

博士論文

温湿度変動を受けるセメント硬化体の長期物性変化
と微細構造場における水和反応-水分相平衡連関
モデルの高度化

木ノ村 幸士

要旨

我が国のエネルギーは、高度経済成長期には国内供給量の約 7 割を石油に依存していた。そのような状況の中、第一次石油ショックが発生し、政府はエネルギー供給の安定化を目的として、原子力、天然ガス、石炭など代替エネルギーの導入を進めてきた。なかでも原子力発電は、核燃料サイクルの推進を基本政策として近年積極的に導入が図られてきた。しかしながら、2011 年に発生した東日本大震災による福島第一原子力発電所事故に伴い、その状況は一変した。今なお、エネルギー政策の抜本的な見直しの議論は続いているが、事故発生直前時点では、実に 54 基の商業用原子炉が稼動している状況であった。

当然のことながら、原子力発電所や原子燃料サイクル施設では、運転、点検、解体等に伴い、種々の放射性廃棄物が発生する。低レベル放射性廃棄物のうち放射能レベルが低い廃棄物については既に埋設事業が行われており、他方、放射能レベルが比較的高い廃棄物を対象とする中深度処分についても、近い将来の具体化が計画されている。今後、「原子炉等規制法の改正」による高経年化炉の廃止や、「実用発電用原子炉及び核燃料施設等に係る新規規制基準」への不適合に伴い廃止措置が加速度的に進むことを鑑みると、中深度処分施設の安全性を技術的に確立しておくことは喫緊の課題といえよう。

本研究は、上記、中深度処分施設のセメント系人工バリア材料を主たる対象としたものである。当該施設のセメント系人工バリアは、その内側に收容する放射性核種の崩壊熱の影響を受け、廃棄体埋設完了後、数十年にわたり 60°C 程度の高温環境に曝される場合がある。しかし、長期に及ぶ高温作用が人工バリア性能に与える影響は必ずしも十分に明らかになっていない。例えば、既往の研究では、常温環境下で長期材齢を経過し緻密な空隙構造を形成したペースト硬化体が、その後長期の高温曝露で多孔化し拡散抵抗性が低下することが指摘されている。しかしながら、このような事象に着目した研究は非常に限られているのが現状であり、配合や環境を変えた種々の条件での諸物性への影響や現象メカニズムの解明、長期安全性確保における技術的対策の立案が望まれている。そこで、常温で緻密な空隙構造を有し、高温環境下でさらに緻密化を実現する手法を追究し開発することを、本研究の第一の目的とした。セメント系人工バリアが置かれる温湿度等の環境条件を考慮し、想定される環境条件を配合設計に陽に活用することで、人工バリア性能が長期にわたって維持・向上する技術の開発を目指した。

さらに、中深度処分施設のセメント系人工バリアにはフライアッシュ（以下「FA」）混合セメントの適用が想定されているが、その反応プロセスについても未解明な部分が多い。当該施設では超長期の安全評価が要求されるため、環境条件や応力条件の変化を考慮可能でかつ時系列で高精度に材料特性を予測可能な数値解析手法を整備しておく必要があるが、FA のポズラン反応進展に伴う組織構造の変化やセメントとの反応相互依存性、水分平衡・移動特性等とも関連する長期的な諸物性変化について、精度よく予測することは現状では難しい。そこで、任意の材料、配合、養生、環境条件に対し、セメント系硬化体の固体形成過程や劣化現象の定量的評価が時間・空間ごとに追跡可能な既往の熱力学連成解析システムを基軸とし、長期間高温環境に曝される当該施

設の特性評価に適用可能なモデルへと適用範囲の拡大・高度化を図ること、さらに、FA 混合セメントについて解析精度の向上を図ることを、それぞれ本研究の第二、第三の目的とした。本研究の構成は、第一の目的に寄与する高温環境下での長期曝露試験を軸とする実験的アプローチと、第二、第三の目的に寄与する数値解析的アプローチが研究の両輪をなす。稀有な条件で長期実験を行い新たな知見を確認しながら、従来の解析モデルを基軸として解析モデルの高度化と拡張を図った。

以下に、本論文を構成する各章の概要ならびに得られた知見、成果を示す。

第 1 章では、本研究の背景や目的を示し、50~100°C程度の高温環境下でのセメント硬化体の特性変化に着目した既往の研究、ならびに熱力学連成解析システムについて概説した。

第 2 章では、長期材齢経過後に継続的に高温作用を受ける環境下にてバリア性能の維持、向上を実現するために必要な硬化体の緻密化メカニズムを追究することを目的とし、人工軽量細骨材（以下、「ALS」）の混合による内部養生効果の有無と想定される配合・環境条件を考慮した、基礎的な実験検討を行った。その結果、①材齢 91 日以降に高温を負荷した場合、低水結合材比配合では ALS の有無に関わらず、空隙構造が顕著に緻密化し、圧縮強度が増加すること、②低水結合材比配合では ALS の有無に関わらず、長期材齢後に高温高湿負荷することで、塩化物イオンの実効および見掛けの拡散係数が、20°C封緘養生継続時より低減すること、③一方、低水結合材比配合であっても ALS を含む場合には、20°C封緘養生継続では ALS を含む粗な空隙構造の初期影響が長期材齢でも残存し、物質移動抵抗性の低下を補うほどの内部養生効果が期待できないこと、などを明らかにした。ただし、②の傾向は既往文献の指摘と相反することから、その要因について第 3 章で追究することとした。

第 3 章では、前章および既往の知見より推察した、高温環境下における緻密化メカニズムが有効に機能するために必要な条件について細部を検証するため、FA の混合の有無に着目した比較実験を行った。その結果、①普通ポルトランドセメントの一部を FA で内割置換した FA 混合モルタル（以下「FAC」）および同セメント単味のモルタル（以下「OPC」）はともに、60°C環境への曝露開始材齢に関わらず、曝露後に強度が増加する傾向があること、②20°C封緘養生終了時の圧縮強度に対する 60°C曝露後の各材齢での強度比は、OPC では日数経過とともに概ね増加するが、FAC では高温負荷直後に大きく増加する一方、その後は低下する傾向があること、③FAC では高温負荷継続に伴い 100nm 以下の連続空隙が増加しており、外部環境への水分逸散により C-S-H の構造が変化した可能性、また、高温により析出する C-S-H の相組成が変化した可能性などが推察されること、④OPC では 60°C環境で水分が逸散しやすい条件ほど、塩化物イオンがより深くまで浸透し見掛けの拡散係数が増加する傾向があるが、FAC では 20°C封緘環境と 60°C環境で違いは見られないこと、などを明らかにした。

第4章では、高温環境下における低水結合材比 FA 混合モルタルの諸特性の変化を高精度に予測可能なモデルの構築を目指し、まずは既往の複合水和発熱モデルを用いて、各種セメントクリンカーの水和率や FA 反応率を精度よく予測できるかどうか検証を行った。さらに乖離要因を追究し、各種係数や関数の見直し、および FA 反応モデルの高度化について検討を行った。その結果、①各種セメントクリンカーの基準発熱速度、温度活性等の見直しにより、断熱温度上昇量の解析精度を損なうことなく、各種鉱物の水和率の解析精度の大幅な向上を達成したこと、②内部生成層中のイオンの移動抵抗性の違いに着目した FA の水和反応に関する高度化モデルを提案し、FA 反応率の解析精度の大幅な向上を達成したこと、など主要な成果を得た。

第5章では、前章で高度化した複合水和発熱モデルと、既往の空隙構造形成モデルおよび水分平衡・移動モデルを連成させた解析を実施し、既往の研究や第3章で得られた実験結果に対する解析精度を検証した。その上で、下記の課題を改善する新たな関数を提案した。さらに、FA 混合セメントの強度発現モデルを提案し、その妥当性について検証した。その結果、①既往モデルを用いた解析では、低水セメント比配合において、常温環境で長期的に水和が継続しすぎることで、また、長期常温養生後に高温を負荷した場合に過剰に水和が進行することが課題であり、その要因として毛細管空隙構造が極めて緻密化した状態での水和速度の大きさが推測されたこと、②そこで、凝縮水の空間的偏在を考慮した自由水低減係数 w_{red} を提案・導入し、解析精度の大幅な向上を達成したこと、③FA 混合セメントを対象に C-S-H ゲルのかさ体積の変化を考慮した圧縮強度発現モデルを提案し、さらに上記の自由水低減係数 w_{red} を考慮することで良好な解析精度を達成したこと、など主要な成果を得た。

第6章では、前章までに高度化した熱力学連成解析システムと、既往の複合構成モデルを連成させた時間依存変形解析を実施し、既往の実験結果および高度化前のモデルの解析結果に対し、精度向上をもたらすかどうか検証を行った。その結果、特に低水セメント比配合に対して、常温での長期収縮挙動、高温でのクリープ・収縮挙動の予測精度が向上することを確認した。

最後に、第7章では、本研究の結論を示した。

本研究は、中深度処分施設におけるセメント系人工バリア材料に着目した検討が当初の出発点であったが、最終的には本研究を通じて行ったモデルの適用範囲の拡大や高度化によって、様々な環境、配合、応力条件を対象に過去行われてきた収縮、クリープ等のマクロな構造応答についても予測精度の向上に寄与することを確認した。

以上のように、本研究では、微視的な物理化学現象に立脚した熱力学連成解析システムの基本理念を踏襲、発展させることによって、一般的な対象物と中深度処分施設などの特殊な対象物を特別に区別することなく同一のモデルを用いて汎用的にマルチ空間スケールの応答を予測することを可能とし、さらに、全般的な解析精度の向上に寄与するモデルを提案・検証することに成功した。

目 次

1. 序論	1
1.1. 背景および目的	1
1.1.1. 背景	1
1.1.2. 目的	2
1.2. 原子力関連施設のコンクリートに作用する温度制限値	3
1.3. 高温環境下におけるセメント硬化体の特性変化に関する既往の研究	4
1.3.1. 強度特性への影響	4
1.3.2. 空隙構造への影響	5
1.3.3. 相組成への影響	8
1.3.4. 拡散抵抗性への影響	9
1.4. 熱力学連成解析システムの概要	11
1.4.1. 熱力学連成解析システムの基本概念	11
1.4.2. 複合水和発熱モデルの概要	12
1.4.3. 空隙構造形成モデルの概要	13
1.4.4. 水分平衡・移動モデルの概要	17
1.5. 本研究の特色	21
1.6. 本論文の構成	21
2. 高温環境下における空隙構造緻密化メカニズムの発現可能性に関する基礎検討	26
2.1. はじめに	26
2.2. 実験概要	27
2.2.1. 配合種類	27
2.2.2. 環境条件および試験項目	29
2.3. 実験方法	30
2.3.1. 圧縮強度試験	30
2.3.2. 質量変化測定	30
2.3.3. 割裂引張強度	30
2.3.4. 空隙径分布測定	30

2.3.5.	示熱熱重量分析, 粉末 X 線回折分析	31
2.3.6.	走査型電子顕微鏡観察	31
2.3.7.	塩化物イオンの拡散特性.....	31
2.4.	実験結果および考察	36
2.4.1.	圧縮強度.....	36
2.4.2.	割裂引張強度	39
2.4.3.	空隙構造.....	40
2.4.4.	ポルトランタイト含有量および含有鉱物の変化	46
2.4.5.	走査型電子顕微鏡観察	49
2.4.6.	塩化物イオンの拡散特性.....	50
2.5.	まとめ.....	54
3.	高温環境下において FA の混合が空隙構造形成過程および水分保持性能に及ぼす影響検討 ...	57
3.1.	はじめに	57
3.2.	実験概要	58
3.2.1.	配合種類.....	58
3.2.2.	環境条件および試験項目	58
3.3.	実験方法	59
3.3.1.	圧縮強度試験	59
3.3.2.	示差熱重量分析	59
3.3.3.	質量変化測定	59
3.3.4.	水銀圧入法による空隙分布測定	59
3.3.5.	アルキメデス法による見掛けの空隙率測定	60
3.3.6.	塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験	60
3.4.	実験結果および考察	60
3.4.1.	圧縮強度.....	60
3.4.2.	示熱熱重量分析	62
3.4.3.	質量変化.....	62
3.4.4.	水銀圧入法による空隙分布	63
3.4.5.	全空隙と見掛けの空隙率の比較	71
3.4.6.	塩化物イオンの見掛けの拡散係数	71
3.5.	まとめ.....	74

4.	フライアッシュ混合セメントに関する複合水和発熱モデルの高度化	77
4.1.	はじめに	77
4.2.	既往の複合水和発熱モデル	78
4.2.1.	複合水和発熱モデルの基本概念	78
4.2.2.	各構成鉱物の基準発熱速度	78
4.2.3.	各鉱物の温度活性	80
4.2.4.	セメント主要鉱物間および混和材との反応相互依存性	80
4.3.	ポルトランドセメントを対象とした複合水和発熱モデルの再構築	86
4.3.1.	既往の複合水和発熱モデルを用いたクリンカー鉱物の水和率の検証と課題の抽出	86
4.3.2.	基準発熱速度、温度活性、基準発熱速度の修正係数の見直し	97
4.3.3.	修正複合水和発熱モデルの妥当性の検証	99
4.4.	修正複合水和発熱モデルを用いた FA 反応率の検証	114
4.5.	フライアッシュの水和反応に関する高度化モデルの提案	116
4.5.1.	フライアッシュの水和反応メカニズム	116
4.5.2.	セメント主要鉱物とフライアッシュの反応相互依存性	120
4.6.	FA 反応高度化モデルの妥当性の検証	124
4.6.1.	FA 反応率	124
4.6.2.	Ca(OH) ₂ 量	126
4.6.3.	C ₃ S および C ₂ S の水和率	126
4.6.4.	断熱温度上昇量	127
4.7.	まとめ	130
5.	温度依存性モデルの最適化およびフライアッシュ混合セメントの強度発現モデル	134
5.1.	はじめに	134
5.2.	既往の温度依存性モデル	134
5.2.1.	水分平衡・移動モデル	134
5.2.2.	空隙構造形成モデル	137
5.3.	既往の圧縮強度発現モデル	141
5.4.	普通ポルトランドセメントに関する温度依存性モデルの最適化検討	142
5.4.1.	既往モデルの検証および課題点の抽出	142
5.4.2.	凝縮水の空間的偏在を考慮した自由水低減係数の提案	147
5.4.3.	自由水低減係数の導入による妥当性の検証	151

5.5.	フライアッシュ混合セメントの強度発現モデル.....	155
5.5.1.	既往の強度発現モデルの検証および課題点の抽出	155
5.5.2.	フライアッシュ混合セメントの強度発現モデルの提案	156
5.5.3.	提案モデルの検証および課題点の抽出	159
5.5.4.	自由水低減係数の高度化および妥当性の検証	162
5.6.	まとめ	168
6.	複合構成モデルとの連成による収縮・クリープ挙動予測の検証	171
6.1.	はじめに	171
6.2.	マルチスケール型時間依存構成モデルの概要	171
6.2.1.	骨材—セメント硬化体二相系モデル.....	171
6.2.2.	仮想水和殻（クラスター）のレオロジーモデル.....	172
6.2.3.	水和収縮の寄与および内在収縮駆動力	178
6.2.4.	セメント硬化体に生じる全体体積応力	181
6.3.	収縮・クリープ挙動予測の検証.....	182
6.3.1.	常温環境での収縮・クリープ	183
6.3.2.	高温環境での収縮・クリープ	187
6.3.3.	環境条件変化に伴う収縮挙動の検証.....	188
6.4.	まとめ	197
7.	結論	199
8.	謝辞	203

付 録

A.	自由水低減係数の導入が影響する水セメント比に関する感度解析	204
A.1.	はじめに	204
A.2.	解析条件	204
A.2.1.	配合および材料物性.....	204
A.2.2.	解析対象および解析条件.....	204
A.3.	解析結果および考察	205

B.	自由水低減係数の導入がマスコンクリート解析結果に及ぼす影響	207
B.1.	はじめに	207
B.2.	解析条件	207
B.2.1.	配合および材料物性.....	207
B.2.2.	解析対象および解析条件.....	208
B.3.	解析結果および考察	208
C.	自己乾燥した硬化体への水分作用形態が水和継続に及ぼす影響	210
C.1.	はじめに	210
C.2.	解析条件	210
C.2.1.	配合および材料物性.....	210
C.2.2.	解析対象および解析条件.....	211
C.3.	解析結果	211
C.3.1.	N30 配合	211
C.3.2.	L25 配合	213
C.4.	考察	214
D.	低水セメント比硬化体における水蒸気移動係数と液状水移動係数の推移.....	215
D.1.	はじめに	215
D.2.	解析条件	215
D.2.1.	配合および材料物性.....	215
D.2.2.	解析対象および解析条件.....	215
D.3.	水分移動	215
D.3.1.	液状水と水蒸気の粘性係数, 密度, 動粘性係数.....	215
D.3.2.	熱力学連成解析システムにおける水分移動の定式化.....	216
D.4.	解析結果および考察	216

1. 序論

1. 序論

1.1. 背景および目的

1.1.1. 背景

我が国のエネルギー需要は、1960年代以降急増し、高度経済成長期には国内供給量の約7割を石油に依存していた。そのような状況の中、第四次中東戦争を契機とした第一次石油ショックが1973年に発生した。その結果、政府はエネルギー供給の安定化を図るため、石油に代わるエネルギーとして原子力、天然ガス、石炭などの導入を促進した。さらに1979年に第二次石油ショックが発生したことでその動きは加速され、2010年度における一次エネルギーの国内供給に占める石油の割合は39.8%まで低下し、代わって石炭(22.5%)、天然ガス(19.2%)、原子力(11.1%)の割合が増加するなどエネルギー源の多様化が進んだ¹⁾。なかでも原子力は、地球温暖化対策の中核を担うCO₂排出ゼロのクリーンエネルギーとして、核燃料サイクルの推進を基本方針としたエネルギー政策に基づき、さらに導入を促進する計画であった。しかしながら、2011年3月に発生した東日本大震災による福島第一原子力発電所事故に伴い、その状況は一変した。今なお、エネルギー政策の抜本的な見直しの議論は続いているが、事故発生直前の2011年2月末時点で実に54基の商業用原子力炉が稼働している状況であった。

当然のことながら、原子力発電所や原子燃料サイクル施設では、運転、点検、解体等に伴い、種々の放射性廃棄物が発生する²⁾(図1-1)。これらのうち、浅地中ピット処分やトレンチ処分については既に埋設事業が行われており、低レベル放射性廃棄物のうち放射能レベルが比較的高い廃棄物を対象とする中深度処分についても、近い将来の具体化が既に計画されている³⁾。今後、2012年の「原子炉等規制法の改正」による高経年化炉(=運転開始後40年以上が経過した炉)の廃止や、「実用発電用原子炉及び核燃料施設等に係る新規規制基準」への不適合に伴い廃止措置が加速的に進むことを鑑みると、放射性廃棄物処分施設の安全性を技術的に確立しておくことは喫緊の課題といえよう。

例えば、中深度処分施設では、セメント系人工バリアに対し、放射性核種の移行抑制機能として低拡散性および収着性を期待している。そこで、それらの要求性能を満足するよう低熱ポルトランドセメントとフライアッシュを組み合わせた低水結合材比配合の適用が検討されている^{4),5),6)}。同施設のセメント系人工バリアは、収容する放射性核種の崩壊熱の影響を受け、廃棄体埋設完了後、数十年にわたり場合によっては60°C程度の高温環境に曝される。しかし、このような長期に及ぶ高温作用が人工バリア性能に与える影響は必ずしも十分に明らかになっておらず研究の余地が残されている。また、フライアッシュの反応プロセスについても未解明な部分が多く、ポゾラン反応進展による組織の緻密化とそれに伴う長期的な特性変化を数値解析により高精度に予測することは現状では難しい。これらは、放射性廃棄物処分施設の長期安全性を担保する上で解決しなければならない喫緊の課題である。

一方、社会的な状況に目を向けると、CO₂排出抑制は建設業にとっても喫緊かつ重大な課題である。その切り札の1つとして、混和材をセメント置換しセメント製造量を減らすことで、製造時に大量発生するCO₂を削減する対策が挙げられる。コンクリート用混和材として高炉スラグ微粉末はすでに高い水準で有効利用されているが、フライアッシュについては強度発現の遅れや品質変動、安定供給等への懸念からこれまでその利用率が低迷してきた⁷⁾。しかし、近年、長期強度増進や遮塩性・水密性向上等のフライアッシュ混合の利点がクローズアップされ、品質・耐久性確保の観点から、全国各地で積極的に利用する動きが急速に広がりつつある^{8),9),10)}。今後、設計段階からフライアッシュを混合したセメントの長期性能を高精度に予測することが可能となれば、さらなる有効利用のインセンティブにつながるであろう。これらの諸問題の解決に寄与し、持続可能な社会に導くことが本研究の命題である。

放射性廃棄物の種類

廃棄物の種類		廃棄物の例	発生場所	処分方法(例)	
低レベル放射性廃棄物	発電所廃棄物	放射能レベルの極めて低い廃棄物	コンクリート、金属等	原子力発電所	トレンチ処分
		放射能レベルの比較的低い廃棄物	廃液、フィルター、廃器材、消耗品等を固形化		ビット処分
		放射能レベルの比較的高い廃棄物	制御棒、炉内構造物		中深度処分
	ウラン廃棄物		消耗品、スラッジ、廃器材	ウラン濃縮・燃料加工施設	中深度処分、ビット処分、トレンチ処分、場合によっては地層処分
	超ウラン核種を含む放射性廃棄物 (TRU廃棄物)		燃料棒の部品、廃液、フィルター	再処理施設、MOX燃料加工施設	地層処分、中深度処分、ビット処分
高レベル放射性廃棄物		ガラス固化体	再処理施設	地層処分	
クリアランスレベル以下の廃棄物		原子力発電所解体廃棄物の大部分	上に示した全ての発生場所	再利用/一般の物品としての処分	

図 1-1 放射性廃棄物の種類と処分方法²⁾

1.1.2. 目的

本研究の主たる対象は、中深度処分施設のセメント系人工バリア材料とする。例えば、既往の研究^{11), 12)}では、常温環境下で長期材齢を経過し緻密な空隙構造を形成したペースト硬化体が、その後長期の高温曝露で多孔化し拡散抵抗性が低下することが指摘されている。しかしながら、このような事象に着目した研究自体が非常に限られているのが現状であり、配合や環境を変えた種々の条件での再現性の確認や現象メカニズムの解明、長期安全性確保における技術的対策の立案が不可欠である。また、評価対象期間が長期に及ぶことから、環境条件や応力条件の変化を考慮可能で時系列で高精度に材料特性を予測可能な数値解析手法を整備しておく必要がある。

以上より、常温で緻密な空隙構造を有し、高温環境下でさらに緻密化を実現する手法を追究し開発することを、本研究の第一の目的とする。セメント系人工バリアが置かれる温湿度等の環境条件を考慮し、想定される環境条件を配合設計に陽に活用することにより、人工バリア性能が長期にわたって維持・向上する技術の開発を目指す。他方、任意の材料、配合、養生・環境条件に対し、セメント系硬化体の固体形成過程や劣化現象の定量的評価が時間・空間ごとに追跡可能な既往の熱力学連成解析システムを基軸に、長期間高温環境に曝される上記施設の特性評価に適用可能なモデルへと適用範囲の拡大・高度化を図ることを第二の目的とする。さらに、上記施設に適用が想定されるフライアッシュを含むセメント硬化体の解析予測精度を向上することを第三の目的とする。近年、定量分析技術の発達により精緻な測定が可能となってきた各種リンカー鉋物の水和率やフライアッシュ反応率等の実測値や、本研究で新たに取得する低水結合材比配合の長期特性や高温負荷前後での特性変化等を検証指標として用いることにより、既往の各モデルについて課題の抽出と高度化を図る。さらに、本研究で行うモデルの適用範囲の拡大や高度化が、様々な環境、配合、応力条件を対象に過去行われてきた収縮、クリープ等のマクロな構造応答の予測精度の向上に寄与するかどうか検証する。

本研究では、微視的な物理化学現象に立脚した熱力学連成解析システムの基本理念を踏襲、発展させることにより、一般的な対象物と中深度処分施設などの特殊な対象物を特別に区別することなく同一のモデルを用いて汎用的にマルチ空間スケールの応答を予測することを可能とし、さらに、全般的な解析精度の向上に寄与するモデルを提案することを、数値解析的アプローチでの基本方針とする。

1.2. 原子力関連施設のコンクリートに作用する温度制限値

我が国の原子力関連施設においては、米国 ASTM 規格等を参考に、コンクリート部材が受ける温度の制限値を表 1-1 のように規定している¹³⁾。長時間あるいは定常状態で温度荷重が作用する場合の一般部での温度制限は 65℃以下である。これらは原子力関連施設建屋に適用される基準である。

表 1-1 原子力関連施設のコンクリートの温度制限

温度荷重の作用状態	原子炉建屋構造設計指針・同解説（日本建築学会 1988） ¹⁴⁾		温度荷重の作用状態	コンクリート製原子炉格納容器に関する構造などの技術基準（通産省告示 452 号） ¹⁵⁾	
	一般部	局部		貫通部**	そのほかの部分
長時間	一般部	局部	定常状態*	貫通部**	そのほかの部分
	65℃	90℃		90℃	65℃
短時間	一般部	局部	非定常状態	ジェット力を受ける部分	そのほかの部分
	175℃	350℃		340℃	175℃

* 通常運転時および異常時を除く長時間（24時間以上）継続する状態

** シェル部、トップスラブ部および底部における開口又は貫通孔の周辺部

一方、放射性廃棄物処分施設は、地中、地層処分を原則とし、収容する廃棄物の放射能レベルや放射性核種の半減期によって処分形態が異なる。放射性廃棄物の種類と処分の概要を図 1-2 に示す²⁾。例えば、TRU 廃棄物処分に関する検討¹⁶⁾では、温度上昇に伴う C-S-H ゲルの結晶化¹⁷⁾によるセメント系材料への核種収着性への影響の観点から、処分場内の最高温度を 80℃に制限することにより熱変質の影響を抑制する方針が示されているものの、放射性廃棄物処分施設のコンクリート部材に適用する温度制限値については明確な規定がないのが現状である。

このことから、放射性廃棄物処分施設のコンクリート部材に適用する温度制限値として、表 1-1 に準拠し 65℃を設定するケースが多く見られる。

放射性廃棄物の種類と処分の概要

放射能レベルに応じた深度や障壁（バリア）を選び、トレンチ・ピット処分、中深度処分、地層処分に分けて処分が行われる。

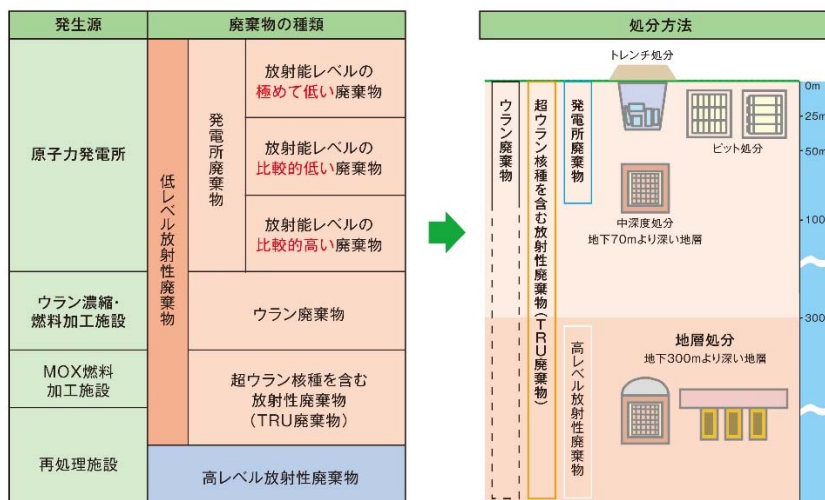


図 1-2 放射性廃棄物の種類と処分の概要²⁾

1.3. 高温環境下におけるセメント硬化体の特性変化に関する既往の研究

本節では、放射性廃棄物処分施設に想定される温度制限値が含まれる 50~100℃程度の温度域を高温環境下と称し、同温度域の継続的な熱作用がセメント硬化体の特性に及ぼす影響について検討した既往の研究について整理する。

1.3.1. 強度特性への影響

100℃程度の熱を作用させ強度特性への影響を検討した研究事例は、複数存在する。

長尾ら¹⁸⁾は、各種の加熱温度で、圧縮強度残存比および割裂強度残存比の変化を測定している。圧縮強度は、加熱前の養生がシール、アンシールの条件に関わらず、100℃程度の加熱温度では低下は見られないのに対し、引張（割裂）強度は、圧縮強度に比べて温度影響を受けやすいことを報告している（図 1-3）。また、依田ら¹⁹⁾は、各種のモルタル供試体を 10 年間 110℃の温度条件下に放置して、強度と重量の変化を測定し、1 年までは強度が若干増加した後に徐々に低下する傾向にあるが、10 年経過後でも当初の強度を維持したという結果を示している。

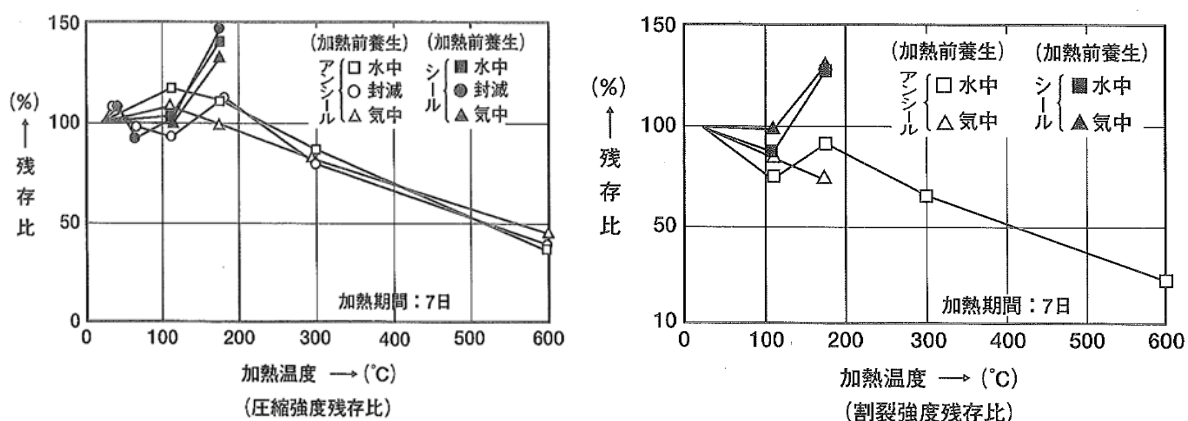
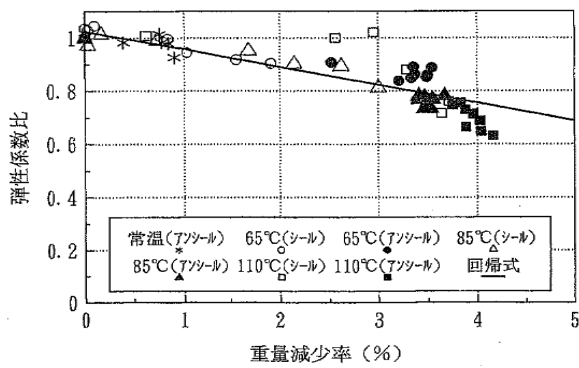


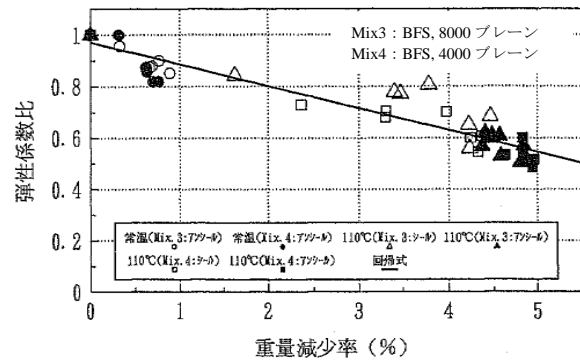
図 1-3 コンクリートの加熱による圧縮強度残存比および割裂強度残存比の変化¹⁸⁾

金津ら²⁰⁾は、水セメント比、高炉スラグ混合の有無等が異なる各種コンクリート配合の供試体を、材齢 28 日まで湿潤養生後、2 ヶ月間 20℃60%RH 環境下で気乾養生した後、8 年間にわたり常温、65℃、85℃、110℃の温度環境に静置し、水分の逸散と圧縮強度および弾性係数の関係を整理している。重量減少率と圧縮強度比および弾性係数比の間には、配合、温度条件によらず、重量減少率と良好な負の相関があり、同じ重量減少率であっても高炉スラグ混合コンクリートの方が弾性係数比はやや小さい傾向が認められた（図 1-4）。また、重量減少が収束した状態では、強度、弾性係数は変化しないことを報告している。

酒井ら²¹⁾は、W/C=60%の OPC コンクリート供試体を 20℃恒温で材齢 182 日まで封滅養生した後、65℃および 90℃でシール加熱もしくはアンシール加熱を継続した場合について、圧縮強度と静弾性係数の残存率の変化を測定している。圧縮強度は、加熱温度およびシール・アンシール加熱によらず、加熱直後に一旦低下し、その後加熱材齢の経過とともに加熱開始時と同程度まで回復したが、静弾性係数についてはいずれの場合も回復する傾向は認められないことを報告している。また、加熱後の質量減少率と静弾性係数残存率の間には加熱温度に関わらず高い負の相関があることを確認しており（図 1-5）、この結果は金津らの結果²⁰⁾とほぼ一致している。



(OPC, W/C=43.2%)



(OPC+BFS, W/B=43.2%)

図 1-4 高温下の重量減少率と弾性係数比の関係²⁰⁾

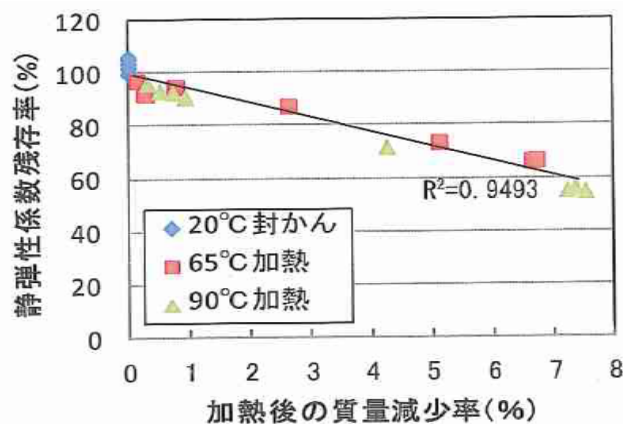


図 1-5 質量減少率と静弾性係数残存率の関係²¹⁾

以上より、100°C程度の温度履歴であれば、圧縮強度に関しては有意な影響を及ぼす可能性が小さいこと、また一旦低下しても材齢の経過とともに回復する可能性があることが示唆される。他にも圧縮強度については、受熱温度が500°C以内であれば、90%程度まで回復するとの報告も見られる²²⁾。一方、弾性係数については、質量減少率と高い相関があり、材齢経過後も回復しない可能性が高い。

圧縮強度、静弾性係数の低下は、いずれも曝露面からの水分逸散に密接に関係していると考えられ、水分逸散を抑制できれば、強度特性に悪影響を及ぼす可能性は小さいと推察される。

1.3.2. 空隙構造への影響

コンクリート打込み後の初期養生温度が空隙構造に及ぼす影響については多くの研究事例があり、水セメント比が大きくまた養生温度が高くなるほど、空隙率が大きく長期圧縮強度が増加しない傾向があることがよく知られている(例えば^{23),24),25),26),27),28)}。

一方、水和反応がおおよそ収束したセメント硬化体に対し、高温を作用させた研究事例としては以下が挙げられる。廣永ら²⁹⁾は、W/C=60%のOPCコンクリート供試体を28日間標準養生後、65°C乾燥炉に1ヶ月放置した後の細孔径分布を測定している。標準養生後と65°C養生後の累積細孔容積には大

差は見られないが、後者では前者で見られなかった $0.09\sim 0.11\ \mu\text{m}$ の細孔径の空隙が増加し、 30nm 以下の空隙が減少することを報告している。

酒井ら²¹⁾は、182日間 20°C 封緘養生した $\text{W/C}=60\%$ の OPC コンクリート供試体を用いて、加熱91日後に、水銀圧入法およびサーモポロメトリー法により細孔径分布を測定している。水銀圧入法では、 90°C 加熱では非加熱と比較して、シール加熱では $50\sim 500\text{nm}$ の細孔量が増大し、アンシール加熱では $500\sim 5,000\text{nm}$ の細孔量が増大することなどを指摘している(図1-6)。さらに、 65°C および 90°C で91日間アンシール加熱を行った場合の微小空隙を対象に、サーモポロメトリー法により細孔径分布を測定している。その結果、 $5\sim 100\text{nm}$ の空隙領域では、非加熱の細孔径分布と加熱91日後の細孔径分布にはほとんど違いが見られなかったが、 5nm 以下の空隙は、加熱温度が高いほど細孔量が増加する傾向が見られた。これは、加熱により水和が促進されたことで C-S-H が増加し、 C-S-H 中のゲル空隙が増加したためであると考察している。さらに、各元素の定量分析から求めた全 CaO 含有量から、 TG-DTA により求めた Ca(OH)_2 と CaCO_3 の含有量を差し引き、その差分を C-S-H 量と仮定し評価している。特にシール加熱では、加熱温度が高いほど水和が促進され、 Ca(OH)_2 が反応して消費され C-S-H に変化することを指摘している(図1-7)。

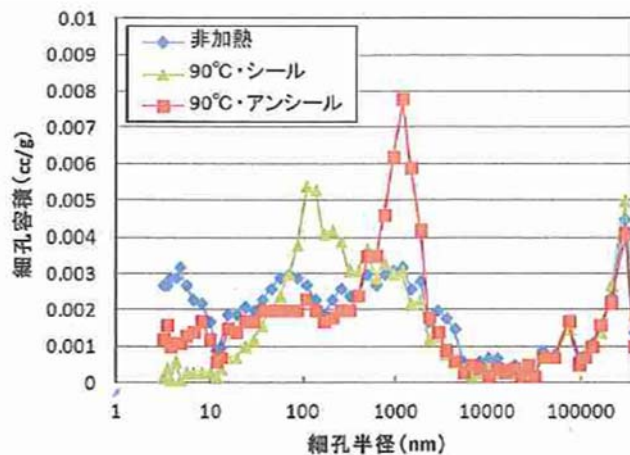


図 1-6 90°C 加熱後の細孔径分布²¹⁾

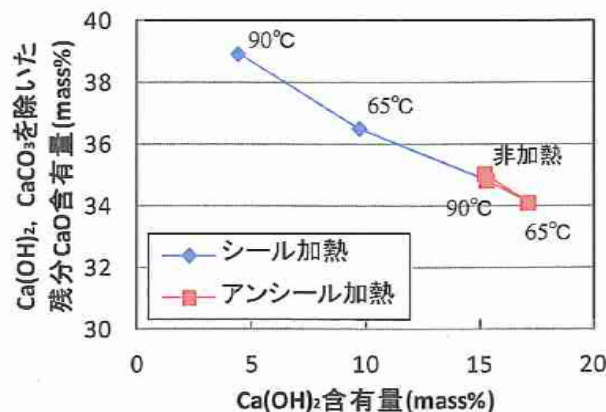


図 1-7 Ca(OH)_2 と残分 CaO (C-S-H 相当)の関係²¹⁾

蔵重ら^{11),12)}は、W/C=35%, 55%のOPCおよびLPCセメントペースト供試体(O35,O55およびL35,L55)を対象に、1年間20℃湿空養生後、各温度(60℃, 80℃)と各湿度(RH40%, 90%, 水中)を組み合わせた雰囲気下で、3, 6, 12ヶ月間曝露したケースおよび3.5年間20℃湿空養生したケースについて、水銀圧入法で測定した細孔径分布を比較している。結果の一例を、図1-8~図1-10に示す。O35供試体では、水中およびRH90%雰囲気には曝露したものは、しきい細孔径が小さい側へとシフトする一方、しきい径付近での細孔量増加が顕著であった。特に10nm程度以下の細孔量が相対的に増加しており、細孔構造は3.5年間20℃湿空養生したケースとは明らかに相違している。一方、RH40%雰囲気では、しきい細孔径が100nm付近へと大きくシフトし、数10nm以下の微小な空隙が大きく減少していた。また、L35供試体についても同様の視点で観察すると、定性的な挙動はO35と基本的に同様であった。蔵重らは、これらの高温負荷による細孔構造の変化の特徴を、数10nm以下の細孔構造形成に密接に関与するC-S-Hの結合水量が高温負荷前後で異なる可能性、高温負荷によるC-S-Hの変質(相組成の変化)、高温環境で形成されるC-S-Hの組織構造が常温で生じるC-S-Hと異なる可能性等に起因することが考えられると指摘している。

なお、W/C=55%についても同様の試験を行っているが、W/C=55%では、いずれの温度・湿度環境においても20℃湿空養生を継続した場合に比べて、しきい細孔径が大きくなり、細孔構造が粗大化する傾向を示した。

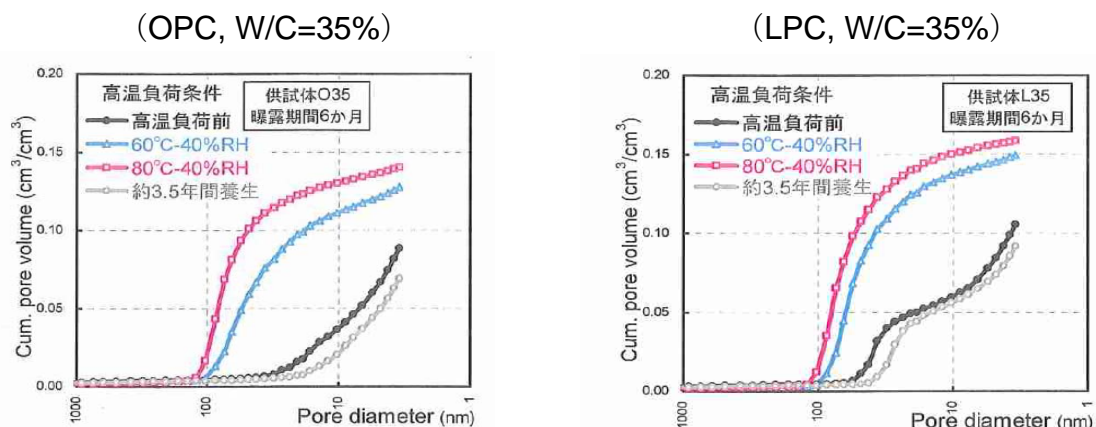


図 1-8 細孔構造変化に及ぼす湿度条件の影響 (RH40%環境, 6ヶ月負荷)¹¹⁾

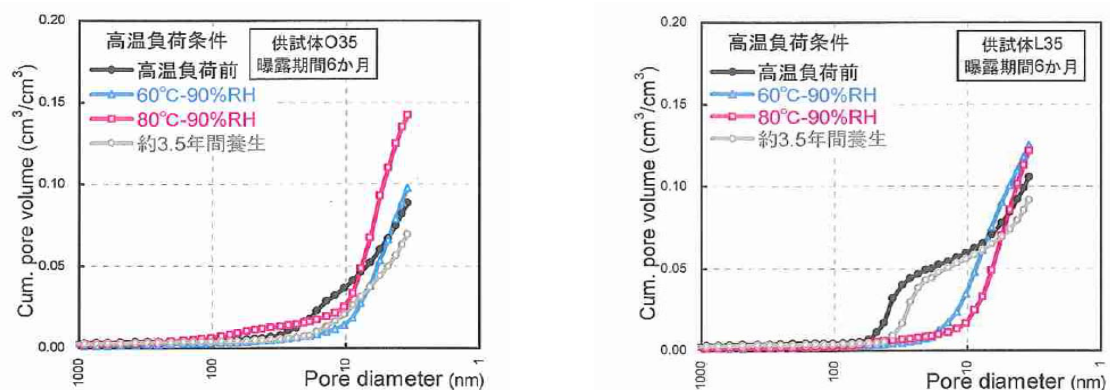


図 1-9 細孔構造変化に及ぼす湿度条件の影響 (RH90%環境, 6ヶ月負荷)¹¹⁾

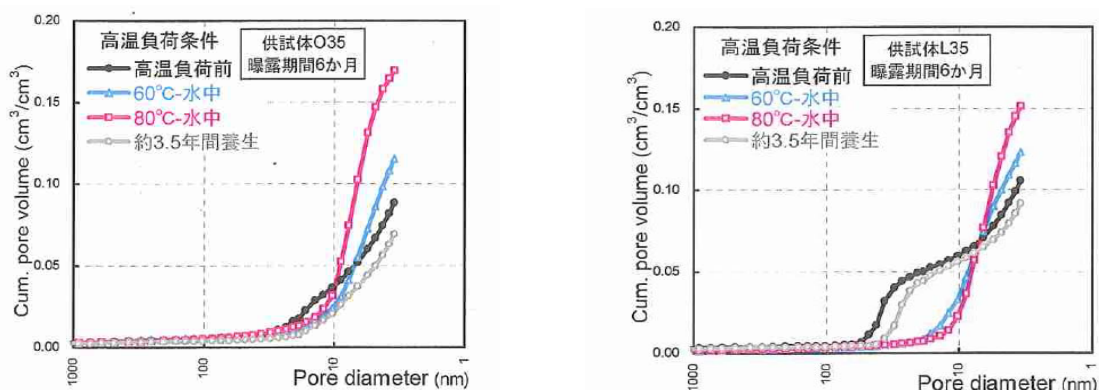


図 1-10 細孔構造変化に及ぼす湿度条件の影響（水中条件，6 ヶ月負荷）¹¹⁾

以上より，得られた知見の共通項を整理する。

- ・ 水分逸散環境で高温を負荷した場合，供試体の W/C に関わらず，数 100nm (0.1 μm) 付近で空隙量が顕著に増加する傾向が見られる。
- ・ 一方，水分保持（シール）あるいは水分供給（水中）環境で高温を負荷した場合，低 W/C 配合では，10nm 以下の空隙が顕著に増加するのに対し，普通 W/C 配合 (W/C=50%程度以上) ではいずれの条件でも空隙構造が粗大化する傾向が見られた。つまり，低 W/C と普通 W/C では，高温・高湿環境下で生じる水和反応の進行に違いがあると考えられる。
- ・ 特に，高温負荷後に見られる 10nm 以下の微小空隙の増加は，C-S-H の結合水の離脱や相組成の変化，ゲル空隙や層間空隙等を含む C-S-H のゲル組織構造の変化により生じた可能性が示唆された。

したがって，長期材齢経過後に負荷した高温作用が空隙構造に及ぼす影響は，W/C の違い等の材料的要因に起因する時空間的な水和生成物の析出形態やそれに付随する水分保持能力，ならびに，温度，湿度等の環境要因による水分逸散特性に密接に関連していると考えられる。W/C が小さくかつ水分逸散を生じにくい環境の方が，10nm 以下の微細空隙は増えるものの，粗大空隙の発生を抑制できる。

1.3.3. 相組成への影響

セメント硬化体を構成する相は，未水和セメントや未反応の混和材などからなる未反応相と，水酸化カルシウム，カルシウムシリケート水和物 (C-S-H)，カルシウムアルミネート水和物 (AFt, AFm) などの水和物相に大別される。一般的に，未反応相および水和物相を構成する化合物の種類と割合を総称して相組成と呼んでおり，硬化体の化学的特性を決定する重要因子として認識されている。

なかでも，主要水和物である C-S-H は非晶質で CaO, SiO₂, H₂O が一定の値を取らず構造も複雑である上，セメント種類や混和材などの使用材料，水セメント比や混和材置換率などの配合条件，材齢や温度・湿度条件といった水和や乾燥履歴によっても多様に変化することが，広範にわたる文献調査等に基づき報告されている³⁰⁾。

Taylor³¹⁾は，60°C程度以上で水熱養生した場合には結晶性の良いカルシウムシリケート水和物である Tobermorite が生成し，生成温度や Ca/Si 比によって化学組成が異なることを示している。また，Atkinson

ら¹⁷⁾は、C-S-HのCa/Si比と各温度において安定な水和物との関係について示しており、概ね80℃以上の温度条件においてC-S-Hが結晶化している(図1-11)。他にも、Atkins³²⁾、Duerden³³⁾、Quillin³⁴⁾らが高温作用に伴うC-S-Hの熱変質について報告している。いずれも、60~80℃程度でC-S-Hが結晶化し、Ca/Si比によって85℃程度でTobermoriteやJennite等が生成することを指摘している。

いずれにせよ、温度制限値を65℃程度に設定することにより、C-S-Hの結晶化に対する懸念は軽減できると考えられる。

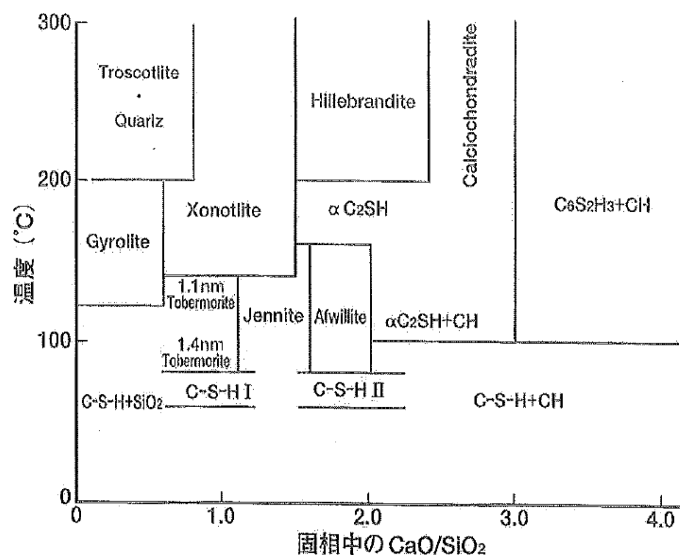


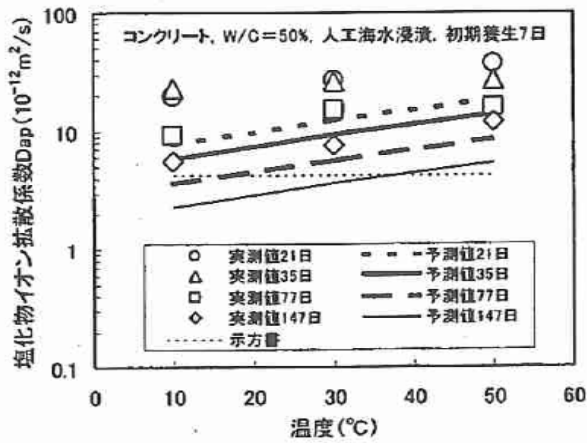
図 1-11 C-S-Hの熱による変化¹⁷⁾

1.3.4. 拡散抵抗性への影響

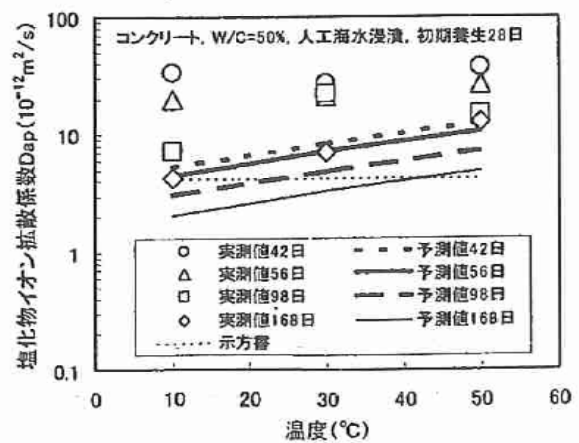
以上のように、高温環境に伴う熱的影響に関しては、強度特性や細孔構造の変化、水和物の変質などについて種々報告されているが、バリア性能に直結する拡散抵抗性について検討した研究事例は限られるのが現状である。

横関ら³⁵⁾は、温度、相対湿度、配合条件および水和反応を考慮した各種イオンの拡散係数推定モデルを提案している。本モデルでは、水溶液中の各種イオン*i*の基本拡散係数を D_0^i とし、セメントペースト中の細孔の屈曲および空隙量の変化の影響を考慮して拡散係数 D_{paste}^i を表現する。温度による影響は、水溶液中の各種イオン*i*の基本拡散係数 D_0^i を算定する際にアレニウス則を用いて考慮し、温度が高いほど基本拡散係数 D_0^i が大きくなることを表現している。また、拡散係数 D_{paste}^i を算定する際に、材齢経過による水和の進展に伴う空隙量の変化を、鈹物組成に基づく平均水和度および水セメント比を用いて定量化し³⁶⁾、空隙の屈曲および空隙量の変化の影響を考慮した拡散係数低減関数³⁷⁾として考慮しているが、このとき温度による水和への影響は直接考慮されていない。

図1-12は、W/C=50%のOPCコンクリートに対し、浸漬開始までの初期材齢および浸漬温度を変化させて実験を行った塩化物イオンの拡散係数の実測値と、本モデルによる予測値を示した結果である。実測値と予測値の定性的な傾向は概ね一致している。つまり、W/C=50%、環境温度が50℃程度であれば、温度による拡散係数への影響は、細孔構造そのものの変化が支配的要因とはなっておらず、水溶液中の基本拡散係数の変化を考慮することにより相応の精度で推定できることが示唆される。ただし、環境温度10℃では材齢経過とともに実測値が低下しているように、水和反応の温度依存性や浸漬期間の長短によっても空隙構造変化に対する影響度が異なる点については、留意する必要がある。



(a) 初期養生 7 日



(b) 初期材齢 28 日

図 1-12 温度と塩化物イオン拡散係数の関係³⁵⁾

吉田ら³⁸⁾は、W/C=35%および55%のOPCペースト供試体を作製し、20°C湿空(98%RH)で1年間養生し、60°Cおよび80°CのRH90%(窒素雰囲気下)に6ヶ月間静置した後、透過拡散試験法により酢酸イオンの実効拡散係数を測定した。図1-13に、空隙率と酢酸イオンの実効拡散係数を示す。同図には、W/C=35%、55%、70%として熱影響を負荷していない未変質OPCペースト供試体の結果が併記されている。熱変質による硬化体中の空隙率増加に対する実効拡散係数の増加率は、未変質硬化体での空隙率増加に対する実効拡散係数の増加率と比べて大きいこと認められる。この要因として、蔵重らは前出の細孔径分布の測定結果と比較し、高温負荷によりセメント硬化体マトリックスを形成するC-S-Hが変質したことに起因し、マトリックス自体が多孔化することで、屈曲度が小さく比較的連結性の高い細孔構造が形成された影響や、高温負荷によるnmオーダーの微細クラックの存在などの可能性が考えられると指摘している¹¹⁾。

しかしながら、長期的な高温作用が拡散抵抗性に及ぼす影響については研究事例が限られており、使用材料や配合などの内的要因や、温湿度条件、高温負荷開始材齢や高温負荷期間などの外的要因によってもその影響や傾向が異なる可能性も十分に考えられる。したがって、再現性の確認を含め、高温作用による空隙構造変化メカニズムと拡散抵抗性変化を対比させた体系的アプローチによる研究を進める意義は大きいと考えられる。

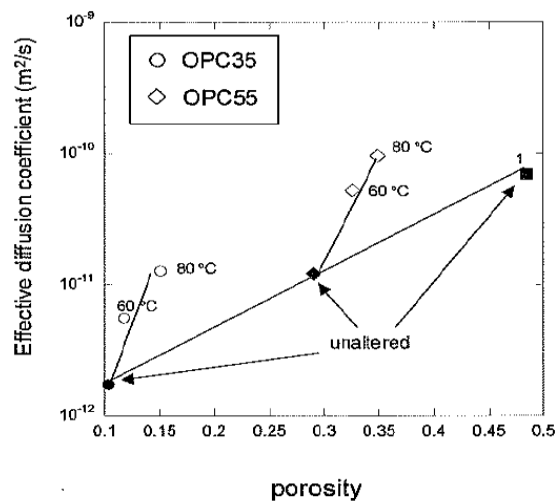


図 1-13 実効拡散係数の空隙率依存性(酢酸イオン)³⁸⁾

1.4. 熱力学連成解析システムの概要

1.4.1. 熱力学連成解析システムの基本概念

つづいて、微視的な物理化学現象に立脚した理論的な数値解析評価手法として、本研究で基幹的な役割を果たす熱力学連成解析システム DuCOM について概説する。

DuCOM は、任意の材料、配合、養生・環境条件や解析対象の構造諸元などの諸条件を入力条件として付与することにより、若材齢コンクリートの固体形成過程や供用期間中に生じる劣化現象の定量的評価を、時間・空間ごとに追跡できる 3 次元有限要素解析システムである³⁹⁾。水硬性ゲル空隙中に存在する水分の消失・移動ならびにセメント硬化体の水和生成に伴う構造変化、さらに熱エネルギーの生成・移動を一つの閉じた系として捉えることにより、熱力学理論に基づいてセメントの水和反応・空隙構造形成・水分平衡・移動の 3 つの基本モデルを相互関連させる。これにより、水和反応進展による水和発熱、水和度、空隙構造、各空隙内の水分量や飽和度、内部相対湿度変化など、セメント硬化体の基礎的特性変化を追跡することができる。さらに、時間経過に伴う硬化体の劣化・変性については、塩化物イオンの浸透拡散と固定、炭酸化反応と空隙構造変化、酸素拡散と鉄筋腐食反応、カルシウム溶脱と空隙構造変化、地盤材料への適用範囲の拡大など、対象とする現象モデルや時間、空間スケールの拡張が進められてきた^{40),41),42)}。

本解析システムでは、対象とする各現象に対し、式 1.1 に示す支配方程式を解くことによって、時間、空間ごとの諸物性を得ることができる。第一項がポテンシャル項 (Potential), 第二項が流速項 (Flux), 第三項が生成・逸散項 (Sink term) である。

$$\frac{\partial S_i(\theta_i)}{\partial t} + \text{div} J_i(\theta_i, \nabla \theta_i) - Q_i(\theta_i) = 0 \quad \text{式 1.1}$$

ここで、 θ_i : 自由度 i の物理量であり、本解析システムでは、系内の温度、間隙水圧、塩化物イオン、二酸化炭素、酸素、カルシウムイオンが該当する。

有限要素法を用いて式 1.1 の偏微分方程式を解くに際し、空間に対する離散化にはガラーキン法を用いる。また、支配方程式は 1 階の時間微分項を有するため、時間に関する離散化を含めた全体の有限要素式は、変数 θ に対し以下の通り表現される。

$$[C + \kappa \cdot \lambda \cdot \Delta t_n] \cdot \theta_{n+1} = \Delta t_n \cdot f_{n+\alpha} + [C - \kappa \cdot (1 - \lambda) \cdot \Delta t_n] \cdot \theta_n \quad \text{式 1.2}$$

ここで、パラメータ λ に関しては、ポアソン型方程式の安定条件 ($1/2 \leq \lambda \leq 1.0$) を満足するように、 $\lambda=2/3$ の値を使用している。式 1.2 中の全体マトリックス C 、 κ およびベクトル f は、以下の式で与えられる。

$$f_{n+\alpha} = -\theta \cdot f_{n+1} - (1 - \theta) \cdot f_n \quad \text{式 1.3}$$

Volume Integrals:

$$C = \int_V \alpha N^T N dv, \quad \kappa = \int_V B^T D B dv, \quad f = - \int_V N^T Q dv \quad \text{式 1.4}$$

Surface Integrals:

$$C = 0, \quad \kappa = h_x \int_V N^T N dS, \quad f = -h_x X_s \int_S N^T Q dS \quad \text{式 1.5}$$

ここで、境界要素の有限要素式は、境界面を出入りする流速 q_s を伝達係数 h_x および境界物理量 θ_s を用いて、次式で取り扱うことに基づいている。

$$q_s = -h_x \cdot (\theta - \theta_s) \quad \text{式 1.6}$$

本解析システムでは、上述の入力条件を付与することにより、各現象に基づく材料モデルを通じて、時々刻々と変動する若材齢コンクリートの材料物性が算出される。つづいて、得られた材料の特性値が支配法的式内の各項 $S_i(\theta_i)$, $J_i(\theta_i, \nabla \theta_i)$, $Q_i(\theta_i)$ に代入され、各解が時間・空間ごとに算出されるという手順が順次繰り返される。

1.4.2. 複合水和発熱モデルの概要

岸らは、鈴木ら⁴³⁾、原田ら⁴⁴⁾の温度依存性を考慮した水和発熱モデルを基礎として、セメント水和発熱過程のモデル化とコンクリートの熱伝導の連成を考慮した複合水和発熱モデルの開発を進めてきた^{45),46),47),48)}。これまで、種々のポルトランドセメントや混合セメントに対しても、断熱温度上昇量を主な検証指標としてその適用性が確認されている。同モデルでは、セメントクリンカー鉱物やその他混和材の水和反応過程を個別に記述した単一の反応単位として取り扱い、各反応間の相互依存性を考慮しつつ鉱物組成比に応じて個々の反応を足し合わせることにより、任意の温度履歴に対し、材料総体の水和発熱過程を表現する。これにより、単位体積当たりのコンクリートの全発熱速度は、次式で表される。

$$\begin{aligned} \bar{H} = \sum p_i \bar{H}_i = & p_{C3A}(\bar{H}_{C3AET} + \bar{H}_{C3A}) + p_{C4AF}(\bar{H}_{C4AFET} + \bar{H}_{C4AF}) + p_{C3S} \bar{H}_{C3S} + p_{C2S} \bar{H}_{C2S} \\ & + p_{SG} \bar{H}_{SG} + p_{FA} \bar{H}_{FA} \end{aligned} \quad \text{式 1.7}$$

ここで、 i は各クリンカー鉱物（エーライト（ C_3S ）、ビーライト（ C_2S ）、アルミネート相（ C_3A ）、フェライト相（ C_4AF ））および混和材（高炉スラグ（ SG ）、フライアッシュ（ FA ））を表す。 \bar{H} は混合セメント総体の水和発熱速度、 \bar{H}_i は鉱物 i の単位重量当りの発熱速度、 p_i は鉱物 i の重量組成比である。 \bar{H}_{C3AET} および \bar{H}_{C4AFET} は C_3A および C_4AF と石膏の反応によるエトリンガイトの生成に伴う発熱速度を表す。なお、内部温度 T における各鉱物の水和発熱速度 \bar{H}_i は、アーレニウス則を用いた式 1.8 および式 1.9 によって表される。

$$\bar{H}_i = \gamma_i \cdot \beta_i \cdot \lambda_i \cdot r_i \cdot H_{i,T0}(\bar{Q}_i) \exp \left\{ -\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad \text{式 1.8}$$

$$Q_i = \int \gamma_i dt \quad \text{式 1.9}$$

ここで、 E_i は鉱物 i の活性化エネルギー、 R は気体定数であり、 E_i/R をもって温度活性とする。 \bar{H}_{i,T_0} は基準温度 T_0 ($=293\text{K}$) における鉱物 i の基準発熱速度で積算発熱量 \bar{Q}_i の関数であり、各鉱物の基準の比表面積に対して使用する材料の比表面積を用いて補正した係数である。 γ_i は初期水和発熱過程におけるフライアッシュおよび有機混和剤による遅延効果を表す係数、 β_i は自由水（析出空間）の減少による発熱速度の低減を表す係数、 λ_i は液相中の水酸化カルシウム量に依存した高炉スラグおよびフライアッシュの発熱速度の変化を表す係数、 r_i はポルトランドセメントの鉱物組成の相違による C_3S と C_2S の発熱速度の変化を表す係数である。ただし、 γ_i 、 β_i 、 λ_i の各係数は、複数の係数が1未満の低減率を与える場合には、最も小さい係数をもって発熱速度の低減係数を与える。

コンクリートの熱伝達は、式 1.1 に示す空間・時間における系内の保存式を解くことにより、次式で算出される。

$$(\rho_c) \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(k\nabla T) + H \quad \text{式 1.10}$$

ここで、 k : コンクリートの熱伝導率、 ρ_c : コンクリートの熱伝達率である。また、 H はコンクリートの総発熱量であり、次式で得られる。

$$H = C\bar{H} = C \sum p_i H_i \quad \text{式 1.11}$$

ここで、 C : 単位セメント量である。

なお、複合水和発熱モデルの詳細については、4.2 に記載する。

1.4.3. 空隙構造形成モデルの概要

空隙構造の形成は水和反応と連関する事象であり、水和の進行とともに空隙形成は進行する。Chaubeらにより開発された空隙構造形成モデル⁴⁹⁾は、任意の材料、配合、養生・環境条件に対し複合水和発熱モデルより得られる水和進行の情報に基づき、計算が行われる。空隙構造形成モデルでは、セメント硬化体中の空隙を層間空隙、ゲル空隙および毛細管空隙に分類している。図 1-14 に任意の水和段階における空隙構造形成過程の概要を示す。粒子表面より外部への析出により外部生成物が形成される一方、内部生成物は水和以前の粒子表面内部に形成される。層間空隙およびゲル空隙は、内部生成物および外部生成物中に析出される水和物に取り込まれる空隙であり、両者を合わせた C-S-H ゲル粒子の保有する空隙率は、水和物保有空隙率を用いて表される。

内部保有空隙率は、Powers ら⁵⁰⁾の研究に基づき、水和物の析出により埋めることのできない空間として定義したものである。

層間空隙は C-S-H ゲル粒子の層状構造に内包された空隙であり、層と層の間に水分子 1 つ分の空間をもつ空隙として取り扱っている。また、毛細管空隙は、水和物の自由析出空間として定義され、セメント粒子の外部に生成された水和物とそれに付随する層間空隙およびゲル空隙で占められない空間として計算される。

なお、当初の空隙構造形成モデルでは、Powers⁵⁰⁾らが常温下で長期間にわたって養生した試験体から得た結果をもとに、内部保有空隙率は水和過程を通じて 0.28 一定と仮定していた。これに対し、半井らは、断熱温度条件下における低水セメント比配合のコンクリートについて、普通水セメント比とは水和発熱特性が異なり⁴⁷⁾、内部相対湿度が高い状態を保ったまま著しく水和が進行することなどに着目し、温度環境がコンクリートの初期固体形成過程に与える影響を一般化した高度化モデルを提案している⁵¹⁾。具体的には、内部保有空隙率や水和物の析出限界半径、水和物の平均寸法を温度依存させ、温度上昇時にはこれらを低減することにより、セメント粒子の内部生成物と外部生成物の密度が増加することを表現する一方、粗大な毛細管空隙が取り残されることを同時に表現している。さらに、当初平均化して取り扱っていた水和生成物を、水酸化カルシウムとその他の C-S-H ゲルに分類し、それぞれに対する保有空隙率を個別に設定するようモデルを拡張した⁴¹⁾。このように、半井らにより高度化された空隙構造形成モデルについては、5.2.2 に詳述する。

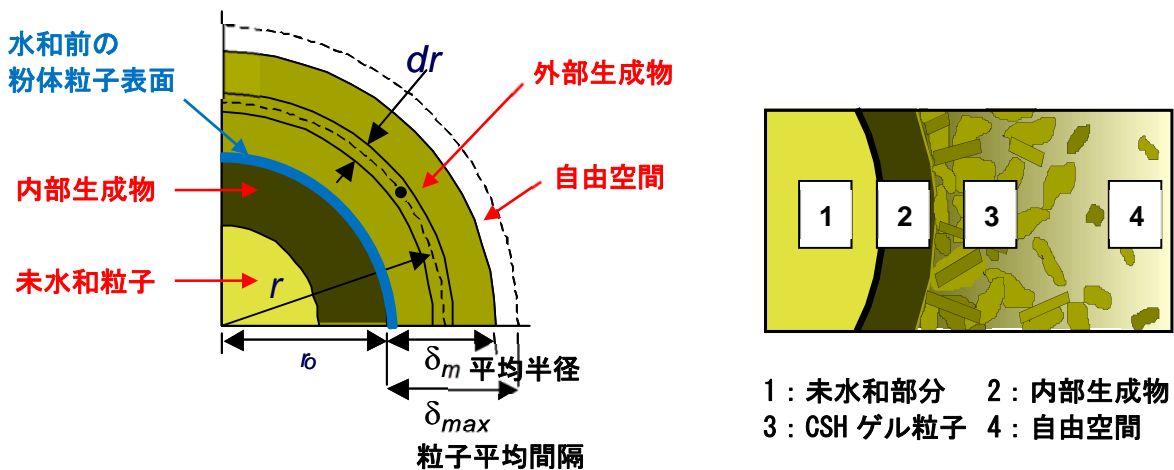


図 1-14 水和の進行に伴う空隙構造形成モデルの概要

(1) 水和物の体積および空隙率

生成される層間空隙およびゲル空隙を含む水和物の体積[m³/m³]は、水和発熱モデルで計算される鉱物ごとの水和度の平均値と水和した単位粉体量あたりの化学的結合水量から、次式により計算される。

$$V_s = \frac{1}{1 - \phi_{ch}} \left(\frac{\alpha W_p}{\rho_p} + \frac{W_{chem}}{\rho_u} \right) \quad \text{式 1.12}$$

ここで、 ϕ_{ch} : 水和物保有空隙率、 α : 平均水和度、 W_p : 単位セメントペースト体積あたりの粉体質量[kg/m³]、 ρ_p : 粉体密度[kg/m³]、 W_{chem} : 単位セメントペースト体積あたりの結合水質量[kg/m³]、 ρ_u : 結合水の密度 (=1.25 × 10³[kg/m³]) である。

また、層間空隙の空隙率 ϕ_{lr} [m^3/m^3]およびゲル空隙の空隙率 ϕ_{gl} [m^3/m^3]は、次式で計算される。

$$\phi_{lr} = \frac{t_w S_{L_CSH} \rho_s}{2} V_s, \quad \phi_{gl} = \phi_{ch} V_s - \phi_{lr} \quad \text{式 1.13}$$

ここで、 t_w ：層間空隙の厚さ ($=2.8 \text{ \AA}$)、 S_{L_CSH} ：C-S-H ゲルの層間空隙の固有表面積 [m^2/kg]、 ρ_s ：ゲル粒子の乾燥密度 [kg/m^3]である。また、 S_{L_CSH} は、次式によって与えられる。

$$S_{L_CSH} = 660f_{pc} + 660f_{sg} + 660f_{fa} \quad \text{式 1.14}$$

ここで、 f_{pc} 、 f_{sg} 、 f_{fa} は、それぞれポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末、フライアッシュの粉体中の質量比である。高炉スラグ微粉末を用いた場合、層間空隙の空隙率が小さくなることで、ゲル空隙の緻密化が表現される。なお、フライアッシュを用いた場合の、C-S-H ゲルの層間空隙の固有表面積 S_{L_CSH} への影響については、第5章においてその妥当性を検証する。

また、ペースト部分の体積バランスから、毛細管空隙の空隙率 ϕ_{cp} [m^3/m^3]は次式により計算される。

$$\phi_{cp} = 1 - V_s - (1 - \alpha) \frac{W_p}{\rho_p} \quad \text{式 1.15}$$

(2) 毛細管およびゲル空隙の表面積

空隙内に存在する物質相平衡および移動現象を数量化するためには、空隙率のほかに空隙径分布や空隙構造の表面積が必要となる。

未水和粒子の中心から距離 r に位置する外部生成物中の領域 dr (図 1-14) における毛細管空隙の表面積 dS_c は、式 1.16 により表現される。単位体積あたりの毛細管空隙の表面積 S_c は、これを全ての水和生成物の厚さに対して積分することにより得られる。

$$dS_c = \frac{dS_c}{dV_g} dV_g = \frac{4\pi r^2}{\zeta_l} \left(\frac{1 - \phi_r}{1 - \phi_{in}} \right) dr \quad \text{式 1.16}$$

ここで、 ϕ_r ：粒子中心からの距離 r における空隙率、 ζ_l ：水和物の体積と表面積の比 [nm^3/nm^2]であり、水和物の寸法に依存するパラメータである。ここでは次に示す経験式で与えられる。

$$\zeta_l = 30f_{pc} + 10f_{sg}(1 - 0.9\alpha_{sg}) + 12f_{fa} \quad \text{式 1.17}$$

ここで、 α_{sg} は高炉スラグ微粉末の反応率である。高炉スラグ微粉末に関しては、反応率の増加とともに ζ_l が低下し、ゲル空隙が緻密化する係数が暫定的に導入されている。

なお、水和物の平均寸法は温度等に依存することが報告されており、半井らの提案した温度依存性を考慮した空隙構造形成モデル⁵¹⁾では、温度上昇に応じて ζ が低下する式を採用している。詳しくは 5.2.2 に示す。また、ゲル空隙の表面積は、すでに求められているゲル生成物の質量にゲル固有の比表面積を乗じることにより、次式により求められる。

$$S_g = W_g s_g \quad \text{式 1.18}$$

ここで、 S_g :単位セメントペースト体積あたりのゲル空隙の表面積[m²/m³], W_g :ゲル粒子の質量[kg/m³], s_g :ゲル粒子の固有比表面積 (=3.0×10⁴[m²/kg])

(3) 細孔分布密度関数

解析モデルにおいては、内部生成物および外部生成物を同時に扱った全体系での空隙構造を、以下の細孔分布密度関数で表現する。

$$\phi(r) = \phi_{cp} V_{cp}(r) + \phi_{gl} V_{gl}(r) + \phi_{tr} \quad \text{式 1.19}$$

ここで、 $V_{cp}(r)$, $V_{gl}(r)$ は毛細管空隙およびゲル空隙に対して空隙径分布を規定する関数であり、それぞれの空隙 i に対して、以下の Raleigh-Ritz 分布が適用できることが下村らによって示されている⁵²⁾。

$$V_i(r) = 1 - \exp(-B_i r) \quad \text{式 1.20}$$

$$dV_i(r) = B_i r \cdot \exp(-B_i r) d \ln r \quad \text{式 1.21}$$

ここで、 B_i :関数形状を決定するパラメータ[1/m]であり、 $1/B_i$ が空隙ピーク径を表す。毛細管空隙あるいはゲル空隙の形状を円筒状と仮定することによって求められる表面積 S_i の値から、パラメータ B_i は次式によって求めることができる。

$$S_i = 2\phi_i \int_{r_{min}}^{\infty} B_i \exp(-B_i r) d \ln r \quad \text{式 1.22}$$

ここで、 r_{min} :考慮する最小空隙半径である。式 1.22 は、繰り返し計算を伴う陰解法により解くことができるが、計算過程が煩雑となる。そこで、多くの数値解析結果より求めた以下に示す B と S/ϕ の関係を実際の数値計算に使用している。

$$B_i = \exp \left[\left\{ \frac{\log(S_i/\phi_i) + 3.72633}{4.59715} \right\}^{1.77655} \right] \quad \text{式 1.23}$$

1.4.4. 水分平衡・移動モデルの概要

コンクリートの空隙内の含水状態を予測するモデルは、熱力学理論に基づき、下村、前川、Chaube、石田らによって、空隙構造形成モデルとともに開発が行われた^{52),49),53),54),55)}。本手法では、水分移動現象は液相（液状水）および気相（水蒸気）それぞれについて取り扱っている。また、空隙内に存在する水分を、吸着水、凝縮水、層間水に分類している。

ゲル空隙および毛細管空隙中に存在する水分は、熱力学理論により凝縮液状水ならびに吸着水として算定され、凝縮液状水に対しては空隙幾何構造に由来するインクボトル効果を考慮することで乾湿の履歴現象が予測される。一方、層間空隙中に存在する層間水は、相対湿度に応じて含水状態を規定する水分等温線に基づき算定される^{39),55)}

なお、当初の水分平衡・移動モデルは、主として 20℃常温下で行われた実験に対し検証されたものであった。これに対し、石田らは、種々の温度環境、湿度環境において水分移動保持に関する実験を行い、任意の温度環境に対して適用できるよう温度依存性を考慮して水分平衡・移動モデルの高度化を行った^{56),57),58)}。温度依存性を考慮した水分平衡・移動モデルについては、5.2.1 に詳述する。

(1) 水分平衡モデル

セメントペースト中のゲル空隙および毛細管空隙のような径の小さな空隙内の局所的な平衡面では、気液平衡界面は曲面形状をとる。このような微細組織に存在する液状水は、細孔内に形成される表面張力により、常に負圧 P_l [Pa] を受ける状態にある。この圧力と液状水の表面張力 γ は、空隙を円筒形と仮定すると、以下の関係式から求められる。

$$P_l = -\frac{2\gamma}{r} \quad \text{式 1.24}$$

ここで、 r : 空隙半径[m]、 γ : 液状水の表面張力[N/m]である。

一方、メニスカスの形成により、空隙内に存在する水蒸気分圧[Pa]は、大気中のものと比較して降下する。気液の相平衡状態では、気相・液相の Gibbs の自由エネルギーが等しくなることから、以下の関係式が得られる。

$$RT \ln \frac{P_v}{P_{v0}} = V_l \cdot P_l = \frac{M_w}{\rho_l} \cdot P_l \quad \text{式 1.25}$$

ここで、 R : 気体定数[J/mol.K]、 P_v : 水蒸気分圧[Pa]、 P_{v0} : 飽和水蒸気圧[Pa]、 V_l : 液状水のモル体積[m³/mol]であり、 P_v/P_{v0} は相対湿度に相当する。また、 M_w : 水の分子量[kg/mol]、 ρ_l : 液状水密度[kg/m³]である。式 1.24 および式 1.25 の両式より、以下の関係式（Kelvin 式）が得られる。

$$\ln \frac{P_v}{P_{v0}} = -\frac{2\gamma M_w}{RT \rho_l} \cdot \frac{1}{r_s} \quad \text{式 1.26}$$

式 1.26 より、ある相対湿度下で液状水が存在する最大空隙半径 r_s が一意に決定され、半径 r_s より小さい空隙は全て液状水で満たされていることになる。このとき、空隙の飽和度は半径 r_s 以下の空隙体積の総和になることから、次式で求められる。

$$S_i = \int_0^{r_s} dv = 1 - \exp(-B_i r_s) \quad \text{式 1.27}$$

空隙中の液状水は、式 1.25 (Kelvin 式) で決定される凝縮水だけでなく、空隙壁面表面に物理吸着する水分も含まれる。水蒸気分子の壁面への吸着現象を表現する B.E.T.理論は Hillerborg により修正され、次式により空隙中の吸着層厚さ t_a [m]を表現することができる⁵⁹⁾。

$$t_a = \frac{0.525 \times 10^{-8} h}{(1 - h/h_m)(1 - h/h_m + 15h)} \quad \text{式 1.28}$$

ここで、 h : 相対湿度, h_m : 空隙を液状水で完全に満たすのに必要な相対湿度である。相対湿度 h_m は、毛管の場合、式 1.26 より以下のように求めることができる。

$$h_m = \exp\left(-\frac{2\gamma M_w}{RT\rho_l} \cdot \frac{1}{r_l}\right) \quad \text{式 1.29}$$

ここで、 r_l : 空隙半径から吸着水層の厚さを差し引いたものである。つまり、相対湿度の増加とともに、吸着水層の厚さは増加することになる。以上より、円筒形と仮定した空隙 (半径 r) の飽和度 S_r は、次式で表すことができる。

$$S_r = 1 - \left(\frac{r - t_a}{r}\right)^2 \quad \text{式 1.30}$$

したがって、空隙全体の飽和度は、式 1.27 で求めた凝縮水による飽和度 S_c に、吸着水の寄与による飽和度 S_{ads} を加えた次式で求めることができる。

$$S = \int_0^{r_c} dV + \int_{r_c}^{\infty} S_r dV = S_c + S_{ads} \quad \text{式 1.31}$$

ここで、 r_c : 吸着水層厚さで補正した気液界面の存在する空隙半径であり、 r_c は式 1.26 より求まる r_s よりも大きな値をとる。以上より、 r_c 以下の空隙は全て完全な飽和状態となり、 r_c 以上の空隙は部分的あるいは完全に液状水で占められることになる。このように Kelvin 式および B.E.T.吸着理論に基づく限り、相対湿度と飽和度を示す水分等温線は、乾燥・湿潤の経路に依らず一意に決定される。

一方、一般的な多孔質材料においては、乾湿の経路によって保持する含水量が異なる履歴現象が知られており、乾燥過程における多孔質の含水量は、常に湿潤過程の含水量を上回る。湿潤過程では、液状水は徐々に小さな空隙から凝縮する。これに対し、乾燥過程では、大きな空隙に存在する水分から蒸発するが、初期の乾燥過程では、インクボトル形態の空隙に閉じ込められた水分は、ボトルネックとなっているより小さな空隙内の水分が逸散しなければ蒸発できないのである。このような履歴現象に対して本モデルでは、乱雑な連結形態をとる毛細管空隙およびゲル空隙におけるインクボトルに立脚した履歴モデルと、層間空隙における実験結果を基にした履歴モデルを採用している⁵⁶⁾。インクボトル効果を考慮した単調乾燥過程での飽和度 S_{total} は、次式で表される。

$$S_{total} = S_c + S_{ads} + k \cdot S_{ink} = S_c[1 - k \cdot \ln(S_c)] + S_{ads} \quad \text{式 1.32}$$

ここで、 S_{total} ：乾燥過程における飽和度、 S_c ：Kelvin 式により記述される湿潤過程における飽和度、 S_{ads} ：吸着水の寄与による飽和度、 S_{ink} ：インクボトル効果によって閉じ込められた水分に起因する付加的な飽和度、 k ：インクボトル水の逸散を表現するパラメータである。パラメータ k は乾燥直後には 1.0 の値を取り、乾燥の進展とともに減少し、最終的には湿潤曲線に到達して零値を取る。インクボトル効果によって閉じ込められた水分は、取り巻く温度・相対湿度に応じた速度で徐々に周辺の連結細孔空隙に逸散するとの解釈に基づき、 k は時間、温度、相対湿度の関数として定義されている。以上のインクボトルに立脚した履歴モデルを、ゲル空隙および毛細管空隙に存在する液状水に適用する。

また、層間水の履歴挙動についても、種々の温度・湿度環境において実施した実験結果に基づき、温度依存性を考慮したモデルが導入されている。

なお、凝縮液状水および層間水の温度依存性を考慮した水分平衡モデルの詳細については、5.2.1 に記載する。

(2) 水分移動モデル

石田らは、水分流速を温度に対して一般化するため、間隙水圧勾配と温度勾配の両者をポテンシャルとする流れを表現した⁵⁶⁾。水蒸気と液状水の両者を含めた水分流速 $J[\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}]$ は、一般に以下のように記述される。

$$J = -(D_p \nabla P_l + D_T \nabla T) \quad \text{式 1.33}$$

ここで、 D_p ：間隙水圧勾配を駆動力とする水分移動係数 $[\text{kg}/\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s}]$ 、 D_T ：温度勾配を駆動力とする水分移動係数 $[\text{kg}/\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s}]$ である。

水蒸気流れは Fick の拡散則に支配されるが、コンクリート中では、空隙構造の複雑な屈曲や連結性、飽和度の上昇による水蒸気移動経路の減少、Knudsen 拡散等により、見掛け上の水蒸気拡散は減少する⁴²⁾。さらに、温度によって飽和蒸気圧が相違し、場所毎に水蒸気密度が異なることを考慮して、水蒸気流束を次式で表現している⁵⁶⁾。

$$q_v = -\frac{\phi D_0(T)}{\Omega} \int_{r_c}^{\infty} \frac{dV}{1 + N_k} \nabla \rho_v = -D_v \nabla \rho_v \quad \text{式 1.34}$$

$$N_k = -\frac{l_m}{2(r - t_a)} \quad \text{式 1.35}$$

ここで、 ϕ ：空隙率、 D_0 ：自由空間における水蒸気拡散係数 $[\text{m}^2/\text{s}]$ 、 Ω ：空隙の屈曲を表すパラメータ ($=(\pi/2)^2$)、 r_c ：気液界面の存在する空隙半径 $[\text{m}]$ 、 N_k ：Knudsen 数、 l_m ：気体分子の平均自由行程 $[\text{m}]$ 、 V ：正規化された空隙体積 $[\text{m}^3]$ 、 t_a ：空隙中の吸着層厚 $[\text{m}]$ 、 D_v ：コンクリートの水蒸気拡散係数 $[\text{m}^2/\text{s}]$ 、 ρ_v ：系内に存在する絶対水蒸気密度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ である。このとき、自由空間における水蒸気拡散係数 D_0 は、温度依存性を有するため、次式で表現している。

$$\frac{D_0(T_1)}{D_0(T_2)} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\Omega_{D,T_2}}{\Omega_{D,T_1}}\right) \quad \text{式 1.36}$$

ここで、 Ω_D : T_1 , T_2 それぞれの温度における衝突積分であり、ボルツマン定数 ($=1.38 \times 10^{-23}$ [J/K]), ならびに温度等によって表現される関数となる。

一方、液状水の移動については、毛細管空隙およびゲル空隙が全て円筒形状を持つと仮定する。さらに、空隙壁面に沿って生じる吸着液状水の移動は無視できるとし、空隙中の液状水移動は凝縮水の存在する空隙のみで発生すると仮定する。このとき、連続した空隙中の液状水流速 q_l は、乱雑な空隙分布モデルを用いた空隙構造に関して液状水流速を積分することにより、次式で求めることができる。

$$q_l = -\frac{\rho_l \phi^2}{50\eta} \left(\int_0^{r_c} r dV \right)^2 \nabla P_l = -K_l \cdot \nabla P_l \quad \text{式 1.37}$$

ここで、 ϕ : 全空隙率 (層間空隙は除く)、 K_l : 液状水移動係数[kg/Pa.m.s], η : 非理想条件下における液状水の粘性であり、次式において空隙径の小さい毛細管空隙およびゲル空隙中での粘性の増加を考慮している。

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{G_e}{RT}\right) \quad \text{式 1.38}$$

ここで、 η_0 : 理想条件下における液状水の粘性、 G_e : 非理想条件下において液状水流れに要する付加的 Gibbs エネルギーである。

以上より、水分の全流束は、次式で表現することができる。

$$\begin{aligned} J &= -(D_v \nabla \rho_v + K_l \nabla P_l + K_T \nabla T) \\ &= -\left\{ D_v \left(\frac{\partial \rho_v}{\partial P_l} \nabla P_l + \frac{\partial \rho_v}{\partial T} \nabla T \right) + K_l \nabla P_l + K_T \nabla T \right\} \\ &= -\left(D_v \frac{\partial \rho_v}{\partial P_l} + K_l \right) \nabla P_l - \left(D_v \frac{\partial \rho_v}{\partial T} + K_T \right) \nabla T \\ &= -(D_p \nabla P_l + D_T \nabla T) \end{aligned} \quad \text{式 1.39}$$

なお、式 1.39 中の $K_T \nabla T$ で表現される項は温度拡散項であり、 K_T は水分の温度拡散移動係数 [kg/K.m.s] である。しかし、セメント硬化体中においてはその影響度が不明であること、また、間隙水圧ならびに水蒸気勾配による流速成分と比較して、その影響が小さい場合が多いことから、第一次近似として、温度拡散効果は無視することとしている。

1.5. 本研究の特色

本研究の最終目的は、中深度処分施設のセメント系人工バリアへの適用を想定し、常温で緻密な空隙構造を有し、高温環境下でさらに緻密化を実現する手法を開発することにある。また、評価対象期間が長期に及ぶことから、セメント硬化体の材料特性変化を時系列で追跡可能な熱力学連成解析システムについて高温環境下における精度検証を行い、巨視的な実験事実との乖離点を考慮した物理化学モデルへとモデルの高度化を図ることにより、精度向上を達成することを目的とする。本研究は、前者に寄与する高温環境下での長期曝露試験を軸とする実験的アプローチと、後者に寄与する数値解析的アプローチが研究の両輪をなす。稀有な条件で長期実験を行い新たな知見を確認しながら、従来の解析モデルを基軸として解析モデルの高度化と拡張を図った点が、本研究の特色である。

実験的アプローチからは、特に高温環境下では、フライアッシュの存在が水和反応過程のみならず、空隙構造形成や水分保持能力、拡散抵抗性に大きな影響を与えることが明確となった。この事実に基づき、解析的アプローチでは、フライアッシュの置換率や反応温度依存性がセメント硬化体の特性変化に及ぼす影響に着目し、各種セメントクリンカーの水和率、フライアッシュ反応率、ポルトランダイト含有量、質量変化率や圧縮強度等を主な指標として、既往モデルの再検証ならびにモデルの高度化を行った。対象としたモデルの高度化は、熱力学連成解析システムの3つの基本モデルである、複合水和発熱モデル、空隙構造形成モデル、水分平衡・移動モデルである。これら基本モデルの精度向上により、そこから導出される種々の熱力学状態量が変化し、収縮、クリープに代表されるマクロな構造応答の予測精度が向上した。本研究の出発点は中深度処分施設を対象とした検討であるが、既往モデルの細部検証と高度化を重ねたことにより、種々の環境や応力下に置かれた任意材料・配合を用いた様々なセメント硬化体の長期挙動予測の精度向上に寄与したことも、本研究の特色である。

1.6. 本論文の構成

本論文を構成する章の内容と位置づけを図 1-15 に示す。

第1章は本章であり、本研究の背景や目的を示すとともに、50~100℃程度の高温環境下でのセメント硬化体の特性変化に着目した既往の研究ならびに熱力学連成解析システムについて概説した。

第2章では、中深度処分施設への適用を想定し、長期材齢経過後に継続的に高温作用を受ける環境下において、バリア性能の維持、向上を実現するために必要な硬化体の緻密化メカニズムについて追究することを目的として、基礎的な実験検討を行う。種々のモルタル配合、環境条件を対象に長期曝露試験を行い、緻密化メカニズムがどのような条件で発現する可能性があるかを明らかにする。

第3章では、前章および既往の知見より推察した、高温環境下で上記緻密化メカニズムが有効に機能するために必要な条件について検証するため、フライアッシュの混合の有無に着目した比較実験を行い、その妥当性を検討する。

第4章では、高温環境下における低水結合材比フライアッシュ混合モルタルの諸特性の変化を高精度に予測可能なモデルの構築を目指し、まずは既往の複合水和発熱モデルを用いて、各種セメントクリンカーの水和率やフライアッシュ反応率を精度よく予測できるかどうか検証する。さらに乖離要因を追究し、各種係数や関数の見直し、およびフライアッシュ反応モデルの高度化を行う。

第5章では、前章で高度化した複合水和発熱モデルと、既往の空隙構造形成モデルおよび水分平衡・移動モデルを連成させた解析を実施し、既往の研究や第3章の実験で得られた圧縮強度、質量変化率等に対する解析精度を検証する。その上で、既往の温度依存性モデルの課題点を明らかにし、特に低水

結合材比配合で過剰に継続する水和反応についてそれを改善する新たな関数を提案する。また、フライアッシュ混合セメントの強度発現モデルを提案し、その妥当性について検証する。

第6章では、前章までに高度化した複合水和発熱モデル、空隙構造形成モデル、水分平衡・移動モデルを実装した熱力学連成解析システムと既往の複合構成モデル（COM3）を連成させた解析を行う。本研究の成果として、種々の環境や応力下に置かれる様々なセメント硬化体に対して、熱力学連成解析システムの精度向上により、それと密接に関連する収縮、クリープ等のマクロ挙動の予測精度が向上するかどうか検証する。

最後に、第7章では、本研究で得られた成果をまとめる。

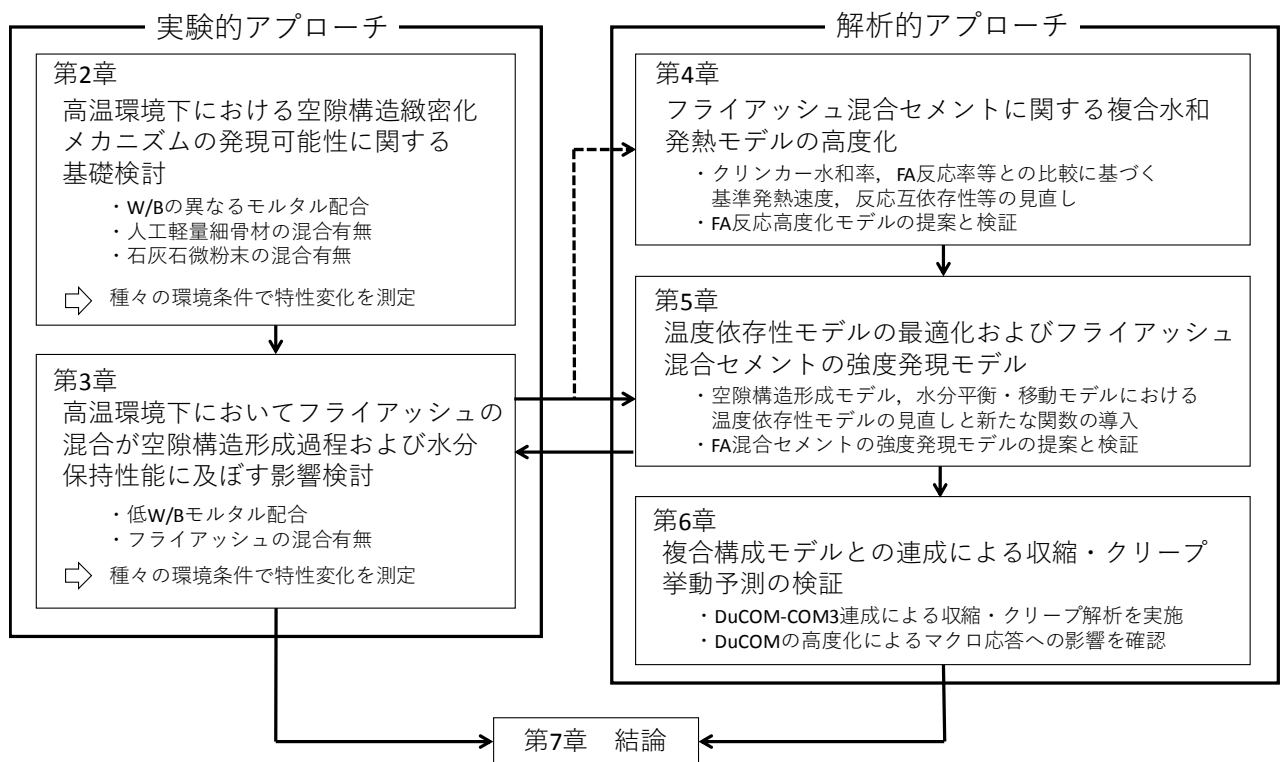


図 1-15 本論文の構成と位置づけ

第1章の参考文献

- 1) 経済産業省資源エネルギー庁：平成28年度エネルギーに関する年次報告-エネルギー白書2017
- 2) 一般財団法人 日本原子力文化財団：「原子力・エネルギー」図面集2017，第8章放射性廃棄物処分
- 3) 土木学会エネルギー委員会，低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分に関する研究小委員会：余裕深度処分における地下施設的设计，品質管理および検査の考え方，pp.31-48，2009.7
- 4) 庭瀬一仁，杉橋直行，辻幸和：低レベル放射性廃棄物処分施設の低拡散層に用いる高流動モルタルの室内配合選定，コンクリート工学論文集，Vol.21，No.3，pp.43-51
- 5) 庭瀬一仁，杉橋直行，辻幸和：低レベル放射性廃棄物処分施設の低拡散層の実規模試験による初期性能の設定，コンクリート工学論文集，Vol.21，No.3，pp.53-61
- 6) 武地真一，横関康祐，寺田賢二，秋山吉弘，矢田勤，辻幸和：放射性廃棄物の地価空洞型処分施設に用いるセメント系低拡散層の施工とその品質評価，土木学会論文集 E2，Vol.70，No.1，pp.56-66，2014
- 7) 一般財団法人 石炭エネルギーセンター：石炭灰全国実態調査報告書（平成26年度実績），2016.3
- 8) 北陸地方におけるコンクリートへのフライアッシュの有効利用促進検討委員会：北陸地方におけるフライアッシュコンクリートの配合・製造および施工マニュアル（案），2013.6
- 9) 砂川勇二：沖縄県におけるフライアッシュコンクリートの利用促進について，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp.454-458，2014.5
- 10) コンクリート技術シリーズ：コンクリート構造物の品質・耐久性確保マネジメント研究小委員会（229委員会）成果報告書，土木学会，2017
- 11) 蔵重勲，吉田崇宏，千田太詩，廣永道彦：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化とイオン拡散性に及ぼす影響，電力中央研究所報告，N07041，2008.3
- 12) 蔵重勲，千田太詩，吉田崇宏，杉山大輔：各種温湿度雰囲気暴露したセメント硬化体の細孔構造，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，2008
- 13) 原子力安全・保安院 原子炉安全専門審査会 RCCV 検討ワーキンググループ：RCCV 検討WG 報告書，平成3年3月12日
- 14) 日本建築学会：原子炉建屋構造設計指針・同解説，1988
- 15) 通商産業省告示第452号（平成2年10月22日）：コンクリート製原子炉格納容器に関する構造等の技術基準
- 16) 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構：TRU 廃棄物処分概念検討書－第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－，JNC TY1400 2005-13，FEPC TRU-TR2-2005-02，PP.4-29-4-30
- 17) Atkinson, A. and Hearne, J.A.: The Hydrothermal Chemistry of Portland Cement and Its Reactive to Radioactive Waste Disposal, NSS/R 187, 1989
- 18) 長尾覚博，中根 淳：高温履歴を受けるコンクリートの物性に関する実験的研究，日本建築学会構造系論文集，No.457，pp.1-9，1994
- 19) 依田彰彦：10年間100°Cの熱を受けたモルタルの強度及び重量の変化，セメント技術年報，37，pp.370-373，1983
- 20) 金津努，松村卓郎，西内達雄：高温下に長期間暴露したコンクリートの力学的性質の変化，電力中央研究所報告，U95037，1996.3
- 21) 酒井正樹，平田隆祥，一瀬賢一：100°C未満の加熱を受けたコンクリートの物性変化，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，2012

