

# セメント系材料の水理・力学特性の変遷に関する研究(概要)

(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(概要)

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

武井 明彦<sup>\*1</sup> 大和田 仁<sup>\*1</sup> 藤田 英樹<sup>\*1</sup> 根岸 久美<sup>\*1</sup>  
竹田 哲夫<sup>\*2</sup> 横関 康祐<sup>\*2</sup> 渡邊 賢三<sup>\*2</sup> 安田 和弘<sup>\*2</sup>

## 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、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。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、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。

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 試験の位置付けと概要	2
2. 供試体作成	3
2.1 使用材料	3
2.2 供試体作成	3
3. 通水試験による検討	4
3.1 試験概要	4
3.2 予備試験	4
3.2.1 目的および試験方法	4
3.2.2 試験結果	5
3.3 試験方法	5
3.3.1 装置および実験方法	5
3.3.2 試験ケース	6
3.3.3 評価項目	7
3.4 試験結果	7
3.4.1 固相	7
3.4.2 液相	22
3.5 考察	25
4. 浸漬試験による検討	28
4.1 試験内容	28
4.1.1 実験概要	28
4.2 溶出量と空隙率の関係	29
4.2.1 空隙特性の変化	29
4.2.2 液相分析結果	30
4.2.3 溶出率と空隙率の関係	32
4.2.4 空隙率からの透水係数の推定	33
4.3 ビッカース硬度と強度特性の関係把握	35
4.3.1 ビッカース硬度による変遷評価の適用性検討	35
4.3.2 ビッカース硬度と強度特性の関係把握	38

4.4	カルシウム溶出率とビッカース硬度の関係把握	40
4.4.1	ビッカース硬度の経時変化	40
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	41
4.4.3	カルシウム溶出率とビッカース硬度の関係	43
4.4.4	ビッカース硬度から推定する強度特性	44
4.4.5	まとめ	44
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	45
4.6	まとめ	47
4.7	今後の課題	48
	参考文献	48
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	49
5.1	双方のデータの比較	49
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	51
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	54
6.1	概要	54
6.2	文献調査方法	54
6.3	調査結果	55
6.3.1	溶出モデル	55
6.3.2	強度モデル	61
6.3.3	透水係数モデル	63
6.3.4	空隙モデル	65
6.4	まとめ	67
	参考文献	68
7.	おわりに	69

## 目 次

図 3-1	通水試験装置	5
図 3-2	ケース 2 ( W/C=85% , 積算液固比 90 ) の元素分布測定結果	12
図 3-3	ケース 7 ( W/C=105% , 積算液固比 90 ) の元素分布測定結果	13
図 3-4	ケース 8 ( W/C=105% , 液固比 180 ) の元素分布測定結果	14
図 3-5	W/C=85%各試料の透水係数測定結果	19
図 3-6	W/C=105%各試料の透水係数測定結果	19
図 3-7	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	21
図 3-8	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	21
図 3-9	W/C=85%各試料 ( ケース 2 ~ 5 ) の液相分析結果	23
図 3-10	W/C=105%各試料 ( ケース 7 ~ 10 ) の液相分析結果	24
図 3-11	ビッカース硬度から推測された圧縮強度 ( ケース 2 )	26
図 3-12	圧縮強度と空隙率との関係	26
図 3-13	圧縮強度と透水係数との関係	26
図 3-14	圧縮強度と Ca 溶出率との関係	27
図 3-15	空隙率と Ca 溶出率との関係	27
図 3-16	透水係数と Ca 溶出率との関係	27
図 4-1	水セメント比と空隙率の関係	29
図 4-2	液相分析結果 (空隙率測定用試料)	31
図 4-3	総作用水量と空隙率の関係	32
図 4-4	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	32
図 4-5	空隙率と透水係数の関係 (ペースト)	33
図 4-6	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% )	35
図 4-7	載荷荷重とビッカース硬度の関係	36
図 4-8	載荷持続時間とビッカース硬度の関係	36
図 4-9	測定回数とビッカース硬度の関係 ( W/C=70% 劣化部 )	37
図 4-10	ペーストの圧縮強度とヤング係数の関係	38
図 4-11	ビッカース硬度とペーストの圧縮強度の関係	38
図 4-12	ビッカース硬度とペーストのヤング係数の関係	38
図 4-13	ビッカース硬度の深さ方向の変化	40
図 4-14	固相 Ca 濃度の深さ方向の変化 ( 浸漬 12 週後 )	42
図 4-15	固相 Si 濃度の深さ方向の変化 ( 浸漬 12 週後 )	42
図 4-16	固相 Al 濃度の深さ方向の変化 ( 浸漬 12 週後 )	42

図 4-17	固相 Na 濃度の深さ方向の変化（浸漬 12 週後）	42
図 4-18	固相 K 濃度の深さ方向の変化（浸漬 12 週後）	42
図 4-19	固相 S 濃度の深さ方向の変化（浸漬 12 週後）	42
図 4-20	カルシウム溶出率とビッカース硬度の関係	43
図 4-21	カルシウム溶出率とビッカース硬度比の関係	43
図 4-22	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	44
図 4-23	各物性の相互作用関係のイメージ	45
図 4-24	溶出率と透水係数の関係のイメージ	46
図 4-25	空隙率と透水係数の関係	46
図 5-1	各試料の空隙率と圧縮強度の関係	49
図 5-2	圧縮強度とビッカース硬度との関係	50
図 5-3	試料の Ca 溶出率とビッカース硬度との関係	50
図 5-4	Ca(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> によるカルシウム溶出率算出の模式図	51
図 5-5	Ca(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 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	51
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	52
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）	53
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	53
図 6-1	固液平衡関係モデル	56
図 6-2	pH の経時変化予測例	58
図 6-3	Ca 水和物溶出比の経時変化予測	58
図 6-4	解析結果と実測結果の比較（拡散係数の影響）	59
図 6-5	長期試算結果	59
図 6-6	試験体寸法及び算定式比較結果	63
図 6-7	透水係数とひび割れ幅の関係	64



## 表 目 次

表 3-1	通水試験ケース	6
表 3-2	粉末 X 線回折測定による同定結果	8
表 3-3	熱分析による定量結果	9
表 3-4	固相の化学分析結果	10
表 3-5	劣化部の CaO 溶出率計算結果	11
表 3-6	圧縮強度，静弾性係数，ポアソン比測定結果	16
表 3-7	空隙率測定結果	17
表 3-8	劣化部の透水係数の計算	18
表 4-1	透水係数の推定	33
表 4-2	試料調整方法一覧	35

## 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  $^{129}\text{I}$ ,  $^{14}\text{C}$  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（地層処分並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、透水係数の変化並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、水理場の長期的変遷評価システムの開発と、化学的変遷モデルと水理 / 力学特性変遷モデル、および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、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、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

長期的変遷を再現するには、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通りが知られており、それぞれ得失があるため、目的に応じて試験手法を選択することが必要である。

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。

## 1.3 試験の位置付けと概要

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、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、材料及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

セメント協会製 普通ポルトランドセメント（研究用セメント）。

#### (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し、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

供試体は全て円柱状であり、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1cm程度を除外して切り出した。供試体寸法は、通水試験用が40×h40mm、浸漬試験用が30×h5mmおよび30×h10mmとした。また浸漬試験では、強度特性とビッカース硬度との関係把握の試験のために使用する50×h100mmの供試体も同じ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、一軸圧縮強度や歪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。

#### 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に通水試験を実施した。供試体寸法は40×h40mm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×h40mm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（ $40 \times 40\text{mm}$ ）および水セメント比（85%，108%）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 $0.39\text{MPa}$ ， $W/C=105\%$ で $0.29\text{MPa}$ 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 $10^{-10}\text{ m/sec}$ ， $W/C=105\%$ で $10^{-9}\text{ m/sec}$ のオーダーであった。本試験では試験期間も考慮し， $W/C=85\%$ で $0.39\text{MPa}$ ， $W/C=105\%$ で $0.12\text{MPa}$ の初期圧力で通水することとした。

### 3.3 試験方法

#### 3.3.1 装置と実験方法

図 3-1 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。尚，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。

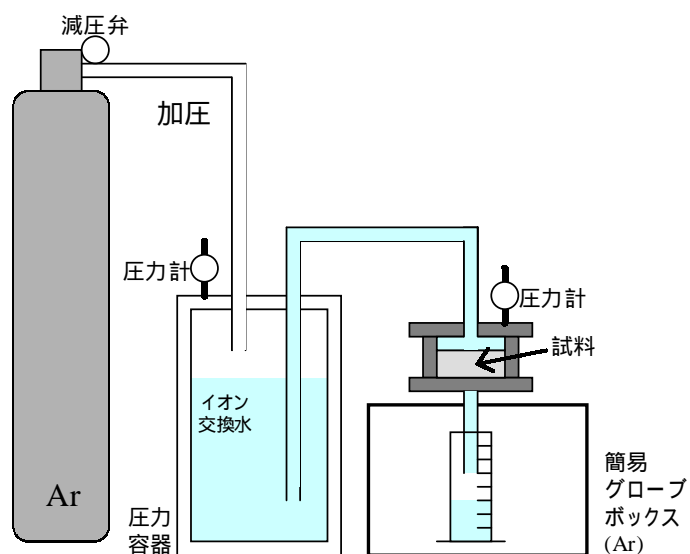


図 3-1 通水試験装置

### 3.3.2 試験ケース

表 3-1 に試験ケースを示す。

通水は積算の液固比が 90, 180, 360, 500 となるまで継続するが、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。

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。尚、空隙率とビッカース硬度の測定は、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、物理的特性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。

透水係数は随時モニターした。また、劣化の進行に伴って透水係数が変化したが、水みちの形成を抑制するため、通水圧力を調整して通水量が極力一定となる様にした。

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。なお、元素分布をのぞく化学的性質および空隙率は、試料を上下に2分割してそれぞれの部位で測定をおこなった（初期試料以外）。

##### ( ) 化学的性質

- (a) 粉末X線回折測定
- (b) 熱分析
- (c) 化学分析
- (d) 元素分布

##### ( ) 物理的性質

- (a) 圧縮強度
- (b) ヤング係数
- (c) ポアソン比
- (d) 空隙率
- (e) 透水係数
- (f) ビッカース硬度

#### (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
- (b) 組成分析 (Ca, Si, Al, S, Na, K)

## 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。

炭酸カルシウムと未水和のビーチライトは、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（ポルトランドイト）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ものと考えられる。

AFm相は、出発試料ではモノサルフェート相（ $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）だけであったが、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相も見出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) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	AFt	MS	HC	C <sub>2</sub> 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)<sub>2</sub> : 水酸化カルシウム portlandite

CaCO<sub>3</sub> : 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

C<sub>2</sub>S : 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。

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が、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、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サ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) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	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)<sub>2</sub> : 水酸化カルシウム portlandite

CaCO<sub>3</sub> : 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 SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> 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

劣化試料におけるEPMAによる各元素のマッピング結果を図3-2～3-4に示す。上部から劣化が進行する様子がわかる。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)<sub>2</sub>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/SiO<sub>2</sub>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。ただし、この手法では、劣化前後での空隙率の変化)が補正されていないので注意が必要である。

SiO<sub>2</sub>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ダ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。

SO<sub>3</sub>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。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は出発試料からほとんど変化が見られないが、SO<sub>3</sub>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

