

JNC TJ8400 2000-033

# 人工バリア材料の変質に関する研究 —硝酸塩およびセメントからの浸出物の影響—

(研究概要)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

2000年2月

株式会社 大林組  
株式会社 オーテック

本資料の全部又は一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-4-9  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2000

2000年 2月

人工バリア材の変質に関する研究  
—硝酸塩およびセメントからの浸出物の影響—

入矢桂史郎\* 久保 博\*\*  
加藤忠男\*\*\* 藤田英樹\*\*\*

要 旨

TRU廃棄物の処分システムの構成材料としてコンクリートや圧縮成型したベントナイトが考えられる。コンクリートは処分場内外の地下水と接することによってその成分が溶出し、周辺地下水を高アルカリ性溶液に変え、その高アルカリ性浸出液によって、ベントナイトのゼオライト化および周囲の岩石が溶出する等の影響を与えると考えられている。また、コンクリートの施工時に添加される有機系混和剤の浸出や一部の廃棄体に含まれる硝酸塩の溶出等によって核種の移行が加速されるなどの影響が考えられる。

これまでの研究によって、コンクリートの模擬浸出液を用いた短期的な浸漬試験によって、pHが10.5以下の条件では岩石およびベントナイトの変質が抑制されることが示されている。また同様に、pHを11.0以下に保つセメントとして、シリカフュームおよびフライアッシュを多量添加したセメントを開発し、その性能を確認してきた。しかし、ベントナイト等の変質については、条件によってゼオライト化やイライト化が報告されているため、長期変質試験による確認が必要である。また、開発した低アルカリ性セメントについては、そのベントナイト等への影響抑制効果が実証されていないため、実験的に確認する必要がある。有機物の影響については、初期のコンクリートから浸出する有機物量が実験的に把握されたが、核種の溶解度への影響を把握することにおいて、重要なその量や形態の変遷による影響については確認されていない。

また硝酸塩の影響については、処分初期の高濃度の硝酸塩溶液ではコンクリートの変質はほとんど加速されないことが示されているが、硝酸塩濃度が次第に下がった場合には、硝酸イオンの化学形態にともなってコンクリートの変質が加速される可能性が懸念されている。

本年度は、これまでの知見をふまえ、核種移行特性への影響評価に資するため、材料の変質特性等を詳細に把握する。そのため、コンクリートからの浸出液によるベントナイトの長期的変質を実験的に確認するとともに、低アルカリ性コンクリートからの浸出液によるベントナイトの変質試験を行う。また、コンクリートから浸出する有機成分の量と形態の変遷を調べる。さらに、硝酸塩濃度の変遷を考慮し、コンクリートが硝酸塩によってさら

に長期にわたり変質を受けたときのコンクリートの変質特性を把握する。

本研究を通じて得られた結論は次の通りである。

## 1. コンクリート間隙水の影響によるベントナイトおよび岩石の変質試験について

### ベントナイトの変質について

#### ① 3種アルカリ混合溶液による変質試験

- ・モンモリロナイトのX線回折線強度が100°Cでは30日、80°Cでは120日でほぼ消滅している。50°Cでは120日までは僅かに認められていたが、360日でほぼ消滅した。このことは、メチレンブルー吸着量試験の結果からも確認された。
- ・生成鉱物は、昨年度までの試験とは異なる結果を示した。これまで、生成鉱物は、温度によって異なる傾向を示し、50°CではCAH系の鉱物が生成し、80°Cと100°CではCSH系の鉱物とCASHが生成していたが、360日の試験では、50°CでCAH系の鉱物が消失し、CSH系の鉱物とCASHが生成していた。

#### ② 低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験

いずれの場合も、120日までの試験では、X線分析や熱分析において、ベントナイトの交換性陽イオンの $\text{Na}^+$ から $\text{Ca}^{2+}$ へ変化が認められたが、それ以外の変質（新たな鉱物の生成など）は認められない。それらの鉱物の回折強度が120日に比べて若干強くなつたのみの変化であった。

### 花崗岩の変質について

今年度は低アルカリ性セメントのリーチング水による花崗岩の変質試験を実施したが、ベントナイト同様変化が認められなかった。

## 2. セメント系材料中の有機混和剤の浸出特性について

バッチ試験によりセメント硬化体からの有機混和剤の浸出挙動の検討を実施したところ以下の知見を得た。

- ①有機混和剤の溶出率は、OPCが低アルカリ性セメントより高い結果となった。低アルカリ性セメントで溶出率が低かった理由は、フライアッシュ中の未燃カーボンや微細なシリカフュームによる緻密な水和組織への収着によるものであると考えられる。
- ②溶出した有機物には混和剤主成分の高分子物質は含まれておらず、より低分子の有機物だけが確認された。高分子物質の選択的な収着、もしくは分解が示唆された。

## 3. 硝酸塩がセメント水和物の変質に与える影響について

- ①バッチ試験では、高硝酸塩濃度下で炭酸塩型から一時的に硝酸塩型に変化したAFm相は、低硝酸塩濃度下で再び炭酸塩型になることが明らかとなり固相のN収着量は小さくなつた。長期的には硝酸塩がセメントの溶解劣化に与える影響は小さいものであった。

- ②1年間の長期浸漬試験では、NのKd値の上昇が確認された。
- ③バッチ試験、長期浸漬試験とともに、今回の試験系においては  $\text{NO}_3^-$  イオン以外のNを含むイオンは検出されなかった。

#### 4. 低アルカリ性セメント実用化に向けた課題の整理

低アルカリ性セメント HSFC（本研究で開発したもの）と LHHPC（カナダ AECL が開発したもの）LAC-S（電中研－オーテックが開発したもの）の3種類について公表データに基づいて概要をまとめた。

HSFC の処分場のコンクリートとしての各部位への適用性に関して、トンネル支保工として、吹付けコンクリートとして使用する場合、急結性に課題があることが指摘された。吹付けコンクリートに関して、LHHPC も含めて改良する必要がある。また、低アルカリ性コンクリートすべてに関して、鉄筋を補強材に使用する場合有酸素腐食を起こして劣化すると考えられるので、低アルカリ環境下で腐食しないビニロンファイバーや炭素繊維アラミド樹脂などの適用を検討する必要がある。

---

\* (株)大林組土木本部

\*\* (株)大林組技術研究所

\*\*\*(株)オーテック環境事業部

本報告書は、(株) 大林組ならびに (株) オーテックが核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

核燃料サイクル開発機構担当部課：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 システム解析グループ

JNC TJ8400 2000-033

February 2000

## The Study on Degradation of Engineered Barrier In Radioactive Waste Repositories

### Effect of nitrate and leaching solutions

K.IRIYA\*, H.KUBO\*\*

T.KATO\*\*\*, H.FUZITA\*\*\*

## ABSTRACT

Cementitious materials and highly compacted bentonite are expectable candidates as materials of TRU waste repositories. It was pointed out that Bentonite might be changed to Zeolite and surrounding rock might be altered by high alkalinity water flow, since cement hydrate leached to pore water of cement and it was changed to alkaline. Transportation of radio-nuclides might be accelerated by organic materials, such as super plasticizer, and nitrate which is contained in nuclear wastes. It was concluded by previous studies that rock and bentonite is stable in alkaline water which pH is less than 10.5. The new type of low alkalinity cement with high silica fume and fly ash content which could keep pH below 11.0 was developed and its performance has been assessed. However since Zeolitization and ilitation were reported upon deterioration of bentonite based in certain condition, it should be assessed by long term experiment. Since Capacity of keeping integrity of bentonite hasn't been directly checked by experiments upon the developed new type of low alkalinity cement it should be done. Although amount of leaching organic was quantitatively and experimentally assessed at an early age, effect of changing of amount and shape hasn't assessed in leaching of radio nuclides.

Although it is pointed out that deterioration of cementitious materials isn't accelerated by condensed nitrate solution at early period after closure, it is considered that it might be accelerated corresponding to chemical composition in case of decrement of concentration of nitrate. In this study, deterioration of materials will be assessed in detail in order to feed back the results to assessment of transportation of radio nuclides. Long term deterioration of bentonite by leaching water of cement will be experimentally assessed, and deteriorating test of bentonite will be carried out by leaching water of low alkalinity cement. Amount of organic and component of it will be measured. Furthermore characteristics of long term deterioration of cementitious materials will be assessed by nitrate taking changing of nitrate into account.

The following conclusion was obtained by this study.

## 1. Deterioration of bentonite and rock by pore water of concrete

### Deterioration of bentonite

#### ① Deterioration by mixed 3 sorts of alkaline solution

- Strength of X-ray deflection of monmorillonite was almost nothing at 30days and 100 C and at 120 days and 120 C. It was slightly observed at 120 days and 50 C, and it wasn't observed at 360 days. It was supported by results of sorption test of metilen-blue.
- Altered minerals at 360 C was CSH type and CASH type at 50 C.

#### ② Deterioration of leeching water of low alkalinity cement

Ion exchange from Na to Ca was observed in any case by X-ray deflection and TG-DTA until 120 days. No deterioration except above was observed.

### Deterioration of granite

No alteration was observed in this test ,although alteration test by leaching water of low alkalinity cement was carried out.

## 2. Characteristics of leaching of organic from cement hydrate

Leaching properties was tested by batch tests upon leaching of organic from cement hydrate. Followings were obtained.

- ① Leaching ratio of organic in OPC is higher than in low alkalinity cement. The reason is to increase sorption to unburned carbon of fly ash and fine particles of silica fume.
- ② Leaching organic has no content of high molecule organic which consisted of super plasticizer, and it contains low molecule organic. It is noted that high molecule organic was sorbed partly and dissolved.

## 3. Effect of nitrate upon deterioration of cement hydrate

- ① Sorption of N became small, since AFm, which was changed from carbonate to nitrate at once in high nitrate concentration, was changed to carbonate in low nitrate concentration. Effect of nitrate to leaching of cement is small from a point of long term assessment.
- ② Increment of N and Kd was observed in in-solution test for a long term.
- ③ No N ion except NO<sub>3</sub> was observed in batch test and long term in-solution test.

## 4. 3types of low alkalinity cement, HSFC, LLHPC, and LAC-S, was abstracted based on published data. Regarding as application of HSFC, rapid hardening and obtaining high strength immediately were required in order to apply it for support of cavern. Uncorrosive reinforcement should be selected to apply for the wall and bottom slab.

---

\* Civil Engineering Division of OBAYASHI CO.

\*\* OBAYASHI Institute of Technology

\*\*\*OTEC Corporation

This work was performed by OBAYASHI Co. and OTEC Co. under contract with Japan  
Nuclear Cycle Development Institute

JNC Liaison :    Repository System Analysis Group, Waste Isolation  
                    Research Division, Waste Management and Fuel Cycle  
                    Research Center, Tokai Works

人工バリア材料の変質に関する研究  
—硝酸塩およびセメントからの浸出物の影響—

(株) 大林組

(株) オーテック

実施責任者

河村秀紀

加藤忠男

実施担当者

入矢桂史郎

藤田英樹

研究業務担当者

栗原雄二  
小西一寛  
納多勝  
新村亮  
田島孝敏  
佐藤晶子  
中岡健一  
金森千恵子

芳賀和子  
有本忠邦  
柴田真仁  
渋谷和俊

## 目 次

1. コンクリート間隙水の影響によるベントナイトおよび岩石の変質試験 .....	1
1.1 コンクリート間隙水の影響によるベントナイトの変質 .....	1
1.1.1 試験の目的 .....	1
1.1.2 試験ケース .....	1
1.1.3 使用材料 .....	2
1.1.4 試験方法 .....	2
1.1.5 試験結果 .....	4
(1) 3種アルカリ混合溶液によるベントナイト変質試験 .....	4
(2) 低アルカリ性セメントのリーチング水によるベントナイト変質試験 .....	11
1.1.6 まとめ .....	18
(1) 3種アルカリ混合溶液によるベントナイト変質試験 .....	18
(2) 低アルカリ性セメントのリーチング水によるベントナイト変質試験 .....	18
1.2 コンクリート間隙水の影響による岩石の変質 .....	19
1.2.1 試験の目的 .....	19
1.2.2 試験ケースと使用材料 .....	19
1.2.3 試験方法 .....	19
1.2.4 試験結果 .....	19
(1) X線回折 .....	19
(2) 示差熱分析 .....	20
(3) 電子顕微鏡観察 .....	20
(4) 液相の分析 .....	20
1.2.5 まとめ .....	24
2. セメント系材料中の有機系混和剤の浸出特性の把握 .....	25
2.1 試験方法 .....	25
2.1.1 試料 .....	25
(1) 使用材料 .....	25
(2) 試料調製方法 .....	25
2.1.2 浸漬試験方法 .....	25

2. 1. 3 評価項目	27
2. 2 試験結果	27
(1) 全有機炭素量	27
(2) 有機物の相対分子量分布	28
2. 3 考察	29
 3. 硝酸塩がセメント水和物の変質に与える影響	33
3. 1 硝酸塩濃度が変遷する系での試験	33
3. 1. 1 試験方法	33
(1) 使用材料	33
(2) バッチ試験方法	33
(3) 評価項目	34
3. 1. 2 試験結果	35
(1) 液相の分析結果	35
(2) 固相の分析結果	36
3. 1. 3 考察	43
(1) 固液間の N の分配	43
(2) 液相中での N 存在形態の変化	43
(3) 硝酸塩が水和物へ与える影響の検討及び N 収着相の特定	44
3. 2 長期浸漬試験	44
3. 2. 1 試験方法	44
(1) 使用材料	44
(2) 浸漬試験方法	45
(3) 評価項目	45
3. 2. 2 試験結果	46
(1) 液相の分析結果	46
(2) 固相の分析結果	49
3. 2. 3 考察	54
(1) 固液間の N の分配	54
(2) 液相中での N 存在形態の変化	54

(3) 硝酸塩が水和物へ与える影響の検討及びN収着相の特定	54
4. 低アルカリ性セメント実用化に向けた課題の整理 55	
4.1 低アルカリセメントの概要	55
4.1.1 H S F C	55
(1) 間隙水の低アルカリ性について	55
(2) セメントの物理試験結果	57
(3) 高性能A E減水剤の使用	57
(4) モルタルを用いた予備的な試験	58
(5) グラウト材としての適用性の検討	59
(6) コンクリートの適用性	60
(7) 凝結時間の改善	61
(8) 吹き付けコンクリートへの適用性検討	63
4.1.2 L H H P C	64
(1) 開発目的	64
(2) 開発の独創性	64
(3) コンクリートの製造および運搬	65
(4) 施工実験とコンクリートの状況	65
(5) 温度上昇	65
(6) 打設したコンクリートより採取したコアの強度	66
(7) 耐久性	66
(8) pH	67
4.1.3 L A C - S	72
(1) 低アルカリ性化のメカニズム	72
(2) 化学組成	73
(3) J I S物理試験	73
(4) 平衡水のpH	74
4.2 低アルカリ性セメントの課題	75
4.2.1 HSFCの特徴と問題点の整理	75
4.2.2 支保工	76

4. 2. 3 駆体およびプラグなどの構造部材	77
4. 2. 4 充填材	78

## 図 目 次

### 1 章

図 1.1.1 試験フロー	3
図 1.1.2 温度領域毎の重量減少率の経時変化	7
図 1.1.3 液相成分の経時変化	9
図 1.1.4 温度領域毎の質量減少率の経時変化	14
図 1.1.5 液相成分の経時変化	16
図 1.2.1 TG-DTA 曲線（花崗岩：未処理およびリーチング水 80℃養生）	21
図 1.2.2 液相成分の経時変化	22

### 2 章

図 2.1 GPCによる混和剤稀釀液のクロマトグラム	30
図 2.2 ポリエチレングリコール標準物質の 分子量と GPC 保持時間との関係	30
図 2.3 ケース OPC-S 2 の GPC クロマトグラム	31
図 2.4 ケース OPC-B 2 の GPC クロマトグラム	31
図 2.5 ケース OSF-S 2 の GPC クロマトグラム	31
図 2.6 ケース OSF-B 2 の GPC クロマトグラム	31
図 2.7 炭酸化させたケース OPC-S 2 の GPC クロマトグラム	32
図 2.8 炭酸化させたケース OPC-B 2 の GPC クロマトグラム	32
図 2.9 炭酸化させたケース OSF-S 2 の GPC クロマトグラム	32
図 2.10 炭酸化させたケース OSF-B 2 の GPC クロマトグラム	32

### 4 章

図 4.1.1 各セメントの間隙水の変化	56
図 4.1.2 Ca/Si と pH の関係	56
図 4.1.3 モルタルの圧縮強度	58
図 4.1.4 グラウト試験方法	59
図 4.1.5 コアの状況	60
図 4.1.6 充填性確認試験の供試体	61
図 4.1.7 LHHPC 実大実験試験状況	69
図 4.1.8 LHHPC、SHPC、PEA コンクリート温度および温度上昇	70
図 4.1.9 材齢と圧縮強度の関係	71
図 4.1.10 自己収縮ひずみ	71
図 4.2.1 トンネル支保工の概念	76

## 表 目 次

### 1章

表 1.1.1 3種アルカリ混合溶液による変質試験ケース	1
表 1.1.2 低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験	1
表 1.1.3 使用材料	2
表 1.1.4 3種アルカリ混合溶液の組成	2
表 1.1.5 リーチング水の組成	2
表 1.1.6 ベントナイト変質試験のX線回折データ	6
表 1.1.7 温度範囲ごとの質量減少率	6
表 1.1.8 メチレンブルー吸着量試験の結果	8
表 1.1.9 液相分析の結果	8
表 1.1.10 ベントナイト変質試験のX線回折データ	13
表 1.1.11 温度範囲ごとの質量減少率	13
表 1.1.12 メチレンブルー吸着量試験の結果	15
表 1.1.13 pH調整で添加したCaO量と液相の分析結果	15
表 1.2.1 低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験	19
表 1.2.2 pH調整で添加したCaO量と液相の分析結果	22

### 2章

表 2.1 低アルカリ性セメント(OSF)の配合割合	25
表 2.2 浸漬試験用ペースト硬化体の配合および作製条件	25
表 2.3 有機混和剤浸出試験条件	26
表 2.4 有機混和剤浸出試験での液交換量	26
表 2.5 有機混和剤浸出試験 試験ケース	26
表 2.6 TOC測定結果および計算結果	28

### 3章

表 3.1 バッチ試験条件	33
表 3.2 バッチ試験での液交換量	34
表 3.3 バッチ試験 試験ケース	34
表 3.4 バッチ試験での液相分析結果	35
表 3.5 バッチ試験での固相分析結果	37
表 3.6 粉末X線回折測定による水和生成物同定結果(バッチ試験)	38
表 3.7 熱分析による水和生成物定量結果(バッチ試験)	39
表 3.8 バッチ試験での分配係数計算結果	43
表 3.9 浸漬試験 試験ケース	45

表 3.10 浸漬試験での液相分析結果	48
表 3.11 浸漬試験での固相分析結果	49
表 3.12 粉末X線回折測定による水和生成物同定結果（浸漬試験）	50
表 3.13 熱分析による水和生成物定量結果（浸漬試験）	51
表 3.14 浸漬試験での分配係数計算結果	54

#### 4章

表 4.1.1 検討した低アルカリセメント	55
表 4.1.2 セメントのJIS適合性比較試験結果	57
表 4.1.3 締固め不要モルタルに必要な高性能AE減水剤量	58
表 4.1.4 セメントの適用性評価	59
表 4.1.5 モルタルの配合	60
表 4.1.6 コアーの圧縮強度	60
表 4.1.7 コンクリートの配合	61
表 4.1.8 標準養生供した試験結果	61
表 4.1.9 コア供試体強度	61
表 4.1.10 分級フライアッシュ使用による凝結時間の改善	62
表 4.1.11 分級フライアッシュを使用することによる強度改善結果	62
表 4.1.12 コンクリートの配合	69
表 4.1.13 LAC-S の化学組成	73
表 4.1.14 ペースト凝結	73
表 4.1.15 モルタル試験	73
表 4.1.16 平衡水のpH	74
表 4.2.1 支保工に適用するまでの課題と解決の方向	77
表 4.2.2 駆体およびプラグなどの構造部材への適用上の課題	78

## 写 真 目 次

### 1 章

写真 1.1.1 SEM写真（未処理試料および3種アルカリ液-360日）	10
写真 1.1.2 SEM写真（リーチング水-120日）	17
写真 1.2.1 SEM写真（花崗岩：未処理およびリーチング水 80℃養生）	23

### 3 章

写真 3.1 バッチ試験出発試料の表面SEM写真	40
写真 3.2 ケース N100 の表面SEM写真	41
写真 3.3 ケース N1000 の表面SEM写真	41
写真 3.4 ケース B100 の表面SEM写真	42
写真 3.5 ケース B1000 の表面SEM写真	42
写真 3.6 浸漬試験出発試料の表面SEM写真	52
写真 3.7 ケース N1Y の表面SEM写真	53
写真 3.8 ケース B1Y の表面SEM写真	53

# 1 コンクリート間隙水の影響によるベントナイトおよび岩石の変質試験

## 1.1 コンクリート間隙水の影響によるベントナイトの変質

### 1.1.1 試験の目的

放射性廃棄物貯蔵施設のバリアシステムにコンクリートとベントナイトを複合して用いることが考えられており、コンクリート浸出アルカリによるベントナイトの長期的な変質挙動の解明が重要課題となっている。本研究では、アルカリ溶液中で加温促進試験を行い、ベントナイトの変質挙動について調査した。平成 11 年度は、3 種アルカリ混合溶液を用いた試験の 360 日材令と低アルカリ性セメントのリーチング水を用いた試験の 30 日、60 日および 120 日材令について試験した。

### 1.1.2 試験ケース

3 種アルカリ混合溶液による変質試験の試験ケースを表-1.1.1 に示し、低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験の試験ケースを表-1.1.2 に示す。

表-1.1.1 3 種アルカリ混合溶液による変質試験ケース

No.	溶 液	pH	液固比	温度 (℃)	pH 調整*	養生期間(日)		
						平成 10 年	平成 11 年	平成 12 年
34	Ca(OH) <sub>2</sub> NaOH KOH の 混合溶液	13	1000/1	100	有	30,60,120	360	720
35		"	"	80	"	"	"	"
36		"	"	50	"	"	"	"

\* pH 測定を 4~6 週ごとに行い、pH12.5 以下になった場合は、pH13 に調整する。

表-1.1.2 低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験

No.	溶 液	pH	液固比	温度 (℃)	pH 調整*	養生期間(日)		
						平成 11 年	平成 12 年	平成 13 年
37	低アルカリ性 セメント (OSF)の リーチング水	11	1000/1	100	有	30,60,120	360	720
38		"	"	80	"	"	"	"
39		"	"	50	"	"	"	"

\* pH 測定を 2~4 週ごとに行い、pH10.5 以下になった場合は、pH11 に調整する。

### 1.1.3 使用材料

使用材料を表-1.1.3 に示す。

表-1.1.3 使用材料

	仕 様	備 考
水	脱イオン水（脱気）	煮沸脱気した後、室温冷却
Ca(OH) <sub>2</sub> 溶液 (饱和)	試薬特級	脱イオン水に試薬を溶解
NaOH 溶液 (1M)	"	"
KOH 溶液 (1M)	"	"
低アルカリ性 セメント (OSF)	普通セメント (OPC) : 40% シリカヒューム (SF) : 20% フライアッシュ (FA) : 40%	太平洋セメント社製 エム社製 マイクロシリカ 983-VSB 関西電力 高砂産
ペントナイト	Na 型モンモリロナイト	ケミネ工業社製 ケビア F <sup>R</sup>

### 1.1.4 試験方法

試験は、図-1.1.1 に示す試験フローの要領で行った。なお、リーチング水の作製は、平成 8 年度に行ったセメントペースト浸出試験に基づいて行った。3 種アルカリ混合溶液とリーチング水の組成を表-1.1.4、表-1.1.5 に示す。

表-1.1.4 3 種アルカリ混合溶液の組成

	濃度(mg/L)		
pH	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
13.02	913	1014	1542

表-1.1.5 リーチング水の組成

	濃度 (mg/L)					
pH	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11.3	100	45	20	ND	8.2	9.1

a:3種アルカリ混合溶液による変質試験  
b:低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験

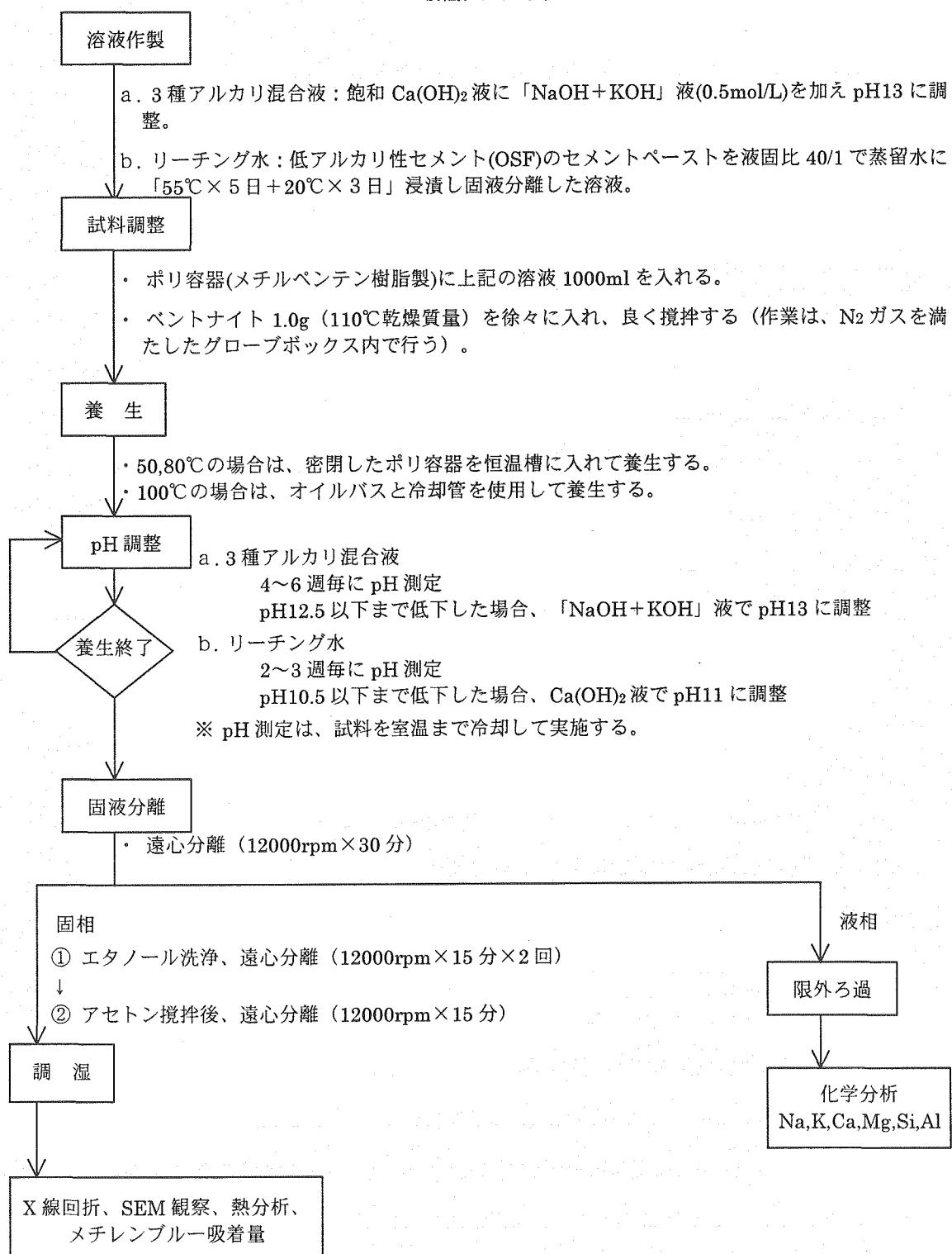


図-1.1.1 試験フロー

### 1.1.5 試験結果

#### (1) 3種アルカリ混合溶液によるベントナイト変質試験

##### 1) X線回折

X線回折分析による鉱物の同定結果を表-1.1.6に示す。

モンモリロナイトの(001)回折線は、100°Cでは30日、80°Cでは120日、50°Cでは360日ではほぼ消失した。反応生成鉱物として、100°Cでは30日でCSH（I, II型, トバモライト）とCASHが生成した。9Åトバモライトは養生に伴って減少し、120日で消失した。I, II型のCSHと11Åトバモライトは、養生とともに増大しており、9Åトバモライトは11Åトバモライトに移行したと考えられる。CASHは養生による増減がほとんどなかった。80°Cでは、30日でCSH（I, II型, 9Åトバモライト）とCASHが生成した。養生に伴う各生成物の変化傾向は100°Cと同様で、120日で11Åトバモライトが生成し、360日で9Åトバモライトが消失した。50°Cでは、30日でCAHとCSH（I, II型）が生成した。CAHは、120日までほとんど変化しなかったが、360日で消失し、代わってトバモライト（11Å, 9Å）とCASHが生成した。このことから、CAH系鉱物は中間生成物であり、時間経過とともにCSH系の鉱物とCASHへ変化していくものと考えられる。

