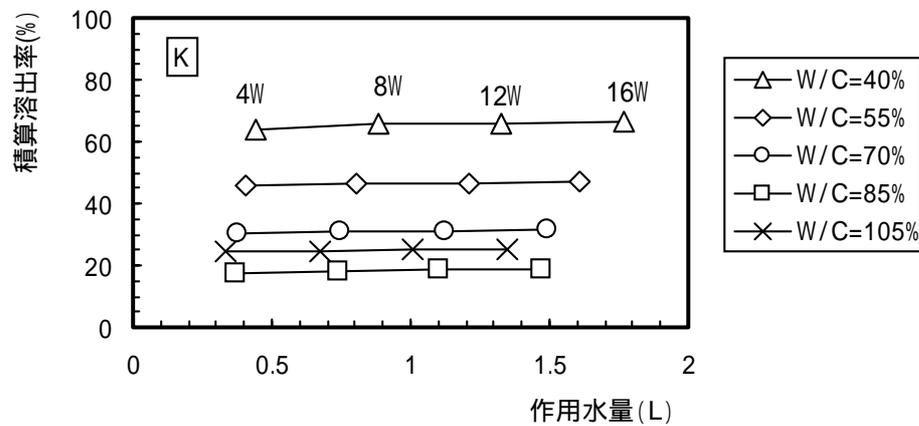


図 4-23 作用水量と積算溶出率（カリウム）

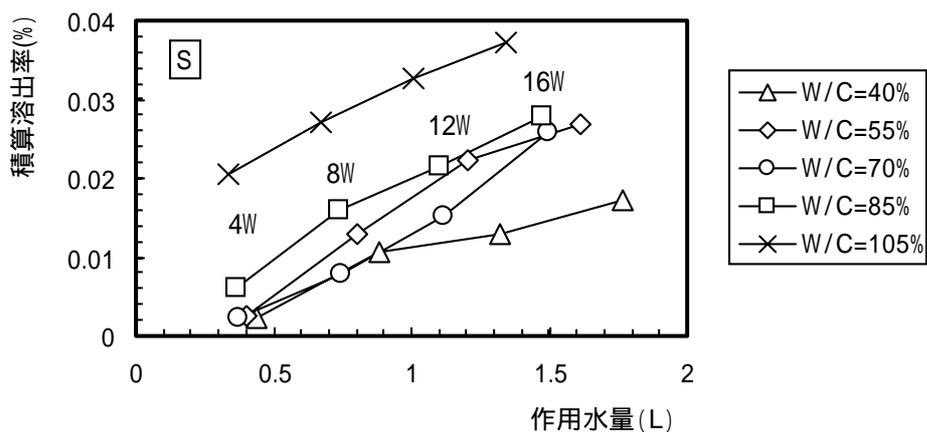


図 4-24 作用水量と積算溶出率（硫黄）

表 4-11 液相溶出率一覧（空隙率測定試料）

積算Ca溶出率(単位: %)									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	4.10	0.403	6.34	0.373	7.78	0.368	8.97	0.337	10.16
0.883	7.90	0.805	12.52	0.747	16.17	0.736	17.82	0.673	20.17
1.324	10.50	1.208	17.30	1.120	23.09	1.104	26.54	1.010	30.19
1.766	12.10	1.611	20.24	1.493	27.17	1.472	32.61	1.346	37.15
積算Si溶出率(単位: %)									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	0.150	0.403	0.182	0.373	0.173	0.368	0.147	0.337	0.284
0.883	0.249	0.805	0.271	0.747	0.233	0.736	0.269	0.673	0.399
1.324	0.353	1.208	0.357	1.120	0.279	1.104	0.298	1.010	0.491
1.766	0.468	1.611	0.422	1.493	0.333	1.472	0.336	1.346	0.528
積算Al溶出率(単位: %)									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	0.353	0.403	0.359	0.373	0.360	0.368	0.551	0.337	0.420
0.883	0.590	0.805	0.610	0.747	0.621	0.736	0.845	0.673	0.736
1.324	0.735	1.208	0.744	1.120	0.746	1.104	0.948	1.010	0.801
1.766	0.909	1.611	0.900	1.493	0.907	1.472	1.108	1.346	0.940
積算Na溶出率(単位: %)									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	74.371	0.403	52.876	0.373	36.461	0.368	22.546	0.337	24.886
0.883	78.770	0.805	54.275	0.747	38.969	0.736	24.060	0.673	28.136
1.324	79.629	1.208	55.159	1.120	39.899	1.104	25.913	1.010	31.257
1.766	80.330	1.611	55.936	1.493	40.720	1.472	26.687	1.346	31.905
積算K溶出率(単位: %)									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	63.891	0.403	45.702	0.373	30.148	0.368	17.732	0.337	24.224
0.883	65.665	0.805	46.351	0.747	30.777	0.736	18.278	0.673	24.797
1.324	66.049	1.208	46.626	1.120	31.053	1.104	18.560	1.010	25.061
1.766	66.248	1.611	46.846	1.493	31.295	1.472	18.769	1.346	25.238
積算S溶出率(単位: %)									
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=55%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	2.37E-03	0.403	2.58E-03	0.373	2.29E-03	0.368	6.10E-03	0.337	2.04E-02
0.883	1.06E-02	0.805	1.29E-02	0.747	7.96E-03	0.736	1.59E-02	0.673	2.72E-02
1.324	1.28E-02	1.208	2.22E-02	1.120	1.53E-02	1.104	2.16E-02	1.010	3.25E-02
1.766	1.73E-02	1.611	2.69E-02	1.493	2.59E-02	1.472	2.79E-02	1.346	3.71E-02

注) 単位セメント量は, W/C=40%で1398kg/m³, W/C=55%で1155kg/m³, W/C=70%で985kg/m³, W/C=85%で858kg/m³, W/C=105%で732kg/m³として換算した。

表 4-12 セメントの化学成分表

ig. loss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
0.62	0.04	21.24	5.24	2.51	64.86	1.84	2.02

Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
0.23	0.54	0.32	0.37	0.04	0.016

4.2.3 溶出率と空隙率の関係

総作用水量と空隙率の関係を図 4-25 に示す。データは少ないものの、作用水量が増加すると空隙率も増加する傾向にある。

液相に溶解出した成分濃度から算出したカルシウム溶出率と空隙率の関係を図 4-26 に示す。データは少ないものの、カルシウム溶出率が増加すると空隙率も大きくなる傾向にあることが分かる。水セメント比によって、カルシウム溶出率がゼロの初期の空隙率は異なっている（空隙率 20～50%程度）が、空隙率の増加率（図の直線の傾き）に大きな違いは見られない。水セメント比によって作用水量が異なるため、作用水量と空隙増加率の関係についても整理したが、大きな違いは見られなかった。

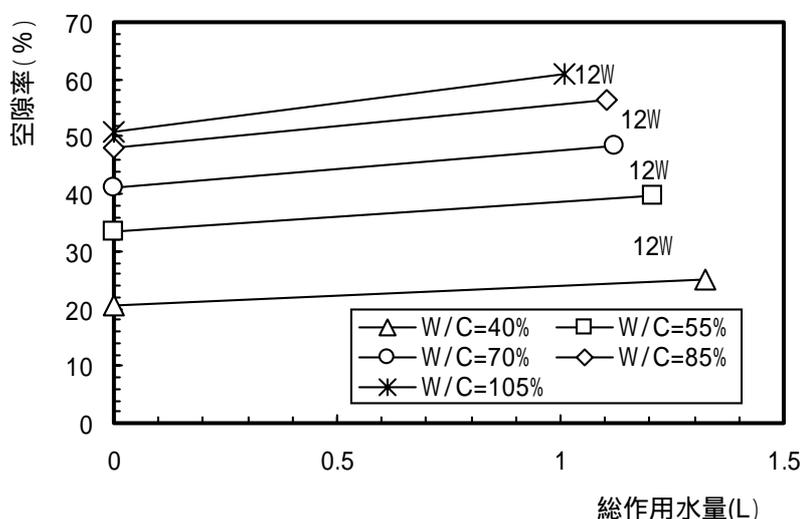


図 4-25 総作用水量と空隙率の関係

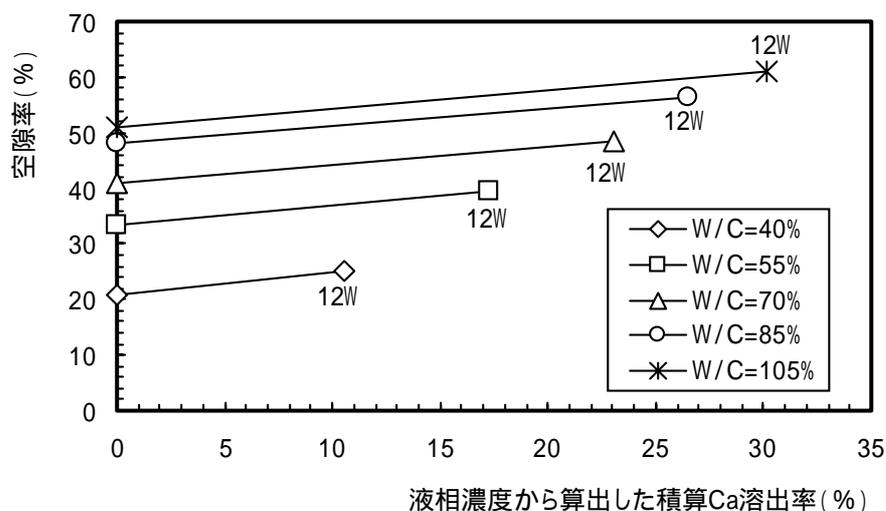


図 4-26 液相濃度から算出したカルシウム溶出率と空隙率の関係

4.2.4 空隙率からの透水係数の推定

ペーストの透水係数と空隙率との関係は、理論的あるいは実験的なアプローチによって検討されているものの、理論的なモデルは完全には構築されていない。ここでは既往の研究において提案されている実験式を用いて、本実験に適用しているセメントペーストの透水係数を推定することとした。

Denys Breysse³⁾ はセメントペースト、モルタル、コンクリートに関して既往の実験結果を整理し、それぞれに対して $K_{\text{exp}}=aP^b$ で示される関係式を提案している。それらの関係式のうち、セメントペーストの透水係数については下式に示す関係式を与えている。

$$\ln(K_{\text{exp}}) = 9.50 + 5.95 \ln(p)$$

ここで、 K_{exp} : 透水係数 (10^{-13} m/s), p : 空隙率

ここでの仮定として、モデルあるいは本実験ともに水銀圧入法によって得られた空隙率を用いている。また、透水係数の推定、算出の際には下記の仮定に基づく。

- ・ 透水係数はペースト（コンクリート）の空隙構造（空隙径および空隙率）に依存するものの、ほぼ空隙率のみで評価可能であり、空隙径による影響は無視できるほど小さい（水酸化カルシウムの溶出によって増加する空隙径は $1 \mu\text{m}$ 程度、CSH の溶出によって増加する空隙径は数 nm とされるが、透水係数は空隙率全体にて評価可能とする）。

上式が示す透水係数と空隙率の関係と文献中のデータを図 4-27 に示す。また、上式を用いて、本実験で得られた空隙率から、ペーストの透水係数を推定した。その結果を表 4-13 に示す。

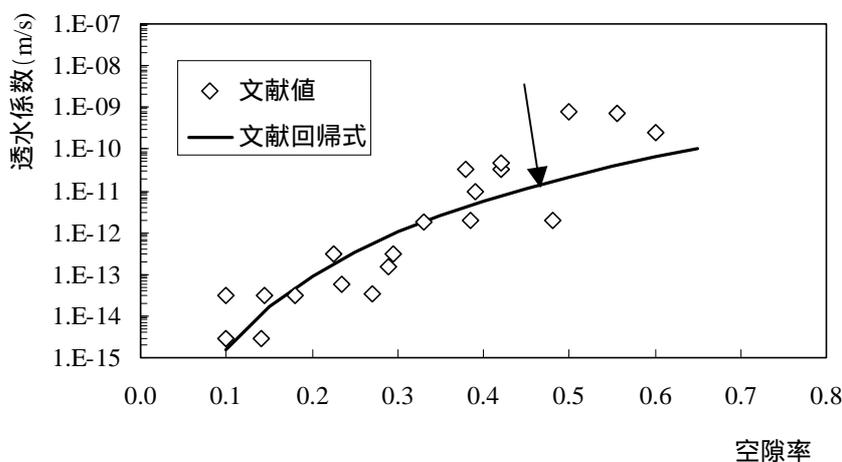


図 4-27 空隙率と透水係数の関係（ペースト）

表 4-13 透水係数の推定

材齢	W/C (%)	空隙率 (%)	算出した透水係数 (m/s)
初期	40	20.7	1.14×10^{-13}
	55	33.5	1.99×10^{-12}
	70	41.0	6.64×10^{-12}
	85	48.1	1.72×10^{-11}
	105	50.8	2.38×10^{-11}
12 週	40	25.2	3.67×10^{-13}
	55	39.7	5.48×10^{-12}
	70	48.5	1.80×10^{-11}
	85	56.5	4.47×10^{-11}
	105	61.0	7.06×10^{-11}

Denys Breysse のモデルを用いることで、セメントペーストの空隙率から透水係数を算出することが可能である。しかし、このモデルは健全なセメントペーストにおいて構築されたものであるため、セメント水和物の溶出による変遷が進行した場合には、本モデルをそのまま適用できない可能性が高い。変遷が進行した場合の透水係数については、通水試験の結果等を考慮して、別途検討する必要がある。

また、Denys Breysse のモデルだけでなく、その他の既往の研究における空隙率と透水係数の関係をさらに広く調査し、適切なモデル、算出式を適用する必要がある。既往のモデルだけでは不十分な場合は、試験的な検討も必要であると考え（なお、空隙率から透水係数への算出においては供試体が均一であると仮定している）。

4.3 ビッカース硬度と強度特性の関係把握

4.3.1 ビッカース硬度による変遷評価の適用性検討

ビッカース硬度試験は、金属やセラミクスなどの均質な材料で適用されている試験である。これらの材料と比較すると不均質なセメント系材料についてもビッカース硬度試験は適用されているが、その適用性に関しては十分な検討が行われているとは言い難いのが現状である。

そこで今回はセメント系材料におけるビッカース硬度の変遷評価への適用性検討を行うために、各種試験条件（試料の調整方法、載荷荷重、載荷時間、測定数の影響）について検討を行った。変遷評価の適用性検討における試料として、2年間イオン交換水に浸漬した水セメント比 40、70%のペーストを用いた。ここでは、セメント系材料におけるビッカース硬度試験の適用性検討を行うとともに、変遷評価への適用性についても検討を行う必要がある。そこで、比較的健全な供試体内部について測定を行うとともに、水セメント比 70%のペーストに関しては、水と接していて溶出が進行している表面付近の試料についても測定を行った。

(1) 試料調整方法（表面研磨方法）の選定

ビッカース硬度試験は平滑な面に対して行う試験であるため、測定面の処理方法、研磨方法が測定結果に大きく影響するものと考えられる。そこで、今回の検討に適した試料調整方法について検討することとした。

今回検討した試料調整方法の一覧を表 4-14 に示す。今回の検討は、試料調整方法の影響を検討するものではなく、最良な試料調整方法を検討するものであるため、各項目に対して網羅的には検討を実施していない。

表 4-14 試料調整方法一覧

	カット	研磨方法	研磨粉:アルミナ (平均径: μm)	超音波洗浄
1	湿式	水使用, 鋼製研磨板	4.0	なし
2	湿式	エタノール使用, 鋼製研磨板	4.0	なし
3	湿式	エタノール使用, 鋼製研磨板	4.0	あり
4	乾式	エタノール使用, 鋼製研磨板	4.0	なし
5	乾式	水使用, 鋼製研磨板	4.0	あり
6	乾式	水使用, 鋼製研磨板	0.6	あり
7	乾式	エタノール使用, ガラス板	0.6	あり
8	乾式	エタノール使用, ガラス板	2.0	あり

試験条件：荷重=0.1N，載荷時間=10 秒，測定回数=20 回

試験結果を図 4-28, 4-29, 表 4-15, 4-16 に示す。これらの図から, 試料調整方法によってビッカース硬度は大きく異なることが分かる。また, 試料調整方法によって標準偏差(測定データを母集団の標本であるとした母集団に対する標準偏差)や変動係数(標準偏差/平均値×100)も異なっており, 試料調整方法が測定値のばらつきにも影響する結果となっている。

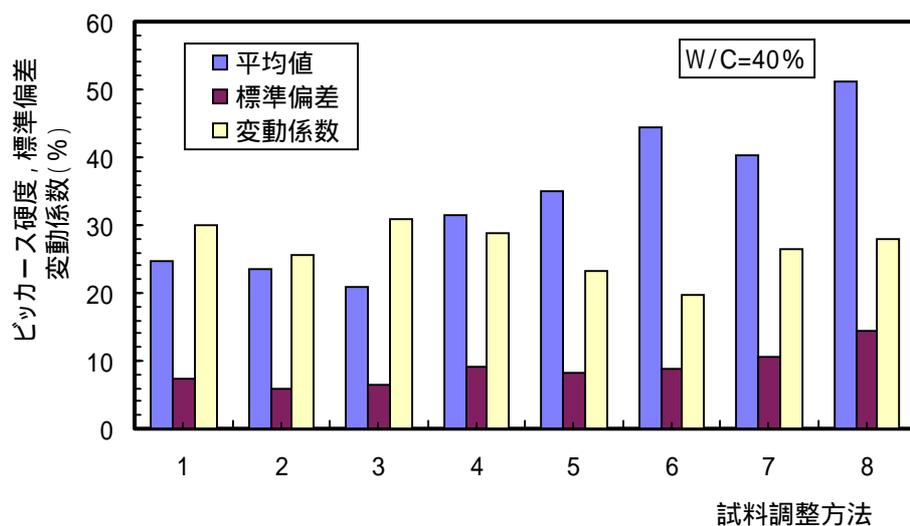


図 4-28 各試料調整方法におけるビッカース硬度および測定値のばらつき(W/C=40%)

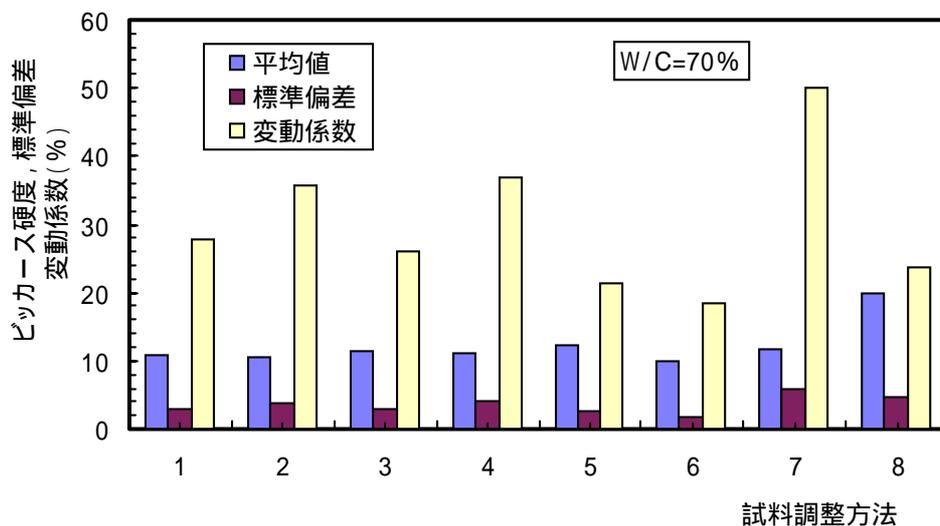


図 4-29 各試料調整方法におけるビッカース硬度および測定値のばらつき(W/C=70%)

表 4-15 ビッカース硬度に及ぼす試料調整方法の影響(W/C=40%)

測定	試料調整番号(表4-14参照)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	26.0	13.3	46.5	22.8	34.4	37.9	50.5	38.8
2	32.4	27.0	15.2	24.6	25.5	38.3	31.2	45.8
3	28.7	25.3	26.4	26.3	27.4	40.4	52.4	52.4
4	34.1	21.1	29.6	44.3	42.4	37.9	43.9	51.0
5	27.1	13.5	27.6	20.6	24.7	51.6	56.9	80.7
6	22.4	22.5	13.7	21.3	56.2	47.7	28.8	81.3
7	24.8	28.2	23.9	36.1	41.8	31.7	25.6	36.3
8	27.7	33.1	28.2	27.1	44.5	50.5	24.9	43.0
9	16.5	32.0	18.3	15.0	47.0	55.6	26.5	46.3
10	38.3	29.2	8.23	26.2	43.4	38.1	47.5	54.1
11	27.9	9.68	12.5	57.5	28.6	38.8	49.2	38.4
12	26.7	27.5	20.6	37.7	25.9	71.9	39.9	101.0
13	12.2	23.0	16.8	32.8	35.9	45.2	48.5	54.4
14	24.8	22.5	30.8	33.5	29.0	30.1	32.4	40.8
15	28.7	12.8	22.8	36.3	33.0	46.3	39.0	40.3
16	16.1	23.0	22.3	46.3	44.9	45.6	39.9	37.4
17	11.4	22.5	17.0	26.9	30.7	56.6	36.4	55.9
18	33.4	27.3	18.4	40.6	28.6	56.6	57.8	43.9
19	18.5	27.4	26.4	45.2	28.8	57.8	45.6	78.1
20	17.6	16.7	15.4	36.7	48.2	34.6	28.1	55.6
平均値	24.8	23.6	20.7	31.6	35.0	44.3	40.3	51.3
標準偏差	7.4	6.0	6.4	9.1	8.1	8.8	10.7	14.3
変動係数	29.9	25.6	30.9	28.7	23.3	19.8	26.5	27.9

ここではデータのばらつきを考慮して平均値 ± 2 ×標準偏差の範囲外のデータ(表中の網掛け部分)を除いて評価した。

表 4-16 ビッカース硬度に及ぼす試料調整方法の影響(W/C=70%)

測定	試料調整番号(表4-14参照)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	6.19	5.64	7.04	11.1	25.8	8.06	48.7	12.1
2	5.96	6.91	12.1	16.0	11.0	7.58	7.81	15.9
3	7.91	8.91	7.11	24.9	14.6	8.32	7.94	18.6
4	14.7	11.7	8.61	9.71	10.2	10.8	20.4	12.4
5	11.7	9.42	13.5	8.91	13.5	19.7	26.4	13.2
6	7.66	7.25	12.1	10.6	17.3	9.77	4.83	22.9
7	10.5	5.56	9.49	9.19	14.1	7.81	12.5	17.8
8	13.4	8.91	9.84	11.2	12.2	9.15	10.5	23.3
9	14.2	13.5	11.0	17.2	7.75	8.65	9.32	21.9
10	11.3	11.4	13.3	9.82	14.0	10.4	10.4	22.3
11	11.5	5.80	15.4	8.84	13.5	15.1	7.01	21.7
12	16.0	18.0	13.7	10.0	25.8	10.4	6.27	14.5
13	13.2	25.3	14.9	6.84	16.5	10.5	6.44	26.8
14	10.9	10.1	8.57	10.8	9.03	10.2	9.42	24.7
15	9.13	11.3	7.88	16.5	9.09	13.6	8.72	19.7
16	7.46	8.08	7.64	12.1	13.7	9.84	21.4	16.5
17	15.3	12.0	10.0	11.8	12.5	9.38	18.5	27.1
18	9.47	15.8	13.9	10.2	10.4	10.2	9.77	20.6
19	11.2	16.8	15.4	9.28	11.5	9.62	12.4	19.3
20	8.72	14.5	14.7	10.0	9.93	9.86	11.7	26.6
平均値	10.8	10.6	11.3	11.1	12.3	9.96	11.7	19.9
標準偏差	3.0	3.8	2.9	4.1	2.6	1.8	5.8	4.7
変動係数	27.8	35.8	25.9	36.9	21.3	18.4	50.1	23.8

ここではデータのばらつきを考慮して平均値 $\pm 2 \times$ 標準偏差の範囲外のデータ(表中の網掛け部分)を除いて評価した。

変遷評価を行うための最適な試料調整方法として、必要な条件としては以下の点が挙げられる。

健全時のビッカース硬度が測定限界(ビッカース硬度:約1.0)以上であること。また、変質による低下を評価する場合、初期値が測定限界値より十分に大きいこと(ビッカース硬度は、変遷によって硬度が低下していくと考えられ、健全時の硬度が低いと変遷によって測定が不可能となる恐れがあるため)。

ばらつきが小さい(数点の平均値での評価とするため)。

試料調整、表面研磨時に水を使わない(溶出に関する検討であるため、試料調整段階では水の使用を極力避ける)。

より平滑な処理が可能な方法(測定面が平滑でないと、ビッカース圧痕(図4-32参照)が明確でなく、適切な測定が困難となるため)。

上記の各項目に対して、整理したものを表4-17に示す。硬度に関しては、いずれの水セメント比においても試料調整方法8が最も高い結果となっている。ばらつきに関しては、試料調整方法6において標準偏差、変動係数は小さくなっている。しかしこの方法は試料調整時(供試体カット、研磨)に水を使用するものであるため、今回の検討ではふさわしくない方法であるといえる。また、研磨後の試料を実際の測定に供してみると、超音波洗浄をし、なおかつ研磨粉のサイズが小さなものが研磨面は明瞭である傾向にあった。

これらの点を総合すると、「乾式カット、エタノールを用いてガラス板による研磨、研磨粉粒径2 μ m、超音波洗浄あり」という方法が最も良いと判断できるため、この方法を今回の検討の試料調整方法として採用することとした。

表4-17 試料調整方法の総合判断

調整方法	硬度 (硬度の大小)	ばらつき (標準偏差等の大小)	研磨時の溶出 (水の使用)	平滑性 (測定面の明瞭性)	総合判断
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

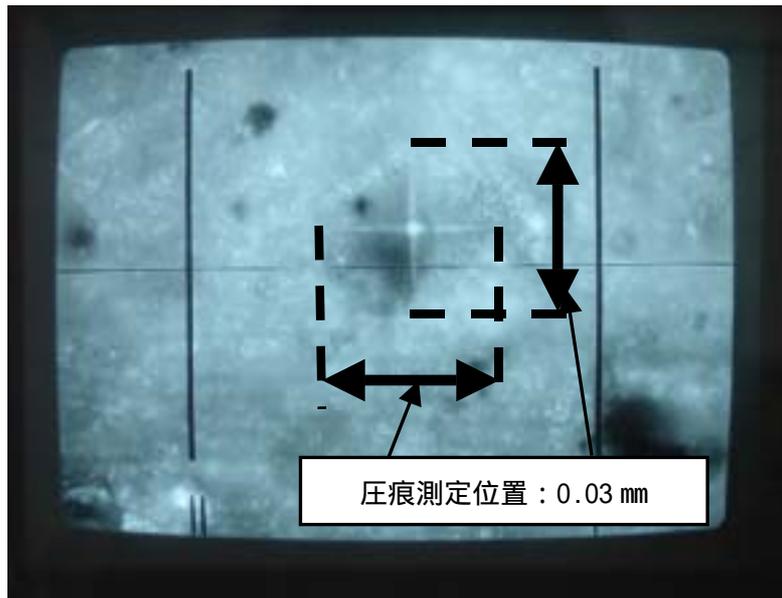


図 4-30 ビッカース硬度試験 圧痕例 (W/C=40%)

(2) 載荷荷重，載荷時間の影響

ビッカース硬度は下式で算出する。

$$HV = k \frac{F}{S} = 0.102 \frac{F}{S} = 0.102 \frac{2F \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 0.1891 \frac{F}{d^2}$$

ここに，HV：ビッカース硬度，k：定数， $k=1/\text{gn}=1/9.80665=0.102$ ，F：載荷荷重(N)，S：くぼみの表面積(mm²)，d：くぼみの2方向の対角線長さの平均(mm)， α ：ダイヤモンド圧子の対面角(136°)，である。

上式に示すように，ビッカース硬度は，載荷荷重をくぼみの表面積で除すことによって算出するものであるため，原理的には，載荷荷重とくぼみ面積は比例関係にあるため測定結果には載荷荷重の大小は影響しない。しかし上式はモルタルを対象とした算出式ではないため，確認のために，載荷荷重の影響について検討することとした。あわせて，載荷持続時間の影響についても検討した。

載荷時間，載荷持続時間に関する測定結果を表 4-18 に示す。載荷荷重とビッカース硬度の関係を図 4-31 に示す。図中には測定値の範囲についても記載した。載荷荷重が変化しても，ビッカース硬度はほとんど変化しておらず，今回の検討の範囲内では載荷荷重がビッカース硬度に及ぼす影響は小さいといえる。

載荷持続時間とビッカース硬度の関係を図 4-32 に示す。載荷持続時間によってビッカース硬度はほとんど変化しておらず，載荷持続時間についても測定結果に及ぼす影響は小さいといえる。

これらの結果から，載荷荷重，載荷持続時間を任意に選択しても測定結果に及ぼす影響は小さいことが分かる。今回の検討では，測定試料の状態に合わせてこれらを選択して試験を行うこととする。

表 4-18 ビッカース硬度に及ぼす載荷荷重，載荷持続時間の影響

W/C (%)	40							70						
	0.05				0.10			0.15			0.25			
荷重(N)	10				5	15	20	10				5	15	20
荷重時間(s)	10				5	15	20	10				5	15	20
1	62.2	78.1	58.2	42.8	98.8	58.2	54.7	19.1	54.4	21.1	28.6	27.4	13.6	28.4
2	41.7	82.9	63.3	76.9	231.0	58.8	532.0	13.8	25.1	13.0	32.0	28.9	15.9	13.6
3	46.3	74.2	65.2	57.8	85.8	61.9	48.2	19.8	17.5	25.6	31.6	30.1	30.1	30.3
4	87.3	78.7	67.4	68.8	62.3	66.0	93.2	33.8	14.8	13.2	16.5	35.0	18.9	11.4
5	58.8	75.2	59.8	65.0	57.8	53.8	74.7	42.6	19.9	20.1	45.4	108.0	13.9	24.5
6	57.4	98.8	55.6	85.3	55.3	55.6	68.9	16.0	13.3	22.3	16.1	22.2	27.3	22.2
7	66.0	55.9	63.3	68.8	67.7	47.7	75.2	15.7	17.1	16.0	15.7	31.7	13.9	18.5
8	88.2	68.1	63.6	65.7	51.3	66.8	56.2	5.26	33.1	16.2	23.0	36.3	24.2	19.1
9	90.8	83.5	60.1	72.7	66.0	110.0	94.6	17.1	20.9	20.1	26.2	19.6	15.1	34.1
10	52.4	61.2	70.2	60.2	84.0	62.3	64.9	26.5	17.8	28.2	26.0	22.9	49.2	37.2
11	83.3	78.7	60.4	68.3	68.1	69.3	72.4	34.0	25.1	11.0	18.7	36.7	34.6	19.8
12	58.4	70.2	66.5	94.0	67.7	51.6	85.2	19.3	21.0	8.31	16.9	28.4	12.1	23.0
13	74.5	389.0	80.8	61.3	71.5	64.1	69.7	16.6	13.0	13.1	13.0	18.9	20.3	19.9
14	88.2	127.0	66.5	57.2	85.2	61.2	57.2	33.0	19.9	9.29	20.8	67.7	31.0	15.2
15	56.1	74.7	68.8	81.8	90.6	64.9	69.3	29.4	17.3	15.0	33.4	19.1	15.4	19.8
16	48.3	53.6	83.0	78.8	126.0	96.6	78.7	144.0	21.9	14.8	35.3	35.6	18.8	21.7
17	84.9	74.7	78.2	57.8	80.2	64.5	66.8	21.3	16.9	20.4	18.7	17.6	17.9	20.6
18	63.3	53.0	55.4	94.9	82.4	82.4	52.1	38.8	23.1	14.5	17.5	20.4	26.6	21.5
19	203.0	78.1	49.1	67.0	70.2	66.4	80.2	17.9	15.3	19.9	23.2	28.1	23.3	8.01
20	74.5	87.5	60.1	61.5	54.4	63.7	104.0	38.3	15.7	23.4	14.3	31.6	19.3	56.9
平均値	67.5	76.5	64.8	70.7	75.0	62.2	71.9	24.1	19.4	16.7	22.5	29.4	20.6	21.5
標準偏差	34.1	71.8	8.5	13.0	39.1	14.7	103.9	28.6	9.2	5.4	8.5	20.7	9.1	10.6
変動係数	0.50	0.94	0.13	0.18	0.52	0.24	1.45	1.19	0.47	0.32	0.38	0.71	0.44	0.49

ここではデータのばらつきを考慮して平均値 ± 2 × 標準偏差の範囲外のデータ(表中の網掛け部分)を除いて評価した。

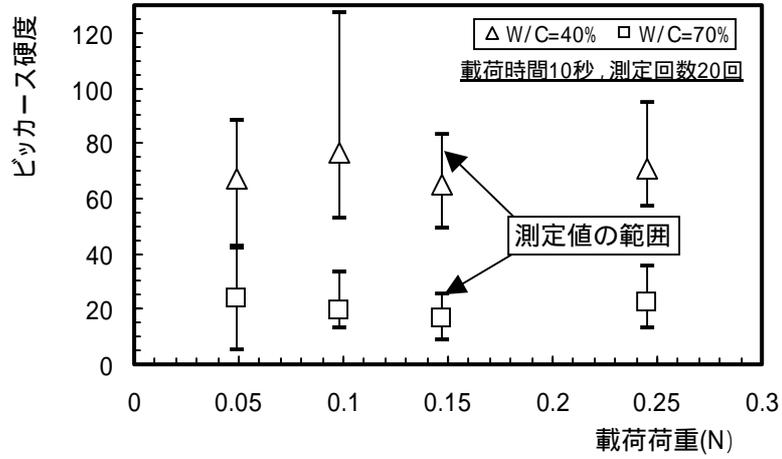


図 4-31 載荷荷重とビッカース硬度の関係

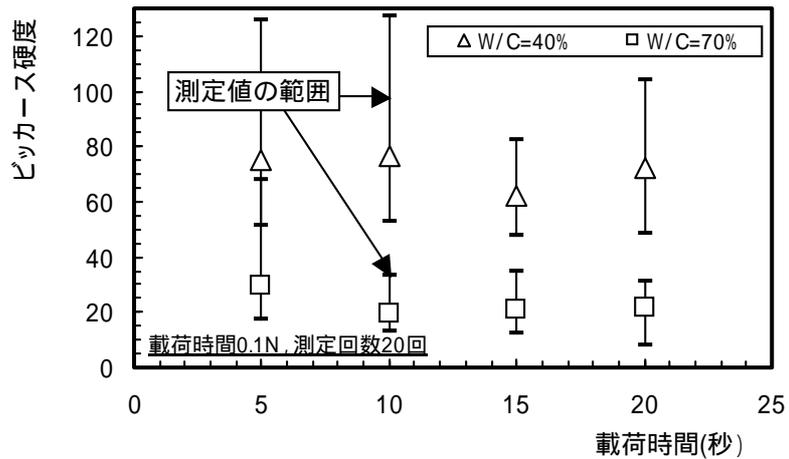


図 4-32 載荷持続時間とビッカース硬度の関係

(3) 測定数の影響

金属材料などと比較すると、不均質なセメント系材料にビッカース硬度を適用した場合、測定結果がばらつく恐れがある。これは、下記に示すような原因が推測される。

- ・ セメントの相組成の相違(C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF など)によって水和生成物が異なるため、その相違が及ぼす影響。例えば水酸化カルシウムを主に測定した場合と CSH ゲルを主に測定した場合とではビッカース硬度が異なると推測される。
- ・ ビッカース圧子のサイズによる影響。

ビッカース硬度の測定において圧痕のサイズは最大約 50 μm であり、供試体の硬度によるものの、ほぼ 50 μm 角の領域の硬度を測定していることとなる。また、セメント粒子のサイズはブレーン 3000 cm^2/g 相当で約 20 μm である。よって、セメント粒子サイズと評価領域が 20 : 50 であり、セメントの組成の影響を受けることが伺え、ばらつきが生じる原因と推測される。

- ・ 表面処理方法によるばらつき。

前章にて記載したように、ばらつきの小さくなる表面処理方法を適用しているもの、回避できないばらつきが存在することが原因として挙げられる。

以上のばらつきの原因から、ばらつきに対しては測定数を多くして、平均値で評価することによってその影響を小さくすることができると考えられる。ここでは、測定値に及ぼすばらつきの影響が小さくなる測定数について検討した。

測定数とビッカース硬度、標準偏差の関係を図 4-33~4-35、表 4-19~21 に示す。いずれのペーストにおいても、平均値は変動が小さいものの、測定数が少ない場合は標準偏差が大きく変動していることが分かる。しかし、測定数が増えるとその変動は小さくなっており、水セメント比 40% の場合は 20 点程度、水セメント比 70% の健全部は 15 点程度、水セメント比 70% の劣化部は 10 点程度以上であれば変動は小さくなっていることが分かる。

これらのことから、測定数は 20 点以上であれば測定結果にほとんど影響はないといえるが、今回の検討では測定の精度を向上させるために、1 データあたりの測定数は 30 点以上とすることとした。

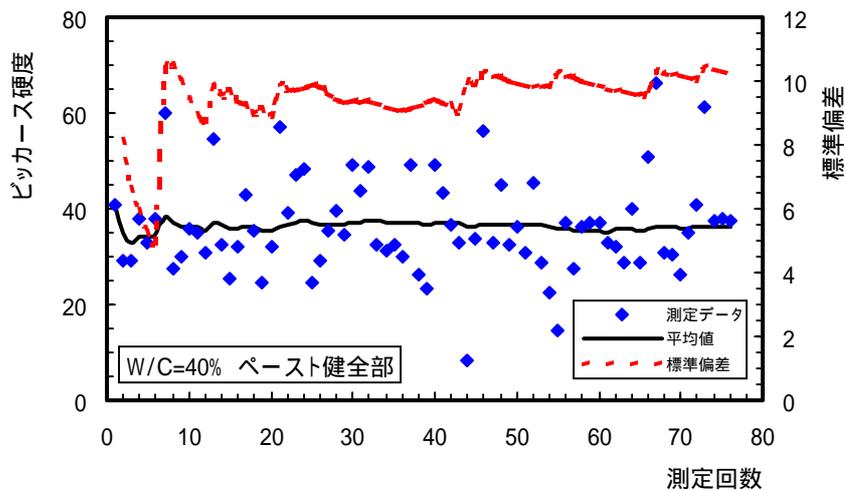


図 4-33 測定回数とビッカース硬度の関係 (W/C=40%)

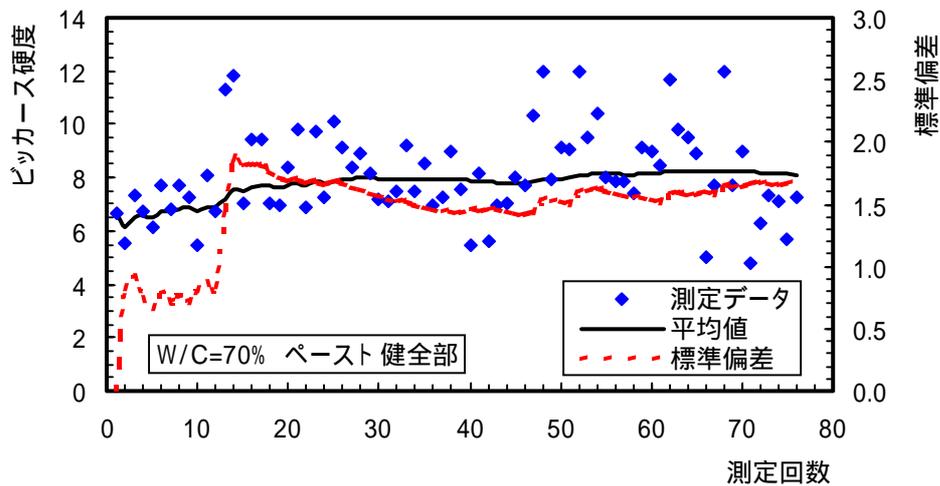


図 4-34 測定回数とビッカース硬度の関係 (W/C=70% 健全部)

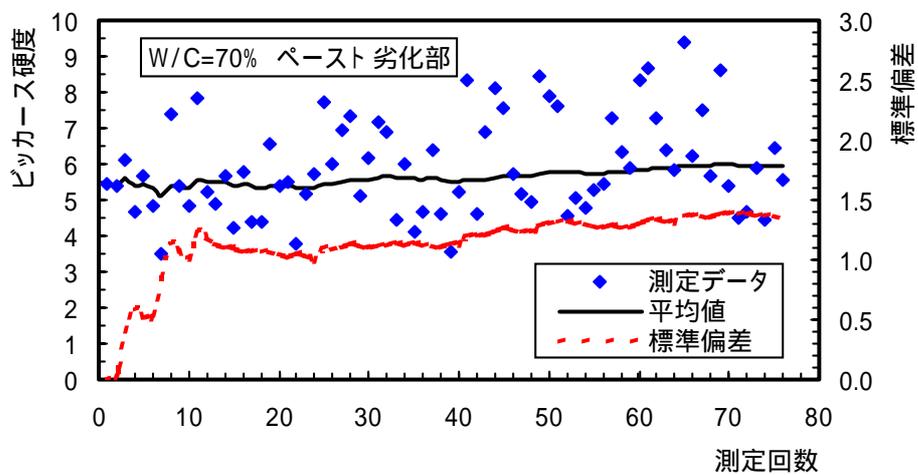


図 4-35 測定回数とビッカース硬度の関係 (W/C=70% 劣化部)

表 4-19 ビッカース硬度に及ぼす測定回数の影響 (W/C=40%)

測定	測定値	平均値	標準偏差	測定	測定値	平均値	標準偏差
1	40.8	40.8		41	43.4	37.1	9.3
2	29.2	35.0	8.2	42	36.7	37.1	9.2
3	29.3	33.1	6.7	43	33.0	37.0	9.2
4	38.1	34.4	6.0	44	8.4	36.3	10.0
5	32.8	34.0	5.2	45	33.7	36.3	9.9
6	38.1	34.7	5.0	46	56.2	36.7	10.2
7	59.8	38.3	10.5	47	33.0	36.6	10.1
8	27.3	36.9	10.5	48	45.2	36.8	10.1
9	30.1	36.2	10.1	49	32.3	36.7	10.0
10	35.9	36.1	9.5	50	36.4	36.7	9.9
11	35.2	36.1	9.0	51	98.8	36.7	9.9
12	30.7	35.6	8.7	52	31.0	36.6	9.8
13	54.7	37.1	9.9	53	45.6	36.8	9.8
14	32.4	36.7	9.6	54	28.7	36.6	9.8
15	25.5	36.0	9.7	55	22.3	36.3	9.9
16	32.0	35.7	9.4	56	14.7	36.0	10.2
17	43.0	36.2	9.3	57	37.2	35.9	10.1
18	35.6	36.1	9.0	58	27.7	35.6	10.1
19	24.5	35.5	9.1	59	36.1	35.3	10.0
20	32.1	35.4	8.9	60	37.2	35.3	9.9
21	56.9	36.4	9.9	61	37.1	35.2	9.8
22	39.0	36.5	9.7	62	32.8	35.2	9.8
23	47.0	37.0	9.7	63	110	35.8	9.8
24	48.2	37.4	9.8	64	32.0	35.8	9.7
25	24.7	36.9	9.9	65	28.7	35.7	9.7
26	29.3	36.6	9.8	66	40.1	35.7	9.6
27	35.3	36.6	9.6	67	28.6	35.6	9.6
28	39.5	36.7	9.5	68	50.8	35.8	9.7
29	34.7	36.6	9.3	69	79.7	35.8	9.7
30	49.0	37.0	9.4	70	66.4	36.3	10.3
31	43.6	37.2	9.3	71	30.7	36.2	10.3
32	48.7	37.6	9.4	72	30.3	36.1	10.2
33	32.4	37.4	9.3	73	26.3	36.0	10.2
34	31.4	37.3	9.2	74	35.0	36.0	10.1
35	32.4	37.1	9.1	75	78.7	36.0	10.1
36	29.9	36.9	9.1	76	40.8	36.0	10.1
37	49.2	37.3	9.2	77	61.2	36.4	10.4
38	26.4	37.0	9.2	78	37.6	36.4	10.4
39	23.4	36.6	9.3	79	37.9	36.4	10.3
40	49.0	36.9	9.4	80	37.7	36.4	10.2

