

JNC TJ8400 2000-034

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—

(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4-49
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

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たと考えられている。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を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関して ベントナイトの変質に関して

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℃では30日、80℃では120日でほぼ消滅している。50℃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℃ではCAH系の鉱物が生成し、80℃と100℃ではCSH系の鉱物とCASHが生成していたが、360日での試験では、50℃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 Na^+ から 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。それぞれの鉱物の回折強度が120日に比べて若干強くなっ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関して

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ェームによる緻密な水和組織への収着によるものと考えられる。
- 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関して

- 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収着量は小さくなった。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、長期浸漬試験ともに、今回の試験系においてはNO₃⁻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

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 illitization 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 monmorilonite 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 NO₃ 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

芳賀和子

小西一寛

有本忠邦

納多勝

柴田真仁

新村亮

渋谷和俊

田島孝敏

佐藤晶子

中岡健一

金森千恵子

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 試験条件	2
(1) 試験ケース	2
(2) 溶液と pH	4
(3) 養生温度	4
1.1.3 使用材料	5
1.1.4 試験方法	6
(1) 3種アルカリ混合溶液によるベントナイト変質試験	6
(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	7
1.1.5 試験結果	11
(1) 3種アルカリ混合溶液によるベントナイト変質試験	11
(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	27
1.1.6 まとめ	46
(1) 3種アルカリ混合溶液によるベントナイト変質試験	46
(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	47
1.2 コンクリート間隙水の影響による岩石の変質	48
1.2.1 試験の目的	48
1.2.2 試験条件	48
(1) 試験ケース	48
(2) 溶液と pH	48
1.2.3 使用材料	49
1.2.4 試験方法	49
(1) 試料の作製	49
(2) 試料の養生	49
(3) 養生後の試料の分析	50
1.2.4 試験結果	51
(1) X線回折	51

(2) 示差熱分析	53
(3) 電子顕微鏡観察	58
(4) 液相の分析	63
1.2.5 まとめ	67
2. セメント系材料中の有機系混和剤の浸出特性の把握	68
2.1 試験方法	68
2.1.1 試料	68
(1) 使用材料	68
(2) 試料調製方法	68
2.1.2 浸漬試験方法	69
2.1.3 評価項目	70
2.2 試験結果	71
(1) 全有機炭素量	71
(2) 有機物の相対分子量分布	73
2.3 考察	87
3. 硝酸塩がセメント水和物の変質に与える影響	88
3.1 硝酸塩濃度が変遷する系での試験	88
3.1.1 試験方法	88
(1) 使用材料	88
(2) バッチ試験方法	89
(3) 評価項目	90
3.1.2 試験結果	92
(1) 液相の分析結果	92
(2) 固相の分析結果	94
3.1.3 考察	109
(1) 固液間の N の分配	109
(2) 液相中での N 存在形態の変化	109
(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	110

3.2 長期浸漬試験	110
3.2.1 試験方法	110
(1) 使用材料	110
(2) 浸漬試験方法	111
(3) 評価項目	112
3.2.2 試験結果	113
(1) 液相の分析結果	113
(2) 固相の分析結果	116
3.2.3 考察	124
(1) 固液間のNの分配	124
(2) 液相中でのN存在形態の変化	124
(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	124
4. 低アルカリ性セメント実用化に向けた課題の整理	125
4.1 低アルカリセメントの概要	125
4.1.1 HSFC	125
(1) 間隙水の低アルカリ性について	125
(2) セメントの物理試験結果	127
(3) 高性能AE減水剤の使用	128
(4) モルタルを用いた予備的な試験	128
(5) グラウト材としての適用性の検討	129
(6) コンクリートの適用性	130
(7) 凝結時間の改善	131
(8) 吹き付けコンクリートへの適用性検討	133
4.1.2 LHHP C	134
(1) 開発目的	134
(2) 開発の独創性	134
(3) コンクリートの製造および運搬	135
(4) 施工実験とコンクリートの状況	135
(5) 温度上昇	135

(6) 打設したコンクリートより採取したコアの強度	136
(7) 耐久性	137
(8) pH	138
4.1.3 LAC-S	142
(1) 低アルカリ性化のメカニズム	142
(2) 化学組成	143
(3) JIS物理試験	143
(4) 平衡水のpH	144
4.2 低アルカリ性セメントの課題	145
4.2.1 HSFCの特徴と問題点の整理	145
4.2.2 支保工	146
4.2.3 駆体およびプラグなどの構造部材	147
4.2.4 充填材	148

図 目 次

1 章

図 1.1.1	試験フロー	9
図 1.1.2	試験容器と養生装置の概略図	10
図 1.1.3	温度領域毎の重量減少率の経時変化 (その1)	16
図 1.1.4	温度領域毎の重量減少率の経時変化 (その2)	17
図 1.1.5	液相の pH 経時変化	24
図 1.1.6	液相成分の経時変化 (① SiO_2 と Al_2O_3)	25
図 1.1.7	液相成分の経時変化 (② MgO と CaO)	26
図 1.1.8	X線回折図 (No. 37, 低アルカリ性セメントのリーチング水, 100℃, 120日)	29
図 1.1.9	温度領域毎の質量減少率の経時変化 (その1)	32
図 1.1.10	温度領域毎の質量減少率の経時変化 (その2)	33
図 1.1.11	熱分析から推定したベントナイト量と メチレンブルー吸着量比の関係	35
図 1.1.12	液相成分の経時変化 (① SiO_2 , Al_2O_3)	43
図 1.1.13	液相成分の経時変化 (② Na_2O , K_2O)	44
図 1.1.14	液相成分の経時変化 (③ CaO)	45
図 1.2.1	釜石産花崗岩の TG-DTA 曲線 (未処理試料)	55
図 1.2.2	花崗岩養生試料の TG-DTA 曲線 (No. 40, リーチング水, 80℃, 30日)	55
図 1.2.3	花崗岩養生試料の TG-DTA 曲線 (No. 40, リーチング水, 80℃, 60日)	56
図 1.2.4	花崗岩養生試料の TG-DTA 曲線 (No. 40, リーチング水, 80℃, 120日)	56
図 1.2.5	未処理花崗岩および養生試料の DTA 曲線	57
図 1.2.6	液相成分の経時変化	66

2 章

図 2.1	混和剤濃度と TOC 測定結果との関係	71
図 2.2	GPC による混和剤稀釈液のクロマトグラム	74
図 2.3	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	74
図 2.4	ケース OPC-S2 の GPC クロマトグラム	75
図 2.5	ケース OPC-S5 の GPC クロマトグラム	75
図 2.6	ケース OPC-S10 の GPC クロマトグラム	76

図 2.7 ケースOPC-S50のGPCクロマトグラム	76
図 2.8 ケースOPC-S100のGPCクロマトグラム	77
図 2.9 ケースOPC-B2のGPCクロマトグラム	77
図 2.10 ケースOPC-B5のGPCクロマトグラム	78
図 2.11 ケースOPC-B10のGPCクロマトグラム	78
図 2.12 ケースOPC-B50のGPCクロマトグラム	79
図 2.13 ケースOPC-B100のGPCクロマトグラム	79
図 2.14 ケースOSF-S2のGPCクロマトグラム	80
図 2.15 ケースOSF-S5のGPCクロマトグラム	80
図 2.16 ケースOSF-S10のGPCクロマトグラム	81
図 2.17 ケースOSF-S50のGPCクロマトグラム	81
図 2.18 ケースOSF-S100のGPCクロマトグラム	82
図 2.19 ケースOSF-B2のGPCクロマトグラム	82
図 2.20 ケースOSF-B5のGPCクロマトグラム	83
図 2.21 ケースOSF-B10のGPCクロマトグラム	83
図 2.22 ケースOSF-B50のGPCクロマトグラム	84
図 2.23 ケースOSF-B100のGPCクロマトグラム	84
図 2.24 炭酸化させたケースOPC-S2のGPCクロマトグラム	85
図 2.25 炭酸化させたケースOPC-B2のGPCクロマトグラム	85
図 2.26 炭酸化させたケースOSF-S2のGPCクロマトグラム	86
図 2.27 炭酸化させたケースOSF-B2のGPCクロマトグラム	86

4章

図 4.1.1 各セメントの間隙水の変化	126
図 4.1.2 Ca/Si と pH の関係	126
図 4.1.3 モルタルの圧縮強度	128
図 4.1.4 グラウト試験方法	129
図 4.1.5 コアーの状況	130
図 4.1.6 充填性確認試験の供試体	131
図 4.1.7 LHHPC 実大実験試験状況	139
図 4.1.8 LHHPC、SHPC、PEA コンクリート温度および温度上昇	140
図 4.1.9 材齢と圧縮強度の関係	141
図 4.1.10 自己収縮ひずみ	141
図 4.2.1 トンネル支保工の概念	146

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	2
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	3
表 1. 1. 3	使用材料	5
表 1. 1. 4	3種アルカリ混合溶液の組成	6
表 1. 1. 5	リーチング水の組成	7
表 1. 1. 6	分析装置と条件	10
表 1. 1. 7	ベントナイト変質試験のX線回折データ	13
表 1. 1. 8	温度範囲ごとの質量減少率	15
表 1. 1. 9	メチレンブルー吸着量試験の結果	18
表 1. 1. 10	液相の分析結果	22
表 1. 1. 11	液相分析の結果から求めた液相および固相中の成分含有量	23
表 1. 1. 12	ベントナイト変質試験のX線回折データ	28
表 1. 1. 13	温度範囲ごとの質量減少率	31
表 1. 1. 14	質量減少率から推定した固相中の CaCO_3 量	31
表 1. 1. 15	メチレンブルー吸着量試験の結果	34
表 1. 1. 16	pH調整で添加した CaO 量と液相の分析結果	41
表 1. 1. 17	液相分析の結果から求めた液相および固相中の成分含有量	42
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	48
表 1. 2. 2	使用材料	49
表 1. 2. 3	花崗岩変質試験のX線回折データ	52
表 1. 2. 4	花崗岩変質試験の DTA ピーク	54
表 1. 2. 5	pH調整で添加した CaO 量と液相の分析結果	64
表 1. 2. 6	液相分析の結果から求めた液相および固相中の成分含有量	65

2 章

表 2. 1	低アルカリ性セメント (OSF) の配合割合	68
表 2. 2	有機混和剤浸出試験に用いた使用材料	68
表 2. 3	浸漬試験用ペースト硬化体の配合および作製条件	69
表 2. 4	有機混和剤浸出試験条件	69
表 2. 5	有機混和剤浸出試験での液交換量	69
表 2. 6	有機混和剤浸出試験 試験ケース	70
表 2. 7	TOC測定結果および計算結果	72

3章

表 3.1	バッチ試験でのセメント水和物出発試料の化学組成	88
表 3.2	バッチ試験条件	89
表 3.3	バッチ試験での液交換量	89
表 3.4	バッチ試験 試験ケース	90
表 3.5	バッチ試験での液相分析結果	93
表 3.6	バッチ試験での固相分析結果	95
表 3.7	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)	96
表 3.8	熱分析による水和生成物定量結果 (バッチ試験)	97
表 3.9	バッチ試験での分配係数計算結果	109
表 3.10	浸漬試験でのセメント水和物出発試料の化学組成	111
表 3.11	浸漬試験 試験ケース	112
表 3.12	浸漬試験での液相分析結果	115
表 3.13	浸漬試験での固相分析結果	117
表 3.14	粉末X線回折測定による水和生成物同定結果 (浸漬試験)	118
表 3.15	熱分析による水和生成物定量結果 (浸漬試験)	119
表 3.16	浸漬試験での分配係数計算結果	124

4章

表 4.1.1	検討した低アルカリセメント	125
表 4.1.2	セメントの J I S 適合性比較試験結果	127
表 4.1.3	締固め不要モルタルに必要な高性能 A E 減水剤量	128
表 4.1.4	セメントの適用性評価	129
表 4.1.5	モルタルの配合	130
表 4.1.6	コアの圧縮強度	130
表 4.1.7	コンクリートの配合	131
表 4.1.8	標準養生供した試験結果	131
表 4.1.9	コア供試体強度	131
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	132
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	133
表 4.1.12	コンクリートの配合	139
表 4.1.13	LAC-S の化学組成	143
表 4.1.14	ペースト凝結	143
表 4.1.15	モルタル試験	143
表 4.1.16	平衡水の pH	144
表 4.2.1	支保工に適用する上での課題と解決の方向	147
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	148

写真目次

1章

写真 1.1.1	未処理試料のSEM写真 (クニピアF [®])	19
写真 1.1.2	No. 34 のSEM写真 (3種アルカリ混合液, 100℃, 360日)	20
写真 1.1.3	No. 35 のSEM写真 (3種アルカリ混合液, 80℃, 360日)	20
写真 1.1.4	No. 36 のSEM写真 (3種アルカリ混合液, 50℃, 360日)	20
写真 1.1.5	No. 37 のSEM写真 (低アルカリ性セメントのリーチング水, 100℃)	37
写真 1.1.6	No. 38 のSEM写真 (低アルカリ性セメントのリーチング水, 80℃)	38
写真 1.1.7	No. 39 のSEM写真 (低アルカリ性セメントのリーチング水, 50℃)	39
写真 1.2.1	未処理試料のSEM写真 (花崗岩 250 μ m 粉碎物)	59
写真 1.2.2	No. 40 のSEM写真 (低アルカリ性セメントリーチング水, 花崗岩, 80℃, 30日)	60
写真 1.2.3	No. 40 のSEM写真 (低アルカリ性セメントリーチング水, 花崗岩, 80℃, 60日)	61
写真 1.2.4	No. 40 のSEM写真 (低アルカリ性セメントリーチング水, 花崗岩, 80℃, 120日)	62

3章

写真 3.1	バッチ試験出発試料の表面SEM写真	100
写真 3.2	ケース N1.5 の表面SEM写真	101
写真 3.3	ケース N100 の表面SEM写真	102
写真 3.4	ケース N500 の表面SEM写真	103
写真 3.5	ケース N1000 の表面SEM写真	104
写真 3.6	ケース B1.5 の表面SEM写真	105
写真 3.7	ケース B100 の表面SEM写真	106
写真 3.8	ケース B500 の表面SEM写真	107
写真 3.9	ケース B1000 の表面SEM写真	108
写真 3.10	浸漬試験出発試料の表面SEM写真	121
写真 3.11	ケース NIY の表面SEM写真	122
写真 3.12	ケース BIY の表面SEM写真	123

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

放射性廃棄物の貯蔵施設では、廃棄物を貯蔵する構造物の外周に止水性および核種の吸着性に優れた緩衝材を設置し、地下水の浸透と核種の漏洩を抑制するバリアシステムが検討されている。緩衝材は、その機能が長期にわたって安定であることが必要である。緩衝材には、ベントナイト系材料の適用が考えられている。ベントナイトは、止水性に優れた粘土系材料であるが、環境条件によっては安定ではなく、例えば、コンクリートと接する場合、コンクリートに由来するアルカリ成分によってベントナイトが変質するのではないかと懸念されている。

本研究では、コンクリートによるアルカリ環境下でベントナイトにどのような変質が起こるかを把握することを目的とし、アルカリ溶液中でのベントナイトの変質と生成鉱物に関する試験を行った。

- ①平成 10 年度に開始した試験は、水酸化カルシウムを主体とする 3 種アルカリ混合溶液 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH - KOH) による変質試験で、今年度は養生日数 360 日の試験を行った。
- ②平成 11 年度に開始した試験は、低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験で、今年度は養生日数 30 日、60 日および 120 日の試験を行った。

1.1.2 試験条件

(1) 試験ケース

1) 3種アルカリ混合溶液によるベントナイト変質試験

平成 10 年度に開始した 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

(平成 10 年度に開始したケース)

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) ₂ 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。

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

平成 11 年度から試験を開始した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-1.1.2 低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験

(平成 11 年度に開始したケース)

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		11	1000/1	100	有	30,60,120	360	720
38	低アルカリ性 セメント (OSF)の リーチング水	"	"	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。

(2) 溶液と pH

1) 3種アルカリ混合溶液によるベントナイト変質試験

コンクリートから浸出するアルカリ成分の主体はカルシウムであるが、初期にはナトリウムやカリウムも含まれることを考慮して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH - KOH の3種アルカリ混合溶液を用いた。混合溶液の pH は、コンクリートの初期の間隙水が約 pH13 であること考慮して pH13 とした。

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

低アルカリ性セメントのリーチング水の pH は約 pH11 であった。

(3) 養生温度

反応系の温度を 100℃以上に設定すると圧力を大気圧以上に加えることになるので、ベントナイト変質の化学反応が実際とは異なるものになる恐れがある。また、地下数百 m に建設される貯蔵施設の温度は、約 50℃程度と予測される。これらのことを考慮し、反応促進を目的として、養生温度は 50℃、80℃および 100℃とした。

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) ₂ 溶液 (飽和)	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%	太平洋セメント社製
	シリカヒューム (SF) : 20%	ILUM社製 マイクロシカ 983-VSB
	フライアッシュ (FA) : 40%	関西電力 高砂産
ベントナイト	Na 型モンモリロナイト	クミネ工業社製 ケビアFR

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、同図に試験項目も併記している。

(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) 試料の作製

- ①試薬を用いて飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液、 $1\text{mol}-\text{NaOH}$ 溶液および $1\text{mol}-\text{KOH}$ 溶液をそれぞれ作製した。
- ② $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液に NaOH 溶液と KOH 溶液の等量混合溶液を徐々に加えて、 $\text{pH}13$ に調整し、3種アルカリ混合溶液とした。3種アルカリ混合溶液の組成を表-1.1.4 に示す。
- ③3種アルカリ混合溶液 1L をメチルペンテン樹脂製の容器（容量 2L ）に入れ、窒素ガス雰囲気中において、ベントナイト 1g (110°C 乾燥質量として) を溶液中で十分に分散するよう徐々に添加した。

表-1.1.4 3種アルカリ混合溶液の組成

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

2) 試料の養生

50°C と 80°C の試料は、樹脂容器を密閉して所定温度の恒温槽に入れて養生した。 100°C の試料は、樹脂容器に冷却管をつなぎ、オイルバスに入れて養生した（図-1.1.2 参照）。

養生期間中は、約 4~6 週ごとに試料の pH を測定し、 pH が 12.5 以下であった場合、 $\text{NaOH}-\text{KOH}$ 等量混合溶液を加えて $\text{pH} 13$ に調整した。なお、 $\text{NaOH}-\text{KOH}$ 等量混合溶液は、 $1\text{mol}-\text{NaOH}$ 溶液と $1\text{mol}-\text{KOH}$ 溶液を等量混合したものである。

3) 養生後の試料の分析

養生終了後の試料は、遠心分離機を用いて固液分離した。固相は、80%エタノールを加えて攪拌後に遠心分離して洗浄し、エタノール・アセトンを加えて攪拌後に遠心分離した後、RH60%のデシケータ中で調湿した。調湿した固相試料について、X線回折、示差熱分析、SEM 観察、およびメチレンブルー吸着量試験を行なった。また、液相については、限外ろ過を行った後、原子吸光法による成分分析を行った。各分析装置と条件を表-1.1.6 に示す。

(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) 試料の作製

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。

- ①低アルカリ性セメントを水/セメント比 150%となるよう簡易ボールミルに入れ、20℃の室内において約 50rpm で 28 日間攪拌混合しセメントペーストを作製した。
- ②作製したセメントペーストを 55℃で約 2ヶ月間養生しポゾラン反応を促進させた。
- ③セメントペーストを窒素ガス雰囲気中で自然乾燥させた後、メノウ乳鉢を用いて 74 μ m 以下に粉碎した。
- ④試料を樹脂製の容器に入れ、液固比が 40/1 となるよう蒸留水を加えて 55℃で 5 日間、20℃で 3 日間養生した後、0.45 μ m のメンブランフィルターを用いて固液分離して得た溶液をリーチング水とした。リーチング水の組成を表-1.1.5 に示す。
- ⑤上記のリーチング水 1L をメチルペンテン樹脂製の容器（容量 2L）に入れ、窒素ガス雰囲気中において、ベントナイト 1g（110℃乾燥質量として）を溶液中で十分に分散するよう徐々に添加した。

表-1.1.5 リーチング水の組成

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

2) 試料の養生

前述の3種アルカリ混合溶液による変質試験と同様に、50℃と80℃の養生試料は樹脂容器を密閉して所定温度の恒温槽に入れて養生し、100℃の養生試料は樹脂容器に冷却管をつなぎオイルバスに入れて養生した。

養生期間中は、約2~4週ごとに試料のpHを測定し、pHが10.5以下であった場合、飽和Ca(OH)₂溶液を加えてpH11に調整した。

3) 養生後の試料の分析

前述の3種アルカリ混合溶液による変質試験と同様に、養生終了後、試料を固液分離して、固相については洗浄・調湿した後、X線回折、熱分析、SEM観察、およびメチレンブルー吸着量試験を行い、液相については限外ろ過した後、成分分析を行った。

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

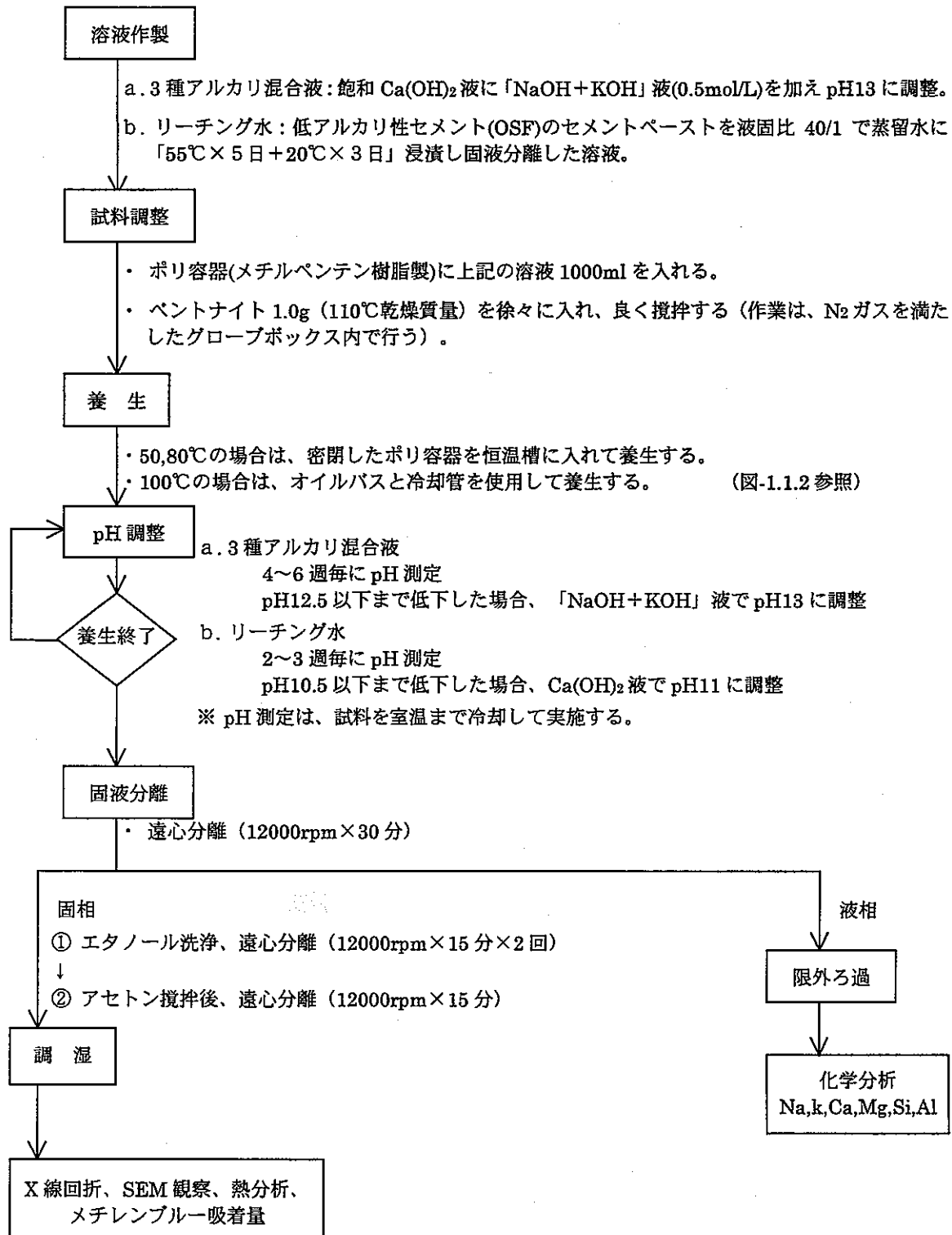


図-1.1.1 試験フロー

表-1.1.6 分析装置と条件

分析方法	装置	条件
X線回折	理学 RINT 1500W 18KW 縦型 対陰極 X線回折装置	粉末法 (不定方位) 管球: CuK α 電圧: 40KV スリット: 1/2°-1/2°, 0.15m/m-0.45m/m スキャン速度: 2°/min
熱分析	(株)マクサイエンス DTA-TG 分析装置 2000 型	Ref: Al $_2$ O $_3$ 熱伝対: PR 昇温速度: 10deg/min 試料: 10~30mg (セミカ)
SEM観察	日本電子 JSM-5400	20KV 倍率: 5000 金蒸着
MB 吸着量	—	M/100 メンブール-滴定法 (試料を超音波で水中に分散させて滴定)

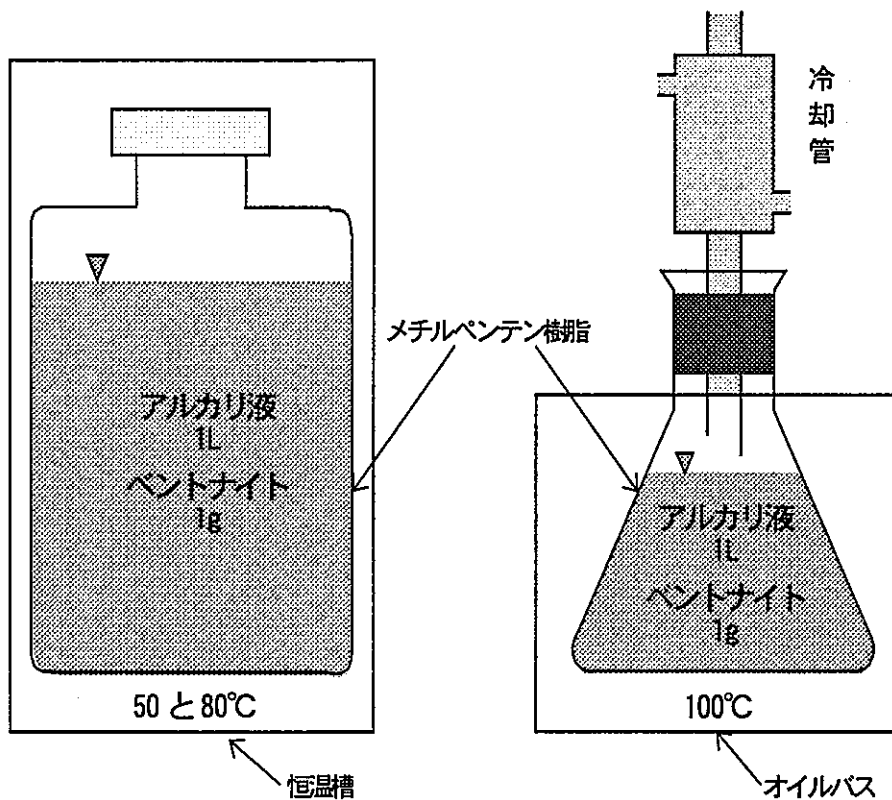


図-1.1.2 試験容器と養生装置の概略図

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-1.1.7に示す。同表には昨年度（養生日数30日、60日および120日）の試験結果も併記した。

モンモリロナイトの(001)回折線は、養生温度100℃では養生日数30日、80℃では120日と昨年度の試験でほぼ消失していた。50℃では、120日までは僅かに認められていたが、360日ではほぼ消失した。

生成鉱物は、100℃では30日でCSH（I型、II型）とトバモライト（11Å、9Å）およびCASHが生成した。9Åトバモライトは、養生日数とともに回折線強度が低下する傾向を示し120日で消失した。CSH（I型、II型）と11Åトバモライトは、養生日数とともに回折線の強度が増大する傾向を示しており、9Åトバモライトは、11Åトバモライトに移行したものと考えられる。360日では120日に比べてCSH（I型、II型）と11Åトバモライトの回折線強度がさらに増大している。CASHについては、養生日数による回折線強度の変化がほとんどない。なお、新たな鉱物の生成は認められない。

80℃では、30日でCSH（I型、II型）と9ÅトバモライトおよびCASHが生成した。100℃の場合と同様に、養生日数とともに9Åトバモライトの回折線強度は低下、CSH（I型、II型）の回折線強度は増大する傾向を示し、CASHの回折線強度はほとんど変化しない。11Åトバモライトの生成は、120日から認められた。360日では、9Åトバモライトの回折線強度が消失し、CSH（I型、II型）と11Åトバモライトの回折線強度がさらに増大している。

50℃では、30日でCSH（I型、II型）とCAH系鉱物の炭酸塩が生成した。CSH（I型、II型）の回折線強度は、100℃と80℃の場合と同様に、養生日数とともに増大する傾向を示したが、CAHの回折線強度はほとんど変化しなかった。

このように、主に100℃と80℃では、CSH系の鉱物が生成し、50℃ではCAH系の鉱物が生成するのが、平成7年度から開始したCa(OH)₂溶液中での変質試験も

含めた昨年度までの試験結果であったが、今回の試験では、50℃の360日でCAHの回折線強度は消失し、これに代わって50℃でもトバモライト(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。

なお、いずれの養生温度においても、30日からCaCO₃の認められ、その回折線強度は、全体的には100℃の場合が強く、80℃と50℃はほとんど変わらない。また、養生日数とともに増大する傾向にある。

表-1.1.7 ベントナイト変質試験のX線回折データ

試料					構成鉱物*							
No.	溶液	pH	温度 (°C)	養生 (日)	M (モンモリロナイト)		S** CSH(I, II)	S ₃ CSH tob	S ₄ CSH tob	A ₃ C ₄ AH ₁₂ CO ₃	K CASH (Katoite) 2.7Å	C** CaCO ₃
					強度 (CPS)	判定	3.0Å	11Å	9Å	7.6Å	3.0Å	
クニピア F® (未処理試料)					16200	++++	—	—	—	—	—	—
34	Ca(OH) ₂ NaOH KOH 混合溶液	13	100	30	—	—	+	±	+	—	±	+
				60	—	—	++	+	+	—	±	++
				120	—	—	++	+	—	+	++	
				360	—	—	++	++	—	—	+	++
35	"	"	80	30	380	±	+	—	+	—	+	+
				60	350	±	+	—	+	—	±	+
				120	—	—	+	±	+	—	±	+
				360	—	—	++	++	—	—	+	++
36	"	"	50	30	680	+	±	—	—	+++	—	+
				60	610	+	+	—	—	+++	—	+
				120	520	+	++	—	—	+++	—	+
				360	—	—	++	+	±	—	±	++

*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: ++++

**CaCO₃の判定を行う3.0Å付近には、S(CSH I, II)やS₃(11Åトモイト)の回折線も出現するため、CaCO₃については、3.9, 1.9Å付近の回折強度と3.0Å付近の回折強度との強度比から算出した値を記した。また、その値を3.0Å付近の実際の強度から引いた値をS(CSH I, II)の回折強度として記した。

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℃乾燥質量に対する質量減少率（%）を表-1.1.8 に示し、質量減少率の経時変化を図-1.1.3～1.1.4 に示した。同表には昨年度（養生日数 120 日まで）の試験結果も併記した。

本研究では、固液分離で得られる試料量が少なく、試料を各試験で用いるため、通常の方法によって含水比を求めることはできない。そこで、示差熱分析試験における 110℃までの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値を 110℃乾燥質量とした。

各試料は RH60% のデシケーター中で調湿しているが、含水比は 1.5～5.9% の範囲にあった。

110～250℃の質量減少率は、図-1.1.3 に示すように養生日数 120 日までは養生温度 100℃と 80℃の場合に比べて 50℃の場合が 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。この温度範囲での質量減少は、モンモリロナイトの層間水と 50℃の場合のみ生成が認められた $C_3AH_{12}-CO_3$ からの脱水によるものと考えていた。前述の X 線回折において、50℃でもモンモリロナイトと $C_3AH_{12}-CO_3$ の回折線が 360 日では消失しているおり、このことを裏付けているものと考えられる。

250～500℃と 500～700℃の質量減少率は、バラツキはあるものの全体的には、 $100^\circ C > 80^\circ C > 50^\circ C$ といった傾向が認められる。この温度範囲での質量減少は、モンモリロナイトの消失と CSH や CASH などの生成に起因するものと考えられるが、個々の鉱物の脱水領域を特定することはできず、養生温度や養生日数の違いによる差異は認められない。

700～800℃の質量減少率は、 $CaCO_3$ の分解によるものである。なお、いずれの養生日数でも 100℃の場合が多くなっている。80℃と 50℃では、120 日までは 50℃の方が多いが、360 日では 80℃の方が多くなっている。これは、前述の X 線回折の結果で述べたように、50℃の場合、120 日までは生成していた CAH の炭酸塩が 360 日で消失したためと考えられる。

表-1.1.8 温度範囲ごとの質量減少率

110℃乾燥質量**に対する減量比(%)

試料		常温～ 110℃	110℃～ 250℃	250℃～ 500℃	500℃～ 約700℃	約700℃～ 約800℃	約800℃～ 1000℃	合計 (%)	
未処理試料*		13.6	0.5	0.8	6.3		0.8	21.9	
No.34	100℃	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℃	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℃	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℃までの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値とした。

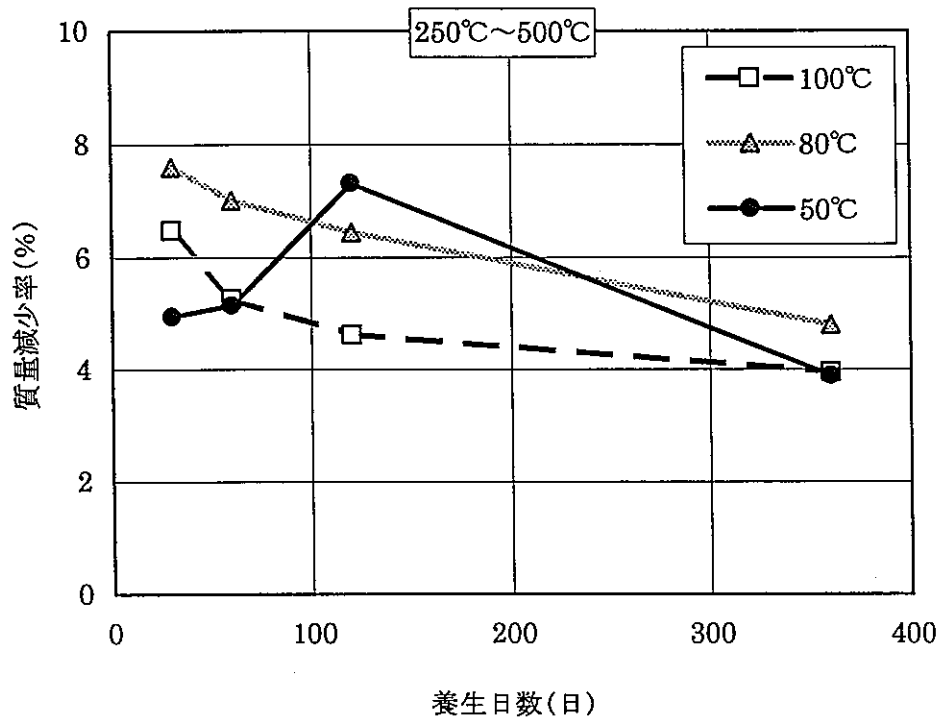
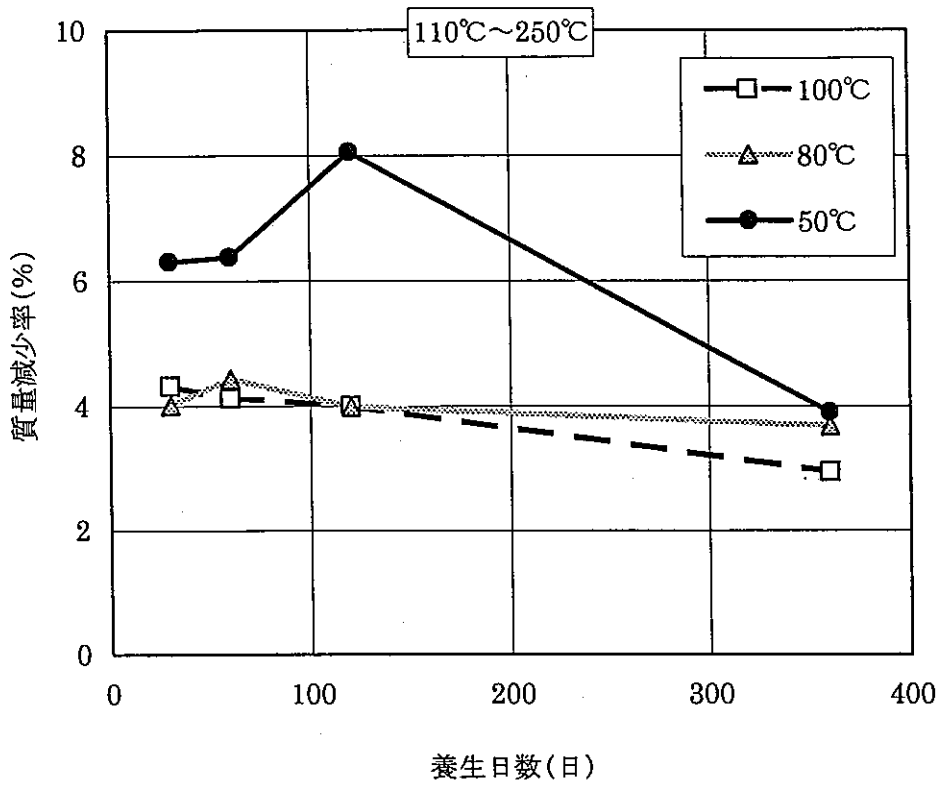


図-1.1.3 温度領域毎の重量減少率の経時変化(その1)

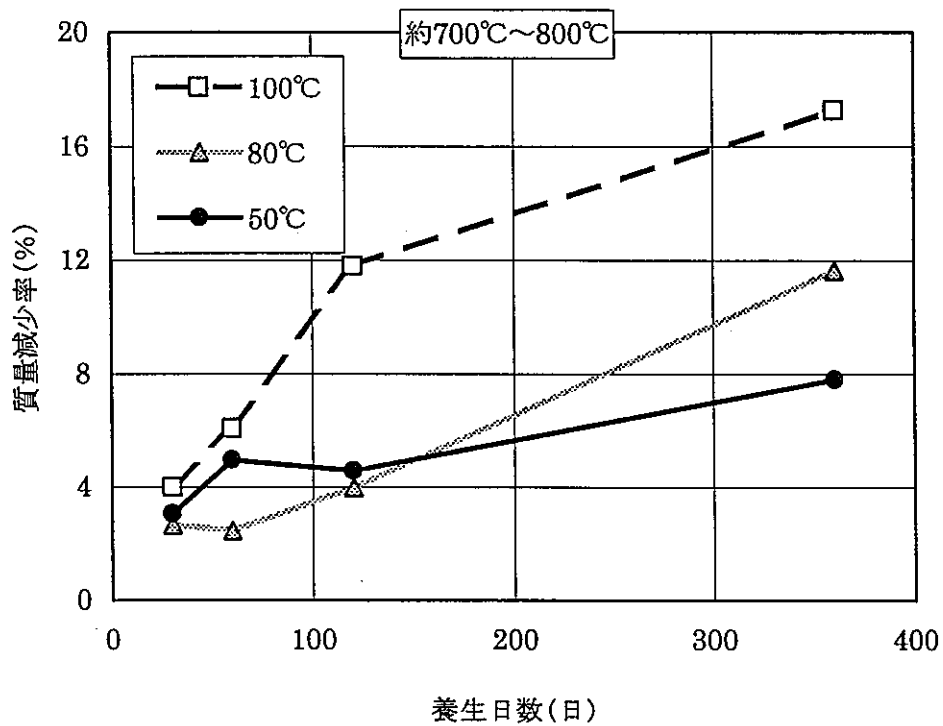
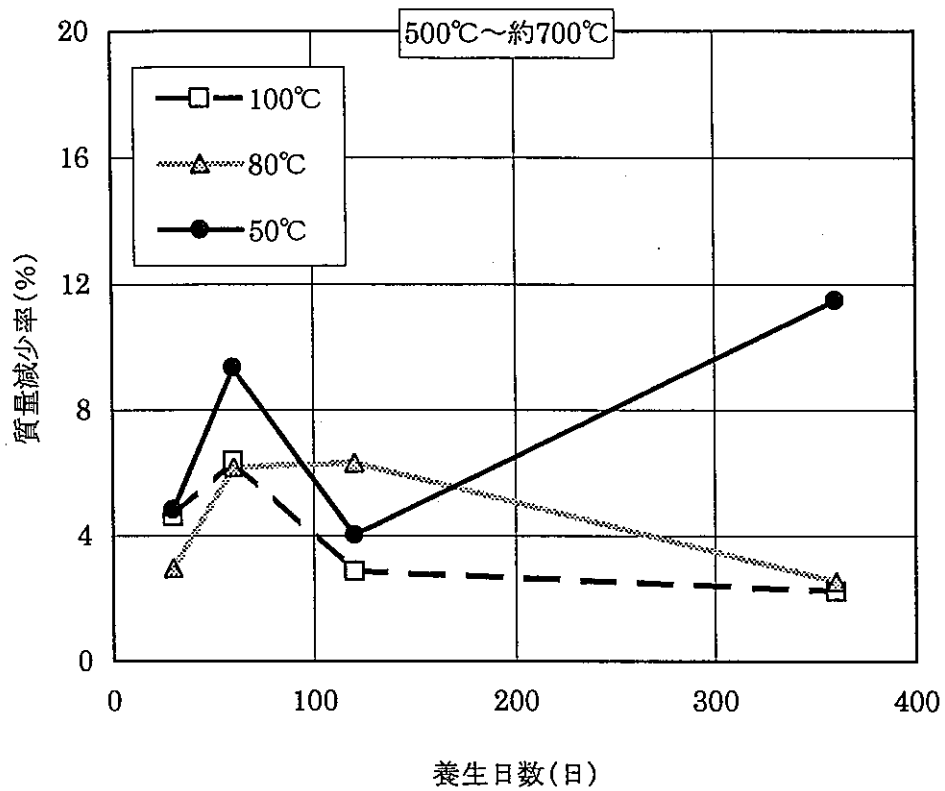


図-1.1.4 温度領域毎の重量減少率の経時変化(その2)

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-1.1.9 に示す。表中の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。同表には昨年度（養生日数 120 日まで）の試験結果も併記した。

メチレンブルー吸着量は、いずれの養生温度においても当初から少なく、100℃と 80℃では、それぞれ養生日数 30 日と 120 日で認められなくなった。50℃の場合、120 日までは僅かに認められていたが、360 日で認められなくなった。この結果は、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。

表-1.1.9 メチレンブルー吸着量試験の結果

試料		メチレンブルー吸着量 (meq/g)	メチレンブルー吸着量比 (%)
クニピア F		1.42	100
No.34	100℃	30 日	NZ
		60 日	NZ
		120 日	NZ
		360 日	NZ
No.35	80℃	30 日	0.01
		60 日	0.01
		120 日	NZ
		360 日	NZ
No.36	50℃	30 日	0.04
		60 日	0.04
		120 日	0.02
		360 日	NZ

NZ : 測定誤差を考慮するとゼロとみなすことができる

4) 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡 (SEM) による観察結果として、未処理試料の SEM 写真を写真-1.1.1 に示し、養生日数 360 日の各試料の SEM 写真を写真-1.1.2~1.1.4 に示す。

写真-1.1.2~1.1.4 から明らかなように、いずれの養生温度においても、写真-1.1.1 に示すようなベントナイト特有の薄片（糊が乾燥し薄く剥がれたような状態）形状は認められず、小片が集まった塊や針状の結晶が主体となっている。このことから、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ていることがわかる。これらの小塊や針状結晶は、前述の X 線回折において CSH 系鉱物や CASH および CaCO_3 が明瞭に認められていることから、これらの鉱物と考えられる。

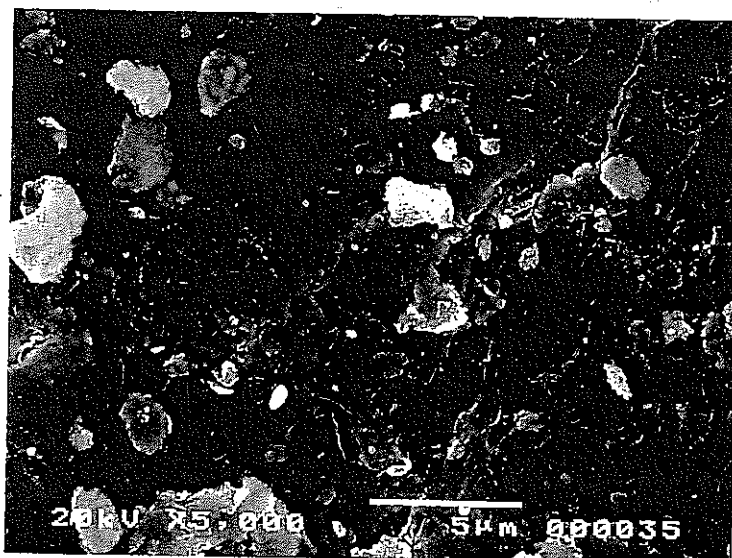


写真-1.1.1 未処理試料の SEM 写真 (クニピア F[®])

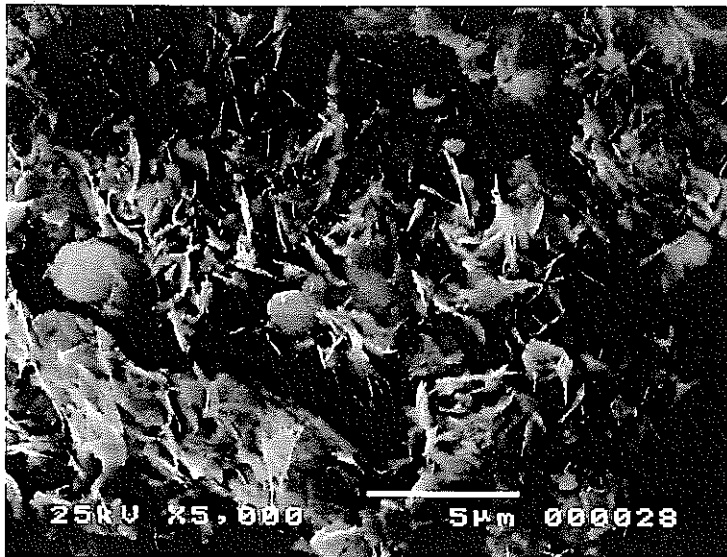


写真 1.1.2 No.34 の SEM 写真
(3 種アルカリ混合液, 100℃, 360 日)

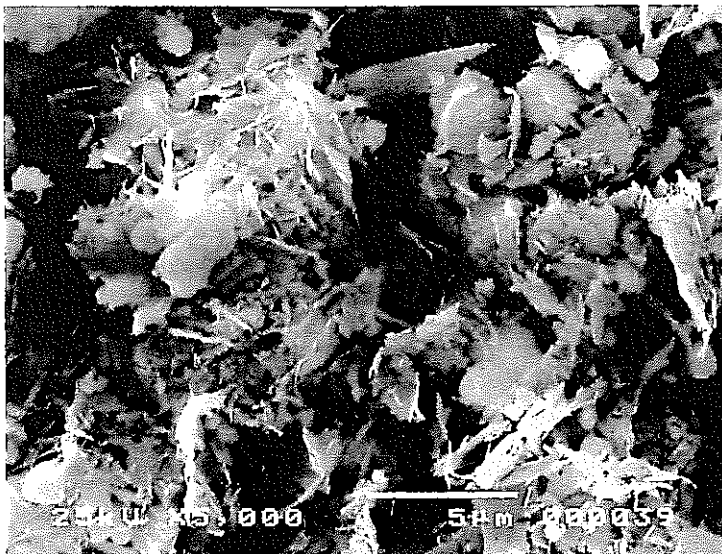


写真 1.1.3 No.35 の SEM 写真
(3 種アルカリ混合液, 80℃, 360 日)

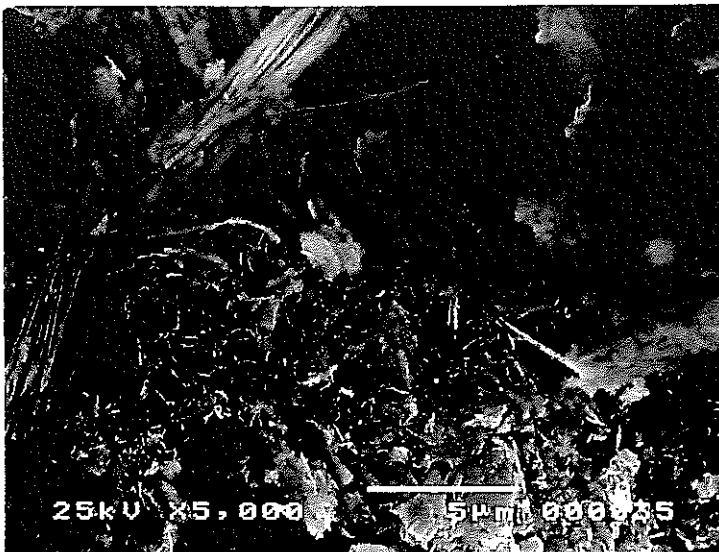


写真 1.1.4 No.36 の SEM 写真
(3 種アルカリ混合液, 50℃, 360 日)

5) 液相の分析

液相の分析結果を表-1.1.10 に示し、液相の分析結果をもとに算出した液相および固相中の各成分の含有量を表-1.1.11 に示す。それぞれの元素濃度は酸化物に換算して示した。これらの表には、昨年度（養生日数 120 日まで）の試験結果も併記した。

また、それぞれの試料の pH の経時変化を図-1.1.5 に示し、液相成分のうち SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO および、 MgO の経時変化を図-1.1.6~1.1.7 に示す。

図-1.1.5 に示したように、養生日数 360 日までの養生期間において、それぞれの試料の pH は、pH12.5 以上に保たれており、pH 調整は行わなかった。一方、養生温度 100℃では約 100 日、80℃と 50℃では約 250 日を経過した時点から徐々に pH が低下する傾向が認められる。

液相成分の経時変化を見ると、 SiO_2 は、経時的に増大する傾向にあり、養生温度の高い場合ほど大きな値を示している。 Al_2O_3 は、養生温度 100℃と 80℃の場合、養生日数 120 日までは経時的に増大する傾向にあったが、120 日から 360 日にかけての増加量は少なく、収束する傾向が認められる。50℃の場合、120 日までは液相中への溶出量は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、前述の X 線回折において 120 日までは認められていた CAH 系鉱物が消失し、CSH 系鉱物と CASH に変化したことに起因すると考えられる。 MgO は、いずれの養生温度でも 120 日以降は認められなくなった。 CaO は、100℃と 80℃では 120 日以降は認められず、120 日では僅かに認められていた 50℃においても 360 日では認められなくなった。

以上のことから、モンモリロナイトを高 pH のアルカリ溶液中で養生した場合、モンモリロナイトが溶解してケイ酸イオン（又はケイ酸ゲル）やアルミン酸イオンなどを溶出するが、Ca イオンが存在すると、これと急速に反応して CAH 系、CASH、CSH 系などの鉱物を生成し、時間経過とともに CASH、CSH 系鉱物に変わっていくと考えられる。

表-1.1.10 液相の分析結果

試料		pH	液量 (mL)	各種イオン濃度 (mg/L)						
				CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
初期値		13.0	1000	913	1014	1542	ND	ND	ND	
No.34	100℃	30日	13.0	895	ND	1195	1980	ND	21	21
		60日	12.9	810	ND	1214	2070	ND	37	32
		120日	13.0	837	ND	1229	1894	ND	51	38
		360日	12.6	789	ND	1193	1680	ND	194	40
No.35	80℃	30日	13.0	943	350	1032	1664	20	9.0	16
		60日	13.0	838	370	1100	1839	18	18	20
		120日	13.0	1000	ND	1051	1511	ND	22	19
		360日	12.7	891	3.2	1084	1668	ND	60	33
No.36	50℃	30日	12.9	988	392	951	1640	16	2.7	0.2
		60日	13.0	927	361	1002	1637	12	0.6	1.3
		120日	13.0	963	187	949	1549	ND	4.9	1.9
		360日	12.7	914	6.7	1024	1452	ND	29	46

ND:不検出

表-1.1.11 液相分析の結果から求めた液相および固相中の成分含有量

試料		pH	液相の含有量 (mg)					固相の含有量 (mg)							
			CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
未処理試料		13.0	913	1014	1542	0	0	0	5.1	34	1.0	32	613	219	
No.34	100℃	30日	13.0	0	1070	1772	0	19	18	920	21	22	32	594	201
		60日	12.9	0	983	1677	0	30	26	918	98	117	32	583	194
		120日	13.0	0	1029	1585	0	43	31	917	53	207	32	570	188
		360日	12.6	0	941	1325	0	153	31	918	106	222	32	460	188
No.35	80℃	30日	13.0	330	973	1569	18	8	15	588	109	224	14	605	204
		60日	13.0	310	922	1541	15	15	17	611	160	252	17	598	202
		120日	13.0	0	1051	1511	0	22	19	921	31	283	32	591	201
		360日	12.7	2.9	966	1487	0	53	29	915	81	62	32	560	190
No.36	50℃	30日	12.9	387	940	1620	16	2.7	0.2	532	143	174	16	610	219
		60日	13.0	335	929	1517	11	0.6	1.2	584	154	276	21	612	218
		120日	13.0	180	914	1492	0	4.7	1.8	739	168	302	32	608	217
		360日	12.7	6.6	1005	1424	0	29	45	912	43	125	32	584	174

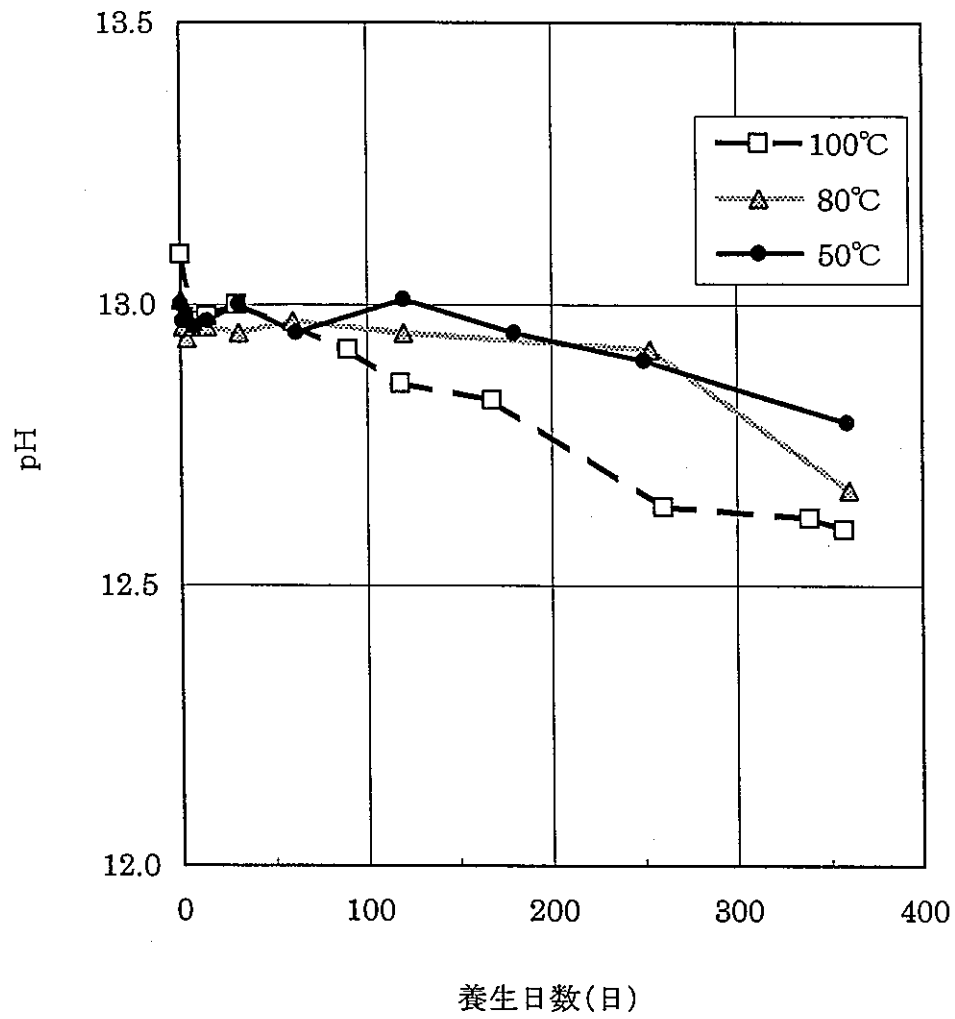


図-1.1.5 液相のpH経時変化

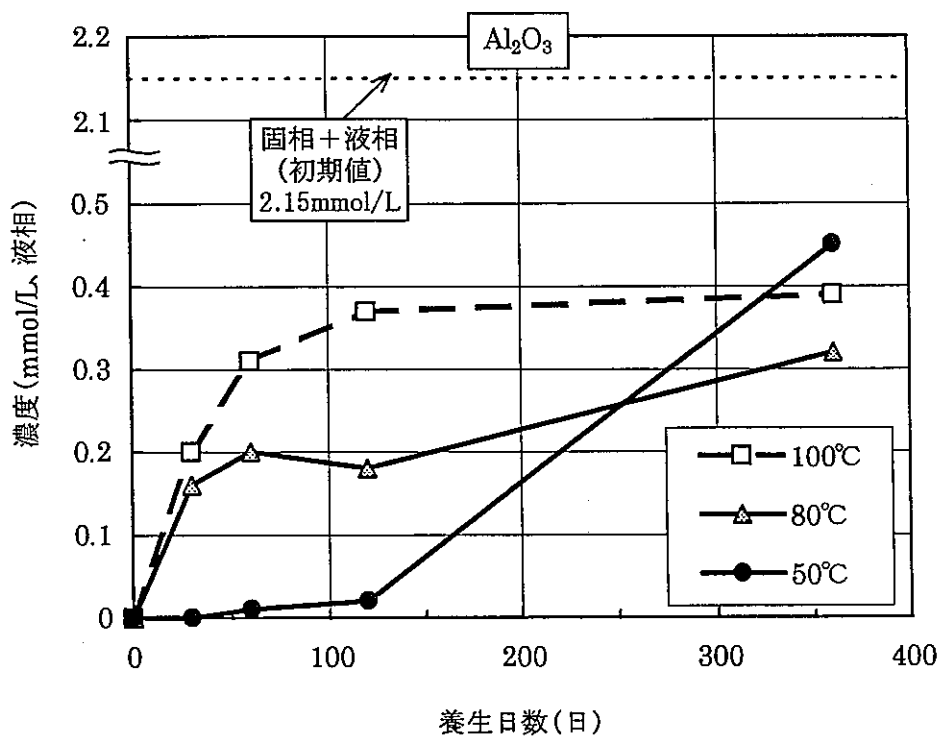
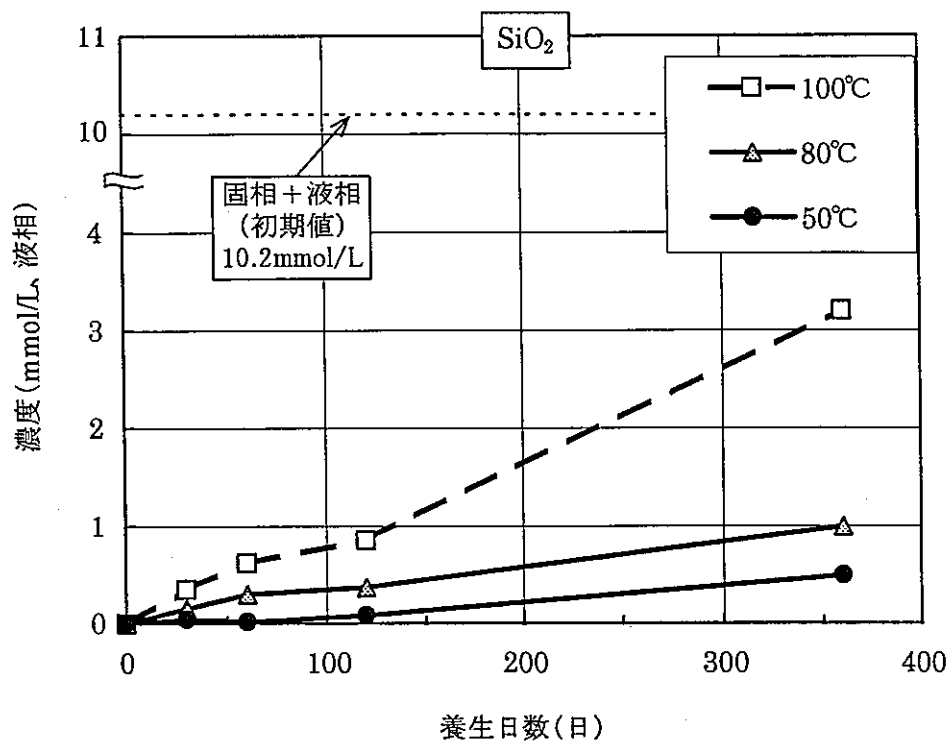


