

放射性廃棄物地層処分システムにおけるセメント系材料の検討

— 浸出液のpHを低くしたセメント系材料の施工性と機械的特性 —

(研究報告)

2000年3月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

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

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33
核燃料サイクル開発機構 東海事業所
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Information Section,
Administration Division,
Tokai Works,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194
Japan

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

放射性廃棄物地層処分システムにおけるセメント系材料の検討
— 浸出液のpHを低くしたセメント系材料の施工性と機械的特性 —
大和田仁* 三原守弘* 入矢桂史郎** 松井淳***

(研究報告)

要 旨

高レベル放射性廃棄物ならびにTRU廃棄物の地層処分にはセメント系材料の使用が考えられている。しかし、セメント系材料からの浸出液はpHが高く、カルシウム濃度も高いために、周辺の岩盤や緩衝材を変質させてしまう。そのため、放射性核種の溶解度や分配係数などが変化し、核種の移行に影響を及ぼすことが懸念されている。これらの影響を抑制する対策として、現在、浸出液のpHの低いセメント系材料の使用が考えられている。

本研究では、まず上述の低アルカリ性セメントの必要性についてまとめ、さらにセメントの低アルカリ性化の考え方を整理するとともに、実用性に向けて必要となる課題を抽出した。

さらに、本研究では、抽出した課題に基づいてセメントペーストの浸出試験、モルタルの流動性試験ならびに、モルタルとコンクリートの模擬構造物への打設試験を行った。

セメントペーストを用いた浸出試験結果から、ポゾラン材料を添加したセメント(HFSC)の低アルカリ性化を確認した。また、モルタルの流動性試験の結果から、実用性評価に用いるセメントの配合を検討した。さらに、模擬構造物への打設試験によって、得られた低アルカリ性セメントの実用性を評価した。

これらの検討の結果、シリカフューム(SF)およびフライアッシュ(FA)を添加することでセメントからの浸出液のpHを下げられることが分かった。また、良好なワーカビリティを得るためにはSFとFAとを同時に添加する必要があることが明らかになった。さらに、実用性の評価の結果、SFとFAとを同時に加えたセメントは、普通ポルトランドセメントと同等のワーカビリティおよび強度を示した。この結果から、HFSCはポルトランドセメントと同等の実用性を備えていることが示された。

* 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

** (株)大林組

*** (株)オーテック

An Investigation of Cementitious Materials for Radioactive Waste Repository

- Mechanical Properties of Low Alkalinity Cementitious Materials -

Hitoshi OWADA*, Morihiro Mihara*, Keishirou IRIYA** and Jyun MATUI***

Abstract

Cementitious materials are considered as candidate materials for the geological disposal of high-level radioactive waste and TRU waste. As the pH and the Ca content of leachate from the cementitious materials are high, the host rock and the buffer material would be degraded by the leachate in the long-term. Therefore, transport properties and parameters such as solubilities and distribution coefficients of radionuclides would be changed and affect the performance of the repository. In order to dissolve this "High pH problem", the use of a low alkalinity cement is considered for the disposal.

In this study, we summarized the necessity of the low alkalinity cement, and developed the approach of the low alkalization of cement. And, the following were carried out in this study : A leaching test of cement paste, a fluid test of the mortar and a installation test of the concrete to the trial structure.

From the leaching test using the cement paste, we confirmed that we were able to obtain the low alkalinity cement (HFSC) by addition of pozzolanic materials such as silica-fume and flyash. From the result of the fluid test of the mortar, we chose the cement for the practicability evaluation. The practicability of low alkalinity concrete was evaluated by installation test to the trial structure. As a result of these examinations, we proved that the pH value of the leachate from the cementitious material was reduced by adding SF and FA to Portland cement. Simultaneously, SF and FA had to be added in order to obtain the good workability. In addition, workability and mechanical strength of the cement which SF and FA were added are almost equivalent to the ordinary Portland cement. The results shows that the HFSC has high practicability.

