

# 博 士 論 文

水銀圧入挙動の逆解析による空隙構造評価の高度化と  
微破壊でのコンクリート構造物の品質評価手法への応用

Enhanced evaluation of pore structure by inverse analysis of  
mercury intrusion porosimetry  
and its application to minimize the destructiveness  
of concrete quality evaluation

田中 俊成

## 論文の内容の要旨

論文題目 水銀圧入挙動の逆解析による空隙構造評価の高度化と  
微破壊でのコンクリート構造物の品質評価手法への応用

Enhanced evaluation of pore structure by inverse analysis of mercury intrusion porosimetry  
and its application to minimize the destructiveness of concrete quality evaluation

氏 名 田中 俊成

少子高齢化と老朽化構造物の急増を同時に迎えていく中で、社会インフラを支える鉄筋コンクリート構造物の管理に目を向けると、新設構造物においては、より合理的な設計を、既設構造物においては、より適切な劣化進行予測を実現することが求められる。その上で、多孔質材料であるコンクリートの耐久性能や力学的性能には、空隙構造が密接に関係していることから、コンクリートの各種性能を支配する空隙構造を正確に理解することが重要となる。

コンクリートの空隙構造を評価する方法には、電子顕微鏡法、水銀圧入法、X線小角散乱法、サーモポロメトリー、気体吸着法など様々なものがある。その中でも水銀圧入法は、簡便な操作で空隙径の分布を測定でき、数 nm から数百  $\mu\text{m}$  という、コンクリートの物性上重要な空隙径の範囲を評価可能なことから、コンクリートの空隙構造分析において最も一般的に用いられてきた測定方法である。

水銀圧入法で評価可能な情報は、空隙量や空隙径分布（圧入曲線）があり、これらとコンクリートの各種性能を比較して、支配的な空隙構造指標について論じている研究は、ここ十年間で少なくとも数千を数える。しかしながら、各種性能に対する支配的な空隙構造は統一的な理解には至っておらず、支配的空隙構造として示された情報が、異なる研究者同士で整合しないという例も散見される。

水銀圧入法で評価した圧入曲線は、実際の空隙径分布に近いとされる電子顕微鏡法によ

る空隙径分布と数オーダーの乖離があるとされており、その主要な要因となっているのが、空隙径を実際よりも過小評価させる Ink bottle 効果である。この Ink bottle 効果は、試料寸法や空隙率によって影響程度が異なるため、実験条件によって、各種性能に対して支配的と評価される空隙構造を変化させる原因となり得る。一部の研究者は、Ink bottle 効果の影響を考慮することなく水銀圧入法の圧入曲線を評価に使用することに、既に警鐘を鳴らしているが、Ink bottle 効果の影響を定量的に評価する手段がないため、空隙構造と各種性能の関係について、現実との乖離が懸念される知見の蓄積が続いている状況にある。

一方で、コンクリート中の物質移動について理解するためには、空隙径分布の情報だけではなく、空隙構造の屈曲度や連結性も必要となる。水銀圧入法では、水銀が侵入可能な連続する空隙を評価していることから、結果として得られる圧入曲線は、空隙構造の屈曲度や連結性の情報も含んでいるはずであるが、無数に存在する空隙ネットワークへの圧入の結果として得られる圧入曲線からそれらの情報を評価するのは困難とされてきた。したがって、水銀圧入法で得られる情報のみから物質移動を評価することも同様に困難とされてきた。

空隙構造の屈曲度や連結性を評価する手段として、近年では、FIB-SEM や X 線 CT など空隙構造を 3 次元で直接観察する技術が登場してきている。これらは、強力な手段として今後活用が期待されているが、試料の代表性、測定時間、コスト、操作性などを考慮すると現段階では汎用的な手段ではなく、耐久性に関与する空隙構造の解明や評価のために多くの試料を評価するような用途には不向きである。また、FIB-SEM や X 線 CT の分解能は、それぞれ数十 nm、数百 nm であり、sub-nm までの空隙を有するセメント硬化体の空隙構造評価に十分とは言えない。

つまり、現状では水銀圧入法の情報のみから物質移動を評価するのは困難であり、空隙構造の屈曲度、連結性を別の手段で評価する必要があるが、FIB-SEM や X 線 CT は汎用的ではなく、さらに測定可能な空隙径の下限が数十 nm に留まっているという課題がある。

そこで、本論文では、水銀圧入法の圧入曲線から実際の空隙径分布を推定する手法を構築することを目的とした。そして、構築手法を活用して実際の空隙径分布に基づいた評価を行うことで、力学的性能や耐久性能と空隙構造の関係を理解する上で Ink bottle 効果による影響を解消することと、汎用的な水銀圧入法で得られる情報のみで物質移動を評価できるようにすることを目指した。本論文では、上記に挙げた 2 つの活用法に対応する検討をそれぞれ第 4 章と第 3 章で行った。

本論文の第 1 章は、以上で述べた内容に対応しており、本研究の背景に関連する既往研究の整理を行い、問題点の抽出、目的設定について論じた。

第 2 章では、水銀圧入法 (MIP) の圧入曲線から、実際の空隙径分布を推定する手法

(IA-MIP) の構築と検証を行った。3次元の格子上的各要素に、空隙径を与えて圧入状態をシミュレーションし、圧入曲線を再現する空隙径分布として実際の空隙径分布を逆解析で求める方法を構築した。提案手法の妥当性検証のため、提案手法で推定した実際の空隙径分布を、FIB-SEM や WMIP-SEM などの、実際の空隙径分布を評価する既存手法による評価結果と比較した。なお、実際の空隙径分布を推定する過程で得られた3次元の空隙径配置は、各サイズの空隙の構成割合と空隙と空隙の連結確率を平均的に表現したものになっていると考えられる。

第3章では、第2章で構築した IA-MIP による物質移動現象の評価を試みた。この検討は、各サイズの空隙の構成割合と空隙同士の連結確率を平均的に表現した3次元の空隙径配置が、物質移動に関する情報を表現できているのか確認することを目的とした。

まず、IA-MIP で得られた3次元の空隙径配置上で、可能な限り太い径を通して貫通する経路のネック径として閾値孔径を評価し、既存手法で評価した値と比較したところ、両者は良好に一致していた。

次に、IA-MIP の結果として得られた3次元の空隙径配置から水の毛管浸透挙動評価を試みた。まず、セメントペースト部分を表現した空隙径配置の中から、経路を構成する管の径がより太い貫通経路を最速貫通経路（ペースト貫通経路）として抽出し、この貫通経路を通過するのにかかる時間を Lucas-Washburn 式をもとに評価することでペースト部分を貫通するのにかかる時間を評価した。次に、コンクリート中で貫通に寄与するペースト要素だけを通して貫通する経路をコンクリート貫通経路として求めた。コンクリート貫通経路はペースト貫通経路が連結して形成されるものとして、コンクリート貫通経路を水が貫通するのにかかる時間を求めることで、コンクリート全体を水が貫通するのにかかる時間を評価した。このようにして計算した水の貫通時間は、水が短時間でコンクリートを貫通する場合の挙動を定量的に表現可能であった。

以上の結果は、IA-MIP で評価された空隙の配置や連結確率が物質移動現象を評価する上でも有効であることを示し、IA-MIP を活用することで、MIP で得られる情報のみで物質移動現象を評価可能なことを示唆している。

第4章では、IA-MIP を活用して、Ink bottle 効果を除外した実際の空隙径分布上で、コンクリートの力学的性能や耐久性能に支配的な空隙情報を把握し、圧入曲線で支配的な空隙情報を評価した場合とどのような違いがあるのかを検討した。IA-MIP の想定する活用方法として、「力学的性能や耐久性能と空隙構造の関係を理解する上で、誤評価の原因として挙げられている Ink bottle 効果による影響を解消すること」を挙げたが、本論文の範囲内ではまず、Ink bottle 効果の影響が、現実には空隙の情報と各種性能の関係性に違いを与えるほど大きいのか、あるいは無視できる程度であるのかを IA-MIP を活用して定量的に確認することを目的とした。結果として、2.5 ~ 10 mm 角という、一般的に MIP に使用される



試料寸法の範囲内であっても、圧入曲線に基づいて空隙量と圧縮強度や耐凍害性の関係を見た場合には、その定量的な関係に有意な差が見られた。このことは、Ink bottle 効果の影響により、一般的な実験条件の範囲でも各種性能と空隙情報の関係が変化し得るということを示すものであり、既往研究間の差異を合理的に説明するものである。

上記の検討の中で、粉末状試料の MIP でも有効に評価可能な微小な空隙径の範囲でも圧縮強度や耐凍害性との相関が見られたという結果に着目し、ドリル掘削粉試料によって、圧縮強度や耐凍害性を評価するというこれまでにない微破壊評価方法の着想を得た。第4章後半では、ドリル掘削粉の MIP により、コンクリートの圧縮強度や耐凍害性を評価するための手法を提案し、本研究で試験した供試体に対しては、圧縮強度や耐凍害性を決定係数 0.8 以上の精度で評価可能であるという結果を得た。コンクリートからのドリル掘削粉の採取は直径 1 mm のドリルでも実施可能なことを確認しており、この方法は、歴史的な重要構造物等を最小限の損傷で評価したい場合等に活用が期待される。

第5章では、第4章後半と同様に実務的な観点から、ドリル掘削粉を採取する際に設けるドリル掘削孔を活用して、コンクリート構造物の耐久性の重要な指標である中性化深さや塩分浸透深さを評価する方法を検討した。結果として、着色したドリル孔内を、直径 0.6 mm のファイバースコープで観察することで中性化深さや塩分浸透深さを精度良く測定可能なことを示した。第4章の内容と併せて、直径 1~2 mm という極めて軽微な損傷で、コンクリート構造物の複数の品質を評価するという新たな評価方法を構築した。

第6章では、これまでの章についてまとめ、得られた知見やその適用範囲を整理した。さらに、本論文での検討内容を踏まえ、逆解析による実際の空隙径分布推定手法 (IA-MIP) について、今後期待される応用方法を、新設構造物の耐久性確保と既設構造物の品質評価という2つの観点から論じた。

# 目次

<b>第 1 章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 本論文の構成	5
1.3 第 1 章の参考文献	7
<b>第 2 章 圧入曲線の逆解析による実際の空隙径分布の推定手法の構築</b>	<b>10</b>
2.1 概要	10
2.2 解析方法	10
2.2.1 MIP における Ink bottle 効果	10
2.2.2 Ink bottle 効果のモデル化	11
2.2.3 圧入曲線の逆解析	13
2.3 IA-MIP で推定される APSD の妥当性の検証	18
2.3.1 APSD 評価方法の先行研究と検証用データ	18
2.3.2 空隙格子作成時の空隙要素率設定の影響	23
2.3.3 空隙要素数の影響の検証	24
2.3.4 表面開口要素率の影響の検証	26
2.3.5 APSD-IAMIP と他手法による APSD の比較	28
2.4 第 2 章のまとめ	31
2.5 第 2 章の参考文献	33
<b>第 3 章 IA-MIP による物質移動の評価</b>	<b>37</b>
3.1 概要	37
3.2 背景	37
3.2.1 閾細孔径に関する既往の研究	37
3.2.2 MIP の情報をもとにした物質移動評価に関する既往の研究	38
3.3 IA-MIP による閾細孔径評価方法の構築とその検証	38
3.3.1 IA-MIP による閾細孔径評価方法	38
3.3.2 IA-MIP による閾細孔径評価の検証	40
3.4 IA-MIP による液状水貫通挙動評価とその検証	49
3.4.1 最速貫通経路の決定	49
3.4.2 液状水貫通時間の計算方法	51
3.4.3 液状水の毛管浸透挙動評価の検証	55
3.5 第 3 章のまとめ	58
3.6 第 3 章の参考文献	59

<b>第 4 章 実際の空隙径分布に基づいた圧縮強度/耐凍害性評価と ドリル掘削粉による微破壊評価.....</b>	<b>61</b>
4.1 概要.....	61
4.2 圧縮強度に支配的な空隙情報の検討 .....	62
4.2.1 実験概要 .....	62
4.2.2 実験結果と解析 .....	64
4.2.3 圧縮強度に支配的な空隙情報の評価 .....	66
4.3 スケーリング抵抗性に支配的な空隙情報の検討 .....	70
4.3.1 実験概要 .....	70
4.3.2 実験結果と解析 .....	74
4.3.3 スケーリング抵抗性に支配的な空隙情報の評価 .....	76
4.4 ドリル掘削粉による圧縮強度/スケーリング抵抗性評価.....	80
4.4.1 コンクリートの圧縮強度と評価方法の現状 .....	81
4.4.2 コンクリートの耐凍結融解性と評価方法の現状 .....	82
4.4.3 実験概要 .....	83
4.4.4 ドリル掘削粉による圧縮強度/スケーリング抵抗性評価 .....	89
4.5 第 4 章のまとめ.....	91
4.6 第 4 章の参考文献 .....	92
<b>第 5 章 直径 1~2 mm の掘削孔を活用した中性化深さ/塩分浸透深さ 評価方法の構築.....</b>	<b>97</b>
5.1 概要.....	97
5.2 背景.....	97
5.3 使用機器と供試体の用意 .....	98
5.3.1 使用機器 .....	98
5.3.2 ファイバースコープによる呈色深さ評価 .....	99
5.3.3 室内試験用の供試体 .....	101
5.3.4 実構造物を模擬した中規模試験体 .....	102
5.4 乾式掘削と湿式掘削の比較.....	103
5.5 呈色状態に影響を与える要因の検討 .....	104
5.5.1 呈色状態の定量評価のための予備試験 .....	104
5.5.2 呈色に影響を与える要因の検討 .....	106
5.5.3 直径 1 mm のドリル孔壁面の呈色状態の確認.....	115
5.6 直径 1 mm のドリル孔での中性化深さ・塩分浸透深さ評価の精度の検証.....	119
5.6.1 室内供試体による精度検証 .....	119
5.6.2 中規模試験体による中性化深さ評価 .....	122
5.7 必要なドリル掘削箇所数に関する検討 .....	125
5.7.1 検討概要 .....	125

5.7.2	コンクリート中の骨材配置のシミュレーションと可覆骨材面積最大断面の決定 .....	126
5.7.3	再現断面を使った必要な掘削箇所数の解析 .....	131
5.7.4	実際のコンクリート断面を使用した必要な掘削箇所数の解析 .....	134
5.8	第 5 章のまとめ.....	136
5.9	第 5 章の成果に関する既発表文献.....	137
5.10	第 5 章の参考文献.....	138
<b>第 6 章 結論 .....</b>		<b>141</b>
<b>付録 .....</b>		<b>147</b>
(1)	5 mm 角試料による MIP と IA-MIP の結果 .....	147
a)	CP シリーズ（セメントペースト）の結果（第 3 章） .....	148
b)	M シリーズ（モルタル）の結果（第 3 章） .....	149
c)	TRConc シリーズ（コンクリート）の結果（第 3 章） .....	156
d)	STConc シリーズ（コンクリート）の結果（第 4 章） .....	157
e)	FTConc シリーズ（コンクリート）の結果（第 4 章） .....	159
(2)	掘削粉試料による MIP の結果 .....	160
a)	STConc シリーズ（コンクリート）の結果（第 4 章） .....	160
b)	FTConc シリーズ（コンクリート）の結果（第 4 章） .....	162
<b>謝辞 .....</b>		<b>164</b>

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景と目的

少子高齢化と老朽化構造物の急増を同時に迎えている我が国において，社会インフラを支える鉄筋コンクリート構造物の管理に目を向けると，新設構造物においては，より合理的な設計を，既設構造物においては，より適切な劣化進行予測を実現することが求められる．コンクリートは nm オーダーから mm オーダーまでの大小様々な空隙を有する多孔質の材料であり，強度<sup>[1]-[3]</sup>，剛性<sup>[4]</sup>，収縮特性<sup>[5]-[9]</sup>，耐凍害性<sup>[10], [11]</sup>，透水性<sup>[12]-[15]</sup>，透気性<sup>[16]</sup>，塩化物イオン透過性<sup>[1], [17]</sup>など様々な耐久性能や力学的性能に対し，空隙構造が密接に関係していることが知られている．したがって，コンクリートの各種性能を評価・予測するためには，各種の性能と空隙構造の関係を正確に理解することが重要となる．

コンクリートの空隙構造を評価する方法には，電子顕微鏡法 (SEM: Scanning Electron Microscope)，水銀圧入法 (MIP: Mercury Intrusion Porosimetry)，X線小角散乱法，サーモポロメトリー，窒素吸着法，Wood's Metal 圧入法 (WMIP: Wood's Metal Intrusion Porosimetry)，Focused Ion Beam SEM (FIB-SEM) など様々なものがある．図-1.1 には空隙構造測定に用いられてきた代表的な方法と各手法で測定可能な空隙径の範囲を示す．これらの測定手法の中でも水銀圧入法は，数 nm から数百  $\mu\text{m}$  という，コンクリート中に存在する空隙の幅広い範囲を評価可能であること，空隙径の分布を測定可能であること，操作が比較的簡便であることから，コンクリート系材料の空隙構造分析において最も一般的に用いられてきた測定方法であ

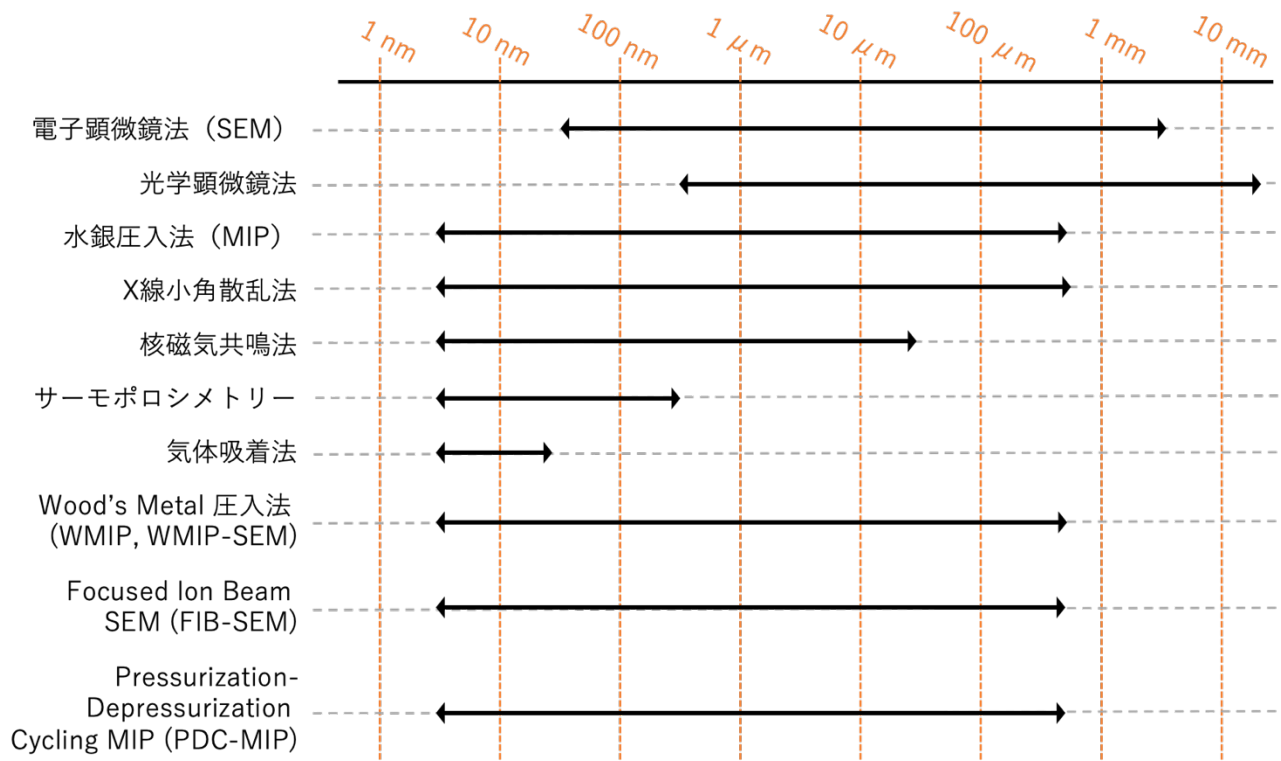


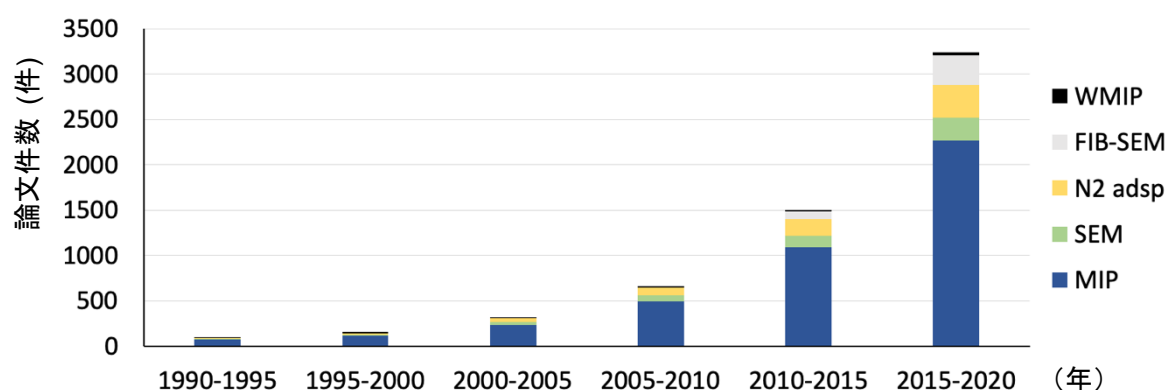
図-1.1 空隙構造評価方法と測定可能な空隙径の範囲

る<sup>[18]–[21]</sup>。図-1.2 は、Google Scholar 上で調べた、水銀圧入法 (MIP)、電子顕微鏡法 (SEM)、窒素吸着法 (N2 adsp)、FIB-SEM、WMIP のそれぞれを使ってコンクリート系材料の空隙径分布を定量分析した研究の推定件数の 5 年推移を示す。各手法を使用した研究の推定件数は、検索のキーワードを図-1.2 のグラフ下部に示した文字列として、また、論文公表年を該当する 5 年間に絞って検索した際のヒット数として示している。図-1.2 を見ると、空隙径分布の定量評価手法として選択される例は、他の手法に比べて MIP が明らかに多く、推定件数は 2015 年から 2020 年だけで 2000 件を超えている。

水銀圧入法で評価可能な情報は、空隙量や空隙径分布（圧入曲線）があり、多くの研究者が、これらとコンクリートの各種性能を比較することにより、各種性能に対する支配的な空隙構造について論じてきた。しかしながら、各種性能に対する支配的な空隙構造は必ずしも統一的な理解には至っておらず、支配的空隙構造として示された情報が、研究者同士で整合しないという例も散見される。

例えば、Kumar and Bahttacharjee<sup>[22]</sup>は、過去の研究者が提案した、空隙構造の指標から強度を予測する式を複数レビューした上で、それらの予測式では、自身らが測定した圧縮強度を適切に評価できなかったという報告をしている。

他の例として、耐凍害性を向上させる空隙径についても、研究者によって大きく異なる範囲が報告されている。図-1.3 は、耐凍害性を向上に寄与する空隙径の範囲と寄与しない空隙径の範囲について、Wieloch and Klemm<sup>[10]</sup>によりレビューされた過去の論文（Koh and Kamada<sup>[23]</sup>；Lange and Modry<sup>[24]</sup>；



#### 検索キーワード<sup>\*1</sup>

MIP	: "mercury intrusion", "pore size distribution", quantitative, concrete
SEM <sup>*2</sup>	: "scanning electron microscopy", "image analysis", "pore size distribution", quantitative, concrete, -"mercury", -"MIP"
N2 adsp	: "N2 adsorption", "pore size distribution", quantitative, concrete
FIB-SEM	: FIB-SEM, "pore size distribution", quantitative, concrete
WMIP	: "Wood's metal", "pore size distribution", quantitative, concrete

\*1: 検索日時: 2020 年 10 月 16 日 0 時 30 分。各キーワードで検索してヒットする論文の中には、背景部分でキーワードが登場し、本文中では空隙径分布の定量分析をしていないものなども含まれるため、あくまでこれらの論文件数はコンクリート系材料の空隙径分布を定量分析した研究の推定件数であるが、各手法が選択される頻度の傾向は捉えているものと考えられる。

\*2: SEM を使用した研究では、SEM により微細組織の定性的観察を行い、空隙径分布の定量分析には MIP を使用している例が多く見られたため "mercury" と "MIP" を除外検索した。

図-1.2 各手法で空隙径分布を定量評価した論文数の推定件数の推移

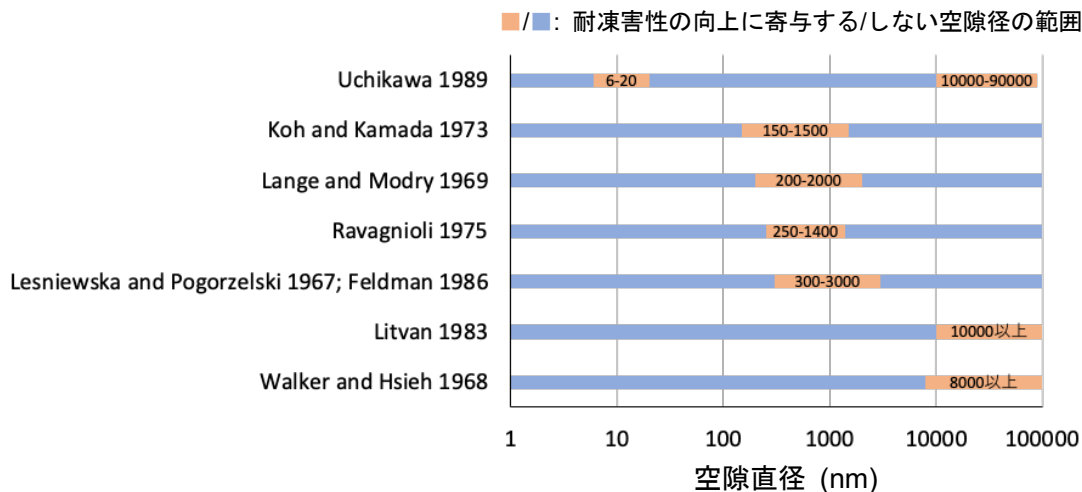


図-1.3 耐凍害性を向上に寄与する/しない空隙径の範囲の報告例

Ravagnoli<sup>[25]</sup>; Lesniewska and Pogorzelski<sup>[26]</sup>; Feldman<sup>[27]</sup>; Litvan<sup>[28]</sup>; Walker and Hsieh<sup>[29]</sup>) の報告に、Uchikawa<sup>[30]</sup> による報告を加えて、筆者が整理し直したものである。論文ごとに数 nm から数万 nm の様々な範囲の空隙が耐凍害性向上へ寄与する、あるいはしないと論じられているが、それらは互いに整合していないものもある。

また、塩化物イオン拡散係数と空隙構造指標の関係を調べた論文をレビューした Sakai<sup>[31]</sup>は、過去の論文では、臨界空隙径、閾細孔径、メディアン空隙径といった水銀圧入法で評価される空隙構造指標と塩化物イオン拡散係数に高い相関があるという報告例があるが、複数の論文のデータを統合して比較すると、臨界空隙径、閾細孔径、メディアン空隙径のいずれによっても、塩化物イオン拡散係数の傾向を有効に説明できなかった報告としている。

以上のように、空隙の情報と各種性能の関係性が研究者同士で整合しない要因として懸念されるのが、水銀圧入法で得られる空隙径分布（圧入曲線）が実際の空隙径分布とは異なるという点である。Diamond<sup>[32]</sup> が指摘しているように、MIP で評価した圧入曲線は、実際の空隙径分布に近いとされる、SEM 観察と画像解析で得られる空隙径分布と数オーダーの乖離があるとされており、その主要な要因となっているのが、空隙径を実際よりも過小評価させる Ink bottle 効果である（詳細は第2章で述べる）。この Ink bottle 効果は、試料寸法や空隙率によって影響程度が異なるため、実験条件によって各種性能に対して支配的と評価される空隙の情報を変化させる原因となりうる。また、圧入曲線から得られる区間空隙量やメディアン空隙径などの情報を組み合わせることで、限定的な数の実験データに対して各種性能と相関の高い空隙構造指標が見つかったとしても、圧入曲線と実際の空隙径分布の対応関係が不明である限りは、その空隙構造指標の物理的な意味や妥当性を議論することはできない。一部の研究者（例えば、Diamond<sup>[32]</sup>や Berodier and Scrivener<sup>[33]</sup>）は、Ink bottle 効果の影響を考慮することなく MIP の圧入曲線を評価に使用することに既に警鐘を鳴らしているが、Ink bottle 効果の影響を定量的に評価する手段がないため、空隙構造と各種性能の関係について、Ink bottle 効果の影響を含んだ知見の蓄積が続いている状況にある。なお、Muller and Scrivener<sup>[34]</sup> は、MIP の圧入曲線と <sup>1</sup>H-NMR を比較して、MIP で設定する接触角を、一般的に設定される 140°ではなく、120°に設定した場合の MIP における毛細管空隙 (Capillary pore) のメディアン径と <sup>1</sup>H-NMR における Small capillary pore のメディアン径について、材齢経過に伴う定性的な変化傾向がよく一致したことを報告し、このことから MIP の圧入曲線が実際には Ink bottle 効果の影

響を受けていないという可能性を指摘している。ただし、この論文で述べられているのは、あくまで Ink bottle 効果のメディアン径に与える影響のみであり、<sup>1</sup>H-NMR における Void (Small capillary pore よりも大きな空隙) が Ink bottle 効果によって MIP における毛細管空隙に含まれている可能性や、Ink bottle 効果により空隙径分布全体の形状が変わっていてもメディアン径の位置は変わらない可能性などは議論されておらず、Ink bottle 効果による空隙径分布形状の変化を否定するものではない。

また仮に、Ink bottle 効果の影響が、各種性能に対して支配的と評価される空隙情報を有意に変化させる程ではないとしても、2017 年に採択された「水銀使用に関する水俣条約」に代表されるように、水銀の使用に関して国際的に規制の流れが強まっており、長期的には水銀圧入法を使用できなくなる可能性がある。その場合には水銀圧入法でしか得られない圧入曲線に基づいて各種性能を評価することが不可能になるという観点からも、各種性能に支配的な空隙の情報を実際の空隙径分布に基づいて整理しておくことには価値がある。

一方で、コンクリート中の物質移動について理解するためには、空隙径分布や空隙量のみならず、空隙構造の屈曲度や連結性も重要な指標となる。水銀圧入法では、水銀が侵入可能な連続する空隙を評価しているから、結果として得られる圧入曲線は、空隙構造の屈曲度や連結性の情報も含んでいるはずであるが、無数に存在する空隙ネットワークへの圧入の結果として得られる圧入曲線からそれらの情報を評価するのは困難とされてきた<sup>[35]</sup>。したがって、水銀圧入法で得られる情報のみから物質移動現象を評価することも同様に困難とされてきた。空隙構造の屈曲度や連結性の評価の手段として近年では、X 線 CT や FIB-SEM など空隙構造を 3 次元で直接観察する技術が登場しており、今後活用が期待されている。しかし、試料の代表性や測定時間、コスト、操作性などを考慮すると現段階では汎用的な手段ではなく、耐久性に關与する空隙構造の解明や評価のために多くの試料を評価するような用途には不向きである。加えて、X 線 CT に関しては分解能の下限が数百 nm<sup>[36]</sup>であり、sub-nm までの空隙を有するセメント硬化体の空隙構造評価に十分とは言えない (c.f. MIP で評価可能な空隙径の下限は数 nm)。また、FIB-SEM に関しては、分解能の下限を数 nm まで設定することが可能であるが、分解能を上げるほど、分析試料の寸法を小さくしなければならないため、観察領域の代表性が問題となる<sup>[37], [38]</sup>。例えば Holzer et al.<sup>[37]</sup>は、分解能の下限を 12 nm とした場合には観察領域の一边を数  $\mu\text{m}$  と設定している (c.f. MIP で一般的に使用する試料は一边数 mm)。Song et al.<sup>[39]</sup>は、FIB-SEM でセメントペースト試料の微細構造を nm スケールの分解能で評価する場合に、少なくとも 13 試料を測定しなければ、全体の微細構造を代表する結果は得られないとしている。骨材を含むモルタルやコンクリートは、セメントペーストよりも不均質な材料であるから、これらを観察対象とする場合には、測定試料をさらに増やす必要がある。

つまり、現状では水銀圧入法の情報のみから物質移動を評価するのは困難であり、空隙構造の屈曲度、連結性を別の手段で評価する必要があるが、それらの手段は簡便ではなく、さらに nm スケールの分解能で、十分に代表性のある測定結果を取得するのが困難であるという課題がある。

以上に示した問題点を再度整理すると、まず第一の問題点は、多くの研究者が空隙径分布評価に MIP を選択しているが、Ink bottle 効果を考慮することなく圧入曲線をそのまま評価に用いているため、空隙構造と各種性能の関係について、実際とは乖離している可能性のある知見が蓄積され続けているという点である。第二の問題点は、水銀圧入法では空隙の屈曲度や連結性を評価できないため、水銀圧入法で得られる情報のみでは物質移動現象を評価できないが、屈曲度や連結性を評価する他手法についても、それらの手法は簡便ではなく、さらに nm スケールの分解能で、十分に代表性のある測定を行うのが困難で



ある点である。

これらの問題点を踏まえ本論文では、水銀圧入法の圧入曲線から実際の空隙径分布を推定する手法を構築することを目的とした。これにより、第1の問題点に対しては、構築手法を活用して実際の空隙径分布に基づいた評価を行うことで、力学的性能や耐久性能と空隙構造の関係を理解する上で Ink bottle 効果の影響を回避することを目指した。また、第2の問題点に対しては、汎用的な水銀圧入法から得られる情報のみで物質移動現象を評価できるようにすることを目指した。本論文では、第2章において実際の空隙径分布の構築に取り組み、上記の2つの活用法に対応する検討を第3章と第4章で行なった。また、第5章は、第4章の検討の中で着想を得た微破壊試験に付随する検討である。各章の検討内容について以下の1.2節で整理した。

## 1.2 本論文の構成

図-1.4 には本論文の構成を示す。

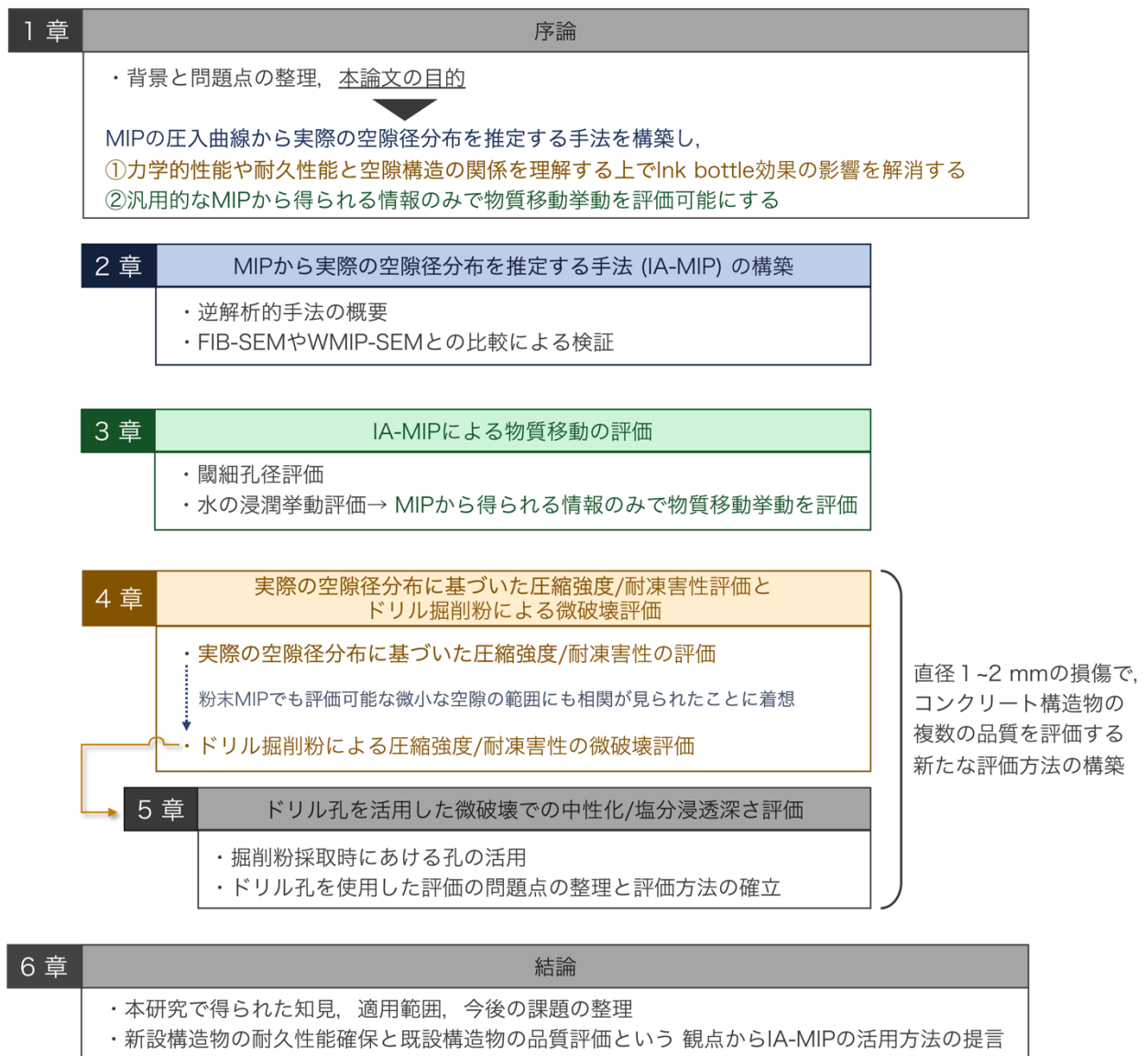


図-1.4 論文の構成

第1章（本章）では、本研究の背景に関連する既往研究の整理を行い、問題点の抽出、目的設定について論じた。

第2章では、水銀圧入法（MIP）の圧入曲線から、実際の空隙径分布を推定する手法の構築と検証を行った。3次元の格子上の各空隙要素に、空隙径を与えて圧入状態をシミュレーションし、圧入曲線を再現する空隙径分布として、実際の空隙径分布を逆解析（Inverse Analysis）で求める方法（IA-MIP）を構築した。提案手法の妥当性検証のため、提案手法で推定した実際の空隙径分布を、FIB-SEMやWMIP-SEMなどの、実際の空隙径分布を評価する既存の手法と比較した。

第3章では、IA-MIPによる物質移動現象の評価を試みた。この検討は、各サイズの空隙の構成割合と空隙同士の連結確率を平均的に表現した3次元の空隙径配置が、物質移動に関する情報を表現できているのか確認することを目的とした。評価対象とした項目は、閾細孔径と液状水の毛管浸透挙動である。これら2つの項目をIA-MIPで得られた3次元の空隙径配置を活用して評価するとともに、実測値との比較により検証した。

第4章では、IA-MIPを活用して、Ink bottle効果を除外した実際の空隙径分布上で、コンクリートの力学的性能や耐久性能に支配的な空隙情報を把握し、圧入曲線で支配的な空隙情報を評価した場合とどのような違いがあるのかを検討した。評価対象とした力学的性能、耐久性能は、圧縮強度とスケーリング抵抗性である。この検討では、既往研究で可能性としての指摘にとどまっている、「圧入曲線で得られる情報から力学的性能や耐久性能と空隙構造の関係を理解する上で、Ink bottle効果が誤評価の要因となっている」という点について、Ink bottle効果の影響が、現実的な実験条件の範囲で空隙の情報と各種性能の関係性に違いを与えるほど大きいのか、あるいは無視できる程度であるのかをIA-MIPを活用して定量的に確認することを目指した。

上記の検討の中で、粉末状試料のMIPでも有効に評価可能な微小な空隙径の範囲でも圧縮強度や耐凍害性との相関が見られるという結果が得られたことに着目し、ドリル掘削粉試料によって、圧縮強度や耐凍害性を評価するというこれまでにない微破壊評価方法の着想を得た。この方法が有効な場合、歴史的な重要構造物等を最小限の損傷で評価したい場合等に活用が期待される。第4章後半では、ドリル掘削粉のMIPにより、コンクリートの圧縮強度や耐凍害性を評価するための手法の提案と実験による有効性の検証を行なった。

第5章では、第4章と同様に実務的な観点から、ドリル掘削粉を採取する際にできるドリル掘削孔を活用して、コンクリート構造物の耐久性の重要な指標である中性化深さや塩分浸透深さを評価する方法を検討した。第4章の内容と併せて、直径1~2 mmという極めて軽微な損傷で、コンクリート構造物の複数の品質を評価するという新たな評価方法を構築することを試みた。

第6章では、これまでの章についてまとめ、得られた知見やその適用範囲を整理した。さらに、本論文での検討内容を踏まえ、逆解析による実際の空隙径分布推定手法（IA-MIP）について、今後期待される応

用方法を，新設構造物の耐久性能確保と既設構造物の品質評価という二つの観点から論じた。

### 1.3 第1章の参考文献

- [1] J. J. Beaudoin, R. F. Feldman, and P. J. Tumidajski, “Pore structure of hardened portland cement pastes and its influence on properties,” *Advanced Cement Based Materials*, Vol. 1, No. 5, pp. 224–236, 1994, doi: 10.1016/1065-7355(94)90028-0.
- [2] C. S. Poon, Z. H. Shui, and L. Lam, “Effect of microstructure of ITZ on compressive strength of concrete prepared with recycled aggregates,” *Construction and Building Materials*, Vol. 18, No. 6, pp. 461–468, 2004, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2004.03.005.
- [3] 吉野利幸, 鎌田英治, 桂修, “空隙指標で表したコンクリート強度式の提案とその検証,” *コンクリート工学論文集*, Vol. 7, No. 2, pp. 65–72, 1996.
- [4] H. Ma, S. Tang, and Z. Li, “New pore structure assessment methods for cement paste,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 27, No. 2, 2015, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000982.
- [5] M. Wieloch and A. J. Klemm, “The effects of pore structure of air-entrained cement based mortars on freezing and thawing deterioration,” *Proceedings of the PProBE Conference*, Glasgow Caledonian University, Glasgow, UK. 2005., pp. 517–526, 2005.
- [6] A. M. Neville, *Properties of concrete* (Fifth Edition). 2012.
- [7] 藤倉祐介, 後藤貴弘, “構成材料の空隙構造に基づくモルタル，コンクリートの乾燥収縮推定モデルの検討,” *土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造)*, Vol. 69, No. 3, pp. 309–323, 2013.
- [8] H. M. Jennings, A. Kumar, and G. Sant, “Quantitative discrimination of the nano-pore-structure of cement paste during drying: New insights from water sorption isotherms,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 76, pp. 27–36, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.05.006.
- [9] T. Shimomura and K. Maekawa, “Analysis of the drying shrinkage behaviour of concrete using a micromechanical model based on the micropore structure of concrete,” *Magazine of Concrete Research*, Vol. 49, No. 181, pp. 303–322, 1997, doi: 10.1680/mac.1997.49.181.303.
- [10] W. Hansen, “Drying Shrinkage Mechanisms in Portland Cement Paste,” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 70, No. 5, pp. 323–328, 1987.
- [11] L. Changjiang, Y. Akihiko, and Y. Takashi, “Pore Structure and Drying Shrinkage of Mortar Containing Ground Granulated Blast-Furnace Slag,” *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, Vol. 20, No. 2, pp. 187–192, 1998.
- [12] L. ' Bhgel' and V. Kivica, “Relationship between pore structure and permeability of hardened cement mortars: on the choice of effective pore structure parameter,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No. 8, pp. 1225–1235, 1997.
- [13] E. Mohseni and K. D. Tsavdaridis, “Effect of nano-alumina on pore structure and durability of class F fly ash self-compacting mortar,” *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol. 9, No. 2, pp. 323–333, 2016, doi: 10.3844/ajeassp.2016.323.333.
- [14] H. W. Song and S. J. Kwon, “Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, No. 6, pp. 909–915, 2007, doi:

10.1016/j.cemconres.2007.03.011.

- [15] R. Kumar and B. Bhattacharjee, "Assessment of permeation quality of concrete through mercury intrusion porosimetry," *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, No. 2, pp. 321–328, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.08.013.
- [16] A. Bouikni, R. N. Swamy, and A. Bali, "Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag," *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 8, pp. 2836–2845, 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.02.040.
- [17] M. H. Zhang and H. Li, "Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement," *Construction and Building Materials*, Vol. 25, No. 2, pp. 608–616, 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.07.032.
- [18] K. L. Willis, A. B. Abell, and D. A. Lange, "Image-based characterization of cement pore structure using Wood's metal intrusion," *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 12, pp. 1695–1705, 1998, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00159-8.
- [19] Y. Zhang, B. Yang, and Z. Yang, "Ink-bottle Effect and Pore Size Distribution of Cementitious Materials Identified by Pressurization – Depressurization Cycling Mercury Intrusion Porosimetry," *Materials*, Vol. 12, No. 9, p. 1454, 2019, doi: doi:10.3390/ma12091454.
- [20] V. S. Ramachandran and J. J. Beaudoin, *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications*. U.S.A.: Noyes Publications, 2000.
- [21] K. K. Aligizaki, *Pore structure of cement-based materials, Testing, interpretation and requirements*. Taylor and Francis, 2006.
- [22] R. Kumar and B. Bhattacharjee, "Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete," *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, No. 1, pp. 155–164, 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00942-0.
- [23] Y. Koh and E. Kamada, "The Influence of pore structure of concrete made with absorptive aggregates on the frost durability of concrete," *Proceedings RILEM/IUPAC International Symposium on Pore Structure and Properties of Materials*, Vol. 11, pp. F45–F62, 1973.
- [24] H. Lange and S. Modry, "Determination of the frost resistance of limestone aggregates in the light of porosity investigation," *Proceedings of the RILEM Symposium on Durability of Concrete*, pp. B129–B168, 1969.
- [25] A. Ravaglioli and G. Vecchi, "Evaluation of the frost behaviour of ceramic bodies by means of porosimeter tests," *Ceramurgia*, Vol. 4, No. 2, pp. 107–117, 1974.
- [26] M. Leśniewska and J. A. Pogorzelski, "A study on the capillary movement of water in the selected building materials," *Arch. Inz. Lad*, Vol. 2, pp. 333–343, 1976.
- [27] R. F. Feldman, "Influence of Condensed Silica Fume and Sand/Cement Ratio on Pore Structure and Frost Resistance of Portland Cement Mortars," *American Concrete Institute Special Publication*, Vol. 91, pp. 973–990, 1986.
- [28] G. G. Litvan, "Air Entrainment in the Presence of Superplasticizers," *ACI Journal Proceedings*, Vol. 80, No. 4, pp. 326–331, 1983.
- [29] R. D. Walker and T. Hsieh, "Relationship between aggregate pore characteristics and durability of concrete exposed to freezing and thawing," *Highway Research Record*, No. 226, pp. 41–49, 1968.

- [30] H. Uchikawa, “Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from the standpoints of composition and structure,” *Proceeding of the Engineering Foundation Conference’Advances in Cement Manufacture and Use’at Trout Lodge, Potosi Missouri*, Vol. 1, pp. 271–294, 1989.
- [31] Y. Sakai, “Relationship between pore structure and chloride diffusion in cementitious materials,” *Construction and Building Materials*, Vol. 229, p. 116868, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116868.
- [32] S. Diamond, “Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 10, pp. 1517–1525, 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00370-7.
- [33] E. Berodier and K. Scrivener, “Evolution of pore structure in blended systems,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 73, pp. 25–35, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.02.025.
- [34] A. C. A. Muller and K. L. Scrivener, “A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparison with <sup>1</sup>H NMR relaxometry,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 100, No. April, pp. 350–360, 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.05.024.
- [35] C. Andrade, N. Rebolledo, R. Perez, and M. Baz, “Characterization Through Mercury Porosimetry of Tortuosity Factors of Concretes Containing Mineral Additions,” No. 1, pp. 1–8, 2015.
- [36] Y. Chen, J. Gao, and D. Shen, “Microstructure Evolution from X-CT Measurements for Concrete/mortar under Multi-actions of Composite Salts Dry-wet Cycles and Loading,” *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 81, No. 1, 2017, doi: 10.1088/1755-1315/81/1/012101.
- [37] L. Holzer, B. Muench, M. Wegmann, P. Gasser, and R. J. Flatt, “FIB-nanotomography of particulate systems - Part I: Particle shape and topology of interfaces,” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, No. 8, pp. 2577–2585, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.00974.x.
- [38] S. Du, S. Pang, and Y. Shi, “Quantitative characterization on the microscopic pore heterogeneity of tight oil sandstone reservoir by considering both the resolution and representativeness,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 169, No. 5, pp. 388–392, 2018, doi: 10.1016/j.petrol.2018.05.058.
- [39] Y. Song, G. Dai, J. Zhou, Z. Bian, L. Zhao, and L. Song, “Characterizing Porous Volume of Cement-Based Concrete by Multiscale Image Analysis,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 32, No. 9, p. 04020267, 2020, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003355.

## 第2章 圧入曲線の逆解析による実際の空隙径分布の推定手法の構築

### 2.1 概要

第2章では水銀圧入法（MIP）の圧入曲線から実際の空隙径分布（APSD: Actual Pore size distribution）を逆解析で推定する手法の構築とその検証を実施した。以後、この提案手法を IA-MIP (IA: Inverse Analysis) と表記する。APSD を評価する既存手法としては、電子顕微鏡による反射電子像の画像解析による方法（以下では SEM と表記する）<sup>[1]-[3]</sup>、Wood's Metal 圧入法 (WMIP) <sup>[4], [5]</sup>、Focused Ion Beam SEM (FIB-SEM) <sup>[6]-[8]</sup>、Pressurization–Depressurization Cycling MIP (PDC-MIP) <sup>[9], [10]</sup> などがあり、各手法の詳細については2.3.1節で述べるが、MIPと比較すると試料の代表性や測定可能な空隙範囲、あるいは測定の簡便さにおいて劣るため、空隙径分布評価手法として選択される例が少ないのが現状であった<sup>[11], [12]</sup> (図-1.2)。本章では、これらの APSD を評価する既存手法と比較することにより、IA-MIP で評価される APSD の妥当性を検証した。

### 2.2 解析方法

#### 2.2.1 MIP における Ink bottle 効果

MIP では、空隙を円筒形状と仮定した場合の圧入圧力と水銀の表面張力の関係を表す以下の Washburn の式<sup>[13]</sup>により圧力と圧入細孔の直径を関係づけている。

$$D = 4\gamma\cos\theta/P \quad (2.1)$$

ここで、 $D$  (m) は細孔直径、 $\gamma$  (N/m) は水銀の表面張力、 $\theta$  (°) は水銀とコンクリートの接触角、 $P$  は圧入圧力である (N/m<sup>2</sup>)。本論文では、式(2.1)によって圧入圧力から換算される直径（半径）を圧力換算直径（圧力換算半径）と呼ぶこととする。また、評価したい空隙の実際の直径（半径）を実直径（実半径）、評価したい空隙に圧入が生じる圧力換算直径（圧力換算半径）を被圧入換算直径（被圧入換算半径）と呼ぶこととする。

MIP では圧入圧力を徐々に上げていき、すなわち圧力換算直径を小さくしていきながら、各圧力換算直径で生じた圧入量から、圧力換算直径と空隙量の関係を求めており、これを圧入曲線と呼んでいる。す

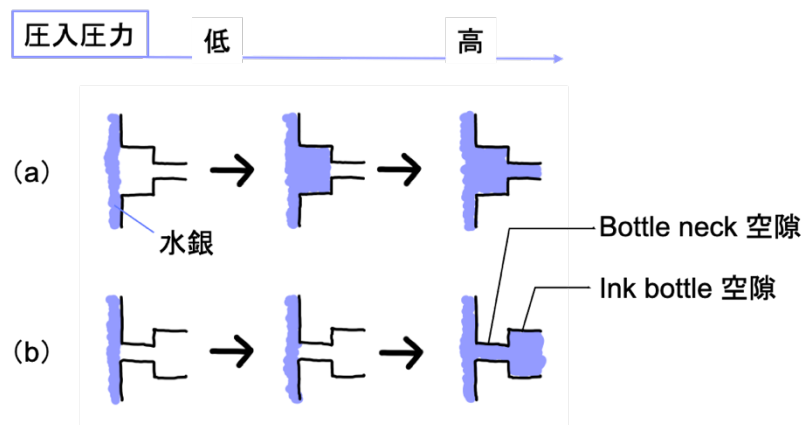


図-2.1 MIP における空隙への圧入プロセス

すべての空隙について実直径と被圧入換算直径が一致するならば、圧入曲線は実際の空隙径分布と等しくなるが、現実的にはそのようにはならない。図-2.1 は、MIP における空隙への圧入プロセスの例を示す。図-2.1(a)のように、圧入面側から見て、実直径が大きな空隙の後に小さな空隙が連結している場合には、圧力の上昇とともに小さな空隙へと圧入が進む。このような空隙の組み合わせでは、大きな空隙でも小さな空隙でも、被圧入換算直径は実直径と一致する。一方、図-2.1(b)のように、圧入面側から見て、実直径が小さな空隙 (Bottle neck 空隙) の後に大きな空隙が連結している場合には、実直径が大きな空隙には、それに相当する圧入圧力の時点では水銀が到達していないため圧入せず、Bottle neck 空隙への圧入と同時に圧入することになる (Ink bottle 効果<sup>[10]</sup>)。この Ink bottle 効果により、図-2.1(b)の大空隙のような Ink bottle 空隙は実直径よりも小さな圧力換算直径として評価されることになる (被圧入換算直径が実直径よりも小さくなる) ため、圧入曲線では、実際の空隙径分布よりも粗大側の空隙の量は過小に、微小側の空隙の量は過大に評価される。

### 2.2.2 Ink bottle 効果のモデル化

MIP で、 $[P_1 < P_2 < \dots < P_n < \dots < P_N]$  と圧力を  $N$  段階で上げながら試料に水銀を圧入していくことで、空隙径を  $[d_1 > d_2 > \dots > d_n > \dots > d_N]$  という  $N$  点の圧力換算直径に離散化した圧入曲線を取得する状況を考える (圧力と圧力換算直径の関係は式(2.1)で与えられる)。上記の、MIP のステップとして設定した圧力換算直径 (Converted diameter) を  $d_c$  と表記する。また、任意の空隙の被圧入換算直径 (Intruded diameter) を  $d_i$ 、実直径 (Actual diameter) を  $d_a$  と表記する。被圧入換算直径  $d_i$  は圧力換算直径  $d_c = d_n$  ( $n = 1 \sim N$ ) のうち、圧入が生じた際の  $d_c$  に等しい。実直径  $d_a$  については、Ink bottle 効果がない場合の被圧入換算直径で代表させることとした。つまり、Ink bottle 効果がない場合に圧力換算直径  $d_c = d_n$  の際に圧入される、 $d_{n-1}$  より小さく  $d_n$  以上の大きさの空隙について、モデル上では実直径を  $d_a = d_n$  として扱った。

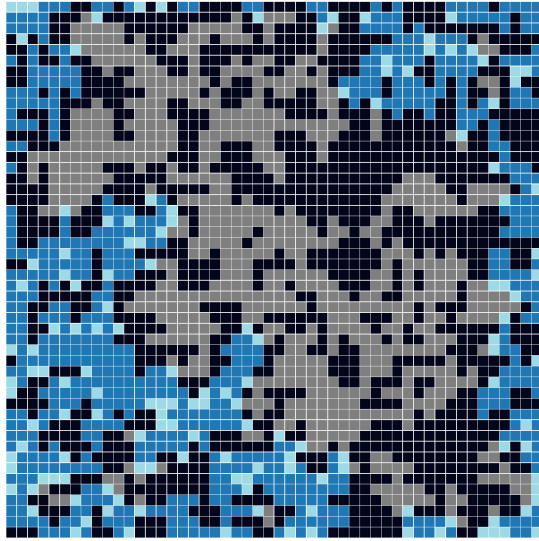
本論文のモデルでは、2.2.1 節の議論に基づき、実直径よりも被圧入換算直径が小さい空隙を Ink bottle 空隙、実直径と被圧入換算直径が一致する空隙を Bottle neck 空隙と定義する。この定義に従って、例えば図-2.1(a)のように圧入面から見て大空隙の後に小空隙が連結した空隙では、大空隙も小空隙も Bottle neck 空隙として扱った。上記の定義より、Ink bottle 空隙は、 $d_i < d_a$  なる空隙であり、Bottle neck 空隙は  $d_i = d_a$  なる空隙であると表現できる。

任意の空隙径  $d_n$  に対し、実直径  $d_a = d_n$  の空隙の総量を  $V_{d_a=d_n}^{Total}$  と呼ぶこととする。APSD を求めることは、 $V_{d_a=d_n}^{Total}$  の分布を取得することに等しい。任意の  $d_a = d_n$  の空隙は Bottle neck 空隙か Ink bottle 空隙のどちらかとして圧入されるので、 $V_{d_a=d_n}^{Total}$  は以下の式を満たす。

$$V_{d_a=d_n}^{Total} = V_{d_a=d_n}^{Neck} + V_{d_a=d_n}^{Ink} \quad (2.2)$$

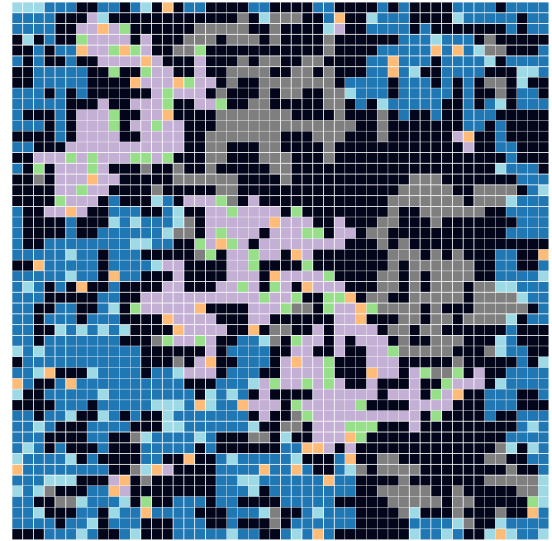
ここで、 $V_{d_a=d_n}^{Neck}$  は実直径  $d_a = d_n$  の Bottle neck 空隙の量、 $V_{d_a=d_n}^{Ink}$  は実直径  $d_a = d_n$  の Ink bottle 空隙の量である。

本研究では、様々なサイズの空隙が空間中にランダムに配置されていること<sup>[14]</sup>を前提として Ink bottle 空隙量をモデル化する。図-2.2 は、試料の表面から水銀が圧入していくときの、ある圧力換算直径  $d_c = d_n$  での圧入直前および直後の空隙の状態を模式的に表したものである (2.2.3 節以降の解析では3次元



- 1 ■ 固相
- 2 ■  $d_c = d_n$  の圧入直前時点で圧入済みの空隙
- 3 ■  $d_c = d_n$  の圧入直前において未圧入の空隙のうち、水銀に接しているもの
- 4 ■  $d_c = d_n$  の圧入直前において未圧入の空隙のうち、水銀が未到達のもの

(a)  $d_c = d_n$  での圧入直前



- 1 ■ 固相
- 2 ■  $d_c = d_n$  の圧入開始時点で圧入済みの空隙
- 3 ■ a-3のうち、 $d_a < d_n$ の空隙
- 4 ■  $d_c = d_n$ の間に圧入された $d_a = d_n$ の空隙
- 5 ■  $d_c = d_n$ の間に圧入された $d_a > d_n$ の空隙
- 6 ■  $d_c = d_n$ の間の圧入により新たに水銀が到達した、 $d_a < d_n$ の空隙
- 7 ■  $d_c = d_n$ の圧入終了時点で未圧入かつ水銀が未到達の空隙

(b)  $d_c = d_n$  での圧入直後

図-2.2 圧力換算直径  $d_c = d_n$  の圧入直前および直後の空隙の状態のイメージ

のモデルを使用しているが、ここでは便宜的に2次元のモデルで説明する)。黒色のマス1つ1つが固相要素を表し、それ以外のマスの1つ1つがあるサイズの空隙径を代表する空隙要素を表している。圧力換算直径  $d_c = d_n$  での圧入が始まると、まず  $d_c = d_n$  の直前時点で水銀に接している空隙 (図-2.2 (a)-3) のうち、 $d_a = d_n$  の空隙 (図-2.2 (b)-4) への圧入が起こり、それに連結した  $d_a > d_n$  や  $d_a = d_n$  の空隙へと次々に圧入が起き、(図-2.2 (b)-4, (b)-5), 水銀の進行は  $d_a < d_n$  の空隙に到達したところで止まる(図-2.2 (b)-6)。以後の議論で、「 $d_c = d_n$  の間に圧入面上にある」空隙というとき、 $d_c = d_n$  の圧入開始直前から圧入終了直後までに水銀が接していた空隙 (図-2.2 (b)-3, (b)-4, (b)-5, (b)-6) を指すものとする。

$d_a = d_n$  の空隙が、 $d_c > d_n$  で圧入されることはないため、 $d_a = d_n$  の空隙は  $d_c = d_n$  の圧入直前時点で未圧入の空隙 (図-2.2 (a)-3, (a)-4) の中に全て含まれる。ここで、 $d_a = d_n$  の空隙のうち、 $d_c = d_n$  の間に圧入面上にあるもの (図-2.2 (b)-4) は、 $d_c = d_n$  で圧入されるため  $d_i = d_a (= d_n)$  であり、2.2.2 節冒頭で述べた定義より、Bottle neck 空隙となる。また、 $d_a = d_n$  の空隙のうち  $d_c = d_n$  の圧入終了時点で水銀が未到達の空隙は、 $d_c < d_n$  で圧入されるため  $d_i < d_a (= d_n)$  であり、2.2.2 節冒頭で述べた定義より Ink bottle 空隙であり、これらは図-2.2 (b)-7 中に含まれる。よって、 $d_a = d_n$  である Bottle neck 空隙



量, Ink bottle 空隙量は以下のように表現できる.

$$V_{d_a=d_n}^{Neck} = V_{d_a=d_n}^{ONIS(d_c=d_n)} \quad (2.3)$$

$$V_{d_a=d_n}^{Ink} = V_{d_a=d_n}^{OFFIS(d_c=d_n)} \quad (2.4)$$

ここで,  $V_{d_a=d_n}^{ONIS(d_c=d_n)}$  は  $d_c = d_n$  の間に圧入面上にある  $d_a = d_n$  の空隙の量を,  $V_{d_a=d_n}^{OFFIS(d_c=d_n)}$  は  $d_c = d_n$  の圧入終了時点で水銀が未到達の領域にある  $d_a = d_n$  の空隙の量を指す.

このとき, 空隙がランダムに分布しているならば,  $d_a = d_n$  なる空隙のうち,  $d_c = d_n$  の間に圧入面上にあるもの (図-2.2 (b)-4;  $V_{d_a=d_n}^{ONIS(d_c=d_n)}$ ) と, 水銀が未到達の領域にあるもの ( $V_{d_a=d_n}^{OFFIS(d_c=d_n)}$ ) の比は,  $d_c = d_n$  の間に圧入面上にあった全空隙量 (図-2.2 (b)-3, (b)-4, (b)-5, (b)-6;  $V^{ONIS(d_c=d_n)}$ ) と,  $d_c = d_n$  の圧入終了時点で水銀が未到達の全空隙の量 (図-2.2 (b)-7;  $V^{OFFIS(d_c=d_n)}$ ) の比に等しくなる. これを表現したのが次式である.

$$\frac{V_{d_a=d_n}^{ONIS(d_c=d_n)}}{V_{d_a=d_n}^{OFFIS(d_c=d_n)}} = \frac{V^{ONIS(d_c=d_n)}}{V^{OFFIS(d_c=d_n)}} \quad (2.5)$$

式(2.5)に式(2.3), 式(2.4)を代入することにより, 次式を得る.

$$V_{d_a=d_n}^{Ink} = \frac{V^{OFFIS(d_c=d_n)}}{V^{ONIS(d_c=d_n)}} \cdot V_{d_a=d_n}^{Neck} \quad (2.6)$$

この式により, 実直径  $d_a=d_n$  の Bottle neck 空隙量 ( $V_{d_a=d_n}^{Neck}$ ) と, 圧力換算直径  $d_c = d_n$  の間に圧入面上にあった全空隙量  $V^{ONIS(d_c=d_n)}$ , 圧力換算直径が  $d_c = d_n$  の圧入ステップ終了時点で水銀が未到達の領域にある全空隙量 ( $V^{OFFIS(d_c=d_n)}$ ) の3要素から, 実直径  $d_a=d_n$  の Ink bottle 空隙量 ( $V_{d_a=d_n}^{Ink}$ ) が求められる. 本研究では, 式(2.6)を Ink bottle 空隙量のモデル式とし, 2.2.3 節に述べる解析プロセスの中で使用した.

### 2.2.3 圧入曲線の逆解析

#### (1) IA-MIP の解析全体の流れ

図-2.3 に,  $N$  点の圧力換算直径のステップ [ $d_1 > d_2 > \dots > d_n > \dots > d_N$ ] からなる圧入曲線から APSD を得るための解析全体の手順を示す. まず, 図-2.4 に例を示すような空隙格子を設計する (図-2.3-1; 具体的な方法については 2.2.3 節(2)で述べる). 図-2.4 中で, 赤色で示した空隙要素は, 解析開始時点で水銀に接していると設定した空隙要素であり, これらを表面開口要素と呼ぶこととする. 表面開口要素は, 実際の MIP では試料表面に現れている空隙に相当する. IA-MIP では表面開口要素を入り口として, 空隙格子への圧入をシミュレーションしていく. この表面開口要素の決定が IA-MIP の2つ目のステップであり (図-2.3-2), 具体的な方法については 2.2.3 節(4)で述べる. その後, 逆解析で, 粗大な圧力換

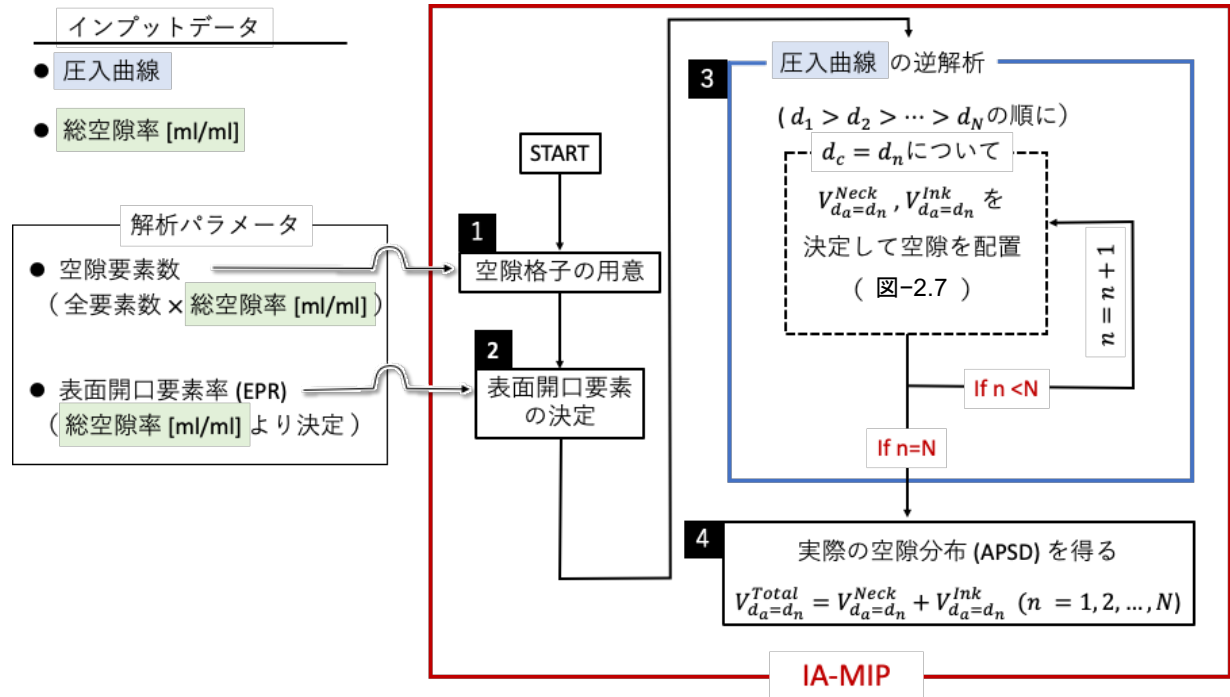


図-2.3 IA-MIP 全体のフロー図

— 空隙要素 (表面開口要素以外)

— 表面開口要素

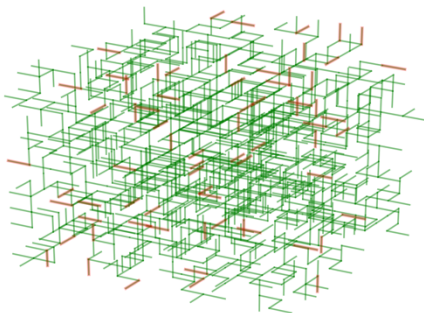


図-2.4 圧入シミュレーションに使用した 3 次元空隙格子の例

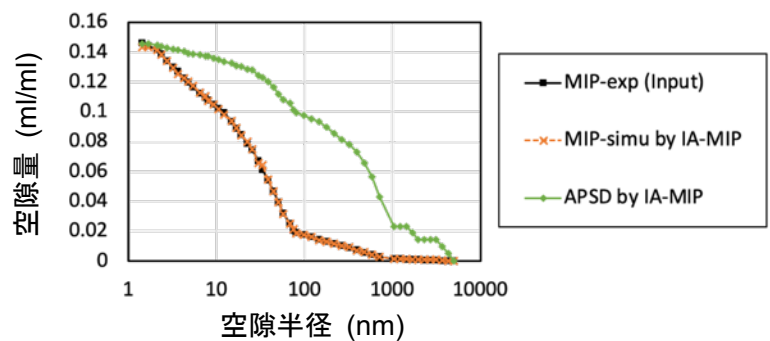


図-2.5 MIP の圧入曲線の実験値、IA-MIP で再現された圧入曲線と APSD の例

算直径の側から順に、 $d_1, d_2, \dots, d_N$  と、圧入曲線を再現するような空隙配置を探しながら、 $d_c = d_n$  の解析ステップの時に実直径  $d_a = d_n$  なる Bottle neck 空隙量 ( $V_{d_a=d_n}^{Neck}$ ) と Ink bottle 空隙量 ( $V_{d_a=d_n}^{Ink}$ ) を決定していく (図-2.3-3; この方法の詳細については 2.2.3 節(3)で述べる)。これにより得られた各実直径  $d_a = d_n$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) の  $V_{d_a=d_n}^{Neck}$  と  $V_{d_a=d_n}^{Ink}$  を式(2.2) に代入することにより APSD を得る (図-2.3-4)。図-2.5 には例として、2.3.1 節で後述する Sample 3 の圧入曲線 (MIP-exp) と、IA-MIP で再現された圧入曲線 (MIP-simu)、IA-MIP で再現された APSD を示す。

なお、IA-MIP で推定される APSD では、水銀が到達可能な連結空隙を評価するものであり、固相に閉ざされた閉空隙は評価に含まれない。2.3.1 節で述べるように、WMIP-SEM や PDC-MIP も同様に表面からアクセス可能な連結空隙を評価対象としている。詳細な支配機構については Ink bottle 効果のため意見

が分かれるものの、同じく連結空隙を評価する MIP を使用した多くの研究により、強度や剛性、収縮特性などの力学的性能と連結空隙には、関係性があることは認められている<sup>[15]-[20]</sup>。また、セメント硬化体中では連結空隙が物質移動やイオン拡散の主経路となることから、セメント系材料の耐久性を理解する上では独立空隙よりもむしろ連結空隙が、重要な情報と認識されている<sup>[21], [22]</sup>。

## (2) 空隙格子の設計方法

実際のセメント硬化体中では、総空隙率に応じて空隙の連結確率も変化するものと考えられる<sup>[21]</sup>。そこでまず、図-2.6(a) のような 3 次元の格子を用意し、1 つ 1 つの要素（1 本 1 本の線）が単位体積の空隙要素あるいは固相要素に対応するものとした。全要素に占める空隙要素の割合を空隙要素率と呼ぶこととする。そして、格子中の空隙要素率が MIP で測定された総空隙率に等しくなるように、対応する本数の要素を空隙要素に設定することにより空隙格子を作成した。ここで、MIP で測定される空隙は、表面から水銀が到達可能な空隙であるから、空隙要素の設定は、表面開口要素からアクセスできない空隙要素ができないという制約条件下でランダムに行った。2.2.3 節(3)で述べる逆解析では、空隙要素に対し、空隙径を与えていくが、空隙要素 1 要素への圧入量は空隙径によらず一定とした。つまり、1 つの空隙要素が同じ空隙径の多数の空隙を集約して代表している。図-2.6(b) は図-2.6(a) の全要素のうち空隙要素率 0.25 として作成された空隙要素（緑）と固相要素（赤）を示す。

なお、2.3.3 節で述べるように、空隙格子の空隙要素数は解析結果の安定性に関係しており、本論文で示す IA-MIP には 726 以上の空隙要素数の空隙格子を使用した。

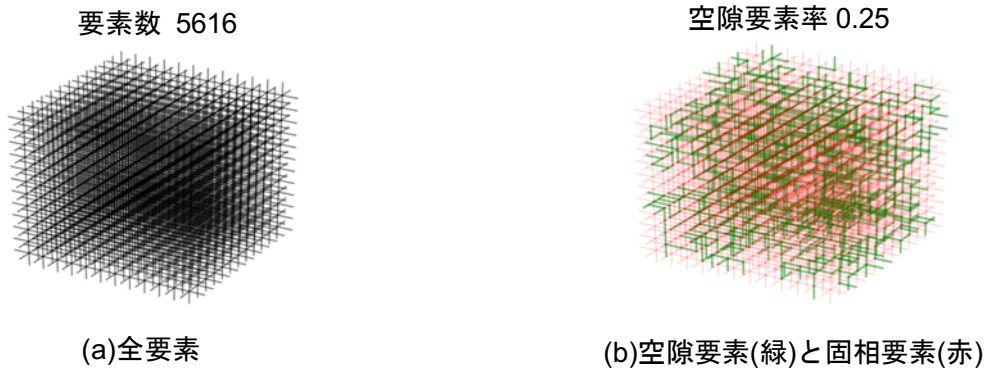


図-2.6 3 次元格子の全要素・空隙要素・固相要素

## (3) 所定の圧力換算直径 $d_c = d_n$ での逆解析

図-2.7 は任意の圧力換算直径  $d_c = d_n$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) についての解析の流れを示す（図-2.3 中の点線内に対応している）。 $d_c = d_n$  についての処理により、最終的に実直径  $d_a = d_n$  なる Bottle neck 空隙量と Ink bottle 空隙量 ( $V_{d_a=d_n}^{Neck}$ ,  $V_{d_a=d_n}^{Ink}$ ) が決定する。

$d_c = d_n$  での圧入量の解析値を  $V_{sim}^{Intr(d_c=d_n)}$  と表記する。 $V_{sim}^{Intr(d_c=d_n)}$  は、以下の式で表現できる。

$$V_{sim}^{Intr(d_c=d_n)} = V_{d_a=d_n}^{ONIS(d_c=d_n)} + V_{d_a>d_n}^{ONIS(d_c=d_n)} = V_{d_a=d_n}^{Neck} + V_{d_a>d_n}^{ONIS(d_c=d_n)} \quad (2.7)$$

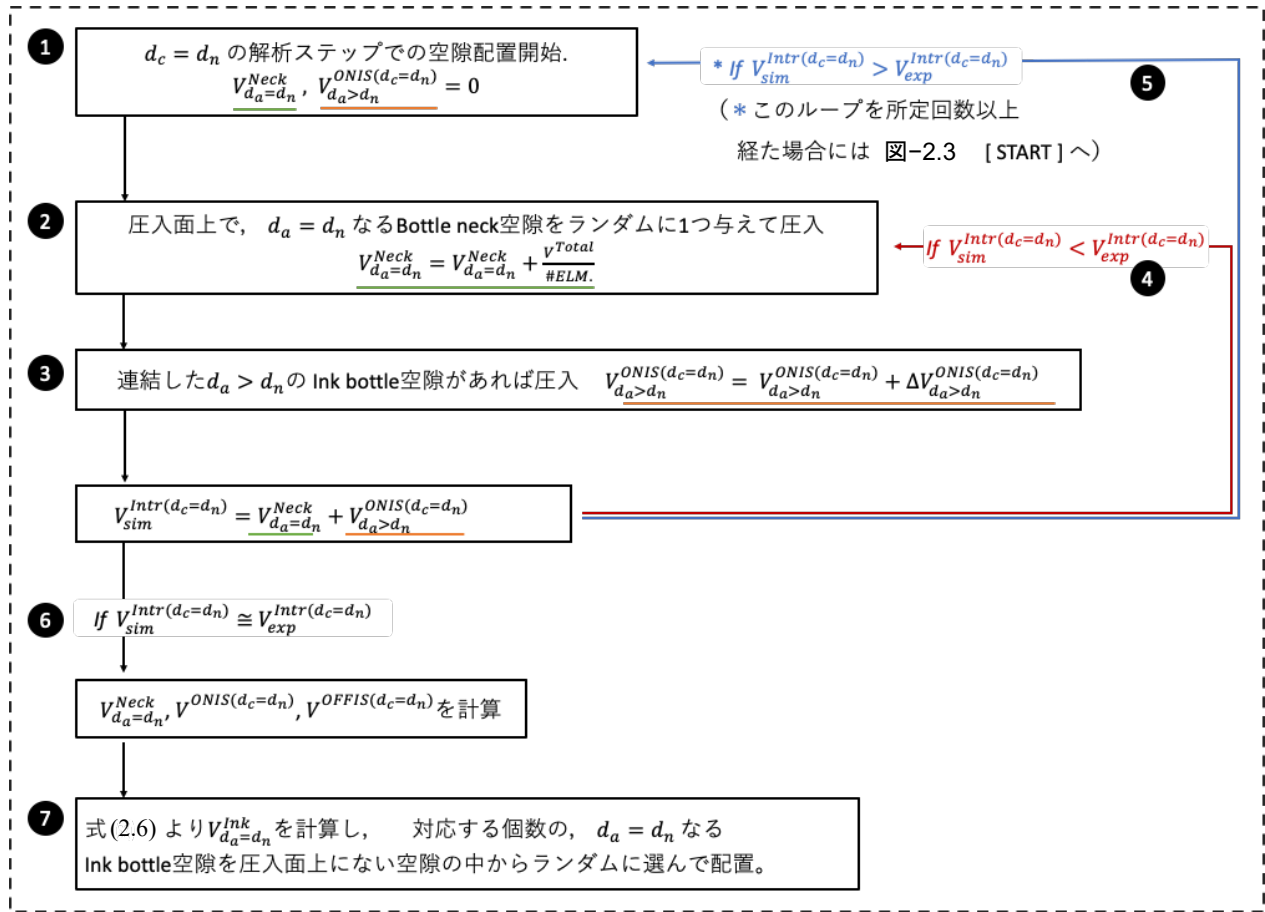


図-2.7 所定の圧力換算直径  $d_c = d_n$  に対する解析ステップでの逆解析フロー図

ここで,  $V_{d_a=d_n}^{ONIS(d_c=d_n)}$  および  $V_{d_a>d_n}^{ONIS(d_c=d_n)}$  は  $d_c = d_n$  の圧入の間に圧入面上にあった  $d_a = d_n$ ,  $d_a > d_n$  の空隙であり, 前者は式(2.3)より  $V_{d_a=d_n}^{Neck}$  に等しい。

図-2.7-1 で,  $d_c = d_n$  の解析開始時点では  $d_a > d_n$  の空隙だけが格子上に配置されているため,  $V_{d_a=d_n}^{Neck}$  の初期値は 0 である。また,  $V_{d_a>d_n}^{ONIS(d_c=d_n)}$  についても,  $d_c = d_n$  の解析開始時点では水銀は  $d_a \leq d_n$  の空隙に面して止まっており, 圧入面上には  $d_a > d_n$  の空隙は存在しないため, その初期値は 0 である。

解析ではまず, 圧入面上にある空隙要素の中から, Bottle neck 空隙としてランダムに 1 要素を選び, この要素の直径を  $d_a = d_n$  と設定して圧入する (図-2.7-2)。1 つの要素への圧入量は一定としているため, このときの  $V_{d_a=d_n}^{Neck}$  の増分は  $V^{Total}/\#ELM$  ( $V^{Total}$ : 総空隙量,  $\#ELM$ : 空隙要素数) に等しい。続いて, 選り出した Bottle neck 空隙に  $d_a > d_n$  の空隙 (Ink bottle 空隙) が連結していればそれらにも圧入する (図-2.7-3)。この時点で圧入量の解析値  $V_{sim}^{Intr(d_c=d_n)}$  が実験値  $V_{exp}^{Intr(d_c=d_n)}$  よりも小さく, その差が設定した許容誤差以上であれば,  $d_a = d_n$  の Bottle neck 空隙が不足しているとみなし, 引き続き Bottle neck 空隙の配置を行う (図-2.7-4)。  $V_{sim}^{Intr(d_c=d_n)}$  が  $V_{exp}^{Intr(d_c=d_n)}$  よりも大きく, その差が設定した許容誤差以上であれば,  $d_c = d_n$  の解析ステップ内でここまで配置した  $d_a = d_n$  の Bottle neck 空隙配置が不適であるとみなし,  $d_c = d_n$  の空隙配置をやり直す (図-2.7-5)。そして,  $V_{sim}^{Intr(d_c=d_n)}$  と  $V_{exp}^{Intr(d_c=d_n)}$  の差が許容誤差以

下であれば(図-2.7-6),  $d_c = d_n$  での Bottle neck 空隙配置が適切であるとみなし, その時点での  $V_{d_a=d_n}^{Neck}$ ,  $V^{ONIS(d_c=d_n)}$ ,  $V^{OFFIS(d_c=d_n)}$  を計算し, 式(2.6)より実直径が  $d_a = d_n$  なる Ink bottle 空隙量  $V_{d_a=d_n}^{Ink}$  を決定して, 対応する数の空隙要素を, 圧入面上にないものからランダムに選んで  $d_a = d_n$  の Ink bottle 空隙に設定する (図-2.7-7). 本論文中に結果を示す IA-MIP では上記の許容誤差として, 総空隙量  $V^{Total}$  の 10%を設定した. 以上のプロセスにより,  $V_{d_a=d_n}^{Neck}$  と  $V_{d_a=d_n}^{Ink}$  が決定できる.

