

機関番号：12301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20686029

研究課題名（和文）化学組成を考慮した地盤-セメント系材料の性能評価手法の開発と環境浄化技術評価

研究課題名（英文）Development of performance evaluation method of soil-cementitious materials and environmental cleanup technique by considering chemical composition

研究代表者

半井 健一郎 (NAKARAI KENICHIRO)

群馬大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10359656

研究成果の概要（和文）：

地盤材料およびセメント系材料の長期性能評価のための解析モデルの開発に必要な実験データの取得とメカニズムの分析を行うとともに、解析検討を実施した。特に、セメント系材料の化学的な変質現象として、炭酸化および溶脱に着目した。結合材や水和物、反応生成物の鉱物組成、形成される空隙構造、物質透過性などの相関から、劣化の進行メカニズムを評価した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, experimental investigation and numerical analysis were performed for developing performance evaluation method of soil-cementitious materials. As degradation of cementitious materials, carbonation and leaching were discussed. Based on the analysis of relation among the mineral composition of binder, cement hydrated and other generated products, the formed micro pore structure, and the mass transport properties, the mechanism of the process of material degradation was evaluated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
2009年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	19,200,000	5,760,000	24,960,000

研究分野：コンクリート材料

科研費の分科・細目：土木工学・土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：コンクリート、地盤、化学組成、性能評価、環境浄化

1. 研究開始当初の背景

コンクリートをはじめとするセメント系材料の耐久性評価手法の重要性は高まっており、対象とする範囲も拡大している。対象材料としては、様々な要請により、各種ポルトランドセメントやエコセメントなどの特殊セメント、フライアッシュや高炉スラグ微粉末をはじめとする各種混和材を用いたコ

ンクリートが実構造物においても使用されるようになり、性能評価のための研究の重要性も高まっている。検討期間も、放射性廃棄物処分施設においてセメント系材料が人工バリア材として用いられることとなり、数万年後の残存性能を評価することが要求されている。また、評価対象期間が数万年という超長期に及ぶ場合には、一般の構造物では問

題とならない溶脱劣化に対する検討を行う必要がある。

これに対して、東京大学コンクリート研究室では、1990年代より、セメント系複合材料における材料と構造の間の垣根を取り払った共通システムの構築を進めている。材料解析システムは、セメントおよびポズラン系粉体の水和反応・細孔組織形成・水分移動/平衡に基づく固体形成過程、並びに塩化物イオンの浸透拡散と固定、炭酸化反応と細孔組織の変化、酸素拡散と鉄筋腐食反応およびカルシウムイオンの溶脱現象に関する材料変質過程を追跡可能な熱力学達成解析手法、構造解析システムは、経路依存型の非線形3次元動的RC構造解析手法である。

申請者は、2002年より本研究に参画し、これまでに空隙構造モデルの高度化やカルシウム溶脱モデルの構築、解析対象の地盤材料と拡張などに取り組んできた。セメントの水和から逐次解析を行う本解析手法は、広範な条件を統一的に評価可能であることに特徴を有し、その高い精度とともに、世界的にも確固たる地位を確立している。

一方で、熱力学的相平衡を厳密に記述する地球化学モデルと多種イオンの移動モデルを組み合わせた手法をコンクリート材料の性能評価に適用する試みも進められている。複雑な固相や液相の組成を厳密に記述できる点に優位性があり、今後の展開が期待されている。

同時に、近年の分析技術の発達により、セメント鉱物ごとの反応率解析や水和生成物の組成分析などが可能となってきた。

よって、今後、混和材料の性能評価、地盤環境を考慮した耐久性評価、既設構造物の性能評価などをより詳細に行うためには、セメント種類やセメント組成の変遷、C-S-HゲルのC/Si比の違いを含めた生成水和物の種類、地下水組成等の詳細を直接的に考慮した材料モデルの構築が不可欠と考えられた。前述の熱力学達成解析手法は、たとえば生成水和物の違いを無視してひとまとめに扱うという工学的判断により、複雑な相互非線形現象を考慮した解析フレームの構築に成功してきたが、さらなる解析手法の精度向上にはセメント硬化体の水和物相組成をより厳密に記述することが必要となる。

2. 研究の目的

本研究は、セメント硬化体の水和物相組成および細孔溶液組成、ならびに外部環境水中の組成の影響を、多種イオンの相平衡を考慮した熱力学モデルにより記述することで、任意の材料および配合を有する各種セメント系材料の多種多様な外部条件に対する耐久性の評価手法を構築することを目的としたものである。特に、モデル構築のために必