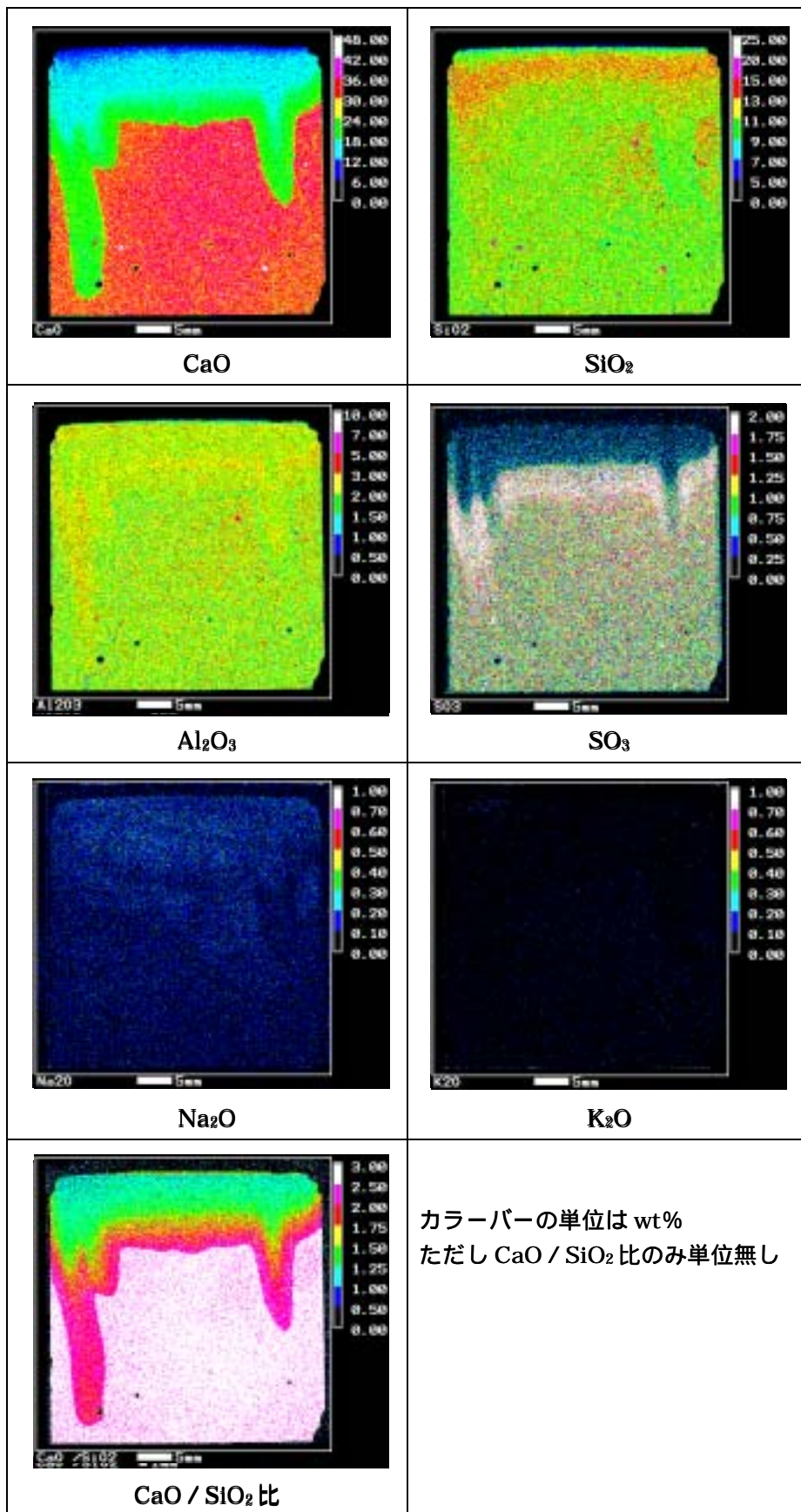


図 3-2 ケース 2 (W/C=85%, 積算液固比 90) の元素分布測定結果

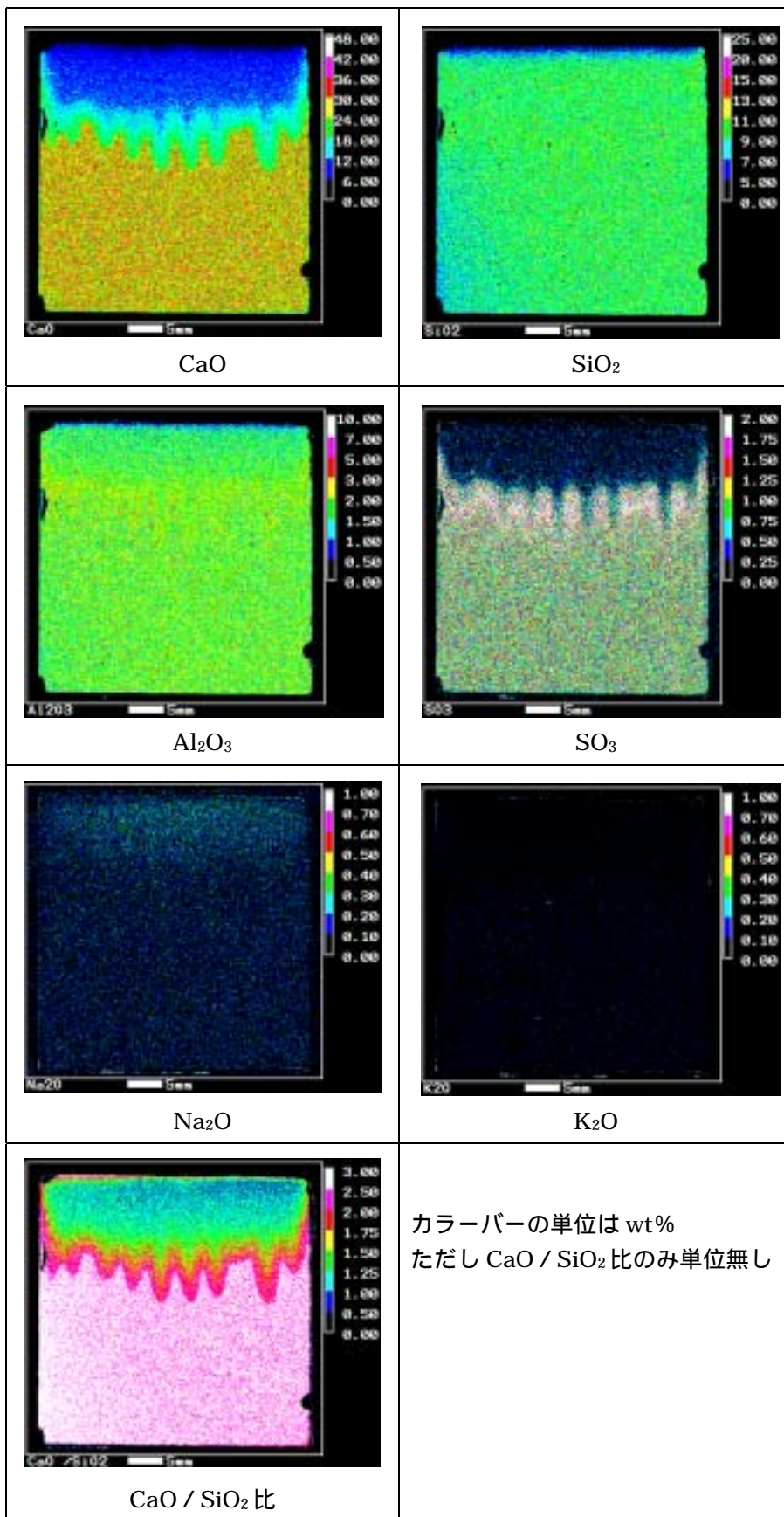


図 3-3 ケース 7 (W/C=105%, 液固比 90) の元素分布測定結果

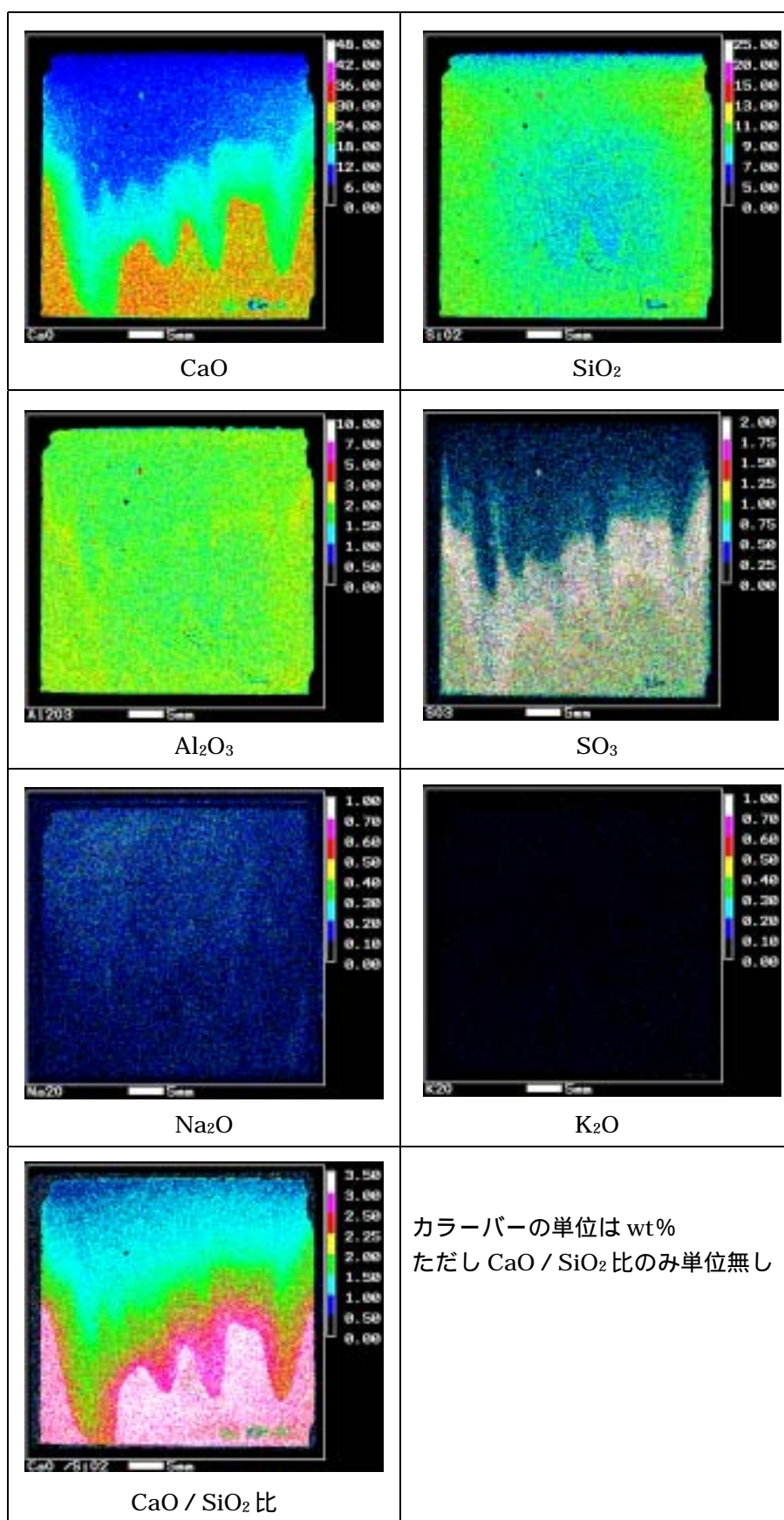


図 3-4 ケース 8 (W/C=105% , 液固比 180) の元素分布測定結果

( ) 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。

化学的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。

(b) ヤング係数

ヤング係数は  $W/C=85\%$ ， $105\%$  ともに出発試料で  $3 \times 10^3 \text{N/mm}^2$  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。

$W/C=85\%$ ， $105\%$  ともに，出発試料よりも積算液固比 90 の劣化試料でヤング係数は大きな値を示した。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 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。EPMA 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が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 <sup>2</sup> )		ヤング係数 (×10 <sup>4</sup> N/mm <sup>2</sup> )		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	

(d) 空隙率

空隙率測定結果を表 3-7 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。

両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。

空隙率測定時に得られた空隙径分布グラフからは，両水セメント比ともに積算液固比 90 においてはポルトランドイトの溶脱によると考えられる 1～3 μm 程度の

空隙は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 ではポルトランダ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ダ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

(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 3-5、3-6 にそれぞれまとめて示す。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。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。

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。

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	$1.15 \times 10^{-9}$	$5.65 \times 10^{-10}$	1/3	$- 1.08 \times 10^{-9}$
					1/2	$- 3.76 \times 10^{-8}$
					<b>2/3</b>	<b><math>2.37 \times 10^{-9}</math></b>
7	105	90	$8.65 \times 10^{-9}$	$5.20 \times 10^{-9}$	1/3	$- 2.68 \times 10^{-8}$
					<b>1/2</b>	<b><math>2.56 \times 10^{-8}</math></b>
					2/3	$1.29 \times 10^{-8}$
8		180	$1.30 \times 10^{-8}$	$4.88 \times 10^{-9}$	1/2	$- 1.94 \times 10^{-8}$
					2/3	$7.91 \times 10^{-8}$
					<b>3/4</b>	<b><math>2.94 \times 10^{-8}</math></b>