図-1.1.6 液相成分の経時変化(① SiO_2 と Al_2O_3)

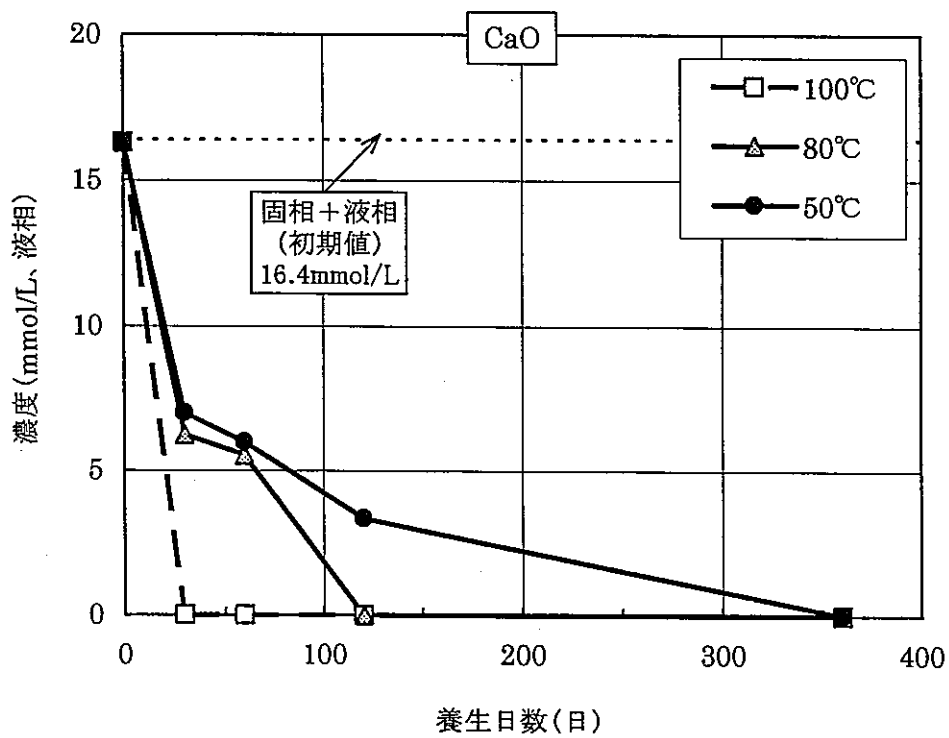
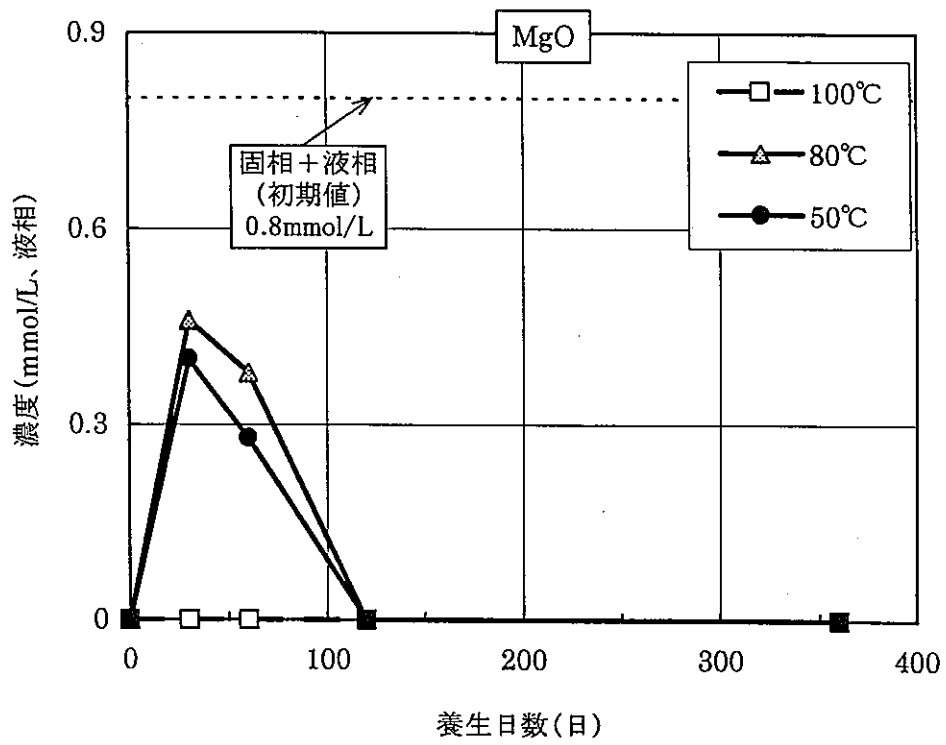


図-1.1.7 液相成分の経時変化(② MgOとCaO)

(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-1.1.12 に示す。

モンモリロナイトの(001)回折線は、いずれの養生温度においても、養生日数30日で12Åから15Åに移行しており、交換性陽イオンが Na^+ から Ca^{2+} に変化したことを示している。このことは、平成7年度から9年度にかけ行ったpH10.5の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を用いた試験でも起きた現象であり、低pHであっても Ca^{2+} を主体とするアルカリ溶液中では交換性陽イオンの Ca^{2+} 化が容易に起き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、測定法によるバラツキを考慮しても養生日数とともに低下する傾向にある。このことについては、下記の CaCO_3 生成にともなう稀釈の他に、pH10.5~11という低pHであってもベントナイトが少しずつ溶解している可能性があるが、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から考えて、未処理試料との強度比ほど溶出しているわけではない。

生成鉱物は、養生温度50℃と80℃では養生日数120日までの試験において、 CaCO_3 以外の生成物は認められなかった。100℃の場合も60日までは CaCO_3 以外の生成物は認められなかったが、120日で図-1.1.8に示すように、38Å、19Åおよび12.7Åに新たな鉱物の形成を示唆する回折線が認められた。これらの回折線は、反射次数が1/1、1/2、1/3と規則的に現れており、層状珪酸塩鉱物の混合層鉱物と考えられる。また、これらの回折線は、平成8年度と9年度に行った試験ケースNo.6($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液、pH11.5、80℃、360日と720日)とNo.3($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液、pH12.5、80℃、720日)において生成が認められた混合層鉱物とほぼ同じ位置に回折線が現れていることから、同じ鉱物と考えられる。

なお、 CaCO_3 の生成は、いずれの養生温度でも30日から認められ、養生日数とともに回折線強度が増大する傾向にある。

表-1.1.12 ベントナイト変質試験のX線回折データ

試料					構成鉱物*				
No.	溶液	pH	温度 (°C)	養生 (日)	M (スメクタイト)		Q 石英	C CaCO ₃	Mx 混合層鉱物
					強度 (CPS)	判定	3.3Å	3.0Å	38Å
クニピア F ^R (未処理試料)					16200	++++	+ 550	—	—
37	低アルカリ性 セメント (OSF)の リーチング水	11	100	30	7300	+++	+ 510	+++ 3000	—
				60	7800	+++	± 450	++ 5200	—
				120	6700	+++	± 320	++ 6400	+ 950
38	"	"	80	30	9800	+++	± 480	++ 4000	—
				60	8300	+++	± 460	++ 4400	—
				120	7300	+++	± 380	++ 7100	—
39	"	"	50	30	9800	+++	+ 540	++ 2300	—
				60	8400	+++	+ 550	++ 3600	—
				120	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: ++++

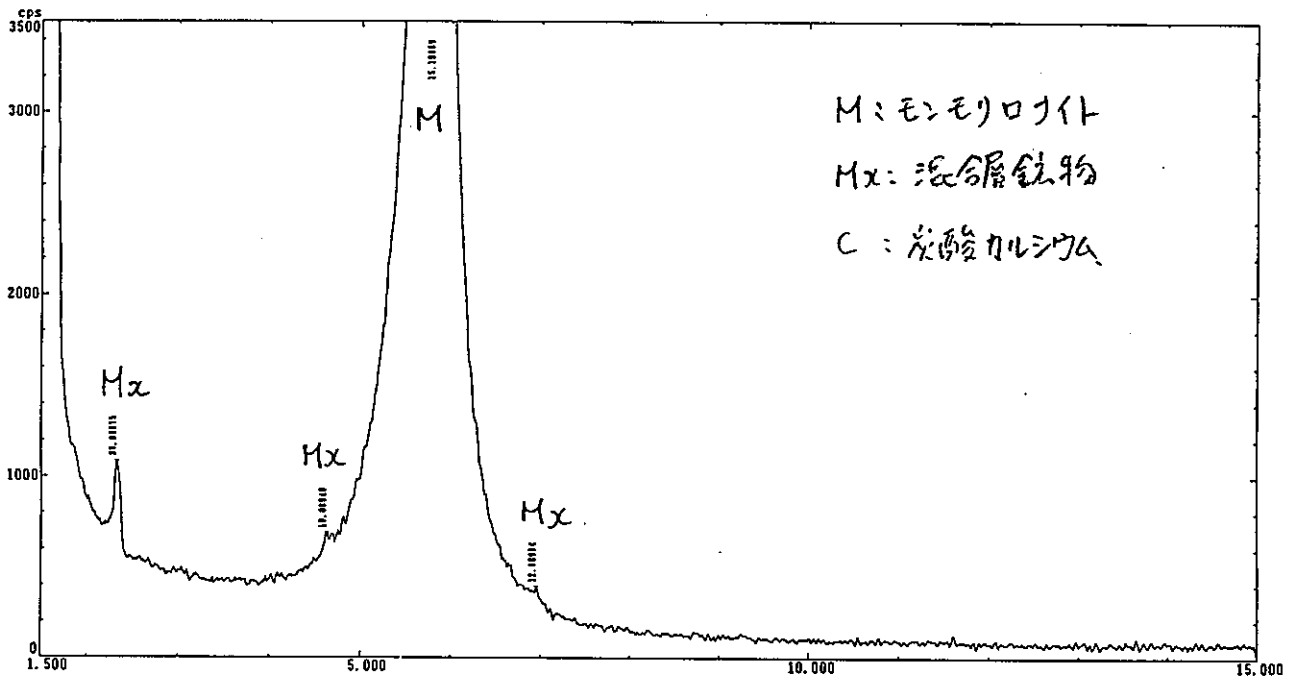
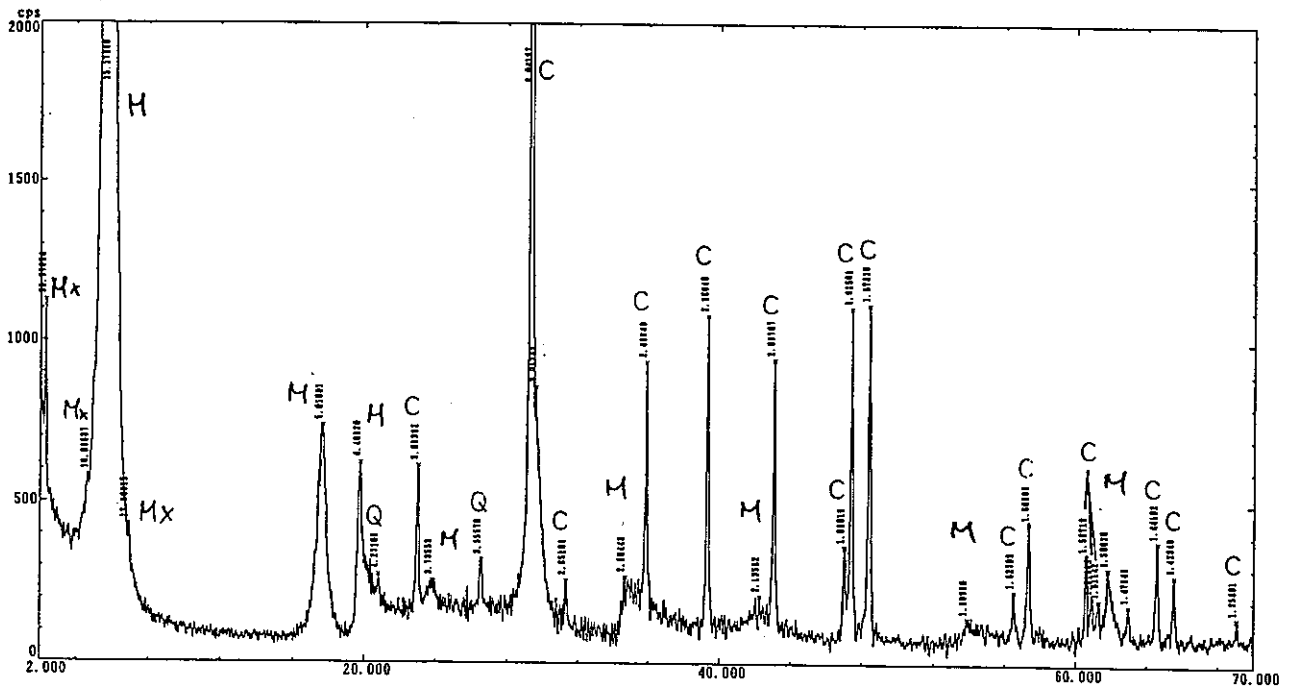


図-1.1.8 X線回折図

(No.37, 低アルカリ性セメントのリーチング水, 100°C, 120日)

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-1.1.13 に示し、質量減少率の経時変化を図-1.1.9～1.1.10 に示した。ここでいう質量減少率は、前述の3種アルカリ混合溶液による変質試験同様、110℃までの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値を110℃乾燥質量とし、110℃乾燥質量に対する比率として算出したものである。

110～250℃の質量減少率は、主としてモンモリロナイトの層間水の脱水によるものと考えられる。図 1.1.8 に示すように、養生温度 50℃と 80℃では、養生日数とともに微増する傾向が認められる。100℃の場合、50℃と 80℃の場合に比べて若干低い値を示しており、経時的な変化は認められない。

250～500℃の質量減少率は、養生温度 80℃と 100℃で養生日数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といえる。モンモリロナイトが変質して CSH 系鉱物や CAH 系鉱物などが生成した場合は、この温度領域において、これらの生成鉱物からの OH 離脱に伴う質量減少が起こると考えられる。したがって、この温度領域で質量減少率に変化がないことは、前述の X線回折で CSH 系鉱物や CAH 系鉱物などの生成が認められなかったことと一致していると考えられる。

500～800℃の質量減少率は、モンモリロナイトからの OH 離脱と CaCO_3 の分解によるものと考えられる。未処理試料でも 6.3%と比較的大きな値を示しているが、養生試料では、図 1.1.10 に示すように、いずれの養生温度においても経時的に増大し、温度が高い場合ほど大きな値を示している。養生試料では、いずれも前述の X線回折において CaCO_3 の生成が確認されている。 CaCO_3 の回折線強度の変化傾向とこの温度領域での質量減少率の変化傾向がほぼ一致していることから、この温度領域での質量減少率の増大は、 CaCO_3 によるものと考えられる。ここで、養生試料の固相がモンモリロナイトと CaCO_3 のみで構成されていると仮定し、質量減少率をもとに CaCO_3 量を算出すると固相中の CaCO_3 とモンモリロナイトの比率は、表-1.1.14 のようになる。この値は、後述するメチレンブルー吸着量試験の結果とほぼ一致している。

表-1.1.13 温度範囲ごとの質量減少率

110℃乾燥質量**に対する減量比 (%)

試料		常温～ 110℃	110℃～ 250℃	250℃～ 500℃	500℃～ 800℃	800℃～ 1000℃	合計 (%)	
未処理試料*		13.6	0.5	0.8	6.3	0.8	21.9	
No.37	100℃	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℃	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℃	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℃までの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値とした。

表-1.1.14 質量減少率から推定した固相中のCaCO₃量

試料		ベントナイト (%)	CaCO ₃ (%)
未処理試料*		100	0
No.37	100℃	30日	95
		60日	86
		120日	78
No.38	80℃	30日	94
		60日	88
		120日	82
No.39	50℃	30日	100
		60日	95
		120日	83

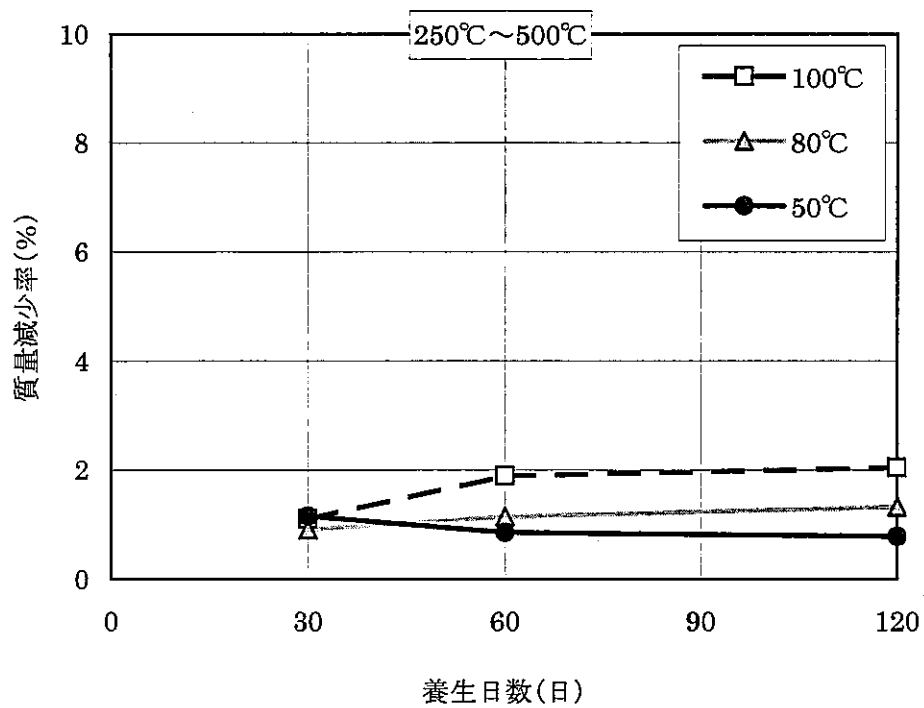
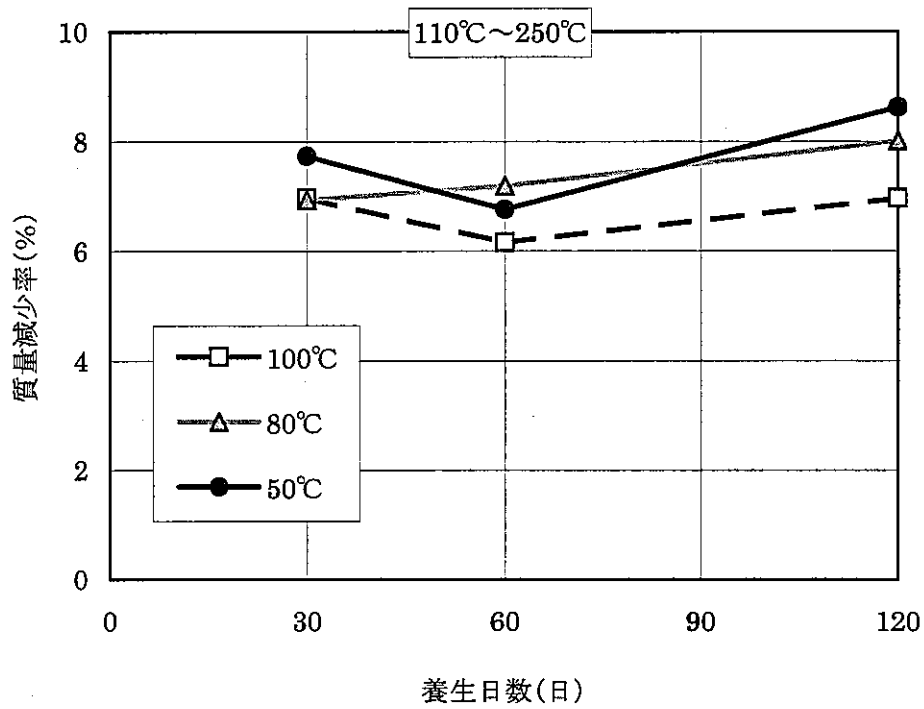


図-1.1.9 温度領域毎の質量減少率の経時変化 (その1)

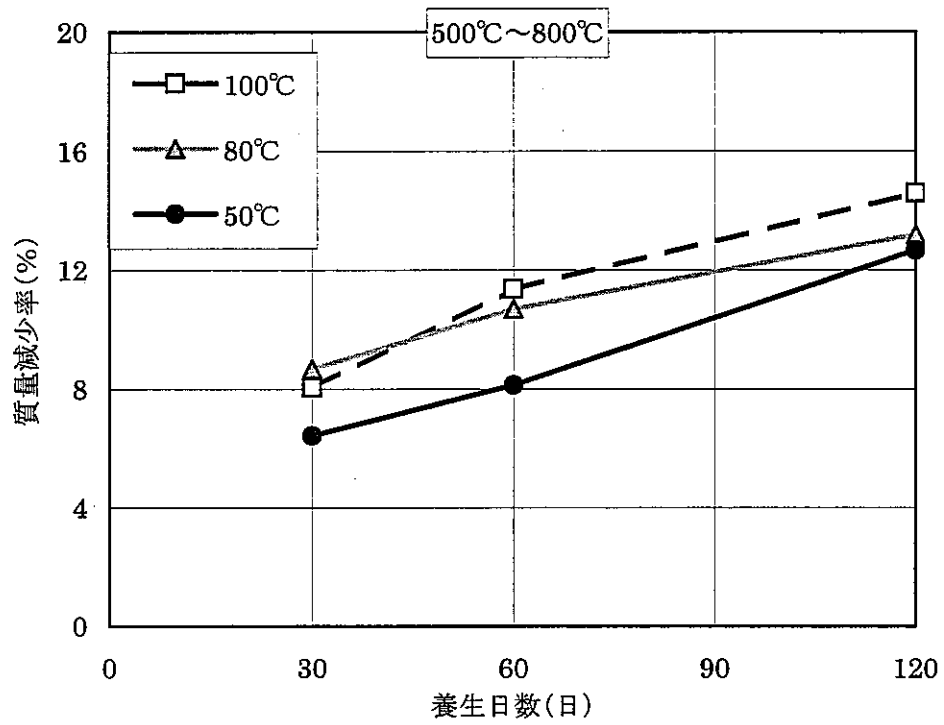


図-1.1.10 温度領域毎の質量減少率の経時変化 (その2)

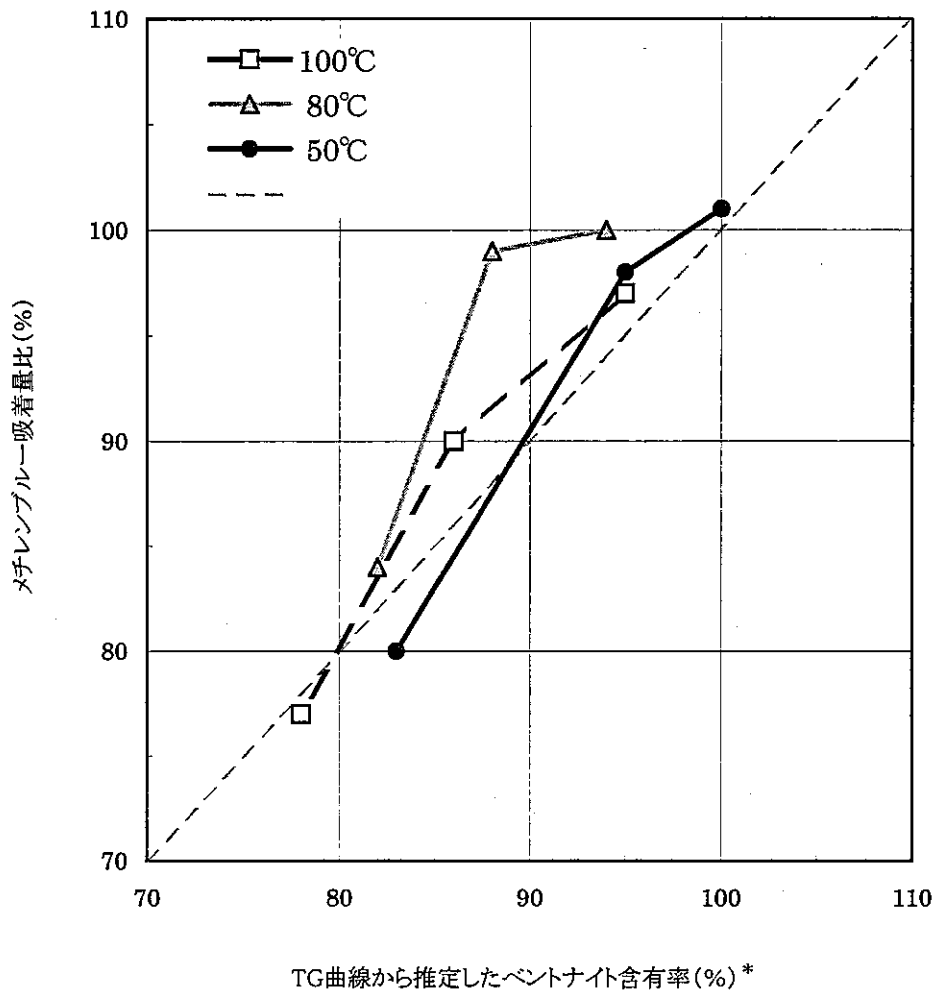
3) メチレンブルー吸着量

メチレンブルー吸着量試験の結果を表 1.1.15 に示す。表中の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、養生温度 50℃と 80℃の場合は養生日数 60 日、100℃の場合は 30 日までは未処理試料との差はほとんどない。それ以後は、50℃と 80℃では 120 日で、それぞれ 80%と 84%に低下し、100℃の場合は 60 日で 90%、120 日で 77%と養生日数とともに低下する傾向が認められた。これらの結果は、図-1.1.11 に示すように、表-1.1.14 で前述した示差熱分析の結果から推定したベントナイトの含有率とほぼ一致している。このことから、メチレンブルー吸着量の低下は、主に CaCO_3 の生成によって固相中のベントナイトの含有率が稀釈されたものであり、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。

表 1.1.15 メチレンブルー吸着量試験の結果

試料			メチレンブルー吸着量 (meq/g)	メチレンブルー吸着量比 (%)
クニピア F			1.42	100
No.37	100℃	30 日	1.38	97
		60 日	1.28	90
		120 日	1.11	77
No.38	80℃	30 日	1.42	100
		60 日	1.40	99
		120 日	1.19	84
No.39	50℃	30 日	1.44	101
		60 日	1.39	98
		120 日	1.13	80



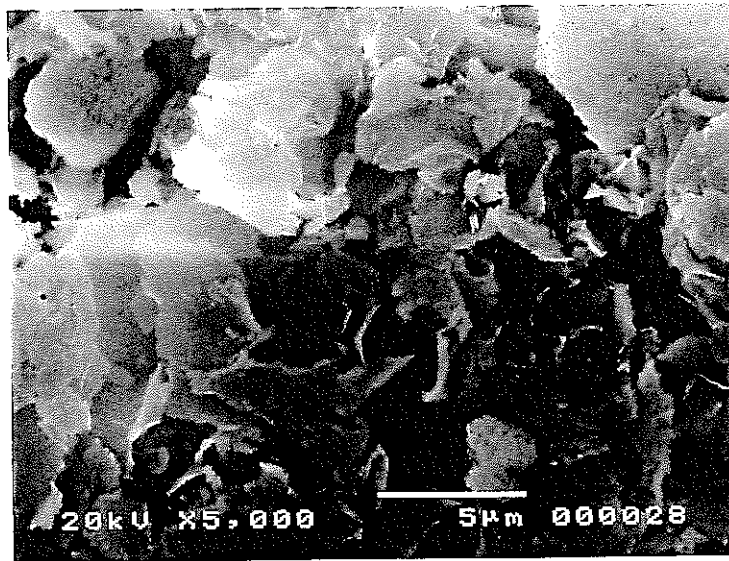
*: 固相がベントナイトとCaCO₃のみで構成されると仮定し、
500~800°Cの質量減少率から推定したCaCO₃含有率
(%)を引いた値

図-1.1.11 熱分析から推定したベントナイト量とメチレンブルー吸着量比の関係

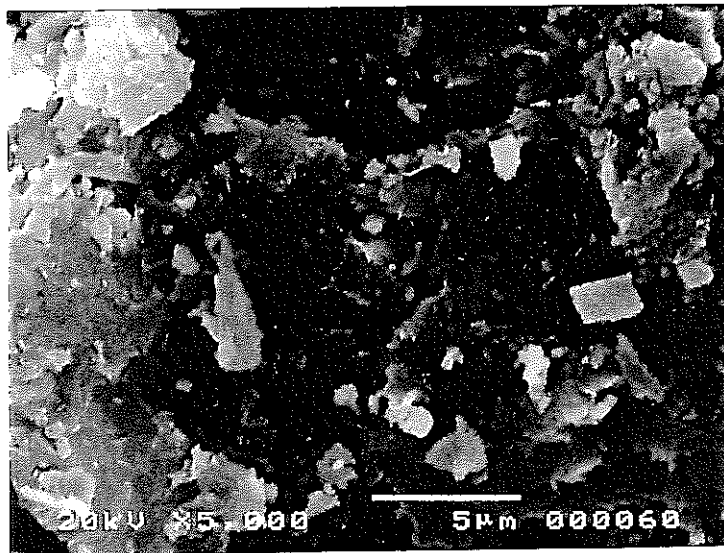
4) 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡 (SEM) による観察結果として、各試料の SEM 写真を写真-1.1. 5～1.1.7 に示す。

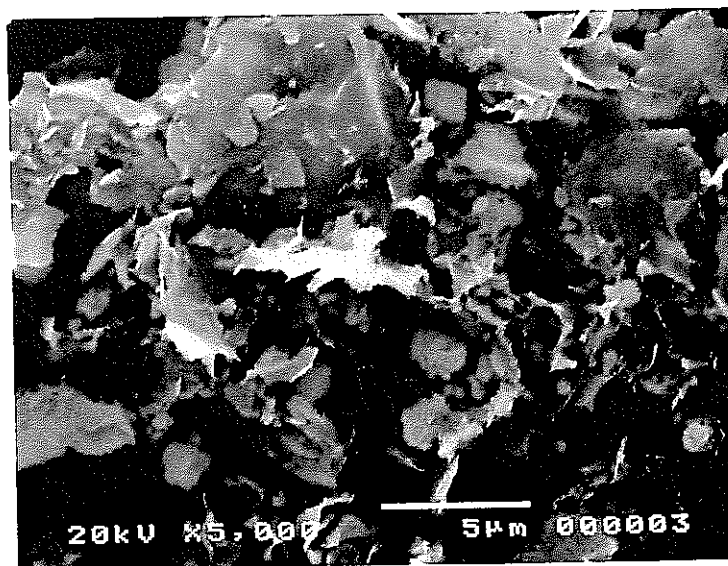
いずれの養生温度においても養生日数 120 日までの試験においては、ベントナイト特有の薄片形状 (前述の写真-1.1.1 に示すような糊が乾燥し薄く剥がれたような状態) が主体的であった。養生温度の違いによる差異はほとんど認められず、養生日数にともなってベントナイトの薄片が小さくなる傾向を示し、 CaCO_3 と思われる小さい角形の粒子が認められるようになったが、高 pH 溶液による変質試験において確認された針状結晶などは認められなかった。これらのことから、養生日数 120 日ではベントナイトが、ほとんど変質せずに残っていると考えられる。



30 日

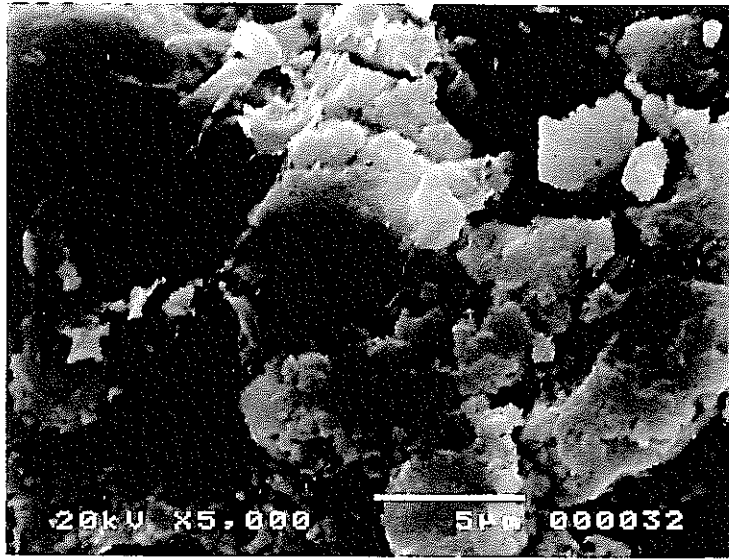


60 日

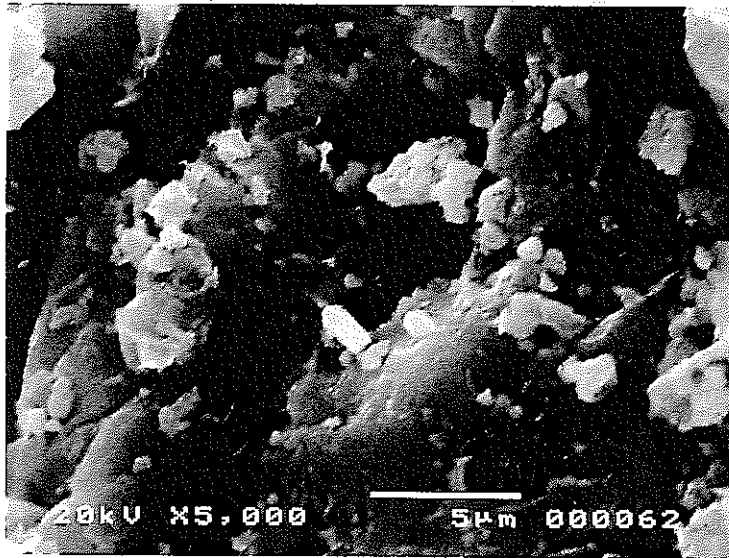


120 日

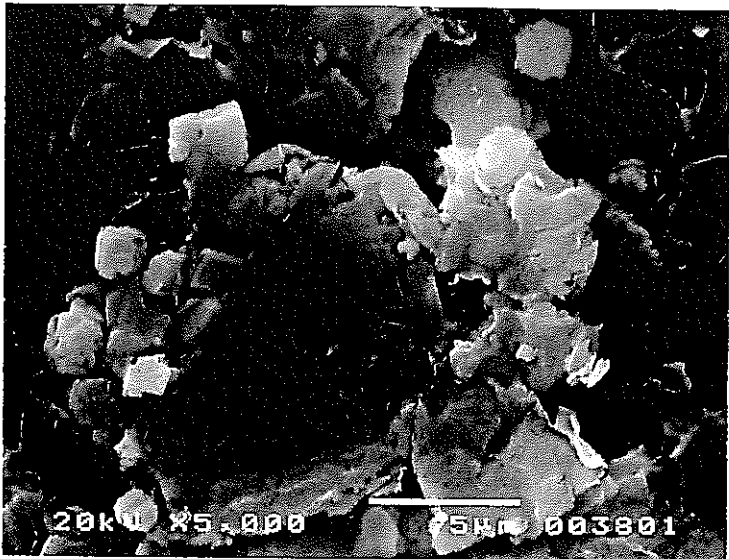
写真-1.1.5 No.37 の SEM 写真（低アルカリ性セメントのリーチング水, 100°C）



30 日

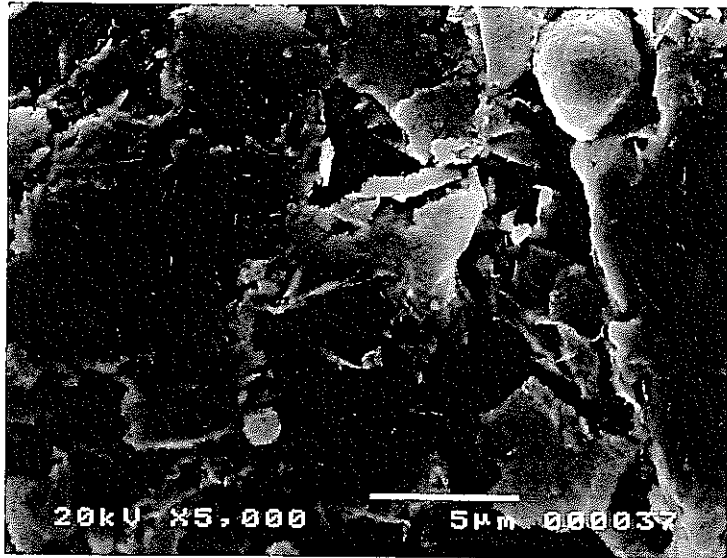


60 日

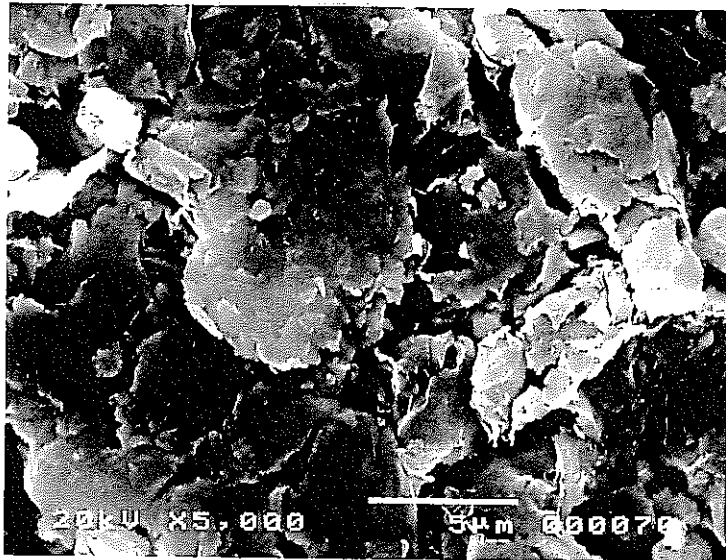


120 日

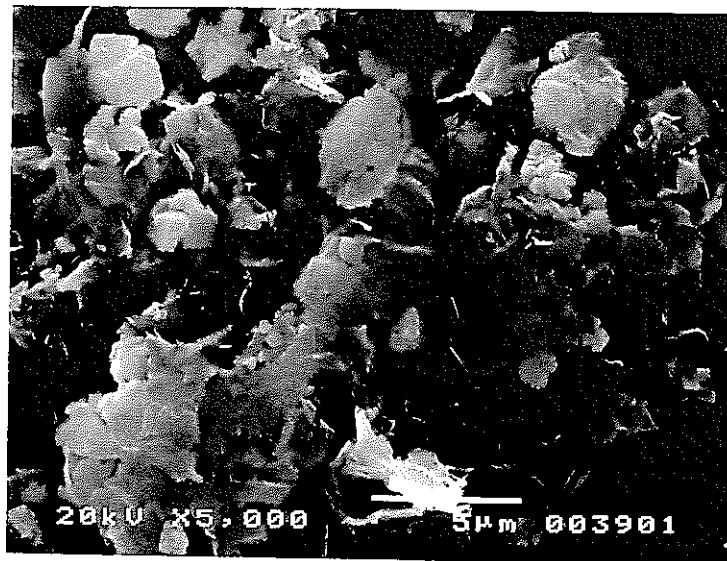
写真-1.1.6 No.38 の SEM 写真 (低アルカリ性セメントのリーチング水, 80°C)



30 日



60 日



120 日

写真-1.1.7 No.39 の SEM 写真 (低アルカリ性セメントのリーチング水, 50°C)

5) 液相の分析

液相の分析結果を表-1.1.16 に示し、液相の分析結果をもとに算出した液相および固相中の各成分の含有量を表-1.1.17 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 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O および CaO の経時変化を図-1.1.12~1.1.14 に示す。

液相成分の経時変化を見ると、図-1.1.12 に示すように、 SiO_2 の初期濃度は 0.14mmol/L であったが養生試料は $0.06\sim 0.3$ の範囲でバラツキ、養生温度や養生日数による明確な傾向は認められなかった。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_2O は、いずれの養生温度でも 30 日で増大し、その後はほとんど変化していない。また、 CaO は、いずれの養生温度でも 30 日で減少し、その後はほとんど変化していない。このことは、ベントナイトの交換性陽イオンが Na^+ から Ca^{2+} に変化したためと考えられる。 K_2O 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-1.1.16 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	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
初期値		11.3	1000	—	100	45	20	ND	8.2	9.1	
No.37	100℃	30日	9.3	1005	26	ND	73	14	ND	9.2	ND
		60日	9.6	630	81	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

表-1.1.17 液相分析の結果から求めた液相および固相中の成分含有量

試料		pH	液相の含有量 (mg)					固相の含有量 (mg)							
			CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
未処理試料		11.3	100	45	20	0	8.2	9.1	5.1	34	1.0	32	613	219	
No.37	100℃	30日	9.3	0	73	15	0	9.1	0	131	5.4	6.8	32	612	228
		60日	9.6	1.8	34	14	0	4.8	0	185	45	6.8	32	616	228
		120日	10.1	15	65	18	0	7.6	0	304	15	3.1	32	614	228
No.38	80℃	30日	11.0	1.9	66	13	0	17	1.7	128	13	7.9	32	604	226
		60日	9.4	3.0	65	14	0	3.4	0	158	14	7.6	32	618	228
		120日	10.7	3.9	65	16	0	9.4	2.5	240	15	5.3	32	612	226
No.39	50℃	30日	11.0	2.3	67	13	0	14	3.1	103	12	7.9	32	607	225
		60日	10.0	0	63	13	0	9.5	1.4	130	15	8.7	32	612	227
		120日	10.4	0.53	64	14	0	5.3	2.7	218	15	6.5	32	616	225

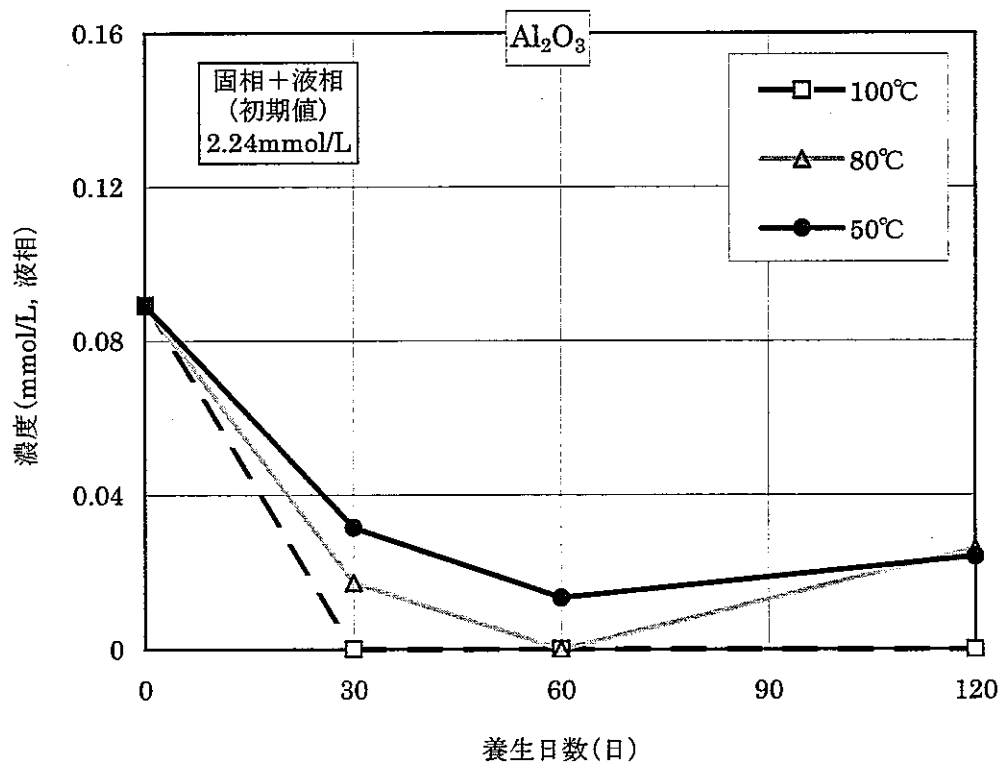
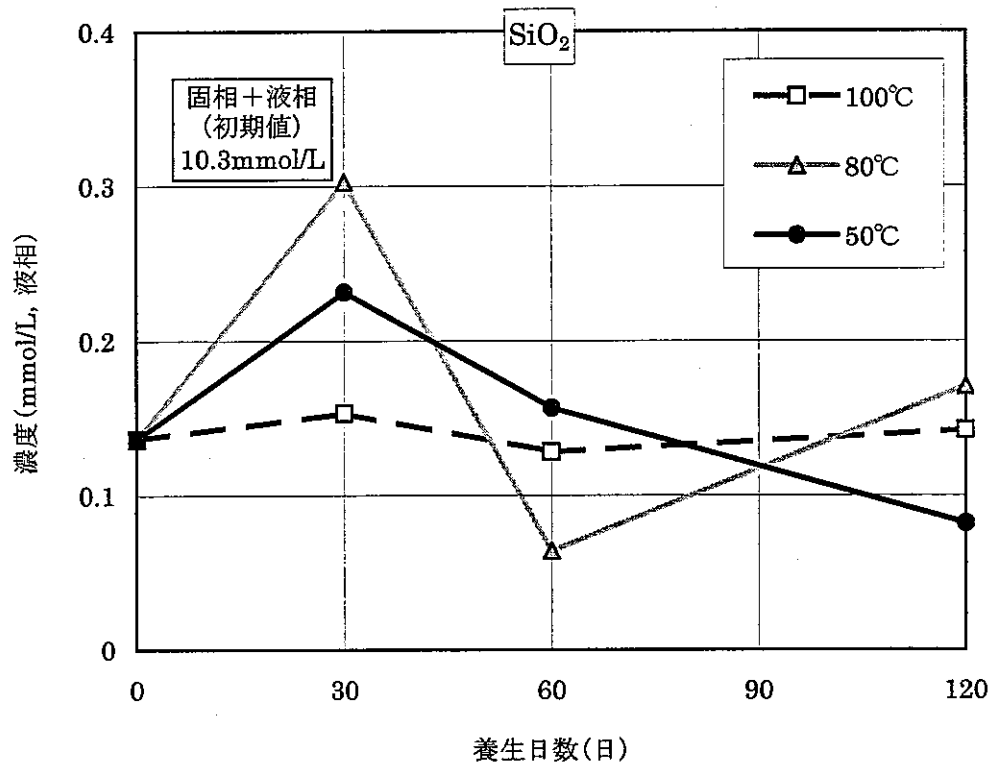


図-1.1.12 液相成分の経時変化 (① SiO₂, Al₂O₃)

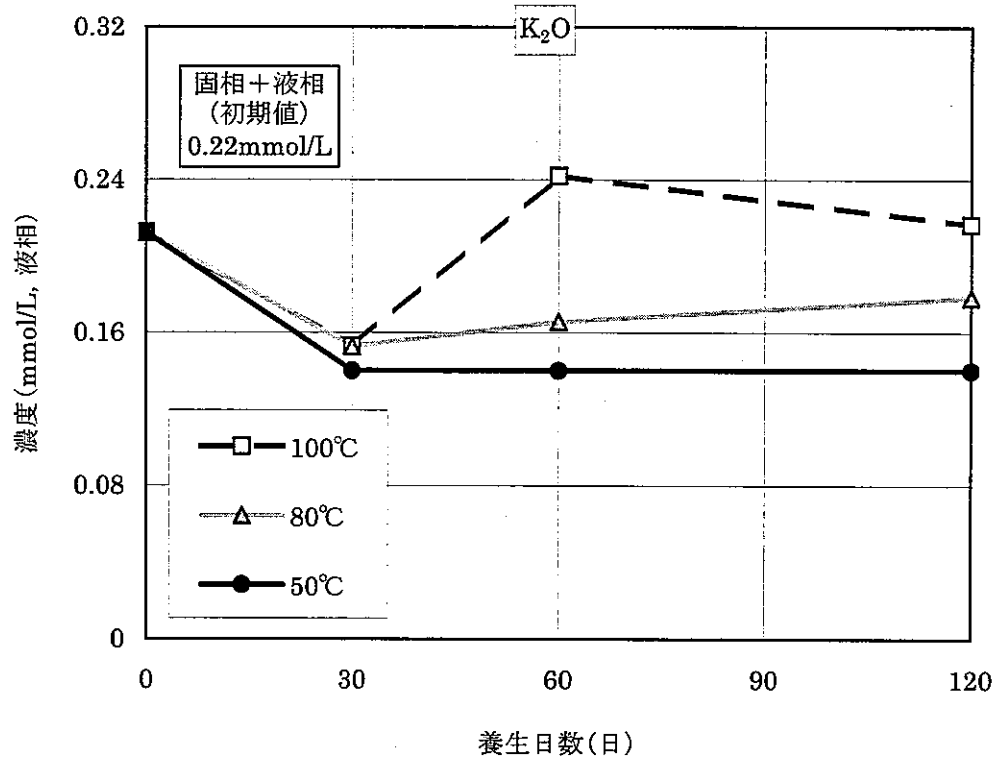
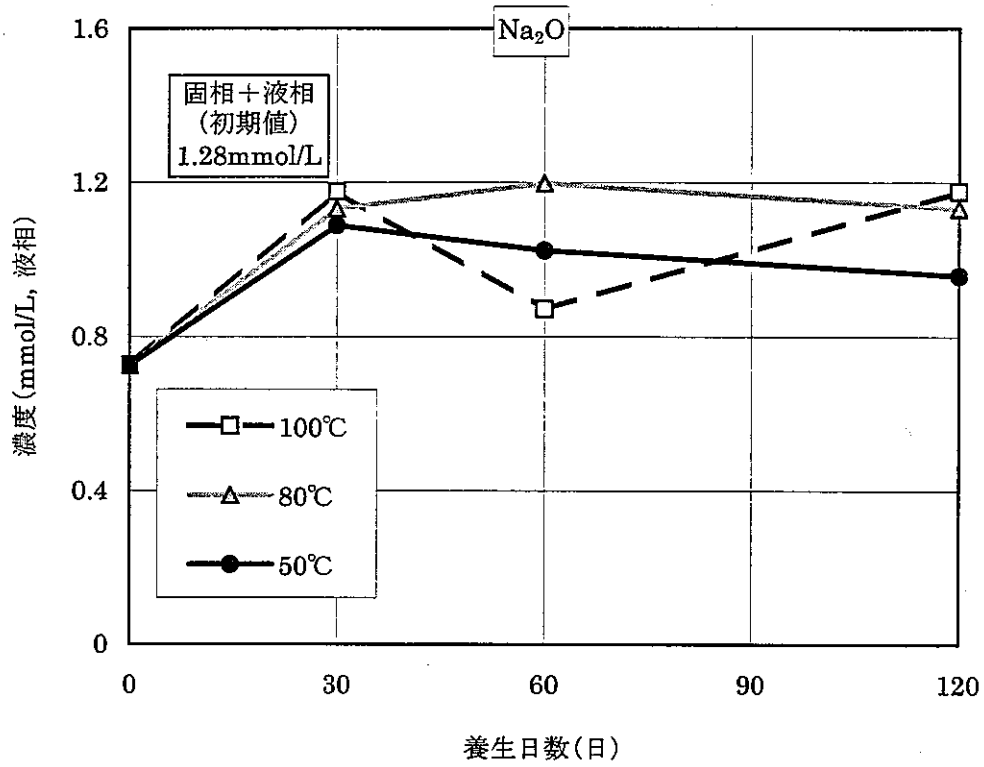


図-1.1.13 液相成分の経時変化 (② Na₂O, K₂O)

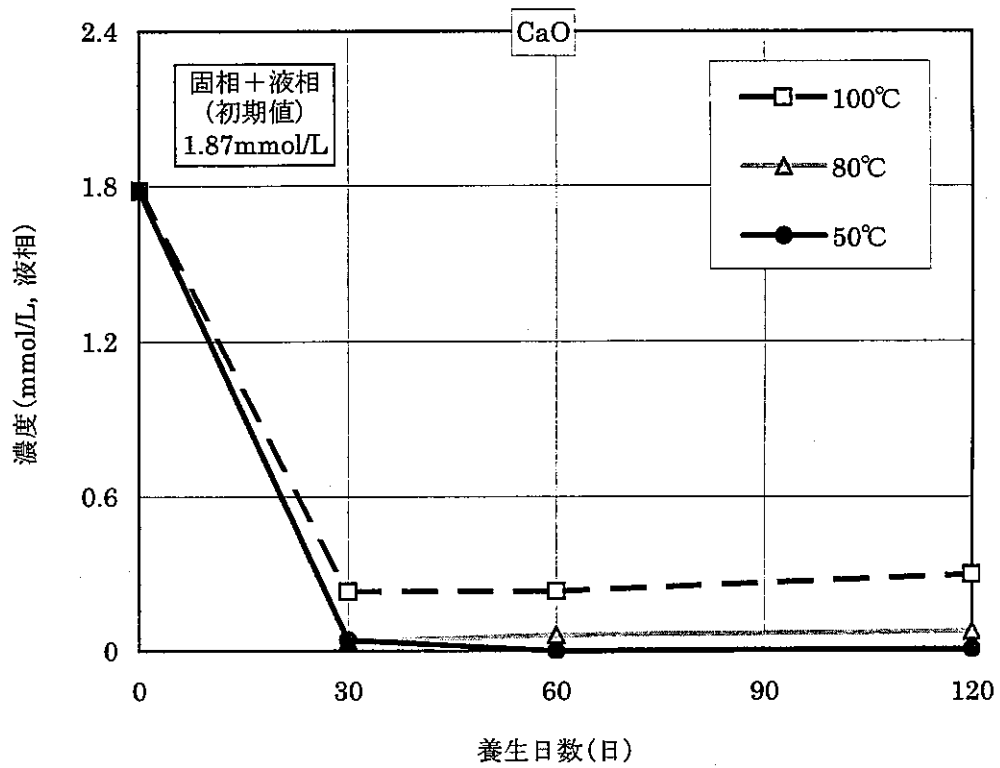


図-1.1.14 液相成分の経時変化 (③ CaO)

1.1.6 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ベントナイト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、平成 10 年度に試験を開始した試料のうち養生日数 360 日の試料と平成 11 年度に試験を開始した試料のうち養生日数 30 日、60 日および 120 日の試料についてベントナイトとアルカリ溶液との反応生成鉱物を調査した結果を報告する。

平成 10 年度の試験の特色は、アルカリ溶液として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH および KOH の 3 種アルカリを混合した溶液 (pH13 に調製) を用いたことにある。このことは、コンクリートから浸出するアルカリ液の構成にかなり近い条件で調査するためである。

また、平成 11 年度の試験の特色は、アルカリ溶液として低アルカリ性セメントのリーチング水を用いたことにある。このことは、平成 10 年度までの研究結果で低 pH (pH10.5~11 以下) ならば、ベントナイトの変質が抑えられることが判明した結果をもとに、低アルカリ性セメントのリーチング水によって変質が起こらないかどうかを確認するものである。その他の条件は昨年度までと同じで、液固比は 1000/1、温度は反応促進のため 50℃、80℃、100℃とした。所定期間養生後に懸濁試料を固液分離して、固相については 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の各試験を行い、液相については化学分析を行った。

(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℃では 30 日、80℃では 120 日、50℃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) モンモリロナイトの変質によって生成した鉱物は、30 日、60 日および 120 日の試験では、生成鉱物は、温度によって異なる傾向を示し、50℃では CAH 系の鉱物が生成し、80℃と 100℃では CSH 系の鉱物と CASH が生成していた。一方、今回の 360 日の試験では、50℃で CAH 系の鉱物が消失し、代わって CSH 系の鉱物と CASH が生成していた。なお、80℃と 100℃については、これまで同様、CSH 系の

鉱物と CASH が生成している。このことから、アルカリ中でのベントナイト変質において、CAH 系の鉱物は中間生成物であり、時間経過とともに CSH 系の鉱物や CASH へと変化していくものと考えられる。また、80℃や 100℃では CAH 系が生成してもすぐに CSH 系の鉱物や CASH へと変化するために認められないものと考えられる。

(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、養生温度 100℃の場合は、養生日数 120 日で混合層鉱物の生成が認められた。80℃と 50℃の場合は、ベントナイトの交換性陽イオンが Na^+ から Ca^{2+} へ変化したことと CaCO_3 の生成が認められたが、それ以外の変質（新たな鉱物の生成など）は認められなかった。なお、ベントナイトの Ca 化と CaCO_3 の生成は、100℃の場合でも認められた。
- 2) 示差熱分析においても、ベントナイトの Ca 化と 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 CaCO_3 の生成によって固相中のベントナイトが稀釈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

本研究では、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どのような影響を及ぼすか把握することを目的とし、アルカリ溶液中でのべ岩石の変質に関する試験を行った。

平成 11 年度に開始した試験は、低アルカリ性セメントのリーチング水による変質試験で、今年度は養生日数 30 日、60 日および 120 日の試験を行った。

1.2.2 試験条件

(1) 試験ケース

試験ケースを表-1.2.1 に示す。

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 (℃)	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。

(2) 溶液と pH

反応系の溶液には、前述の平成 11 年度から試験を開始したベントナイトの変質試験と同じ低アルカリ性セメント (OSF) のリーチング水を用いた。リーチング水の pH は、約 11 であった。

1.2.3 使用材料

使用材料を表-1.2.2 に示す。

表-1.2.2 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) ₂ 溶液 （飽和）	試薬特級	脱イオン水に試薬を溶解
低アルカリ性 セメント （OSF）	普通セメント（OPC）：40%	太平洋セメント社製
	シリカヒューム（SF）：20%	エルケム社製 マイクロシカ 983-VSB
	フライアッシュ（FA）：40%	関西電力 高砂産
花崗岩	釜石産	60mesh（250μm）以下に粉碎

1.2.4 試験方法

（1）試料の作製

リーチング水は、前述の 1.1.4 で述べた平成 11 年度に開始したベントナイトの変質試験と同じ溶液を用いた（溶液の組成は、表-1.1.5 参照）。リーチング水 1L をメチルペンテン樹脂製の容器（容量 2L）に入れ、窒素ガス雰囲気中で粉碎した花崗岩 1g（110℃乾燥質量として）を添加して試料を作製した。

（2）試料の養生

養生試料は、樹脂容器を密閉して 80℃の恒温槽に入れて養生した。養生期間中は、約 2～4 週ごとに試料の pH を測定し、pH が 10.5 以下であった場合、飽和 Ca(OH)₂ 溶液を加えて pH 11 に調整した。

(3) 養生後の試料の分析

前述のベントナイト変質試験と同様に、養生終了後、試料を固液分離して、固相については洗浄・調湿した後、X線回折、熱分析および、SEM 観察を行い、液相については限外ろ過した後、成分分析を行った。

1.2.4 試験結果

(1) X線回折

X線回折分析による鉱物の同定結果を表-1.2.3 に示す。

未処理試料（釜石産花崗岩）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。養生日数 120 日までの試験において、新たに生成したのは CaCO_3 のみであった。 CaCO_3 は、反応溶液として用いたセメントのリーチング水や pH 調整用の水酸化カルシウム溶液中のカルシウムが炭酸化したもので、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。