なお, 図-2.7-5 のループを一定回数 (本論文では 30 回) 以上経た場合には,  $d_c > d_n$  の解析ステップで配置した, 実直径  $d_a > d_n$  なる Bottle neck 空隙と Ink bottle 空隙の配置が不適であるとし, 図-2.3 の「START」からやり直すこととした.

#### (4) 表面開口要素の決定方法

2.2.3 節(1)で述べたように表面開口要素は, IA-MIP の圧入シミュレーション開始時点で水銀に接していると設定する空隙要素である. これは実際の MIP においては, 試料表面にある空隙, すなわち, MIP の測定開始直前に水銀と接していて空隙ネットワークへの最初の入り口となる空隙に相当する. ここでは「空隙」を同じ径の空間が連続している領域として定義する. この定義のもと, 例えば図-2.8 のように, 複数の空隙が連続している空隙構造の中で, 網掛け部分の空隙が, 水銀に接している空隙となる. IA-MIP における, 表面開口要素数 / 全空隙要素数は, 実際の MIP における測定開始直前に水銀と接している空隙量 / 総空隙量に相当する. このことから, 表面開口要素数について以下の式が成り立つ.

$$\text{表面開口要素数} = \text{表面開口要素率} * \text{全空隙要素数} \quad (2.8)$$

ここで, 表面開口要素率は総空隙量に占める, MIP の測定開始直前に水銀と接している空隙量の割合を表す実験定数である. 図-2.3-2 のプロセスでは, 式(2.8)より計算した数の空隙要素を, 空隙格子上で外側に現れているものの中からランダムに選ぶことにより表面開口要素を決定した.

表面開口要素率は, 以下の理由により試料寸法と総空隙率に依存する. ある硬化体試料表面における単位面積当たりの, 水銀に接している空隙量を  $v$  (ml/mm<sup>2</sup>) とする. また, この試料の総空隙率を  $p$  (ml/ml) とする. このとき総空隙率が  $p$  で 1 辺が  $d$  (mm) の立方体形状をした試料について表面開口要素率を  $EER(d, p)$  と表記する (EPR: Entry Pore Ratio) と,  $EPR(d, p)$  は以下の式で表される.

$$EPR(d, p) = \frac{6d^2v}{d^3p} = \frac{6v}{dp} \quad (2.9)$$

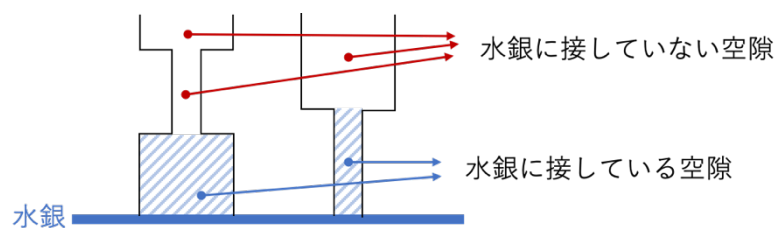


図-2.8 水銀と接している空隙のイメージ

ここで、第2項の分母は総空隙量を、分子はMIPの測定開始直前に水銀と接している空隙量を表す。試料寸法 $d$ が一定である場合、表面開口要素率は $v$ と $p$ に依存する。単位面積当たりの、水銀に接している空隙量 $v$ は総空隙率 $p$ に依存すると考えられ、試料寸法が同一の場合、表面開口要素率は $p$ に依存するものと予測される。試料寸法が5 mmの試料の場合の表面開口要素率の値について、2.3.4節において実験データをもとに求めた。

## 2.3 IA-MIP で推定される APSD の妥当性の検証

IA-MIPの妥当性検証は以下の流れで行った。図-2.3に示したように、IA-MIPにおいて設定すべきパラメータは、空隙要素数と表面開口要素率の2つがあり、これらの設定の影響と適切な値を求める必要がある。まず、2.3.1節では検証用のデータについて述べる。2.3.2節では空隙格子作成時の空隙要素率設定が解析結果に与える影響を確認した。2.3.3節では、空隙要素数が解析結果とその安定性に与える影響を調べて、適切な空隙要素数を定めた。2.3.4節では適切な表面開口要素率の設定値が解析に与える影響と適切な設定値を求めた。2.3.5節ではIA-MIPによるAPSDと他の手法で評価されたAPSDの比較を行った。

### 2.3.1 APSD 評価方法の先行研究と検証用データ

表-2.1には、先行研究においてセメント硬化体を対象に、MIPの圧入曲線とSEM, WMIP, FIB-SEM, PDC-MIPで測定したAPSDを比較したデータ(Sample 1~Sample 7)を示す。以後、IA-MIPで推定したAPSDをAPSD-IAMIPと呼び、SEM, WMIP, FIB-SEM, PDC-MIPで評価されたAPSDをAPSD-Refと呼ぶ。図-2.9には、Sample 1からSample 7について、先行研究から読みとったMIPの圧入曲線(赤実線)と、APSD-Ref(緑実線)を示す。

表-2.1 MIPの圧入曲線と他の手法で評価したAPSDを比較した先行研究

Symbol	引用元	空隙径分布の評価方法	APSD-IAMIP と APSD-Ref が 一致要件を満たすか
Sample 1	Fig. 6, Diamond, S. 2000 <sup>[11]</sup>	MIP, SEM	△ <sup>1)</sup>
Sample 2	Fig. 7, Diamond, S. 2000 <sup>[11]</sup>	MIP, SEM	△
Sample 3	Fig. 5, Fig. 6, Willis, K.L. et al. 1996 <sup>[4]</sup>	MIP, WMIP-SEM	○ <sup>2)</sup>
Sample 4	Fig 4, Holzer, L. et. al. 2006 <sup>[8]</sup>	MIP, MIP simulation, FIB-SEM	○
Sample 5	Fig. 7, Muench, B. and Holzer, L. 2008 <sup>[6]</sup>	MIP, MIP simulation, FIB-SEM	△
Sample 6	Fig 13 (a), Zhou, J. et. al. 2010 <sup>[9]</sup>	MIP, PDC-MIP	△
Sample 7	Fig 4, Zhang, Y. et. al. 2019 <sup>[10]</sup>	MIP, PDC-MIP	△

1) △: APSD-IAMIP と APSD-Ref が必ずしも一致するとは限らないもの

2) ○: APSD-IAMIP と APSD-Ref が一致要件を満たすもの

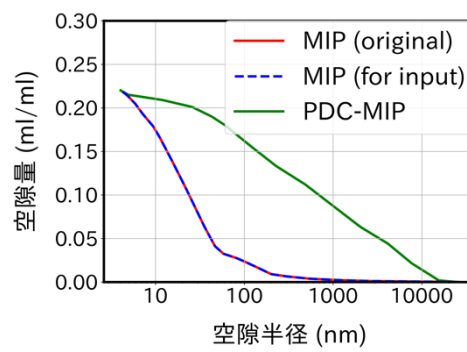
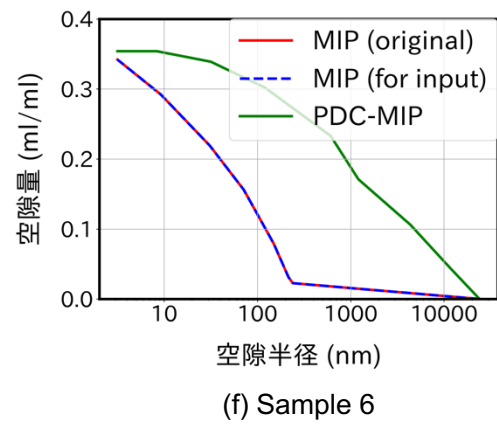
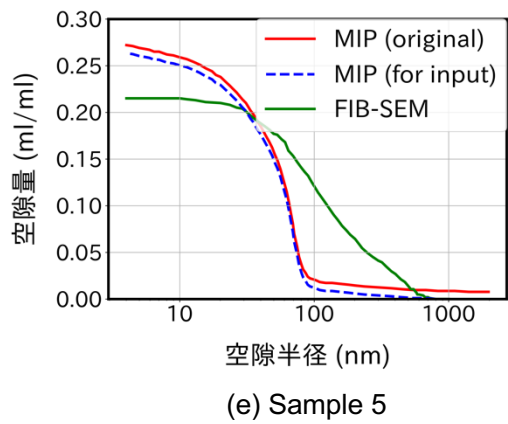
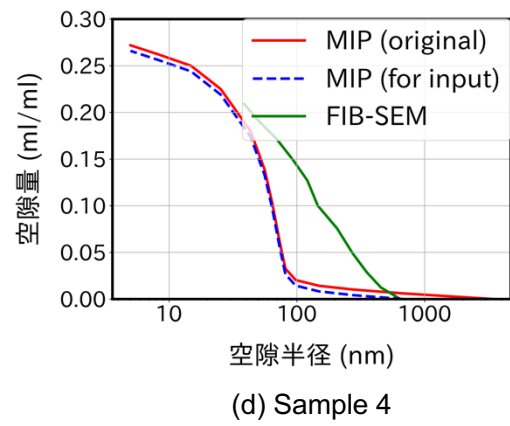
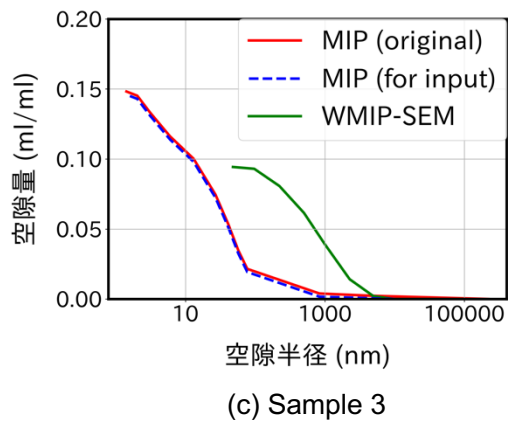
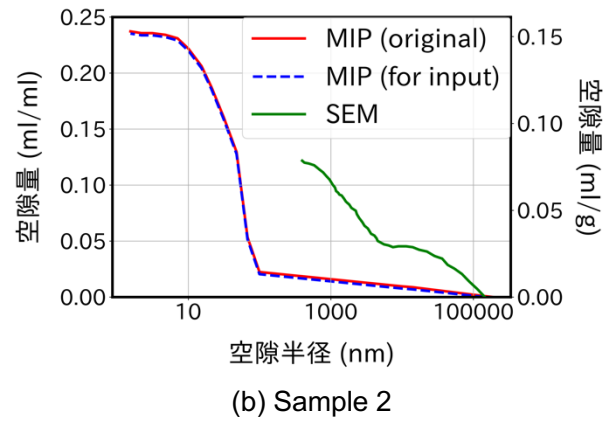
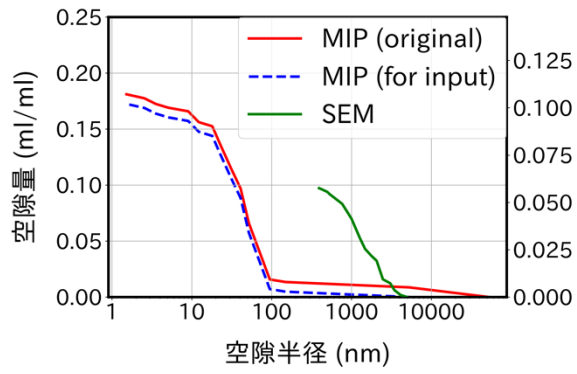


図-2.9 IA-MIP と他の APSD 評価方法 (APSD-Ref) の比較



図-2.9 中には、IA-MIP のインプットデータ用に累積圧入量の始点を APSD-Ref の累積圧入量の始点に合わせた圧入曲線（青点線）も示しているが、この際の処理については、本節 2.3.1 で後述する。また、本節 2.3.1 以降で示す、圧入曲線や APSD を同一グラフ上に示した図の横軸は全て“空隙半径 (nm)”としているが、これは、MIP, WMIP, PDC-MIP, IA-MIP に対しては圧力換算半径を、SEM, WMIP-SEM, FIB-SEM については、等価円換算半径（画像解析で得られた空隙面積と等しい面積をもつ円の半径）を指す。

表-2.1 に列挙したデータの中には、IA-MIP によって APSD（APSD-IAMIP と呼ぶ）を適切に評価できたとしても、それが APSD-Ref と必ずしも一致するとは限らないものが含まれる。例えば、MIP では水銀が到達可能な、表面に連結した空隙が評価されるが、表-2.1 の APSD-Ref には、MIP では評価され得ない独立空隙が含まれている場合がある（例えば SEM など）。また、MIP と APSD-Ref では異なる試料を使用しており、評価する試料寸法も異なるため、そもそも空隙構造全体の中で同じ特徴を持つ部分を評価しているとは限らない。さらには、空隙量の評価方法や定義も異なる場合がある。これらに注意して、APSD-IAMIP が APSD-Ref が一致要件を満たしているかを判断した。その判断結果を先に表-2.1 中最右列に示す。“○”と表記したものが一致要件を満たすと判断したものであり、“△”と表記したものが必ずしも一致するとは限らないと判断したものである。

以下では SEM, WMIP, FIB-SEM, PDC-MIP の各手法の概要を説明しながら、APSD-IAMIP が APSD-Ref が一致要件を満たしているかを判断した根拠を示していく。前提情報として、MIP に用いられる試料の寸法は通常、数 mm 程度であり、測定可能な空隙のスケールは数 nm から 数百  $\mu\text{m}$  である。また、MIP で測定される空隙は水銀が到達可能な、表面に連結した空隙である。

まず、SEM による反射電子像の画像解析による方法は、APSD を測定する手段としては比較的簡便であり、研究例も多い<sup>[1]-[3]</sup>。解像度の制約から、測定可能な空隙寸法の下限は数十 nm である。SEM による観察で得られるのは、空隙の面積率であるが、空隙の体積率を最終的なアウトプットとしている研究では、観察対象の空間的均質性、および画像抽出のランダム性を仮定できるとき、観察対象の面積率は体積率に等しいというステレオロジー分野の原則（Delesse の原則）に基づいて、観察視野中の空隙の面積率と試料中の空隙の体積率が等しいものと捉えている<sup>[3]</sup>。

SEM と MIP で評価される空隙を比較する際、同じ硬化体から採取した試料ではあっても空隙構造全体の中で同じ特徴を持つ部分を評価していることを確認できないと言うことに注意する必要がある。また、SEM による方法では連結空隙と独立空隙を区別することが不可能であり、連結空隙だけを評価する MIP とは対象となる空隙構造が異なる。したがって、SEM と MIP の結果を比較した Sample 1 と Sample 2 については、APSD-IAMIP と APSD-Ref が必ずしも一致するとは限らないと判断した。

WMIP では Wood's Metal を試料に圧入し、圧入圧力と圧入量の関係を得ることで MIP と同様の圧入曲線を取得できる<sup>[4]</sup>。測定可能な空隙範囲は MIP と同等である。さらに Wood's Metal の重要な特徴は温度を調整することで、空隙に圧入した状態のまま固化させることができる点である。Wood's Metal を固化させた状態で試料断面を SEM 観察・画像解析をすることで圧入が生じた空隙のみの空隙径分布を取得することもできる。先行研究では、上記の WMIP と SEM 観察・画像解析を組み合わせた空隙径分布測定方法を合わせて WMIP と呼称している場合があるが、本研究では区別のために Wood's Metal で圧入曲線を得る方法を WMIP、固化させた Wood's Metal を SEM 観察・画像解析することにより空隙径分布を得る方法を WMIP-SEM と呼ぶこととする。SEM 観察・画像解析による方法単独では、連結空隙と独立空隙を区別することはできないが、WMIP-SEM では、表面からアクセス可能な空隙だけを選択的に評価することが



可能である<sup>[4],[5]</sup>。Sample 3 は WMIP-SEM で連結空隙のみを評価されたものであり、同じく連結空隙を評価する MIP と比較する際に、独立空隙の影響を考慮する必要がない。さらに、Sample 3 については MIP による圧入曲線と WMIP-SEM による圧入曲線がよく一致していることが確認されている(図-2.10; Willis et al. <sup>[4]</sup>の Fig5, Fig. 6 の横軸を、空隙直径に換算し直した)ため<sup>[4]</sup>、Sample 3 の MIP と WMIP-SEM では、空隙構造全体の中で同じ特徴をもつ部分を評価していると判断できる。したがって Sample 3 については APSD-IAMIP と APSD-Ref が一致要件を満たしていると判断した。

FIB-SEM は、集束イオンビームにより試料表面を加工し、露出した断面を SEM 観察するというプロセスを深さ方向に繰り返していくことにより、3 次元の空隙構造を再構築する方法である<sup>[6]-[8]</sup>。数 nm の空隙まで測定可能であり、測定範囲内で連続した空隙や独立した空隙を選択的に再構築することも可能である<sup>[23]</sup>。なお、Sample 4, Sample 5 については、それぞれ最小で 74 nm, 20 nm の空隙まで観察しており、特に独立空隙と連結空隙は区別することなく可視化されている<sup>[6],[8]</sup>。

FIB-SEM で 30 nm 以上の空隙を抽出すると大部分が連結空隙であるという酒井ら<sup>[23]</sup>の報告を考慮すると、Sample 4 で観察した 74 nm 以上の空隙は、結果的にほぼ連結空隙であった可能性が高い。さらに、Sample 4 については、図-2.11 に示すように、FIB-SEM で得られた 3 次元空隙構造に対して行った MIP シミュレーションの結果が MIP 実験で得られた圧入曲線とほぼ一致したことから、MIP 実験と FIB-SEM で、空隙構造全体の中で同じ特徴を持つ部分を評価しているという見解が得られている<sup>[8]</sup>。これらのことから、Sample 4 については APSD-IAMIP と APSD-Ref が一致要件を満たしていると判断した。

次に Sample 5 については、図-2.12 に示すように、FIB-SEM で得られた 3 次元空隙構造に対して行った MIP シミュレーションの結果が MIP 実験で得られた圧入曲線と乖離していることから、全体の空隙構造の中で MIP 実験で評価した部分と FIB-SEM で評価した部分の一致度が低い可能性がある。このことから、Sample 5 については、APSD-IAMIP と APSD-Ref が必ずしも一致するとは限らないと判断した。

PDC-MIP は、上記 3 手法とは異なり、画像解析によらず、間接的に APSD を推定する方法である。PDC-MIP では、段階的に繰り返す圧入と排出のステップを設定し、該当ステップの水銀の排出量として定義した Throat 空隙量と、該当ステップにおける水銀のトラップ量として定義した Ink bottle 空隙量を求める。そして、ある圧入換算直径  $d_c$  で測定された Ink bottle 空隙量を、 $d_c$  より大きな空隙に再分配する。Ink bottle 空隙量を再分配する際の空隙径ごとの内訳は、圧入換算直径  $d_c$  のステップ以前に圧入済みの空隙中における  $d_c$  より大きな空隙の内訳と等しくなるようにする。以上より、ステップごとの Throat 空

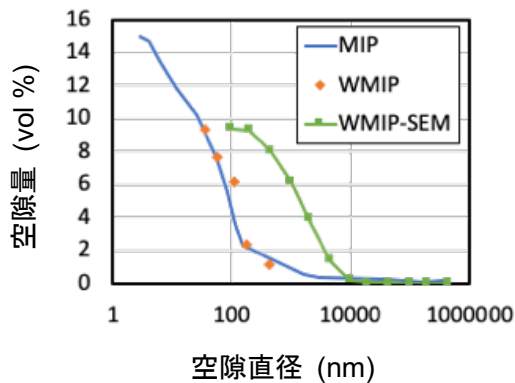


図-2.10 Sample 3 の MIP, WMIP, WMIP-SEM の結果

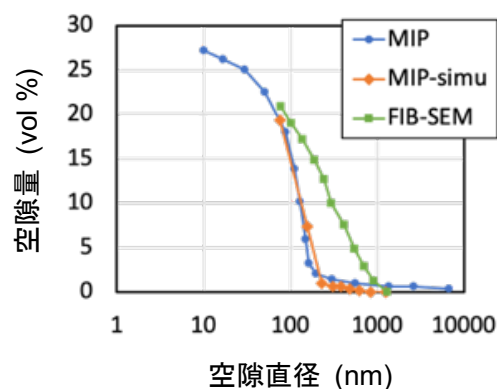


図-2.11 Sample 4 の MIP, MIP シミュレーション, FIB-SEM の結果

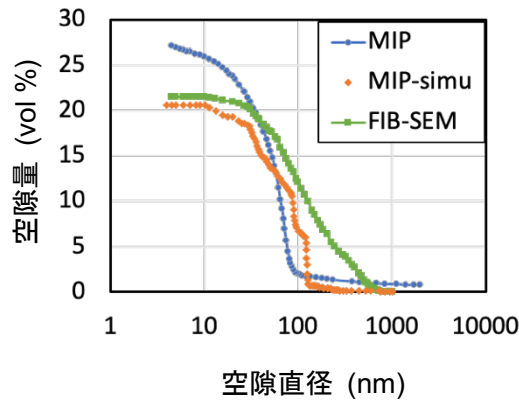


図-2.12 Sample 5 の MIP, MIP シミュレーション, FIB-SEM の結果

隙量と Ink bottle 空隙量をもとに、実際の空隙径分布を推定していく<sup>[9],[10]</sup>。ところで、空隙構造を模擬したガラス流路で水銀の排出挙動を観察した Wardlaw et al.<sup>[24]</sup> は、排出挙動は PDC-MIP で仮定する排出モデルには必ずしも従わないことを明らかにしている。例えば、Ink bottle 径/Throat 径比が大きい場合には、PDC-MIP の排出モデルでは水銀が排出されると仮定する Throat 空隙の一部にも水銀がトラップされる場合がある。また、Ink bottle 径/Throat 径比が小さい場合には PDC-MIP の排出モデルでは水銀がトラップされると仮定する Ink bottle 空隙でもトラップ現象が起きづらく、Throat 空隙の水銀と一緒に排出されやすいという傾向も観察されている。このような複雑な挙動をモデルで考慮する必要があるかは、PDC-MIP で評価された APSD と他の手法で評価された APSD との比較検証の結果を見て判断する必要がある。PDC-MIP で再現される APSD を検証するためのデータとしては、本研究と同様に、水銀がアクセス可能な連結空隙を捉えるもの、かつ、全体の空隙構造の中で PDC-MIP が評価した部分と検証手法が評価した部分の対応が十分であることを確認できるデータを選択する必要があるが、現在のところ、そのようなデータをもとに PDC-MIP を検証した例は見当たらない。これらの状況を踏まえ、Sample 6, Sample 7 については APSD-IAMIP と APSD-Ref が必ずしも一致するとは限らないと判断した。

以上より、本研究では、表-2.1 の Sample 3, Sample 4 については、APSD-IAMIP と APSD-Ref が一致要件を満たすと判断し、APSD-IAMIP と APSD-Ref の比較検証用に用いた。また、Sample 1, 2, 5, 6, 7 については、APSD-IAMIP と APSD-Ref が必ずしも一致するとは限らないと判断し、IA-MIP の検証用とはせず、検証後の IA-MIP により推定した APSD-IAMIP と APSD-Ref の比較を行なった。

2.3.2 節以降では、表-2.1 に列挙したデータに対し IA-MIP を実施していくが、そのインプットデータについては以下のようにした。図-2.9(a)-(e)に示したように、Sample 1, Sample 2, Sample 3, Sample 4, Sample 5 では APSD-Ref とオリジナルの MIP で累積圧入量の始点が一致していない。APSD-Ref の累積圧入量の始点は数百から数千 nm であるが、MIP の累積圧入量の始点はそれよりも大きく、APSD-Ref では評価対象外の数百 nm から数十  $\mu\text{m}$  の領域でも若干の圧入が観察されている。この領域については APSD を IA-MIP で推定しても APSD-Ref と比較することができないため、IA-MIP のインプットデータには含めず、APSD-Ref の累積圧入量の始点からの圧入量を取り直したものをインプットデータとした(図-2.9 中青点線)。なお、Sample 6, Sample 7 (図-2.9 (f), (g)) については、APSD-Ref の累積圧入量の始点とオリジナルの MIP のそれが一致しているため、オリジナルの圧入曲線をそのままインプットデータとして採用している。

また、IA-MIP では、体積あたりの総空隙量（総空隙率）をもとに空隙格子の作成(図-2.3-1)と表面

開口要素率の決定（図-2.3-2）を行うが， Sample 1 と Sample 2 については，元の文献中<sup>[11]</sup>では，MIP および SEM による空隙量が試料質量あたりの値 (ml/g) として評価されていたため， Sample 1, Sample 2 と同じくセメントペースト試料を対象に予備試験を行って，試料質量あたり空隙量と試料体積あたり空隙量の関係を求めた．予備試験では水セメント比を 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70 とし，水中養生，気中養生を施したセメントペースト試料（筆者らの過去の文献<sup>[25]</sup>中の S3 シリーズに該当）を用意し，文献中に示す手順で MIP を行い，質量あたり総空隙率と体積あたり総空隙率の対応関係を確認した（図-2.13）．図-2.13 より，質量あたり総空隙率と体積あたり総空隙率は，水セメント比や養生方法によらず  $R^2=0.99$  の精度で線形近似可能であった．本論文では，図-2.13 中の近似式を Sample 1 と Sample 2 に適用し，質量あたり空隙量を体積あたり空隙量に換算した．図-2.9(a), (b) は，グラフの右軸を補正前の質量あたり空隙量 (ml/g)，左軸に補正後の体積あたり空隙量 (ml/ml) として示している．

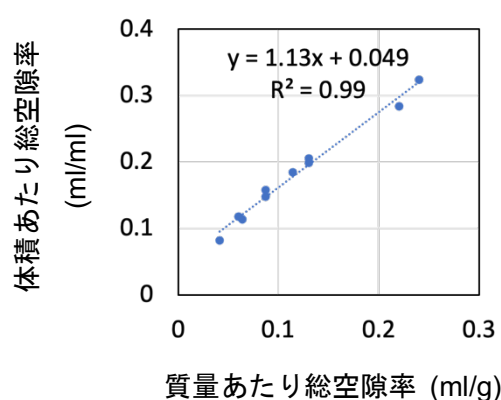


図-2.13 セメントペースト試料の質量あたり総空隙率と体積あたり総空隙率の関係

### 2.3.2 空隙格子作成時の空隙要素率設定の影響

実現象としての水銀圧入では，総空隙率の高い試料ほど，複雑に連結し合った空隙を通して水銀が全体に行き渡りやすくなると考えられる．Ink bottle 効果は，Bottle neck 空隙の存在により，所定の圧力の際に，所定の空隙に水銀が未到達であるために起こる現象であるから，水銀が全体に行き渡りやすい，総空隙率の高い試料ほど Ink bottle 効果は小さくなると予想される．IA-MIP では，MIP で測定された総空隙率に等しい確率で空隙要素率を設定して空隙格子を作成したが，この格子作成方法により IA-MIP の解析で，総空隙率が高いほど Ink bottle 効果が小さくなる傾向を再現されるかを確認した．

図-2.14 は，例として空隙要素率を 0.09, 0.22, 0.35 という 3 水準に設定した空隙格子を使い， Sample 7 の圧入曲線に対し IA-MIP を行って求めた APSD である．表面開口要素率はここでは一定とし，0.04 とし解析した．特に 300 nm 以下の範囲では，空隙要素率の大きい空隙格子を使うほど圧入曲線と APSD の差が小さくなっている，つまり，Ink bottle 効果が小さくなっており，期待した実現象の傾向を再現したもになっている．

解析上このように計算された理由は以下のように説明できる．まず，空隙要素率の大きい空隙格子では，空隙要素率の低い空隙格子と比較して空隙同士の連結確率が高いため，水銀が未圧入の領域の中でも水銀が未到達の空隙は早く減少する．図-2.15 はこの傾向を定量的に確認するために，図-2.14 に示した 3 つの APSD-IAMIP について，水銀未到達空隙量 / 水銀未圧入空隙量の変化を圧力換算直径（グラフ

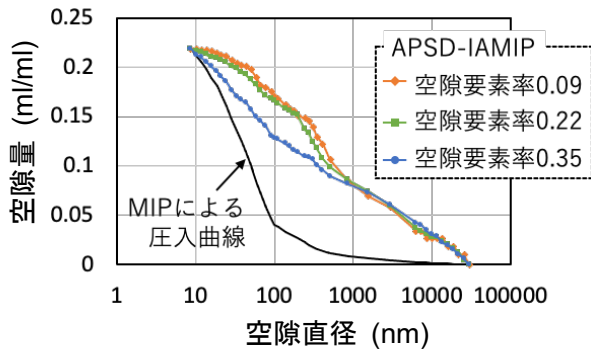


図-2.14 空隙要素率を変えて作成した空隙格子を使った APSD-IAMIP

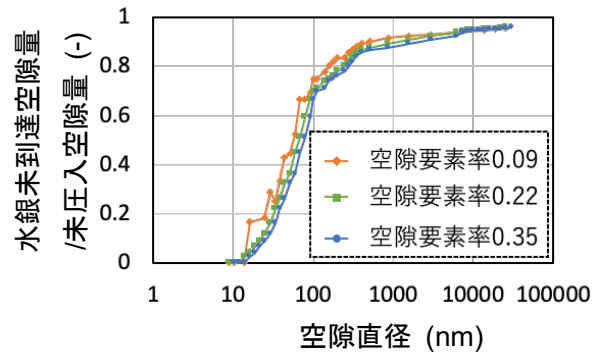


図-2.15 図-2.14 の APSD-IAMIP における水銀未到達空隙量/水銀未圧入空隙量の変化

中では単に空隙直径としている) ごとに整理したものである. 任意の圧入換算直径  $d_c = d_n$  のときの水銀未到達空隙量 / 水銀未圧入空隙量は以下の式で表される.

$$\frac{\text{水銀未到達空隙量}}{\text{水銀未圧入空隙量}} = \frac{V^{OFFIS}(d_c=d_n)}{V^{OFFIS}(d_c=d_n) + V^{ONIS}(d_c=d_n)} \quad (2.10)$$

ここで, 2.2.2 節での定義と同様に,  $V^{OFFIS}(d_c=d_n)$  は  $d_c = d_n$  の圧入終了時点で水銀が未到達の領域にある空隙の量を,  $V^{ONIS}(d_c=d_n)$  は  $d_c = d_n$  の間に圧入面上にある空隙の量を指す. 図-2.15 より空隙要素率が大きいほど, 同じ圧力換算直径における水銀未到達空隙量 / 水銀未圧入空隙量が小さくなっていることを確認できる. ここで, 式(2.10)で表される任意の圧力換算直径  $d_c = d_n$  のときの水銀未到達空隙量 / 水銀未圧入空隙量について式(2.6) より以下の式が成り立つ.

$$\frac{V^{OFFIS}(d_c=d_n)}{V^{OFFIS}(d_c=d_n) + V^{ONIS}(d_c=d_n)} = \frac{V_{d_a=d_n}^{Ink}}{V_{d_a=d_n}^{Ink} + V_{d_a=d_n}^{Neck}} = \frac{d_a = d_n \text{ の Ink bottle 空隙量}}{d_a = d_n \text{ の全空隙量}} \quad (2.11)$$

ここで,  $V_{d_a=d_n}^{Ink}$  は実直径  $d_a = d_n$  の Ink bottle 空隙量,  $V_{d_a=d_n}^{Neck}$  は実直径  $d_a = d_n$  の Bottle neck 空隙量である. したがって, 任意の圧入換算直径  $d_c = d_n$  のときの水銀未到達空隙量 / 水銀未圧入空隙量は,  $d_a = d_n$  の全空隙量に占める Ink bottle 空隙量に相当する. つまり, 空隙要素率が大きい場合ほど, 同じ圧力換算直径における水銀未到達空隙量 / 水銀未圧入空隙量が小さくなり (図-2.15), このとき式(2.11)より Ink bottle 空隙量が小さくなる. したがって, 空隙要素率の大きい空隙格子を使うほど圧入曲線と APSD の差が小さくなる (図-2.14), つまり, Ink bottle 効果が小さくなる.

### 2.3.3 空隙要素数の影響の検証

空隙要素数が IA-MIP の解析結果に与える影響を検討するために様々な空隙要素数の空隙格子を用意し, IA-MIP を実施した. ここでは例として Sample 7 を対象とした検討結果を示すが, 下記と同様の検討を Sample 1 から Sample 6 についても行い, 同様の結果が得られている.

表-2.2 空隙要素数の影響検討用の空隙格子の概要

空隙格子 No.	全要素数	空隙要素率	空隙要素数 (ELM)
1	48750		10725
2	25200		5544
3	18468		4063
4	13055		2872
5	10800		2376
6	5618	0.219	1236
7	3300		726
8	2432		535
9	1726		380
10	1176		259
11	450		99

表-2.2 に概要を示すような、様々な空隙要素数の空隙格子を用意し、それぞれの空隙格子を使用して、Sample 7 を対象に各 10 回ずつ IA-MIP を行った。図-2.16 には、その結果の中から、空隙要素数 10725、2872、726、380 の場合の結果を示す。凡例中の“ELM”は空隙要素数を指す。“MIP-exp”はインプットデータである圧入曲線，“Average of ELM 10725”は空隙要素数 10725 の空隙格子による 10 回の解析結果の平均として求めた APSD，“Average  $\pm 2\sigma$  of ELM xx”と表記したものは、空隙要素数 xx の空隙格子を用いた 10 回の IA-MIP による APSD の  $2\sigma$  区間を示している。図-2.16 より、空隙要素数が少なくなると、 $2\sigma$  区間の広がりが大きくなっている。つまり APSD-IA-MIP の解の安定性は空隙要素数に依存しており、空隙要素数が少ないほどばらつきが大きくなる傾向にあることを意味する。図-2.16 中の“Allowable error”は、適切な空隙要素数を決定するために、本論文内で定めた許容誤差範囲であり、APSD-IA-MIP の真値を“Average of ELM 10725”，許容誤差を総空隙量の 10%として求めたものである。2.3.4 節以降で実施する IA-MIP で使用する空隙要素数としては、この許容誤差範囲内に APSD-IA-MIP の  $2\sigma$  区間が収まるような

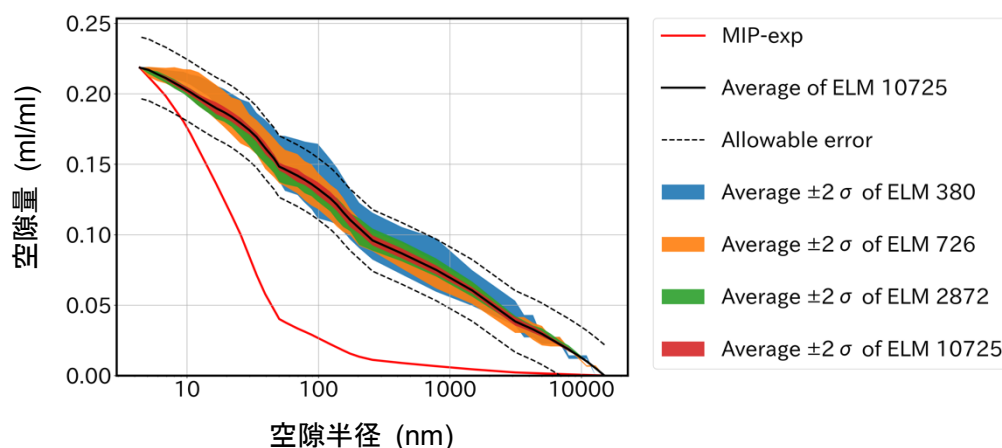


図-2.16 異なる空隙要素数の IA-MIP の結果



空隙要素数を採用することとした。

図-2.17 には、表-2.2 中の空隙要素数毎に、APSD-IAMIP の  $2\sigma$  区間の上下限と、真値とした“Average of ELM 10725”との最大誤差を示した。726 以上の空隙要素数の時、APSD-IAMIP の  $2\sigma$  区間の上下限と真値との差が許容範囲以下、すなわち図-2.16 に示した許容誤差範囲内に APSD-IAMIP の  $2\sigma$  区間が収まるという条件を満たす。従って、以降の検討では 726 以上の空隙要素からなる空隙格子を IA-MIP に使用することとした。

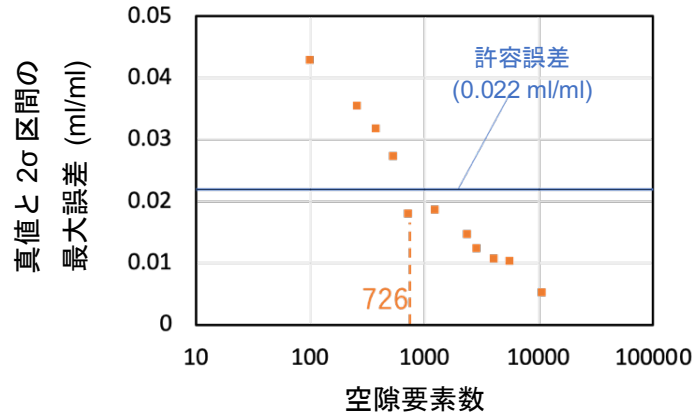
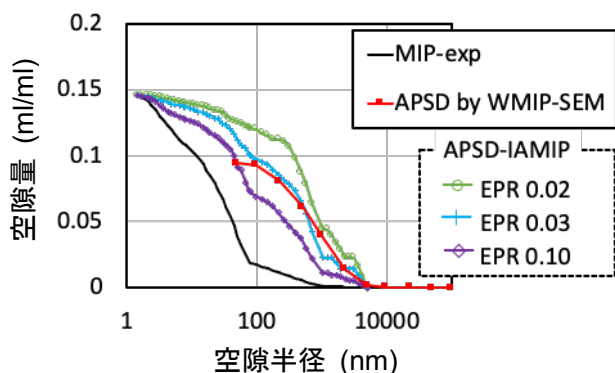


図-2.17 空隙要素数ごとの APSD-IAMIP の真値と  $2\sigma$  区間の最大誤差

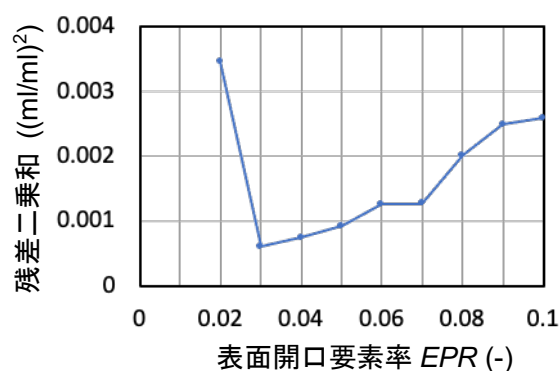
#### 2.3.4 表面開口要素率の影響の検証

図-2.18 (a)/(c) は 2.3.1 節で APSD-IAMIP と APSD-Ref が一致要件を満たしていると判断した Sample 3/ Sample 4 を対象に、全空隙要素に対する表面開口要素の割合（表面開口要素率  $EPR$ ）を様々に変えて IA-MIP を行って算出した APSD-IAMIP の例を示している。Sample 3, Sample 4 の MIP ではともに 5 mm 角程度の試料が使用されている。ここでは、WMIP-SEM / FIB-SEM で評価された APSD も比較として示している。解析に用いた空隙要素数はそれぞれ 842, 1516 とした。図-2.18 (a)/(c) に示したように、小さな表面開口要素率を設定すると IA-MIP で求められる APSD では粗大な側の空隙量が大きく計算される傾向にある。この理由は、以下のように説明される。表面開口要素の量は、最初の解析ステップ  $d_c = d_1$  で圧入面上にあった空隙要素量  $V^{ONIS(d_c=d_1)}$  に相当する。全空隙要素数が同じ時、式(2.8)より表面開口要素率が小さいほど、表面開口要素量が小さくなる。このとき、式(2.6)にしたがって、 $d_a = d_1$  なる Ink bottle 空隙量  $V_{d_a=d_1}^{Ink}$  が大きく計算され、式(2.2)より、 $d_a = d_1$  の空隙量も大きくなる。表面開口要素の量が小さいほど、2 点目以降の圧力換算直径に対する解析ステップでも圧入面上にあった空隙量  $V^{ONIS(d_c=d_n)}$  ( $n \geq 2$ ) は少なくなるから、2 回目以降の各解析ステップでも Ink bottle 空隙量が大きく計算され、結果的に  $d_a = d_n$  ( $n \geq 2$ ) の空隙量も大きくなる。これにより、表面開口要素率が小さいほど APSD の粗大な側の空隙量が大きく計算される。

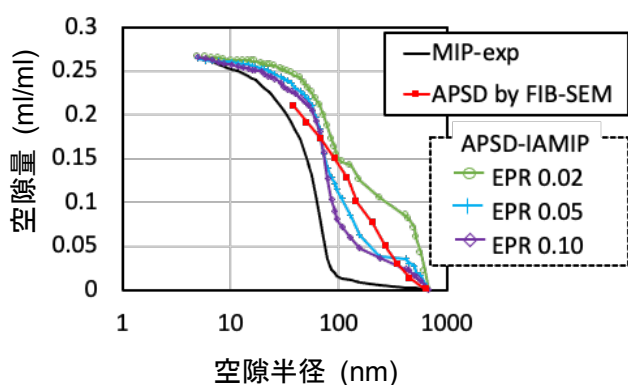
ここで、妥当な表面開口要素率設定値を求めるために、2.3.1 節で APSD-IAMIP と APSD-Ref が一致要件を満たしていると判断した Sample 3 / Sample 4 について、表面開口要素率を 0.01 から 0.10 まで 0.01 刻みで変えて算出した APSD-IAMIP と WMIP-SEM / FIB-SEM による APSD の残差二乗和を調べた (図-2.18 (b) / (d))。なお、Sample 3, Sample 4 の双方について表面開口要素率を 0.01 とした場合には IA-MIP において計算が収束せず、APSD を算出できなかったため、グラフ中に示されていない。図-2.18 (b), (d) より、



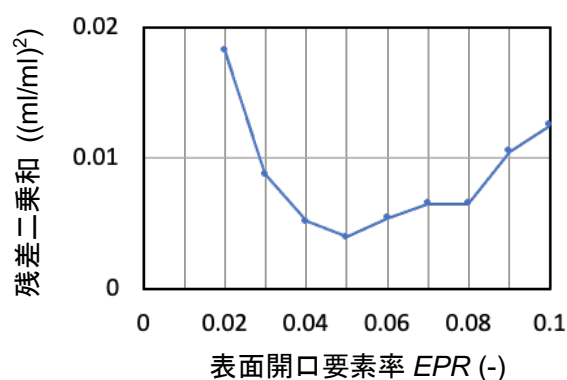
(a) Sample 3 の MIP による圧入曲線と IA-MIP, WMIP-SEM による APSD の比較



(b) Sample 3 の表面開口要素率ごとの残差二乗和



(c) Sample 4 の MIP による圧入曲線と IA-MIP, FIB-SEM による APSD の比較



(d) Sample 4 の表面開口要素率ごとの残差二乗和

図-2.18 表面開口要素率の影響の検証

残差二乗和を最小にする表面開口要素率 (最適表面開口要素率) は, Sample 3 については 0.03, Sample 4 については 0.05 であった. 図-2.18 (a), (c) より, 最適表面開口要素率を設定した時, APSD-IA-MIP は WMIP-SEM や FIB-SEM による APSD に近い分布を示しているのが分かる.

図-2.19 は Sample 3, Sample 4 について最適表面開口要素率を総空隙率と比較したものである. この関係は, 式(2.9)において,  $d = 5 \text{ mm}$  とした時の  $EPR(d = 5 \text{ mm}, p)$  と  $p$  の関係に相当する. 検証用のデータ数が 2 点ではあるものの, 最適表面開口要素率が総空隙率に対し右肩上がりの関係になるのは以下の理由から妥当と考えられる. 最適表面開口要素率が総空隙率に対し右肩上がりであるということは, 式(2.9)において,  $v$  (硬化体試料表面における単位面積当たりの, 水銀に接している空隙量 [ $\text{ml}/\text{mm}^2$ ]) の増加率が  $p$  (総空隙率 [ $\text{ml}/\text{ml}$ ]) の増加率よりも大きいことになる. まず, 硬化体中の任意の断面において,  $p$  が高いほど, 断面上に現れる空隙の量も多くなると考えられる. さらに MIP の実験では測定前に, 試料を入れたセルを真空引きしてからセルに水銀を導入し, 真空引きを解除して, その後水銀を圧入する. 真空引きを解除した段階で大気圧に相当する約  $0.1 \text{ MPa}$  (圧力換算直径では約  $12 \mu\text{m}$  に相当) がかかるため, 試料表面に面した約  $12 \mu\text{m}$  以上の空隙には水銀が満ちることになり, その分, 水銀の接触面積も増加することになる (図-2.20). ここで, 総空隙率が大きくなると, 数  $\mu\text{m}$  以上の粗大空隙の割合も比

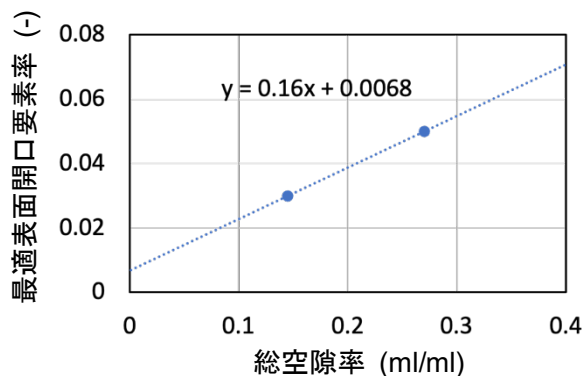


図-2.19 総空隙率と最適な表面開口要素率の関係

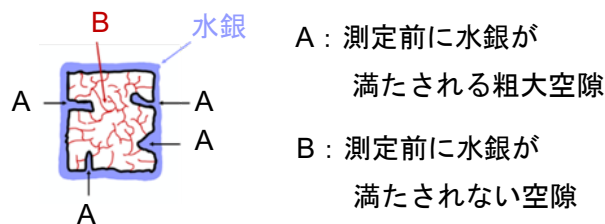


図-2.20 MIP 測定前の試料の状態のイメージ

例的に増えることが知られている<sup>[26]</sup>。つまり総空隙率が高い試料の場合には、総空隙率が小さい試料と比べて、MIP 測定前の時点で水銀で満たされる空隙の量が増え、さらにその空隙に連結した空隙も水銀に接触した状態になることも  $v$  の増加に寄与する。したがって、 $v$  の増加率は総空隙率  $p$  の増加率以上に大きくなる。以上の理由により総空隙率が高いほど最適な表面開口要素率は高くなる。

本論文中で以降に示す IA-MIP では、図-2.19 中にも示した以下の近似式を 5 mm 角試料を対象として逆解析を行う際の表面開口要素率の設定式として採用し、総空隙率をもとに表面開口要素率を設定することとした (図-2.3-2)。

$$EPR(d = 5mm, p) = 0.16 * p + 0.0068 \quad (2.12)$$

ここで、 $p$  は MIP で測定された総空隙率 (ml/ml)、 $d$  (mm) は試料の一辺の長さである。ただし、表面開口要素率の設定式や係数の値については、今後 IA-MIP の検証に適したデータが増えた際には更新していく予定である。

### 2.3.5 APSD-IAMIP と他手法による APSD の比較

#### (1) 解析条件

表-2.1 に示したデータに対し、MIP の圧入曲線をインプットデータとして IA-MIP を実施して APSD を求め、APSD-Ref との比較を行った。表-2.3 に実施した IA-MIP の解析情報を示す。表-2.3 中に解析条件として示した空隙格子の空隙要素率は、MIP で測定された総空隙率と等しく設定し (2.2.3 節(2))、空隙要素数は 726 以上になるように設定した (2.3.3 節)。また、表面開口要素率は MIP による空隙率を式(2.12)に代入することで求めた値である (2.3.4 節)。Sample 3 と Sample 4 については、2.3.4 節の表面開口要素率の検証で求めた値である。また、表-2.3 中最右列には 2.3.1 節で議論した、APSD-IAMIP と APSD-Ref が一致要件を満たしているかの判断結果を再掲している。

図-2.3 や 2.2.3 節(1)で示したように、空隙要素率や表面開口要素率はあくまで解析の初期状態を決定するためのパラメータである。IA-MIP における Ink bottle モデルや解析プロセス全体の妥当性は、一致要件を満たしているデータを対象に適切な表面開口要素率を設定した場合に、空隙範囲全体に渡って APSD-IAMIP と APSD-Ref が一致していることをもって検証される。



表-2.3 IA-MIP の解析情報

Symbol	解析条件			APSD-IAMIP と APSD-Ref の一致 要件を満たしているか
	空隙要素率	空隙要素数	表面開口要素率 (EPR)	
Sample 1	0.172	955	0.033	△ <sup>1)</sup>
Sample 2	0.237	1348	0.044	△
Sample 3	0.146	842	0.030	○ <sup>2)</sup>
Sample 4	0.266	1516	0.050	○
Sample 5	0.263	1460	0.048	△
Sample 6	0.335	1909	0.061	△
Sample 7	0.219	1236	0.041	△

1) △: APSD-IAMIP と APSD-Ref が必ずしも一致するとは限らないもの

2) ○: APSD-IAMIP と APSD-Ref が一致要件を満たすもの

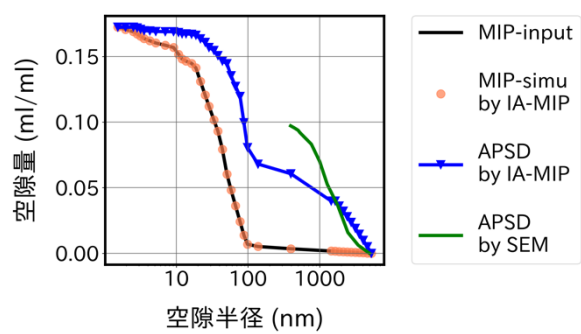
## (2) 解析結果

図-2.21 に、IA-MIP のインプットデータとした圧入曲線、IA-MIP で再現した圧入曲線、APSD-IAMIP、APSD-Ref の比較を示す。また、図-2.22 には、図-2.21 の各データに対し、APSD-IAMIP と APSD-Ref の平均二乗残差を整理した。平均二乗残差は、APSD-IAMIP と APSD-Ref で共通する空隙範囲全体における両者の一致度の指標の一つである。

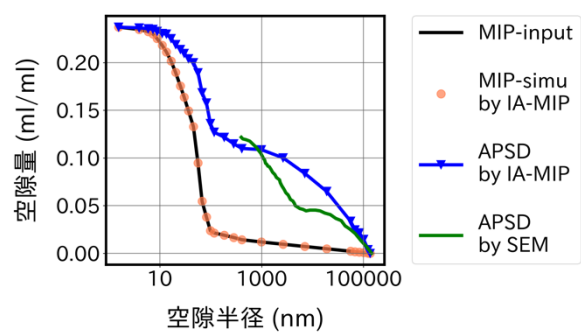
まず、APSD-IAMIP と APSD-Ref の一致要件を満たしていると判断した Sample 3 と Sample 4 について、図-2.22 より、平均二乗残差が他のケースより小さな値を示している。これは、APSD-IAMIP と APSD-Ref が共通する空隙範囲全体にわたる一致度が他のケースよりも高いことを示している。実際、図-2.21(c), (d)より APSD-IAMIP と WMIP-SEM/FIB-SEM による APSD は、共通している空隙範囲全体で概ね一致していることが確認できる。この結果は、IA-MIP における Ink bottle 空隙量のモデル (式(2.6)) や図-2.3 に示した解析手順の妥当性を支持するものと考ええる。

続いて、APSD-IAMIP と APSD-Ref が必ずしも一致するとは限らないと判断した Sample 1, 2, 5, 6, 7 について確認する。

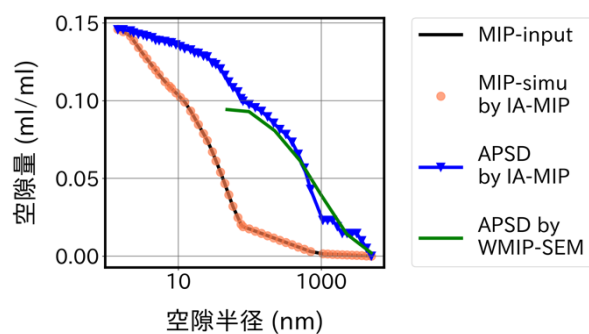
SEM と比較した Sample 1 (図-2.21(a)) と Sample 2 (図-2.21(b))を見ると、Sample 1 では数千 nm 以下の径において、SEM の APSD の空隙量が APSD-IAMIP よりも大きくなっている。一方で、Sample 2 では 1000~100000 nm の範囲で SEM の APSD の空隙量や APSD-IAMIP よりも小さくなっている。2.3.1 節で述べたように、SEM では IA-MIP で評価できない独立空隙も評価に含まれるが、FIB-SEM で 30 nm 以上の空隙を抽出すると大部分が連結空隙であったという報告<sup>[23]</sup>を考慮すると、上記の空隙径の範囲で独立空隙が SEM による APSD と APSD-IAMIP の違いに与える影響は小さいと考えられる。SEM による APSD と APSD-IAMIP の違いの要因としては 2.3.1 節で述べたように、空隙構造全体における測定箇所・観察箇所の相違が考えられる。



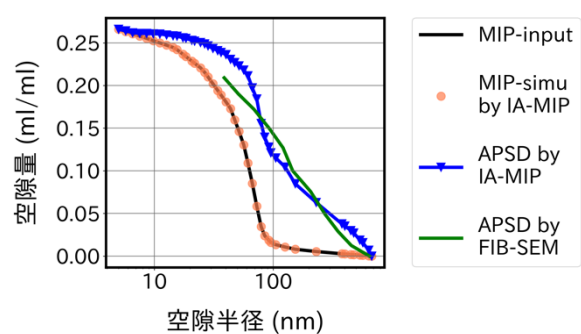
(a) Sample 1



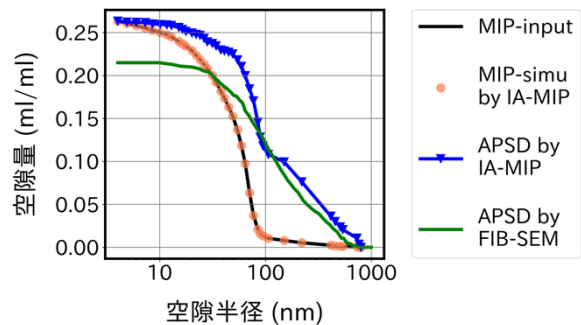
(b) Sample 2



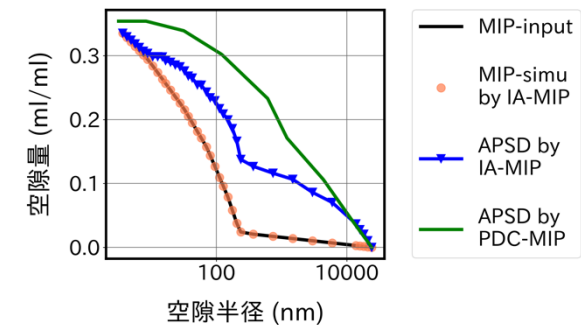
(c) Sample 3



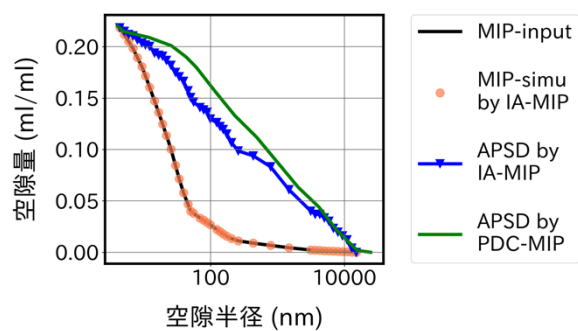
(d) Sample 4



(e) Sample 5



(f) Sample 6



(g) Sample 7

図-2.21 APSD-IA-MIP と APSD-Ref の比較

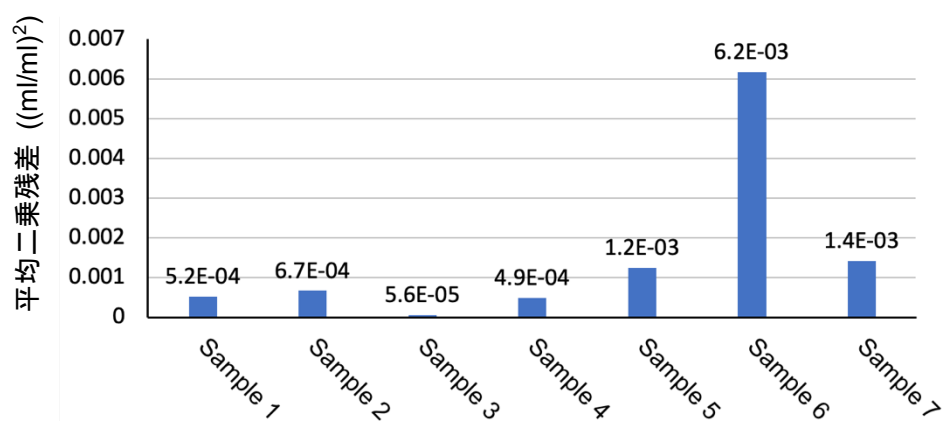


図-2.22 Sample 毎の平均二乗残差

Sample 5 (図-2.21(e)) については、特に 100 nm より小さい領域で FIB-SEM による APSD が APSD-IAMIP よりも小さな値となっている。この要因としては、2.3.1 節で述べたように、空隙構造全体の中で MIP 実験で評価した部分と FIB-SEM で評価した部分が異なっていた可能性が挙げられる。

PDC-MIP と比較した Sample 6 (図-2.21(f)) と Sample 7 (図-2.21(g)) では、PDC-MIP は IA-MIP よりも APSD を粗大に評価しており、その傾向は総空隙率(総空隙量)の高い Sample 6 でより顕著であった。2.3.1 節で述べたように、PDC-MIP では圧入換算直径  $d_c$  で測定されたトラップ量が Ink bottle 空隙量に等しいと仮定し、トラップ量を  $d_c$  よりも大きな空隙に再分配する。このモデルでは、例えばトラップ量が実際の Ink bottle 空隙量よりも多い場合、Ink bottle 空隙として  $d_c$  よりも大きな空隙に再分配される量が多くなるので、実際の空隙径分布を粗大に評価することになる。Wardlaw et al.<sup>[24]</sup> のガラス流路観察では Ink bottle 空隙と Throat 空隙が連結しているとき、Ink bottle 径/Throat 径比が大きい場合には Throat 空隙でも水銀がトラップされる場合があることが観察されている。この現象が硬化体中でも起きる場合、トラップ量は実際の Ink bottle 空隙よりも多くなり、PDC-MIP では実際の空隙径分布が粗大に評価される。Ink bottle 径/Throat 径比が大きい空隙の組み合わせは、総空隙率が大きい試料の場合により多く発生すると考えられるため、総空隙率の大きい Sample 6 (図-2.21(f)) では Sample 7 (図-2.21(g)) に比べて、PDC-MIP で評価される APSD が IA-MIP のそれよりも粗大になる傾向がより顕著であったものと考えられる。この結果は、PDC-MIP のモデルで推定される Throat 空隙量、Ink bottle 空隙量の推定量と実際の量との間には差異があることを意味しており、PDC-MIP のシンプルな排出挙動モデルでは、特に総空隙率が大きい場合に実際に起こる複雑な排出挙動を十分に表現できない可能性を示唆する。

## 2.4 第2章のまとめ

本研究では、水銀圧入試験(MIP)で得られる圧入曲線から逆解析的手法により実際の空隙径分布(ASPD)を推定する新たな手法(IA-MIP)を構築し、必要なパラメータの検証を行った。さらに、IA-MIP で推定した APSD (ASPD-IAMIP)と他の手法で評価された APSD (ASPD-Ref) の比較を行った。以下に、本研究で得られた知見を示す。

- IA-MIP 全体の流れとしては、圧入シミュレーションのための空隙格子の設計、表面開口要素決定の後、圧力換算直径の粗大な側から、逆解析により圧入曲線を再現するような空隙要素の配置を探しな

がら、各圧力換算直径について Bottle neck 空隙量と Ink bottle 空隙量を求めていくことにより APSD を得るというものである。

- IA-MIP の圧入シミュレーションには 3 次元の空隙格子を使用した。総空隙率に応じた空隙の連結確率の変化を再現するために、格子中の空隙要素率が MIP で測定された総空隙率に等しくなるように設定して空隙格子を作成した。
- IA-MIP では、粗大な圧力換算直径から順に空隙格子上にランダムに Bottle neck 空隙を配置しながら、圧入曲線を再現するような Bottle neck 空隙の配置を決定する。圧入面上で Bottle neck 空隙の配置を決定した後、Ink bottle 空隙モデルにより計算される量の Ink bottle 空隙を水銀未到達の空隙要素に配置する。Ink bottle 空隙量を推定するモデルとして、ある空隙径の Bottle neck 空隙量と Ink bottle 空隙量の比が、該当する圧力換算直径において圧入面上にあった空隙量と水銀が未到達の空隙量の比に等しくなるというモデルを採用した。このモデルは様々なサイズの空隙が空間中にランダムに存在することを前提とすることで導出される。
- IA-MIP において空隙要素率の低い空隙格子を使用して APSD を計算した場合と高い空隙格子を使用した場合では、後者の方が圧入曲線と APSD の差異は小さくなった。これは、総空隙率の高い粗な試料の方が Ink bottle 効果が抑制される現象と対応する。
- IA-MIP では、空隙要素数が少ないほど、推定される APSD のばらつきが大きくなる傾向がある。空隙要素数 10725 として IA-MIP を 10 回実施して算出した APSD-IAMIP の平均値を真値とした時、空隙要素数が 726 以上の時、APSD-IAMIP の  $2\sigma$  範囲が、真値  $\pm 10\% \times$  総空隙量の範囲に収まることを確認した。
- 全要素数に対する表面開口要素数の割合（表面開口要素率）の適切な値を求めるために、異なる空隙率の試料で IA-MIP の検証を行った。検証用のデータは WMIP-SEM により求められた APSD と FIB-SEM による APSD である。結果として、総空隙率が高いほど、表面開口要素率も高くなるように設定すると良いという結果を得た。これは、総空隙率が高いほど、任意の断面上に現れる空隙量が多くなることに加えて、総空隙率が高い試料の場合には、MIP 測定前の時点で圧入される空隙の量が増え、総空隙率が小さい試料と比べて水銀との接触面積が大きくなることで、全空隙量に対して、MIP の測定開始直前に水銀に接している空隙の量の割合が大きくなるという現象と対応している。
- APSD-IAMIP との一致要件を満たすと判断した WMIP-SEM, FIB-SEM による APSD-Ref (Sample 3, Sample 4) と APSD-IAMIP を比較したところ、両者は共通する空隙範囲においてよく一致した。この結果は、IA-MIP におけるインクボトル空隙量のモデルや解析プロセスの妥当性を支持するものと考ええる。
- APSD-IAMIP と必ずしも一致するとは限らないと判断した SEM による APSD-Ref (Sample 1, Sample

2) , FIB-SEM による APSD-Ref (Sample 5) と APSD-IAMIP を比較したところ, APSD-Ref と APSD-IAMIP には乖離が見られた. その要因として, 空隙構造全体における測定箇所・観察箇所が MIP と SEM や FIB-SEM で異なっていた可能性が挙げられる.

- APSD-IAMIP と必ずしも一致するとは限らないと判断した PDC-MIP による APSD-Ref (Sample 6, Sample 7) と APSD-IAMIP を比較したところ, PDC-MIP では IA-MIP よりも空隙径分布が粗大に評価されており, その傾向は総空隙率の高い場合により顕著であった. この結果は, PDC-MIP のモデルで推定される Throat 空隙量, Ink bottle 空隙量の推定量と実際の量との間には差異があることを意味し, PDC-MIP のシンプルな排出挙動モデルでは, 特に総空隙率が大きい場合には, 実際に起こる複雑な排出挙動を十分に表現できない可能性を示唆する.

## 2.5 第2章の参考文献

- [1] L. 'Bhgel' and V. Kivica, "Relationship between pore structure and permeability of hardened cement mortars: on the choice of effective pore structure parameter," *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No. 8, pp. 1225–1235, 1997.
- [2] A. Bouikni, R. N. Swamy, and A. Bali, "Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag," *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 8, pp. 2836–2845, 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.02.040.
- [3] E. Mohseni and K. D. Tsavdaridis, "Effect of nano-alumina on pore structure and durability of class F fly ash self-compacting mortar," *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol. 9, No. 2, pp. 323–333, 2016, doi: 10.3844/ajeassp.2016.323.333.
- [4] H. W. Song and S. J. Kwon, "Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure," *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, No. 6, pp. 909–915, 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.03.011.
- [5] M. H. Zhang and H. Li, "Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement," *Construction and Building Materials*, Vol. 25, No. 2, pp. 608–616, 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.07.032.
- [6] R. Kumar and B. Bhattacharjee, "Assessment of permeation quality of concrete through mercury intrusion porosimetry," *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, No. 2, pp. 321–328, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.08.013.
- [7] A. M. Neville, *Properties of concrete* (Fifth Edition). London: Prentice Hall, 2012.
- [8] C. S. Poon, Z. H. Shui, and L. Lam, "Effect of microstructure of ITZ on compressive strength of concrete prepared with recycled aggregates," *Construction and Building Materials*, Vol. 18, No. 6, pp. 461–468, 2004, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2004.03.005.
- [9] 吉野利幸, 鎌田英治, 桂修, "空隙指標で表したコンクリート強度式の提案とその検証," *コンクリート工学論文集*, Vol. 7, No. 2, pp. 65–72, 1996.
- [10] H. Ma, S. Tang, and Z. Li, "New pore structure assessment methods for cement paste," *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 27, No. 2, 2015, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000982.

- [11] J. J. Beaudoin, R. F. Feldman, and P. J. Tumidajski, "Pore structure of hardened portland cement pastes and its influence on properties," *Advanced Cement Based Materials*, Vol. 1, No. 5, pp. 224–236, 1994, doi: 10.1016/1065-7355(94)90028-0.
- [12] A. M. Neville, *Properties of concrete* (Fifth Edition). 2012.
- [13] F. Yushke and G. Takahiro, "Drying Shrinkage Model of Mortar and Concrete Based on Pore Structure of Composition Materials," *Journal of JSCE*, Vol. 69, No. 3, pp. 309–323, 2013.
- [14] H. M. Jennings, A. Kumar, and G. Sant, "Quantitative discrimination of the nano-pore-structure of cement paste during drying: New insights from water sorption isotherms," *Cement and Concrete Research*, Vol. 76, pp. 27–36, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.05.006.
- [15] T. Shimomurat and K. Maekawa, "Analysis of the drying shrinkage behaviour of concrete using a micromechanical model based on the micropore structure of concrete," *Magazine of Concrete Research*, Vol. 49, No. 181, pp. 303–322, 1997, doi: 10.1680/mac.1997.49.181.303.
- [16] W. Hansen, "Drying Shrinkage Mechanisms in Portland Cement Paste," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 70, No. 5, pp. 323–328, 1987.
- [17] F. Collins and J. G. Sanjayan, "Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete," *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 9, pp. 1401–1406, 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00327-6.
- [18] K. Tatematsu et al., "Experimental study on drying shrinkage and pore size distribution of aggregate in kansai area," *Journal of Structural and Construction Engineering*, Vol. 66, No. 549, pp. 1–6, 2001.
- [19] L. Changjiang, Y. Akihiko, and Y. Takashi, "Pore Structure and Drying Shrinkage of Mortar Containing Ground Granulated Blast-Furnace Slag," *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, Vol. 20, No. 2, pp. 187–192, 1998.
- [20] K. L. Willis, A. B. Abell, and D. A. Lange, "Image-based characterization of cement pore structure using Wood's metal intrusion," *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 12, pp. 1695–1705, 1998, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00159-8.
- [21] Y. Zhang, B. Yang, and Z. Yang, "Ink-bottle Effect and Pore Size Distribution of Cementitious Materials Identified by Pressurization – Depressurization Cycling Mercury Intrusion Porosimetry," *Materials*, Vol. 12, No. 9, p. 1454, 2019, doi: doi:10.3390/ma12091454.
- [22] V. S. Ramachandran and J. J. Beaudoin, *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications*. U.S.A.: Noyes Publications, 2000.
- [23] K. K. Aligizaki, *Pore structure of cement-based materials, Testing, interpretation and requirements*. Taylor and Francis, 2006.
- [24] S. Diamond, "Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials," *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 10, pp. 1517–1525, 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00370-7.
- [25] H. Ma, "Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: Tips in measurement, pore structure parameter acquisition and application," *Journal of Porous Materials*, Vol. 21, No. 2, pp. 207–215, 2014, doi: 10.1007/s10934-013-9765-4.

- [26] R. Kumar and B. Bhattacharjee, "Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete," *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, No. 1, pp. 155–164, 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00942-0.
- [27] C. Atzeni, L. Massidda, and U. Sanna, "Effect of pore size distribution on strength of hardened cement pastes," *Proceedings of the First International RILEM Congress on Pore Structure and Material Properties*, Paris, pp. 195–202, 1987.
- [28] Y. Sakai, "Relationship between pore structure and chloride diffusion in cementitious materials," *Construction and Building Materials*, Vol. 229, p. 116868, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116868.
- [29] E. Berodier and K. Scrivener, "Evolution of pore structure in blended systems," *Cement and Concrete Research*, Vol. 73, pp. 25–35, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.02.025.
- [30] A. C. A. Muller and K. L. Scrivener, "A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparison with <sup>1</sup>H NMR relaxometry," *Cement and Concrete Research*, Vol. 100, No. April, pp. 350–360, 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.05.024.
- [31] D. A. Lange, H. M. Jennings, and S. P. Shah, "Image analysis techniques for characterization of pore structure of cement-based materials," *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, No. 5, pp. 841–853, 1994, doi: 10.1016/0008-8846(94)90004-3.
- [32] K. L. Scrivener and P. L. Pratt, "Backscattered electron images of polished cement sections in the scanning electron microscope," in *Proceedings of the International Conference on Cement Microscopy*, 1984, pp. 145–155.
- [33] 五十嵐心一, "細孔構造の可視化 (画像データからの細孔情報の抽出)," *コンクリート工学*, Vol. 53, No. 5, pp. 388–393, 2015.
- [34] K. L. Scrivener and K. M. Nemati, "The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete," *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 1, pp. 35–40, 1996, doi: 10.1016/0008-8846(95)00185-9.
- [35] B. Münch and L. Holzer, "Contradicting geometrical concepts in pore size analysis attained with electron microscopy and mercury intrusion," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, No. 12, pp. 4059–4067, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02736.x.
- [36] L. Holzer, F. Indutnyi, P. Gasser, B. Münch, and M. Wegmann, "Three-dimensional analysis of porous BaTiO<sub>3</sub> ceramics using FIB nanotomography," *Journal of Microscopy*, Vol. 216, No. 1, pp. 84–95, 2004, doi: 10.1111/j.0022-2720.2004.01397.x.
- [37] L. Holzer, P. Gasser, and B. Muench., "Quantification of capillary pores and Hadley grains in cement paste using FIB-nanotomography," 2006, [Online]. Available: [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5104-3\\_62](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5104-3_62).
- [38] J. Zhou, G. Ye, and K. van Breugel, "Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization-depressurization cycling mercury intrusion porosimetry (PDC-MIP)," *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, No. 7, pp. 1120–1128, 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.02.011.
- [39] E. W. Washburn, "Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 7, No. 4, pp. 115–116, 1921.
- [40] A. M. Neville, "Properties of concrete (Fifth Edition)." p. 31, 2012.
- [41] D. Ravindra and H. Peter, *Concrete in the Service of Mankind: Radical concrete technology (English Edition)*.