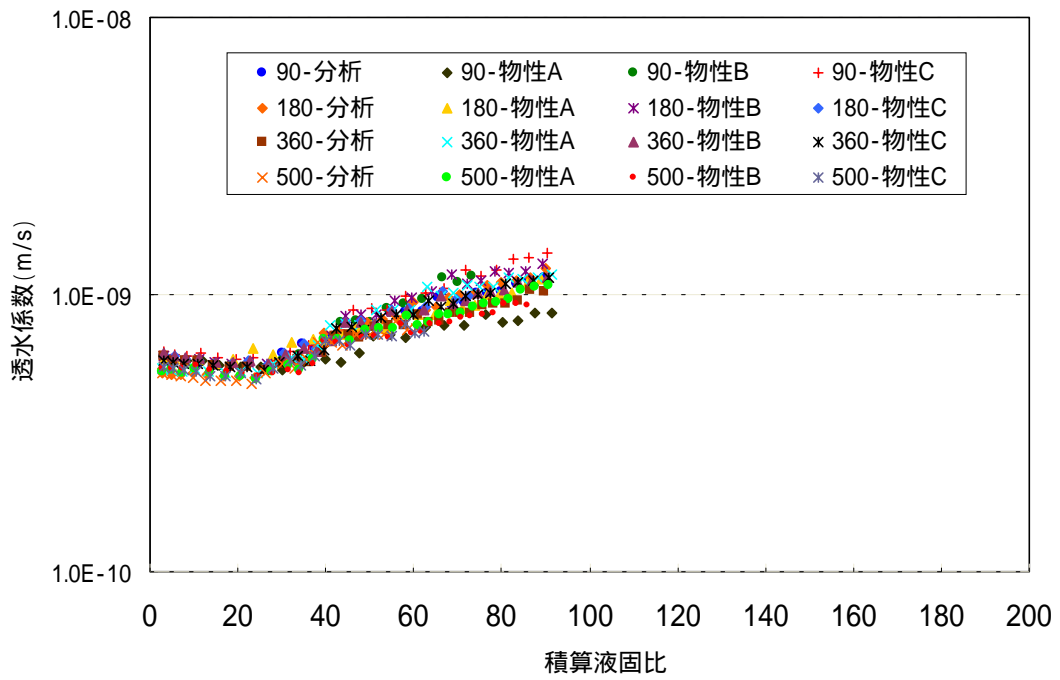


図 3-5 W/C=85%各試料の透水係数測定結果

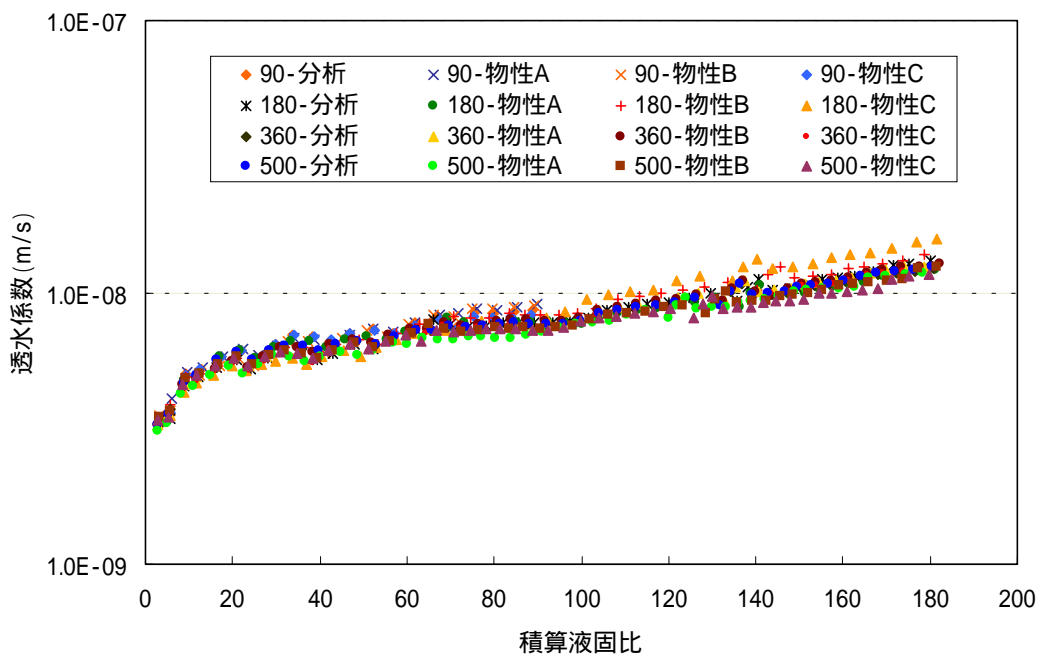


図 3-6 W/C=105%各試料の透水係数測定結果

(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 3-7 に、ケース7, 8 (W/C=105%) の測定結果を図 3-8 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深さ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グایت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。両試料間では圧縮強度や空隙率に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。

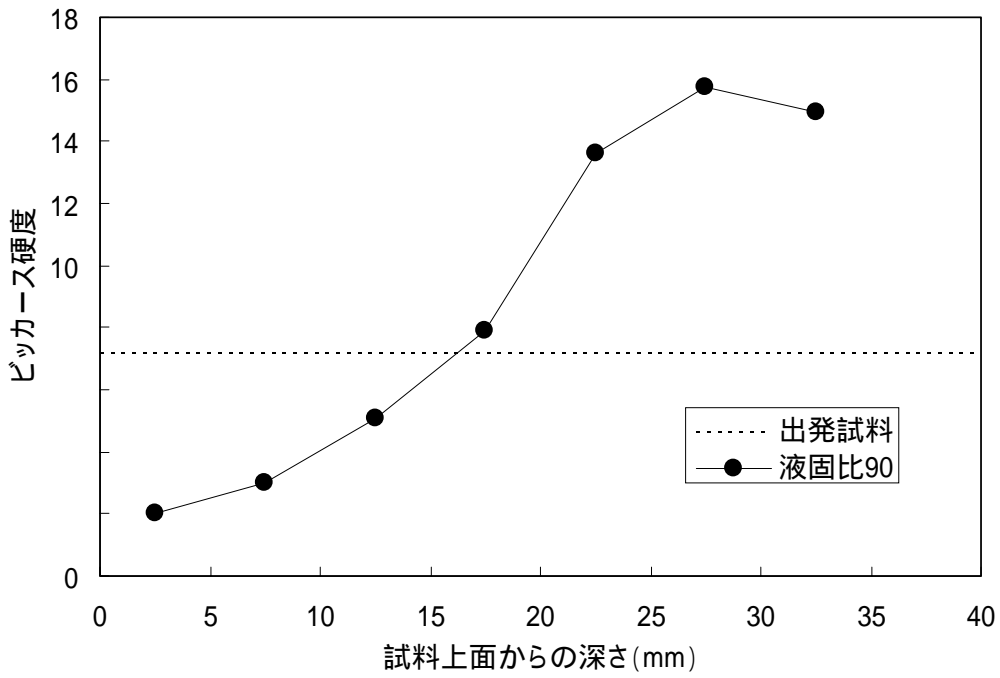


図 3-28 ケース 2 ( W/C=85%,積算液固比 90 ) のビッカース硬度測定結果

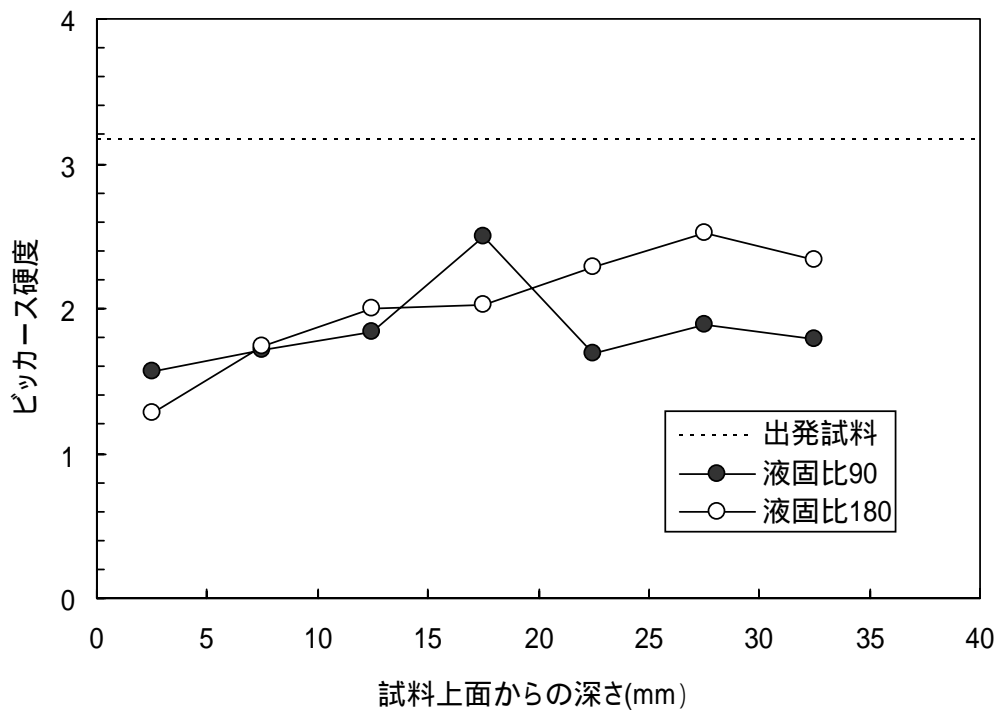


図 3-29 ケース 7 , 8 ( W/C=105%,積算液固比 90,180 ) のビッカース硬度測定結果

### 3.4.2 液相

#### (a) pH 測定

W/C=85% , 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<sup>+</sup> , K<sup>+</sup>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 3-9 , 3-10 に示す。

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 の溶出が継続している。溶出率を算出すると、積算液固比 180 まで測定結果が出ている W/C=105%では、試料全体で初期試料に含まれていた 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 濃度に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。