*:Waste Isolation Research Division, Waste management and Fuel Cycle Research center,
Japan Nuclear Cycle Development Institute

** :Obayashi corporation

***:OTEC co. LTD.

目 次

内 容	頁
1 緒論	1
2 本研究の背景とセメントの低アルカリ性化の考え方	2
2.1 地層処分に用いられるセメント系材料	2
2.2 セメント系材料を用いた際の問題点	2
2.3 考えられる問題解決の方策	3
3 ポゾラン材料を混合したセメントペーストによるセメントの 低アルカリ性化の検討	6
3.1 目的	6
3.2 試験方法	6
3.3 試験結果	9
3.4 考察	15
3.5 ポゾラン材料の添加による低アルカリ性化のまとめ	16
4 HFSCモルタル及びHFSCコンクリートによる実用性の検討	17
4.1 目的	17
4.2 HFSCの配合の決定	17
4.3 模擬構造物を用いたHFSCの実用性評価	24
4.4 模擬構造物を用いたHFSCの実用性評価のまとめ	37
5 結論	37
引用文献	38
添付資料	

図目次	頁
図3.2-1 浸出試験装置の模式図	7
図3.2-2 OSFの浸漬時間とpHとの関係	7
図3.3-1 累積浸出液量とpHとの関係	9
図3.3-2 浸出液量とNa濃度との関係	10
図3.3-3 浸出液量とK濃度との関係	10
図3.3-4 浸出液量とCa濃度との関係	10
図3.3-5 浸出液量とSi濃度との関係	10
図3.3-6 浸出液量とAl濃度との関係	11
図3.3-7 OPCの試験前のDSC測定結果	14
図3.4-1 試料のCa/Siと浸出液のpHとの関係	15
図3.4-2 浸出液のSi濃度とpHとの関係	15
図4.2-1 比重試験装置	19
図4.2-2 ブレーン空気透過装置	19
図4.2-3 凝結時間測定装置	19
図4.2-4 安定性試験	19
図4.2-5 フローコーン及びフローテーブル	19
図4.2-6 フロー試験	19
図4.2-7 機械練り用混練機	20
図4.2-8 モルタルの混練	20
図4.2-9 空気量の測定	20
図4.2-10 各モルタルの水/セメント比とモルタルフローの関係	22
図4.2-11 流動性試験結果	22
図4.2-12 モルタルフロー値と空気量との関係	22
図4.2-13 各セメントのw/c=45%の時の凝結時間	23
図4.3-1 P漏斗試験装置	26
図4.3-2 簡易充てん性試験の模式図	26
図4.3-3 プレパックドコンクリートモデルへのモルタル充てん 試験の概要図	27
図4.3-4 充てん試験供試体から採取したコアの外観写真	29
図4.3-5 Oポート試験装置の模式図	32
図4.3-6 L字型構造物を用いた簡易充てん性試験	32
図4.3-7 U字型構造物へのコンクリート打設試験	33
図4.3-8 充てん性試験に用いたU字型構造物の3面図	33
図4.3-9 各パラメータに対する流動特性の変化の概念図	34
図4.3-10 OPCおよびHFSCの断熱温度上昇曲線	36

表目次	頁
表2.3-1 セメント系材料を用いた際に懸念される高pHブルームの影響と対策例	4
表3.2-1 セメントペーストによるセメントの低アルカリ性化の検討に 用いた各材料	6
表3.2-2 使用した各HFSCセメントの配合	6
表3.2-3 液相分析を行った時点の累積浸出液量と固液比	8
表3.2-4 XRDの条件	8
表3.2-5 TG-DTAならびにDSCの試験条件	9
表3.3-1 浸出試験においてXRDによって検出されたセメント水和物	11
表3.3-2 熱分析及び化学分析による各試料中の水和生成物量	12
表3.3-3 各試料の化学成分組成	13
表3.3-4 各試料中のC-S-Hの含有量及び組成	13
表3.3-5 各試料中の各水和物の含有量	14
表4.2-1 モルタルによる検討に用いた各材料	17
表4.2-2 細骨材の粒度分布	17
表4.2-3 試験項目とセメントの配合の関係	18
表4.2-4 セメントの物理試験結果の一覧	21
表4.2-5 モルタルフローが約250mmとなるために必要な混和剤の 添加率の一覧	21
表4.2-6 空気量試験の結果	23
表4.3-1 モルタルの流動性試験結果	28
表4.3-2 HFSCモルタルの凝結時間並びに圧縮強度	28
表4.3-3 充てん性試験供試体から採取したコアの材令28日における 圧縮強度	29
表4.3-4 HFSCコンクリートのスランプフロー及びOロート試験結果	31
表4.3-5 L字型及びU字型構造物への打設試験結果	34
表4.3-6 U字型構造物から採取したコア表面の粗骨材面積率	35
表4.3-7 HFSCコンクリートの凝結特性及び圧縮強度	35
表4.3-8 U字型構造物から採取したコア試料の圧縮強度	35
表4.3-9 HFSCコンクリートの乾燥収縮試験結果	35
表4.4-1 LHHPCとHFSCとの特性の比較	37