CRC Press, 2014.

- [42] V. Achal, A. Mukherjee, and M. S. Reddy, “Microbial concrete: Way to enhance the durability of building structures,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 23, No. 6, pp. 730–734, 2011, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000159.
- [43] 酒井雄也, 岸利治, “臨界浸透確率に基づく閾細孔径の抽出とコンクリート中の液状水移動の定量評価,” *土木学会論文集E2 (材料・コンクリート構造)*, Vol. 72, No. 2, pp. 83–96, 2016.
- [44] N. C. Wardlaw and M. McKellar, “Mercury porosimetry and the interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models,” *Powder Technology*, Vol. 29, No. 1, pp. 127–143, 1981.
- [45] S. Tanaka and Y. Sakai, “Study on the correlation between the compressive strength of hardened cement paste and the physical properties of drilling powder,” *Construction and Building Materials*, Vol. 269, p. 121815, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121815.
- [46] 内藤大輔, 五十嵐心一, 柴山舞, “セメント硬化体中の毛細管空隙空間構造と電気伝導率の対応,” *土木学会論文集E2 (材料・コンクリート構造)*, Vol. 67, No. 3, pp. 462–473, 2011.



## 第3章 IA-MIP による物質移動の評価

### 3.1 概要

第3章では、IA-MIP による物質移動の評価を試みた。第2章で構築した IA-MIP を実施すると各サイズの空隙の構成割合と空隙同士の連結確率を平均的に表現した3次元の空隙径配置が得られる。この空隙径配置が、物質移動現象に関する情報を表現できているのか確認することが第3章の目的である。まず、コンクリート中の物質移動との関係が知られている閾細孔径について、IA-MIP をもとに評価できるかを確認した。この検討については、2.3.1 節で述べたように IA-MIP の検証に適したデータセットが現在のところ多くないため、既存手法で求められる閾細孔径と IA-MIP で求められる閾細孔径の整合性を確認することで、IA-MIP の妥当性を間接的に検証する目的もある。続いて、IA-MIP で得られる3次元の空隙径配置をもとに、液状水の毛管浸透挙動評価を行なった。この検討は、IA-MIP で得られる物空隙径の配置や連結確率が物質移動現象を評価可能する上でも有効であるのかを確認することを目的とした。

### 3.2 背景

#### 3.2.1 閾細孔径に関する既往の研究

閾細孔径<sup>[1]</sup>はセメント硬化体中の空隙構造指標の一つである。閾細孔径 (Threshold pore size あるいは Critical pore size と呼ばれる) は、一般的には MIP の圧入曲線で「急激な圧入が生じる際の空隙径」とされている<sup>[2]</sup>。「急激な圧入が生じる際の空隙径」の評価方法は研究者によって異なるが、圧入の増加開始点<sup>[3]</sup>や増加率が最大となる点<sup>[4]</sup>として評価されてきた例が多い。その中で酒井・岸<sup>[5]</sup>は、閾細孔径(半径)の定義をより明確に、「物質が硬化体を透過する際に通る経路のうち、最も移動抵抗の小さい経路における最小の空隙直径(半径)」とした。そして、貫通に必要な、全体積に対する浸透可能な体積の最小の割合は一定になるというパーコレーション理論の知見に基づき、図-3.1 に示すように、セメントペースト体積の 16%に相当する体積の水銀が圧入した時点の空隙直径(半径)として、閾細孔径を求める方法を提案している。この方法で評価される閾細孔径は、セメントペースト、モルタル、コンクリートの透水係数や表層透気係数と高い相関を有する指標であることが報告されている<sup>[2][5]</sup>。

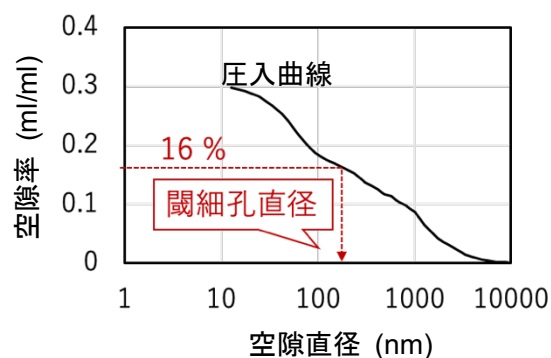


図-3.1 パーコレーション理論に基づく閾細孔径評価

### 3.2.2 MIP の情報をもとにした物質移動評価に関する既往の研究

MIP で圧入曲線を実測すると、空隙径分布の情報が得られるが、硬化体中の物質移動現象を評価するには、屈曲度などの空隙同士の連結性に関する情報が必要となる<sup>[5],[6]</sup>。例えば、液状水の毛管浸透を評価する場合、円筒状の単管を仮定し、以下の Lucas-Washburn 式がよく用いられる。

$$t = \frac{2\mu(l\tau)^2}{r\gamma\cos\theta} \quad (3.1)$$

ここで、 $t$  (s) は水の貫通に要する時間、 $l$  (m) は貫通を考える硬化体厚さ、 $\tau$  (-) は屈曲度、 $r$  (m) は単管の半径、 $\gamma$  (=0.073 N/m) は水の表面張力、 $\mu$  (=0.001 Pa·s) は水の粘性、 $\theta$  (=60°<sup>[7]</sup>) は水と硬化体の接触角を表す。ある厚さの硬化体に対する液状水の貫通時間を評価する場合、式(3.1)における未知数は  $r$  と  $\tau$  である。 $r$  には閾細孔径<sup>[5],[6]</sup>や貫通有効径<sup>[8]</sup>が用いられる。 $\tau$  の値については、コンクリートで液状水貫通試験を行なった酒井・岸<sup>[5]</sup>は  $\tau = 6$  とした場合に、式(3.1)で評価する液状水の貫通時間が実験とよく整合したことを報告している。また、モルタルで液状水の吸水試験を行なった千葉ら<sup>[6]</sup>は  $\tau = 6.3 \sim 7.6$  とした場合に、式(3.1)で評価される液状水の浸潤距離が実験とよく整合したことを報告している（千葉ら<sup>[6]</sup>は Lucas-Washburn 式で  $K$  (吸水速度係数) というパラメータを定義している。これは式(3.1)中の  $\tau$  の逆数に相当し、 $K$  の適切な値として 0.131~0.157 が示されている。前述の  $\tau = 6.3 \sim 7.6$  という値は  $K=0.131 \sim 0.157$  について逆数をとったものである）。他にもセメント硬化体の屈曲度を調べた研究によると、硬化体の屈曲度は 1~10 程度の値を取りうる<sup>[9]~[11]</sup>。硬化体の屈曲度を評価する方法としては、電気抵抗から評価するもの<sup>[9]</sup>や、気体の拡散試験によるもの<sup>[11]</sup>、X-CT や FIB-SEM で得られる 3 次元の空隙構造から評価する方法<sup>[10]</sup>がある。一方、Andrade et al.<sup>[12]</sup>は、MIP で得られるピーク径から屈曲度を推定することを試み、経験式が提案しているが、後に Andrade et al.<sup>[9]</sup> によって、その経験式で評価する屈曲度は電気抵抗から評価する屈曲度と整合しないことが報告されている。このように MIP では、水銀が侵入可能な連続する空隙を評価しているから、結果として得られる圧入曲線は、空隙構造の屈曲度や連結性の情報も含んでいるはずであるものの、無数に存在する空隙ネットワークへの圧入の結果として得られる圧入曲線そのものから屈曲度など空隙の連結性に関する情報を評価するのは困難とされてきた。

つまり、現状では液状水の毛管浸透を評価しようとする場合には、MIP で得られる情報のみでの評価は困難であり、MIP で空隙径分布を評価することに加え、別の試験によって屈曲度など空隙の連結性に関する情報を評価する必要がある。

## 3.3 IA-MIP による閾細孔径評価方法の構築とその検証

### 3.3.1 IA-MIP による閾細孔径評価方法

IA-MIP で求めた空隙径配置を、空隙の存在確率や連結確率を平均的に代表した空隙径配置という意味で代表空隙径配置と呼ぶこととする。3.2.1 節で示した酒井・岸<sup>[5]</sup>の提案する閾細孔径評価では、パーコレーション理論に基づいて、圧入曲線の情報から、粗大な空隙から水銀を圧入して行った際に初めて貫通が生じる空隙径を評価している。この「粗大な空隙から水銀を圧入して行った際に初めて貫通が生じる空隙径」を IA-MIP で評価する閾細孔径の定義とし、その空隙径に相当する空隙要素を代表空隙径配置

の中から選び出すことによって、IA-MIP から閾細孔径を評価した。図-3.2 に IA-MIP で閾細孔径を評価するための解析の流れを示す。

まず、圧入曲線に IA-MIP を実施すると、実直径  $d_a = d_n$  ( $d_n: d_1 > d_2 > \dots > d_N$ ) の空隙要素から構成される代表空隙径配置が得られる (図-3.2-1)。この代表空隙径配置を  $PL_{d_a \geq d_N}$  と呼ぶ (PL: Pore Lattice, 添字は代表空隙径配置を構成する空隙の実直径の情報を表す)。図-3.3(a)には例として、2.3.1 節の表-2.1 の Sample 6 の  $PL_{d_a \geq 6 \text{ nm}}$  (実直径  $d_a$  が 6 nm 以上の要素のみを示した代表空隙径配置) を示す。

次に、 $d_n$  を  $d_1, d_2, \dots$  と粗大な実直径の側から順に設定した上で、 $PL_{d_a \geq d_N}$  の中から、 $d_a \geq d_n$  の空隙要素だけを抜き出した代表空隙径配置  $PL_{d_a \geq d_n}$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) を作成する。図-3.3(b), (c) には例として Sample 6 の  $PL_{d_a \geq 2956 \text{ nm}}$ ,  $PL_{d_a \geq 116 \text{ nm}}$  を示す。この代表空隙径配置  $PL_{d_a \geq d_n}$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) に対し、圧入シミュレーションを行い (図-3.2-2)、その都度、貫通経路が見つかったかの判定を行う (図-3.2-3)。ここで言う貫通とは、図-3.4 に示すように、代表空隙径配置の  $X_0$  面 (あるいは  $Y_0$  面,  $Z_0$  面) 上にある表面開口要素と、その対面の  $X_1$  面 (あるいは  $Y_1$  面,  $Z_1$  面) 上の表面開口要素が途切れることなく空隙要素でつながっている状態を指す。貫通経路が見つからなければ、 $d_n$  の値を次に小さな値へと更新し、図-3.2-2, 図-3.2-3 を繰り返す。このプロセスで、貫通経路が初めて見つかったときの  $d_n$  が「粗大な空隙から水銀を圧入して行った際に初めて貫通が生じる空隙径」、すなわち閾細孔径に相当する。

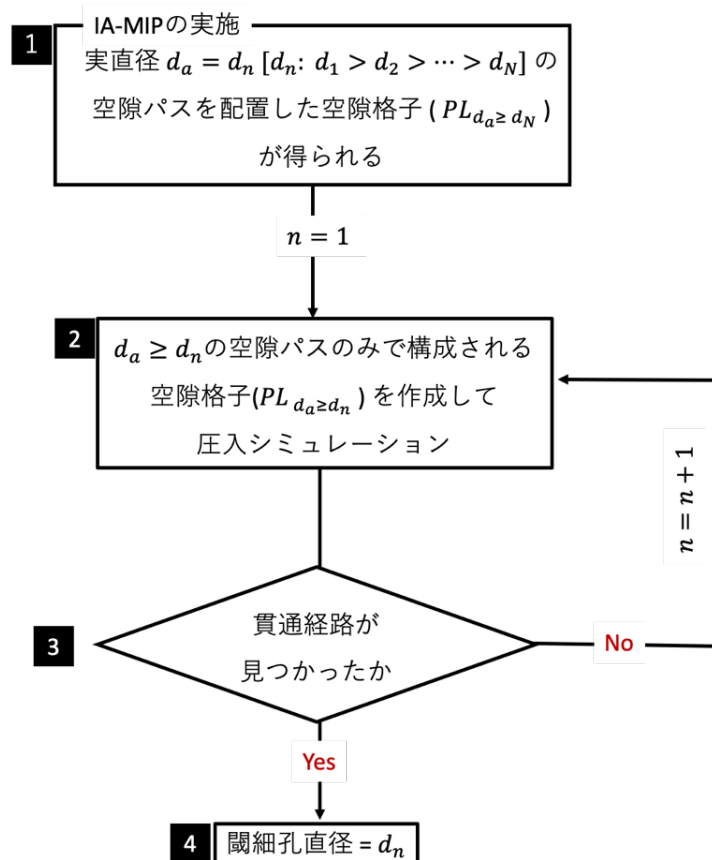


図-3.2 IA-MIP で閾細孔径を求める解析の流れ

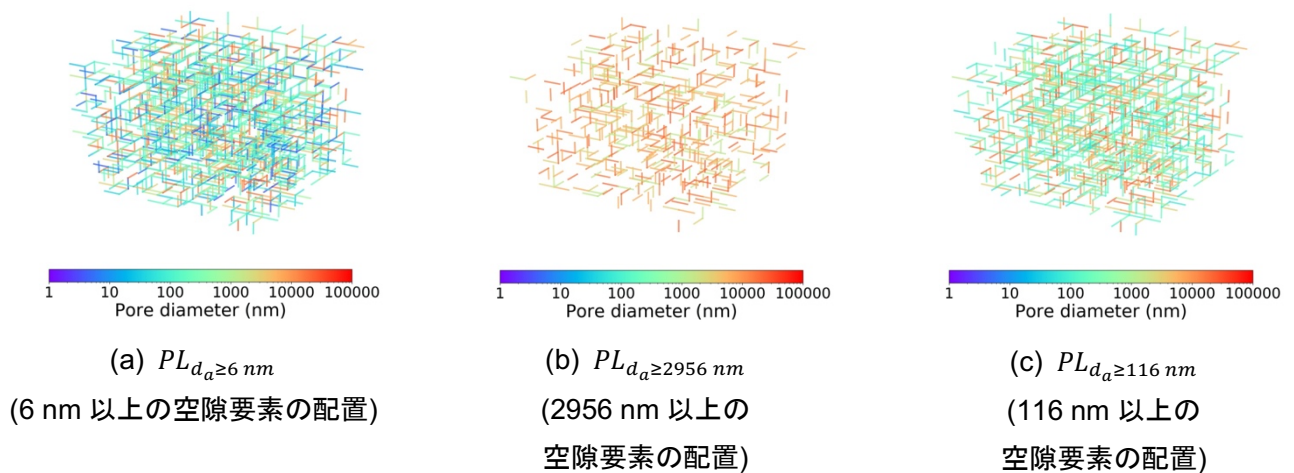


図-3.3 IA-MIP で再現された Sample 6 の空隙配置

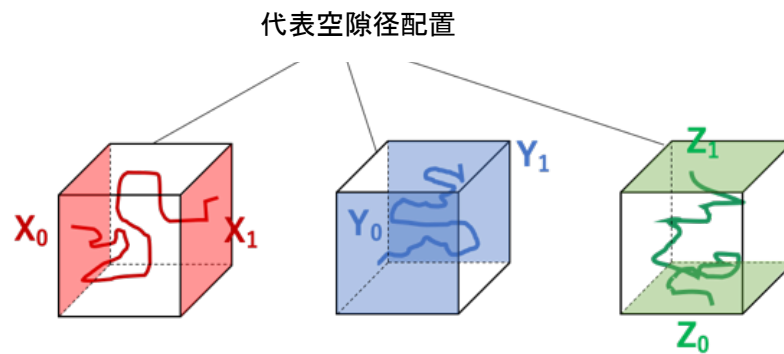


図-3.4 貫通経路のイメージ

### 3.3.2 IA-MIP による閾細孔径評価の検証

3.3.1 節に示した方法で IA-MIP から評価する閾細孔径は、代表空隙径配置上に配置されている様々な実直径  $d_a = d_n$  ( $d_n: d_1 > d_2 > \dots > d_N$ ) の空隙要素の量, すなわち実際の空隙径分布 (APSD-IA-MIP) や, それらの空隙要素同士の連結状況に応じて変化すると考えられる. したがって, IA-MIP で評価した閾細孔径が妥当な値であるならば, それは IA-MIP で求められた実際の空隙径分布や空隙要素の配置も妥当であることを支持する結果と言える. そこで, セメントペースト, モルタル, コンクリートの試料を対象に得られた圧入曲線に対し, パーコレーション理論で求められる閾細孔半径を求めると同時に, IA-MIP を実施して閾細孔半径を求めて両者の比較を行った

#### (1) 対象試料

検討対象とする試料として, 本節で作製した供試体に加え, 2.3.1 節の表-2.1 の Sample 1~Sample 7, 第 4 章の検討用に作製したコンクリート供試体を使用した. 作製した供試体の中でも, パーコレーション理論で閾細孔径を評価可能な, ペースト部分の体積の 16%以上の空隙率を有する試料を対象とした. 検

討対象とした試料の概要を表-3.1 にまとめた。「参照」列には、試料の作製条件や MIP の試験条件を記載した本論文中的箇所を示した。

表-3.1 閾細孔径評価に使用した試料概要

試料種類	Symbol	参照
セメントペースト	Sample 1, Sample 2, Sample 3, Sample 4, Sample 5, Sample 6	2.3.1 節
	CP1-50N100-A- $\sigma$ 28d/ CP1-60N100-A- $\sigma$ 28d/ CP1-60N100-W- $\sigma$ 28d/	3.3.2 節(a)
	CP1-70N100-A- $\sigma$ 28d/ CP1-70N100-W- $\sigma$ 28d/ CP2-40N30F70-W- $\sigma$ 28d/	
	CP2-40N30F70-W- $\sigma$ 91d/ CP2-40N70F30-W- $\sigma$ 28d	
モルタル	Sample 7	2.3.1 節
	M1-30N100-A- $\sigma$ 122d/ M1-40N100-A- $\sigma$ 122d/ M1-50N100-A- $\sigma$ 122d/	3.3.2 節(b)
	M1-70N100-A- $\sigma$ 122d/ M1-70N100-W- $\sigma$ 122d/ M1-100N100-A- $\sigma$ 122d/	
	M1-100N100-W- $\sigma$ 122d/ M2-40N100-A- $\sigma$ 14d/ M2-40N100-W- $\sigma$ 14d/	
	M2-45N100-A- $\sigma$ 14d/ M2-45N100-W- $\sigma$ 14d/ M2-50N100-A- $\sigma$ 14d/ M2-50N100-W- $\sigma$ 14d/	
	M2-55N100-A- $\sigma$ 14d/ M2-55N100-W- $\sigma$ 14d/ M2-60N100-A- $\sigma$ 14d/ M2-60N100-W- $\sigma$ 14d/	
	M2-65N100-A- $\sigma$ 14d/ M2-65N100-W- $\sigma$ 14d/ M2-70N100-A- $\sigma$ 14d/ M2-70N100-W- $\sigma$ 14d/	
	M3-35N100-W- $\sigma$ 20d/ M3-45N100-W- $\sigma$ 20d/ M3-50N100-W- $\sigma$ 20d/ M3-55N100-W- $\sigma$ 20d/	
	M3-60N100-W- $\sigma$ 20d/ M3-40N100-W- $\sigma$ 20d/ M3-50N100-W- $\sigma$ 20d/ M3-60N100-W- $\sigma$ 20d/	
	M4-40N100-A- $\sigma$ 8d/ M4-50N100-A- $\sigma$ 8d/ M4-60N100-A- $\sigma$ 8d/ M5-60N30B70-W- $\sigma$ 54d/	
	M5-50N70F30-W- $\sigma$ 54d/ M5-60N70F30-W- $\sigma$ 54d/ M5-60N30F70-W- $\sigma$ 54d/	
	M6-50MH30F70-W- $\sigma$ 112d/ M6-60MH70F30-W- $\sigma$ 112d	
コンクリート	STConc1-45N100-Poor- $\sigma$ 30m/ STConc1-45N100-Std- $\sigma$ 30m/	4.2.1 節(1), 4.3.1 節(1)
	STConc1-45N100-Seal- $\sigma$ 30m/ STConc1-60N100-Poor- $\sigma$ 30m/	
	STConc1-60N100-Std- $\sigma$ 30m/ STConc1-60N100-Seal- $\sigma$ 30m/ STConc2-30N100-A- $\sigma$ 140d/	
	STConc2-40H100-A- $\sigma$ 140d/ STConc2-50N100-A- $\sigma$ 140d/ FTConc1-70N100-W- $\sigma$ 320d/	
	FTConc2-50N100-W- $\sigma$ 67d/ FTConc4-70N100-SA- $\sigma$ 75m/ FTConc4-70N80F20-DA- $\sigma$ 75m	

#### (a) セメントペースト供試体の作製

セメントペースト供試体の配合条件と試験条件を表-3.2 に、使用した材料諸元を表-3.3 に、配合表を表-3.4 に示す。表-3.2 の供試体名は“シリーズ名”-“水結合材比”-“結合材配合”-“養生条件”- $\sigma$  “試験材齢”で構成されている。表-3.2 でシリーズ名の“CP”は、セメントペースト (Cement Paste) の供試体であることを示している。CP1 シリーズと CP2 シリーズでは、養生方法や試験材齢が異なる。また、結合材配合

は、普通ポルトランドセメントを N, 高炉スラグ微粉末を B, フライアッシュを F として、結合材の構成割合をそれぞれの質量割合の百分率で表したものである。例えば N100 は結合材のうち、セメントが 100%であることを、N30B70 は結合材のうちセメントが 30%, 高炉スラグ微粉末が 70%であることを表す。養生方法は気中養生 (A) と水中養生 (W) を設定し、気中養生では、相対湿度 (RH) 60±10%, 温度 20℃の室内に、水中養生では温度 20℃の水槽内に供試体を静置した。試験材齢は圧縮強度試験および MIP 用の試料採取を実施した材齢を示す。

表-3.2 セメントペースト供試体の配合条件と試験条件

供試体名	シリーズ名	W/Binder (%)	結合材配合	養生条件	試験材齢 (d=日)
CP1-30N100-A/W-σ28d	CP1	30	N100	気中 (A)/ 水中 (W)	28d
CP1-40N100-A/W-σ28d		40			
CP1-50N100-A/W-σ28d		50			
CP1-60N100-A/W-σ28d		60			
CP1-70N100-A/W-σ28d		70			
CP2-40N30B70-W-σ28d/91d	CP2	40	N30B70	水中 (W)	28d/ 91d
CP2-40N70B30-W-σ28d/91d			N70B30		
CP2-40N30F70-W-σ28d/91d			N30F70		
CP2-40N70F30-W-σ28d/91d			N70F30		

表-3.3 セメントペースト供試体用の材料諸元

材料名	材料諸元
水 (W)	24 時間以上汲み置いた水道水 (密度: 1.0 g/cm <sup>3</sup> )
セメント (C)	CP1 シリーズ   N: 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3480 cm <sup>2</sup> /g) CP2 シリーズ   N: 普通ポルトランドセメント (密度: 3.14 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3620 cm <sup>2</sup> /g)
混和材	B: 高炉スラグ微粉末 (密度: 2.98 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 4250 cm <sup>2</sup> /g) , F: フライアッシュ (密度: 3.14 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3400 cm <sup>2</sup> /g)
	SP: 高性能 AE 減水剤 (S ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 マスターグレニウム SP8SV, 密度: 1.07 g/cm <sup>3</sup> )
混和剤	TH: 増粘剤 (アルキルアリルスルホン酸塩, アルキルアンモニウム塩系増粘剤 ビスコトップ 200LS-2, 密度: 1.06 g/cm <sup>3</sup> ) AF: 消泡剤 (シリコン系消泡剤 DK-Q1-1183, 密度: 1.03 g/cm <sup>3</sup> )

表-3.4 セメントペースト供試体の配合

供試体名	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					
	W	C	B or F	SP (%/C)	TH (%/W)	AF (%/TH)
CP1-30N100-A/W-σ28d	487	1622	0	0.9	0	0
CP1-40N100-A/W-σ28d	558	1394	0	0	0	0
CP1-50N100-A/W-σ28d	603	1225	0	0	3	0.5
CP1-60N100-A/W-σ28d	664	1092	0	0	3	0.5
CP1-70N100-A/W-σ28d	689	984	0	0	3	0.5
CP2-40N30B70-W-σ28d/91d	209	366	157	0	0	0
CP2-40N70B30-W-σ28d/91d	209	157	366	0	0	0
CP2-40N30F70-W-σ28d/91d	209	366	157	0	0	0
CP2-40N70F30-W-σ28d/91d	209	157	366	0	0	0

打込みから試験までの流れは以下のとおりである。打込み翌日を材齢 1 日目として、CP1 シリーズについては材齢 3 日目に、CP2 シリーズについては材齢 1 日目に、それぞれ脱型して養生を開始し、表-3.2 中の試験材齢まで所定の養生を施した。

供試体数は条件ごとに 4 本作製し、3 本は圧縮強度試験用、1 本は MIP 試料採取用とした。供試体寸法は全て直径 5 cm、高さ 10 cm である。

#### (b) モルタル供試体の作製

モルタル供試体の配合条件と試験条件を表-3.5 に、使用した材料諸元を表-3.6 に、配合表を表-3.7 に示す。表-3.5 の供試体名は“シリーズ名”-“水結合材比”-“結合材配合”-“養生条件”-σ“試験材齢”で構成されている。表-3.5 でシリーズ名の“M”は、モルタル (Mortar) の供試体であることを示している。M1~M6 シリーズでは試験材齢や、使用材料、混和材使用の有無が異なる。M3 シリーズで供試体名の最後に “\*”が付いているものと付いていないものでは配合中の細骨材率が異なっている。また、結合材配合は、普通ポルトランドセメントを N、中庸熱ポルトランドセメントを MH、高炉スラグ微粉末を B、フライアッシュを F として、結合材の構成割合をそれぞれの質量割合の百分率で表したものである。例えば N100 は結合材のうち、普通ポルトランドセメントが 100%であることを、N30B70 は結合材のうち普通ポルトランドセメントが 30%、高炉スラグ微粉末が 70%であることを表す。養生方法は気中養生 (A) と水中養生 (W) を設定し、気中養生では、相対湿度 (RH) 60±10%、温度 20℃の室内に、水中養生では温度 20℃の水槽内に供試体を静置した。試験材齢は圧縮強度試験および MIP 用の試料採取を実施した材齢を示す。打込みから養生までの流れは以下のとおりである。打込み翌日を材齢 1 日目として、M1, M3, M4, M5 シリーズについては材齢 1 日目に、M2, M6 シリーズについては材齢 7 日目に、それぞれ脱型して養生を開始し、表-3.5 中の試験材齢まで所定の養生を施した。供試体寸法は全て直径 5 cm、高さ 10 cm である。

表-3.5 モルタル供試体の配合条件と試験条件 (1/2)

供試体名	シリーズ名	W/Binder (%)	結合材配合	養生条件	試験材齢 (d=日)
M1-30N100-A/W-σ122d	M1	30	N100	気中 (A)/ 水中 (W)	122d
M1-40N100-A/W-σ122d		40			
M1-50N100-A/W-σ122d		50			
M1-70N100-A/W-σ122d		60			
M1-100N100-A/W-σ122d		70			
M2-40N100-A/W-σ14d	M2	40	N100	気中 (A)/ 水中 (W)	14d
M2-45N100-A/W-σ14d		45			
M2-50N100-A/W-σ14d		50			
M2-55N100-A/W-σ14d		55			
M2-60N100-A/W-σ14d		60			
M2-65N100-A/W-σ14d		65			
M2-70N100-A/W-σ14d		70			
M3-30N100-W-σ20d	M3	30	N100	W	20d
M3-35N100-W-σ20d		35			
M3-40N100-W-σ20d		40			
M3-45N100-W-σ20d		45			
M3-50N100-W-σ20d		50			
M3-55N100-W-σ20d		55			
M3-60N100-W-σ20d		60			
M3-30N100-W-σ20d*		30			
M3-40N100-W-σ20d*		40			
M3-50N100-W-σ20d*		50			
M3-60N100-W-σ20d*		60			
M4-30N100-A-σ8d	M4	30	N100	A	8d
M4-40N100-A-σ8d		40			
M4-50N100-A-σ8d		50			
M4-60N100-A-σ8d		60			



表-3.5 モルタル供試体の配合条件と試験条件 (2/2)

供試体名	シリーズ名	W/Binder (%)	結合材配合	養生条件	試験材齢 (d=日)
M5-50N70B30-W-σ54d	M5	50	N70B30	W	54d
M5-60N70B30-W-σ54d		60			
M5-60N30B70-W-σ54d		60	N30B70		
M5-50N70F30-W-σ54d		50	N70F30		
M5-60N70F30-W-σ54d		60			
M5-60N30F70-W-σ54d		60	N30F70		
M6-50MH70F30-W-σ112d	M6	50	MH70F30	W	112d
M6-50MH30F70-W-σ112d			MH30F70		
M6-60MH70F30-W-σ112d		60	MH70F30		

表-3.6 モルタル供試体用の材料諸元

材料名	材料諸元
水 (W)	24 時間以上汲み置いた水道水 (密度: 1.0 g/cm <sup>3</sup> )
セメント (C)	M1 シリーズ   N: 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3620 cm <sup>2</sup> /g) M2 シリーズ   N: 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3480 cm <sup>2</sup> /g) M3 シリーズ   N: 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3480 cm <sup>2</sup> /g) M4 シリーズ   N: 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3390 cm <sup>2</sup> /g) M5 シリーズ   N: 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3390 cm <sup>2</sup> /g) M6 シリーズ   MH: 中庸熱ポルトランドセメント (密度: 3.21 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3200 cm <sup>2</sup> /g)
混和材	B: 高炉スラグ微粉末 (密度: 2.98 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 4250 cm <sup>2</sup> /g) , F: フライアッシュ (密度: 3.14 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3400 cm <sup>2</sup> /g)
細骨材 (S)	東京都八王子市産砂岩砕砂 (表乾密度: 2.65 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.32%, 粗粒率 3.04)
混和剤	SP: 高性能 AE 減水剤 (ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 マスターグレニウム SP8SV, 密度: 1.07 g/cm <sup>3</sup> ) AE: AE 減水剤 (リグニンスルホン酸系 ポゾリス No. 70, 4 倍希釈時の密度: 1.06 g/cm <sup>3</sup> ) TH: 増粘剤 (アルキルアリルスルホン酸塩, アルキルアンモニウム塩系増粘剤 ビスコトップ 200LS-2, 密度: 1.06 g/cm <sup>3</sup> ) AF: 消泡剤 (シリコン系消泡剤 DK-Q1-1183, 密度: 1.03 g/cm <sup>3</sup> )

表-3.7 モルタル供試体の配合 (1/2)

供試体名	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						
	W	C	S	SP (%/C)	AE (%/C)	TH (%/W)	AF (%/TH)
M1-30N100-A/Wσ122	309	838	1005	0.00	0.25	0.00	0.00
M1-40N100-A/Wσ122	372	761	913	0.00	0.25	0.00	0.00
M1-50N100-A/Wσ122	419	697	837	0.00	0.00	2.00	0.50
M1-70N100-A/Wσ122	502	597	717	0.00	0.00	3.00	0.50
M1-100N100-A/Wσ122	590	492	590	0.00	0.00	4.00	0.50
M2-40N100-A/Wσ14	335	836	1060	0.90	0.00	0.00	0.00
M2-45N100-A/Wσ14	352	782	1060	0.90	0.00	0.00	0.00
M2-50N100-A/Wσ14	367	734	1060	0.00	0.00	2.00	1.00
M2-55N100-A/Wσ14	380	692	1060	0.00	0.00	2.00	1.00
M2-60N100-A/Wσ14	392	654	1060	0.00	0.00	2.00	1.00
M2-65N100-A/Wσ14	403	620	1060	0.00	0.00	2.00	1.00
M3-30N100-W-σ20d	292	972	1060	0.90	0.00	0.00	0.00
M3-35N100-W-σ20d	315	899	1060	0.90	0.00	0.00	0.00
M3-40N100-W-σ20d	335	836	1060	0.90	0.00	0.00	0.00
M3-45N100-W-σ20d	352	782	1060	0.90	0.00	0.00	0.00
M3-50N100-W-σ20d	367	734	1060	0.00	0.00	2.00	1.00
M3-55N100-W-σ20d	380	692	1060	0.00	0.00	2.00	1.00
M3-60N100-W-σ20d	392	654	1060	0.00	0.00	2.00	1.00
M3-30N100-W-σ20d*	219	729	1458	0.90	0.00	0.00	0.00
M3-40N100-W-σ20d*	251	627	1458	0.90	0.00	0.00	0.00
M3-50N100-W-σ20d*	275	550	1458	0.90	0.00	0.00	0.00
M3-60N100-W-σ20d*	294	490	1458	0.00	0.00	2.00	1.00
M4-30N100-A-σ8d	292	972	1060	0.90	0.00	0.00	0.00
M4-40N100-A-σ8d	335	836	1060	0.90	0.00	0.00	0.00
M4-50N100-A-σ8d	367	734	1060	0.00	0.00	2.00	1.00
M4-60N100-A-σ8d	392	654	1060	0.00	0.00	2.00	1.00

表-3.7 モルタル供試体の配合 (2/2)

供試体名	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						
	W	C	BFS or FA	S	SP (%/C)	TH (%/W)	AF (%/TH)
M5-50N70B30-W-σ54d	365	511	219	1060	0.00	2.00	1.00
M5-60N70B30-W-σ54d	390	455	195	1060	0.00	2.00	1.00
M5-60N30B70-W-σ54d	387	194	452	1060	0.00	2.00	1.00
M5-50N70F30-W-σ54d	355	496	213	1060	0.00	2.00	1.00
M5-60N70F30-W-σ54d	380	444	190	1060	0.00	2.00	1.00
M5-60N30F70-W-σ54d	362	181	423	1060	0.00	2.00	1.00
M6-50MH70F30-W-σ112d	353	494	212	1060	0.00	2.00	1.00
M6-50MH30F70-W-σ112d	333	200	466	1060	0.00	2.00	1.00
M6-60MH70F30-W-σ112d	379	442	190	1060	0.00	2.00	1.00

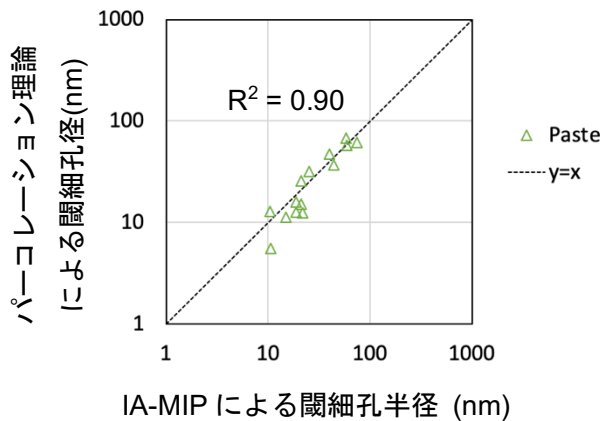
## (2) MIP および IA-MIP の実施

所定材齢まで養生した供試体をジョークラッシャーとハンマーにより、5 mm 角程度に砕いた。5 mm 角試料を 1.5~2.0 g 採取して MIP 用の試料とした。この試料に対し、水和停止のため 24 時間イソプロパノール浸漬、さらに 24 時間の D-Dry 乾燥を施し、水銀圧入試験を実施した。使用機器は POREMASTER-60-GT (AntonPaar 社) である。水銀と硬化体の接触角は 140°, 水銀の表面張力は 480 N/m とした。

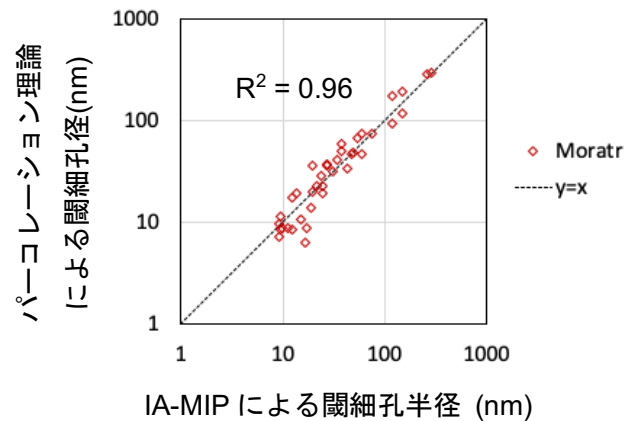
表-3.1 に示した試料に対する IA-MIP の解析条件を付録(1) a)~e) にまとめている。ここでは、パーコレーション理論と IA-MIP で閾細孔径を評価する際に、インプットデータとなる圧入曲線の扱いについて説明する。パーコレーション理論による閾細孔径評価では、セメントペースト体積あたりの圧入量で整理した圧入曲線を対象とする<sup>[5]</sup>。モルタル試料やコンクリート試料を対象とする場合は、酒井・岸<sup>[5]</sup>の方法にならって、骨材の空隙量を 0 と仮定し、また、試料中のセメントペースト体積が配合上の割合に従っていると仮定して、試料中のセメントペースト体積を算出することで、セメントペースト体積あたりの圧入曲線を求めた。また、IA-MIP のインプットデータとする圧入曲線も、セメントペースト体積あたりの圧入量で整理した圧入曲線とした。

## (3) IA-MIP による閾細孔径とパーコレーション理論による閾細孔径の比較

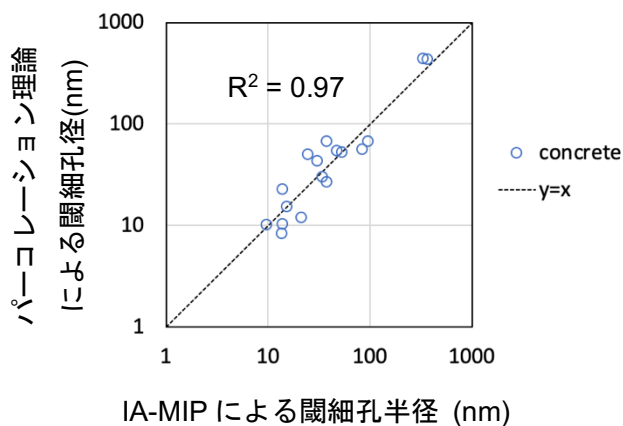
表-3.1 に示した試料の圧入曲線に対し、パーコレーション理論で求められる閾細孔半径を求めると同時に、IA-MIP を実施して閾細孔半径を求めて両者の比較を行った。図-3.5 (a)~(d) には、試料種類ごとに、セメントペースト、モルタル、コンクリート、全データの閾細孔半径の比較結果を示した。



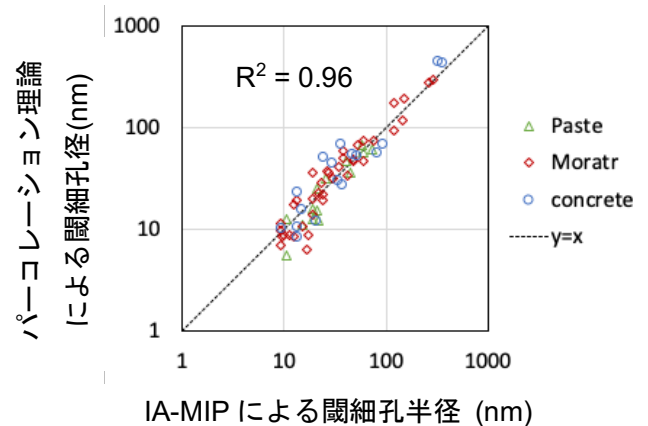
(a) セメントペースト



(b) モルタル



(c) コンクリート



(d) 全データ

図-3.5 IA-MIP による閾細孔径とパーコレーション理論による閾細孔径の比較

図-3.5 (a)–(d)より、セメントペースト、モルタル、コンクリートのどの試料種類においても、パーコレーション理論による閾細孔径と IA-MIP で評価した閾細孔径は決定係数 0.90 以上の高い精度で一致した。モルタル(b) とコンクリート(c) の場合にセメントペースト(a) よりも決定係数が高くなっているのは、セメントペースト(a) では評価された閾細孔径の上限が数十 nm であったのに対し、モルタル(b) とコンクリート(c) では評価された閾細孔径の上限が数百 nm と、セメントペーストよりも 1 オーダー大きく、さらにその上限付近での 2 種類の閾細孔径の一致度が高かったためである。モルタルやコンクリートでセメントペーストに比べて大きな閾細孔径が観察された理由としては、水セメント比や混和材使用など配合の違いもあるが、モルタルやコンクリートでは、セメントペーストと骨材の界面領域に形成される遷移帯<sup>[13]–[16]</sup>が存在し、セメントペーストよりも粗大な空隙が形成されやすいことが一因として挙げられる。3.3.1 節で述べたように、閾細孔径は「粗大な空隙から水銀を圧入して行った際に初めて貫通が生じる空隙径」として求められる。連結した空隙構造の中で粗大な空隙の割合が高いほど、粗大な空隙だけで

貫通経路を形成できる確率が高くなる。したがって、セメントペーストに比べて粗大な空隙の割合が多いモルタルやコンクリートでは、閾細孔径が大きいものが含まれていたと考えられる。

3.3.2 節の冒頭で述べたように、IA-MIP で評価される閾細孔径は、実際の空隙径分布（APSD-IA-MIP）や、空隙要素の連結状況に応じて変化する。IA-MIP で評価した閾細孔径とパーコレーション理論による閾細孔径がよく一致しているという結果は、IA-MIP の結果として求められた3次元の代表空隙径配置が実際の空隙径分布や空隙の連結確率を代表し得ていることを意味するものであり、IA-MIP の妥当性を間接的に支持する結果であると考えられる。

### 3.4 IA-MIP による液状水貫通挙動評価とその検証

液状水が硬化体中を移動していく場合、液状水は様々な空隙を通して移動していくが、移動抵抗の小さい経路ほど、速く浸透可能である。本研究では、3.4.1 で述べるように太い径の空隙ほど移動抵抗が小さいものとする。液状水が初めて硬化体を貫通した際に通ってきた貫通経路を最速貫通経路と呼ぶこととする。硬化体中に無数に存在する貫通経路のうち最速貫通経路となりうるものは、貫通経路を構成する空隙の中で、移動抵抗が小さく、浸透速度が速くなる粗大空隙の割合が多い経路であると考えられる。硬化体中に粗大な空隙が多く存在しているほど、粗大な空隙の構成割合が多い最速貫通経路が形成されやすくなる。つまり、最速貫通経路を構成する空隙の割合は、硬化体中の空隙径分布とその連結確率に依存すると考えられる。実際の空隙径分布や空隙の連結確率を、IA-MIP で得られた3次元の代表空隙径配置が代表し得ているということは3.3 節で確認している。

以上を踏まえ、空隙の連結確率を代表した代表空隙径配置の情報から最速貫通経路を評価できるのではという見込みのもと、以下の検討を実施した。

#### 3.4.1 最速貫通経路の決定

IA-MIP によって得られた3次元の代表空隙径配置の中から、液状水が毛管浸透をする際に最も早く貫通可能な経路を最速貫通経路として抽出する。径一定の単管の場合は式(3.1)に従って径の太い管ほど流速が速くなる。しかし、硬化体中では空隙が様々な分岐や合流をしているため、分岐や合流がある場合にどのような管を通る経路が最速になるのかを考えていく。

まず、図-3.6 のように単管からの流れが太管と細管に同時に流れ込む場合を考える。Sorbie et al.<sup>[17]</sup>はこのような場合の流れについて Washburn 式を基に数値計算を行った場合、太管への流れの方が速いという単管の Washburn 式の場合と同様の傾向となることを示している。このことから、本研究では、様々な分岐を繰り返した後の流れにおいても、メニスカスの存在する管の径が太いほど流速が速くなると仮定した。

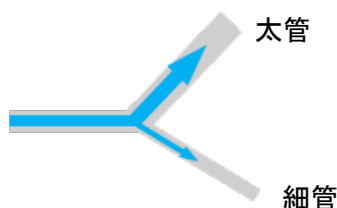


図-3.6 分岐後の流れ

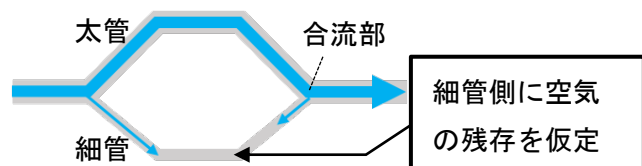


図-3.7 合流後の流れ

次に、図-3.7 のように複数の管からの流れが合流する場合を考える。図-3.6 で確認したように太管からの流れと細管側からの流れでは、太管側からの流れの方が速くなるため、2つの流れで先に合流部に到達するのは太管からの流れである。この時、太管からの流れは合流部分で分岐し、細管側へも流れが生じるため、細管では両端側からの水の流れに挟まれて空気を取り残されることになる<sup>[18]</sup>。このような残存空気は液状水浸透を停滞させることがガラス流路の実験で確認されている<sup>[18]</sup>。したがって、図-3.7 の細管側では流路が残存空気により寸断されているため、経路全体の流れは太管を通ってきた流れが担うことになる。以上より、空隙は様々に合流しているものの、流路を担うのは太管を通る流れであり、流路の合流による効果は無視できると仮定した。なお、空気に残存については Film flow や Corner flow によって時間経過と共に解消すると報告されている<sup>[19]</sup>。また、45-80 nm のガラス流路では、残存した空気は直ちに液状水に溶解することが観察されている<sup>[20]</sup>。このように、厳密には液状水の貫通現象において、細管側から合流する流れも存在していると考えられ、本研究で細管側の流れを無視して貫通現象を評価している影響については、実験結果と計算の比較の部分（3.4.3 節(2)）で考察する。

以上より、硬化体中に無数に存在する貫通経路の中で、構成する管の径がより大きく、さらにその割合が多い貫通経路において、液状水が最も早く貫通すると仮定し、本研究ではこの経路を、IA-MIP で得られた3次元の代表空隙径配置の中から選んで最速貫通経路とすることとした。代表空隙径配置から最速貫通経路を決定するために、上記の「構成する管の径がより大きく、さらにその割合が多い貫通経路」を以下のように定義し直した。

- ① 経路中の Neck となる径が最も太い経路
- ② 複数の経路で Neck 径が同じ場合、その数が少ない方
- ③ 複数の経路で Neck 径も数も同じ場合、2 番目に細い Neck 径が最も太い経路
- ④ 複数の経路で 2 番目の Neck 径も同じ場合、その数が少ない方
- ⑤ 複数の経路で 2 番目の Neck 径も数も同じ場合、3 番目に細い・・・

以下同様

本研究では、上記の定義に基づいて代表空隙径配置の中から選ばれた最速貫通経路を、「代表最速貫通経路」と呼ぶこととする。図-3.8 には、代表空隙径配置から代表最速貫通経路を探索する流れを示した。経路 1, 経路 2, 経路 3 は、様々な径の空隙要素で構成される貫通経路を模式的に表したもので、ここでは、図-3.8 中の Step 0 に示したように、細, 中, 太の3水準の径を与えた。上記の定義に基づくと、経路 3 が最速貫通経路となる。また、図-3.8 中の Start は代表空隙径配置において最速貫通経路の探索を開始する面を、Goal は Start 面の対面を表す。

最速貫通経路の探索の流れとしてはまず、Step 0 のように、ある面の表面開口要素が浸潤フロントにあるものとし、次に Step 1 に示したように、浸潤フロント上にある空隙要素の中で、最も太い径を持つ空隙要素に浸潤フロントを進めて浸潤フロントを更新する。同様の操作を、Step 2, 3, 4 と続けると、経路 3 において、最も早く浸潤フロントが Goal 面に達し、経路 3 を最速貫通経路として抽出できる。同様にし、IA-MIP で得られた3次元の代表空隙径配置のある面の表面開口要素を浸潤フロントに設定し、浸潤フロント上にある空隙要素の中で、最も太い径を持つ空隙要素に浸潤して浸潤フロントを更新するとい

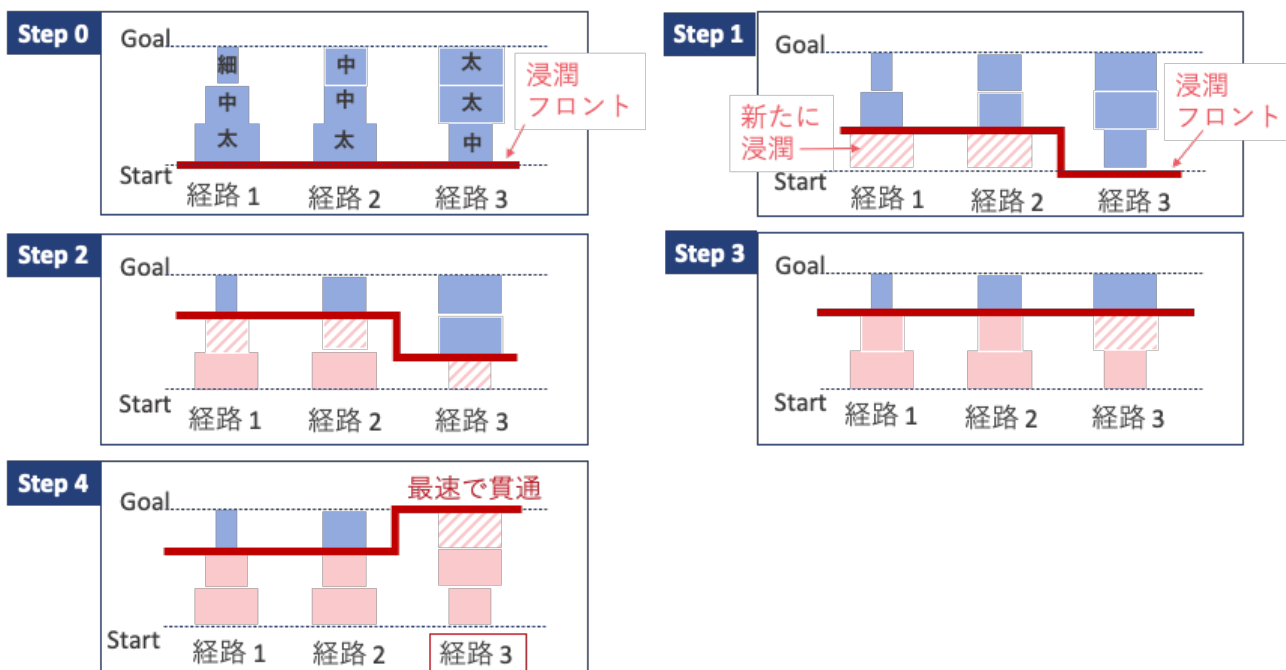


図-3.8 代表最速貫通経路を探索する流れ

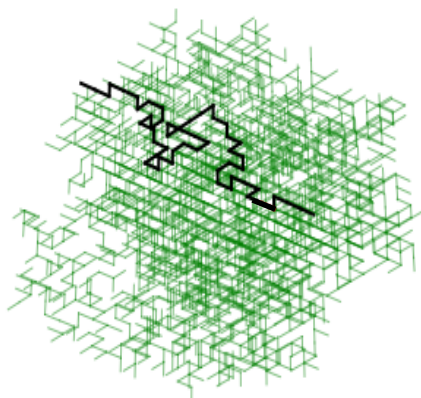


図-3.9 3次元の代表空隙径配置上で抽出された代表最速貫通経路の例（黒）

うことを繰り返していき、初めて浸潤フロントが対面の表面開口要素に到達した経路を、代表最速貫通経路として評価した。

図-3.9 には上記の方法により決定した代表最速貫通経路の例を黒線で示した。次に、代表最速貫通経路に対して液状水の貫通時間を計算していく。

### 3.4.2 液状水貫通時間の計算方法

図-3.10 のような代表空隙径配置に対し、ある面上の表面開口要素から、その対面上の表面開口要素へと液状水が浸透する状況を考える。代表空隙径配置全体の1辺を  $d$  とする。本研究では 5 mm 角試料を対象とした逆解析で求めた代表空隙径配置をそのまま用いているため、 $d=5\text{ mm}$  とした。

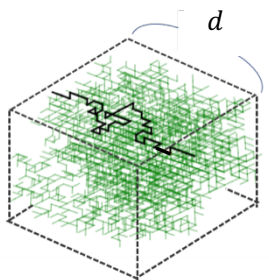


図-3.10 3次元の代表空隙径配置  
のサイズの設定

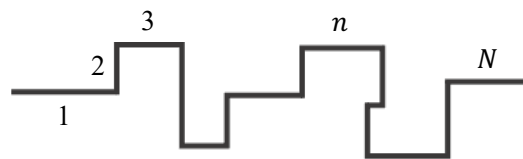


図-3.11 最速貫通経路  $m$  を  
構成する各管

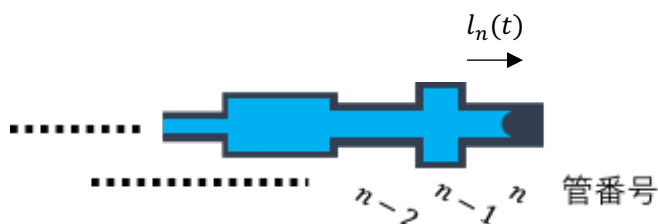


図-3.12 複数径の直列管のイメージ

ここで、逆解析で求められる代表空隙径配置上の各空隙要素は、多数の空隙を集約したものとなっているため、代表最速貫通経路も、硬化体中に多数ある最速貫通経路を集約したものであると考えられる。

今、代表最速貫通経路が  $M$  本の最速貫通経路を集約したものであるとして、そのうちの1本に着目し、この経路を最速貫通経路  $m$  と呼ぶ。最速貫通経路  $m$  を構成する空隙は円管状であるとする。そして、最速貫通経路を形成する各空隙に図-3.11 に示すように 1, 2, 3, ...,  $n$ , ...,  $N$  と管理番号をつけて、管  $n$  ( $n=1\sim N$ ) と呼ぶこととし、管  $n$  の半径を  $R_n$ 、断面積を  $A_n (= \pi R_n^2)$  とする。また、最速貫通経路  $m$  中の各管の体積  $v$  は、以下の式で表される。

$$v = \frac{V}{M} \quad (3.2)$$

ここで、 $V$  は代表最速貫通経路における、各空隙要素の体積であり（2.2.3 節(2)より、これは全ての空隙要素について一定）、 $M$  は代表最速貫通経路が集約している最速貫通経路の本数である。第2章で構築した IA-MIP では空隙の長さについては定義せず、図-3.10 をはじめとする3次元の代表空隙径配置では便宜上全ての空隙要素の長さを一定として表現してきた。これは、MIP における水銀圧入挙動の再現においては、以下の理由により空隙の長さを考慮する必要がなかったためである。IA-MIP では圧入曲線、すなわち圧力換算径と圧入量の関係から実際の空隙径分布を推定する。ある圧力のステップにおいて、ステップの時間が十分に長い限り、実際の直径がそのステップの圧力換算径以上かつ、そのステップ間に水銀に接した空隙の全てに圧入が起きるため、圧入量には空隙の長さは関与しない。

しかし、毛管浸透による貫通時間を計算する上では、空隙の長さが必要となるため、ここで空隙の長さを定義する。図-3.11 の管  $n$  の長さを  $L_n$  とすると、 $L_n$  は以下の式で得られる。



$$L_n = \frac{v}{A_n} \quad (3.3)$$

ここで、最速貫通経路  $m$  を辿った際の合計の長さを  $L$  とすると、 $L_n$  は以下の式で表される。

$$L_n = \frac{L}{A_n \sum_j \frac{1}{A_j}} \quad (3.4)$$

ここで、 $L$  については、代表空隙径配置上で表現されている通りに各空隙要素の長さを一定として代表最速貫通経路を辿った際の全長に等しいものとした。つまり、図-3.10 のような代表空隙径配置は、実際には長い管や実際には短い管を均一な長さとして表現したものだが、経路全体の長さについては、平均的に表現できているものと仮定した。

次に、図-3.12 のように、最速貫通経路  $m$  を複数径からなる直列管とみなし、硬化体の毛管浸透の定量評価のためによく用いられる Lucas-Washburn 式<sup>[8]</sup>を複数径の空隙が直列に連結した系に適用することで、最速貫通経路  $m$  を貫通するのに要する時間を計算する。

メニスカスが図-3.12 中の管  $n$  にあるとし、時刻  $t$  における、管  $n$  の開始点からの浸潤長さを  $l_n(t)$  とする。Lucas-Washburn 式と同様にメニスカスに作用するラプラス圧による駆動力と後続の管の粘性抵抗力の関係を解く。

$$A_n P_{L,n} = \sum_{i=1}^n A_i P_{F,i} \quad (3.5)$$

ここで、 $P_{L,n}$  は管  $n$  におけるメニスカスによるラプラス圧を、 $P_{F,i} (i = 1 \sim n)$  は管  $i$  における粘性抵抗による圧力損失を表す。ラプラス圧は以下の式で表される<sup>[21]</sup>。

$$P_{L,n} = \frac{2\gamma \cos \theta}{R_n} \quad (3.6)$$

ここで、 $R_n$  (m) は管  $n$  の半径、 $\gamma$  (=0.073 N/m) は水の表面張力、 $\mu$  (=0.001 Pa·s) は水の粘性、 $\theta$  (=60°<sup>[7]</sup>) は水と硬化体の接触角を表す。また、圧力損失  $P_{F,i}$  は以下の式で表される<sup>[5]</sup>。

$$P_{F,i} = \frac{8\mu U_i l_i}{R_i^2} = \frac{A_i U_i l_i}{c_i} \quad (3.7)$$

ここで、 $R_i$  (m) は管  $i$  の半径、 $\mu$  (=0.001 Pa·s) は水の粘性、 $U_i$  (m/s) は管  $i$  における水の流速、 $l_i$  (m) は管  $i$  の入り口からの水の浸入距離、 $A_i$  (m<sup>2</sup>) は管の断面積、 $c_i = \pi R_i^4 / 8\mu$  である。

また、各管の流量  $Q_i$  について以下の式が成り立つ.

$$Q_i = A_i U_i = \text{const.} \quad (3.8)$$

ここで、 $Q_i$  (m<sup>3</sup>/s) は管  $i$  を流れる流量である. 式(3.5), (3.7), (3.8)より, 以下の式を得る.

$$A_n P_{L,n} = \left( \frac{A_n}{c_n} l_n(t) + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{A_i L_i}{c_i} \right) U_n \quad (3.9)$$

さらに、 $U = dl/dt$ より, 以下の式を得る

$$P_{L,n} dt = \left( \frac{1}{c_n} l_n(t) + \frac{1}{A_n} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{A_i L_i}{c_i} \right) dl_n(t) \quad (3.10)$$

メニスカスがちょうど管  $n$  の入口にある時刻を  $t_{n,0}$  とすると、 $l_n(t_{n,0}) = 0$  である. この境界条件をもとに式(3.10)を解くと、 $l_n(t_n) = L_n$ となる時刻  $t_n$  は以下のように求められる.

$$t_n = t_{n,0} + \frac{\left\{ \frac{L_n^2}{2c_n} + L_n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{A_i L_i}{c_i} \right\} A_n}{P_{L,n}} \quad (3.11)$$

なお、この式において、 $n = 1, t_{1,0} = 0, l_1(t_{1,0}) = 0$  すなわち径一定の単管の入り口から液状水が浸透する場合を想定すると、

$$t_n = \frac{A_1 L_1^2}{2c_1 P_{L,1}} = \frac{2\mu L_1^2}{r\gamma \cos\theta} \quad (3.12)$$

となり、当然ながら径一定の単管の Lucas-Washburn 式<sup>[8]</sup>と等しくなる.

続いて、最速貫通経路  $m$  全体を貫通するのに要する時間  $T_{paste}$  は以下のように表される.

$$T_{paste} = \sum_{n=1}^N (t_n - t_{n,0}) \quad (3.13)$$

以上より、図-3.10 の代表空隙径配置を通して、厚さ  $d$  を貫通するのに要する時間が求められる. 図-3.10 の代表空隙径配置はセメントペースト部分のみを代表するものであるから、この貫通時間は、厚さ  $d$  のセメントペーストを貫通するのに要する時間である. コンクリート中の貫通現象の中でペースト部分の貫通時間を評価しているという位置づけで、上記で求めた代表最速貫通経路をペースト貫通経路と呼ぶ.

次に、ペースト貫通経路の連続した領域を通して、コンクリートを液状水が貫通する時間を評価していく。コンクリート中では、セメントペースト部分と骨材部分が存在するが、骨材の透水性は低く、液状水が最も早く貫通できるのは、セメントペースト部分のみを選択的に通る経路であると仮定した。コンクリート中に占めるセメントペーストの体積割合を  $P_{paste}$  と表記する。 $P_{paste}$  はコンクリートの配合中の水とセメント体積割合の合計として求めた。コンクリート中に  $P_{paste}$  の割合で存在するペースト部分を通して貫通する際の経路長を求めるために、図-3.13 のように、厚さ  $H$  のコンクリートを模擬した、立方体状の格子を用意した。格子の各要素の中から、 $P_{paste}$  の割合でペースト要素 (図-3.13 において青線で示した要素) を設定し、立方体のある 1 面からその対面までペースト要素だけを通して最短で貫通する経路の経路長  $\tau_2 H$  を求めた。ここでは、各要素の長さを一定とした。この貫通経路を、コンクリート貫通経路とよぶこととする。 $\tau_2$  はコンクリート貫通経路の屈曲度に相当する。コンクリート貫通経路はペースト貫通経路が連結して形成されていると考え、コンクリート貫通経路を貫通するのに要する時間  $T_{conc}$  は Lucas-Washburn 式に基づき以下の式で計算できる。

$$T_{conc} = \left( \frac{\tau_2 H}{d} \right)^2 T_{paste} \quad (3.14)$$

ここで、 $T_{paste}$  は式(3.13)で求められるペースト部分の貫通時間、 $d$  は式(3.13)で貫通時間を計算したペースト部分の厚さである。式(3.14)により、厚さ  $H$  のコンクリートを貫通するのに要する時間を計算できる。

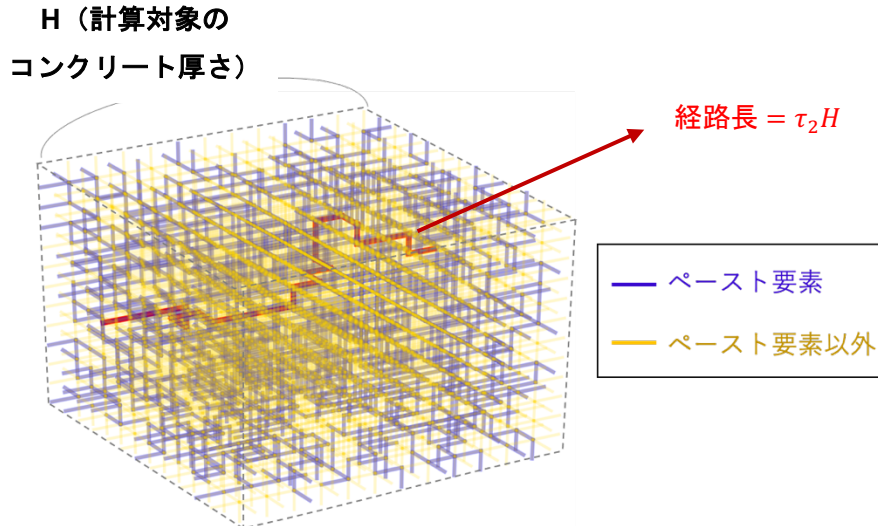


図-3.13 ランダム配置したペースト要素とコンクリート貫通経路

### 3.4.3 液状水の毛管浸透挙動評価の検証

#### (1) 実験概要

酒井・岸<sup>[5]</sup>は毛管浸透試験として、1~3.5 cm 厚の円盤状に成形したコンクリート供試体の上面に水を張り、毛管張力で液状水が供試体を貫通する時間を測定している。また、菊地<sup>[22]</sup>は、毛管浸透試験として、直径 10 cm、高さ 20 cm の供試体の下面から液状水を所定の時間吸水させた後、供試体を割裂し、毛

管張力で液状水が吸い上げられた高さを測定している。また、両文献ともに、MIPにより圧入曲線の測定も実施している。本研究ではこれらの文献中の供試体を対象として、液状水の貫通時間を3.4.2節の方法で求め、報告されている実験値との比較を行った。表-3.8には、対象とした供試体の供試体名と作製条件、毛管浸透試験における、液状水の貫通厚さと、貫通に要した時間をまとめている。菊地<sup>[22]</sup>のデータについては、液状水の吸い上げられた高さを貫通厚さとして扱った。

表-3.8 コンクリート供試体の配合条件と試験条件

供試体名	W/Binder (%)	結合材配合	養生条件	試験材齢	貫通厚さ (cm)	貫通時間 (分)
N55-1*1	55	N100	水中	2.75~3 年	3.5	220
BA55-1*1	55	N80B20	水中		1	15
					1.5	34
					2	56
N70-3*1	70	N100	送風		1	3
					1.5	9
					2	14
					3	45
					3.8	80
FB40-1*1	40	N80F20	水中		1	25
					1.5	120
					2.5	600
					3.5	1037
BB40-1*1	40	N50B50	水中		1	60
					1.5	185
					3	915
N50*2	50	N100	水中	56 日	2.3	275
					4.23	1530
					4.73	2980
B50*2	50	N50B50			2.11	290
					2.32	1560
					3	2995
B70*2	50	N30B70			1.63	315
					1.73	1575
					1.76	3025

\*1: 酒井・岸<sup>[5]</sup>より

\*2: 菊地<sup>[22]</sup>より

表-3.8 における供試体名は、酒井・岸<sup>[5]</sup>、菊地<sup>[22]</sup>の論文中での名称をそのまま用いている。酒井・岸<sup>[5]</sup>の論文中の供試体について、供試体名の最初の文字がセメント種類（N: 普通ポルトランドセメント）または使用した混和材種類（F: フライアッシュ、B: 高炉スラグ微粉末）を示している。また、混和材の文字に続く A, B は混和材の置換率が、JIS 規格における混合セメントの A 種、B 種に相当することを示す。続く数字は水粉体比（%）を表す。ハイフンの後の数字は、養生条件（水中養生(1)、送風養生(3)）を表している。菊地<sup>[22]</sup>の論文中の供試体について、供試体名の最初の文字がセメント種類（N: 普通ポルトランドセメント）または使用した混和材種類（B: 高炉スラグ微粉末）を示している。続く文字は、N 単味の場合は水粉体比（%）を、B の使用がある場合には、置換率（%）を表している。

また、表-3.8 の供試体に対して実施された MIP の圧入曲線のデータ、および本研究でそれらに対して IA-MIP を実施して得られた実際の空隙径分布の結果を付録(1) c)にまとめた。

## (2) 液状水の毛管浸透による貫通時間の計算値と実測値の比較

図-3.14 に液状水の貫通時間の実測値と計算値の比較を示す。まず、実測値が 100 分未満の領域に着目すると、実測値と計算値は定量的によく一致している。この範囲での実測値と計算値の決定係数は 0.89 であった。一方で、実測値が 100 分以上の領域に着目すると、貫通時間の実測値の方が計算値よりも大きくなる、すなわち、計算による評価よりも貫通に時間を要している傾向となった。藤牧ら<sup>[23]</sup>はモルタルを対象とした吸水試験において、100 分を超える長時間の液状水の浸透は、Lucas-Washburn 式の予測よりも徐々に遅くなっていくことを報告している。その要因としては、硬化体組織に液状水が接触したことにより、硬化体組織が膨潤し、液状水の経路となる空隙が狭小になったためと考察されている。長時間経過時の毛管浸透が遅延する原因については、より詳細に検討する必要があるが、仮に空隙の狭小化が毛管浸透遅延の支配的な原因であるならば、時間経過に伴う空隙半径の変化を 3.4.2 節の評価に取り入れることで、より正確に実験結果との整合が得られると期待される。

また、3.4.1 節で述べたように、本研究では図-3.7 のような合流部分が存在する場合には、細径側で空気が残存し、太径側が液状水の流れの主経路となることを仮定していたが、この影響について考察を加

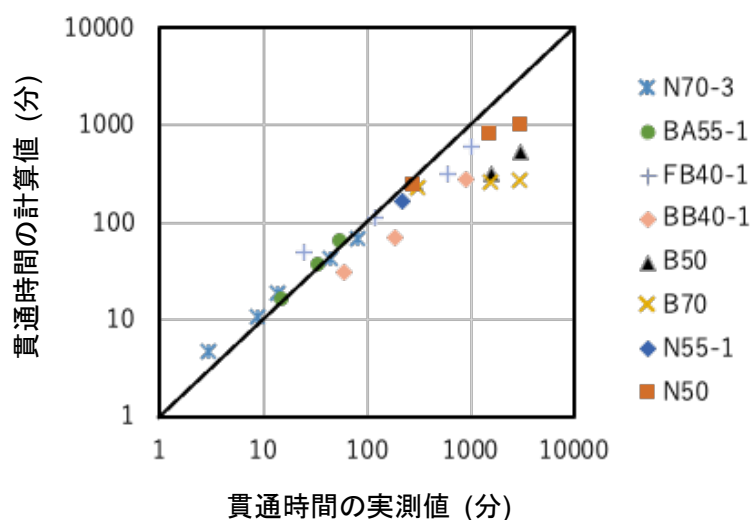


図-3.14 水の貫通時間の実測値と計算値の比較

える。仮に、図-3.7 のような合流部分において細径側でも液状水が貫通している場合、液状水の流れは細径側と太径側で分担されるため、太径側しか貫通していないと仮定する場合（本研究の仮定）よりも、合流部以降の流速は速くなる。つまり、この場合には、本研究で仮定した計算値よりも実測の貫通時間が早くなることになる。しかし、図-3.14 において、貫通時間の実測値が計算値よりも早くなっている傾向は見られず、本研究で対象とした供試体の範囲内では、合流部分における細径側からの流れの影響は無視できる程度であったことを示す。

以上より本検討の範囲内では、3.4.2 節に示した方法により 100 分以内の短時間の液状水の毛管浸透については、定量的に評価可能であることを確認した。

### 3.5 第3章のまとめ

本章は IA-MIP を実施して得られる、圧入曲線を再現可能な空隙径配置が、物質移動抵抗性に関する情報を表現できているのか確認することを目的とした。以下に、本章で得られた知見を示す。

- IA-MIP で評価する閾細孔径を「粗大な空隙から水銀を圧入して行った際に初めて貫通が生じる空隙径」とし、同義の空隙径を閾細孔径として評価するパーコレーション理論による評価結果と比較を行った。検討の結果、セメントペースト、モルタル、コンクリートについて、IA-MIP で評価した閾細孔径とパーコレーション理論による閾細孔径がいずれも決定係数 0.90 以上の高い精度で一致した。これは、IA-MIP の結果として求められた空隙要素の配置が実際の空隙径分布や空隙の連結確率を代表し得ていることを意味するものであり、IA-MIP の妥当性を支持する結果であると考えられる。
- IA-MIP の結果として得られた 3 次元の空隙径配置から液状水の毛管浸透挙動評価を試みた。まず、セメントペースト部分を表現した空隙径配置の中から、経路を構成する管の径がより太い貫通経路を最速貫通経路（ペースト貫通経路）として抽出し、この貫通経路を通過するのにかかる時間を Lucas-Washburn 式をもとに評価することでペースト部分を貫通するのにかかる時間を評価した。次に、コンクリート中を最速で貫通可能な、ペースト部分だけを通して貫通する経路をコンクリート貫通経路として求めた。コンクリート貫通経路はペースト貫通経路が連結して形成されているものとして、コンクリート貫通経路を液状水が貫通するのにかかる時間を求めることで、コンクリート全体を液状水が貫通するのにかかる時間を評価した。
- 既往研究で示された液状水の貫通時間の実測値と上記の方法で評価した貫通時間の計算値との比較を行い、100 分以内の短時間の毛管浸透については定量的によく一致する結果となった。一方で、100 分を超えるような長時間の液状水の浸透では、実測値は計算結果よりも遅くなる傾向が見られたが、これについては、既往研究で考察されているように、液状水との接触で硬化体組織が膨潤し、液状水の経路となる空隙が狭小になったことなど、Lucas-Washburn 式のみでは表現できない現象の影響が卓越していた可能性がある。
- IA-MIP で求められる 3 次元の空隙径配置は、圧入曲線を再現可能な空隙径配置として求めたものであり、空隙の連結確率も結果として表現されている。物質移動現象には空隙径のみならず、空隙の連

結性が関与するが、閾細孔径や短時間の毛管浸透挙動を IA-MIP で評価可能であったという結果から、IA-MIP で評価された空隙径の配置や連結確率が物質移動現象を評価する上でも有効であることを示唆する。

- これまで、MIP の圧入曲線に基づいて液状水の毛管浸透を評価する場合、屈曲度などの空隙連結性に関するパラメータを別途試験で求める必要があったが、本研究では、MIP で求めた圧入曲線と、IA-MIP で得られた空隙の連結情報から毛管浸透評価を可能なこと、すなわち、本質的に MIP で得られる情報のみで毛管浸透評価を可能なことを示した。

### 3.6 第3章の参考文献

- [1] S. Diamond, “Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 10, pp. 1517–1525, 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00370-7.
- [2] 酒井雄也, 中村兆治, 岸利治, “閾細孔径と透気・透水および気体の透過挙動との対応に関する研究,” *セメント・コンクリート論文集*, Vol. 67, No. 1, pp. 464-471, 2014.
- [3] 後藤孝治, 魚本健人, “ポルトランドセメントの水和反応による硬化体細孔構造発達のモデル化,” *土木学会論文集*, Vol. 1995, No. 520, pp. 203-211, 1995.
- [4] D. N. Winslow and S. Diamond, “A Mercury Porosimetry Study of the Evolution of Porosity in Portland Cement,” *Journal of Materials*, Vol. 5, pp. 564–585, 1970.
- [5] 酒井雄也, 岸利治, “臨界浸透確率に基づく閾細孔径の抽出とコンクリート中の液状水移動の定量評価,” *土木学会論文集E2 (材料・コンクリート構造)*, Vol. 72, No. 2, pp. 83-96, 2016.
- [6] 千葉俊也, 加藤佳孝, 池田伊輝, “論文 初期飽和度を考慮したモルタル供試体の液状水挙動に関する基礎的研究,” *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 37, No. 1, pp. 1-6, 2015.
- [7] 中村兆治, 酒井雄也, 岸利治, “コンクリート中の液状水挙動に与える物理的ならびに化学的性質の影響に関する検討,” *セメント・コンクリート論文集*, Vol. 66, No. 1, pp. 444-451, 2012, [Online]. Available: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/cement/66/1/66\\_444/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/cement/66/1/66_444/_pdf).
- [8] Y. Tsunazawa, T. Yokoyama, and N. Nishiyama, “An experimental study on the rate and mechanism of capillary rise in sandstone,” *Progress in Earth and Planetary Science*, Vol. 3, No. 1, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1186/s40645-016-0086-5.
- [9] C. Andrade, N. Rebolledo, R. Perez, and M. Baz, “Characterization Through Mercury Porosimetry of Tortuosity Factors of Concretes Containing Mineral Additions,” No. 1, pp. 1–8, 2015.
- [10] H. Dong, P. Gao, and G. Ye, “Characterization and comparison of capillary pore structures of digital cement pastes,” *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, Vol. 50, No. 2, 2017, doi: 10.1617/s11527-017-1023-9.
- [11] 菊地道生, 須田裕哉, 佐伯竜彦, “酸素および塩化物イオンの実効拡散係数によるセメント系硬化体におけるイオン移動性状の評価,” *セメント・コンクリート論文集*, Vol. 64, No. 1, pp. 346-353, 2010, doi: 10.14250/cement.64.346.