SO<sub>3</sub> , 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。

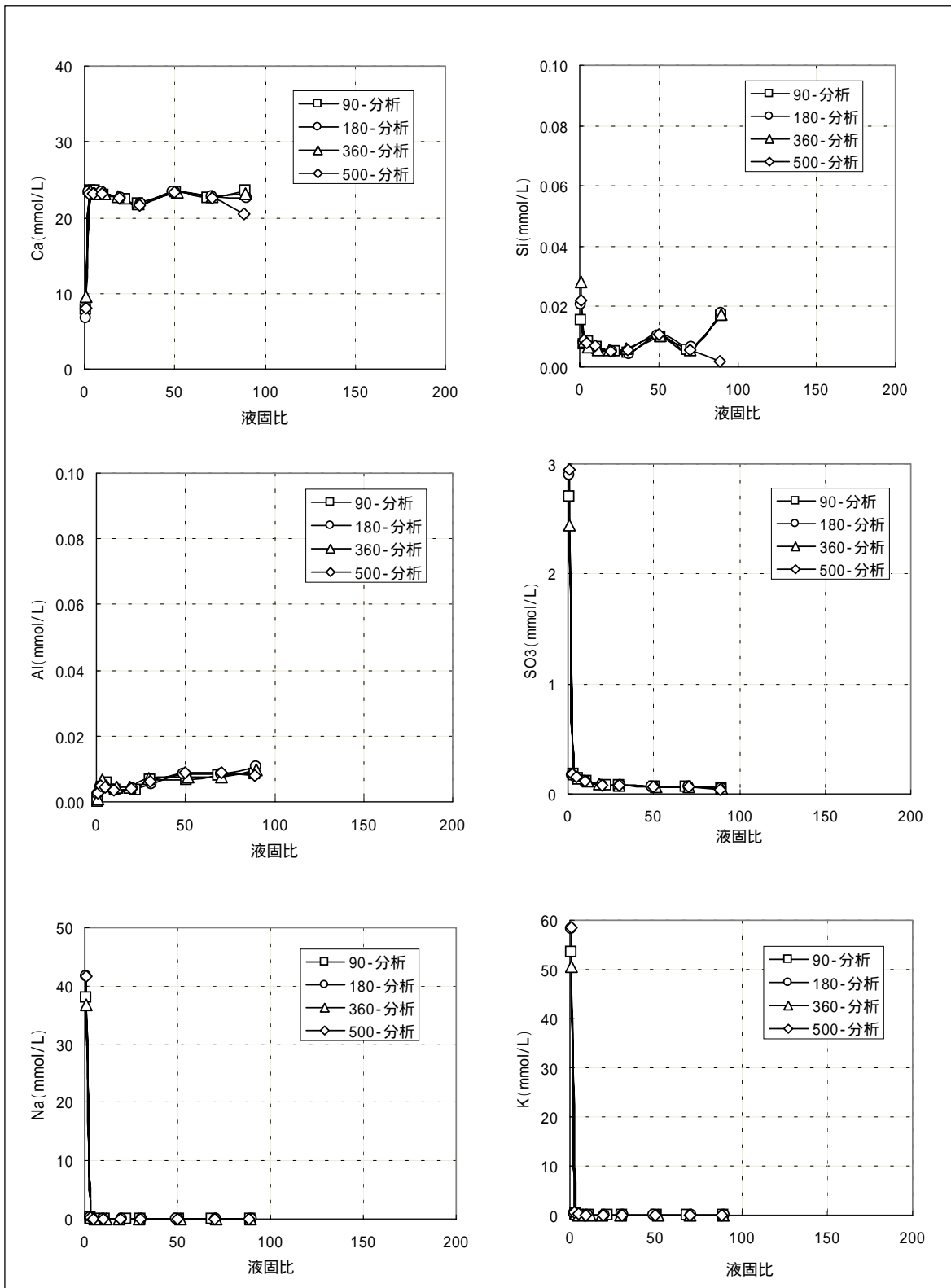


図 3-9 W/C=85%各試料 ( ケース 2 ~ 5 ) の液相分析結果



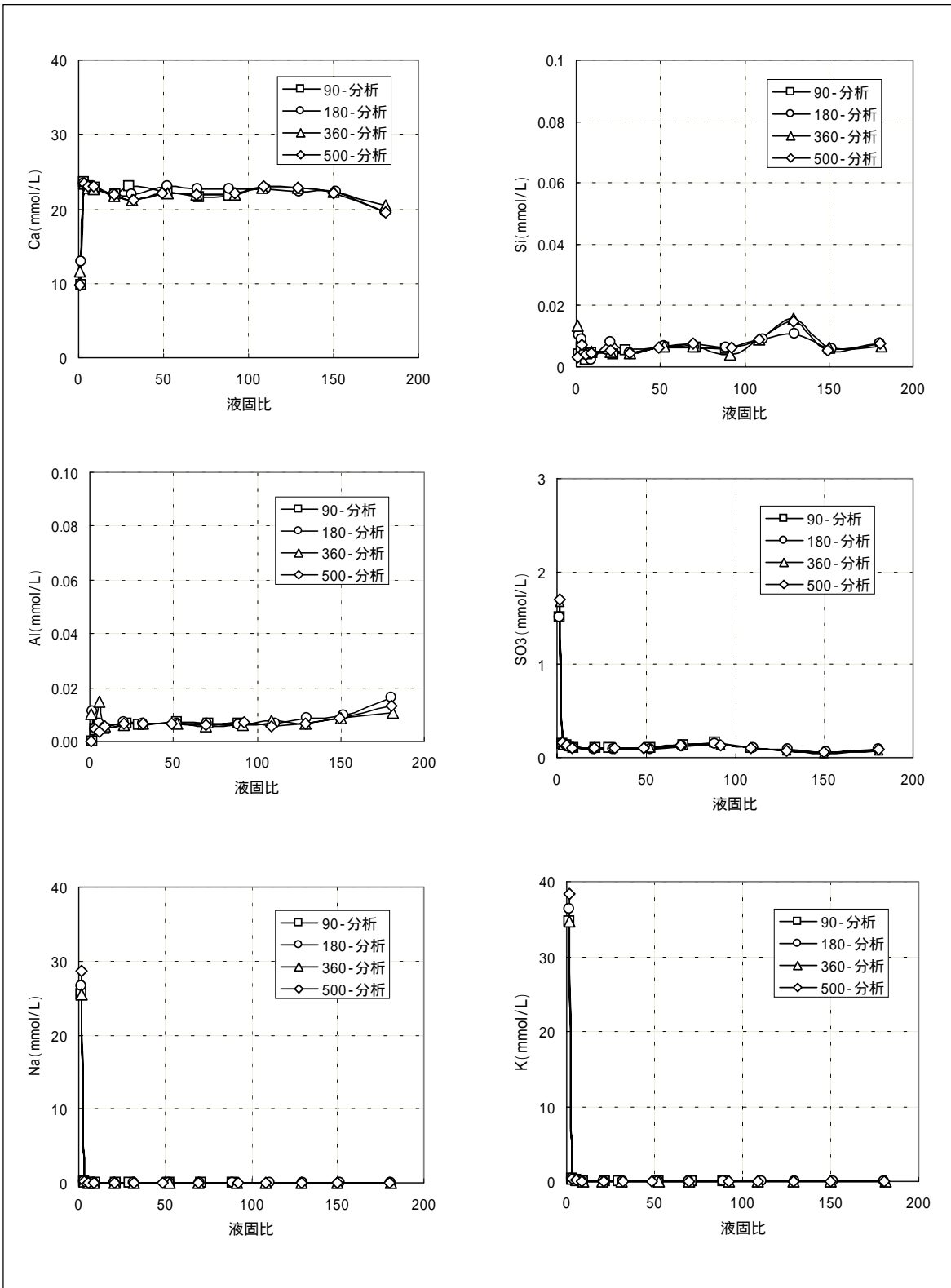


図 3-10 W/C=105%各試料 ( ケース 7 ~ 1 0 ) の液相分析結果

### 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 3-11 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。

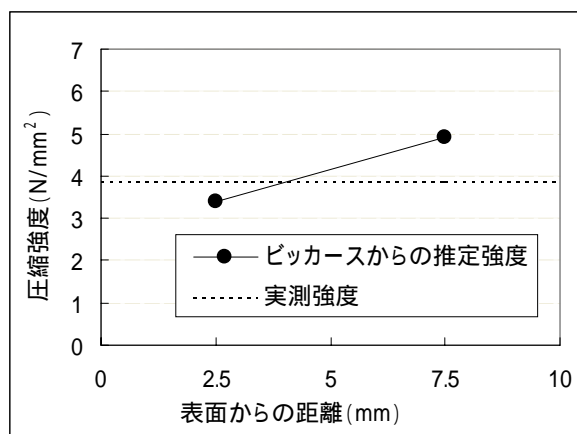


図 3-11 ビッカース硬度から推測された圧縮強度（ケース 2）

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 3-12、3-13 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。

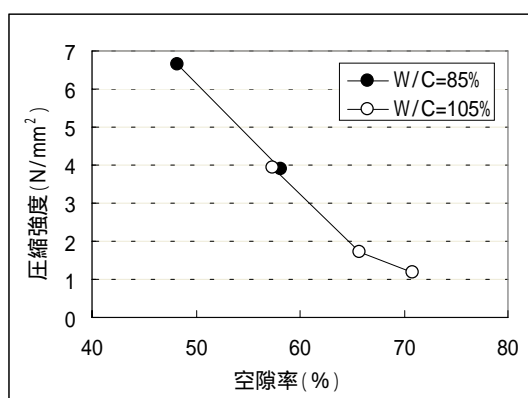


図 3-12 圧縮強度と空隙率との関係

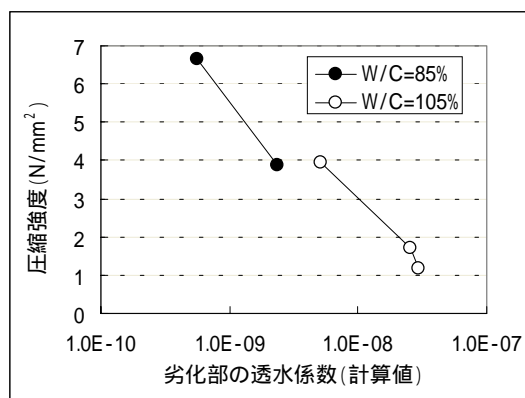


図 3-13 圧縮強度と透水係数との関係

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 3-14～3-16 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。

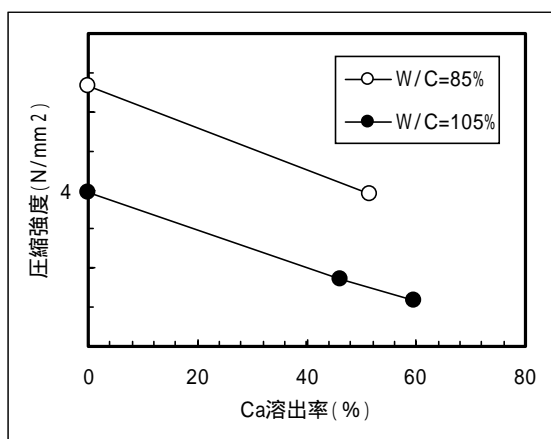


図 3-14 圧縮強度と Ca 溶出率との関係

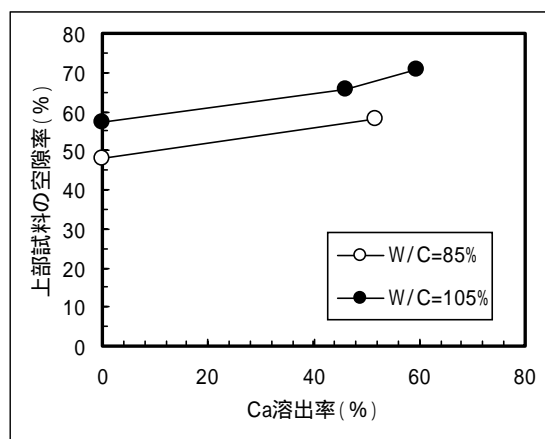


図 3-15 空隙率と Ca 溶出率との関係

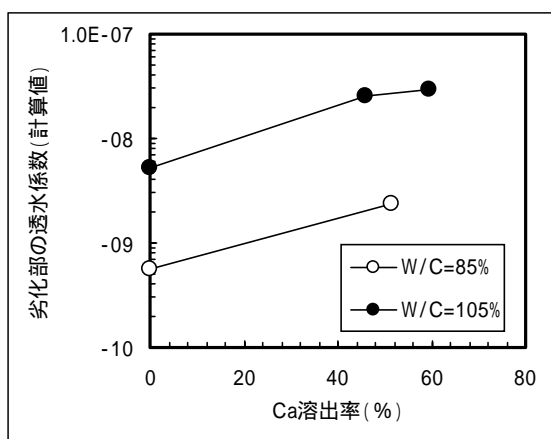


図 3-16 透水係数と Ca 溶出率との関係

## 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)

#### 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。

##### (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。

##### (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。

## 4.2 溶出量と空隙率の関係

### 4.2.1 空隙特性の変化

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 4-1 に示す。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。

$$\text{浸漬前： } \alpha_0 = 32.0 \ln(W/C) - 96.1$$

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

ここに、 $\alpha_0$ ：浸漬前の空隙率（%）

$\alpha_{12}$ ：浸漬 12 週後の空隙率（%）

W/C：水セメント比（%）

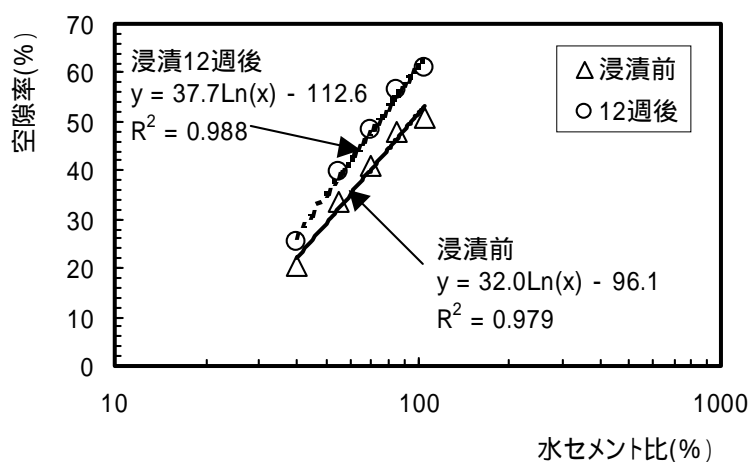


図 4-1 水セメント比と空隙率の関係

#### 4.2.2 液相分析結果

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。浸漬 12 週までの液相分析結果を図 4-2 に示す。

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。

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、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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。

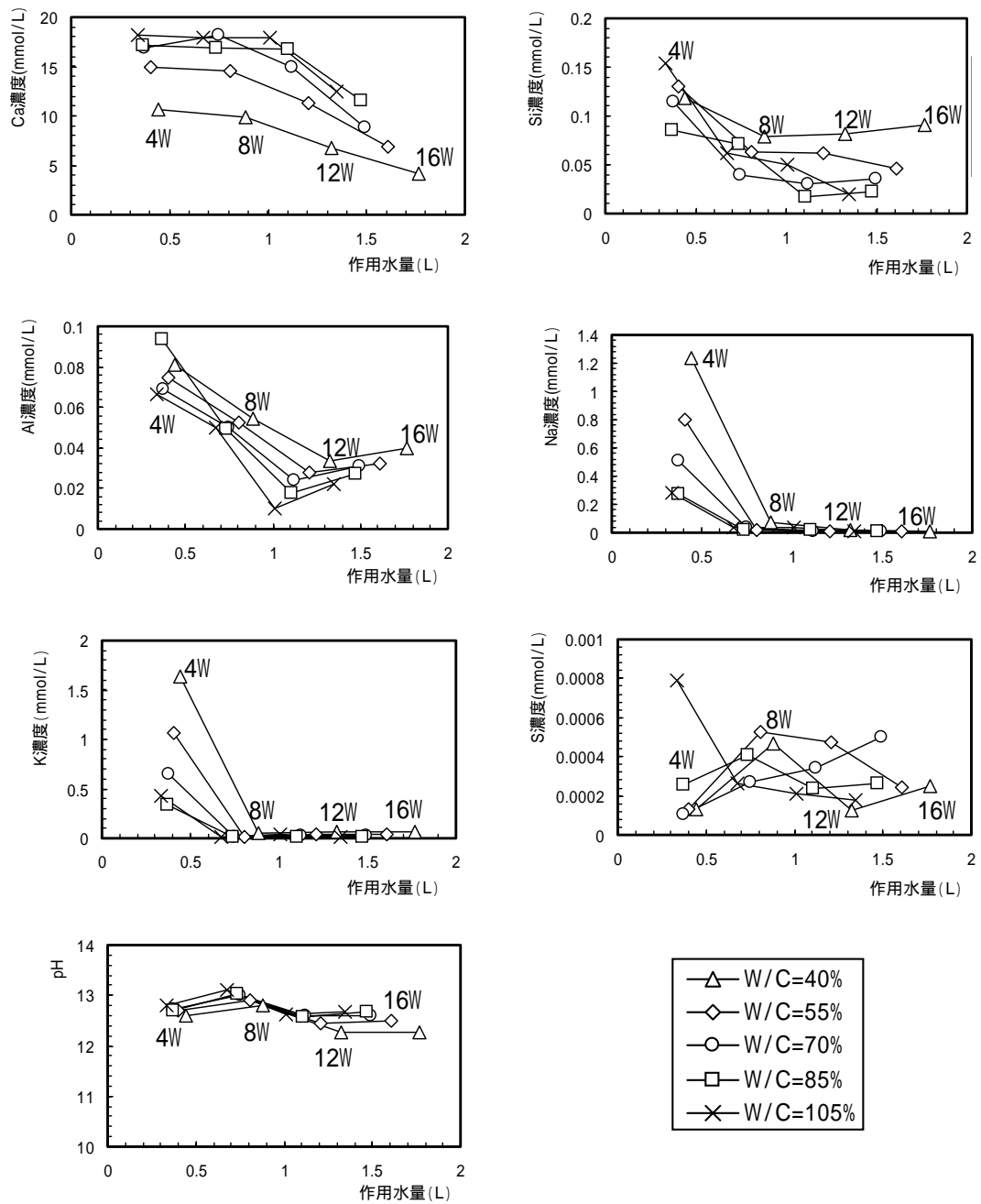


图 4-2 液相分析结果(空隙率测定用试料)



