

## 第5章 人工バリア評価の初期条件の設定

人工バリアの長期挙動評価の解析の起点は、処分場が建設、操業を経て閉鎖された時点であり、また、解析の起点における材料特性値等の初期条件は、長期の解析結果に影響を及ぼすため、より正確であることが必要である。セメント系材料の材料特性値(拡散係数、力学特性等の物性値)は、処分場の建設から閉鎖までの期間に放射性廃棄物からの熱による変質を受けること、人工バリアの構造部材の大きさでは、部位の違いによる特性値の変動があることが予想される。そのため、解析の初期条件は、従来用いられてきた材料自体の特性に関する情報に加え、建設や閉鎖までの影響を考慮する必要がある。ここでは、セメント系材料の初期条件の設定への反映を目的とし、先に述べた、熱影響と部材寸法の影響について検討を行うものとし、平成 25 年度に文献調査により抽出した検討事項のうち、平成 26 年度は各種試験により熱変質の条件、及び部材内の物性値変動について検討した。加えて、人工バリアの長期性能への影響、初期条件への反映が考えられるセメント系材料のひび割れの広帯域超音波を使用した非破壊検査手法について、平成 25 年度までに提案した検査手法および精度向上のために抽出した技術の効果について、試験による検討を行った。

### 5.1 熱影響の初期値への影響に関する検討

放射性廃棄物の処分施設の上限温度の設定は、その施設の安全性担保の考え方に基づいて行われ、TRU 廃棄物の地層処分施設ではセメント系材料の熱変質を抑制する観点から、上限温度は 80℃とされている。この上限温度の設定は、第 2 次 TRU レポート[1]において、セメントの主要な水和鉱物であるケイ酸カルシウム水和物(以下、C-S-H とする)が結晶化しない上限であり、セメント系材料が熱変質の影響を受けない温度であると考えられている。しかしながら、平成 24 年度までの経済産業省資源エネルギー庁 地層処分技術調査等事業のうち人工バリアの長期挙動の評価[2]において、アナログ試料の調査研究の結果から、数十年程度、80℃に達しない温度(推定温度 70~100℃)で熱影響を受けたコンクリート中の C-S-H の結晶化(トバモライト化)が進行する可能性があることがわかった。このことは、セメント系材料の解析の初期条件は建設時の状態を基にしているが、水和鉱物の組成がセメント系材料の製造時のそれとは異なる可能性があることが示唆される。このセメント系材料の熱変質による処分場性能の変化としては、機械的強度の変化による空洞安定性の低下、空隙率の変化による透水係数および拡散係数の変化、水和鉱物の変化による核種の収着性の変化等の影響が推定される。

以上のことから、熱影響による C-S-H の結晶化の進行が、人工バリアの長期挙動評価における初期値へ与える影響を明らかにすると共に、制限温度(80℃)付近におけるセメント系材料の変質挙動について明らかにする必要があるとあり、平成 25 年度より C-S-H の結晶化条件に関して検討を開始した[3]。平成 25 年度は、C-S-H の結晶化温度が 80℃以下である可能性、フライアッシュセメント等の混合セメントに含まれる Al の結晶化への影響等の結晶化条件に影響する事項を文献調査より抽出して 5 カ年の計画を策定した。加えて、結晶化条件を確認するための合成 C-S-H の

結晶化温度に関する試験(定温度試験)及び経年コンクリートの詳細な分析を開始し、70℃での結晶化の可能性や Ca/Si モル比の影響を確認した。今年度は、5 カ年の計画に基づき、結晶化条件を詳細に確認していくために、定温度試験の継続及び平成 25 年度の文献調査より抽出した事項についての試験、及び経年コンクリートの分析を行った。

### 5.1.1 定温度試験による結晶化条件の検討

C-S-H が熱変質により結晶化する温度条件を確認するために、平成 25 年度より開始した合成 C-S-H による定温度試験[3]を継続し、各温度での試験結果の結晶化度から結晶化が起こる最低温度の推定をした。文献調査で抽出された、混合セメントでの結晶化条件と関連する Al の 80℃以下での影響について確認する定温度試験についても試験を実施した。また、現実的な条件での結晶化の可能性について確認する、OPC での定温度試験を実施した。

#### (1) 合成 C-S-H の定温度試験

##### 1) 試験方法

##### a. 定温度試験条件

合成 C-S-H の定温度試験の条件を表 5.1.1-1に示す。C-S-H の Ca/Si モル比 (以下 C/S とする) は、0.83、1.1、1.4 の 3 水準とし、温度条件は、50℃、70℃、80℃、90℃の 4 水準とした。

表 5.1.1-1 定温度試験の条件

試料 No.	C-S-H の C/S	温度
CS083	0.83	50℃, 70℃, 80℃, 90℃
CS11	1.1	
CS14	1.4	

本定温度試験は、平成 25 年度に 50℃の環境下で C/S=0.83、1.1 および 1.4 の C-S-H を作製した。C-S-H 反応完了の判断は、粉末 X 線回折(XRD)で材料の Ca(OH)<sub>2</sub> のピークが検出されなくなった時点とした。定温度試験の初期試料となる XRD パターンを図 5.1.1-1に示す。原材料である Ca(OH)<sub>2</sub> のピークは確認されず、C-S-H のみのピークが確認された。なお、各試料で C/S が異なる C-S-H であるが、XRD パターンには相違は見られなかった。

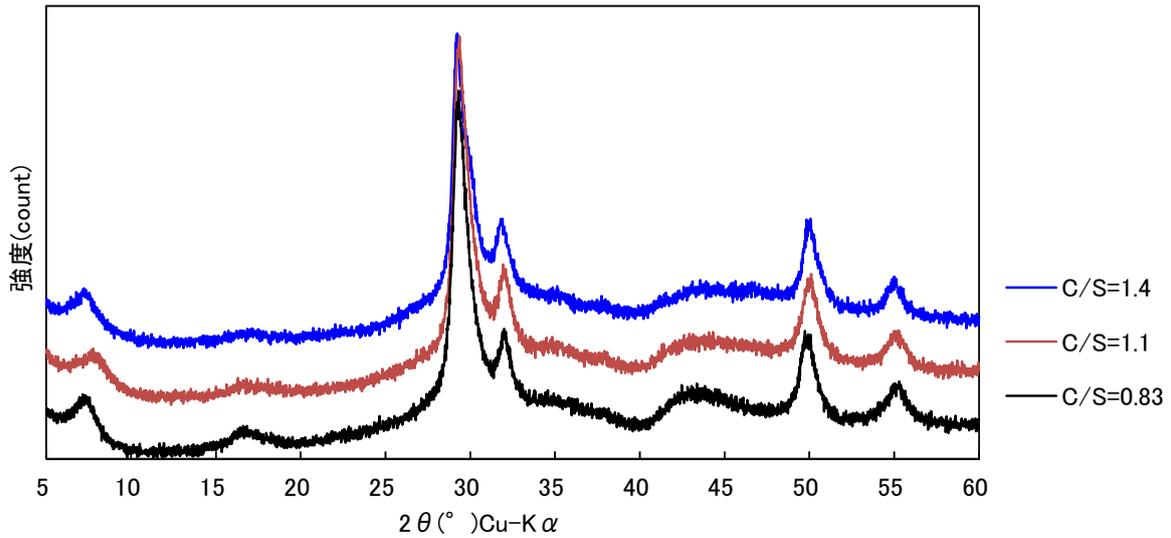


図 5.1.1-1 定温度試験初期 C-S-H の XRD パターン

図 5.1.1-1に示した試料を用いて、所定の温度の恒温槽で定温度試験を開始した。定温度試験のフロー図を図 5.1.1-2に示す。

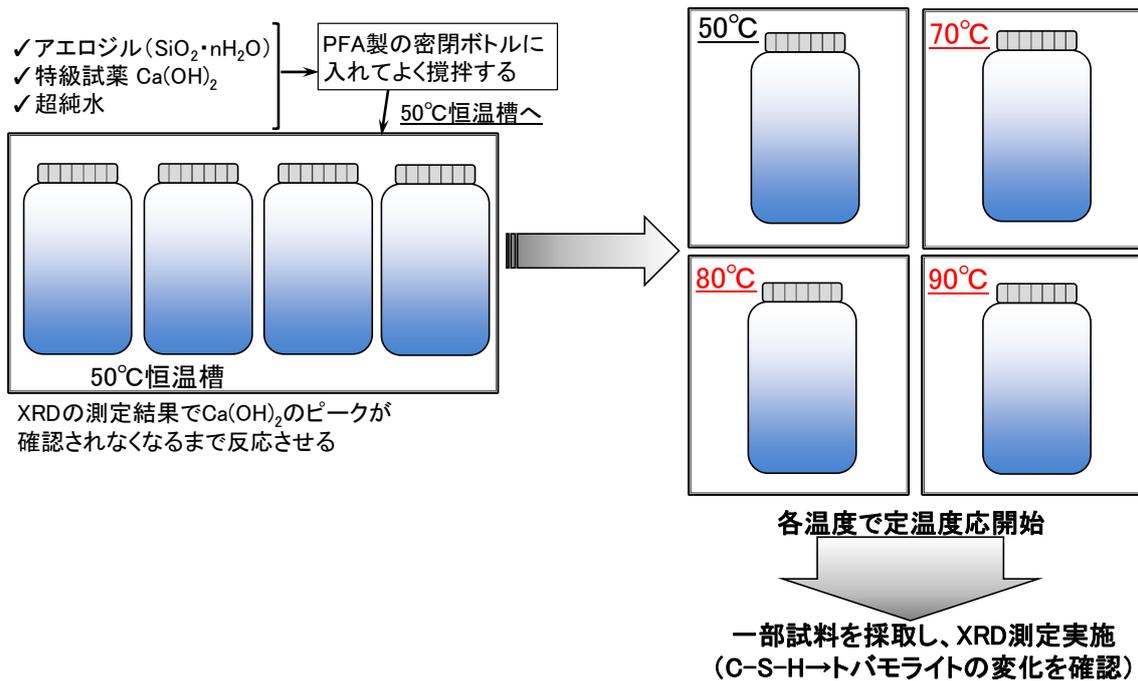


図 5.1.1-2 定温度試験のフロー図

b. 試験材齢

定温度試験における、評価試料の材齢一覧を表 5.1.1-2に示す。本年度は、○印の材齢について評価を実施した。

表 5.1.1-2 評価試料の材齢一覧

試料名	C/S	養生温度	0w (初期)	1w	4w	6w	8w	27w	40w	52w (1y)
CS083-50	0.83	50℃	●	—	●	—	●	○	—	○
CS083-70		70℃		●	●	●	●	○	—	○
CS083-80		80℃		●	●	●	●	○	—	○
CS083-90		90℃		●	●	●	●	○	—	○
CS11-50	1.1	50℃	●	—	●	—	●	○	○	○
CS11-70		70℃		●	●	●	●	○	○	○
CS11-80		80℃		●	●	●	●	○	○	○
CS11-90		90℃		●	●	●	●	○	○	○
CS14-50	1.4	50℃	●	—	○	—	○	○	△	△
CS14-70		70℃		○	○	○	○	○	△	△
CS14-80		80℃		○	○	○	○	○	△	△
CS14-90		90℃		○	○	○	○	○	△	△

—:未実施, ●:平成 25 年度に実施済, ○:平成 26 年度実施, △:平成 26 年度以降に実施予定

c. 試験項目

(a) C-S-H の結晶化の確認

各材齢の C-S-H の XRD 測定を実施し、トバモライト等のピークから C-S-H の結晶化の進行程度を確認した。明らかに結晶化が進んでいる試料（結晶相のピークが明確に検出可能な試料）を対象に次項の結晶子径測定を実施することとした。

[測定条件]

- ・粉末 X 線回折装置：X'Pert PRO MPDP（パナリティカル社製）
- ・電流・電圧：45kV・40mA，走査範囲： $2\theta = 5 \sim 60^\circ$ ，ステップサイズ： $2\theta = 0.017^\circ$

(b) 結晶子径の測定及び結晶化度の評価

(a) 項の XRD 測定において結晶化のピークが確認された試料について、結晶化温度の検討をするために、結晶子径の算出および結晶化度の評価を行った。結晶子径の測定においては、Scherrer の式(1)[4]より結晶子径を求めた。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

D：結晶子径の大きさ（Å），K：形状因子（K=0.9）

$\lambda$ ：X 線波長（Cu K $\alpha$ ：1.54Å）

B：半値幅， $\theta$ ：回折角

なお、結晶子径を測定する対象ピークは以下とした。

- ・トバモライト： $2\theta = 7.8^\circ$ 付近、 $2\theta = 16.2^\circ$ 、 $2\theta = 28.9^\circ$
- ・ジェナイト： $2\theta = 8.4^\circ$ 、 $2\theta = 13.7^\circ$ 、 $2\theta = 25.7^\circ$

結晶子径のデータを用いて結晶化度を評価した。トバモライトが生成した C-S-H の場

合、合成トバモライトの結晶子径の大きさを結晶化度 100%と仮定し、トバモライトの結晶子径の大きさに対する C-S-H の結晶子径の大きさの割合を求め、C-S-H の結晶化度とした。ジェナイトが生成した C-S-H 場合は、C/S=1.4 の C-S-H、90°C、27w の試料を結晶化度 100%と仮定し、C-S-H の結晶化度として評価した。

## 2) 試験結果

### a. C-S-H の結晶化の確認

C/S=0.83、C-S-H の XRD パターンを図 5.1.1-3～図 5.1.1-6に示す。

C/S=0.83 の場合、50°Cで 27w 以降、70°Cで 6w 以降、80°Cで 4w、90°Cで 1w 以降に結晶化のピークが検出された。C/S=0.83 の C-S-H では、52w まで経過すると 50°Cにおいても明確にトバモライトのピークが確認された。本試験の条件においては、1 年以上経過すると 50°Cで C-S-H の結晶化が見られることが確認された。Glasser and Hong[5]は、55°C、730 日間で 1.4nm トバモライトが XRD により検出されたことを報告している。数年単位であれば、約 50°C付近の環境温度においても C-S-H が結晶化し、トバモライトが検出されることは、本試験の結果と整合する結果となった。2θ=6° 付近の低角度のピークが明確な試料と明確ではない試料が存在するが、80°C以下では、1.4nm トバモライト、90°Cの条件では 1.1nm トバモライトが生成していると考えられる。この 2種のトバモライトは、底面間隔が異なるものである。原[6]は、1.4nm トバモライトが安定相として得られるのは、80°C以下であり、90°C以上の温度でも合成可能であるが、結晶水が脱離しやすく 1.1nm トバモライトに転移しやすいものと考察している。本試験においも、既往の知見[6]と整合した結果が得られたものと考えられる。

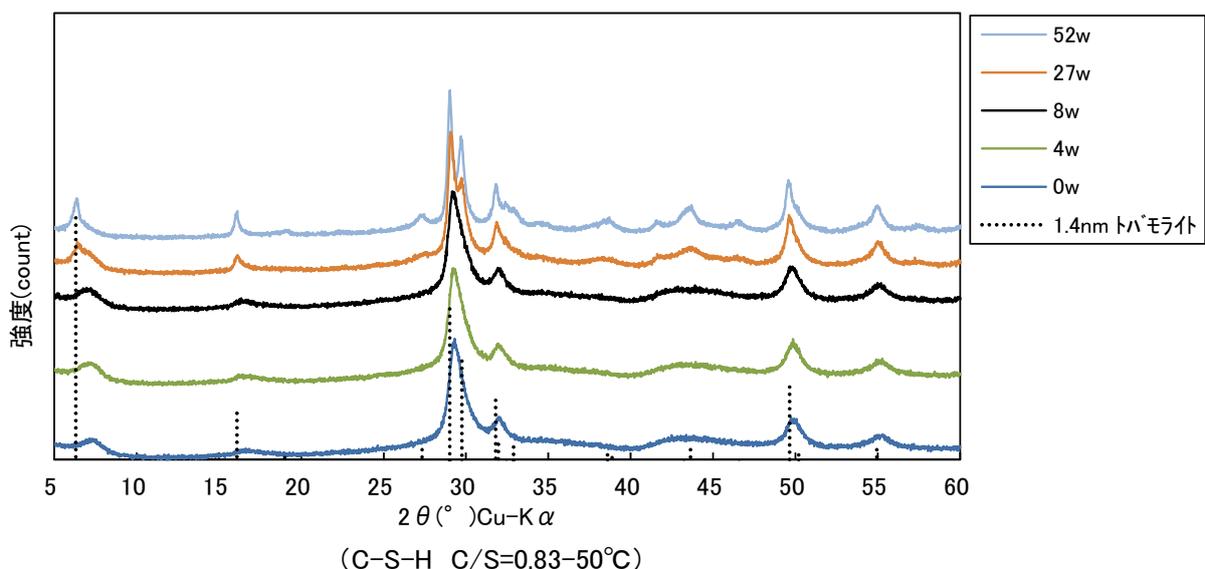


図 5.1.1-3 C/S=0.83、50°C養生の C-S-H の XRD

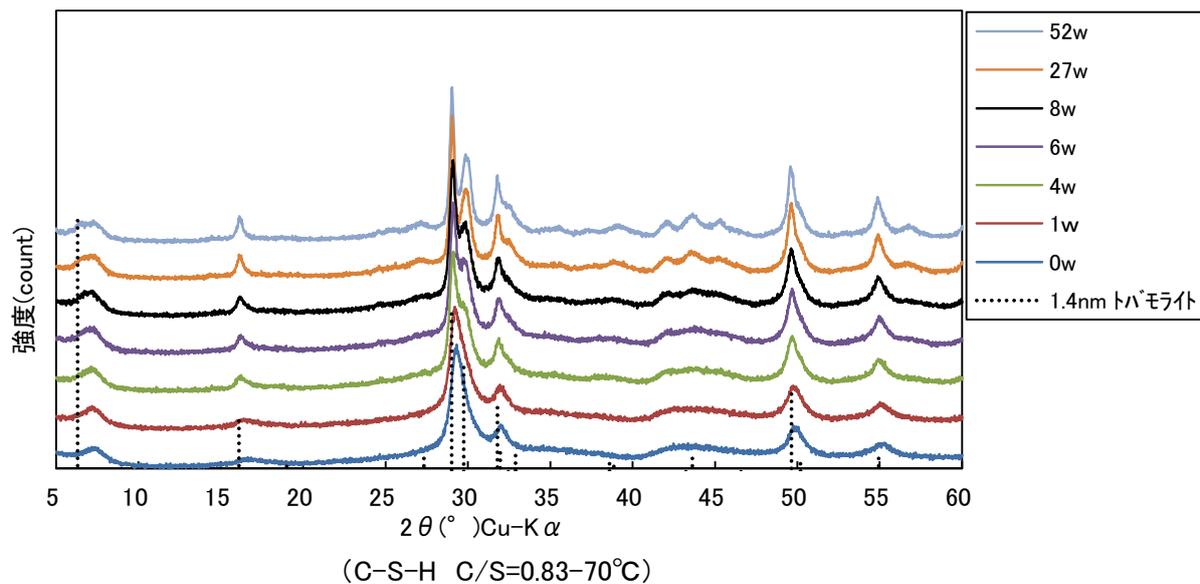


図 5.1.1-4 C/S=0.83、70°C養生の C-S-H の XRD

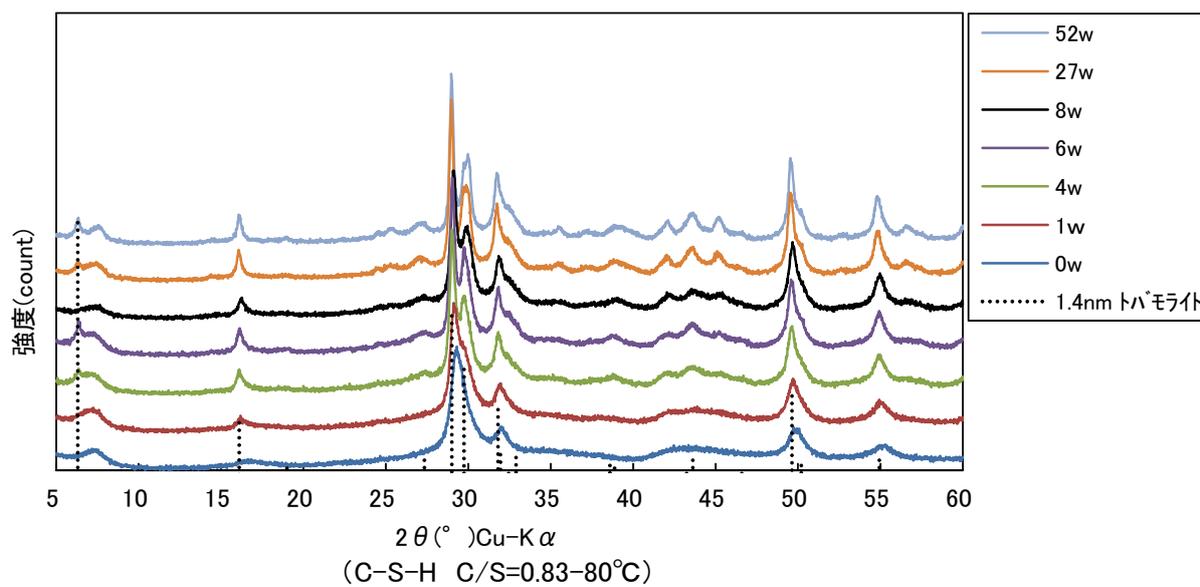


図 5.1.1-5 C/S=0.83、80°C養生の C-S-H の XRD

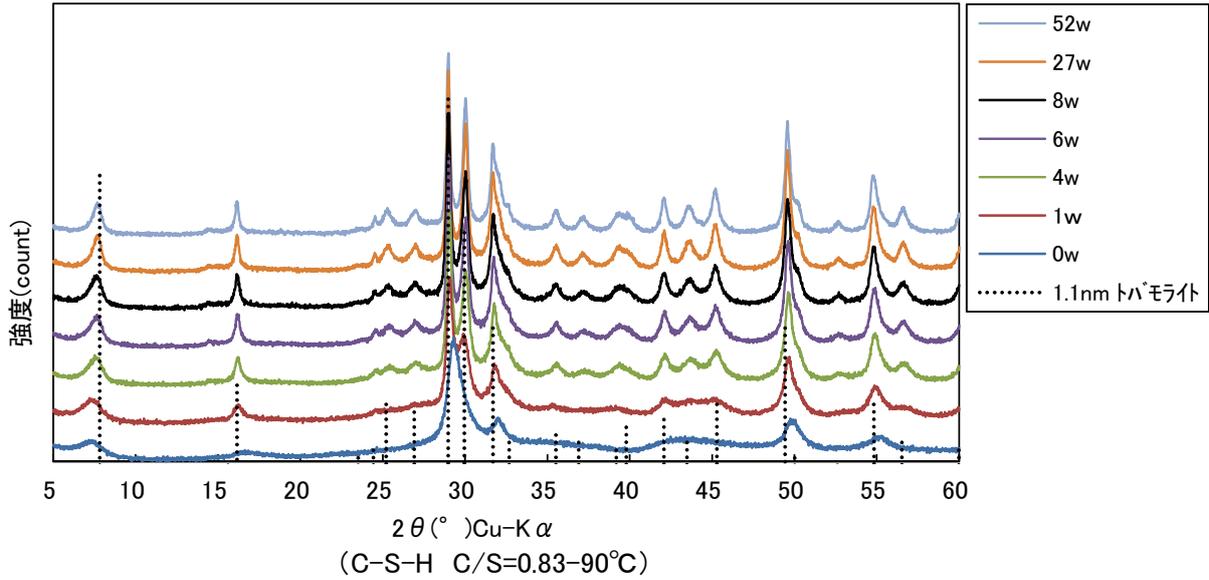


図5.1.1-6 C/S=0.83、90°C養生の C-S-H の XRD

C/S=1.1、C-S-H の XRD パターンを図 5.1.1-7～図 5.1.1-10に示す。

C/S=1.1 の場合、50°Cで27w以降、70°C、80°C、90°Cで8w以降に結晶化のピークが確認された。C/S=1.1 の場合は、いずれの温度でも結晶化のピークはトバモライトではなく、ジェナイトと同定された。ジェナイトの示性式はC/S=1.5であるが、原[7]は、C/S=1.1 の場合にもジェナイトの生成を確認している。本実験においても、同様に C/S=1.1 においては、ジェナイトが生成しているものと考えられる。

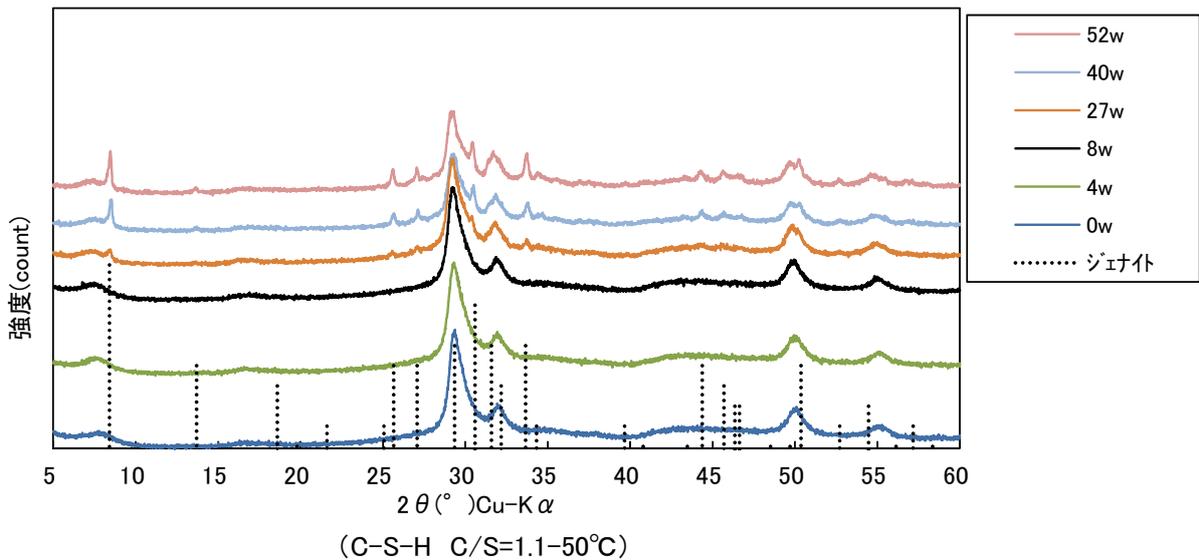


図5.1.1-7 C/S=1.1、50°C養生の C-S-H の XRD

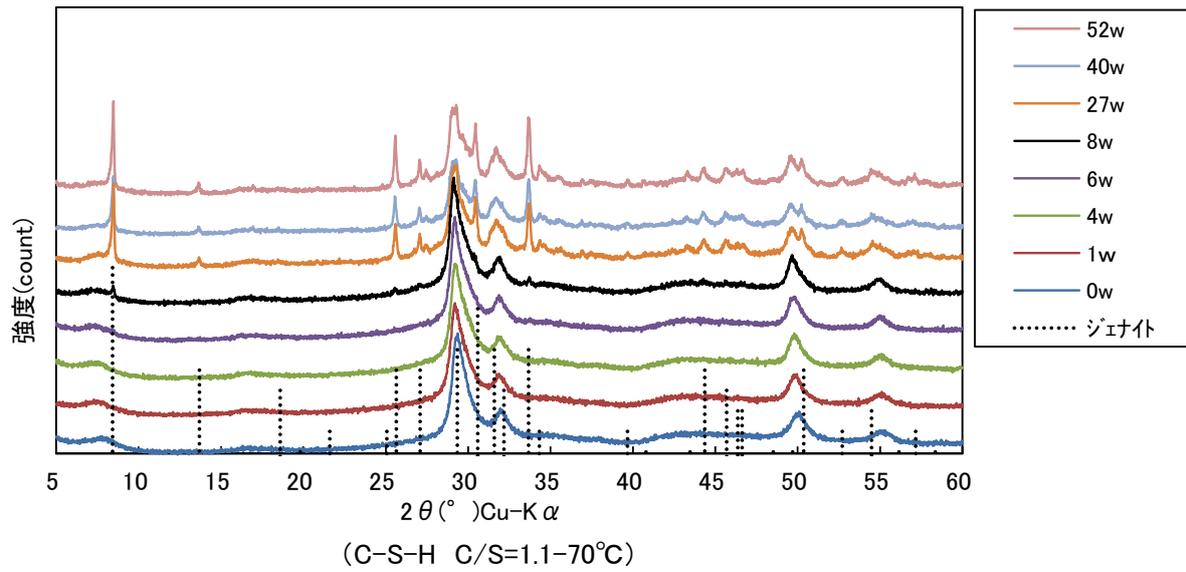


図5.1.1-8 C/S=1.1、70°C養生の C-S-H の XRD

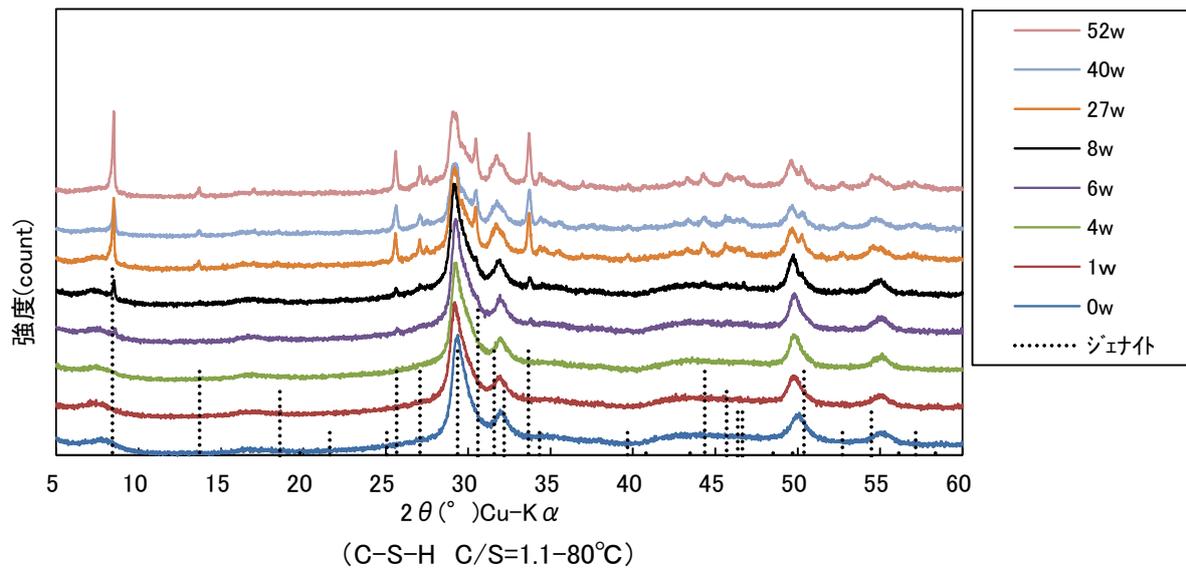


図5.1.1-9 C/S=1.1、80°C養生の C-S-H の XRD

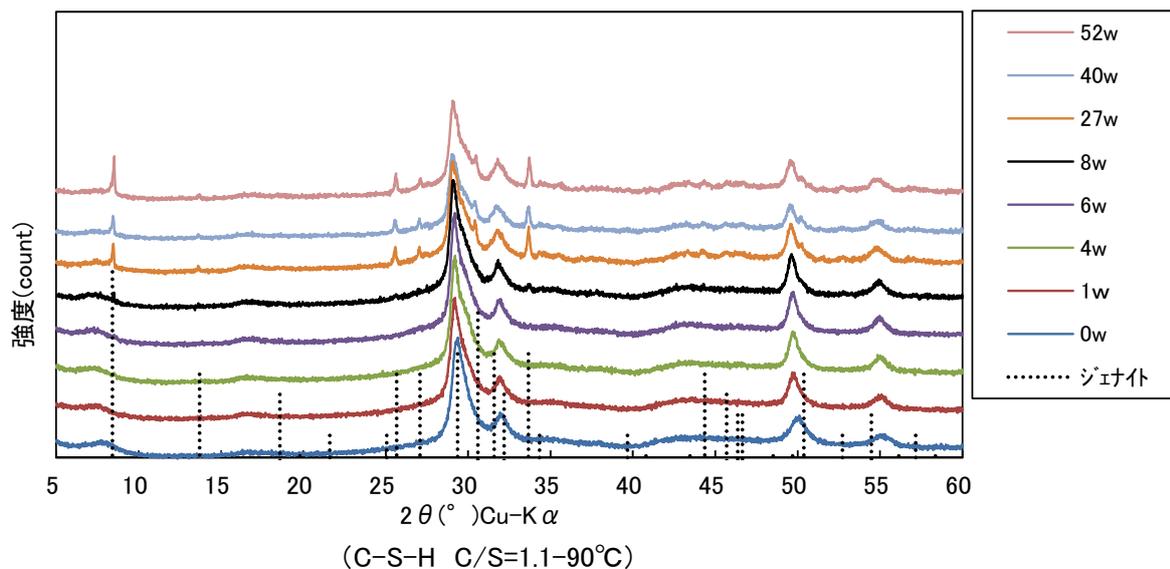


図5.1.1-10 C/S=1.1、90°C養生の C-S-H の XRD

C/S=1.4、C-S-H の XRD パターンを図 5.1.1-11～図 5.1.1-14に示す。

C/S=1.4 の場合、50°C、70°Cでは、27w でも明確には結晶化のピークが現れていない。80°Cの条件では、27w で結晶化のピークが確認された。90°Cの場合においては、17w 以降に結晶化のピークが確認され、27w になると明確にジェナイトのピークが同定された。

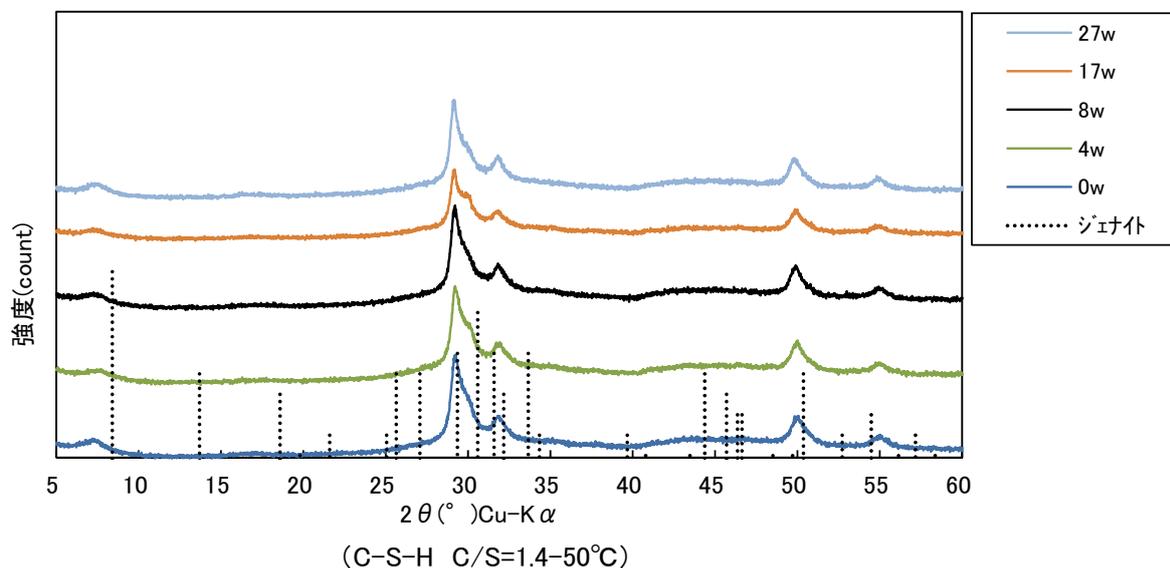


図5.1.1-11 C/S=1.4、50°C養生の C-S-H の XRD

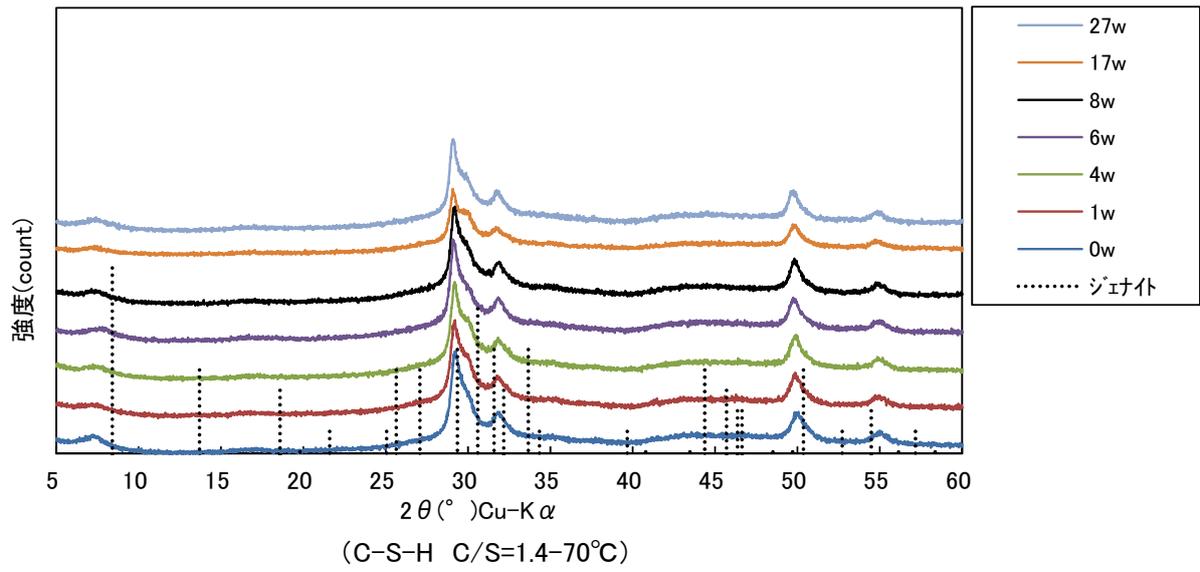


図5.1.1-12 C/S=1.4、70°C養生の C-S-H の XRD

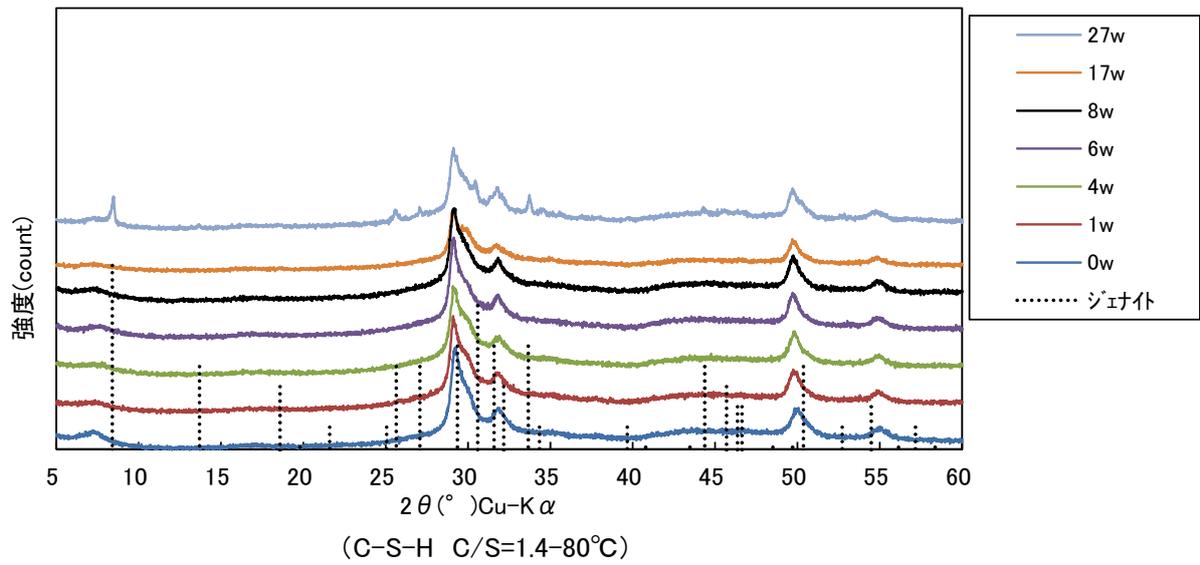


図5.1.1-13 C/S=1.4、80°C養生の C-S-H の XRD

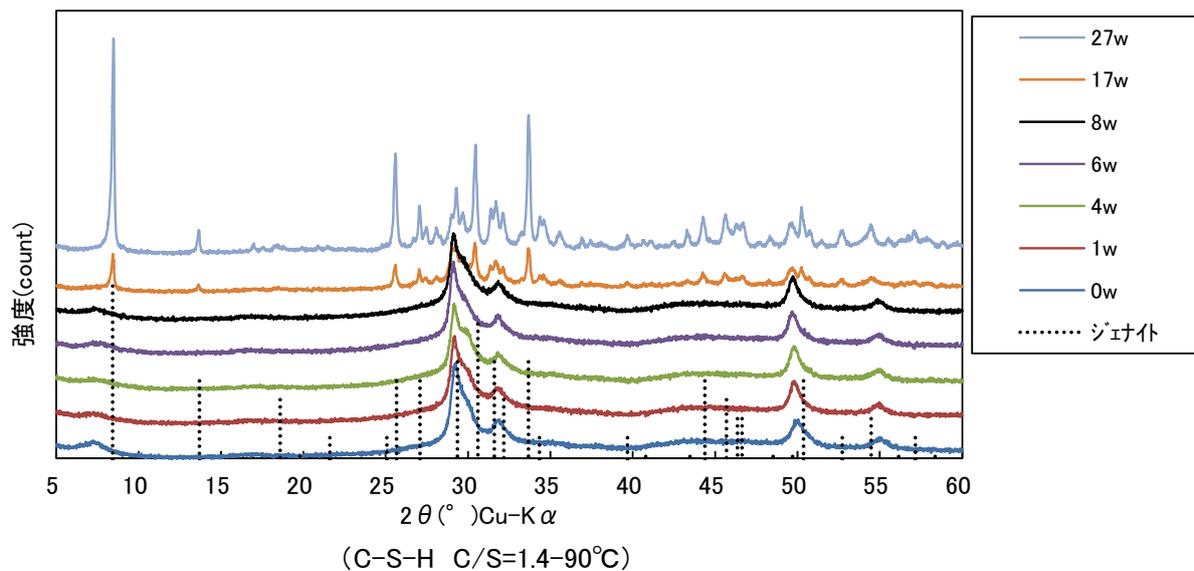


図5.1.1-14 C/S=1.4、90°C養生の C-S-H の XRD

b. C-S-H の結晶化度の評価

前項の XRD 結果より、C/S=0.83 の C-S-H においては、1.4nm・トバモライトあるいは 1.1nm・トバモライト、C/S=1.1 および C/S=1.4 の C-S-H においては、ジェナイトのピークが確認された。結晶化後のピークを確認するため、結晶化した C-S-H の XRD パターンに 1.4nm・、1.1nm・トバモライトおよびジェナイトのピークを重ねて図 5.1.1-15 に示した。

1.4nm・トバモライトと 1.1nm・トバモライトは、低角側のピークの  $2\theta$  は異なるが、その他のピークについては同一であり、基本的に同一の結晶構造であると考えられる。そこで結晶子径については、同一のピークを測定対象とし、合成トバモライトを結晶化度 100% として評価した。参考として、ジェナイトについて、C/S=1.4、90°C、27w のピークを結晶化度 100% と仮定してその他の試料について結晶化度を求め、ジェナイトに関する結晶化を相対的に比較した。

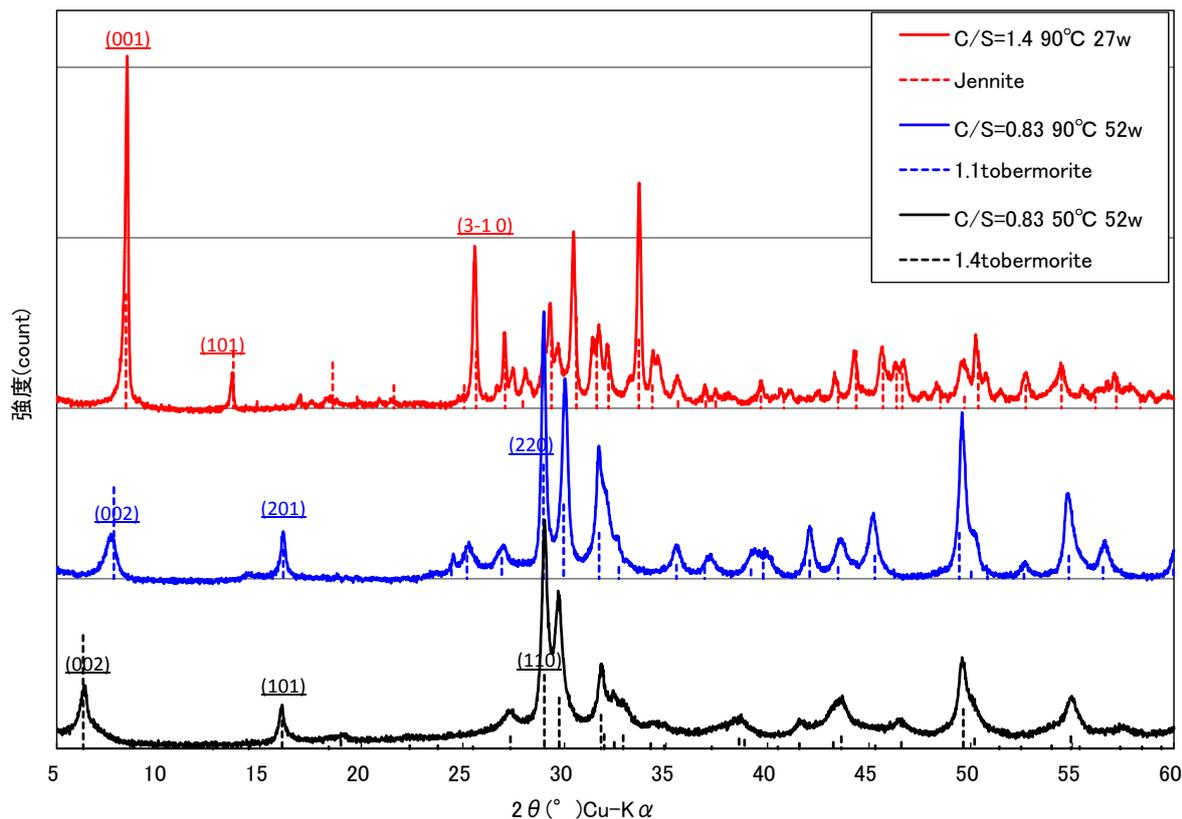


図 5.1.1-15 結晶化ピークの比較

(参照した JCPDS : 1.4nm-tobermorite(000290331), 1.1nm-tobermorite(000191364), Jennite(000181206))

(a) C/S=0.83 の C-S-H の結晶化

C/S=0.83 の試料について、 $2\theta = 7.8^\circ$  付近(002)のピークの XRD 測定結果を図 5.1.1-16に、 $2\theta = 16.2^\circ$  (101)のピークの XRD 測定結果を図 5.1.1-17に、 $2\theta = 28.9^\circ$  (220)のピークの XRD 測定結果を図 5.1.1-18に示す。図中には同条件で測定した合成トバモライトのピークを合わせて示した。 $2\theta = 7.8^\circ$  のピークについては、すべての試料を対象として結晶子径の大きさを求めた。なお、 $50^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$ の養生条件では、 $2\theta = 6.3^\circ$  付近にピークが確認でき、主に 1.4nm トバモライトが生成している。 $90^\circ\text{C}$ の条件では、1.1nm・トバモライトが生成している。本検討では、明確に確認できるピークを対象に結晶子径を求めた。 $2\theta = 16.2^\circ$  (101)のピークにおいては、ピークが確認できない試料があるため、ピークが検出できる試料のみを対象に結晶子径の大きさを求めた。 $2\theta = 28.9^\circ$  (220)のピークにおいては、結晶化が進んでいない試料については  $30.1^\circ$  付近のピークとの分離が困難である。 $\theta = 28.9^\circ$  と  $30.1^\circ$  の 2 つのピークが確認できた試料のみを対象として結晶子径の大きさを求めた。

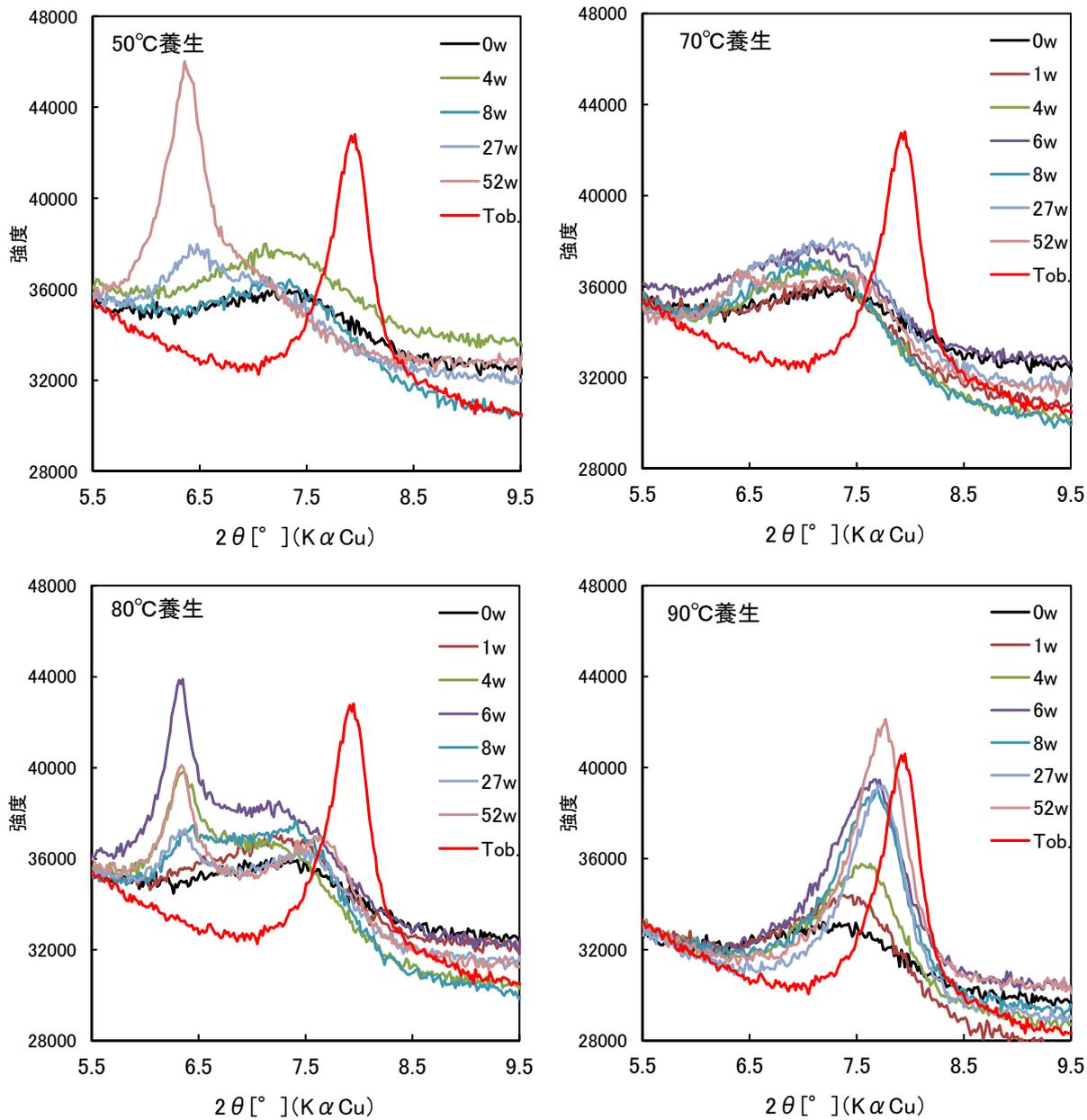


図 5.1.1-16 C/S=0.83,  $2\theta = 7.8^\circ$  (002)の XRD 測定結果

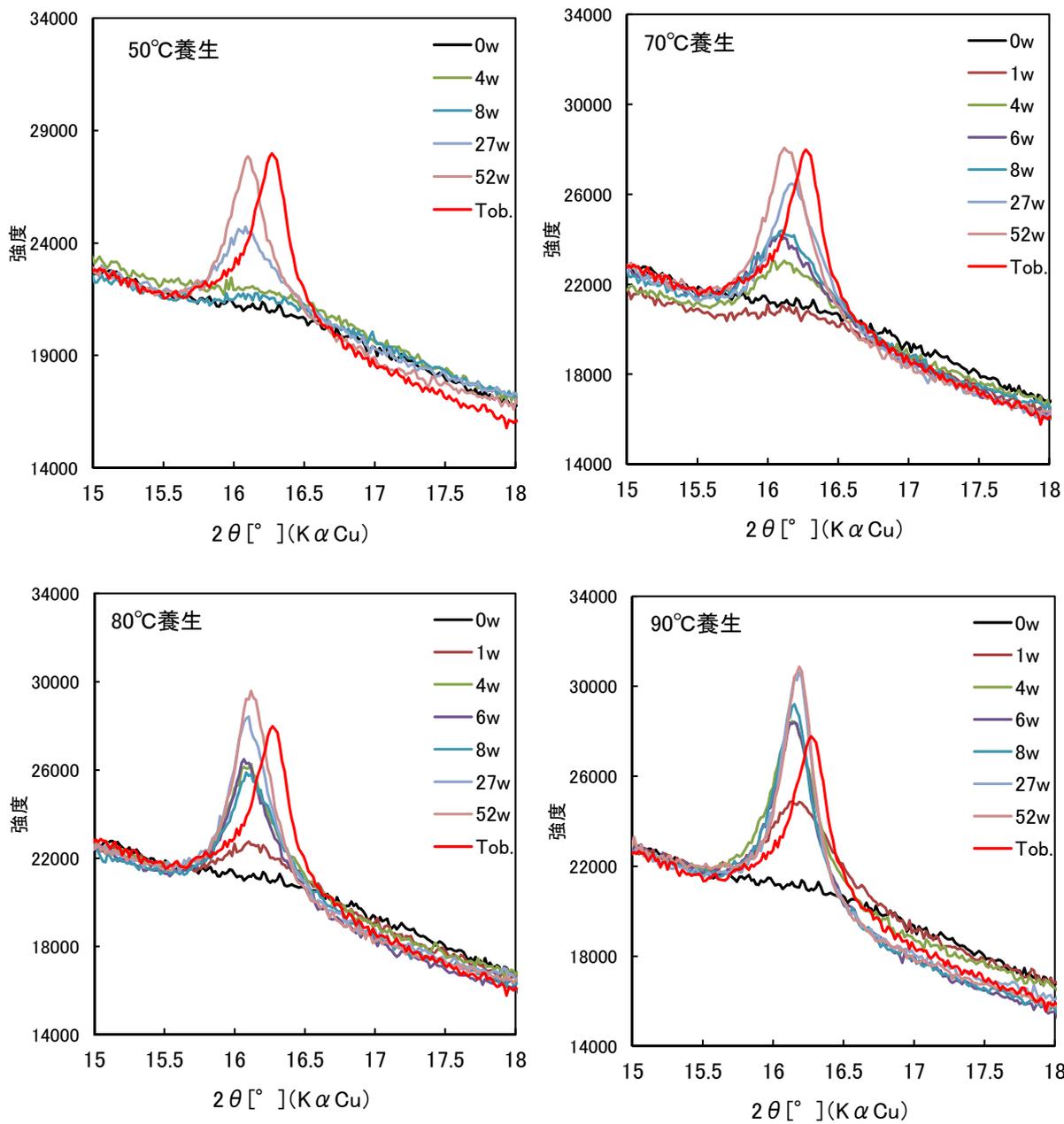


図 5.1.1-17 C/S=0.83,  $2\theta = 16.2^\circ$  (101)の XRD 測定結果

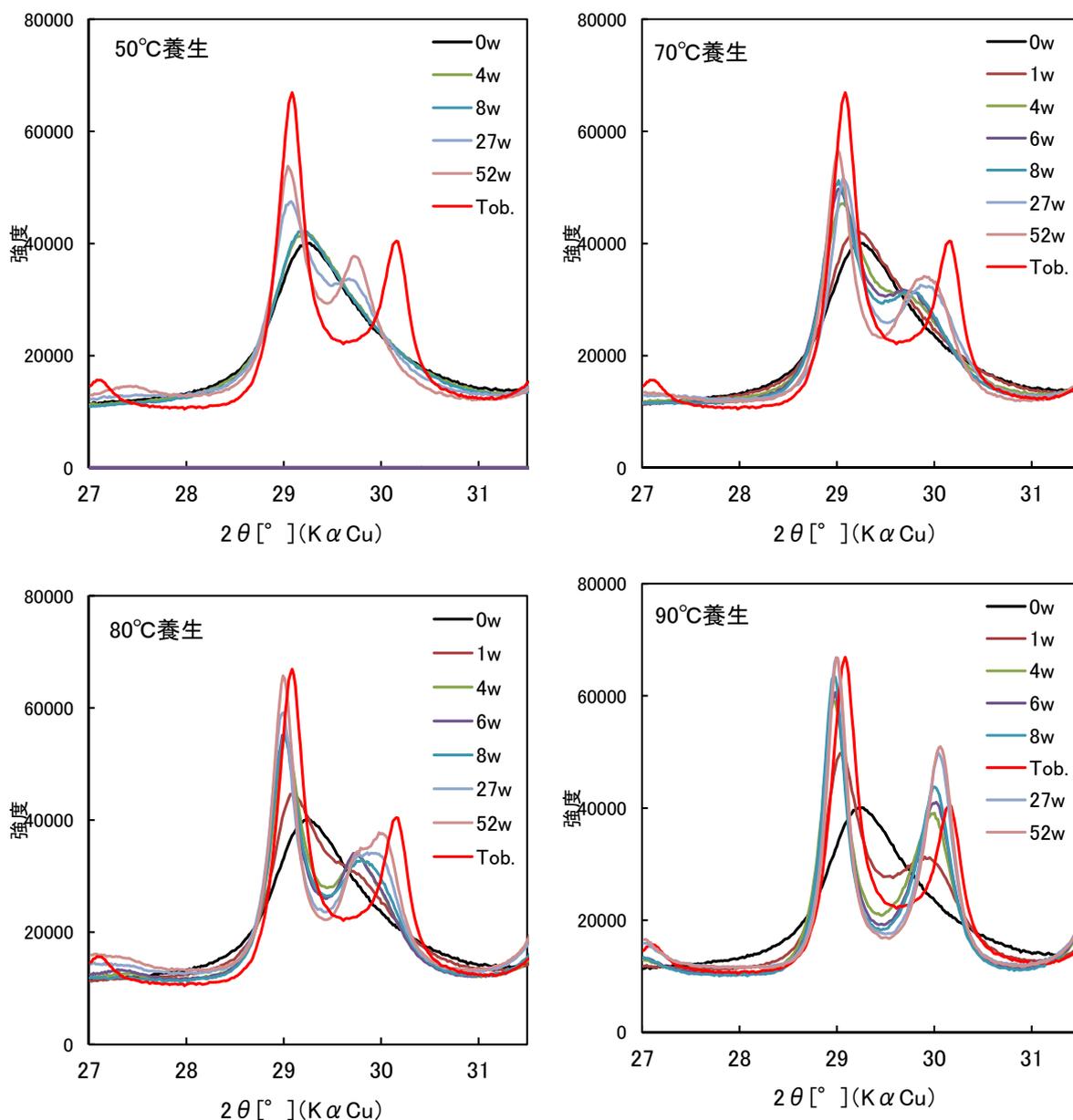


図 5.1.1-18 C/S=0.83,  $2\theta = 28.9^\circ$  (220)の XRD 測定結果

各試料の結晶子径および結晶化度を表 5.1.1-3に示す。反応時間と結晶子径の大きさの関係を図 5.1.1-19～図 5.1.1-21に示す。

$2\theta = 7.8^\circ$  のピークにおいては、 $90^\circ$ 以外の試料は、 $1.4\text{nm}$  トバモライトのピークと  $1.1\text{nm}$  トバモライトのピークが混在しているため、温度条件と結晶子径に明確な傾向が見られなかったことが考えられる。 $90^\circ$ では、 $1.1\text{nm}$  トバモライトのみが生成しているものと判断でき、 $8\text{w}$  までは結晶子径が大きくなり、ある程度結晶化度が進むとそれ以降はわずかに増加する傾向が見られた。

$2\theta = 16.2^\circ$  では、 $70^\circ \sim 90^\circ$ の試料は、 $8\text{w}$  までは合成期間の経過に伴い結晶子径が増加し、 $27\text{w}$ から  $52\text{w}$ にかけては増加割合が少なる傾向が見られた。養生温度が高い試

料ほど結晶子径が大きくなる傾向も確認された。50℃養生では、8w から 27w にかけて直線的に結晶子径が増加した。

$\theta = 28.9^\circ$  では、期間と結晶子径の関係において、いずれの養生温度についても概ね類似した傾向が認められた。8w までは結晶子径が増加し、27w から 52w にかけては増加割合が少なる傾向が見られた。また、養生温度が高いほど結晶子径が大きくなった。 $2\theta = 28.9^\circ$  においては、90℃養生であると結晶化度が1を超え、合成トバモライトの結晶子径よりも大きな値を示した。

表 5.1.1-3 C/S=0.83 の結晶子径および結晶化度

C/S=0.83	期間 (w)	$2\theta=7.8^\circ(002)$			$2\theta=16.2^\circ(101)$			$2\theta=28.9^\circ(220)$		
		回折角 °(2 $\theta$ )	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 °(2 $\theta$ )	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 °(2 $\theta$ )	結晶子径 (Å)	結晶化度
合成トバモライト	—	7.92	194	1.00	16.27	295	1.00	29.09	262	1.00
初期試料	0	7.19	55	0.28	—	—	—	—	—	—
90℃	1	7.41	59	0.30	16.15	136	0.46	29.07	169	0.65
	4	7.56	87	0.45	16.12	191	0.65	28.97	247	0.94
	6	7.66	103	0.53	16.12	223	0.76	29.03	268	1.02
	8	7.68	115	0.60	16.15	243	0.82	29.03	286	1.09
	27	7.72	136	0.70	16.19	277	0.94	28.99	319	1.22
	52	7.77	152	0.78	16.17	278	0.94	28.99	331	1.26
80℃	1	7.25	53	0.27	16.10	141	0.48	29.10	114	0.43
	4	6.34	166	0.86	16.12	211	0.72	29.03	200	0.76
	6	6.34	201	1.04	16.07	217	0.73	29.00	218	0.83
	8	6.42	97	0.50	16.08	201	0.68	29.00	219	0.83
	27	6.36	166	0.86	16.10	236	0.80	28.99	269	1.03
	52	6.34	233	1.20	16.12	259	0.88	28.99	273	1.04
70℃	1	7.20	59	0.31	16.10	132	0.45	—	—	—
	4	7.12	57	0.29	16.12	143	0.49	29.05	139	0.53
	6	7.10	57	0.30	16.08	136	0.46	29.02	155	0.59
	8	7.10	58	0.30	16.10	146	0.49	29.02	179	0.68
	27	7.09	58	0.30	16.17	196	0.66	29.06	210	0.80
	52	6.39	95	0.49	16.12	217	0.74	29.01	245	0.93
50℃	4	7.15	56	0.29	—	—	—	—	—	—
	8	7.17	56	0.29	16.15	122	0.41	—	—	—
	27	6.48	102	0.53	16.08	171	0.58	29.08	146	0.56
	52	6.36	185	0.96	16.10	251	0.85	29.04	202	0.77

— : ピークが確認できないため計算は未実施

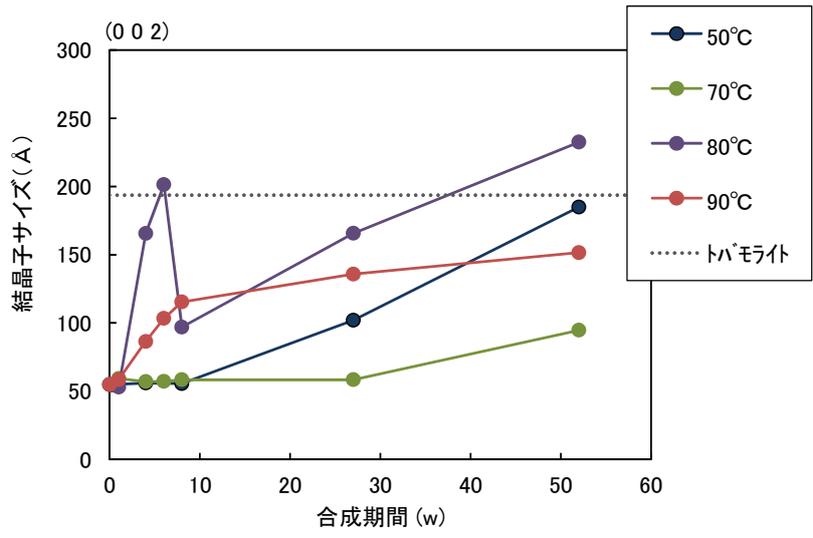


図 5.1.1-19 C/S=0.83, 2θ=7.8° (002)の結晶子径

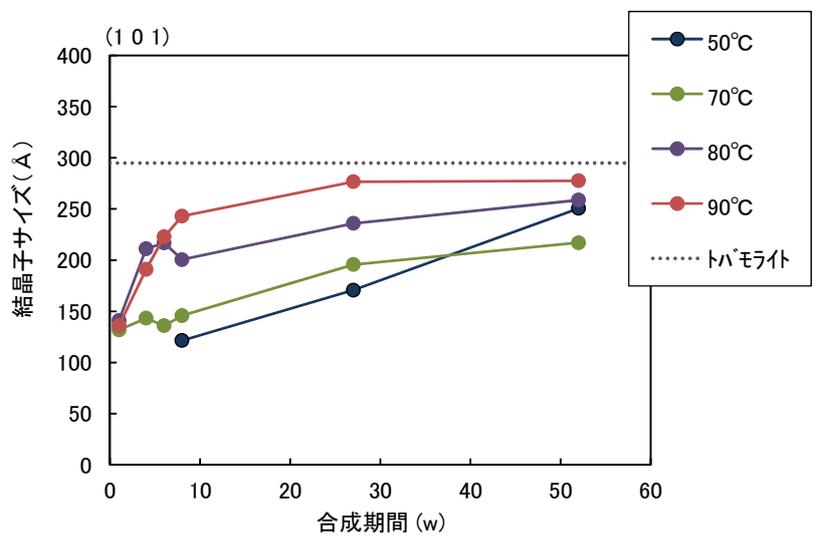


図 5.1.1-20 C/S=0.83, 2θ=16.2° (101)の結晶子径

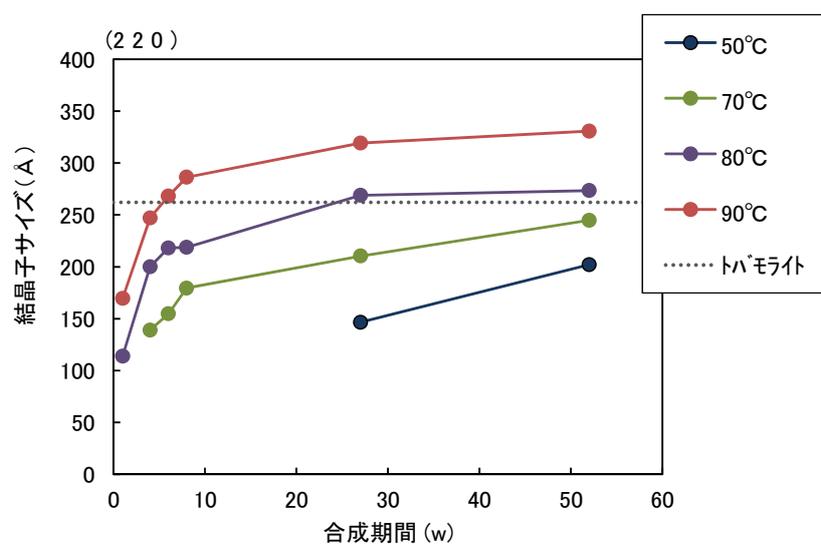


図 5.1.1-21 C/S=0.83, 2θ=28.9° (220)の結晶子径

結晶子径の測定結果を回帰し、C-S-H の結晶化と温度の関係について検討した。今回得られた結果の中で、養生温度 70°C、80°C、90°C の条件で、 $2\theta=16.2^\circ$  と  $2\theta=28.9^\circ$  に測定結果を用いて検討した。結晶子径と合成期間の関係を対数近似した結果を図 5.1.1-22 および図 5.1.1-23 に示す。各温度で得られた傾きを結晶成長定数とし、温度との関係を図 5.1.1-24 に示す。 $2\theta=16.2^\circ$  (1 0 1) では、温度により結晶成長定数に違いが見られたが、 $2\theta=28.9^\circ$  (2 2 0) ではほぼ同様な値を示し、温度依存性を確認することはできなかった。 $2\theta=16.2^\circ$  (1 0 1) 場合のみ、結晶成長定数と温度の関係を直線近似した。結晶成長定数が 0 となる Y 切片は、43.0°C となった。そのため、C-S-H の結晶化は、50°C 以下で進行することが推定されるが、別途実施している OPC での定温度試験により確証を高めていく必要がある。