##### 2) 示差熱分析

示差熱分析試験の結果のうち、TG（熱質量変化）曲線から求めた各温度範囲における110°C乾燥質量に対する質量減少率（%）を表-1.1.7に示し、質量減少率の経時変化を図-1.1.2に示す。試料量が少なく、通常の方法で含水比を求めることはできないため、湿潤質量から110°Cまでの質量減少量を差し引いた値を110°C乾燥質量とした。

RH60%デシケーターで調湿した各試料の含水比は1.5~5.9%の範囲にあった。

110~250°Cの質量減少率は、モンモリロナイトの層間水とCAHからの脱水によるものと考えられる。120日までは100°C、80°Cに比べて50°Cが6.3~8.1%と比較的多くなっていたが、360日ではほとんど同じ値となっている。これは、前述のX線回折で50°Cの360日でモンモリロナイトとCAHが消失したことを裏付けている。250~500°Cと500~700°Cの質量減少率は、モンモリロナイトの消失とCSHやCASHの生成に起因するものと考えられるが、鉱物個々の脱水領域の特定はできない。700~800°Cの質量減少率は、主にCaCO<sub>3</sub>の分解によるものである。80°Cと50°Cでは、120日までは50°C

が多く 360 日では 80°C が多くなっているのは、50°C の 360 日で CAH の炭酸塩が消失したためと考えられる。

### 3) メチレンブルー吸着量

メチレンブルー吸着量試験の結果を表-1.1.8 に示す。メチレンブルー吸着量比は、未処理試料のメチレンブルー吸着量を 100 とした場合の比率である。

メチレンブルー吸着量は、いずれの温度においても当初から少なく、100°C では 30 日、80°C では 120 日、50°C では 360 日で認められなくなった。これは、前述の X 線回折におけるモンモリロナイトの回折強度と良く対応している。

### 4) 電子顕微鏡観察

各試料の 360 日の SEM 写真を写真-1.1.1 に示す。

いずれの温度でも、ベントナイト特有の薄片形状は認められず、小塊や針状結晶が主体となっており、微細形態的にもかなり変質が進行し、ベントナイトが消失したことわかる。

### 5) 液相の分析

分析結果を表-1.1.9 に示す。それぞれの元素濃度は酸化物に換算して示した。また、液相成分のうち  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  および、 $\text{MgO}$  の経時変化を図-1.1.3 に示す。

各試料の pH は 360 日まで pH12.5 以上に保たれており、pH は調整しなかったが、100°C では約 100 日、80°C と 50°C では約 250 日経過時点から徐々に pH が低下する傾向にあった。液相成分の経時変化を見ると、 $\text{SiO}_2$  は経時的に増大する傾向にあり、高い温度ほど大きな値を示した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、100°C と 80°C では 120 日までは経時的に増大する傾向であったが、360 日では収束傾向が認められた。50°C では 120 日までの溶出量が他の温度に比べて少なかったが、360 日では著しく増大している。これは、CAH が 360 日で消失したことによると考えられる。 $\text{MgO}$  は、いずれの温度でも 120 日で認められなくなった。 $\text{CaO}$  は、100°C と 80°C では 120 日、50°C では 360 日で認められなくなつた。

表-1.1.6 ベントナイト変質試験のX線回折データ

試料	構成鉱物*						
	M(モンモリロナイト)	S** CSH(I, II)	S3 CSH tob 11Å	S4 CSH tob 9Å	A3 C <sub>4</sub> AH <sub>12</sub> CO <sub>3</sub> 7.6Å	K CASH 2.7Å	C** CaCO <sub>3</sub> 3.0Å
	強度(CPS)	判定					
未処理試料*	16200	++++	-	-	-	-	-
No.34	100°C	30日	-	-	+990 ±440	+690	- ±390
		60日	-	-	++1300 +550	+510	- ±330
		120日	-	-	++1200 +670	-	- +510
		360日	-	-	++1700 ++1100	-	- +520
No.35	80°C	30日	380	±	+510	-	+540 +630
		60日	350	±	+570	-	- ±400
		120日	-	-	+860 ±440	+660	- ±440
		360日	-	-	++4100 ++1400	-	- +630
No.36	50°C	30日	680	+	±460	-	+++7400 +820
		60日	610	+	+620	-	- +++9400
		120日	520	+	++1200	-	- +++7100
		360日	-	-	++1500 +770	±490	- ±470

\*数字は、各構成鉱物の回折強度(CPS)。回折強度の値から下記の5段階に判定した。

500未満:± 500~1000:+ 1000~5000:++ 5000~10000:+++ 10000以上:++++

\*\*3.0Å付近の回折線は、S、Cが重なるため、Cの強度は3.9,1.9Åと3.0Åの強度比から算出し、その値を3.0Åの強度から引いた値をSの強度とした。

表-1.1.7 溫度範囲ごとの質量減少率

110°C乾燥質量**に対する減量比 (%)								
試料		常温～ 110°C	110°C～ 250°C	250°C～ 500°C	500°C～ 約700°C	約700°C～ 約800°C	約800°C～ 1000°C	合計 (%)
未処理試料*		13.6	0.5	0.8	6.3		0.8	21.9
No.34	100°C	30日	2.7	4.3	6.5	4.6	4.0	0.8 22.9
		60日	3.1	4.1	5.3	6.4	6.1	0.5 25.5
		120日	2.6	4.0	4.6	2.9	11.8	0.4 26.3
		360日	1.5	2.9	4.0	2.2	17.3	0.1 28.0
No.35	80°C	30日	2.7	4.0	7.6	3.0	2.7	1.4 21.4
		60日	3.0	4.4	7.0	6.2	2.5	1.5 24.6
		120日	2.1	4.0	6.4	6.3	4.0	1.1 24.0
		360日	2.1	3.7	4.8	2.6	11.6	0.0 24.9
No.36	50°C	30日	5.0	6.3	4.9	4.8	3.0	0.3 24.5
		60日	2.8	6.4	5.1	9.4	4.9	0.5 29.1
		120日	5.9	8.1	7.3	4.0	4.6	0.5 30.4
		360日	2.5	3.9	3.9	11.5	7.8	0.4 29.9

\*平成9年度の試験データ

\*\*110°Cまでの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値とした。

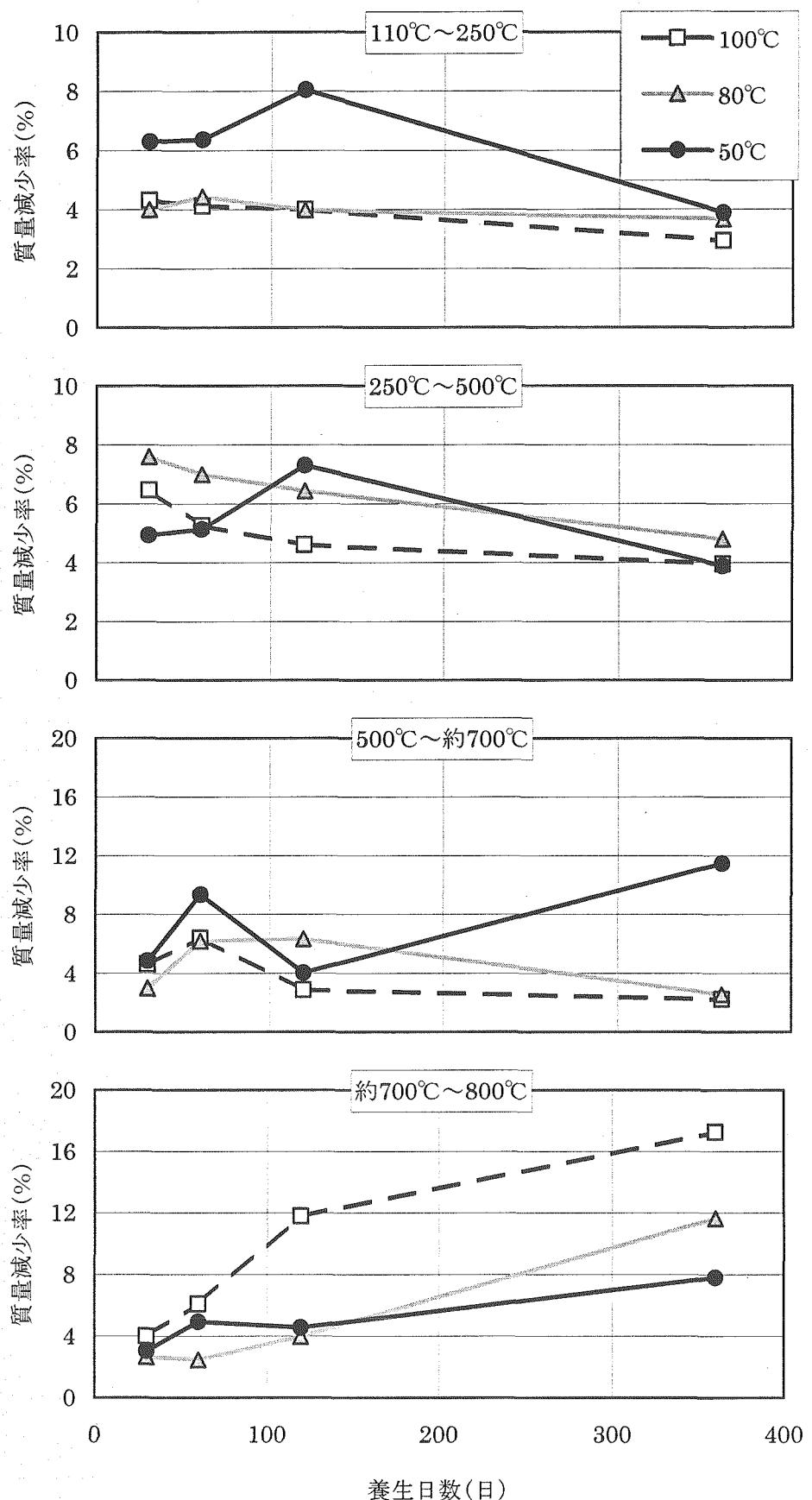


図-1.1.2 温度領域毎の重量減少率の経時変化

表-1.1.8 メチレンブルー吸着量試験の結果

試料		吸着量 (meq/g)		吸着量比 (%)	
未処理試料*			1.42	100	
No.34	100°C	30日	NZ	NZ	NZ
		60日	NZ	NZ	NZ
		120日	NZ	NZ	NZ
		360日	NZ	NZ	NZ
No.35	80°C	30日	0.01	0.7	0.7
		60日	0.01	NZ	NZ
		120日	NZ	NZ	NZ
		360日	NZ	NZ	NZ
No.36	50°C	30日	0.04	3	3
		60日	0.04	ND	ND
		120日	0.02	1	1
		360日	NZ	NZ	NZ

NZ : 測定誤差を考慮するとゼロとみなすことができる

表-1.1.9 液相分析の結果

試料	pH	液量 (mL)	各種イオン濃度 (mg/L)					
			CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
未処理試料	13.0	1000	913	1014	1542	ND	ND	ND
No.34	100°C	30日	13.0	895	ND	1195	1980	ND
		60日	12.9	810	ND	1214	2070	ND
		120日	13.0	837	ND	1229	1894	ND
		360日	12.6	789	ND	1193	1680	ND
No.35	80°C	30日	13.0	943	350	1032	1664	20
		60日	13.0	838	370	1100	1839	18
		120日	13.0	1000	ND	1051	1511	ND
		360日	12.7	891	3.2	1084	1668	ND
No.36	50°C	30日	12.9	988	392	951	1640	16
		60日	13.0	927	361	1002	1637	12
		120日	13.0	963	187	949	1549	ND
		360日	12.7	914	6.7	1024	1452	ND

NDは不検出

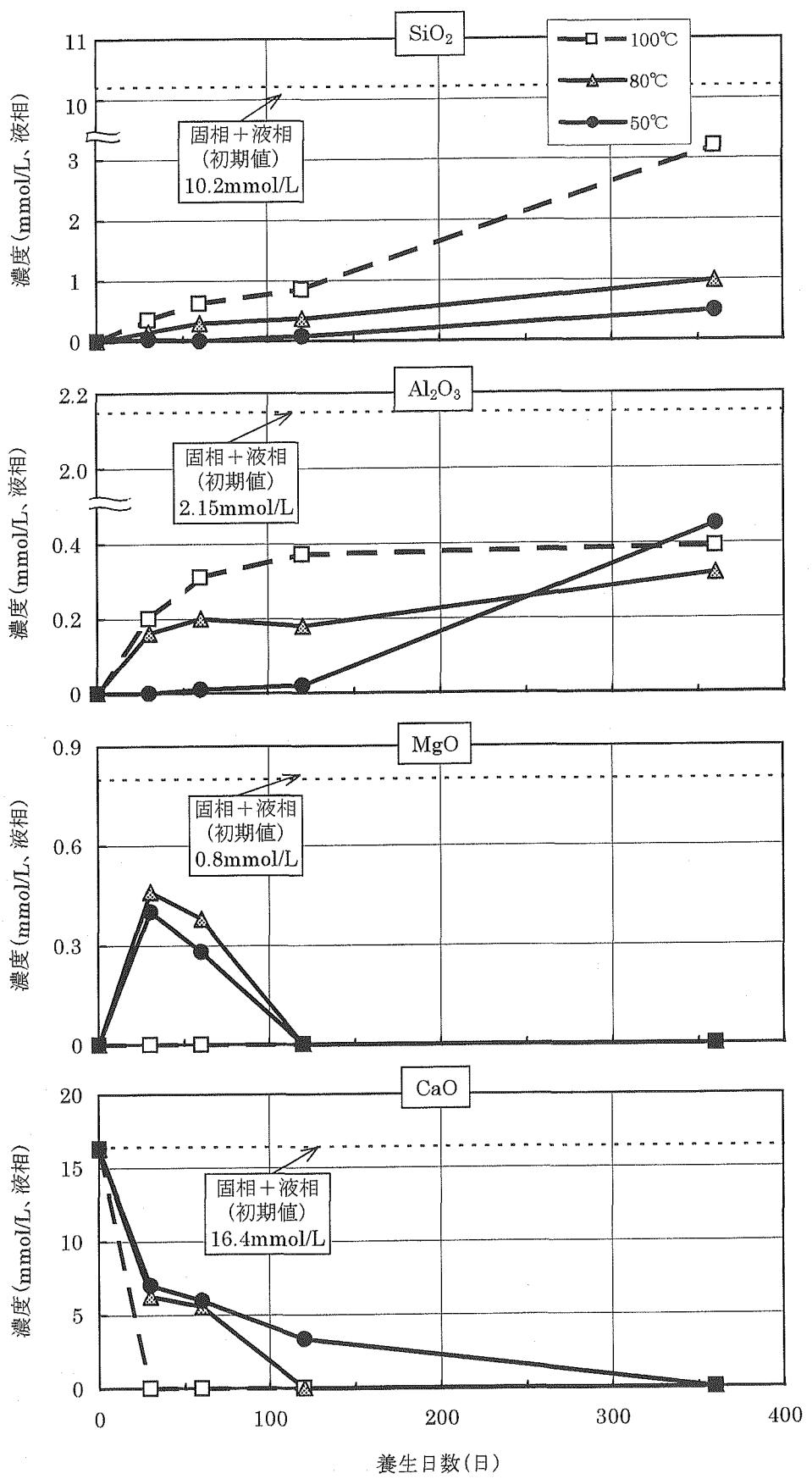


図-1.1.3 液相成分の経時変化

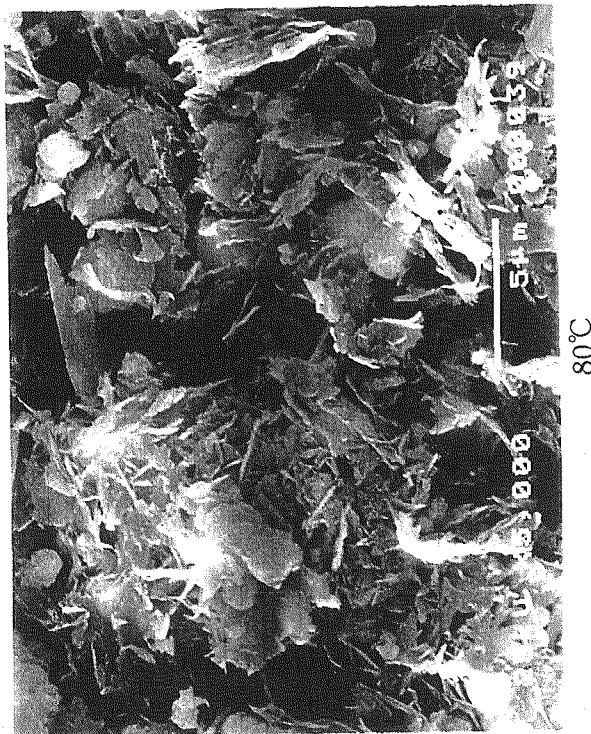
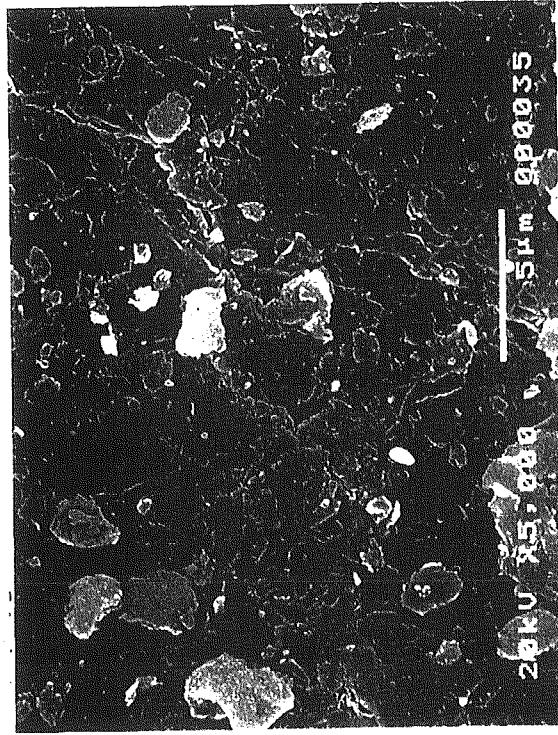
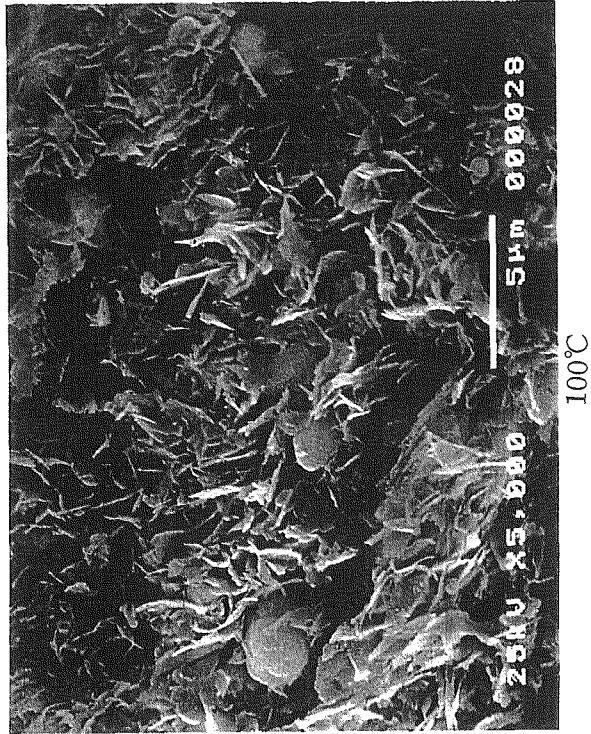


写真 1.1.1 SEM 写真（未処理試料および 3 種アルカリ液—360 日）

## (2) 低アルカリ性セメントのリーチング水によるベントナイト変質試験

### 1) X線回折

X線回折分析による鉱物の同定結果を表-1.1.10に示す。

モンモリロナイトの(001)回折線は、いずれの温度でも30日で12Åから15Åに移行している。このことは、平成7年度から9年度にかけ行ったpH10.5のCa(OH)<sub>2</sub>溶液を用いた試験でも起きた現象で、低pHでもCa<sup>2+</sup>を主体とするアルカリ溶液中では交換性陽イオンがNa<sup>+</sup>からCa<sup>2+</sup>に容易に変化することを示している。また、モンモリロナイトの回折線強度は、養生に伴い低下する傾向にある。CaCO<sub>3</sub>生成とともに稀釈の他に、ベントナイトの溶解が考えられるが、後述する示差熱分析やメチレンブルー吸着量試験の結果をみると溶解は僅かと考えられる。

50°Cと80°CではCaCO<sub>3</sub>以外の反応生成鉱物は認められなかった。100°Cでは、60日までは50°C、80°Cと同様であったが、120日で38Å、19Å、12.7Åに規則的な反射次数(1/1, 1/2, 1/3)を示す回折線が認められた。これは、平成8年度と9年度に行った試験ケースNo.6(Ca(OH)<sub>2</sub>溶液、pH11.5、80°C、360日と720日)とNo.3(Ca(OH)<sub>2</sub>溶液、pH12.5、80°C、720日)で認められた混合層鉱物と考えられる。

### 2) 示差熱分析

示差熱分析試験の結果のうち、TG(熱質量変化)曲線から求めた各温度範囲における質量減少率(%)を表-1.1.11に示し、質量減少率の経時変化を図-1.1.4に示す。

110~250°Cの質量減少率は、50°Cと80°Cでは養生とともに微増する傾向にあるが、100°Cでは50°Cと80°Cに比べて若干低い値を示し、経時変化は認められない。250~500°Cの質量減少率は、80°Cと100°Cでは養生とともに微増しているが、未処理試料とほとんど差異がない。500~800°Cの質量減少率は、モンモリロナイトからのOH離脱とCaCO<sub>3</sub>の分解によると考えられ、未処理試料でも6.3%と比較的大きい値を示す。養生試料では、いずれの温度においても経的に増大し、高い温度ほど大きな値を示している。これは、CaCO<sub>3</sub>の回折線強度の変化傾向とほぼ一致しており、CaCO<sub>3</sub>の生成によって増大したと考えられる。

### 3) メチレンブルー吸着量

メチレンブルー吸着量試験の結果を表1.1.12に示す。

メチレンブルー吸着量は、50°Cと80°Cでは60日、100°Cでは30日までは未処理試料との差はほとんどないが、50°Cと80°Cでは120日で80%と84%に低下し、100°Cでは60日で90%、120日で77%と養生とともに低下する傾向が認められた。これは、主にCaCO<sub>3</sub>の生成によって固相中のベントナイトの含有率が稀釀されたものと考えられ、アルカリによるベントナイトの溶解は僅かなものと考えられる。

#### 4) 電子顕微鏡観察

各試料の120日のSEM写真を写真-1.1.2に示す。

いずれの場合もベントナイト特有の薄片形状が主体的であった。養生とともにCaCO<sub>3</sub>と思われる粒子が認められるようになったが、高pH溶液の試験で見られた針状結晶などの反応生成物は認められなかった。ベントナイトは、120日材令でもほとんど溶解せずに残っていると考えられる。

#### 5) 液相の分析

液相の分析結果を表-1.1.13に示し、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>OおよびCaOの経時変化を図-1.1.5に示す。

液相成分の経時変化を見るとSiO<sub>2</sub>の初期濃度は0.14mmol/Lであったが養生試料は0.06~0.3の範囲でバラツキ、温度や日数による明確な傾向は認められない。これは、ベントナイトの溶解が僅かであるためと考えられる。Na<sub>2</sub>OとCaOは、いずれの温度でも30日でNa<sub>2</sub>Oは増大しCaOは減少しているが、その後はほとんど変化していない。これは、交換性陽イオンがNa<sup>+</sup>からCa<sup>2+</sup>に変化したためと考えられる。K<sub>2</sub>Oは、100°Cでは30日で一旦減少しているが、60日以降は、初期値とほとんど変わらない。80°Cと50°Cでは30日で減少し、その後はほとんど変化しておらず固相に固定される傾向にある。

表-1.1.10 ベントナイト変質試験のX線回折データ

試料			構成鉱物*			
			M(モンモリロナイト)	Q 石英 3.3Å	C** CaCO <sub>3</sub> 3.0Å	Mx 混合層鉱物 38Å
			強度(CPS)	判定		
未処理試料*			16200	++++	+550	-
No.37	100°C	30日	7300	+++	+510	+++3000
		60日	7800	+++	±450	++5200
		120日	6700	+++	±320	++6400
No.38	80°C	30日	9800	+++	±480	++4000
		60日	8300	+++	±460	++4400
		120日	7300	+++	±380	++7100
No.39	50°C	30日	9800	+++	+540	++2300
		60日	8400	+++	+550	++3600
		120日	5500	+++	±400	++5400

\*数字は、各構成鉱物の回折強度(CPS)。回折強度の値から下記の5段階に判定した。

500未満:± 500~1000:+ 1000~5000:++ 5000~10000:+++ 10000以上:++++

表-1.1.11 温度範囲ごとの質量減少率

110°C乾燥質量\*\*に対する減量比 (%)

試料		常温～ 110°C	110°C～ 250°C	250°C～ 500°C	500°C～ 800°C	800°C～ 1000°C	合計 (%)	
							110°C乾燥質量**に対する減量比 (%)	
未処理試料*		13.6	0.5	0.8	6.3	0.8	21.9	
No.37	100°C	30日	9.2	7.0	1.1	8.0	0.1	25.5
		60日	9.7	6.2	1.9	11.4	0.1	29.2
		120日	5.9	7.0	2.0	14.6	0.4	29.8
No.38	80°C	30日	9.1	6.9	0.9	8.7	0.1	25.7
		60日	9.5	7.2	1.1	10.7	0.1	28.6
		120日	5.8	8.0	1.3	13.2	0.2	28.5
No.39	50°C	30日	9.9	7.7	1.2	6.4	0.1	25.3
		60日	10.2	6.8	0.9	8.1	0.0	25.9
		120日	5.8	8.6	0.8	12.7	0.2	28.1

\*平成9年度の試験データ

\*\* 110°Cまでの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値とした。

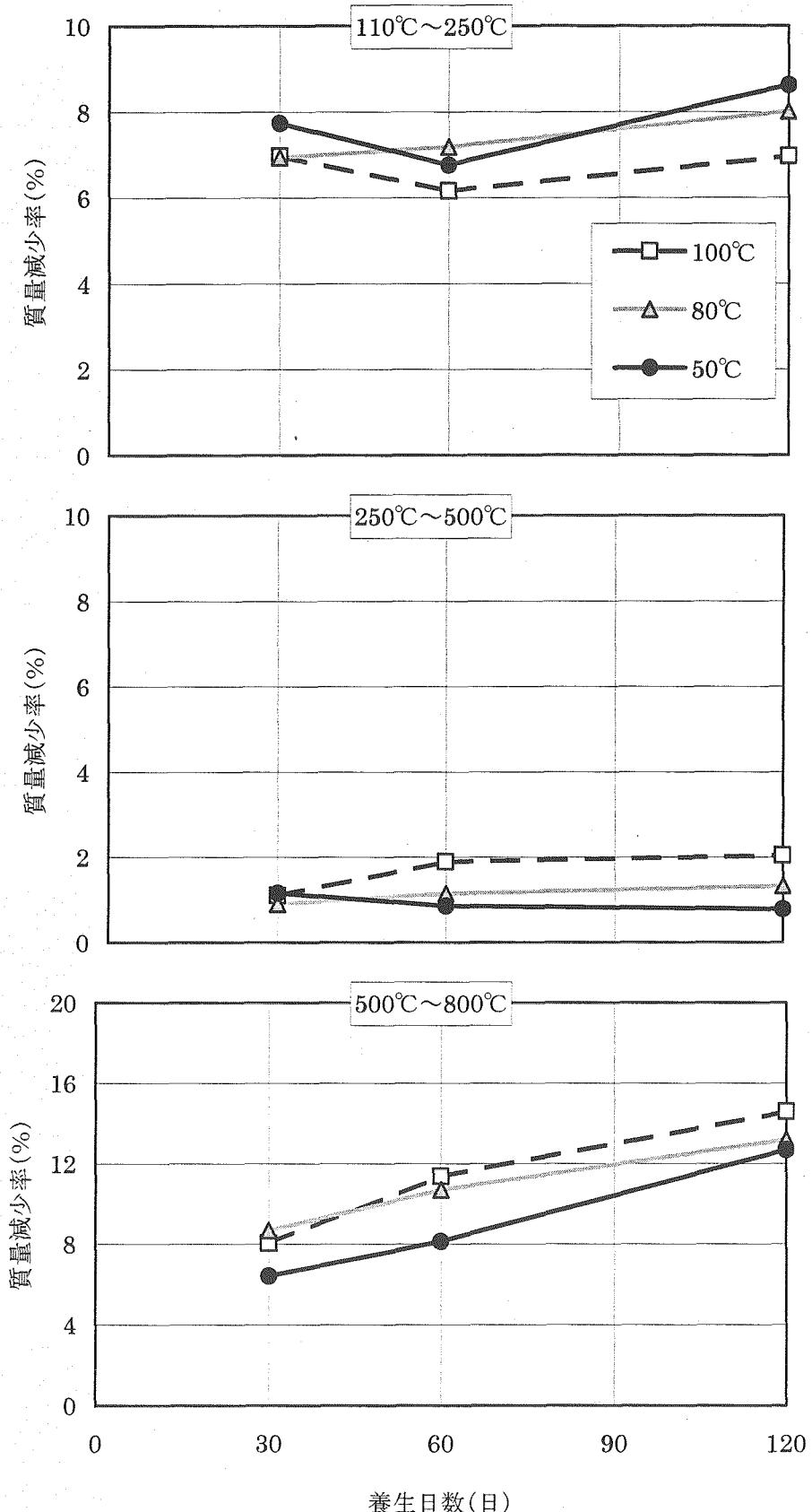


図-1.1.4 溫度領域毎の重量減少率の経時変化

表-1.1.12 メチレンブルー吸着量試験の結果

試料		吸着量 (meq/g)		吸着量比 (%)	
未処理試料*			1.42	100	
No.34	100℃	30日	1.38	97	
		60日	1.28	90	
		120日	1.11	77	
No.35	80℃	30日	1.42	100	
		60日	1.40	99	
		120日	1.19	84	
No.36	50℃	30日	1.44	101	
		60日	1.39	98	
		120日	1.13	80	