ここではデータのばらつきを考慮して平均値 $\pm 2 \times$ 標準偏差の範囲外のデータ(表中の網掛け部分)を除いて評価した。

表 4-20 ビッカース硬度に及ぼす測定回数の影響 (W/C=70% : 健全部)

測定	測定値	平均値	標準偏差	測定	測定値	平均値	標準偏差
1	6.70	6.70	-	41	7.59	7.95	1.42
2	5.55	6.13	0.81	42	5.44	7.88	1.46
3	7.37	6.54	0.92	43	8.16	7.89	1.44
4	6.71	6.58	0.76	44	5.64	7.84	1.46
5	6.16	6.50	0.68	45	6.95	7.82	1.45
6	7.73	6.70	0.79	46	7.03	7.80	1.44
7	6.85	6.72	0.72	47	8.04	7.80	1.43
8	7.73	6.85	0.76	48	7.68	7.80	1.41
9	7.25	6.89	0.72	49	10.30	7.85	1.44
10	5.46	6.75	0.82	50	12.00	7.94	1.55
11	8.08	6.87	0.87	51	7.91	7.94	1.53
12	6.72	6.86	0.83	52	9.11	7.96	1.52
13	11.30	7.20	1.47	53	9.04	7.98	1.52
14	11.80	7.53	1.87	54	12.00	8.06	1.60
15	7.03	7.50	1.81	55	9.53	8.09	1.60
16	9.46	7.62	1.81	56	10.40	8.13	1.61
17	9.41	7.72	1.81	57	7.99	8.13	1.60
18	7.05	7.69	1.76	58	7.89	8.12	1.58
19	6.94	7.65	1.72	59	7.85	8.12	1.57
20	8.35	7.68	1.68	60	7.43	8.11	1.56
21	9.82	7.78	1.71	61	9.12	8.13	1.55
22	6.87	7.74	1.68	62	8.96	8.14	1.54
23	9.71	7.83	1.69	63	8.45	8.14	1.53
24	7.23	7.80	1.65	64	11.70	8.20	1.58
25	10.10	7.90	1.68	65	13.6	8.20	1.58
26	13.6	7.90	1.68	66	9.79	8.23	1.58
27	9.11	7.94	1.67	67	9.53	8.25	1.58
28	8.42	7.96	1.64	68	8.88	8.26	1.57
29	8.90	7.99	1.62	69	5.03	8.21	1.61
30	8.16	8.00	1.59	70	7.70	8.20	1.60
31	7.18	7.97	1.57	71	15.9	8.20	1.60
32	7.13	7.94	1.55	72	12.00	8.26	1.65
33	7.51	7.93	1.52	73	7.71	8.25	1.64
34	9.21	7.97	1.52	74	8.99	8.26	1.63
35	7.49	7.96	1.50	75	4.79	8.21	1.67
36	8.51	7.97	1.48	76	6.29	8.18	1.67
37	6.99	7.94	1.47	77	7.37	8.17	1.66
38	16.1	7.94	1.47	78	7.13	8.16	1.66
39	7.29	7.93	1.45	79	5.70	8.13	1.67
40	9.01	7.96	1.44	80	7.24	8.11	1.66

ここではデータのばらつきを考慮して平均値 $\pm 2 \times$ 標準偏差の範囲外のデータ(表中の網掛け部分)を除いて評価した。

表 4-21 ビッカース硬度に及ぼす測定回数の影響 (W/C=70% : 劣化部)

測定	測定値	平均値	標準偏差	測定	測定値	平均値	標準偏差
1	5.42	5.42	-	41	8.35	5.57	1.20
2	5.37	5.40	0.04	42	2.50	5.57	1.20
3	6.10	5.63	0.41	43	4.62	5.55	1.19
4	4.67	5.39	0.58	44	12.5	5.55	1.19
5	5.69	5.45	0.52	45	6.91	5.58	1.20
6	4.82	5.35	0.53	46	8.09	5.64	1.24
7	3.52	5.08	0.84	47	7.53	5.68	1.26
8	7.40	5.37	1.13	48	5.73	5.68	1.25
9	5.38	5.37	1.06	49	5.15	5.67	1.23
10	4.83	5.32	1.01	50	4.96	5.66	1.23
11	7.86	5.55	1.23	51	8.43	5.71	1.28
12	5.24	5.53	1.18	52	7.91	5.76	1.30
13	4.90	5.48	1.14	53	7.59	5.79	1.31
14	5.68	5.49	1.10	54	4.57	5.77	1.31
15	4.22	5.41	1.11	55	5.04	5.75	1.30
16	5.78	5.43	1.07	56	4.77	5.74	1.30
17	4.40	5.37	1.07	57	5.30	5.73	1.29
18	4.38	5.31	1.06	58	5.45	5.72	1.27
19	6.58	5.38	1.07	59	9.86	5.72	1.27
20	5.41	5.38	1.04	60	7.28	5.75	1.28
21	5.51	5.39	1.02	61	6.33	5.76	1.27
22	3.78	5.32	1.05	62	5.87	5.76	1.26
23	5.17	5.31	1.03	63	8.34	5.81	1.29
24	5.71	5.33	1.01	64	8.65	5.85	1.33
25	7.73	5.42	1.10	65	7.27	5.88	1.33
26	6.00	5.44	1.08	66	6.41	5.88	1.32
27	6.95	5.50	1.10	67	5.81	5.88	1.31
28	7.34	5.57	1.13	68	9.40	5.94	1.37
29	5.12	5.55	1.12	69	6.24	5.94	1.36
30	6.18	5.57	1.10	70	7.50	5.96	1.37
31	7.17	5.62	1.12	71	9.82	5.96	1.37
32	6.87	5.66	1.12	72	5.64	5.96	1.36
33	4.42	5.62	1.13	73	8.63	6.00	1.39
34	5.99	5.64	1.11	74	5.39	5.99	1.38
35	4.11	5.59	1.13	75	4.48	5.97	1.38
36	4.69	5.57	1.12	76	4.66	5.95	1.38
37	6.37	5.59	1.11	77	5.91	5.95	1.37
38	4.62	5.56	1.11	78	4.47	5.93	1.37
39	3.53	5.51	1.14	79	6.47	5.94	1.36
40	5.22	5.50	1.13	80	5.56	5.93	1.35

ここではデータのばらつきを考慮して平均値 $\pm 2 \times$ 標準偏差の範囲外のデータ(表中の網掛け部分)を除いて評価した。

(4) まとめ

ビッカース硬度のセメント系材料への適用性検討を行った結果，以下のことが明らかとなった。

- ・ 測定試料の表面処理方法によってビッカース硬度の測定値は大きく変化する。
- ・ 試験載荷荷重，載荷持続時間がビッカース硬度に及ぼす影響は小さい。
- ・ 健全な試料，溶出が進行した試料ともに，測定数を 20 点以上とすることで，標準偏差，平均値が収束する。

上記を踏まえて，本研究におけるビッカース硬度試験の試料調整および測定は以下の方法で行うこととする。

- ・ 試料調整方法（表面研磨方法）は，「乾式カット + エタノールを用いたガラス板による研磨 + 研磨粉粒径 2 μm + 超音波洗浄あり」で行う。
- ・ 載荷荷重，載荷持続時間は試料の状況に応じて選択する。
- ・ 1 データあたりの測定数は 30 点以上とする。

4.3.2 ビッカース硬度と強度特性の関係把握

強度特性の変遷評価方法として、ビッカース硬度の適用性を検討するために、ビッカース硬度および各種強度特性を未変質のペースト供試体を対象として測定し、それらの関係を調べた（測定データは表 4-22、表 4-23 参照）。

(1) 水セメント比と強度特性の関係

配合から各強度特性を推定するために、水セメント比との関係を整理した。

全体的な強度特性として、水セメント比とペーストの圧縮強度の関係を図 4-36 に、水セメント比とペーストのヤング係数の関係を図 4-37 に示す。一般的な関係として言われるように、水セメント比と圧縮強度は高い相関関係にあり、水セメント比が小さくなると圧縮強度は大きくなるという関係にあり、ヤング係数においても同様の傾向にある。（一般的な関係⁴⁾としては、水セメント比説： $F_c=A/B^{(W/C)}$ 、セメント水比説： $F_c=A+B(C/W)$ 、セメント空隙比説： $F_c=A+B(c/v)$ などがある。ここに、 F_c ：コンクリートの圧縮強度、 W/C ：水セメント比、 C/W ：セメント水比、 c ：セメントの絶対容積、 v ：単位水量の容積とコンクリート 1m^3 中の空気の容積との和、 A, B ：実験定数、である。整理に最適なモデルについてはまだ十分に確立されていないため、今回は水セメント比を整理に用いた。今回の試験結果からは以下に示す関係が得られる。

$$p = 7.29 \times 10^5 (W/C)^{-2.54}$$

$$E_p = 807 (W/C)^{-1.62}$$

ここに、 W/C ：水セメント比（%）

p ：ペーストの圧縮強度（ N/mm^2 ）

E_p ：ペーストのヤング係数（ $\times 10^4 \text{N/mm}^2$ ）

微小領域の強度特性として、水セメント比とビッカース硬度の関係を図 4-38 に示す。図中には全測定データと、30 点の測定の平均値をプロットしている。圧縮強度やヤング係数の場合と同様に、ビッカース硬度も水セメント比と高い相関関係にあることが分かり、この関係は以下のように表すことができる。

$$HV = 1.83 \times 10^5 (W/C)^{-2.33}$$

ここに、 HV ：ビッカース硬度

また、水セメント比が小さい方がデータ範囲は大きい、変動係数は小さい（表 4-23 参照）傾向にある。水セメント比が大きいほうが組織が粗であることや、若干ではあるが材料分離などが影響したものと推測される。統計処理等を用いた強度特性の変遷評価への適用性について検討する必要がある。

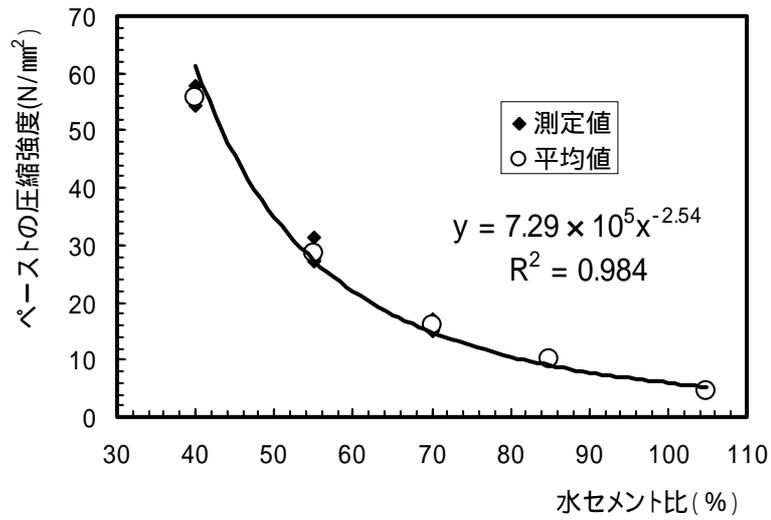


図 4-36 水セメント比とペーストの圧縮強度の関係

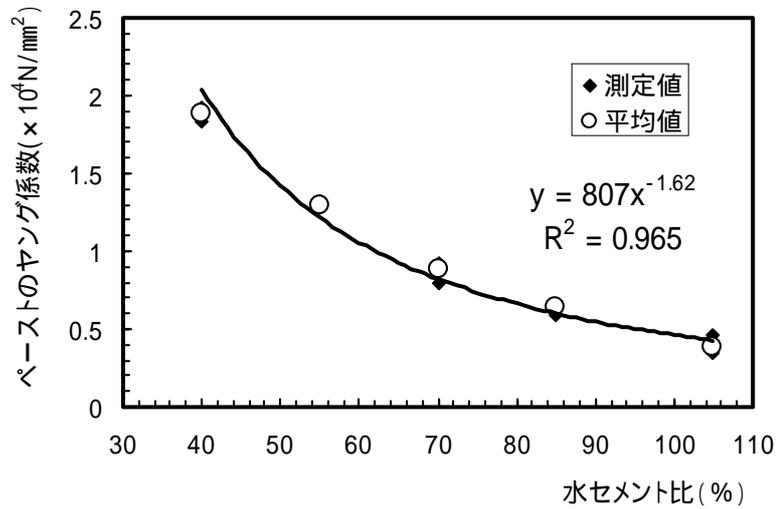


図 4-37 水セメント比とペーストのヤング係数の関係

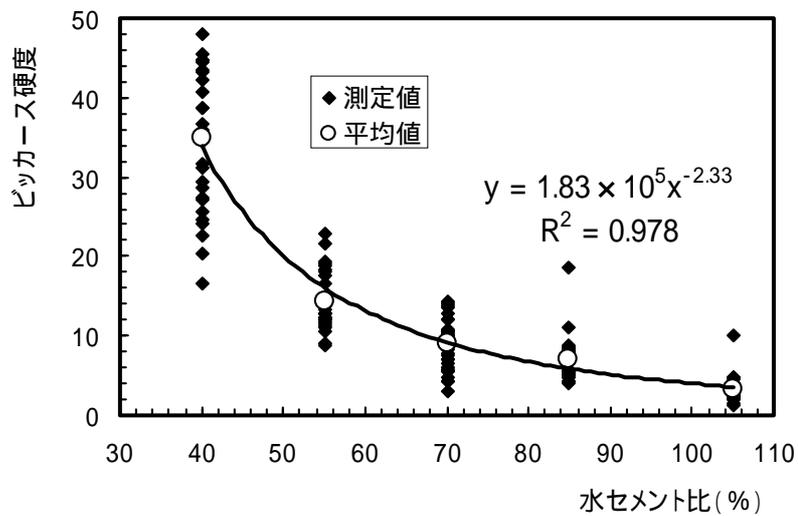


図 4-38 水セメント比とビッカース硬度の関係（浸漬前）

(2) 各強度特性間の関係

ある強度特性から別の強度特性を推定するために、圧縮強度とヤング係数の関係を整理した。ペーストの圧縮強度とヤング係数の関係を図 4-39 に示す。圧縮強度とヤング係数は高い相関関係にあり、一般にいわれる圧縮強度とヤング係数の関係のような曲線関係にあることが分かる(一般的な関係⁴⁾)として、 $E_c = A \cdot F_c^B$ といった関係式がある。ここに、 E_c : ヤング係数、 F_c : コンクリートの圧縮強度、 A, B : 実験定数、である。一例としては、次式のような実験式が求められている。 $E_c = 0.045 \cdot \gamma_c^{1/5} \cdot F_c^{1/2}$ 、ここに、 E_c : ヤング係数(N/mm²)、 γ_c : コンクリートの気乾単位容積質量(kg/m³)、 F_c : コンクリートの圧縮強度(N/mm²)である)。今回の試験結果からは以下に示す関係が得られる。

$$E_p = 0.149 \cdot p_p^{0.635}$$

ビッカース硬度から強度特性を推定するために、圧縮強度、ヤング係数とビッカース硬度の関係を整理した(図 4-40, 図 4-41 参照)。これらの図から、ビッカース硬度と圧縮強度、ヤング係数は高い相関関係にあることが分かり、微小硬度であるビッカース硬度から全体的な強度特性を推定できることが分かる。これらの関係は以下のように表される。

$$p_p = 1.651HV$$
$$E_p = 0.183HV^{0.681}$$

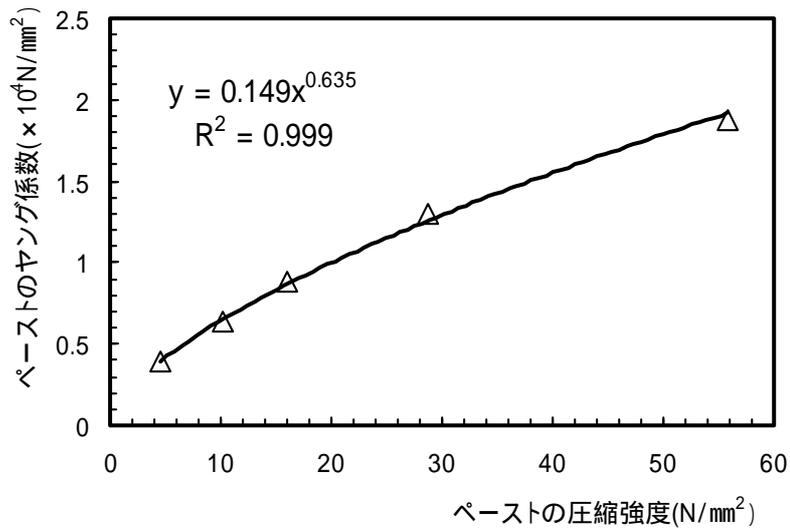


図 4-39 ペーストの圧縮強度とヤング係数の関係

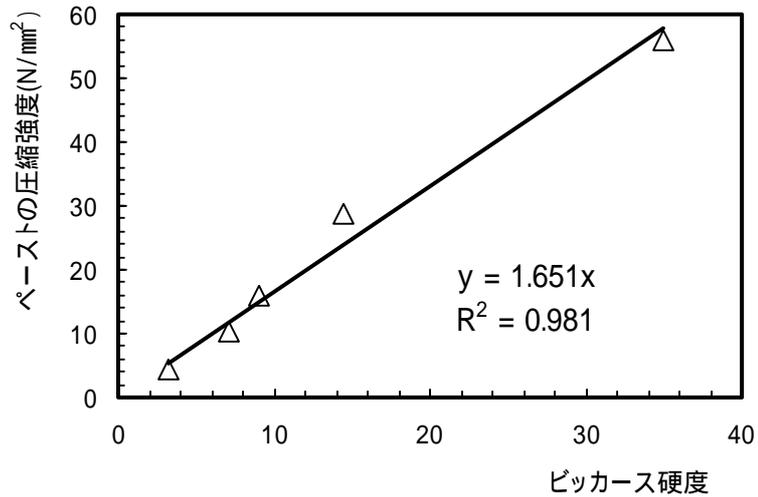


図 4-40 ビッカース硬度とペーストの圧縮強度の関係

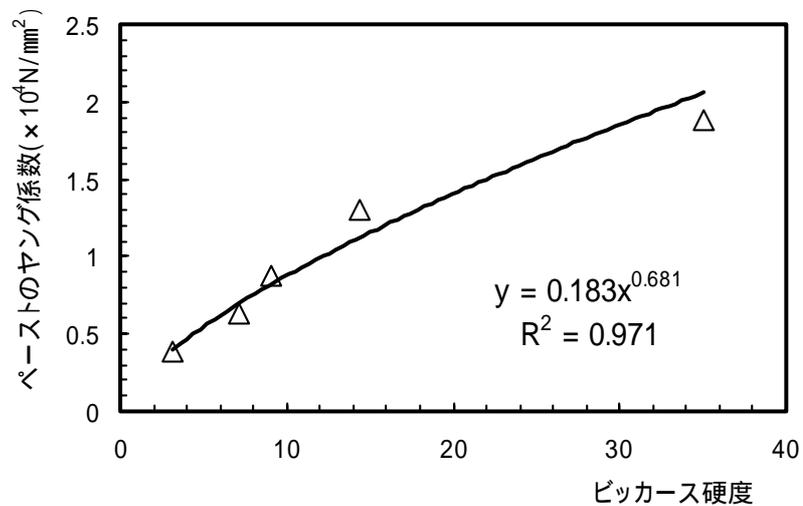


図 4-41 ビッカース硬度とペーストのヤング係数の関係

(3) ビッカース硬度と空隙率の関係

強度特性には構造の緻密さを示す空隙率が大きく影響するものと考えられる。そこで空隙率と強度特性の関係を整理し、両者の関係を確認することとした。

空隙率とペーストの圧縮強度の関係を図 4-42 に、空隙率とペーストのヤング係数の関係を図 4-43 に示す。これらの図から空隙率と圧縮強度、ヤング係数は高い相関関係にあり、空隙率を用いて強度特性を推定できることが分かる。(一般的な関係⁴⁾としては、セメント空隙比説： $F_c = A + B(c/v)$ がある。ここに、 F_c ：コンクリートの圧縮強度、 c ：セメントの絶対容積、 v ：単位水量の容積とコンクリート 1m³中の空気の容積との和、 A, B ：実験定数、である)。今回の試験結果からは以下に示す関係が得られる。

$$p = 1.23 \times 10^5 \cdot \rho^{-2.47}$$

$$E_p = 246 \cdot \rho^{-1.56}$$

ここに、 ρ ：空隙率(%)

空隙率とビッカース硬度の関係を図 4-44 に示す。空隙率とビッカース硬度は高い相関関係にあり、空隙率からビッカース硬度を推定できることが分かる。逆にいえば、ビッカース硬度から空隙率を推定することも可能であるといえる。両者の関係は以下のように表される。

$$HV = 4.40 \times 10^4 \cdot \rho^{-2.32}$$

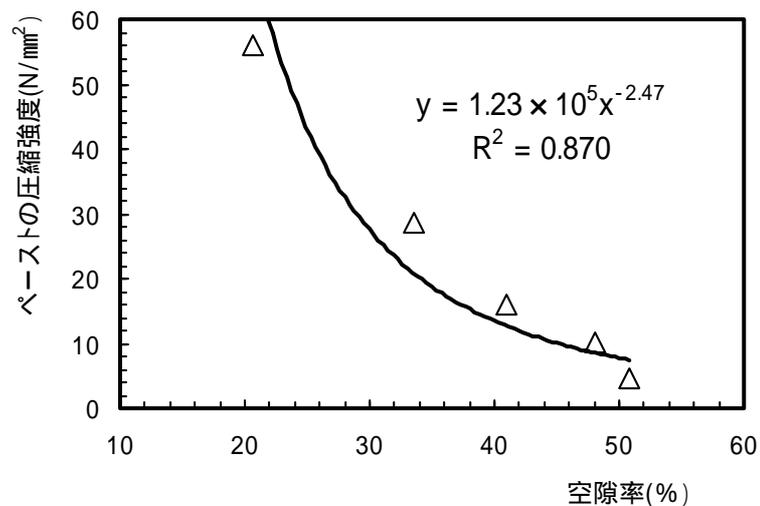


図 4-42 空隙率とペーストの圧縮強度の関係

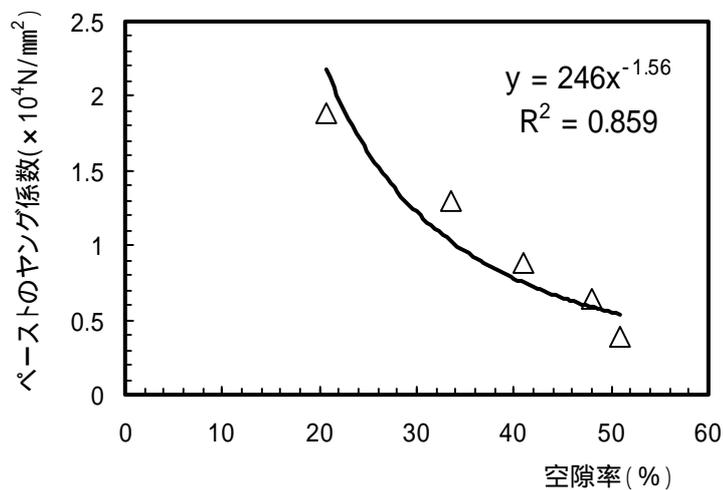


図 4-43 空隙率とペーストのヤング係数の関係

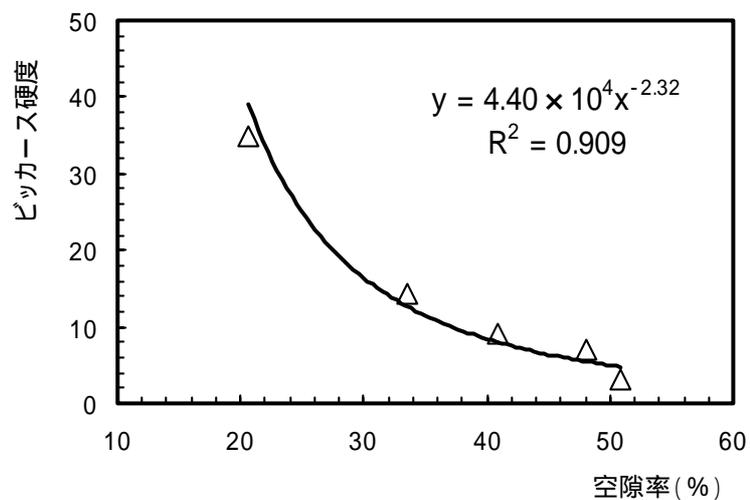


図 4-44 空隙率とビッカース硬度の関係

表 4-22 強度特性一覧

W/C (%)	圧縮強度(N/mm ²)		ヤング係数(×10 ⁴ N/mm ²)		ビッカース硬度	空隙率 (%)
	測定値	平均値	測定値	平均値		
40	57.6	55.9	1.828	1.879	35.0	20.7
	54.3		1.893			
	55.6		1.917			
55	27.1	28.7	1.281	1.298	14.4	33.5
	27.7		1.297			
	31.4		1.317			
70	17.0	16.0	0.910	0.879	9.0	41.0
	16.0		0.798			
	15.1		0.929			
85	9.82	10.2	0.660	0.636	7.2	48.1
	10.4		0.657			
	10.4		0.591			
105	4.38	4.5	0.343	0.389	3.2	50.8
	4.48		0.465			
	4.64		0.359			

ビッカース硬度のデータは表4-23参照

表 4-23 ビッカース硬度測定データ一覧

測定	W/C(%)				
	40	55	70	85	105
1	27.1	8.7	10.5	4.1	4.1
2	29.4	12.9	8.5	5.6	3.9
3	31.6	12.4	4.3	4.8	2.8
4	43.1	11.7	13.7	8.2	1.4
5	35.9	11.3	9.3	18.7	2.6
6	34.4	13.9	5.4	7.0	2.5
7	20.4	11.0	14.0	7.5	3.3
8	27.5	9.2	5.9	5.0	2.6
9	22.6	21.6	7.7	7.2	3.5
10	24.1	12.9	3.1	8.5	2.5
11	16.5	13.3	6.6	8.3	2.8
12	54.3	12.0	10.0	8.5	3.5
13	36.6	12.9	12.9	7.3	3.4
14	31.1	13.7	7.1	4.2	2.0
15	38.8	18.2	9.0	5.8	2.0
16	44.8	14.9	10.5	4.8	2.2
17	40.6	14.6	4.7	7.9	3.2
18	44.7	19.2	12.1	5.0	4.7
19	94.6	14.2	7.0	5.3	2.9
20	24.6	12.4	10.5	4.3	3.1
21	28.7	10.5	14.4	8.4	1.4
22	38.6	16.5	10.8	6.7	2.3
23	43.4	12.0	7.5	11.1	3.0
24	63.8	25.9	12.0	5.3	10.0
25	25.6	17.7	10.3	8.8	2.7
26	45.5	18.8	5.6	7.9	4.6
27	42.3	19.4	10.1	7.8	2.9
28	60.6	22.9	8.4	7.8	2.3
29	48.0	11.5	13.6	7.6	2.5
30	44.5	18.3	5.9	5.4	4.7
平均値	35.0	14.4	9.04	7.16	3.18
標準偏差	9.66	3.67	3.12	2.76	1.55
変動係数(%)	27.6	25.4	34.5	38.6	48.7

特異値(表中網掛け部)は評価には用いないこととした。

(4) まとめ

強度特性の変遷評価方法として、ビッカース硬度の適用性を検討するために、各種強度特性との関係を整理した結果、未変質のペースト供試体について以下のことが明らかとなった。

- ・ 水セメント比と圧縮強度，ヤング係数，ビッカース硬度は高い相関関係にある。
- ・ 圧縮強度，ヤング係数，ビッカース硬度の間には相関関係があり，いずれかの物性を用いて他の物性を推定することができる。
- ・ 圧縮強度，ヤング係数，ビッカース硬度は空隙率とも高い相関関係にある。

これらのことから，ビッカース硬度は強度特性の評価に適用することが可能であるといえる。これらの関係を用いることで，ビッカース硬度 圧縮強度，ビッカース硬度 ヤング係数といった換算を行うことができる。

今回の確認は比較的均質なペーストによる検討であるため，各関係において非常に高い相関が得られる結果となった。モルタルやコンクリートの評価にビッカース硬度試験を適用する場合，含まれる骨材や，ペーストと骨材の界面の影響を受けるため，それらを考慮した評価については，今後更なる検討が必要であると考えられる。

また，溶出率と空隙率の関係，空隙率と力学特性の関係，これらから溶出率と力学特性の関係を推定する場合，健全時の空隙率と溶出劣化後の空隙率を同様に評価するものと仮定することになる。すなわち，溶出によって変化する空隙径は溶出成分によってほぼ決定しているため，溶出による変質によって空隙径分布が異なる。しかしながら，本研究では空隙径分布の変化が力学特性に及ぼす影響は少ないものと仮定して，空隙率と力学特性の関係を評価した。今後，この仮定を実験的に検討する必要があると考えられる。

4.4 カルシウム溶出量とビッカース硬度の関係把握

4.4.1 ビッカース硬度の経時変化

ビッカース硬度の測定位置の概略図を図 4-45 に示す。ビッカース硬度は外側各 10 mmを除いた内部 10 mmを 0.3 mmピッチで 30 点測定した。

浸漬 12 週後の各配合におけるビッカース硬度の深さ方向の変化を図 4-46，表 4-24 に示す。図中の破線は浸漬前のビッカース硬度である。いずれの配合においても，初期値と比べて浸漬表面近傍でビッカース硬度は小さくなっている。その傾向は水セメント比が大きいものほど顕著であり，水セメント比 105%においては，表面から 1.5 mm程度まではビッカース硬度が測定できないほど脆くなっていた（図 4-46 において，表面近傍でビッカース硬度ゼロとプロットしたものは測定限界以下のものである。なお，浸漬前よりビッカース硬度が大きくなっているものがある。これは測定誤差によるものと見受けられるが，後述する EPMA の結果において，硫黄が内部に拡散している可能性が示されており，エトリンガイトなどの生成によって一時的に空隙率が小さくなって硬度が増加した可能性があるが，現状での特定は難しい。既往の研究⁵⁾では今回と同様な浸漬試験（W/C=38%のセメントペーストを 3 ヶ月間イオン交換水に浸漬）において，硫黄の表面方向および内部方向への拡散により，表面部分では溶出，内部では二次鉱物の析出が認められ，エトリンガイトやモノサルフェートが初期よりも多くなる部分があることを示している。今回の試験では，水和物の同定を行っていないため，硫黄濃度が高くなっている部分の水和物の形態までは特定できないが，硫黄分布や試験条件から判断すれば，既往の文献と同様な現象が生じているものと考えられる）。また試料内部においては，水セメント比 40，70%は浸漬前のビッカース硬度からほとんど変化していないが，水セメント比 85，105%は，表面から 5mm でも浸漬前よりビッカース硬度が低下していることが分かる。

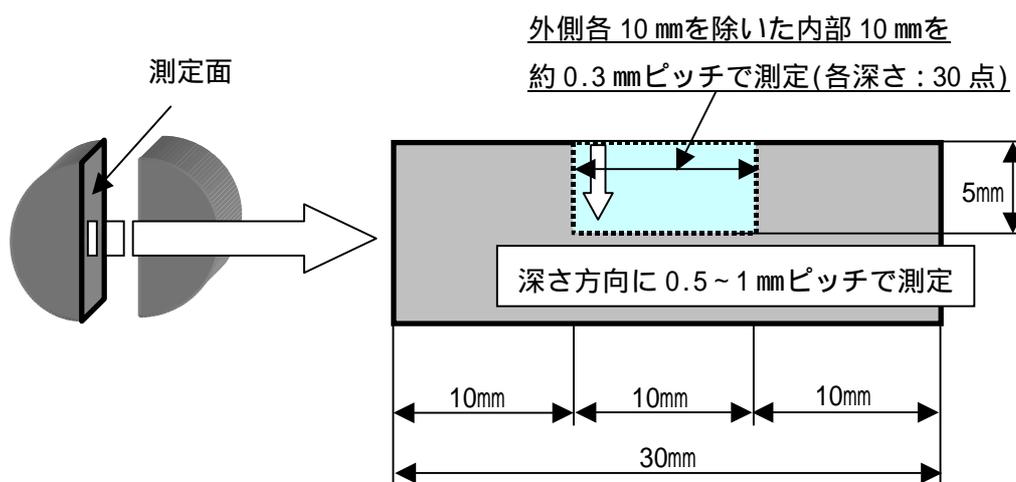


図 4-45 ビッカース硬度測定位置概略図

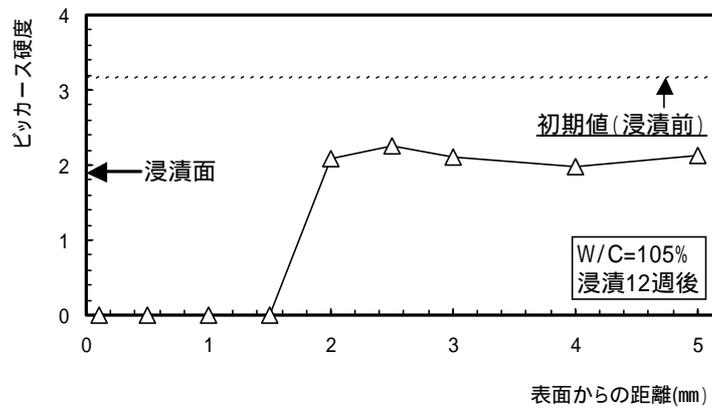
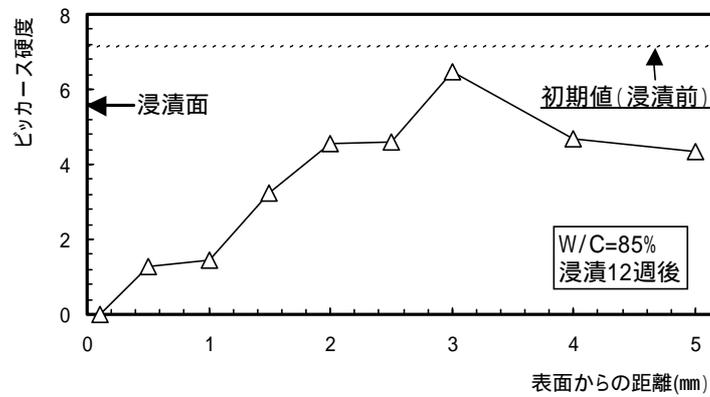
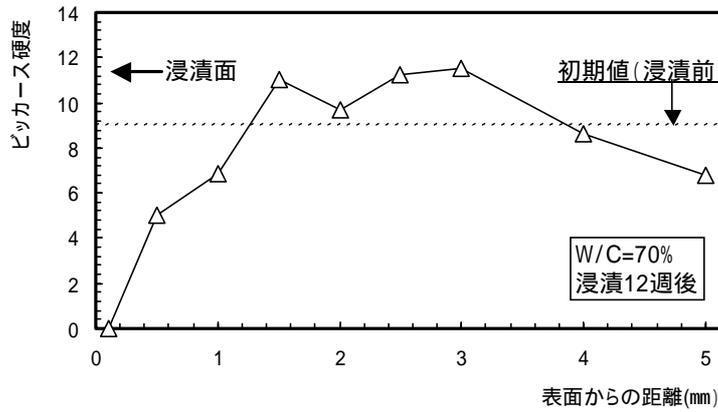
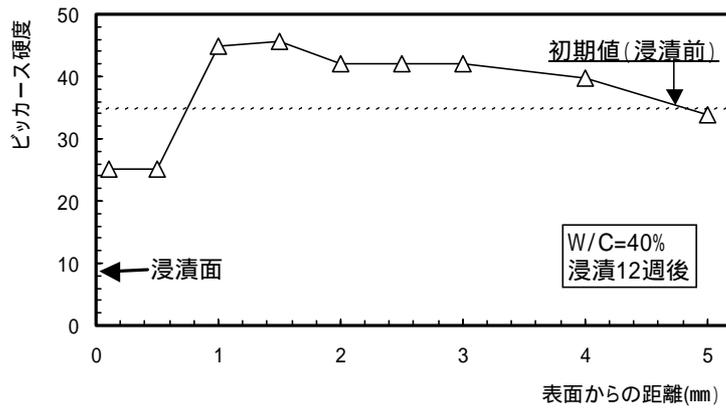


図 4-46 ビッカース硬度の深さ方向の変化

表 4-24 深さ方向のビッカース硬度の変化

測定位置:水と接して いた面からの距離 (mm)	水セメント比(%)			
	40	70	85	105
0.1	25.2	測定限界以下	測定限界以下	測定限界以下
0.5	25.0	5.01	1.27	測定限界以下
1	44.8	6.88	1.47	測定限界以下
1.5	45.7	11.0	3.24	測定限界以下
2	42.0	9.67	4.55	2.09
2.5	42.0	11.2	4.58	2.26
3	42.0	11.5	6.47	2.11
4	39.7	8.66	4.70	1.97
5	33.7	6.77	4.34	2.14

4.4.2 浸漬試料における元素含有率と液相濃度分析結果

EPMAによる定量分析より算出した各元素濃度の深さ方向の変化を図4-47～4-52、表4-25、表4-26に、各元素のコンター図を図4-53～4-56に示す。

EPMAの結果を数値化したものは質量割合(wt%)で得られるが、カルシウム溶出率を算出するために、濃度(mol/L)に変換した。なお、ここでの変換値は浸漬による空隙増加を見込んだものではなく、厳密な濃度とはいえない。現時点では空隙増加による濃度低下については十分な補正方法が無いため、その方法については別途検討する。

濃度変化の図においては、図中に破線で浸漬前の濃度を示している。一部のコンター図においては、ひび割れや、供試体が欠けているものがあるが、これは試料の調整中に生じたものであり、分析結果には影響していない。

カルシウム濃度は、すべての水セメント比において表面付近で小さくなっているが、内部では浸漬前からほとんど変化していないことが分かる。水セメント比が高いものほど、内部まで濃度が小さくなる傾向にあり、水セメント比105%は2.5 mm程度、水セメント比40%は1 mm程度まで浸漬前より濃度が小さくなっている。

ケイ素、アルミニウム濃度は、すべての水セメント比において、深さ方向にほとんど変化していない結果となっている。また、浸漬前と比べても大きな変化はないことが分かる。

ナトリウム、カリウム濃度は、ともに浸漬前より濃度が小さくなっていることが分かる。ナトリウム濃度において、水セメント比40%で表面付近が高い結果となった。測定試料の周辺を樹脂で固定することによるエッジ効果や、微量元素であるため、誤差(検出限界は0.01%程度)の影響もあると推察される。また、全アルカリのうち、ナトリウム、カリウムの各々の溶解度は異なることが一般に推測される。それは、ナトリウム、カリウムが存在するセメントの鉱物組成が異なり、さらに、ナトリウム、カリウムの拡散係数が異なるため、結果として溶出程度も異なる。またTaylor⁶⁾によれば、ナトリウムは35%、カリウムは70%が液相中に溶出するものと提案されている。

硫黄Sの濃度分布は、すべてのW/Cについて表層において濃度が低下しているが、少し深いところで濃度が上昇し、さらに深い位置では濃度が低下して初期値と同じとなる傾向を示した。これは、Fauconらが実施した浸漬試験⁵⁾でも同様の傾向が確認されており、ポルトランドライトCHやモノサルフェートAFmが溶解した後、Ca²⁺とAl(OH)⁻やSO₄²⁻との平衡関係によりエトリンガイトの溶解(表面部)と沈殿(ピークより内部側)が起こり、表面部ではSO₄²⁻の低下が生じ、少し内部でピークを持ち、それより内部では濃度が低下する傾向を示すと説明されており、本試験結果も同様の現象によるものと考えられる。

液相の濃度分析の結果を図4-57～4-63、表4-27に、積算溶出率を図4-64～4-69、表4-28に示す(溶出率への換算は4.2.2項で行った方法と同じである)。空隙率測定用試料の液相分析と比較すると、供試体寸法の違いなどの影響で数値は多少異なっているものの、全体

的な傾向はほとんど同じである。硫黄については多少異なっているが、濃度が非常に小さく測定下限値以下のデータであり、要因の特定はできていない。

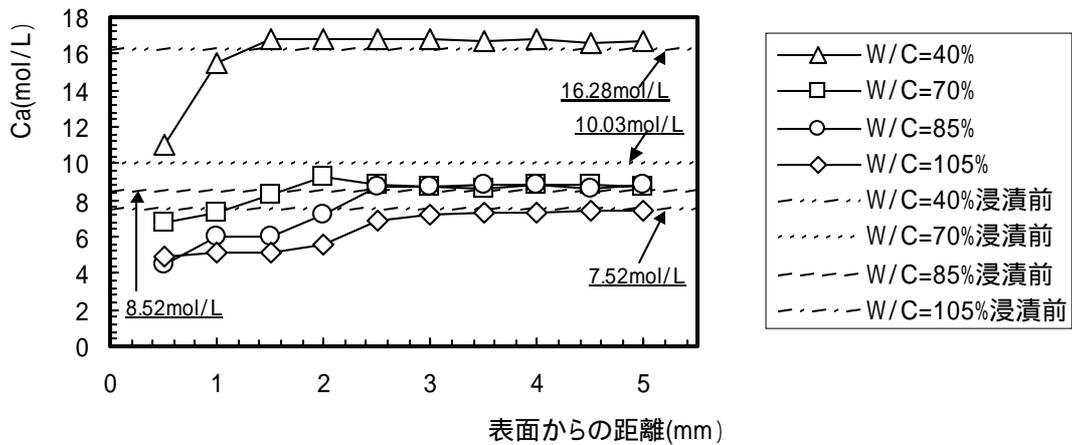


図 4-47 固相 Ca 濃度の深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)

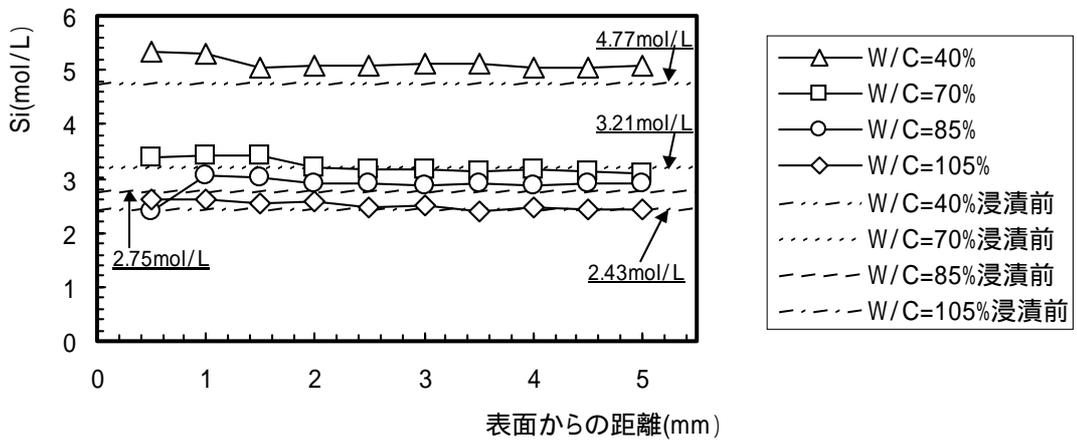


図 4-48 固相 Si 濃度の深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)