- 22) 工業調査会：建築耐火構法，1973
- 23) 森本丈太郎，魚本健人：初期高温養生したポルトランドセメントの細孔構造に関する研究，コンクリート工学論文集，Vol.7, No.1, pp.153-159, 1996
- 24) 守分敦郎，福手勤，鈴木康範，濱田秀則：初期の温度履歴が長期材齢におけるコンクリートの物性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21, No.2, pp.871-876, 1999
- 25) 伊藤一聡，岸利治，魚本健人：種々の養生温度下で形成されたセメント硬化体の空隙構造，コンクリート工学年次論文集，Vol.24, No.1, pp.489-494, 2002
- 26) I.Odler and M.Robler: Investigation on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes II – Effect of pore structure and of degree of hydration-, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.401-410, 1985
- 27) Hans-Wolf Reinhardt and Michael Stegmaier: Influence of heat curing on the pore structure and compressive strength of self-compacting concrete (SCC), Cement and Concrete Research, Vol.36, pp.879-886, 2006
- 28) Paul, M. and Glasser, F.P.: Impact of prolonged warm (85°C) moist cure on Portland cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.1869-1877, 2000
- 29) 廣永道彦，蔵重勲，井元晴丈：セメント硬化体の熱影響に関する検討－温度 65°Cにおけるセメント系材料の変質状況について－，電力中央研究所報告，N04013，2004.11
- 30) 蔵重勲，井元晴丈，山本武志，廣永道彦：セメント硬化体の相組成を考慮した耐久性能評価技術の現状と課題，電力中央研究所報告，N05061，2006.7
- 31) H.F.W.Taylor: The Chemistry of Cements, Vol.1, Academic Press, London, 1964
- 32) Atkins, M., Glasser, F.P., and Moroni, L.P.: The Long-Term Properties of Cement and Concretes, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.212, pp.373-386, 1991
- 33) Duerden, S., Glasser, F.P., Goldthorpe, K., Pedersen, J., Quillin, K., Ross, D., Stronach, A., and Tyrer, M.: Chemistry and Performance of Blended Cements and Backfills for Use in Radioactive Waste Disposal, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.465, pp.287-294, 1997
- 34) Quillin, K.C., Duerden, S.L. and Majumdar, A.J.: Accelerated Ageing of Blended OPC Cements, Mat. Res. Soc. Proc., Vol.333, PP.341-348, 1993
- 35) 横関康祐，渡邊賢三，林大介，坂田昇，大即信明：水和反応と温度依存性を考慮したセメント系材料のイオン拡散係数予測モデル，土木学会論文集 No.725/V-58, pp.132-142, 2003.2
- 36) Dalziel, J.A. and Gutierrez, W.A.: The influence of pulverized fuel ash upon the hydration characteristics and certain physical properties of a Portland cement paste, Cement and Concrete Association technical report, No.560, 1986
- 37) Garboczi, E.J. and Bentz, D.P.: Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials, Journal of Materials Science 27, pp.2083-2092, 1992
- 38) 吉田崇宏，千田太詩，蔵重勲，杉山大輔：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，L07009，2008.6
- 39) Maekawa, K., Chaube, R.P., and Kishi, T.: Modelling of concrete performance, E&F SPON, 1999
- 40) 石田哲也：微細空隙を有する固体の変形・損傷と物質・エネルギーの生成・移動に関する連成解析システム，東京大学博士論文，1999
- 41) 半井健一郎：セメント系複合材料－地盤連成系を対象とする多相物理化学モデル，東京大学博士論文，2005
- 42) K. Maekawa, T. Ishida, T. Kishi: Multi-scale modeling of structural concrete, Taylor & Francis, 2009
- 43) 鈴木康範，辻幸和，前川宏一，岡村甫：コンクリート中に存在するセメントの水和発熱過程の定量化，土木学会論文集，No.414, V-12, pp.155-164, 1990
- 44) 原田修輔，前川宏一，辻幸和，岡村甫：温度依存性を有するセメントの水和発熱過程と熱伝導と

-
- の連成を考慮した非線形温度解析, 土木学会論文集, No.426, V-14, pp.167-176, 1991
- 45) 岸利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526, V-29, pp.99-109, 1995
- 46) 岸利治, 前川宏一: 高炉スラグおよびフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.550, V-33, pp.131-143, 1996.
- 47) 岸利治, 石田哲也, 前川宏一: 低水セメント比コンクリートの水和発熱速度と空隙内水分平衡との相互依存性, 土木学会論文集, No.690, V-53, pp.45-54, 2001
- 48) 小田部裕一: 複合水和発熱モデルの一般化と水和組織形成に着目した強度発現モデルの開発, 東京大学学位論文, 2005.3
- 49) Chaube, R.P.: Simulation of moisture transport, hydration and microstructure formation in cementitious materials, 東京大学博士論文, 1996
- 50) Powers, T.C.: The Physical Structure of Portland Cement Paste, The Chemistry of Cement, edited by H.F. Taylor, Academic Press, pp.391-461, 1964
- 51) 半井健一郎, 石田哲也, 岸利治, 前川宏一: セメント硬化体組織構造の温度依存性に基づく熱力学連成解析の高度化, 土木学会論文集, No.802, V-69, pp.61-78, 2005
- 52) 下村匠, 前川宏一: 微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 土木学会論文集, No.520, V-28, pp.35-45, 1995
- 53) Chaube, R.P. and Maekawa K.: A study of moisture transport process in concrete as a composite material, Proceedings of the JCI, Vol.16, No.1, pp.895-900, 1994
- 54) Chaube, R.P. and Maekawa K.: A permeability model of concrete considering its microstructural characteristics, Proceedings of the JCI, Vol.18, No.1, pp.927-932, 1996
- 55) 石田哲也, R.P. Chaube, 岸利治, 前川宏一: 任意の乾湿繰り返しを受けるコンクリートの含水状態予測モデル, 土木学会論文集, No.564, V-35, pp.199-209, 1997
- 56) 石田哲也, 前川宏一, 岸利治, 磐田吾郎, 楠原千佳子: 温湿度履歴に関するセメント硬化体中の水分平衡・移動モデルの高度化, 土木学会論文集, No.795/V-68, pp.39-53, 2005
- 57) 磐田吾郎, 石田哲也: 任意の温湿度条件化における無機複合材料の水分平衡特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.515-520, 2003
- 58) 楠原千佳子, 石田哲也, 前川宏一: セメント硬化体中に存在する液状水量の温度依存性と時間効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.579-584, 2004
- 59) Hillerborg, A.: A modified absorption theory, Cement and Concrete Research, 15, pp.809-816, 1985

2. 高温環境下における空隙構造緻密化メカニズムの 発現可能性に関する基礎検討

2. 高温環境下における空隙構造緻密化メカニズムの発現可能性に関する基礎検討

2.1. はじめに

セメント硬化体の特性は、使用材料、配合、部材形状等の内的要因および施工方法、環境条件、養生条件等の外的要因による影響を強く受ける。これらの要因が、初期欠陥や材齢初期の細孔構造形成過程に影響し、耐久性を左右することは広く知られている¹⁾。

低レベル放射性廃棄物のうち放射能濃度が比較的高いものを埋設する中深度処分施設では、空洞内のコンクリートピットに廃棄体を收容するが、廃棄体は放射性核種の物理的崩壊により発熱した状態にある(図 2-1)。廃棄体埋設後の空洞内温度は、廃棄体の初期発熱量、埋設までの冷却期間、換気量等にもよるが、以後、数十年にわたり 60°C程度の温度に達するとの試算結果もある²⁾。セメント系人工バリアへの高温作用開始時期は、廃棄体の定置・埋設完了後となるため、施工後、年単位の材齢経過後と想定される。一方、前述したように、常温環境下で長期材齢を経過し緻密な空隙構造を形成したペースト硬化体が、その後、長期間の 60~80°C程度の高湿高湿曝露により多孔化し³⁾、地下水移行シナリオに基づく安全評価⁴⁾において重要核種の 1 つとされる酢酸イオンの拡散抵抗性が低下する、との既往の研究事例⁵⁾がある。これに対し、同施設ではセメント系材料に放射性核種の移行抑制機能を期待している⁶⁾ことから、継続的に高温作用を受ける環境下において、いかにバリア性能の維持、向上を図るか、その技術開発が喫緊の課題となっている。

一方、使用材料、配合等に代表される内的要因に着目すると、これらは強度、耐久性、使用性等の要求性能に基づき設計時に考慮される項目であるが、例えば、高強度コンクリート配合では、標準養生が潜在的な強度を発現させる養生方法になり得ないなど⁷⁾、当該配合が有する反応潜在性を十分に発現しているとは言い難い状況がある。特に高強度配合のような低水結合材比配合の場合、水和に必要な水分が不足するため、種々の内部養生方法により反応潜在性を引き出す研究^{8),9),10),11)}や、低発熱系セメントや混和材等の反応率を向上させる目的でその温度依存性を有効活用する研究¹²⁾などが行われている。

本章では、中深度処分施設への適用を想定し、長期材齢経過後に継続的に高温作用を受ける環境下において、バリア性能の維持、向上を実現するために必要な硬化体の緻密化メカニズムについて追究することを目的として、基礎的な実験検討を行った。具体的には、同施設に適用が想定される配合をベースに、フライアッシュを含む低水結合材比配合が有する材料の反応潜在性に着目し、内部養生による内的要因および高温負荷による外的要因を有効に組み合わせることによって、常温時に残存する未反応粒子の反応潜在性を高温環境下で発現させる水和メカニズムについて検討を行った。常温で緻密な空隙構造を有し、高温環境下でさらに緻密化を実現する手法の開発を目指して、後述する種々の実験結果を体系的に考察し、一連の緻密化メカニズム発現の可能性と課題点を明らかにする。

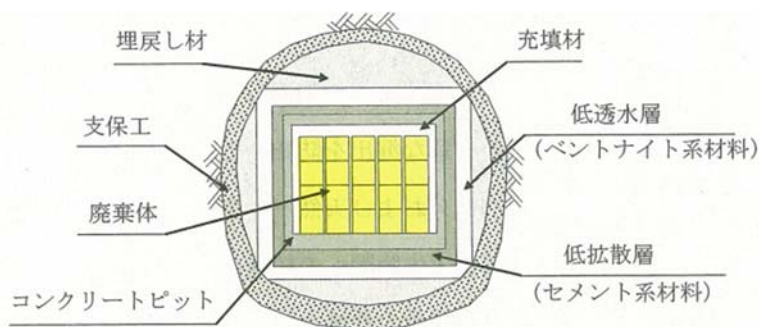


図 2-1 中深度処分施設の構成概念図⁶⁾

2.2. 実験概要

2.2.1. 配合種類

中深度処分施設の低拡散層への適用が想定される配合案を参考までに表 2-1 に示す¹³⁾。水結合材比 (W/B) は 45%，フライアッシュ置換率 (以下「FA」という) は 30%である。また、材料分離抵抗性の向上やアルカリ骨材反応やタマサイト劣化の防止を目的として、石灰石微粉末および石灰砕砂 (以下「LP」および「LS」という) を使用する計画¹⁴⁾となっている。

一方、本実験で設定した配合を表 2-2 に示す。使用したセメントの化学組成を表 2-3 に、化学組成をもとに Bogue 式を用いて算出したセメントの鉱物組成を表 2-4 に、使用材料の物性を表 2-5 に、それぞれ示す。なお、シリーズ 3 以外では、石灰石微粉末および石灰砕砂を使用せず、細骨材に陸砂を用いた。これは、石灰系の材料を使用した場合、微粒分によるセメントクリンカーの水和反応の促進¹⁵⁾や AFm 相の生成^{16),17)}に伴う空隙構造形成に及ぼす影響が懸念されることから、内部養生に起因する水和促進効果を分離評価することが難しいと考えたためである。また、膨張材についても、空隙構造形成に及ぼす影響が大きいことから、本実験では使用しないこととした。

シリーズ 1, 2 の設定は、人工軽量細骨材 (以下「ALS」という) の混合による内部養生効果の有無が、後発的な組織の緻密化の違いに現れることを期待して、自己乾燥が進む W/B=30%の低水セメント比配合とした。シリーズ 2 では、シリーズ 1 に対し、細骨材容積の 20%を膨張性頁岩を原料とする非造粒型の市販の ALS で置換した。ALS は、数日間水中浸漬し、飽水させた状態で練り混ぜに用いた。なお、使用した ALS はアルカリ骨材反応や有害化学反応を生じないことが確認されたものである。

一方、シリーズ 3, 4 の設定は、表 2-1 と同等の模擬配合を想定している。W/B=45%でも、常温時に残存する未反応粒子の反応潜在性を高温環境下で発現できるかを検証する目的で実施する。また、両配合を比較することにより、石灰石微粉末および石灰砕砂の使用が、モルタルの強度特性や硬化体の組織形成に及ぼす影響を確認する。

表 2-1 中深度処分施設の低拡散層への適用が想定されるモルタル配合案 (参考) ¹³⁾

配合種別	W/B (%)	FA/B (%)	スラングフロー (mm)	空気量 (%)	使用材料および単体量 (kg/m ³)					
					水 W	粉体 P			細骨材 S	
						結合材 B			石灰石微粉末 LP	石灰砕砂 LS
						低熱セメント LPC	フライアッシュ FA	膨張材 LEX		
D-LP45	45	30	650±50	2.5±1.5	230	338	153	20	230	1,279

表 2-2 作製したモルタル供試体の配合およびフレッシュ性状

配合種別	W/B (%)	FA/B (%)	スラングフロー (mm)	空気量 (%)	使用材料および単体量 (kg/m ³)						
					水 W	粉体 P			細骨材 S		
						結合材 B		石粉 LP	石灰砕砂 LS	陸砂 S1	人工軽量細骨材 ALS
						LPC	FA				
シリーズ 1	30	30	650±50	2.5±1.5	182	425	182	0	0	1,518	0
シリーズ 2	30				182	425	182	0	0	1,214	212
シリーズ 3	45				230	358	153	230	1,287	0	0
シリーズ 4	45				230	358	153	0	0	1,480	0

表 2-3 低熱ポルトランドセメントの化学組成

Ig.loss (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O _{eq} (%)	Cl ⁻ (ppm)	Total (%)
0.74	26.63	2.63	2.96	63.0	0.63	2.33	0.20	0.29	0.39	30	99.4

表 2-4 低熱ポルトランドセメントの鉱物組成

C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₃ A (%)	C ₄ AF (%)	CaSO ₄ (%)
25.5	57.2	2.0	9.0	4.0

表 2-5 使用材料の物性

材料	記号	概要
セメント	LPC	低熱ポルトランドセメント 密度=3.22g/cm ³ , 比表面積=3,510cm ² /g
フライアッシュ	FA	Ⅱ種:密度=2.29g/cm ³ , 比表面積=3,920cm ² /g
石灰石微粉末	LP	密度=2.70g/cm ³ , 比表面積=5,180cm ² /g
細骨材	LS	石灰砕砂: 表乾密度=2.67g/cm ³ , 絶乾密度=2.64g/cm ³ , FM=2.54, 吸水率: 1.17%
	S1	陸砂: 表乾密度=2.61g/cm ³ , 絶乾密度=2.55g/cm ³ , FM=2.55, 吸水率: 2.30%
人工軽量細骨材	ALS	表乾密度=1.82g/cm ³ , 絶乾密度=1.58g/cm ³ , FM=2.58, 吸水率=14.9%
混和剤	SP	高性能 AE 減水剤 (標準形), カルボキシル基含有ポリエーテル系化合物
	As	空気量調整剤, ポリアルキレングリコール誘導体

細骨材の粒度分布の比較を図 2-2 に示す。ALS は陸砂に比べ 0.15mm 以下の微粒分が多く 0.3~1.2mm の細粒分は少ないが、陸砂に対し容積比 20% で混合した粒度分布は陸砂 100% のものとほぼ同様である。石灰砕砂は、陸砂に比べ細粒分が少なく粗粒分が多い。

各配合の練り混ぜには、容量 50L の強制二軸ミキサを使用し、練り上がり 5 分後のスランプフローが 650±50mm、空気量が 2.5±1.5% となるよう混和剤添加量を決定した。供試体は φ5×H10cm の円柱供試体を主とし、24 時間で脱型後、材齢 7 日まで 20℃湿布養生し、その後材齢 91 日まで 20℃封緘養生を継続した。

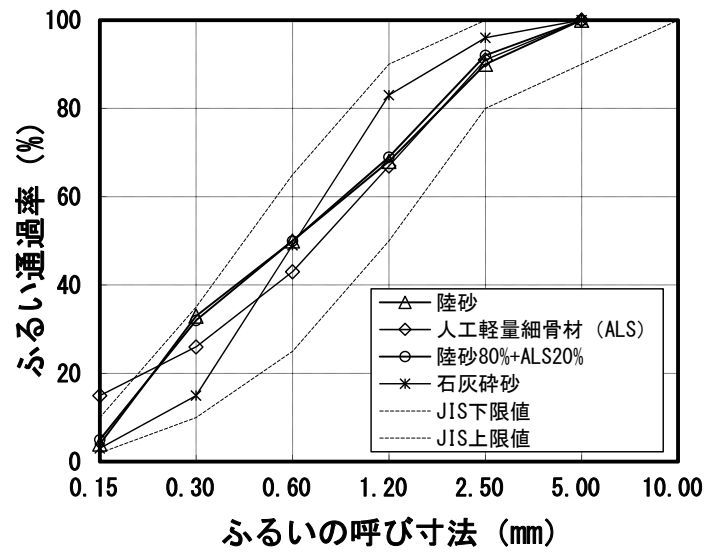


図 2-2 細骨材の粒度分布の比較

2.2.2. 環境条件および試験項目

各環境条件，試験項目ならびに試験実施材齢を表 2-6 に示す。環境条件の設定にあたっては，中深度処分施設のセメント系人工バリアへの作用が想定される温度や時期を考慮した。

シリーズ 1, 2 では，材齢 91 日以降も 20℃封緘養生を継続するケース A，既往の研究事例³⁾との比較を目的に材齢 91 日より 60℃90%RH に曝露するケース C，ケース C よりさらに水和が進展した長期材齢からの後発的水和の発現性確認を目的としたケース 2B, 2C (材齢 273 日より 60℃封緘もしくは 60℃90%RH に曝露) を設定した。高温封緘ケース 2B では，外部環境との水分移動がなく，2C と比較して高温負荷や ALS に起因する内在水分の移動・再分配による挙動のみを考察をすることができる。

一方，シリーズ 3, 4 では，割裂引張強度試験を試験項目に加えた。これは，骨材に石灰石を使用した場合，高温負荷時に骨材とペーストマトリックスの線膨張係数の差に起因して生じる微視的溫度応力により引張強度が低下するとの研究事例¹⁸⁾があることから，本実験においてもその影響を確認するためである。なお，環境条件は，ケース A およびケース C の 2 種類とした。

また，シリーズ 1~3 については，表 2-6 に示す試験項目に加え，20℃封緘養生を継続した供試体 (養生ケース A)，および材齢 91 日より 60℃90%RH に曝露した供試体 (養生ケース C) を用いて，材齢 182 日より後述する各種試験法に基づき塩化物イオンの拡散特性を測定した。

表 2-6 環境条件，試験項目ならびに試験実施材齢

Environmental conditions		Ages (days)							Remarks		
		7d	91d	119d	182d	273d	301d	364d			
Series 1 & 2	A (Sealed at 20°C throughout)	Cured under wet condition	C	C,M,TG,X	C,M,TG	C,M,TG,X	C,M,TG	C,TG	C,M,TG,X	D(at given ages)	
	C (exposed to 60°C, 90%RH after 91days)		Sealed at 20°C until 91days		C,M,TG	C,M,TG,X	---	---	C,M,TG,X		
	2B (exposed to 60°C under sealing after 273days)		Sealed at 20°C until 273days						C,M,TG	C,M,TG,X	
	2C (exposed to 60°C, 90%RH after 273days)								C,M,TG	C,M,TG,X	D(at given ages)
Series 3 & 4	A (Sealed at 20°C throughout)		C,S	C,S,M,TG	C,S,M,TG	---	---	---	C,S,M,TG	D(at given ages)	
	C (exposed to 60°C, 90%RH after 91days)		Sealed at 20°C until 91days		C,S,M,TG	---	---	---	C,S,M,TG	D(at given ages)	

【Abbreviation of experiments】

C: Compressive strength test
TG: TG-DTA
S: Split tensile test

M: Mercury Intrusion Porosimetry
X: XRD
D: Weight measurement of dewater

2.3. 実験方法

2.3.1. 圧縮強度試験

JSCE G 505 に準拠して試験を行った。供試体の大きさはφ5cm×H10cm，結果は3本の平均値である。なお，60°C曝露を伴うケースについては，事前検討により保温材を二重巻きにした状態で供試体中心温度が室温まで低下する時間を確認し，同様の方法で同時間を掛けて徐冷した後，供試体表面を研磨し，圧縮強度試験を行った。

2.3.2. 質量変化測定

配合および環境条件の違いが20°C封緘養生後の水分逸散性状に及ぼす影響を確認するため，各条件に曝露後の所定材齢において質量変化を測定した。供試体の大きさは4×4×16cm，結果は3本の平均値である。

2.3.3. 割裂引張強度

JIS A 1113 を参考に試験を行った。供試体の大きさはφ5cm×H10cm，結果は3本の平均値である。なお，60°C曝露を伴うケースについては，圧縮強度試験の供試体と同様に，室温まで徐冷した後，割裂引張強度試験を行った。

2.3.4. 空隙径分布測定

配合および環境条件の違いが空隙構造に及ぼす影響を確認するため，水銀圧入式ポロシメータによる分析を実施した。各材齢での測定用に2本ずつ作製した円柱供試体中央部から，タガネで約5mmの小片を個別に採取し，48時間アセトン浸漬後，2週間以上D乾燥して分析に用いた。結果は，個別に採取した2試料の平均値である。

最大加圧は円筒形空隙仮定で3nmに相当する約400MPaまでとし，最大圧まで加圧後一旦0.25MPaまで除圧し，再度同過程を繰り返した。空隙構造の評価にあたっては，吉田らの研究¹⁹⁾を参考に，初期加圧過程で得た分布を全空隙径分布，除圧後の再加圧過程で得た分布を連続空隙径分布として区別して評価した。

2.3.5. 示熱熱重量分析，粉末 X 線回折分析

水和の進展を確認するため示差熱重量 (TG/DTA) 分析を，水和生成物の鉱物組成の変化を確認するため粉末 X 線回折 (XRD) 分析をそれぞれ実施した。両分析には空隙径分布測定用に採取した小片の近傍から同様に小片を採取し，アセトン浸漬後 D 乾燥した後 (XRD 用は D 乾燥せず) 微粉碎した試料を用いた。TG/DTA 分析の昇温速度は 20°C/min とし，室温 (約 20°C) から 1000°C まで昇温した。基準物質には α -Al₂O₃ を用い，N₂ 雰囲気ガス環境下で分析を行った。結果は 2 試料の平均値である。

2.3.6. 走査型電子顕微鏡観察

ALS の界面周辺や骨材内部へのセメント水和物の析出状況を確認するため，走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を実施した。材齢 364 日経過後，シリーズ 2 の各養生ケースについて供試体中心部より試料を数片割裂採取し，プラチナ蒸着して観察を行った。

2.3.7. 塩化物イオンの拡散特性

(1) 電気泳動試験

モルタル中で定常状態にある塩化物イオンの実効拡散係数を取得するため，シリーズ 1~3 の養生ケース A および C を対象に，「電気泳動法によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法 (案)」(JSCE-G571-2010) を参考に試験を行った。

供試体は，各養生条件下で材齢 182 日まで経過したものを使用し，図 2-3 のように ϕ 10cm×H20cm の円柱供試体から厚さ 25mm の電気泳動試験用の円盤型供試体 3 体を乾式のダイヤモンドカッタで切り出して作製した。作製した 3 体のうち，2 体を以下の電気泳動試験に使用し，残り 1 体は 2 体で測定した実効拡散係数にばらつきが生じた場合に追加試験を行うための予備供試体とした。本試験では，試料がモルタルであり粗骨材の影響を受けないこと，また，水結合材比が 30% と小さいことから，供試体厚さを標準の 50mm ではなく 25mm とすることにより，1 体あたりの試験に要する試験期間の短縮を図った。また，各ケースの試験数を 2 体とすることにより総試験期間の短縮を図り，試験体間で試験開始材齢が大きく異ならないよう配慮した。

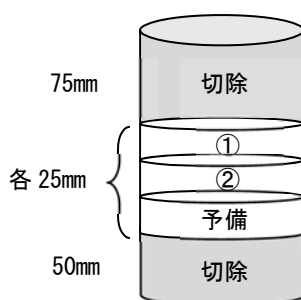


図 2-3 供試体の作製方法 (電気泳動試験)

円盤供試体は，室内乾燥させた後，円周面をエポキシ樹脂塗料で被覆した。エポキシ樹脂硬化後，円盤供試体を真空デシケータ内で水没させ真空飽和処理を行った。その後，ただちに電気泳動セルに設置し，セル内溶液には，陰極側が 0.5mol/l の塩化ナトリウム水溶液，陽極側が 0.3mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を使用した。

電気泳動試験は、温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の恒温室内で、直流安定化電源で直流定電圧 15V を電極間へ印加し、陽極側の塩化物イオン濃度の増加割合が一定になる定常状態まで継続した。なお、両極のセル溶液中の塩化物イオン濃度の測定は、それぞれの溶液の一部 ($5 \sim 10\text{ml}$) を採取し、その塩化物イオン濃度を JIS K 0101 に準拠して測定することにより実施した。

定常状態における塩化物イオンの流速は、式 2.1 により表される。

$$J_{cl} = \frac{V^H}{A} \cdot \frac{\Delta c_{cl}^H}{\Delta t} \quad \text{式 2.1}$$

ここで、 J_{cl} : 塩化物イオンの定常状態における流速 [$\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$]、 V^H : 陽極側の溶液体積 [L]、 A : 供試体断面積 [cm^2]、 $\Delta c_{cl}^H / \Delta t$: 陽極側塩化物イオン濃度の増加割合 [$(\text{mol}/\text{l})/\text{年}$] である。

また、モルタルの塩化物イオンの実効拡散係数は、式 2.2 により表される。

$$D_e = \frac{J_{cl} \cdot R \cdot T \cdot L}{|Z_{cl}| \cdot F \cdot C_{cl} \cdot (\Delta E - \Delta E_c)} \times 100 \quad \text{式 2.2}$$

ここで、 D_e : 実効拡散係数 [$\text{cm}^2/\text{年}$]、 R : 気体定数 [$8.31\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]、 T : 絶対温度測定値 [K]、 Z_{cl} : 塩化物イオンの電荷 [$=-1$]、 F : ファラデー定数 [$96,500\text{C}/\text{mol}$]、 C_{cl} : 陰極側の塩化物イオン濃度測定値 [mol/l]、 $\Delta E - \Delta E_c$: 供試体表面間の測定電位 [V]、 L : 供試体厚さ [mm] である。

なお、上記に基づき得られた D_e は、各試験ケースについて 2 本の平均値とする。

(2) 一面浸漬試験

非定常状態にある塩化物イオンの拡散係数を取得するため、シリーズ 1, 2 の養生ケース A および C を対象に、「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法 (案)」（JSCE-G572-2010）を参考に試験を行った。

供試体は、各養生条件で材齢 182 日まで経過した $4\text{cm} \times 4\text{cm} \times 16\text{cm}$ の供試体を各 3 本使用し、各供試体の長軸両端面から 4cm を除いた長さ 8cm のものを作製した。室内で乾燥後、底面 1 面のみを残してエポキシ樹脂塗料で被覆する。供試体はシリーズ (配合) ごとに分けて、温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、濃度 10% の塩化ナトリウム水溶液中に、6 ヶ月間、被覆していない開放面全面が常時溶液に接するよう完全に浸漬し、密閉できる容器の中に静置する (図 2-4 参照)。

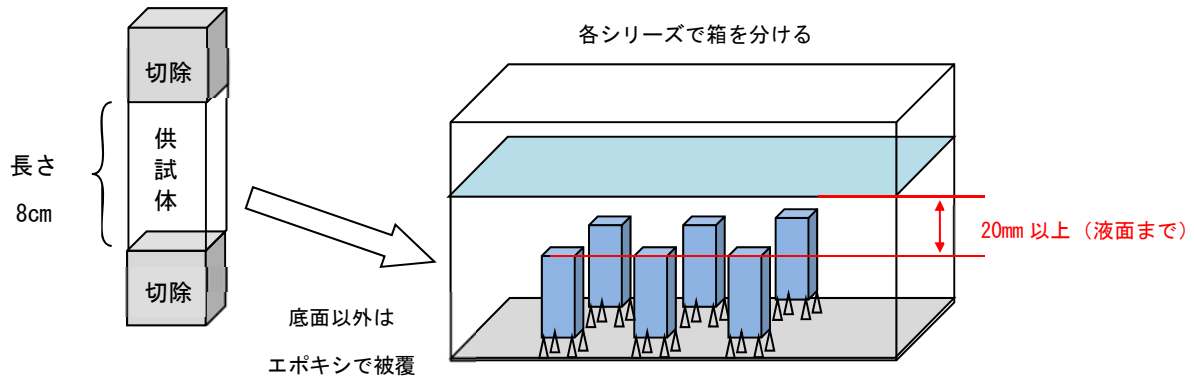


図 2-4 供試体の作製方法と浸漬方法（一面浸漬試験）

浸漬試験が終了した供試体は、開放面に付着している塩化物イオンおよび被覆したエポキシ樹脂を取り除き、図 2-5 に示す集じん機を付属したグラインダーを用いてドライな状態で試料を切削回収した。塩化物イオンの測定は、JIS A 1154 に規定する「全塩化物イオン分布の測定方法」に準じて、底面から塩化物イオンが検出されない浸透深さまで、最小2mm 間隔で電位差滴定法により濃度を測定した。



図 2-5 試料の切削回収に用いた集じん機付属のグラインダー

見掛けの拡散係数は、式 2.3 に示すフィックの第 2 法則に基づいた拡散方程式の解を用いて、供試体ごとに各深さ位置で測定された全塩化物イオンの値を回帰分析し、浸漬試験によるモルタル表面の全塩化物イオン (C_{a0}) ならびに塩化物イオンの見掛けの拡散係数 (D_{ap}) を同時に算出した。

$$C(x, t) - C_i = C_{a0} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{0.1x}{2\sqrt{D_{ap} \cdot t}} \right) \right\} \quad \text{式 2.3}$$

ここで、 x : 暴露面から全塩化物イオンを測定した箇所までの距離[mm], t : 浸せき期間[年], $C(x, t)$: 距離 x [mm], 浸せき期間 t [年]において測定されたモルタルの単位質量あたりの全塩化物イオン[%], C_{a0} : 浸せき試験によるモルタル表面の全塩化物イオン[%], C_i : 初期に含有されるモルタルの単位質量あたりの全塩化物イオン[%], D_{ap} : 浸せき試験による見掛けの拡散係数[$\text{cm}^2/\text{年}$], erf : 誤差関数である。

ただし、

$$\operatorname{erf}(s) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^s e^{-\eta^2} d\eta \quad \text{式 2.4}$$

なお、上記に基づき得られた C_{a0} ならびに D_{ap} は、各試験ケースについて 3 本の平均値とする。

(3) 固着特性測定

以下の測定方法²⁰⁾に従い、シリーズ 1, 2 の養生ケース A および C を対象に、固相乾燥質量当りの塩化物イオンの固着量と間隙溶液中の自由塩化物イオンの関係を取得する。

a. 試料の準備

- ・ 一面浸漬試験用と同様の手順で、高さ 8cm の供試体 3 本作製する。
- ・ 高さ 8cm の供試体を高さ 2cm ずつスライスし、計 12 枚のスライス試料を作製する。
- ・ 作製したスライス試料 12 枚を 40°C で 3 日間乾燥させる。
- ・ スライス試料を 2 枚 1 セットとし、6 セットに分けて、試料を粉砕する。
- ・ 試料は最大粒径が 2.5mm, 1.25mm 以下の粒子の重量割合が 50% 以上となるように粉砕する。
- ・ 粉砕した 6 セットの試料を、NaOH 飽和溶液を入れたデシケータ内 (RH9%) に静置し、重量が安定する (重量の日変化が 1/1000 となる) まで乾燥を続ける。

b. 試験手順

- ・ 乾燥させた 6 セットの試料を、100g ずつなるべく正確に測り取り、各質量 $M_1 \sim M_6$ [g] を記録する。
- ・ 0.1M の NaOH 溶媒に、モル数が異なる 6 種類の NaCl (0M, 0.05M, 0.25M, 0.50M, 1.00M, 1.50M) を加えた 6 種類の溶液を作製する。
- ・ 6 種類の NaCl 溶液の体積 $V_1 \sim V_6$ [ml] を測定し、用意した 6 セットの試料を加えて、 $21 \pm 2^\circ\text{C}$ で 2 ヶ月間密閉した状態で静置する。
- ・ 同様に、試料を加えていない 6 種類の溶液を保管する。

c. 測定方法

- ・ 試料を含む溶液を濾過して、6 種類の溶液をそれぞれ抽出する。
- ・ 6 種類の溶液について各 3 回滴定を行い、試験後の塩化物イオン濃度 [mol/l] の平均値を求める ($C_{\text{final-average}}(1) \sim (6)$)。
- ・ 同様に、試料を含まない 6 種類の溶液について、初期の塩化物イオン濃度 [mol/l] の平均値を求める ($C_{\text{initial-average}}(1) \sim (6)$)。
- ・ 固相乾燥質量当りの塩化物イオンの固着量 [g/g] を、式 2.5 より算出する

$$m_b(i) = \frac{(C_{\text{initial-average}}(i) - C_{\text{final-average}}(i)) \times V_i}{1000} \times \frac{35.5}{M_i} \quad \text{式 2.5}$$

ここで、 $m_b(i)$: i 種類目の固相乾燥質量当りの塩化物イオンの固着量[g/g], $C_{initial-average}(i)$: i 種類目の初期の塩化物イオン濃度の平均値[mol/l], $C_{final-average}(i)$: i 種類目の試験後の塩化物イオン濃度の平均値[mol/l], V_i : i 種類目の NaCl 溶液の体積[ml], M_i : i 種類目の乾燥試料の質量[g]である。

d. 評価方法

- ・ 各試験ケースについて、 $(C_f(i), m_b(i))$ あるいは $(C_f(i), C_b(i))$ の関係を 6 点プロットする。
- ・ つづいて、両者の相関関係 (勾配) より、式 2.6 に示す、一面浸漬試験から得た見掛けの拡散係数 (D_{ap}) から実効拡散係数 (D_{e_cal}) に変換する係数 C_{oef} を算出する。

$$D_{e_cal} = \left(\phi + \rho \frac{dm_b}{dC_f} \right) \cdot D_{ap} = \phi \cdot \left(1 + \frac{dC_b}{dC_f} \right) \cdot D_{ap} = C_{oef} \cdot D_{ap} \quad \text{式 2.6}$$

ここで、 D_{e_cal} : 計算により求められる塩化物イオンの実効拡散係数[cm²/年], D_{ap} : 一面浸漬試験により求められる塩化物イオンの見掛けの拡散係数[cm²/年], ϕ : 塩化物イオンが通過可能な空隙の空隙率[-], C_b : モルタル中で固定化された塩化物イオンの濃度, C_f : モルタル中の自由塩化物イオン濃度 (=固定化後の浸漬溶液の塩化物イオン濃度 $C_{final_average}$), C_{oef} : 空隙率と固定化特性に依存する係数である。

- ・ 一方、土木学会 2010 年制定コンクリート標準示方書[規準編]²¹⁾には、以下の関係が示されている。

$$D_{ae} = k_1 \cdot k_2 \cdot D_e = \frac{1}{\phi} \cdot \left(1 - \frac{C_b}{C_{total}} \right) \cdot D_e \quad \text{式 2.7}$$

ここで、 D_{ae} : 電気泳動試験による実効拡散係数から換算した見掛けの換算係数[cm²/年], D_e : 電気泳動試験による実効拡散係数[cm²/年], k_1 : コンクリート表面におけるコンクリート側、陰極側溶液側それぞれの塩化物イオン濃度の釣り合いに関わる係数, k_2 : セメント水和物中への塩化物イオンの固定化現象に関わる係数, C_{total} : コンクリート中の全塩化物イオン濃度である。

以上より、上記測定により直接測定した C_{oef} および電気泳動試験から得た D_{ae} , 一面浸漬試験から得た D_e を用いて計算で求めた $k_1 k_2$ を比較し、両者の整合性について確認する。

2.4. 実験結果および考察

以下では、配合種別、養生ケース、試験材齢を組み合わせることにより、結果の凡例を例えば「1-A-91d」のように表記する。

2.4.1. 圧縮強度

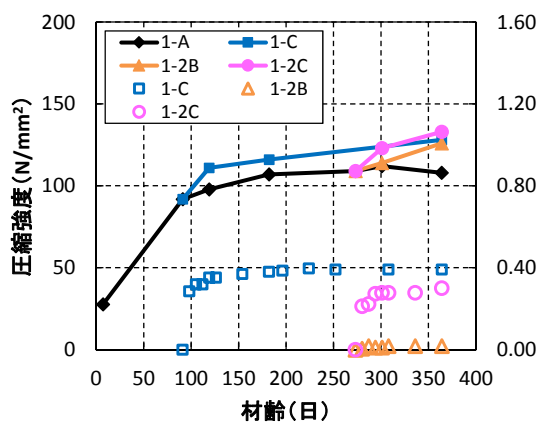
(1) 圧縮強度および質量減少率の経時変化

圧縮強度および質量減少率の経時変化を図 2-6 に示す。図中の白抜きプロットは、60°C環境曝露直前の供試体質量に対する各材齢の質量減少率である。

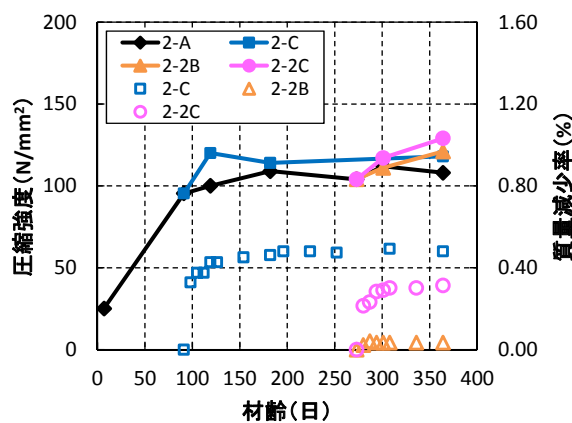
シリーズ 1, 2 を比較すると、養生ケース A の圧縮強度は、材齢 182 日以降いずれも横ばいであり、両者に有意な差は見られない。一方、養生ケース C について比較すると、両者とも高温負荷後に大きく強度増加するが、1-C は以後も継続的に強度増加するのに対し、2-C の強度は 120N/mm² 付近で頭打ちである。両配合の違いは ALS の有無のみであることから、2-C では ALS の骨材界面周辺あるいは骨材自身がペーストマトリクス部の強度に比べて弱部となり破壊している可能性が高いと考えられる。これに対し、材齢 273 日より高温負荷した養生ケース 2B, 2C では、両配合とも材齢 364 日で養生ケース C と同等以上の強度を発現しており、強度増加は 2C>2B である。2-2B, 2-2C では、2-C の頭打ち強度を超えていることから、ALS の骨材界面周辺や骨材内部に水和物が密に析出することで周囲のペーストマトリクス部と同等以上の強度に達した可能性が示唆される。質量減少率に着目すると、シリーズ 2 の内在水量はシリーズ 1 に比べ ALS の吸水率分 (単位容積換算で 27.5kg/m³) だけ多いにも関わらず、1-2C と 2-2C は同等となっており、2-2C では、封緘期間の延長により内在水が供試体内部に多く閉じ込められ、ALS の骨材界面周辺や骨材内部の強度増加に寄与したことが推察される。

シリーズ 3, 4 を比較すると、シリーズ 3 の方が圧縮強度は大きく、60°C90%RH 直後の質量減少率も小さい。3-A の圧縮強度は、材齢 119 日までは 1-A および 2-A とほぼ同等の強度を示しており、これは石灰石微粉末 (LP) の混合による緻密な空隙構造に由来すると考えられる (2.4.3 参照)。一方、両シリーズともに、養生ケース A と C で圧縮強度の増進に大差はなく、高温負荷による強度増進は認められない。

なお、ここで示した圧縮強度試験結果に関する考察については、次項以降にて、空隙構造変化および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果から体系的に検証する。



(a) シリーズ 1



(b) シリーズ 2

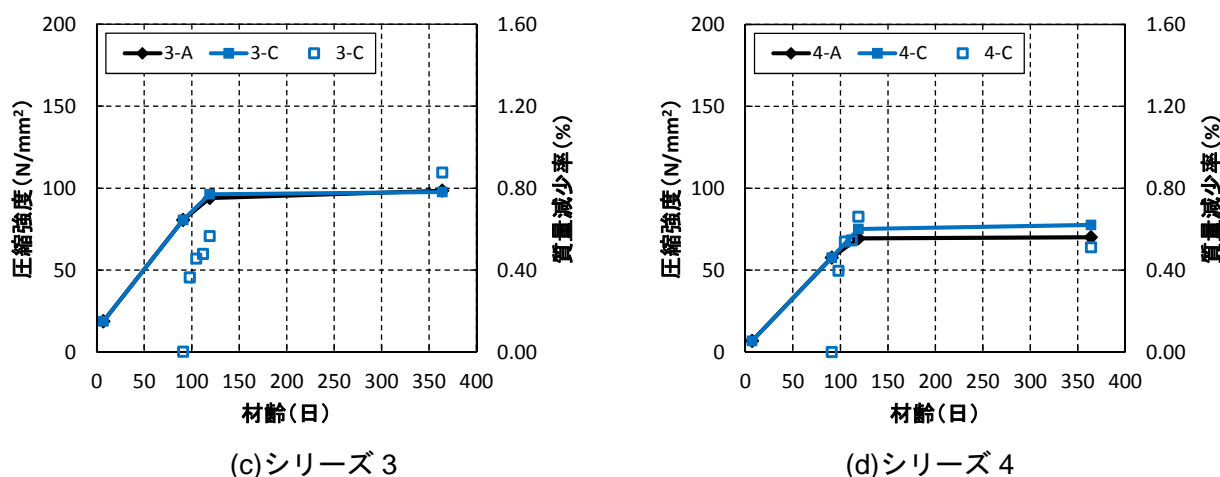


図 2-6 材齢と圧縮強度、質量減少率の関係

(2) 温度時間関数を用いた圧縮強度発現の推定

各種セメント硬化体の圧縮強度は養生温度や材齢に依存し、湿潤養生に対して積算温度や等価材齢を用いた温度時間関数で一義的に表現しうることが一般的に知られているが^{22),23),24)}、気中や封緘養生の場合にも同様に表現できることを示した事例もある^{25),26)}。

そこで、高温環境への曝露開始材齢および条件を複数変化させたシリーズ 1, 2 の配合を対象に、各種養生条件での圧縮強度を温度時間関数を用いて整理し、常温・高温養生の影響を一義的に扱う温度時間関数を用いた強度発現推定の適用可能性について考察を加える。

積算温度と圧縮強度の関係を式 2.8²²⁾に基づき整理した。両者の関係を図 2-7 に示す。

$$M = \sum_{z=1}^n (\theta_z + 10) \quad \text{式 2.8}$$

ここで、 M : 積算温度[DD]、 z : 材齢[日]、 θ_z : 材齢 z 日における日平均気温または日平均コンクリート温度[°C]である。

まずシリーズ 1 の結果に着目する。LPC の強度は、 C_2S の水和反応が顕著になる時期から著しく増進するため 250DD 付近で屈折した二直線で表されるとの報告もあるが²⁷⁾、本検討で扱う強度は長期材齢が主であり、養生条件に関わらず両者には良好な相関が認められる。一方で、養生温度により収束強度に差異が見られる点が特徴的である。シリーズ 2 では、前述のようにペーストマトリクス強度が 120N/mm² 付近で ALS 界面周辺あるいは骨材自身が破壊することにより強度一定となる兆候が見られるが、2-2B, 2-2C では再度ペーストマトリクス強度に支配される従来の直線上に移動しており、界面周辺や骨材内部の改質による強度増加の可能性が示唆された。

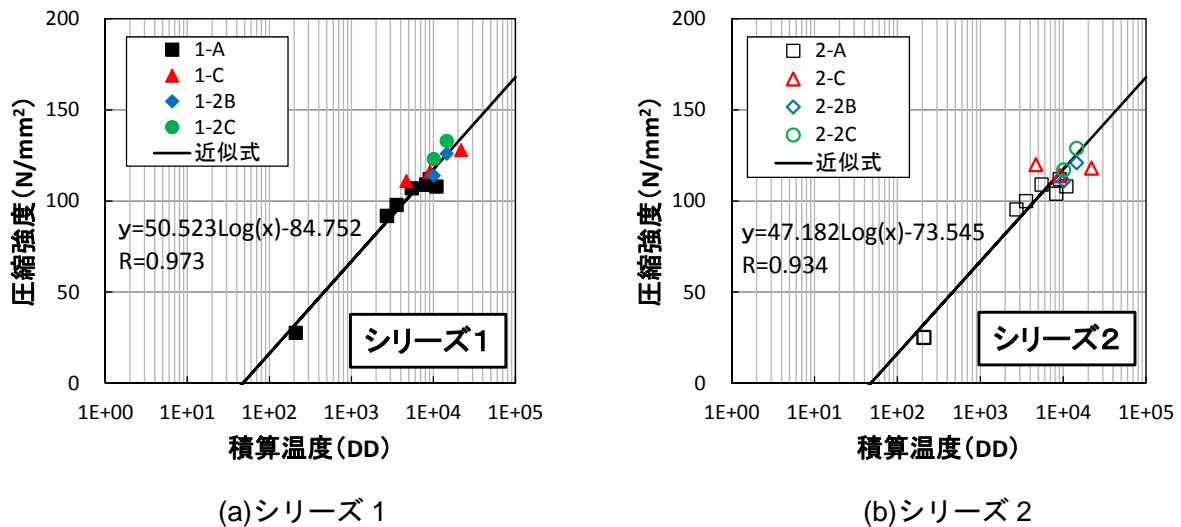


図 2-7 積算温度と圧縮強度の関係

次に、強度の発現勾配や収束傾向を表現できる関数として、見かけの活性化エネルギーに基づく等価材齢（式 2.9）とゴンペルツ曲線（式 2.10）を用いた整理を行った^{23), 28)}。結果を図 2-8 に示す。

$$t_e = \sum \exp\left(\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{293}\right)\right) \cdot \Delta t \quad \text{式 2.9}$$

$$F = F_{int} \cdot \exp(a \cdot t_e^b) \quad \text{式 2.10}$$

ここで、 E ：見掛けの活性化エネルギー[J/mol]、 R ：気体定数[=8.314J/molK]、 T_c ：期間 Δt の間のコンクリートの平均温度[K]、 Δt ：温度 T_c である時間[日]、 F_{int} ：コンクリートの最終到達強度[N/mm²]、 t_e ：等価材齢、 a, b ：定数 である。

図中の標準曲線は、各シリーズについて養生ケース A の材齢 91 日強度から F_{int} を規定し、養生ケース A の各材齢での強度に対して非線形最小二乗法により実験定数 a, b を決定した。また E は規定した標準曲線に対し、全試験結果の等価材齢を回帰させ決定した。

シリーズ 1 の結果に着目すると、1-C は標準曲線よりやや下方に位置するのに対し、1-2B、1-2C は上方に位置している。つまり、後者は 20℃養生時の強度から規定した標準曲線に対して、後発的な水和の進展影響が大きいことを意味している。事前の封緘期間が長いほど高温負荷時に生じる外部への水分逸散は抑制（封緘では遮断）されることから、未反応残存粒子との後発的な水和の進展度の違いにより強度増加に差異が生じたと推察される。一方で、既往の研究²⁴⁾において、標準養生 28 日の圧縮強度が 60N/mm² 程度の LPC モルタルでは、50℃水中養生でも標準曲線上に整理できるとの報告も見られる。したがって、本実験で確認された標準曲線からの乖離は、常温時には硬化体内部に未反応粒子が多く残存しかつすでに緻密な空隙構造が形成された状態にあることを必要条件とし、高温負荷に伴う内部相対湿度の上昇²⁹⁾により滲出した液状水がトラップされて後発的な水和に使われた場合に、特徴的に現れる挙動である可能性が考えられる。ただし、この点については、現時点では推測であり、今後さらに検証する必要がある。

なお、シリーズ2については、ALS 界面や骨材内部の改質程度によって高強度域の強度が支配されるため、特に2-2B、2-2Cで材齢を経過するほど標準曲線からの乖離が大きい。

ALS には自己収縮低減効果が期待されるが、自己収縮が問題となるのは主として低 W/B 配合である。しかしながら、高強度を発現する低 W/B 配合で ALS を含む場合には、改質程度による強度影響が含まれることから、等価材齢によって強度を一義的に推定することは難しいと考えられる。

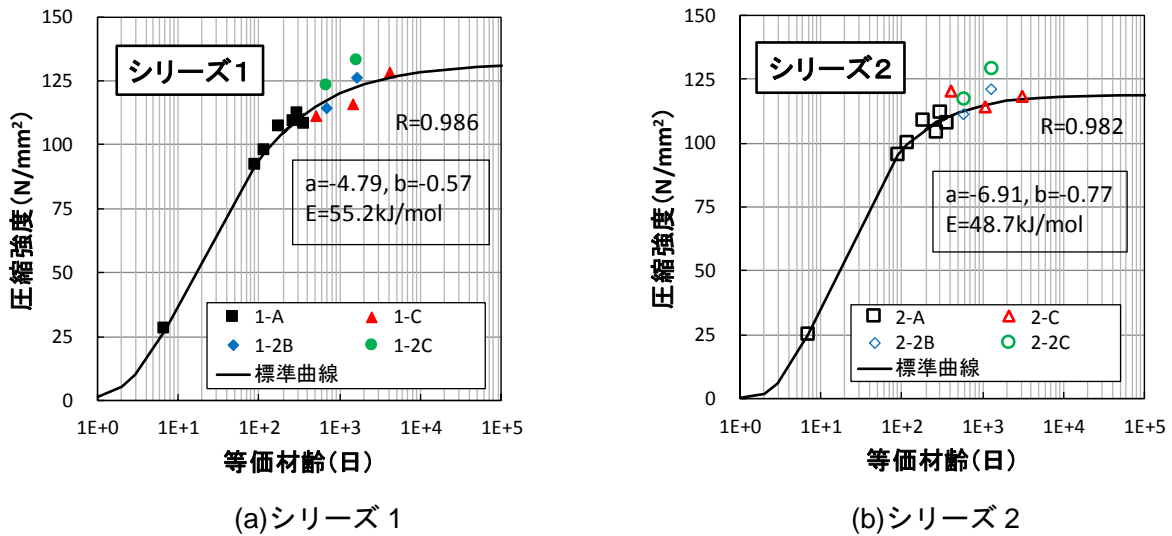


図 2-8 等価材齢と圧縮強度の関係

2.4.2. 割裂引張強度

シリーズ3, 4について、割裂引張強度の試験結果を図 2-9 に示す。3-C の結果に着目すると、材齢 91 日以降の高温負荷後も増加しており、石灰石微粉末 (LP) および石灰砕砂 (LS) の使用による割裂引張強度の低下は見られなかった。

この結果は、骨材とペーストの熱膨張係数の差による微視的温度応力により強度低下を生じるのは石灰石を粗骨材に使用した場合であり、細骨材に使用した場合にはむしろ強度増進効果が現れることを指摘した既往の研究³⁰⁾とも整合している。

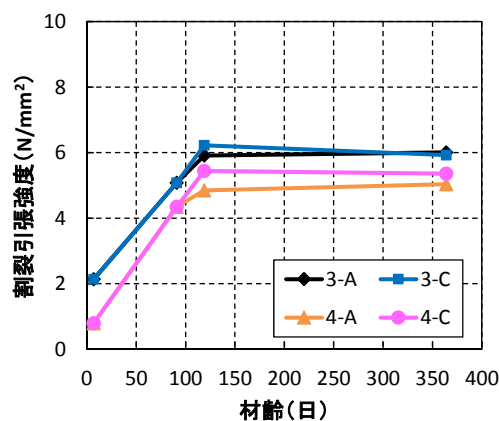


図 2-9 材齢と割裂引張強度の関係

2.4.3. 空隙構造

(1) 空隙構造の経時変化

各シリーズについて、20℃封緘養生を継続した場合（養生ケース A）の全空隙の空隙径分布および累積空隙量の経時変化を図 2-10～図 2-13 に示す。このように全空隙で整理した場合、各シリーズとも材齢経過とともに圧縮強度が増加し（図 2-6）、後述する TG/DTA や XRD 分析結果などからも水和の進展が確認される（図 2-22～図 2-24）にも関わらず、材齢 182 日以降に空隙が粗大化する傾向が見られた。特に低 W/B 配合であるシリーズ 1, 2 では 100～1,000nm の範囲で新たな空隙が頻繁に生じており、これが材齢 182 日以降に共通した特徴であった。

これに対し、水銀の侵入経路である連続的な毛管空隙が限定的である場合、高圧力下的水銀圧入過程で試料が破壊される可能性があるとの指摘³¹⁾や低水セメント比硬化体では同様に 100～1,000nm の範囲で空隙の発生が見られる事例³²⁾もあることから、図 2-10～図 2-13 の結果には水銀圧入過程における段階的な試料の破壊影響が含まれる可能性が考えられた。また、膨張頁岩系の人工軽量粗骨材を用いた研究³³⁾では、人工軽量粗骨材自体が 100～1,000nm の範囲において大きなインクボトル空隙を有し、表層と内部でも空隙構造が異なることが示されている。このことから、本論において全空隙で評価した場合には、試料に含まれる ALS 自体の内部空隙の幾何学および量的な違いによる影響が測定結果に含まれる可能性があり、空隙構造の経時比較やペースト部との分離評価が難しい点も課題であった。そこで、以下では、除圧後の再加圧過程で得た連続空隙による評価を用いて考察することとした。

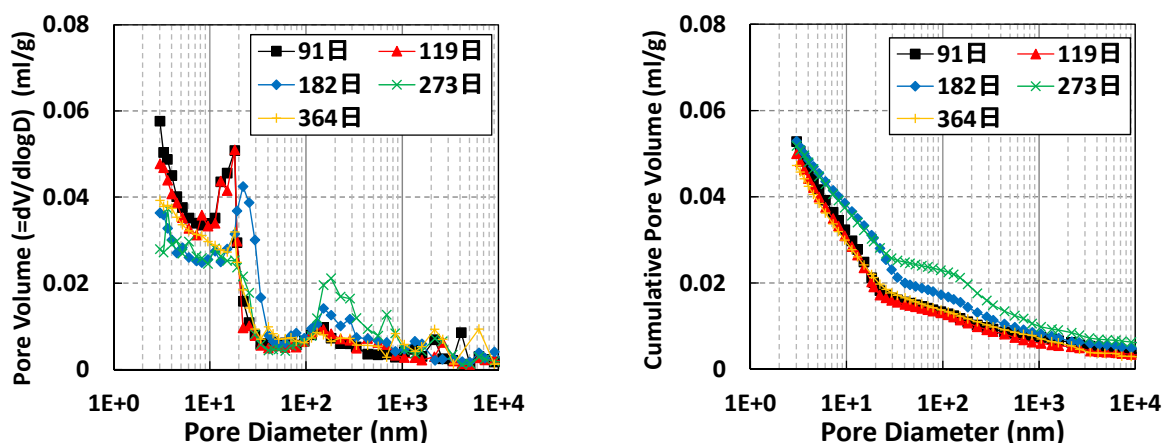


図 2-10 全空隙量の経時変化（シリーズ 1, 20℃封緘）

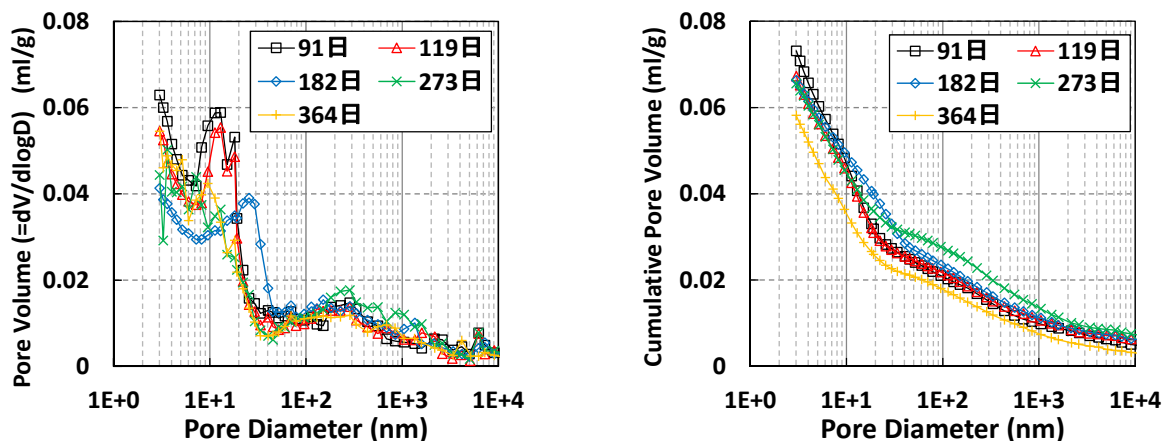


図 2-11 全空隙量の経時変化（シリーズ 2, 20℃封緘）

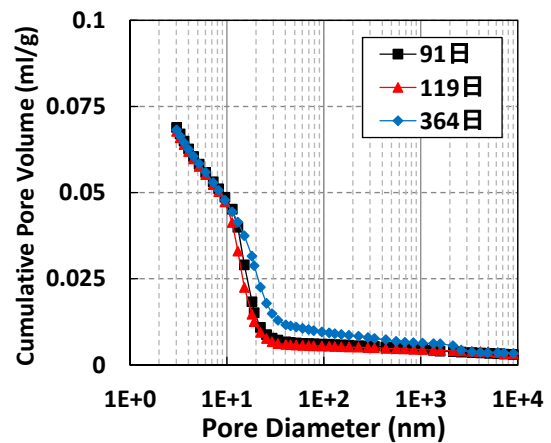
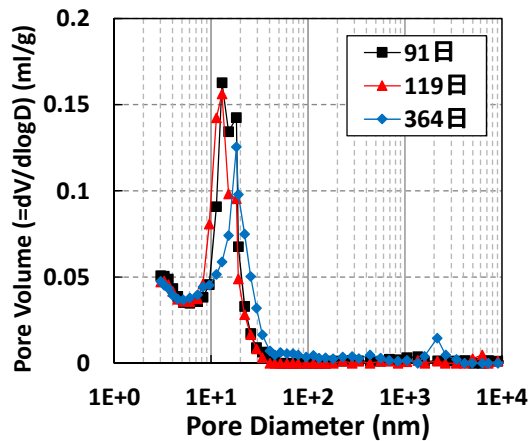


図 2-12 全空隙量の経時変化（シリーズ 3, 20°C封緘）

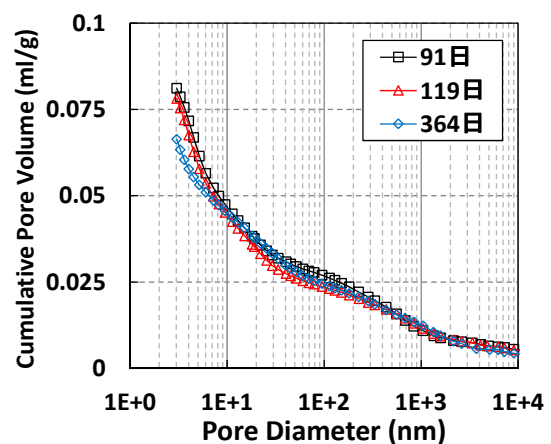
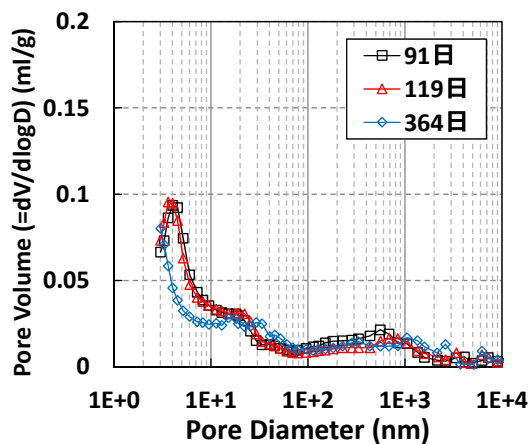


図 2-13 全空隙量の経時変化（シリーズ 4, 20°C封緘）

各シリーズについて、養生ケース A の連続空隙の経時変化を、図 2-14～図 2-17 にそれぞれ示す。なお、累積連続空隙量を示す圧入曲線は、除圧後 (0.25MPa) での空隙量が 0 となるように平行移動したものである。連続空隙で評価した場合、いずれのシリーズでも空隙径分布は経過とともに小径化し、累積空隙量が減少する傾向が見られた。材齢 182 日以降では、主に 50nm 程度以下の空隙が減少しており、後述するポゾラン反応の進展時期と一致している。このような他指標との整合は、連続空隙を用いた評価の妥当性を示唆していると考えられる。

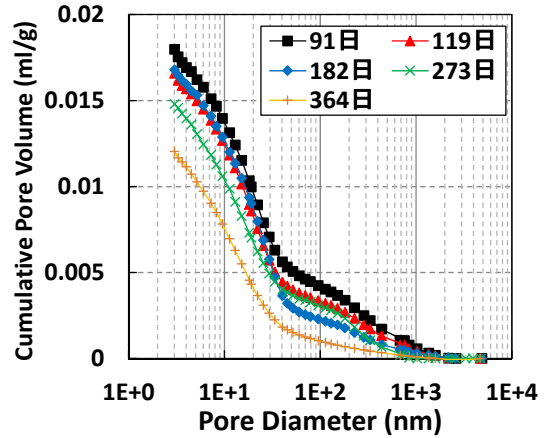
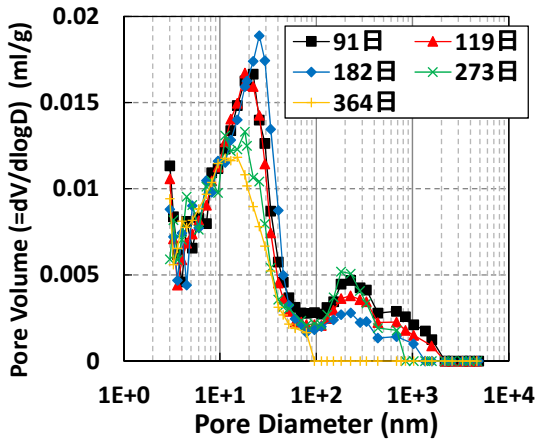


図 2-14 連続空隙量の経時変化 (シリーズ 1, 20°C封緘)

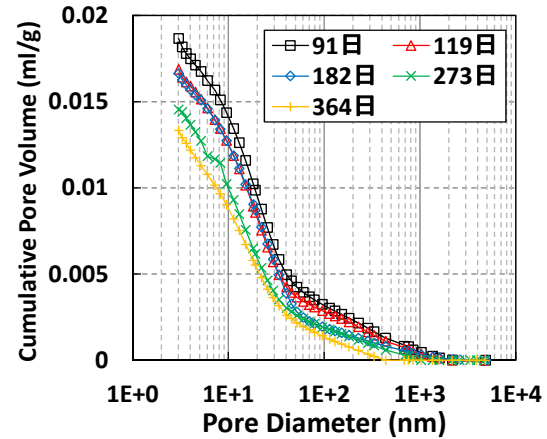
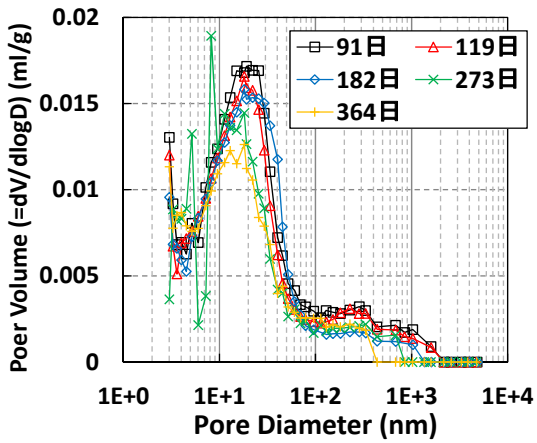


図 2-15 連続空隙量の経時変化 (シリーズ 2, 20°C封緘)

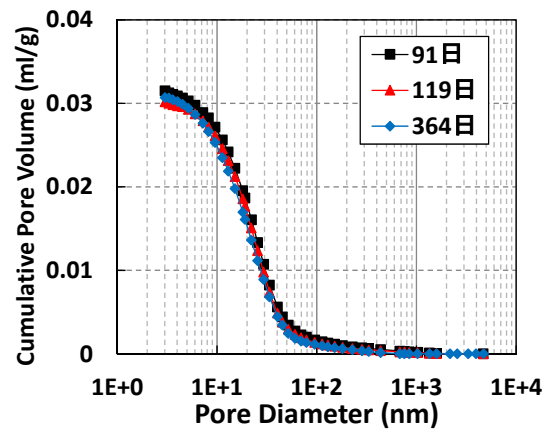
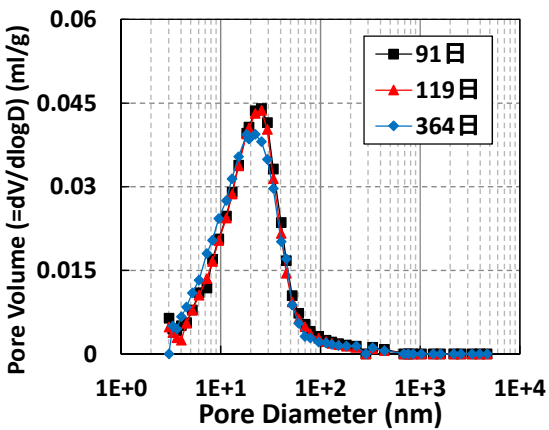


図 2-16 連続空隙量の経時変化 (シリーズ 3, 20°C封緘)

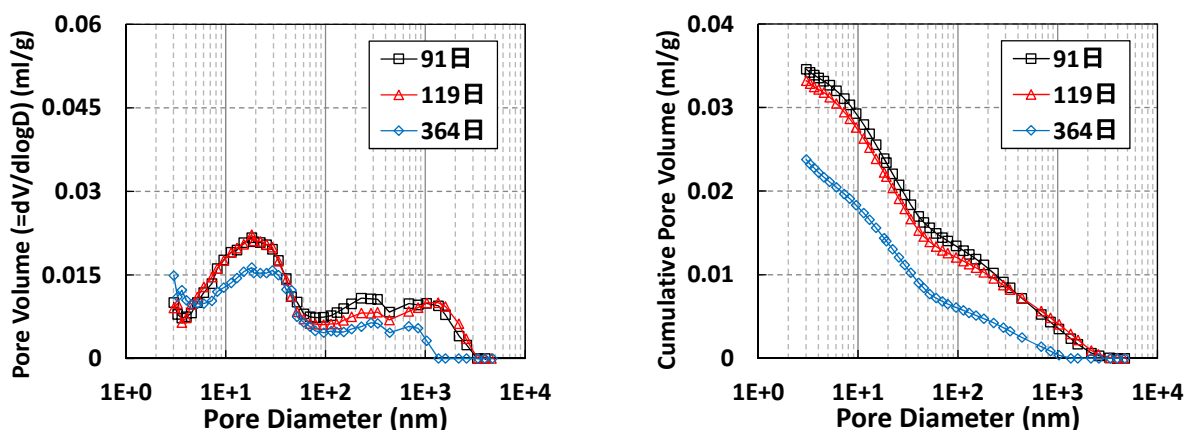


図 2-17 連続空隙量の経時変化（シリーズ 4，20℃封緘）

各シリーズについて、材齢 364 日での累積連続空隙量の養生ケース間比較を図 2-18 に示す。

シリーズ 1, 2 については、高温高湿あるいは高温封緘で養生すると、空隙量が顕著に減少する傾向が認められる。この要因としては、間隙水圧および温度勾配をポテンシャルとする水分流束の発生やインクボトル空隙中の内在水分の逸散、層間水平衡にも変化が生じ、追加反応に寄与する水分が供給されたこと³⁴⁾、残存する LPC や FA の未反応粒子が高温負荷に伴う反応率の向上により反応に寄与したこと¹²⁾、空隙構造形成過程にも温度依存性があり、高温環境では水和物が析出可能な空隙の限界半径が小さくなることにより析出空間が拡大したこと³⁵⁾などが挙げられる。高温を負荷した養生ケース (C, 2B, 2C) 間で比較すると、シリーズ 1 では養生ケース間で大きな違いは見られないが、シリーズ 2 では C の空隙量がやや大きく 2B と 2C は同等であった。要因については、次項で詳細に分析する。

同様に、シリーズ 3 についても、高温高湿で養生すると、空隙量が顕著に減少する傾向が認められる。ただし、シリーズ 1, 2 とは異なり、養生ケース A と C で圧縮強度の差は見られない (図 2-6)。これは、シリーズ 3 は石灰石微粉末を用いており、石灰石微粉末がセメント粒子間に入り込むことで、本来粗大な粒子間骨格が打込み直後から効果的に充填されており、他のシリーズと比較して、高温養生を開始した材齢 91 日時点ですでに圧縮強度に支配的な数十 nm 以上の空隙が極めて少ないことに起因していると考えられる (図 2-10～図 2-13)。一方、シリーズ 4 については、高温高湿養生すると、養生ケース A に比べ、粗大な空隙が多く取り残されることが確認できる。

また、1-A と 2-A の空隙量を比較すると、2-A の方が大きいことが確認できる。前出の研究例³³⁾より、ALS 内にも連続空隙が存在すると容易に推測されること、また後述する SEM 観察結果において、2-A では ALS とペーストの界面に隙間があることが確認されており、これらが空隙量の差として現れていると考えられる。なお、ALS 含有による連続空隙量の個体差については、別供試体から採取した 2 試料ではほぼ一致した結果が得られており影響は小さいと推測されるが、さらなる検証が必要である。

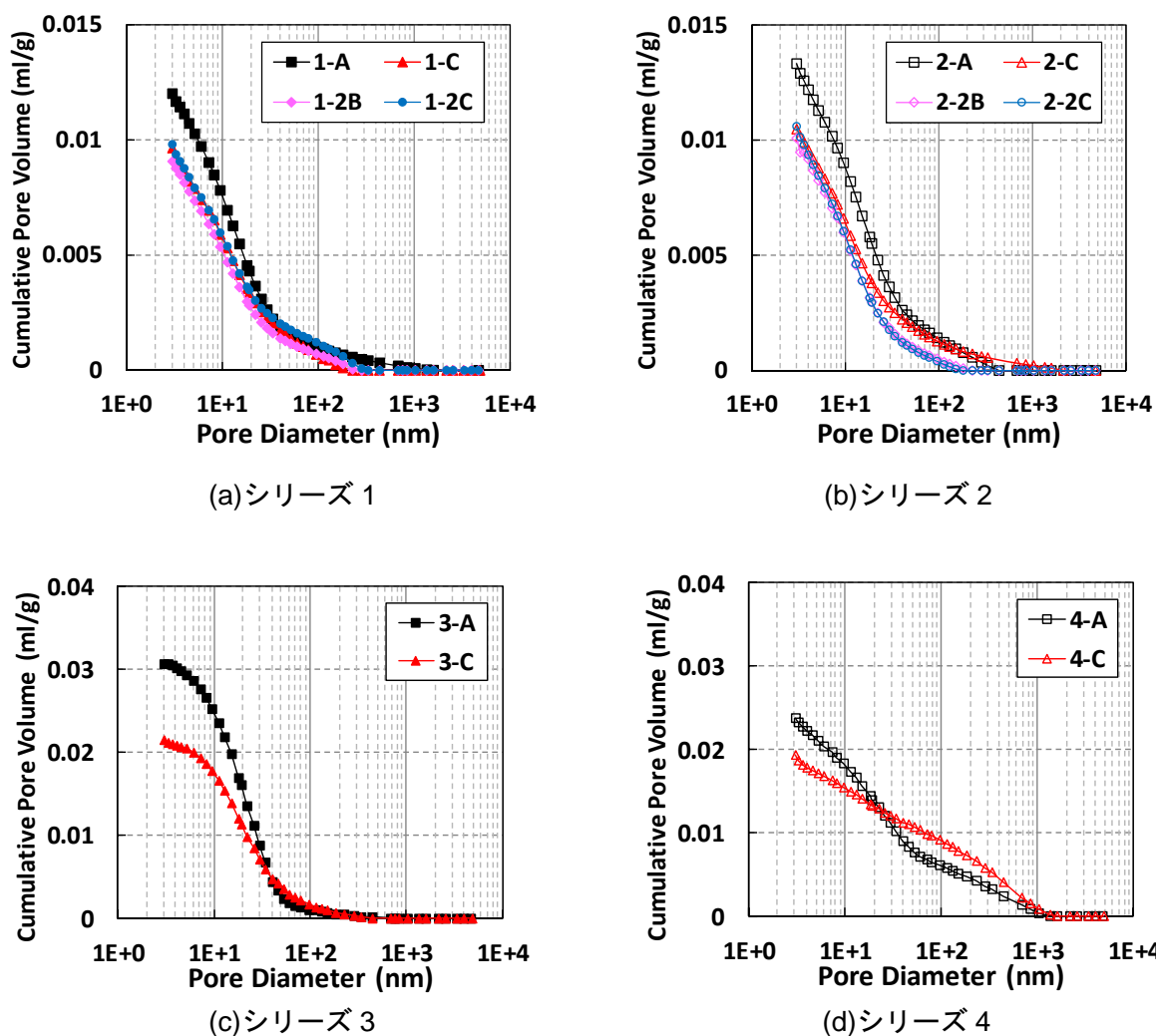


図 2-18 累積連続空隙量の養生ケース間比較（材齢 364 日）

(2) 水分の平衡・移動に着目した空隙構造の変化

ここでは、異なる材齢から環境条件を複数変化させたシリーズ 1, 2 について、高温を負荷した養生ケースの空隙構造変化に着目し、水分の平衡・移動の観点から考察を加える。シリーズ 1, 2 の累積連続空隙量の経時変化を図 2-19, 図 2-20 に示す。

低 W/C 硬化体では、60℃封緘での養生直後に硬化体内部の相対湿度が上昇するとの実験結果が報告されている²⁹⁾。1-2B, 2-2B のように高温封緘養生とした場合、常温では閉じ込められていたインクボトル水や層間水等の水が高温負荷に伴い空隙中に内部供給され、この水が外部環境に逸散することなく後発的な水合に使われたと仮定すると、高温負荷後の短期間に空隙量が減少し、その後経時的に変化が見られない 1-2B, 2-2B の結果を合理的に説明し得る可能性がある。

温湿度履歴に関する水分平衡・移動³⁴⁾および空隙構造形成過程の温度依存性³⁵⁾を考慮した熱力学連成解析による 1-C の試解析の結果を図 2-21 に示す。高温負荷時に内部供給される水は水蒸気として逸散しやすい状態にあるものの、内部供給水により 20℃封緘時よりも供試体内部の相対湿度（内部 RH）が一時的に上昇し、外部 RH と平衡に達する過程で後発的な水合を生じる。水合が進展すると内部 RH は徐々に低下することから、本試験条件のように外部 RH が高い場合には、外部から内部への水分移

動が生じ、さらに水和が進展すると解析的には解釈される。試験結果に着目すると、図 2-6 において、圧縮強度は 1-2C > 1-2B であること、1-C の強度が経時的に増加していること、また、図 2-19 の 1-C で長期高温後の材齢 364 日かけて 10~1000nm 領域の空隙がやや減少していることから、外部から内部へ水分移動（吸湿）が生じた可能性が示唆される。一方で、図 2-6 の質量減少率の測定結果からはこれを明確に確認できなかった。本熱力学連成解析は、低 W/B 硬化体の高温乾燥下での逸散水量や内部 RH の変化を高精度に追跡できることが複数の実験事例に対し確認されているが³⁶⁾、本試験条件では、解析値（図 2-21）は試験結果（図 2-6）に比べ過大評価する傾向が見られた。この点については、空隙構造形成過程の温度依存性、高湿度領域における水分移動・平衡モデルや FA 混合による影響等の観点から、現行解析の細部の構成モデルの妥当性について追加検証する必要がある。なお、本論第 5 章において、この追加検証の問題を取り扱う。

2-2C については、図 2-6 に示す圧縮強度の推移からも、材齢 301 日時点では ALS の骨材界面周辺や骨材内部に空隙が残存している可能性が高く、図 2-20 の 2-2C において材齢 364 日にかけて段階的に 10~1000nm 領域の空隙量が減少する特徴が見られた。後述する材齢 364 日での SEM 観察結果において、2-C と 2-2C では、いずれも ALS とペーストの界面に 2-A で見られた数百 nm オーダーの隙間が見られなかったことから、高温負荷に伴う内部供給水や ALS の内在水は主に界面への水和物の析出に使われて連続空隙を遮断し、その後 2-2C ではより多くの内部残存水に起因して、ALS 内部に水和物が析出した可能性が推察される。しかし、現時点ではあくまで推測であり、今後、再現性の確認など詳細に検証する必要がある。

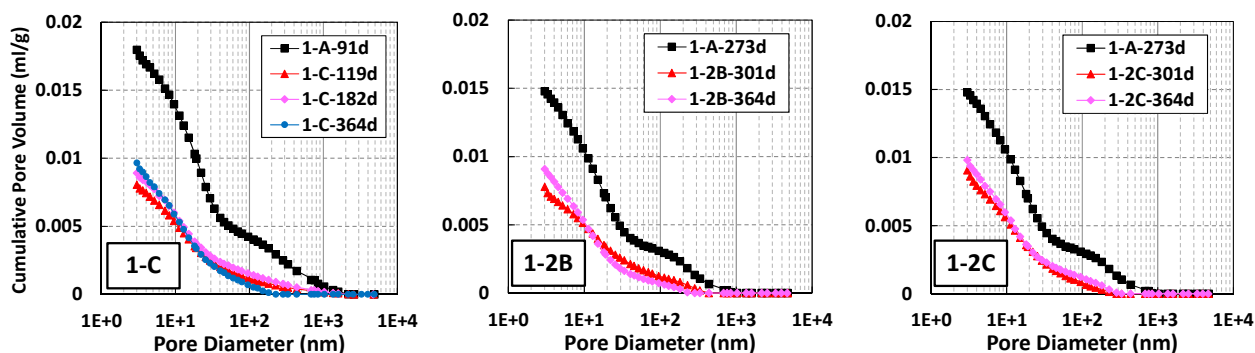


図 2-19 各養生ケースの累積連続空隙量の経時変化（シリーズ 1）

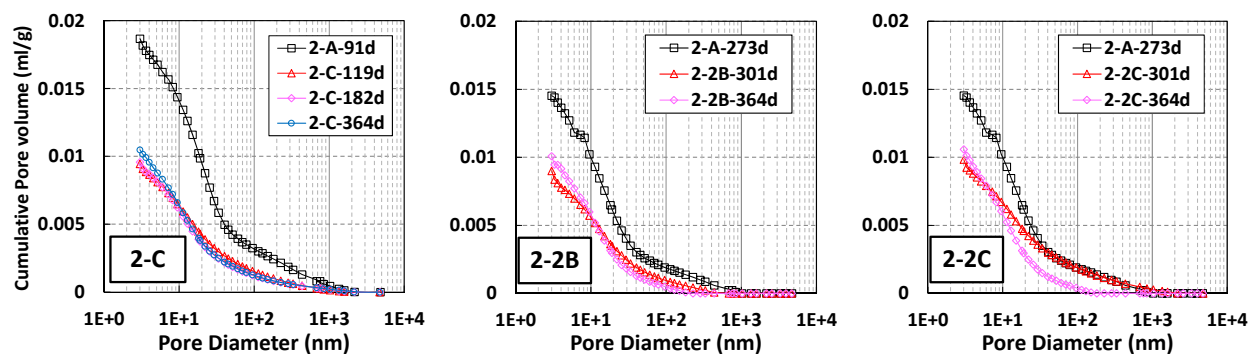


図 2-20 各養生ケースの累積連続空隙量の経時変化（シリーズ 2）

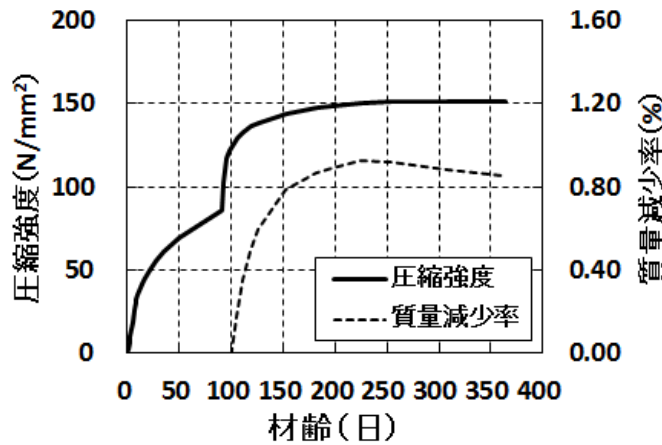


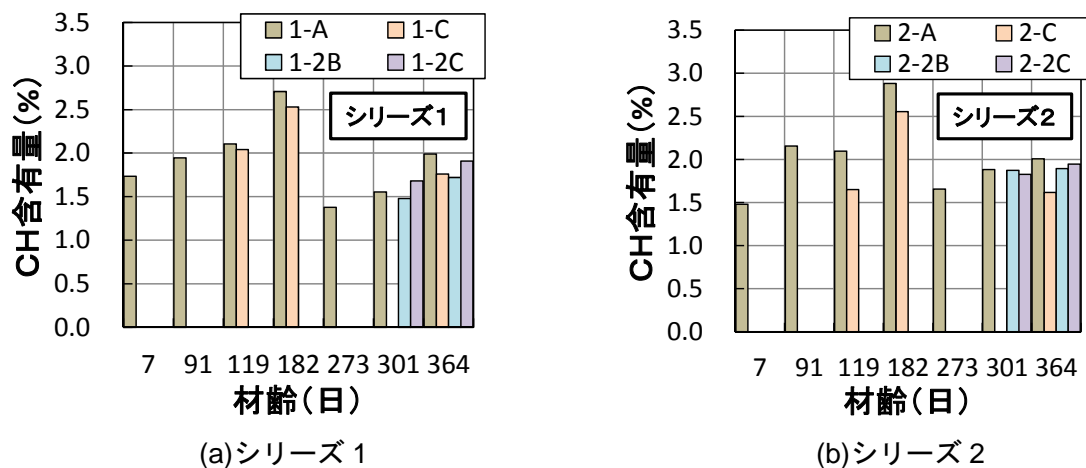
図 2-21 1-C の試解析の結果

2.4.4. ポルトランドait含有量および含有鉱物の変化

TG/DTA 分析の 430°C 付近での減量から求めた各ケースのポルトランドait (CH) 含有量の変化を図 2-22 に示す。

シリーズ 1, 2 の結果に着目すると、材齢 91 日より 60°C90%RH に曝露した養生ケース C の CH 含有量は、両配合ともに養生ケース A よりも各材齢で小さくなっている。CH 含有量の増減は、セメント水和による同鉱物の生成とポゾラン反応による消費の大小関係に依存するが、養生ケース C では FA 固相から液相への Al, Si の溶解が早く進むためポゾラン反応が促進し、養生ケース A より CH が消費されたと推察される。養生ケース A では、材齢 182 日から 273 日にかけてポゾラン反応の進展による CH の大幅な消費が見られる。これに対し、その後、高温負荷した養生ケース 2B, 2C では、両配合ともに養生ケース A の CH 含有量とほぼ同等となっている。高温負荷時点ですでに多くの CH が消費されていることから高温負荷に伴うポゾラン反応の進展への影響が小さくなった可能性や、セメント水和による CH の生成とポゾラン反応による CH の消費がともに促進され、結果的に養生ケース A と同等になった可能性などが考えられる。

一方、シリーズ 4 では、養生ケース A では、材齢 91 日から 119 日にかけてポゾラン反応の進展が見られ、養生ケース C ではポゾラン反応が促進されている。なお、シリーズ 3 については、CH 含有量が他のシリーズに比べて小さくなっているが、その要因は定かではない。



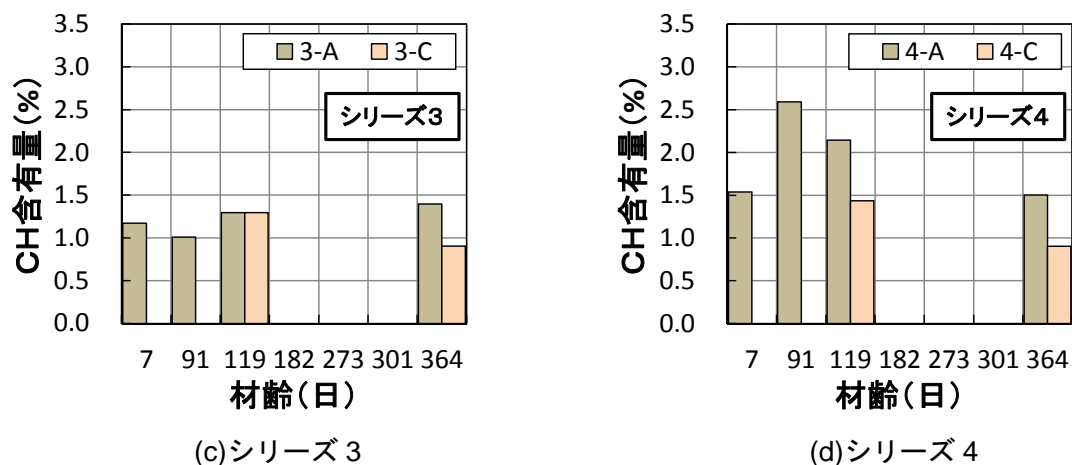
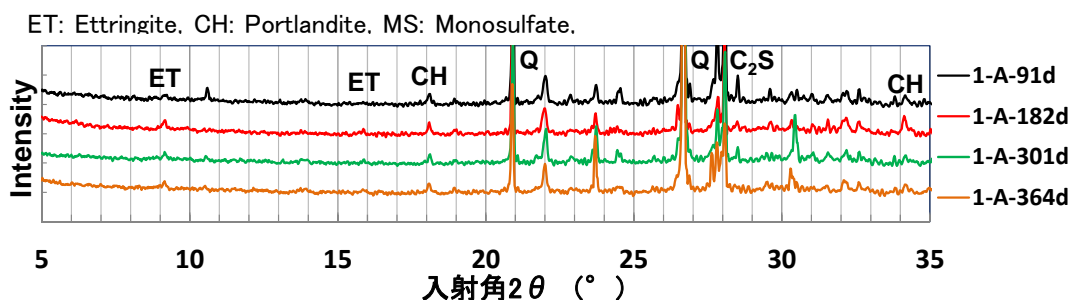


図 2-22 各シリーズのポルトランドイト含有量の経時変化

シリーズ 1, 2 について, XRD 分析による含有鉱物の変化の比較を, 図 2-23, 図 2-24 に示す。XRD 分析結果は, シリーズ 1 と 2 で特徴に大きな違いはなく, 20°C封緘養生継続時の含有鉱物の変化を比較した(a)に着目すると, $2\theta=18, 34^\circ$ 付近に位置する CH 回折強度は材齢 182 日まで増加し, その後減少に転じている。一方, 養生ケースの違いによる含有鉱物を比較した(b)に着目すると, 材齢 182 日では, 養生ケース C の CH 回折強度は養生ケース A に比べ小さくなっているが, 材齢 364 日での CH 回折強度は, 養生ケース A, 2B, 2C で特に違いは見られない。XRD 分析により確認されたこれらの傾向は, 図 2-22 に示す TG/DTA 分析の定性的な傾向とよく一致している。

なお, シリーズ 1, 2 ともに, 60°Cを負荷したいずれの養生ケース (C, 2B, 2C) についても, トバモライトの回折角 ($2\theta=7.8, 16.2, 18.9^\circ$) にピークは確認できず, 高温負荷に伴う C-S-H の結晶化によるトバモライトの生成は認められなかった。



(a)1-A の経時変化

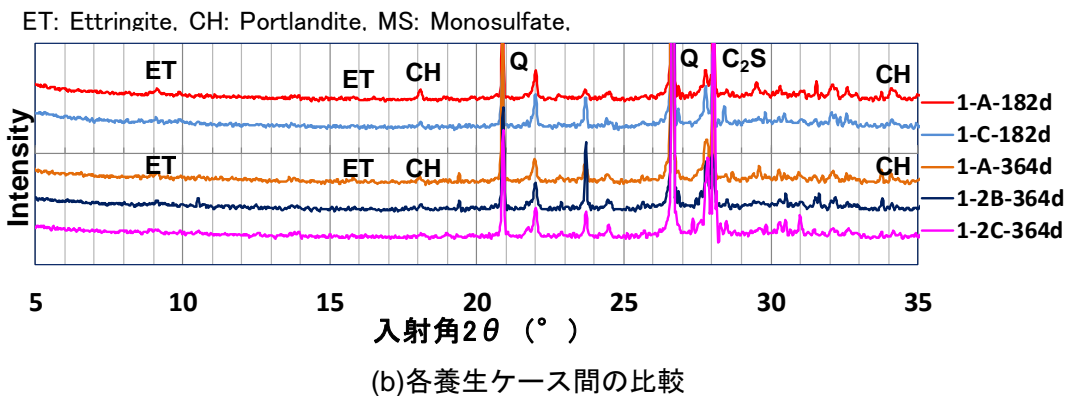


図 2-23 含有鉱物の変化 (シリーズ1)

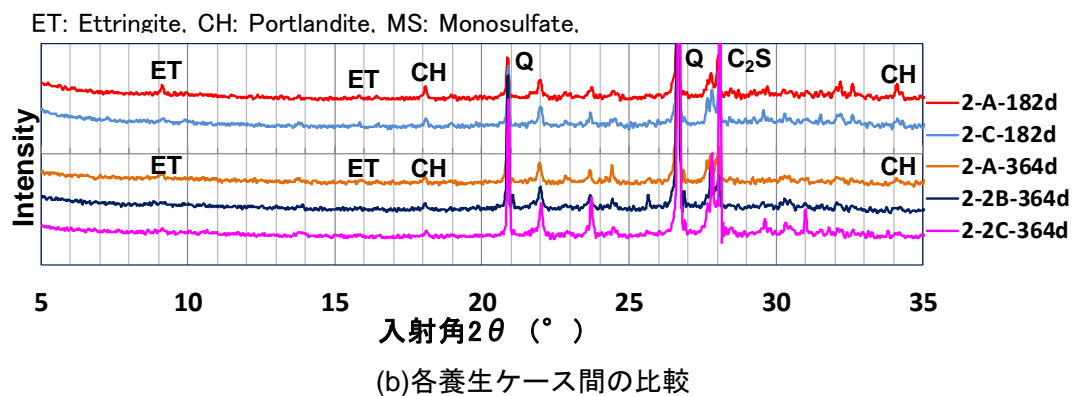
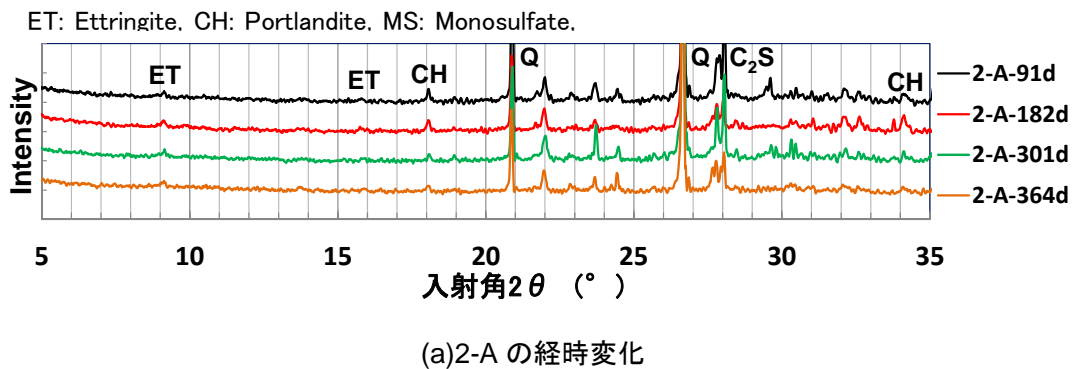


図 2-24 含有鉱物の変化 (シリーズ2)

2.4.5. 走査型電子顕微鏡観察

材齢 364 日経過後，シリーズ 2 の養生ケース A, C, 2C について SEM 観察を行った。ALS とペーストとの界面および ALS 界面近傍の ALS 内部空隙の観察結果を，図 2-25 の上段，下段に示す。

20°C 封緘養生を継続した 2-A では，ALS 界面近傍の内部空隙に CH や水和の後期生成物である CSH (Type III) の析出が見られたが，内部空隙には空隙が多く残存し，ALS とペーストの界面にも数百 nm オーダーの隙間があることが確認された。一方，高温負荷した 2-C, 2-2C では，いずれも内部空隙内に高温養生時に特徴的な網目状の CSH (Type II) やモノサルフェート，CSH (Type III) が析出していた。両養生ケースの違いは，視覚的に界面近傍の内部空隙内への析出密度の違いに現れており，ALS とペーストの界面にはいずれも隙間は認められないが，2-2C の方がより密着し一体化しているように見受けられた。2-2C に見られた高温養生後の大幅な圧縮強度の増加は，内部空隙内への析出密度や界面の密着度の増加によりもたらされた可能性が高いことが視覚的に示唆される。

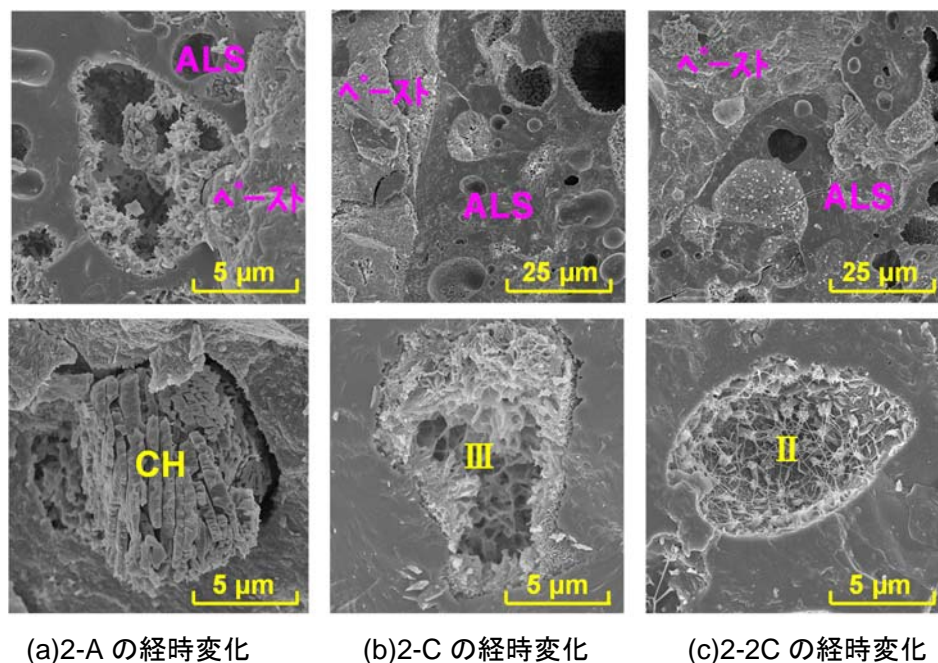


図 2-25 SEM 観察結果（上段：ALS 界面，下段：ALS 内部）

2.4.6. 塩化物イオンの拡散特性

(1) 実効拡散係数

材齢 182 日より開始した各ケースの電気泳動試験結果より算定した、塩化物イオンの実効拡散係数 (D_e) を表 2-7 に示す。

20°C封緘養生を継続した養生ケース A では、いずれのシリーズにおいても実効拡散係数はほぼ同等である。これに対し、材齢 91 日より 60°C90%RH 環境に曝露した養生ケース C では、いずれのシリーズでも養生ケース A に比べ実効拡散係数は小さく、養生ケース A に対する養生ケース C の実効拡散係数の比率は、ALS を用いたシリーズ 2 で最も小さく 0.26 となっている。

シリーズ 3 の水結合材比は 45%であり、シリーズ 1, 2 の 30%に比べて大きいですが、石灰石微粉末による充填効果により、ケース A, C とともに、シリーズ 1 とほぼ同等となった。

表 2-7 各ケースの塩化物イオンの実効拡散係数

	実効拡散係数 D_e		(2)/(1)
	(1) 養生ケース A	(2) 養生ケース C	
シリーズ 1	0.24 [cm ² /年] (7.6×10 ⁻¹³ [m ² /sec])	0.11 [cm ² /年] (3.5×10 ⁻¹³ [m ² /sec])	0.46
シリーズ 2	0.27 [cm ² /年] (8.6×10 ⁻¹³ [m ² /sec])	0.07 [cm ² /年] (2.2×10 ⁻¹³ [m ² /sec])	0.26
シリーズ 3	0.21 [cm ² /年] (6.7×10 ⁻¹³ [m ² /sec])	0.14 [cm ² /年] (4.4×10 ⁻¹³ [m ² /sec])	0.67

(2) 見掛けの拡散係数

材齢 182 日より 6 ヶ月間行った各ケースの一面浸漬試験より得られた、モルタルの単位質量あたりの全塩化物イオンの濃度分布を図 2-26 に示す。

2-A は 1-A に比べ、全塩化物イオン濃度がやや大きく、また深く浸透している。これは、1-A と 2-A の連続空隙量を同材齢で比較すると、2-A の方が大きいことに起因していると考えられる (図 2-14 および図 2-15)。つまり、20°C封緘養生の継続では、ALS を含む粗な空隙構造の初期影響が長期材齢でも残存しており、物質移動抵抗性の低下を補うほどの内部養生効果が得られないことを意味している。一方、材齢 91 日より 60°C90%RH 環境に曝露した養生ケース C では、シリーズ 1, 2 とともに、全塩化物イオン濃度の分布はごく浅部に限られ、その濃度は極めて小さい。

図 2-26 の結果に対し、Fick の拡散方程式 (式 2.3) を用いた回帰分析より算定した見掛けの拡散係数 (D_{ap}) を表 2-8 に示す。養生ケース A に対する養生ケース C の見掛けの拡散係数の比率は、シリーズ 2 で顕著に小さくなっている。ALS を含む低 W/B 配合では、長期材齢経過後から高温高湿を負荷することにより、高温負荷に伴うインクボトルや層間空隙からの水分供給に加え、ALS 内の内在水の外部逸散が抑制され、その水が後発的な水和に相乗的に寄与することにより、拡散抵抗性を向上させる効果があることを示唆している。

なお、類似の試験を実施している既往文献では、前述のとおり、長期材齢後の長期間の高温高湿曝露

により空隙構造が多孔化し³⁾、見掛けの拡散抵抗性が増大する⁵⁾ことを指摘している。本実験条件との違いとしては、モルタルとペーストの違い、水結合材比の違い、フライアッシュの使用などの違いが挙げられるが、本実験のみでは主たる要因を推定することはできない。そこで、後述する第3章にてフライアッシュの混合有無に着目した比較実験を行い、フライアッシュに起因する高温負荷時の空隙構造変化や拡散抵抗性への影響について評価分析を行う。

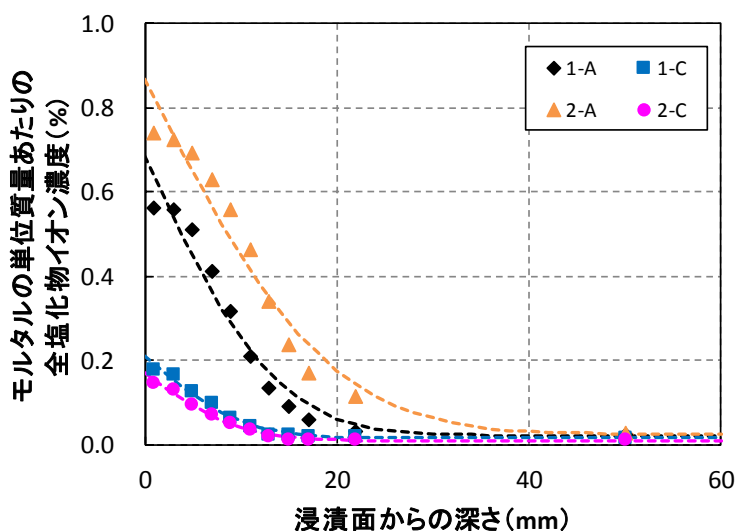


図 2-26 各ケースの全塩化物イオンの濃度分布

表 2-8 各ケースの塩化物イオンの見掛けの拡散係数

	見掛けの拡散係数 D_{ap}		(2)/(1)
	(1) 養生ケース A	(2) 養生ケース C	
シリーズ 1	1.13 [cm ² /年] (3.6×10^{-12} [m ² /sec])	0.63 [cm ² /年] (2.0×10^{-12} [m ² /sec])	0.55
シリーズ 2	2.22 [cm ² /年] (7.1×10^{-12} [m ² /sec])	0.58 [cm ² /年] (1.9×10^{-12} [m ² /sec])	0.26