1 緒論

高レベル放射性廃棄物(HLW)及びTRU廃棄物(TRU)の処分方法として、地下数100～1000mの安定した地層中に処分坑道を掘削し廃棄体を埋設する方法(地層処分)が検討されている。この方法においては、処分坑道の支保工を初めとした構造材料やTRUの一部の固化材並びに廃棄体の充てん材として、セメント系材料の使用が想定されている。

セメント系材料からの浸出液はpHが12.5以上の強いアルカリ性を示す¹⁾。そのため、HLWの場合、オーバーパックの腐食挙動が変化し、また、緩衝材として用いられるベントナイトや周辺岩盤が変質することが知られている²⁾。これらの現象のうち、ベントナイト及び岩石の変質については、接触する水のpHを11程度以下とすることでその変質を抑制可能であるとの結果が、浸漬試験から示唆されている³⁾。そこで、近年、普通ポルトランドセメント(OPC)と比較して浸出液のpHが低い(11以下)セメント(低アルカリ性セメント)の使用が考えられている。

著者らはこれまでに、ポゾラン材料(水和反応によってカルシウム分と反応し、C-S-H生成する材料)であるシリカフェーム(SF)をポルトランドセメントに多量に添加したセメントペーストによって浸出液のpHを低下させることが可能であることを報告した⁴⁾。また、モルタルを用いた評価によって、SFだけでなくフライアッシュ(FA)を多量に添加したセメントで、一般にセメントに要求されるワーカビリティ(流し込み等の作業に対する容易さ)を満足できることを報告した⁵⁾。また、カナダ原子力公社(AECL)も、低発熱高強度コンクリート(LHHP)に関して同様の報告を行っている⁶⁾。

セメント系材料の性質は、使用する原材料(セメント、細骨材、粗骨材及び混和剤等)によって異なる。そのため、セメント系材料の配合は、供給者または使用者が試験を行い、使用目的に応じて原材料の配合が決定される。たとえば、細骨材として用いる砂の性質や粒形、粗骨材の鉱物組成等は個々の施工ごとに異なる。そのため、その都度配合を調整しなければならない。従って、実験室等でのセメント系材料の配合が評価上適切であると判断されたとしても、それは、即処分場建設に於いて採用可能であることを意味するものではない。しかし、施工性、機械的強度の観点からは、標準的な原材料を用いた実用可能な配合(セメント、水、粗骨材、細骨材の単位量ならびに単位水量など)の目安を示し、実用の目安をたてておくことが必要である。そこで著者らは、上記既報⁵⁾において特性が良好であった、フライアッシュ高含有シリカフェームセメント(HFSC)を用いて、HFSCモルタルの充てん用途への適用性とHFSCコンクリートの構造材用途への適用性とに着目し、50×50×50cm程度の模擬構造物を用いた試験を行い、HFSCが地層処分に関する実用性を十分に有していることを報告した⁷⁾。

本報では、まず、セメント系材料を地層処分に用いた場合の問題点と低アルカリ性セメントとの関わりについて簡単に述べる。また、国内で検討されている低アルカリ性セメントについて、それらの低アルカリ性化の考え方について述べる。その後、上記既報における試験方法並びにその結果を、ポルトランドセメントにポゾラン材料を添加したセメントペーストを用いて浸出試験を行い、セメントの低アルカリ性化の可能性を検討した結果と、モルタル及びコンクリートを用いた模擬構造物への打設試験によって実用性を検討した結果とに再整理してまとめ、HFSCの地層処分への適用性について総合的に検討した結果について述べる。