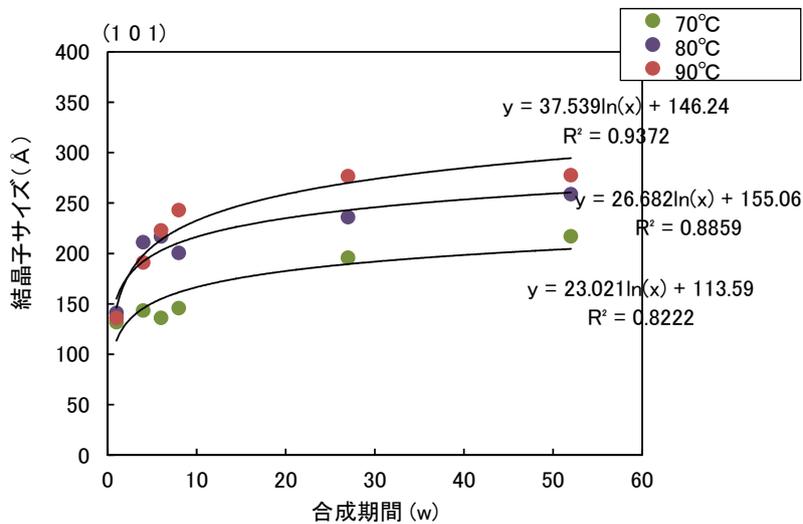


図 5.1.1-22  $2\theta=16.2^\circ$  (1 0 1) の結晶子径と合成期間の関係

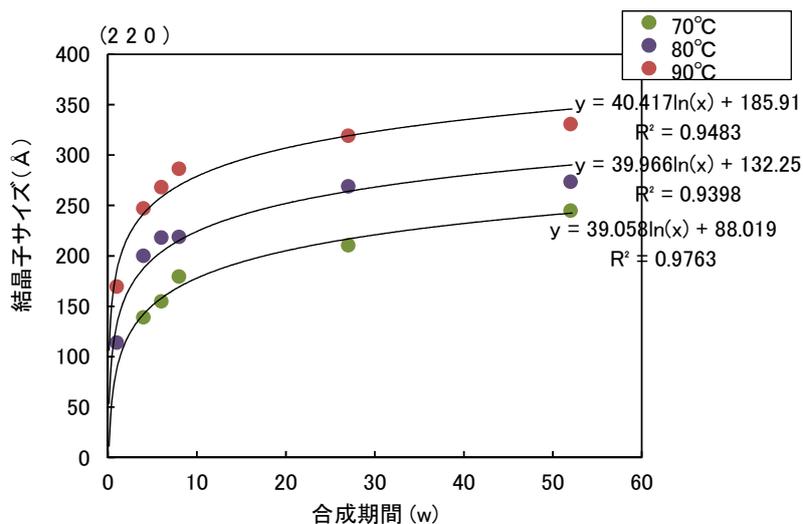


図 5.1.1-23  $2\theta=28.9^\circ$  (2 2 0) 結晶子径と合成期間の関係

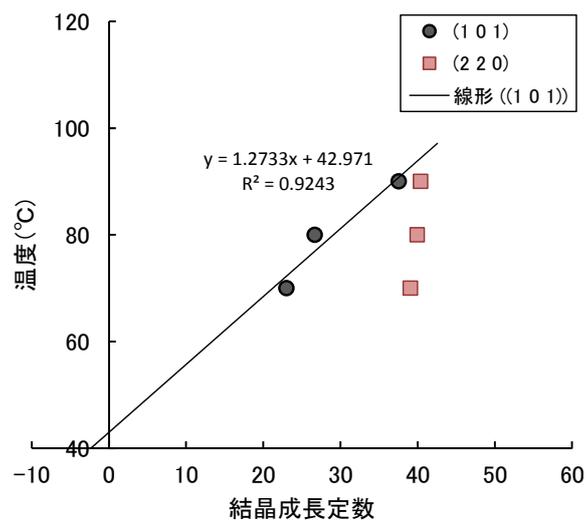


図 5.1.1-24 結晶成長速度定数と温度の関係

(b) C/S=1.1 の C-S-H の結晶化

C/S=1.1 については、ジェナイトのピークが確認された試料を対象として、結晶子径を測定した。2θ=8.4° (001)のピークの XRD 測定結果を図 5.1.1-25に、2θ=13.7° (101)のピークの XRD 測定結果を図 5.1.1-26に、2θ=25.7° (3-10)のピークの XRD 測定結果を図 5.1.1-27に示す。図中にはジェナイト (C/S=1.4、90°C、27w) のピークを合わせて示した。

C/S=1.1 の結晶子径と結晶化度を表 5.1.1-4に示す。70°C、80°C、90°Cの条件においては、ジェナイトの結晶子径と概ね同じ値を示し、結晶化度は 1 に近い値を示した。結晶子径の大きさは、半値幅により求められる値であり、ピーク強度は含有量を反映している。27w の時点で試料に含まれるジェナイトの量は少ないが、結晶性の良いジェナイトが生成している可能性がある。

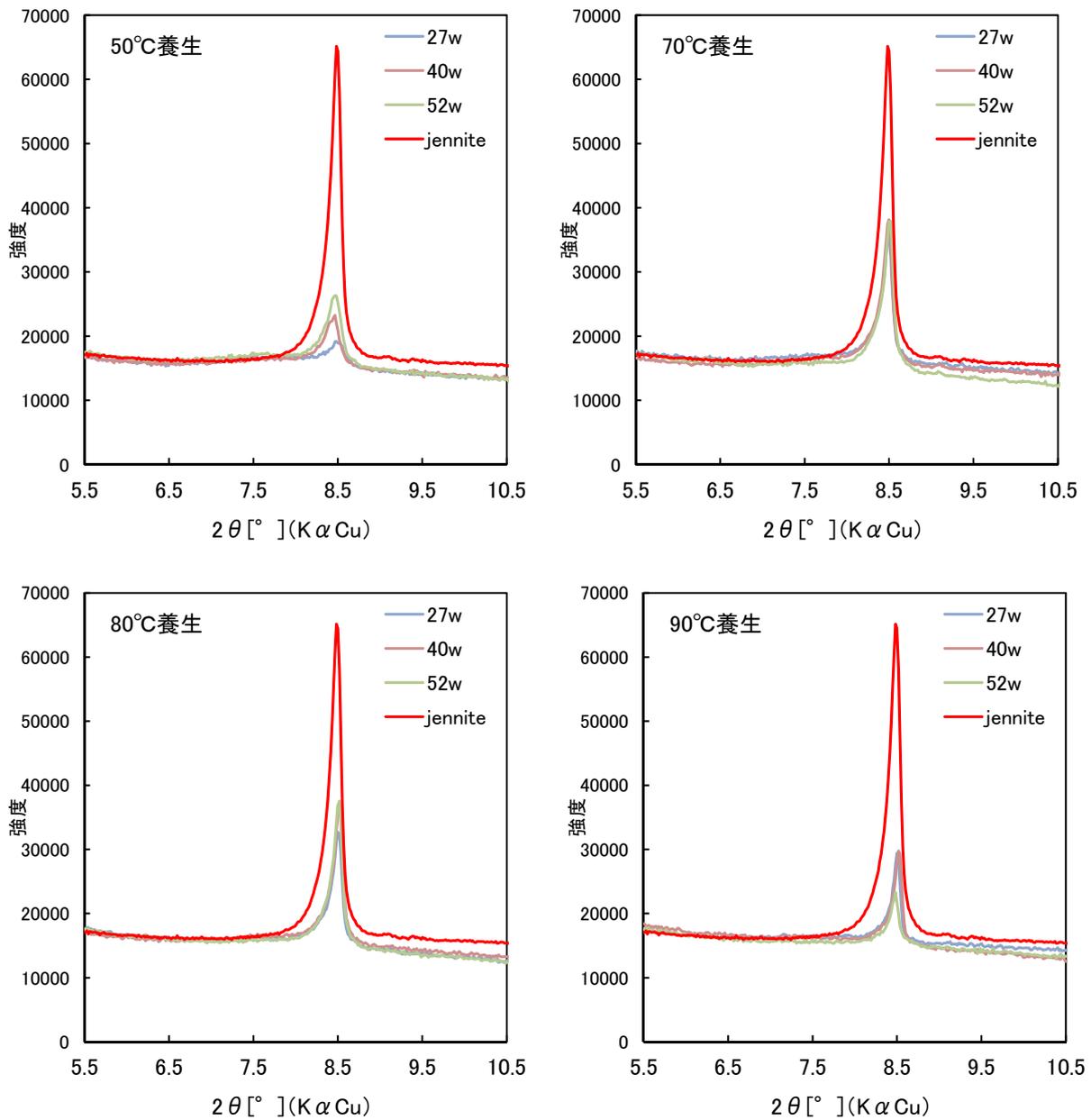


図 5.1.1-25 C/S=1.1,  $2\theta=8.4^\circ$  (0 0 1)の XRD 測定結果

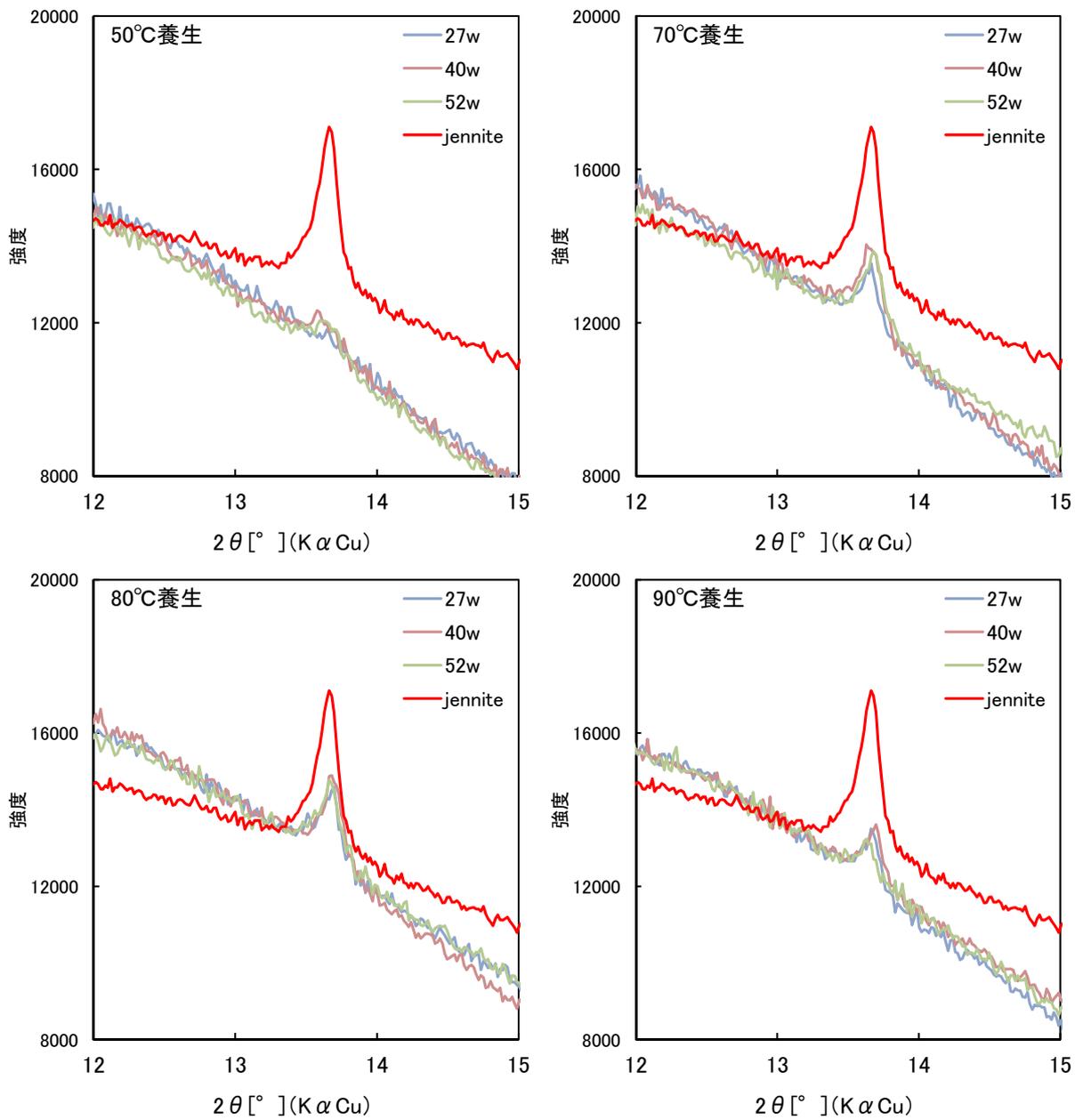


図 5.1.1-26 C/S=1.1,  $2\theta = 13.7^\circ$  (1 0 1)の XRD 測定結果

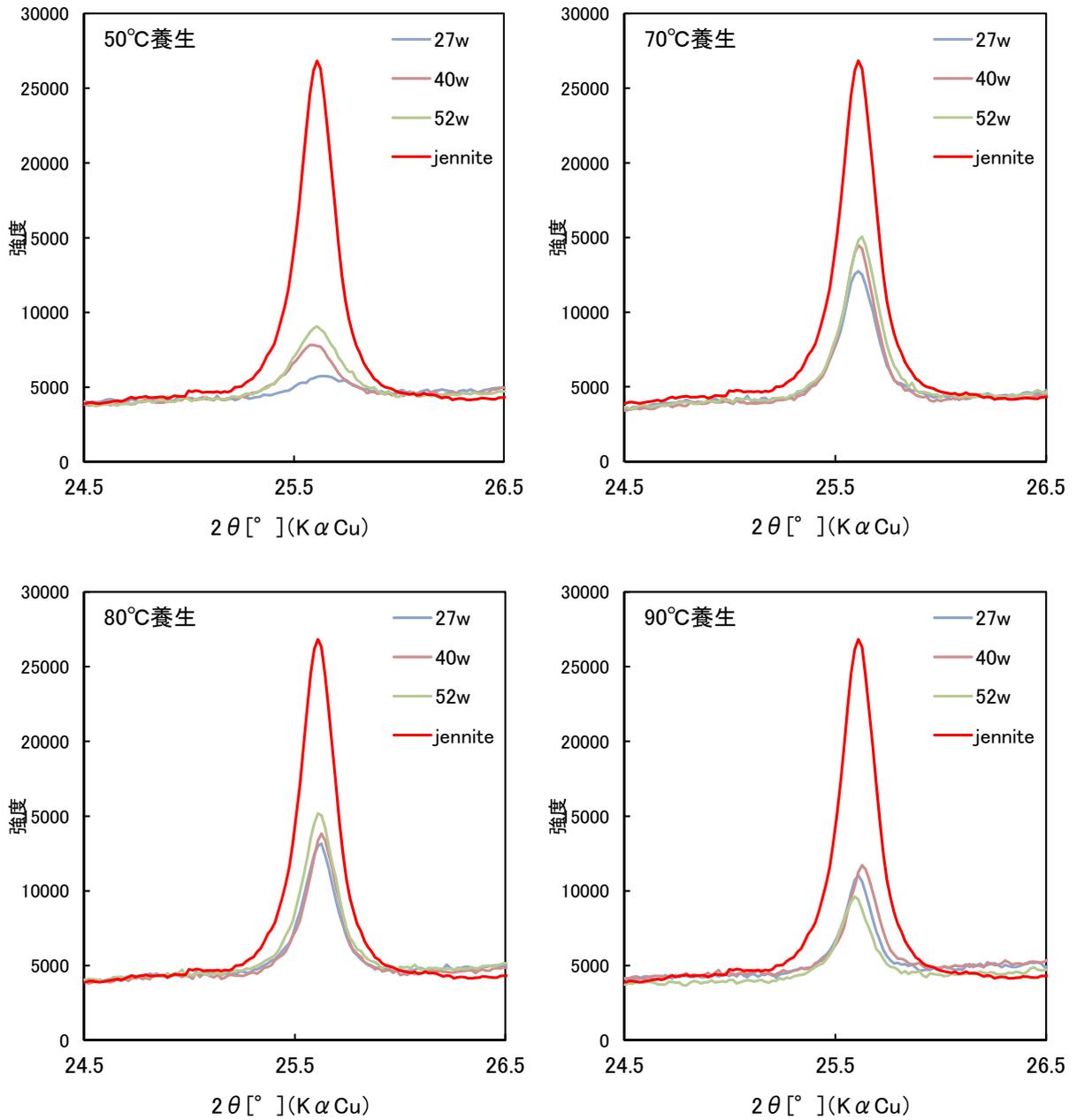


図 5.1.1-27 C/S=1.1,  $2\theta = 25.7^\circ$  (3 -1 0)の XRD 測定結果

表 5.1.1-4 C/S=1.1 の結晶子径および結晶化度

C/S=1.1	期間 (w)	2θ=8.4°(0 0 1)			2θ=13.7°(1 0 1)			2θ=25.7°(3 -1 0)		
		回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度
ジェナイト	—	8.52	531	1.00	13.68	444	1.00	27.09	563	1.00
90°C	27	8.50	724	1.36	13.66	421	0.95	25.61	509	1.25
	40	8.52	664	1.25	13.70	500	1.13	25.63	479	1.18
	52	8.48	664	1.25	13.63	533	1.20	25.59	479	1.18
80°C	27	8.50	569	1.07	13.70	364	0.82	25.61	429	1.05
	40	8.52	569	1.07	13.66	444	1.00	25.63	452	1.11
	52	8.52	569	1.07	13.66	400	0.90	25.61	418	1.03
70°C	27	8.50	569	1.07	13.66	400	0.90	25.61	407	1.00
	40	8.50	569	1.07	13.68	364	0.82	25.61	431	1.06
	52	8.52	569	1.07	13.66	364	0.82	25.63	407	1.00
50°C	27	8.48	275	0.52	—	—	—	25.64	291	0.71
	40	8.47	408	0.77	—	—	—	25.58	344	0.84
	52	8.47	362	0.68	—	—	—	25.63	313	0.77

(c) C/S=1.4 の C-S-H の結晶化

C/S=1.4 についても、90°Cの 17w、27w においてジェナイトのピークが確認された。ジェナイトのピークが確認された試料を試料を対象に結晶子径、結晶子径を測定した。XRD 測定結果を図 5.1.1-28に示す。また、C/S=1.4 の結晶子径と結晶化度を表 5.1.1-5 に示す。測定した範囲では、90°C、17w の試料は、27w の結晶子径に近い値となり、結晶化度は 1 に近い値を示した。

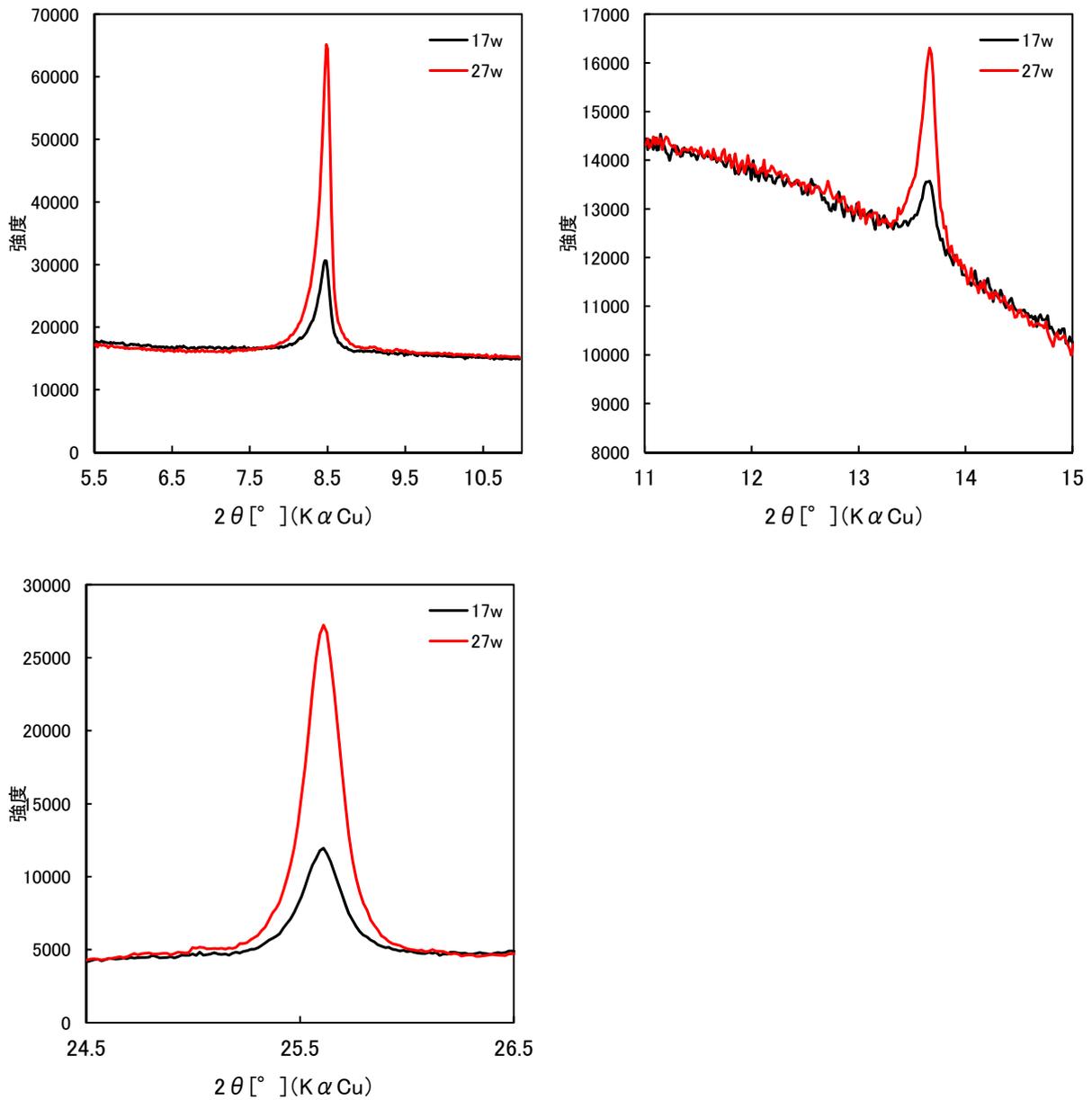


図 5.1.1-28 C/S=1.4 の XRD 測定結果

表 5.1.1-5 C/S=1.4 の結晶子径および結晶化度

C/S=1.4	期間(w)	2θ=8.4°(0 0 1)			2θ=13.7°(1 0 1)			2θ=25.7°(3 -1 0)		
		回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度
90°C	17	8.48	419	0.79	13.66	364	0.82	25.63	354	0.87
	27	8.52	531	1.00	13.68	444	1.00	25.63	407	1.00

### 3) 合成 C-S-H の定温度試験のまとめ

C-S-H が熱変質により結晶化する温度条件に関するデータを取得するために、合成 C-S-H による定温度試験を実施し、結晶化温度および結晶化速度について検討した。その結果、トバモライト組成である  $C/S=0.83$  の C-S-H は、 $50^{\circ}\text{C}$  においても 27w 以降でトバモライトの生成が認められた。 $C/S=1.1$  および  $C/S=1.4$  の C-S-H では、トバモライトではなくジェナイトが生成した。結晶化度による検討によって、結晶化温度が  $50^{\circ}\text{C}$  以下であることも推定された。結晶化の最低温度を見積もるにあたり、結晶子径から推定した結晶化度がいずれも 1.0 に近づいていくかが明確でないことから、定温度試験を継続してデータを取得し、結晶化温度の検討をする必要性がある。

## (2) C-S(A)-H の定温度試験

一般的にセメントの水和で生成する C-S-H については、混合セメントの様に少なからず Al を含有した C-S-H が形成されていると考えられる。また、Al が含有した C-S-H (以下、C-S(A)-H と略記) は、Al を含有しない場合よりも結晶化しやすいという知見も見られる[7]。そこで、Al を含有した合成 C-S-H (C-S(A)-H) からの  $80^{\circ}\text{C}$  以下での結晶化について、定温度試験を実施し、C-S-H の結晶化挙動に及ぼす Al の影響を検討した。

### 1) 試験方法

#### a. C-S(A)-H の合成

##### (a) C-S(A)-H の合成条件

C-S(A)-H の合成条件表 5.1.1-6に示す。C-S(A)-H 中の Ca/Si モル比(以下、C/S)は、トバモライトの組成である  $C/S=0.83$  ( $S/C=1.2$ ) の 1 水準とした。Al の含有量は、既往の知見[8][9]を参考に Al/Ca モル比 (以下、A/C) で、 $A/C=0.05$  および  $0.2$  の 2 水準とした。

C-S(A)-H の合成においては、Ca 源として試薬  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、Si 源として活性シリカ (アエロジル)、Al 源として試薬  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  を用いた。所定組成で粉体材料を PTFE 製の密閉ボトルに入れ、液固比=15 となるように超純水を追加した。材料が均一となるようによく振り混ぜ、 $50^{\circ}\text{C}$  で約 1 ヶ月間反応させた。

表 5.1.1-6 合成条件

材料	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ca 源 : <math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math> (関東化学 特級)</li> <li>• Si 源 : 活性シリカ (アエロジル)</li> <li>• Al 源 : <math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math> (高純度化学)</li> <li>• 超純水</li> </ul>
水準 (モル比)	水準① : $S/C=1.2$ ( $C/S=0.83$ ), $A/C=0.05$ 水準② : $S/C=1.2$ ( $C/S=0.83$ ), $A/C=0.2$
液固比	液/固比=15
温度	$50^{\circ}\text{C}$

注 :  $S/C=\text{SiO}_2/\text{CaO}$ ,  $C/S = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ ,  $A/C=\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$

(b) 合成 C-S(A)-H の評価

粉末 X 線回折 (XRD) による固相の同定を実施し、C-S(A)-H の生成および未反応原料が残存するか確認した。

b. 定温度試験条件

a. 項で作製した C-S(A)-H を用いて定温度試験を実施した。表 5.1.1-7 に定温度試験の試験条件を示す。50°C で合成した C-S(A)-H は、ボトルのまま各温度の恒温槽に移し、定温度試験を開始した。

表 5.1.1-7 C-S(A)-H の定温度試験の試験条件

No.	試料名	配合 (モル比)		養生温度
1	50-083-A0.05	S/C=1.2 (C/S=0.83)	A/C=0.05	50°C
2	70-083-A0.05			70°C
3	80-083-A0.05			80°C
4	90-083-A0.05			90°C
5	50-083-A0.2		A/C=0.2	50°C
6	70-083-A0.2			70°C
7	80-083-A0.2			80°C
8	90-083-A0.2			90°C

c. 試験項目

(a) 粉末 X 線回折 (XRD) による鉱物同定

定温度試験における C-S(A)-H の XRD による鉱物同定を実施した。各温度ともに 1w (週)、2w、3w、4w および 2 ヶ月の試料について測定した。

(b) 結晶子径測定

(a) 項の XRD 測定においてトバモライトのピークが確認された場合は、結晶子径を測定するためのデータを取得した。

合成トバモライトの XRD パターンを図 5.1.1-29 に示す。結晶子径の評価においては、対象ピーク  $2\theta=7.8^\circ(002)$ 、 $2\theta=16.2^\circ(101)$ 、 $2\theta=28.9^\circ(220)$  を基本とし、Scherrer の式(1)より結晶子径の大きさを求めた。

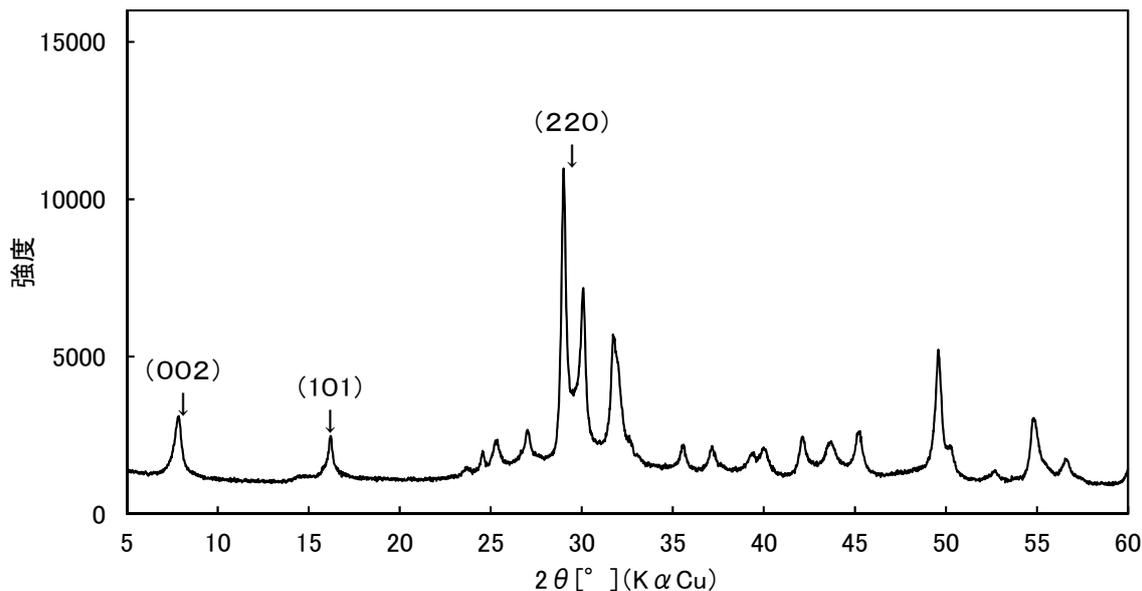


図 5.1.1-29 合成トバモライトの XRD パターン

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$D$  : 結晶子径の大きさ (Å) ,  $K$  : 形状因子 ( $K=0.9$ )

$\lambda$  : X線波長 (Cu  $K\alpha$  : 1.54 Å)

$\beta$  : 半値幅,  $\theta$  : 回折角

(c) 結晶化度の評価

求めた結晶子径のデータを用いて結晶化度を評価した。結晶化度の評価では、合成トバモライトの結晶子径の大きさを結晶化度 100%と仮定し、トバモライトの結晶子径の大きさに対する C-S-H の結晶子径の大きさの割合を求め、C-S-H の結晶化度とした。

2) 試験結果

a. 合成 C-S(A)-H の XRD

合成 C-S(A)-H の XRD パターンを図 5.1.1-30に示す。なお、図中には、 $C/S=0.83$  の Al を含まない C-S-H および合成材料として用いた  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の XRD パターンもあわせて示す。

$A/C=0.05$  の合成 C-S(A)-H は、原料のピークは検出されなかった。また、C-S-H の XRD パターンも Al を含まない C-S-H と同様であった。 $A/C=0.2$  の場合、原料となる  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ピークは検出されなかったが、わずかに  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  のピークが確認された。C-S-H ののピークは、Al を含まない C-S-H と同様であった。 $A/C=0.2$  では、すべての Al が C-S-H 中に含有されない結果となったが、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  のピークが小さいことから  $A/C=0.2$  と  $0.05$  の2つの水準の C-S(A)-H における Al 含有量は異なっているものと考えられる。本実験においては、この Al 含有量が異なる 2水準の C-S(A)-H を用いて定温度試験を実施することとした。

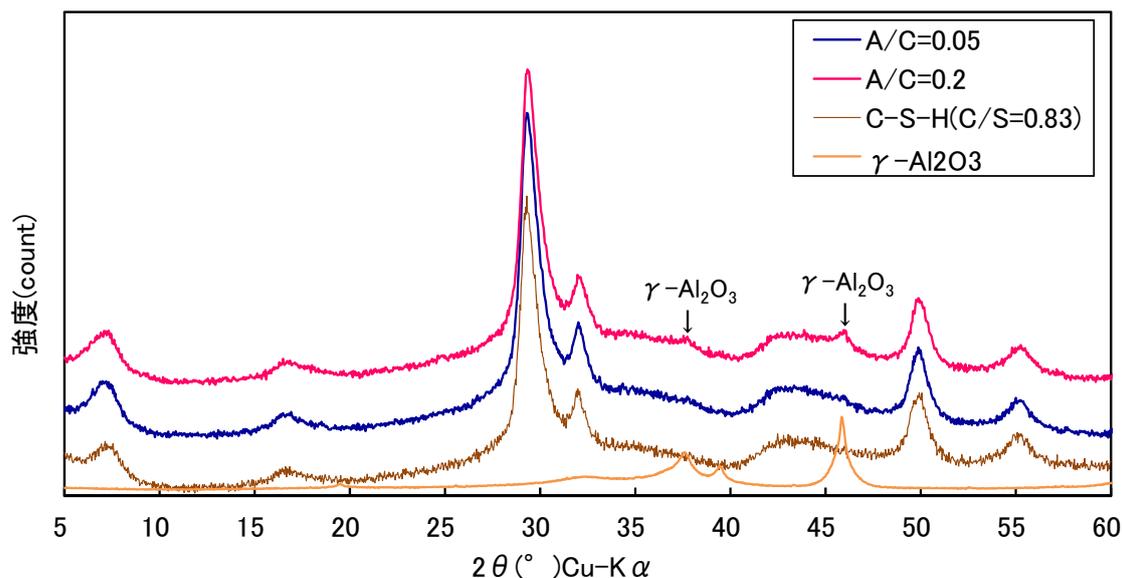


図 5.1.1-30 合成 C-S(A)-H の XRD パターン

(Al を含まない C-S-H(C/S=0.83)および  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の XRD パターンを記載)

b. 定温度試験結果

A/C=0.05 の C-S(A)-H の XRD パターンを図 5.1.1-31～図 5.1.1-34に示す。50°Cおよび70°Cの条件では 8w 経過した時点で結晶化のピークは認められなかった。80°Cの条件では、13w の試料において  $2\theta = 30^\circ$  付近のピークに肩が見られ、結晶化の兆候が見られた。90°Cにおいては、1w の段階で結晶化の兆候が確認でき、2w 以降には結晶化が進行し、トバモライトが生成しているものと判断した。

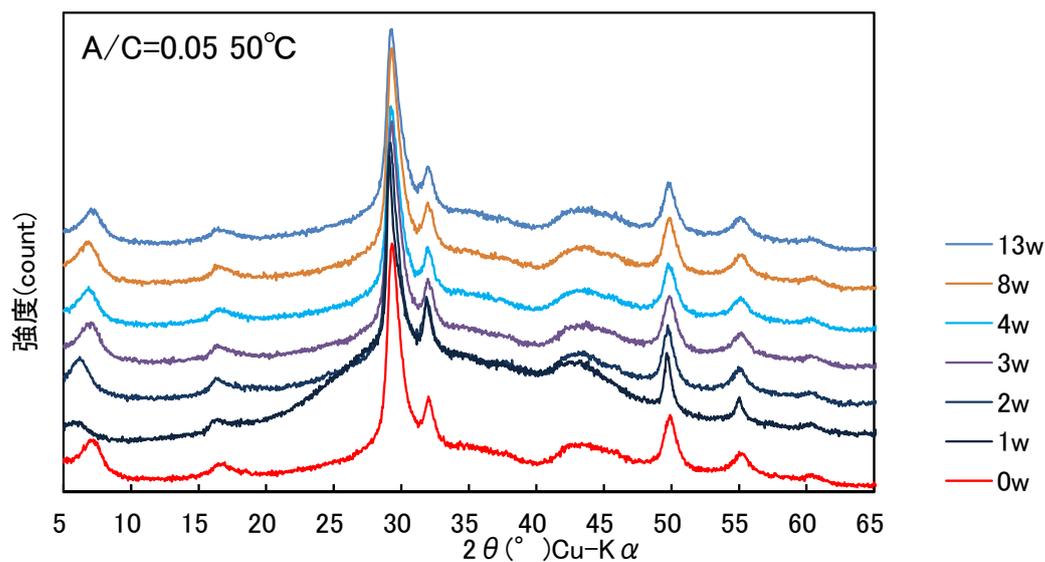


図 5.1.1-31 A/C=0.05、50°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

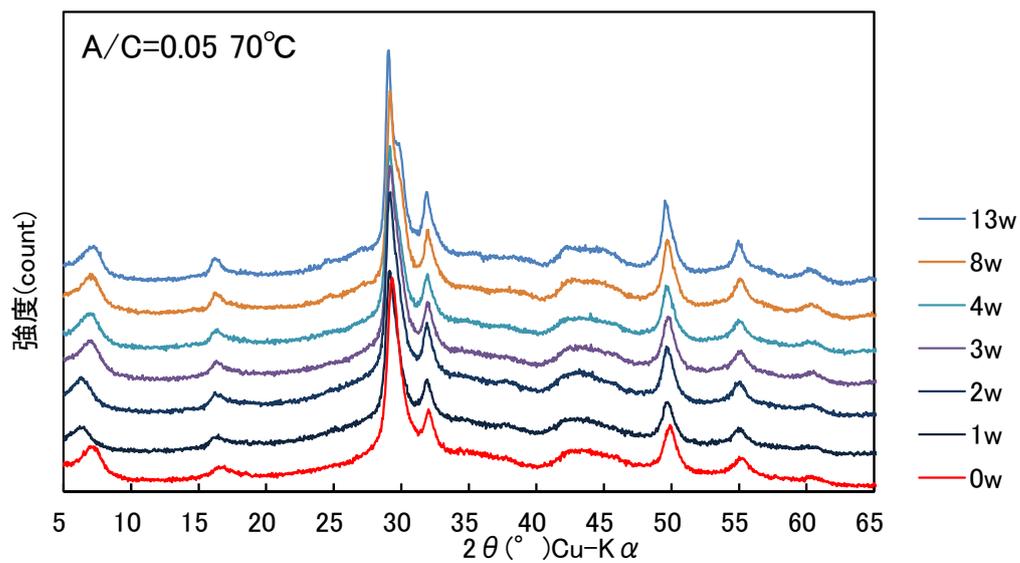


図 5.1.1-32 A/C=0.05、70°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

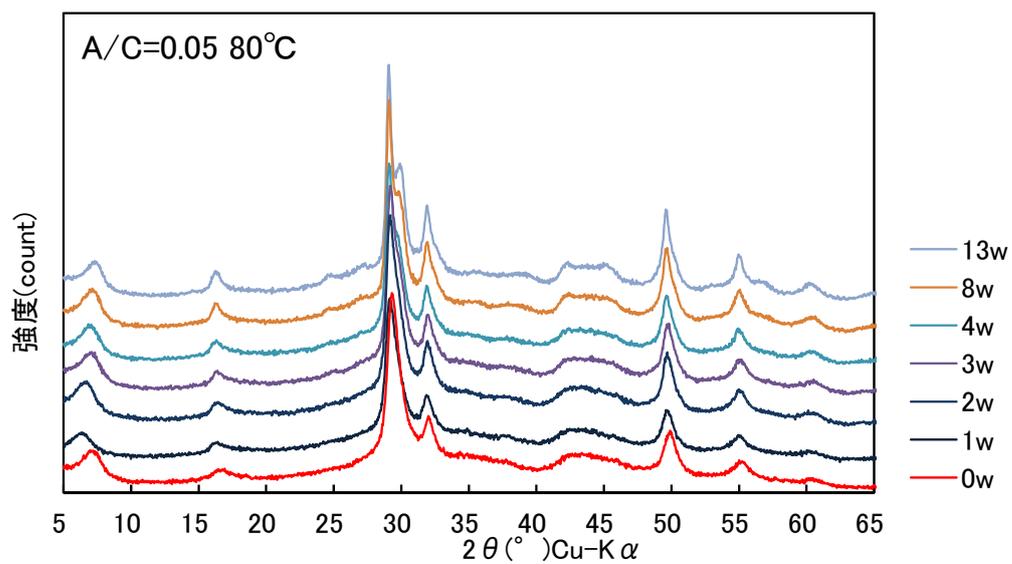


図 5.1.1-33 A/C=0.05、80°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

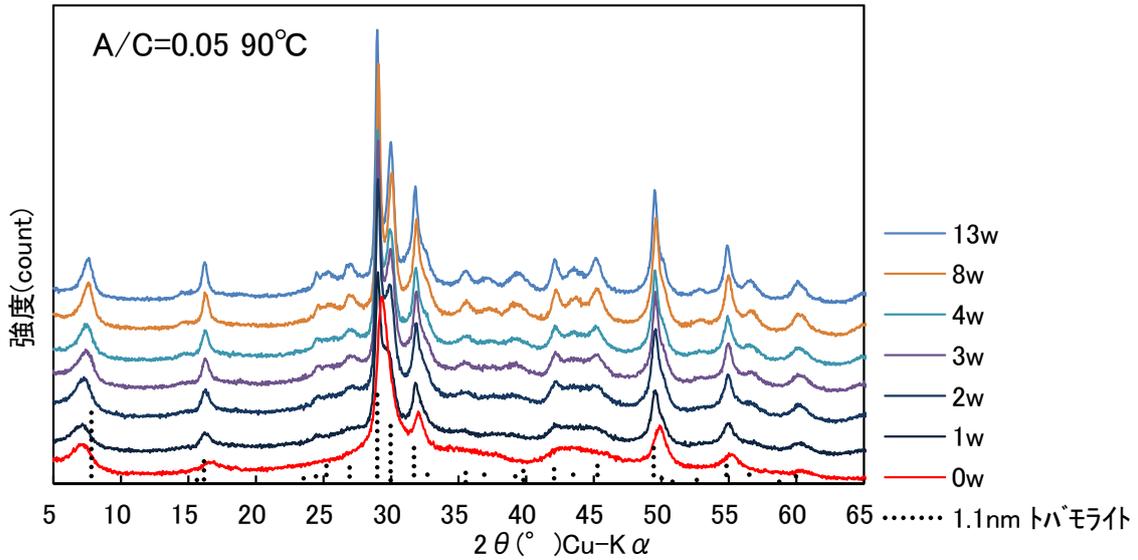


図 5.1.1-34 A/C=0.05、90°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

A/C=0.2 の C-S(A)-H の XRD パターンを図 5.1.1-35～図 5.1.1-38に示す。A/C=0.2 の C-S(A)-H は、50°C、70°Cおよび80°Cの条件で、13w までに結晶化のピークは認められなかった。90°Cにおいては、明確ではないが8w および13w の試料で  $2\theta = 30^\circ$  付近のピークに肩が見られることから、さらに反応期間が進んだ段階では、結晶化が進むものと考えられる。13w の段階では、A/C=0.05 の条件の方が、結晶化が早期に見られる結果となった。

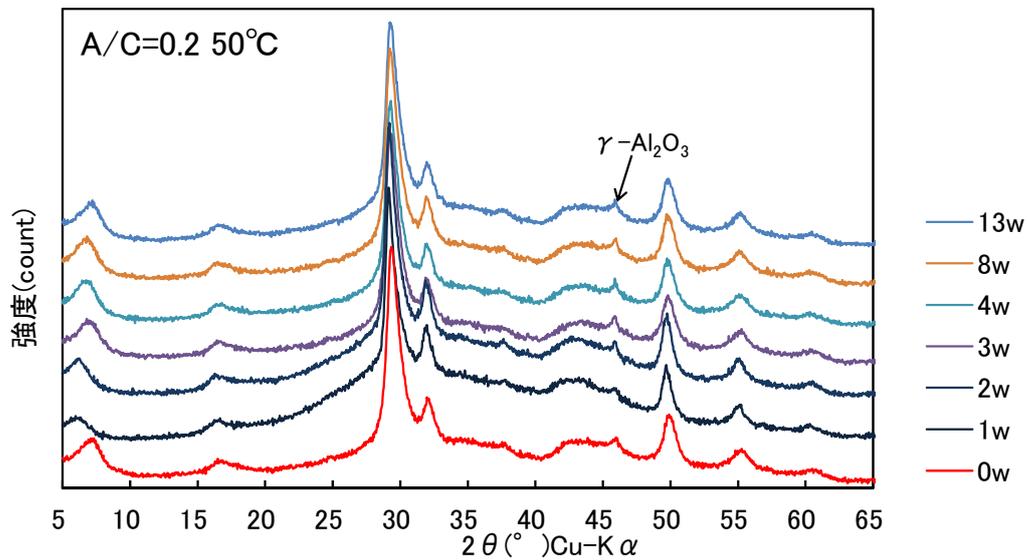


図 5.1.1-35 A/C=0.2、50°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

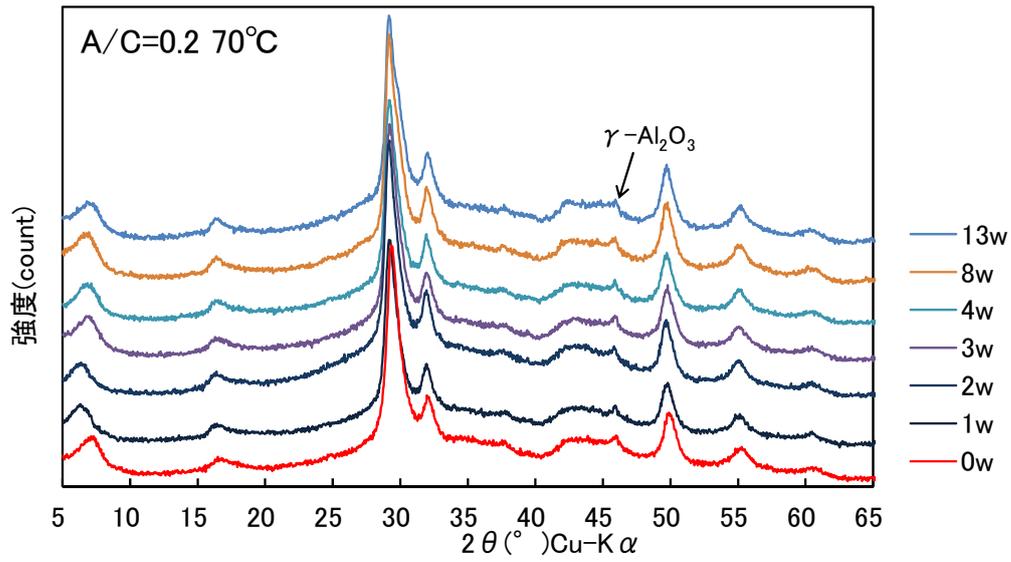


図 5.1.1-36 A/C=0.2、70°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

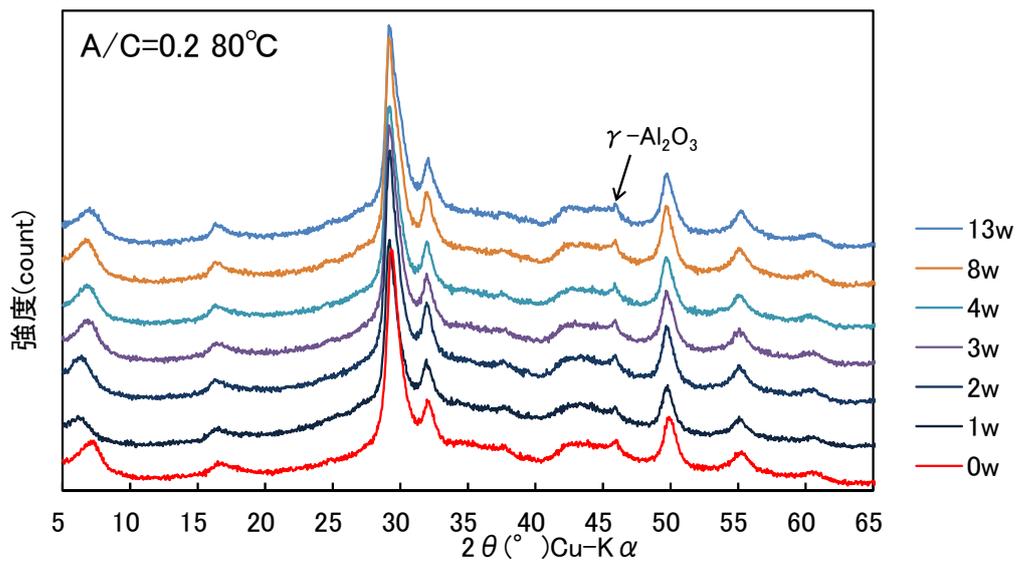


図 5.1.1-37 A/C=0.2、80°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

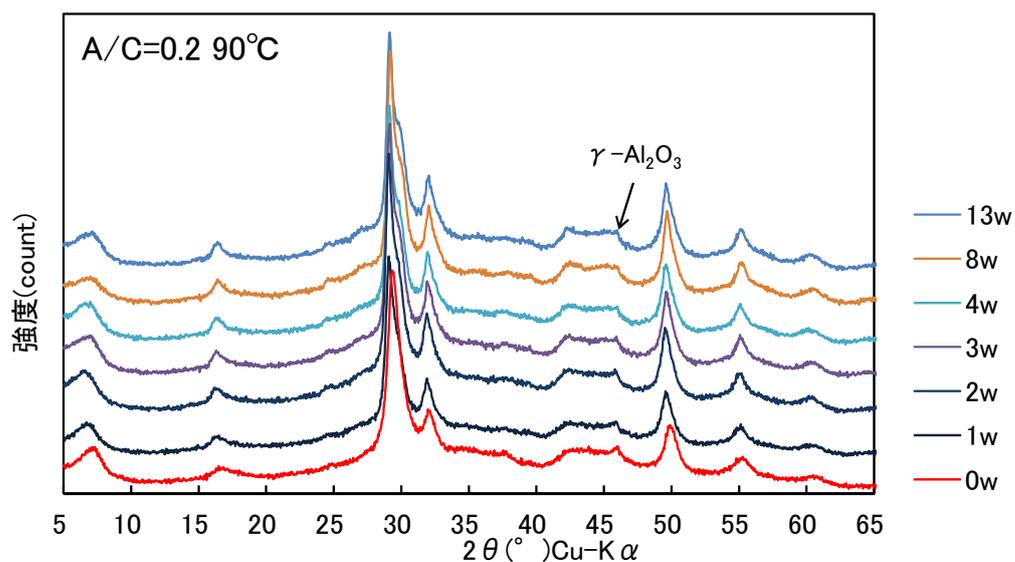


図 5.1.1-38 A/C=0.2、90°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

### c. 結晶化度の評価

前項の XRD 測定結果より、トバモライトのピークが確認された A/C=0.05、90°C 条件における試料の結晶化度を測定した。結晶子径を測定するために求めた XRD 測定結果を図 5.1.1-39 に示す。これらのピークより求めた結晶子径および結晶化度を表 5.1.1-8 に示す。 $2\theta = 7.8^\circ$  と  $2\theta = 16.2^\circ$  のピークに関しては、合成トバモライトのピークに対する結晶化度は 0.5 程度であるが、 $2\theta = 28.9^\circ$  のピークは結晶化度 1 と、なりある程度結晶化していることが確認された。

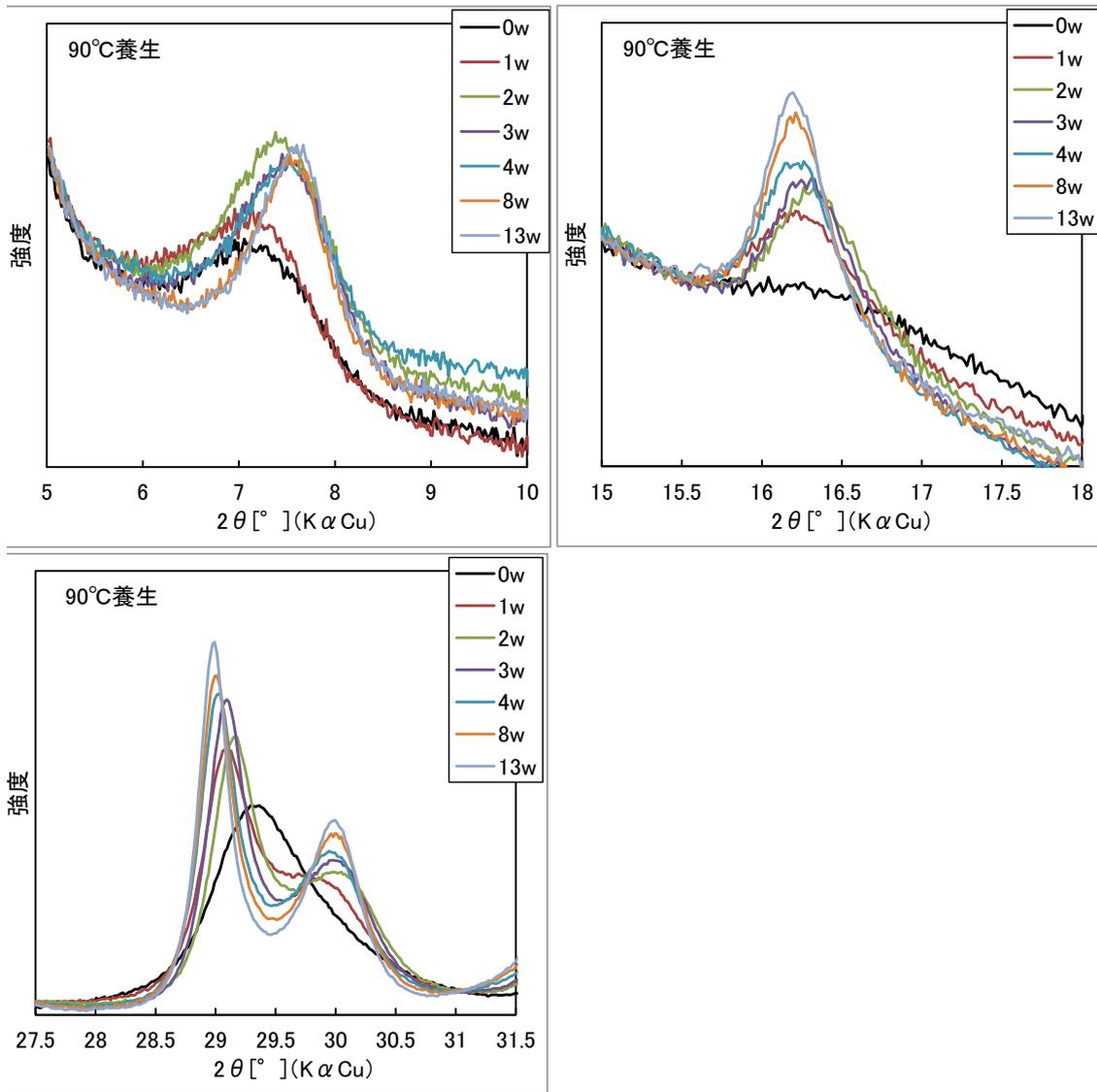


図 5.1.1-39 A/C=0.05, 90°Cの XRD 測定結果

表 5.1.1-8 C-S(A)-H の結晶子径および結晶化度

C/S=0.83	期間 (w)	2θ=7.8°(002)			2θ=16.2°(101)			2θ=28.9°(220)		
		回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度
合成パモライト	—	7.92	194	1.00	16.27	295	1.00	29.09	262	1.00
初期試料	0	7.11	57	0.29	—	—	—	—	—	—
90°C	1	7.13	52	0.27	16.21	107	0.36	29.09	139	0.53
	2	7.38	69	0.35	16.33	123	0.42	29.16	158	0.60
	3	7.52	69	0.35	16.31	134	0.45	29.09	195	0.75
	4	7.52	76	0.39	16.26	141	0.48	28.99	202	0.77
	8	7.53	91	0.47	16.21	164	0.56	29.01	231	0.88
	13	7.60	96	0.50	16.19	174	0.59	28.99	265	1.01

— : ピークが確認できないため計算は未実施

C/A=0.05 の結晶化度の進行程度と Al を含まない系と比較した結晶子径を図 5.1.1-40～図 5.1.1-42に示す。今後、長期のデータを取得後に比較する必要があるが、これまで得られた結果では Al を含む C-S(A)-H は、Al を含有しない系よりも結晶化の進行は遅い状況

にある。

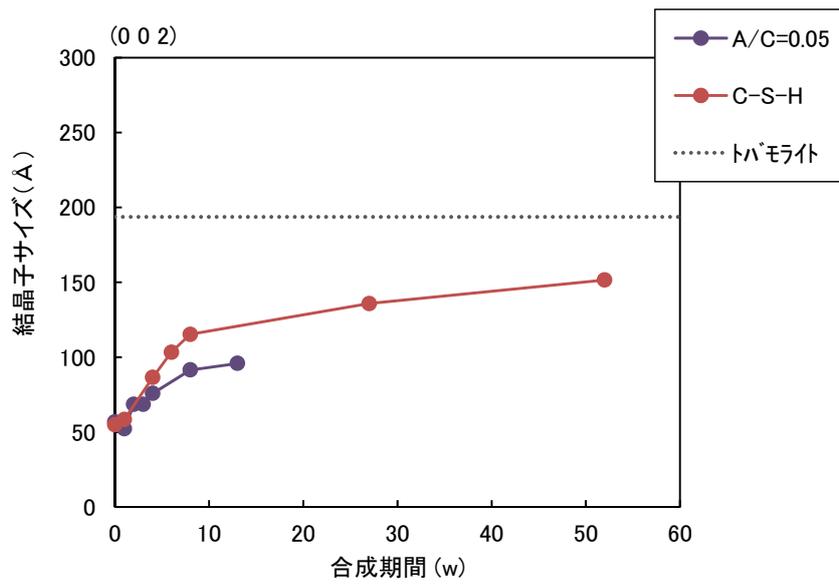


図 5.1.1-40  $2\theta = 7.8^\circ$  (002)の結晶子径

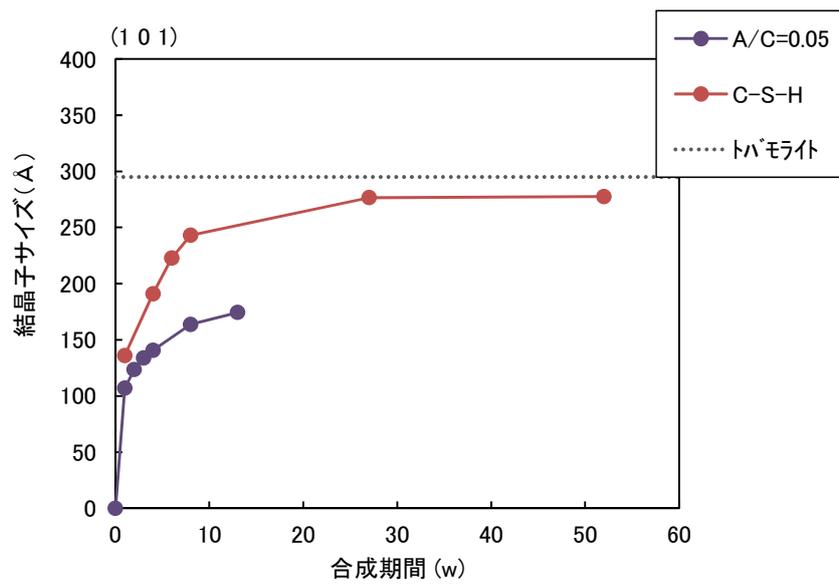


図 5.1.1-41  $2\theta = 16.2^\circ$  (101)の結晶子径

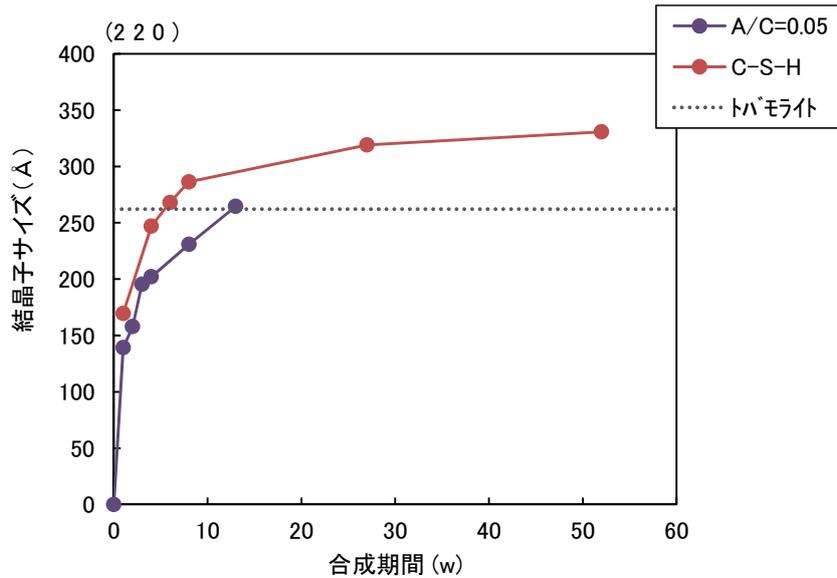


図 5.1.1-42 2θ=28.9° (220)の結晶子径

3) C-S(A)-H の定温度試験のまとめ

合成 C-S-H の定温度試験における結晶化の状況を表 5.1.1-9にまとめた。表には、Al をが含有しない系、A/C=0.05、A/C=0.2 の定温度試験における結晶化度を示した。なお、結晶化度は、2θ=16.2° (101)のピークを用いて算出したものを示した。

A/C=0.2 を添加した系では、試験 13 週までに 90°C においても結晶化は確認されなかった。A/C=0.05 と少ない系では、50°C~80°C の条件では、結晶化の傾向が認められたが、結晶子径が求められるようなピークが確認できなかった。90°C では、結晶化が認められ、結晶化度を求めることができ、Al を含有しない C-S-H に比較すると遅延している傾向が確認された。原[7]によると、少量の Al が存在するとトバモライトの合成が容易である報告され、本試験とは逆の傾向となっている。さらに、まだ確認が出来ていない 80°C 以下での結晶化の挙動について試験を継続して確認し、C-S(A)-H が形成されてからのトバモライトへの結晶化挙動に関して文献の結果との関連も考慮して、結晶化条件を検討していく必要がある。

表 5.1.1-9 合成 C-S-H の定温度試験の結晶化度

C/S	温度	A/C	1w	2w	3w	4w	6w	8w	13w	27w	52w
0.83	50°C	0	—	—	—	×	—	0.41	—	0.58	0.85
		0.05	×	×	×	×	—	×	×	—	—
		0.2	×	×	×	×	—	×	×	—	—
	70°C	0	0.45	—	—	0.49	0.46	0.49	—	0.66	0.74
		0.05	×	×	×	×	—	×	×	—	—
		0.2	×	×	×	×	—	×	×	—	—
	80°C	0	0.48	—	—	0.72	0.73	0.68	—	0.80	0.88
		0.05	×	×	×	×	—	×	×	—	—
		0.2	×	×	×	×	—	×	×	—	—
	90°C	0	0.46	—	—	0.65	0.76	0.82	—	0.94	0.94
		0.05	0.36	0.42	0.45	0.48	—	0.56	0.59	—	—
		0.2	×	×	×	×	—	×	×	—	—

—: 未実施, ×: 測定のみ実施、ピークが確認できないため結晶化度の計算は未実施

### (3) セメント系材料の定温度試験

現実のセメント系材料のコンクリート等に近い条件下での C-S-H の結晶化条件を検討するために、OPC 硬化体を用いて、50℃～90℃の範囲で定温度試験を実施し、トバモライトの生成を確認した。合成 C-S-H の定温度試験や経年コンクリートの分析[3]では、C/S が 0.83 で結晶化が確認された。OPC での C-S-H の C/S は 0.83 より大きく、概ね 2.0 に近いことから、何らかの C/S の低下がないと現実のセメント系材料では結晶化が起これないものと考えられる。C/S の低下は、骨材中の石英等の SiO<sub>2</sub> の徐々に溶解して、C-S-H に供給される影響が考えらる。そこで、本定温度試験では OPC に SiO<sub>2</sub> を添加して、C/S の低下を考慮した試験を実施した。試験の SiO<sub>2</sub> 源として、C-S-H の合成に用いた非晶質 SiO<sub>2</sub> (活性シリカ) およびコンクリートに近い条件を再現するために結晶質 SiO<sub>2</sub> である試薬の石英型 SiO<sub>2</sub> を用いた。

#### 1) 試験方法

##### a. 材料

##### (a) OPC ペースト硬化体の作製

OPC ペースト硬化体は、普通ポルトランドセメントを W/C=100%で混練し、50℃で約 4 ヶ月間養生した硬化体を用いた。定温度試験には、OPC ペースト硬化体を 250μm 以下に粉砕した試料を用いた。

##### (b) OPC ペースト硬化体の評価項目

定温度試験に用いる OPC ペースト硬化体は、以下の評価を実施した。

- ・ XRD 測定 : XRD による鉱物
- ・ TG-DTA 測定 : TG-DTA による Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> の定量
- ・ 化学組成分析 : XRF による化学組成成分分析

##### (c) Si 源

定温度試験の Si 源として、非晶質である活性シリカ (アエロジル) および結晶質の試薬 石英型二酸化ケイ素 (0.8μm に粒度調製品) を用いた。

##### b. 定温度試験条件

定温度試験の配合および試験条件を表 5.1.1-10に、試料名一覧を表 5.1.1-11に示す。OPC ペースト硬化体を用いた定温度試験では、OPC と Si 源となる SiO<sub>2</sub> を質量比 OPC : SiO<sub>2</sub>=2 : 1 の割合で PTFE 製のボトルに入れ、さらに液/固比=10 となるように超純水を加えた。均一となるようによく振り混ぜ、所定の温度の恒温槽中に静置した。

表 5.1.1-10 定温度試験の配合

材 料	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ OPC ペースト硬化体 (250 <math>\mu</math> m 以下)</li> <li>・ 活性シリカ (アエロジル) =2 : 1</li> <li>・ 試薬 石英型二酸化ケイ素 0.8<math>\mu</math>m 粒度調製品 (高純度化学)</li> <li>・ 超純水</li> </ul>
配 合	①OPC ペースト硬化体 : 活性シリカ (アエロジル) =2 : 1 ②OPC ペースト硬化体 : 石英型 SiO <sub>2</sub> =2 : 1
液固比	液/固=10
温度	50、70、80、90°C
養生	1w、4w、8w

表 5.1.1-11 定温度試験の試料名一覧

No.	試料名	使用材料	養生温度	1w	4w	8w
1	Q-OPC-50	OPC+石英型 SiO <sub>2</sub>	50°C	○	○	○
2	Q-OPC-70		70°C	○	○	○
3	Q-OPC-80		80°C	○	○	○
4	Q-OPC-90		90°C	○	○	○
5	am-OPC-50	OPC+活性シリカ	50°C	○	○	○
6	am-OPC-70		70°C	○	○	○
7	am-OPC-80		80°C	○	○	○
8	am-OPC-90		90°C	○	○	○

## c. 試験項目

## (a) XRD 測定

XRD により固相の鉱物を同定した。なお、トバモライトの生成が確認できた試料については、前述した結晶子径の測定と同様な方法で測定を実施した。

## (b) TG-DTA

TG-DTA により固相の Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>を定量した。

## (c) 液相分析

液相の pH を測定する。また、液相の Ca、Al、Si、Mg、Fe、S、Na、K 濃度を測定した。

## 2) 試験結果

## a. OPC ペースト硬化体 (初期試料) の試験結果

初期試料となる OPC 硬化体ペーストの XRD の測定結果を図 5.1.1-43に、TG-DTA の測定結果を図 5.1.1-44に、化学組成の測定結果を表 5.1.1-12に示す。

XRD 測定結果より、OPC ペースト硬化体の同定された鉱物は、ポルトランドイト、モ

ノサルフェートおよびC-S-Hであった。セメント未水和鉱物のピークおよび炭酸カルシウムは同定されなかった。また、TG-DTAの測定結果より、算出されたCa(OH)<sub>2</sub>量は24.7%であった。TG-DTAにおいてもCaCO<sub>3</sub>は検出限界以下となった。

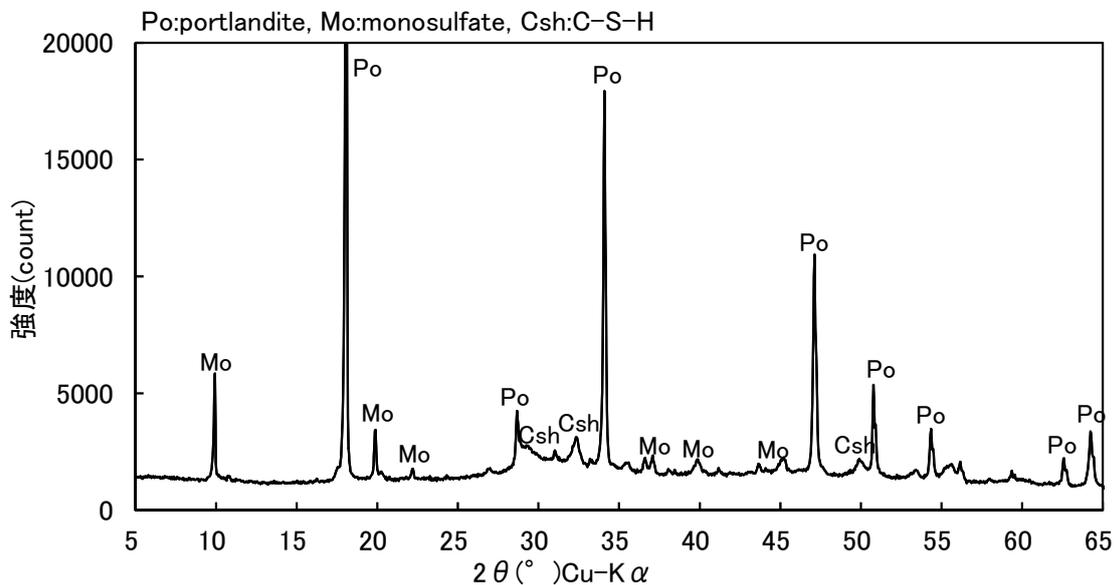


図 5.1.1-43 OPC ペースト硬化体の XRD パターン

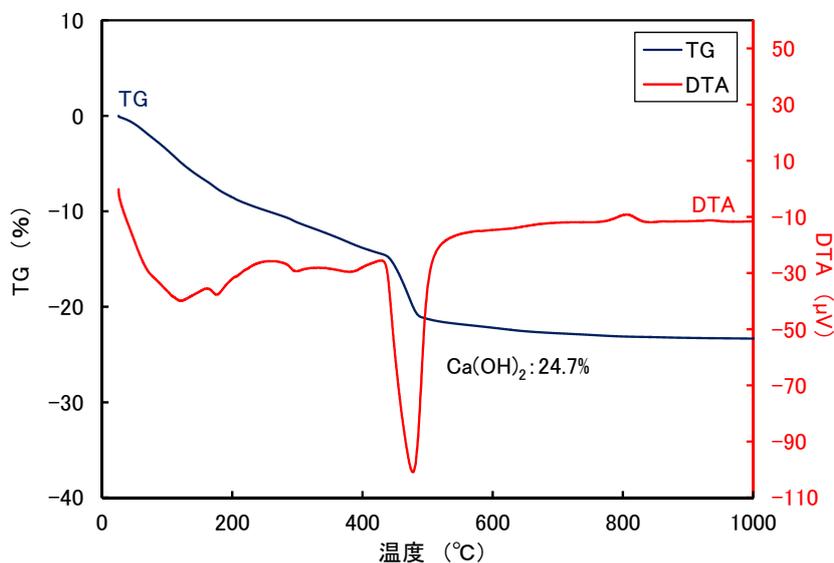


図 5.1.1-44 OPC ペースト硬化体の TG-DTA 測定結果

表 5.1.1-12 OPC ペースト硬化体の化学組成

化学組成 (%)												
ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cl
22.81	16.11	4.14	2.2	49.88	1.18	1.54	0.23	0.34	0.21	0.22	0.06	0.019