### 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 4-3 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 4-4 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。

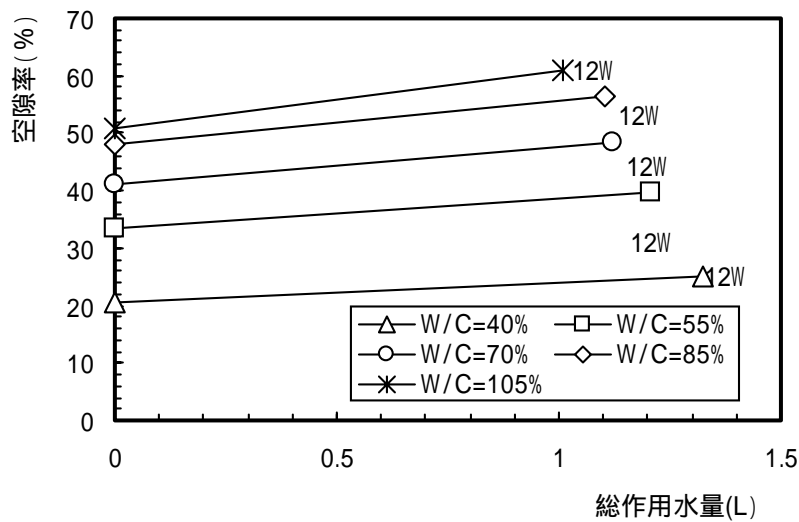


図 4-3 総作用水量と空隙率の関係

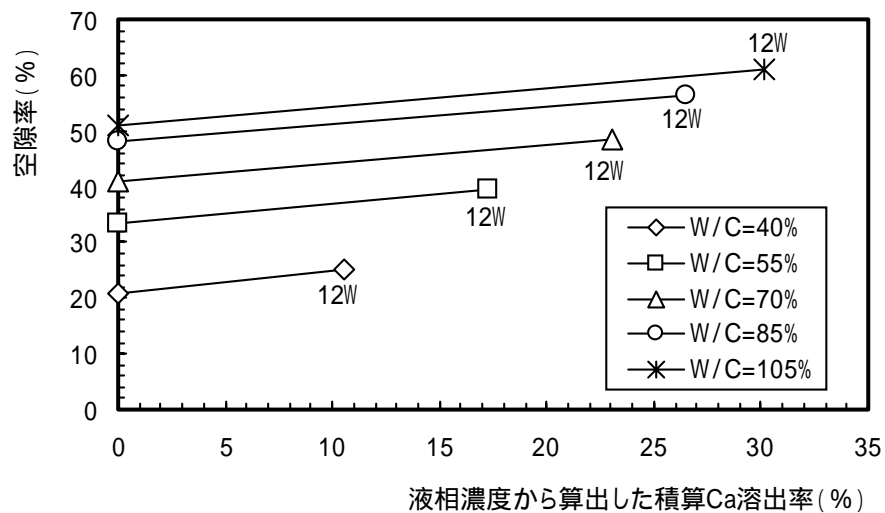


図 4-4 液相濃度から算出したカルシウム溶出率と空隙率の関係

#### 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 Breysse<sup>1)</sup> 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  $K_{exp}=aP^b$  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。

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

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

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 4-5 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 4-1 に示す。

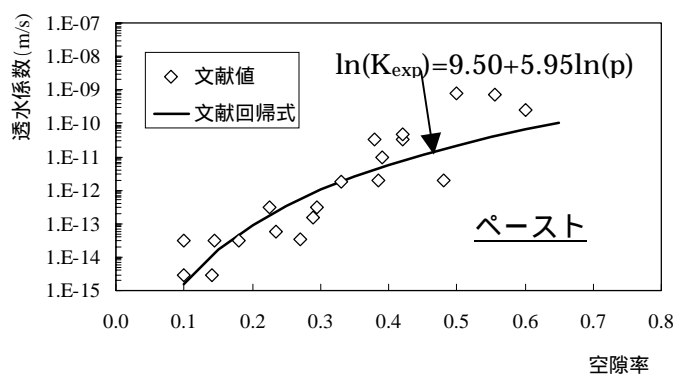


図 4-5 空隙率と透水係数の関係 (ペースト)

表 4-1 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	$1.14 \times 10^{-13}$
	55	33.5	$1.99 \times 10^{-12}$
	70	41.0	$6.64 \times 10^{-12}$
	85	48.1	$1.72 \times 10^{-11}$
	105	50.8	$2.38 \times 10^{-11}$
12 週	40	25.2	$3.67 \times 10^{-13}$
	55	39.7	$5.48 \times 10^{-12}$
	70	48.5	$1.80 \times 10^{-11}$
	85	56.5	$4.47 \times 10^{-11}$
	105	61.0	$7.06 \times 10^{-11}$

### 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。

### 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

##### (1) 試料調整方法（表面研磨方法）の選定

今回検討した試料調整方法の一覧を表 4-2 に示す。

表 4-2 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: $\mu\text{m}$ )	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, 载荷時間=10 秒, 測定回数=20 回

試験結果を図 4-6 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見な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  $\times 100$ ）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。

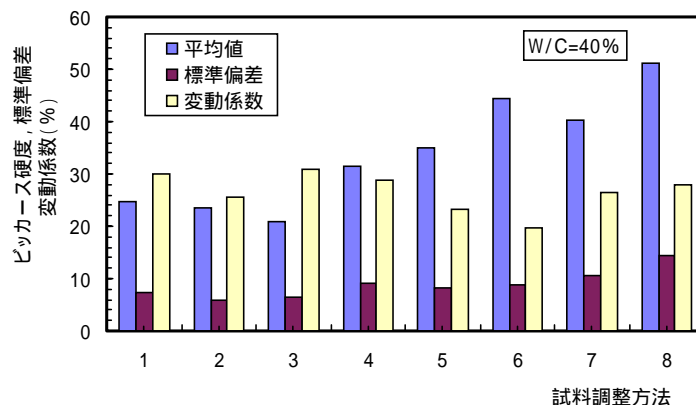


図 4-6 各試料調整方法におけるビッカース硬度および測定値のばらつき (W/C=40%)

試験結果を整理すると、「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  $2 \mu\text{m}$ , 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。

(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。

$$HV = k \frac{F}{S} = 0.102 \frac{F}{S} = 0.102 \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0.1891 \frac{F}{d^2}$$

ここに，HV：ビッカース硬度，k：定数， $k=1/gn=1/9.80665=0.102$ ，F：載荷荷重(N)，S：くぼみの表面積(mm<sup>2</sup>)，d：くぼみの2方向の対角線長さの平均(mm)， $136^\circ$ ：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。

載荷荷重とビッカース硬度の関係を図 4-7 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 4-8 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。

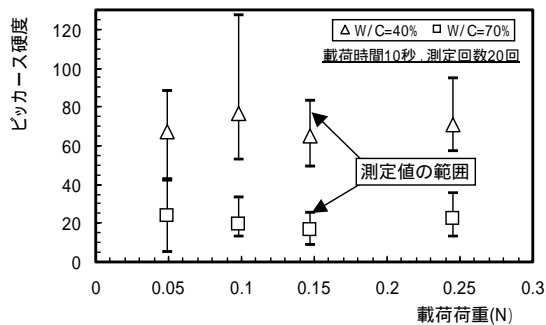


図 4-7 載荷荷重とビッカース硬度の関係

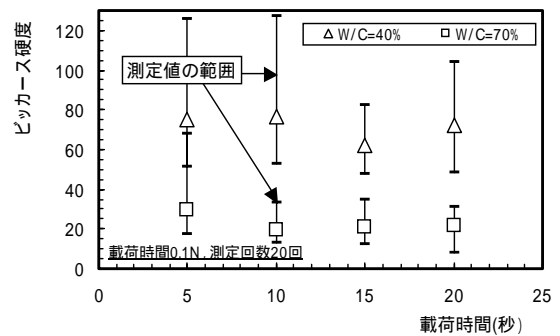


図 4-8 載荷持続時間とビッカース硬度の関係

### (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 4-9 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 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。

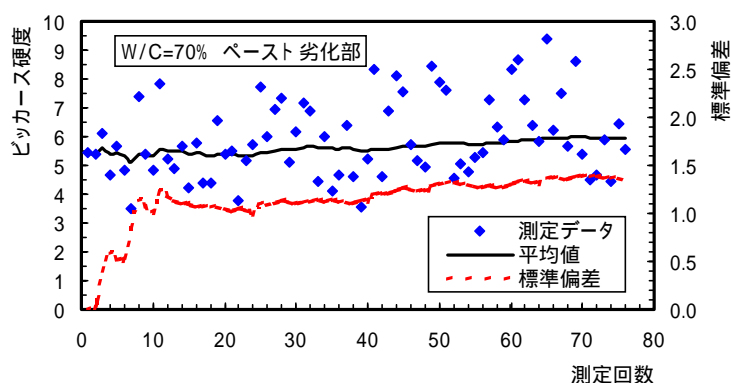


図 4-9 測定回数とビッカース硬度の関係 (W/C=70% 劣化部)

### (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  $\mu\text{m}$  + 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、各種強度特性との関係を整理し、それらの関係を調べた。

##### (1) 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 4-10 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。この関係は以下のように表すことができ、この関係を用いることで圧縮強度からヤング係数を推定することができる。

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

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 4-11, 図 4-12 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。

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

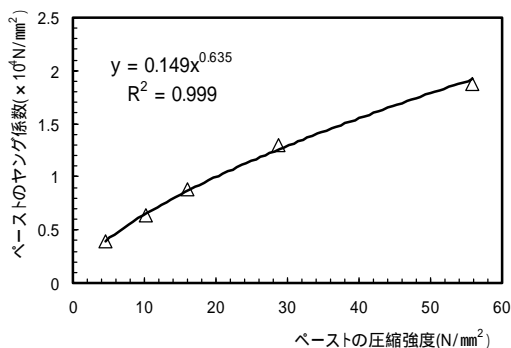


図 4-10 ペーストの圧縮強度とヤング係数の関係

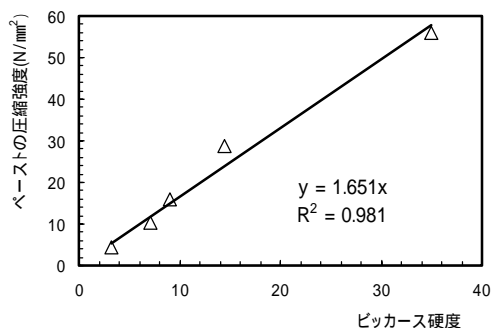


図 4-11 ビッカース硬度とペーストの圧縮強度の関係

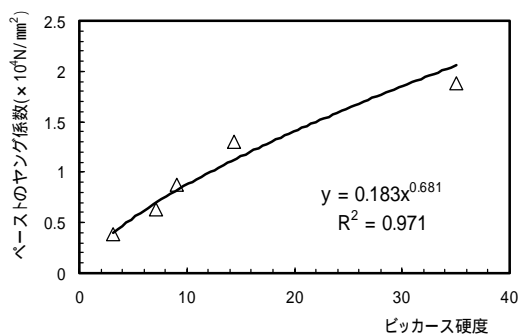


図 4-12 ビッカース硬度とペーストのヤング係数の関係

#### (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整理した結果、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 4-13 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。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。

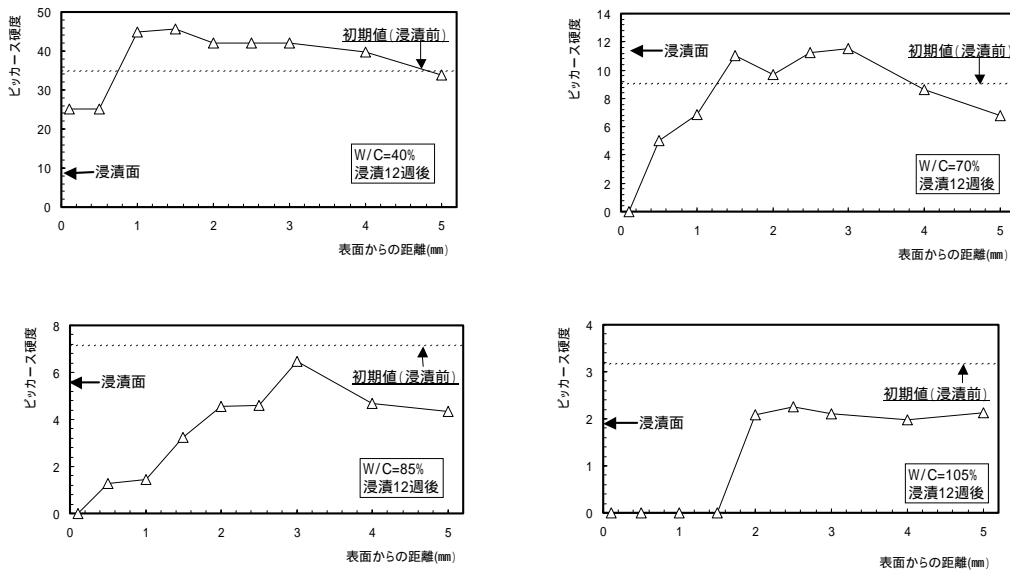


図 4-13 ビッカース硬度の深さ方向の変化

#### 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 4-14~4-19 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。