表-1.1.13 pH調整で添加したCaO量と液相の分析結果

試料		pH	液量 (mL)	CaO累積 添加量 (mg)	各種イオン濃度 (mg/L)						
					CaO	Na2O	K2O	MgO	SiO2	Al2O3	
初期値		11.3	1000	—	100	45	20	ND	8.2	9.1	
No.37	100℃	30日	9.3	1005	25.7	ND	73	14	ND	9.2	ND
		60日	9.6	630	81.2	2.9	54	23	ND	7.7	ND
		120日	10.1	891	215	17	73	20	ND	8.6	ND
No.38	80℃	30日	11.0	939	25	2.1	70	14	ND	18	1.8
		60日	9.4	871	56	3.5	74	16	ND	3.9	ND
		120日	10.7	922	139	4.3	70	17	ND	10	2.6
No.39	50℃	30日	11.0	985	—	2.4	68	13	ND	14	3.2
		60日	10.0	1005	24	ND	63	13	ND	9.4	1.4
		120日	10.4	1077	113	0.49	59	13	ND	4.9	2.5

ND:不検出

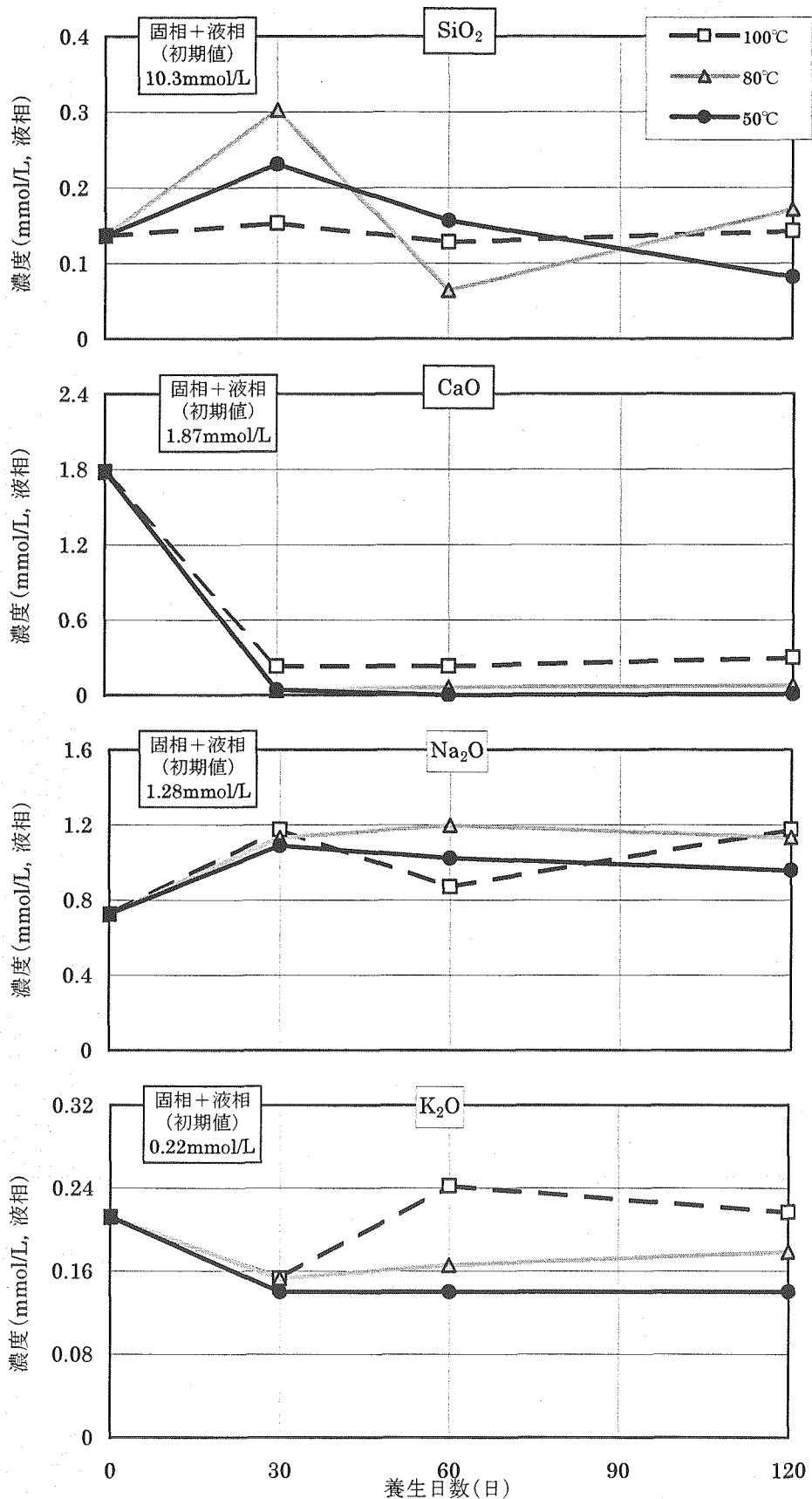


図-1.1.5 液相成分の経時変化

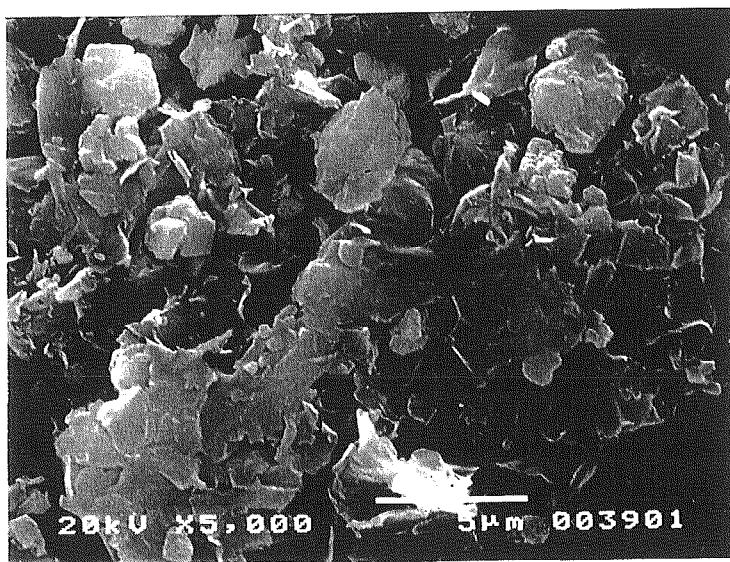
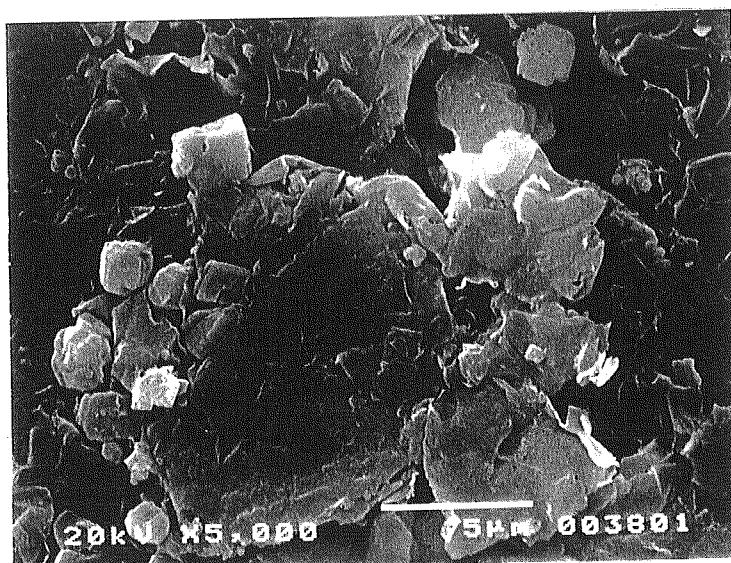
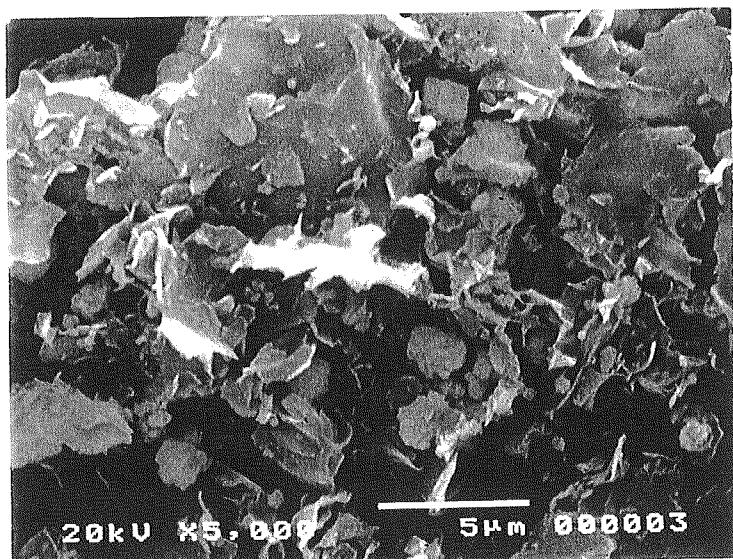


写真 1.1.2 SEM 写真 (リーチング水 - 120 日)

### 1.1.6 まとめ

本研究は、コンクリート浸出アルカリによるベントナイトの長期的な変質挙動の解明を目的としている。この報告書では、アルカリ溶液に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  の 3 種アルカリ混合溶液 (pH13) を用いた試験の 360 日材令と低アルカリ性セメントのリーチング水（約 pH11）を用いた試験の 30, 60, 120 日材令について調査した結果を報告する。試験条件は昨年度までと同様、液固比は 1000/1、温度は反応促進のため 50°C, 80°C, 100°Cとした。所定期間養生後、固相の X 線回折、示差熱分析、走査電顕 (SEM) 観察、メチレンブルー吸着量試験と液相の化学分析を行った。

#### (1) 3 種アルカリ混合溶液によるベントナイト変質試験

- 1) モンモリロナイトの X 線回折線強度が 100°C では 30 日、80°C では 120 日、50°C では 360 日でほぼ消滅していることから、モンモリロナイトが溶解し、変質したといえる。モンモリロナイトの消滅は、メチレンブルー吸着量試験からも確認された。
- 2) 反応生成鉱物は、120 日までは温度によって異なる傾向を示し、50°C では CAH, 80°C, 100°C では CSH と CASH であったが、360 日の試験では 50°C で CAH が消失し、代わって CSH と CASH が生成した。なお、80°C と 100°C については、これまで同様 CSH と CASH であった。このことから、CAH は中間生成物で時間経過とともに CSH や CASH に変化すると考えられる。

#### (2) 低アルカリ性セメントのリーチング水によるベントナイト変質試験

- 1) X 線分析において、100°C の養生日数 120 日で混合層鉱物の生成が認められた。80°C と 50°C では、交換性陽イオンの  $\text{Na}^+$  から  $\text{Ca}^{2+}$  への変化と  $\text{CaCO}_3$  の生成以外の変質（新たな鉱物の生成など）は認められなかった。
- 2) 示差熱分析においても、ベントナイトの Ca 化と  $\text{CaCO}_3$  の生成のみが確認され、それ以外の変質を示す兆候は認められなかった。
- 3) メチレンブルー吸着量は、いずれの養生温度でも養生日数とともに減少しているが、主に  $\text{CaCO}_3$  の生成によって固相中のベントナイトが稀釀されたものと考えられる。

## 1.2 コンクリート間隙水の影響による岩石の変質

### 1.2.1 試験の目的

本研究は、コンクリート間隙水が放射性廃棄物の貯蔵施設周辺の岩盤に及ぼす影響の把握を目的としている。低アルカリ性セメントのリーチング水と花崗岩を用いた加温促進試験を行い、30日、60日および120日材令について調査した。

### 1.2.2 試験ケースと使用材料

試験ケース表-1.2.1に示す。花崗岩は、釜石産を60mesh(250 $\mu\text{m}$ )以下に粉碎し用いた。

その他の使用材料は前述のを表-1.1.3と同様である。

表-1.2.1 低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験

No.	溶液	PH	液固比	温度 (°C)	pH調整*	養生期間(日)		
						平成11年	平成12年	平成13年
40	低アルカリ性セメント(OSF)のリーチング水	11	1000/1	80	有	30,60,120	360	720

\* pH測定を4~6週ごとに行い、pH12.5以下になった場合は、pH13に調整する。

### 1.2.3 試験方法

前述の1.1.4のリーチング水によるベントナイトの変質試験と同様である。

### 1.2.4 試験結果

#### (1) X線回折

未処理試料で認められた鉱物は、石英、長石、角閃石、雲母および緑泥石であった。

養生試料で新たに生成したのは  $\text{CaCO}_3$ のみで、花崗岩の変質を示唆する鉱物の生成は全く検出されなかった ( $\text{CaCO}_3$ : リーチング水やpH調整用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液のカルシウムが炭酸化)。角閃石、長石、雲母および石英の強度が養生に伴って低下する傾向を示した。角閃石についてはアルカリによる溶解の可能性もあるが、主な原因は  $\text{CaCO}_3$ による稀釀と考えられる。なお、緑泥石の強度はほとんど変化していない。

## (2) 示差熱分析

示差熱分析は、各試料をメノウ乳鉢を用いて指先で粒が感じられなくなる程度まで摩碎した後、約 70mg の試料を用いて行った。TG-DTA 曲線を図-1.2.1 に示す。

未処理試料の DTA 曲線では、470°C 付近のプロードな発熱ピークと 570°C 付近のシャープな吸熱ピークが認められる。後者は石英の  $\alpha$  型から  $\beta$  型への相変化と知られているが、前者が何に起因するものは不明である。これらピークは、養生試料においても認められた。30 日では、 $\text{CaCO}_3$  の分解による 720°C～800°C 付近の吸熱ピークと 280°C～340°C 付近の発熱ピークが認められた。280°C～340°C 付近の発熱ピークは、通常は有機物の燃焼によるが有機物混入は考えにくい。また、通常鉱物で、この位置にピークの現れるものではなく結晶鉱物とも考えにくい。ピークの変化傾向が  $\text{CaCO}_3$  分解によるピークの変化傾向と良く一致しているので、炭酸塩の中間生成物による発熱反応の可能性が考えられる。未処理試料では、常温から 1000°C までダラダラとした減量が続き明確な質量変化領域（変曲点）は認められない。未処理試料の質量減少率は約 0.6% であった。養生試料の TG 曲線は、約 200°C までは未処理試料との差はほとんどないが、それ以降の温度領域では、養生に伴って質量減少率が増大する傾向が認められる。また、60 日と 120 日では  $\text{CaCO}_3$  の分解による 720°C～800°C 付近での質量減少以外にも変曲点が認められるようになる。 $\text{CaCO}_3$  の分解による質量減少は、30 日で約 2%、60 日で約 4%、120 日では約 8.4% であった。

## (3) 電子顕微鏡観察

SEM 写真を写真-1.2.1 に示す。粒子形状については、未処理試料と養生試料の間に明確な差異は認められなかったが、30 日で粒子表面の付着物が減少し、粒子の角が丸みを帯びたように見えることから、若干は溶解していると考えられる。また、120 日では粒子表面に細かい析出物が認められた。

## (4) 液相の分析

液相の分析結果を表-1.2.2 に示し、液相成分のうち  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の経時変化を図-1.2.2 に示す。液相成分の経時変化を見ると、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は 30 日で一旦減少し、その後は経時的に増大する傾向にある。X 線回折で反応生成鉱物が認められることから、非晶質の物質として析出し再溶解したと考えられる。

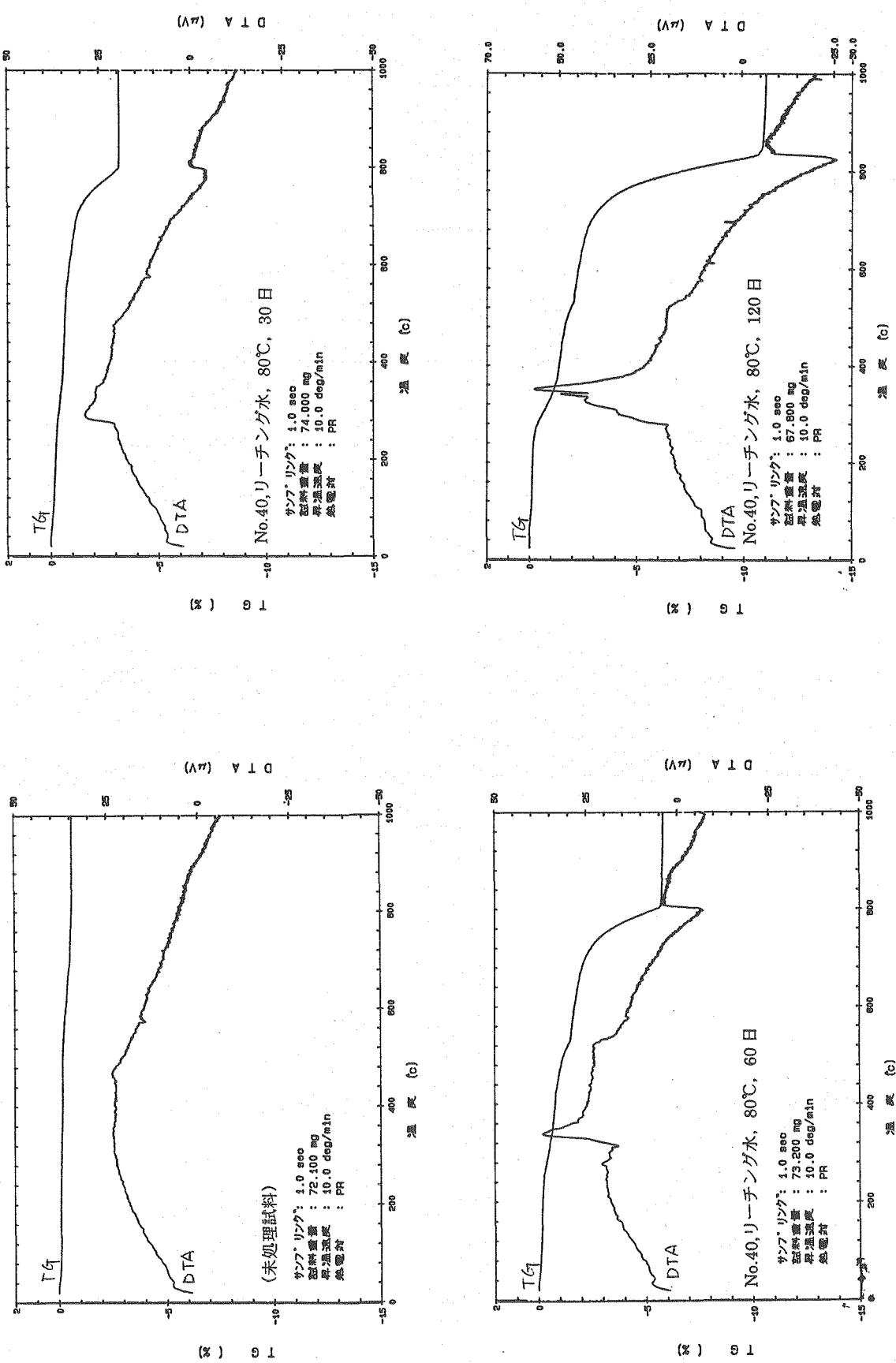


図 1.2.1 TG-DTA 曲線(花崗岩:未処理およびリーチング水 80℃養生)

表-1.2.2 pH調整で添加したCaO量と液相の分析結果

試料	pH	液量 (mL)	CaO 累積 添加量	各種イオン濃度 (mg/L)					
				CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
初期値	11.3	1000	—	100	45	20	ND	8.2	9.1
No.40 100°C	30日	9.1	908	0.0	9.5	36	17	ND	ND
	60日	9.5	899	49	11	36	17	ND	1.3
	120日	10.5	1013	137	15	32	16	ND	2.3

ND:不検出

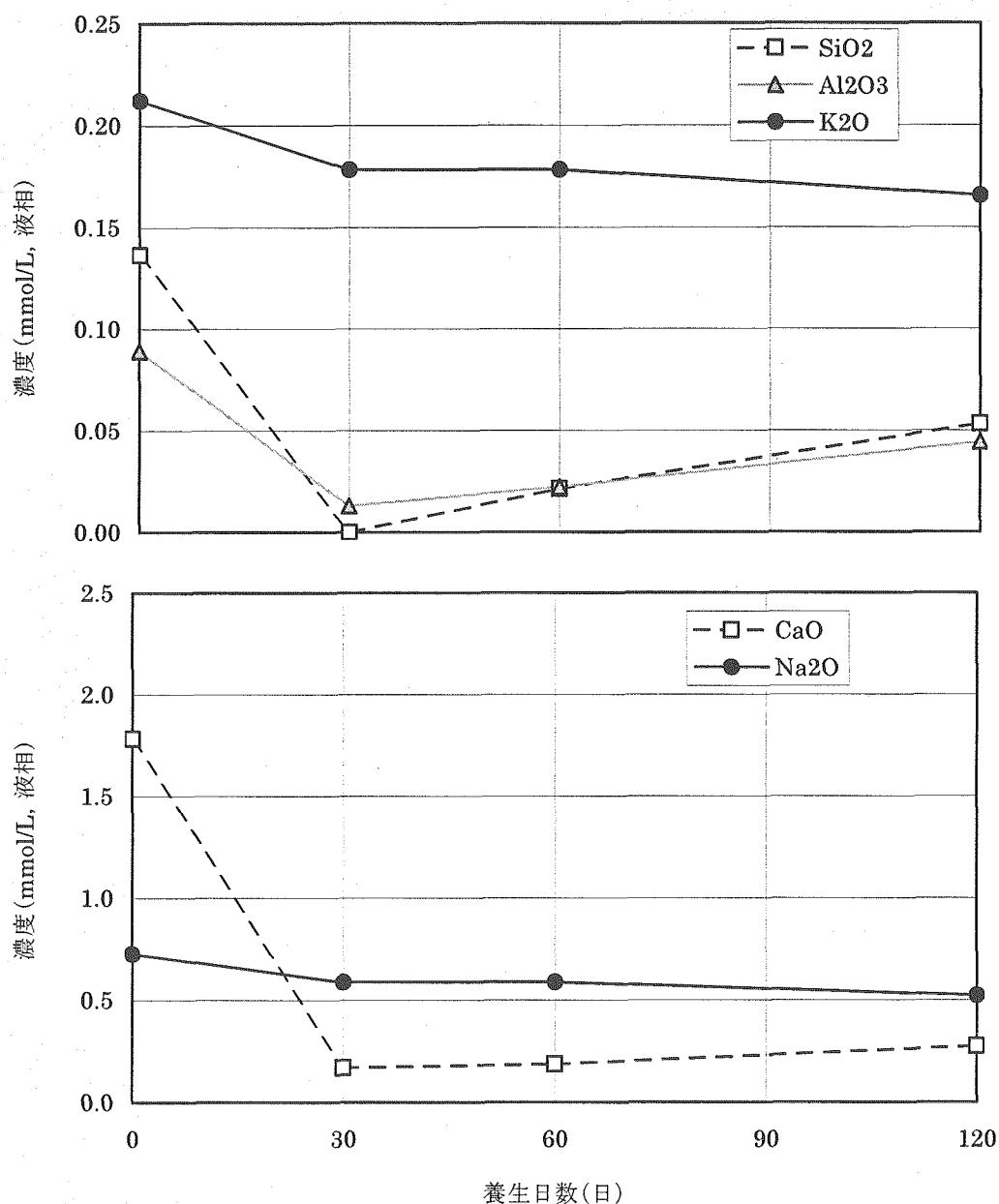
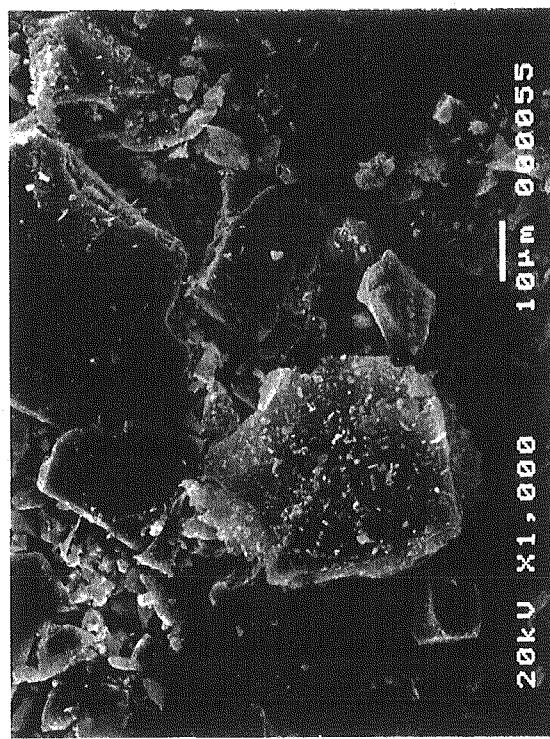
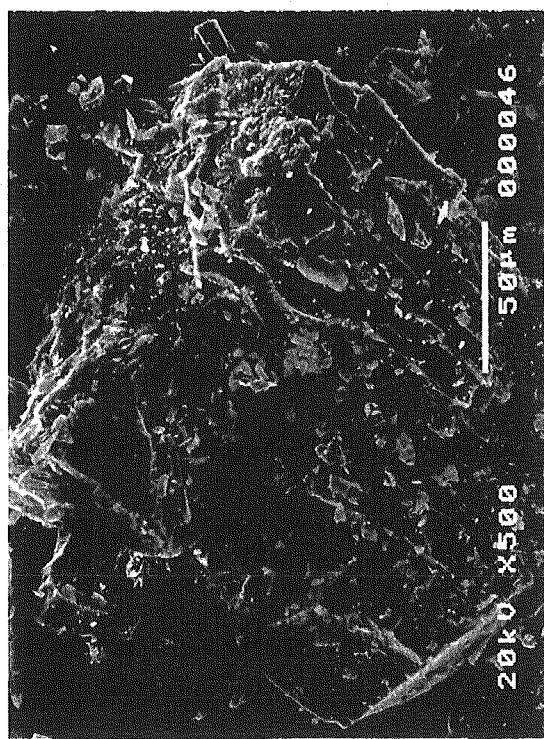
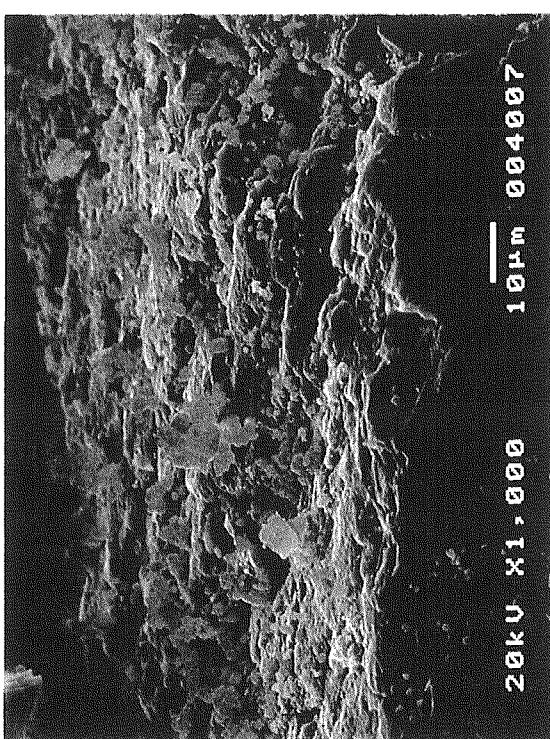
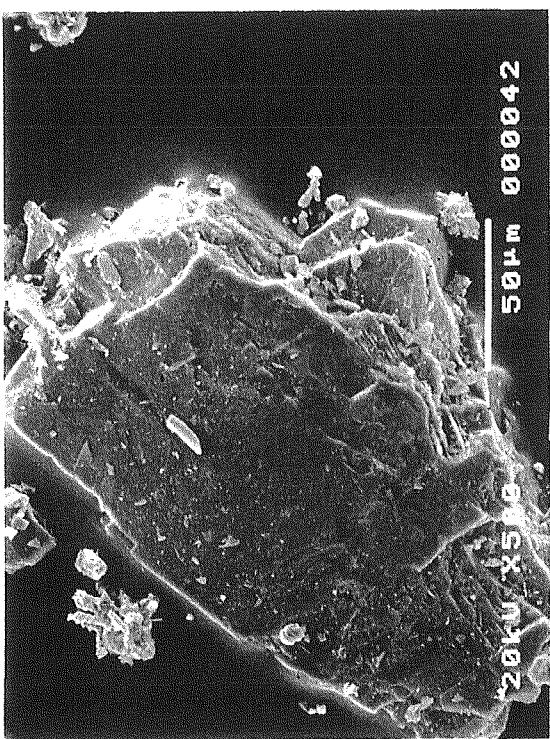