(3) 固着特性

2.3.7. (3) に示す方法により直接測定した、モルタル中の自由塩化物イオン濃度 C_f とモルタル中で固定化された塩化物イオンの濃度 C_b の関係を図 2-27 に示す。図中には各ケースについて線形近似で求めた近似式と決定係数を併記している。

シリーズ 1 では養生ケースの違いによらずほぼ同様の固着特性を示すのに対し、シリーズ 2 では材齢 91 日より 60°C90%RH 環境に曝露した養生ケース C の方が、塩化物イオンの固着能力は大きい結果を示した。この結果は、前述したように ALS 内の内在水が後発的な水和に相乗的に寄与し、水和物の析出が促進されたことに密接に関係していると推察される。

次に、式 2.6 を用いて算出した各ケースの C_{oef} とその逆数である k_1k_2 ならびに算出過程に用いた各係数を表 2-9、表 2-10 に示す。表 2-9 は、塩化物イオンが通過可能な空隙の空隙率 ϕ に、拡散試験開始時の材齢 182 日での全空隙率を用いた場合、表 2-10 は連続空隙率を用いた場合の計算結果である。全空隙率を用いて計算した C_{oef} はおよそ 0.1~0.5 となり、これは W/B=30%前後の高強度コンクリート (28日材齢の圧縮強度が 70~90N/mm²程度) について C_{oef} を実測した既往の研究³⁷⁾と同程度であった。

これに対し、電気泳動試験から得られた実効拡散係数 D_e および一面浸漬試験から得られた見掛けの拡散係数 D_{ap} を用いて、式 2.7 を用いて算出した各ケースの k_1k_2 を表 2-11 に示す。

表 2-9~表 2-11 を比較すると、全空隙率を用いて固着特性の試験結果から求めた k_1k_2 と、実効拡散係数と見掛けの拡散係数の関係から求めた k_1k_2 が概ね整合している。

なお、土木学会コンクリート標準示方書²¹⁾では、 k_1k_2 はセメント種類や水結合材比によらず 1.0 以下になることが参考図として示されている。ただし、現状では k_1k_2 の実測値はデータ数が必ずしも十分でないこと、使用材料や配合、試験開始材齢、溶液濃度、試験期間などの諸試験条件の違いが k_1k_2 に及ぼす影響なども考えられることから、今後これらの影響についてさらに研究する必要がある。

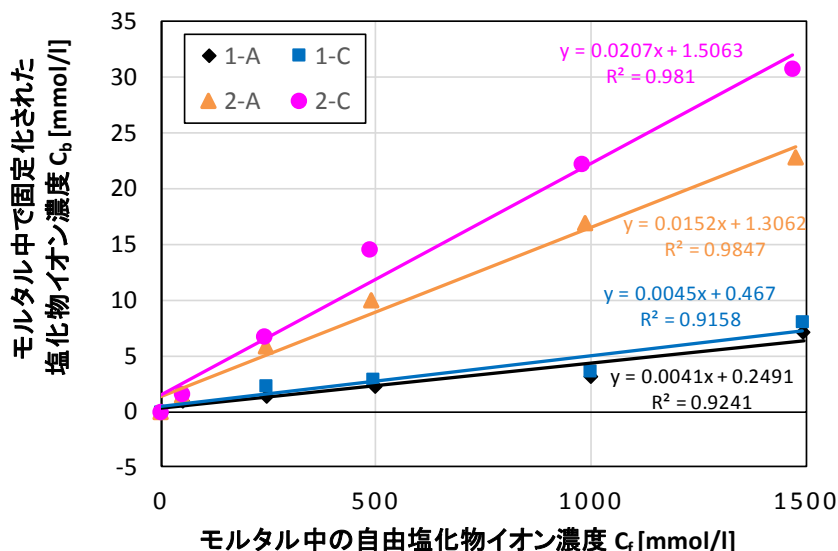


図 2-27 各ケースにおける C_f と C_b の関係

表 2-9 固着特性より直接算出した k_1k_2 (全空隙率を用いた場合)

試験ケース	全空隙率 ϕ [%]	dC_b/dC_f [$\times 10^{-3}$]	$\phi(1 + dC_b/dC_f) = C_{oef}$ [-]	固着特性より算出した k_1k_2
1-A	11.6	4.1	0.116	8.6
1-C	10.2	4.5	0.102	9.8
2-A	14.0	15.2	0.142	7.0
2-C	11.7	20.7	0.119	8.4

表 2-10 固着特性より直接算出した k_1k_2 (連続空隙率を用いた場合)

試験ケース	連続空隙率 ϕ [%]	dC_b/dC_f [$\times 10^{-3}$]	$\phi(1 + dC_b/dC_f) = C_{oef}$ [-]	固着特性より 算出した k_1k_2
1-A	3.7	4.1	0.037	26.9
1-C	2.0	4.5	0.020	49.8
2-A	3.5	15.2	0.036	28.1
2-C	2.1	20.7	0.021	46.7

表 2-11 D_e , D_{ap} の測定結果より算出した k_1k_2

試験ケース	D_e [$\text{cm}^2/\text{年}$]	D_{ap} [$\text{cm}^2/\text{年}$]	D_e , D_{ap} より 算出した k_1k_2
1-A	0.24	1.13	4.7
1-C	0.11	0.63	5.7
2-A	0.27	2.22	8.2
2-C	0.07	0.58	8.3

2.5. まとめ

中深度処分施設に適用が想定される LPC+FA 配合をベースに、FA を含む低水結合材比配合が有する材料の反応潜在性に着目し、内部養生による内的要因および高温負荷による外的要因を有効に組み合わせることによって、常温時に残存する未反応粒子の反応潜在性を高温環境下で発現させる水和メカニズムの潜在的可能性について、圧縮強度、質量変化、空隙構造、鉱物組成の変化、SEM 観察、拡散特性等に関する実験を行い、体系的な考察を行った。本章で得られた知見を以下に示す。

- (1) 材齢 91 日以降に高温を負荷した場合、低水結合材比配合では ALS の有無に関わらず、空隙構造が顕著に緻密化し、圧縮強度が大幅に増加することを確認した。また、高温の負荷開始材齢を遅らせた場合にも、同様の変化が生じることを確認した。
- (2) 圧縮強度に関して、積算温度を用いた整理では、高温を負荷した場合、収束強度が異なることを確認した。また、等価材齢を用いた整理では、より長期材齢から高温を負荷した場合に標準曲線から上方に乖離し、外部への逸散を抑制された水分量の違いが未反応残存粒子との後発的な水和に伴う圧縮強度の増加に寄与することが示唆された。
- (3) 高温高湿環境では、低水結合材比の供試体は水和の進展とともに吸湿する可能性があることが、圧縮強度や空隙構造変化、また温度依存性を考慮した熱力学連成解析を用いた試解析の観点から示唆された。ただし、解析モデルについては、細部の構成モデルの妥当性について追加検証する必要がある。
- (4) SEM 観察の結果、ALS を含む配合では、ALS の内部空隙内への水和物の析出密度やペースト界面との密着度が圧縮強度に影響を及ぼす可能性が高いことが示唆された。
- (5) 低水結合材比配合では ALS の有無に関わらず、長期材齢後に高温高湿負荷することにより、塩化物イオンの実効拡散係数および見掛けの拡散係数は、20°C 封緘養生を継続した場合に比べ低減することを確認した。ただし、この傾向は既往文献の指摘と相反することから、その要因についてさらに追究する必要がある。
- (6) 一方、低水結合材比配合であっても ALS を含む場合には、20°C 封緘養生の継続では ALS を含む粗な空隙構造の初期影響が長期材齢でも残存し、物質移動抵抗性の低下を補うほどの内部養生効果が期待できないことを確認した。

第2章の参考文献

- 1) コンクリート技術シリーズ 97：構造物表層のコンクリート品質と耐久性能検証システム研究小委員会（JSCE335委員会）第二期成果報告書およびシンポジウム講演概要集，土木学会，2012.7
- 2) 高村尚，奥津一夫，増田良一，佐々木規行：トンネル型処分施設の施設内温度上昇に対する影響因子，土木学会第63回年次学術講演会，CS05-46，pp.259-260，2008.9
- 3) 土木学会エネルギー委員会，低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分に関する研究小委員会：余裕深度処分における地下水シナリオに用いる核種移行評価パラメータ設定の考え方，2009.7
- 4) 蔵重勲，千田太詩，吉田崇宏，杉山大輔：各種温湿度雰囲気曝露したセメント硬化体の細孔構造，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.615-620，2008
- 5) 吉田崇宏，千田太詩，蔵重勲，杉山大輔：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，L07009，2008.6
- 6) 土木学会エネルギー委員会，低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分に関する研究小委員会：余裕深度処分における地下施設の設計，品質管理および検査の考え方，2009.7
- 7) 都築正則，一瀬賢一，神代泰道：150N/mm²を超える超高強度コンクリートの各種性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.2，pp.121-126，2007
- 8) 加藤俊充，五十嵐心一，川村満紀：軽量骨材による内部養生が高強度コンクリートの内部組織形成に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.675-680，2004
- 9) 小川由布子，河合研至，石森慎一郎，佐藤良一：養生条件の異なるフライアッシュコンクリートに対する廃瓦粗骨材の内部養生効果の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.592-597，2012
- 10) 荒金延明，五十嵐心一，小池祐輝：空間分布特性から見た超吸水性ポリマーの内部養生効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.449-454，2010
- 11) Nguyen Van Tuan et al.: Hydration and microstructure of ultra high performance concrete incorporating rice husk ash, *Cement and Concrete Research* 41, pp.1104-1111, 2011.6
- 12) 菅俣匠，小泉信一，原田健二ほか：150N/mm²級コンクリートの強度発現性に及ぼすシリカフェーム反応率の影響，コンクリート工学論文集，Vol.18，No.2，pp.1-11，2007.5
- 13) 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成21年度 管理型処分技術調査等委託費 地下空洞型処分施設性能確認試験報告書（第I分冊），平成22年3月
- 14) 庭瀬一仁：低レベル放射性廃棄物処分におけるセメント系材料の設計と施工に関する基礎的研究，八戸工業大学学位論文，2011.12
- 15) 長塩靖祐，藤田仁，吉本稔，伊與田紀夫：石灰石粗骨材の微粒分量がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.99-104，2008
- 16) 井元晴丈，坂井悦郎，大門正機：石灰石フィラーセメントの水和反応解析，セメントコンクリート論文集，No.50，pp.218-225，2001
- 17) 池田隆徳，川端雄一郎，松下博通，濱田秀則：モルタルのDEF膨張に及ぼすセメントおよび骨材種類の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.987-992，2007
- 18) 田澤栄一，南和孝，影山智，渡辺恭史：高温の影響を受けるコンクリートの力学的特性に及ぼす骨材種類の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.9，No.1，pp.13-18，1987
- 19) 吉田亮，岸利治：水セメント比および養生が異なるセメントペーストにおける水銀圧入過程の相違に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.729-734，2007
- 20) Association Francaise de Genie Civil: Grandeurs associees a la Durabilite des Betons (GrandDube),

- 21) 土木学会：2010年制定コンクリート標準示方書規準編，15.電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法（案）（JSCE-G 571-2010），附属書（参考）電気泳動試験による実効拡散係数を用いた見掛けの拡散係数計算方法，2010
- 22) 日本建築学会：寒中コンクリート工事施工指針・同解説，1998
- 23) ASTM C 1074 : Practice for Estimating Concrete Strength by the Maturity Method, 2000 ASTM Standards Vol.04.02
- 24) 谷口円，桂修，濱幸雄：セメント種類がモルタルの強度増進の温度依存性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.415-420，2009
- 25) 庭瀬一仁，杉橋直行，辻幸和：低レベル放射性廃棄物処分施設の低拡散層の実規模試験による初期性能の設定，コンクリート工学論文集，Vol.21，No.3，pp.53-61
- 26) 谷口円，桂修，松村宇，吉野利幸：各種セメントを使用したコンクリートの圧縮強度増進性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.357-362，2008
- 27) 小山宣幸，平田久則，植田厚元，小島利広：低熱ポルトランドセメントを用いたコンクリートの積算温度に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.19，No.1，pp.523-528，1997
- 28) 北海道立北方建築総合研究所：寒中高強度コンクリートの強度増進に関する研究，調査研究報告 No.244，pp.20-33，2009.3
- 29) K.B. Park et al.: Autogenous shrinkage of cement paste hydrated at different temperatures; influence of microstructure and relative humidity change, Proceedings of 3rd international research seminar on self-desiccation and its importance in concrete technology, pp.93-101, Lund, Sweden, 2002
- 30) 細田暁，藤原浩一，青木千里：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの力学的特性に対する微視的溫度応力の影響，土木学会論文集 E，Vol.63，No.4，pp.549-561，2007.10
- 31) Dexiang SHI et al.: Contact angle and damage during mercury intrusion into cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.645-654, 1985
- 32) 高橋佑弥，石田哲也，岸利治：微小空隙中の塩化物イオン・液状水移動に着目したセメント硬化体の遮塩性能評価モデル，土木学会論文集 E2，Vol.70，No.1，pp.118-133，2014
- 33) 吉田亮，小幡雄一郎，齋藤和秀，梅原秀哲：インクボトル関係を内包する人工骨材および天然骨材の空隙構造に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.107-112，2010
- 34) 石田哲也，前川宏一，岸利治，磐田吾郎，楠原千佳子：温湿度履歴に関するセメント硬化体中の水分平衡・移動モデルの高度化，土木学会論文集，No.795/V-68，pp.39-53，2005.8
- 35) 半井健一郎，石田哲也，岸利治，前川宏一：セメント硬化体組織構造の温度依存性に基づく熱力学連成解析の高度化，土木学会論文集，No.802/V-69，pp.61-78，2005.11
- 36) K. Maekawa, T. Ishida and T. Kishi : Multi-scale modeling of structural concrete, Taylor & Francis, 2009
- 37) V. Baroghel-Bouny, P. Belin, M. Castellote et al.: Which toolkit for durability evaluation as regards chloride ingress into concrete ? Part I – Comparison between various methods for assessing the chloride diffusion coefficient of concrete in saturated conditions, 3rd RILEM workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete, September 2002, Madrid, Spain, pp.103-134

3. 高温環境下においてフライアッシュの混合が空隙構造形成過程
および水分保持性能に及ぼす影響検討

3. 高温環境下において FA の混合が空隙構造形成過程および水分保持性能に及ぼす影響検討

3.1. はじめに

第2章において、フライアッシュ（以下「FA」という）を含む低水結合材比配合では ALS の有無に関わらず、長期材齢後に高温高湿負荷することにより、空隙構造が顕著に緻密化し、圧縮強度が大幅に増加すること、また、塩化物イオンの拡散抵抗性が向上することを確認した。これにより、常温で緻密な空隙構造を有し、高温環境下でさらに緻密化を実現する手法を開発するための重要因子は、常温時に残存する未反応粒子に対し、高温負荷に伴いインクボトルや層間空隙から放出される内在水を極力外部へ逸散させることなく、後発的な水和誘発のために保持できるかが重要であることが示唆された。

本研究の着想時には、低水結合材比と ALS による内部養生効果を組み合わせることにより、常温封緘環境でも上記メカニズムが誘発され、長期性能が経時的に向上することを期待した。しかし、高温負荷時には ALS の内在水に起因して ALS を含まない配合以上の性能向上が見られたのに対し、常温封緘養生の継続では ALS を含む粗な空隙構造の初期影響が残存し、ALS を含まない配合以上の性能を確保することはできなかった。しかしながら、これは、低水結合材比配合では高温負荷に伴い後発的な水和を誘発するのに必要な十分な水が内部供給されることが明らかになったということであり、ALS を積極的に組み合わせる必要がないことが背理的に示されたともいえよう。

前述のとおり、既往の研究において、常温環境下で長期材齢を経過し緻密な空隙構造を形成したペースト硬化体が、その後、高温高湿曝露により多孔化し¹⁾、拡散抵抗性が低下すること²⁾が指摘されている。これに対し、第2章で示した実験の結果は、既往の研究の指摘と相反していることになる。本実験と既往文献の実験条件の違いとしては、モルタルとペーストの違い、水結合材比の違い、FA の使用などの違いが挙げられる。水結合材比については、既往の研究では 35%、本研究では 30%であり、いずれも低水結合材比の範疇であることから影響に大差はない。また、モルタルとペーストの違いについても、これが決定的な相反要因になるとは考えにくい。一方で、FA による影響については、FA は温度依存性が大きいとの研究事例が多数あること^{例えは3),4),5)}、また、FA 置換率によっても反応率が異なるとの研究事例^{6),7)}があることなどから、配合や環境作用によって空隙構造形成過程に大きな影響を及ぼす可能性が高いと考えられた。

以上のことから、本章では、長期材齢経過後の長期的な高温作用が FA 混合モルタル硬化体の諸特性に及ぼす影響を定量的に評価することを目的として、FA の使用有無に着目した比較実験を実施した。普通ポルトランドセメントの一部を FA で内割置換した FA 混合モルタルおよび比較用に同セメント単味のモルタル（以下「FAC」および「OPC」という）を作製し、長期間 20℃封緘養生した後、複数の異なる材齢から温度・湿度条件を変化させ、各環境下における物性変化を長期的に測定し、得られた圧縮強度、Ca(OH)₂含有率、質量変化、空隙分布や連続性、拡散抵抗性の変化に対し、各視点から関連を分析するとともに、既往の仮説や知見を踏まえ、高温負荷継続時における FA 混合モルタルの物性変化メカニズムについて体系的に考察を行う。

3.2. 実験概要

3.2.1. 配合種類

OPC, FAC の配合を表 3-1 に示す。水結合材比 (W/B) は 30%, FAC の FA 置換率は 30% である。いずれも普通ポルトランドセメント (密度 3.16g/cm³, 比表面積 3,290cm²/g) を用い, FA にはⅡ種灰 (密度 2.25g/cm³, 比表面積 3,930cm²/g, 強熱減量 1.9%, 活性度指数 104% (材齢 91 日)) を用いた。セメントの化学組成を表 3-2 に, Bogue 式を用いて算出したセメントの鉱物組成を表 3-3 に示す。

細骨材には, セメントとの相互作用の抑制に配慮して陸砂 (千葉県君津産: 表乾密度 2.61g/cm³, FM2.58) を, 混和剤にはポリカルボン酸エーテル系の高性能 AE 減水剤 (標準型) を用いた。練り混ぜ後, 所定のスランプフロー, 空気量になることを確認した後, 各種供試体を作製した。

表 3-1 モルタル配合およびフレッシュ性状

Type of mortar	W/B (%)	FA/B (%)	Slump-flow (mm)	Air (%)	Water	Binder		Sand	SP (B×%)
						OPC	FA		
OPC	30	0	650±50	2.5±1.5	210	700	0	1418	1.70~1.75
FAC		30			210	490	210		1.45

表 3-2 普通ポルトランドセメントの化学組成

Ig.loss (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O _{eq} (%)	Cl ⁻ (ppm)	Total (%)
1.86	20.59	5.44	2.92	63.4	2.55	1.95	0.22	0.42	0.50	240	99.4

表 3-3 普通ポルトランドセメントの鉱物組成

C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₃ A (%)	C ₄ AF (%)	CaSO ₄ (%)
55.3	17.4	9.5	8.9	3.3

3.2.2. 環境条件および試験項目

各環境条件, 試験項目ならびに試験実施材齢を表 3-4 に示す。設定は OPC, FAC 共通である。供試体はいずれも材齢 1 日で脱型し, その後直ちに 20℃封緘条件で養生した。以下, 本文中では, 20℃封緘養生を最後まで継続するケースを基準ケースとし, 材齢 91 日および 182 日で環境条件を変化させたケースを実験シリーズ 1, 材齢 420 日より変化させたケースを実験シリーズ 2 として区別する。また, 各環境条件の名称は, 「20℃封緘養生から条件を変化させた材齢+その後の環境温度・湿度条件」を組み合わせて表現している。例えば, 91d-20RH70 とは, 材齢 91 日より 20℃相対湿度 70%環境に曝露することを表している。なお, 略称 S は封緘条件を意味する。

また、表 3-4 に示す試験項目に加え、20S ならびに実験シリーズ 1 の 91d-60S, 91d-60RH90 については、各環境条件下で材齢 420 日まで養生した供試体を用いて、塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験を実施した。

表 3-4 環境条件、試験項目ならびに試験実施材齢

	Environmental conditions	Ages (days)								Remarks								
		28d	91d	119d	182d	210d	273d	420d	448d		511d							
Standard	20S (Sealed at 20°C throughout)	C	C,M,TG	C	C,M,TG	---	---	C,M,TG,A	---	C,M,A								
Series 1	91d-20RH70	Sealed at 20°C until 91 days								X	D (at given ages)							
	91d-60S										C,M	C,TG	---	---	C,M,TG	D (at given ages)		
	91d-60RH90										C,M	C	---	---	C,M	D (at given ages)		
	182d-60S										Sealed at 20°C until 182 days				C,M	C	C,M	D (at given ages)
	182d-60RH90														C,M	C	C,M	D (at given ages)
Series 2	420d-20RH70	Sealed at 20°C until 420 days								A	M,A	D (at given ages)						
	420d-60S									C,A	C,M,A	D (at given ages)						
	420d-60RH70									C,A	C,M,A	D (at given ages)						

【Abbreviation of experiments】

C: Compressive strength test M: Mercury Intrusion Porosimetry
 TG: TG-DTA A: Porosity accessible to water by Alkimes method
 D: Weight measurement of dewater

3.3. 実験方法

3.3.1. 圧縮強度試験

JSCE G 505 に準拠して試験を行った。供試体の大きさはφ5cm×H10cm、結果は3本の平均値である。なお、60°C曝露を伴うケースについては、事前検討により保温材を二重巻きにした状態で供試体中心温度が室温まで低下する時間を確認し、同様の方法で同時間を掛けて徐冷した後、供試体表面を研磨し、圧縮強度試験を行った。

3.3.2. 示差熱重量分析

水和の進展を確認するため示差熱重量 (TG-DTA) 分析を実施した。分析には、後述する空隙分布測定用に採取した小片の近傍から小片を採取し、アセトン浸漬後 D 乾燥した後に微粉碎した試料を用いた。昇温速度は 20°C/min で室温から 1000°C まで昇温した。基準物質には α-Al₂O₃ を使い、N₂ 雰囲気ガス環境下で分析を行った。結果は 2 試料の平均値である。分析は 20S および実験シリーズ 1 の 91d-60S についてのみ実施した。

3.3.3. 質量変化測定

配合および環境条件の違いが 20°C 封緘養生後の水分逸散性状に及ぼす影響を確認するため、各条件に曝露後の所定材齢において質量変化を測定した。シリーズ 1 では 4×4×16cm 供試体、シリーズ 2 では φ10cm×H1cm 供試体を用いた。測定結果は 3 供試体の平均値である。

3.3.4. 水銀圧入法による空隙分布測定

配合および環境条件の違いが空隙構造に及ぼす影響を確認するため、水銀圧入式ポロシメータによる分析を実施した。各材齢での測定用に 2 本ずつ作製した φ5cm×H10cm の円柱供試体中央部から、タガネで約 5mm の小片を個別に採取し、48 時間アセトン浸漬後、2 週間以上 D 乾燥して分析に用いた。結果は、個別に採取した 2 試料の平均値である。

測定時の最大圧力は円筒形空隙仮定で 3nm に相当する約 400MPa までとし、最大圧まで加圧後一旦 0.25MPa まで除圧し、再度同過程を繰り返した。空隙構造の評価にあたっては、吉田らの研究⁸⁾を参考に、初期加圧過程で得た分布を全空隙径分布、除圧後の再加圧過程で得た分布を連続空隙径分布として区別して評価した。

3.3.5. アルキメデス法による見掛けの空隙率測定

水銀圧入法では測定できない 3nm 以下の空隙を含む全空隙量を測定するため、材齢 420 日以降の 20S および実験シリーズ 2 の各ケースについてアルキメデス法により見掛けの空隙率を測定した。各所定材齢にて測定する $\phi 10\text{cm} \times \text{H}1\text{cm}$ 供試体を 48 時間水中にて真空吸引により脱気し、空隙中を飽和させる。水中質量を測定した後、表面の過剰水分拭き取り、飽水質量を測定する。その後、質量変化がなくなるまで 105°C 炉乾燥し、乾燥質量を測定した。結果は 3 供試体の平均値である。なお、見掛けの空隙率は以下の式 3.1 により算出した。

$$\text{見掛けの空隙率 (\%)} = \left(\frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \right) \times 100 \quad \text{式 3.1}$$

ここに、 W_1 は乾燥質量[g]、 W_2 は水中質量[g]、 W_3 は飽水質量[g]である。

3.3.6. 塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験

20S ならびに実験シリーズ 1 の 91d-60S、91d-60RH90 について、非定常状態にある塩化物イオンの拡散係数を取得するため、「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法(案)」(JSCE-G572-2010)を参考に試験を行った。

供試体は、各養生条件で材齢 420 日まで経過した $4\text{cm} \times 4\text{cm} \times 16\text{cm}$ の供試体を各 3 本使用し、濃度 10% の塩化ナトリウム水溶液中に 6 ヶ月間一面浸漬した。試験方法の詳細は 2.3.7(2)に記載した方法と同様である。

塩化物イオンの測定は、JIS A 1154 に規定する「全塩化物イオン分布の測定方法」に準じて、底面から塩化物イオンが検出されない浸透深さまで、最小 3mm 間隔で電位差滴定法により濃度を測定した。

見掛けの拡散係数は、フィックの第 2 法則に基づいた拡散方程式の解(式 2-3 参照)を用いて、供試体ごとに各深さ位置で測定された全塩化物イオンの値を回帰分析し、浸漬試験によるコンクリート表面の全塩化物イオン (C_{a0}) ならびに塩化物イオンの見掛けの拡散係数 (D_{ap}) を同時に算出した。なお、得られた C_{a0} ならびに D_{ap} は、各試験ケースについて 3 本の平均値とする。

3.4. 実験結果および考察

3.4.1. 圧縮強度

圧縮強度の経時変化を図 3-1 に示す。同図において、OPC、FAC ともに 60°C 環境への曝露開始材齢に関わらず、曝露後に強度が増加する傾向が見られる。両配合ともに W/B が 30% と小さく、20°C 長期封緘後においても、未水和セメント粒子や未水和 FA 粒子が残存していると考えられる。一方、このような低 W/B 硬化体では、封緘下で高温負荷した場合に硬化体内の相対湿度が上昇するとの測定事例⁹⁾

や、そのメカニズムとして高温負荷に伴い硬化体中の拘束水の一部が離脱することを実験的に示した事例¹⁰⁾があることを勘案すると、残存する未水和粒子と新たに内部供給された水分が反応することにより付加的な水和が生じた可能性が推察される。また、OPC と FAC を比較すると、OPC では高温負荷後の強度増加は 60S の方が 60RH90 に比べ速く大きいのに対し、FAC では両者に差が見られないのが特徴的である。

20℃封緘養生終了時の圧縮強度に対する 60℃曝露後の各材齢での強度の比 (=強度増加率) を図 3-2 に示す。凡例中の日数は 60℃曝露後の経過日数である。OPC ではいずれの条件でも日数の経過とともに、概ね強度増加するのに対し、FAC では OPC に比べ高温負荷直後に大きく増加するが、その後は徐々に低下する傾向が見られる。このように両者で逆の傾向を示す要因については、後述する以下の試験結果から考察を加える。

なお、本供試体と同等の W/C=28% の OPC ペーストでは、20℃封緘養生での材齢 5 日時の内部相対湿度は 80%弱となっており⁹⁾、本圧縮試験の供試体は同様の自己乾燥状態にあると推察される。圧縮強度は含水率の影響を受けることが知られているが、供試体の自己乾燥の程度を考えると、乾燥環境に置いたものと含水率の相違は大きくなく圧縮強度への影響は小さいと考えている。

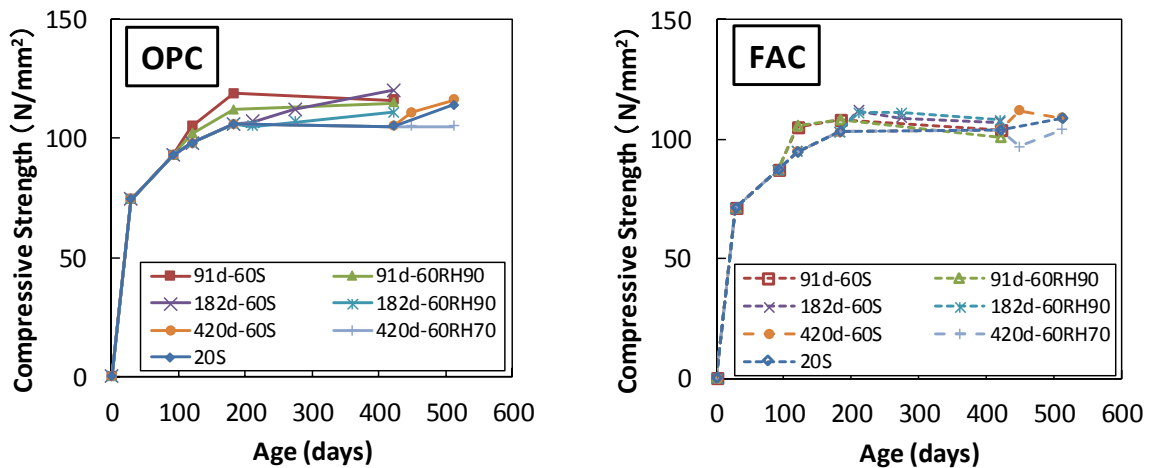


図 3-1 圧縮強度の経時変化

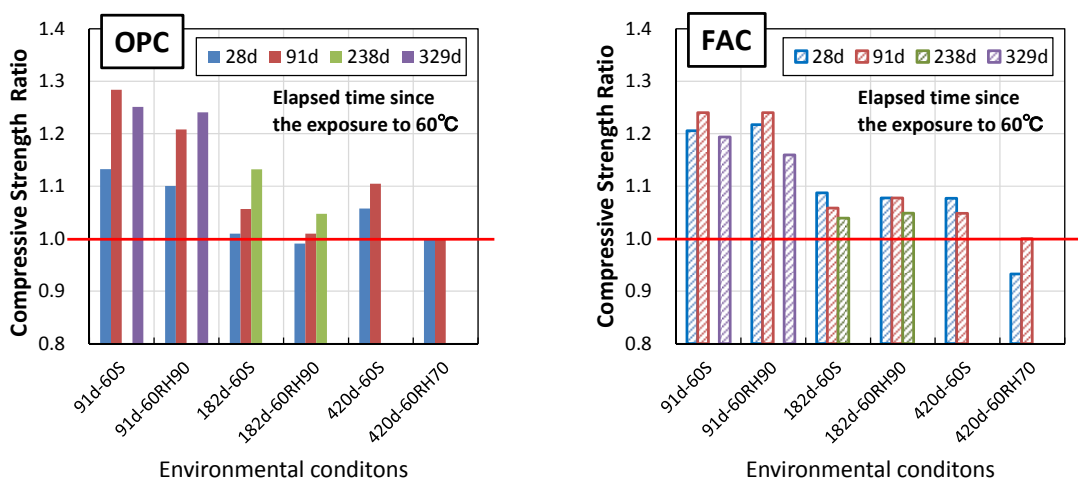


図 3-2 60℃曝露後の強度増加率の比較

3.4.2. 示熱熱重量分析

TG-DTA 分析の 430°C 付近での減量から求めた両配合の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有率の変化を図 3-3 に示す。OPC-20S において含有率が微減しているが、封緘はアルミテープで二重巻きとし曝露期間中質量変化がないことを別途確認していること、また本分析においても 750°C 付近に現れる CO_2 脱離反応が顕著に認められなかったことから、本結果への中性化による影響は小さいと考えている。

同図において、OPC では材齢 182 日、420 日ともに 20S と 60S で大差は見られない。一方、FAC では材齢経過とともに両ケースとも含有率が低下するが、60S では低下が大きい。FA のポゾラン反応は温度依存性が大きく高温環境で著しく反応が進行すること、一方で、高温環境に 1 年以上曝露した後も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が残存している点も、既往の研究とよく整合している^{3),11)}。

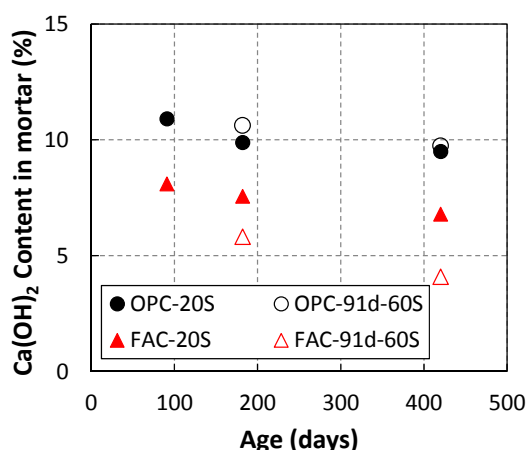
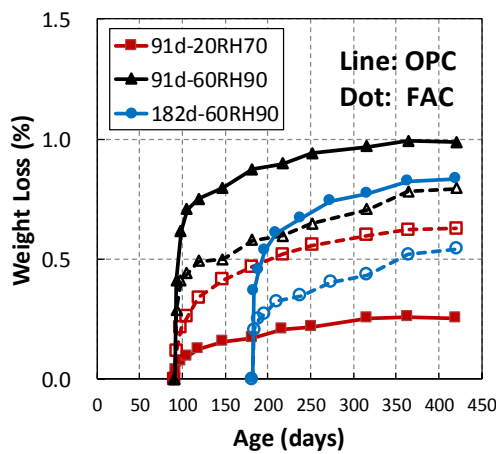


図 3-3 モルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有率の変化

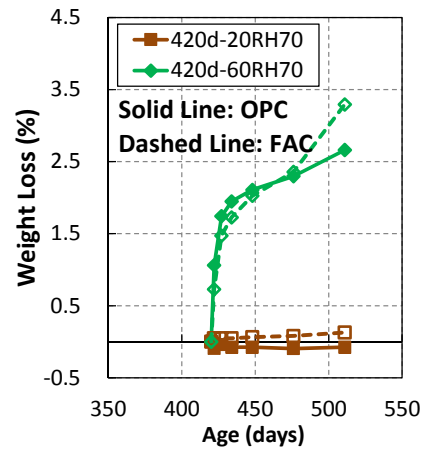
3.4.3. 質量変化

各所定材齢で測定した質量変化の結果から、20°C 封緘養生終了時の供試体質量を基準とした質量減少率を算出した。結果を図 3-4 に示す。(a)において 91d-20RH70 では FAC の方が水分逸散しやすいのに対し、60RH90 では 60°C 曝露開始材齢によらず FAC の方が水分逸散が抑制される傾向が見られる。図 3-1 の圧縮強度試験結果において、FAC では 60S と 60RH90 で差がないことから、FAC は高温高湿環境における内部自由水の保持能力が高いことが示唆され、これは図 3-4 の傾向とよく一致する。しかしながら、OPC ではいずれの場合も材齢 420 日時点で質量減少がほぼ収束しているのに対し、FAC の 60RH90 では依然として減少が継続している。この点も FAC の着目すべき特徴である。

一方、(b)においては、20°C 封緘状態で長期材齢が経過し水和が進んでいることから、両配合ともに 20°C 70%RH に曝露しても質量変化はほぼ見られない。これに対し、60°C 70%RH に曝露した場合には、OPC、FAC ともに曝露直後に急激に水分が逸散し、FAC では曝露後 91 日が経過しても収束する傾向は見られない。



(a) シリーズ 1



(b) シリーズ 2

図 3-4 20°C封緘養生後の質量変化

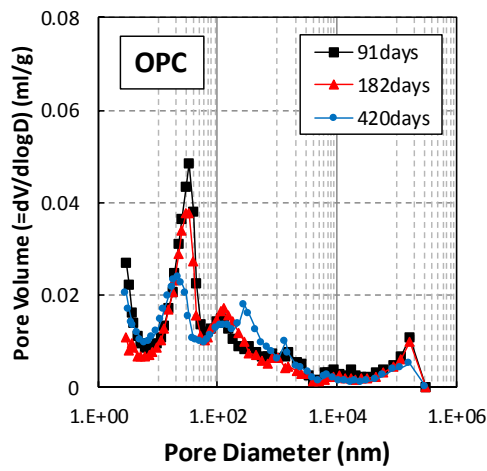
3.4.4. 水銀圧入法による空隙分布

(1) 全空隙の経時変化 (シリーズ 1)

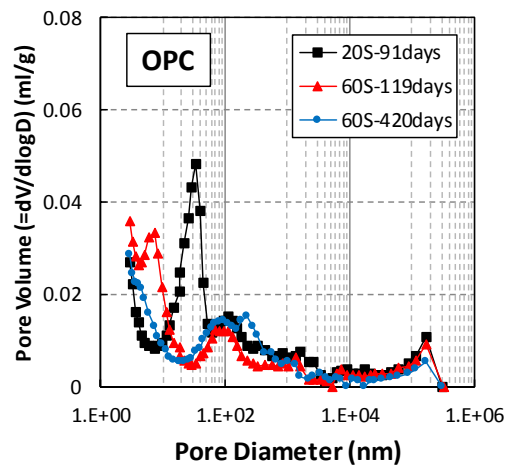
実験シリーズ 1 について、OPC および FAC の空隙分布を図 3-5、図 3-6 にそれぞれ示す。

まず、材齢 91 日より 60°C 曝露したケースに着目する。OPC では 119 日にかけて空隙分布が変化した後、(b)91d-60S、(c)91d-60RH90 とともに大きな変化は見られない。また、両者を比較すると、(c)91d-60RH90 では 100nm 付近の空隙が多く、この差が図 3-1 に示す圧縮強度の差に現れていると考えられる。一方、FAC では、60°C 曝露後材齢 119 日にかけて、OPC よりも空隙分布が大きく変化し、図 3-3 に示す通りポズラン反応の進行が寄与している。(c)91d-60RH90 において、OPC のように材齢 119 日で 100nm 付近に空隙のピークが現れないことから、高温高湿条件への変化に対し、内部供給水がトラップされ付加的な水和に使われた可能性が高いと推察される。しかし、その後 420 日にかけて、特に (c)91d-60RH90 では 100nm 付近の空隙が大きく増加しており、これは OPC には見られない傾向であった。この過程において、図 3-2 に示す FAC の強度増加率は、増加から減少に転じていることから、高温負荷の継続に伴う空隙構造の変化が強度低下を引き起こした可能性が示唆される。また、(b)91d-60S においても若干 100nm 付近の空隙が増加しており、同様に図 3-2 で見られた強度低下の傾向と一致している。

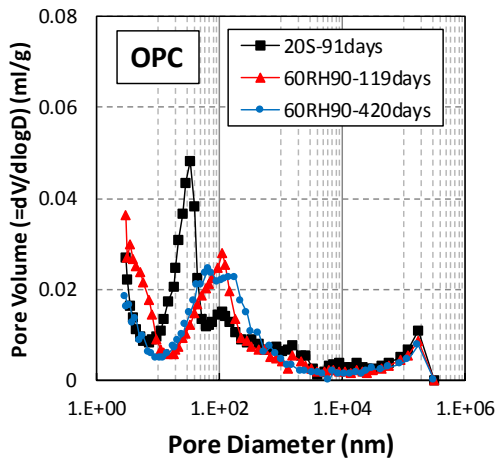
また、材齢 182 日から 60°C 曝露したケースについても、上記と同様の傾向が確認できる。FAC では 60°C 曝露への継続に伴い材齢 420 日にかけて、特に (e)182d-60RH90 で 100nm 付近の空隙が増加しており、図 3-2 において強度増加率も低下している。また、(d)182d-60S でも、若干 100nm 付近の空隙が増加している。以上の結果から、60°C 環境への曝露開始材齢の違いによらず、傾向に再現性があることが確認された。



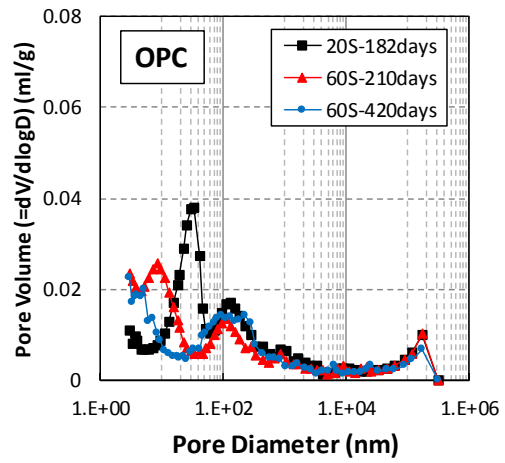
(a)20S



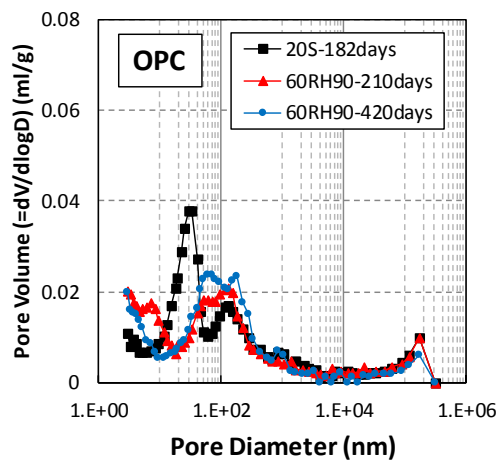
(b)91d-60S



(c)91d-60RH90

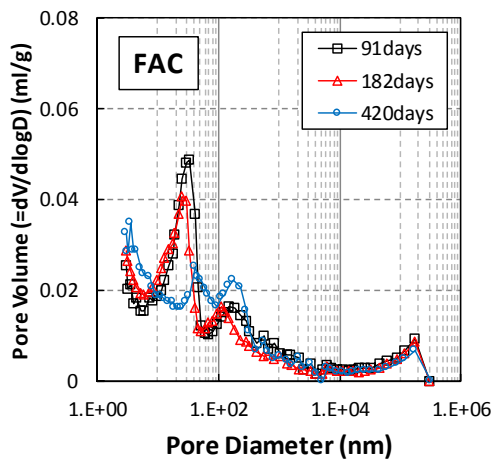


(d)182d-60S

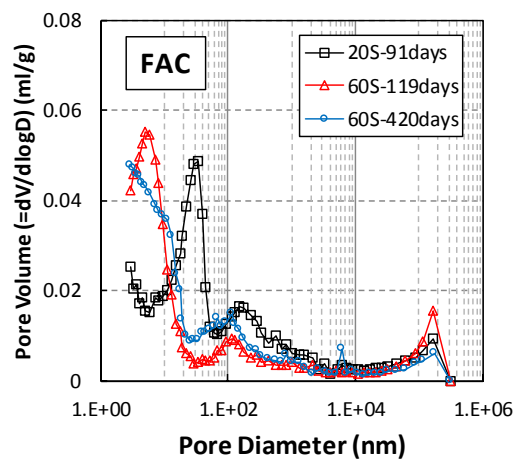


(e)182d-60RH90

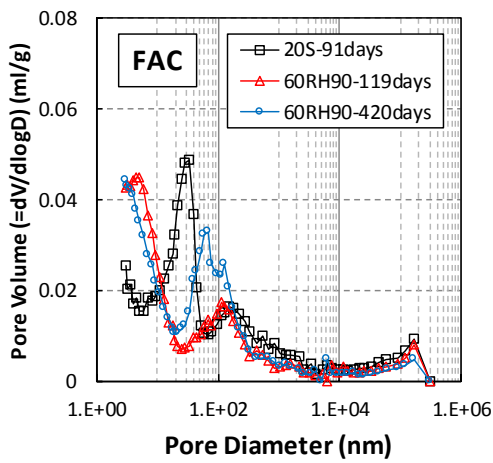
図 3-5 全空隙の経時変化 (実験シリーズ 1 : OPC)



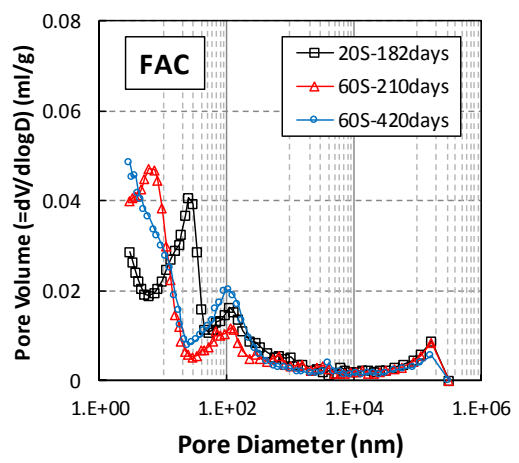
(a)20S



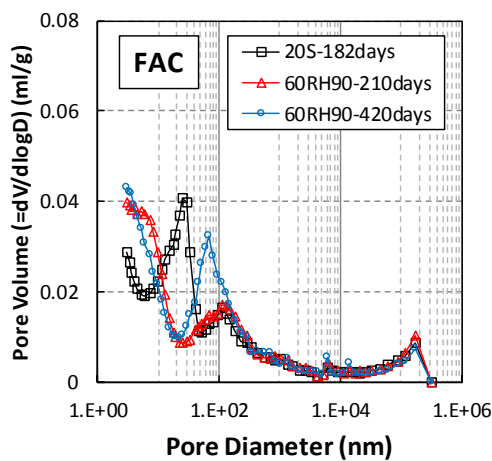
(b)91d-60S



(c)91d-60RH90



(d)182d-60S



(e)182d-60RH90

図 3-6 全空隙の経時変化 (実験シリーズ 1 : FAC)

(2) 連続空隙の経時変化 (実験シリーズ 1)

OPC, FAC の高温負荷継続時の質量変化とその収束性の違いについて、空隙構造の観点から考察を加えるため、水銀圧入法による除圧後の再加圧過程で得た連続空隙径分布を用いて評価を行った。OPC, FAC の累積連続空隙量の経時変化を図 3-7, 図 3-8 にそれぞれ示す。なお、累積連続空隙量を示す圧入曲線は、除圧後 (0.25MPa) での空隙量が 0 となるよう平行移動して補正したものである。

両図において、OPC では、60°C 環境への曝露開始材齢によらず、60S に比べ 60RH90 では 100nm 付近の連続空隙が多く空隙の連続性が高いのに対し、FAC では曝露開始後 28 日 ((a), (b) では材齢 119 日, (c), (d) では材齢 210 日) の時点で両者に OPC ほどの違いは見られない。つまり、FAC は、60°C90%RH の高温高湿環境に曝露した場合も、少なくとも曝露後 28 日間は 60°C 封緘養生と同等の連続性の低い空隙構造を有している。ここに示す空隙の連続性の違いが、OPC と FAC の 60RH90 における質量減少率の違いとして現れたと解釈される。

一方で、FAC では以後の高温負荷継続に伴い 100nm 以下の連続空隙が明確に増加しており、OPC とは対照的である。このように両者で逆の傾向が生じる要因の 1 つとしては、高温負荷継続に伴う C-S-H の構造変化が考えられる。FAC では OPC に比べ水和析出物に占める C-S-H の割合が大きいことから、仮に C-S-H の構造が高温負荷継続により変化したとするならば、全水和物に及ぼす空隙構造への影響度は、FAC の方が大きいはずである。例えば Jennings らは、C-S-H の挙動について、1~100nm スケールのコロイドモデルを提案している^{12),13),14)}。その中で C-S-H は、球状粒子である Basic Unit で形成され、Basic Unit のクラスターが凝集することで Globule を形成するとしている。CM-II と呼ばれる提案モデル¹³⁾では、Globule 間に形成される空隙を Small Gel Pore (SGP)、凝集体間に形成される空隙を Large Gel Pore (LGP) と定義し、前者は 1~3nm、後者は 3~12nm の大きさを有するとしている。なお、毛細管空隙とは、Globule 凝集体に包囲されない開空隙であり大きさは 12nm 以上としている。さらに、各湿度域の乾燥収縮に関しても考察を行っており、飽和状態では Globule は空隙内で分散した状態にあるが、その後 50%RH までの乾燥過程では、毛細管空隙や LGP 内の水分が逸散することにより C-S-H の周囲にメニスカスが形成され、その結果毛細管張力が作用して Globule が凝集 (再配列) すると説明している。概念図を図 3-9 に示す。仮にこの説が正しいとすれば、高温曝露後 90%RH まで硬化体内外が水分平衡に達する過程で、Globule が凝集することで C-S-H が緻密化 (体積収縮) し、他方、その影響により毛細管空隙の連続性が増加しても不思議ではない。また、FA を混合した低熱ポルトランドセメントペースト試料について高温乾燥前後の SEM 観察の比較結果から、C-S-H コロイド表層部の付着水の逸散に伴うコロイドの体積収縮が、20nm 以上の空隙量の増加をもたらすことを推察した報告¹⁵⁾があることから、高温負荷継続による C-S-H の構造変化が、硬化体全体の空隙構造に影響を及ぼした可能性が高いと推察される。このように、高温負荷継続により C-S-H の構造が経時的に変化するならば、図 3-4 の(a)において FAC の 60RH90 の質量減少が長期間収束しない傾向を説明し得る重要因子の 1 つになると考えられる。ただし、この傾向は、FAC では OPC に比べて高温高湿環境における硬化体内の水分移動速度が小さいことに起因している可能性も考えられる。この点については、本論の第 5 章において解析的アプローチにより詳細な検討を行う。

また、高温負荷継続に伴い空隙の連続性が増加したその他の要因として、高温により析出する C-S-H の相組成が変化し^{16),17)}、密度変化^{18),19)}した可能性が挙げられる。このことは、60°C 封緘条件 (91d-60S, 182d-60S) で水分が外部逸散しないにも関わらず、FAC では空隙構造が経時的に変化していることから推察される。FA を置換したセメント硬化体試料では C-S-H の C/S 比が低下する、また FA 置換率が高いほど C-S-H の密度は低下するとの研究事例^{20),21)}もあることから、高温負荷継続によるポズラン

反応の進行により C-S-H が密度低下し 10nm 付近のゲル空隙の連続性の増加に寄与した可能性や、ポゾラン反応に伴う水酸化カルシウムの消費による影響などが仮説として考えられる。

材齢 420 日における全ケースの累積連続空隙量の比較を図 3-10 に示す。OPC では、60RH90 で曝露開始材齢が若い方が径の大きな連続空隙が多く、60S では連続空隙が小経化し空隙量も減少している。一方、FAC では、上述した高温負荷による C-S-H の構造変化および相組成変化の影響により、高温負荷を長期継続した後では、20S と大差ない連続空隙構造となったと推察される。

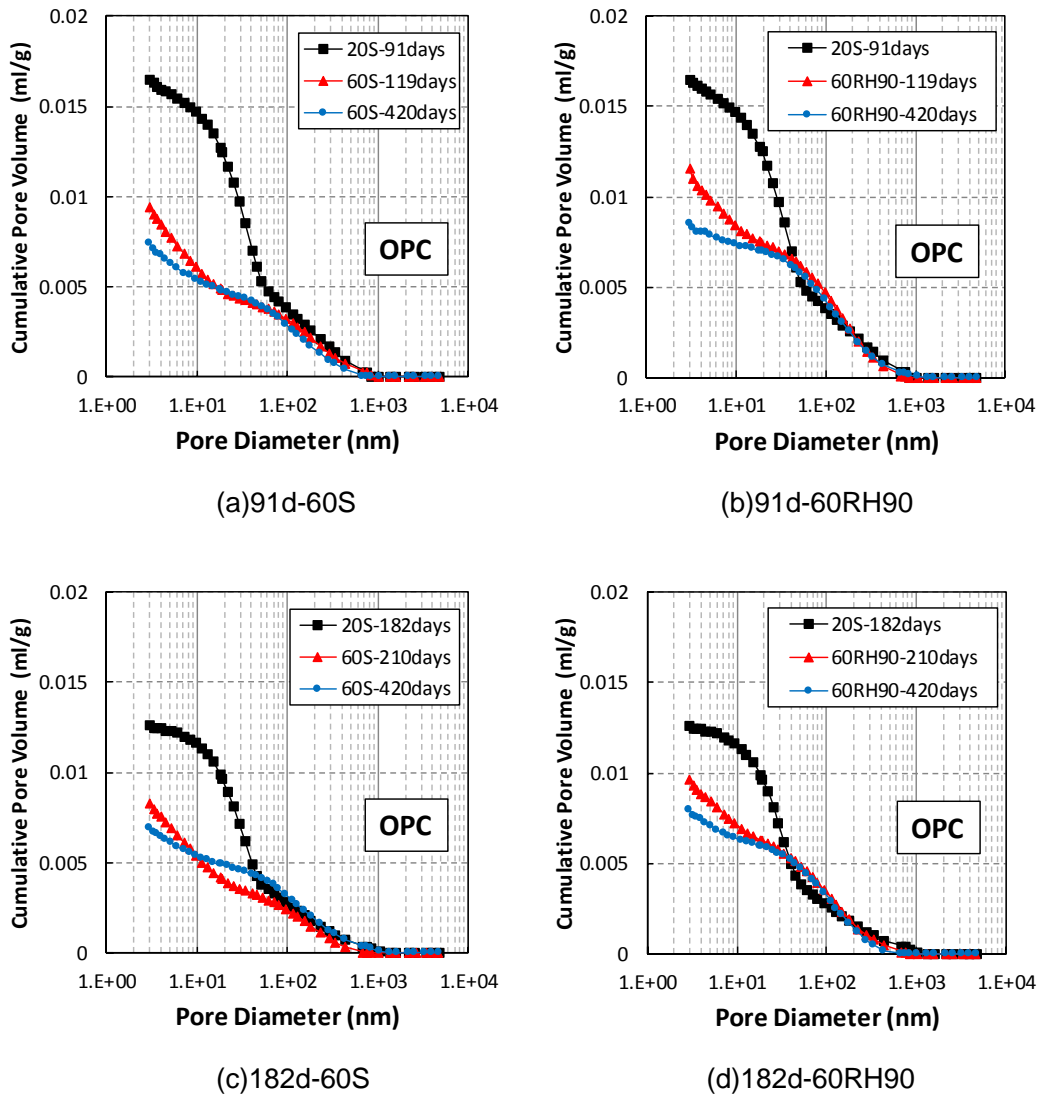


図 3-7 累積連続空隙量の経時変化（実験シリーズ 1：OPC）

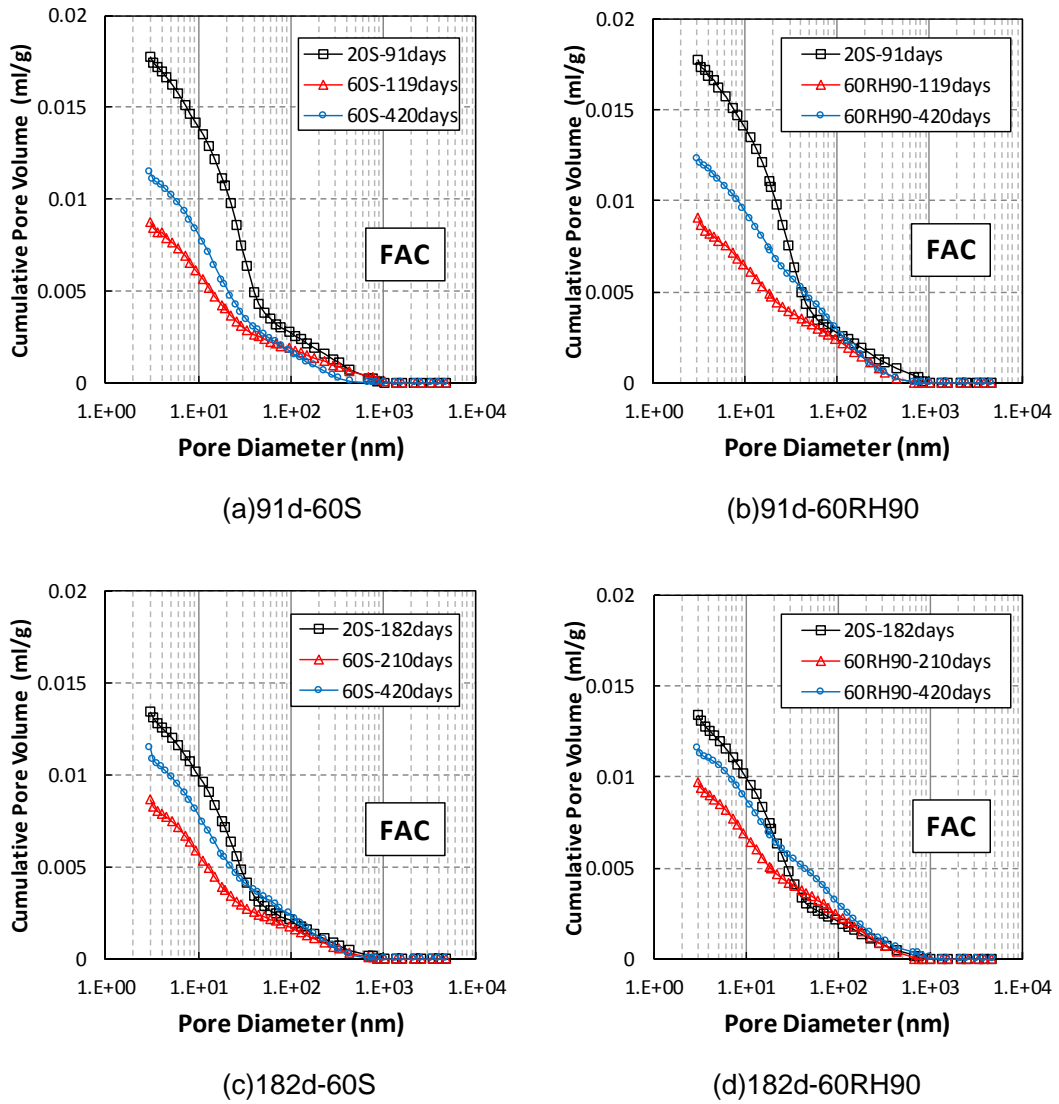


図 3-8 累積連続空隙量の経時変化（実験シリーズ 1 : FAC）

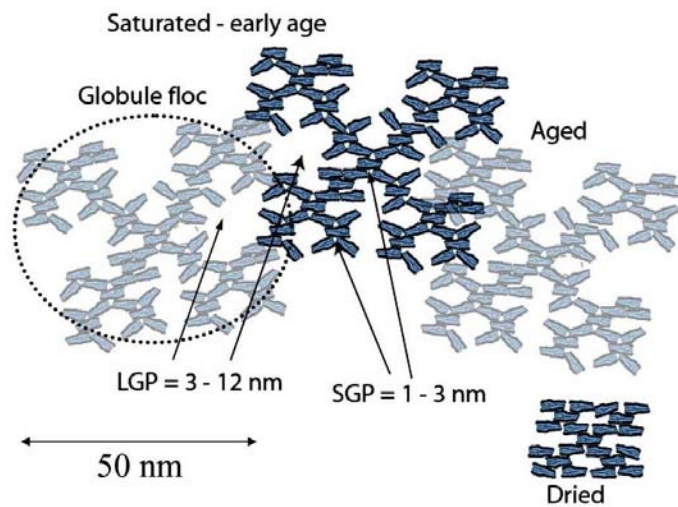
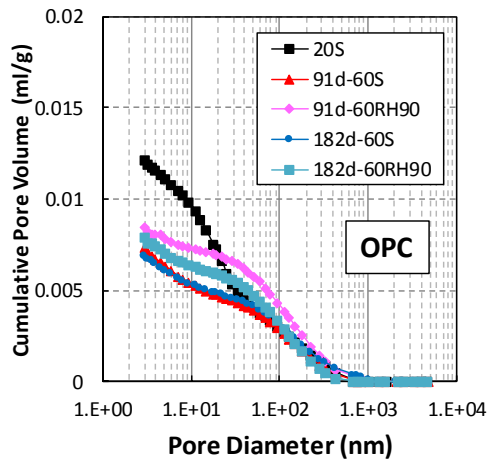
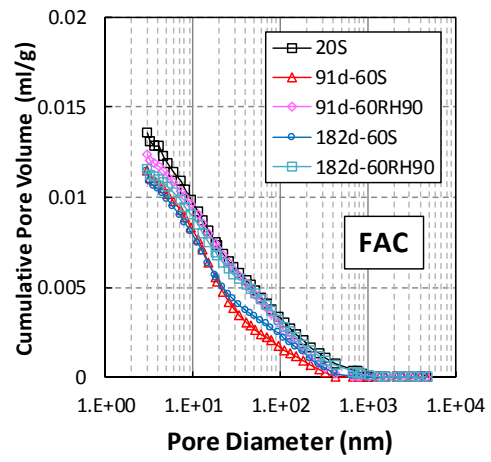


図 3-9 Globule およびメソスケール領域における C-S-H の構造図¹³⁾



(a)OPC



(b)FAC

図 3-10 材齢 420 日における累積連続空隙量の比較 (実験シリーズ 1)

(3) 連続空隙の経時変化 (実験シリーズ 2)

実験シリーズ 2 について、材齢 511 日における全ケースの累積連続空隙量の比較を図 3-11 に示す。

OPC, FAC ともに、20S と 20RH70 で大差はなく、材齢 420 日から 20°C70%RH に曝露しても乾燥の影響がほぼないことを意味している。これは、図 3-4 の(b)の 20RH70 の質量減少率の結果とよく整合している。また、60S については、OPC では 20S よりも 100nm 以下の連続空隙が大幅に減少、FAC では 20S と同等であり、この傾向も図 3-10 に示した実験シリーズ 1 の両配合の傾向と類似している。一方、60°C70%RH に曝露した場合には、材齢 420 日という長期材齢からの曝露であっても、両配合ともに他の条件に比べて 100nm 以下の連続空隙量が 2 倍強に増加しており、乾燥の影響を強く受けることが確認できる。FAC では同じ 60°C環境であっても、90%RH と 70%RH 曝露では空隙の連続性に及ぼす影響が全く異なり、OPC より空隙構造変化の湿度依存性が強いことが示唆される。図 3-12 に、材齢 511 日における OPC と FAC の 60°C70%RH での累積連続空隙量の比較を示す。FAC の方が広範に連続空隙が分布しており空隙量も多い。この特徴が、図 3-4 の(b)に示した FAC の 60RH70 の質量減少の多さや減少の継続に寄与していると推察される。

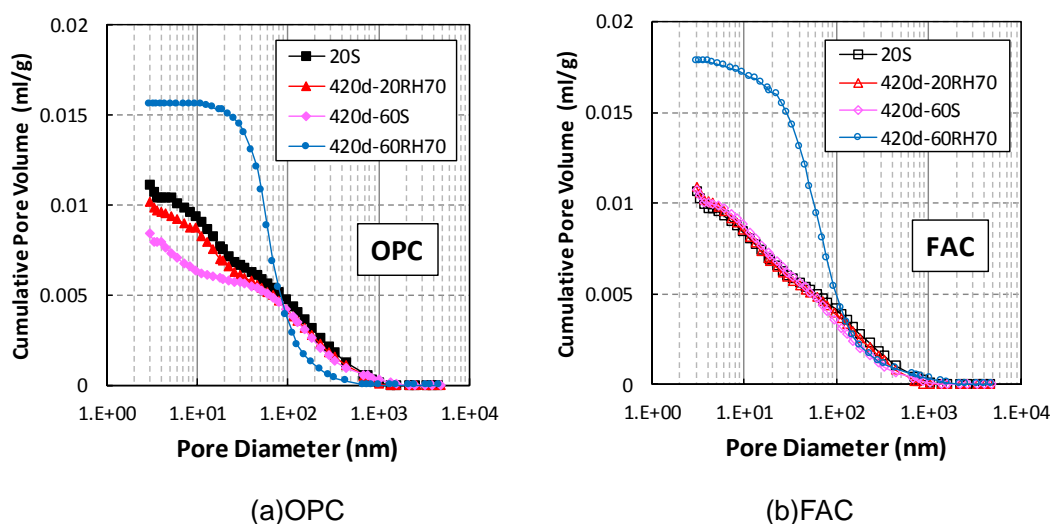


図 3-11 材齢 511 日における累積連続空隙量の比較 (実験シリーズ 2)

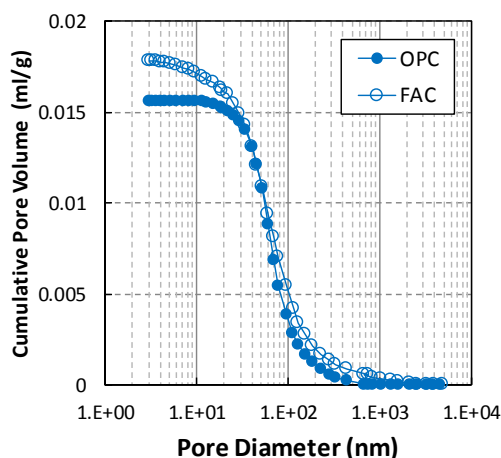


図 3-12 材齢 511 日における OPC と FAC の 60°C70%RH での累積連続空隙量の比較

3.4.5. 全空隙と見掛けの空隙率の比較

実験シリーズ2について、水銀圧入法により測定した全空隙率（Porosity accessible to mercury）とアルキメデス法により測定した見掛けの空隙率（Porosity accessible to water）の比較を図 3-13 に示す。

OPC, FAC とともに 60S では、20S, 20RH70 に対し、水銀圧入法による全空隙率はほぼ一定のままアルキメデス法による見掛けの空隙率のみ増加している。つまり、60℃封緘養生では水銀圧入法では測定できない 3nm 未満の空隙が増加したと考えられる。なお、同空隙の増加幅は FAC の方がやや大きい。一方、60RH70 の場合には、FAC では 20S, 20RH70 に対しほぼ 45° 勾配で移動していることから、水銀圧入法で測定可能な 3nm 以上の空隙の増加が、全増加の大部分を占めると考えられる。

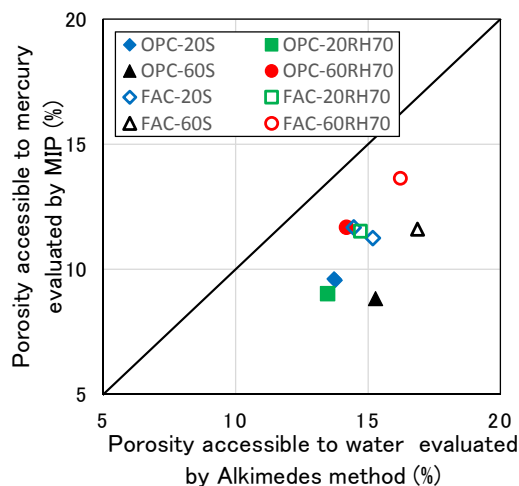


図 3-13 水銀圧入法とアルキメデス法で測定した空隙率の比較（実験シリーズ2）

3.4.6. 塩化物イオンの見掛けの拡散係数

20S ならびに実験シリーズ1の 91d-60S, 91d-60RH90 を対象に、材齢 420 日より 6 ヶ月間行った一面浸漬試験より得られた塩化物イオンの濃度分布を図 3-14 に、Fick の拡散方程式を用いた回帰分析より算定した見掛けの実効拡散係数 (D_{ap}) を表 3-5 に示す。

OPC では 60RH90, 60S, 20S の順に塩化物イオンがより深く浸透している。OPC の場合、60℃環境で水分が逸散しやすい条件ほど、見掛けの拡散係数が増加する傾向が確認できる。一方、FAC では、いずれのケースにおいても濃度分布に大差はなく、深さ約 20mm で塩化物イオンの浸透は停滞している。FAC の見掛けの拡散係数は 0.25~0.48[cm²/年]といずれも小さい。鎌田²²⁾は、OPC および FA コンクリートを対象に、20℃および 40℃封緘環境で養生した供試体を用いて同様の実験を実施しており、OPC の場合 40℃環境ではより深く塩化物イオンが浸透する傾向が見られるのに対し、FAC では 40℃環境でも浅部で浸透が停滞することを報告している。図 3-14 に示す結果は、鎌田の既往の研究の傾向とよく一致している。OPC と FAC で見掛けの拡散係数を比較すると、20S では FAC は OPC より若干小さい程度であるが、60S, 60RH90 では FAC の方が顕著に小さいことが確認できる。

OPC および FAC の各ケースについて、材齢 420 日時点における累積全空隙量分布および累積連続空隙量分布の比較を、図 3-15, 図 3-16 にそれぞれ示す。図 3-15 より、OPC, FAC とともに累積の全空隙量としてはケース間で大差はないが、200nm 以下の空隙分布に違いが見られる。図 3-16 の連続空隙で比較すると、ケース間での空隙分布の違いはより明確である。20S と 60RH90 を比較すると、OPC では

後者の方が 200nm 以下の連続空隙が明らかに多いが、FAC では同様の分布を示している。この違いが、見掛けの拡散係数は、OPC では $20S < 60RH90$ であるのに対し、FAC では $20S \approx 60\%RH$ を示す一因であると推察される。また、FAC の 60S は、20S に比べ 200nm 以下の連続空隙が明らかに少なく、見掛けの拡散係数の傾向とよく一致している。

ただし、塩化物イオンの浸透深さは、空隙構造のみならず、空隙内の水分状態にも依存することが指摘されている^{22),23),24)}。このことから、OPC において 20S よりも 60°C 環境で塩化物イオンが深く浸透する傾向は、OPC の場合 60°C 環境で自己乾燥がより顕著に進んでいると考えられることから、一面浸漬時に移流により塩化物イオンが浸透した影響も含まれる可能性があるかと推察される。

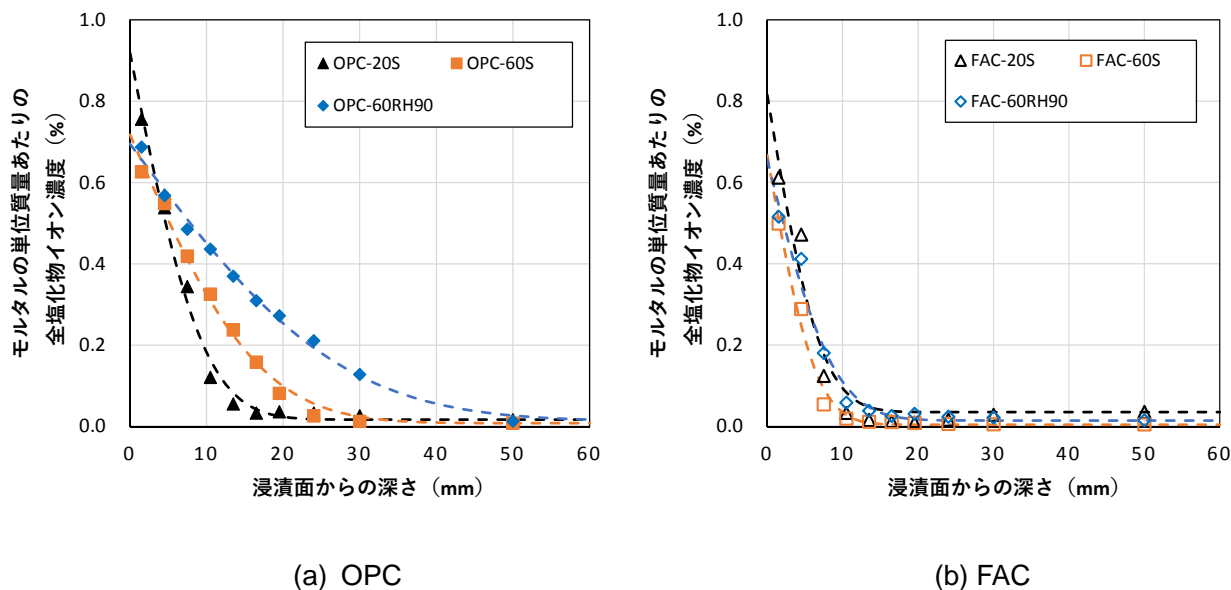
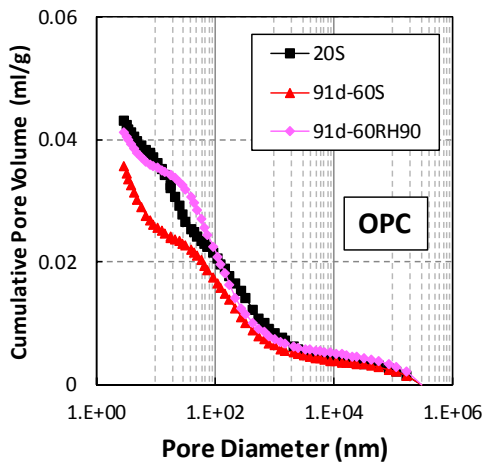


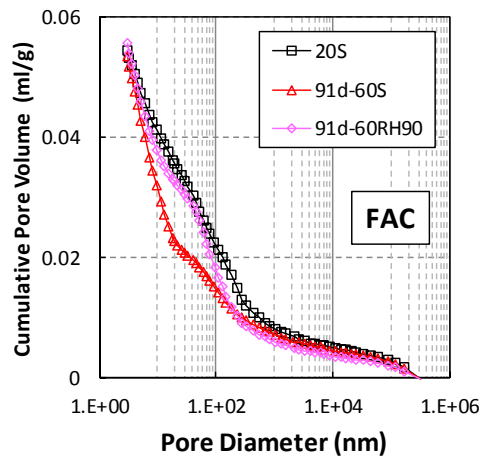
図 3-14 各ケースの全塩化物イオンの濃度分布

表 3-5 各ケースの塩化物イオンの見掛けの拡散係数

	OPC		FAC	
	見掛けの拡散係数 D_{ap}	20S に対する D_{ap} の比	見掛けの拡散係数 D_{ap}	20S に対する D_{ap} の比
20S	0.57 [cm ² /年] (1.8×10^{-12} [m ² /sec])	---	0.32 [cm ² /年] (1.0×10^{-12} [m ² /sec])	---
91d-60S	1.73 [cm ² /年] (5.5×10^{-12} [m ² /sec])	3.04	0.25 [cm ² /年] (7.9×10^{-13} [m ² /sec])	0.79
91d-60RH90	4.62 [cm ² /年] (1.5×10^{-11} [m ² /sec])	8.10	0.48 [cm ² /年] (1.5×10^{-12} [m ² /sec])	1.50

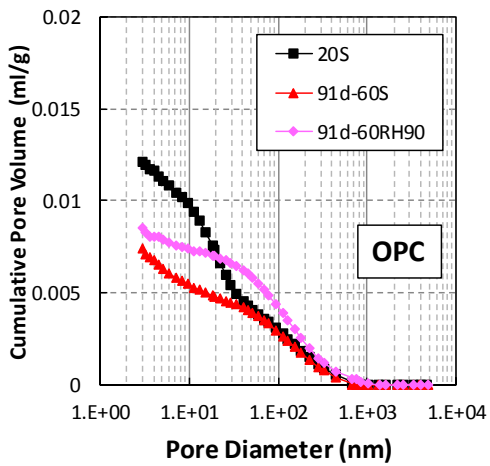


(a) OPC

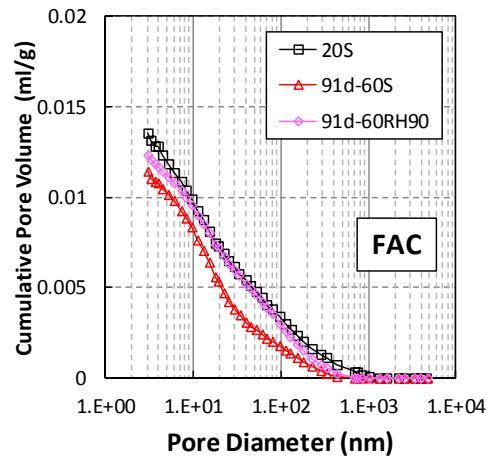


(b) FAC

図 3-15 累積全空隙量分布の比較 (材齢 420 日)



(a) OPC



(b) FAC

図 3-16 累積連続空隙量分布の比較 (材齢 420 日)

3.5. まとめ

本章では、前章および既往の知見より推察した、高温環境下における緻密化メカニズムが有効に機能するために必要な条件について検証するため、FAの混合の有無に着目した比較実験を行った。普通ポルトランドセメントの一部をFAで内割置換したFA混合モルタル（FAC）および同セメント単味のモルタル（OPC）を作製し、長期間20℃封緘養生した後、複数の異なる材齢から温度・湿度条件を変化させ、各環境下における物性変化を長期的に測定した。得られた知見を以下に示す。

- (1) OPC, FACともに、60℃環境への曝露開始材齢に関わらず、曝露後に強度が増加する傾向が見られた。そのメカニズムとして、残存する未水和粒子と高温負荷により新たに内部供給された水分が反応することで付加的な水和が生じた可能性が推察された。
- (2) 20℃封緘養生終了時の圧縮強度に対する60℃曝露後の各材齢での強度比（強度増加率）は、OPCではいずれの条件でも日数経過とともに概ね強度増加するが、FACでは高温負荷直後に大きく増加する一方、その後は低下する傾向が見られた。
- (3) TG-DTA分析の結果、FAのポゾラン反応は高温環境で著しく反応が進行するものの、1年以上高温曝露した後もCa(OH)₂が残存しており、既往の研究と整合する結果を示した。
- (4) FACは高温高湿曝露直後の自由水の保持能力は高いが、以後、水分逸散が長期に渡って継続する特徴があることを確認した。
- (5) 水銀圧入法で測定した全空隙の経時変化より、FACでは、高温負荷の継続に伴う空隙構造の変化が強度低下を引き起こした可能性が示唆された。
- (6) 水銀圧入法で測定した連続空隙の経時変化より、FACでは高温負荷継続に伴い100nm以下の連続空隙が増加していた。その要因として、外部環境への水分逸散によりC-S-Hの構造が変化した可能性、また、高温により析出するC-S-Hの相組成が変化した可能性などが推察された。
- (7) 一面浸漬試験の結果、OPCでは60℃環境で水分が逸散しやすい条件ほど、塩化物イオンがより深くまで浸透し見掛けの拡散係数が増加する傾向があるのに対し、FACでは20℃封緘環境と60℃環境で違いは見られなかった。その要因として、連続空隙構造や空隙中の水分状態に起因する可能性が示唆された。

なお、現状では、推察したC-S-Hの変化の可能性について、TEM-EDS, NMR, 小角中性子散乱(SANS)等の直接的な分析手法²⁵⁾により相組成や空隙構造を検証するには至っておらず、この点は今後の課題である。

また、高温環境下での曝露については炭酸化影響が懸念される。本研究の条件の場合、長期封緘養生後の緻密な空隙構造を有する低W/B硬化体を高温環境に曝露していること、さらには高湿度環境であることから中性化影響は表層部に限られ供試体中心部を分析した本実験結果への影響は小さいと考えているが、その影響を完全に否定することはできない。また、本研究では主として100nm以下の空隙分布の変化に着目して議論したが、水銀圧入法による測定結果には高圧注入に伴う空隙構造の破壊影響が含まれる可能性がある。数nmオーダーの微小空隙変化について詳細に検討する場合には、ガス吸着法等の微小領域に適した測定手法を併用することが望ましいと考えられる。

第3章の参考文献

- 1) 蔵重勲, 千田太詩, 吉田崇宏, 杉山大輔: 各種温湿度雰囲気暴露したセメント硬化体の細孔構造, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.615-620, 2008
- 2) 吉田崇宏, 千田太詩, 蔵重勲, 杉山大輔: 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, 2008.6
- 3) S. Hanehara et al.: Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.31-39, 2001
- 4) 谷口円, 佐川孝広, 桂修: フライアッシュの反応速度に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.189-194, 2007
- 5) 小川由布子, 宇治公隆, 上野敦: フライアッシュの結合材としての性能に対する養生温度の影響, 土木学会論文集 E2, Vol.67, No.4, pp.482-492, 2011
- 6) 小早川真, 黄光律, 羽原俊祐, 友澤史紀: 水比, 混合率および養生温度がフライアッシュのポゾラン反応に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.21, No.2, 1999.
- 7) E. Sakai et al.: Hydration of fly ash cement, Cement and Concrete Research, Vol.35, pp.1135-1140, 2005
- 8) 吉田亮, 岸利治: 水セメント比および養生が異なるセメントペーストにおける水銀圧入過程の相違に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.729-734, 2007
- 9) 太星鎬, 朴起蓬, 野口貴文: 各種養生温度条件下のセメント硬化体の自己収縮及び組織構造の経時変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.793-798, 2001
- 10) Powers, T.C.: The Physical Structure of Portland Cement Paste, The Chemistry of Cement, edited by H.F. Taylor, Academic Press, pp.391-461, 1964
- 11) 小早川真, 大森啓至, 佐藤道生, 土田茂: ダムコンクリートにおけるフライアッシュのポゾラン反応率の考察, コンクリート工学論文集, 第15巻第1号, pp.45-56, 2004.1
- 12) H.M. Jennings: A model for two types of calcium silicate hydrate in cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.101-116, 2000
- 13) H.M. Jennings: Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.275-289, 2008
- 14) H.M. Jennings, A. Kumar and G. Sant: Quantitative discrimination of the nano-pore-structure of the cement paste during: New insights from water sorption isotherms, Cement and Concrete Research, Vol.76, pp.27-36, 2015
- 15) 電力中央研究所報告: ゼノライト高含有型耐熱コンクリート製造技術の開発, 研究報告 N06003, 2006
- 16) M. Atkins, F.P. Glasser and L.P. Moroni: The Long-Term Properties of Cement and Concretes, Material Research Society Symposium Proceeding, Vol.212, pp.373-386, 1991
- 17) S. Duerden et al.: Chemistry and Performance of Blended Cements and Backfills for Use in Radioactive Waste Disposal, Material. Research Society Symposium Proceeding, Vol.465, pp.287-294, 1997
- 18) 佐々木謙二, 佐伯竜彦: C-S-Hの組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響, 材料, Vol.56, No.8, pp.699-706, 2007
- 19) H.J.H Brouwers: The work of Powers and Brouwnyard revisited: Part I, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1697-1716, 2008
- 20) 須田裕哉: C-S-Hの組成と物理的性質の関係に基づいたセメント硬化体の性能評価に関する研究, 新潟大学学位論文, 2013.9
- 21) P. Termkhajornkit et al.: Influence of Fly Ash Replacement Ratio on Composition of C-S-H gel, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, 2006

-
- 22) 鎌田知久：コンクリート中への塩分浸透の停滞現象とその支配機構に関する包括的研究，東京大学学位論文，2017.3
 - 23) 志村雅仁，岸利治，鎌田知久：コンクリートへの塩分浸透に支配的な影響を与える停滞現象に関する実験的検討，セメント・コンクリート論文集，Vol.69，pp.478-483，2015
 - 24) 小池賢太郎，山口明伸，武若耕司，福重耕平：水分移動を考慮した塩化物イオンの浸透モデルに関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.38，No.1，pp.843-848，2016
 - 25) 土木学会：コンクリートにおける水の挙動研究小委員会（JSCE349）成果報告書，3.3-新規分析技術による新たな知見，pp.41-100，2017.6

4. フライアッシュ混合セメントに関する複合水和発熱モデルの高度化

4. フライアッシュ混合セメントに関する複合水和発熱モデルの高度化

4.1. はじめに

熱力学連成解析システム (DuCOM) は、複合水和発熱モデル、空隙構造形成モデル、水分平衡・移動モデルの3つを基本モデルとしており、これらを相互連関させることで、任意の材料、配合、環境条件等に対し時系列でその材料特性変化を予測することができる。さらに、DuCOM から得られる微視的な熱力学状態量を3次元構造解析システム (COM3) と連成させ、ミクロな材料特性とマクロな構造応答を統合したマルチスケール型の時間依存変形の予測を行うことも可能である^{1),2),3)}。このようにDuCOM はマルチスケール型予測解析の根幹となることから、DuCOM による熱力学的状態量の予測精度が、それと密接に関連する収縮、クリープ等のマクロな挙動予測に及ぼす影響は極めて大きい。

第2章において、FA を混合した低水結合材比モルタル配合を対象に、高温負荷時の圧縮強度および質量変化率の推移について DuCOM による試解析を行った。その結果、解析値が実験値に対し過大になる傾向が確認された。これを端緒に、本章および次章では、その要因を追究するため、FA 混合セメントを主な対象としてまずは3つの基本モデルについて妥当性の再検証を行った。

岸らは、これまで種々のポルトランドセメントおよび混合セメントにも適用可能な複合水和発熱モデルの開発を進めてきた^{4),5),6),7)}。同モデルは、セメントクリンカー鉱物やその他混和材の水和反応過程を個別に記述した単一の反応単位として取り扱っており、各反応間の相互依存性を考慮しつつ鉱物組成比に応じて個々の反応を足し合わせることで、任意の温度履歴に対して材料総体の水和発熱過程を表現できることが特徴である。水和発熱過程の評価においては、データの信頼性やひび割れ発生予測への有用性などを勘案した結果、材料総体の断熱温度上昇量を主なモニタリング指標に用いることにより、これまでモデルの妥当性が検証されてきた。また、断熱温度上昇量以外にも、ポルトランドセメント中のエーライト、ビーライトの水和率に対して一部検証はなされているものの、各鉱物の水和率に対する検証は必ずしも十分とはいえないのが現状である。

さらに、近年になり、XRD/Rietveld 解析によるセメントの鉱物組成や水和反応率の定量化手法が提案され、定量精度の向上とともに測定事例が数多く報告されるようになってきた^{8),9),10),11),12)}。また、同手法と選択溶解法を併用することで、混合セメント中の混和材の反応率を直接定量できるようになったことから、FA の反応率を実測した事例も複数報告されている^{13),14),15),16),17),18)}。このように、岸らが複合水和発熱モデルを構築した当時には確度ある測定結果として期待できなかった指標が、近年では検証指標として利用できるようになってきた。

そこで、本章では、各クリンカー鉱物の水和率を新たな検証指標として、まずは、ポルトランドセメントを対象に既往の複合水和発熱モデルの妥当性について再検証を行った。続いて、FA 混合セメントを対象に、混合セメント中の FA の反応率を検証指標として、既往の FA 反応モデルを用いた検証を行い、既往の FA 反応モデルの抜本的な課題点を明らかにした。その上で、既往のモデルをベースに、水結合材比や FA 置換率の違いによるポズラン反応進展への影響をより直接的に考慮した高度化モデルを提案し、最後にその妥当性について検証した。

4.2. 既往の複合水和発熱モデル

4.2.1. 複合水和発熱モデルの基本概念

複合水和発熱モデルでは、セメントクリンカー鉱物（エーライト（ C_3S ）、ビーライト（ C_2S ）、アルミネート相（ C_3A ）、フェライト相（ C_4AF ））および混和材の水和反応過程を各要素に分解して取り扱い、構成鉱物比や混和材置換率に応じて各要素の水和発熱速度を足し合わせることで、式 4.1 に示すとおり混合セメント総体の水和発熱速度を表現する^{4),7)}。

$$\begin{aligned} \bar{H} = \sum p_i \bar{H}_i = & p_{C_3A}(\bar{H}_{C_3AET} + \bar{H}_{C_3A}) + p_{C_4AF}(\bar{H}_{C_4AFET} + \bar{H}_{C_4AF}) + p_{C_3S}\bar{H}_{C_3S} + p_{C_2S}\bar{H}_{C_2S} \\ & + p_{SG}\bar{H}_{SG} + p_{FA}\bar{H}_{FA} \end{aligned} \quad \text{式 4.1}$$

ここで、 i は各クリンカー鉱物、高炉スラグ（SG）もしくはフライアッシュ（FA）を表す。 \bar{H} は混合セメント総体の水和発熱速度、 \bar{H}_i は鉱物 i の単位重量当りの発熱速度、 p_i は鉱物 i の重量組成比である。 \bar{H}_{C_3AET} および \bar{H}_{C_4AFET} は C_3A および C_4AF と石膏の反応によるエトリンガイトの生成に伴う発熱速度を表す。なお、内部温度 T における各鉱物の水和発熱速度 \bar{H}_i は、アーレニウス則を用いた式 4.2 によって表される^{4),7)}。

$$\bar{H}_i = \gamma_i \cdot \beta_i \cdot \lambda_i \cdot r_i \cdot H_{i,T_0}(\bar{Q}_i) \exp\left\{-\frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \quad \text{式 4.2}$$

ここで、 E_i は鉱物 i の活性化エネルギー、 R は気体定数であり、 E_i/R をもって温度活性とする。 \bar{H}_{i,T_0} は基準温度 T_0 (=293K) における鉱物 i の基準発熱速度で積算発熱量 \bar{Q}_i の関数であり、各鉱物の基準の比表面積に対して使用する材料の比表面積を用いて補正した係数である。 γ_i は初期水和発熱過程におけるフライアッシュおよび有機混和剤による遅延効果を表す係数、 β_i は自由水（析出空間）の減少による発熱速度の低減を表す係数、 λ_i は液相中の水酸化カルシウム量に依存した高炉スラグおよびフライアッシュの発熱速度の変化を表す係数、 r_i はポルトランドセメントの鉱物組成の相違による C_3S と C_2S の発熱速度の変化を表す係数である。ただし、 γ_i 、 β_i 、 λ_i の各係数は、複数の係数が 1 未満の低減率を与える場合には、最も小さい係数をもって発熱速度の低減係数を与える。

4.2.2. 各構成鉱物の基準発熱速度

各クリンカー鉱物の基準発熱速度を図 4-1 に示す⁵⁾。各鉱物の基準水和発熱速度は、普通ポルトランドセメントにおける発熱速度として設定しており、摂氏 20°C を基準温度としている。また、各クリンカー鉱物反応の水和発熱過程は積算発熱量によって区分されている。 C_3S および C_2S の水和発熱過程区分として、総発熱量の 1% までを Stage1、 C_3S は 25%、 C_2S は 30% までをそれぞれ Stage2、それ以降を Stage3 としている。各 Stage の範囲は、Stage1 では初期の誘導期に相当する温度上昇の停滞期間とその温度上昇を、Stage2 においては温度上昇履歴における第 2 ピークに相当する発熱速度の変化を再現するように過程している。また、Stage3 は拡散律速過程としている。各鉱物の基準水和発熱速度が 0 となる積算発熱量は、水和が 100% に達する最終発熱量に相当し、これらの値は理論発熱量に基づき決定している。

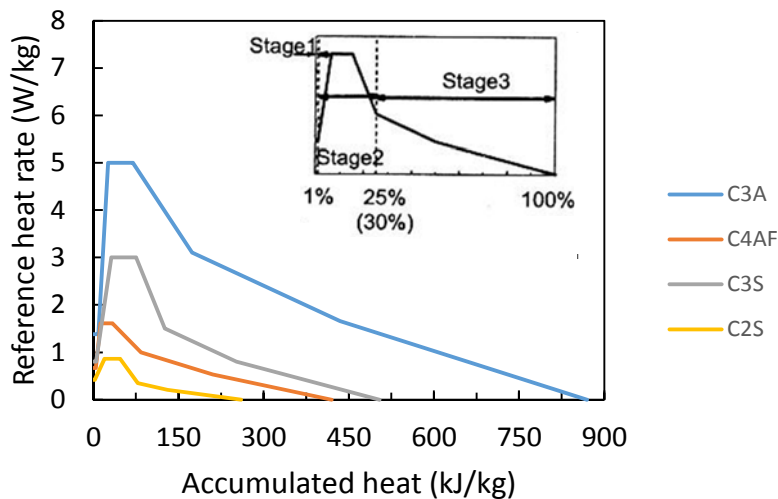


図 4-1 各クリンカー鉱物の基準発熱速度⁵⁾

一方、高炉スラグとフライアッシュの基準発熱速度を図 4-2 に示す^{6),19)}。これらの水和発熱速度の設定については、通常、混和材は単体では水和反応を起こさず混和材単体の水和発熱速度を実験的に同定することが困難であること、また試薬を加えて計測される発熱速度はセメントと共存する混合セメント中の混和材の発熱速度とは異なることを考慮し、系統的な断熱温度上昇試験結果²⁰⁾に対する解析的な検討と定性的な考察に基づき、岸らが設定したもの⁵⁾をベースとしている。その後、高炉スラグに関しては、高炉スラグ置換率の増加に伴い高炉スラグの反応が停滞することを考慮したモデルの高度化に伴い、設定値の修正がなされた¹⁹⁾。また、フライアッシュに関しては、フライアッシュの反応は非常に緩慢であり、反応全般にわたりフライアッシュ中のガラス相の溶出速度が律速していると捉えることが適当であるとの考えに基づき、接水直後から拡散律速過程 (Stage3) をたどる単純減少型の基準発熱速度に変更された⁶⁾。フライアッシュの基準発熱速度は、図 4-2 に示すように、クリンカー鉱物や高炉スラグに比べ非常に小さな設定としている。なお、高炉スラグおよびフライアッシュの単位重量当たりの最終発熱量 ($\bar{Q}_{i,\infty}$) の設定値は、それぞれキャラクターによらず 787.5[kJ/kg], 210[kJ/kg]である。

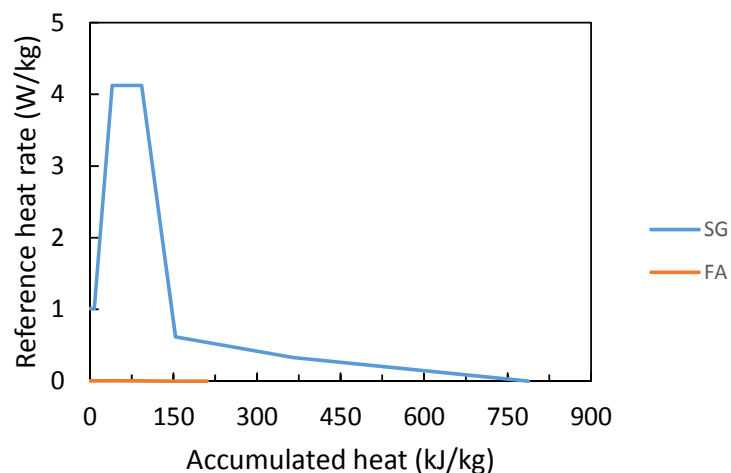


図 4-2 スラグおよびフライアッシュの基準発熱速度^{6),19)}

4.2.3. 各鉱物の温度活性

各鉱物の温度活性を図 4-3 に示す。クリンカー鉱物については、鈴木ら²⁾が同定したセメント総体の温度活性を参考に、各鉱物の反応性が $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ の順にあることを考慮して、各鉱物の温度活性に -6,500[K] から -2,500[K] の値を割り当てている⁵⁾。

高炉スラグの温度活性については、定性的な知見を参考に温度履歴の解析を通じて C_3S の Stage3 の設定値よりも幾分小さい -4,500[WK/kg] を与えている⁵⁾。一方、フライアッシュの温度活性については、前述の拡散律速型の非常に小さな基準発熱速度への変更に伴い、-12,000[K] という大きな値を与えることにより、常温では非常に緩慢に進むフライアッシュの反応が、高温下では活性化される傾向を表現できるようになった⁶⁾。

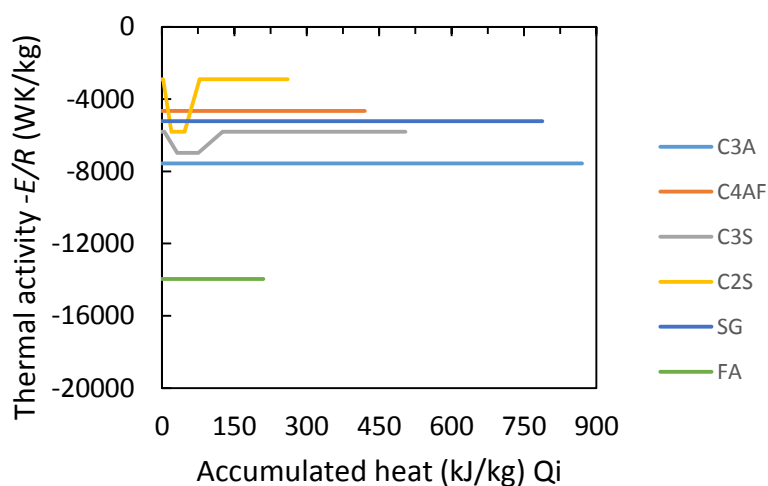


図 4-3 各鉱物の温度活性^{5), 6)}

4.2.4. セメント主要鉱物間および混和材との反応相互依存性

(1) 自由水の減少による水和発熱速度の低減

複合水和発熱モデルでは、鉱物の反応が相互に影響を及ぼし合う要因として、まず水和に関する水を取り上げ、かつ水和生成物の析出空間である自由水を各構成鉱物が共有することを考慮している⁵⁾。

自由水の減少による発熱速度の低減は、粒子中の反応面と自由水との接触機会の減少により生じるものとし、水和発熱速度の減少程度を表す係数 β_i を式 4.3 により表現している。

$$\beta_i = 1 - \exp \left\{ -r \left\{ \frac{w_{free}}{100 \cdot \eta_i} / S_i^2 \right\}^s \right\} \quad \text{式 4.3}$$

ここで、 S_i は正規化された鉱物 i の比表面積比、 r 、 s は材料定数である。 w_{free} は正規化された自由水量、 η_i は正規化された鉱物 i の内部反応生成層厚であり、それぞれ以下の式によって与えられる。

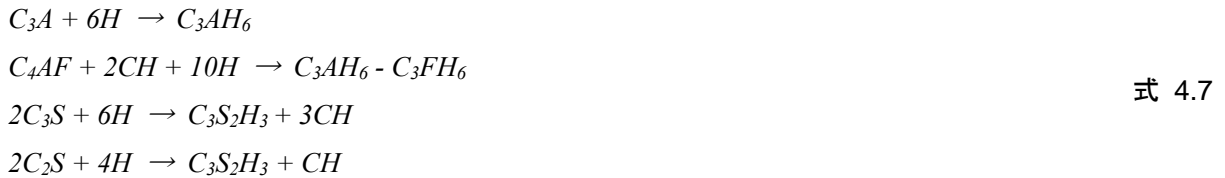
$$w_{free} = \frac{w_{total} - \sum w_i}{C(p_{pc} + m_{SG} \cdot p_{SG} + m_{FA} \cdot p_{FA})} \quad \text{式 4.4}$$

$$m_i = \lambda / \beta_i \quad \text{式 4.5}$$

$$\eta_i = 1 - \left(\frac{Q_i}{Q_{i,\infty}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{式 4.6}$$

ここで、 w_{total} は初期単位水量、 w_i は各鉱物の反応により消費・固定された水量、 C は単位セメント量である。式 4.4 の分母において、混和材の反応が後述する水酸化カルシウムの不足により停滞した場合について、各鉱物の重量組成比 p_i に基づき混和材を含まないポルトランドセメントに対する自由水の影響を考慮している。また、 \bar{Q}_i は鉱物 i の積算発熱量、 $\bar{Q}_{i,\infty}$ は鉱物 i の最終発熱量である。

各反応に消費される結合水量は、各鉱物毎の反応式から求まる結合水率とモデルにより算出される反応率を乗ずることにより求められる。モデルで採用している反応式を以下の式に示す⁵⁾。



ここで、 $C \equiv CaO$ 、 $S \equiv SiO_2$ 、 $A \equiv Al_2O_3$ 、 $F \equiv Fe_2O_3$ 、 $H \equiv H_2O$ 、 $CH \equiv Ca(OH)_2$ である。また、式 4.7 で規定される化学的に結合される水の他に、水和反応の進行に伴う空隙構造の変化ならびに毛細管、ゲル、層間空隙中の水分に関する熱力学平衡を連成させ物理的拘束水量を算出し、両者の合計を w_i として、式 4.4 に用いている。なお、物理的拘束水の定義については、5.2.2 に示す通りである。