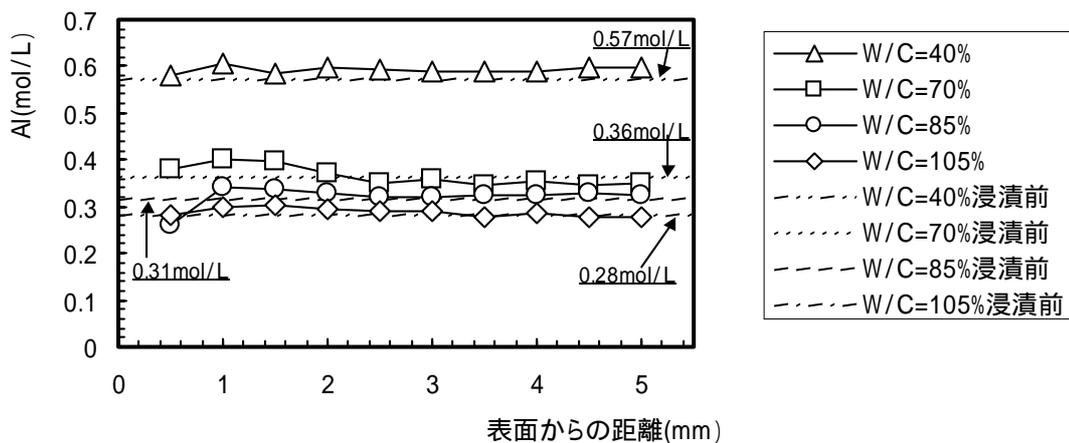


図 4-49 固相 Al 濃度の深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)

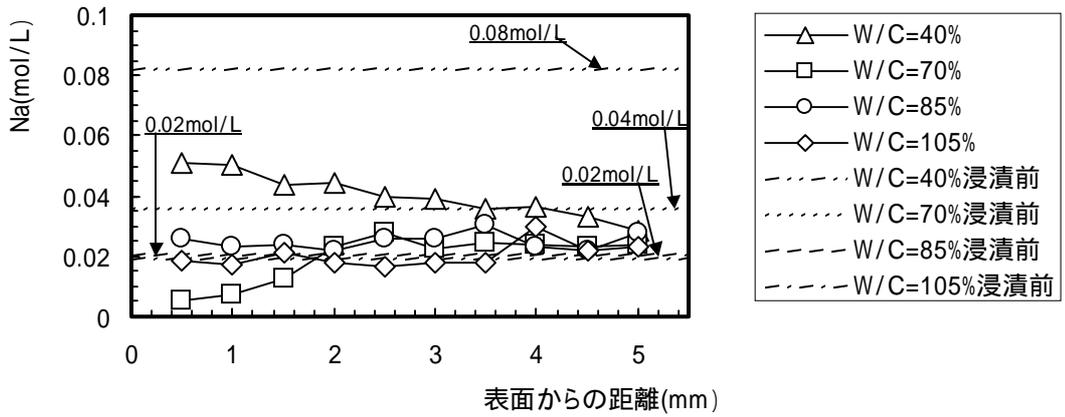


図 4-50 固相 Na 濃度の深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)

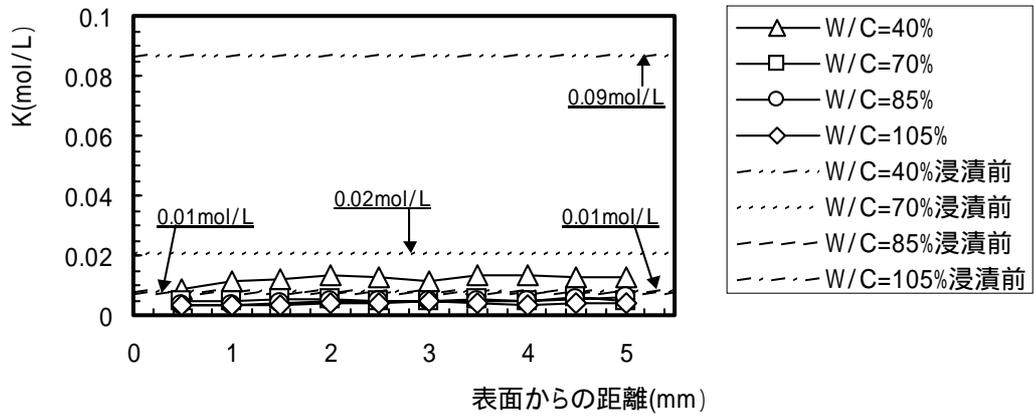


図 4-51 固相 K 濃度の深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)

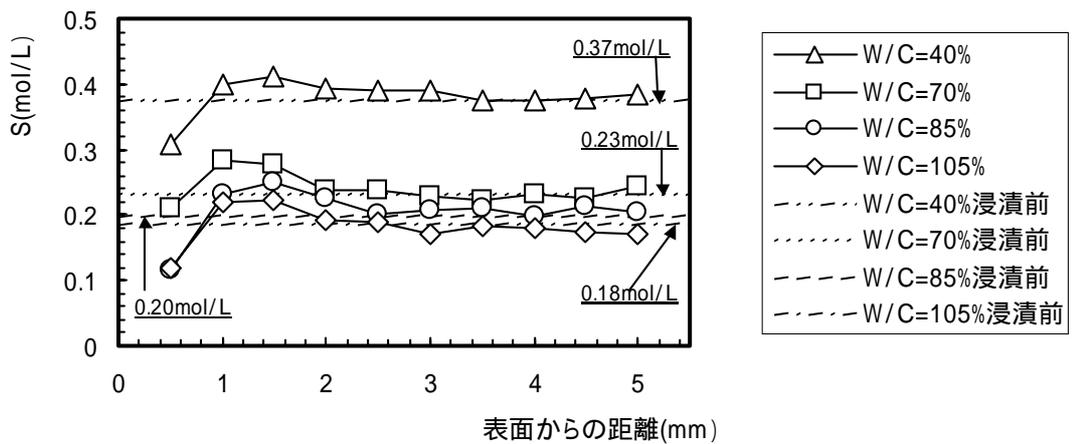


図 4-52 固相 S 濃度の深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)

表 4-25 EPMA 分析結果 (浸漬 12 週後)

CaO濃度 (単位: wt%)					Na ₂ O濃度 (単位: wt%)				
測定位置: 水と接していた面からの距離 (mm)	W/C (%)				測定位置: 水と接していた面からの距離 (mm)	W/C (%)			
	40	70	85	105		40	70	85	105
0.5	31.63	22.83	15.94	18.54	0.102	0.013	0.063	0.048	
1	44.44	24.45	21.01	19.18	0.100	0.017	0.056	0.046	
1.5	48.23	27.68	21.29	19.11	0.087	0.029	0.058	0.055	
2	48.02	30.96	25.29	20.80	0.088	0.054	0.053	0.047	
2.5	48.22	29.56	30.91	25.58	0.079	0.065	0.063	0.042	
3	48.07	29.18	30.95	27.01	0.078	0.053	0.064	0.046	
3.5	47.88	28.95	31.05	27.31	0.072	0.057	0.075	0.047	
4	48.03	29.47	31.09	27.19	0.073	0.055	0.057	0.077	
4.5	47.60	29.48	30.64	27.75	0.066	0.053	0.054	0.056	
5	47.93	29.40	31.05	27.58	0.057	0.055	0.069	0.060	
浸漬前	46.64	33.61	30.10	28.10	0.163	0.084	0.051	0.051	

SiO ₂ 濃度 (単位: wt%)					K ₂ O濃度 (単位: wt%)				
測定位置: 水と接していた面からの距離 (mm)	W/C (%)				測定位置: 水と接していた面からの距離 (mm)	W/C (%)			
	40	70	85	105		40	70	85	105
0.5	16.39	12.12	9.07	10.44	0.029	0.018	0.014	0.015	
1	16.25	12.31	11.51	10.45	0.040	0.020	0.015	0.014	
1.5	15.47	12.31	11.37	10.19	0.042	0.022	0.016	0.015	
2	15.56	11.52	11.01	10.27	0.045	0.021	0.019	0.018	
2.5	15.65	11.42	10.97	9.80	0.044	0.020	0.021	0.018	
3	15.77	11.37	10.90	10.06	0.040	0.018	0.021	0.020	
3.5	15.67	11.25	10.95	9.65	0.045	0.022	0.021	0.017	
4	15.52	11.31	10.91	9.82	0.047	0.018	0.021	0.016	
4.5	15.51	11.24	10.99	9.74	0.044	0.023	0.023	0.018	
5	15.55	11.08	10.99	9.69	0.044	0.018	0.024	0.018	
浸漬前	14.64	11.52	10.42	9.74	0.300	0.085	0.030	0.037	

Al ₂ O ₃ 濃度 (単位: wt%)					SO ₃ 濃度 (単位: wt%)				
測定位置: 水と接していた面からの距離 (mm)	W/C (%)				測定位置: 水と接していた面からの距離 (mm)	W/C (%)			
	40	70	85	105		40	70	85	105
0.5	3.028	2.303	1.685	1.908	1.254	1.001	0.577	0.638	
1	3.151	2.433	2.197	2.037	1.636	1.359	1.171	1.167	
1.5	3.057	2.427	2.174	2.051	1.689	1.332	1.265	1.188	
2	3.103	2.257	2.122	1.995	1.604	1.133	1.144	1.020	
2.5	3.080	2.134	2.055	1.980	1.599	1.140	1.017	1.006	
3	3.068	2.191	2.048	1.957	1.599	1.088	1.039	0.908	
3.5	3.077	2.107	2.094	1.897	1.539	1.058	1.068	0.981	
4	3.067	2.164	2.095	1.950	1.532	1.114	0.996	0.956	
4.5	3.106	2.102	2.116	1.876	1.553	1.079	1.081	0.935	
5	3.105	2.135	2.082	1.878	1.569	1.170	1.035	0.906	
浸漬前	2.975	2.212	2.019	1.901	1.534	1.101	1.004	0.985	

表 4-26 EPMA 分析結果単位換算 (浸漬 12 週後)

Ca濃度 (単位: mol/L)					Na濃度 (単位: mol/L)				
測定位置: 水と接していた面からの距離 (mm)	W/C (%)				測定位置: 水と接していた面からの距離 (mm)	W/C (%)			
	40	70	85	105		40	70	85	105
0.5	11.04	6.82	4.51	4.96	0.5	0.051	0.005	0.026	0.019
1	15.51	7.30	5.95	5.13	1	0.050	0.007	0.023	0.018
1.5	16.83	8.26	6.02	5.11	1.5	0.044	0.012	0.024	0.021
2	16.75	9.24	7.16	5.57	2	0.044	0.023	0.022	0.018
2.5	16.83	8.83	8.75	6.85	2.5	0.040	0.028	0.026	0.016
3	16.77	8.71	8.76	7.23	3	0.039	0.023	0.026	0.018
3.5	16.71	8.64	8.79	7.31	3.5	0.036	0.025	0.030	0.018
4	16.76	8.80	8.80	7.28	4	0.036	0.024	0.023	0.030
4.5	16.61	8.80	8.67	7.43	4.5	0.033	0.023	0.022	0.022
5	16.72	8.78	8.79	7.38	5	0.029	0.024	0.028	0.023
浸漬前	16.28	10.03	8.52	7.52	浸漬前	0.082	0.036	0.021	0.019

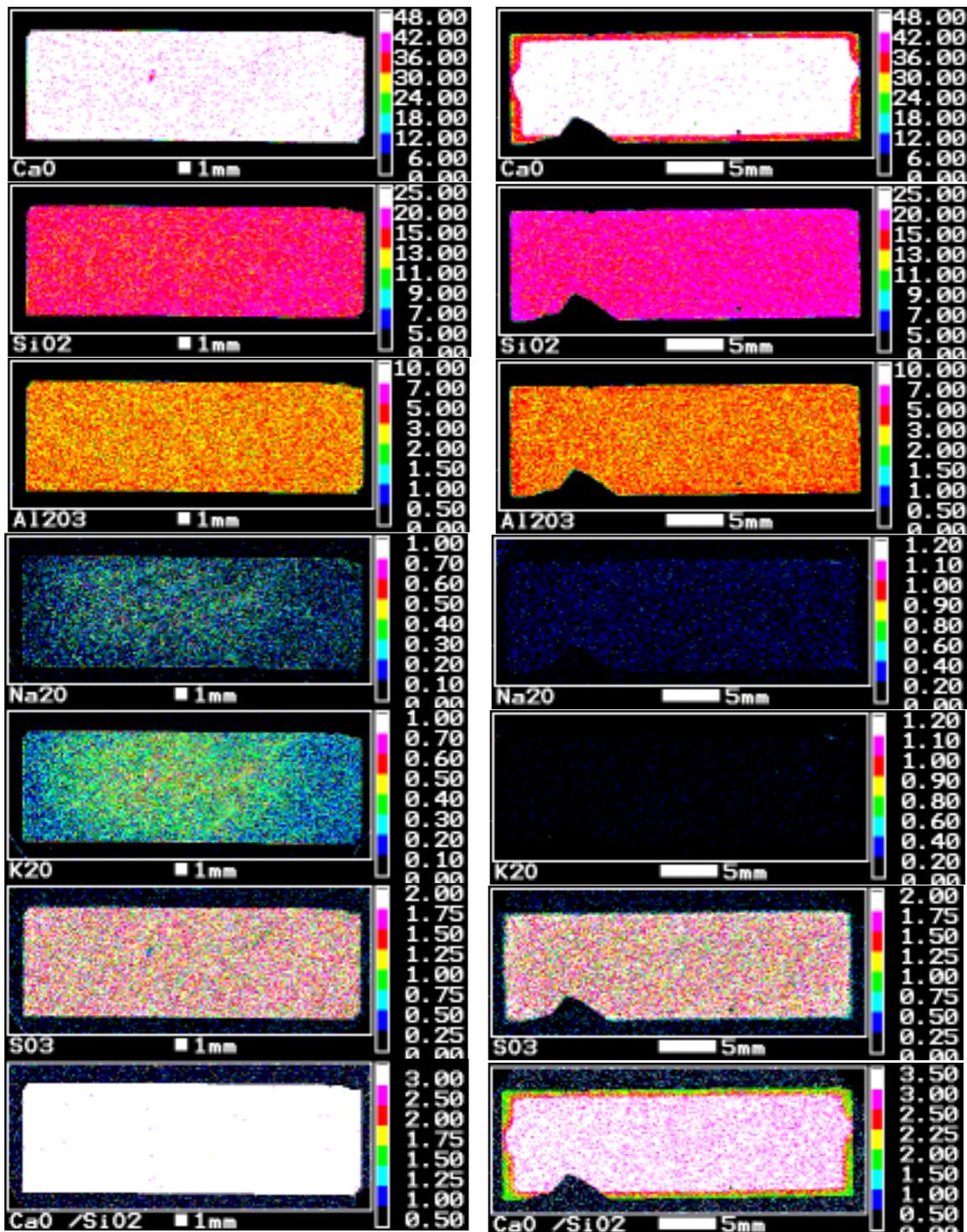
Si濃度 (単位: mol/L)					K濃度 (単位: mol/L)				
測定位置: 水と接していた面からの距離 (mm)	W/C (%)				測定位置: 水と接していた面からの距離 (mm)	W/C (%)			
	40	70	85	105		40	70	85	105
0.5	5.34	3.38	2.40	2.61	0.5	0.009	0.005	0.003	0.003
1	5.29	3.43	3.04	2.61	1	0.012	0.005	0.004	0.003
1.5	5.04	3.43	3.00	2.55	1.5	0.012	0.005	0.004	0.003
2	5.07	3.21	2.91	2.57	2	0.013	0.005	0.005	0.004
2.5	5.10	3.18	2.90	2.45	2.5	0.013	0.005	0.005	0.004
3	5.13	3.17	2.88	2.51	3	0.012	0.005	0.005	0.004
3.5	5.10	3.13	2.89	2.41	3.5	0.013	0.005	0.005	0.004
4	5.05	3.15	2.88	2.45	4	0.013	0.004	0.005	0.004
4.5	5.05	3.13	2.90	2.43	4.5	0.013	0.006	0.005	0.004
5	5.06	3.09	2.90	2.42	5	0.013	0.004	0.006	0.004
浸漬前	4.77	3.21	2.75	2.43	浸漬前	0.087	0.021	0.007	0.008

Al濃度 (単位: mol/L)					S濃度 (単位: mol/L)				
測定位置: 水と接していた面からの距離 (mm)	W/C (%)				測定位置: 水と接していた面からの距離 (mm)	W/C (%)			
	40	70	85	105		40	70	85	105
0.5	0.581	0.378	0.262	0.281	0.5	0.306	0.209	0.114	0.120
1	0.605	0.399	0.342	0.300	1	0.400	0.284	0.232	0.219
1.5	0.587	0.399	0.338	0.302	1.5	0.413	0.279	0.251	0.223
2	0.595	0.371	0.330	0.294	2	0.392	0.237	0.227	0.191
2.5	0.591	0.350	0.320	0.292	2.5	0.391	0.238	0.202	0.189
3	0.589	0.360	0.319	0.288	3	0.391	0.228	0.206	0.170
3.5	0.591	0.346	0.326	0.279	3.5	0.376	0.221	0.212	0.184
4	0.589	0.355	0.326	0.287	4	0.375	0.233	0.197	0.179
4.5	0.596	0.345	0.330	0.276	4.5	0.380	0.226	0.214	0.175
5	0.596	0.351	0.324	0.277	5	0.383	0.245	0.205	0.170
浸漬前	0.571	0.363	0.314	0.280	浸漬前	0.375	0.230	0.199	0.185

単位換算に用いたペースト単位容積質量 (配合から算出)

W/C=40% : 1.957g/cm³ , W/C=70% : 1.674g/cm³

W/C=85% : 1.587g/cm³ , W/C=105% : 1.501g/cm³

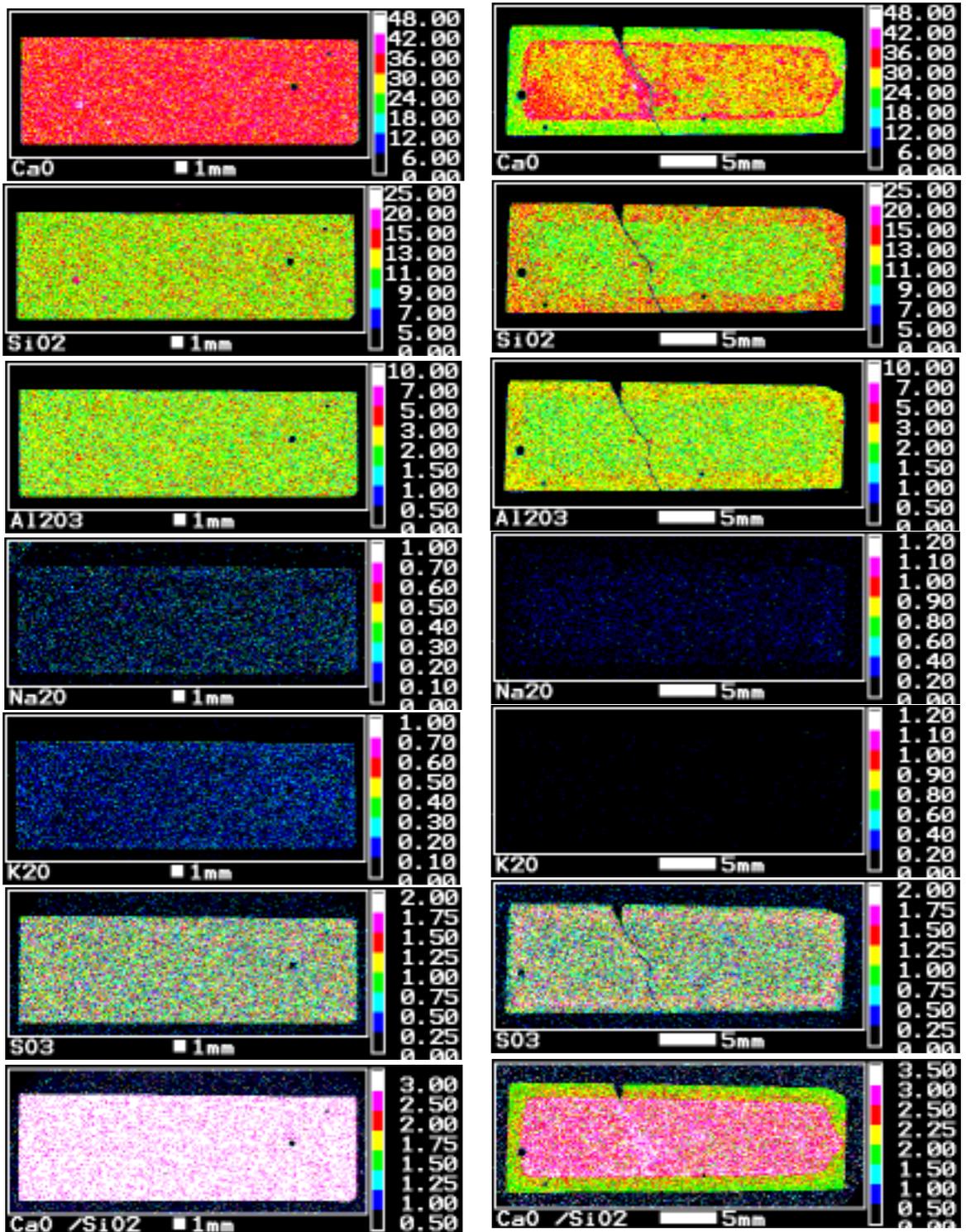


(a)浸漬前

(b)浸漬 12 週後

(図中のカラーバーの単位は wt% , CaO/SiO₂ は単位なし)

図 4-53 水セメント比 40% の E P M A コンター図

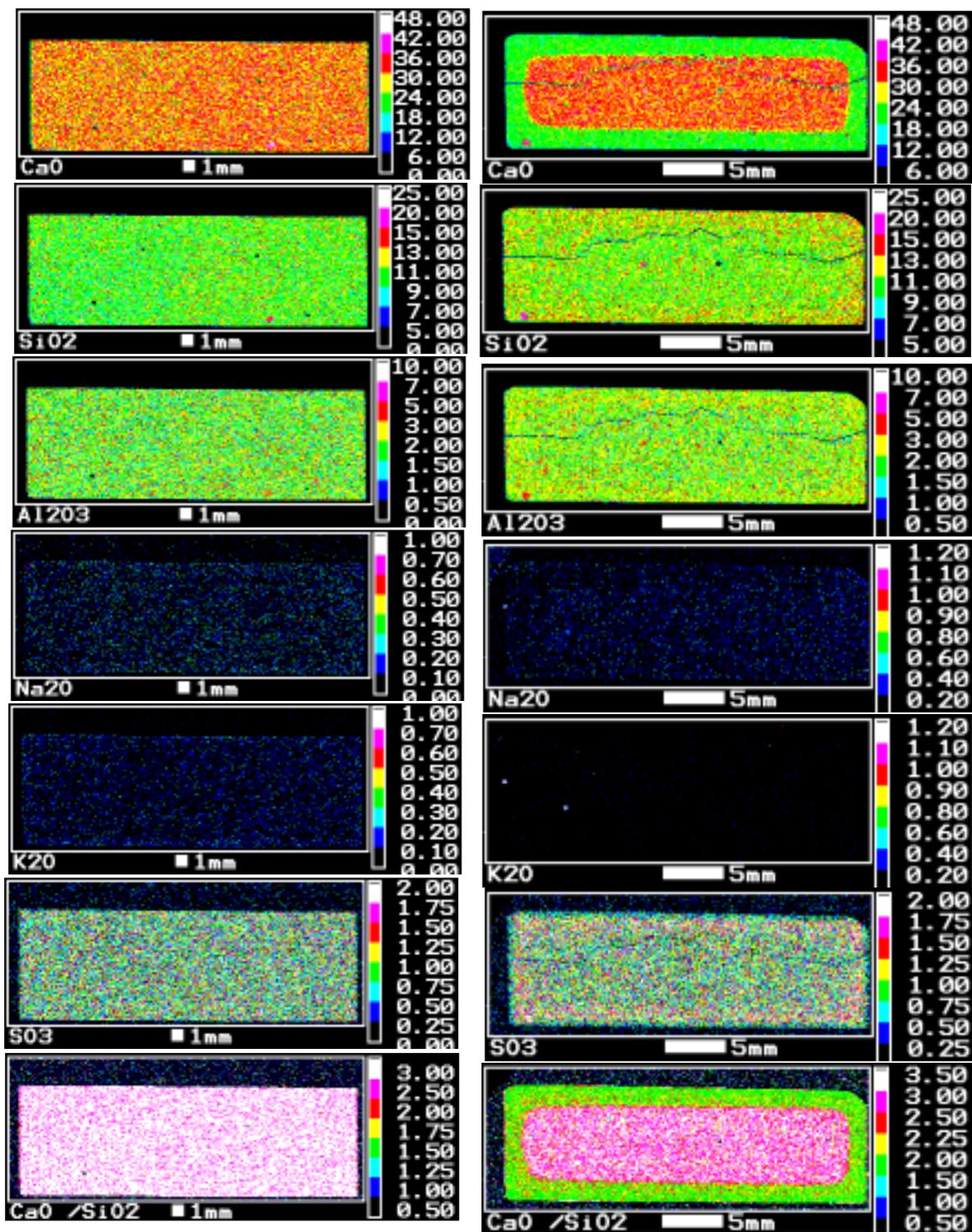


(a)浸漬前

(b)浸漬 12 週後

(図中のカラーバーの単位は wt% , CaO/SiO₂ は単位なし)

図 4-54 水セメント比 70% の EPMA コンター図

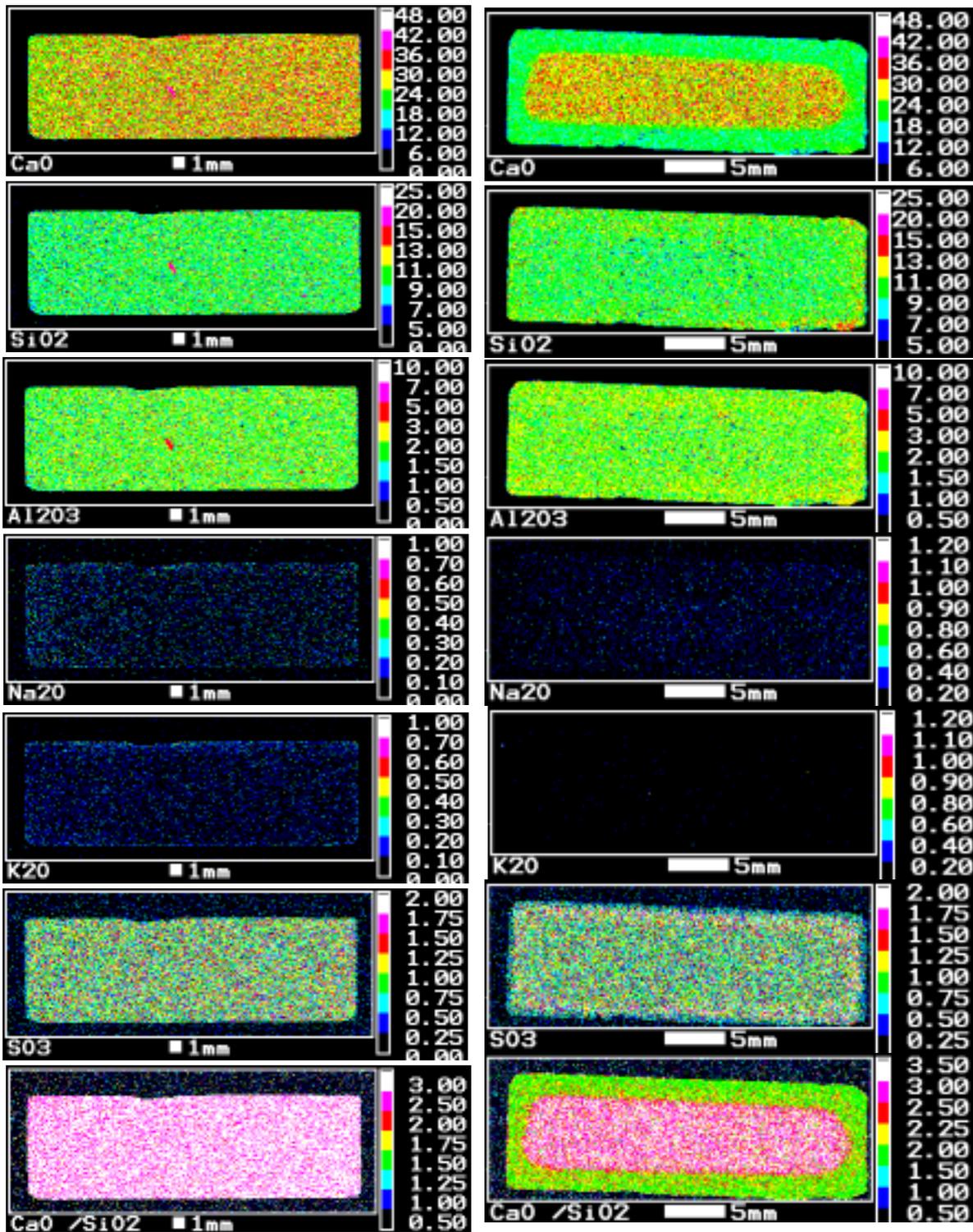


(a)浸漬前

(b)浸漬 12 週後

(図中のカラーバーの単位は wt% , CaO/SiO₂ は単位なし)

図 4-55 水セメント比 85% の E P M A コンター図



(a)浸漬前

(b)浸漬 12 週後

(図中のカラーバーの単位は wt% , CaO/SiO₂ は単位なし)

図 4-56 水セメント比 105% の E P M A コンター図

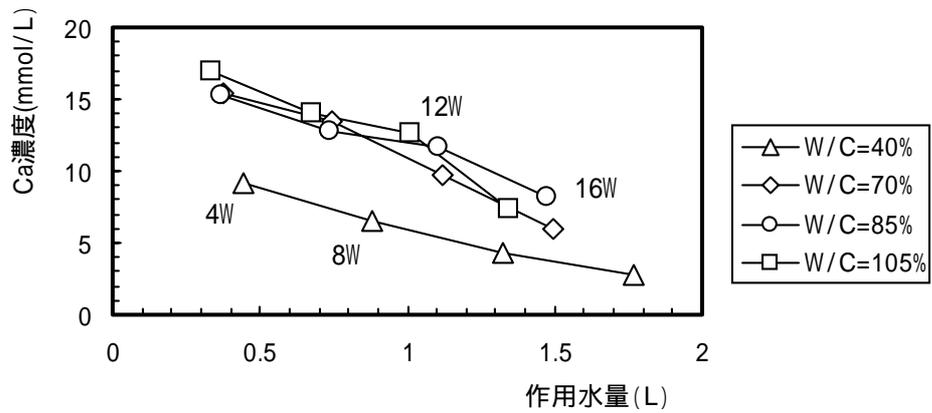


図 4-57 作用水量と液相カルシウム濃度の関係(ビッカース硬度測定用試料)

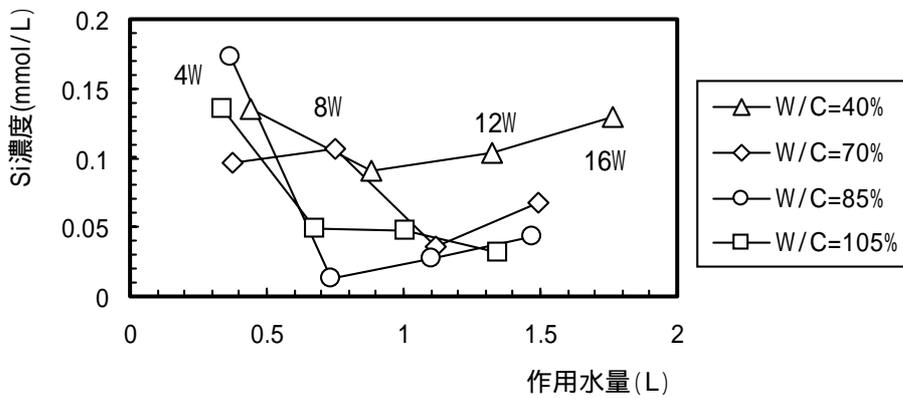


図 4-58 作用水量と液相ケイ素濃度の関係(ビッカース硬度測定用試料)

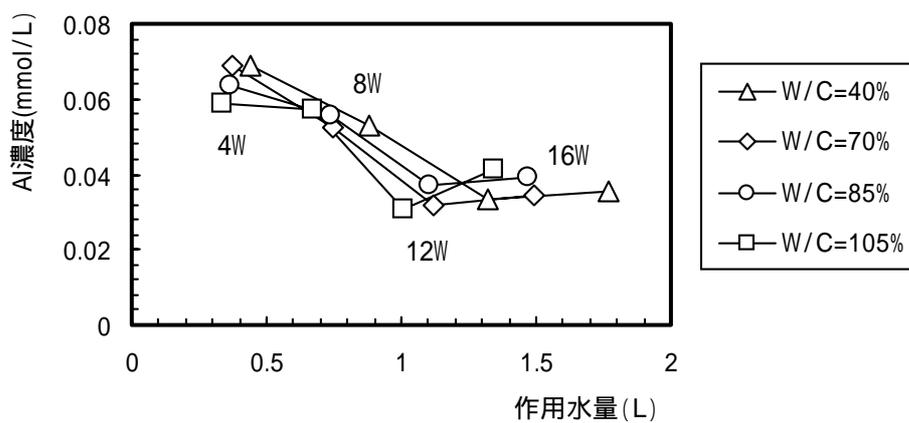


図 4-59 作用水量と液相アルミニウム濃度の関係(ビッカース硬度測定用試料)

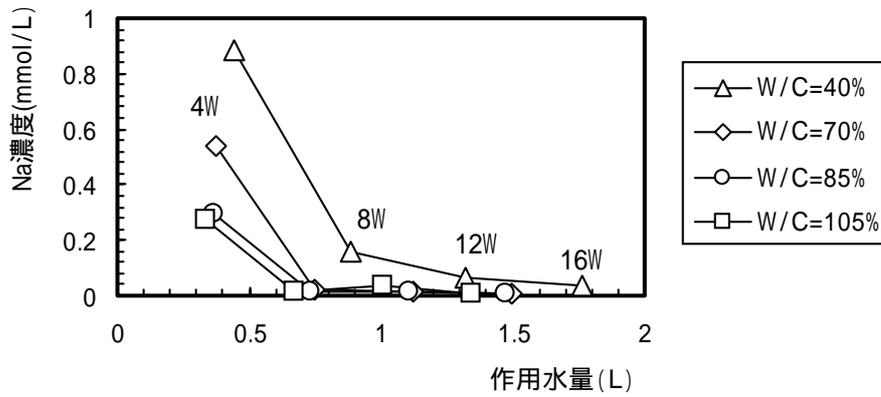


図 4-60 作用水量とナトリウム濃度の関係(ピッカース硬度測定用試料)

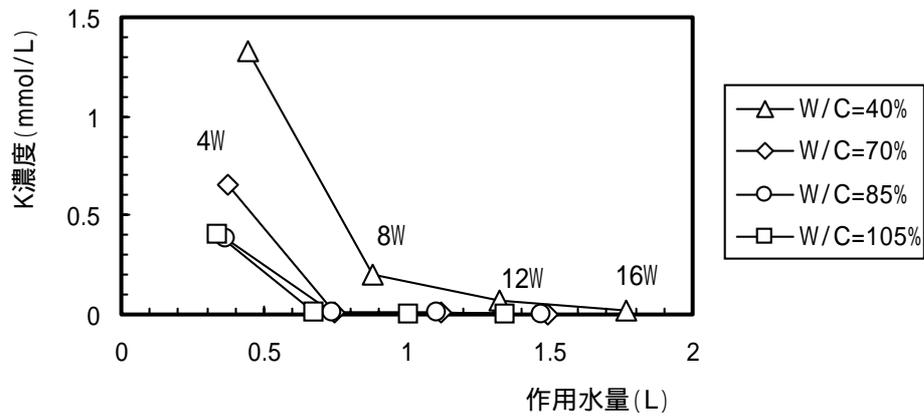


図 4-61 作用水量とカリウム濃度の関係(ピッカース硬度測定用試料)

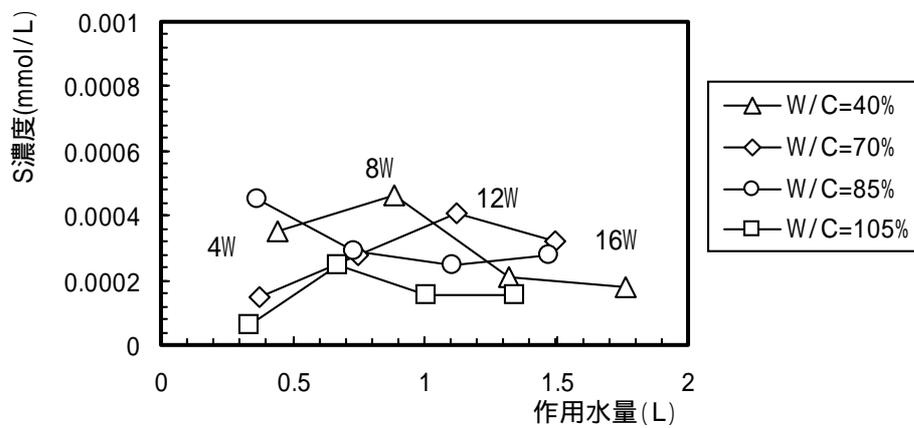


図 4-62 作用水量と硫黄濃度の関係(ピッカース硬度測定用試料)

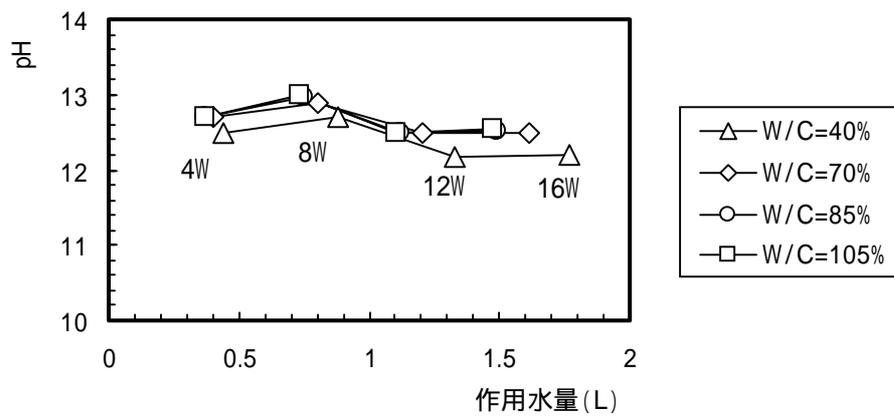


図 4-63 作用水量と pH の関係(ビッカース硬度測定用試料)

表 4-27 液相濃度一覧 (ピッカーズ硬度測定試料)

Ca濃度 (単位: mmol/L)							
作用水 (L)	W/C=40%	作用水 (L)	W/C=70%	作用水 (L)	W/C=85%	作用水 (L)	W/C=105%
0.441	9.18	0.373	15.37	0.368	15.22	0.337	16.99
0.883	6.46	0.747	13.50	0.736	12.75	0.673	14.05
1.324	4.27	1.120	9.66	1.104	11.73	1.010	12.65
1.766	2.77	1.493	5.90	1.472	8.26	1.346	7.35
Si濃度 (単位: mmol/L)							
作用水 (L)	W/C=40%	作用水 (L)	W/C=70%	作用水 (L)	W/C=85%	作用水 (L)	W/C=105%
0.441	0.135	0.373	0.096	0.368	0.172	0.337	0.135
0.883	0.091	0.747	0.107	0.736	0.012	0.673	0.049
1.324	0.103	1.120	0.036	1.104	0.027	1.010	0.048
1.766	0.130	1.493	0.068	1.472	0.043	1.346	0.032
Al濃度 (単位: mmol/L)							
作用水 (L)	W/C=40%	作用水 (L)	W/C=70%	作用水 (L)	W/C=85%	作用水 (L)	W/C=105%
0.441	0.069	0.373	0.069	0.368	0.063	0.337	0.059
0.883	0.053	0.747	0.052	0.736	0.056	0.673	0.057
1.324	0.033	1.120	0.032	1.104	0.037	1.010	0.031
1.766	0.036	1.493	0.035	1.472	0.039	1.346	0.041
Na濃度 (単位: mmol/L)							
作用水 (L)	W/C=40%	作用水 (L)	W/C=70%	作用水 (L)	W/C=85%	作用水 (L)	W/C=105%
0.441	1.235	0.887	0.537	0.368	0.297	0.337	0.276
0.883	0.073	0.161	0.018	0.736	0.015	0.673	0.015
1.324	0.014	0.062	0.012	1.104	0.016	1.010	0.033
1.766	0.012	0.036	0.010	1.472	0.010	1.346	0.008
K濃度 (単位: mmol/L)							
作用水 (L)	W/C=40%	作用水 (L)	W/C=70%	作用水 (L)	W/C=85%	作用水 (L)	W/C=105%
0.441	1.332	0.373	0.657	0.368	0.384	0.337	0.404
0.883	0.197	0.747	0.013	0.736	0.010	0.673	0.010
1.324	0.069	1.120	0.006	1.104	0.005	1.010	0.005
1.766	0.024	1.493	0.005	1.472	0.004	1.346	0.003
S濃度 (単位: mmol/L)							
作用水 (L)	W/C=40%	作用水 (L)	W/C=70%	作用水 (L)	W/C=85%	作用水 (L)	W/C=105%
0.441	3.53E-04	0.373	1.47E-04	0.368	4.49E-04	0.337	6.24E-05
0.883	4.61E-04	0.747	2.81E-04	0.736	2.91E-04	0.673	2.49E-04
1.324	2.09E-04	1.120	4.05E-04	1.104	2.46E-04	1.010	1.53E-04
1.766	1.81E-04	1.493	3.22E-04	1.472	2.75E-04	1.346	1.54E-04
pH							
作用水 (L)	W/C=40%	作用水 (L)	W/C=70%	作用水 (L)	W/C=85%	作用水 (L)	W/C=105%
0.441	12.5	0.37	12.7	0.368	12.7	0.337	12.7
0.883	12.7	0.75	12.9	0.736	13.0	0.673	13.0
1.324	12.2	1.12	12.5	1.104	12.5	1.010	12.5
1.766	12.2	1.49	12.5	1.472	12.5	1.346	12.5

注) 水セメント比によって作用水が異なるのは、各配合で単位体積質量が異なることによる。
各配合における単位容積質量 (表乾質量/供試体体積) は、W/C=40% : 2.11g/cm³ ,
W/C=70% : 1.79g/cm³ , W/C=85% : 1.74g/cm³ , W/C=105% : 1.60g/cm³ である。