2 本研究の背景とセメントの低アルカリ性化の考え方

2.1 地層処分に用いられるセメント系材料

HLW及びTRUの地層処分において、セメント系材料は、支保工や吹きつけコンクリートのほか、鋼製支保を用いた場合の裏込め・内巻コンクリートなど、処分場の空洞安定性を作業期間保つ目的で用いられる⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。また、TRU処分施設においては固化材料や埋戻し材、充てん材・構造躯体などとしても検討されている¹²⁾。

このようにセメント系材料の使用が広範囲に検討されるのは、流し込み成型が可能なため複雑な形状にも対応でき、現場での施工性に加えて機械的強度も高く、また価格も¥10/kg以下と安価なため、広く土木建築分野で用いられている¹³⁾ことに起因している。

一方、地層処分に用いられる材料には、施工性や機械的強度といった、一般に土木建築に用いられる材料に要求される特性のほか、止水性や放射性核種の移行の抑制効果などのバリア機能や、他の材料のバリア機能を阻害しない事などが求められる¹⁴⁾。

2.2 セメント系材料を用いた際の問題点

前節で述べたように、セメント系材料は機械的強度・施工性に優れており、また、安価な材料であることから、土木建築分野で広く用いられている。

地層処分にセメント系材料を用いた場合、セメント系材料は長期間にわたり地下水と接触する。このことに起因す変遷についてはいくつかのモデルが提案されている^{15),16),17)}。これらのモデルはいずれも、セメント系材料から溶出する化学種の違いに基づいて長期的な変遷を次の3期間に分けたものである。

- ①Region I : セメントに含まれるアルカリ金属が溶出する期間
- ②Region II : 未水和のCa(OH)₂が溶出する期間
- ③Region III : ケイ酸カルシウム水和物(C-S-Hとする)中のCa/Siモル比(Ca/Si比とする)が低下していく期間

Region1ではアルカリ金属イオンの溶出に伴い、セメント系材料から浸出する浸出液のpHは13以上、Region2では液性がCa(OH)₂の溶解によって支配され、浸出液のpHは12.5となることが知られている。またRegion3では、セメント系材料の主な硬化成分であるC-S-HのCa/Si比の低下により浸出液中のCa²⁺濃度が変化し、これに伴ってpHも変化することが実験的にも確認されている¹⁸⁾。

このように、地層処分にOPCをはじめとする従来のセメント系材料を用いた場合、地下水との接触に伴う成分の溶出等によりセメント系材料そのものが変質すると同時に、接触した地下水が高pH、高Caイオン濃度になると考えられている。そのため、他の人工バリア材料や周辺の岩盤がこの高pH、高Caイオン濃度の地下水との反応によって変質するなど、周囲に影響を及ぼすことが懸念されている。本報告ではこの高pH、高Caイオン濃度の地下水の処分場周辺への拡がりを高pHブルームと定義する。

たとえば、ベントナイト系緩衝材には、止水性ならびに放射性核種の移行の抑制効果が期待されている。しかし、ベントナイトは、高pH環境ではC-S-H化やその主要鉱物であるモンモリロナイトの溶出や、高Ca濃度の溶液との反応によるCa型化が確認されている²⁾。このため、放射性核種の吸着性の変化や、カルシウム型化¹⁹⁾による透水係数の上昇や膨潤率の低下によるシール性の低下²⁰⁾が懸念されている。また、処分場周辺においても高pHブルームと岩石とが反応し、

天然バリアとしての機能(止水性、核種の移行抑制効果)が変化することが予測されている²¹⁾。

また、HLWの地層処分においては、初期の1000年間程度はオーバーパックによってガラス固化体と地下水とを隔離する²¹⁾こととしている。しかし、オーバーパックの材質が炭素鋼やステンレス鋼で、周囲がpHの高い液相(pH>9.5)で満たされた場合、その腐食の形態が局部腐食(孔蝕)となる可能性があり、腐蝕速度を評価することが困難になると考えられる。そのため、HLWの地層処分に用いるセメント系材料には、できるだけ浸出液のpHの低いものが望まれている。