式 4.3 において、自由水量が減少しかつ未反応部分が厚い内部生成層で覆われると、 β_i が低減することにより、水和反応の停滞が表現される。

(2) 水酸化カルシウム量に依存する混和材の反応速度の評価

高炉スラグやフライアッシュは、いずれも単独では継続的な反応は起こさず、水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$) を刺激剤として反応が進行する。混合セメント中における $Ca(OH)_2$ は、 C_3S および C_2S の水和反応により生成される一方、混和材のポゾラン反応により経時的に消費される。

そこで、複合水和発熱モデルでは、 $Ca(OH)_2$ が不足することによる混和材の反応速度の低減を、系内に残存する $Ca(OH)_2$ 量と当該時点に高炉スラグとフライアッシュが十分に反応するために必要とする $Ca(OH)_2$ 量の比によって、式 4.8 を用いて簡便に表現している⁷⁾。

$$\lambda_i = 1 - \exp \left\{ -2.0 \left(\frac{F_{CH}}{R_{SGCH} + R_{FACH}} \right)^{1.5} \right\} \quad \text{式 4.8}$$

ここで、 F_{CH} は、 C_3S および C_2S の水和反応により生成され、いまだポゾランもしくは C_4AF の反応により消費されていない $Ca(OH)_2$ 量、 R_i は $Ca(OH)_2$ が十分に存在する場合にそれぞれ高炉スラグ、フライアッシュの反応に必要な $Ca(OH)_2$ 量である。

なお、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費率は、混和材のキャラクターによらず、かつ全反応過程を通して一定値をとるものとして仮定し、定性的な知見および解析的な検討を通じて、高炉スラグおよびフライアッシュによる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費率は、それぞれ反応量に対して 22%および 100%と設定している⁷⁾。

(3) 不活性微粉末および水酸化カルシウムを刺激剤とする混和材の鉱物微粉末効果

鉱物微粉末効果とは、セメントクリンカー鉱物の周囲に不活性あるいは未反応微粉末が存在することにより、セメントの水和反応が活性化され²²⁾、断熱温度上昇量や強度が増加するなどの効果をいう。そのメカニズムは、混合した微粉末粒子の表面がセメント水和生成物の析出サイトとしての役割を果たすことにより、未反応セメント粒子の周囲に形成される外部生成物の生成層の成長が軽減され、未反応セメント粒子から供給されるイオンの移動抵抗性の低下が緩和されることによって、活発な水和が継続することにあるとされる。

複合水と発熱モデルでは、このような鉱物微粉末効果について、反応律速過程 (Stage2) および拡散過程 (Stage3) において各変化点を規定する積算発熱量と基準発熱速度をともに増加させることにより、活発に水和が継続する特徴を表現している。概念図⁷⁾を図 4-4 に示す。

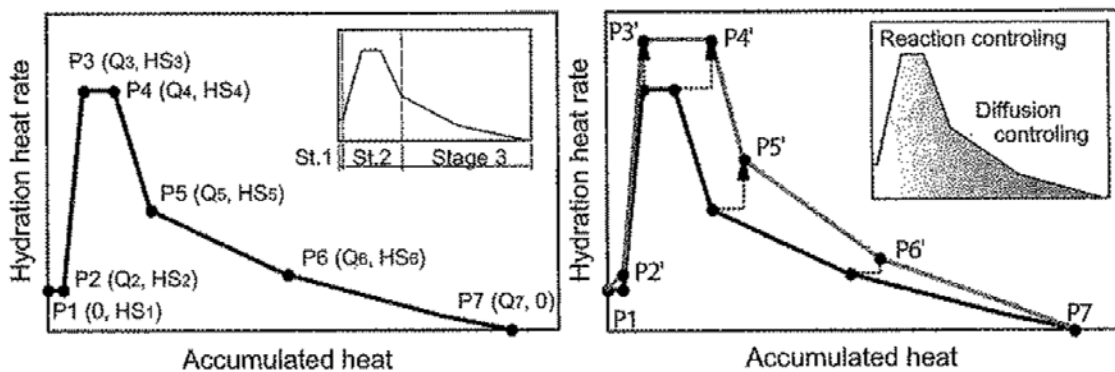


図 4-4 鉱物微粉末効果による基準発熱速度の修正⁷⁾

鉱物微粉末効果については、後藤ら²³⁾が SEM 観察により粒子表面への水和析出物の析出を確認した石灰石微粉末のような不活性鉱物を想定したモデルが、最初に導入された²⁴⁾。その後、刺激剤の不足により未反応粒子として残存する高炉スラグやフライアッシュにも、鉱物微粉末効果を考慮するのが妥当であるとの考えに基づき、小田部らにより $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を刺激剤とする混和材に対してモデルが拡張された⁶⁾。フライアッシュによる鉱物微粉末効果は Berry ら²⁵⁾も報告している。拡張後の鉱物微粉末効果に関する評価式を式 4.9 に示す。

$$\begin{aligned}
 &\text{For P2 and P3: } Q_{ij}' = Q_{ij}, \\
 &\hspace{2em} HS_{ij}' = HS_{ij} \cdot (1 + k_{H1} \cdot r_{Sad, Total}) \\
 &\text{For P4 and P5: } Q_{ij}' = Q_{imax} - (Q_{imax} - Q_{ij}) / (1 + k_Q \cdot r_{Sad, Total}), \\
 &\hspace{2em} HS_{ij}' = HS_{ij} \cdot (1 + k_{H2} \cdot r_{Sad, Total}) \\
 &\text{For P6: } Q_{ij}' = Q_{imax} - (Q_{imax} - Q_{ij}) / (1 + k_Q \cdot r_{Sad, Total}), \\
 &\hspace{2em} HS_{ij}' = HS_{ij} \cdot (1 + k_{H3} \cdot r_{Sad, Total})
 \end{aligned}$$

式 4.9

ここで、 j は基準発熱速度関数における節点数であり、 Q_{ij} および HS_{ij} はそれぞれ鉱物 i の節点数 j における積算発熱量および基準発熱速度、 Q_{imax} は鉱物 i の最終発熱量である。また、不活性微粉末および未反応混和材による鉱物微粉末効果によるクリンカー-鉱物の水和促進影響は式 4.10 で表される係数 $rs_{ad,Total}$ および各係数 k_{H1} , k_{H2} , k_{H3} , k_Q の積により考慮される。なお、 k_{H1} , k_{H2} , k_{H3} , k_Q の値はそれぞれ 0.55, 0.55, 0.183(=0.55/3), 0.1 である。

$$rs_{ad,Total} = \frac{(1 - \lambda_m)(1 - \alpha_m) \cdot B_m \cdot p_m + \dots + (1 - \lambda_n)(1 - \alpha_n) \cdot B_n \cdot p_n}{B_{pc} \cdot p_{pc}} \quad \text{式 4.10}$$

ここで、 B_i は鉱物 i の比表面積、 p_i は鉱物 i の全体に占める重量割合であり、 λ_i は Ca(OH)_2 の不足による低減係数 (式 4.8 参照)、 α_i は鉱物 i の反応率であり、石灰石微粉末の場合は両者ともに 0 を代入する。鉱物微粉末効果は、その効果を受け持つ微粉末の比表面積や粒子表面の凹凸性といった物理的要因に支配されることから、総比表面積比をもって反応促進を表す指標としている²⁴⁾。

なお、式 4.9 および式 4.10 で考慮される鉱物微粉末効果は、セメント主要鉱物である C_3S および C_2S に対して効果があると仮定し、両鉱物に対して適用する。 C_3A および C_4AF に対する効果は、そもそも含有量が少量であり影響が限定的であると考えられること、また、普通セメントと比較して、両鉱物の反応を遅延させるあるいはほとんど変わらないなど、統一した見解が得られていないことから²⁶⁾、対象外とした。

(4) C_2S による鉱物微粉末効果

小田部ら⁶⁾は、セメント中の C_3S 量が減少し C_2S 量が増加するのに伴い、 C_3S の反応が促進され C_2S の反応が抑制される事例が報告されている²⁷⁾こと、また、LPC セメントペースト試料の内部組織を走査電子顕微鏡で観察したところ、反応が生起する以前の C_2S 粒子表面に C_3S から由来したと思われる珪酸カルシウムの水和物の析出が確認できた⁶⁾ことから、 C_2S 含有量が多く、 C_2S の反応が初期に活性化されない場合には、 C_2S による C_3S への鉱物微粉末効果が生じると考え、この効果をモデル上考慮することとした。

これにより、式 4.9 および図 4-4 に示した鉱物微粉末効果の評価式を式 4.11 のように拡張し、 C_3S を対象に C_2S による鉱物微粉末効果を導入した。

$$\begin{aligned} \text{For P2 and P3: } Q_{ij}' &= Q_{ij}, \\ HS_{ij}' &= HS_{ij} \cdot (1 + k_{H1} \cdot rs_{ad,Total}) \\ \text{For P4 and P5: } Q_{ij}' &= Q_{imax} - (Q_{imax} - Q_{ij}) / (1 + r_S + k_Q \cdot rs_{ad,Total}), \\ HS_{ij}' &= HS_{ij} \cdot (1 + r_S + k_{H2} \cdot rs_{ad,Total}) \\ \text{For P6: } Q_{ij}' &= Q_{imax} - (Q_{imax} - Q_{ij}) / (1 + r_S + k_Q \cdot rs_{ad,Total}), \\ HS_{ij}' &= HS_{ij} \cdot (1 + r_S/3 + k_{H3} \cdot rs_{ad,Total}) \end{aligned} \quad \text{式 4.11}$$

ここで、 r_S は、未反応 C_2S による C_3S に対する鉱物微粉末効果による水和促進係数であり、使用するセメントの鉱物組成を用いて $\text{C}_2\text{S}/(\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S})$ の関数として式 4.12 で簡易的に考慮している⁶⁾。

$$r_s = r_{s,max} \left[1 - \exp \left\{ -d \left(\frac{p_{C_2S}}{p_{C_3S} + p_{C_2S}} \right)^e \right\} \right] \quad \text{式 4.12}$$

なお、 $r_{s,max}$ 、 d 、 e はそれぞれ 1.2、3.0、5.0 としている。

これにより、LPC のように C_2S を多く含むセメントの場合には、図 4-5 のように C_3S の基準発熱速度が増加する。一方で、 C_3S を多く含むセメントほど、 C_2S による C_3S への鉱物微粉末効果 (r_s) は低減し、OPC の基準発熱速度に漸近する。

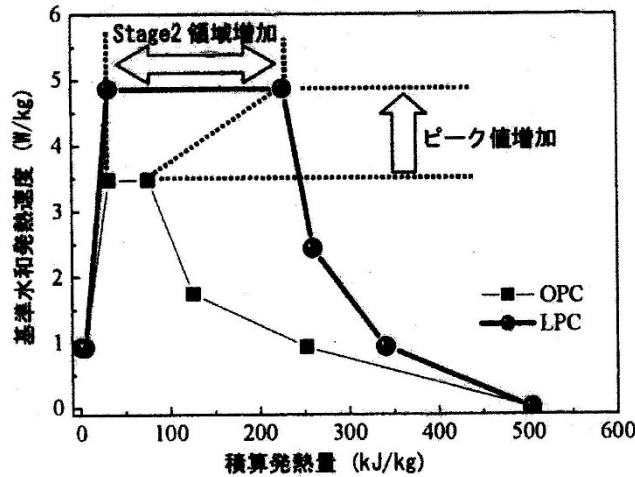


図 4-5 LPC と OPC 中の C_3S の基準発熱速度の比較⁶⁾

(5) 石灰飽和比を考慮した基準発熱速度の修正

一方、セメント中の C_3S 量が減少し C_2S 量が増加した場合に、 C_2S の反応が抑制される傾向があること²⁷⁾に着目すると、その一因として、液相中のアルカリイオン濃度の変化が考えられる。

川田らの実験²⁸⁾によると、 C_3S 単体では、 C_3S の発熱速度のピークが現れる時期は、液相中の石灰飽和比 $[Ca^{2+}][OH^-]^2$ が過飽和に達する時期と一致するのに対し、 C_2S 単体では石灰飽和比が過飽和に達することがないため、その発熱速度はピークを持たない緩慢な反応速度となることが示されている。一方、一般的なポルトランドセメントでは、 C_3S と C_2S が共存するため、ポルトランドセメント中の C_2S は C_3S から溶出される Ca^{2+} に依存し、その反応が活性化するものと考えられる。また、そのほかにも、 C_2S の反応は、 C_3S の水和により生じた $Ca(OH)_2$ の影響を受けること²⁹⁾、 C_2S の反応速度は $HPC > OPC > LPC$ の順で速くなること³⁰⁾が既往の研究により示されている。

これらの知見をもとに、小田部らは、 C_3S および C_2S の発熱速度は石灰飽和比の影響を受けると考え、特にその影響は C_3S から溶出される Ca^{2+} に依存する C_2S の方が顕著になることを考慮して、 C_3S および C_2S の基準発熱速度を修正するパラメータを複合水和発熱モデルに導入した⁶⁾。各修正パラメータを規定するため、OPC を対象に基準発熱速度と温度活性を同定した後、LPC を対象に同手順を行い、最後に石灰飽和比を代替する指標として鉱物組成比の相違に応じた基準発熱速度の変化を数式化している。評価式を式 4.13 に示す。

$$r_i = r_{max} - a \cdot \exp\left\{-b \left(\frac{p_{C3S}}{p_{C2S}}\right)^c\right\} \quad \text{式 4.13}$$

ここで、 r_i は鉱物組成比の違いに応じた C_3S または C_2S の基準発熱速度の修正係数、 p_{C3S} および p_{C2S} は、それぞれポルトランドセメントに占める C_3S 、 C_2S の重量割合、 r_{max} 、 a 、 b 、 c は材料定数である。 b および c は C_3S 、 C_2S とともに 0.025、7.0 とし、 r_{max} および a は、 C_3S で 1.1、0.1、 C_2S で 1.3、1.0 としている⁷⁾。セメントの鉱物組成比による基準発熱速度の修正係数 r_{CH} の推移を図 4-6 に示す。

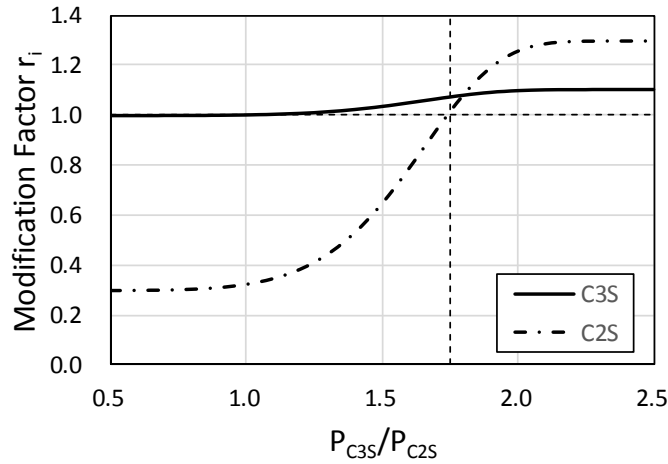


図 4-6 セメントの鉱物組成比による基準発熱速度の修正係数 r_i の推移

LPC のように C_2S が多いセメントでは、液相中の石灰飽和比が OPC に比べると低下し、 C_2S の反応が抑制される。このような LPC に対し、 $Ca(OH)_2$ の消費量が大きいフライアッシュを混合すると、 C_2S の反応がさらに抑制される¹⁵⁾との知見や、高炉スラグを大量に置換した場合には、 C_2S のみならず C_3S の反応も抑制されるとの知見がある。このことから、小田部らは LPC のような C_2S が多いセメントに対し、ポゾラン反応する混和材を含む場合には、図 4-6 よりもさらに石灰飽和比が低減する影響を考慮する必要があると考え、式 4.13 に示す評価式を以下のように拡張した⁷⁾。

$$C_3S : \quad r_{res,C3S} = 1.1 - (1.1 - 3\delta) \cdot \exp\left\{-0.025 \cdot \left(\frac{p_{C3S}}{p_{C2S}}\right)^{7.0}\right\} \quad \text{式 4.14}$$

$$C_2S : \quad r_{res,C2S} = 1.3 - (1.3 - \delta) \cdot \exp\left\{-0.025 \cdot \left(\frac{p_{C3S}}{p_{C2S}}\right)^{7.0}\right\} \quad \text{式 4.15}$$

$$\delta = \frac{1}{3 + 0.03 \cdot p_{SG} + 0.05 \cdot p_{FA}} \quad \text{式 4.16}$$

ここで、 p_{SG} , p_{FA} は混合セメント中に占める高炉スラグ, フライアッシュの重量割合である。例えば, 混和材としてフライアッシュの混合影響を考慮した鉱物組成比による基準発熱速度の修正係数の推移を図 4-7 に示す。式 4.15 において, C_3S の低減率は C_2S の 3 倍小さく設定している。これは, 式 4.7 に示した C_3S と C_2S の化学反応式における $Ca(OH)_2$ の生成量に基づくものである。また, 式 4.16 における, 高炉スラグとフライアッシュの重み付けは, フライアッシュの方が $Ca(OH)_2$ の消費率が大きいことを反映している。

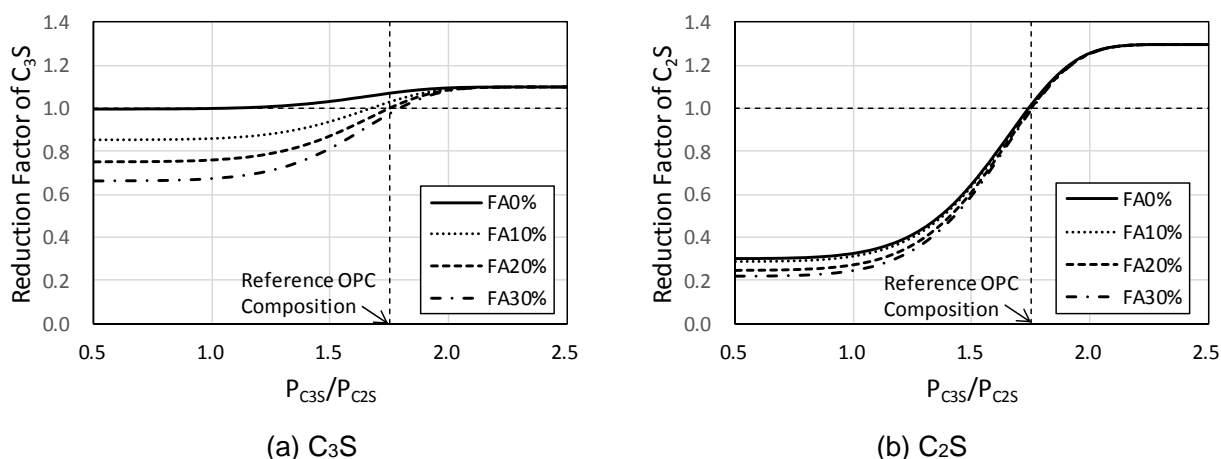


図 4-7 FA の混合影響を考慮したセメントの鉱物組成比による基準発熱速度の修正係数 r_{C_3S} , r_{C_2S} の推移

4.3. ポルトランドセメントを対象とした複合水和発熱モデルの再構築

4.3.1. 既往の複合水和発熱モデルを用いたクリンカー鉱物の水和率の検証と課題の抽出

ポルトランドセメント中のクリンカー鉱物の水和率を新たな検証指標として, 既往の複合水和発熱モデルを用いて, 水和率に関する解析精度を検証する。

検証に用いた文献および実験条件, 水和率の測定法の概要を表 4-1 に示す。なお, いずれも試料はペーストであり, セメントの鉱物組成は各文献に記載されている。

各クリンカー鉱物の水和率の実測値および既往の複合水和発熱モデルを用いた解析値の比較を, 図 4-8~図 4-17 に示す。なお, 解析における各クリンカー鉱物の水和率の定義は以下の通りである。

$$\alpha_i = Q_i / Q_{i,\infty} \quad \text{式 4.17}$$

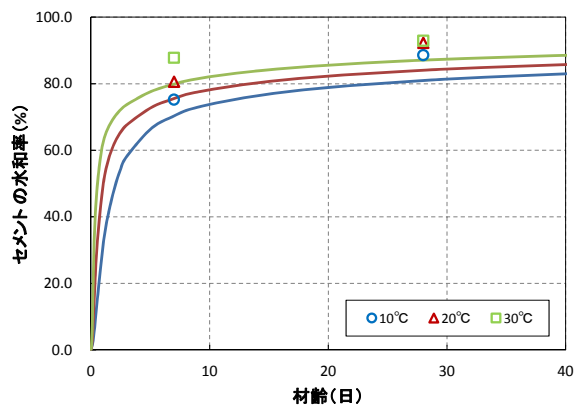
表 4-1 モデルの検証に用いた測定事例

	養生条件	セメント種類 (水セメント比)	セメントの 比表面積 (cm ² /g)	水和率の 測定鉱物	水和率の 測定法	文献
A	10, 20, 30℃封緘	早強：H(50%) 普通：N (50%) 中庸熱：M (50%) 高 C ₂ S：B (50%)	H: 5123 N: 4227 M: 4346 B: 4530	C ₃ S C ₂ S C ₃ A C ₄ AF	XRD/内部標準 法	玄(1995) ³¹⁾
B	2日間 20℃封緘後, 3, 20, 35, 50℃水中	普通：N (50, 40, 30%)	3190	C ₃ S C ₂ S (N50%は C ₃ A, C ₄ AF も測定)	XRD/Rietveld	佐川 (2004) ⁹⁾
C	10, 20, 40℃封緘	普通：N (50, 35%) 低熱：L (50, 55%)	N: 3300 L: 3430	C ₃ S C ₂ S	XRD/Rietveld	丸山(2010) ¹¹⁾
D	20℃封緘	普通：N (55, 40%) 中庸熱：M (55, 40%) 低熱：L (55, 40%)	N: 3160 M: 3210 L: 3400	C ₃ S C ₂ S	XRD/Rietveld	Maruyama(2014) ¹²⁾

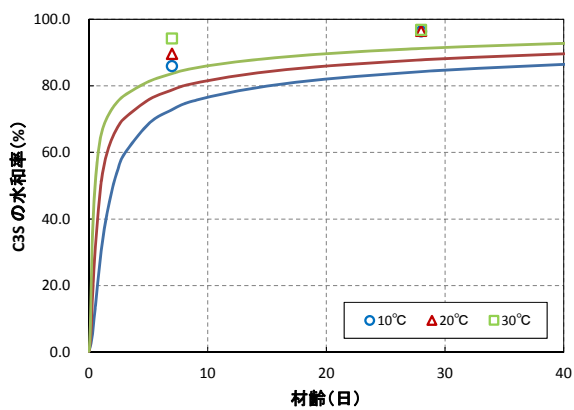
図 4-8～図 4-11 において、解析結果はいずれも概ね C₃S, C₃A の水和率をやや過少評価、C₂S, C₄AF の水和率を過大評価する傾向が見られる。特に中庸熱セメントや高 C₂S セメントにおいては、早強セメントや普通セメントに比べ、C₂S, C₄AF の組成比が大きいことから、両鉱物の解析精度がセメント全体の水和率の解析精度に大きく影響していると考えられる。

図 4-12～図 4-14 においては、水セメント比の違いによらず、特に C₂S の水和率を過大評価する傾向が見られる。また、C₂S の実測値は養生温度の違いにより差が大きいのに対し、解析ではその差が小さいことから、解析上の C₂S の温度活性の設定が小さい可能性が示唆される。また、C₃S, C₃A の水和率をやや過少評価、C₄AF の水和率を過大評価する傾向は、図 4-8～図 4-11 と同様である。

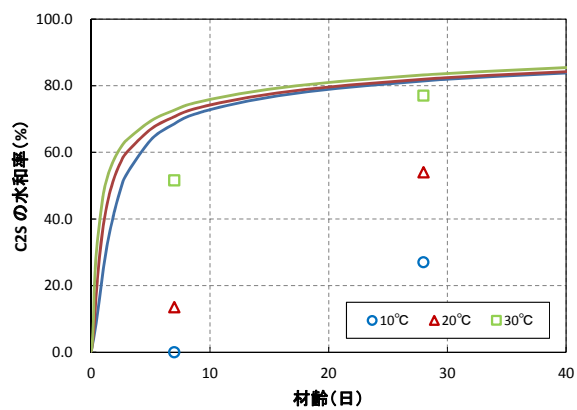
図 4-15～図 4-16 においても、C₃S および C₂S について上記と同様の傾向が見られるが、普通セメントでは低熱セメントに比べ、C₂S の水和率をより過大評価する傾向がある。これは、図 4-6 に示した基準発熱速度の修正係数の影響により、普通セメントと比較して低熱セメントでは C₂S の基準発熱速度が大きく低減されることから、過大評価の傾向が緩和されるためであると考えられる。また、図 4-17 においても、C₃S/C₂S 比が大きい N>M>L の順で、解析において C₂S の水和率を過大評価する傾向が強く見られる。



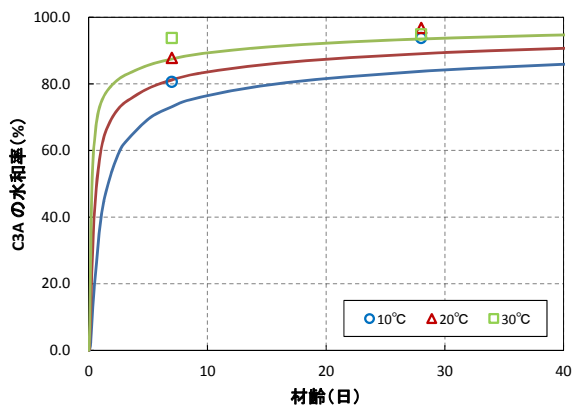
(a) セメント全体の水和率



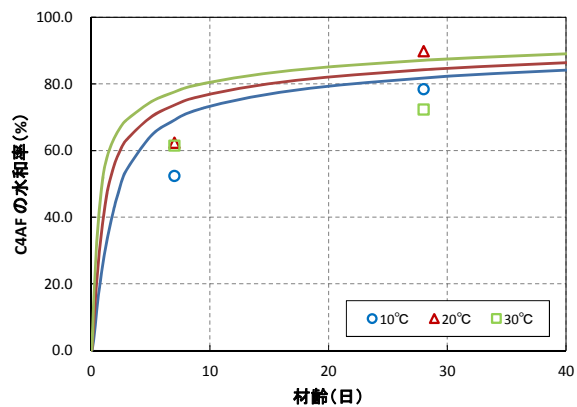
(b) C₃S の水和率



(c) C₂S の水和率

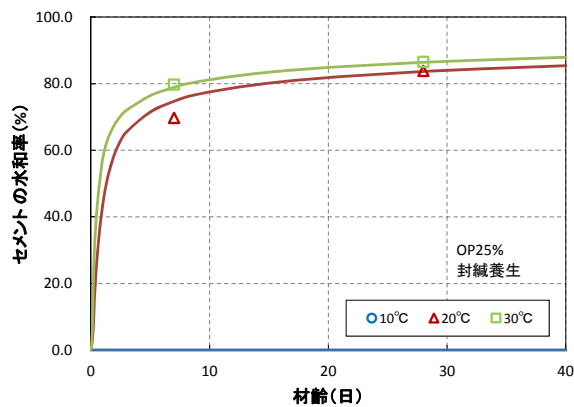


(d) C₃A の水和率

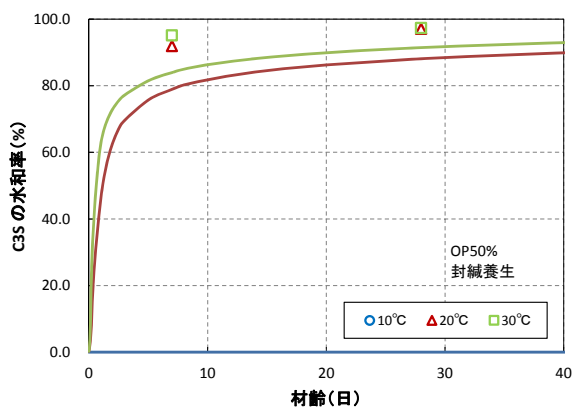


(c) C₄AF の水和率

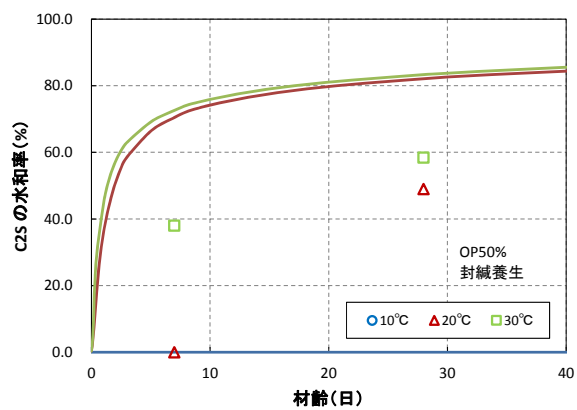
図 4-8 【既往モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (早強 H, W/C=50%)



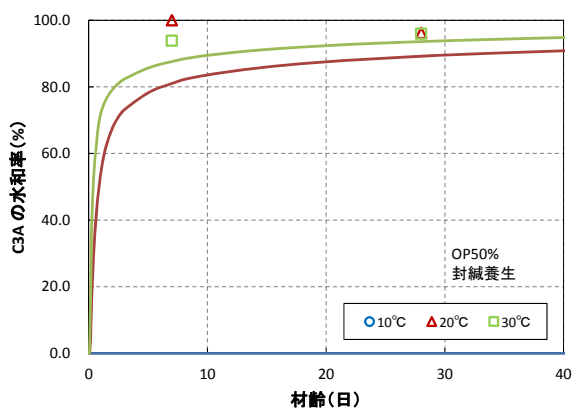
(a) セメント全体の水和率



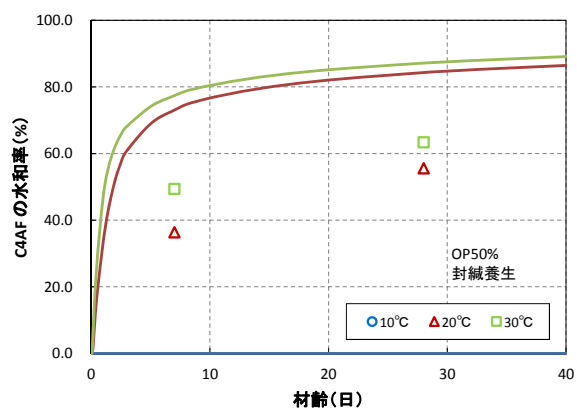
(b) C₃S の水和率



(c) C₂S の水和率

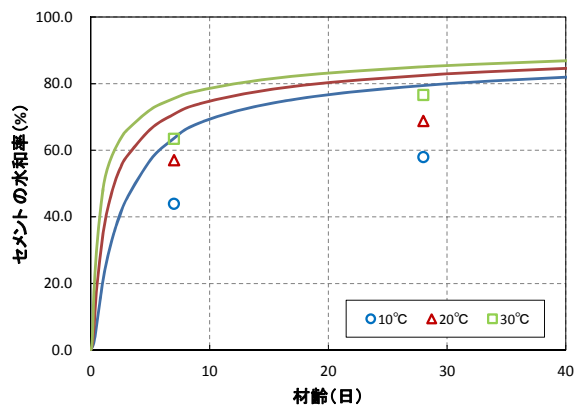


(d) C₃A の水和率

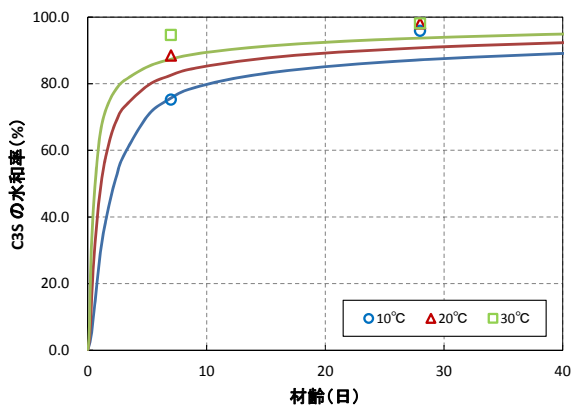


(c) C₄AF の水和率

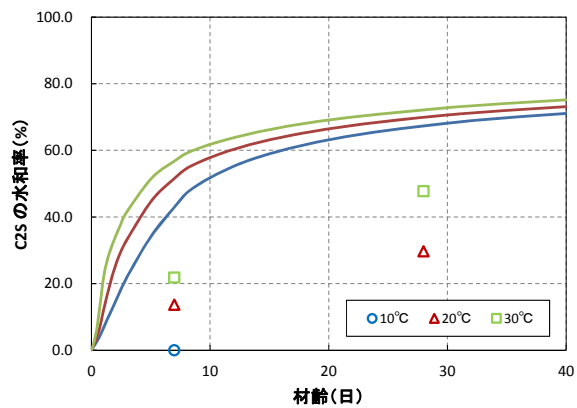
図 4-9 【既往モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (普通 N, W/C=50%)



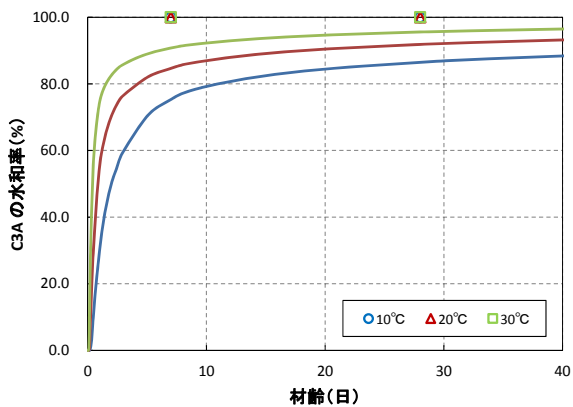
(a) セメント全体の水和率



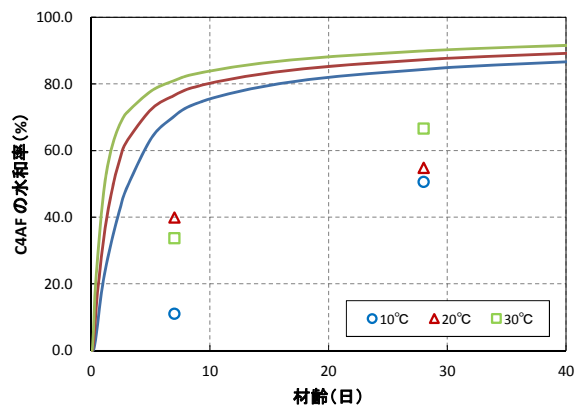
(b) C₃S の水和率



(c) C₂S の水和率

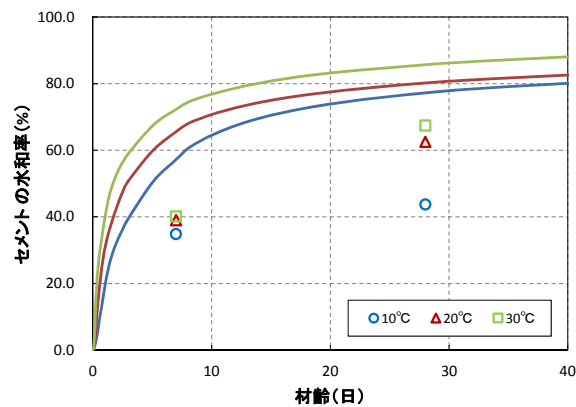


(d) C₃A の水和率

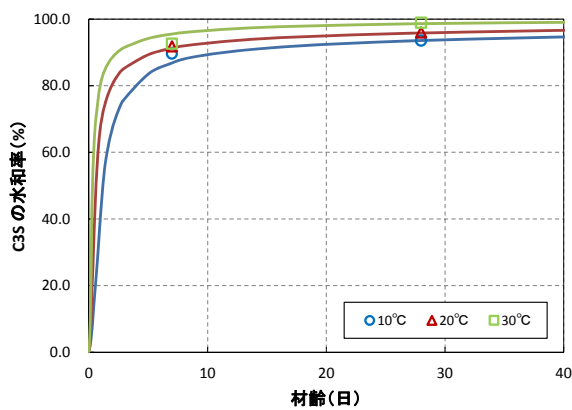


(c) C₄AF の水和率

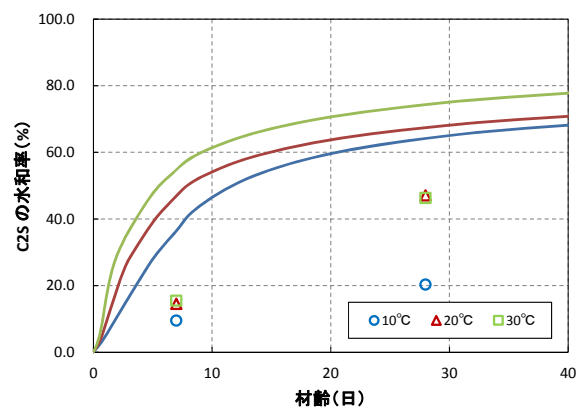
図 4-10 【既往モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (中庸熱 M, W/C=50%)



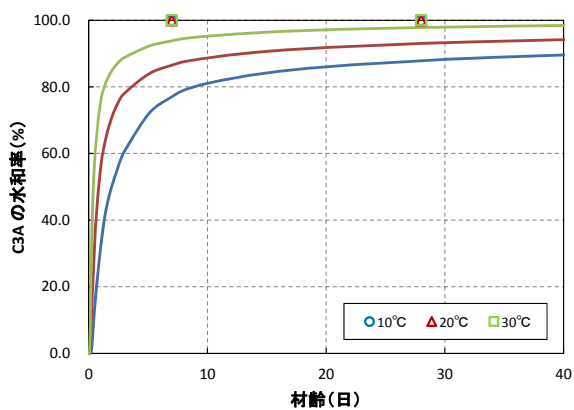
(a) セメント全体の水和率



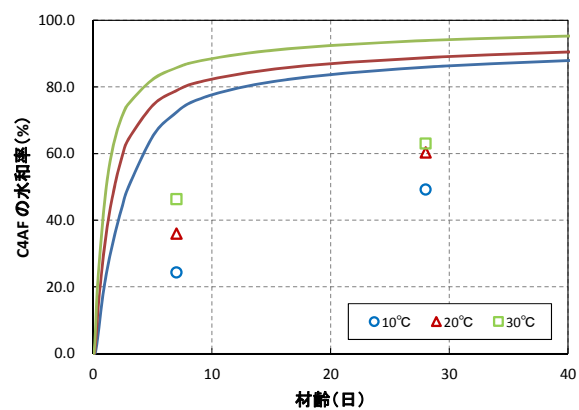
(b) C₃S の水和率



(c) C₂S の水和率



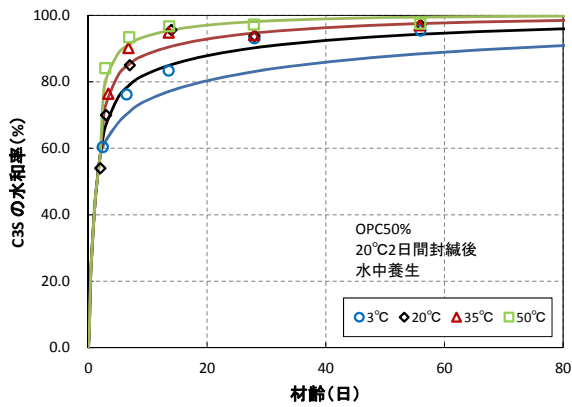
(d) C₃A の水和率



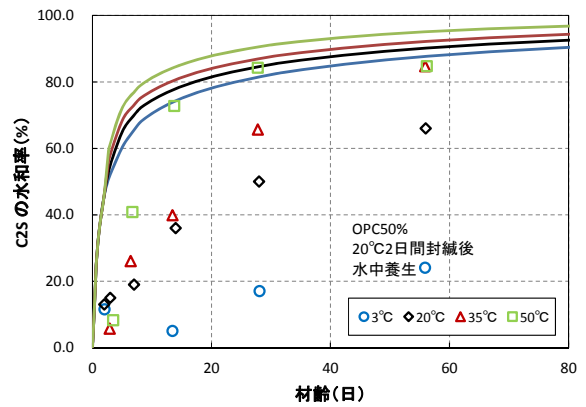
(c) C₄AF の水和率

図 4-11 【既往モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (高ビーライト B, W/C=50%)

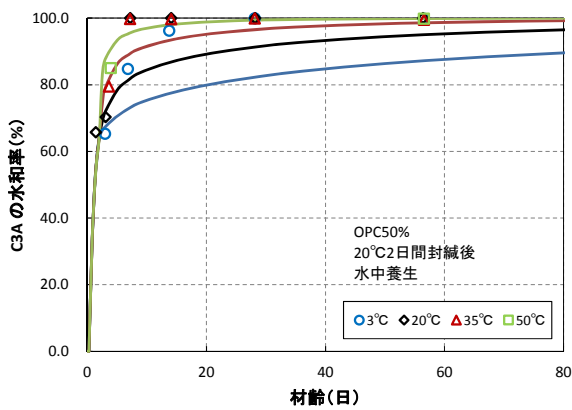
文献 B: 佐川 (2004)



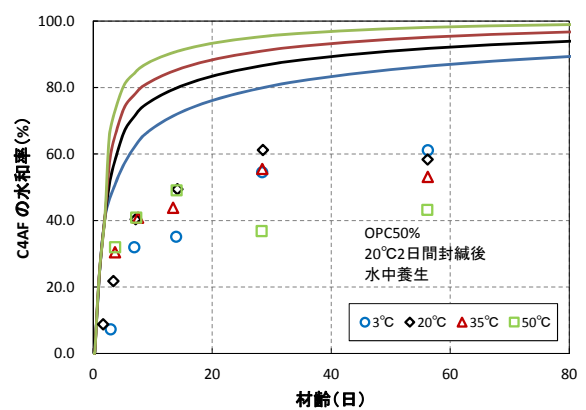
(a) C₃S の水和率



(b) C₂S の水和率

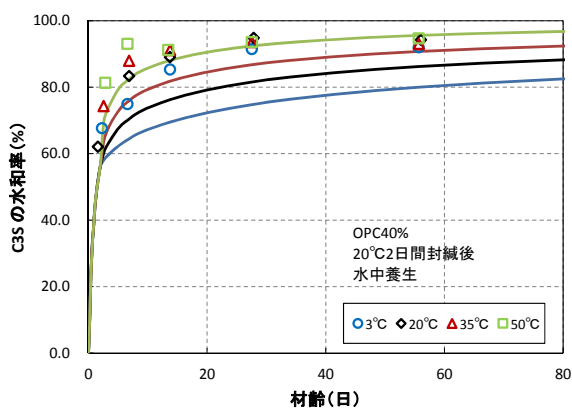


(c) C₃A の水和率

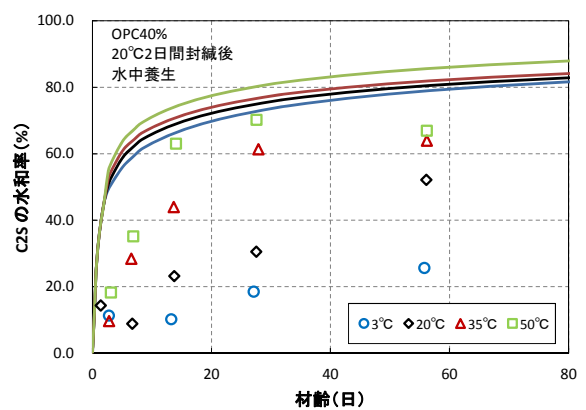


(d) C₄AF の水和率

図 4-12 【既往モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (普通 N, W/C=50%)



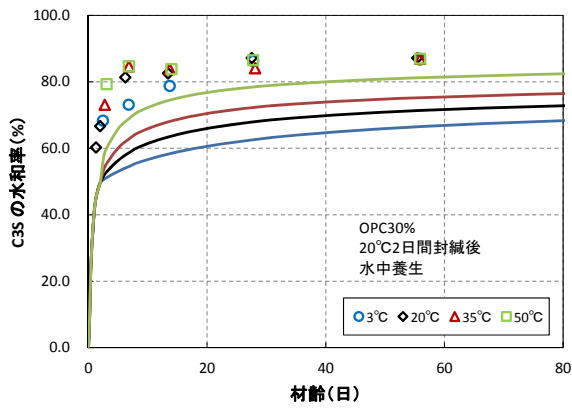
(a) C₃S の水和率



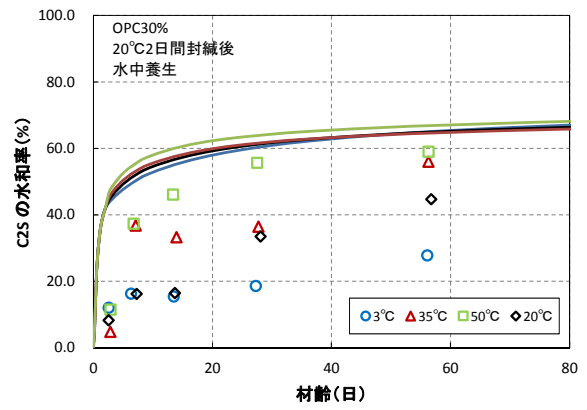
(b) C₂S の水和率

図 4-13 【既往モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (普通 N, W/C=40%)

文献 B: 佐川 (2004)



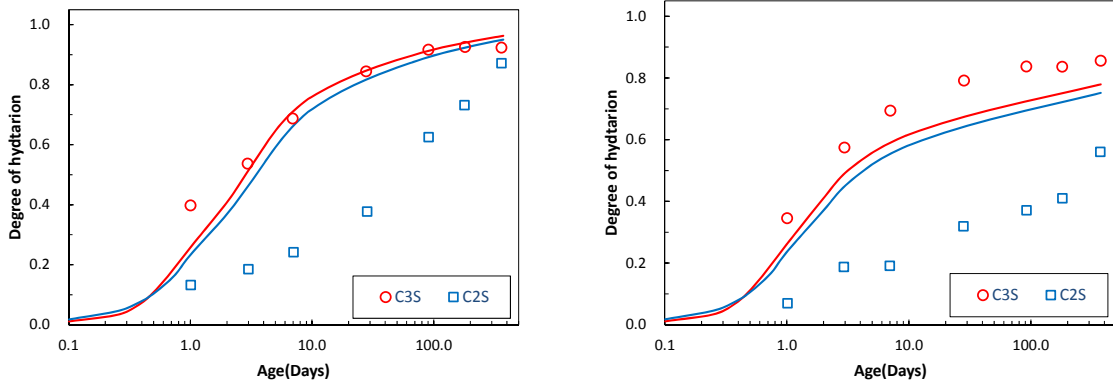
(a) C₃S の水和率



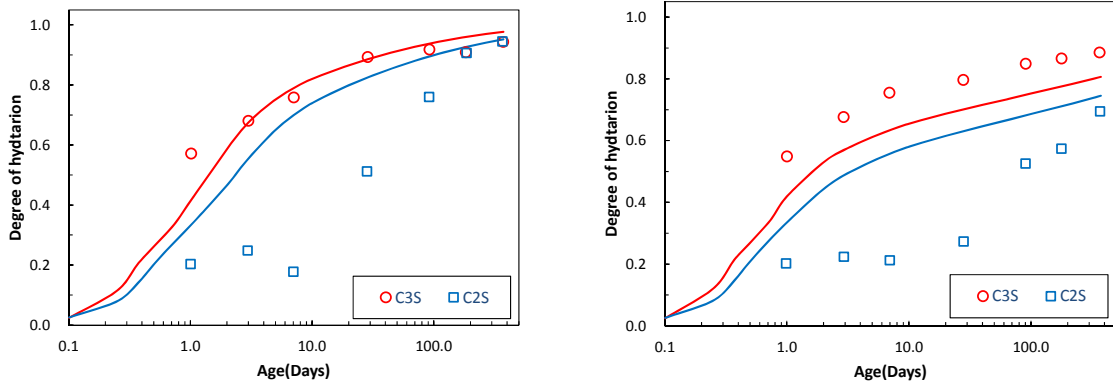
(b) C₂S の水和率

図 4-14 【既往モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (普通 N, W/C=30%)

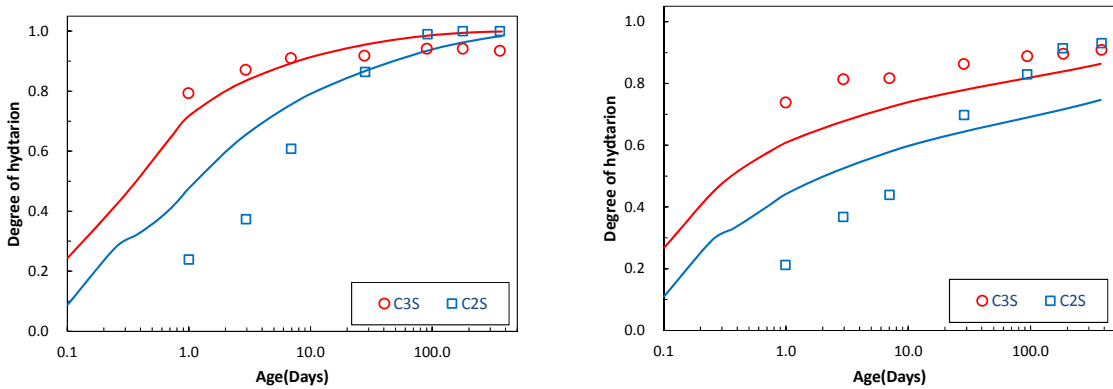
文献 C: 丸山 (2010)



【10°C封緘養生】



【20°C封緘養生】

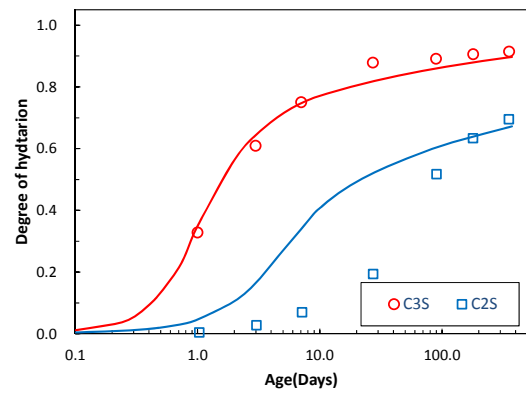
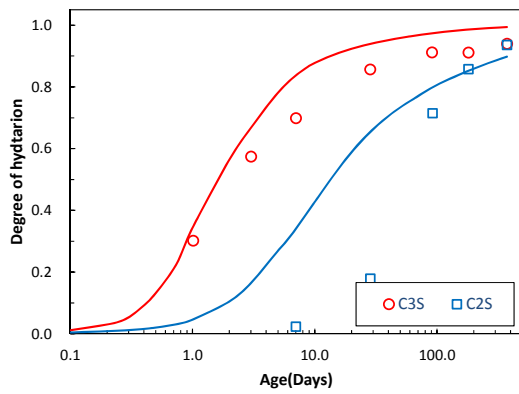


【40°C封緘養生】

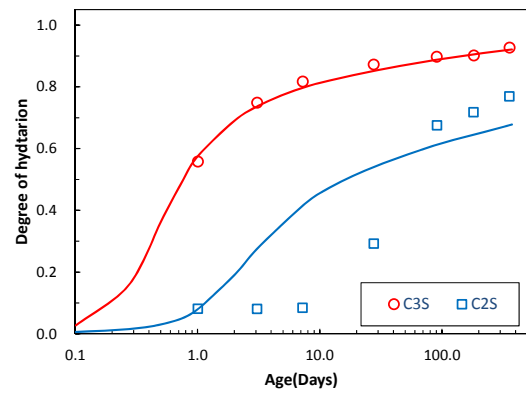
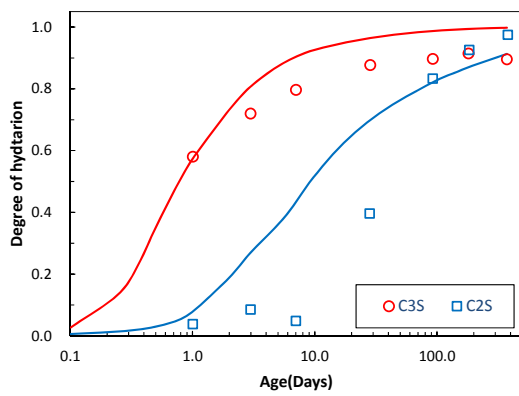
(a) W/C=50%

(b) W/C=35%

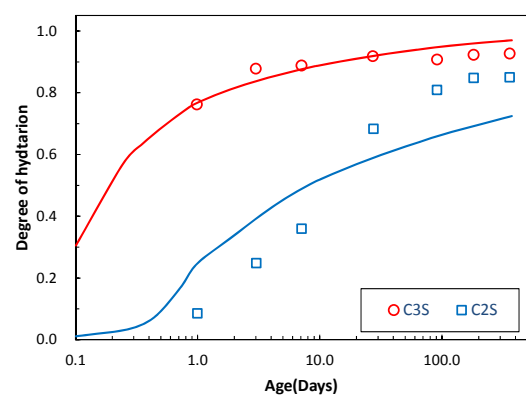
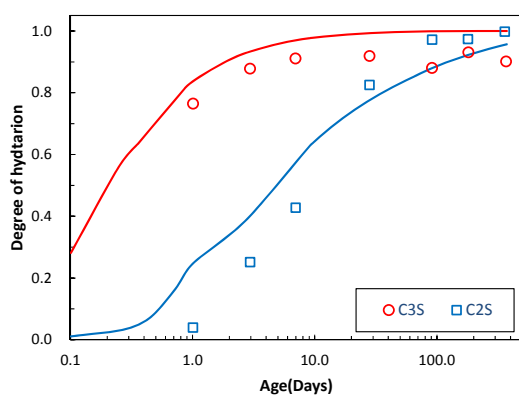
図 4-15 【既往モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (普通 N)



【10°C封緘養生】



【20°C封緘養生】

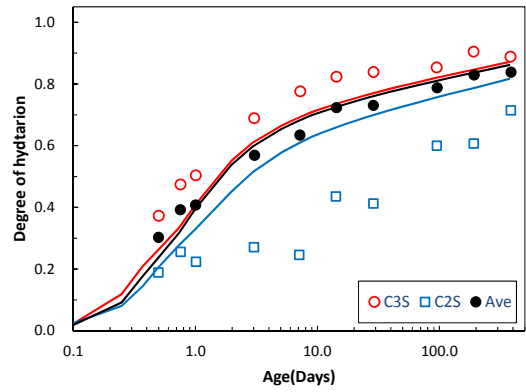
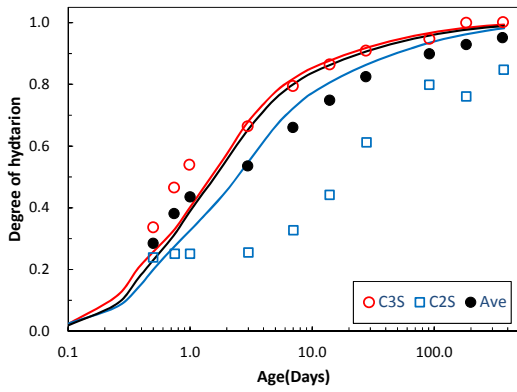


【40°C封緘養生】

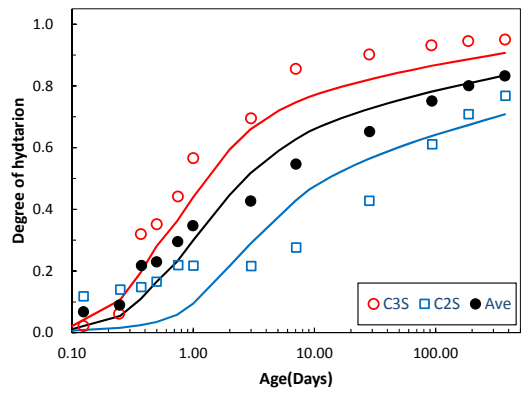
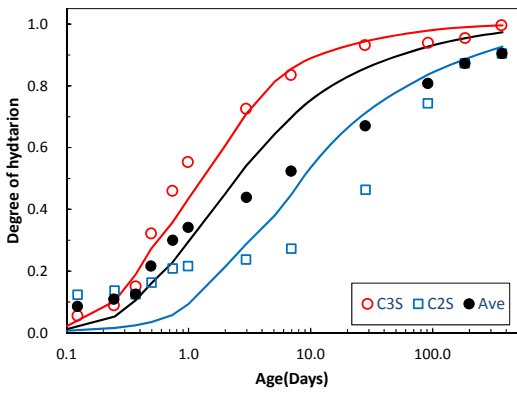
(a) W/C=50%

(b) W/C=35%

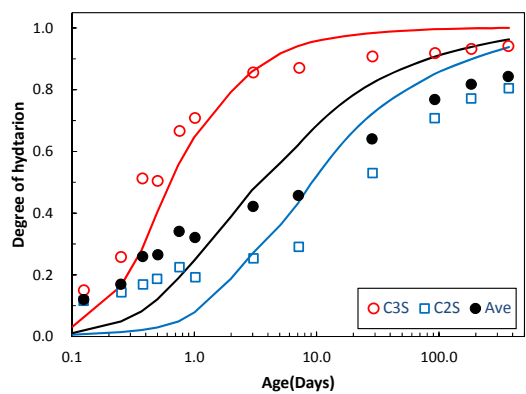
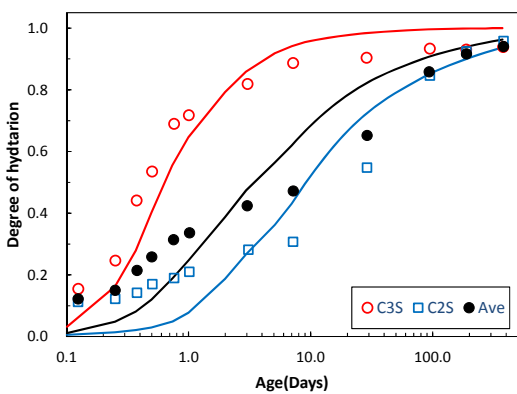
図 4-16 【既往モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較（低熱L）



【普通 N】



【中庸熱 M】



【低熱 L】

(a) W/C=55%

(b) W/C=40%

図 4-17 【既往モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (20°C封緘)

4.3.2. 基準発熱速度、温度活性、基準発熱速度の修正係数の見直し

前節における検証結果を踏まえ、各クリンカー鉱物の基準発熱速度および温度活性、ならびに C₃S および C₂S の基準発熱速度の修正係数について、定性的な知見および以下に示す解析的な検討手順により設定の修正を行った。なお、特に C₂S については、既往の複合水和発熱モデルを用いた水和率の解析値と実測値の乖離が大きいことから、基準発熱速度を大幅に低減するとともに、前節の検証結果より解析における C₂S の温度活性が小さい可能性が示唆されこと、また、C₃S に比べ C₂S の方が活性化エネルギーが大きく、反応速度の温度依存性が大きいとの知見⁹⁾や、C₂S の温度活性は-8,000 から-3,500[K]で変化するとの知見³²⁾を参考に、温度活性の修正を行った。

解析的な検討手順を以下に示す。

- ① OPC を対象に、20℃養生での各クリンカー鉱物の水和率に対して基準発熱速度を設定した。
- ② OPC を対象に、後述する断熱温度上昇量の試験結果に対して各クリンカー鉱物の温度活性を設定した。
- ③ セメント種類の異なる 20℃養生での C₃S および C₂S の水和率に対して、両鉱物の鉱物組成比の違いによる基準発熱速度の修正係数を見直した
- ④ すべてのセメント種類、養生温度を対象に、各クリンカー鉱物の水和率および断熱温度上昇量の試験結果に対して、①～③で設定した基準発熱速度、温度活性および基準発熱速度の修正係数を用いて検証した。
- ⑤ 上記の手順を繰り返し、全体の整合性に配慮して、各設定を最終決定した。

検討の結果、修正した各クリンカー鉱物の基準発熱速度を図 4-18 に、温度活性を図 4-19 に、鉱物組成比の違いによる C₃S および C₂S の基準発熱速度の修正係数を図 4-20 に示す。なお、各図には比較のため、修正前の設定を併記している。

各クリンカー鉱物の基準発熱速度については、修正前の既往モデルの設定に対し、領域は変更せず C₃A、C₄AF、C₃S、C₂S に対し、それぞれ倍率を 1.5 倍、0.2 倍、1.5 倍、0.1 倍に修正した。

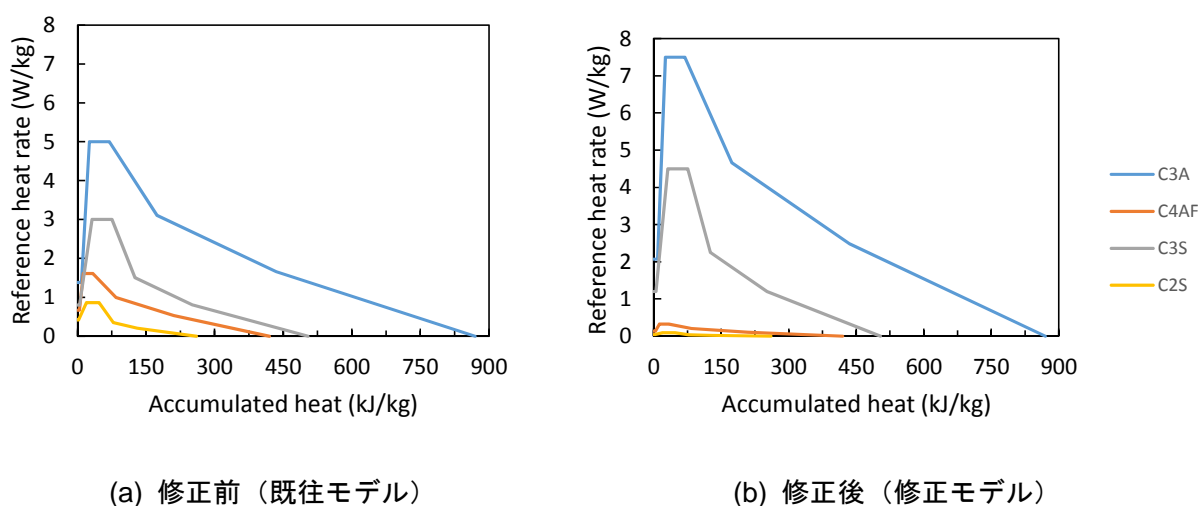


図 4-18 各クリンカー鉱物の基準発熱速度の見直し

なお、各クリンカー鉱物の温度活性については、 C_3A および C_4AF については変更せず、 C_3S は-5,000~-6,000[K]で変化させていたものを-3,000[K]一定に、 C_2S は-2,500~-5,000[K]で変化させていたものを-7,500[K]一定に修正した。ここでは、様々なコンクリートから求めた温度活性の値の変化は規則的なものではなく、その中には反応過程においてほぼ一定の値を示すものもあり、温度活性の値を特定の区分で変化させる必要はないとの小田部らの考察^{6),32)}に基づき、全てのクリンカー鉱物について、温度活性の値を一定として取り扱うこととした。

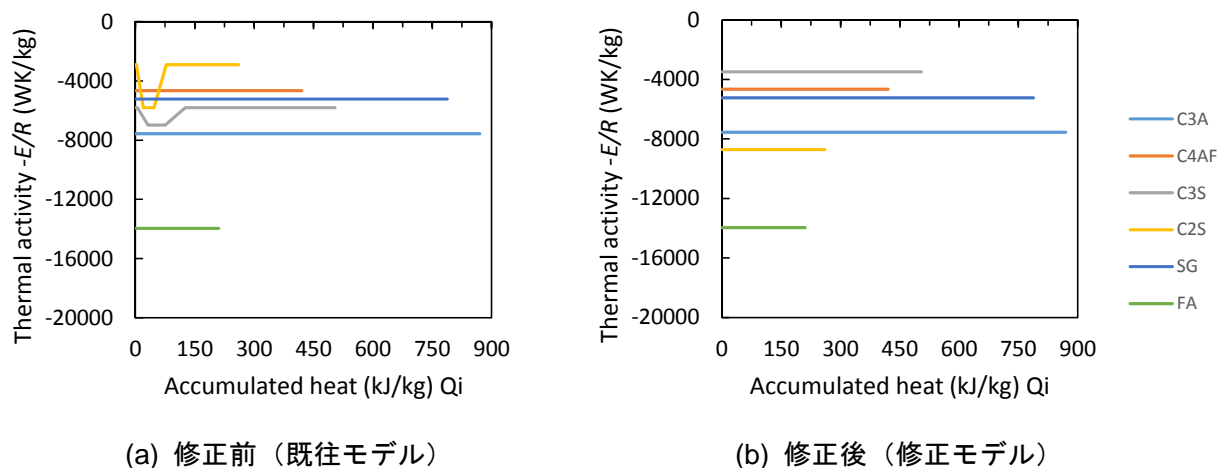


図 4-19 各クリンカー鉱物の温度活性の見直し

図 4-6 に示したセメントの鉱物組成比の違いによる C_3S および C_2S の基準発熱速度の修正係数については、解析による検討の結果、 C_3S については変更せず、 C_2S についてのみ修正を加えた。修正後の C_2S の基準発熱速度の修正係数の評価式を式 4.18 に示す。

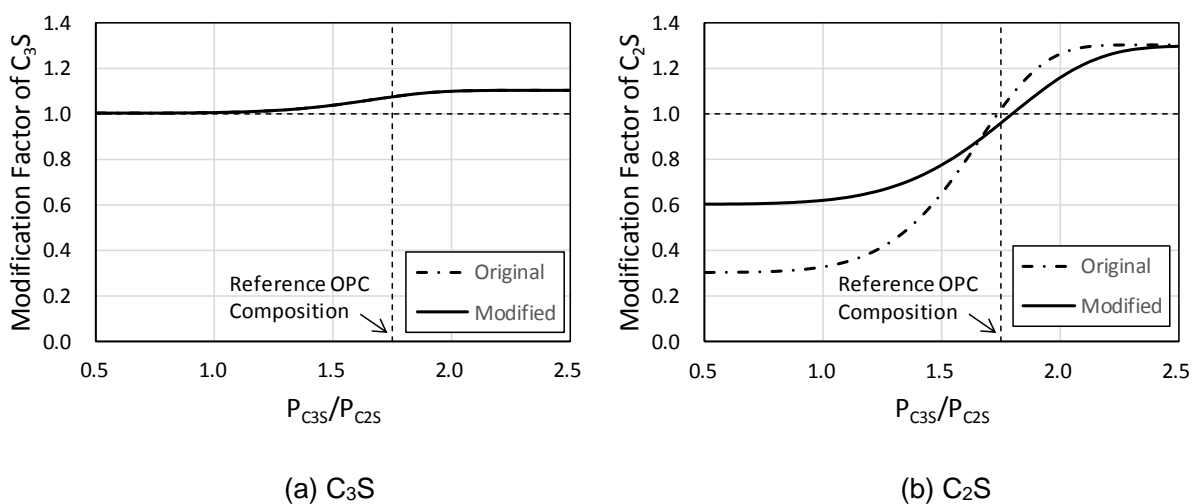


図 4-20 セメントの鉱物組成比の違いによる C_3S および C_2S の基準発熱速度の修正係数

$$r_{C_2S} = 1.3 - 0.7 \cdot \exp\left\{-0.025 \left(\frac{p_{C_3S}}{p_{C_2S}}\right)^{6.0}\right\} \quad \text{式 4.18}$$

ここで、 r_{C_2S} は鉱物組成比の違いに応じた C_2S の基準発熱速度の修正係数、 p_{C_3S} および p_{C_2S} は、それぞれポルトランドセメントに占める C_3S 、 C_2S の重量割合である。

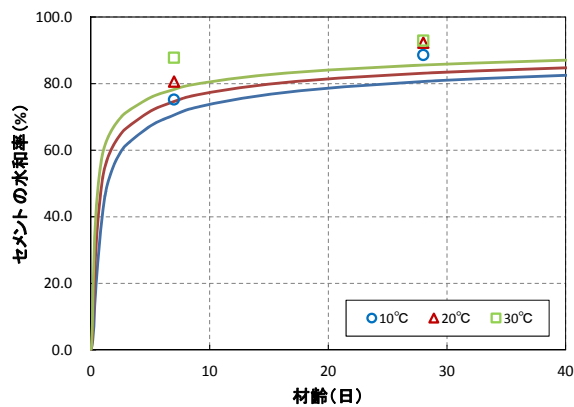
本設定は、既往のモデルと比較して C_2S の基準発熱速度を大幅に引き下げたことに対し、 r_{C_2S} を引き上げることで、 C_2S の含有率の大きなセメント種類において、 C_2S の水和率や断熱温度上昇量が過少評価とならないよう、解析的な検討結果から決定したものである。

4.3.3. 修正複合水和発熱モデルの妥当性の検証

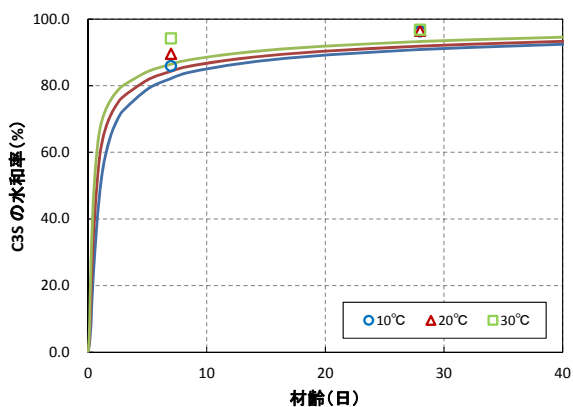
(1) 各クリンカー鉱物の水和率

上記修正を加えた修正複合水和発熱モデルを用いた解析値と、各クリンカー鉱物の水和率の実測値の比較を図 4-21～図 4-30 に示す。いずれのセメント種類、養生条件においても、既往モデルに比べ、各クリンカー鉱物の水和率の解析精度が向上したことが確認できる。なお、図 4-28、図 4-29 において、 $W/C=35\%$ で養生温度が高い場合ほど、 C_2S の水和率の長期での解析結果が実測値と乖離する傾向が見られた。この要因の 1 つとして、高温養生時には実際には C_3S の反応が促進して Ca^{2+} の溶出が増え C_2S の反応が促進されると考えられるにも関わらず、現行の石灰飽和比を考慮した C_2S の基準発熱速度の修正係数（図 4-20）では、簡易的にセメント初期の鉱物組成比のみで C_2S の基準発熱速度の修正を規定しており、石灰飽和比の温度依存性を考慮していない影響などが考えられる。この点については、後述する 4.3.3 (2) でも考察を加える。

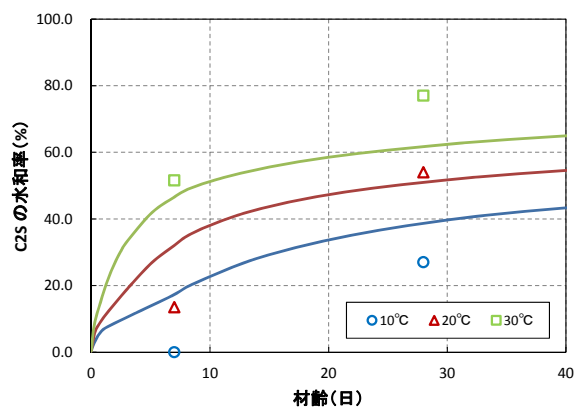
また、 C_3A 、 C_4AF の各設定については、現時点では水和率を測定した事例が限られているため、暫定的に設定したものである。今後見直す可能性も考えられるが、両鉱物がポルトランドセメント中に占める割合は、 C_3S 、 C_2S の割合に対して小さいことから、材料総体として解析の出力結果に及ぼす影響は軽微であると考えられる。



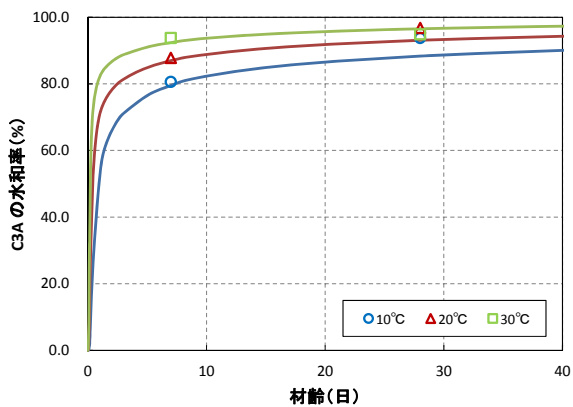
(a) セメント全体の水和率



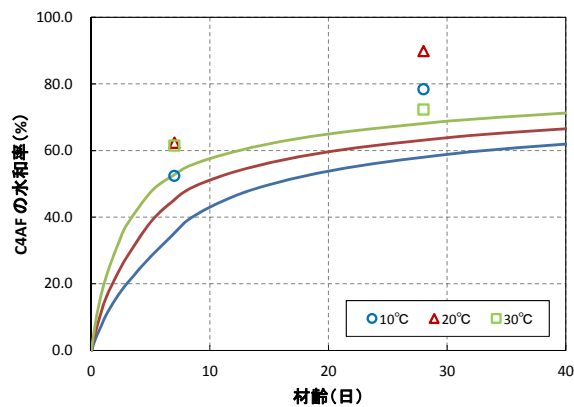
(b) C₃S の水和率



(c) C₂S の水和率

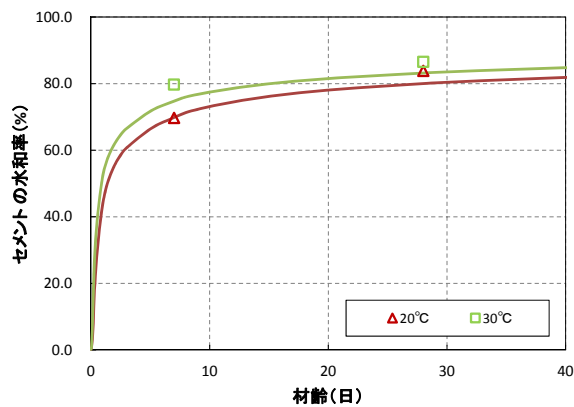


(d) C₃A の水和率

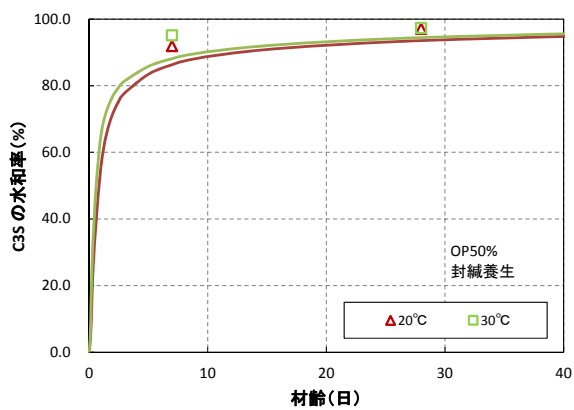


(c) C₄AF の水和率

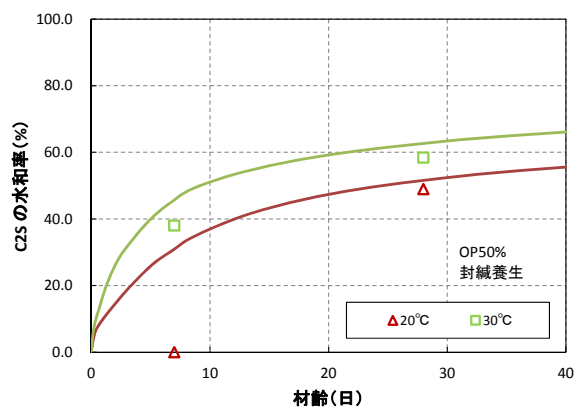
図 4-21 【修正モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (早強 H, W/C=50%)



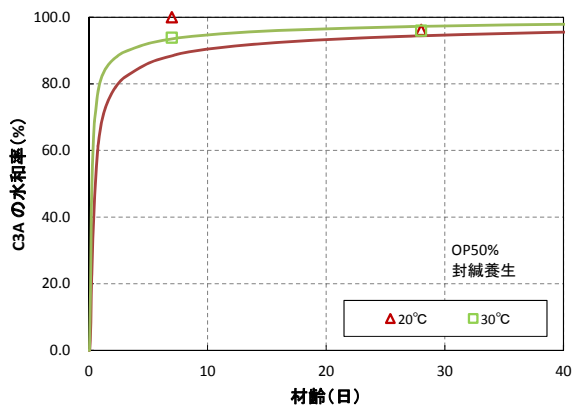
(a) セメント全体の水和率



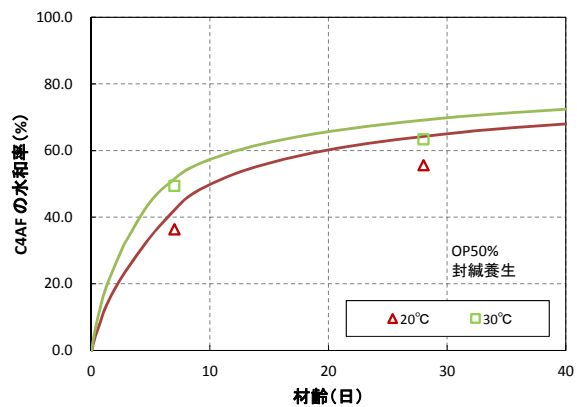
(b) C₃S の水和率



(c) C₂S の水和率

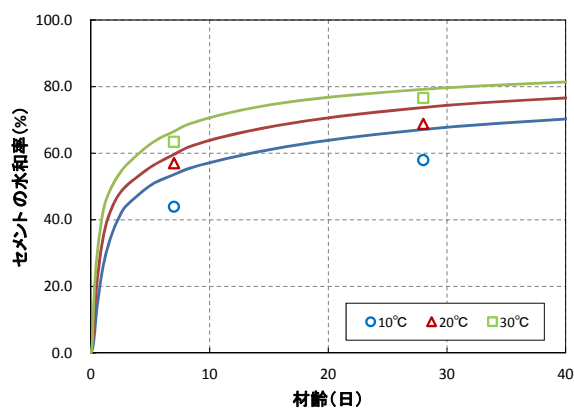


(d) C₃A の水和率

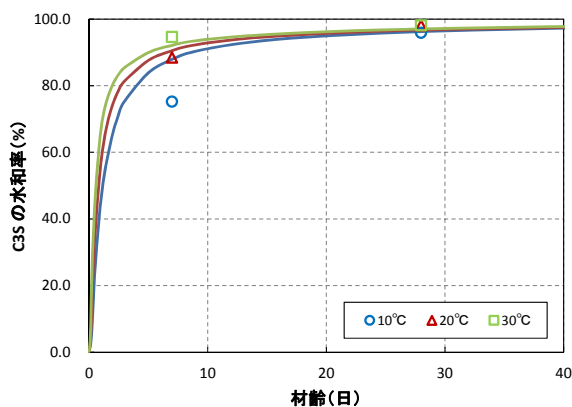


(c) C₄AF の水和率

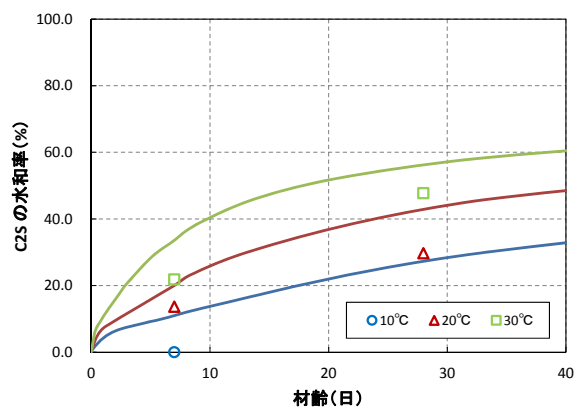
図 4-22 【修正モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (普通 N, W/C=50%)



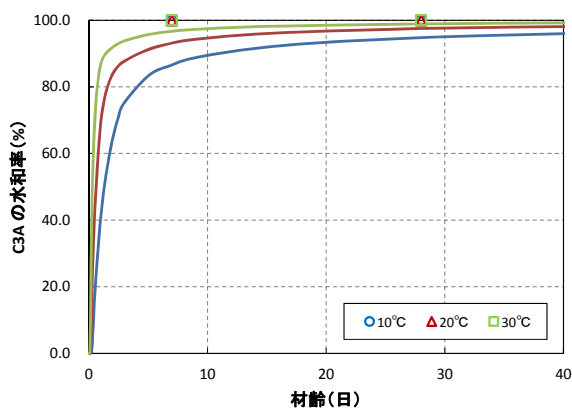
(a) セメント全体の水和率



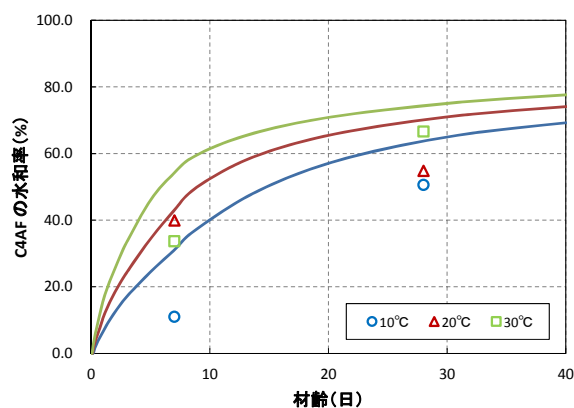
(b) C₃S の水和率



(c) C₂S の水和率

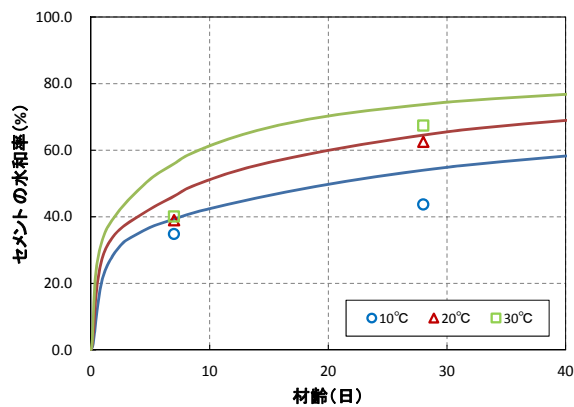


(d) C₃A の水和率

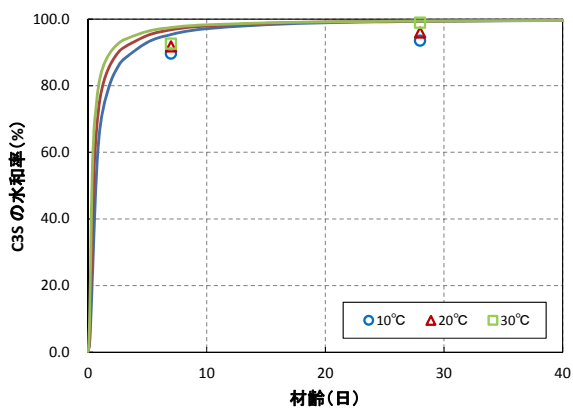


(c) C₄AF の水和率

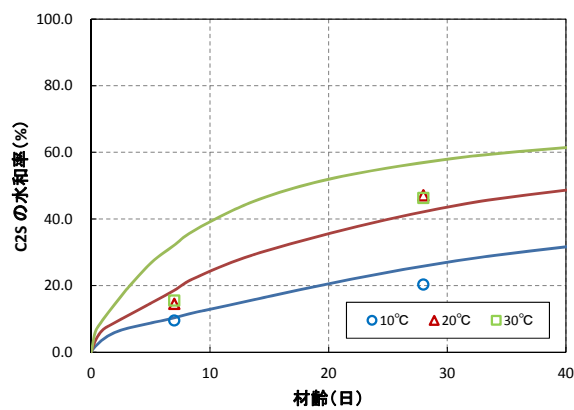
図 4-23 【修正モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (中庸熱 M, W/C=50%)



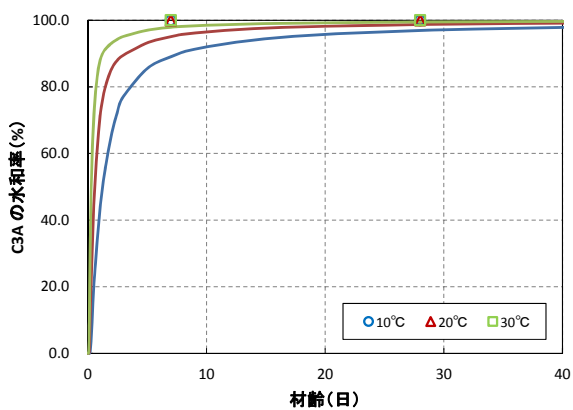
(a) セメント全体の水和率



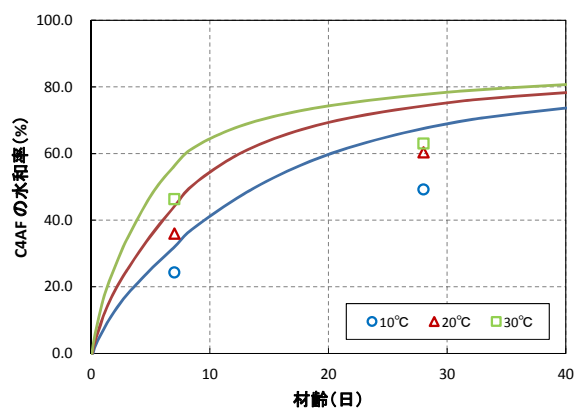
(b) C₃S の水和率



(c) C₂S の水和率



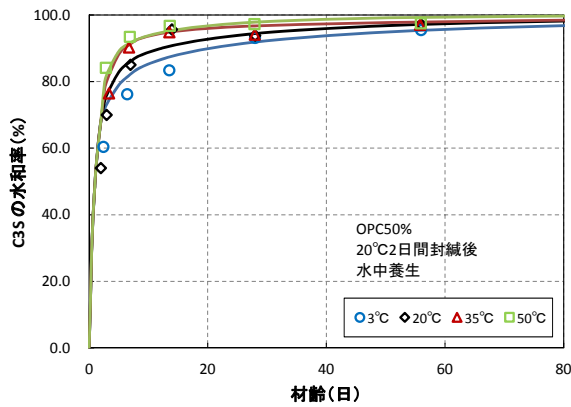
(d) C₃A の水和率



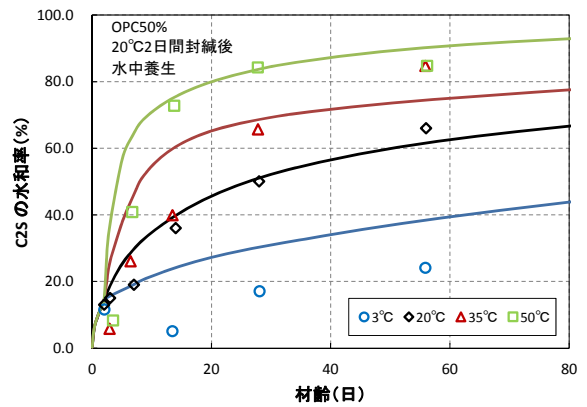
(c) C₄AF の水和率

図 4-24 【修正モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (高ビーライト B, W/C=50%)

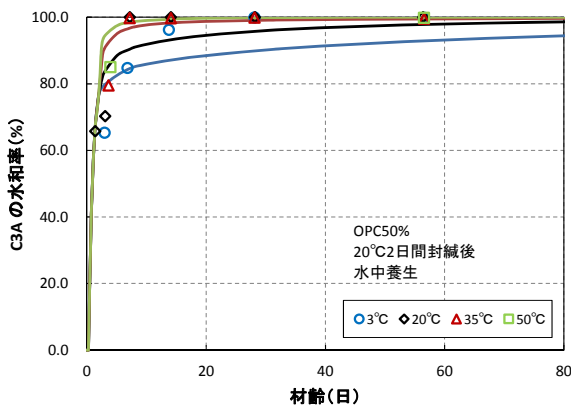
文献 B: 佐川 (2004)



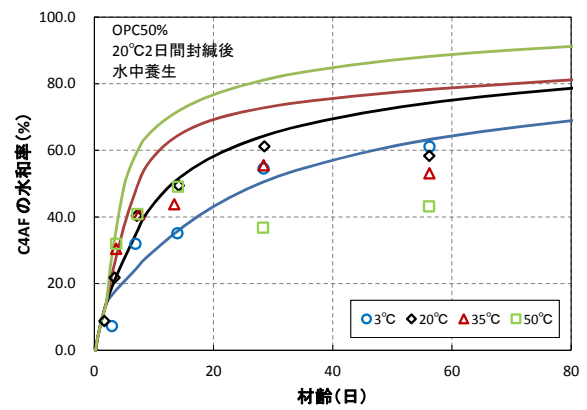
(a) C₃S の水和率



(b) C₂S の水和率

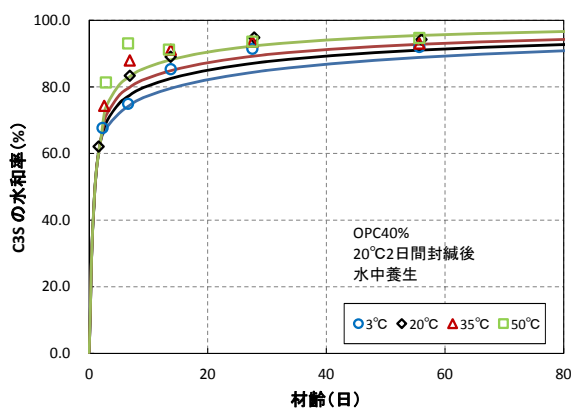


(c) C₃A の水和率

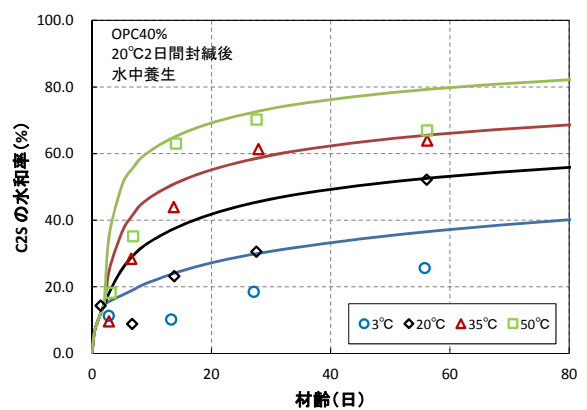


(d) C₄AF の水和率

図 4-25 【修正モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (普通 N, W/C=50%)



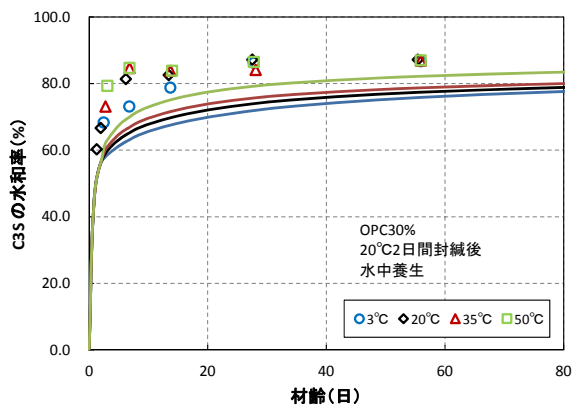
(a) C₃S の水和率



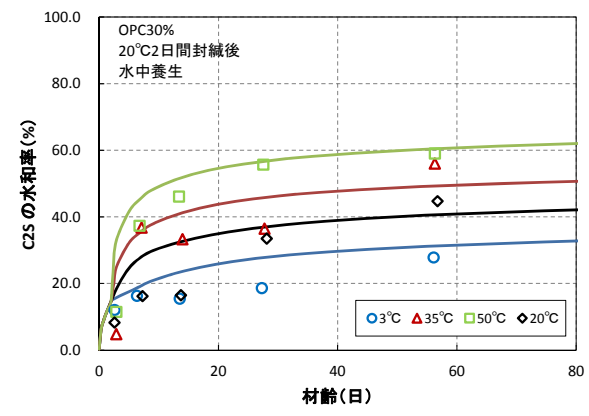
(b) C₂S の水和率

図 4-26 【修正モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (普通 N, W/C=40%)

文献 B: 佐川 (2004)

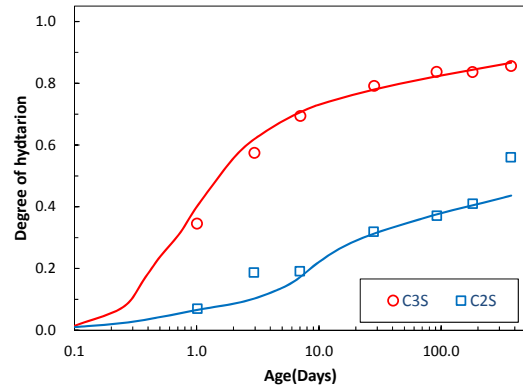
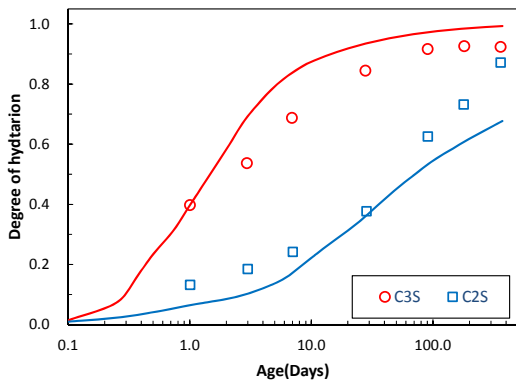


(a) C₃S の水和率

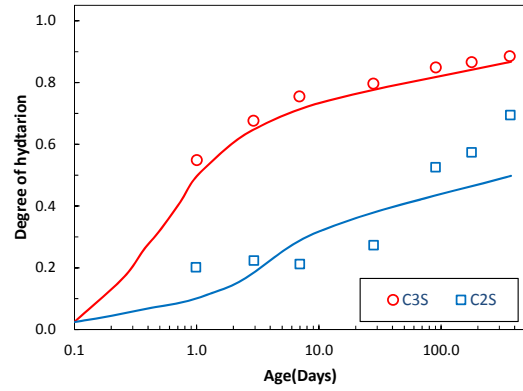
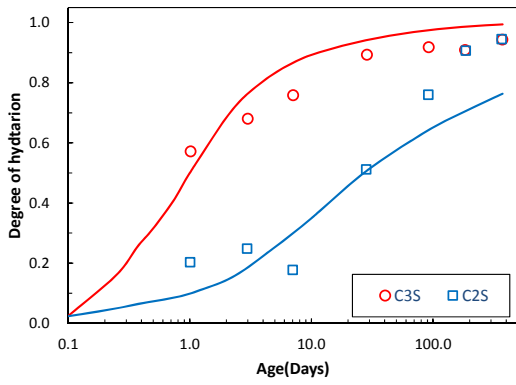


(b) C₂S の水和率

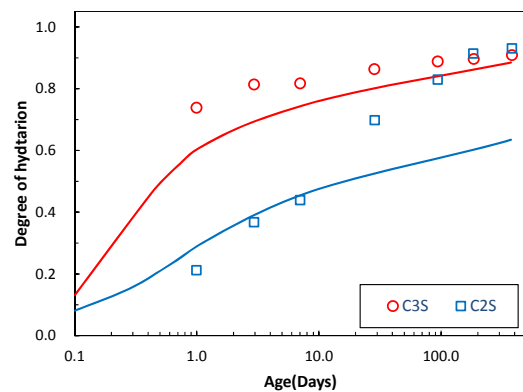
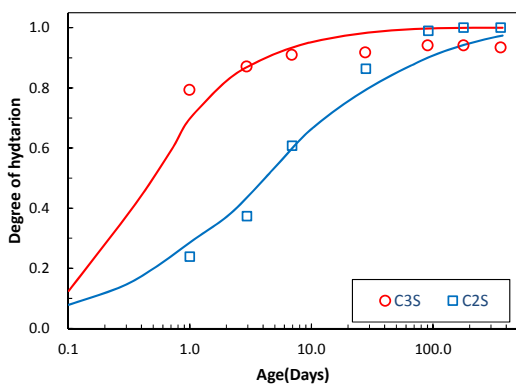
図 4-27 【修正モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (普通 N, W/C=30%)



【10°C封緘養生】



【20°C封緘養生】

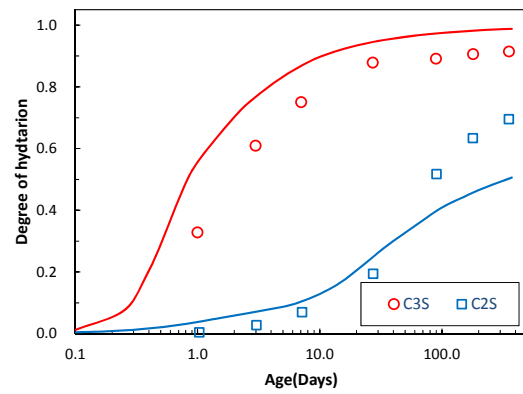
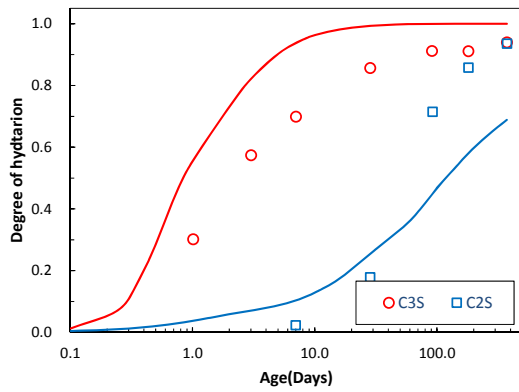


【40°C封緘養生】

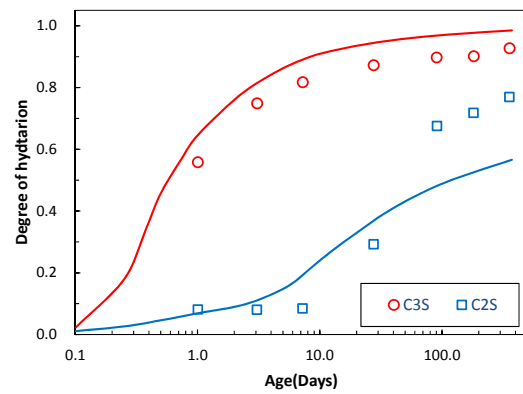
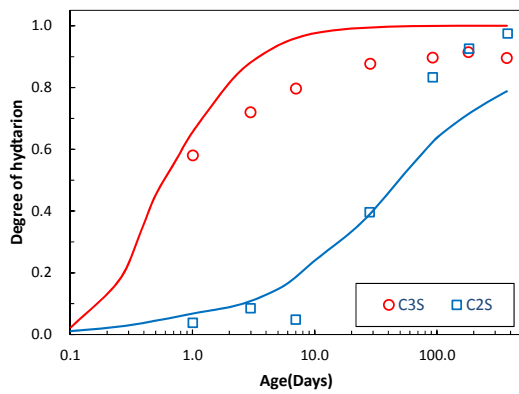
(a) W/C=50%