- [12] C. Andrade, D. R., and R. N., “Calculation of tortuosity factor for the model based in concrete resistivity,” in Second international conference on microstructural-related durability of cementitious composites, pp. 11–13, 2012.
- [13] K. L. Scrivener, A. K. Crumbie, and P. Laugesen, “The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete,” *Interface Science*, Vol. 12, No. 4, pp. 411–421, 2004, doi: 10.1023/B:INTS.0000042339.92990.4c.
- [14] 内川浩, 羽原俊祐, 沢木大介, “硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移体厚さと強度との関係の検討,” *コンクリート工学論文集*, Vol. 4, No. 2, pp. 1–8, 1993, [Online]. Available: [https://doi.org/10.3151/crt1990.4.2\\_1](https://doi.org/10.3151/crt1990.4.2_1).
- [15] K. L. Scrivener and K. M. Nemat, “The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 1, pp. 35–40, 1996, doi: 10.1016/0008-8846(95)00185-9.
- [16] S. Demie, M. F. Nuruddin, and N. Shafiq, “Effects of micro-structure characteristics of interfacial transition zone on the compressive strength of self-compacting geopolymer concrete,” *Construction and Building Materials*, Vol. 41, No. 2013, pp. 91–98, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.067.
- [17] K. S. Sorbie, Y. Z. Wu, and S. R. McDougall, “The extended washburn equation and its application to the oil/water pore doublet problem,” *Journal of Colloid And Interface Science*, Vol. 174, No. 2, pp. 289–301, 1995, doi: 10.1006/jcis.1995.1394.
- [18] I. Pereiro, A. Fomitcheva Khartchenko, L. Petrini, and G. V. Kaigala, “Nip the bubble in the bud: A guide to avoid gas nucleation in microfluidics,” *Lab on a Chip*, Vol. 19, No. 14, pp. 2296–2314, 2019, doi: 10.1039/c9lc00211a.
- [19] A. Mazouchi and G. M. Homsy, “Thermocapillary migration of long bubbles in polygonal tubes,” *Physics of Fluids*, Vol. 13, No. 6, pp. 1594–1600, 2001, doi: 10.1063/1.1369604.
- [20] V. N. Phan et al., “Capillary filling in nanochannels-modeling, fabrication, and experiments,” *Heat Transfer Engineering*, Vol. 32, No. 7–8, pp. 624–635, 2011, doi: 10.1080/01457632.2010.509756.
- [21] E. W. Washburn, “The dynamics of capillary flow,” *Physical Review*, Vol. 17, No. 3, pp. 273–283, 1921, doi: 10.1103/PhysRev.18.206.
- [22] 菊地晃平, “修士論文 高炉スラグを用いたコンクリートにおける水分浸透性状の理解と評価方法に関する検討,” 東京大学, 2021.
- [23] 藤牧哲也, 松田明, 丸山一平, 渋谷和俊, “X線イメージングによるモルタル中の水分移動の可視化と挙動分析に関する基礎研究,” *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 41, No. 1, pp. 1865–1870, 2019.



## 第4章 実際の空隙径分布に基づいた圧縮強度/耐凍害性評価と

### ドリル掘削粉による微破壊評価

#### 4.1 概要

第1章では、水銀圧入試験（MIP）で得られる圧入曲線による性能の評価において、Ink bottle 効果の影響のため、実験条件によって各種性能に対して支配的と評価される空隙の情報が変化する可能性があること、それが空隙の情報と各種性能との関係性の適切な理解を妨げている可能性があることを指摘した。しかし、これまで Ink bottle 効果の影響が、現実には空隙の情報と各種性能の関係性に違いを与えるほど大きいのか、あるいは無視できる程度であるのかを定量的に検討した例はない。そこで本章では、第2章で構築した圧入曲線から実際の空隙径分布（APSD）を逆解析で推定する手法（IA-MIP）を活用してその検討を行った。

本章の検討概要を図-4.1 に示す。まず、1つ目の検討として、IA-MIP を活用し、コンクリートの圧縮強度や耐凍害性といった力学的性能や耐久性能に対して、圧入曲線と実際の空隙径分布に基づいて評価した場合に、支配的と評価される空隙の情報がどのように変化するのかを定量的に検討し、各種性能に対して支配的と評価される空隙情報が実験条件ごとに変化するということが、現実的な実験条件の範囲において起こりうるかを確認した。

1つ目の検討の中で、粉末状試料の MIP で有効に評価可能な微小な空隙径の範囲でも圧縮強度や耐凍害性との相関が見られるという結果が得られた。本研究では、この結果に着目し、ドリル掘削粉試料によって、圧縮強度や耐凍害性を評価するというこれまでにない微破壊評価方法の着想を得た。そこで2つ目の検討として、ドリル掘削粉によって圧縮強度や耐凍害性を評価するための手法の構築と、検証を行った。

なお、本章の検討において、5 mm 角試料と粉末試料の圧入曲線や実際の空隙径分布を比較する際の空隙率の単位は、ペースト質量あたりの空隙量 (ml/g of paste) とした。一般的に、空隙率を体積あたりの値として出力する場合の体積とは、空隙と固相の合計からなるバルク体積である。寸法が異なる試料の場合、固相部分の体積が同じでもバルク体積に含まれる空隙の量が変化する。例えば、図-4.2 に示したように、5 mm 角の試料では固相に囲まれバルク体積に含まれていた閉空隙の一部は、粉末試料になった時には表面に露出して、バルク体積に含まれなくなる。体積あたりの空隙率の場合はこのようなバルク体積の変

#### ・ 実際の空隙径分布 に基づいた圧縮強度/耐凍害性の評価

MIPで評価した場合と比較して支配的空隙の情報がどう変わるか

↓  
粉末MIPで評価可能な微小な空隙の範囲でも相関が見られたことに着想

#### ・ 掘削粉による圧縮強度/耐凍害性 が評価できるのでは？

微破壊評価という実務的な観点

図-4.1 第4章の検討概要

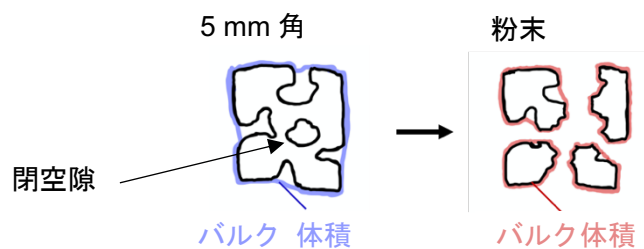


図-4.2 5 mm 角試料と粉末試料のバルク体積

化の影響を考慮する必要がある、異なる寸法の試料同士で空隙率を比較する場合に考察が複雑になることを懸念して、試料寸法が変わっても不変である質量を基準とした空隙率を比較指標として採用した。

## 4.2 圧縮強度に支配的な空隙情報の検討

### 4.2.1 実験概要

#### (1) コンクリート供試体の作製

コンクリート供試体の配合条件と試験条件を表-4.1に、使用した材料諸元を表-4.2に、配合表を表-4.3に示す。表-4.1の供試体名は“シリーズ名”-“水結合材比”-“結合材配合”-“養生条件”-σ“試験材齢”で構成されている。表-4.1でシリーズ名の“STConc”は、強度 (STrength) の検討用のコンクリート (Concrete) の供試体であることを示しており、試験材齢は圧縮強度試験およびMIP用の試料採取を実施した材齢を示す。STConc1シリーズでは、幅50 cm、奥行き20 cm、高さ60 cmの矩形供試体を作製し、圧縮強度試験用に円柱形のコアサンプルを採取した。図-4.3に、矩形供試体の外観を示す。STConc2シリーズでは直径10 cm、高さ20 cmの円柱供試体を作製した。結合材配合は、普通ポルトランドセメントをN、早強ポルトランドセメントをHとし、結合材の構成割合をそれぞれの質量割合の百分率で表したものである。

STConc1シリーズとSTConc2シリーズの養生方法、試験材齢等の条件を以下に示す。

STConc1シリーズでは、材齢初期の条件を変えたPoor, Std (Standard), Sealの3水準の養生方法を設定した。打込み翌日を材齢1日とし、Poorは材齢1日目に脱型、Stdはコンクリート標準示方書相当の材齢7日目に脱型、Sealは材齢1日目に脱型後、材齢91日目までポリエチレンのフィルムで封緘養生を施した。養生終了後は、雨掛りがなく、直射日光が当たらない屋外環境に静置した（図-4.4）。静置場所は東京都目黒区内、年間平均気温20.9℃、年間最高気温36.2℃、年間最低気温-1.2℃、年間平均湿度は70%である。材齢30ヶ月において、矩形供試体から奥行き方向に、直径10 cm、高さ20 cmのコアサンプルを3体採取し、圧縮試験用供試体とした。MIP用の試料採取の方法については4.2.1節(3)後述する。

また、STConc2シリーズでは、気中養生(A)と水中養生(W)を設定し、気中養生では、相対湿度(RH)60±10%、温度20℃の室内に、水中養生では温度20℃の水槽内に供試体を静置した。打込み翌日を材齢1日目として、材齢5日目に脱型、養生を開始し、材齢140日まで養生を施した。供試体数は条件ごとに4本作製し、3本は圧縮強度試験用、1本はMIP試料採取用とした。供試体寸法は直径10 cm、高さ20 cmである。

表-4.1 コンクリート供試体の配合条件と試験条件

供試体名	シリーズ名	W/Binder (%)	結合材配合	養生条件	試験材齢 (m=月, d=日)
STConc1-30N100-Poor/Std/Seal-σ33m	STConc1	30	N100	Poor/	30m
STConc1-45N100-Poor/Std/Seal-σ33m		45		Std/	
STConc1-60N100-Poor/Std/Seal-σ33m		60		Seal	
STConc2-30N100-A/W-σ140d	STConc2	30	N100	A/W	140d
STConc2-50N100-A/W-σ140d		50			
STConc2-40H100-A/W-σ140d		40	H100		

表-4.2 コンクリート供試体用の材料諸元

材料名	材料諸元
水 (W)	24 時間以上汲み置いた水道水 (密度 : 1.0 g/cm <sup>3</sup> )
セメント (C)	STConc1 シリーズ   N : 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3380 cm <sup>2</sup> /g) STConc2 シリーズ   N : 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3480 cm <sup>2</sup> /g) H : 早強ポルトランドセメント (密度: 3.14 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 4400 cm <sup>2</sup> /g)
細骨材 (S)	東京都八王子市産砂岩砕砂 (表乾密度: 2.65 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.32%, 粗粒率 3.04)
粗骨材 (G)	東京都西多摩郡産砂岩砕石 (表乾密度: 2.67 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 0.84%, 粗粒率 6.53)
混和剤	AE: AE 減水剤 (リグニンスルホン酸系 ポゾリス No. 70, 4 倍希釈時の密度 : 1.06 g/cm <sup>3</sup> )

図-4.3 矩形供試体の外観  
(コアサンプル採取後)

図-4.4 矩形供試体の静置環境

表-4.3 コンクリート供試体の配合

供試体名	s/a	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
		W	C	S	G	AE
		(N or H)				
						(%/C)
STConc1-30N100-Poor/Std/Seal-σ33m	0.40	175	583	624	938	0.90
STConc1-45N100-Poor/Std/Seal-σ33m	0.40	175	389	689	1036	0.25
STConc1-60N100-Poor/Std/Seal-σ33m	0.46	167	279	839	989	0.25
STConc2-30N100-A/W-σ140d	0.41	169	610	694	978	0.40
STConc2-50N100-A/W-σ140d	0.46	173	378	844	1011	0.40
STConc2-40H100-A/W-σ140d	0.44	171	465	777	1010	0.40

## (2) 圧縮強度試験

4.2.1 節(1)で作製したコンクリート供試体を所定材齢まで養生した後、圧縮試験用のコアサンプルや供試体 3 体について圧縮試験を実施した。圧縮強度は 3 体の平均値として算出した。

## (3) 5 mm 角試料の MIP

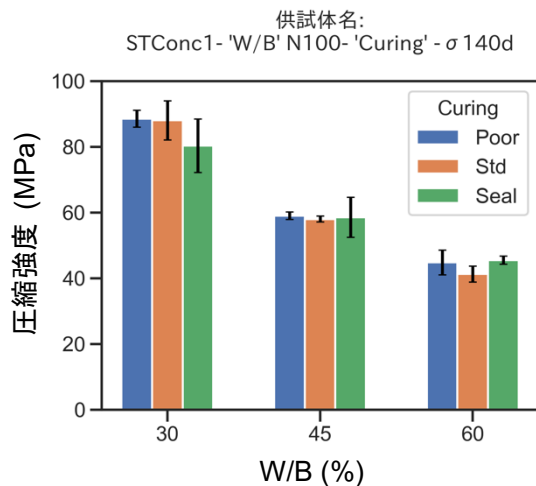
STConc1 については、圧縮試験用のコアサンプルを採取した付近をはつって塊状の試料を採取し、それをジョークラッシャーとハンマーにより 5 mm 角程度に砕いた。STConc2 シリーズの MIP 試料採取用の円柱供試体については、ジョークラッシャーとハンマーを使用して、供試体を 5 mm 角程度に砕いた。5 mm 角試料を 1.5~2.0 g 採取して MIP 用の試料とした。この時、試料の大半を粗骨材が占めているものは取り除き、モルタル部分を試料として選別した。この試料に対し、水和停止のため 24 時間のイソプロパノール浸漬、さらに 24 時間の D-Dry 乾燥を施し、水銀圧入試験を実施した。使用機器は POREMASTER-60-GT (AntonPaar 社) である。水銀と硬化体の接触角は 140°, 水銀の表面張力は 480 N/m とした。

ここで、酒井・岸<sup>[1]</sup>の方法にならって、骨材の空隙量を 0 と仮定し、また、試料中のセメントペースト質量が配合上の割合に従っていると仮定して、試料中のセメントペースト質量を算出することで、セメントペースト質量あたりの圧入曲線を得た。

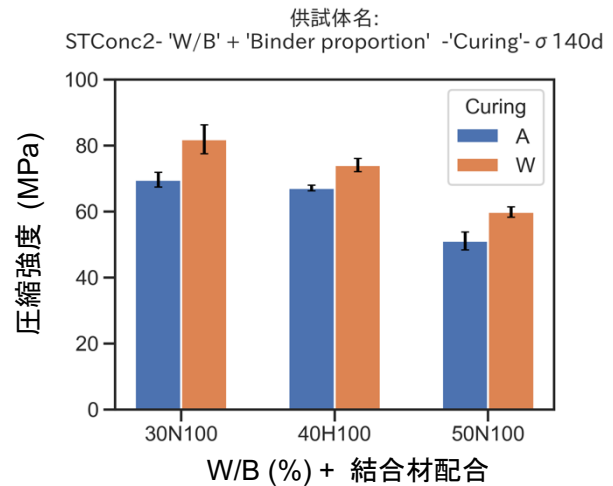
## 4.2.2 実験結果と解析

### (1) 圧縮試験の結果

コンクリート供試体の圧縮試験結果を図-4.5 に示す。STConc1 シリーズ (図-4.5(a)) では、同じ養生方法では、水結合材比 (W/B) が低いほど圧縮強度が高いという一般的な傾向が見られた。一方、養生方法の違いに着目すると、Poor<Std<Seal の順に水和促進効果のある養生方法となっているが、同じ W/B の供試体を見たときに、圧縮強度の大小関係は、Poor<Std<Seal の順には必ずしもなっていなかった。これは、最も長く養生を施した Seal でも材齢 91 日までであり、その後は材齢 30 か月まで同じ環境に置かれていたために、養生の差が現れづらくなっていたためだと考えられる。あるいは供試体寸法が大きいため、養生の効果が表層のコンクリートにとどまっていて、内部の品質に大きな差異が生じなかった



(a) STConc1 シリーズ



(b) STConc2 シリーズ

図-4.5 コンクリート供試体の圧縮試験結果

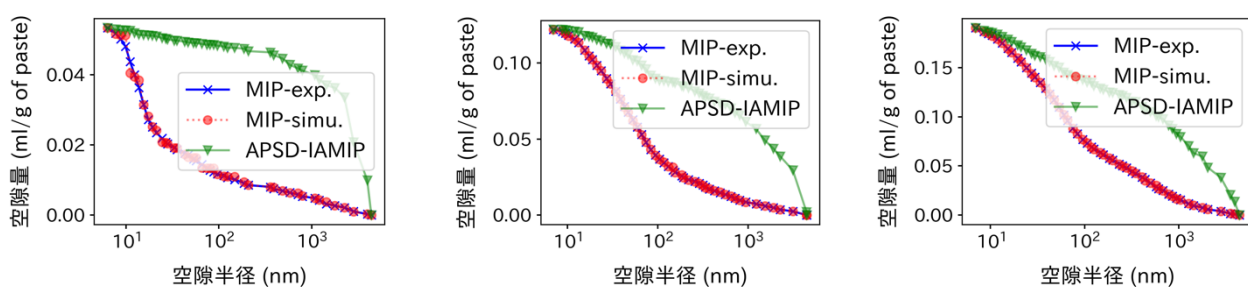
可能性も考えられる。

STConc2 シリーズ (図-4.5(b)) では, STConc2-40H100-A/W- $\sigma$ 140d では早強セメントを, STConc2-30N100-A/W- $\sigma$ 140d と STConc2-50N100-A/W- $\sigma$ 140d では普通ポルトランドセメントを使用しているという違いがあるが, 同じ養生方法では W/B が低いほど圧縮強度が高いという傾向が見られた. また, 同じ W/B では気中養生 (A) よりも水中養生 (W) の方が圧縮強度が高いという一般的な傾向が見られた.

## (2) 5 mm 角試料による MIP と IA-MIP の実施

MIP により得られた圧入曲線に対し, IA-MIP を実施した. 個別の供試体の圧入曲線, IA-MIP の解析条件, IA-MIP で推定した実際の空隙径分布 (APSD-IAMIP) については付録(1) d)に示す.

本検討の目的は, 圧縮強度に支配的な空隙情報を圧入曲線と実際の空隙径分布で比較することであるが, ここでは, IA-MIP の結果について考察を加える. 図-4.6 には, (a) STConc1-30N100-Std- $\sigma$ 30m, (b) STConc1-45N100-Std- $\sigma$ 30m, (c) STConc1-60N100-Std- $\sigma$ 30m に対する IA-MIP の結果を付録より再掲している. (a)<(b)<(c)の順に空隙率が大きい試料である. 図-4.7 にはこれらの試料について圧入量/実際の空隙量を空隙径ごとに整理したものを示す. 図-4.7 より, 同じ空隙径において, 圧入量/実際の空隙量は空隙率の大きい試料ほど大きく, 1 に近い値となっている. これは, 空隙率の大きい試料ほど実際の空隙径分布と圧入曲線の乖離が小さいことを示す. つまり, 空隙率の大きい試料ほど Ink bottle 効果の影響が小さいということを意味しており, その理由は以下のように説明できる. 水銀を圧入していく過程で, 空隙率の大きい試料ほど, 複雑に連結し合った空隙を通して水銀が全体に行き渡りやすくなると考えられる. Ink bottle 効果は, Bottle neck 空隙の存在により, 所定の圧力の際に, 所定の空隙に水銀が未到達であるために起こる現象である. 水銀が全体に行き渡りやすい, 空隙率の大きい試料ほど, 所定の圧力の際に水銀が圧入される空隙の割合が多くなるため, 空隙率の大きい試料ほど, 実際の空隙径分布と圧入曲線の乖離が抑制されると考えられる.



(a) STConc1-30N100-Std-σ30m (付録の図-4(b)を再掲)  
 (b) STConc1-45N100-Std-σ30m (付録の図-4(e)を再掲)  
 (c) STConc1-60N100-Std-σ30m (付録の図-4(h)を再掲)

図-4.6 空隙率が異なる試料を対象とした IA-MIP の結果

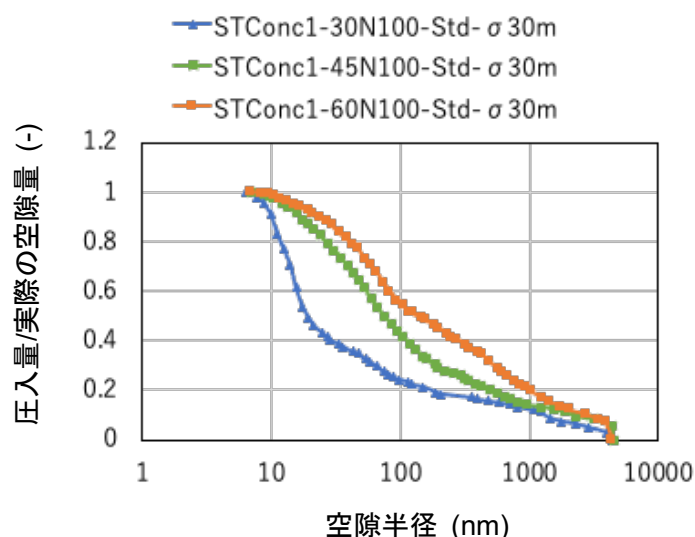


図-4.7 空隙率が異なる試料圧入量/実際の空隙量

#### 4.2.3 圧縮強度に支配的な空隙情報の評価

##### (1) 圧縮強度に支配的な空隙情報の評価方法

5 mm 角試料を対象に IA-MIP で推定した実際の空隙径分布 (APSD-IAMIP) に基づいて、圧縮強度に支配的な空隙径範囲や区間空隙量と強度の関係を検討した。比較のために、圧入曲線に基づいて同じ整理をした場合に、支配的な空隙の情報がどのように変わるかを確認した。例として、図-4.8 には、STConc シリーズの 5 mm 角試料で評価した実際の空隙径分布における 10~8000 nm の空隙量と圧縮強度の比較を示す。図-4.8 に示したように、区間空隙量に関する指数関数で圧縮強度を近似した際の決定係数 ( $R^2$ ) の大小によって、その区間空隙量が強度に対して支配的であるかを判断した。指数関数の式は以下の通りである。

$$y = a \cdot \exp(-bx) \quad (4.1)$$



ここで、 $a$ 、 $b$  は定数、 $y$ 、 $x$  はそれぞれ、圧縮強度の推定値 (MPa)、区間空隙量 (ml/g of paste) である。定数  $a$ 、 $b$  はエクセルのソルバー機能で、圧縮強度の実測値と推定値の誤差二乗和を最小にする条件でフィッティングを行なって求めた。

区間空隙量を計算するための空隙の範囲の区切りは、10 を底とする対数のスケールにおいて各区間の幅が概ね等しくなるように、直径 10 (nm)、30、100、300、1000、3000、8000 とした。

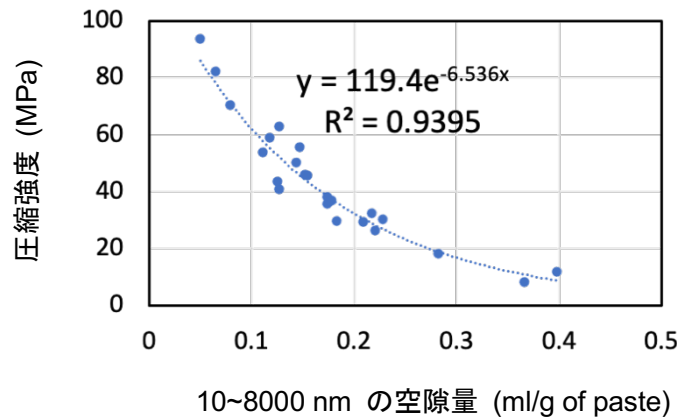


図-4.8 STConc シリーズの 5 mm 角試料で評価した実際の空隙径分布における  
10~8000 nm の空隙量と圧縮強度の比較

## (2) 圧縮強度に支配的な空隙径範囲

図-4.9 には、STConc シリーズの 5 mm 角試料で評価した圧入曲線と実際の空隙径分布における各区間空隙量と圧縮強度の決定係数をヒートマップで示す。縦軸に空隙直径の上限、横軸に空隙直径の下限を取っており、各セルの色が区間空隙量と圧縮強度の決定係数に対応している。黒色の部分は決定係数が 0 あるいは、上限空隙径が下限空隙径よりも小さく、無効の範囲である。

まず、圧入曲線に基づいた評価 (a) で、範囲が広い右上側の領域で強度との決定係数が 0.8 以上となっている。これは、総空隙量が強度に支配的であることを示しており、圧入曲線に基づいて圧縮強度を整理した吉野ら<sup>[2]</sup> の結果と一致する。この傾向は実際の空隙径分布に基づいた評価 (b) でも同様であった。

また、グラフ対角線上の個別の空隙径範囲 (10~30 nm、30~100 nm、..., 3000~8000 nm) に着目すると圧入曲線に基づいた評価 (a) において、下限空隙径 1000 nm、上限空隙径 3000 nm の領域での決定係数が 0.8 以上となっている。Hou et al.<sup>[3]</sup> は破壊力学のアプローチから、圧入曲線に基づいて圧縮強度に支配的な空隙径範囲を整理している。それによると 10 nm から 1000 nm までの様々なピーク径をもつ空隙径分布の試料がある場合、ピーク径が 1000 nm に近い場合ほど、強度が低くなること、すなわち、1000 nm 付近の空隙ほど強度の低下に対して敏感であることが示されている。本研究の結果において、1000~3000 nm の空隙量と圧縮強度の決定係数が 0.85 と高くなっているという結果は Hou et al.<sup>[3]</sup> による整理と整合する結果となっている。実際の空隙径分布に基づいた評価 (b) でも、対角線上の個別の空隙径範囲では 1000~3000 nm、3000~8000 nm の空隙量が圧縮強度との相関が高くなっていた。

続いて、グラフ対角線上の個別の空隙径範囲 (10~30 nm、30~100 nm、..., 3000~8000 nm) において決定係数が 0.6 以上の中程度の相関がある領域に着目すると、圧入曲線に基づいた評価 (a) では、該当する領

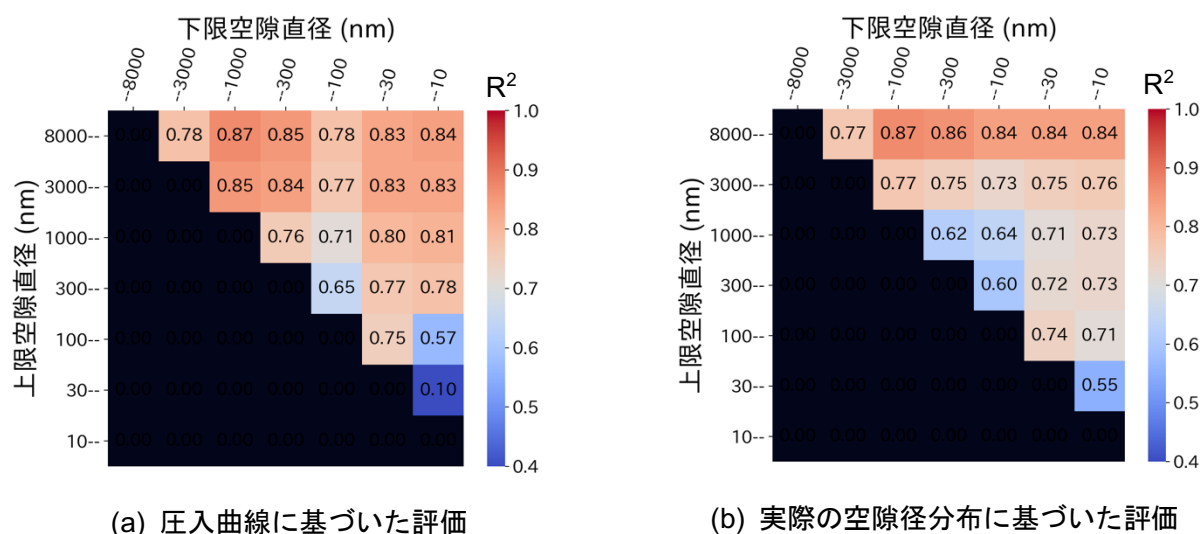


図-4.9 STConc シリーズの 5 mm 角試料で評価した圧入曲線と実際の空隙径分布における各区間空隙量と圧縮強度の決定係数

域は、10~30 nm 以外の範囲であった。これは、30 nm 以上の空隙が強度に関係していることを意味する。この結果は、Uchikawa<sup>[4]</sup> が圧入曲線に基づいて圧縮強度を整理し、強度と相関がある空隙径範囲が 50 nm 以上であると報告している内容とほぼ一致する。上限空隙径が 30 nm より大きい場合に決定係数が 0.6 以上であるという結果は実際の空隙径分布に基づいた評価 (b)でも同様であった。

以上のように、圧縮強度に支配的な空隙径範囲は圧入曲線で評価した場合でも、実際の空隙径分布で評価した場合でも大きく変わらないという結果となった。

### (3) 同じ範囲の区間空隙量と圧縮強度の定量的関係

圧入曲線と実際の空隙径分布で同じ範囲の区間空隙量と圧縮強度の定量的な関係に違いが見られるかを検討した。図-4.10 には、例として 1000~8000 nm の空隙量と圧縮強度の関係を示した。5 mm 角試料の圧入曲線に基づいて整理した場合と実際の空隙径分布に基づいて整理した場合では、強度との関係に違

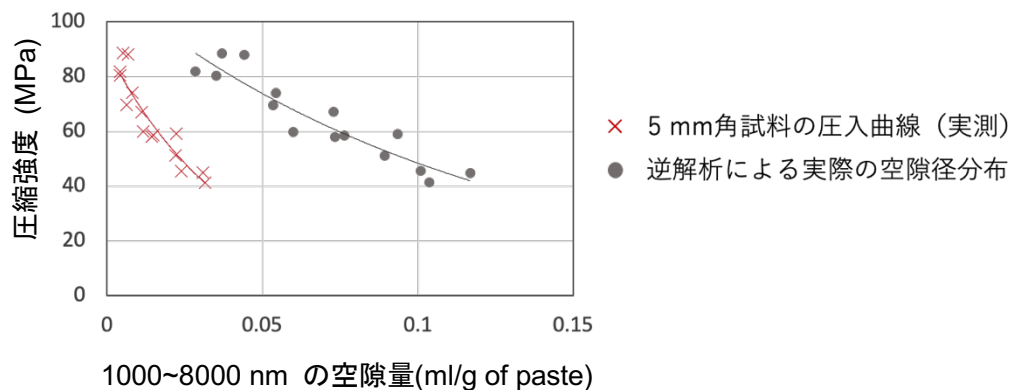


図-4.10 1000~8000 nm の空隙量と圧縮強度の関係



いが見られた。5 mm 角試料の場合に空隙量が小さくなっているのは Ink bottle 効果によって空隙径分布が微小側に評価される影響である。Ink bottle 効果は試料寸法によって異なるが、一般的に MIP では 2.5 mm<sup>[5]</sup>から 10 mm<sup>[6],[7]</sup>程度の試料が使用される。この試料寸法の範囲において、Ink bottle 効果の影響は圧縮強度と空隙量の定量的な関係に違いをもたらす程大きいのかを検討した。

上記の検討を行うため、5 mm 角試料の圧入曲線から IA-MIP を行なって推定した実際の空隙径分布に対し、2.5 mm 角試料および 10 mm 角試料を想定して圧入シミュレーションを実施して 2.5 mm 角や 10 mm 角試料で得られる圧入曲線を求めた。1 辺  $d_x$  の立方体状試料を想定して圧入シミュレーションを実施する場合には、第 2 章の式(2.9)より求められる、以下の式により表面開口要素率  $EPR(d = d_x, p)$  を設定する。

$$EPR(d = d_x, p) = EPR(d = 5 \text{ mm}, p) \cdot \frac{5}{d_x} \quad (4.2)$$

ここで、 $EPR(d = 5 \text{ mm}, p)$  は 5 mm 角試料を想定して IA-MIP を行う場合の表面開口要素率であり、第 2 章の式(2.12)で与えられる。この方法によって、5 mm 角試料の圧入曲線から他の寸法の圧入曲線を有効に推定可能であるかを確認するため、5 mm 角試料と 10 mm 角試料を対象として圧入曲線を測定している既往研究<sup>[8]</sup>のデータについて、上記によって求められる 10 mm 角試料の圧入曲線の推定値と実測値の比較を行った。図-4.11 に比較結果を示す。10 mm 角試料の圧入曲線の実測値（青実線）は 5 mm 角試料の実測値（赤実線）よりも空隙径が微小側に測定されており、緑破線で示した 10 mm 角の圧入曲線の推定値は、10 mm 角試料の圧入曲線の実測値（青実線）の傾向を概ね再現できていることが確認できる。

図-4.12 には 2.5, 5, 10 mm 角試料の圧入曲線に基づいて整理した圧縮強度と 1000~8000 nm の空隙量の関係を示す。5 mm 角の圧入曲線は実測値、2.5 および 10 mm 角試料の圧入曲線は前述のシミュレーションで求めたものである。3 種類のプロットの位置の違いは、図-4.10 で見たように Ink bottle 効果によるものである。図-4.12 に示したように、2.5~10 mm 角の一般的な試料寸法の範囲でも、Ink bottle 効果の影響により空隙量と圧縮強度の定量的な関係には有意な差が見られた。したがって、一般的な実験条件の範囲内でも、Ink bottle 効果のために圧縮強度と空隙量の関係が変化するということが示された。

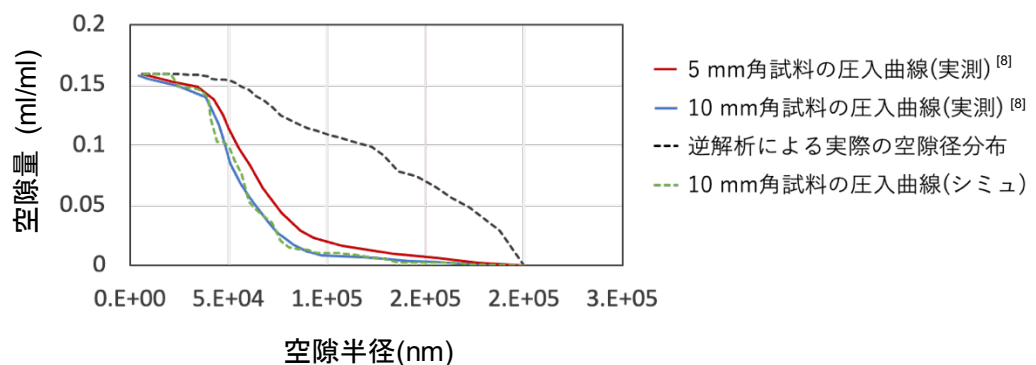


図-4.11 10 mm 角試料の圧入曲線の実測値と推定値の比較

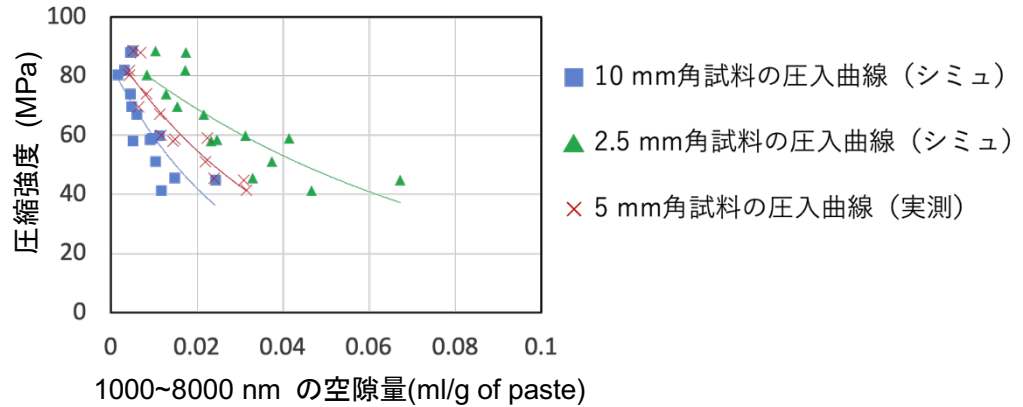


図-4.12 1000~8000 nm の空隙量と圧縮強度の関係 (2.5, 5, 10 mm 角試料の圧入曲線に基づいて)

### 4.3 スケーリング抵抗性に支配的な空隙情報の検討

#### 4.3.1 実験概要

##### (1) コンクリート供試体の作製

コンクリート供試体の配合条件と試験条件を表-4.4 に, 使用した材料諸元を表-4.5 に, 配合表を表-4.6 に示す. 表-4.4 の供試体名は“シリーズ名”-“水結合材比”-“結合材配合”-“養生条件”-σ“試験材齢”で構成されている. 表-4.4 でシリーズ名“FTConc”は, 凍結融解 (Freezing-Thawing) の検討用のコンクリート (Concrete) の供試体であることを示しており, 各シリーズで使用材料が異なっている. また, 結合材配合は, 結合材の構成割合をそれぞれの質量割合の百分率で表したものである. 頭文字のアルファベットは, N が普通ポルトランドセメント, B が高炉スラグ微粉末, F がフライアッシュを表す. 養生方法は気中養生 (A), 水中養生 (W), 封緘養生 (S), 送風乾燥養生 (D) を設定した. 気中養生では, 相対湿度 (RH) 60±10%, 温度 20℃の室内に, 水中養生では温度 20℃の水槽内に供試体を静置した. 封緘養生では, 打込み面を密閉した上で供試体を型枠に残置した. 送風乾燥養生では, 工場扇により供試体に風をあてて

表-4.4 コンクリート供試体の配合条件と試験条件

供試体名	シリーズ名	W/Binder (%)	結合材配合	養生条件	試験材齢 (d=日, m=月)
FTConc1-40N100-W-σ320d	FTConc1	40	N100	W	320d
FTConc1-55N100-W-σ320d		55			
FTConc1-70N100-W-σ320d		70			
FTConc2-50N100-W-σ67d	FTConc2	50	N100	W	67d
FTConc2-50N50B50-W-σ67d			N50B50		
FTConc2-50N30B70-W-σ67d			N30B70		
FTConc3-40N50B50-S-σ18m	FTConc3	40	N50B50	S	18m
FTConc4-70N100-SA-σ75m	FTConc4	70	N100	SA	75m
FTConc4-70N80F20-DA-σ75m		70	N80F20	DA	

表-4.5 コンクリート供試体用の材料諸元

材料名	材料諸元
水 (W)	24 時間以上汲み置いた水道水 (密度 : 1.0 g/cm <sup>3</sup> )
セメント	FTConc1   N : 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3620 cm <sup>2</sup> /g)
(C)	FTConc2   N : 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3380 cm <sup>2</sup> /g)
	FTConc3   N : 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3380 cm <sup>2</sup> /g)
	FTConc4   N : 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3480 cm <sup>2</sup> /g)
混和材	B: 高炉スラグ微粉末 (密度: 2.98 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 4250 cm <sup>2</sup> /g), F: フライアッシュ (密度: 3.14 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3400 cm <sup>2</sup> /g)
細骨材	FTConc1, FTConc2, FTConc3   東京都八王子市産砂岩砕砂 (表乾密度: 2.65 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.32%, 粗粒率 3.04)
(S)	FTConc4   富士川産川砂 (表乾密度: 2.62 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 2.1%, 粗粒率 3.04)
粗骨材	FTConc1, FTConc2, FTConc3   東京都西多摩郡産砂岩碎石 (表乾密度: 2.67 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 0.84%, 粗粒率 6.53)
(G)	FTConc4   秩父両神産碎石 (表乾密度: 2.72 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 0.50%, 粗粒率 6.53)
混和剤	SP: 高性能 AE 減水剤 (ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 マスターグレンウム SP8SV, 密度: 1.07 g/cm <sup>3</sup> ) AE1: AE 減水剤 (リグニンスルホン酸系 ポゾリス No. 70, 4 倍希釈時の密度 : 1.06 g/cm <sup>3</sup> ) AE2: AE 剤 (アルキルエーテル系 マスターエア 101, 密度 1.04 g/cm <sup>3</sup> ) TH: 増粘剤 (アルキルアリルスルホン酸塩, アルキルアンモニウム塩系増粘剤 ビスコトップ 200LS-2, 密度: 1.06 g/cm <sup>3</sup> ) AF: 消泡剤 (シリコン系消泡剤 DK-Q1-1183, 密度: 1.03 g/cm <sup>3</sup> )

乾燥を促進させた。試験材齢として示した材齢時に、凍結融解試験を開始し、同時に MIP 用の試料採取を実施した。

打込みから試験までの流れは以下のとおりである。打込み翌日を材齢 1 日目として、FTConc1 シリーズについては材齢 1 日目に、FTConc2 シリーズについては材齢 3 日目に、脱型して養生を開始し、表-4.4 中の試験材齢まで所定の養生を施した。FTConc3 シリーズについては、打込み後、試験材齢まで型枠残置により封緘養生とした。FTConc4-70N100-SA-σ75m については、打込み後、材齢 28 日まで型枠残置により封緘養生 (S) とし、その後試験材齢まで気中養生 (A) を施した (養生条件: SA)。FTConc4-70N80F20-DA-σ75m については、材齢 1 日目に脱型し、材齢 28 日目まで送風養生 (D) を行い、その後試験材齢まで気中養生 (A) を施した (養生条件: DA)。

全てのシリーズについて、供試体形状は直径 10 cm、高さ 20 cm の円柱形状であり、凍結融解試験用に 1 体、MIP 試料採取用に 1 体の合計 2 体を作製した。試験材齢時に、供試体の上面からの深さ 0.5 cm から 3.5 cm の部分をダイヤモンドカッターで切断し、厚さ 3 cm の円盤状試料とし、これを凍結融解試験と MIP 試料採取に用いた。

表-4.6 コンクリート供試体の配合

供試体名	s/a	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )							
		W	C	BFS			SP (%/C)	AE1 (%/C)	AE2 (%/C)
				or FA	S	G			
FTConc1-40N100-W-σ320d	0.45	173	471	0	791	986	0.00	0.25	0.00
FTConc1-55N100-W-σ320d	0.48	176	351	0	887	981	0.00	0.00	0.00
FTConc1-70N100-W-σ320d	0.51	179	282	0	967	948	0.00	0.00	0.00
FTConc2-50N100-W-σ67d	0.45	170	340	0	865	1057	0.80	0.00	0.003
FTConc2-50N50B50-W-σ67d	0.45	170	170	170	859	1050	0.95	0.00	0.002
FTConc2-50N30B70-W-σ67d	0.45	170	102	238	857	1048	0.95	0.00	0.002
FTConc3-40N100-S-σ19m	0.44	173	432	0	760	954	0.00	0.25	0.00
FTConc3-40N80B20-S-σ19m	0.44	172	345	86	758	952	0.00	0.25	0.00
FTConc3-40N50B50-S-σ17m	0.44	173	216	216	754	949	0.00	1.50	0.00
FTConc4-70N100-SA-σ79m	0.48	180	257	0	886	960	0.00	0.2	0.004
FTConc4-70N80F20-DA-σ77m	0.47	172	197	49	873	985	0.00	0.2	0.004
FTConc4-50N50B50-SA-σ69m	0.42	175	175	175	733	1032	0.00	0.00	0.00

## (2) コンクリートの促進スケーリング凍結融解試験

本研究では、空隙構造とスケーリング抵抗性の関係を検討するため、以下に示す理由から、供試体を完全飽水状態にして行う水中凍結・水中融解式のスケーリング試験を実施することとした。コンクリートの飽和度は凍結融解抵抗性に有意に影響を与える要因として知られている<sup>[9]</sup>。細孔全体の飽和度が下がると、凍結時の水圧あるいは浸透圧の逃げ道ができるため凍結融解抵抗性が向上すると考えられている<sup>[10]</sup>。限界飽水度法（RILEM CDC3）などは、不飽和条件で凍結融解のサイクルを与える。このような試験は、実環境で発生する凍結融解の状況に近くなると考えられるが、凍結融解抵抗性に対する飽和度の影響と空隙構造の影響を分離することが困難になる。成田ら<sup>[11]</sup>は、限界飽水度法（RILEM CDC3）と促進凍結融解試験（JIS A 1148 A 法）の2法による凍結融解抵抗性評価の比較検討を実施し、供試体が不飽和状態にある限界飽水度法による評価では、凍結融解抵抗性に対する飽和度や連行空気量の影響が評価されやすく、水中凍結・水中融解で供試体が飽和状態に保たれたまま実施される促進凍結融解試験では、硬化体組織や空隙構造の影響が評価されやすいと結論付けている。以上を踏まえ、本研究では、空隙構造がスケーリング抵抗性に与える影響を評価するために、完全飽水の状態にして行う水中凍結・水中融解式のスケーリング試験を選択した。

作製したコンクリート供試体2体のうちの凍結融解試験用の1体に対し、以下のようにスケーリング試験を実施した。円盤状試料に対し、真空飽和处理を行い<sup>[12]</sup>、試料を飽水状態にした。その後、プラスチ

ック製の容器に供試体を入れ、3 wt% NaCl 溶液で満たした。スケーリング試験の期間中、供試体の最上部と液面との距離が 3 mm 以上になるよう NaCl 溶液の量を調整した。そして、凍結融解サイクルを 20 サイクル与えた。1 サイクルは 24 時間からなり、 $-18^{\circ}\text{C}$  の冷凍庫に 12 時間静置する凍結サイクルと  $20^{\circ}\text{C}$  の室内に 12 時間静置する融解サイクルから構成される。スケーリングによるコンクリート試料の劣化状況の例を図-4.13 に示す。

スケーリング進行の評価として、質量残存率を基本的に 5, 10, 15, 20 サイクル終了時に測定した。ただし毎サイクル後、試料の様子を目視確認し、前回のサイクルから著しいスケーリングの進行があった場合には、前記のサイクル時に限らず質量残存率測定を実施した。コンクリート供試体の質量残存率の定義を以下に示す。

$$\text{質量残存率} = m_x/m_0 \quad (4.3)$$

ここで、 $m_x$  は  $x$  サイクル終了時の残存質量であり、手で軽く触れて容易にはく離する部分を取り除いた残存部分の質量とした。 $m_0$  は凍結融解サイクル開始直前に測定した供試体質量である。そして、20 サイクル終了後、スケーリング抵抗性の定量的な指標として、式で表される SDI (スケーリング抵抗性指標<sup>[13])</sup> を算出した。

$$SDI = P \times \frac{N}{M} \quad (4.4)$$

ここで、 $M$  は試験終了時のサイクル数 (本試験では 20) である (図-4.14(a), (b))。  $N$  は、 $M$  サイクル時の質量残存率が 60% を下回っている場合には、60% を下回った直後のサイクル数 (図-4.14 (a))、 $M$  サイクル時の質量残存率が 60% 以上である場合には  $M$  となる (図-4.14 (b))。  $P$  は  $N$  サイクル終了時の質量残存率である (図-4.14 (a), (b))。

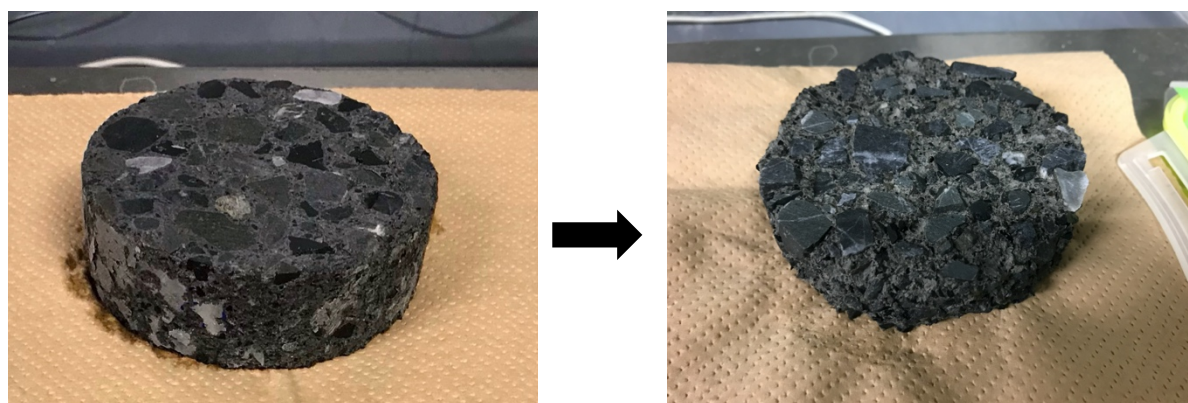
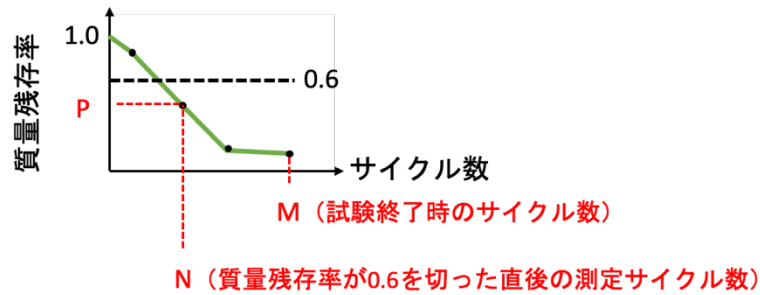
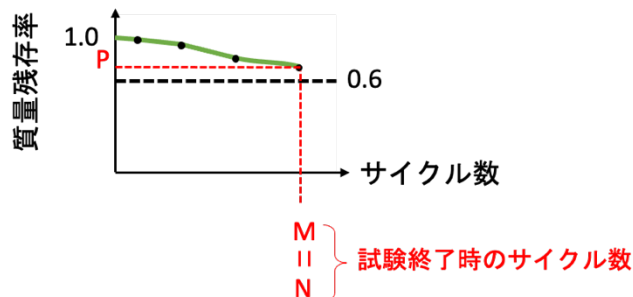


図-4.13 コンクリート試料のスケーリング劣化状況



(a) 最終サイクルでの質量残存率が 0.6 未満の場合



(b) 最終サイクルでの質量残存率が 0.6 以上の場合

図-4.14 SDI の算出方法の概要

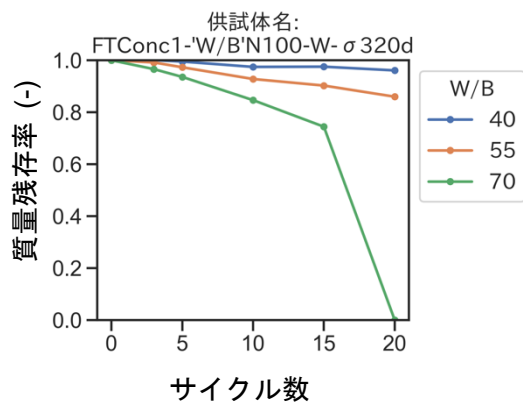
### (3) 5 mm 角試料の MIP

作製したコンクリート供試体を所定材齢まで養生した後、コンクリートの円盤状試料をジョークラッシャーとハンマーにより、5 mm 角程度に砕いた。5 mm 角試料を 1.5~2.0 g 採取して MIP 用の試料とした。この時、試料の大半を粗骨材が占めているものは取り除き、モルタル部分を試料として選別した。その後、4.2.1 節(3)と同様に、イソプロパノール浸漬、D-Dry 乾燥、MIP 測定を行い、ペースト質量あたりの圧入曲線を得た。

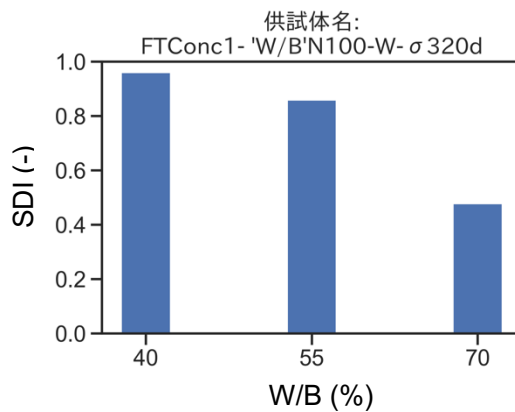
## 4.3.2 実験結果と解析

### (1) 促進スケーリング試験の結果

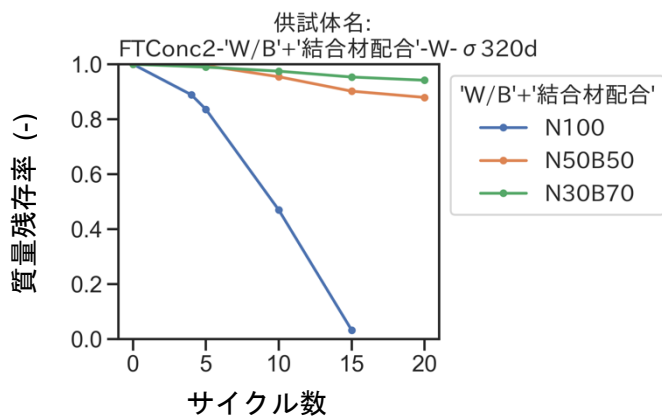
コンクリートの促進スケーリング試験の結果を図-4.15 に示す。FTConc1, FTConc3 シリーズでは、水結合材比 (W/B) が高いほど SDI が小さくなる傾向が得られた (図-4.15 (a2), (c2))。また、FTConc2 シリーズでは BFS を置換した供試体において SDI が高くなる傾向が得られた。MIP の結果を付録(1) e) に示しているが、FTConc2 シリーズの 3 試料では、FTConc2-50N100-W-σ67d, FTConc2-50N50B50-W-σ67d, FTConc2-50N30B70-W-σ67d の順に総空隙率が 0.21, 0.14, 0.16 (ml/ml of paste) であり、BFS 不使用の FTConc2-50N100-W-σ67d が他の 2 つの BFS 置換試料と比べて空隙率が高くなっていた。FTConc2-50N100-W-σ67d では、空隙率が高いことで水や氷の連結ネットワークが形成されやすく、凍結に伴い生じる応力が大きくなった結果、SDI が小さくなったものと考えられる。



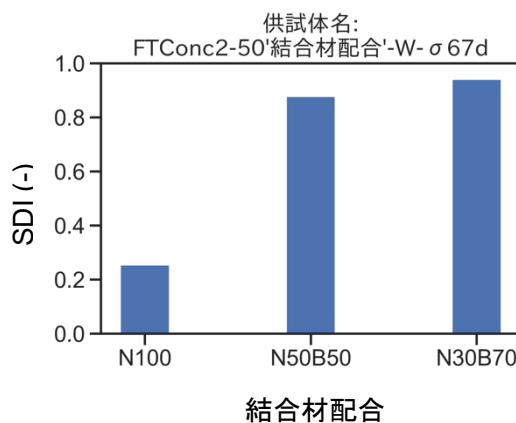
(a1) FTConc1 シリーズの  
質量残存率の変化



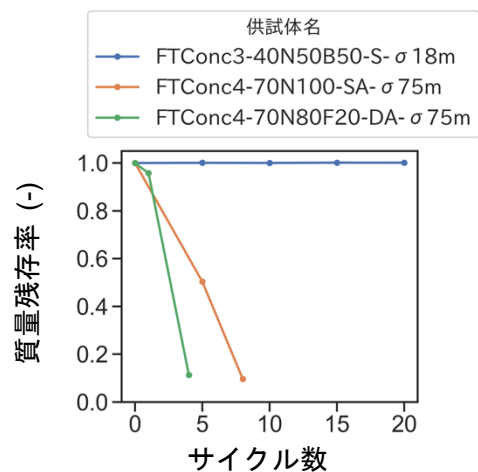
(a2) FTConc1 シリーズの SDI



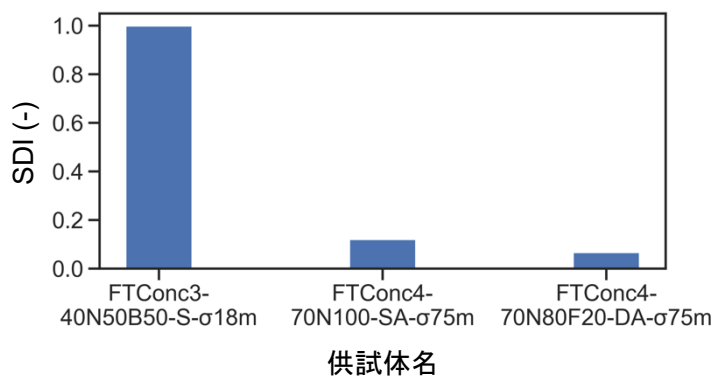
(b1) FTConc2 シリーズの  
質量残存率の変化



(b2) FTConc2 シリーズの SDI



(c1) FTConc3, FTConc4 シリーズ  
の質量残存率の変化



(c2) FTConc3, FTConc4 シリーズの  
SDI

図-4.15 コンクリート供試体のスケーリング試験の結果



## (2) 5 mm 角試料による MIP と IA-MIP の実施

MIP により得られた圧入曲線に対し、IA-MIP を実施した。個別の供試体の圧入曲線、IA-MIP の解析条件、IA-MIP で推定した実際の空隙径分布 (APSD-IAMIP) については付録(1)e) に示す。

### 4.3.3 スケーリング抵抗性に支配的な空隙情報の評価

#### (1) スケーリング抵抗性に支配的な空隙範囲の評価方法

5 mm 角試料を対象にして IA-MIP で求めた実際の空隙径分布に基づいて、SDI に支配的な空隙範囲を求めた。比較のために、圧入曲線に基づいて同じ整理をした場合に、支配的な空隙範囲がどのように変わるかを確認した。例として、図-4.16 には、FTConc シリーズの 5 mm 角試料で評価した実際の空隙径分布における 10~8000 nm の空隙量と SDI の比較を示す。例えば凍結融解の耐久性指標 (DI) と連行空気量は、連行空気量がある閾値を超えると急激に DI が低下するという整理がなされる<sup>[14]</sup>。本研究で空隙量と SDI の関係を見た場合にも、ある空隙量を超えると SDI が低下し始める傾向が見られた。そこで、図-4.16 中および以下の式(4.5) に示したような、区間空隙量の閾値以下の時は一定の SDI であり、閾値を超えると SDI が低下する関数で SDI の実験値を近似し、その際の決定係数 ( $R^2$ ) の大小でその区間空隙量が SDI に対して支配的であるかを判断した。

$$y = \begin{cases} y_1 = A & | x < X \\ y_2 = C \cdot \exp(-Bx) & | x \geq X, C = A \exp(BX) \end{cases} \quad (4.5)$$

ここで、 $A, B, C, X$  は定数、 $y, y_1, y_2$  は SDI の推定値 (-)、 $x$  は区間空隙量 (ml/g) である。関数  $y_2$  が関数  $y_1$  と連続するように、 $C = A \exp(BX)$  とした。 $A, B, X$  はエクセルのソルバー機能で、SDI の実測値と推定値の誤差二乗和を最小にする条件でフィッティングを行なって求めた。

区間空隙量を計算するための空隙の範囲の区切りは、10 を底とする対数のスケールにおいて各区間の幅が概ね等しくなるように、直径 10 (nm)、30, 100, 300, 1000, 3000, 8000 とした。

なお、SDI が低下し始める空隙量の閾値の物理的意味については 4.3.3 節(3)で考察を行った。

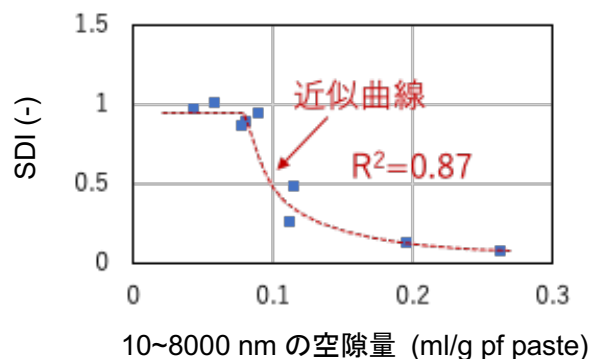


図-4.16 FTConc シリーズの 5 mm 角試料で評価した実際の空隙径分布における  
10~8000 nm の空隙量と SDI の比較



## (2) スケーリング抵抗性に支配的な空隙範囲の評価結果

図-4.17 には、FTConc シリーズの 5 mm 角試料で評価した圧入曲線と実際の空隙径分布における各区間空隙量と SDI の決定係数をヒートマップで示す。縦軸に空隙直径の上限、横軸が空隙直径の下限を取っており、各セルの色が区間空隙量と SDI の決定係数に対応している。黒い部分は上限空隙径が下限空隙径よりも小さく、無効の範囲である。

まず、圧入曲線に基づいた評価 (a) で、範囲が広い右上側の領域で決定係数が 0.8 以上となっている。これは、総空隙量が強度に支配的であることを示しており、圧入曲線に基づいてスケーリング抵抗性を整理した Wieloch<sup>[15]</sup>の結果と一致する。この傾向は実際の空隙径分布に基づいた評価 (b) でも概ね同様であった。

次に、圧入曲線に基づいた評価 (a) で、グラフ対角線上の個別の空隙径範囲 (10~30 nm, 30~100 nm, ..., 3000~8000 nm) において、決定係数が 0.6 以上の領域に着目する。3000~8000 nm の領域、および 100nm 以下の領域を除き、決定係数が 0.6 以上となっていることから、100~3000 nm の範囲の空隙がスケーリング抵抗性と関係があることを意味する。これは圧入曲線に基づいてスケーリング抵抗性を整理した Wieloch<sup>[15]</sup>が 300~2500 nm の区間空隙量がスケーリング抵抗性に相関があると述べている結果と概ね同様であった。一方で、実際の空隙径分布に基づいた評価 (b) で、グラフ対角線上の個別の空隙径範囲 (10~30 nm, 30~100 nm, ..., 3000~8000 nm) に着目すると、3000~8000 nm の範囲、および 10~30 nm, 30~100 nm の範囲の区間空隙量もスケーリング抵抗性との決定係数が 0.6 以上となっており、実際の空隙径分布に基づく、この範囲の空隙もスケーリング抵抗性に寄与していると評価された。圧入曲線での評価と違いが見られた原因として、圧入曲線の場合には、空隙径分布が Ink bottle 効果によって微小側に偏った影響により、3000~8000 nm の空隙量や 100 nm 以下の空隙量が適切に評価されていなかったことが考えられる。

以上のように、耐凍害性に支配的な空隙径範囲を圧入曲線に基づいて評価した場合、実際の空隙径分布に基づいて評価した場合では、決定係数が 0.8 以上の強い相関を示す範囲については、両者とも空隙径

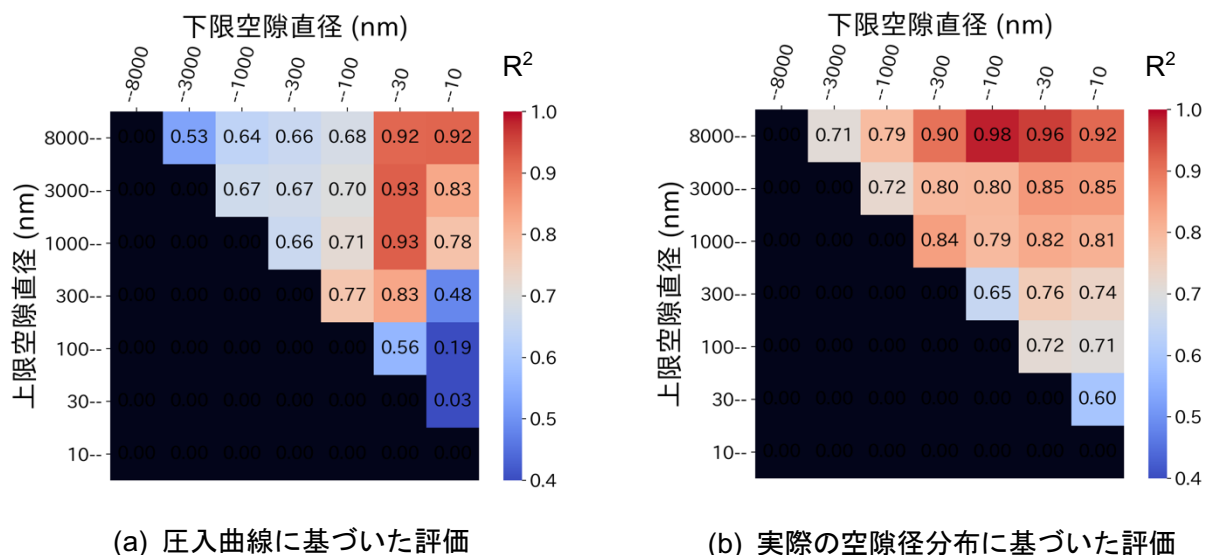


図-4.17 FTConc シリーズの 5 mm 角試料で評価した圧入曲線と実際の空隙径分布における各区間空隙量と SDI の決定係数

範囲を広くとった場合であった。一方で、決定係数が 0.6 以上の中程度の相関を示す範囲については、圧入曲線に基づいた評価では決定係数 0.6 以上の相関が見られなかった 3000 nm 以上と 100 nm 以下の範囲でも、実際の空隙径分布では決定係数 0.6 以上の相関が見られ、圧入曲線に基づく評価では、Ink bottle 効果によって空隙径分布の 3000 nm 以上と 100 nm 以下の範囲の空隙と耐凍害性の関係を正しく評価できていない可能性が示された。

### (3) 同じ範囲の区間空隙量と SDI の定量的関係

4.2.3 節(3)と同様に、一般的に用いられる 2.5 mm から 10 mm の試料寸法の範囲において、圧入曲線の同じ範囲の区間空隙量と SDI の定量的な関係に違いが見られるかを検討した。図-4.18 には、シミュレーションで求めた 2.5 mm 各試料の圧入曲線および 10 mm 角試料の圧入曲線の 30~8000 nm の空隙量と SDI の関係を示した。30~8000 nm という範囲は、5 mm 角試料の圧入曲線と実際の空隙径分布に基づいて SDI に対して支配的な空隙径範囲を調べた図-4.17 において、両者に共通して決定係数が高かった範囲である。図-4.18 より、10 mm 角試料に基づいて評価した場合は、2.5 mm 角試料に基づいて評価した場合と比べて空隙量と SDI の関係が空隙量の小さい側に位置している。これは、4.2.3 節(3)の場合と同様に、10 mm 角試料では Ink bottle 効果の影響により、粗大な空隙の量が過小評価されるためである。

ここで、SDI が急減し始める空隙量を臨界空隙量と呼ぶこととし、10 mm 角試料に基づいて評価した場合と 2.5 mm 角試料に基づいて評価した場合の臨界空隙量の違いを確認する。図-4.18 中には式(4.5)による近似曲線も示している。臨界空隙量は式(4.5)における  $X$  に相当し、2.5 mm 角試料に対しては、 $X=0.035$  (ml/g of paste)、10 mm 角試料に対しては、 $X=0.06$  (ml/g of paste) であり、約 1.7 倍の違いが見られた。

以上のように、SDI（スケール抵抗性指標）と空隙量の関係についても、一般的に使用される試料寸法の範囲内で、Ink bottle 効果のために空隙量と SDI の関係に差が生じることが起こりうるということが示された。

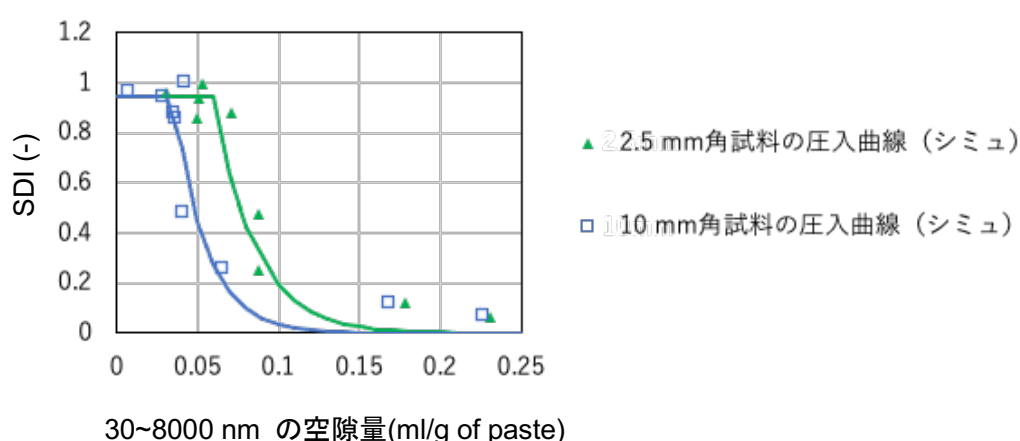


図-4.18 30~8000 nm の空隙量と SDI の関係 (2.5, 10 mm 角試料の圧入曲線に基づいて)

#### (4) SDI に対する臨界空隙量について

図-4.16 や図-4.18 に見られるように、SDI と空隙量の関係においては、ある空隙量を超えると SDI が急減する「臨界空隙量」が存在する。この臨界空隙量の物理的意味について考察する。図-4.19 は本研究で行なった MIP で評価できる空隙径範囲の総空隙量に相当する 10~8000 nm の空隙量と SDI の関係を比較したものである。総空隙量に相当する範囲の空隙量は実際の空隙径分布と圧入曲線と同じであるが、図-4.19 では 5 mm 角試料の圧入曲線における 10~8000 nm の空隙量を取っている。この空隙径範囲は、5 mm 角試料の圧入曲線に基づいて SDI に対して支配的な空隙径範囲を調べた図-4.17(a)において、決定係数 0.9 を超える強い相関が見られた範囲である。また、横軸の空隙量は、ここではセメントペースト体積あたりの空隙量としている。図-4.19 において、SDI が急減する部分に位置するデータは多くないものの、得られているデータから判断すると臨界空隙量は 0.16~0.19 程度である（赤塗り部）。Gagne et al.<sup>[16]</sup> は、空隙の連結性を反映する指標である Sorptivity とスケーリング試験におけるスケーリング量との相関を報告している。その結果を受けて、スケーリング劣化は、毛細管空隙中の水が凍結することにより硬化体組織が損傷する現象であるから、空隙の連結性が高いほど損傷の影響範囲が大きくなり、スケーリング抵抗性が低くなると考察している。一方、Bentz and Garboczi<sup>[17]</sup> は硬化セメントペーストを対象に数値解析を実施し、総空隙率が 0.18 程度でパーコレーション、すなわち硬化体全体を貫通する空隙のネットワークが形成された状態になることを報告している。また、酒井・岸<sup>[1]</sup> は、ペースト体積の 0.16 に相当する量空隙によってパーコレーションが生じることを仮定することで、セメント硬化体の閾細孔径をよく評価できることを報告している。このように、硬化体全体を貫通する空隙のネットワークが形成されうるのは、総空隙率が 0.16~0.18 以上のときであるとされる。

以上を踏まえると、図-4.19 において、総空隙率に相当する 10~8000 nm の空隙量が臨界空隙量（0.16~0.19）を境に SDI が急減しているという現象に関して、空隙量が臨界空隙量以下である時は、硬化体全体を貫通する連続的な空隙のネットワークが形成されず、水の凍結による硬化体組織の損傷の影響が局所的であったために SDI が高くなる一方で、空隙量が臨界空隙量より大きい時は、硬化体全体を貫通する連続的な空隙のネットワークが形成され、損傷の影響範囲や発生応力が大きくなった結果、SDI が低くなったものと考察される。

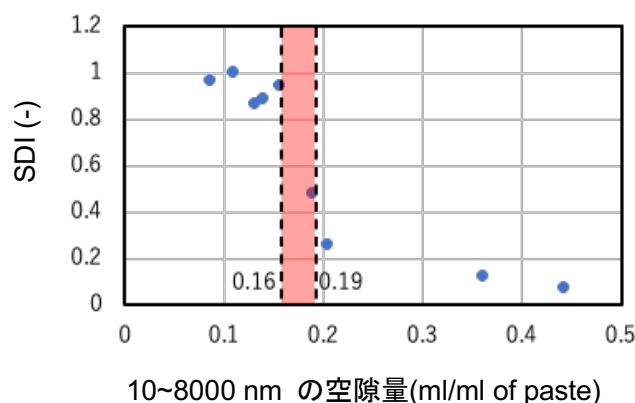


図-4.19 5 mm 角試料の圧入曲線における 10~8000 nm の空隙量と SDI の関係

#### 4.4 ドリル掘削粉による圧縮強度/スケーリング抵抗性評価

次に、4.2 節や 4.3 節の検討の中で、圧縮強度、スケーリング抵抗性の両性能に対し、1000 nm 以下の領域でも空隙量との相関が見られた結果に着目した (下に図-4.9 を再掲)。

粉末状試料での MIP 測定を行った Bager et al. <sup>[18]</sup> は、粉末状試料の場合、粒子間の隙間の影響によって、粗大な空隙径範囲の圧入曲線の情報は有効に評価できないが、粒子間の隙間の影響のない微小な範囲においては、圧入曲線で得られる情報が有効であることを報告している。Bager et al. <sup>[18]</sup> は粒子間の隙間の影響のない微小な範囲として 75 nm 以下を設定しているが、本研究の中で粉末粒子の粒度分布情報を基に隙間の存在範囲を計算したところ、500 nm 以下の部分では隙間の影響は少なくなることが見込まれた (詳細は 4.4.3 節(4)で後述する)。また、Bager et al. <sup>[18]</sup> も指摘しているように、試料寸法が小さいほど、Ink bottle 効果の影響は小さく、測定される圧入強線は実際の空隙径分布に近くなる (次頁に図-4.11 を再掲したが 5 mm 角試料の圧入曲線は 10 mm 角試料の圧入曲線よりも IA-MIP で推定した実際の空隙径分布に近くなっている)。つまり、粉末試料の圧入曲線は、隙間の影響の少ない範囲では、5 mm 角試料の圧入曲線と実際の空隙径分布の間に位置すると考えられる。したがって、隙間の影響の少ない範囲において、5 mm 角試料の圧入曲線、実際の空隙径分布の双方で圧縮強度やスケーリング抵抗性と相関が高い空隙径の範囲があれば、その空隙径の範囲では、粉末試料の圧入曲線で評価した場合にも、圧縮強度やスケーリング抵抗性と相関が高くなることが予想される。そこで前述の、1000 nm 以下の領域でも空隙量との相関が見られた結果と併せて考慮して、粉末試料による MIP であっても微小な空隙径範囲の空隙量から圧縮強度やスケーリング抵抗性を評価できるのではという着想に至った。

ここで、粉末試料としてはドリル掘削粉を想定している。5.3.1 節では、直径 1 mm のドリルでも 3 cm 程度の深さまでコンクリートを掘削可能であることを確認している。図-4.20 には、コンクリートにあけた 1 mm の掘削孔と 100 mm のコア孔を参考として示した。直径 1 mm の孔で採取した粉末から圧縮強度やスケーリング抵抗性を評価できれば、重要構造物など最小限の損傷で性能を評価したい場合に実施可能な、新たな微破壊評価手法として活用できる。