要となる実験データの取得やメカニズムの分析に力点を置いた。また、セメント系材料の劣化現象として、特に炭酸化および溶脱に着目した。

3. 研究の方法

(1) 炭酸化の影響評価

まず、炭酸化に関しては、初期養生の影響に関する検討を系統的に行い、異なる水セメント比、あるいは高炉スラグ微粉末を混和材として使用した場合の水和物の形成および炭酸化進行を調べた。また、空隙構造を水銀圧入式ポロシメータで計測するとともに、酸素拡散係数の測定によって物質移動抵抗性の変化を調べた。加えて、リートベルト解析を用いて水和物の組成を解析した。そして、水和物および炭酸化反応生成物の相組成を元にした、空隙構造や酸素拡散係数の予測手法の提案を行った。また、熱力学モデルによる評価を検討した。

以下には、研究方法の一例（石井ほか、2010）を示す。

本実験におけるセメントペースト系供試体の配合を示す。OPCペーストのNシリーズ供試体はW/C=30, 45, 60%の3種類（以下N30, N45, N60）とした。また、W/B=45%で、高炉スラグ微粉末(4820cm²/g)をセメント質量の50%置換したBSシリーズ供試体（以下BS45）も作製した。N30の供試体では高性能AE減水剤を、N60では分離低減剤をそれぞれ添加した。練混ぜ後に、φ100×5mmの円盤状型枠に供試体を打ち込んだ。

供試体の打込み後、24時間の封緘養生を行い脱型した。脱型後は、温度20±3℃、相対湿度60±3%に制御した密閉恒温恒湿装置内の気中暴露とした。暴露環境は、あらかじめソーダライムを用いて装置内のCO₂を極力除去した環境（以下DN）、装置を毎日換気して室内濃度のCO₂を供給した環境（以下DC）の2種類に分けた。なお、養生を十分に行った条件として、20±3℃での水中養生（以下W）も行った。Wでは、前処理として、測定材齢の7日前よりDN環境に移動させ、供試体の質量がほぼ一定になるまで乾燥を行った。

所定の材齢において、中性化深さの測定、酸素拡散試験、水銀圧入試験、熱分析、リートベルト解析などを行った。水銀圧入試験については、最高圧力まで1度で加圧する一般的な方法と、吉田・岸の提案する水銀漸次繰返し圧入法を用いた。

(2) 溶脱の影響評価

また、溶脱に関しては、各種セメントを用いたコンクリートの溶脱挙動を評価するとともに、一般のコンクリートと比較して劣化進行の早いポーラスコンクリートやセメント改良土を対象とした実験を行い、溶出イオ

ンの分析を行った。加えて、周辺の地盤材料とセメント系材料との境界部における相互作用に関して、複合供試体を作製し、電気泳動法や浸漬試験により変質挙動を詳細に分析した。化学的な反応機構の分析のため、炭酸水素ナトリウムあるいは炭酸ナトリウムを事前に周辺地盤（ベントナイト）に混合をしておくことによって、境界層に炭酸カルシウムが生成し、劣化が抑制されるメカニズムも明らかにした。また、ベントナイトとフライアッシュあるいは高炉スラグ微粉末との反応やその影響についても分析し、新たな材料開発の方向性も検討した。さらに、環境浄化技術の検討として、重金属吸着性能を有するウッドチップ混入ポーラスモルタルの性能評価を行った。

以下には、研究方法の一例（半井ほか，2010）を示す。

ベントナイト系材料と接触するセメント系材料の溶脱挙動を短時間に検討するため、セメントペーストとベントナイト砂混合土を接触させた複合供試体を作製し、電気泳動試験による溶脱促進実験を行った。電位勾配により、セメントペースト中の Ca^{2+} 等の陽イオンがベントナイト砂混合土側へ移動し、ベントナイト砂混合土中の HCO_3^- 等の陰イオンがセメントペースト側へ移動する。

ベントナイト砂混合土は、市販の Na 型ベントナイト（クニゲル V1），最大粒径を 1.2mm に調整した表乾密度が 2.62g/cm^3 ，吸水率 2.16% の陸砂，および蒸留水を用いて作製した。ベントナイトの絶乾質量に対する NaHCO_3 または Na_2CO_3 の質量の比を混合率とし、 NaHCO_3 の混合率を 1, 4%, Na_2CO_3 の混合率を 1, 4, 12%，比較用に無混合の計 6 水準に設定した。順に NHC-1, NHC-4, N2C-1, N2C-4, N2C-12, REF とした。