(b) W/C=35%

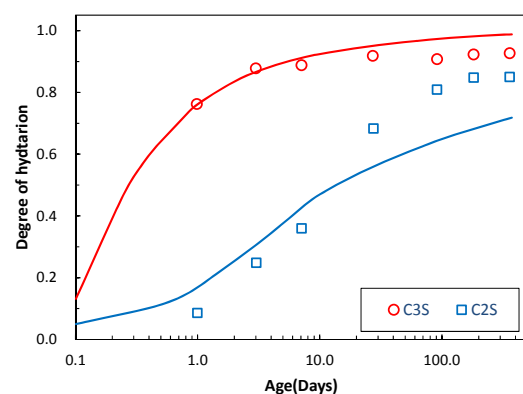
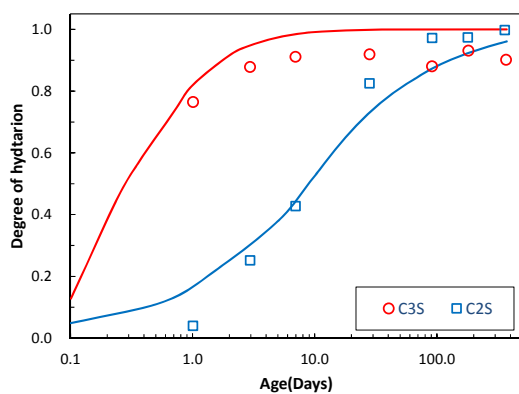
図 4-28 【修正モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (普通 N)



【10°C封緘養生】



【20°C封緘養生】

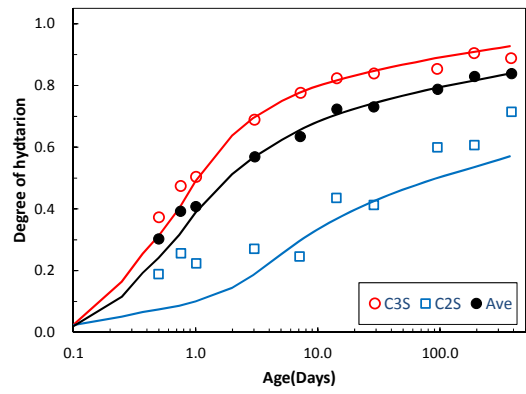
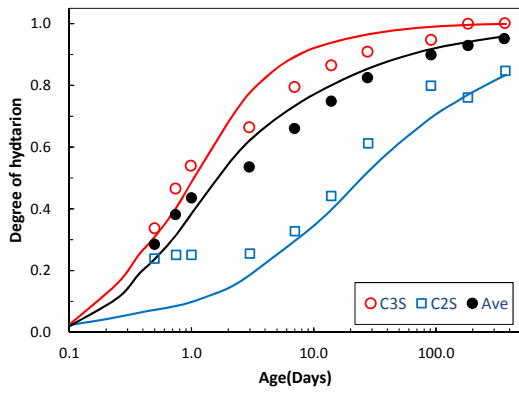


【40°C封緘養生】

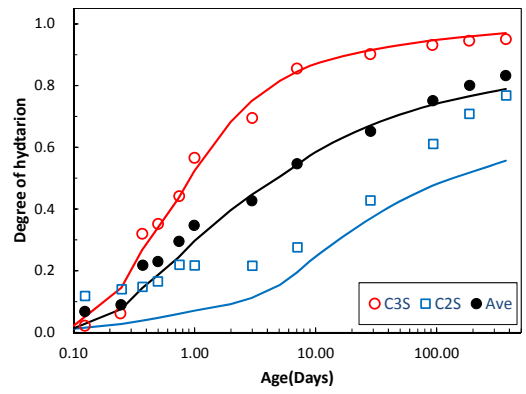
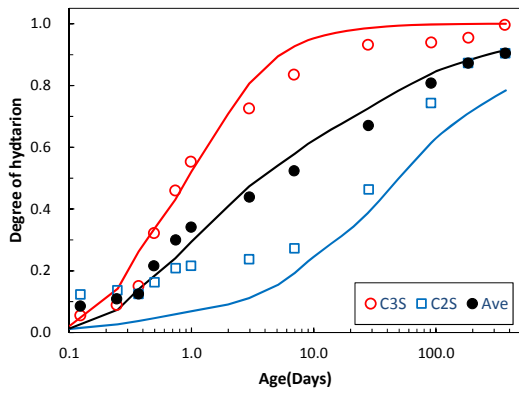
(a) W/C=50%

(b) W/C=35%

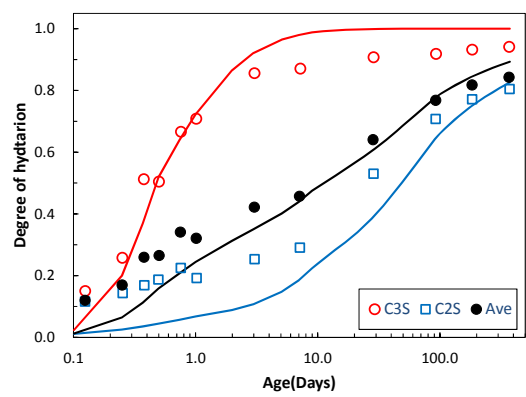
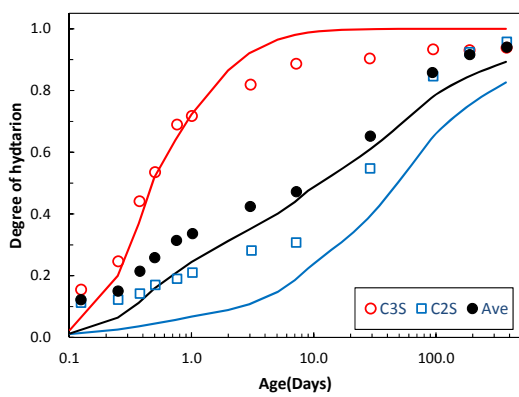
図 4-29 【修正モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較（低熱 L）



【普通 N】



【中庸熱 M】



【低熱 L】

(a) W/C=55%

(b) W/C=40%

図 4-30 【修正モデル】各クリンカー鉱物の水和率の比較 (20°C封緘)

(2) 断熱温度上昇量

複数のセメント種類、単位セメント量、打込み温度に対し体系的に断熱温度上昇量を測定している既往文献³³⁾に対し、既往および修正複合水和発熱モデルを用いて測定結果との比較解析を行った。

各セメントの化学成分を表 4-2 に、各セメントの物理的性質および表 4-2 に基づき Bogue 式を用いて簡易に求めたセメントの鉱物組成を表 4-3 に、骨材の物性を表 4-4 に、コンクリートの配合および打込み温度を表 4-5 に示す。いずれも AE 減水剤には標準型（I 種）を、断熱温度上昇試験装置には空気循環式 Type I（容量 40L）を使用している。

解析では、コンクリート中の空気量に表 4-5 に示す実測値を用いた。また、既往文献⁵⁾に倣い、注水から温度計測開始までを約 20 分（0.015 日）と仮定し、この間の発熱量および経過時間を解析結果に含めないこととした。これは、解析は練り混ぜ開始時を原点としており、解析上の 0.015 日の結果には、実際には測定できない練混ぜ開始以降の発熱量の一部が内包されているとの考えに基づくものである。

試験結果および解析結果の比較を図 4-31～図 4-33 に示す。プロットが実測値、点線が既往モデルによる解析結果、実線が修正モデルによる解析結果である。

表 4-2 セメントの化学成分³³⁾

セメント 種類	化学成分 (%)											
	ig.loss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ Oeq	Cl
N	2.41	0.12	20.44	5.50	2.95	64.32	0.98	2.05	0.22	0.45	0.52	0.016
M	0.66	0.07	24.25	3.50	3.28	63.92	0.95	2.38	0.23	0.33	0.45	0.004
L	0.73	0.07	26.03	2.98	3.12	62.92	0.80	2.50	0.20	0.33	0.42	0.005

表 4-3 セメントの物理的性質³³⁾および鉱物組成

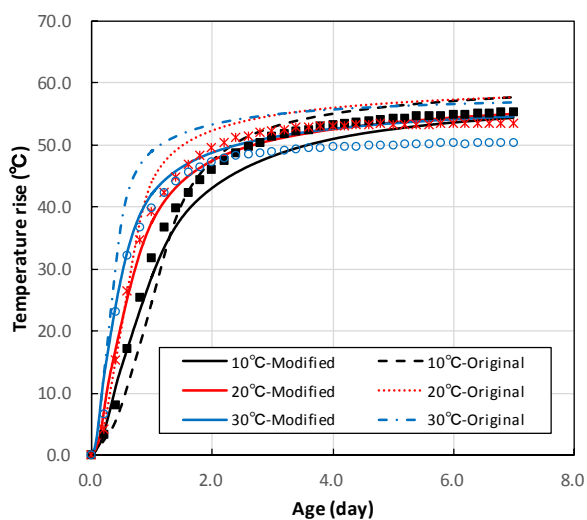
セメント 種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	鉱物組成 (%)			
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
N	3.15	3260	59.4	13.9	9.6	9.0
M	3.21	3470	40.9	38.8	3.7	10.0
L	3.24	3740	26.6	54.6	2.6	9.5

表 4-4 骨材の物性³³⁾

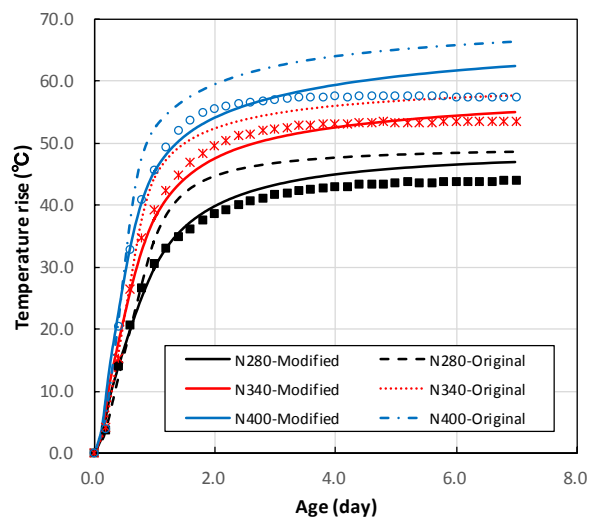
分類	種類	密度(g/cm ³)		吸水率 (%)
		表乾	絶乾	
粗骨材	硬質砂岩	2.66	2.64	0.61
	碎石			
細骨材	山砂	2.65	2.62	1.14

表 4-5 コンクリートの配合および打込み温度³³⁾

セメント種類	単位セメント量 (kg/m ³)	打込み温度 (°C)	水セメント比 (%)	単位量(kg/m ³)				AE 減水剤 (C×%)	空気量 (%)
				W	C	S	G		
N	280	20	57.1	160	280	870	1005	0.25	5.3
	340	10	47.1	160	340	847	978	0.25	4.0
		20							5.5
		30							6.0
	400	20	40.0	160	400	823	951	0.25	5.2
M	280	20	57.1	160	280	872	1007	0.25	3.7
	340	10	47.1	160	340	849	981	0.25	4.0
		20							4.0
		30							5.2
	400	20	40.0	160	400	826	954	0.25	4.3
L	280	20	57.1	160	280	873	1008	0.25	4.0
	340	10	47.1	160	340	850	982	0.25	4.3
		20							4.6
		30							4.4
	400	20	40.0	160	400	827	956	0.25	3.9

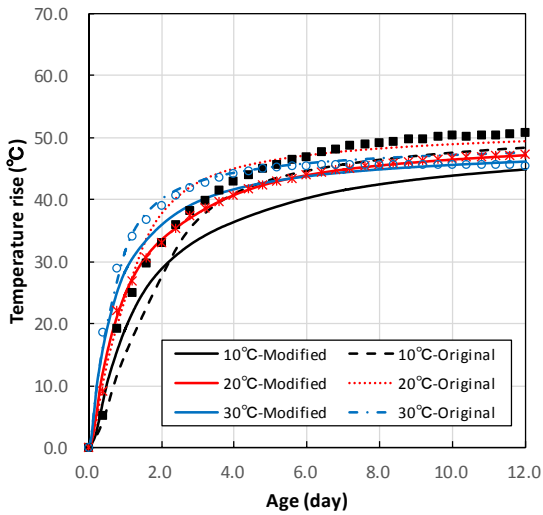


(a) 打込み温度の違いによる比較 (N-340)

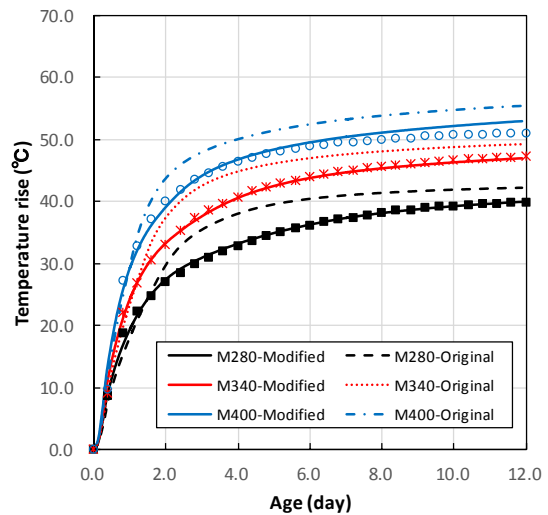


(b) 単位セメント量の違いによる比較
(打込み温度 20°C)

図 4-31 断熱温度上昇量の実測値と解析値の比較 (普通セメント N)

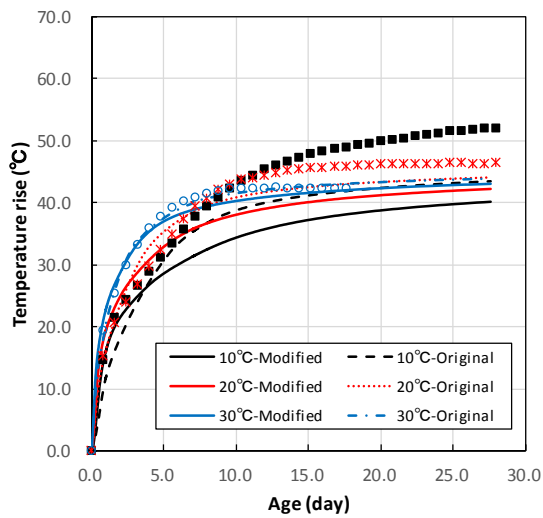


(a) 打込み温度の違いによる比較 (M-340)

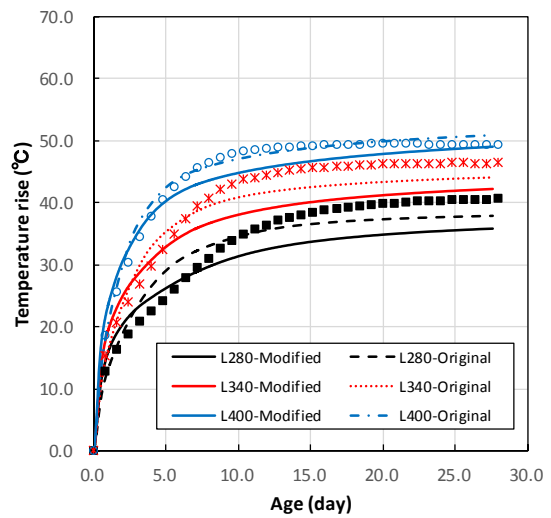


(b) 単位セメント量の違いによる比較
(打込み温度 20°C)

図 4-32 断熱温度上昇量の実測値と解析値の比較 (中庸熱セメント M)



(a) 打込み温度の違いによる比較 (L-340)



(b) 単位セメント量の違いによる比較
(打込み温度 20°C)

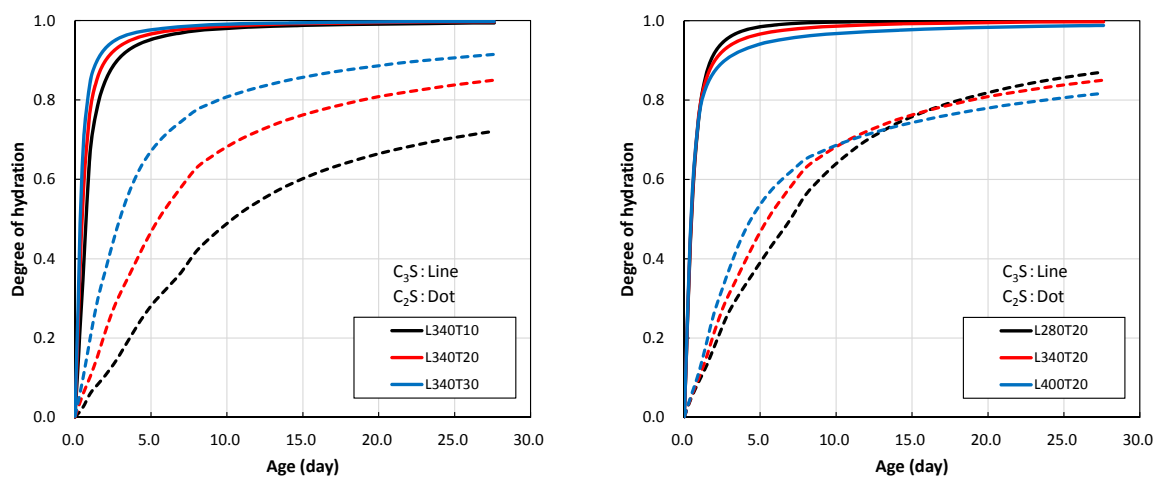
図 4-33 断熱温度上昇量の実測値と解析値の比較 (低熱セメント L)

図 4-31～図 4-33 より、普通セメントおよび打込み温度 20°C の中庸熱セメントについて、修正複合水和発熱モデルの方が、断熱温度上昇量の解析精度が向上することが確認できる。

一方で、とりわけ低熱セメントについては、打込み温度が低いほど、また単位セメント量が少ないほど実測値より低めに乖離する傾向が見られる。

図 4-34 は、修正複合水和発熱モデルを用いた図 4-33 に対応する低熱セメントの断熱温度上昇試験時の C_3S と C_2S の水和率の推移である。いずれの打込み温度においても、材齢 5 日の時点で C_3S の水和率はおよそ 95% 以上と高い値を示していることから、以後の断熱温度上昇量の伸びは主として C_2S の水和に起因するものである。一方で、 C_2S の水和率は打込み温度が低いほど、また単位セメント量が少ないほど低く推移していることが確認できる。

この要因として、図 4-20 に示した鉱物組成比による C_2S の基準発熱速度の低減が大きく影響していると考えられる。この修正係数は、 C_2S はそれ自身の Ca^{2+} の溶出が遅いため、 C_2S の反応は共存する C_3S から溶出される Ca^{2+} に依存するとの考えに基づき、石灰飽和比を代替する指標として簡易的にセメントの鉱物組成比を用いて表現したものである。つまり、石灰飽和比はセメント初期の鉱物組成比のみに依存し、その後の水和反応の進展に関わらず一義的に修正係数を規定している。しかし、実際には、断熱温度上昇試験では、水和に伴う内部温度の上昇により C_3S の反応が促進して Ca^{2+} の溶出が増え、 C_2S の反応が促進されるはずである。現状モデルでは、この点を考慮していないため、特に断熱温度上昇試験のように内部温度が高くなる条件では、実際に比べて C_2S の反応が抑制され、断熱温度上昇量の過小評価につながっていると考えられる。特に打込み温度が低い場合、また単位セメント量が少ない場合ほど断熱温度上昇が遅く、 C_2S 自身の基準発熱速度が小さい状態がより長く継続することから、累積的に実測値との断熱温度上昇量の乖離が大きくなったと考えられる。



(a) 打込み温度の違いによる比較 (L-340)

(b) 単位セメント量の違いによる比較
(打込み温度 20°C)

図 4-34 修正複合水和発熱モデルを用いた断熱温度上昇時の C_3S および C_2S の水和率の推移
(低熱セメント L)

特に温度依存性の大きい C_2S の反応を、そのメカニズムに立脚して様々な温度環境で精緻に予測するためには、水和反応過程における硬化体溶液中の Ca^{2+} 濃度の変化を直接考慮したモデルへの拡張が望ましいと考えられるが、この点は今後の課題である。複雑な反応モデルは精緻なメカニズムに立脚できる反面、反応間の相互依存性が一層複雑になり、汎用的にその相互依存性が成立するか検証が難しいこと、また入力パラメータが多く計算負荷や使用性の観点から実務には不向きな側面もある。

本節に示した修正複合水和発熱モデルでは、既往の複合水和発熱モデルの汎用的な枠組みを踏襲しつつ、一部修正を加えることにより、各クリンカー鉱物の水和率の解析精度を大幅に向上することができた。一連の熱力学連成解析システムにおいて複合水和発熱モデルはその基幹をなす部分であり、セメント水和反応に伴う熱履歴、水分の平衡移動、空隙構造が連成することにより、硬化体の諸特性が時間経過とともに変化する。つまり、各セメントクリンカー鉱物の水和反応過程の精度向上は、硬化体の諸特性の評価にとって非常に重要である。特に C_2S の反応率の精度は、低発熱型のセメントや今後積極的に利用されるであろう低炭素型混合セメントにおいて、その含有割合や反応相互依存性の観点から形成される硬化体の特性評価に及ぼす影響は大きい。後述する FA の反応評価モデルを検証する大前提として、混和材を含まない系において各クリンカー鉱物の水和率の評価精度を、様々な条件での実測データに対して再検証することは必要不可欠なステップである。本修正の結果、従来と比較して断熱温度上昇量の解析精度を大きく損なうことなく、各鉱物の反応率の解析精度を向上できたことは、熱力学連成解析システムの最大の強みである汎用性の確度をより高めた点において、工学的な価値が高いといえる。

4.4. 修正複合水和発熱モデルを用いた FA 反応率の検証

FA 混合セメントを対象に、前節にてポルトランドセメント中の各クリンカー鉱物の水和率についてモデルの妥当性を確認した修正複合水和発熱モデルを用いて、FA の反応率を検証指標として実測値との比較解析を実施した。なお、FA の基準発熱速度および温度活性については、既往の複合水和発熱モデルと同じである（図 4-2 および図 4-3 参照）。以下では、このように修正複合水和発熱モデルに既往の FA 反応モデルを組み入れたモデルを、「FA 反応既往モデル」という。

検証に用いた文献および実験条件、FA 反応率の測定法の概要を表 4-6 に示す。なお、いずれも試料は OPC を FA 置換したペーストである。なお、表 4-6 には、参考までに FA のガラス化率を記載しているが、FA 反応モデルではガラス化率の違いはモデル化上考慮されていない。

FA 反応率の実測値および FA 反応既往モデルを用いた解析値の比較を図 4-35 に示す。解析における FA 反応率の定義は式 4.17 と同様である。

表 4-6 モデルの検証に用いた測定事例 (OPC+FA)

	養生条件	水結合材比 (%)	FA 置換率 (%)	FA の比表面積(cm ² /g)	FA のガラス化率(%)	セメントの鉱物組成および[C ₃ S/C ₂ S 比]	測定法	出典
A	20℃封緘	30, 50	40	4000	65.8	化学組成より推定* [C ₃ S/C ₂ S=1.75]	選択溶解法	Hanehara (2001) ¹⁴⁾
B	40℃封緘	30,50	40					
C	40℃封緘	50	10 20 30 40					
D	20℃封緘	40	20, 40, 60	4180 (F')**	76.6 (F')**	出典に記載 [C ₃ S/C ₂ S=2.67]	選択溶解法	Sakai (2005) ¹⁶⁾
E	7日間20℃封緘後 5℃湿空	45.5 38.5	10 30	3900 (4A)**	85.1 (4A)**	出典に記載 [C ₃ S/C ₂ S=4.99]	選択溶解法	谷口 (2007) ¹⁷⁾
F	7日間20℃封緘後 20℃湿空	45.5 38.5	10 30					
G	7日間20℃封緘後 40℃湿空	45.5 38.5	10 30					
H	80℃水中	50	10					

*出典記載の化学組成より Bogue 式を用いて推定 ** () 内は出典記載の FA 種別を表す

図 4-35 において、[A], [B]より、解析値は実測値に比べ FA の反応が過大であることが確認できる。特に水結合材比が 50%では反応が過剰に進んでいる。[C], [D]の実測値では、FA 置換率が小さいほど反応率が大きくなる傾向が見られるのに対し、[D]の解析値では、FA 置換率 40%の方が置換率 20%よりも FA の反応が進んでおり、実測値と逆の傾向を示している。また、[C]では FA 置換率が 40%以上、[D]では FA 置換率が 60%の場合において、材齢途中から反応が完全に停滞しており、実測値が緩慢ながら継続的に増加している傾向とは異なる。[E], [F], [G]においては、実測値では FA 置換率の違いによる差が大きいが、解析ではその差が小さい。[H]においては、解析値は実測値に比べ FA の反応が過大であることが確認できる。

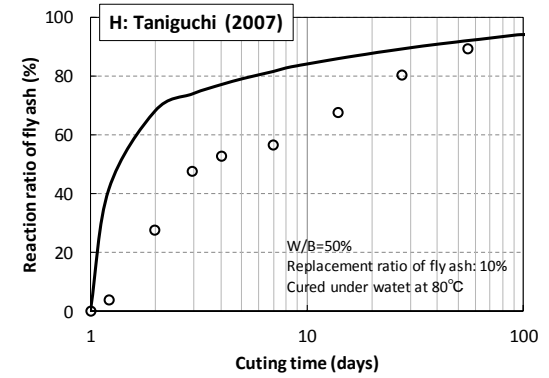
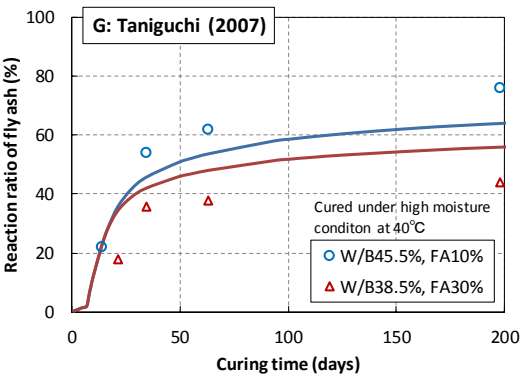
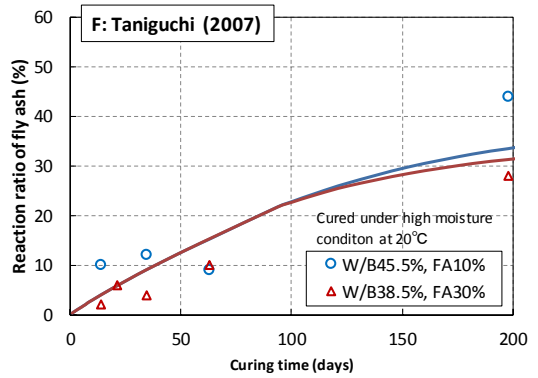
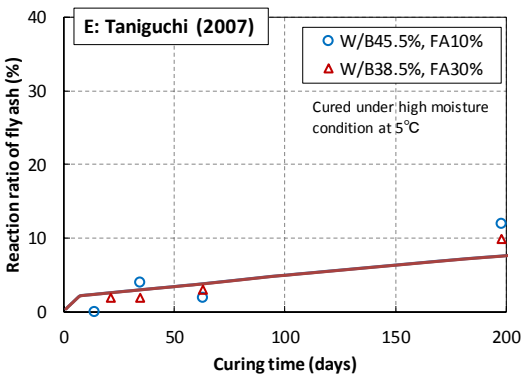
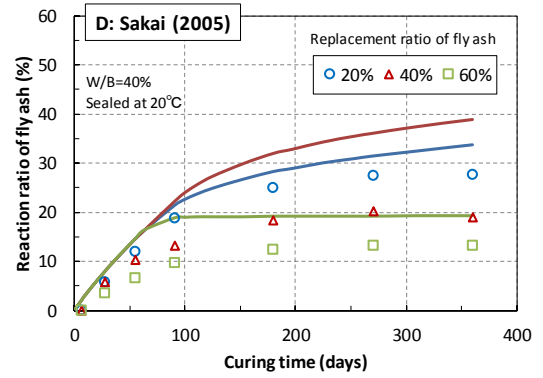
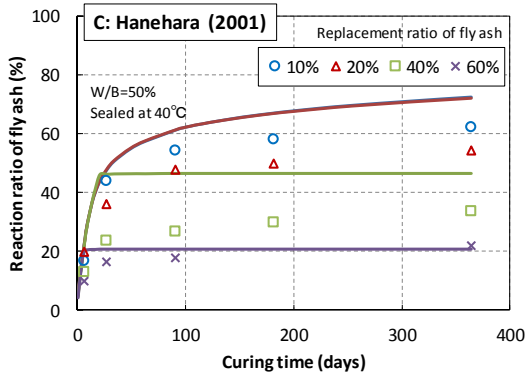
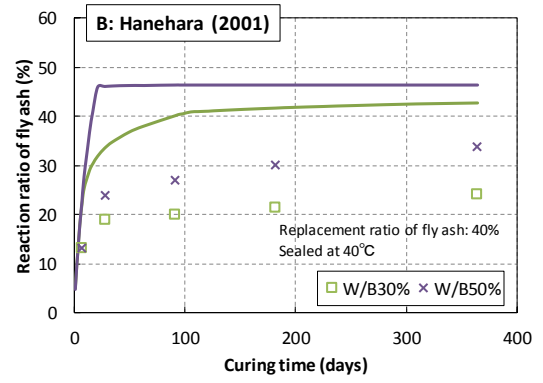
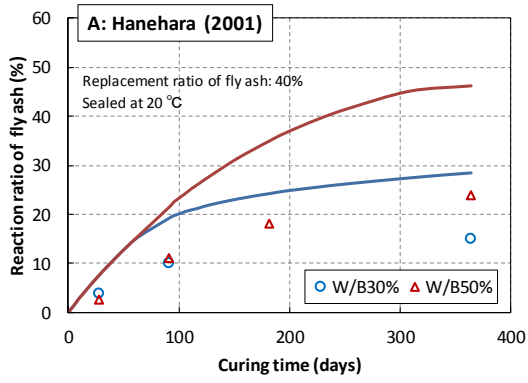


図 4-35 FA 反応率の解析値と実測値の比較 (FA 反応既往モデル)

4.5. フライアッシュの水和反応に関する高度化モデルの提案

4.5.1. フライアッシュの水和反応メカニズム

(1) FA 反応既往モデルの課題分析

ここでは、FA 反応既往モデルを用いた解析結果が、実測値と乖離した要因について分析する。

FA の水和発熱速度 \bar{H}_{fa} は式 4.2 に基づき規定されるが、各係数のうち、初期水和発熱過程におけるフライアッシュおよび有機混和剤による遅延効果を表す係数 γ_i およびポルトランドセメントの鉱物組成の相違による C_3S と C_2S の発熱速度の変化を表す係数 r_i は、FA の反応速度には影響を及ぼさないとして考慮しないことから、式 4.19 を用いて簡略的に表すことができる。

$$\bar{H}_{fa} = \min(\beta_{fa}, \lambda_{fa}) \cdot H_{fa, T_0}(\bar{Q}_{fa}) \exp\left\{-\frac{E_{fa}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \quad \text{式 4.19}$$

式 4.19 より、FA の発熱速度は、温度による反応の活性化影響を除けば、 β_{fa} および λ_{fa} が支配的な要因となる。既往モデルの課題を抽出するため、分析の一例として、事例[D]の各解析ケースにおける支配パラメータ β_{fa} および λ_{fa} の経時変化を図 4-36 に示す。

FA 置換率 20% と 40% を比較すると、 λ_{fa} はいずれも 1.0 であるのに対し、 β_{fa} は経時的に低下しており低下度は 20% の方が大きい。これは置換率 20% の方が単位セメント量が多いため水和が速く、自由水の消費が進むことを意味しており、図 4-35 の[D]で実測値の傾向と逆転を引き起こす要因となっている。一方、FA 置換率 60% のケースでは、 β_{fa} は 1.0 のまま推移し、 λ_{fa} が材齢 70 日あたりから急減している。図 4-37 に[D]の各ケースの $Ca(OH)_2$ 量の解析値と実測値¹⁰⁾の変化の比較を示す。置換率が 60% の場合、解析では材齢 100 日程度で $Ca(OH)_2$ が完全に消費されている。しかし、実測では材齢 1 年でも $Ca(OH)_2$ が残存している。また、W/B50%、FA 置換率 60% の配合で 40℃養生した場合でも、材齢 1 年で $Ca(OH)_2$ の残存が見られるとの報告¹³⁾があることを考慮しても、FA 反応既往モデルは、高 FA 置換率の場合に $Ca(OH)_2$ の消費を過剰に速く評価していると考えるのが妥当である。

以上を集約すると、FA 反応既往モデルの課題は以下といえる。

- FA 反応既往モデルは FA 置換率の違いを自由水の消費や鉱物組成変化による反応速度の違いとして間接的に水和過程に反映するため、置換率の違いによる FA 反応の進展・停滞性状の違いを的確に表現しきれない。
- また、 $Ca(OH)_2$ を完全に消費するまで反応が継続するため、自由水が多く存在する高 W/B 配合や高 FA 置換率配合の場合に反応が過大となる傾向がある。
- $Ca(OH)_2$ 量の実測値の傾向より、高 FA 置換率の場合でも λ_{fa} が短期間で急減するとは考え難く、 λ_{fa} 以外の要因で反応の停滞を考慮する必要がある。

また、FA の温度活性の設定は -12,000[K] を設定しているが、例えば、図 4-35 の[B], [C], [H] のように高温環境において解析値が過大となる傾向が見られることから、温度活性についても見直す必要があると考えられる。

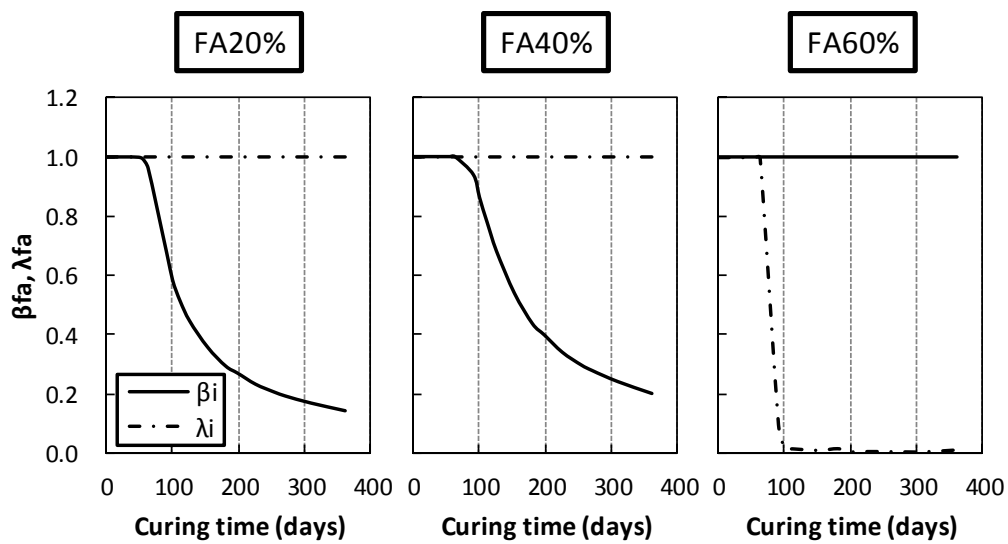


図 4-36 支配パラメータ β_{fa} と λ_{fa} の経時変化

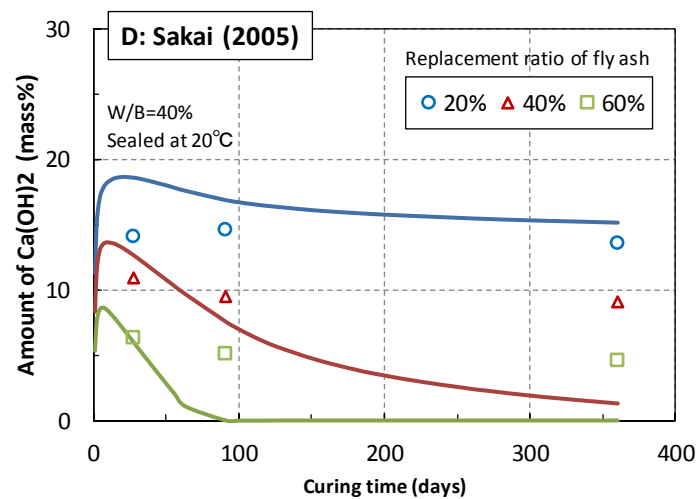


図 4-37 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の解析値と実測値¹⁶⁾との比較 (現行モデル)

(2) 反応メカニズムの分析・整理

Ogawa ら³⁴⁾は、FA から溶出した Na^+ 、 K^+ が FA 粒子表面の反応性を高め、粒子から遊離した SiO_4^- 、 AlO_2^- が C_3S の水和反応により遊離した Ca^{2+} と接することにより、Ca-Si 系および Ca-Al 系水和物を生成する現象がポゾラン反応であるとしている。FA 粒子から遊離する SiO_4^- 、 AlO_2^- は、初期段階には非晶質相に覆われたガラス相中に濃縮された状態で存在するため、非晶質相が細孔溶液に含まれる OH^- によって浸食されるために必要な十分な OH^- 濃度になるまで反応しない³⁵⁾。

FA のポゾラン反応により生成される水和析出物は、主に C-S-H や C-S-H に Al が固溶した C-A-S-H である。FA から遊離したシリケートイオンがカルシウムイオンに接触すると水和を生じ析出物を沈殿する。水和生成物は、ポルトランドセメント同様に、元々の粒子表面に対し内側に生成する内部生成物と外側に生成する外部生成物に分けられ、外部生成物が外側に成長することにより、毛細管空隙が充填される。この反応が継続するには、FA から遊離した SiO_4^- が内部生成層の外側に拡散するか、もしくは、外部供給された Ca^{2+} が内側に拡散する必要がある。つまり、内部生成層中のイオンの拡散抵抗が、FA の反応速度に大きく影響する。したがって、内部生成層の厚さは、FA の反応速度を支配する 1 つの要因となる。一方で、内部生成層を形成する C-S-H の物理的特性も、イオンの拡散性を考える上で重要な要因である。

図 4-38 示すように、ポルトランドセメントと比較して、FA 置換率が大きいほど Ca/Si 比は低下することが知られている³⁶⁾。既往の研究において、Luan ら¹⁹⁾は、高炉スラグを混和材に用いた場合に、置換率の増加に応じて水和生成物の Ca/Si 比が低下することに着目し、反応の停滞を表現するモデルを提案している。Ca/Si 比の低下に応じて C-S-H の成長形態が 1 次元的な針状から 2 次元状に変化し³⁷⁾、内部生成層の屈曲度が増すこと、また内部生成層の C-S-H の表面電位が正から負に変化すること^{38),39),40)}で Ca^{2+} イオンが内側に引き込まれて反応し、内部生成層がより密になること、これら両要因でイオンの移動抵抗性が増すと考えるに基づくものである。概念図を図 4-39 に示す。高炉スラグと FA では多少反応過程は異なるが、このモデルが参考になると考えた。

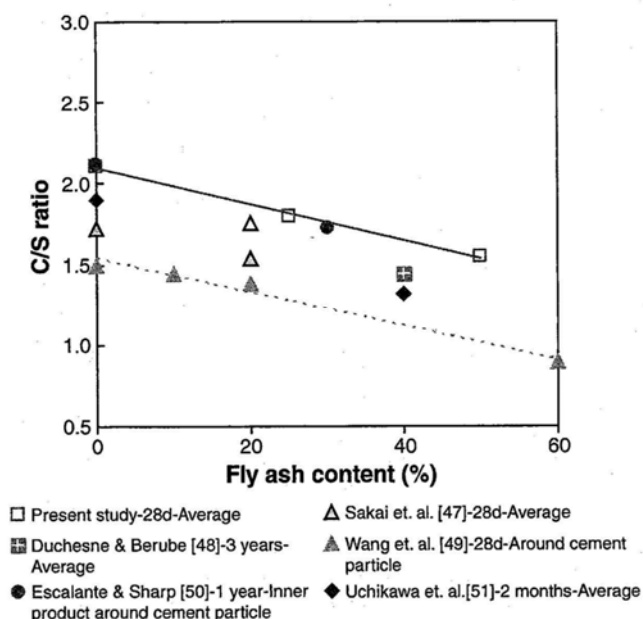


図 4-38 FA 置換率が C-S-H の Ca/Si 比に及ぼす影響³⁶⁾

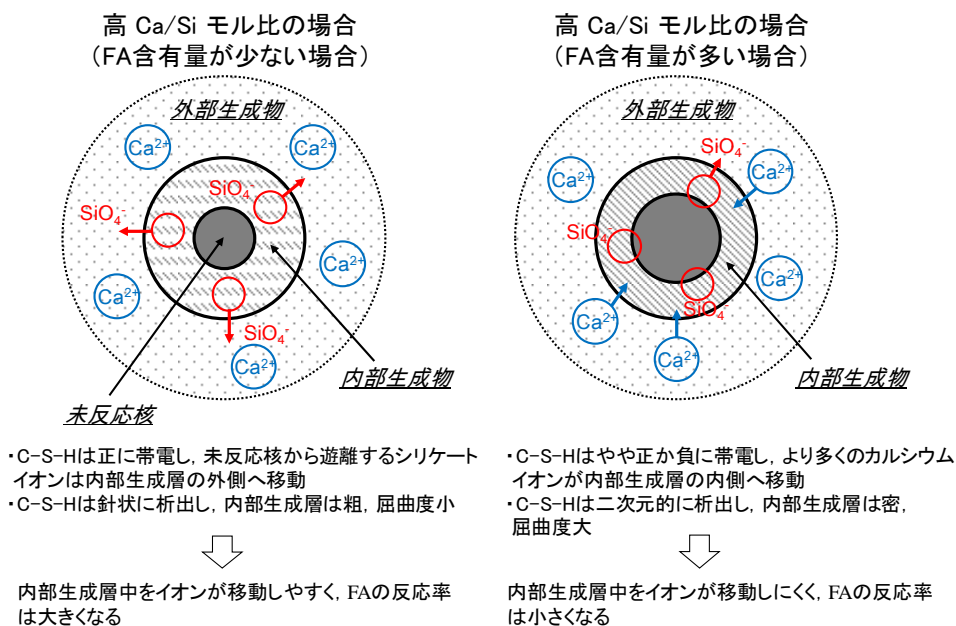


図 4-39 Ca/Si 比の違いによるイオンの移動概念図

高炉スラグと FA の反応の決定的な特徴の違いは、FA の反応は上述したように外部から活発な OH^- の供給がないと反応が開始しないのに対し、高炉スラグは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在しなくても石こうの存在により反応を開始する点である⁷⁾。また、FA は反応開始後も若材齢での C-S-H の内部生成層の密度は小さく⁴¹⁾、反応の進行とともに内部生成層中のゲル空隙が新たな C-S-H により充填されて徐々に拡散抵抗性が大きくなる⁴²⁾との知見や、FA は反応率が 5%程度までは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費せず、AFt の生成に寄与する⁴³⁾との知見を考慮すると、FA の場合、反応開始直後からすぐに反応進行を妨げるほどの C-S-H を内部生成層に析出するとは考えがたい。そこで、反応開始後、内部生成層厚がある程度の厚さになるまでは、FA の反応は停滞しないと考えた。さらに、Ca/Si 比が小さい場合ほど、FA の初期反応が遅く C-S-H の初期密度が小さいと考えられること、また Ca/Si 比が大きい場合に比べて C-S-H は準安定的である³⁶⁾との知見を考慮して、FA 置換率が大きい場合ほど、反応が停滞し始める内部生成層の厚さを大きく設定することとした。

以上の点を考慮し、FA の水和反応メカニズムに関する高度化モデルを定式化する。

(3) モデルの定式化

以上に示した課題を踏まえ、高度化モデルでは FA 置換率の違いをより直接的に FA の反応過程に反映した新たなパラメータを導入した。Luan らのモデルを参考に、混和材置換率により異なる反応の進展・停滞に影響する Ca^{2+} や SiO_4 イオンのイオン移動抵抗性の大小を、FA 置換率の違いを考慮した内部生成層厚 η_{fa} に依存する低減関数 x で代替表現し、さらに η_{fa} を含む項を w_{free} と分離することで内部生成層厚の増加に伴い直接的に水和速度が低減する評価式に修正した。高度化モデルの提案式を以下に示す。なお、水結合材比および比表面積の違いによる反応過程への影響は、現行モデルと同様に w_{free} 、 S_{fa} で考慮している。

$$\beta_{fa} = \left\{ 1 - \exp \left\{ -r \left\{ \left(\frac{w_{free}}{7.0} \right) / S_{fa}^{\frac{1}{2}} \right\}^s \right\} \right\} \cdot x \quad \text{式 4.20}$$

$$x = \exp \{ -a \cdot (\eta_{fa} - c)^b \} \quad \text{式 4.21}$$

$$a = 75p_{fa}, \quad b = \frac{0.25}{\sqrt{p_{fa}}} + 0.05, \quad c = 0.02p_{fa} \quad \text{式 4.22}$$

ただし、 $\eta_{fa} - c < 0$ の場合は、 $\eta_{fa} - c = 0$ とする。

ここで、 x は η_{fa} に依存する発熱速度の低減係数、 a 、 b 、 c は FA 置換率 p_{fa} に依存する固有定数である。 η_{fa} と x の関係を図 4-40 に示す。 b を FA 置換率の平方根の逆数で表すことで、置換率が小さい場合ほど x の低下が著しく遅延し、長期にわたり反応が高く継続する特徴を表現した。また、上述の定性的な知見に基づき、FA の反応が停滞し始める内部生成層の厚さを FA 置換率に比例させることにより、FA 置換率が大きいほど x による水との低減が遅れることを表現した。なお、上記各関数および各係数の設定は、解析的検討および本項 4.5.1 に示した定性的知見を反映して決定したものである。

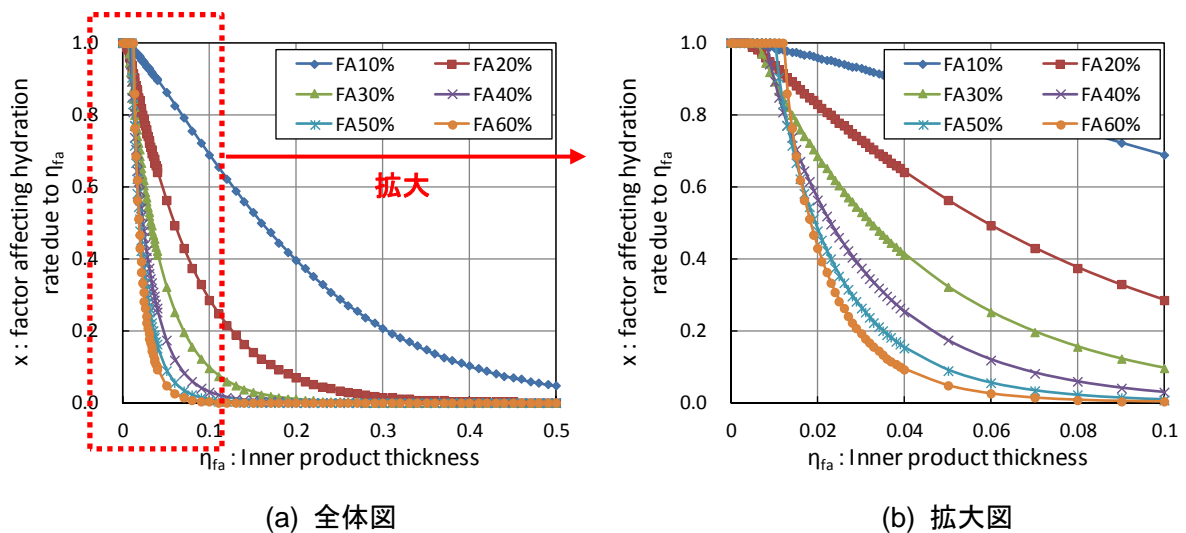


図 4-40 内部生成層厚 η_{fa} と低減係数 x の関係

4.5.2. セメント主要鉱物とフライアッシュの反応相互依存性

(1) 既往の反応相互依存モデルの課題分析

石灰飽和比を考慮した基準発熱速度の修正に関して、既往のモデルでは、 C_3S および C_2S について、図 4-41 に示す修正係数を設定している。本修正係数の設定は、LPC のような C_2S が多いセメントでポゾラン反応する混和材を含む場合には顕著に石灰飽和比が低下するが、 C_3S が多く C_3S の反応が主体となるセメントの場合には、液相中の石灰飽和比は比較的高濃度に保たれるため混和材による石灰飽和比の低下は軽微であるとの考えに基づくものである。

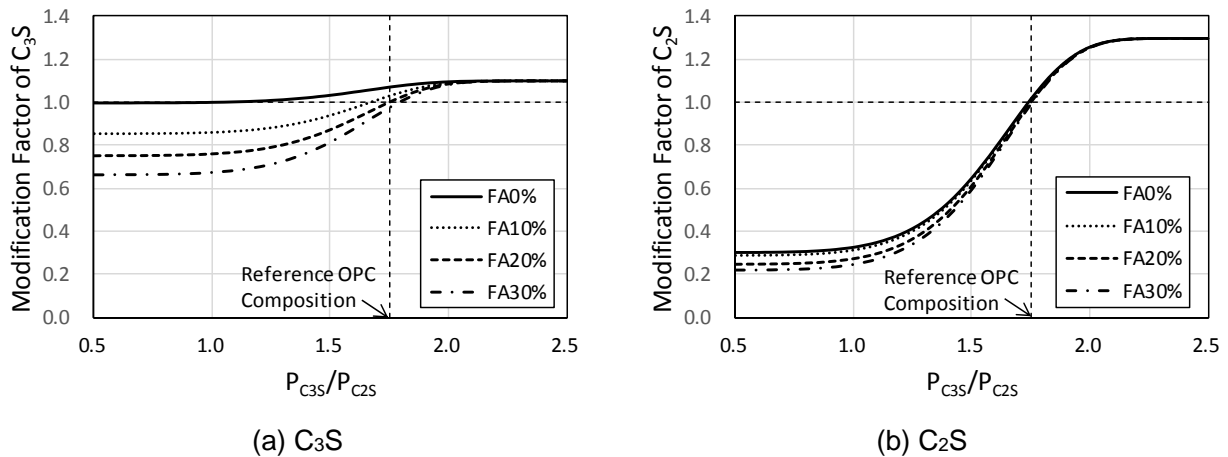


図 4-41 FA の混合影響を考慮したセメントの鉱物組成比による基準発熱速度の修正係数 r_{C3S} , r_{C2S} の推移 (図 4-7 の再掲)

一方、近年、セメントに OPC を使用した場合でも、FA を混合した場合としない場合では、混合した場合の方が C₂S の反応率が低下するとの実験結果や^{16),44),45)}、FA の置換率の増加に伴い溶液中のアルカリ度が低下するとの計算結果が報告されている⁴⁴⁾。

FA 反応既往モデルを用いた C₃S および C₂S の水和率と実測値^{16),45)}の比較結果を図 4-42 に示す。なお、実測値の実験条件の詳細は表 4-6 の[D]に示す通りである。C₃S の水和率については両者はよく一致しているが、C₂S の水和率の傾向は実測値と解析値で逆転している。これは、FA 反応既往モデルでは、図 4-41 に示す通り C₃S/C₂S 比が大きなセメントでは C₂S の基準発熱速度の低下を考慮していないためである。FA 置換により単位セメント量が減ることで見掛けの W/C が増すため、C₂S の水和率が増加する希釈効果⁴⁶⁾が現れた結果である。

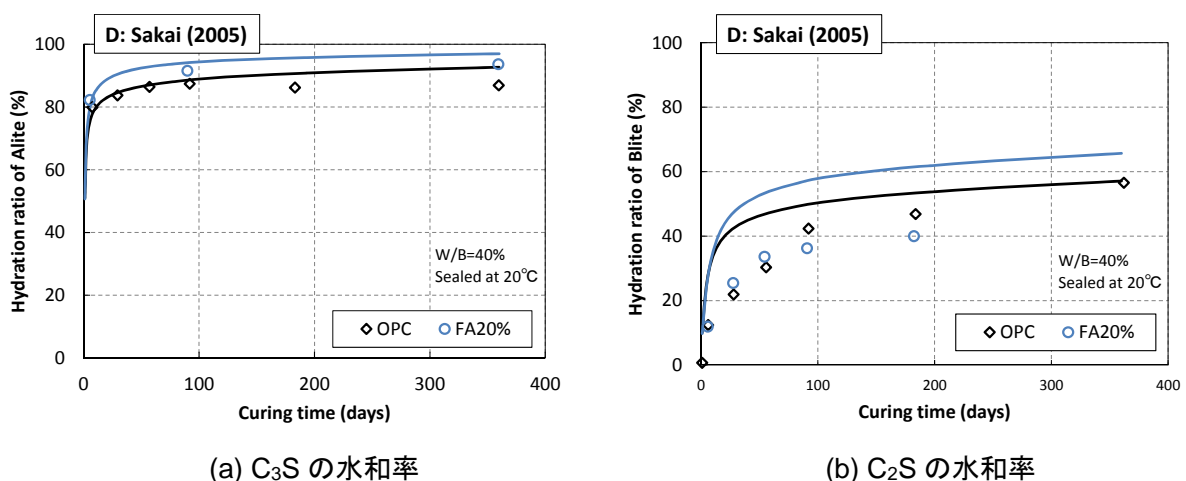


図 4-42 C₃S および C₂S の水和率の解析値と実測値の比較 (FA 反応既往モデル)

同様に、LPCの一部をFAで置換したペースト供試体について、FA反応既往モデルを用いた解析値と実測値⁴⁷⁾の比較を行った。実験条件の詳細を表4-7に、解析結果と実測値の比較結果を図4-43に示す。同図より、FAを含まないLPC単独の結果は概ね一致しているが、LPCの一部をFAで置換した場合については、解析では置換率が大きく養生温度が大きいほど、過大評価する傾向が見られた。

表 4-7 モデルの検証に用いた測定事例 (LPC+FA)

	養生条件	水結合材比 (%)	FA 置換率 (%)	FA の比表面積 (cm ² /g)	セメントの鉱物組成 および[C ₃ S/C ₂ S 比]	測定法	出典
I	2日間20℃封緘後 20℃湿空もしくは 40℃湿空	40	20, 40	4180 (Fh)	出典に記載 [C ₃ S/C ₂ S=0.64]	選択溶解法	石川 (2006) ⁴⁷⁾

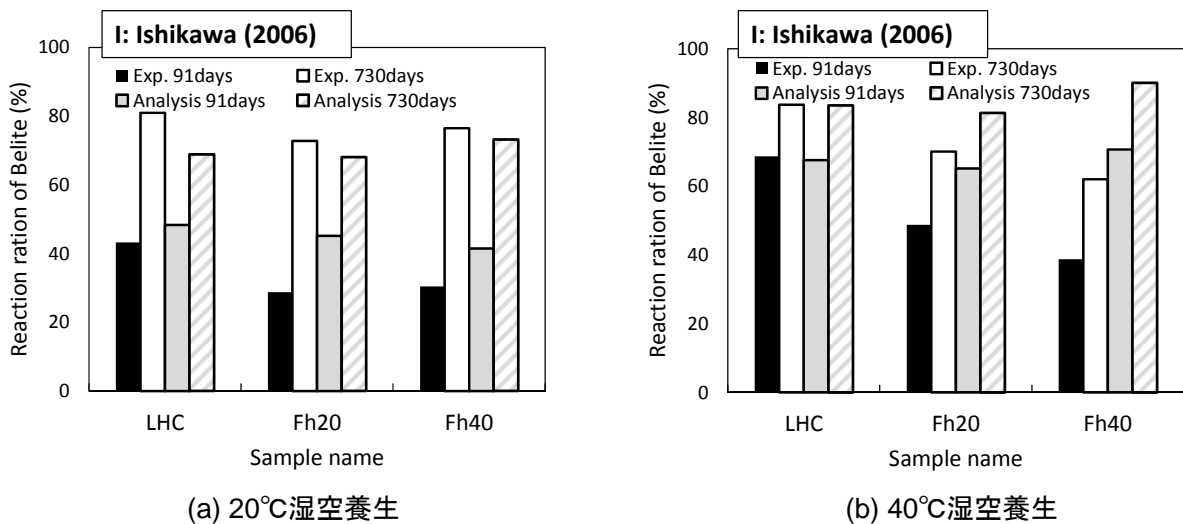


図 4-43 C₃S および C₂S の水和率の解析値と実測値の比較 (FA 反応既往モデル)

以上のことから、図4-20の(b)および式4.18に示した修正後のC₂Sの基準発熱速度曲線を基準に、C₃S/C₂S比が大きなセメントの場合においてもFA置換による石灰飽和比の低下に伴うC₂Sの基準発熱速度の低減を考慮するとともに、C₃S/C₂S比が小さなセメントの場合には図4-41の(b)よりもさらにFA置換による低減効果を考慮する必要があると考えた。

なお、C₃SのFA置換時の基準発熱速度の修正係数については、解析値と実測値がよく一致していること、また、OPCの一部をFAで置換したペーストにおいて、C₂S以外のクリンカー鉱物の水和率は、FA置換による影響は見られないとの報告⁴⁴⁾があることから、変更しないこととした。

(2) モデルの定式化

以上の課題点を踏まえ、解析的検討の結果、FAの混合影響を考慮したC₂Sの基準発熱曲線の修正係数について、式4.23を提案した。修正前および修正後のC₂Sの基準発熱曲線の修正係数の比較を図4-44に示す。

なお、式4.23は、後述するモデルの妥当性の検証過程において、解析的な検討の結果、暫定的に決定したものである。

$$C_2S: r_{res,C_2S} = \left\{ 1.3 - 0.7 \cdot \exp \left[-0.025 \left(\frac{p_{C_3S}}{p_{C_2S}} \right)^{6.0} \right] \right\} \times \left\{ 1 - \frac{2.0\sqrt{p_{fa}}}{\{\exp(1 - p_{fa})\}^{0.2}} \right\} \quad \text{式 4.23}$$

ただし、 $p_{fa} \geq 0.3$ の場合は、 $p_{fa} = 0.3$ とする

ここで、 p_{C_3S} 、 p_{C_2S} 、 p_{FA} はそれぞれ、C₃S、C₂S、FAの重量割合である。

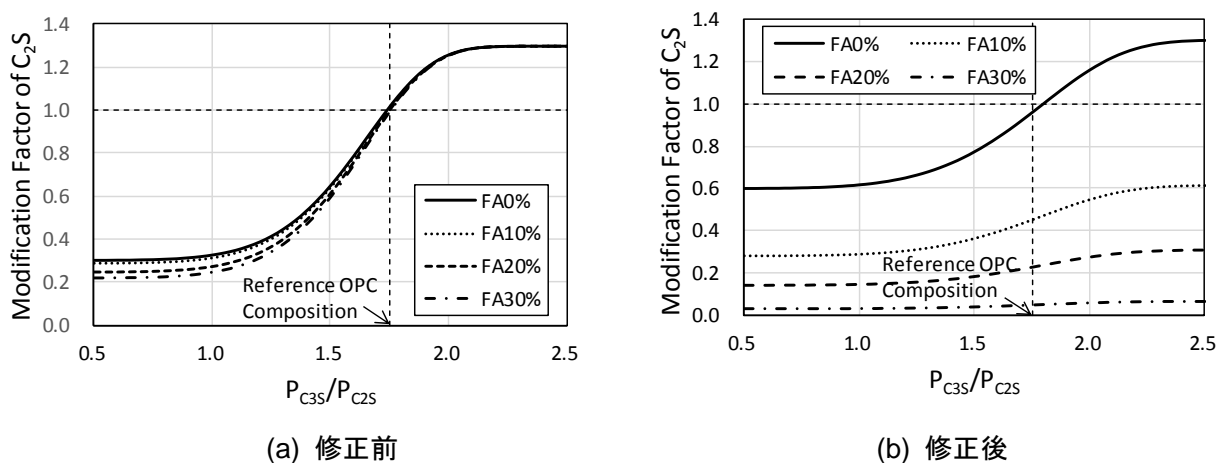


図 4-44 FAの混合影響を考慮したセメントの鉱物組成比によるC₂Sの基準発熱速度の修正係数の見直し

以下では、フライアッシュの反応モデルについて4.5.1項および4.5.2項に示す修正を加えたモデルを組み入れた修正複合水和発熱モデル（以下、「FA反応高度化モデル」という）の妥当性について検証する。

4.6. FA 反応高度化モデルの妥当性の検証

4.6.1. FA 反応率

FA 反応率について、FA 反応高度化モデルを用いた解析値と実測値の比較結果を図 4-45 に示す。

同図において、解析精度の大幅な向上が確認できる。[C]、[D]では、FA 置換率が小さいほど反応率が大きくなる実測値の傾向と良く一致している。また、既往モデルにおいて FA 高置換率の場合に見られた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の枯渇によって FA の反応が完全に停滞する現象は解消され、実測値と同様に FA 反応が緩やかに継続する傾向が再現されている。[E]、[F]、[G]においては、既往モデルでは FA 置換率の違いによる反応率の差が小さかったが、高度化モデルでは実測値の傾向が良く再現されている。

また、全体を通じて、 5°C 、 20°C 、 40°C 、 80°C と環境温度が異なる実測値に対して、FA の反応率が良く一致している。高度化モデルにおける FA の温度活性は、表 4-6 に示す FA 置換率が 10%~40%の検証データに対する解析的検討の結果から、既往モデルでは $-12,000[\text{K}]$ としていたのに対し $-10,000[\text{K}]$ に変更した。Saengsoy らは、FA の活性化エネルギーは FA 置換率の増加に伴い大きくなることを指摘しており、両者の回帰式を示している⁴⁸⁾。この回帰式によれば、FA 置換率が 30%での FA の温度活性は $-10,000[\text{K}]$ となり、本解析における設定値はこれに良く整合している。なお、本解析モデルにおいて、FA の温度活性は、FA 置換率によらず一定として扱っているが、図 4-45 に示す通り良好な解析精度を有していることが確認できる。

なお、本モデルの課題としては、以下の点が挙げられる。[C]、[F]、[G]に着目すると、FA 置換率が 10%の場合に、実測値と解析値の乖離が大きくなる傾向が見られる。この要因として、本モデルでは FA の物理的・化学的な性質に関わらず、FA 置換率のみを考慮して反応の特徴をモデル化した点が考えられる。FA の反応性は、ガラス化率、 SiO_2 量、塩基度、修飾酸化物量、石膏量やこれらの組合せなどの影響があることがある程度明らかになっている^{16),18),49),50)}が、Sakai らは、材齢後期での FA 反応率はガラス化率の影響を受けるとしており、FA 置換率が小さい場合はその影響を受けやすいことを指摘している¹⁶⁾。つまり、実際には、特に FA 置換率が小さい置換率 10%のような場合には、ガラス化率が大きな FA を用いた[F]、[G]の方が、[C]よりも反応が進みやすいのに対し、FA の物理的・化学的性質を考慮しない本モデルではこのような細部の違いを表現することはできない。この点は今後の課題といえよう。しかしながら、FA 置換率が小さい場合に実測値との差は若干見られるものの、一般的な実験条件に対して精度良く FA の反応率を再現できること、また、FA 置換率が小さい場合は、そもそもセメントクリンカーの水和生成物が支配的になるため、FA 反応率の解析精度が混合セメント硬化体の物理・化学特性に及ぼす影響は非常に小さいと考えられることから、本モデルは FA 置換率に依存させた簡便な FA 反応モデルでありながら、定性的な知見に基づく十分な合理性と適用性を有していると考えられる。

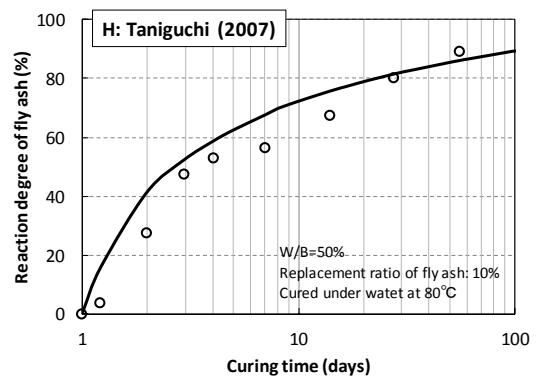
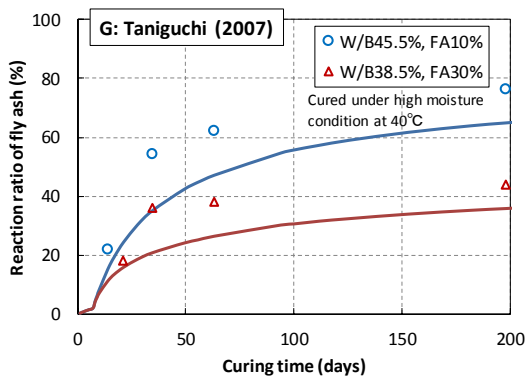
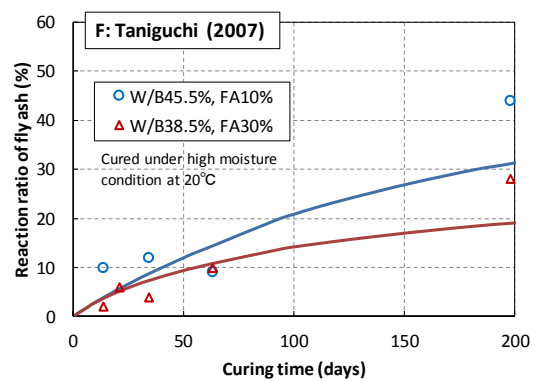
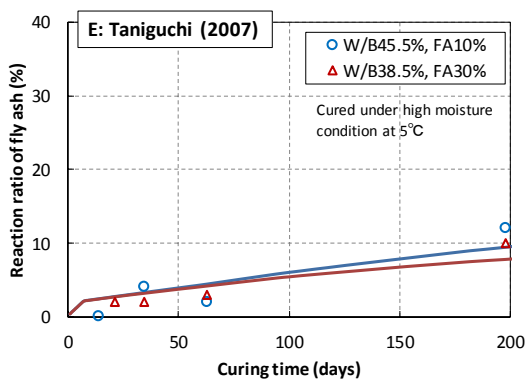
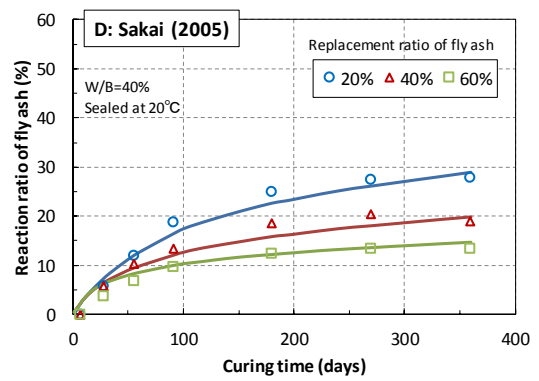
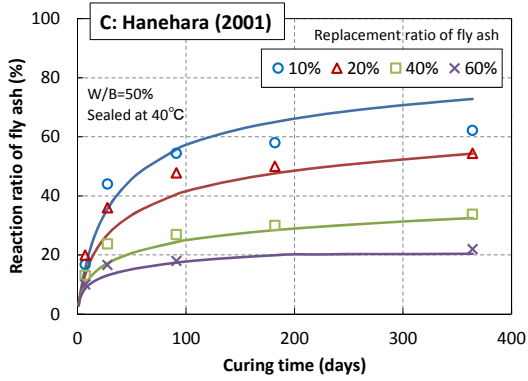
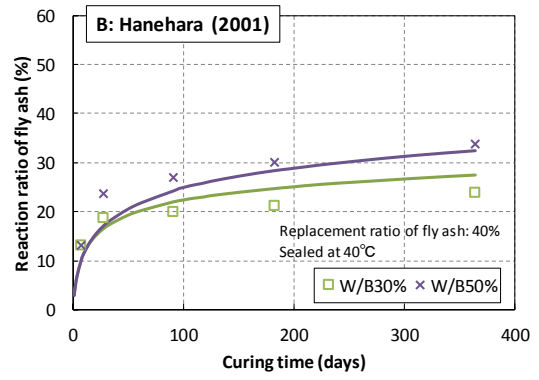
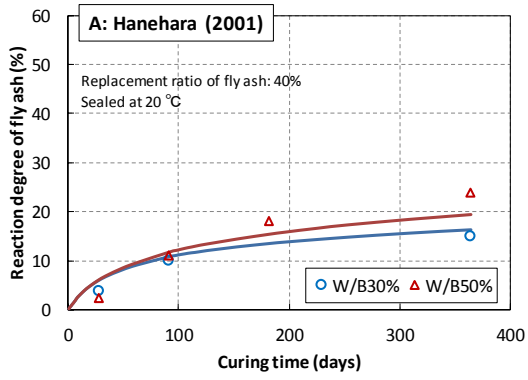


図 4-45 FA 反応率の解析値と実測値の比較 (FA 反応高度化モデル)

4.6.2. Ca(OH)₂ 量

事例[D]について、Ca(OH)₂ 量の解析値と実測値の比較結果を図 4-46 に示す。実測値に比べ初期の絶対値がやや大きいですが、置換率 60%でも Ca(OH)₂ が急激に消費されることなく、実測値と同様の勾配で減少している様子が確認できる。

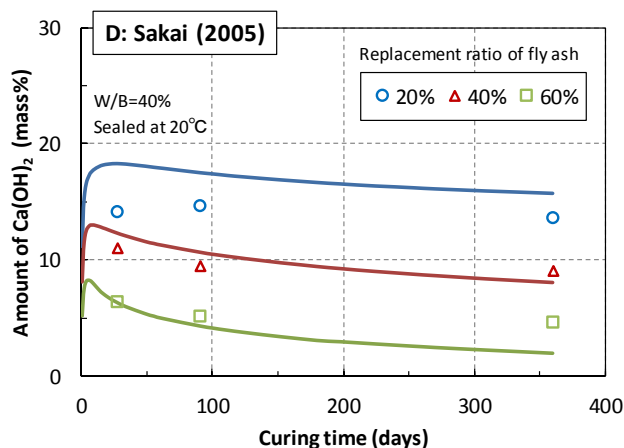
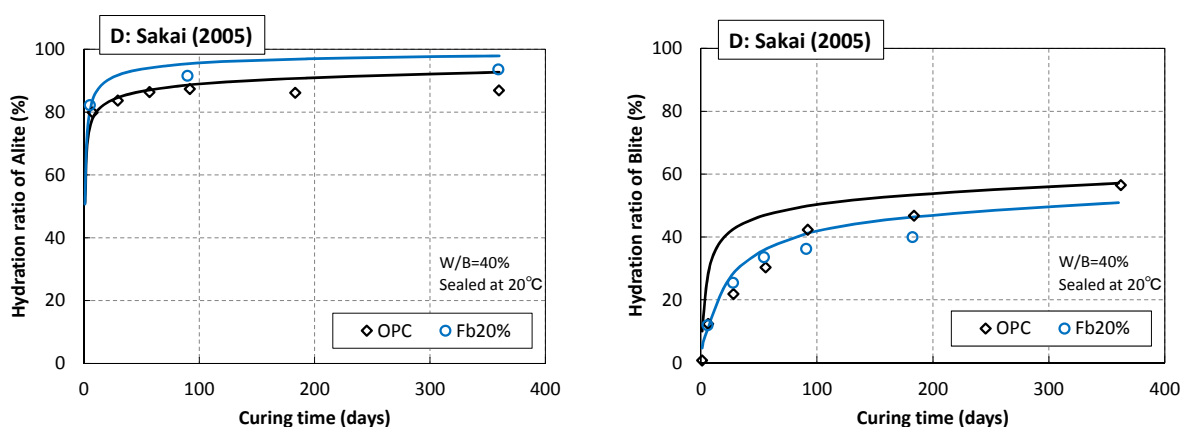


図 4-46 Ca(OH)₂ 量の解析値と実測値¹⁶⁾との比較 (FA)

4.6.3. C₃S および C₂S の水和率

OPC の一部を FA で置換した事例[D]について、C₃S および C₂S の水和率の解析値と実測値の比較結果を図 4-47 に示す。既往モデルでは、C₂S の水和率は OPC よりも FA20%置換の方が大きく実測値と逆の傾向を示していたのに対し (図 4-42 参照)、高度化モデルでは概ね実測値とよく一致している。

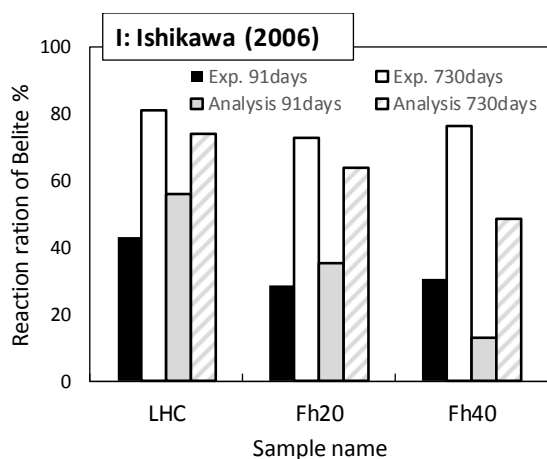


(a) C₃S の水和率

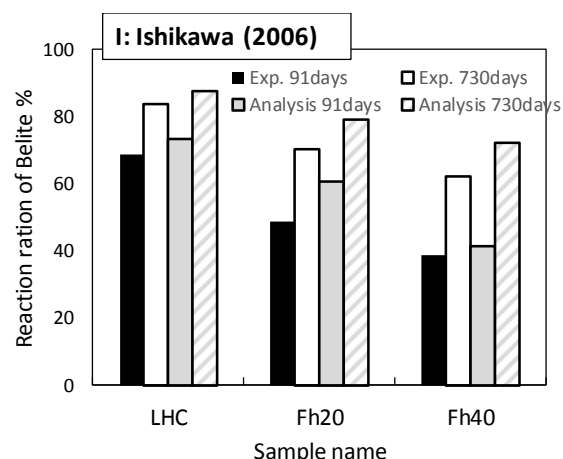
(b) C₂S の水和率

図 4-47 C₃S および C₂S の水和率の解析値と実測値の比較 (FA 反応高度化モデル)

また、LPC の一部を FA で置換した事例[I]について、C₂S の水和率の解析値と実測値の比較結果を図 4-48 に示す。20°C湿空養生の FA 置換率 40%の場合については、解析値は実測値に比べやや過少評価となっているが、その他の場合については概ねよく整合している。



(a) 20°C湿空養生



(b) 40°C湿空養生

図 4-48 C₃S および C₂S の水和率の解析値と実測値の比較 (FA 反応高度化モデル)

4.6.4. 断熱温度上昇量

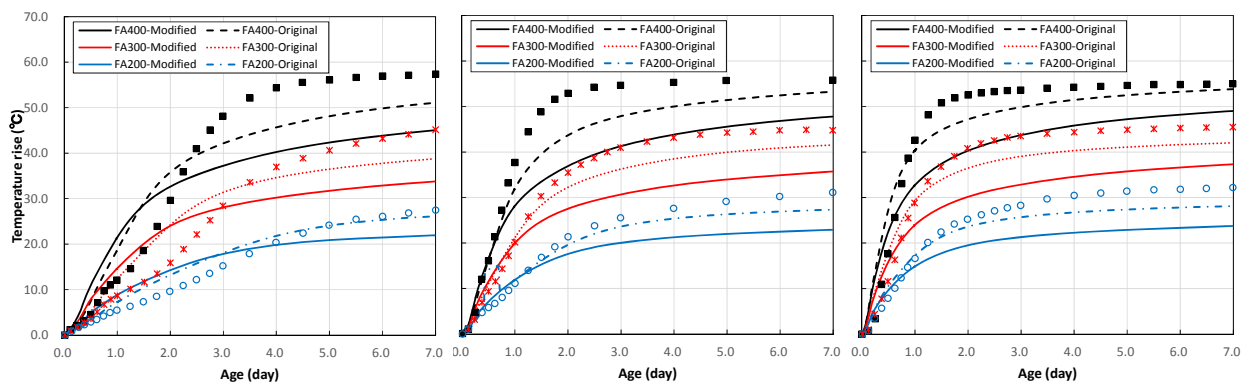
既往の複合水和発熱モデル (=複合水和発熱モデル修正前かつ FA 反応高度化モデル導入前のモデル) では、表 4-8 に示す配合の断熱温度上昇試験結果を良好に再現できることが確認されている^{6),7)}。なお、セメント種類はいずれも普通ポルトランドセメントである。

そこで、既往の複合水和発熱モデルを修正後、FA 反応高度化モデルを導入したモデルを用いて同様の解析を行い、断熱温度上昇量の比較を行った。結果を図 4-49、図 4-50 に示す。なお、既往文献⁵⁾に倣い、注水から温度計測開始までを約 20 分 (0.015 日) と仮定し、この間の発熱量および経過時間を含まないよう解析結果を補正している。

両図において、高度化モデルでは、実験結果や既往のモデルに比べ断熱温度上昇量が小さく、結合材量 (=C+FA) が大きいほど、また FA 置換率が大きいほど、乖離する傾向が見られる。

表 4-8 断熱温度上昇試験の配合⁷⁾

Types	W/B (%)	Unit weight (kg/m ³)					Ad (C×%)	Casting Temp. (°C)
		W	C	FA	S	G		
FA400	39.3	157	320	80	639	1129	0.25	10,20,30°C
FA300	49.3	148	240	60	749	1129	0.25	
FA200	78.5	157	160	40	852	1089	0.25	
FA15	49.0	147	255	45	823	1041	0.75	20°C
FA30	49.0	147	210	90	806	1041	0.75	
FA45	49.0	147	165	135	789	1041	0.75	



(a) 打込み温度 10°C (b) 打込み温度 20°C (c) 打込み温度 30°C

図 4-49 FA400-FA200 の断熱温度上昇量の比較結果 (FA400-FA200)

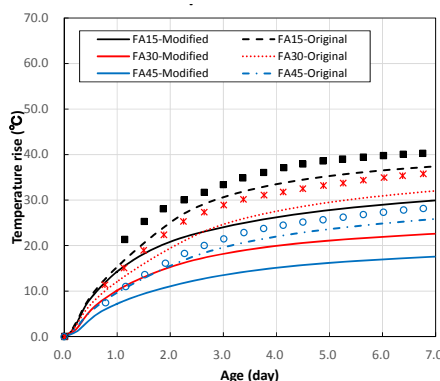


図 4-50 断熱温度上昇量の比較結果 (FA15-FA45) : 打込み温度 20°C

この主な要因として、既往モデルでは、 C_3S/C_2S の大きな OPC の領域では C_2S の基準発熱曲線の修正係数は、FA 混合による影響を受けずセメント単味の場合と同じと仮定しているのに対し、高度化モデルでは、OPC 領域においても FA 置換率の増加とともに石灰飽和比が低下し、修正係数が低下すると仮定した影響が挙げられる (図 4-44 参照)。この仮定は、前述のとおり、使用セメントが OPC でも FA を含む場合 C_2S の水和率が低下するとの研究事例^{(16),(44),(45)}に対し、これを再現するため新たに導入した仮定であり、この仮定なくして OPC+FA における C_2S の水和率の低下を合理的に説明することはできない。ただし、 C_2S の基準発熱速度の修正係数は、FA 置換率に応じてセメント初期の鉱物組成比のみで規定しており、簡易的にその後も水和反応の進展に関わらず一定と仮定している。

以下に、高度化モデルと実測値が乖離した要因を推察する。断熱温度上昇試験のように供試体内が高温に上昇する場合には、FA の混合により試験開始直後は石灰飽和比が低下した状態であっても、実際には水和反応進展に伴う内部温度の上昇により C_3S の反応が促進され、次第に Ca^{2+} の溶出が増えると考えられる。一方で、温度上昇に伴うポゾラン反応の進展による $Ca(OH)_2$ の消費も液相の石灰飽和比に影響を及ぼす。FA 置換率や温度条件の違いに対し、FA 反応率の予測精度の妥当性が検証された FA 反応高度化モデルを用いた、断熱温度上昇解析時の $Ca(OH)_2$ 量の経時変化を図 4-51 に示す。高温環境下では、FA の急激な反応により FA 粒子の内部生成層厚が増加しイオンの移動抵抗性が増すことから、ポゾラン反応は停滞し、 $Ca(OH)_2$ 量の低下は経時的に小さいことが示唆される。つまり、液相中の Ca^{2+} 濃度は温度上昇とともに増加するが、その後も比較的高い状態が維持されると考えられること

から、FA 含有による水和初期の石灰飽和比の低下の影響は、水和反応進展に伴う温度上昇とともに軽減される可能性があるかと推察される。

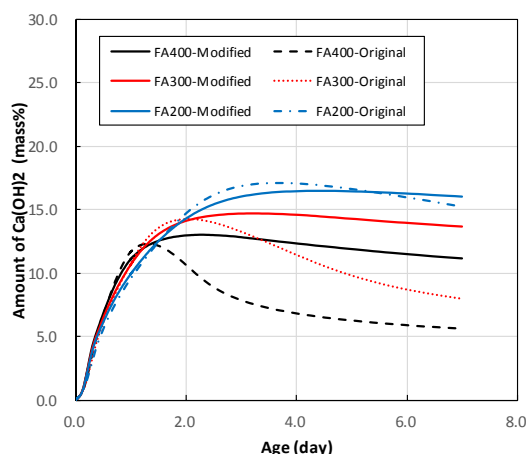
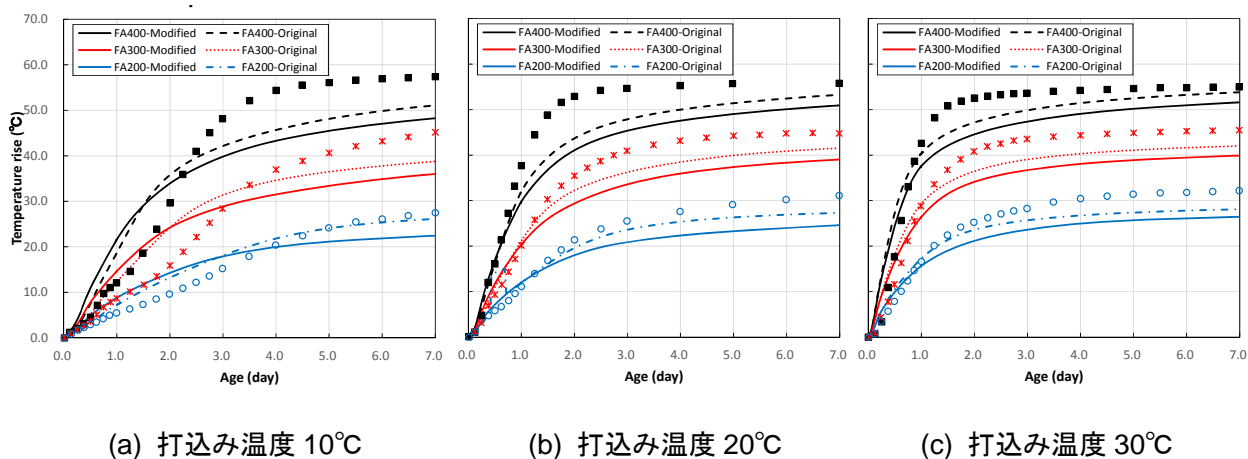


図 4-51 Ca(OH)₂ 量の比較結果 (FA400-FA200) : 打込み温度 20°C

そこで、FA を含む配合の場合、C₂S の反応速度は低温時～常温時には抑制され、温度上昇とともに促進される傾向が強く現れる可能性があるとの仮説に基づき、ここでは仮に C₂S の温度活性の値を従来の-7,500[K]から 2 倍の-15,000[K]に変更して同様の解析を行った場合の結果を、参考までに図 4-52 に示す。同図において、C₂S の温度活性を上げることにより、解析値が実測値に漸近することが確認できる。この結果は、FA を含む配合の場合、FA 置換率に応じて C₂S の温度活性が高くなることを示唆していると解釈することもできよう。しかしながら、この解釈は、現時点では定性的な知見や解析的検討に基づく単なる推察に過ぎないことから、以降の検討では C₂S の温度活性は-7,500[K]を採用した。

また、図 4-44 の設定についても、数少ない実測データに対し暫定的に決定したものであり、その妥当性の検証は不十分である。FA を含む各種セメント中の C₂S の水和率や温度活性への影響については研究事例が少ないのが現状である。今後このようなデータの蓄積を図り、高度化モデルを再検証する必要があると考える。さらに、早強ポルトランドセメントのような C₃S/C₂S 比が大きいセメントの場合にも FA 混合による石灰飽和比の低下を考慮する必要があるのか、その適用範囲についても明らかにする必要がある。



(a) 打込み温度 10°C

(b) 打込み温度 20°C

(c) 打込み温度 30°C

図 4-52 C₂S の温度活性を仮に 2 倍とした場合の断熱温度上昇量の比較結果 (FA400-FA200)

4.7. まとめ

本章では、高温環境下における低水結合材比 FA 混合モルタルの諸特性の変化を高精度に予測可能なモデルの構築を目指し、まずは既往の複合水和発熱モデルを用いて、各種セメントクリンカーの水和率や FA 反応率を精度よく予測できるかどうか検証を行った。さらに乖離要因を追究し、各種係数や関数の見直し、および FA 反応モデルの高度化について検討を行った。

得られた成果と課題を以下に整理する。

- (1) 既往の複合水和発熱モデルの汎用的な枠組みを踏襲しつつ、基準発熱速度、温度活性ならびに C_3S および C_2S の基準発熱速度の修正係数について、定性的な知見および解析的検討に基づき修正を行った結果、断熱温度上昇量の解析精度を損なうことなく、各クリンカー鉱物の水和率の解析精度を大幅に向上することができた。
- (2) 断熱温度上昇量の予測解析においては、低熱セメントを用いた場合に、打ち込み温度が低く単位セメント量が小さい場合に、実測値より低めに乖離する傾向が見られた。今後、このような特殊な条件について解析精度の向上を図るためには、水和反応過程における Ca^{2+} 濃度の変化を直接考慮したモデルへの拡張が望ましく、この点は今後の課題である。
- (3) FA 置換率の違いに起因する FA 粒子の内部生成層中のイオンの移動抵抗性の違いに着目した新たなパラメータを導入した FA 反応の高度化モデルを提案した結果、セメントの鉱物組成、水結合材比、FA 置換率、養生温度が異なる様々な実験条件に対し、FA 反応率の解析精度を大幅に向上することができた。
- (4) また、上記高度化モデルの導入により、FA 置換率が高い場合でも、 $Ca(OH)_2$ が急激に消費されることなく、緩慢に FA の反応が継続する特徴を再現できるようになった。
- (5) 一方、FA 置換率が小さい場合には、FA 反応率の実測値と解析値の乖離が大きくなる傾向が見られた。この要因として、本 FA 反応高度化モデルでは FA の物理的・化学的な性質に関わらず、FA 置換率のみを考慮して反応の特徴をモデル化した点が考えられた。FA の物理的・化学的性質を考慮したモデルへの拡張は今後の課題である。
- (6) FA の混合影響を考慮した C_2S の基準発熱速度の修正係数の設定や温度活性の変化が、断熱温度上昇量の解析精度に大きく影響することが示唆された。現状では検証データが少ないことから、今後データの蓄積を図り再検証する必要がある。

第4章の参考文献

- 1) 朱銀邦, 石田哲也, 前川宏一: 細孔内水分の熱力学的状態量に基づくコンクリートの複合構成モデル, 土木学会論文集, No.760, V-63, pp.241-260, 2004
- 2) 浅本晋吾: セメント系複合材料のマルチスケール型時間依存構成モデルの高度化と実構造物のひび割れ評価, 東京大学学位論文, 2006.3
- 3) 浅本晋吾, 石田哲也, 前川宏一: 骨材特性との連関を考慮した複合構成モデルによるコンクリートの収縮解析, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.2, pp.327-340, 2007
- 4) 岸利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526, V-29, pp.99-109, 1995
- 5) 岸利治, 前川宏一: 高炉スラグおよびフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.550, V-33, pp.131-143, 1996.
- 6) 小田部裕一: 複合水和発熱モデルの一般化と水和組織形成に着目した強度発現モデルの開発, 東京大学学位論文, 2005.3
- 7) K. Maekawa, T. Ishida, T. Kishi: Multi-scale modeling of structural concrete, Taylor & Francis, 2009
- 8) Scrivener, K. et al.: Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1541-1547, 2004
- 9) 佐川孝広, 桂修, 関口岳彦, 若杉伸一: セメント鉱物の反応率に及ぼす水セメント比と養生温度の影響, セメント・コンクリート論文集, No.58, pp.23-30, 2004
- 10) 松下哲郎, 平尾宙, 丸山一平, 野口貴文: リートベルト解析によるセメントの水和反応の定量分析, 日本建築学会構造系論文集, No.73, Vol.623, pp.1-8, 2008.1
- 11) 丸山一平, 松下哲郎, 野口貴文, 細川佳史, 山田一夫: エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究 -ポルトランドセメントの水和機構に関する研究 その1-, 日本建築学会構造系論文集, No.75, Vol.650, pp.681-688, 2010.4
- 12) I. Maruyama and G. Igarashi: Cement reaction and resultant physical properties of cement paste, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.12, pp.200-213, 2014
- 13) 小早川真, 黄光律, 羽原俊祐, 友澤史紀: 水比, 混合率および養生温度がフライアッシュのポズラン反応に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.21, No.2, 1999.
- 14) S. Hanehara, F. Tomosawa, M. Kobayakawa, K. Hwang: Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.31-39, 2001
- 15) 石川元樹, 坂井悦郎, 井元晴丈, 大門正機: フライアッシュを混和した低熱ポルトランドセメントの水和と組織形成, セメント・コンクリート論文集, No.58, pp.39-45, 2004
- 16) E. Sakai et al.: Hydration of fly ash cement, Cement and Concrete Research, Vol.35, pp.1135-1140, 2005
- 17) 谷口円, 佐川孝広, 桂修: フライアッシュの反応速度に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, 2007.
- 18) 大塚拓, 森慎一郎, 石川元樹, 坂井悦郎: フライアッシュの鉱物組成とポズラン反応性, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.16-21, 2009
- 19) Yao Luan et al.: Enhanced model and simulation of hydration process of blast furnace slag in blended cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.10, pp.1-13, 2012
- 20) 鈴木康範: コンクリート中のセメントの水和発熱過程と定量化に関する研究, 東京大学学位論文, 1990
- 21) 鈴木康範, 辻幸和, 前川宏一, 岡村甫: コンクリート中に存在する粗面との水和発熱過程の定量

- 化, 土木学会論文集, No.414, V-12, pp.155-164, 1990.
- 22) 浅賀喜与志, 久我比呂氏: 粒度の異なる炭酸カルシウム添加がセメントの水和反応に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.20-25, 1997
 - 23) Goto T. and Uomoto K.: Rate of alite hydration, Annual meeting of ACI, 47, pp.44-49, 1999
 - 24) Kishi T. and Saruul D.: Hydration Heat Modeling for Cement with Limestone Powder, IABSE COLLOQUIM PHUKET, pp.133-138, 1999
 - 25) E.E. Berry, R.T. Hemmings, B.J. Cornelius, Mechanism of hydration reactions in high volume fly ash pastes and mortars, Cement and Concrete Research, Vol.12, pp.253-261, 1990
 - 26) 土木学会 コンクリート技術シリーズ 74: 混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会 (333 委員会) 報告書ならびにシンポジウム講演概要集, pp. I -153- I -165, 2007.3
 - 27) 宮原茂禎ほか: 塩化カリウムを添加したセメントの水和, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.58-63, 1999
 - 28) 川田尚哉, 根本明洋: カルシウムシリケート相の初期水和過程, セメント技術年報, No.2, pp.68-74, 1967
 - 29) Odler I. and Schuppstuhl J.: Combined Hydration of Tricalcium Silicate and β -Dicalcium Silicate, Cement and Concrete Research, pp.13-20, 1982
 - 30) 杉山央, 梶田佳寛: セメントの水和反応および微細組織形成に及ぼす初期高温履歴の影響, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.638-645, 2000
 - 31) 玄哲: 高強度コンクリートおよびマスコンクリートの温度応力予測に関する基礎研究, 東京大学学位論文, 1994
 - 32) 岸利治, 小田部裕一: 主要鉱物間の反応相互依存性を考慮したポルトランドセメント複合水和発熱モデルの再構築, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, 2004
 - 33) 一般社団法人 セメント協会: 各種セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇に関する研究, コンクリート専門委員会報告 F-59, 2014.3
 - 34) Ogawa K., Uchikawa H. and Takemoto K.: The mechanism of the hydration in the system C_3S -pozzolan, Cement and Concrete Research, Vol.10, pp.683-696, 1980
 - 35) Uchikawa H.: Effect of blending component on hydration and structure formation, Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 1986
 - 36) M. Narmluk and T. Nawa : Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at different curing temperature, Cement and Concrete Research, Vol.41, pp.579-589, 2011
 - 37) Richardson, I.G. et al.: The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase, Cement and Concrete Research, Vol.24, pp.813-829, 1994
 - 38) Elakneswaran Y., Nawa T. and Kurumisawa K.: Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to desorption of chlorides, Cement and Concrete Research , Vol.39, pp.340-344
 - 39) F.P. Glasser: Chemistry of the alkali-aggregate reaction, in: R.N. Swamy (Ed.), The Alkali Silica Reaction in Concrete, Blackie and Son Ltd., Glasgow, UK, 1992, pp. 30-53.
 - 40) Sung-Yoon Hong et al.: Alkali Binding in Cement Pastes Part I. The C-S-H Phase, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.1893-1903, 1999
 - 41) E. Gallucci, P. Mathur, K. Scrivener : Microstructural development of early age hydration shells around cement grains, Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.4-13, 2010
 - 42) Shashank Bishnoi, Kalen L. Scrivener : Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μ ic, Cement and Concrete Research, Vol.39, pp.849-860, 2009
 - 43) L. Lam, Y.L. Wong, C.S. Poon : Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.747-756, 2000
 - 44) Y. Kawabata, K. Yamada : Evaluation of alkalinity of pore solution based on the phase composition of

-
- cement hydrates with supplementary cementitious materials and its relation to suppressing ASR expansion, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.13, pp.538-553, 2015
- 45) Y. Aikawa, S. Miyahara, D. Atarashi, N. Siribudhaiwan, and E. Sakai : Theoretical analysis of the hydration of fly ash cement, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.123, pp.1073-17079, 2015
- 46) P. Lawrence, M. Cyr, and E. Ringot : Mineral admixtures in mortars -effect of inert materials on short-term hydration-, *Cement and Concrete Research*, Vol.33, pp.1937-1947, 2003
- 47) 石川元樹, 坂井悦郎, 大門正機 : 2年経過したフライアッシュー低熱ポルトランドセメント系の水和反応解析, *セメント・コンクリート論文集*, No.60, pp.55-59, 2006
- 48) Warangkana Saengsoy : Effect of curing conditions on hydration reaction and compressive strength development of fly ash-cement paste, doctoral dissertation of Hokkaido University, 2008.9
- 49) 坂井悦郎, 渡邊賢三, 李昇憲, 大門正機 : 電気集じん装置から採取した石炭灰の特性, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol.19, No.1, pp.235-240, 1997
- 50) 石川嘉崇 : フライアッシュのポゾラン反応に関するガラス相の組成の影響についての検討, 第70回セメント技術大会講演要旨, pp.98-99, 2016

5. 温度依存性モデルの最適化およびフライアッシュ
混合セメントの強度発現モデル

5. 温度依存性モデルの最適化およびフライアッシュ混合セメントの強度発現モデル

5.1. はじめに

中深度処分施設において、発熱状態にある放射性廃棄体に起因するセメント系人工バリアへの高温作用開始時期は、廃棄体の定置・埋設完了後となるため、施設完成後、年単位の材齢経過後になると想定される。つまり、セメント系人工バリアは常温環境下で十分に緻密化が進行した後に、長期間にわたって高温負荷を受けることになる。一方、長期性能予測解析に用いる熱力学練成システムは、複合水和発熱モデル、空隙構造形成モデル、水分平衡・移動モデルを3つの基本モデルとし、各々の基本モデルで温度依存性を考慮して導出された熱力学的状態量を相互連成させることにより、配合および環境条件に応じて時々刻々と変化するセメント硬化体の諸物性を時系列で予測できることが特徴である。複合水和発熱モデルについては、第4章にて高度化を行い、高度化モデルを用いることでフライアッシュ混合セメントの場合についても、種々の温度条件に対して良好に各構成鉱物の反応率を予測できることを確認した。また、空隙構造形成モデル、水分平衡・移動モデルについては、すでに温度依存性を考慮したモデルが導入されている。しかしながら、両モデルについての温度依存性の検証は、若材齢時から異なる一定温度環境下に曝露した例がほとんどであり、上記のように常温環境で長期間を経過し、その後、温度環境を変化させた場合については、必ずしもモデルの検証が十分とはいえないのが現状である。

そこで、本章では、第4章で高度化した複合水和発熱モデルと、既往の空隙構造形成モデルおよび水分平衡・移動モデルを連成させた解析を実施し、上記のような特殊な条件で十分な精度が得られるかどうか、本論第3章での実験および類似の既往実験結果を対象に比較検証を行った。その上で、既往の温度依存性モデルの課題点を明らかにし、予測精度の向上に大きく寄与する新たな関数を提案した。さらに、ポルトランドセメント単体の配合に限らず、混和材を含む場合についても適用できるよう、本関数を拡張しその妥当性を検証した。また、フライアッシュ混合セメントを対象に、ポゾラン反応の進行に伴うゲル生成物性状の変化を考慮した新たな強度発現モデルの提案を行い、その妥当性について検証した。

5.2. 既往の温度依存性モデル

5.2.1. 水分平衡・移動モデル

熱力学連成解析では、水分移動については、間隙水圧と水蒸気密度をポテンシャルとする液状水・水蒸気の流速を定式化し、水分平衡については、微細空隙内での熱力学平衡と空隙構造に起因する履歴挙動をモデル化することで、乾湿履歴に対して内部水分分布を表現している(1.4.4参照)。

水和によって硬化体中に形成される空隙は、層間空隙、ゲル空隙および毛細管空隙に分類される。ゲル空隙および毛細管空隙中に存在する水分は、熱力学理論により凝縮液状水ならびに吸着水として算定され、凝縮液状水に対しては空隙幾何構造に由来するインクボトル効果を考慮することで乾湿の履歴現象が予測される。一方、層間空隙中に存在する層間水は、温度および相対湿度に応じて含水状態を規定する水分等温線に基づき算定される^{1),2),3)}。

以下、本熱力学連成解析で考慮している水分平衡に関する温度依存性モデルについて詳述する。なお、本モデルは、有機溶媒を用いた水分抽出法により液状水を分離評価した実験検討に基づき導入したものである^{4),5)}。実験では、異なる温度・湿度条件に対して、湿潤および乾燥過程で抽出した液状水

の水分量から、各所定条件での液状水および層間水の飽和度を算定しており、液状水および層間水の含水状態が温度・湿度条件に応じて変化することが示されている。以下の温度依存性モデルの導入により、高温履歴を経験するコンクリートからの水分逸散について、実験結果を高精度に追跡できることが確認されている³⁾。

(1) 凝縮液状水

既往実験^{4),5)}において、湿潤過程では、微細空隙内での水分平衡は瞬時に成立するのに対し、乾燥過程における飽和度の推移は、供試体が曝される温度・湿度条件によって大きく異なることが示された。これに対し、インクボトル効果により閉じ込められた水分は、安定状態にあるのではなく、温度・湿度環境に応じた速度で時間の経過とともに徐々に周辺の連結細孔空隙に逸散すると解釈することにより、単調乾燥過程での飽和度の遷移過程を次式を用いて表現している³⁾。

$$S = S_c + S_{ads} + k \cdot S_{ink} \quad (0 \leq k \leq 1) \quad \text{式 5-1}$$