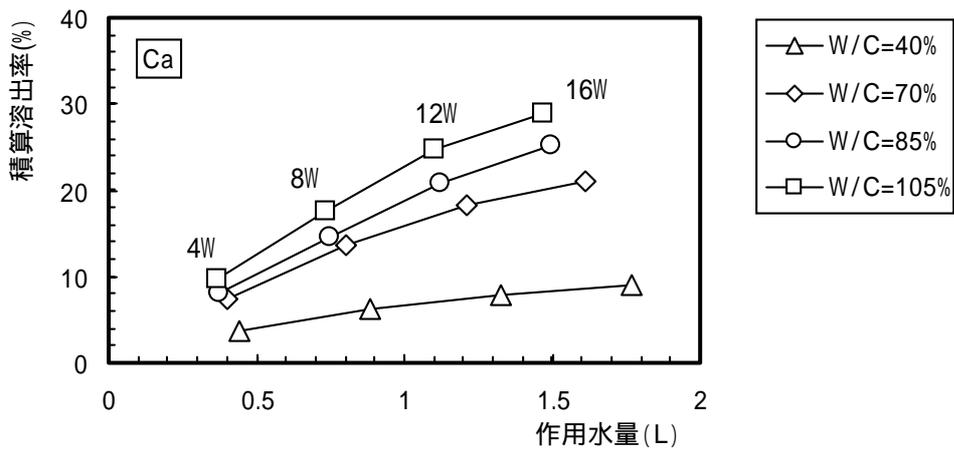


図 4-64 作用水量と積算溶出率 (カルシウム)

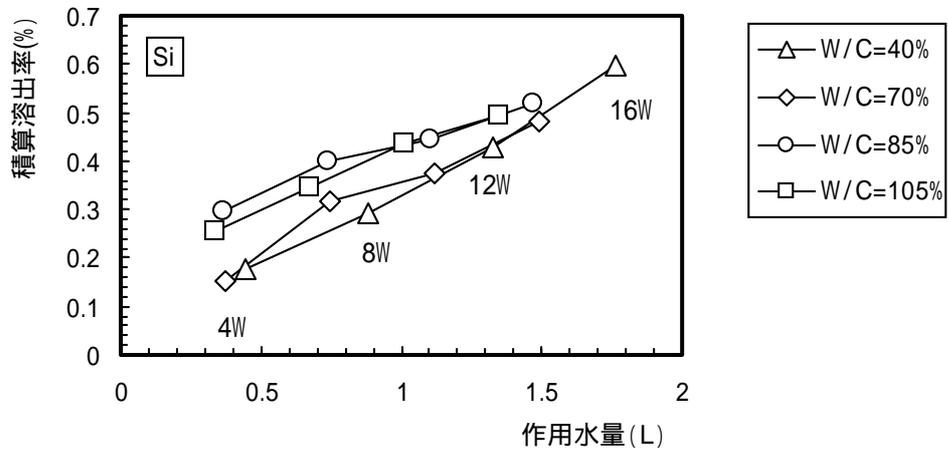


図 4-65 作用水量と積算溶出率 (ケイ素)

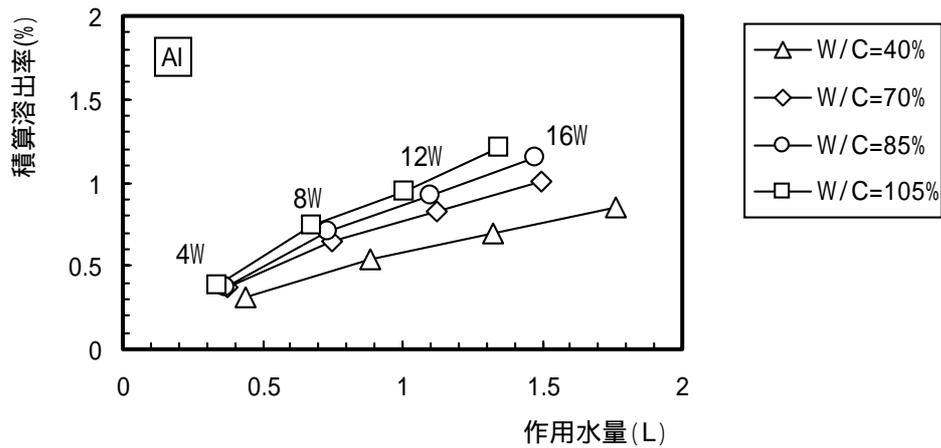


図 4-66 作用水量と積算溶出率 (アルミニウム)

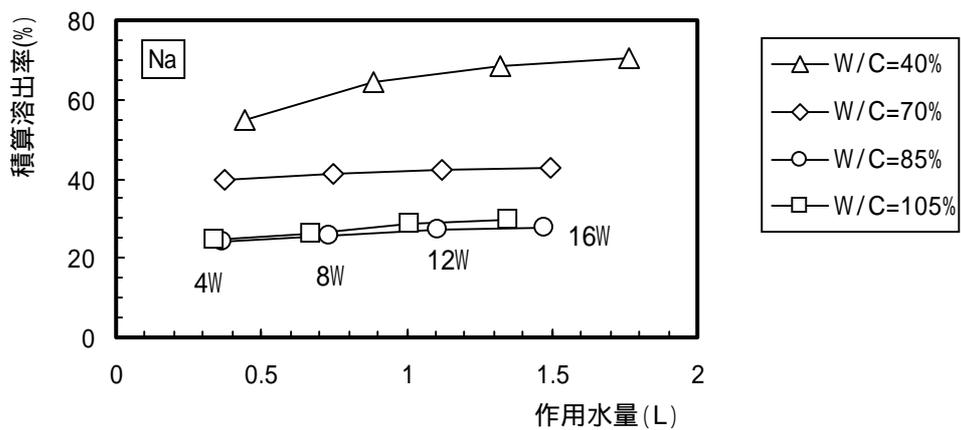


図 4-67 作用水量と積算溶出率 (ナトリウム)

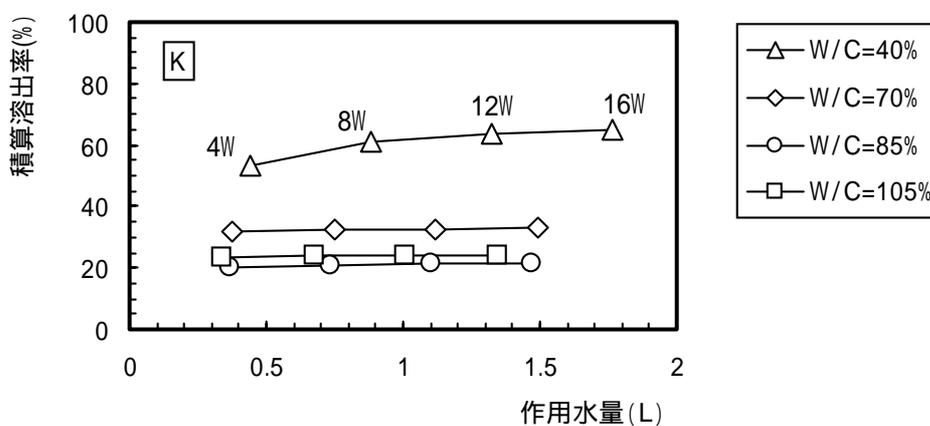


図 4-68 作用水量と積算溶出率 (カリウム)

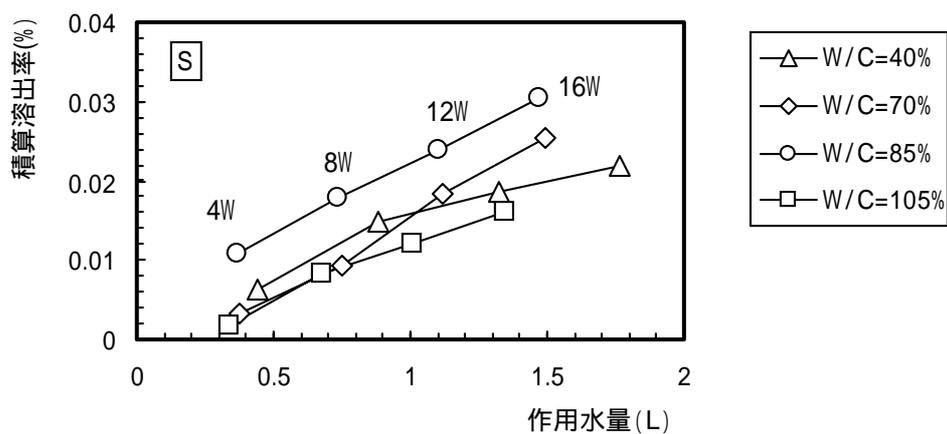


図 4-69 作用水量と積算溶出率 (硫黄)

表 4-28 液相溶出率一覧（ピッカーズ硬度測定試料）

積算Ca溶出率(単位:%)							
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	3.61	0.373	7.31	0.368	7.98	0.337	9.66
0.883	6.15	0.747	13.73	0.736	14.66	0.673	17.64
1.324	7.83	1.120	18.32	1.104	20.81	1.010	24.83
1.766	8.92	1.493	21.13	1.472	25.14	1.346	29.01
積算Si溶出率(単位:%)							
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	0.175	0.373	0.151	0.368	0.297	0.337	0.253
0.883	0.293	0.747	0.318	0.736	0.400	0.673	0.345
1.324	0.427	1.120	0.374	1.104	0.446	1.010	0.435
1.766	0.596	1.493	0.481	1.472	0.520	1.346	0.494
積算Al溶出率(単位:%)							
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	0.307	0.373	0.371	0.368	0.376	0.337	0.379
0.883	0.542	0.747	0.652	0.736	0.705	0.673	0.748
1.324	0.691	1.120	0.824	1.104	0.924	1.010	0.945
1.766	0.850	1.493	1.011	1.472	1.155	1.346	1.209
積算Na溶出率(単位:%)							
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	54.667	0.373	39.978	0.368	24.354	0.337	24.589
0.883	64.609	0.747	41.351	0.736	25.600	0.673	25.921
1.324	68.441	1.120	42.220	1.104	26.932	1.010	28.903
1.766	70.648	1.493	42.936	1.472	27.722	1.346	29.591
積算K溶出率(単位:%)							
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	53.141	0.373	31.691	0.368	20.388	0.337	23.287
0.883	60.995	0.747	32.304	0.736	20.907	0.673	23.878
1.324	63.729	1.120	32.590	1.104	21.187	1.010	24.157
1.766	64.702	1.493	32.813	1.472	21.403	1.346	24.332
積算S溶出率(単位:%)							
作用水(L)	W/C=40%	作用水(L)	W/C=70%	作用水(L)	W/C=85%	作用水(L)	W/C=105%
0.441	6.41E-03	0.373	3.23E-03	0.368	1.09E-02	0.337	1.64E-03
0.883	1.48E-02	0.747	9.38E-03	0.736	1.79E-02	0.673	8.18E-03
1.324	1.86E-02	1.120	1.83E-02	1.104	2.38E-02	1.010	1.22E-02
1.766	2.19E-02	1.493	2.53E-02	1.472	3.05E-02	1.346	1.62E-02

注) 単位セメント量は、W/C=40%で1398kg/m³、W/C=70%で985kg/m³、W/C=85%で858kg/m³、W/C=105%で732kg/m³として換算した。

4.4.3 カルシウム溶出率とビッカース硬度の関係

ビッカース硬度とカルシウム溶出率の関係を図 4-70，表 4-29 に示す。硬度は水セメント比によって大きく異なり，この図から相関を検討するにはデータ数が少ない。このため，硬度の低下は水セメント比に依存しないと仮定し，ビッカース硬度比（未変質とみなした部位のビッカース硬度に対する比）とカルシウム溶出率との関係として整理した。

固相カルシウム溶出率とビッカース硬度比の関係を図 4-71，4-72 に示す。ビッカース硬度比は，浸漬前のビッカース硬度との比と，内部のビッカース硬度の平均値との比について整理を行った。内部の平均値は，ビッカース硬度が低下している部分より深い部分を「内部」として平均値を算出した（この場合，カルシウム溶出率ゼロのビッカース硬度比は 1.0 とした）。固相の深さ方向のカルシウム溶出率は，EPMA の定量分析で測定した質量割合から算出した。いずれのビッカース硬度比で整理した場合でも，カルシウム溶出率が高くなるとビッカース硬度比は小さくなる傾向にあることが分かる。また，現段階では，内部平均との比で算出したビッカース硬度を用いた場合の方がばらつきは小さく，より高い相関が得られる可能性がある。しかし，浸漬材齢が進行した場合，内部の硬度が低下すると内部との硬度比では整理が難しくなる恐れがあるため，今後，さらにデータを取得し，評価方法，評価指標についても検討する予定である。

表 4-29 カルシウム溶出率とピッカース硬度およびピッカース硬度比（浸漬前，内部）

W/C=40%				W/C=70%			
Ca溶出率 (%)	ピッカース硬度	浸漬前との硬度比	内部との硬度比	Ca溶出率 (%)	ピッカース硬度	浸漬前との硬度比	内部との硬度比
48.5	25.2	0.720	0.608	46.3	0.0	0.000	0.000
32.2	25.0	0.715	0.603	32.1	5.0	0.554	0.510
4.7	44.8	1.281	1.082	27.3	6.9	0.761	0.701
0.0	45.7	1.307	1.000	17.6	11.0	1.221	1.125
0.0	42.0	1.199	1.000	7.9	9.7	1.069	0.985
0.0	42.0	1.201	1.000	0.0	11.2	1.243	1.000
0.0	42.0	1.200	1.000	0.0	11.5	1.274	1.000
0.0	39.7	1.135	1.000	0.0	8.7	0.957	1.000
0.0	33.7	0.964	1.000	0.0	6.8	0.748	1.000
W/C=85%				W/C=105%			
Ca溶出率 (%)	ピッカース硬度	浸漬前との硬度比	内部との硬度比	Ca溶出率 (%)	ピッカース硬度	浸漬前との硬度比	内部との硬度比
46.2	0.0	0.000	0.000	49.1	0.0	0.000	0.000
47.0	1.3	0.177	0.257	34.0	0.0	0.000	0.000
30.2	1.5	0.205	0.298	31.7	0.0	0.000	0.000
29.3	3.2	0.452	0.657	32.0	0.0	0.000	0.000
16.0	4.5	0.635	0.923	26.0	2.1	0.658	0.989
0.0	4.6	0.639	1.000	8.9	2.3	0.710	1.068
0.0	6.5	0.904	1.000	3.9	2.1	0.665	1.000
0.0	4.7	0.656	1.000	3.2	2.0	0.621	0.934
0.0	4.3	0.606	1.000	1.8	2.1	0.672	1.010

4.4.4 試験結果の相互評価

(1) カルシウム溶出深さによるビッカース硬度低下深さの評価

カルシウム濃度低下深さとビッカース硬度低下深さの関係を図 4-73 に示す。ここで、浸漬前の濃度より値が小さくなっている部分を「カルシウム濃度低下深さ」とした。また、ビッカース硬度低下深さは、供試体内部よりビッカース硬度が小さくなっている部分までの深さ（以下、内部 HV 低下深さ）と、浸漬前よりもビッカース硬度が小さくなっている部分までの深さ（以下、浸漬前 HV 低下深さ）の両方について整理した。

カルシウム濃度低下深さが大きくなると、ビッカース硬度低下深さも大きくなる傾向にあるが、同じカルシウム濃度低下深さでも、浸漬前 HV 低下深さのほうが大きくなっている。特に水セメント比が大きくなるとその差も大きくなっている。現段階では、どちらのビッカース硬度低下深さで整理するのが適切かを判断するのは難しく、水セメント比が小さいものの溶出がさらに進行してからの評価が必要である。

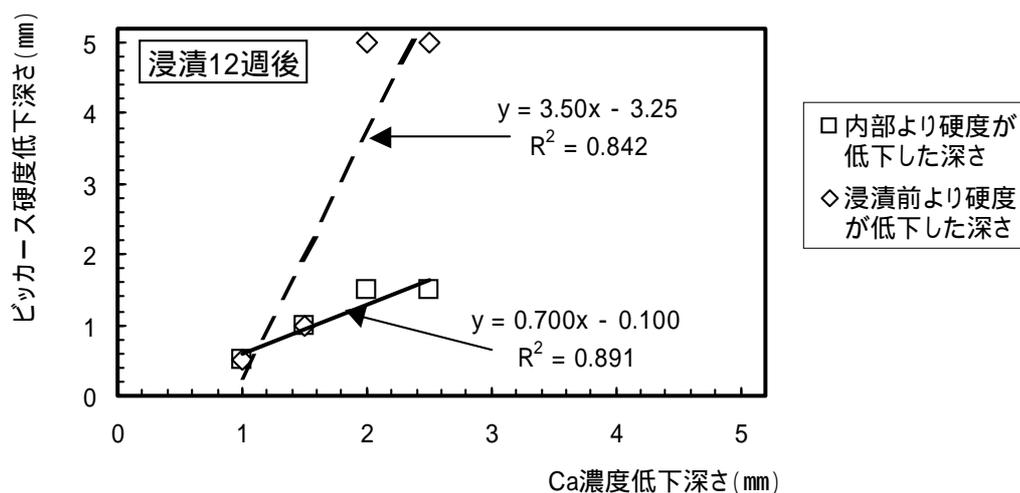


図 4-73 カルシウム濃度とビッカース硬度低下深さの関係

(2) カルシウム濃度による空隙率の評価

空隙率に及ぼすカルシウム濃度の影響を把握するために、下式⁷⁾を用いて空隙率を算出した。

$$= v_0 + \frac{M_{CH}}{d_{CH}}(1 - V_c)(C_{p0} - C_p)$$

ここに、 v_0 : 空隙比 (空隙率/100), v_0 : 初期空隙比 (浸漬前)

M_{CH} : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分子量 (74g/mol), d_{CH} : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の密度 (2230g/L)

V_c : セメントの容積比 $=1/(d_c \cdot W/C + 1)$, d_c : セメント密度 (g/cm³),
(セメント密度は 3.17g/cm³ として計算)

C_{p0} : 固相の初期カルシウム濃度 (mol/L)

C_p : 固相カルシウム濃度 (mol/L)

上式における右辺第二項の ($C_{p0} - C_p$) は溶出したカルシウム濃度を表しており、カルシウムの溶出による空隙増加のみを考慮したモデルである。本検討では、EPMA 分析から算出した固相カルシウム濃度 (ピッカーズ硬度測定用試料) と、液相分析で測定したカルシウム濃度 (空隙率測定用試料) を評価に用いることとした。液相のカルシウム濃度から空隙率を求める場合は、液相中に溶出したカルシウム量から固相中の濃度に換算して算出した。液相濃度から空隙率を算出する場合の計算例を以下に示す。

例 : $W/C=40\%$ の Ca 濃度 (427, 397, 271mg/L : mmol/L 換算) から量を算出

測定した Ca 濃度 [mg/液相体積 : L] から、溶出した Ca 量 [g] を算出する。

$$(0.427 + 0.397 + 0.271 [\text{g/L}]) \times 0.441 [\text{L}] = 0.483 [\text{g}]$$

算出した Ca 量を、固相から溶出した Ca 濃度 [mol/固相体積 : L] に換算する。

$$(0.483 [\text{g}] / 40.08 [\text{g/mol}]) / (\text{試料体積} : 30\text{mm} \times 5\text{mm} \times 2 \text{個} [\text{L}]) = 1.706 [\text{mol/L}]$$

液相に溶出した量 = 固相から減った量 = 初期から減った量 : ($C_{p0} - C_p$)

上式に代入して空隙率を算出する。

$$= 0.207 + 74 / 2230 * (1 - 0.44) * 1.706 = 0.239$$

液相分析結果から計算した空隙率 : 計算値

固相のカルシウム濃度 (EPMA 分析) から計算した空隙率の深さ方向の変化を図 4-74 に示す。内部よりも水と接していた表面に近いほうが空隙率は高くなっており、水セメント比が大きいものほど内部まで空隙率が高くなっていることが分かる。

水銀圧入法により測定した空隙率と、各計算値 (固相カルシウム濃度から計算した空隙率、液相カルシウム濃度から計算した空隙率、いずれも全体の平均値) との比較を図 4-75 に示す。固相カルシウム濃度から計算した空隙率は測定値より若干小さい結果となっているが、液相カルシウム濃度から計算した空隙率は計算値とほぼ同じ値となった。今後さらにデータを蓄積した段階で各試料の変質程度との関係等を検討し、上式の適用性を確認する必要がある。

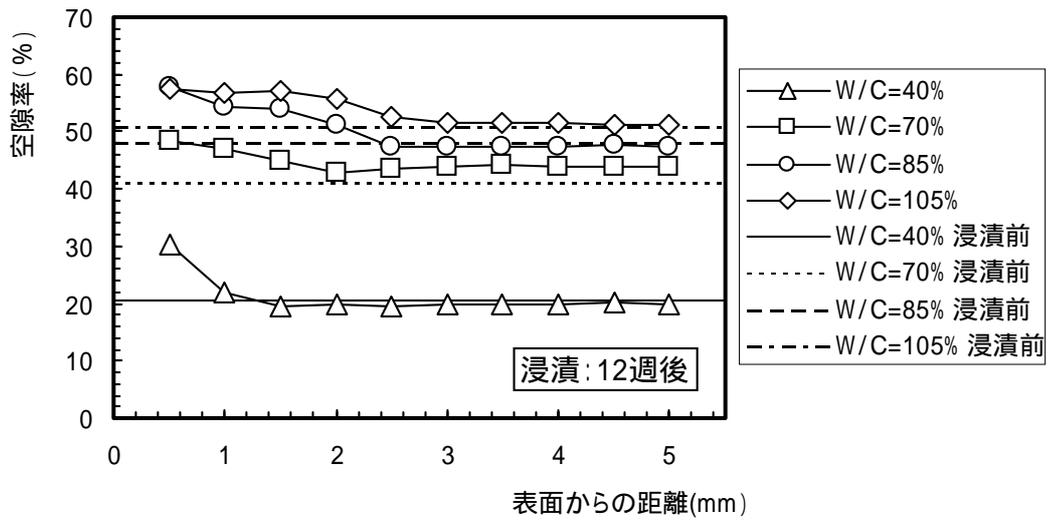


図 4-74 固相カルシウム濃度から算出した空隙率の深さ方向の変化

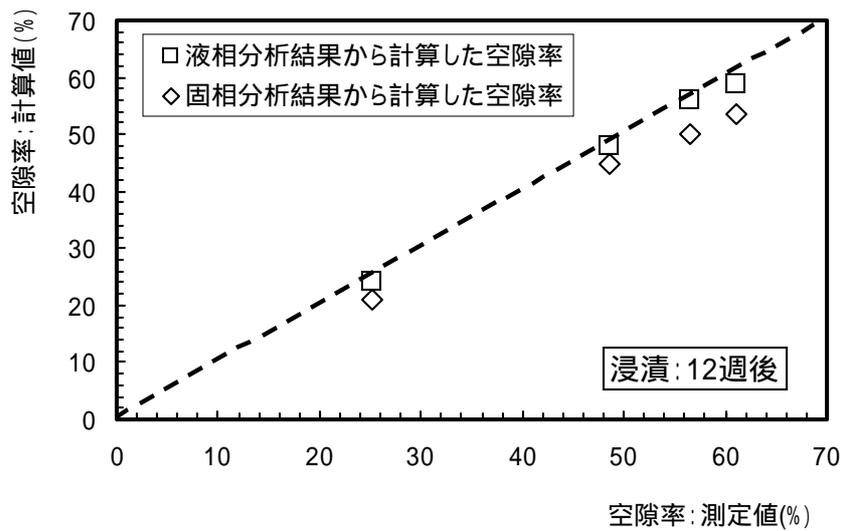


図 4-75 水銀圧入法により測定した空隙率と固相カルシウム濃度から計算した空隙率の比較

(3) ビッカース硬度から推定する強度特性

未変質のペースト供試体を対象とした各強度特性間の関係式を用いて、「深さ方向のビッカース硬度の変化」から「深さ方向の強度特性の変化」を推定した。

未変質ペースト供試体における各強度特性間の関係式

(4.3.2(2)項参照)

$$\rho = 1.651HV$$
$$E_{\rho} = 0.183HV^{0.681}$$

ビッカース硬度から換算した強度特性の深さ方向の変化を図4-76 A-77 表4-29に示す。図中には浸漬前の初期値(測定値)もあわせて示す。

前項に示したように、ビッカース硬度と強度特性とは高い相関関係があるため、ビッカース硬度と同様に、圧縮強度、ヤング係数は浸漬表面で小さく、内部で大きい結果となっている。

ただし、本検討では未変質時の力学特性とビッカース硬度の関係が変質時でも適用可能と仮定し、評価に用いた。溶出劣化が全体的に、かつ均一に生じたバルクの供試体を作製することが極めて困難なためであるが、新しい溶出手法が確立された際には、劣化時と健全時との相違を把握する必要がある。

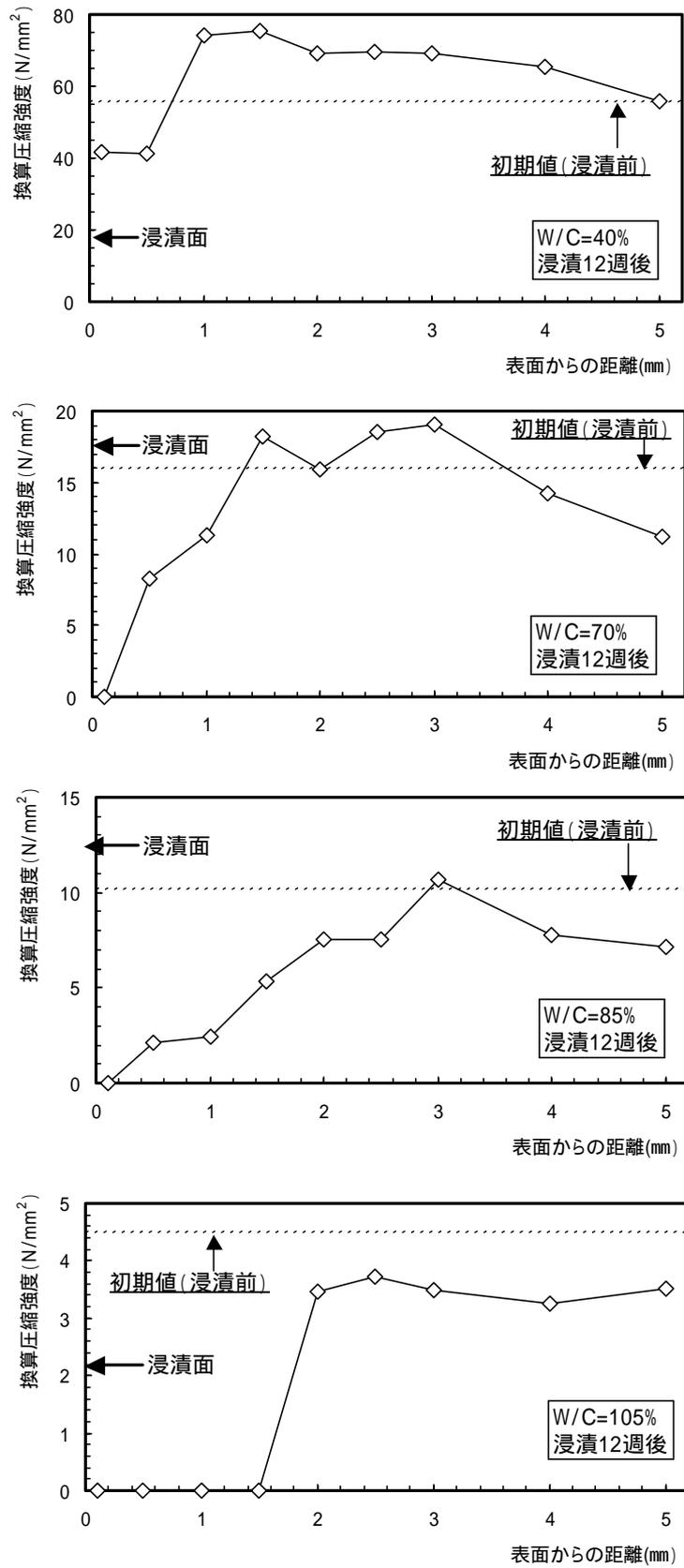


図 4-76 ビッカース硬度から換算した圧縮強度の深さ方向の変化

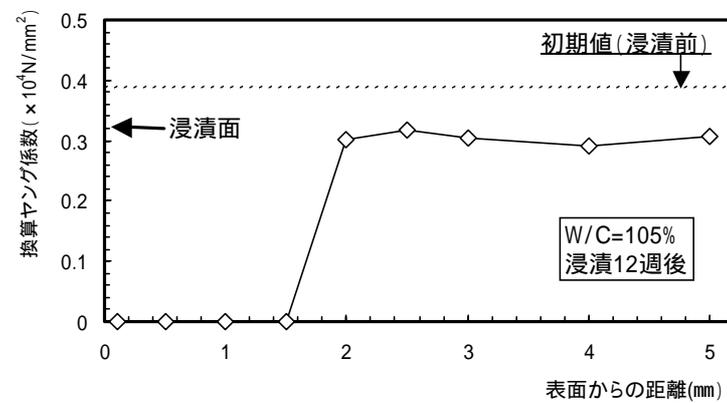
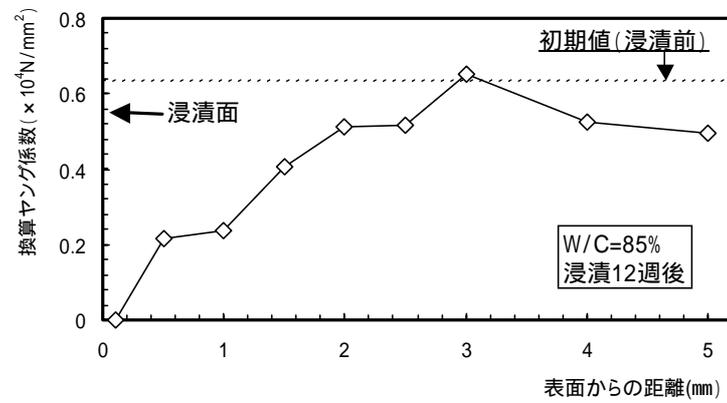
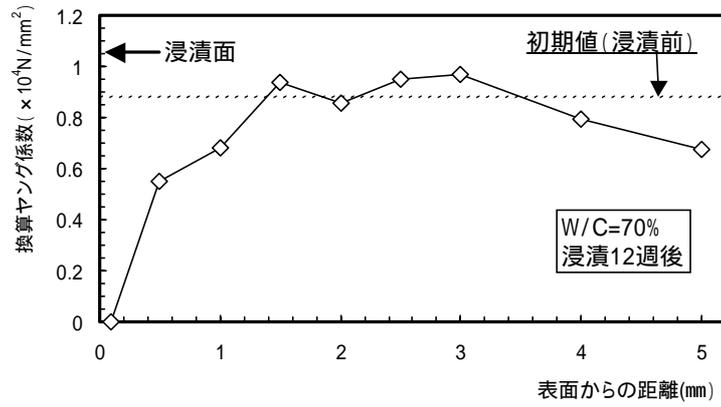
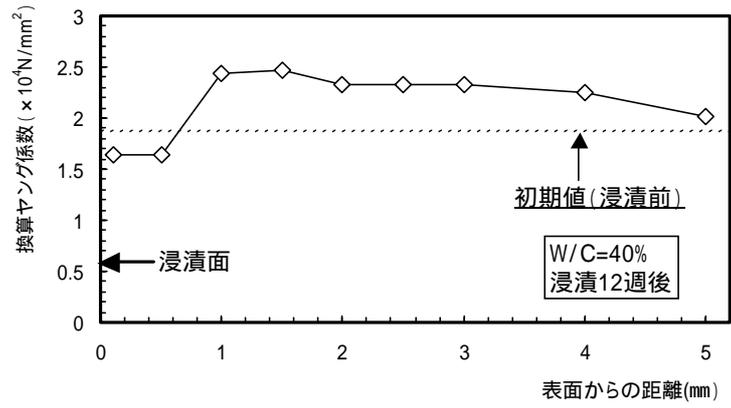


図 4-77 ピッカース硬度から換算したヤング係数の深さ方向の変化

表 4-30 ビッカース硬度から換算した圧縮強度とヤング係数

W/C=40%			
測定位置 (mm)	ビッカース硬度	換算圧縮強度 (N/mm ²)	換算ヤング係数 ($\times 10^4$ N/mm ²)
0.1	25.2	41.6	1.647
0.5	25.0	41.3	1.640
1	44.8	74.0	2.438
1.5	45.7	75.5	2.473
2	42.0	69.3	2.331
2.5	42.0	69.4	2.334
3	42.0	69.3	2.332
4	39.7	65.6	2.245
5	33.7	55.7	2.009
W/C=70%			
測定位置 (mm)	ビッカース硬度	換算圧縮強度 (N/mm ²)	換算ヤング係数 ($\times 10^4$ N/mm ²)
0.1	測定限界以下	0.0	0.0
0.5	5.01	8.27	0.548
1	6.88	11.4	0.681
1.5	11.0	18.2	0.939
2	9.67	16.0	0.858
2.5	11.2	18.6	0.951
3	11.5	19.0	0.967
4	8.66	14.3	0.796
5	6.77	11.2	0.673
W/C=85%			
測定位置 (mm)	ビッカース硬度	換算圧縮強度 (N/mm ²)	換算ヤング係数 ($\times 10^4$ N/mm ²)
0.1	測定限界以下	0.0	0.0
0.5	1.27	2.09	0.215
1	1.47	2.42	0.238
1.5	3.24	5.35	0.407
2	4.55	7.51	0.513
2.5	4.58	7.55	0.515
3	6.47	10.7	0.653
4	4.70	7.76	0.525
5	4.34	7.16	0.497
W/C=105%			
測定位置 (mm)	ビッカース硬度	換算圧縮強度 (N/mm ²)	換算ヤング係数 ($\times 10^4$ N/mm ²)
0.1	測定限界以下	0.0	0.0
0.5	測定限界以下	0.0	0.0
1	測定限界以下	0.0	0.0
1.5	測定限界以下	0.0	0.0
2	2.09	3.45	0.302
2.5	2.26	3.73	0.319
3	2.11	3.49	0.305
4	1.97	3.26	0.291
5	2.14	3.53	0.307

4.4.5 まとめ

浸漬試験による溶出劣化として、浸漬 12 週までのビッカース硬度の変遷を確認し、カルシウム溶出率との関係について整理した。本項で明らかとなった事項を以下に示す。

- ・ ビッカース硬度は、水と接していた表面近傍で低下する結果となり、水セメント比が大きいものほどその進行は速い。
- ・ カルシウム溶出率が高くなると、ビッカース硬度は低下する傾向にある。
- ・ ビッカース硬度と強度特性の関係をを用いることで、強度特性の深さ方向の変化を間接的に推定することができる。

上記の事項は浸漬 12 週までの結果であり、今後はさらに浸漬を経た後、同様の測定、分析を実施し、データを取りまとめていく予定である。

4.5 化学的変遷指標と水理・力学特性の関係のシステム化に向けたデータ整理

本実験では、セメント系材料の化学的変遷を代表的に表現する指標としてCaの溶出率に着目し、Caの溶出率と力学特性（ヤング係数、圧縮強度など）あるいは透水係数の変遷との関係を調べた。本章ではその問題点・適用性等について検討する。溶出率、ビッカース硬度、力学特性および空隙率の相互作用関係のイメージを図4-78に示す。

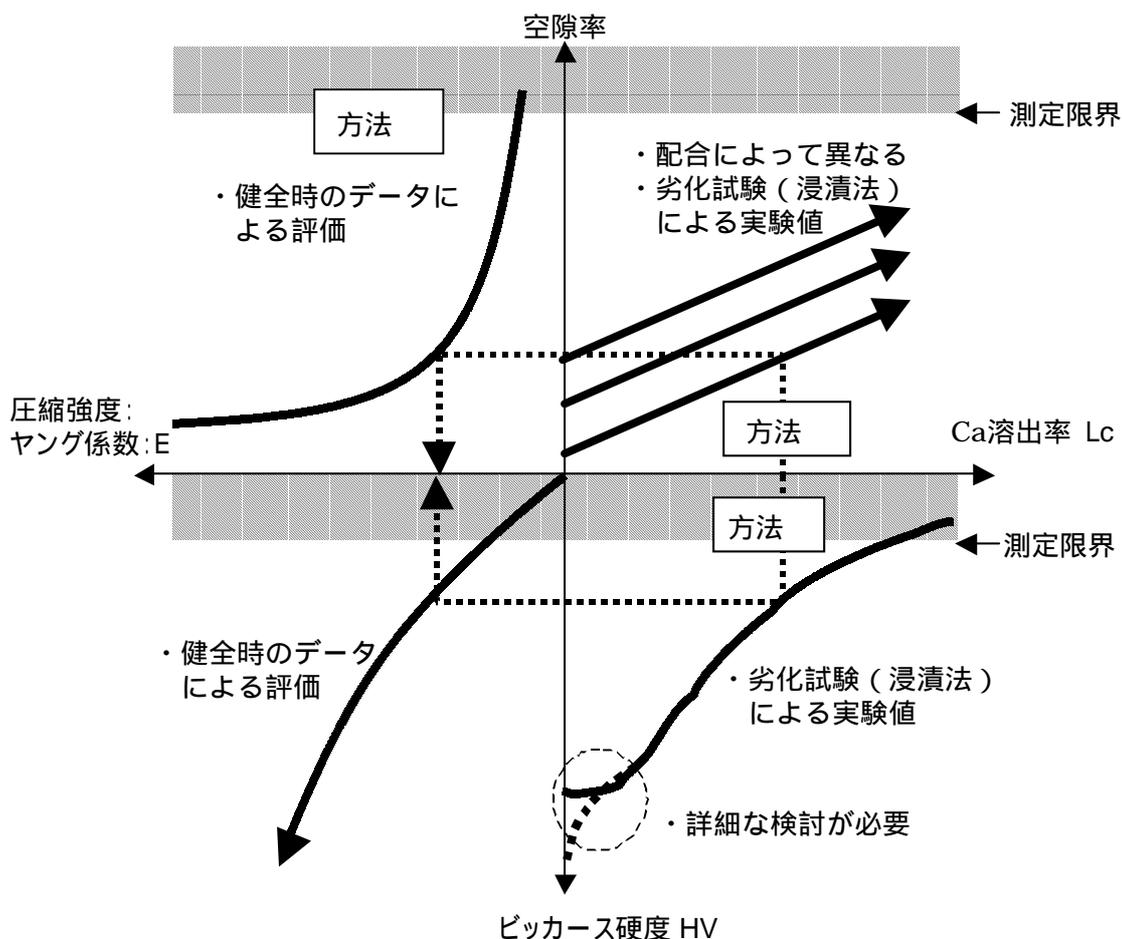


図 4-78 各物性の相互作用関係のイメージ

力学特性を把握する手法としては、以下に示すように、Ca 溶出率からビッカース硬度を介して求める方法（方法 ）、空隙率を介して求める方法（方法 ）、空隙率を算出する理論式（Buil モデル）を用いて求める方法（方法 ）の3つが考えられる。

方法	溶出率（解析）	実験	ビッカース硬度	力学特性（圧縮強度，ヤング係数）
方法	溶出率（解析）	実験	空隙率	力学特性（圧縮強度，ヤング係数）
方法	溶出率（解析）	理論	空隙率	力学特性（圧縮強度，ヤング係数）

方法 ビッカース硬度を介在させる方法（図 4-78 において右軸から時計回り）

現状のデータでは溶出率とビッカース硬度には、図 4-79 に示すような関係がある。また、ビッカース硬度とヤング係数(圧縮強度)の間には健全な供試体を対象とすると図 4-80、図 4-81 に示すような関係が得られている。今後、これらの関係式の精度を上げ、また、より変質が進んだ供試体にも適用できれば、溶出率からヤング係数(圧縮強度)を推定することが可能である。

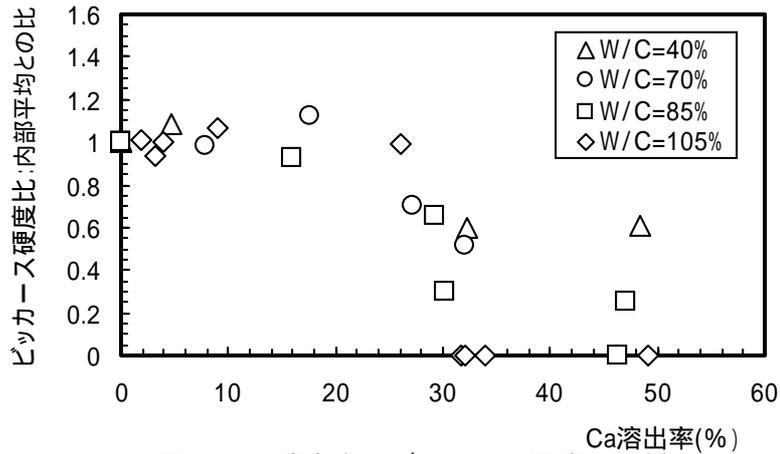


図 4-79 溶出率とビッカース硬度の関係

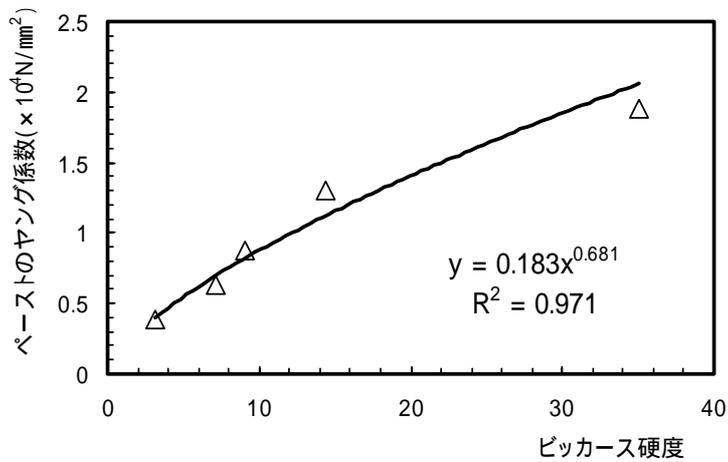


図 4-80 ビッカース硬度とヤング係数の関係

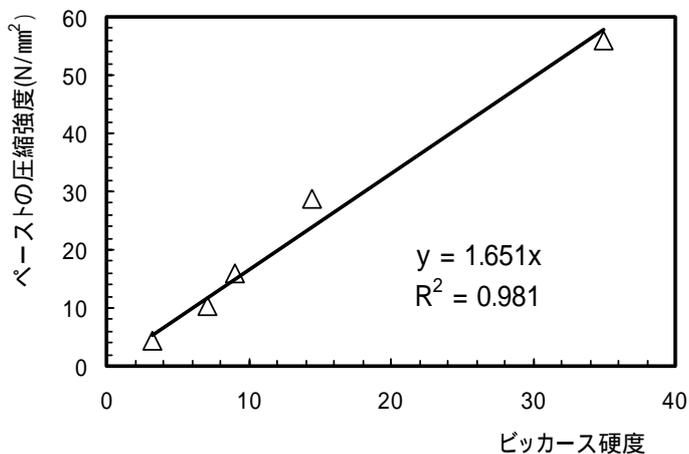


図 4-81 ビッカース硬度と圧縮強度の関係

ここで、図 4-79 はバラツキが大きく、溶出率が小さい時のビッカース硬度については、溶出の開始とともに低下するあるいは、溶出率がある一定量を超えて初めて硬度低下が生じるのかが明確になっていないため、定式化には詳細な検討が必要である。

また、溶出率が十分大きくなっていない時点のデータを用いているため、溶出が進んだ供試体についてのデータを集積したうえでその関係を明確化し、さらにはビッカース硬度とカルシウム溶出率との関係を明確化することが必要である。

一方、ビッカース硬度とヤング係数(圧縮係数)の関係は、溶出劣化が全体的に、かつ均一に生じたバルクの供試体を作製することが極めて困難であることから、本実験では健全時の力学特性とビッカース硬度の関係を求め、その関係を劣化時でも適用可能と仮定し、評価に用いる。新しい溶出手法が確立された際には、劣化時と健全時との相違を把握する必要がある。

方法 空隙率を介在させる方法 (図 4-78 において右軸から反時計回り)