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。

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<sup>2)</sup>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、 $Ca^{2+}$ と  $Al(OH)_3$  や  $SO_4^{2-}$  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  $SO_4^{2-}$  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。

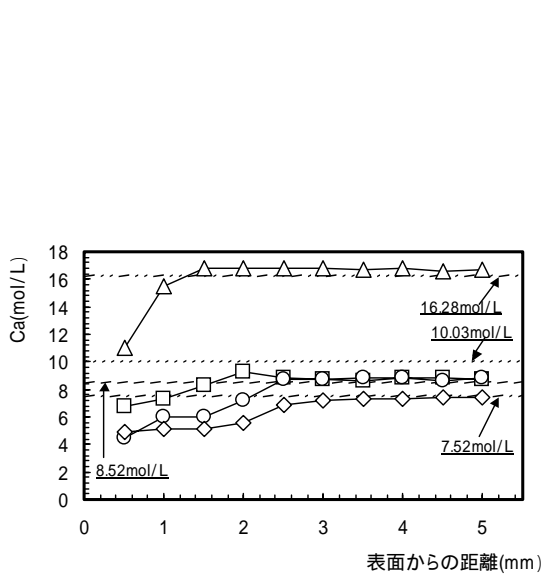


図 4-14 固相 Ca 濃度の  
深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)

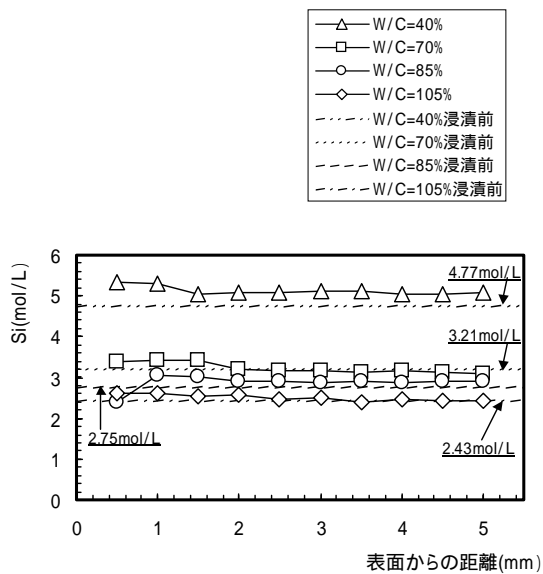


図 4-15 固相 Si 濃度の  
深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)

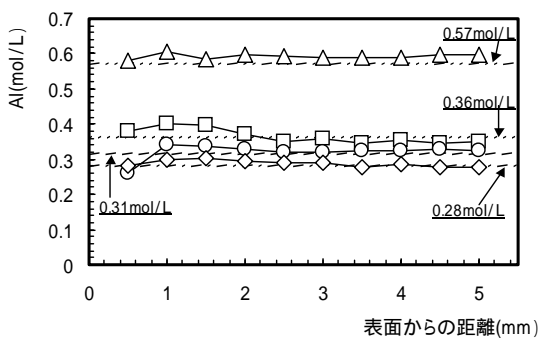


図 4-16 固相 Al 濃度の  
深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)

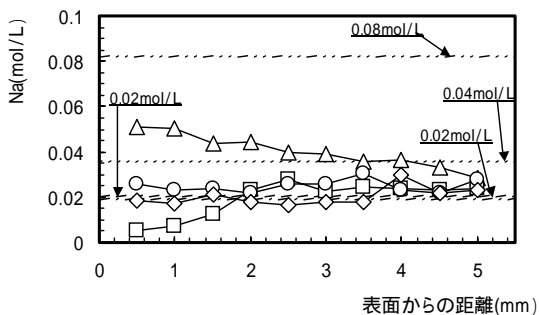


図 4-17 固相 Na 濃度の  
深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)

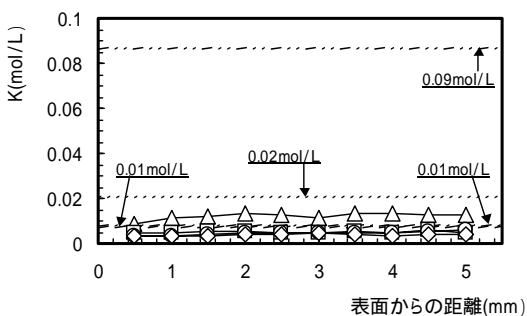


図 4-18 固相 K 濃度の  
深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)

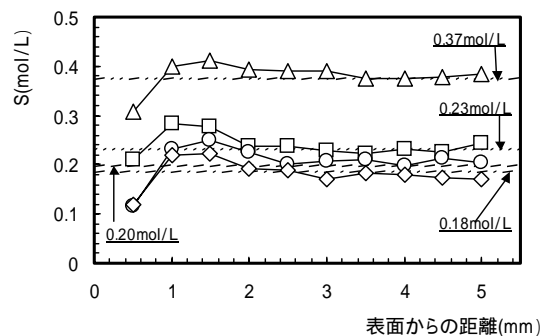


図 4-19 固相 S 濃度の  
深さ方向の変化 (浸漬 12 週後)

#### 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 4-20 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 4-21 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。

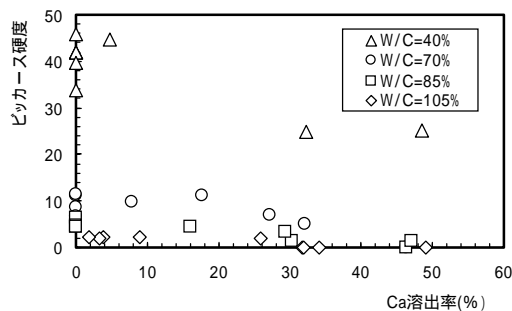


図 4-20 カルシウム溶出率とビッカース硬度の関係

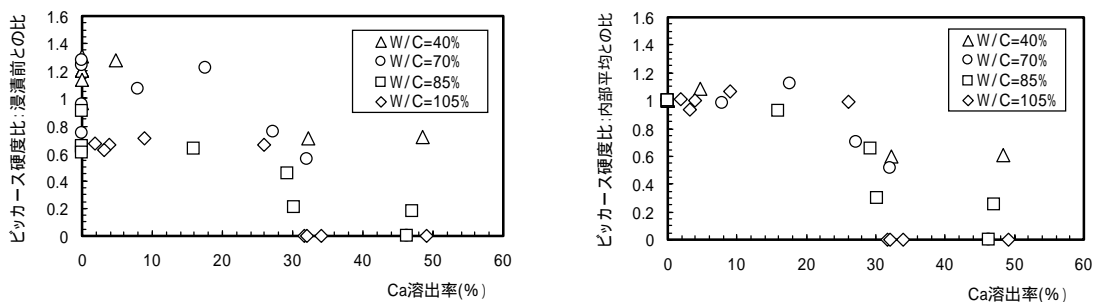


図 4-21 カルシウム溶出率とビッカース硬度比の関係

#### 4.4.4 ビッカース硬度から推定する強度特性

4.3.2(1) 項の各強度特性間の関係式(下式参照)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」を求めた。

$$p = 1.651HV, E_p = 0.183HV^{0.681}$$

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を図4-22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。

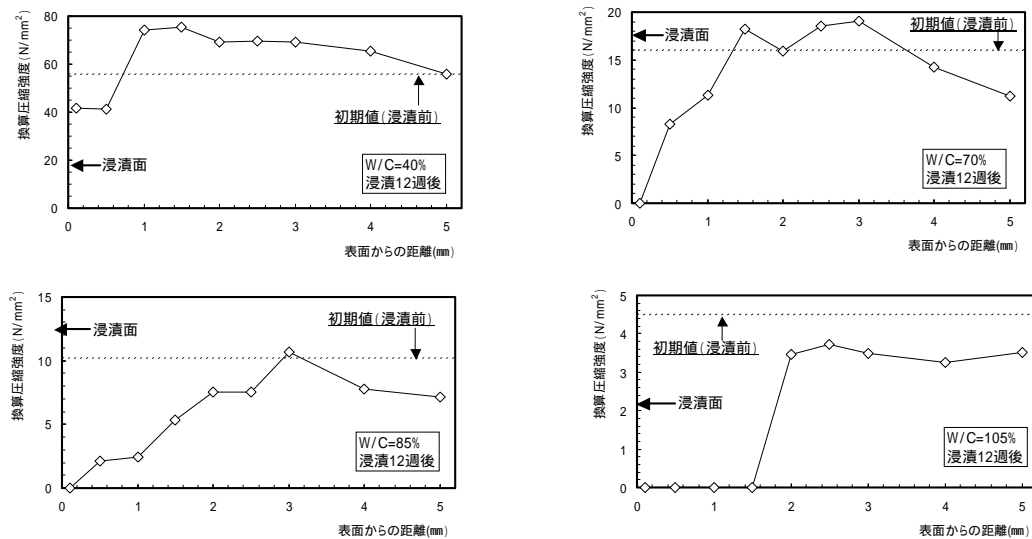


図4-22 ビッカース硬度から換算した圧縮強度の深さ方向の変化

#### 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

本実験における目的は、セメント系材料の劣化程度（溶出率）に対する、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を実験的に把握することである。そこで，溶出率，ピッカース硬度，力学特性および空隙率の相互作用関係のイメージを図 4-23 に示す。

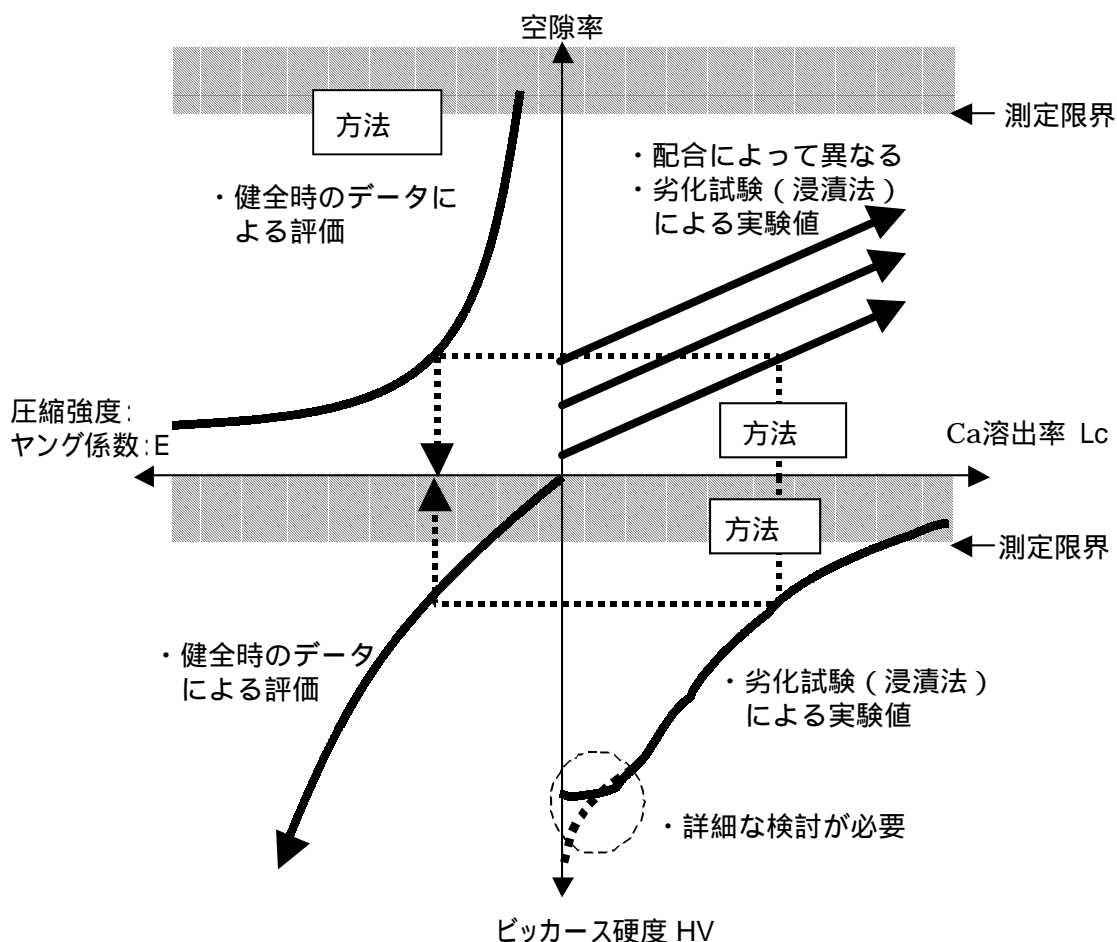


図 4-23 各物性の相互作用関係のイメージ

力学特性を把握する手法としては，以下に示すように，Ca 溶出率からピッカース硬度を介在して求める方法（方法 ），空隙率を介在して求める方法（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	ピッカース硬度	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）