電気泳動試験を終了した複合供試体を切断し、セメントペーストのベントナイト接触面側から 0~2mm を表層，10~15mm を中央として各分析（熱分析，EPMA 分析，XRD 分析，全 Ca 量測定，水銀圧入試験，膨潤力試験など）を行った。

4. 研究成果

(1) 炭酸化の影響評価

セメント系材料の耐久性に関連した物質移動抵抗性の指標としての酸素拡散係数の変化は、養生条件によらず、水銀漸次繰返し圧入法で求まる連続空隙指標により良好に説明されることが示された。この連続空隙指標は、熱分析やリートベルト解析による水和物や炭酸カルシウムの生成の分析から、炭酸化する C-S-H 量が多くなることで、空隙の連続性は増加し、酸素拡散係数が増加すると考えられることが明らかになった。

以下に成果の一例（石井ほか，2010）の概

要を示す。

図-1 に、リートベルト解析で算出した、C-S-H の C/S を配合ごとに示す。DN については、N45 を除き、材齢が経過しても C/S はほぼ一定であった。水和および炭酸化反応がわずかで、C-S-H の変化が生じなかったものと考えられる。なお、N45 では材齢による C/S の低下がみとめられるが、他の傾向と比較しても実験誤差と考えられる。DC については、いずれも材齢の経過とともに C/S が低下し、C-S-H の炭酸化が確認された。また、N シリーズにおいて W/C が高いものほど C/S の低下量が大きかった。脱型時である材齢 1 日の値に着目してみると、W/C が高くなるにつれて C-S-H の C/S が低下する傾向が確認できる。W/C が高いものほど C/S が低い C-S-H が形成されたためであると推測される。

一方 BFS 置換の影響に関しては、BS45 は N45 と比較して、C-S-H の C/S の値が全体的に小さく、DC における C/S の低下は同程度である。C-S-H の C/S が低いことに加え、BFS の反応により水酸化カルシウムが消費されるため、C-S-H の炭酸化が進行しやすい状態であったと考えられる。

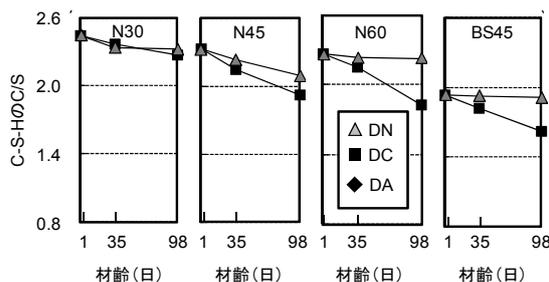


図-1 炭酸化による C-S-H の C/S の変化

図-2 に、炭酸化による拡散係数変化率と C-S-H 由来の炭酸カルシウム率の関係を示した。拡散係数変化率は DN の拡散係数を基準としている。なお飽和度が同程度のものを比較するため、飽和度における DC/DN (DA/DN) が極端に大きいものを除いた。水酸化カルシウムの炭酸化が支配的になることにより拡散係数は低下し、C-S-H 由来の炭酸化が支配的になった場合には酸素拡散係数が増加する傾向が確認できる。

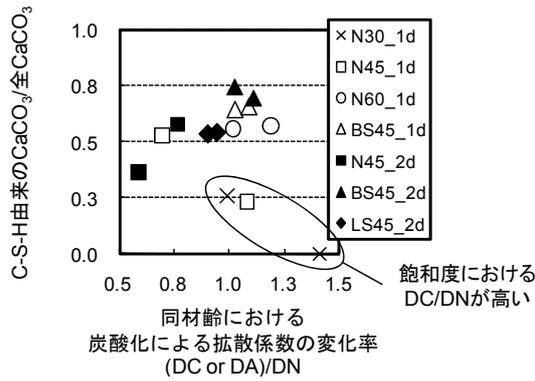


図-2 炭酸化による拡散係数変化率とC-S-H由来の炭酸カルシウム率の関係

図-3 に、材齢 98 日における連続空隙指標と酸素拡散係数との関係を示す。近似直線の R2 から、両者の相関が高く、連続空隙指標から酸素拡散係数が推定可能であることが分かる。