角閃石、長石、雲母および石英の回折線強度は、養生日数とともに低下する傾向を示した。この原因としては、生成した CaCO_3 による稀釈が考えられる。また、角閃石については、アルカリによる溶解の可能性も考えられる。なお、緑泥石の回折線強度はほとんど変化していない。

表-1.2.3 花崗岩変質試験のX線回折データ

試料					構成鉱物*					
No.	溶液	pH	温度 (°C)	養生 (日)	Q 石英 3.3Å	F 長石 3.2Å	Mi 雲母 10.1Å	A 角閃石 8.5Å	Ch 緑泥石 7.1Å	C CaCO ₃ 3.0Å
釜石産花崗岩 (未処理試料)					+++ 9200	++++ 14200	++ 4200	++ 2600	± 370	—
40	低アルカリ性 セメント (OSF)の リーチング水	11	80	30	+++ 5100	+++ 6300	++ 2800	++ 2700	± 320	++ 1200
				60	+++ 6600	++++ 10600	++ 3000	++ 1500	± 360	++ 1800
				120	++ 4800	+++ 9300	++ 3000	++ 1600	± 370	++ 3600

*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: ++++

(2) 示差熱分析

花崗岩の示差熱分析は、未処理試料、養生試料ともに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砕した後、約 70mg の試料を用いて行った。示差熱分析の結果として、TG-DTA 曲線を図-1.2.1~1.2.4 に示し、各試料の DTA 曲線から読みとったピークの発現温度領域と吸熱、発熱の種別を表-1.2.4 に示す。また、各試料の TG 曲線を 1 つの図にまとめたものを図-1.2.5 に示す。

図-1.2.1 と表-1.2.4 に示すように、未処理試料の DTA 曲線では、470℃付近のブロードな発熱ピークと、570℃付近のシャープな吸熱ピークが認められる。後者のピークは石英の α 型から β 型への相変化によるものであることが知られているが、前者のピークが何に起因するものかは不明である。これら 2 つのピークは、各養生試料においても認められた。

養生日数 30 日の DTA 曲線においては、図-1.2.2 に示すように、上記のピークに加えて、 CaCO_3 の分解による 720℃~800℃付近での吸熱ピークと 280℃~340℃付近での二重発熱ピークとが認められた。280℃~340℃付近での発熱ピークは、通常は、有機物の燃焼によるものであるが、図-1.2.3 と図-1.2.4 に示すように、280℃~340℃付近での発熱ピークは、養生日数とともに大きくなっており、有機物が混入したとは考えにくい。また、通常は、この位置にピークの現れるものはなく結晶鉱物とも考えにくい。ピークの変化傾向が CaCO_3 分解によるピークの変化傾向と良く一致しているため、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。

未処理試料の TG 曲線は、図-1.2.5 に示すように、ダラダラとした減量がつづき明確な質量変化領域（変曲点）は認められない。未処理試料の常温から 1000℃までの質量減少率は約 0.6%であった。各養生試料の TG 曲線は、約 200℃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、養生日数とともに質量減少率が大きくなる傾向が認められる。また、60 日と 120 日では CaCO_3 の分解による 720℃~800℃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。 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。

表-1.2.4 花崗岩変質試験の DTA ピーク

試料					DTA ピークと発現温度						
No.	溶液	pH	温度 (°C)	養生 (日)	約280°C (不明)	約340°C (不明)	約470°C (不明)	約570°C 石英の相転移	約600°C (不明)	約700°C (不明)	720°C~800°C CaCO ₃ の分解
釜石産花崗岩 (未処理試料)					—	—	発熱	吸熱	—	—	—
40	低アルカリ性 セメント (OSF)の リーチング水	11	100	30	二重の発熱		発熱	吸熱	—	—	吸熱
				60	吸熱	発熱	発熱	吸熱	—	—	吸熱
				120	三重の発熱		発熱	吸熱	吸熱	吸熱	吸熱

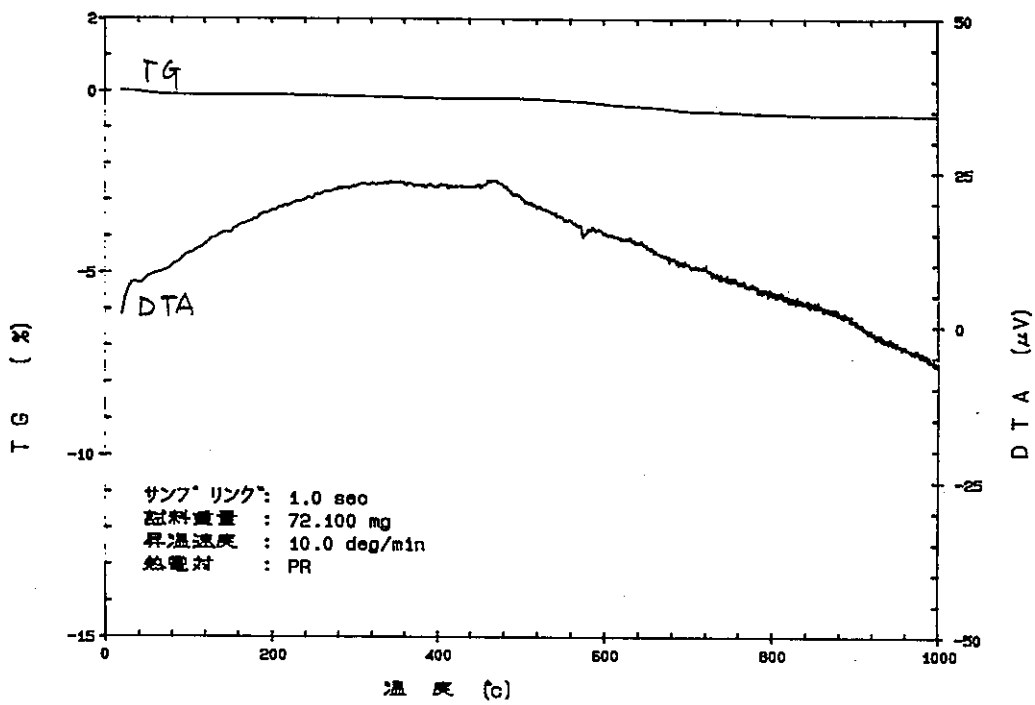


図-1.2.1 釜石産花崗岩のTG-DTA 曲線 (未処理試料)

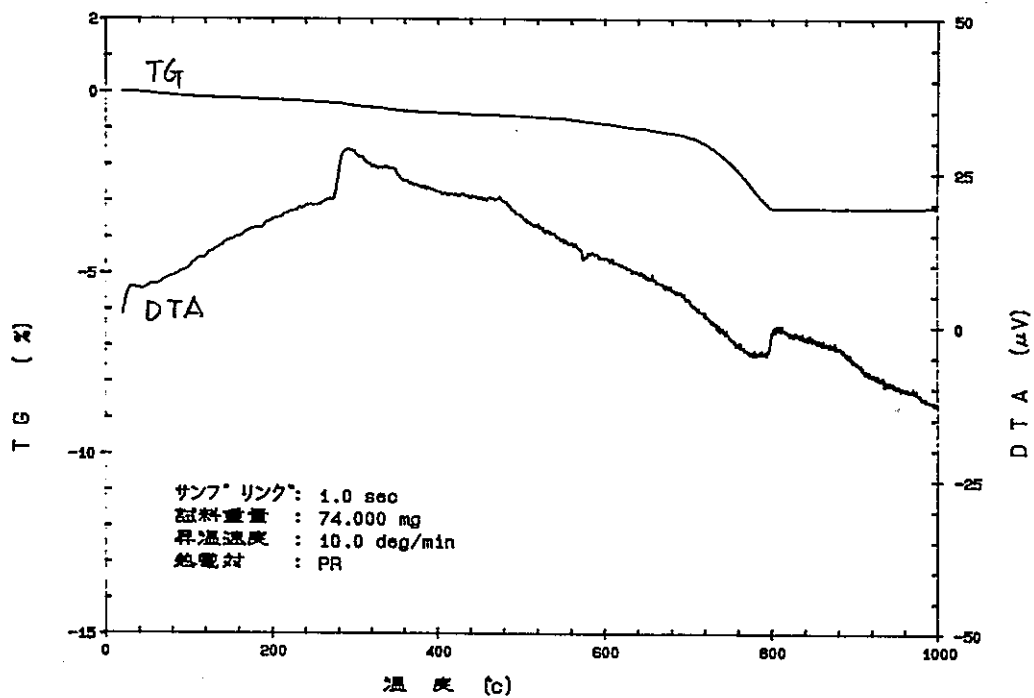


図-1.2.2 花崗岩養生試料のTG-DTA 曲線 (No.40,リーチング水, 80°C, 30日)

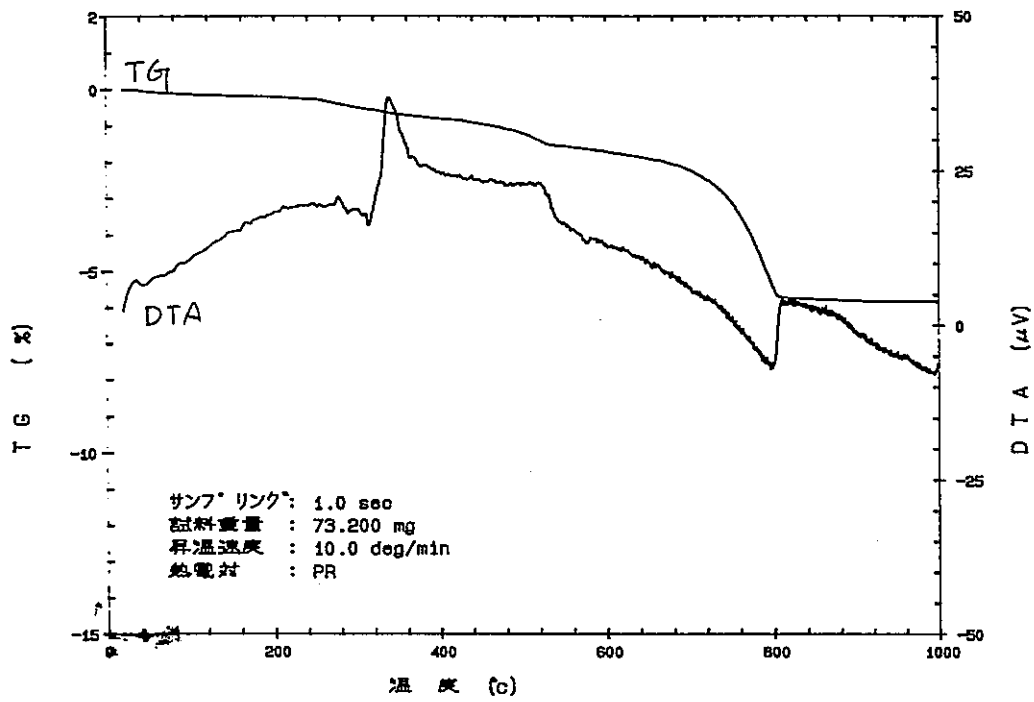


図-1.2.3 花崗岩養生試料のTG-DTA曲線 (No.40,リーチング水, 80°C, 60日)

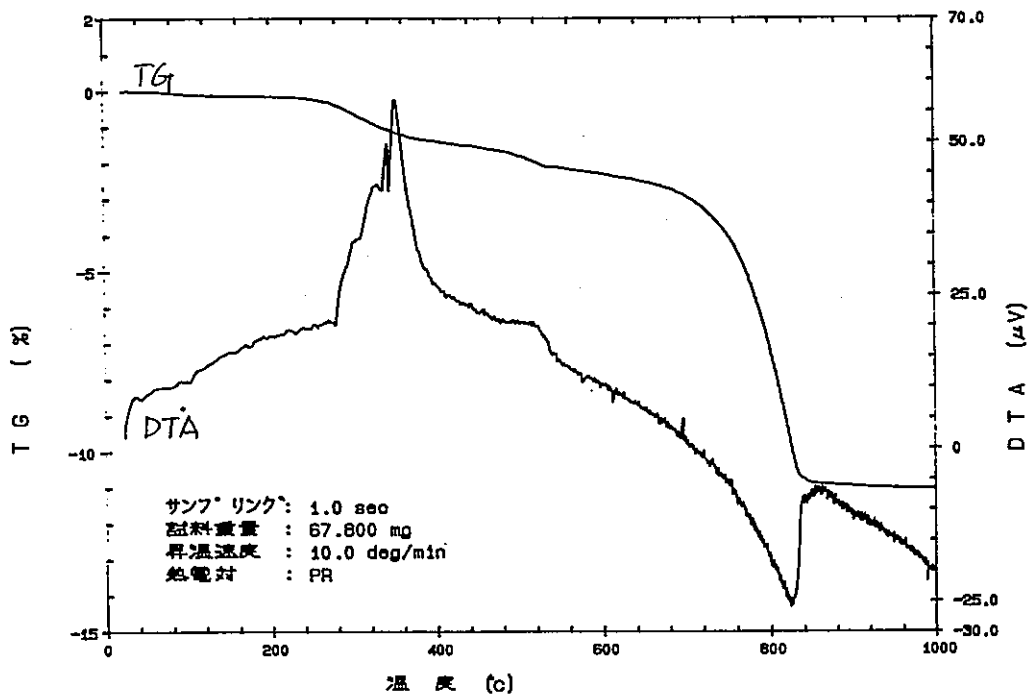


図-1.2.4 花崗岩養生試料のTG-DTA曲線 (No.40,リーチング水, 80°C, 120日)

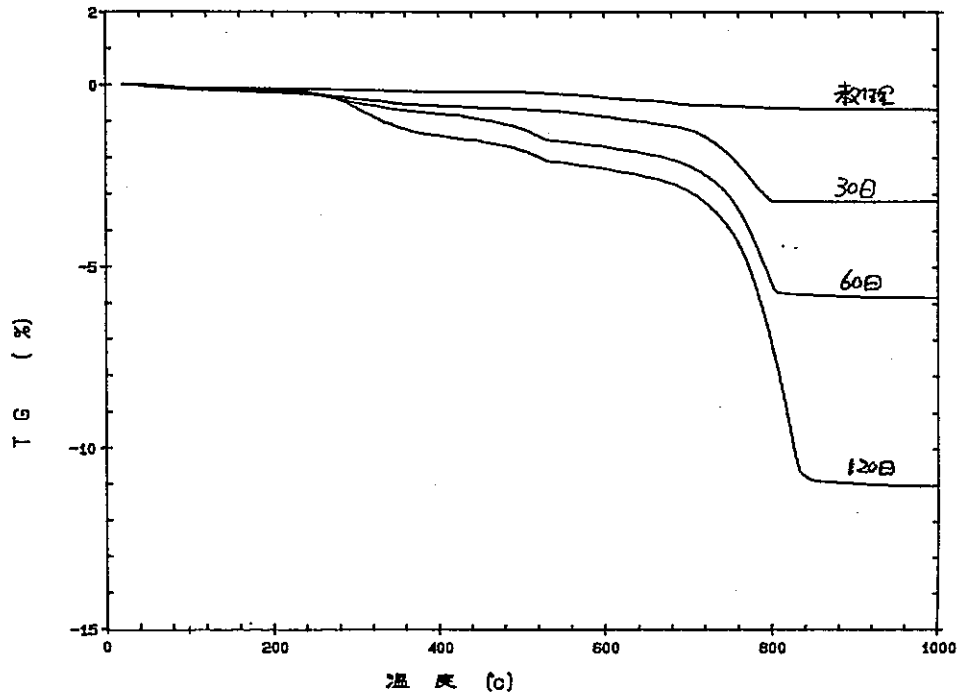


図-1.2.5 未処理花崗岩および養生試料の DTA 曲線

(3) 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡 (SEM) による観察結果として、未処理試料の SEM 写真を写真-1.2.1 に示し、各試料の SEM 写真を写真-1.2.2～1.2.4 に示す。

いずれの場合も、粒子形状については、未処理試料との間に明確な差異は認められなかった。ただし、養生日数 30 日と 60 日では、粒子表面の付着物が減少し、粒子の角 (端部) がやや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、養生日数 120 日では粒子表面に細かい析出物が認められた。

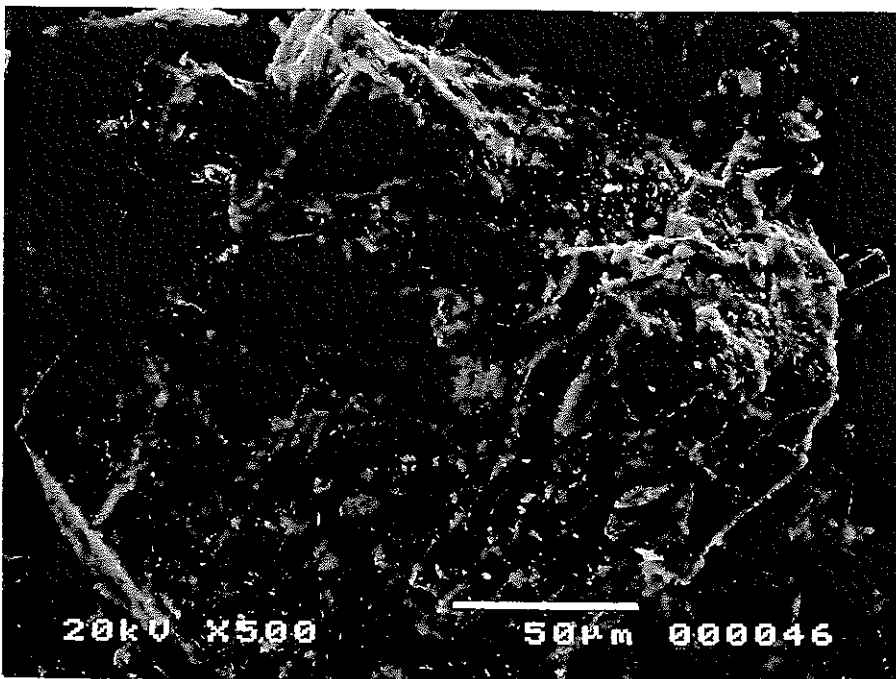
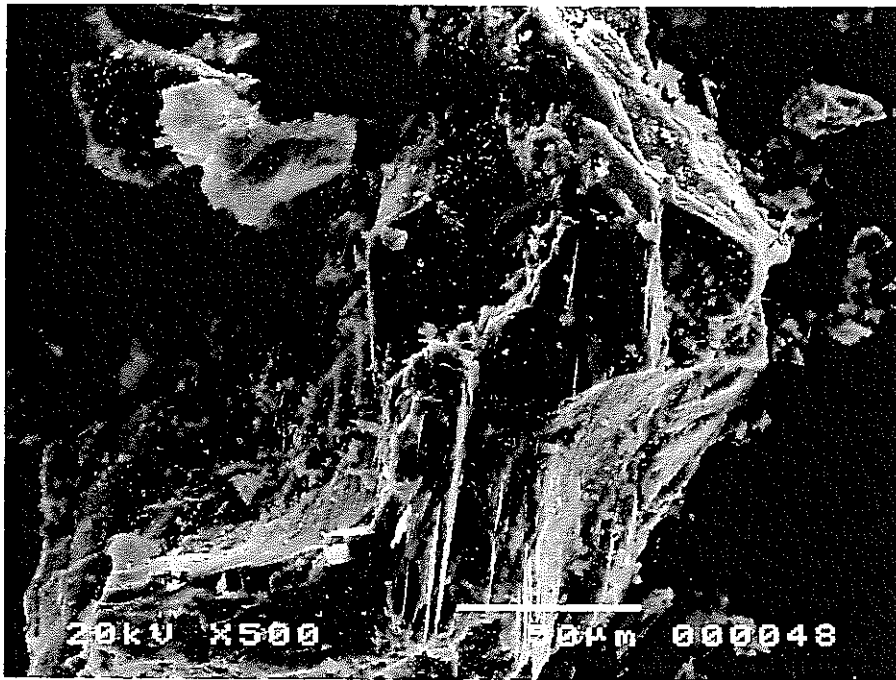


写真-1.2.1 未処理試料のSEM写真（花崗岩 250 μm 粉碎物）

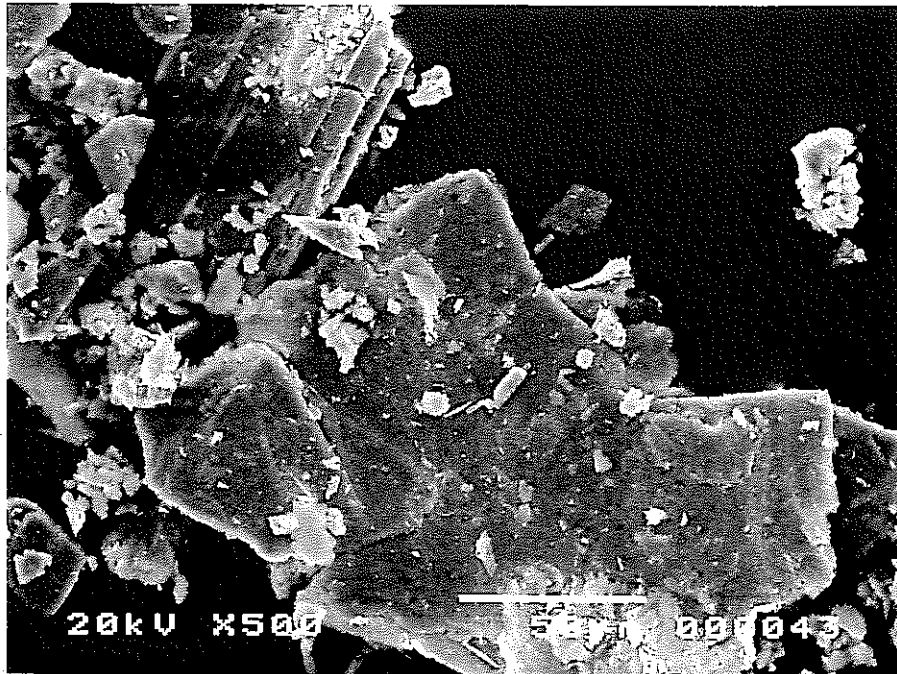
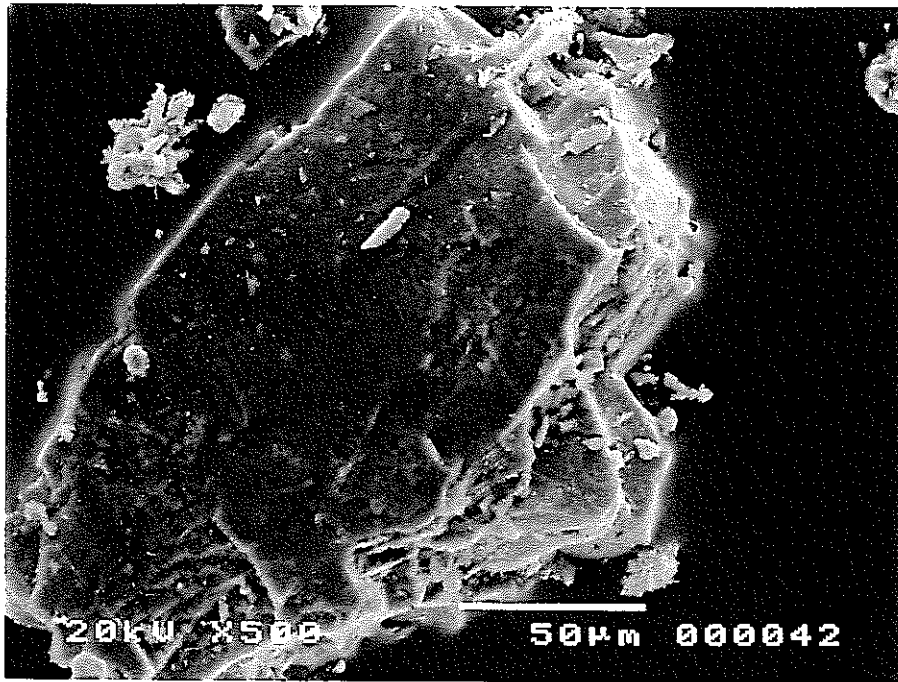


写真-1.2.2 No.40 の SEM 写真

(低アルカリ性セメントリーチング水, 花崗岩, 80°C, 30 日)

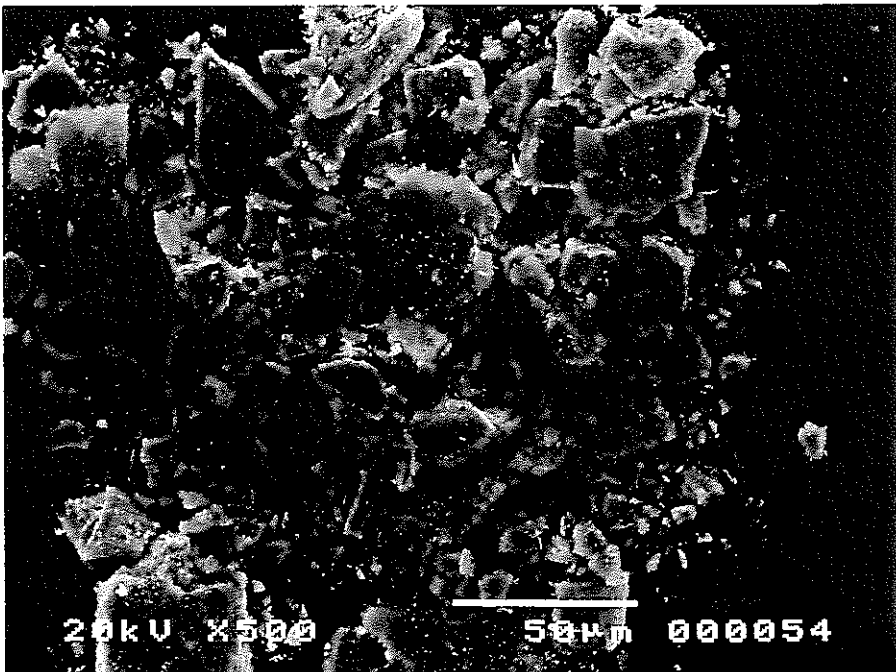
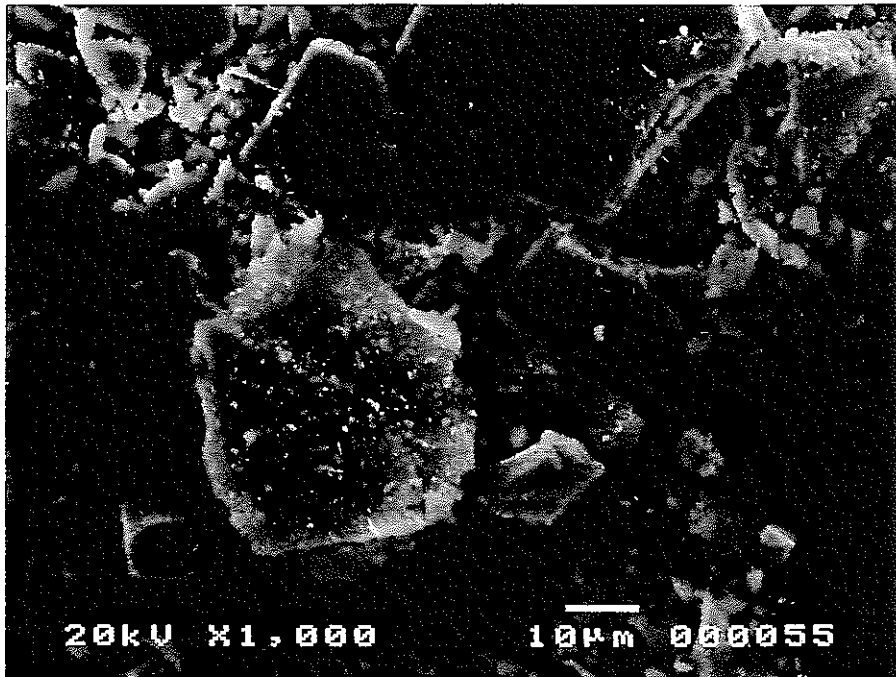


写真-1.2.3 No.40 の SEM 写真

(低アルカリ性セメントリーチング水, 花崗岩, 80°C, 60日)

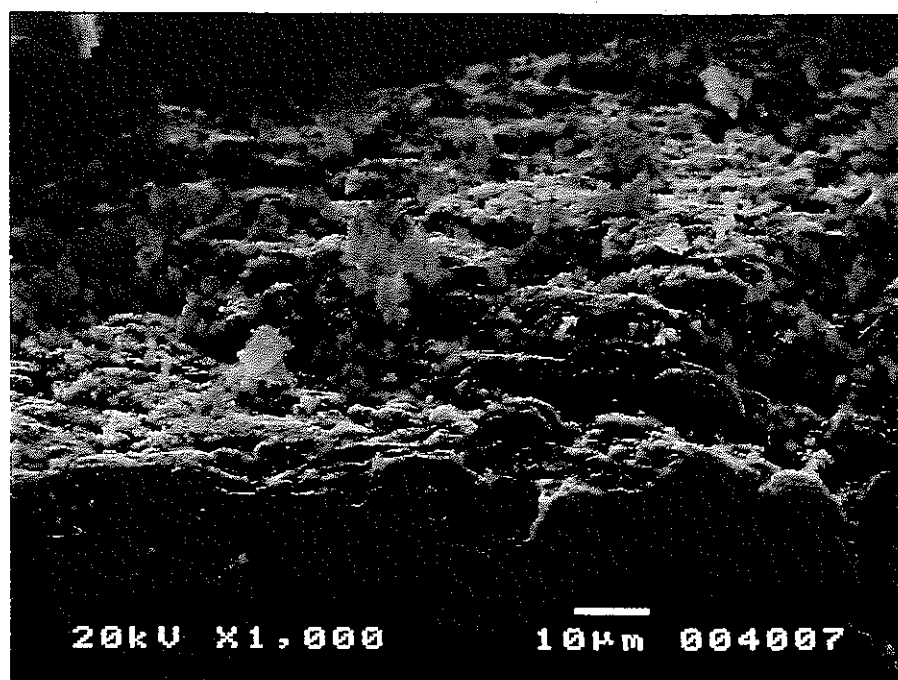
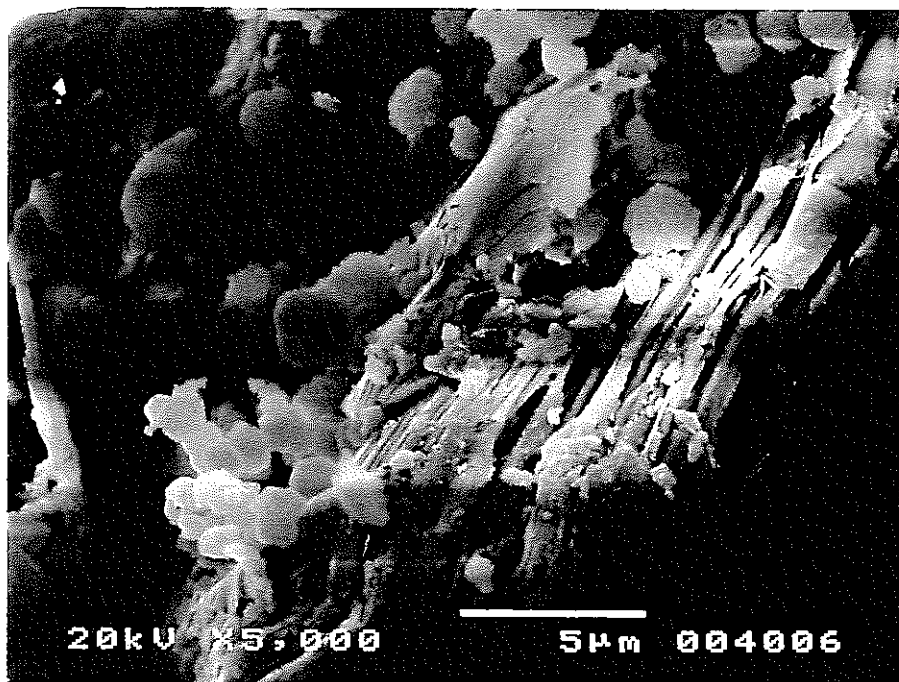


写真-1.2.4 No.40 の SEM 写真

(低アルカリ性セメントリーチング水, 花崗岩, 80℃, 120日)

(4) 液相の分析

液相の分析結果を表-1.2.5 に示し、液相の分析結果をもとに算出した液相および固相中の各成分の含有量を表-1.2.6 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 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O および CaO の経時変化を図-1.2.6 に示す。

液相成分の経時変化を見ると、 CaO は、養生日数 30 日で減少し、その後の変化はほとんどない。これは、 CaCO_3 として生成したためと考えられる。 SiO_2 と Al_2O_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。前述の X 線回折では新たな鉱物の生成が認められていないことから、非晶質の物質として析出して、再溶解したと考えられる。また、引き続き花崗岩からの溶解分も含まれていると考えられる。

表-1.2.5 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	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
初期値		11.3	1000	—	100	45	20	ND	8.2	9.1	
No.40	100℃	30日	908	0	10	36	17	ND	ND	1.3	
		60日	9.5	899	49	11	36	17	ND	1.3	2.3
		120日	10.5	1013	137	15	32	16	ND	3.2	4.5

ND:不検出

表-1.2.6 液相分析の結果から求めた液相および固相中の成分含有量

試料		pH	液相の含有量 (mg)					固相の含有量 (mg)							
			CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
未処理試料		11.3	100	45	20	0	8.2	9.1	78	7.1	24	37	571	189	
No.40	80℃	30日	9.1	8.6	33	16	0	0	1.1	170	19	29	37	579	197
		60日	9.5	9.4	33	15	0	1.2	2.1	219	19	30	37	578	196
		120日	10.5	16	33	16	0	3.3	4.7	300	19	28	37	576	193

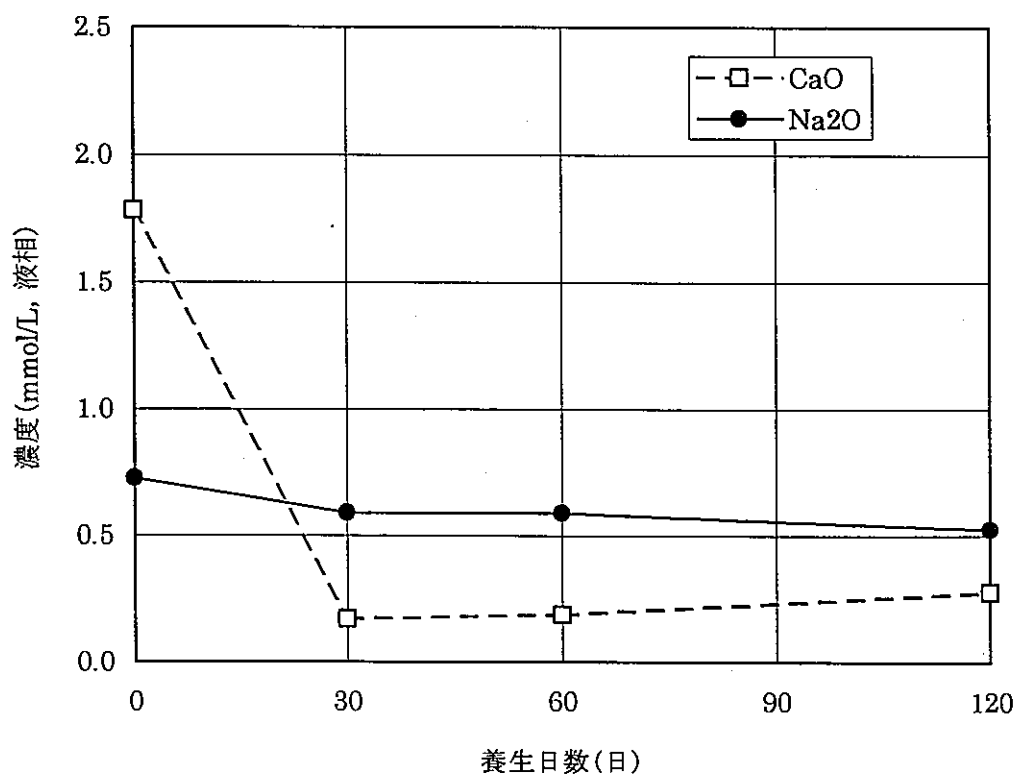
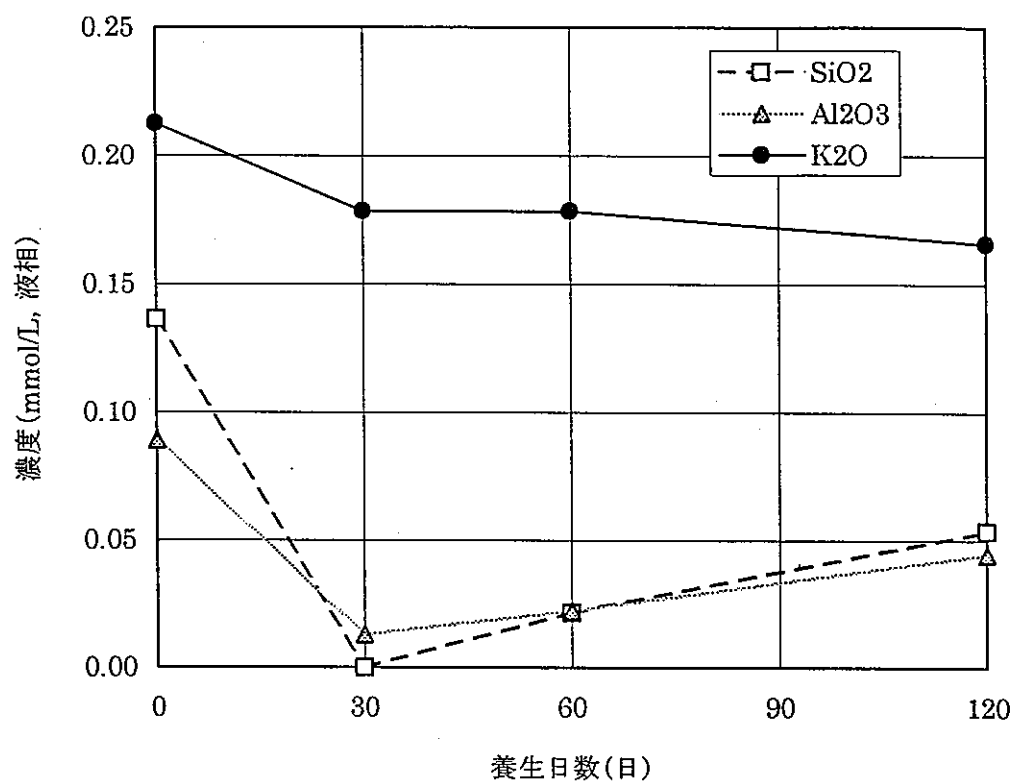


図-1.2.6 液相成分の経時変化

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、平成 11 年度に試験を開始した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養生日数 30 日、60 日および 120 日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。養生日数 120 日までの試験において、新たに認められた鉱物は 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、 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 観察では、養生日数 60 日までは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れなかった。

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、およびボゾラン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、使用材料を表2.2に示す。

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

表2.2 有機混和剤浸出試験に用いた使用材料

材 料	本試験で使用した製品
OPC	太平洋セメント社製 比重3.16
シリカフューム	エルケム社製 マイクロ加983-VSB 比重2.22
フライアッシュ	関西電力高砂火力発電所産 比重2.21
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

(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2.3に示す。混和剤／セメント比は昨年度までの試験と同様に、OPCでは1%、OSFでは2%とした。（水＋混和剤）／セメント比は両セメントとも45%として、セメント、イオン交換水とセメント混和剤を混練し、簡易ミルを用いて50rpm程度で混合水和させた。混合水和させる時間はOPCで8時間程度、OSFで24時間程度であり、ブリージング水が発生しない軟度まで水和させた。混合水和後、20℃で静置、封緘養生した。養生は合計4週間おこなった。

ペースト硬化体は養生後、アルゴン雰囲気ですべて自然乾燥させ、1.18～2.36mmの粒状に調製して浸出試験に供した。

尚、ブランク試験として、混和剤を含まない系での試験も実施した。

表2.3 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	アルゴン雰囲気での自然乾燥	
粉碎条件	1.18~2.36mm	

2.1.2 浸漬試験方法

表2.4、表2.5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。浸漬試験では、液交換をおこなうことで積算の液固比を変化させた。硬化体試料10gに対して水100gずつを全量交換し、液固比を10ずつ増加させた。ただし、表2.5に示すように、1, 2, 3バッチ目のみ積算の液固比がそれぞれ2, 5, 10となる様に液交換をおこなった。液交換は1週間毎に実施した。

表2.6に試験ケースを示す。

表2.4 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°C
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2.5 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2.6 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

採取された浸漬水を0.45 μ 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（TOC）量測定を実施した。試料液相の炭酸化を防ぐためにHClで調製、希釈を行い、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TOC濃度から、実際に使用した有機混和剤の希釈液より得た検量線を使用して、混和剤濃度を求めた。

使用機器 全有機炭素計：島津製作所社 TOC-5000

(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、GPC)により測定した。

使用機器 GPC カラム：昭和電工社 SB-803HQ, SB-802.5HQ

検出器：昭和電工社 RI-71

2.2 試験結果

(1) 全有機炭素量

図 2.1 に、使用した有機混和剤の希釈液のTOC量測定結果を示す。各濃度の希釈率とTOC濃度は非常に良い相関を示したので、測定TOC濃度から有機混和剤濃度を算出する検量線としてこの結果を使用した。

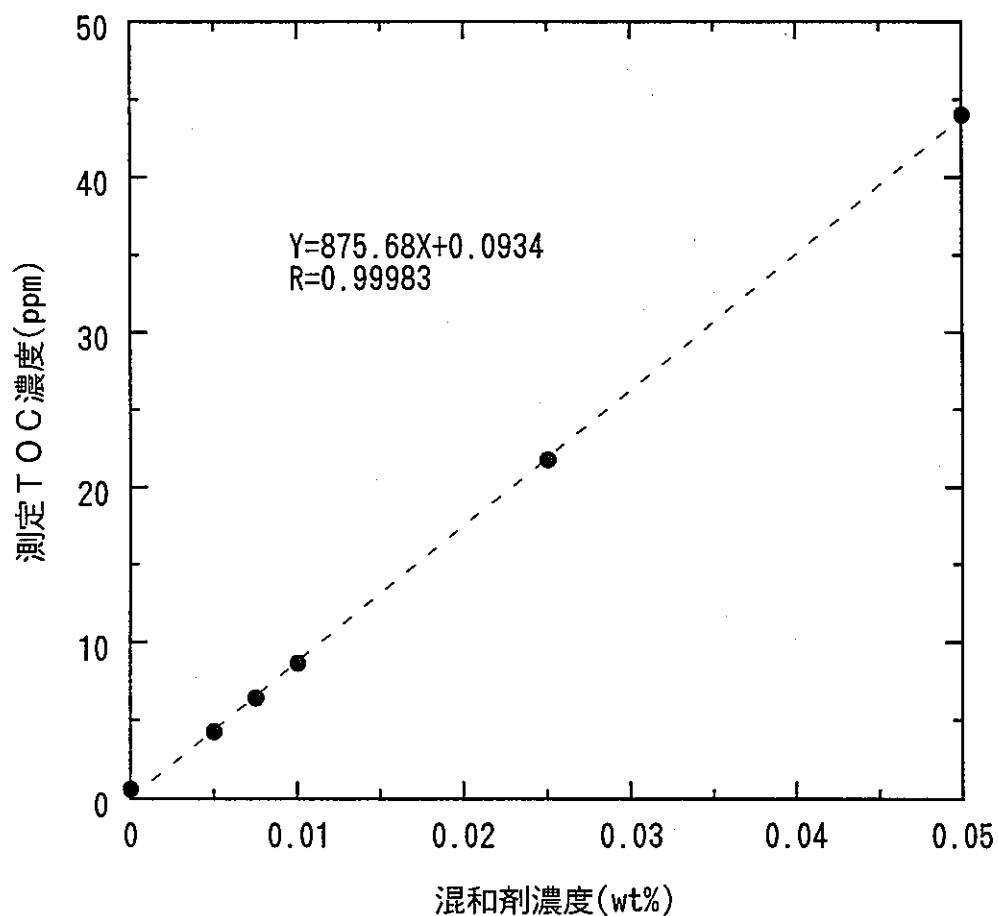


図2.1 混和剤濃度とTOC測定結果との関係

表 2.7 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砕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、ブ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ブランク補正をおこなった後に、図 2.1 の検量線を用いて 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2.7 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剤量は、O P C が 73.2mg、O S F 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2.2に今回使用した有機混和剤稀釈液の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2.3に示す。図2.3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2.3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。

有機混和剤の稀釈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。

図2.4～図2.23に各試料のGPCの測定結果を示す。いずれの水準においても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OPC-S2ではTOC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。

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2.24～図2.27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-S2とOPC-B2（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、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。