図-1.2.2 液相成分の経時変化

写真 1.2.1 SEM 写真 (花崗岩: 未処理およびリーチング水 80°C 養生)



### 1.2.5 まとめ

本研究は、コンクリート浸出液によるアルカリ環境下で花崗岩にどのような変質が起こるか把握することを目的としている。この報告書では、低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試料のうち 30 日、60 日および 120 日材令の試料について調査した結果を報告する。

- 1) X線回折線の結果、試験に用いた花崗岩の構成鉱物は、石英、長石、角閃石、雲母および緑泥石であった。120 日材令までにおいて、新たに認められた鉱物は  $\text{CaCO}_3$  のみで花崗岩の変質を示唆する鉱物は検出されなかった。
- 2) 示差熱分析においても、 $\text{CaCO}_3$  の分解を示すピークおよび質量減少と炭酸塩の中間生成物の発熱反応と思われるピークが認められるだけで花崗岩の変質を示唆する兆候は認められなかった。
- 3) SEM 観察においても、粒子の角がやや丸みを帯びたように変わっただけで未処理試料と養生試料の間に大きな相違は認めららなかった。

## 2 セメント系材料中の有機系混和剤の浸出特性の把握

OPC、およびポリマー物質を含有する低アルカリ性セメントを用いた混和剤添加ペースト硬化体について、セメントの変質劣化を模擬したバッチ式の浸漬試験を実施した。浸出した有機物の量および形態の変化を調べ、有機系混和剤の浸出挙動の検討をおこなった。

### 2.1 試験方法

#### 2.1.1 試料

##### (1) 使用材料

ペースト硬化体作成用セメントとして普通ポルトランドセメント（以下、OPC）および低アルカリ性セメント（以下、OSF）の2種類を使用した。このうち、OSFの配合割合を表-2.1に示す。また、有機混和剤として高性能AE減水剤（日本製紙社製サンフロー HS-700：ポリカルボン酸塩系高分子化合物）を使用した。

表-2.1 低アルカリ性セメント（OSF）の配合割合（wt%）

セメント	OPC	シリカフューム	フライアッシュ
OSF	40	20	40

##### (2) 試料調製方法

ペースト硬化体の配合および作製条件を表-2.2に示す。

表-2.2 浸漬試験用ペースト硬化体の配合および作製条件

使用セメント	OPC	OSF
混練水	イオン交換水	
使用混和剤	サンフロー HS-700	
(水+混和剤) / セメント比	45%	
混和剤 / セメント比	1.0%, 0%	2.0%, 0%
養生条件	8時間の混合水和後 に20°C封緘養生	24時間の混合水和 後に20°C封緘養生
養生期間	計4週間	
乾燥条件	アルゴン雰囲気で自然乾燥	
粉碎条件	1.18~2.36mm	

#### 2.1.2 浸漬試験方法

表-2.3、表-2.4に示した条件で、ポリ容器を用いてバッチ試験を実施した。作業はグローブボックス中でおこない、雰囲気ガスに高純度アルゴン（99.998%以上）を使用した。液交換をおこなうことで積算の液固比を変化させた。表-2.5に試験ケースを示す。

表-2.3 有機混和剤浸出試験条件

硬化体試料粒径	1.18~2.36mm
硬化体試料量	10g
温度	20℃
浸漬水	脱炭酸処理したイオン交換水
分析を実施する積算の液固比	2, 5, 10, 50, 100
浸漬水交換間隔	1週間毎

表-2.4 有機混和剤浸出試験での液交換量

バッチ	1	2	3	4 以降
液固比	2	3	5	10
積算の液固比	2	5	10	20, 30, 40, …

表-2.5 有機混和剤浸出試験 試験ケース

試験ケース記号	セメント	混和剤/セメント比	積算の液固比
OPC-S2	OPC	1.0%	2
OPC-S5			5
OPC-S10			10
OPC-S50			50
OPC-S100			100
OPC-B2		0%	2
OPC-B5			5
OPC-B10			10
OPC-B50			50
OPC-B100			100
OSF-S2	OSF	2.0%	2
OSF-S5			5
OSF-S10			10
OSF-S50			50
OSF-S100			100
OSF-B2		0%	2
OSF-B5			5
OSF-B10			10
OSF-B50			50
OSF-B100			100

### 2.1.3 評価項目

浸漬水を $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過した後、以下の測定を実施した。

#### (a) 全有機炭素量

浸漬水中の混和剤量を求めるために、全有機炭素（T O C）量を測定した。試料液相の炭酸化を防ぐためにHClで調製、希釀を行い、JIS K 0112「工業廃水試験方法」に準拠し、燃焼－非分散性赤外線ガス分析方法により測定した。測定されたT O C濃度から、実際に使用した有機混和剤の希釀液より得た検量線を使用して、混和剤濃度を求めた。

#### (b) 有機物の相対分子量分布

浸漬水中の有機物の相対分子量分布をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、G P C）により測定した。

## 2.2 試験結果

### (1) 全有機炭素量

表-2.6にT O C量測定結果と計算結果を示す。セメント製造時の粉碎助剤等混和剤以外からの有機物混入の影響を除去するために、プランク試料の値を差し引いたものが混和剤由来の有機物であるとみなしぴランク補正をおこなった後に、実際に使用した有機混和剤の希釀液より得た検量線を用いてT O C濃度から有機混和剤量を算出した。

O S Fでは混和剤添加量がO P Cの2倍であるにもかかわらず、浸漬液中のT O C濃度は低い結果となった。これは昨年度までの圧搾試験および溶出試験からの結果とも同様の傾向である。また、混和剤溶出率は液交換回数が増えるほど低くなり、少なくとも液固比50ではほぼ溶出しなくなった。

混和剤溶出率は、もっとも高い値を示した積算液固比2のケースでも、O P Cで3.9%、O S Fで1.0%と小さく、大部分の混和剤は固相に収着したままであることがわかった。

表-2.6 TOC 測定結果および計算結果

試験ケース		排出水量 (ml)	TOC濃度 (ppm)	ブランク補正した TOC濃度(ppm)	混和剤濃 度 (%)	混和剤溶 出率**(%)
混和剤 1%添加 OPC ペースト	OPC-S2	15.3	41.3	16.3	0.019	3.9
	OPC-S5	29.8	12.7	3.0	0.003	1.4
	OPC-S10	50.4	4.6	1.5	0.002	1.2
	OPC-S50	99.7	3.5	0.0	0.000	0.0
	OPC-S100	99.3	3.2	0.1	0.000	0.1
混和剤 無添加 OPC ペースト (ブランク)	OPC-B2	15.4	25.0			
	OPC-B5	30.1	9.7			
	OPC-B10	49.9	3.1			
	OPC-B50	99.9	3.5			
	OPC-B100	100.4	3.1			
混和剤 2%添加 OSF ペースト	OSF-S2	15.5	21.5	7.9	0.009	1.0
	OSF-S5	30.1	10.9	3.6	0.004	0.8
	OSF-S10	49.8	3.0	0.4	0.001	0.2
	OSF-S50	100.2	5.0	0.0	0.000	0.0
	OSF-S100	99.6	4.3	0.0	0.000	0.0
混和剤 無添加 OSF ペースト (ブランク)	OSF-B2	16.1	13.6			
	OSF-B5	28.7	7.3			
	OSF-B10	49.5	2.6			
	OSF-B50	99.7	5.0			
	OSF-B100	100.1	4.3			

※ 固体試料中に含まれていた混和剂量は、OPCが73.2mg、OSFが146.3mgであり、この値を100%とした。

## (2) 有機物の相対分子量分布

図-2.1に今回使用した有機混和剤稀釀液のGPCクロマトグラムを示す。また、ポリカルボン酸系有機混和剤の構造中では側鎖のポリエチレングリコール部分がGPCの保持時間に大きな影響を持つとされる。そこで、本測定系におけるポリエチレングリコール標準物質のGPC保持時間を参考として測定した。ポリエチレングリコールの分子量とGPC保持時間との関係を図-2.2に示す。図-2.2に見られる関係のとおり、GPCでは分子量の大きな分子ほど保持時間が短くなる。ただし、本試験においては有機混和剤および測定試料中の有機物の同定をしていないため、図-2.2の関係にそのまま当てはめて分子量を知ることは厳密にはできず、目安程度として考えるべきである。従って、GPCのクロマトグラムからはそのピーク位置の物質の分子量および含有量の相対的な大小のみを議論することとした。

有機混和剤の稀釀液のクロマトグラムでは、保持時間16分あたりに大きなピークが見られる。この大きなピークが混和剤主成分である高分子物質のものであると考えられる。このピーク以外にも保持時間20分以降にいくつかの小さなピークを確認することができるが、これらは主成分の高分子物質以外のもので、防腐剤や製造時の未反応物等のより分子量の小さな物質であると推定される。

GPC測定の結果、全てのケースにおいて混和剤本来の高分子に相当するピークを

見出すことはできなかった。本 GPC での混和剤主成分の検出下限は混和剤濃度で 0.01~0.02% であり、少なくともケース O P C - S 2 では T O C の主成分が混和剤由来の高分子であれば検出できたものと考えられる。図-2.3~図-2.6 に液固比 2 の各ケースの GPC クロマトグラムを示す。

一方、GPC 測定結果の中で、保持時間 20 分以降に本来の混和剤に見られなかったピークが認められる。これらはブランク試料にも同様に見られることから、混和剤由来の物質だけではないことがわかる。GPC では有機物以外にも、カルシウム等の金属イオンも保持時間 20 分以降にピークとして現れることが知られている。特に、OPC に比べて低アルカリ性である OSF で小さくなるピークもあり、このピークはアルカリ性を与える金属イオンのものである可能性が高い。いずれにしても、これらセメント由来のピークの影響で保持時間 20 分以降の部分について、混和剤由来の有機物の議論をすることが困難である。

ここで、試料液中の特にカルシウムイオンの低減を目的とし、液固比 2 の水準につき炭酸化させた試料を調製し同様に GPC による測定を実施した。その結果を図-2.7 ~ 図-2.10 に示す。いずれの水準においても消滅もしくは低減したピークがあり、混和剤を添加したケースとブランクとの比較が容易になった。それぞれ炭酸化させた OPC - S 2 と OPC - B 2 (ブランク) とを比較すると、保持時間 25 分程度にピーク有無の差異が確認された。このことは、OSF についても同様の結果が認められた。これが混和剤由来の有機物であるとすると、混和剤主成分の高分子化合物に比べて低分子の物質のみが溶出したこととなる。

### 2.3 考察

TOC 量測定結果で、OSF からの混和剤添加量が OPC より低い結果となったことは、OSF に含まれるフライアッシュ中の未燃カーボンや微細なシリカフュームの影響による緻密な水和組織への混和剤吸着により説明することができる。

一方、GPC のクロマトグラムからは、ブランク試料との差異が混和剤由来の有機物によるものであるとすれば、分子量のより小さい物質が主体であることが明らかとなった。溶出した混和剤由来の有機物には検出限度内で高分子物質は含まれておらず、このことは混和剤中の低分子物質のみが選択的に溶出したか、あるいは高分子物質が分解されたものと解釈することができる。一般に、有機混和剤では分子量の大きなものほど吸着能が高いといわれており、このことを支持する結果となった。

溶出試験で溶出してこない大部分の混和剤が、セメント水和物がさらに溶解劣化する液固比のもっと大きな領域でどういった形態で放出されるかについての評価は、今回の評価手法では検出感度の点から不可能である。しかしながら、今後の解明が期待される問題である。

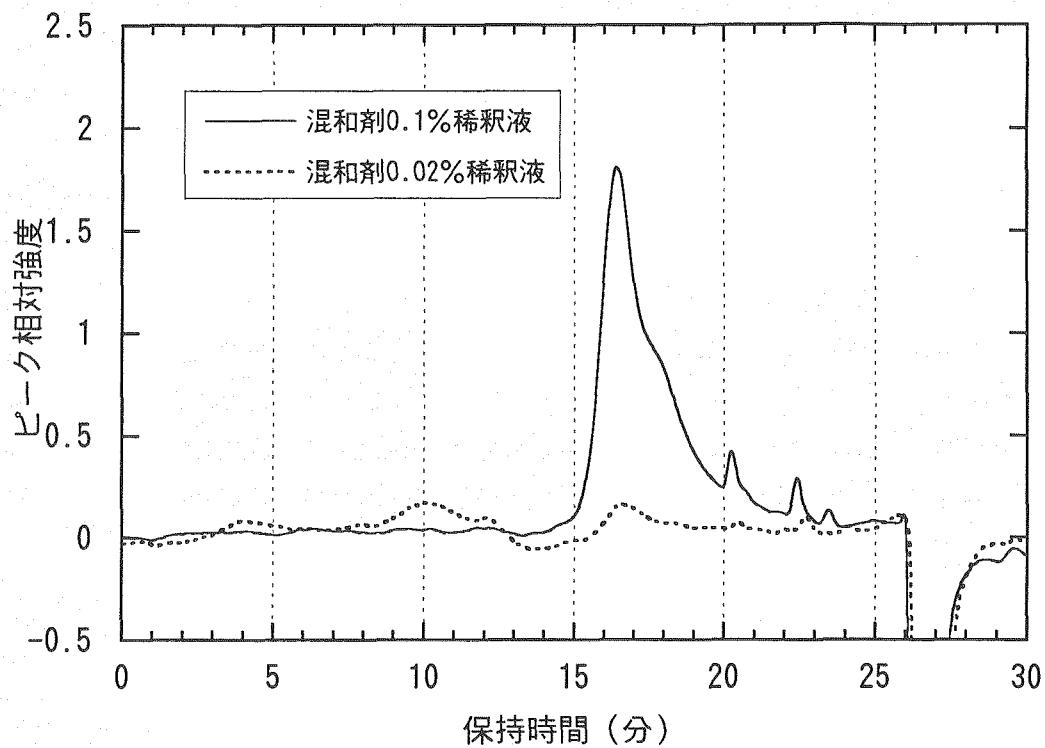


図2.1 GPCによる混和剤稀釀液のクロマトグラム

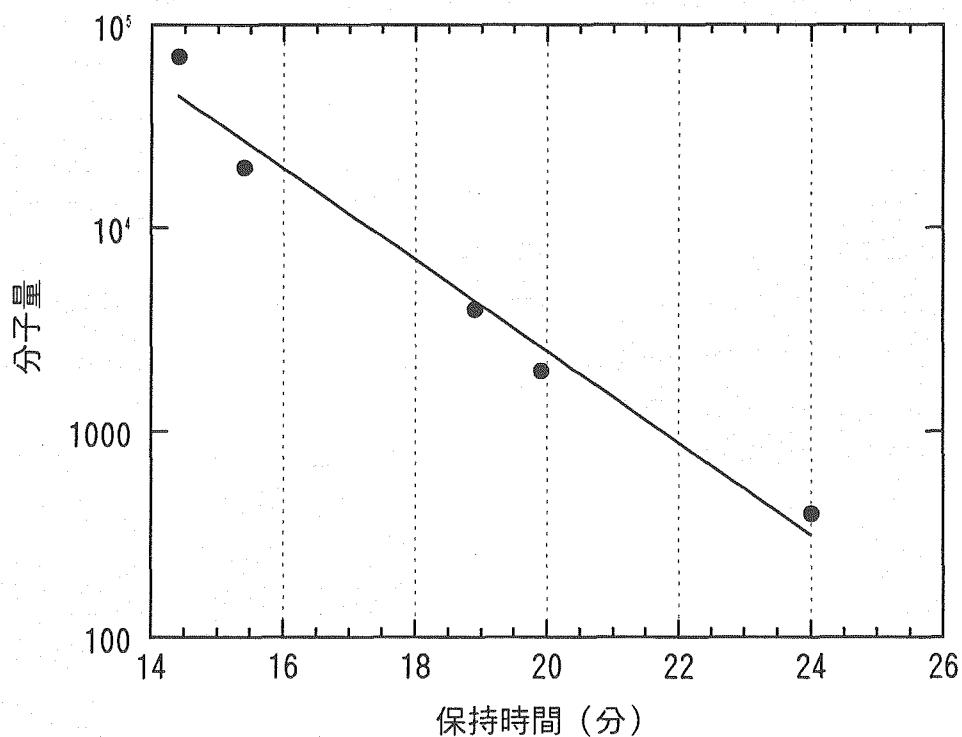


図2.2 ポリエチレングリコール標準物質の分子量とGPC保持時間との関係

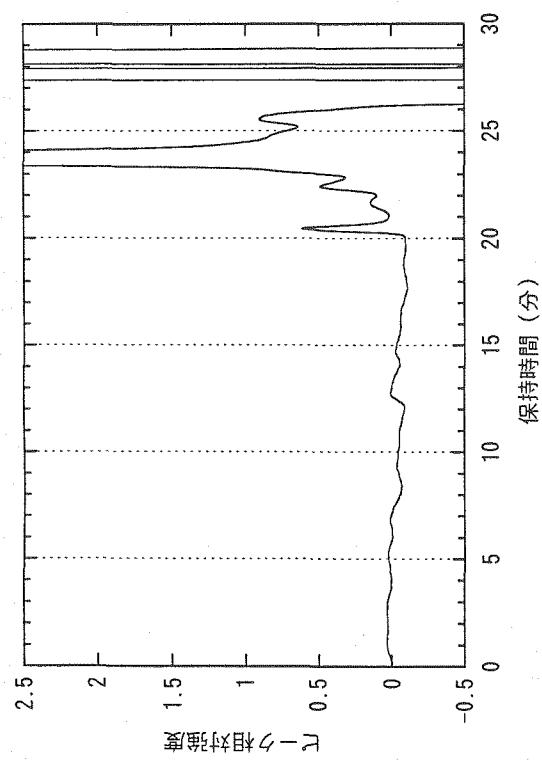


図2.3 ケースOPC-S2のGPCクロマトグラム

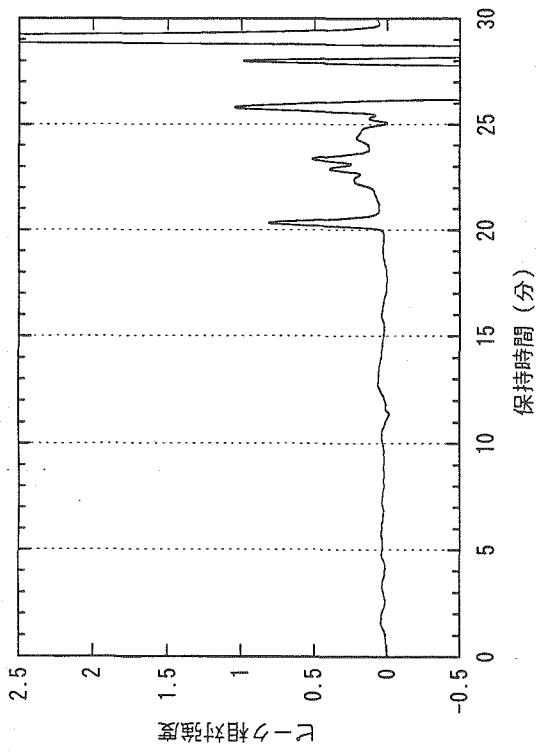


図2.5 ケースOSF-S2のGPCクロマトグラム

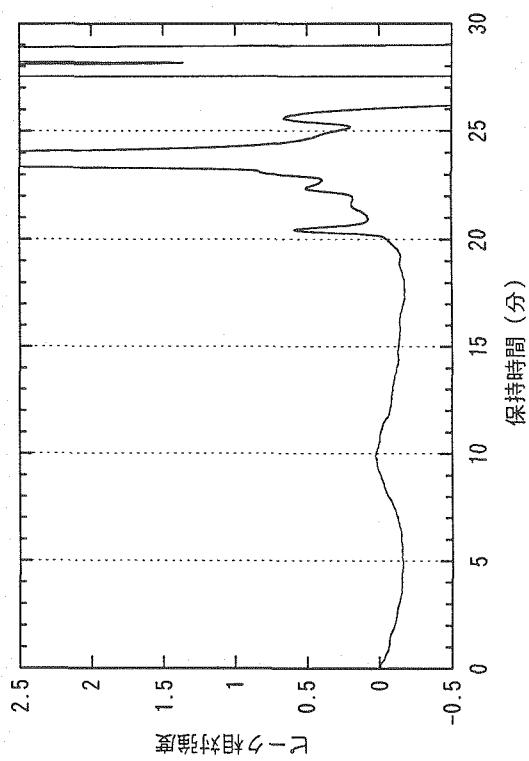


図2.4 ケースOPC-B2のGPCクロマトグラム

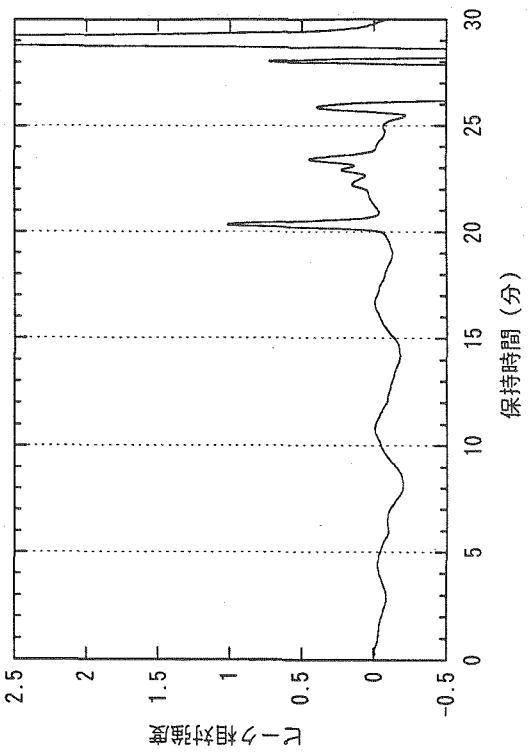


図2.6 ケースOSF-B2のGPCクロマトグラム

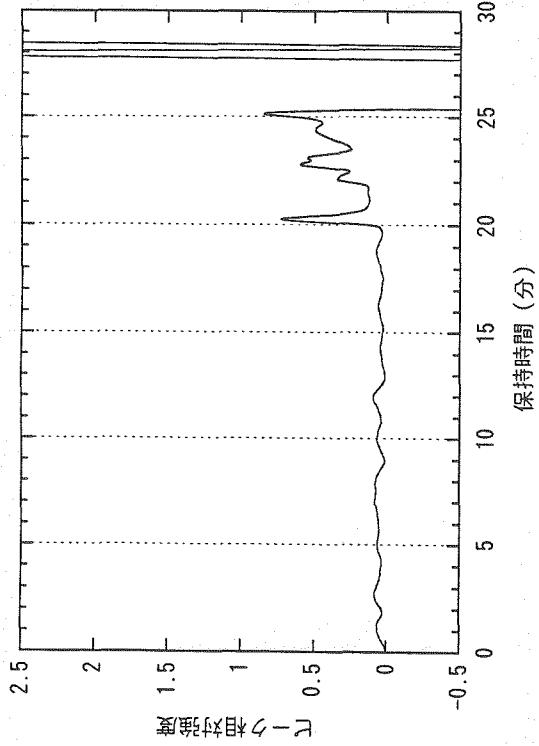


図2.7 炭酸化させたケースSOPC-S2のGPCクロマトグラム

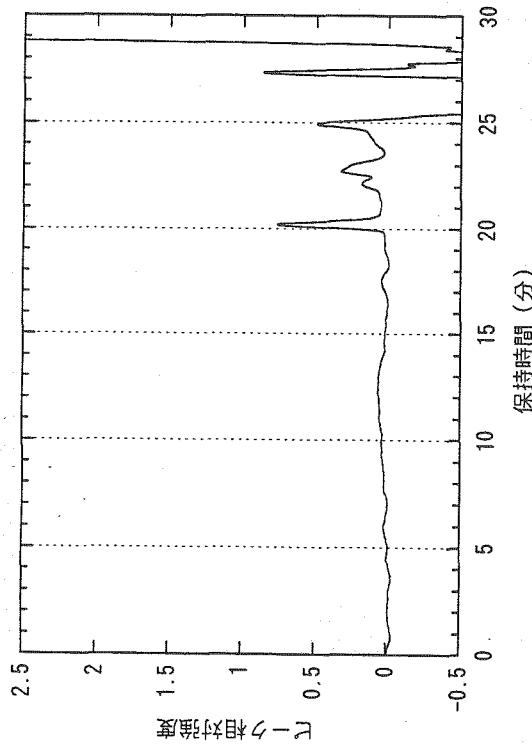


図2.9 炭酸化させたケースOSF-S2のGPCクロマトグラム

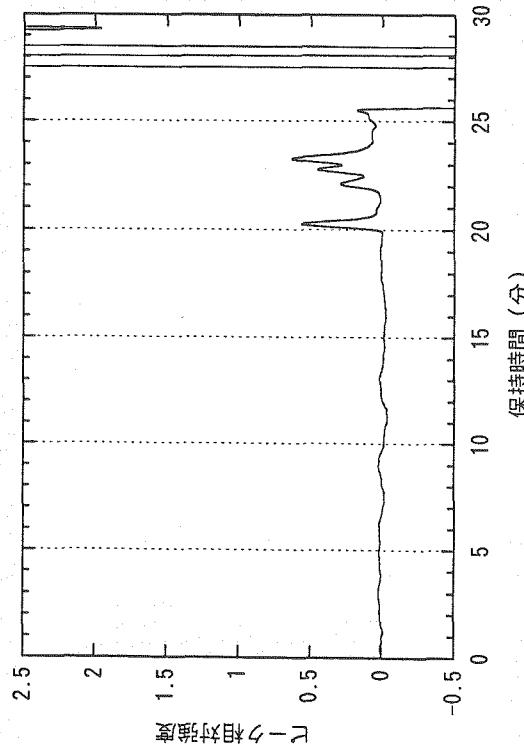


図2.8 炭酸化させたケースOPC-B2のGPCクロマトグラム

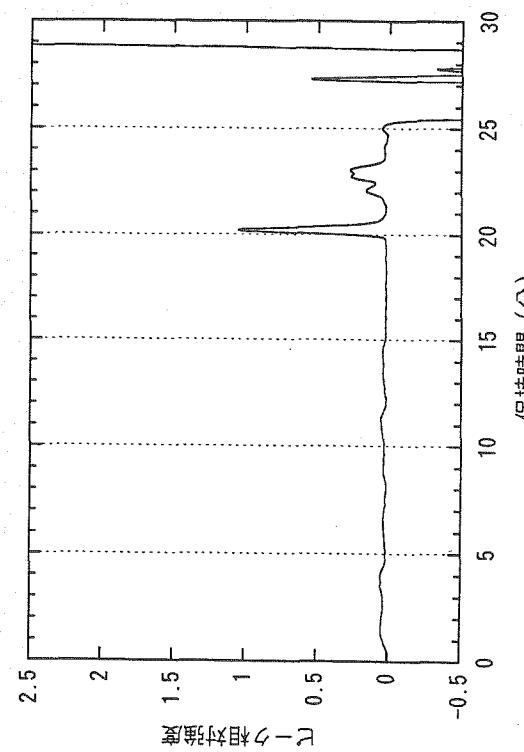


図2.10 炭酸化させたケースOSF-B2のGPCクロマトグラム

### 3 硝酸塩がセメント水和物の変質に与える影響

T R U 廃棄物には硝酸塩が含まれているものがある。本試験では、硝酸塩がコンクリートの変質に与える影響について実験的に調査することを目的として試験を実施した。

#### 3.1 硝酸塩濃度が変遷する系での試験

ここでは、セメントの変質劣化を模擬したバッチ式の浸漬試験を実施した。処分施設で想定される環境での、硝酸塩がセメント水和物に与える影響を検討した。

##### 3.1.1 試験方法

###### (1) 使用材料

###### (a) セメント水和物

OPCとイオン交換水を水セメント比0.5で混練し、20℃で380日間封緘養生した。養生後、0.090～0.250mmに調整し、真空乾燥したものをセメント水和物出発試料とした。

###### (b) 硝酸ナトリウム

関東化学社製試薬特級、純度99.0%以上、粉体。

###### (c) 鉄

還元鉄。関東化学社製試薬特級、純度99.0%以上、粉体。

###### (d) 浸漬水

アルゴンガスバーリングにより脱炭酸処理したイオン交換水。

###### (2) バッチ試験方法

上記の各材料をポリ密閉容器に入れ、表-3.1に示す条件でバッチ試験を実施した。表-3.2に示す要領で1週間毎に浸漬水の一部を新しい水と交換し、硝酸塩濃度を徐々に下げるのこととした。浸漬および炭酸化が懸念される試料調製工程についてはアルゴン雰囲気のグローブボックス中で行った。表-3.3には試験ケースをまとめた。

表-3.1 バッチ試験条件

水以外の使用材料（重量比）	セメント水和物 1.0 硝酸ナトリウム 1.2, 0 鉄 0.37
温度	20℃
浸漬水	脱炭酸処理したイオン交換水
浸漬水交換間隔	1週間毎（1バッチ目のみ4週間）
分析を実施する積算浸漬水量	1.5, 100, 500, 1000

表-3.2 バッチ試験での液交換量

バッチ	1	2	3 以降
前バッチ浸漬水の残量(対水和物比)	—	1.5	10
イオン交換水追加量(対水和物比)	1.5	98.5	100
液固比	1.5	100	110
積算の液固比	1.5	100	200,300,400,...