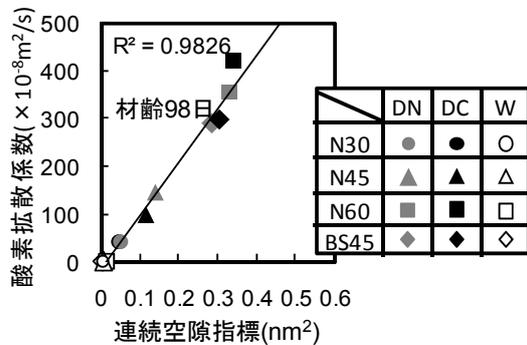


図-3 全族空隙指標と酸素拡散係数の関係

(2) 溶脱の影響評価

各種セメントを用いた一般コンクリートおよびポーラスコンクリート、セメント改良土などの各種セメント系材料の溶脱挙動を明らかにした。特に、周辺地盤との相互作用による劣化の進行や抑制効果について明らかにした。また、重金属吸着性能を有するウッドチップ混入ポーラスモルタルの性能評価を行い、未水和セメントや養生中の炭酸化の影響を分析した。

以下には、研究成果の一例（半井ほか，2010）の概要を示す。

図-4 に、熱分析によって得られたセメントペースト表層における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量および CaCO_3 量を示す。いずれも初期値よりも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減少し、初期試料ではほとんど確認されなかった CaCO_3 が増加した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少はセメントペーストの溶脱、 CaCO_3 の増加は溶脱した Ca^{2+} とベントナイト中の HCO_3^- の反応による二次鉱物沈殿がそれぞれ原因であると考えられる。混合率の影響に関しては、供試体 REF と比較し、混合率 1%では REF とほぼ

同様の傾向を示しているのに対し、混合率が 4%、12%と増加するにつれ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少量が小さくなった。

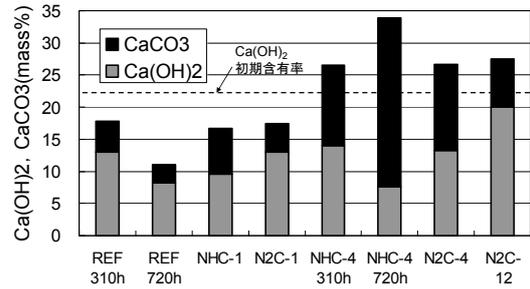


図-4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 量（熱分析）

図-5 に、供試体 REF および NHC-4 の試験時間 720 時間、および N2C-12 の各表層に関して行った、粉末 X 線回折分析の結果を示す。図中には、観察された Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と Calcite (CaCO_3) のピーク位置をあわせて示した。

REF (720 時間) では、Portlandite と Calcite のピーク強度はいずれも小さかったのに対して、NHC-4 (720 時間) では特に Calcite の明確なピークが複数の位置において観察された。N2C-12 では、Portlandite と Calcite のいずれにおいても明確なピークが複数の位置において確認された。これらはすべて熱分析による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 の測定結果と整合しており、事前にベントナイト砂混合土中に NaHCO_3 あるいは Na_2CO_3 を混合しておくことによって、接触するセメント系材料の表層に CaCO_3 (Calcite) を生成させられることが確認された。

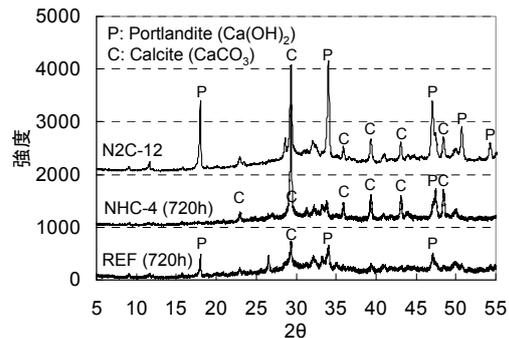


図-5 X 線回折分析結果

図-6 に、供試体 REF および NHC-4 の試験時間 720 時間、および N2C-12 の断面において行った、EPMA 分析の結果を示す。ここでは、 Ca/Si および C/Si のモル比の軸方向分布を、面分析を実施した幅 20mm の領域に対して平均化したものを示した。なお、表層の分布が判別しやすいように、ベントナイト砂混合土との接触表面から 10mm の範囲を図示した。N2C-12 については、局所的な変質領域があっ