## b. 定温度試験結果

### (a) XRD 測定結果

石英型  $\text{SiO}_2$  と OPC を混合した定温度試験の XRD 測定結果を図 5.1.1-45～図 5.1.1-48に示す。

50°Cの場合、13w まではトバモライトのような C-S-H が結晶化したピークは確認されなかった。しかし、1w で検出されたポルトランドイトが4w以降では確認されず、石英と反応しているものと考えられる。その他、1w で検出されたエトリンガイトのピークは、期間が長くなると小さくなり、8w では検出されなかった。

70°Cおよび80°Cの条件では、1w でポルトランドイトのピークは確認されず、4w になるとトバモライトのピークが検出された。8w における XRD パターンは4w のそれと大きな差異はなく、8w まではトバモライトのピークが顕著になる傾向は認められなかった。

90°Cでは、1w で既にトバモライトのピークが確認された。石英のピークが他の温度と比較して、かなり小さくなり、セメントと反応していることが考えられる。その他、70°C、80°C、90°Cでは、カトアイトのピークが確認された。

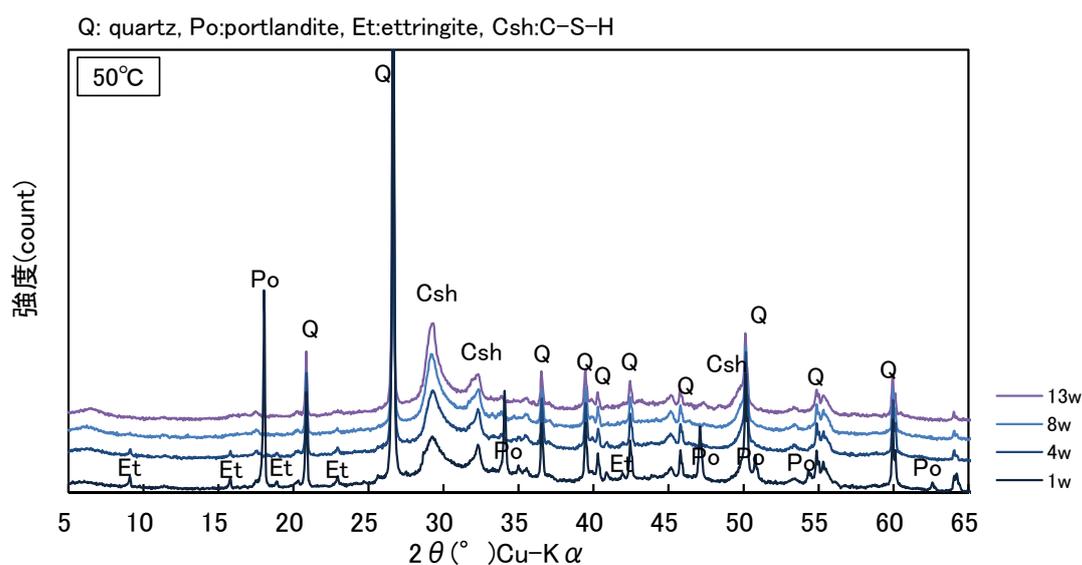


図 5.1.1-45 OPC+石英型  $\text{SiO}_2$ 、50°Cの XRD 測定結果

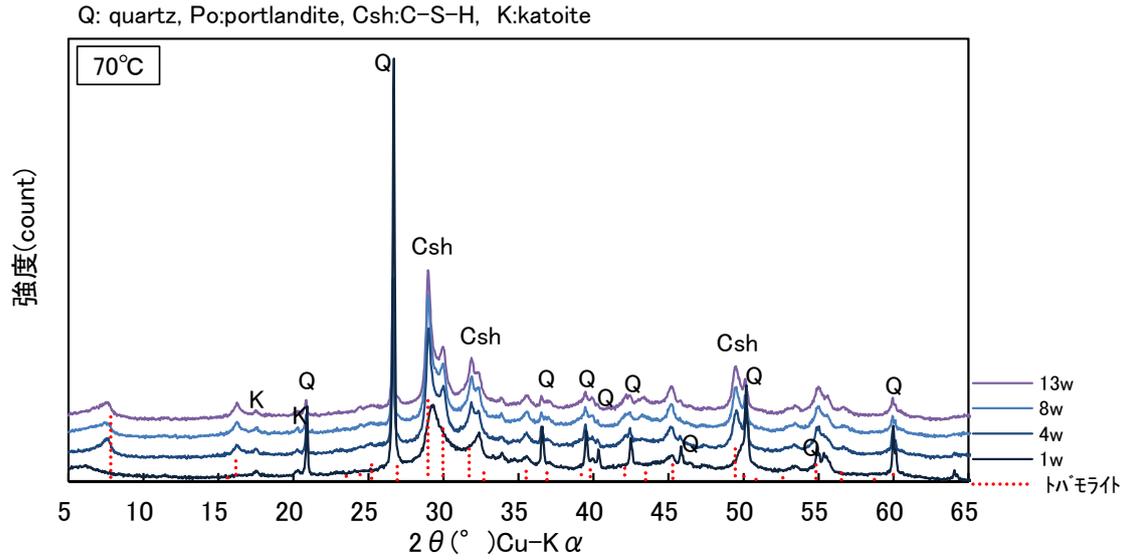


図 5.1.1-46 OPC+石英型 SiO<sub>2</sub>、70°Cの XRD 測定結果

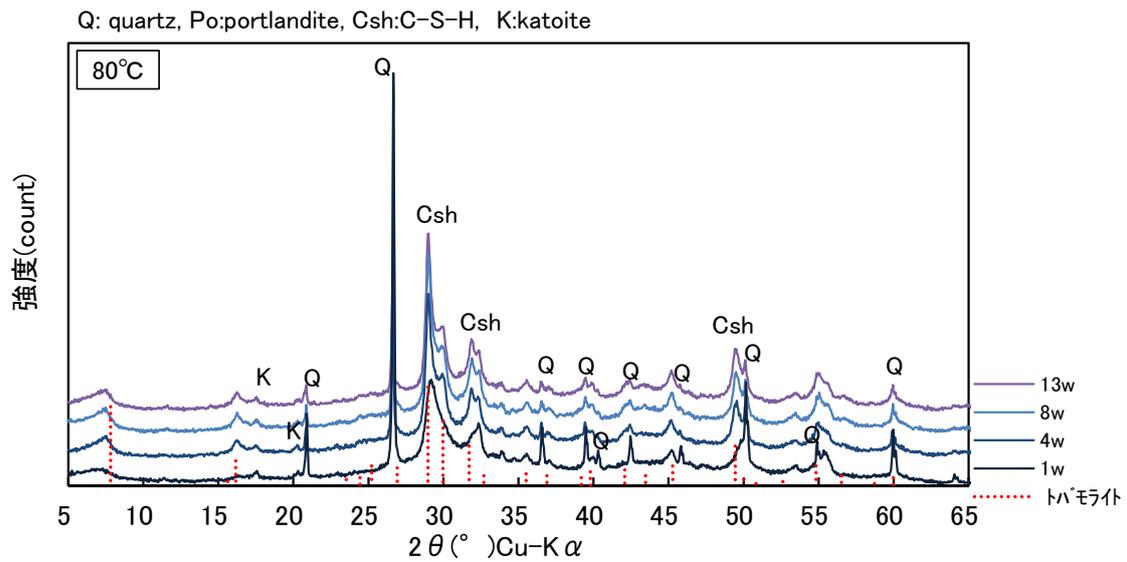


図 5.1.1-47 OPC+石英型 SiO<sub>2</sub>、80°Cの XRD 測定結果

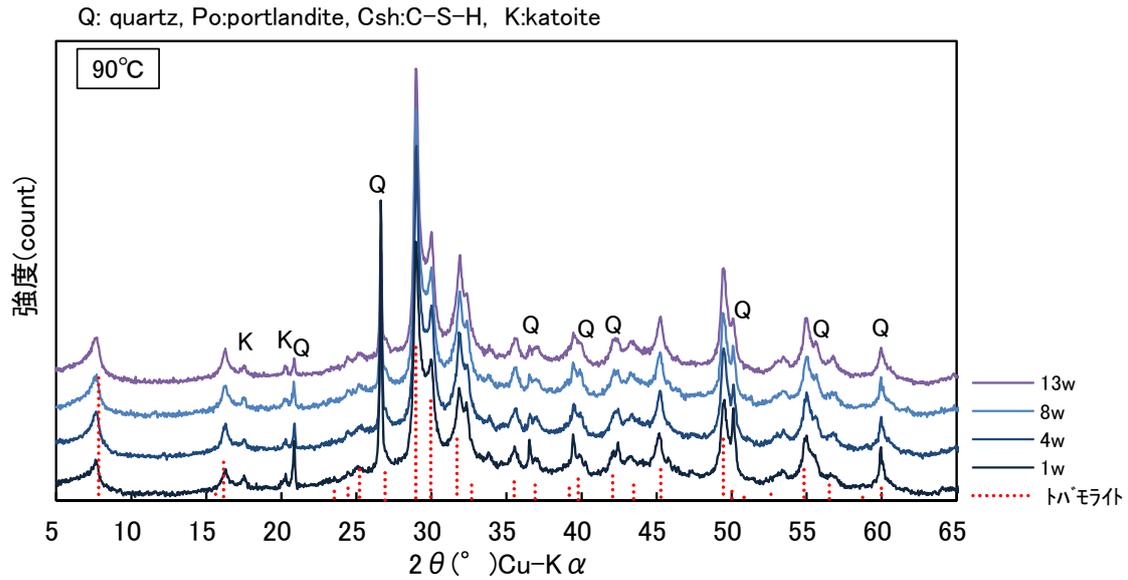


図 5.1.1-48 OPC+石英型 SiO<sub>2</sub>、90°Cの XRD 測定結果

次に、活性 SiO<sub>2</sub> と OPC を混合した定温度試験の XRD 測定結果を図 5.1.1-49～図 5.1.1-52に示す。

活性 SiO<sub>2</sub> を混合した系では、13w まで温度による違いは見られなかった。1w の時点での温度条件においてもポルトランドイトは消費されて、C-S-H のピークが主要な鉱物となっていた。その XRD パターンは 13w においても変化が見られなかった。

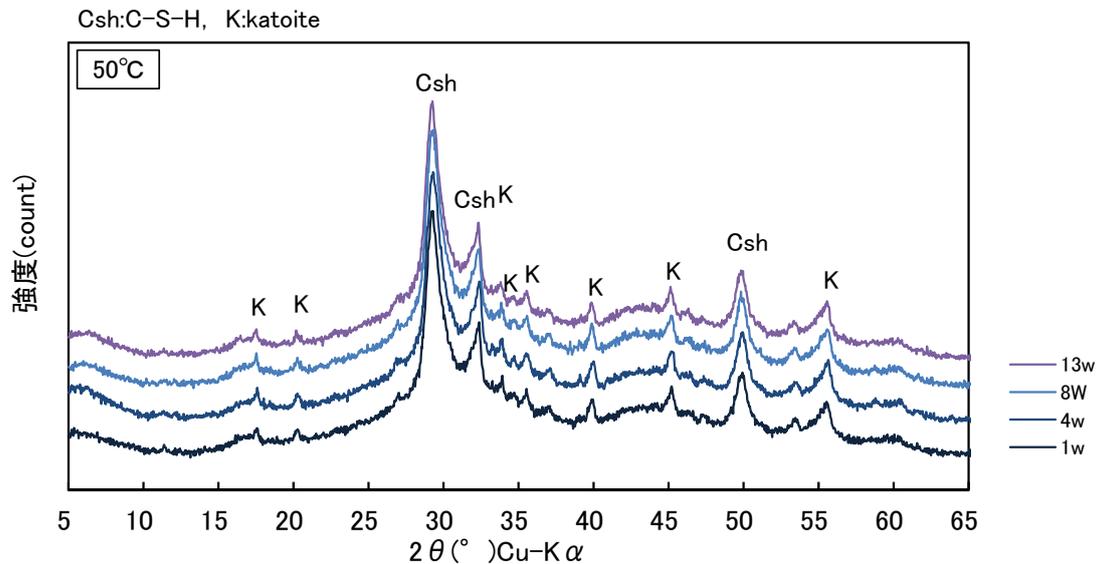


図 5.1.1-49 OPC+活性 SiO<sub>2</sub>、50°Cの XRD 測定結果

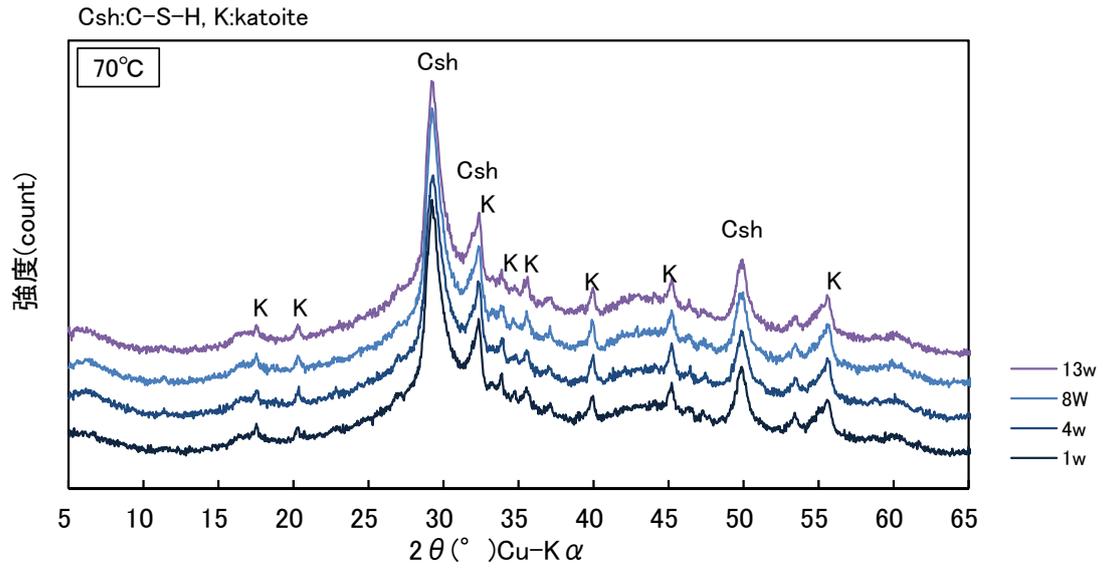


図 5.1.1-50 OPC+活性 SiO<sub>2</sub>、70°Cの XRD 測定結果

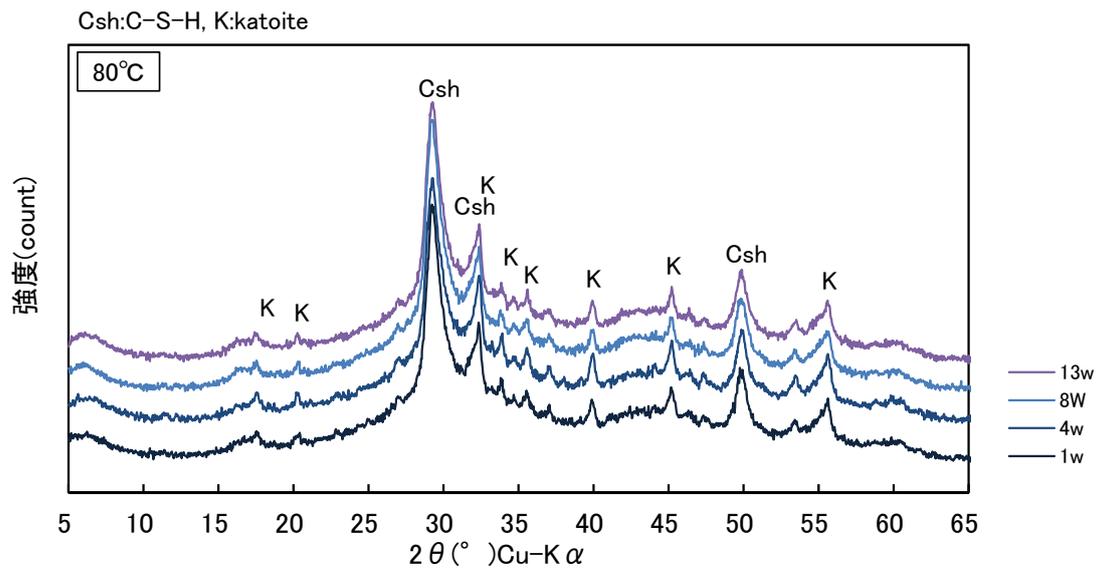


図 5.1.1-51 OPC+活性 SiO<sub>2</sub>、80°Cの XRD 測定結果

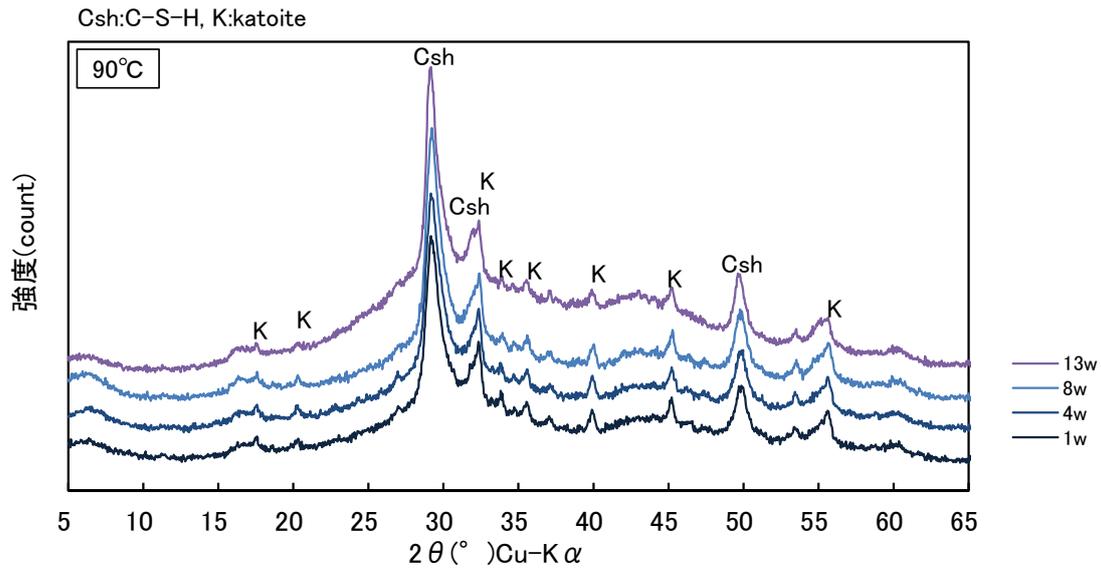


図 5.1.1-52 OPC+活性 SiO<sub>2</sub>、90°Cの XRD 測定結果

OPC+石英型 SiO<sub>2</sub> の系では、いくつかの水準でトバモライトの生成が確認されたことから、トバモライトの生成した試料のみ結晶子径を測定し、結晶化度を求めた。結晶子径を測定した XRD 測定結果を図 5.1.1-53～図 5.1.1-55に示す。結晶子径および結晶子径より求めた結晶化度の結果を表 5.1.1-13に示す。90°Cの試料では、比較的高い結晶化度を示した。80°C以下の OPC に SiO<sub>2</sub> を添加した系での結晶化度の経時変化については、1年以上の長期材齢データとともに検討していく必要がある。

表 5.1.1-13 OPC+石英型 SiO<sub>2</sub> の結晶子径および結晶化度

OPC+SiO <sub>2</sub>	期間(w)	2θ=7.8°(002)			2θ=16.2°(101)			2θ=28.9°(220)		
		回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度
合成トバモライト	—	7.92	194	1.00	16.27	295	1.00	29.09	262	1.00
90°C	1	7.69	120.59	0.62	16.25	163.71	0.56	28.98	182.27	0.70
	4	7.70	117.05	0.60	16.30	178.27	0.60	29.03	221.70	0.85
	8	7.72	124.83	0.64	16.28	167.13	0.57	28.99	234.35	0.89
80°C	4	7.40	84.66	0.44	16.25	151.35	0.51	29.03	167.41	0.64
	8	7.47	73.01	0.38	16.25	143.24	0.49	29.01	182.28	0.70
70°C	4	7.65	91.48	0.47	8.13	182.31	0.62	14.51	167.41	0.64
	8	7.65	78.21	0.40	8.17	182.33	0.62	14.54	190.79	0.73

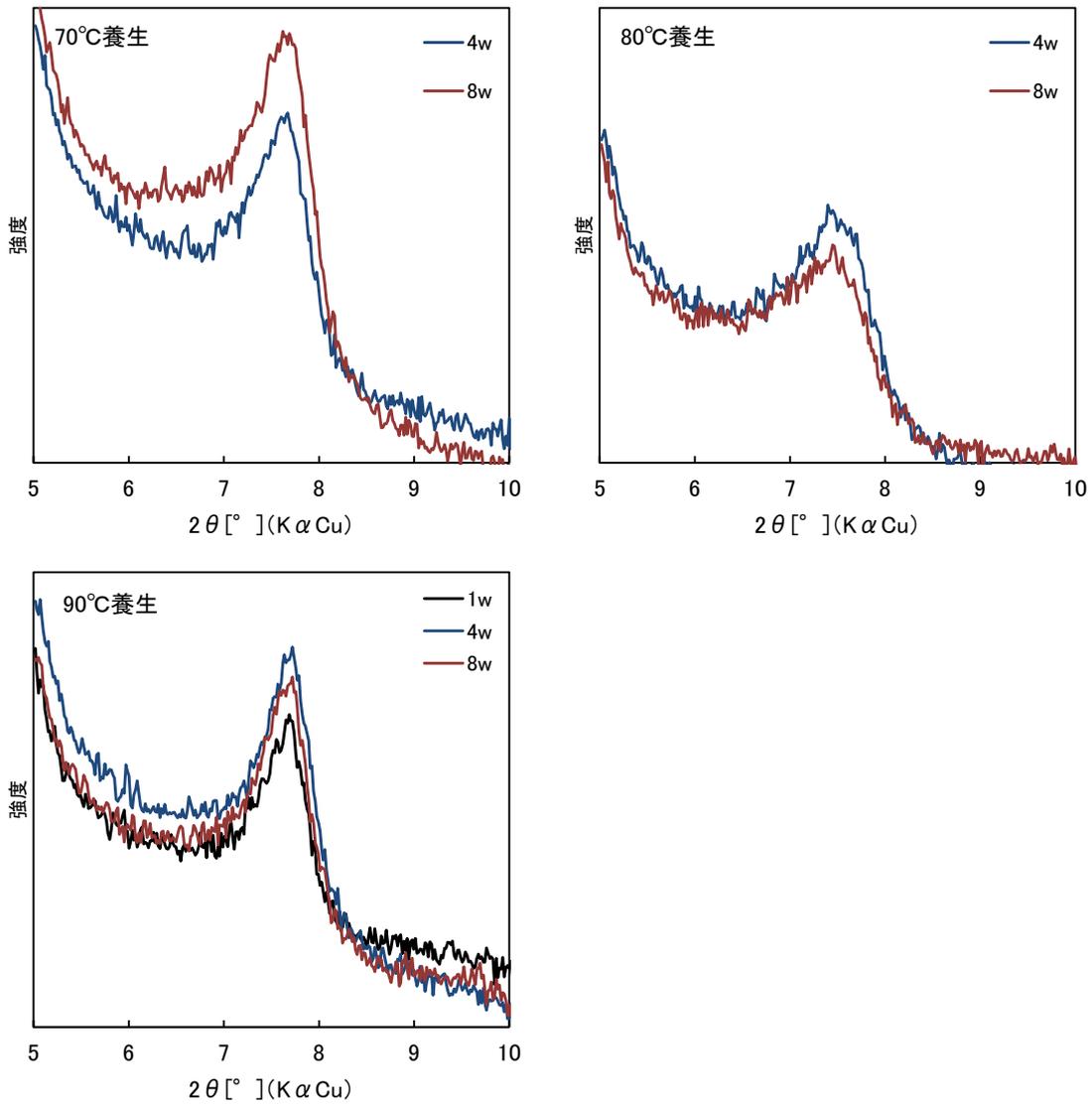


図 5.1.1-53 OPC+石英型  $\text{SiO}_2$ ,  $2\theta = 7.8^\circ$  (002)の XRD 測定結果

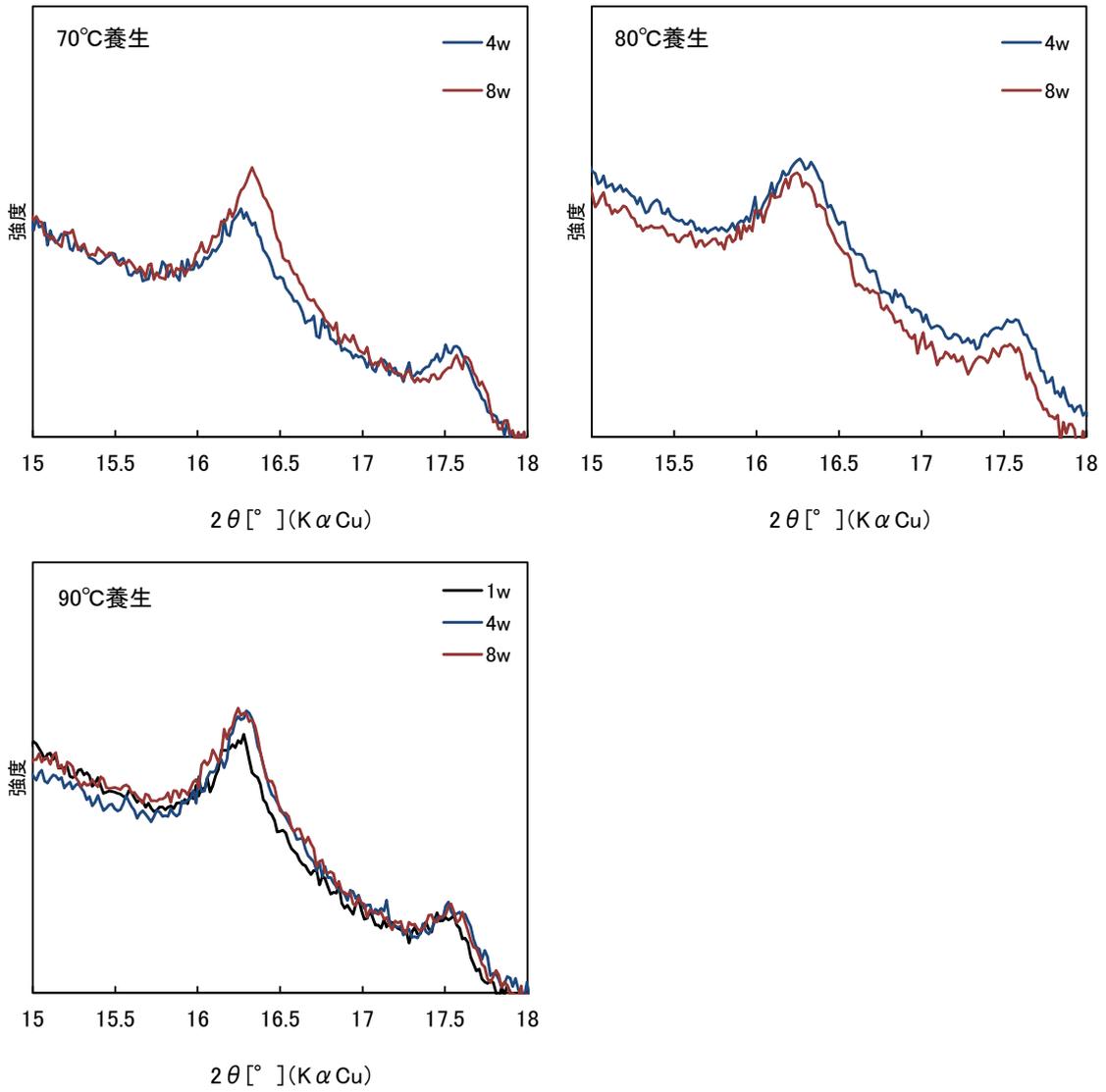


図 5.1.1-54 OPC+石英型  $\text{SiO}_2$ ,  $2\theta = 16.2^\circ$  (101)の XRD 測定結果

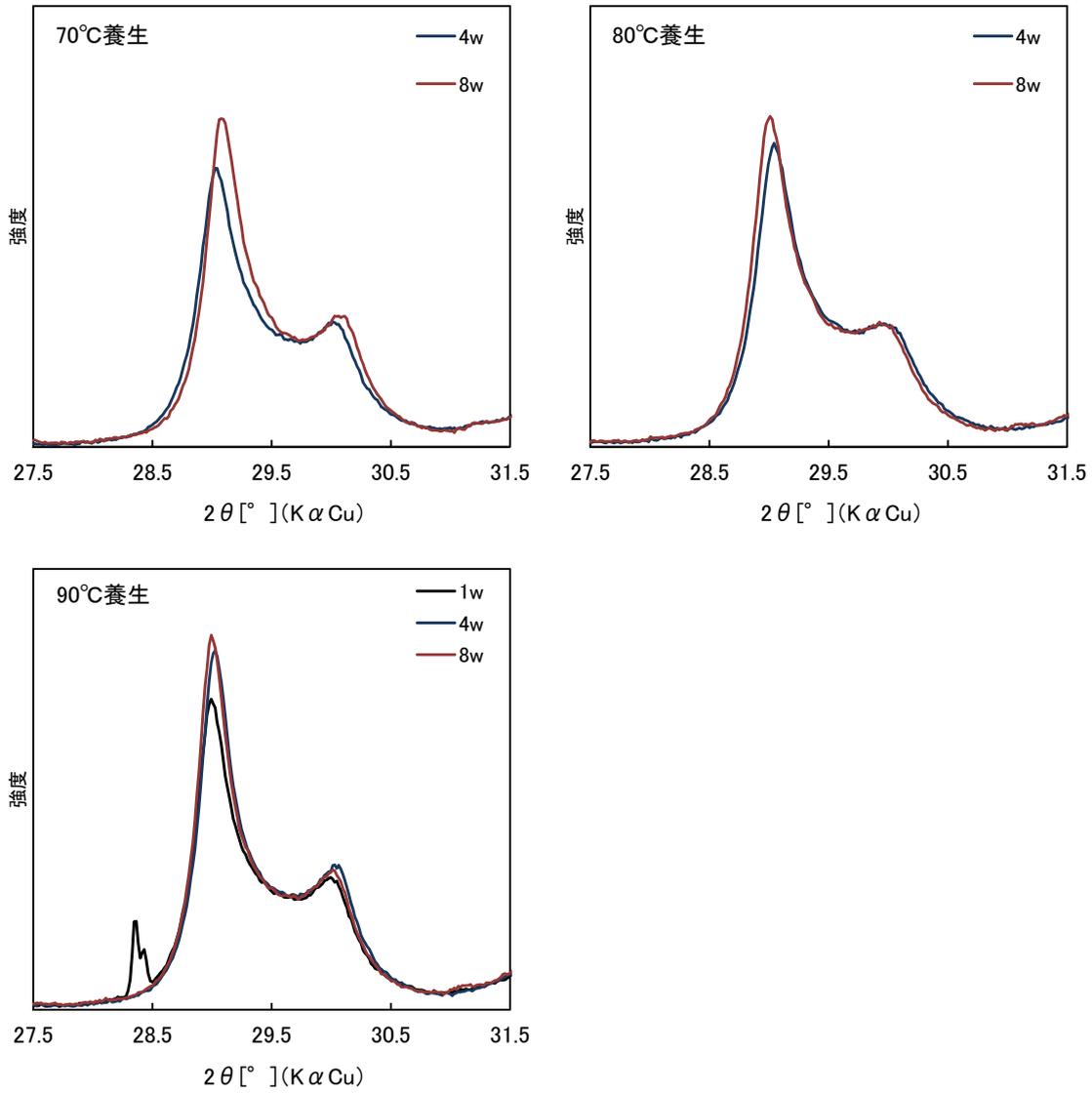
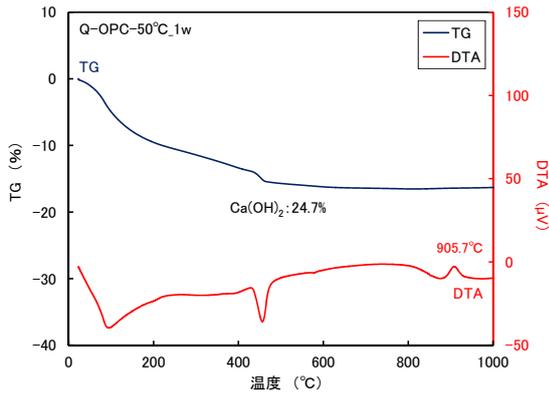


図 5.1.1-55 OPC+石英型 SiO<sub>2</sub>,  $2\theta = 28.9^\circ$  (220)の XRD 測定結果

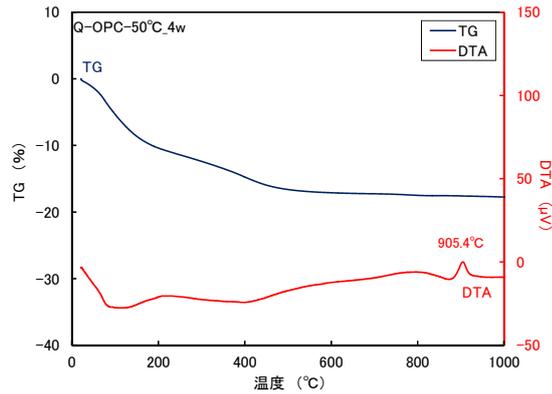
(b) TG-DTA 測定結果

OPCと石英型SiO<sub>2</sub>を混合した系のTG-DTA測定結果を図 5.1.1-56～図 5.1.1-59に、OPCと活性SiO<sub>2</sub>を混合した系のTG-DTA測定結果を図 5.1.1-60～図 5.1.1-63に示す。

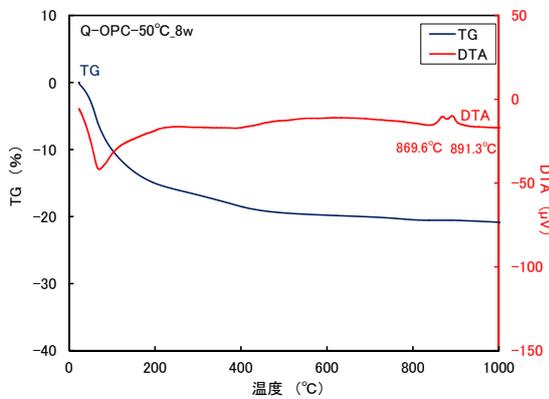
XRDの結果と同様にすべての水準で、Ca(OH)<sub>2</sub>が検出されたのは石英型SiO<sub>2</sub>を混合した系の50℃、1wの試料のみであった。OPCのCa(OH)<sub>2</sub>は、早期に混合したSi源と反応していることが確認された。



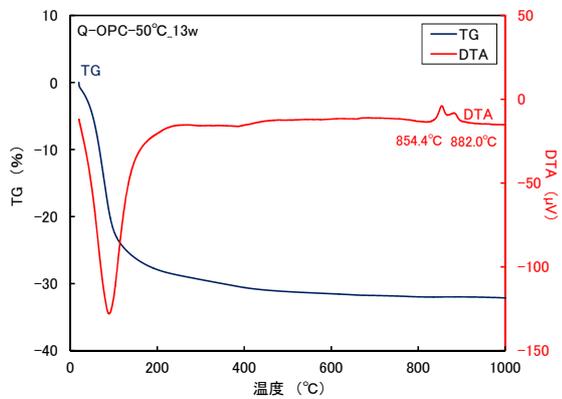
(a) Q-OPC-50°C 1w



(b) Q-OPC-50°C 4w

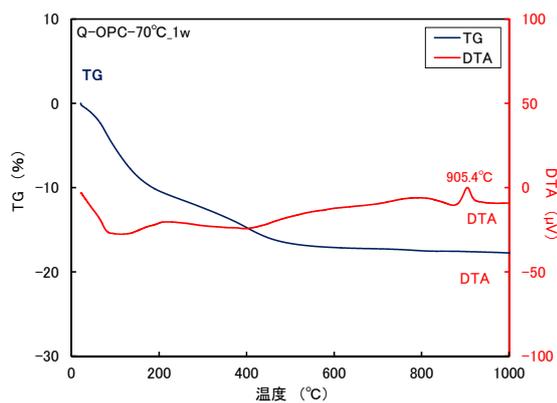


(c) Q-OPC-50°C 8w

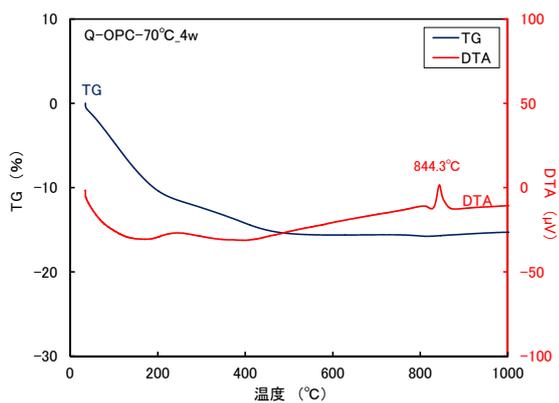


(d) Q-OPC-50°C 13w

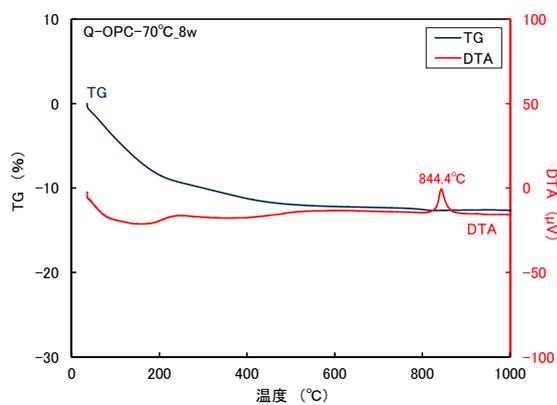
図 5.1.1-56 OPC+石英型 SiO<sub>2</sub>、50℃のTG-DTA測定結果(1w, 4w, 8w, 13w)



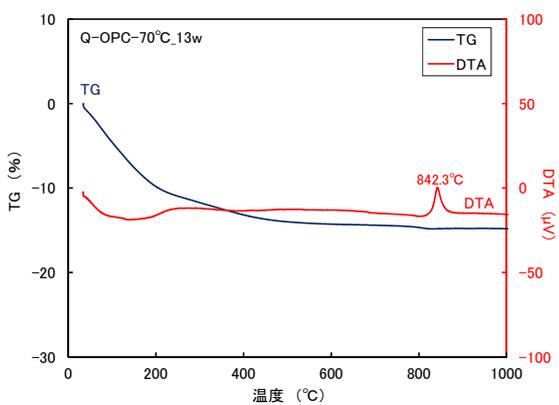
(a) Q-OPC-70°C 1w



(b) Q-OPC-70°C 4w

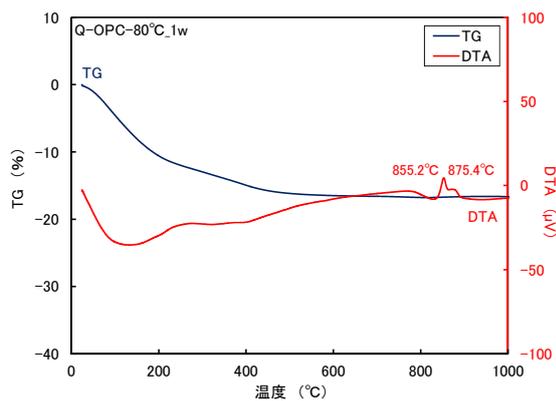


(c) Q-OPC-70°C 8w

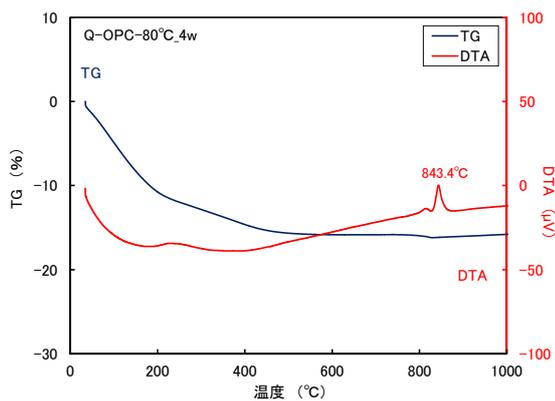


(d) Q-OPC-70°C 13w

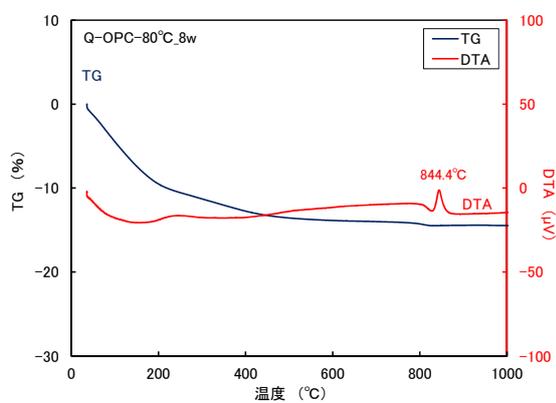
図 5.1.1-57 OPC+石英型 SiO<sub>2</sub>、70°Cの TG-DTA 測定結果(1w, 4w, 8w, 13w)



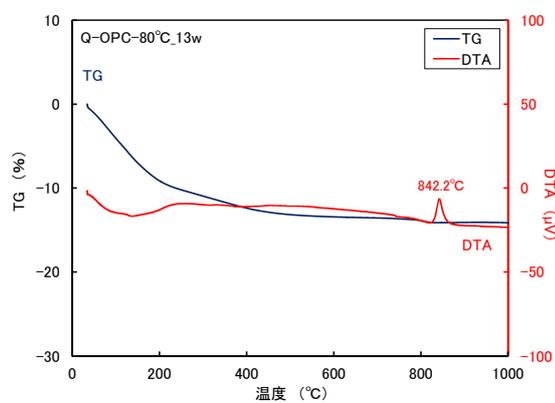
(a) Q-OPC-80°C 1w



(b) Q-OPC-80°C 4w

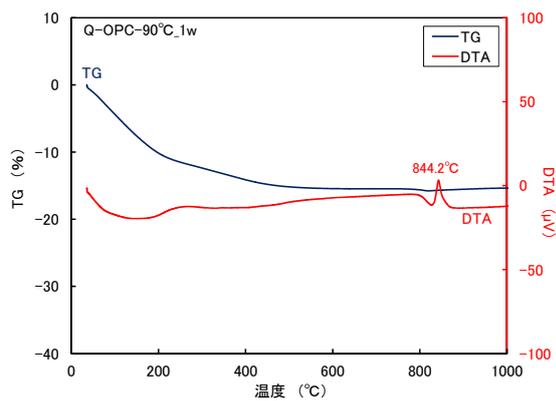


(c) Q-OPC-80°C 8w

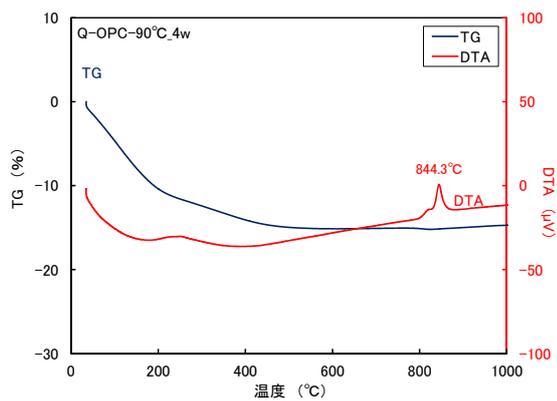


(d) Q-OPC-80°C 13w

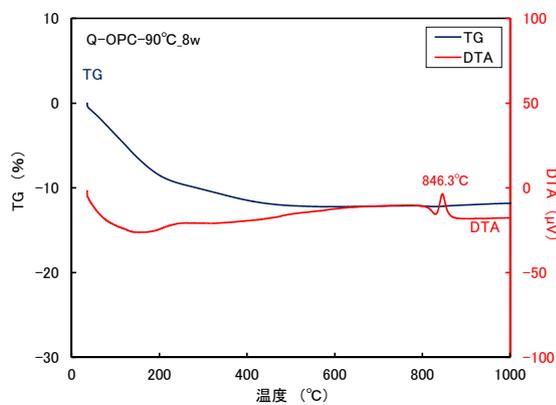
図 5.1.1-58 OPC+石英型 SiO<sub>2</sub>、80°Cの TG-DTA 測定結果(1w, 4w, 8w, 13w)



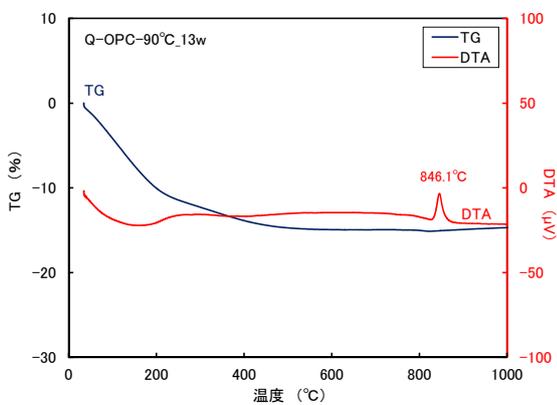
(a) Q-OPC-90°C 1w



(b) Q-OPC-90°C 4w

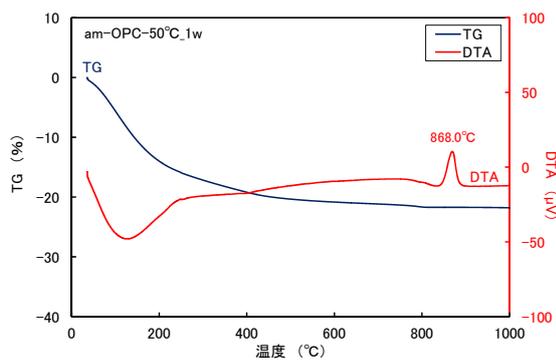


(c) Q-OPC-90°C 8w

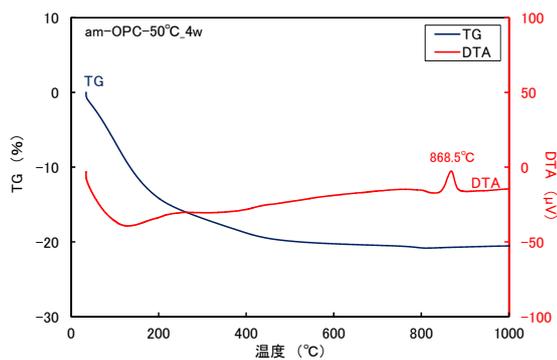


(d) Q-OPC-90°C 13w

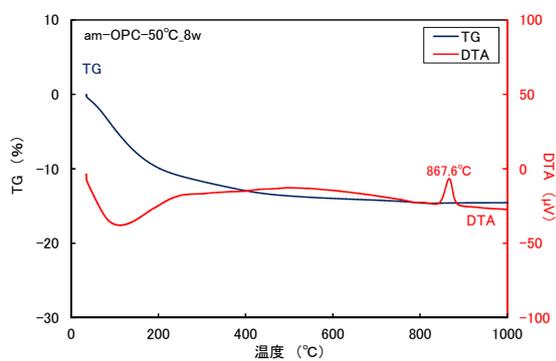
図 5.1.1-59 OPC+石英型 SiO<sub>2</sub>、90°Cの TG-DTA 測定結果(1w, 4w, 8w, 13w)



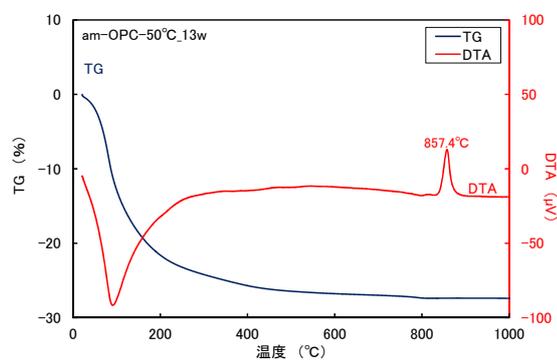
(a) am-OPC-50°C 1w



(b) am-OPC-50°C 4w

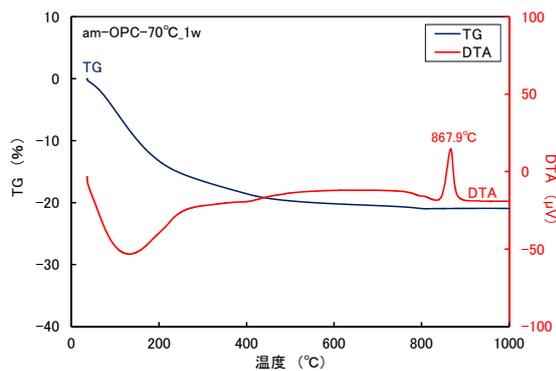


(c) am-OPC-50°C 8w

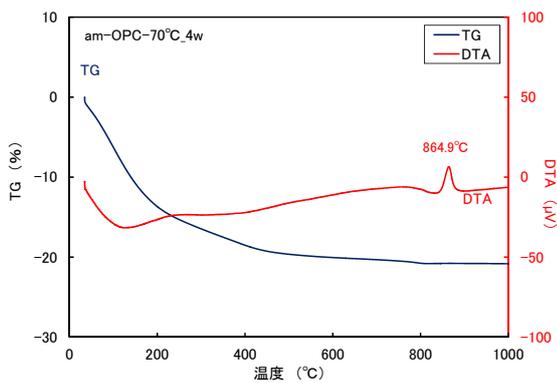


(d) am-OPC-50°C 13w

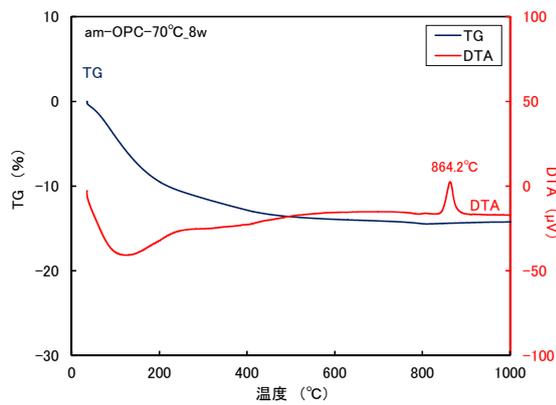
図 5.1.1-60 OPC+活性 SiO<sub>2</sub>、50°Cの TG-DTA 測定結果(1w, 4w, 8w, 13w)



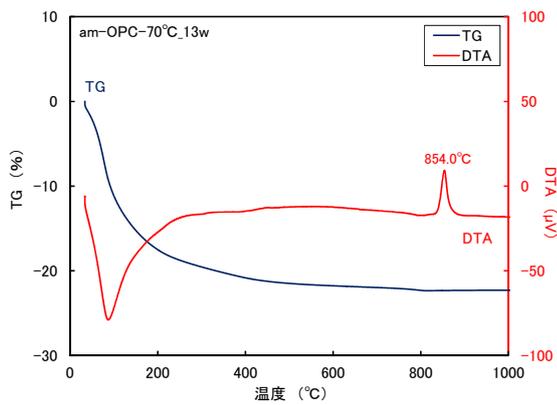
(a) am-OPC-70°C 1w



(b) am-OPC-70°C 4w

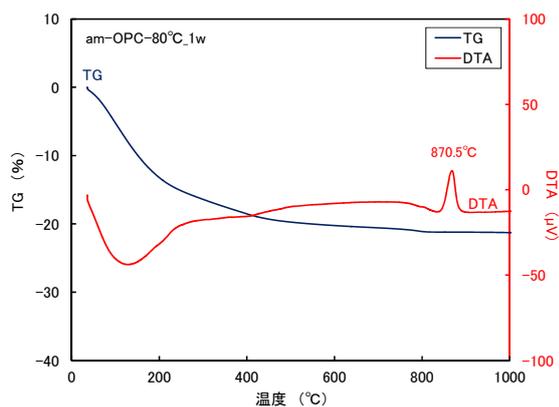


(c) am-OPC-70°C 8w

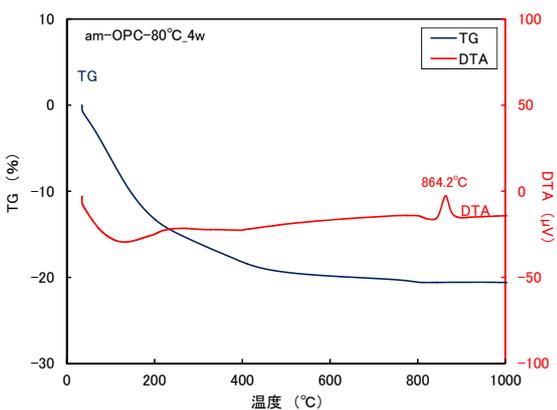


(d) am-OPC-70°C 13w

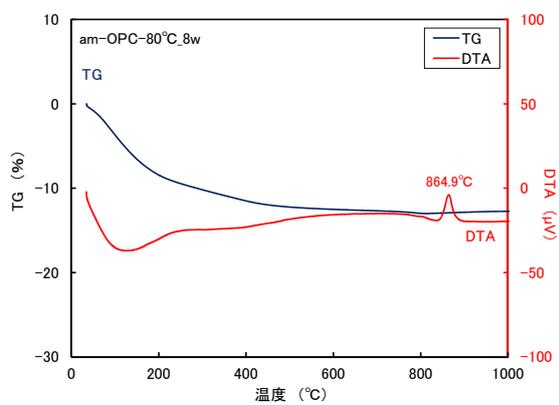
図 5.1.1-61 OPC+活性 SiO<sub>2</sub>、70°Cの TG-DTA 測定結果(1w, 4w, 8w, 13w)



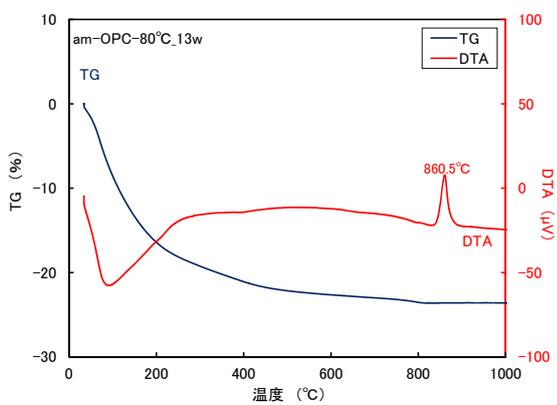
(a) am-OPC-80°C 1w



(b) am-OPC-80°C 4w

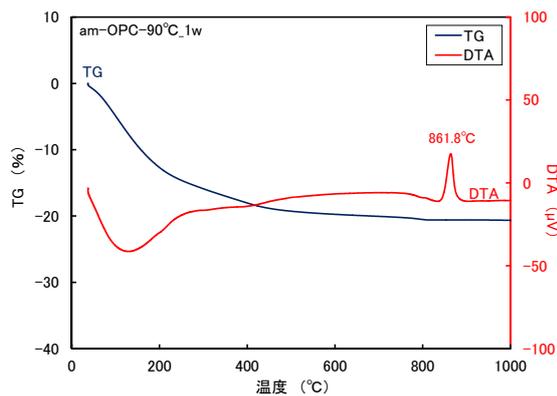


(c) am-OPC-80°C 8w

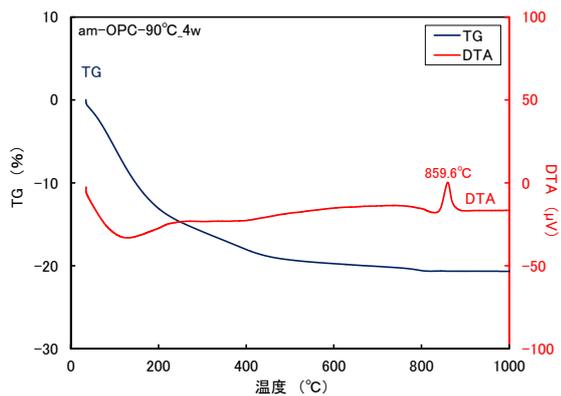


(d) am-OPC-80°C 13w

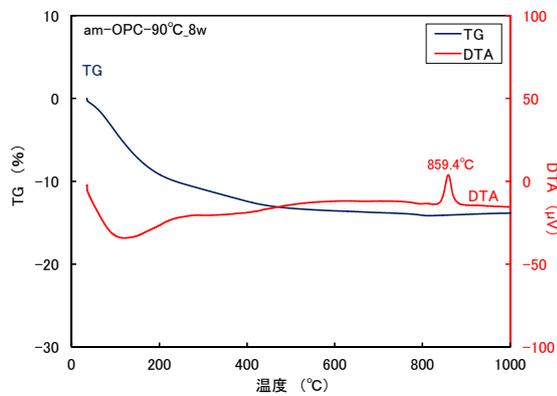
図 5.1.1-62 OPC+活性 SiO<sub>2</sub>、80°Cの TG-DTA 測定結果(1w, 4w, 8w, 13w)



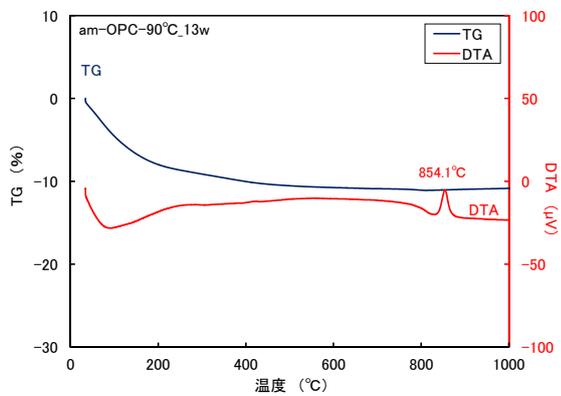
(a) am-OPC-90°C 1w



(b) am-OPC-90°C 4w



(c) am-OPC-90°C 8w



(d) am-OPC-90°C 13w

図 5.1.1-63 OPC+活性 SiO<sub>2</sub>、90°CのTG-DTA 測定結果(1w, 4w, 8w, 13w)

(c) 液相分析結果

定温度試験の液相分析結果を表 5.1.1-14に示す。また、pH、Ca、Si、S、Na、K 濃度測定結果を図 5.1.1-64～図 5.1.1-69に示す。

石英型 SiO<sub>2</sub> の系の液相 pH は、どの温度においても 1w では pH が高く、期間が長くなると低下し、pH10 付近で液相の pH が一定となっている。pH が一定になるまでの期間は、温度が高い方が早く、pH10 付近の値を示した。活性 SiO<sub>2</sub> の系では、どの温度の条件においても 1w の時点から pH10 付近と低い値を示し、温度による違いが認められなかった。

Ca 濃度は、石英型 SiO<sub>2</sub> の系の 50°C の場合、1w が最も高く、8w にかけて濃度が低下した。70°C、80°C の場合では、1w の Ca 濃度が最も低く、4w 以降は濃度が上昇した。90°C の場合は 1w から 8w まで Ca 濃度が一旦上昇し、13w で低下した。活性 SiO<sub>2</sub> の系では、特徴的の傾向は認められず、約 8～10mmol/l の間の値を示した。

Si 濃度は、石英型 SiO<sub>2</sub> の系の 50°C の場合では、13w まで定量下限以下であった。70°C の場合では、13w にかけて徐々に Si 濃度が上昇している。80°C の場合では 1w のみが低い値を示した。90°C の場合は、13w まで Si 濃度が上昇した。90°C の Si 濃度は他の温度条件に比べ、少し高い値を示した。活性 SiO<sub>2</sub> の系の 50°C の場合は 1w のみが低い値を示した。70°C、80°C、90°C の場合においては 50°C の場合とは逆に 1w のみが 4w 以降よりも少し高い Si 濃度を示した。4w 以降では、温度条件が高い程 Si 濃度が高くなる傾向が認められた。Si 濃度において、石英型 SiO<sub>2</sub> と活性 SiO<sub>2</sub> では、異なる傾向が確認された。

S 濃度の石英型 SiO<sub>2</sub> の系では、いずれの温度でも 1w の濃度が低く 4w、8w では濃度は上昇した。90°C の場合のみが 13w の濃度が低下した。温度条件が高くなると液相の S の濃度が上昇する傾向が見られた。活性 SiO<sub>2</sub> の系では、時間経過による特徴的な変化は認められなかった。13w では、いずれの温度条件においても概ね一定に値を示した。

Na 濃度は石英型 SiO<sub>2</sub> と活性 SiO<sub>2</sub> の系で同様な傾向を示し、概ね同程度の値を示した。

K 濃度においても石英型 SiO<sub>2</sub> と活性 SiO<sub>2</sub> の系で同様な傾向を示し、1w では、温度条件が高くなるにつれて濃度が低下する傾向が見られるが、時間が長くなると温度による変化が見られなくなった。

石英型 SiO<sub>2</sub> と活性 SiO<sub>2</sub> の系で、液相成分にも違いが認められた。石英型 SiO<sub>2</sub> では、反応に寄与していると考えられる Si や Ca 成分が温度条件や養生期間によって変化が見られている。系内において活発に反応が進行していることが推測される。一方、活性 SiO<sub>2</sub> では、温度条件や養生期間の違いによる変化が少ない。活性 SiO<sub>2</sub> の系では、反応が早期に進行し、1w では反応が収束していることが考えられる。

表 5.1.1-14 定温度試験の液相分析結果

試料名	養生温度	期間	pH	×10 <sup>-3</sup> mol/L							
				Ca	Si	Al	Mg	Fe	S	Na	K
Q-OPC-50	50°C	1w	12.55	10.66	<0.07	<0.07	<0.08	<0.05	1.05	8.60	7.65
		4w	12.41	7.11	<0.07	<0.07	<0.08	<0.05	2.53	8.41	7.27
		8w	12.07	5.53	<0.07	<0.07	<0.08	<0.05	8.05	7.38	6.57
		13W	11.87	5.83	<0.07	<0.07	<0.08	<0.05	9.41	7.10	6.07
Q-OPC-70	70°C	1w	12.05	5.28	<0.07	<0.07	<0.08	<0.05	7.18	7.29	6.25
		4w	10.88	10.36	0.13	<0.07	<0.08	<0.05	13.28	8.47	4.17
		8w	10.06	11.41	0.39	<0.07	<0.08	<0.05	14.31	6.09	1.87
		13W	10.03	12.29	0.55	<0.07	<0.08	<0.05	15.38	6.09	1.64
Q-OPC-80	80°C	1w	11.11	5.68	0.07	<0.07	<0.08	<0.05	9.14	6.55	4.58
		4w	10.03	12.44	0.58	<0.07	<0.08	<0.05	14.89	7.99	2.46
		8w	9.71	12.56	0.51	<0.07	<0.08	<0.05	14.99	5.83	2.12
		13W	9.98	12.58	0.58	<0.07	<0.08	<0.05	15.84	4.87	1.47
Q-OPC-90	90°C	1w	10.17	8.67	0.29	<0.07	<0.08	<0.05	11.79	6.08	2.94
		4w	9.68	12.96	0.68	<0.07	<0.08	<0.05	15.65	6.54	1.73
		8w	9.70	15.50	0.51	<0.07	<0.08	<0.05	18.71	6.87	1.87
		13W	9.77	8.90	0.83	<0.07	<0.08	<0.05	11.21	6.14	1.70
am-OPC-50	50°C	1w	10.09	8.05	0.16	<0.07	<0.08	<0.05	4.97	7.06	5.36
		4w	10.18	10.58	1.46	<0.07	<0.08	<0.05	12.48	4.77	1.98
		8w	10.02	10.57	1.26	<0.07	<0.08	<0.05	13.21	4.12	2.10
		13w	10.36	7.53	1.45	<0.07	<0.08	<0.05	9.76	3.76	1.81
am-OPC-70	70°C	1w	10.08	7.97	1.66	<0.07	<0.08	<0.05	8.82	4.05	3.44
		4w	10.17	7.55	1.22	<0.07	<0.08	<0.05	9.13	3.68	1.73
		8w	10.14	7.52	0.96	<0.07	<0.08	<0.05	9.44	3.76	1.93
		13w	10.23	7.41	1.05	<0.07	<0.08	<0.05	9.47	3.76	1.95
am-OPC-80	80°C	1w	9.84	10.70	1.29	<0.07	<0.08	<0.05	13.32	4.71	2.22
		4w	10.01	10.75	0.89	<0.07	<0.08	<0.05	13.66	5.34	2.41
		8w	9.94	7.62	0.53	<0.07	<0.08	<0.05	9.98	4.51	2.35
		13w	10.25	7.64	0.92	<0.07	<0.08	<0.05	9.82	3.95	2.06
am-OPC-90	90°C	1w	9.93	7.54	1.18	<0.07	<0.08	<0.05	9.71	3.62	1.86
		4w	10.11	7.87	0.70	<0.07	<0.08	<0.05	9.91	3.64	1.79
		8w	10.06	10.74	0.74	<0.07	<0.08	<0.05	13.63	5.59	2.19
		13w	10.07	8.13	0.61	<0.07	<0.08	<0.05	10.81	4.19	2.05

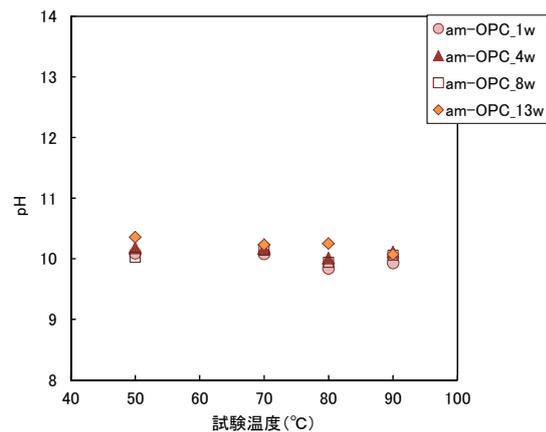
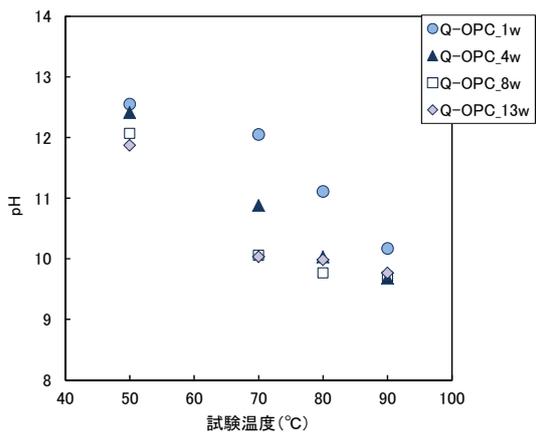


図 5.1.1-64 液相 pH

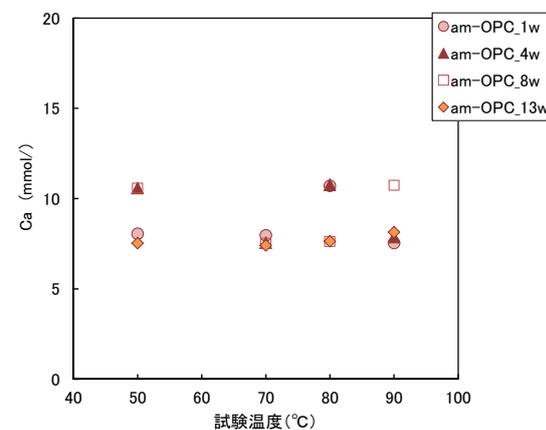
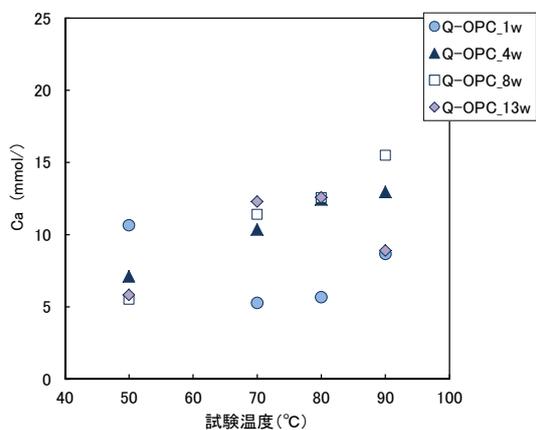