表-3.3 バッチ試験 試験ケース

ケース	積算の液固比*	温度(℃)	使用材料(g)
N1.5	1.5	20	セメント水和物 9.0 硝酸ナトリウム 10.8 鉄 3.3 (ケースN1.5のみ、この3倍量)
N100	100		
N500	500		
N1000	1000		
B1.5	1.5		セメント水和物 9.0 鉄 3.3 (ケースB1.5のみ、この3倍量)
B100	100		
B500	500		
B1000	1000		

\* 初期状態のセメント水和物の重量を固相重量とする。

### (3) 評価項目

所定期間浸漬した試料の液相及びセメント水和物を遠心分離器を用いて分離した後、それぞれ以下の測定を実施した。

#### ① 液相の評価

##### (a) pH、Eh測定

pHおよびEhを測定した。pHはガラス電極により測定した。また、白金電極により酸化還元電位を測定し、Ehに変換した。

##### (b) 化学組成分析

液相は0.45μmのメンブランフィルターでろ過、希釈しICP（誘導結合プラズマ発光分光度計）及びイオンクロマトグラフィックアナライザにより分析を実施した。

#### ② 固相の評価

セメント水和物試料はメタノール浸漬により自由水を脱水した後、7日間真空乾燥して測定に供した。

##### (a) 化学組成分析

ig.loss（強熱減量）、insol（不溶残分）、及びCaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O濃度をJIS R 5202に基づいて測定した。

N濃度は、固相試料を塩酸により溶解した後、イオンクロマトグラフィックアナ

ライザによって $\text{NO}_3^-$ 濃度を定量しN濃度を算出した。

(b) 粉末X線回折測定

メノウ乳鉢により微粉碎し、粉末X線回折法により試料中の結晶相の同定を行った。

(c) 熱分析

熱分析による、質量変化、熱量により水和物の同定および定量を実施した。

(d) 表面形態観察

SEM(走査電子顕微鏡)により表面の形態観察を行った。

### 3.1.2 試験結果

#### (1) 液相の分析結果

表-3.4に液相の分析結果一覧を示す。

表-3.4 バッチ試験での液相分析結果

ケース	初期 浸漬水	積算の 液固比	pH	Eh (mV)	Ca		Si		Al		Fe	
					(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)
N1.5	硝酸	1.5	12.68	161.8	4.75	138.4	0.04	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N100		100	12.18	238.8	7.00	279.2	0.18	5.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N500		500	11.98	244.8	3.79	151.8	0.00	0.1	0.01	0.4	N.D.	N.D.
N1000		共存	11.71	252.6	2.04	81.7	0.04	1.2	0.04	1.1	N.D.	N.D.
B1.5	イオン 交換水	1.5	12.76	176.8	6.78	271.7	0.06	1.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B100		100	12.16	224.9	4.37	175.1	0.02	0.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B500		500	11.90	244.9	3.07	123.2	0.01	0.2	0.01	0.3	N.D.	N.D.
B1000		1000	11.77	241.3	2.05	82.1	0.05	1.3	0.04	1.0	N.D.	N.D.

ケース	初期 浸漬水	積算の 液固比	Na		$\text{NO}_3^-$		$\text{NO}_2^-$		$\text{NH}_4^+$		$\text{SO}_4^{2-}$	
			(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)
N1.5	硝酸	1.5	9.31E+03	1.56E+05	9.03E+03	4.07E+05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19.7	1379
N100		100	152.5	3507	143.0	8868	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.14	13.5
N500		500	0.02	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	1.9
N1000		共存	0.05	1.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	1.8
B1.5	イオン 交換水	1.5	38.0	874	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.08	7.7
B100		100	0.84	19.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.9
B500		500	0.05	1.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	1.6
B1000		1000	0.01	0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	2.2

- ・ ケースN1.5の液相比重は 1.37g/ml として計算した(実測値)
- ・ イオンクロマトグラフィーによるケースN1.5の $\text{NH}_4^+$ ピークは $\text{Na}^+$ との明確な分離は困難であったが、ピーク形状からN.D.と判断した

### (a) pH、Eh測定結果

pHは硝酸ナトリウムの有無にかかわらず液固比が1.5のケース(N1.5、B1.5)では12.6以上の高い値を示し、ブランクであるケースB1.5の方が少し高い値を示した。ところが、液固比が100以降のケースではpHは小さくなり、液固比500以降ではいずれの水準でもpH12を下まわった。水酸化カルシウムが十分に残存していると考えられる液固比100の両ケースにおいても水酸化カルシウムの飽和溶液のpHより小さい12.2程度であったことから、1週間の液交換間隔では十分に平衡に達していなかったものと考えられる。

Ehは液固比が1.5の両ケースで200mVを下まわったものの、他のいずれのケースにおいても200mV以上の値となった。

### (b) 化学組成分析結果

Ca濃度は、液固比1.5の時点ではケースN1.5がケースB1.5より低い値となった。液交換を継続していくと、硝酸ナトリウム共存系では、液固比100で一旦Ca濃度が上昇し、液固比500、1000と低下を続けた。これに対してイオン交換水だけの系は試験期間中、単調にCa濃度は下がり続けた。比較的早い時期からCa濃度が下がるのは、pHが示す様に完全に平衡に達していなかった可能性が高い。

SiとCa濃度は、硝酸ナトリウム共存系では液固比100の時に大きな値を示している。それ以外には、傾向がつかみにくかった。Al濃度は、硝酸ナトリウムの有無に関係なく液固比100までは検出できなかったものの、液固比500以降には増加する傾向が見られた。Feは液相中では検出限界以下であった。

NaとNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンは、当然ながら、硝酸ナトリウム共存系では初期には多量に存在し、液交換とともに急速に減少していった。イオン交換水だけの系においても、液固比1.5では、液固比が小さいためにセメント由来のNaが800ppm以上の高濃度で存在していた。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンとNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンは硝酸ナトリウム共存系においても見出すことはできなかった。ただし、ケースN1.5中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンは、多量のNa<sup>+</sup>イオンの影響のためにイオンクロマトグラフィーでの高精度での測定は困難であった。

ケースN1.5ではケースB1.5より2桁以上多い1000ppm以上の高濃度のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンを含有していた。これは、固相中のSO<sub>3</sub>がNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンにより置換されてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンとして液相中へ溶出したために起こった現象であると考えられる。その後の液交換によりSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンは減少し、イオン交換水だけの系との差は小さくなつた。

## (2) 固相の分析結果

### (a) 化学組成

表-3.5に固相の化学分析結果一覧を示す。

強熱減量(ig.loss)は、硝酸ナトリウムが共存する系と共存しない系とで、全ての液

固比において似た値を示し、液固比の増大とともにわずかに増加する傾向があった。

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の各成分も、硝酸ナトリウムの有無に関係なく同様の挙動を示し、液交換とともに増加していった。これは、相対的に溶出量が少なかったことによるためであると考えられる。

表-3.5 パッチ試験での固相分析結果

ケース	浸漬水	積算の液固比	分析項目(%)								
			igloss <sup>*1</sup>	insol.	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	
出発試料	—	—	24.83	0.37	49.58	15.39	3.74	2.19	1.74	0.27	N.D.
N1.5		1.5	25.83	0.25	48.50	15.35	3.81	2.50	1.50	0.63	0.74
N100	硝酸ナトリウム	100	25.02	0.47	47.70	16.58	4.10	2.62	1.70	0.05	0.33
N500		500	24.09	0.32	43.58	19.96	4.94	3.15	1.83	0.02	0.02
N1000	共存	1000	23.72	0.40	40.55	22.37	5.34	3.65	1.84	0.03	0.01
B1.5	イオン交換水	1.5	25.03	0.19	49.58	15.84	3.87	2.25	1.64	0.04	N.D.
B100		100	24.79	0.38	48.38	16.42	3.85	2.79	1.70	0.02	N.D.
B500		500	24.04	0.56	43.38	19.61	4.96	3.31	1.94	0.03	N.D.
B1000		1000	23.63	0.19	40.32	22.55	5.41	3.61	1.98	0.02	N.D.

\*1 iglossは1000°Cで測定。

CaO量は固液比の増加とともに減少しており、硝酸ナトリウム共存系およびイオン交換水だけの系共にほぼ同じ値であった。

SO<sub>3</sub>量は硝酸ナトリウム共存系およびイオン交換水だけの系共に、少し増加する傾向がみられる。SO<sub>3</sub>量は各液固比で硝酸ナトリウム共存系がわずかに多い値となっており、このことは初期の液相中に多量のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンが溶出したことと調和的である。

Na<sub>2</sub>OはケースN1.5のみ出発試料の2倍以上の含有量であったが、溶解し易いために他の全てのケースでは0.1%以下の微量しか含まれていなかった。

Nは初期状態の硝酸ナトリウム共存系で0.74%含有されていたものの、液交換によって溶出し易く、急速に減少していくことが明らかとなった。尚、出発試料、イオン交換水だけの系は共にNは検出されなかった。

### (b) 粉末X線回折測定結果

粉末X線回折法によって水和物生成物の同定を行った結果を表-3.6に示す。

出発試料には水酸化カルシウム、C-S-H相、AFm相が明瞭に確認された。AFt相のピークはごく小さなものであった。AFm相はSO<sub>3</sub>を含むモノサルフェート水和物(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)ではなく、炭酸塩型のモノカーボネート水和物(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O)であった。炭酸カルシウムは、第1ピークがC-S-Hと重なり判定が難しいが、第2および第3ピークは明瞭には見られなかった。一般に、OPC水和物中の少量の炭酸カルシウムを粉末X線回折で検出するのは困難である。

液交換をおこなっていくと、硝酸ナトリウムの有無に関係なく水酸化カルシウムの強度が小さくなしていくことが確認できた。液固比500で水酸化カルシウムのピークはかなり小さなものとなり、液固比1000でほぼ完全に消滅した。

硝酸ナトリウム共存系のAFm相は、液交換前であるケースN1.5で硝酸イオンが置換した $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot10\text{H}_2\text{O}$ 相のピークが新たに出現し、炭酸塩型AFm相のピークは小さなものとなった。液固比100のケースN100では、硝酸塩型と炭酸塩型の両方が共存するものの、ケースN1.5より炭酸塩型が再び大きくなつた。ケースN500とN1000では、硝酸塩型のピークが無くなり、炭酸塩型のみとなつた。一方、イオン交換水だけの系では、AFm相は終始炭酸塩型であった。また、硝酸ナトリウム共存系、イオン交換水だけの系とともに、エトリンガイトのピークは認められなかつた。

C-S-H相と考えられるピークは、全ての水準で見られた。炭酸カルシウムは第1ピークが水酸化カルシウムと重なるため、出発試料と同様に、存在を確認することが困難であった。

表-3.6 粉末X線回折測定による水和生成物同定結果（バッチ試験）

試験 ケース	初期 浸漬水	積算の 液固比	C-S-H	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaCO}_3$	AFt	Mc	Mn
出発試料	—	—	○	○	×	○	○	×
N1.5	硝酸 ナトリウム 共存	1.5	○	○	×	×	○	○
N100		100	○	○	×	×	○	○
N500		500	○	○	×	×	○	×
N1000		1000	○	×	×	×	○	×
B1.5	イオン 交換水	1.5	○	○	×	×	○	×
B100		100	○	○	×	×	○	×
B500		500	○	○	×	×	○	×
B1000		1000	○	×	×	×	○	×

○：X線回折ピークが明瞭に確認できたもの

×：X線回折ピークが確認できなかつたもの

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 水酸化カルシウム portlandite

$\text{CaCO}_3$  : 炭酸カルシウム calcite

AFt : ettringite ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ ) で代表される固溶体相

Mc :  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot12\text{H}_2\text{O}$ 組成のAFm相

Mn :  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot10\text{H}_2\text{O}$ 組成のAFm相

### (c) 熱分析結果

T G / D T A 及び D S C により水和物生成物の同定を行つた結果を表-3.7 に示す。

T G / D T A では硝酸ナトリウムの有無に関係なく、液固比 1.5 の試料には出発試料と同程度である 20% 程度の水酸化カルシウムが含まれていたが、液交換により含有量が減少し、液固比 1000 ではいずれも検出することができなかつた。しかしながら

ら、理論的には、O P C 水和物では液固比 200 以下程度で水酸化カルシウムが消滅するため、今回の液交換間隔では固液が十分に平衡に到達していなかったことも予想される。

炭酸カルシウムは出発試料を含め全てのケースで確認された。炭酸カルシウムは出発試料にも含まれていたが、浸漬中に炭酸化し生成したものが含まれているかどうかは不明である。炭酸カルシウム量は、今回の試験中で液固比が最大であるケース N1000 と B1000 で最も少なくなり、初期浸漬水の硝酸ナトリウムの有無には関係が無かった。

D S C により AFm 相の定量をおこなったところ、X R D 測定でも明らかとなつたことであるが、硝酸塩型 AFm 相は硝酸ナトリウム共存系の浸漬初期にのみ見られた。ケース N100 では再び炭酸塩型が増加して硝酸塩型は減少した。ケース N500、N1000 では硝酸塩型は検出されず、AFm 相は全て炭酸塩型であった。イオン交換水だけの系では、AFm 相は全ての液固比において炭酸塩型であった。また、両ケースとも炭酸塩型 AFm 相は液固比 500 から 1000 の間に半分以下に減少していた。

アルミナゲルは全てのケースで確認することができなかつた。

表-3.7 熱分析による水和生成物定量結果 (wt%) (バッチ試験)

試験 ケース	初期 浸漬水	積算の 液固比	T G / D T A			D S C		
			Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	結合水	Mc	Mn	AH
出発試料	—	—	19.1	1.3	11.5	5.5	N.D.	N.D.
N1.5	硝酸 ナトリウム 共存	1.5	20.0	2.9	11.0	0.4	6.3	N.D.
N100		100	14.9	2.6	12.3	4.0	1.8	N.D.
N500		500	4.4	2.0	14.4	7.0	N.D.	N.D.
N1000		1000	N.D.	1.1	14.1	3.1	N.D.	N.D.
B1.5	イオン 交換水	1.5	18.9	2.2	11.7	6.0	N.D.	N.D.
B100		100	15.7	2.4	12.2	6.0	N.D.	N.D.
B500		500	3.1	2.5	14.5	7.0	N.D.	N.D.
B1000		1000	N.D.	1.2	14.5	2.7	N.D.	N.D.

N.D. : 検出下限値以下

Ca(OH)<sub>2</sub> : 水酸化カルシウム portlandite

CaCO<sub>3</sub> : 炭酸カルシウム calcite

Mc : 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O 組成の AFm 相

Mn : 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O 組成の AFm 相

AH : アルミナゲル

#### (d) 表面形態観察結果

出発試料、ケース N100、ケース N1000、ケース B100 およびケース B1000 の表面 S E M 写真を写真-3.1~3.5 にそれぞれ示す。

出発試料中に普遍的に観察される水和生成物は、塊状の C-S-H と層状の水酸化カルシウム結晶であった。

硝酸ナトリウム共存系では、六角板状の AFm 相と思われる結晶と塊状の C-S-H が多く観察された。XRD および DSC の結果からは、AFm 相は硝酸塩型と炭酸塩型が確認されたが、SEM による形態観察での区別は困難であった。また、ケース N1.5、N100 では水酸化カルシウムと思われる層状の結晶が見られた。

イオン交換水だけの系では、ケース B1.5、B100 で塊状の C-S-H、針状のエトリンガイト結晶、層状の水酸化カルシウム結晶が多く確認された。ケース B500、B1000 では水酸化カルシウム結晶は確認されなかったが、C-S-H とエトリンガイトはケース B1.5、B100 と同様に見られた。エトリンガイトは XRD ではピークが見られなかつたことから、ごく表面だけに存在している可能性が高い。

硝酸ナトリウム共存系とイオン交換水だけの系とを比較すると、アルミネート相である AFm 相とエトリンガイトに差異がみられたが、水酸化カルシウムや C-S-H の形態には大きな違いは認められなかった。

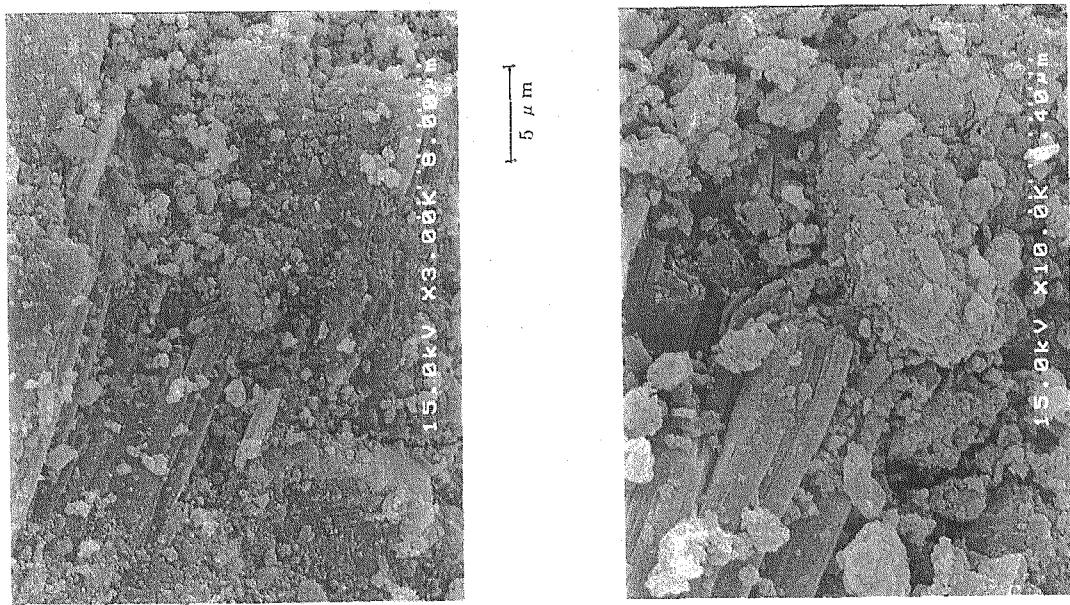


写真 3.1 バッチ試験出発試料の表面 SEM 写真

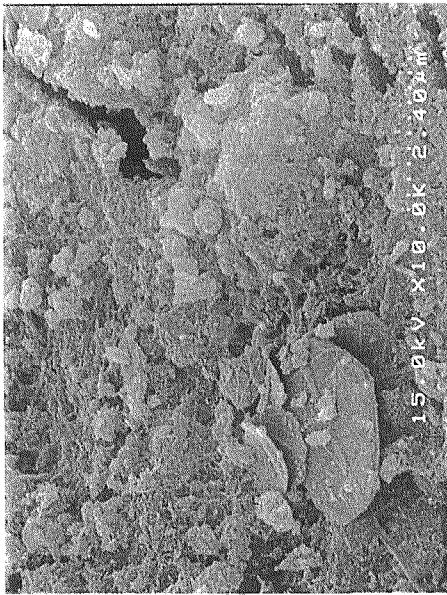
5  $\mu$  m2  $\mu$  m

写真 3.3 ケース N1000 の表面 SEM 写真

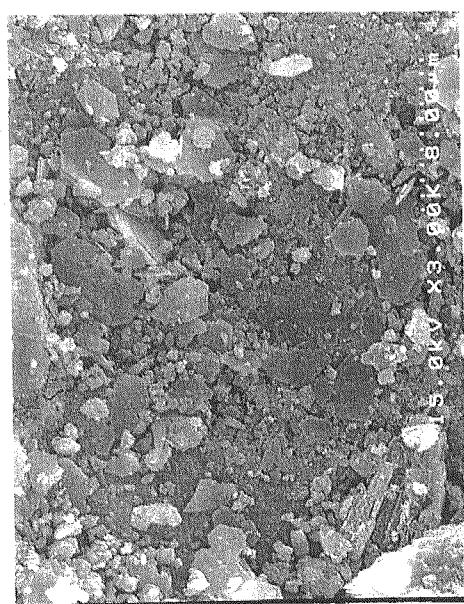
5  $\mu$  m

写真 3.2 ケース N100 の表面 SEM 写真

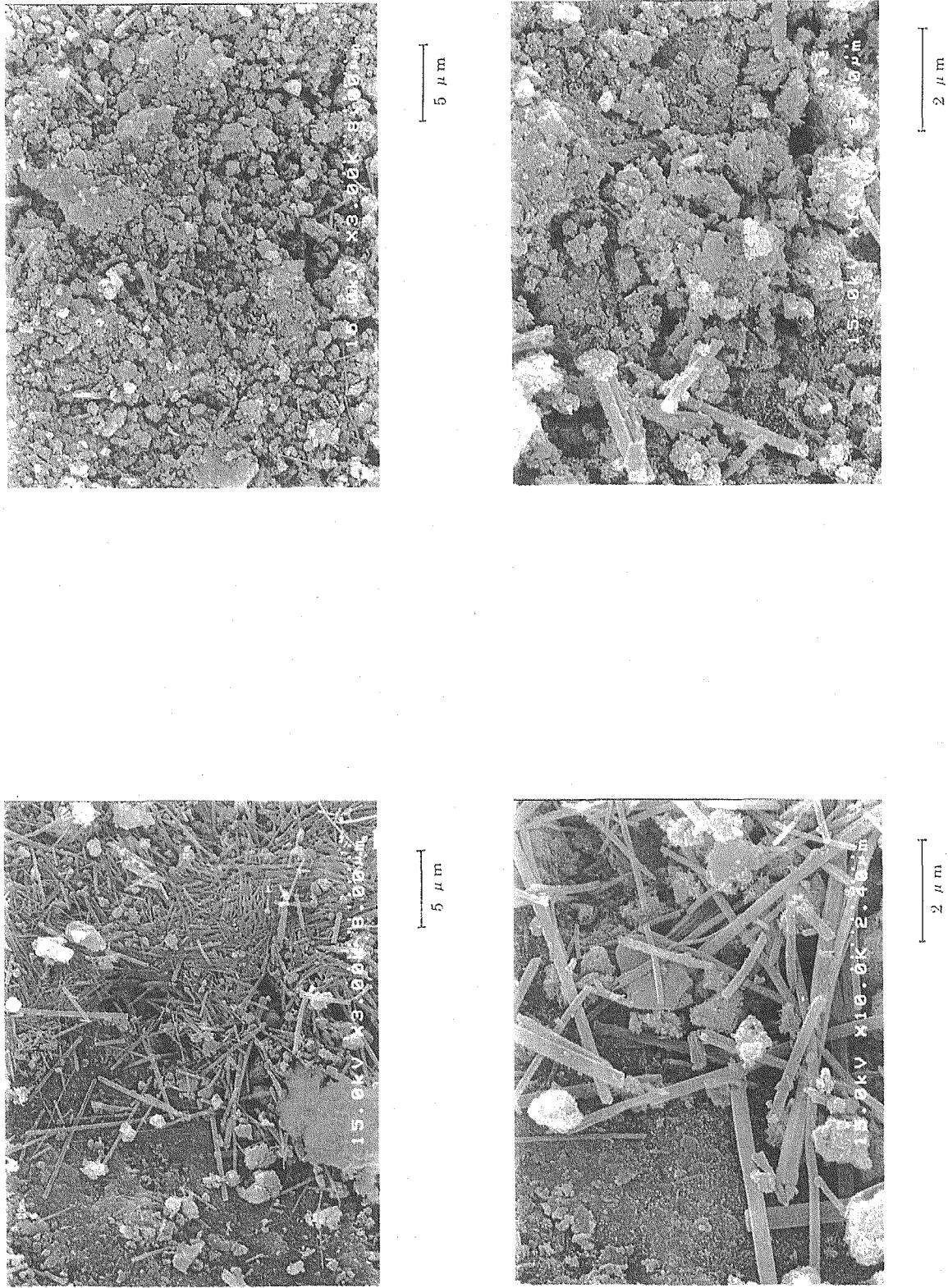


写真 3.4 ケース B100 の表面SEM写真  
写真 3.5 ケース B1000 の表面SEM写真

### 3.1.3 考察

#### (1) 固液間のNの分配

液相と固相の N 分析結果から、下記の式を用いて分配係数の算出を試みた。計算結果を表-3.8 に示す。

$$K_d = \text{固相中の N 濃度} / \text{液相中の N 濃度}$$

表-3.8 バッチ試験での分配係数計算結果

試験 ケース	積算の 液固比	液相のN濃度* (ppm)	固相のN濃度 (%)	$K_d$
N1.5	1.5	$9.20 \times 10^4$	0.74	0.08
N100	100	$2.00 \times 10^3$	0.33	1.65
N500	500	N.D.	0.02	—
N1000	1000	N.D.	0.01	—

\* 液相の N 濃度は  $\text{NO}_3^-$  イオン濃度から換算した

$K_d$  値は 28 日間浸漬した初期状態で 0.08 となった。その後の液交換により、固相の N 濃度が大きく低下した程度以上に液相中の N は急速に低下し、N100 では  $K_d = 1.65$  という大きな値となった。液固比 500 以降では液相に N は検出できなかった。ただし、1 週間の液交換期間が固液の平衡到達に十分ではなかった可能性があり、液相の pH 等の試験結果からは平衡に達していなかったことが示唆された。従って、浸漬期間を長くすることにより、液固比の大きな領域においては固相の N 濃度はさらに小さくなる可能性が高い。

液交換により固相の N 濃度が大きく低下した原因の 1 つは、XRD や DSC による固相の解析結果から示されたように AFm 相が硝酸塩型から炭酸塩型に転移したことである。試験での炭酸イオンの起源は明らかではないものの、炭酸イオン共存下では硝酸イオン濃度がある程度以下であれば AFm 相中の  $\text{NO}_3^-$  根は  $\text{CO}_3^{2-}$  根に置換されることが明らかとなった。従って、実際の処分場を想定した場合、地下水中に炭酸イオンが含まれていればセメント系材料の N 収着能は小さいものであることが予想される。

#### (2) 液相中でのN存在形態の変化

イオンクロマトグラフィーによる液相中のイオン種解析の結果、 $\text{NO}_3^-$  イオン以外の窒素含有イオンは検出することができなかった。昨年度の予備調査の結果から  $\text{NH}_4^+$  イオンによりセメントの劣化が促進される懸念があったが、本試験方法では還元鉄といった還元性材料の共存下でも  $\text{NO}_2^-$  や  $\text{NO}_4^+$  イオンは生成しないという結果となった。ただし、液交換期間内に固液が平衡に到達していなかった可能性もあり、異なった試験方法

では還元雰囲気となることも考えられる。

### (3) 硝酸塩が水和物へ与える影響の検討及びN収着相の特定

固相の解析の結果、硝酸ナトリウム共存系とイオン交換水だけの系の間で明らかに変化が見られた固相は AFm 相であった。しかしながら、その後の液交換により AFm 相は再び炭酸塩型のみへと変化し、量論的に N を含む鉱物相は消滅した。液固比が大きくなると、化学組成と鉱物組成の両方において硝酸ナトリウム共存系とイオン交換水だけの系の両ケース間の固相に差異は見出せない。また、液相組成にも長期的には大きな差異が無いことから、両ケースで同様の溶解が起こっているものと判断される。

N 収着相については、(1)項でも述べたが、系に炭酸イオンが含まれていれば固相の N 収着能は小さいものであることが予想される。

今回、OPC 硬化体の物理的性質に大きな役割を与えていると考えられる C-S-H は、SEM 観察の結果では大きな変化は見られなかった。また、液相および固相の分析の結果からも、例えばカルシウムの選択的な溶解といった水和物の劣化促進を示唆する現象は認められなかった。

## 3.2 長期浸漬試験

昨年度実施した閉じた系で高濃度の硝酸塩がセメント水和物へ与える影響を検討する試験と同様の内容のものを、昨年度仕込んだ試料を用いて長期浸漬期間における評価を実施した。