たため、全体の平均に加え、半分ずつの平均値をあわせて示した。

各供試体の Ca/Si の低下範囲は、目視観察の白色変質領域とほぼ一致し、積算電気量の大きな NHC-4 の約 3mm が最大となった。N2C-12 では、局所的には 1.0mm 程度となった。低下領域の Ca/Si の分布をみると、REF では表層ほど小さな典型的な溶脱劣化後の分布を示しているのに対し、NHC-4 では表層で若干増加し、N2C-12 では顕著に増加して内部の値を越えるものもあった。C/Si 分布については、REF では表層でわずかに低下しているのに対し、NHC-4 および N2C-12 では表層において増加し、特に N2C-12 において増加が顕著であった。

以上の NHC-4 および N2C-12 における Ca/Si と C/Si の増加傾向は一致しており、熱分析および X 線回折分析によって確認されたように、表層部において calcite が形成し、溶脱が抑制されたものといえる。

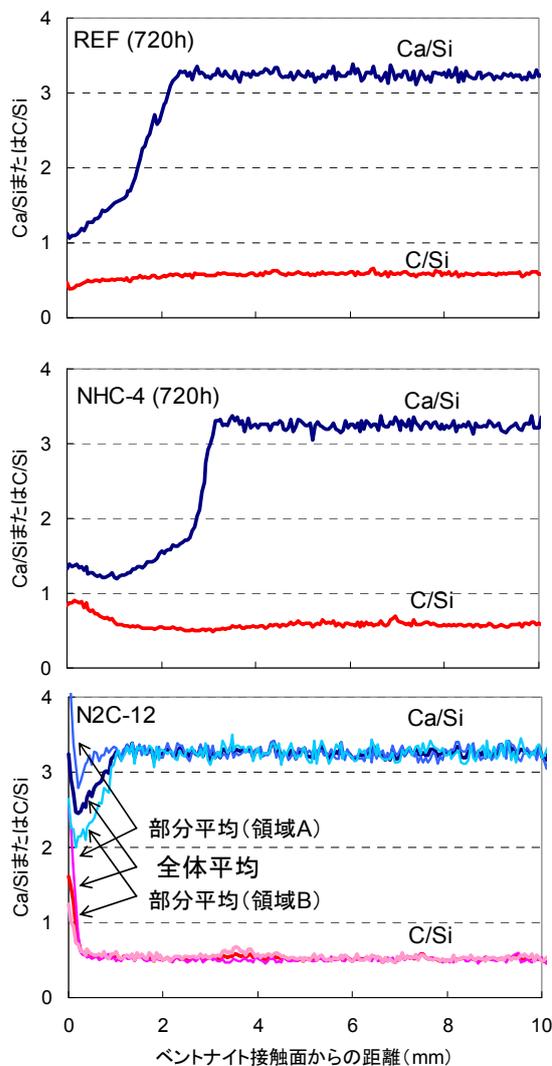


図-6 EPMA 分析結果 (Ca/Si, C/Si 分布)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

1. 横塚清規, 李春鶴, 半井健一郎: 若材齢時の炭酸化がセメント硬化体の酸素拡散係数の深度分布に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No. 64/2010, pp. 370-376, 2011. 2, 査読有
2. 半井健一郎, 渡邊真樹, 石井宏和, 鯉淵清: 隣接ベントナイトへの炭酸塩の混合がセメント系材料の溶脱に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 32, No. 1, pp. 713-718, 2010. 7, 査読有
3. 石井祐輔, 半井健一郎, 李春鶴: 若材齢時の炭酸化によるセメント系硬化体の組成と空隙構造の変化が酸素拡散係数に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 32, No. 1, pp. 617-622, 2010. 7, 査読有
4. 李春鶴, 半井健一郎, 石井祐輔, 横塚清規: 材齢初期からの炭酸化がセメント硬化体の細孔構造および酸素拡散係数に与える影響に関する 2, 3 の考察, セメント・コンクリート論文集, No. 63/2009, pp. 99-106, 2010. 2, 査読有
5. 石井祐輔, 李春鶴, 半井健一郎, 横塚清規: 材齢初期からの乾燥および炭酸化がセメント硬化体の水和生成物と酸素拡散係数に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, 第 31 巻, No. 1, pp. 961-966, 2009. 7, 査読有
6. 小野正博, 半井健一郎, 山田泰彰: ポーラスなセメント系材料の Ca 溶脱挙動における単位セメント量・骨材粒径・養生日数の影響, コンクリート工学年次論文集, 第 31 巻, No. 1, pp. 841-846, 2009. 7, 査読有