図 5.1.1-65 液相 Ca 濃度

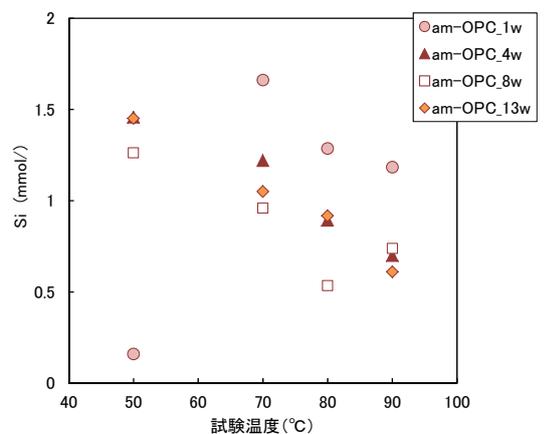
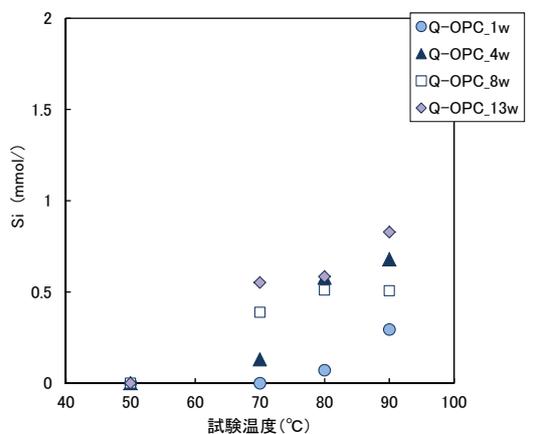


図 5.1.1-66 液相 Si 濃度

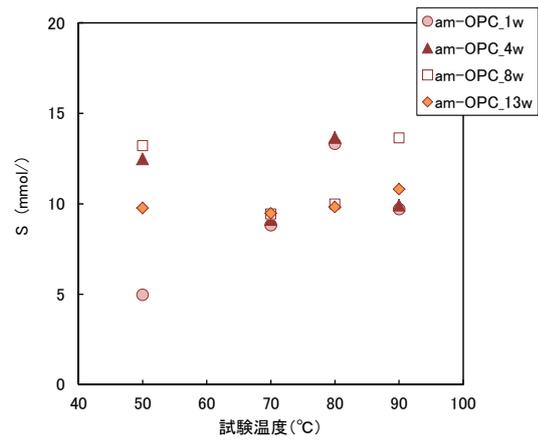
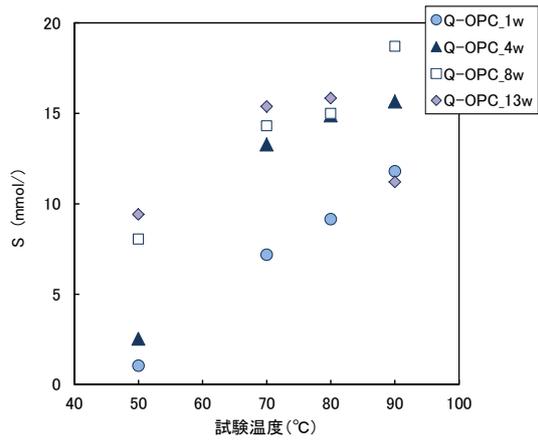


図 5.1.1-67 液相 S 濃度

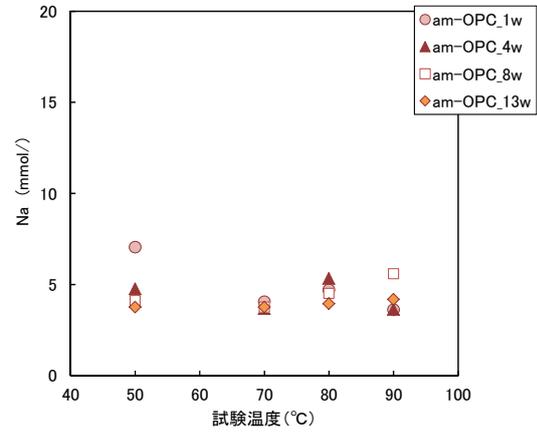
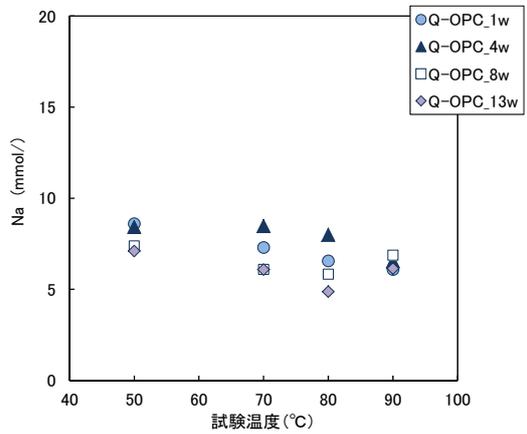


図 5.1.1-68 液相 Na 濃度

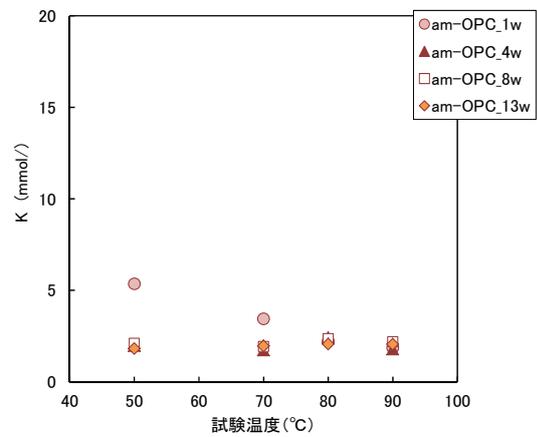
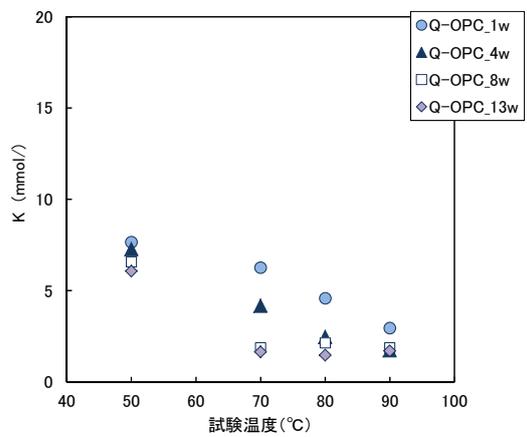


図 5.1.1-69 液相 K 濃度

### 3) セメント系材料の定温度試験のまとめ

現実のセメント系材料のコンクリート等に近い条件で、C-S-Hの結晶化を確認するために OPC と SiO<sub>2</sub> の混合した系で定温度試験を実施した。SiO<sub>2</sub>は、石英型と非晶質の活性 SiO<sub>2</sub>の2種類を用いた。13w までの定温度試験において石英型を用いた系では、70℃以上の条件で、トバモライトのピークを検出した。一方、活性 SiO<sub>2</sub>を用いた系では、石英型よりも早期にポルトランダイトは消費され C-S-H を生成していると考えられるが、トバモライトへの変化は見られなかった。トバモライトへの結晶化条件として、温度の影響のみでなく、SiO<sub>2</sub>の結晶形態も影響している可能性が考えられる。

岡田ら[10]は、石英および非晶質シリカを用いて出発原料の違いがトバモライトの生成に及ぼす影響を報告している。反応条件は 180℃と高温処理であるが、石英を用いた場合にはトバモライトが生成し、非晶質シリカを用いた場合には C-S-H の生成で留まり、トバモライトの生成が認められていない。Si の出発原料の違いによる影響は、本試験結果と整合した。岡田らは、トバモライトの生成過程において前駆体として C-S-H が生成するが、C-S-H の結晶化にはケイ酸イオンの濃度勾配が大きな影響を与えていると考察している。石英を用いた場合には、反応初期に C/S の高い C-S-H を生成し、この C-S-H は未反応シリカとの間に大きなケイ酸イオン濃度勾配を生じる。非晶質シリカの場合には、反応初期から速やかにバルク組成と同じ C/S の C-S-H を生成するため、ケイ酸イオンの濃度勾配をほとんど生じない。この違いが結晶化に大きく影響していると考えられている。

小川ら[11]は、原料に珪砂を用いて 190℃付近の飽和水蒸気下の条件でトバモライトを生成し、珪砂の粒径と水/固体比がトバモライトの生成に及ぼす影響を評価している。小川らの考察では、Si 鎖長の長い C-S-H はトバモライトになりにくく、液相中の Si 鎖長の短い C-S-H が多く存在すると、重合することにより Si 鎖長の長い C-S-H が生成され、トバモライトへと変化しにくくなる。液相中に Si 鎖長の短い C-S-H が低い濃度（重合しにくい状態）で維持されることによりトバモライトを生成すると考えている。

以上は飽和水蒸気下でのトバモライト生成に関する知見であり、温度条件は異なるが、トバモライトの生成メカニズムが検討されている。本試験結果においても液相の pH、Ca、Si 濃度の経時変化に Si 源の違いによる差異が認められている。液相成分の変化とともに生成する C-S-H の C/S の変化を含めて、検討していくことにより C-S-H の結晶化条件を明らかにできるものと考えられる。

現実のセメント系材料での 80℃以下の結晶化条件を確認していくには、本試験では未だトバモライトの生成が進行していることも考えられるため、定温度試験を継続して長期間の変化を確認すると共に、SiO<sub>2</sub>の結晶形態と C-S-H の結晶化の関係を検討し、結晶化条件に関わる C/S の低下の要因について検討していく必要がある。

## 5.1.2 経年コンクリートの分析による結晶化条件の検討

平成 25 年度の C-S-H の結晶化条件を経年コンクリートの分析[3]により、40 年～80 年間程度熱影響を受けたコンクリートで、トバモライトの結晶が観察され、結晶化条件として C-S-H の C/S の低下が関連することを確認した。ここでは、C-S-H の結晶化条件に関する情報、特に C/S の低下に寄与する条件についての情報を収集するために、平成 24 年度までに採取した経年コンクリート試料[12]を使用して、C-S-H の C/S の低下もしくは結晶化が発生する部位、しない部位について、微細組織の分析及び観察を行ない、これらの部位の違いの有無について検討することを目的とした。経年コンクリートの微細組織に関して、セメントの主要な構成元素を分析し、C/S の低下が認められる部位について、骨材周辺あるいは未水和セメントの存在の有無等の特徴が認められるか検討した。

### (1) 試験方法

#### 1) 経年コンクリート試料

対象とする試料は、下記の(a)～(d)の 4 検体とした。

(a)1933 年製造の熱影響を受けたコンクリート (33 年熱あり)

(b)1933 年製造の熱影響を受けていないコンクリート (33 年熱なし)

(c)1960 年製造の熱影響を受けたコンクリート (60 年熱あり)

(d)1960 年製造の熱影響を受けていないコンクリート (60 年熱なし)

#### 2) 元素濃度分析

##### a. 定量分析

EPMA による定量分析により、セメントの主要な構成元素である Ca、Si、Al、S、Fe、Na、K について分析した。

- ・ EPMA 日本電子社製 JX-8100
- ・ 加速電圧：15kV，照射電流： $5.0 \times 10^{-8}$  A
- ・ 測定元素：Ca、Si、Al、S、Fe、Na、K (ZAF 法による定量)

##### b. 濃度分布分析

EPMA による面分析を実施した。Ca と Si の分析結果より、C/S の分布を求め、さらにそれぞれ試料において C/S が低下した部位を明確にするために C/S が高い部位と低い部位に分割した。

- ・ EPMA 日本電子社製 JX-8100
- ・ 加速電圧：15kV，照射電流： $5.0 \times 10^{-8}$  A
- ・ 測定サイズ： $1 \times 1 \mu\text{m}$  (範囲： $400 \times 400 \mu\text{m}$ )、測定時間：40ms
- ・ 測定元素：Ca、Si、Al、S、Fe、Na
- ・ C/S 分割条件：表 5.1.2-1に示す

表 5.1.2-1 経年コンクリートの EPMA 分析結果の C/S 分割条件

試料名	C/S の分割条件
(a)33 熱あり	条件なし, 低 C/S( $C/S > 1.0$ ), 高 C/S( $1.0 \leq C/S$ )
(b)33 熱なし	条件なし, 低 C/S( $C/S > 1.5$ ), 高 C/S( $1.5 \leq C/S$ )
(c)60 熱あり	条件なし, 低 C/S( $C/S > 1.5$ ), 高 C/S( $1.5 \leq C/S$ )
(d)60 熱なし	条件なし, 低 C/S( $C/S > 1.8$ ), 高 C/S( $1.8 \leq C/S$ )

## (2) 試験結果

### 1) 1933 年製造のコンクリート

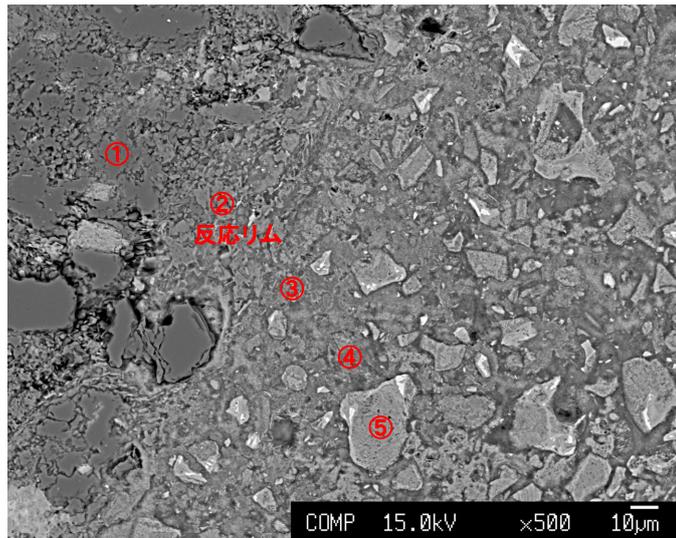
#### a. 定量分析結果

1933 年製造の熱影響を受けたコンクリートの COMP 像および定量分析結果を図 5.1.2-1～図 5.1.2-3に示す。

図 5.1.2-1の視野 1 では、ポイント①、②は、 $\text{SiO}_2$ が高く骨材部分である。ポイント②は反応リムとして観察されたポイントであり、セメントのアルカリ成分と骨材が反応している可能性が考えられる。ポイント②では、 $\text{CaO}$  が 11.2%と高くなっていることから、主に  $\text{Ca}$  と  $\text{Si}$  が反応しているものと考えられる。その骨材付近のセメントペースト部分であるポイント③では、C/S が 1.11 と低くなった。そのポイント③から少し離れたポイント④では C/S が 1.49 とポイント③の C/S より高い値を示した。骨材が反応した周辺の C-S-H においては、C/S が低くなっている可能性が考えられる。ポイント⑤の形が明確な部分は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{MgO}$  などの主要なセメント構成成分を含んでいる。このことからセメント粒子が存在していた部分と推測される。C/S は 1.26 とそれほど高い値を示していないことから、未水和ではなく、水和しているものと考えられる。

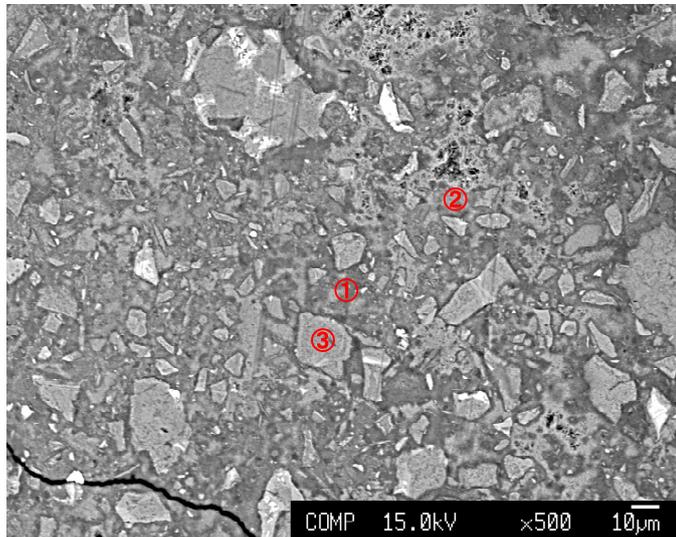
図 5.1.2-2の視野 2 では、形が明確なポイントおよびその付近について定量した。粒子形状が明確なポイント③では  $C/S=1.25$  と、ポイント①、②の C/S よりも高い値を示した。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  と  $\text{Ca}$  および  $\text{Si}$  以外の成分も多くなっている。この部分は水和したセメント粒子であると推定される。

図 5.1.2-3の視野 3 おいて、ポイント②、③は水和したセメント粒子部分であると考えられる。ポイント③は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が多く間隙質であると考えられる。ポイント④、⑥とポイント①では、COMP 像では違いが見られるものの定量結果では明確な違いは見られず、水和物の違いについて言及することは難しい。



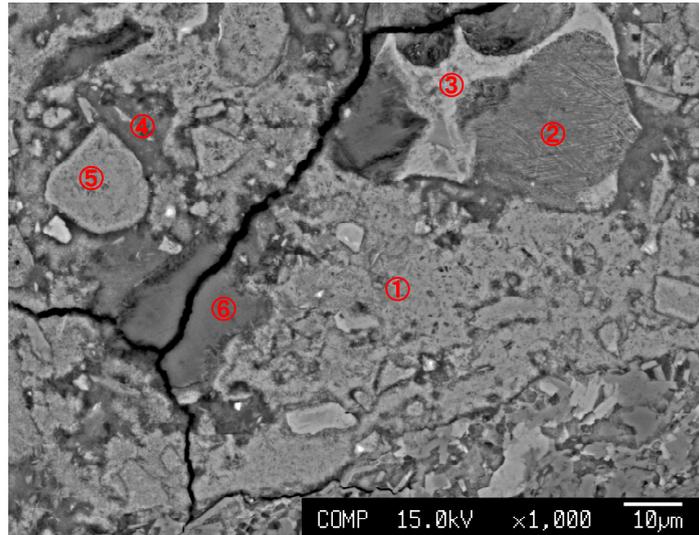
point	(mass%)									C/S
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	合計	
①	74.02	21.01	-	0.59	0.15	8.73	0.02	0.13	104.64	0.01
②	51.49	13.95	0.20	11.20	1.81	1.43	0.85	2.19	83.12	0.23
③	27.67	1.73	0.28	28.60	0.37	0.27	0.03	0.29	59.23	1.11
④	19.76	2.16	0.88	27.55	3.17	0.22	0.18	0.19	54.11	1.49
⑤	31.30	12.06	2.27	36.67	2.47	0.02	1.14	0.09	86.02	1.26

図 5.1.2-1 33年熱ありのコンクリートのCOMP像および定量分析結果(視野1)



point	(mass%)									C/S
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	合計	
①	26.16	4.17	0.24	20.81	0.43	0.27	0.53	0.84	53.45	0.85
②	37.12	2.60	0.37	30.49	0.25	0.19	0.03	0.25	71.29	0.88
③	29.93	12.96	2.47	34.80	2.19	0.04	1.23	0.07	83.67	1.25

図 5.1.2-2 33年熱ありのコンクリートのCOMP像および定量分析結果(視野2)



point	(mass%)									C/S
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	合計	
①	40.91	3.09	0.11	34.27	0.16	0.11	0.01	0.38	79.04	0.90
②	19.65	2.12	0.67	27.13	1.73	0.31	0.17	0.17	51.96	1.48
③	23.93	5.32	2.80	29.02	18.95	0.05	2.74	0.02	82.82	1.30
④	43.60	1.66	0.45	30.56	0.43	0.89	0.23	0.29	78.11	0.75
⑤	32.96	5.86	1.35	33.05	0.97	0.05	0.26	0.18	74.67	1.07
⑥	48.07	2.64	0.58	30.68	0.78	1.43	1.31	0.31	85.80	0.68

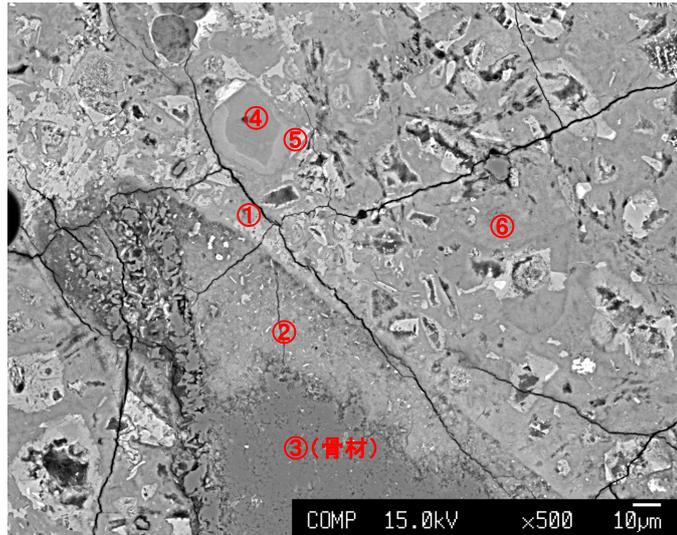
図 5.1.2-3 33年熱ありコンクリートのCOMP像および定量分析結果(視野3)

次に、1933年製造の熱影響を受けていないコンクリートのCOMP像および定量分析結果を図5.1.2-4～図5.1.2-6に示す。

図5.1.2-4の視野1では、ポイント③が骨材部分である。ポイント②は、骨材との境界部分であり、定量結果よりC-S-Hであると考えられる。このポイントはC/S=0.82と低い値を示している。ポイント②に隣接するポイント①はC/S=1.78と高い値を示している。ポイント④～⑥もC/Sは1.5以上と比較的高い値を示している。

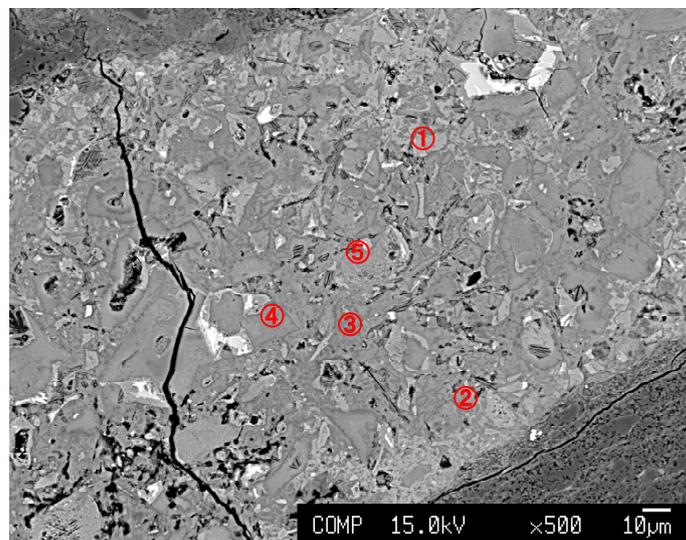
図5.1.2-5の視野2においては、いずれのポイントもセメントペースト部分であり、C/Sは、1.45～2と高い値を示している。各ポイントの化学組成において明確な違いは見られていない。

図5.1.2-6の視野3においては、倍率を上げた視野で、33年熱ありのコンクリート試料ほど明確には確認できないが、粒子の部分と粒子の間を埋めている部分について定量した。ポイント②、④、⑥は、水和物が粒子間を埋めた部分であり、ポイント③、⑤は粒子部分である。粒子間を埋めた水和物のポイント②、④、⑥については、ポイント③、⑤より低いC/Sの値を示した。CaOとSiO<sub>2</sub>以外の成分については、大きな差異は認められなかった。



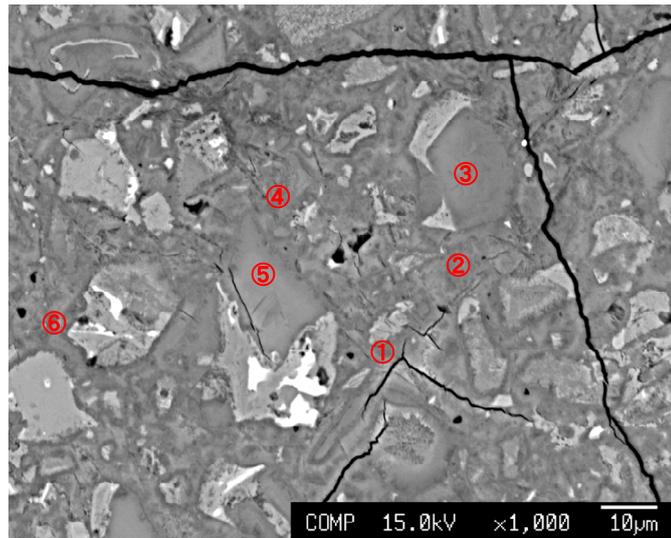
point	(mass%)									C/S
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	合計	
①	29.11	2.89	0.43	48.38	0.61	0.02	0.43	0.26	82.12	1.78
②	41.15	7.58	0.18	31.63	1.47	0.09	0.73	0.84	83.66	0.82
③	97.01	0.73	-	0.07	0.17	0.02	0.06	0.16	98.22	0.00
④	23.35	1.72	0.36	38.85	0.63	0.01	0.79	0.01	65.72	1.78
⑤	28.04	4.02	0.61	40.49	2.59	0.02	2.39	0.01	78.16	1.55
⑥	21.57	1.44	0.29	35.46	0.52	0.01	0.10	0.18	59.56	1.76

図 5.1.2-4 33年熱なしのコンクリートのCOMP像および定量分析結果(視野1)



point	(mass%)									C/S
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	合計	
①	24.87	2.16	0.99	48.37	0.66	0.02	0.37	0.03	77.46	2.08
②	31.59	2.26	0.74	42.68	0.86	0.05	0.69	0.03	78.90	1.45
③	29.80	3.38	0.88	41.47	1.09	0.07	0.60	0.32	77.59	1.49
④	29.73	2.18	0.86	46.63	0.81	-	1.30	-	81.50	1.68
⑤	26.56	2.53	1.08	50.20	0.64	0.01	0.55	0.02	81.58	2.03

図 5.1.2-5 33年熱なしのコンクリートのCOMP像および定量分析結果(視野2)



point	(mass%)									C/S
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	合計	
①	29.45	1.56	0.51	43.01	0.53	0.00	0.23	0.01	75.31	1.56
②	32.03	3.19	0.70	37.75	1.44	0.04	1.61	0.02	76.77	1.26
③	29.10	1.71	0.82	44.70	0.59	0.01	1.06	0.01	77.98	1.65
④	34.81	2.21	0.61	38.87	0.65	0.03	0.71	0.01	77.90	1.20
⑤	31.30	1.42	0.72	46.83	0.60	0.03	0.16	-	81.07	1.60
⑥	35.57	1.67	0.76	38.25	0.56	-	0.08	0.01	76.89	1.15

図 5.1.2-6 33年熟なしのコンクリートのCOMP像および定量分析結果(視野3)

b. 濃度分布分析

濃度分析では、ペースト部分面分析結果より、C/Sの高い箇所と低い箇所に分割し、その傾向を確認した。

1933年製造の熱影響を受けたコンクリートの面分析結果を図 5.1.2-7に示す。元素濃度分布では、骨材部分のみを除いた条件なし、C/S<1.0の低C/S、およびC/S≥1.0の高C/Sに分割して表示した。高C/Sの範囲と低C/Sの範囲で元素濃度分布を比較すると、CaOは、高C/Sと低C/Sでほとんど違いは見られていない。C/Sの違いは、主にSiO<sub>2</sub>濃度の違いを反映し、高C/Sの範囲においては、低C/Sの範囲よりもSiO<sub>2</sub>濃度が低くなっている。SiO<sub>2</sub>の低い範囲と対応するようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOの濃度が高い部分が見られた。COMP像から未水和セメント粒子は確認されないが、高C/Sの範囲には、セメント粒子が存在していた場所であると考えられる。セメントの水和においては、水和の進行に伴い、粒子間の空隙が水和物で埋まるのと同時にセメント粒子も内部に向かって水和が進行していく。セメント粒子の外部に生成したC-S-HにはAlやFe等成分を多く含まれないことから、セメントの主要な構成成分が多く存在している部分は、元々セメント粒子が存在していた場所と考えられる。つまり、AlやFe成分の少ない低C/Sの範囲は、空隙に生成した水和物で埋められた部位に当たり、高C/Sの範囲はセメント粒子が存在していた場所にあると推定される。

1933年製造の熱影響を受けていないコンクリートの面分析結果を図 5.1.2-8に示す。元素濃度分布では、骨材部分のみを除いた条件なしと、低C/SがC/S<1.5、高C/SがC/S

≥1.5 の条件で分割して表示した。33 年熱なしの場合、ペースト部分の C/S は 33 年熱ありの場合よりも高いが、高 C/S と低 C/S の範囲で分割した場合に濃度分布には同じ傾向が見られた。

CaO は、高 C/S と低 C/S でほとんど違いは見られない。C/S の違いは、SiO<sub>2</sub> 濃度の違いを反映し、高 C/S の範囲では、低 C/S の範囲よりも SiO<sub>2</sub> が低くなっている。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO については、高 C/S の範囲、つまり SiO<sub>2</sub> 濃度が低いとほぼ対応するように濃度が高くなっている。33 年熱ありの場合と同様にセメントの粒子間を埋めている水和物は、SiO<sub>2</sub> 濃度が高く、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 濃度が低いという特徴が見られた。

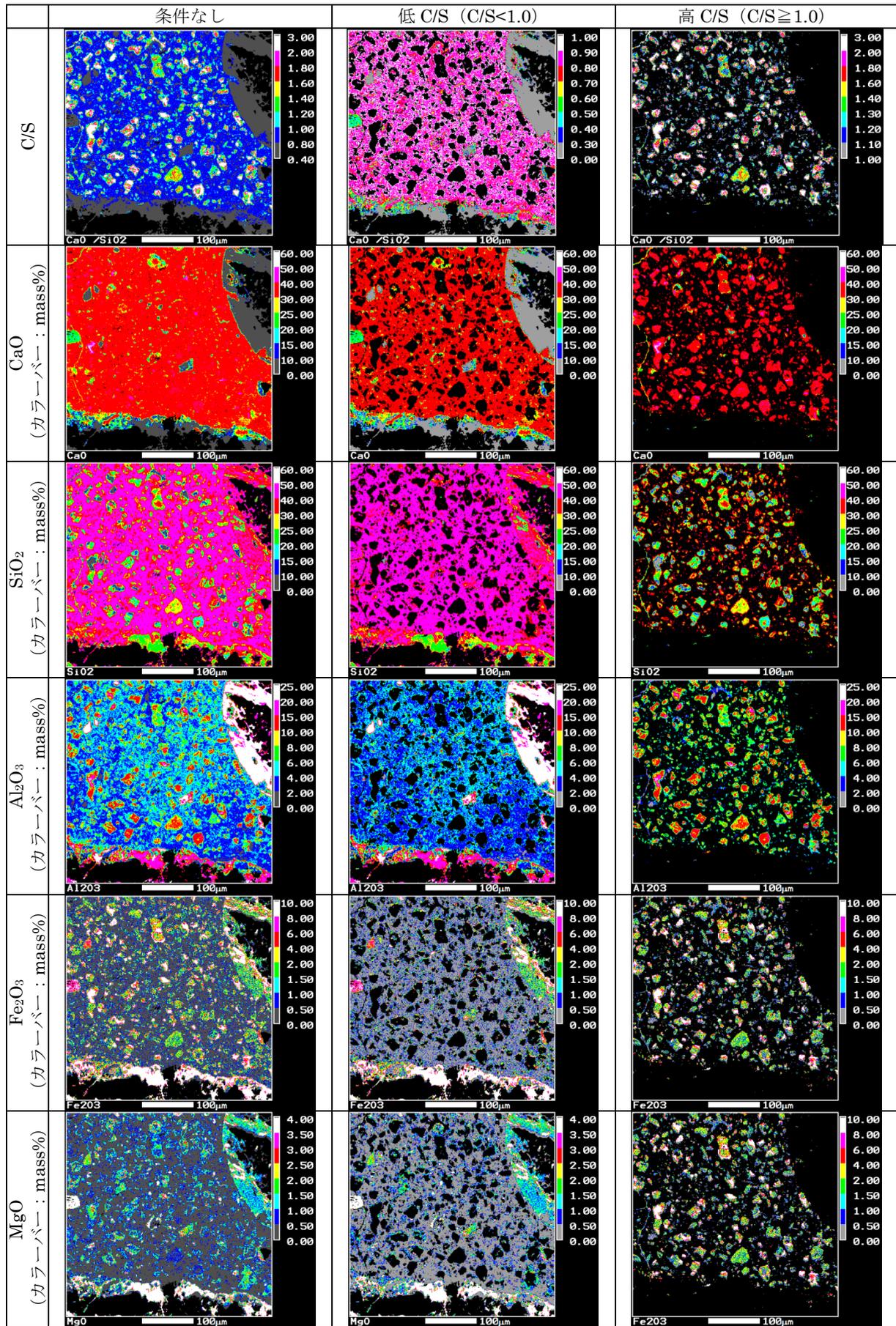


図 5.1.2-7 33年熟ありのコンクリートの元素濃度分布

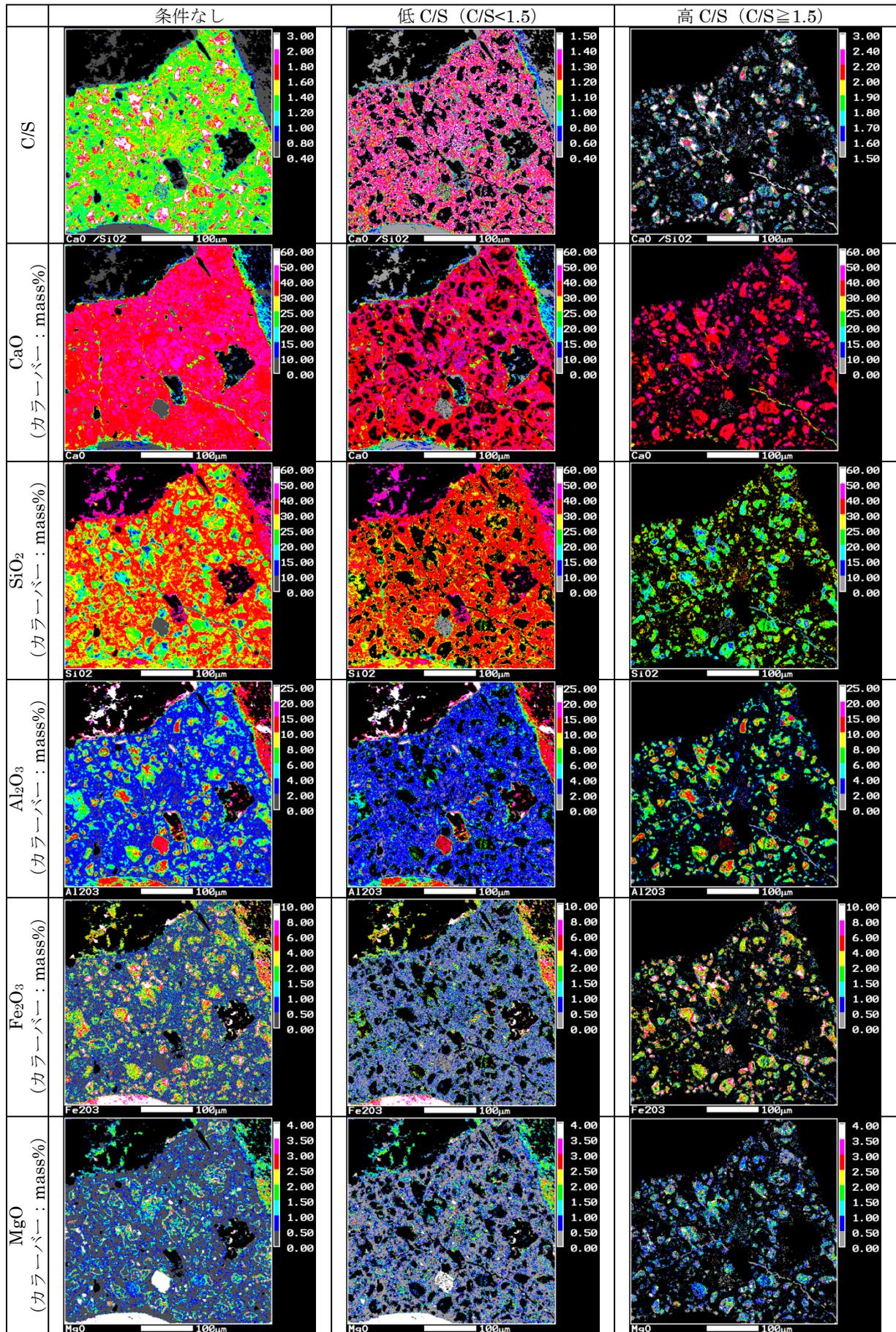


図 5.1.2-8 33年熱なしのコンクリートの元素濃度分布

### c. まとめ

1933年製造のコンクリートの定量結果より、熱影響を受けたコンクリート（33年熱あり）については、骨材が一部セメントのアルカリと反応している様子が確認された。また、セメント粒子が存在した箇所と、セメント水和物によって粒子間を埋めた箇所では、C/Sに違いが確認された。水和物によって間隙を埋めたC-S-HのC/Sは、セメントの粒子が存在している箇所よりも低い値となる傾向が見られた。熱影響を受けていないコンクリート（33年熱なし）においても、骨材周辺のC-S-HのC/Sが低下している部分を確認された。また、元々セメント粒子が存在した箇所と、水和物によって間隙が埋められた箇所においては、C/Sに違いが確認された。間隙に生成したC-S-HはC/Sが低い傾向にあった。

濃度分布結果より、ペースト部分を高C/Sと低C/Sに分割すると、熱影響の有無に関わらず、同様な傾向が確認された。ペースト部分のCaO濃度については、高C/Sおよび低C/Sの範囲とも大きな差異が現れていない。C/Sの違いはSiO<sub>2</sub>濃度の違いが反映され、低C/S部分は、間隙が水和物で埋められた部分であると考えられる。

以上の結果より、C/Sが低いC-S-Hが存在する箇所としては、骨材とペーストが反応していると考えられる骨材周辺が推定される。その他に、間隙を埋めている水和物(C-S-H)についてもC/Sが低い傾向にあるものと考えられる。

## 2) 1960年製造のコンクリート

### a. 定量分析結果

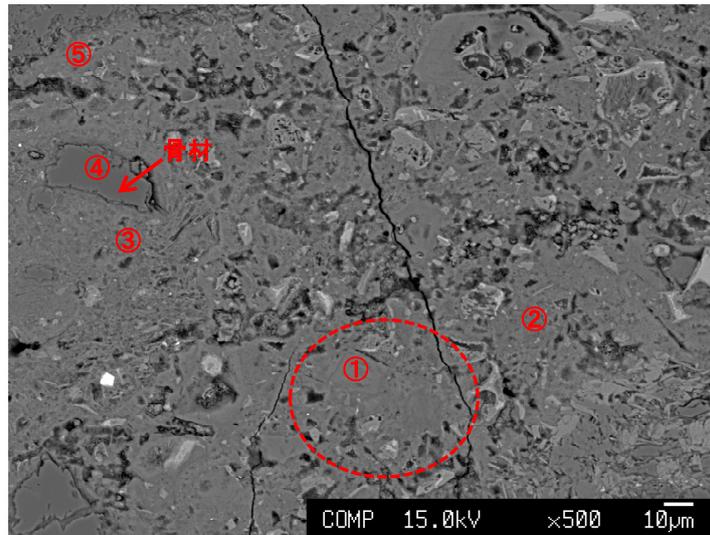
1960年製造の熱影響を受けたコンクリートのCOMP像および定量分析結果を図5.1.2-9～図5.1.2-15に示す。

図5.1.2-9の視野1では、分析ポイント④はSiO<sub>2</sub>が96%であり、骨材部分となる。ポイント③や⑤は、組成の中でもCaOとSiO<sub>2</sub>の割合が多くC-S-Hの部分であるが、このC-S-Hは、C/Sが1以下であり、この試料においては、低いC/Sを示す部分である。ポイント①および②は、C/Sが2に近い値となっている。セメント鉱物のビーライト(C<sub>2</sub>S)であるならば、C/S=2となるが、COMP像からは未水和セメント粒子を明確に確認できない。ポイント①については粒子の形状が確認できることからセメント粒子が存在していた部位であると考えられる。

視野2では、ポイント②は、CaOが少なく、SiO<sub>2</sub>が多いことから骨材部分であると考えられる。ポイント①、③、④は、C-S-Hの部分であると考えられるが、ポイント④は、C/S=2.12と高くなっている。やはり、ポイント④については、粒子の形が確認できることから、セメント粒子が水和している部分であると考えられる。

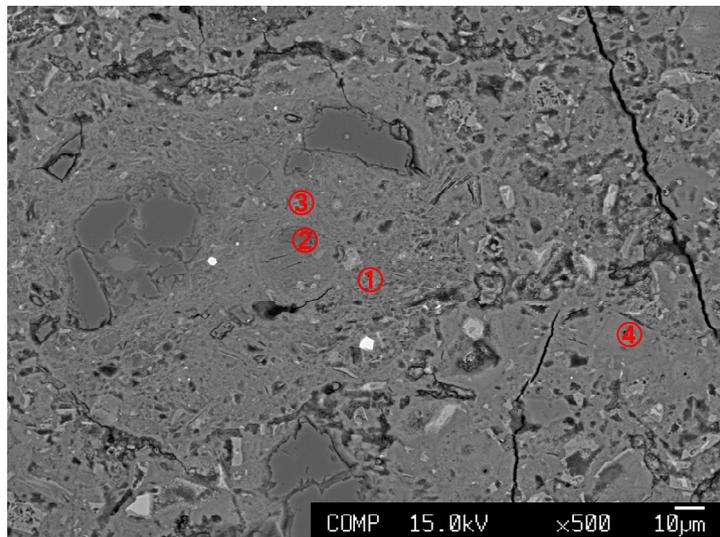
倍率を高くした視野3においては、C-S-Hについて定量した。特にポイント③、④については、間隙部分にトバモライトと考えられる結晶が確認されたため、その境界部分について定量分析を実施した。ポイント③、④については、C/Sはそれぞれ1.28、1.08と比較低い値を示した。トバモライト生成する範囲においては、C/Sが低くなっている可能性が

考えられる。



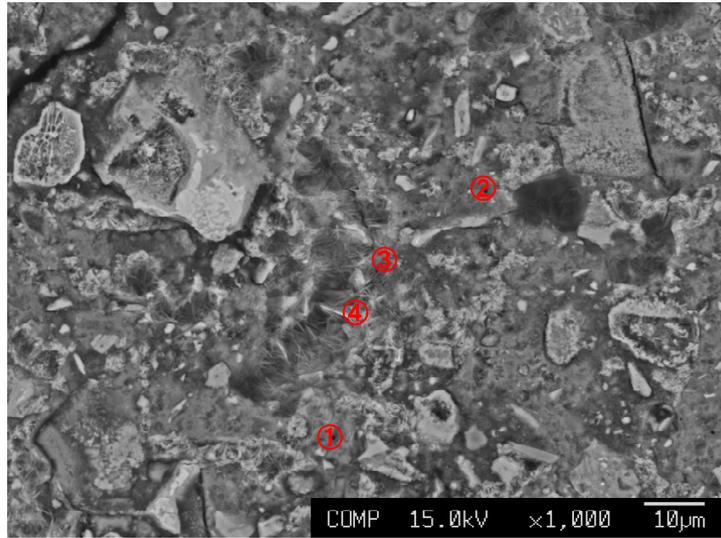
point	(mass%)									C/S
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	合計	
①	18.44	1.22	0.68	32.92	0.89	0.09	0.14	0.08	54.44	1.91
②	19.91	5.90	1.46	33.37	2.90	0.12	0.85	0.08	64.59	1.80
③	38.24	4.94	0.75	27.93	2.05	0.29	0.76	0.67	75.63	0.78
④	96.32	0.12	-	0.22	0.08	0.01	-	0.01	96.76	0.00
⑤	39.41	2.64	1.28	32.33	0.78	0.25	0.34	0.12	77.14	0.88

図 5.1.2-9 60年熱ありのコンクリートのCOMP像および定量分析結果(視野1)



point	(mass%)									C/S
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	合計	
①	25.78	5.74	0.89	27.45	7.15	0.22	1.09	0.66	68.97	1.14
②	44.92	15.35	0.29	9.88	4.24	0.11	1.62	2.74	79.15	0.24
③	28.55	3.50	0.46	31.91	1.25	0.13	0.24	0.87	66.89	1.20
④	15.95	1.19	0.53	31.55	1.65	0.08	0.14	0.09	51.17	2.12

図 5.1.2-10 60年熱ありのコンクリートのCOMP像および定量分析結果(視野2)



point	(mass%)									C/S
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	合計	
①	15.06	1.27	0.47	30.64	0.50	0.08	0.08	0.14	48.22	2.18
②	22.00	5.31	1.35	33.59	1.87	0.42	1.54	0.12	66.19	1.64
③	27.25	3.53	0.53	32.63	0.51	0.73	0.53	0.19	65.90	1.28
④	30.83	6.65	1.10	31.05	1.16	0.60	0.57	0.16	72.14	1.08

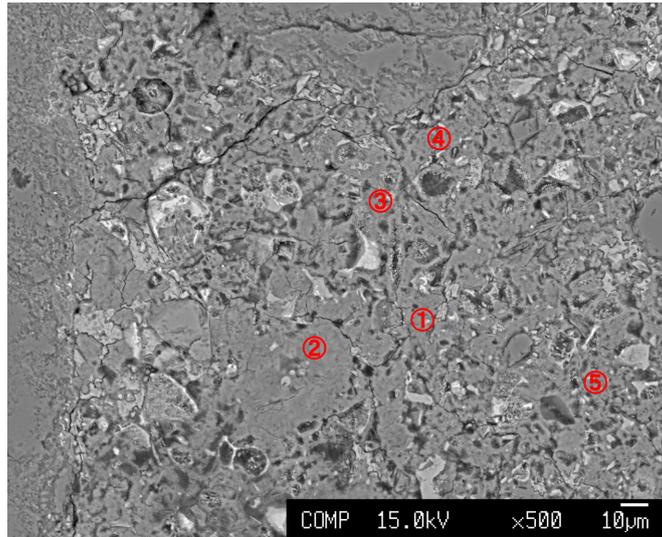
図 5.1.2-11 60年熱ありのコンクリートのCOMP像および定量分析結果(視野3)

1960年製造の熱影響を受けていないコンクリートのCOMP像および定量分析結果を図5.1.2-12～図5.1.2-14に示す。

視野1では、ポイント①～④は、C/Sが1.3程度と同様値を示した。ポイント⑤は、C/S=1.16と低い値を示したが、他のポイントとの組織的に違いは明確ではない。

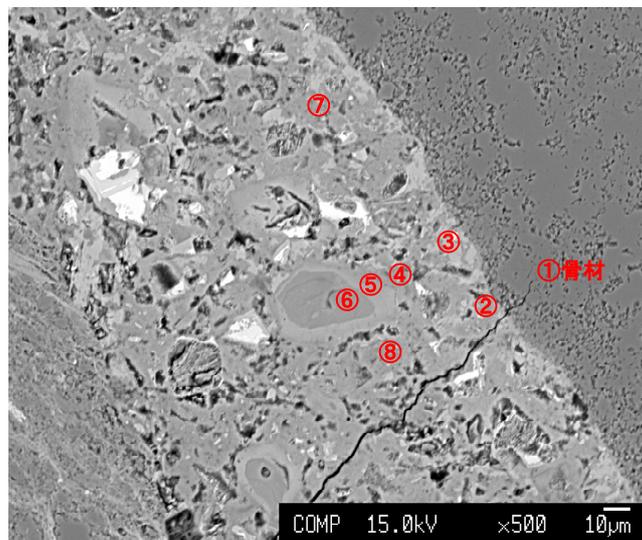
視野2では、ポイント①は骨材であり、ポイント②、③と骨材との境界部分を分析した。ポイント②、③はC/Sが高く骨材周辺においてもこの部分は、C/Sが低くなる傾向は見られなかった。ポイント④、⑤、⑥については、粒子が明確に確認される箇所であり、粒子内側のポイント⑥、粒子外側のポイント④について分析した。粒子外側のポイント④のC/Sは、内側のポイント⑥よりも低くなっていた。

高い倍率の視野3では、組織の違いについて明確に見分けることが難しい。ポイント①についてはセメント粒子が水和している部分ではないかと考えられる。ポイント⑤は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多いことから、間隙質部分であり、C/Sが高く現れたと考えられる。



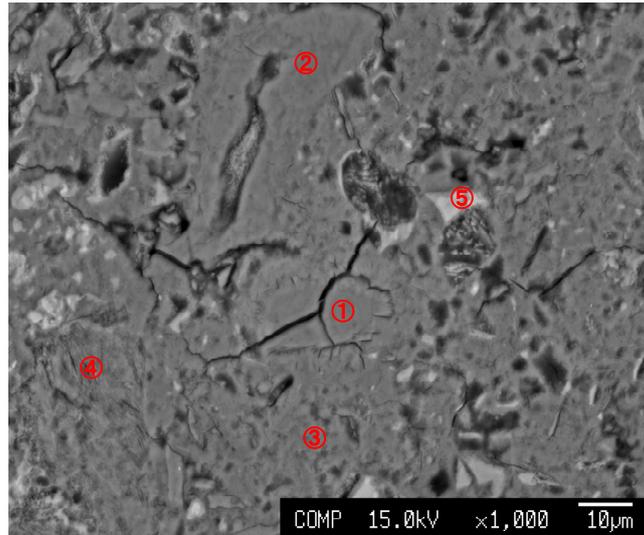
point	(mass%)									C/S
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	合計	
①	30.40	2.99	0.42	37.02	0.59	0.23	0.22	0.21	72.09	1.30
②	31.17	2.05	0.65	41.68	1.03	0.29	0.83	0.06	77.75	1.43
③	28.42	5.28	0.70	35.34	1.43	0.42	1.54	0.12	73.25	1.33
④	28.61	2.60	0.50	35.04	1.32	0.13	0.30	0.13	68.63	1.31
⑤	32.09	3.94	0.66	34.76	2.41	0.24	0.18	0.11	74.39	1.16

図 5.1.2-12 60年熱なしのコンクリートのCOMP像および定量分析結果(視野1)



point	(mass%)									C/S
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	合計	
①	95.35	0.12	-	1.72	0.08	0.00	-	0.02	97.29	0.02
②	21.21	1.68	0.54	45.55	2.54	0.12	0.33	0.02	71.99	2.30
③	16.11	1.34	0.24	50.45	0.49	0.02	0.37	0.30	69.32	3.36
④	29.54	1.68	0.33	40.18	0.69	0.13	0.50	0.09	73.14	1.46
⑤	28.05	1.64	0.40	42.96	0.51	0.02	0.93	0.04	74.55	1.64
⑥	18.43	1.29	0.28	37.86	0.56	0.06	0.28	0.04	58.81	2.20
⑦	23.51	1.55	0.29	40.80	0.56	0.21	0.36	0.15	67.44	1.86
⑧	20.89	3.47	0.33	34.76	0.60	0.13	0.42	0.17	60.77	1.78

図 5.1.2-13 60年熱なしのコンクリートのCOMP像および定量分析結果(視野2)



point	(mass%)									C/S
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	合計	
①	23.41	2.02	0.28	31.27	0.71	0.23	0.88	0.11	58.89	1.43
②	33.00	2.70	1.03	35.69	0.68	0.24	1.39	0.06	74.80	1.16
③	23.70	1.72	0.53	34.69	0.48	0.20	0.10	0.09	61.49	1.57
④	34.13	3.90	0.86	34.20	1.52	0.82	0.57	0.15	76.17	1.07
⑤	6.30	21.82	0.72	49.53	11.48	1.53	2.86	0.16	94.40	8.43

図 5.1.2-14 60年熱なしのコンクリートのCOMP像および定量分析結果(視野3)

b. 濃度分布分析

1960年製造の熱影響を受けたコンクリート(60年熱あり)の面分析結果を図5.1.2-15に示す。元素濃度分布では、骨材部分のみを除いた条件なし、 $C/S < 1.5$ の低C/S、および $C/S \geq 1.5$ の高C/Sに分割して表示した。高C/Sの範囲と低C/Sの範囲で元素濃度分布を比較すると、1933年製造のコンクリートと同様にC/Sには、SiO<sub>2</sub>の濃度が反映されている。CaO濃度は、高C/Sと低C/S部分において差は少なく、高C/Sの範囲は、SiO<sub>2</sub>濃度が低くなっている。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOの濃度分布についても、1933年製造のコンクリートと同様な傾向にあり、SiO<sub>2</sub>濃度が低い部分に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOの濃度が高い部分が見られた。1933年製造のコンクリートと同様に、粒子間を埋めている水和物のC/Sは、低くなる傾向にあるものと考えられる。

1960年製造の熱影響を受けていないコンクリート(60年熱なし)の面分析結果を図5.1.2-16に示す。60年熱なしでは、骨材部分のみを除いた条件なし、 $C/S < 1.8$ の低C/S、および $C/S \geq 1.8$ の高C/Sに分割して表示した。全体的にC/S高い60年熱なしの試料では、他の試料ほど明確ではないが、高C/Sの範囲のSiO<sub>2</sub>濃度は低く、SiO<sub>2</sub>濃度の低い部分には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO濃度が高くなっている。間隙を埋めているC-S-Hの方が、C/Sが低いとなっていると考えられる。

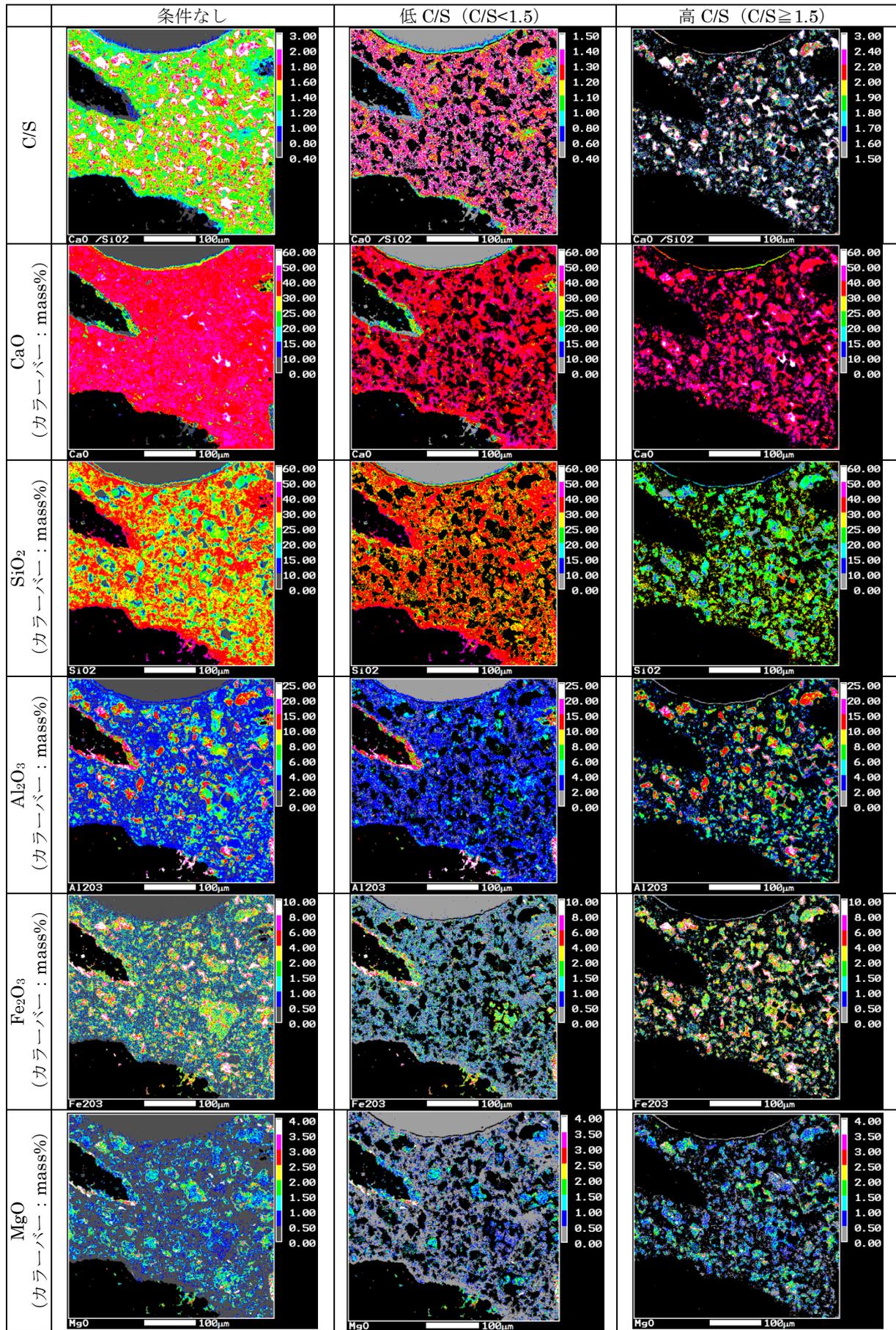


図 5.1.2-15 60年熱ありのコンクリートの元素濃度分布

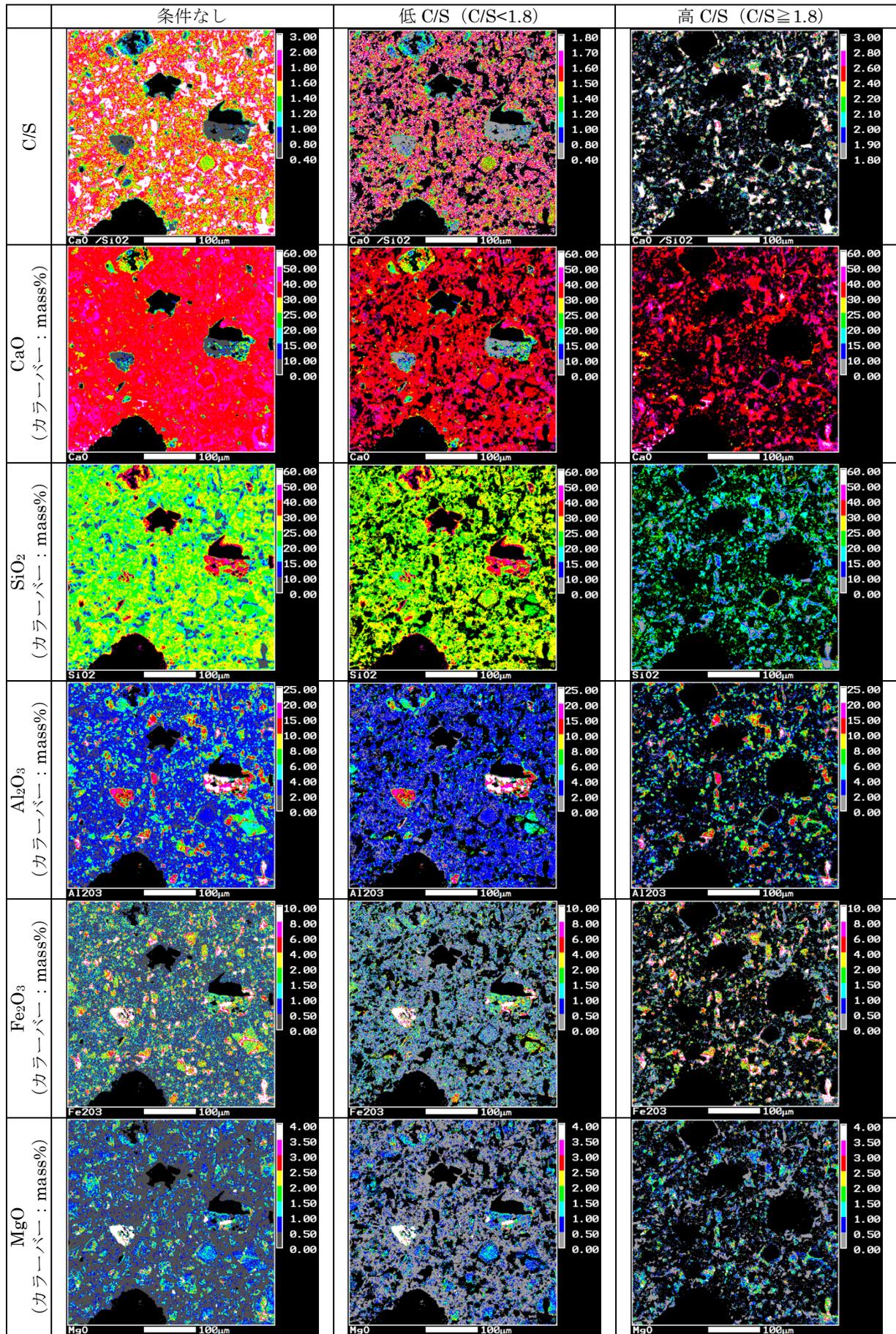


図 5.1.2-16 60年熟なしのコンクリートの元素濃度分布

### c. まとめ

1960年製造のコンクリート試料は、熱影響の有無に関わらず、骨材が反応しているような箇所は見られなかった。熱影響を受けたコンクリート(60年熱あり)については、33年製造のコンクリートと同様に、セメント粒子が存在した箇所とセメント水和物によって粒子間を埋めた箇所では、C/Sに違いがあり、間隙に生成したC-S-Hの方がC/Sが低い傾向が見られた。濃度分布の結果においても、高C/Sと低C/Sに分割すると、低C/Sの範囲には、CaおよびSi以外の成分の濃度が低く、間隙を埋めているC-S-Hであると考えられる。この傾向は、1933年製造のコンクリートと同様であった。

### (3) 経年コンクリート分析のまとめ

40年～80年間程度にわたり長期間熱影響を受けたコンクリートにおいては、トバモライトの結晶が観察され、C-S-Hが結晶化することが確認された、C-S-Hの結晶化条件に関する情報、特にC/Sの低下に寄与する条件についての情報を収集するために経年コンクリートを用いて、微細組織の分析を実施した。

分析結果より、1933年に製造され熱影響を受けたコンクリートでは、骨材とセメントのCaが反応した部分が観察された。この部分のC/Sは低くなっていた。

また、本検討で実施したコンクリート試料は、未水和セメントは観察されなかった。しかし、セメント粒子が存在し水和した箇所と、粒子間の間隙部分が水和物で埋められた場所では、C/Sが異なる傾向が見られた。間隙部分を埋めた水和物のC/Sは低い傾向が見られた。これらの違いが、結晶化が発生する部位、しない部位の違いを生み出す可能性は考えられる。

上記の分類でC-S-HのC/Sを比較すると、セメント粒子が水和した部分、セメント粒子間、の順にC/Sの低下が大きく、C-S-Hの生成した時期が遅いほどC/Sの低下が少ないことが考えられる。製造から時間が経過した方がC/Sの低下が大きい。また、熱の影響を受けた方がC/Sの低下が大きい。よって、C/Sの低下には時間を要していること、熱の影響によりC/S低下が促進されていることが考えられる。骨材周囲のC-S-HのC/Sは、低下している傾向もあり、骨材から徐々に溶解するSiの供給が考えられる。なお、徐々に供給されるのは、溶解の速度やSiがコンクリート中の間隙水を介してC-S-Hへ供給されることが考えられる。これらより、C-S-HのC/Sが0.83程度まで低下するのは、骨材からのSiO<sub>2</sub>の供給が影響し、現実のコンクリート中では、熱の影響も加わった状態において10年単位のオーダーで起こるものと推測される。

#### 5.1.3 熱影響が及ぼす特性値への影響および今後の課題

本年度までに得られたC-S-Hの結晶化条件および経年コンクリートの分析により得られた試験結果等を元に熱影響が及ぼすコンクリートの特性値への影響について整理するために、これまで得られている経年コンクリートの特性値[12]について整理した。表5.1.3-1に経年コンクリートの一覧と特性値を示す[13]-[16]。コンクリートの特性値は、配合推定より求めたコンクリートのW/C、コンクリートの圧縮強度、水銀圧入式ポロシメーターより求めた空隙率を記載した。経年

コンクリートは、セメント工場の大型のキルン（回転炉）を支える基礎コンクリートから採取した。基礎コンクリートの地上部分は、キルンに近く、稼働中は随時、熱影響を受けた部位であり、簡易な熱解析の結果からその温度は 70℃～100℃程度であった。また、熱影響を受けていない部位は、基礎コンクリートの地下部より採取し、地下水と接触した状態であった。

熱影響の有無でコンクリートの特性値を比較した場合、セメント工場 B で採取したコンクリートは、施工した時期が異なるため単純に比較することは難しいが、セメント工場 A のコンクリートの圧縮強度では、熱影響の有無により大きな差異は見られていない。平成 25 年度に実施した既往の文献調査[3]においても、100℃以下の環境条件であればコンクリートの力学性能に著しい低下は認められないと報告されている。特に、引張強度等の方がその影響が現れやすく、圧縮強度は強度特性の中では影響が小さいとの知見が見られた。また、経年コンクリートの空隙率は、熱影響の有無に関わらず比較的類似した値を示し、圧縮強度に差異が現れていない結果とも整合する。これまでに分析を実施した経年コンクリートについては、熱影響の有無で物理特性には大きな差は現れていないものと考えられる。しかしながら、これらの経年コンクリート中のセメントペースト部分の鉱物相には違いが見られていた。

まず、経年コンクリート中の鉱物相は、若材齢の鉱物相と違いが認められる。それは、経年コンクリート中のセメントペースト部の鉱物相においては、水酸化カルシウムが含有されていない、あるいは、その量が少ないということである。1933 年製造のセメント工場 A から採取したコンクリート試料の水和物定量結果を表 5.1.3-2 に示す。コンクリート試料は、炭酸化および溶脱の影響が少ない中心部から採取した試料の分析結果を示した。また、OPC ペースト（50℃、3 ヶ月養生）の水和物定量結果[14]も併せて示す。地下部の熱影響を受けていない部分には、水酸化カルシウムが確認されているが、その量は 10%以下と若材齢の OPC ペーストと比較して少ない。また、炭酸カルシウム量も数%それほど多くなく炭酸化による影響ではないことがわかる。水との接触が少ない地上においても水酸化カルシウムが含まれていないことから、溶脱による影響も考えにくい。長期にわたり、セメントペーストの水酸化カルシウムが骨材の Si と徐々に反応し、消費されたと推測される。この事象は、熱影響の有無の関わらず確認されたことから、数十年経過する間に、セメントペーストの Ca と骨材の反応が進行する可能性があるかと推察される。この結果より、数 10 年以上の期間におけるコンクリートの状態を推測する場合には、セメントの水和の進行による鉱物相の変化だけでなく骨材との反応についても考慮する必要があると考えられる。

表 5.1.3-1 経年コンクリートの一覧

No.	施工年	採取場所	採取部位	経過 年数	環境条件		配合推定結果 W/C	圧縮強度 MPa	空隙率 %
					熱影響の有無	地下水との接触			
1	1933年 (昭和8年)	セメント工場A	キルン基礎コンクリート (地上部)	73年	あり	なし	70.6	50.4	21.0
2			キルン基礎コンクリート (地下部)		なし	降水系地下水	75.1, 56.8	55.3	19.8, 14.0
3	1913年 (大正2年)	セメント工場B	キルン基礎コンクリート (地下部)	93年	なし	海水系地下水	67.1	25.7	14.5~22.0
4	1959年 (昭和34年)		キルン基礎コンクリート (地上部、熱影響部)	47年	あり	なし	70.2	31.9	19.8, 23.3
5	1960年 (昭和35年)	セメント工場A	キルン基礎コンクリート (地上部)	47年	あり	なし	50	50.5	14.9
6			キルン基礎コンクリート (地下部)		なし	降水系地下水	72.1	49	14.9
7	1969年 (昭和44年)	セメント工場A	キルン基礎コンクリート (地上部)	38年	あり	なし	63.9	57.2	20
8			キルン基礎コンクリート (地下部)		なし	降水系地下水	57.8	44.9	18.7

表 5.1.3-2 1933 年製造のコンクリート試料の水和物定量結果

試料名		熱影響	水和物定量結果 (%)						
			C-S-H	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	シリカゲル	AFt	AFm	付着水
OPC ペースト		なし	69.4	25.8	0.0	0.1	1.0	0.0	3.7
コンクリート ①	地上部 中心	あり	95.4	0.0	2.4	0.5	0.4	0.0	1.2
	地下部 中心	なし	89.7	1.5	4.9	1.6	0.8	0.0	1.4
コンクリート ②	地下部 中心	なし	83.7	7.0	4.0	0.5	2.1	0.9	1.8

※OPC ペースト：50℃、3 ヶ月養生

次に、熱影響を受けたコンクリートにおいては、C-S-H がの結晶化し、トバモライトが生成している点である (図 5.1.3-1[3])。これまで、第2次 TRU レポート[1]では、C-S-H の結晶化が生じない温度という観点から処分施設内における制限温度を 80℃と設定されていた。経年コンクリートの分析結果では、熱影響を受けたコンクリートには C-S-H が結晶化し、トバモライトを生成している試料が確認されている。また、平成 25 年度に実施した文献調査では、80℃に達しない温度で C-S-H の結晶化が確認されており [3]、セメント系材料の定温度試験においても 80℃以下の温度でトバモライトの生成を確認している。熱解析の結果では、熱影響を受けたコンクリートの温度履歴は 70℃～100℃と推測されたが、C-S-H の結晶化が生じたコンクリートの熱履歴が 80℃に達していなかった可能性も高いと考えられる。