### 3.2.1 試験方法

#### (1) 使用材料

本試験では、処分施設の構成物を想定し、以下の材料を使用した。

##### (a) セメント水和物

OPC とイオン交換水を水セメント比 0.5 で混練し、20°C で 210 日間封緘養生した。養生後、0.090~0.250mm に調整し、真空乾燥したものをセメント水和物出発試料とした。

##### (b) 硝酸ナトリウム

関東化学社製試薬特級、純度 99.0% 以上、粉体。

##### (c) アスファルト

核燃料サイクル開発機構より支給頂いたブローンアスファルト。0.5g 以下程度の粒状（平均約 0.3g）に調製して使用した。昨年度試験と同じものである。

##### (d) 鉄

0.5 × 0.5 × 25mm の繊維形状の炭素鋼。コンクリート補強用鉄繊維（サンゴ社製テス#5525W）を使用した。昨年度試験と同じものである。

##### (e) 浸漬水

アルゴンガスバーリングにより脱炭酸処理したイオン交換水。

## (2) 浸漬試験方法

表-3.9に昨年度実施分も含めた試験ケースを示す。上記の各材料を表-3.9の条件でポリ密閉容器に入れ、1年間静置した。浸漬、及び炭酸化が懸念される試料調製工程についてはグローブボックス中で行い、雰囲気ガスに高純度アルゴン（99.998%以上）を使用した。

表-3.9 浸漬試験 試験ケース

ケース	浸漬期間 (日)	温度 (°C)	使用材料 (g)	
1	7	20	水 45.0	
2	28		セメント水和物 30.0	
3	56		硝酸ナトリウム 36.0	
4	91		アスファルト 36.0	
4B			鉄 11.1	
N1Y	364			
5	7		水 45.0	
6	28		セメント水和物 30.0	
7	56		アスファルト 36.0	
8	91		鉄 11.1	
B1Y	364			

- ・ケースN1Y、B1Yが今年度実施分。他のケースは全て昨年度分である。
- ・ケース4B、N1Y、B1Yのみ浸漬後固相試料の調製をメタノールでおこなった。他のケースは全てアセトンでおこなった。

## (3) 評価項目

1年間浸漬した試料の液相及びセメント水和物を遠心分離器を用いて分離した後、以下の測定を実施した。

### ① 液相の評価

#### (a) pH、Eh測定

3.1.1項と同じ。

#### (b) 化学組成分析

3.1.1項と同じ。ただし、ICPによる分析ではK濃度測定を追加。

#### (c) 全有機炭素量の測定

全有機炭素(TOC)量の測定を、JIS K 0112「工業廃水試験方法」に準拠し、燃焼-非分散性赤外線ガス分析方法により実施した。試料は0.45 μmのメンブランフィルターでろ過し、希釀及び塩酸による調製を行った。

### ② 固相の評価

セメント水和物試料はメタノール浸漬により自由水を脱水した後、7日間真空乾燥して測定に供した。

(a) 化学組成分析

3.1.1項と同じ。ただし、R 5202に基づく分析ではK<sub>2</sub>O濃度測定を追加。

(b) 粉末X線回折測定

3.1.1項と同じ。

(c) 熱分析

3.1.1項と同じ。

(d) 表面形態観察

3.1.1項と同じ。

### 3.2.2 試験結果

#### (1) 液相の分析結果

表-3.10に昨年度実施分も含めた液相の分析結果一覧を示す。

(a) pH、Eh測定結果

1年間浸漬したケースN1YおよびB1Yでは、昨年度実施した浸漬91日までのものより若干pHが高く、それぞれ12.86と12.99であった。Ehは、ケースN1YおよびB1Yとも150mV程度であり、昨年度実施したケースの320～340mV程度より小さな値となり長期間の浸漬で低下することが明らかとなった。硝酸ナトリウムの有無による差は小さかった。

(b) 化学組成分析結果

昨年度同様、ICPによる分析では、硝酸ナトリウム共存系試料は希釈率を高くせざるを得ず、含有量の小さいSi, Al, Feの定量ができなかった。また、イオンクロマトグラフィーによるイオン濃度分析では、高濃度のNa<sup>+</sup>イオンの影響で、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの測定については定性的な判断しかできなかった。

Ca濃度は、ケースN1Yはイオン交換水だけの系であるケースB1Yよりも低く、昨年と同じ傾向であった。硝酸ナトリウムによりカルシウムが選択的に溶脱されるということは、長期的にも液相組成からは認められなかった。

Na量が、ケースN1Yで非常に高かったのは当然であるが、ケースB1Yにおいても液固比が小さいためにセメント由来のNaおよびKが高濃度で存在していた。このことが、液相中のCa濃度を水酸化カルシウム飽和溶解度より低く抑えていることの原因であると考えられる。NaおよびKの濃度はいずれも昨年度のケースと差異は無かった。

窒素を含むイオンは、硝酸ナトリウム共存系であるケースN1Yで高濃度のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンが検出された以外、検出されなかった。ケースN1Yの液相試料中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン濃度は非常に高濃度であるために、セメント水和物固相への吸着による減少を検討できる許容範囲を超えており、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンの挙動は固相の解析から判断すべきである

と考えられる。また、 $\text{NO}_2^-$ と  $\text{NH}_4^+$ イオンは検出されずアスファルトや金属鉄による $\text{NO}_3^-$ イオンの還元は昨年度同様に確認されなかった。

$\text{SO}_4^{2-}$ イオンは、昨年度と同様に、ケースB1Yでは10ppm以下であったのに対して、ケースN1Yでは1200ppm以上の高濃度の $\text{SO}_4^{2-}$ イオンを含有していた。このことは、固相中の $\text{SO}_3$ が $\text{NO}_3^-$ イオンにより置換されて $\text{SO}_4^{2-}$ イオンとして液相中へ溶出したために起こった現象であると考えられる。

表3.10 浸漬試験での液相分析結果

ケース	浸漬水	浸漬期間 (日)	pH	Eh (mV)	Ca (mmol/l)	Si (mmol/l)	Al (mmol/l)	Fe (mmol/l)	Na (mmol/l)
1		7	12.59	320.1	3.8	112.5	—	—	—
2	硝酸	28	12.63	321.0	2.9	86.2	—	—	—
3	ナトリウム	56	12.62	324.5	2.5	74.8	—	—	—
4	共存	91	12.72	317.1	2.2	64.7	—	—	—
4B			12.74	325.1	2.1	63.6	—	—	—
N1Y		364	12.86	151.9	1.7	51.3	—	—	—
5		7	12.81	322.5	7.7	309.8	0.04	1.2	0.01
6	イオン	28	12.83	328.2	7.3	293.8	0.04	1.1	0.02
7	交換水	56	12.82	335.5	7.3	291.6	0.02	0.6	0.02
8		91	12.86	327.2	6.9	275.1	0.04	1.0	0.02
B1Y		364	12.99	155.7	6.1	242.6	0.03	0.8	0.01

ケース	浸漬水	浸漬期間 (日)	K (mmol/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mmol/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mmol/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	TOC (ppm)
1		7	34.5	1000	7.02E+03	3.22E+05	N.D.	N.D.
2	硝酸	28	34.7	1004	7.05E+03	3.24E+05	N.D.	N.D.
3	ナトリウム	56	35.5	1027	7.06E+03	3.24E+05	N.D.	N.D.
4	共存	91	35.7	1033	7.00E+03	3.21E+05	N.D.	N.D.
4B			35.5	1029	7.02E+03	3.22E+05	N.D.	N.D.
N1Y		364	35.9	1040	6.87E+03	3.16E+05	N.D.	N.D.
5		7	43.5	1699	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6	イオン	28	43.5	1702	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7	交換水	56	44.5	1738	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
8		91	44.3	1734	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B1Y		364	44.0	1720	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

・ケースN1Y, B1Yが今まで実施分。他のケースは全て昨年度分の結果である。  
 ・ケース1~4, B,N1Yの液相比量は 1.35g/m<sup>3</sup>として計算した(測定値)  
 ・イオンクロマトライ-|によるケース1~4のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>ピークはNa<sup>+</sup>との明確な分離は困難であったが、ピーク形状からN.D.と判断した  
 ICPではケース1~4,B,N1Yは高希釈率溶液でしか測定できなかつたため、Si, Al, Feは検出できなかつた

(c) 全有機炭素量測定結果

全有機炭素（TOC）濃度は、今年度実施したケースN1Y、B1Y共に、昨年度の91日までの測定値より1桁多い値であった。このことは、アスファルトから溶脱した有機物によるものであると考えられる。このアスファルトの溶解劣化が前述のEhの低下を招いたのかもしれない。TOC量の増加は、硝酸ナトリウム共存系よりもイオン交換水だけの系において大きかった。

(2) 固相の分析結果

(a) 化学組成

表-3.11に昨年度実施分と併せて固相の化学組成分析結果を示す。

硝酸ナトリウム共存系であるケースN1Yと昨年度のケース4B（浸漬91日）との間で、含有量に有意の差が認められたのはNa<sub>2</sub>OとNであり、Na<sub>2</sub>OとNは増加していた。CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の主要成分はケース4Bだけでなくイオン交換水だけの系であるケースB1Yとも比較しても大きな差異は無かった。SO<sub>3</sub>量は出発試料やケースB1Yよりやや少なくなっているが、液相中へ溶出したために起こったためであると解釈することができる。

イオン交換水だけの系であるケースB1Yは、Na<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>O量以外は出発試料水和物や昨年度のケースと大きな組成の差は無かった。Na<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oの量は昨年度のケースよりも大きく減少していたが、アスファルトの劣化と関係があるのかもしれない。

表-3.11 浸漬試験での固相分析結果

ケース	浸漬水	浸漬期間 (日)	分析項目(%)									
			ig.loss <sup>*1</sup>	insol.	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	N
出発試料	—	—	24.1	<0.1	50.0	15.9	3.9	2.3	1.5	0.28	0.31	ND
1	硝酸 ナトリウム 共存	7	33.7	0.1	38.0	12.2	2.9	1.7	0.9	8.11	0.05	3.39
2		28	34.6	0.1	37.3	11.9	2.8	1.7	0.9	8.64	0.05	3.73
3		56	34.0	<0.1	37.9	12.2	3.0	1.8	1.0	8.31	0.06	3.30
4		91	34.7	0.1	37.5	12.1	3.2	1.7	1.0	8.59	0.06	3.38
4B <sup>*2</sup>			26.0	0.1	48.5	15.7	4.0	2.3	1.3	0.72	0.03	0.63
N1Y <sup>*2,3</sup>		364	26.4	0.1	46.3	15.3	3.7	2.1	1.3	1.33	0.07	1.12
5	イオン 交換水	7	25.5	0.2	49.3	15.7	3.8	2.2	1.4	0.16	0.15	ND
6		28	26.4	0.1	48.5	15.6	3.8	2.2	1.4	0.16	0.16	ND
7		56	26.0	<0.1	48.8	15.7	3.9	2.4	1.4	0.17	0.17	ND
8		91	27.1	0.1	48.0	15.5	4.0	2.2	1.4	0.18	0.17	ND
B1Y <sup>*2,3</sup>		364	24.7	0.1	49.4	16.0	3.8	2.2	1.5	0.03	0.03	ND

\*1 ig.lossは1000°Cで測定。

\*2 ケース4B、N1Y、B1Yのみメタノールで自由水を除去した。他はアセトンにより調製した。

他はアセトンにより調製したため、ケース1、2、3、4には析出したNaNO<sub>3</sub>が含まれる(データ斜字)。

\*3 ケースN1Y、B1Yが今年度実施分。他のケースは全て昨年度分の結果である。

(b) 粉末X線回折測定結果

粉末X線回折法によって水和物生成物の同定を行った結果を表-3.12に昨年度実施分結果と併せて示す。

ケース N1Y の回折パターンは、基本的には昨年度のケース 4B (浸漬 91 日) と同じであり、水酸化カルシウム、C-S-H、硝酸塩型 AFm相のピークが確認された。出発試料で見られたエトリンガイトおよび炭酸塩型 AFm相のピークは見られなかった。硝酸塩型 AFm相の相対強度はケース 4B よりも大きくなり、ピーク形状はよりシャープなものとなった。

イオン交換水だけの系であるケース B1Y では、水酸化カルシウム、C-S-H、炭酸塩型 AFm相のピークが確認された。

ケース N1Y とケース B1Y の間での明確な差異は、AFm相が硝酸塩型であるか炭酸塩型であるかだけである。

表-3.12 粉末X線回折測定による水和生成物同定結果（浸漬試験）

試験 ケース	浸漬液	浸漬期間 (日)	C-S-H	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	AFt	Mc	Mn	NaNO <sub>3</sub>
出発試料	—	—	○	○	×	○	○	×	×
1	硝酸 ナトリウム 共存	7	※2	○	×	○	○	○	○
2		28	※2	○	×	○	○	○	○
3		56	※2	○	×	○	×	○	○
4		91	※2	○	×	×	○	○	○
4B <sup>*3</sup>			○	○	×	×	○	×	
N1Y <sup>*1,3</sup>		364	○	○	×	×	×	○	×
5	イオン 交換水	7	○	○	×	○	○	×	×
6		28	○	○	×	○	○	×	×
7		56	○	○	×	○	○	×	×
8		91	○	○	×	○	○	×	×
B1Y <sup>*1,3</sup>		364	○	○	×	×	○	×	×

○ : X線回折ピークが明瞭に確認できたもの

× : X線回折ピークが確認できなかったもの

Ca(OH)<sub>2</sub> : 水酸化カルシウム portlandite

CaCO<sub>3</sub> : 炭酸カルシウム calcite

AFt : ettringite ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ ) で代表される固溶体相

Mc :  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot12\text{H}_2\text{O}$  組成の AFm 相

Mn :  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot10\text{H}_2\text{O}$  組成の AFm 相

NaNO<sub>3</sub> : 硝酸ナトリウム

※1 ケースN1Y、B1Yが今年度実施分。他のケースは全て昨年度分である。

※2 ケース 1~4 の C-S-H は NaNO<sub>3</sub> のピークと重なり判定ができなかった。

※3 ケース4B、N1Y、B1Yのみ浸漬後固相試料の調製をメタノールでおこなった。他のケースは全てアセトンでおこなった。

(c) 熱分析結果

T G / D T A 及び D S C により水和物生成物の同定を行った結果を昨年度実施分と共に表-3.13 に示す。

T G / D T A による測定では、ケース N1Y、B1Y ともに水酸化カルシウムが 21% 程度含まれていることが確認された。

炭酸カルシウムは、ケース N1Y、B1Y ともに含まれていることが T G / D T A の測定結果より明らかとなった。ケース N1Y でより多くの炭酸カルシウムが存在していたが、炭酸塩型 AFm 相が硝酸塩型に転移する際に液相へ放出されたと考えられる  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンから生成したものなのかもしれない。また、出発試料を含め昨年度実施したケースについても再度データ処理を試みたところ、表-3.13 のとおり炭酸カルシウムの存在を確認することができた。

表-3.13 熱分析による水和生成物定量結果 (wt%) (浸漬試験)

試験 ケース	浸漬水	浸漬期間 (日)	T G / D T A			D S C			
			$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaCO}_3$	結合水	Mc	Mn	AH	$\text{NaNO}_3$
出発試料	—	—	18.0	1.5	10.9	4.1	N.D.	N.D.	N.D.
1	硝酸 ナトリウム 共存	7	10.8 <sup>※2</sup>	※3	8.5	※3	3.9	N.D.	26.9
2		28	10.0 <sup>※2</sup>	※3	8.4	※3	4.2	N.D.	30.1
3		56	12.4 <sup>※2</sup>	※3	8.9	※3	4.0	N.D.	28.0
4		91	14.5 <sup>※2</sup>	※3	8.5	※3	4.2	N.D.	28.0
4B <sup>※4</sup>			23.1	1.4	9.8	N.D.	5.6	N.D.	N.D.
N1Y <sup>※1,4</sup>		364	21.2	2.0	11.0	N.D.	9.8	N.D.	N.D.
5	イオン 交換水	7	18.8	1.3	12.7	4.2	N.D.	N.D.	N.D.
6		28	18.8	1.9	12.8	4.1	N.D.	N.D.	N.D.
7		56	19.5	1.4	12.7	5.1	N.D.	N.D.	N.D.
8		91	20.6	1.2	12.0	4.6	N.D.	N.D.	N.D.
B1Y <sup>※1,4</sup>		364	21.6	1.3	12.1	6.0	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : 検出下限値以下

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 水酸化カルシウム portlandite

$\text{CaCO}_3$  : 炭酸カルシウム calcite

Mc :  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  組成の AFm 相

Mn :  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  組成の AFm 相

AH : アルミナゲル

$\text{NaNO}_3$  : 硝酸ナトリウム

※1 ケース N1Y、B1Y が今年度実施分。他のケースは全て昨年度分である。

※2 ケース 1~4 の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は  $\text{NaNO}_3$  の影響があるために参考値である。

※3 ケース 1~4 の  $\text{CaCO}_3$  と Mc は  $\text{NaNO}_3$  の影響のため測定不能である。

※4 ケース 4B、N1Y、B1Y のみ浸漬後固相試料の調製をメタノールでおこなった。他のケースは全てアセトンでおこなった。

※5 斜字 (ケース 1~4) は液相から析出した  $\text{NaNO}_3$  を含むデータである。

DSCによるAFm相の定量の結果、ケースN1Yには硝酸塩型のみが、またケースB1Yには炭酸塩型のみが見られた。いずれも、昨年度の浸漬91日間までのケースよりも多くなっているが、特にケースN1Y中の硝酸塩型AFm相より大きく増加していた。

アルミナゲルは両ケースともに検出されなかった。

#### (d) 表面形態観察結果

出発試料、ケースN1YおよびケースB1Yの表面SEM写真を写真3.6～3.8にそれぞれ示す。

出発試料中に普遍的に観察される水和生成物は、塊状のC-S-Hと層状の水酸化カルシウム結晶である。

ケースN1Yには、C-S-Hと水酸化カルシウムの他に、六角板状のAFm相と考えられる結晶が特徴的に観察された。これは、XRDや熱分析結果から硝酸塩型のAFm相であるものと判断される。この六角板状結晶は、昨年度の浸漬91日までのケースと比較すると、より大きく成長している様であった。

ケースB1Yには、昨年度のイオン交換水だけの系と同様に、C-S-H、エトリンガイトおよび水酸化カルシウムが観察された。

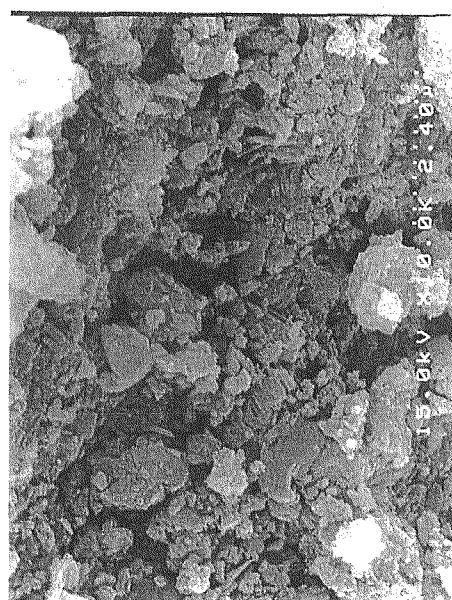
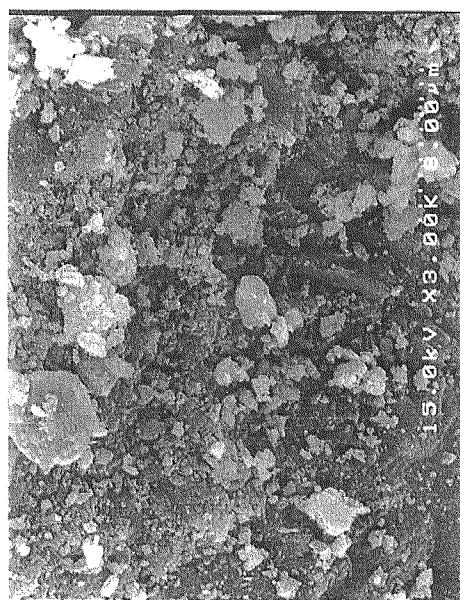
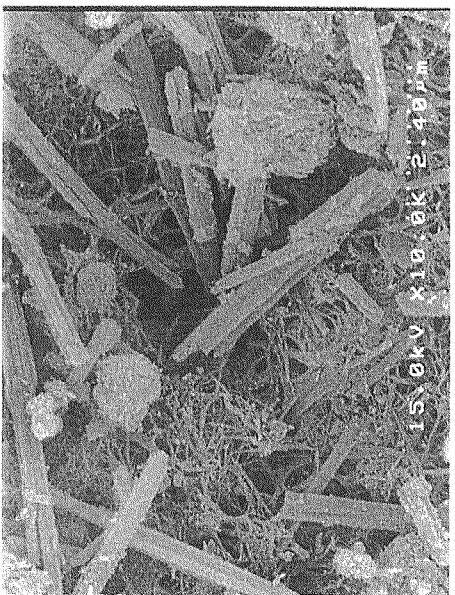


写真3.6 浸漬試験出発試料の表面SEM写真

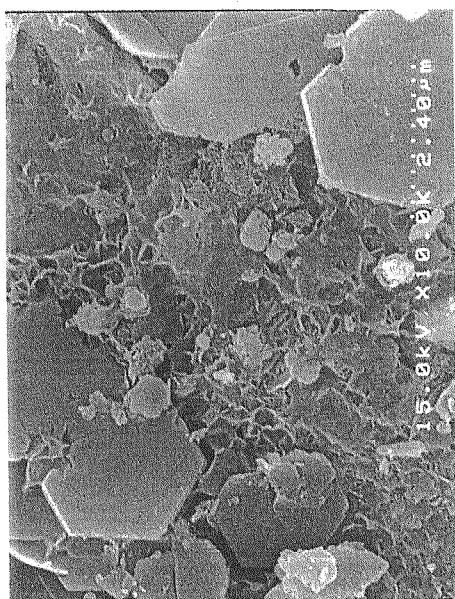
写真 3.8 ケース B1Y の表面SEM写真



2  $\mu$ m

2  $\mu$ m

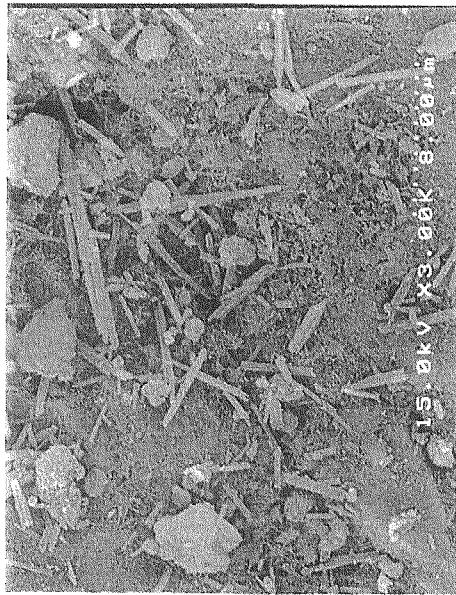
写真 3.7 ケース N1Y の表面SEM写真



2  $\mu$ m

5  $\mu$ m

5  $\mu$ m



### 3.2.3 考察

#### (1) 固液間のNの分配

3.1.3 項と同様の要領で、硝酸ナトリウム共存系のケースにつき分配係数の算出をおこなった。結果を表-3.14 に示す。

浸漬期間が 91 日から 364 日の間に、固相中の N 濃度の上昇に伴って、K d 値は上昇した。

表-3.14 浸漬試験での分配係数計算結果

試験 ケース	浸漬期間 (日)	液相のN濃度 <sup>*</sup> (ppm)	固相のN濃度 (%)	K d
4B	91	$7,28 \times 10^4$	0.63	0.09
N1Y	364	$7,13 \times 10^4$	1.12	0.16

※ ・ケース 4B は昨年度実施分

・液相の N 濃度は  $\text{NO}_3^-$  イオン濃度から換算した

#### (2) 液相中でのN存在形態の変化

昨年度の結果と同様、液相中のイオン種解析の結果、 $\text{NO}_3^-$  イオン以外の窒素含有イオンは検出することができなかった。ただし、長期浸漬により液相の E h が低下することが今回の結果から確認され、さらに長期的にはアスファルトや金属鉄といった還元性材料の影響で  $\text{NO}_2^-$  や  $\text{NO}_4^+$  イオンが生成する可能性は否定できない。

さらに長期での挙動、アスファルトや鉄の試料形態が及ぼす影響といった検討も今後は必要なのかもしれない。

#### (3) 硝酸塩が水和物へ与える影響の検討及びN収着相の特定

上記の様に、浸漬期間が長くなることにより固相中の N 濃度の上昇に伴って K d 値が上昇することが明らかとなった。N を含む固相としては硝酸塩型 AFm 相が挙げられるが、実際、固相中の N 濃度は、硝酸塩型 AFm 相含有量から計算される N 量よりも多い。固相への N の収着のメカニズムは興味のあるところではあるが、今回の固相の解析結果からは硝酸塩型 AFm 相以外の N 収着相をつきとめることはできなかった。

昨年度と同様、今回の評価手法による限り、セメント水和物に硝酸塩が特に悪影響を与えるといった結果は認められなかった。

## 4 低アルカリ性セメント実用化に向けた課題の整理

### 4.1 低アルカリセメントの概要

本研究では、平成 7 年度よりベントナイトや岩石の高アルカリ環境下での変質対策として、セメントの低アルカリ化の研究とその実用化に取り組んできた。本研究と同じ目的で研究開発された低アルカリ性セメントとして、次の 3 つのものが報告されている。

- ①高フライアッシュ・シリカフューム含有セメント（本研究で開発したもの、以下 HSF C と称す。）
- ②低発熱高性能コンクリート（カナダ A E C L が開発したもの、以下 L H H P C 称す）
- ③アーウィン含有クリンカー石膏スラグ系低アルカリ性セメント（電中研－ OTEC が開発したもの、HASC と称す）

#### 4.1.1 H S F C

平成 7 年度からこれまで、ポルトランドセメント（普通または早強）にポゾラン材料（シリカフュームおよびフライアッシュ）を多量に混入してセメントの間隙水を低アルカリ化する方法を用いて、低アルカリ性セメントの研究を行ってきた。ここでは、その成果を要約した。

表-4.1.1 検討した低アルカリセメント

CEMENT No.	Sort of Cement(%)			Sort of Additives(%)		
	OPC	HPC	SRPC	SF	FA	BFS
OPC	100					
OS40	60			40		
HSF		30		20	50	
OSF	40			20	40	
SRPC			100			
OB30	70					30
OF90	10				90	

#### (1) 間隙水の低アルカリ性について

本研究では、低アルカリ性セメントとして次の 4 種類のセメントについて検討した。

##### ①シリカフューム高含有セメント

最も粒径が小さく反応はやいポゾランであるシリカフュームを添加して間隙水の pH を早く低下させるタイプ。OS40 と略称する。

##### ②普通ポルトランドセメント (OPC) にシリカフューム・フライアッシュの 2 種類のポゾランを加えた、混合三成分セメント

シリカフュームを多量に添加すると施工性が極端に悪くなることを改良するために、シリカフュームの使用量を全体の 20% とし、フライアッシュを更に加えて低アルカリ化をはかったもの。OSF と略称する。

##### ③早強セメント (HPC) にシリカフューム・フライアッシュを加えた混合三成分セメント

上記 OSF と考えかたは同一で、ポルトランドセメントの種類を普通から早強にかけて早強性を増すことを期待するとともに、ポゾランの添加率を多くしたもの。HSF と略称する。

#### ④フライアッシュ高含有セメント

施工性に悪い影響を与えないフライアッシュを90%程度高含有させることによって、施工性を犠牲にすることなく低アルカリ性を目指したもの。OF90と略記する。

#### ⑤比較の意味で耐硫酸塩セメント

(SRPC) および高炉スラグを30%混入した高炉セメント(OB30)を検討に加えた

各セメントのセメントポゾランの割合を表-4.1.1に示す。

また、地下水の流入および流出による長期的なセメント間隙水の変化を予測するために、リーチング試験を実施した。本研究の目的でもある間隙水のpHを測定する試験は、均一に水和した水セメント比150%のセメントペーストを用いて、完全に水和したことを見認めた後、固液比1:40の条件で蒸留水に浸漬するリーチング試験法とした。試験方法は、セメント水和物からの蒸留水への溶出が、平衡に達したことを確認した後、蒸留水を交換してpHの変化を測定するとともに、固相の変化についても調査した。

この試験結果から、一般に使用されているセメント(OPC、SRPC、OB30)のpHは、12.5~13.0程度のかなり高いアルカリの領域にあることが分かった。またシリカフューム高含有セメント(OS40)とフライアッシュ高含有セメント(OF90)のpHは、11.5~12.0の範囲であり、フライアッシュを加えた三成分系セメント(OSF、HSF)については、10.5~11.0のpHを示すことがわかった。