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4-24に示す。

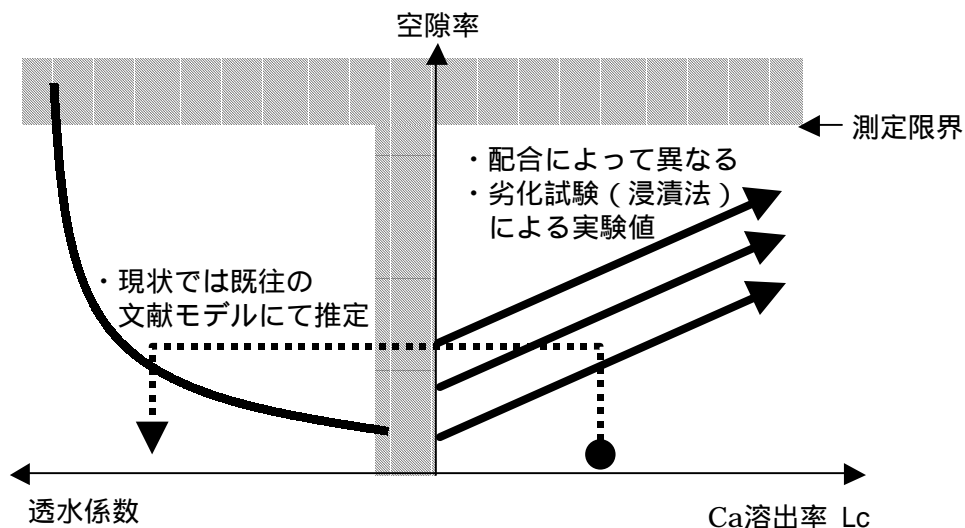


図4-24 溶出率と透水係数の関係のイメージ

また、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。

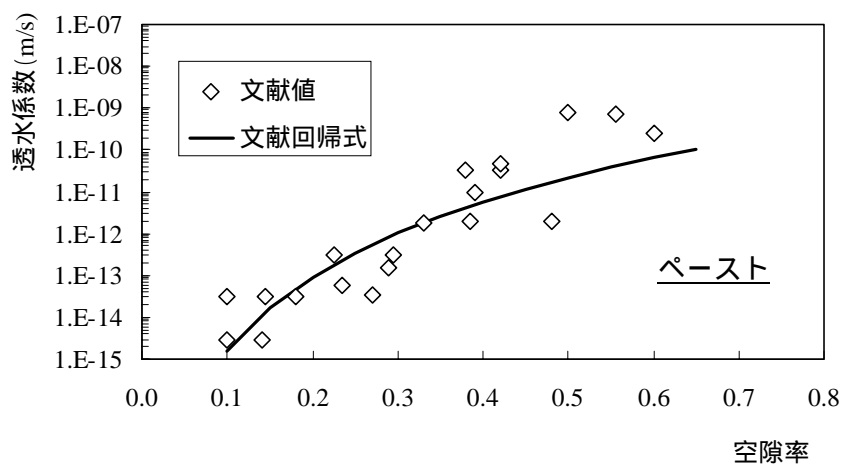


図4-25 空隙率と透水係数の関係

#### 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大きい結果となった。
- ・ 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，高い相関が得られた。
- ・ 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，最もバラツキが小さくなる試験方法を選定し，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 μm+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/mm<sup>2</sup>)， $x$ : 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。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。



#### 4.7 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，圧縮強度およびピ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。
- ・ ピ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) Denys Breysse, 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 )
- 2) 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 )

## 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

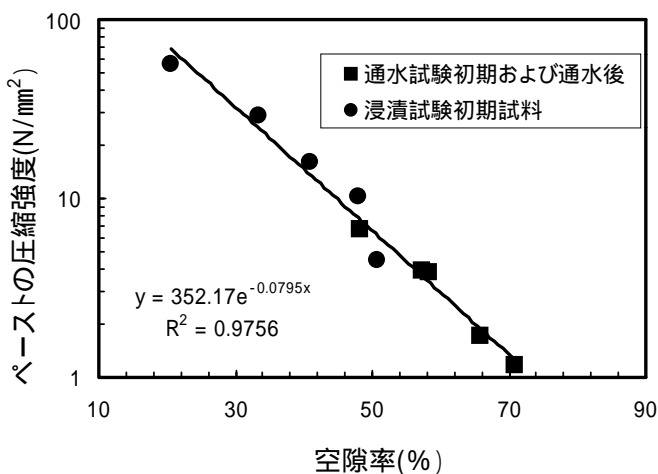


図 5-1 各試料の空隙率と圧縮強度の関係

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。

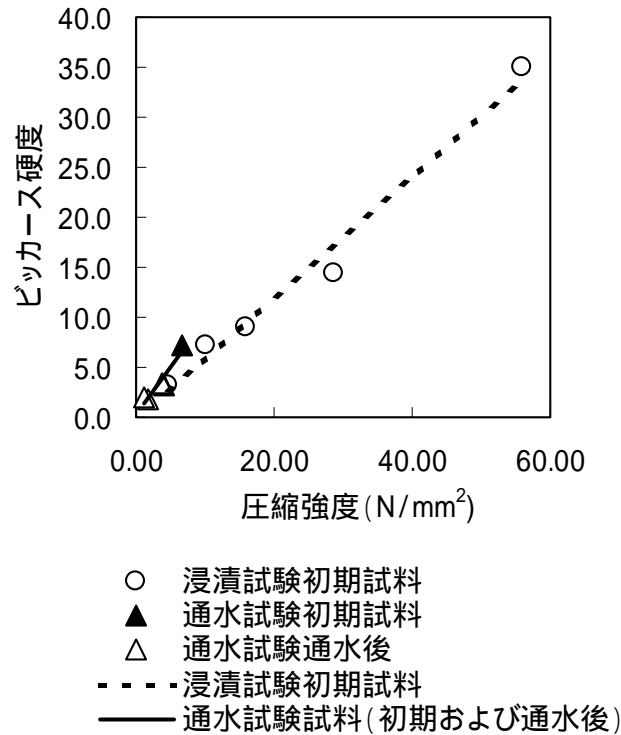


図5-2 圧縮強度とビッカース硬度との関係

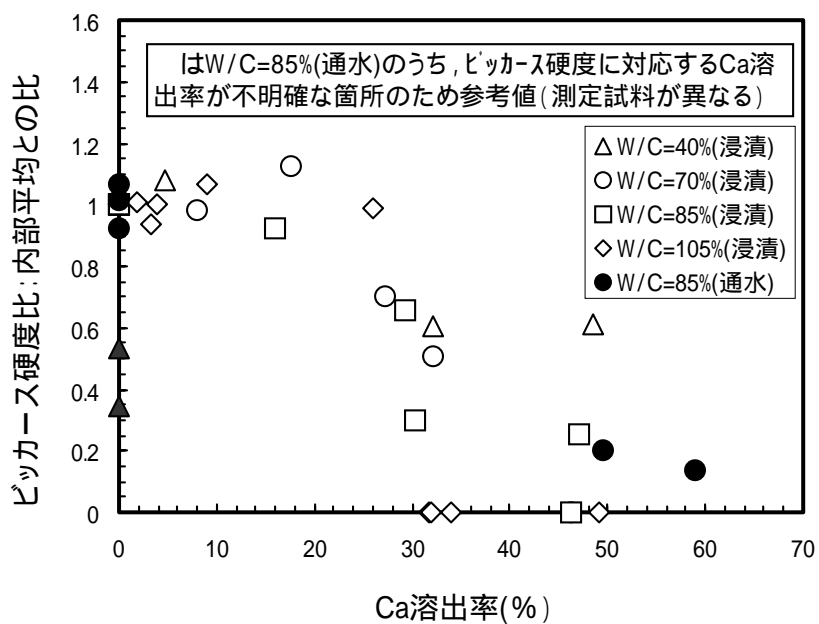


図5-3 試料のCa溶出率とビッカース硬度との関係

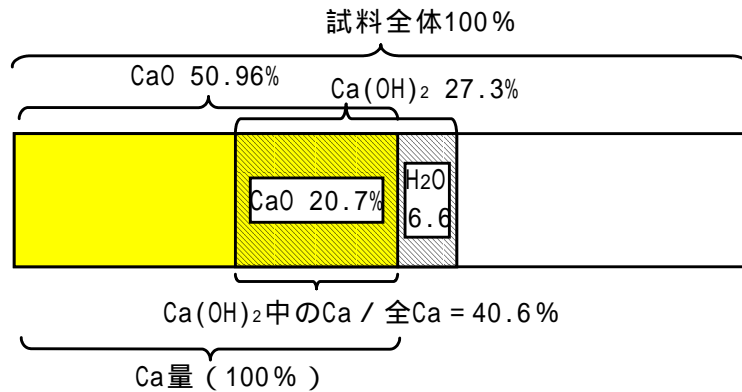


図5-4 Ca(OH)<sub>2</sub>によるカルシウム溶出率算出の模式図

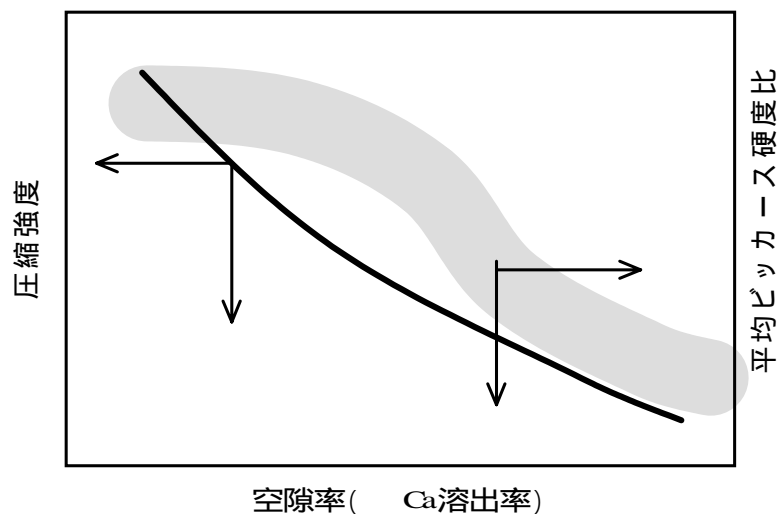


図5-5 Ca(OH)<sub>2</sub>の溶出に伴う空隙率の変化に対する圧縮強度及びビッカース硬度の変化の模式図

## 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)<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub> 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。

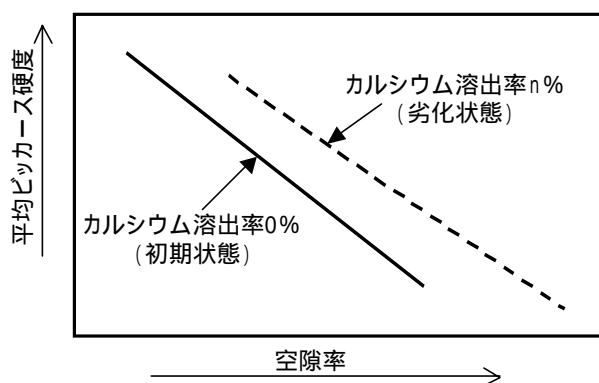


図 5-6 ペースト試料の空隙率とビッカース硬度との関係

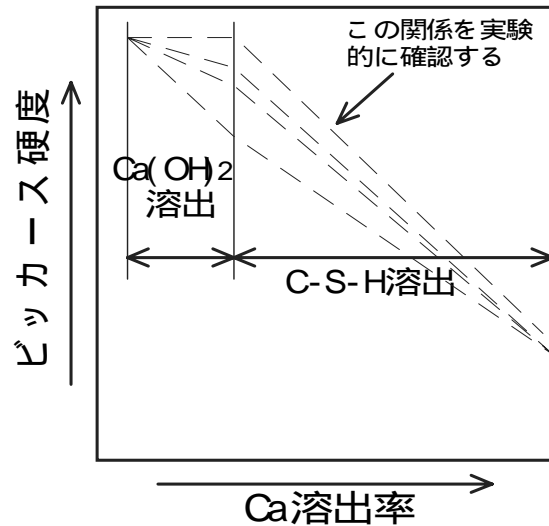


図5-7 Ca溶出率に対するビッカース硬度変化の予想( 模式図)