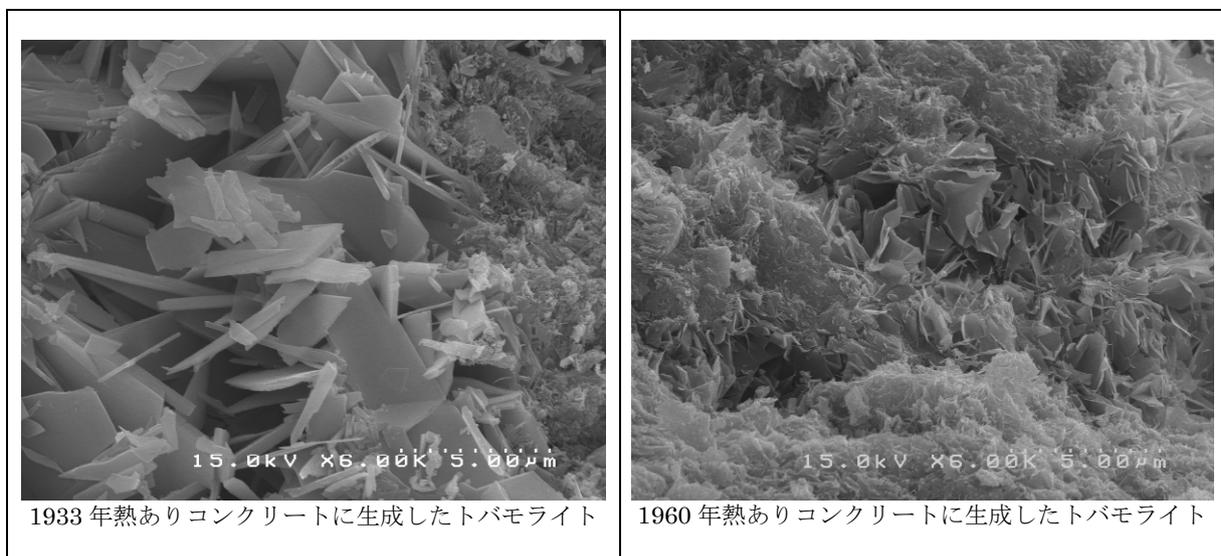


図 5.1.3-1 経年コンクリート中に生成したトバモライトの SEM 写真

また、トバモライトの生成が確認されているコンクリートの C-S-H の C/S は、OPC ペーストにおける C-S-H の C/S よりも低い値を示していた。EPMA 測定結果より求めた経年コンクリー

ト中 C-S-H の C/S の中央値[3]を表 5.1.3-3に示す。図 5.1.3-2には、経年コンクリートのペースト部における C/S の分布を示す。1933 年施工の熱影響を受けたコンクリートは、分析を実施した経年コンクリートの中でもトバモライトが多く生成している試料であった。C-S-H も C/S=0.84 と、トバモライトの代表組成 C/S=0.83 に近くなっていた。1960 年の熱影響を受けたコンクリートにおいてもトバモライの生成が確認され、C/S=1.3 も OPC ペーストの C-S-H の C/S よりも低い値となっている。C-S-H からトバモライトへの変化は、C-S-H の C/S がトバモライト組成に近づくことが条件の一つであることが推測される。

また、1960 年施工の熱影響を受けていないコンクリートは C/S=1.51 であったが、1933 年施工の熱影響を受けていないコンクリートは C/S=1.31 と低い値となっていた。熱影響を受けていない場合にも材齢が長いほどコンクリートの C-S-H は、C/S が低下する結果となった。また、一般的に OPC ペーストの C-S-H の C/S は 1.6~2.1 の範囲と言われている[17]。経年コンクリートの C-S-H の C/S の値は、通常の OPC ペースト中の C-S-H と比較して低い値を示している。

前述のように経年コンクリートでは骨材との反応により水酸化カルシウムが消費された可能性があるが、水酸化カルシウムが消費された後には、C-S-H との反応で、さらに低 C/S の C-S-H へと経時変化しているものと推察される。熱影響を受けたコンクリートでは、熱影響を受けていない場合より C/S が低下していることから、熱が加わった状態では骨材との反応が加速されることが考えられる。73 年経過した 1933 年の熱影響を受けたコンクリートでは、骨材が反応している箇所も観察された (図 5.1.3-3)。

C/S の低下には長期間の時間を要するものと思われるが、トバモライト組成まで変化した C-S-H は、熱が加わった環境下においては容易くトバモライトへと変化していたものと想定される。以上、経年コンクリートにおいては、徐々に C-S-H の C/S を含めて鉱物組成が変化しているものと思われ、熱が加わることによりこの反応は促進されているものと考えられる。

表 5.1.3-3 EPMA より求めた C-S-H の C/S

コンクリートの施工年	熱影響の有無	C-S-H の C/S
1933 年	あり	0.84
	なし	1.31
1960 年	あり	1.36
	なし	1.51

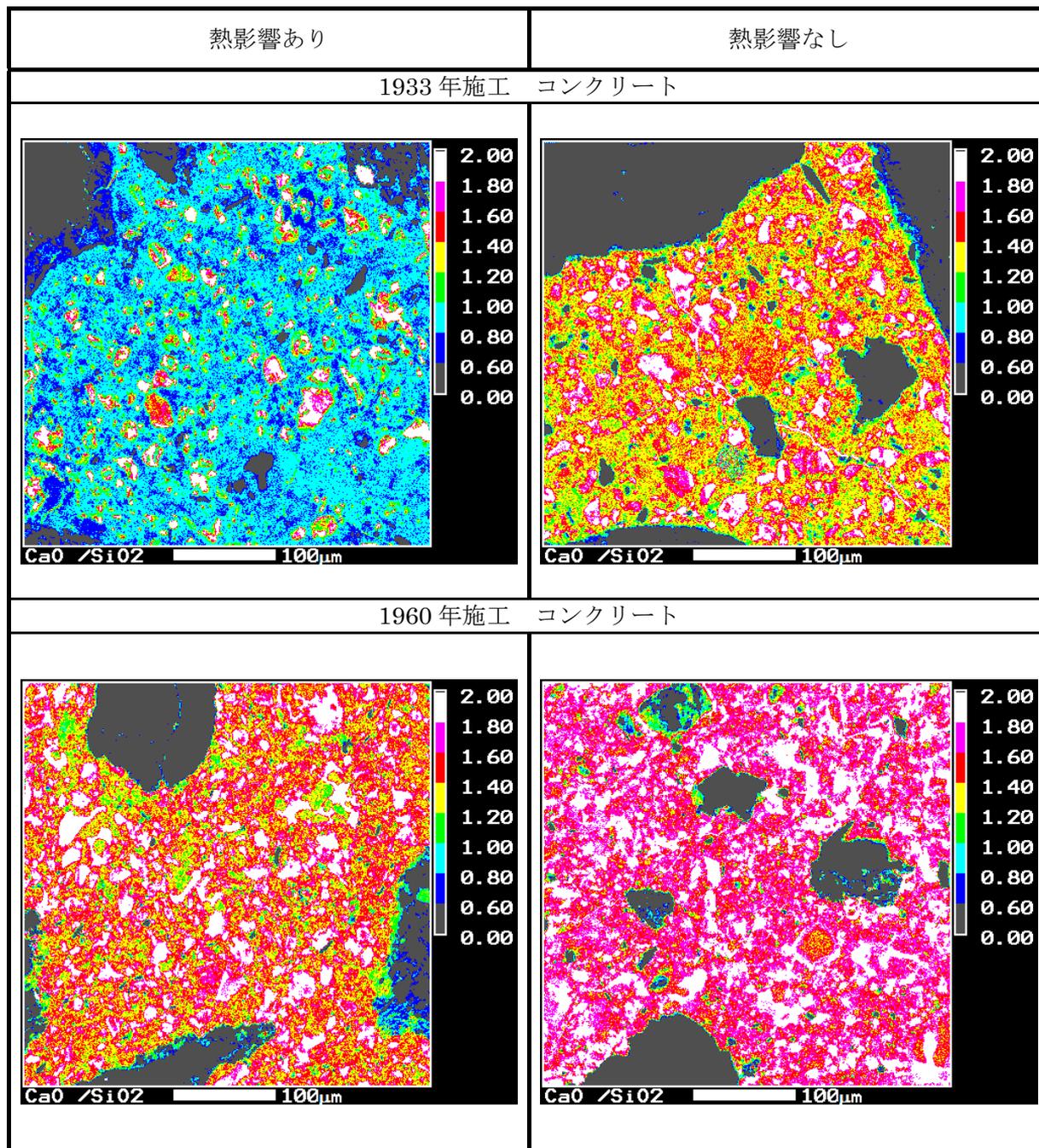


図 5.1.3-2 経年コンクリートのペースト部における C/S の分布

1933年施工の熱影響を受けたコンクリート

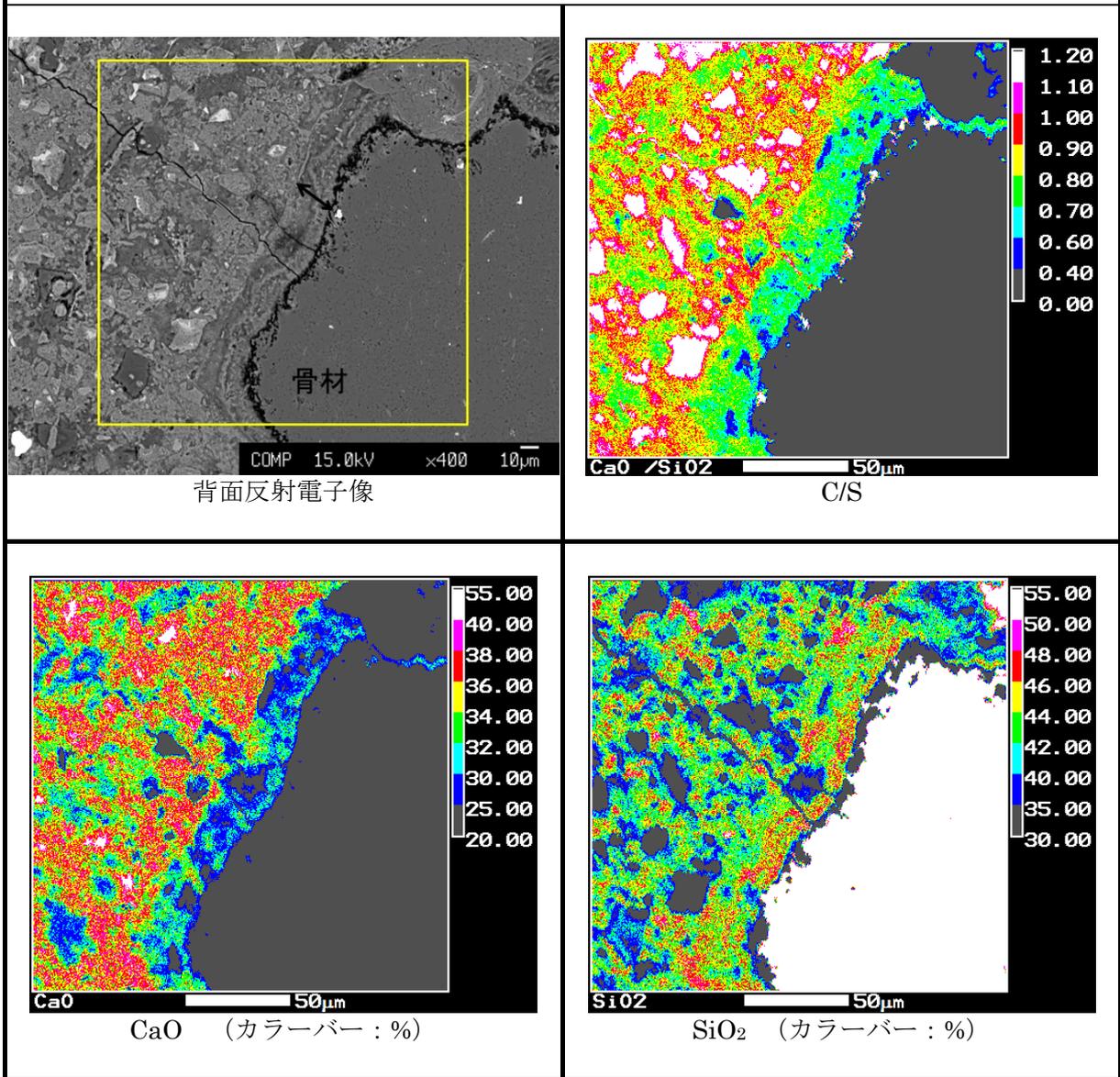


図 5.1.3-3 1933年施工の熱影響を受けたコンクリートの骨材界面周辺

本年度までの一連の経年コンクリートの評価では、鉱物組成の変化は見られるものの、圧縮強度や空隙率などの特性値には明確にその影響は現れていない。溶解挙動などの化学的な経時変化については、経年コンクリートを用いて浸漬試験を実施し、熱影響の有無により差異があることを確認している[18]。

図 5.1.3-4および図 5.1.3-5は、1933年施工のコンクリートを粉末状にし、イオン交換水に1ヶ月間浸漬した際の液相のpH、Ca濃度およびSi濃度の液固比に対する変化を示したものである。骨材はできる限り取り除き、ペースト部分を用いて浸漬試験を行い、イオン交換水に対するセメント水和物の溶解挙動を評価している。熱影響を受けていない試料のpHは、液固比が小さいとpH12.5以上と高く液固比の増加に伴いpHが低下している。Ca濃度もpHと同様な傾向を

示し、液固比が小さいと高く、液固比の増加に伴い濃度低下した。Si 濃度は低い値で推移している。

このような溶解変質挙動は、これまでデータ取得されている OPC ペーストの溶解変質挙動と同様な傾向を示している。しかしながら、トバモライトが生成し、C/S=0.84 と低 C/S となっている熱影響を受けた試料では、液固比が小さい場合にも pH11 程度と低い値を示している。さらに、液固比が増加しても pH は大きく変化していない。Ca 濃度においては、熱影響を受けていない試料よりも同じ液固比で概ね一桁低い値を示している。Si 濃度は、Ca と同程度の濃度で溶解し、固相が調和溶解する挙動を示している。溶解変質挙動については、明らかに鉱物組成の変化が溶出する液相組成に影響を及ぼす結果を示している。

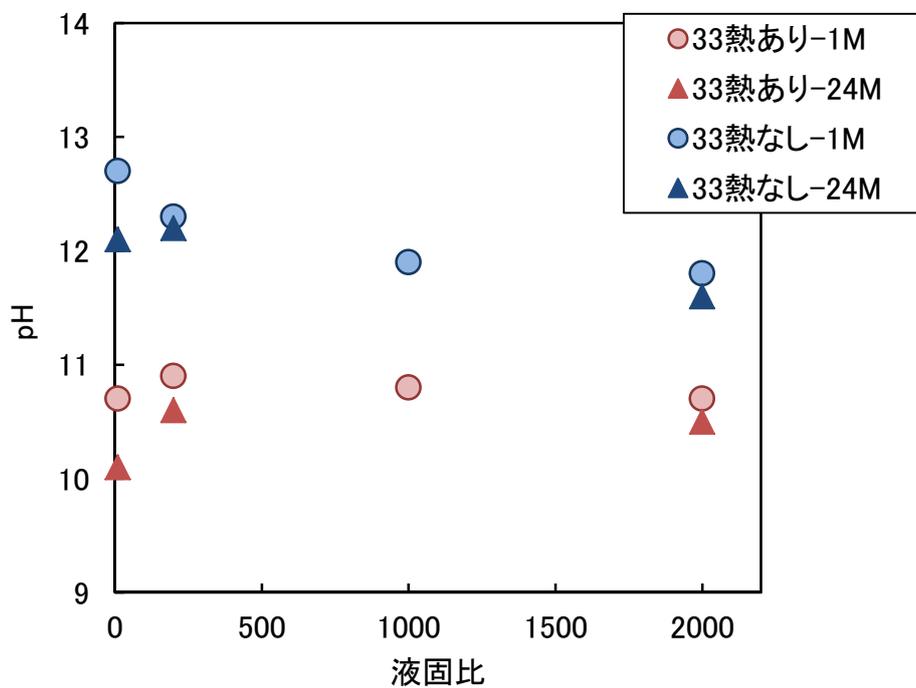
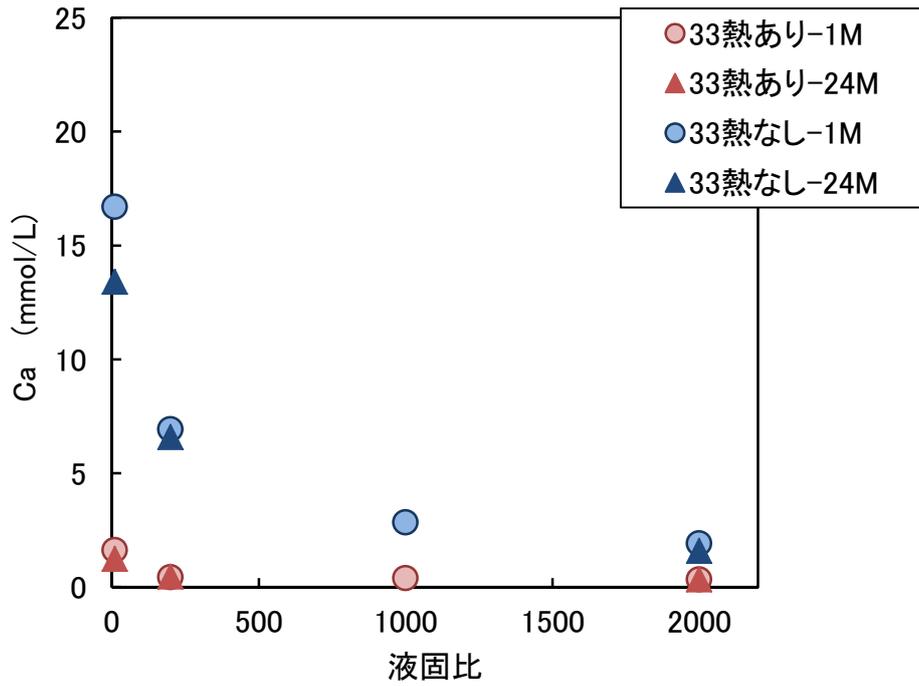
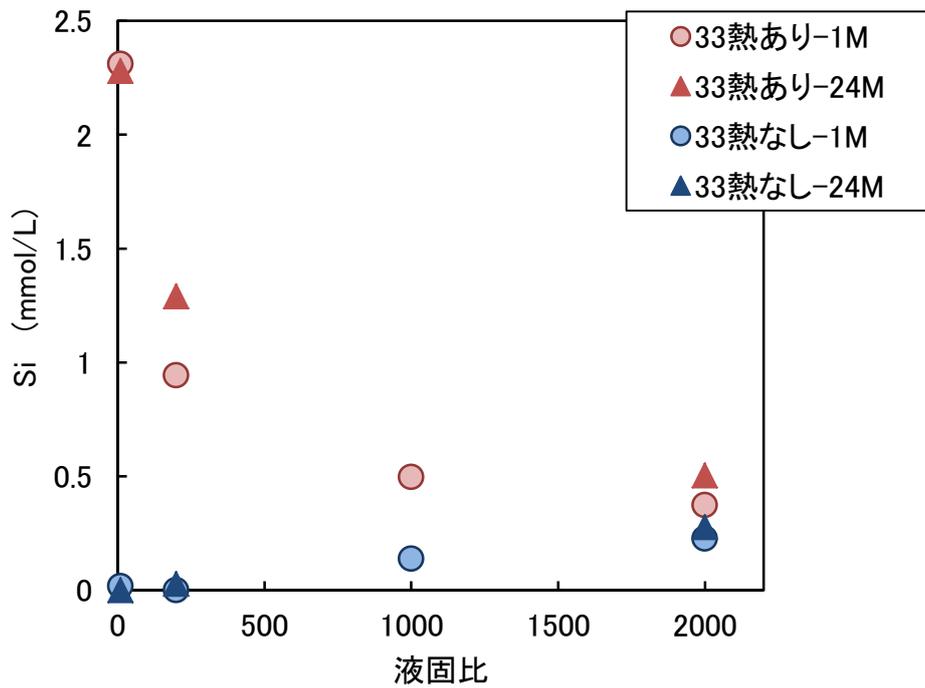


図 5.1.3-4 1933 年施工の熱影響を受けたコンクリートの浸漬試験の液相 pH



(a) Ca 濃度



(b) Si 濃度

図 5.1.3-5 1933 年施工の熱影響を受けたコンクリートの浸漬試験の液相成分

浸漬試験を実施した試料については、NMRによるC-S-Hの微細構造の分析を行っている[2]。Si平均鎖長を図5.1.3-6に示す。熱影響を受けた試料は、熱影響を受けていない試料よりもSi

の平均鎖長が長く、C-S-Hの微細構造が異なっていることがわかる。熱影響により、C-S-H構造の構造の違いは、溶解挙動には影響を及ぼすものと考えられる。

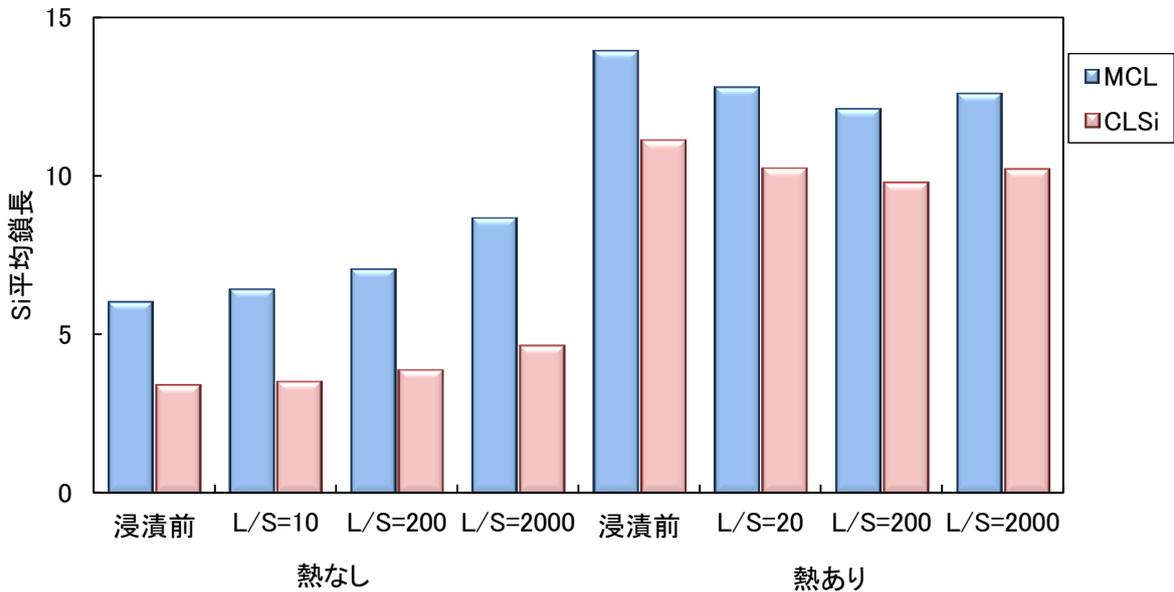


図 5.1.3-6 Si 平均鎖長

(MCL (mean chainlength) : Si 平均鎖長, CLSi(pure mean silica length) : Al の結合を含まない Si 平均鎖長)

数十年単位のオーダーで考えると、コンクリートはセメント成分と骨材の反応により鉱物組成が変化していく。50℃以上の高温環境下では、骨材との反応は促進され、C-S-HのC/Sが低下し、さらには結晶化が生じるものと考えられる。鉱物組成が変化した場合、溶解変質挙動が異なってくることは確認されているが、微細な組織が変化するため細孔構造も変化することが推測される。細孔構造の変化は、強度特性、透水係数、拡散係数などの物理特性にも少なからず影響を及ぼすことが考えられる。既往の知見によれば、高温負荷により酢酸イオンの実効拡散係数が増大する傾向があると報告され、これは、C-S-Hが変化、あるいは新たに生成した水和物の形態の相違により、セメント硬化体のマトリックスを形成するC-S-H自体が多孔化し、比較的連結性の高い細孔構造が形成されたことによるものと考えられている[19][20]。C-S-Hの結晶化により空隙構造の変化やどのような物性値の変化があるかを予め確認しておく必要がある。

また、結晶化により液相のpHの低下が起り緩衝材へのセメント影響が緩和される利点もあるが、これにより核種の溶解度の変化も予想されるため確認が必要である。分配係数に関しては、TRU廃棄物処分概念検討書では、C-S-Hとトバモライトとの間に大きな差が無かったとするBradburyらの研究例[21]をもとに、セメント系材料の結晶化について「その影響は大きくない」と結論づけられている[22]。

セメント系材料のC-S-Hの結晶化の条件を定温度試験及び経年コンクリートの分析等で確認していくと共に、それに伴う物性値の変化を整理し、HMC解析の初期条件等への影響及び設定手法について明らかにしていく必要がある。

#### 5.1.4 熱影響の初期値への影響に関する検討のまとめ

人工バリアの長期挙動評価における初期条件の設定を検討するにあたり、平成 24 年までに経年コンクリートの検討で確認されたセメント水和物の C-S-H の結晶化の影響が考えられることから、結晶化の条件について検討した。

合成 C-S-H の定温度試験により、C/S が 0.83 程度の条件で 50°C 程度以上であればトバモライトへの結晶化が起こることがわかった。また、Al を添加した場合は、引き続き長期に挙動を確認していく必要があるが、結晶化が遅延される傾向が確認され、混合セメントでは結晶化の挙動は異なることも予想される。現実的なセメント系材料を想定した OPC の定温度試験においても C-S-H の結晶化の傾向が確認され、SiO<sub>2</sub> を添加することによる C/S の低下が影響したものと考えられる。以上の定温度試験は、粉末試料で実施したものであり、結晶化の素反応を確認したもので、今後も挙動を確認していく必要があるが、現実的なセメント系材料でも結晶化が起こる可能性、結晶化条件として C/S が 0.83 に低下すること、結晶化温度は 50°C 程度、セメント種類により結晶化挙動が異なることが考えられる。

上記の素反応に対し、結晶化が確認された、製造から 40 年～80 年経過した経年コンクリートの分析で、現実のセメント系材料中での C-S-H の結晶化について、主に C/S の低下原因を検討した。骨材周囲の C-S-H の C/S の低下が顕著であり、その他の部分の C-S-H は、熱影響を受け、製造からの時間が経過しているほど C/S の低下が顕著である。C-S-H の C/S が 0.83 程度まで低下するのは、骨材からの SiO<sub>2</sub> の供給が影響し、現実のコンクリート中では、熱の影響も加わった状態において 10 年単位のオーダーで起こるものと推測される。以上の成果より C-S-H の結晶化条件を整理して図 5.1.4-1 に示す。

セメント系材料の C-S-H の結晶化は、C-S-H の空隙構造の変化が懸念され、これが拡散係数、力学特性等の各種物性値を変化させる可能性がある。また、結晶化により液相の pH の低下が起こり緩衝材へのセメント影響が緩和される利点もあるが、これにより核種の溶解度の変化も予想されるため確認が必要である。加えて、分配係数の変化についても確認の必要がある。セメント系材料の C-S-H の結晶化の条件を定温度試験及び経年コンクリートの分析等で確認していくと共に、それに伴う物性値の変化を整理し、HMC 解析の初期条件等への影響及び設定手法について明らかにしていく必要がある。

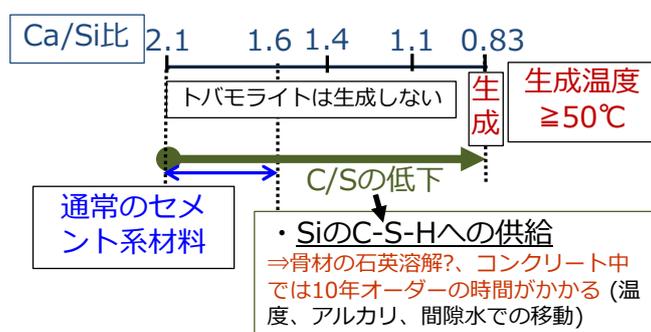


図 5.1.4-1 C-S-H の結晶化条件の整理

## 5.2 部材寸法の初期値への影響に関する試験

処分施設に用いるセメント系材料の長期挙動評価に関する研究では、性能評価に資するデータおよび解析手法が整備・構築されつつあり、それらのデータ、手法に基づいたバリア材料としての長期挙動予測も進められている。

ここで、セメント系材料の長期挙動評価に関する特性値（拡散係数、透水係数、圧縮強度等）は、これまで室内試験で取得したデータに基づいている。しかし、実大の構造物では、施工方法や部材中の場所によって、例えば異方性が生じる場合がある等、特性値が変動する可能性がある。また実大の構造物では、ひび割れの発生も懸念され、長期挙動評価に用いる初期の特性値（初期条件）は、実際の施工方法を考慮し、設定する必要がある。

そこで平成 25 年度の検討では、長期挙動評価における初期条件の設定に資することを目的に、セメント系材料の施工方法と特性値の関係、ひび割れや脆弱部の発生等に関する知見を文献調査により収集し、人工バリア建設において、施工方法が物性値に与える影響要因について調査した。また、調査結果を踏まえ物性値の変動に関する懸念事項を抽出し、検討が必要と考えられる事項について、今後 5 年間の試験計画案を策定した。

人工バリアの長期性能担保の提示に向けた、平成 29 年度までに考える取り組みの概要を図 5.2.1-1 に示す。平成 26 年度は、平成 25 年度の調査結果に基づき、特性値の変動が懸念される代表的なケースにおいて試験を実施し、初期条件の設定に与える影響について把握した。また、試験の他、文献調査等により収集した情報を踏まえ、人工バリア建設における今後の検討課題についてとりまとめた。

なお本項では、処分場の建設から埋め戻し（閉鎖）まで（数 10 年）の範囲で生じ得る事象を想定することとした。

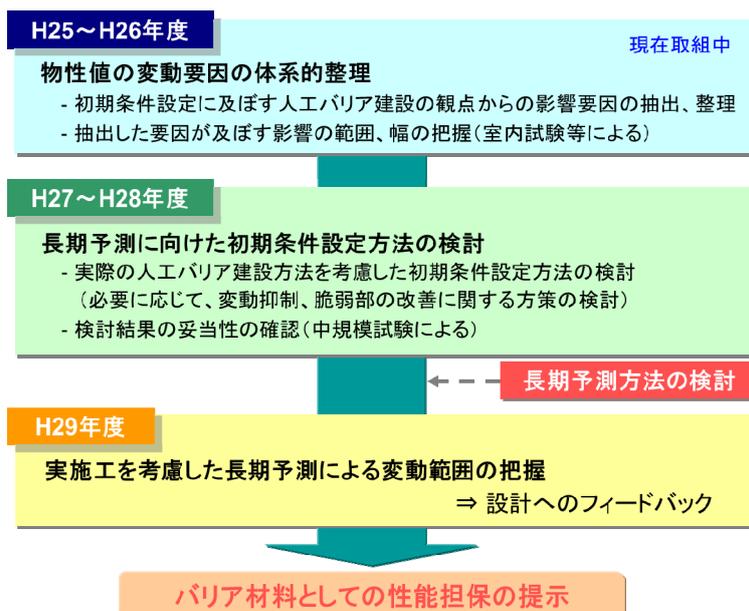


図 5.2.1-1 平成 29 年度までの取り組みの概要

## 5.2.1 実施概要

### (1) 平成 25 年度の成果概要

#### 1) 物性値の変動に関する検討課題

平成 25 年度は、平成 26 年度以降の試験計画の策定に資するため、文献調査と構造躯体に関する類似の検討事例等より、物性値の変動に関する検討課題を抽出した。抽出した検討課題を以下に記す。

- ① セメント系材料の部材の施工方法と物性値に関して調査した結果、普通ポルトランドセメント（OPC）で評価した事例が主であった。しかし、溶出抑制、周辺人工バリアへの影響を考慮すると、フライアッシュ等の混和材の使用が想定される。このことから、混合セメントの系での物性変動の評価が必要と考えられた。
- ② 打設条件（打設方向・高さ・距離）、養生条件および配合条件等が物性値に及ぼす影響について調査した結果、①と同様、OPC で評価した事例が主であった他、各々の要因が及ぼす影響について、個別に評価した事例がほとんどであった。このため、条件を掛け合わせたケースで、物性変動を把握する必要があると考えられた。
- ③ 打継ぎ部は他の部位と比較して脆弱であり、耐久性上や水密性上の弱点となる。構造躯体の側壁、隔壁、底版との間では、打継ぎ部あるいは打重ね部が必ず生じるため、打継ぎあるいは打重ね部の物性値に関する評価も必要と考えられた。

#### 2) 策定した計画の概要

1)項で述べた検討課題から、物性値の変動に関する系統的なデータを取得するため、室内試験および小規模の模擬部材試験の計画を策定した。計画の概要を以下に記す。

##### a. 室内試験による物性値への影響確認試験（H26～27 年度実施）

- ・ 物性値の変動に関する基礎的なデータの取得を目的に、使用材料、配合条件、打設方向、養生条件をパラメーターにデータを取得し、各パラメーターが物性値の変動に及ぼす範囲を把握する。

##### b. 小規模部材試験による物性値への影響確認試験（H27 年度以降実施）

- ・ a. 項の室内試験で得られる成果を踏まえて試験条件を設定し、打設高さ、打継ぎ・打重ね回数をパラメーターに小規模の模擬構造体を製作する。
- ・ 小規模部材試験では主に、部材内での物性値の変動範囲、打継ぎ・打重ね部付近の物性値について確認する。また、ひび割れの発生状況に応じて、ひび割れ部の物性値の確認等も実施する。

##### c. 初期条件の設定方法に関する検討（H26 年度以降実施）

- ・ 試験のまとめとして、a. 項および b. 項で得られる範囲で結果を体系的に整理するとともに、取得範囲でのデータに基づき、初期条件の設定方法に関して検討する。

## (2) 平成 26 年度の実施概要

平成 26 年度は、平成 25 年度の文献調査より抽出した特性値の変動が懸念される代表的なケースについて試験等を行い、初期条件の設定に与える影響について把握した。また、人工バリア建設に関する既往の検討事例や知見等を文献調査等により収集し、試験結果とともに今後検討すべき課題についてとりまとめた。

### 1) 室内試験による物性値への影響確認試験

本項では、特性値の変動が懸念される代表的なケースとして、使用材料、養生方法、打設条件（流動距離・打設方向）を変動要因に挙げ、室内試験レベルで物性値の変動に関する基礎的なデータを取得し、変動要因が物性値に及ぼす影響範囲を体系的に整理した（5.2.2 項で詳述）。

#### a. 使用材料と養生条件の影響確認（検討課題①および②）

養生条件が細孔構造の形成に影響することは既往の研究でも明らかにされている。しかし平成 25 年度の文献調査の結果、OPC での評価事例が主であり、混和材料を使用したケースでの評価事例は多くなかった。また、事例があったとしても、細孔径分布の比較評価に留まり、拡散係数等の物質移行に関する物性値を取得した事例は少なかった。さらに、事例によって試験条件が異なるため、体系的な整理には新たなデータ取得が必要と考えられた。

そこで本項では、使用材料による影響因子としてセメント種類を、施工方法による影響因子として養生方法を取り上げ、セメント種類、養生条件を変えたモルタル供試体を製作し、物質移行に関する物性値を測定した。

#### b. 打設条件の影響確認（検討課題②）

構造躯体を施工する際、処分坑道内にコンクリートを打設するという狭所での作業環境を鑑みると、自己充填性を有する高流動コンクリートの適用が考えられる。高流動コンクリートは通常のコンクリートに比べ流動性、材料分離抵抗性に優れるが、流動距離をむやみに長くすると先端部で材料分離等の不具合が生じる。また 1 層の打設高さを過度に大きくすると上下層で不均質となるため、施工条件が物質移行特性等の部材性能に及ぼす影響は大きい。

そこで本項では、施工方法による影響因子として打設条件（流動距離および打設方向）を取り上げ、打設条件が物性値に及ぼす範囲について、まずは室内試験の範囲で確認した。具体的には、高流動コンクリートを製造し、水平方向の長さが 6m の試験体と、垂直方向の高さ 1m の試験体を各 1 体製作し、水平位置および高さ位置が異なる位置でコアボーリングにより採取した供試体を用いて、物質移行に関する物性値を測定した。

## 2) 初期条件の設定方法に関する検討

1)項のまとめとして、平成 26 年度に得られる範囲で結果を体系的に整理するとともに、取得範囲でのデータに基づき、初期条件の設定方法に関して検討した。また、a.項で得られた試験結果と、文献調査等により収集した情報と併せて、今後の検討課題についてとりまとめた (5.2.3 項で詳述)。

### 5.2.2 室内試験による物性値への影響確認試験

#### (1) 使用材料と養生条件の影響確認

本項では、使用材料による影響因子としてセメント種類を、施工方法による影響因子として養生方法を取り上げ、セメント種類、養生条件を変えたモルタル供試体を製作し、物質移行に関する物性値を測定した。

##### 1) 試験方法

###### a. 試験体条件

試験体の条件を以下に記す。なお本項では、広く基礎的なデータを取得することに主眼を置くとともに、(b)項の測定項目を考慮し、モルタル配合で供試体を製作した。

###### (a) 使用材料

モルタルの使用材料を表 5.2.2-1に示す。

セメント種類としては、人工バリア材料に関する既往の研究事例を参考に、OPC の他、フライアッシュセメント C 種 (FAC)、高炉セメント C 種 (BFSC) の計 3 条件とした。なお FAC と BFSC は、OPC にフライアッシュ (FA) および高炉スラグ微粉末 (BFS) を所定割合で混合したものとした。また細骨材は、一般的な陸砂 (1 条件) とした。

表 5.2.2-1 モルタルの使用材料

	使用材料	記号	仕様
粉体	セメント	C	セメント協会 研究用普通ポルトランドセメント (密度：3.16g/cm <sup>3</sup> 、比表面積：3430cm <sup>2</sup> /g)
	フライアッシュ	FA	東北発電工業社製 能代産フライアッシュ (II種、密度：2.24g/cm <sup>3</sup> 、比表面積：3770cm <sup>2</sup> /g)
	高炉スラグ微粉末	BFS	エスメント関東社製 高炉スラグ微粉末 4000 (密度：2.89g/cm <sup>3</sup> 、比表面積：4320cm <sup>2</sup> /g)
練混ぜ水		W	上水道水
骨材	細骨材	S	静岡県掛川産陸砂 (表乾密度：2.56g/cm <sup>3</sup> 、F.M.：2.67)

###### (b) 配合条件

モルタルの配合を表 5.2.2-2に示す。

モルタル配合は、水結合材比 (W/B) を 0.5 (1 条件)、ペーストに対する細骨材の比率 (S/P) を 1.0vol. (1 条件) とした。

なお、モルタルの練混ぜは、JIS A 5201「セメントの物理試験」で規定される練混ぜ手順に準拠し、1 バッチの練混ぜ量は約 4.5L とした。また、供試体の成型方法も JIS A 5201 に準拠し、寸法は 4×4×16cm の直方体とした。

表 5.2.2-2 モルタルの配合

セメント 種類	配合比			計量値 (g)				
	W/B (mass)	S/P (vol)	S/B (mass)	P				S
				W	B			
					OPC	FA	BFS	
OPC	0.50	1.00	2.09	1400	2800	—	—	5852
FAC			2.19	1400	1960	840	—	6131
BFSC			2.14	1400	840	—	1960	6001

(c) 養生条件

本項で設定した養生条件を表 5.2.2-3に示す。

養生条件は、表 5.2.2-3に記す根拠に基づき、水中、封緘および封緘から気中とする 3 条件を設定した。なお養生時の温度は、地下空洞型処分施設性能確認試験における環境温度 (試験空洞内気温：9～20℃) を参考に、建設時から埋設完了時までの期間で想定される温度として、20℃ (1 条件) とした。

表 5.2.2-3 養生条件

名称	養生方法	設定根拠
水中	脱型後、供試体を 20℃水中に浸漬し材齢 28 日まで養生。	下記の 2 条件 (封緘、封緘→気中) に対するリファレンスケースとして設定
封緘	脱型後、供試体を袋に密閉し 20℃環境で材齢 28 日まで養生。	実施工における湿潤養生を想定。
封緘→気中	脱型後、供試体を袋に密閉し、20℃環境で材齢 7 日まで養生した後、袋から取り出し、20℃70%RH の環境で 21 日間養生。	部材表層部を想定。7 日間の封緘養生はコンクリート標準示方書 (施工編) に拠る。

b. 測定項目および方法

本項における試料の浸漬条件を表 5.2.2-4に、測定項目、使用機器および測定条件を表 5.2.2-5に示す。

(a)項で述べた条件で製作した試料は、所定養生後、JSCE-G 572-2013「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法 (案)」に準拠して試料の前処理を施し、濃度 10%NaCl 水溶液に浸漬した。なお浸漬前に、細孔径分布を測定した。

浸漬した試料は1週間後に取り出し、2週間真空乾燥を行った後に、EPMAによる面分析を供した。なお、面分析をする範囲を確認するため、面分析に先立ち、試料断面に0.1Nの硝酸銀溶液を噴霧し、塩素イオンの浸透深さを概略把握した。また、面分析の結果に基づき、JSCE-G572-2013に準じて、見掛けの拡散係数を算出した。

表 5.2.2-4 試料の浸漬条件

パラメーター	設定条件
セメント種類	OPC モルタル[W/C:0.5(mass), S/P:1.0(vol.)] FAC モルタル[W/C:0.5(mass), S/P:1.0(vol.)] BSFC モルタル[W/C:0.5(mass), S/P:1.0(vol.)]
養生条件	水中養生 (20℃、28 日間) 封緘養生 (20℃、28 日間) 封緘養生 7 日後気中養生 (20℃、計 28 日間)
試料形状	4×4×16cm (側面 1 面除く 5 面をシール)
浸漬条件	温度 20±2℃、濃度 10%NaCl 水溶液中に浸漬
浸漬期間	1 週 (7 日間)

表 5.2.2-5 測定項目、使用機器および測定条件

測定項目	使用機器および測定条件
細孔径分布	<ul style="list-style-type: none"> <li>使用機器：micromeritics 社製水銀圧入式ポロシメーター AutoPoreIV 9520</li> <li>測定材齢：1 条件 [4 週材齢 (浸漬開始前)]</li> <li>測定点数：9 条件 [セメント：3 条件×養生方法：3 条件×測定材齢：1 条件]</li> </ul>
塩素イオン 浸透深さ	<ul style="list-style-type: none"> <li>測定方法：0.1N 硝酸銀溶液の噴霧による浸透深さ測定 ノギスにより浸透深さを 5 点読み取り、平均値を算出</li> <li>測定材齢：1 条件 [浸漬後 1 週]</li> <li>測定点数：9 条件 [セメント：3 条件×養生方法：3 条件×測定材齢：1 条件]</li> </ul>
塩素イオン 浸透深さ ／拡散係数	<ul style="list-style-type: none"> <li>使用機器：日本電子社製電子線マイクロアナライザー (EPMA) JXA-8100</li> <li>測定条件 <ul style="list-style-type: none"> <li>加速電圧：15kV</li> <li>照射電流：2.0×10<sup>-7</sup>A</li> <li>測定時間：40ms</li> <li>分光結晶：Cl、Ca、Si、Na、S</li> <li>ビーム径：25 μm</li> <li>ピクセルサイズ：50 μm</li> <li>ピクセル数：800×800 (40mm×40mm)</li> </ul> </li> <li>測定材齢：1 条件 [浸漬後 1 週]</li> <li>測定点数：9 条件 [セメント：3 条件×養生方法：3 条件×測定材齢：1 条件]</li> </ul>

## 2) 試験結果

### a. 細孔径分布

空隙率および平均細孔直径を表 5.2.2-6に、細孔径分布の測定結果を図 5.2.2-1～図 5.2.2-3に示す。

先ず、空隙率の測定結果について、養生条件で比較すると、セメントの種類によらず、水中、封緘、封緘→気中の順で大きくなった。封緘および封緘→気中の細孔径分布を見ると、水中養生の細孔径分布に比べ、 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ の範囲に空隙が多く分布していた。

次いで、セメントの種類で比較すると、OPC、FAC、BFSC 順で大きくなった。BFSC は、空隙率をもっとも大きかったが、OPC、FAC に比べて平均細孔直径が小さく、養生条件によらず、 $50\text{nm}$ 以下の空隙が多く分布していた。

表 5.2.2-6 空隙率および平均細孔直径

セメント種類	養生条件	空隙率 (%)	平均細孔直径 ( $\mu\text{m}$ )
OPC	水中	15.7	0.0120
	封緘	15.1	0.0141
	封緘→気中	16.5	0.0172
FAC	水中	18.5	0.0135
	封緘	19.0	0.0133
	封緘→気中	19.9	0.0180
BFSC	水中	20.5	0.0094
	封緘	20.6	0.0097
	封緘→気中	21.4	0.0106

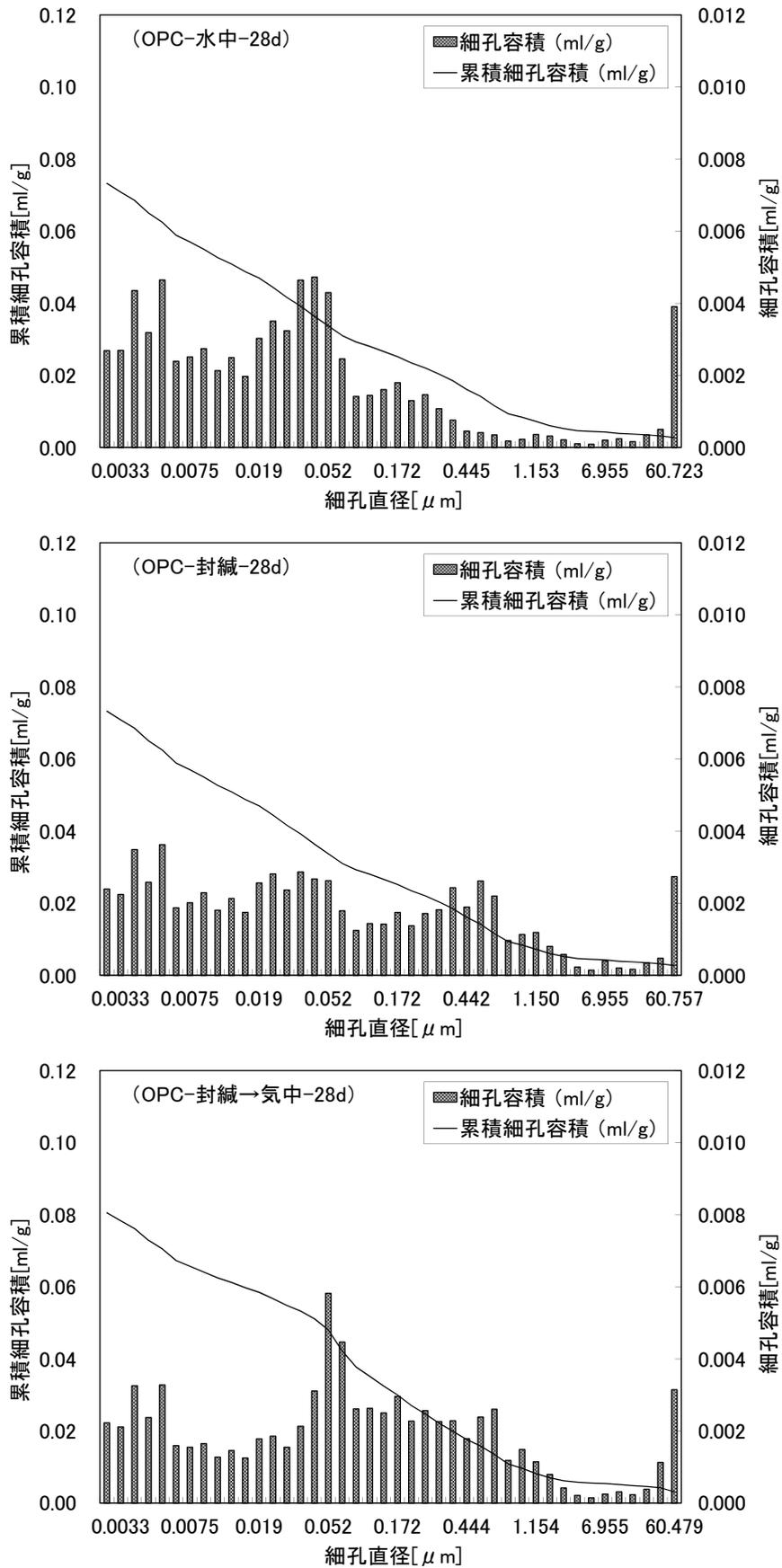


図 5.2.2-1 細孔径分布 (OPC)

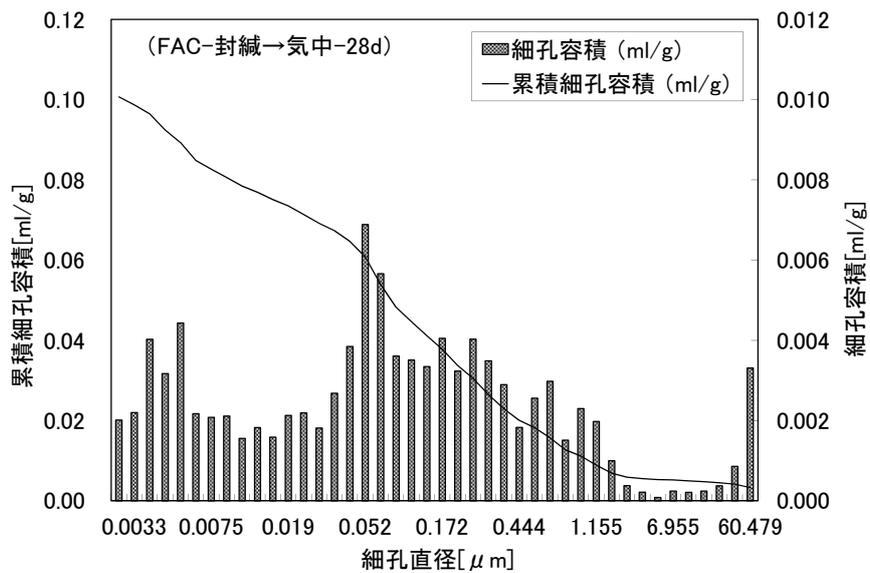
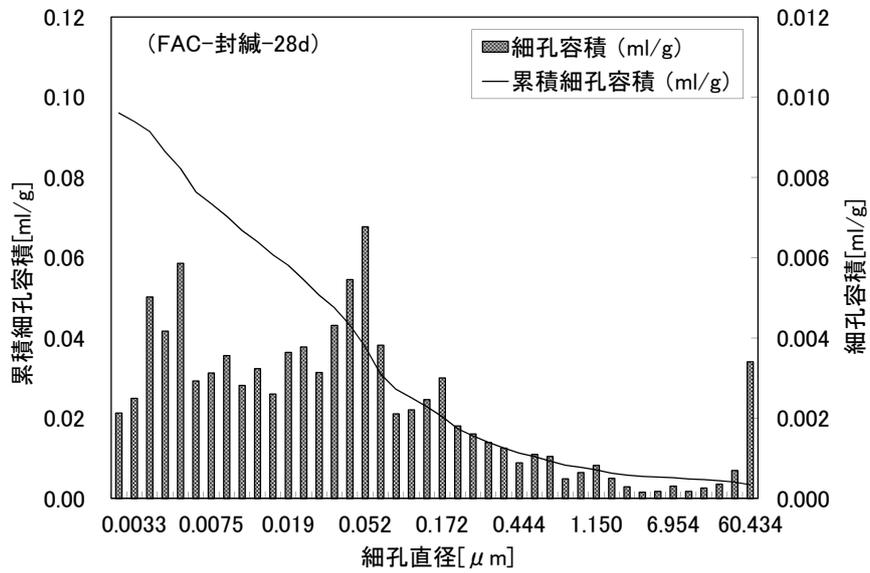
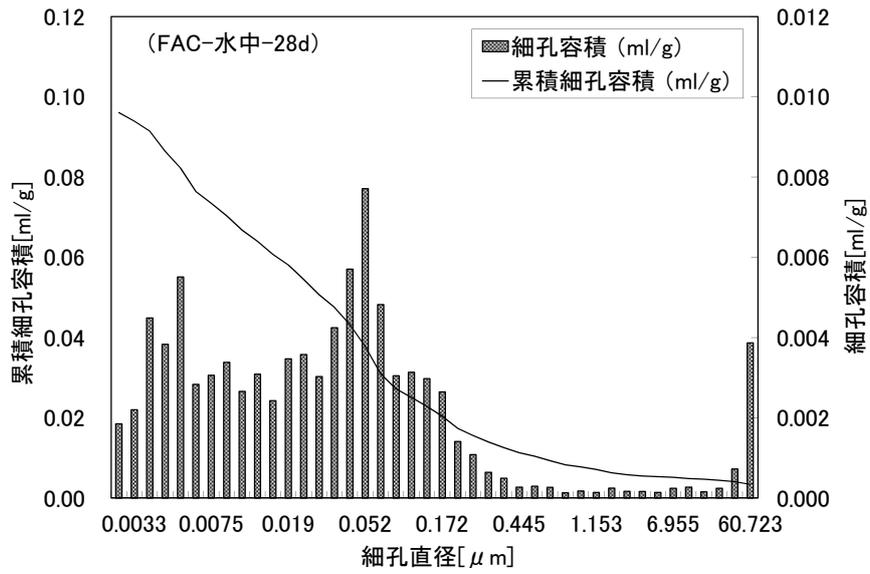


図 5.2.2-2 細孔径分布 (FAC)

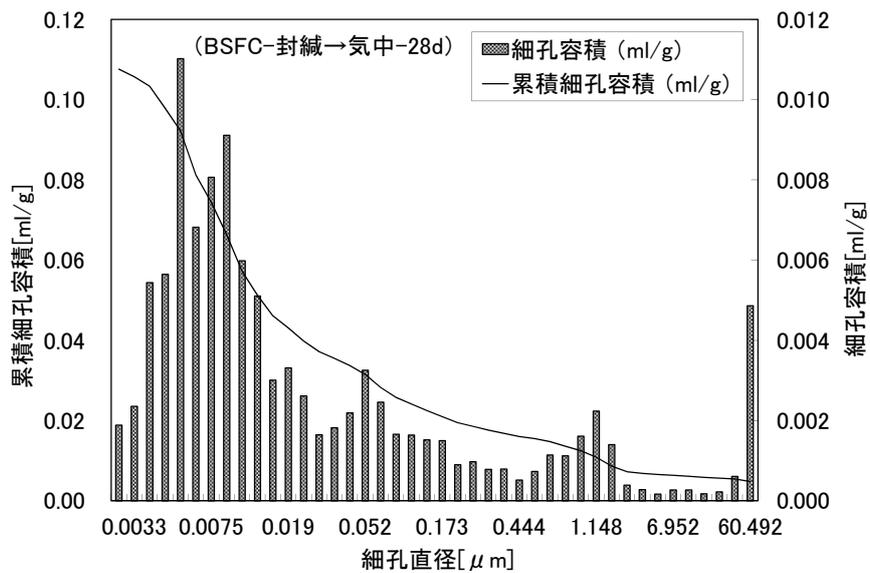
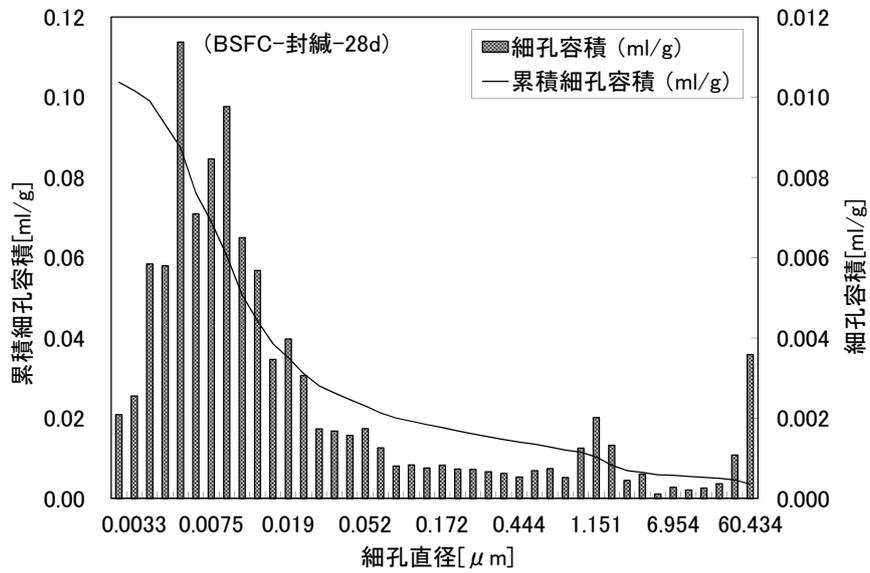
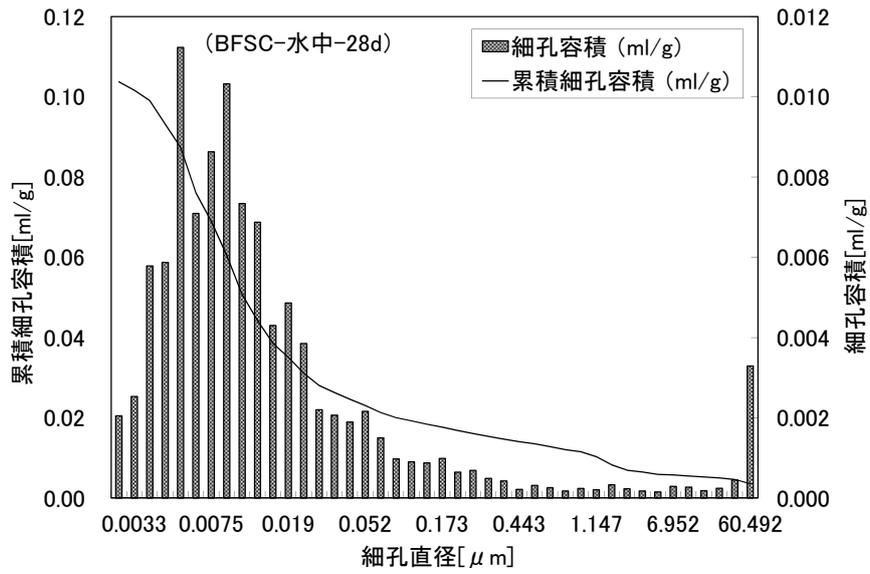


図 5.2.2-3 細孔径分布 (BFSC)

b. 塩素イオン拡散係数

(a) 硝酸銀噴霧による浸透深さ測定

硝酸銀噴霧後の試料外観を図 5.2.2-4に、硝酸銀噴霧による浸透深さの測定結果を表 5.2.2-7に示す。

塩素イオンの浸透深さについて、先ず養生条件で比較すると、セメントの種類によらず、水中、封緘、封緘→気中の順で大きくなった。特に FAC での差が顕著であり、封緘→気中の浸透深さは 19.6mm に達していた。

次いで、セメント種類で比較すると、BFSC、OPC、FAC の順で深くなり、3種類のセメントで空隙率が最も大きかった BFSC の浸透深さが最も浅かった。

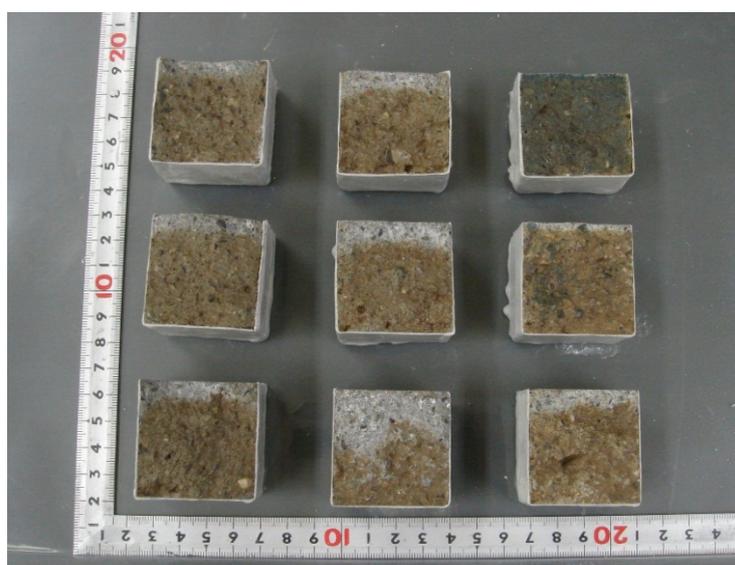


図 5.2.2-4 硝酸銀噴霧後の試料外観

(左から OPC、FAC、BFSC、上から水中、封緘、封緘→気中)

表 5.2.2-7 硝酸銀噴霧による浸透深さの測定結果

セメント種類	養生条件	浸透深さ (mm)					平均値
		①	②	③	④	⑤	
OPC	水中	7.0	7.1	7.6	7.9	8.5	7.6
	封緘	8.2	7.3	7.8	8.3	8.7	8.1
	封緘→気中	9.1	8.4	7.8	7.3	9.1	8.3
FAC	水中	11.4	10.7	10.2	8.9	10.4	10.3
	封緘	13.0	11.1	10.2	11.2	13.0	11.7
	封緘→気中	21.6	24.8	19.5	14.4	17.7	19.6
BFSC	水中	3.8	3.0	2.9	3.0	3.6	3.3
	封緘	4.0	3.5	3.8	3.4	3.8	3.7
	封緘→気中	10.7	8.6	7.0	7.2	5.6	7.8

(b) EPMA による浸透深さ測定

EPMA の面分析の結果を図 5.2.2-5に、面分析の結果より算出した塩素イオンの濃度分布を図 5.2.2-6に示す。なお、図 5.2.2-5は、左側が浸透面である。また、図 5.2.2-6の濃度分布より読み取った浸透深さの測定結果を表 5.2.2-8に示す。濃度分布から読み取った浸透深さは、概ね初期の塩素イオン濃度となった位置とした。

表面（浸透面）付近の塩素イオン濃度の分布を見ると、図 5.2.2-5および図 5.2.2-6より、養生条件によって表面近傍の濃度が異なった。特に OPC および FAC で顕著に見られ、封緘および封緘→気中の試料は、水中養生に比べ濃度が高かった。なお、濃度分布より読み取った浸透深さは、硝酸銀噴霧による浸透深さの測定結果と同じ傾向にあったが、絶対値が異なった。

表 5.2.2-8 EPMA による浸透深さの測定結果（モルタル）

セメント種類	養生条件	浸透深さ (mm)
OPC	水中	14.0
	封緘	13.3
	封緘→気中	14.2
FAC	水中	16.0
	封緘	17.0
	封緘→気中	18.8
BFSC	水中	5.8
	封緘	6.5
	封緘→気中	7.0

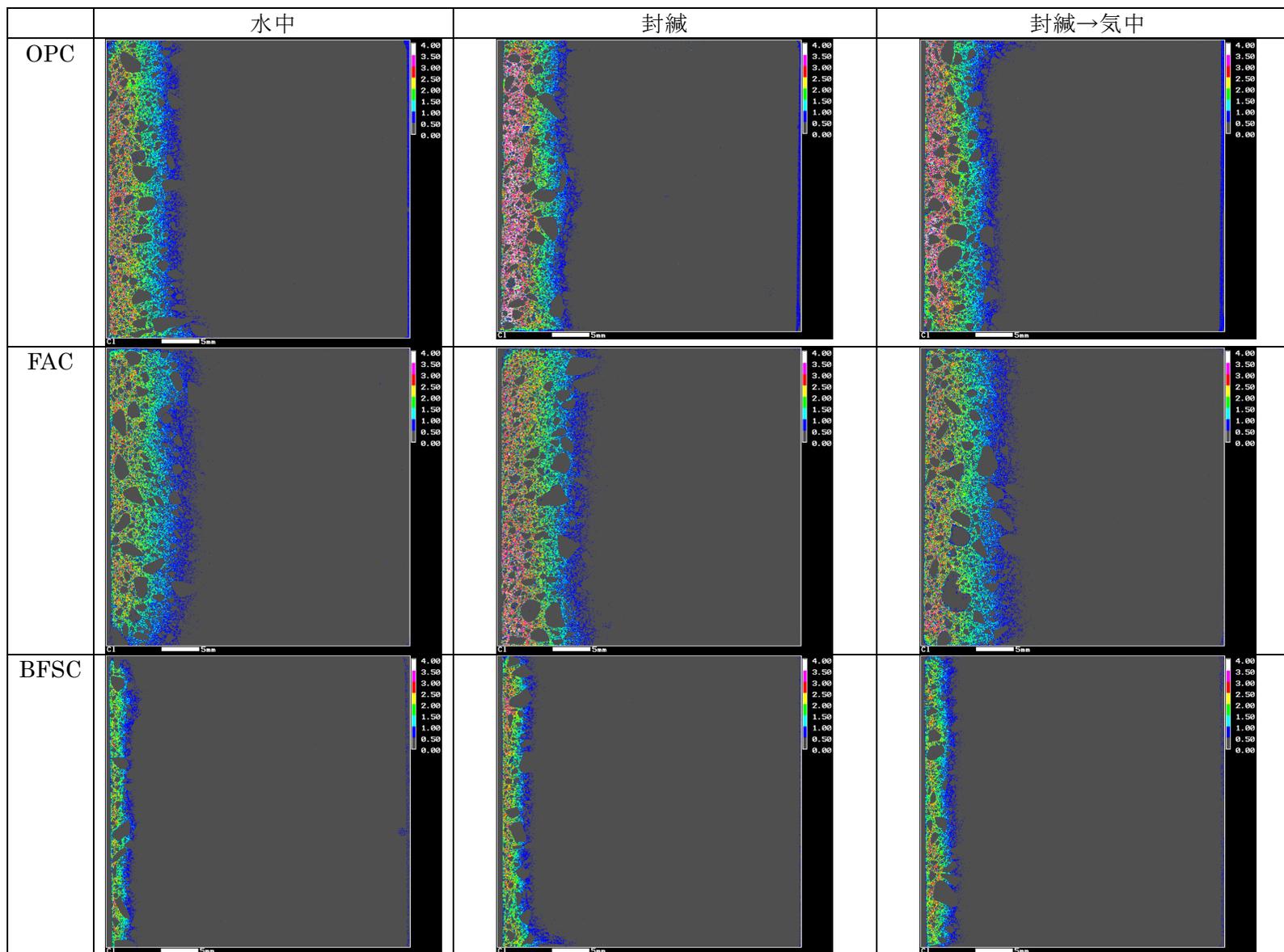


図 5.2.2-5 EPMA 分析結果 (Cl イオン濃度)

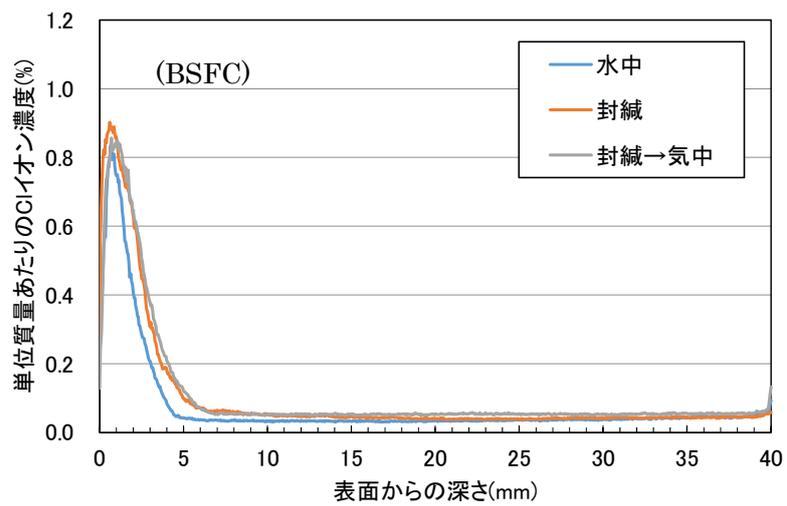
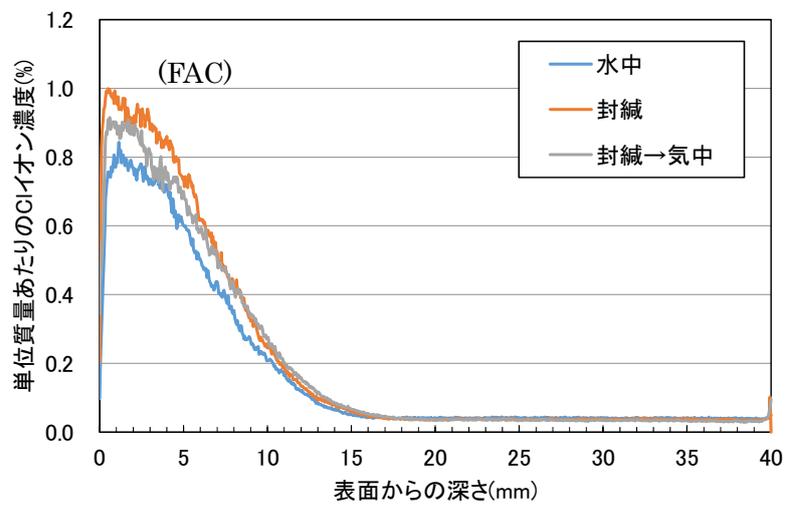
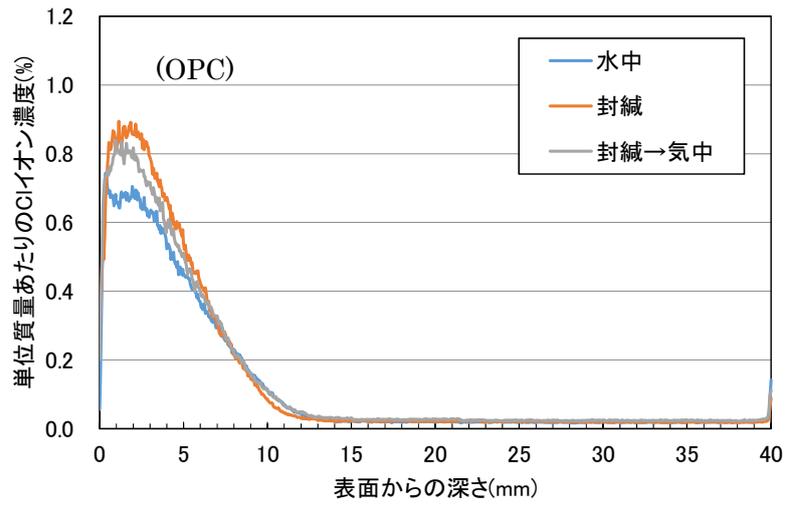