次に間隙水の変化と

水の交換回数の関係を図-4.1.1に示す。

Atkinsらは各種の水和物を単独で合成し、水中での溶解度とpHを求めている。

Jonesは、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O系において、

GreenbergとChangはCaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系の固相平衡および液相組成から間隙水のpHと固相の鉱物組

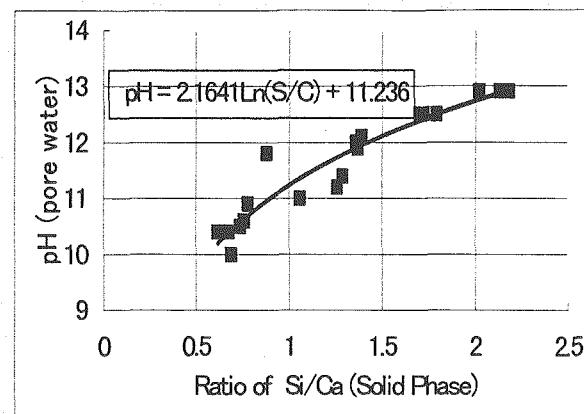


図-4.1.2 Ca/Si と pH の関係

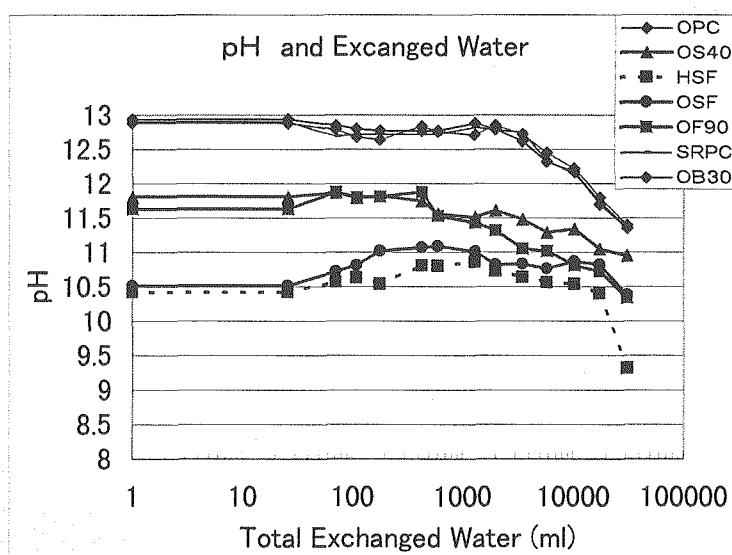


図-4.1.1 各セメントの間隙水の変化

成について言及し、セメント間隙水のpHは、著しく高いか低いかの場合を除いて、C-S-H中のCaO/SiO<sub>2</sub>モル比によって変化していると説明している。

この説が現在でも用いられており、セメント間隙水のアルカリ性を低下させるためには、水和生成物中のCaO/SiO<sub>2</sub>を小さくすれば良いことがわかっている。

上記3種類のセメントは、すべてこのCaO/SiO<sub>2</sub>を下げてセメントを低アルカリ化するという方法を採用している。本研究においては、普通ポルトランドセメントにシリカフュームを加えたセメントにおいて、シリカフュームの混合率を変化させて水和物固相のCaO/SiO<sub>2</sub>モル比を変化させた試料を用いて、固相と液相を同時に分析することによって、CaO/SiO<sub>2</sub>とpHの関係を求めた。その結果を図-4.1.2に示す。

## (2) セメントの物理試験結果

市販されているセメントの規格としてJISにその試験方法と規格値が定められている。ここでは、低アルカリ性セメントは、セメントそのものの規格がないために、実用上大きな問題がないことを確認する必要がある。その1つの目安となるのが、セメント製品に対して定められたJIS規格に適合するかどうかということである。ここでは、各種のセメントに対してJISに定められたセメントの試験を実施して比較した。その結果を表-4.1.2に示す。

表-4.1.2 セメントのJIS適合性比較試験結果

No.	Specific weight	Surface area (cm <sup>2</sup> /g)	Setting time			Stability	Flow (mm)	Hydration heat(J/g)		
			Water (%)	Start (h-m)	Finish (h-m)			Until 7days	Until 28days	Until 91days
OPC	3.17	3410	27.6	2-05	2-43	NP	246	327	369	424
OS40	3.20	8260	45.0	1.25	2-48	NP	165	256	297	330
HSF	2.46	5940	33.3	3-34	6-00	NP	214	176	267	305
OSF	2.54	5640	33.8	4-52	6-32	NP	211	230	286	321
SRPC	3.22	3380	26.8	3-25	4-39	NP	252	270	327	384
OB3	3.08	3690	28.0	2-12	3-14	NP	250	315	373	411
OF90	2.33	3380	27.4	24-05	47-19	NP	300	0	112	190

この結果、フライアッシュ高含有コンクリートは、凝結時間が異常に長く、また7日強度が発現しないなど、施工性および構造体強度発現性において構造体に使用するセメントとして適用が困難であることが分かった。また、OS40は、標準軟度のモルタルを得るために必要な水量がOPCに比較して1.6倍もあり、高性能AE減水剤を多量に添加したとしても、実用的には施工に必要なワーカビリティが確保できないと想定される。HSFとOSFは、凝結時間が遅れるものの、他の性能は一般に使用されているセメントと同等以上であり、適用が可能であると考えられる。

## (3) 高性能AE減水剤の使用

本研究の中では、低アルカリ性セメントとしてOSFおよびHSF有望であることが分かった。しかしこの2種類のセメントは、シリカフュームを20%含んでいる。シリカ

フュームは粒径が極めて小さくたばこの煙程度といわれており、コンクリートとして水を加えて混練したときに、多くの水を吸収し施工に必要な柔らかさが得られにくいという欠点を有している。しかしながら、現在土木工事において広く利用されている高性能AE減水剤と併用することによって、少ない水量で、粘性に富みかつ分離抵抗性に優れたきわめて施工に適したコンクリートになることが指摘されている。また、現在のコンクリート技術の動向として、作業員の熟練に頼らないで高品質を保証するコンクリートとして、締固め不要コンクリートが広く使用されるようになっている。

放射性廃棄物処分場に適用するコンクリートとして、作業員が近づけない状況もあることを想定して、ここでは高性能AE減水剤を使用した締固め不要コンクリートを想定してこのセメントの適用性について検討した。

#### (4) モルタルを用いた予備的な試験

セメントの施工性の良否を判断するために、高性能AE減水剤を使用することを前提として一定の柔らかさを得るために必要な高性能AE減水剤の使用量を求める実験を行った。砂セメント比を2.0としました水セメント比を45%としたモルタルを使用して、各種のセメントの施工性および強度について検討した。まず、施工性については、高性能AE減水剤を使用した締固め不要コンクリートの観点から、締固め不要コンクリートに必要なモルタルのフロー値250mmを得るために必要な高性能AE減水剤の量で評価した。その結果を表-4.1.3に示す。シリカフュームを高含有したOS40は所用のフローを得るためにセメントの3.5%の高性能AE減水剤を必要とした。高性能AE減水剤の使用上限は主として凝結遅延や強度の発現遅延などを防止する観点から、セメントの2.5%以下とされており、この基準からするとOS40では所定のフローが得られない。

表-4.1.3 締固め不要モルタルに必要な高性能AE減水剤量

Type of Cement	Weight of S.P. to cement
OPC	1.0%
OS4	3.5%
HSF	2.2%
OSF	2.0%
SRPC	0.7%
OB3	0.8%
OF9	0.5%

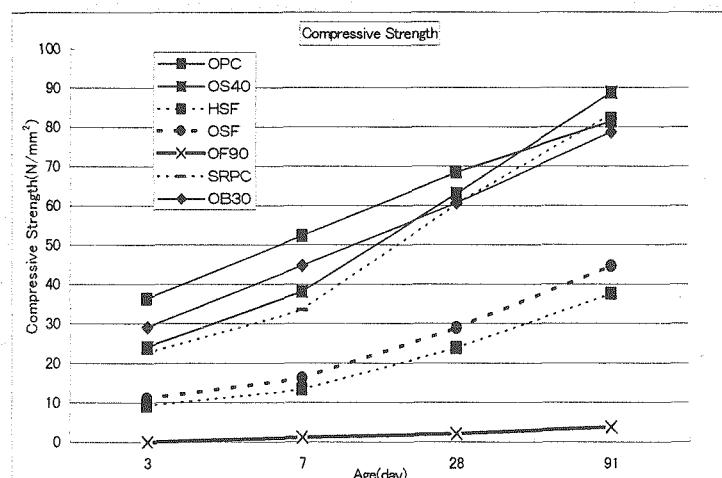


図-4.1.3 モルタルの圧縮強度

いことがわかった。

次に圧縮強度について検討した。モルタルにおける材齢 3,7,28,91 日の圧縮強度を図-4.1.3 に示す。三成分系の低アルカリ性セメントは、一般に使用されているセメントに比べ圧縮強度は小さい。しかし、圧縮強度の大きさを見ると 3 日で  $10\text{N/mm}^2$  であり、91 日では  $40\text{N/mm}^2$  に達している。したがって、三成分系低アルカリ性セメントは圧縮強度は低いものの、構造材として実用上十分な強度を発現できると判断できる。フライアッシュ高含有セメントでは、反応が遅いことに起因して、91 日でも  $10\text{N/mm}^2$  以下の強度しか発現しなかった。

モルタルあるいはペーストによる性能評価試験の結果、低アルカリ性、ワーカビリティ、圧縮強度をそれぞれ評価

して低アルカリ性セメントと  
していざれが優れているか評  
価した。その結果を表-4.1.4 に  
示す。

その結果、このセメントの中  
では、三成分系低アルカリ性セ  
メント HSF、OSF が構造物に  
適用可能な低アルカリ性セメ  
ントであると判断できる。

表-4.1.4 セメントの適用性評価

Type of Cement	Low alkaline	Workability	Strength
OPC	×	○	○
OS4	×	×	○
HSF	○	○	○
OSF	○	○	○
SRPC	×	○	○
OB3	×	○	○
OF9	×	○	×

#### (5) グラウト材としての適用性の検討

低アルカリ性セメントは粒形  
が丸く粒径が細かいシリカフュ  
ームやフライアッシュを多量に  
含んでいたために細かい隙間に  
容易に充填できることが期待さ  
れる。ここでは、かなり隙間の大  
きい空隙中を低アルカリ性セメ  
ントを使用したモルタルがど  
のように充填するかを実験し、かな  
り大きい隙間へのグラウト材と  
しての充填性について検討した。

実験方法として、図-4.1.4 に示す

ように最大粒径 20mm の粗骨材を充填した透明容器に、上から締固め不要モルタルを  
流し込みその充填性を目視確認するとともに、硬化後コアを採取して骨材との付着を  
考慮した圧縮強度を測定した。

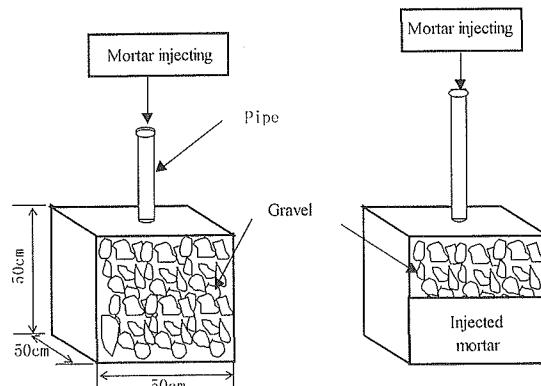


図-4.1.4 グラウト試験方法

使用したモルタルの配合を表-4.1.5 に示す。

本来締めかため不要モルタルは、ブリージングによる分離を考えて水セメント比を 30 から

40%に設定する。しかし予備的検討で十分な充填性が得られなかつたために、ここではグラウトの充填性を優先させて、水セメント比を 45%とした。この水セメント比では、高さの高いグラウトや高圧をかけたグラウトでは、分離が懸念されるが、充填性上これ以下は困難と思われる。また、40%以下でグラウトすれば高強度は得られるが、本実験から判断すると粗骨材の隙間を充填するには水セメント比 45%以上でないと不可能と思われる。グラウトを充填した供試体からコアを採取し、圧縮試験を実施した。コアーの状況を図-4.1.5 に圧縮試験結果を表-4.1.6 に示す。

今回の試験結果から、締固め不要モルタルは、最大粒径 20mm 程度のコンクリート用粗骨材の隙間を十分充填することが可能で、構造部材として十分な強度を発揮することがわかつた。

表-4.1.5 モルタルの配合

Type of cement	W/C (%)	Unit weight (kg/m <sup>3</sup> )				Flow (mm)
		W	C	S	AD(% to C)	
HSF	45	400	889	606	2.2	385
OSF	45	400	889	638	2.0	380

表-4.1.6 コアーの圧縮強度

Type of cement	Compressive strength at 28days(N/mm <sup>2</sup> )		
	Core specimen(concrete)		Injected mortar
	Upper part	Lower part	
HSF	18.1	19.0	26.4
OSF	19.2	21.0	37.7

#### (6) コンクリートの適用性

低アルカリ性セメントは、処分場において最も多く使用される形態は、コンクリートである。岩盤の支保工や内部充填材にはコンクリートとして使用されるであろう。ここでは、締固め不要コンクリートとして適用可能かどうかについて、鉄筋を有する U 字溝に分離することなく充填可能かどうかについて実験を行つた。

実験に用いたコンクリートの配合を表-4.1.7 に示す。

充填性を確認した U について概要を図-4.1.6 に示す。充填実験は締固め不要コンクリートを混練りして一方の壁から流し込み、他方の壁の上部まで充填することを確認するものである。HSF と OSF で実験したが、両者とも締固めを行うことなく他方の壁の上部まで充填することができた。またその際に圧縮試験用供試体を作成して圧縮試験と凝結試験を行つた。その結果を表-4.1.8 に示す。

水セメント比が 30% であることもあって、かなりの高強度が得られた。しかし、凝結時間が始発（凝結の開始）で 25 時間程度、終結（凝結の終了）で 28 時間程度を要して

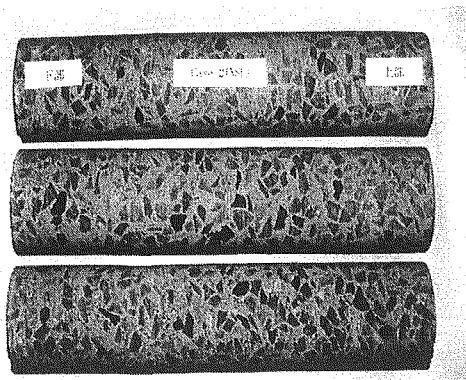


図-4.1.5 コアーの状況

おり、普通セメントを使用した場合と比較して大きな値となっている。

表-4.1.7 コンクリートの配合

Type of cement	W/C (%)	s/a (%)	Unit weight(kg/m <sup>3</sup> )					Flow (cm)
			W	C	S	G	AD	
HSF	30.0	55.0	150	500	896	741	3.0	73.5
OSF	30.0	55.0	150	500	906	750	3.0	72.5

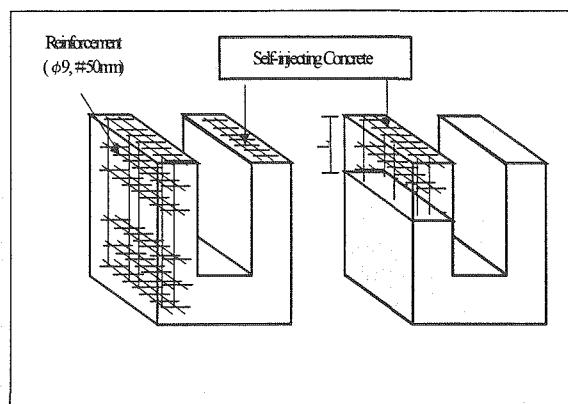


図-4.1.6 充填性確認試験の供試体

表-4.1.8 標準養生供した試験結果

セメント の種類	凝結		標準養生供試体 圧縮強度(N/mm <sup>2</sup> )				
	始発	終結	材齢 2日	材齢 3日	材齢 7日	材齢 28日	材齢 91日
H S F	26時間 50分	29時間 05 分	14.5	21.3	32.5	63.4	93.5
O S F	25時間 15分	27時間 40 分	14.3	22.8	38.0	69.4	105.7

表-4.1.9 コア供試体強度

セメント の種類	コア供試体 圧縮強度 材齢 28日(N/mm <sup>2</sup> )				
	流入側	底版	流出側	平均	標準養生
H S F	60.9	58.1	61.0	60.0	63.4
O S F	65.6	66.9	71.9	68.1	69.4

#### (7) 凝結時間の改善

H S F C の処分場への適用上の課題は、凝結時間が長いことである。凝結時間が長いことによって次のような問題が生じる。

- ①岩盤の支保工材料として使用する場合、支保工として十分な強度を発揮するために時間がかかる。
- ②トンネルの支保工材として広く使用されている吹き付けコンクリートへの適用が困難である。
- ③躯体など部材の厚さが薄い部位の適用する場合、型枠を堅固に組み立てなければならずまた養生中の振動などにより欠陥部が生じる可能性がある。

平成 10 年度の研究において凝結時間の改善に取り組んだ。

凝結を遅らせている原因が、フライアッシュと高性能AE減水剤にあり、高性能AE減水剤を多量添加すると凝結が遅れる。高性能AE減水剤の改良については、メーカに任せることとし、ここでは、フライアッシュの粒径を小さくしてシリカフュームの反応に近づけることとし、ポゾラン反応を促進させ、凝結時間を普通セメント並みに改善することに取り組んだ。

#### 分級フライアッシュ

本研究で使用したものは、中部電力碧南火力発電所にて産出されるフライアッシュを $200\mu\text{m}$ のふるいで分級したものである。密度は $2.34\text{ g/m}^3$ で、OFSに使用したフライアッシュの密度( $2.22\text{ g/m}^3$ )に比べて大きくなっている。

#### モルタルの配合

実験に使用したモルタルは、表-4.1.7に示したコンクリートの配合から、粗骨材(骨材中の粒径 $5\text{mm}$ 以上のもの)を取り除いたものとした。したがって、このモルタルで凝結時間を測定すればコンクリートでの凝結時間がわかる。

#### 試験結果

フライアッシュの部分に分級フライアッシュを使用したものと従来のフライアッシュを使用したものとの凝結時間の比較を表-4.1.10に示す。

表-4.1.10 分級フライアッシュ使用による凝結時間の改善

セメントの種類	フライアッシュの種類	凝結時間		改善率
		始発	終結	
HSF	普通	24時間45分	27時間30分	100%
	分級	14時間30分	17時間30分	64%
OSF	普通	24時間30分	27時間15分	100%
	分級	15時間10分	18時間00分	66%

分級フライアッシュを使用することによる初期強度発現の改善状況を表-4.1.11に示す。

普通のフライアッシュを使用した場合、材齢1日(24時間)では凝結が終了せず、圧縮強度の測定ができなかったが、分級フライアッシュを使用することによって、材齢1日の強度が発現しており大幅な改善効果が見られた。

表-4.1.11 分級フライアッシュを使用することによる強度改善効果

セメントの種類	フライアッシュ	圧縮強度(N/mm <sup>2</sup> )			
		1日	3日	7日	28日
HSF	普通	0.0	14.9	24.3	42.9
	分級	7.6	15.9	22.8	43.5
OSF	普通	0.0	18.7	31.8	52.5
	分級	6.1	19.0	30.8	53.4

#### (8) 吹き付けコンクリートへの適用性検討

吹き付けコンクリートの特徴は、吹き付けた直後に強度を発現するため、型枠が必要でなく、トンネルの支保工のように掘削後すぐに地山を保持する必要がある場合には非常に有利である。ここでは、開発・改良を加えた低アルカリ性セメントH S F Cが、吹き付けコンクリートに適用可能かどうか実験を行った。

吹き付けコンクリートでは、吹き付け後即座に強度を発現させるために、急結性混和剤（急結剤と称す）を使用する場合がおおい。ここでは、H S F Cが急結剤を添加したコンクリートに適用可能かどうかについて実験を行い調査した。

その結果、分級フライアッシュを用いたH S F およびO S F にたいして急結剤（小野田社T-ROCK および電気化学工業デンカナトミック TYPE5）を混練して、凝結試験を行った。

その結果、急結剤を添加して混練すると、混練中にこわばりが見られた。これは急結剤が効果を発揮している兆候と思われる。しかし、こわばりをつぶしていくと中はフレッシュな状態で急硬性は認められなかつた。現段階では、急結剤を混入することによってこわばりが見られる程度で早期の強度発現は期待できないことがわかつた。この原因は、フライアッシュを多量添加していることによって、急結剤の反応がセメント全体に及ばないことが考えられる。したがつて、急結剤を改良するか、吹き付けコンクリート用に新たな低アルカリ性セメントを開発する必要があると思われる。

この点については、カナダA E C L開発のL H H P Cが吹き付けコンクリートに適用できるといわれており、これを改良して使用する方法もあると思われる。

#### 4.1.2 LHHPC

##### (1) 開発目的

このセメントの開発目的は、高レベル放射性廃棄物処分場の人工バリアの一部である構造躯体部分に使用することである。カナダの高レベル処分場の構造躯体コンクリートに対する要求仕様は明確ではないが、高強度、低透水性、高耐久性などの様である。特に、透水性を支配するひび割れの発生を防止することに重点を置いている。ひび割れの発生の中でも、躯体を貫通する可能性の高いセメントの水和熱に起因した温度応力ひび割れを防止することが重要であると考えている。このために、特に、セメントの水和発熱を少なくすることをセメント開発の主目的とした。

##### (2) 開発の独創性

セメントの水和熱を低減するためにセメント粉体の一部をフライアッシュや高炉スラグに置き換えて、低熱化をはかる工法は一般的に使用される工法である。水和熱によるひび割れを防止するには、コンクリートの温度を強制的に下げる方法（クーリング）が開発されており、コンクリート中に埋め込んだパイプ中に冷却水を流して冷却するパイプクーリング工法や練りあがったコンクリートに液体窒素や削った氷を混ぜ込んでコンクリートを冷却する方法（プレクーリング工法）もある。しかし、これらは、一般的に効果も高いが高価でもある。また、打設高さを制限したり、放熱面を多くして拡散性を増す方法もあるが、一般的にはコスト増につながる場合が多く、費用と効果がバランスしない場合もある。また計画的にひび割れを入れる誘発目地工法やひび割れを制御するように施工目地を入れる工法もあるが、弱点になることもあり水密コンクリートとしては問題となる。

以上の観点から、水和熱によるひび割れを防止するための工法は、経済的にも効果的にもセメントを低発熱化することが最も効果的である。

この目的の基に開発したコンクリート(セメント)の配合を表-4.1.12に示す。参考として、一般のハイパフォーマンスコンクリートと高フライアッシュ含有コンクリート（シリカフュームを含まない）の配合についても示す。この低発熱コンクリートの基本的な考え方は、次のとおりである。

- ① ポルトランドセメントの量は、断熱温度上昇量で20°C以下となる量とする。
- ② 十分なシリカフュームの量がポゾラン反応を完全なものとする。
- ③ シリカフュームなどのポゾランを多量に添加することにより、セメント水和物の空隙を埋める。
- ④ W/CMは硬化コンクリートの性能を満足する範囲でできるだけ大きくする。これによって、セメントの水和反応を完全なものにする。ここでは、OPCの使用量を極力少なくすることにより、水和熱を下げる。また、高性能AE減水剤を使用し、水セメント比を下げることによって、硬化コンクリートの空隙構造を緻密なものに改善し、高強度高耐久性を得る。

⑤ 耐硫酸塩セメントを使用する。このセメントが化学的に鉱物的に最も安定で耐久性が高い。

このコンセプトは、セメントのみではなく、骨材をも含めたコンクリート全体で、高強度高性能を確保するところが特徴的である。

### (3) コンクリートの製造および運搬

セメントは S R P C とフライアッシュおよびシリカフュームを所定の割合に混合して袋詰めしてある。細骨材および粗骨材は自然の岩石でもよいし碎石でも良い。ただし、計量は乾燥状態で行ってミキサーに投入した。カナダの実験に使用したのは、主に花崗岩系の骨材であるが、碎石より自然石のほうが施工性は良い。この傾向は特にこのセメントに特有のことではなく一般のコンクリートに言えることである。粗骨材の最大寸法は、10 mm を使用した。通常日本のコンクリートでは、20 mm を使用しているが、カナダで 10 mm を使用した理由については不明である。コンクリートは通常の強制練りミキサーで混練し、トラックアジテータで運搬する。打設にはコンクリートポンプを使用した。打設実験では、 $2\text{m}^3$  強制練りミキサーで  $1.8\text{m}^3$  を混練し、 $6\text{m}^3$  のトラックアジテータで運搬した。コンクリートポンプの配管は、内径 100mm 管を使用し水平配管長 50m で、垂直には 4m のフレキシブルホースが取り付けられている。

### (4) 施工実験とコンクリートの状況

施工性については、試験練りや打設実験におけるワーカビリチー試験（スランプ、凝結、目視）によれば通常の方法で打設可能であると判断される。試験的に  $20\text{m}^3$  のコンクリートを打設した。施工実験についての写真を図-4.1.7 に示す。

$20\text{m}^3$  のコンクリート打設試験を低発熱ハイパフォーマンスコンクリート (LHHPC) と高フライアッシュ含有コンクリート (HFAC) について行った。その詳細を表-4.1.12 に示す。LHHPC は基本的に締め固め不要コンクリートであり、ポンプ配管から出てきたときは、流動性を有し、型枠内に振動を与えなくても自己充填した。この結果、施工に必要な十分なコンシスティンシーが確保されたと判断できる。ただし、単位水量が少ないために、天端の仕上げは困難であり、入念に行う必要がある。また、表面の乾燥による収縮ひび割れを防止するために十分な湿润養生が必要である。本実験から、LHHPC も HFAC も自己充填コンクリートとして十分な施工性があることが実証された。

### (5) 温度上昇

マスブロックを施工しコンクリートの温度上昇を計測した。計測した温度を図-4.1.8 に示す。 $1/35\text{m}^3$  の立方体コンクリートの中心部の温度変化を LHHPC と通常のハイパフォーマンスコンクリート (SHPC) とで比較して図-4.1.8 に示す。この小規模な実験室データでは、LHHPC の最高温度上昇量は、70 時間で  $16^\circ\text{C}$  であった。大規模なマ

スブロックでの計測結果では、45時間で21°Cであった。また、SHPCやHFAC実験室データで45°Cマスブロックの計測値で42°Cであった。LHHPCの断熱温度上昇量は22.5°Cあり、他のコンクリートに比べ非常に低くマスコンクリートのひび割れを防止する効果が高いことが期待される。

#### (6) 打設したコンクリートより採取したコアーの強度

LHHPC、HFAC、SHPCの3種類のコンクリートを打設したマスブロックのコアーを採取して強度試験を行った。図-4.1.9(a)に各種コンクリートの標準供試体の強度試験結果を示す。図-4.1.9(b)に各種コンクリートのコアー供試体の強度試験結果を示す。図-4.1.9(c)にはLLHPC中のシリカフラーの部分をフライアッシュ(ASTM-Type E)でおきかえたもの標準供試体の試験結果を示す。このセメントは、構成するセメント系材料は、SRPC、FA、SFで前述の本研究で開発したHSFCと同じ物である。しかし、それと異なることは、ポルトランドセメントの使用量がシリカフュームと同量でありかつ非常に少量であることが特徴である。

$$(C=97\text{kg/m}^3 \quad SF=97\text{kg/m}^3 \quad F=194\text{kg/m}^3)$$

図-4.1.9(a)では、すべての材齢において、HFAC、LHHPC、SHPCの順に強度が大きい。LHHPCは、材齢28日で70Mpaで、高強度コンクリートの要求にも適合する。LHHPCの強度伸び率は、SHPCとほぼ同様であるがHFACより大きい。水和初期のLHHPCのポゾラン反応が、SHPCより大きいことが認められた。28日材齢において、LHHPCにおける水酸化カルシウムの生成は、定量的に認められなかった。SHPCとともにLHHPCについても強度の伸びは水和の進行とポゾラン反応の進行の両面により期待できる。この間はコンクリート中の生成物が変化し、組織を緻密化するとともに強度が発現する。

図-4.1.9(a)中のLHHPCの試験結果は、黒丸と白丸で示しているが、W/CMは、黒丸が50%、白丸が60%の結果である。これは高性能AE減水剤の使用料を調整した結果である。すなわち、単位水量を増やして(W/CMを大きくして)高性能AE減水剤の使用量を少なくして所定のコンシスティンシーを得ることが可能である反面、単位水量を少なくして(W/CMを小さくして)高性能AE減水剤の使用量を多くして所定のコンシスティンシーを得ることも可能である。この2つは充填する対象構造物の障害物の程度や流動させる距離によって決定されるものである。この試験結果からみると、W/CMが増加する影響は強度面からは、重要でないことがわかる。図-4.1.9(c)のデータは、シリカフラーをフライアッシュで置き換えることによって、やや強度が低下するものの、その考え方方が実用に供するコンクリートを製造する上で、十分可能であることを示している。この結果から、フライアッシュはLHHPCにおけるシリカフラーの重要な代替品であることが分かる。