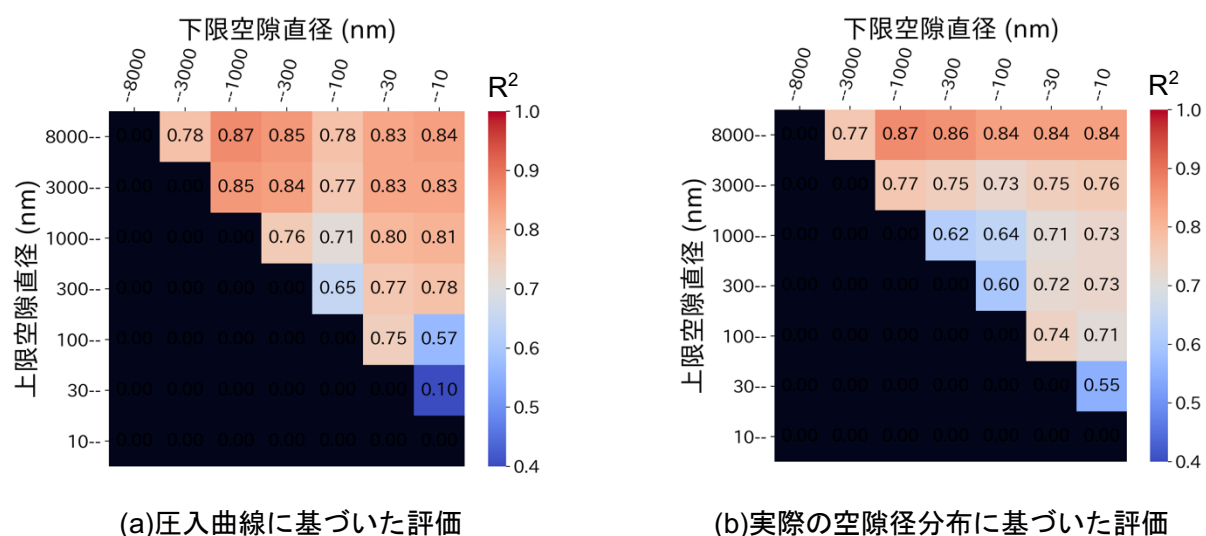


図-4.9 (再掲) STConc シリーズの 5 mm 角試料で評価した圧入曲線と実際の空隙径分布における各区間空隙量と圧縮強度の決定係数

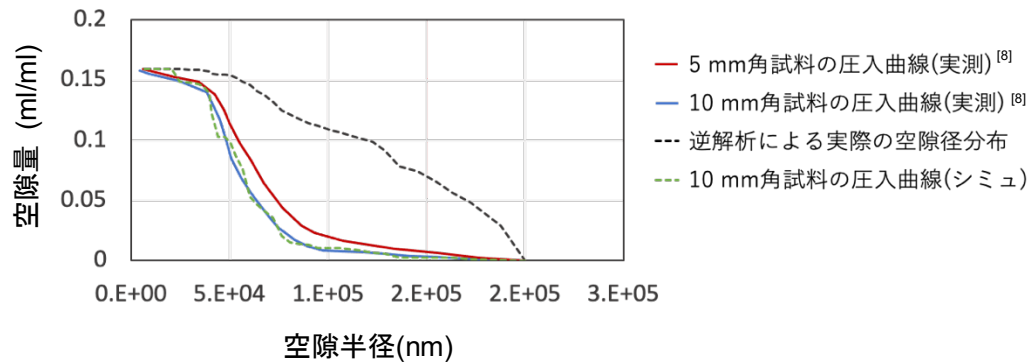


図-4.11 (再掲) 10 mm 角試料の圧入曲線の実測値と推定値の比較

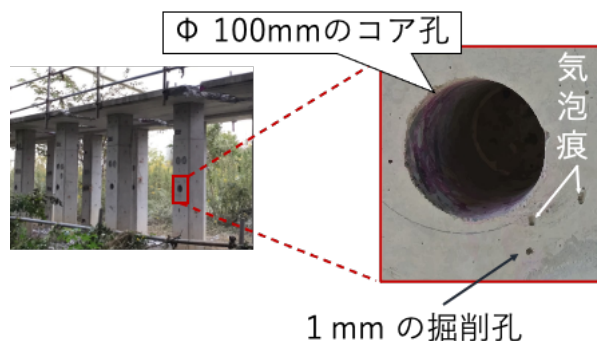


図-4.20 コンクリートにあけた 1 mm の掘削孔と 100 mm のコア孔の比較

以下では、圧縮強度やスケーリング抵抗性に関する既存の評価手法をレビューした後、ドリル掘削による性能評価について述べる。

#### 4.4.1 コンクリートの圧縮強度と評価方法の現状

コンクリート構造物を構成するコンクリート（構造体コンクリート）の圧縮強度は、構造物の安全性を把握するために不可欠な材料情報であるため竣工時や、構造物に変状が生じた場合、荷重作用条件を変更する場合などに検査が求められる<sup>[19]</sup>。構造体コンクリートの圧縮強度は JIS A 1107 ; 2012 や ISO 1920-11 ; 2013 に規定されるように、構造物から直径 7.5 cm~10 cm のコア供試体を数本採取し、圧縮強度試験を行うことで測定される。しかし、コア供試体採取のためには、重さ十数キロのコアドリルの運搬や、足場の設置等の作業に大きな労力がかかる<sup>[19]</sup>。さらに、構造物に与える損傷も小さくない<sup>[19], [20]</sup>。特に高強度コンクリートを使用した超高層建築物や歴史的な重要建造物の場合は、残存耐力や Authenticity（真正性）の保存の観点から評価において建築物への損傷を可能な限り抑えることが求められるため<sup>[21]-[23]</sup>、コア供試体を採取できない場合がある。このような背景から、損傷を抑えた圧縮強度の推定方法がいくつか検討されている。まず、非破壊試験として、反発硬度や超音波伝播時間に基づく構造体コンクリートの圧縮強度推定方法が検討されているが、これらの測定値はいずれも、表面含水率や、骨材や鉄筋との位置関係などの実験条件の影響を受けて変化することが知られており<sup>[19], [21], [24]</sup>、その影響の補正は未だ困難である。また、評価自体は非破壊であるものの、コンクリート表面に仕上げ材がある場合は、それを除去する



必要があるため (NDIS 2426; 2014: JIS A 1155; 2012), 外装として仕上げ材を施した重要建造物の場合には実施できない。一方で、微破壊試験としては、直径数 cm の小径コア供試体の圧縮強度に基づいた構造体コンクリートの圧縮強度推定方法が提案されているが、コア寸法が小さいが故に、供試体内での粗骨材配置に起因する測定強度のばらつきが大きいことや、評価対象とするコンクリートの強度が小さい場合にはそもそもコア採取が不可能といった問題がある<sup>[22], [25]</sup>。また、重要建造物の評価ではさらに損傷を抑制することが望ましい。

そこで本研究では、最小限の損傷での圧縮強度推定方法として、微小なドリルによるドリル掘削粉の分析に基づくアプローチが有効であるかを検討した。第5章で確認するようにコンクリートの削孔作業自体は、直径 1 mm のドリルで可能であることを確認しているため、ドリル掘削粉による評価は損傷の抑制という面では、既存の微破壊試験よりも優れていると言える。また、多孔質材料であるコンクリートの圧縮強度は、空隙構造に強く依存していることがこれまで多くの研究<sup>[2], [5], [26]–[30]</sup>によって確認されているため、ドリル掘削粉から空隙情報を評価できれば、強度を推定可能であると考えられる。

なお、高強度コンクリートなど特殊なコンクリートでは圧縮強度はペースト部分の空隙構造の他にも、骨材物性の影響が大きくなることが知られている<sup>[31]</sup>が、本研究ではまず基礎的な段階として、ペースト部分の空隙空隙が圧縮強度に支配的となる普通コンクリートを対象に検討を行った。

#### 4.4.2 コンクリートの耐凍結融解性と評価方法の現状

コンクリートのスケーリングは凍結融解の繰り返しによって引き起こされる劣化である<sup>[32], [33]</sup>。これまで、スケーリングについて多くの研究が進められており、例えばコンクリートの水セメント比 (W/C) が低いほど、また、連行独立空気泡が多いほど、あるいは空隙構造が緻密なほどスケーリング抵抗性が高いことなどが知られている<sup>[13], [32]–[39]</sup>。

スケーリング劣化が予測される凍害環境での新設建造物の設計においては、上記のような知見を考慮することが重要である<sup>[40]</sup>。しかし、実際に施工されるコンクリートでは、打込時のポンプ圧送や振動締固めによるスランプ、空気量の増減<sup>[41], [42]</sup>や材料分離を始めとする種々の要因によって品質が変化し得る。設計段階における予測だけではなく、竣工直後や供用中の各段階で評価を実施し、測定データに基づいて建造物のスケーリング抵抗性を把握し、潜在リスクを確実に認識することは、将来的に予防保全的な維持管理のフェーズへと移行していくために必要である。

さらに、既設建造物においても、近年になってスケーリング劣化が顕在化する例<sup>[43]–[45]</sup>が散見されている。その背景として、1991年に「スパイクタイヤ粉じんの発生の防止に関する法律」が制定されて以来、凍結防止剤の使用量が年々増大していることが挙げられる<sup>[43]–[46]</sup>。凍結防止剤は、スケーリング劣化を助長する因子であるとされており<sup>[32], [38], [39]</sup>、実際に東北地方で発生したスケーリング<sup>[45]</sup>や表面剥離<sup>[47]</sup>に凍結防止剤散布量が有意に影響していると報告されている。凍結防止剤使用量の増加傾向を鑑みると、これまで健全とされてきた建造物にスケーリング劣化が発生するリスクは今後も継続していくものと考えられる。このような状況を踏まえると、維持管理・補修計画の見直しが想定され、スケーリング抵抗性の効率的な評価方法確立の重要性が高まっていると言える。

スケーリング抵抗性を評価するための試験規準としては ASTM C672 や RIREM CDF, JIS A 1148A 等が代表的であるが、これらの試験は、いずれも数ヶ月を要し<sup>[48]</sup>、さらに、既設建造物を対象に上記試験を実施する場合には、試験試料として建造物からコアサンプルを採取する必要があるが、その作業には重

さ十数キロのコアドリルの運搬や、足場の設置等の大きな労力がかかる<sup>[19]</sup>。また、直径 10 cm 程度のコア採取孔が構造物に与える美観上・構造上の損傷も小さくなく<sup>[19], [20]</sup>、歴史的な重要構造物の場合は、Authenticity (真正性) の保存や残存耐力の観点から評価において建築物への損傷を可能な限り抑えることが求められるため<sup>[21]-[23], [49]</sup>、コア供試体を採取できない場合がある。したがって、実構造物を対象とした評価方法として、より短時間、より少ない労力で実施でき、かつ構造物への損傷を最小限に抑えた方法が望まれる。

スケーリング抵抗性は空隙構造と関係する<sup>[15], [41], [50]-[53]</sup>ことに着目し、本研究では、より短期間で実施可能かつ、構造物への損傷を最小限に抑えた既設構造物のスケーリング抵抗性評価方法として、ドリル掘削粉の空隙の情報からスケーリング抵抗性を評価する方法を検討した。

#### 4.4.3 実験概要

##### (1) 評価対象のコンクリート供試体

4.2 節、4.3 節で作製した STConc シリーズの供試体、FTConc シリーズの供試体からドリル掘削粉を採取し、以下の手順により MIP を実施した。

##### (2) ドリル掘削粉の MIP

4.2 節、4.3 節で MIP 試料採取用として作製したコンクリート供試体を所定材齢まで養生した後、ドリルで掘削粉を採取した。STConc1 シリーズについては、圧縮試験用のコアサンプルを採取した付近を直径 4 mm のドリルで深さ 1 cm まで穿孔し、掘削粉を採取した。STConc2 シリーズの円柱供試体と FTConc シリーズの円盤状試料については、供試体側面に深さ 1 cm の穴を複数穿孔して、掘削粉を採取した。ドリルによる掘削作業、および掘削粉の採取は直径 1 mm 以下のドリルでも実施可能であったが、今回は作業時間短縮のため直径 4 mm のドリルを使用した。

全てのシリーズについて、採取したドリル掘削粉は  $2.5 \pm 0.5$  g である。採取した試料は、セメントペースト分と骨材分の偏在を最小限にするために、よくかき混ぜた。その後、水和停止のためにイソプロパノールに掘削粉を浸漬し、24 時間以上静置した。その後、D-dry 乾燥を 24 時間与え、水銀圧入試験を実施した。空隙構造測定には、AntonPaar 社製の水銀圧入ポロシメトリー POREMASTER-60-GT を使用した。水銀と硬化体の接触角は  $140^\circ$ 、水銀の表面張力は 480 N/m とした。

測定に使用した試料の量は 0.3 g から 0.5 g である。測定空隙範囲は直径 10 nm から 8000 nm である。粉末が機器に吸入されるのを防ぐために、粉末試料を図-4.21 のようなゼラチン製カプセルに入れた状態で MIP を行った。カプセル頭部には直径 1 mm 程度の孔を複数あけており、水銀はカプセル内部に侵入できるようになっている。

ここで測定された掘削粉に対する圧入量 (ml) を、4.4.3 節(3)で求められる掘削粉中のペースト分の質量 (g) で除すことにより、ペースト質量あたりの圧入曲線を得た。

##### (3) 加熱処理および酸溶解処理によるペースト分質量の決定

5 mm 角試料の場合には、配合割合から試料中のペースト分の体積や質量を決定した。微小なドリルによる掘削粉の場合には、掘削粉中に含まれる骨材由来の粉末、ペースト由来の粉末の割合は、掘削位置に存在する骨材やペーストの割合によって大きく変化する可能性がある。そこで、以下の加熱処理および



図-4.21 粉末 MIP 用カプセルと測定用ステム

酸溶解処理（以降では加熱・酸処理と呼ぶ）によって掘削粉中に含まれるペースト分の質量を求めた。なお、本プロセスで使用した掘削粉試料は MIP 用の掘削粉試料と同一の供試体から採取した掘削粉ではあるが、MIP 用の試料と同じものではない。しかし、採取時に掘削粉を十分かき混ぜているため、加熱・酸処理で求められたペースト分と骨材分の割合が、MIP 用の掘削粉試料でも成り立つと仮定している。

加熱・酸処理から掘削粉中のペースト分の質量を求める流れを図-4.22 に示す。まず、密閉デシケータ内に保存した掘削粉試料約 0.5 g を 105 °C で 24 時間加熱した (State 1)。M1 は State 1 での試料質量である。次に、State 1 を経た試料を 900 °C で 30 分間加熱した (State 2)。M2 は State 2 での試料質量である。そして、State 2 を経た試料を、HCl(1+100)溶液に投入し 20 分間攪拌した。HCl 溶液の量は、250 mL × M2 (g) とした。その後、不溶残分をろ過により回収し、900 °C で 30 分間加熱した (State 3)。M3 は State 3 での試料質量である。 $m_{cp}X$ 、 $m_{ag}X$  はそれぞれ、State  $X$  ( $X=1,2,3$ ) での掘削粉中のペースト分の質量、骨材分の質量を表す。図-4.22 では、異なる State 間での質量変化の要因を緑色の文字で示している。

図-4.22 より、 $m_{cp}X$ 、 $m_{ag}X$  ( $X=1,2,3$ ) について、以下の式が成り立つ。

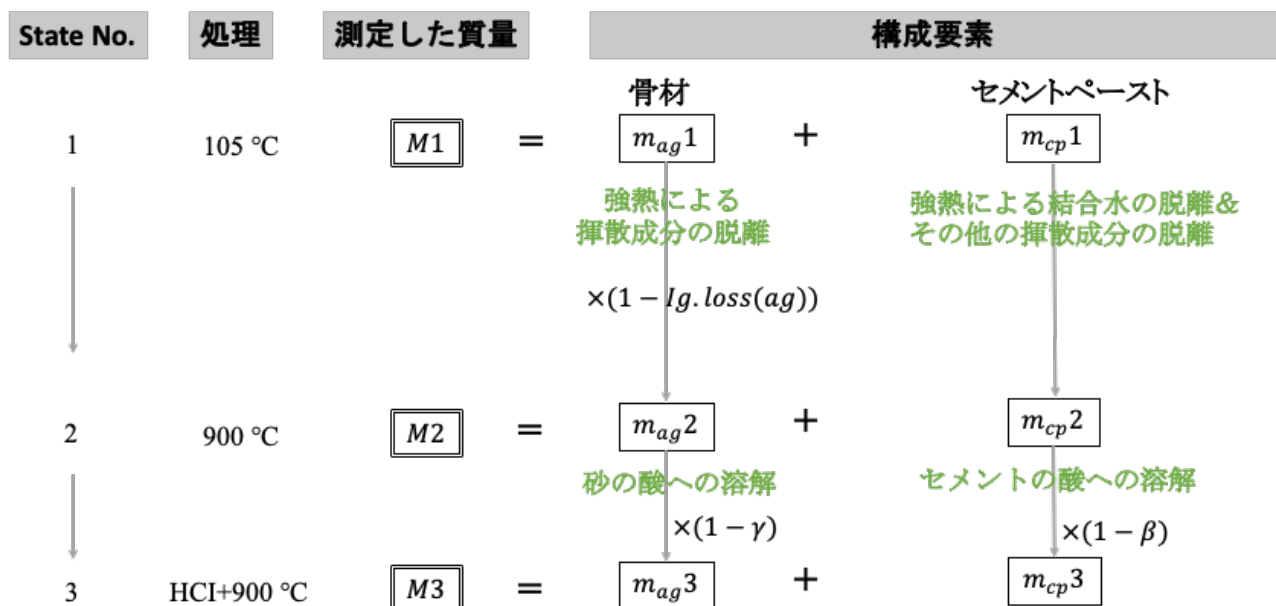


図-4.22 加熱処理および酸溶解処理の流れと質量変化の概要



$$m_{cp}1 + m_{ag}1 = M1 \quad (4.6)$$

$$m_{cp}2 + m_{ag}2 = M2 \quad (4.7)$$

$$m_{cp}3 + m_{ag}3 = M3 \quad (4.8)$$

$$(1 - \beta)m_{cp}2 = m_{cp}3 \quad (4.9)$$

$$\beta = \sum \beta_i P_i \quad (4.10)$$

$$(1 - Ig.loss(ag)) m_{ag}1 = m_{ag}2 \quad (4.11)$$

$$(1 - \gamma) m_{ag}2 = m_{ag}3 \quad (4.12)$$

ここで、式(4.9)中の $\beta$ は酸溶解処理前後(State 2からState 3)のセメントペースト由来の粉末の質量減少率であり、式(4.10)により求める。式(4.10)中の $\beta_i$ は結合材 $i$  ( $i = \text{OPC}$  (普通ポルトランドセメント),  $\text{HC}$  (早強ポルトランドセメント),  $\text{BFS}$  (高炉スラグ微粉末),  $\text{FA}$  (フライアッシュ)) 由来の粉末の質量減少率、 $P_i$ は、結合材体積に占める結合材 $i$ の体積割合とし、配合から求めた。本章で使用した各結合材の $\beta_i$ の値は、以下の通りである： $\beta_{\text{OPC}}$ ; 0.89,  $\beta_{\text{HA}}$ ; 0.90,  $\beta_{\text{BFS}}$ ; 0.96,  $\beta_{\text{FA}}$ ; 0.04.  $\beta_{\text{OPC}}$ と $\beta_{\text{HC}}$ については、予備試験として結合材を  $\text{OPC}$  単味、 $\text{HC}$  単味としたセメントペースト供試体を作製し、粉末にして酸溶解処理を行った前後の質量減少率として求めた。また、 $\beta_{\text{BFS}}$ については、 $P_{\text{OPC}} = 0.5, P_{\text{BFS}} = 0.5$ としたセメントペースト供試体を作製し、粉末にして酸溶解処理を行って $\beta$ を求め、既知の $\beta_{\text{OPC}}$ を式(4.10)に代入して決定した。 $\beta_{\text{FA}}$ も $\beta_{\text{BFS}}$ と同様にして決定した。

式(4.11)中の $Ig.loss(ag)$ は骨材由来の粉末の強熱減量である。細骨材単体および粗骨材単体をディスクミルで砕いた粉末を50%ずつ混合した粉末に対し、強熱減量を事前に測定し、 $Ig.loss(ag)$ を0.023と決定した。式(4.12)中の $\gamma$ は酸溶解処理前後の細骨材由来の粉末の質量減少率である。細骨材単体および粗骨材単体をディスクミルで砕いた粉末を50%ずつ混合した粉末の酸溶解処理を事前に実施し $\gamma$ を0.054と決定した。

これらの式(4.6)から式(4.12)を適宜連立することにより、 $m_{cp}1$ ,  $m_{ag}1$ ,  $m_{cp}2$ ,  $m_{ag}2$ ,  $m_{cp}3$ ,  $m_{ag}3$ が求められ、掘削粉中のペースト分の質量割合を $m_{cp}1/M1$ として決定した。

本研究で加熱・酸処理に使用した試料量は0.5 gであった。コンクリートの配合推定に関するセメント協会法<sup>[54]</sup>では、1.0 gの粉末試料を用いて本研究と同様の塩酸処理及び1000℃加熱をすることにより、試料中の骨材由来成分を同定する手順が規定されている。この方法によるコンクリート中のセメント割合推定精度は±10%の精度である。0.5 gと1.0 gの試料量の差に関連した誤差を把握するために以下の検討を実施した。水セメント比0.40で、1年3か月水中養生を施したセメントペースト供試体からドリル掘削粉を採取し、また、本研究で使用したのと同じ細骨材をディスクミルで粉末状に粉碎し、セメント

表-4.7 標準混合粉中のペースト粉と細骨材分の割合

合計質量	目標質量構成割合	各粉の質量
	ペースト粉：細骨材粉	ペースト粉：細骨材粉
1.0 g	20%：80%	0.2 g：0.8 g
	50%：50%	0.5 g：0.5 g
	80%：20%	0.8 g：0.2 g
0.5 g	20%：80%	0.1 g：0.4 g
	50%：50%	0.25 g：0.25 g
	80%：20%	0.4 g：0.1 g

ペースト単体の粉末と細骨材単体の粉末を用意した。両者を混ぜ合わせることでペースト粉と細骨材粉の構成割合が既知の標準混合粉を作製した。

標準混合粉作製条件を表-4.7に示す。合計質量は1.0 gと0.5 gの2水準、混合粉中のペースト粉と細骨材粉の目標質量構成割合は20%：80%、50%：50%、80%：20%の3水準とした。表-4.7中には目標質量構成割合を達成するためのペースト粉と細骨材粉の質量も併せて示している。表-4.7中の質量 $\pm 0.01$  gとなるように、1 mgまで秤量可能なはかりでペースト粉と細骨材粉をはかり取り、よく混ぜ合わせることで標準混合粉とした。この時秤量したペースト粉、細骨材粉の質量を、混合粉中での各粉の質量の実測値として記録した。標準混合粉は各条件につき3試料作製した。この標準混合粉に対し、加熱・酸処理を実施し、試料中のペースト粉の質量の推定値を算出した。

図-4.23に合計1 gおよび合計0.5 gの標準混合粉に対するペースト粉質量の実測値と推定値の比較を

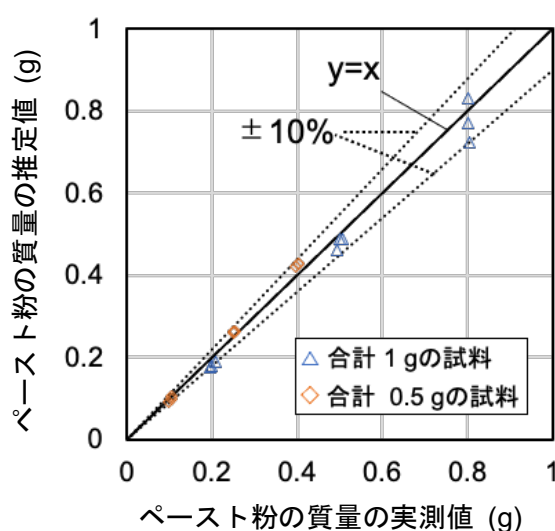


図-4.23 標準混合粉の構成割合推定の精度

示す。図-4.23 より，推定精度は合計 1 g の場合も合計 0.5 g の場合も $\pm 10\%$ 以内であった。本研究とは直接関連しないが，合計 1 g でペースト質量が 0.8 g の場合に，他のケースと比較してばらつきが大きくなっている。構成割合の正確な算出には試料中の可溶成分が酸溶解処理の間に十分に溶けきることが必須となるが，このケースでは試料中のペースト粉の量が最も多いため，酸溶解処理における溶け残りに起因する誤差が大きかったことが要因として考えられる。

#### (4) ドリル掘削粉の粒度分布測定と隙間の存在範囲の概算

粉末試料同士の隙間は，試料を MIP 測定用のカプセルに詰める際の締固め具合など人為的な要因によって変化する可能性がある。したがって，供試体の圧縮強度との相関を検討する際には，試料間の隙間を含む範囲の空隙のデータは除外する必要がある。掘削粉同士の隙間として存在し得る最小のものは，図-4.24 に示したように，互いに接する 3 つの最小粒子（半径  $r^*$  とする）に囲まれた隙間である。水銀がこの隙間にちょうど圧入される際の圧力を  $p^*$  とする。円筒形の細孔を仮定する Washburn の式を採用した水銀圧入法では，この圧力  $p^*$  は，空隙半径  $r$  が次式を満足するような細孔に対する圧入圧力に相当する。

$$r = 2\sigma\cos\theta/p^* \quad (4.13)$$

ここで  $\sigma$  は水銀の表面張力， $\theta$  は水銀の接触角である。ここで，水銀が図-4.24 の隙間に圧入されるときにの圧力  $p^*$  と隙間を囲む三円の半径  $r^*$  の関係は，隙間の周長に沿って働く水銀の表面張力と隙間の全面積に働く圧力の釣り合いの条件により，次式で表現される。

$$p^* = \frac{2\pi\sigma\cos\theta}{(2\sqrt{3}-\pi)r^*} \quad (4.14)$$

式(4.13)に式(4.14)を代入することで，水銀が図-4.24 の隙間に圧入される際の圧力を，水銀圧入法で測定

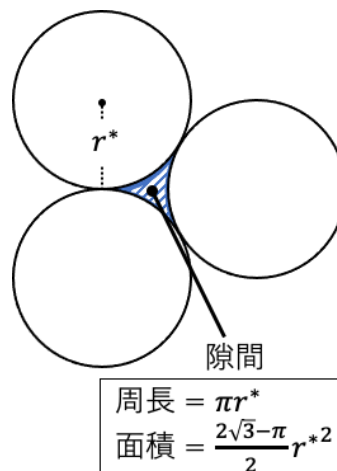


図-4.24 半径  $r^*$  の三円で囲まれた隙間

される空隙直径  $D$  に換算すると以下ようになる。

$$D = 2r = \frac{2(2\sqrt{3} - \pi)r^*}{\pi} \cong 0.21r^* = 0.11d^* \quad (4.15)$$

ここで、 $r^*$ 、 $d^*$  は粉末粒子の最小半径、最小直径である。式(4.15)に粉末粒子の最小径を代入することで、空隙として計測される隙間が空隙直径  $D$  以上の範囲に存在すると評価できる。

ドリル掘削粉の粒子のおよそのサイズを把握するために、水セメント比 0.3, 0.7 および 28 日間気中養生 (A)、28 日間水中養生 (W) のセメントペースト供試体を作製し、レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-3100; 島津製作所) を使用して粒度分布の測定を行った。測定範囲は  $0.5 \mu\text{m}$  から  $3000 \mu\text{m}$  である。図-4.25 にドリル掘削粉の粒度分布測定結果を示す。凡例中の供試体名において、ハイフンの前の P1 は、ペースト供試体であること、続く数字とアルファベットは水セメント比 (%) と養生方法を表す。また、供試体名に続く括弧中の数字は供試体の圧縮強度を表す。図-4.25 において、粒度分布曲線の立ち上がる粒子直径、すなわち最小の粒子直径は元の供試体の圧縮強度が大きく異なっても、概ね  $1.0 \mu\text{m}$  程度であることが分かる。この結果から本研究では、コンクリートのドリル掘削粉であっても、最小の粒子サイズは図-4.25 に示したものと大きく変わらないと仮定することとした。式(4.15)から圧入曲線で空隙として測定される隙間の影響が少ない範囲を求めるために、粉末粒子の最小直径  $d^*$  を、図-4.25 の粒度分布において 4 つの粒度分布いずれにおいても、 $d^*$  以上の粒子の割合が 75% 以上となるような直径 ( $=5.0 \mu\text{m}$ ) とした。 $d^* = 5.0 \mu\text{m}$  として式(4.15)より  $D$  を計算すると  $550 \text{ nm}$  となる。したがって、粒子間の隙間は圧入直径  $500 \text{ nm}$  ( $550$  から端数を除いた) 以上の範囲に多く存在しており、 $500 \text{ nm}$  以下においては隙間も存在するものの、その影響は小さく、ドリル掘削粉で評価した圧入曲線において  $500 \text{ nm}$  以下が硬化体の空隙情報として有効であると仮定して以降の検討を進めた。

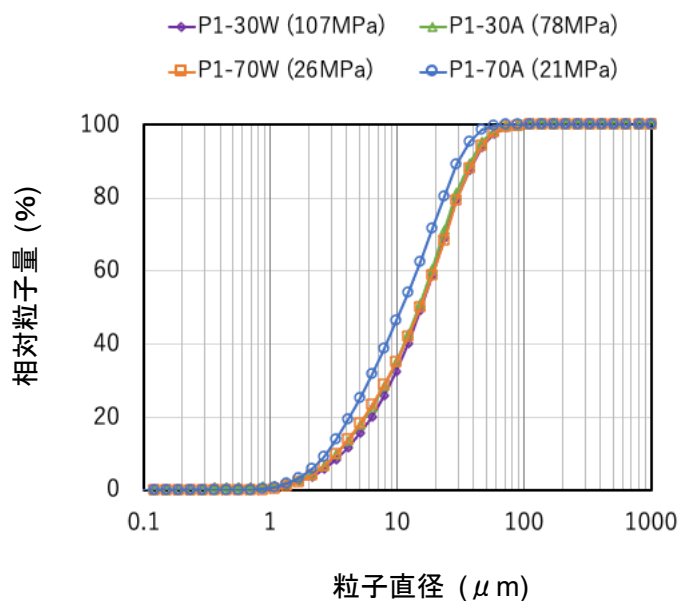
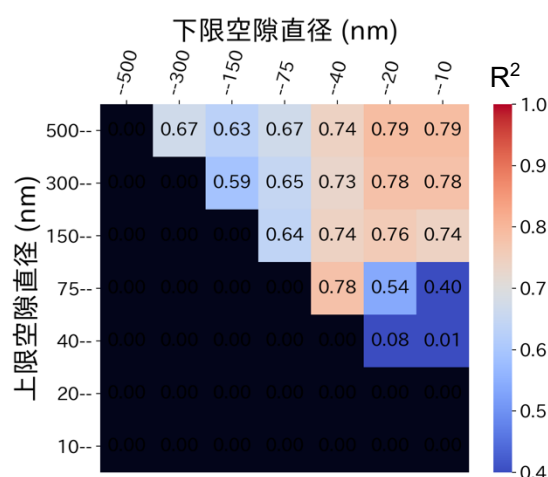


図-4.25 ドリル掘削粉の粒度分布測定結果

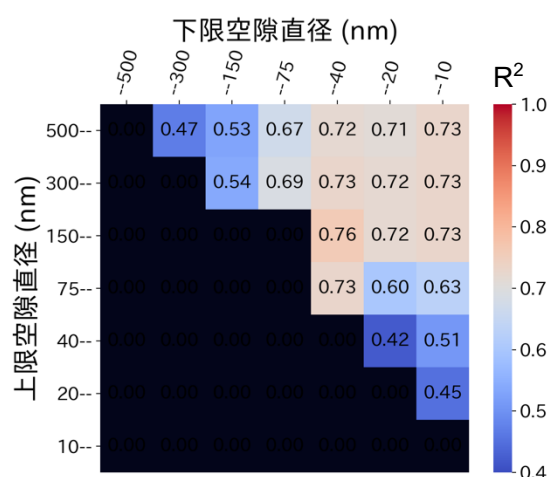
#### 4.4.4 ドリル掘削粉による圧縮強度/スケーリング抵抗性評価

##### (1) 圧縮強度/スケーリング抵抗性評価のための空隙径範囲の決定

4.4.3 節の検討から掘削粉への圧入曲線の直径 500 nm 以下の範囲を、空隙情報を有効に評価できる範囲として定めた。図-4.26 と図-4.27 には圧入曲線と実際の空隙径分布の 500 nm 以下の範囲について、各区間空隙量と圧縮強度/スケーリング抵抗性の決定係数をまとめなおしている。さらに、4.4.1 節で述べたように、粉末試料の圧入曲線は、5 mm 角試料への圧入曲線と実際の空隙径分布の間に描かれると考えられるため、5 mm 角試料への圧入曲線および、実際の空隙径分布で性能と相関が高いと空隙径範囲と評価された空隙径範囲については、粉末試料の圧入曲線で評価した場合にも相関が高くなると予想される。

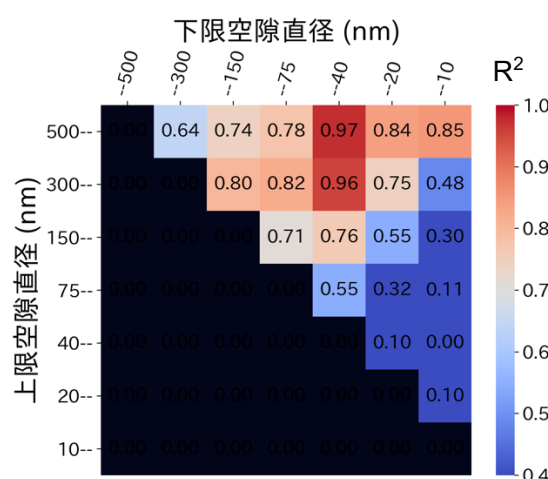


(a) 圧入曲線に基づいた評価

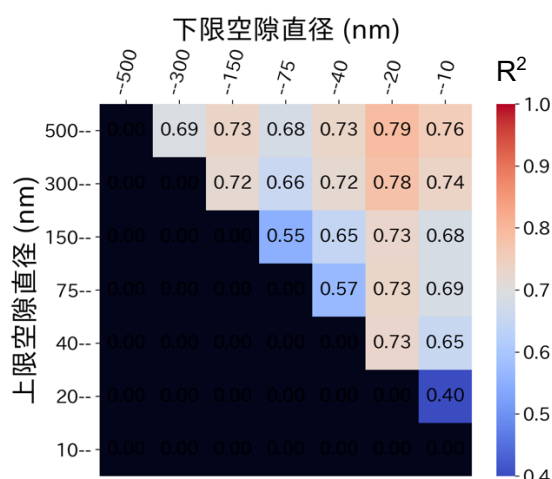


(b) 実際の空隙径分布に基づいた評価

図-4.26 STConc シリーズの 5 mm 角試料で評価した圧入曲線と実際の空隙径分布における各区間空隙量と圧縮強度の決定係数 (500 nm 以下の範囲)



(a) 圧入曲線に基づいた評価



(b) 実際の空隙径分布に基づいた評価

図-4.27 FTConc シリーズの 5 mm 角試料で評価した圧入曲線と実際の空隙径分布における各区間空隙量と SDI の決定係数 (500 nm 以下の範囲)

これらを考慮すると、500 nm 以下かつ、5 mm 角試料への圧入曲線および、実際の空隙径分布の双方でより高い相関が見られた範囲を、掘削粉への圧入曲線で圧縮強度やスケーリング抵抗性を評価するための空隙径範囲として採用するのが妥当である。

このような基準で評価指標とする空隙径範囲を決定し、圧縮強度については 10~500 nm、スケーリング抵抗性については、40~500 nm の空隙量を評価指標として採用した。

## (2) ドリル掘削粉による圧縮強度/スケーリング抵抗性評価結果

4.4.3 節に示した手順で、コンクリート供試体から採取した掘削粉に対し MIP を行い、4.4.4 節(1)で確認したように、圧縮強度については 10~500 nm の空隙量と、スケーリング抵抗性については、40~500 nm の空隙量と比較を行った。比較結果をそれぞれ、図-4.28 と図-4.29 に示す。

図-4.28 より、掘削粉への圧入曲線の 10~500 nm の空隙量を評価指標とすると、圧縮強度を以下の近似式により決定係数 0.8 を超える精度で評価可能であった。

$$y = 135 \cdot \exp(-6.6x) \quad (4.16)$$

ここで  $y$ ,  $x$  はそれぞれ、圧縮強度の推定値 (MPa)、区間空隙量 (ml/g of paste) である。

また SDI についても、図-4.29 より、掘削粉への圧入曲線の 40~500 nm の空隙量を評価指標とすると、以下の近似式により決定係数 0.8 を超える精度で評価可能であった。

$$y = \begin{cases} y_1 = 0.93 & | x < 0.22 \\ y_2 = 6923 \exp(-40x) & | x \geq 0.22 \end{cases} \quad (4.17)$$

ここで、 $y$ ,  $y_1$ ,  $y_2$  は SDI の推定値 (-),  $x$  は区間空隙量 (ml/g of paste) である。

以上より、4.4.3 節で述べた手順により、本検討で対象とした条件のコンクリートについては、微小なドリル掘削粉からコンクリートの圧縮強度やスケーリング抵抗性を評価可能なことを確認した。

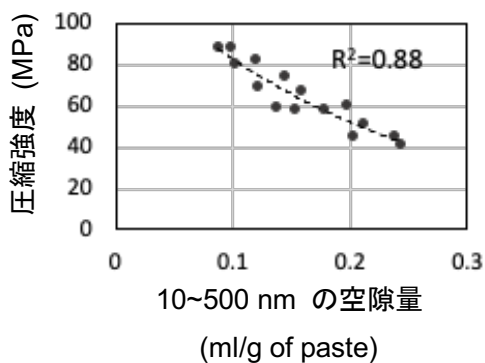


図-4.28 掘削粉への圧入曲線で評価した  
10~500nm の空隙量と圧縮強度の関係

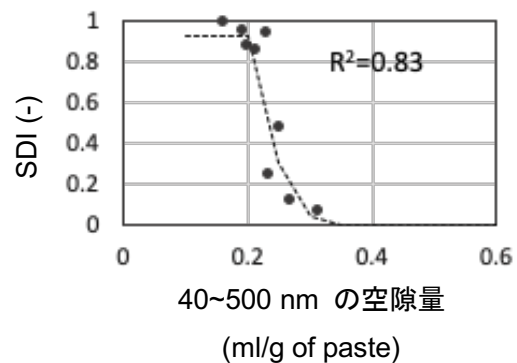


図-4.29 掘削粉への圧入曲線で評価した  
40~500nm の空隙量と SDI の関係

#### 4.5 第4章のまとめ

本章ではまず、第2章で構築した圧入曲線から実際の空隙径分布 (APSD) を逆解析で推定する手法 (IAMIP) を活用し、コンクリートの圧縮強度や耐凍害性といった力学的性能や耐久性能に対して、圧入曲線と実際の空隙径分布に基づいて評価した場合に、支配的と評価される空隙の情報がどのように変化するかを検討した。この検討は、これまで可能性として指摘されるにとどまっていた、「Ink bottle 効果の影響により、実験条件によって性能を支配する空隙の情報が変化しうる」という点について、これが現実的に起こりうるのかを確認することを目的とした。その結果、以下の知見が得られた。

- 圧縮強度に支配的な空隙径範囲は圧入曲線で評価した場合でも、実際の空隙径分布で評価した場合でも大きく変わらず、10~8000 nm の空隙径範囲の中で範囲を広く取った場合に特に空隙量と圧縮強度との決定係数が 0.8 を超えるような強い相関が見られた。また、10~30 nm, 30~100 nm, 100~300 nm, 300~1000 nm, 1000~3000 nm, 3000~8000 nm の空隙径範囲の中では、30 nm 以上の区間空隙量と圧縮強度には決定係数 0.6 以上の相関が見られ、1000~3000 nm および 3000~8000 nm の区間空隙量と圧縮強度には決定係数 0.8 に近い相関が見られた。これらの結果は、圧入曲線に基づいて圧縮強度に支配的な空隙径の範囲を整理した既往研究の結果と整合する。
- SDI に支配的な空隙径範囲を、圧入曲線と実際の空隙径分布に基づいて評価した結果、両者において 10~8000 nm の空隙径範囲の中で範囲を広く取った場合に特に区間空隙量と SDI との決定係数が 0.8 を超えるような強い相関が見られた。この結果は、圧入曲線に基づいて耐凍害性に支配的な空隙径の範囲を整理した既往研究の結果と整合する。
- SDI と、10~30 nm, 30~100 nm, 100~300 nm, 300~1000 nm, 1000~3000 nm, 3000~8000 nm の区間空隙量の相関を圧入曲線に基づいて整理した結果、100 nm 以上、および 3000 nm 以下の範囲が決定係数 0.6 以上の中程度の相関を示し、圧入曲線に基づいて耐凍害性に支配的な空隙径の範囲を整理した既往研究の結果と大きく変わらないものであった。一方、実際の空隙径分布に基づいて同様の評価を行なった結果、圧入曲線に基づいた評価の場合とは異なり、3000~8000 nm、および 10~30 nm, 30~100 nm の範囲の区間空隙量も SDI との決定係数が 0.6 以上を示し、実際の空隙径分布に基づいて評価すると、これらの範囲の空隙もスケーリング抵抗性に寄与していると評価された。圧入曲線での評価と違いが見られた原因として、圧入曲線の場合には、空隙径分布が Ink bottle 効果によって微小側に偏った影響により、3000~8000 nm の空隙量や 100 nm 以下の空隙量が適切に評価されていなかったことが考えられる。
- SDI と区間空隙量の関係を比較すると、ある臨界空隙量を境にして、臨界空隙量以下の空隙量では SDI が安定的に高く、臨界空隙量以上の空隙量では SDI が低くなる傾向が見られる。SDI を総空隙量（本研究では 10~8000 nm）と比較すると、臨界空隙量は 0.16~0.19 (ml/ml of paste) であった。この臨界空隙量の値が、パーコレーションが生じるために必要とされる空隙量に近いことと、空隙の連結性が高いほどスケーリング劣化が激しくなることが知られていることから、臨界空隙量において、硬化体全体を貫通する連続的な水や氷のネットワークが形成され、凍結による

損傷の影響範囲や発生応力の急激な変化が生じているものと推察される。

- 2.5, 5, 10 mm 角試料の圧入曲線に基づいて同じ空隙径範囲の区間空隙量と圧縮強度や SDI の関係を見てみると、それらには有意な定量的な違いが見られた、その違いは Ink bottle 効果に起因するものである。したがって、Ink bottle 効果に起因して、各種性能に対して支配的と評価される空隙情報が一般的な実験条件の範囲で有意に変化しうることが示され、既往研究間の差異を合理的に説明することができた。

続いて、上記の検討の中で、粉末状試料の MIP で有効に評価可能な微小な空隙径の範囲でも圧縮強度や耐凍害性との相関が見られるという結果が得られたことに着想を受け、ドリル掘削粉試料によって、圧縮強度や耐凍害性を評価するという新しい微破壊評価方法の構築を試みた。検討した内容と、得られた知見を以下に示す。

- 掘削粉試料中のペースト由来の成分の質量を求めるための加熱・酸処理の手順を提案した。
- 掘削粉への圧入曲線から、粒子間の隙間の影響が少ない、有効な空隙径範囲を決定する方法として、粒度分布情報をもとに、粒子を球形と仮定した際の粒子と隙間の幾何学的関係から隙間の存在範囲を計算する方法を提案した。
- 掘削粉への圧入曲線から圧縮強度や SDI を評価するための空隙径範囲を決定する方法を提案した。
- 提案手法に基づいて、圧縮強度と SDI の評価を行なった結果、圧縮強度については、掘削粉への圧入曲線の 10~500 nm の空隙量を評価指標とすることで、SDI については、掘削粉への圧入曲線の 40~500 nm の空隙量を評価指標とすることで、いずれも決定係数 0.8 を超える精度で評価可能であった。

#### 4.6 第4章の参考文献

- [1] 酒井雄也, 岸利治, “臨界浸透確率に基づく閾細孔径の抽出と コンクリート中の液状水移動の定量評価,” 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造), Vol. 72, No. 2, pp. 83-96, 2016.
- [2] 吉野利幸, 鎌田英治, 田畑雅幸, 柳敏幸, “空隙構造依存性に基づくコンクリート強度推定法に関する研究: 第 1 報圧縮強度と空隙構造の関係,” 日本建築学会論文報告集, Vol. 312, pp. 9-17, 1982.
- [3] D. Hou, D. Li, P. Hua, J. Jiang, and G. Zhang, “Statistical modelling of compressive strength controlled by porosity and pore size distribution for cementitious materials,” Cement and Concrete Composites, Vol. 96, No. October 2018, pp. 11-20, 2019, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.10.012.
- [4] H. Uchikawa, “Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from the standpoints of composition and structure,” Proceeding of the Engineering Foundation Conference 'Advances in Cement Manufacture and Use' at Trout Lodge, Potosi Missouri, Vol. 1, pp. 271-294, 1989.
- [5] 吉野利幸, 鎌田英治, 桂修, “空隙指標で表したコンクリート強度式の提案とその検証,” コンクリ



ート工学論文集, Vol. 7, No. 2, pp. 65-72, 1996.

- [6] R. Kumar and B. Bhattacharjee, “Assessment of permeation quality of concrete through mercury intrusion porosimetry,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, No. 2, pp. 321–328, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.08.013.
- [7] R. Kumar and B. Bhattacharjee, “Study on some factors affecting the results in the use of MIP method in concrete research,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, No. 3, pp. 417–424, 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00974-2.
- [8] H. Dong, H. Zhang, Y. Zuo, P. Gao, and G. Ye, “Relationship between the size of the samples and the interpretation of the mercury intrusion results of an artificial sandstone,” *Materials*, Vol. 11, No. 2, 2018, doi: 10.3390/ma11020201.
- [9] 河野広隆, 千歩修, 田口史雄, 名和豊春, 阿波稔, 近松竜一, 片平博, “コンクリートの凍結融解抵抗性の評価方法に関する研究委員会,” *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 30, No. 1, pp. 42–50, 2008.
- [10] P. Hewlett, L. Martin, and Eds., *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*. Butterworth-Heinemann, 2019.
- [11] 成田玲生奈, 千歩修, 長谷川拓哉, 福山智子, “空気量および水セメント比の違いが促進凍結融解試験方法と限界飽水度試験の耐凍害性評価に及ぼす影響,” *日本建築学会大会学術講演概要集*, pp. 699–700, 2015.
- [12] コンクリート委員会・規準関連小委員会, “土木学会規準「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 571-2003)」の制定,” *土木学会論文集*, Vol. 2004, No. 767, pp. 1–9, 2004.
- [13] 小山田哲也, 羽原俊祐, 高橋拓真, 高橋俊介, “スケーリング劣化を考慮した新しい凍結融解試験法の検討,” *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 33, No. 1, pp. 935–940, 2011.
- [14] N. Delatte, *Failure, Distress and Repair of Concrete Structures*. Elsevier, 2009.
- [15] M. Wieloch and A. J. Klemm, “The effects of pore structure of air-entrained cement based mortars on freezing and thawing deterioration,” *Proceedings of the PROBE Conference*, Glasgow Caledonian University, Glasgow, UK. 2005., pp. 517–526, 2005.
- [16] R. Gagné, E. Houehanou, M. Jolin, and P. Escaffit, “Study of the relationship between scaling resistance and sorptivity of concrete,” *Canadian Journal of Civil Engineering*, Vol. 38, No. 11, pp. 1238–1248, 2011, doi: 10.1139/111-084.
- [17] D. P. Bentz and E. J. Garboczi, “Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 21, No. 2–3, pp. 325–344, 1991, doi: 10.1016/0008-8846(91)90014-9.
- [18] D. H. Bager, E. J. Sellevold, and C. W. L. Dolch, “Mercury porosimetry of hardened cement paste: the influence of particle size,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 5, pp. 171–178, 1975.
- [19] K. Ali-Benyahia, Z. M. Sbartaï, D. Breyse, M. Ghrici, and S. Kenai, “Improvement of nondestructive assessment of on-site concrete strength: Influence of the selection process of cores location on the assessment quality for single and combined NDT techniques,” *Construction and Building Materials*, Vol. 195, pp. 613–622, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.032.

- [20] A. Masi, D. Nigro, and M. Vona, “Effect of core drilling and subsequent restoration on RC column strength,” *Proceedings of 15th world conference on earthquake*, Lisbon, Portugal, 2012.
- [21] 渡辺悟士, 陣内浩, 黒岩秀介, 並木哲, “反発度法による高強度コンクリートの圧縮強度の推定に関する研究,” *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 28, No. 1, pp. 1199-1204, 2006.
- [22] 若林信太郎, 谷川恭雄, 中込昭, 佐原晴也, 寺田健一, “小径コアによる構造体コンクリート強度の推定方法に関する研究 (その1 小径コア供試体の圧縮試験結果),” *日本建築学会構造系論文集*, No. 555, pp. 1-8, 2002.
- [23] 日本コンクリート工学協会, *建築・土木分野における歴史的建造物の診断・修復研究委員会報告書*. 日本コンクリート工学協会, 2007.
- [24] M. I. Khan, “Evaluation of non-destructive testing of high strength concrete incorporating supplementary cementitious composites,” *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 61, pp. 125–129, 2012, doi: 10.1016/j.resconrec.2012.01.013.
- [25] M. Tuncan, O. Arioz, K. Ramyar, and B. Karasu, “Assessing concrete strength by means of small diameter cores,” *Construction and Building Materials*, Vol. 22, No. 5, pp. 981–988, 2008, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2006.11.020.
- [26] C. S. Poon, S. C. Kou, and L. Lam, “Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete,” *Construction and Building Materials*, Vol. 20, No. 10, pp. 858–865, 2006, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2005.07.001.
- [27] A. M. Neville, *Properties of concrete* (Fifth Edition). London: Prentice Hall, 2012.
- [28] 後藤孝治, 魚本健人, “ポルトランドセメントの水和反応による硬化体細孔構造発達のモデル化,” *土木学会論文集*, Vol. 1995, No. 520, pp. 203-211, 1995.
- [29] 内川浩, 羽原俊祐, 沢木大介, “硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移体厚さと強度との関係の検討,” *コンクリート工学論文集*, Vol. 4, No. 2, pp. 1-8, 1993, [Online]. Available: [https://doi.org/10.3151/crt1990.4.2\\_1](https://doi.org/10.3151/crt1990.4.2_1).
- [30] 羽原俊祐, 沢木大介, “硬化コンクリートの空隙構造とその物性,” *Gypsum & Lime*, No. 240, pp. 28-37, 1992.
- [31] 陣内浩, 渡辺悟士, 山本佳城, 吉田泰, 早川光敬, “高強度コンクリートの圧縮強度推定における反発度法の適用性に関する基礎的研究,” *日本建築学会構造系論文集*, Vol. 78, No. 683, pp. 9-16, 2013.
- [32] J. J. Valenza and G. W. Scherer, “A review of salt scaling: II. Mechanisms,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, No. 7, pp. 1022–1034, 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.03.003.
- [33] J. J. Valenza and G. W. Scherer, “A review of salt scaling: I. Phenomenology,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, No. 7, pp. 1007–1021, 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.03.005.
- [34] T. C. Powers and R. A. Helmuth, “Theory of volume changes in hardened portland-cement paste during freezing,” *Highway Research Board Proceedings*, Vol. 32, pp. 285–297, 1953.
- [35] T. C. Powers, “A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete,” *ACI Journal Proceedings*, Vol. 41, No. 1, pp. 245–272, 1945, doi: 10.14359/8684.
- [36] S. Chatterji, “Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air-entraining agents,” *Cement and Concrete Composites*, Vol. 25, No. 7, pp. 759–765, 2003, doi: 10.1016/S0958-9465(02)00099-9.

- [37] J. J. Beaudoin and C. MacInnis, "The mechanism of frost damage in hardened cement paste," *Cement and Concrete Research*, Vol. 4, No. 2, pp. 139–147, 1974, doi: 10.1016/0008-8846(74)90128-8.
- [38] G. J. Verbeck and P. Klieger, "Studies of 'Salt' Scaling of Concrete," *Highway Research Board Bulletin*, No. 150, pp. 1–13, 1957, [Online]. Available: <http://pubsindex.trb.org/view.aspx?id=101892>.
- [39] M. Pigeon, J. Marchand, and R. Pleau, "Frost resistant concrete," *Construction and Building Materials*, Vol. 10, No. 5, pp. 339–348, 1996, doi: 10.1016/0950-0618(95)00067-4.
- [40] T. Cho, "Prediction of cyclic freeze-thaw damage in concrete structures based on response surface method," *Construction and Building Materials*, Vol. 21, No. 12, pp. 2031–2040, 2007, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.04.018.
- [41] R. D. Walker and T. Hsieh, "Relationship between aggregate pore characteristics and durability of concrete exposed to freezing and thawing," *Highway Research Record*, No. 226, pp. 41–49, 1968.
- [42] 宮田敦典, 中田善久, 大塚秀三, 岡本圭市, "コンクリートポンプ工法における圧送距離が圧送前後の品質変化に及ぼす一考察," *日本建築学会構造系論文集*, Vol. 78, No. 688, pp. 1035–1044, 2013, doi: <https://doi.org/10.3130/aijs.78.1035>.
- [43] 羽原俊祐, 小山田哲也, 菅野華果, 中村大樹, "コンクリートのスケーリング劣化に及ぼす凍結防止剤の影響," *セメント・コンクリート論文集*, Vol. 67, pp. 95–101, 2014.
- [44] 小山田哲也, 高橋拓真, 羽原俊祐, 藤原忠司, "コンクリートのスケーリング劣化に及ぼす凍結防止剤の種類とセメントの種類の影響," *セメント・コンクリート論文集*, Vol. 63, pp. 354–361, 2010.
- [45] 庄谷征美, 月永洋一, "東北地方のコンクリート構造物の凍害について," *コンクリート工学*, Vol. 42, No. 12, pp. 3–8, 2004.
- [46] "東・中・西日本高速道路の更新計画について - 国土交通省(最終閲覧日 2019 年 8 月 6 日) ." <https://www.mlit.go.jp/common/001066097.pdf>.
- [47] 山崎崇央, 石田哲也, "生存時間解析を用いた東北地方における橋梁コンクリート部材の劣化定量分析," *土木学会論文集 F4 (建設マネジメント)*, Vol. 71, No. 4, p. I\_11–I\_22, 2015, doi: 10.2208/jscejcm.71.I\_11.
- [48] 権代由範, 庄谷征美, 月永洋一, 子田康弘, "塩化物環境下におけるスケーリング抵抗性の評価試験法に関する基礎的研究," *コンクリート工学論文集*, Vol. 20, No. 1, pp. 59–70, 2009.
- [49] 日本コンクリート工学協会建築・土木分野における歴史的構造物の診断・修復研究委員会, "歴史的構造物の診断・修復に関するシンポジウム 委員会中間報告・論文報告集," .
- [50] Y. Koh and E. Kamada, "The Influence of pore structure of concrete made with absorptive aggregates on the frost durability of concrete.," "Proceedings RILEM/IUPAC International Symposium on Pore Structure and Properties of Materials, Vol. 11, pp. 45–62, 1973.
- [51] R. F. Feldman, "Influence of Condensed Silica Fume and Sand/Cement Ratio on Pore Structure and Frost Resistance of Portland Cement Mortars," *American Concrete Institute Special Publication*, Vol. 91, pp. 973–990, 1986.
- [52] G. G. Litvan, "Air Entrainment in the Presence of Superplasticizers," *ACI Journal Proceedings*, Vol. 80, No. 4, pp. 326–331, 1983.
- [53] A. J. Klemm and P. Klemm, "Ice formation in pores in polymer modified concrete - II. The influence of the

admixtures on the water to ice transition in cementitious composites subjected to freezing/thawing cycles,”  
Building and Environment, Vol. 32, No. 3, pp. 199–202, 1997, doi: 10.1016/S0360-1323(96)00054-6.

- [54] 横山滋, 丸田俊久, “硬化コンクリートの配合推定方法,” 無機マテリアル, Vol. 2, No. 254, pp. 55–64, 1995.

## 第5章 直径 1~2 mm の掘削孔を活用した中性化深さ/塩分浸透深さ 評価方法の構築

### 5.1 概要

第4章では、微小なドリル掘削粉で評価した空隙量によって、圧縮強度や耐凍害性を良好に推定可能であるという結果が得られた。コンクリートのドリル掘削作業は例えば直径 1 mm のドリルでも行うことができるため、その際のドリル孔を指示薬で呈色させて内部を観察するという方法により、微破壊で中性化深さや塩分浸透深さを評価することを考えた。この方法で課題として生じるのが、ドリル孔の内部の呈色状態を表面から目視で確認することができないという点である。ドリル孔を使用して中性化深さや塩分浸透深さを評価するという微破壊評価は先行研究例があり、最小で 5 mm のドリル孔を使用した例があるが、ドリル孔を観察する場合の問題点や詳細な評価プロセスは示されていない。そこで、本章では、ドリル孔を評価に使用する場合に問題となり得る、指示薬による呈色への影響要因を明らかにした上で、既存の微破壊手法よりもさらに損傷を抑制した直径 1 mm のドリル孔で中性化深さや塩分浸透深さを評価する方法について検討した。

### 5.2 背景

コンクリート構造物の耐久性確保と維持管理は土木・建築分野の重要課題の一つである。コンクリートの耐久性に関与する要因として、中性化や塩化物イオンなどの有害物質の浸透が挙げられる。表層コンクリートが中性化して、中性化深さが鉄筋にまで到達すると、鉄筋の腐食進行速度を増加させる<sup>[1]-[5]</sup>。また、塩化物イオンがコンクリート中に侵入し、鉄筋付近での塩化物イオン濃度が上昇すると、鉄筋の不動態被膜を破壊し、腐食を発生させる<sup>[2], [6]-[10]</sup>。したがって、鉄筋コンクリート構造物の腐食リスク評価のためには、中性化深さや塩分浸透深さを正確に評価することが必要となる。

中性化深さや塩分浸透深さを、現地で測定する方法として代表的なものには、直径 100 mm 程度のコアサンプルを採取した際の切削面やコアサンプル自体、あるいは表面から数 cm の深さまではつった際のはつり面に指示薬を吹きかけて、呈色深さを観察するという方法がある。中性化深さ評価用の指示薬としては、1%フェノールフタレイン溶液が使用され、非中性化領域は赤紫色に呈色し、中性化領域は呈色しない<sup>[11]</sup>。塩分浸透深さ評価用には 0.1 mol/L の硝酸銀溶液が使用され、塩化物イオンを含む領域は白色に呈色し、含まない領域は、黄褐色に呈色する<sup>[12]</sup>。硝酸銀溶液を噴霧して観察できるのは塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) 濃度ではなく、Cl<sup>-</sup>の浸透深さであるが、硝酸銀溶液で白く呈色する境界部の Cl<sup>-</sup> 濃度については、多くの研究が行われている<sup>[13]-[16]</sup>。したがって、白色化境界の位置が得られれば、コンクリート中の Cl<sup>-</sup> 濃度を推定することが可能である。

しかし、コア試料のサンプリングや表面のはつりには、十数キロの機器の運搬、足場の設置、コア採取孔の穴埋め、表面の補修などといった作業に伴う時間と労力が少なくない。また、別の問題点として、コアサンプリングや表面のはつりは、構造物に損傷や美観上の欠陥を与え、鉄筋破断のリスクもある<sup>[17]-[21]</sup>。歴史的価値や資産価値の高い建築物や構造物を評価する際には、構造物への損傷を最小限に抑えることが求められるため<sup>[22]-[26]</sup>、評価時に与える損傷を可能な限り抑制可能な方法が、様々に検討されてきた。

例として、直径 10 mm のドリルを用いてコンクリート表面を削孔し、フェノールフタレイン溶液を含浸させたろ紙で掘削粉を受け、ろ紙の色に変化があった時点の削孔深さを評価する、ドリル法が提案されている<sup>[27]-[29]</sup>。構造物への損傷抑制という観点からは、使用するドリルは小径であるほど望ましく、ドリル径が小さくなれば、穴埋めが容易になるというメリットも期待できる。しかし、上記のドリル法では、評価精度を確保するために一定量の掘削粉が必要となるため、原理的にドリル孔の径を小さくすることが困難である。

微破壊評価の例としては、棒型スキャナーや内視鏡を用いてドリル孔壁面の呈色を直接観察する方法がある<sup>[30]-[32]</sup>（それぞれ、棒型スキャナー法、内視鏡法と呼ぶ）。棒型スキャナー法では、精密機器を用いたスキャナーの小型化が困難であるため、ドリル孔の直径を小さくすることは困難である。しかし、内視鏡法で中性化深さを観察した例としてはこれまで直径 5 mm のドリルが最小であったが<sup>[31]</sup>、内視鏡自体はすでに医療分野で直径 0.35 mm のものが使用されているため<sup>[33]</sup>、より小さなドリル孔で中性化深さや塩分浸透深さを評価できる可能性がある。

断面全体の呈色状態を目視できるコアサンプルやコア孔の断面の場合には、指示薬により着色した際に、局所的ににじみや不鮮明な呈色が起きた場合でも、断面全体の呈色の傾向と比べることで不適切な呈色箇所を判別可能である。しかし、内視鏡法は局所的な検査であるため、指示薬により着色してにじみや不鮮明な呈色が起きた場合でも、それが不適切な呈色であるということを認知できない。したがってドリル孔内部を観察する場合には、ドリル孔の表面において指示薬によって鮮明な呈色が確実に発生するような条件下で評価を行う必要がある。ISO-1920-12、AASHTO-TP 64-03、NT BUILD 492 などの規格では、フェノールフタレイン溶液または硝酸銀溶液は、試験体の乾いた切削面に噴霧することが規定されており、対象面が濡れている場合は想定されていないが、ドリル掘削後にドリル壁面を水洗いして洗浄すると、ドリル壁面が濡れることは避けられない。また、ドリル孔内の乾燥状態を把握することも困難である。フェノールフタレイン溶液や硝酸銀溶液を噴霧する前の表面の乾燥の程度や洗浄方法が、切削表面の色の鮮やかさや色にじみの発生に影響を与えることが、コアサンプルにおいては報告されている<sup>[34]</sup>、<sup>[35]</sup>が、ドリル孔を用いた測定の場合、指示薬を噴霧した際のドリル孔壁面の色鮮やかさや色にじみの発生に影響を与える要因については知見がない。

そこで、コンクリートへの損傷を最小限に抑えた評価方法として、直径 1~2mm のドリル孔とファイバースコープを用いて、中性化深さと塩分浸透深さを評価する方法を確立することを目的に検討を行った。本検討では、乾燥方法や、指示薬の必要量、ドリル孔表面の乾燥状態などについて、適切な試験条件をより詳細に検証した。中性化深さ、塩分浸透深さの評価精度については、切断面での呈色深さをノギスで観察した値と比較することで検証した。さらに、実構造物を模擬した中規模試験体を用いて、提案手法の適用性を検討した。

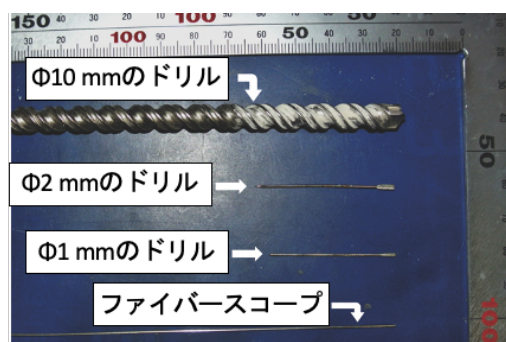
### 5.3 使用機器と供試体の用意

#### 5.3.1 使用機器

本研究では、図-5.1(a)に示すような、挿入部の直径が 0.6 mm のファイバースコープを使用した(クロダオプトニクス  $\phi$  0.6 mm; 200 mm; 70°; 4.5 k)。持ち手部分には光源装置が内蔵されており、挿入部に埋め込んだ光ファイバーを通して、観察部に照明を当てることができる。図-5.1(b)には本研究で中性化深さや塩分浸透深さ評価に使用した直径 1 mm のドリル刃と直径 2 mm のドリル刃を示した。直径 1 mm と



(a) ファイバースコープの概観



(b) ドリルの概観

図-5.1 ファイバースコープの概観 (a) とドリルの概観 (b)

2 mm のドリル刃の全長は約 5 cm で、先端がダイヤモンドコーティングされている。これらをドリル本体に装着した際にドリル本体から出るドリル刃の長さは 3 cm であった。コンクリートを対象としても深さ 3 cm まではこれらのドリルで掘削可能なことを確認している。本論文の中では検討していないが、より長いドリルを使用すれば、直径 1 mm や 2 mm のドリルでもさらに深くまで掘削可能であると考えられる。

### 5.3.2 ファイバースコープによる呈色深さ評価

ファイバースコープをドリル孔内に挿入し、ファイバースコープの視野内で、指示薬による呈色境界を観察したときの呈色深さは、以下の式を用いて算出した。

$$d_c = d_i + y \quad (5.1)$$

ここで  $d_c$  は呈色深さ(mm)であり、 $d_i$  は呈色境界を視野内で観察した際のファイバースコープの挿入深さ(mm)であり、 $y$  はファイバースコープの先端から呈色境界までの距離 (mm)である。 $y$  (mm) は内視鏡ごとに求められる値であり以下のように決定した。図-5.2 はファイバースコープを半径  $r$  mm のドリル孔に挿入した際の、ファイバースコープとドリル孔の位置関係を整理したものである。ドリル孔壁面上にある物体の位置から出た光がファイバースコープのレンズを $\theta$  (°) の角度で通過し、円形の視

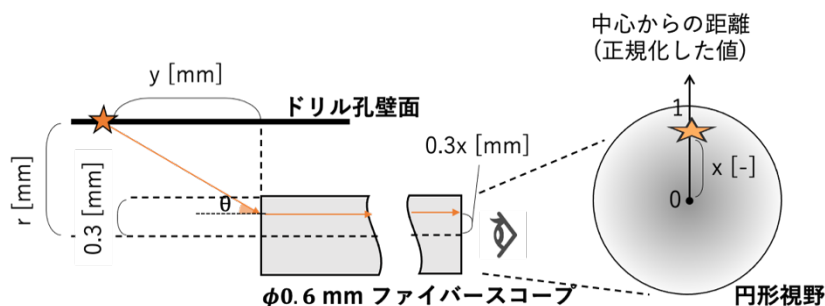


図-5.2 ファイバースコープとドリル孔の位置関係

野内の $x$ の位置に現れたとする．ただし、 $x$  (-) は中心からの距離を視野半径で正規化した値である．すると、 $r$ ,  $y$ ,  $\theta$ ,  $x$  の間には次の関係が成り立つ．

$$y = \frac{r - 0.3x}{\tan\theta} \quad (5.2)$$

$x$ と  $\theta$ の関係はレンズの形状に依存し、 $y$  や  $r$ には依存しない．本研究で使用したファイバースコープにおける  $x$  と  $\theta$  の関係を得るために、図-5.3(a)のように、外径2mmの透明なチューブに、ファイバースコープを挿入し、ファイバースコープの先端から1mm毎に印を付け、印がファイバースコープの視野内のどこで観察されるかを確認した(図-5.3(b))．図-5.3(b)にはファイバースコープの視野内で観察できた、先端からの距離が2mm, 3mm, 4mm, 5mmの位置の印を示した．ファイバースコープの先端に近い物体ほど、円形の視野内で中心から離れた位置に現れる．先端から1mmの位置にある印はファイバースコープの視野内で観察できなかった．図-5.4には、図-5.3(b)から読み取った、ドリル孔の半径  $r$  が1の場合の、視野内での正規化した位置  $x$  (-)とファイバースコープの先端から物体までの距離  $y$  (mm) の関係をプロットした．図-5.4に示したように、 $r = 1$ の場合、 $2 \leq y \leq 5$ の範囲内で  $x$  と  $y$  の関係は以下の

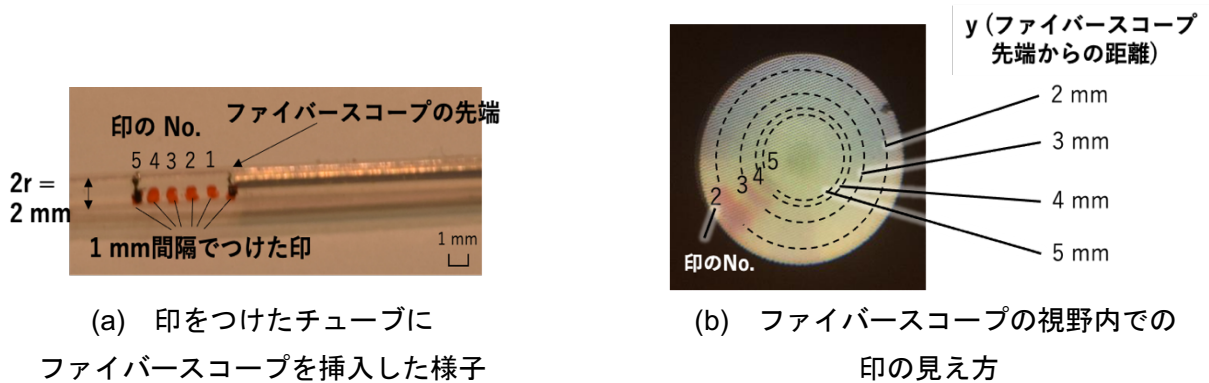


図-5.3 ファイバースコープで印付きのチューブを観察した様子

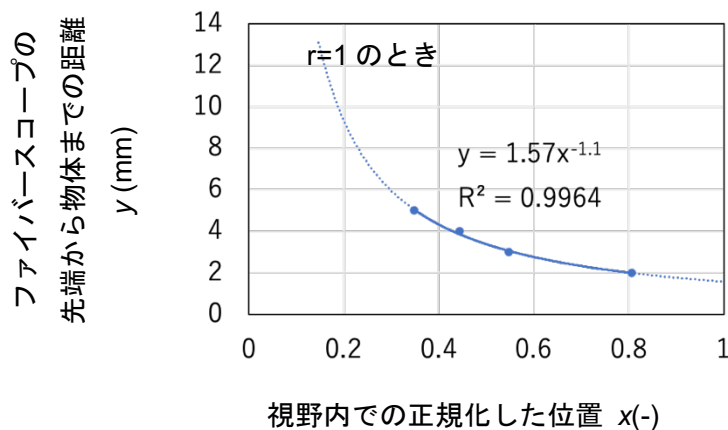


図-5.4  $r=1$  のときの  $x$  と  $y$  の関係



式で近似可能であった。

$$y = 1.57 x^{-1.1}; r = 1 \quad (5.3)$$

式(5.3)を式(5.2)に代入することにより、本研究で使用したファイバースコープにおける  $\theta$  と  $x$  の関係が以下のように得られる。

$$\tan\theta = \frac{1 - 0.3x}{1.57x^{-1.1}} \quad (5.4)$$

そして、式(5.2)と式(5.4)を連立することにより、任意のドリル孔半径  $r$  について、ファイバースコープの先端から物体までの距離  $y$  (mm)、ファイバースコープ視野内での正規化した位置  $x$  (-)の関係が以下のように表すことができる。

$$y = \frac{r - 0.3x}{1 - 0.3x} \cdot 1.57x^{-1.1} \quad (5.5)$$

ファイバースコープ内で、呈色境界が観察された時、式(5.1)と式(5.5)を用いて算出した値を、0.5 mm 刻みの値に丸めて呈色深さとして評価した。

### 5.3.3 室内試験用の供試体

室内試験レベルでファイバースコープによる中性化深さ、塩分浸透深さ評価の妥当性を検証するための試験体として、表-5.1 に示す条件で、モルタル (供試体名: Mor) およびコンクリート (供試体名: Conc1, Conc2, Conc3) を作製した。中性化深さ測定には Mor と Conc1 を塩分浸透深さ測定には、Conc2 と Conc3 を使用した。表-5.2 には供試体作製に使用した材料情報を示す。

各試料の養生条件は以下の通りである。Mor は、打込み翌日に脱型し、100×100 mm の上面を除いてエポキシ樹脂でコーティングした上で、温度 20 °C、平均相対湿度 60%の室内に 15 ヶ月間静置した。3 体のコンクリート供試体に共通して、直径 100 mm 高さ 200 mm の円柱型枠に打込み後、型枠存置により 91 日間封緘養生した。ダイヤモンドカッターにより湿式で切断し、四分円柱状に成形した。その後、Conc1

表-5.1 室内供試体の作製条件

供試体名	単位体積質量 (kg/m <sup>3</sup> )									供試体寸法 (mm)
	W/B	s/a	W	C	FA	BFS	S	G	AE	
Mor	0.6	1	297	248	0	248	1,310	0	0.62	直方体 100×100×40
Conc1										四分円柱形, 直径 100×90°×高さ 200
Conc2	0.5	0.45	175	175	140	35	780	968	0.88	
Conc3										

表-5.2 供試体作製に使用した材料諸元

材料名	材料諸元
水 (W)	24 時間以上汲み置いた水道水 (密度 : 1.0 g/cm <sup>3</sup> )
セメント (C)	普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3380 cm <sup>2</sup> /g)
混和材	BFS: 高炉スラグ微粉末 (密度: 2.98 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 4250 cm <sup>2</sup> /g), FA: フライアッシュ (密度: 3.14 g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値: 3400 cm <sup>2</sup> /g)
細骨材 (S)	東京都八王子市産砂岩砕砂 (表乾密度: 2.65 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.32%, 粗粒率 3.04)
粗骨材 (G)	東京都西多摩郡産砂岩碎石 (表乾密度: 2.67 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 0.84%, 粗粒率 6.53)
混和剤	AE: AE 減水剤 (リグニンスルホン酸系 ポゾリス No. 70, 4 倍希釈時の密度 : 1.06 g/cm <sup>3</sup> )

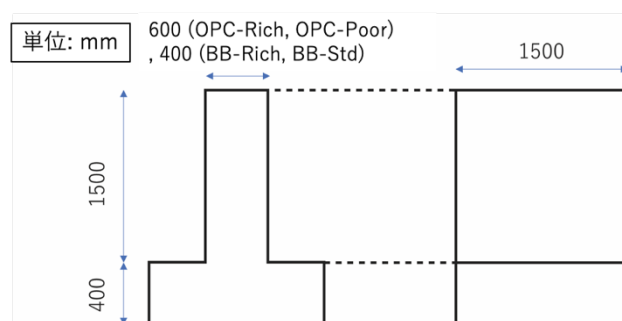
については、打込み上面以外にエポキシ樹脂を塗布した後、温度 20 °C、平均相対湿度 60%の室内に 40 ヶ月間保管した。Conc2 と Conc3 については、封緘養生の後、それぞれ 40°C、105°Cで 28 日間乾燥させ、打込み上面を除いてエポキシ樹脂を塗布した上で NaCl 5%溶液に 7 日間浸漬した。その後さらに、温度 20 °C、平均相対湿度 60%の室内に 40 ヶ月間保管した。

#### 5.3.4 実構造物を模擬した中規模試験体

実構造物を模擬した試験体として、屋外環境に存置された中規模試験体（以下では単に中規模試験体と呼ぶ）を使用した（図-5.5）。表-5.3 には中規模試験体の作製条件を示す。供試体名は、“セメント種類”-“養生条件”としている。養生条件の詳細は以下の通りである。Rich は材齢 1 日で脱型後、材齢 91 日までプラスチックフィルムにより密封養生、Standard (Std) はコンクリート標準示方書相当の養生として、材齢 7 日まで型枠残置で材齢 7 日目に脱型、Poor は、材齢 1 日にて脱型とした。これらの中規模試験体は、群馬県某所の陸橋の下に設置されており、雨や雪はかからない環境にある。設置場所の年間平均気温は 14.9°C、最高気温は 32.3°C、最低気温は-1.1°Cである。年間相対湿度は 60%である。本研究では、これらの中規模供試体に対し、中性化深さ評価を行った。評価時点の材齢は 56 ヶ月であった。



(a) 中規模試験体の設置状況



(b) 中規模試験体の寸法情報

図-5.5 中規模試験体の設置状況と寸法情報

表-5.3 中規模試験体の作製条件

供試体名	セメント種類	W/C	s/a	単位体積質量 (kg/m <sup>3</sup> )					養生条件
				W	C	S	G	AE <sup>c</sup>	
BB-Rich	BB <sup>a</sup>	0.53	0.43	159	303	795	1,042	3.0	Rich
BB-Std									Standard
OPC-Rich	OPC <sup>b</sup>	0.55	0.44	162	295	816	1029	2.8	Rich
OPC-Poor									Poor

<sup>a</sup> 高炉セメント B 種, <sup>b</sup> 普通ポルトランドセメント, <sup>c</sup> AE 減水剤

#### 5.4 乾式掘削と湿式掘削の比較

ドリル孔内の指示薬による呈色が正確に現れるには、掘削後にドリル孔を清掃し、ドリル孔壁面に付着した掘削粉を確実に除去することが必要となる。そこで、乾式掘削と湿式掘削を行い、どちらのケースで、ドリル孔壁面の掘削粉を確実に除去できるかを検討した。乾式掘削では、ドリルだけで掘削を行い、湿式掘削では、ドリル先端に流水を当てながら掘削を行った。1 mm のドリルを用いて、Conc3 を乾式掘削または湿式掘削した後、毛幅 1.27 mm のナイロンブラシを用いて流水下でドリル孔を 10 回擦ることでより清掃した。その後、1 mm の厚さのダイヤモンドカッターにより湿式でドリル孔に沿って試料を切断してドリル孔壁面の掘削粉の残存状況を目視で確認した。

図-5.6 に観察結果を示す。ドリル孔の外縁を赤鉛筆でなぞって強調している。乾式掘削ではドリル孔壁面の掘削粉が綺麗に除去されていたが、湿式掘削では、ドリル孔壁面に固着した掘削粉の残存が確認された。この結果を受けて、乾式掘削の方が、ドリル孔を洗浄した際に確実に掘削粉を除去できると判断し、本論文では乾式掘削を採用した。掘削後のドリル孔の洗浄は、流水下で毛幅 1.27 mm のナイロンブラシでドリル孔壁面を擦るという方法により、ファイバースコープでドリル孔内部を観察してドリル孔壁面に骨材が鮮明に見えるようになるまで行った。