図 5.2.2-6 単位質量あたりの Cl イオン濃度分布

(c) 拡散係数の算出

図 5.2.2-6の濃度分布を元に算出した、塩化物イオンの見掛けの拡散係数の算出結果を表 5.2.2-9に示す。なお見掛けの拡散係数は、 $\text{cm}^2/\text{年}$ と  $\text{m}^2/\text{sec}$  の単位で表した。

OPC および BFSC の見掛けの拡散係数は、養生条件によらずほぼ同程度の値となったが、FAC の見掛けの拡散係数は、水中、封緘、封緘→気中の順で、徐々に大きくなる傾向にあった。なお、見掛けの拡散係数をセメントの種類で比較すると、BFSC、OPC、FAC の順で大きくなり、3種類のセメントで空隙率が最も大きかった BFSC の見掛けの拡散係数が最も小さい値であった。

表 5.2.2-9 見掛けの拡散係数 (モルタル)

セメント種類	養生条件	見掛けの拡散係数	
		( $\text{cm}^2/\text{年}$ )	( $\text{m}^2/\text{sec}$ )
OPC	水中	10.2	$3.22 \times 10^{-11}$
	封緘	8.16	$2.59 \times 10^{-11}$
	封緘→気中	9.59	$3.04 \times 10^{-11}$
FAC	水中	11.5	$3.64 \times 10^{-11}$
	封緘	13.2	$4.19 \times 10^{-11}$
	封緘→気中	16.4	$5.20 \times 10^{-11}$
BFSC	水中	1.16	$3.69 \times 10^{-12}$
	封緘	1.79	$5.66 \times 10^{-12}$
	封緘→気中	1.87	$5.93 \times 10^{-12}$

3) 考察

2)項で得られた試験結果の考察として、細孔径分布と、塩素イオンの浸透深さおよび拡散係数の物質移行に関する物性値を比較した。

既往の研究によると、イオン透過性は  $50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$  の細孔量と相関が高いとされている[23]。そこで、b.項で得られた  $50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$  の細孔量と、硝酸銀噴霧による塩素イオンの浸透深さおよび見掛けの拡散係数と比較した。両者の関係図を図 5.2.2-7および図 5.2.2-8に示す。

塩素イオンの浸透深さと  $50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$  の細孔量の関係は、セメントの種類、養生条件によらず、高い相関性があることが認められた。また BFSC は、3種類のセメントの中でもっとも空隙率が大きかったが、OPC および FAC に比べ  $50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$  の細孔量が少なかったために、塩素イオン浸透の抑制に繋がっていると考えられた。

一方、見掛けの拡散係数と  $50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$  の細孔量の関係は、全体的な傾向としては両者に相関性があると考えられるが、セメント種類別に見ると、養生条件の違いによる大きな差は認められなかった。このことから、本試験の範囲では、同じセメント種類であれば、養生条件の違いが与える見掛けの拡散係数に対する影響は小さいと考えられた。

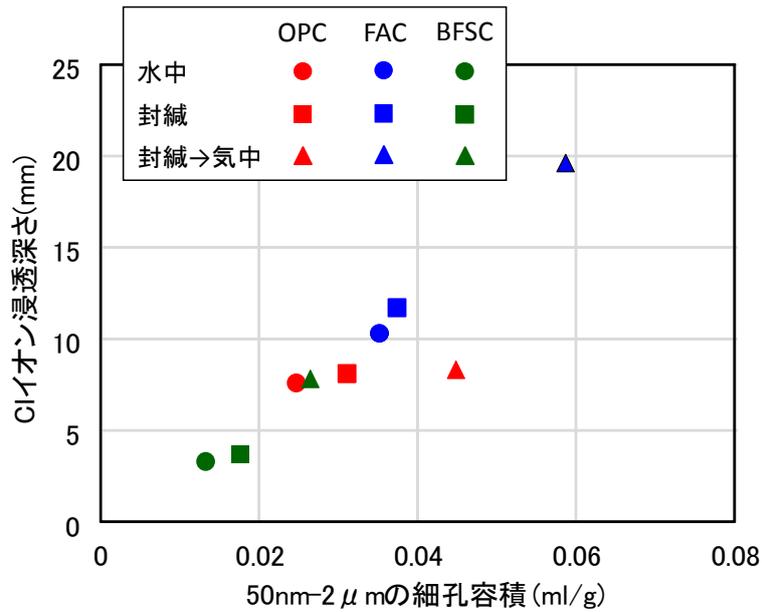


図 5.2.2-7 硝酸銀噴霧による塩素イオン浸透深さ測定結果と 50nm-2μm の細孔容積の関係

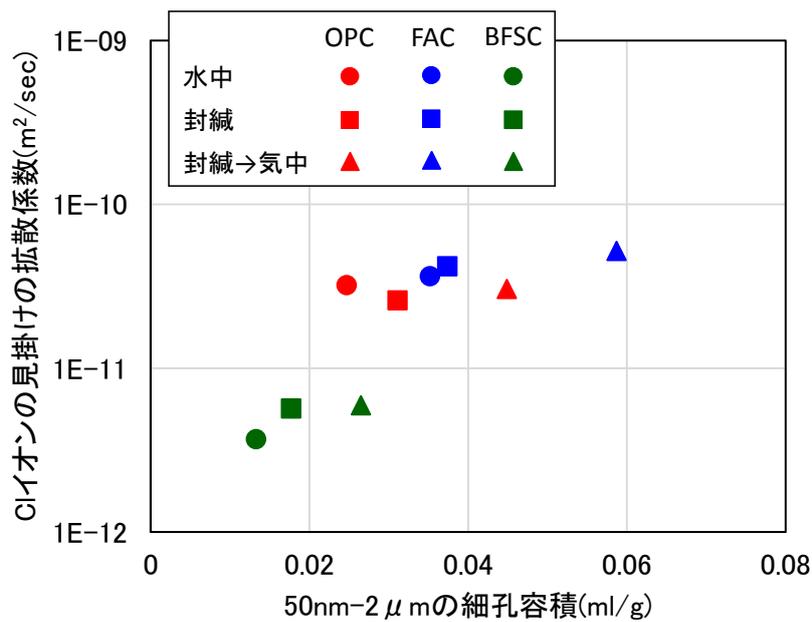


図 5.2.2-8 塩素イオンの見掛けの拡散係数と 50nm-2μm の細孔容積の関係

次いで、見掛けの拡散係数をセメント種類、養生条件別に比較した図を図 5.2.2-9に示す。養生条件の違いによる見掛けの拡散係数の差は、本試験の範囲では小さかったものの、FAC については、他の 2 種類に比べるとやや差があり、養生条件に対する感度が比較的高かった。一方、BSFC は養生条件の違いの差は極めて小さかった。

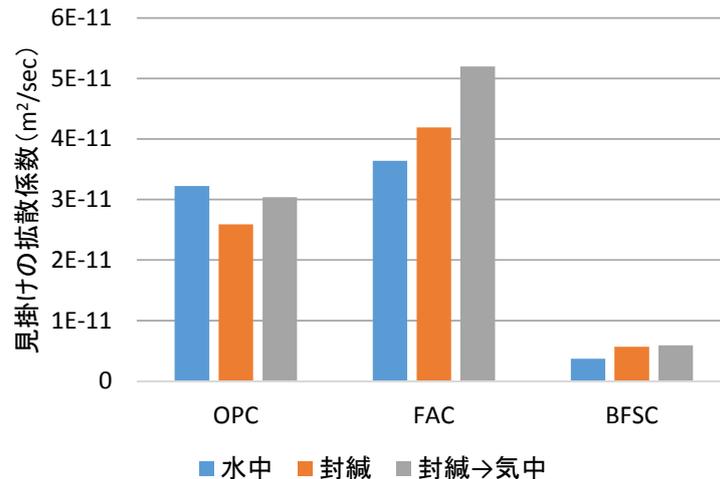


図 5.2.2-9 見掛けの拡散係数の比較（モルタル）

ここで、フライアッシュと高炉スラグ微粉末の特性について述べる。

まず、フライアッシュはそれ自体に水硬性はないが、セメントの水和により生成する水酸化カルシウムと反応して硬化する、ポゾラン反応性を有する混和材である。フライアッシュのポゾラン反応は、セメントの水和反応速度に比べかなりゆっくりとした反応である。このため、セメントにフライアッシュを添加すると、材齢 28 日以前ではかなり強度が低下するが、セメント水和生成物と常温で徐々に反応するため、長期強度（材齢 3 ヶ月以上）は増大する。特長として、単位水量の低減、水和熱の減少、長期強度の増大、乾燥収縮の減少、水密性の向上などが挙げられるが、強度発現性、水密性は、初期段階の養生条件と養生期間に大きく左右される。

一方、高炉スラグ微粉末は、セメントの水和によって生成する水酸化カルシウムなどのアルカリ性物質や石膏などの硫酸塩の刺激によって水和・硬化する潜在水硬性を有する。特長として、水和熱の減少、長期強度の増進、水密性の向上、化学抵抗性の増大、アルカリ骨材反応の抑制などが挙げられる。高炉スラグ微粉末も初期の反応は緩慢で、フライアッシュと同様、初期段階の養生や養生期間が重要であるが、高炉スラグ微粉末はフライアッシュに比べ粉末度が細かく、反応速度が比較的速い。このため BFSC は、FAC に比べ、養生条件から受ける影響が比較的小さかったものと考えられる。

地層処分においては、一般的なコンクリートからの浸出水の pH が水酸化カルシウムなどの影響により概ね 12.5 以上の高アルカリ性となることから、人工バリアを構成する緩衝材の膨潤性能および天然バリア（岩盤）への影響が懸念される。このため、浸出水の pH が 11 以下になるよう、フライアッシュ等の混和材を用いた低アルカリ性セメントの開発が国内外で進められている[24]。また、化学特性（収着性）の観点からも、セメント系材料に放射性核種の収着性を期待できることから、フライアッシュ、シリカ微粉末等の混和材の使用が考えられる。したがって、養生条件と物性値との関係を把握した上で、施工条件を検討する必要

があると考える。

なお本項の試験では、人工バリアの施工現場で想定される養生条件を設定し、養生期間 28 日で浸漬試験を実施した。上述のフライアッシュや高炉スラグ微粉末の特性を考慮すると、養生期間を長くした場合の細孔構造や物質移行特性がどのように変化するか、今後確認が必要と考えられる。

#### 4) 使用材料と養生条件の影響確認のまとめ

本項では、使用材料による影響因子としてセメント種類を、施工方法による影響因子として養生方法を取り上げ、セメント種類、養生条件を変えたモルタル供試体を製作し、物質移行に関する物性値を測定した。本項で得られた知見を以下に記す。

塩素イオンの浸透深さと  $50\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$  の細孔量を比較した結果、セメントの種類、養生条件によらず、高い相関性があることが認められた。しかし、見掛けの拡散係数と  $50\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$  の細孔量で比較すると、全体的な傾向としては両者に相関性があると思われるが、セメント種類別に見ると、養生条件の違いによる大きな差は認められなかった。このことから、本試験の範囲では、同じセメント種類であれば、養生条件の違いが与える見掛けの拡散係数に対する影響は小さく、空隙径  $50\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$  の細孔量で拡散係数の評価が可能である。

なお、養生条件による見掛けの拡散係数の違いは、FAC が OPC と BSFC に比べやや大きかった。これは、細孔構造の違いが主たる要因であるが、FAC については、浸漬試験を開始したのが材齢 28 日であり、フライアッシュが十分反応する前に浸漬したことも影響していると考えられ、今後は養生期間が異なる条件で、更なるデータを取得することが望まれる。

### (2) 打設条件の影響検討

本項では、施工方法による影響因子として打設条件(流動距離および打設方向)を取り上げ、打設条件が物質移行に関する物性値に及ぼす範囲について、室内試験の範囲で確認した。

#### 1) 試験体製作

##### a. 製作条件の検討

打設条件の影響検討では、コンクリートの水平方向への流動距離と打設方向(高さ方向)を物性値に及ぼす影響因子として取り上げるが、コンクリート試験体の製作に先立ち、既往の研究事例を参考に、コンクリート試験体の形状について検討した。

##### (a) 流動距離(水平方向打設長さ)の検討

高流動コンクリートの品質と流動距離に関する既往の研究事例を図 5.2.2-10に示す。コンクリートの洗い試験から求められた粗骨材率と流動距離の関係は、図 5.2.2-10(a)より、管口の粗骨材率を 100%とすると、流動距離 6m で約 75%となっている[25]。また、硬化後のコンクリートより採取したコアの骨材面積率・圧縮強度と流動距離の関係は、図 5.2.2-10(b)より、流動距離 5.4m における骨材面積率の差は小さいが、圧縮強度の差はやや大きくなっている[26]。

ここで、土木学会刊行の高流動コンクリートの配合設計・施工指針によれば、高流動

コンクリートの流動距離は原則8m以下としているが[27]、既往の事例より8m以下の範囲でも骨材量が異なる可能性があり、骨材量の差が物質移行特性にも影響を及ぼす可能性がある。

以上のことから、水平方向の打設距離が及ぼす影響範囲は、6mの距離で確認することとした。

(b) 打設方向（垂直方向打設高さ）の検討

高流動コンクリートは、連続して打設することを基本とするが[27]、部材高さによって2層以上に分けるケースもある。また、通常のコンクリートの打設高さは、1層で40～50cmとしている[28]。そこで、垂直方向の打設高さが及ぼす影響範囲は、2層分の高さを想定し、1mの範囲で確認することとした。

(c) 試験体寸法の検討

検討した試験体寸法およびコンクリートの打設方法の概要を図5.2.2-11に示す。なお試験体の断面は、以下の考え方により決定した。

まず、圧縮強度と物質移行に関する物性値を取得するには、φ10cmのコアが5本程度必要と考えられた。そこで試験体の幅は、φ10cmのコアの採取に必要な幅として、25cmに設定した。また、採取コアの長さを10cm以上確保する上で、コア供試体の両端面の切断シロを考慮し、16cmに設定した。

なお、コンクリートの打設は、水平方向打設試験体の場合は片側押し出し、垂直方向打設試験体の場合は落下とし、原則、何れも振動・締固めなしとした。

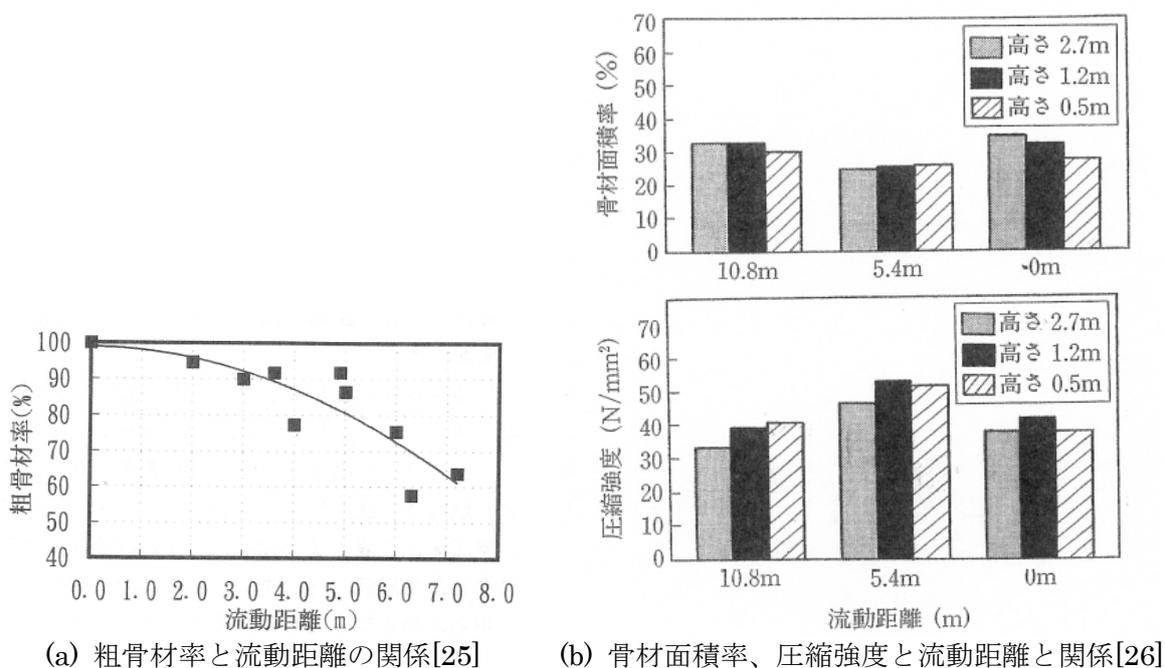


図 5.2.2-10 高流動コンクリートの品質と流動距離の関係

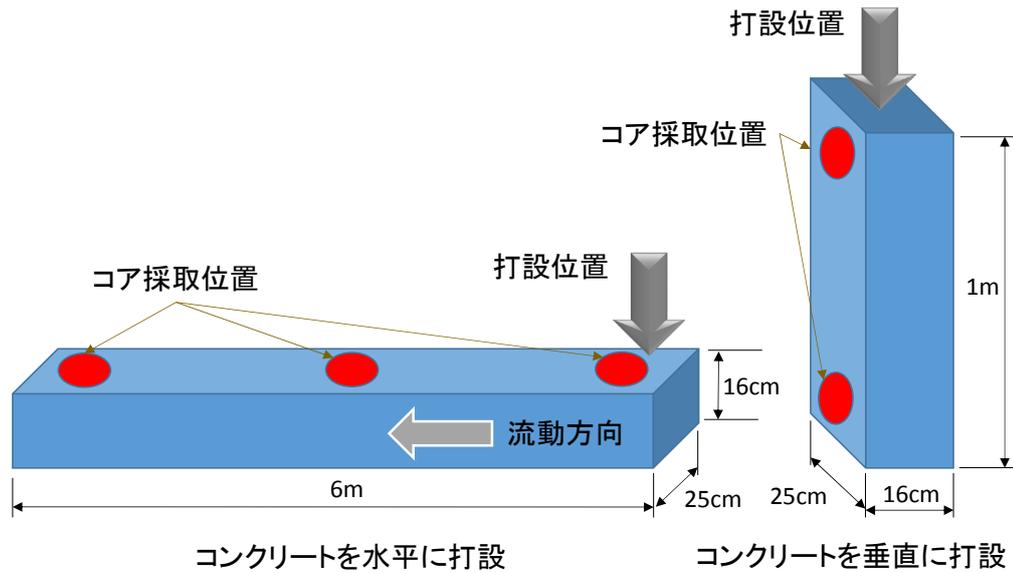


図 5.2.2-11 試験体寸法およびコンクリートの打設方法の概要

(左：水平方向打設試験体、右：垂直方向打設試験体)

(d) コンクリート配合

コンクリートの配合は、構造躯体を施工する際、処分坑道内にコンクリートを打設するという狭所での作業環境を鑑みると、自己充填性を有する高流動コンクリートの適用が考えられる。そこで本項では、高流動コンクリートの配合で試験体を製作した。

なお、高流動コンクリートの配合および性状は、人工バリア建設に関する既往の検討事例を参考に設定した。

- 使用セメント・混和材：1条件 [普通セメント (OPC)、石灰石微粉末]
- 使用骨材：1条件 [一般的な陸砂および碎石]
- コンクリート配合：1条件
  - 目標スランプフロー：65±5cm (自己充填性ランクⅡ)
  - 目標空気量：2.5±1.0%
  - 単位水量：160kg/m<sup>3</sup>
  - 水セメント比：45% (水粉体比は 30%)

b. 製作方法

(a) 使用材料

コンクリートの使用材料を表 5.2.2-10に示す。

表 5.2.2-10 コンクリートの使用材料

	使用材料	記号	仕様
粉体	セメント	C	普通ポルトランドセメント 太平洋セメント社 (密度: 3.16g/cm <sup>3</sup> )
	石灰石微粉末	LS	有恒鉱業社 タンカル TM-1 号 (密度: 2.71g/cm <sup>3</sup> )
練混ぜ水		W	上水道水
骨材	細骨材	S	静岡県掛川産陸砂 (表乾密度: 2.56g/cm <sup>3</sup> 、F.M.: 2.67)
	粗骨材	G	茨城県桜川産 2005 砕石 (表乾密度: 2.65g/cm <sup>3</sup> 、実積率: 60.5%)
化学混和剤		SP	高性能 AE 減水剤 BASF ジャパン社製 マスターグレニウム SP8HV <sub>L</sub>
		AE	空気量調整剤 (空気連行剤) BASF ジャパン社製 マスターエア-101

(b) 配合条件

コンクリートの配合を表 5.2.2-11に示す。

コンクリートの配合設計をする際、単位水量および水粉体比は、人工バリア建設に関する既往の検討事例の配合と同じとし、細骨材率および高性能減水剤の添加量でフレッシュ性状の調整を図った。なお、細骨材率 (s/a) を調整する際は、単位水量および単位粉体量は固定で、単位粗骨材絶対容積で 0.30m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (自己充填性ランク II における単位粗骨材絶対容積の標準範囲の下限值) を満足する範囲で調整した。

表 5.2.2-11 コンクリートの配合

W/P (%)	W/C (%)	s/a (%)	上段:単位量 (kg/m <sup>3</sup> ) / 下段:容積 (L/m <sup>3</sup> )					混和剤添加量	
			W	P		S	G	SP	AE※
				C	LS				
30	45	48.7	160 160	356 113	178 66	794 310	864 326	P×1.1%	8A

注記) ※ : 1A=P×0.001%

(c) コンクリートの製造方法

コンクリートの練混ぜ方法を図 5.2.2-12に示す。練混ぜは、公称容量 60L の強制二軸ミキサを用いて、40L 練りとした。また、練混ぜは 20℃の試験室で行った。



図 5.2.2-12 コンクリートの練混ぜ方法

(d) 試験体形状

製作した試験体の条件を以下に記す。試験体は構造躯体の壁部材の施工を想定した。

- 試験体寸法：2条件（垂直方向打設試験体）高さ 1m×断面 16cm×25cm  
（水平方向打設試験体）長さ 6m×断面 16cm×25cm
- 打設方法：2条件〔（垂直）落下、（水平）片側押し出し〕

(e) コンクリートの打設要領

試験体の打設概要を図 5.2.2-13に示す。水平方向打設試験体は、所定打設量を製造した後、コンクリートホッパーに貯留し、型枠の端から直接打設した。

なお、コンクリートの打設は、水平方向打設試験体の場合は片側押し出し、垂直方向打設試験体の場合は落下とし、原則、何れも振動・締固めなしとしたが、途中でコンクリートの流動が止まった場合には、その状態を記録した後に、コンクリートが型枠へ充填されるように、突き棒、バイブレータ等でコンクリートの流動を補助した。この際、どのような方法、手順でどの程度の時間で締固めをしたかを記録した。



(a) 水平方向打設試験体型枠



(b) コンクリートホッパー外観

図 5.2.2-13 水平方向打設試験体の打設概要

c. 製作結果

(a) フレッシュ性状

フレッシュ性状の測定状況を図 5.2.2-14に示す。フレッシュ性状は、目標とした性状が得られた。



図 5.2.2-14 フレッシュ性状測定

(スランプフロー：60×59cm、空気量：1.8%)

(b) 打設結果

コンクリートの打設作業の結果、垂直方向打設試験体の打設では特に問題は生じなかったが、水平方向試験体では、打設位置から 1.5m (打設開始 3 分ほど) でコンクリートの流動が停止した。高流動コンクリートの流動性がある程度低下することは見越していたが、コンクリートホッパーに貯留している間に、流動性が想定より低下したため、流動が打設途中で停止したと考えられる。

このため、コンクリートが型枠内に充填されるよう、流動先端位置以外でバイブレータを用いた他、打設開始から 25 分ほどで打設位置を 1.5m 流動先端側に移動し、流動を補助した。

コンクリート打設 1 日経過後の試験体上面の外観を図 5.2.2-15 に示す。上面には、バイブレータを用いたために生じたと思われる気泡と、モルタル分が多く目立った。

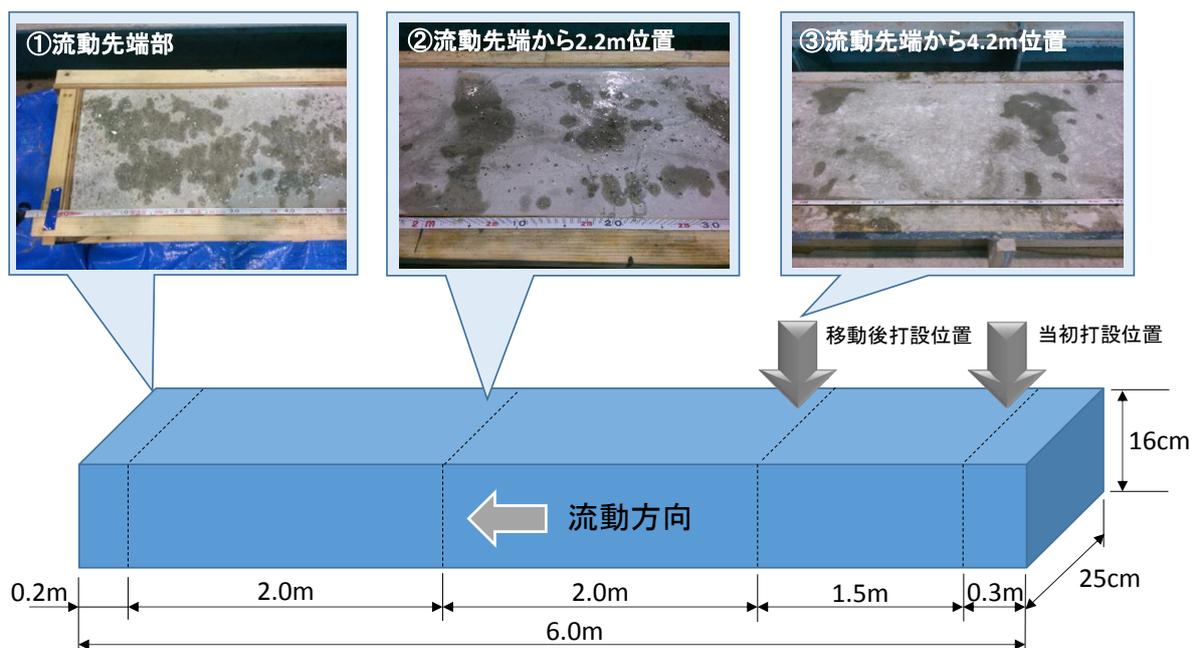


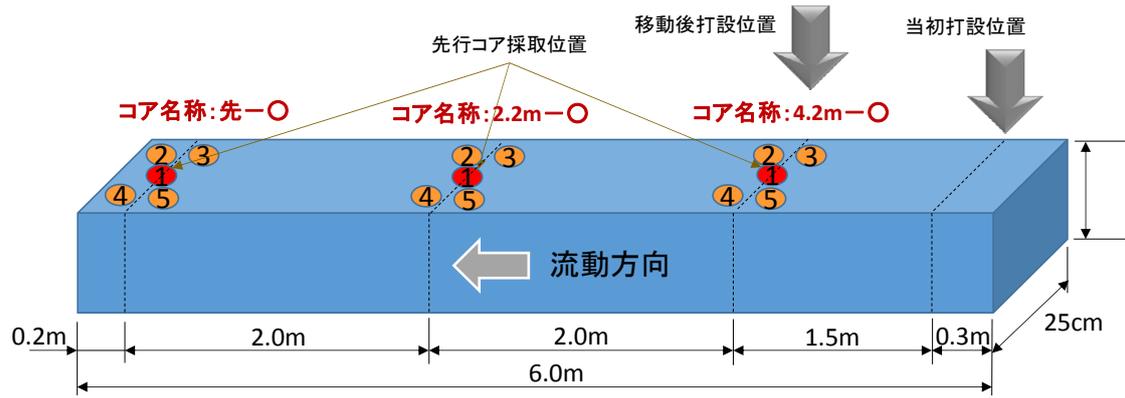
図 5.2.2-15 コンクリート打設 1 日経過後の試験体上面の外観

## 2) 製作試験体の物性値の測定方法

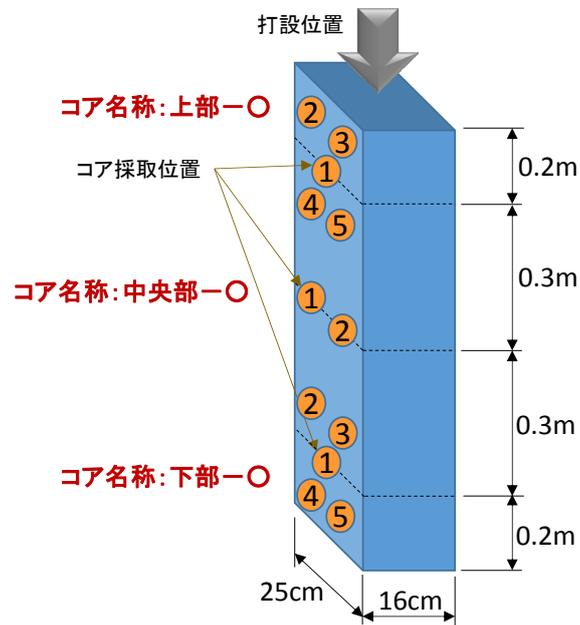
### a. コアの採取条件

試験体の打設方向、コアの採取位置および採取本数を図 5.2.2-16に示す。コア採取の作業は、材齢 1 週以上経過した時点で実施した。また採取したコアは、試験に供するまで封緘養生を施し、保管した。

ここで、水平方向打設試験体で先行採取したコア（図 5.2.2-16中の赤丸位置）の外観写真を図 5.2.2-17に、垂直方向打設試験体の上部および下部のコア外観写真を図 5.2.2-18に示す。表面を目視観察した結果、水平方向打設試験体のコアでは、振動を与えた影響により、上下層で骨材量および粒度分布に違いが認められた。このため、水平方向打設試験体では、上下に分割し、骨材量、空隙量および拡散係数を比較することとした。



※各コア名称の○の箇所は、上図に示す位置番号



※各コア名称の○の箇所は、上図に示す位置番号

図 5.2.2-16 試験体の打設方向、コアの採取位置および採取本数

(上図：水平方向打設試験体、下図：垂直方向打設試験体)



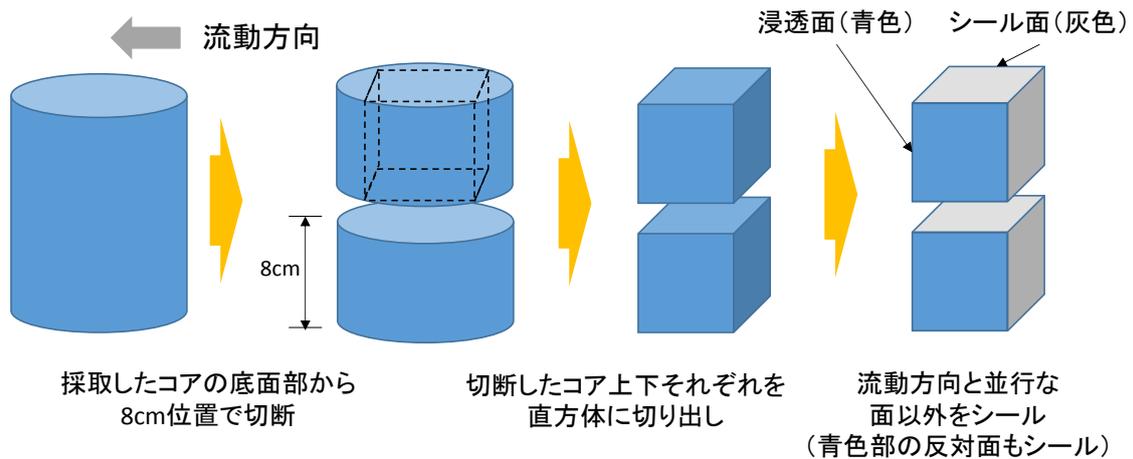
図 5.2.2-17 水平方向打設試験体より採取したコアの外観写真  
(左から、流動先端位置、流動先端から 2.2m、流動先端から 4.2m)



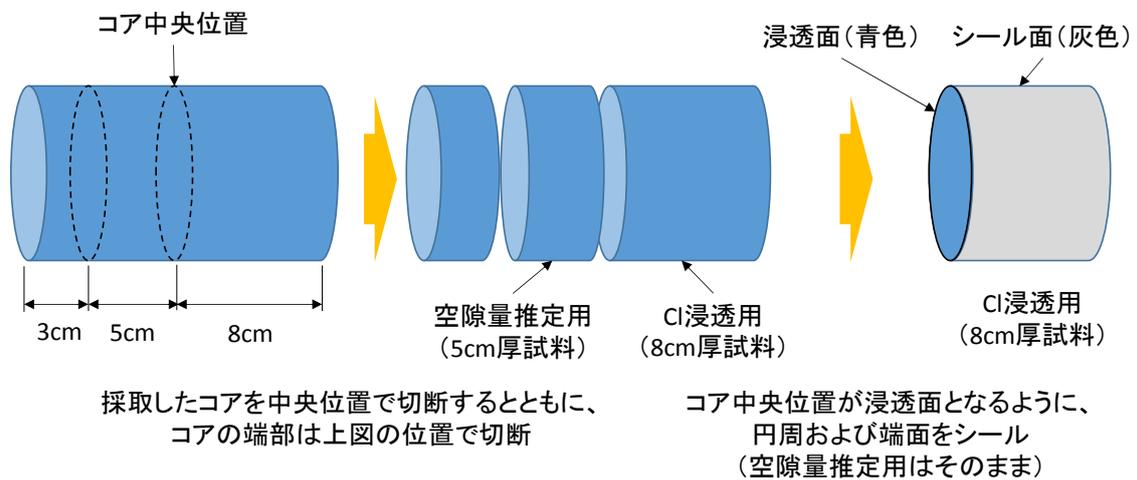
図 5.2.2-18 垂直方向打設試験体より採取したコアの外観写真  
(左側が下部、右側が上部)

採取した試料の加工要領を図 5.2.2-19に示す。採取したコア供試体は、試験体内部の状況を模擬するため、材齢 4 週まで封緘養生を施した。

水平方向打設試験体（塩素イオンの拡散係数測定用）



垂直方向打設試験体（空隙量推定および塩素イオンの拡散係数測定用）



テストピース（空隙量推定および塩素イオンの拡散係数測定用）

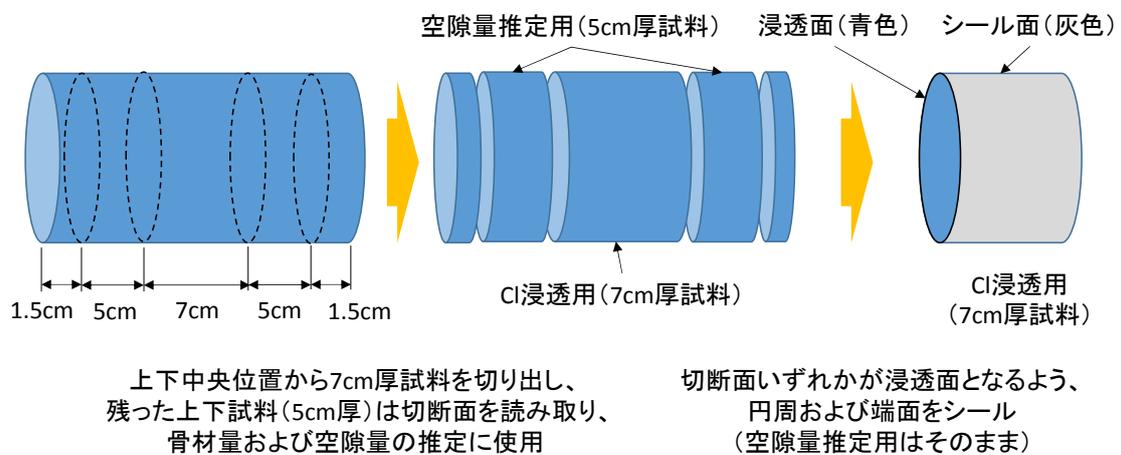


図 5.2.2-19 採取試料の加工要領

## b. 測定項目および方法

### (a) 骨材量の推定

採取位置による骨材量やその他の違いの有無を確認するため、採取したコア供試体の表面から骨材分布等の状態を観察し、骨材量を推定した。

まず、各試験体より採取したコア（ $\phi 10 \times 16\text{cm}$ ）については、コアの側面をスキャンした画像より骨材量および分布を推定した。なお、水平方向打設試験体より採取したコアについては、スキャンした画像を上下方向（コア採取方向）に4分割し、それぞれの範囲で骨材量および分布を推定した（垂直方向打設試験体は、全体画像で推定）。

この他、リファレンスデータとして、テストピースを水平方向に切断した面（ $\phi 10\text{cm}$ ）のスキャン画像より、骨材量および分布を推定した。

スキャンした画像の骨材量および分布の推定には、ナノシステム社 Nano Hunter NS2K Pro/Lt（Ver. 5.2）を用いた。読み取ったスキャン画像と処理後の画像の一例を図 5.2.2-20に示す。また、画像処理手順を以下に記す。

なお本項では、計測領域面積で骨材として検出されたエリアの面積率を骨材量とした。また、骨材の分布は、骨材として検出されたエリアの面積を円として考え、円相当の直径を算出し、粒径別の構成比率で表した。

#### <画像処置手順>

- ① 画像領域を指定
- ② 平滑化フィルタ
- ③ モノクロ変換
- ④ モード2値化
- ⑤ 白黒反転
- ⑥ 穴埋め
- ⑦ 特微量による画像の選択（面積） $\rightarrow 3\text{mm}^2$
- ⑧ 手動補正
- ⑨ 穴埋め
- ⑩ 特微量による画像の選択（面積） $\rightarrow 5\text{mm}^2$
- ⑪ 円相当径計測

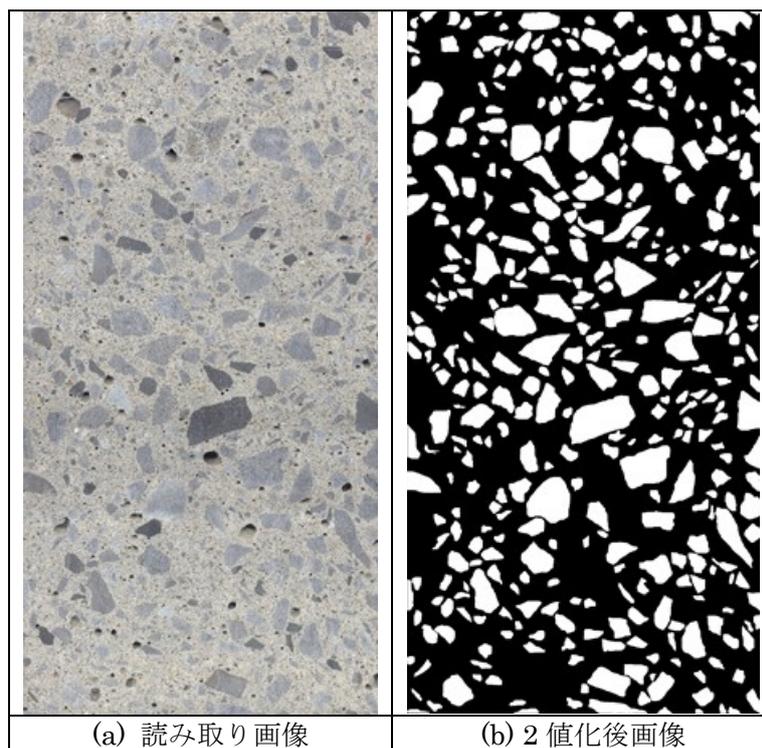


図 5.2.2-20 スキャン画像と処理後の画像の一例

#### (b) 空隙量の測定

コア採取位置による空隙量の差の有無を確認するため、採取したコア供試体の空隙量を測定した。なお本試験では、骨材界面も含めたコンクリート全体の空隙量を求めるため、重量測定による方法で測定した。具体的には、採取後に真空吸水させたコア供試体の重量と体積、105℃で24時間乾燥後のコア供試体の重量を用いて、空隙量を算定した。なお、コア供試体の真空吸水は、JSCE-G 571-2013「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法（案）」の前処理方法を参考にした。

以下に本試験における空隙量の測定手順を記す。

- ① 脱気処理前の供試体重量を 0.1g の単位まで測定した後、真空デシケータ内に置いたビーカ内に供試体を横置きにセットした。
- ② 真空ポンプで吸引し、デシケータ内の真空度が 150Pa 以下となる状態で 3 時間放置した。
- ③ 真空ポンプを稼動しながら、デシケータ内の供試体を入れたビーカに供試体が水没するまで蒸留水を注入した。
- ④ 蒸留水を注入して 1 時間後に真空ポンプを停止した後、デシケータ内に空気を戻して 1 日程度放置した。
- ⑤ 吸水後の供試体重量と水中重量を 0.1g の単位まで測定した後、105℃の乾燥機に供試体を入れ、24 時間乾燥後の重量を 0.1g の単位まで測定した。
- ⑥ ⑤で得た供試体重量と水中重量から供試体の体積を算出し、次の(1)式により算定

した値を空隙率とした（水の密度は  $1\text{g/cm}^3$  として計算）。なお参考として、真空吸水により増加した比率（吸水率）も算出した。

$$P = \frac{W_s - W_d}{V_s} \times 100 \quad (1)$$

ここに、P : 空隙率(vol%)

Ws : 真空吸水後の試料重量(g)

Wd : 乾燥後の試料重量(g)

Vs : 真空吸水後の試料体積( $\text{cm}^3$ )

#### (c) 圧縮強度の測定

採取したコアのうち、垂直方向打設試験体の上部および下部のコアを用いて、圧縮強度を測定した。また、ブランクデータの取得を目的に、垂直方向打設試験体の製作時に併せて成型したテストピースについても測定した。

測定材齢、点数を以下に記す。圧縮強度の測定は、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠した。

- 測定材齢：1 条件〔4 週材齢〕
- 測定点数：2 条件〔配合条件：1 条件×コア採取位置：2 条件×材齢：1 条件〕  
(ブランクデータとして、別途テストピースを製作し、強度を測定)

#### (d) 塩素イオンの拡散係数

塩素イオンの拡散係数の測定は、以下の方法で実施した。

まず、採取したコアについて、JSCE-G 572-2013「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法（案）」に準拠して試料の前処理を施し、濃度 10%NaCl 水溶液に浸漬した。

浸漬した試料は 1 週間後に取り出し、2 週間真空乾燥を行った後に、EPMA による面分析を供した。なお、面分析をする範囲を確認するため、面分析に先立ち、試料断面に 0.1N の硝酸銀溶液を噴霧し、塩素イオンの浸透深さを概略把握した。また、面分析の結果に基づき、JSCE-G572-2013 に準じて、見掛けの拡散係数を算出した。

使用機器および測定条件を表 5.2.2-12 に示す。

表 5.2.2-12 塩素イオン浸透深さの測定条件（コンクリート）

測定項目	使用機器および測定条件
塩素イオン 浸透深さ	<ul style="list-style-type: none"> <li>測定方法：0.1N 硝酸銀溶液の噴霧による浸透深さ測定 ノギスにより浸透深さを 5 点読み取り、平均値を算出</li> <li>測定材齢：1 条件〔浸漬後 4 週〕</li> <li>測定点数：9 条件〔配合：1 条件×採取位置：9 条件×測定材齢：1 条件〕</li> </ul>
塩素イオン 浸透深さ ／拡散係数	<ul style="list-style-type: none"> <li>使用機器：日本電子社製電子線マイクロアナライザー（EPMA）JXA-8100</li> <li>測定条件 <ul style="list-style-type: none"> <li>加速電圧：15kV</li> <li>照射電流：<math>2.0 \times 10^{-7} \text{A}</math></li> <li>測定時間：40ms</li> <li>分光結晶：Cl、Ca、Si、Na、S</li> <li>ビーム径：50 <math>\mu\text{m}</math></li> <li>ピクセルサイズ：100 <math>\mu\text{m}</math></li> <li>ピクセル数：750×750（75mm×75mm）※</li> </ul> </li> <li>測定材齢：1 条件〔浸漬後 4 週〕</li> <li>測定点数：9 条件〔配合：1 条件×採取位置：9 条件×測定材齢：1 条件〕</li> </ul>

注記）：コンクリートのピクセル数は試料寸法が様々であったので上記寸法を標準とした。

Cl の濃度プロファイルを作るための幅は揃えた。

### 3) 製作試験体の物性値の測定結果

#### a. 骨材量の推定

骨材量の推定結果を表 5.2.2-13 および表 5.2.2-14 に、採取位置ごとの骨材分布の比較として、粒径別の構成比率を図 5.2.2-21 および図 5.2.2-22 に示す。

まず、水平方向打設試験体の骨材量について見ると、表 5.2.2-13 より、打設面に近くなるほど、骨材量が少なくなる傾向にあった。また、粒径別の構成比率で見ると、図 5.2.2-21 より、打設面に近くなるほど、小さい粒径の骨材の割合が増加する傾向にあった。これは、コンクリートの流動を補助するためにバイブレータを掛けたために、粒径の大きい骨材が型枠底面に沈降したためと考えられる。

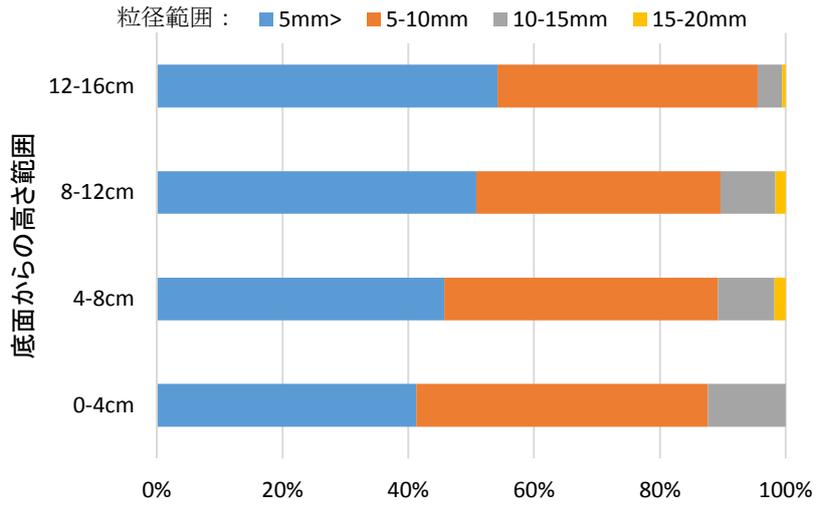
一方、垂直方向打設試験体の骨材量および粒径別の構成比率を見ると、コア採取位置による大きな差は見られなかった。

表 5.2.2-13 骨材量の推定結果（水平方向打設試験体）

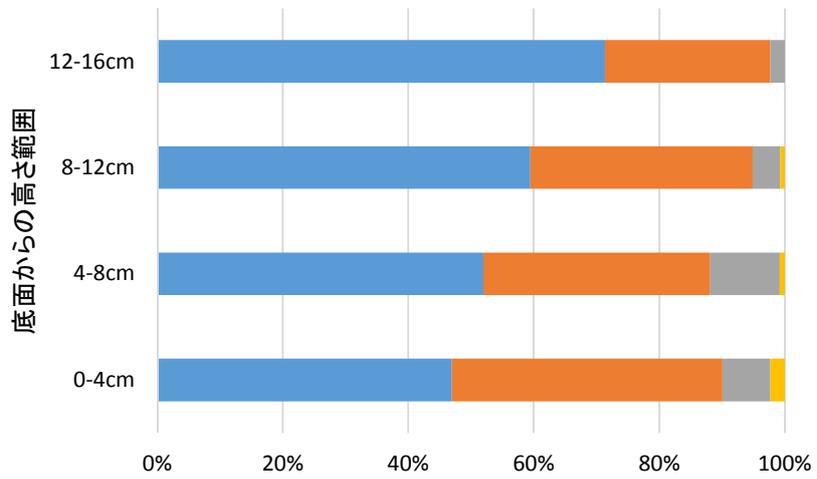
底面からの 高さ範囲	粗骨材面積率(%)		
	流動先端	流動先端から 2.2m	流動先端から 4.2m
12-16cm	20.8	19.5	31.8
8-12cm	38.2	32.0	34.4
4-8cm	37.8	39.4	38.4
0-4cm	40.0	45.0	45.4

表 5.2.2-14 骨材量の推定結果（垂直方向打設試験体、テストピース）

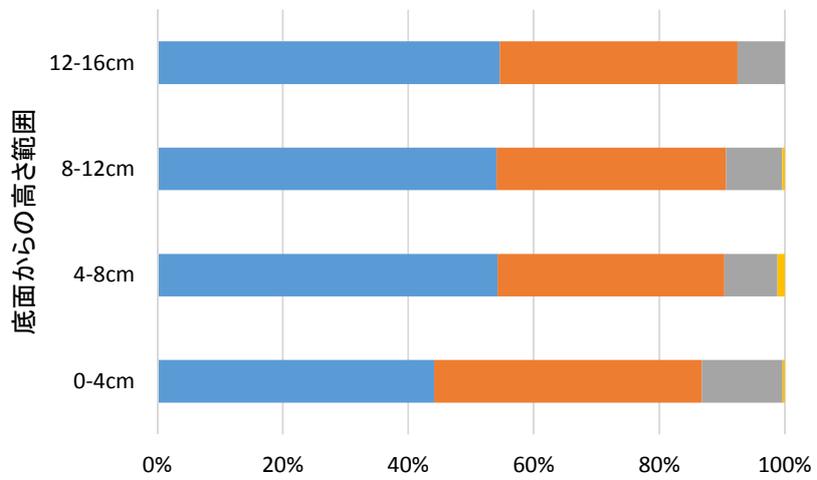
試験体種類	コア採取位置	粗骨材面積率(%)
垂直方向打設 試験体	上部	30.6
	中央部	30.3
	下部	32.4
テストピース	—	39.7



(a) 流動先端



(b) 流動先端から 2.2m



(c) 流動先端から 4.2m

図 5.2.2-21 粒径別の構成比率 (水平方向打設試験体)

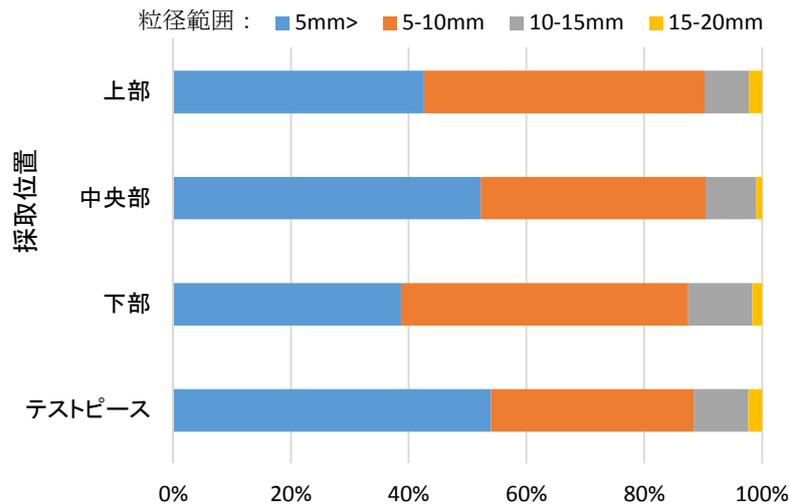


図 5.2.2-22 粒径別の構成比率（垂直方向打設試験体およびテストピース）

b. 空隙量の測定

空隙量の測定結果を表 5.2.2-15に示す。

水平方向打設試験では、コア採取位置によらず、コアの上部（底面からの高さが8-16cm）の吸水率および空隙率が、コアの下部（0-8cm）より大きい値を示した。これは、骨材量の推定結果から、バイブレータでの加振により、粒径の大きい骨材が型枠底面に沈降したことが影響したためと考えられる。

一方、垂直方向打設試験体では、コアの採取位置による差は認められなかった。

表 5.2.2-15 空隙量の推定結果

試験体種類	コア採取位置	底面からの高さ	吸水率 (%)	空隙率 (%)
水平方向打設	流動先端	8-16cm	13.8	14.6
		0-8cm	10.3	11.2
	先端から2.2m	8-16cm	13.5	14.7
		0-8cm	9.2	10.2
	先端から4.2m	8-16cm	11.5	12.5
		0-8cm	9.6	10.5
垂直方向打設	上部	80cm	13.2	14.1
	中央部	50cm	13.6	14.6
	下部	20cm	12.3	13.3
テストピース	—	—	11.6	12.3

c. 圧縮強度の測定

圧縮強度の測定結果を表 5.2.2-16に示す。

垂直方向打設試験体の上部および下部で比較すると、両者の差はほとんど認められなかったが、テストピースの強度に対する比率は、約 89%となった。この要因としては、垂直

方向打設試験体より採取したコアの見掛け密度が、テストピースのそれよりやや小さい値であったことから、垂直方向打設試験体の製作時に巻き込まれた空気泡が影響していると考えられた。

表 5.2.2-16 圧縮強度測定結果

試料種別	供試体見掛け密度 (g/cm <sup>3</sup> )	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
垂直方向打設試験体 上部	2.33	53.0
垂直方向打設試験体 下部	2.34	52.9
テストピース	2.38	59.2

注記) 測定値は3本の平均値。

d. 塩素イオンの拡散係数

(a) 硝酸銀噴霧による浸透深さ測定

硝酸銀噴霧による浸透深さの測定結果を表 5.2.2-17～表 5.2.2-19に、試料外観を図 5.2.2-23～図 5.2.2-25に示す。

水平方向打設試験体では、底面から打設面に近づくにつれ、浸透深さが大きくなる傾向を示したが、垂直方向打設試験体では、コア採取位置による差はあまり認められなかった。

なお、テストピースの浸透深さと、各試験体より採取したコアの浸透深さを比較すると、水平方向打設試験体とテストピースでは、概ね同程度の浸透深さであったが、垂直方向打設試験体とテストピースでは、1.3 倍程度大きい浸透深さであった。これは、コンクリート打設後の締め固めの条件が異なることが要因と考えられた。

表 5.2.2-17 硝酸銀噴霧による塩素イオン浸透深さ測定結果 (水平方向打設試験体)

コア 採取位置	底面からの 高さ	浸透深さ (mm)					平均値
		← 打設面		→ 底面			
		①	②	③	④	⑤	
流動 先端	8-16cm	12.6	12.7	10.2	11.7	9.7	11.4
	0-8cm	10.0	9.5	9.6	9.6	10.8	9.9
先端から 2.2m	8-16cm	10.3	9.8	10.8	9.6	9.1	9.9
	0-8cm	9.9	10.0	9.2	9.3	10.5	9.8
先端から 4.2m	8-16cm	10.4	11.5	9.9	8.8	7.8	9.7
	0-8cm	7.3	9.7	8.5	6.4	7.6	7.9

表 5.2.2-18 硝酸銀噴霧による塩素イオン浸透深さ測定結果（垂直方向打設試験体）

コア採取位置	浸透深さ (mm)					平均値
	①	②	③	④	⑤	
上部	11.8	12.0	10.1	10.5	11.9	11.3
中央部	11.6	11.8	14.4	14.0	13.5	13.1
下部	10.7	12.7	11.7	15.6	11.1	12.4

表 5.2.2-19 硝酸銀噴霧による塩素イオン浸透深さ測定結果（テストピース）

	浸透深さ (mm)					平均値
	①	②	③	④	⑤	
テストピース	12.0	9.1	9.0	10.1	8.0	9.6

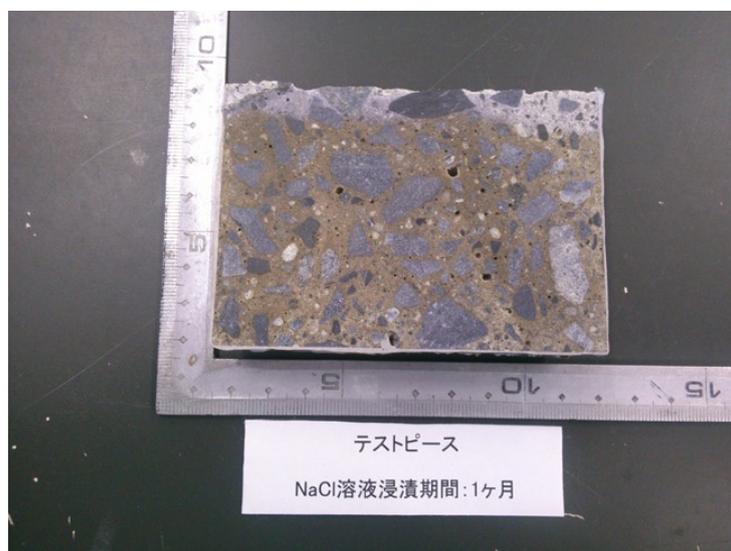


図 5.2.2-23 硝酸銀噴霧後の試料外観（テストピース）

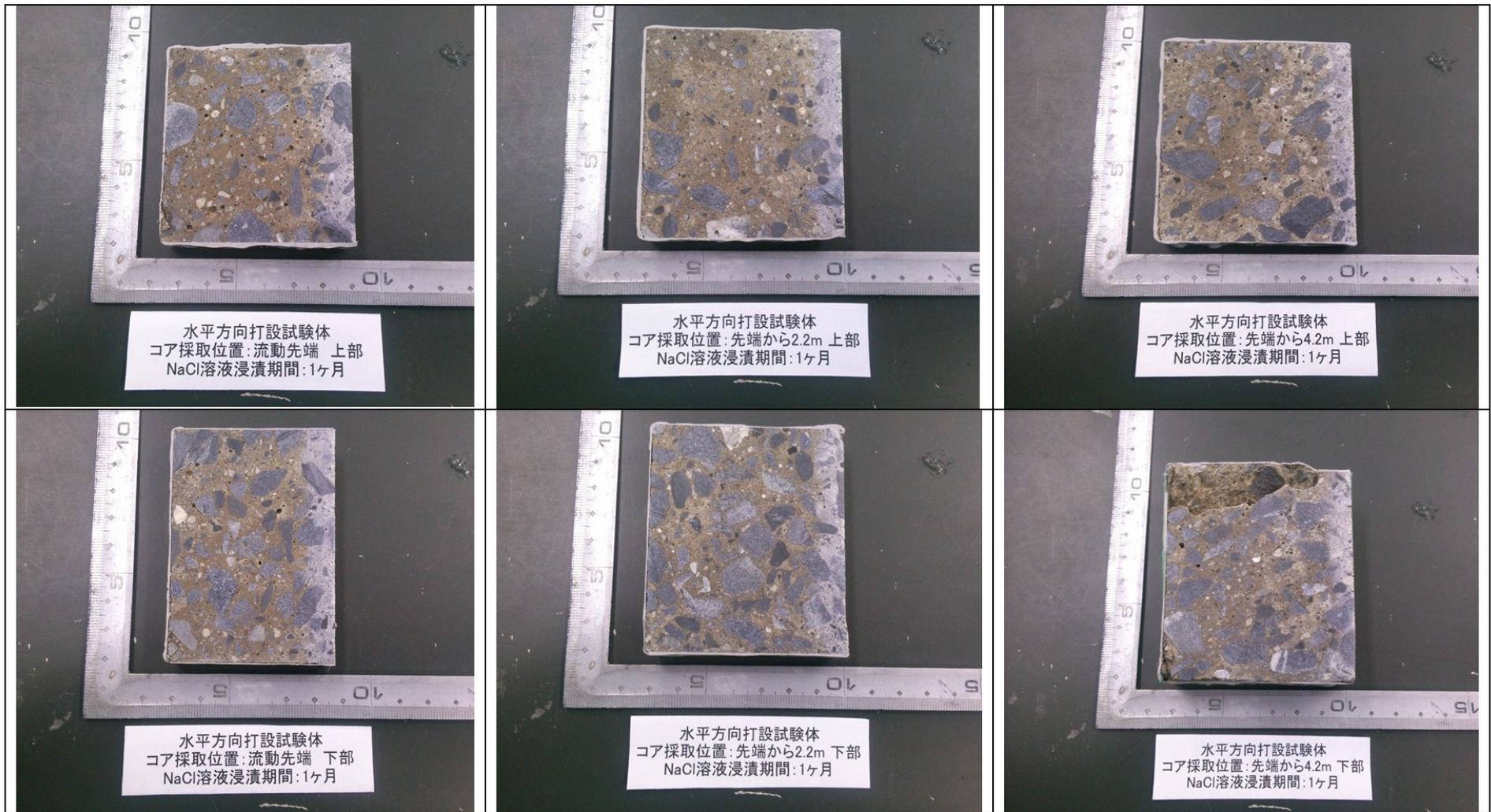


図 5.2.2-24 硝酸銀噴霧後の試料外観（水平方向打設試験体）

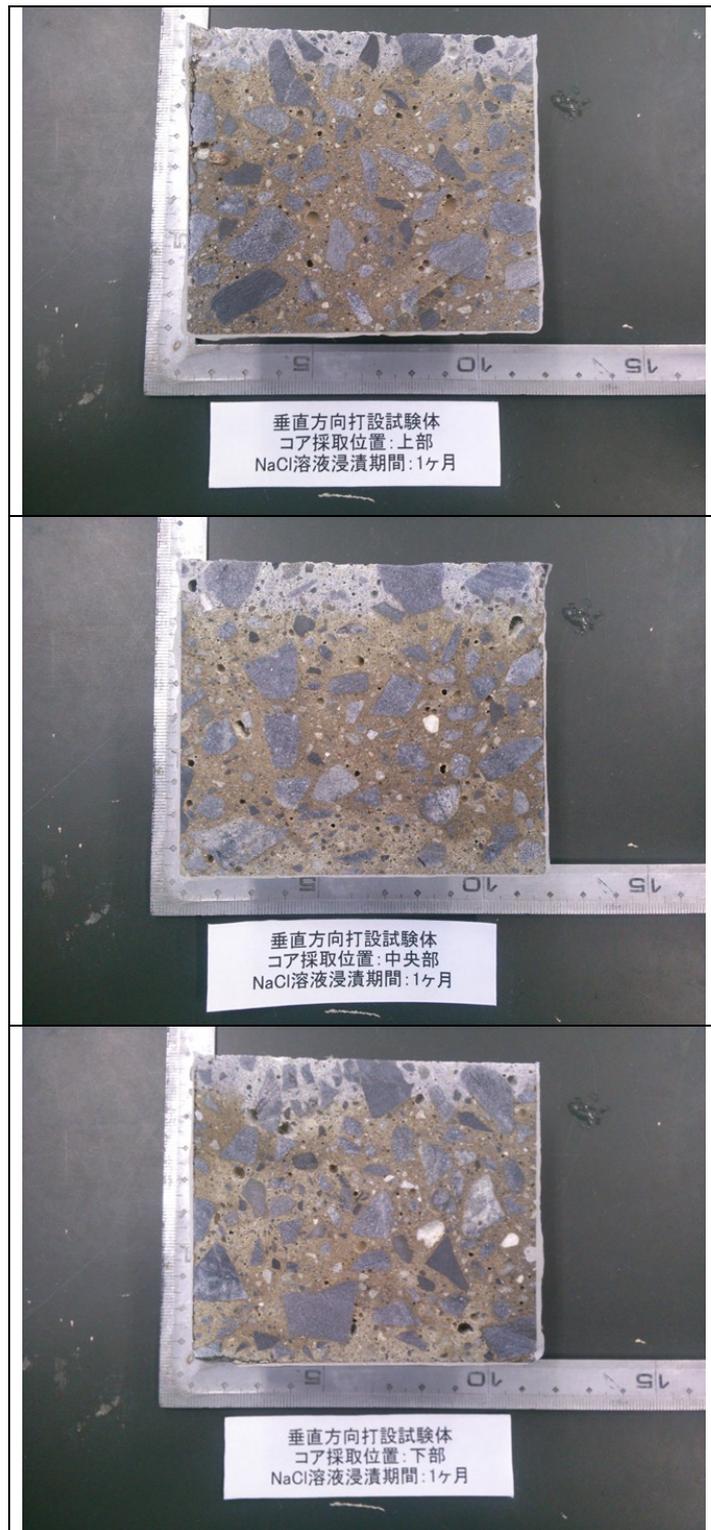


図 5.2.2-25 硝酸銀噴霧後の試料外観（垂直方向打設試験体）

(b) EPMA による浸透深さ測定

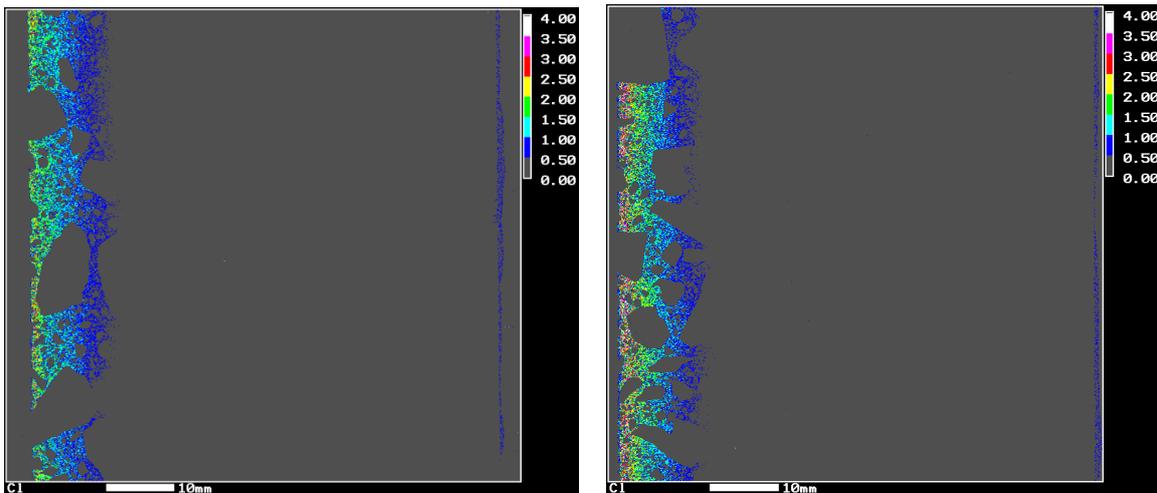
EPMA の面分析の結果を図 5.2.2-26～図 5.2.2-29に、面分析の結果より算出した塩素イオンの濃度分布を図 5.2.2-30～図 5.2.2-33に、図 5.2.2-30～図 5.2.2-33の濃度分布より読み取った浸透深さの測定結果を表 5.2.2-20に示す。なお、濃度分布から読み取った浸透深さは、概ね初期の塩素イオン濃度となった位置とした。

まず、水平方向打設試験体について見ると、硝酸銀噴霧による浸透深さの測定結果では、底面から打設面に近づくにつれ、浸透深さが大きくなる傾向を示したが、EPMAによる浸透深さの測定結果は、底面からの高さによる差は認められなかった。

一方、垂直方向打設試験体では、コア採取位置により差はあまり認められなかった。なお、各位置において 2 か所で EPMA 分析をしたが、浸透深さの差は認められなかった。

表 5.2.2-20 EPMA による浸透深さの測定結果 (コンクリート)

試験体種類	コア採取位置	底面からの高さ	浸透深さ(mm)		
			分析 1	分析 2	平均
水平方向打設	流動先端	8-16cm	17.0	18.6	17.8
		0-8cm	18.4	17.2	17.8
	先端から 2.2m	8-16cm	16.8	18.0	17.4
		0-8cm	16.8	17.0	16.9
	先端から 4.2m	8-16cm	18.4	17.6	18.0
		0-8cm	16.4	16.6	16.5
垂直方向打設	上部	80cm	18.9	16.1	17.5
	中央部	50cm	16.4	15.7	16.1
	下部	20cm	18.4	16.4	17.4
テストピース	—	—	19.0	16.0	17.5



(a)分析 1

(b)分析 2

図 5.2.2-26 EPMA 分析結果 (テストピース)