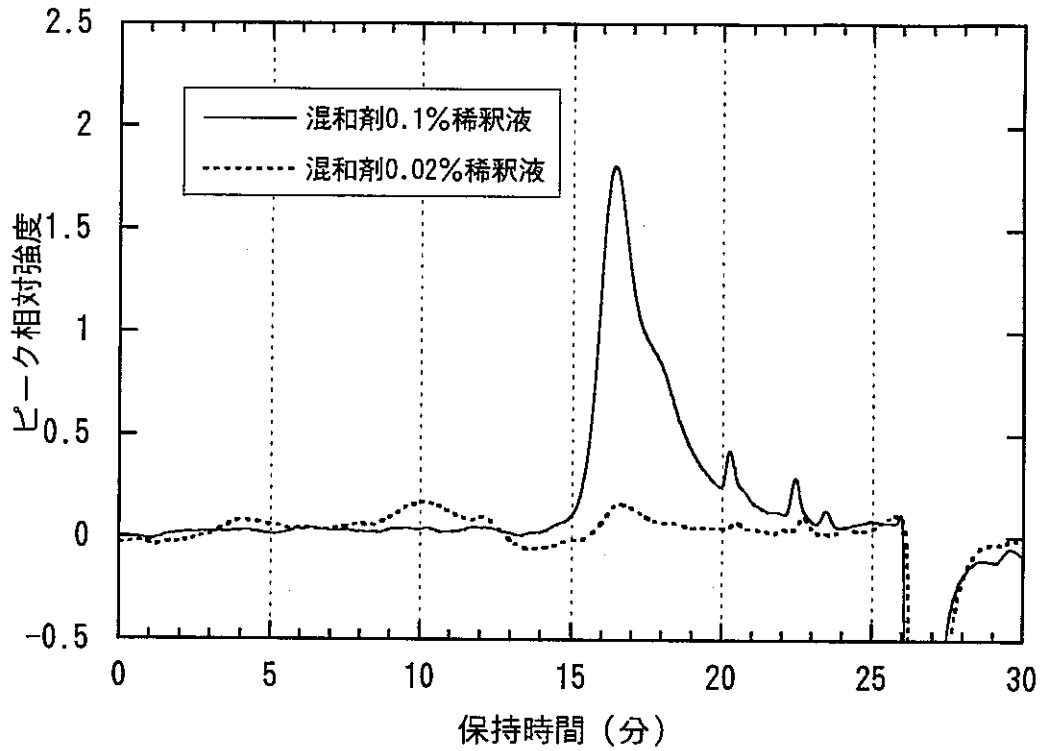


図2.2 GPCによる混和剤希釈液のクロマトグラム

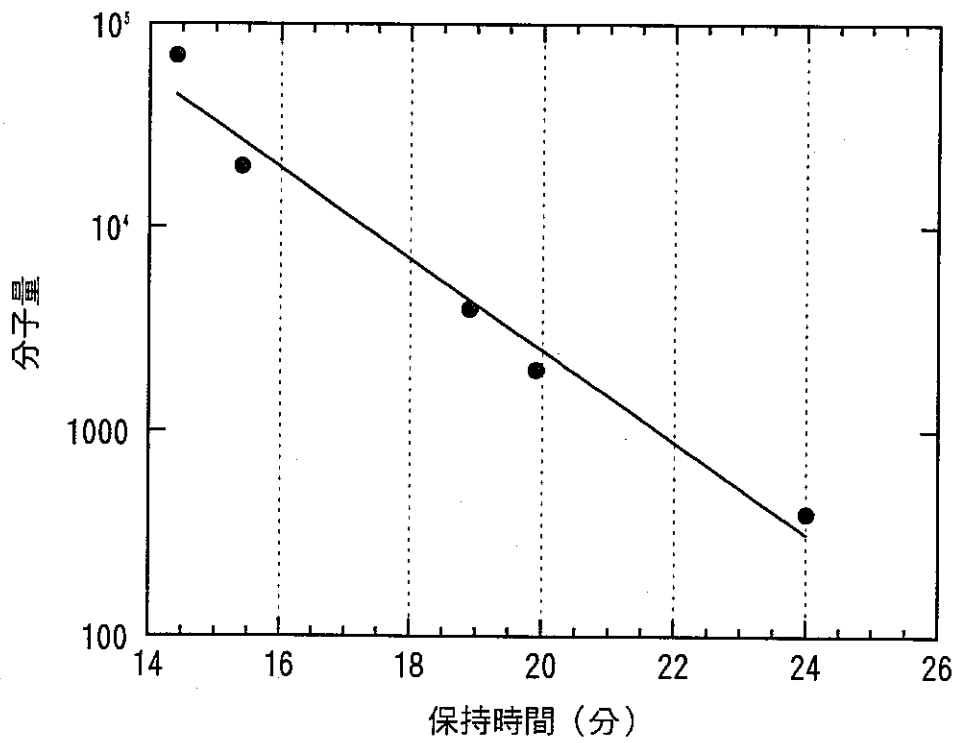


図2.3 ポリエチレングリコール標準物質の分子量とGPC保持時間との関係

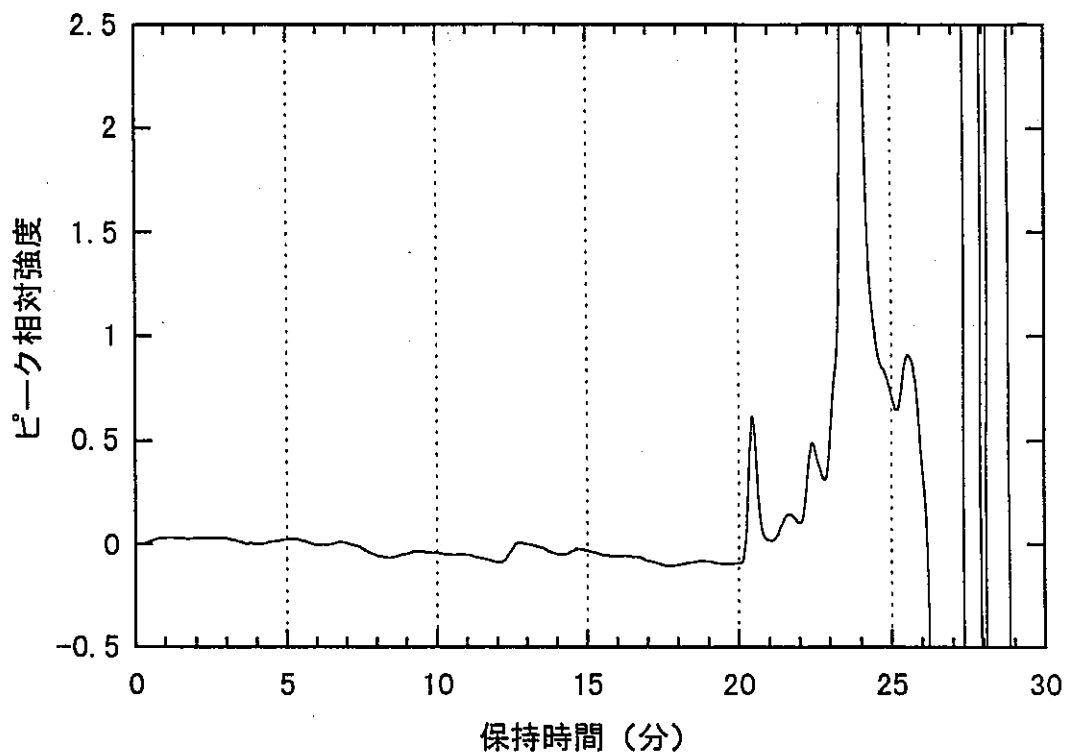


図2.4 ケースOPC-S 2のGPCクロマトグラム

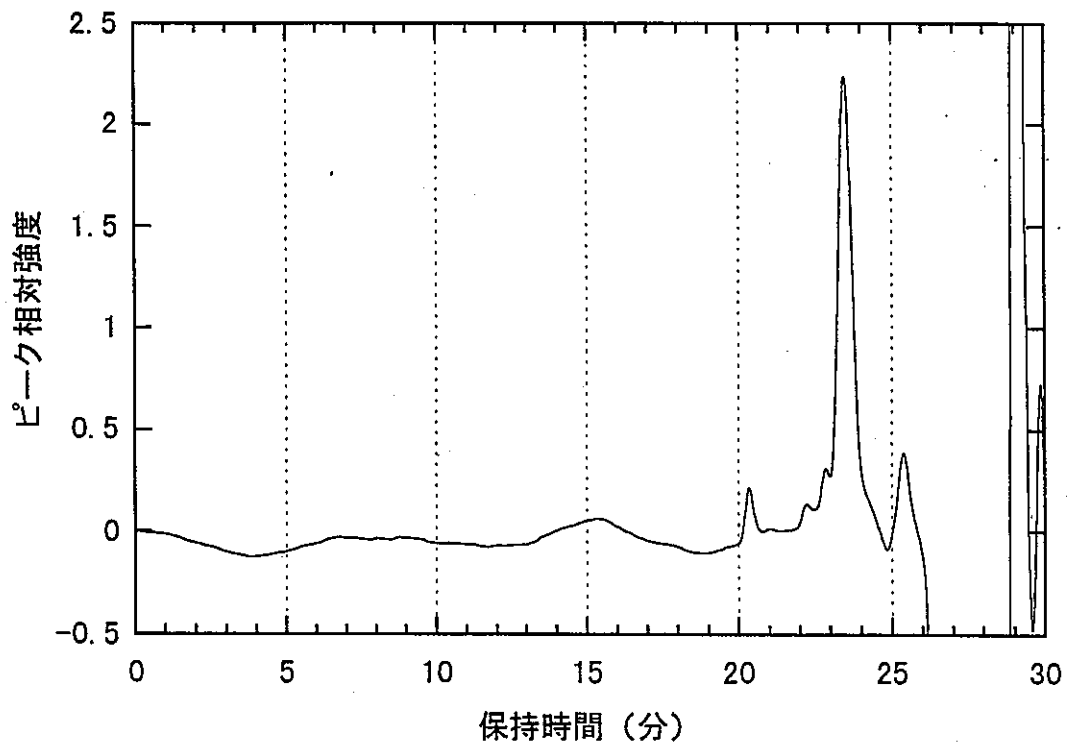


図2.5 ケースOPC-S 5のGPCクロマトグラム

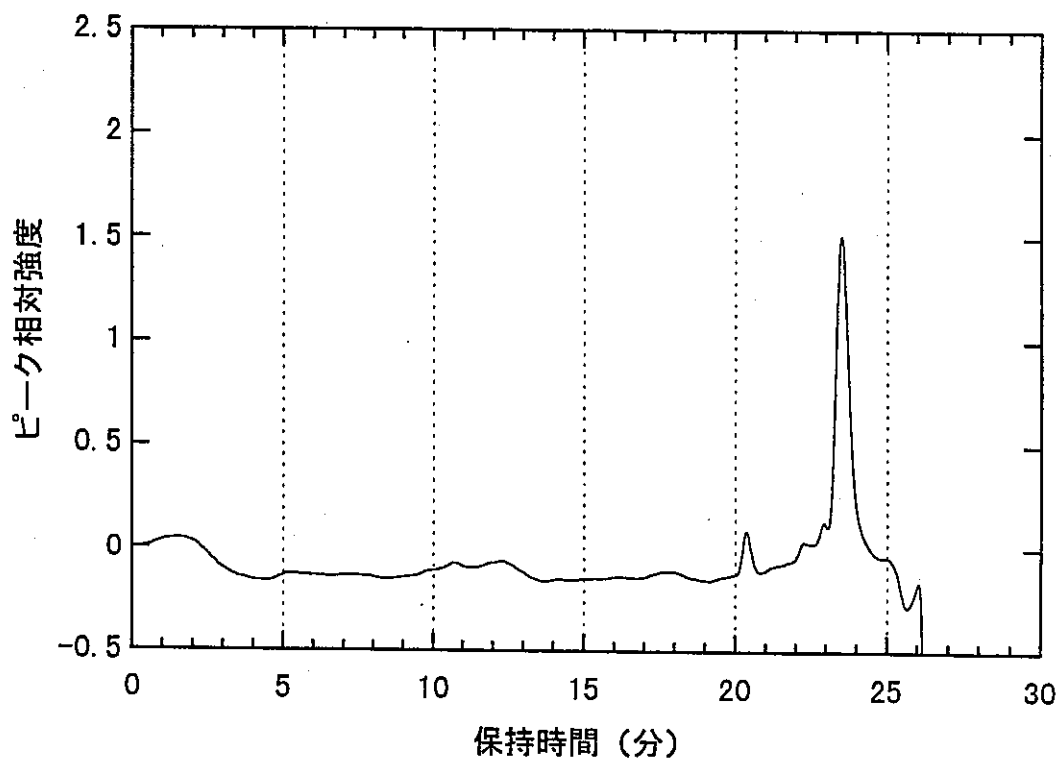


図2.6 ケースOPC-S10のGPCクロマトグラム

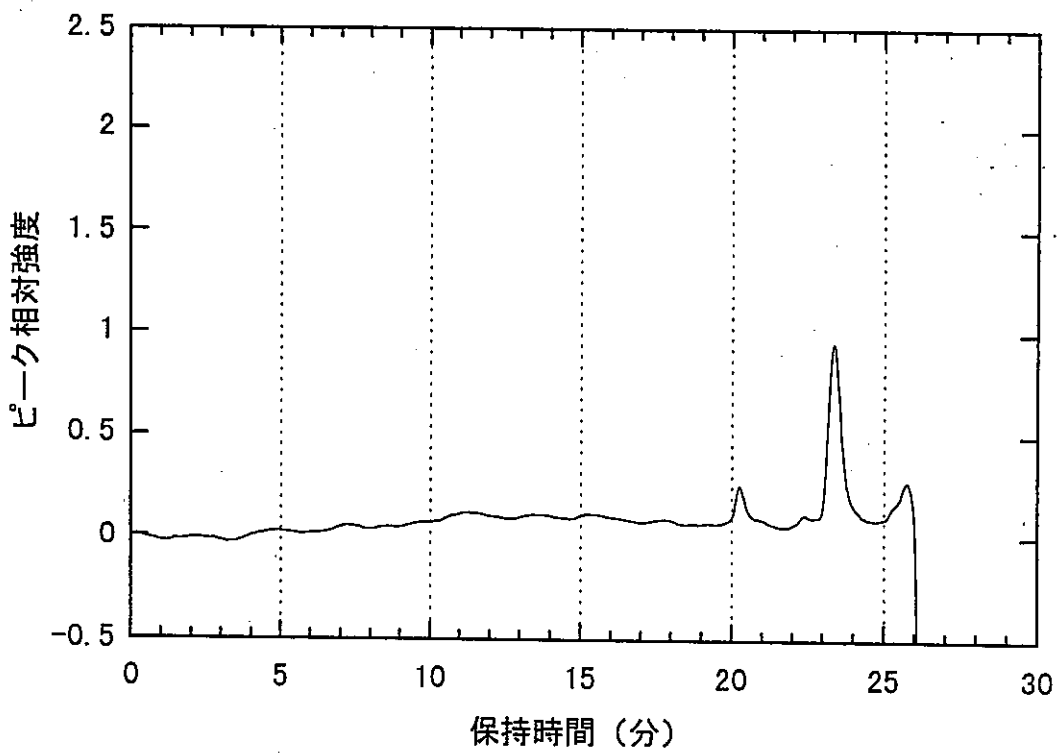


図2.7 ケースOPC-S50のGPCクロマトグラム

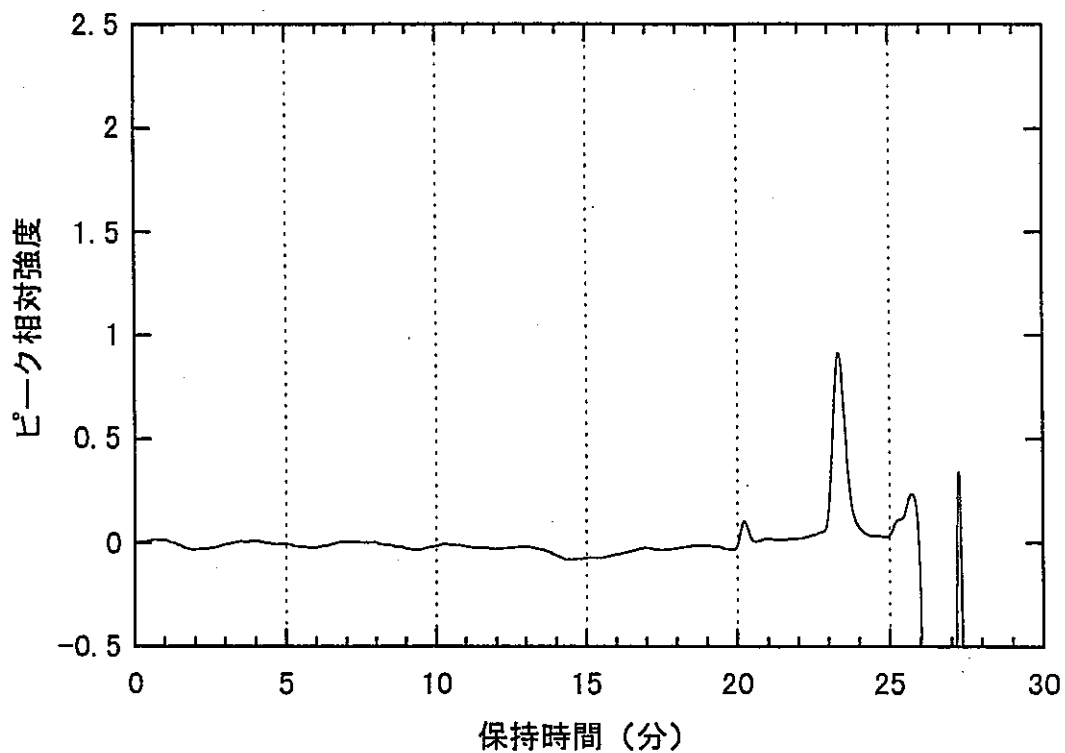


図2.8 ケースOPC-S100のGPCクロマトグラム

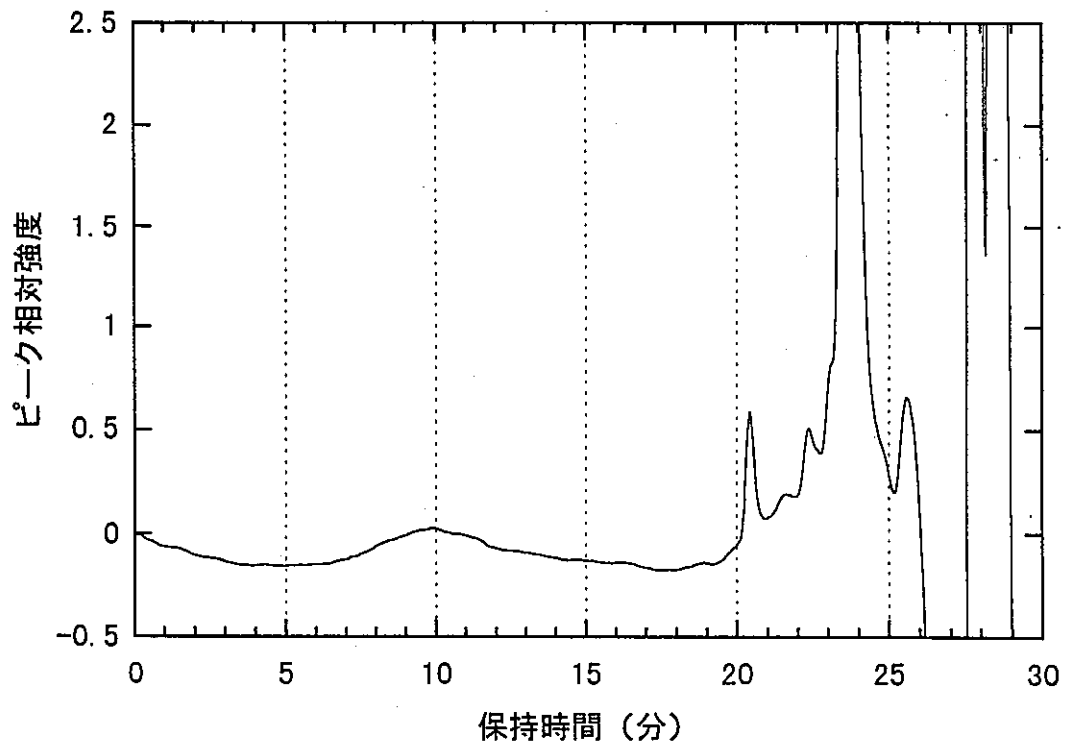


図2.9 ケースOPC-B2のGPCクロマトグラム

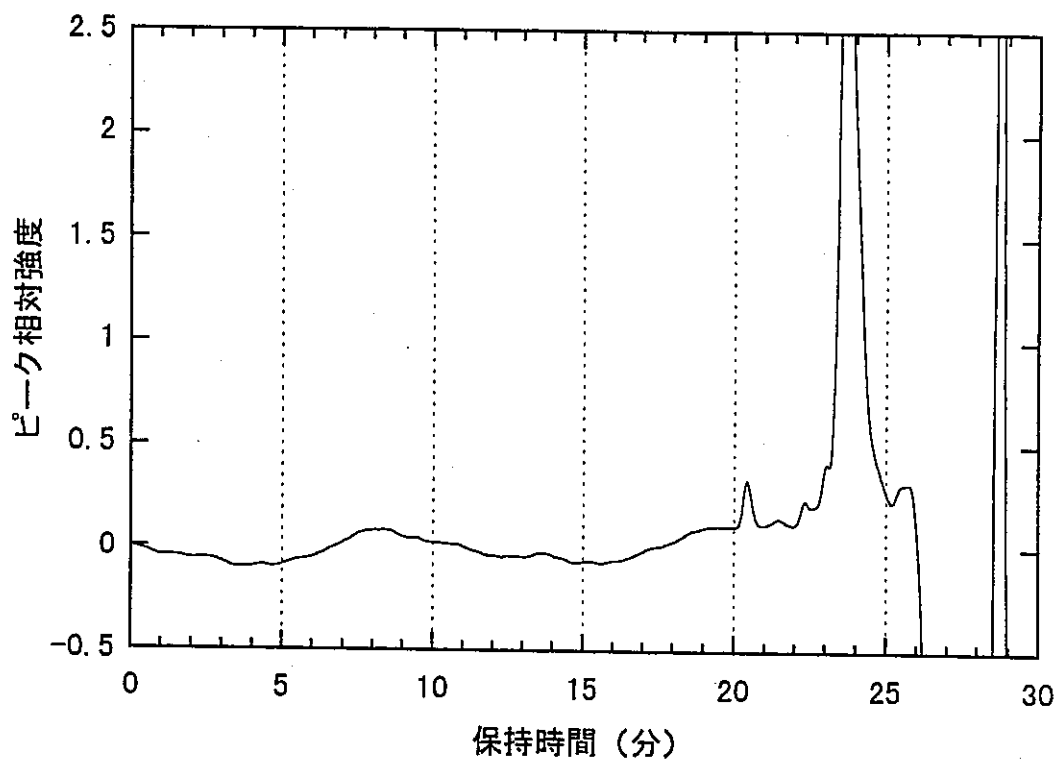


図2.10 ケースOPC-B5のGPCクロマトグラム

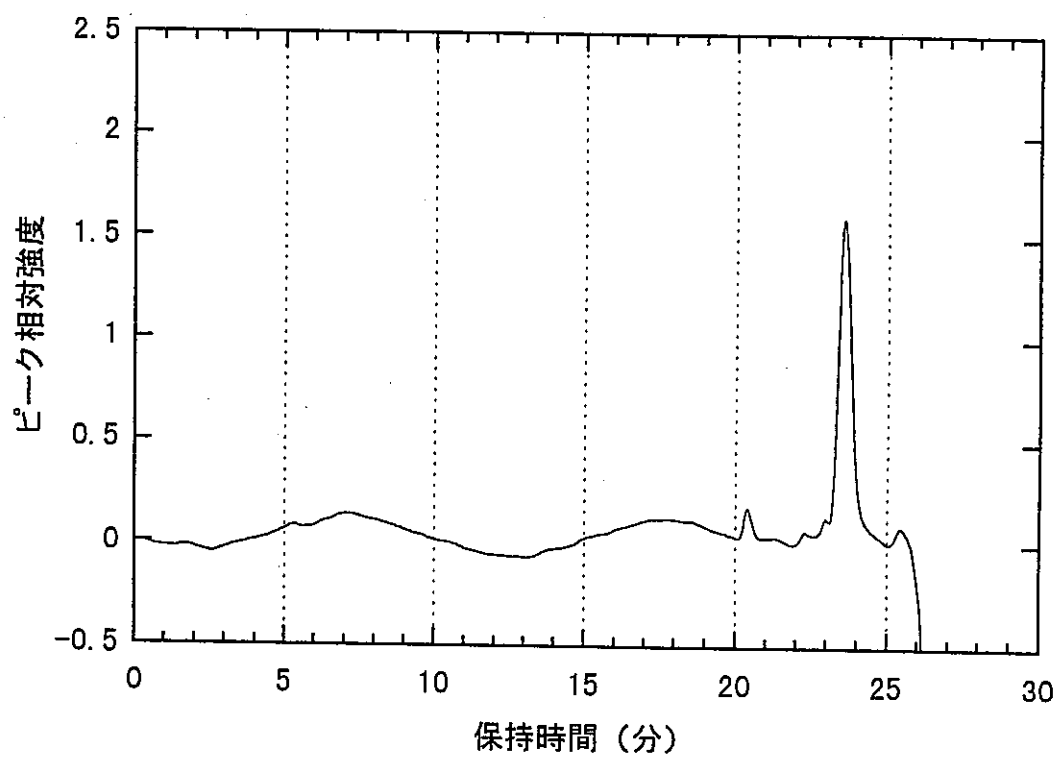


図2.11 ケースOPC-B10のGPCクロマトグラム

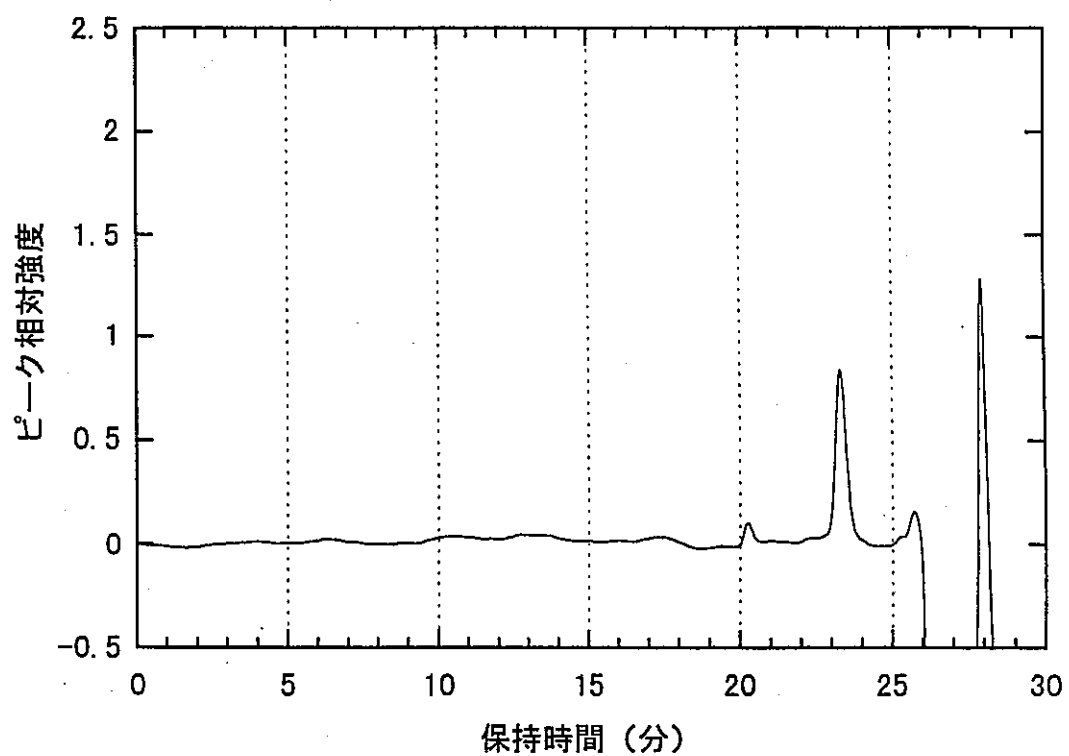


図2.12 ケースOPC-B50のGPCクロマトグラム

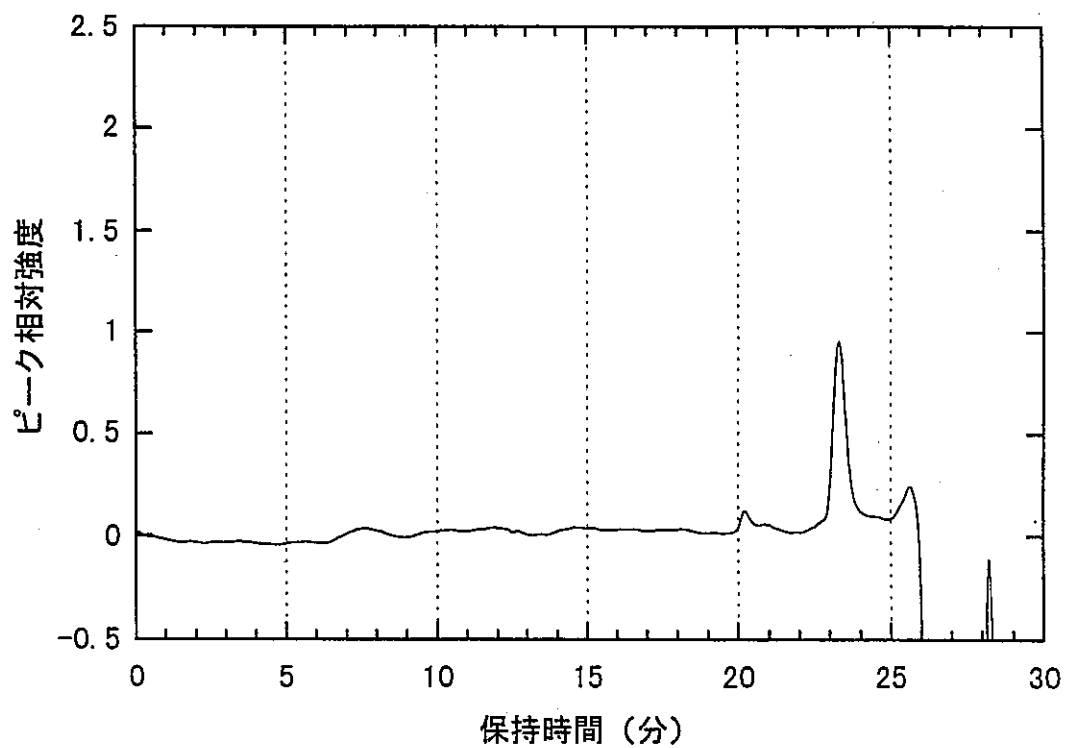


図2.13 ケースOPC-B100のGPCクロマトグラム

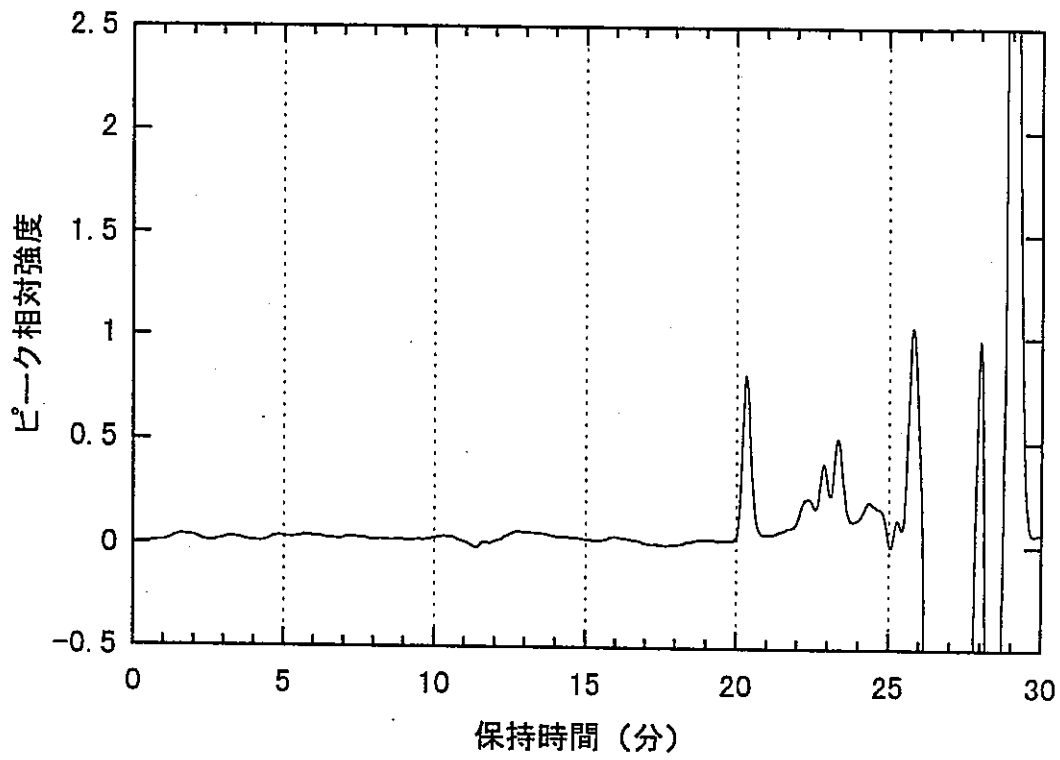


図2.14 ケースOSF-S2のGPCクロマトグラム

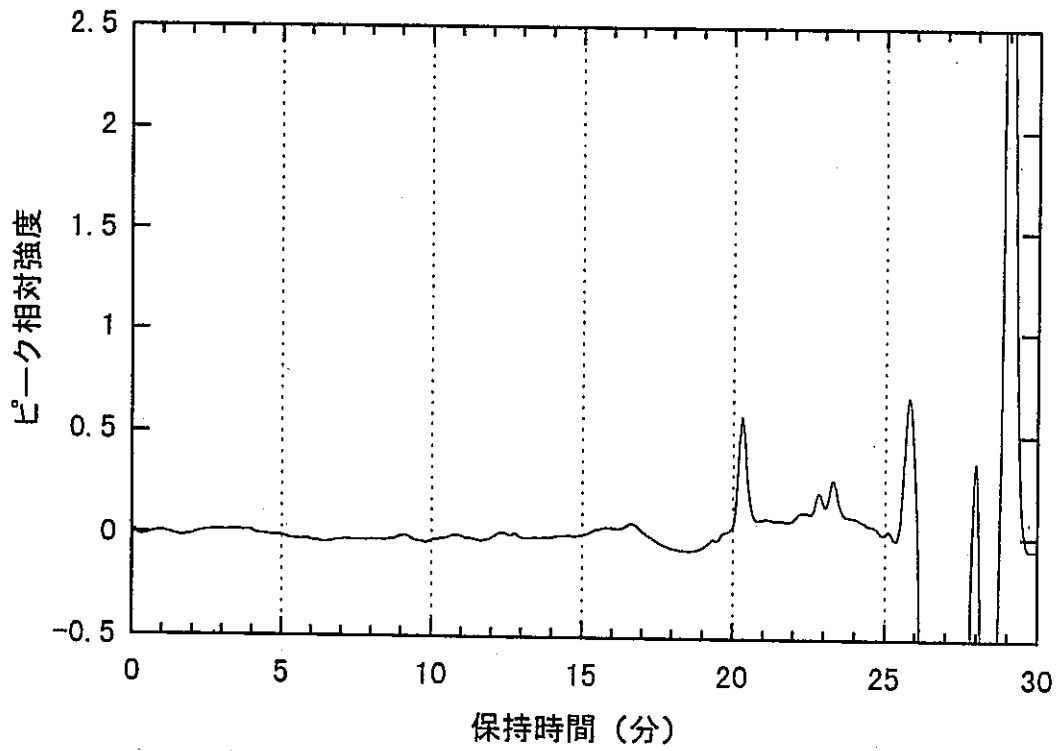


図2.15 ケースOSF-S5のGPCクロマトグラム

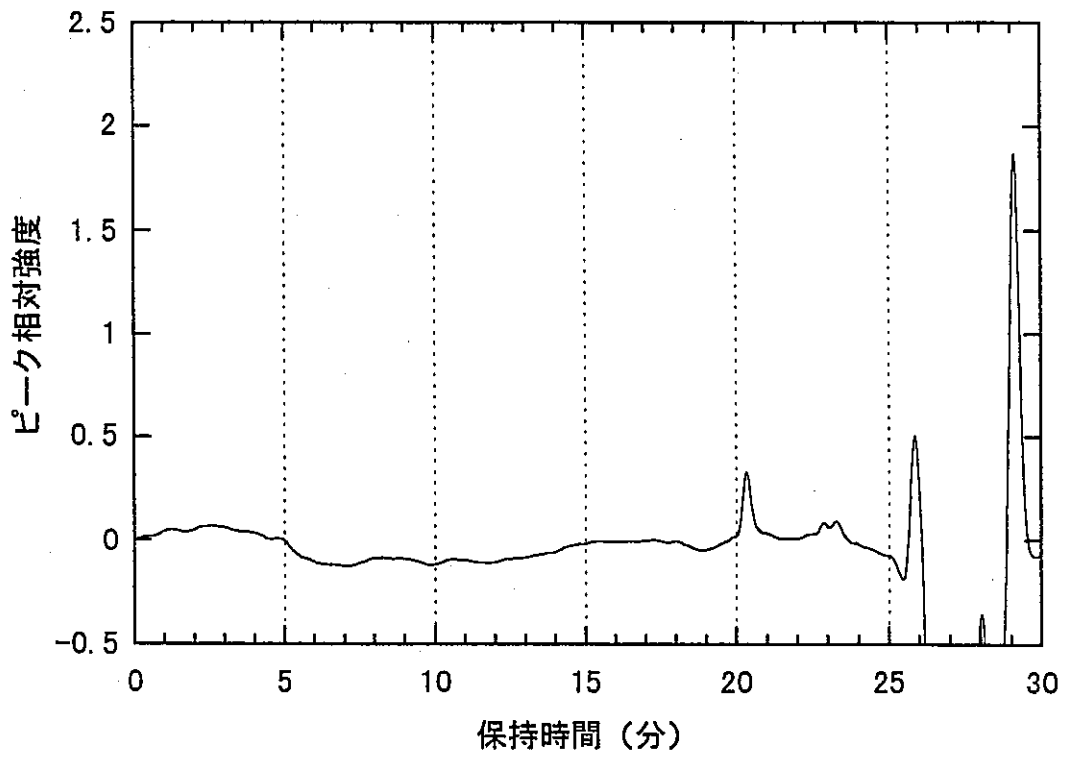


図2.16 ケースOSF-S10のGPCクロマトグラム

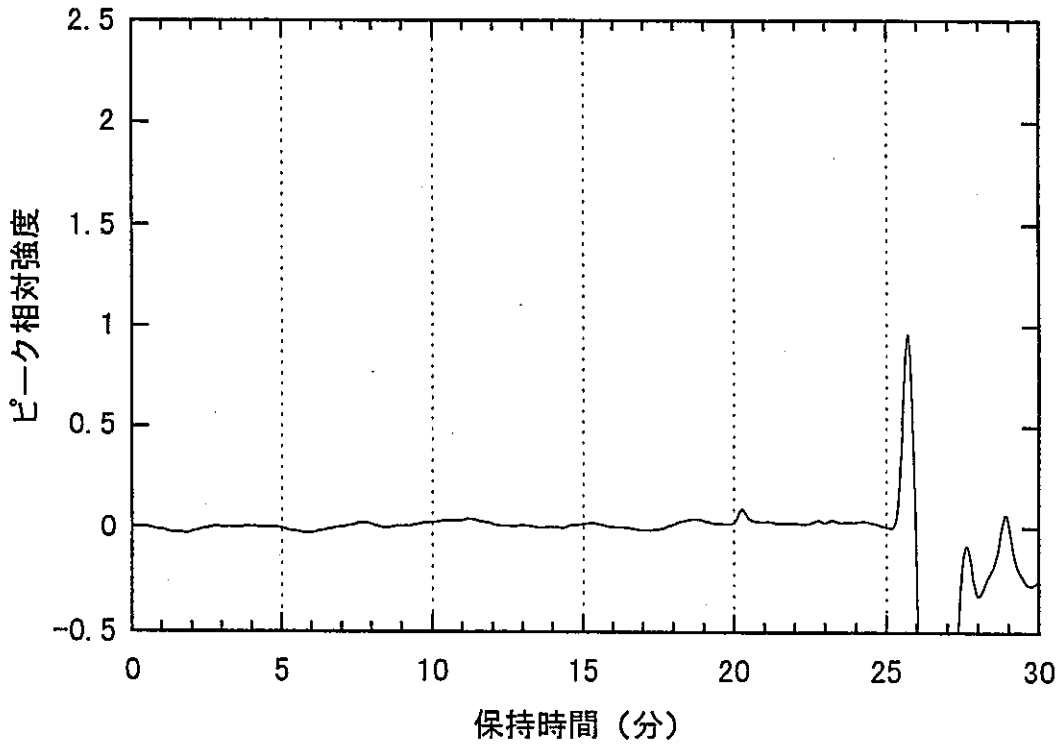


図2.17 ケースOSF-S50のGPCクロマトグラム

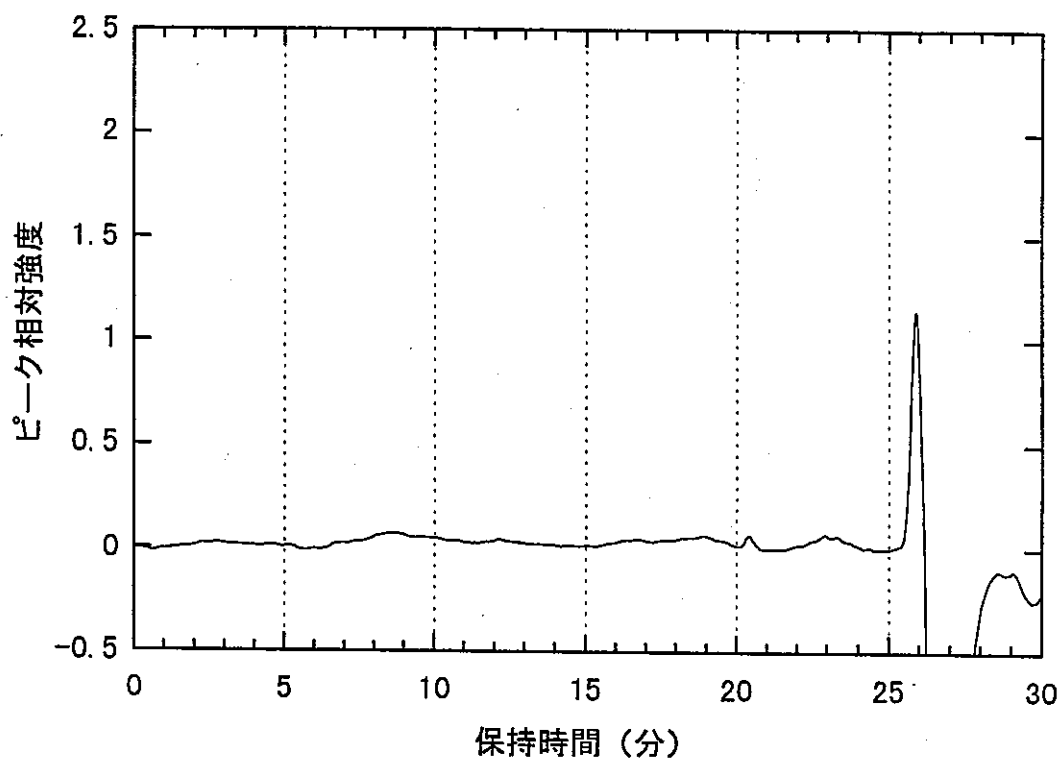


図2.18 ケースOSF-S100のGPCクロマトグラム

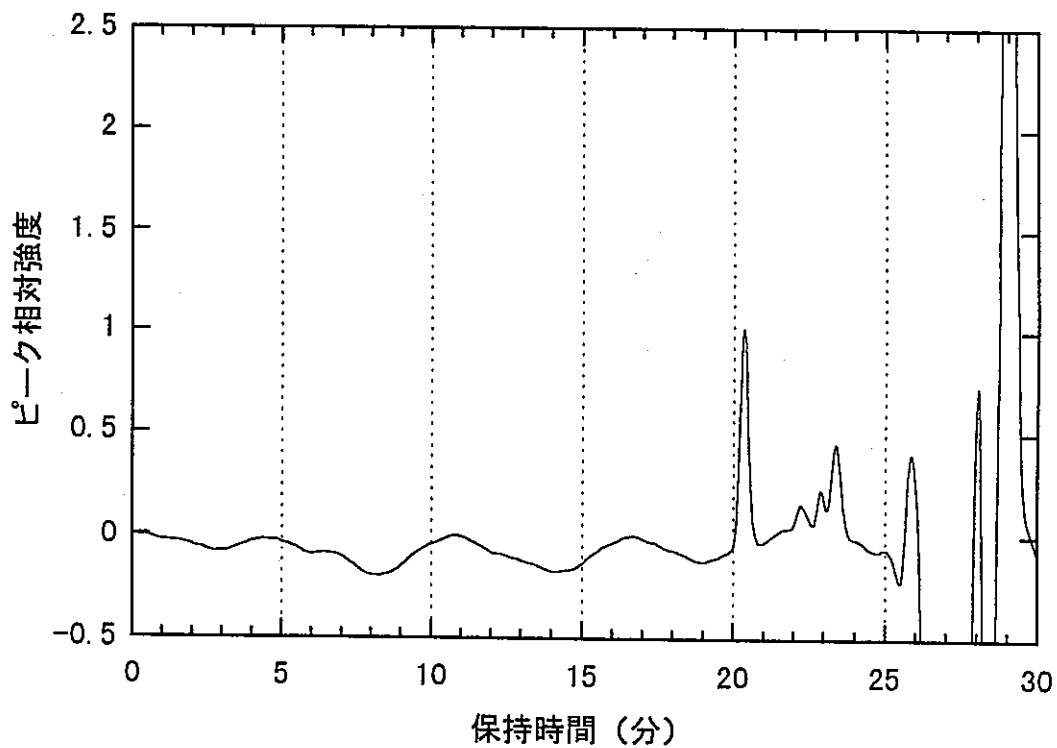


図2.19 ケースOSF-B2のGPCクロマトグラム

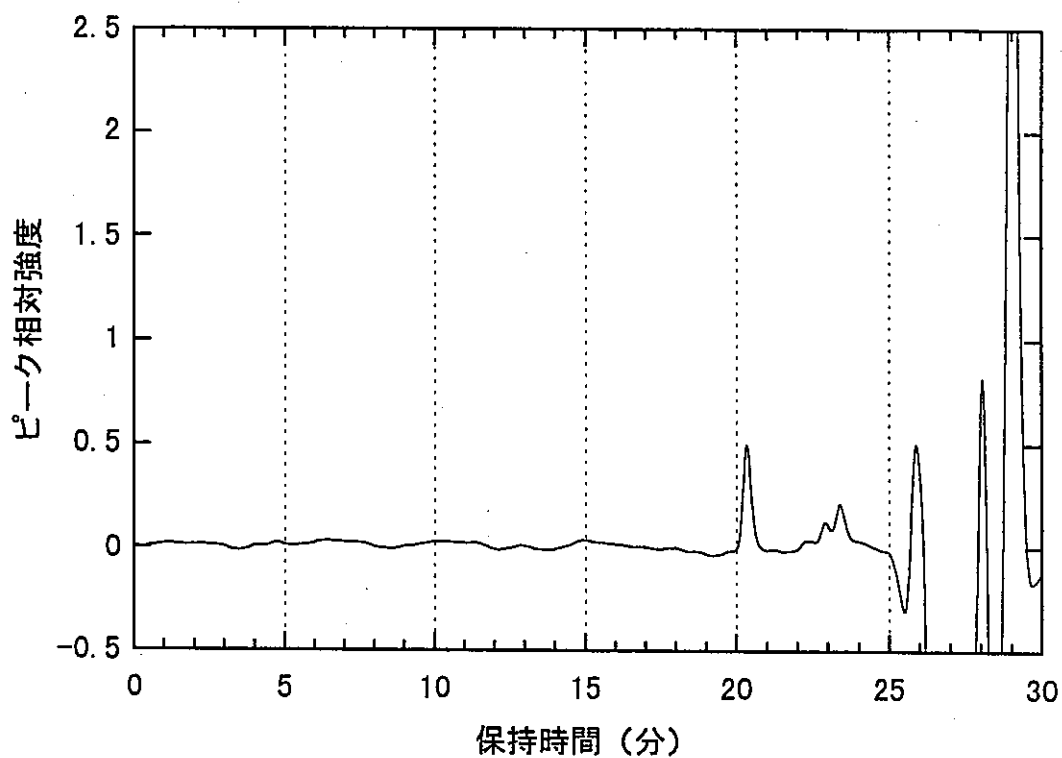


図2.20 ケースOSF-B5のGPCクロマトグラム

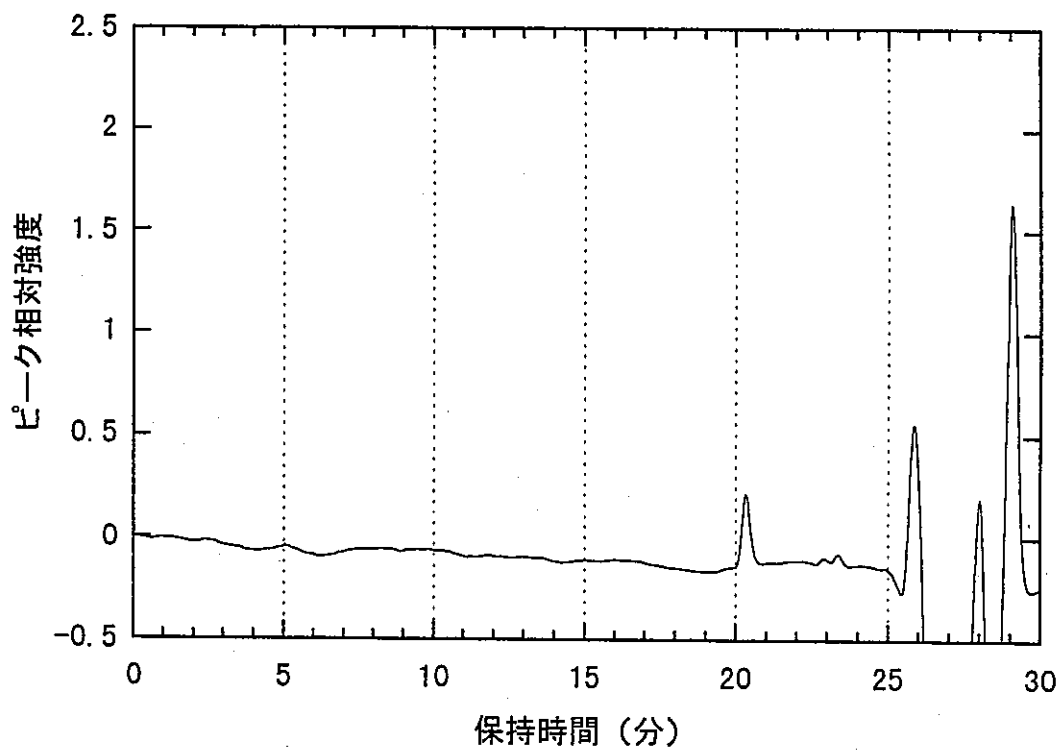


図2.21 ケースOSF-B10のGPCクロマトグラム

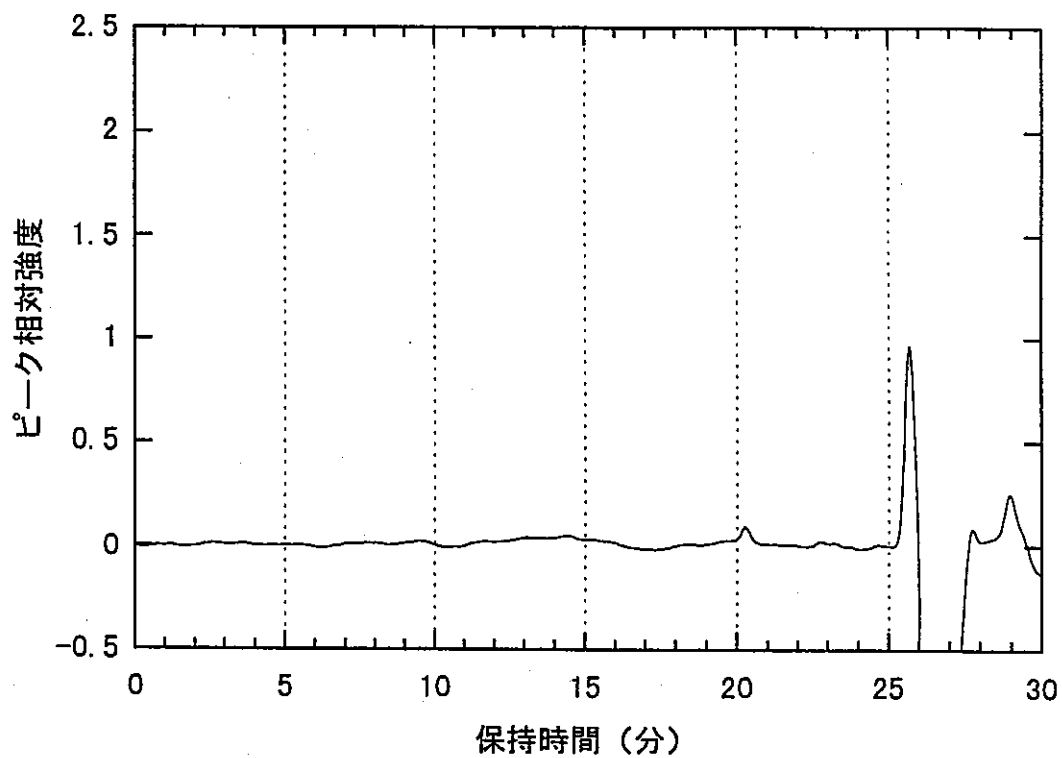


図2.22 ケースOSF-B50のGPCクロマトグラム

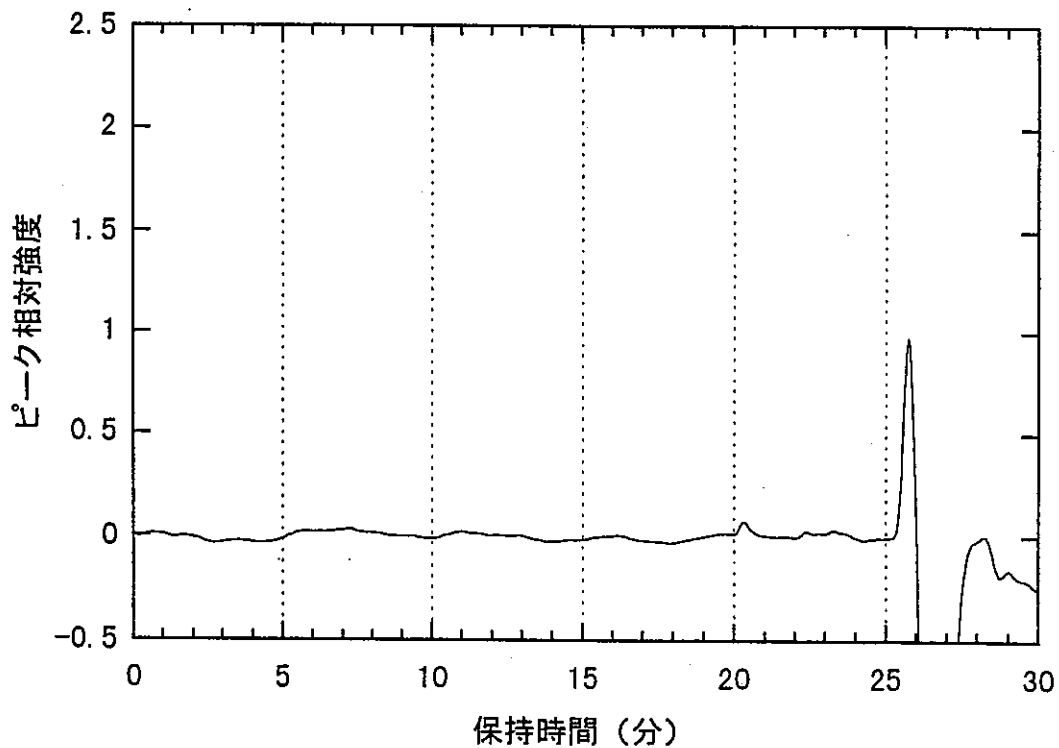


図2.23 ケースOSF-B100のGPCクロマトグラム

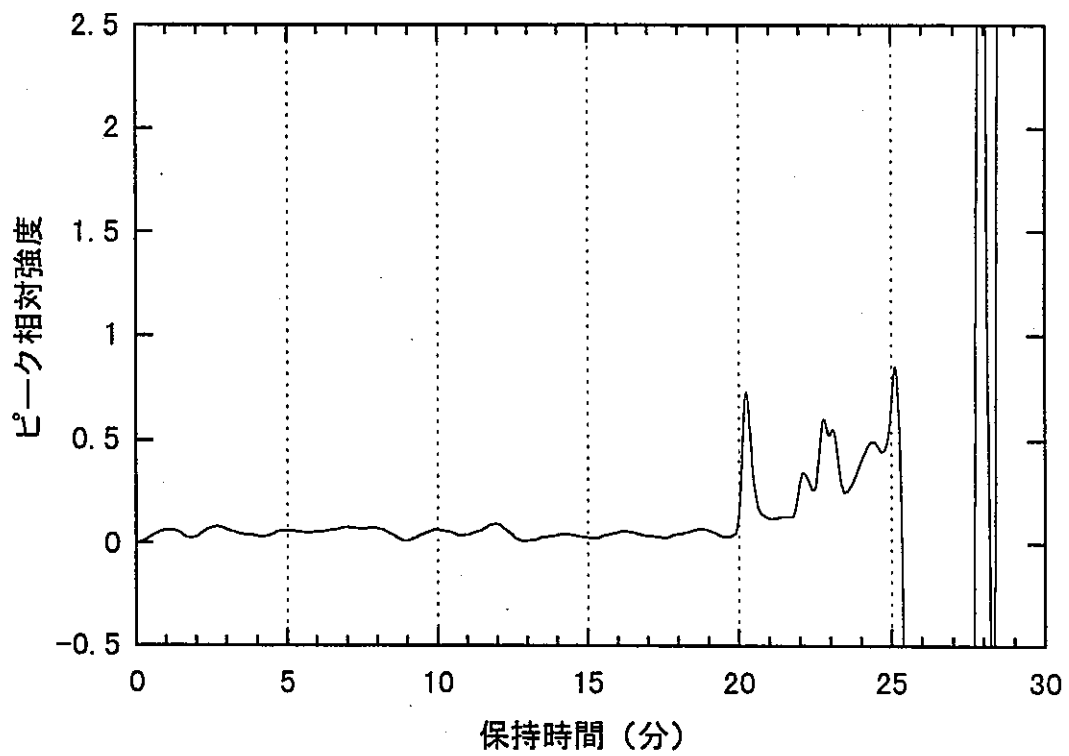


図2.24 炭酸化させたケースOPC-S 2のGPCクロマトグラム

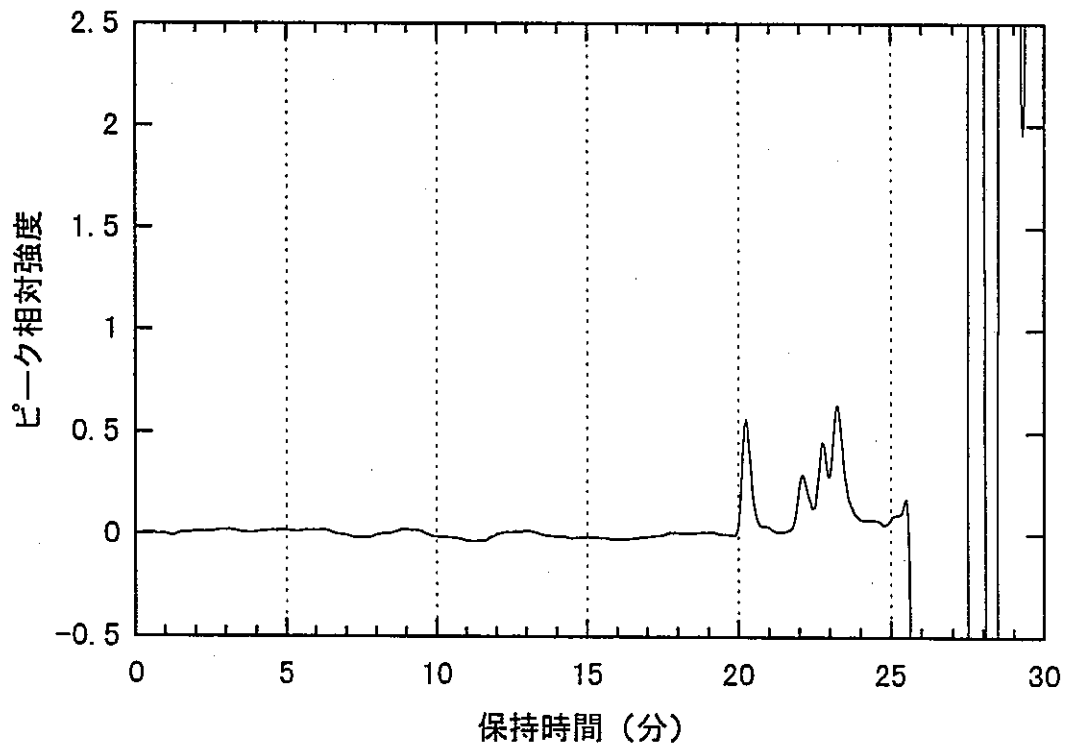


図2.25 炭酸化させたケースOPC-B 2のGPCクロマトグラム

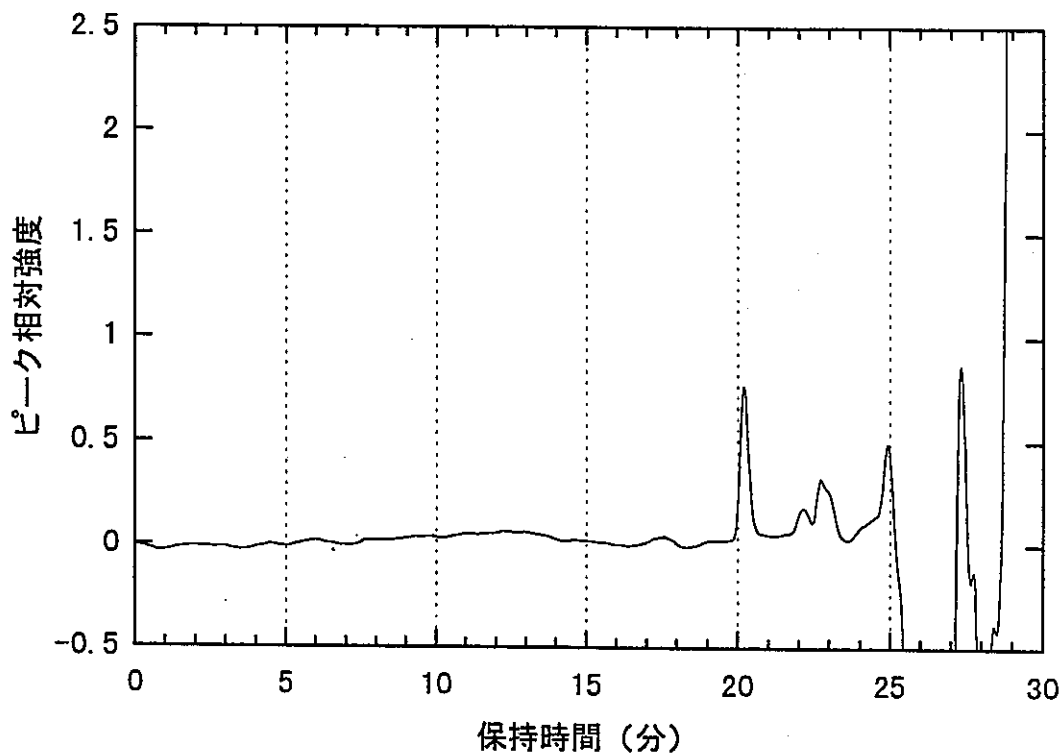


図2.26 炭酸化させたケースOSF-S 2のGPCクロマトグラム

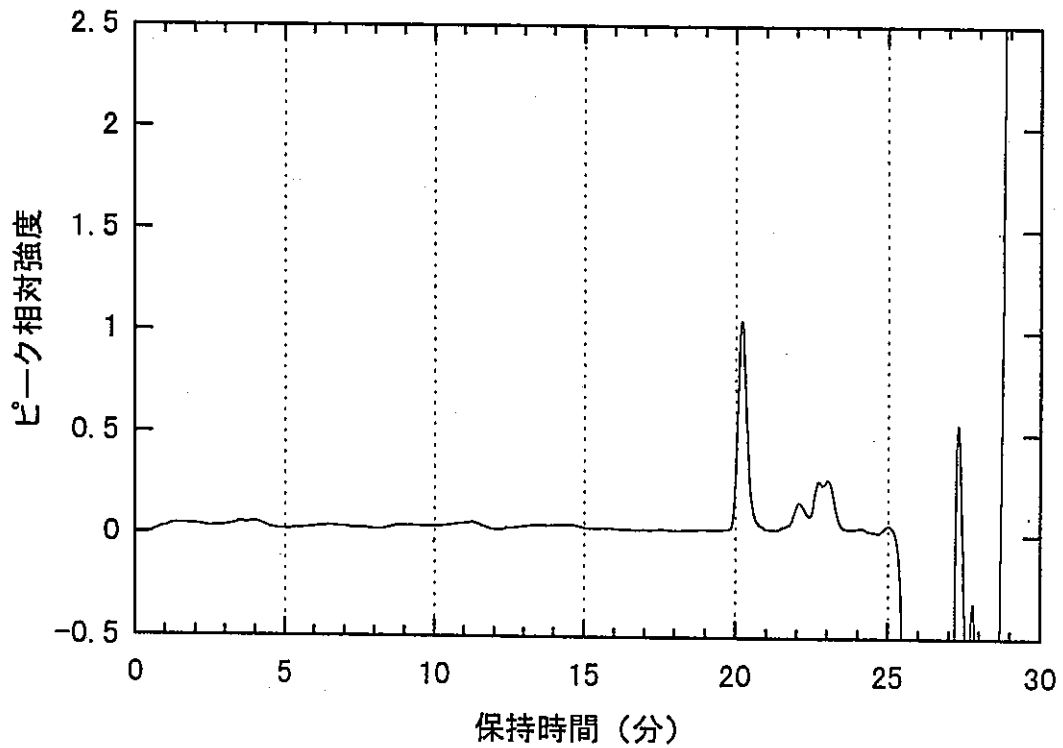


図2.27 炭酸化させたケースOSF-B 2のGPCクロマトグラム

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ェームの影響による緻密な水和組織への混和剤収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。

3 硝酸塩がセメント水和物の変質に与える影響

TRU廃棄物には硝酸塩が含まれているものがあり、埋設処分後に施設への地下水侵入によりこれら硝酸塩が溶解、移行することが予想される。しかし、硝酸塩がセメント系材料に及ぼす影響については不明な部分が多い。

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

セメント系材料と硝酸塩の反応を評価するにあたり、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する。

3.1.1 試験方法

(1) 使用材料

(a) セメント水和物

使用したセメント水和物試料作成用ペーストの材料及び配合は以下のとおりである。

- (7) セメント … 普通ポルトランドセメント (秩父小野田社製 比重3.16)
- (f) 混練水 … イオン交換水
- (g) 水/セメント比 … 0.5

このセメントペーストを20℃で380日間封緘養生した後、0.250mm以下に粉碎、0.090mmアンダー一分を除去し、真空乾燥したものをセメント水和物出発試料とした。表3.1にこのセメント水和物試料の化学組成を示す。

表3.1 バッチ試験でのセメント水和物出発試料の化学組成

ig.loss	insol	化学組成 (wt%)						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	N
24.8	0.4	15.4	3.7	2.2	49.6	1.7	0.27	N.D

分析方法は3.1.1(3)項の浸漬後固相試料と同じ。

(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

アルゴンガスバブ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3.2に示す条件でバッチ試験を実施した。前項で示した材料のうち固体のものについては、処分施設における構成比率を考慮し、セメント水和物：硝酸ナトリウム：鉄 = 1 : 1.2 : 0.37（重量比）とした。浸漬時には、セメント水和物粉体と還元鉄粉体が混ざらない様にするため、セメント水和物は紙フィルターの中に入れた。尚、この処分施設における構成比率は核燃料サイクル開発機構殿より開示頂いた資料を参考に求めた。1バッチ目（初期状態）の水の量は昨年度と同様に、硝酸ナトリウムの20℃での飽和溶解度（88.0g/100g水）に近い硝酸ナトリウム：水=8：10となる様にし、4週間浸漬した。

2バッチ目以降は、表3.3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ことにした。2バッチ目は液交換をせず、液固比が100となる様にイオン交換水を追加した。3バッチ目以降は固液分離後、水和物の10倍量分の水（溶媒換算）を容器に戻し、さらに水和物の100倍量のイオン交換水を追加した。3バッチ目以降の液固比は110となり、1バッチ目からの積算の液固比は1.5, 100, 200, 300, 400, …,倍となる。

尚、ブランク試験として、硝酸ナトリウムを含まない水準での試験も実施した。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グローブボックス中で行うこととし、雰囲気ガスに高純度アルゴン（99.998%以上）を使用した。表3.4に試験ケースをまとめた。

表3.2 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3.3 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3.4 バッチ試験 試験ケース

ケース	積算の液固比*	温度(°C)	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、次式によりEhに変換した。

$$Eh = E + 206 - (T - 25) \quad E: \text{表示電位 (mV)}, T: \text{液温 (°C)}$$

使用機器 pHメーター : ホリバ社 F-14

(b) 化学組成分析

採取した液相は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。ICP用試料は塩酸による調製を行った。また、イオンクロマトグラフィックアナライザによる分析においても、NH₄⁺イオン測定用試料は塩酸によりpH10以下に調製をおこなった。

使用機器

Ca, Si, Al, Fe, Na濃度測定

ICP : セイコー電子工業社 SPS1200VR

NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻濃度測定

イオンクロマトグラフィックアナライザ : 横河電機社 IC500

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, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃, Na₂O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NO₃⁻濃度を定量しN濃度を算出した。

使用機器

NO₃⁻濃度測定

イオンクロマトグラフィックアナライザ : 横河電機社 IC500

(b) 粉末X線回折測定

水和物試料を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。

使用機器 X線回折装置 : 理学電機社 RINT2500

測定条件 :

ターゲット	Cu
電流・電圧	50kV, 250mA
スリット	DS 1° RS0.15mm SS 1°
走査速度	2°/min.