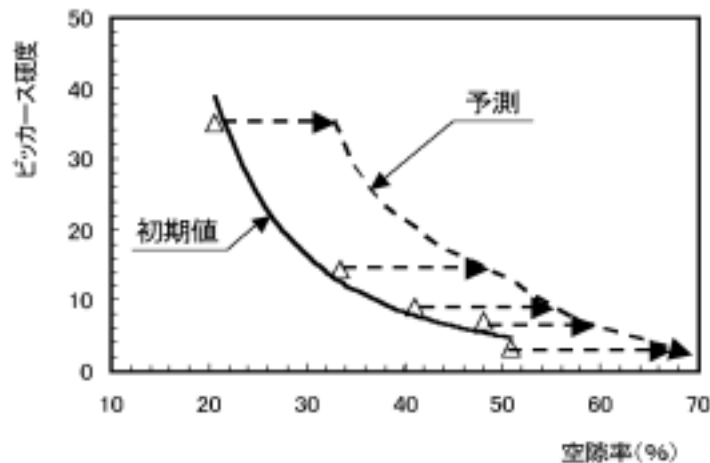


図 5-8 異なるカルシウム溶出率での空隙率とビッカース硬度の整理模式図

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<sup>1)</sup>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  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{OH}^-$  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  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{OH}^-$  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  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{OH}^-$  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  $\text{Ca}^{2+}$  濃度の相関関係を定式化している。

一例を図 6-1 に示す。

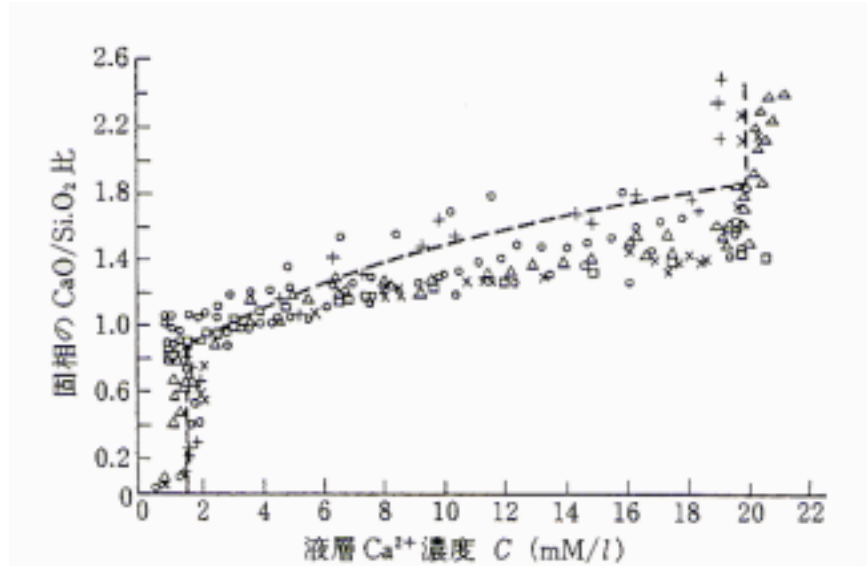


図 6-1 固液平衡関係モデル<sup>2)</sup>

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 Berner<sup>3)</sup>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<sup>3)4)</sup>。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<sup>5)</sup>や数値解析により求めるモデル<sup>6)7)</sup>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<sup>6)</sup>として、以下の式を与えている。

$$= \quad_0 + \frac{M_{CH}}{d_{CH}}(1-Vc)(C_{p0} - C_p)$$

ここに、 $\quad$  : 空隙比(空隙率/100),  $\quad_0$  : 初期空隙比(浸漬前),  $M_{CH}$  :  $Ca(OH)_2$ の分子量(g/mol),  $d_{CH}$  :  $Ca(OH)_2$ の密度(g/L),  $Vc$  : 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<sup>8)</sup>として、以下の式を提案している。

$$= \quad_0 + \frac{M_{CH}}{d_{CH}}(1-Vc)(C_{p0} - C_p) + (1-Vc)(C_{p0} - C_p)$$

ここに、 $\quad$  : 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。

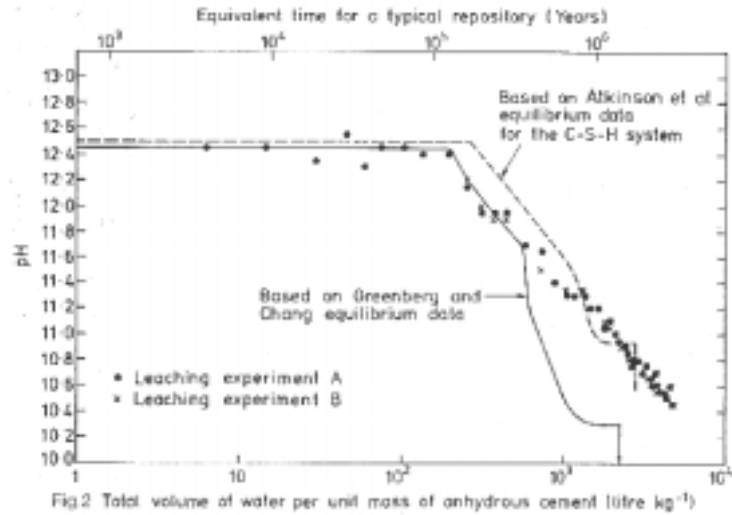


図 6-2 pH の経時変化予測例<sup>4)</sup>

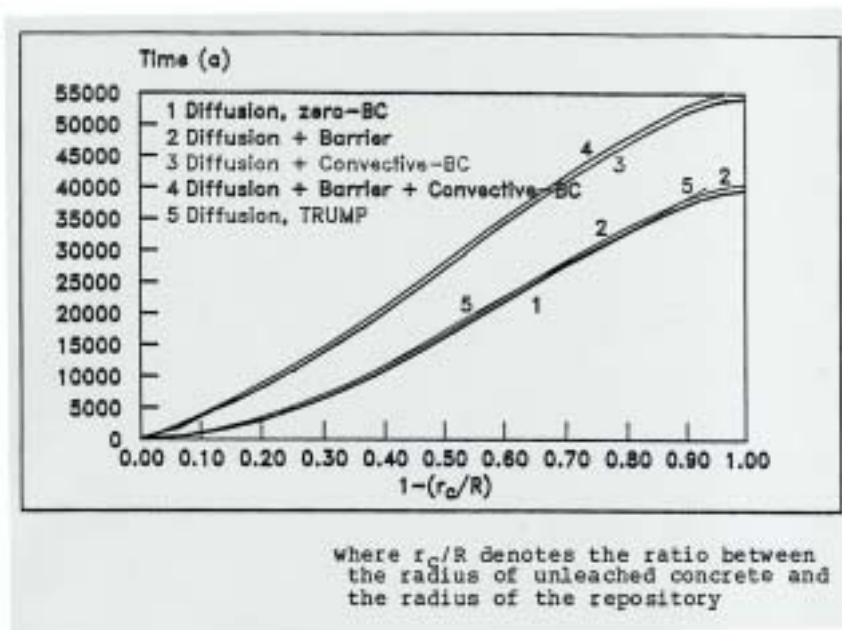


図 6-3 Ca 水和物溶出比の経時変化予測例<sup>5)</sup>

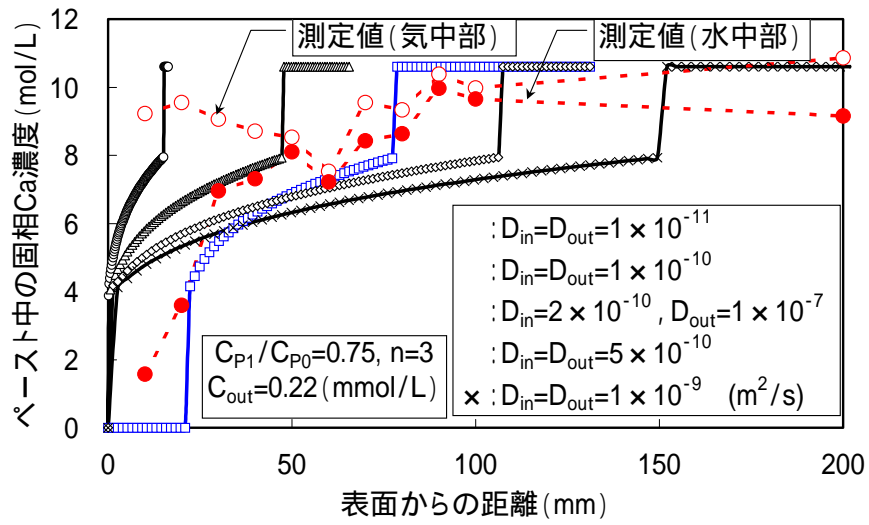


図 6-4 解析結果と実測結果の比較 (拡散係数の影響)<sup>7)</sup>

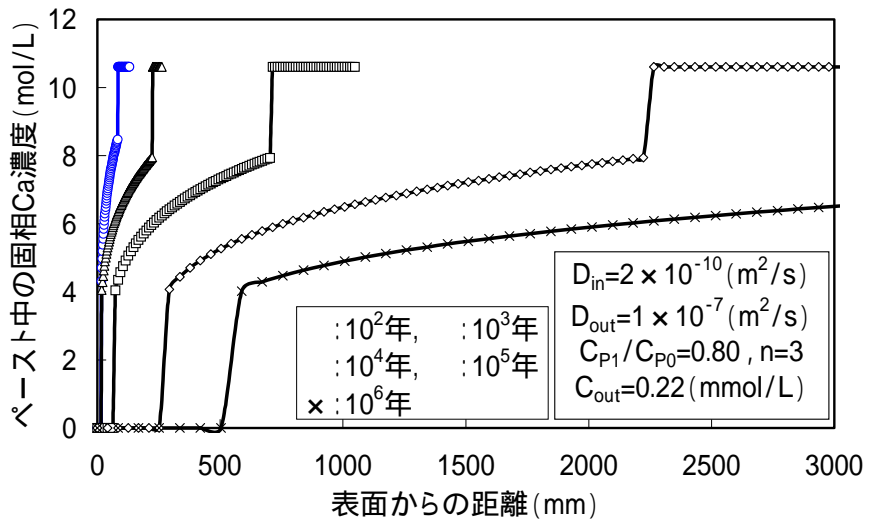


図 6-5 長期試算結果<sup>7)</sup>

#### (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

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<sup>8)</sup>

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。

#### セメントの水和反応による強度発現のモデル化<sup>9)</sup>

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モデルを練成させ，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。

#### 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<sup>10)</sup>

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<sup>23-32)</sup>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<sup>11)</sup>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)

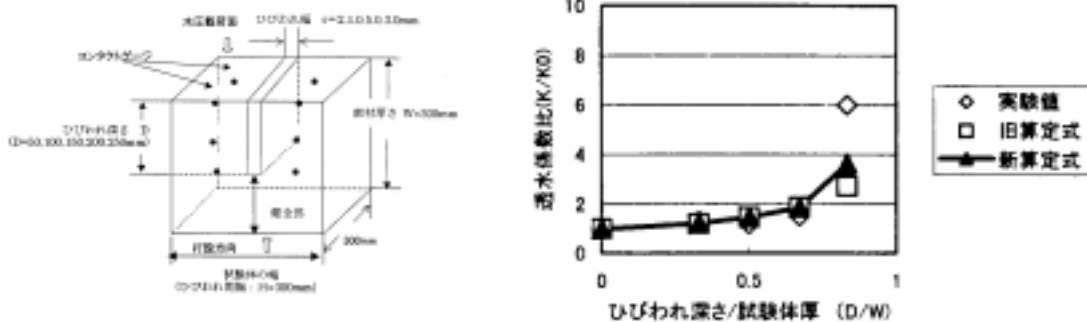


図 6-6 試験体寸法及び算定式比較結果



大下<sup>12-15)</sup>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  $\omega$  との関係を示す。

$$\begin{aligned} \log(K / K_0) &= 0 & 0.0 &< \omega < 0.015\text{mm} \\ \log(K / K_0) &= 6.349 \cdot \log \omega + 11.580 & 0.015 &< \omega < 0.24\text{mm} \\ \log(K / K_0) &= 2.570 \cdot \log \omega + 9.238 & \omega &> 0.24\text{mm} \end{aligned}$$

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。

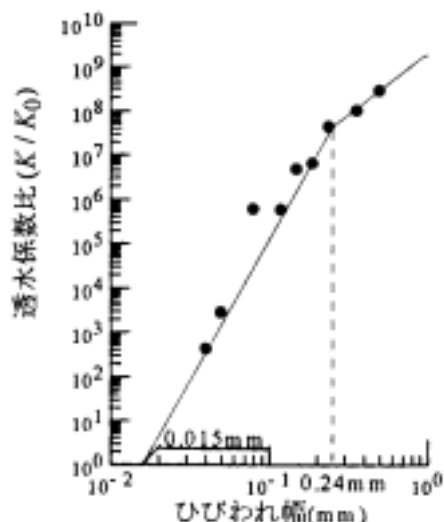


図 6-7 透水係数とひび割れ幅の関係

Denys Breysse<sup>16)</sup>：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。

#### 加藤，魚本<sup>17)</sup>：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（ $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ ）

$V_s$ ：配合から決定される細骨材割合

$V_{ptz}$ ：遷移帯の空隙率

#### 後藤，魚本<sup>18)</sup>：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<sup>19)</sup>：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った。

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) 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)
- 9) 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)
- 10) 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)
- 11) 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)
- 12) 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)
- 13) 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)
- 14) 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)
- 15) 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)
- 16) 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)
- 17) 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)
- 18) 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)
- 19) 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)

## 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。