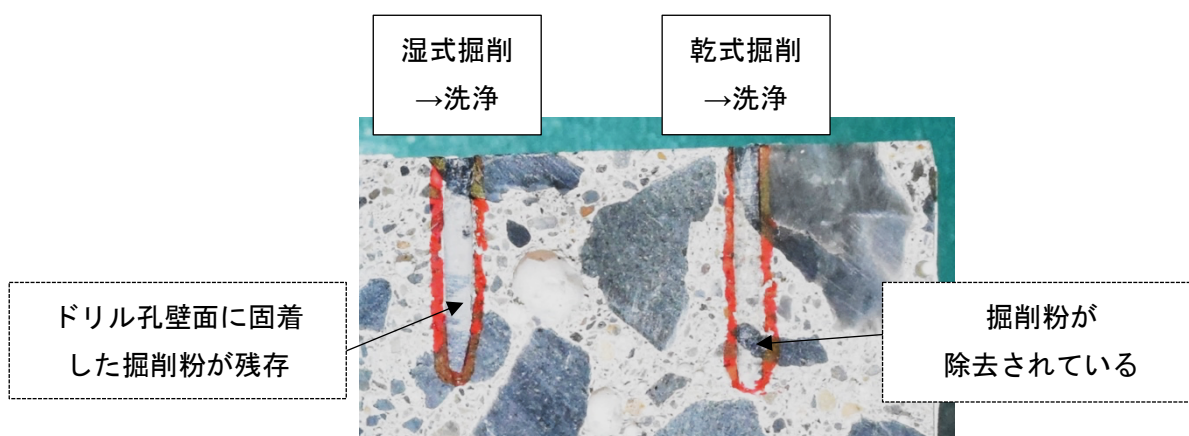


図-5.6 湿式掘削した後に洗浄したドリル孔と乾式掘削した後に洗浄したドリル孔

## 5.5 呈色状態に影響を与える要因の検討

### 5.5.1 呈色状態の定量評価のための予備試験

画像解析ソフト ImageJ (U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA) を用いて、試験体に指示薬を噴霧した後の呈色状態を定量分析した。

フェノールフタレイン溶液や硝酸銀溶液による呈色状態の定量分析の予備試験として、セメントペースト供試体 (W/C 0.50, 直径 50 mm, 高さ 100 mm) を 2 体用意した。供試体作製に使用したセメントは、室内供試体作製に使用したものと同一のもの (表-5.2) を使用した。打込み翌日に脱型し、温度 20 °C, 平均相対湿度 60% の室内で 28 日間気中養生した。2 体の供試体を CP-carbo, CP-cl と呼ぶこととする。CP-carbo は、ダイヤモンドカッターで湿式で輪切りに切断した後、切断面に 1 % フェノールフタレイン溶液を噴霧した。CP-cl は 5% NaCl 溶液に 1 日浸漬した後、同様に輪切りに切断し、切断面に 0.1 mol/L 硝酸銀溶液を噴霧した。ImageJ を用いて、CP-carbo および CP-cl の切断面の呈色を観察し、輝度値を 0 から 255 で表現する 8 ビットフォーマットで red, green, blue の輝度を分析した (図-5.7)。図-5.8 に red, green, blue の各色の輝度値を図-5.7(a), (e) 中の点 X から点 Y に沿って読み取った値を示した。

CP-carbo では、図-5.8(a) に示すように、非呈色領域では red, green, blue の輝度値の差が小さかった一方で、赤紫色の領域で red と green の輝度値の差が大きかった。このことから、red と green の輝度値を組み合わせることにより、赤紫色領域と非呈色領域をより明確に区別できると考えた。そこで、red と green の輝度値から合成輝度値を計算する式として以下の 2 つを検討した。

$$\text{合成輝度値} = g - r \quad (5.6)$$

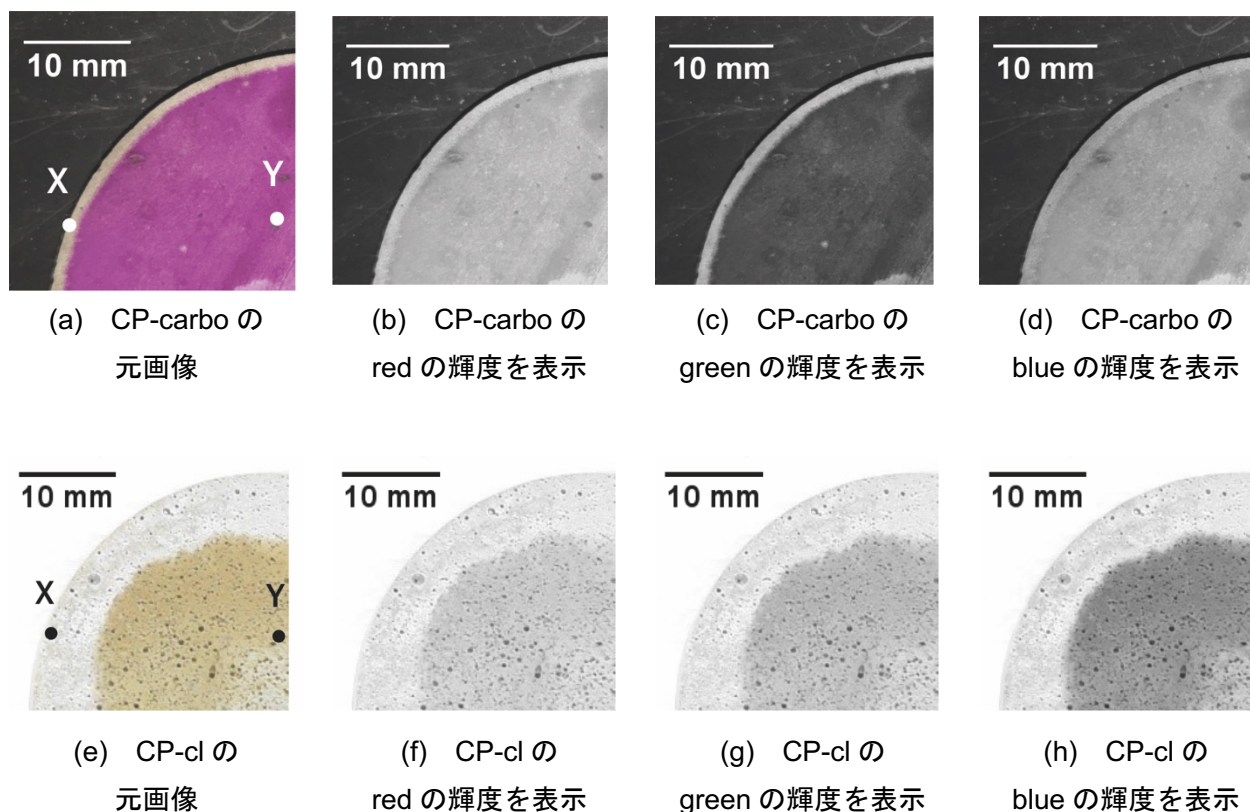


図-5.7 CP-carbo と CP-cl の呈色状況

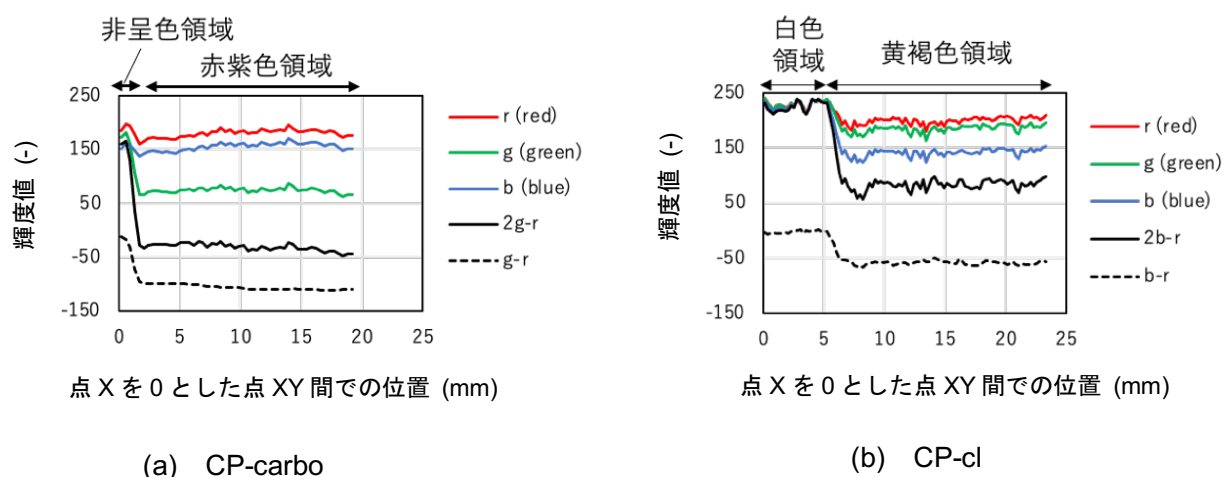


図-5.8 図-5.7(a), (e)中の点 X から点 Y に沿った各色の輝度値の変化と合成輝度値の変化

$$\text{合成輝度値} = 2g - r \quad (5.7)$$

ここで、 $r$ と $g$ はそれぞれ red と green の輝度値を表す。図-5.8(a)には、式(5.6), (5.7)による合成輝度値も示している。図-5.9(a), (b)には、CP-carbo について式(5.6), (5.7)で計算した合成輝度値からなる合成画像を示した。図-5.9(a), (b)の双方で、非呈色領域と赤紫色領域の差は図-5.7(b)-(d)よりも鮮明になっていたが、式(5.6)による合成輝度値を表示した図-5.9(a)では画像の解像度が下がっていた。これは、ImageJ の仕様により、負の値の輝度値が含まれる場合、8 ビットフォーマットに変換される際に、輝度値の最大値と最小値が 0 から 255 の間で比例的に分布するように数値処理されることに起因する。図-5.8(a)に示したように、式(5.6)( $g-r$ )による合成輝度値の最大値と最小値の差が式(5.7) ( $2g-r$ )のそれよりも小さかったため、合成輝度値を 8 ビットフォーマットの画像に変換した際、合成輝度値の差が引き伸ばされた形になり解像度が低下してしまう。したがって、非呈色領域と赤紫色領域の差を強調するという観点では、式(5.7)の方が式(5.6)より適切であると判断し、本論文内で赤紫色の呈色の鮮明さを判断する際には式(5.7)で計算した合成輝度値に基づいて判断した。なお、図-5.8(a)に示すように、この合成輝度値の値が小さいほど、赤紫色が濃いことを表す。

CP-cl では、図-5.8(b)に示すように、白色領域では red, green, blue の輝度値の差が小さかった一方で、黄褐色の領域で red と blue の輝度値の差が大きかった。このことから、red と blue の輝度値を組み合わせることにより、白色領域と黄褐色領域をより明確に区別することができると考えた。そこで、red と blue の輝度値から合成輝度値を計算する式として以下の 2 つを検討した。

$$\text{合成輝度値} = b - r \quad (5.8)$$

$$\text{合成輝度値} = 2b - r \quad (5.9)$$



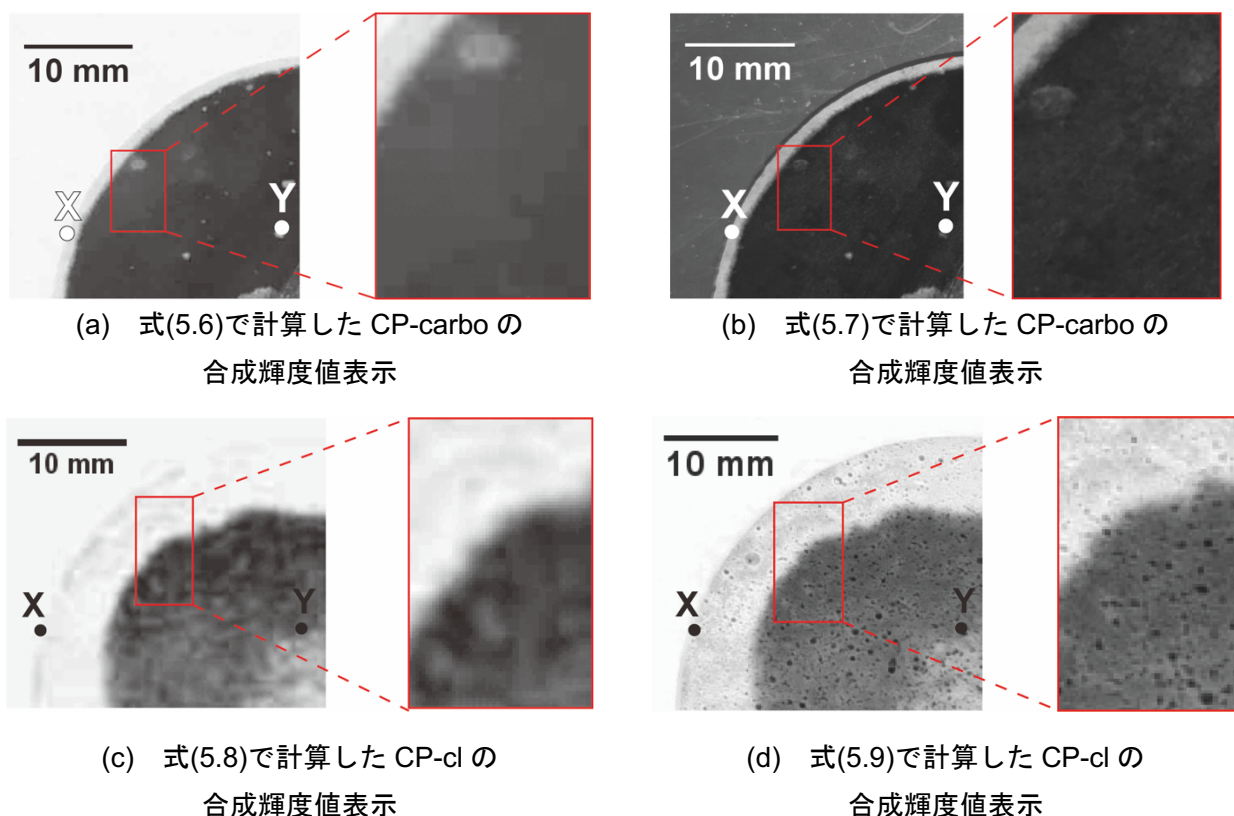


図-5.9 CP-carbo と CP-cl に対する合成輝度値を表示した合成画像

ここで、 $b$ と $r$ はそれぞれ blue と red の輝度値を表す．図-5.8(b)には、式(5.8), (5.9) による合成輝度値も示している．図-5.9(c), (d)には、CP-cl について式(5.8), (5.9) で計算した合成輝度値からなる合成画像を示した．図-5.9(c), (d)の双方で、白色領域と黄褐色領域の差は図-5.7(f)-(h)よりも鮮明になっていたが、式(5.8)による合成輝度値を表示した図-5.9(c)では画像の解像度が低くなっていた．これは、上記で説明した図-5.9(a)と同じ理由による．したがって、白色領域と黄褐色領域の差を強調するという観点では、式(5.9)の方が式(5.8)より適切であると判断し、本論文内で黄褐色の呈色の鮮明さを判断する際には式(5.9)で計算した合成輝度値に基づいて判断した．なお、図-5.8(b)に示すように、この合成輝度値の値が小さいほど、黄褐色が濃いことを表す．

## 5.5.2 呈色に影響を与える要因の検討

### (1) 表面の乾燥状態がフェノールフタレイン溶液による呈色に与える影響の検討

和泉ら<sup>[34]</sup>は、フェノールフタレイン溶液による鮮明な呈色には、試料表面がよく乾燥していることが重要であると報告している．しかし、乾燥程度の具体的な目安は示されておらず、報告された呈色の鮮明さも目視で評価されたものとなっている．そこで、表-5.4 のような条件で乾燥状態を設定し、呈色の鮮明さは ImageJ で分析した．

具体的な手順は以下の通りである．モルタル供試体 (Mor) を、ダイヤモンドカッターにより直方体の小片試料 (10×5×40 mm ; 図-5.10) に成形した．ドリル削孔後に水またはエタノールでドリル孔を洗浄す

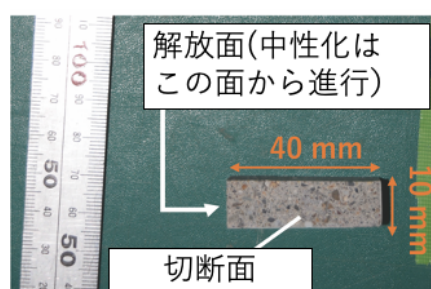


図-5.10 フェノールフタレイン溶液による呈色分析用の小片試料 (Mor)

表-5.4 乾燥状態がフェノールフタレインによる呈色に与える影響把握のための検討ケース

Sample ID	乾燥前に表面を濡らす液体	フェノールフタレイン溶液噴霧前の乾燥方法
E1	エタノール(E)	1: 表面が乾いて白色になるまで乾燥
W1	水(W)	
E2	エタノール(E)	2: 表面が乾いて白色になった後, さらに1分間乾燥
W2	水(W)	

ることを想定し、小片試料の表面を水（W）またはエタノール（E）で湿潤させた後に、試料に異なる程度の乾燥を与えてフェノールフタレインを噴霧した。乾燥は、試料から 100 mm 離れた位置から 1000 W のヘアドライヤーで熱風を当てることにより実施し、フェノールフタレイン噴霧前の乾燥は、試料表面が乾いて白色になるまでの乾燥処理（1）、または表面が白色になった後にさらに 1 分間の乾燥処理（2）の 2 水準とした。その後、赤紫色に着色した状態を、目視観察と ImageJ による画像解析により調査した。表-5.4 の試料名は表面を濡らした液体（E, W）とフェノールフタレイン溶液噴霧前の乾燥方法（1, 2）からなる。

各試料の呈色状況を図-5.11 に示す。まず、(a)E1 と (b)E2 の元画像を比較すると、E1 は 0~10mm 付近でにじみが発生していた一方で、E2 は呈色部と非呈色部のコントラストが鮮明であった。この傾向は、合成輝度値の傾向を見ても定量的に確認できる。図-5.12 には、図-5.11 の各小片試料の XY 間の合成輝度値を示した。図-5.12(a)を見ると、E1 は E2 よりも 0~10 mm での合成輝度値が小さくなっている（矢印 1 で示した部分）。これは、この領域で E2 よりも E1 の方が赤紫色が強いことを意味している。

次に、(c)W1 と (d)W2 の元画像を比較すると、W1 は 0~10mm 付近でにじみが発生していた一方で、W2 は呈色部と非呈色部のコントラストが鮮明であった。図-5.12(b)で呈色状況を定量的に確認すると、0~10mm 付近（矢印 2 で示した部分）においては、W1 は W2 よりも合成輝度値が小さくなっており、この領域で W2 よりも W1 の方が赤紫色が強いことを意味している。また、にじみの発生していなかった

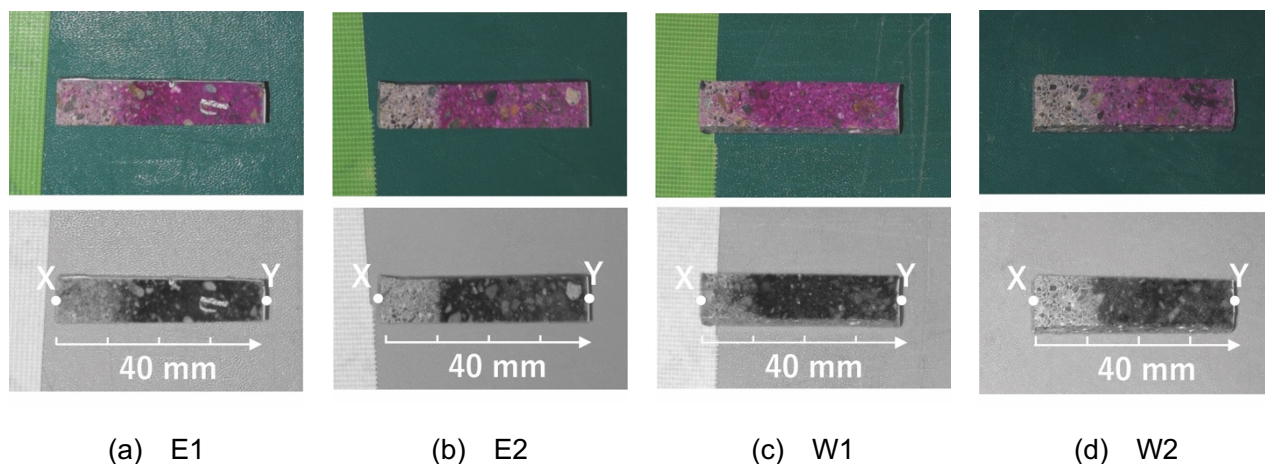


図-5.11 表面の乾燥状態を変えた試料のフェノールフタレイン溶液による呈色状況  
(上:元画像, 下:式(5.7)による合成画像)

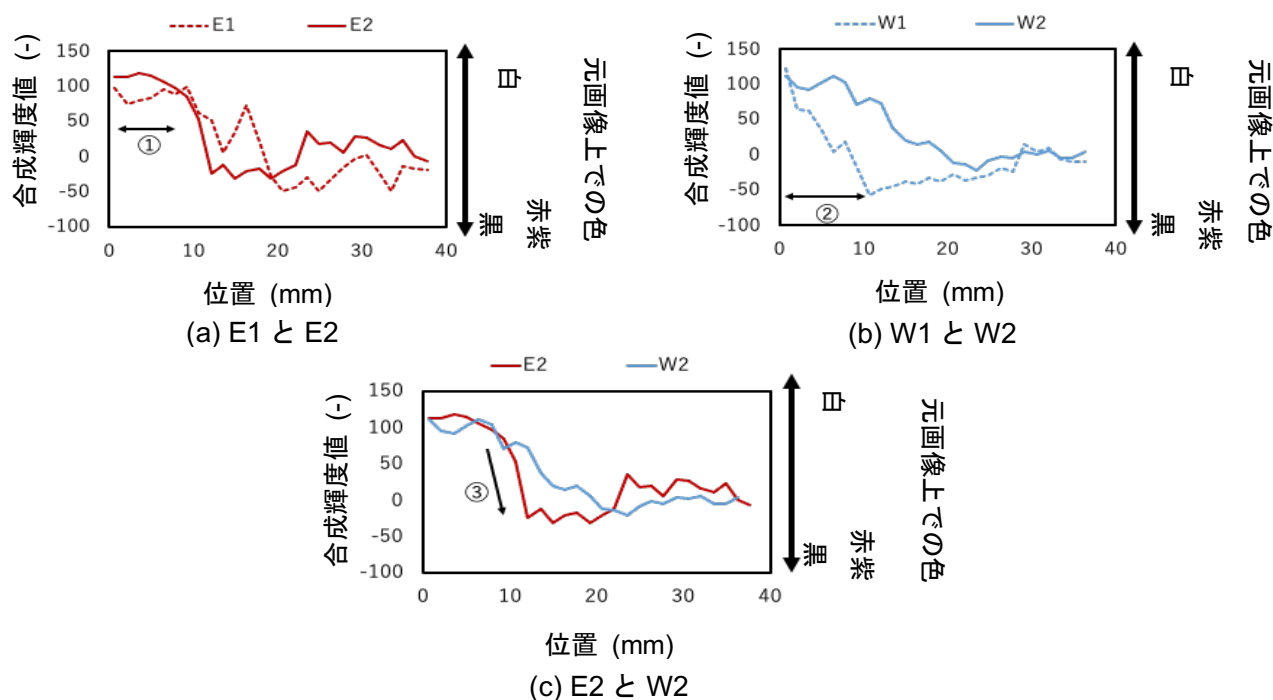


図-5.12 図-5.11 の小片試料のXY間の合成輝度値

E2 と W2 を比較した図-5.12(c)の 0~10 mm 付近 (矢印 3 で示した部分) を見ると, E2 は W2 よりも合成輝度値が急激に減少しており, これは, 呈色部と非呈色部のコントラストは E2 が W2 よりも鮮明であったことを示す. したがって, E2 (乾燥前にエタノールで表面を濡らし, 乾燥方法 2 を実施したケース) が呈色部と非呈色部のコントラストを最も鮮明に示したケースであると言える. エタノールは水よりも揮発性が高く, さらに乾燥方法 1 よりも強力な乾燥方法 2 を施したため, このケースでは, フェノールフタレイン溶液噴霧前の試料表面が最も乾燥した状態にあったと考えられる.

つまり, 和泉ら<sup>[34]</sup>の報告と同様に, フェノールフタレイン溶液で鮮明な呈色を得るためには試料表面が十分に乾燥している必要があるという結果が得られた. しかし, 図-5.11 で呈色結果を見ると, 表面の



濡れた色が消えて白くなった直後にフェノールフタレイン溶液を噴霧した E1 や W1 ではにじみが観察されており，表面が白色化したタイミングでは乾燥は不十分であることがわかった．非呈色部と呈色部で鮮明なコントラストを得るためには，表面だけでなく，内部もある程度乾燥させる必要があることが明らかとなった．

## (2) 表面の乾燥状態が硝酸銀溶液による呈色に与える影響の検討

青木ら<sup>[35]</sup> は，目視観察に基づき，コンクリートが極端に乾燥している場合には硝酸銀による黄褐色や白色の呈色が不鮮明となる場合があることを報告している．本研究では，表-5.5 のような条件で乾燥状態を設定し，呈色の鮮明さを ImageJ で分析した．

表-5.5 乾燥状態が硝酸銀溶液による呈色に与える影響把握のための検討ケース

試料名	表面の乾燥状態
Wet	均一に湿っているが，水の照りは見えない状態
Dry	水で濡らした後に，ドライヤーで乾燥させ， 表面が白色化してからさらに 10 分間ドライヤーで乾燥させた状態

具体的な手順は以下のとおりである． Conc2 からダイヤモンドカッターで直方体の小片試料（10 × 5 × 60 mm；図-5.13）を成形し，異なる表面乾燥処理を行った．一方の試料（Wet）は，表面が均一に湿っているが，水の照りは見えない程度に湿らせ，もう一方の試料（Dry）は，水で表面を濡らした後にヘアードライヤーで乾燥させ，表面が白色化した後に，さらに 10 分間乾燥させた．その直後硝酸銀溶液を噴霧して，呈色状態を ImageJ で分析した．

呈色結果を図-5.14 に示す． Wet (a)の元画像と Dry (b)の元画像を比較すると，両者とも硝酸銀溶液による白色呈色と黄褐色呈色が確認できる． 図-5.15 は，図-5.14(a),(b)の合成画像上点に示した点 XY 間の合成輝度値の変化を表す．図-5.15 で呈色状況の違いを定量的に見ても，Wet と Dry の合成輝度値の変化については，骨材の存在で値が高くなっている箇所以外は，有意な差は見られなかった．

フェノールフタレインによる呈色とは異なり，ここで検討した条件の範囲内では，表面が乾いていても湿っていても硝酸銀による呈色を観察することができた．しかし，先行研究では，コンクリートが極端

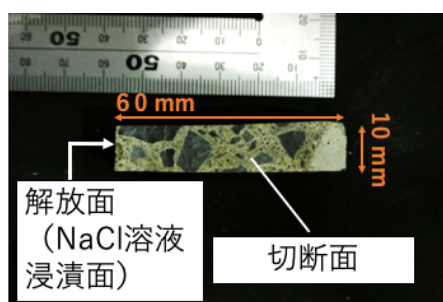


図-5.13 硝酸銀溶液による呈色分析用の小片試料 (Conc2)

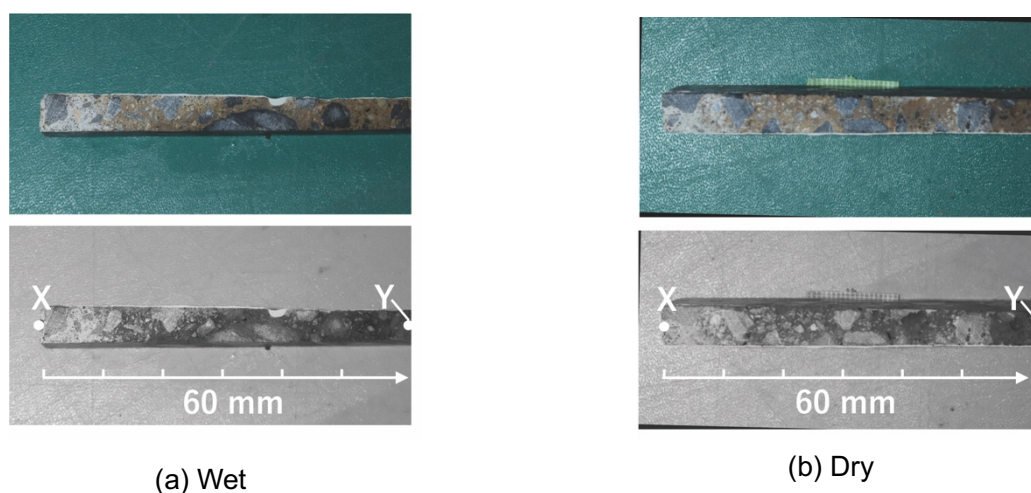


図-5.14 表面の乾燥状態を変えた試料の硝酸銀溶液による呈色状況  
(上:元画像, 下:式(5.9)による合成画像)

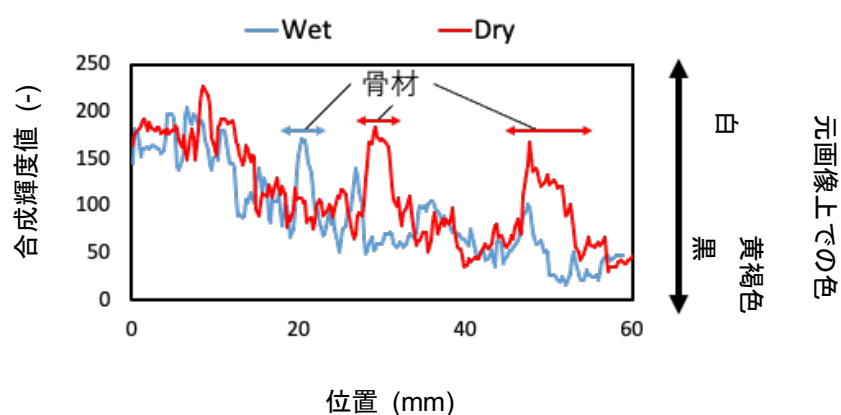


図-5.15 図-5.14 の小片試料の XY 間の合成輝度値

に乾燥している場合には硝酸銀溶液による呈色が現れない場合があることが報告されている(青木ら<sup>[35]</sup>). その報告と今回の実験結果とを勘案すると, 表面が湿っているとより確実に呈色起きると言える. そこで, 本研究では, 硝酸銀溶液による明確な着色を確保するために, ドリル孔を掘削・洗浄後にドリル孔を乾燥させることなく, 濡れた状態のドリル孔にそのまま硝酸銀溶液を噴霧した.

また, ドリル孔を洗浄した後, 意図的に乾燥させない限りドリル孔は濡れたままになるため, 硝酸銀溶液の発色が現れなくなる乾燥状態を明らかにする検討は行っていない.

### (3) フェノールフタレイン溶液の噴霧量が呈色に与える影響の検討

フェノールフタレイン溶液による中性化深さ測定について規定した RILEM-1988 や ISO 1920-12 では, 呈色のにじみの発生を防ぐために, 噴霧量は, 液滴が形成されて試料表面を流れない程度にするように推奨されている. しかし, 本論文の手法では, フェノールフタレイン溶液を微小なドリル孔に噴霧した

際、孔の内部では液滴が容易に形成され、フェノールフタレイン溶液で満たされることが想定される。そこで、表-5.6のように表面の乾燥状態と噴霧量の組み合わせを検討して、呈色状態をImageJで分析した。

具体的な手順は以下の通りである。モルタル供試体 (Mor) を、ダイヤモンドカッターにより直方体の小片試料 (10×5×40 mm ; 図-5.10) に成形した。表面の乾燥状態が「Dry」のものは、表面を水で濡らした後、ドライヤーで乾燥させていき、濡れ色が消えて表面が白色化してから、さらに3分間乾燥を継続したものである。また、「Wet」のものは、照りが生じない程度に表面を水分で濡らしたものである。フェノールフタレイン溶液の噴霧量は、2, 5, 20 (mg/cm<sup>2</sup>) であり、それぞれ定性的には、溶液で濡れていない領域が残る程度、溶液で全体が濡れているが、照りは見られない程度、溶液が表面から滴る程度であった。試料名は噴霧前の試料表面の乾燥状態 (Wet, Dry) とフェノールフタレイン溶液の噴霧量 (2, 5, 20 mg/cm<sup>2</sup>) の組み合わせとした。そして、各ケースの呈色状態をImageJで分析した。

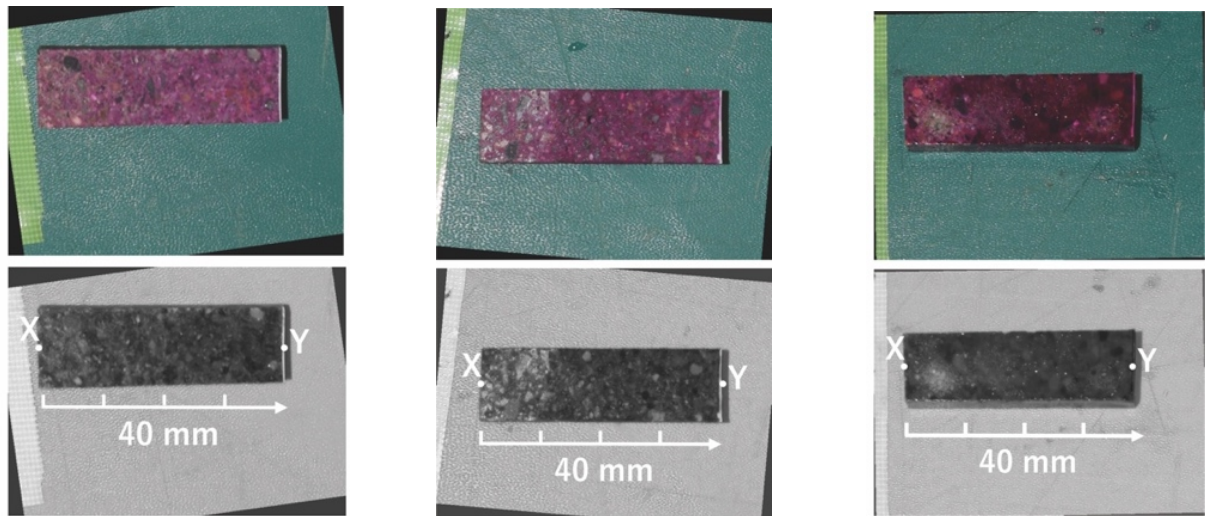
呈色結果を図-5.16に示す。Wetシリーズの場合は、フェノールフタレイン溶液の量に関わらずにじみが発生し、呈色部と非呈色部の境界が曖昧になっていることが目視で確認できる (図-5.16(a), (b), (c))。この傾向はImageJによる分析で定量的にも確認できる。図-5.17は図-5.16の各小片試料の合成画像上に示した点XY間の合成輝度値の変化を表す。図-5.17(a)には、Wetシリーズの各小片試料の合成輝度値をまとめているが、矢印1として示しているように、試料の長手方向全体にわたって合成輝度値が緩やかに低下している。これは、呈色部と非呈色部で赤紫色の呈色の差が明確でないことを意味する。

Dryシリーズでは、Dry5とDry20では10～20mm付近で明確な境界が視認できる (図-5.16(d), (e), (f))。Dry2でも呈色部と非呈色部分を視認できるが、赤紫色呈色が弱く、呈色部の境界が曖昧になっていた。図-5.17(b)に示した合成輝度値でも同様の傾向を確認できる。Dry5とDry20では10～20mm前後(矢印2として示した部分)で急激な合成輝度値の低下が見られ、この部分を境に赤紫色の呈色が強くなっていることを意味する。Dry1でも矢印3として示した部分で合成輝度値の低下が認められるが、その低下量はDry5やDry20に比較して小さく、赤紫色の呈色が弱いことを意味する。

これらの結果から、壁面が十分に乾燥しており、表面全体が濡れる程度のフェノールフタレイン溶液噴霧量があれば、明確な呈色が得られることが確認できた。直径1mmのドリル孔の場合、フェノールフタレイン溶液で孔が容易に満たされるため、噴霧量が不足するという事態は発生しづらい。

表-5.6 フェノールフタレイン噴霧量が呈色に与える影響把握のための検討ケース

試料名	噴霧前の試料表面の乾燥状態	噴霧量 (mg/cm <sup>2</sup> )
Wet2	Wet (均一に湿っているが、水の照りは見えない状態)	2
Wet5		5
Wet20		20
Dry2	Dry (表面を水で濡らした後、ドライヤーで乾燥させていき、 濡れ色が消えて表面が白色化してから、 さらに3分間ドライヤーで乾燥させた状態)	2
Dry5		5
Dry20		20

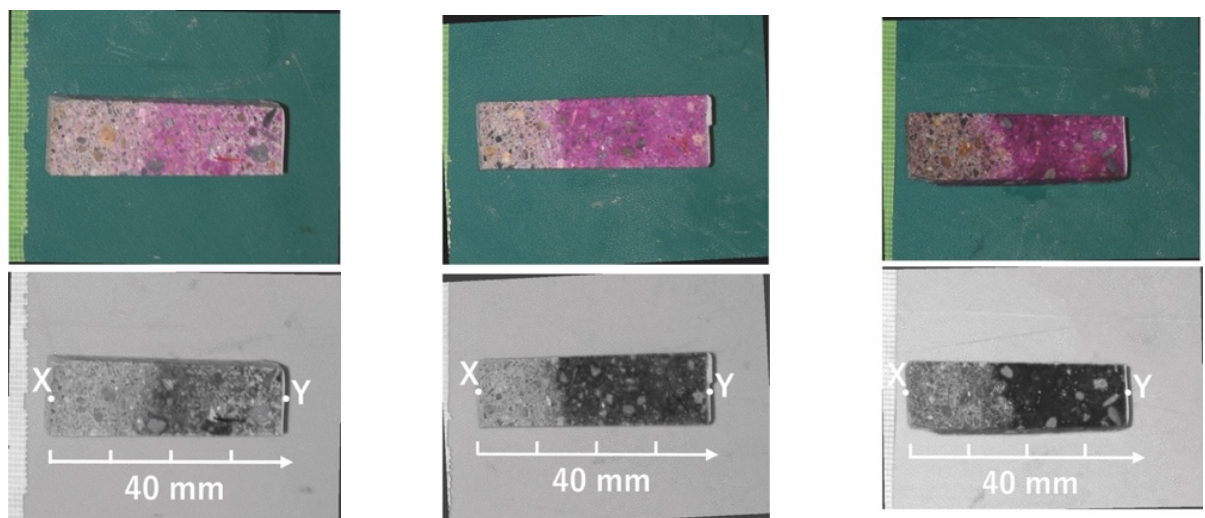


(a) Wet2

(b) Wet5

(c) Wet20

(上:元画像, 下:式(5.7)による合成画像)



(d) Dry2

(e) Dry5

(f) Dry20

(上:元画像, 下:式(5.7)による合成画像)

図-5.16 異なるフェノールフタレイン溶液噴霧量による呈色状況

したがって、フェノールフタレイン溶液を噴霧する前にドリル孔壁面を十分に乾燥させれば、鮮明な呈色が得られると期待される。5.5.3 節では、これらの結果を踏まえて、実際に直径 1 mm の穴で適切な呈色が得られるか確認した。



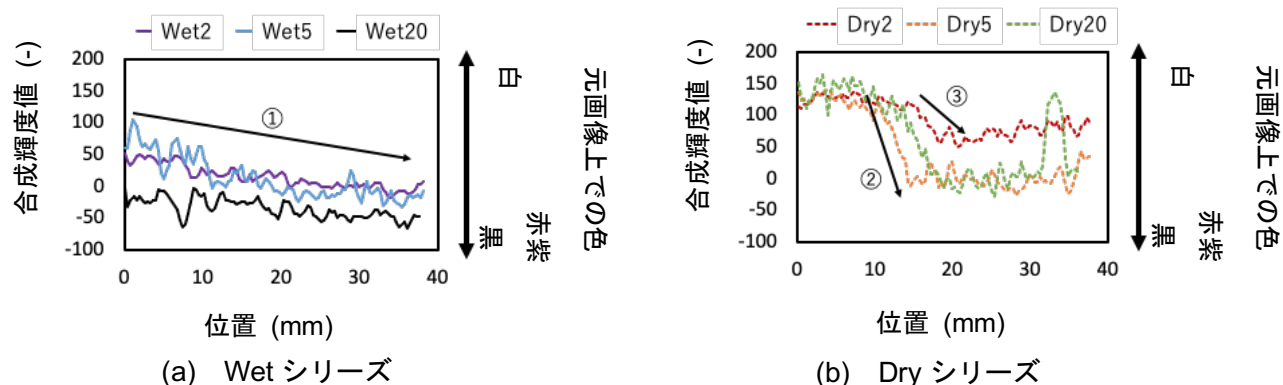


図-5.17 図-5.16 の小片試料のXY 間の合成輝度値

#### (4) 硝酸銀溶液の噴霧量が呈色に与える影響の検討

硝酸銀溶液による呈色に関しては、噴霧量と呈色状態の先行研究が見当たらない。そこで、表-5.7 のような噴霧量のケースを検討して、呈色状態を ImageJ で分析した。この検討には、コンクリート供試体 (Conc2) から成形した小片試料 (10×5×40 mm；図-5.13) を用いた。噴霧前の試料表面は、水の照りは見えないが均一に湿っている状態にした。上記のフェノールフタレイン噴霧量の検討の場合と異なり、5.5.2 節(2)で述べたように、今回検討した乾燥程度の範囲内では、表面の乾燥状態は呈色に影響しないことを確認したため、試料表面を乾燥させたケースを検討しなかった。硝酸銀溶液の噴霧量は、2, 5, 20 (mg/cm<sup>2</sup>) であり、それぞれ定性的には、溶液で濡れていない領域が残る程度、溶液で全体が濡れているが、照りは見られない程度、溶液が表面から滴る程度であった。これら 3 ケースの試料をそれぞれ、Little, Middle, Much と呼ぶ。そして、各ケースの呈色状態を ImageJ で分析した。

呈色結果を図-5.18 に示す。Much (図-5.18(a)), Middle (図-5.18(b)) では 0~10 mm 付近で白色の呈色が見られ、10~60 mm 付近で黄褐色の呈色が見られた。一方、Little (図-5.18(c)) の場合は、黄褐色の呈色が弱く、呈色境界の判別が困難であった。この傾向は ImageJ による分析で定量的にも確認できる。図-5.19 に図-5.18 の各小片試料の合成画像上に示した点 XY 間の合成輝度値の変化を表す。図-5.19(a) には、Much, Middle, Little の合成輝度値の比較を示している。矢印 1 に示した部分は、Little の小片試料上でモルタルが存在している範囲であり、この領域の Little の合成輝度値は Much や Middle よりも大きくなっている。これは、この領域における Little の黄褐色の呈色が、Much や Middle よりも弱いことを意味する。

ここで、Little の小片試料にさらに 3 (mg/cm<sup>2</sup>) の硝酸銀を追加で噴霧したところ、黄褐色の呈色が鮮明になった (図-5.18(d))。図-5.19(b) には、Little と Little+追加噴霧のケースの合成輝度値の比較を示しているが、矢印 2 として示したモルタルの存在範囲において、Little+追加噴霧では合成輝度値が Little よりも

表-5.7 硝酸銀溶液噴霧量が呈色に与える影響把握のための検討ケース

試料名	噴霧量 (mg/cm <sup>2</sup> )
Little	2
Middle	5
Much	20

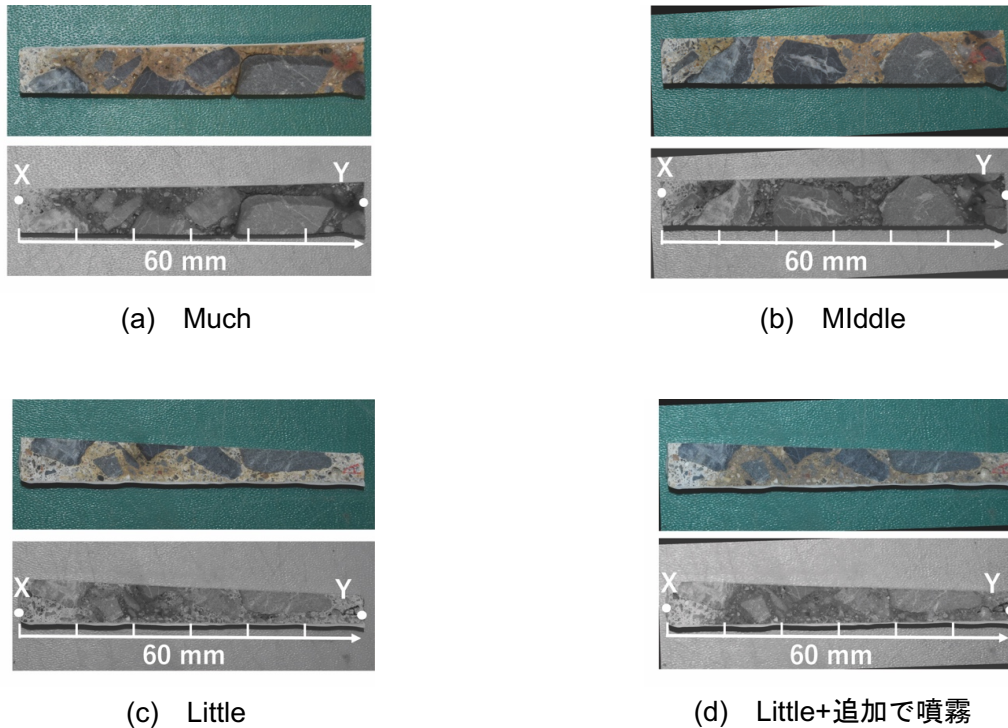


図-5.18 表面の乾燥状態を変えた試料のフェノールフタレイン溶液による呈色状況  
(上:元画像, 下:式(5.9)による合成画像)

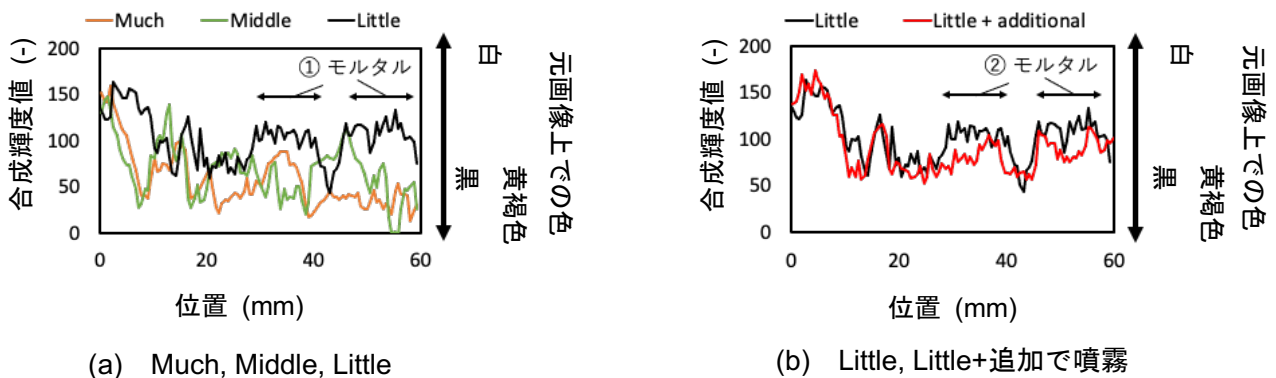


図-5.19 図-5.18 の小片試料の XY 間の合成輝度値

小さくなっており、この部分で黄褐色の呈色が強まったことを意味する。

これらの結果から、硝酸銀溶液噴霧前に均一に湿らせた表面に対し、表面全体が濡れる程度の硝酸銀溶液噴霧量があれば、鮮明な白色呈色、黄褐色呈色が得られることが確認できた。直径 1 mm のドリル孔の場合、硝酸銀溶液で孔が容易に満たされるため、噴霧量が不足するという事態は発生しづらいと考えられるが、呈色が弱い場合には、硝酸銀溶液の追加噴霧が有効である。5.5.3 節では、これらの結果を踏まえて、実際に直径 1 mm の穴で適切な呈色が得られるか確認した。

### 5.5.3 直径 1 mm のドリル孔壁面の呈色状態の確認

#### (1) フェノールフタレイン溶液による直径 1 mm のドリル孔壁面の呈色

以上の検討で、フェノールフタレイン溶液により鮮明な呈色を得るためには、試料表面が十分に乾燥している必要があると分かった。次に、直径 1 mm の孔内を十分に乾燥させるために必要な乾燥条件を検討した。モルタル供試体 (Mor) から、小片試料 (図-5.10) を 5 個作製した。小片試料の解放面側から直径 1 mm のドリルで約 3 cm まで掘削した。ドリル孔をエタノールと毛幅が 1.27 mm のナイロ nbrash で清掃した後、表-5.8 に示すような異なる乾燥条件を与えた。乾燥条件は 1000 W のヘアドライヤーで 100 mm 離れたところから、(a)1 分間、(b)5 分間、(c)10 分間乾燥させたケースと、エタノールで洗浄後、大気中に、(d)1 日間、(e)7 日間放置したケースからなる。所定の乾燥条件を与えた後、ドリル孔にフェノールフタレイン溶液を噴射した (図-5.20 中 A)。以降の手順でドリル孔にフェノールフタレイン溶液や水が再度触れるのを防ぐために、ドリル孔を接着剤で埋めた。その後、ドリル孔に沿って、小片試料をダイヤモンドカッターにより湿式で切断し、切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧した。ドリル孔の接着剤を除去し、ドリル孔における呈色と、周辺の切断面における呈色を ImageJ で分析した。

呈色結果の元画像、式(5.7)による合成画像、および合成画像中に示した点 X1Y1, X2Y2 間の合成輝度値の変化を図-5.21 に示す。

表-5.8 直径 1 mm のドリル孔に対する適切な乾燥条件把握のための検討ケース

ケース名	乾燥条件
(a) 1 min	ヘアドライヤーで 1 分乾燥
(b) 5 min	ヘアドライヤーで 5 分乾燥
(c) 10 min	ヘアドライヤーで 10 分乾燥
(d) 1 day	1 日間放置
(e) 7 day	7 日間放置

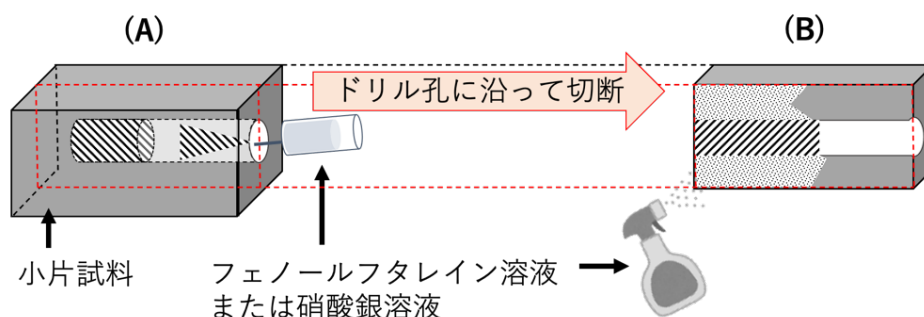


図-5.20 直径 1mm のドリル孔の呈色の確認方法

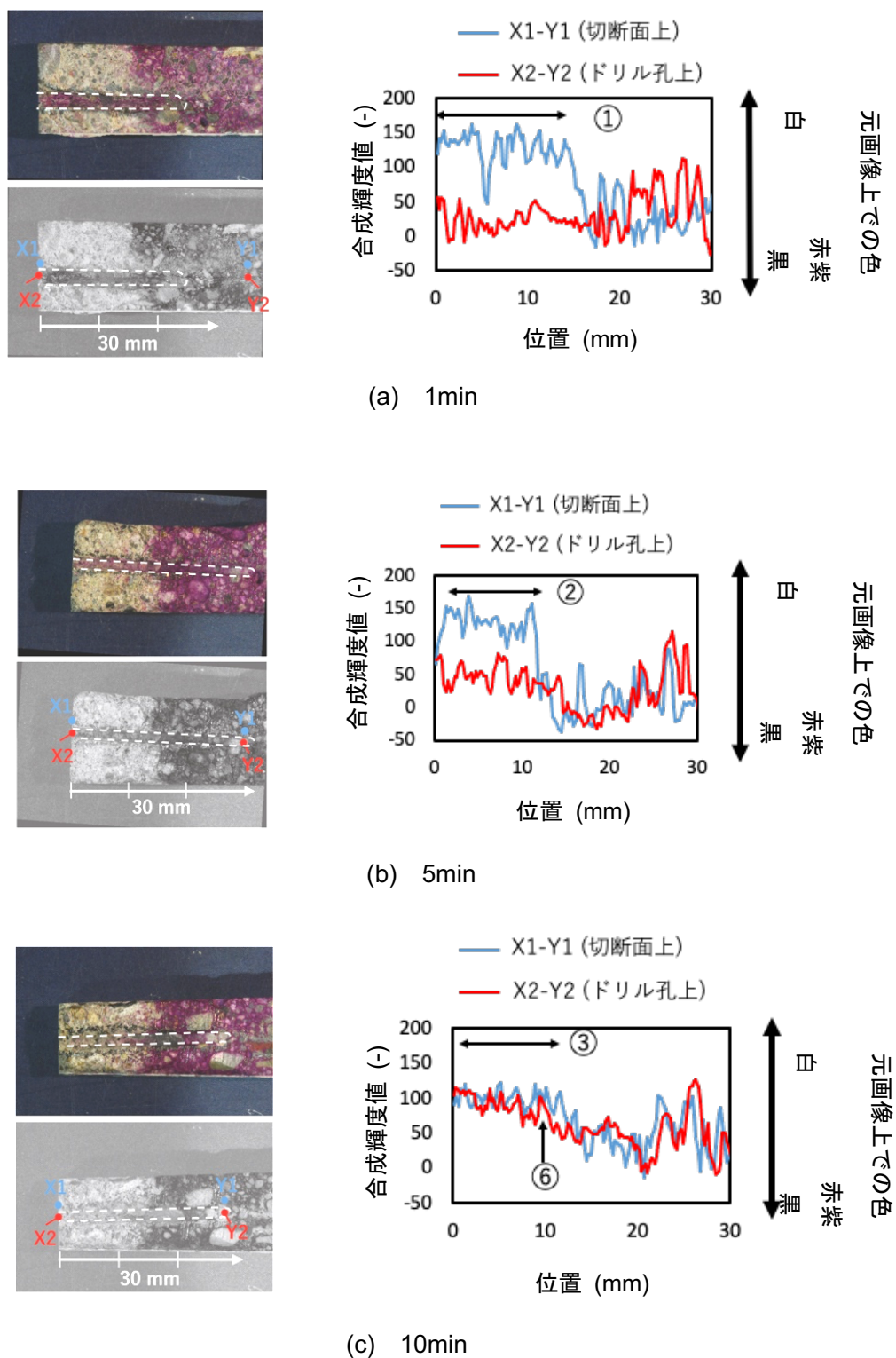


図-5.21 フェノールフタレイン溶液による直径 1 mm のドリル孔の呈色状況と  
切断面の呈色状況, および合成輝度値の変化 (1/2)  
(左上:元画像, 左下:式(5.7)による合成画像, 右:X1Y1,X2Y2 間の合成輝度値)



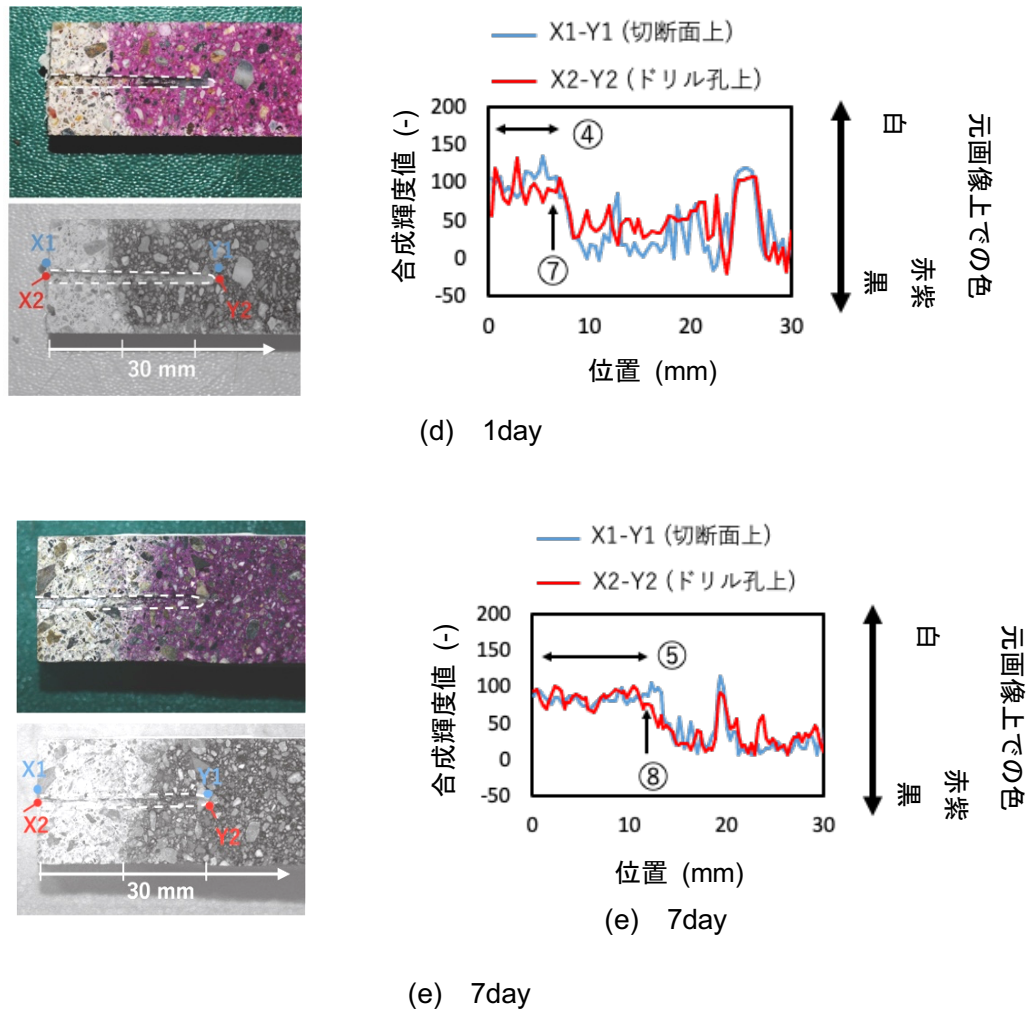


図-5.21 フェノールフタレイン溶液による直径 1 mm のドリル孔の呈色状況と  
切断面の呈色状況、および合成輝度値の変化 (2/2)  
(左上:元画像, 左下:式(5.7)による合成画像, 右:X1Y1,X2Y2 間の合成輝度値)

まず、切断面上での呈色に着目すると、図-5.21(a)-(e)の元画像を見たとき、どの試料においても、切断面上で観察された呈色境界は、10~15 mm 付近に位置していた。

次に、ドリル孔上での呈色について、ヘアドライヤーで 1 分間 (図-5.21(a)) または 5 分間 (図-5.21(b)) 乾燥させた試料では、ドリル孔上では呈色境界が確認できず、ドリル孔全体が呈色している様子が視認できる。図-5.21(a), (b)の合成輝度値の変化を見ると、矢印 1 または矢印 2 として示した範囲で X2Y2 間 (ドリル孔上) の合成輝度値が X1Y1 間 (切断面上) の合成輝度値よりも小さくなっており、ドリル孔上では赤紫色の呈色が発生していることが定量的にも確認できる。ドリル孔上では呈色境界が現れなかった要因としては、5.5.2 節(1), (3)の結果を踏まえると、フェノールフタレイン溶液噴霧前の乾燥が不十分だったために、にじみが発生したことが考えられる。

一方で、ヘアドライヤーで 10 分間 (図-5.21(c)) 乾燥させた試料、大気中で 1 日間 (図-5.21(d)), または 7 日間 (図-5.21(e)) 乾燥させた試料では、元画像を見たとき、ドリル孔上にも呈色部と非呈色部の境

界が見られた。合成輝度値の変化を見ると、0~10 mm の領域において、X2Y2 間 (ドリル孔上) に沿った合成輝度値は、X1Y1 間 (切断面上)と同様に变化しており、ドリル孔上でも、にじみが発生することなく、呈色が起きたことを意味する。また、合成輝度値が減少し始める深さは、X1Y1 間 (切断面上)と X2Y2 間 (ドリル孔上)で概ね一致している (矢印 6, 7, 8 として示した部分)。これは、ドリル孔とその周囲の切断面との間で呈色境界が概ね一致していることを意味する。

この結果から、ドリル孔においても、フェノールフタレイン噴霧前に表面が十分に乾燥していれば、適切に呈色深さが現れることを確認できた。直径 1 mm のドリル孔を十分に乾燥させる方法としては例えば、エタノールでドリル孔を洗浄した後に 1000 W のヘアドライヤーにより 10 分以上乾燥する方法や、1 日以上放置するといった方法が有効であった。

## (2) 硝酸銀溶液による直径 1 mm のドリル孔壁面の呈色

5.5.2 節(2)より、硝酸銀溶液による呈色については、試料表面の乾燥状態の影響が少ないことが明らかになった。そこで硝酸銀溶液による直径 1 mm のドリル孔の呈色については、乾燥条件等を検討することなく、以下のような手順で適切にドリル孔が呈色するかを確認した。コンクリート供試体 (Conc2)から小片試料 (図-5.13)を 1 個作製し、NaCl 溶液浸漬面側から直径 1 mm のドリルで深さ約 20 mm まで掘削し、ドリル孔を流水と毛幅 1.27 mm のナイロンブラシで洗浄した。そして、ドリル孔内の水滴を注射器で吸引し、特にドリル孔に乾燥処理を施すことなく、ドリル孔に硝酸銀溶液を噴射した (図-5.20 中 A)。以降の手順でドリル孔に硝酸銀溶液が再度触れるのを防ぐために、ドリル孔を接着剤で埋めた。ダイヤモンドカッターにより、ドリル孔に沿って小片試料を湿式で切断し、切断面に硝酸銀溶液を噴霧した。ドリル孔の接着剤を除去し、ドリル孔における呈色と、周辺の切断面における呈色を ImageJ で分析した。呈色結果の元画像、式(5.7)による合成画像、および合成画像中に示した点 X1Y1, X2Y2 間の合成輝度値の変化を図-5.22 に示す。元画像を見ると、ドリル孔上でも周辺の切断面上でも、5 mm の付近に白色の呈

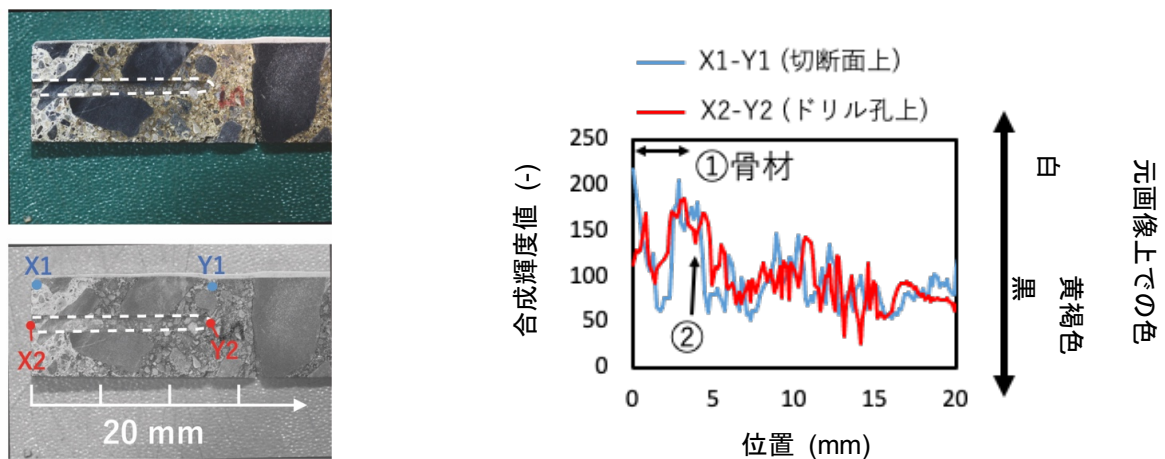


図-5.22 硝酸銀溶液による直径 1 mm のドリル孔の呈色状況と  
切断面の呈色状況、および合成輝度値の変化  
(左上:元画像, 左下:式(5.9)による合成画像, 右:X1Y1,X2Y2 間の合成輝度値)

色と黄褐色の呈色の境界が視認できた。X1Y1 間 (切断面上) と X2Y2 間 (ドリル孔上) の合成輝度値の変化を見ると、0 から 5 mm までの領域で矢印 1 として示した部分に存在する骨材の影響で合成輝度値に差が生じている部分があるが、合成輝度値が低下し始める位置は、X1Y1 間 (切断面上) と X2Y2 間 (ドリル孔上) ではほぼ一致していた (矢印 2 として示した部分)。

以上の結果より、直径 1 mm のドリル孔を流水で洗浄後、特に乾燥処理を施さずに硝酸銀溶液を噴霧するという手順で、ドリル孔壁面で適切に呈色深さが現れることを確認できた。

## 5.6 直径 1 mm のドリル孔での中性化深さ・塩分浸透深さ評価の精度の検証

次に、ファイバースコープにより中性化深さや塩分浸透深さを適切に評価できるか、室内供試体や中規模試験体を使用して確認した。

### 5.6.1 室内供試体による精度検証

#### (1) フェノールフタレイン溶液による呈色深さ評価

まず、ファイバースコープを使用してフェノールフタレイン溶液による呈色深さを正確に評価可能かを検討した。検討概要を図-5.23 に示す。Mor (モルタル供試体) と Conc2 (コンクリート供試体) に直径 1 mm のドリル孔を複数 (図-5.23 には例としてドリル孔を 3 つだけ示している) 掘削し、ドリル孔壁面の骨材がファイバースコープで鮮明に見えるようになるまで、毛幅 1.27 mm のナイロンブラシとエタノールでドリル孔を洗浄した。その後、1000 W のヘアドライヤーで 100 mm 離れた位置から 10 分間ドリル孔を乾燥させた。そして、フェノールフタレイン溶液をドリル孔に噴霧し、ファイバースコープによりドリル孔の内部を観察した。図-5.24 には、ファイバースコープ越しに観察した呈色部と非呈色部の例を示す。呈

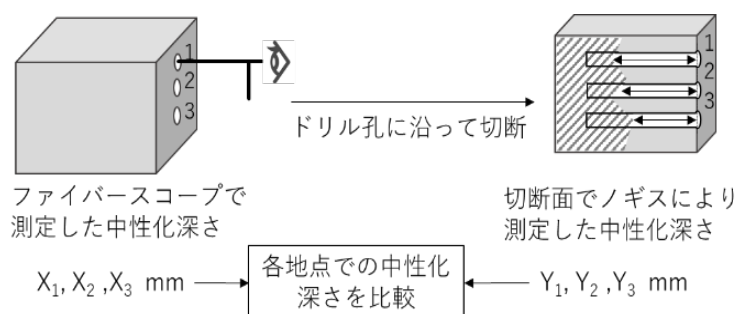


図-5.23 ファイバースコープによる中性化深さ評価の検証の概要



図-5.24 フェノールフタレイン溶液を噴霧した直径 1 mm のドリル孔内をファイバースコープで観察した様子

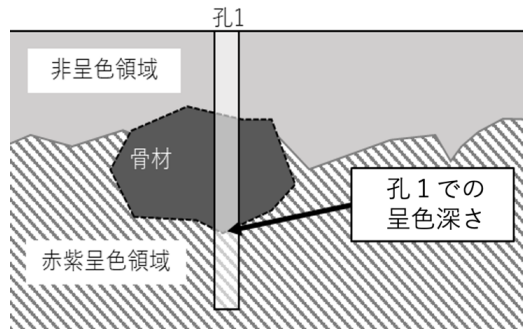


図-5.25 骨材を挟んで呈色が現れた場合の呈色深さの定義

色境界を発見した際、呈色深さを式(5.1)により計算し、記録した。その後、ダイヤモンドカッターにより供試体をドリル孔に沿って湿式で切断し、切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し、各ドリル孔位置の呈色深さをノギスにより 0.5 mm 刻みで測定した。なお、図-5.25 に示すように、ドリル孔上において、表面側から見て骨材を挟んで呈色が現れた場合には、骨材を過ぎてから現れた呈色位置をそのドリル孔の呈色深さとして評価した。そして、ファイバースコープでの測定結果と切断面観察による測定結果を比較した。

比較結果を図-5.26 に示す。ファイバースコープによる呈色深さの測定値は、切断面観察による値とよく一致しており、標準誤差は 0.37 mm であった。直径 14.5 mm のドリル孔と直径 12.9 mm の内視鏡を使用した先行研究 (原田・伊藤<sup>[30]</sup>) では標準誤差 0.96 mm であったが、今回の測定結果はそれを上回る精度であった。

以上の結果より、ここで示した測定手順によって、直径 1 mm のドリル孔と 0.6 mm のファイバースコープにより、フェノールフタレイン溶液による呈色深さを高い精度で測定できることが確認できた。

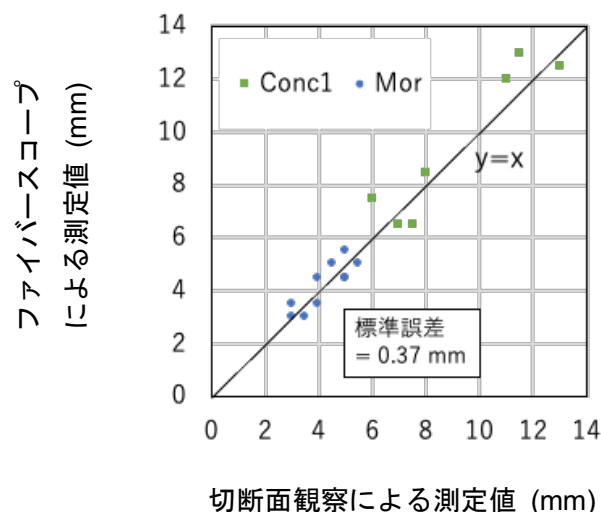


図-5.26 ファイバースコープで測定したフェノールフタレイン溶液による呈色深さと切断面観察で測定した呈色深さの比較



## (2) 硝酸銀溶液による呈色深さ評価

前項と同様に、ファイバースコープを使用して硝酸銀溶液による呈色深さを正確に評価可能かを検討した。図-5.23 に示したように、コンクリート供試体の Conc2 と Conc3 に直径 1 mm のドリル孔を複数（図-5.23 には例としてドリル孔を 3 つだけ示している）掘削し、ドリル孔壁面の骨材がファイバースコープで鮮明に見えるようになるまで、毛幅 1.27 mm のナイロンブラシと流水でドリル孔を洗浄した。そして、ドリル孔内の水滴を注射器で吸引し、特にドリル孔に乾燥処理を施すことなく、硝酸銀溶液をドリル孔に噴霧し、ファイバースコープによりドリル孔の内部を観察した。

図-5.27 には、その際の観察の様子を示す。図-5.27(a), (b)に示した画像は、孔に沿って切断後の試料（図-5.28）の点 X、点 Y の位置にファイバースコープの先端が位置していた際に取得された画像であり、それぞれ、白色呈色領域、黄褐色呈色領域であった。しかし、ファイバースコープ越しにはその色の違いが判別できなかった。ファイバースコープでは先端まで伸びた光ファイバーから光を供給しており、その光の反射により、特に白色や黄色系の色の判別が困難であったと考えられる。そこで、対象物と光の供給源の距離を離すことで光の反射を抑えられると考え、直径 2 mm のドリル孔で同様の検討を行った。直径 2 mm のドリル孔をファイバースコープで観察した場合には、図-5.29 に示したように、白色の呈色部と黄褐色の呈色部の色の違いがファイバースコープ越しに確認できた。呈色境界を発見した際、呈色深さを式(5.1)により計算し、記録した。その後、供試体をドリル孔に沿って切断し、切断面に硝酸銀溶液を噴霧し、各ドリル孔位置での呈色深さをノギスにより 0.5 mm 刻みで測定した。なお、図-5.25 に示した場合と同様に、ドリル孔上において、表面側から見て骨材を挟んで呈色が現れた場合には、骨材を過ぎて

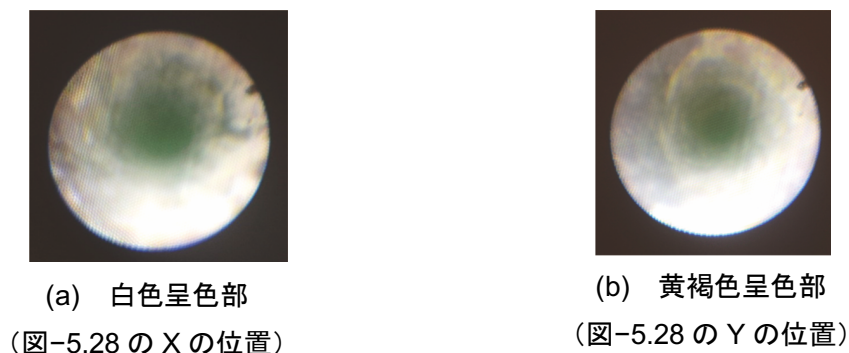


図-5.27 硝酸銀溶液を噴霧した直径 1 mm のドリル孔内をファイバースコープで観察した様子

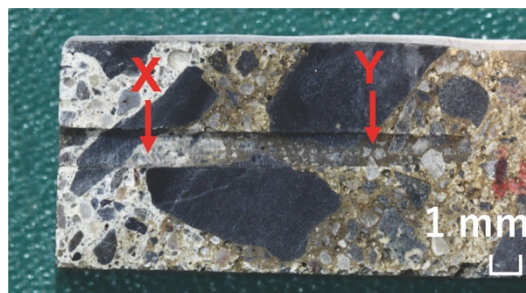
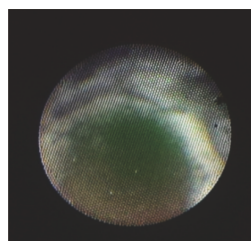
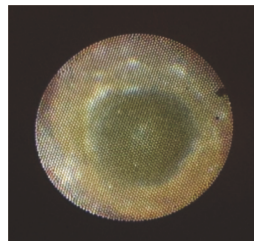


図-5.28 図-5.27 の観察に使用した小片試料の呈色状況



(a) 白色呈色部

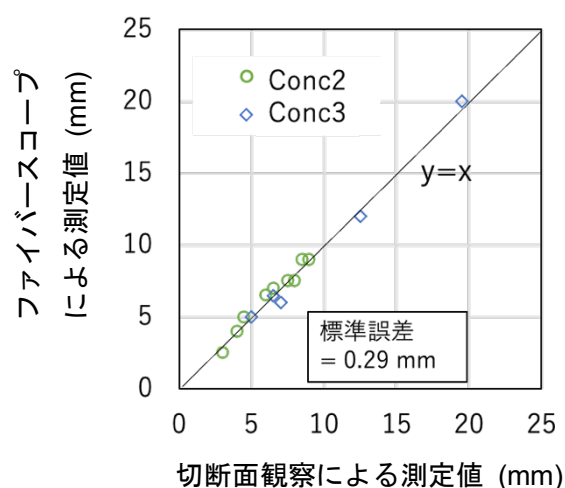


(b) 黄褐色呈色部

図-5.29 硝酸銀溶液を噴霧した直径 2 mm のドリル孔内をファイバースコープで観察した様子

から現れた呈色位置をそのドリル孔の呈色深さとして評価した。そして、ファイバースコープでの測定結果と切断面観察による測定結果を比較した。

比較結果を図-5.30 に示す。ファイバースコープによる呈色深さの測定値は、切断面観察による値とよく一致しており、標準誤差は 0.29 mm であった。この結果より、ここで示した測定手順によって、直径 2 mm のドリル孔と 0.6 mm のファイバースコープにより、硝酸銀溶液による呈色深さを高い精度で測定できることが確認できた。



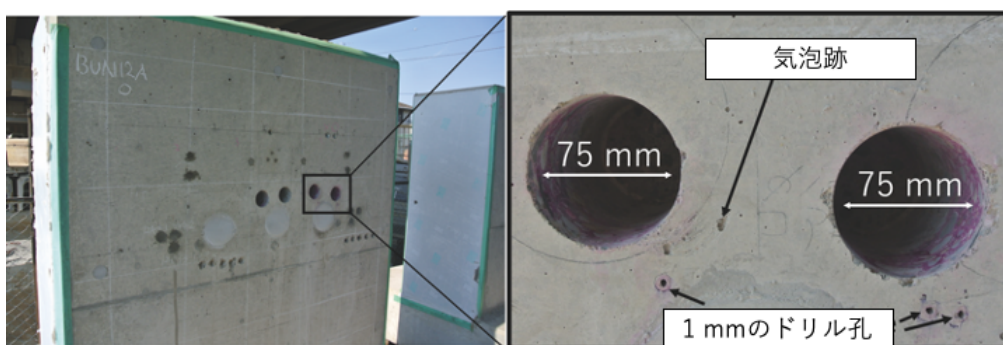


図-5.31 75mmのコア孔，1mmのドリル孔，気泡跡の比較

表-5.3 の各中規模供試体に直径 1 mm のドリル孔を掘削し，ファイバースコープを使用して，フェノールフタレインによる呈色深さを測定した．このとき，ファイバースコープ越しの観察で，骨材の直後に呈色深さが現れた場合には，図-5.25 のようにその地点での本来の中性化深さよりも過大である可能性があるため，そのドリル孔における測定値は不適とした．ファイバースコープ越しの観察で，ペースト部分の中に呈色境界が現れた場合には，有効な中性化深さの測定値として採用した．有効な測定点が 3 点得られるまで，ドリル掘削と観察を行った（この時必要になる掘削数に関する検討を 5.7 で行っている）．ドリル掘削から呈色深さ評価までの手順は 5.6.1 節(1)に示した通りである．これにより測定した呈色深さを，ファイバースコープで測定した中性化深さとし， $D_{fib}$  と表記する．また，3 箇所測定した  $D_{fib}$  の平均値を  $D_{fib-ave}$  と表記する．その後，1 mm のドリル孔の付近から直径 75 mm のコアサンプルを採取し，コア孔壁面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し，中性化深さを測定した（図-5.32）．図-5.32 に示すように，コア壁面における呈色深さは一定にはならない．骨材が呈色境界上にある位置を避けて，約 120 度の間隔で 3 点の呈色深さを測定し，これら 3 点の平均をコア孔で評価した中性化深さの平均値（ $D_{core-ave}$ ）として算出した．また， $D_{core-ave}$  とは別に，コア孔の中性化深さの最大値と最小値（ $D_{core-max}$  と  $D_{core-min}$ ）も測定した． $D_{core-max}$  は，呈色境界に粗骨材が存在して呈色深さが深くなっている場合も含めた呈色深さの最大値とした．

図-5.33 に各中規模試験体について，ファイバースコープで評価した中性化深さとコア断面で観察した中性化深さの比較を示す．

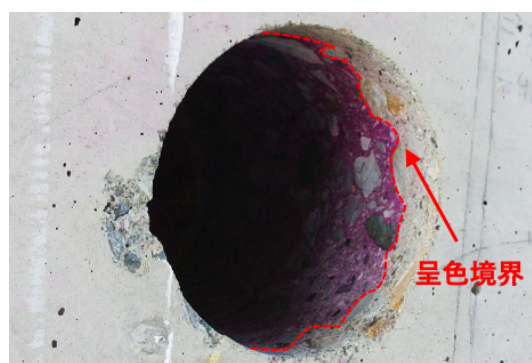


図-5.32 フェノールフタレイン溶液によるコア孔壁面の呈色状況

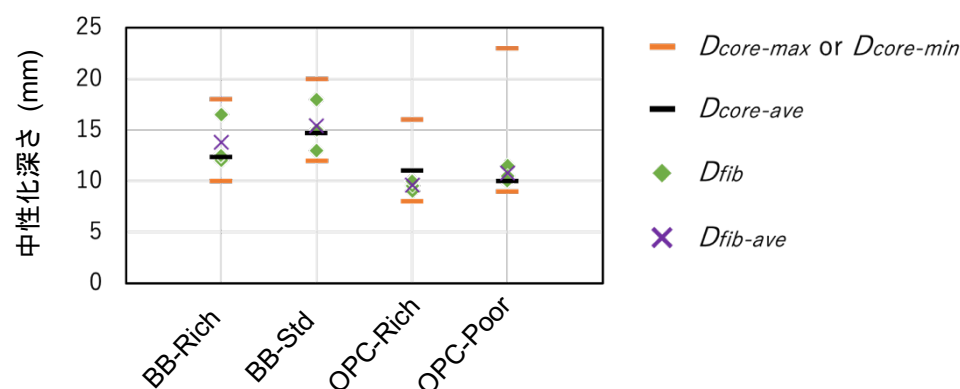


図-5.33 ファイバースコープで評価した中性化深さとコア断面で観察した中性化深さの比較

BB を使用した 2 体の試験体の BB-Rich, BB-Std の  $D_{core-ave}$  は, OPC を用いた 2 体の試験体に比べて,  $D_{core-ave}$  が大きくなっている. この傾向は,  $D_{fib-ave}$  でも同様である. Osborne<sup>[36]</sup>は, 乾燥した環境に設置されたコンクリートでは, OPC を使用した場合よりも高炉スラグ微粉末含有量の多いセメントを使用した場合の方が, 中性化が進行しやすいと報告している. 本研究で使用中規模試験体は, 高架下に設置され, 雨雪にさらされていないことから, 乾燥した環境に設置されていると言える. この環境下で, BB 使用の試験体の方が OPC 使用の試験体よりも中性化深さが大きいという結果は Osborne<sup>[36]</sup>の報告と整合する. また, BB-Rich と BB-Std では, より丁寧な養生を施した BB-Rich の方が, BB-Std と比べて,  $D_{core-ave}$  も  $D_{fib-ave}$  も小さくなっており, 妥当な結果であると言える. 一方で, OPC-Rich と OPC-Poor では,  $D_{fib-ave}$  についてはより丁寧な養生の OPC-Rich の方が小さくなるという妥当な結果であったが,  $D_{core-ave}$  については, 若干 OPC-Rich の方が大きくなっていた. OPC 使用の場合は, BB 使用の場合と比較して中性化進行が遅く, 養生方法による差が顕著でなく, コア壁面における呈色深さのばらつきの影響の方が大きかったものと考えられる.