(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。

使用機器 TG-DTA : SII社 TG/DTA300

DSC : SII社 DSC300

測定条件 :

	TG-DTA	DSC
昇温速度	10°C/min.	5°C/min.
測定範囲	30~1000°C	30~400°C
試料量	30~40mg	15~20mg

(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。

使用機器 SEM : 日本電子社 JSM-6100

測定条件 :

加速電圧	15kV
試料蒸着	白金蒸着

3.1.2 試験結果

(1) 液相の分析結果

表3.5に液相の分析結果一覧を示す。

(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。これは、昨年度の液交換をおこなわない系の試験結果とほぼ同じであった。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。硝酸ナトリウムの有無による大きな差異は認められなかった。ケースN1.5とB1.5でややEhが低かったのは、pHと同様に、液固比100以降のケースでは液交換間隔である1週間では平衡になっていなかったために、還元鉄の作用が不十分であったためなのかも知れない。いずれにしても、全ケースとも還元雰囲気といえる低いEhを呈することはなかった。

(b) 化学組成分析結果

Ca濃度は、液固比1.5の時点では多量の硝酸ナトリウムが存在するケースN1.5がイオン交換水だけのケースB1.5より低い値となった。これは、多量の硝酸ナトリウムがカルシウムの溶出を抑制していたのかもしれない。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。比較的最早い時期から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。このケースでは、Ca濃度も高い値を示していた。それ以外には、傾向がつかみにくかった。

表3.5 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 ナトリウム 共存	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		1000	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		NO ₃ ⁻		NO ₂ ⁻		NH ₄ ⁺		SO ₄ ²⁻	
			(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)
N1.5	硝酸 ナトリウム 共存	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		1000	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NH₄⁺ピークは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

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NO₃⁻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。イオン交換水だけの系では、NO₃⁻イオンだけでなくNO₂⁻イオン、NH₄⁺イオンとも見られなかった。NO₂⁻イオンとNH₄⁺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NH₄⁺イオンは、多量のNa⁺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SO₄²⁻イオンを含有していた。これは、固相中のSO₃がNO₃⁻イオンにより置換されてSO₄²⁻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SO₄²⁻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った。

(2) 固相の分析結果

(a) 化学組成

表3.6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。

SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃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。

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。

SO₃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。SO₃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SO₄²⁻イオンが溶出したことと調和的である。

Na₂O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。

表3.6 バ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 (%)								
			ig.loss *1	insol.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	N
出発試料	—	—	24.83	0.37	49.58	15.39	3.74	2.19	1.74	0.27	N.D.
N1.5	硝酸 ナトリウム 共存	1.5	25.83	0.25	48.50	15.35	3.81	2.50	1.50	0.63	0.74
N100		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		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 ig.lossは1000°Cで測定。

(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 3.7 に示す。また、出発試料と各ケースの測定結果チャートを資料 3.1~3.9 に示す。

表 3.7 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	Ca(OH) ₂	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ったもの

Ca(OH)₂ : 水酸化カルシウム portlandite

CaCO₃ : 炭酸カルシウム calcite

AFt : ettringite (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O) で代表される固溶体相

Mc : 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·12H₂O 組成の AFm 相

Mn : 3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₃)₂·10H₂O 組成の AFm 相

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 SO₃ を含むいわゆるモノサルフェート水和物 (3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O) ではなく、炭酸塩型のモノカーボネート水和物 (3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·12H₂O) であった。これは、近年の OPC にはフィラーとして炭酸カルシウム微粉末を添加しているためであり、市販 OPC の水和物には通常モノサルフェート水和物ではなくモノカーボネート水和物が出現するものが多い。炭酸カルシウムは、第 1 ピークは C-S-H と重なり判定が難しかったが、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っ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 3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₃)₂·10H₂O 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った。ケース N500 と N1000 では、硝酸塩型 AFm 相のピークが無くなり、炭酸塩型のみとなった。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もに、エトリンタイトのピークは認められなかった。

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。

(c) 熱分析結果

TG/DTA 及び DSC により水和物生成物の同定を行った結果を表 3.8 に示す。また、出発試料および各試験ケースの TG/DTA 曲線を資料 3.10~3.18 に、DSC 曲線を資料 3.19~3.27 にそれぞれ示す。

表 3.8 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	TG/DTA			DSC		
			Ca(OH) ₂	CaCO ₃	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)₂ : 水酸化カルシウム portlandite

CaCO₃ : 炭酸カルシウム calcite

Mc : 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·12H₂O 組成の AFm 相

Mn : 3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₃)₂·10H₂O 組成の AFm 相

AH : アルミナゲル

TG/DTA では水酸化カルシウムは 450°C 付近のピークにより定量することができ、XRD 測定結果の傾向を裏付ける結果が得られた。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た。ケース N500 で 4.4%、ケース B500 で 3.1% まで減少し、液固比 1000 ではいずれも検出することができなかった。しかし

ながら、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ことが知られており、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。このことは、液相の pH や Ca 濃度からも示唆される。

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なかった。

結合水量は 100~400°C の重量減少分から求めたが、液固比が大きなものでやや多くなる傾向が見られた。

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ったことであるが、290°C 付近にピークを持つ硝酸塩型 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。高濃度の硝酸塩の影響で硝酸塩型化した AFm 相は、ケース N1.5 で AFm 相の大部分を占めていたものの、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 210°C 付近にピークを持つ炭酸塩型であった。初期浸漬水に硝酸ナトリウムを含まない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った。

(d) 表面形態観察結果

写真 3.1 に出発試料の表面 S E M 写真を示す。また、写真 3.2~3.9 に各試験ケース試料の表面 S E M 写真をそれぞれ示す。

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。写真 3.1 の下の写真左部には層状の水酸化カルシウム結晶が見られ、また塊状の C-S-H がよく観察される。

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。X R D および D S C の結果からは、AFm 相はケース N1.5 では硝酸塩型が、ケース N100 では炭酸塩型がそれぞれ優勢であることがわかっているが、S E M による形態観察での区別は困難であった。この AFm 相と思われる六角板状結晶は硝酸ナトリウム共存系の全ての試料中に見られたが、ケース N1000 では、その量がやや少ない印象であった。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も見られ、写真 3.3 の下の写真左下部に特徴的な結晶がとらえられている。尚、硝酸ナトリウム共存系ではエトリンサイトは観察されなかった。

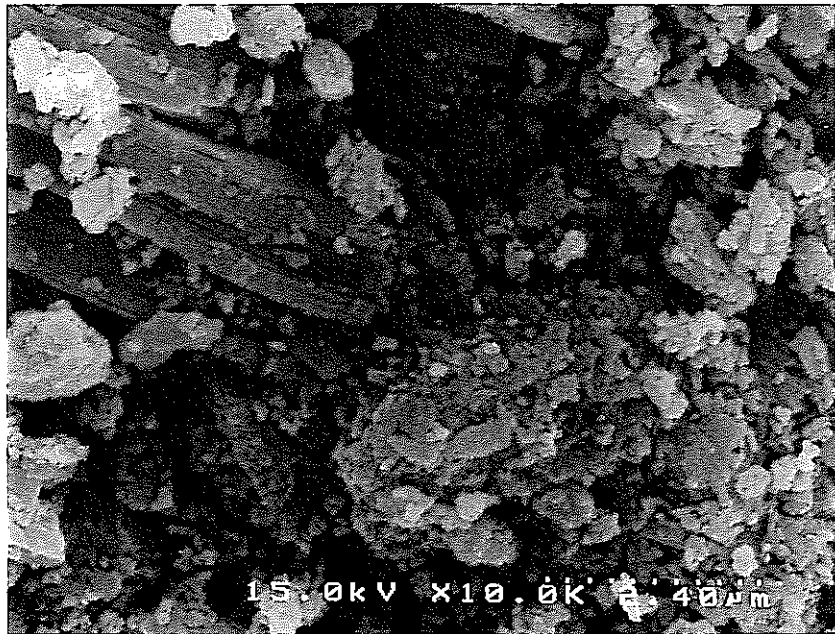
イオン交換水だけの系では、ケース B1.5、B100 で塊状の C-S-H、針状のエトリンサイト結晶、層状の水酸化カルシウム結晶が多く確認され、いずれの写真視野にも良

く写っている。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ったことから、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。

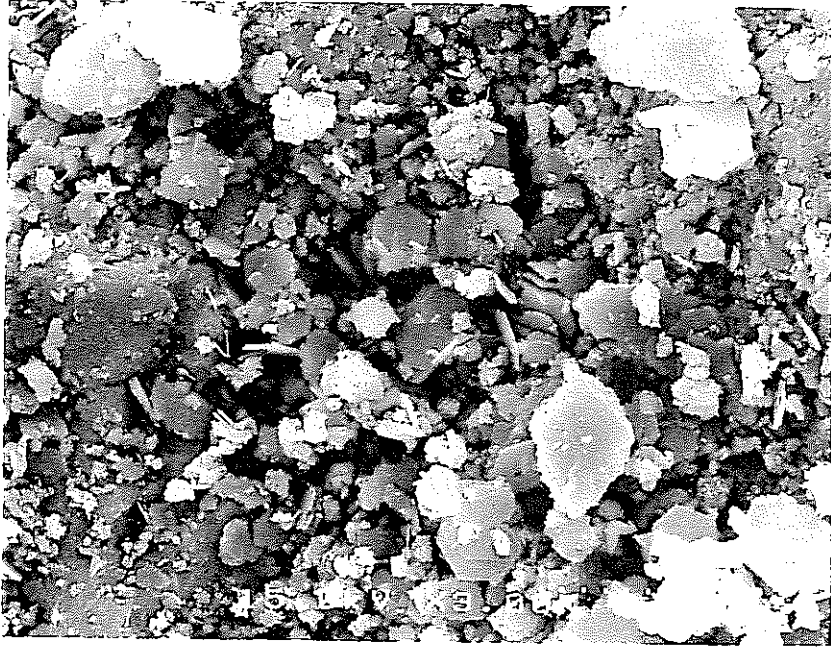


5 μm

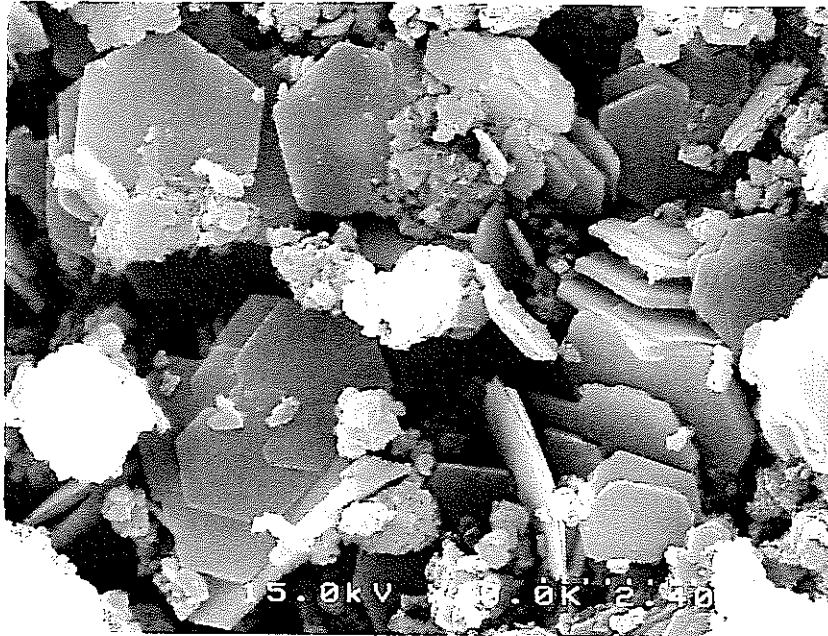


2 μm

写真 3.1 バッチ試験出発試料の表面SEM写真

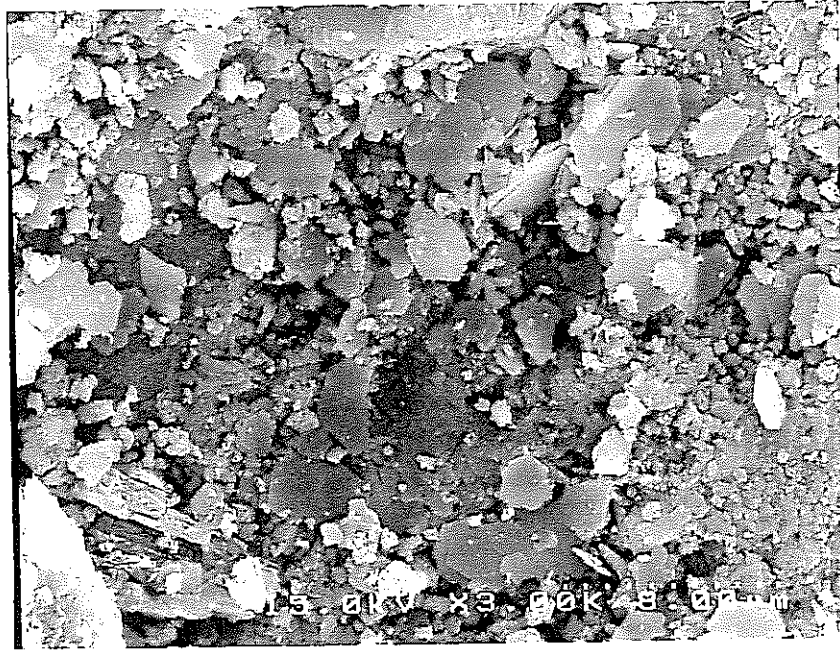


5 μ m

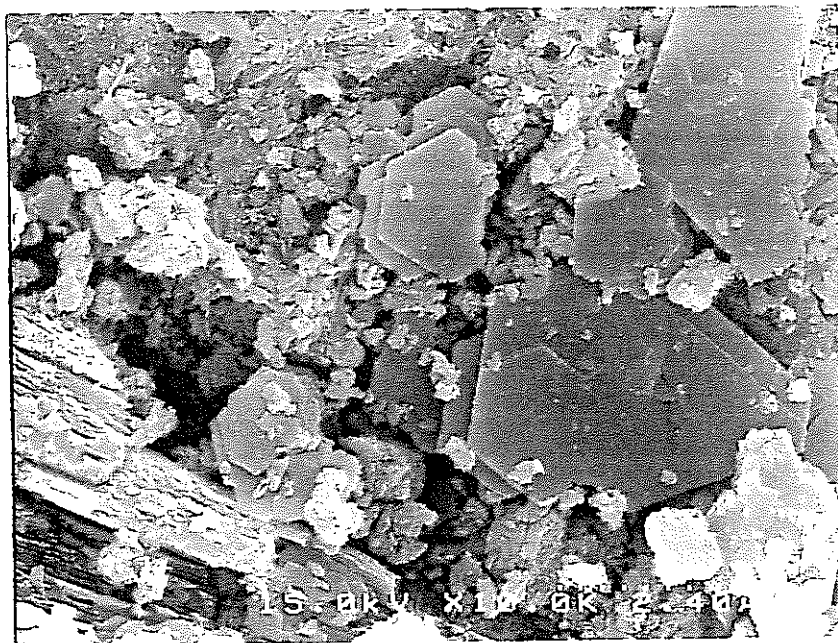


2 μ m

写真 3.2 ケース N1.5 の表面SEM写真



5 μ m

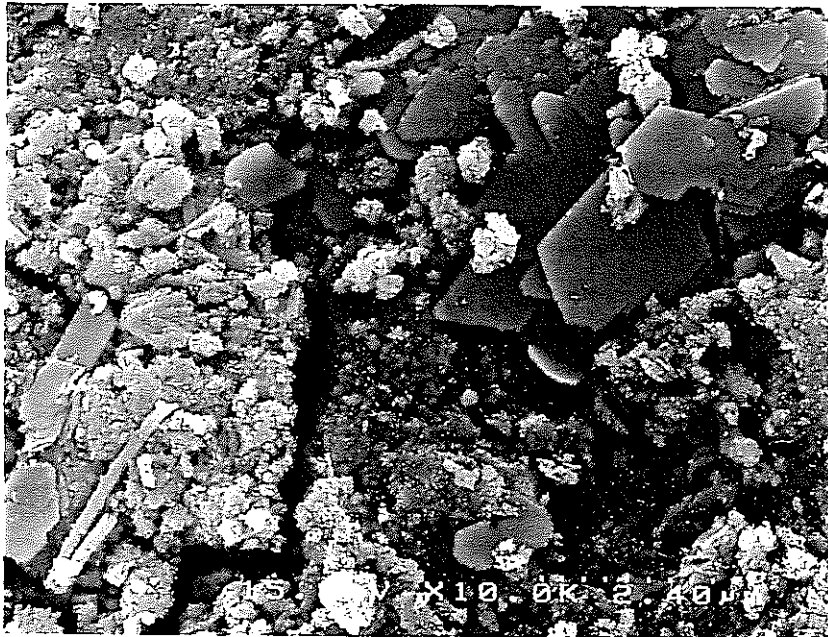


2 μ m

写真 3.3 ケース N100 の表面SEM写真

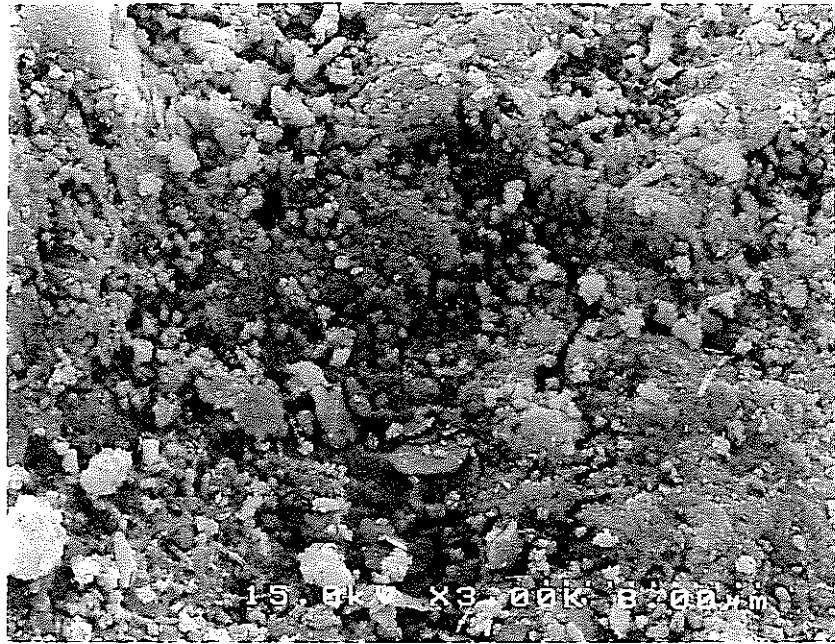


5 μ m

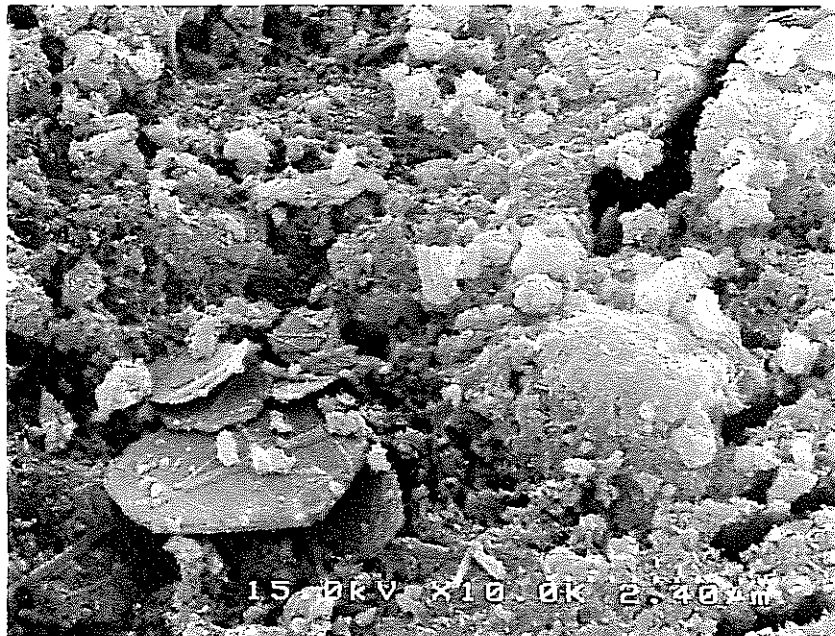


2 μ m

写真 3.4 ケース N500 の表面SEM写真

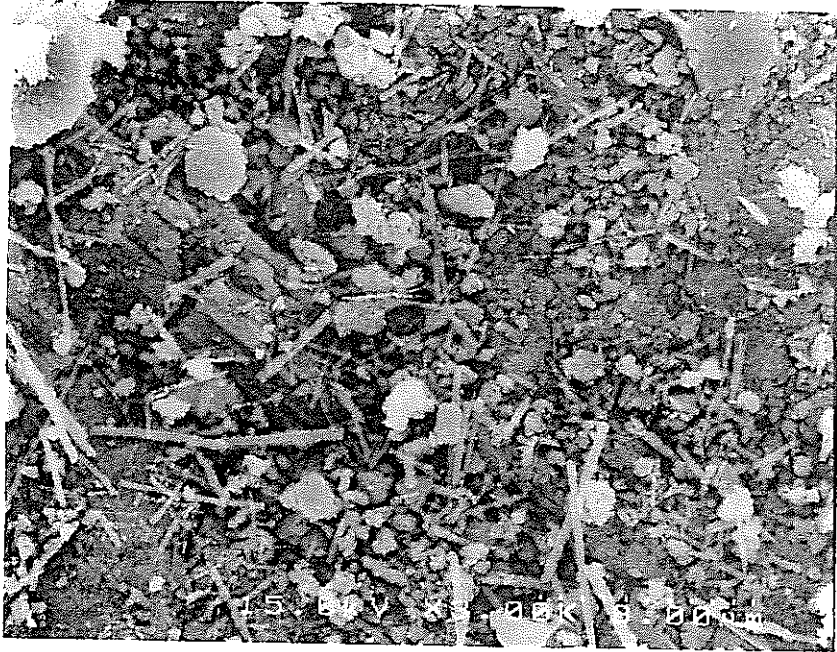


5 μ m



2 μ m

写真 3.5 ケース N1000 の表面SEM写真



5 μm

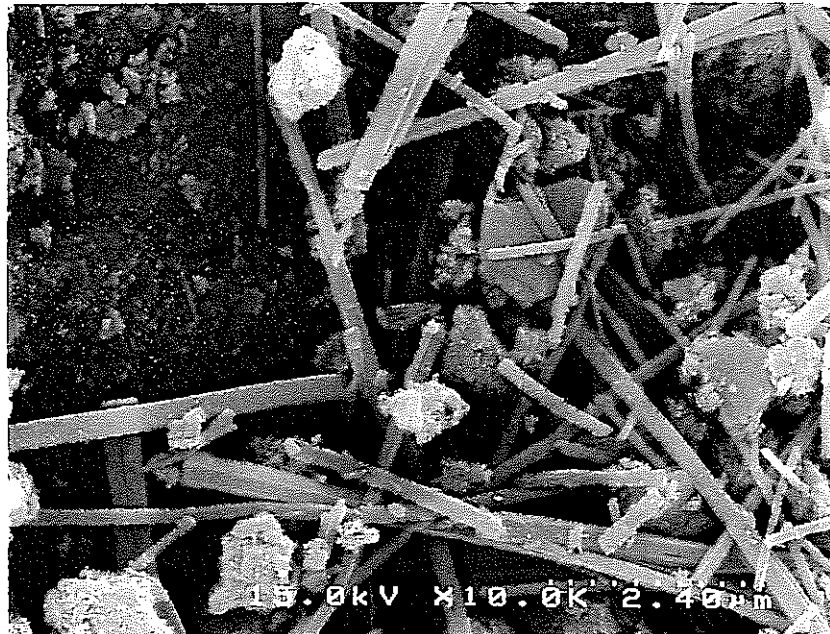


2 μm

写真 3.6 ケース B1.5 の表面SEM写真

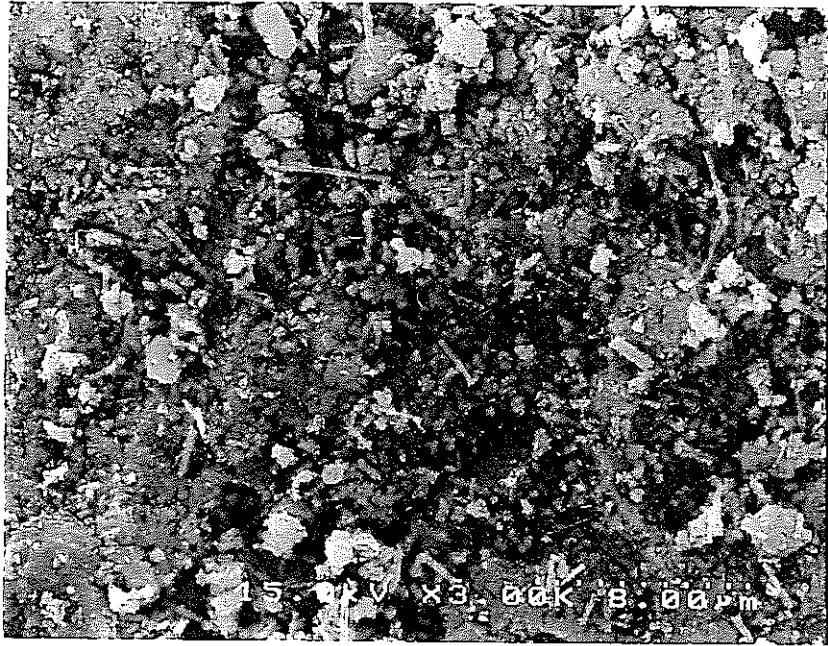


5 μm



2 μm

写真 3.7 ケース B100 の表面 SEM 写真



5 μm

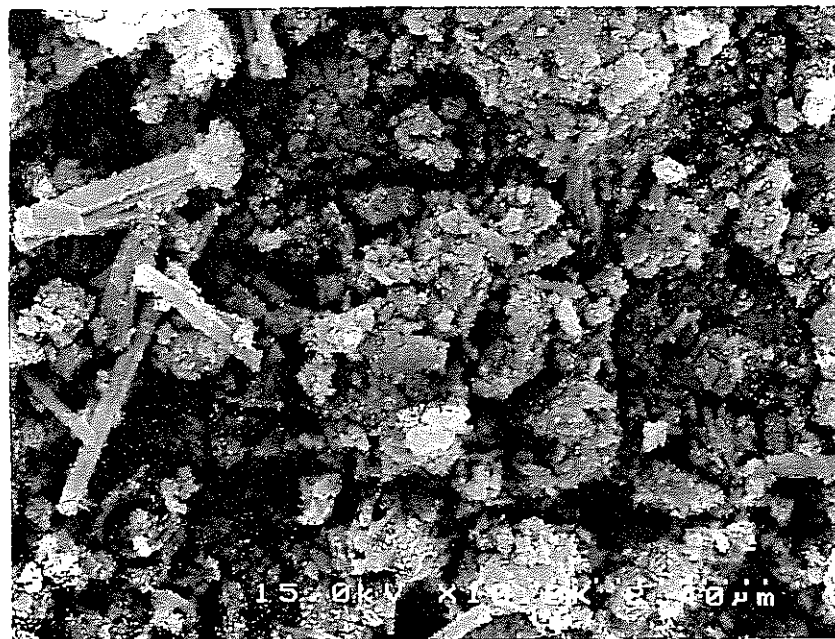


2 μm

写真 3.8 ケース B500 の表面SEM写真



5 μ m



2 μ m

写真 3.9 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。

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

計算結果を表 3.9 に示す。尚、ケース N500 と N1000 では液相中に N を含むイオンが検出されなかったために、算出できなかった。

表 3.9 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 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 は急速に低下した。液固比 100 の N100 では K d = 1.65 という大きな値となり、少なくとも液固比 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 NO_3^- 根は 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 取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、 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 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 NO_2^- や 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。初期浸漬水が硝酸ナトリウム溶液の場合、出発試料中では炭酸塩型($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)だけであったAFm相が NO_3^- イオンが置換した $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ に変化しているのがXRD及びDSC分析により確認された。

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。今後、TRU廃棄物処分においては NO_3^- イオン、 CO_3^- イオンとヨウ素を含むイオンとの置換競合反応についての知見も重要になるものと考えられる。

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。今後、物理試験として、試験体の硝酸ナトリウム溶液への浸漬等の検証をおこない、強度や寸法安定性に悪影響が無いと判断されるデータが出れば、処分における硝酸塩の影響は小さなものであると判断されるであろう。

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

使用したセメント水和物試料作成用ペーストの材料及び配合は以下のとおりである。

(ア)セメント … 普通ポルトランドセメント（秩父小野田社製 比重3.16）

(イ)混練水 … イオン交換水

(ウ)水/セメント比 … 0.5

このセメントペーストを20°Cで210日間封緘養生した後、0.250mm以下に粉碎、0.090mmアンダー分を除去し、真空乾燥したものをセメント水和物試料とした。表3.10にこのセメント水和物試料の化学組成を示す。

表3.10 浸漬試験でのセメント水和物出発試料の化学組成

ig.loss	insol	化学組成 (wt%)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	N
24.1	<0.1	15.9	3.9	2.3	50.0	1.5	0.28	0.31	N.D.

分析方法は3.2.1(3)項の浸漬後固相試料と同じ。

(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殿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#5525W）を使用した。昨年度試験と同じものである。

(e) 浸漬水

アルゴンガスバブ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

上記の各材料をポリ密閉容器に入れ、1年間静置した。前項で示した材料のうち固体のものについては、処分施設における構成比率を考慮し、セメント水和物：硝酸ナトリウム：アスファルト：鉄 = 1：1.2：1.2：0.37（重量比）とした。尚、この処分施設における構

成比率は核燃料サイクル開発機構殿より開示頂いた資料を参考に求めた。また、水の量は、硝酸ナトリウムの20℃での飽和溶解度(88.0g/100g水)に近い、硝酸ナトリウム:水=8:10となる様に設定した。尚、ブランク試験として、硝酸ナトリウムを含まない水準での試験も実施した。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3.11に昨年度実施分も含めた試験ケースを示す。

表3.11 浸漬試験 試験ケース

ケース	浸漬期間 (日)	温度 (℃)	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		水	45.0
5	7		セメント水和物	30.0
6	28		アスファルト	36.0
7	56		鉄	11.1
8	91			
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、希釈及び塩酸による調製を行った。

使用機器 全有機体炭素計 : 島津製作所社 TOC-5000

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_2O 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3.12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。イオン交換水だけの系でややpHが高いのは昨年度の傾向と同じであった。

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その高い粘性及び比重のために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⁺イオンの影響で、NH₄⁺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。これは、多量の硝酸ナトリウムがカルシウムの溶出を抑制していた可能性がある。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。

イオンクロマトグラフィーによる窒素を含むイオンの測定では、硝酸ナトリウム共存系であるケースN1Yで高濃度のNO₃⁻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NO₃⁻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、NO₃⁻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。ケースB1Yで窒素を含むイオンが無かったのは予想どおりであったが、ケースN1YでもNO₂⁻とNH₄⁺イオンは検出されずアスファルトや金属鉄によるNO₃⁻イオンの還元は昨年度同様に確認されなかった。尚、陽イオンの測定においては、高濃度のNa⁺イオンの影響でNH₄⁺イオンピークの形状が歪み、またNa⁺イオンピークのショルダーに大部分が含まれたために定量的な判断は困難であった。

SO₄²⁻イオンは、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SO₄²⁻イオンを含有していた。このことは、固相中のSO₃がNO₃⁻イオンにより置換されてSO₄²⁻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。これは、昨年度の結果と同じであり、浸漬期間による濃度の差も無かった。

(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。昨年度の結果の中でも浸漬期間とともにやや増加する傾向はあったが、浸漬期間が91日から1年の間にTOC量の上昇が顕著であった。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。

表3.12 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		Si		Al		Fe		Na		
					(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	
1	硝酸 ナトリウム 共存	7	12.59	320.1	3.8	112.5	—	—	—	—	—	—	7.09E+03	1.21E+05	
2		28	12.63	321.0	2.9	86.2	—	—	—	—	—	—	7.13E+03	1.21E+05	
3		56	12.62	324.5	2.5	74.8	—	—	—	—	—	—	7.00E+03	1.19E+05	
4		91	12.72	317.1	2.2	64.7	—	—	—	—	—	—	—	7.00E+03	1.19E+05
4B			12.74	325.1	2.1	63.6	—	—	—	—	—	—	—	7.05E+03	1.20E+05
N1Y	364	12.86	151.9	1.7	51.3	—	—	—	—	—	—	—	7.11E+03	1.21E+05	
5	イオン 交換水	7	12.81	322.5	7.7	309.8	0.04	1.2	0.01	0.3	N.D.	N.D.	53.3	1225	
6		28	12.83	328.2	7.3	293.8	0.04	1.1	0.02	0.4	N.D.	N.D.	55.7	1280	
7		56	12.82	335.5	7.3	291.6	0.02	0.6	0.02	0.4	N.D.	N.D.	56.9	1309	
8		91	12.86	327.2	6.9	275.1	0.04	1.0	0.02	0.4	N.D.	N.D.	55.7	1280	
B1Y		364	12.99	155.7	6.1	242.6	0.03	0.8	0.01	0.4	N.D.	N.D.	55.7	1282	

ケース	浸漬水	浸漬期間 (日)	K		NO ₃ ⁻		NO ₂ ⁻		NH ₄ ⁺		SO ₄ ²⁻		TOC	
			(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mmol/l)	(ppm)	(mg/l)	(ppm)
1	硝酸 ナトリウム 共存	7	34.5	1000	7.02E+03	3.22E+05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19.1	1359	19.6	14.5
2		28	34.7	1004	7.05E+03	3.24E+05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	16.7	1185	16.0	11.8
3		56	35.5	1027	7.06E+03	3.24E+05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	16.6	1182	28.3	21.0
4		91	35.7	1033	7.00E+03	3.21E+05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	17.4	1241	39.0	28.9
4B			35.5	1029	7.02E+03	3.22E+05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	17.6	1249	37.1	27.5
N1Y	364	35.9	1040	6.87E+03	3.16E+05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	17.1	1219	259.8	192.4	
5	イオン 交換水	7	43.5	1699	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	10.8	18.6	18.6
6		28	43.5	1702	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	8.3	15.1	15.1
7		56	44.5	1738	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	8.8	29.8	29.8
8		91	44.3	1734	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	9.5	36.7	36.7
B1Y		364	44.0	1720	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	9.3	602.1	602.1

- ・ ケースN1Y、B1Yが今年度実施分。他のケースは全て昨年度分の結果である。
- ・ ケース1~4,4B,N1Yの液相比重は1.35g/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1~4のNH₄⁺ピークは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
- ・ ICPではケース1~4,4B,N1Yは高希釈率溶液でしか測定できなかったため、Si, Al, Feは検出できなかった

(2) 固相の分析結果

昨年度実施分のうちケース1、2、3、4は試料調製時にアセトンで自由水除去をおこなったために固相中に多量の硝酸ナトリウムが析出してしまったケースであり、全ての評価項目において今年度実施ケースとの比較対象としないこととする。

(a) 化学組成

表3.13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_2O とNであり、 Na_2O とNは増加していた。CaO、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 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_3 量は出発試料やケースB1Yよりやや少なくなっているが、ケース4Bと同様に、液相中の SO_4^{2-} イオンが高くなっていたことと調和的であり、 NO_3^- イオンにより置換されて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_2O と K_2O 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_2O と K_2O 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。

(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 3.14 に昨年度実施分結果と併せて示す。また、出発試料とケース N1Y、B1Y の測定結果チャートを資料 3.28～3.30 にそれぞれ示す。

硝酸ナトリウム共存系であるケース 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サ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。炭酸カルシウムは C-S-H と同じ $2\theta = 29^\circ$ 付近に重なるために XRD での検出は難しい。しかし、ケース N1Y ではケース B1Y い比べこのピークが大きいことが認められ、炭酸カルシウムが含まれている可能性がある。

表3.13 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 ^{※1}	insol.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	N
出発試料	—	—	24.1	<0.1	50.0	15.9	3.9	2.3	1.5	0.28	0.31	N.D.
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 ^{※2}		91	26.0	0.1	48.5	15.7	4.0	2.3	1.3	0.72	0.03	0.63
N1Y ^{※2,3}		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	N.D.
6		28	26.4	0.1	48.5	15.6	3.8	2.2	1.4	0.16	0.16	N.D.
7		56	26.0	<0.1	48.8	15.7	3.9	2.4	1.4	0.17	0.17	N.D.
8		91	27.1	0.1	48.0	15.5	4.0	2.2	1.4	0.18	0.17	N.D.
B1Y ^{※2,3}		364	24.7	0.1	49.4	16.0	3.8	2.2	1.5	0.03	0.03	N.D.

※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NaNO₃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。

表 3.14 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) ₂	CaCO ₃	AFt	Mc	Mn	NaNO ₃
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 ※3			○	○	×	×	×	○	×
N1Y ※1,3			364	○	○	×	×	×	○
5	イオン 交換水	7	○	○	×	○	○	×	×
6		28	○	○	×	○	○	×	×
7		56	○	○	×	○	○	×	×
8		91	○	○	×	○	○	×	×
B1Y ※1,3		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)₂ : 水酸化カルシウム portlandite

CaCO₃ : 炭酸カルシウム calcite

AFt : ettringite (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O) で代表される固溶体相

Mc : 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·12H₂O 組成の AFm 相

Mn : 3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₃)₂·10H₂O 組成の AFm 相

NaNO₃ : 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 NaNO₃ 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

TG/DTA 及び DSC 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 3.15 に示す。また、出発試料とケース N1Y、B1Y の TG/DTA 曲線を資料 3.31~3.33 に、DSC 曲線を資料 3.34~3.36 にそれぞれ示す。

TG/DTA 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 TG/DTA 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 CO₃⁻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 3.15 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。

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。

表 3.15 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)	TG/DTA			DSC			
			Ca(OH) ₂	CaCO ₃	結合水	Mc	Mn	AH	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 ^{※2}	※3	8.5	※3	3.9	N.D.	26.9
2		28	10.0 ^{※2}	※3	8.4	※3	4.2	N.D.	30.1
3		56	12.4 ^{※2}	※3	8.9	※3	4.0	N.D.	28.0
4		91	14.5 ^{※2}	※3	8.5	※3	4.2	N.D.	28.0
4B ^{※4}			23.1	1.4	9.8	N.D.	5.6	N.D.	N.D.
N1Y ^{※1,4}		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 ^{※1,4}		364	21.6	1.3	12.1	6.0	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : 検出下限値以下

Ca(OH)₂ : 水酸化カルシウム portlandite

CaCO₃ : 炭酸カルシウム calcite

Mc : 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·12H₂O 組成のAFm相

Mn : 3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₃)₂·10H₂O 組成のAFm相

AH : アルミナゲル

NaNO₃ : 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Ca(OH)₂はNaNO₃の影響があるために参考値である。

※3 ケース1~4のCaCO₃とMcはNaNO₃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NaNO₃を含むデータである。

(d) 表面形態観察結果

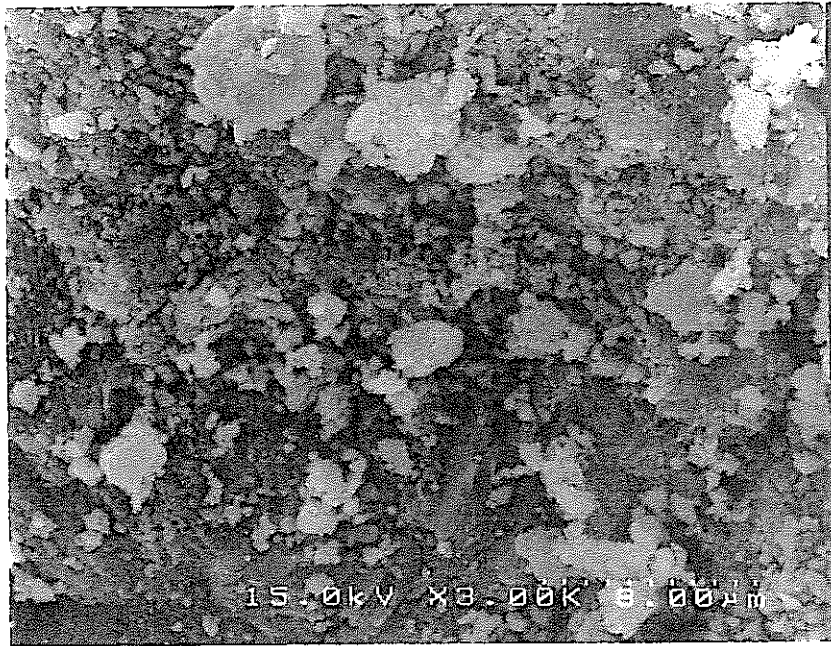
出発試料、ケースN1YおよびケースB1Yの表面SEM写真を示す。

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。写真3.10の上の写真下部には層状のCa(OH)₂結晶が見られ、また塊状のC-S-Hがよく観察された。

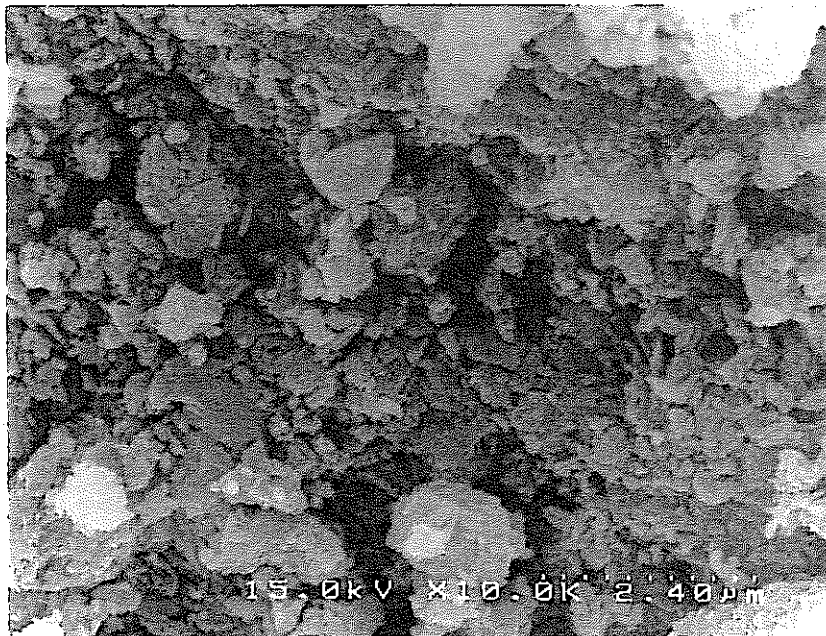
ケースN1Yには、C-S-Hと水酸化カルシウムの他に、六角板状のAFm相と考えら

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。



5 μ m



2 μ m

写真 3.10 浸漬試験出発試料の表面SEM写真

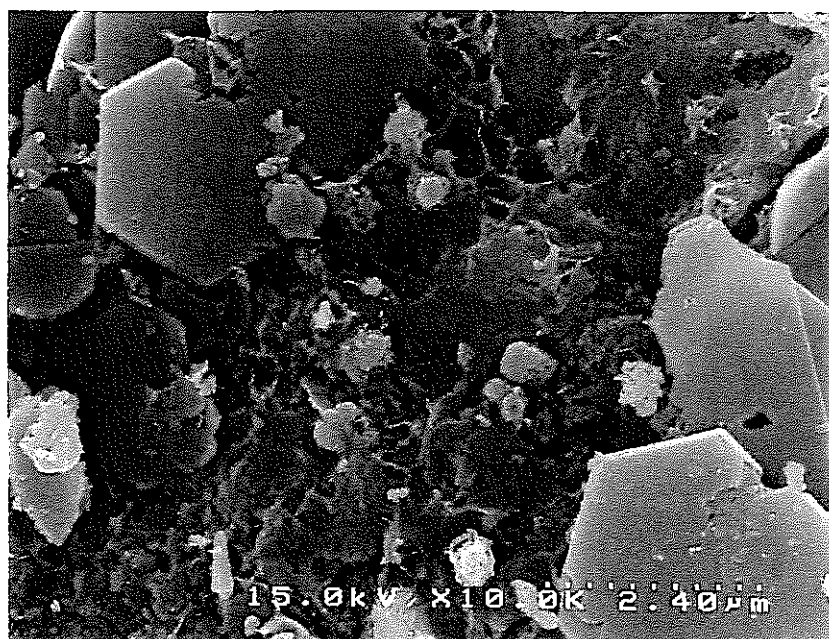
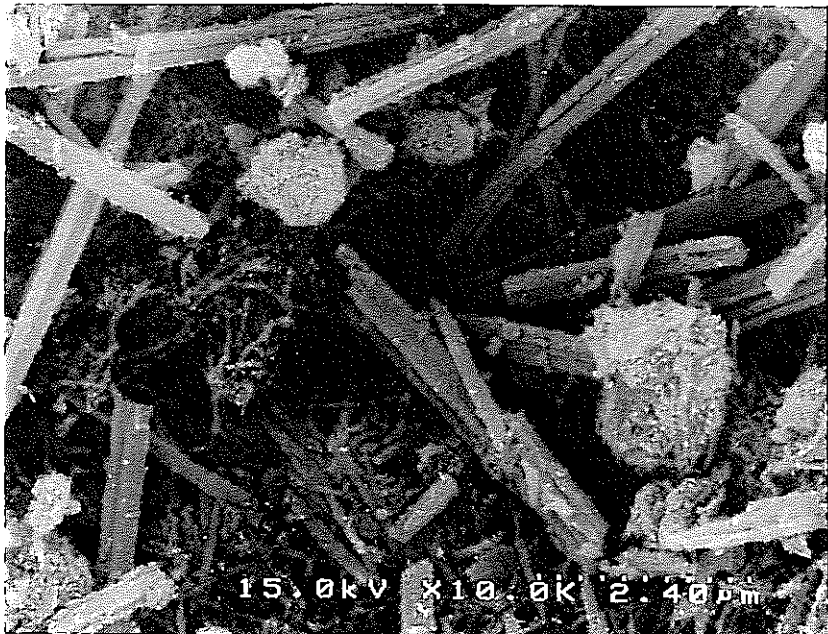


写真 3.11 ケース N1Y の表面 SEM 写真



5 μm



2 μm

写真 3.12 ケース B1Y の表面SEM写真

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 3.16 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 3.16 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* (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 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、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、 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 NO_2^- や 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・シリカフェーム含有セメント（本研究で開発したもの、以下 HFS C と称す。）
- ②低発熱高性能コンクリート（カナダ AECL が開発したもの、以下 LHHP 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-O TEC が開発したもの、HASC と称す）

4.1.1 HSFC

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（シリカフェ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シリカフェ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ェ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) にシリカフェーム・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

シリカフェ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、シリカフェ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) にシリカフェーム・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え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確認した後、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。またシリカフェ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。

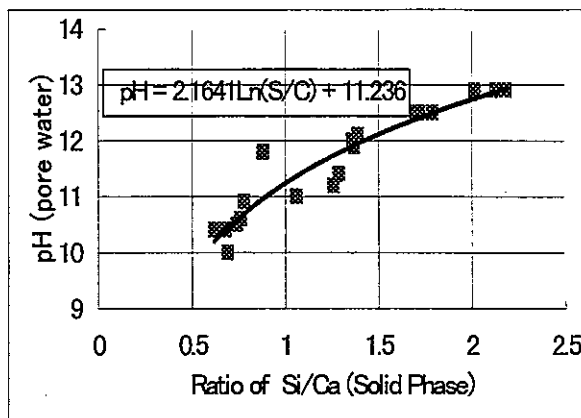


図-4.1.2 Ca/Si と pH の関係

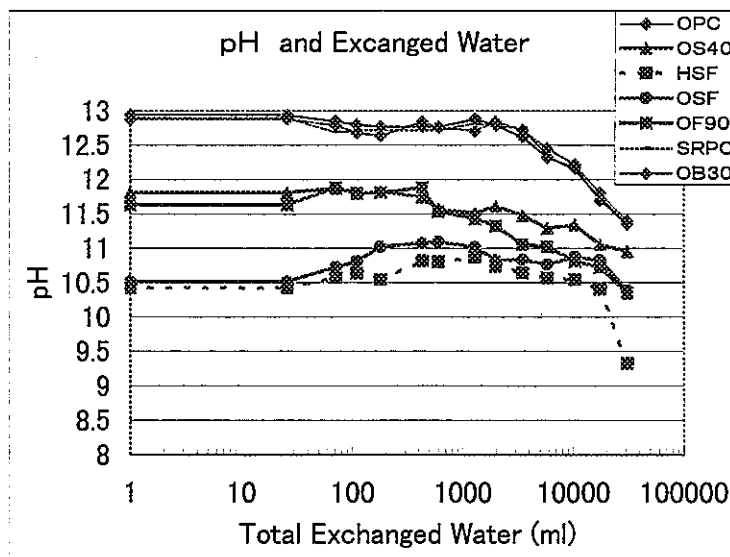


図-4.1.1 各セメントの間隙水の変化

Jones は、CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O 系において、Greenberg と Chang は CaO-SiO₂-H₂O 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/SiO₂ 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/SiO₂ 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/SiO₂ 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ェュームを加えたセメントにおいて、シリカフェュームの混合率を変化させて水和物固相の CaO/SiO₂ 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/SiO₂ 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 J I S 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 J I S 適合性比較試験結果

No.	Specific weight	Surface area (cm ² /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 A E 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、そ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、シリカフェームを 20% 含んでいる。シリカフェ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りうることを想定して、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。シリカフェームを高含有した OS40 は所用の

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%

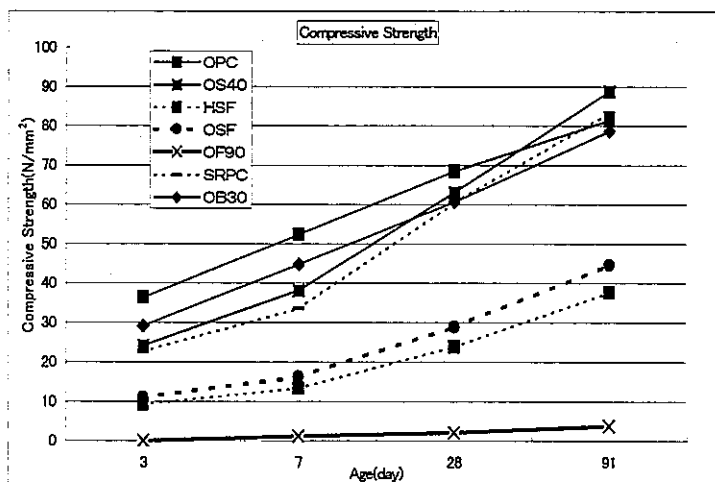


図-4.1.3 モルタルの圧縮強度

フローを得るためにセメントの3.5%の高性能AE減水剤量を必要とした。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10N/mm²であり、91日では40N/mm²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10N/mm²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づ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ェームやフライアッシュを多量に含んでいる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

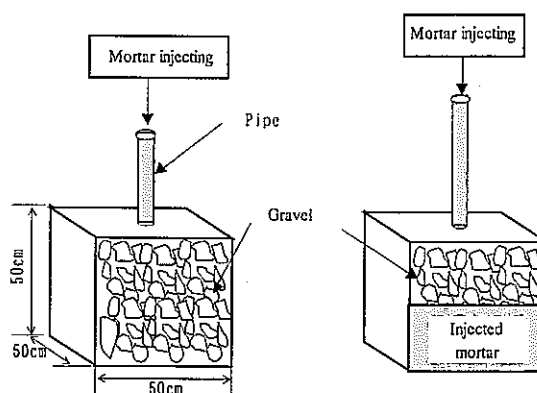


図-4.1.4 グラウト試験方法

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。

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

表-4.1.5 モルタルの配合

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

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ったために、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% 以上でないとは不可能と思われる。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、締めかため不要モルタルは、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った。

表-4.1.6 コアーの圧縮強度

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

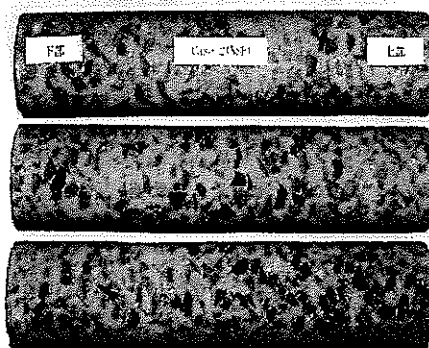


図-4.1.5 コアーの状況

(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、締めかた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った。

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。充填実験は締めかた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、両者とも締めかた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った。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 ³)					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

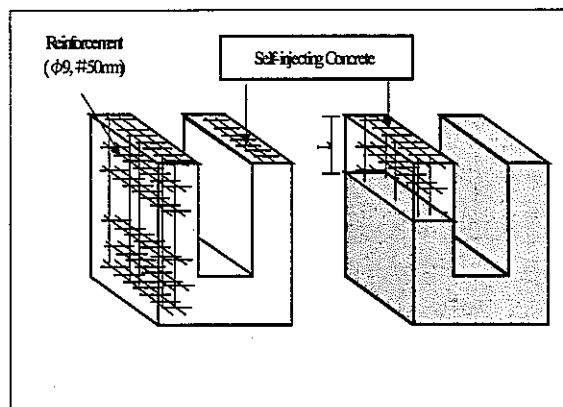


図-4.1.6 充填性確認試験の供試体

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 ²)				
	始発	終結	材齢2日	材齢3日	材齢7日	材齢28日	材齢91日
HSF	26時間 50分	29時間05分	14.5	21.3	32.5	63.4	93.5
OSF	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 ²)				
	流入側	底版	流出側	平均	標準養生
HSF	60.9	58.1	61.0	60.0	63.4
OSF	65.6	66.9	71.9	68.1	69.4

(7) 凝結時間の改善

HSFC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ない

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 A E 減水剤にあり、高性能 A E 減水剤を多量添加すると凝結が遅れる。高性能 A E 減水剤の改良については、メーカーに任せることとし、ここでは、フライアッシュの粒径を小さくしてシリカフェ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 μm のふるいで分級したものである。密度は 2.34 g/m^3 で、OFS に使用したフライアッシュの密度 (2.22 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 5mm 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 ²)			
		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HSFC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、HSFC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HSFおよびOSF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った。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った。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。したがって、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AECL開発のLHHP 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（シリカフェームを含まない）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℃以下となる量とする。
- ②十分なシリカフェームの量がポゾラン反応を完全なものとする。
- ③シリカフェ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。
- ④W/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SRPCとフライアッシュおよびシリカフェ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砕石でも良い。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、砕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、10mmを使用した。通常日本のコンクリートでは、20mmを使用しているが、カナダで10mm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、2m³強制練りミキサーで1.8m³を混練し、6m³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ティ試験（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20m³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。

20m³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潤養生が必要である。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。1/35m³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℃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℃であった。また、SHPC やHFAC 実験室データで 45℃マスブロックの計測値で 42℃であった。LHHPC の断熱温度上昇量は 22.5℃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 中のシリカフラワーの部分フライアッシュ (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ェ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=97kg/m³ SF=97kg/m³ F=194kg/m³)

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に変化し、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、シリカフラワ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ワ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で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、LHHPC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だが、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ことから、LHHPC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えることができる。

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うが、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、LHHPCの自己収縮は、OPCと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、平衡状態でイオン交換水の pH は、25℃で 10.6 以下、100℃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 ³)	Content(Kg/m ³)	Content(Kg/m ³)
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
<u>W/CM</u>	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.

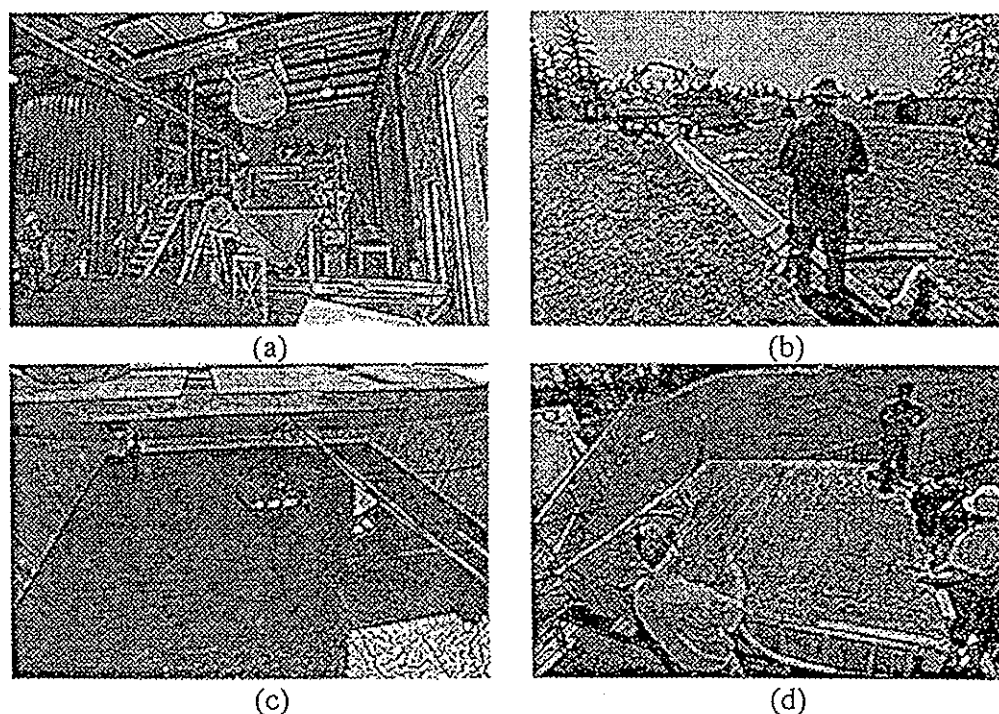
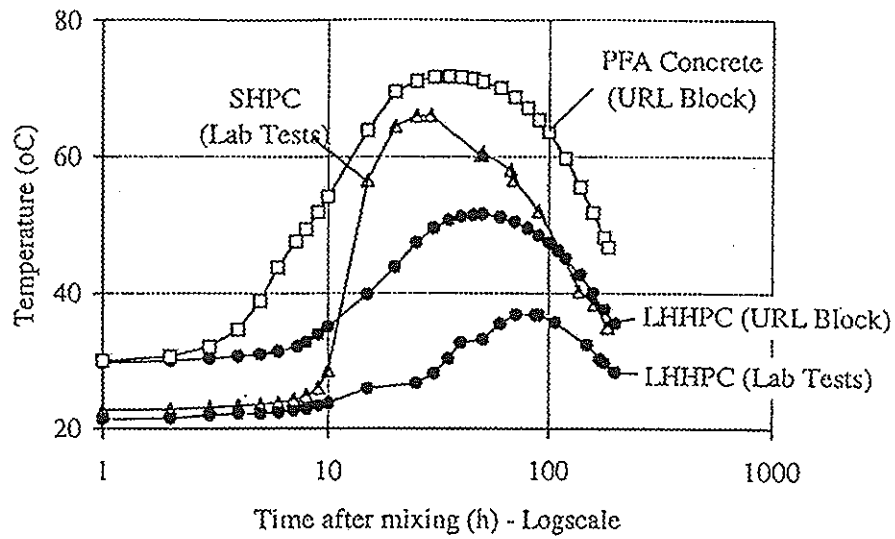
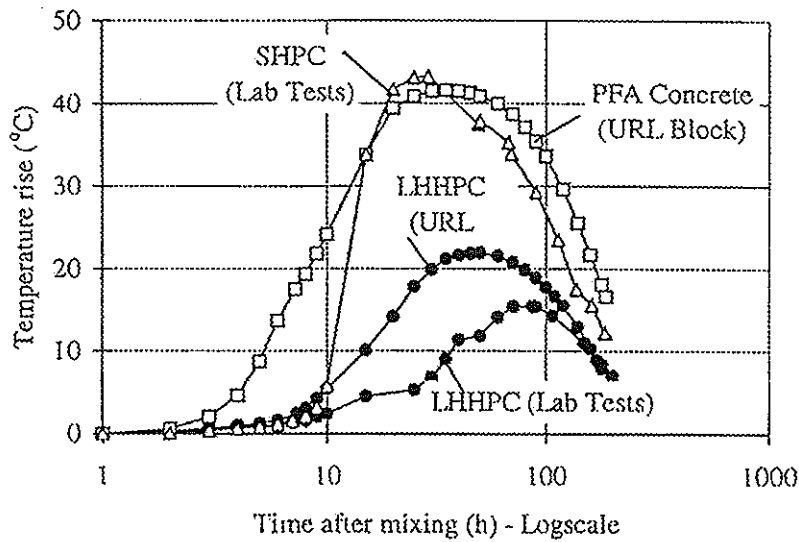


図-4.1.7 LHHPC 実大実験試験状況 (AECL の地下実験場 URL で実施した。)

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 20m³ のマスブロック断面中心温度の測定値を図示)

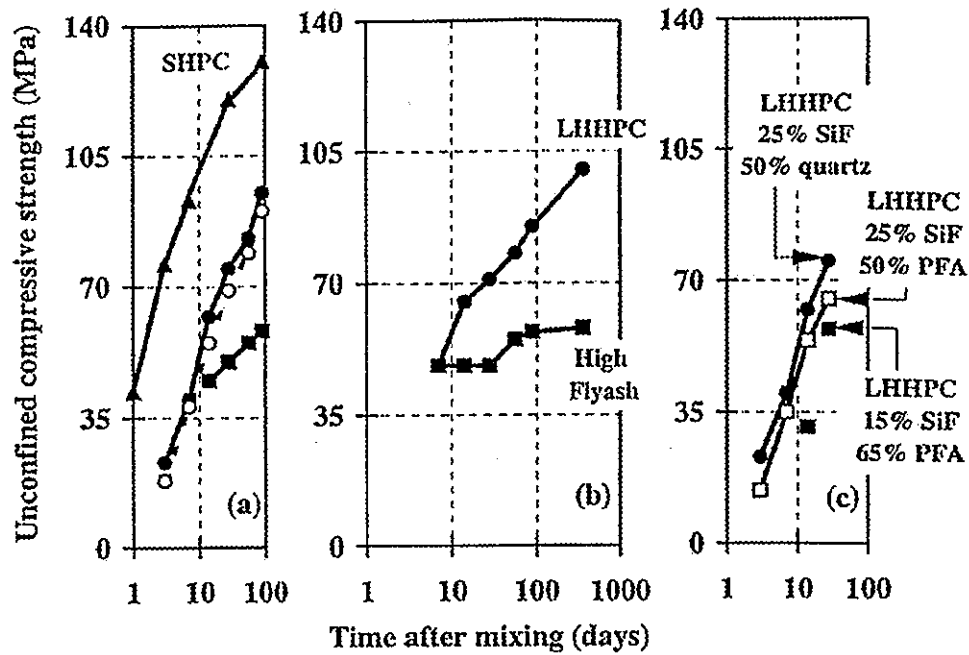


図-4.1.9 材齢と圧縮強度の関係

- (a) SHPC、LHHPC、HEAC の標準養生供試体の試験結果
- (b) LHHPC、HEAC の 20m³ コンクリートから採取したコア供試体の圧縮強度
- (c) フライアッシュをシリカフラワーの代わりに使用した LHHPC

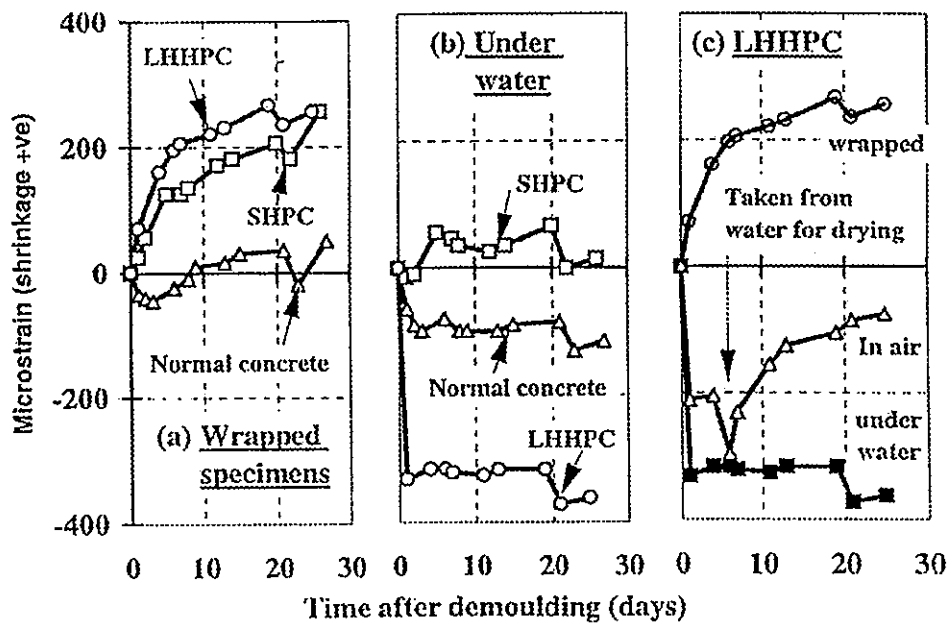


図-4.1.10 自己収縮ひずみ

- (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。

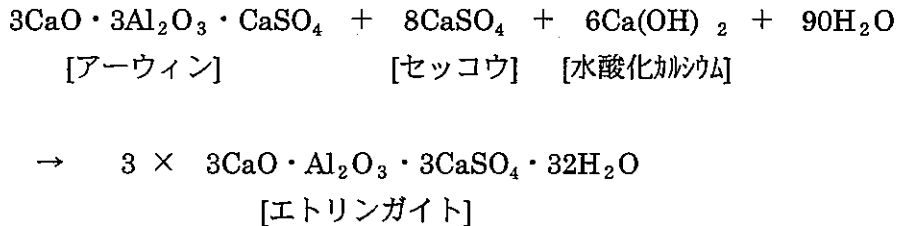
- ・水酸化カルシウム Ca(OH)_2 … 12.52
- ・高Ca/Si比のC-S-H 例えばC-S-H (Ca/Si比=1.7) … 12.61
- ・モノサルフェート水和物 … 12.27