現状のデータでは溶出率と空隙率には, 図 4-82 に示すような関係がある。また, 空隙率とヤング係数 (圧縮強度) の間には, 健全な供試体を対象とすると図 4-83, 図 4-84 に示すような関係が得られている。今後, これらの関係式の精度を上げ, また, より変質が進んだ供試体にも適用できれば, 溶出率からヤング係数 (圧縮強度) を推定することが可能である。

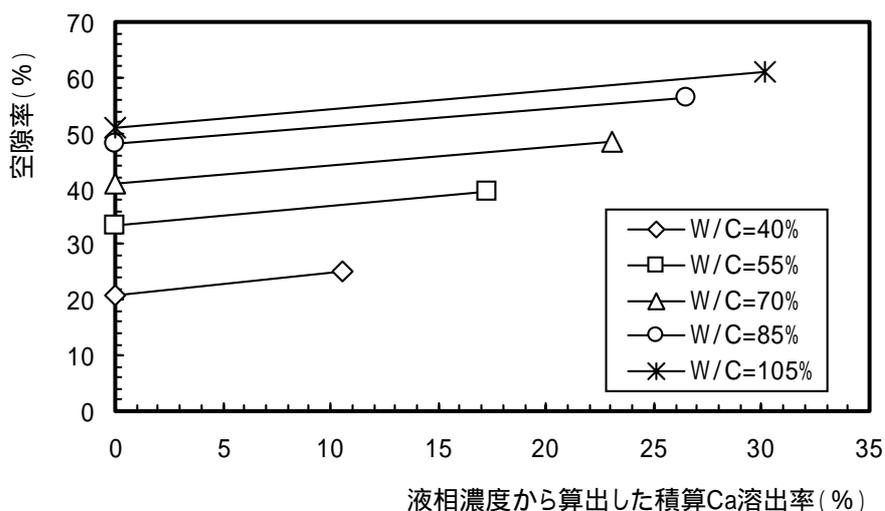


図 4-82 液相濃度から算出したカルシウム溶出率と空隙率の関係

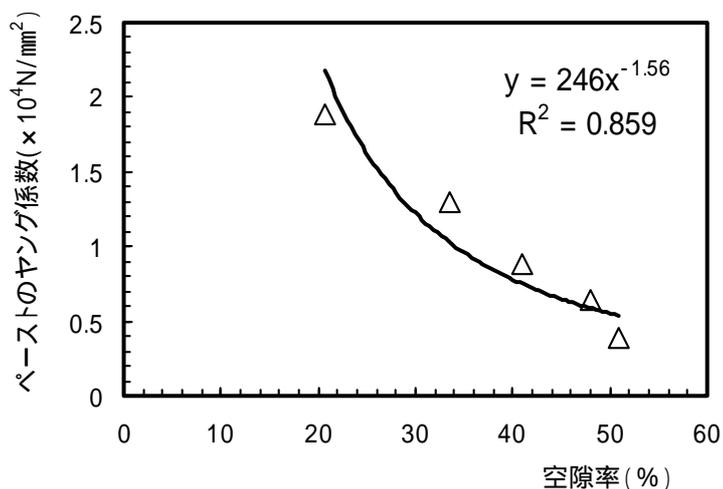


図 4-83 空隙率とヤング係数の関係

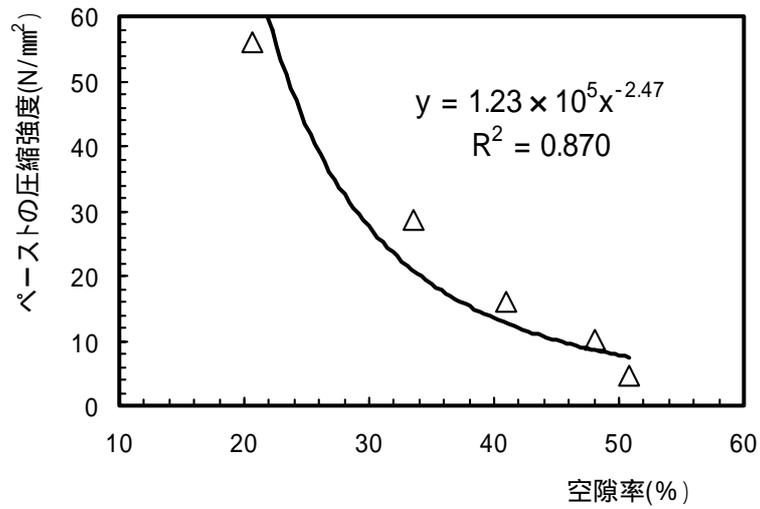


図 4-84 空隙率と圧縮強度の関係

方法 空隙率を算出する理論式 (Buil モデル) を用いて求める方法

図 4-85, 式 1) に示すように, 空隙率の増加は固相中のカルシウム減少量を水酸化カルシウムの体積として増加すると提案されている。今後, 水酸化カルシウムが残存しない場合などの適用性を明確にすれば, この関係を用いて空隙率の推定を行うことも可能である。

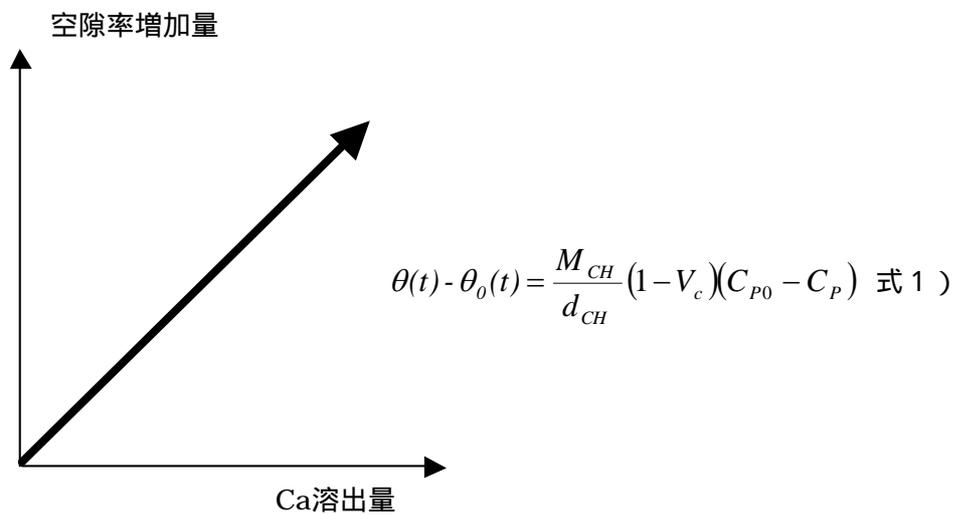


図 4-85 溶出量からの空隙率

水理特性（透水係数）を把握する手法として，Ca 溶出率から空隙率を介在して関係付ける方法と，力学特性の場合と同様に，空隙率の理論式を用いて空隙率を算出し，透水係数を求める手法の2つがある，その関係のイメージを図 4-86 に示す。

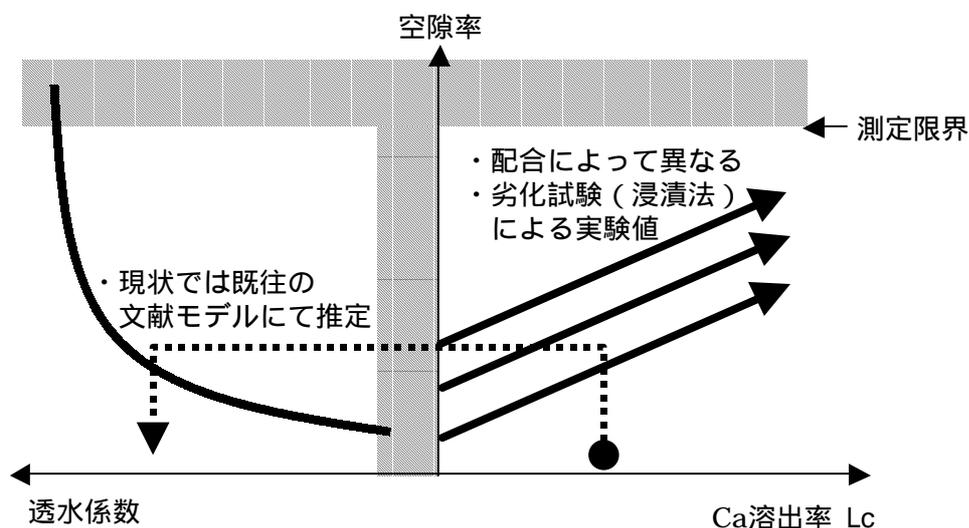


図 4-86 溶出率と透水係数の関係のイメージ

溶出率と空隙率の関係は図 4-82 に示したとおりであり，ここでも同様な考え方にて空隙率を推定する。また，図 4-87 に示す，既往の実験から得られた，空隙率と透水係数の関係式に，本実験で得られた空隙率を代入し，透水係数を算出する。

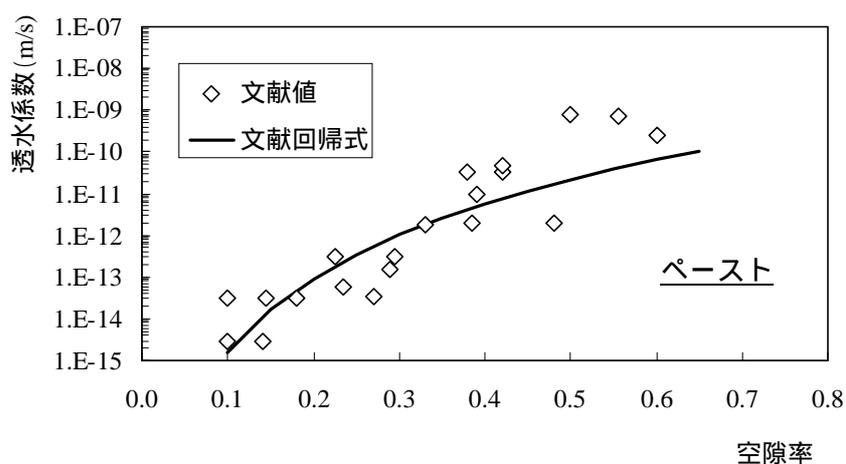


図 4-87 空隙率と透水係数の関係

4.6 まとめ

溶出によって変遷するセメント系材料の物理特性（透水係数，圧縮強度）について，実験的に検討した結果を以下にまとめる。

(1) 溶出量と空隙率の変化

- ・ 空隙率は浸漬 12 週後において初期値より 4～10%程度増加しており，また，水セメント比が大きいほうが空隙率の増加量が多い結果となった。
- ・ 水セメント比が高いケースの方が浸漬水中のカルシウム濃度は高くなっており，作用水量 0.4L 程度では飽和状態に近い 20mmol/L 程度の濃度を示していた。低水セメント比においては飽和になっていないことが確認された。また，いずれの水セメント比においても，作用水量 1.0L 程度まではカルシウム濃度に大きな低下は見られなかったが，作用水量 1.0L 以上で徐々に濃度が低下する結果となった。
- ・ カルシウムの溶出率は高水セメント比の方が大きい結果となり，W/C=105%で溶出率 30%程度，W/C=40%で溶出率 10%程度となった。
- ・ 溶出率の増加に伴う，空隙率の増加を水銀圧入法によって確認した。また，液相に溶出したカルシウム量を体積換算し，空隙の増加量と比較したところ，相関関係が確認された。
- ・ 空隙率から透水係数を算出することを試みたところ，既往の文献より，小さくなる傾向となった。さらに空隙率と透水係数の関係を整理する必要がある。

(2) ビッカース硬度と強度特性の関係把握

- ・ ビッカース硬度測定において，本実験では，試料調整方法を「乾式カット+エタノールを用いたガラス板による研磨+研磨粉粒径 2 μ m+超音波洗浄あり」，1 データあたりの測定数を 30 点以上とすることとした。
- ・ ペーストのビッカース硬度と圧縮強度に良い相関があることを確認し，その関係は， $y=1.651x$ ， y : 圧縮強度(N/mm²)， x : ビッカース硬度で示される。

(3) カルシウム溶出量とビッカース硬度の関係把握

- ・ ビッカース硬度は，水と接していた表面近傍で低下する結果となり，水セメント比が大きいものほど内部までビッカース硬度が低下する傾向が見られた。
- ・ カルシウム溶出率が高くなると，ビッカース硬度は低下する傾向にある。カルシウム溶出率とビッカース硬度比には相関が見られたが，モデル化のためにはデータが少ないため，この点については今後の課題となる。
- ・ ビッカース硬度と強度特性の関係をを用いることで，強度特性の深さ方向の変化を間接的に推定することができると考えられた。

(4) 今後の課題

- ・ 上記の結果は浸漬 12 週までの結果であり，溶出率が小さく，十分な劣化が確認できないケースもあった。よって，今後はさらに浸漬を経た後，同様の測定，分析を実施し，溶出の影響を顕著に受けた供試体についてデータを取りまとめていくことが必要である。
- ・ 今回は作用水交換型の浸漬法によって溶出実験を行った。液相分析の結果，作用水中のカルシウム濃度が飽和に達していないことが，計画当初の予定どおり確認された。不飽和の影響を把握する実験対象として，作用水を交換しない浸漬法によって同様の実験を行い比較することで，さらなる詳細な検討が可能である。
- ・ 溶出率と空隙率の関係を評価し，水酸化カルシウムの体積換算によって，空隙の増加率が精度良くトレースできることを確認した。しかし，溶出が進み，他元素の溶出が顕著となる，溶出率が上昇した時においても同様の確認が必要である。
- ・ 既往の検討結果を参考に，空隙率から透水係数を算出することが可能であることがわかった。しかし検討した既往のモデルが少ないため，空隙率（あるいは空隙径分布）と透水係数の関係をさらに広く調査し，適切なモデル，算出式を適用する必要がある。必要に応じては試験的な検討も必要であると考ええる。
- ・ 溶出率，空隙率，圧縮強度およびビッカース硬度はそれぞれが相互作用の関係に位置しているため，それらの関係を矛盾なく整理することが必要である。
- ・ ビッカース硬度とヤング係数，圧縮強度あるいは空隙率とヤング係数，圧縮強度の関係については，健全な供試体で得られた関係が劣化供試体についても適用可能と仮定している。よって，均一にバルクの供試体を劣化させるなど困難な課題があるもの，この仮定を実験的に確認する必要がある。
- ・ これらのデータを用いてモデル化する際には，測定データのばらつき，測定範囲なども考慮する必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 渡邊賢三, 横関康祐, 小関喜久夫, 大門正機: “ 実証的手段によるセメント系材料の Ca^{2+} 溶出挙動の検討 ”: 土木学会年次大会, 第 部門, pp.72-73, (1999)
- 2) T.C.Powers: “ Physical Properties of Cement Paste ”, Proceedings of the Fourth International Conference on the Chemistry of Cement, U.S. National Bureau of Standards Monograph 43, Vol.2, pp.577-613, (1962)
- 3) Denys Breyse, Bruno Gerard : “ Modeling of permeability in cement-based materials ”: part 1-uncracked medium, Cement and Concrete Research, Vol.27, No.5, pp.761-775, (1997)
- 4) 日本コンクリート工学協会: コンクリート技術の要点'01, (2001)
- 5) P. Faucon, F. Adenot, M. Jorda and R. Cabrillac: “ Behaviour of crystallised phases of Portland cement upon water attack ”, Materials and Structures, Vol.30, pp.480-485, (1997)
- 6) Taylor, H.F.W: “ A method for predicting the alkali ion concentration in cement pore solution ”, adv. Cem. Res. 1: 5, (1987)
- 7) M. Buil, E. Revertegat, and J. Oliver: “ A Model of the Attack of Pure Water or Undersaturated Lime Solutions on Cement, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes ”, 2nd Volume, STP 1123, ASTM, pp.227-241, (1992)

5. 通水試験と浸漬試験で得た知見の整合性の確認と評価への適用性

これまでに述べたように、通水法からは劣化過程での試料全体の透水係数の変化、通水液の pH の変化、ならびに、各分析点での試料全体の圧縮強度、劣化部の空隙径分布および固相内の組成分布、さらに確認のため、劣化後の試料のビッカース硬度分布を得た。また、浸漬法では劣化過程の各分析点での試料全体の空隙率、固相内の組成分布、各部位におけるビッカース硬度を得た。今後の処分システム全体の評価に資するため、これら知見を整理し、通水法および浸漬法相互のデータの補完方法について検討する。

5.1 双方のデータの比較

水セメント比 40～105%の初期試料ならびに通水法によって劣化させた水セメント比 85%、105%の供試体の空隙率と圧縮強度の関係を図 5-1 に示す。図中の直線は、本研究に用いた初期試料ならびに通水劣化後の試料の空隙率と圧縮強度の関係を指数関数に近似したものである。図から読みとれるように、圧縮強度は空隙率の上昇に伴って低下しており、両者には通水劣化後の試料も含め強い相関があることがわかる。空隙率は、透水係数との強い相関も一般的に確認されており、空隙率を共通のパラメータとした水理および力学特性の整理が可能であると考えられる。

また、水セメント比 40～105%の初期試料ならびに通水法によって劣化させた水セメント比 85%、105%の供試体のビッカース硬度と圧縮強度との間には、図 5-2 に示すように全体としては強い相関があるが、浸漬試験に用いた試料と、通水試験に用いた試料との間で異なる関係が得られた。とくに、水セメント比の同じ初期試料の圧縮強度が異なる結果となった。これは、初期試料の圧縮強度測定方法に差異がある（試料寸法等の違いから、浸漬試験用試料は JIS A 1108 に準拠した方法、通水試験用試料では JIS A 1216 に準拠した方法で、それぞれ測定した。）こと、および低圧縮強度では測定精度を得にくいことに起因するものと考えられ、両手法による測定値の差異についての検討が必要である。また、4.3.1 項で検討したように、ビッカース硬度の測定値に対して約 20%の標準偏差があり、本結果をもって直ちに両者の比較が出来ないかどうかを判断することは出来ない。今後のデータの蓄積によって、測定限界を含めた議論が必要である。

次に、圧縮強度の代用特性であるビッカース硬度を用いた整理に関しても、図 5-3 に示すように、通水法と浸漬法のデータは共通の傾向を示しており、また、その結果もほぼ一致しているため、ビッカース硬度を代用特性として測定し、その値から推定した強度を用いた評価

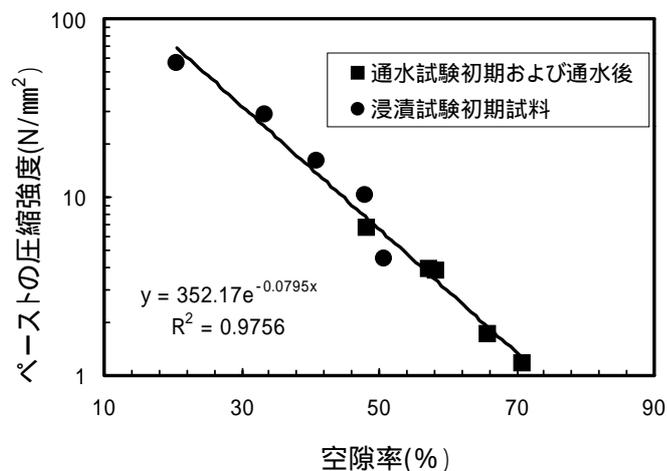


図 5-1 各試料の空隙率と圧縮強度の関係

も可能と考えられる。なお、ここで、縦軸のビッカース硬度比は、通水試験および浸漬試験で用いた試料の内部におけるカルシウム溶出率0%の領域（便宜上、未変質部とする）の平均値との比を示すものである。

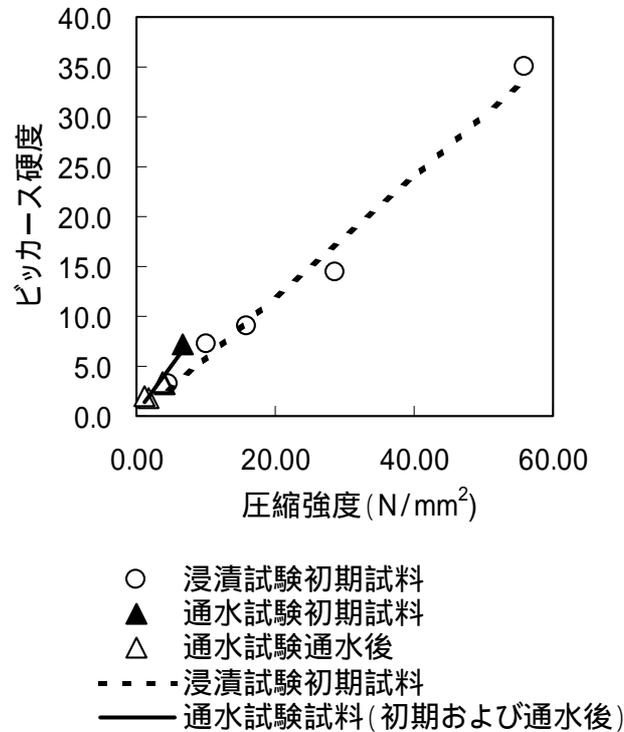


図5-2 圧縮強度とビッカース硬度との関係

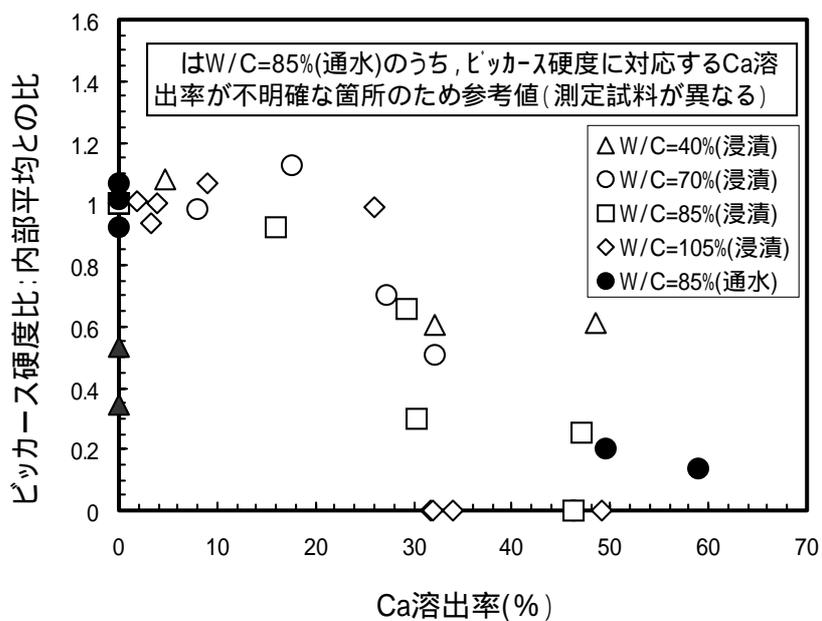


図5-3 試料のCa溶出率とビッカース硬度との関係

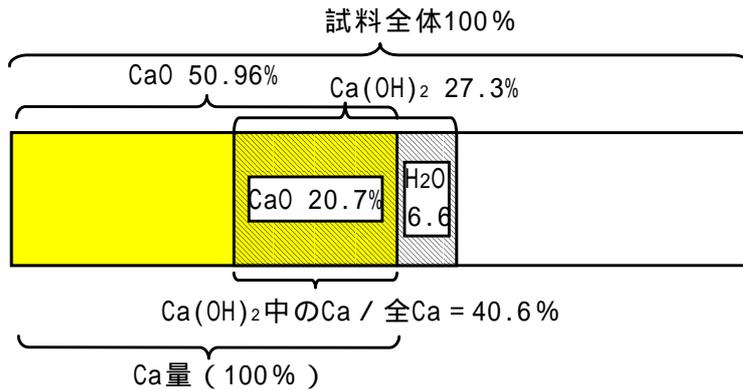


図5-4 Ca(OH)₂によるカルシウム溶出率算出の模式図

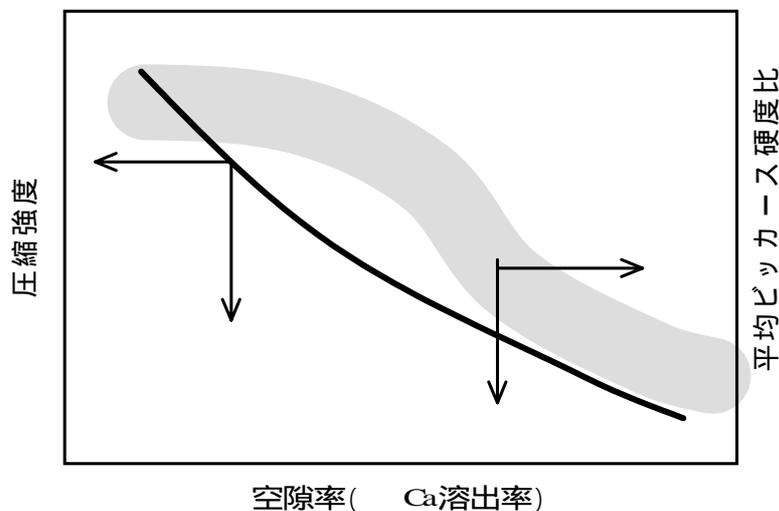


図5-5 Ca(OH)₂の溶出に伴う空隙率の変化に対する圧縮強度及びビッカース硬度の変化の模式図

5.2 カルシウム溶出率および空隙率による各試験データの評価手法

化学的劣化と圧縮強度の変化との関係を論じるためには、劣化に伴う試料内部の微構造の変化と強度の変化，ならびにその代用特性であるビッカース硬度との関係を整理する必要がある。通水劣化試料を含め、試料のビッカース硬度は、カルシウム溶出率をパラメータとした場合には、前述の図 5-3 のような傾向を示す。Ca 溶出率が高くなるとともにビッカース硬度は低下したが、その低下率は Ca 溶出率が 20～30%以下の領域では緩やかであった。Ca 溶出率が 30～50%の領域では急激にビッカース硬度が低下した。表 3-3 に示した Ca(OH)₂ 量ならびに表 3-4 に示した試料中のカルシウム量とから、全カルシウムに占める Ca(OH)₂ 中のカルシウムは約 41%である(図 5-4)。Ca 溶出率 20%～30%は TRU 廃棄物処分概念検討書に示された RegionII (Ca(OH)₂ が溶解度を制限する領域)に該当し、その期間のビッカース硬度の変化は小さく、また、同じ RegionII であっても、カルシウム溶出率の比較的大きい 30%～40%の領域では、ビッカース硬度は大きく低下するということが示された。一方、この領域でのセメントペースト内の構造の変化は、溶解度制限固相である Ca(OH)₂ の溶出に支配されていると考えられる。そのため、この領域での空隙率の変化は Ca(OH)₂ の溶出量の変化に対して直線的なものであると考えられる。また、試験前のペ

ペースト試料ではビッカース硬度は図 5-6 に示すように空隙率に対してほぼ単調な変化を示している。このため、劣化前の試料の空隙率 vs ビッカース硬度の関係と劣化過程における空隙率の変化に伴うビッカース硬度の変化とは一致しない。また、圧縮強度と空隙率とは図 5-1 に示すように単調な関係を示し、この関係は劣化後の試料でも同様であるのに対して、劣化過程におけるビッカース硬度の変化は図 5-5 に示すように単調な関係ではない。したがって、この領域での取り扱いを詳細に検討する必要があることが分かった。

この相違の原因は、ビッカース硬度が試料全体の代表値ではなく、圧子を降ろした位置の特性値であることに起因しているものと考えられる。すなわち、圧縮強度測定では、試料のマトリックスおよびその間隙に存在する鉱物全体の影響を受けた強度を測定しているのに対し、ビッカース硬度は微小部のマトリックスの強度を測定しているため、本節の冒頭で述べたような劣化による微構造の変化が反映されているためと考えることができる。

具体的に考察すると、RegionII までの劣化ではセメント系材料の主な結合材である C-S-H によるマトリックスに大きな変化はなく、その間隙を充填する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の変化に伴って、全体の圧縮強度は低下する。一方、ビッカース硬度では、圧子を降ろした周辺のマトリックスの強度が測定されるので、間隙を充填する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の影響を受けにくいものと考えられる。

しかし、3章で示したように、通水試験後の試料の固相組成を詳細に分析すると、Ca 溶出率の低い ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ が残存していると考えられる) 部分でも C-S-H の溶出が起きている可能性がある。従って、この領域での Ca 溶出率ごとの空隙率とビッカース硬度との関係を詳細に検討、整理することによって、異なるカルシウム溶出率でも図 5-6 に示す関係が成立するか否かを確認し、図 5-7 および図 5-8 に示すように劣化状態での空隙率、カルシウム溶出率とビッカース硬度との関係を整理することが必要である。

また、通水試験においては、水セメント比の高い試料を用いて加速試験を行ったが、このような試料と水セメント比の低い現実的なコンクリートとの相違を明らかにし、加速試験の結果から現実的なセメント系材料の諸特性を推定する手法を考察していくことが必要である。

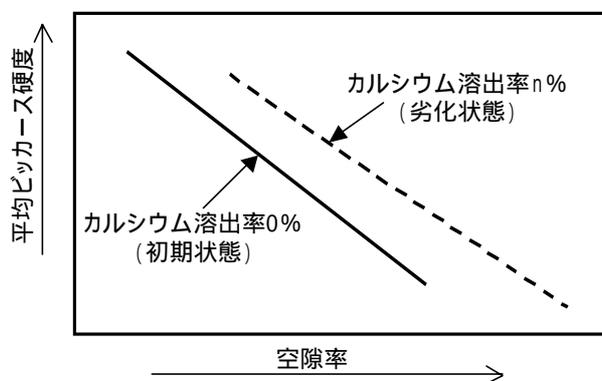


図 5-6 ペースト試料の空隙率とビッカース硬度との関係

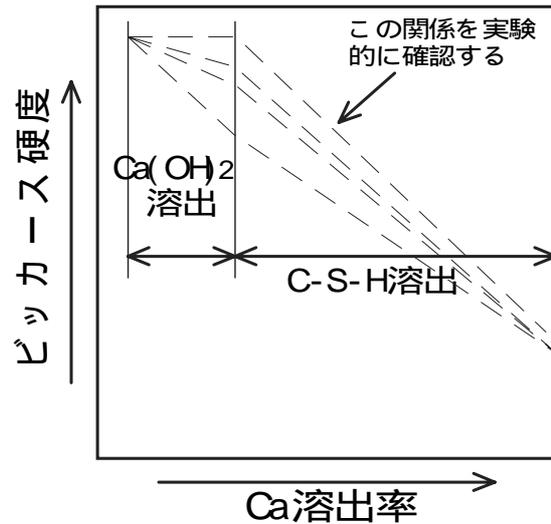


図5-7 Ca溶出率に対するビッカース硬度変化の予想(模式図)

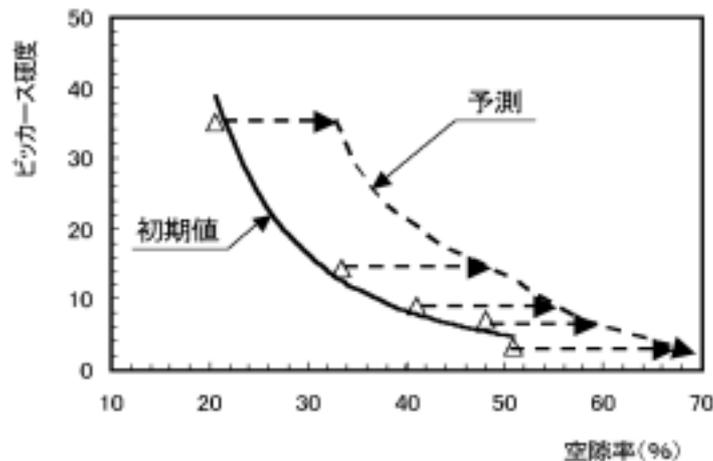


図 5-8 異なるカルシウム溶出率での空隙率とビッカース硬度の整理模式図

本研究では、上述のように、カルシウム溶出率をパラメータとして、通水試験結果と浸漬試験結果とを得て、共通の特性として、空隙率、カルシウム溶出率ならびにビッカース硬度を用いて相互のデータの補完を行える可能性を示した。しかし、これまでの結果では、異なるカルシウム溶出率での空隙率とビッカース硬度との関係を得るに足るだけのデータ点数を取得できてはいないため、得られた値から直接的に劣化時の諸特性を推定できるものとはなっていない。そのため、今後は、通水試験においても、固相分析時に各部位でのビッカース硬度の測定を行い、図 5-7、図 5-8 に模式的に示すようなカルシウム溶出率ごとのデータを整備し、また、異なるカルシウム溶出率におけるデータ相互の関係の整理をも検討することによって、変質過程における空隙率と諸特性（水理・力学特性）との関係を明らかにする。

6. セメント系材料の変遷による化学 / 水理 / 力学パラメータの変遷予測手法 / モデルに関する検討

6.1 概要

処分施設の設計および安全性評価のためには、処分施設の長期挙動を正確に把握することが重要であり、3章、4章においては実験的なアプローチによってセメント系材料の変遷を検討している。

しかしながら、放射性廃棄物処分施設において、対象とされる安全性評価期間は極めて長く、解析的な手法によって評価することが現段階では最良と推察される。そこで、本章においては、セメント系材料の変遷を対象とするモデルを整理すると共に、水理パラメータ、物理パラメータを、化学的変質と関連づけた評価に関する既存の研究例、既存の評価手法（モデル）に関する調査、検討を行った。

6.2 文献調査方法

文献調査のデータベースは、JICST（科学技術振興事業団が作成・提供する文献ファイル）とした。今回の調査では、溶出に関するモデル、強度に関するモデル、透水係数に関するモデル、空隙に関するモデルについて調査を行った。

文献調査に用いた主なキーワードを以下に示す。

第1キーワード：セメント，ペースト，モルタル，コンクリート

第2キーワード：溶出，溶解，溶脱（溶出モデル）

強度，ヤング係数，弾性係数（強度モデル）

透水（透水係数モデル）

空隙，細孔（空隙モデル）

第3キーワード：モデル，解析，評価手法，計算，など

6.3 調査結果

6.3.1 溶出モデル

セメント系材料の水中への溶出に関してモデル化・実験的評価・解析モデル・寿命評価が行われている文献の内、寿命評価が可能な解析モデルを論じている 12 件の文献について調査を行い、それらの概要についてまとめた。

以下では、これらを溶出劣化モデルについて、劣化メカニズム，固液平衡関係，Ca の移動モデル，Ca 溶出に伴う空隙増加モデル，その他について分類して総括する。

(1) 溶出による劣化メカニズム

作用する水に酸などが含まれず，水の流れにより物理的な摩耗などが起きない，mild な環境条件下での，既往の文献における溶出劣化進行メカニズム¹⁾は共通認識として，以下のようにまとめることができる。

K, Na といったアルカリ成分の溶出

コンクリート表面から接触する水への $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (主に細孔溶液中のイオン) の溶出
表面近傍との $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度差を緩和するように内部の細孔溶液中の Ca^{2+} と OH^- が表面方向に移動

細孔溶液相の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度が低下した部分で固体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が細孔溶液に溶解。 ~
の繰り返しは、ある部位で固体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解によって消費されつくすまで継続する。
それまでは細孔溶液は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和状態。

(固体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費された部位で)セメントの主要水和生成物である C-S-H 中の CaO
が細孔溶液中に Ca^{2+} と OH^- として溶解

上で溶解した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も同様に濃度勾配を緩和するように Ca^{2+} と OH^- が表面に移動
で C-S-H 中の CaO が溶解して C-S-H の Ca/Si 比が低下した部位が脆弱化

(2) 固液平衡関係モデル

簡便なモデルとしては、溶解試験データを固相の Ca 濃度 (C/S) と細孔溶液中の Ca^{2+} 濃度の相関関係を定式化している。

一例を図 6-1 に示す。

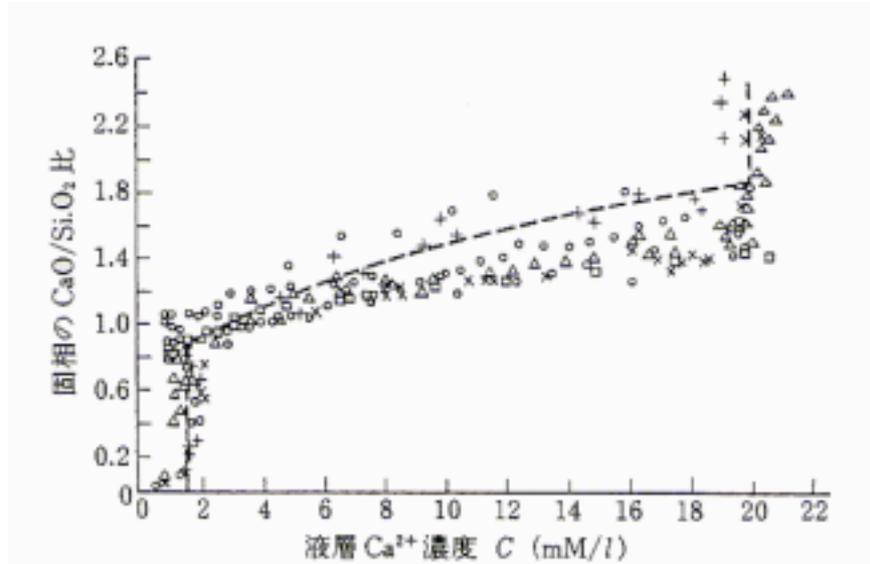


図 6-1 固液平衡関係モデル²⁾

一方、熱力学平衡モデルによる固相成分と細孔溶液中の成分に関する詳細なモデル化が Berner³⁾らによって行われている。

(3) Ca の移動現象モデル

Ca の移動現象は、基本的にはコンクリート内部と外部環境の Ca イオンの濃度差に起因する拡散問題として取り扱われている。

促進実験の作用水量中に含まれる Ca 濃度として算出する実験式による方法が提案されている³⁾⁴⁾。ただし、促進実験が必ずしも実構造物での劣化現象を模擬できているとは考えられないため、長期予測を行う場合には今後詳細な見直しが必要であると考えられる。

一方、拡散方程式の理論解を用いているもの⁵⁾や数値解析により求めるモデル⁶⁾⁷⁾などが提案されている。ここでは、解析モデルが実際の劣化現象を模擬できているかという点と、入力する定数の信頼性が今後の課題であると考えられる。

(4)カルシウム溶出に伴う空隙増加モデル

Buil は、カルシウムの溶出に伴うセメント硬化体中の空隙比の増加に関する理論的なモデル⁶⁾として、以下の式を与えている。

$$= n_0 + \frac{M_{CH}}{d_{CH}}(1 - V_c)(C_{p0} - C_p)$$

ここに、 n : 空隙比(空隙率/100), n_0 : 初期空隙比(浸漬前), M_{CH} : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分子量(g/mol),
 d_{CH} : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の密度(g/L), V_c : セメントの容積比

C_{p0} : 固相の初期カルシウム濃度(mol/L), C_p : 固相カルシウム濃度(mol/L)

このモデルは、カルシウムの溶出による空隙増加のみを考慮したモデルであるが、長期にわたって水が作用する場合は他のイオンも溶け出すと考えられるため、このモデルでは十分ではない。

渡邊らは、カルシウム以外のイオンの溶出を考慮したモデル⁸⁾として、以下の式を提案している。

$$= n_0 + \frac{M_{CH}}{d_{CH}}(1 - V_c)(C_{p0} - C_p) + \alpha(1 - V_c)(C_{p0} - C_p)$$

ここに、 α : 他イオンの溶出による影響を示す係数

上記のモデルを用いることによって、溶出に伴う空隙率増加を予測することがある程度可能であると考えられる。

(5) その他のモデル

数は少ないものの、化学的なモデルの他に化学モデルと力学モデルの相関を論じている文献も見られる。コンクリートに要求される性能は透水係数や強度といった物理的な性能が主となるため、これらのモデルの検討が重要になってくるものと思われる。

(6) モデルによる長期予測の例
 長期予測の例を以下に示す。

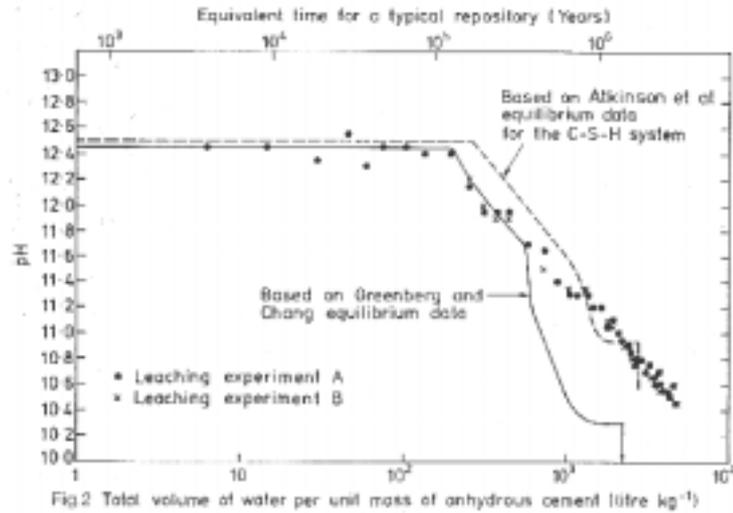


図 6-2 pH の経時変化予測例⁴⁾

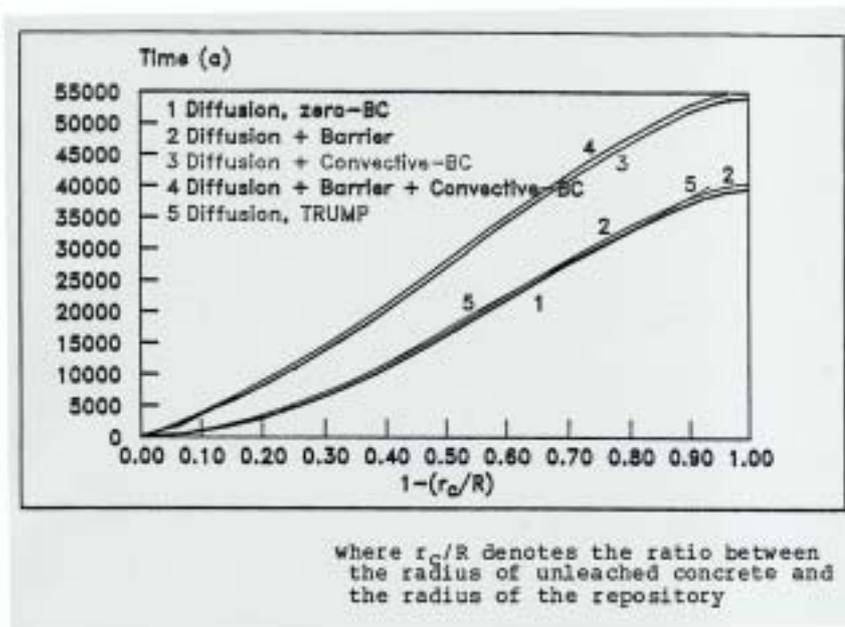


図 6-3 Ca 水和物溶出比の経時変化予測例⁵⁾

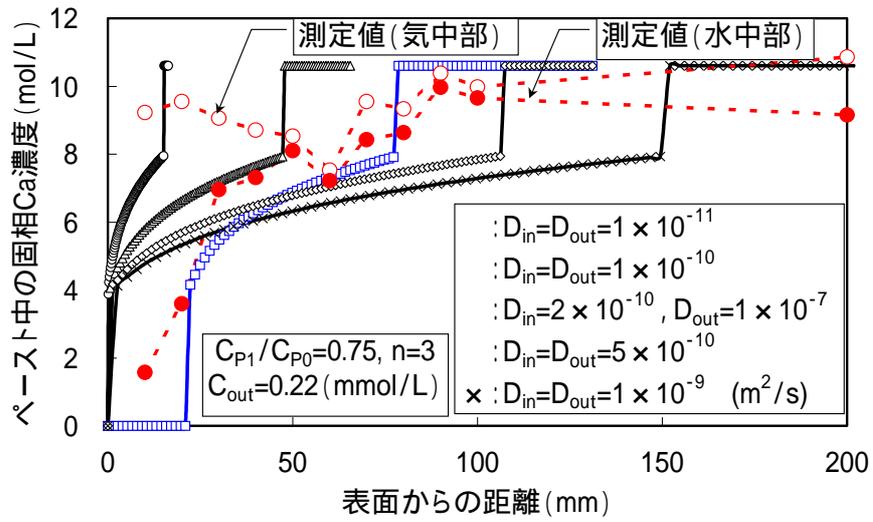


図 6-4 解析結果と実測結果の比較 (拡散係数の影響)⁷⁾

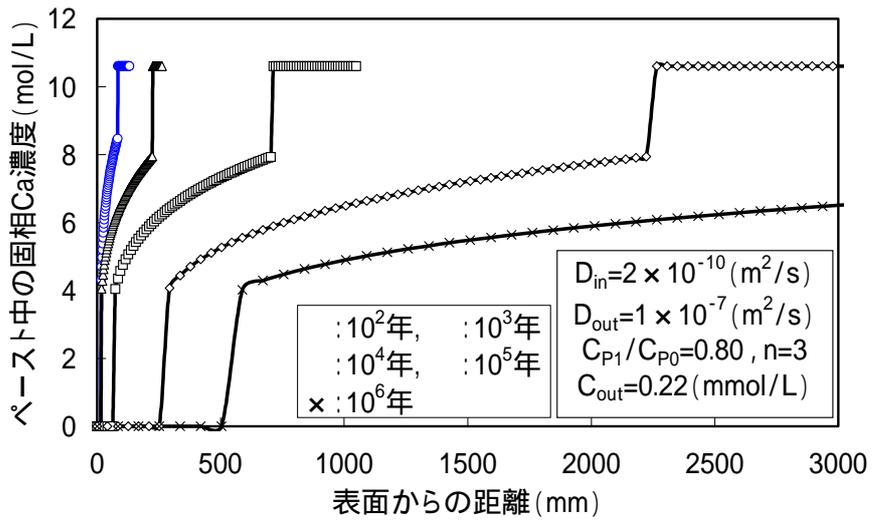


図 6-5 長期試算結果⁷⁾

(7)まとめ

コンクリートから地下水中へ Ca を中心とした各種成分が溶出する現象をモデル化し、長期予測へつなげる可能性のあるモデルについて文献調査を行った。

その結果、以下に示すモデル化が必要であり、いくつかの詳細なモデルが提案されていることが分かった。

- ・セメント水和物組成のモデル化
実験式が中心
- ・コンクリート中での固相成分液層成分の平衡関係モデル
実験式が中心
- ・Ca を中心とした物質移動モデル
実験式によるもの
拡散方程式の理論解によるもの
拡散方程式を用いた数値解析によるもの