ここで、 S は乾燥過程における凝縮液状水ならびに吸着水の占める飽和度、 S_c は Kelvin 式により記述される気液界面半径 r_c 以下の空隙に存在する凝縮水による飽和度、 S_{ads} は吸着水の寄与による飽和度、 S_{ink} はインクボトル効果によって閉じ込められた水分に起因する付加的な飽和度、 k はインクボトル水の逸散を表現するパラメータである。パラメータ k は乾燥直後には 1.0 の値をとり、その後乾燥の進展とともに減少し、最終的に零値をとって熱力学平衡曲線である湿潤曲線に収束する (図 5-1 参照)。なお、逸散速度 ($=dk/dt$) は、温度と相対湿度の関数として以下の式 5-2～式 5-4 で定義している。

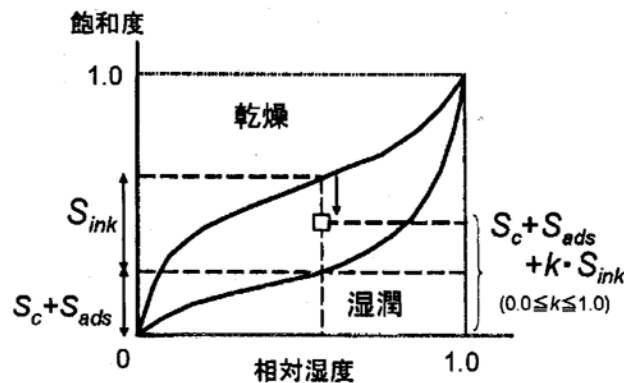


図 5-1 温度・湿度依存性を考慮した凝縮液状水の水分平衡モデル

$$\frac{dk}{dt} = -C \cdot a_{ink}^T \cdot a_{ink}^h \cdot k \quad \text{式 5-2}$$

$$a_{ink}^T = \exp\left(-1.5 \times \frac{10^4}{T}\right) \quad \text{式 5-3}$$

$$a_{ink}^h = 0.05 \cdot (100.0 - 100.0 \cdot h)^{0.81} \quad \text{式 5-4}$$

ここで、 C は定数 ($=3.0 \times 10^{-13}$ [1/sec])、 a_{ink}^T は温度感性を表す係数、 a_{ink}^h は相対湿度に対する感性を表す係数、 T は温度 [K]、 h は相対湿度である。

(2) 層間水

同様に、既往実験^{4),5)}に基づき、層間水の履歴挙動についても、温度依存性を考慮した水分等温線が導入されている（図 5-2 参照）。本モデルでは層間水平衡に関する温度依存性を式 5-7 に示すパラメータ h_t^{env} で表現している³⁾。相対湿度 80% 以降において層間水は安定領域に到達し、その後は緩やかに消失するという傾向をモデル化している。

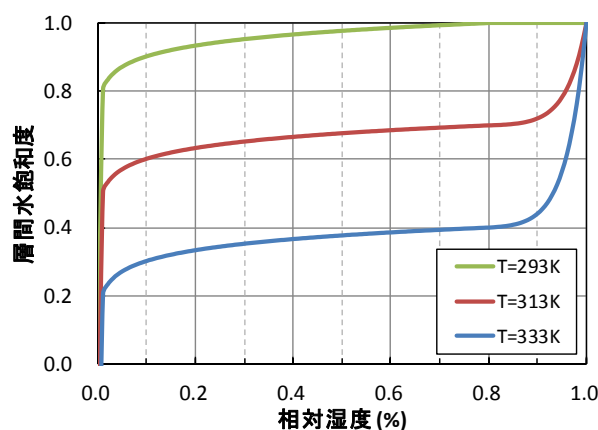


図 5-2 温度・湿度依存性を考慮した層間水平衡モデル

$$S_{lr}^{env} = a \cdot h^{n_1} + b \quad (h \geq 0.8), \quad S_{lr}^{env} = h^{n_2} + c \quad (h < 0.8) \quad \text{式 5-5}$$

$$a = \frac{1.0 - h_t^{env}}{1.0 - 0.8^{n_1}}, \quad b = \frac{-0.8^{n_1} + h_t^{env}}{1.0 - 0.8^{n_1}} \quad \text{式 5-6}$$

$$c = h_t^{env} - 0.8^{n_2} \quad h_t^{env} = -1.5 \times 10^{-2} \cdot T + 5.395 \quad \text{式 5-7}$$

$$n_1 = 25.0, \quad n_2 = 0.05 \quad \text{式 5-8}$$

ここで、 S_{lr}^{env} は相対湿度 h における層間水の平衡飽和度、 a 、 b 、 c は環境温度 T [K] での水分等温線を規定する係数、 h_t^{env} は相対湿度 80%、環境温度 T [K] での層間水の平衡飽和度、 n_1 、 n_2 は定数である。

環境温度が変動する場合、平衡点はそれまでの等温包絡線上になく別の経路に移動する。なお、別の経路への移動速度は、温度と相対湿度の関数として定義しており、湿潤過程では温度が高くまた湿度が高いほど、乾燥過程では温度が高く湿度が低いほど速くなるよう、式 5-9～式 5-11 で設定している。

$$\frac{dh_t}{dt} = -C \cdot a_{lr}^T \cdot a_{lr}^h \cdot (h_t - h_t^{env}) \quad \text{式 5-9}$$

$$a_{lr}^T = \exp\left(-1.5 \times \frac{10^4}{T}\right) \quad \text{式 5-10}$$

$$a_{lr}^h = \exp(8.0 \cdot h) \quad (h_t \leq h_t^{env}) \quad \text{式 5-11}$$

$$a_{lr}^h = 3.0 \cdot 0.05 \cdot (100.0 - 100.0 \cdot h)^{0.81} \quad (h_t > h_t^{env})$$

ここで、 C は定数 ($=3.0 \times 10^{-13}$ [1/sec])、 a_{lr}^T は温度感性を表す係数である。温度の感性に関しては、式 5-3 に示したインクボトル水の低減係数に準拠して設定している。一方、 a_{lr}^h は相対湿度に対する感性を表す係数であり、水分回復・逸散過程のそれぞれについてモデルを規定している。層間水の水分回復速度（式 5-11 の上式）は、水分逸散速度（式 5-11 の下式）に比べて、既往実験結果

4,5)を反映し極めて速い設定としている。また、層間水の逸散速度はインクボトル水の逸散現象に比べて大きいとの予想に基づき、インクボトル水の逸散速度（式 5-4）の3倍を仮定している。

5.2.2. 空隙構造形成モデル

熱力学連成解析で規定するゲル空隙とは、C-S-H ゲル粒子内部に取り込まれる空隙（ゲル空隙 I）と、隣接するゲル空隙に挟まれている微小空間（ゲル空隙 II）の和で定義される（図 5-3 参照）¹⁾。従来のモデル¹⁾では、ゲル空隙中の微小空間は、常温では新たなゲル粒子が析出できない空間（dead space）と位置づけられ、水和に使用できる自由水は毛細管空隙中の凝縮液状水のみで、反応セメント重量の一律 15%を物理的拘束水として定義していた。

これに対し、半井ら⁶⁾は、低水セメント比配合のコンクリートでは、断熱条件における水和発熱特性が反応に十分な水を配合したコンクリートとは異なること⁷⁾や、常温封緘養生を十分に行った後に環境温度を増加させた場合に、収束していた水和反応が再び進展して空隙構造が緻密化することなどに着目し、温度環境がコンクリートの初期固体形成過程に与える影響を一般化した高度化モデルを提案している。高度化モデルでは、水和に使用できる自由水は、毛細管空隙中の凝縮液状水およびゲル空隙のうち水和物析出限界以上の空隙に存在する水分の一部に拡張し、下記の水分を水和に使用できない物理的拘束水として再定義している⁶⁾。

- I. 半径 0nm～水和物析出限界半径 $hydRmin$ までのゲル空隙の水分
- II. 飽和した毛細管空隙およびゲル空隙の、空隙壁面から 1nm の厚さを有する水分
- III. 不飽和空隙内に存在する壁面吸着水
- IV. 層間空隙に存在する水分

温度依存性を考慮した空隙構造形成モデルの詳細を以降に示す。

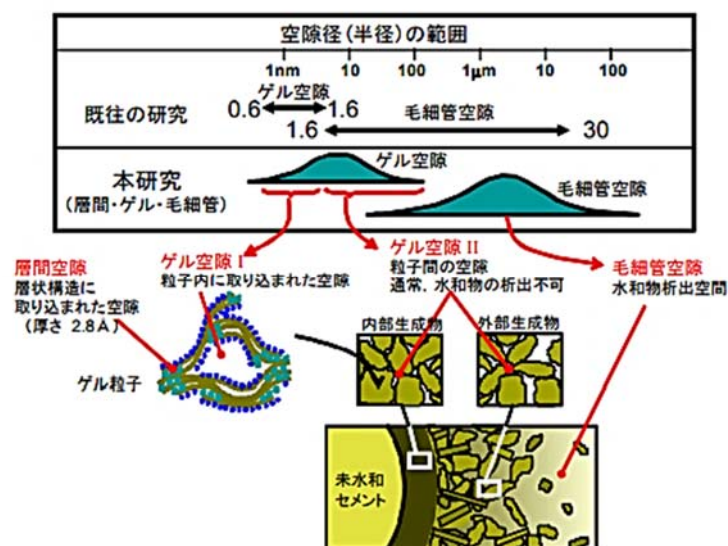


図 5-3 熱力学連成解析における空隙構造形成モデルと空隙の分類¹⁾

(1) 空隙構造形成モデルの温度依存性

a. 水和物保有空隙率の温度依存性モデル

常温養生と比較し、養生温度が高くなると空隙構造が粗大になることが多数報告されている。これに対し、水和生成物の保有空隙率 ϕ_{ch} を図 5-4 に示す通り温度依存させることにより、高温養生時にはセメント粒子の内部生成物と外部生成物の密度が増加し、セメント粒子から離れたところに粗大な毛細管空隙が取り残されることを表現している。なお、水和物保有空隙率 ϕ_{ch} とは、層間空隙とゲル空隙の両者を合わせた空隙率であり、次式により定義される。

$$\Phi_{ch} = \frac{\phi_l + \phi_g}{V_s} \quad \text{式 5-12}$$

ここで、 ϕ_{ch} は水和物保有空隙率、 ϕ_l は層間空隙率[m³/m³]、 ϕ_g はゲル空隙率[m³/m³]、 V_s は層間空隙およびゲル空隙を含む水和物体積[m³/m³]である。なお、従来モデルでは、Powers⁸⁾の研究に基づき、 $\phi_{ch}=0.28$ の一定値とし、この値は水和生成物の析出により占めることのできない最小の空隙率であると仮定していた。温度依存性モデルでは、常温環境ではこの値を踏襲しつつ、温度上昇した場合には ϕ_{ch} を低減することにより、水和生成物が密に析出し、ゲル粒子間の空隙が減少することを想定してモデルを拡張している。

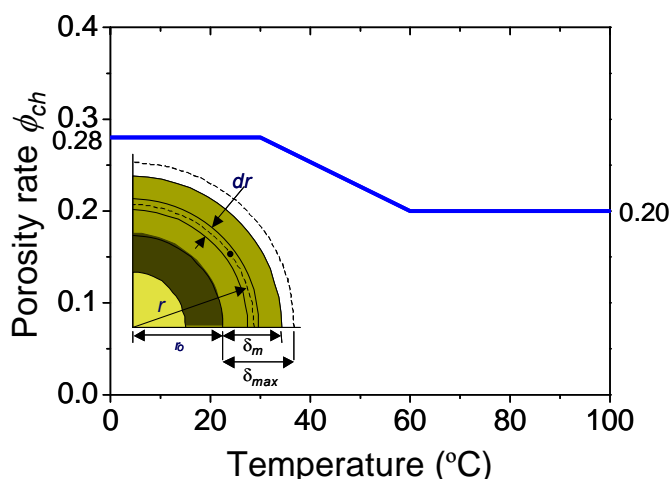


図 5-4 水和物保有空隙率 ϕ_{ch} の温度依存性モデル

b. 水和物析出限界半径の温度依存性モデル

常温封緘養生を十分に行った後、環境温度を増加させた場合に生じる付加的な空隙構造の緻密化することを再現するため、高度化モデルでは、上述の水和物保有空隙率 ϕ_{ch} の温度依存性モデルに加え、図 5-5 に示す水和生成物の析出可能空間の温度依存性を考慮している。なお、従来モデルでは、水和物は毛細管空隙中のみ析出可能としていた。温度依存性モデルでは、常温環境では水和物析出限界半径 $hydRmin$ を 50nm と設定することにより、ゲル空隙中に水和物が析出できないこととほぼ等価としつつ、温度上昇に応じて水和物析出限界半径 $hydRmin$ を低減することにより、温度上昇時には水和物析出限界半径 $hydRmin$ 以上のゲル空隙中に水和物が析出できる設定とした。

ただし、毛細管空隙が存在している場合には、新たなゲル粒子の析出は毛細管空隙内のみに生じると仮定しており、毛細管空隙が水和物で完全に占められた後は、水和物析出限界半径に応じてゲル空隙内に析出する。

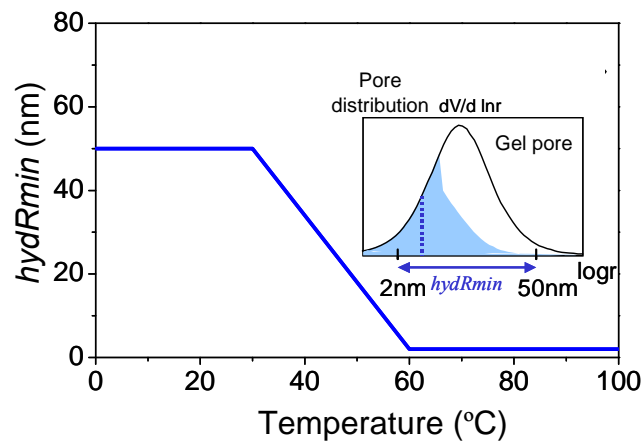


図 5-5 水和物析出限界半径 $hydR_{min}$ の温度依存性モデル

なお、温度依存性モデルでは、温度上昇時の水和物析出限界半径 $hydR_{min}$ の低減に対応して、ゲル空隙に析出する水和生成物の平均寸法を表現するパラメータを式 5-13、式 5-14 で補正する。

$$\zeta_l = 30f_{pc} + 10f_{sg} \cdot (1.0 - 0.9\alpha_{sg}) + 12f_{fa} \quad \text{式 5-13}$$

$$\zeta = \zeta_l \quad (\zeta_l \leq hydR_{min}) \quad \text{式 5-14}$$

$$\zeta = 2hydR_{min} \quad (\zeta_l > hydR_{min})$$

ここで、 ζ_l は生成水和物の体積と表面積の比[nm^3/nm^2]、 ζ は水和物析出可能空間の寸法を考慮して補正した値[nm^3/nm^2]、 f_{pc} 、 f_{sa} 、 f_{fa} は、それぞれポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末、フライアッシュの粉体中の質量比、 α_{sg} は高炉スラグ微粉末の反応率である。高炉スラグ微粉末に関しては、反応率の増加とともに ζ_l が低下し、ゲル空隙が緻密化する係数が暫定的に導入されている。

また、水和物の寸法が変化した場合には、ゲル粒子の固有比表面積も変化することから、水和物形状の相似性を仮定して、ゲル空隙の表面積を式 5-15 で補正する。

$$S_g = W_g \cdot s_g \cdot \frac{\zeta_l}{\zeta} \quad \text{式 5-15}$$

ここで、 S_g は単位セメントペースト体積あたりのゲル空隙の表面積[m^2/m^3]、 W_s は水和物粒子の質量[kg/m^3]、 s_g は水和物粒子の固有比表面積(= 3.0×10^4 [m^2/kg])である。水和物の固有比表面積は、温度によらず一定値としている。

(2) 生成水和物の種類を考慮した空隙構造形成モデルへの拡張

半井らはさらに、従来モデルでは平均化して取り扱っていた水和生成物を、水酸化カルシウムとその他の C-S-H ゲルに分類し、それぞれに対する保有空隙率 ϕ_{ch}^{CH} , ϕ_{ch}^{CSH} を個別に設定するようにモデルを拡張した⁹⁾。生成水和物の種類を考慮した水和物保有空隙率の温度依存性モデルを図 5-6 に示す。温度依存性は、空隙率の大きな C-S-H のみで考慮し、水酸化カルシウムでは ϕ_{ch}^{CH} を 0.01 一定としている。

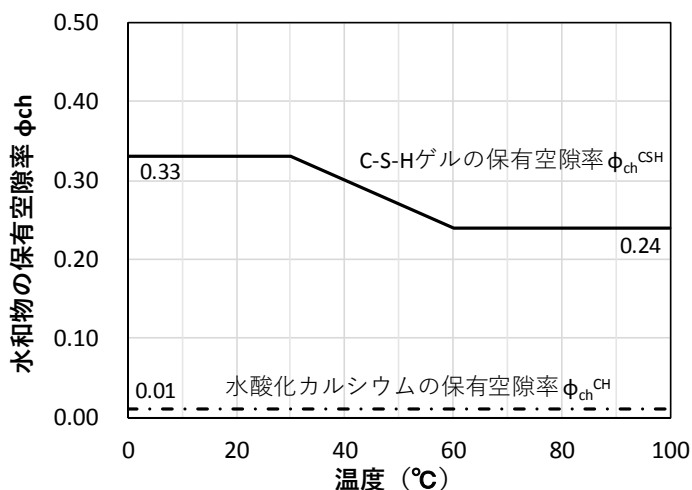


図 5-6 水和生成物の種類を考慮した水和物保有空隙率の温度依存性モデル

また、層間空隙の固有比表面積についても、従来モデルの単位総水和物質量あたり (式 5-16) から C-S-H ゲル質量あたり (式 5-17 (=式 1-14 の再掲)) へと再定義している。

$$s_l = 510f_{pc} + 1500f_{sg} + 3200f_{fa} \quad \text{式 5-16}$$

$$s_{l_CSH} = 660f_{pc} + 660f_{sg} + 660f_{fa} \quad \text{式 5-17}$$

ここで、 s_l は総水和物における層間空隙の固有表面積[m²/kg]、 s_{l_CSH} は C-S-H ゲルにおける層間空隙の固有表面積[m²/kg]である。

本モデルの拡張により、例えば混和材を混合した配合で CH が消費され、C-S-H ゲルが多く生成されるような場合には、全水和生成物に対する平均的な水和物保有空隙率が増加することにより、ゲル空隙および層間空隙が増加する一方で毛細管空隙が減少するという、既往の実験結果と整合する結果が得られるようになった^{10),11)}。

5.3. 既往の圧縮強度発現モデル

セメント硬化体の圧縮強度は、Powers¹²⁾によって提案された水和物生成量と空隙量の比によって表されるゲル空隙比（式 5-19）を用いることにより、水セメント比¹³⁾や温度履歴¹⁴⁾の違い、ポルトランドセメントの種類¹⁵⁾によらず一律に評価可能であることが報告されている。一方で、セメントの一部を高炉スラグやフライアッシュなどの混和材で置換した場合には、セメント単体を用いた試料とはやや異なる傾向が現れ、その要因として混和材の混合による空隙構造の変化が主に寄与していると指摘されている^{16),17),18)}。つまり、空隙量のみに基づく圧縮強度推定には限界があることが示唆される。

$$S(t) = S_0 \cdot X(t)^N \quad \text{式 5-18}$$

$$X(t) = \frac{V_{hyd}(t)}{V_{hyd}(t) + V_{pore}(t)} \quad \text{式 5-19}$$

ここで、 $X(t)$:ゲル空隙比、 $V_{hyd}(t)$:硬化体の水和物量、 $V_{pore}(t)$:硬化体の空隙量、 $S(t)$:圧縮強度[MPa]、 S_0, N :定数である。

小田部・岸らは、強度発現は空隙量のみ依存するのではなく、本質的に骨格を担うセメント硬化体の組織構造に依存するものであるとの考えに基づき、初期空隙に占める水和生成物に着目した強度発現モデルを提案した¹⁹⁾。強度予測式を式 5-20～式 5-22 示す。提案したモデルは、初期空隙量 ($V_{cap,ini}$) に対するセメント粒子の外側に生成する外部水和物量 ($V_{hyd,out}$) の比を強度増加の指標として表現するものであり、外部水和物量の増加（毛細管空隙 ϕ_{cp} の減少）に伴い、水和生成物が空間を最密充填した際に到達する最終到達強度に漸近する。

$$f'_c = f'_\infty \left[1 - \exp \left\{ -\alpha' \left(k \cdot \frac{D_{hyd,out}}{\theta} \right)^{\beta'} \right\} \right] \quad \text{式 5-20}$$

$$D_{hyd,out} = \frac{V_{hyd,out}}{V_{cap,int}} = \frac{V_{cap,int} - \phi_{cp}}{V_{cap,int}} \quad \text{式 5-21}$$

$$\theta = (V_{cap,ini})^{1/3}$$

$$f'_\infty = \left(A \frac{p_{C3S}}{p_{C3S} + p_{C2S}} + B \frac{p_{C2S}}{p_{C3S} + p_{C2S}} \right) \cdot p_c + C \cdot p_{sg} + D \cdot p_{fa} \quad \text{式 5-22}$$

ここで、 f'_c :圧縮強度[MPa]、 f'_∞ :最終到達強度[MPa]、 k :水和物生成物分布の偏りを表す係数(=0.9)、 $D_{hyd,out}$:初期空隙量 ($V_{cap,ini}$) に対する外部生成物量 ($V_{hyd,out}$) の体積比であり、Powers の提唱するゲル空隙比 $X(t)$ と等価なパラメータである。 θ :結合材粒子間距離の影響を表す関数、 p_{C3S}, p_{C2S} :ポルトランドセメント母材中のエーライトとビーライトの構成比、 p_c, p_{sg}, p_{fa} :ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュの構成比、 α', β' :材料定数 ($\alpha'=0.57, \beta'=3.5$)、 A, B, C, D :エーライト、ビーライト、高炉スラグ微粉末、フライアッシュの最終到達強度に与える寄与度であり、 $A=215$ [MPa]、 $B=250$ [MPa]、 $C=260$ [MPa]、 $D=260$ [MPa]、と設定している。 A, B の設定は、ポルトランドセメントの主要クリンカー鉱物であるエーライトおよびビーライトからは、それぞれ C-S-H および Ca(OH)_2 が生成されるが、それぞれの圧縮強さは C-S-H の方が大きいことから、水和生成物に占める体

積割合が大きいビーライトほど最終到達強度に対する寄与度が大きいとの考えに基づくものである¹⁹⁾。また、C、Dについては、高炉スラグ微粉末、フライアッシュともに水酸化カルシウムを消費することでC-S-Hを形成することから、最終到達強度に対する寄与度はビーライトよりさらに大きいとの考えに基づき設定している²⁰⁾。

なお、初期空隙量 ($V_{cap,ini}$) は、初期配合から次式により求められる。

$$V_{cap,ini} = \frac{W/W_p \cdot \rho_p}{W/W_p \cdot \rho_p + 1} \quad \text{式 5-23}$$

ここで、 W ：単位セメントペースト体積あたりの水量[kg/m³]、 W_p ：単位セメントペースト体積あたりの粉体量[kg/m³]、 ρ_p ：粉体密度[kg/m³]である。

Powers のゲル空隙比理論に対し、小田部・岸の提案する強度発現モデルは、複合水和発熱モデル、空隙構造形成モデル、水分平衡・移動モデルを連成させることにより、使用材料や温度、湿度条件を反映した経時的な空隙構造変化に基づき得られた空隙量をもとに圧縮強度を推定できることが最大の特徴である。高温環境下においては、図 5-6 に示す水和物保有空隙率の温度依存性モデルに従い、水和物の保有空隙率が減少することにより、析出する水和生成物が緻密化し、かさ体積が減少する。また、水和促進に伴う自由水の消費により、常温環境に比べ早期に自由水が不足することから水和反応が停滞する。両者の複合的な考慮により、高温環境下における長期強度発現の停滞が表現される。

5.4. 普通ポルトランドセメントに関する温度依存性モデルの最適化検討

5.4.1. 既往モデルの検証および課題点の抽出

既往の温度依存性モデルおよび圧縮強度発現モデルについては、水セメント比やセメント種類が異なる広範な配合に対し、質量変化や圧縮強度を精度よく予測できることが検証されている^{3),6),19),21)}。しかしながら、その検証対象は、若材齢時から異なる一定温度環境下に曝露した例がほとんどであり、本論第 2 章および第 3 章で示した実験のように、緻密な空隙構造が形成された長期材齢経過後に温度環境を変化させた場合については、必ずしもモデルの検証が十分とはいえない。

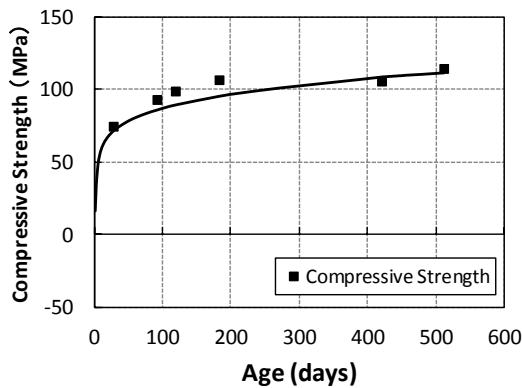
そこで、緻密な空隙構造が形成された後に高温を作用させた本論の実験および同様の既往実験^{6),22),23),24),25)}を対象に、質量変化や圧縮強度等について比較解析を実施し、解析精度の検証を行った。なお、複合水和発熱モデルには、第 4 章でその妥当性を確認した高度化後の複合水和発熱モデルを使用した。

検証に用いた文献および実験条件の概要を表 5-1 に示す。セメント種類はいずれも普通ポルトランドセメントである。実測値および解析値の比較を図 5-7～図 5-11 に示す。

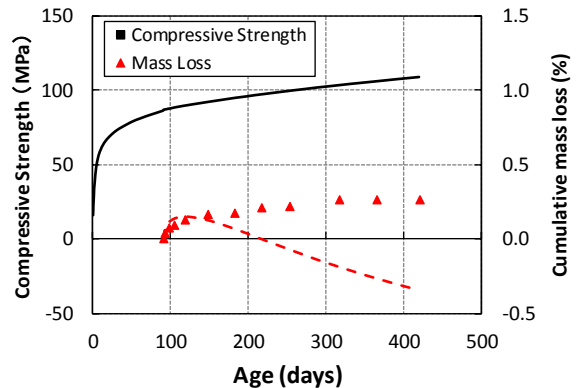
表 5-1 モデルの検証に用いた測定事例 (OPC)

	検証指標	配合種別および水セメント比 (%)	養生条件	供試体サイズ (cm)	出典
A	圧縮強度 逸散水量	モルタル 30%	所定材齢まで 20°C封緘養生後, 表 3-2 に示す所定の環境に曝露	φ 5×10 (圧縮強度) 4×4×16 (逸散水量)	木ノ村 ²²⁾ (2017)
B	逸散水量	モルタル 35%, 55%	1 日間 20°C封緘, 60 日間 20°C水中養生後, 60°C70%RH に曝露	4×4×16	浅本 (2006) ²³⁾
C	結合水量	ペースト 25%	P25a : 20°C封緘養生を継続 P25b : 14 日間 20°C封緘後 18 日間 60°C封緘養生し, その後さらに 80°C封緘養生を継続	φ 10×20	半井 (2005) ⁶⁾
D	圧縮強度 逸散水量	モルタル 25%	1 日間 20°C封緘後, 20°C水中養生継続 および 材齢 28 日まで 20°C水中養生後, 60°C5% ~10%RH に曝露	φ 5×10	武藤 (2010) ²⁴⁾
E	逸散水量	コンクリート 60%	2C : 28 日間 38°C湿潤養生後, 38°C40%RH に曝露 3C : 7 日間 38°C湿潤養生後, 38°C40%RH に曝露 4C : 1 日間 38°C湿潤養生後, 38°C40%RH に曝露 5C : 38°C40%RH に曝露	φ 4.7×10 (逸散水量)	Cano (2004) ²⁵⁾

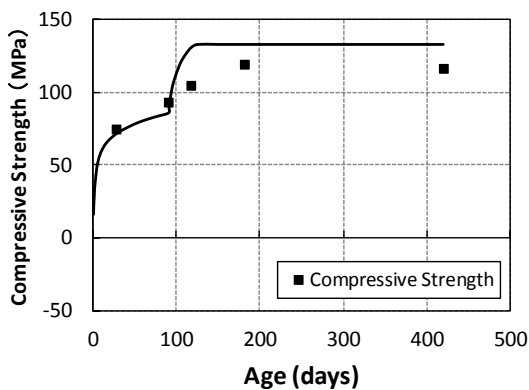
文献 A: 木ノ村 (2017)



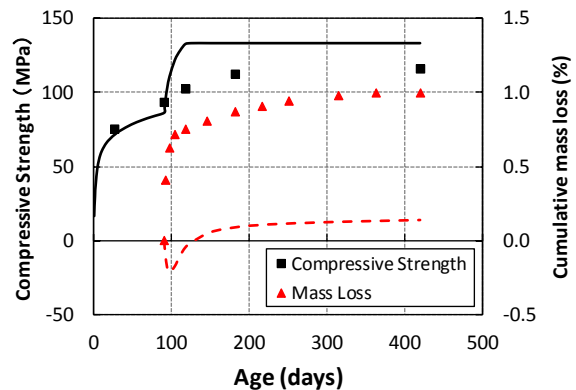
(a) 20S



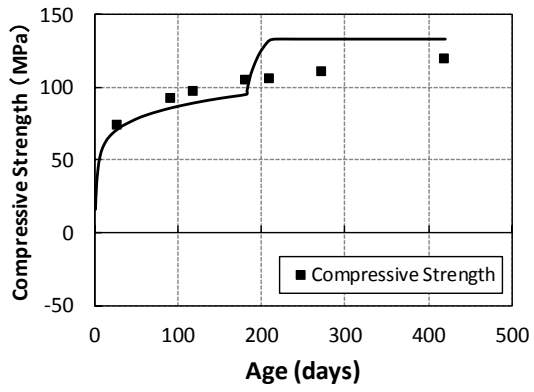
(b) 91d-20RH70



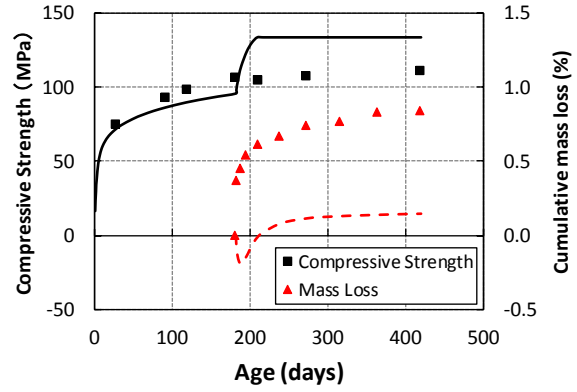
(c) 91d-60S



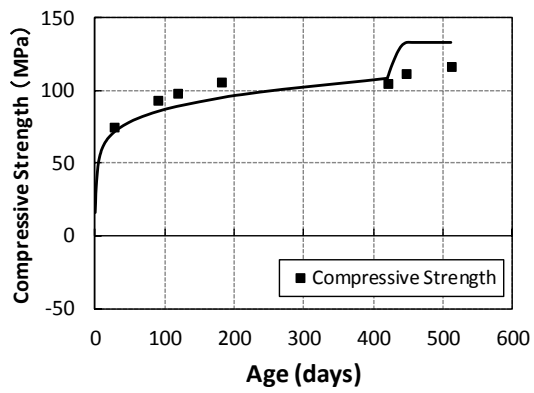
(d) 91d-60RH90



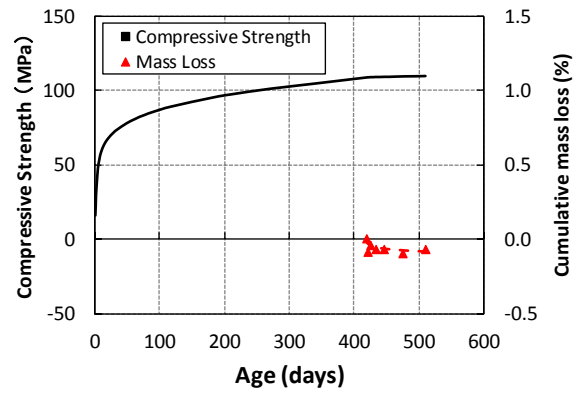
(e) 182d-60S



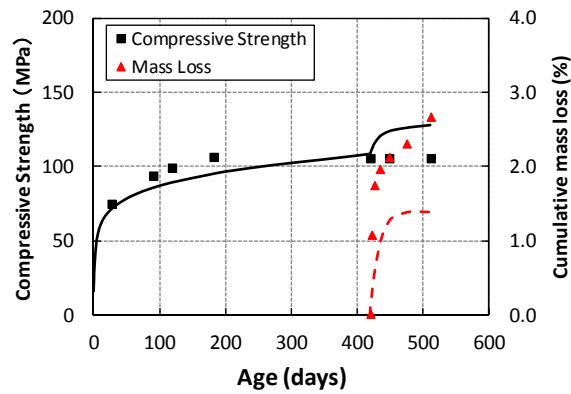
(f) 182d-60RH90



(g) 420d-60S



(h) 420d-20RH70



(i) 420d-60RH70

図 5-7 圧縮強度および逸散水量の比較 (W/C=30%, モルタル)

文献 B: 浅本 (2006)

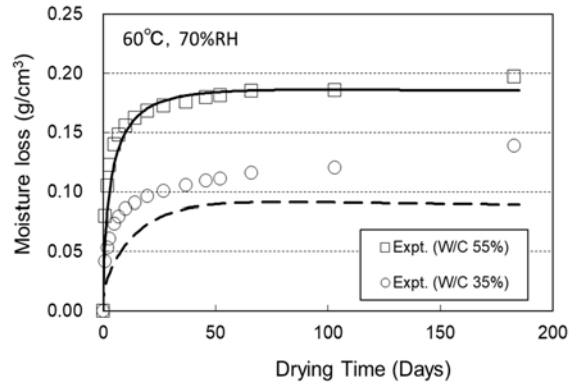


図 5-8 逸散水量の比較 (W/C=35%および 55%, モルタル)

文献 C: 半井 (2005)

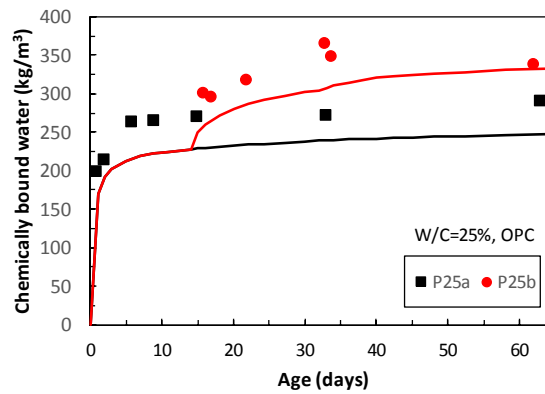


図 5-9 結合水量の比較 (W/C=25%, ペースト)

文献 D 武藤 (2010)

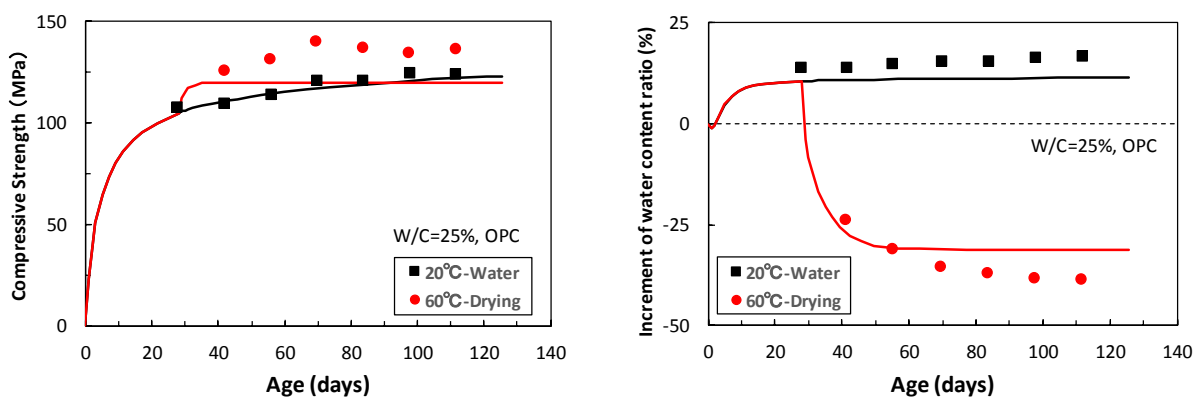


図 5-10 圧縮強度および内部水分量の変化率の比較 (W/C=25%, モルタル)

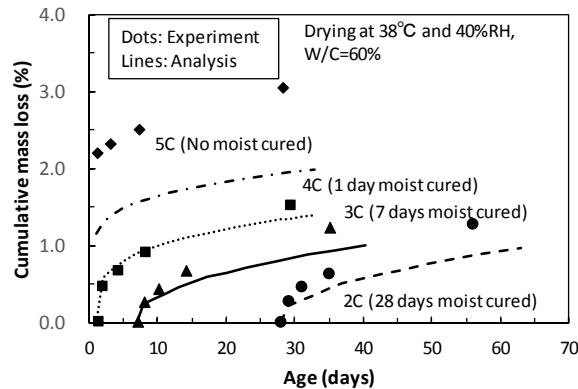


図 5-11 逸散水量の比較 (W/C=60%, コンクリート)

文献[A]では、いずれのケースにおいても 20°C封緘期間中の圧縮強度の解析精度は概ね良好であるのに対し、60°C環境への曝露直後に圧縮強度が過大に増進し、質量変化は過小評価していることが確認できる。文献[B]では、W/C=55%配合の逸散水量の解析精度は良好であるのに対し、W/C=35%配合の逸散水量はやや過小となっている。文献[C]では、20°C封緘時の化学的結合水量はやや過小であるのに対し、P25bでは環境温度の段階的な上昇に伴い結合水量が大幅に増加しており、実測値の増加幅に比べて高温負荷時の水和反応がやや過大である可能性が示唆される。文献[D]では、20°C水中養生ケースの解析精度は圧縮強度、内部水分量の変化率ともに良好である。一方で、28日間20°C水中養生後、相対湿度が5~10%の乾燥炉内に曝露した60°C乾燥ケースでは、曝露後急激に水分が逸散していることが実測値(図5-10の右図)より確認できる。また、解析でも内部水分量の変化率を良好に再現できていることから、圧縮強度の実測値は、小型供試体が継続して強い乾燥を受けることにより強度増加した可能性が高いと考えられる。なお、強い乾燥による強度増加は、既往の研究において多数報告されている^{26),27),28)}。文献[E]は、他文献とは異なり普通W/C(60%)の配合を対象とした事例である。打込み直後から乾燥環境下に曝露した5Cを除き、いずれのケースにおいても解析精度が良好であることが確認できる。

以上の結果より、既往モデルでは、低水セメント比配合で水和進行後も未水和セメント粒子が硬化体内に残存しており、かつ、緻密な空隙構造が形成された後に高温負荷を受けた場合に、インクボトル空隙や層間空隙から放出される内在水が捕捉され、過剰に水和が進行する点が課題であることが示唆される。また、文献[A]の(b)における解析値と実測値の乖離も留意すべき点である。実験では質量変化は質量減のまま収束傾向にあるが、解析では、外部相対湿度が70%と高いことから長期封緘時の水和進行により内部相対湿度が低下した硬化体内へ向けて、水分が移動して質量が増加し、水和が継続することで強度増加する傾向を示している。この点も、解析上の過度な水和の継続に起因していると考えられることから、既往モデルを改良する必要がある。

一方で、普通W/C配合の場合には、水和進行後に未反応セメント粒子がほとんど残存していないことから高温負荷時に生じる付加的な水和影響は小さく、また、低W/C配合に比べ毛細管空隙が粗であることから、高温負荷によって硬化体内の自由水や拘束水は容易に外部逸散する。また、低水セメント比配合であっても、文献[D]のような過酷な高温乾燥を受ける場合には、温度・湿度敏感性を考慮した水分平衡モデル(5.2.1参照)により、硬化体内の自由水や拘束水は急激に外部逸散することから、付加的な水和への寄与は小さい。つまり、これらの場合については、既往の温度依存性モデルにより十分

に精度が確保されており、上記の限られた条件が成立する場合のみ、既往モデルの課題が顕在化するのである。なお、高温負荷時のインクボトル空隙や層間空隙からの水分の放出速度については、妥当性の検証がなされている^{3),4),5)}。仮に、高温負荷時の放出速度が実際には現在の設定より速い可能性を疑うとすれば、文献[A]において、60°C90%RH環境下で圧縮強度や逸散水量が経時的に漸増する実験結果を説明することができない。逆に、放出速度が現在の設定より遅いと仮定した場合には、圧縮強度の漸増を説明できる可能性はあるが、逸散水量はさらに抑制されるはずである。

したがって、既往の温度依存性モデルの課題は、高温負荷時のインクボトル空隙や層間空隙からの水分放出速度ではなく、毛細管空隙構造の緻密化が進んだ状態での水和反応の進行速度にあると推察される。

5.4.2. 凝縮水の空間的偏在を考慮した自由水低減係数の提案

既往の温度依存性モデルにおいて課題が確認された文献[A]の(b),(d)を例に、各空隙率（毛細管空隙 ϕ_{cp} 、ゲル空隙 ϕ_{gl} 、層間空隙 ϕ_{lr} ）および飽和度の解析結果を、図 5-12、図 5-13 に示す。

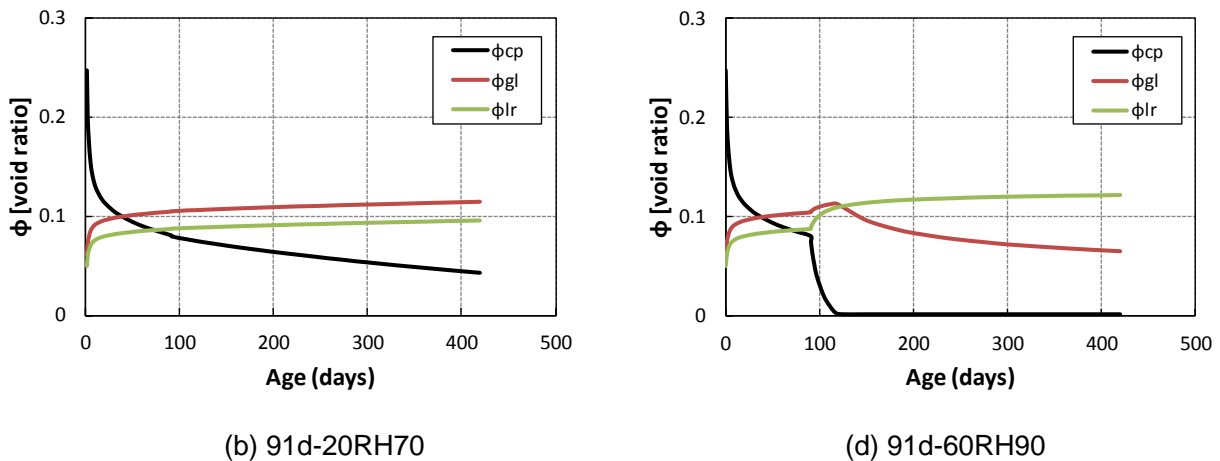


図 5-12 各空隙率の経時変化（文献[A]の解析結果）

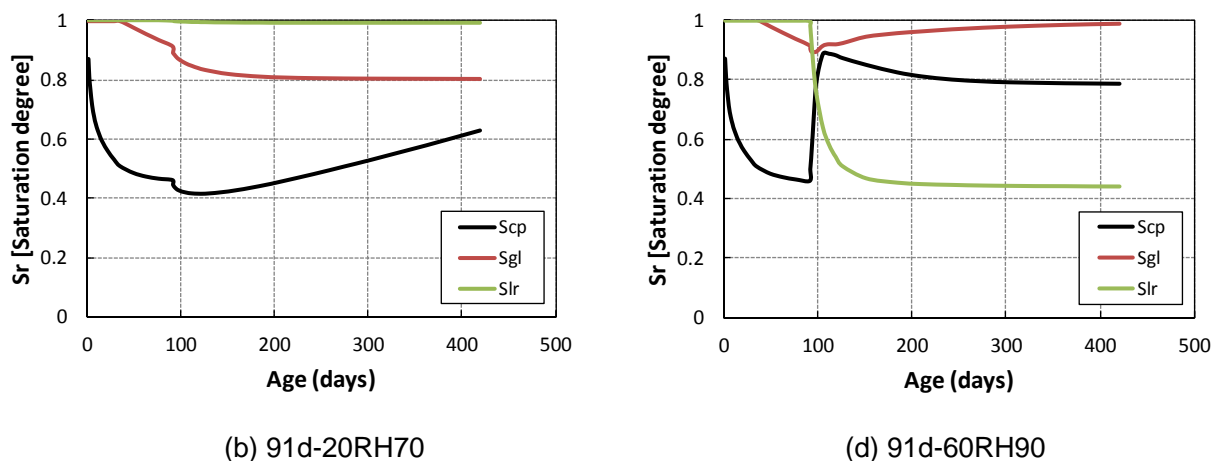
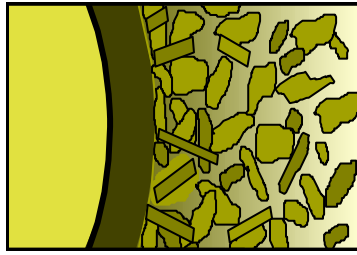


図 5-13 各空隙の飽和度の経時変化（文献[A]の解析結果）

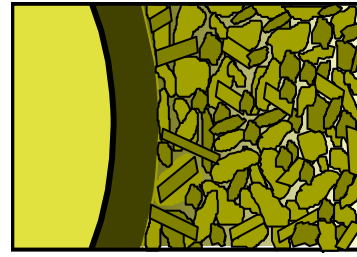
(b)は材齢 91 日まで 20℃封緘養生後、20℃70%RH に曝露したケースである。20℃70%RH 環境への曝露後、毛細管空隙の飽和度は乾燥により一旦減少するが、その後、外部からの吸湿により水和が継続し、 S_{cp} の上昇とともに ϕ_{cp} が減少する傾向を示す。(d)は材齢 91 日まで 20℃封緘養生後、60℃90%RH に曝露したケースである。解析モデルでは、60℃90%RH 環境への曝露直後に、ゲル空隙および毛細管空隙中のインクボトル水の逸散ならびに層間水の放出により、その後毛細管空隙の飽和度 S_{cp} が上昇し、急激に水和が進行して ϕ_{cp} が低下し、材齢 120 日ではほぼゼロとなっている。 ϕ_{cp} がゼロとなった材齢 120 日以降は、自由水を消費しながらゲル空隙内に水和物が析出して ϕ_{gl} が低下し、 S_{gl} が増加する傾向を示す。なお、圧縮強度は ϕ_{cp} の関数であること(式 5-21)から、圧縮強度は材齢 120 日で頭打ちとなっている(図 5-7 の(d))。

しかしながら、実際には、(b)では吸湿による質量増加は見られず、(d)でも解析ほどの急激な強度増加は見られない。ここで、図 5-12 に着目すると、20℃封緘養生が終了した時点(材齢 91 日時点)での各空隙率の割合は、 ϕ_{cp} の方が ϕ_{gl} よりも小さいことが確認できる。毛細管空隙率 ϕ_{cp} とは、セメントペースト体積のうち、水和析出物によって埋められた体積および未反応残存粒子の体積を除いた空間である(式 1-15)。すなわち、 $\phi_{cp} < \phi_{gl}$ の状態とは、図 5-14 の(b)のように、外部生成物層中の毛細管空隙が、ゲル空隙と同等の非常に微細な空隙構造に至るまで、水和析出物によって埋め尽くされた状態を意味する。このように ϕ_{cp} が極めて小さくなった状態では、ペースト中に空間的に存在するゲル空隙や毛細管空隙は周囲を水和析出物で包囲された完全閉空隙(デッドエンド空隙)に近い状態となり得ること、また、鎌田ら²⁹⁾が指摘するように、連結した空隙構造中つまり水分の移動経路中に不飽和時に存在する空気泡がデッドエンド空隙付近に停滞し、凝縮水の移動を阻害する要因となる可能性も考えられる。図 5-15 は 91 日間 20℃封緘養生後の空隙径分布の解析結果であり、解析での硬化体内部の相対湿度の解析値は 78%であった。このとき Kelvin 式(式 1.26)から求められる気液界面の存在する最大空隙半径は 4nm となることから、凝縮水の多くはゲル空隙中に存在していることが同図より示唆される。このように水和が進んだ微細構造場においては、主としてゲル空隙中に存在する凝縮水はほぼ閉じ込められたような状態で空間的に偏在している確率が高いと推察され、ゲル空隙中の凝縮水を用いて速やかに毛細管空隙中に水和物を生じることが実際には困難である可能性が考えられる。

既往の水分平衡・移動モデルでは、例えば常温封緘養生から高温封緘養生に変化させた場合、インクボトル空隙から離脱した水分が凝縮水として再配分されることで内部相対湿度が上昇することを表現している。これに対し ϕ_{cp} が極めて小さくなった微細構造場では、再配分された凝縮水は上述のようにゲル空隙中に偏在している可能性が高く、水和に使用できる自由水が制限される可能性が考えられる。高温封緘時のインクボトル水の再分配と使用可能な自由水の比較概念図を図 5-16 に示す。既往モデルでは、ゲル空隙および毛細管空隙は互いに連結した開空隙であり、水分平衡・移動が容易に生じることが前提としており、ペースト中に存在する凝縮水はその空間的位置に関わらず水和に使用可能な自由水となる。一方で、 ϕ_{cp} が極めて小さい状態になると、この前提が成立しなくなるため、空隙がどの程度空間的に連結しているか、またどの程度不飽和であるかという指標を用いて凝縮水の空間的偏在を考慮し、水和の継続のしやすさを評価する必要があると考えられる。



(a) 空隙の連結性が十分ある場合
(通常場)



(b) 空隙の連結性が乏しい場合
(微細構造場)

図 5-14 外部生成物層中の水和物の析出概念図

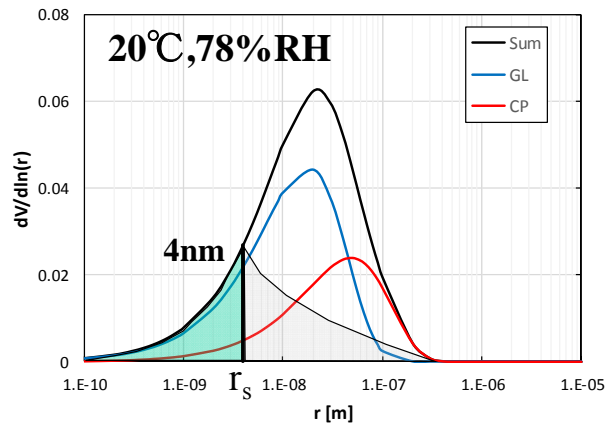


図 5-15 91 日間 20°C封緘養生後の空隙径分布の解析結果と気液界面の最大空隙半径

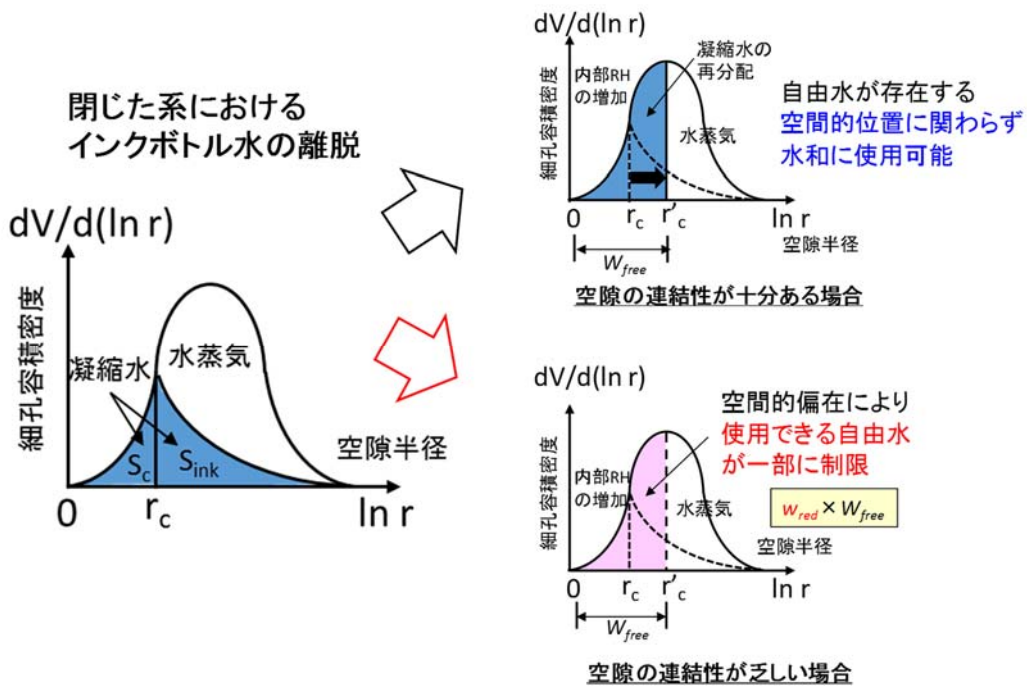


図 5-16 高温封緘時のインクボトル水の再分配と使用可能な自由水の比較概念図

そこで、空隙の連結性を間接的に表す指標として、ゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率を用いることにより、水和に使用可能な自由水の低減を表現するモデルを提案する。提案モデルでは、毛細管空隙が不飽和かつ毛細管空隙の比率が極めて小さい場合に、再配分される凝縮水の一部しか水和に使用できないことを、次のように定式化する。

$$\psi = \frac{\phi_{cp}}{\phi_{gl}} \quad \text{式 5-24}$$

ただし、

$$\begin{cases} \psi \geq \psi_{lim} \text{ のとき, } \psi = \psi_{lim} \\ \psi < \psi_{lim} \text{ のとき, } \psi = \psi \end{cases}$$

$$W'_{free} = w_{red} \times W_{free} \quad \text{式 5-25}$$

$$w_{red} = \exp \left\{ -a \cdot \sqrt{1 - S_{cp}} \cdot \left(1 - 1/\psi_{lim} \times \psi \right) \right\} \quad \text{式 5-26}$$

ただし、

$$\begin{cases} S_{cp} \geq 0.8 \text{ のとき, } S_{cp} = S_{cp} \\ S_{cp} < 0.8 \text{ のとき, } S_{cp} = 0.8 \end{cases}$$

ここで、 ψ :ゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率、 ψ_{lim} :硬化体中の凝縮水をその空間的位置に関わらず自由水として使用可能なゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率の限界値、 W'_{free} :水和に使用可能な正規化した自由水量の補正值、 W_{free} :正規化した自由水量、 w_{red} :正規化した自由水量に対する低減係数、 S_{cp} :毛細管空隙中の平均飽和度、 a :毛細管空隙の平均飽和度が使用可能な自由水量に及ぼす影響係数である。なお、 ψ_{lim} および a の設定値は、後述する解析的検討の結果から、それぞれ0.50および10.0と設定した。

ゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率(ψ)および自由水低減係数(w_{red})の関係を図5-17に示す。同図に示すように、 $\psi \geq 0.50$ の領域では既往モデルを踏襲し、再分配された凝縮水はその空間的位置に関わらず水和に使用可能である。一方、 $\psi < 0.50$ の領域では、毛細管空隙中の平均飽和度に応じて水和に使用可能な自由水が制限される。ただし、完全飽和($S_{cp}=1.0$)の場合には、未反応残存粒子の周りには必ず凝縮水が存在し、凝縮水の偏在はないとみなせることから、 $w_{red}=1.0$ と表現することにより、従来通り制限を受けることなく水和を継続することができる。

なお、自由水の不足による水和発熱速度の低減は、複合水和発熱モデルにおいて係数 β_i (式4-3)でも考慮されている。 β_i は、硬化体中の自由水量が低下するほど、また、内部生成層厚が増加するほど、低下するパラメータであり、両者の影響により反応粒子の反応面と自由水との接触機会が低減することで水和が停滞する現象をナノ～マイクロスケールで考慮したパラメータである。これに対し、提案する自由水低減係数 w_{red} は、メソスケールでの水分平衡・移動による凝縮水の再分配を考慮したパラメータであり、 β_i とは想定するスケールと水和速度の低減をもたらす機構が異なる。上述のように、 w_{red} は限られた条件が成立したときのみ機能するため、一般的な配合・環境条件であれば β_i のみが機

能するか、両者とも機能しない場合がほとんどである。したがって、 w_{red} を導入しても、既往のモデルに対し水和反応が過剰に停滞することはない。

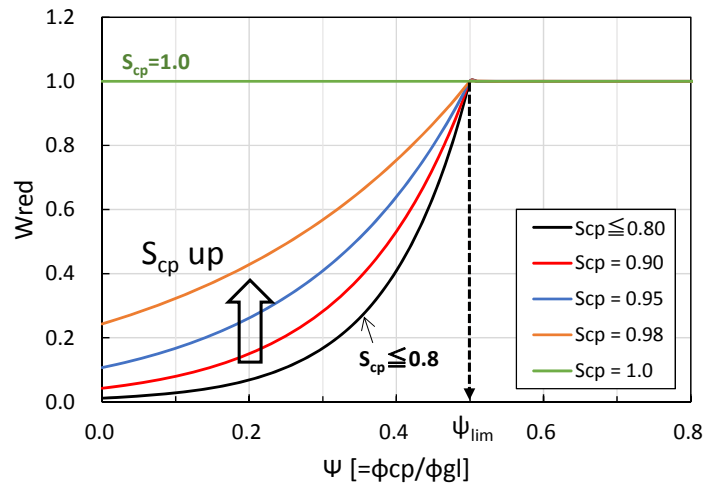


図 5-17 ゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率 Ψ と 自由水低減係数 w_{red} の関係

5.4.3. 自由水低減係数の導入による妥当性の検証

既往モデルに対し、図 5-17 に示す関数を導入した解析結果と実測値の比較を図 5-19～図 5-23 に示す。なお、第 4 章に示す複合水和発熱モデルの修正において、主として C_2S の水和発熱速度を従来の 0.1 倍に修正した影響により、水和初期の C-S-H の析出程度が修正前の解析よりも遅れ、その結果全水和物平均の保有空隙率が低下し、強度発現に遅れをもたらすことから、ここでは C-S-H ゲルの保有空隙率を図 5-18 のように微修正しその影響を補正した。また、圧縮強度発現モデルにおいて、式 5-20 中の材料定数 β' を 3.5 から 3.3 に微修正した。

なお、C-S-H ゲルの保有空隙率の微修正に伴い、特に若材齢時の水分逸散性状に影響を及ぼす可能性が懸念されたが、後述する結果に示すとおり、異なる配合や環境条件に対して水分逸散性状を良好に再現できることを確認している。

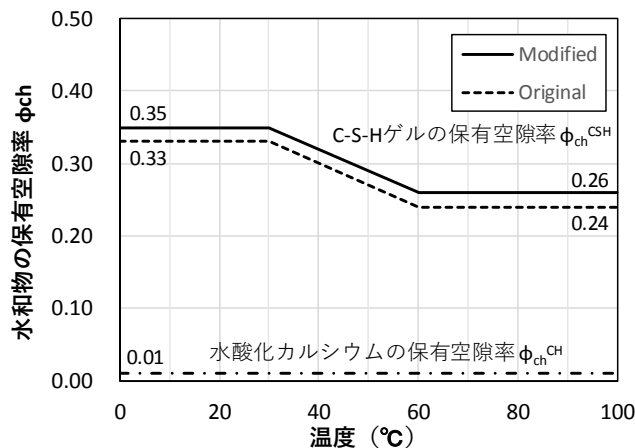
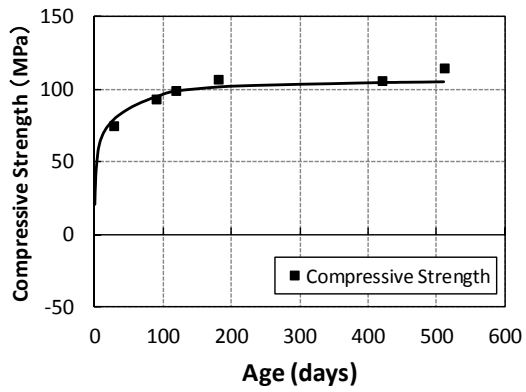
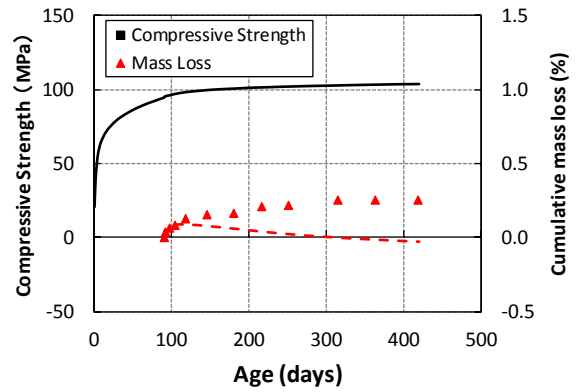


図 5-18 水和生成物の種類を考慮した水和物保有空隙率の温度依存性モデル（修正後）

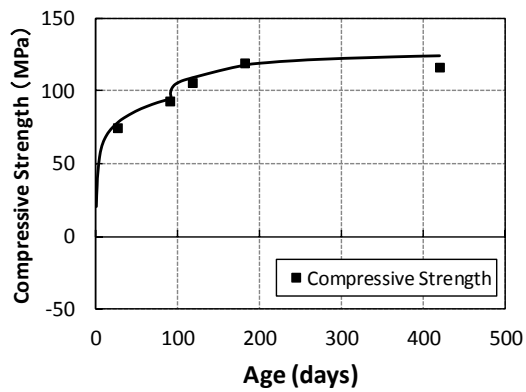
文献 A: 木ノ村 (2017)



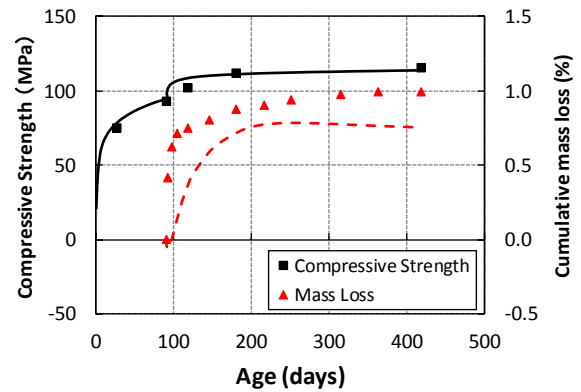
(a) 20S



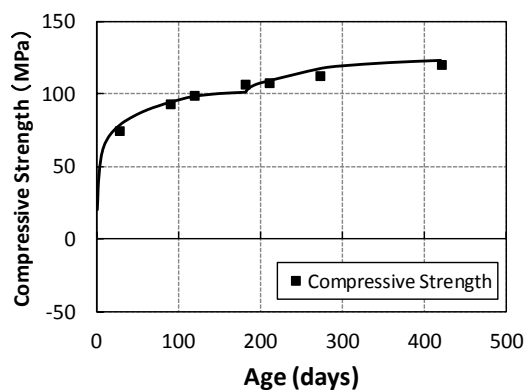
(b) 91d-20RH70



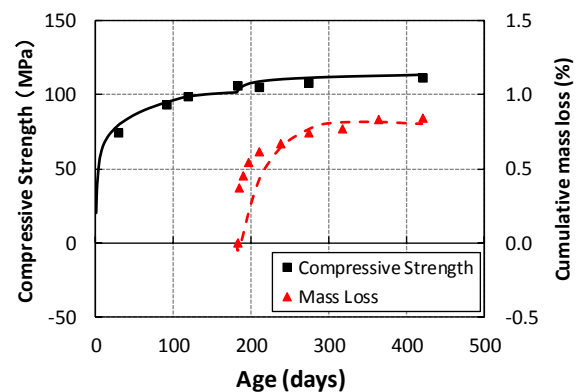
(c) 91d-60S



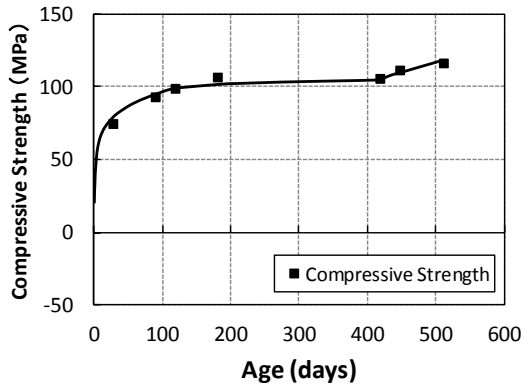
(d) 91d-60RH90



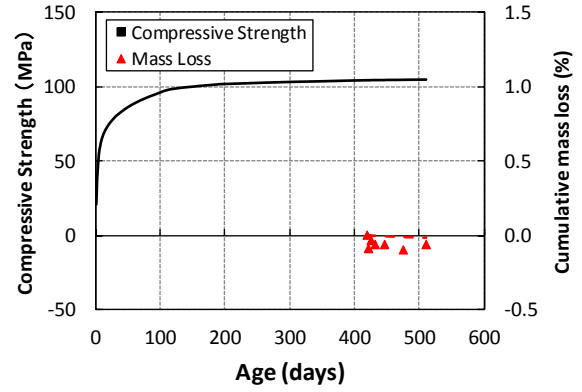
(e) 182d-60S



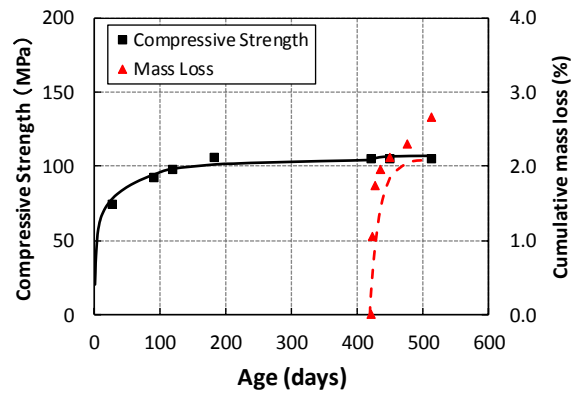
(f) 182d-60RH90



(g) 420d-60S



(h) 420d-20RH70



(i) 420d-60RH70

図 5-19 圧縮強度および逸散水量の比較 (W/C=30%, モルタル)

文献 B: 浅本 (2006)

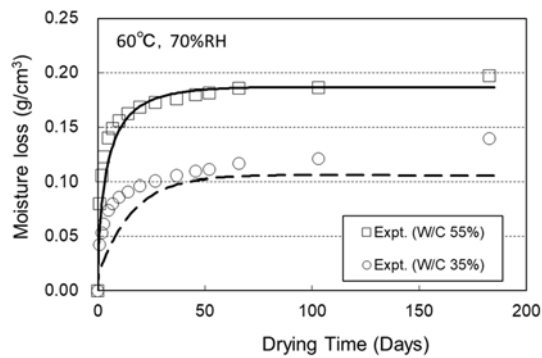


図 5-20 逸散水量の比較 (W/C=35%および 55%, モルタル)

文献 C: 半井 (2005)

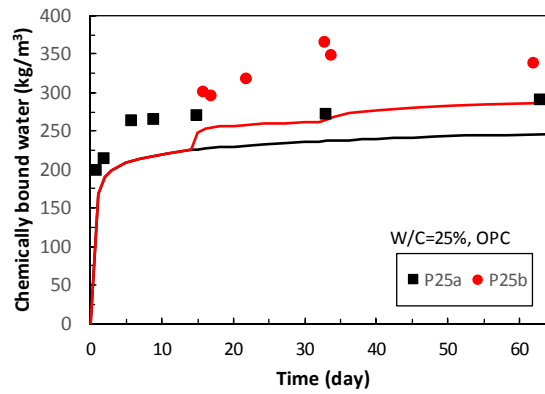


図 5-21 結合水量の比較 (W/C=25%, ペースト)

文献 D 武藤 (2010)

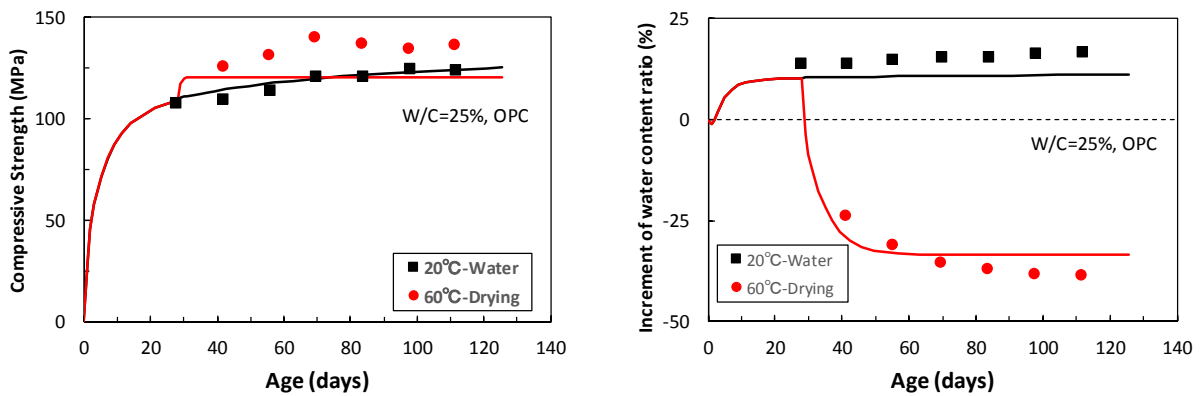


図 5-22 圧縮強度および内部水分量の変化率の比較 (W/C=25%, モルタル)

文献 E: Cano (2004)

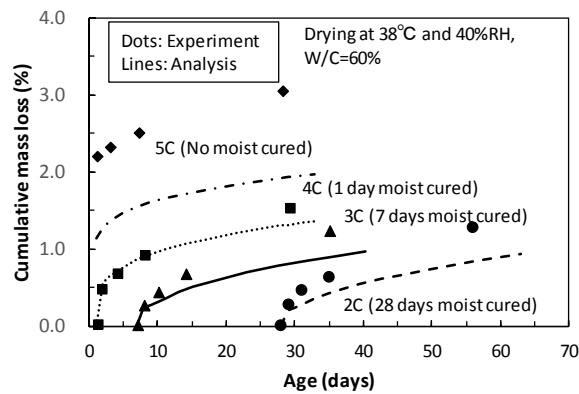


図 5-23 逸散水量の比較 (W/C=60%, コンクリート)

文献[A]では、60°C封緘養生時と60°C90%RH養生時の圧縮強度増進性状の違いを、 w_{red} の導入により、適切に再現できるようになった。60°C封緘養生の場合、高温負荷に伴い再配分された凝縮水が外部に逸散せず、60°C90%RH養生に比べて毛細管空隙中の平均飽和度(S_{cp})が高くなり、さらに、水和の進行によって空隙が小径化することで経時的に S_{cp} が上昇して水和が継続する。一方、60°C90%RH養生では、60°C封緘養生に比べて S_{cp} の上昇が小さいため、 ϕ_{cp} の減少に伴いやがて水和が収束する。また、20°C70%RH養生のケースについても、 ϕ_{cp} の減少に伴い水和に使用できる自由水が制限され、水和が収束することから、外部環境からの過度な水分移動を抑制できるようになった。文献[B]では、W/C=55%配合の解析精度への影響はなく、W/C=35%配合の予測精度が向上したことが確認できる。本係数の導入の意義を的確に反映しているといえる。文献[C]はW/C=25%配合であり、60°C封緘養生へ移行する材齢14日時点では、自己乾燥により S_{cp} は低下していると考えられる。その後、60°C負荷による凝縮水の再配分により S_{cp} は上昇するが、不飽和で水和に使用できる自由水が制限されることから、緩やかに水和が進行する。また、80°C負荷時にも同様のメカニズムが繰り返される。したがって、段階的な環境温度の上昇に応じて、段階的に化学的結合水が増加する傾向を良好に再現できるようになった。また、文献[D]、[E]のいずれのケースについても、解析精度が良好であることが確認できる。文献[D]の60°C乾燥ケースでは、乾燥条件が過酷であり高温負荷直後に自由水が逸散・消失するため、水和が収束している。つまり、 w_{red} の導入影響はこのケースの場合ほとんど寄与していない。文献[E]の各ケースについては、いずれもW/C=60%配合であり $\Psi < 0.50$ の状況に至ることはないことから、 w_{red} の導入が解析結果にもたらす影響はない。

以上のことから、提案する自由水低減係数の導入は、低水セメント比配合で毛細管空隙の緻密化が極めて進んだ状態における水和進行の予測精度の向上に大きく寄与することが確認できる。

5.5. フライアッシュ混合セメントの強度発現モデル

5.5.1. 既往の強度発現モデルの検証および課題点の抽出

既往の強度発現モデル(5.3参照)は、各種ポルトランドセメントの単体配合および高炉スラグ微粉末を混合した配合についてはその妥当性が検証されている^{19),20)}が、フライアッシュ(以下「FA」)を混合した配合については十分に検証がなされていない。

そこで、既往の強度発現モデルを用いて、水結合材比およびFA置換率を変化させた既往の圧縮強度試験結果³⁰⁾を対象に比較解析を実施した。使用セメントは普通ポルトランドセメントである。ここでは、既往の強度発現モデルをFA混合セメントに適用した場合の課題点を抽出しやすいよう、温度依存性モデルが影響しない20°C水中養生での実験を選定した。なお、複合水和発熱モデルおよびFA反応モデルには、第4章でその妥当性を確認した修正複合水和発熱モデルおよびFA反応高度化モデルを用いている。

実測値および解析値の比較結果を図5-24に示す。FA0%すなわち普通ポルトランドセメント単体の場合については、異なる水セメント比に対して概ねその傾向が再現されている。一方、FAを混合した場合については、特にFA置換率20%で実際に見られる長期強度の増進が再現されておらず、材齢経過とともに普通ポルトランドセメント単体の場合との強度差が縮まる傾向が再現できていない。また、FA置換率50%および70%の場合においては、実測値に対し解析値が大幅に小さい。

以上のことから、FAの混合が強度に与える影響が適切に考慮されておらず、解析精度の向上を図るためには既往モデルを拡張する必要があると考えられる。

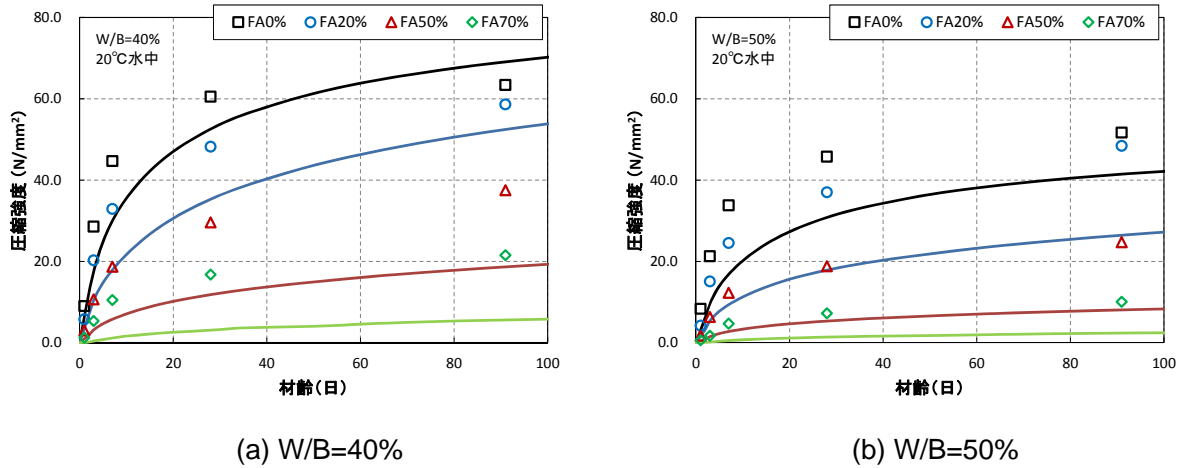


図 5-24 圧縮強度の比較 (20°C水中養生) ³⁰⁾

5.5.2. フライアッシュ混合セメントの強度発現モデルの提案

(1) 既往の強度発現モデルの拡張

検討にあたっては、既往文献における高炉スラグ微粉末の強度発現モデル²⁰⁾を参考にした。高炉スラグ微粉末を混合した配合では、高炉スラグの反応の進行に応じて、C-S-Hゲルの保有空隙率を増加させる関数を与えている。これにより、反応の進行に伴いC-S-Hゲルのかさ体積が増加し、効率的に毛細管空隙が水和生成物で埋められることを表現している。

高炉スラグと同様に、FAも反応の進捗に応じてC-S-HゲルのCa/Si比が低下し密度低下すること³¹⁾、また、置換率が高いほどCa/Si比が低下し密度低下すること^{32),33)}が報告されている。すなわち、FAの反応の進行とともに、C-S-Hゲルが密度低下し、かさ体積が増加すると解釈できることから、高炉スラグと同様の考え方に基づく関数を拡張することにより、適切に強度発現を表現できると考えた。

以下に、拡張した強度発現モデルを示す。

$$\alpha_{CS} = \frac{p_{sg} \cdot \alpha_{sg} + 5 \cdot p_{fa} \cdot \alpha_{fa}}{p_{pc} \cdot \alpha_{pc}} \quad \text{式 5-27}$$

内部温度が 30°C 以下の場合

$$\phi_{ch_{sg}}^{CSH} = 0.47 - 0.12 \cdot \exp(-3.8 \cdot \alpha_{CS}^3) \quad \text{式 5-28}$$

$$\phi_{ch_{fa}}^{CSH} = 0.47 - 0.12 \cdot \exp(-3 \times 3.8 \cdot \alpha_{CS}^{1.4}) \quad \text{式 5-29}$$

ここで、 α_{CS} : Ca/Si 比の低下を表す指標、 p_{pc} , p_{sg} , p_{fa} : ポルトランドセメント、高炉スラグおよび FA の構成比、 α_{pc} , α_{sg} , α_{fa} : ポルトランドセメント、高炉スラグおよび FA の反応率、 $\phi_{ch_{sg}}^{CSH}$: 高炉スラグ由来の C-S-H の保有空隙率 (内部温度が 30°C 以下の場合)、 $\phi_{ch_{fa}}^{CSH}$: FA 由来の C-S-H の保有空隙率 (内部温度が 30°C 以下の場合) である。なお、内部温度が 30°C 以上の場合、図 5-18 に示す保有空

隙率の温度依存性 (30°C以下での $\phi_{ch}^{CSH}=0.35$ と 60°C以上での $\phi_{ch}^{CSH}=0.26$ の勾配) に比例して, $\phi_{ch_sg}^{CSH}$ および $\phi_{ch_fa}^{CSH}$ を低減する。

FA の α_{CS} に対する感度は, 複合水和発熱モデルにおいて, 高炉スラグおよび FA による水酸化カルシウムの消費率を各反応量に対して 22%および 100%と規定している²¹⁾ことから, 高炉スラグの 5 倍に設定した (式 5-27)。また, FA 由来の C-S-H の保有空隙率の変化の感度は, 高炉スラグと比較して同一の α_{CS} に対して 3 倍に設定した (式 5-29)。これは, 後述する解析的検討の結果から設定した。 α_{CS} と高炉スラグ (SG) およびフライアッシュ (FA) 由来の C-S-H の保有空隙率の関係を図 5-25 に示す。このように α_{CS} が増加すると, 水和生成物のかさ密度が増加することが表現される。

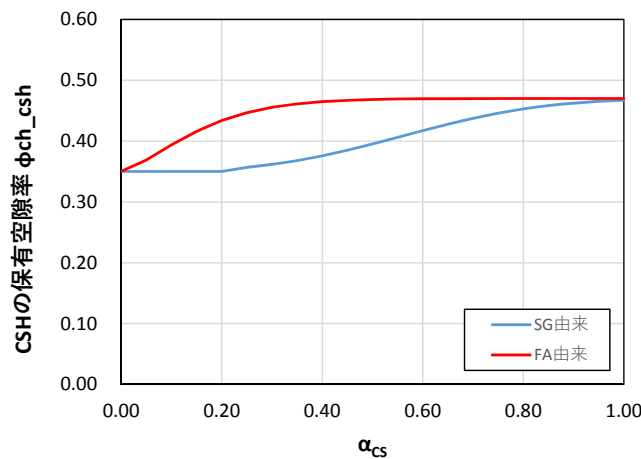


図 5-25 α_{CS} と SG および FA 由来の C-S-H の保有空隙率の関係 (内部温度が 30°C 以下の場合)

(2) 空隙構造形成モデル中のパラメータの修正・拡張

後述する各種比較検証解析を通じて, 以下に示すパラメータを修正した。なお, 以下に登場する f_{pc} , f_{sg} , f_{fa} は, それぞれポルトランドセメント, 高炉スラグ, FA の粉体中の質量比である。

a. 水和物の平均寸法を表すパラメータ ζ_1

- 修正前

$$\zeta_1 = 30f_{pc} + 10f_{sg}(1.0 - 0.9\alpha_{sg}) + 12f_{fa} \quad \text{式 1-17 参照}$$

- 修正後

$$\zeta_1 = 30f_{pc} + 10f_{sg}(1.0 - 0.9\alpha_{sg}) + 12f_{fa} \cdot (1.0 - 0.9\alpha_{sg}) \quad \text{式 5-30}$$

高炉スラグを混合した場合の考え方に準じ, FA についても反応率 (α_{fa}) の増加とともに ζ_1 が低下し, ゲル空隙が緻密化する傾向を考慮した。

b. ゲル粒子の固有比表面積を表すパラメータ s_g

- 修正前

$$s_g = (3.0f_{pc} + 150f_{sg} \cdot \alpha_{sg}^2 + 3.0f_{fa}) \times 10^4$$

つまり、混和材を含まない場合は、 $s_g = 3.0 \times 10^4$ [m²/kg] 式 1-18 下部参照

- 修正後

$$s_g = \{3.0f_{pc} + 3.0f_{sg}(1.0 + 360\alpha_{sg}^2) + 3.0f_{fa}(1.0 + 1800\alpha_{fa}^2)\} \times 10^4 \quad \text{式 5-31}$$

高炉スラグを混合した場合の考え方に準じ、FA についても反応率 (α_{fa}) の増加とともに s_g が増加し、ゲル空隙が緻密化する傾向を考慮した。ただし、修正前の高炉スラグの考え方をそのまま導入した場合、混和材を含まないポルトランドセメント単体の場合に比べ、反応率 α が微小な間は s_g が過小となり、その結果、反応初期においてゲル空隙が過大となって逸散水量を過大評価することが、後述する解析的検討から明らかとなった。そこで、反応率 α が微小な間はポルトランドセメント単体の場合と s_g は同等とみなし、その後、反応率の増加に伴い s_g が増加する関数に修正した。なお、式 5-31 中の各係数の値は、後述する解析的検討の結果から最終決定した。

c. 層間空隙の固有比表面積を表すパラメータ S_l

- 修正前

$$S_{l_CSH} = 660f_{pc} + 660f_{sg} + 660f_{fa} \quad \text{式 1-14 参照}$$

- 修正後

$$S_{l_CSH} = 660f_{pc} + 660f_{sg} + 1320f_{fa} \quad \text{式 5-32}$$

なお、式 5-32 中のフライアッシュに関する係数の値は、5.5.4 に示す長期 20℃封緘養生後に 20℃相対湿度 70%環境下に曝露した比較検証解析の結果 (図 5-30 の(b), (h)) から最終決定した。この修正により、FA を混合した場合には、層間空隙が増すことにより相対的にゲル空隙が減り、乾燥時にゲル空隙からの水分逸散が抑制される。

(3) 水分平衡モデル中のパラメータの修正・拡張

温度依存性を考慮した水分平衡モデルでは、単調乾燥過程において、ゲル空隙および毛細管空隙中のインクボトルに閉じ込められた水分が、曝露される温度・湿度条件に応じた速度で徐々に周辺の連結細孔空隙に放出されることをモデル化している (図 5-1)。同モデルでは、インクボトル水の逸散程度をパラメータ k を用いて表現し、乾燥直後は 1.0 で、その後乾燥の進展とともに減少し最終的に零値をとって熱力学平衡曲線である湿潤曲線に収束するとしている。石田ら³⁾は、 k の放出速度の妥当性を実験結果^{4),5)}との比較により確認しているが、一方で、相対湿度が 90%程度の高湿度領域では、多くの空隙が飽和状態にあり、インクボトル効果によって捕捉された水分の逸散経路が限定され、乾湿履歴が消失しない可能性があることを指摘している。また、混和材によるポゾラン反応が進行した場合には、電気抵抗率が大幅に増加すること^{34),35)}、電気抵抗率と空隙構造の屈曲率には高い相関があること³⁶⁾から、普通ポルトランドセメント単体の場合に比べ、空間的な空隙構造が複雑化し、個々の空隙の連結性がさらに低下していると考えられることや、妥当性の検証に用いた実験^{4),5)}は普通ポルトランドセメ

ントペーストを用いた実験であり、混合セメントに対しては検証がなされていないことを勘案すると、混合セメントを用いた場合に、高相対湿度環境下での単調乾燥過程において全てのインクボトル水が逸散するかどうかについては、今後検証する必要がある。

ここでは、後述する解析的検討の結果、FA 混合セメントにおいては、60°C70%RH 環境への曝露ではインクボトル水は完全に消失するが、90%RH では全く消失しないと仮定しない限り、解析的に逸散水量および圧縮強度を再現できないことから、FA の反応率が 10%を超えた場合に、 k の下限値 ($=k_{low}$) について図 5-26 に示す仮定を暫定的に導入した。なお、高炉スラグについても、暫定的に同様の設定とした。

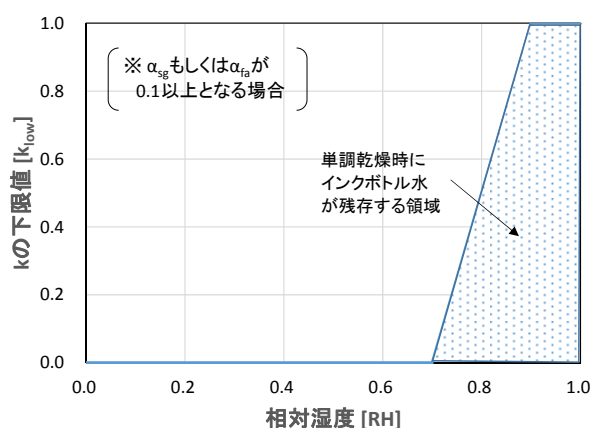


図 5-26 相対湿度と k の下限値の関係 (α_{sg} もしくは $\alpha_{fa} \geq 0.1$ となる場合)

5.5.3. 提案モデルの検証および課題点の抽出

前項で提案した、既往の強度発現モデルの拡張および各種パラメータの修正・拡張を加えたモデルを用いて、上述の既往文献の実験値²⁹⁾との再比較を行った。結果を図 5-27 に示す。

強度発現モデルの拡張により、FA 混合セメントを用いた場合の水和後期の強度増進を良好に再現できるようになった。FA 置換率 20%の配合では、材齢経過とともに普通ポルトランドセメント単体の場合との強度差が縮まる傾向が再現されており、FA 置換率 50%および 70%の場合についても、実測値を良好に再現している。

ただし、図 5-25 に示すとおり、提案モデルでは混和材の反応進行に伴う C-S-H ゲルの密度低下をかかさ体積の増加に置き換えることで圧縮強度増進性状の特徴を表現している。このように、かさ体積の増加を見込む場合、一方では、最終到達強度 f_{∞}' (式 5-20) を低減させる必要があることが考えられる。この点は今後の検討課題であり、検証データの蓄積や感度解析による再現予測を通じて、その必要性を明らかにする必要がある。

なお、図 5-27 において図 5-24 より、普通ポルトランドセメント単体の強度が増加しているのは、第 4 章での複合水合発熱モデルの修正を考慮し C-S-H ゲルの保有空隙率を図 5-18 のように補正した影響、また、既往の強度発現モデルに対し、式 5-20 中の材料定数 β' を 3.5 から 3.3 に微修正した影響によるものであり、式 5-27~式 5-29 に示す関数の導入とは無関係である。

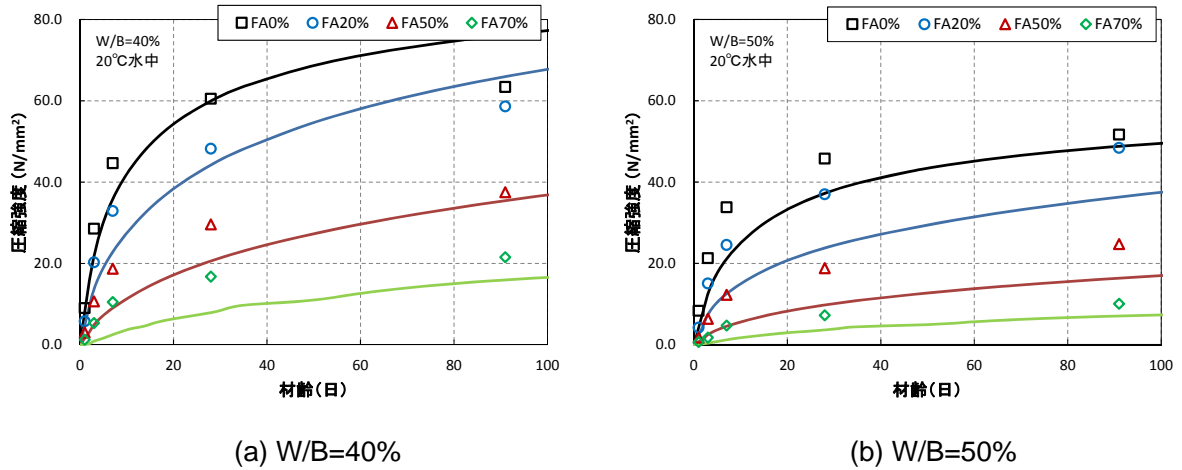
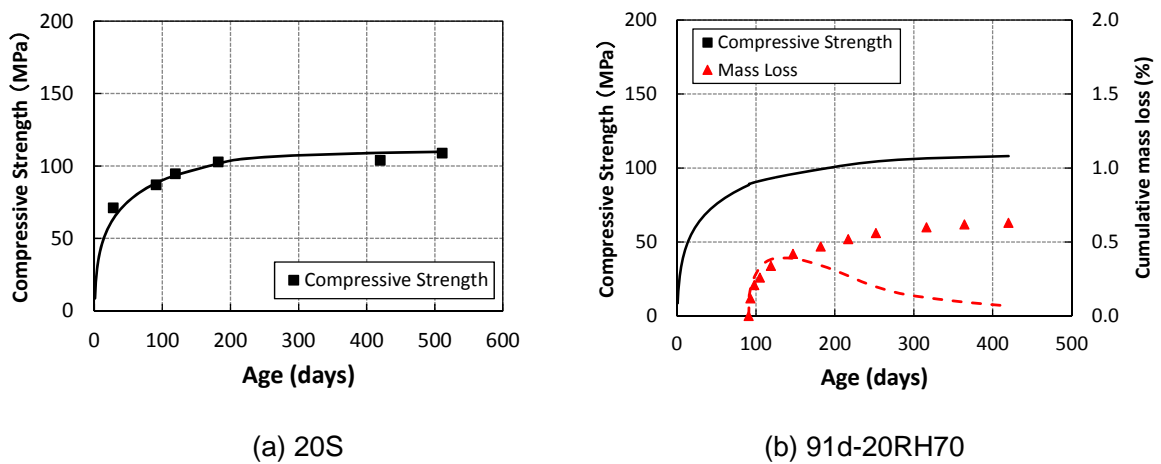
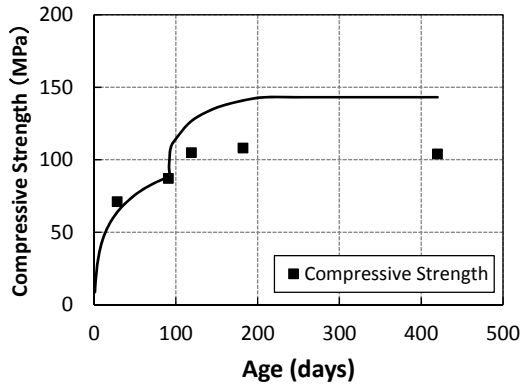


図 5-27 圧縮強度の比較 (20°C水中養生) ³⁰⁾

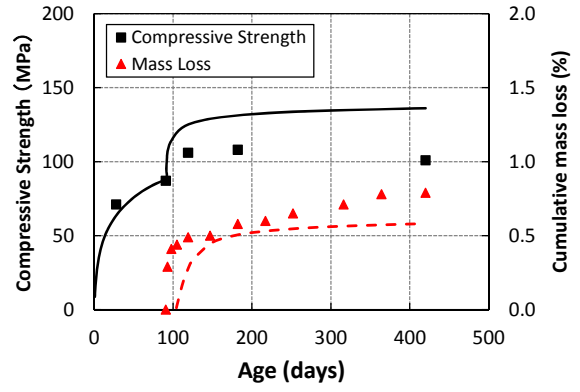
一方、上記のケースでは、解析上いずれも材齢 100 日までに ϕ ($=\phi_{cp}/\phi_{gl}$) <0.5 に至っておらず、解析結果には図 5-17 に示す w_{red} による影響は含まれていない。そこで、FA 混合セメントを対象とした場合においても、図 5-17 に示す w_{red} の適用が妥当かどうか検証するため、本論第 3 章で示した FAC (水結合材比 30%、普通ポルトランドセメントのうちの 30%を FA で内割置換したモルタル) の実験結果を対象に解析値との比較を行った。圧縮強度および逸散水量の比較結果を図 5-28 に示す。

いずれのケースにおいても 20°C封緘期間中の圧縮強度の解析精度は概ね良好であるのに対し、60°C環境への曝露直後に圧縮強度が過大に増進している。また、(b)においては、解析では実際には見られなかった吸湿による質量増加が生じており、これも過度な水和の継続に起因していると考えられる。以上のことから、毛細管空隙の緻密化が極めて進行した状態下で機能する自由水低減係数 w_{red} について、FA 混合セメントにも適用できるようさらに改良する必要があると考えられた。

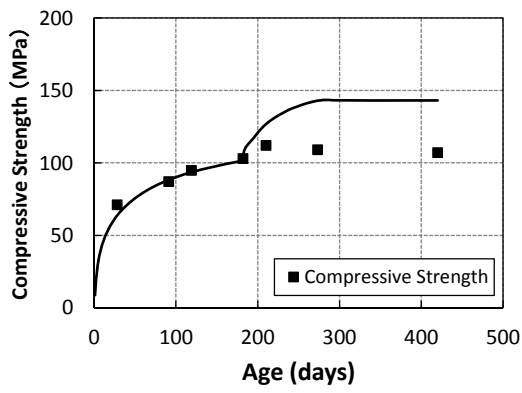




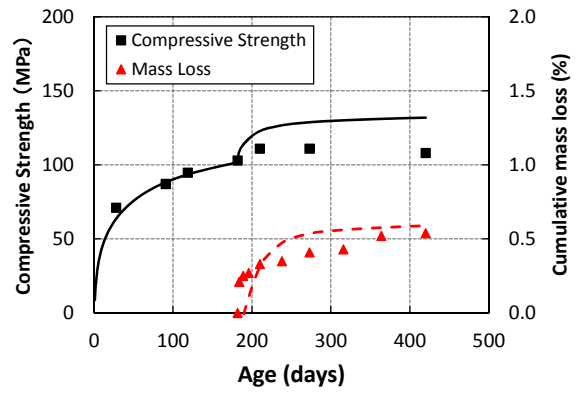
(c) 91d-60S



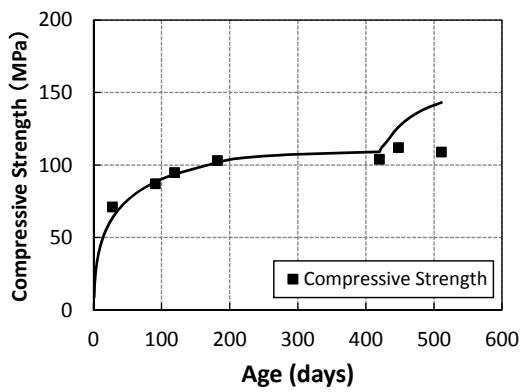
(d) 91d-60RH90



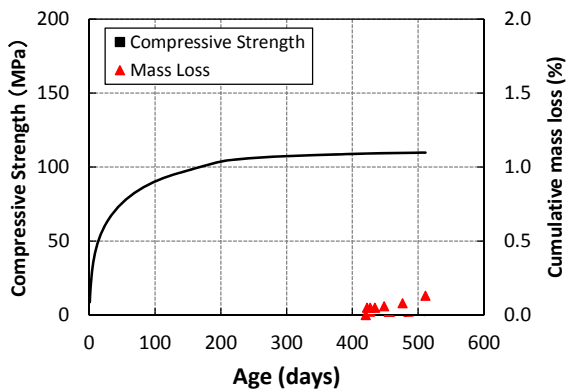
(e) 182d-60S



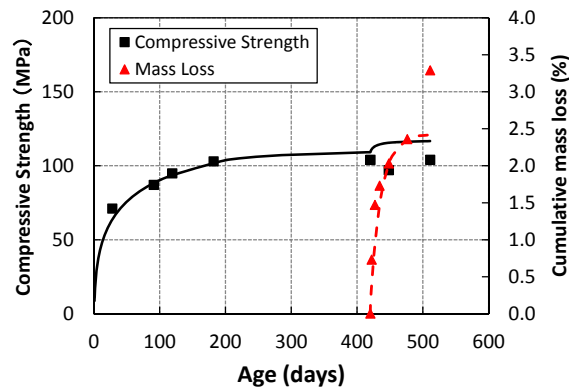
(f) 182d-60RH90



(g) 420d-60S



(h) 420d-20RH70



(i) 420d-60RH70

図 5-28 圧縮強度および逸散水量の比較 (W/B=30%, FA 置換率 30%)

5.5.4. 自由水低減係数の高度化および妥当性の検証

(1) 自由水低減係数の高度化

FA のような混和材を含む混合セメントの場合、毛細管空隙の緻密化が極めて進んだ状態では、ポズラン反応が十分に進行している。前述のとおり、このような状態では、普通ポルトランドセメント単体の場合に比べ、個々の空隙の連結性がさらに低下していると考えられる。

図 5-28 は、普通ポルトランドセメントについてその妥当性を検証した自由水低減係数 w_{red} を、FA 混合セメントにそのまま適用した場合の実験値と解析値の比較であるが、20°C 封緘養生を長期継続した (a) では、解析は実験値を良好に再現している。すなわち、 $\Psi < 0.50$ の領域で w_{red} が機能することにより水和に使用可能な自由水が制限されるという仮定 (図 5-17)、つまり $\Psi_{lim} = 0.50$ という閾値の設定は、概ね妥当であろうと推測される。なぜなら、 Ψ_{lim} を、 $\Psi_{lim} > 0.50$ のように大きく設定した場合には、圧縮強度の収束傾向が現解析よりも早期に現れて実験値を下回り、逆に $\Psi_{lim} < 0.50$ のように小さく設定した場合には、収束傾向が遅れ実験値を上回る結果になると考えられるからである。