2.3 考えられる問題解決の方策

セメント系材料を用いる場合に懸念される高pHブルームの影響と、その結果予想される問題点ならびに考えられる解決策を表2.3-1に示す。このように高pHブルームはHLW及びTRUの処分において、人工バリア及び天然バリアとして重要な機能を期待している緩衝材、周囲の岩石ならびにオーバーパックの性能に影響を及ぼす可能性があるため、その対策が必要となっている。

高pHブルームの影響を最小限にとどめる方策としては、各材料を高pHブルームの影響を受けにくいものに変更するか、または、高pHブルームの発生そのものを抑制することが考えられる。しかし、各材料には、それぞれに核種の移行を抑制する機能を期待しているので、材料の変更によってその機能が変わることは好ましくない。従って、高pHブルームの影響によって生じる可能性のある諸問題については、高pHブルームの発生そのものを抑制することによって解決することが必要と考えられる。

2.2節で述べたとおり、高pHブルームはOPC等のセメント系材料との反応により高pH高Ca濃度となった地下水の広がりである。従って、高pHブルームの発生を抑制することはすなわち、セメント系材料からの浸出液のCa濃度およびpHを低下させることに他ならない。

普通ポルトランドセメントからの浸出液のpHは、Region1ではNaおよびKの溶出の影響から13以上、Region2ではCa(OH)₂と地下水との平衡によって12.5、Region3ではpHが徐々に低下し、やがては地下水のpHと等しくなるとされている^{22,23)}。従って、高pHブルームの影響を軽減させるためには、Region1及びRegion2に相当する期間の浸出液の組成、液性をコントロールする必要がある。

初期(Region1)の浸出液のpHを低下させるためには、セメント及び骨材に含まれる全アルカリ金属量を抑制することが考えられる。しかし、国内で市販されているポルトランドセメントのほとんどは、アルカリ骨材反応¹³⁾を抑制するため、すでにJIS R5210¹⁹⁹⁷⁾で定められた低アルカリ形²⁴⁾を満足するものとなっており、より一層の低減は困難と考えられる。従って、その他の方法によって浸出液のpHを低下させる必要がある。

以後の各項では国内で検討されている2つのタイプの低アルカリ性セメントの低アルカリ性化の考え方について述べる。(1)項ではポルトランドセメントに対してポゾラン材料を大量に添加することで、硬化時にCaを消費させ、Ca(OH)₂を含まずC-S-HのCa/Siをも低くして、浸出液のpHを下げたセメントについて述べる。また(2)項では、セメントそのものの原料組成から、浸出液がOPCと比較して低アルカリ性を示すよう調整したセメントについて述べる。

表 2. 3-1 セメント系材料を用いた際に懸念される高pHブルームの影響と対策例

材 料	懸念される高pHブルームの影響	生じる可能性のある問題	考えられる解決策
緩衝材 (ベントナイト)	<ul style="list-style-type: none"> ・Ca型化 ・C-S-H化 ・ゼオライト化 	<ul style="list-style-type: none"> ・止水性の低下 ・核種の分配係数の変化 ・自己シール性の低下 	<ul style="list-style-type: none"> ・ベントナイト以外の緩衝材を用いる ・浸出液のCa濃度の低いセメントを使う ・浸出液のpHの低いセメントを用いる
岩 石 (天然バリア)	<ul style="list-style-type: none"> ・岩石の溶出 ・2次鉱物の析出 	<ul style="list-style-type: none"> ・止水性の低下 ・核種の分配係数の変化 	<ul style="list-style-type: none"> ・浸出液が、対象とする岩石の平衡水と近い液性となる材料を用いる。
オーバーパック	<ul style="list-style-type: none"> ・局部腐食の発生 	<ul style="list-style-type: none"> ・腐蝕速度の増大 	<ul style="list-style-type: none"> ・オーバーパックの材質の変更 ・浸出液のpHの低いセメントを用いる