一方, 4 体の試験体のすべてにおいて,  $D_{fib}$  は  $D_{core-max}$  と  $D_{core-min}$  の間の値を取っており,  $D_{fib}$  はそれぞれの掘削位置における局所的な中性化として適切な値であると考えられる. したがって, 要求される評価精度に応じて測定点数を増やし, 平均値または中央値を中性化深さとして用いることで, 有効に中性化深さを評価できると考えられる. 今回の中規模試験体では,  $D_{fib-ave}$  と  $D_{core-ave}$  の誤差は最大で 1.5 mm であった. 前述したとおり, 図-5.25 のように表面側から見て骨材を挟んで呈色が現れた場合の呈色深さは, その地点での本来の中性化深さよりも過大である可能性があるため, より厳密な評価を要求される場合には, 今回のように, ファイバースコープ越しの観察で, 粗骨材の直後に呈色が現れた場合の測定値を, 不適として平均値の評価から除外することが有効である. 5.7 節では, これに付随する内容として, ファイバースコープで中性化深さや塩分浸透深さを評価する場合に骨材の影響で不適な測定値が得られる確率をシミュレーションで求め, 例として, 有効な測定結果を 3 点得るための掘削箇所数を概算した.

また, 本研究では, ファイバースコープによる塩分浸透深さ評価について, 実構造物や実構造物大の試験体による検証は行っていないが, 塩分浸透深さ評価の場合も, 直径 2 mm の孔を使用するという点と, 呈色までの手順 (5.6.1 節(2)) 以外は, 中性化深さ評価と同様である.



## 5.7 必要なドリル掘削箇所数に関する検討

図-5.34 はコンクリート表面からドリル掘削した際の、骨材、呈色境界、ドリル孔の位置関係を模式的に表したものである。ドリル孔 A や B のように、ドリル孔と呈色境界が重なる位置に骨材がない場合、呈色境界の位置を適切に評価できる。また、ドリル孔 C のように、ドリル孔と呈色境界が重なる位置に骨材があっても、その位置でドリル孔が骨材で完全に囲まれていない限り、ファイバースコープの 360 度の視野内に呈色境界を観察することは可能であるから、この場合も呈色境界の位置を適切に評価できる。一方で、ドリル孔 D のように、ドリル孔と呈色境界が重なる位置でドリル孔が骨材に完全に覆われている場合、ファイバースコープで呈色が観察できるようになるのは、骨材を過ぎてからであるから、呈色深さを過大評価することになり、中性化深さや塩分浸透深さ評価のデータとして不適切である。

本節では、このように、微小なドリル孔内を観察する中性化・塩分浸透深さ評価の場合に、一部のドリル孔では、本来の呈色深さの位置でドリル孔が骨材に囲まれており、測定データとして不適になることを想定し、その確率がどの程度であるかをシミュレーションで求めた。そして、例として、有効な測定結果を 3 点得るために必要な掘削箇所数を計算した。ここで、3 点としたのは、図-5.32 に示したように骨材に囲まれていない有効な位置だとしても、呈色深さには若干の相違があるため、複数箇所の呈色深さの平均や中間値を取るのが一般的なためである (例えば JIS A 1152)。

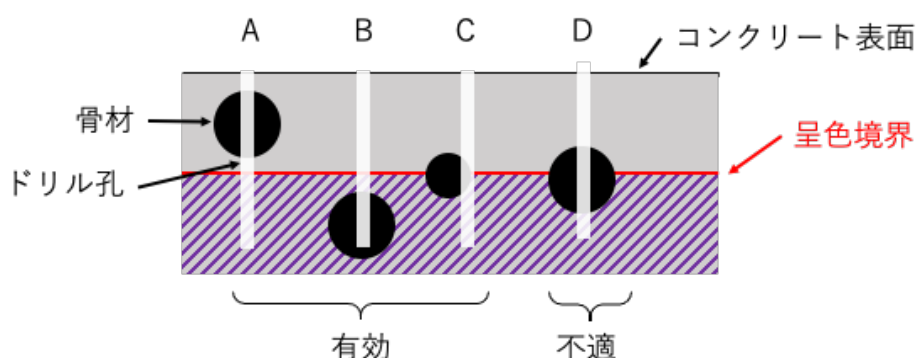


図-5.34 呈色境界と骨材位置、ドリル孔の関係

### 5.7.1 検討概要

有効な測定結果を 3 点得るために、何点のドリル掘削が必要かを求めた。図-5.34 に示したように、ドリル孔を観察して得られる呈色深さが中性化深さや塩分浸透深さ評価のデータとして不適であるのは、ドリル孔と呈色境界が重なる位置でドリル孔が骨材に完全に覆われている場合である。つまり、不適な呈色深さを与えるドリル掘削（以下では不適なドリル掘削と表記する）の確率は、呈色深さのコンクリート断面中に占める、ドリル孔を覆い得る（ドリル径よりも大きな）骨材の総断面積に依存する。以後、「ドリル孔を覆い得る（ドリル径よりも大きな）骨材」を可覆骨材と呼ぶ。図-5.35 には、図-5.34 の呈色境界の深さにおけるコンクリート断面を上から見た場合のイメージを示している。ドリル掘削位置をランダムに決めるとすれば、呈色境界の断面に占める可覆骨材の総断面積が大きいほど、不適なドリル掘削の確率も大きくなることになる。コンクリート断面に占める可覆骨材の断面積率を可覆骨材面積率、可覆骨材面積率が最大となる断面を可覆骨材面積最大断面と呼ぶこととすると、不適なドリル掘削の確率

### 呈色境界の深さにおけるコンクリート断面

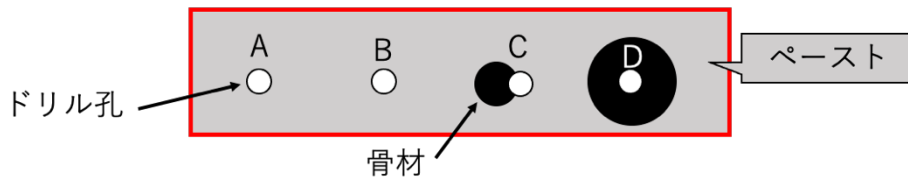


図-5.35 図-5.34 の呈色境界の深さにおけるコンクリート断面を上から見た様子

が最大となるのは、呈色境界を与える断面と、可覆骨材面積最大断面が一致する時である。

よって、可覆骨材面積最大断面において、ドリル掘削位置をランダムに決めるシミュレーションを行なって、有効な測定結果を3点得るために必要な掘削箇所数が $N$ 箇所だとわかれば、呈色境界の深さがコンクリート中の任意の深さにある場合でも、 $N$ 箇所の掘削を行えば3点は有効な測定結果が得られると判断できる。

このシミュレーションを以下の手順で実施した。まず、以下の5.7.2節では、骨材を球形と仮定した上で、100mm角の3次元の空間中に骨材を配置して、コンクリート中の骨材配置を模擬した、そして、可覆骨材面積最大断面を求めた。次に5.7.3節ではその断面において、ドリル掘削のシミュレーションを行い、有効な測定結果を3点得るために必要な掘削箇所数を求めた。また、5.7.4節では、ドリル掘削のシミュレーションを行う上で骨材を球形とする仮定が妥当であるか確認するために、実際のコンクリート断面を撮影した画像を使用して、ドリル掘削のシミュレーションを行った。

#### 5.7.2 コンクリート中の骨材配置のシミュレーションと可覆骨材面積最大断面の決定

ここでは、表-5.1のコンクリート供試体 (Conc1, Conc2, Conc3) の配合を参考にしてコンクリート中の骨材配置をシミュレーションすることとした。表-5.9には、表-5.1からコンクリート供試体の配合情報だけを抜き出して改めて示した。

表-5.9 表-5.1のコンクリート供試体の配合

W/B	s/a	単位体積質量 (kg/m <sup>3</sup> )						
		W	C	FA	BFS	S	G	AE
0.5	0.45	175	175	140	35	780	968	0.88

この配合と細骨材、粗骨材の密度 (それぞれ 2.67 g/cm<sup>3</sup>, 2.65 g/cm<sup>3</sup>) から、細骨材の体積割合  $V_s$  と粗骨材の体積割合  $V_g$  を求めると、それぞれ、 $V_s = 29.9\%$ ,  $V_g = 36.5\%$ となる。

次に、細骨材、粗骨材の粒度分布から各サイズの骨材の量を決定する。表-5.10に粗骨材のふるい分け試験 (JIS A 1102) の結果を示す。また、表-5.11には、ふるい分け試験の結果から求めた粗骨材の粒度分布を示す。骨材の粒径に応じて、G1~G6 と等級をつけている。骨材のサイズの範囲の上限値、下限値は、表-5.10に示した各行の、ふるい(大)のふるい目の開きとふるい(小)のふるい目の開きに対応しており、該当範囲の骨材サイズの代表値は上限値、下限値の平均値として求めた。同様に、表-5.12、表-5.13に

は細骨材のふるい分け試験 (JIS A 1102) の結果と、そこから求めた細骨材の粒度分布を示す。表-5.13 で骨材の粒径に応じて、S1~S7 と等級をつけている。

表-5.10 粗骨材のふるい分け試験の結果

ふるい(大)の ふるい目の開き (mm)	ふるい(小)の ふるい目の開き (mm)	ふるい(小)を通過した全質量 (%)
31.5	26.5	100
26.5	19	94.3
19	9.5	43.5
9.5	4.75	5.7
4.75	2.36	3.3

粗粒率=6.53

表-5.11 粗骨材の粒度分布

等級 (Gx)	骨材のサイズの範囲 上限値- 下限値 (mm)	骨材のサイズの代表値 (mm)	該当範囲の質量 (%)
G1	31.5 – 26.5	29	0
G2	26.5 – 19	22.75	5.7
G3	19 – 9.5	14.25	50.8
G4	9.5 – 4.75	7.125	37.8
G5	4.75-2.36	3.555	2.4
G6	2.36 以下	-	3.3
-	(合計)	-	(100)

表-5.12 細骨材のふるい分け試験の結果

ふるい(大)の ふるい目の開き (mm)	ふるい(小)の ふるい目の開き (mm)	ふるい(小)を通過した全質量 (%)
9.5	4.75	100
4.75	2.36	91
2.36	1.18	52
1.18	0.6	31
0.6	0.3	16

粗粒率=3.04

表-5.13 細骨材の粒度分布

等級 ( $Sx$ )	骨材のサイズの範囲 (mm)	骨材のサイズの代表値 (mm)	該当範囲の質量(%)
S1	9.5 - 4.75	7.13	0
S2	4.75 - 2.36	3.56	9
S3	2.36 - 1.18	1.77	39
S4	1.18 - 0.6	0.89	21
S5	0.6 - 0.3	0.45	15
S6	0.3 - 0.15	0.23	10
S7	0.15 以下	-	6
-	(合計)	-	(100)

例えば、粗骨材の G5 等級（表-5.11）と細骨材の S2 等級（表-5.13）など、粗骨材と細骨材では骨材サイズが一部重複しているため、単位体積のコンクリート中に含まれる各サイズの骨材の量を整理し直した。単位体積のコンクリートに含まれる各等級の粗骨材の体積を以下の式で計算することができる。

$$V_{Gx/Conc} = V_{G/Conc} * V_{Gx/G} \quad (5.10)$$

ここで、 $V_{Gx/Conc}$  は、単位体積のコンクリートに含まれる等級  $Gx$  の粗骨材の体積を、 $V_{G/Conc}$  は単位体積のコンクリートに含まれる粗骨材の体積（今対象としているコンクリートについては前述の通り  $V_G = 36.5\%$ ）を、 $V_{Gx/G}$  は、単位体積の粗骨材に含まれる等級  $Gx$  の粗骨材の体積を表す。 $V_{Gx/G}$  については、粗骨材の密度が等級によらず一定と仮定し、表-5.11 に示した各等級の質量割合と等しくなるものとした。なお、表-5.11 の G6 等級（2.36 mm 以下）の粗骨材の粒度分布は、細骨材の 2.36mm 以下の粒度分布と等しいものとした。同様に、単位体積のコンクリートに含まれる各等級の細骨材の体積を以下の式で計算することができる。

$$V_{Sx/Conc} = V_{S/Conc} * V_{Sx/S} \quad (5.11)$$

ここで、 $V_{Sx/Conc}$  は、単位体積のコンクリートに含まれる等級  $Sx$  の細骨材の体積を、 $V_{S/Conc}$  は単位体積のコンクリートに含まれる細骨材の体積（今対象としているコンクリートについては前述の通り  $V_S = 29.9\%$ ）を、 $V_{Sx/S}$  は、単位体積の細骨材に含まれる等級  $Sx$  の細骨材の体積を表す。 $V_{Sx/S}$  については、細骨材の密度が等級によらず一定と仮定し、表-5.13 に示した各等級の質量割合と等しくなるものとした。

式(5.10)、(5.11)を使って求めた単位体積のコンクリートに占める等級  $Ax$  の骨材の体積  $V_{Ax/Conc}$  を表-5.14 に示す。骨材の等級は、粗骨材と細骨材を統合して、サイズに応じて A1~A10 まで取り直している。表-5.14 に示した各等級の骨材の体積割合に従って、図-5.36 に示すような 100 mm 角の空間に、骨材粒子を重なりがないようにしながらランダムに配置していくことで、100 mm 角のコンクリート中の骨

材配置をシミュレーションした。骨材の形状は球を仮定した。また、各等級内では骨材サイズに分布がないものと仮定し、表-5.14 中に示した骨材のサイズの代表値を、各等級の骨材の粒子直径として扱った（等級  $Ax$  の骨材の粒子直径を  $dx$  とする）。100 mm 角のコンクリートに含まれる等級  $Ax$  の骨材粒子数は、100 mm 角のコンクリートにおいて等級  $Ax$  の骨材が占める体積と、等級  $Ax$  の骨材粒子 1 個当たりの体積（直径  $dx$  の球の体積）から求められる。表-5.14 の最右列には、100 mm 角のコンクリート中に含まれる各等級の骨材数を示した（端数は四捨五入して整数に丸めている）。

表-5.14 単位体積のコンクリート中に含まれる各サイズの骨材の体積と  
100 mm 角のコンクリート中の各等級の粒子数

等級 ( $Ax$ )	骨材のサイズの代表値 = 粒子直径 $dx$ (mm)	単位体積のコンクリート中 に含まれる各等級の骨材の 体積 $V_{Ax/Conc}$ (%)	100 mm 角のコンクリート 中の粒子数
A1	29	0.00	0
A2	22.75	2.07	3
A3	14.25	18.42	122
A4	7.125	13.70	724
A5	3.555	3.52	1496
A6	1.77	11.99	41302
A7	0.89	6.46	174935
A8	0.45	4.61	966678
A9	0.225	3.07	5155615
A10	0.225 以下	1.84	-
-	(合計)	65.7 ( $= V_G + V_S$ )	-

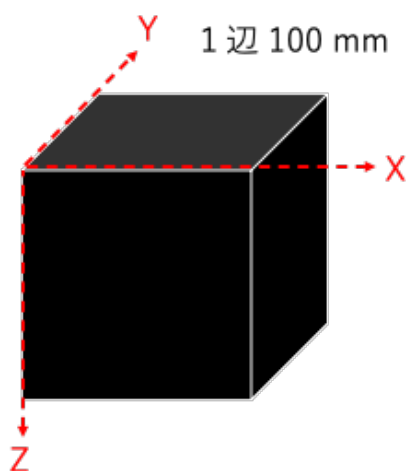


図-5.36 100 mm 角の空間と座標

なお、ドリル掘削孔断面が骨材に覆われるか判定するシミュレーションを行うという目的の上では、ドリル径よりも大きな可覆骨材の配置を決定すれば十分であるため、想定するドリル径の最小値（直径 1 mm）より小さな骨材（A7~A10）については、骨材配置のシミュレーションから除外し、可覆骨材（A1~A6）の配置だけをシミュレーションした。

図-5.37 にはシミュレーションで再現した 3 次元の可覆骨材配置における様々な Z 断面（再現断面と呼ぶ）を示す。白色が可覆骨材を、黒色がそれ以外の部分を表す。また、各図のキャプションに可覆骨材面積率を示している。Z=1.5 mm（図-5.37(a)）や Z=2.0 mm（図-5.37(b)）など表層付近では、配置される骨材サイズに限られるため、表層に近づくほど、可覆骨材面積率が小さくなっている。図-5.38 には Z=0 mm から Z=100 mm まで 1 mm 刻みに Z 断面を変えたときの、各断面の可覆骨材面積率を示す。表層部に近い Z=0 mm および Z=100 mm の付近を除き、可覆骨材面積率は 0.35 から 0.45 程度の値であった。その中で可覆骨材面積最大断面は Z=13 mm の断面（図-5.37(f)）であり、この時の可覆骨材面積率は 0.46 であった。

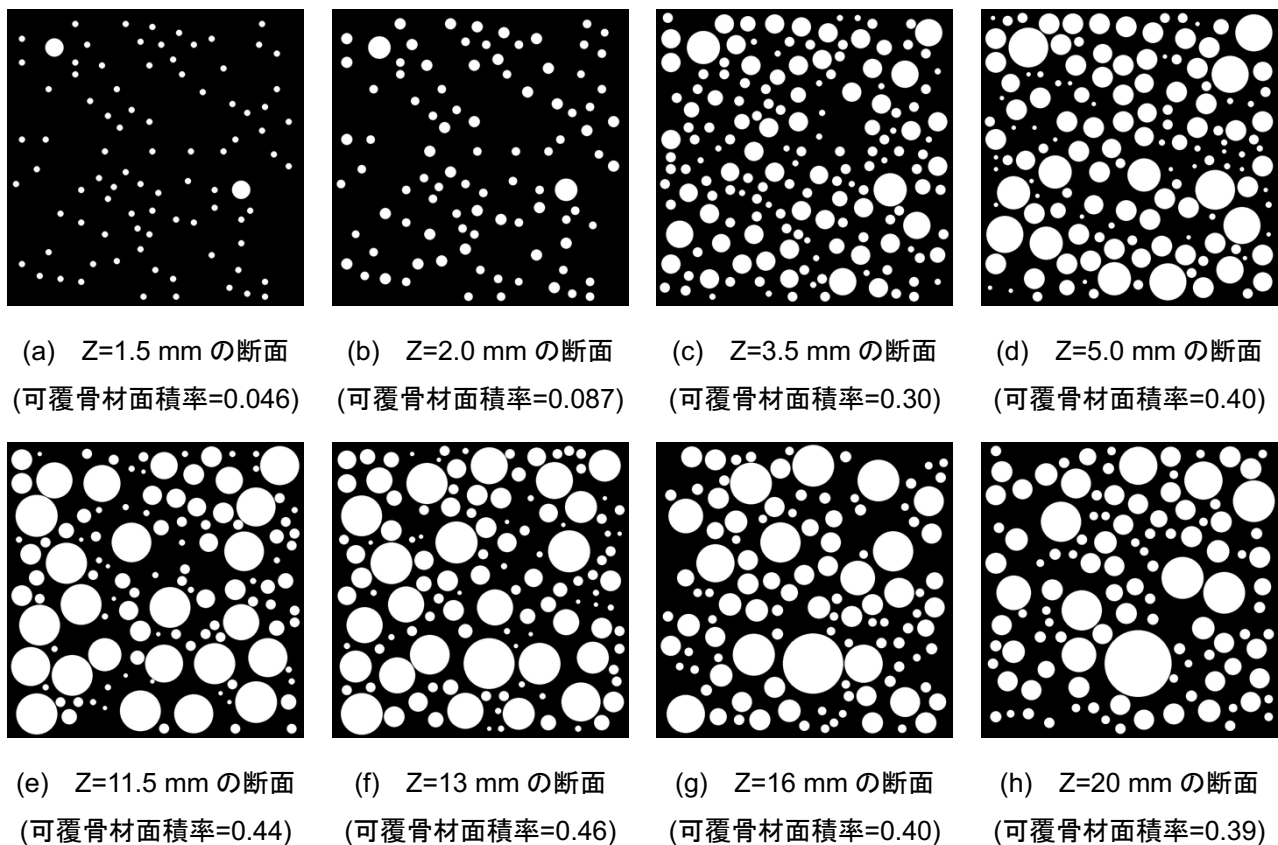


図-5.37 再現した骨材配置における様々な Z 断面（白：骨材，黒：骨材以外）

図-5.36 の Z 方向へのドリル掘削を想定する場合、5.7.1 節で述べたように、呈色境界面が可覆骨材面積最大断面である Z=13 mm の断面と一致する場合に、ドリル掘削孔断面が骨材に完全に覆われる確率が最大となる、すなわち、ドリル孔を観察した際に呈色深さを正確に評価できない確率が最大となる。なお、図-5.32 に示したように、実際の呈色境界深さは一定ではないため、実際には呈色境界面は、平面で

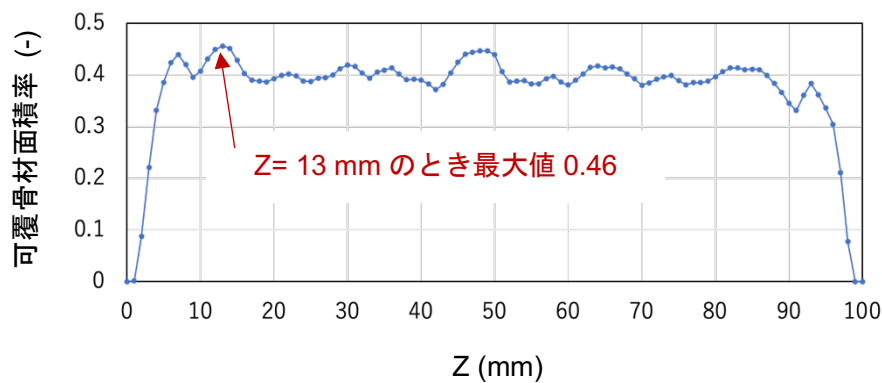


図-5.38 様々な Z 断面の可覆骨材面積率

はなく凹凸を含む曲面を成しているが、骨材がランダムに配置している限り、全断面積に占める骨材面積率は大きくは変わらないものと考えた。

### 5.7.3 再現断面を使った必要な掘削箇所数の解析

ドリル孔断面が可覆骨材に完全に覆われた場合（下に再掲した図-5.35 のドリル孔 D のような場合）、その掘削孔で観察される呈色深さは不適な測定結果になり、ドリル孔断面が可覆骨材に完全には覆われていない場合（図-5.35 のドリル孔 A, B, C のような場合）、その掘削孔で観察される呈色深さは有効な測定結果になる。5.7.2 節で再現した可覆骨材面積最大断面に対してドリル孔断面を模擬した円をランダムに配置することにより、ドリル掘削箇所をランダムに決める試行のシミュレーションを行い、有効な測定結果を 3 点以上得られる確率が 95 %以上となる掘削箇所数 ( $N_{eff>3}$  と表記する) を求める。可覆骨材面積最大断面に対して、 $N_{eff>3}$  がわかれば、呈色境界の深さがコンクリート中の任意の深さにある場合でも、 $N_{eff>3}$  箇所の掘削を行えば 95 %以上の確率で有効な測定結果を 3 点以上得られると判断できる。

$N_{eff>3}$  を求めるための解析の流れを図-5.39 に示す。インプットデータとする対象断面は図-5.37(f)の可覆骨材面積最大断面とした。検討するドリル直径については、本論文で評価に使用した 1 mm, 2 mm に加えて、参考として 25 mm までの様々な値について検討した。まずドリル掘削の試行数を  $n$  と固定して、対象断面に対し、ドリル掘削箇所を重ならないように、 $n$  点ランダムに決定し、 $n$  回箇所の掘削孔のうちの有効な掘削箇所数を記録した。図-5.40 には、ドリル直径が 1 mm、掘削箇所数  $n=8$  の場合の

### 呈色境界の深さにおけるコンクリート断面

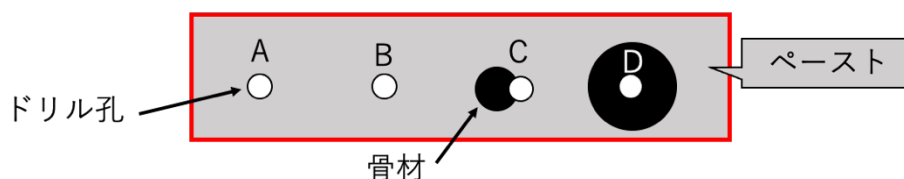


図-5.35（再掲） 図-5.34 の呈色境界の深さにおける  
コンクリート断面を上から見た様子

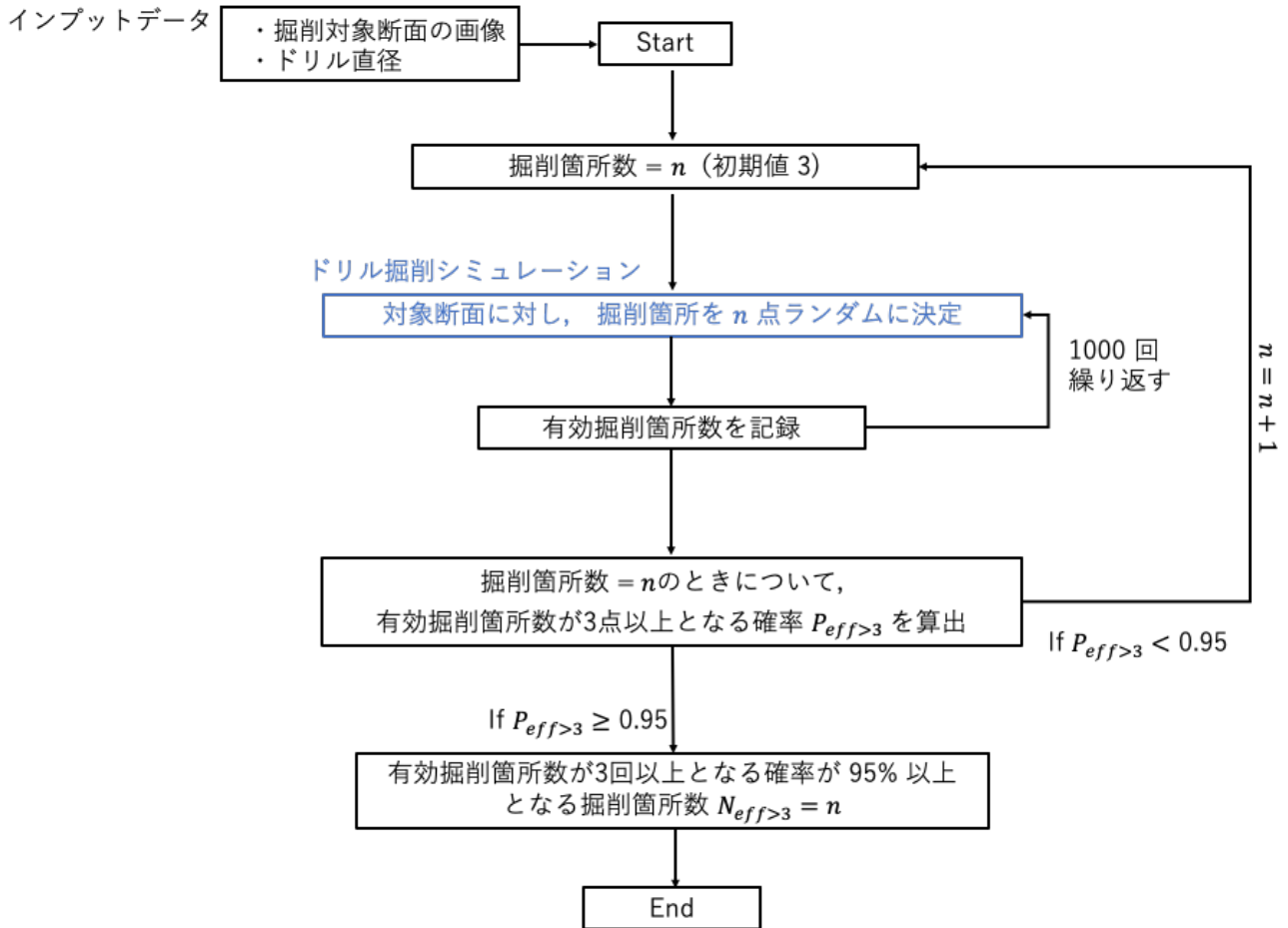


図-5.39 有効な測定結果を 3 点得るために必要な掘削箇所数を求める解析の流れ

ドリル掘削シミュレーションの例を示す。白色が可覆骨材，黒色がそれ以外の部分，赤丸が直径 1 mm のドリル孔断面である。図-5.40 中の 8 点のドリル孔のうち，ドリル孔 1, 2, 4, 8 は骨材に完全に覆われているため不適な掘削であり，ドリル孔 3, 5, 6, 7 は有効な掘削である。掘削箇所数  $n$  下でのドリル掘削のシミュレーションを 1000 回繰り返した後，掘削箇所数  $n$  の時について，有効掘削箇所数が 3 点以上となる確率  $P_{eff>3}$  を以下の式で求められる。

$$P_{eff>3} = \frac{\text{有効掘削箇所数が 3 以上であった試行数}}{1000} \quad (5.12)$$

掘削箇所数  $n$  のとき  $P_{eff>3} < 0.95$  であれば，掘削箇所数  $n$  を 1 回増やして，上記の処理を繰り返す。そして，初めて  $P_{eff>3} \geq 0.95$  になった時の掘削箇所数  $n$  が，有効掘削箇所数が 3 点以上になる確率が 95% 以上となる掘削箇所数  $N_{eff>3}$  に相当する。 $N_{eff>3}$  は 3 以上であるため， $n$  の初期値は 3 とした。

図-5.41 に，解析の結果得られた，有効掘削箇所数が 3 点以上になる確率が 95% 以上となる掘削箇所数  $N_{eff>3}$  をドリル直径ごとに整理した。 $N_{eff>3}$  はドリル直径が大きいほど小さくなる傾向を示した。これは，ドリル直径が大きくなると，ドリル断面を完全に覆い得る骨材のサイズが限定的になっていくため



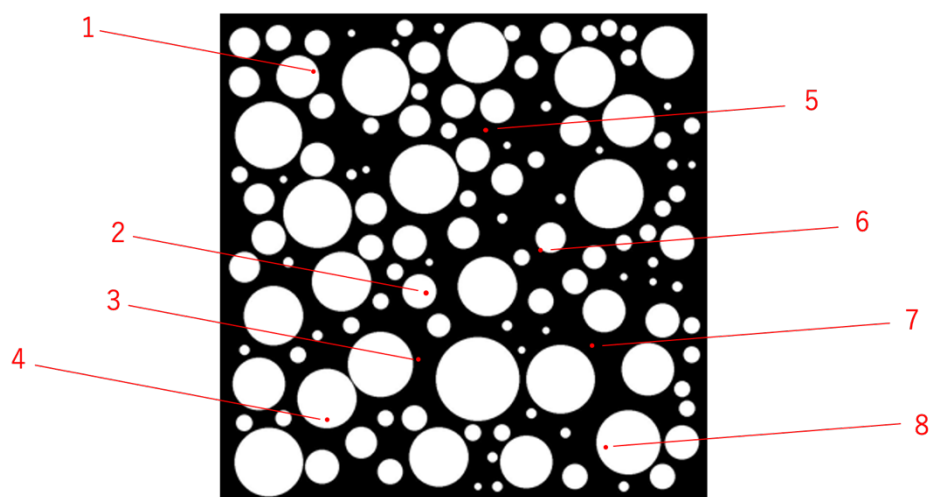


図-5.40 ドリル掘削シミュレーションの例

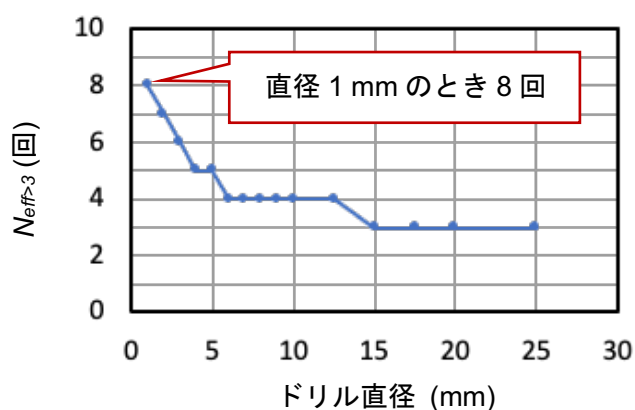


図-5.41 有効な測定結果を3点得るために必要な掘削箇所数  $N_{eff>3}$  とドリル直径の関係  
(再現断面に対する解析)

である。ドリル直径が1 mm のとき  $N_{eff>3}$  は8回、ドリル直径が2 mm のとき  $N_{eff>3}$  は7回であった。

この解析の結果から、直径が1 mm (2mm) のドリル掘削孔をファイバースコープで観察して、指示薬による呈色深さを測定する場合、8箇所 (7箇所) 掘削すれば95%以上の確率で、3点は骨材に覆われることなく適切に呈色深さを評価できると言える。8箇所掘削したうちの、どのドリル孔の呈色深さを不適と判断するかについては、例えば5.6.2節で述べたように、ファイバースコープ越しの観察で、粗骨材の直後に呈色が現れた場合の測定値を不適とするという方法が考えられる。あるいは、呈色深さの位置でドリル孔断面が骨材に覆われている場合、呈色深さを実際より過大評価するため、8箇所の呈色深さの測定値のうち、小さい方から3点を採用するといった方法も有効であると考えられる。

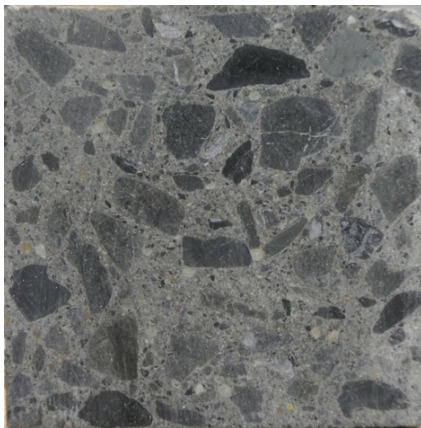
なお、本項では骨材の形状として球を仮定しているが、実際の骨材形状は、当然ながら多様な形をしている。そこで、骨材形状を球としている仮定が、 $N_{eff>3}$  を過大に評価させているのか、過少に評価させているのか把握するために、実際のコンクリート断面を撮影した画像を使用して、本項と同様の解析を行った。

#### 5.7.4 実際のコンクリート断面を使用した必要な掘削箇所数の解析

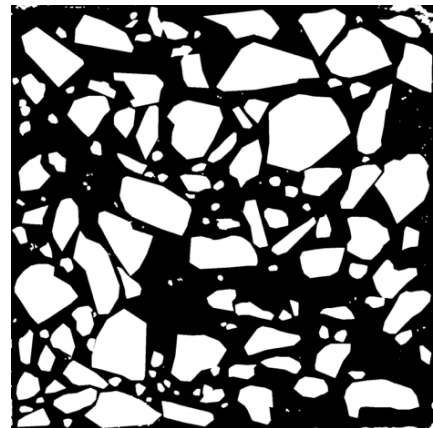
まず、 $N_{eff>3}$  に影響する可覆骨材面積率に関して、骨材を球形と仮定して空間中に配置した場合に求められる可覆骨材面積率が、実際のコンクリート断面におけるそれと大きく乖離していないかを確認する。図-5.42 には、100 mm 角のコンクリートの断面画像の例を示す。図-5.42 (a)は元画像、(b)は ImageJ により、可覆骨材 (直径 1 mm のドリル孔断面を完全に覆い得る骨材) だけを白、それ以外を黒として表示する二値化処理した画像である。図-5.42 (a), (b)ともに画像の一辺は 100 mm である。このコンクリートの配合、および使用材料は 5.7.2 節において可覆骨材配置のシミュレーションを行うための元データとした表-5.9 のコンクリート供試体 (Conc1, Conc2, Conc3) と同一である。供試体形状は、縦 100 mm×横 100 mm×奥行き 400 mm の角柱形である。図-5.42 の画像は、奥行き 200 mm の位置で、供試体をダイヤモンドカッターで切断して露出させた断面である。図-5.42(b)の画像から、可覆骨材面積率を ImageJ により解析したところ、0.44 であった。また、奥行き 170 mm の断面について、同様の処理を行ったところ、可覆骨材面積率は 0.38 であった。ここで、骨材の形状を球形と仮定した場合には、図-5.38 で確認したように、表層部以外では可覆骨材面積率は 0.35 から 0.45 程度の値であったが、上記の、実際の断面で確認した可覆骨材面積率はこの範囲に収まっていた。このことから、骨材を球形と仮定した場合でも、可覆骨材面積率という特徴値の傾向は概ね捉えられていると考えられる。

次に、骨材形状を球形としている仮定が、 $N_{eff>3}$  を過大に評価させているのか、過少に評価させているのか把握するために、図-5.42(b)の断面画像をインプットデータとして使用して、図-5.39 の解析を行って  $N_{eff>3}$  を求めた。骨材形状の仮定の影響だけを評価するためには、可覆骨材面積率が図-5.42(b)の 0.44 と等しい断面に対する解析結果を必要がある。比較用として、シミュレーションで再現した骨材配置において、可覆骨材面積率が 0.44 であった  $Z=11.5$  mm の断面 (図-5.37(e); 次頁に再掲) に対して同様の解析を行い、 $N_{eff>3}$  を求めた。

図-5.43 に解析結果の比較を示す。実際の断面に対して解析して求めた  $N_{eff>3}$  は、再現断面で求めた  $N_{eff>3}$  と同じか、1 回少ないという結果となった。つまり再現断面で求めた  $N_{eff>3}$  は実際の断面で求め



(a) 元画像



(b) 可覆骨材を抽出した画像  
(白：可覆骨材，黒：それ以外)  
(可覆骨材面積率：0.44)

図-5.42 実際のコンクリートの断面画像

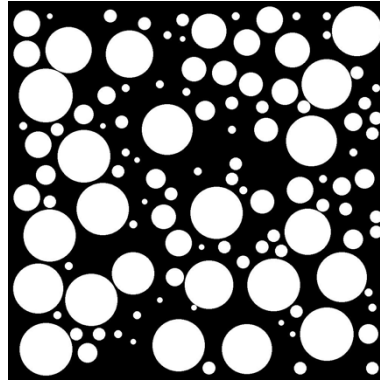


図-5.37(e)(再掲) 再現した骨材配置における  $Z=11.5$  mm の断面(可覆骨材面積率=0.44)

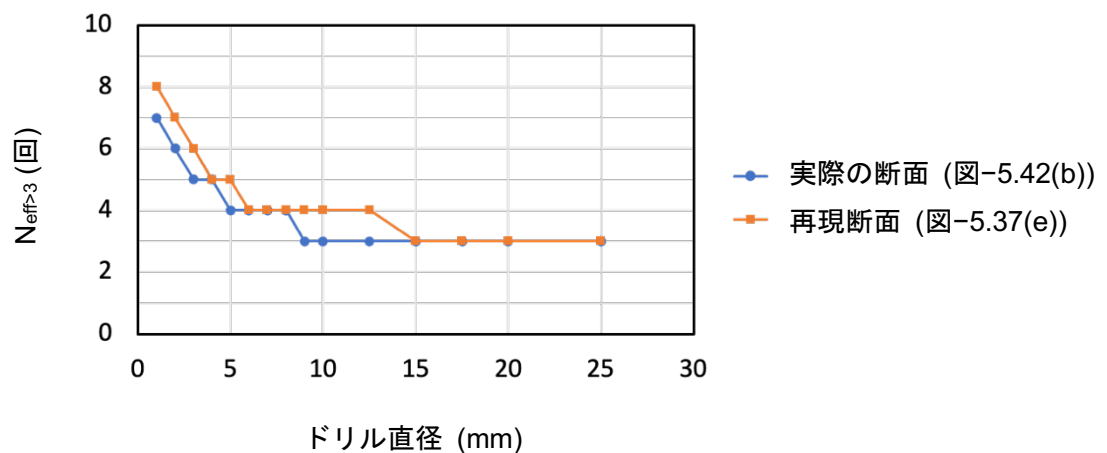


図-5.43 有効な測定結果を3点得るために必要な掘削箇所数  $N_{eff>3}$  とドリル直径の関係  
(再現断面に対する解析と実際の断面に対する解析の比較)

た値よりも多くなるという結果である。その要因は、骨材がドリル孔断面を完全に覆うという条件で、骨材断面内をドリル孔断面が動く時、骨材断面積が同じであるならば、骨材断面が円形の場合よりも、骨材断面が歪な場合の方が、ドリル孔断面の重心がとり得る面積が小さくなるためである。図-5.44には例として、同じ面積の正方形と円の内部に含まれる円が動き得る領域を示している。正方形の場合は、隅角部に内部円が埋め尽くすことのできない領域があるため、その分、内部円の重心がとり得る領域が小さくなる。つまり5.7.3節の解析では、骨材形状を球と置いていたことで、ドリル孔断面が骨材に覆われる確率を実際よりも大きく評価しており、必要な掘削箇所数も過大に評価していたと言える。

以上より、5.7.3節の解析では、骨材形状を球と仮定しているが、解析の結果として得られた  $N_{eff>3}$  (図-5.41) は、実際よりも1回程度過大評価された安全側の値であると言える。なお、5.7.3節の解析結果は、コンクリート中の骨材体積率によって変化するため、本節で検討した以外の配合のコンクリートについては厳密には適用できない。コンクリート中の骨材の体積が大きく相違ない場合には、図-5.41の値は目安となり得るが、骨材体積が大きい場合には、図-5.41の値よりも  $N_{eff>3}$  が数回程度多くなることも考えられる。

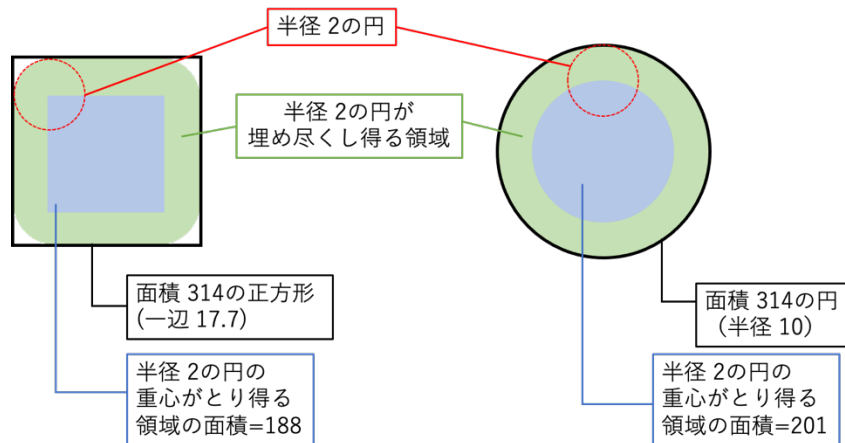


図-5.44 図形に内包される円が動き得る領域

## 5.8 第5章のまとめ

本章では、直径 1~2 mm のドリル孔を指示薬で呈色させ、直径 0.6 mm のファイバースコープでドリル孔を観察する手法（以下、本手法と呼ぶ）により、コンクリート中の中性化深さと塩分浸透深さを最小限の損傷で測定する方法を構築した。本章の検討により、以下の知見が得られた。

- 乾式掘削を行うと、湿式掘削を行う場合に比べて、掘削孔壁面に固着した掘削粉を除去しやすい。
- 中性化深さを測定するためにフェノールフタレイン溶液をコンクリート表面に噴霧する場合、鮮明な呈色を得るためには、表面の乾燥が必要であった。表面が十分に乾燥していれば、噴霧量が多くてもにじみは発生しなかった。
- 直径 1 mm のドリル孔にフェノールフタレイン溶液を噴霧する場合に、鮮明な呈色を得るために必要なドリル孔の乾燥方法としては、エタノールでドリル孔を洗浄した後、ドライヤーにより 10 分以上乾燥させるか、1 日以上大気中に放置するなどといった方法が有効であった。
- 塩分浸透深さを評価するために硝酸銀溶液をコンクリート表面に噴霧する場合、濡れた表面、乾燥した表面ともに明確な発色が得られた。噴霧量が少ない場合には、呈色が弱い場合が見られたが、追加噴霧により鮮明な呈色が得られた。
- 直径 1 mm のドリル孔に硝酸銀溶液を噴霧する場合に、鮮明な呈色を得るという目的では、ドリル孔洗浄後、特に乾燥処理をする必要はなかった。
- 本手法による、フェノールフタレイン溶液の呈色深さ測定の標準誤差は、0.37 mm であり、直径 14.5 mm のドリル孔と直径 12.9 mm の内視鏡を使用した先行研究よりも高精度であった。本手法に

よる硝酸銀溶液の呈色深さ測定は、白色光の反射の影響のため、直径 1 mm のドリル孔では実施困難であったが、2 mm のドリル孔では実施可能であった。呈色深さ測定の標準誤差は 0.29 mm と高い精度で測定可能であった。

- 実構造物を模擬した中規模供試体に本手法を適用して中性化深さを測定した。本手法ではドリル孔と呈色境界が重なる位置でドリル孔が骨材に完全に覆われている場合には、本来の呈色深さよりも過大評価することになるためファイバースコープ越しの観察で、粗骨材の直後に呈色が現れた場合の測定値は不適とした。また、本手法により測定される中性化深さや塩分浸透深さは、ドリル掘削箇所での局所的な値であるが、実際のコンクリート中では、中性化深さや塩分浸透深さが一様ではないため、本手法を複数箇所に実施して、その平均値を中性化深さとして評価した。このようにして評価した中性化深さは、コア孔壁面で観察した中性化深さと最大で 1.5 mm の誤差にとどまった。
- 本手法をコンクリートに適用する場合、呈色深さを適切に評価できる有効な測定点（ドリル孔と呈色境界が重なる位置でドリル孔が骨材に完全に覆われていないケース）を 95%以上の確率で 3 点以上得るために必要な掘削箇所数の目安は、直径 1 mm のドリルの場合 8 点、直径 2 mm のドリルの場合 7 点であった。

## 5.9 第 5 章の成果に関する既発表文献

本章の成果の一部は以下の論文や Proceedings に掲載されている。

- 田中俊成, 酒井雄也:「極細ファイバースコープによる中性化深さ測定に関する検討」, 生産研究, Vol. 71, No. 1, pp. 111-114, 2019.1, <https://doi.org/10.11188/seisankenkyu.71.47>
- 田中俊成, 酒井雄也:「直径 1 mm のドリル孔による中性化深さの測定手法の開発」, 高速道路と自動車, Vol. 62, No. 3, pp. 21-27, 2019.3
- Shunsei Tanaka, Yuya Sakai: Development and verification of neutralization depth and chloride ion penetration depth measurement method using fibrescope, The 5th International Conference in Sustainable Construction Materials and Technologies (SCMT5), London, UK, July. 14-17, 2019, <http://www.claisse.info/2019%20papers/5062.pdf>, 学会リンク <http://www.claisse.info/Proceedings.htm>
- Shunsei Tanaka, Yuya Sakai: Minimal Drilling Technique to Measure Chloride Penetration Depth and Carbonation Depth in Concrete, Journal of Materials in Civil Engineering, Vol.32, No. 9, 04020236, Sep. 2020 (A part of contents in this section is cited from <https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0003299> with permission from ASCE. This material may be downloaded for personal use only. Any other user requires prior permission of the American Society of Civil Engineers. This material may be found at <https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0003299>)

## 5.10 第5章の参考文献

- [1] C. F. Chang and J. W. Chen, “The experimental investigation of concrete carbonation depth,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, No. 9, pp. 1760–1767, 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.07.025.
- [2] V. G. Papadakis, “Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 2, pp. 291–299, 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00249-5.
- [3] S. K. Roy, K. B. Poh, and D. O. Northwood, “Durability of concrete - Accelerated carbonation and weathering studies,” *Building and Environment*, Vol. 34, No. 5, pp. 597–606, 1999, doi: 10.1016/S0360-1323(98)00042-0.
- [4] A. Steffens, D. Dinkler, and H. Ahrens, “Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, No. 6, pp. 935–941, 2002, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00728-7.
- [5] J. H. M. Visser, “Influence of the carbon dioxide concentration on the resistance to carbonation of concrete,” *Construction and Building Materials*, Vol. 67, pp. 8–13, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.11.005.
- [6] K. Y. Ann and H. W. Song, “Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete,” *Corrosion Science*, Vol. 49, No. 11, pp. 4113–4133, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2007.05.007.
- [7] G. K. Glass and N. R. Buenfeld, “The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete,” *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 5, pp. 1001–1013, 1997, doi: 10.1016/S0010-938X(97)00009-7.
- [8] T. Liu and R. W. Weyers, “Modeling the Dynamic Corrosion Process in Chloride,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 3, pp. 365–379, 1998.
- [9] Y. Liu, “Modeling the time-to corrosion cracking of the cover concrete in chloride contaminated reinforced concrete structures,” Virginia Tech, 1996.
- [10] M. B. Otieno, H. D. Beushausen, and M. G. Alexander, “Modelling corrosion propagation in reinforced concrete structures – A critical review,” *Cement and Concrete Composites*, Vol. 33, No. 2, pp. 240–245, 2011.
- [11] RILEM CPC18, “Measurement of hardened concrete carbonation depth,” *Materials and Structures*, Vol. 21, No. 126, pp. 453–455, 1988.
- [12] N. Otsuki, S. Nagataki, and K. Nakashita, “Evaluation of the AgNO<sub>3</sub> solution spray method for measurement of chloride penetration into hardened cementitious matrix materials,” *Construction and Building Materials*, Vol. 7, No. 4, pp. 195–201, 1993, doi: 10.1016/0950-0618(93)90002-T.
- [13] M.-Y. Kim, E. Yang, and S.-T. Yi, “Evaluation of Chloride Penetration Characteristics using a Colorimetric Method in Concrete Structures,” in *Proceedings of Structural Mechanics in Reactor Technology*, Toronto, Canada, 2007, Vol. Paper#DH01, pp. 1–6, [Online]. Available: [https://repository.lib.ncsu.edu/bitstream/handle/1840.20/31088/DH01\\_4.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repository.lib.ncsu.edu/bitstream/handle/1840.20/31088/DH01_4.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- [14] 青木優介, 嶋野慶次, 三好佑果, 鈴木正志, “硝酸銀溶液噴霧法による硬化コンクリート中への塩化物イオン浸透予測,” *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 30, No. 1, pp. 759–764, 2008.
- [15] F. He, C. Shi, Q. Yuan, X. An, and B. Tong, “Calculation of chloride concentration at color change boundary of AgNO<sub>3</sub> colorimetric measurement,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, No. 11, pp. 1095–1103, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.06.008.

- [16] F. He, C. Shi, Q. Yuan, C. Chen, and K. Zheng, “AgNO<sub>3</sub>-based colorimetric methods for measurement of chloride penetration in concrete,” *Construction and Building Materials*, Vol. 26, No. 1, pp. 1–8, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.06.003.
- [17] K. Ali-Benyahia, Z. M. Sbartaï, D. Breysse, S. Kenai, and M. Ghrici, “Analysis of the single and combined non-destructive test approaches for on-site concrete strength assessment: General statements based on a real case-study,” *Case Studies in Construction Materials*, Vol. 6, pp. 109–119, 2017, doi: 10.1016/j.cscm.2017.01.004.
- [18] K. Ali-Benyahia, Z. M. Sbartaï, D. Breysse, M. Ghrici, and S. Kenai, “Improvement of nondestructive assessment of on-site concrete strength: Influence of the selection process of cores location on the assessment quality for single and combined NDT techniques,” *Construction and Building Materials*, Vol. 195, pp. 613–622, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.032.
- [19] M. Alwash, D. Breysse, and Z. M. Sbartaï, “Non-destructive strength evaluation of concrete: Analysis of some key factors using synthetic simulations,” *Construction and Building Materials*, Vol. 99, pp. 235–245, 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.09.023.
- [20] A. Masi, D. Nigro, and M. Vona, “Effect of core drilling and subsequent restoration on RC column strength,” *Proceedings of 15th world conference on earthquake*, Lisbon, Portugal, 2012.
- [21] D. Yamamoto, H. Hamada, Y. Sagawa, and T. Hiromitsu, “Evaluation of compressive strength of concrete using small diameter core,” *Proceedings of the Thrid International Confence on Sustainable Construction Materials and Technologies*, Kyoto, Japan, 2013.
- [22] N. Abu-Zeid, D. Botteon, G. Cocco, and G. Santarato, “Non-invasive characterisation of ancient foundations in Venice using the electrical resistivity imaging technique,” *NDT and E International*, Vol. 39, No. 1, pp. 67–75, 2006, doi: 10.1016/j.ndteint.2005.06.007.
- [23] N. Abu Zeid, M. Balducci, F. Bartocci, R. Regni, and G. Santarato, “Indirect estimation of injected mortar volume in historical walls using the electrical resistivity tomography,” *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 11, No. 2, pp. 220–227, 2010, doi: 10.1016/j.culher.2009.07.001.
- [24] N. P. Avdelidis and A. Moropoulou, “Applications of infrared thermography for the investigation of historic structures,” *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 5, No. 1, pp. 119–127, 2004, doi: 10.1016/j.culher.2003.07.002.
- [25] V. Bosiljkov, M. Uranjek, R. Žarnić, and V. Bokan-Bosiljkov, “An integrated diagnostic approach for the assessment of historic masonry structures,” *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 11, No. 3, pp. 239–249, 2010, doi: 10.1016/j.culher.2009.11.007.
- [26] S. N. Harun, “Heritage building conservation in Malaysia: Experience and challenges,” *Procedia Engineering*, Vol. 20, pp. 41–53, 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.11.137.
- [27] 笠井芳夫, 湯浅昇, “コンクリートの中性化とその簡易な試験方法の提案,” *非破壊検査*, Vol. 47, No. 9, pp. 643–648, 1998.
- [28] 仁平達也, 曾我部正道, 谷村幸裕, 東川孝治, “ドリル法による中性化深さ測定の実構造物への対応の検討,” *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 26, No. 1, pp. 2025–2030, 2004.
- [29] 澤本武博, 藤原翼, 湯浅昇, 笠井芳夫, “ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合することによるコンクリートの塩分浸透深さの簡易測定方法に関する研究,” *セメント・コンクリート論文集*, Vol. 64, No.



1, pp. 196-202, 2010.

- [30] 原田耕司, 伊藤幸広, “構造物検査用内視鏡の開発,” 西松建設技報, Vol. 30, No. 20, pp. 109-110, 2007.
- [31] 山本大介, 濱田秀則, 佐川康貴, 池田隆徳, “微破壊式手法による下水函渠の劣化診断法の開発,” 「一般財団法人九州建設技術管理協会ホームページ—平成21年度研究成果一覧表」, No. 2, 2009.
- [32] 原田耕司, 伊藤幸広, 宮本則幸, “棒形スキャナによるコンクリート構造物検査技術の開発,” 西松建設技報, Vol. 32, No. 17, pp. 97-98, 2009.
- [33] B. Kothari, B. N. Newman, and D. Kuikarni, “Breast duct micro-endoscopy: A study of technique and a morphological classification of endo-luminal lesions,” *The Breast*, Vol. 15, No. 3, pp. 363-369, 2006.
- [34] 和泉意登志, 押田文雄, 嵩英雄, “中性化試験方法の標準化に関する研究,” コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 10, No. 2, pp. 425-430, 1988.
- [35] 青木優介, 澤本武博, 嶋野慶次, “硝酸銀溶液噴霧法による塩化物イオン浸透深さ測定におけるいくつかの経験的知見,” コンクリート工学年次論文集, Vol. 35, No. 1, pp. 1843-1848, 2013.
- [36] G. J. Osborne, “Carbonation and permeability of blastfurnace slag cement concretes from field structures,” *Special Publication*, Vol. 114, pp. 1209-1238, 1989.

## 第6章 結論

本研究ではまず、コンクリートの力学的性能や耐久性能と密接に関係する空隙構造評価の現状に関して、以下の2点を問題意識として掲げた。

第1の問題点は、多くの研究者が空隙径分布評価に使用している水銀圧入法 (MIP) において、実際の空隙径分布とは異なる圧入曲線をそのまま評価に用いているため、空隙構造と各種性能の関係について、実際とは乖離している可能性のある知見が蓄積され続けているという点である。

第2の問題点は、MIP で得られる情報のみで物質移動挙動を評価することが困難であり、空隙構造の屈曲度、連結性を別の手段で評価する必要があるが、それらの手段は簡便ではなく、さらに nm スケールの分解能で、かつ十分な代表性を確保して測定を行うのが困難である点である。

これらを解決することを念頭に、MIP の圧入曲線から実際の空隙径分布を推定する手法 (IA-MIP) を構築することを本研究の目的とした。そして、構築した手法を用いてこれまでは困難とされてきた、MIP から得られる情報だけでの物質移動挙動の評価を試みた。また、IA-MIP を活用して、Ink bottle 効果を除外した実際の空隙径分布上で、コンクリートの力学的性能や耐久性能に支配的な空隙情報を把握し、圧入曲線で支配的な空隙情報を評価した場合とどのような違いがあるのかを検討した。この検討は、既往研究で可能性としての指摘にとどまっている、「圧入曲線で得られる情報から力学的性能や耐久性能と空隙構造の関係を理解する上で、Ink bottle 効果が誤評価の要因となっている」という点について、Ink bottle 効果の影響が、現実には空隙の情報と各種性能の関係性に違いを与えるほど大きいのかを IA-MIP を活用して定量的に確認することを目指した。

上記の検討の中で、粉末状試料の MIP でも有効に評価可能な微小な空隙径の範囲でも圧縮強度やスケールリング抵抗性との相関が見られるという結果が得られたことに着目し、直径 1 mm のドリルで採取できる掘削粉試料によって、圧縮強度やスケールリング抵抗性を評価するというこれまでにない微破壊評価方法の着想を得た。そして、ドリル掘削粉を対象とした MIP により、コンクリートの圧縮強度やスケールリング抵抗性を評価するための手法を提案し、その有効性を確認した。また、これに関連する内容としてドリル掘削粉を採取する際に設けるドリル掘削孔を活用して、コンクリート構造物の耐久性の重要な指標である中性化深さや塩分浸透深さを評価する方法を検討した。

本章では、各章で得られた知見やその適用範囲、今後の課題をまとめ、逆解析による実際の空隙径分布推定手法 (IA-MIP) について、今後期待される応用方法を提言し、本研究の結論とする。

第1章では、本研究の背景と目的、本論文の構成をまとめた。まず、コンクリート分野における空隙構造評価の現状を概観した。空隙構造評価手法の中で、MIP が選択される例は非常に多いが、MIP で評価された空隙構造と各種性能の関係は、必ずしも統一的に理解されていないことを具体例とともに示した。その要因として、MIP で評価する空隙径分布が、Ink bottle 効果により実際の空隙径分布とは数オーダー異なっていることが挙げられていると指摘した。その上で、Ink bottle 効果の影響を定量的に評価する手段がないため、空隙構造と各種性能の関係について、現実とは乖離している可能性のある知見の蓄積が続いている状況にあることを述べた。一方で、MIP から得られる情報だけでは物質移動現象を評価する

ことが困難であることや、MIP では評価が困難とされてきた空隙構造の屈曲度や連結性の評価の現状を整理し、X 線 CT や FIB-SEM といった強力な技術が登場しているものの、nm スケールの分解能で、十分に代表性のある結果を取得することが困難であるという課題を指摘した。

第2章では、MIP で得られる圧入曲線から逆解析的手法により実際の空隙径分布を推定する新たな手法 (IA-MIP) の構築に取り組んだ。提案手法の概要としては、3次元の格子上の各要素に空隙径をランダムに与えては圧入状態をシミュレーションする、という試行を繰り返し、圧入曲線を再現する空隙径分布として実際の空隙径分布を求めるというものである。IA-MIP で推定した実際の空隙径分布を、FIB-SEM や WMIP-SEM などの、実際の空隙径分布を評価する既存手法と比較することにより、解析パラメータである表面開口要素率については、少なくとも試料寸法が 5mm 角の場合には、空隙率を変数とする一次式に基づいて設定することが妥当であることがわかった。また、表面開口要素率を適切な値に設定した場合に、提案手法で推定した実際の空隙径分布と既存手法で評価された実際の空隙径分布が、共通する空隙範囲の全体に渡ってよく一致したことから、IA-MIP におけるインクボトルモデルや解析プロセスの妥当性を確認した。なお、実際の空隙径分布を推定する過程で得られる3次元の空隙径配置は、各サイズの空隙の構成割合と空隙と空隙の連結確率を平均的に表現したものになっていると考えられる。

また、本章では表面開口要素率の検証、および IA-MIP の妥当性検証用に用いる、MIP による圧入曲線と他の手法 (検証手法) で測定した実際の空隙径分布のデータセットの選定条件を、検証手法が MIP と同様に連結空隙だけを捉える手法であること、かつ、全体の空隙構造の中で、MIP が評価した部分と検証手法が評価した部分が対応していることを確認できるデータセットとした。その結果、IA-MIP の検証に適したデータは、現段階では2点に留まった。今後、検証に適したデータが取得された際には、表面開口要素率の設定式や IA-MIP の妥当性について追加検証していくことが望まれる。

第3章では、IA-MIP による物質移動現象の評価を試みた。この検討は、各サイズの空隙の構成割合と空隙同士の連結確率を平均的に表現した3次元の代表空隙径配置が、物質移動に関する情報を表現できているのか確認することを目的とした。

まず、閾細孔径を「粗大な空隙から水銀を圧入して行った際に初めて貫通が生じる空隙径」として定義し、その空隙径に相当する空隙要素を IA-MIP で得られた3次元の代表空隙径配置の中から選び出すことで、IA-MIP から閾細孔径を評価した。そして、同義の空隙径を閾細孔径として定義し、パーコレーション理論により圧入曲線から閾細孔径を求める方法と比較した。検討の結果、セメントペースト、モルタル、コンクリートについて、IA-MIP で評価した閾細孔径とパーコレーション理論による閾細孔径がいずれも  $R^2=0.90$  以上の高い精度で一致した。IA-MIP で評価される閾細孔径は、3次元の代表空隙径配置上に配置された各サイズの空隙要素の量や空隙要素同士の連結状況に応じて変化する。この値とパーコレーション理論による閾細孔径がよく一致しているという結果は、IA-MIP の結果として求められた空隙要素の配置が実際の空隙径分布や空隙の連結確率を代表し得ていることを意味するものであり、IA-MIP の妥当性を間接的に支持する結果であると考えられる。

次に、IA-MIP の結果として得られた3次元の代表空隙径配置から水の毛管浸透挙動評価を試みた。まず、セメントペースト部分を表現した代表空隙径配置の中から、経路を構成する管の径がより太い貫通経路を代表最速貫通経路 (ペースト貫通経路) として抽出し、この貫通経路を通過するのにかかる時間を

Lucas-Washburn 式をもとに評価することでペースト部分を貫通するのにかかる時間を評価した。次に、コンクリート中を最速で貫通可能な、ペースト部分だけを通して貫通する経路をコンクリート貫通経路として求めた。コンクリート貫通経路は前述のペースト貫通経路が連結して形成されているものとし、コンクリート貫通経路を水が貫通するのにかかる時間を求めることで、コンクリート全体を水が貫通するのにかかる時間を評価した。このようにして計算した水の貫通時間は、液状水が 100 分以内の短時間でコンクリートを貫通する場合の挙動を定量的に表現可能であった。

以上の結果は、IA-MIP で評価された空隙径の配置や連結確率が物質移動現象を評価する上でも有効であることを示し、IA-MIP を活用することで、MIP から得られる情報のみを用いて物質移動現象を評価可能なことを示唆する。

本研究では液状水の毛管浸透挙動を評価したが、今後、気体透過やイオン拡散などの評価にも IA-MIP で得られる空隙情報が有用であるか検討を行い、より複雑な物質移動現象の理解や予測に役立てることが望まれる。

第 4 章ではまず、第 2 章で構築した圧入曲線から実際の空隙分布を逆解析で推定する手法（IA-MIP）を活用し、コンクリートの圧縮強度やスケーリング抵抗性といった力学的性能に対して、圧入曲線と実際の空隙径分布に基づいて評価した場合に、支配的と評価される空隙の情報がどのように変化するかを検討した。この検討は、これまで可能性として指摘されるにとどまっていた、「Ink bottle 効果の影響により、実験条件によって性能を支配する空隙の情報が変化する」という点について、これが現実的に起こりうるのかを確認することを目的とした。その結果、以下の知見が得られた。

まず、圧縮強度に支配的な空隙径範囲は圧入曲線で評価した場合でも、実際の空隙径分布で評価した場合でも大きく変わらないという結果を得た。一方、スケーリング耐久性指標に支配的な空隙径範囲について、圧入曲線で評価した場合と、実際の空隙径分布で評価した場合を比べると、圧入曲線では相関が低かった 3000~8000 nm、および 10~30 nm、30~100 nm の範囲の区間空隙量が、実際の空隙径分布ではスケーリング耐久性指標と決定係数 0.6 以上の中程度の相関を示し、これらの範囲の空隙もスケーリング抵抗性に寄与していると評価された。圧入曲線と実際の空隙径分布で評価結果に違いが見られた原因として、圧入曲線の場合には、空隙径分布が Ink bottle 効果によって微小側に偏った影響により、3000~8000 nm の空隙量や 100 nm 以下の空隙量が適切に評価されていなかった可能性がある。

次に、MIP で一般的に用いられる 2.5~10 mm の試料寸法の範囲で、Ink bottle 効果の影響により空隙量と圧縮強度やスケーリング耐久性指標の関係が変化するのかを確認した。MIP で実測した 5 mm 角試料の圧入曲線に基づいた評価に加えて、IA-MIP を活用して推定した 2.5, 10 mm 角試料の圧入曲線に基づいて、同じ空隙径範囲の区間空隙量と圧縮強度やスケーリング耐久性指標の関係を見てみると、それらには定量的に有意な違いが見られた。区間空隙量と圧縮強度、区間空隙量とスケーリング耐久性指標の関係は、試料寸法が大きいほど、区間空隙量が低い領域にプロットされ、この傾向の違いは Ink bottle 効果によって試料寸法が大きいほど粗大な空隙径の空隙量が過小評価されたことによると説明できる。したがって、Ink bottle 効果に起因して、各種性能に支配的と評価される空隙の情報が変化するということが、現実的な実験条件の範囲内でも起こりうるということが示され、既往研究で報告されている各種性能に対する支配的な空隙情報の相違の要因を合理的に説明した。

続いて、上記の検討の中で、粉末状試料の MIP でも有効に評価可能な微小な空隙径の範囲でも圧縮強

度やスケーリング抵抗性との相関が見られるという結果が得られたことに着想を受け、ドリル掘削粉試料によって、圧縮強度やスケーリング抵抗性を評価するという新しい微破壊評価方法の構築を試みた。検討した内容と、得られた知見を以下に示す。

まず、掘削粉試料中のペースト由来の成分の質量を求めるための加熱・酸処理の手順を提案した。また、掘削粉への圧入曲線から、粒子間の隙間の影響が少ない、有効な空隙径範囲を決定する方法として、粉末粒子を球形と仮定した上で、粒度分布情報をもとに粒子と隙間の幾何学的関係から隙間の存在範囲を計算する方法を提案した。さらに、掘削粉の MIP から圧縮強度やスケーリング抵抗性を評価するための空隙径範囲を決定する方法を提案した。そして、提案手法に基づいて、圧縮強度とスケーリング抵抗性の評価を行なった結果、圧縮強度については、掘削粉への圧入曲線の 10~500 nm の空隙量を評価指標とすることで、スケーリング抵抗性指標については、掘削粉への圧入曲線の 40~500 nm の空隙量を評価指標とすることで、いずれも決定係数 0.8 を超える精度で評価可能であった。

本研究では、同一種類の骨材（砂岩砕砂、砂岩碎石）を使用し、水セメント比 0.30~0.70 の配合でのみ検証実験を行なっているため、今後、骨材種類や配合を変えて実験を行い、掘削粉から圧縮強度やスケーリング抵抗性を推定する方法の適用範囲を明らかにすることが望まれる。本手法で圧縮強度やスケーリング抵抗性を推定する際の注意点を以下に述べる。

圧縮強度については、例えば高強度コンクリートの場合、ペースト部分の空隙構造よりも骨材の品質が強度に影響するため、このような場合に本手法で圧縮強度を推定するのは適切ではない。スケーリング抵抗性については、本研究では凍結融解サイクル未経験時の空隙構造とスケーリング抵抗性を比較しているため、凍結融解サイクル未経験のコンクリートの評価、例えば新設構造物竣工時におけるスケーリング抵抗性評価に使用することを想定している。既設構造物がその時点で保有するスケーリング抵抗性の評価に適用可能かどうかは今後の検討課題であるが、基礎的検討として、ある程度スケーリング劣化が進行した時点の空隙構造とスケーリング抵抗性を比較することで、適用可能性を確認できると考えている。また凍害劣化では、ペースト部分の空隙構造以外の要因、例えば脆弱な骨材やアルカリシリカ反応との複合要因によって劣化が進行する場合もあるため、それらの要因が疑われる場合にスケーリング抵抗性を本手法のみで評価するのは適切ではない。さらに、本手法で評価したスケーリング抵抗性は、NaCl 溶液で試料を完全飽和させた状態で実施する水中凍結・水中融解式の促進型の凍結融解試験で評価された値であり、スケーリング抵抗性に影響する要因として連行空気泡の影響は除外されている。実環境下での凍結融解では、連行空気泡によって飽和度が低下してスケーリング劣化が緩慢となることにも注意が必要である。

第 5 章では、第 4 章のドリル掘削粉での品質評価に付随する内容として、ドリル掘削粉を採取する際に設けるドリル掘削孔を活用して、コンクリート構造物の耐久性の重要な指標である中性化深さや塩分浸透深さを評価する方法を検討した。手法の概要としては、直径 1~2 mm のドリル孔を指示薬で呈色させ、直径 0.6 mm のファイバースコープでドリル孔を観察するというものである。第 4 章の内容と併せて、直径 1~2 mm という極めて軽微な損傷で、コンクリート構造物の複数の品質を評価するという新たな評価方法を構築することを試みたものである。

ドリル孔を観察する方法は局所的な検査であるため、指示薬により着色してにじみや不鮮明な呈色が起きた場合でも、それが不適切な呈色であることを認知できないことが課題であり、直径 1 mm のドリ