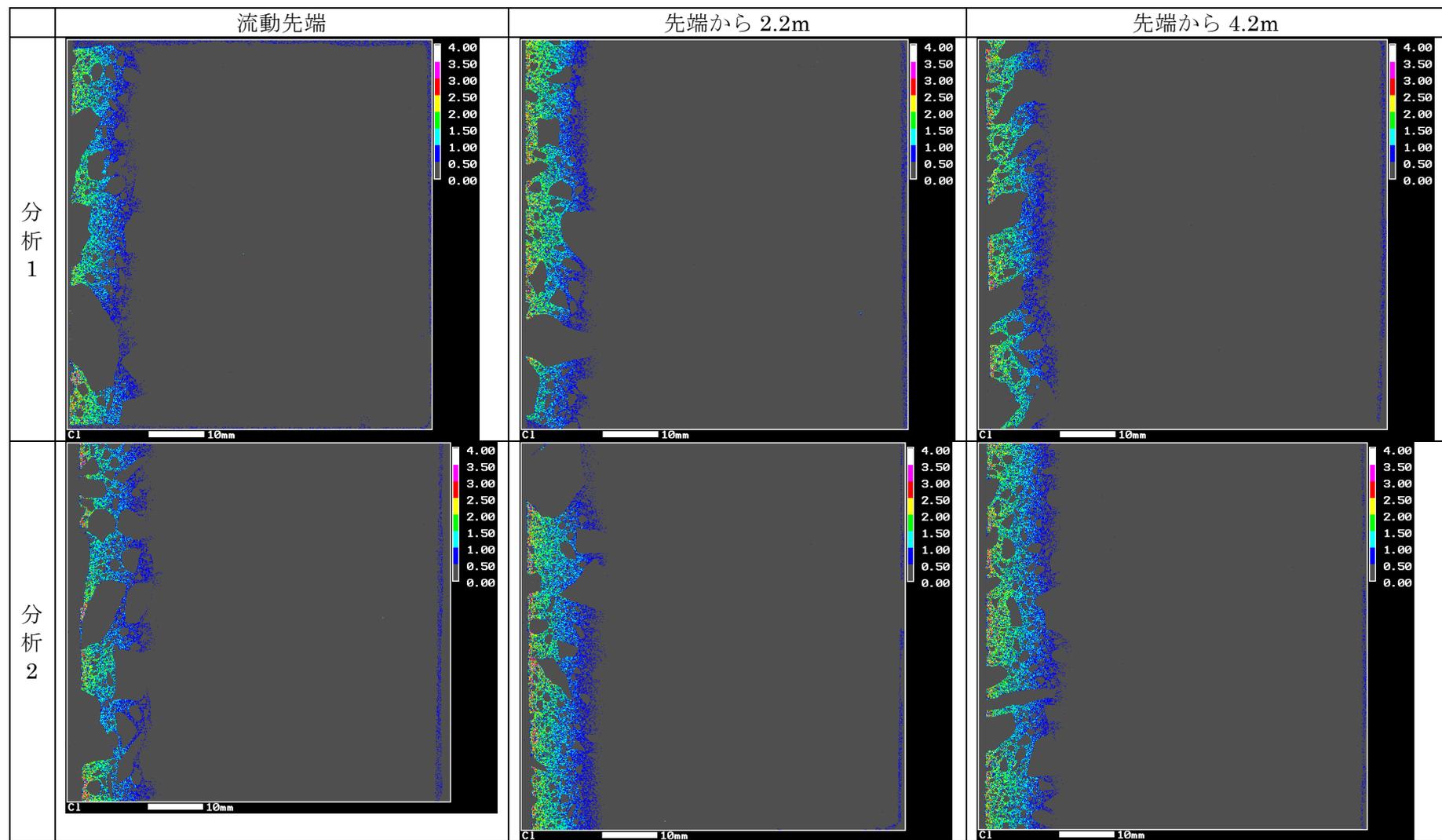


図 5.2.2-27 EPMA 分析結果（水平方向打設試験体、上部）

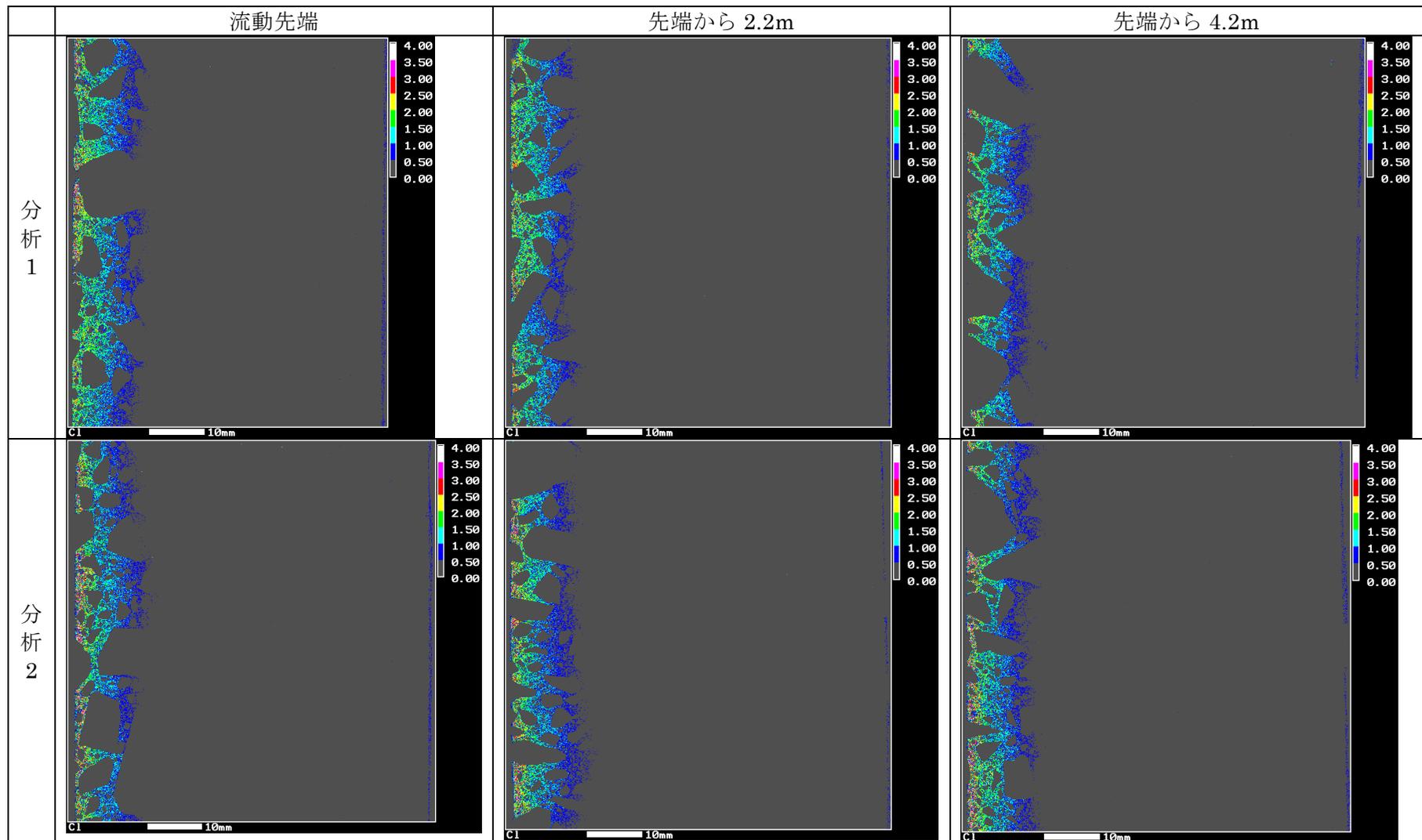


図 5.2.2-28 EPMA 分析結果（水平方向打設試験体、下部）

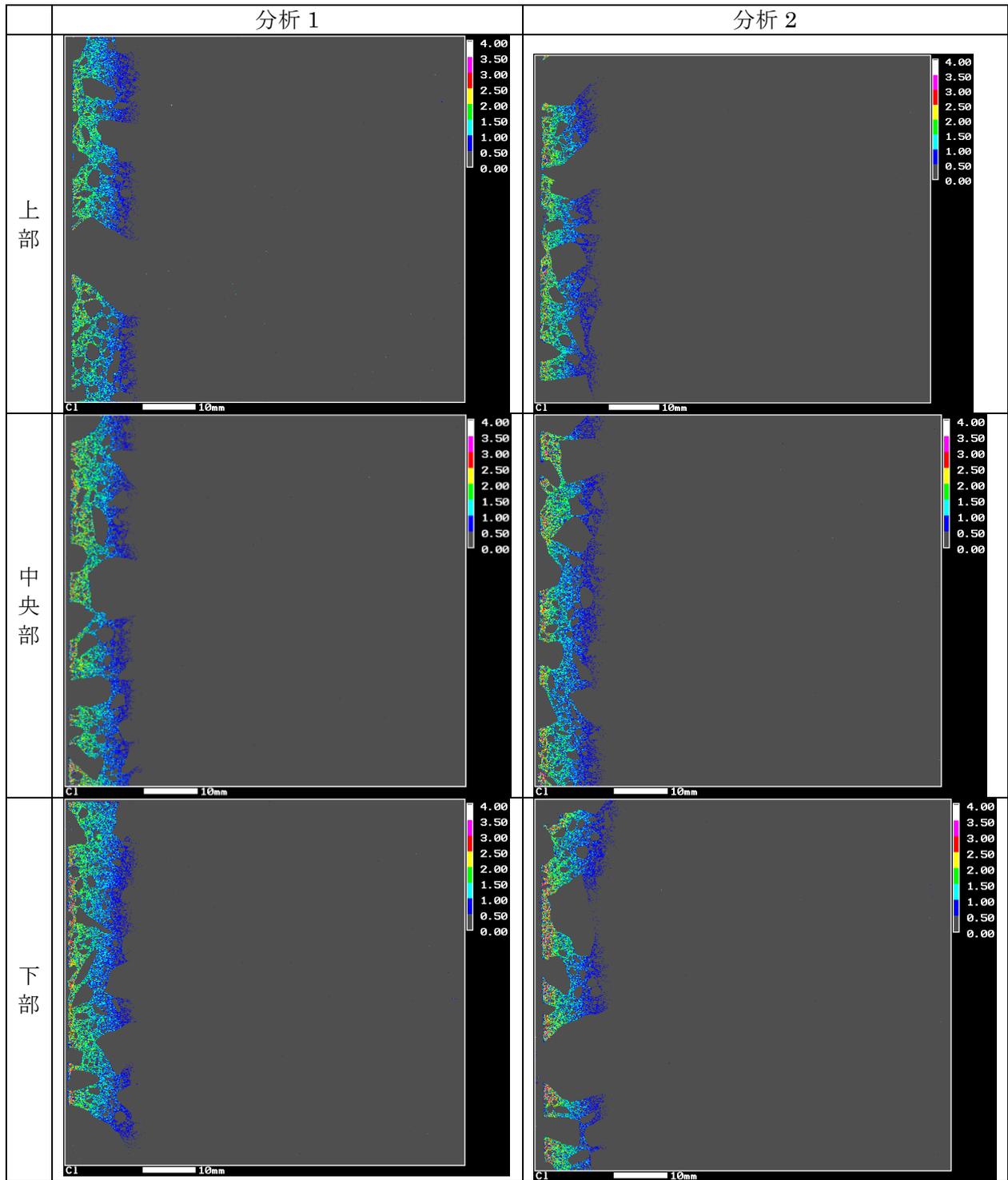


図 5.2.2-29 EPMA 分析結果 (垂直方向打設試験体)

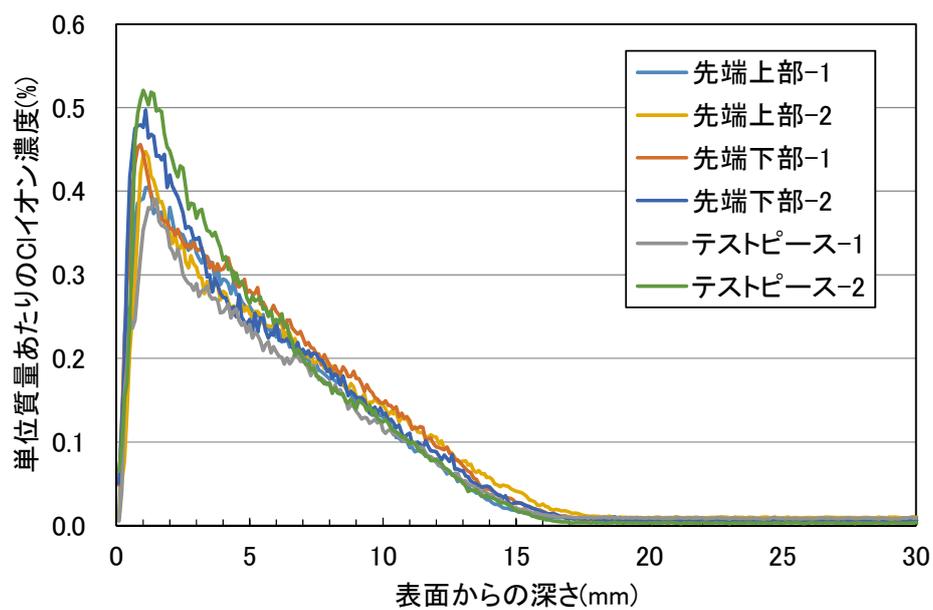


図 5.2.2-30 塩素イオンの濃度分布（水平方向打設試験体、流動先端）

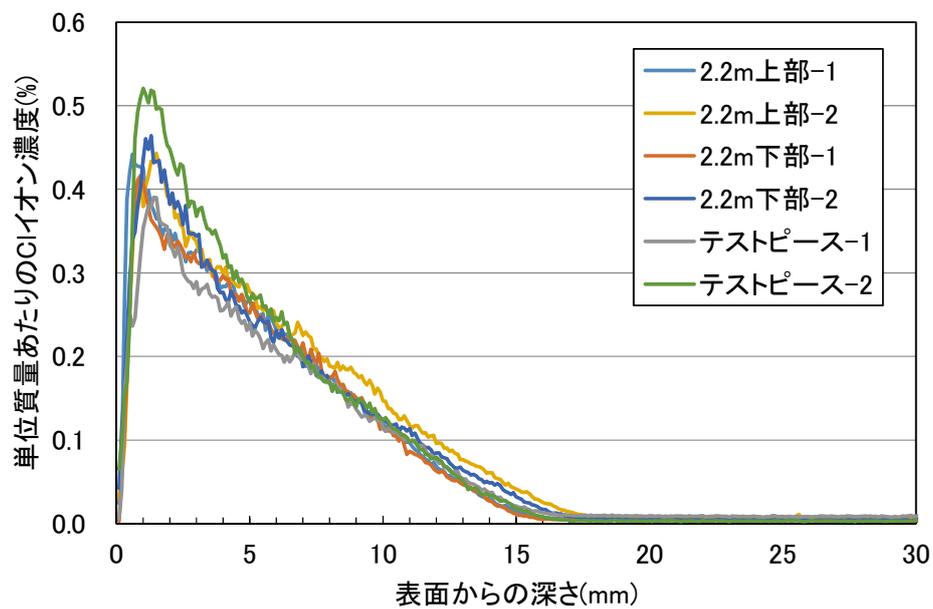


図 5.2.2-31 塩素イオンの濃度分布（水平方向打設試験体、先端から 2.2m）

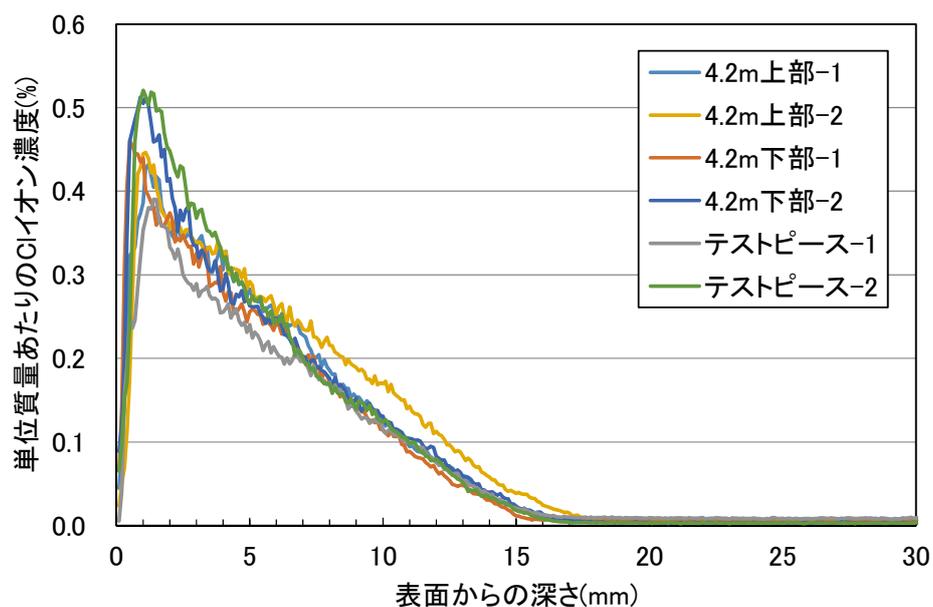


図 5.2.2-32 塩素イオンの濃度分布（水平方向打設試験体、先端から 4.2m）

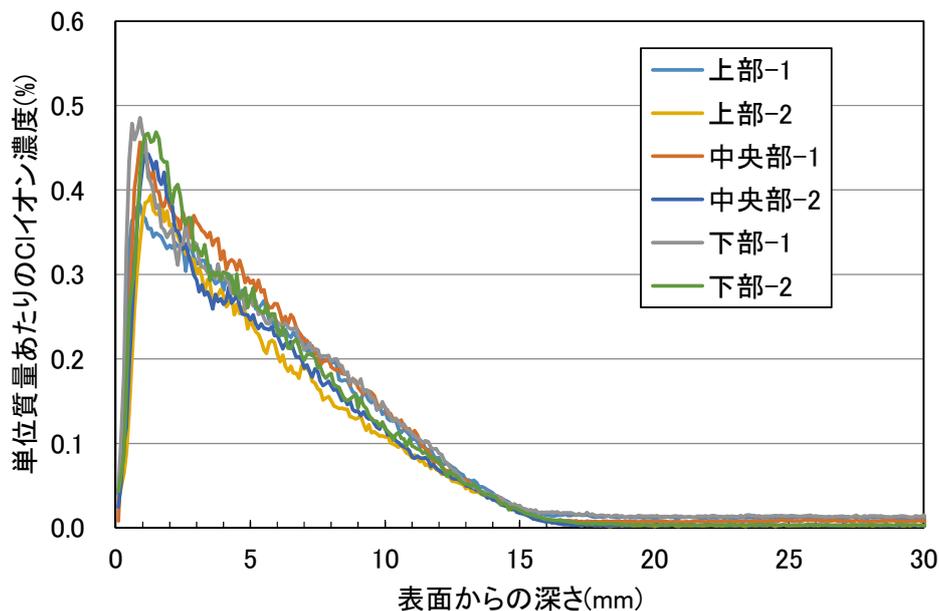


図 5.2.2-33 塩素イオンの濃度分布（垂直方向打設試験体）

(c) 拡散係数の算出

図 5.2.2-30～図 5.2.2-32の濃度分布を元に算出した、塩化物イオンの見掛けの拡散係数の算出結果を表 5.2.2-21に示す。なお見掛けの拡散係数は、 $\text{cm}^2/\text{年}$ と  $\text{m}^2/\text{sec}$ の単位で表した。

算出した結果、見掛けの拡散係数は何れも  $10^{-11}\text{m}^2/\text{sec}$  オーダーであり、試験体の種類、コア採取位置による差は認められなかった。

表 5.2.2-21 見掛けの拡散係数（コンクリート）

試験体種類	コア採取位置	底面からの高さ	見掛けの拡散係数			
			(cm <sup>2</sup> /年)		(m <sup>2</sup> /sec)	
				平均		平均
水平方向打設	流動先端	8-16cm	4.54	5.02	$1.44 \times 10^{-11}$	$1.59 \times 10^{-11}$
			5.50		$1.74 \times 10^{-11}$	
		0-8cm	5.39	5.06	$1.71 \times 10^{-11}$	$1.60 \times 10^{-11}$
			4.72		$1.50 \times 10^{-11}$	
	先端から2.2m	8-16cm	4.52	5.02	$1.43 \times 10^{-11}$	$1.59 \times 10^{-11}$
			5.52		$1.75 \times 10^{-11}$	
		0-8cm	4.54	4.64	$1.44 \times 10^{-11}$	$1.47 \times 10^{-11}$
			4.73		$1.50 \times 10^{-11}$	
	先端から4.2m	8-16cm	4.41	5.16	$1.40 \times 10^{-11}$	$1.64 \times 10^{-11}$
			5.91		$1.87 \times 10^{-11}$	
		0-8cm	4.34	4.51	$1.38 \times 10^{-11}$	$1.43 \times 10^{-11}$
			4.67		$1.48 \times 10^{-11}$	
垂直方向打設	上部	80cm	4.88	4.58	$1.55 \times 10^{-11}$	$1.45 \times 10^{-11}$
			4.28		$1.36 \times 10^{-11}$	
	中央部	50cm	4.57	4.45	$1.45 \times 10^{-11}$	$1.41 \times 10^{-11}$
			4.32		$1.37 \times 10^{-11}$	
	下部	20cm	5.07	4.64	$1.61 \times 10^{-11}$	$1.47 \times 10^{-11}$
			4.21		$1.33 \times 10^{-11}$	
テストピース	—	—	4.84	4.32	$1.53 \times 10^{-11}$	$1.37 \times 10^{-11}$
			3.79		$1.20 \times 10^{-11}$	

#### 4) 考察

3)項までに得られた試験結果の考察として、コア供試体表面から読み取った粗骨材の面積率より推定した骨材量、真空吸水した供試体の乾燥前後の重量を用いて測定した空隙量および塩素イオンの見掛けの拡散係数とを比較した。

先ず、推定骨材量と空隙量の関係を図 5.2.2-34に示す。推定骨材量と空隙量の関係を見ると、両者には高い相関性が認められた。当初は、粗骨材量が増えることで骨材界面の空隙部分が増え、空隙量も増大すると予想したが、試験結果は粗骨材量が増える、すなわちコンクリート中のモルタル量が減少すると、空隙量が減る傾向にあった。この結果から、コンクリートの空隙量は、試料中の骨材界面の容積より、モルタル部の容積が寄与していると考えられた。

次いで、見掛けの拡散係数と空隙量の関係を図 5.2.2-35に、見掛けの拡散係数と推定骨材量の関係を図 5.2.2-36に示す。見掛けの拡散係数と、空隙量および推定骨材量の関係を見ると、見掛けの拡散係数はほぼ  $10^{-11} \text{m}^2/\text{sec}$  オーダーであり、空隙量および推定骨材量による差は認められなかった。水平方向打設試験体では、パイプレータによる加振により骨材が沈降し、部材内部で骨材の分布が生じたことから、物質移行に関する特性値に違いが生じていると予想した。しかし、見掛けの拡散係数で比較したところ、骨材量および空隙量の違いは、ほとんど認められなかった。この要因としては、本試験では流動を補助するために振動を与えたことに加え、高い流動性を付与させるために添加した石灰石微粉末のフィラー効果により、モルタル部分の組織が密実な状態になり、モルタル部分の拡散係数は一定で、コンクリートの拡散係数への寄与が大きいと推察される[29]。

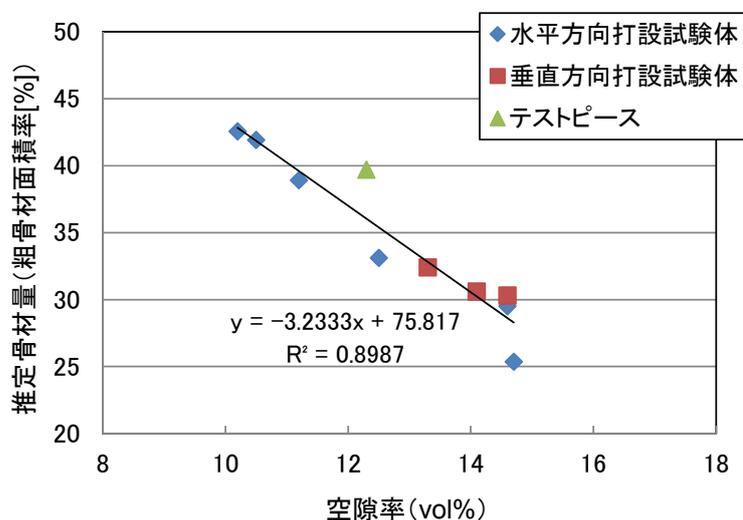


図 5.2.2-34 推定骨材量と空隙量の関係

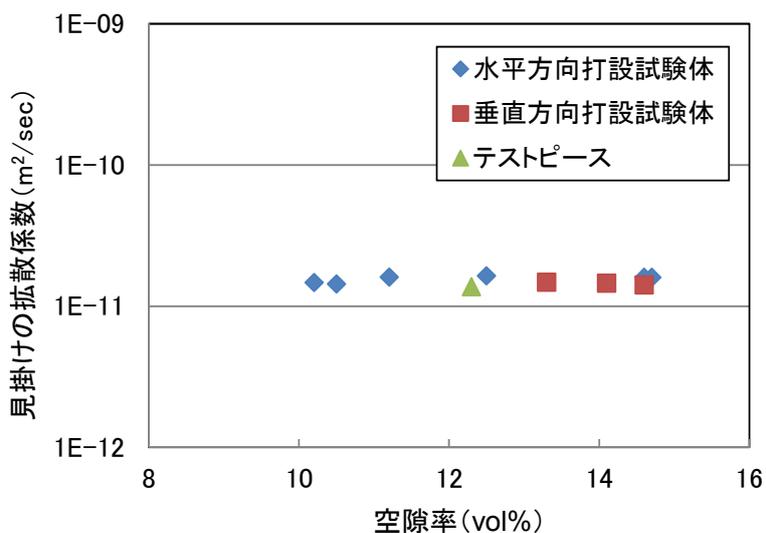


図 5.2.2-35 見掛けの拡散係数と空隙率の関係

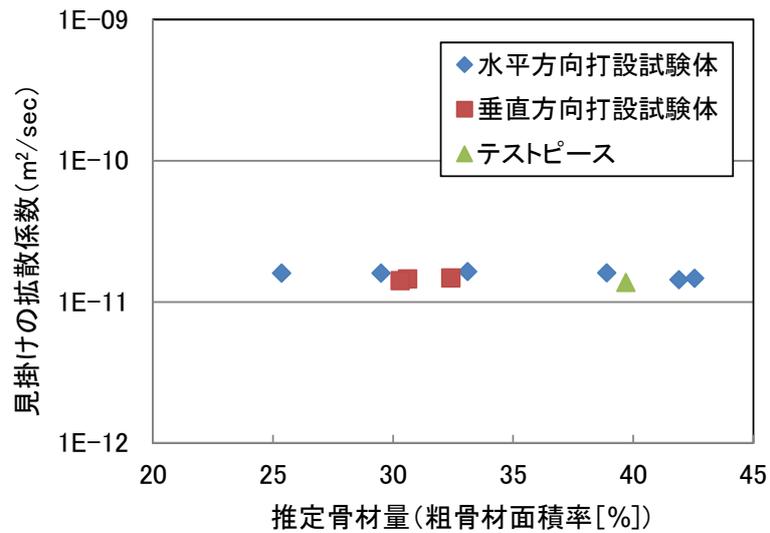


図 5.2.2-36 見掛けの拡散係数と推定骨材量の関係

ここで、本試験で得られた空隙率および拡散係数の測定結果の妥当性と、実構造物コンクリートにおける空隙率の違いによる拡散係数の変動範囲と確認するため、空隙量と拡散係数の関係を調査した文献の値と比較した。

測定結果と文献値の比較を図 5.2.2-37に示す。文献値は、コンクリート配合は不明であるが、実際の港湾 RC 構造物より採取したコアの物性値である[30]。今回引用した文献では、吸水および乾燥の条件が異なるが、本試験と同様に、吸水させた試験体を乾燥させ、乾燥前後の重量差から空隙量を推定していることから、比較できると考えた。なお、図 5.2.2-37中では、測定結果と文献値を比較するため、本試験で得た見掛けの拡散係数および推定空隙量を、文献と同じ単位に換算してプロットした。

まず、本試験で得られた測定結果と文献値を比較すると、概ね文献値のプロット範囲にあり、測定結果は妥当な値であると考えられた。次いで、空隙率の違いによる拡散係数の変動範囲を見ると、文献値も含めた全体的な傾向として、空隙率と見掛けの拡散係数には相関性があると考えられる。本試験では、空隙率 0.10~0.20 の範囲における見掛けの拡散係数は、何れも 10<sup>-8</sup>cm/sec オーダーであり、高流動コンクリートでは、施工による骨材量の変化で空隙率が変動しても、見掛けの拡散係数の変動に及ぼす影響は小さいと考えられた。

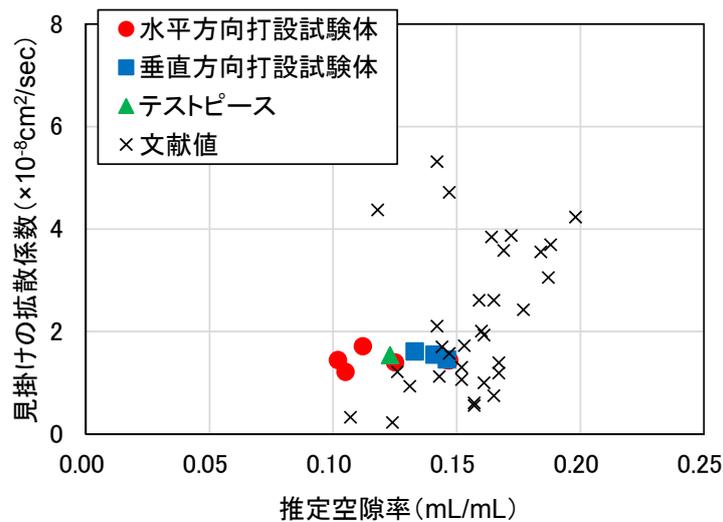


図 5.2.2-37 見掛けの拡散係数と推定空隙量に関する測定結果と文献値の比較

#### 5) 打設条件の影響検討のまとめ

本項では、施工方法による影響因子として打設条件（流動距離および打設方向）を取り上げ、打設条件が物質移行に関する物性値に及ぼす範囲について、室内試験の範囲で確認した。本項で得られた知見を以下に記す。

まず、コンクリート試験体の製作において、水平方向試験体（流動距離 6m）では、打設途中でコンクリートの流動が停止したため、加振により流動を補助した。流動が停止した要因として、コンクリートホッパーに貯留している間に、流動性が想定より低下したためと考えられ、実施工の際でも流動が停止した場合の備えを講じる必要があると考えられた。なお、垂直方向打設試験体（打設高さ 1m）では、特に問題は生じなかった。

次いで、硬化後のコンクリート試験体よりコアを採取し、物性値を測定した結果、垂直方向打設試験体では、部材内のばらつきはほとんどなく、ほぼ均一な状態であったが、水平方向打設試験体では、流動を補助するために振動を与えた影響により、部材内で骨材量および空隙率に分布が認められ、空隙率の変化は骨材量の変化による寄与が高いと考えられた。しかし、骨材量および空隙率と塩素イオンの見掛けの拡散係数を比較した結果、空隙率と粗骨材量が変動しても、見掛けの拡散係数は  $10^{-11} \text{m/sec}$  オーダーであり、差はほとんど認められなかった。また、高流動コンクリートでは、骨材量の施工時の影響による変化により空隙率が 0.10~0.20 程度変動した場合でも、見掛けの拡散係数の変動に及ぼす影響は小さいものと考えられた。

### 5.2.3 初期条件の設定方法に関する検討（まとめ）

5.2項のまとめとして、平成26年度に得られる範囲で結果を体系的に整理するとともに、取得範囲でのデータに基づき、初期条件の設定方法に関して検討した。また、得られた試験結果と、文献調査等により収集した情報と併せて、今後の検討課題についてとりまとめた。

#### (1) 初期条件の設定に考慮する事象の整理

##### 1) 文献調査による情報

先ず、これまでに実施した文献調査から挙げた、部材の大型化に伴う物性値の変動要因について述べる。変動要因としては、適用部位の種類によらず、①打設方法、②打設方向および高さ、③打継ぎ部、④養生条件の4つを主要因として挙げている。以下に変動要因が及ぼす影響と変動要因ごとの課題を記す。

##### ① 打設方法

普通コンクリートの場合、打設回数、打設箇所、締固め方法によって、部材内の物性値の変動範囲（バラツキ）が異なる。変動要因が及ぼす影響としては、打設方法が適切でない場合、部材内の物性値のバラツキが大きくなる可能性がある。

検討課題として、打設方法に関する既往の検討事例は、強度の変動に関する評価が主であり、人工バリアの長期評価における初期値設定の観点からは、拡散係数や空隙率、鉱物組成等の物質移行に関する特性値の変動影響を確認し、初期条件の設定手法を検討することが必要と考えられる。

##### ② 打設方向および高さ

部材が大型になると、打設方法が適切であっても、配合によっては例えば骨材の下に水隙が残る等のブリーディング水による影響が現れ、この影響は一層の打設高さが増すほど顕著になる。このため、変動要因が及ぼす影響としては、部材の高さ位置や打設方向によって、強度および物質移行特性等の物性値が異なることが挙げられ、初期値の設定に向けては、打設方向、高さ位置による物性変動を確認する必要がある。

検討課題としては、打設方法および高さ方向による物性変動範囲に関する既往報告は、普通セメントでの事例が主であるが、溶出抑制、周辺人工バリアへの影響を考慮すると、セメント系材料の部材にはフライアッシュ等の混和材の使用が想定されることから、混合セメントの系での物性変動の確認が必要と考えられる。

##### ③ 打継ぎ部

打継ぎ部およびその近傍では、先打設部からのブリーディング水等の影響により、打継ぎ部以外の場所に比べ、細孔構造が粗大となる。このため、打継ぎ部は他の部位と比較して脆弱であり、耐久性や水密性上の弱点となる。部材の大型化により打継ぎ回数が増えると、部材中に占める脆弱な箇所の割合も大きくなるため、物性値に影響を及ぼすことになる。

検討課題としては、構造躯体の側壁、隔壁、底版との間で打継ぎ部が必ず生じるため、打継ぎ部の物性値を考慮した初期条件の設定方法の検討が必要と考えられる。

#### ④ 養生条件

部材位置で養生条件が異なると空隙構造の変遷が異なる。特に、乾燥の影響が大きく、初期段階で乾燥を受けると粗大な径の空隙量が増加し、初期段階で生じた粗大な空隙は材齢が経過しても減少しない。このため、変動要因が及ぼす影響としては、養生条件が異なると、強度および物質移行特性等の物性値が異なることが挙げられ、初期値の設定に向けては、養生条件の違いによる物性変動を確認する必要がある。

検討課題としては、養生条件が及ぼす物性値について、打設方向や高さも考慮した検討事例はなかったため、打設条件と養生条件の両者を掛け合わせたケースで、細孔量の変化等の物性変動を把握し、初期条件の設定手法を検討することが必要と考えられる。

### 2) 試験により得た情報

#### a. セメント種類および養生条件の影響

1)項の④で述べた内容を受けて、本試験では、使用材料による影響因子としてセメント種類(OPC、FAC、BSFCの3条件)を、施工方法による影響因子として養生方法(水中、封緘、封緘→気中の3条件)を設定し、セメント種類、養生条件を変えたモルタル供試体を製作し、物質移行に関する物性値を測定した。なお、温度は20℃、水結合材比は50%、セメントペーストと砂の比率は容積比で1:1と一定にした。

試験の結果、見掛けの拡散係数と50nm～2μmの細孔量の関係において、全般的には良い相関があると思われた。しかし、セメント種類別に見ると、養生条件の違いによる大きな差は認められなかったことから、本試験で実施した範囲では、同じセメント種類であれば、養生条件の違いが与える見掛けの拡散係数に対する影響は小さいと考えられた。なお、養生条件が見掛けの拡散係数に及ぼす感度は、OPCとBSFCに比べ、FACがやや大きかった。

#### b. 打設方向および高さの影響

1)項の①および②で述べた内容を受けて、本試験では、施工方法による影響因子として打設条件(流動距離および打設方向)を取り上げ、打設条件が物性値に及ぼす範囲について、まずは室内試験の範囲で確認した。具体的には、構造躯体を施工する際、処分坑道内での作業環境を鑑み、自己充填性を有する高流動コンクリート(スランプフロー:65±5cm、自己充填ランクⅡ)を適用し、水平方向の長さが6mの試験体と、垂直方向の高さ1mの試験体を各1体製作し、水平位置および高さ位置が異なる位置で採取したコア供試体を用いて、物質移行に関する物性値を測定した。

試験の結果、流動距離を6mした水平方向試験体では、流動性の低下により打設途中でコンクリートの流動が停止し、加振により流動を補助した。振動を与えた影響により、部材内で骨材量および空隙率に分布が認められたが、空隙率および粗骨材量が異なっても、 $10^{-11}$ m/secオーダーであり、変動はほとんど認められなかった。また、高流動コンクリートでは、施工による骨材量の変動により空隙率が0.10～0.20程度変動しても、見掛けの拡散係数の変動は小さいものと考えられた。

なお、打設高さ 1m とした垂直方向打設試験体では、部材内の物性値のばらつきはほとんど認められなかった。

### 3) 調査および試験結果から推定される人工バリア部材への影響

#### a. 部材表層および内部の差が物質移行特性に及ぼす影響

本試験では、コンクリート標準示方書（施工編）に準拠して、人工バリア部材は材齢 7 日まで湿潤養生が施されると仮定し、①水中養生（リファレンス）、②封緘養生、③封緘養生から材齢 7 日で気中養生、の 3 条件を設定して物質移行特性を評価した。なお、②の封緘は部材内部を、③の封緘から気中は部材表層を想定し、設定した条件である。

試験の結果、1)項の④の述べた既往の知見と同様、セメント種類および養生条件によって、細孔構造に変化が認められた。しかし、2)項の a. で述べた通り、本試験の範囲では、同じセメント種類であれば、養生条件の違いが与える見掛けの拡散係数に対する影響は小さいと考えられた。このことから、材齢 7 日まで湿潤養生が施され、部材表面にはひび割れ等が生じていないことを前提とすれば、部材表層と内部で物質移行特性の違いはほとんどないものと考えられた。なお、混和材としてフライアッシュの使用が想定される部材では、供用開始時の材齢によって物質移行特性に差が生じる可能性があることから、養生期間を考慮する必要があると考えられた。

#### b. 部材高さ位置の違いが物質移行特性に及ぼす影響

本試験では、材料分離抵抗性を有する高流動コンクリートを用いて、高さ 1m の位置から垂直方向に打設した。試験の結果、2)項の b. で述べた通り、本試験では高流動コンクリートを用いたことで、部材内で物性値の差はほとんど認められなかった。したがって、本試験で実施した条件の範囲であれば、高さ位置による物質移行特性の差は生じないものと考えられた。

なお、実際の人工バリア施工においては、打設高さが 1m 以上となる箇所も想定される。このため、人工バリア部材への影響評価としては、実際の高さを想定した部材試験により、部材内の差が生じないか確認が必要と考えられる。また実施工では、打重ねおよび打継ぎも想定されることから、打重ねおよび打継ぎの界面近傍における物性値の評価も必要と考えられる。

#### c. 打設方法が物質移行特性に及ぼす影響

本試験では、流動距離 6m の水平部材を打設した際に、コンクリートの流動が停止したため、加振により流動を補助した。高流動コンクリートの打設は、各学協会から刊行されている高流動コンクリートの施工指針に準じることで、問題は生じないと考えられる。しかし、打設状況（温度や湿度の影響、施工の中断等）によっては、施工計画時の想定より流動性が低下する可能性もあるため、高い流動性を有する高流動コンクリートでも、加振による流動の補助を想定することが必要と考えられる。

なお本試験では、2)項の b. で述べた通り、加振の影響により、部材内で骨材量や空隙率の分布が生じたものの、見掛けの拡散係数の差はほとんどなかった。また、高流動コンクリートでは、施工の影響による骨材量の変動で空隙率が 0.1~0.2 程度変動しても、

物質移行特性の変動に及ぼす影響は小さいと考えられた。

ここで、人工バリアにおいて、セメント系材料は主に構造躯体への適用が想定される。コンクリート中の骨材量が少なくなると、弾性係数は小さくなる。弾性係数が部材内で局所的に異なると、変形量の違いから生じる歪みによりひび割れが生じ、部材耐力が低下する他、物質移行特性にも影響を及ぼす可能性がある。逆に骨材量が多くなると、体積変化率は大きくなる。体積変化率が部材内で異なると、部材内外の変形量の違いからひび割れが生じ、部材耐力の低下、物質移行特性にも影響を及ぼす可能性がある。なお、体積変化率に関しては、単位粗骨材容積が  $30\text{L/m}^3$  (約  $80\text{kg/m}^3$ ) 異なると、乾燥収縮率で 3%程度異なるとの報告もある[31]。

したがって、部材内で骨材量が異なった場合には、部材内で弾性係数、体積変化率の差が生じ、それに起因するひび割れにより部材性能が低下する可能性がある。実施工を模擬した環境で、骨材量のバラツキが少なくなる打設条件を検討する必要もあると考えられた。

#### 4) 初期条件の設定に考慮する内容

3)項で述べた内容を踏まえると、初期条件の設定には以下の内容を考慮する必要があると考えられる。

- ・使用するセメント種類や混和材によっては、養生条件による物質移行特性への感度に差があり、水和反応が緩慢な材料を用いる場合には、処分場閉鎖等の長期評価開始時の材齢を考慮した値を設定する必要がある。
- ・部材内の骨材量および空隙量の変動が一定範囲内であれば、物質移行特性の差はほとんど認められないが、対象部材の施工条件が一定の変動範囲に収まることを確認した上で、初期条件を設定する必要がある。

#### (2) 今後の検討課題

##### 1) 室内試験による物性値への影響確認試験

(1)項で述べた内容を踏まえ、今後の検討が望まれる項目を以下に記す。

##### a. 混合セメントを用いた物性変動範囲の確認

- ・ 使用材料と養生条件の影響確認

平成 26 年度の試験では、人工バリアの施工現場で想定される養生条件を設定し、養生期間 28 日で浸漬試験を実施した。フライアッシュや高炉スラグ微粉末等の混和材の特性を考慮すると、養生期間を長くした場合の細孔構造や物質移行特性の変化を確認する必要が考えられることから、養生期間の影響の確認が望まれる。

##### 2) 大型化に伴う物性変動の影響把握 (小規模部材試験による物性値への影響確認試験)

##### a. 小規模部材試験における測定項目の検討

- ・ 1)項 (室内試験) で得られた成果の整理、小規模部材での検討内容の抽出
- ・ 試験体構造の検討

b.小規模部材の製作・物性値測定

- 小規模の模擬構造体を製作し、主に打設高さの影響を確認する。
- 部材内での物性値の変動範囲（異方性含む）、打重ねおよび打継ぎ部付近の物性値について確認する。ひび割れの発生状況に応じて、ひび割れ部の物性値も確認する。

3) 初期条件の設定方法に関する検討

平成 27 年度までに得られる範囲で結果を体系的に整理するとともに、取得範囲でのデータに基づき、初期条件の設定方法に関して検討する。

### 5.3 非破壊検査技術に関する検討

人工バリアにおけるセメント系材料を使用する部材に関し、設計や施工方法によるが、ひび割れの発生が懸念される。第2次 TRU レポート[1]におけるセメント系材料の変質挙動の解析では、ひび割れの有無の各ケースでの拡散係数及び透水係数を設定し、ひび割れを考慮した長期挙動評価がされている。そのため、建設時のセメント系材料のひび割れの発生が設計範囲内であるかを検査することは重要である。加えて、人工バリアのセメント系材料を使用した部材のひび割れを把握することは、拡散係数、透水係数等の特性値の信頼性の向上により、人工バリアの長期挙動評価による成立性の信頼性にも資するものと考えられる。

これまでに高強度高緻密コンクリート(圧縮強度 200N/mm<sup>2</sup>)でのひび割れ探査手法として検討してきたステップパルサーを使用した超音波による非破壊検査手法[32]は、減衰の大きい材料に有効な手法である。そこで、平成 25 年度より、これまでの課題を踏まえ、人工バリアのセメント系材料の検査技術として、高強度高緻密コンクリートにおける検査技術を高めると共に、より汎用的なセメント系材料への適用性について検討を実施している。平成 25 年度は、人工バリアのセメント系材料へ適用する方策や検討課題を整理、課題を解決するための要素技術を抽出した。平成 26 年度は、試験によりその要素技術の有効性について検討を行った。

#### 5.3.1 平成 25 年度までの実施概要と平成 26 年度実施内容

##### (1) 本計測手法の特長

本検討で使用するステップパルサーを使用した計測手法に関して説明する。本検討で使用する、ステップ型の探傷機は、近年、複合材料やコンクリート試験体の超音波計測に対する、有効性が検証されている。図 5.3.1-1はパルサーによる励振波形と発生する超音波の送信波形、さらにその周波数特性を模式的に示したものである。図 5.3.1-1の上段は通常探傷に使われる市販探傷機を示す。このパルサーの励振波形はスパイク波であり、スパイク波で圧電素子を励振した場合の典型的な送信波形は理想的には1波となる。実際は、素子共振で多数の波数が得られるが、探触子内にダンパーを入れてこの共振を抑えると、数波の波形で送信されることも多い。この送信波形を、FFTにより周波数解析すると、右欄に示すような中心周波数にピークを持つスペクトラムが得られる。スペクトラムの幅は、送信波の波数が多いほど狭帯域となるが、いずれにしても中心周波数を中心にしたピークを示す。通常の減衰の小さい材料の探傷は、このピーク周波数のエネルギーをそのまま使って行なわれ、スペクトラムのピーク振幅と受信波形振幅は、伝搬に応じて両者同様にそのまま減少していく。しかし、高減衰材料では、青点線で示したように、高周波数で大きな減衰を生じるため、高周波数成分が極端に減衰し赤線で示すようにエネルギーは激減する。

一方、図 5.3.1-1の下段の励振波形をステップ状にしたステップパルサーでは、送信波形は理想的には半波を示す。実際に探触子設計で、できるだけ半波に近い送信を実現すると、そのスペクトラムは右に示すように、低周波数が非常に広い超広帯域特性を示す。十分な低周波数成分を持つので、今度は青点線のように高周波数が大きく減衰する大減衰部材でも、

高周波数成分は減衰するものの、赤線のように低周波数に十分なエネルギーが残って伝搬する。このため、両者を比較すると、通常のスパイクパルサーでは、大きな減衰で計測できない部材でも、ステップパルサーでは計測が可能である。ただし、ステップパルサーでは、エネルギーの中心は広帯域特性を反映して低周波数側に移動するため、伝搬波形は間延びした低周波数波形として伝搬することになる。そのため、ステップパルサーは大減衰材料の超音波計測に有効である。

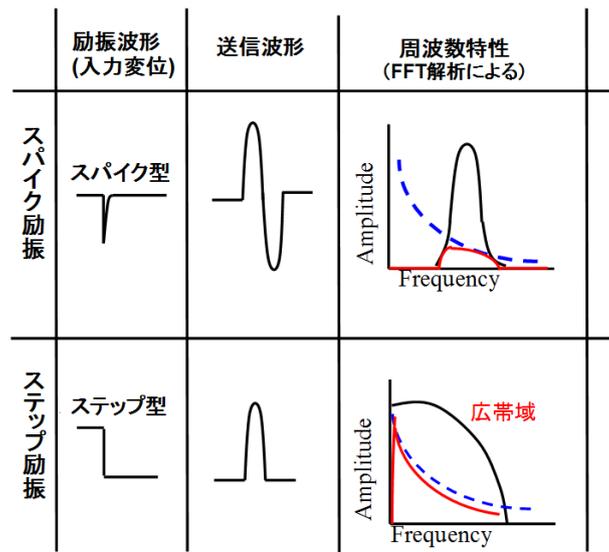


図 5.3.1-1 超音波パルサーの励振波形と発生する超音波の周波数特性

## (2) 平成 25 年度までの成果と検討課題の整理

平成 25 年度までにこのステップパルサーを使用したコンクリートの欠陥探手法の検討を実施した。対象とするコンクリートは圧縮強度が 200N/mm<sup>2</sup> の高強度高緻密コンクリートとし、探査対象は、厚さ 200mm 部材における裏面から発生するひび割れである。

ステップパルサーによる探傷手法により目標とする 0.05mm 幅のひび割れに対し、0.06～0.07mm 程度のひび割れ幅の自然欠陥が探傷できるところまでの適用性を確認した。

ステップパルサーによる探傷に関する適用範囲を調査するため、高強度コンクリートで計測を行った。その結果、現状の計測システムでは超音波の伝搬における減衰の影響が大きいため、SN 比が確保できなく、人工欠陥(0.2mm 幅スリット)において欠陥コーナーエコー及び端部エコーの同定が難しい結果であった。様々なコンクリートへ適用範囲を広げるには SN 比の改善が課題である。平成 25 年度までの成果を以下に示す。

- ① 従来鋼構造物の探傷に最も広範に利用されてきた、横波斜角法を用いる端部エコー法を用いた探傷を、欠陥入りの高強度高密度コンクリートと高強度コンクリートに適用した結果、Slit およびテフロン入りの Slit については、市販のスパイクパルサーの中で最も高出力 (1000V 励振) のスパイクパルサーを使い、最大の増幅を行うことで、

コーナー反射エコーとスリット端部波がぎりぎり受信できるが、感度余裕は無く、実機での計測や、さらに目標とするき裂の計測は全く困難だった。周波数は 500kHz を用いたが、コンクリート伝搬時の大減衰の対策として、より低周波の超音波を用いた場合、指向性が悪化した計測の分解能が低下することが予想され、有効ではないと考えられる。

- ② 同じ 500kHz の周波数で、コンクリート計測用の広帯域ステップパルサを用いた横波斜角端部エコー法を用いた探傷では、30V の低電圧励振で、大きな感度余裕を持って計測が可能であり、実機適用の可能性はある。自然き裂の探傷についても、高強度高密度コンクリート試験体については、十分な感度で計測できることを確認した。
- ③ 上記計測において、入射超音波はコンクリートの計測周波数としては比較的高周波の 500kHz だが、コンクリートの伝搬時の減衰により、比較的減衰の小さい高強度高緻密コンクリートでも受信時の中心周波数は 200kHz 程度に低下する。一方高強度コンクリートでは、受信時の SN 比が低下し、Slit 等の欠陥計測は可能なものの、自然き裂の計測は現状困難だった。本計測は高精度 FEM を用いたシミュレーションで、φ40mm の比較的大きな素子により指向性は設計通りであることを確認した。
- ④ 一方、低周波数（50kHz 入射、伝搬時 200kHz 程度に低下）のため、指向性は低下するため、計測時のき裂端部エコーの同定は、難しくなる。検証の結果、Slit であっても、コーナー反射エコーと端部エコーの分離が困難であることを確認した。
- ⑤ 上記欠陥端部エコーの同定（コーナーエコーとの区別）のためフォーカスくさびを提案し、昨年度一定の成果を得た。しかし、フォーカスくさび内の減衰が大きくなることから、SN 比の低下が見られたため、今年度の改良が期待された。

次に、平成 25 年までに抽出した技術課題を以下に整理して示す。

- 1) ステップパルサーによる欠陥探傷技術を向上させる必要がある。
  - ・ 欠陥コーナーエコーと端部波エコーの分離が難しい点に関しては、低周波数（500kHz で送信しているものの伝搬に伴い 100kHz 程度に周波数は低下していると考えられる）超音波による指向性の低下が原因と考えられる。指向性の改善には、1MHz 程度を念頭に置いた高周波数化、あるいは集束くさびを用いて指向性のある程度コントロールする方法が考えられる。なお、いずれも計測時の送信音圧の低下、散乱ノイズの増加も生じると考えられるため、探傷時の SN 比で導入効果を判断する必要がある。
  - ・ 加えて、大振幅超音波計測システム(大電圧パルサー、積層探触子システム)や送信波形の SN 比改善システム(探触子の変更、コンポジット探触子の可能性)の利用検討も考えられる。
  - ・ TOFD 法等で使用される映像化技術も欠陥を検出する精度の向上に有効である。
- 2) 実際の容器のひび割れを考慮すると、複数のひび割れ、斜めのひび割れを検出する技術が必要である。そのためには、2 探触子法等を適用した技術の開発が

必要である。

- 3) 超音波の伝搬特性に温度が影響し、廃棄物により容器等の温度の上昇及び容器断面の温度分布が発生する可能性があることから、探査手法において温度に対するキャリブレーションの方法を検討する必要がある。

また、セメント系材料の検査は、構造物等の大きさから広範囲の検査が必要となるため、下記①及び②を組み合わせた探傷効率と計測の信頼性を両立させた手法を提案した。

- ①簡易で迅速な計測が可能なスクリーニング計測（ただし欠陥の見逃しは許されない）
- ② ①で拾い出した欠陥可能性部位を精密に探傷する精密探傷

以上の点を考慮して、検討内容を以下の様に整理して進めることとした。

- ・簡易で迅速な TOFD 法による探傷手法(上記①)について、大振幅超音波送信技術を組み合わせる等によるコンクリートへの適用性の検討
- ・詳細な探傷を目的とした 1 探触子法(上記②)について、斜角フォーカスくさびの適用等により精度を向上させる検討

加えて、実用化のための検討として以下の 2 つを挙げる

- ・コンクリート面で探触子を走査するための、カプラント等の最適化検討
- ・コンクリート部材や欠陥の寸法、コンクリートの種類に合わせた最適化

また、平成 25 年度の文献調査[3]によると、超音波による検査技術を適用するコンクリート部材では、下記の点が予想され、これらの条件も踏まえ検討を進めることとした。

- ・部材の大きさ：部材厚 1m 程度(構造躯体、インバート)、コンクリート容器 200mm
- ・ひび割れの幅：0.05mm 以上
- ・コンクリートの種類：普通強度のコンクリート、高強度コンクリート、高強度高緻密コンクリート(圧縮強度 18~200N/mm<sup>2</sup>、超音波の減衰特性が異なる)
- ・鉄筋の影響

### (3) 平成 26 年度の実施内容

(2)の検討内容の整理を受け、抽出した技術の適用性、高強度コンクリートのへの適用性を確認することを目的とし、以下の項目について試験を実施した。

- 1) TOFD 法計測の適用検討(前述①の簡易で迅速な探傷手法について)
  - ・ TOFD 法計測システムの構築と基礎計測
  - ・構築した TOFD 法のコンクリート構造物における有効性の検証
  - ・ D-Scan 画像の取得
  - ・ TOFD 法のコンクリート構造物探傷への適用上の課題
- 2) 1 探触子法に関する検討(前述②の精密探傷法について)

- ・斜角フォーカスくさびの改良による送受信感度の改善
- ・コンクリート試験体を用いた、改良した斜角フォーカスくさびの有効性の検証
- ・斜角フォーカスくさびを用いた端部エコー法の課題の抽出と対応

### 5.3.2 TOFD 法計測の適用検討

#### (1) TOFD 法の検討の背景

本研究で目標とするコンクリート内のき裂サイジングは、通常市販されているパルサーを用いた超音波パルサーを用いた、標準的な端部エコー探傷技術では計測が困難だったが、ステップパルスを用いた超広帯域計測システムと、平成 25 年度に提案し、平成 26 年度に改良した斜角フォーカスくさびを組み合わせることで、少なくとも高強度高緻密コンクリートの探傷について、5.3.1 で報告した通り、基本的な計測骨子を確立できる見通しを得た。

一方で最終的に、例えば高強度高緻密コンクリートを施工現場で探傷して、60mm 以上のき裂がないことを保証するためには、広範囲で施工されたコンクリート表面から 140～200mm 程度の範囲を精密探傷する必要がある。現状のコンクリートの超音波を用いた探傷では、減衰の大きいコンクリートで計測の SN 比を確保するために、全ての計測でコンクリート用の粘性の高いカップラントの利用が不可欠である。技術の進歩でカップラントも改良され、最近のコンクリート用カップラントの粘性は、改良によってかなり下がったものの、鋼構造物計測用のカップラントと比べると、なお粘性は相当に高く、現場での計測、特に広範囲を計測する際に不可欠の探触子の走査は、容易ではない。これは特にコンクリートと計測には低周波超音波の利用が不可欠であり、低周波計測用の探触子では、低周波利用による指向性の悪化を、素子サイズを大きくすることで改善する設計であり、さらに低周波数超音波では探触子内の裏面伝搬波がノイズとなって計測を妨害することを防ぐために、素子裏面のダンパーにはタングステン粉等を混ぜた樹脂等を使うため重量も大きくなり、走査の障害となる。

端部エコー法は、鋼構造物では最も広範囲に利用されているが、基本的に送受信探触子のジグザグ走査が不可欠であり、コンクリートの探傷を考えると、粘性の高いカップラントを用いて重量のある探触子を長距離走査することには限界もある。

これら施工時の実機での超音波探傷を考えた時、①横波斜角計測を用いる端部エコー法に比べてより広範囲を計測できる計測法、②簡易で迅速な計測が可能なスクリーニング計測（ただし欠陥の見逃しは許されない）法の開発は極めて有用と考えられる。

本研究では精密探傷法の確立を優先して研究を行ってきたが、今後は実用も想定しながら、探傷効率と計測信頼性を両立するための技術開発も不可欠であろう。

これまで中核的に検討してきた、横波斜角法を用いた端部エコー法は、図 5.3.2-1 に示すように、鋼の精密探傷では代表的計測手法だが、コンクリート部材のき裂探傷を正面から試みた事例は殆んど無かったため、平成 25 年度までの検討で、超広帯域超音波を用いた端部エコー法を適用してきた。

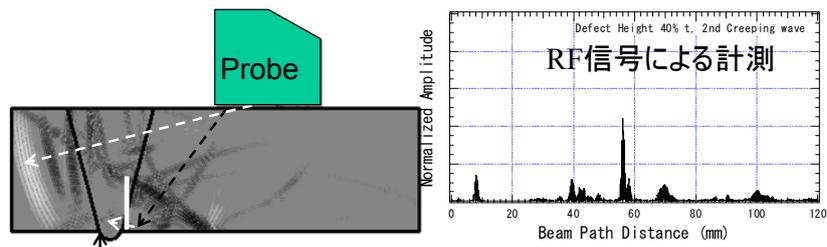


図 5.3.2-1 横波斜角法を用いた端部エコー法模式図

実機コンクリート部材計測を想定して、前述の走査性に起因する実機適用性の問題について、今後克服すべき技術課題は以下の通り。

- a) コンクリートの超音波計測用に粘性の低いカプラントを開発することや、タイヤ探触子等で僅かに探触子を浮かし、隙間にカプラントを充填する方法等を模索する。
- b) スクリーニング法として、例えば欠陥の有無を広範囲で計測し、欠陥の可能性のある部位のみを精密探傷する計測手順とスクリーニング手法の検討、あるいは広範囲を迅速に計測できる精密探傷法を開発する。

本検討では、特に b)に着目し、鋼構造物で実用されている超音波探傷法の中で、迅速計測が可能な精密探傷探傷法やスクリーニング法として、探触子の走査が少なく計測の迅速な TOFD 法について試験を実施した。TOFD 法は、図 5.3.2-2に示す縦波 2 探触子を用いる計測法であり、図 5.3.2-1の端部エコー法が超音波を狭い範囲に送信し、探触子を試料表面で二次元に XY 走査して画像化するのに対し、TOFD 法はレーダーの様に超音波縦波を広範囲に入射するため一度で計測できる範囲が広く、さらに画像化には、送受信の探触子を同じ距離を保ったまま上図紙面に垂直方向にスキャンし、RF 受信波をスキャン位置で並べて映像化する D スキャンと呼ばれる手法が使われる。走査は一方向の直線走査のみであり、端部エコー法のようなジグザグ走査は不要で、迅速な計測が期待できる。また、縦波は音速が早いいため、横波のモード変換等の複雑な現象に関わらない SN 比の高い計測が期待でき、さらに寸法計測は受信波振幅に依らず、受信位置のみで定量寸法計測するため、その測定精度は高い。

本来 TOFD 法は精密探傷法として利用されるが、石油化学の分野ではき裂のスクリーニング法として既に利用されている。しかし、原理でも示したとおり、TOFD 法は超音波を広範囲な方向に入射する必要があるため、狭い範囲に超音波を入射する横波斜角法と比べて、欠陥からの回折波振幅は小さく、これまで薄板の炭素鋼を多用する火力発電機器の検査に広く利用されているものの、厚板のステンレス鋼等の超音波減衰材を多用する原子力機器の探傷では利用が進まない等、減衰の大きい部材での計測は困難と考えられてきた。

平成 26 年度は、計測の迅速性、簡便性、サイジング精度等の大きな利点を持つ、TOFD 法を高強度高緻密コンクリートの探傷に適用し、超音波技術者の常識では難しいと考えられている技術の、コンクリート探傷適用の可能性を検証した。

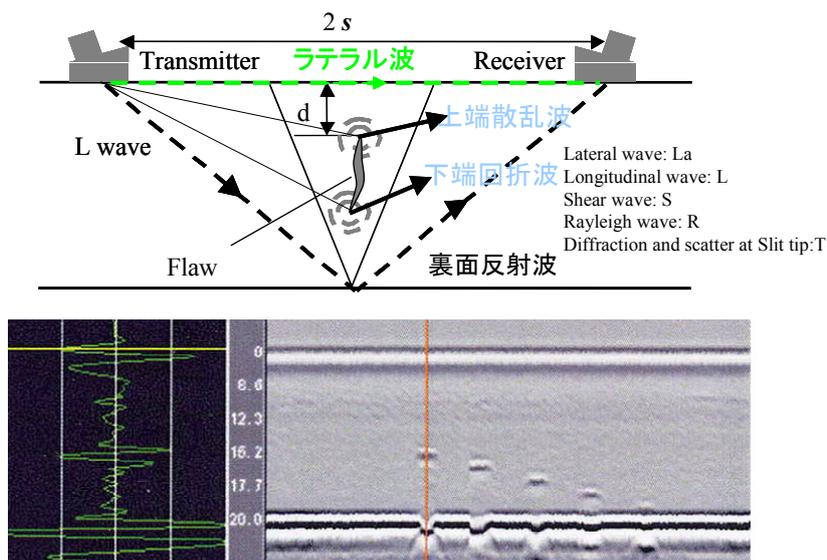


図 5.3.2-2 TOFD 法の原理と深さの異なる平底穴計測 D スキャン画像の例

(2) TOFD 計測用のくさびの検討

TOFD 法計測の成否は、受信 RF 波形で特にき裂端部エコーが、十分な SN 比で計測できることであり、特に減衰が大きく計測の困難が予想されるコンクリート計測では、SN 比の確保ができなければ計測は難しい。このため、まずコンクリート計測のための縦波斜角計測用のくさびの選択は極めて重要である。ここではくさび材質として、耐摩耗性が高く実用性が高いと考えられるエンジニアリングプラスチック（ポリイミド）と、超音波減衰が小さいポリスチレンを検証した。コンクリートへの入射角度が 45 度になるように設計した、2 つの樹脂くさびの設計形状を図 5.3.2-3に示す。

図 5.3.2-3の 2 つのくさびを用いて、高強度高緻密コンクリート試験体で Slit を計測した結果、ポリスチレンくさびの方が、減衰が小さくその結果、相対的な SN 比が高かった。これより、今後 TOFD 計測は、ポリスチレンのくさびを用いて行うこととした。

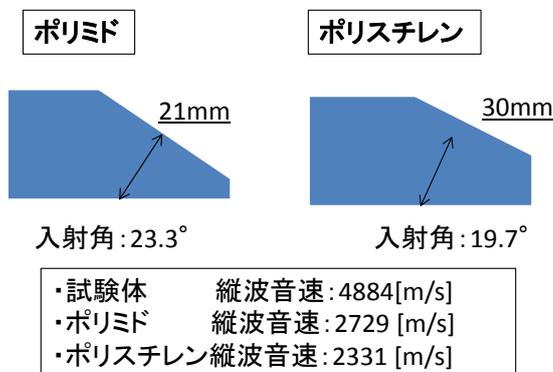


図 5.3.2-3 TOFD 法計測用のくさびの設計と試作

### (3) TOFD 計測方法

図 5.3.2-4に、コンクリート計測用に試作した、TOFD 計測用の治具と計測時の配置概観を示す。この治具は、き裂に平行方向に送受信 2 個の探触子の距離を保ったまま走査が可能であり、TOFD 法で広く利用される D スキャン画像を計測することができる。



図 5.3.2-4 TOFD 法によるコンクリート試験体計測の外観写真と  
上面からの送受信くさび配置

### (4) 試験結果

図 5.3.2-5にこの配置で計測した、高強度高緻密コンクリートの 2 つのスリット試験体の RF 受信波形を示す。試験体の表面状態の差異により、右図 0.2mm 幅のスリットの方が振幅は小さいものの、受信波形はほぼ同様である。TOFD 法の特徴である広範な入射指向性により、音速の早い縦波受信波形として、まず試験体表面を伝搬する縦波であるラテラル波が、さらに裏面反射エコーが観察され、両者の間に振幅は小さいものの、Slit 端部エコーが観察された。音速から推定されるそれぞれの波の受信位置を、点線で図中に示す。また裏面エコーの後方には、横波やモード変換波等の複雑な受信エコーが交錯して受信された。

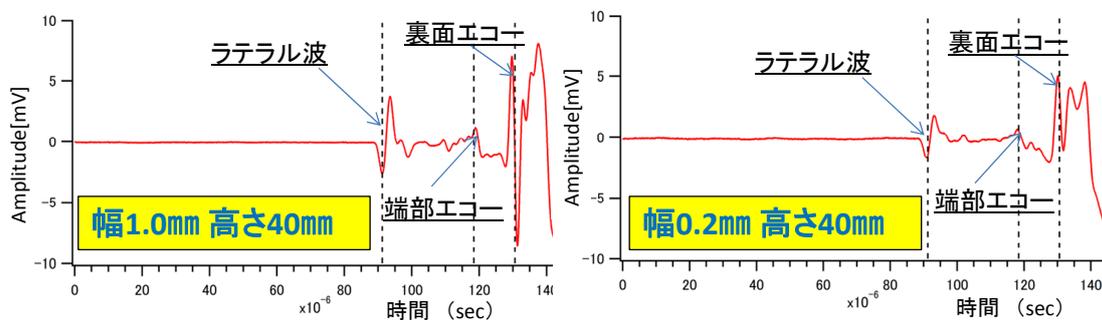


図 5.3.2-5 高強度高緻密コンクリート試験体の TOFD 計測受信波形例

これらの試験体について、図 5.3.2-4の走査装置で、欠陥と平行方向にスキャンして D スキャン画像を計測した結果を、スリット試験体と自然き裂試験体の両方について、図 5.3.2-6に示す。上部には D スキャン画像とベースとなる RF 波形の代表例を並べて示した。

Slit 試験体では、RF 波形の SN 比は高いものの、Slit 端部エコーが崩れており、端部エコー後の振幅低下により下図矢印で示す直線状の暗部として貫通 Slit が評価できる。一方自然き裂では、ラテラル波後方のノイズが観察されるものの、き裂端部エコー位置付近では受信波形が観察され、これを反映して D スコープ画像でも明暗の画像として、下図矢印位置に貫通き裂が評価できているようにも見えるが、計測精度が悪くこれが正確にき裂に対応したエコーかどうか検討する必要がある。

図 5.3.2-7に高緻密高強度コンクリート自然き裂の探傷波形とフィルタリング処理の結果を示す。フィルタリング前の生波形では、端部反射エコー想定の特長位置より後方に、大きな受信エコーがみられるが、フィルタリング後の波形を見ると、30V 励振では優位な受信波は観察できないのに対し、350V 励振条件では、き裂出現位置付近に SN 比の高い受信エコーが確認できる。

以上より、500kHz の超音波を用いた TOFD 計測は、高強度高緻密コンクリートでは適用の可能性を確認できた。ただ欠陥端部エコーの感度は十分高い訳では無いので、実機での適用を想定した場合、特に端部エコーの同定の信頼性を向上するため、受信波の SN 比の改善が必要になると考えられる。具体的には、端部エコー法でも今後検討する、大変位超音波送信技術と、フィルタリングの組み合わせを検証する必要がある。

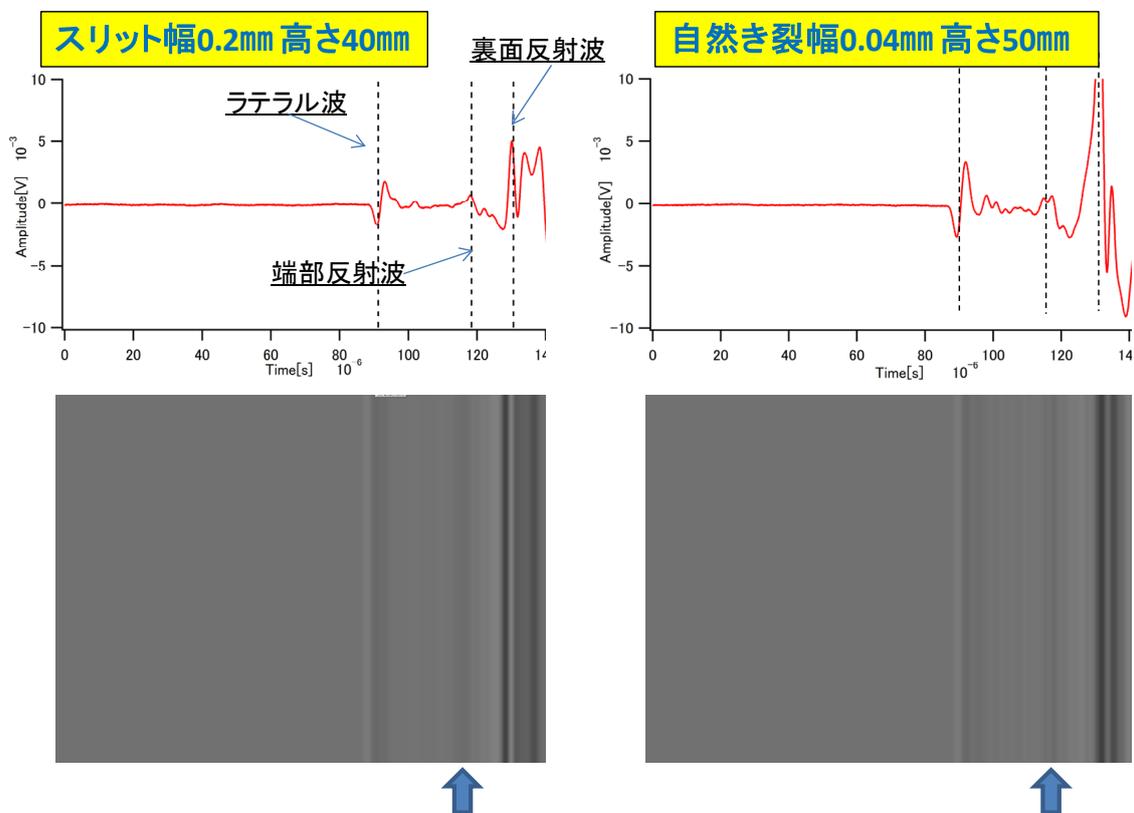


図 5.3.2-6 TOFD 計測波形と D スキャン画像計測による貫通き裂の計測例

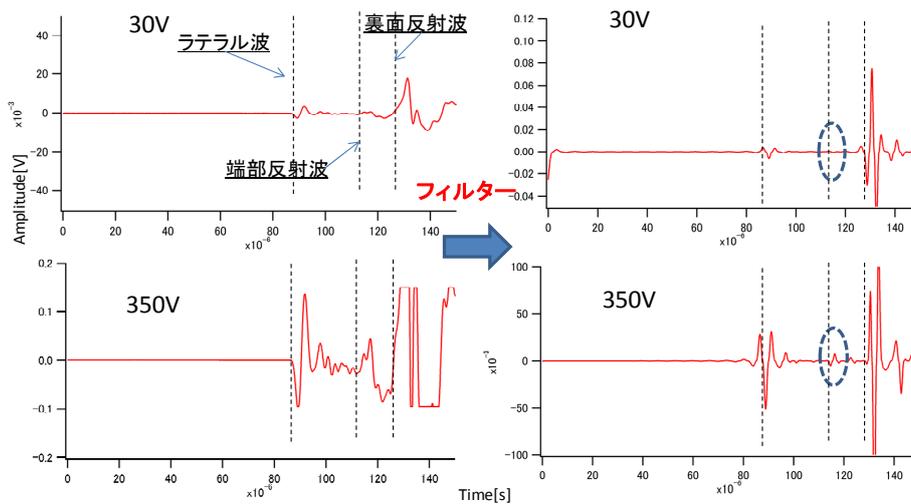


図 5.3.2-7 高緻密高強度コンクリート自然き裂の探傷波形とフィルタリング処理

### 5.3.3 1 探触子法に関する検討

#### (1) 欠陥端部エコーの同定の課題

横波斜角法を用いる標準的端部エコー法では、実機計測において、計測したコーナーエコーから欠陥の有無を判別し、検出した欠陥について探触子を走査して欠陥端部エコー振幅の最大位置を探すことで、単純な幾何から欠陥寸法を計測できる。通常の鋼材の計測等では 2～5MHz 程度の周波数の計測において、端部エコーは独立した明確な振幅ピークを示すことから、欠陥端部を容易に同定することができる。