6.3.2 強度モデル

処分場の長期安定性を評価する上で、コンクリート強度（ヤング係数）の長期変遷は極めて重要であり、詳細な検討が必要である。一般に圧縮強度のモデルは、比較的短期間を対象としており、養生後の強度を評価するものである。よって、長期安定性を評価する上で必要な、数万年に及ぶような長期における強度を評価したモデルは極めて少ない。

しかしながら、比較的短期間におけるコンクリートの強度特性に影響する要因について注目することは、長期的な変遷を評価する上でも重要となる。例えば、強度特性に及ぼす空隙率の影響を評価し、空隙率と強度の関係をモデル化する。一方で長期変遷における空隙率の変遷を評価し、これらを連結することで、強度に関する長期変遷が評価可能となる。

そこで、強度に関する文献を調査し、長期安定性に应用可能なモデルの抽出の一助とする。

コンクリートにとっての強度は、最も重要な要求性能の一つでありこれまでに多くの検討がなされている。また過去の委員会活動によって、強度に関するモデルが詳細に整理されている。日本コンクリート工学協会、材料設計支援システム研究委員会（1996-1998）がまとめた、「材料設計とコンクリート構造物の性能に関するシンポジウム、委員会報告、論文集、pp.108-120」において下記に示すように既往の成果がまとめられている。

- (1) コンクリートの調合と強度の関係を表すモデル
- (2) 材齢と強度の関係を表すモデル
- (3) 養生温度と強度の関係を表すモデル
- (4) 空隙量と強度の関係を表すモデル
- (5) セメントの水和反応量と強度の関係を表すモデル

この中で特に(4)、(5)が本研究の目的に有効である。そこで、(4)あるいは(5)に分類されるモデルを検討した文献を主に下記にその概要を示す。

セメントの水和機構を考慮したコンクリート強度増進の検討⁹⁾

コンクリートの強度増進をセメントの水和反応に依存したセメントペースト部分の空隙の減少によるものと考え、その過程をモデル化したものである。

筆者らはコンクリートの圧縮強度と空隙構造の関係について広範な実験を行い、knudesen による強度式中の粒径を空隙径と読み替えた以下の式を提案した。

$$F_c = BD^{-b} \exp(-aP) \quad \text{式 1}$$

ここで、 F_c ：コンクリート強度、 D ：空隙径、 P ：空隙率、 B 、 a 、 b ：定数
養生条件の差が小さい場合、Ryshkewitch の式を適用する。

$$F_c = F \exp(-NP) \quad \text{式 2}$$

ここで、 F ：空隙率 0 の強度、 N ：定数

$$P = 1 - \frac{C/\rho}{C/\rho + W} - \frac{C/\rho}{C/\rho + W} Ah = 1 - \frac{1 + Ah}{1 + \rho W / C} \quad \text{式 3}$$

セメントの水和反応をここでは、セメント構成化合物の半数を占める C_3S の水和反応形態に対応するモデルとして誘導している。水和度は藤井らが提案したセメント粒子の反応層厚についてのモデルに、材齢無限大での反応速度が 0 になるように修正している。

$$-d/dt = K D^D \quad \text{式 4}$$

ここで、 K ：反応定数 $K = A \exp(-B/T)$ 、 T ：絶対温度、 r ：未反応半径、 A 、 B ：定数、 D ：全面浸入反応開始時の未反応半径と仮定する。

反応速度よりセメントの水和反応率を決定する。

水和反応率と式 3 から空隙率 P を決定する。

空隙率と強度の関係を示した式 2 と空隙率を算出する式 3 より強度の経時変化を求める。

セメントペーストレベルの圧縮強度は理論的に構築されている。

水和反応による空隙率低下を加味し、空隙率と圧縮強度の関係を基礎とした強度推定モデルである。かつ温度依存、セメント粒子径を解析に反映できる。その一方で、 C_3S の水和仮定をセメント全体に仮定している、ペースト強度からコンクリートへの変換が実験的であることなどが問題としてあげられる。実験値から逆算する必要がある係数は、 N 、 A である。

セメントの水和度と空隙率の変化を考慮したコンクリートの強度増進モデル¹⁰⁾

既報の圧縮強度モデルに加えて、セメント水和生成物の粒径の影響を加えた。かつ空隙率と強度の関係をさらに検討した。

既報では、Ryshkewitch の式 ($F_c = F_{exp} (- NP)$) を採用していたものの、水セメント比の相違を十分に評価できない欠点があった。そこで、等しい空隙率においても水セメント比により圧縮強度が異なることを表現可能な吉野・鎌田式を適用した。

$$\ln(F_c) = (\ln(F_0) - \ln(F_r)) \cdot (P - Pr) / (P_0 - Pr) + \ln(F_r)$$

F_c : コンクリート強度, F_0 : 表面反応終了時の強度, F_r : 完全水和時の強度, P_0 : 表面反応終了時の空隙率 = $1 - (1 + V \cdot hc) / (1 + \quad \cdot W/C)$, P : 空隙率 = $1 - (1 + V \cdot h) / (1 + \quad \cdot W/C)$, Pr : 完全水和時の空隙率 = $1 - (1 + V \cdot hf) / (1 + \quad \cdot W/C)$

これらによって、前方のモデルに粒径の影響を加えた結果、水セメント比、材齢、養生温度、セメントの種類、比重および比表面積によりコンクリートの強度増進を総合的に評価可能なモデルが得られた。

水和モデル、水和物生成モデルは理論的に構築されているものの、セメントペーストレベルからコンクリートへの変換が十分に検討されていない。遷移帯の影響を把握あるいは仮定する必要がある。

混和材を混合したセメントペーストの水和度と強度性状に関する一考察¹¹⁾

立方体(セル)内の球の体積と立方体表面の接触面積の幾何学的関係から強度比を求め、長期材齢の強度を予測する方法を提案している。

本モデルの仮定

1. セメント粒子は同じ粒子半径をもつ球とする
2. セメント粒子は水セメント比で決定される一辺を有する立方体の空間(セル)の中に一個含まれているものとする
3. セメントの水和反応生成物は、セメント粒子の周りに均一に生成し、その膨張は同心円状に進むものとする
4. セメントの水和反応は、周囲に存在する他のセメント粒子に接触した場合には、接触部分の水和反応はそれ以上進行しないものとする
5. 強度は水和反応過程で増大する粒子間の接触点や接触面積によって発現し、接触面積の一次関数で表現できる。なお以上の条件に加えて、混和材の水和反応についてもセメントと同様の反応を呈するものと仮定した。

強度はセメントが水和してセル全体が水和物で埋め尽くされると、セメントの水和反応が停止して最終強度 : F に達することとなる。 F との強度比は接触面積比 R_s にて評価することが可能。その R_s は水和度 w_{cal} との関係によって表現可能であり、

$$R_s = f(c_{al})$$

$$= -0.013371 + 0.17133 c_{al} + 3.1006 c_{al}^2 - 11.868 c_{al}^3 + 23.732 c_{al}^4 - 22.848 c_{al}^5 + 8.7254 c_{al}^6$$

セメントペーストの圧縮強度をセメント粒子の空間配置，水和生成物の接触による水和反応の停止などの仮定から算出したもの。ペーストでは評価可能であるものの，コンクリートへの応用は実験係数に依存している。

混和材を混合したセメントペーストの水和度と動弾性係数との関係¹²⁾

既報¹¹⁾でセメントの水和度からセメントペースト強度を推定するモデルを提案している。セメントの水和反応過程を動弾性係数から推定し，モデルに反映することを目的としている。セメントペースト硬化体によって実験を行い，圧縮強度，動弾性係数および水和度を測定した結果，水和度と動弾性係数の間には以下の関係があるとしている。

$$y = a \cdot x^b \quad \text{式 1}$$

ここで， y ：水和度， x ：動弾性係数を示す。各係数は文献参照。

圧縮強度と動弾性係数の関係は以下の式で与えている。

$$y = c \cdot d^x \quad \text{式 2}$$

ここで， y ：圧縮強度， x ：動弾性係数。各係数は文献参照。また圧縮強度と水和度も式 2 によって表現可能であり，各係数は文献参照。これらの関係からセメント硬化体の動弾性係数から結合材の水和反応過程を評価することが可能であり，文献へ適用が可能である。あくまで，既往のモデルに適用可能なデータの採取である

セメントの水和反応による強度発現のモデル化¹³⁾

目的：セメントの水和反応と水セメント比の影響を組み合わせたモデルから，セメントの水和反応によって結果的に形成されるセメント硬化体の組織構造との関係から強度発現速度を定量化すること。

Powers のモデルを基礎モデルとして適用。

仮定：セメントの水和生成物種類は考慮しない

生成する水和物は一定体積の増加をする

接触面積と強度が比例する

セメント粒子のサイズは同一「均一分散モデル」あるいは2種「凝集モデル」

筆者らのエーライトの水和反応モデル

仮定：エーライト粒子サイズによらず，厚さ方向に均一に反応する

反応速度は初期の拡散律速の反応と，後期の第 2 の拡散律速の反応で表現可能

このモデルによってエーライトの水和反応が実現象を良く表現できることを確認済み。

上記 2 モデルを連成させ、水和による強度増加を実験と解析で評価した結果、凝集モデルによって比較的良く現象を表現できることを確認した。

セメントの水和反応・組織形成モデルを用いたコンクリートの強度発現推定¹⁴⁾

C₂S, C₃S の水和反応速度を水とセメント成分の濃度の両方に比例するとした二次反応の理論より構築したセメント水和モデルを用い、セメントペースト中の総細孔量、セメントペーストの強度発現をシミュレートした。

ペーストの強度発現モデルは水和モデルにより算出されるセメント粒子と水との界面近傍の水和生成物の量と密度からペーストの総細孔量を算出し、既往の検討から得られている空隙量と圧縮強度の関係（式 1）からペースト強度を算出した。

$$F_p = F_{p_{\max}} \exp(-bTPV)$$

ここで F_p : セメントペーストの強度 (N/mm²) , $F_{p_{\max}}$: セメントペーストの終局強度 (N/mm²) , b : 定数 , TPV : セメントペースト中の総細孔量 (cm³/g) であり , $F_{p_{\max}}$ および b は筆者らによって経験から決定された数値である。

空隙は、セメントの水和によってセメント粒子外部に生成される生成物について組織形成率によって空隙を決定し、それらの総和が TPV であるとしている。

$$P = \frac{(1 - \chi_{OUT}) \times \frac{4}{3} \pi (RW^3 - RC^3)}{\frac{4}{3} \pi RW^3} = (1 - \chi_{OUT})(1 - \phi^3)$$

さらにセメントペーストからコンクリートへの強度変換は、実験によって求めており、その関係は、

$$F_c = aF_p$$

であり、ここで、 F_c : コンクリートの強度 (N/mm²) , a : セメント種類および骨材種類、形状、量により決まる係数、としている。

セメントの水和を解析的に評価し、その水和反応による空隙現象から圧縮強度を算出している。水和モデルは理論的に構築されており、C₃S, C₂S の水和反応速度を実現象結果から逆解析し、温度依存、反応水などの非定常拡散方程式などを加味している。まとめにはコンクリートの強度発現においては、すべての条件において高い推定精度が得られたわけではない・・・とある。

断熱温度上昇におけるコンクリートの強度・弾性係数発現に関する研究¹⁵⁾

各種セメントおよび水セメント比を変えた断熱温度上昇試験および断熱温度上昇がほぼ停止する材齢での圧縮強度，弾性係数測定結果を通じ powers のゲル-スペース比モデルを基に，強度推定モデルを構築している。

Powers のゲル-スペース比モデルは

$$f = AX^n$$

ここで， f ：耐圧力， A ， n ：定数， X ：ゲル-スペース比

$$X = (\text{gel Volume}) / (\text{gel Volume} + \text{capillary space})$$

A ：配合，骨材などの影響を含めた係数，ゲル容積がもとのセメントの容積の 2 倍になると仮定してモデルを構築し，下記式に変換。

X =の式を挿入

$$C = 1 / (1 + \quad \cdot W)$$

ここで， \quad ：セメントの未反応率， \quad ：セメントの比重， W ：水セメント比

反応率で整理したゲル-スペース比と強度の関係は良好であり，精度良く強度を予測可能であることが分かった。

このモデルはコンクリートの強度をセメントの水和率で評価しており，比較的簡易に示されている。しかしながら各係数が大きく影響するものと推測されることと，その数値の持つ意味についての詳細な検討が必要と思われる。

水和反応モデルに基づくコンクリート部材の内部温度分布および温度ひび割れ予測¹⁶⁾

目的：高強度コンクリートの圧縮強度，ひずみ特性値に及ぼす粗骨材の種類，量，最大寸法の影響を解明するため。

コンクリートの圧縮強度に及ぼす骨材の影響を把握するために，骨材種類を 3 種類，骨材量を 3 水準，粗骨材の最大寸法を 3 水準として圧縮強度試験，ひずみ測定を行い，それぞれ影響を実験に評価した。その結果が図であり，この結果から下記モデルを提案した。

$$F_{c1} - F_m = k \cdot V_G = (a + b \cdot F_m) \cdot V_G$$

ここで， F_c ：コンクリート強度， F_m ：モルタル強度， k ：比例定数（モルタル強度の一次関数）， a ， b ：粗骨材およびモルタルの物性に関するパラメータ（ただし $a < 0$ ）

$$\begin{aligned} F_{c2} - F_m &= c \cdot k (D_G - 5)^d \\ &= c \cdot (a + b \cdot F_m) \cdot (D_G - 5)^d \end{aligned}$$

c ：圧縮強度に及ぼす粗骨材の影響度と粗骨材の最大寸法の影響度の比

d ：粗骨材の物性に関するパラメータ

よって

$$F_c - F_m = (a + b \cdot F_m) \cdot \{V_G + c \cdot (D_G - 5)^d\}$$

a ：強度レベルに無関係な粗骨材の影響。 a は常に負値。ただしモルタルと粗骨材の弾性係

数が等しい場合には $a=0$ となる。

b：内部欠陥の構造感性を表すパラメータであり水セメント比の影響を受ける。

c：粗骨材の影響度と粗骨材最大寸法の影響度の比率を表すパラメータ。

実験結果より構築したモルタル強度とコンクリート強度との関係モデルであり，実用的である。既往のセメントペーストレベルの圧縮強度モデルとリンクさせることで有用な基礎モデルとなると思われる。しかしながら骨材種類は千差万別であるので，本モデルでは対応不可能であることも明らかである。そのためには骨材特性が及ぼすコンクリート強度への影響に関する詳細な検討およびデータベースが必要である。

超速硬セメントの水和と相組成モデル¹⁷⁾

目的：超速硬セメントの材料設計手法を確立するため。

初期水和における超速硬セメントの相組成を明らかにするとともに，それを基に強度を推定する方法を提案した。その強度推定方法は

$$X(t) = \frac{V_{hydrates}(t)}{V(0) - V_{anhydrates}(t)}$$

$$S(t) = S_0 X(t)^N$$

ここで， X はゲル-空隙比， $V(0)$ ：未水和時における単位セメントあたりの全体積， $V_{unhydrate}$ ：未水和物の全体積， $V_{hydrate}$ ：水和物の全体積， S_0 ：エトリンガイト 100% 試料の圧縮強度 / 初期強度発現性状が主にエトリンガイト生成量と関連すること，また powers モデルによりセメントペースト圧縮強度が精度良く評価できることを確認した。

セメントペーストしかも超速硬セメントの圧縮強度も powers のゲル-空隙比理論によって評価できることを示した内容である。ポルトランドセメント系のみならず，特殊セメントにも適用可能であることを示している。

超速硬セメントの相組成モデルの利用による品質管理システム¹⁸⁾

超速硬セメントの強度発現性状を評価可能な推定式を提案しているが，その提案式では実測値を満足に推定できなかった C11A7・CaF2 について検討を加えた。

powers のゲル-空隙モデルに適用すれば強度推定が可能であることを確認しているが，XRD にて推定するのは非効率であり，例えば水和に伴う強熱減量や水和発熱量などの比較的簡便な方法によって関連付けることを目的としている。

Hauyne 系，C12A7-glass 系の超速硬セメントは初期水和における生成物は主にエトリンガイトであるため， S_0 をエトリンガイト 100% の強度として取り扱うことが妥当であったが，C11A7・CaF2 系超速硬セメントは測定の結果，ゲル状水和物が多く生成しているた

め S_o をエトリンガイト 100%として用いることは得策ではない。 S_o を 35N/mm^2 として推定すると満足行く結果が得られる。

実験によって powers の理論が検証されている。

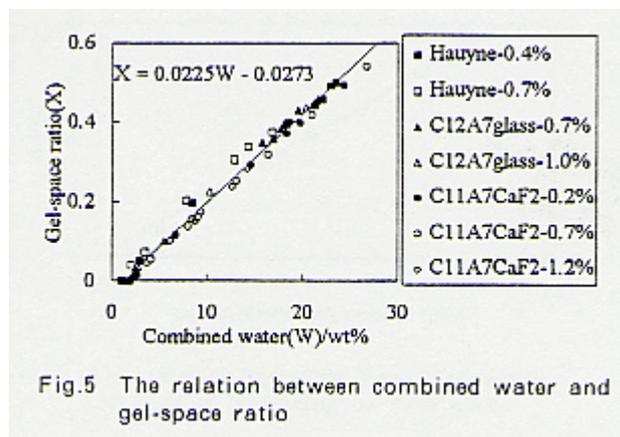


Fig.5 The relation between combined water and gel-space ratio

図 6-6 コンクリートの圧縮破壊挙動に及ぼす粗骨材容積比の影響に関する実験的・解析的研究¹⁹⁾

粘弾塑性サスペンション要素法 (VEPSEM) で硬化コンクリートの変形、破壊挙動のシミュレーションを行ってきた。粗骨材接点の配置による解析結果への影響が顕著であること、またそれを解決するための模擬粗骨材による実験では精度的に問題があること考えられる。そこで実際の粗骨材を用いて一軸圧縮試験を行い、また同一現象を解析にすることによってコンクリートの一軸圧縮性状に及ぼす影響を検討した。

実測定結果と解析結果から本解析手法において、要素の総体積をモルタル部の総体積と同一となるように補正することによって、粗骨材容積比の増加によって、強度が低下する実験結果を解析的に再現することが可能である。

粒度構成を考慮したセメントの水和進行予測に関する研究²⁰⁾

長期的な水和の進行を表現するために、粒度構成を考慮した基礎的なモデルを用い、実験によって得られた水和特性係数をセメントの特性から求める方法を検討した。

水和反応は Jander の式を基礎式として適用した。

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha_m})^2 = \frac{2kt}{\left(\frac{r_m}{2}\right)^2}$$

ここで α_m : 粒径区間($D_{m-1} - D_m$)における反応率, k : 速度定数, r_m : 平均粒径, t : 材齢

$$P_{tot.} = \sum_{m=1}^{m \max} \alpha_m \times I_m$$

ここで、 $P_{tot.}$: セメント全体の反応率、 I_m : 頻度

$$w = \frac{W \times P_{tot.}}{100}$$

ここで、 w : 材齢 t における結合水量 (g/g)、 W : 終局状態における結合水量 (終局結合水量)

モデルにおいて k および w は水和の進行を支配する係数であり、係数をセメントの特性から相関の高いパラメータを選択し、重回帰分析を行い下式のように算出した。

$$k = \exp(-2.570 \times 10^{-6} \times C_3S - 6.700 \times C_2S + 5.598 \times 10^{-5} \times SO_3 - 18.165)$$

$$W = 1.701 \times 10^{-6} \times C_3A + 5.673 \times 10^{-7} \times C_4AF - 4.530 \times 10^{-6} \times SO_3 + 0.157$$

以上より材料特性および配合条件から結合水量すなわちセメントの水和進行予測が可能であることを確認している。

これらの検討結果は、セメントの長期水和度を評価する有効なモデルであり、これによって得られた水和度から他文献にある水和生成物による空隙構造への影響を加味し、さらには骨材の影響を考慮することでコンクリートの強度推定に繋がると推測される (ただし多くの検討、パラメータスタディが必要となる)。

ブリーディングを想定したモデルコンクリートの圧縮破壊性状²¹⁾

ブリーディングを想定した人工欠陥をつくり、その欠陥の位置、長さがコンクリートの圧縮破壊性状に及ぼす影響について実験と FEM 弾性解析結果を比較検討した。

実験シリーズ 1 加圧方向とブリーディング位置との関係

実験シリーズ 2 4つのモデル骨材を空間的に配置し、各骨材に所定のブリーディング量を与え、破壊形態を観察する。骨材は W/C = 30% のモルタル、マトリックスは W/C = 50% のモルタル、欠陥部はビニールテープで界面とした。

シリーズ 1 : インクルージョンの直径によらず欠陥の長さが長い程低下率が大きくなる。

欠陥位置が加圧方向に対し垂直方向から水平方向に移動するに伴い強度低下が小さくなる。

これらの実験結果は FEM 解析結果と良く合致する。

シリーズ 2 : Fig8 によると、欠陥長さ長くなると圧縮強度低下量が大きくなる。ただし欠陥の有無が最も大きな要因となる。また数個の欠陥が存在する場合は、局部的クラックはもっとも大きな欠陥部から発生する。

粗骨材周辺に存在するブリーディングがコンクリート全体に及ぼす影響を実験的に検討

した結果，定性的な結論が得られている。定量的な評価は極めて困難であるため，定性的に論じた有効な結果である。

遷移帯を考慮したモルタルのヤング係数の推定に関する研究²²⁾

モルタルの弾性変形を実験的に把握し，コンクリートの構成材料中で唯一経時変化をする物質であるセメントペーストおよび骨材界面の影響に着目し，マトリックス中の固体量と遷移帯を考慮したヤング係数の複合則について検討した。

実験により，セメントペーストのヤング係数 E_{cp} は全ての配合・材料について式 1 によって表現できる。

$$E_{cp} = a \times V_{sol} + b$$

ここで， V_{sol} ：セメントペースト中の固体量， a, b ：材料定数

King は物質移動現象を resistor network を用いることによって表現しており，セメント硬化体全体の拡散係数を硬化体中の要素の抵抗の違いと扱い，直列・並列つなぎの違いを考慮しながら全体の抵抗を算出する方法である。これに対し「流れ」に対する抵抗ではなく「変形」に対する抵抗すなわちヤング係数として適用させ，遷移帯の複合則への導入を試みた。

King モデルによって遷移帯をモルタルの構成要素に含んだ推定方法は良い相関が得られることが示された。しかしながら，細骨材体積割合の増加に反してヤング係数の低下・停滞するという現象を表現することができなかった。

したがって，ある骨材量に達したときのヤング係数の停滞傾向を表現するためには 3 相モデルによって変形解析を行い，全体のヤング係数を算出する必要があると考えられる。

6.3.3 透水係数モデル

以下のキーワードに基づき，セメント系材料の透水係数のモデル化に関する文献調査を行った。

一次キーワード：ペースト or モルタル or コンクリート

二次キーワード：透水係数

三次キーワード：モデル or 解析 or 予測

JICST における検索の結果，9 件²³⁻³²⁾の論文が検索された。

これらの内，いくつかの論文は同一著者によるものであり，ここでは，代表的な論文について，そのモデルをまとめることとした。

広永²³⁾ら：非貫通ひびわれを有するコンクリート構造物の水密性評価手法の高度化

人工的に導入した非貫通ひび割れ（コンクリート打設後ステンレス板を引き抜く方法）を有するコンクリート試験体を用いて透水試験を実施し，以下に示す透水係数算定式の検証を行った。

$$\frac{K}{K_0} = \frac{m1 + \left(m2 \cdot \frac{W-D}{E} \right)}{m3 + m4 \cdot \frac{W-D}{W}}$$

$$m1 = 1.869 - 0.355 \cdot \frac{H}{W}$$

$$m2 = -0.066 + 0.884 \cdot \frac{H}{W}$$

$$m3 = \frac{-884 + 11842 \cdot \frac{H}{W}}{21786 + 28707 \cdot \frac{H}{W}}$$

$$m4 = 1.787 + 0.425 \cdot \frac{H}{W}$$

ここで，K：非貫通ひび割れを有する透水係数（cm/s）， K_0 ：健全部の透水係数（cm/s），
H：ひび割れ間隔（cm），W：部材厚さ（cm），D：ひび割れ深さ（cm）

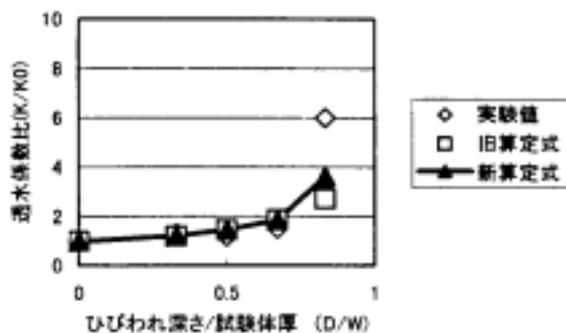
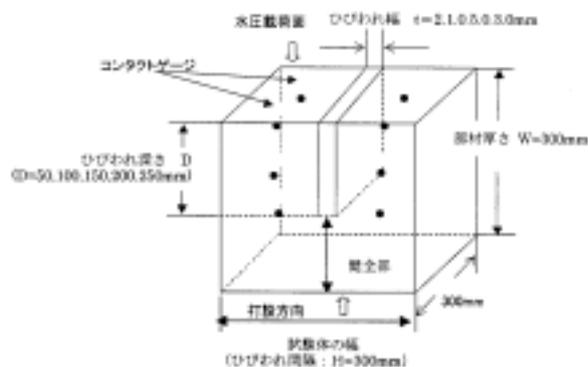


図 6-7 試験体寸法及び算定式比較結果

大下^{24-25, 29-30})ら：不均質材料としてのコンクリートの均質化透水係数に関する解析的研究

ひび割れと透水係数のモデル化に関して実験及び理論的に検討を行った。

コンクリートを不均質材料としての透水に関する構成則を導き、既往の漏水量実験結果に解析理論を適用してひび割れ性状と透水係数を解析的に評価した。

以下に正規化された透水係数 K/K_0 とひび割れ幅 ω との関係を示す。

$\log(K / K_0) = 0$	0.0	< 0.015mm
$\log(K / K_0) = 6.349 \cdot \log \omega + 11.580$	0.015	< 0.24mm
$\log(K / K_0) = 2.570 \cdot \log \omega + 9.238$	0.24mm	

ここで、健全部の透水係数 K_0 については、村田及び T.C.Powers の研究結果から読みとることとしている。

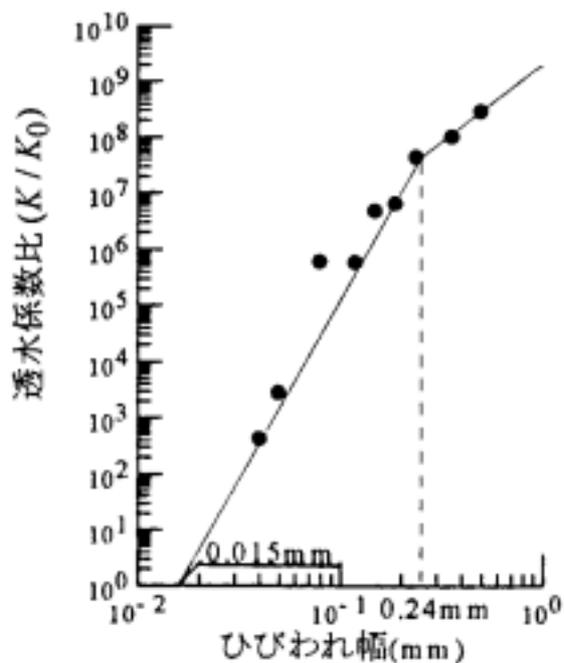


図 6-8 透水係数とひび割れ幅の関係

木下, 魚本²⁶⁻²⁷⁾: コンクリートの空隙構造・ひび割れを考慮した透水性モデルに関する基礎的研究

図に示すようなコンクリート中の空隙構造を想定したガラス管の管網を作成し, 透水試験を行って, 透水メカニズムの検討を行った。

しかしながら, コンクリートの空隙とは異なる領域を検討しているため, 透水係数をモデル化するまでは至っていない。

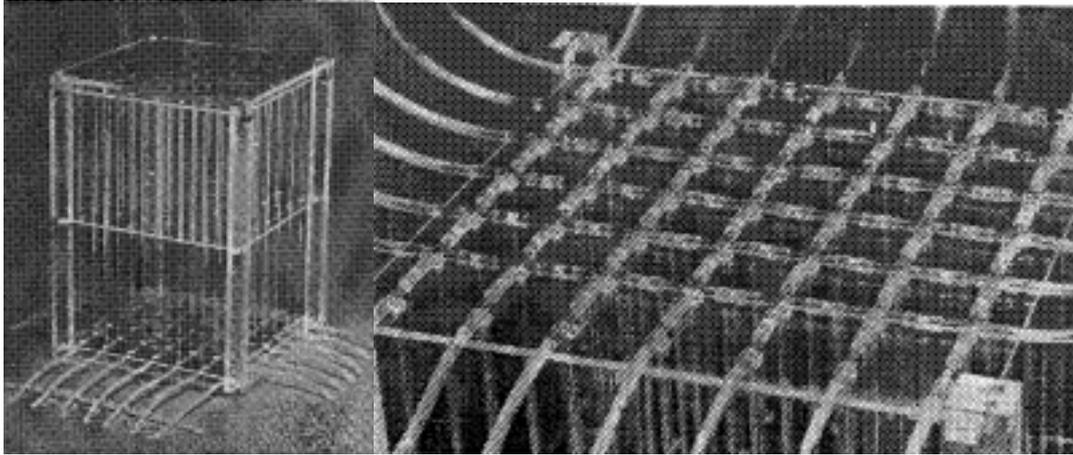


図 6-9 実験装置

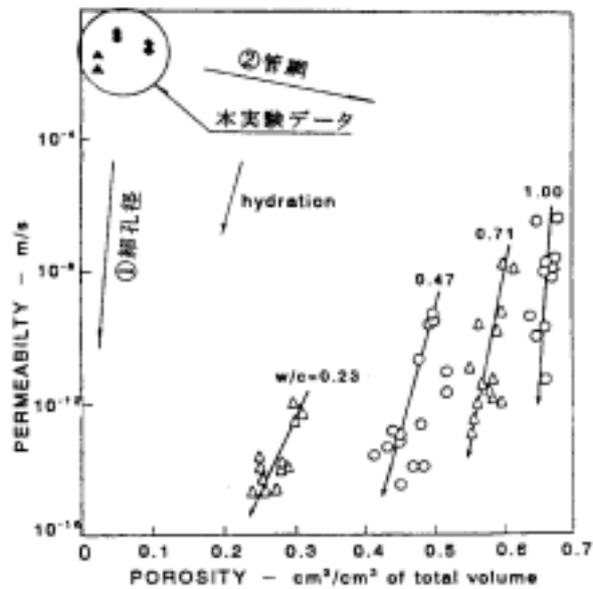


図 6-10 透水係数と空隙率の関係

松井²⁸⁾：粒状要素解析による透水性コンクリートの透水係数の推算法の提案

粒状要素でモデル化された透水性コンクリートに Voronoi 多角形を適用して透水現象を解析するための管路網モデルを作成した。これを用いて透水係数の推算を行った。

対象が透水性コンクリートであることから，通常のコンクリートあるいはモルタルには直接適用はできないが，モデルの改善により多孔質材料の物質移動現象を捉える汎用的な解析手法になり得ると述べている。

透水係数としては，間隙が小さく流速も小さいことから，層流の Poiseuille の法則に従うものと仮定して以下のように規定している。

$$K = \frac{\gamma_w}{8\mu} R^2$$

ここで， R ：管の内径， γ_w ：水の単位体積重量， μ ：水の粘性係数（ポアズ）
 なお，管の内径 R は，以下の式で求める。

$$R = \frac{(1-\alpha)S_v}{2\sum L}$$

ここで， S_v ：流状体内部の間隙面積， α ：間隙へのペーストの充てん率
 L ：Voronoi 枝の長さの総和

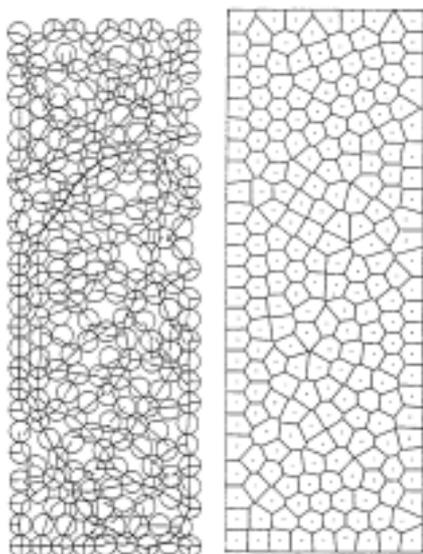
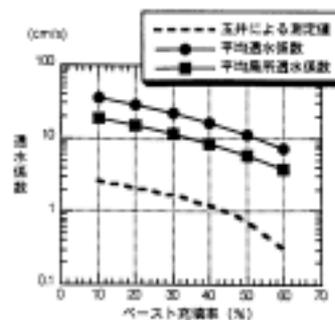
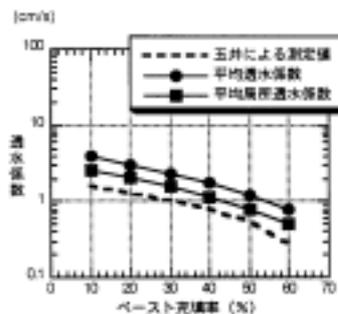


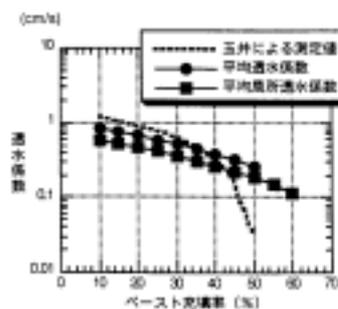
図 6-11 流状体モデル及び管路網モデル



6号骨材



7号骨材



8号骨材

Denys Breysse³²⁾ : セメント系材料の透水性に関するモデリング

Denys Breysse は健全なセメントペーストの空隙率と透水係数の関係式として、下記に示すような実験式を提案している。

$$\ln(K_{\text{exp}}) = 9.50 + 5.95 \ln(p)$$

ここで、K : 透水係数 ($\times 10^{-13} \text{m/s}$), p : 空隙率

このモデルは、既往の実験結果を整理したものであり、空隙率として水銀圧入法によって得られた結果を用いている。この関係式からセメントペーストの透水係数を推定することができる。

6.3.4 空隙モデル

以下のキーワードに基づき，セメント系材料の空隙あるいは細孔のモデル化に関する文献調査を行った。

一次キーワード：ペースト or モルタル or コンクリート

二次キーワード：空隙 or 細孔

三次キーワード：モデル or 解析 or 予測

JICST における検索の結果，16 件³³⁻⁴⁸⁾の論文が検索された。

これらの内，いくつかの論文は同一著者によるものであり，ここでは，代表的な論文について，そのモデルをまとめることとした。

小早川, 羽原³³⁾: フライアッシュのポゾラン反応による硬化体の空隙・組織の変化

フライアッシュ混合セメントペースト硬化体中のフライアッシュのポゾラン反応に伴う空隙・組織の変化を定量した。

その結果, フライアッシュの反応に伴う硬化体の空隙・組織の変化はフライアッシュ反応率で表せ, セメントの水和により形成される空隙組織とポゾラン反応により形成される空隙組織を合算したモデルで表すことができる。

フライアッシュの反応率

$$b_d = \frac{(f_r \cdot f_i - a_d)}{f_r \cdot f_i / 100}$$

$$a_d = \frac{a_d'}{(1 - IG_d / 100)}$$

ここで, b_d : 不溶残分より求めた FA1g あたりのポゾラン反応率 (%), (材齢 d 日)

a_d : 材齢 d 日の硬化体の結合水量を補正した不溶残分 (%)

a_d' : 材齢 d 日の硬化体の不溶残分 (%)

f_r : FA の置換率

f_i : 未水和 FA の不溶残分 (%)

IG_d : 材齢 d 日の硬化体の強熱減量 (%)

硬化体の BET 比表面積とポゾラン反応

$$Sf_d = \frac{Sr_d - S0_d \cdot (1 - f_r)}{f_r}$$

ここで, Sf_d : 材齢 d 日の FA 単位量あたりの FA に起因する BET 比表面積差

f_r : FA 置換率

$S0_d$: 材齢 d 日の FA 置換率 0 の BET 比表面積

Sr_d : 材齢 d 日の FA 置換率 f_r の BET 比表面積

硬化体の空隙とポゾラン反応

$$Pf_d = \frac{Pr_d - P0_d \cdot (1 - f_r)}{f_r}$$

ここで, Pf_d : 材齢 d 日の FA 単位量あたりの FA に起因する空隙量差

f_r : FA 置換率

$P0_d$: 材齢 d 日の FA 置換率 0 の空隙量

Pr_d : 材齢 d 日の FA 置換率 f_r の空隙量

加藤，魚本³⁶⁾：配合条件が遷移帯細孔構造に及ぼす影響

配合条件が硬化体中の遷移帯形成に与える影響を把握することを目的として，実験的および解析的検討を行った。

遷移帯空隙率

$$T_{tz} = \frac{P_{tz}}{S_s \cdot V_s \cdot V_{ptz}}$$

ここで， T_{tz} ：遷移帯厚さ（mm）

P_{tz} ：遷移帯細孔量（ml/ml）

S_s ：細骨材の比表面積（ mm^2/mm^3 ）

V_s ：配合から決定される細骨材割合

V_{ptz} ：遷移帯の空隙率

宋，西塔，スジョノ³⁸⁾：セメントペーストの空隙率の予測に関する一考案

硬化セメントペーストの空隙率の予測を目的として，実験による水和度と空隙率の関係式を提示し，水和度 100%のときの空隙率を予測することを試みた。

$$V_p(\alpha) = A \exp(-B \cdot \alpha)$$

ここで， V_p ：空隙率

：水和度

A, B ：定数

$$A = \frac{\text{水和度0\%のセメントペースト1mm}^3\text{の水体积（空隙体積）}}{\text{水和度0\%のセメントペースト1mm}^3}$$

$$= \frac{\rho_c \cdot W/C}{1 + \rho_c \cdot W/C}$$

$$B \cdot \alpha = \text{セメントペースト1mm}^3\text{の水和生成物}$$

$$= (\text{セメントペースト1mm}^3\text{のセメント重量}) \times (\text{水和度})$$

$$= \frac{\rho_c}{1 + \rho_c \cdot W/C}$$

後藤，魚本⁴⁵⁾：ポルトランドセメントの水和反応による硬化体細孔構造発達のモデル化

水和過程におけるセメント硬化体の細孔構造の変化をモデル化した。モデルは，水セメント比と水和反応の影響を考慮し，反応量を基に細孔構造の変化を表現したものであり，水セメント比を定量化した凝集モデルとセメントの水和反応による細孔構造の発達をモデル化した細孔構造モデルからなる。

下村ら⁴⁶⁾：微視的機構モデルによるコンクリートの乾燥収縮挙動の解析

乾燥収縮メカニズムを解明するために現象の予測手法を確立した。ここでは，コンクリート中の硬化セメントペースト組織の半径 r (m) と，その半径を有する部分の空間の容積の分布密度 $dV_{(r)}/dr$ ($m^3/m^3 \cdot m$) の関係を次の連続関数により表した。

$$dV_{(r)}/dr = V_0 B C r^{C-1} \exp(-Br^C)$$

ここで， V_0 ：単位体積中の総細孔容積 (m^3/m^3)

B, C ：分布形状を決定するパラメータ

パラメータ C が一定のもとでは， B の値が大きいほど細孔径分布のピークの位置は微小細孔径側にシフトし，組織が緻密であることを表す。

現行の細孔径分布予測モデルとしては，最も信頼性の高いモデルと考えられる。

6.4 まとめ

セメント系材料の変遷を対象とするモデルの整理として、溶出、強度、透水係数、空隙率に関するモデルの整理を行った。整理結果の概要と問題点を以下に示す。

溶出モデルについて

モデル化の現状：セメントの水和組成のモデル化，コンクリート中での固相・液相成分の平衡モデル，Caを中心とした物質移動モデル，Caの溶出に伴う空隙増加モデルについて，実験式や理論解に基づく検討がなされており，いくつかの詳細なモデルが提案されている。