#### (7) 耐久性

LHHPCの耐久性に関して、いくつかの実験を行ったが、いまだ結論づけるまでには

いたっていない。LHHPC は、カナダの地下深部に建設される高レベル放射性廃棄物処分場に使用される目的で開発されたために、凍結融解や乾燥収縮あるいは、乾燥と湿潤の繰り返しによる劣化などについては試験を行っていない。透水係数と塩素イオンの拡散係数については計測して、SHPC と比較した結果、LHHPC の方が小さいという結論を得ている。

LHHPC の拡散係数が低いのは、ペースト中の細孔径が小さいからである。水銀圧入法による細孔径分布の試験結果によれば、LLHPC では、連続したポアの半径の大部分は、 $0.01 \mu\text{m}$  に集中していることがわかった。SHPC や高耐久といわれるコンクリートのポアの半径が、 $0.05 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$  である。ポアの半径が小さいことと拡散係数が小さいことは、LHHPC が高耐久であることを示している。LHHPC より条件の悪い SHPC でも普通コンクリートに比べれば高耐久とされている。

地下水への溶出抵抗性についても検討した。地下水中の硬化セメントペーストの地下水中への溶出は、溶解・沈殿モデルにより表現できる。これは、間隙水中へ硬化セメントペーストを構成する鉱物が溶出するというモデルである。溶出した鉱物は、地下水の動きによって動水勾配に基づいて移動する。それに伴って、間隙水中の溶出した鉱物の濃度は下がる。これが繰り返されることによってセメント硬化体は徐々に地下水へ溶出しポーラス化していく。この現象は水交換試験によって再現できる。LHHPC の透水係数を考えるとコンクリート中の水の流れは極めて小さく、水への溶解が起こることは考えにくいが、起こるとすれば、水に溶けやすい成分である水酸化カルシウムをどの程度含むかによって決まる。LHHPC では、ポゾラン反応によって生成した水酸化カルシウムが消費され CSH や CAH に変わる。これらの成分は非常に水にとけにくいくことから、LLHPC は低溶解セメントということができる。この点からは HSFC も同様である。

したがって、LHHPC も HSFC も両セメントともに地下水への溶出に伴うポーラス化については抵抗性の高いセメントということができる。

すべてのポルトランドセメントは、凝結硬化にともなって収縮を始める。これを自己収縮といいか、HPC の若材齢時の収縮特性は普通コンクリートのそれと異なるものである。これについては詳細を現在研究中である。少なくとも、LLHPC の自己収縮は、OPC に比較して大きいと予測される。測定結果の一部を図-4.1.10 に示す。

水分の逸散を防止した、ラップ状態においては、LHHPC は普通コンクリートより大きな収縮を示している。しかし、完全に水中に置くと、膨張し、膨張量は、普通コンクリートよりも大きい値を示した。水中に一定期間置いてその後取り出してラップ養生すると水中から取り出した時点で収縮を起こすこともわかった。材齢初期のひび割れを防止するために、今後自己収縮特性については研究する必要がある。

#### (8) pH

水酸化カルシウムが生成されないので、LHHPC の間隙水の pH は、耐硫酸塩セメントを用いた普通コンクリート (SHPC) に比べ著しく低い。90 日間養生した水和 LHHPC のペースト部分をすりつぶして、重量比 1 : 1 でイオン交換水につけて溶解させたところ

ろ、平衡状態でイオン交換水の pH は、25°Cで 10.6 以下、100°Cで 8.6 という結果を得た。

これまでの知見では、有酸素腐食が問題となるような環境で使用するコンクリートでは、耐硫酸塩セメント (SHPC) を使用したような pH12.5 以上の環境が必要であろう。

LHHPC を鉄筋コンクリートとして使用するには、塩素イオンの低い拡散性を考慮しても有酸素腐食に対する抵抗性が十分でなく、そのままでは困難であろう。この場合は、鉄筋に代わる補強材を使用することなる。ガラスファイバーなどがその代表的な材料である。LHHPC は低アルカリであるがために、アルカリ・シリカ反応 (アルカリ骨材反応) の抑止にも効果的である。

表-4.1.12 コンクリートの配合

	High Fly Ash Concrete*	Standard HPC (SHPC)**	Low Heat HPC (LHHPC)**
Materials	Content(Kg/m <sup>3</sup> )	Content(Kg/m <sup>3</sup> )	Content(Kg/m <sup>3</sup> )
Portland cement	194 (CSA Type 10)	497 (CSA Type 50)	97 (CSA Type 50)
Silica fume	-	49.7	97
Fly ash	194	-	-
Silica flour	-	-	194
Superplasticizer	1.5	7.1	10.3
Fine aggregate	895	703	895
Coarse aggregate	1040	1100	1040
Water	128	124	97
W/CM	0.33	0.23	0.50

\* Modified from a design by Prof. J. Cabrera, U of Leeds, UK.

\*\* Design by Author and colleagues, Atomic Energy of Canada Ltd., CA.

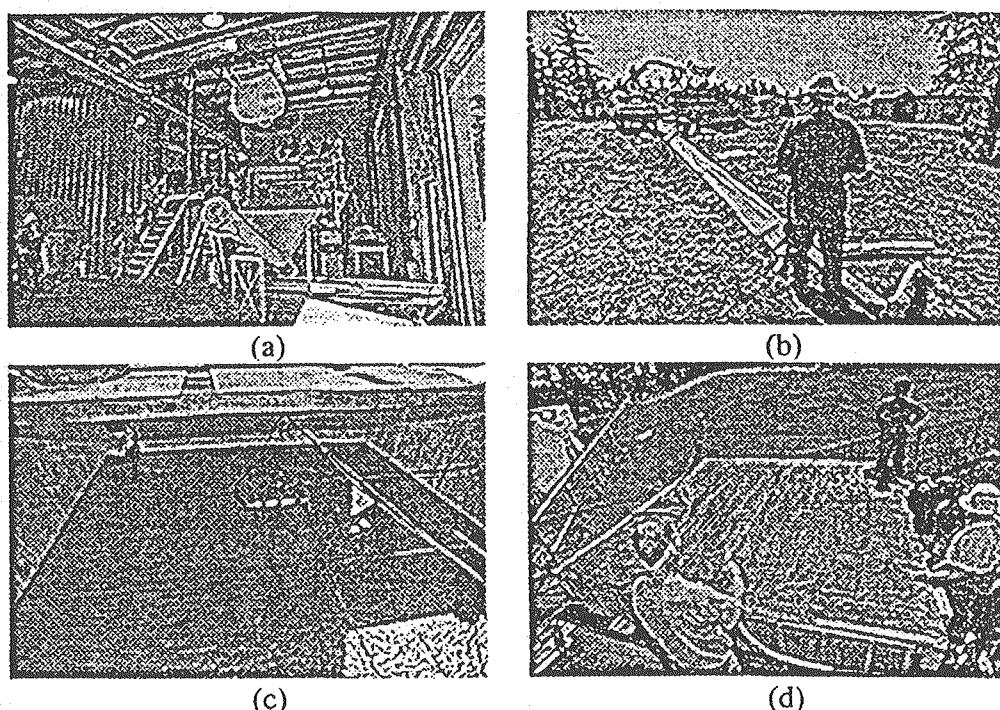
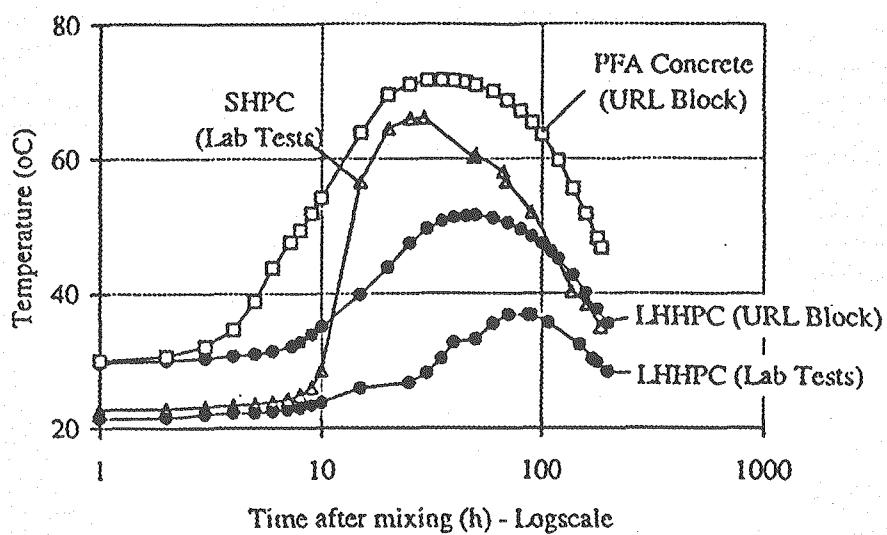
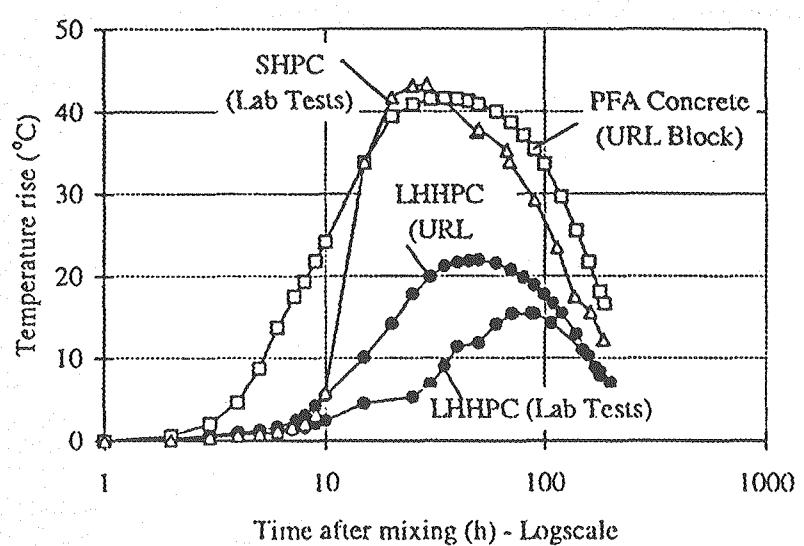


図-4.1.7 LHHPC 実大実験試験状況 (AECL の地下実験場 URL で実施した。)

a : 混練り b : ポンプ圧送 c : 打設 d : 養生



(a)



(b)

図-4.1.8 LHHPC、SHPC、PEAコンクリート温度 (a) および温度上昇 (b)  
(測定値は、室内断熱温度上昇試験と 20m<sup>3</sup> のマスブロック断面中心温度の測定値を図示)

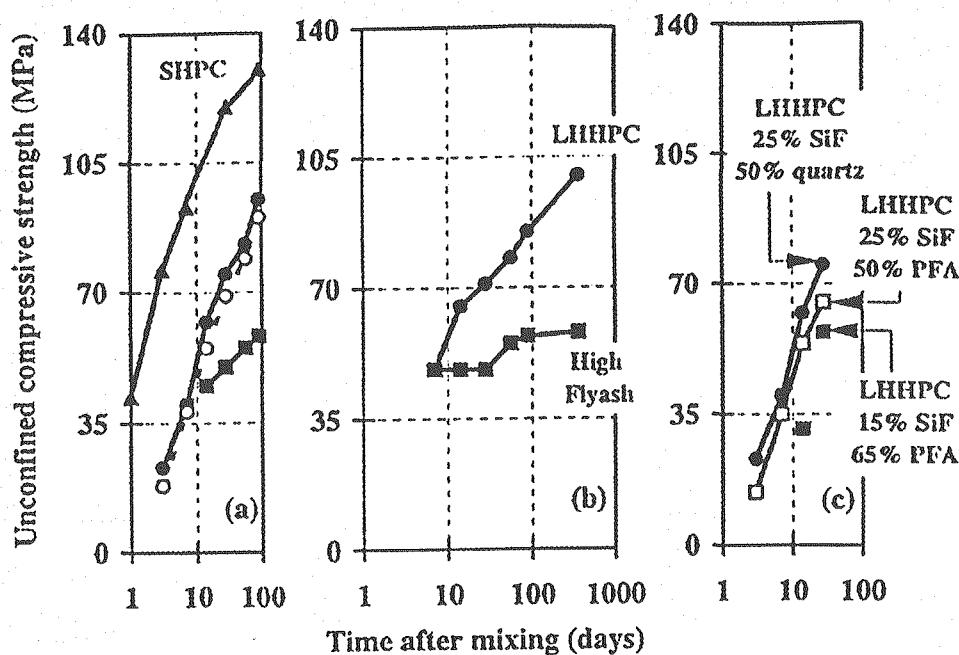


図-4.1.9 材齢と圧縮強度の関係

- (a) SHPC、LHHPC、HFAC の標準養生供試体の試験結果
- (b) LHHPC、HFAC の 20m<sup>3</sup>コンクリートから採取したコアー供試体の圧縮強度
- (c) フライアッシュをシリカフラーの代わりに使用した LHHPC

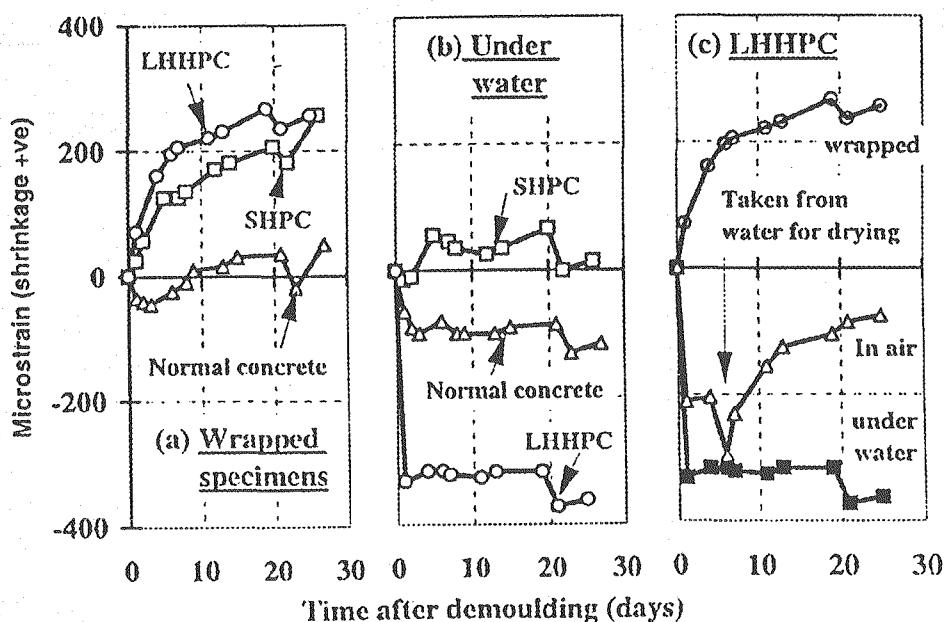


図-4.1.10 自己収縮ひずみ

- (a) シール供試体 (b) 水中養生の試験結果
- (c) LHHPC に関する環境条件を変化させた試験結果

#### 4.1.3 LAC-S

##### (1) 低アルカリ性化のメカニズム

###### 主要水和物の pH

平衡な液相の pHが高い水和物には以下のようなものがある。

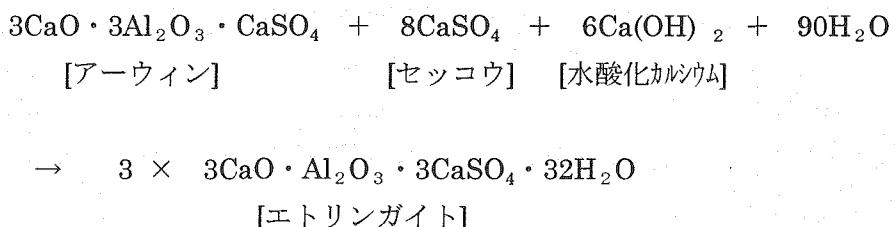
- ・水酸化カルシウム  $\text{Ca(OH)}_2$  … 12.52
- ・高Ca/Si比のC-S-H 例えばC-S-H (Ca/Si比=1.7) … 12.61
- ・モノサルフェート水和物 … 12.27

一方、pHの低い水酸化には以下のようなものがある。

- ・エトリンガイト … 11.52
- ・低Ca/Si比のC-S-H 例えばC-S-H (Ca/Si比=0.9) … 11.50

###### LAC-Sの水和

LAC-Sの主要セメント鉱物であるアーウィンはセッコウの存在下で以下のようないわ和反応によりエトリンガイトを生成する。LAC-S中のセッコウ量は多いために、モノサルフェート水和物に転移することなく高硫酸塩型のエトリンガイトが安定に存在する。



この時、アーウィンの6倍のモル量の水酸化カルシウムを消費するため、他の水和物相のカルシウムをも可及的に低減することができる。また、LAC-S中に含まれているシリカフュームもまた、ポゾラン反応により水酸化カルシウムを固定し同様の効果を与える。この結果、水酸化カルシウムは生成せず、またC-S-H相も低Ca/Si比のものとなる。

従って、LAC-Sの主要水和物はエトリンガイトと低Ca/Si比のC-S-Hとなる。これはいずれもpHの低い水和物の組み合わせであり、液相全体のpHを下げることが可能となる。

## (2) 化学組成

表-4.1.13 LAC-Sの化学組成

化 学 組 成 (wt%)					
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO
33.9	27.7	15.4	0.7	20.5	1.8

- ・アーウィン系のためSO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多い。
- ・CaOが少ない。
- ・主な水和生成物がエトリンガイトと低CaO/SiO<sub>2</sub>比のC-S-Hであるため、低アルカリ性化が可能。

## (3) J I S物理試験－

表-4.1.14 ペースト凝結 JIS R5201-1997

セメント	標準軟度水比 (%)	凝 結 (時間:分)	
		始 発	終 結
LAC-S	23.0	1 : 05	1 : 35
OPC	27.0	2 : 52	3 : 40

- ・注：LAC-Sにはクエン酸を0.3%添加。

表-4.1.15 モルタル試験 JIS R5201-1992

セメント	モルタルフロー	モルタル圧縮強さ (N/mm <sup>2</sup> )			
		3 d	7 d	28 d	91 d
LAC-S	204	13.1	16.6	24.5	36.5
OPC	237	13.7	23.6	43.2	51.3

- ・強度発現は小さく、少なくとも91日まではOPCより小さい。これは、セメント中のシリカフュームの反応が低アルカリ性下では緩慢なためであると考えられる。
- ・JISモルタルでの流動性はOPCより悪い。

(4) 平衡水の pH

表-4.1.16 平衡水のpH

浸漬前の 養生期間 (日)	浸漬期間 (1.2mm以下に粉碎→5倍のイソ交換水に浸漬)							
	7 d	28 d	91 d	182 d	364 d	518 d	701 d	792 d
91 d	11.49	11.50	11.04	10.77	10.31			10.16
182 d	11.33	11.19	10.93	10.61	10.31		10.21	
364 d	11.01	10.96	10.72	10.51	10.38	10.34		

- ・養生期間が長くなると（水和が進行するほど）pHは下がる。
- ・浸漬期間とともにpHは下がる。これは、浸漬中にも水和が進行しているためであると考えられる。水和、特にシリカフュームの反応は遅いが、粉碎したために浸漬中の水和進行は比較的早い。

## 4.2 低アルカリ性セメントの課題

### 4.2.1 HSFC の特徴と問題点の整理

まず、HSFCについて再度まとめてみる。

このセメントは、ポルトランドセメントにポゾランの1種であるフライアッシュを加えることによってポゾラン反応を生じさせ、水酸化カルシウムの生成を押さえてセメントの間隙水のアルカリ性を低くしようとするものである。

ポゾラン反応は次のように定義される。

ポゾラン反応とは、水の存在のもとで水酸化カルシウムと反応してポルトランドセメントが水和したときの主要生成物であるCSHとCAHを生成するという反応である。フライアッシュやシリカフュームは、この反応を生じる材料の代表である。したがって、ポゾラン材料はポルトランドセメントの一部を置き換えるというように同時に使用されなければならない。ポゾラン材料をポルトランドセメントに加えて、強度の発現を確保しつつpHを下げるためには、ポルトランドセメントに対してどの程度のポゾランを混入するかということがポイントとなる。

この2つのポゾラン材料のうち、シリカフュームは粒径が小さく比表面積も $20,000\text{m}^2/\text{g}$ 程度でフライアッシュより50~75倍も小さくたばこの煙程度である。したがって、ポゾラン反応速度もフライアッシュに比べて格段に速い。まず、シリカフュームの混入率を変化させて得られる水和物のpHを測定したところ、60%以上シリカフュームを混入すればpH11.0以下が選られるとの結果を得た。実用化するためには、シリカフュームのような粒径の細かい材料をセメントに対して60%以上も混入することは不可能である。そこで、シリカフュームの一部をフライアッシュに置き換えて施工性の向上と低pH化を可能とした。ベントナイトの変質に関する研究からpHが11.0以下であれば、ベントナイトに与える影響が少ないとの結論が得られたために、この基準を満足するポゾランとポルトランドセメントとの配合比を決定した。

- ①早強ポルトランドセメントベース型 HSF（早強ポルトランドセメント30%、シリカフューム20%、フライアッシュ50%）
- ②普通ポルトランドセメントベース型 OSF（普通ポルトランドセメント40%、シリカフューム20%、フライアッシュ50%）

このセメントの長所短所は以下の通りである。

#### 長 所

- ①建設材料として実績のあるものの組合せがあるので、材料に対する信頼性が高い。
- ②安価である。
- ③地下水に対する溶解性が低く、溶解性のみで耐久性が決まるとして高耐久であるといえる。
- ④要求されるpHに対してポゾランの混入量を変化させることで対応が可能である。
- ⑤低熱性を有し、施工性に優れており、マスコンクリートのひび割れなどに対しても効果を期待できる。

## 短 所

- ①フライアッシュの混入率が高いことにより、凝結時間が長い。
- ②12時間強度や24時間強度が低い。(2日以上の強度は普通セメントと同等以上であることが確認されている。)

次に、本研究で開発した低アルカリ性セメントH S F CをTRU処分場のコンクリートとして使用する場合の課題について、それぞれの部位毎にその部位に要求される性能を考慮して検討した。

### 4.2.2 支保工

支保工は、空洞掘削後岩盤を安定させるために行うものである。一般の岩盤掘削は工法は、N A T M (New Austrian Tunnel Method) と呼ばれる工法で、この工法の支保工は、コンクリートとロックボルトと呼ばれる、鋼材である。すなわち、掘削後崩落しようとする岩盤をロックボルトを支点とするコンクリートで支えようとするものである。

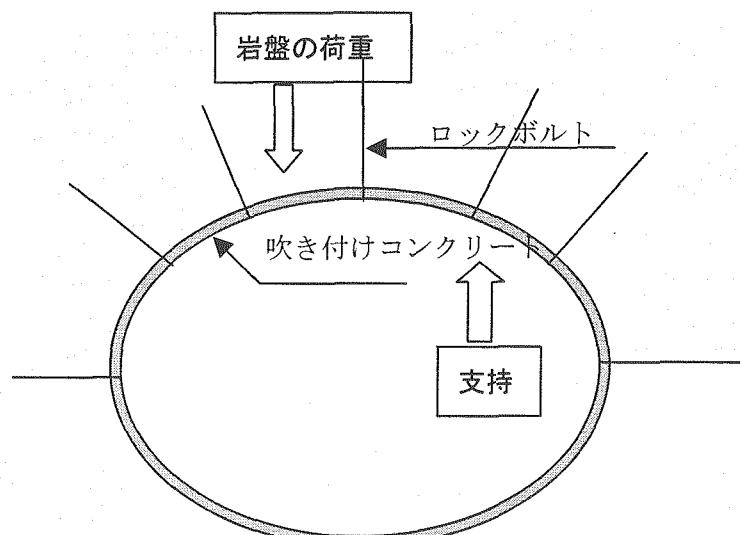


図-4.2.1 トンネル支保工の概念

コンクリートの厚さは、岩盤からの荷重で決まり、通常の鉄道あるいは道路のトンネル工事では、10cm～15cmが多い。支保工は荷重を支えるとの考えから、掘削後すぐに施工される。早期強度を得ることが支保工としての要求仕様となる。

現在のトンネル工事では、簡便で型枠を必要としない、吹き付けコンクリートが一般には使用される。吹き付けコンクリートは、型枠を使用しないために、コンクリート厚さが厚くなったり場合にはリバウンド（岩盤にくっつかずにはね返すこと）が多くなりすぎて施工が困難となる。したがって、20cm以上のコンクリート厚さとなった場合には、掘削後すぐに型枠を入れて、コンクリートを打設する必要がある。この場合のコンクリートの仕様は、締め固め不要、早期強度発現型コンクリートである。締め固め不要とした理由は、コンクリートの厚さが作業員が入って施工するには薄くなりすぎるためである。早期強度発現の

仕様は、処分場の設計との調整が必要であるが、岩盤からの荷重を支えるという観点から。12時間以下で所要の強度を発揮するものが望ましいと思われる。

また、すぐに強度発現が必要となれば、プレキャスト製品の使用も考えられる。この場合は、シールド工事で使用されているセグメントが有力である。

支保工に対するこれらの考え方において、現在のHSFCを適用する上の課題を表-4.2.1にしめす。

表-4.2.1 支保工に適用する上での課題と解決の方向

支保工施工法	要求仕様	HSFCの課題	解決の方向性
吹き付けコンクリート	速硬性	急結剤との相性が悪い。	急結剤の改良、凝結促進剤の検討 LLHPCでは、急硬性吹き付けコンクリートの製造が可能という提案あり。(Dr.Grayよりの私信)
	高強度	なし	
締め固め不要早期強度発現コンクリート	締めかため不要	高性能AE減水剤の使用	有機物の影響を評価する。(本研究の継続)
	早期強度発現	仕様の明確化	12時間強度を要求されれば問題なし。12時間以前の強度が必要となる場合、強度促進剤の検討が必要。LHPCでは、6時間程度で強度発現するとの報告もある。
セグメント	仕様を検討する必要あり	現在シールド工事に使用されているセグメントであれば課題はない。	

#### 4.2.3 軀体およびプラグなどの構造部材

軀体に要求される性能は、コンクリートの強度である。次に、セメント系材料の欠点は、圧縮強度は大きいが、引張強度は小さいということである。したがって引張り強度を受ける部分には、補強材が必要となる。補強材の代表的なものは、鉄筋である。これは軟鋼(MILD STEEL)であり、一般にはコンクリートの高いアルカリ性の保護の下で腐食から守られている。しかし、低アルカリ性セメントを使用した場合には、このアルカリ性の保護はなく、鉄筋はすぐに腐食を始める。したがって、低アルカリ性セメントに使用する補強材には鉄筋は使用できない。耐候性のある補強材として市販されている材料は、ビニロンファイバー、炭素繊維、アラミド繊維、ガラスファイバーなどである。

これらの材料は、すでにコンクリートの補強材として実績のあるものであり、特に大きな問題は生じないと思われるが、補強に要求される程度すなわち作用する引張り力の大きさや軀体の構造を決めた上で、最適な補強方法を選定する必要がある。

次に問題となるのは、ひび割れである。特にLHPCの中でも指摘のあった、温度応力ひび割れが懸念される。Dr.GRAYらは、セメントのみの対応を考えているようであるが、日本の実情やひび割れの現状を考慮すると、クーリング等の補助工法が必要であると思われ

る。

躯体およびプラグなどの構造部材コンクリートへの適用上の課題を表-4.2.2に示す。

表-4.2.2 躯体およびプラグなどの構造部材への適用上の課題

躯体への適用上の課題	解決方法	
品質の均一性	締め固め不要コンクリートで、作業員による人為的エラーを防ぐ	本研究中で実証した。
引張り強度の不足	鉄筋に替わる、腐食しない構造材の検討	ビニロンファイバー、炭素繊維などの新素材の適用性検討
ひび割れ	温度応力の予測および作用する荷重・応力の予測	貫通ひび割れを防止する必要性の検討

#### 4.2.4 充填材

充填材に使用する場合の要求性能は、細部への充填性と均一性の2種類である。充填材に対してはコンクリートのタイプとモルタルのタイプが考えられる。本研究において、モルタルを用いて充填性を実証した。充填する場所に応じて、モルタルおよびコンクリートを使い分ければ、ほとんど問題なく施工が可能である。

したがって、充填材に関する課題は本研究中で解決されたと考える。

#### 参考文献

- 1)Gray.M.N and Shenton.B.S, For better concrete, take out some of cement, 6<sup>th</sup> ACI/CANMET Symposium on the Durability of Concrete, Bangkok, Thailand, 1998
- 2)田熊靖久、藤田英樹他、アーウイン含有クリンカーセッコウースラグ系セメントの水和反応とpH挙動、日本セラミックス学会誌、1996
- 3)坂本浩幸、芳賀和子他、人工バリア材用セメントのpH調整、ショートノート、原子力学会誌、VOL. 38、No4、1996