以上のことから、図 5-17 の自由水低減係数 w_{red} を FA 混合セメントに適用した場合に見られる実験値と解析値の乖離は、 w_{red} が機能する $\Psi < 0.50$ の領域における低減係数の与え方、すなわち、凝縮水の空間的偏在の重み付けに起因していることが推測される。上述のように、混合セメントの場合、毛細管空隙の緻密化が極めて進んだ状態では、普通ポルトランドセメント単体の場合に比べ、空隙の連結性がさらに低下していると考えられることから、同一の ϕ 値かつ S_{cp} で比較した場合、凝縮水の空間的な偏在影響はより強く現れ、水和に使用可能な自由水はさらに制限されると解釈できる。

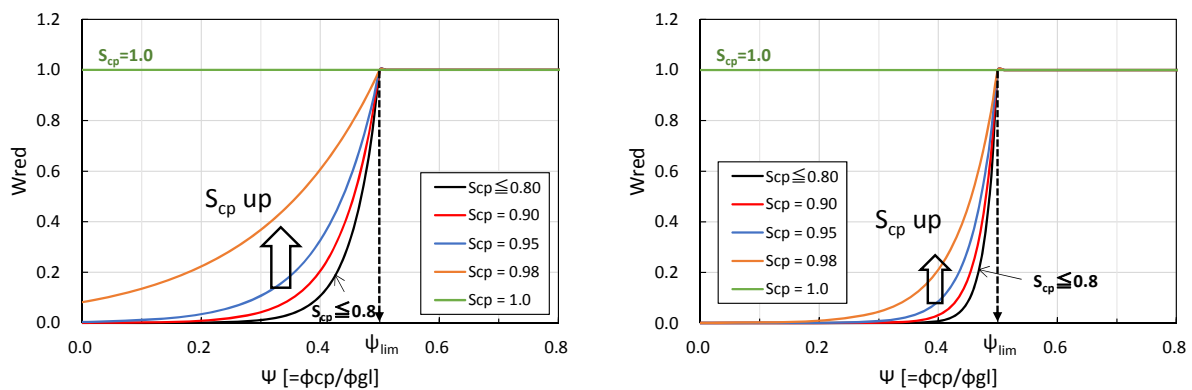
そこで、式 5-26 で規定した関数 w_{red} を次式のように拡張し、混和材の種類および反応率を考慮して実際の水和に使用可能な自由水が変化することを表現した。

$$w_{red} = \exp \left\{ -a \cdot (1 + 3\alpha_{sg}) \cdot (1 + 15\alpha_{fa}) \cdot \sqrt{1 - S_{cp}} \cdot \left(1 - 1/\psi_{lim} \times \psi \right) \right\} \quad \text{式 5-33}$$

$$\text{ただし、} \begin{cases} S_{cp} \geq 0.8 \text{ のとき、} & S_{cp} = S_{cp} \\ S_{cp} < 0.8 \text{ のとき、} & S_{cp} = 0.8 \end{cases}$$

ここで、 Ψ :ゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率、 Ψ_{lim} :硬化体中の凝縮水とその空間的位置に関わらず自由水として使用可能なゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率の限界値、 W_{free} :水和に使用可能な正規化した自由水量の補正值、 W_{free} :正規化した自由水量、 w_{red} :正規化した自由水量に対する低減係数、 S_{cp} :毛細管空隙中の平均飽和度、 a :毛細管空隙の平均飽和度が使用可能な自由水量に及ぼす影響係数、 α_{sg} , α_{fa} :高炉スラグおよびFAの反応率、である。なお、 Ψ_{lim} および a の設定値はそれぞれ0.50および10.0であり、式5-26での設定値と同じである。

普通ポルトランドセメント単体の場合、式5-33は式5-26と等価となる。一方、混合セメントの場合には、各混和材の反応の進行に伴い w_{red} が大きくなり低下する。一例として、FA混合セメントにおいてFA反応率が10%および30%と仮定した際の Ψ および w_{red} の関係を図5-17に示す。このように、混合セメントを用いた場合には、普通ポルトランドセメント単体の場合(図5-17)と比較して、毛細管空隙中の相対湿度(S_{cp})の変化に対する w_{red} への感度が大きく、その感度は反応の進行に応じて増大すると解釈することにより、毛細管空隙中の凝縮水が不足した場合に水和の進行が著しく停滞することを表現した。なお、高炉スラグおよびFAの自由水低減係数 w_{red} に対する感度(重み付けの係数)は、後述する解析的検討の結果から最終決定した。



(a) FA 反応率 10%

(b) FA 反応率 30%

図 5-29 ゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率 Ψ と 自由水低減係数 w_{red} の関係

(2) 妥当性の検証

高度化した自由水低減係数 w_{red} の妥当性を検証するため、表 5-2 に示す既往実験との比較解析を行った。実測値および解析値の比較を図 5-30～図 5-33 に示す。

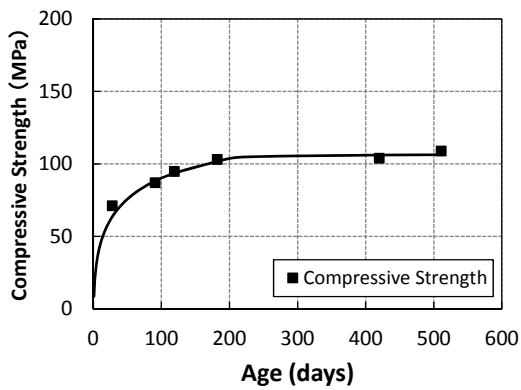
表 5-2 モデルの検証に用いた測定事例 (混合セメント)

	検証指標	配合種別および水結合材比 (%)	混和材置換率 (%)	養生条件	供試体サイズ (cm)	出典
A	圧縮強度 逸散水量	モルタル 30%	FA 30%	所定材齢まで 20°C 封緘養生後、 表 3-2 に示す所定の環境に曝露	φ 5×10 (圧縮強度) 4×4×16 (逸散水量)	木ノ村 ²²⁾ (2017)

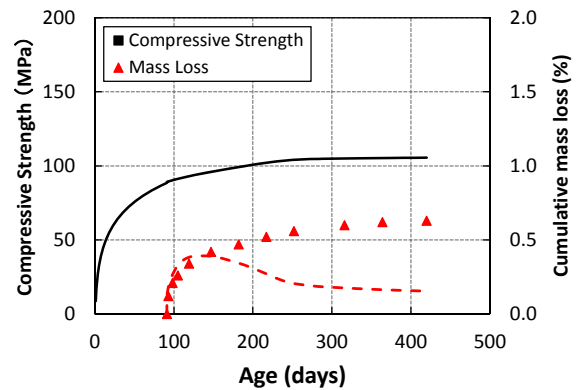
B	FA 反応率	ペースト 30%, 50%	FA 40%	40℃封緘養生	4×4×16	Hanehara (2001) ³⁷⁾
C	逸散水量	コンクリート 33%	FA 30%	<ul style="list-style-type: none"> ・2C：28日間38℃湿潤養生後，38℃40%RHに曝露 ・3C：7日間38℃湿潤養生後，38℃40%RHに曝露 ・4C：1日間38℃湿潤養生後，38℃40%RHに曝露 ・5C：38℃40%RHに曝露 	φ4.7×10 (逸散水量)	Cano (2004) ²⁵⁾
D	圧縮強度	コンクリート 35%, 40%, 45%	高炉スラグ 45%*	20℃水中養生	φ10×20	井元 (2015) ³⁸⁾
E	圧縮強度	コンクリート 24%	高炉スラグ 45%*	<ul style="list-style-type: none"> ・20℃水中養生 ・初期高温封緘養生 	φ10×20	宮原 (2017) ³⁹⁾

* 高炉セメントB種を使用しているため、普通ポルトランドセメント55%+高炉スラグ45%と仮定

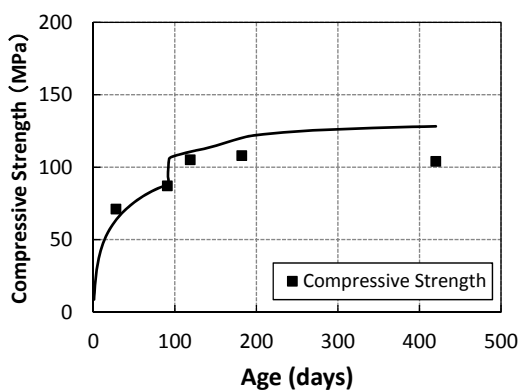
文献A: 木ノ村 (2017)



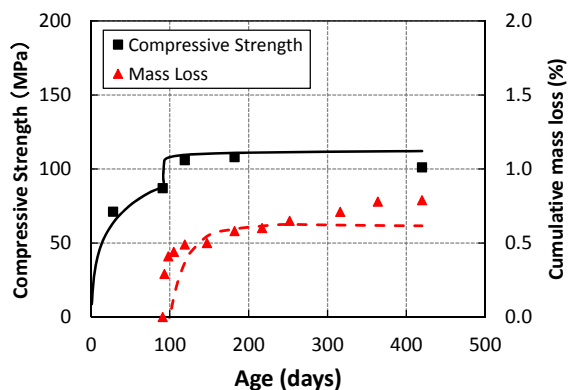
(a) 20S



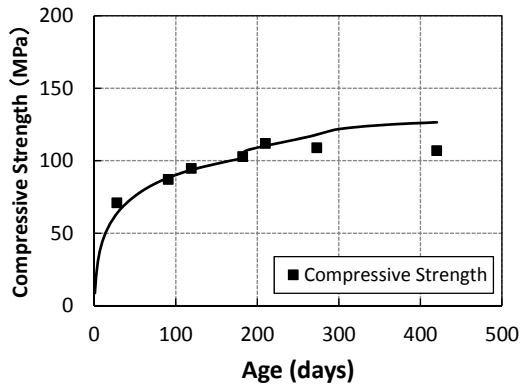
(b) 91d-20RH70



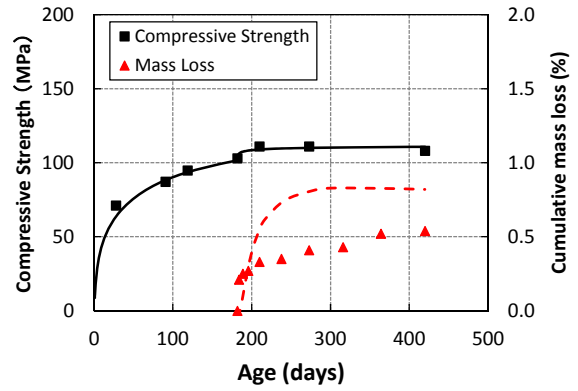
(c) 91d-60S



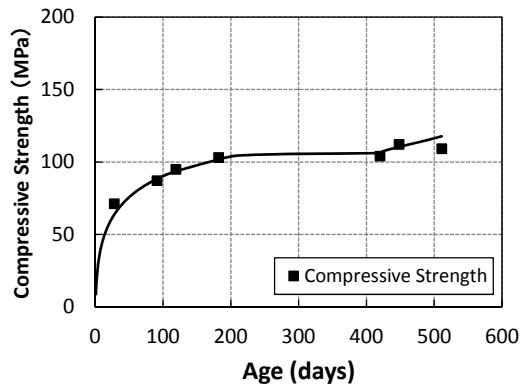
(d) 91d-60RH90



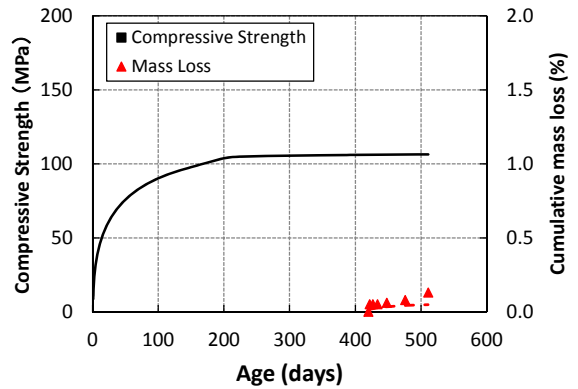
(e) 182d-60S



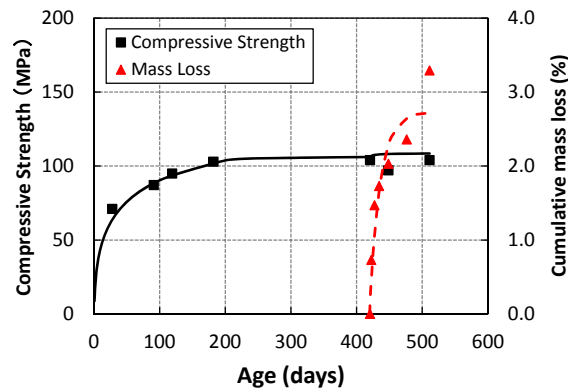
(f) 182d-60RH90



(g) 420d-60S



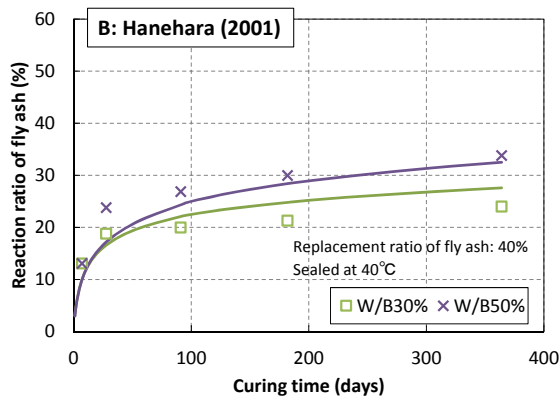
(h) 420d-20RH70



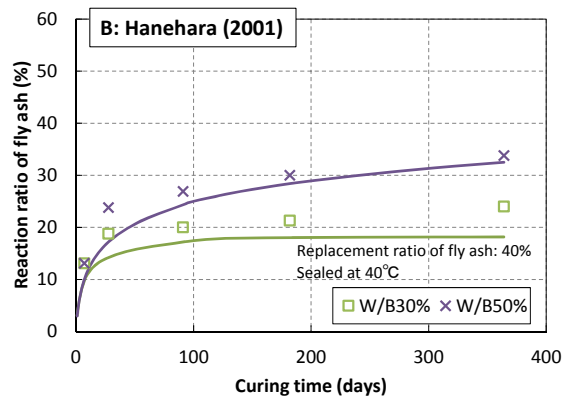
(i) 420d-60RH70

図 5-30 圧縮強度および逸散水量の比較 (W/B=30%, FA 置換率 30%)

文献 B: Hanehara (2001)



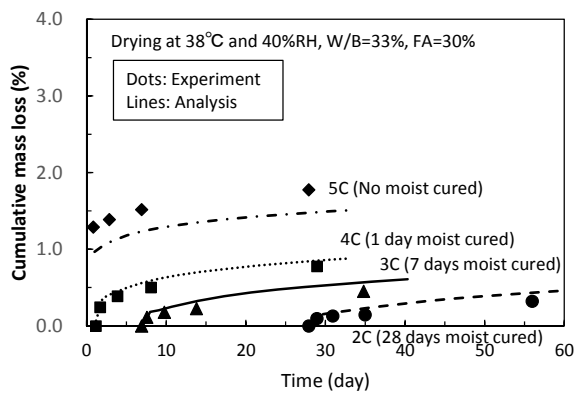
(a) 既往モデル



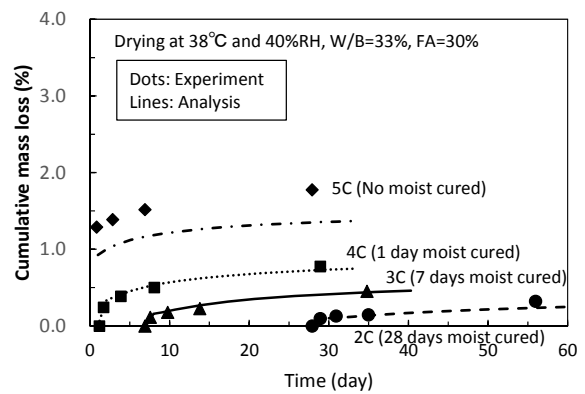
(b) 最終提案モデル

図 5-31 FA 反応率の比較 (W/B=30%, 50%, FA 置換率 40%)

文献 C: Cano (2004)

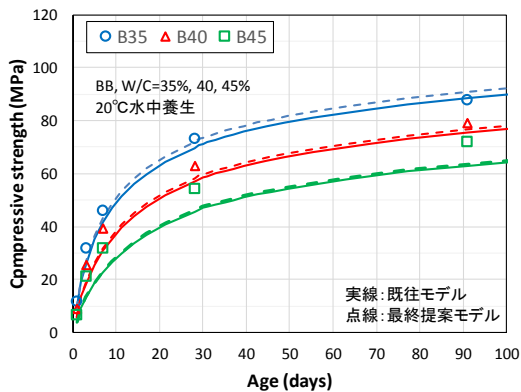


(a) 既往モデル

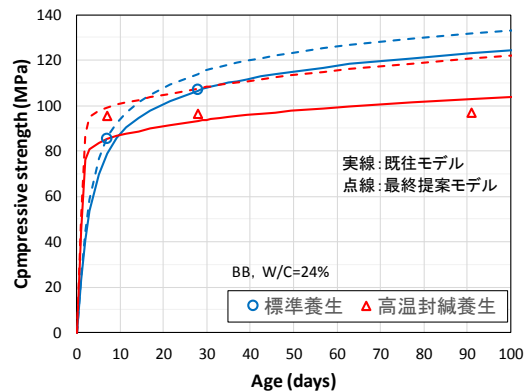


(b) 最終提案モデル

図 5-32 逸散水量の比較 (W/B=33%, FA 置換率=30%)



(a) 文献 D: 井元 (2015)



(b) 文献 E: 宮原 (2017)

図 5-33 圧縮強度の比較 (高炉スラグ置換率=45%)

文献[A]は、前項で比較を行った実験結果との再比較である。いずれのケースにおいても、自由水低減係数の高度化により図 5-28 に比べて解析精度が向上している。解析[B]は、W/B=30%および 50%の FA 混合セメントペーストを 40°C封緘養生した場合について、FA 反応率を比較した結果である。W/B=50%の場合は、既往モデルと最終提案モデルで解析結果は同じであり、いずれも解析精度は良好である。一方、W/B=30%の場合は、最終提案モデルにおいて解析精度が向上していることが確認できる。これは、自由水低減係数 w_{red} の導入が適切であり、低水結合材比配合の長期高温養生環境下で有効に機能することを反映した結果であるといえる。また、文献[C]でも、既往モデルに比べ最終提案モデルで、解析精度が向上していることが確認できる。文献[C]は、文献[A], [B]に比べ実験期間が短いため、自由水低減係数 w_{red} が機能する領域である $\Psi < 0.50$ には解析上到達していない。したがって、解析精度の向上は w_{red} の導入による効果ではなく、前述の空隙構造形成モデル中の各種パラメータの修正・拡張に起因するものである。文献[D]および[E]は、高炉セメントを対象に本高度化モデルの妥当性を検証した結果である。水結合材比および養生条件の異なる実験結果をいずれも良好に再現している。特に文献[E]のような低水結合材比配合で解析精度が大幅に向上しており、本章で提案するモデルが高炉セメントに対しても有効であることを示している。ただし、高炉スラグ微粉末と FA をともに含む 3 成分系の混合セメントに対しては、本モデルの妥当性を検証するには至っておらず、この点は今後の課題である。

また、5.5.2. (2) に示した各種パラメータの設定の妥当性についても、今後追加検証する必要があると考えている。これらの関数の設定は、限られた実験結果に対し、本章に示す解析的な検討を通じて暫定的に決定したものである。図 5-30 において、解析結果は概ね良好な精度を有しているものの、高温封緘時の圧縮強度をやや過大評価していること、また、60°C90%RH 曝露後の逸散水量については、必ずしもその傾向を十分に再現できていない。その要因としては、混合セメントでは高湿度環境下では、インクボトル空隙からの水分逸散は生じない(図 5-26)と仮定した一方、層間水の飽和度平衡については、普通ポルトランドセメントと同一(図 5-2)としており、常温から高温に環境温度が変化した場合には 90%RH のような高湿度領域であっても多量の層間水が放出されることなどが考えられる。混合セメントの場合、ポゾラン反応の進行に伴い層間水の飽和度平衡曲線が変化する可能性も考えられるが、この点については裏付けとなる実験データが見当たらないのが現状である。また、ゲル空隙と層間空隙の比率や同比率の温度依存性変化など設定の仕方によっても、特に高温乾燥時の逸散水量は大きく影響を受けることから、これらを直接的に計測するあるいは観察する基礎実験を今後実施し、現在の設定の妥当性を再検証する必要がある。

なお、今回の提案モデルでは、混和材を含む場合には、普通ポルトランド単体の場合に比べ、個々の空隙の連結性がさらに低下するとの定性的な推察のもと、凝縮水の空間的な偏在を考慮した自由水低減係数 w_{red} を、混和材の種類および反応率を用いて簡易に重み付けした式を採用している(式 5-33)。しかしながら、個々の空隙の連結性に関する重み付けは、本来、セメントクリンカー鉱物および混和材それぞれに由来する水和析出物により構成される空隙構造の物理的状态を反映して設定すべきものである。この点は今後の課題であり、個々の空隙の連結性をより直接的に表現した係数を用いた関数に拡張する必要がある。また、微細構造場における自由水低減係数 w_{red} の考え方を、混和材の反応継続に必要な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との接触しやすさを表現するパラメータである λ_i (式 4.8) にも適用し、混和材反応モデルをさらに発展させる必要性についても今後検討する必要がある。

5.6. まとめ

本章では、第 4 章で高度化した複合水和発熱モデルと、既往の温度依存性モデルについて最適化検討を行った空隙構造形成モデルおよび水分平衡・移動モデルを連成させた解析を行い、既往の研究や第 3 章の実験で得られた圧縮強度、質量変化率等に対する解析精度の検証を行った。その上で、既往の温度依存性モデルの課題点を明らかにし、特に水セメント比配合で過剰に継続する水和反応についてそれを改善する新たな関数を提案した。また、フライアッシュ混合セメントを対象に、ポゾラン反応の進行に伴うゲル生成物性状の変化を考慮した新たな強度発現モデルの提案を行い、その妥当性について検証した。

得られた成果と課題を以下に整理する。

- (1) 第 4 章で高度化した複合水和発熱モデルと、既往の空隙構造形成モデルおよび水分平衡・移動連成モデルを連成させた解析を実施した結果、低水セメント比配合において、常温環境で長期的に水和が継続しすぎること、また、長期常温養生後に高温を負荷した場合に、過剰に水和が進行するという課題が明らかとなった。その要因として、毛細管空隙構造が極めて緻密化した状態での水和反応の進行速度に起因することが推測された。
- (2) そこで、凝縮水の空間的偏在を考慮した自由水低減係数 w_{red} を提案した。 w_{red} をゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率 ϕ 、毛細管空隙中の平均飽和度 S_{cp} 、各混和材の反応率 α の関数として表現することにより、ポルトランドセメントの単体配合および混合セメントに対して、過剰な水和進行に起因していた実験値と解析値の乖離が解消され、解析精度が大幅に向上した。
- (3) フライアッシュ混合セメントを対象に、ポゾラン反応進行に伴う C-S-H ゲルのかさ体積の変化を考慮した圧縮強度発現モデルを提案し、さらに自由水低減係数 w_{red} を考慮することで、種々の配合および環境条件に対し、解析精度が良好であることを確認した。また、本モデルを拡張することにより、高炉スラグ混合セメントでも過剰な水和進行が抑制されるようになり、解析精度が大幅に向上した。
- (4) ただし、混合セメントを対象に設定した各種パラメータは、本章の解析的検討を通じて暫定的に設定したものであり、十分な実験根拠に基づき設定したものではない。したがって、今後、各種パラメータの設定について、直接的に計測するあるいは観察する基礎実験を実施し、その妥当性を再検証する必要がある。

第5章の参考文献

- 1) Maekawa, K., Chaube, R.P. and Kishi, T.: Modelling of concrete performance, E&FN SPON, 1999
- 2) 石田哲也, R.P Chaube, 岸利治, 前川宏一: 任意の乾湿繰り返しを受けるコンクリートの含水状態予測モデル, 土木学会論文集, No.564/V-35, pp.199-209, 1997
- 3) 石田哲也, 前川宏一, 岸利治, 磐田吾郎, 楠原千佳子: 温湿度履歴に関するセメント硬化体中の水分平衡・移動モデルの高度化, 土木学会論文集, No.795/V-68, pp.39-53, 2005
- 4) 磐田吾郎, 石田哲也: 任意の温湿度条件化における無機複合材料の水分平衡特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.515-520, 2003
- 5) 楠原千佳子, 石田哲也, 前川宏一: セメント硬化体中に存在する液状水量の温度依存性と時間効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.579-584, 2004
- 6) 半井健一郎, 石田哲也, 岸利治, 前川宏一: セメント硬化体組織構造の温度依存性に基づく熱力学連成解析の高度化, 土木学会論文集, No.802/V-69, pp.61-78, 2005
- 7) 岸利治, 石田哲也, 前川宏一: 低水セメント比コンクリートの水和発熱速度と空隙内水分平衡との相互依存性, 土木学会論文集, No.690/V-53, pp.45-54, 2001
- 8) Powers, T.C.: The Physical Structure of Portland Cement Paste, The Chemistry of Cement, edited by H.F. Taylor, Academic Press, pp.391-461, 1964
- 9) 半井健一郎: セメント系複合材料-地盤連成系を対象とする多相物理化学モデル, 東京大学学位論文, 2005.9
- 10) 小早川真, 羽原俊祐: フライアッシュのポゾラン反応による硬化体の空隙・組織の変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.97-102, 2001
- 11) 米倉亜州夫, 田中敏嗣: 高炉スラグ微粉末の使用がコンクリートの乾燥収縮およびクリープに及ぼす影響, 高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム, 土木学会, pp.99-106, 1987
- 12) Powers, T.C.: Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, Journal of the American Ceramic Society, Vol.41, No.1, pp.1-6, 1958
- 13) 坂井悦郎, 加藤昌宏, 浅賀喜与志, 大門正機: セメント水和の相組成モデル, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.135-140, 2004
- 14) 五十嵐豪, 丸山一平: 普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の相組成と力学的性質の関係, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, pp.213-222, 2011
- 15) Maruyama, I. and Igarashi, G.: Cement reaction and resultant physical properties of cement paste, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.12, pp.200-213, 2014
- 16) 坂井悦郎, 井元晴丈, 大門正機: 高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.135-140, 2004
- 17) 佐川孝広, 名和豊春: リートベルト法による高炉セメントの水和反応解析, コンクリート工学論文集, Vol.17, No.3, pp.1-11, 2006
- 18) 須田裕哉, 斉藤豪, 佐伯竜彦: 各種セメント硬化体の相組成と圧縮強度に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.159-166, 2012
- 19) 小田部裕一: 複合水和発熱モデルの一般化と水和組織形成に着目した強度発現モデルの開発, 東京大学学位論文, 2005
- 20) 佐川孝広, 石田哲也, Yao Luan, 名和豊春: 高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.3, pp.311-324, 2010
- 21) K. Maekawa, T. Ishida, T. Kishi : Multi-scale modeling of structural concrete, Taylor & Francis, 2009

-
- 22) 木ノ村幸士, 石田哲也: 長期材齢後の高温環境がフライアッシュ混合モルタルの諸物性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.71, pp.161-168, 2017
 - 23) 浅本晋吾: セメント系複合材料のマルチスケール型時間依存構成モデルの高度化と実構造物のひび割れ評価, 東京大学学位論文, 2006
 - 24) 武藤貴彦, 大内雅博: 高温乾燥環境下の自己充てんモルタルの強度発現, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.1223-1228, 2010
 - 25) Cano-Barrita, P.F. de J., Balcom, B.J., Bremner, T.W., MacMillan, M.B. and Langley, W.S.: Moisture distribution in drying ordinary and high performance concrete cured in a simulated hot dry climate, Material and Structures, Vol.37, pp.522-531, 2004
 - 26) Feldman, R.F.: Factors affecting Young's modulus -porosity relation of hydrated Portland cement compacts, Cement and Concrete Research, 1(2), pp.375-386, 1972
 - 27) Pihlajavaara, S.E.: A reviews of some of the main results of a research on the aging phenomena of concrete: effect of moisture conditions on strength, shrinkage and creep of mature concrete, Cement and Concrete Research, 4, pp.761-771, 1974
 - 28) Maruyama, I., Sasano, H., Nishioka, Y. and Igarashi, G.: Strength and Young's modulus change in concrete due to long-term drying and heating up to 90°C, Cement and Concrete Research, Vol.66, pp.48-63, 2014
 - 29) 鎌田知久, 岸利治: セメント硬化体中への液状水浸透に対する抵抗の支配要因に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.691-696, 2017
 - 30) 曾根徳明, 谷川公一, 加藤将裕: フライアッシュ多量置換セメントを用いたコンクリートの諸特性と配合設計に関する一考察, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.738-743, 1996
 - 31) 山本武志, 金津努: フライアッシュのポゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的考察, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.52-65, 2007
 - 32) 須田裕哉: C-S-H の組成と物理的性質の関係に基づいたセメント硬化体の性能評価に関する研究, 新潟大学学位論文, 2013.9
 - 33) Termkhajornkit, P. et al : Influence of Fly Ash Replacement Ratio on Composition of C-S-H gel, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, 2006
 - 34) Saillio, M., Baroghel-Bouney, V. and Pradelle, S. :Various durability aspects of cement pastes and concretes with supplementary cementitious materials, Second International Conference on Concrete Sustainability ICCS16, 14p, Madrid, 2016
 - 35) 皆川浩, 久田真, 榎原彩野ら: コンクリートの電気抵抗率と塩化物イオンの見掛けの拡散係数との関係に関する基礎的研究, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.1, pp.119-131, 2010
 - 36) 菊地道生, 金沢貴良, 斎藤豪, 佐伯竜彦: セメント系硬化体の電気抵抗率とその影響因子に関する検討, セメント・コンクリート論文集, No.66, pp.189-196, 2012
 - 37) Hanehara, S., Tomosawa, F., Kobayakawa, M., Hwang, K. : Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.31-39, 2001
 - 38) 井元晴丈, 花房賢治, 小泉信一, 杉山知巳: C-S-H 系早強剤が高炉セメントを使用したコンクリートの強度発現性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.175-180, 2015
 - 39) 宮原健太, 小田部裕一, 鈴木好幸, 石川伸介: 高炉スラグ微粉末を使用した高強度コンクリートの強度発現に関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.1291-1296, 2017

6. 複合構成モデルとの連成による収縮・クリープ挙動予測の検証

6. 複合構成モデルとの連成による収縮・クリープ挙動予測の検証

6.1. はじめに

本論文では、既往の熱力学連成解析システムに対し、第4章にて複合水和発熱モデルの高度化を行い、さらに第5章にて低水結合材比配合の場合に形成される微細構造場を考慮した水分・平衡移動および空隙構造形成モデルを提案し、これらを連成させた熱力学連成解析システムが種々の配合・環境条件下において、高い予測精度を有することを確認した。

一方、既往の研究において、熱力学連成解析システムから逐次得られる空隙構造やナノからマイクロスケールの空隙に存在する水分状態に応じて収縮駆動力を算定し、骨材とセメント硬化体から構成される二相系の構成則を通じて、収縮駆動力によって生じる時間依存変形を材齢初期から長期に至るまで予測することが可能な複合構成モデルが提案されている^{1),2),3),4)}。本モデルを用いることにより、様々な水結合材比のコンクリートの時間依存変形を、自己・乾燥収縮、基本・乾燥クリープに分離・独立して足し合わせる必要はなく、熱力学環境条件を変えるのみで予測することができ、これまでに実際の傾向を概ね妥当に再現できることが確認されている⁴⁾。

上述するように、熱力学連成解析システムから得られる種々の熱力学的状態量は、時間依存変形を予測する上での基盤となることから、前者の予測精度の向上により時間依存変形の予測精度も向上することが期待される。そこで、本章では、前章までに高度化を行った熱力学連成解析システムと既往の複合構成モデルを連成させた時間依存変形解析を行い、既往の実験結果および高度化前のモデルの解析結果に対し、精度向上をもたらすかどうか検証を行った。本章にて、熱力学的状態量の予測精度向上が、以下に示す複合構成モデルとの連成を通じ、実構造物レベルのマクロな構造応答の予測精度向上に直結することを示すことにより、熱力学連成解析システムの高度化を図った本研究が、実務的にも価値が高い研究であることを示す。

なお、複合構成モデルのうち内在収縮駆動力等については、これまでに当初モデル^{1),2),3)}と再構築モデル⁴⁾との間で主に駆動力発生メカニズムの考え方について見直しが行われている。再構築の結果、広範な水セメント比のセメントペーストおよびコンクリートに対して、封緘条件ならびに乾燥条件（30%RHから95%RH）下での収縮挙動の予測精度が向上することが確認されている⁴⁾。ただし、再構築後の検証は、常温環境下での材齢1年程度までの実験に対してに留まっており、必ずしも超長期や高温環境に対して十分な検証がなされていない。したがって、本章は再構築モデルの追加検証としても実施する意義が大きい。

6.2. マルチスケール型時間依存構成モデルの概要

6.2.1. 骨材—セメント硬化体二相系モデル

収縮駆動力によって発生する収縮ひずみを求めるため、コンクリートに対して骨材とセメント硬化体の二相系の時間依存構成則を用いている^{1),3),5)}。コンクリートを構成する全体システムは、セメント硬化体により取り囲まれた剛な骨材が分散した状態で表現される。骨材については、完全弾性体と仮定して作用応力と剛性に応じて算出される弾性ひずみ（図6-1）に加え³⁾、乾燥に伴う骨材そのものの収縮ひずみ（ ϵ_{dg}^{sh} ）が考慮されている⁵⁾。一方、セメント硬化体については、水和の進行とともに仮想水和殻が増加するSolidification理論に基づくモデル化がなされている⁶⁾（図6-2）。水和に伴う剛性の増加は殻厚の増加、すなわち硬化体体積の増加に関連して与えられるとともに、水和殻自体の固体特性

は固有のものと仮定している。なお、水和殻の数量および増加量については、熱力学連成解析システムから得られる水和率および水和率の増分に応じて規定される。ただし、各水和殻の生成時期は異なることから、各殻は生成履歴に応じた特性を持つ。セメント硬化体の負担応力は、各水和殻が負担する応力の総和として表現される。コンクリートの体積・偏差応力とひずみは、骨材、セメント硬化体の両者の一体性、遷移帯ならびに骨材の自由回転を考慮した複合体として計算される。

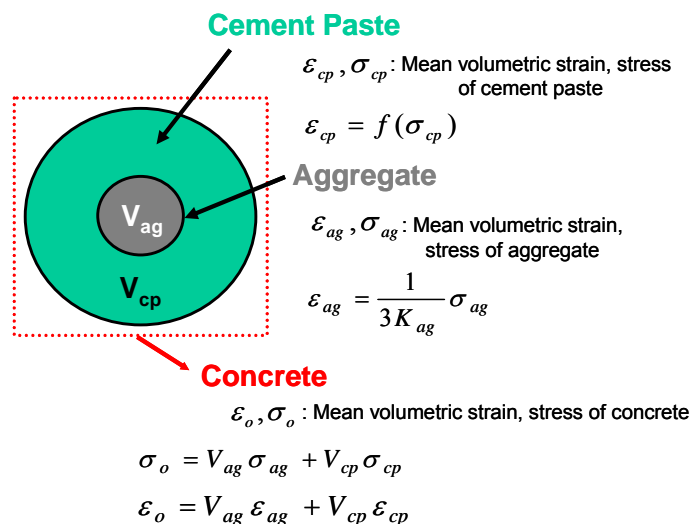


図 6-1 骨材とセメント硬化体の構成則の概念図³⁾

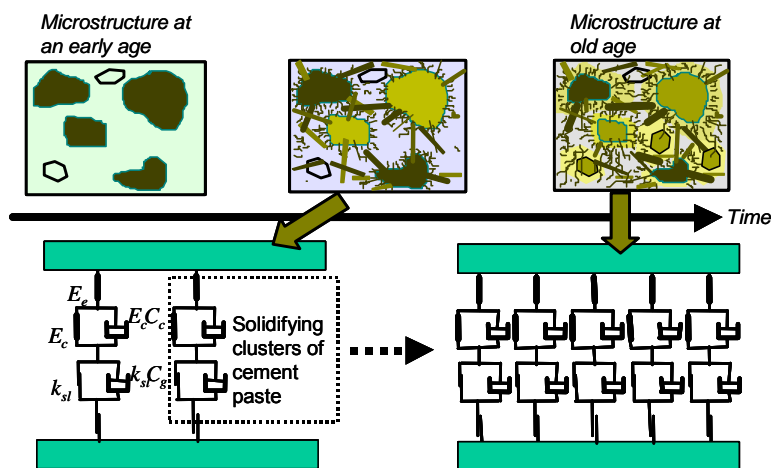


図 6-2 セメント硬化体の仮想水和殻と Aging による仮想水和殻の増加³⁾

6.2.2. 仮想水和殻（クラスター）のレオロジーモデル

仮想水和殻の力学モデルは、熱力学連成解析システムの空隙の定義（図 5-3）に従い、寸法、形態の異なる毛細管空隙、ゲル空隙、層間空隙の各空隙内水分の熱力学的状態量に応じて、時間依存変形を表現している。各空隙の力学モデルは、空隙内水分が作用応力に応じて徐々に滲出するという物理的イメージに準拠したモデル化がなされ、空隙の寸法が小さいほど緩慢な時間依存変形を示すよう、弾性、

粘弾性、粘塑性および塑性応答成分などの時間依存力学特性がモデル化されており、仮想水和殻の全ひずみ ε_{ly} は、以下で表される（図 6-3 および式 6.1）。

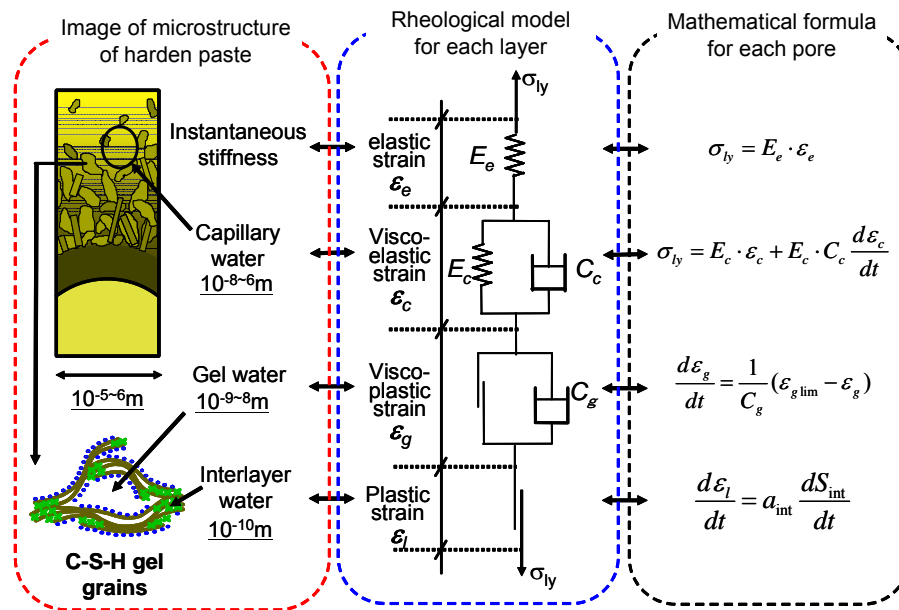


図 6-3 各空隙内水分の熱力学的状態量に応じた仮想水和殻のレオロジーモデル³⁾

$$\varepsilon_{ly} = \varepsilon_e + \varepsilon_c + \varepsilon_g + \varepsilon_l \quad \text{式 6.1}$$

ここで、 ε_e : 瞬間弾性ひずみ、 ε_c : 粘弾性ひずみ、 ε_g : 粘塑性ひずみ、 ε_l : 塑性ひずみである。以下、各項の詳細について解説する。

(1) ゲルおよび毛細管空隙構造の弾性モデル

レオロジーモデルの弾性成分は、形成されるゲル粒子とその集合で形成される毛細管空隙の弾性変形を表すものであり、完全弾性バネを用いて表現している。

$$\sigma_{ly} = E_e \cdot \varepsilon_e \quad \text{式 6.2}$$

ここで、 σ_{ly} : 殻の体積応力[kg/cm²]、 E_e : 弾性バネの体積剛性[kg/cm²]、 ε_e : 瞬間弾性ひずみである。弾性部分の体積剛性 E_e は生成された殻に対応する固体部分の剛性を表し、次式によって、水和による剛性増加が殻の生成に連動して表現される。

$$E_e = \frac{dK_{cp}}{d\psi} \quad \text{式 6.3}$$

ここで、 K_{cp} : セメント硬化体の体積剛性[kg/cm²]、 ψ : 水和度である。

(2) 毛細管空隙構造の粘弾性モデル

レオロジーモデルの弾粘性成分は、毛細管空隙中の水分移動に関連づけられ、生成殻の時間変形の中で可逆変形を表す。毛細管空隙中の水分は比較的大きな空隙 ($10^{-8} \sim 10^{-6} \text{m}$) に存在する水分であることから、持続応力下で相対的に速くかつ可逆的な移動が可能と想定され、短期クリープまたは若材齢のクリープを主に支配する成分と考えられる。構成則を次式に示す。

$$\sigma_{ly} = E_c \cdot \varepsilon_c + E_c \cdot C_c \frac{d\varepsilon_c}{dt} \quad \text{式 6.4}$$

ここで、 σ_{ly} ：殻の体積応力 [kg/cm^2]、 E_c ：弾性バネの体積剛性 [kg/cm^2]、 ε_c ：粘弾性ひずみ、 C_c ：ダッシュポットの粘性係数 [$1/\text{day}$] である。粘弾性部分の体積剛性 E_c [kg/cm^2] は、毛細管空隙構造の時間遅れ変形の収束値を規定することと等価であり、次式で与える²⁾。

$$E_c = a_{ec} \cdot E_e \cdot f_{ec} \left((S_{cap}) \right) \quad \text{式 6.5}$$

$$a_{ec} = 3, f_{ec} = 0.5 \cdot (1 + S_{cap}^2)$$

ここで、 a_{ec} ：定数 [$1/\text{day}$]、 S_{cap} ：時刻 t における毛細管空隙の飽和度である。遅れ可逆変形の終局値と瞬間弾性変形の比率に関する実験結果に基づき、ここでは $a_{ec}=3.0$ と仮定している。関数 f_{ec} は、毛細管空隙の水分平衡状態が体積剛性 E_c に及ぼす影響を表す指標である。毛細管空隙の飽和度が小さくなると、応力を負担する水分量が少なくなるため遅れ終局変形は大きい、つまり、乾燥したコンクリートの弾性剛性は湿潤と比較して小さくなることを表現している。

粘弾性部分の粘性に関わる係数 C_c は熱力学連成解析システムから受け渡される毛細管空隙の状態量（飽和度、空隙構造、水の粘性）より、次のように規定している。

$$C_c = a_{cc} \cdot \beta_S^c(S_{cap}) \cdot \beta_T(\eta(T)) \cdot \beta_r^c(B_{cap})$$

$$a_{cc} = 4.32 \times 10^{-3}$$

$$\beta_S^c = -3.75 \times S_{cap}^3 + 5.7 \times S_{cap}^2 - 1.2 \times S_{cap} + 0.075$$

$$\beta_T = 10 + \eta(T) \quad \text{式 6.6}$$

$$\beta_r^c = B_{cap}/10^6, \quad (\text{if } \beta_r^c < 1, \beta_r^c = 1),$$

$$\eta = \eta_i \cdot \exp\left(\frac{G_e}{RT}\right) / \eta_i^{295K}$$

ここで、 a_{cc} ：定数 [$1/\text{day}$]、 η ：無次元化した微細空隙中の液状水の粘性、 η_i ：非理想状態下の液状水の粘性 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]、 G_e ：非理想条件下において液状水流れに要する付加的 Gibbs エネルギー [J/mol]、 R ：気体定数 [J/mol/K]、 T ：温度 [K]、 η_i^{295K} ：温度 $T=295\text{K}$ に対する非理想条件下における液状水の粘性 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]、 B_{cap} ：時刻 t における毛細管空隙構造の関数形状を決定するパラメータ [$1/\text{m}$] で、 $1/B_{cap}$ が毛細管空隙の代表半径に相当する。

空隙中の液状水の粘性 η が大きいほど、また水和の進行により毛細管空隙が緻密になる (B_{cap} が大きくなる) ほど、ダッシュポットの粘性は大きくなる。一方、毛細管空隙が凝縮水で満たされている場

合，周辺空隙への滲出は容易ではないと考えられることから，飽和度が高いほどダッシュポットの粘性も大きくなる。なお，絶乾状態では時間依存変形が瞬時に終了し，瞬間ひずみ以降の遅れひずみが零となる。これは実現象と対応している。

(3) ゲル空隙構造の粘塑性モデル

レオロジーモデルの粘塑性成分は，ゲル空隙中の水分移動に関連づけられ，塑性スライダーとダッシュポットから構成される。ゲル空隙 ($10^{-9} \sim 10^{-8} \text{m}$) 中の水分移動は相対的に遅く，長期間にわたって持続する。また，ゲル空隙表面は大きな表面エネルギーを有するため，一旦変形を経験したゲル空隙は回復しにくいことから，不可逆性のモデルを仮定している。構成則を次式に示す。

$$\frac{d\varepsilon_g}{dt} = \frac{1}{C_g} \cdot (\varepsilon_{glim} - \varepsilon_{g,eq})$$

$$\varepsilon_{g,eq} = \max\left(\frac{W}{\sigma_{ly}}, \varepsilon_g\right) \quad (\text{when } \sigma_{ly} > 0)$$

$$\varepsilon_{g,eq} = \min\left(\frac{W}{\sigma_{ly}}, \varepsilon_g\right) \quad (\text{when } \sigma_{ly} < 0)$$

$$W_g = \int_0^{\varepsilon_g} \sigma_{ly} d\varepsilon_g$$

式 6.7

ここで， ε_g ：粘塑性ひずみ， ε_{glim} ：粘塑性変形の収束値， $\varepsilon_{g,eq}$ ：等価粘塑性ひずみ， C_g ：ダッシュポットの粘性係数[1/day]である。朱ら¹⁾が提案した当初の粘塑性モデルでは，ゲル空隙水に起因するクリープ変化率は，応力履歴によらず時刻 t における粘塑性ひずみ ε_g に比例して（つまり，常に $\varepsilon_{g,eq} = \varepsilon_g$ として）一義的に規定していた。これに対し，浅本ら²⁾は，クリープ変化率に，応力履歴依存性があることに着目してモデル化し（図 6-4），時刻 t までに受けた最大の等価粘塑性ひずみに比例するように当初の提案モデルを修正した（式 6.7）。

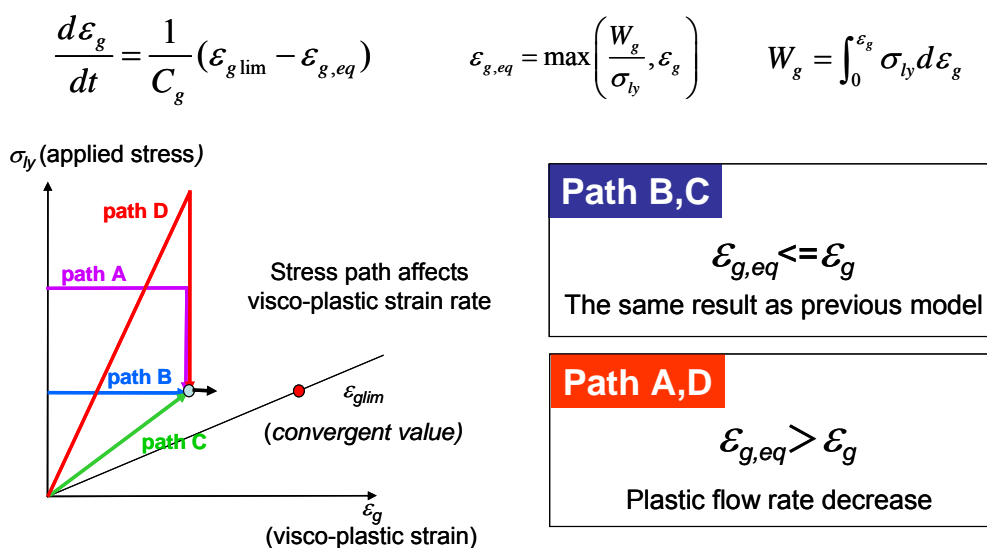


図 6-4 ゲル空隙の粘塑性モデルの応力履歴依存性²⁾

また、係数 C_g は粘弾性成分と同じく、熱力学的状態量から得られるゲル空隙の水分移動特性をパラメータとして規定している。朱ら¹⁾が提案した当初の粘塑性モデルでは、ゲル空隙を空隙径によって区別せず C_g を簡易に定式化していた。これに対し、浅本ら²⁾は、空隙径の非常に小さいゲル空隙では、厳しい環境に曝されない限り水分が逸散しないことを考慮し、ゲル空隙を一般的な温湿度環境で水分逸散を生じるゲル空隙 L ($r > 1.5\text{nm}$) と、微小なゲル空隙であるゲル空隙 S ($r \leq 1.5\text{nm}$) に細分化して、両者の粘塑性ひずみを独立して加算する形に当初の提案モデルを修正した (図 6-5)。これにより解析精度が向上することを確認している²⁾。

• Gel pore-L

$$C_{gL} = a_{cgL} \cdot \beta_S^g(S_{gel}(r > 1.5\text{nm})) \cdot \beta_T(\eta(T))$$

$$a_{cgL} = 0.864$$

$$\beta_S^g = 1.0 \times S_{gel}$$

式 6.8

• Gel pore-S

$$C_{gS} = a_{cgS} \cdot \beta_S^g(S_{gel}(r \leq 1.5\text{nm})) \cdot \beta_T(\eta(T))$$

$$a_{cgS} = 25.9$$

$$\beta_S^g = 1.0 \times S_{gel}$$

式 6.9

ここで、 a_{cgL} および a_{cgS} : ゲル空隙 L およびゲル空隙 S に関する定数[1/day], S_{gel} : 時刻 t におけるゲル空隙の飽和度である。なお、空隙中の液状水の粘性 η に関する考え方は、毛細管空隙構造に関連づけられた粘弾性成分と基本的に同じである。

ゲル空隙 L の定数 a_{cgL} は、毛細管空隙構造の変形挙動と比べ微細空間中のゲル空隙水に起因するクリープ変化率が小さいことを考慮し、 a_{cc} ($=4.3 \times 10^{-3}$) より相対的に大きな値を仮定している。この値は朱らの当初モデルの設定¹⁾と同じである。一方、ゲル空隙 S の定数 a_{cgS} は、ゲル空隙 S のクリープ変化率への寄与が極めて小さいことを想定して、 a_{cgL} ($=0.864$) の 30 倍である 25.9 を仮定している。

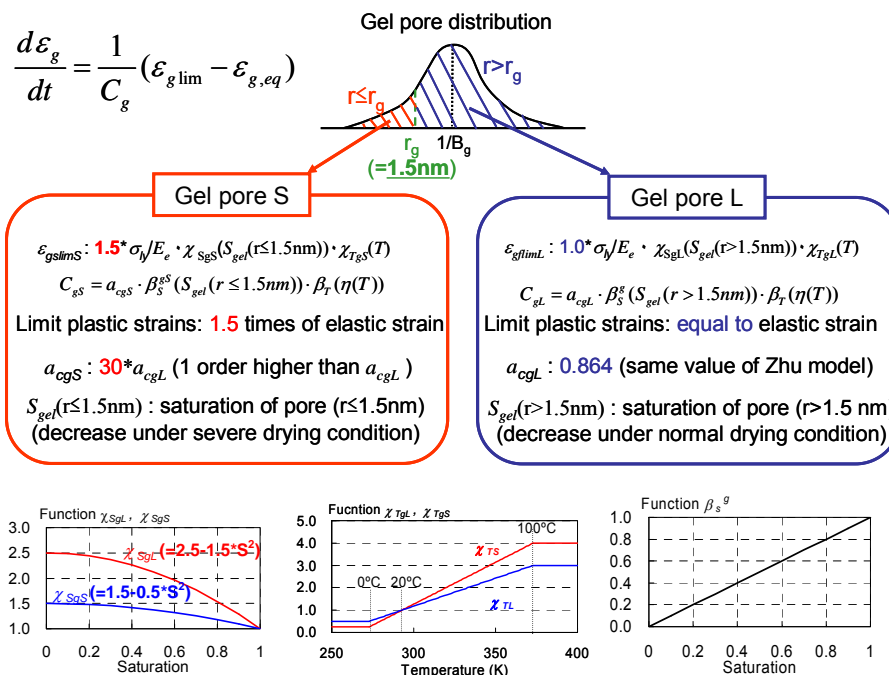


図 6-5 ゲル空隙 S およびゲル空隙 L の粘弾性モデル²⁾

また、粘塑性ひずみ ε_g の収束値 ε_{glim} は、殻への作用応力とゲル空隙の飽和度、温度に関連するとして、次式のとおり仮定している。ゲル空隙が水分で飽和している場合、高応力が载荷されてもクリープ変形は小さく、逆に乾燥状態では、ゲル変形の余地が増加することを反映して、塑性収束値が大きくなることが表現される。

• Gel pore-L

$$\begin{aligned}\varepsilon_{glimL} &= \varepsilon_{glimL}^{linear}(\sigma_{ly}, S_{gel}, T) \cdot x_{non}(\varepsilon_{glim}^{linear}) \\ \varepsilon_{glimL}^{linear} &= \left(\frac{\sigma_{ly}}{E_e}\right) \cdot x_{SgL}(S_{gel} > 1.5nm) \cdot x_{TgL}(T)\end{aligned}\tag{式 6.10}$$

• Gel pore-S

$$\begin{aligned}\varepsilon_{glimS} &= \varepsilon_{glimS}^{linear}(\sigma_{ly}, S_{gel}, T) \cdot x_{non}(\varepsilon_{glim}^{linear}) \\ \varepsilon_{glimS}^{linear} &= 1.5 \cdot \left(\frac{\sigma_{ly}}{E_e}\right) \cdot x_{SgS}(S_{gel} \leq 1.5nm) \cdot x_{TgS}(T)\end{aligned}\tag{式 6.11}$$

ここで、 x_{non} は作用応力に起因する非線形性を考慮した関数であり、式 6.12 で表される。本関数は、セメント硬化体単独での応力-ひずみ関係を参考に、圧縮ひずみで 2000μ を超えたあたりから非線形性が現れる関数としている。乾燥を受けない基本クリープや乾燥のみを受ける収縮ひずみでは、非線形性が現れる状態には至らないが、高温-乾燥-持続応力などの要因が重なると、この非線形性が解析結果に影響を及ぼす。

$$x_{non} = \exp\left(0.2 \cdot \left(\frac{abs(\varepsilon_{glim}^{linear})}{2.0 \times 10^{-3}}\right) - 1\right) \quad (if \ x_{non} < 1, x_{non} = 1)\tag{式 6.12}$$

関数 x_{SgL} および x_{SgS} は、ゲル空隙 L およびゲル空隙 S の飽和状態が塑性収束値 ε_{glim} に及ぼす影響を表現した関数である。関数 x_{TgL} および x_{TgS} は、ゲル空隙 L およびゲル空隙 S について、温度上昇による水分子の Gibbs 自由エネルギーの増加に伴いゲル空隙の塑性滑りが加速されることを考慮した関数である (図 6-5)。

(4) 層間空隙構造の塑性モデル

レオロジーモデルの塑性応答成分は、層間空隙中の水分移動に関連づけられ、作用応力には連動せず、層間水の移動や逸散という熱力学的状態量のみに関連するシンプルな構成則としている。

$$\frac{d\varepsilon_l}{dt} = E_l \cdot \phi_{int} \cdot \frac{dS_{int}}{dt}\tag{式 6.13}$$

ここで、 ε_l : 塑性ひずみ、 E_l : 単位層間空隙量当たりの塑性ひずみ、 ϕ_{int} : 層間空隙量、 S_{int} : 時刻 t における層間水の飽和度である。なお、 E_l は、層間空隙の飽和度と塑性ひずみの関係を求めた既往の実験事実に基づき、 $E_l = 1.22 \times 10^4 [\mu]$ と規定している²⁾。

なお、厳しい乾燥に曝され S_{int} が変化する場合には、この塑性応答成分が全体の時間依存変形に影響を及ぼすが、一般的な環境条件においてはその影響は極めて小さい。

6.2.3. 水和収縮の寄与および内在収縮駆動力

セメント硬化体中の空隙内水分の熱力学的状態量に応じて算定される内在収縮駆動力を中心に、既往の研究において、当初モデル^{1),2),3)}と再構築モデル⁴⁾との間で駆動力発生メカニズム等のモデル化について見直しが行われている。この見直しでは、当初モデルを用いた場合、水セメント比の低下に応じて乾燥収縮量が著しく減少するという既往実験の傾向を再現できておらず、収縮量を過大評価していることから、内在収縮駆動力についてモデルの高度化が図られた。さらに、低水セメント比配合で極若材齢時の自己収縮ひずみを過小評価していることに着目し、自己収縮発現に対する水和収縮分を考慮することにより、予測精度の向上が図られている⁴⁾。

本項では、後述する6.3節の既往の実験結果との比較検証解析にて、当初モデルおよび再構築後モデルを用いた両方の結果を提示するため、両モデルの違いについて概説する。なお、内在収縮駆動力以外の部分（すなわち6.2.1および6.2.2の部分）については、両モデル共通である。

(1) 当初モデル

当初モデルでは、セメント硬化体の空隙構造中に内在する収縮駆動力として、微細空隙に存在する水分形態（凝縮水および吸着水）に応じて二つの異なる駆動機構を仮定した。

比較的大きな空隙に存在する凝縮水に関わるものとして毛細管張力を考慮し、さらに、乾燥の進行とともに空隙表面の吸着水の離脱によってゲル粒子の固体表面エネルギーが増加するという仮設に基づき、次式のようにセメント硬化体中の内在収縮駆動力 σ_s を表現している。

$$\sigma_s = \sigma_{sc} + \sigma_{sd} \quad \text{式 6.14}$$

ここで、 σ_{sc} ：凝縮水の圧力降下に関わる収縮力（毛細管張力）、 σ_{sd} ：吸着水の脱着に関わる収縮力である。

毛細管張力 σ_{sc} は気液平衡界面に形成されるメニスカスによって生じるものであり、次式のように間隙水圧 P_l によって励起されると考えられる。高湿度域でのコンクリートの体積収縮は、主にこの機構により生じる。

$$\sigma_{sc} = \beta \cdot P_l = \frac{\phi_{cp} \cdot S_{cp} + \phi_{gl} \cdot S_{gl}}{\phi_{cp} + \phi_{gl}} \cdot P_l \quad \text{式 6.15}$$

ここで、 β ：毛細管張力が作用する部分を表す有効係数、 ϕ_{cp} ：毛細管空隙率、 ϕ_{gl} ：ゲル空隙率、 S_{cp} ：毛細管空隙の飽和度、 S_{gl} ：ゲル空隙の飽和度である。 β は毛細管空隙とゲル空隙の平均飽和度に相当することから、毛細管空隙およびゲル空隙に存在するすべての凝縮水が毛細管張力に起因する収縮力に寄与すると仮定している。なお、間隙水圧 P_l はLaplace式とKelvin式によって、次式により与えられる。これらの諸量はいずれも熱力学連成解析システムから得られ、駆動力の算定に用いられる。

$$P_l = -\frac{\rho_l RT}{M_w} \cdot \ln(h) \quad \text{式 6.16}$$

ここで、 ρ_l ：液状水密度[kg/m³]、 R ：気体定数[J/mol.K]、 T ：絶対温度、 M_w ：水の分子量[kg/mol]、 h ：空隙中の凝縮水と平衡する水蒸気相対湿度である。

一方、乾燥が進行すると凝縮水が徐々に失われるのみならず、空隙内の相対湿度が 30%程度以下まで低下すると空隙中の吸着水が離脱するとの指摘がある^{7),8)}。そこで、低湿度領域では、吸着水で覆われていないゲル粒子の表面積が増加することで、ゲル粒子の固体分子の相互作用力 (Van der Waals 力) により固体の表面エネルギーが増加し、セメント硬化体の体積収縮をもたらすとの仮定に基づき、吸着水の離脱に関する収縮力を、次式のように定式化している。

$$\sigma_{sd} = S_{sd} \cdot \gamma_{gl} \quad \text{式 6.17}$$

ここで、 γ_{gl} :ゲル粒子の表面張力 (350mN/m と仮定⁹⁾)、 S_{sd} :表面張力の分布密度関数[1/m]である。なお、 S_{sd} は、ゲル空隙壁面の総比表面積と相対湿度に関する吸着層の熱力学関数 $f(h)$ により、次式で計算される。

$$S_{sd} = f(h) \cdot S_{pore} \quad \text{式 6.18}$$

ここで、 h :相対湿度、 S_{pore} :ゲル空隙の単位体積あたりの比表面積[1/m]である。関数 $f(h)$ は、B.E.T理論に基づき次式により求められる。空隙壁面に吸着水が存在せず、ゲル生成物の表面張力が作用する表面積が最大の場合に $f(h)=1.0$ と定義され、一方で空隙壁面に捕捉された吸着水分子が飽和状態にある場合には、 $f(h)=0.0$ と定義されている。

$$f(h) = \frac{V_m - V_1}{V_m} = \frac{1 - h/h_m}{1 - h/h_m + 15h} \quad \text{式 6.19}$$

ここで、 V_m :完全飽和した吸着水層の体積、 V_1 :空隙壁面最近傍に吸着した第一層の体積である。

(2) 再構築モデル

a. 水和収縮寄与分の導入

既往の実験結果と比較して、当初モデルでは水和収縮によってもたらされると予想される巨視的な自己収縮の成分が考慮されていなかったために、材齢初期の自己収縮を過小評価していた可能性があるとの考察に基づき、再構築後のモデルでは、セメント粒子の平均的な分散状況に立脚した自己収縮に寄与する水和収縮の成分を新たに導入している⁴⁾。低水セメント比配合では、セメント粒子の平均間隔が小さいため、互いに接触するセメント粒子の存在や、生成される水和生成物が材齢初期の段階で相互に連結することが考えられ、それらが相互に引き合うことでセメント硬化体全体の体積収縮をもたらすとの仮説に基づき、次式により表現している。

$$\varepsilon_{ch} = \nu_{ch} \cdot f(\delta_m) \quad \text{式 6.20}$$

ここで、 ε_{ch} :水和収縮に起因する自己収縮、 ν_{ch} :水和収縮、 δ_m :空隙構造形成モデルから算定されるセメント粒子の外部析出層の最大厚さであり、使用する結合材の平均粒径およびブレン値より求められる³⁾。 $f(\delta_m)$:粒子の平均間隔をパラメータとした自己収縮に対する水和収縮の寄与分である。なお、水和収縮は次式により求められる。

$$v_{ch} = W_{ch}/(1/\rho_l - 1/\rho_{ch})$$

式 6.21

ここで、 W_{ch} ：単位コンクリート体積あたりの結合水量、 ρ_l ：液状水の密度、 ρ_{ch} ：結合水の密度 ($1.25 \times 10^3 \text{kg/m}^3$) である。また、 $f(\delta_m)$ については、種々の感度解析を通じて、次式のように規定している。

$$f(\delta_m) = 0.045 \cdot \exp(-a \cdot \delta_m^b)$$

式 6.22

ここで、 a 、 b は、 1.2×10^4 および6.0の一定値である。式 6.22 より、水セメント比が50%以上の場合には $f(\delta_m)$ がほぼ零となるのに対し、低水セメント比の場合には $f(\delta_m)$ が大きな値となる。その結果、式 6.20 より、低水セメント比配合では、水和収縮に起因する自己収縮が大きく現れる。

b. 収縮駆動力の再構築

ゲル空隙は毛細管空隙よりも微小な空間であるため、内部に存在する水分の物理的特性は大きく異なること、さらに、低水セメント比のコンクリートでは、既往の実験結果と比較して、収縮駆動力である毛細管張力を過大評価している可能性があるとの考察に基づき、収縮駆動力の再構築が行われた。当初モデルでは、微細な空間に存在する凝縮水も毛細管張力の発生機構として考慮したことが収縮量の乖離をもたらす要因になっていると考え、大きい寸法の空隙には毛細管張力を、小さい寸法の空隙には分離圧説^{10),11)}を適用した収縮駆動力を再構築している⁴⁾。概念図を図 6-6 に示す。本モデルでは、毛細管張力と分離圧の各々の機構が卓越する境界の空隙半径を r_{br} と仮定し、 r_{br} より大きな空隙（空隙 L 群）には毛細管張力が駆動力として作用し、 r_{br} より小さな空隙（空隙 S 群）には分離圧の減少によって収縮駆動力が発生すると仮定している。なお、 r_c は吸着水層厚さで補正した気液界面の存在する空隙半径であり、相対湿度をもとに算定される。相対湿度が高く空隙 S 群が飽和している（図 6-6 の上段）場合、収縮駆動力は空隙 L 群の毛細管張力のみで起因するのに対し、相対湿度が低下すると、空隙 L 群の毛細管張力に加え、空隙 S 群の分離圧の減少による収縮駆動力が発生する。ここで、境界空隙半径 r_{br} は、感度解析を通じて 10nm と仮定している。

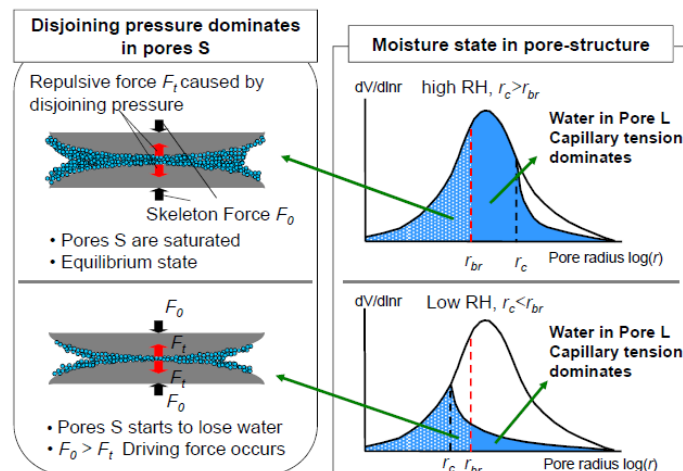


図 6-6 空隙径の異なる空隙に発生する収縮駆動力の概念図⁴⁾

毛細管張力に起因する収縮駆動力 σ_{sc} は、次式で表現される。

$$\sigma_{sc} = A \cdot V_L \cdot P_1 = A \cdot (V_{cpL} + V_{glL}) \cdot P_1 \quad \text{式 6.23}$$

ここで、 V_L ：空隙 L 群（空隙率 ϕ_L ）に存在する水分量[m³/m³]、 V_{cpL} ：毛細管空隙において空隙 L 群中（半径 r_{br} 以上の空隙中）に存在する水分量[m³/m³]、 V_{glL} ：ゲル空隙において空隙 L 群中（半径 r_{br} 以上の空隙中）に存在する水分量[m³/m³]、 A ：定数 8.0 である。

一方、空隙 S 群において発生する収縮駆動力 σ_{sd} は、次式で表現される。

$$\sigma_{sd} = \phi_s \cdot \frac{\int_{r_{min}}^{r_{br}} \Pi(2r) dx - \int_{r_c}^{r_{br}} f_r \cdot \Pi(2r) dx}{x_0} \quad \text{式 6.24}$$

$$\Pi(2r) = K \cdot \exp(-2r/\lambda) \quad \text{式 6.25}$$

ここで、 ϕ_s ：空隙 S 群の空隙率、 x_0 ：空隙 S 群の総面積、 $\Pi(2r)$ ：式 6.25 により求められる半径 r の空隙に作用する分離圧、 dx ：任意の半径 r における空隙表面積の増分である。 K ：材料固有の分離圧強度[MPa]、 λ ：分離圧の減衰長[m]であり、ここでは $K=3000$ [MPa]、 $\lambda=10$ [nm]を仮定している。

最終的に全収縮駆動力 σ_s は、毛細管張力に起因する駆動力 σ_{sc} と分離圧の低下に起因して生じる駆動力 σ_{sd} の和として次式で表される。

$$\sigma_s = \sigma_{sc} + \sigma_{sd} \quad \text{式 6.26}$$

6.2.4. セメント硬化体に生じる全体体積応力

セメント硬化体に生じる全体体積応力は σ_{cp} は、次式により求められる。

$$\sigma_{cp} = \sigma'_{cp} + \sigma_s = \sigma'_{cp} + (\sigma_{sc} + \sigma_{sd}) \quad \text{式 6.27}$$

ここで、 σ'_{cp} ：セメント硬化体の skeleton 部分に生じる体積応力、 σ_s ：セメント硬化体の微細空隙構造中に生じる収縮力であり、凝縮水の圧力降下に関わる収縮力 σ_{sc} および吸着水の脱着（もしくは分離圧の低下）に関わる収縮力 σ_{sd} の和である。

このように skeleton 部分に生じる体積応力と空隙内水分の熱力学的状態量に応じて得られる内在応力の和を、セメント硬化体の時間依存変形に対する駆動力とみなすことにより、自己・乾燥収縮や基本・乾燥クリープに分類する必要なく、セメント硬化体に関するすべての時間依存変形を統一的に評価することが可能である。

6.3. 収縮・クリープ挙動予測の検証

本節では、前章までに高度化を行った熱力学連成解析システムと既往の複合構成モデルを連成させた時間依存変形解析を行い、既往の実験結果および高度化前の連成解析結果に対し、精度向上をもたらすかどうか検証を行う。

前述したように、複合構成モデルのうち内在収縮駆動力については、毛細管張力と表面エネルギー説に基づく当初モデルと、毛細管張力と分離圧説に基づく再構築モデルが提案されている。当初モデルについては、常温および高温環境において、封緘時、乾燥時、乾燥から封緘等の境界条件の変化に対し、実際の時間依存変形の傾向を概ね妥当に再現できることが確認されている²⁾。一方、再構築モデルを用いた場合、当初モデルに比べ、広範な水セメント比に対し常温環境での収縮挙動の予測精度が向上することが確認されている⁴⁾。しかし、長期曝露や高温環境下、また境界条件の変化に対し、必ずしも十分な検証がなされていないのが現状である。そこで、表 6-1 に示す各種モデルを組み合わせた連成解析を実施し、結果を比較検証することとした。ここでは、熱力学連成解析システムの高度化および内在収縮駆動力の再構築に伴う影響がより顕著に現れると考えられる低水セメント比配合を中心に、常温下での長期実験、高温環境下での実験ならびに短期収縮（自己収縮）に焦点を当てた実験を対象として検証を行った。

以下、Original モデルの解析結果は、浅本の既往解析結果²⁾をそのまま引用した。また、高度化モデル 1 および 2 の解析条件（配合、使用材料、供試体寸法、養生条件・温湿度環境条件、解析時間ステップ）は、Original モデルと同一の設定としており、実験と同様の条件を与えたものである。

ただし、熱力学連成解析システムの高度化に伴い、低水セメント比配合において空隙構造が極めて緻密化した微細構造場では、使用可能な自由水が制限されることによって水和が停滞し、その結果自由水の消費が抑制されることから、既往モデルに比べ微細なゲル空隙中および層間空隙中の水分逸散が抑制されると考えられる。したがって、ゲル空隙 S のダッシュポットの粘性係数 C_{gs} の大きさに寄与する定数 a_{cgs} を従来の $1/2$ ($=13.0$) に、層間空隙の飽和度変化による塑性ひずみ ϵ_l の変化の大きさに寄与する単位層間空隙当たりの塑性ひずみ E_l を従来の 3 倍 ($=3.66 \times 10^4 [\mu]$) に修正した。これらは、いずれも以下の解析を通じて決定した値である。なお、 a_{cgs} および E_l の両係数の変更は、厳しい乾燥に曝される場合の解析結果には影響するが、常温で中～高湿度環境など一般的な環境下での解析結果に対してはほとんど影響を及ぼさない。

表 6-1 熱力学—複合構成モデル連成解析の実施ケース

連成解析の実施ケースの呼称	熱力学連成解析システム	複合構成モデル
Original モデル ²⁾	既往モデル	当初モデル
高度化モデル 1	高度化モデル	再構築モデル (水和収縮寄与分のみ導入)
高度化モデル 2	高度化モデル	再構築モデル (水和収縮寄与分の導入+収縮駆動力の再構築)

6.3.1. 常温環境での収縮・クリープ

(1) 基本クリープ

水分逸散が生じない封緘状態で一定の一軸圧縮応力を作用させた基本クリープの検証結果を図 6-7 に示す。解析モデル間での相違は小さく、いずれの解析モデルにおいても、基本クリープの実験結果を概ね再現できることが確認できる。ただし、解析ではいずれも載荷後 100 日以降にクリープの増加が見られ、実験の傾向とやや乖離している。ここでは、水セメント比 38% の実験を対象に検証を実施しており、解析では長期材齢での自己乾燥の影響を過大評価している可能性が考えられる。

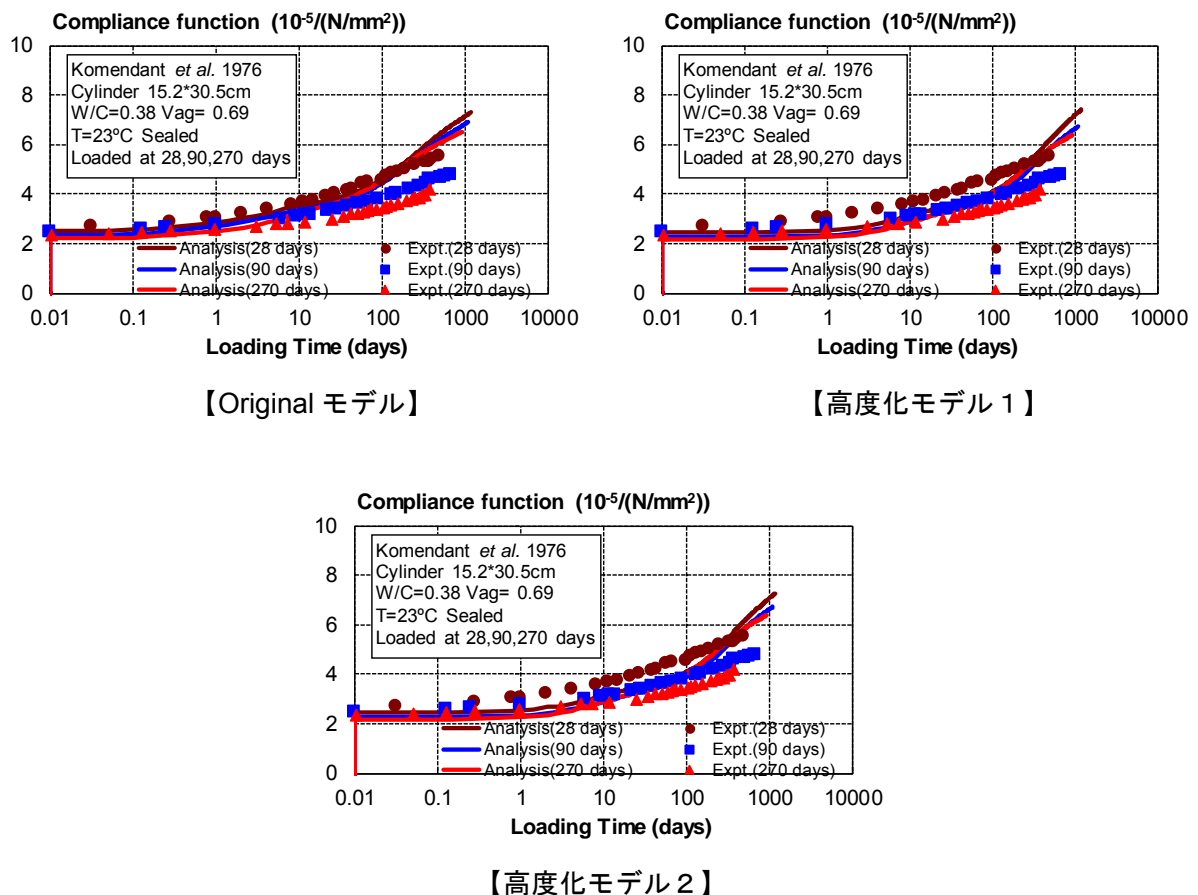
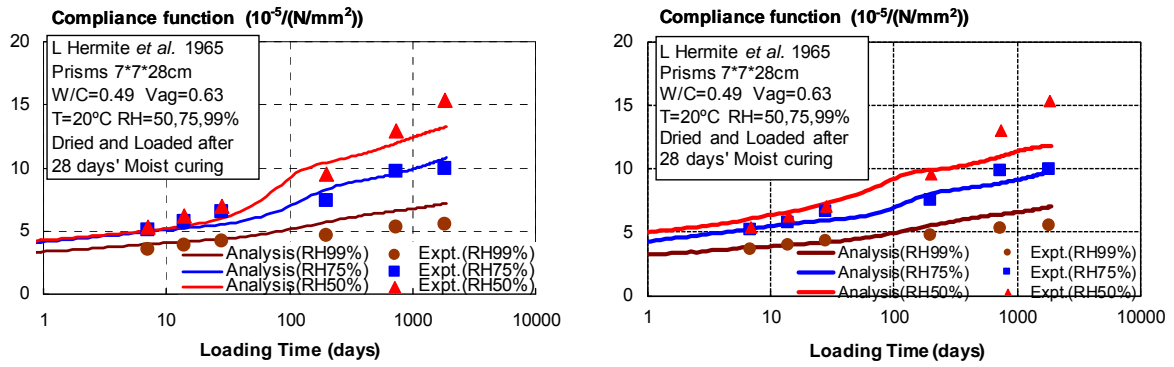


図 6-7 基本クリープに関する検証 [Komendant, 1976]¹²⁾

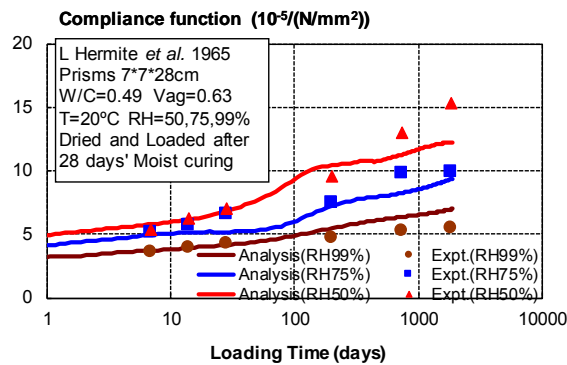
(2) 乾燥クリープ

解析では、湿度一定環境下で水分逸散を許容し、一定応力条件下と無応力条件下での時間一ひずみ関係をそれぞれ求め、前者から後者を差し引いたものを乾燥クリープとして算定した。検証結果を図 6-8 に示す。いずれの解析モデルにおいても、長期に及ぶ緩やかな乾燥クリープの進行を精度よく再現できることが確認できる。



【Original モデル】

【高度化モデル 1】

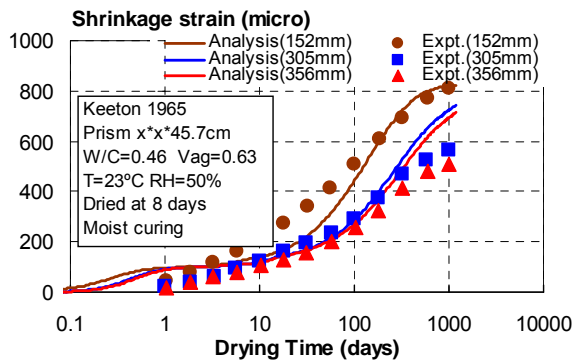


【高度化モデル 2】

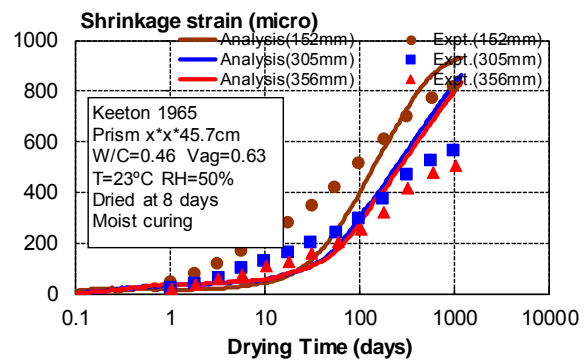
図 6-8 乾燥クリープに関する検証 [L'Hermite 1965]¹³⁾

(3) 収縮

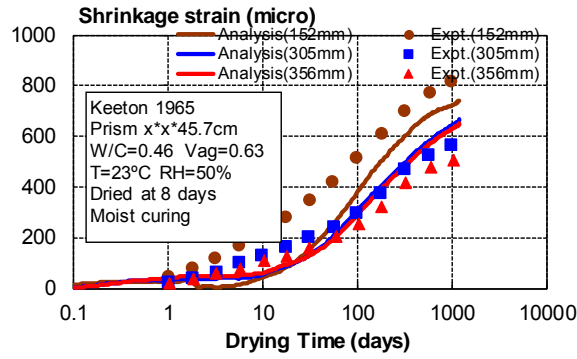
外部応力の作用がない乾燥状態下での長期収縮に関する検証結果を図 6-9 に示す。乾燥材齢の経過に応じて多少の大小の違いはあるが、いずれの解析モデルにおいても、長期乾燥収縮の実験結果を概ね再現できることが確認できる。



【Original モデル】



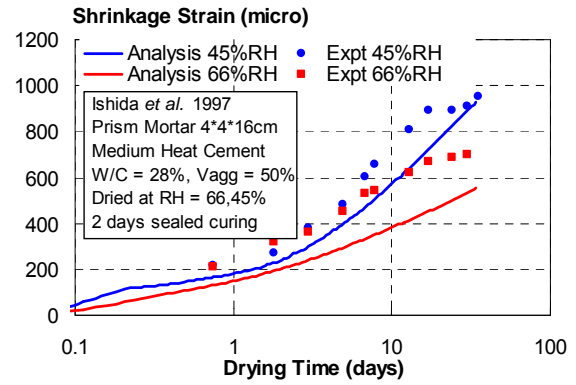
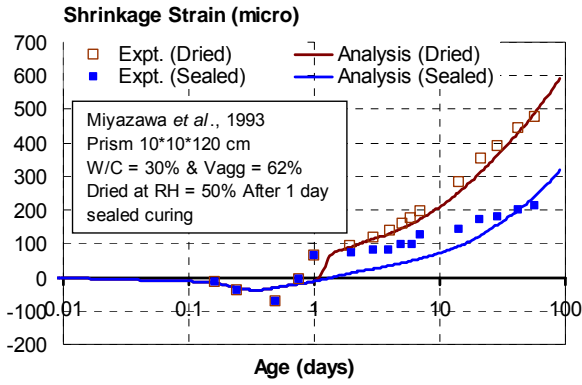
【高度化モデル 1】



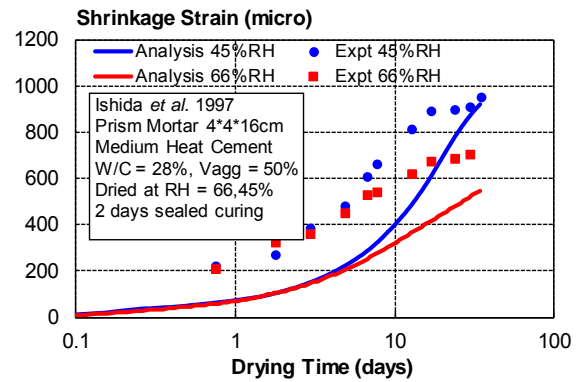
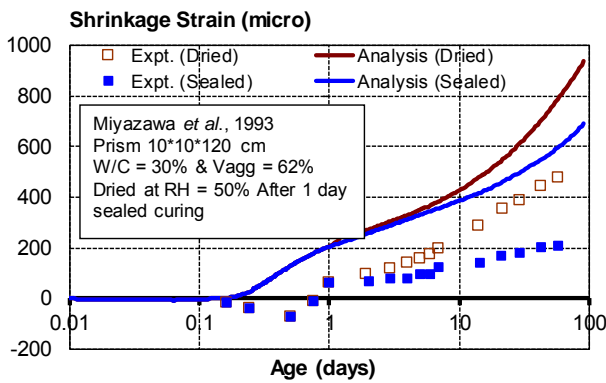
【高度化モデル 2】

図 6-9 長期乾燥収縮に関する検証 [Keeton, 1965]¹⁴⁾

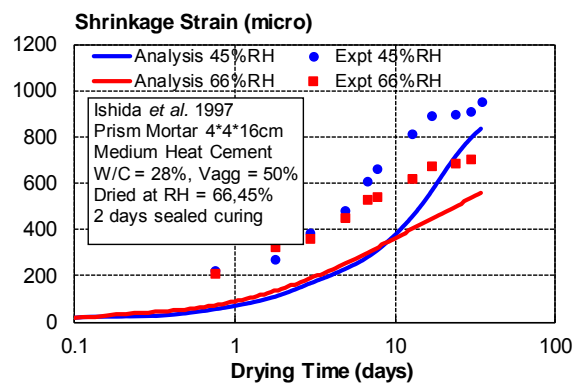
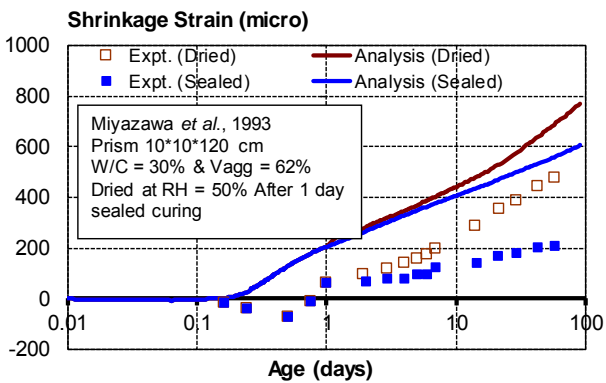
一方、図 6-10 は、自己収縮を含む短期乾燥収縮に関する検証結果である。実験と比較して、高度化モデル 1 と 2 では、左図では極若材齢時の自己収縮を過大評価、右図では過小評価している。なお、両実験の W/C はほぼ同等であるが、(a)の実験は普通ポルトランドセメントを、(b)の実験は中庸熱ポルトランドセメントを使用している。高度化モデル 1 と 2 で実験との乖離傾向は同じであることから、乖離は収縮駆動力の再構築の影響ではなく、熱力学連成解析システムの高度化と水和収縮分の導入に起因すると考えられる。特に材齢数日以内の極初期材齢で大きく乖離していることから、水和収縮分の導入に起因する可能性が高い。普通ポルトランドセメントを用いた(a)では中庸熱ポルトランドセメントを用いた(b)より水和が速いため、水和収縮分の導入によって初期材齢で自己収縮の増加が顕著に現れると考えられる。一方、(b)では当初モデルよりも材齢初期での収縮ひずみが低下しているが、これは熱力学連成解析システムの高度化において、 C_2S の基準発熱速度を既往モデルの 1/10 に修正した影響 (4.3.2 参照) が大きいと考えられる。 C_2S の組成比が大きい中庸熱ポルトランドセメントでは、Original モデルに比べ水和が遅れることから、初期材齢での自己収縮が低下したと推測される。したがって、今後、粒子の平均間隔をパラメータとした自己収縮に対する水和収縮の寄与分を表現する関数 $f(\delta_m)$ (式 6.20) を微修正することなどにより精度を改善する必要がある。



【Original モデル】



【高度化モデル 1】



【高度化モデル 2】

(a) [Miyazawa et al, 1993]¹⁵⁾

(b) [Ishida et al, 1997]

図 6-10 自己収縮を含む短期収縮に関する検証

6.3.2. 高温環境での収縮・クリープ

(1) 基本クリープ

高温環境下における基本クリープの検証結果を図 6-11 に示す。当初モデルに比べ、高度化モデル 1 と 2 では、高温環境での予測精度が向上することが確認できる。これは、熱力学連成解析システムの高度化に伴い、低水セメント比配合で空隙構造が極めて緻密化した微細構造場では使用可能な自由水が制限されて水和が停滞し、既往の熱力学連成解析システムよりもゲル空隙中の飽和度が高めに維持されることに起因すると考えられる。この効果は、既往の熱力学連成解析システムで過度に水和が進む傾向にあった高温環境でより顕著に現れることから、環境温度が高いほど基本クリープが緩和され予測精度が向上したと考えられる。

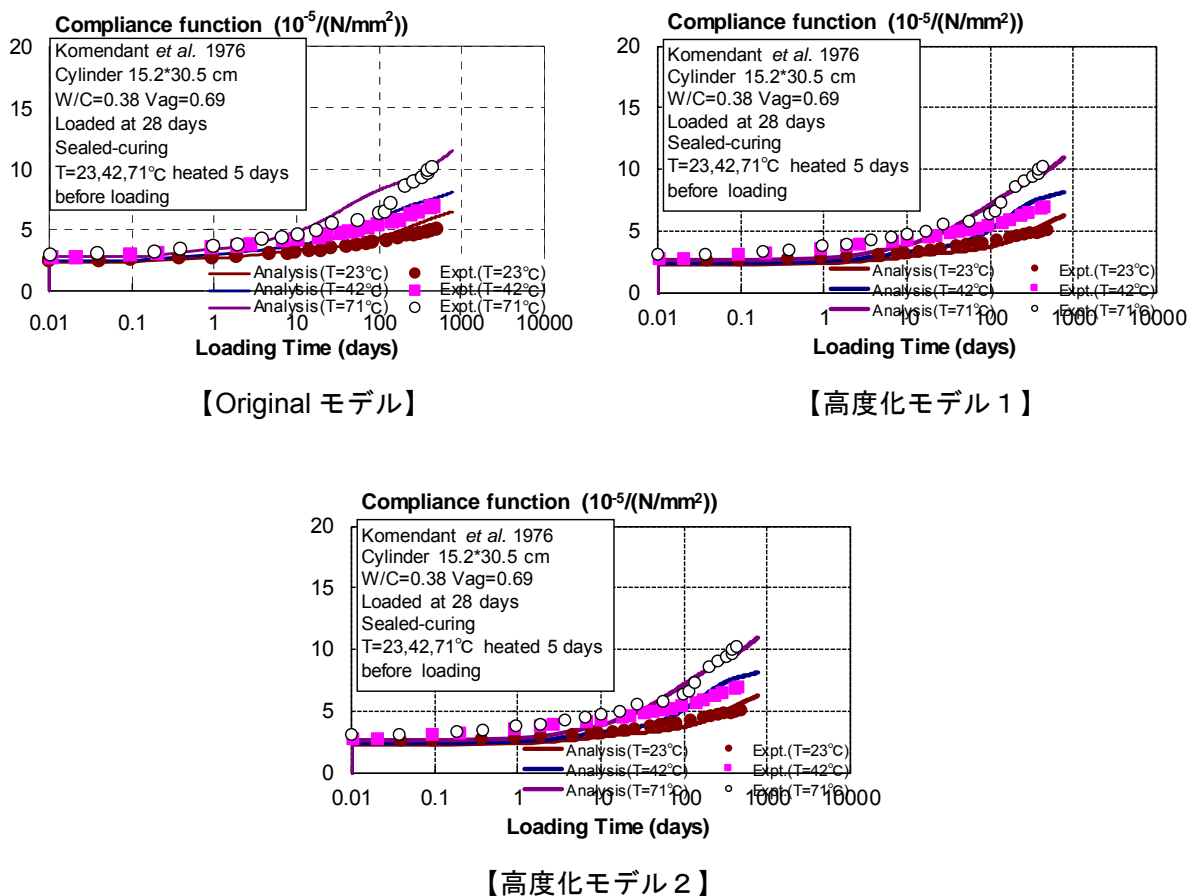
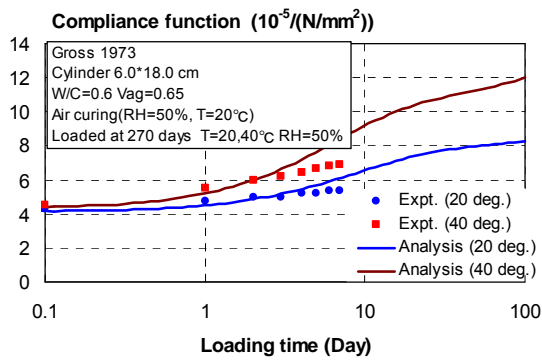


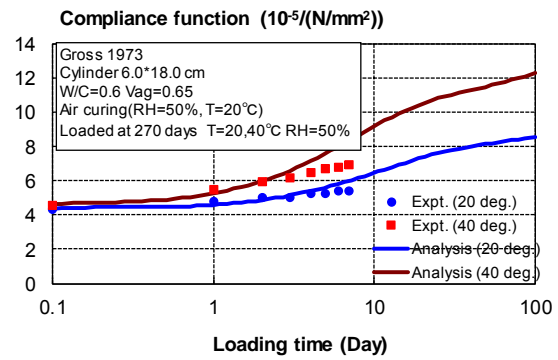
図 6-11 基本クリープに関する検証 [Komendant, 1976]¹²⁾

(2) 乾燥クリープ

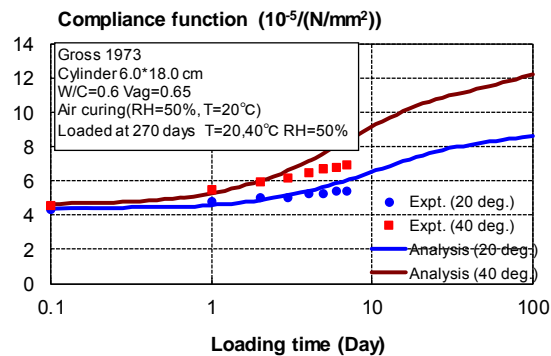
高温環境下における乾燥クリープの検証結果を図 6-12 に示す。いずれの解析モデルにおいても、実験結果を概ね再現できていることが確認できる。検証に用いた実験の水セメント比は 60%であることから、高温履歴を受けても水和に使用可能な自由水が制限されるほど毛細管空隙の緻密化が進行した状態には至らない。したがって、Original モデルと高度化モデル 1 で、熱力学連成解析システムの入れ替えによる解析結果への影響はほとんど生じない。



【Original モデル】



【高度化モデル 1】



【高度化モデル 2】

図 6-12 乾燥クリープに関する検証 [Gross, 1973]¹⁶⁾

(3) 収縮

高温環境における収縮の検証結果については、後述する 6.3.3. (2) の中に示す。

6.3.3. 環境条件変化に伴う収縮挙動の検証

検証には、Original モデルの過去の検証と同様に、浅本らによる既往実験の結果を用いた¹⁷⁾。実験の供試体寸法は 4×4×16cm であり、水和の影響をできる限り排除するため、材齢 1 日で脱型後、前養生として 20℃60 日間水中養生を行っている。対象配合は表 6-2 に示す 2 種類である。

前養生後、温度 20℃および 60℃、相対湿度 70%一定の環境下に曝露し、乾燥 7 日または 14 日後に封緘を施し、乾燥の進行を停止させた状態での体積変化挙動を測定している。なお、ひずみの計測は、標点距離 50mm、直径 4mm の小型モールドゲージ（剛性約 3GPa）を供試体中心に埋め込み計測しており、実験値は 3 本の供試体の平均値である。

表 6-2 モルタルの示方配合 (kg/m³)¹⁷⁾

W/C	水	セメント	砂	SP
0.35	310	899	1052	4.49 (0.5%)
0.55	380	692	1052	

セメント：普通ポルトランドセメント，SP：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤

以下、上記実験結果に対し、表 6-1 に示す各解析モデルを用いて比較検証を行った。

(1) 常温環境での収縮挙動

既往実験結果ならびに各解析モデルを用いた常温環境での収縮ひずみの比較結果を図 6-14 に、内部相対湿度の解析値の比較を図 6-15 に示す。

いずれの解析モデルにおいても、RH70%での乾燥後、封緘状態に移行した際に収縮ひずみが回復する傾向が再現されている。熱力学連成解析システムを構成する水分平衡・移動モデルでは、図 6-13 に示すようにインクボトル効果に起因する閉じ込められた水分を考慮して、乾燥と湿潤経路の異なる水分履歴モデルを採用している。乾燥初期では供試体表面と内部で水分分布が異なっており、この状態で封緘状態に以降すると、表面・内部間で水分が移動し再配分されて平衡に達する。このとき、乾燥・湿潤経路の違い（図 6-13 の(a)）およびヒステリシスの凹凸形状（図 6-13 の(b)）に起因し、空隙内の平均相対湿度の上昇がもたらされる。封緘後の内部相対湿度の上昇は、図 6-15 において確認できる。空隙内の平均相対湿度が上昇すると、主として毛細管張力に起因する収縮駆動力が減少することから（式 6.15、式 6.23）、収縮ひずみが回復する。

図 6-14 において、Original モデルと、高度化モデル 1 および 2 の結果を比較すると、後者では W/C=35%の配合で封緘後の収縮ひずみの増加が低減しており、より実験の傾向に近づいていることが確認できる。これは、熱力学連成解析システムの高度化に伴い、過度な水和進行による自己乾燥が抑制された結果を反映しており、図 6-15 においても Original モデル（=高度化前）と比較して、封緘後の硬化体内部の相対湿度の低下が緩和されていることが確認できる。なお、高度化モデル 2 の W/C=35%では、実験結果と比較して、収縮ひずみの値が全体的に低い結果となっている。高度化モデル 2 では、収縮駆動力は、毛細管張力と分離圧の各々の機構が卓越する境界の空隙半径 r_{br} の設定により影響を受ける。特に低水セメント比の場合、空隙径分布が小径側に分布するため、図 6-16 のように r_{br} の設定を小径側にシフトさせるとより多くのインクボトル水が毛細管張力に起因する駆動力として寄与するため、収縮ひずみは増大する。 r_{br} の値は過去の感度解析に基づき設定されたものであるが、様々な環境条件や境界条件の変化に対して追加検証する必要があると考えられる。この点は今後の課題である。