課題，問題点：実験（促進試験）と実構造物の劣化との整合性の確認，解析に用いる定数の信頼性などについてさらなる検討が必要である。

強度モデルについて

モデル化の現状：セメントの水和を考慮したモデル，空隙率の変化を考慮したモデル，断熱温度上昇を基に強度を推定するモデルなどがある。

課題，問題点：骨材や遷移帯の影響を十分にモデルに反映できていないため，コンクリートの強度に関する詳細なモデルは少ない。

透水係数モデルについて

モデル化の現状：モデル化に関する検討は少ないものの，ひび割れと透水係数のモデル化に関する実験的検討，空隙率との関係式として透水係数を算出する実験式などがあつた。

課題，問題点：検討は健全なもので実施されており，劣化した場合の透水係数の変化に関する検討は少ない。

空隙率モデルについて

モデル化の現状：水和反応による硬化体細孔構造発達モデル，微視的機構モデルによる細孔径分布予測モデル，遷移帯空隙率の予測に関する検討がなされている。

課題，問題点：細孔構造の予測モデルについては検討がなされているが，空隙率の予測に関する検討は少なく，空隙率の変遷予測についても十分な検討がなされていない。

今回の調査において、セメント系材料の水理・力学特性の変遷に関するモデルについては、詳細な検討は少なく、十分に高い信頼性があるとは言い難い。現段階では、比較的詳細なモデルである溶出に関する解析結果から、水理・力学特性を推定する手法が妥当と考えられるが、さらなる調査、検討を進める必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 古澤：“カルシウムの溶出によるコンクリート劣化とモデル化に関する研究動向”，コンクリート工学 Vol.35, No.12, pp.29~32, (1997)
- 2) M. Buil, E. Revertegat, and J. Oliver: “A Model of the Attack of Pure Water or Undersaturated Lime Solutions on Cement, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes”, 2nd Volume, STP 1123, ASTM, pp.227-241, (1992)
- 3) U. Berner: “A Thermodynamic Description of the Evolution of Pore Water Chemistry and Uranium Speciation during the Degradation of Cement”, PSI Bericht Nr.62, (1990)
- 4) A. Atkinson, N.M. Everitt and R. Guppy: “Evolution of pH in a Radwaste Repository: Experimental Simulation of Cement Leaching”, DOE Report No. AERE-R12594, DOE/HMIP/RW/89/025 Part 1, (1989)
- 5) L. O. Hoglund: “Degradation of concrete in a LLW/ILW Repository”, Nagra NTB TECHNICAL REPORT 86-15, (1986)
- 6) M. Buil, E. Revertegat, and J. Oliver: “A Model of the Attack of Pure Water or Undersaturated Lime Solutions on Cement, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes”, 2nd Volume, STP 1123, ASTM, pp.227-241, (1992)
- 7) 横関, 渡邊, 古澤, 大即: “長期間水と接したセメント系材料のカルシウム溶出に関する解析的評価モデル”, コンクリート工学年次論文報告会, pp.961-966 (1999)
- 8) 渡邊, 横関, 大即, 大門: “セメント系材料の溶出現象解析のための実験的検討”, コンクリート工学年次論文報告会, pp.967-972 (2000)
- 9) 桂修, 吉野利幸, 鎌田英治: “セメントの水和機構を考慮したコンクリート強度増進の検討, セメント技術大会講演要旨”, Vol.45th pp.310-315, (1991)
- 10) 桂修, 吉野利幸, 鎌田英治: “セメントの水和度と空隙率の変化を考慮したコンクリートの強度増進モデル”, セメント技術大会講演要旨, Vol.44th pp.392-397, (1990)
- 11) 伊藤憲雄, 三橋博三, 安立直也, 吉田久嗣: “混和材を混合したセメントペーストの水和度と強度性状に関する一考察”, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, 2 pp.547-552, (1998)
- 12) 伊藤憲雄, 三橋博三, 足立直也, 吉田久嗣: “混和材を混合したセメントペーストの水和度と動弾性係数との関係”, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, 2 pp.535-540, (2000)
- 13) 後藤孝治, 魚本健人: “セメントの水和反応による強度発現のモデル化”, JCI-C, 39 pp.7-12, (1996)
- 14) 杉山央, 田佳寛: “セメントの水和反応・組織形成モデルを用いたコンクリートの強度発現推定”, セメント・コンクリート論文集, 54 pp.646-653, (2000)
- 15) HYEON C, 友沢史紀, 野口貴文: “断熱温度上昇におけるコンクリートの強度・弾性係数発現に関する研究”, セメント技術大会講演要旨, Vol.48th pp.492-497, (1994)
- 16) 友沢史紀, 野口貴文, 玄哲: “水和反応モデルに基づくコンクリート部材の内部温度分布および温度ひび割れ予測”, セメント・コンクリート, 619 pp.34-40, (1998)

- 17) 狩野和弘, 坂井悦郎, 大門正機: “ 超速硬セメントの水和と相組成モデル, セメント技術大会講演要旨 ”, VOL.52nd pp.14-15, (1998)
- 18) 狩野和弘, 坂井悦郎, 大門正機: “ 超速硬セメントの相組成モデルの利用による品質管理システム ”, セメント・コンクリート論文集, 52 pp.16-21, (1998)
- 19) 川戸耕介, 谷川恭雄, 森博嗣, 黒川善幸, 平岩陸: “ コンクリートの圧縮破壊挙動に及ぼす粗骨材容積比の影響に関する実験的・解析的研究 ”, 日本建築学会学術講演梗概集 A - 1 材料施工, VOL.1999 pp.739-740, (1999)
- 20) 佐藤達三, 伯竜彦, 久田真, 長瀧重義: “ 粒度構成を考慮したセメントの水和進行予測に関する研究 ”, セメント技術大会講演要旨, VOL.53rd pp.34-35, (1999)
- 21) 田沢栄一, 南和孝, 岡本修一, 西川毅: “ プリージングを想定したモデルコンクリートの圧縮破壊性状 ”, コンクリート工学年次論文報告集, VOL.9, 1 pp.133-138, (1987)
- 22) 塚原絵万, 加藤佳孝, 魚本健人: “ 遷移帯を考慮したモルタルのヤング係数の推定に関する研究 ”, 生産研究, VOL.52, 8 pp.333-336, (2000)
- 23) 広永道彦, 名倉健二, 戸栗智仁, 遠藤孝夫: “ 非貫通ひびわれを有するコンクリート構造物の水密性評価手法の高度化 ”, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.23, No.2, pp.847-852, (2001)
- 24) 柳博文, 松岡茂, 福原輝幸, 脇敬一: “ 不飽和コンクリート中の水蒸気移動特性と水蒸気拡散係数 ”, コンクリート工学論文集, Vol.12, No.3, pp.61-67, (2001)
- 25) 大下英吉: “ 不均質材料としてのコンクリートの均質化透水係数に関する解析的研究 ”, 土木学会論文集, No.620, pp.291-302, (1999)
- 26) 木下勝也, 魚本健人: “ コンクリートのひび割れを考慮した透水性モデルに関する基礎的研究 ”, 生産研究, Vol.49, No.6, pp.293-296, (1997)
- 27) 木下勝也, 魚本健人: “ コンクリートの空隙構造を考慮した透水性モデルに関する基礎的研究 ”, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.601-606, (1997)
- 28) 松井淳: “ 粒状要素解析による透水性コンクリートの透水係数の推算法の提案 ”, 電力中央研究所我孫子研究所報告, No.U96013, pp.20, (1996)
- 29) 大下英吉, 田辺忠顕: “ 不均質材料の透水性に関するモデル化とその適用性評価 ”, 土木学会論文集, No.526, pp.63-77, (1995)
- 30) 大下英吉, 田辺忠顕: “ 不均質材料の透水メカニズムに関するモデルの構築 ”, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.17, No.2, pp.1269-1274, (1995)
- 31) 阿部孝弘: “ 乾燥過程におけるコンクリート内の熱および水分移動の解析 ”, 福井工業高等専門学校研究紀要 自然科学・工学, No.21, pp.149-160, (1987)
- 32) Denys Breyse, Bruno Gerard: “ Modeling of permeability in cement-based materials: part 1-uncracked medium ”, Cement and Concrete Research, Vol.27, No.5, pp.761-775, (1997)
- 33) 小早川真, 羽原俊祐: “ フライアッシュのポゾラン反応による硬化体の空隙・組織の変化 ”, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.23, No.2, pp.97-102, (2001)
- 34) 中本敦, 大下英吉: “ 細孔分布を考慮したコンクリート中の微視的水分移動のモデル化 ”, コンク

- リート工学年次論文報告集, Vol.22, No.2, pp.727-732, (2000)
- 35) 石田哲也, 前川宏一: “物質・エネルギーの生成・移動と変形・応力場に関する連成解析システム”, 土木学会論文集, No.627, pp.13-25, (1999)
 - 36) 加藤佳孝, 魚本健人: “配合条件が遷移帯細孔構造に及ぼす影響”, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.811-816, (1999)
 - 37) 坂井悦郎, 大門正機: “コンクリートにおけるシミュレーション技術の応用と問題点 ミクロとマクロをつなげるために セメント水和反応・組織形成モデルの現状, セラミックス”, Vol.33, No.9, pp.748-751, (1998)
 - 38) 宋泰徹, 西塔俊介, スジヨノ A S: “セメントペーストの空隙率の予測に関する一考案”, セメント技術大会講演要旨, Vol.51st, pp.394-395, (1997)
 - 39) 石田哲也, CHAUBE R P, 岸利治, 前川宏一: “微視的機構に基づくコンクリートの自己収縮, 乾燥収縮及びその複合に関する解析的検討”, 土木学会論文集, No.578, pp.111-121, (1997)
 - 40) 小山茂, 岩熊哲夫, 堀宗朗: “介在物のある弾性体に対する一数值解析方法”, 構造工学論文集 A, Vol.42, No.1, pp.291-296, (1996)
 - 41) 渡辺弘子, 石川雅美: “セメントペーストの細孔構造を予測する水和反応シミュレーションモデルの構築”, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.615-620, (1996)
 - 42) 渡辺弘子: “セメントペーストの細孔構造を予測する水和反応シミュレーションモデルの構築”, 東急建設技術研究所報, No.21, pp.13-16, (1995)
 - 43) 藤井義久, 露木健一郎, 土方邦夫: “多孔質体内の熱・水分移動における毛管圧の細孔内分布モデルの提案”, 日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol.32nd, No.1, pp.141-142, (1995)
 - 44) 下村匠, 前川宏一: “微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル”, 土木学会論文集, No.520, pp.35-45, (1995)
 - 45) 後藤孝治, 魚本健人: “ポルトランドセメントの水和反応による硬化体細孔構造発達のモデル化”, 土木学会論文集, No.520, pp.203-211, (1995)
 - 46) 下村匠, 前川宏一, 福留和人: “微視的機構モデルによるコンクリートの乾燥収縮挙動の解析”, 土木学会論文集, No.514, pp.41-53, (1995)
 - 47) 下村匠, 小沢一雅, 前川宏一: “細孔容積分布密度関数に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル”, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.435-440, (1993)
 - 48) 下村匠, 小沢一雅: “細孔構造モデルによるコンクリート中の水分移動解析”, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.14, No.1, pp.631-636, (1992)

7. おわりに

本研究ではニアフィールド水理場の長期的変遷評価システムモデル構築のためのデータ取得を目的とし、セメント系材料の変質供試体の物理的・化学的特性を評価した。試験方法としては通水法と浸漬法の2種類の方法を選択し、両手法により得られたデータを補完的に用いてより信頼性を高めた。取得したデータから、モデル化に必要な「変遷指標間の関係」を確認した。

通水法では、水セメント比85%ならびに105%のセメントペーストを試料として、劣化過程での各特性の変化を取得した。実測の見かけ透水係数から劣化部の透水係数を計算により求めた結果、通水量が増すに従って透水係数は増大した。また、通水により空隙率は劣化の顕著な試料上部で増加した。圧縮強度は通水により低下した。この値は劣化の顕著な試料上部の物性を反映したものと考えられた。空隙率、劣化部の透水係数、ビッカース硬度の各要因は、圧縮強度との間には相関が認められた。固相の化学的評価、通水液のpHやCa濃度から、前述の相関が認められる領域はポルトランダイトが溶出する領域であると考えられた。このことから、固相物性の変化はポルトランダイトの溶出に起因するものと推測された。

浸漬法では、水セメント比が40%から105%までのセメントペースト試料をイオン交換水に浸漬し、拡散による特性変化を実験的に検討した。浸漬12週の時点では溶出率が小さく、劣化が顕著に進んでいないものの、以下の知見が得られた。空隙率は、浸漬12週で初期値より4~10%程度増加した。また、水セメント比が大きいほど空隙率の増加量も大きかった。空隙率と透水係数の既往の検討結果を用い、得られた空隙率からカルシウム溶出時の透水係数を推定した。ビッカース硬度は、水と接していた表面近傍で低下する結果となり、水セメント比の大きい方がその低下領域が大きいことが分かった。また、初期試料のビッカース硬度と力学特性（圧縮強度、ヤング係数）の関係を用い、カルシウム溶出時の力学特性を推定した。

両試験手法で得られたデータから、空隙率、カルシウム溶出率ならびにビッカース硬度を用いて相互のデータの補完を行える可能性が示された。しかし、これまでの結果では、異なるカルシウム溶出率での空隙率とビッカース硬度との関係を得るのに十分なデータ点数を取得できてはいないため、得られた値から直接的に劣化時の諸特性を推定できるものとはなっていない。そのため、今後はさらに必要なデータを取得し、特に異なるカルシウム

ム溶出率におけるデータ相互の関係の整理をも検討することが必要である。

付 録

研究用セメントの試験結果

1. 化学分析 (JIS R 5202:1999)

化 学 成 分 (%)							
ig. loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
0.62	0.04	21.24	5.24	2.51	64.86	1.84	2.02

化 学 成 分 (%)						全アルカリ (%)
Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl	Na ₂ Oeq
0.23	0.54	0.32	0.37	0.04	0.016	0.59

2. 物理試験 (JIS R 5201:1997)

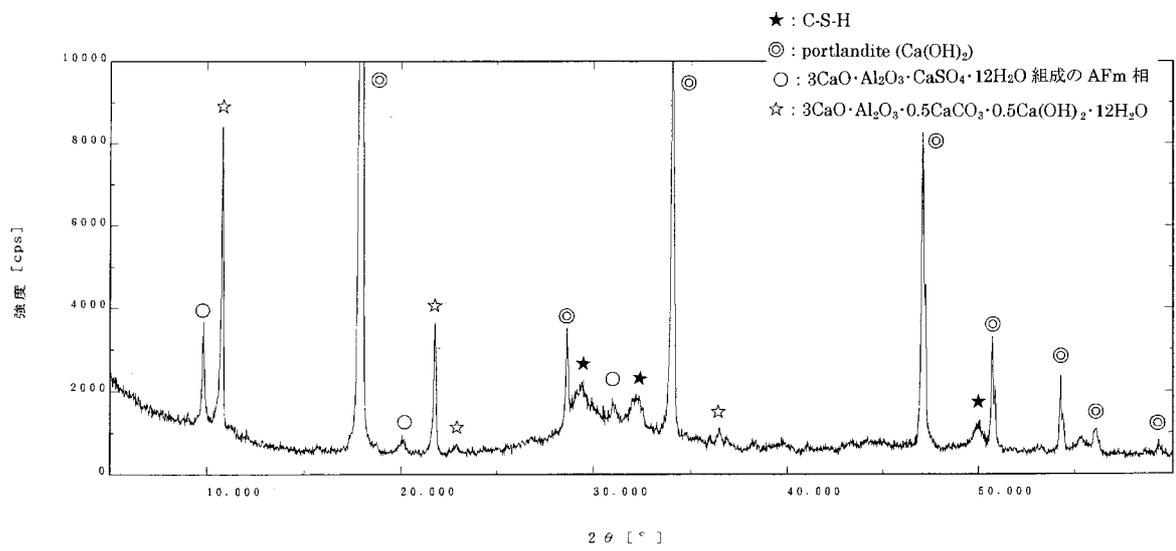
密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	凝 結			安定性 (パット法)
		水量 (%)	始発 (h-m)	終結 (h-m)	
3.17	3150	28.0	2-35	3-40	良

強 さ (N/mm ²)					
圧 縮			曲 げ		
3 日	7 日	28 日	3 日	7 日	28 日
30.6	47.3	65.2	6.5	8.1	9.5

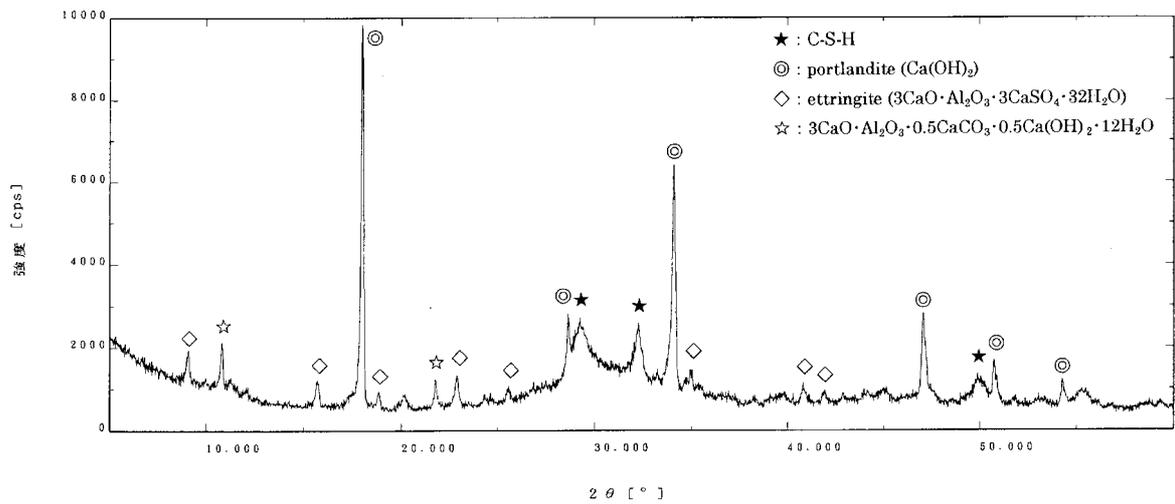
2000年1月

社団法人 セメント協会・研究所

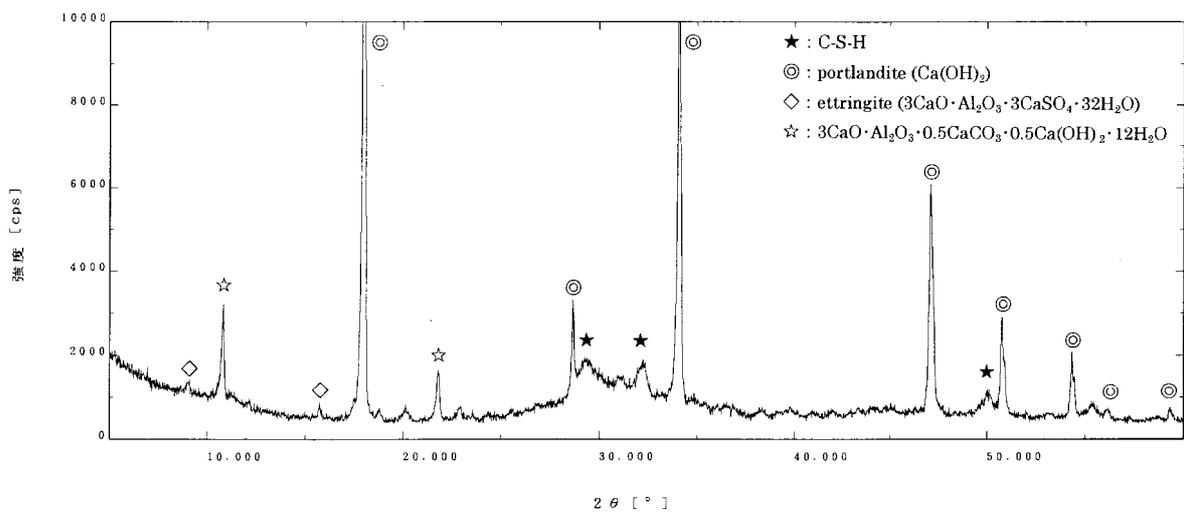
付録 1 OPC (研究用セメント) のミルシート



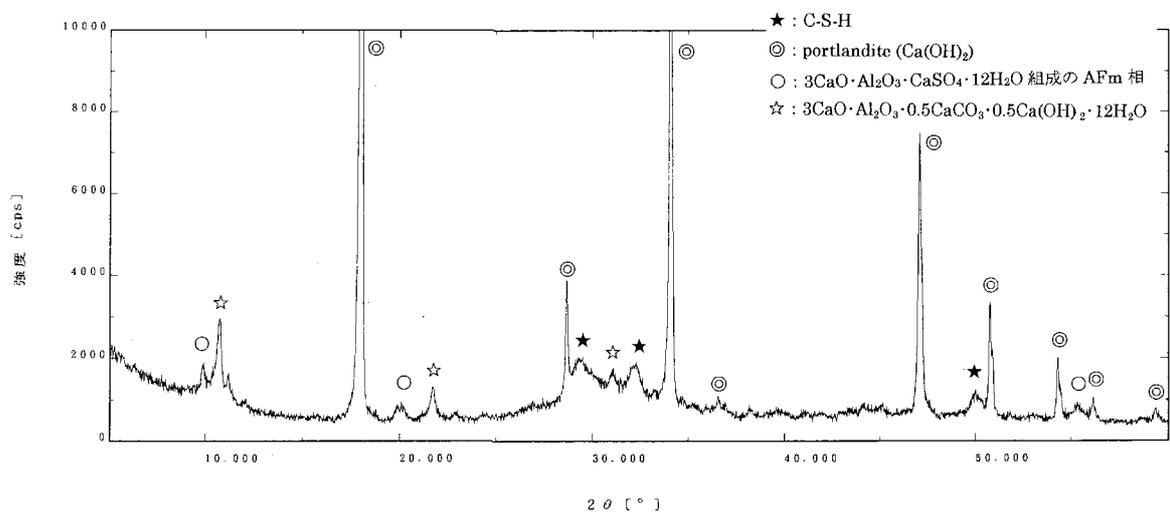
付録 2 通水試験ケース 1 (W/C=85%, 出発試料) の XRD チャート



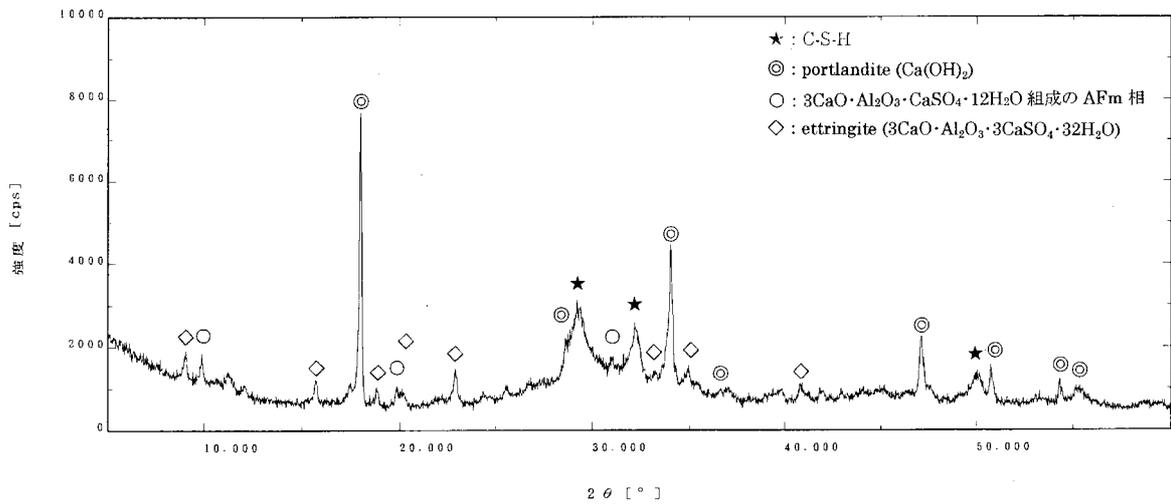
付録 3 通水試験ケース 2 (W/C=85% , 積算液固比 90) 上部試料の XRD チャート



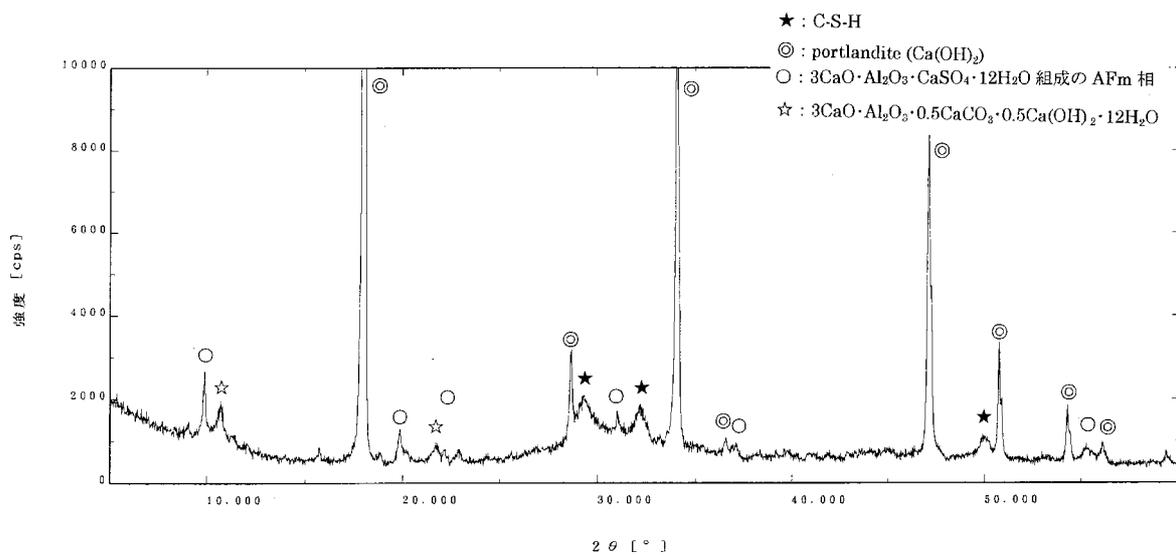
付録 4 通水試験ケース 2 (W/C=85% , 積算液固比 90) 下部試料の XRD チャート



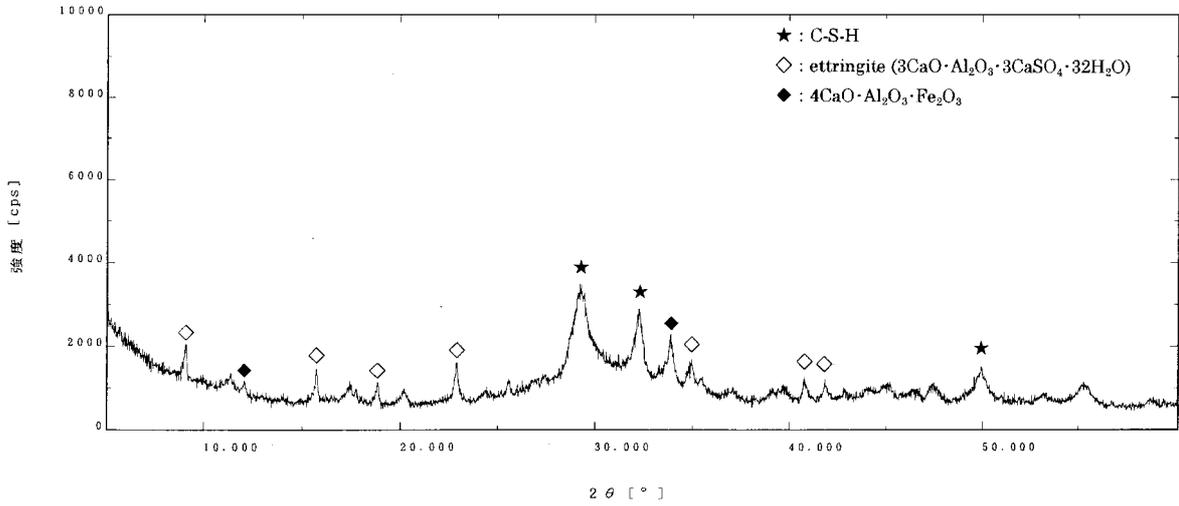
付録 5 通水試験ケース 6 (W/C=105%, 出発試料) の XRD チャート



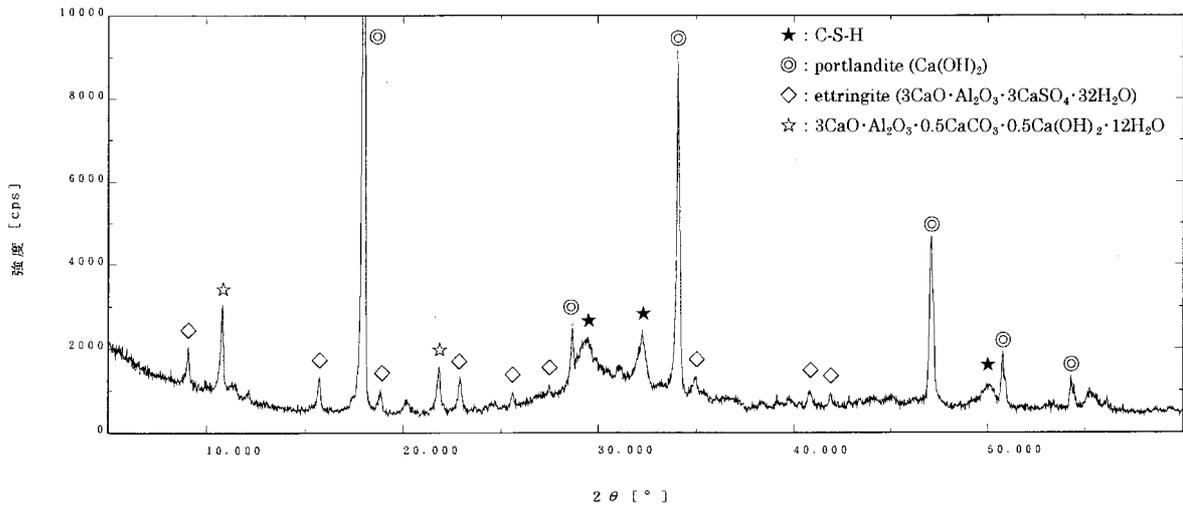
付録 6 通水試験ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) 上部試料の XRD チャート



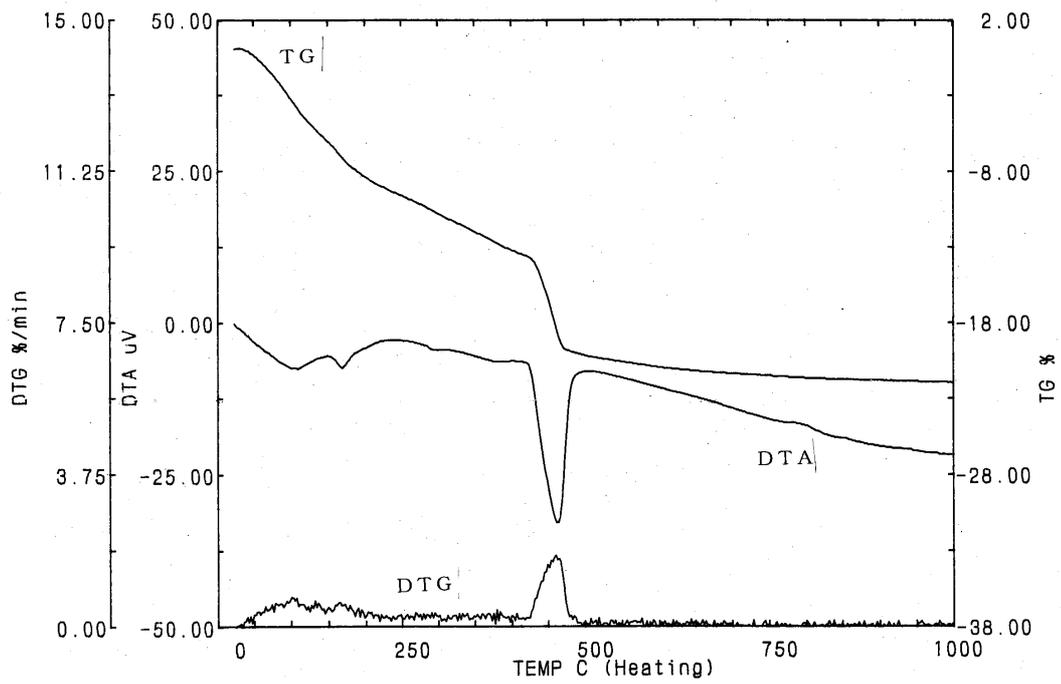
付録 7 通水試験ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) 下部試料の XRD チャート



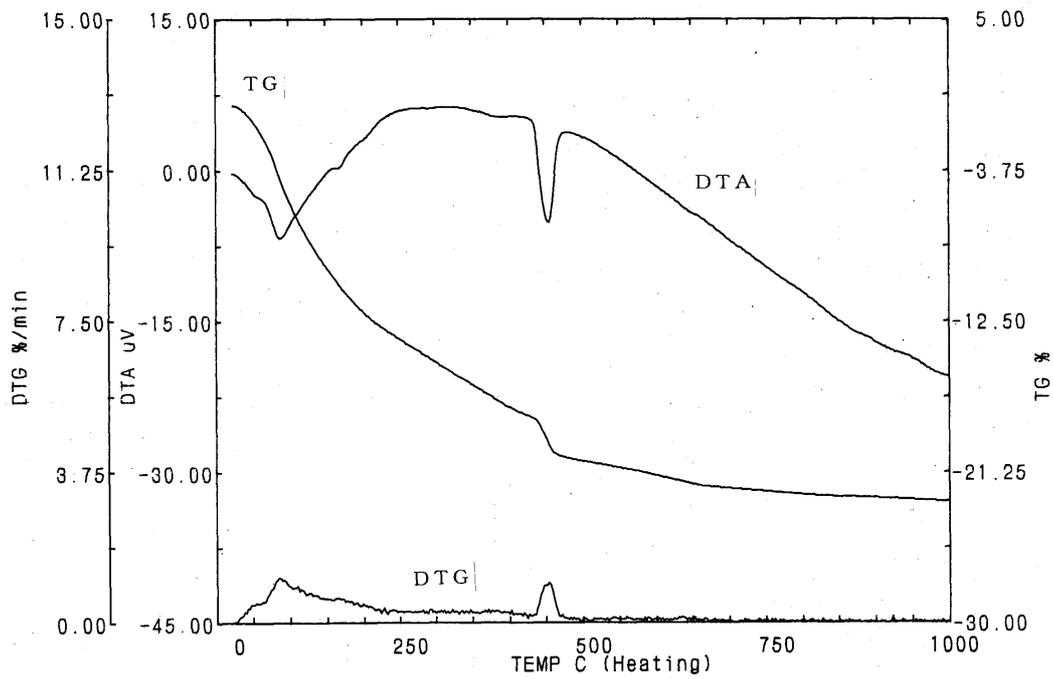
付録 8 通水試験ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) 上部試料の XRD チャート



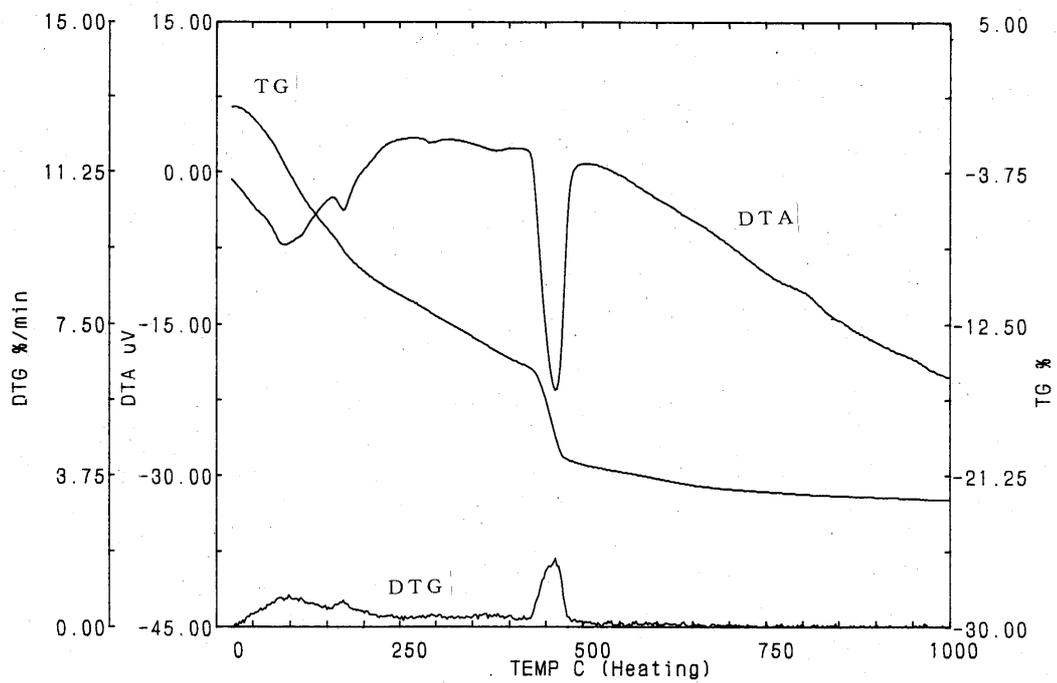
付録 9 通水試験ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) 下部試料の XRD チャート



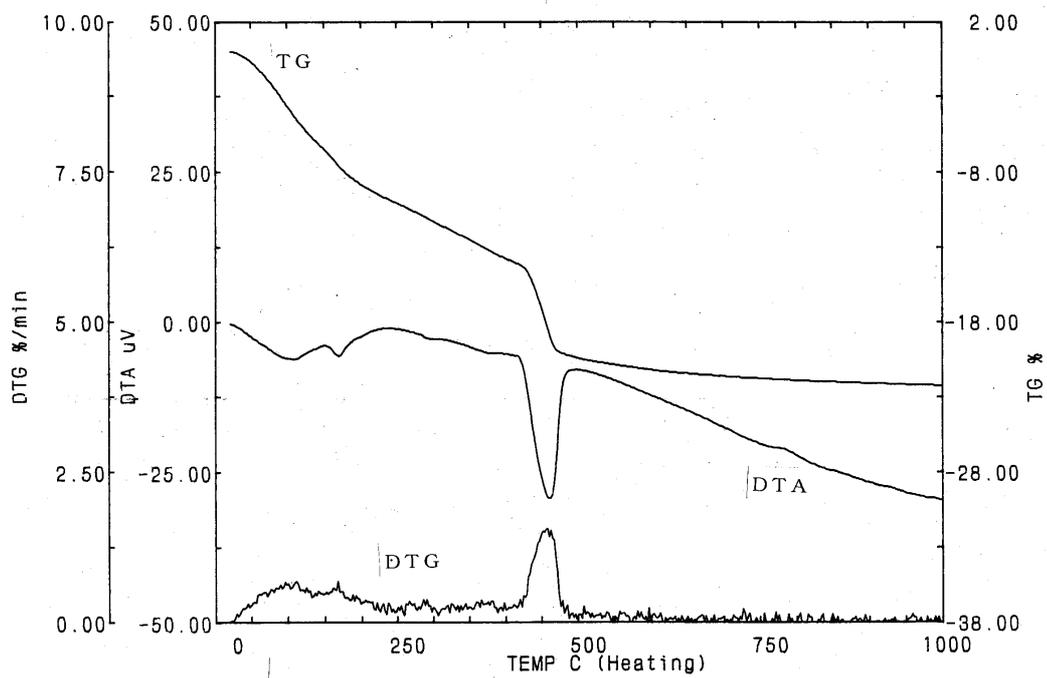
付録 10 通水試験ケース 1 (W/C=85%, 出発試料) の TG / DTA 曲線



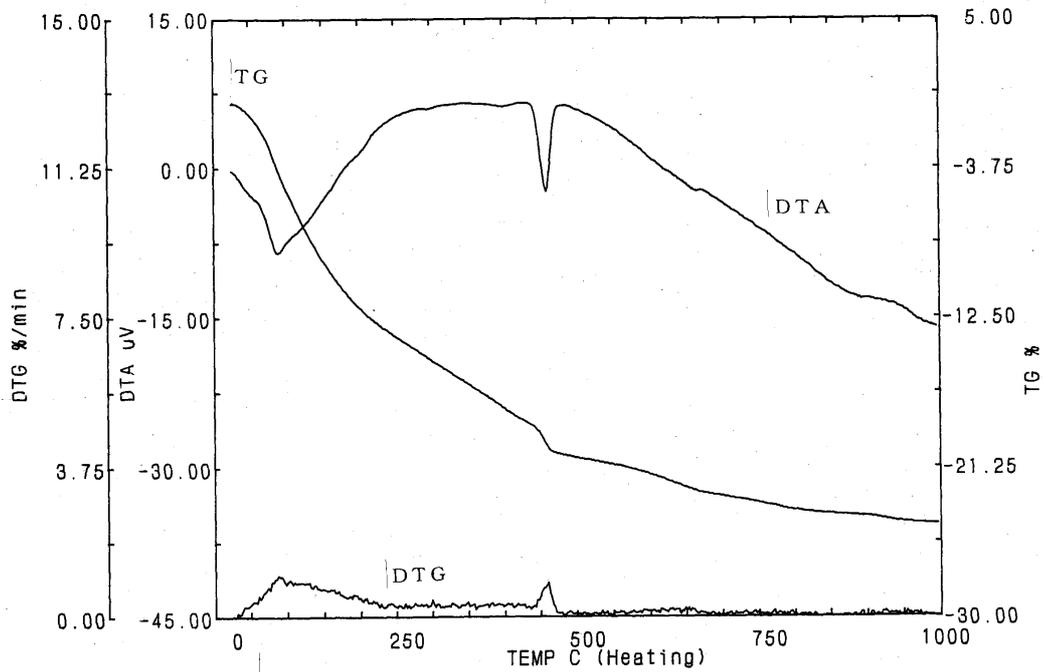
付録 11 通水試験ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) 上部試料の TG / DTA 曲線



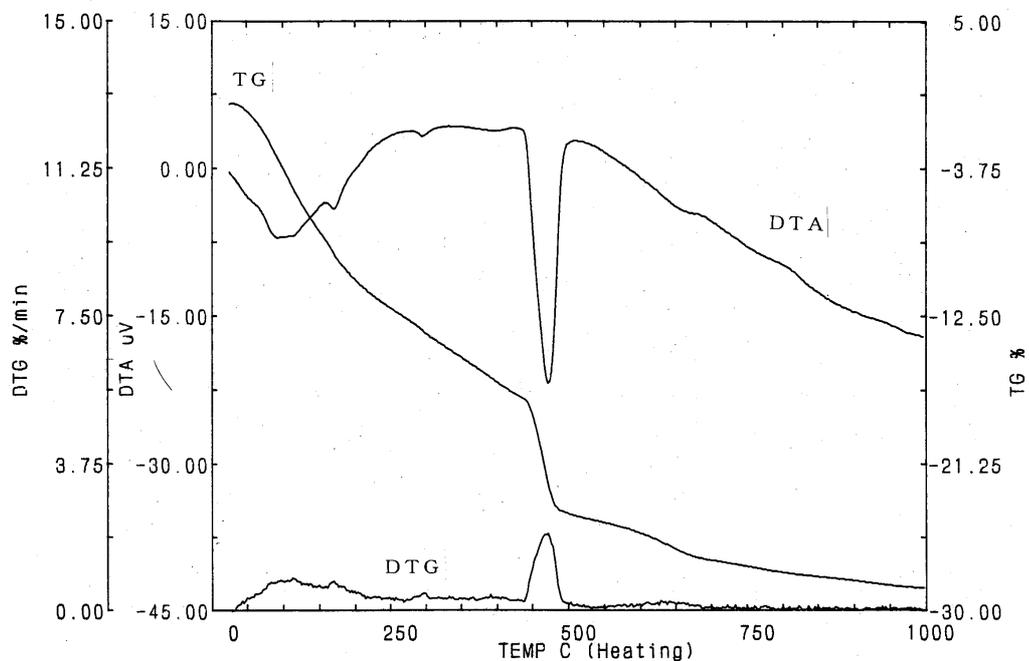
付録 12 通水試験ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) 下部試料の TG / DTA 曲線