しかし本計測の場合、き裂端部エコーの振幅と SN 比は高くないため、振幅のピーク位置を用いるき裂端部同定の困難さについては、昨年の報告でも指摘した。図 5.3.3-1 に、平成 25 年度に測定した、高強度高緻密コンクリートに導入したき裂の端部エコーについて、探触子走査時の振幅計測に係る計測結果を示す。

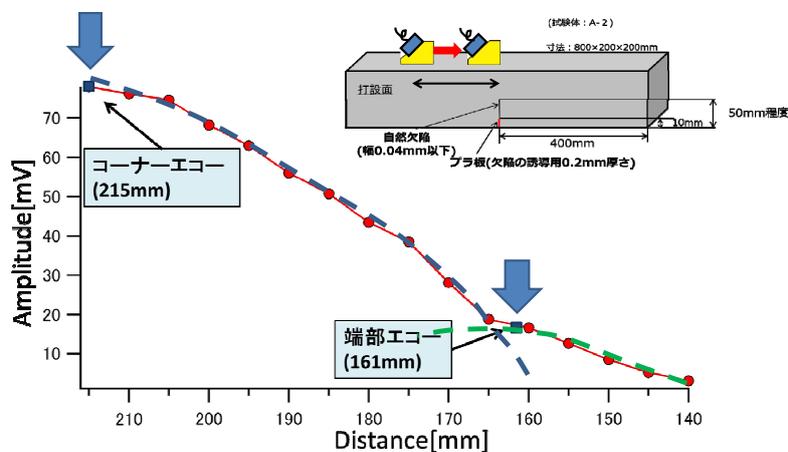


図 5.3.3-1 端部同定のための端部エコー振幅挙動の計測結果(自然き裂)

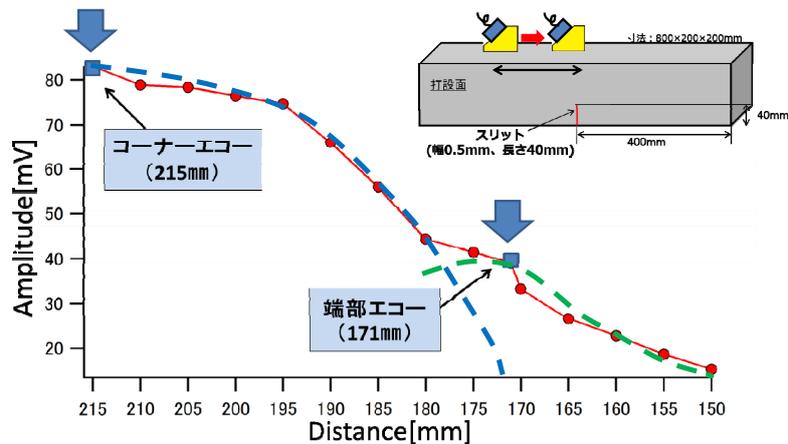


図 5.3.3-2 端部同定のための端部エコー振幅挙動の計測結果(スリット)

コーナー反射エコーのピーク位置は、明確に計測できるものの、端部に向かって走査すると、コーナーエコー位置から RF 波形で左側に移動しながら振幅は徐々に低下し、端部エコー振幅のピーク曲線と、時間軸的にも重なる様になり、端部エコーのピーク位置の高精度同定は容易でない。これは自然き裂端部エコーの振幅が小さく、計測時の SN 比が足りないためとも考えられることから、スリット試験体でも同様の計測を行った結果を、図 5.3.3-2 に示す。

図 5.3.3-1 と比較すると、自然き裂の開口部にプラ板が入っていることもあって、スリットの方がコーナーエコー振幅は高く、走査に伴う振幅低下もわずかに大きい。また端部エコーについては、自然き裂に比べスリットでは 20dB 程度振幅が大きい。しかし、図 5.3.3-1 と図 5.3.3-2 を比較して、端部エコーのピーク同定はスリットの方が特に容易な訳ではない。以上より、欠陥の有無・寸法が分からない場合の探傷・サイジングについては、端部エコー同定のために改善が不可欠である。

## (2) フォーカスくさびの課題

平成 25 年度にき裂端部波の同定の信頼性を向上するための対策として、音場を集束する、図 5.3.3-3 に示す斜角フォーカスくさびを提案し試作した。これは、音速の異なる 2 種の樹脂を利用してくさび内に音響レンズを作り、音場を狭くすることを狙うアイデアである。樹脂の選択としては、従来くさびに使っているエンジニアリングプラスチックと、この樹脂以上に減衰の少ないポリスチレンの 2 種を使うこととし、45 度横波斜角フォーカスプローブとして、FEM を用いた設計を考慮して提案した。平成 25 年度はフォーカスプローブを試作して計測を行ったが、音場の指向性改善は見られたものの、受信波振幅が大きく低下し、計測上の大きな課題があった。

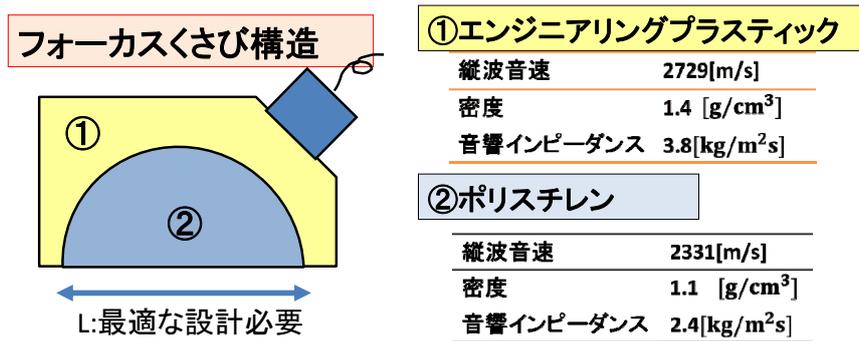


図 5.3.3-3 音場改善のために提案する新しい斜角フォーカスクさび

(3) フォーカスクさびの改良と有効性の検証

平成 25 年度は、試作したフォーカスクさびの 2 つの樹脂の接合部の寸法精度不足が顕在化していた。この接合精度は、直接計測の感度や SN 比に関わるため、平成 26 年度は同形状のくさびについて、加工精度を向上させて検討を行った。図 5.3.3-4 に作製に用いた設計図と、完成したくさびの外観を示す。エンジニアプラスチックとポリスチレンの表面は、共に 1000 番までの研磨紙で仕上げたのち、アルミ粉末で共磨きを行い、密着性を高めた加工とした。

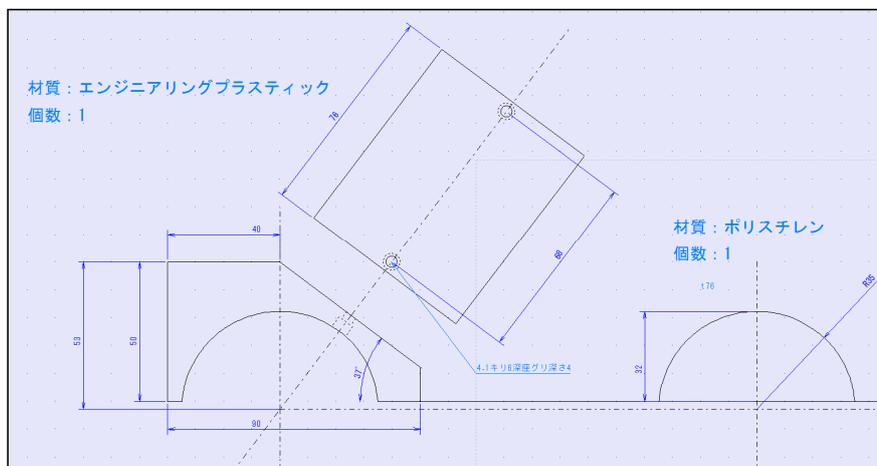


図 5.3.3-4 フォーカスクさびの設計図と試作したくさびの外観写真

試作したフォーカスクさびの性能を、これまでのエンジニアリングプラスチックのくさびと比較するため、図 5.3.3-5に示すように、角型試験片のコーナー部を使って、指向性を調査した。

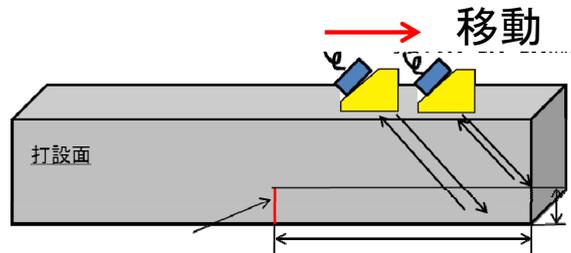


図 5.3.3-5 試作フォーカスクさびの指向性向上の確認手順

実験では、図 5.3.3-5の試験片コーナーに向かって、それぞれのくさびを使って超音波を送信しながら、探触子を走査し、コーナー反射エコーの受信振幅の変化をモニターした結果を図 5.3.3-6に示す。

本実験は、同一計測条件で実施したが、図 5.3.3-6に示すようにフォーカスクさびを用いることで、6dB ドロップ距離で通常くさびがおよそ 80mm だったものが、45mm 程度に指向性が向上したことが確認できた。一方、コーナー部での反射エコー振幅は、180mV から 120mV に低下しており、精度良く加工してもフォーカス構造による内部損失により、2/3程度の振幅に低下することを確認した。

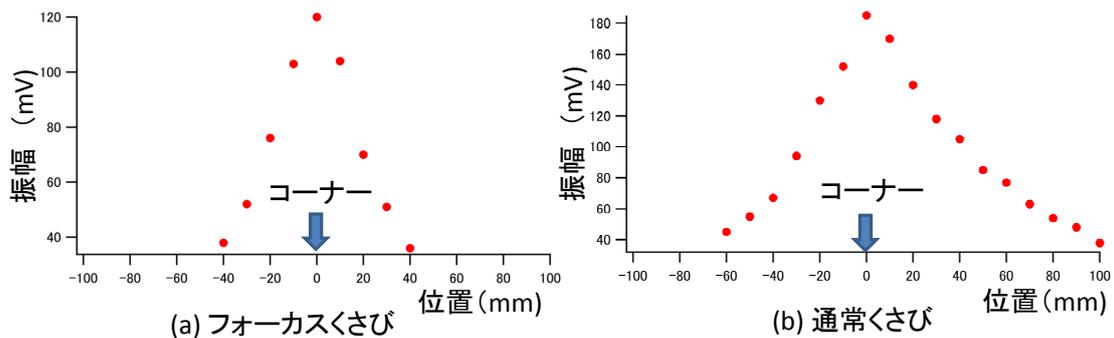


図 5.3.3-6 フォーカスクさびを用いた指向性向上の確認実験

このフォーカスクさびを用いて、Slit を入れた高強度高緻密コンクリートの探傷を行った結果の RF エコー波形を図 5.3.3-7に示す。励振電圧は 30V 受信時の増幅は 31dB(最大増幅)だった。Slit の端部エコーとコーナーエコーが、明確に測定できていることが確認できる。波形前方のノイズは増幅が大きいためかなり大きいものの、フォーカスクさび内の反射エコーであり、計測には大きな影響を与えない。

さらに、この端部エコーとコーナーエコーについて、図 5.3.3-2同様、くさびを走査して計測し振幅の挙動を調べた。測定結果を、図 5.3.3-8に示す。図 5.3.3-2と比べて、コーナーエコーの振幅低下の後、端部エコーは独立したピークを示しており、フォーカスクさびを用いることで指向性が向上し、低周波数超音波でも明確に欠陥端部エコーを同定することができた。なお、Slit コーナーエコー反射波のピーク振幅は 120mV であり、同一条件で計測した図 5.3.3-6の鋼コーナーと同一の振幅が得られており、計測の再現性は高い。

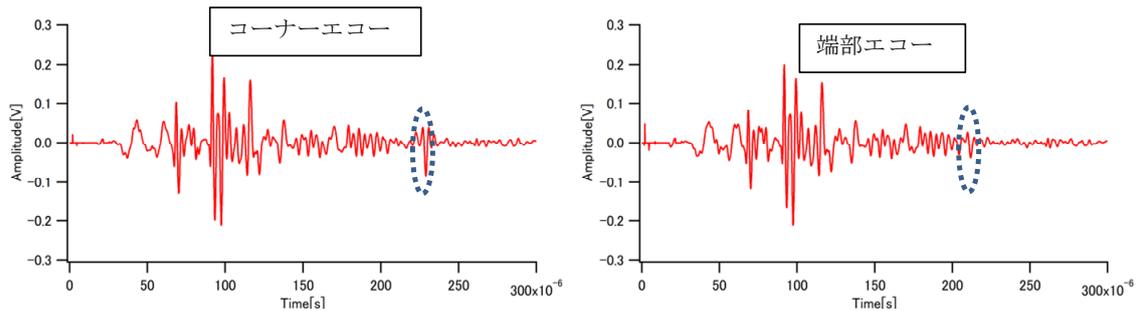


図 5.3.3-7 フォーカスクさびを用いた高強度高緻密コンクリートの Slit 探傷波形例

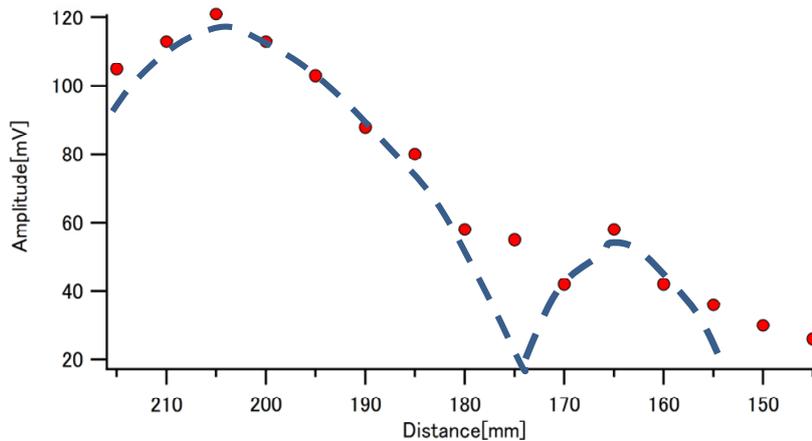


図 5.3.3-8 高強度高緻密コンクリートの Slit 端部エコーとコーナーエコーの同定の確認

次に高強度高緻密コンクリートの自然き裂の受信 RF 波形例を図 5.3.3-9に、き裂端部同定のための振幅挙動を図 5.3.3-10に示す。コーナーエコーは判別可能だが、くさび内のノイズに比べて SN 比は悪くなっている。またき裂端部エコーは、期待される出現位置に明確に観察することはできず、30V 励振条件では計測が困難だった。

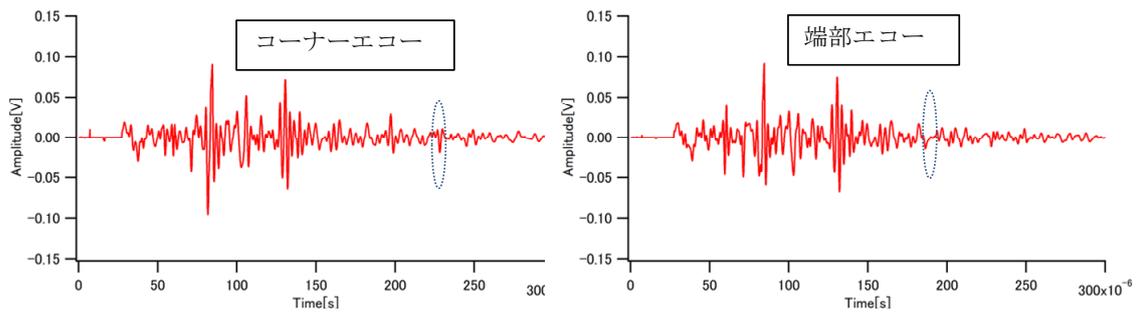


図 5.3.3-9 フォーカスくさびを用いた高強度高緻密コンクリートの自然き裂探傷波形例

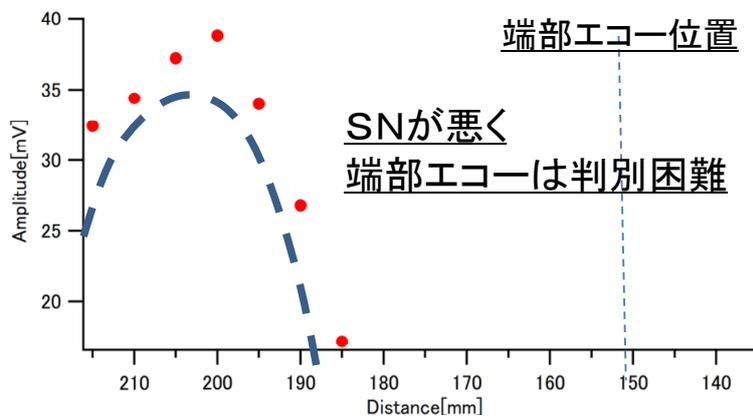


図 5.3.3-10 高強度高緻密コンクリートのき裂端部エコーとコーナーエコーの同定の確認

高強度コンクリートの自然き裂の受信 RF 波形例を図 5.3.3-11に示す。大きな減衰のため、コーナーエコー、端部エコーのいずれについても、出現予想位置に明確な RF 波形は得られなかった。

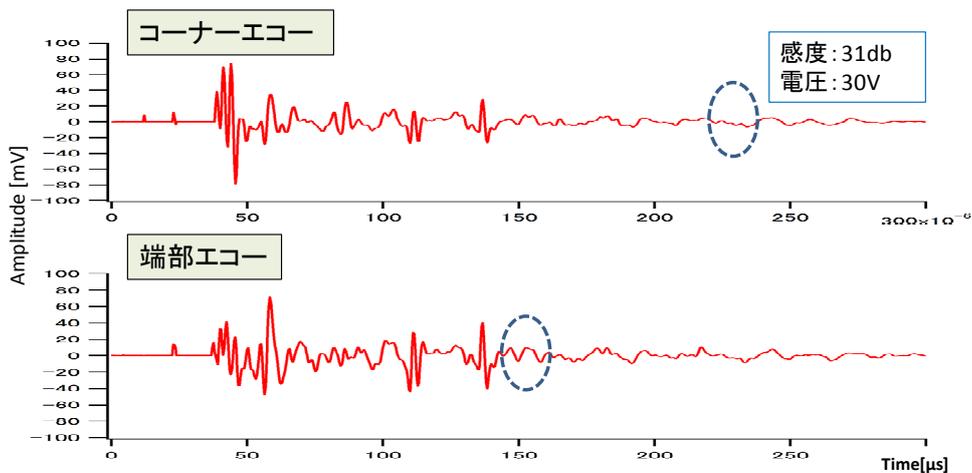


図 5.3.3-11 フォーカスくさびを用いた高強度コンクリートの自然き裂探傷波形例

#### (4) 計測感度の改善技術と今後の見通しについて

以上で述べたように、フォーカスくさびを用いることで、低周波数超音波を利用する欠点である指向性の低下を補うことができたが、同時にくさび内のフォーカス構造により、送受信時に損失が生じるため、計測の感度に不足が見られた。現状の計測システムを用いた計測に関しては、高強度高緻密コンクリートの Slit 計測は十分な感度で可能なものの、自然き裂の計測のための端部エコーの同定と、さらに減衰の大きい高強度コンクリートの自然き裂の計測では、SN 比が悪く計測は困難だった。

前述したように、この対策には送信超音波の大振幅化が有効と考えられ、実用に向かって少なくとも高強度高緻密コンクリートの探傷は十分可能性があるものと考えられる。一般に、大振幅超音波の送信は、同時に散乱ノイズも増加するため、SN 比の向上に直結するものではないが、この場合フォーカスくさびによる送受信波の感度低下を補う目的で、大振幅超音波の送信技術を組み合わせることは効果が高いと考えられる。

最も簡単な大振幅超音波送信の技術は、大電圧パルサーを用いる方法である。本計測で用いたコンクリート計測用のパルサーは、30V での励振で、本パルサーの最大励振電圧の 350V に対し十分余裕がある。通常の超音波探傷では、数百 V の励振により励振直後から一定の時間、励振電圧の漏れから追い込みと呼ばれる現象が生じ、受信波のベースラインは大きく歪む。受信波が歪むと、計測し難いので、低周波数フィルターを入れて、このひずみを除くのが一般的である。しかし、当然低周波数成分はカットされるため、低周波数を利用したい場合は不向きである。このため本計測の最も重要なポイントは、通常の市販スパイクパルサーを使わず、ステップパルサーにより低周波までの超広帯域特性を利用する構成にある。

この場合、低周波数成分を残すため、フィルターは使わず、ベースラインの歪んだ探傷波形を、探触子を試験体から離れた場合の RF 波形で引き算し、ベースラインの歪みを除く処理を行う。この処理によりベースラインの大きな歪みは消えるが、探触子の接触状態等は、差演算に用いる両計測で異なるため、探触子内の反射エコー等を含むノイズは残ることになる。

これらのノイズは、励振波形の直後に生じ振幅は時間経過と共に低下するが、大型コンクリートの計測ニーズは比較的深部の計測にあるため、この不感帯を避けて計測してきた。励振電圧を高くすると、元々のベースラインの歪みも大きくなるため、残存するノイズも大きくなり、より遠方までノイズの影響が続く。既存の装置は、本来数m程度の大型コンクリートの計測用に作られたステップパルサーを流用しており、本研究で計測対象とした 40cm 程度の“板厚の小さい”試験体を計測するには、不感帯が 40cm 以下の 30V 励振が最適だった。

高緻密高強度コンクリートの自然欠陥試験体を、励振電圧 30V と、300V で励振した場合の、RF 受信波形の差異を、図 5.3.3-12 に比較して示す。受信増幅の感度はいずれも 31dB だった。最適励振電圧 30V に比べ、10 倍強の 350V での励振は、現在の装置でも可能だが、本装置の設計では 350V の励振条件は、数 m の厚板計測を想定して設計されており、30cm 程度の深さの欠陥計測においては、図 5.3.3-12 に示す通り、励振直後のノイズによる不感帯が大きくなり計測は難しくなる。この問題を解決するには、コンクリート材質、欠陥位置

等に最適なパルサーを設計する必要がある。ただ、表面近くの探傷ニーズと大電圧励振時の不感帯の発生は、物理現象として古くから認識されており、本装置の様に超広帯域計測で低周波成分を消さないで計測することがまず求められる場合、今後の改良は技術的に難しい部分もあるものと予想される。

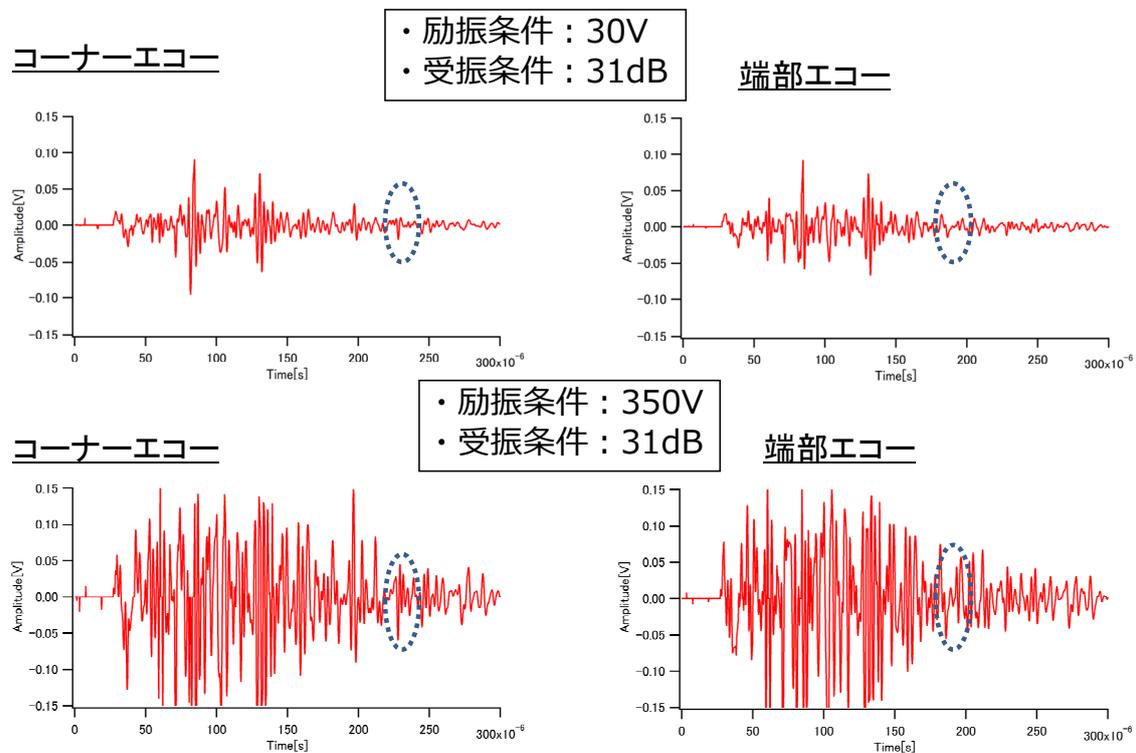


図 5.3.3-12 高強度高緻密コンクリートの自然き裂探傷波形の励振電圧依存性

#### 5.3.4 非破壊検査技術に関する検討のまとめ

人工バリアのセメント系材料のひび割れの非破壊検査技術に関し、ステップパルサを使用した超音波法による手法を検討した。平成 26 年度に得られた成果をまとめると以下の通りである。

##### (1) 1 探触子法に関する検討

- ・ 横波斜角 1 探触子計測法である端部エコー法では、昨年、端部エコーの識別性を確保するために考案したフォーカスくさびを改良して指向性向上と一定の感度確保を両立できることを確認した。
- ・ この計測システムにより、高強度高緻密コンクリートの Slit 試験体では、Slit 端部エコーの同定が可能だった。しかし、高強度高緻密コンクリートの自然き裂試験体や、高強度コンクリート試験体では、感度が大幅に低下し計測は困難だった。
- ・ 今後、大振幅超音波の送信技術等により、SN 比向上が不可欠だが、本試験体形状に特化した専用パルサーの設計と試作も検討すべきと考えられる。

## (2) TOFD 法の適用検討

- 縦波斜角 2 探触子法である TOFD 法をコンクリート試験体の探傷に適用するため、送受信のくさびと、計測治具を設計試作し、端部エコー同様、超広帯域ステップパルスと 500kHz の超音波システムにより、高強度高緻密コンクリート Slit 試験体に適用した結果、RF 波形と D スキャン画像を得ることができた。
- Slit 試験体については、探傷の可能性が示せたが、自然き裂の探傷については、端部エコー法同様、計測時の SN 比を向上する必要がある、大振幅超音波技術やフィルタリング技術との併用を検討する必要がある。

#### 5.4 人工バリア評価の初期条件の設定のまとめ

人工バリアの長期挙動評価における解析結果に影響を及ぼす初期条件の設定について、セメント系材料を対象に影響が懸念される、熱影響による C-S-H の結晶化（トバモライト化）および部材寸法の影響を検討した。加えて、長期評価に影響のあるセメント系材料のひび割れに関し、超音波法による非破壊検査方法について検討を実施した。

セメント系材料の C-S-H の結晶化の初期条件の影響について、主に結晶化条件について検討した。C-S-H の結晶化は、合成 C-S-H の試験により Ca/Si モル比(C/S)が 0.83 にて 50°C 程度で起こることが確認された。混合セメントでの結晶化について検討した結果、Al を含む C-S-H において、試験 13 週、90°C で結晶化を確認し、80°C 以下では兆候は確認した。現実的な条件での結晶化条件の検討を OPC で実施し、骨材を想定して混合した石英の溶解により Ca/Si 比が低下し、80°C 以下で結晶化が徐々に進行する傾向が認められている。経年コンクリートの分析より、コンクリート中での C-S-H の C/S の低下が、これらより、C-S-H の C/S が 0.83 程度まで低下するのは、骨材からの SiO<sub>2</sub> の供給が影響し、現実のコンクリート中では、熱の影響も加わった状態において 10 年単位のオーダーで起こるものと推測された。以上より、C-S-H の結晶化条件について、骨材（石英）の溶解による C/S の低下等を把握し要因について整理した。

また、C-S-H の結晶化は、制限温度 80°C 以下で起こることが懸念されることがわかり、C-S-H の結晶化を前提としていない長期解析においての条件設定への影響を検討する必要がある。C-S-H の結晶化は、C-S-H の空隙構造の変化が懸念され、これが拡散係数、力学特性等の各種物性値を変化させる可能性がある。また、結晶化により液相の pH の低下が起こり緩衝材へのセメント影響が緩和される利点もあるが、これにより核種の溶解度の変化も予想されるため確認が必要である。加えて、分配係数の変化についても確認の必要がある。セメント系材料の C-S-H の結晶化の条件を定温度試験及び経年コンクリートの分析等により確認していくと共に、それに伴う物性値の変化について整理し、HMC 解析の初期条件等への影響及び設定手法について明らかにしていく必要がある。

セメント系材料は、部材寸法の大きさでは、部位毎の物性値の変動が予想されることから、平成 25 年度に文献調査で抽出した養生状態、施工条件による影響を要素試験により確認した。部材の内部と外部で養生状態の違いが懸念されたが、要素試験により、各種セメントにおいて拡散係数への影響は少ないことを確認した。水平模擬部材、垂直模擬部材を高流動コンクリートで作製し、部位毎の物性値を比較し、コンクリート内の粗骨材量の変動はあるが、拡散係数及び圧縮強度に影響を及ぼさないことを確認した。骨材量の変動がその他の物性値に及ぼす影響、水和の遅い混合セメントでの物性変動の影響、文献調査で抽出した部材の打継ぎ部分の物性値への影響を確認していく必要がある。

セメント系材料のひび割れの探査に有効なステップパルサを使用した広帯域超音波法による非破壊検査手法について、C-14 閉じ込め容器の高強度高緻密コンクリート（圧縮強度 200N/mm<sup>2</sup>）での成果を基に人工バリア内のセメント系材料への適用性するためにこれまでに抽出した要素技術の有効性を検討した。検査手法は、先ず、「①簡易で迅速な計測が可能なスクリーニング計測」、次に「②次に①で拾い出した欠陥可能性部位を精密に探傷する精密探傷」

を実施する方法を提案し、平成 26 年度は要素技術として①は TOFD 法、②は集束くさびによる探査精度向上を実績のある高強度高緻密コンクリート及び人工バリアコンクリートを踏まえ高強度コンクリートで試験を実施した。

高強度高緻密コンクリートにおいて TOFD 法によりひび割れが確認できる見通し、集束くさびで探査精度が向上する見通しを得た。高強度コンクリートではいずれもエコーの検知は難しく、これはコンクリート内の超音波の減衰が大きいためと推察された。人工バリアのセメント系材料に本手法を適用するには、超音波エコーが検出できる様に、入力する超音波の強度を大きくする（大振幅超音波の送信技術）等の手法を検討する必要性がある。

## 5 章の参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構 電気事業連合会：TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－（2005）
- [2] (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 24 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書(第 1 分冊)－人工バリアの長期挙動の評価－（2013）
- [3] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 25 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 報告書（第 4 分冊）－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－（2014）
- [4] P. Scherrer: “Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen,” Mathematisch-Physikalische Klasse, Vol. 2, pp. 98-100 (1918)
- [5] F. P. Glasser, S. Y. Hong: Thermal treatment of C-S-H gel at 1 bar H<sub>2</sub>O pressure up to 200°C Cement and Concrete Research, 33, pp.271-279 (2003)
- [6] 原 尚道：70°C～100°Cにおけるシリカガラス－石灰水熱反応，窯業協会誌, 87, [3] pp.134-141 (1979).
- [7] 原 尚道：非晶質シリカによるジェナイトとトバモライトの合成, Journal of the society of inorganic materials, Japan 7, 133-142(2000)
- [8] I. G. Richardson, G. W. Groves: Microstructure and microanalysis of hardened cement paste involving ground granulated blast-furnace slag, Journal of Materials science, 27, 6204-6212 (1992)
- [9] A. Honda, K. Masuda, H. Fijita, K. Negishi: Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated Ordinary Portland Cement Phases, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1124-Q-12 (2009)
- [10] 岡田能彦、井須紀文、増田嗣也、石田秀輝：1.1nm トバモライトの生成に及ぼす出発物質の影響，日本セラミック協会学術論文誌, 102, [12],1148-1153 (1994)
- [11] 小川彰博、松井久仁雄、松野信也、名雪三依：放射光その場 X 線回折 <sup>29</sup>Si 固体 NMR によるトバモライト生成過程の解析:CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系における C-S-H 構造の影響，セメント・コンクリート論文集, No.67, 18-24 (2013)
- [12] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発 平成 19 年度～24 年度取りまとめ報告書（2013）
- [13] (財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 17 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査、人工バリア長期性能確認試験 報告書（2006）
- [14] (財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 18 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査、人工バリア長期性能確認試験 報告書（1/2）（2007）
- [15] (財) 原子力環境整備促進・資金管理センター、平成 19 年度地層処分技術調査等委託費

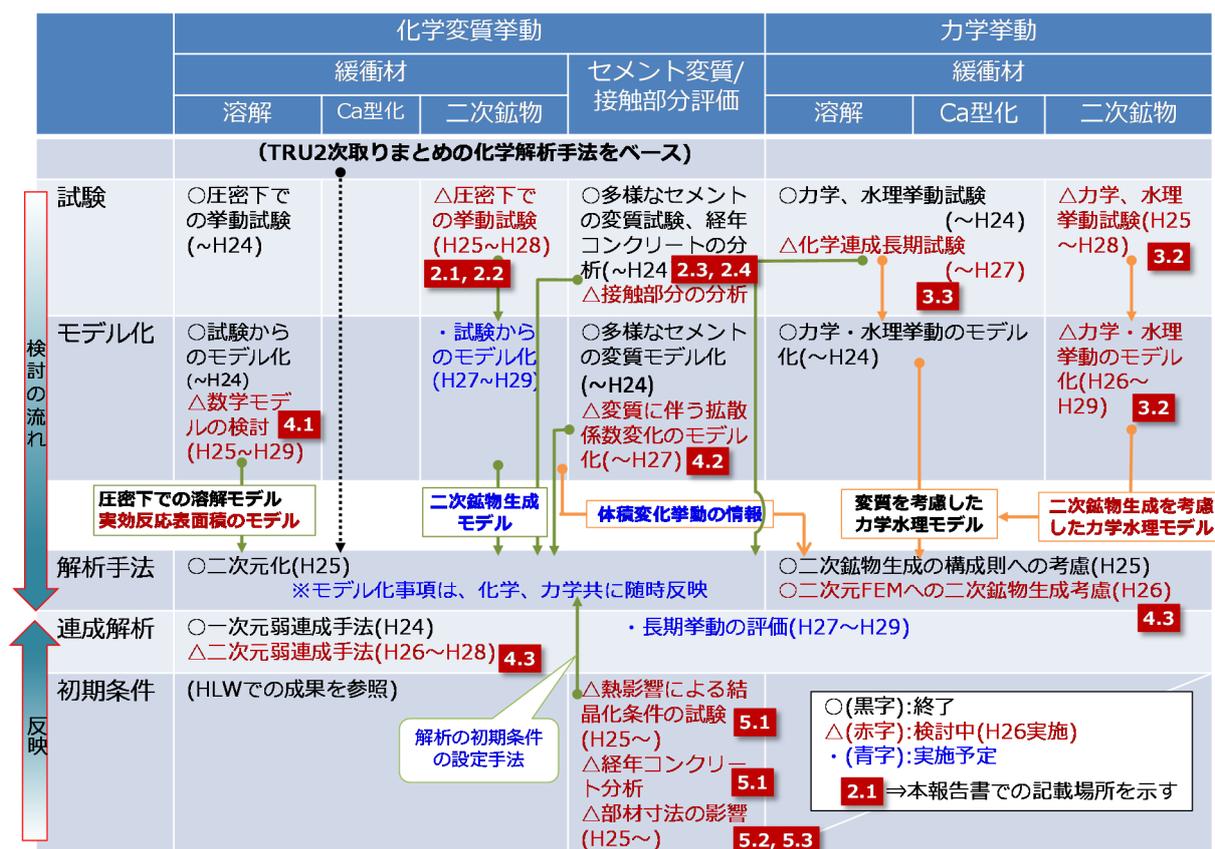
- TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発 報告書 (第 1 分冊) 人工バリアの長期挙動の評価 (1/2) (2008)
- [16] (財) 原子力環境整備促進・資金管理センター、平成 20 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発 報告書 (第 1 分冊) 人工バリアの長期挙動の評価 (1/2) (2009)
- [17] H. F. W. Taylor: Cement Chemistry, 2nd ed., Thomas Thlford, London 201-203 (1997)
- [18] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター、平成 23 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発 報告書 (第 1 分冊) 人工バリアの長期挙動の評価 (2012)
- [19] 蔵重, 吉田, 千田, 廣永: 高温負荷による普通・低熱ポルトランドセメント硬化体の細孔構造変とイオン拡散性に及ぼす影響、電力中央研究所報告、N07041, 7 (2008)
- [20] 吉田, 千田, 蔵重, 杉山: 熱変質した普通ポルトランドセメント硬化体中の有機炭素拡散挙動、電力中央研究所報告、L07009, 6,(2008).
- [21] M.H.Bradbury et.al., "Sorption Database for the Cementitious Near-Field of a L/ILW Repository for Performance Assessment, PSI Berichit, Nr.95(1995)
- [22] 共同作業チーム, TRU 廃棄物処分概念検討書,JNC TY1400 2000-001, TRU TR-2000-01,(2000)
- [23] H. Uchikawa, S. Uchida, S. Hanehara : Relationship between structure and penetrability of Na<sup>+</sup> ion in hardened blend cement paste, mortar and concrete, 8<sup>th</sup> International Conference on Alkali-Aggregate Reaction (Kyoto), Vol.1, pp.121-128 (1994)
- [24] 野口聡、中山雅、岸裕和、北川義人、南出賢司: 低アルカリ性セメントを用いた吹付けコンクリートの原位置適用性試験 (その 1) -坑道支保工としての吹付けコンクリート配合の選定-, 土木学会年次学術講演会講演概要集 共通セッション 65 pp.71-72、CS7-036 (2010)
- [25] 山本良、山下賢次、井深隆志、江上浩: 狭所に適用した高流動コンクリートの流動実験及びフレッシュ性状, 土木学会第 50 回年次学術講演会 V-549, pp.1098-99 (1995)
- [26] 小野義徳、牧野英久、中島良光、小澤一雅: 二成分系ハイパフォーマンスコンクリートの実物大模型による施工性の検討-硬化コンクリートの品質について-, 土木学会第 46 回年次学術講演会梗概集, 第 5 部, pp.614-615 (1991)
- [27] 土木学会: 高流動コンクリートの配合設計・施工指針(2012)
- [28] 土木学会: 2012 年制定 コンクリート標準示方書 (施工編) (2013)
- [29] 中村士郎、西田直樹、枝松良展、本田優: 石灰石フィラーセメントの物性がコンクリートの諸性状に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.55, pp.149-155 (2001)
- [30] 山路徹、中野松二、濱田秀則: 港湾 RC 構造物における塩化物イオン拡散係数調査結果および簡易推定方法に関する検討, 港湾空港技術研究所資料, No.1141 (2006)
- [31] 黒岩秀介、並木哲、飯島真人: コンクリートの乾燥収縮ひび割れ対策に関する検討、大成建設技術センター報、第 42 号、pp.05-1 - 05-8 (2009)

[32] (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 24 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物処分技術ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発報告書（第 2 分冊）C-14 の長期閉じ込め技術の高度化（2012）

## 第6章 まとめ

TRU 廃棄物の地層処分における、人工バリアの長期挙動評価のために、今後 5 年間の事業として、「人工バリア材料長期挙動評価」では、主に緩衝材を対象に、水理力学化学（HMC）連成挙動および解析による長期挙動評価の信頼性を高めることを目的とし、確認試験と解析への適応を検討した。一方、「人工バリア初期条件の設定」では、セメント系材料を主として、長期挙動評価への初期条件の設定および影響に着目し、解析精度の向上を目的として作業中の熱の影響、施工による初期設定への影響等を検討した。2 年目となる平成 26 年度は、平成 25 年度の予備試験、計画策定を踏まえ、表 6.1.1-1 に示す様に、現象をモデルとするための試験を実施し、モデル化手法や課題を検討した。加えて、長期挙動評価のための HMC 連成解析手法の構築について検討した。平成 26 年度の成果を以下に示す。

表 6.1.1-1 人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定の検討の流れと平成 26 年度実施事項



## 6.1 人工バリア材料長期挙動評価

### 6.1.1 緩衝材の化学変質に関する試験（本報告書：第2章）

人工バリアの長期挙動評価のための HMC 連成解析手法の構築に向け、緩衝材の化学的、力学的挙動の関連に重要な二次鉱物の生成に関する挙動についてモデル化し、これまでに構築してきた化学解析へ反映するために、圧密状態をも考慮した試験による二次鉱物生成とそれに伴う体積変化の挙動についての確認、及びセメントーベントナイト接触試料による、現実的な条件でのセメント影響による緩衝材の化学的な変質挙動を確認する試験を実施した。緩衝材の変質時の二次鉱物の生成は、膨張性能の低下の抑制、間隙の充填による物質移行特性の抑制効果が考えられる。人工バリアの長期挙動を把握する上で、これらの点も含め、緩衝材の性能維持にどの程度までの変質が許容できるかを解析等で評価し確認する必要がある、化学的な挙動についてモデル化を進めている。

HMC 連成解析手法の構築に関わる緩衝材の化学変質挙動としてより現実的な系（セメント溶脱水、圧縮条件）での二次鉱物の生成、それに伴う体積変化挙動について、試験により現象を把握しモデル化手法を検討した。化学解析への反映を目的として、浸漬試験及び 12 年程度経過した人工構造物から採取した、セメントーベントナイト接触試料の分析を行った。表 6.1.1-に緩衝材の化学変質に関する試験のまとめを示す。

実施項目を以下に示す。

- (1) 圧縮系でのモンモリロナイトの変質による二次鉱物生成挙動に関する試験(本報告書：2.1)
- (2) モンモリロナイトの変質過程の挙動試験(本報告書：2.2)
- (3) 長期挙動評価解析への影響因子の検討(本報告書：2.3)
- (4) セメントーベントナイト接触試料の分析(本報告書：2.4)

表 6.1.1-2 緩衝材の化学変質に関する試験（第2章）のまとめ

2. 緩衝材の化学変質に関する試験		
[目的]モンモリロナイト等の変質溶解に伴う二次鉱物生成に関するモデル化		
項目・H26目標	H26成果	今後の方針・課題
<p>➢ <b>圧縮系での二次鉱物の生成挙動の試験による確認</b> (モデル化に向けて) <b>2.1, 2.2</b></p> <p>[H26]二次鉱物(アナルサイム・クリノプチロライト)の生成条件、生成の速度と体積変化の確認</p>	<p>➢ 圧密下での二次鉱物(クリノプチロライト)生成、体積増加確認、石英の溶解も影響</p> <p>➢ 溶解による体積減、沈殿による体積増のバランスがある</p>	<p>➢ H27開始のモデル化検討：試験データを取得しつつモデルの具体化をする</p> <p>➢ 試験：モデル化に向け、圧力下での石英の溶解速度・二次鉱物生成速度の確認。[課題]二次鉱物生成挙動の試験手法</p> <p>➢ モデル化：現実的に生成の可能性のある二次鉱物も含め効率的にモデル化</p>
<p>➢ <b>セメント-ベントナイト接触試料の分析</b> <b>2.3, 2.4</b></p> <p>[H26]現実的な条件での変質確認試験：長期浸漬試験、人工構造物(Nagraで採取)試料の分析</p>	<p>➢ 長期浸漬試験、人工構造物の分析によりセメント影響によるベントナイトのイオン交換、溶解、二次鉱物生成(C-S-H、トバモライト等)を把握</p>	<p>➢ 溶解、二次鉱物として生成する鉱物の種類や挙動を化学解析へ反映</p> <p>➢ 人工構造物の他の試料の分析を進める</p>

現実的な条件として、圧縮系での二次鉱物の生成に関して、干渉計による生成挙動の確認試験、シリンジ試験による体積変化の挙動試験を行った。これらの試験より、二次鉱物の生成は、モンモリロナイト及び石英の溶解、イオン交換、それに伴う溶液組成、二次鉱物の生成に関し過飽和度、核形成等が影響すると考えられた。また、二次鉱物生成に伴う体積変化挙動に関しては、クリノプチロライトの生成による圧力下で体積増加を確認し、溶解、沈殿過程でのイオン交換、溶解による体積減少と沈殿による体積増加のバランスからなるものと考えられた。石英の圧力下での溶解が二次鉱物生成への影響することがわかり、確認していく必要がある。また、これまでに確認していなかったサニディン、クリソタイルが二次鉱物として生成を確認した。

セメントーベントナイト接触試料の分析では、60°Cに7年間浸漬した試料より、平成25年度の試験で懸念されたK型化の可能性は少ないこと、C-S-Hや結晶化したトバモライトの生成等、二次鉱物の生成挙動について、Nagraで採取した十数年経過した人工構造物の分析によりベントナイトの変質挙動に関する知見が得られた。

圧縮系での二次鉱物生成のモデル化に向け、これまでの試験結果を基に、

- ・ 現実的に生成する可能性のある二次鉱物の整理
- ・ 圧縮系での生成条件の整理
- ・ これまでの化学解析に二次鉱物の生成に関して付加すべきモデルの抽出
- ・ 二次鉱物生成の確認試験の試験方法、試験条件の検討
- ・ 上記を踏まえた試験による二次鉱物の生成、体積変化挙動の確認

を進める必要がある。加えてNagraで採取したセメントーベントナイト接触試料の分析を実施し、現実的な条件での緩衝材の変質挙動を把握し、モデル化及び長期挙動解析の信頼性向上に役立てていく必要がある。

#### 6.1.2 緩衝材の連成解析に関わる力学特性に関する試験（本報告書：第3章）

人工バリアの長期挙動の評価のためのHMC連成解析手法の構築にあたり、緩衝材に関する化学的変質を考慮した力学特性及び水理特性を体系的に説明できるモデルを構築することを目的とした検討を実施した。ベントナイトの化学的変質により二次鉱物が生成した場合の力学特性及び水理特性への影響について検討をした。加えて、化学変質を伴う力学挙動の長期試験についても継続し、HMC連成解析に資する検討を行った。表6.1.2-1に緩衝材の連成解析に関わる力学特性に関する試験のまとめを示す。

実施項目を以下に示す。

- (1) 力学・物質移動特性変化に関する試験(本報告書：3.2)
- (2) 長期性能評価のための化学・力学連成モデル試験(本報告書：3.3)

表 6.1.2-1 緩衝材の連成解析に関わる力学特性に関する試験（第3章）のまとめ

3. 緩衝材の力学特性に関する試験		
[目的]緩衝材(ベントナイト)の変質を考慮した力学・水理挙動のモデル化		
項目・H26目標	H26成果	今後の方針・課題
<p>▶ <b>緩衝材の二次鉱物生成の力学挙動への影響把握とモデル化</b> <span style="background-color: red; color: white; padding: 2px;">3.2</span></p> <p>[H26]二次鉱物(アナルサイム)生成での力学挙動把握試験、限界状態線の検討に関する試験</p>	<p>▶ 完全飽和線のモデルを提案、試験と整合</p> <p>▶ 限界状態線をせん断試験により概略確認</p>	<p>▶ 提案した完全飽和線のモデルのデータを拡充し検証する。</p> <p>▶ 限界状態線をデータを取得し把握(せん断試験)</p> <p>▶ 変質による膨潤曲線の変化の対応検討</p>
<p>▶ <b>化学変質の力学挙動への影響検討</b> <span style="background-color: red; color: white; padding: 2px;">3.3</span></p> <p>[H26]化学力学連成モデル試験(長期試験)の継続と一部の試料を解体し変質状況を確認</p>	<p>▶ 力学影響を受けた化学変質挙動に関し、モンモリロナイト溶解、Ca型化、二次鉱物生成を分析で確認、化学解析との差異を抽出</p>	<p>▶ 分析結果の力学モデル、化学解析へ反映を進めていく</p> <p>▶ 残りの試料の分析を実施し、変質状況の確認する</p>

モンモリロナイトの溶解に伴うベントナイトの圧密挙動の変化は、これまで完全飽和線（正規圧密曲線）の移動で説明するモデルを構築してきた。モンモリロナイトの溶解に伴う二次鉱物の生成するケースにも対応する様にモデルを拡張、提案した。アナルサイムへの変質影響に関する排気一次元圧縮試験結果と拡張したモデルの完全飽和線は整合した。今後、その他の二次鉱物での検証により、モデルの信頼性を向上させていく必要がある。加えて、ベントナイトの膨潤線と完全飽和線が、モンモリロナイト含有量が減少した場合に一致しなくなる点について、モンモリロナイトの低含有量での不均一な分布の影響が懸念されたが、試験によれば均一な場合でも一致しない。両者のズレは、モンモリロナイト含有率に対して線形ではなく、非線形であることが予想される。緩衝材の力学挙動のモデルの信頼性の向上のために、完全飽和線と膨張線のズレに関する、モンモリロナイト含有率に対する非線形について、今後取り扱いを検討していく必要がある。

ベントナイトのせん断試験により限界状態線について検討した。限界状態線は、完全飽和線と平行関係にあることがわかった。低密度側のデータを拡充し信頼性を向上させていく必要がある。

水理モデルとして Kozeny-Carman 則を発展させて、内間隙と外間隙を区別した Kozeny-Carman 則の適用性を検討した。その結果、内間隙のみで透水係数を定義するか、外間隙と内間隙のそれぞれで定義した透水係数の調和平均を取ったモデルの整合性が高いことを示した。

長期的性能評価のための化学・力学連成モデル試験の継続及び試験体の解体、分析による化学的挙動の確認、解析による検討を行った。Na 型ベントナイトの Ca 型化による力学挙動試験より、初期応力からの増分値としての膨潤圧の経時変化の差から、Ca 型化、レラクゼーション、過剰間隙水圧、イオン強度などが膨潤圧に及ぼす影響を定量評価した。これにより、Ca 型化における応力の変化を補正出来ることを示した。

Na 型ベントナイトのモンモリロナイトの溶解による力学挙動試験より、本試験期間の 1,000 日程度では、高 pH がモンモリロナイトの膨潤圧に及ぼす影響は小さい。一部の試験体を解体し、化学変質の状態を分析により確認した。いずれの試験においても、通水側で乾燥密度の低下が認

められた。

Na 型モンモリロナイトの Ca 型化に関する試験では、Ca 型化が、通水側から 10mm 程度まで進行し、二次鉱物の生成は認められなかった。Na 型モンモリロナイトの溶解に関する試験では、Na モンモリロナイトの溶解速度は、 $-10E-11$ ～ $-10E-12$  オーダーであり、Ca 型化の試験と比較しても変わらず、圧縮状態での溶解速度は遅いことが確認され、少量のアルカリ長石の生成の可能性があった。

解体した試料の地化学解析において、Ca 型化に伴う力学挙動試験については、解析結果が概ねの試験結果の傾向はあらわしているものの、試験結果の乾燥密度の変動の再現や Ca 型化の経時的な進行など異なる点もあった。

Na 型に関する力学試験は、NaOH を通水した試験結果の、通水側にむかって徐々に乾燥密度が減少している分布が、解析結果で再現することができた。二次鉱物の生成については、試験では生成していないアナルサイムが解析結果では生成した。再現が出来なかった点については、今後検討し解析への反映を行う必要がある。なお、乾燥密度の変動の再現は、化学的な挙動の影響か否かも含め検討する必要がある。

試験継続中の Na モンモリロナイトの溶解の力学試験についても、上記と同様に試験体分析を実施し化学変質状態を確認し、力学モデル、化学解析に反映していく必要がある。力学挙動モデルは、今後これらの知見を反映し、信頼性を高めていく。また、化学変質解析についても、これらの知見を基に検証し、力学解析との連成解析手法を検討していく。

### 6.1.3 HMC 連成解析手法の検討（本報告書：第 4 章）

人工バリアの長期挙動は、人工バリア材料の化学的な変質現象と力学的な挙動が相互に関わりを持つ。本検討では長期にわたって人工バリアで起こる現象を評価するために、これらの化学と力学の挙動を連成させた HMC 解析手法を構築し、信頼性の高い長期評価を目標として検討を行っている。本章では、第 2 章の緩衝材の化学変質挙動に関する試験および第 3 章の緩衝材の力学特性に関する試験で進めている現象のモデル化を今後反映するための HMC 連成解析手法の検討をした。連成解析構築に向けた化学解析手法についてモンモリロナイトの溶解に関する数学モデルの構築、モンモリロナイトの熱力学データの整備、セメント系材料の拡散係数予測モデルの構築、HMC 連成解析手法について二次元の力学解析手法の構築と二次元弱連成に関わるデータの受け渡し等の手法の構築と課題の抽出を行った。表 6.1.3-1 HMC 連成解析手法の検討のまとめを示す。

実施項目を以下に示す。

- (1) HMC 連成解析構築に向けた化学解析手法の検討(本報告書：4.1)
- (2) セメント系材料の物質移行予測モデルの構築(本報告書：4.2)
- (3) 人工バリア材料長期挙動評価のための HMC 連成解析の高度化(本報告書：4.3)

表 6.1.3-1 HMC 連成解析手法の検討（第 4 章）のまとめ

4. HMC連成解析手法の検討		
[目的]人工バリアの長期挙動評価のための水力学化学連成(HMC)解析手法の構築		
項目・H26目標	H26成果	今後の方針・課題
<p>➢ <b>化学解析手法の検討</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・モンモリロナイトの溶解モデル</li> </ul> <p>[H26]圧密下の反応表面積のモデル化 <b>4.1</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・セメント系材料の拡散係数のモデル化 <b>4.2</b></li> </ul> <p>[H26]多様なセメント種類、モルタル、コンクリート材料の変質の対応見通し</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 数学モデルで圧密下の積層状態を表現できるようになり、反応表面積を定式化</li> <li>➢ 多様なセメント種類、モルタル材料に対応した拡散係数のモデルを試験結果で検証し、見通しを得た。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 溶解過程での反応表面積の変化等の現実的な状況への対応も検討する</li> <li>➢ 残された、セメント種類とモルタル変質の試験データ拡充してモデルを構築する</li> </ul>
<p>➢ <b>力学化学連成解析手法の検討</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・化学解析及び力学解析の高度化 <b>4.3</b></li> <li>・HMC連成解析</li> </ul> <p>[H26]力学解析の二次元化、二次元力学化学連成に関する弱連成手法の構築と長期挙動評価</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 二次元化、力学解析の二次鉱物生成による体積変化に対応</li> <li>➢ 弱連成による長期計算が可能となり、二次元化により人工バリア断面の変質状況をより詳細に示せるようになった。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ <b>2.、3. 及び 5.の成果反映</b></li> <li>➢ <b>受け渡し方法等改良を進め、長期挙動の評価を実施していく</b></li> </ul>

化学解析手法に関して、モンモリロナイトの溶解モデルにおける圧密下での実効反応表面積を数学モデルで評価する手法を検討した。円盤状粒子をモンテカルロシミュレーションにより積層させたモデルで粒子同士のマスキングによる液相の遮蔽効果を検討した。課題であった現実的な乾燥密度である  $1.2\text{Mg/m}^3$  までの積層構造を、粒子表面の剛体ポテンシャルと熱揺動のみで解析することで得ることが出来た。これにより圧密下でのマスキングによる遮蔽部分を除いた実効反応表面積を算定し、乾燥密度の関係を定式化した。

定式化した実効反応表面積を使用して処分行動断面を対象とした長期一次元解析を行った。従来の実効反応表面積 ( $7\text{m}^2/\text{g}$ ) での解析結果と比較すると、圧密下でのモンモリロナイトの溶解は減少した。圧密下での挙動を考慮した現実的な状態での溶解モデルを地化学解析に反映することにより、長期解析の不確実性を低減した。また、モンモリロナイトの溶解は力学挙動に影響することから、HMC 連成解析の不確実性を低減し、長期挙動評価の信頼性を高めると考えられる。モンモリロナイトの溶解の、より現実的な挙動に対応していくには、圧密下での溶解過程での実効反応表面積の変化に関するモデル化の必要性がある。

加えて、平成 25 年度に試験結果より算定したモンモリロナイトの熱力学データを元に、SUPCRT92 を使用してベントナイトの変質に関する、スメクタイト、モンモリロナイト、石英等の  $\log K$  の温度圧力依存性を計算した。これは、圧縮系における簡便なベントナイト変質と力学挙動の検証用計算に利用でき、2 章の化学変質に伴う二次鉱物生成の検討における、温度、圧力が及ぼす鉱物体積変化の推定に有効な手法が得られた。

また、セメント系材料の変質に伴う物質移行特性（拡散係数）の予測モデルの現実的な材料へ対応のために、骨材を含むモルタル材料及び混合セメントの拡散係数の予測手法を検討し、試験結果と整合する予測結果が得られ、モデル化の見通しが得られた。混合セメントの C-S-H 部分の

拡散係数のモデル化、遷移帯部分の拡散係数の取り扱いを検討し、変質したモルタル材料の予測モデルの検討を進めていく必要がある。

人工バリアの長期挙動評価のための HMC 連成解析手法について、二次元の連成解析手法、緩衝材の化学変質による溶解、二次鉱物生成に伴う体積変化を反映した力学解析手法の構築等について検討した。連成解析のための化学解析による長期評価を行い、力学解析について二次元の力学解析手法の構築を行い、化学と力学の二次元での弱連成によりデータの受け渡し等の手法の構築と課題の抽出を行った。

二次元の化学解析を 10 万年まで実施した結果は、一次元解析と比較すると 10 万年まで緩衝材で拡散場は保たれ、変質は穏やかであり、一次元体系は保守性を見込んだ解析のため、妥当なものである。二次元の化学解析では、セメント系材料との接触がある底部緩衝材および廃棄体周囲の緩衝材の変質が多い状態が示された。

力学解析手法はベントナイトのモンモリロナイトの溶解とそれに伴う二次鉱物生成を考慮した構成モデルを二次元 FEM 化し、要素シミュレーション及び処分施設を対象とした一次元長期解析で検証を行ない、化学変質に伴う力学挙動が解析可能なことを確認した。

化学解析から力学解析にデータを受け渡した解析により、化学解析で示された底部緩衝材、廃棄体周囲でのセメント影響によるベントナイトの変質に伴い、底部緩衝材での圧縮、それに伴う支保工内周での膨張等の密度変化の挙動が認められ、このような化学変質による緩衝材の密度分布が不均一となる状態が示すことが可能となった。

化学解析と相互にデータを受け渡した二次元での弱連成解析を実施した。受け渡しパラメータは、化学解析から力学解析へモンモリロナイト量（モンモリロナイト含有率）、空隙率（乾燥密度）及び二次鉱物の量（各固相の体積／密度）を、力学解析から化学解析へは空隙率分布とした。データの受け渡しケースは、ケース A：1 万年での 1 回受け渡し後 10 万年まで計算、及び、ケース B：5,000 年ごとにデータを受け渡して 35,000 年まで計算とした。

化学解析において、ケース A と B、受け渡しをしないケースを比較すると、受け渡し回数が多いケース程、底部緩衝材の変質部でモンモリロナイト及び C-S-H の沈殿が増加する傾向があった。ただし、Ca 型化率の経時変化での振動、受け渡し時の液相濃度の急激な変化が認められ、連成解析による固相の沈殿傾向なども含め解析結果に不確かな現象がある。化学解析のデータ受け渡し時の計算条件等の精査を進める必要がある。

一方、力学解析は、底部緩衝材、廃棄体周囲でのセメント影響によるベントナイトの変質に伴う力学挙動の変化は、底部緩衝材での圧縮、それに伴う支保工内周での膨張が認められた。化学変質による緩衝材の膨張力の変化、二次鉱物の生成等による、有効応力の変化が力学解析で確認でき、HMC 解析で化学解析の化学変質挙動が力学解析の力学挙動に反映されている。

弱連成解析における化学解析と力学解析の密度の相関が低いが、これは HMC 連成の有効性を示しており、双方の物理量の受け渡しにおける時間を細かくする等の密度変化が適切に取り扱えるように考慮の必要があると考えられる。弱連成解析の化学解析結果においても述べたように、精査すべき事項があり、本連成解析での力学挙動はその影響を受けている。受け渡しの時間間隔の最適化は、モンモリロナイトの増加、Ca 型化率の変動及び液相濃度の変動等の化学解析の精査も踏まえ決定していく必要がある。

平成 26 年度は人工バリアの化学的及び力学的挙動を二次元で示すことが出来るようになった。以上の連成解析の化学解析のデータ受け渡しによる解析結果への影響を改善し、人工バリアの再冠水によるベントナイトの密度分布の不均一性の評価、それによる初期条件の設定手法、環境条件等による人工バリアの長期性能の評価を進めていく必要がある

## 6.2 人工バリア評価の初期条件の設定（本報告書：第 5 章）

人工バリアの長期挙動評価の解析の起点は、処分場が建設、操業を経て閉鎖された時点であり、また、解析の起点における材料特性値等の初期条件は、長期の解析結果に影響を及ぼすため、より正確であることが必要である。セメント系材料の材料特性値(拡散係数、力学特性等の物性値)は、処分場の建設から閉鎖までの期間に放射性廃棄物からの熱による変質を受けること、人工バリアの構造部材の大きさでは、部位の違いによる特性値の変動があることが予想される。そのため、解析の初期条件は、従来用いられてきた材料自体の特性に関する情報に加え、建設や閉鎖までの影響を考慮する必要がある。ここでは、セメント系材料の初期条件の設定への反映を目的とし、先に述べた、熱影響と部材寸法の影響について検討を行った。加えて、人工バリアの長期性能への影響、初期条件への反映が考えられるセメント系材料のひび割れの広帯域超音波を使用した非破壊検査手法について、平成 25 年度までに提案した検査手法および精度向上のために抽出した技術の効果について試験による検討を行った。表 6.2.1-1 に人工バリア評価の初期条件の設定のまとめを示す。

実施項目を以下に示す。

- (1) 熱影響の初期値への影響に関する試験（本報告書：5.1）
- (2) 部材寸法の初期値への影響に関する試験（本報告書：5.2）
- (3) 非破壊検査技術に関する検討（本報告書：5.3）

表 6.2.1-1 人工バリア評価の初期条件の設定（第5章）のまとめ

5. 人工バリア評価の初期条件の設定		
[目的]人工バリアの長期挙動評価における初期条件について、解析開始の処分場閉鎖までの材料特性の変遷を反映し解析の信頼性を向上させる		
項目・H26目標	H26成果	今後の方針・課題
<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ <b>熱影響等の初期条件への影響に関する検討</b> <b>5.1, 5.2</b></li> <li>・セメント系材料のC-S-Hの熱影響による結晶化</li> <li>・部材寸法の影響</li> <li>[H26]結晶化条件の把握、部材内の特性値変動の養生状態、施工影響確認</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ C-S-H結晶化：温度条件(&gt; 50℃)、C/S低下などの条件確認</li> <li>▶ 部材内の養生状態、打設条件の影響：拡散係数等の物性値への影響は少ないことを要素試験で確認</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 試験を開始した、現実的な条件(OPC、AIの影響)での確認試験等を継続し条件把握</li> <li>▶ 経年コンクリート等によるデータの拡充</li> <li>▶ 骨材の結晶化への影響把握、熱影響の物性値への影響について検討課題を具体化する</li> <li>▶ 部材打継部での影響の評価</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ <b>非破壊検査手法：セメント系材料のひび割れの広帯域超音波による探査</b> <b>5.3</b></li> <li>[H26]人工バリアセメント系材料への適用性検討</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ TOFD法、超音波集束技術の検査手法の構築に有効な技術が得られた(高強度高緻密コンクリート)。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 目標とする人工バリアのコンクリートでは、超音波の伝播中の減衰が大きくひび割れからの応答が得にくい</li> <li>▶ 大振幅超音波の送信技術の検討</li> </ul>

セメント系材料の C-S-H の結晶化の初期条件の影響について、主に結晶化条件について検討した。C-S-H の結晶化は、合成 C-S-H の試験により Ca/Si モル比(C/S)が 0.83 にて 50℃程度で起こることが確認された。混合セメントでの結晶化について検討した結果、AI を含む C-S-H において、試験 13 週、90℃で結晶化を確認し、80℃以下では確認されていない。現実的な条件での結晶化条件の検討を OPC で実施し、骨材を想定して混合した石英の溶解により Ca/Si 比が低下し、80℃以下で結晶化が徐々に進行する傾向が認められている。経年コンクリートの分析より、コンクリート中での C-S-H の C/S の低下が、これらより、C-S-H の C/S が 0.83 程度まで低下するのは、骨材からの SiO<sub>2</sub> の供給が影響し、現実のコンクリート中では、熱の影響も加わった状態において 10 年単位のオーダーで起こるものと推測された。以上より、C-S-H の結晶化条件について、骨材（石英）の溶解による C/S の低下等を把握し要因について整理した。

また、C-S-H の結晶化は、制限温度 80℃以下で起こることが懸念されることがわかり、C-S-H の結晶化を前提としていない長期解析における条件設定への影響を検討する必要がある。C-S-H の結晶化は、C-S-H の空隙構造の変化が懸念され、これが拡散係数、力学特性等の各種物性値を変化させる可能性がある。また、結晶化により液相の pH の低下が起こり緩衝材へのセメント影響が緩和される利点もあるが、これにより核種の溶解度の変化も予想されるため確認が必要である。加えて、分配係数の変化についても確認の必要がある。セメント系材料の C-S-H の結晶化の条件を定温度試験及び経年コンクリートの分析等により確認していくと共に、それに伴う物性値の変化について整理し、HMC 解析の初期条件等への影響及び設定手法について明らかにしていく必要がある。

セメント系材料は、部材寸法の大きさでは、部位毎の物性値の変動が予想されることから、平成 25 年度に文献調査で抽出した養生状態、施工条件による影響を要素試験により確認した。部材の内部と外部で養生状態の違いが懸念されたが、要素試験により、各種セメントにおいて拡散係数への影響は少ないことを確認した。水平模擬部材、垂直模擬部材を高流動コンクリートで作製

し、部位毎の物性値を比較し、コンクリート内の粗骨材量の変動はあるが、拡散係数及び圧縮強度に影響を及ぼさないことを確認した。骨材量の変動がその他の物性値に及ぼす影響、水和の遅い混合セメントでの物性変動の影響、文献調査で抽出した部材の打継ぎ部分の物性値への影響を確認していく必要がある。

セメント系材料のひび割れの探査に有効なステップパルサを使用した広帯域超音波法による非破壊検査手法について、C-14 閉じ込め容器の高強度高緻密コンクリート（圧縮強度 200N/mm<sup>2</sup>）での成果を基に人工バリア内のセメント系材料への適用性するためにこれまでに抽出した要素技術の有効性を検討した。検査手法は、先ず、「①簡易で迅速な計測が可能なスクリーニング計測」、次に「② 次に①で拾い出した欠陥可能性部位を精密に探傷する精密探傷」を実施する方法を提案し、平成 26 年度は要素技術として①は TOFD 法、②は集束くさびによる探査精度向上を実績のある高強度高緻密コンクリート及び人工バリアコンクリートを踏まえ高強度コンクリートで試験を実施した。

高強度高緻密コンクリートにおいて TOFD 法によりひび割れが確認できる見通し、集束くさびで探査精度が向上する見通しを得た。高強度コンクリートではいずれもエコーの検知は難しく、これはコンクリート内の超音波の減衰が大きいためと推察された。人工バリアのセメント系材料に本手法を適用するには、超音波エコーが検出できる様に、入力する超音波の強度を大きくする（大振幅超音波の送信技術）等の手法を検討する必要がある。