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水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ェームもまた、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を下げる事が可能となる。

(2) 化学組成

表-4.1.13 LAC-Sの化学組成

化学組成 (wt%)					
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO
33.9	27.7	15.4	0.7	20.5	1.8

- ・アーウィン系のためSO₃、Al₂O₃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/SiO₂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 ²)			
		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ェ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、特にシリカフェ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ェームは、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、シリカフェームは粒径が小さく比表面積も 20,000m²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、シリカフェ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%以上シリカフェームを混入すれば 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、シリカフェ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、シリカフェ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%、シリカフェーム 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%、シリカフェーム 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わせであるので、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すると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HSFC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、NATM (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。

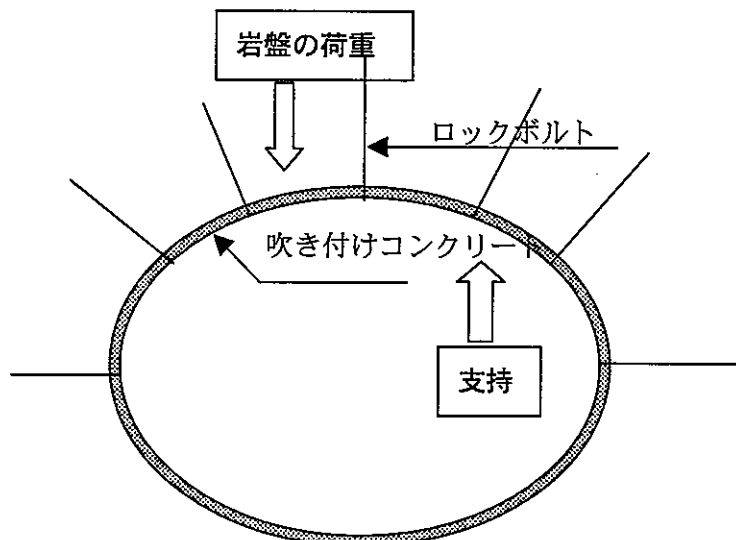


図-4.2.1 トンネル支保工の概念

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場合にはリバウンド（岩盤にくっつかずに落下すること）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に示す。

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。LLHPC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 躯体およびプラグなどの構造部材

躯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、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。耐侯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躯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LHHPC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

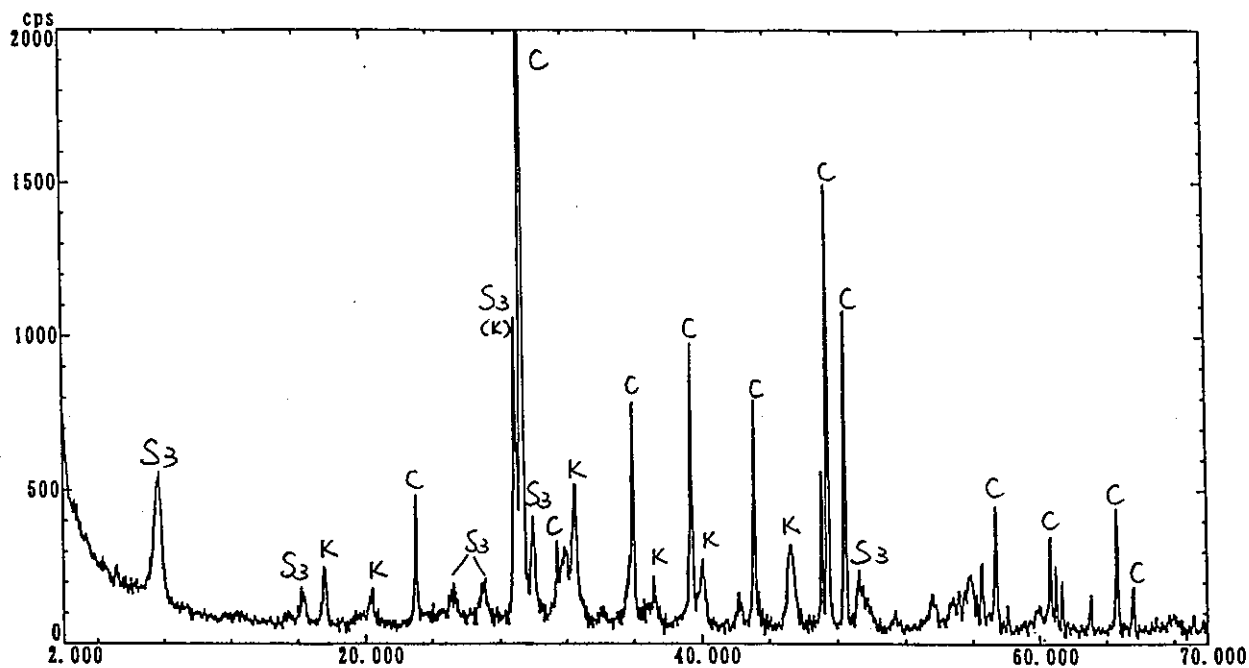
充填材に使用する場合の要求性能は、細部への充填性と均一性の2種類である。充填材に対してはコンクリートのタイプとモルタルのタイプが考えられる。本研究において、モルタルを用いて充填性を実証した。充填する場所に応じて、モルタルおよびコンクリートを使い分ければ、ほとんど問題なく施工が可能である。

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。

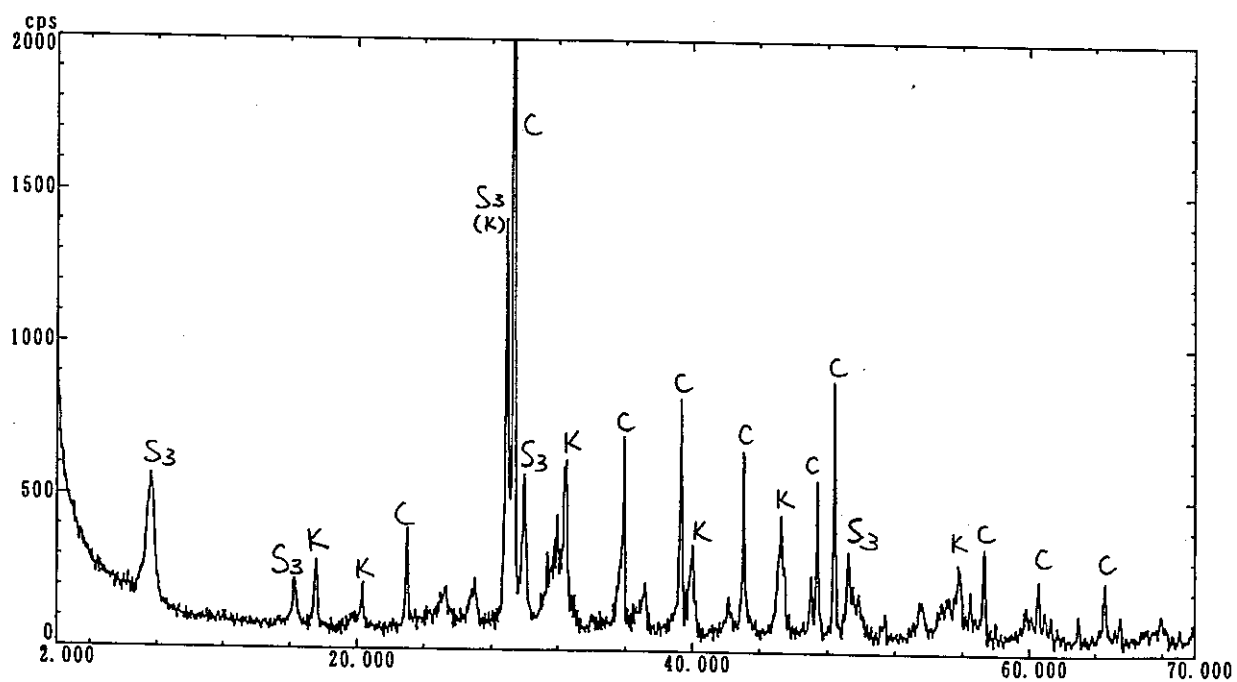
参考文献

- 1) Gray.M.N and Shenton.B.S, For better concrete, take out some of cement, 6th 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

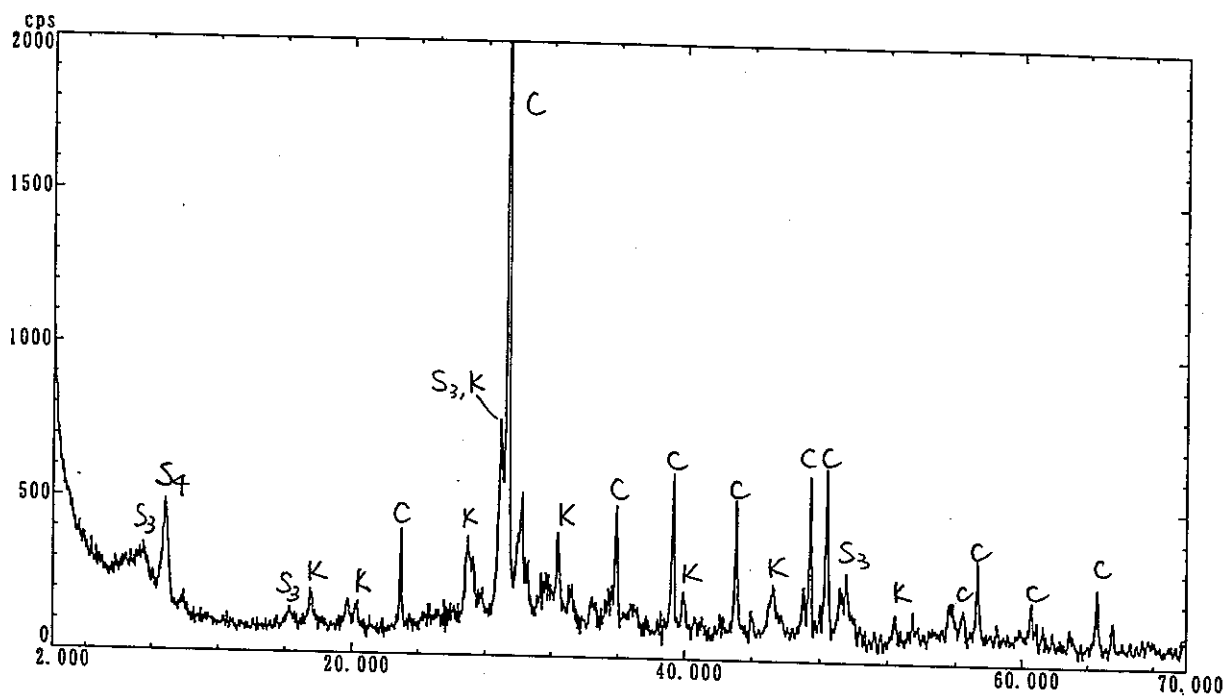
資料編



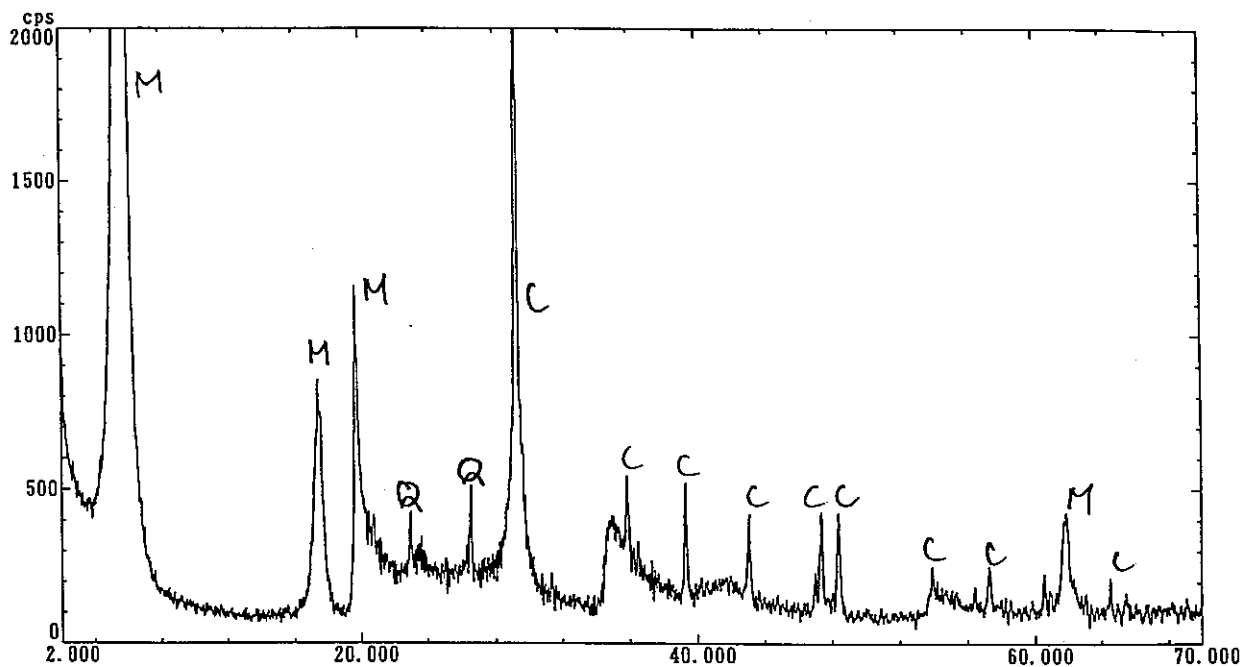
資料 1.1.1 X線回折図 (No.34 : 3種アルカリ混合液, ベントナイト, 100℃, 360日)



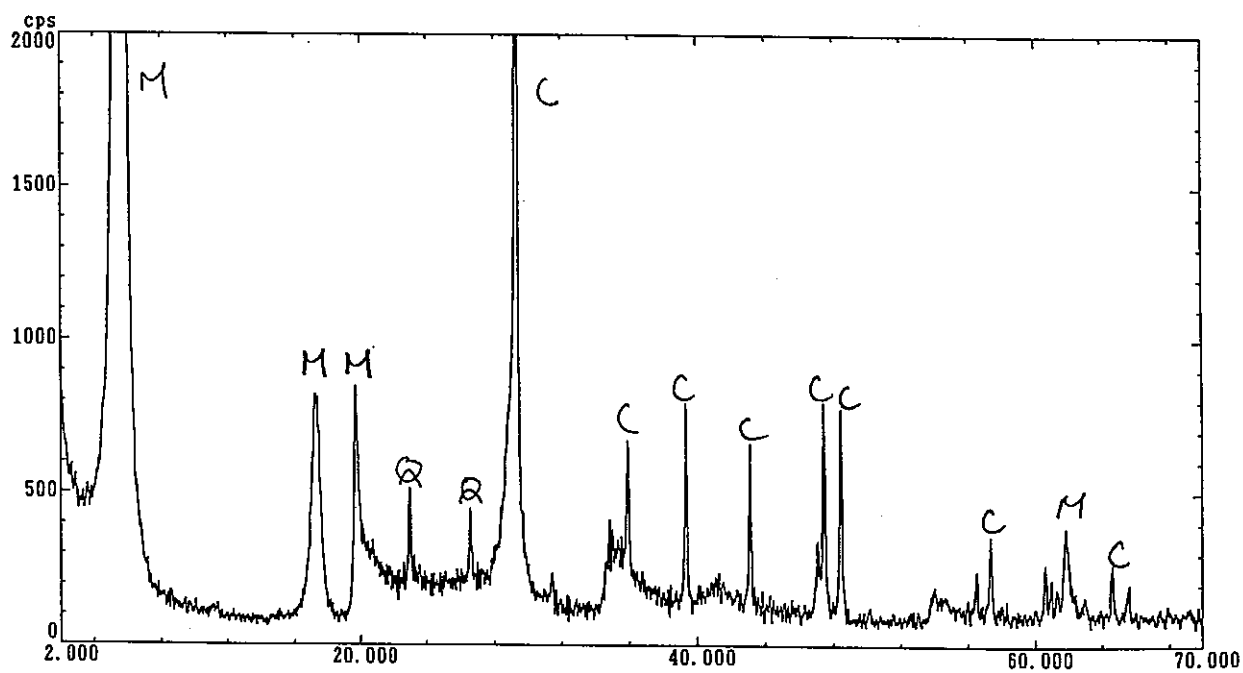
資料 1.1.2 X線回折図 (No.35 : 3種アルカリ混合液, ベントナイト, 80℃, 360日)



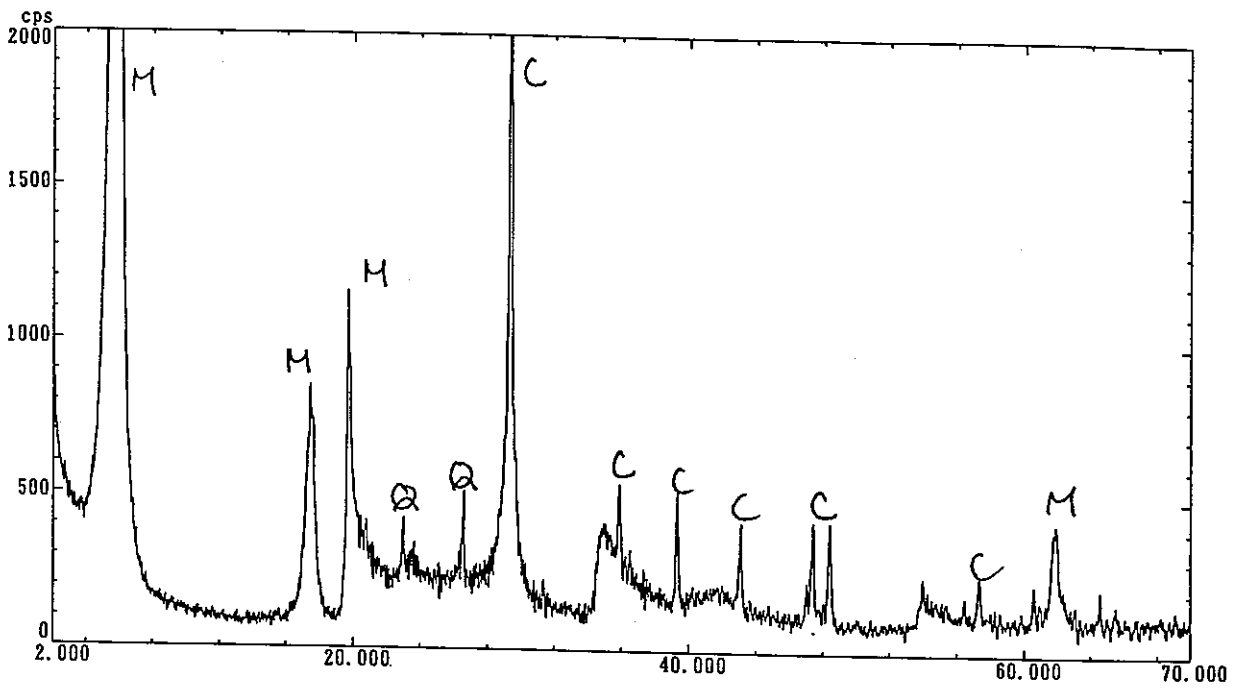
資料 1.1.3 X線回折図 (No.36 : 3種アルカリ混合液, ベントナイト, 50°C, 360日)



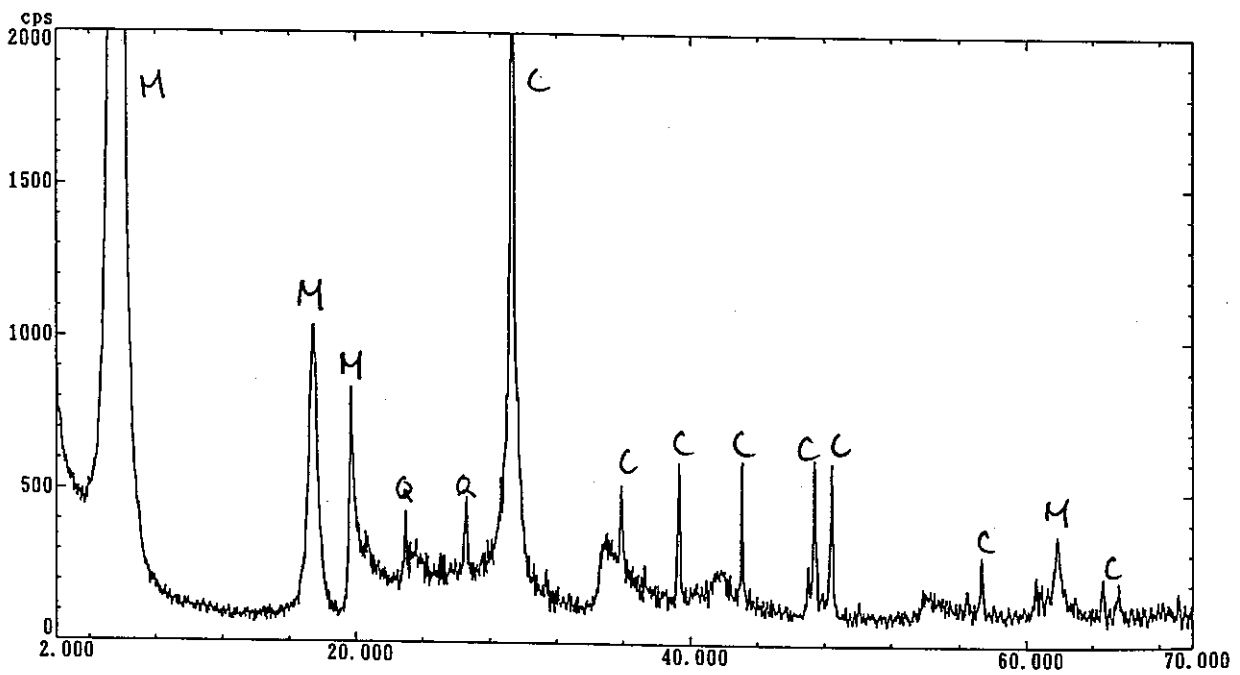
資料 1.1.4 X線回折図 (No.37: 低アルカリ性セメントリーチング水, ベントナイト, 100°C, 30 日)



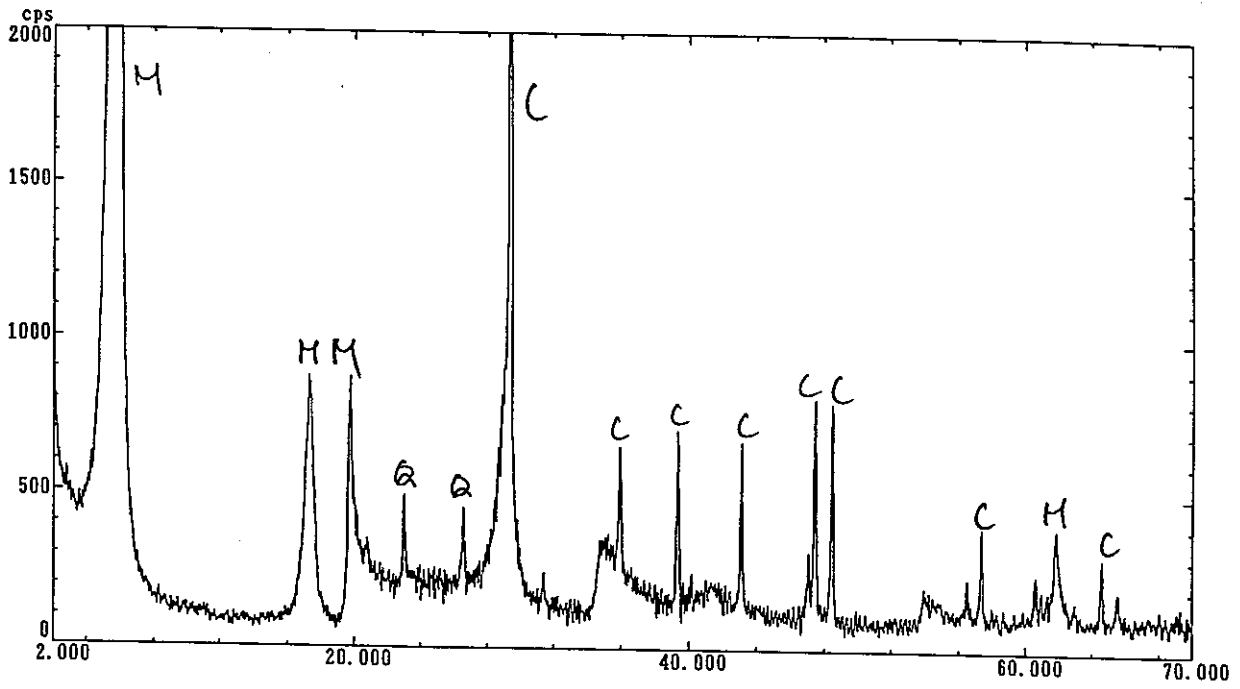
資料 1.1.5 X線回折図 (No.37: 低アルカリ性セメントリーチング水, ベントナイト, 100°C, 60 日)



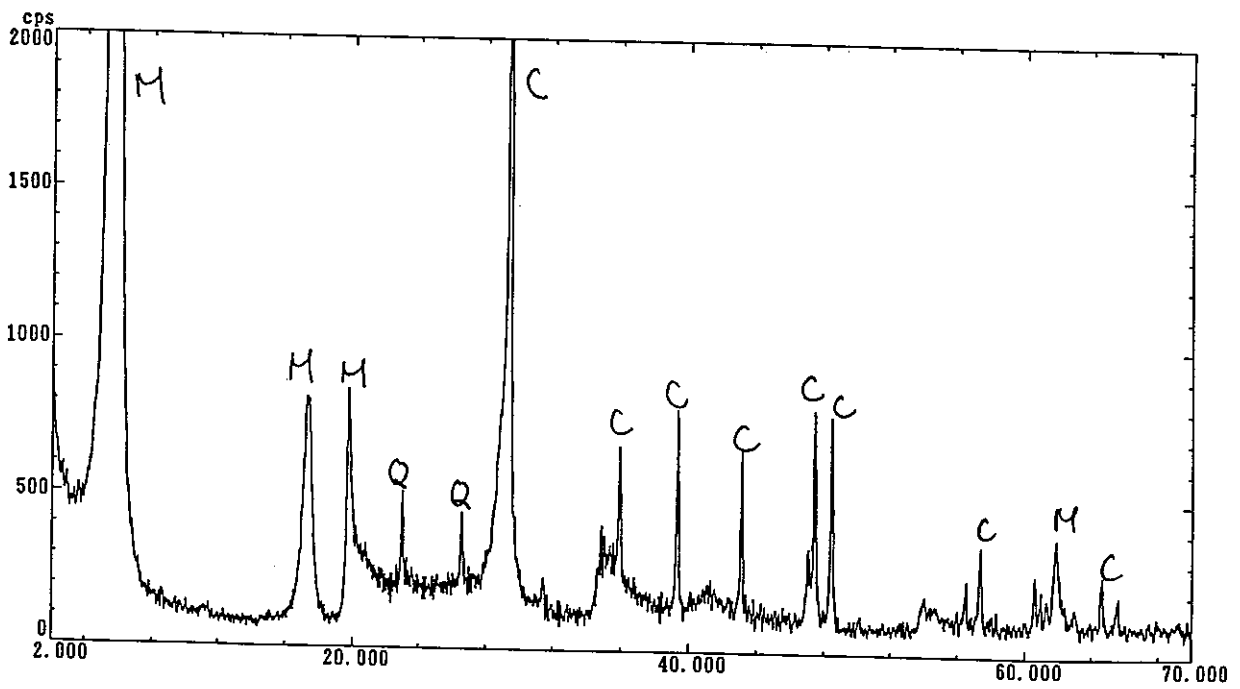
資料 1.1.6 X線回折図 (No.37 : 低アルカリ性セメントリーチング水, ベントナイト, 100°C, 120 日)



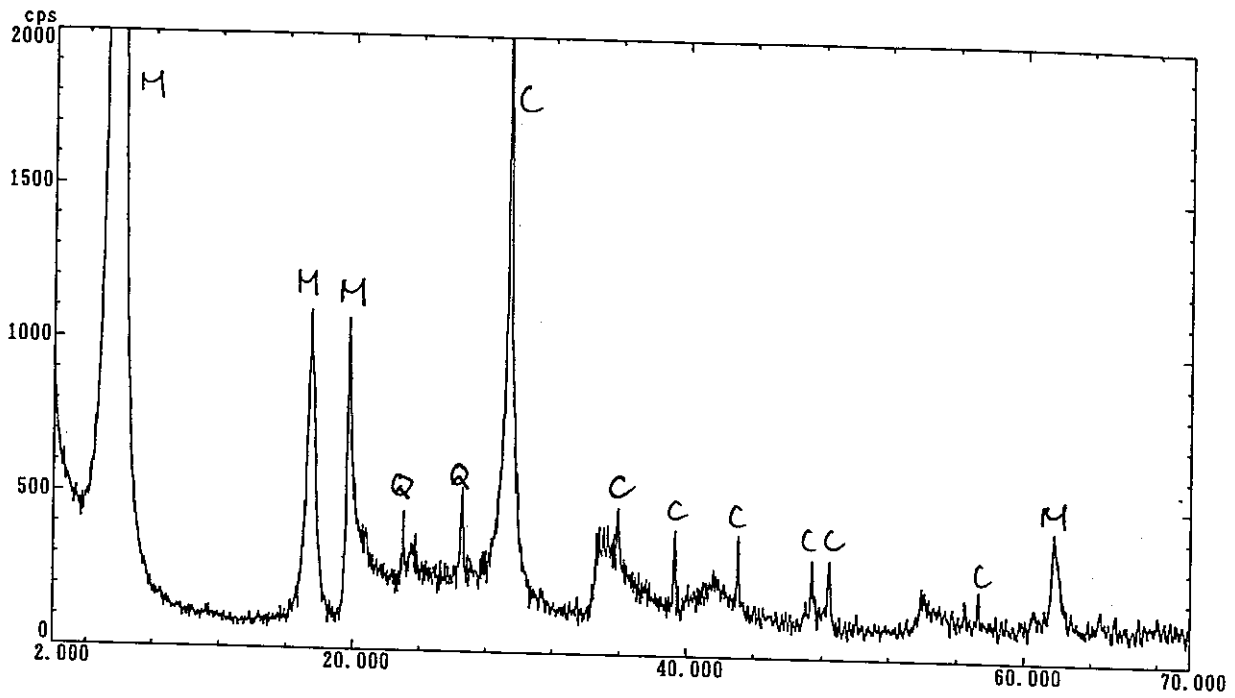
資料 1.1.7 X線回折図 (No.38 : 低アルカリ性セメントリーチング水, ベントナイト, 80°C, 30 日)



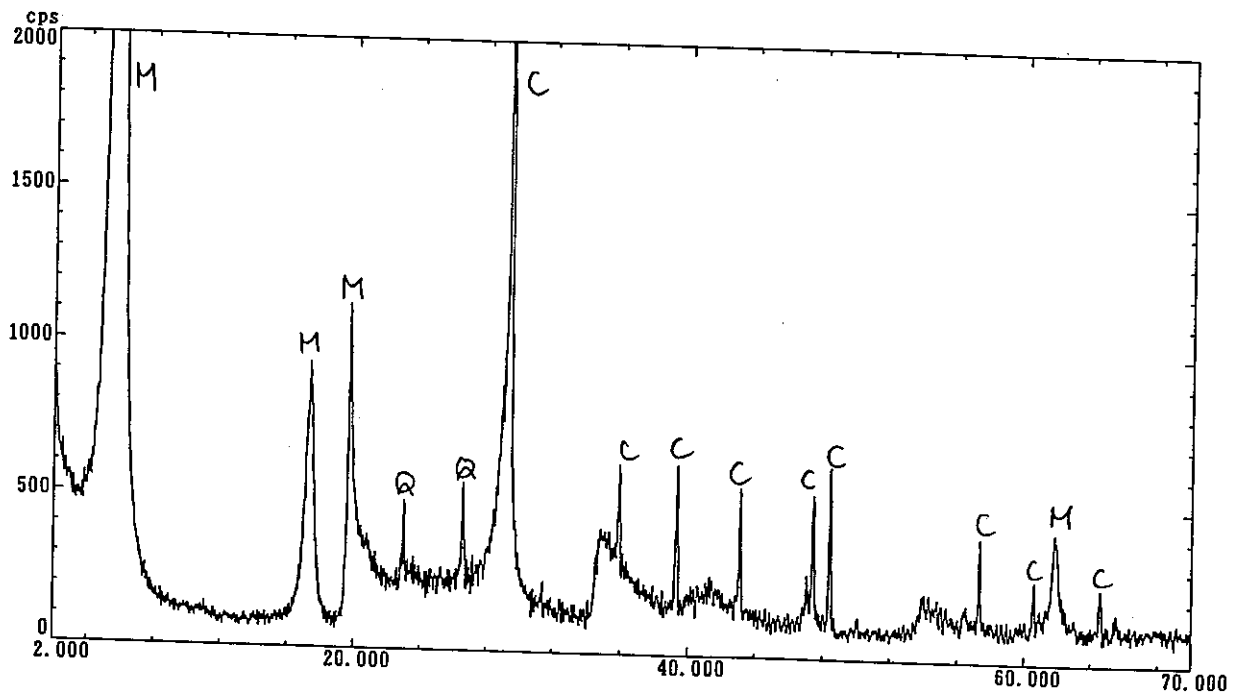
資料 1.1.8 X線回折図 (No.38 : 低アルカリ性セメントリーチング水, ベントナイト, 80°C, 60 日)



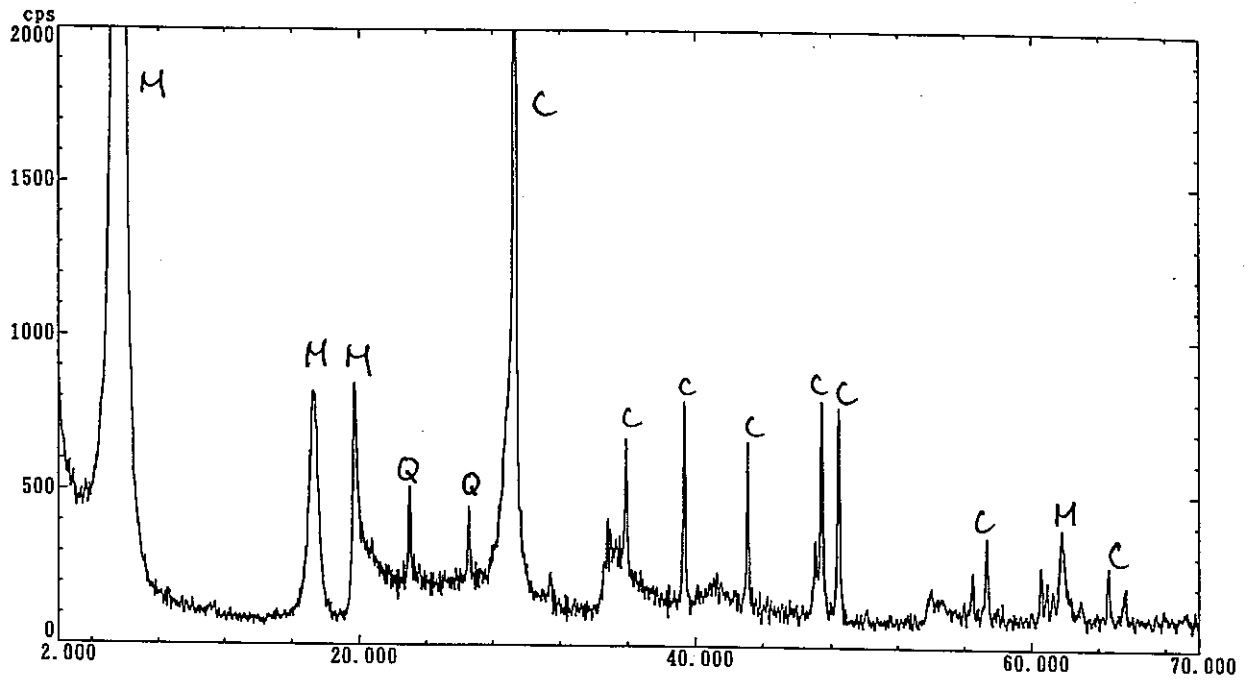
資料 1.1.9 X線回折図 (No.38 : 低アルカリ性セメントリーチング水, ベントナイト, 80°C, 120 日)



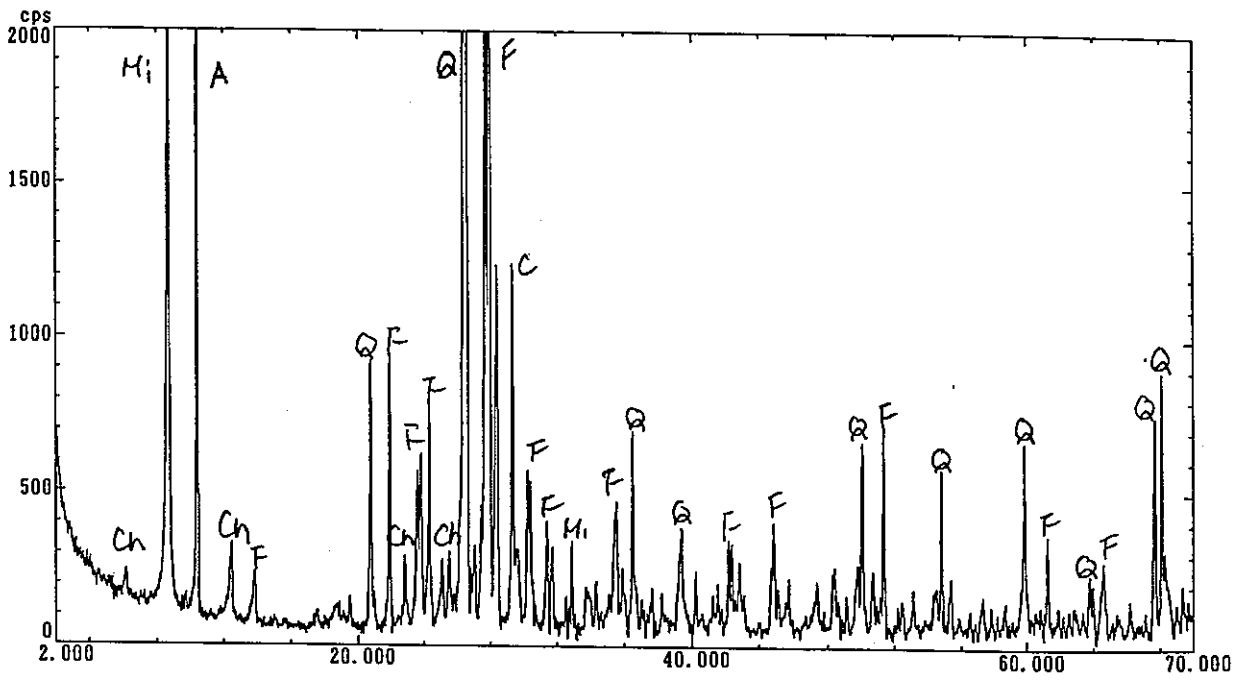
資料 1.1.10 X線回折図 (No.39 : 低アルカリ性セメントリーチング水, ベントナイト, 50°C, 30 日)



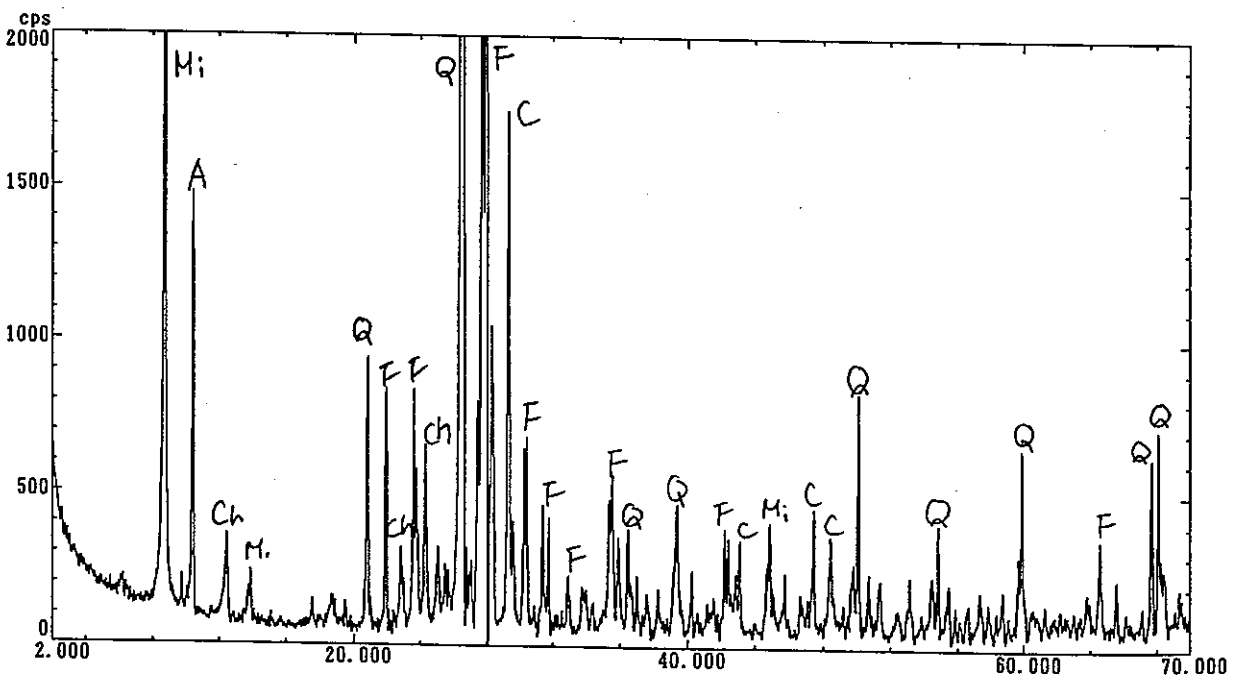
資料 1.1.11 X線回折図 (No.39 : 低アルカリ性セメントリーチング水, ベントナイト, 50°C, 60 日)



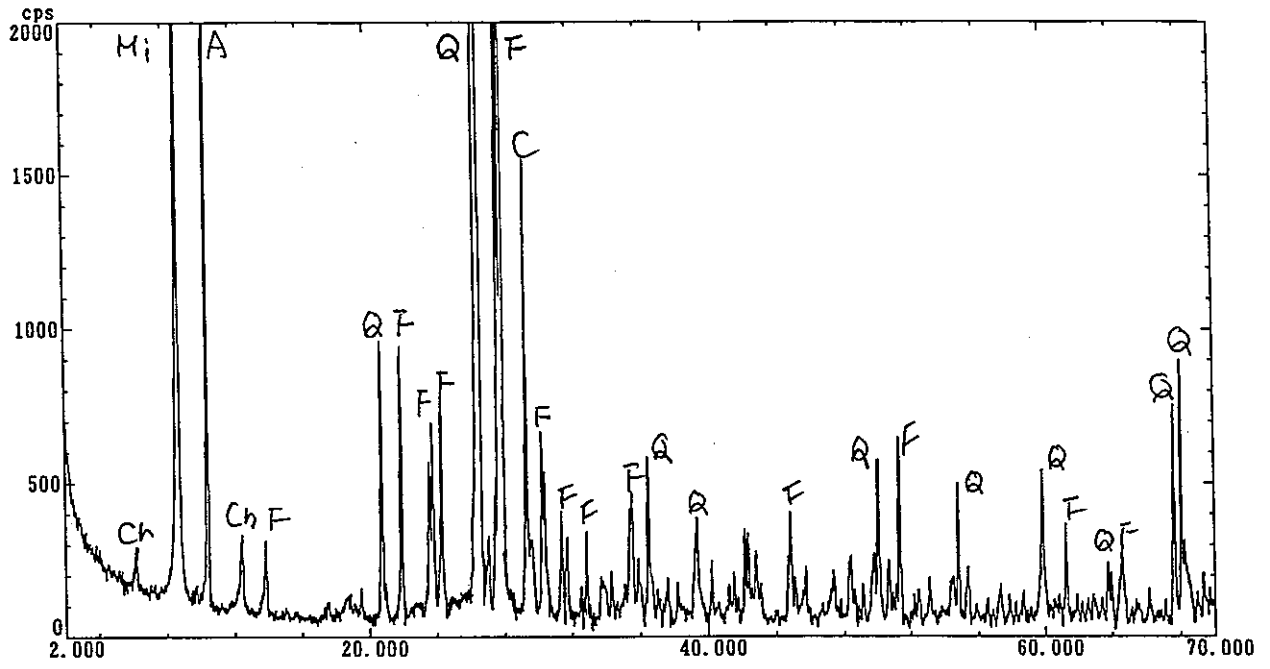
資料 1.1.12 X線回折図 (No.39 : 低アルカリ性セメントリーチング水, ペントナイト, 50℃, 120 日)



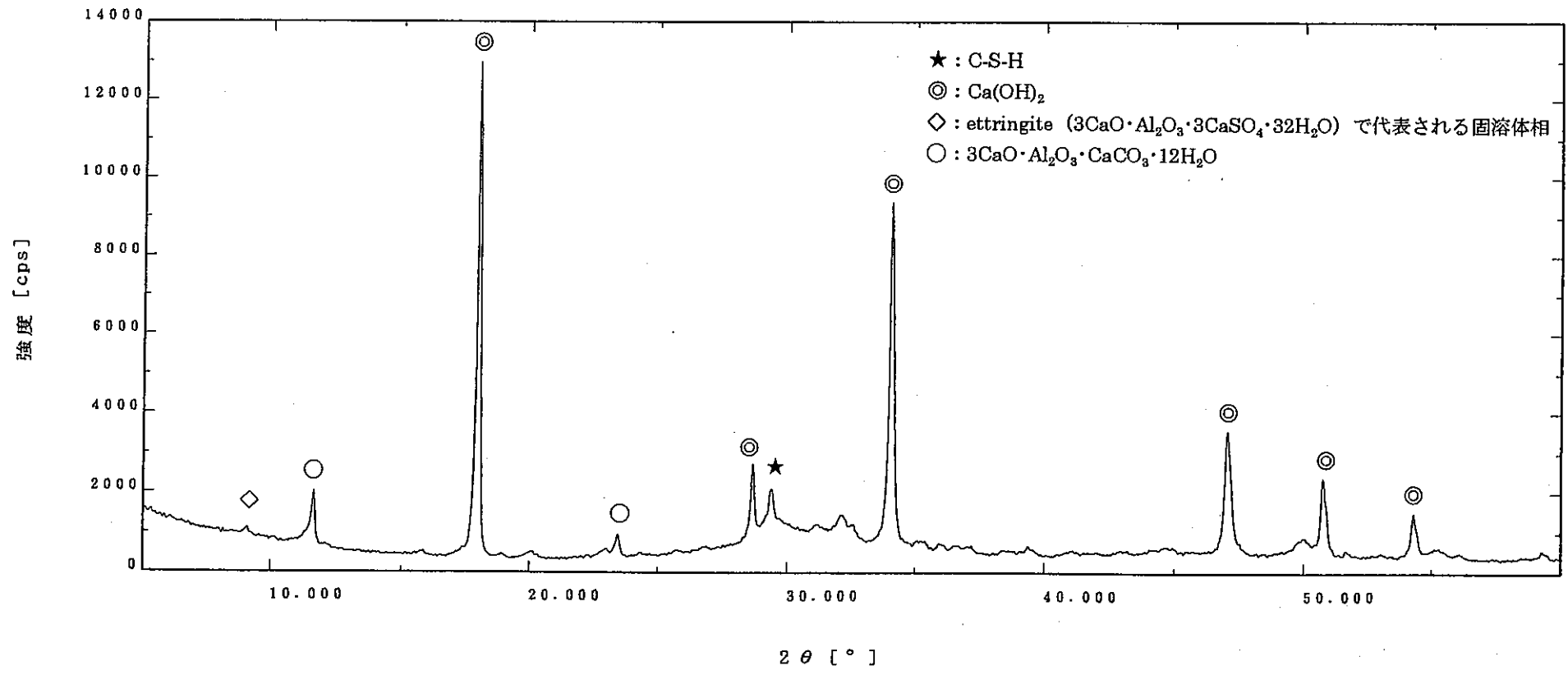
資料 1.1.13 X線回折図 (No.40 : 低アルカリ性セメントリーチング水, 花崗岩, 80℃, 30日)



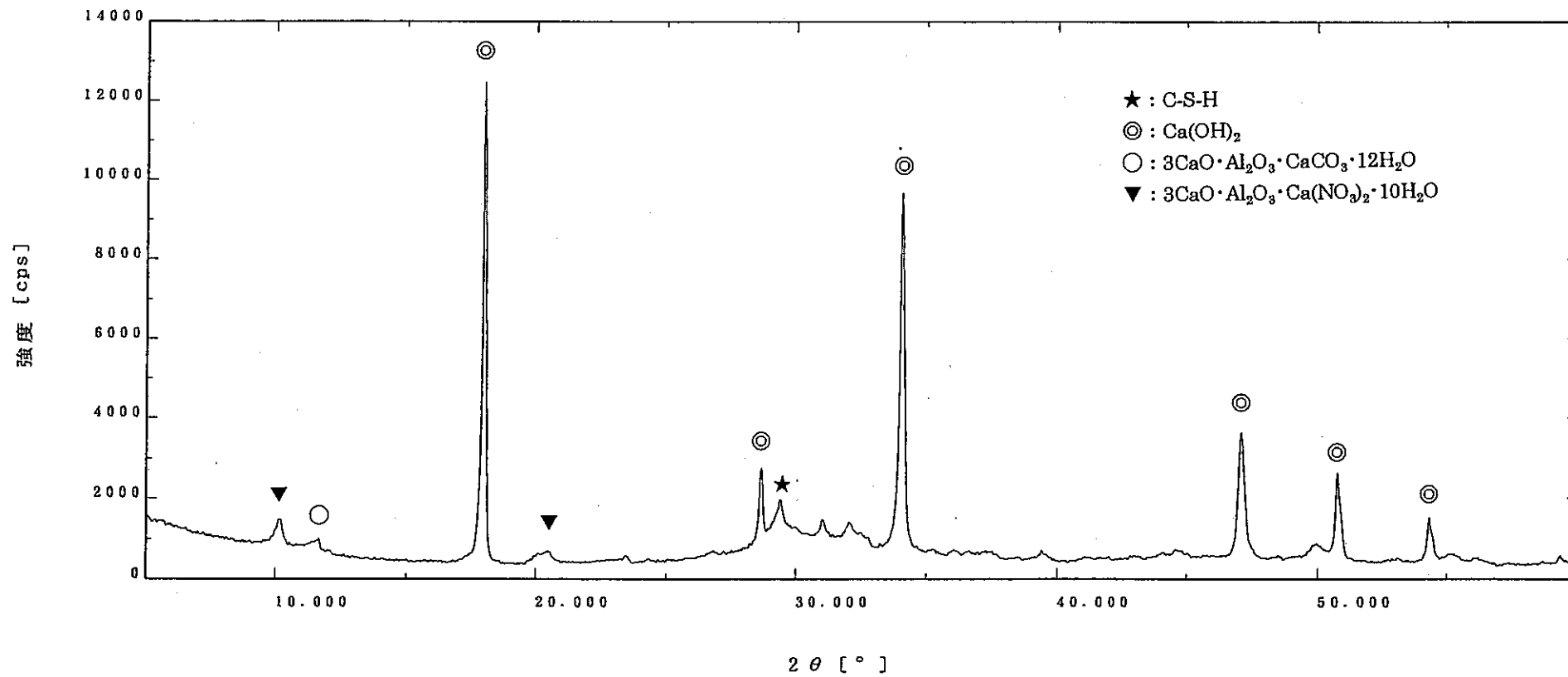
資料 1.1.14 X線回折図 (No.40 : 低アルカリ性セメントリーチング水, 花崗岩, 80℃, 60日)



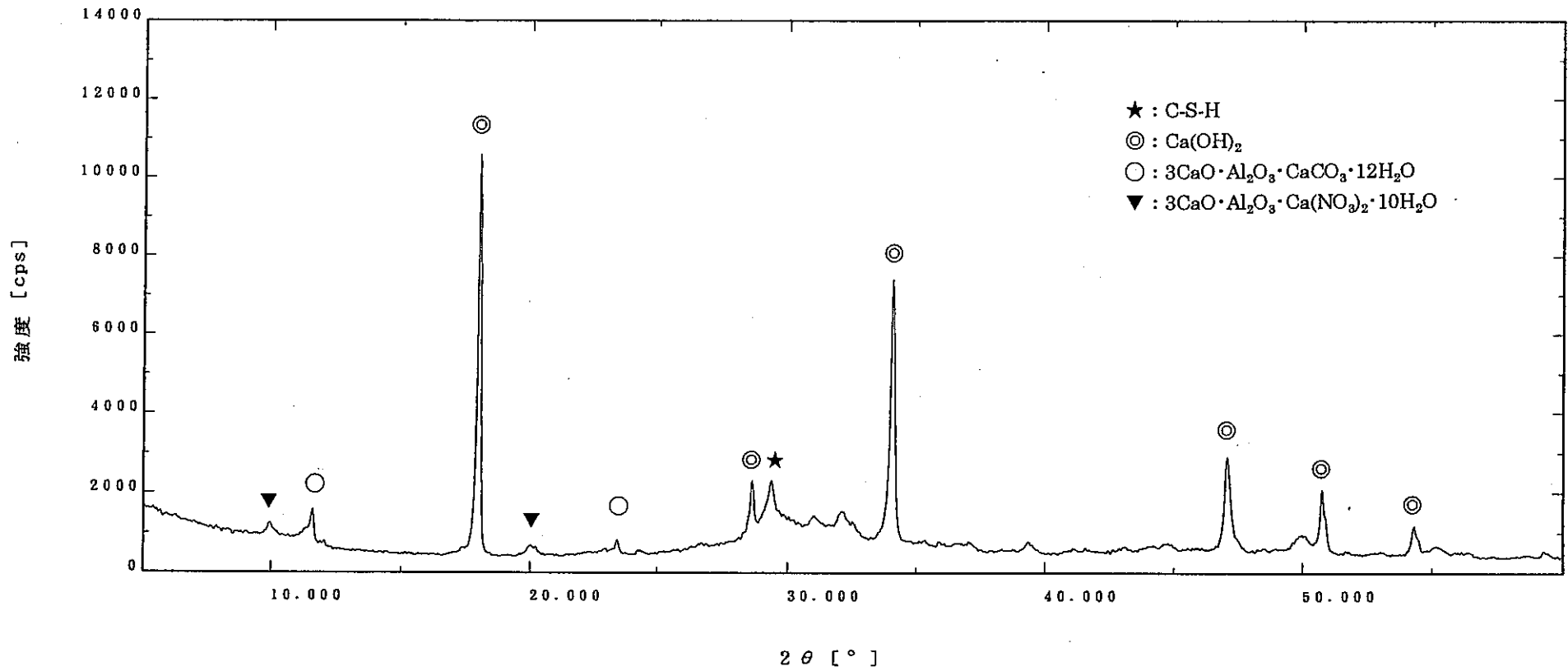
資料 1.1.15 X線回折図 (No.40: 低アルカリ性セメントリーチング水, 花崗岩, 80°C, 120日)