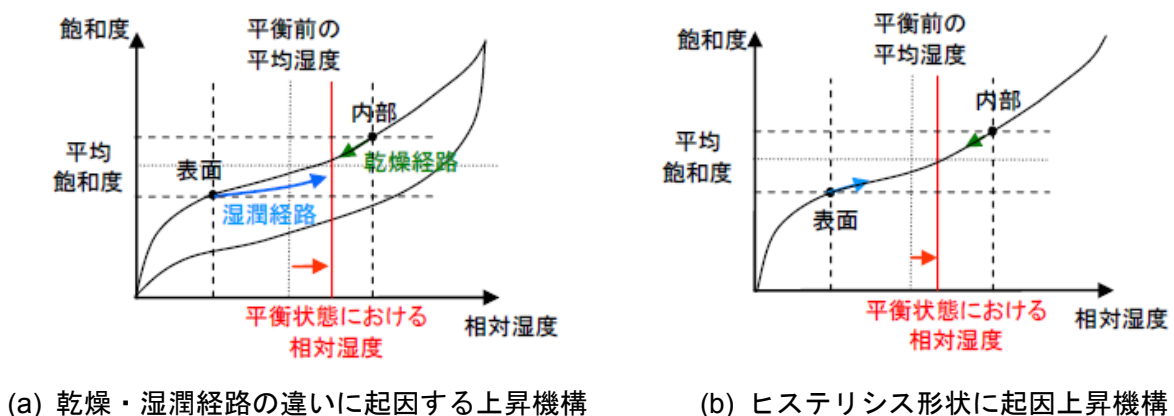
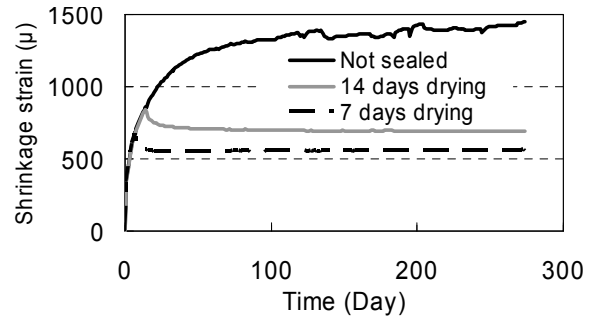
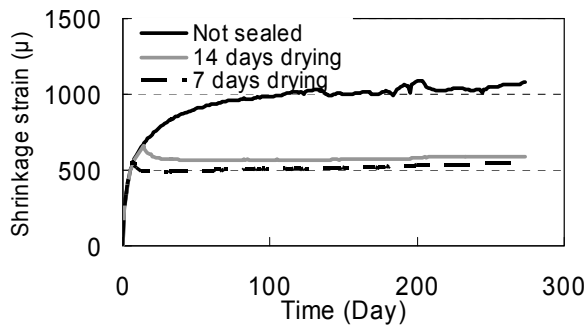
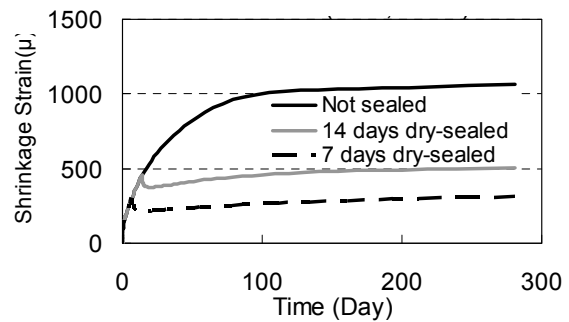
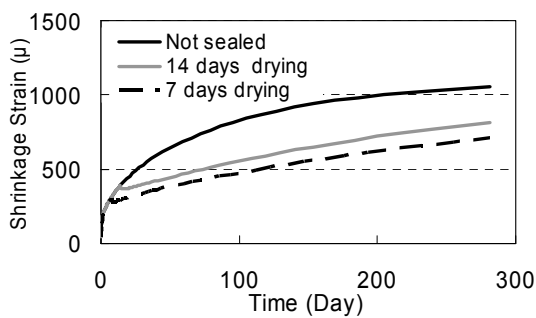


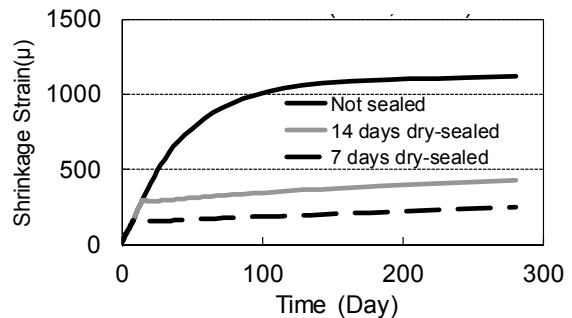
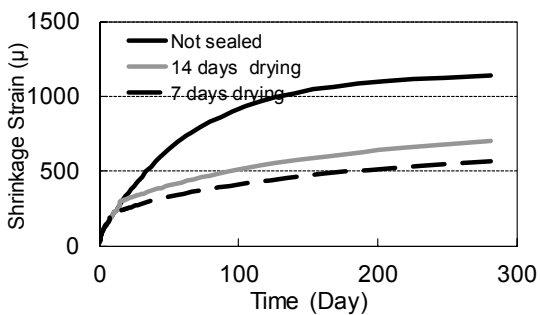
図 6-13 乾燥後封緘に移行した際の内部相対湿度の上昇機構¹⁷⁾



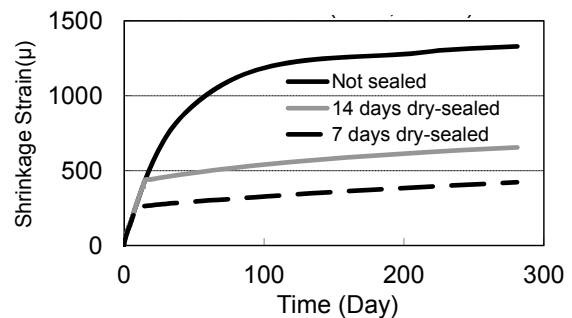
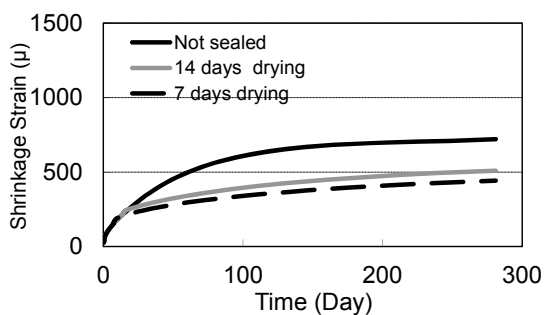
【既往実験】



【Originalモデル】



【高度化モデル1】



【高度化モデル2】

(a) W/C=35%

(b) W/C=55%

図 6-14 常温環境での収縮ひずみに関する検証 (20°C70%RH)

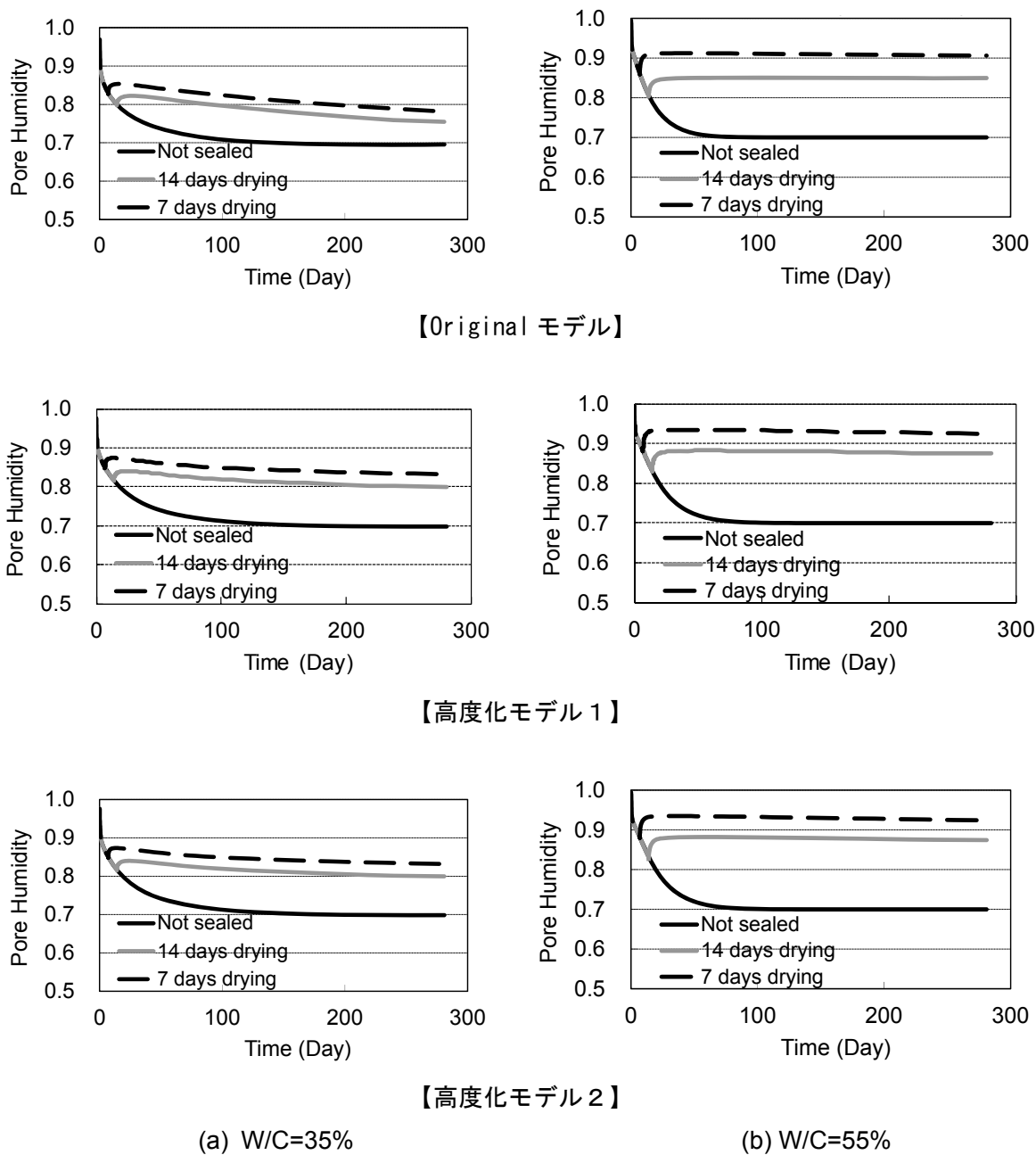


図 6-15 内部相対湿度の解析結果の比較 (20°C70%RH)

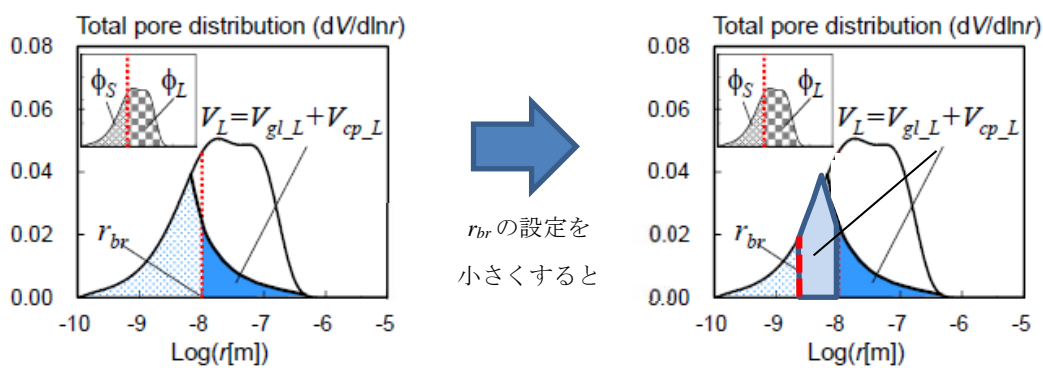


図 6-16 r_{br} を変化させた場合の毛細管張力算定の変化

(2) 高温環境での収縮挙動

既往実験結果ならびに各解析モデルを用いた高温環境での収縮ひずみの比較結果を図 6-18 に、内部相対湿度の解析値の比較を図 6-19 に示す。

図 6-18 の W/C=35%の配合について、Original モデルと、高度化モデル 1 および 2 の結果を比較すると、前者では 60°C 乾燥後、封緘移行直後に収縮ひずみが大きく回復し、以降封緘継続とともに再び増加するのに対し、後者では封緘継続とともに緩やかに収縮ひずみが低下する傾向が見られる。封緘継続後、緩やかに収縮ひずみが回復する傾向は、実験の傾向をよく捉えている。

水分平衡・移動モデルでは、高温乾燥から高温封緘状態に移行すると、第 4 章で詳述したように毛细管空隙およびゲル空隙のインクボトルに閉じ込められた水分が励起されて環境温度や内部相対湿度に依存した速度で滲出し、凝縮水の再配分が生じる(図 6-17)。その結果、常温時に比べ空隙内の平均相対湿度が急激に上昇する(図 6-19)。これにより収縮駆動力が減少し、封緘移行直後に収縮ひずみが回復するのである。その後、Original モデルでは、残存する未水和セメント粒子が新たに滲出した凝縮水と反応し、自由水が存在する限り水和が継続し自己乾燥が進むため収縮ひずみが再び増加する。これに対し、高度化モデル 1 では、高温封緘前の高温乾燥中の時点で空隙構造が極めて緻密化し微細構造場が形成されて使用可能な自由水が制限されるため、封緘状態へ移行しても未水和セメント粒子による水和は緩慢にしか進むことができない。その結果、水和による水分消費が抑制される一方、インクボトル水や層間水からの水分滲出も加わって、内部相対湿度の上昇が徐々に上昇するのである。図 6-19 において、高度化モデル 1, 2 では、Original モデルに比べて封緘移行後の内部相対湿度が高く、時間経過とともに相対湿度が緩やかに増加する傾向が確認できる。図 6-20 は 60°C70%環境下での逸散水量の実測値と熱力学連成解析システム高度化後の解析値の比較である。高度化モデルは、高温環境下での水分の逸散挙動を精度よく再現していることが確認できる。なお、高度化モデル 1, 2 において、W/C=35%, 7 日間 60°C70%RH 乾燥のケースでは、封緘直後に緩やかに収縮ひずみが増加している。これは、高温乾燥の時点ですでに水和の進行が抑制された状態にあり、かつ、封緘移行前の乾燥期間が 14 日の場合よりも未水和セメント粒子が比較的多く残存しているため、高温封緘直後の凝縮水滲出に伴い水和が急激に進んだ可能性が考えられる。この点は実験の傾向と矛盾しており、今後検討すべき課題である。

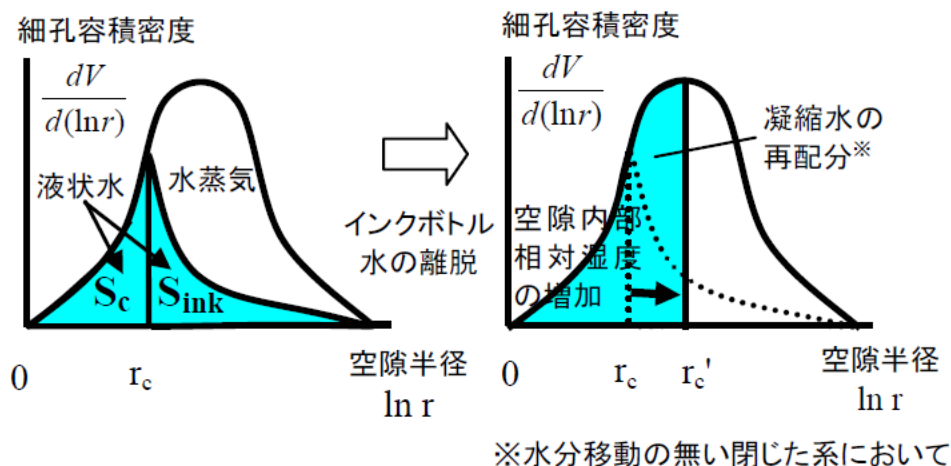
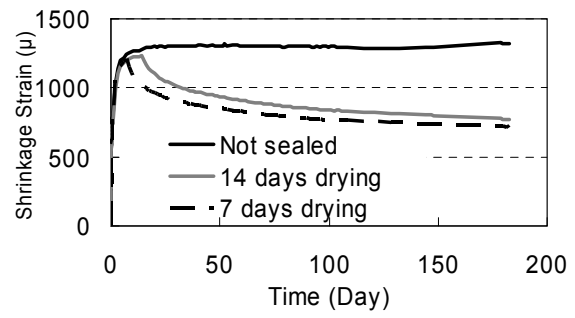
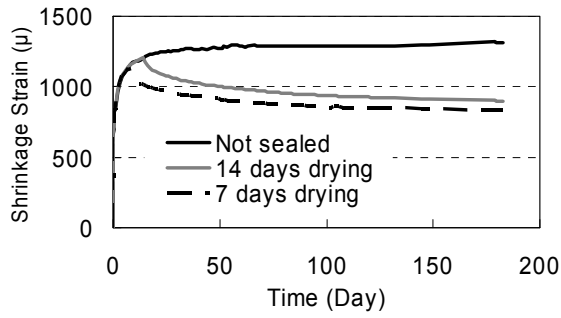
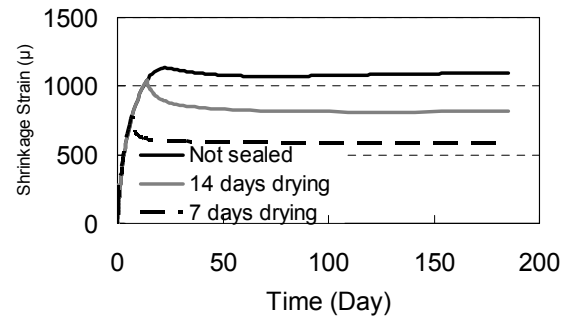
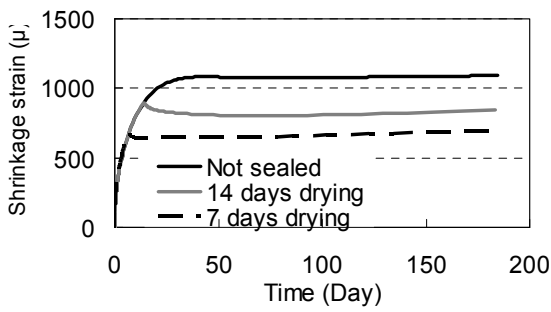


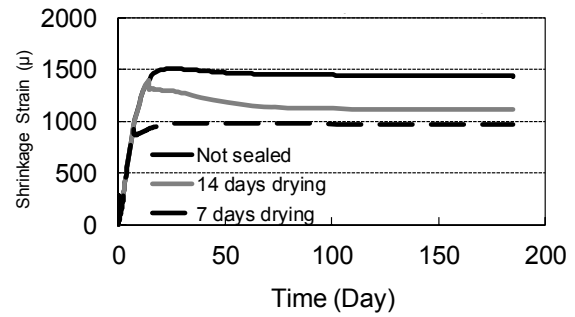
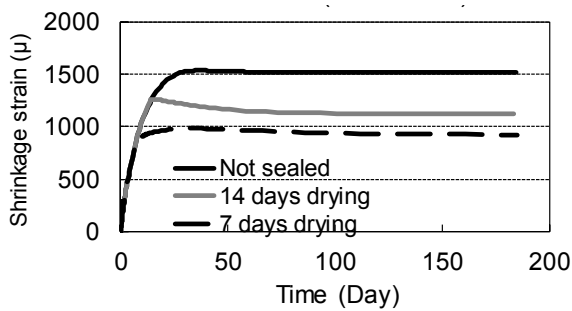
図 6-17 高温・封緘状態での内部相対湿度の上昇機構¹⁷⁾



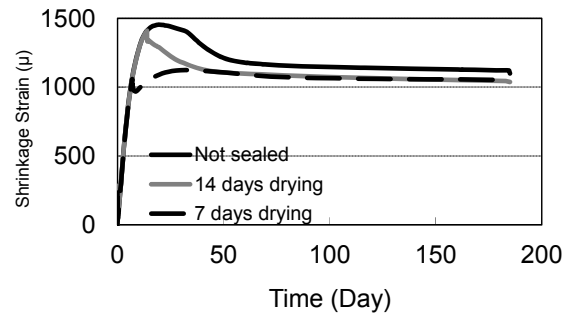
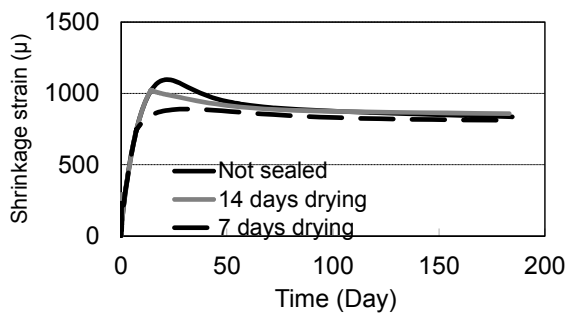
【既往実験】



【Originalモデル】



【高度化モデル1】

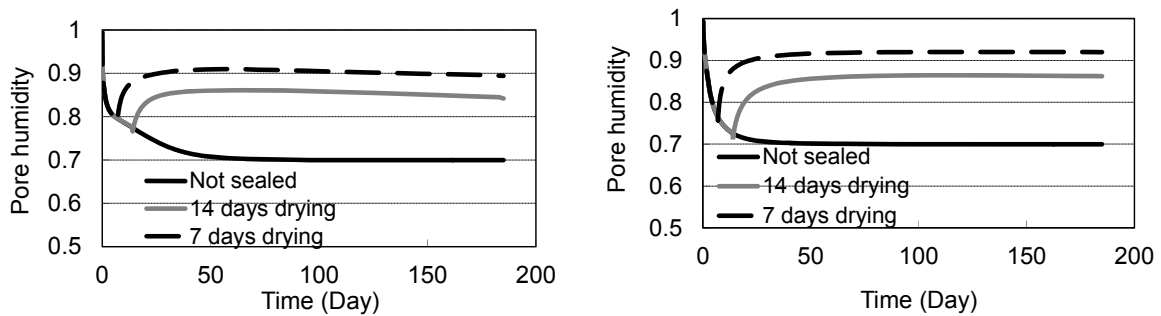


【高度化モデル2】

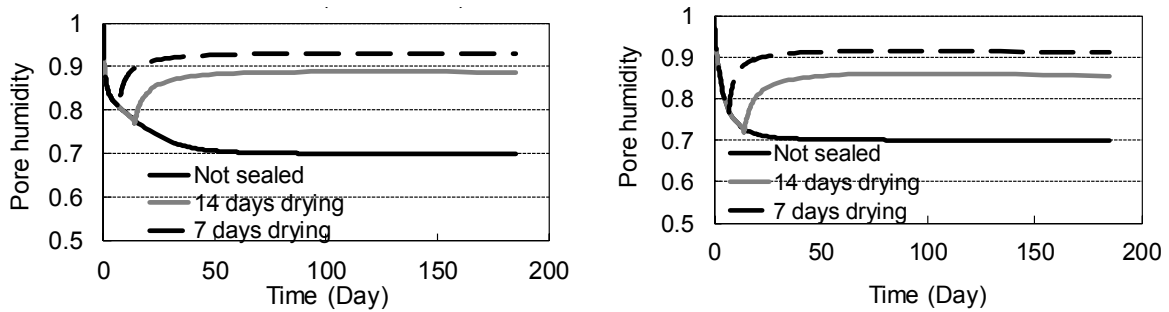
(b) W/C=35%

(b) W/C=55%

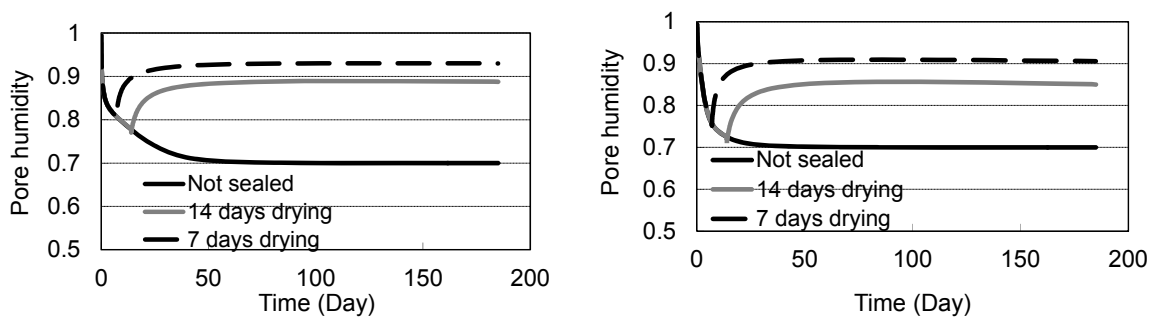
図 6-18 高温環境での収縮ひずみに関する検証 (60°C70%RH)



【Original モデル】



【高度化モデル 1】



【高度化モデル 2】

(b) W/C=35%

(b) W/C=55%

図 6-19 内部相対湿度の解析結果の比較 (60°C70%RH)

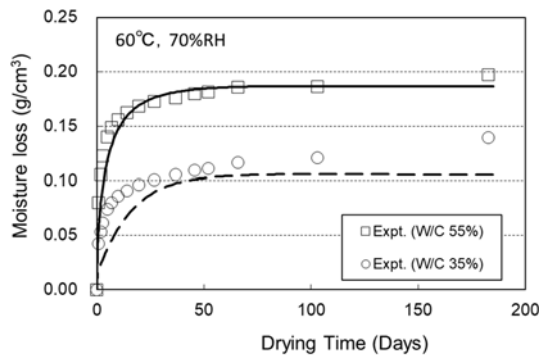
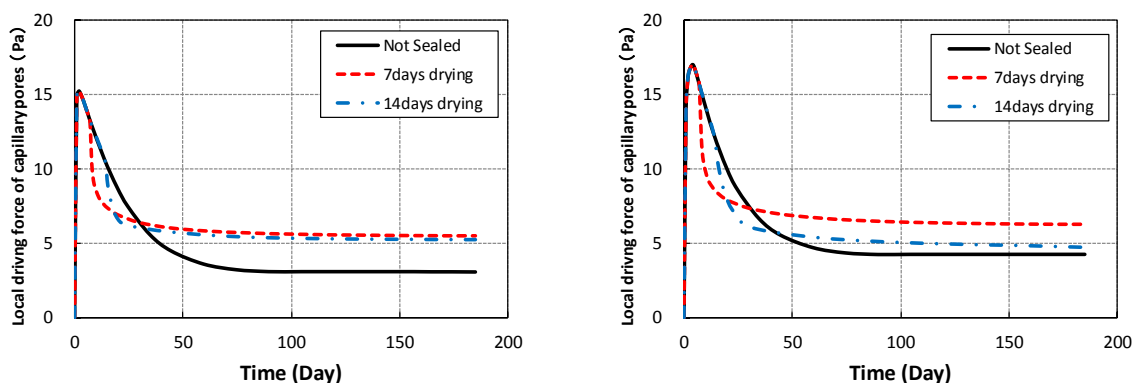


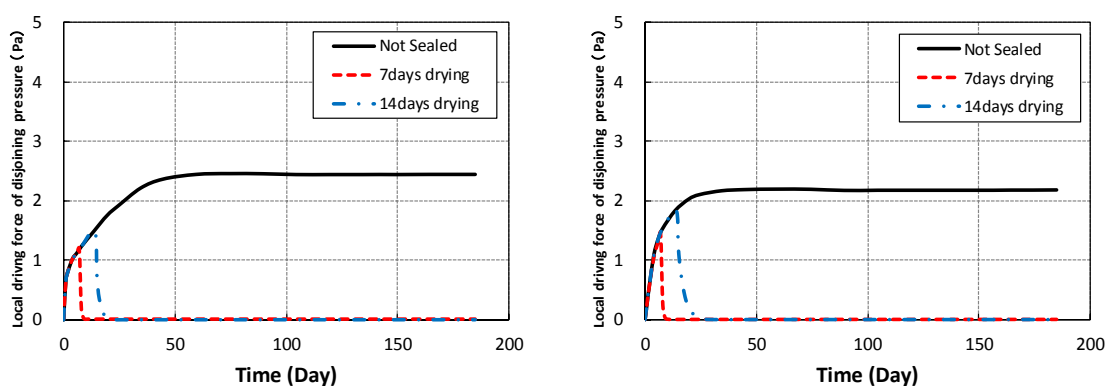
図 6-20 逸散水量の比較 (W/C=35%および 55%, 60°C70%RH)

ここで、図 6-18 において、60°C70%RH 環境で乾燥を継続したケース (Not Sealed) の解析結果に着目すると、高度化モデル 2 では乾燥が継続するにも関わらず、収縮ひずみが極端に回復している。これは実験の傾向と明らかに矛盾していることから、以下ではその原因について考察する。

まず、この現象は W/C=35%に限らず W/C=55%の配合でも生じていることから、熱力学連成解析システムの高度化に伴う微細構造場での使用可能な自由水の制限に起因しないと考えられる。高度化モデル 2 の毛細管張力および分離圧低下により発生する収縮駆動力の推移を図 6-21 に示す。毛細管張力は、高温乾燥直後に急激に増加し、以後約 100 日に掛けて低下している。分離圧低下により発生する収縮駆動力は約 50 日に掛けて増加しているが、駆動力としての大きさは毛細管張力よりも 1 桁小さいため、両者を足し合わせた収縮駆動力は乾燥継続とともに低下することになる。その結果、収縮ひずみが大きく回復したと考えられる。一方、図 6-18 において、Original モデルおよび高度化モデル 1 では収縮ひずみの回復はわずかに見られるものの、回復は極端ではない。相対湿度 70%での収縮ひずみは、主に毛細管張力に寄与することから、高度化モデル 2 で見られる極端な収縮ひずみの回復は、内在収縮駆動力の再構築に伴う毛細管張力の評価式の違いにあると推察される。



【毛細管張力】



【分離圧低下により発生する収縮駆動力】

(a) W/C=35%

(b) W/C=55%

図 6-21 内在収縮駆動力の推移 (60°C70%RH)

以下に、当初モデルおよび再構築モデルにおける、毛細管張力に起因する収縮力 σ_{sc} の評価式を再掲する。

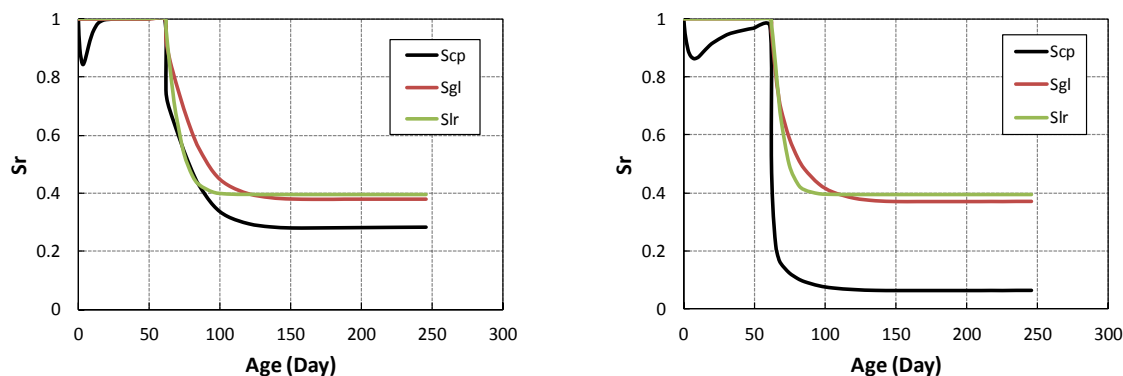
$$\text{当初モデル} : \quad \sigma_{sc} = \beta \cdot P_l = \frac{\phi_{cp} \cdot S_{cp} + \phi_{gl} \cdot S_{gl}}{\phi_{cp} + \phi_{gl}} \cdot P_l \quad \text{式 6.28}$$

$$\begin{aligned} \text{再構築モデル} : \quad \sigma_{sc} &= A \cdot V_L \cdot P_l = A \cdot (V_{cpL} + V_{glL}) \cdot P_l \\ &= A \cdot (\phi_{cpL} \cdot S_{cpL} + \phi_{glL} \cdot S_{glL}) \cdot P_l \end{aligned} \quad \text{式 6.29}$$

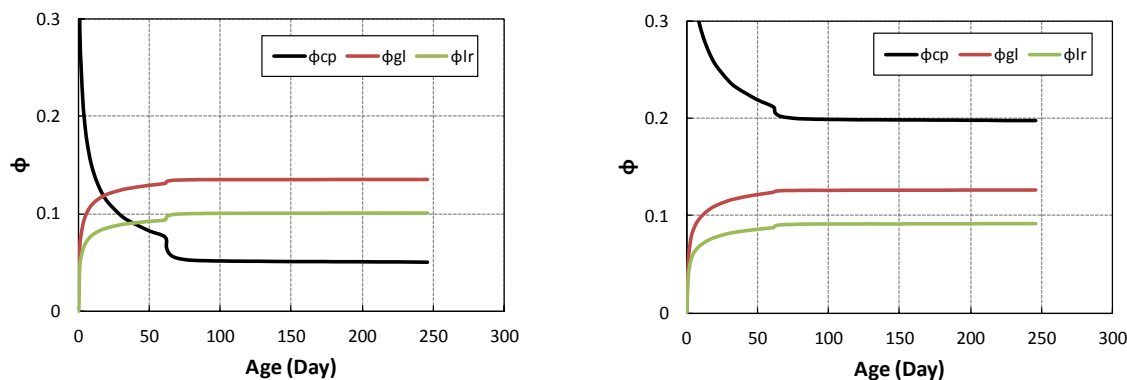
ここで、 β ：毛細管張力が作用する部分を表す有効係数、 ϕ_{cp} ：毛細管空隙率、 ϕ_{gl} ：ゲル空隙率、 S_{cp} ：毛細管空隙の飽和度、 S_{gl} ：ゲル空隙の飽和度、 P_l ：間隙水圧である。また、 A ：定数 8.0、 V_L ：空隙 L 群（空隙率 ϕ_L ）に存在する水分量[m³/m³]、 V_{cpL} ：毛細管空隙において空隙 L 群中（半径 r_{br} 以上の空隙中）に存在する水分量[m³/m³]、 V_{glL} ：ゲル空隙において空隙 L 群中（半径 r_{br} 以上の空隙中）に存在する水分量[m³/m³]、 ϕ_{cpL} 、 ϕ_{glL} ：毛細管空隙 L 群およびゲル空隙 L 群の空隙率、 S_{cpL} 、 S_{glL} ：毛細管空隙 L 群およびゲル空隙 L 群の飽和度である。

両評価式の決定的な違いは、毛細管張力を、当初モデルでは毛細管空隙とゲル空隙の平均的な飽和度を意味する有効係数 β を用いて表現しているのに対し、再構築モデルでは、空隙 L 群に存在する水分量 V_L 、すなわち水分の絶対量の関数として表現している点である。

図 6-22 に、60°C70%RH 乾燥継続時の毛細管空隙、ゲル空隙、層間空隙の飽和度および空隙率の変化を示す。横軸は常温時と高温時の変化の違いが理解しやすいよう、60°C70%RH 環境に曝露後からの日数ではなく、供試体作製時からの材齢で表している。いずれの W/C においても、60°C70%RH 曝露直後に毛細管空隙の飽和度および空隙率がともに急激に減少している。したがって、再構築モデルの式 6.29 では V_L が短時間に大きく低下する。これに対し当初モデルの式 6.28 では、分母も低下するため β の減少は緩和される。つまり、再構築モデルは水分増減の感度が強すぎるために、高温乾燥環境のような厳しい乾燥環境では毛細管張力が極端に低下してしまうという課題が示唆される。この点は大きな課題であるが、内在収縮駆動力の評価式の見直しは全体に波及する影響が大きく、慎重に検討・検証すべき課題であることから、今後の検討課題としたい。



【飽和度】



【空隙率】

(a) W/C=35%

(b) W/C=55%

図 6-22 飽和度および空隙率の変化 (60°C70%RH)

6.4. まとめ

本章では、前章までに高度化を行った熱力学連成解析システムと既往の複合構成モデルを連成させた時間依存変形解析を行い、既往の実験結果および高度化前のモデルの解析結果に対し、精度向上をもたらすかどうか検証を行った。

得られた成果と課題を以下に整理する。

- (1) 熱力学連成解析システムを高度化したことにより、低水セメント比配合に対して、常温での長期収縮挙動、高温でのクリープ・収縮挙動の予測精度が向上することを確認した。また、常温でのクリープ挙動についても高度化前と同等の予測精度を有することを確認した。
- (2) 収縮・クリープ挙動の予測精度の向上は、熱力学連成解析システムの高度化において、空隙構造が極めて緻密化した微細構造場では使用できる自由水が制限され水和が停滞する関数を導入した結果、過度な自己乾燥が抑制されたことによってもたらされたものである。
- (3) 複合構成モデルにおいて、自己収縮発現に対する水和収縮分の寄与を導入した影響、および、熱力学連成解析システムの高度化において、 C_2S の基準発熱速度を既往モデルの1/10に修正した影響に主に起因し、当初モデルよりも自己収縮を含む短期収縮挙動の予測精度が低下した。今後、自己収縮に対する水和収縮の寄与分を表現する関数 $f(\delta_m)$ を微修正し改善する必要がある。
- (4) 複合構成モデルにおいて、毛細管張力に起因する収縮駆動力の再構築に伴い、毛細管張力がある閾径以上の毛細管空隙およびゲル空隙中に存在する水分の絶対量の関数として表現した結果、高温乾燥のような厳しい乾燥環境で急激な水分逸散が生じる場合に、毛細管張力が低下し収縮ひずみが回復する問題が生じることが明らかとなった。今後、解消しなければならない重要な検討課題である。

第6章の参考文献

- 1) 朱銀邦, 石田哲也, 前川宏一: 細孔内水分の熱力学的状態量に基づくコンクリートの複合構成モデル, 土木学会論文集, No.760/V-63, pp.241-260, 2004
- 2) 浅本晋吾: セメント系複合材料のマルチスケール型時間依存構成モデルの高度化と実構造物のひび割れ評価, 東京大学学位論文, 2006
- 3) K. Maekawa, T. Ishida, T. Kishi: Multi-scale modeling of structural concrete, Taylor & Francis, 2009
- 4) 石田哲也, Yao Luan: 水和収縮と細孔内水分の形態に立脚した収縮駆動モデルの再構築, 土木学会論文集 E, Vol.68, No.4, pp.422-436, 2012
- 5) 浅本晋吾, 石田哲也, 前川宏一: 骨材特性との連関を考慮した複合構成モデルによるコンクリートの収縮解析, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.2, pp.327-340, 2007
- 6) Bazant, Z.P. and Prasannan, S.: Solidification Theory for Concrete Creep I. Formulation, Journal of Engineering Mechanics, Vol.115, pp.1691-1703, 1989
- 7) Brunauer, S., Skalny, J. and Boder, E.E.: Adsorption on nonporous solids, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.30, pp.546-552, 1969
- 8) Wittmann, F.H.: Interaction of hardened cement paste and water, Journal of the American Ceramic Society, Vol.56, pp.409-415, 1973
- 9) 堀素夫: 表面エネルギーから見たセメント硬化体の強さ, 窯業協会誌, Vol.70[7], pp.54-59, 1962
- 10) Derjaguin, B.: On the repulsive forces between charged colloid particles and the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols, Trans. Faraday Soc., Vol.35, pp.203-215, 1940
- 11) Derjaguin, B.V. and Churaev, N.V.: Structural component of disjoining pressure, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.49, pp.249-255, 1974
- 12) Kommendant, G.J., Polivka, M. and Pirtz, D.: Study of concrete properties for prestressed concrete reactor vessels, Final Report No. UCSESM 76-3 (to General Atomic Company), Dept. of Civil Eng., University of California Berkeley, 1976
- 13) L'Hermite, R.G., Mamillan, M. and Lefevre, C.: Nouveau resultants de recherches sur la deformation et la rupture du beton, Ann. Inst. Techn. Batiment Trav. Publics, 207-208, pp.323-360, 1965
- 14) Keeton, J.R.: Study of creep in concrete, Technical reports R333-I, US Naval Civil Engineering Laboratory, Port Hueneme, California, 1965
- 15) 宮沢伸吾, 田澤栄一, 佐藤剛, 佐藤克俊: 鉄筋高速による超高強度コンクリートの自己収縮応力, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.57-62, 1993
- 16) Gross, H.: On high-temperature creep of concrete, 2nd Int. Conf. on Structural Mechanics Reactor Technology, Berlin, H, H6/5
- 17) 浅本晋吾, 石田哲也: 温度履歴に依存するセメント硬化体の細孔内水分状態と体積変化機構の連関, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.451-456, 2005

7. 結論

7. 結論

本研究では、中深度処分施設のセメント系人工バリアへの適用を想定し、常温で緻密な空隙構造を有し、高温環境下でさらに緻密化を実現する手法の開発を目指し、このような緻密化メカニズムが発現する配合や環境条件について、種々の実験検討を行った。また、評価対象期間が長期に及ぶことから、セメント硬化体の材料特性変化を時系列で追跡可能な熱力学連成解析システムについて精度検証を行い、巨視的な実験事実との乖離点を考慮した物理化学モデルへとモデルを高度化し、予測精度の向上を図った。さらに、高度化した熱力学連成解析システムと構造解析が可能な複合構造モデルとの連成解析を実施し、前者から導出される種々の熱力学状態量を用いて、収縮、クリープに代表されるマクロな構造応答の予測精度が向上するかどうか検証を行った。

第2章では、長期材齢経過後に継続的に高温作用を受ける環境下にてバリア性能の維持、向上を実現するために必要な硬化体の緻密化メカニズムを追究するため、基礎的な実験検討を行った。

具体的には、上記施設への適用が想定される LPC+FA 配合をベースに、FA を含む低水結合材比配合が有する材料の反応潜在性に着目し、内部養生と高温負荷を有効に組み合わせることによって、常温時に残存する未反応粒子の反応潜在性を高温環境下で発現させる水和メカニズムの潜在的可能性について実験検討を行い、体系的な考察を加えた。

主な成果と課題は以下の通りである。

- (1) 材齢 91 日以降に高温を負荷した場合、低水結合材比配合では人工軽量細骨材 (ALS) の有無に関わらず、空隙構造が顕著に緻密化し、圧縮強度が大幅に増加することを確認した。また、高温の負荷開始材齢を遅らせた場合にも、同様の変化が生じることを確認した。
- (2) SEM 観察の結果、ALS を含む配合では、ALS の内部空隙内への水和物の析出密度やペースト界面との密着度が圧縮強度に影響を及ぼす可能性が高いことが示唆された。
- (3) 低水結合材比配合では、ALS の有無に関わらず、長期材齢後に高温高湿負荷することにより、塩化物イオンの実効拡散係数および見掛けの拡散係数が 20°C 封緘養生を継続した場合に比べ低減することを確認した。
- (4) 一方、低水結合材比配合であっても ALS を含む場合には、20°C 封緘養生の継続では ALS を含む粗な空隙構造の初期影響が長期材齢でも残存し、物質移動抵抗性の低下を補うほどの内部養生効果が期待できないことを確認した。

第3章では、前章および既往の知見より推察した、高温環境下における緻密化メカニズムが有効に機能するために必要な条件について検証するため、FA の混合の有無に着目した比較実験を行った。普通ポルトランドセメントの一部を FA で内割置換した FA 混合モルタル (FAC) および同セメント単味のモルタル (OPC) を作製し、長期間 20°C 封緘養生した後、複数の異なる材齢から温度・湿度条件を変化させ、各環境下における物性変化を長期的に測定した。

主な成果と課題は以下の通りである。

- (1) OPC, FAC ともに、60℃環境への曝露開始材齢に関わらず、曝露後に強度が増加する傾向が見られた。そのメカニズムとして、残存する未水和粒子と高温負荷により新たに内部供給された水分が反応することで付加的な水和が生じた可能性が推察された。
- (2) 20℃封緘養生終了時の圧縮強度に対する 60℃曝露後の各材齢での強度比（強度増加率）は、OPC ではいずれの条件でも日数経過とともに概ね強度増加するが、FAC では高温負荷直後に大きく増加する一方、その後は低下する傾向が見られた。
- (3) TG-DTA 分析の結果、FA のポゾラン反応は高温環境で著しく反応が進行するものの、1年以上高温曝露した後も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が残存しており、既往の研究と整合する結果を示した。
- (4) FAC は高温高湿曝露直後の自由水の保持能力は高いが、以後、水分逸散が長期に渡って継続する特徴があることを確認した。
- (5) 水銀圧入法で測定した全空隙の経時変化より、FAC では、高温負荷の継続に伴う空隙構造の変化が強度低下を引き起こした可能性が示唆された。
- (6) 水銀圧入法で測定した連続空隙の経時変化より、FAC では高温負荷継続に伴い 100nm 以下の連続空隙が増加していた。その要因として、外部環境への水分逸散により C-S-H の構造が変化し得た可能性、また、高温により析出する C-S-H の相組成が変化し得た可能性などが推察された。
- (7) 一面浸漬試験の結果、OPC では 60℃環境で水分が逸散しやすい条件ほど、塩化物イオンがより深くまで浸透し見掛けの拡散係数が増加する傾向があるのに対し、FAC では 20℃封緘環境と 60℃環境で違いは見られなかった。その要因として、連続空隙構造や空隙中の水分状態に起因する可能性が示唆された。

第4章では、高温環境下における低水結合材比 FA 混合モルタルの諸特性の変化を高精度に予測可能なモデルの構築を目指し、まずは既往の複合水和発熱モデルを用いて、各種セメントクリンカーの水和率や FA 反応率を精度よく予測できるかどうか検証を行った。さらに乖離要因を追究し、各種係数や関数の見直し、および FA 反応モデルの高度化について検討を行った。

主な成果と課題は以下の通りである。

- (1) 既往の複合水和発熱モデルの汎用的な枠組みを踏襲しつつ、基準発熱速度、温度活性ならびに C_3S および C_2S の基準発熱速度の修正係数について、定性的な知見および解析的検討に基づき修正を行った結果、断熱温度上昇量の解析精度を損なうことなく、各クリンカー鉱物の水和率の解析精度を大幅に向上することができた。
- (2) 断熱温度上昇量の予測解析においては、低熱セメントを用いた場合に、打ち込み温度が低く単位セメント量が小さい場合に、実測値より低めに乖離する傾向が見られた。今後、このような特殊な条件について解析精度の向上を図るためには、水和反応過程における Ca^{2+} 濃度の変化を直接考慮したモデルへの拡張が望ましく、この点は今後の課題である。
- (3) FA 置換率の違いに起因する FA 粒子の内部生成層中のイオンの移動抵抗性の違いに着目した新たなパラメータを導入した FA 反応の高度化モデルを提案した結果、セメントの鉱物組成、水結合材比、FA 置換率、養生温度が異なる様々な実験条件に対し、FA 反応率の解析精度を大幅に向上することができた。

- (4) 一方、FA 置換率が小さい場合には、FA 反応率の実測値と解析値の乖離が大きくなる傾向が見られた。この要因として、本 FA 反応高度化モデルでは FA の物理的・化学的な性質に関わらず、FA 置換率のみを考慮して反応の特徴をモデル化した点が考えられた。FA の物理的・化学的性質を考慮したモデルへの拡張は今後の課題である。
- (5) FA の混合影響を考慮した C₂S の基準発熱速度の修正係数の設定や温度活性の変化が、断熱温度上昇量の解析精度に大きく影響することが示唆された。現状では検証データが少ないことから、今後データの蓄積を図り再検証する必要がある。

第 5 章では、前章で高度化した複合水和発熱モデルと、既往の空隙構造形成モデルおよび水分平衡・移動モデルを連成させた解析を実施し、既往の研究や第 3 章で得られた実験結果に対する解析精度を検証した。その上で、課題を改善する新たな関数を提案した。さらに、FA 混合セメントの強度発現モデルを提案し、その妥当性について検証した。

主な成果と課題は以下の通りである。

- (1) 既往モデルを用いた解析では、低水セメント比配合において、常温環境で長期的に水和が継続しすぎること、また、長期常温養生後に高温を負荷した場合に、過剰に水和が進行するという課題が明らかとなった。その要因として、毛細管空隙構造が極めて緻密化した状態での水和反応の進行速度に起因することが推測された。
- (2) そこで、凝縮水の空間的偏在を考慮した自由水低減係数 w_{red} を提案した。 w_{red} をゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率 ϕ 、毛細管空隙中の平均飽和度 S_{cp} 、各混和材の反応率 α の関数として表現することにより、ポルトランドセメントの単体配合および混合セメントに対して、過剰な水和進行に起因して生じていた実験値と解析値の乖離が解消され、解析精度が大幅に向上した。
- (3) FA 混合セメントを対象に、ポゾラン反応進行に伴う C-S-H ゲルのかさ体積の変化を考慮した圧縮強度発現モデルを提案し、さらに自由水低減係数 w_{red} を考慮することで、種々の配合および環境条件に対し、解析精度が良好であることを確認した。また、本モデルを拡張することにより、高炉スラグ混合セメントでも過剰な水和進行が抑制されるようになり、解析精度が大幅に向上した。
- (4) ただし、混合セメントを対象に設定した各種パラメータは、本章の解析的検討を通じて暫定的に設定したものであり、十分な実験根拠に基づき設定したものではない。したがって、今後、各種パラメータの設定について、直接的に計測するあるいは観察する基礎実験を実施し、その妥当性を再検証する必要がある。

第 6 章では、前章までに高度化を行った熱力学連成解析システムと既往の複合構成モデルを連成させた時間依存変形解析を行い、既往の実験結果および高度化前のモデルの解析結果に対し、精度向上をもたらすかどうか検証を行った。

主な成果と課題は以下の通りである。

- (1) 熱力学連成解析システムを高度化したことにより、低水セメント比配合に対して、常温での長期収縮挙動、高温でのクリープ・収縮挙動の予測精度が向上することを確認した。また、常温でのクリープ挙動についても高度化前と同等の予測精度を有することを確認した。
- (2) 複合構成モデルにおいて、自己収縮発現に対する水和収縮分の寄与を導入した影響、および、熱力学連成解析システムの高度化において、 C_2S の基準発熱速度を既往モデルの 1/10 に修正した影響に主に起因し、当初モデルよりも自己収縮を含む短期収縮挙動の予測精度が低下した。今後、自己収縮に対する水和収縮の寄与分を表現する関数 $f(\delta_m)$ を微修正し改善する必要がある。
- (3) 複合構成モデルにおいて、毛細管張力に起因する収縮駆動力の再構築に伴い、毛細管張力のある閾径以上の毛細管空隙およびゲル空隙中に存在する水分の絶対量の関数として表現した結果、高温乾燥のような厳しい乾燥環境で急激な水分逸散が生じる場合に、毛細管張力が低下し収縮ひずみが回復する問題が生じることが明らかとなった。今後、解消しなければならない重要な検討課題である。

本研究は、中深度処分施設におけるセメント系人工バリア材料に着目した検討が当初の出発点であったが、最終的には本研究を通じて行ったモデルの適用範囲の拡大や高度化によって、様々な環境、配合、応力条件を対象に過去行われてきた収縮、クリープ等のマクロな構造応答についても予測精度の向上に寄与することを確認した。

以上のように、本研究では、微視的な物理化学現象に立脚した熱力学連成解析システムの基本理念を踏襲、発展させることによって、一般的な対象物と中深度処分施設などの特殊な対象物を特別に区別することなく同一のモデルを用いて汎用的にマルチ空間スケールの応答を予測することを可能とし、さらに、全般的な解析精度の向上に寄与するモデルを提案・検証することに成功した。

謝辞

主査を務めていただきました東京大学大学院 石田哲也教授には、本研究の実験計画の段階から長きにわたり懇切なるご指導を賜りました。三十数回の打合せを経てこのように学位論文として取り纏めることができましたのは、先生の温かいご指導があったからこそと切に感じております。先が見えず大変苦しい時期もありましたが、思うような進捗がなくとも相談に来ることが大事だからと励ましていただいたことは、日々の業務と本研究を両立する上で、大きな心の支えとなりました。諦めない姿勢、真摯に取り組む姿勢など先生から学んだことを今後の礎として、引き続き精進して参りたいと存じます。ここに、改めて深甚の意を申し上げます。

副査を務めていただきました横浜国立大学都市イノベーション研究院 前川宏一教授には、低水セメント比硬化体における水分移動の観点から大変貴重なご助言を賜りました。また、学生時代から気に掛けていただき、今回副査としてご指導を賜れましたことを大変幸甚に思っております。同じく副査であります東京大学生産技術研究所 岸利治教授には、修士課程では主査として、また卒業後も委員会活動などを通じて、熱意溢れるご指導やご意見を賜りました。背景にある真理とは何か、あるべき姿とは何かを常に意識して追及される先生の研究に対する情熱が、学生時代の私に、研究の面白さや奥深さ、厳しさを教えて下さったのは言うまでもありません。私にとって恩師であり研究者としても高い目標です。今後とも、ご指導のほど宜しくお願い申し上げます。一般財団法人電力中央研究所 地球工学研究所バックエンド研究センター 蔵重勲博士には、放射性廃棄物処分施設に関わる実務研究者の観点から、副査として有益なご意見・ご指摘を賜りました。処分に携わる研究者として今後も活発に議論させていただけますと幸甚です。東京大学大学院 高橋佑弥講師には、熱力学連成解析システムにおける微細構造場での水和反応停滞モデルについて、副査として貴重なご助言を賜りました。ここに深謝いたします。

大成建設株式会社 技術センター 丸屋 剛 副技術センター長ならびに坂本 淳 材工研究室長には、学位研究に取り組むにあたり様々なご支援とご配慮を賜りました。また、原子力本部原子力土木技術部 井尻裕二 理事部長には、学位研究のきっかけとなる留学の機会を与えていただき、原子力本部在籍中や部署異動後におきましても常にご高配を賜りました。ここに記して深甚の意を表します。土木本部土木設計部 坪根康雄 元土木設計部長、亀村勝美 元トンネル地下設計室長、岩野政浩 元トンネル地下設計室長（現、土木本部土木戦略部長）、エンジニアリング本部 金子誠二 元副本部長の皆様方にも、多岐に渡るご配慮と激励を賜りました。また、長年在籍しておりました原子力本部の皆様、また、現在の所属部署であります技術センター材工研究室の皆様にも、折に触れ、様々な励ましやお気遣いを賜りました。改めまして感謝申し上げます。

最後に、教育というかけがえのない環境を与えいつも温かく見守ってくれた両親、日々を支えてくれる妻と子ども達に心より感謝いたします。

平成 30 年 6 月 木ノ村 幸士

A. 自由水低減係数の導入が影響する水セメント比に関する感度解析

A.1. はじめに

凝縮水の空間的偏在を表現した自由水低減係数 w_{red} を導入した結果、低水セメント比配合において毛細管空隙が極めて緻密化した状態下（微細構造場）で見られる水和の停滞を適切に表現可能となり、逸散水量や圧縮強度等の解析精度が大幅に向上したことは、本論の第5章に示した通りである。

ここでは、常温環境において、どの程度の水セメント比であれば、長期材齢経過後に自由水低減係数 w_{red} が機能する領域である $\Phi_{cp}/\Phi_{gl}(=\Psi) < 0.50$ に達する可能性があるのかについて感度解析を行った。

A.2. 解析条件

A.2.1. 配合および材料物性

解析に用いた配合を表 A-1 に示す。N30 は本論の第3章で実験結果を示した OPC 配合（表 3-1）と同じ配合である。また、N35、N40、N50 配合は、それぞれ既往文献^{1),2),3)}を参考に設定した。

セメントはいずれも普通ポルトランドセメントである。ここでは、水セメント比の違いに起因する空隙構造の違いによって異なる Φ_{cp}/Φ_{gl} の経時変化について感度解析を行うことを目的とするため、いずれの配合についても、表 A-2 に示す N30 と同じセメントの鉱物組成（表 3-3 に同じ）を用いた。

表 A-1 解析に用いたモルタル・コンクリートの配合

セメント 種類	水セメント 比 (%)	単位量(kg/m ³)			
		W	C	S	G
N30	30	210	700	1418	---
N35	35	310	899	1052	---
N40	40	160	400	847	975
N50	50	306	612	1350	---

表 A-2 セメントの物理的性質および鉱物組成

セメント 種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	鉱物組成 (%)			
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
N	3.16	3290	55.3	17.4	9.5	8.9

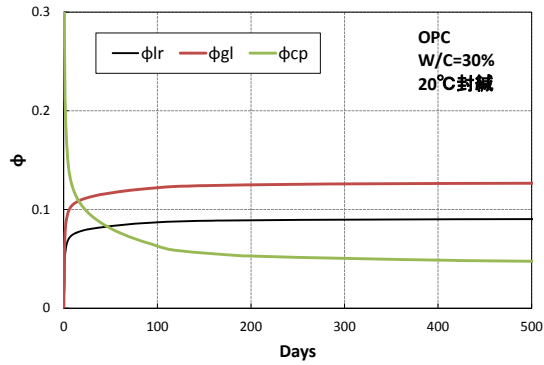
A.2.2. 解析対象および解析条件

解析対象は 4×4×16cm の小型供試体を想定し、1/8 面対象モデルを用いた。打込み温度は 20°C、境界条件は 20°C 封緘を継続とし、材齢 511 日まで解析を行った。

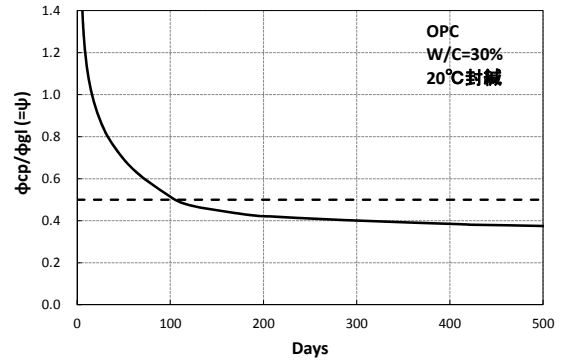
解析モデルには、第5章で提案した自由水低減係数 w_{red} を考慮した高度化モデルを用い、解析結果は供試体全要素の平均を用いて整理した。

A.3. 解析結果および考察

表 A-1 に示す各配合について、層間空隙，ゲル空隙，毛細管空隙率の経時変化と，毛細管空隙率とゲル空隙率の比である Φ_{cp}/Φ_{gl} の経時変化を，図 A-1～図 A-4 の (a)，(b) にそれぞれ示す。

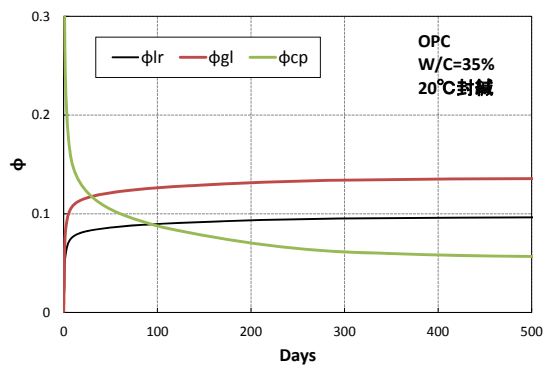


(a) 層間，ゲル，毛細管空隙率

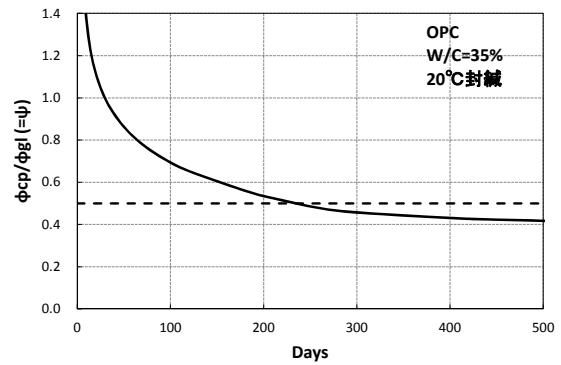


(b) 毛細管空隙率とゲル空隙率の比 (Φ_{cp}/Φ_{gl})

図 A-1 N30 における空隙構造の経時変化

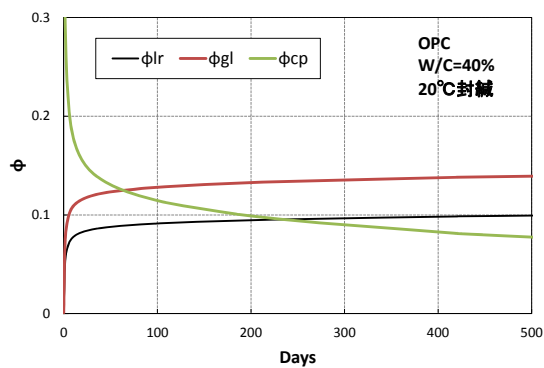


(a) 層間，ゲル，毛細管空隙率

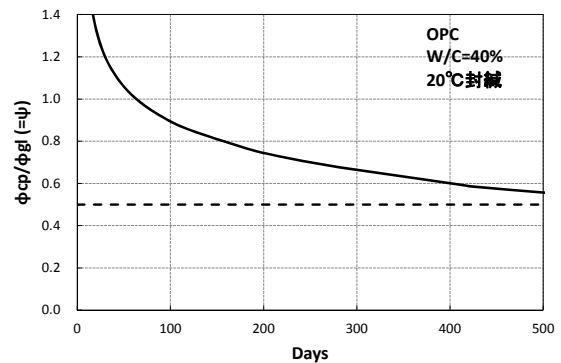


(b) 毛細管空隙率とゲル空隙率の比 (Φ_{cp}/Φ_{gl})

図 A-2 N35 における空隙構造の経時変化

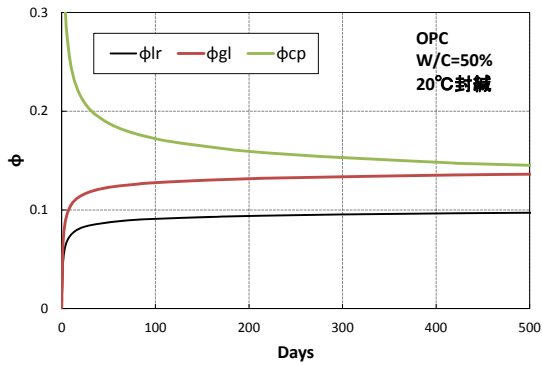


(a) 層間，ゲル，毛細管空隙率

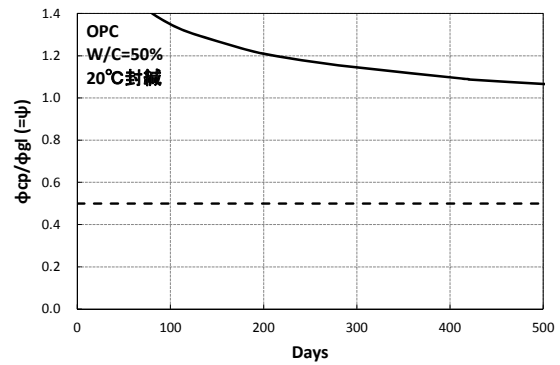


(b) 毛細管空隙率とゲル空隙率の比 (Φ_{cp}/Φ_{gl})

図 A-3 N40 における空隙構造の経時変化



(a) 層間, ゲル, 毛細管空隙率



(b) 毛細管空隙率とゲル空隙率の比 (ϕ_{cp}/ϕ_{gl})

図 A-4 N50 における空隙構造の経時変化

上記の解析結果より, 自由水低減係数 w_{red} が機能する領域である $\phi_{cp}/\phi_{gl}(=\psi) < 0.50$ に達するのは, N30 で約 100 日, N35 で約 240 日, N40 で約 1.5 年であり, N50 では到達する可能性が極めて小さいことが確認できる。

N40 のような比較的 low water cement ratio の配合であっても, 自由水低減係数 w_{red} の導入の影響により水和が停滞し始めるのは, 20°C 封緘継続条件で約 1.5 年後である。すなわち, 既往モデルを用いた解析結果に対し, これより水セメント比が大きい場合には, w_{red} の導入による影響は, より長期材齢が経過し毛細管空隙の緻密化がさらに進行した後に限定されるか, もしくは, 全く影響がないかのどちらかである。

このように w_{red} は, 低水セメント比配合でしかも極めて空隙構造の緻密化が進行した限られた条件でのみ機能することから, 水セメント比が 50% 前後の一般的な配合や過酷な乾燥環境など水和が進みにくい環境条件に対しては, w_{red} の導入により既往のモデルに対し水和反応が過剰に停滞することはないことが, 上記解析結果より示されたといえる。

B. 自由水低減係数の導入がマスコンクリート解析結果に及ぼす影響

B.1. はじめに

凝縮水の空間的偏在を表現した自由水低減係数 w_{red} を導入することによって、コンクリート内部温度が上昇し水和反応が急激に進むマスコンクリート解析を実施した場合に、導入前のモデルでは高精度に予測できることが確認されていた温度上昇特性や水和進行状況等の指標に対し、予測精度に影響を及ぼす可能性が懸念された。

そこで、仮想的なマスコンクリート解析を実施し、自由水低減係数 w_{red} の導入が解析結果に及ぼす影響について確認した。

B.2. 解析条件

B.2.1. 配合および材料物性

解析に用いた配合を表 B-1 に示す。N57 および N40 は、本論の第 4 章において w_{red} 導入前のモデルで断熱温度上昇量を精度よく予測できることを確認した普通ポルトランドセメント配合（表 4-5）と同じ配合である⁴⁾。L28 は低熱ポルトランドセメントを用いた配合⁵⁾であり、水セメント比が 28% と小さいことから、材齢初期の内部温度上昇に伴い毛細管空隙の緻密化がより進行した状態になることを想定した配合である。

解析に用いたセメントの物理的性質および鉱物組成を表 B-2 に、骨材の物性を表 B-3 に示す。

表 B-1 解析に用いたコンクリートの配合

セメント種類	水セメント比 (%)	単位量(kg/m ³)				空気量 (%)
		W	C	S	G	
N57	57	160	280	870	1005	5.3
N40	40	160	400	823	951	5.2
L28	28	168	600	642	970	4.5

表 B-2 セメントの物理的性質および鉱物組成

セメント種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	鉱物組成 (%)			
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
N	3.15	3260	59.4	13.9	9.6	9.0
L	3.24	3740	26.6	54.6	2.6	9.5

表 B-3 骨材の物性

分類	種類	密度(g/cm ³)		吸水率 (%)
		表乾	絶乾	
粗骨材 G	硬質砂岩碎石	2.66	2.64	0.61
細骨材 S	山砂	2.65	2.62	1.14

B.2.2. 解析対象および解析条件

解析対象および解析結果の出力要素を図 B-1 に示す。3.0m 立方のマスコングリートを想定し、解析モデルには 1/8 面对象モデルを用いた。解析結果の出力要素は、表面中央部および中央部とした。打込み温度は 20℃、境界条件は 20℃封緘条件とし、材齢 500 日まで解析を行った。

解析は、各配合につき自由水低減係数 w_{red} を考慮した場合・しない場合の計 6 ケースについて実施した。

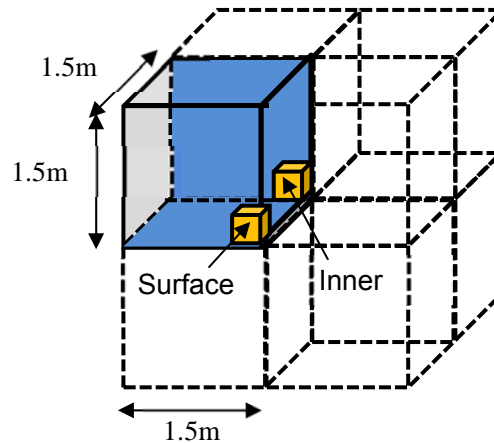
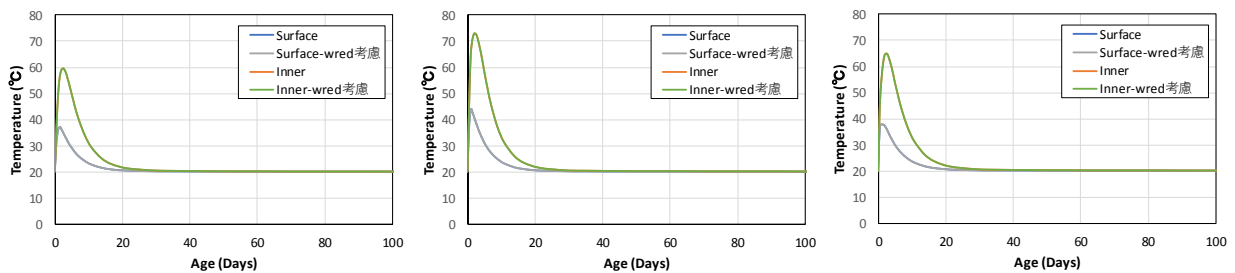


図 B-1 解析モデルおよび出力要素

B.3. 解析結果および考察

コンクリート温度、水和率、毛細管空隙率、ゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率 ($\Psi = \Phi_{cp} / \Phi_{gl}$) の経時変化を、それぞれ図 B-2～図 B-5 に示す。

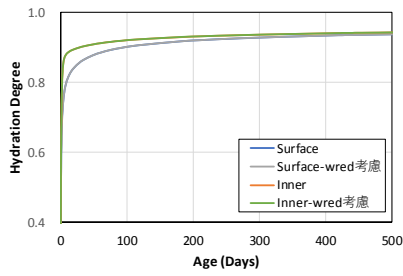


(a) N57

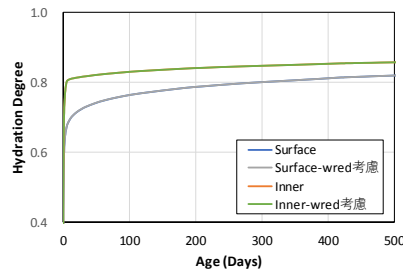
(b) N40

(c) L28

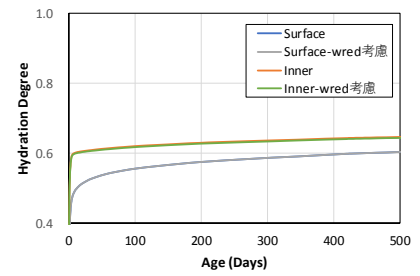
図 B-2 コンクリート温度の経時変化



(a) N57

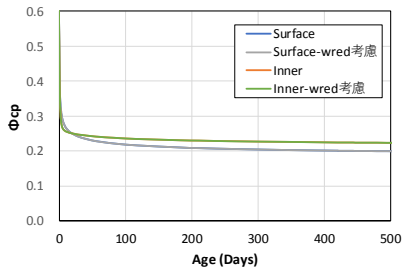


(b) N40

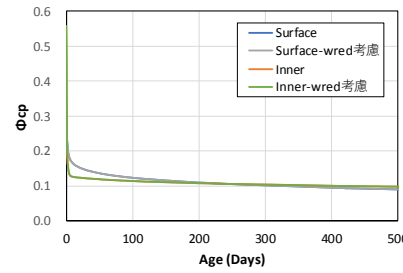


(c) L28

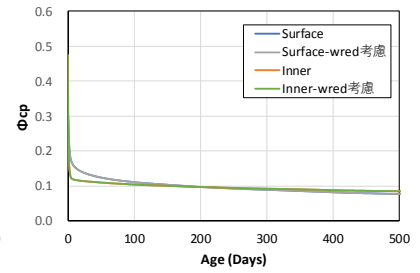
図 B-3 水和率の経時変化



(a) N57

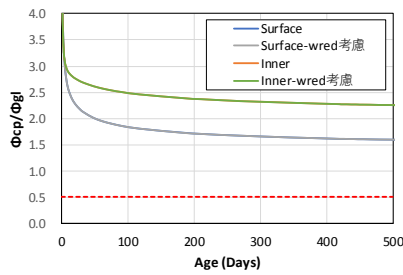


(b) N40

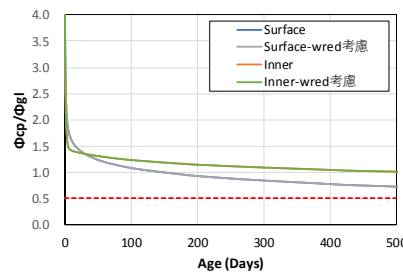


(c) L28

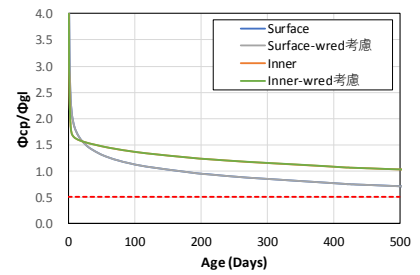
図 B-4 毛細管空隙率の経時変化



(a) N57



(b) N40



(c) L28

図 B-5 Φ_{cp}/Φ_{gl} の経時変化

図 B-5 において、いずれも解析ケースまた出力要素においても、 w_{red} を考慮した場合に自由水の低減が機能する閾値である $\Phi_{cp}/\Phi_{gl} = 0.50$ を上回っている。したがって、図 B-2～図 B-4 に示す解析結果は、 w_{red} を考慮した場合としない場合とで完全に一致する結果となっている。

このことから、たとえ低水セメント比配合であっても、 w_{red} の導入がマスコンクリート解析において検討対象となるような温度上昇・降下期間中の解析結果に影響を及ぼすことはなく、 w_{red} の導入の影響が現れるとしても、長期材齢が経過し毛細管空隙の緻密化がさらに進行した後に限定されることが示唆される。

C. 自己乾燥した硬化体への水分作用形態が水和継続に及ぼす影響

C.1. はじめに

本論の第5章において、長期材齢経過後の低水セメント比配合（W/C=30%）では、凝縮水の空間的偏在により水和が停滞する可能性を指摘し、水和の停滞をゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率 ϕ 、毛細管空隙中の平均飽和度 S_{cp} 、各混和材の反応率 α の関数として表現した w_{red} を導入することにより表現した。その結果、水和継続に伴う自己乾燥が緩和されることから、高湿環境に曝露した場合も外部からの吸湿による質量増加が抑制され、実験傾向を再現できるようになった。

一方で、W/C=28%の大型の低水セメント比供試体を屋外環境に長期曝露した場合に、長期材齢経過後に質量減少から質量増加に転じるとの測定結果も報告されている⁵⁾。

両者の実験条件の大きな違いの1つに、水の作用形態が挙げられる。第5章の実験では長期材齢経過後に高湿環境に曝露したのに対し、後者の大型実験では降雨が作用する環境すなわち液状水が直接作用する環境に供試体を曝露している。

そこで、自己乾燥状態にある低水セメント比供試体を対象に、供試体への水分の作用形態がその後の水和の進行に及ぼす影響について感度解析を行った。

C.2. 解析条件

C.2.1. 配合および材料物性

解析に用いた配合を表 C-1 に示す。N30 は、本論の第3章の普通ポルトランドセメント配合（表 3-1）と同じ配合である。L25 は低熱ポルトランドセメントを用いた配合であり⁵⁾、水セメント比が25%と小さくセメント量も多いため、自己乾燥が進むと考えられる。

解析に用いたセメントの物理的性質および鉱物組成を表 C-2 に、骨材の物性を表 C-3 に示す。

表 C-1 解析に用いたモルタルの配合

セメント種類	水セメント比 (%)	単位量(kg/m ³)				空気量 (%)
		W	C	S1	S2	
N30	30	210	700	1418	---	2.5
L25	25	240	960	---	1152	3.0

表 C-2 セメントの物理的性質および鉱物組成

セメント種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	鉱物組成 (%)			
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
N	3.16	3290	55.3	17.4	9.5	8.9
L	3.24	3740	26.6	54.6	2.6	9.5

表 C-3 骨材の物性

分類	種類	表乾密度(g/cm ³)
細骨材 S1	陸砂	2.61
細骨材 S2	山砂	2.65

C.2.2. 解析対象および解析条件

解析対象は 4×4×16cm の小型供試体を想定し、1/8 の面対象モデルを用いた。解析結果は供試体全要素の平均を用いて整理した。打込み温度は 20℃で、材齢 560 日（80 週）まで 20℃封緘養生を継続した後、表 C-4 に示す環境条件に曝露し、材齢 910 日（130 週）まで解析を行った。

解析モデルには、第 5 章で提案した自由水低減係数 w_{red} を考慮した高度化モデルを用いた。解析ケースは、配合 2 ケース×曝露条件 4 ケースの計 8 ケースである。

表 C-4 材齢 560 日まで 20℃封緘後の環境条件

略記	条件
封緘継続 S	20℃封緘継続
水中養生 W	20℃水中
高湿曝露 D	20℃90%RH
乾湿繰り返し WD	2 日間 20℃水中、5 日間 20℃60%RH の繰り返し

C.3. 解析結果

C.3.1. N30 配合

ゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率（ Ψ ）および水和度の経時変化を図 C-1 に示す。左図より材齢 560 日では水和に使用可能な自由水が低減する $\Phi_{cp}/\Phi_{gl} (= \Psi) < 0.50$ の領域にあることが確認できるが、以後、水中養生 W および乾湿繰り返し WD では水和が進行している。

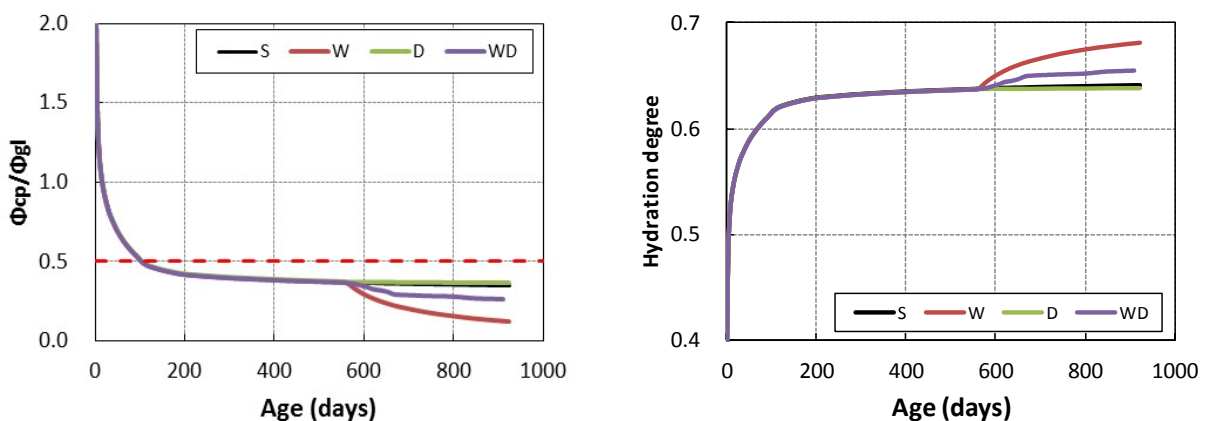
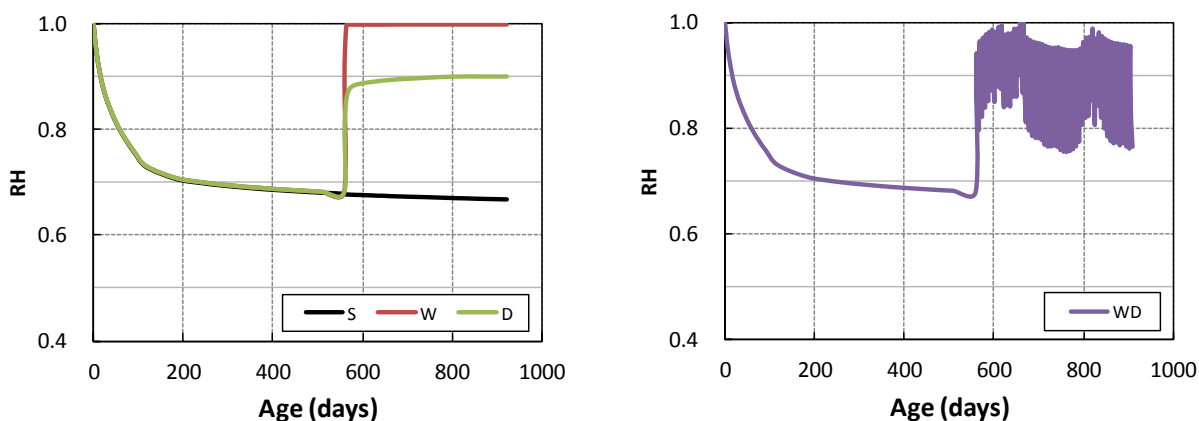


図 C-1 Φ_{cp}/Φ_{gl} (左図) および 水和度 (右図) の経時変化

供試体中の平均相対湿度 (RH) および毛細管空隙の平均飽和度 (S_{cp}) の経時変化を、図 C-2, 図 C-3 に示す。

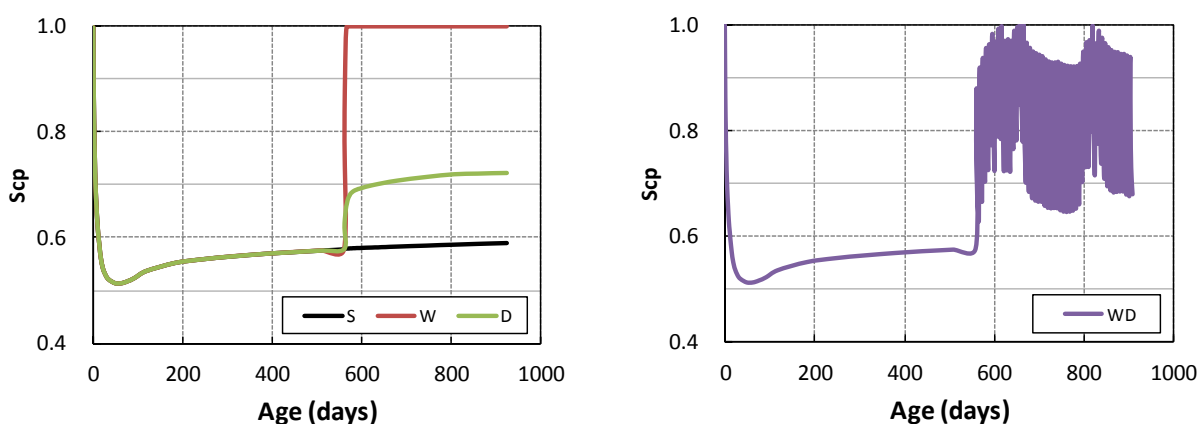
水中養生 W ではサクシオンによる速やかな液状水の浸入に伴い、毛細管空隙が飽和するため、 $\Psi < 0.50$ であっても水和は停滞することなく継続する。一方、乾湿繰り返し WD では、水中浸漬時に S_{cp} が大きく回復することにより、 w_{red} による自由水の低減程度が緩和され、その間に水和が進行する。乾湿繰り返し期間中は、水和進行に伴う S_{cp} および Ψ の低下による水和進行の抑制と、毛細管空隙の減少に伴う S_{cp} の増加による水和の促進を、複雑に繰り返しながら水和が進行している。高湿曝露 D では、曝露後 S_{cp} が若干回復するものの、不飽和の影響が卓越し $\Psi < 0.50$ の領域では水和に使用可能な自由水が大きく制限されるため、長期経過後の水和度は封緘継続 S とほぼ同等となっている。



(a) 環境条件 S,W,D

(b) 環境条件 WD

図 C-2 供試体中の平均相対湿度の経時変化



(a) 環境条件 S,W,D

(b) 環境条件 WD

図 C-3 毛細管空隙の平均飽和度の経時変化

C.3.2. L25 配合

同様に、ゲル空隙率に対する毛細管空隙率の比率 (Ψ) および水和度の経時変化を図 C-4 に示す。左図より、L25 配合でも、材齢 560 日では水和に使用可能な自由水が低減する $\Phi_{cp}/\Phi_{gl} (= \Psi) < 0.50$ の領域にあることが確認できる。以後、水中養生 W の場合のみ水和が進行している。

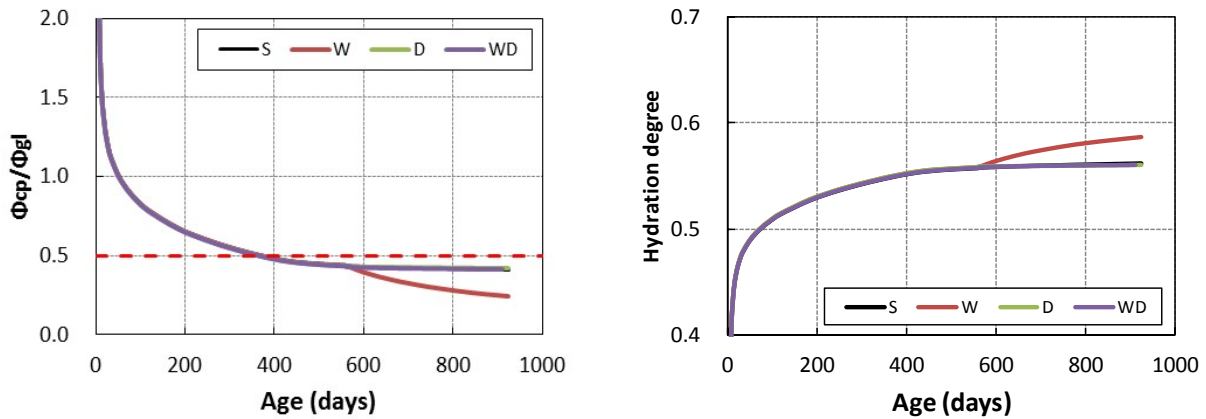
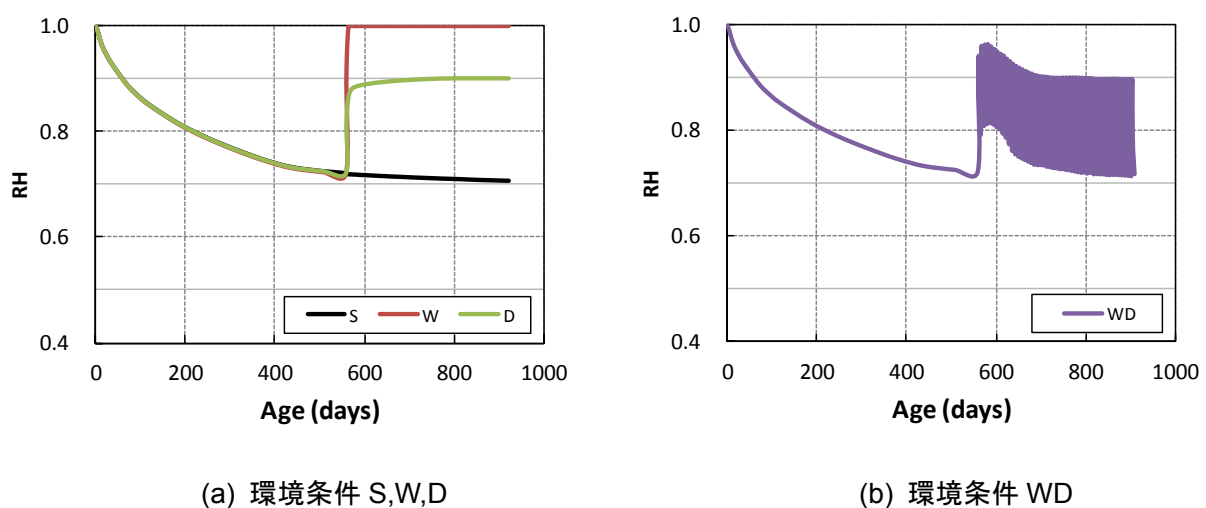


図 C-4 Φ_{cp}/Φ_{gl} (左図) および 水和度 (右図) の経時変化

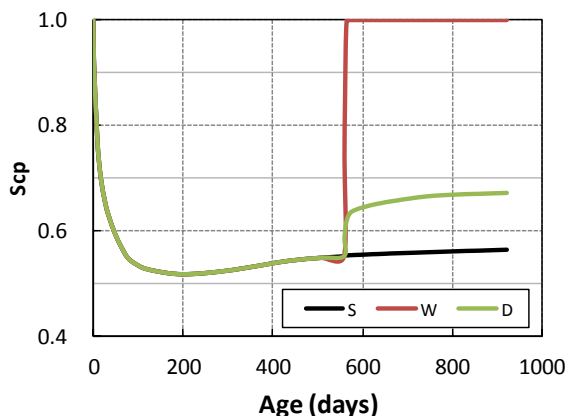
供試体中の平均相対湿度 (RH) および毛細管空隙の平均飽和度 (S_{cp}) の経時変化を、図 C-5、図 C-6 に示す。乾湿繰り返し WD では、水中浸漬時に S_{cp} が回復するが、N30 に比べて水和速度が遅いため、十分に水和が進行せずに次の乾燥を受けることから、長期的な傾向としては S_{cp} はさほど回復しない状態で推移する。したがって、 $\Psi < 0.50$ の領域では水和に使用可能な自由水が大きく制限されるため、水和が停滞した状態が継続し、長期経過後の水和度は高湿曝露 D および封緘継続 S とほぼ同等となっている。



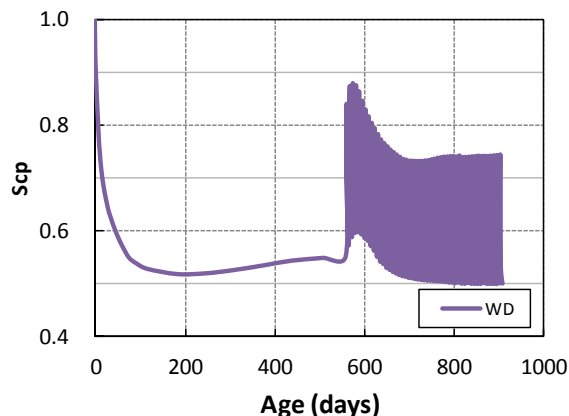
(a) 環境条件 S,W,D

(b) 環境条件 WD

図 C-5 供試体中の平均相対湿度の経時変化



(a) 環境条件 S,W,D



(b) 環境条件 WD

図 C-6 毛細管空隙の平均飽和度の経時変化

C.4. 考察

以上のことから、低水セメント比配合で自己乾燥が進んだ状態において、外部から液状水が作用した場合には、吸水により水和が速やかに進行し、質量が増加する可能性が示された。

一方で、高湿度環境に曝露した場合には、特に毛細管空隙の緻密化が進行した微細構造場では、水和の継続に必要な毛細管空隙の飽和度の十分な回復が期待できないことから、水和が停滞する結果となった。水和が継続しないため、外部から吸湿した水分は消費されず供試体内外の水分平衡に寄与することから、液状水が作用する場合に比べ質量増加は収束しやすいと考えられる。

つまり、自己乾燥後の質量増加の傾向は、水分の作用形態によって大きく異なることが示唆される。また、水分作用時の空隙の緻密度や配合に起因する水和速度の違いによっても、毛細管空隙の飽和度の回復程度が異なり水和の進行に影響を及ぼすため、質量変動の傾向に違いが生じると考えられる。

D. 低水セメント比硬化体における水蒸気移動係数と液状水移動係数の推移

D.1. はじめに

長期材齢経過後の低水結合材比配合では、硬化体内は自己乾燥状態にあると考えられる。ここでは、自己乾燥状態にある硬化体では、水蒸気あるいは液状水移動のどちらが系内の水分移動において卓越するかを確認するため、本論の第3章で実験結果を示した OPC 配合および FAC 配合を対象に、水蒸気移動係数と液状水移動係数について、20℃封緘養生継続時の経時変化を整理した。

D.2. 解析条件

D.2.1. 配合および材料物性

解析に用いた配合およびセメントの鉱物組成を表 D-1、表 D-2 に示す。

表 D-1 解析に用いたモルタルの配合

配合	水結合材比 (%)	単位量(kg/m ³)			
		W	OPC	FA	S
OPC	30	210	700	0	1418
FAC	30	210	490	210	1348

表 D-2 セメントの物理的性質および鉱物組成

セメント種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	鉱物組成 (%)			
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
OPC	3.16	3290	55.3	17.4	9.5	8.9

D.2.2. 解析対象および解析条件

解析対象は4×4×16cmの小型供試体を想定し、1/8面対象モデルを用いた。打込み温度は20℃、境界条件は20℃封緘を継続とし、材齢511日まで解析を行った。

解析モデルには、第5章で提案した自由水低減係数 w_{red} を考慮した高度化モデルを用い、解析結果は供試体全要素の平均を用いて整理した。

D.3. 水分移動

D.3.1. 液状水と水蒸気の粘性係数、密度、動粘性係数

液状水と水蒸気の粘性係数、密度、動粘性係数の比較を表 D-3 に示す。粘性係数とは、ある物質がどれくらい拡散しやすいかを表す指標である。一方、動粘性係数とは、ある物質がどれくらい速度を拡散しやすいかを表す指標である。液状水は水蒸気に比べて粘性係数が大きく拡散しやすいが、反面、密度が極めて大きいため、水蒸気の方が動粘性係数は大きく速度を伝えやすい性質を持つ。

表 D-3 粘性係数, 密度, 動粘性係数の比較

	粘性係数 [mPa · s]	密度 [kg/m ³]	動粘性係数 [mm ² /s]
水 (25°C)	0.891	997.04	0.891
水蒸気 (400K)	0.0133	0.547	24.3

D.3.2. 熱力学連成解析システムにおける水分移動の定式化

熱力学連成解析システムでは, 系内の水分に関する支配方程式は式 D.1 に示す質量保存則で表され, そのうち第 2 項である水分流速項は式 D.2 で表される。ここで温度一定の場合には, 式 D.2 の第 2 項は零となることから, 水分流束は水蒸気移動係数 K_{vp} と液状水移動係数 K_l で表される。

なお, 各係数の詳細については本論の第 1 章を参照されたい。

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} + \text{div}(J(\theta_w, T, \nabla \theta_w, \nabla T)) + Q = 0 \quad \text{式 D.1}$$

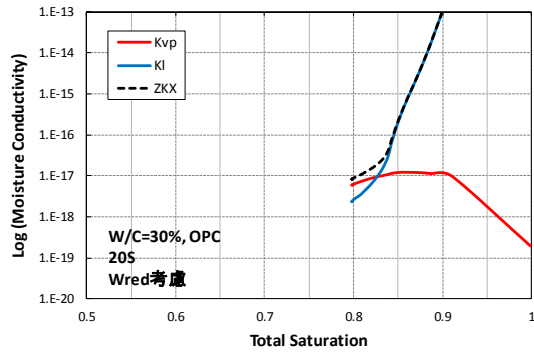
$$\begin{aligned} J &= -(D_v \nabla \rho_v + K_l \nabla P_l + K_T \nabla T) \\ &= -\left\{ D_v \left(\frac{\partial \rho_v}{\partial P_l} \nabla P_l + \frac{\partial \rho_v}{\partial T} \nabla T \right) + K_l \nabla P_l + K_T \nabla T \right\} \\ &= -\left(D_v \frac{\partial \rho_v}{\partial P_l} + K_l \right) \nabla P_l - \left(D_v \frac{\partial \rho_v}{\partial T} + K_T \right) \nabla T \\ &= -(K_{vp} + K_l) \nabla P_l - (K_{vt} + K_T) \nabla T \end{aligned} \quad \text{式 D.2}$$

D.4. 解析結果および考察

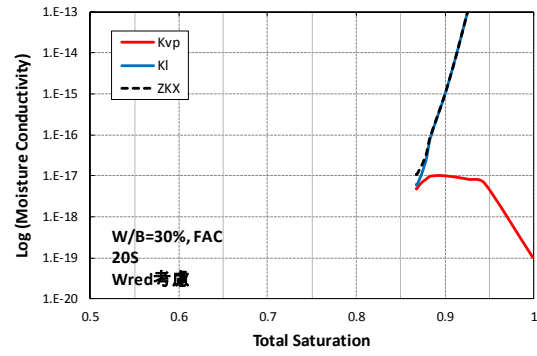
OPC および FAC について, 20°C 封緘養生継続時の全飽和度と K_{vp} , K_l の関係を図 D-1 に, 同じく, K_{vp} と K_l の水分移動に占める負担割合の経時変化を図 D-2 にそれぞれ示す。なお, 図 D-1 中の Z_{KX} とは K_{vp} と K_l の和を示すパラメータである。

図 D-1 において, OPC, FAC ともに K_l は水和の進行とともに経時的に低下し, OPC では最終的に K_{vp} よりも小さく, FAC では K_{vp} と同等となっている。一方, 図 D-2 において, OPC, FAC ともに, 若材齢では液状水による移動 (K_l) が卓越するのに対し, その後, 材齢経過とともに水蒸気による移動割合 (K_{vp}) が増える傾向が確認できる。材齢 511 日における K_{vp} と K_l の負担割合は, OPC の場合およそ 7 : 3, FAC の場合 45 : 55 である。OPC に比べ FAC の方が, 水和が遅く自己乾燥が緩和されること, また, 微細なゲル空隙の割合が多いことなどから, 液状水による移動割合 (K_l) が多い。

しかし, このように OPC と FAC で K_{vp} と K_l の負担割合は異なるものの, 両者を足し合わせた Z_{KX} で比較すると, 材齢 511 日での両者の値はほぼ同じである (図 D-1)。したがって, 水分の外部逸散を許容しない封緘条件の場合には, 配合の違いによって長期材齢経過後の K_{vp} と K_l の負担割合が多少異なっても, 全体の水分流束には大きな影響を及ぼさない可能性が示唆される。

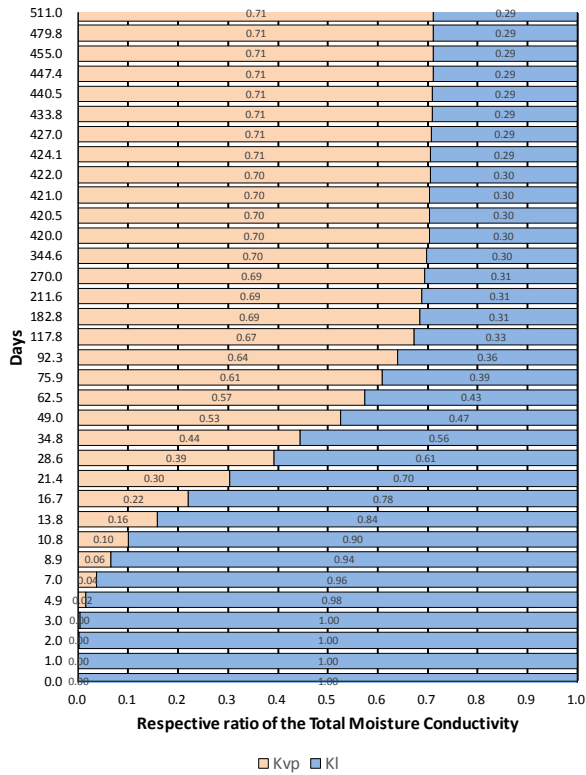


(a) OPC

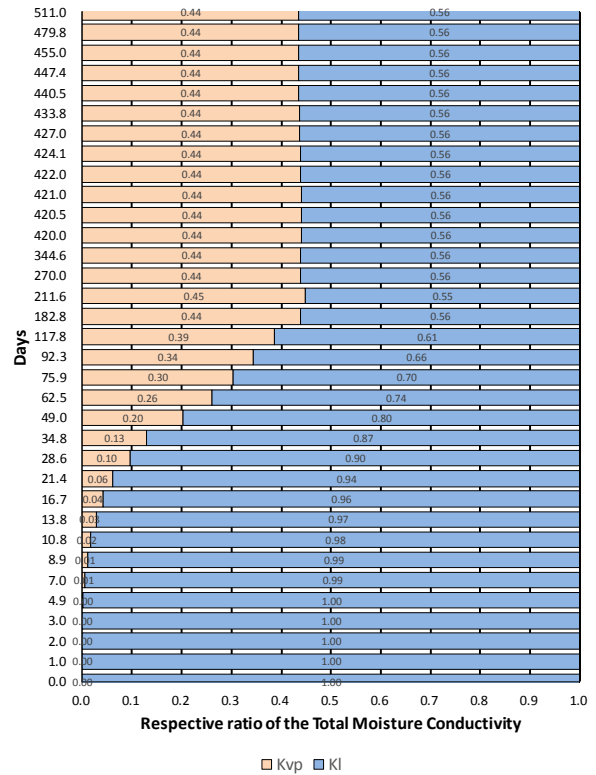


(b) FAC

図 D-1 全飽和度と各水分移動係数の関係



(a) OPC



(b) FAC

図 D-2 水分移動に占める各負担割合の経時変化

付録の参考文献

- 1) 浅本晋吾, 石田哲也: 温度履歴に依存するセメント硬化体の細孔内水分状態と体積変化機構の連関, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp451-456, 2005
- 2) 井元晴丈, 花房賢治, 小泉信一, 杉山知巳: C-S-H系早強剤が高炉セメントを使用したコンクリートの強度発現性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.175-180, 2015
- 3) 小川由布子, 宇治公隆, 上野敦: フライアッシュの結合材としての性能に対する養生温度の影響, 土木学会論文集 E2, Vol.67, No.4, pp.482-492, 2011
- 4) 一般社団法人 セメント協会: 各種セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇に関する研究, コンクリート専門委員会報告 F-59, 2014.3
- 5) N. Chijiwa, S. Hayasaka and K. Maekawa : Long-Term Differential and Averaged Deformation of Box-Type Pre-stressed Concrete Exposed to Natural Environment, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.16, pp.1-17, 2018