ル孔内で確実に呈色を発生させるための作業手順を実験により求めた。中性化深さ測定のためにフェノールフタレイン溶液をドリル孔に噴霧する場合、ドリル孔が濡れているとにじみが発生することがわかった。ドリル孔を確実に乾燥させ、鮮明な呈色を得るためには、エタノールでドリル孔を洗浄した後、ドライヤーにより 10 分以上乾燥させるか、1 日以上大気中に放置するなどといった方法が有効であった。また、塩分浸透深さ測定のため、硝酸銀溶液をドリル孔に噴霧する場合には、表面の濡れ具合は呈色には影響しないことがわかり、ドリル孔を流水で洗浄後、特に乾燥処理をすることなく、鮮明な呈色が得られた。

本手法によるフェノールフタレイン溶液（中性化深さ測定用の指示薬）の呈色深さ測定の標準誤差は、0.37 mm と高精度で実施可能であった。硝酸銀溶液（塩分浸透深さ測定用の指示薬）の呈色深さ測定は、直径 1 mm のドリル孔では白色光の反射により、白色呈色と黄褐色呈色を判別できなかったため実施困難であったが、直径 2 mm のドリル孔では実施可能であった。この場合の呈色深さ測定の標準誤差は 0.29 mm であった。

本手法ではドリル孔と呈色境界が重なる位置でドリル孔が骨材に完全に覆われている場合には、呈色深さを本来よりも過大評価することになるため、要求精度によってはファイバースコープ越しの観察で、粗骨材の直後に呈色が現れた場合の測定値は不適とするのが良い。また、本手法により測定される中性化深さや塩分浸透深さは、ドリル掘削箇所での局所的な値であるが、実際のコンクリート中では中性化深さや塩分浸透深さが一様ではない。本研究で中規模試験体の中性化深さを評価した際には本手法により 3 箇所（ファイバースコープ越しの観察で、粗骨材の直後に呈色が現れた場合を除いて）の中性化深さを測定し、その平均値を中性化深さとして評価した。このようにして評価した中性化深さは、コア孔壁面で観察した中性化深さの平均値と最大で 1.5 mm の誤差にとどまった。なお、呈色深さを適切に評価できる有効な測定点（ドリル孔と呈色境界が重なる位置でドリル孔が骨材に完全に覆われていないケース）を 3 点以上得るために必要な掘削箇所数の目安をシミュレーションで求めたところ、直径 1 mm のドリルの場合 8 点、直径 2 mm のドリルの場合 7 点であった。

本研究で使用したドリル刃は直径 1 mm、直径 2 mm の場合ともにドリル本体に装着した際にドリル本体から出るドリル刃の長さは 3 cm であり、コンクリートを対象としても深さ 3 cm までは掘削可能であった。したがって、本研究での使用機器の組み合わせで測定可能な中性化深さや塩分浸透深さは 3 cm であった。本手法で 3 cm より深い中性化深さや塩分浸透深さを測定したい場合には、より長いドリル刃を使用して 3 cm 以上の深さまでコンクリートを掘削可能なことを確認する必要がある。また今後、直径 1 mm のドリル孔で塩分浸透深さを観察できるようにするためには、直径 1 mm のドリル孔内で光の反射を抑えられ、硝酸銀溶液による白色呈色と黄褐色呈色を判別可能なファイバースコープの使用を検討する必要がある。

第 6 章は本章であり、結論である。

以上の本研究の検討内容を踏まえ、本研究で構築した IA-MIP について今後期待される活用法を述べる。

まず、IA-MIP を活用した物質移動現象の評価に関する活用について述べる。第 1 章で述べたように、例えば塩化物イオン拡散係数の変化は、圧入曲線で評価される臨界空隙径や閾細孔径、メディアン空隙

径のいずれとも相関が低いと報告されている．このように圧入曲線そのものから得られる情報のみでは説明できないとされてきた物質移動現象について，IA-MIP を活用して空隙の連結性の観点からも整理することで，より現実的な支配的機構を解明できる可能性がある．

次に，圧入曲線から実際の空隙径分布を推定するという活用について述べる．まず学術的には，各種性能に支配的な空隙構造の理解の上で Ink bottle 効果による影響を回避できる．本研究では，圧入曲線に基づいて各種性能に対する支配的な空隙情報を評価する場合，MIP の試料寸法によって，支配的な空隙情報が有意に変化することを述べたが，IA-MIP を使って，実際の空隙径分布に基づいた評価を行う，あるいは別の寸法の圧入曲線に変換し，一定の試料寸法の圧入曲線に基づいた評価を行うことで，支配的な空隙情報を整理する上で Ink bottle 効果の影響を回避することが可能になる．IA-MIP は今後新たに行う MIP の結果だけでなく，これまで蓄積されてきた MIP の結果にも適用可能であるから，IA-MIP を活用することで各種性能に対する支配的な空隙構造の正しい理解を促進できると期待される．また，コンクリートの性能は，空隙構造だけでなく，骨材との相互作用や，骨材とセメントペーストの界面の挙動も重要となるため，空隙構造の影響を正しく評価することで，その他要因の影響も正しく理解できるようになることが期待される．

続いて実務への応用という点に目を向けると，既設構造物の品質評価という観点では，各種性能に対する空隙構造の影響を正しく理解することができるようになると，重要な空隙だけをピンポイントで評価する，これまでにない品質評価手法の開発が可能となり，構造物の品質評価をより効率的に，あるいは経済的に行うことができるようになる．本研究で示した掘削粉の空隙量による圧縮強度やスケーリング抵抗性の推定はその一例である．本研究では，評価実施時の損傷抑制という点に重きを置き，掘削粉という微小な試料でも重要な空隙情報を十分に評価可能なことを示したものである．また，本研究のドリル掘削粉による性能評価では MIP を空隙構造評価に使用したが，将来的に水銀の使用規制により MIP の実施が困難になることが予測されるため，長期的には他の空隙評価方法の活用も今後進めていく必要がある．それを見据えると MIP でしか評価できない圧入曲線上ではなく，実際の空隙径分布上で支配的な空隙構造を明らかにしておくことは重要と言える．

さらに，新規構造物の力学的性能，耐久性能の確保という観点でも，各種性能に対する空隙構造の影響を正しく理解することは有用である．圧縮強度を例にとると，圧縮強度を低下させるような空隙構造を正しく理解できれば，その空隙の生成を抑制するような混和剤の使用や練混ぜ方法の採用など，力学的性能や耐久性能を向上するための材料開発において効果的な対策を講じやすくなる．また，近年では，配合情報や材料情報，外部環境情報に基づいて，時間経過に伴う空隙構造の変化や組織の収縮をシミュレーションし，若材齢からライフサイクル全体にわたってコンクリートの性能を予測する技術の研究が進んでおり，単純な室内試験では予測できないような，複合的な影響を受ける実環境下でのコンクリートの性能予測や劣化予測への活用が期待されている．これら技術の基礎的な検証用データとして，空隙構造と各種性能の関係を正しく評価したデータを用いることが，より複雑な現象や将来的な劣化の予測精度や信頼性を高める上で重要となる．



## 付録

### (1) 5 mm 角試料による MIP と IA-MIP の結果

第3章、第4章において、セメントペースト、モルタル、コンクリートの供試体から採取した 5 mm 角試料に MIP を実施して、得られた圧入曲線（セメントペースト体積あたりの空隙量の分布）をインプットデータとして IA-MIP で APSD-IAMIP を求めた。モルタル試料とコンクリート試料の場合は、骨材の空隙量を 0 と仮定し、また、試料中のセメントペースト体積が配合上の割合に従っていると仮定して、試料中のセメントペースト体積を算出することで、セメントペースト体積あたりの圧入曲線をインプットデータとした。以下の表-1、表-2、表-3、表-4、表-5 に解析条件として示した空隙格子の空隙要素率は、MIP で測定されたペースト体積あたりの総空隙率と等しく設定し（2.2.3 節(2)）、空隙要素数は 726 以上になるように設定した（2.3.3 節）。また、表面開口要素率は MIP による空隙率を式(2.12)に代入することで求めた値である（2.3.4 節）。

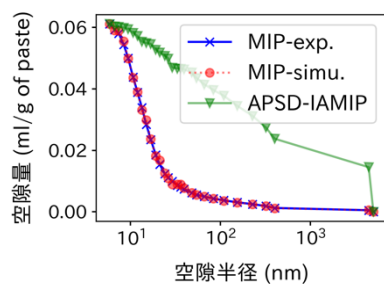
解析条件として考慮する MIP で測定された空隙率はペースト体積あたりの値であるが、図-1、図-2、図-3、図-4、図-5 に示した各図の縦軸は、4.1 節で述べた理由によりペースト質量あたりの空隙率としている。ペースト体積あたり空隙率とペースト質量あたり空隙率の変換は、各表中の空隙要素率（＝ペースト体積あたりの総空隙率）と各図中のペースト質量あたりの総空隙率を比較することで行うことができる。

表-1 CP シリーズの 5 mm 角試料の IA-MIP 解析情報

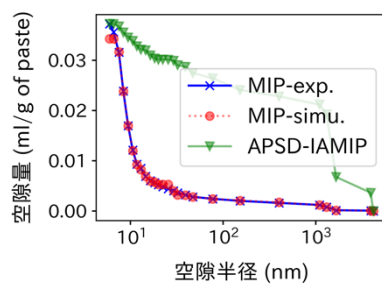
Symbol	解析条件		
	空隙要素率	空隙要素数	表面開口要素率 (EPR)
CP1-30N100-A-σ28d	0.121	1058	0.024
CP1-30N100-W-σ28d	0.074	1092	0.016
CP1-40N100-A-σ28d	0.158	899	0.03
CP1-40N100-W-σ28d	0.109	1188	0.022
CP1-50N100-A-σ28d	0.184	1011	0.035
CP1-50N100-W-σ28d	0.142	786	0.028
CP1-60N100-A-σ28d	0.199	1123	0.037
CP1-60N100-W-σ28d	0.196	1123	0.037
CP1-70N100-A-σ28d	0.324	1797	0.059
CP1-70N100-W-σ28d	0.286	1629	0.052
CP2-40N30B70-W-σ28d	0.115	1058	0.023
CP2-40N30B70-W-σ91d	0.03	1002	0.008
CP2-40N70B30-W-σ28d	0.152	842	0.029
CP2-40N70B30-W-σ91d	0.082	1044	0.017
CP2-40N30F70-W-σ28d	0.301	1685	0.055
CP2-40N30F70-W-σ91d	0.229	1292	0.043
CP2-40N70F30-W-σ28d	0.196	1123	0.037
CP2-40N70F30-W-σ91d	0.11	1188	0.022

# a) CP シリーズ (セメントペースト) の結果 (第3章)

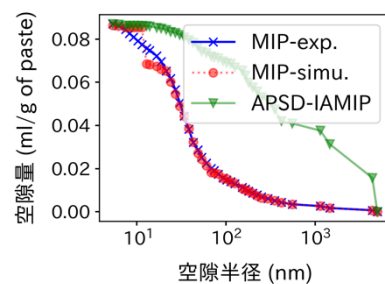
表-1 に、第3章の CP シリーズのセメントペースト供試体から採取した 5 mm 角試料を対象とした IA-MIP の解析情報を示す。図-1 には各供試体に対する MIP の圧入曲線 (MIP-exp.), IA-MIP で再現された圧入曲線 (MIP-simu.), IA-MIP で推定された APSD (APSD-IAMIP) の一覧を示す。



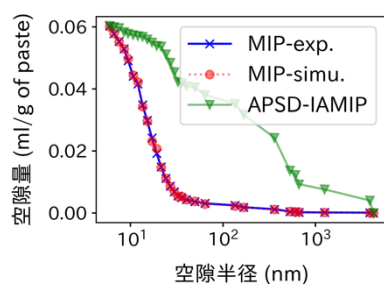
(a) CP1-30N100-A-σ28d



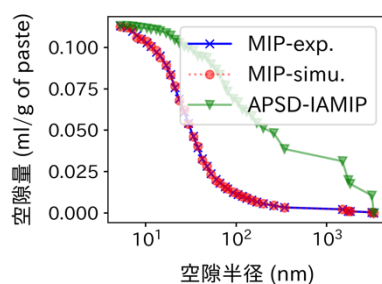
(b) CP1-30N100-W-σ28d



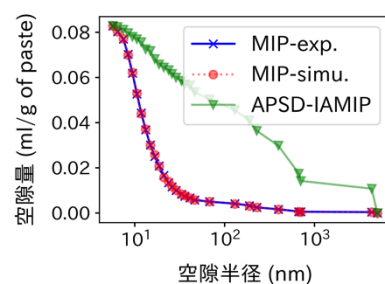
(c) CP1-40N100-A-σ28d



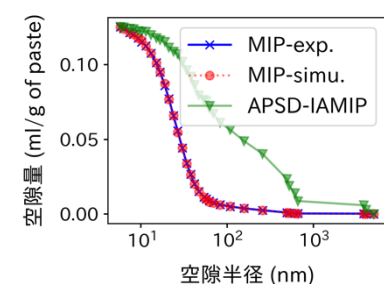
(d) CP1-40N100-W-σ28d



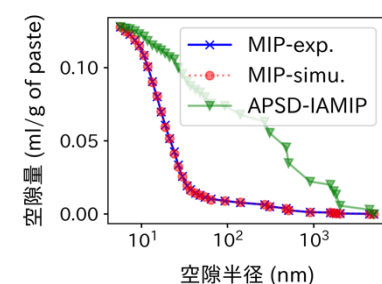
(e) CP1-50N100-A-σ28d



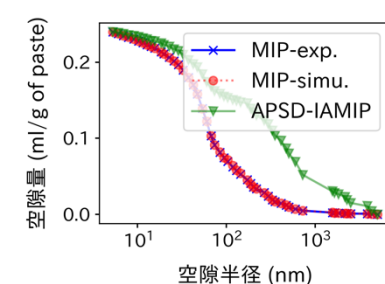
(f) CP1-50N100-W-σ28d



(g) CP1-60N100-A-σ28d

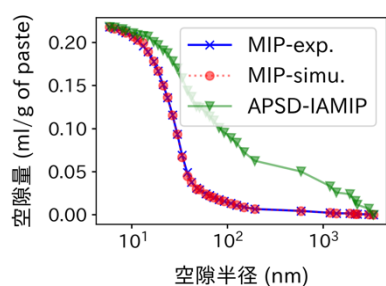


(h) CP1-60N100-W-σ28d

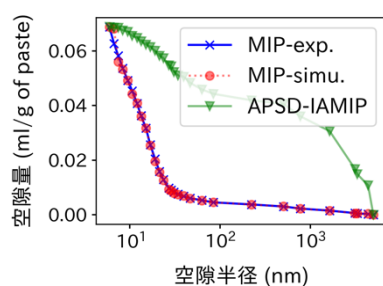


(i) CP1-70N100-A-σ28d

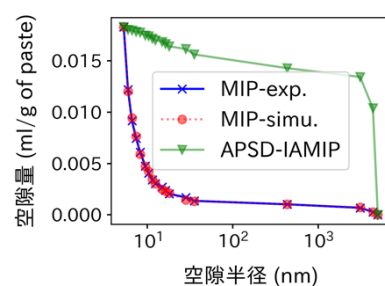
図-1 CP シリーズの 5 mm 角試料の MIP と IA-MIP の結果 (1/2)



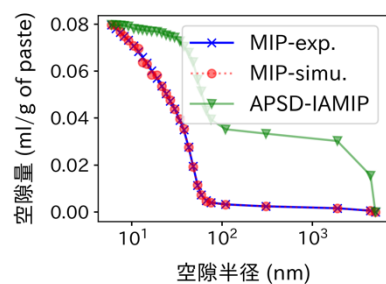
(j) CP1-70N100-W-σ28d



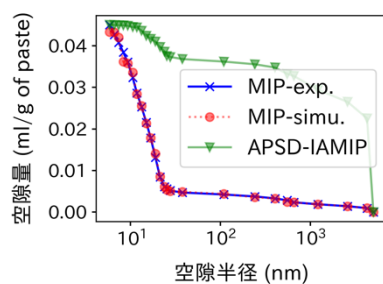
(k) CP2-40N30B70-W-σ28d



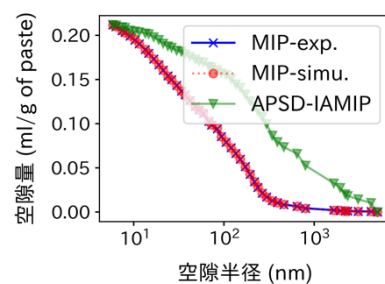
(l) CP2-40N30B70-W-σ91d



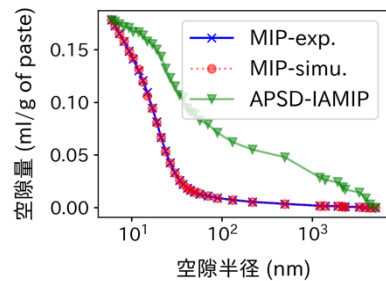
(m) CP2-40N70B30-W-σ28d



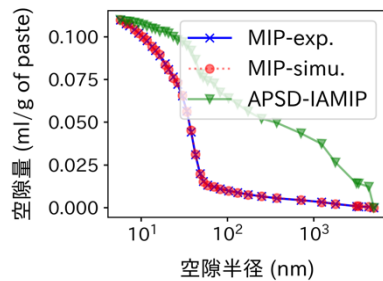
(n) CP2-40N70B30-W-σ91d



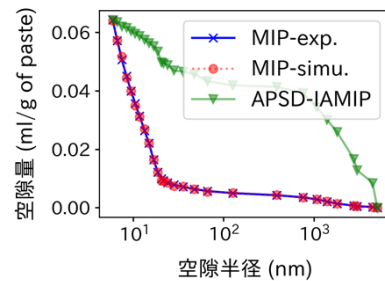
(o) CP2-40N30F70-W-σ28d



(p) CP2-40N30F70-W-σ91d



(q) CP2-40N70F30-W-σ28d



(r) CP2-40N70F30-W-σ91d

図-1 CP シリーズの 5 mm 角試料の MIP と IA-MIP の結果 (2/2)

## b) M シリーズ (モルタル) の結果 (第 3 章)

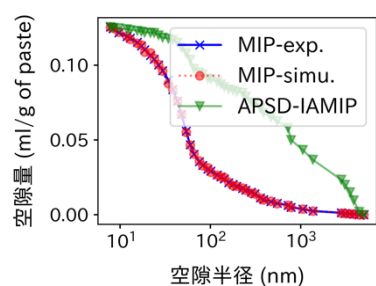
表-2 に、第 3 章の M シリーズのモルタル供試体から採取した 5 mm 角試料を対象とした IA-MIP の解析情報を、図-2 には各供試体に対する MIP の圧入曲線 (MIP-exp.), IA-MIP で再現された圧入曲線 (MIP-simu.), IA-MIP で推定された APSD (APSD-IAMIP) の一覧を示す。

表-2 STM シリーズの 5 mm 角試料の IA-MIP 解析情報 (1/2)

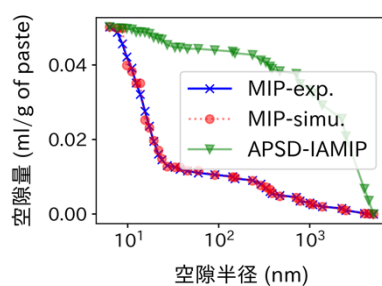
Symbol	解析条件		
	空隙要素率	空隙要素数	表面開口要素率 (EPR)
M1-30N100-A-σ122d	0.236	1348	0.044
M1-30N100-W-σ122d	0.097	1080	0.02
M1-40N100-A-σ122d	0.308	1741	0.056
M1-40N100-W-σ122d	0.114	1188	0.023
M1-50N100-A-σ122d	0.321	1797	0.058
M1-50N100-W-σ122d	0.128	1147	0.025
M1-70N100-A-σ122d	0.393	2190	0.071
M1-70N100-W-σ122d	0.296	1685	0.054
M1-100N100-A-σ122d	0.528	1749	0.094
M1-100N100-W-σ122d	0.48	2696	0.086
M2-40N100-A-σ14d	0.298	1685	0.054
M2-40N100-W-σ14d	0.214	1179	0.04
M2-45N100-A-σ14d	0.284	1572	0.052
M2-45N100-W-σ14d	0.202	1123	0.038
M2-50N100-A-σ14d	0.209	1179	0.039
M2-50N100-W-σ14d	0.231	1292	0.043
M2-55N100-A-σ14d	0.285	1572	0.052
M2-55N100-W-σ14d	0.21	1179	0.039
M2-60N100-A-σ14d	0.283	1572	0.052
M2-60N100-W-σ14d	0.277	1572	0.051
M2-65N100-A-σ14d	0.332	1853	0.06
M2-65N100-W-σ14d	0.296	1685	0.054
M2-70N100-A-σ14d	0.349	1966	0.063
M2-70N100-W-σ14d	0.318	1797	0.058

表-2 M シリーズの 5 mm 角試料の IA-MIP 解析情報 (2/2)

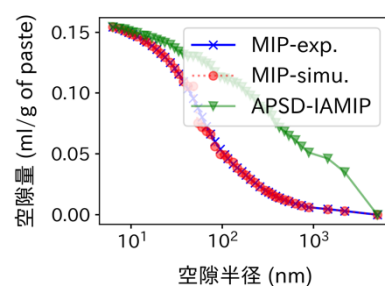
Symbol	解析条件		
	空隙要素率	空隙要素数	表面開口要素率 (EPR)
M3-30N100-W-σ20d	0.15	842	0.029
M3-35N100-W-σ20d	0.201	1123	0.038
M3-40N100-W-σ20d	0.138	786	0.027
M3-45N100-W-σ20d	0.164	899	0.031
M3-50N100-W-σ20d	0.169	955	0.032
M3-55N100-W-σ20d	0.197	1123	0.037
M3-60N100-W-σ20d	0.198	1123	0.037
M3-30N100-W-σ20d*	0.132	1147	0.026
M3-40N100-W-σ20d*	0.237	1348	0.044
M3-50N100-W-σ20d*	0.223	1236	0.042
M3-60N100-W-σ20d*	0.316	1797	0.057
M4-30N100-A-σ8d	0.121	674	0.024
M4-40N100-A-σ8d	0.173	955	0.033
M4-50N100-A-σ8d	0.274	1516	0.05
M4-60N100-A-σ8d	0.334	1853	0.061
M5-50N70B30-W-σ54d	0.141	786	0.027
M5-60N70B30-W-σ54d	0.159	899	0.031
M5-60N30B70-W-σ54d	0.186	1067	0.035
M5-50N70F30-W-σ54d	0.184	1011	0.035
M5-60N70F30-W-σ54d	0.269	1516	0.049
M5-60N30F70-W-σ54d	0.361	2022	0.065
M6-50MH70F30-W-σ112d	0.079	1044	0.017
M6-50MH30F70-W-σ112d	0.298	1685	0.054
M6-60MH70F30-W-σ112d	0.193	1067	0.036



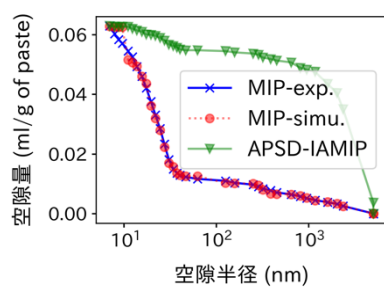
(a1) M1-30N100-A- $\sigma$ 122d



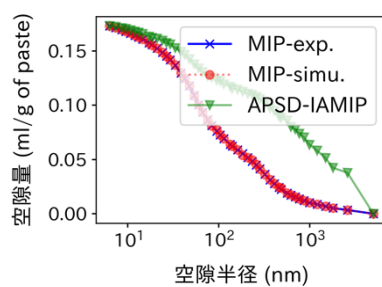
(b1) M1-30N100-W- $\sigma$ 122d



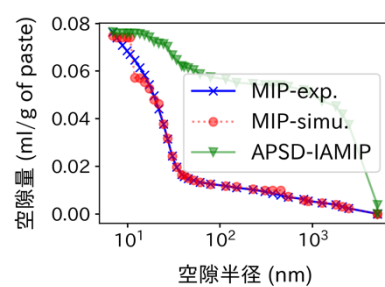
(c1) M1-40N100-A- $\sigma$ 122d



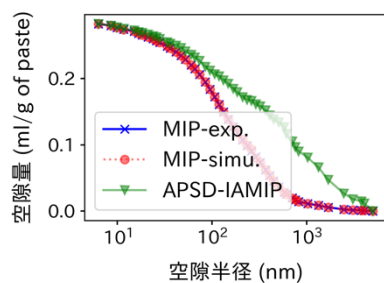
(d1) M1-40N100-W- $\sigma$ 122d



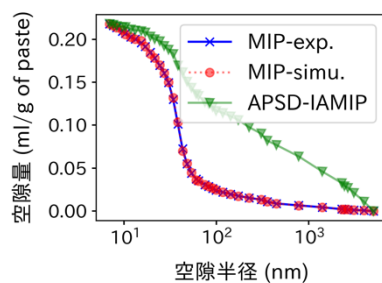
(e1) M1-50N100-A- $\sigma$ 122d



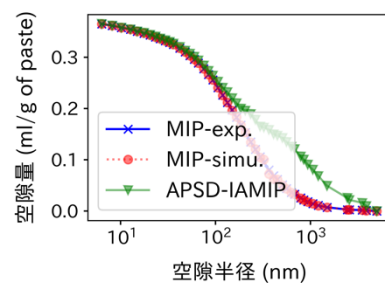
(f1) M1-50N100-W- $\sigma$ 122d



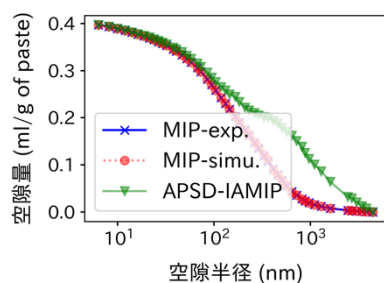
(g1) M1-70N100-A- $\sigma$ 122d



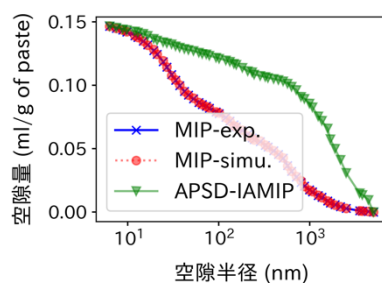
(h1) M1-70N100-W- $\sigma$ 122d



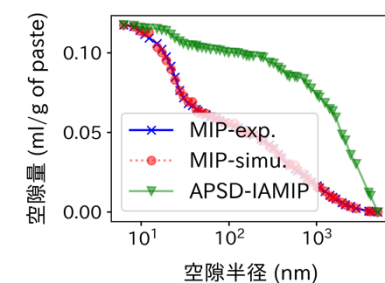
(i1) M1-100N100-A- $\sigma$ 122d



(j1) M1-100N100-W- $\sigma$ 122d

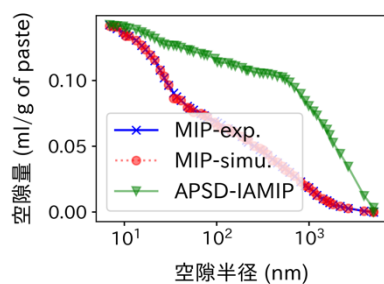


(k1) M2-40N100-A- $\sigma$ 14d

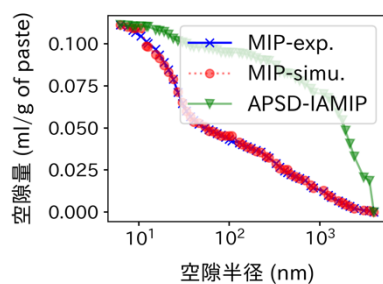


(l1) M2-40N100-W- $\sigma$ 14d

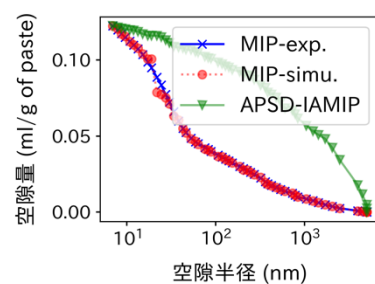
図-2 M シリーズの 5 mm 角試料の MIP と IA-MIP の結果 (1/4)



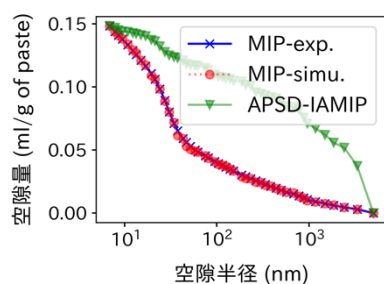
(m1) M2-45N100-A- $\sigma$ 14d



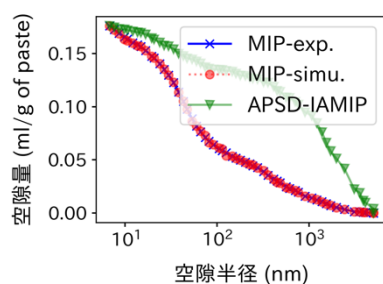
(n1) M2-45N100-W- $\sigma$ 14d



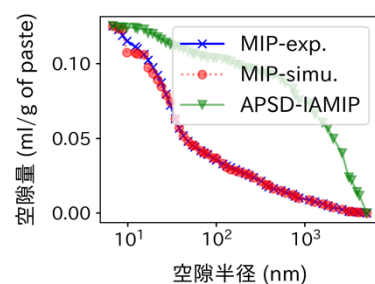
(o1) M2-50N100-A- $\sigma$ 14d



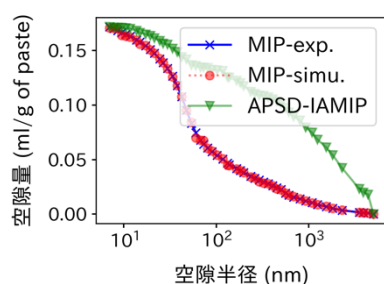
(p1) M2-50N100-W- $\sigma$ 14d



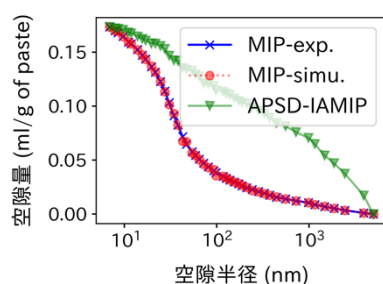
(q1) M2-55N100-A- $\sigma$ 14d



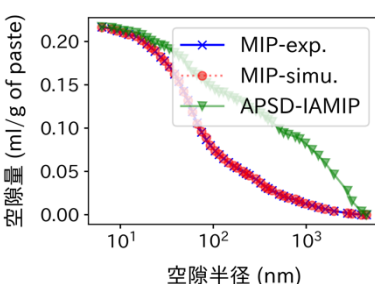
(r1) M2-55N100-W- $\sigma$ 14d



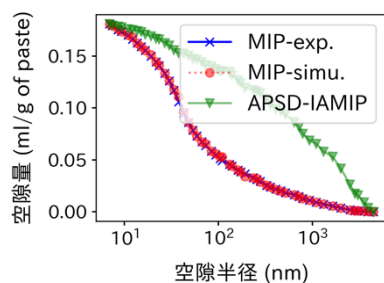
(s1) M2-60N100-A- $\sigma$ 14d



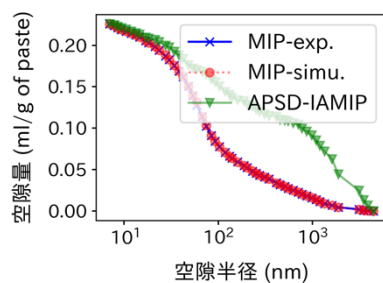
(t1) M2-60N100-W- $\sigma$ 14d



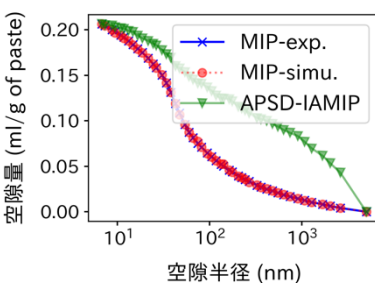
(u1) M2-65N100-A- $\sigma$ 14d



(v1) M2-65N100-W- $\sigma$ 14d



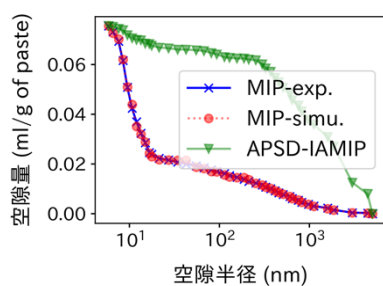
(w1) M2-70N100-A- $\sigma$ 14d



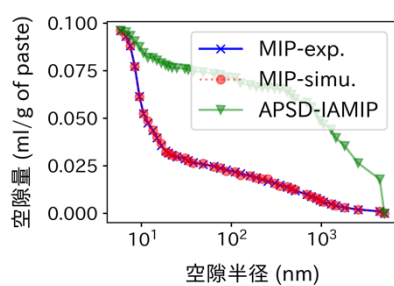
(x1) M2-70N100-W- $\sigma$ 14d

図-2 M シリーズの 5 mm 角試料の MIP と IA-MIP の結果 (2/4)

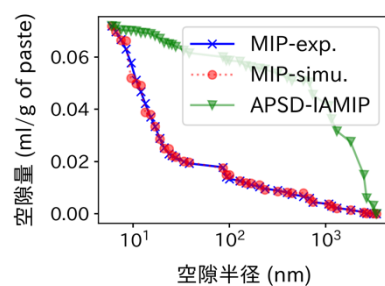




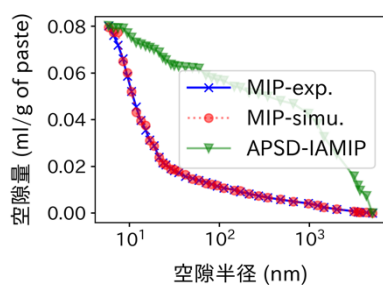
(y1) M3-30N100-W- $\sigma$ 20d



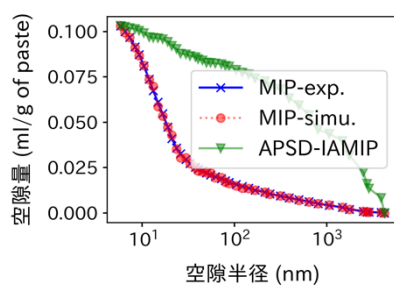
(z1) M3-35N100-W- $\sigma$ 20d



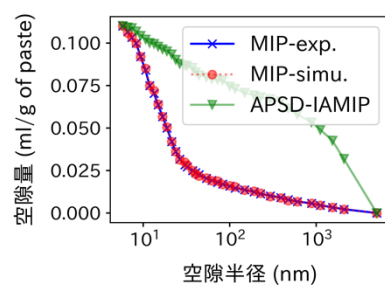
(a2) M3-40N100-W- $\sigma$ 20d



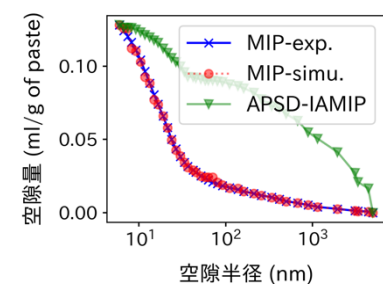
(b2) M3-45N100-W- $\sigma$ 20d



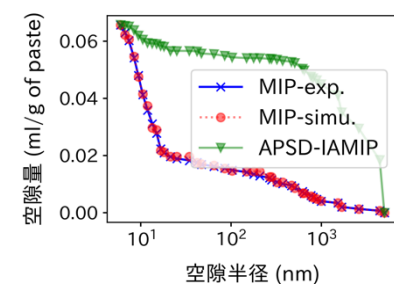
(c2) M3-50N100-W- $\sigma$ 20d



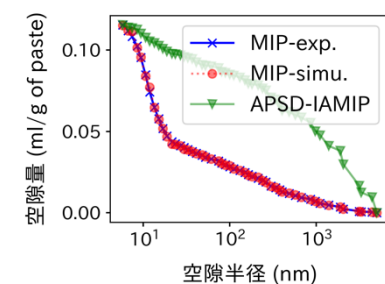
(d2) M3-55N100-W- $\sigma$ 20d



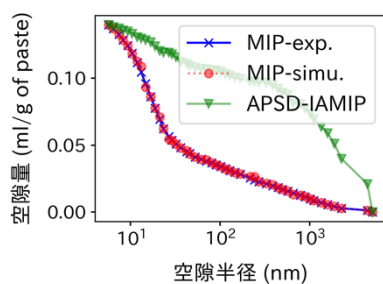
(e2) M3-60N100-W- $\sigma$ 20d



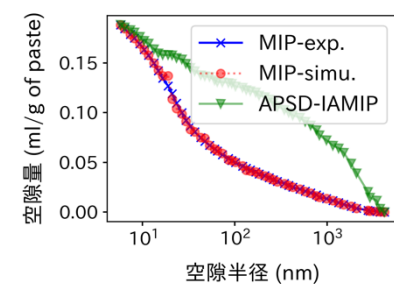
(f2) M3-30N100-W- $\sigma$ 20d\*



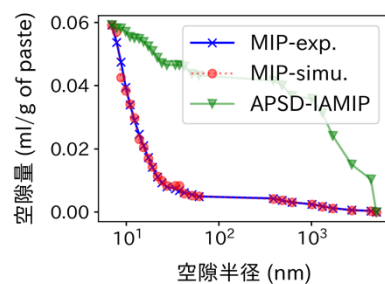
(g2) M3-40N100-W- $\sigma$ 20d\*



(h2) M3-50N100-W- $\sigma$ 20d\*

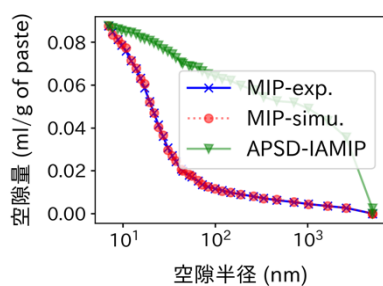


(i2) M3-60N100-W- $\sigma$ 20d\*

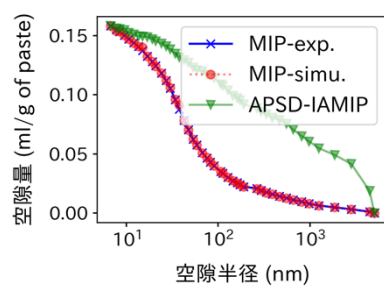


(j2) M4-30N100-A- $\sigma$ 8d

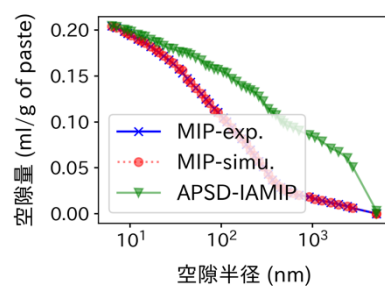
図-2 M シリーズの 5 mm 角試料の MIP と IA-MIP の結果 (3/4)



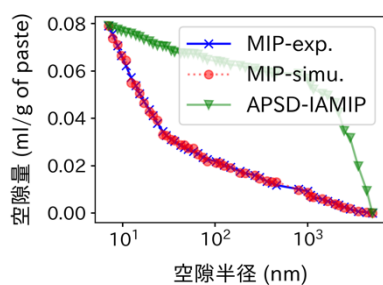
(k2) M4-40N100-A- $\sigma$ 8d



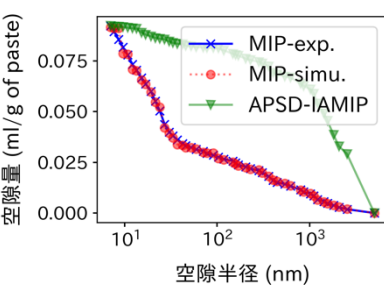
(l2) M4-50N100-A- $\sigma$ 8d



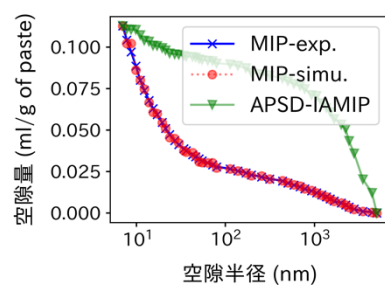
(m2) M4-60N100-A- $\sigma$ 8d



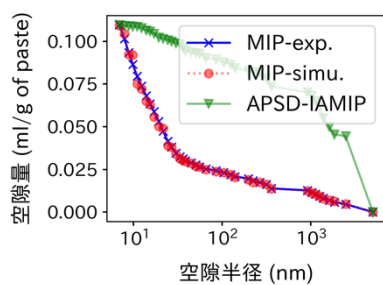
(n2) M5-50N70B30-W- $\sigma$ 54d



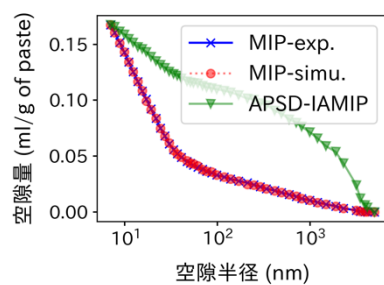
(o2) M5-60N70B30-W- $\sigma$ 54d



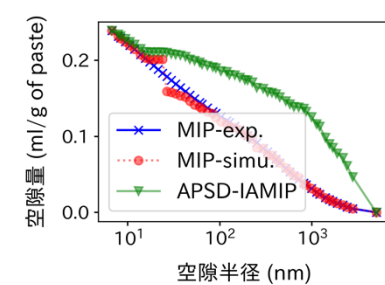
(p2) M5-60N30B70-W- $\sigma$ 54d



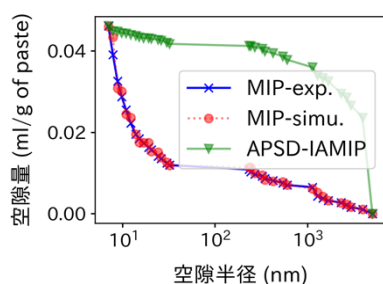
(q2) M5-50N70F30-W- $\sigma$ 54d



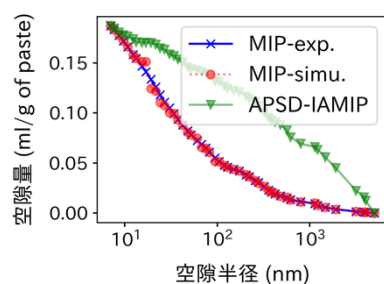
(r2) M5-60N70F30-W- $\sigma$ 54d



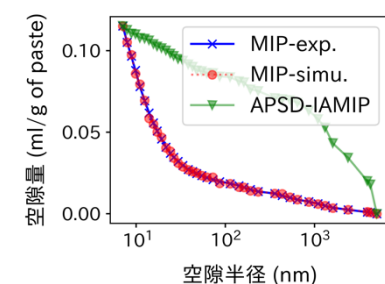
(s2) M5-60N30F70-W- $\sigma$ 54d



(t2) M6-50MH70F30-W- $\sigma$ 112d



(u2) M6-50MH30F70-W- $\sigma$ 112d



(v2) M6-60MH70F30-W- $\sigma$ 112d

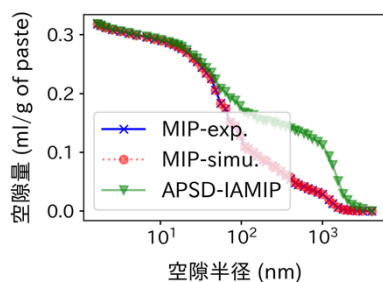
図-2 M シリーズの 5 mm 角試料の MIP と IA-MIP の結果 (4/4)

c) TRConc シリーズ（コンクリート）の結果（第3章）

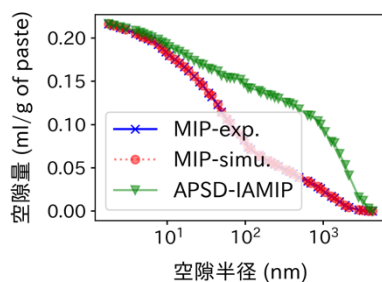
表-3 に、第3章の TRConc シリーズのモルタル供試体から採取した 5 mm 角試料を対象とした IA-MIP の解析情報を、図-3 には各供試体に対する MIP の圧入曲線 (MIP-exp.), IA-MIP で再現された圧入曲線 (MIP-simu.), IA-MIP で推定された APSD (APSD-IAMIP) の一覧を示す。

表-3 TRConc の 5 mm 角試料の IA-MIP 解析情報

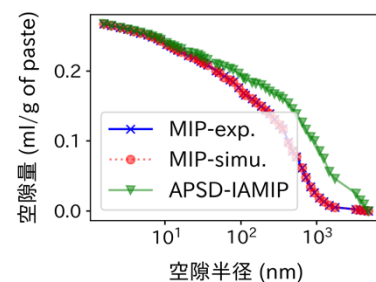
Symbol	解析条件		
	空隙要素率	空隙要素数	表面開口要素率 (EPR)
N55-1	0.462	2583	0.083
BA55-1	0.364	2022	0.066
N70-3	0.454	2527	0.081
FB40-1	0.504	2808	0.09
BB40-1	0.415	2359	0.074
N50	0.33	1853	0.06
B50	0.245	1348	0.045
B70	0.173	955	0.033



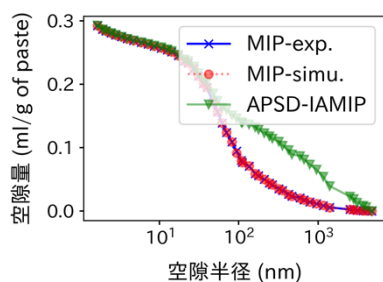
(a) N55-1



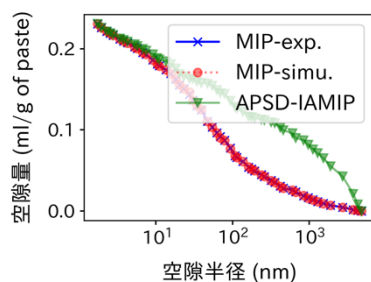
(b) BA55-1



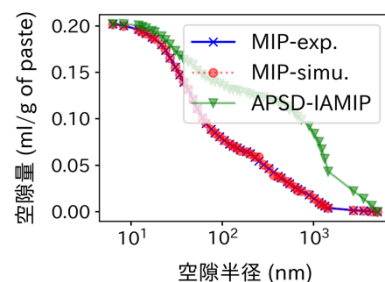
(c) N70-3



(d) FB40-1

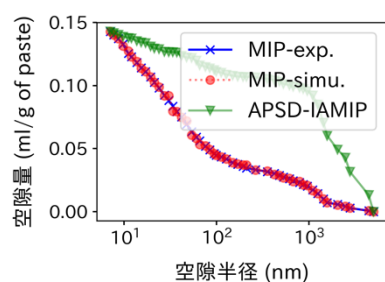


(e) BB40-1

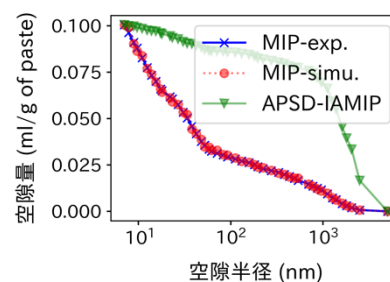


(f) N50

図-3 TRConc シリーズの 5 mm 角試料の MIP と IA-MIP の結果 (1/2)



(g) B50



(h) B70

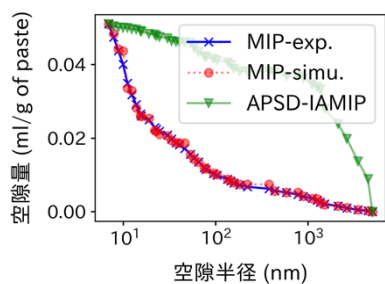
図-3 TRConc シリーズの 5 mm 角試料の MIP と IA-MIP の結果 (2/2)

#### d) STConc シリーズ（コンクリート）の結果（第 4 章）

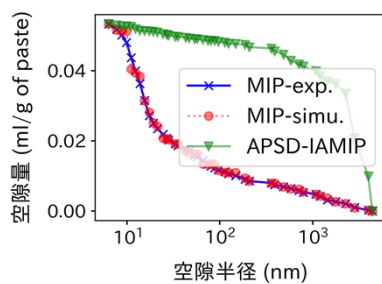
表-4 に、第 4 章の STConc シリーズのコンクリート供試体から採取した 5 mm 角試料を対象とした IA-MIP の解析情報を、図-4 には各供試体に対する MIP の圧入曲線 (MIP-exp.), IA-MIP で再現された圧入曲線 (MIP-simu.), IA-MIP で推定された APSD (APSD-IAMIP) の一覧を示す。

表-4 STConc シリーズの 5 mm 角試料の IA-MIP 解析情報

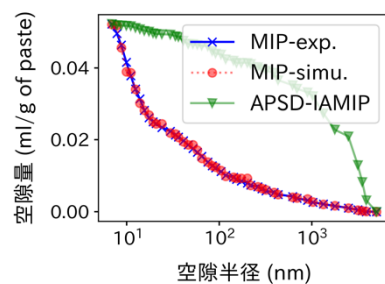
Symbol	解析条件		
	空隙要素率	空隙要素数	表面開口要素率 (EPR)
STConc1-30N100-Poor-σ30m	0.107	1188	0.022
STConc1-30N100-Std-σ30m	0.114	1188	0.023
STConc1-30N100-Seal-σ30m	0.112	1188	0.022
STConc1-45N100-Poor-σ30m	0.273	1516	0.05
STConc1-45N100-Std-σ30m	0.226	1292	0.042
STConc1-45N100-Seal-σ30m	0.251	1404	0.046
STConc1-60N100-Poor-σ30m	0.3	1685	0.055
STConc1-60N100-Std-σ30m	0.323	1797	0.059
STConc1-60N100-Seal-σ30m	0.284	1572	0.052
STConc2-30N100-A-σ140d	0.168	955	0.032
STConc2-30N100-W-σ140d	0.068	1092	0.015
STConc2-40H100-A-σ140d	0.224	1236	0.042
STConc2-40H100-W-σ140d	0.151	842	0.029
STConc2-50N100-A-σ140d	0.244	1348	0.045
STConc2-50N100-W-σ140d	0.138	786	0.027



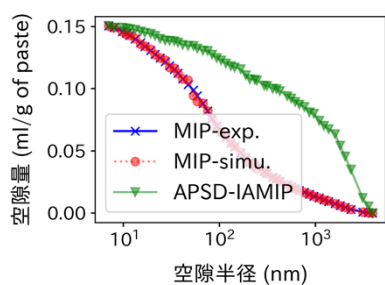
(a) STConc1-30N100-Poor- $\sigma$ 30m



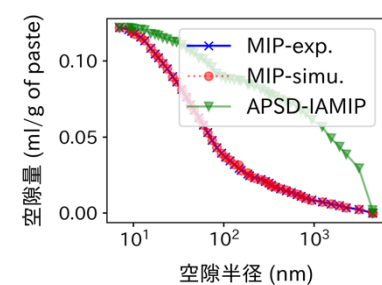
(b) STConc1-30N100-Std- $\sigma$ 30m



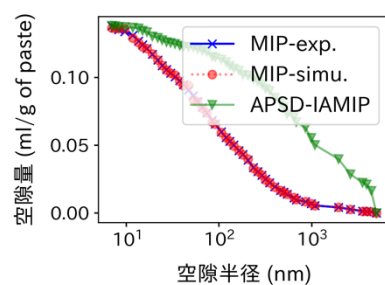
(c) STConc1-30N100-Seal- $\sigma$ 30m



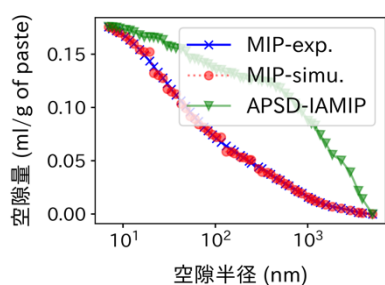
(d) STConc1-45N100-Poor- $\sigma$ 30m



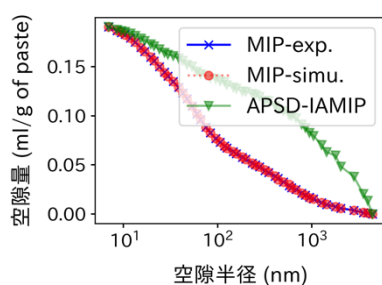
(e) STConc1-45N100-Std- $\sigma$ 30m



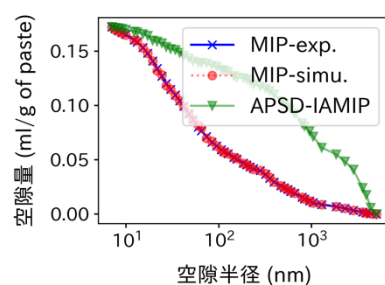
(f) STConc1-45N100-Seal- $\sigma$ 30m



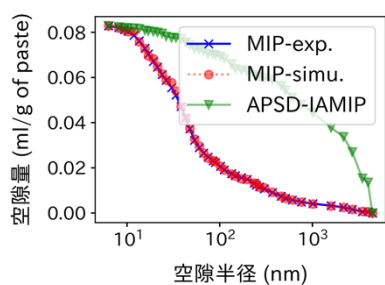
(g) STConc1-60N100-Poor- $\sigma$ 30m



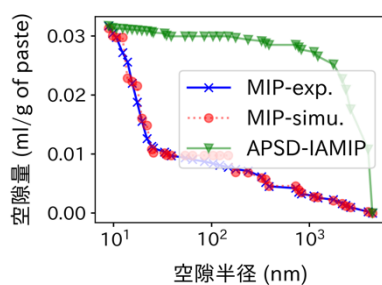
(h) STConc1-60N100-Std- $\sigma$ 30m



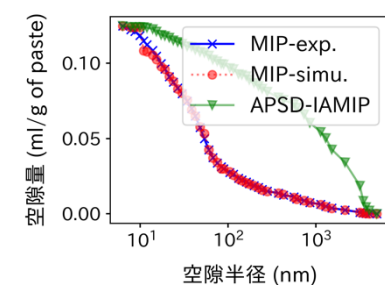
(i) STConc1-60N100-Seal- $\sigma$ 30m



(j) STConc2-30N100-A- $\sigma$ 140d

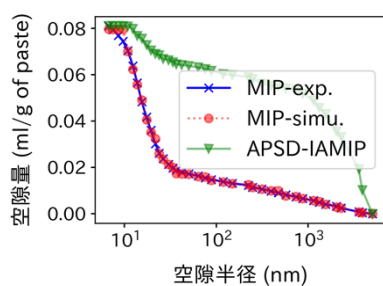


(k) STConc2-30N100-W- $\sigma$ 140d

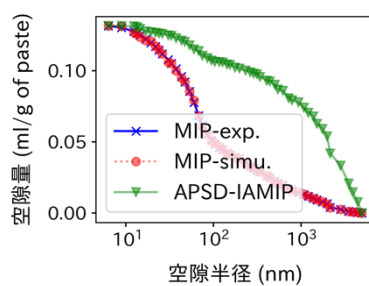


(l) STConc2-40H100-A- $\sigma$ 140d

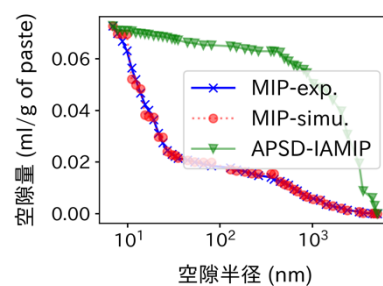
図-4 STConc シリーズの 5 mm 角試料の MIP と IA-MIP の結果 (1/2)



(m) STConc2-40H100-W-σ140d



(n) STConc2-50N100-A-σ140d



(o) STConc2-50N100-W-σ140d

図-4 STConc シリーズの 5 mm 角試料の MIP と IA-MIP の結果 (2/2)

#### e) FTConc シリーズ (コンクリート) の結果 (第 4 章)

表-5 に、第 4 章の FTConc シリーズのモルタル供試体から採取した 5 mm 角試料を対象とした IA-MIP の解析情報を、図-5 には各供試体に対する MIP の圧入曲線 (MIP-exp.), IA-MIP で再現された圧入曲線 (MIP-simu.), IA-MIP で推定された APSD (APSD-IAMIP) の一覧を示す。

表-5 FTCONC の 5 mm 角試料の IA-MIP 解析情報

Symbol	解析条件		
	空隙要素率	空隙要素数	表面開口要素率 (EPR)
FTConc1-40N100-W-σ320d	0.087	972	0.018
FTConc1-55N100-W-σ320d	0.132	1147	0.026
FTConc1-70N100-W-σ320d	0.191	1067	0.036
FTConc2-50N100-W-σ67d	0.205	1123	0.038
FTConc2-50N50B50-W-σ67d	0.14	786	0.027
FTConc2-50N30B70-W-σ67d	0.157	899	0.03
FTConc3-40N50B50-S-σ18m	0.111	1188	0.022
FTConc4-70N100-SA-σ75m	0.362	2022	0.065
FTConc4-70N80F20-DA-σ75m	0.443	2471	0.079

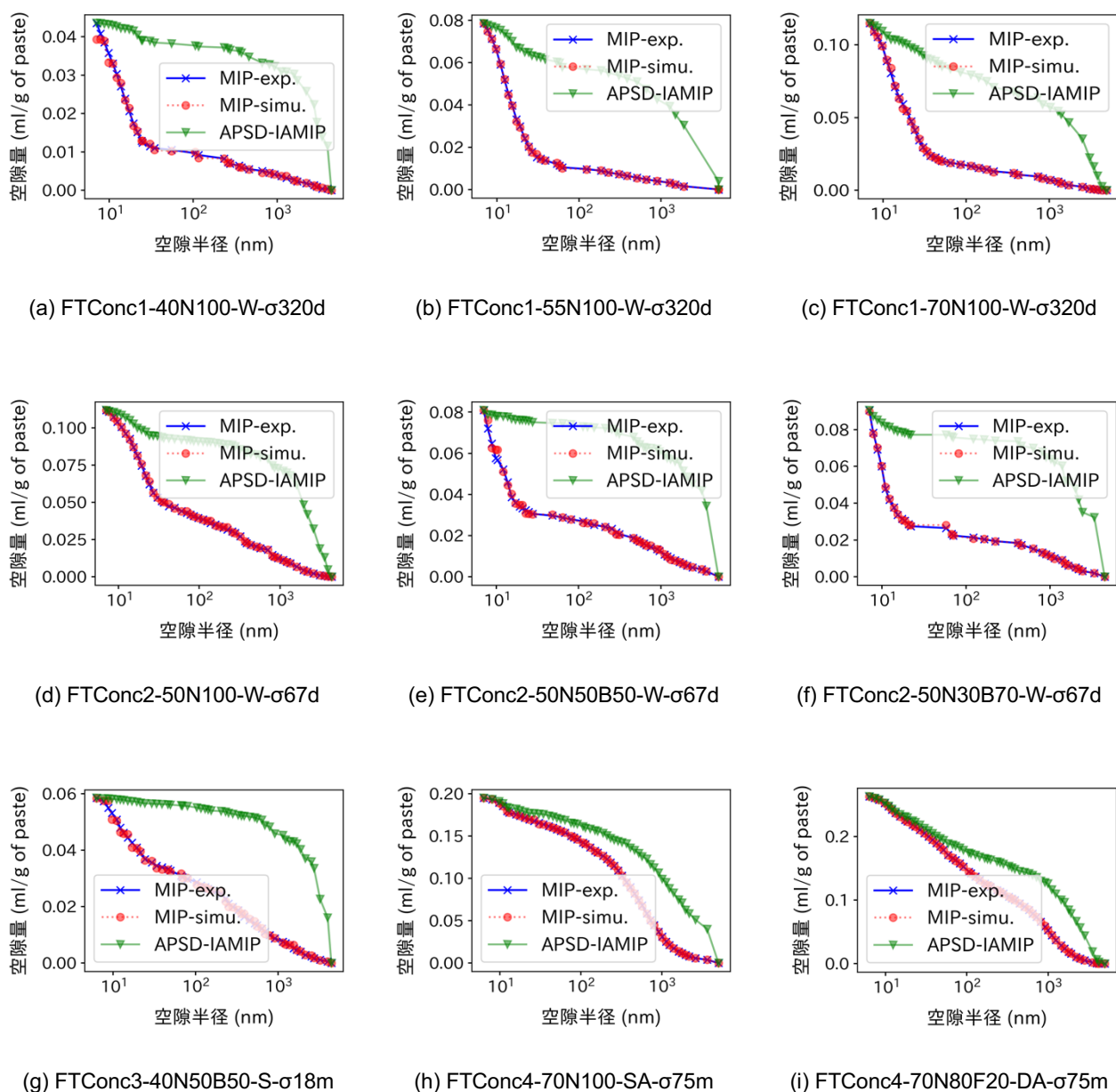


図-5 FTConc の 5 mm 角試料の MIP と IA-MIP の結果

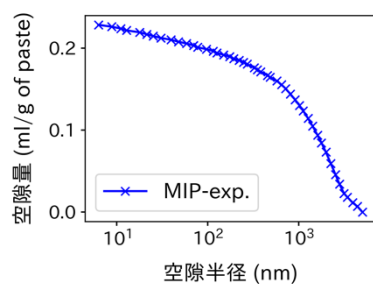
## (2) 掘削粉試料による MIP の結果

コンクリートの供試体から採取したドリル掘削粉試料に MIP を実施して圧入曲線を測定した。空隙量の単位は、加熱・酸処理によって求めたセメントペースト体積あたりの値としている。また、骨材の空隙量を 0 と仮定している。

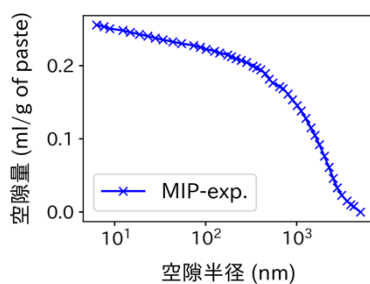
### a) STConc シリーズ（コンクリート）の結果（第 4 章）

図-6 には第 4 章の STConc シリーズのコンクリート供試体に対する MIP の圧入曲線 (MIP-exp.) の一覧を示す。

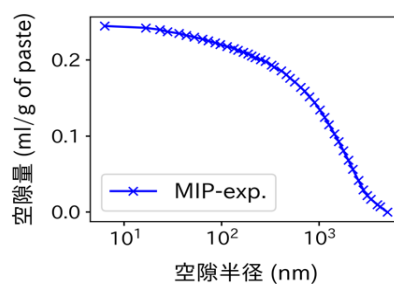




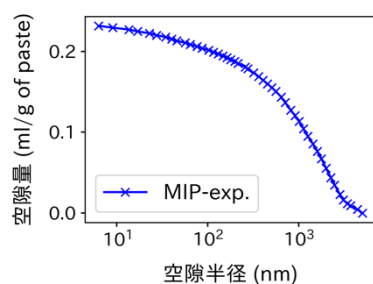
(a) STConc1-30N100-Poor- $\sigma$ 30m



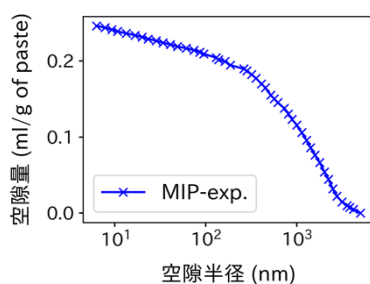
(b) STConc1-30N100-Std- $\sigma$ 30m



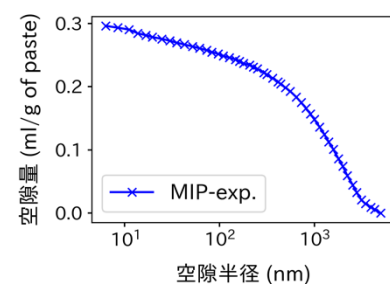
(c) STConc1-30N100-Seal- $\sigma$ 30m



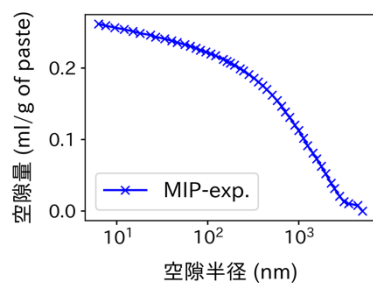
(d) STConc1-45N100-Poor- $\sigma$ 30m



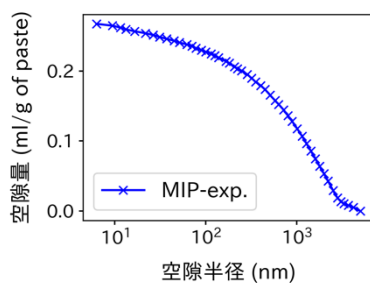
(e) STConc1-45N100-Std- $\sigma$ 30m



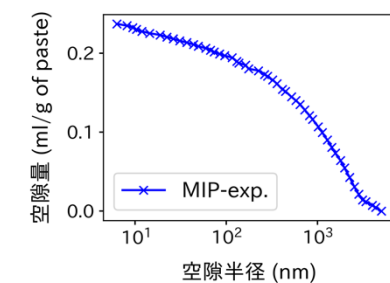
(f) STConc1-45N100-Seal- $\sigma$ 30m



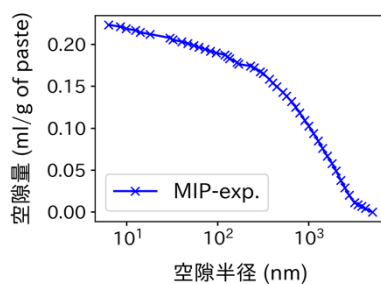
(g) STConc1-60N100-Poor- $\sigma$ 30m



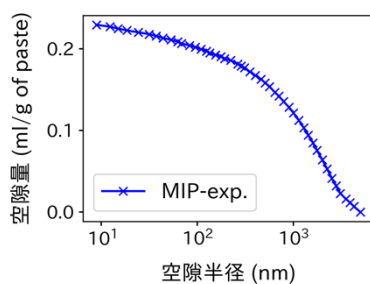
(h) STConc1-60N100-Std- $\sigma$ 30m



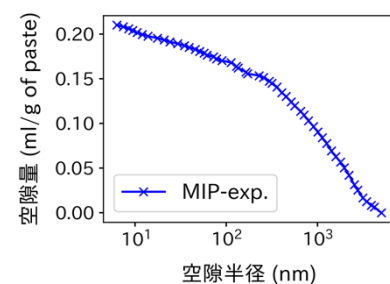
(i) STConc1-60N100-Seal- $\sigma$ 30m



(j) STConc2-30N100-A- $\sigma$ 140d

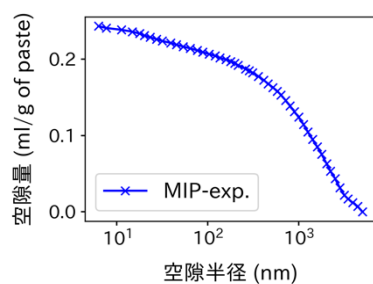


(k) STConc2-30N100-W- $\sigma$ 140d

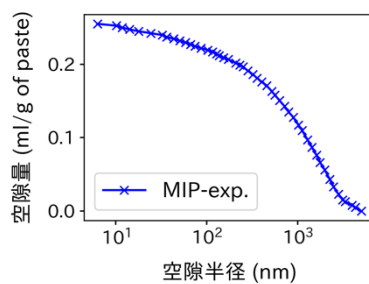


(l) STConc2-40H100-A- $\sigma$ 140d

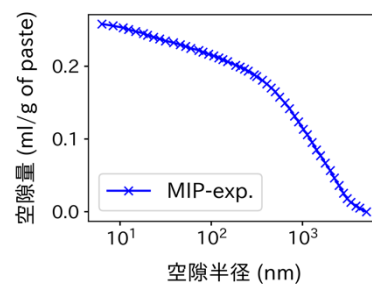
図-6 STConc シリーズのドリル掘削粉試料の MIP と IA-MIP の結果 (1/2)



(m) STConc2-40H100-W-σ140d



(n) STConc2-50N100-A-σ140d

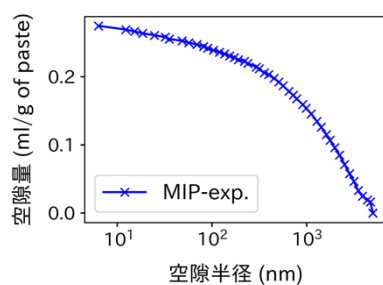


(o) STConc2-50N100-W-σ140d

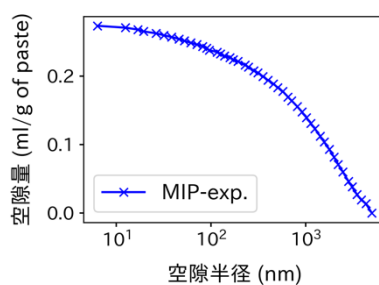
図-6 STConc シリーズのドリル掘削粉試料の MIP の結果 (2/2)

#### b) FTConc シリーズ（コンクリート）の結果（第 4 章）

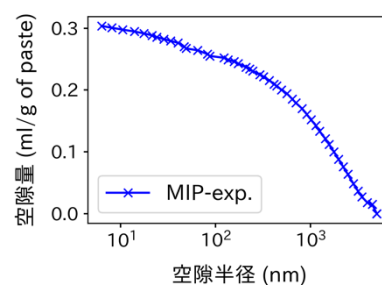
図-7 には第 4 章の FTConc シリーズのコンクリート供試体に対する MIP の圧入曲線 (MIP-exp.) の一覧を示す。



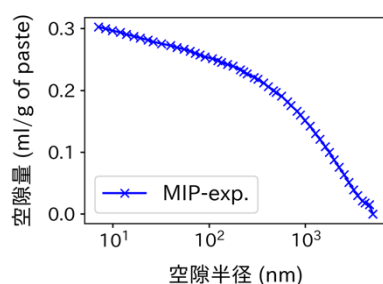
(a) FTConc1-40N100-W-σ320d



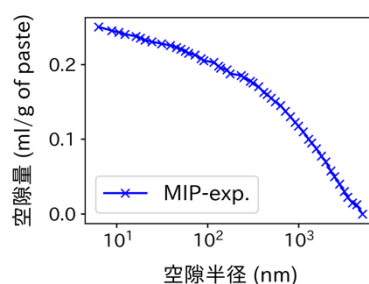
(b) FTConc1-55N100-W-σ320d



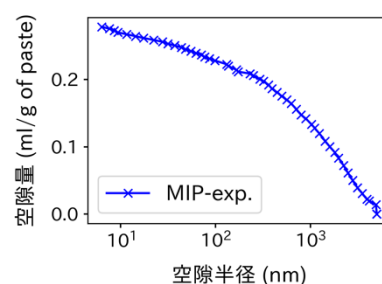
(c) FTConc1-70N100-W-σ320d



(d) FTConc2-50N100-W-σ67d

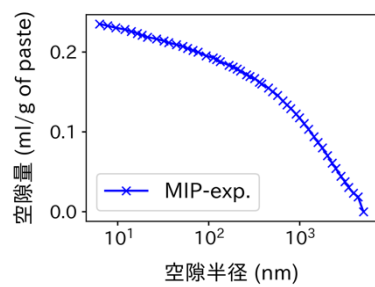


(e) FTConc2-50N50B50-W-σ67d

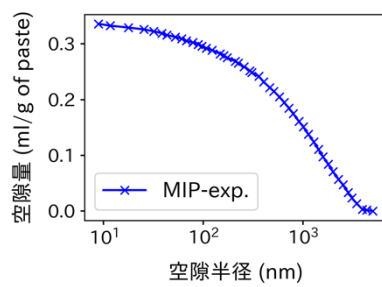


(f) FTConc2-50N30B70-W-σ67d

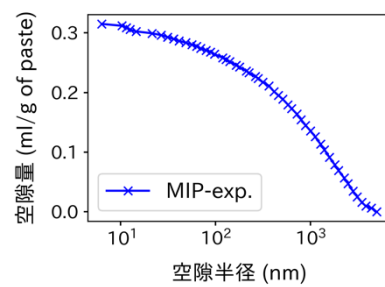
図-7 FTConc のドリル掘削粉試料の MIP の結果 (1/2)



(g) FTConc3-40N50B50-S- $\sigma$ 18m



(h) FTConc4-70N100-SA- $\sigma$ 75m



(i) FTConc4-70N80F20-DA- $\sigma$ 75m

図-7 FTConc のドリル掘削粉試料の MIP の結果 (2/2)

## 謝辞

本研究は、東京大学生産技術研究所 特別研究(選定研究)、防災研究協会若手研究者研究助成金、住友電工グループ社会貢献基金、JSPS 科研費 JP20J14131 の助成を受けたものです。ここに記して謝意を表します。

また、本論文第5章の検討に使用した中規模試験体は、半井健一郎博士（広島大学 大学院工学研究科 教授）の主導で作製されたものを無償で使用させていただきました。第4章の検討に使用した矩形供試体は横山勇氣博士（広島大学 大学院先進理工系科学研究科(工)）に無償で提供いただきました。ここに記して、心より御礼申し上げます。

本論文を審査していただきました、主査 酒井雄也博士（東京大学 生産技術研究所 准教授）、副査 岸利治博士（東京大学 生産技術研究所 教授）、副査 石田哲也博士（東京大学 大学院工学系研究科 教授）、副査 半井健一郎博士（広島大学 大学院工学研究科 教授）、副査 高橋佑弥博士（東京大学 大学院工学系研究科 講師）に、深く御礼申し上げます。

指導教員である酒井雄也博士には、研究を遂行する上での知識やスキルのみならず、研究者としてのあり方を学ばせていただきました。先生には、テーマの選択から研究の方向性まで、最大限私の希望を尊重していただき、非常に充足感のある研究生活を送ることができました。一方で、研究を進めていく中で、私の枝葉に固執しがちな性格から、立ち止まる場面や誤った方向に進んでしまいそうになる場面が度々ありましたが、その際には先生に大局を見据えたアドバイスをいただき、正しい方向へと導いていただきました。さらに、予期せぬ結果を得たときに、むしろその状況を楽しみ、真理をとことん追究しようとする先生の姿勢は、まさに私が目指す研究者像の根幹をなしています。3年間熱心にご指導いただきましたことに、心より御礼申し上げます。

副査である岸先生、石田先生、半井先生、高橋先生には、研究を進めるにあたり、大変貴重なご示唆をいただきました。岸先生には、所長業務もあり大変ご多忙の中時間を割いていただき、本研究の核をなす水銀圧入法に関する豊富な知識から、大変有益なご意見をいただきました。先生との議論のなかで、解析や実験結果の解釈を洗練させることができました。石田先生には、主に解析方法とモデリングについて、大変重要なお助言をいただきました。私の稚拙な説明から素早く内容を理解してくださり、不足していた部分を明確にご教示いただきました。先生のご助言により、解析の枠組みに対する自分の理解を深めることができ、解析の妥当性をより合理的に説明できるようになったと感じています。半井先生には、私の研究に対し、解析や実験条件の細部に至るまで大変熱心にご理解いただき、研究を洗練させるご助言をいただくとともに、研究成果の学術的価値や、今後期待される応用についても前向きなご意見をいただきました。高橋先生には、耐凍害性の実験結果の解釈や、微破壊試験の応用方法、適用範囲などについて、大変有益なアドバイスをいただきました。また、TA や研究室交流などでお話しする機会がある度に、労いの言葉をかけていただき、大変励みになりました。

後藤誠史博士（山口大学 名誉教授）、長井宏平博士（東京大学 生産技術研究所 准教授）、松本浩嗣博士（北海道大学 大学院工学研究院 准教授）、水谷司博士（東京大学 生産技術研究所 准教授）、鎌田知久博士（東京大学 生産技術研究所 助教）には、主に合同ミーティングにて研究室ミーティングでは得られない視点から貴重なご意見をいただきました。

高崎博子様（酒井研究室秘書）、田畑和泉様（岸研究室秘書）、岩瀬代志恵様（長井研秘書）、羅承賢博士を初めとする研究室スタッフの皆様、酒井研究室、岸研究室、長井研究室の研究員や学生の皆様、研究聴講生として酒井研究室に在籍していた芝浦工業大学の学生の皆様にも研究室生活の様々な面で支えていただきました。特に私の修士1年次から博士2年次まで岸研究室に在籍していらした横山勇氣博士（現広島大学）には公私に渡り大変お世話になりました。研究面のみならず、人間的にも尊敬できる部分が多く、横山博士と同時期に博士課程を経験できたことは人生の大きな財産です。

最後に、私の博士課程のあらゆる場面で、暖かく惜しげのないサポートをしてくれた家族に感謝いたします。