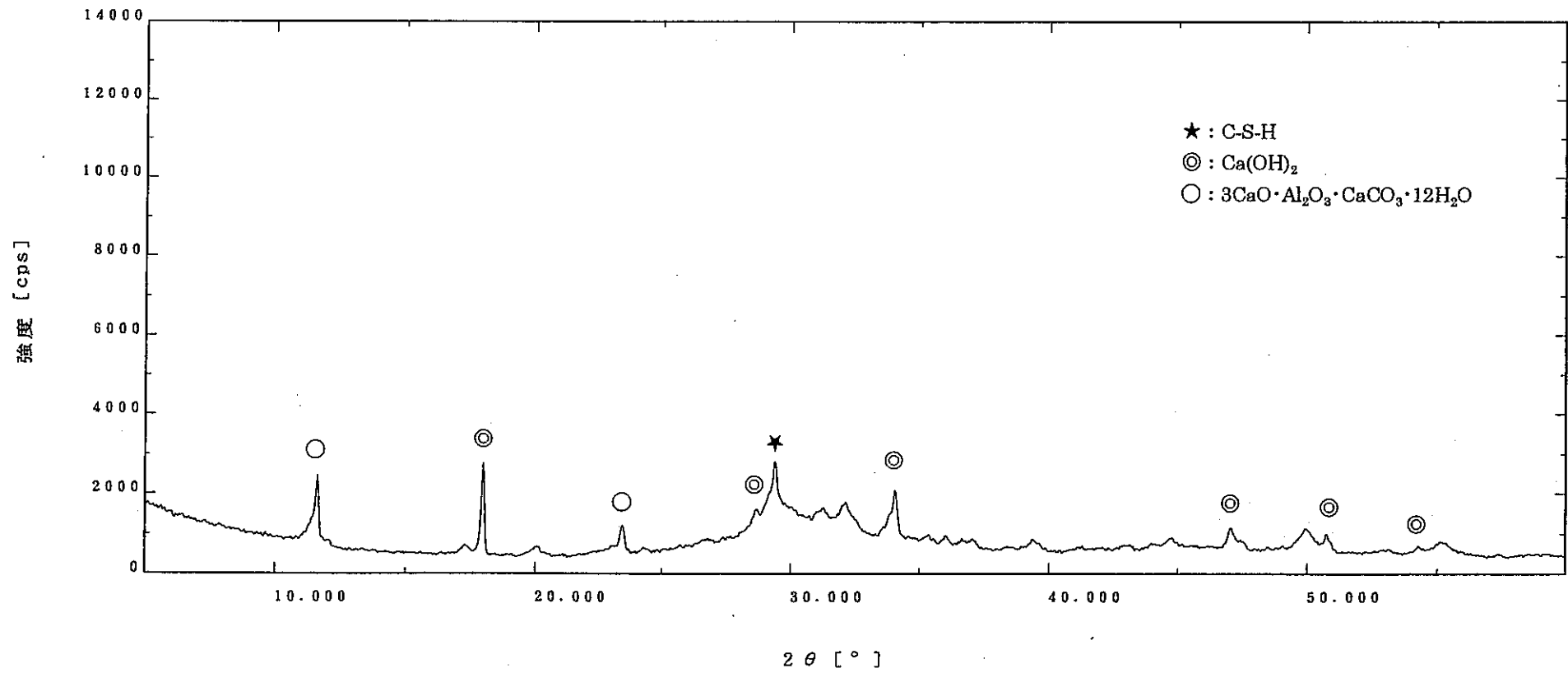
資料 3.1 バッチ試験出発試料の粉末X線回折チャート



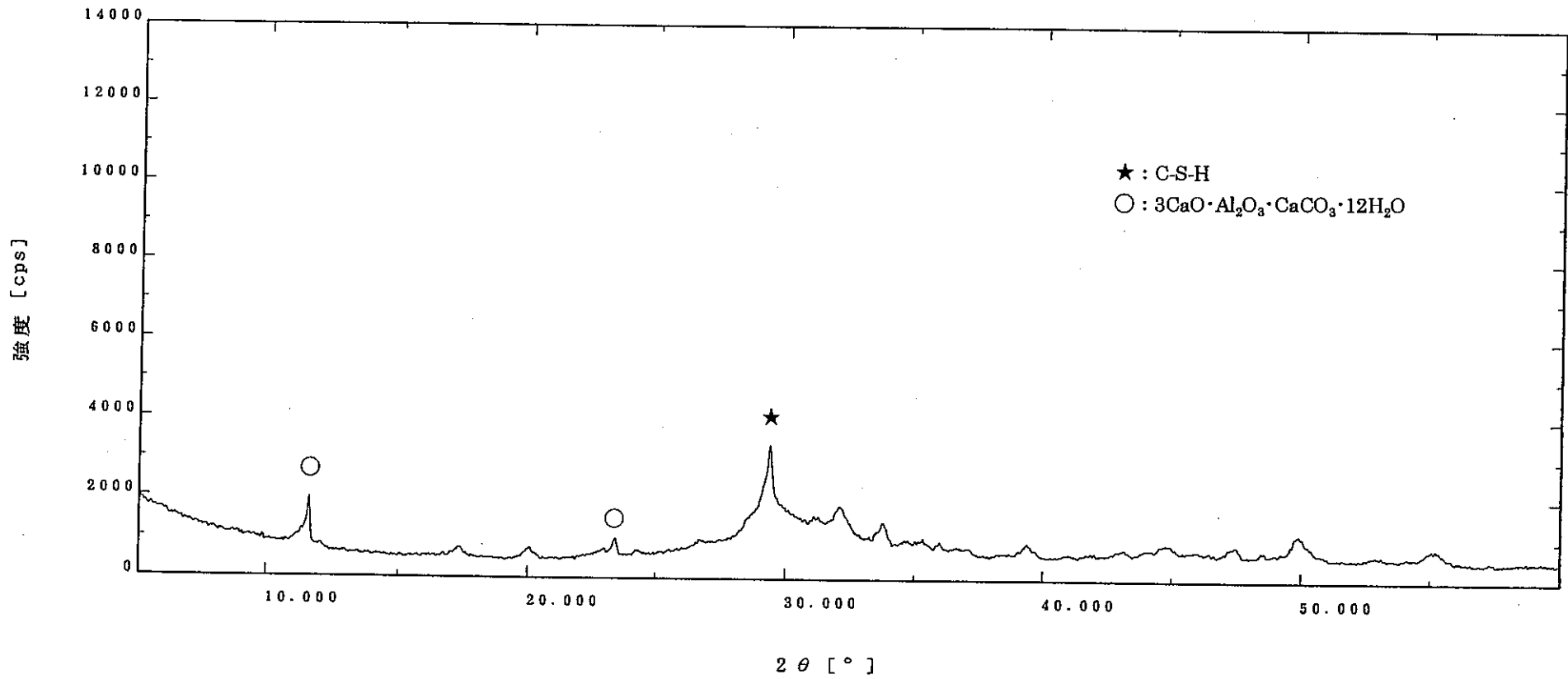
資料 3.2 ケース N1.5 の粉末X線回折チャート



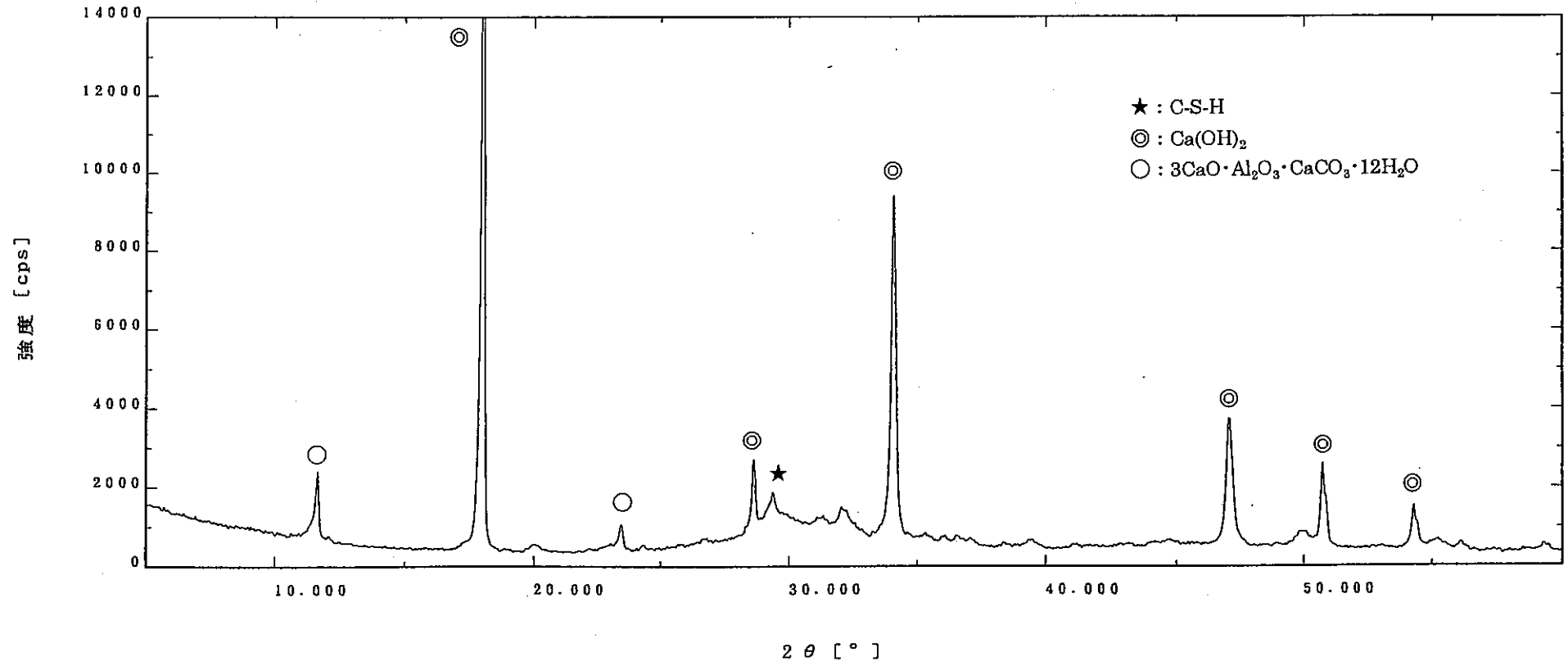
資料 3.3 ケース N100 の粉末X線回折チャート



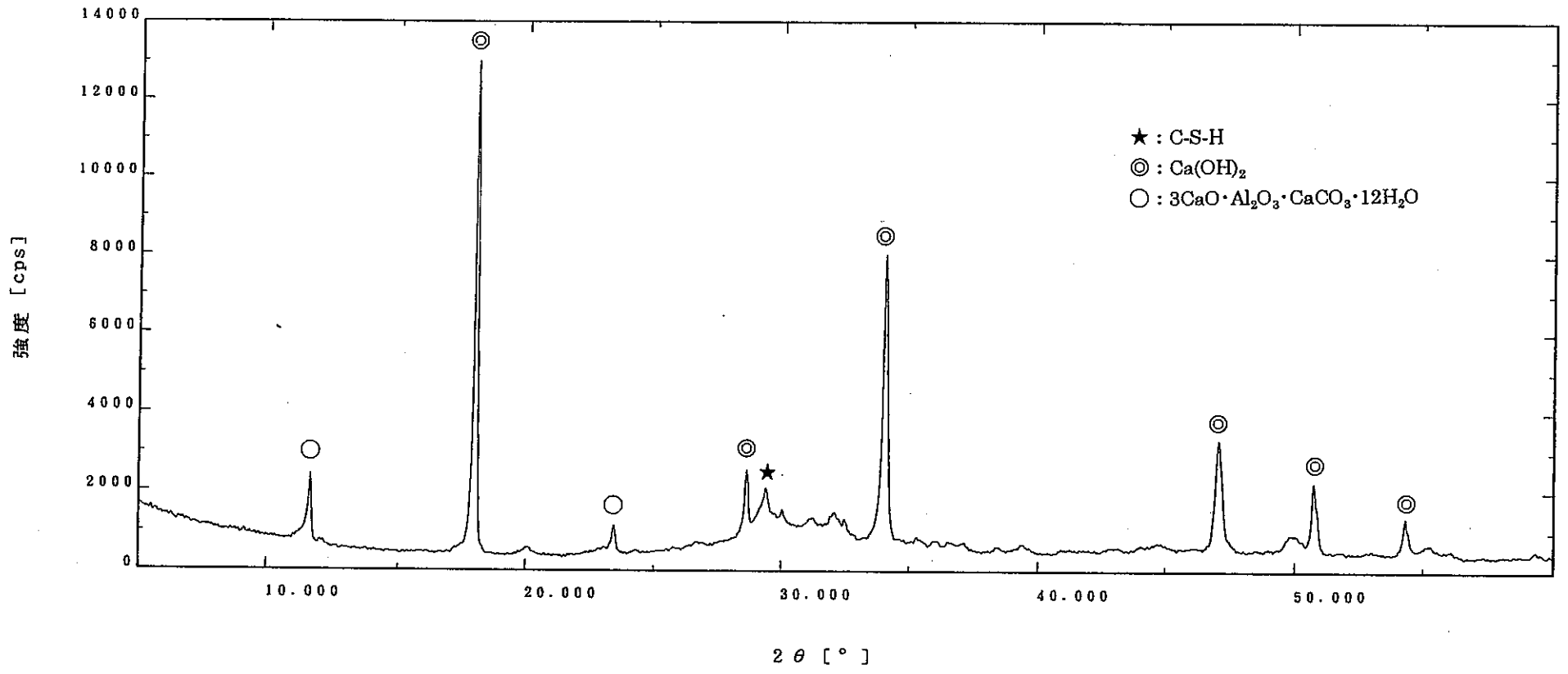
資料 3.4 ケース N500 の粉末X線回折チャート



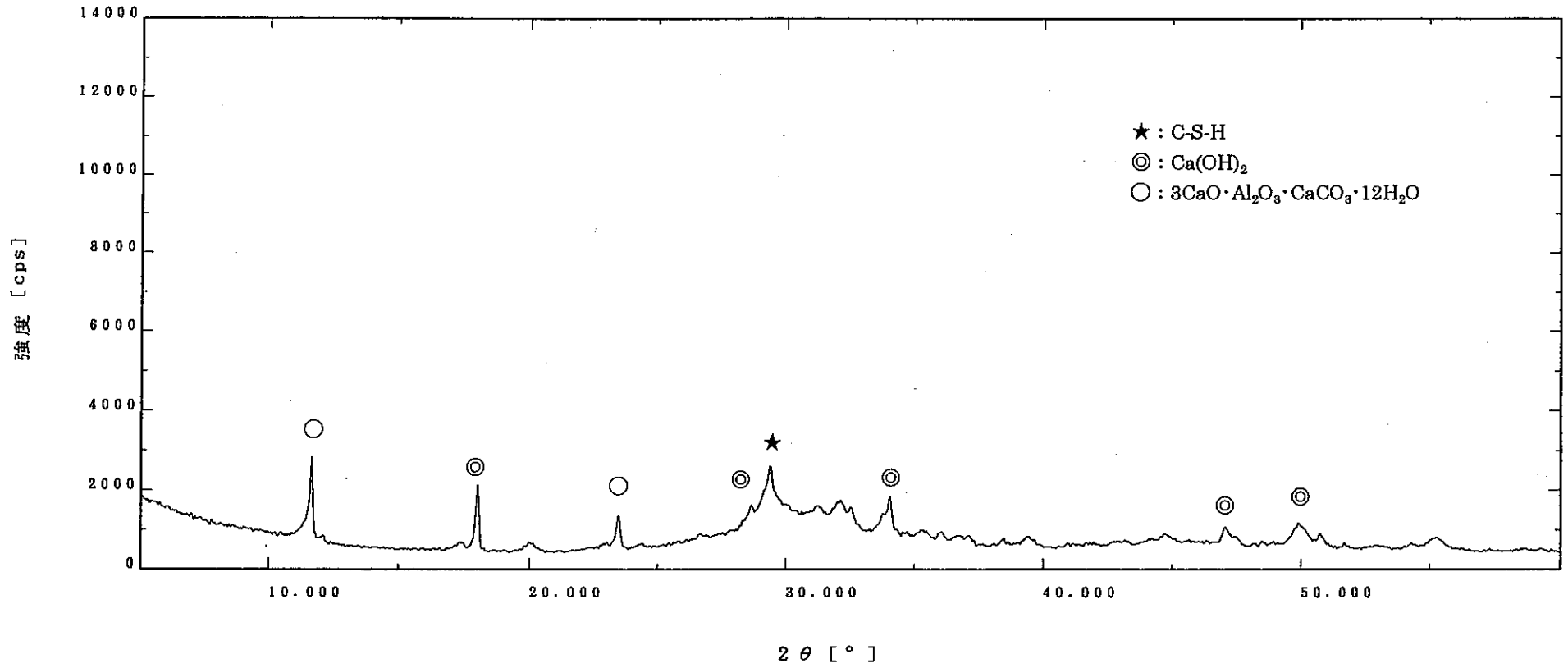
資料 3.5 ケース N1000 の粉末X線回折チャート



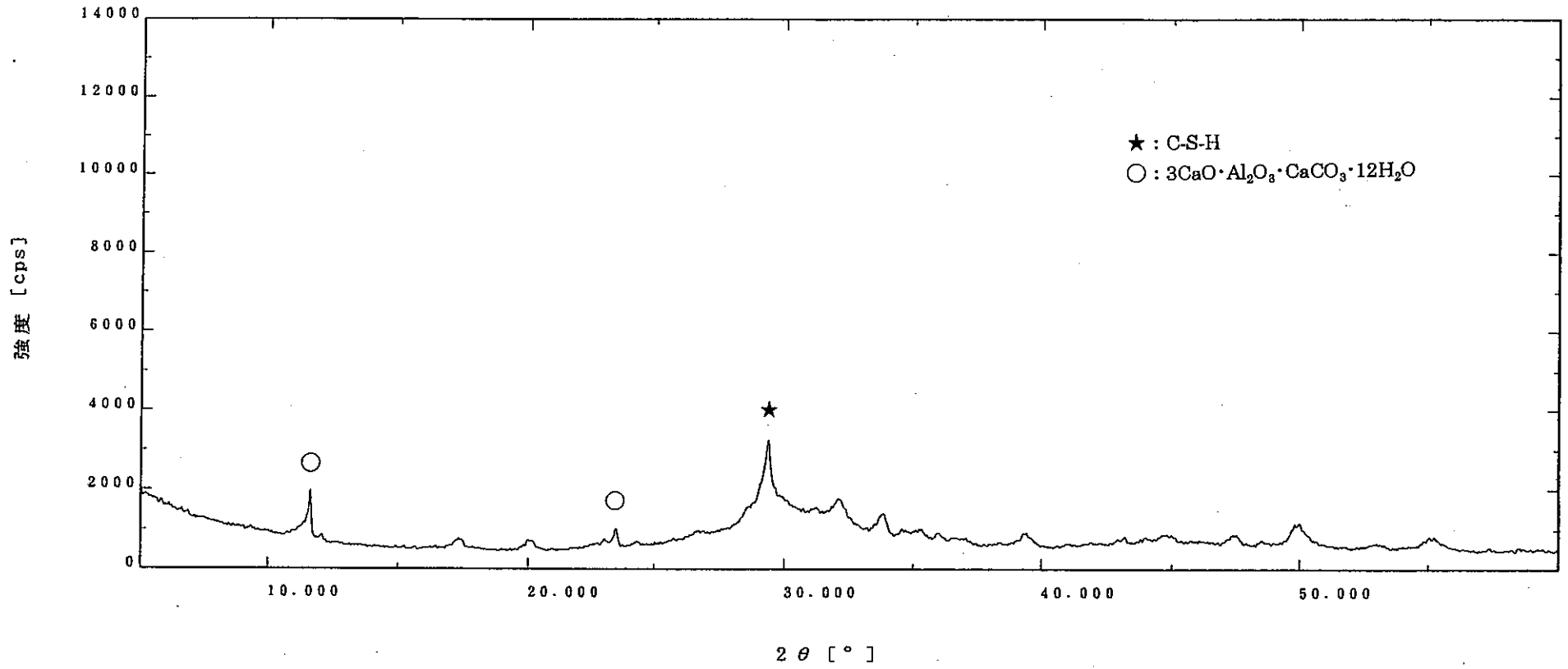
資料 3.6 ケース B1.5 の粉末X線回折チャート



資料 3.7 ケース B100 の粉末 X 線回折チャート

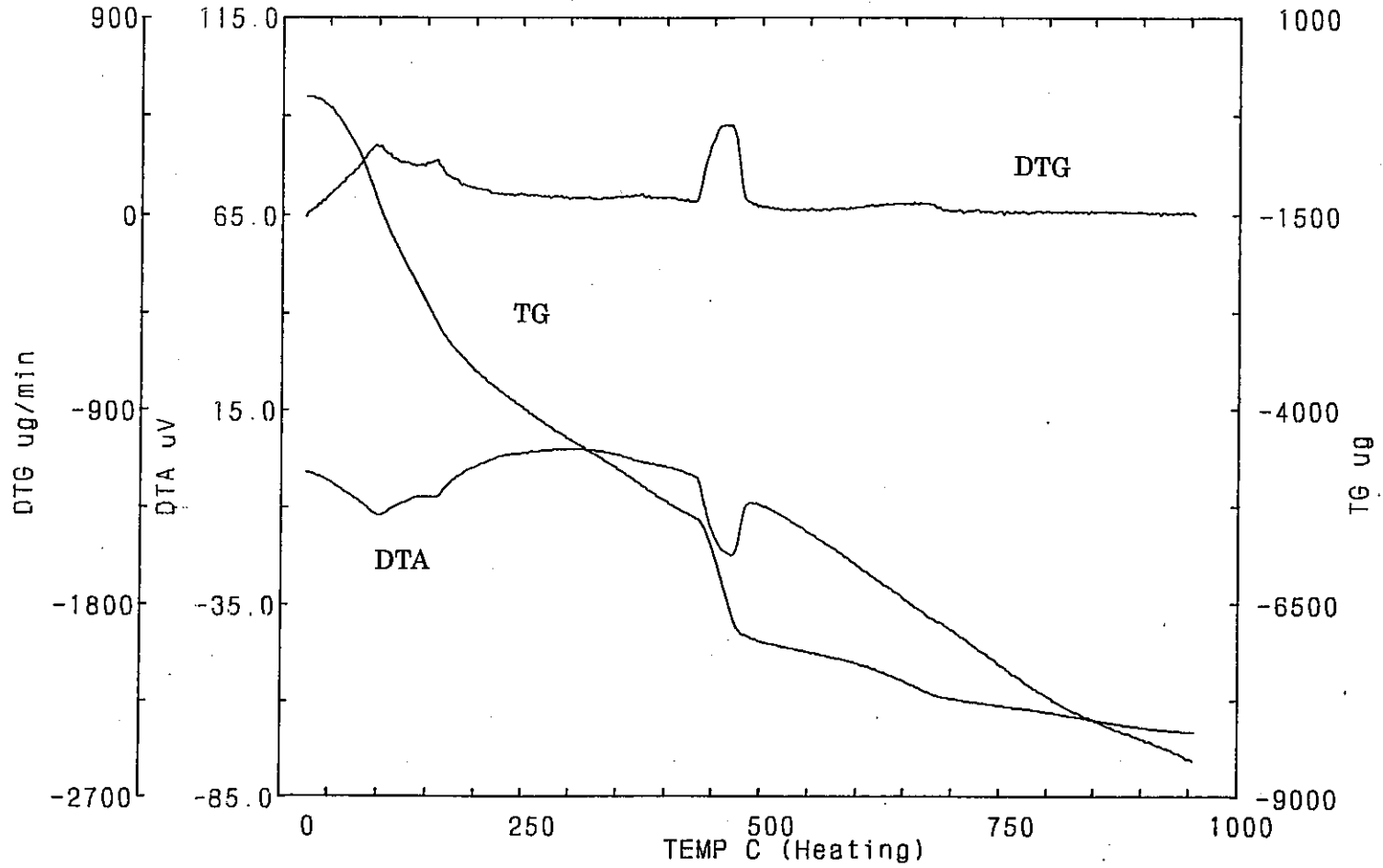


資料 3.8 ケース B500 の粉末 X 線回折チャート



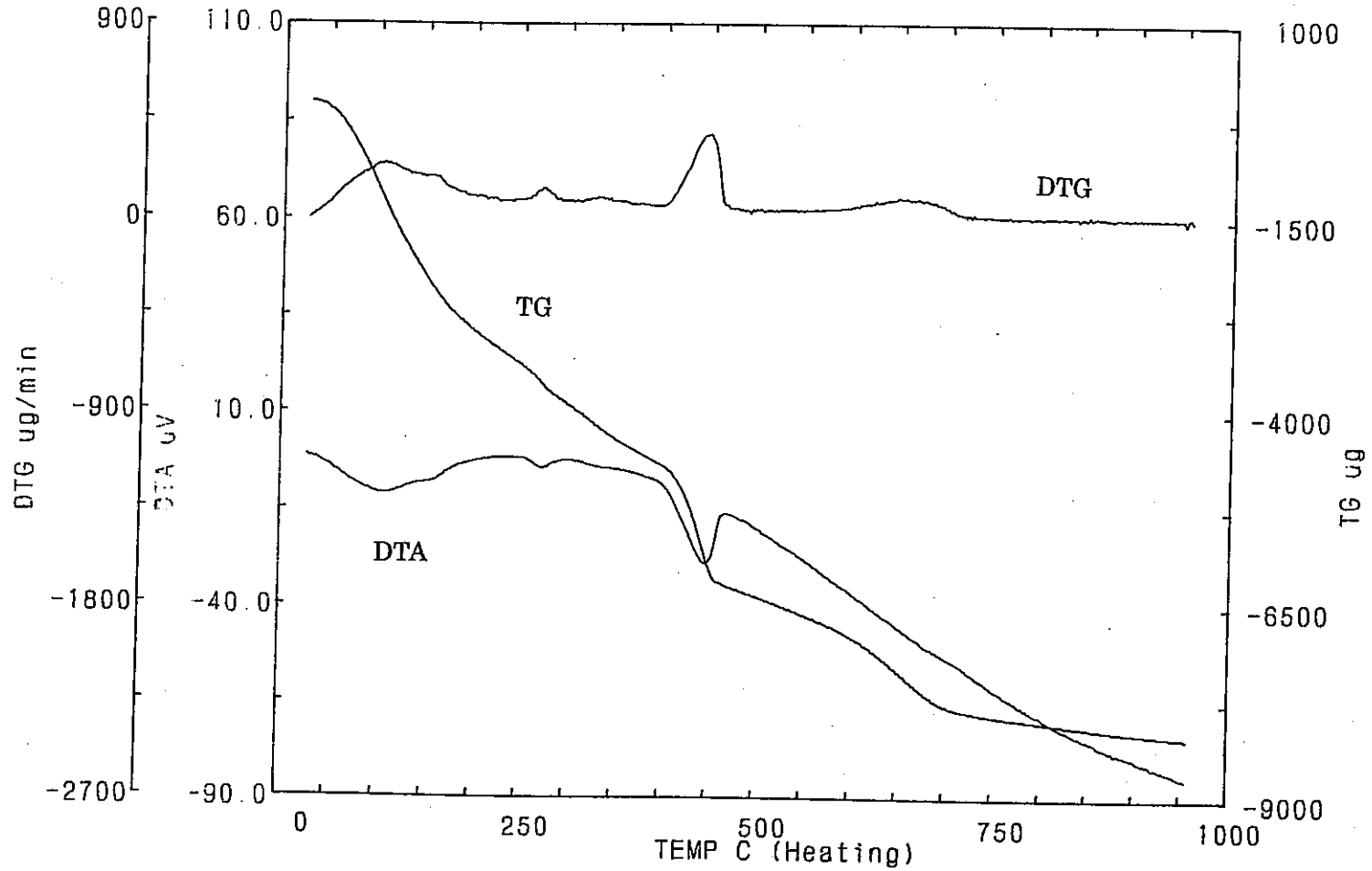
資料 3.9 ケース B1000 の粉末X線回折チャート

Sample: Initial
Weight: 32.960 mg
Reference: Al₂O₃ (38.000 mg)
Sampling: 1.0 sec



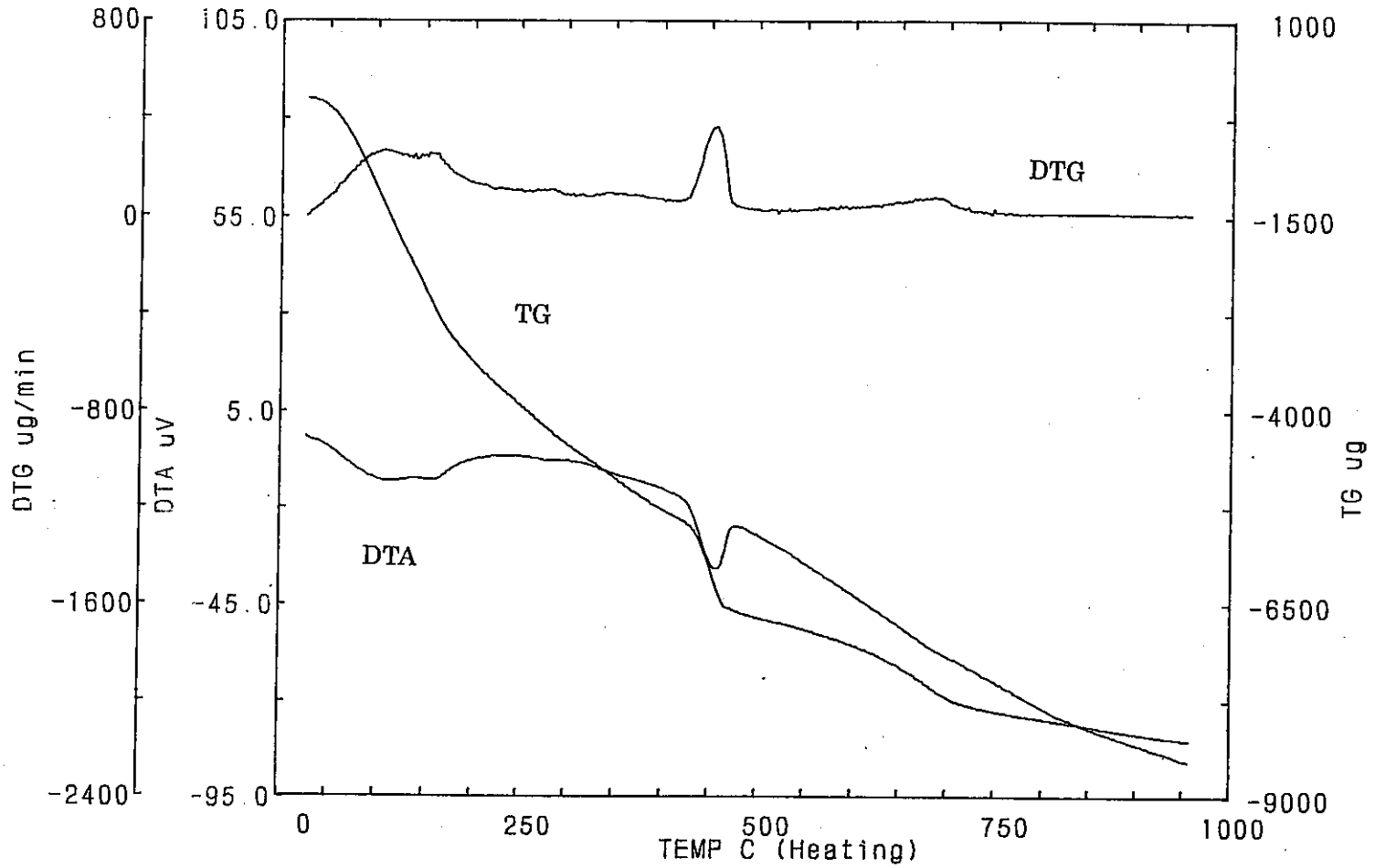
資料 3.10 バッチ試験出発試料のTG/DTA曲線

Sample: N1.5
Weight: 32.160 mg
Reference: Al2O3 (38.000 mg)
Sampling: 1.0 sec



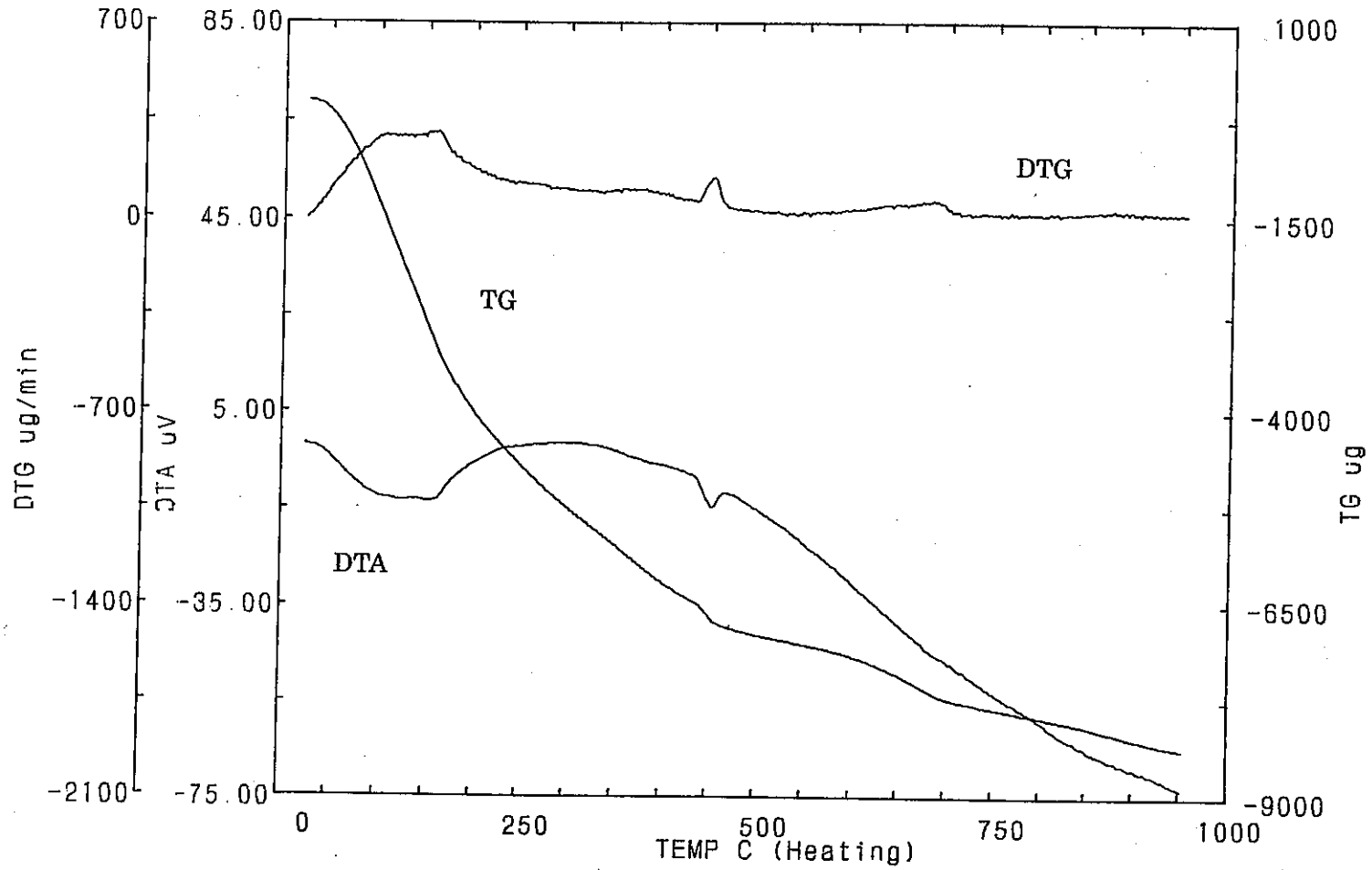
資料 3.11 ケース N1.5 の TG / DTA 曲線

Sample: N100
Weight: 33.660 mg
Reference: A1203 (38.000 mg)
Sampling: 1.0 sec



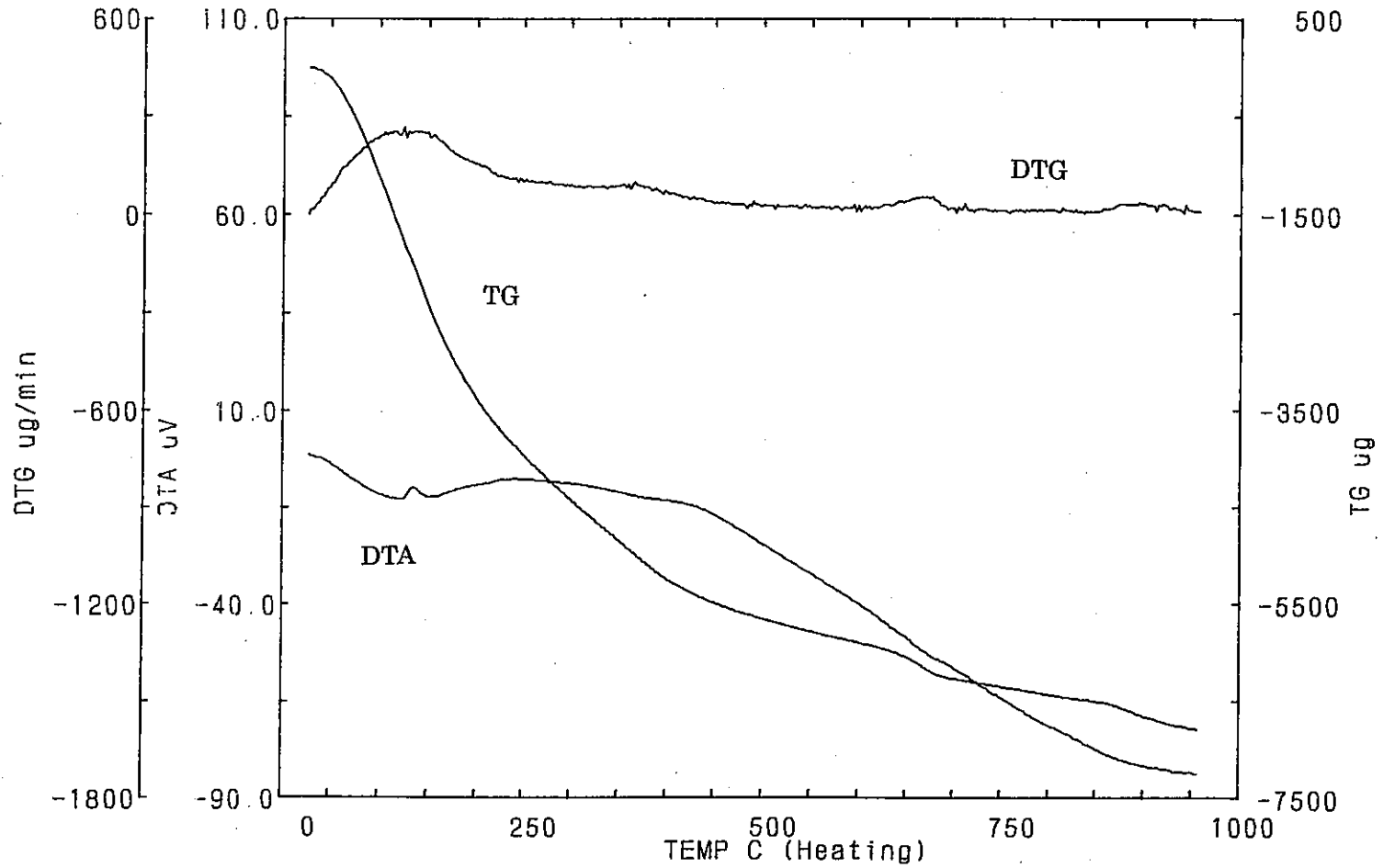
資料 3.12 ケース N100 の TG / DTA 曲線

Sample: N500
Weight: 33.820 mg
Reference: A1203 (38.000 mg)
Sampling: 1.0 sec



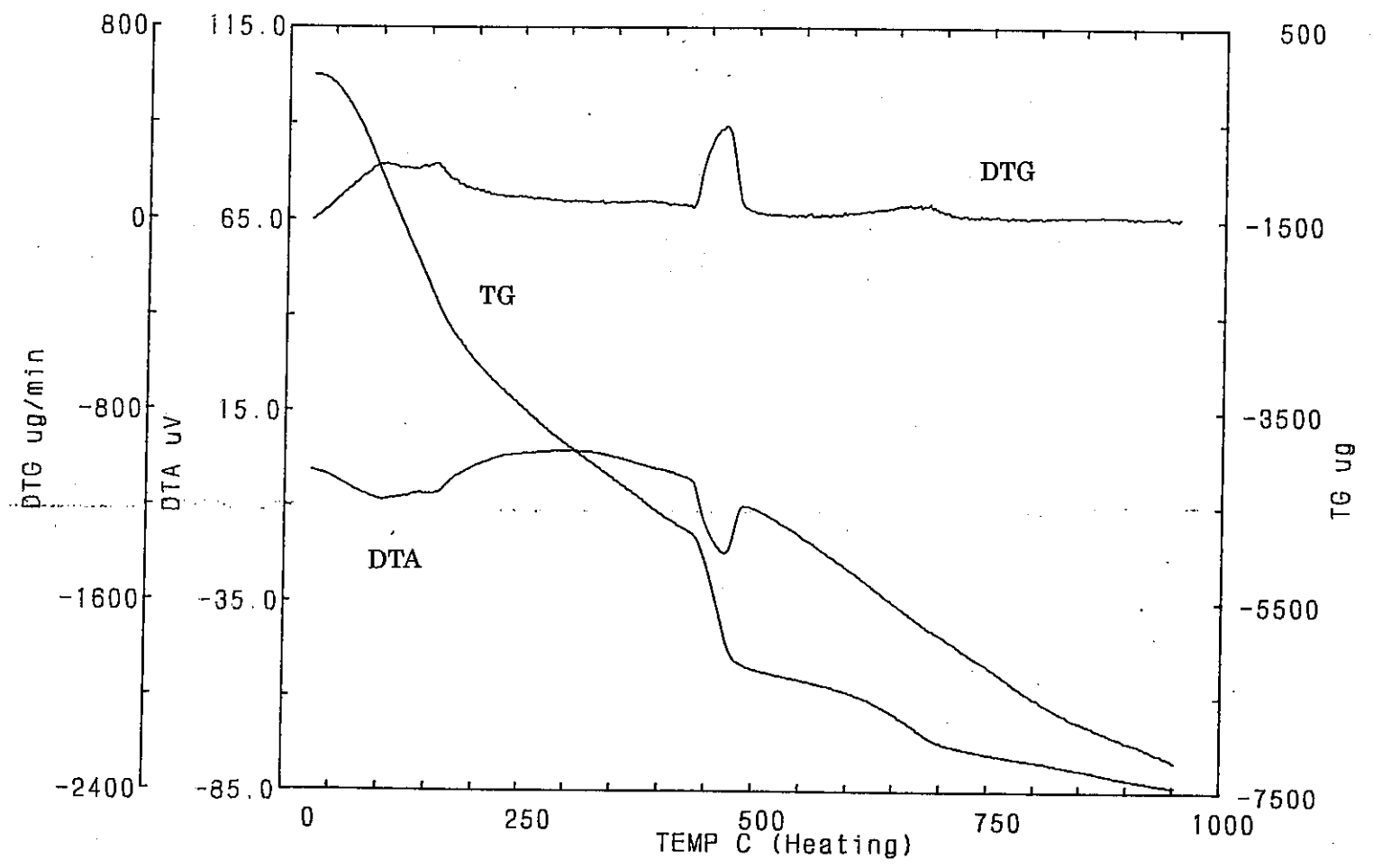
資料 3.13 ケース N500 の TG/DTA 曲線

Sample: N1000
 Weight: 28.980 mg
 Reference: Al2O3 (38.000 mg)
 Sampling: 0.5 sec



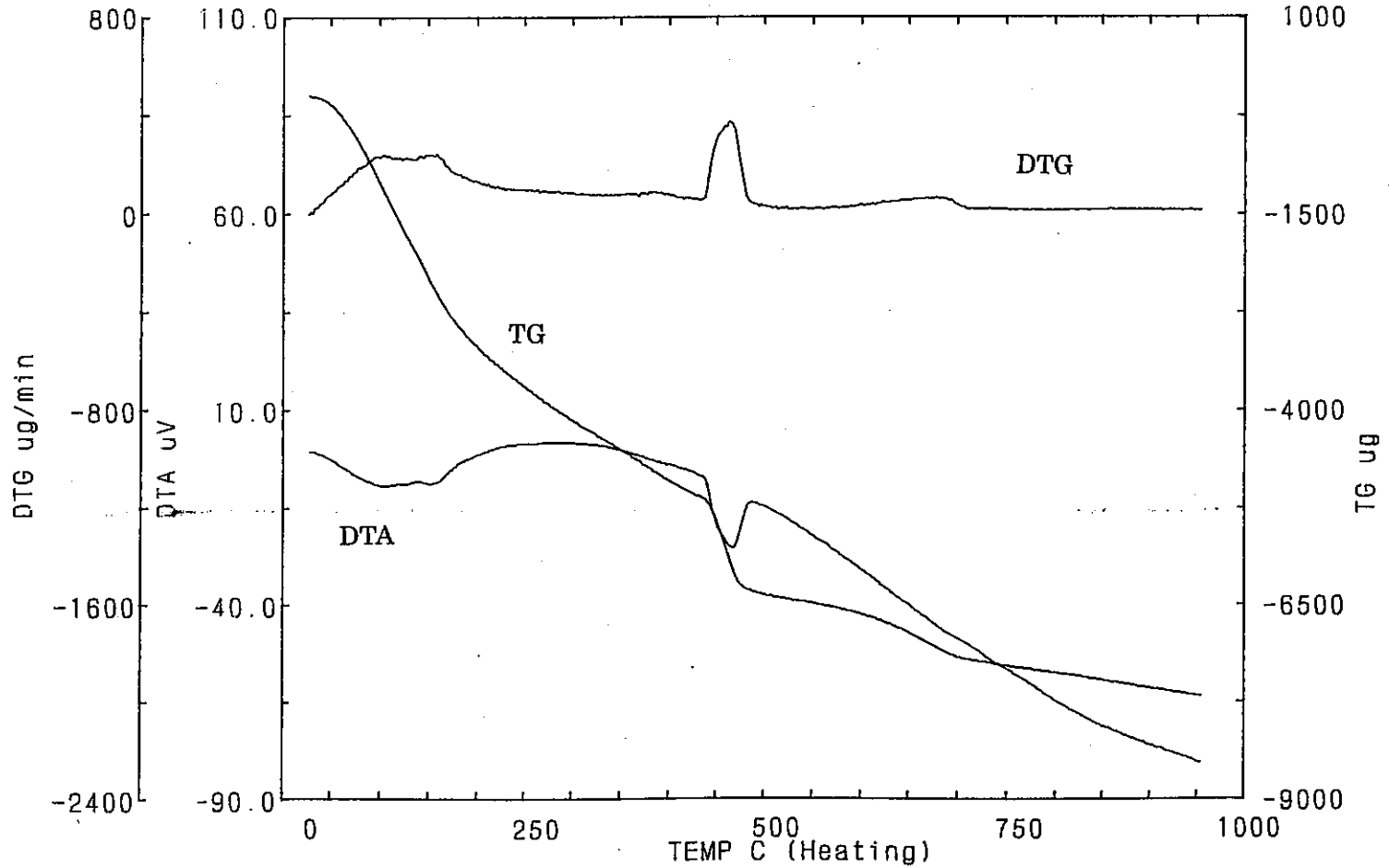
資料 3.14 ケース N1000 の TG / DTA 曲線

Sample: B1.5
Weight: 30.300 mg
Reference: Al2O3 (38.000 mg)
Sampling: 1.0 sec



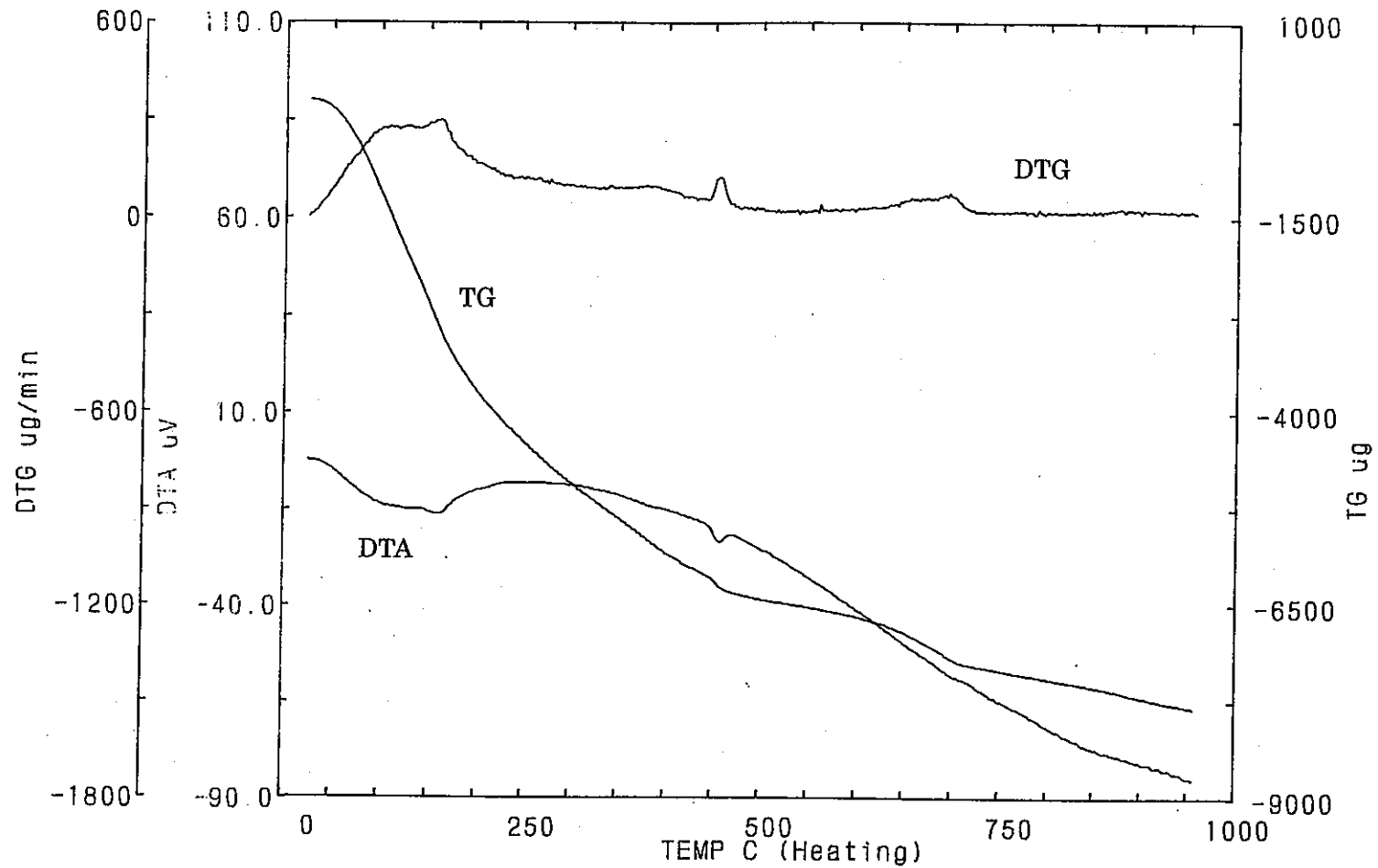
資料 3.15 ケース B1.5 の TG / DTA 曲線

Sample: B100
Weight: 31.060 mg
Reference: A1203 (38.000 mg)
Sampling: 1.0 sec



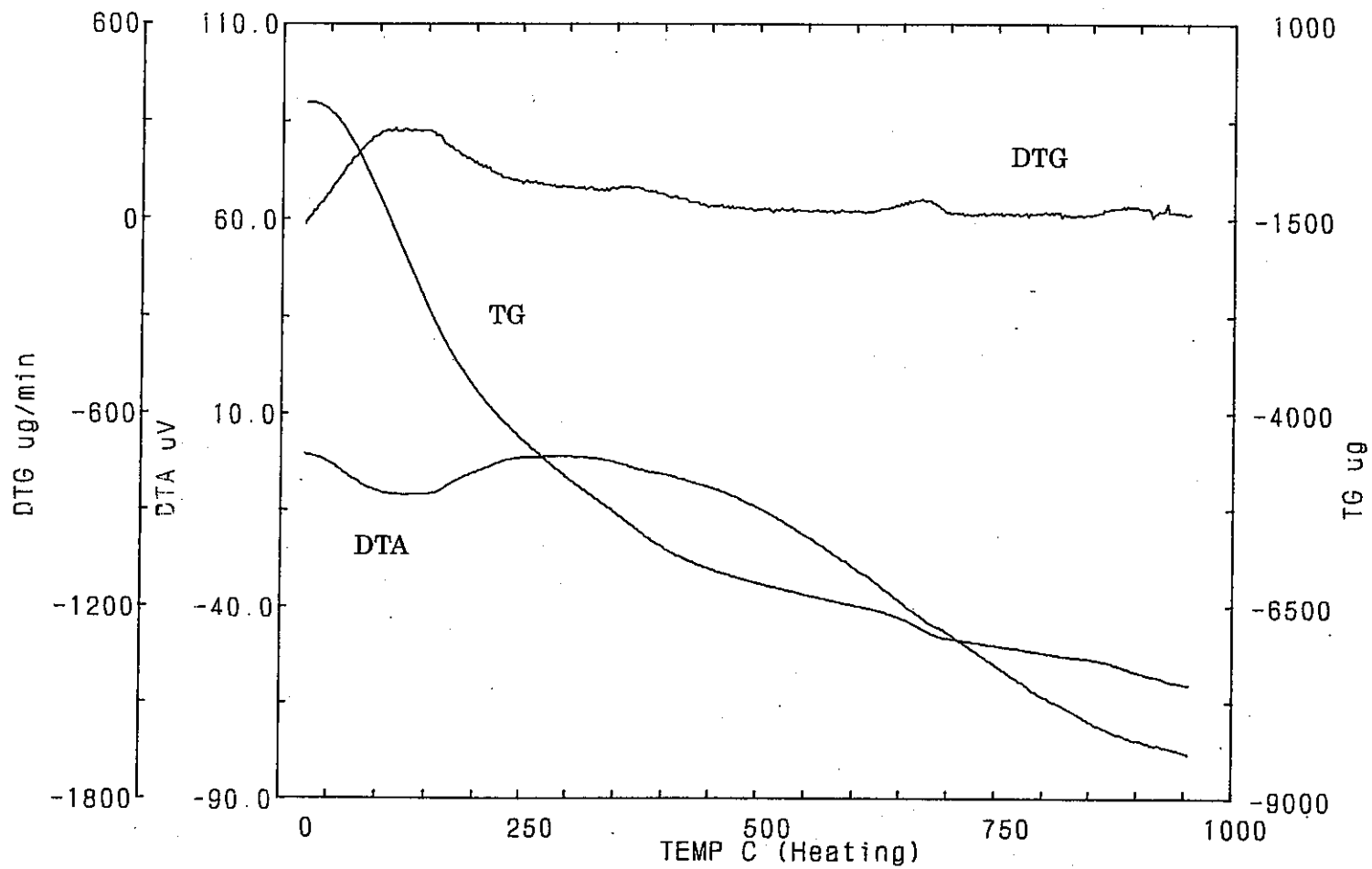
資料 3.16 ケース B100 の TG / DTA 曲線

Sample: B500
Weight: 32.000 mg
Reference: A1203 (38.000 mg)
Sampling: 1.0 sec



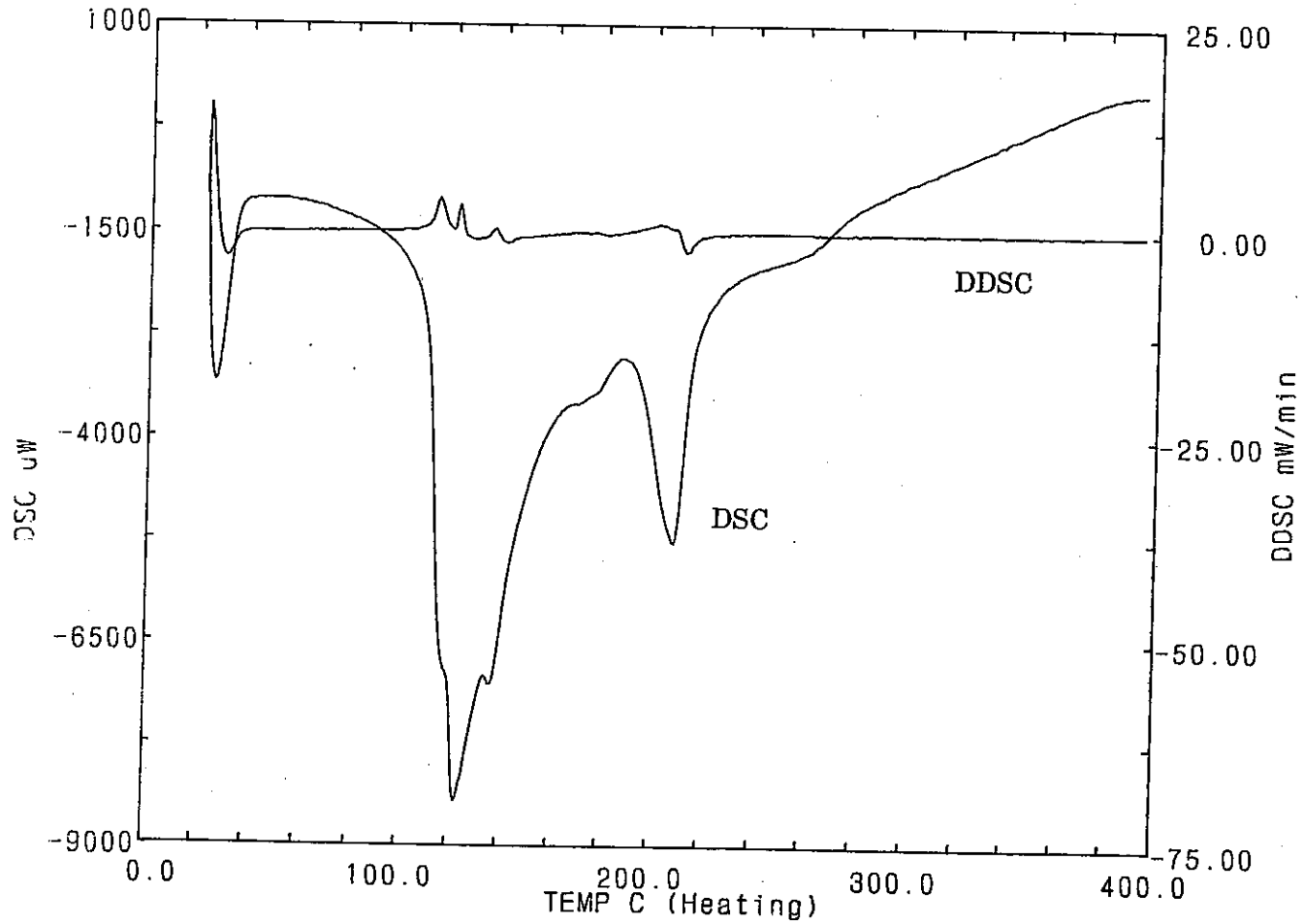
資料 3.17 ケース B500 の TG / DTA 曲線

Sample: B1000
Weight: 31.360 mg
Reference: A1203 (38.000 mg)
Sampling: 0.5 sec



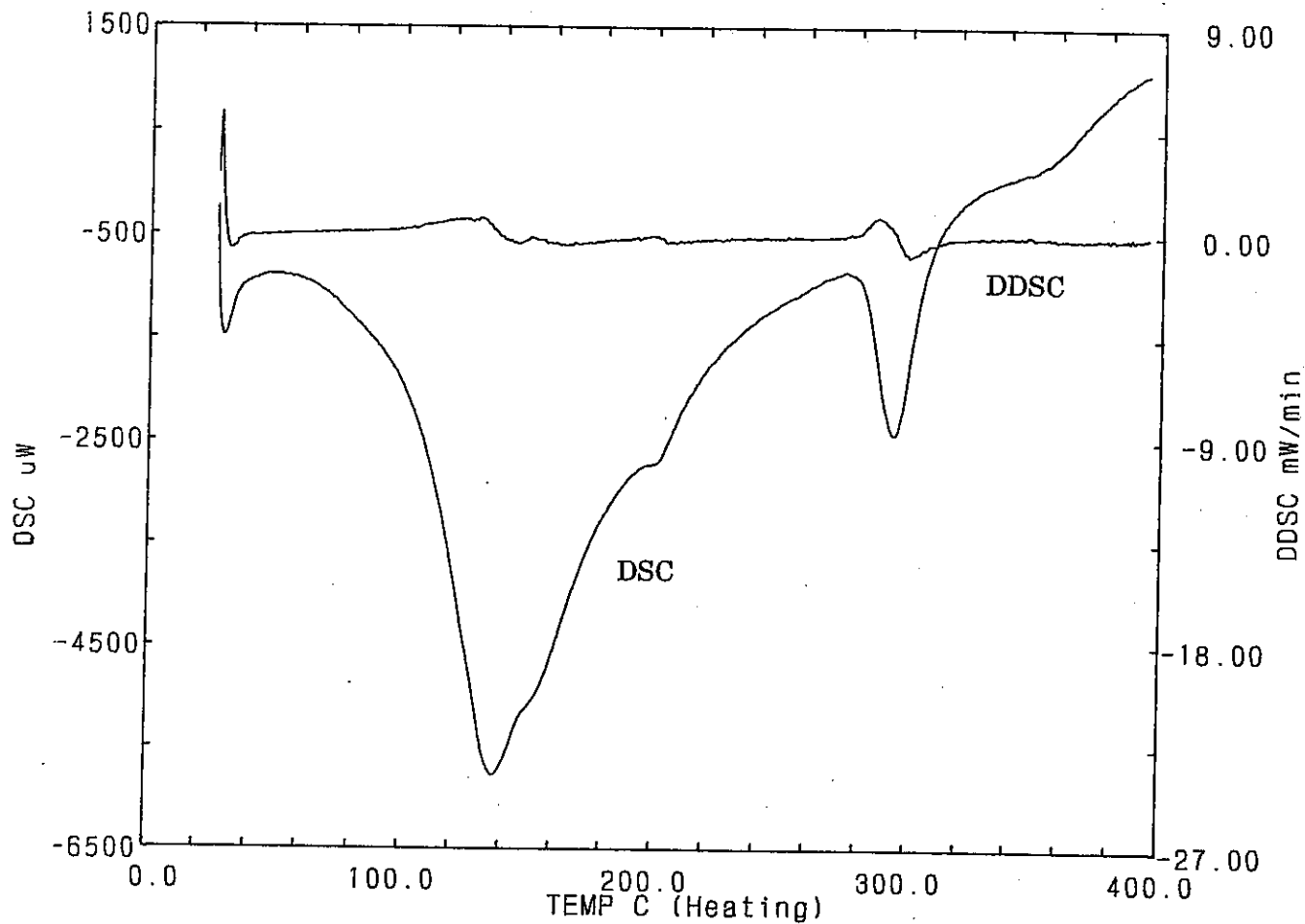
資料 3.18 ケース B1000 の TG / DTA 曲線

Sample: Initial
Weight: 17.580 mg
Reference: Al2O3 (16.490 mg)
Sampling: 1.0 sec



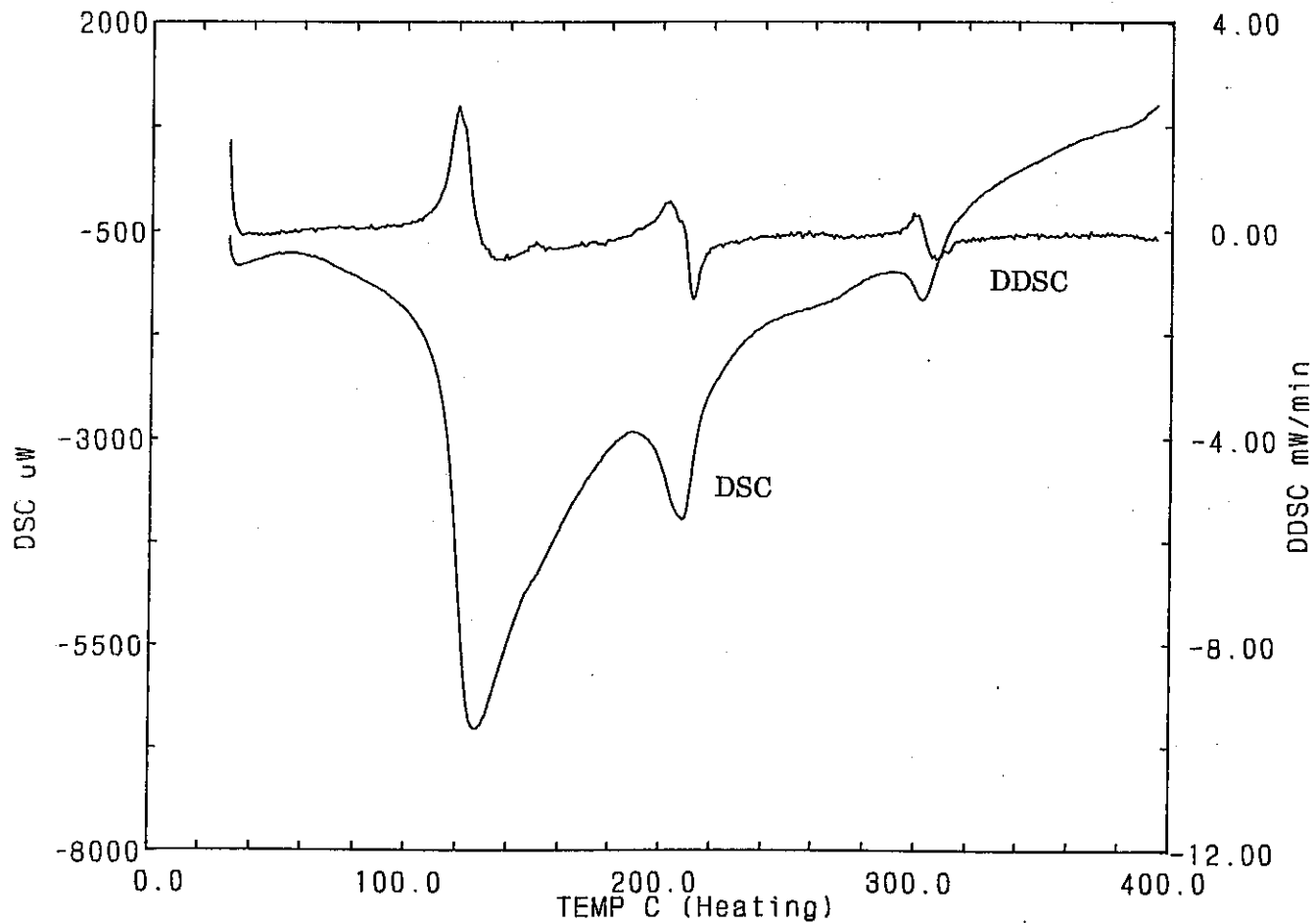
資料 3.19 バッチ試験出発試料のDSC曲線

Sample: N1.5
Weight: 16.300 mg
Reference: Al2O3 (16.490 mg)
Sampling: 1.0 sec



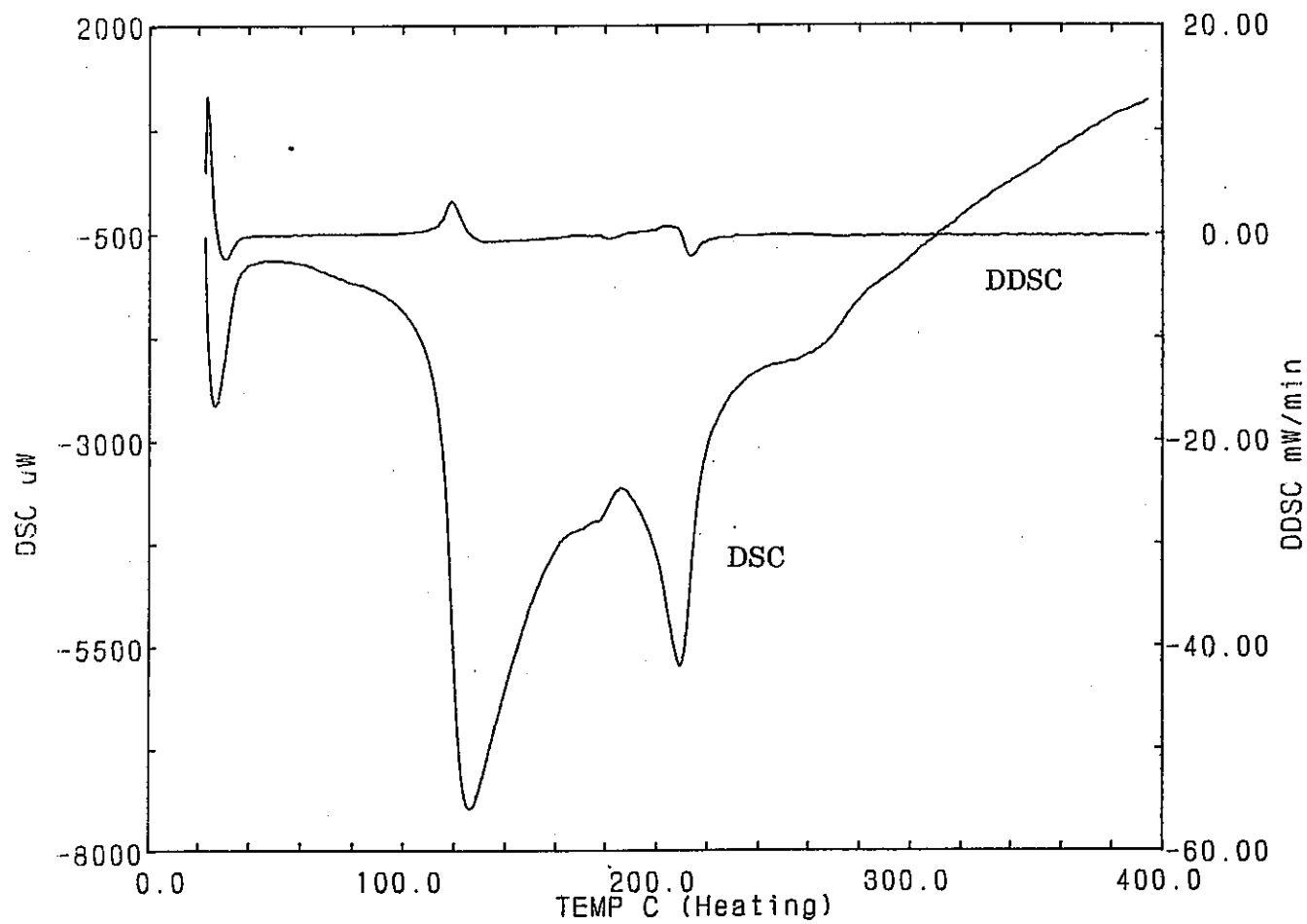
資料 3.20 ケース N1.5 の D S C 曲線

Sample: N100(Ar)
Weight: 15.890 mg
Reference: A1203 (16.490 mg)
Sampling: 1.0 sec