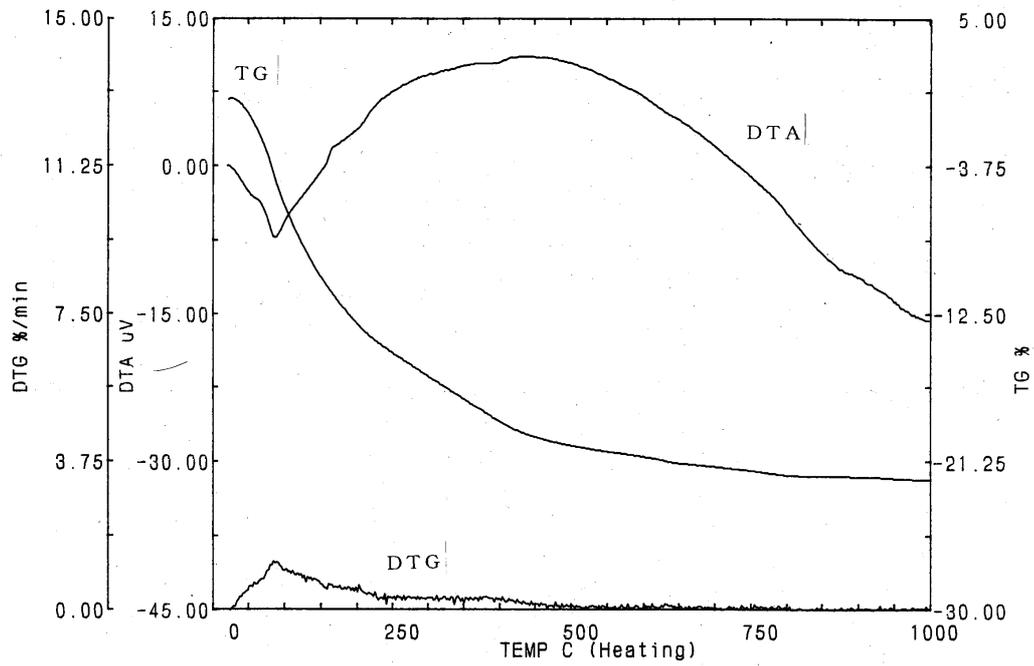
付録 13 通水試験ケース 6 (W/C=105% , 出発試料) の TG / DTA 曲線



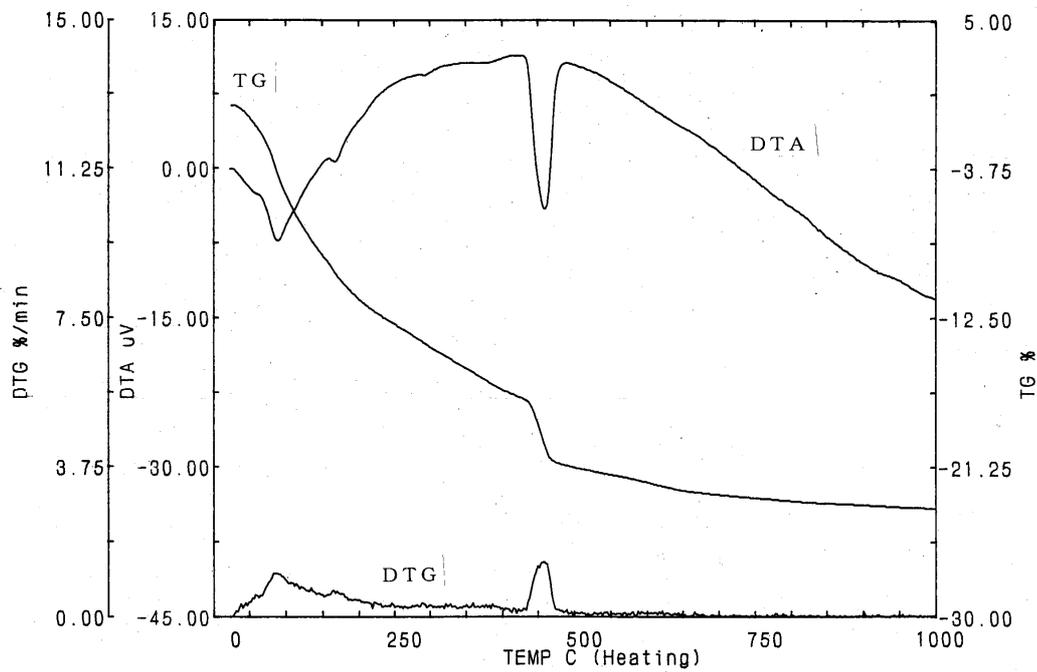
付録 14 通水試験ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) 上部試料の TG / DTA 曲線



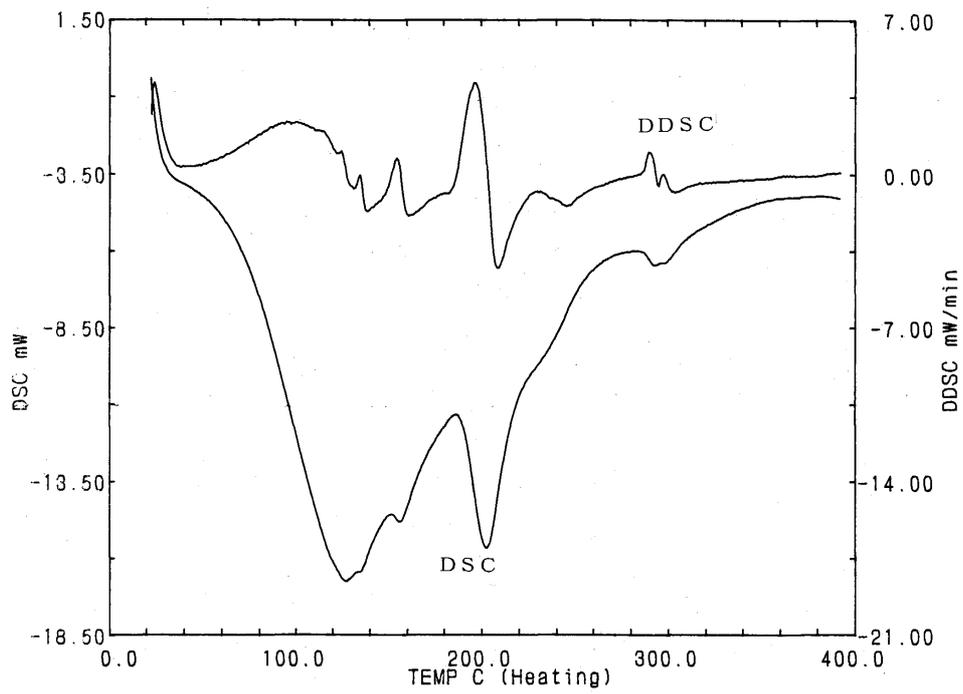
付録 15 通水試験ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) 下部試料の TG / DTA 曲線



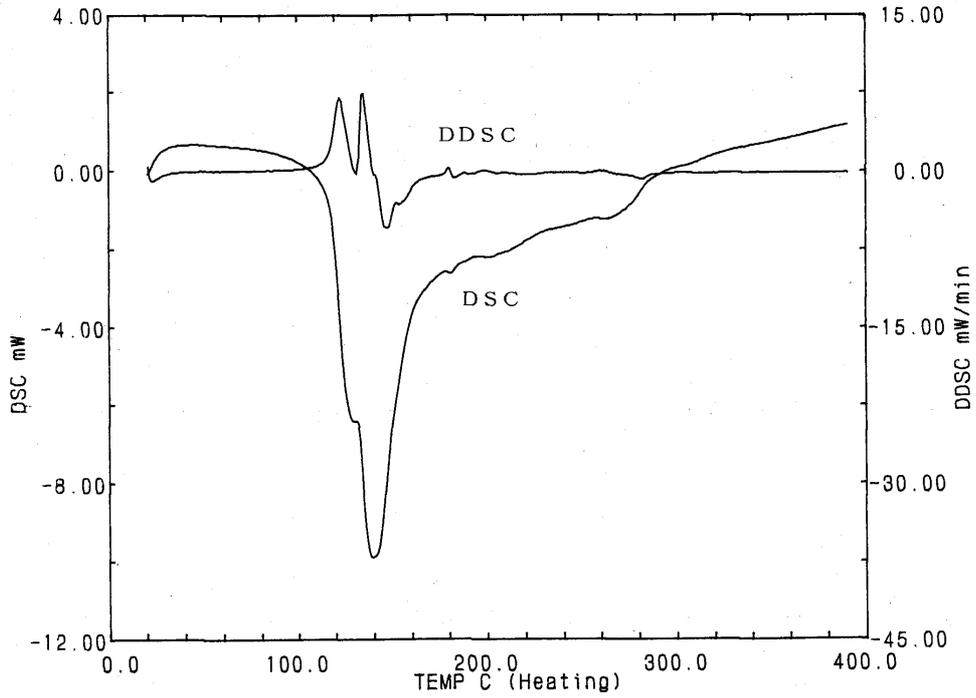
付録 16 通水試験ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) 上部試料の TG / DTA 曲線



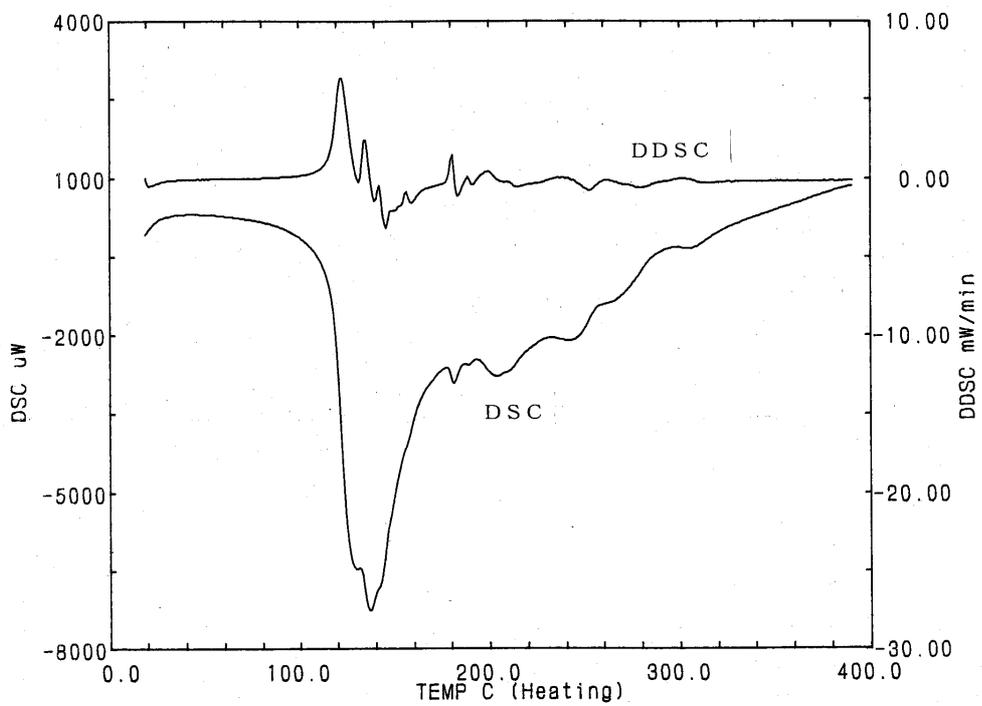
付録 17 通水試験ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) 下部試料の TG / DTA 曲線



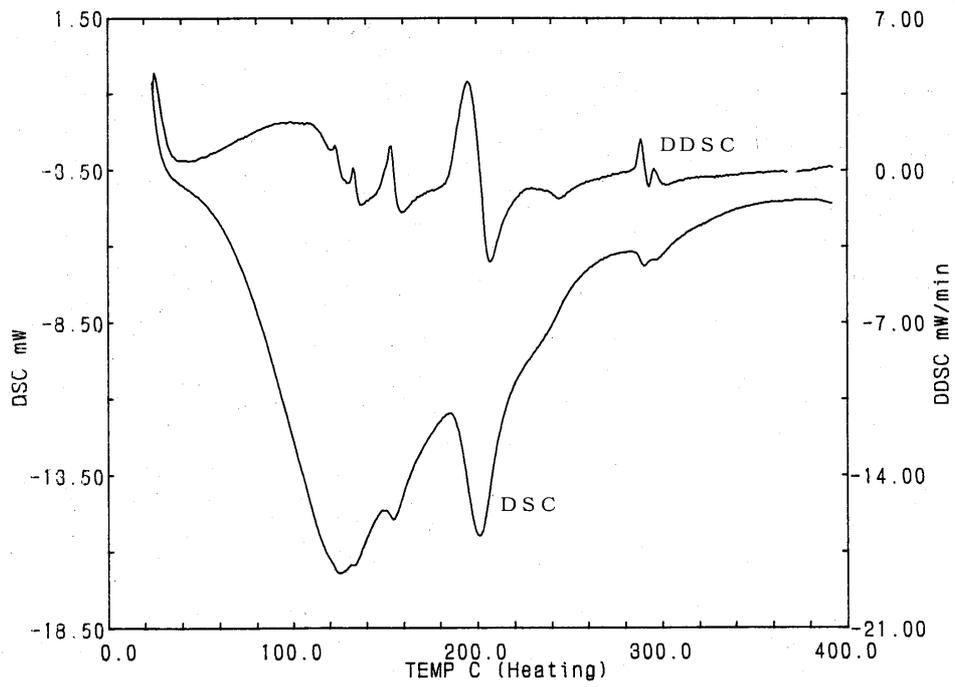
付録 18 通水試験ケース 1 (W/C=85%, 出発試料) の DSC 曲線



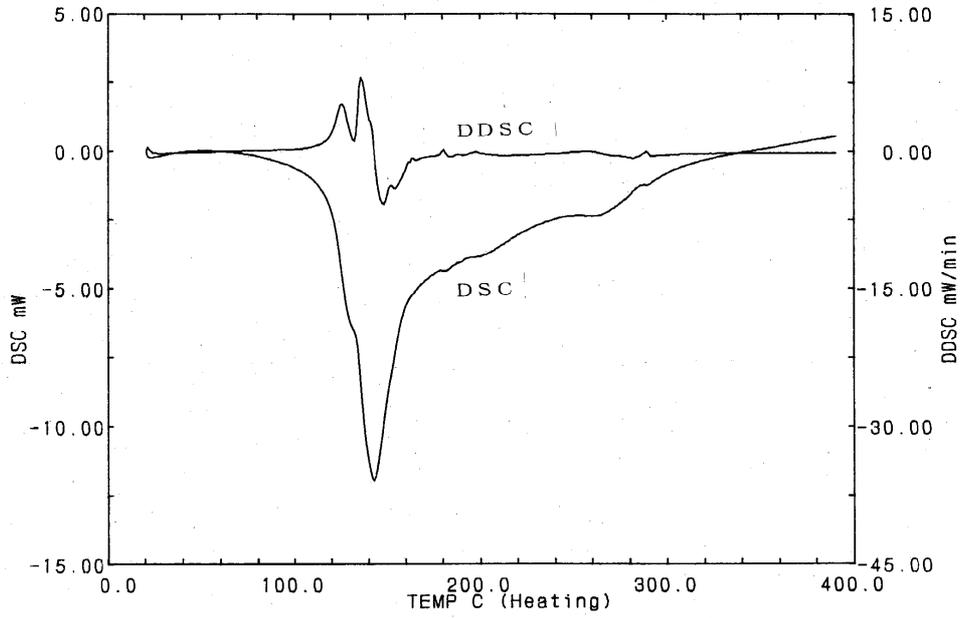
付録 19 通水試験ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) 上部試料の DSC 曲線



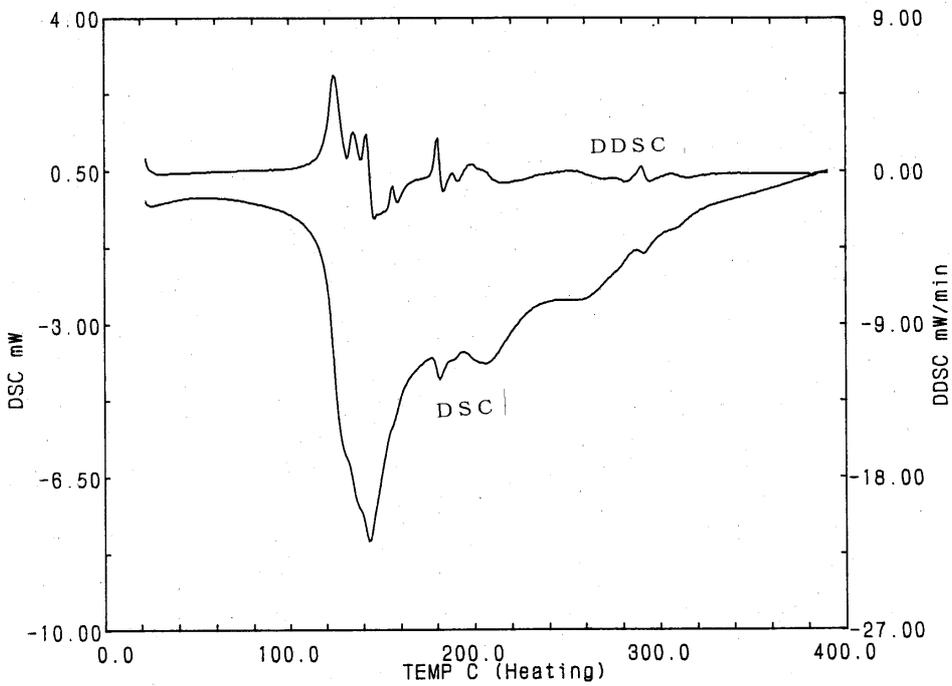
付録 20 通水試験ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) 下部試料の DSC 曲線



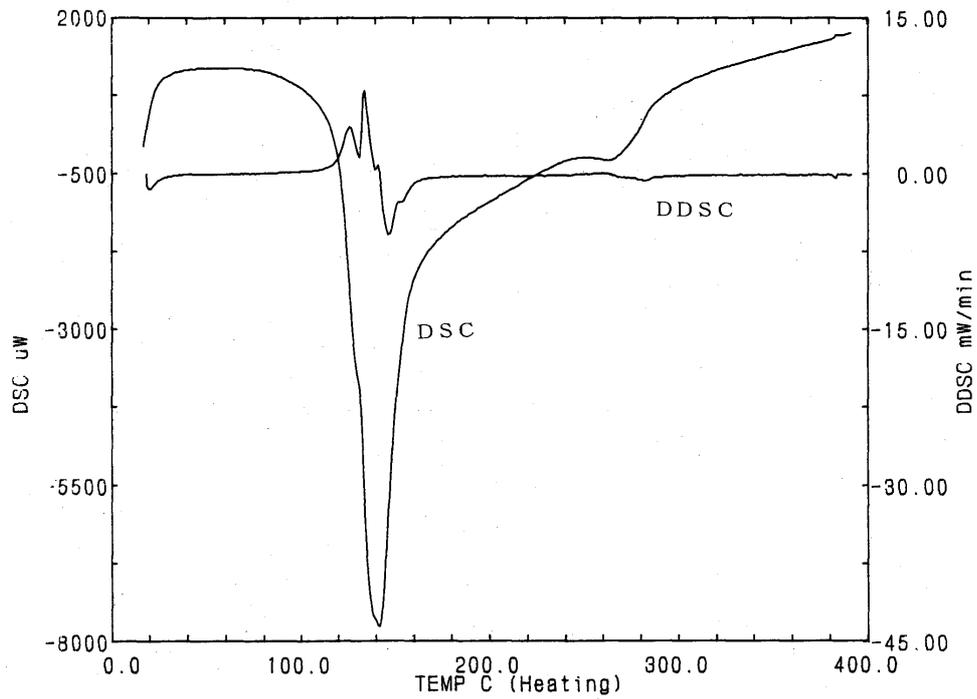
付録 21 通水試験ケース 6 (W/C=105%, 出発試料) の DSC 曲線



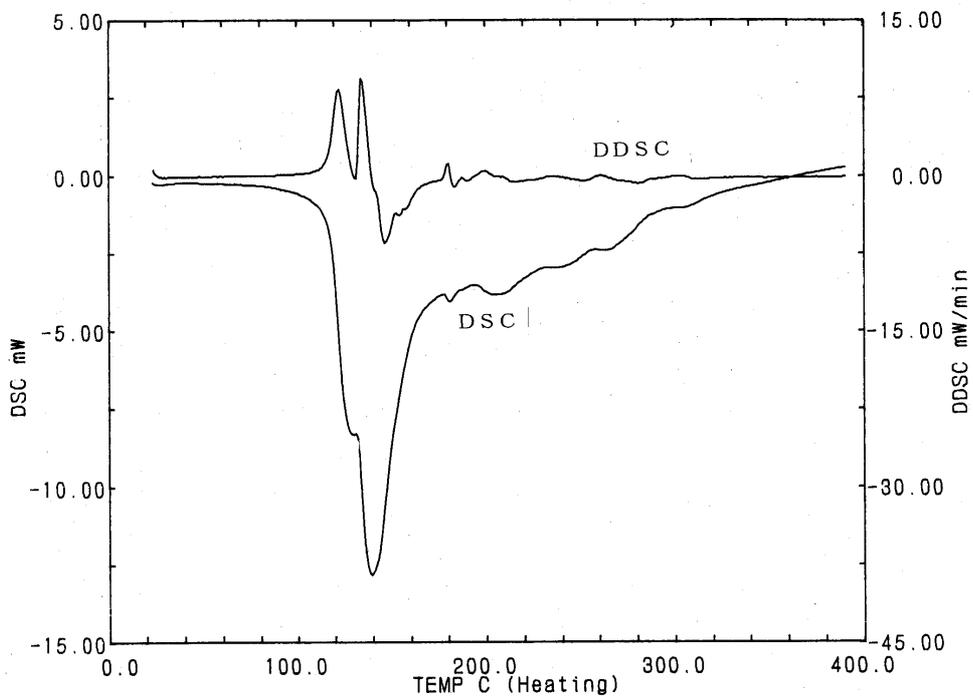
付録 22 通水試験ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) 上部試料の DSC 曲線



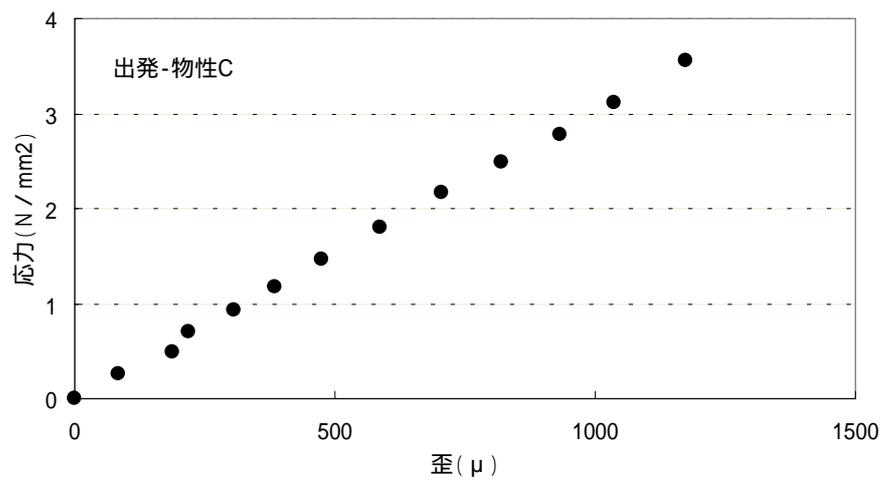
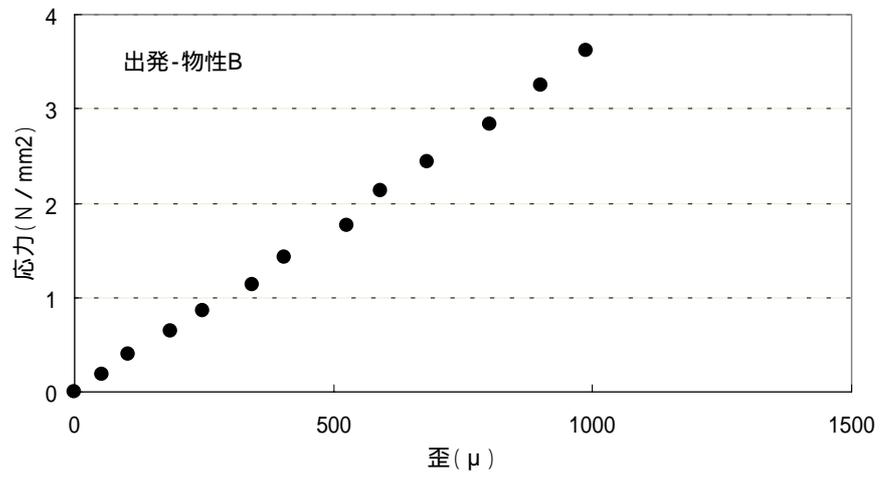
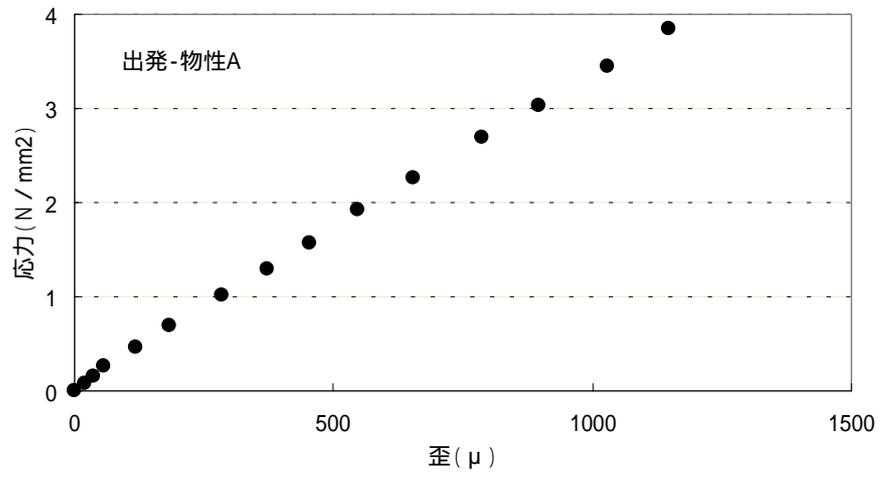
付録 23 通水試験ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) 下部試料の DSC 曲線



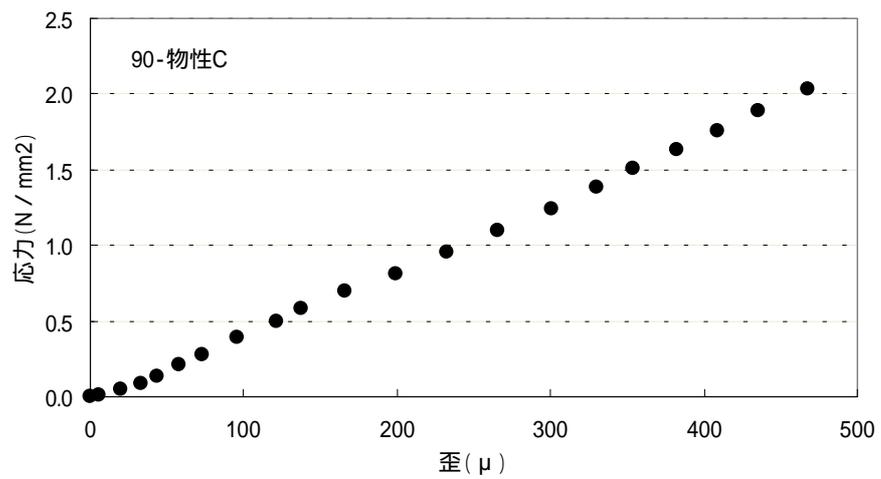
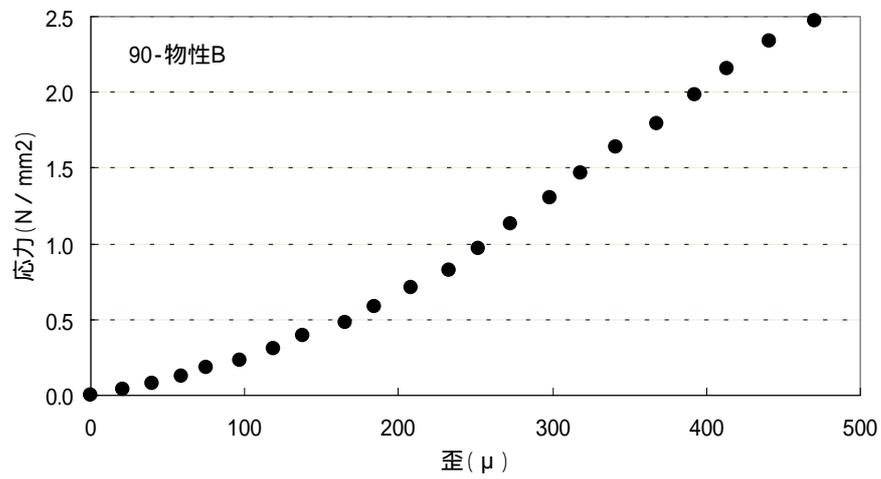
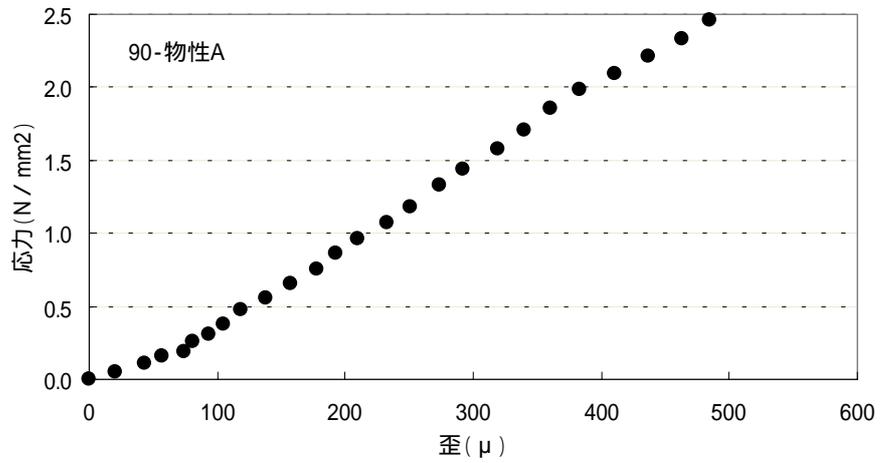
付録 24 通水試験ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) 上部試料の DSC 曲線



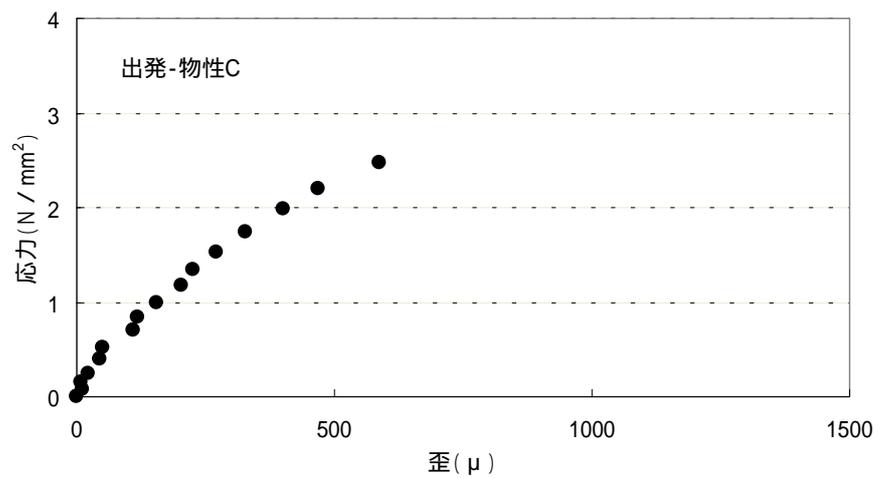
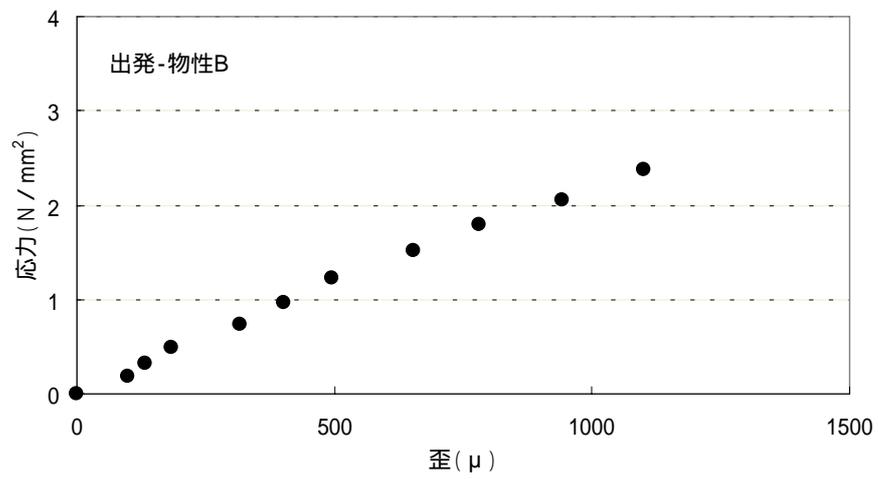
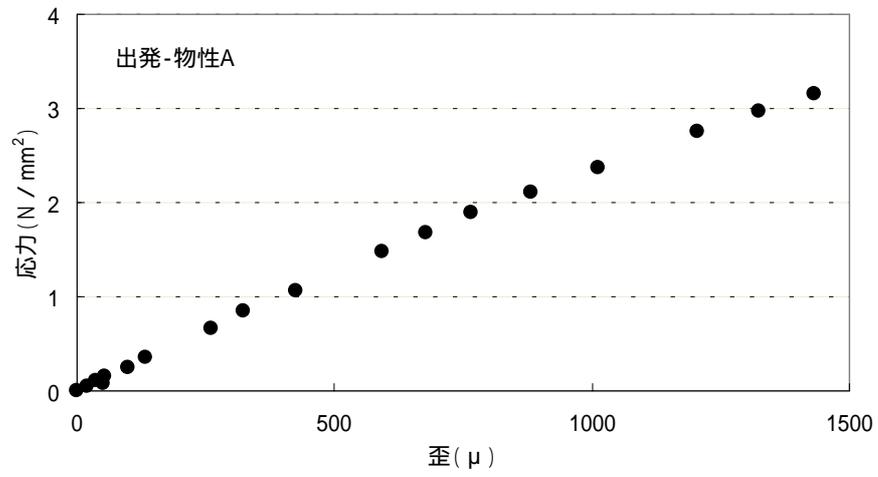
付録 25 通水試験ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) 下部試料の DSC 曲線



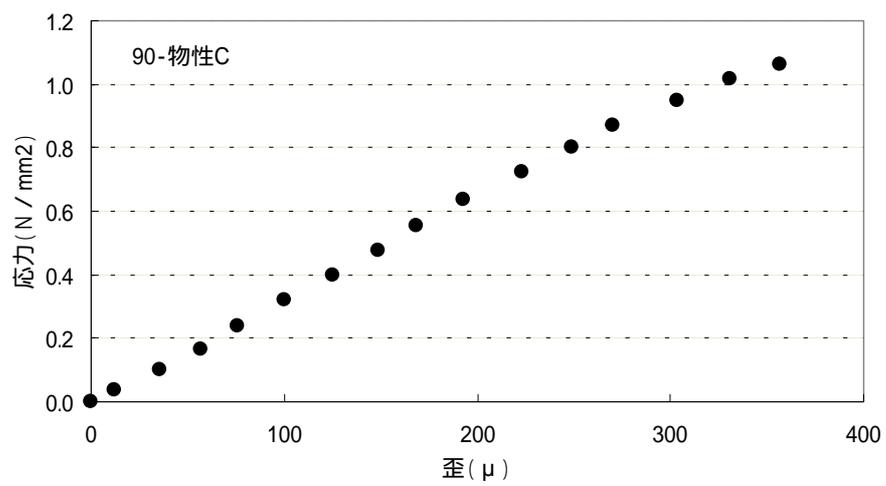
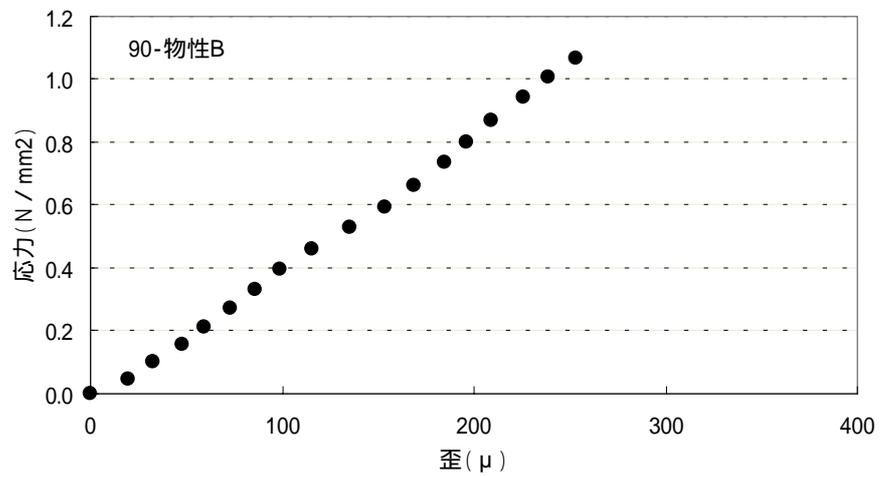
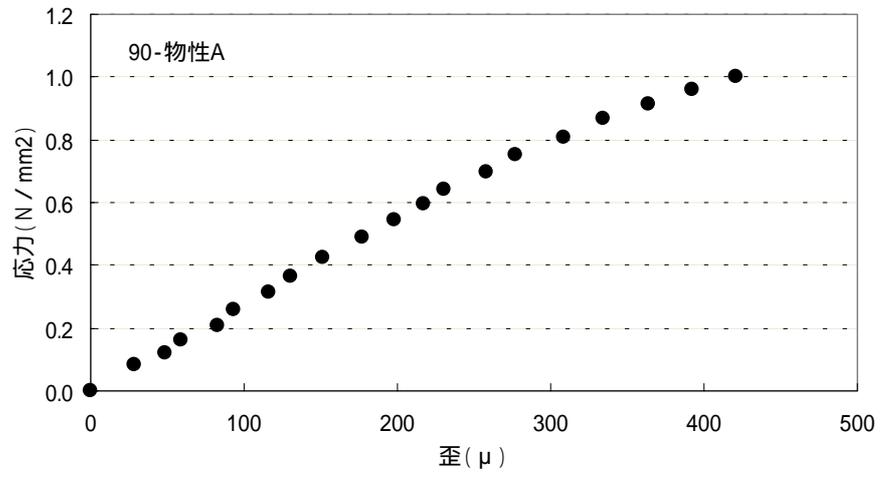
付録 26 通水試験ケース 1 (W/C=85%, 出発試料) の応力 - 歪の関係



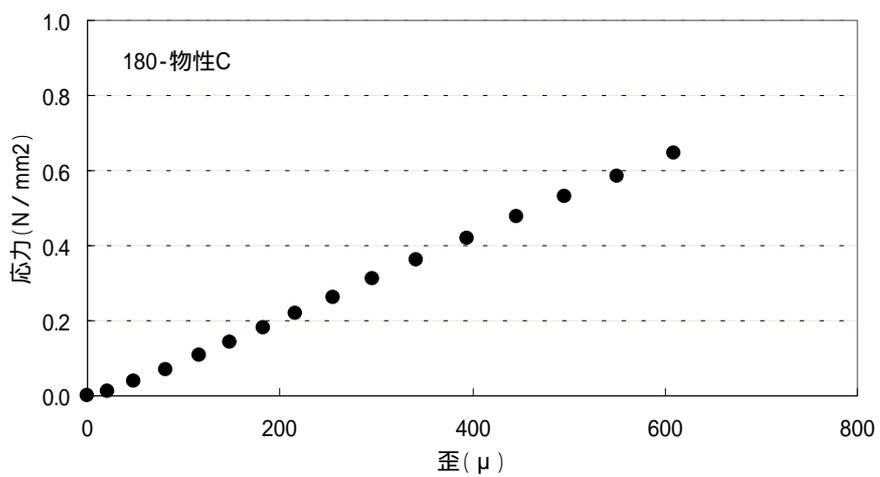
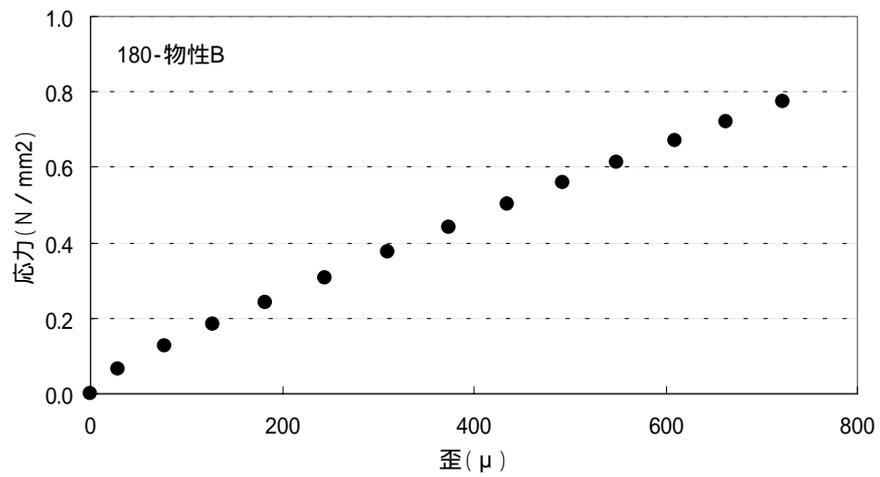
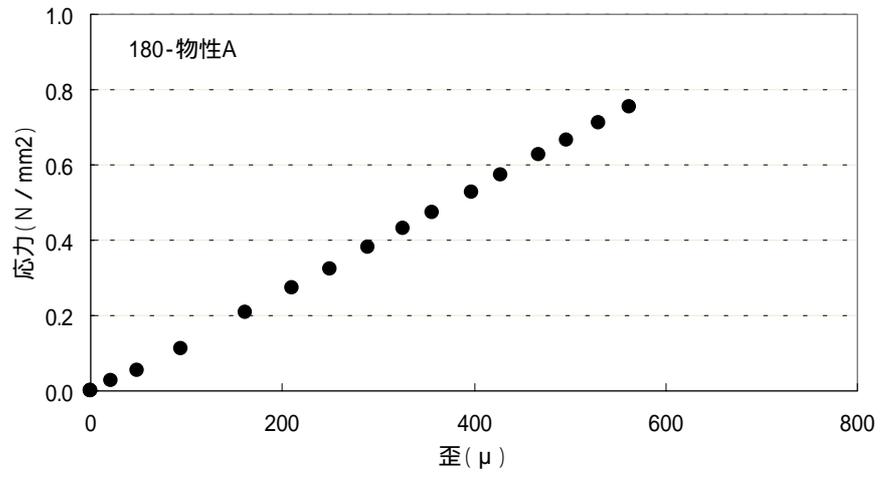
付録 27 通水試験ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) の応力 - 歪の関係



付録 28 通水試験ケース 6 (W/C=105%, 出発試料) の応力 - 歪の関係



付録 29 通水試験ケース 7 (W/C=105%, 積算液固比 90) の応力 - 歪の関係



付録 30 通水試験ケース 8 (W/C=105%, 積算液固比 180) の応力 - 歪の関係