〔学会発表〕(計 16 件)

1. 根岸駿介, 半井健一郎: モルタル中の水浸透挙動における空気泡の影響評価, 第 38 回土木学会関東支部技術研究発表会, 東京, V-12, 2011. 3. 11
2. 池尻博, 半井健一郎: Na_2CO_3 を事前混合したベントナイトと接するセメント硬化体の溶脱挙動, 第 38 回土木学会関東支部技術研究発表会, V-13, 東京, 2011. 3. 11
3. 鈴木裕二, 半井健一郎, 森勝信, 小林祐介: ウッドチップ混入ポーラスモルタルのカルシウム溶脱による強度変化, 北海道, 土木学会年次学術講演会講演概要集, 第 65 巻, V-462, pp. 923-924, 2010. 9. 1
4. 鈴木裕二, 半井健一郎, 森勝伸, 小林祐介: ウッドチップ混入ポーラスモルタルの溶脱劣化における作用水の影響, 第 37 回土木学会関東支部技術研究発表会, 東京, V-51, 2010. 3. 13
5. 山田泰彰, 半井健一郎: 溶脱劣化したセメント改良砂の強度および変形係数の低下

における養生日数の影響，第6回地盤工学会
関東支部発表会 (Geo-Kanto2009)，宇都宮，
pp.178-182，2009.11.13

6. 山田泰彰，小野正博，半井健一郎：セメント添加率の異なる改良砂の強度および変形係数に及ぼす Ca 溶脱の影響，土木学会年次学術講演会講演概要集，第64巻，III，pp.891-892，福岡，2009.9.2

7. 齋藤裕樹，半井健一郎：水セメント比，空気量および排出側境界条件の異なるコンクリートの水浸透挙動，土木学会年次学術講演会講演概要集，第64巻，III，pp.429-430，福岡，2009.9.2

8. 横塚清規，半井健一郎，李春鶴，石井祐輔：若材齢時の炭酸化が高炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化体の酸素拡散係数に及ぼす影響，土木学会年次学術講演会講演概要集，第64巻，V，pp.433-434，福岡，2009.9.2

9. 石井宏和，半井健一郎，渡辺真樹，鯉渕清：セメント系材料と接するベントナイト中の炭酸およびナトリウムイオンが溶脱に及ぼす影響，土木学会年次学術講演会講演概要集，第64巻，CS，pp.193-194，福岡，2009.9.2

10. Nakarai, K., Watanabe, M., Koibuchi, K. and Tsuji, Y., Evaluation of long-term durability of concrete contact with bentonite by electrical migration technique for Nuclear Waste Management, The Fred Glasser Cement Science Symposium, Aberdeen, Scotland, UK, 2009.6.18

11. 齋藤裕樹，半井健一郎，李春鶴：インプット法による透水試験における排出側境界条件の影響，第63回セメント技術大会要旨，pp.222-223，東京，2009.5.22

12. Nakarai, K. and Ishida, T., Numerical evaluation of cement/bentonite interaction in engineered barrier system, European Geosciences Union General

Assembly 2009 (EGU2009), Vienna, Austria, 2009.4.22

13. Nakarai, K., Watanabe, M., and Koibuchi, K., Evaluation of long-term durability of concrete contact with bentonite mixed with NaHCO₃ by electrical migration technique, International RILEM Workshop on Long-Term Performance of Cementitious Barriers and Reinforced Concrete in Nuclear Power Plants and Waste Management (NUCPERF2009), Cadarache, France, 2009.4.1

14. 横塚清規，半井健一郎，李春鶴，石井祐輔：若材齢からの養生条件がセメント硬化体の酸素拡散係数に及ぼす影響，第36回土木学会関東支部技術研究発表会，V-44，東京，2009.3.13

15. 石井宏和，渡辺真樹，半井健一郎：ベントナイト中の炭酸イオンがセメント系材料の溶脱挙動に及ぼす影響，第36回土木学会関東支部技術研究発表会，V-38，東京，2009.3.13

16. Nakarai, K., Watanabe, M., Sugiyama, T. and Tsuji, Y., Evaluation of long-term durability of engineered barrier system of bentonite and cementitious materials by migration technique, 2nd International Workshop: Mechanisms and modelling of waste/cement interactions (Cement08), Le Croisic, France, 2008.10.14

6. 研究組織

(1) 研究代表者

半井 健一郎 (NAKARAI KENICHIRO)
群馬大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10359656