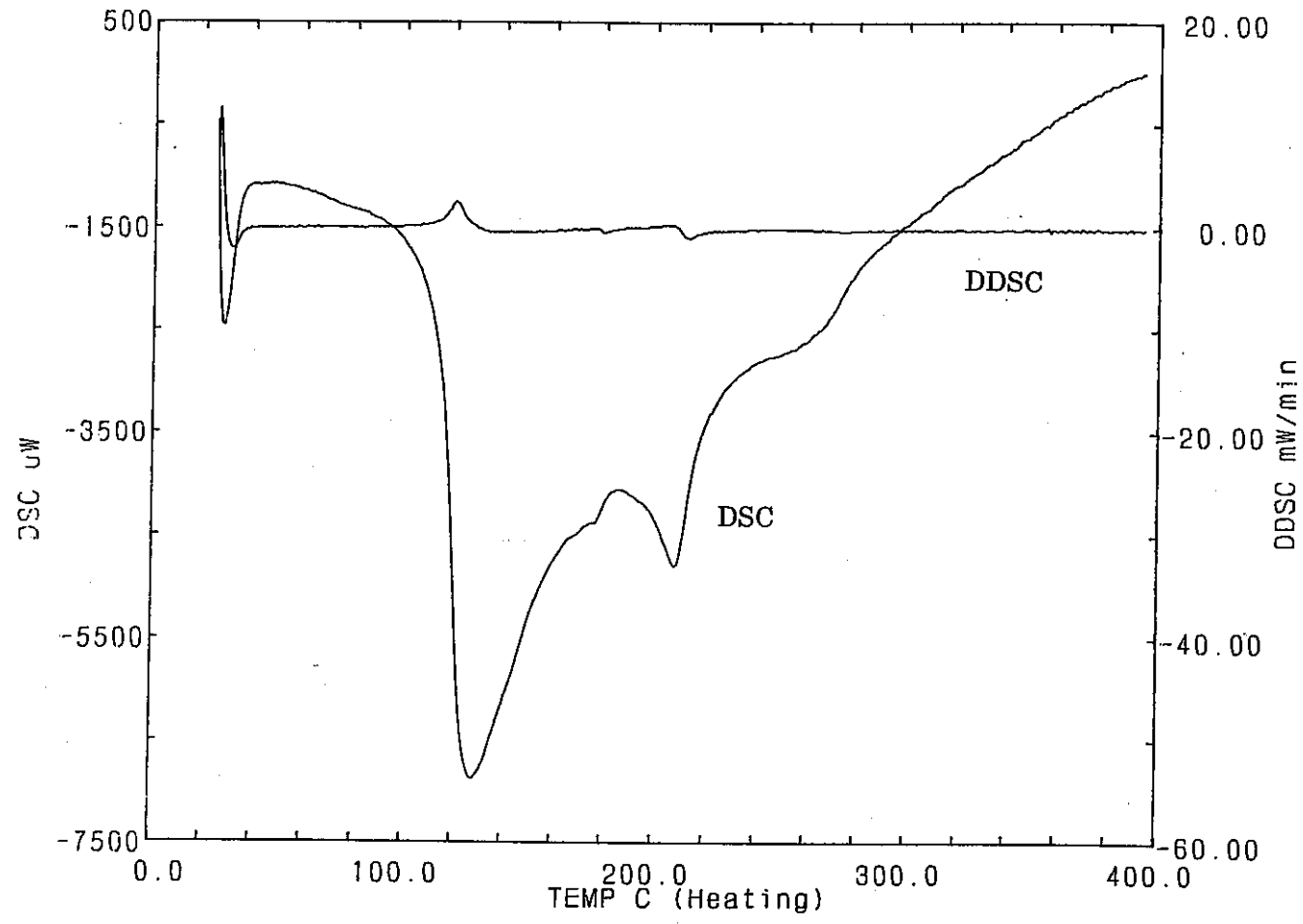
資料 3.21 ケース N100 の D S C 曲線

Sample: N500
Weight: 16.370 mg
Reference: Al2O3 (16.490 mg)
Sampling: 1.0 sec



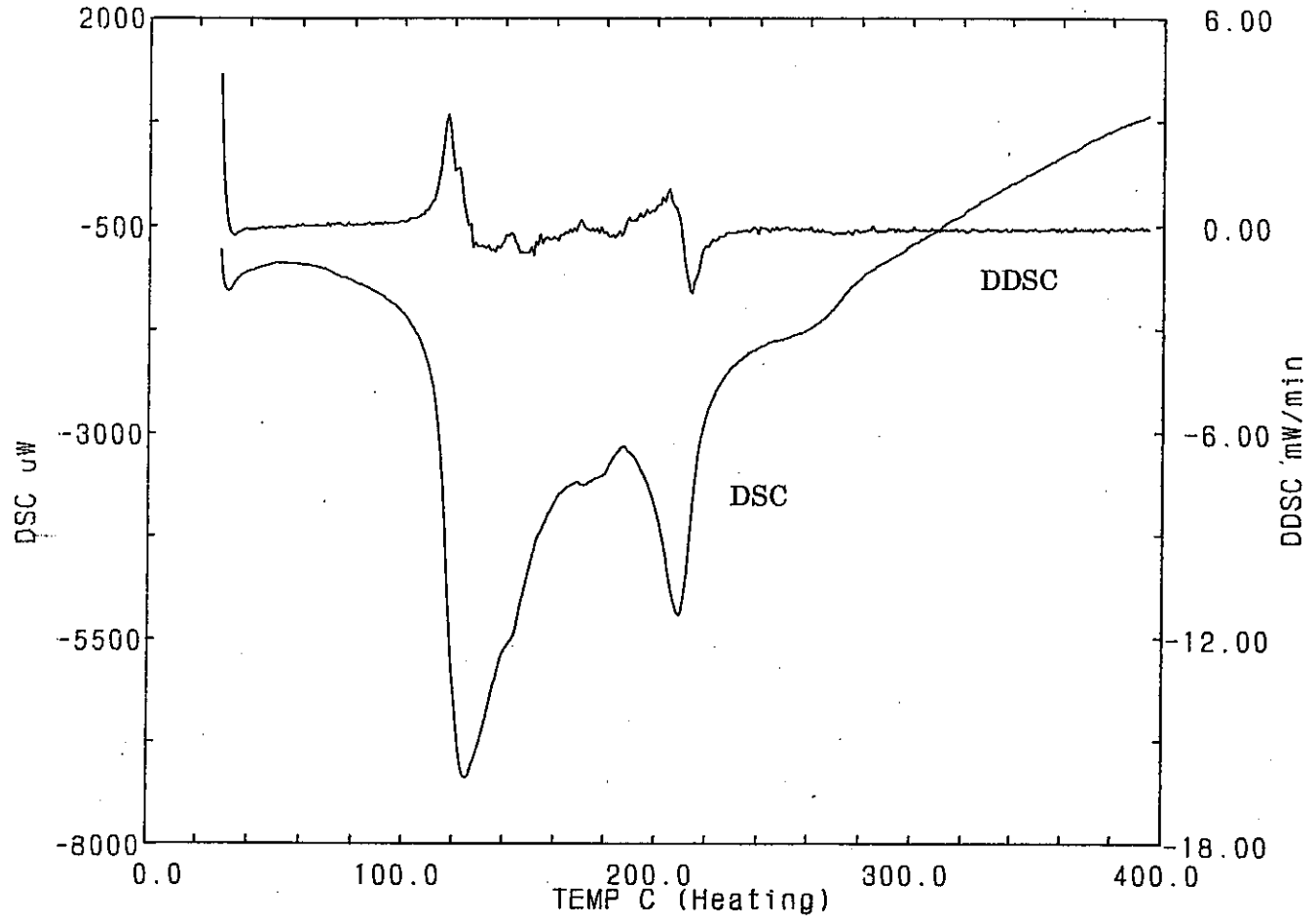
資料 3.22 ケース N500 のDSC 曲線

Sample: N1000
Weight: 17.210 mg
Reference: A1203 (16.490 mg)
Sampling: 1.0 sec



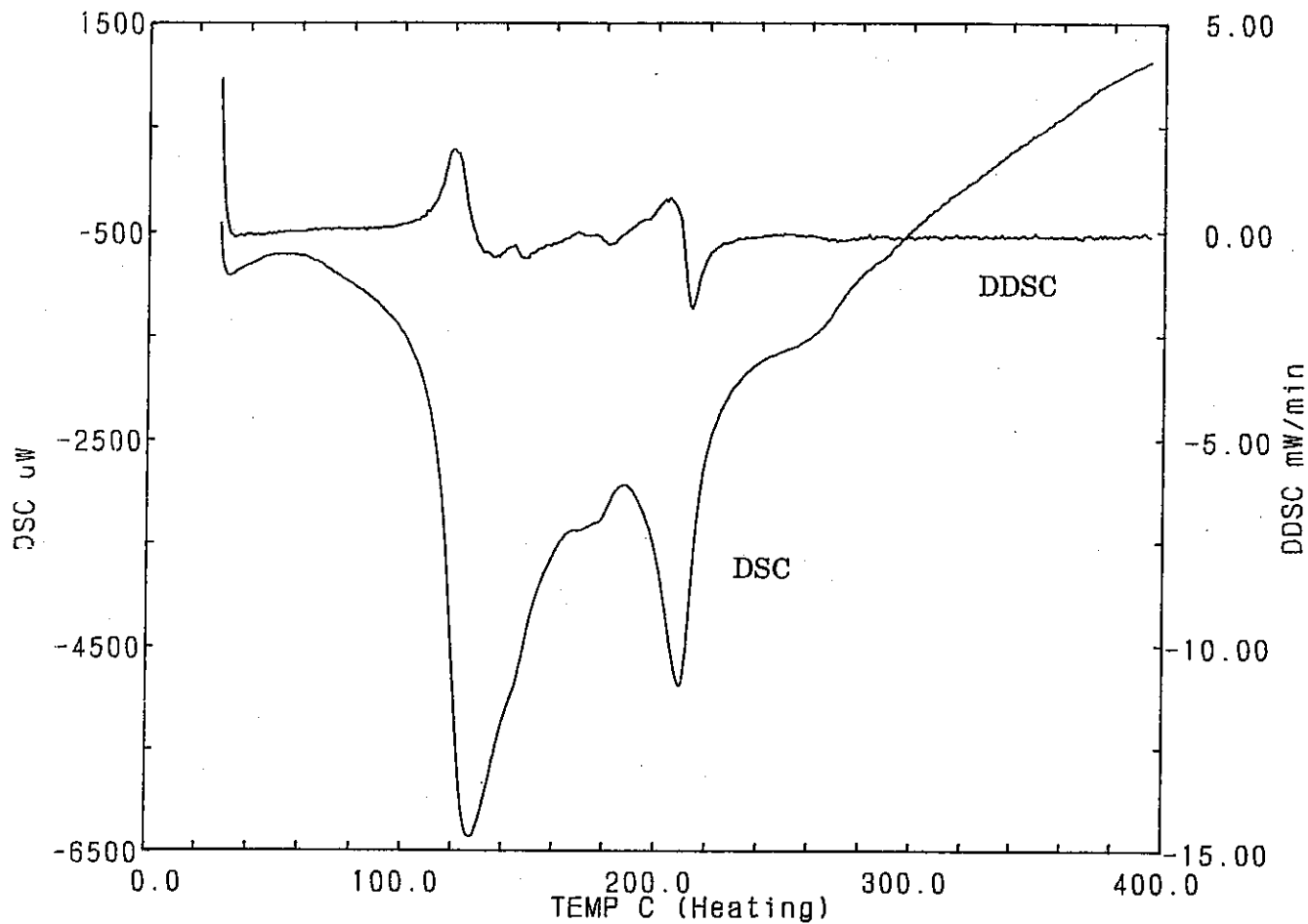
資料 3.23 ケース N1000 のD S C曲線

Sample: B1.5
Weight: 17.110 mg
Reference: A1203 (16.490 mg)
Sampling: 1.0 sec



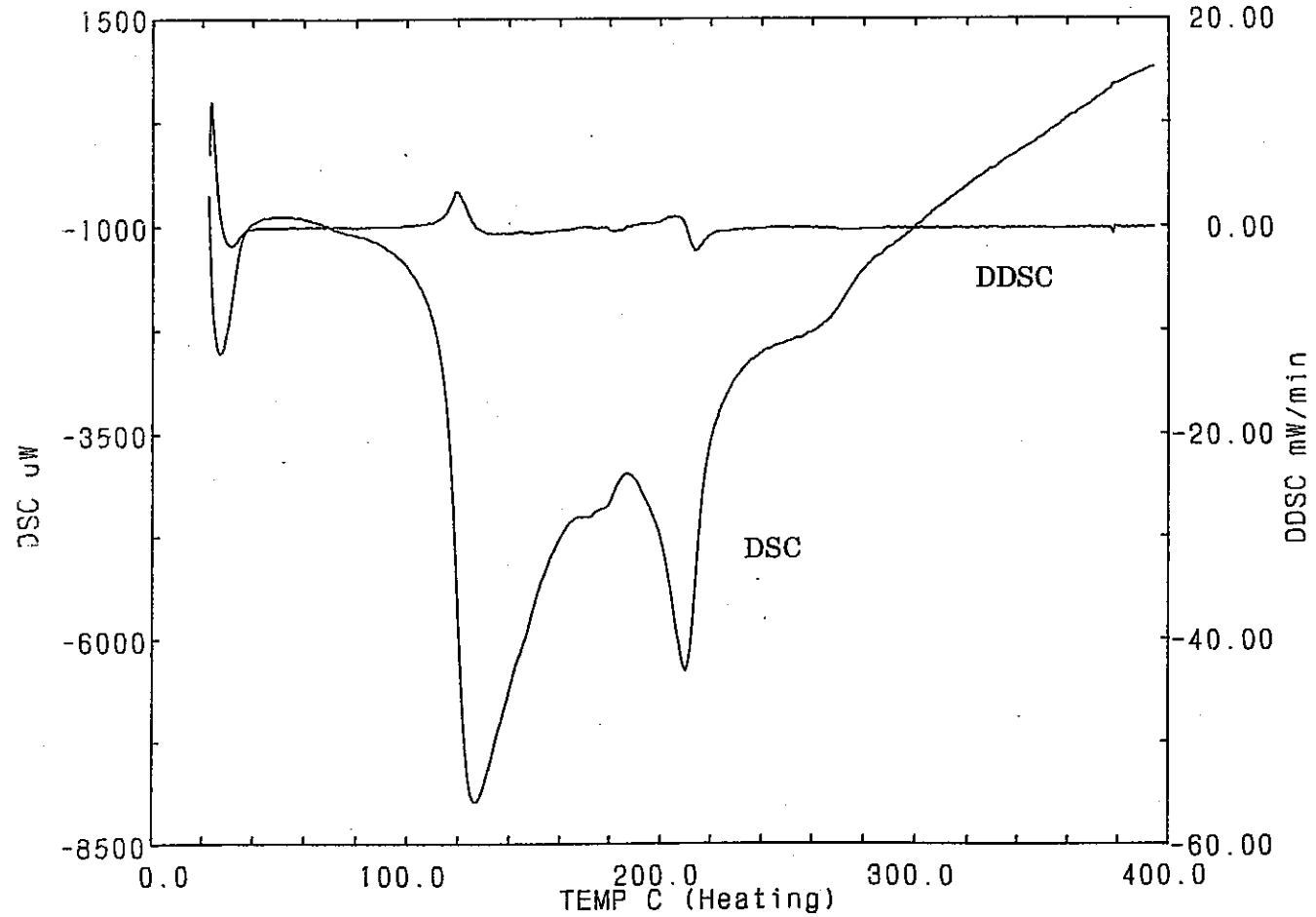
資料 3.24 ケース B1.5 の D S C 曲線

Sample: B100
Weight: 16.180 mg
Reference: Al2O3 (16.490 mg)
Sampling: 1.0 sec



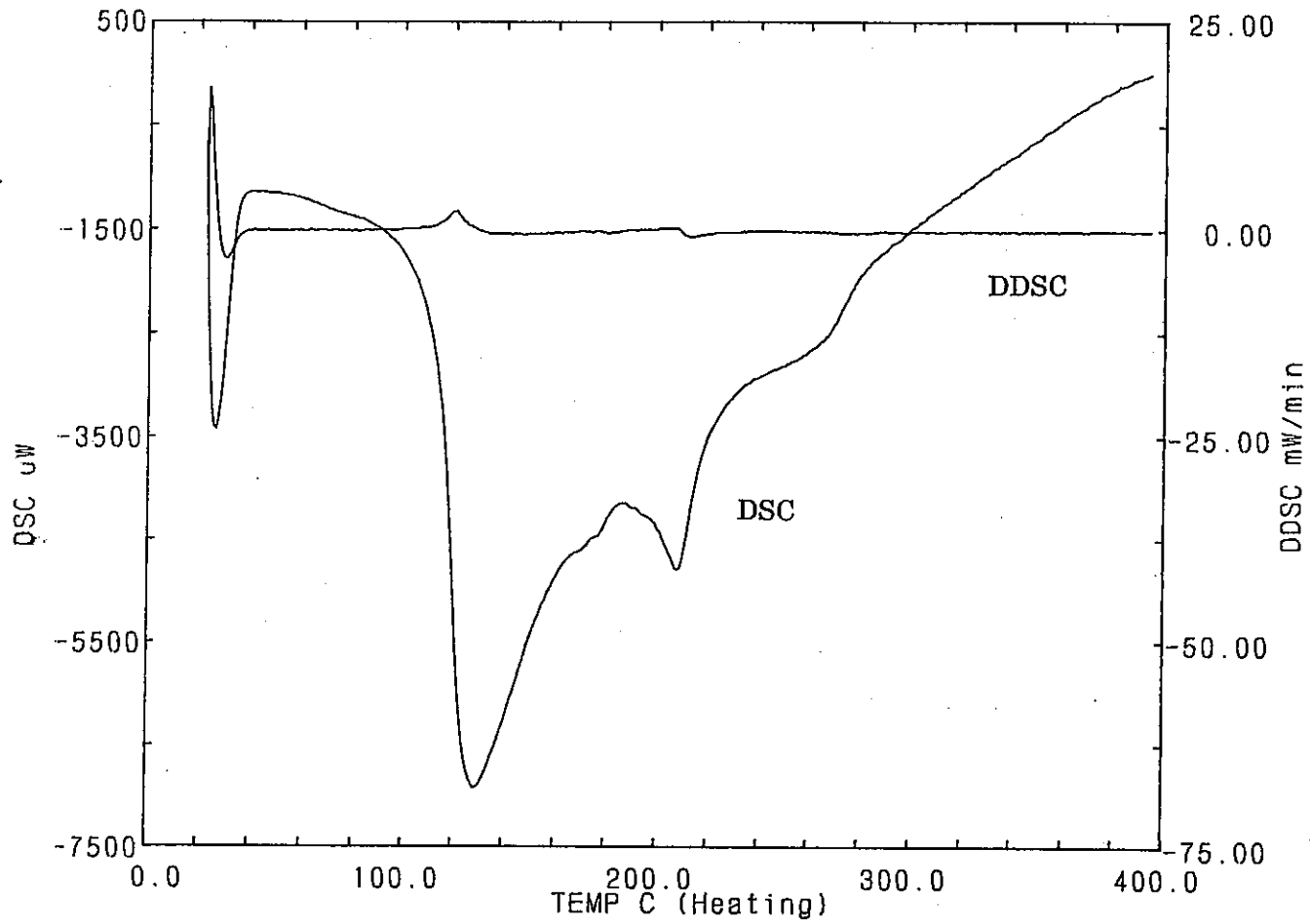
資料 3.25 ケース B100 の D S C 曲線

Sample: B500
Weight: 17.580 mg
Reference: Al2O3 (16.490 mg)
Sampling: 1.0 sec

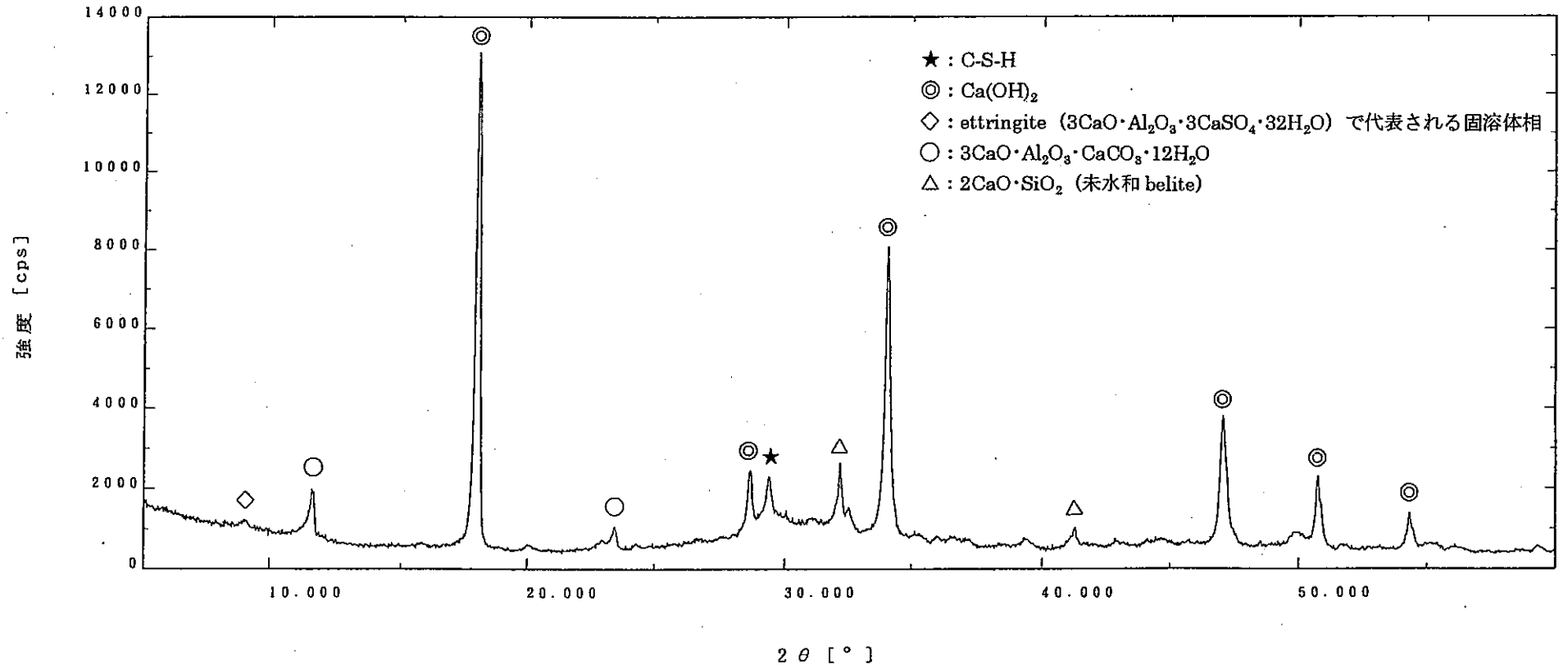


資料 3.26 ケース B500 のDSC 曲線

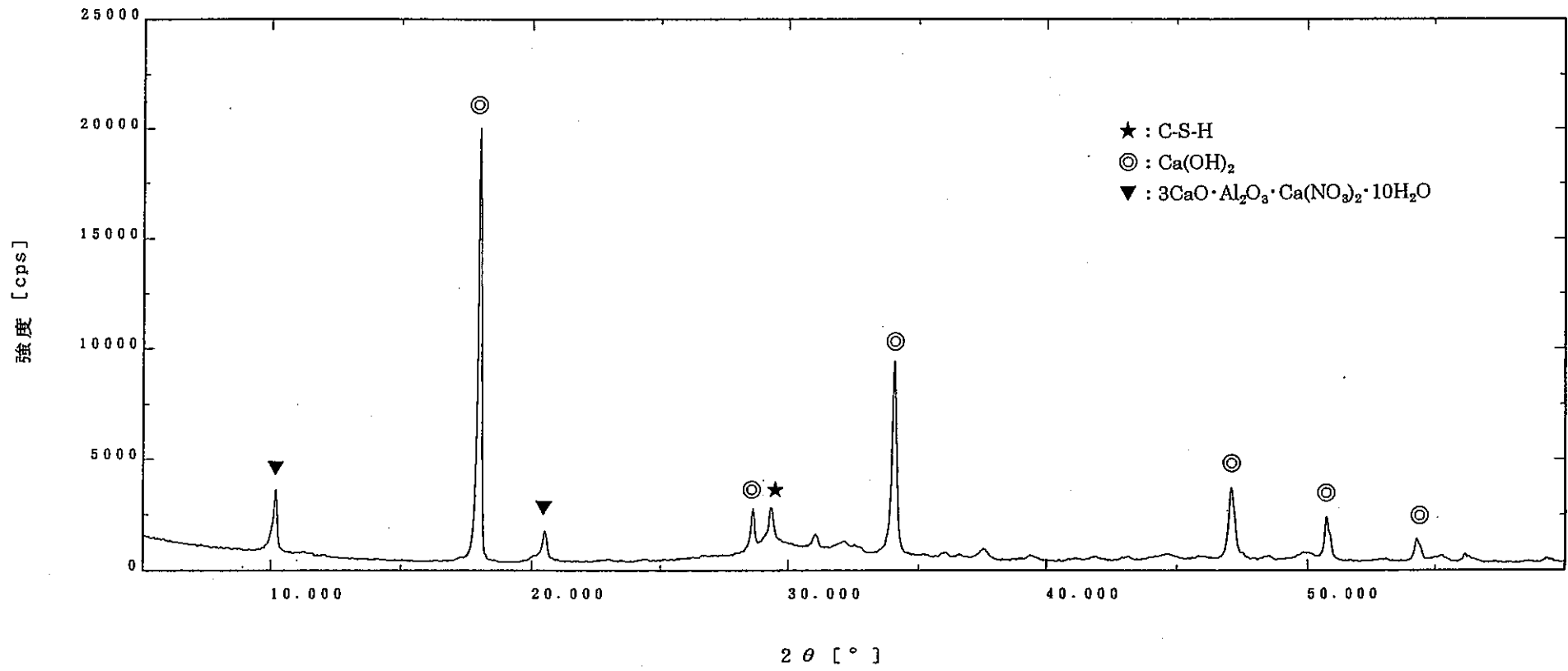
Sample: B1000
Weight: 17.710 mg
Reference: A1203 (16.490 mg)
Sampling: 1.0 sec



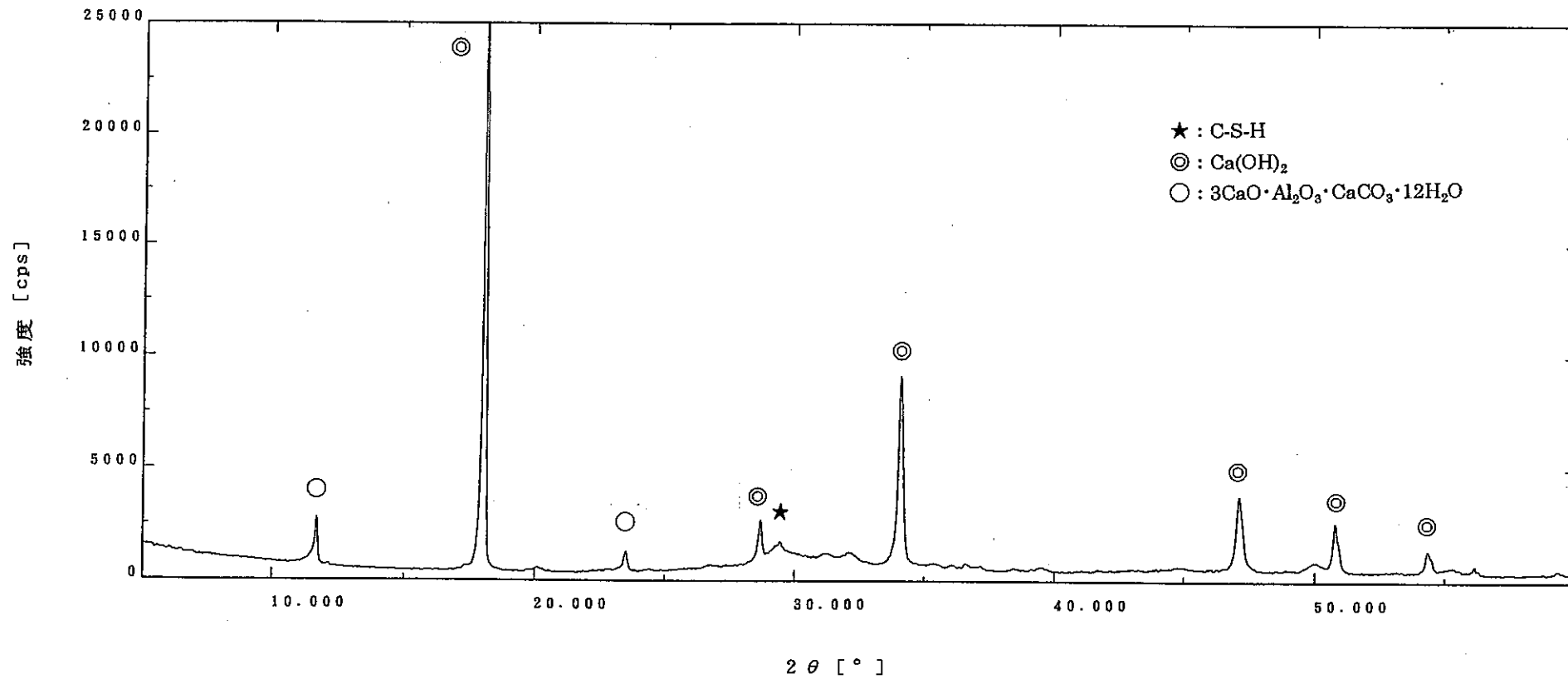
資料 3.27 ケース B1000 の D S C 曲線



資料 3.28 浸漬試験出発試料の粉末X線回折チャート

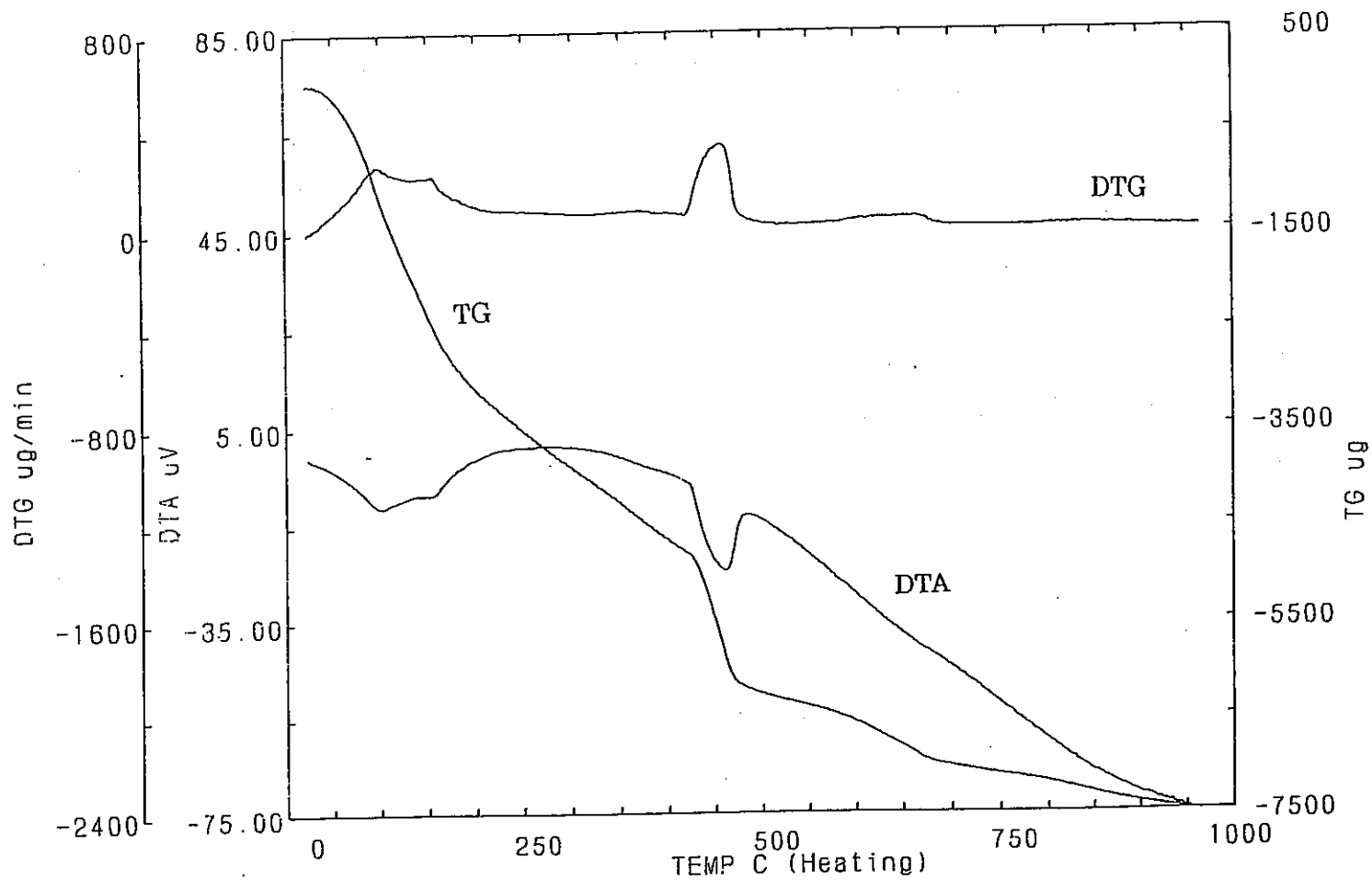


資料 3.29 ケース N1Y の粉末X線回折チャート



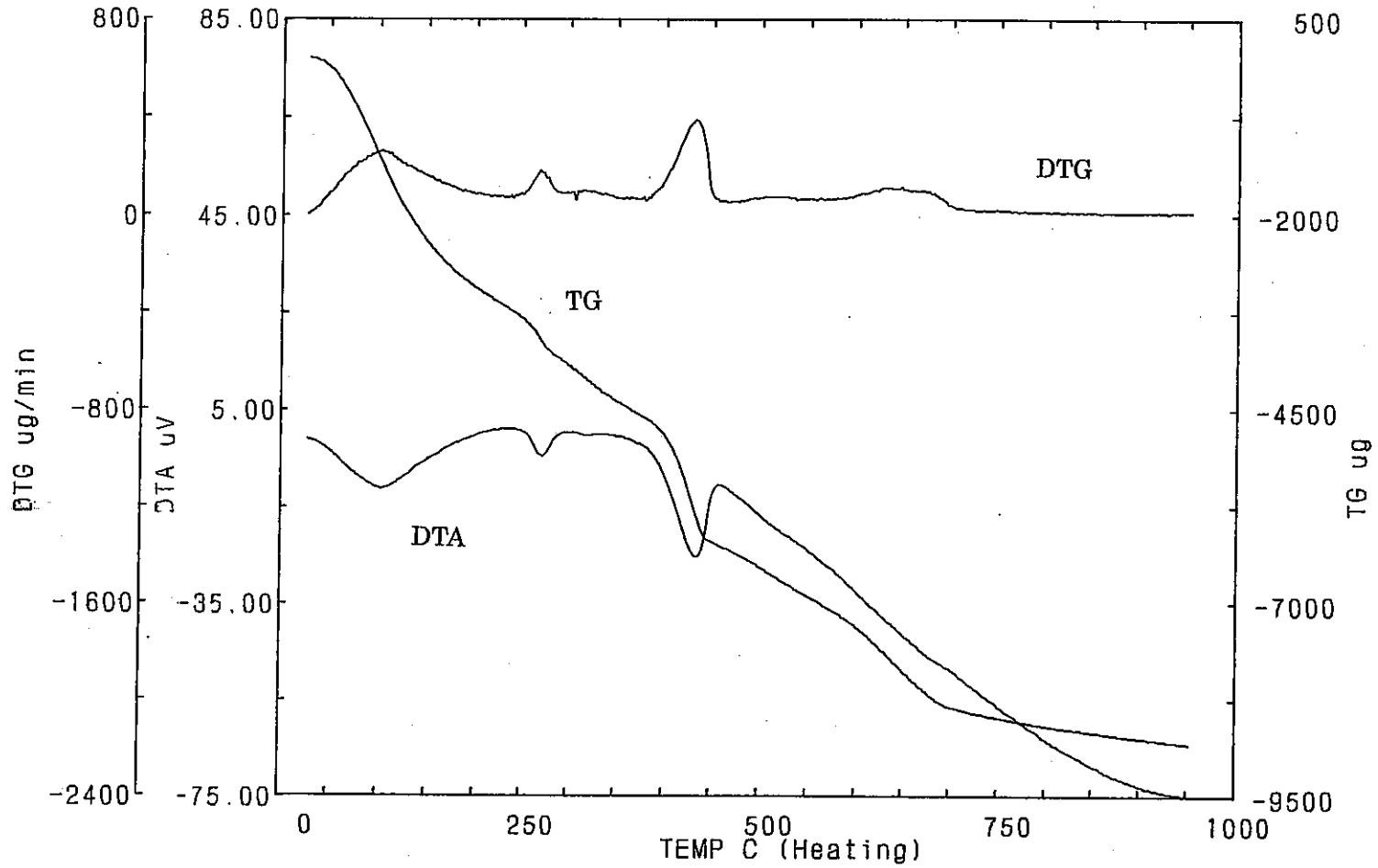
資料 3.30 ケース B1Y の粉末 X 線回折チャート

Weight: 31.450 mg
Reference: Al₂O₃ (30.070 mg)
Sampling: 1.0 sec



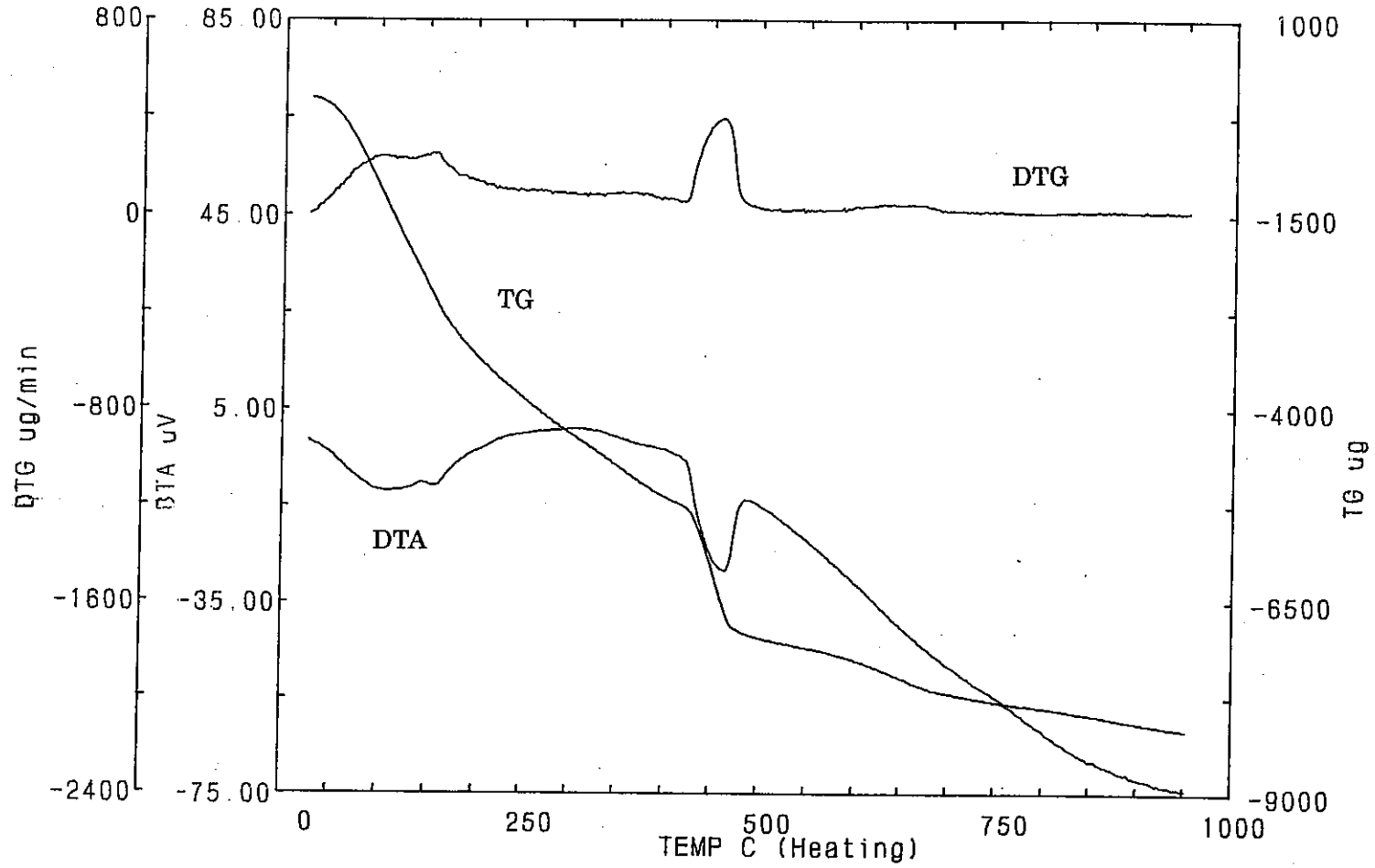
資料 3.31 浸漬試験出発試料のTG/DTA曲線

Sample:
Weight: 32.080 mg
Reference: A1203 (38.000 mg)
Sampling: 1.0 sec



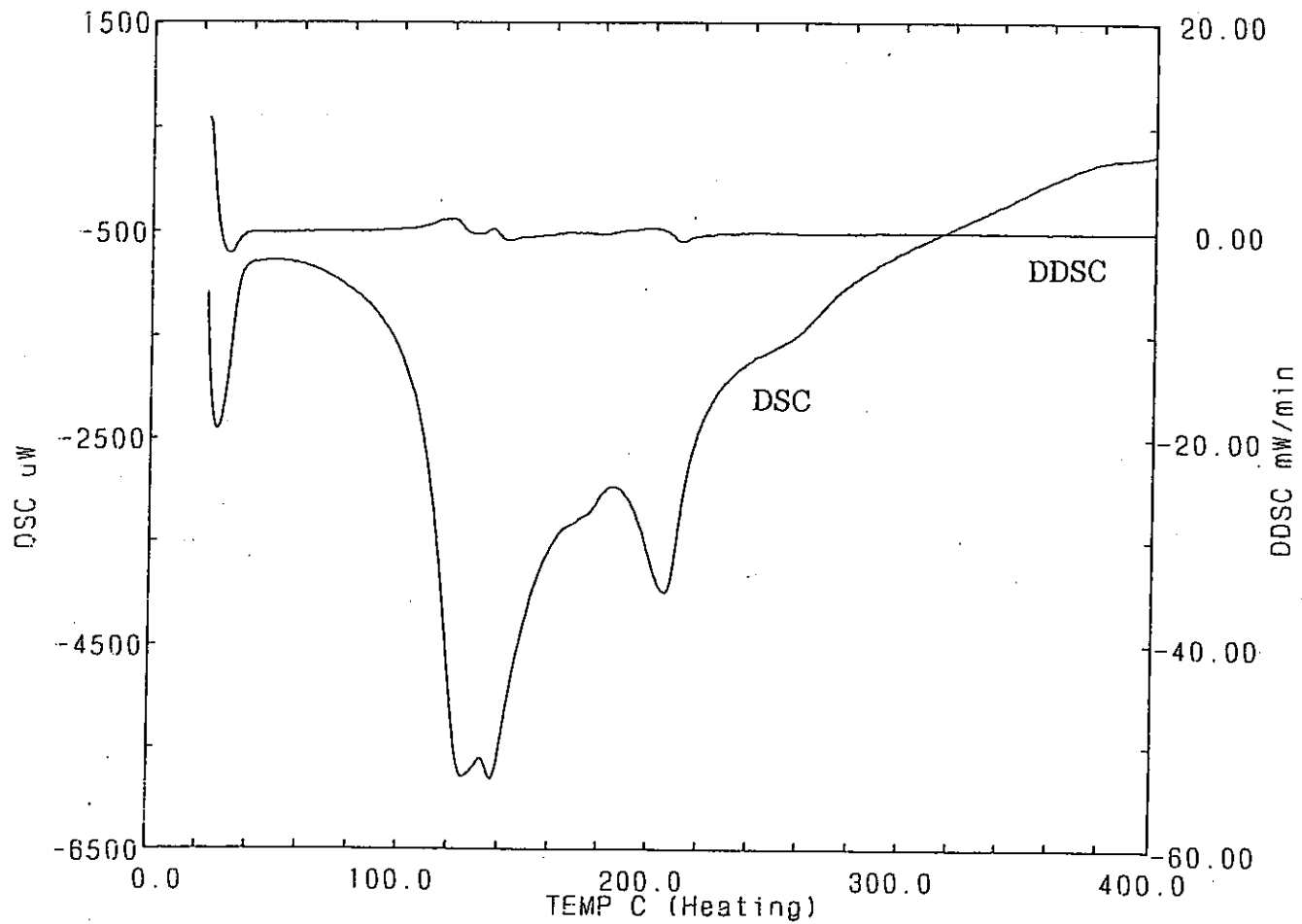
資料 3.32 ケース N1Y の TG / DTA 曲線

Sample:
Weight: 32.760 mg
Reference: Al2O3 (38.000 mg)
Sampling: 1.0 sec



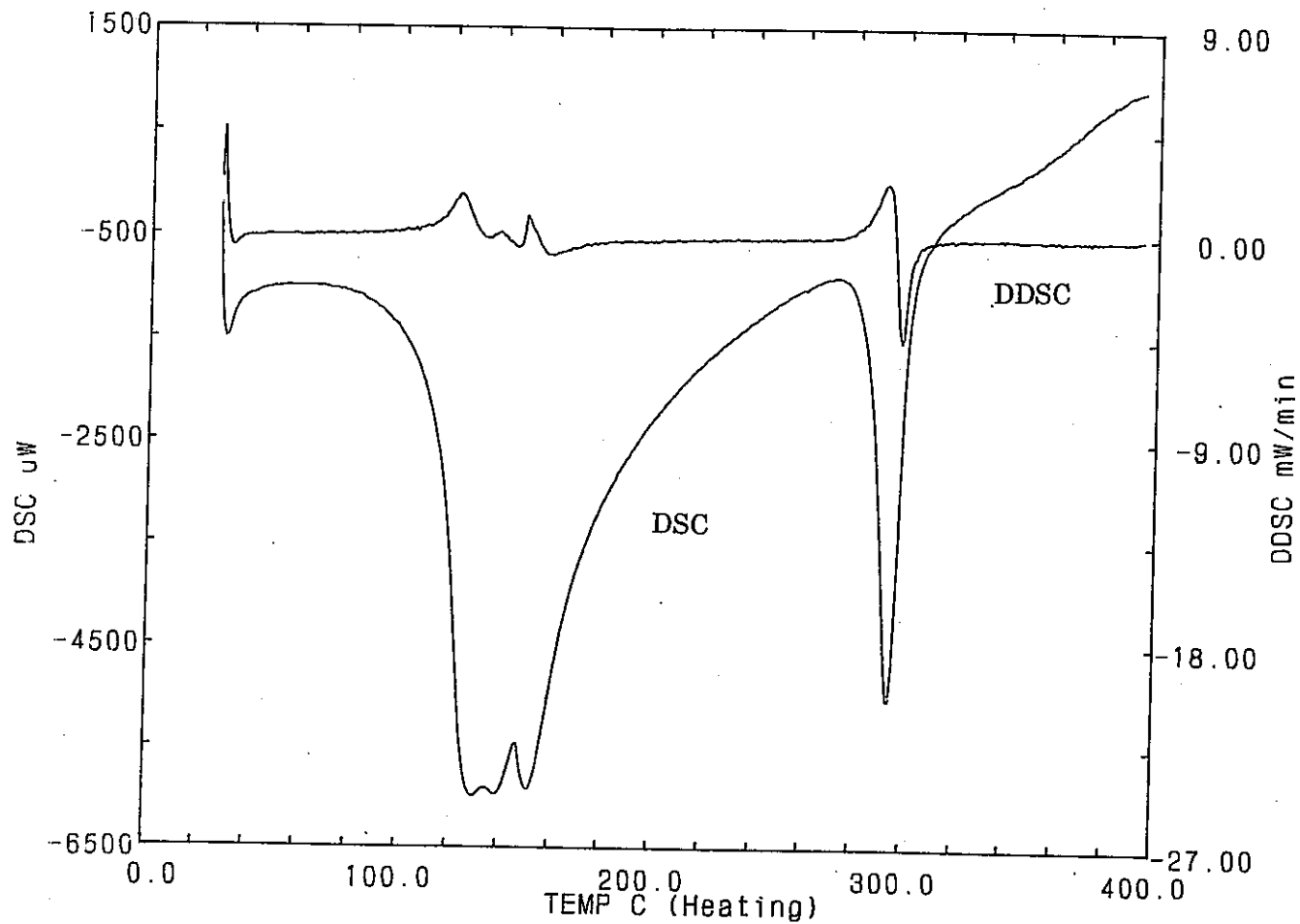
資料 3.33 ケース B1Y の TG / DTA 曲線

Weight: 16.660 mg
Reference: A1203 (16.490 mg)
Sampling: 1.0 sec



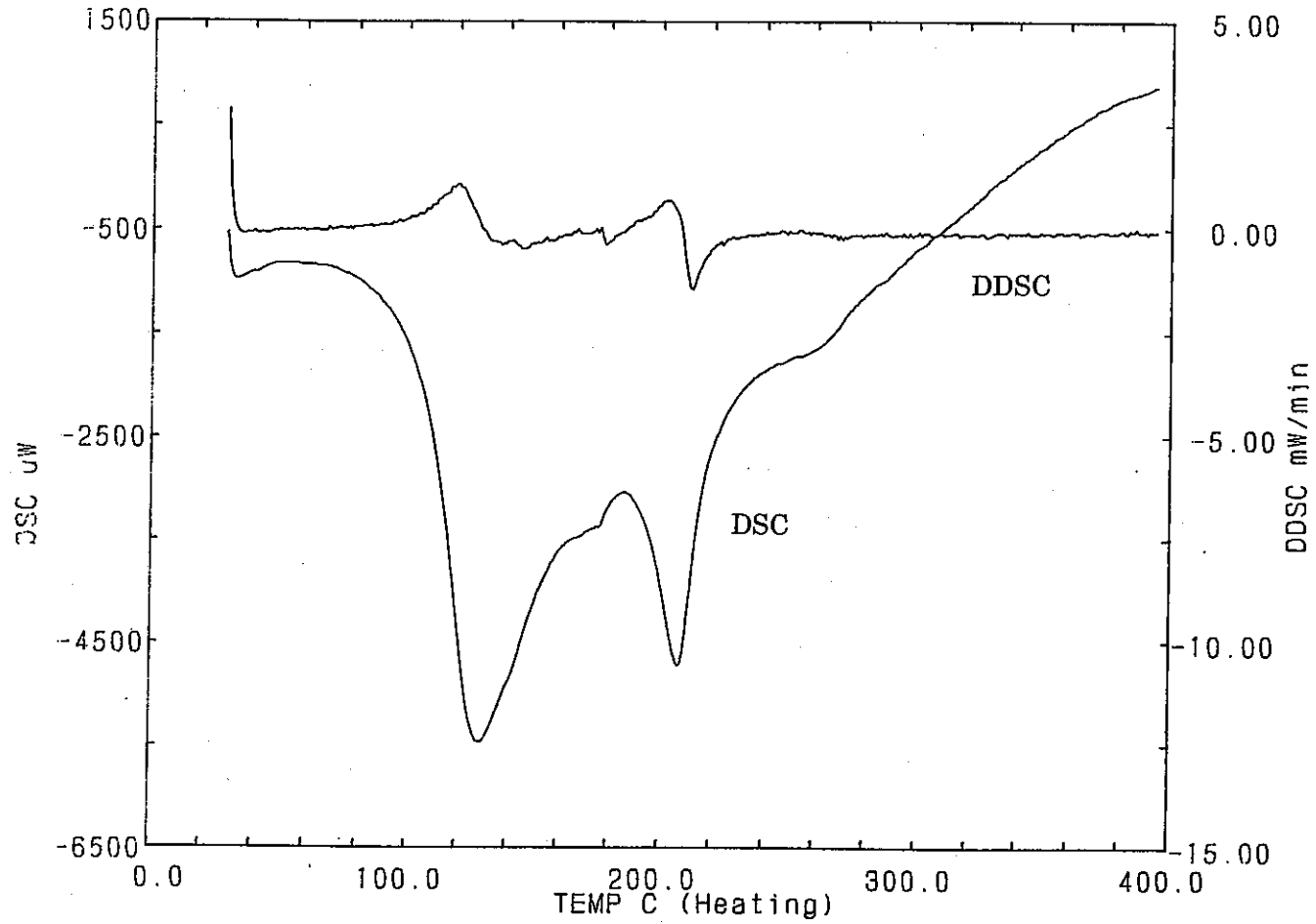
資料 3.34 浸漬試験出発試料のDSC曲線

Sample:
Weight: 16.670 mg
Reference: Al₂O₃ (16.490 mg)
Sampling: 1.0 sec



資料 3.35 ケース N1Y のDSC 曲線

Sample:
Weight: 15.510 mg
Reference: A1203 (16.490 mg)
Sampling: 1.0 sec



資料 3.36 ケース B1Y の DSC 曲線