(1) ポゾラン材料を用いる方法

硬化したセメントに含まれるCa(OH)₂は、水和硬化反応時に消費しきれなかったCa分に由来するものと考えられている²²⁾。ポゾラン材料に含まれるSiO₂分やAl₂O₃分は、Ca分とのポゾラン反応によってC-S-Hやカルシウムアルミ酸水和物(C-A-H)を生成する¹³⁾。C-S-HやC-A-Hの溶解度はCa(OH)₂と比較して低いため、浸出液のCaイオン濃度も低く抑えることができる。また、C-S-Hからの浸出液のpHはそのC-S-H中のCa/Si比によって変化し、Ca/Siが低くなるとともに浸出液のpHも低くなることが実験的に確認されている¹⁸⁾。また、ポゾラン材料の添加により、セメントに由来するアルカリ金属イオンの総量も低く抑えられる。従って、ポゾラン材料であるSF等のSi源を大量に添加し、過剰のCaをC-S-H相にとりこませ、さらに低Ca/Si比化することによって、浸出液のpHの低いセメントを製造することが可能であると考えられた⁹⁾。

著者らはこの考えに基づいていくつかの配合について確認試験を行った。その結果、SFの混合によって、3章で述べるように、浸出液のpHが10.5～11.2の間で推移するセメントを製造可能であることを明らかにした⁹⁾。

このように混和材*を用いて浸出液のpHを低下させようとする場合、ポゾラン反応を促進させ、Caを確実に消費させるために、ポゾラン材料には微粉末状のものを用いることが有効であると考えられる。しかし微粉末の添加はセメント・コンクリートの施工時の流動性を低下させるため、比較的粒度の大きいフライアッシュ(FA)や粒度・粒径を調整した粉砕シリカ(silica flour,以下SFとする)を添加する場合がある⁶⁷⁾。

ポゾラン材料を添加してpHを低下させたセメントの例として、HFSCのほかにカナダ原子力公社(AECL)で開発したLHHPC(Low Heat High Performance Cement)⁷⁾があげられる。LHHPCに関する検討結果から、ポゾラン材料を混和材として大量に添加した場合、OPC等と比較して水和硬化時の発熱及び寸法変化を抑制できる⁷⁾効果も得られることが報告されている。

一方、この方法では混和材を大量に含むため、原料となったポルトランドセメントの物理的性質(機械的強度や施工性など)と比較して、特に流動性の不足による材料の不均一や、施工時不良などに起因する物性の低下が懸念される。そのため、モルタルおよびコンクリートとしての施工性、機械的強度について十分に検討しておく必要がある。

*:セメントに対して物性改善や増量の目的で加えられる固形物を混和材という

(2) クリンカー成分を調整する方法

クリンカーとは、粘土、石灰石、鉄滓などのセメント原料を転炉で焼成して得た球状のものである。ポルトランドセメントは、凝結時間を調節する目的でクリンカーにセッコウを加え、微粉砕したものである。クリンカー成分や添加するセッコウの量を変化させると、セメントの硬化時の水和物及びその組成も変化する。従って、セメントの性質はクリンカーの成分を制御することによって調節することが可能である。

硬化したセメントから地下水へと溶出する成分としては、これまでに述べてきたアルカリ金属、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-Hの他に、モノサルフェート(AFm)やトリサルフェート(AFT)、ハイドロガーネット(C_3AH_6)などが考えられる。これらの相から溶出する成分も、セメントからの浸出液の液性に影響を及ぼすと考えられる。たとえば、アルミナセメントを初めとした高アルミニウム型のセメントでは浸出液のpHもOPCと比較して低い。これらのことから、とくに Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 等を多く含むセメントでは浸出液のpHを下げられる可能性がある。

このような考え方に基づいてOPCと比較して浸出液のpHを低下させたセメントとしてアーウイン-ビーライト-フェライト系クリンカーにセッコウを添加したもの²⁵⁾²⁶⁾が検討されている。

このセメントはクリンカーの組成とセッコウの添加量とを変えることで、硬化体中の鉱物の種類及び組成を制御して、浸出液の液性、硬化時及び硬化体の特性を変化させるものである。その浸出液のpHは低いもので10.3²⁷⁾であり、前節で述べたポゾラン材料を用いた低アルカリ性セメントと比較してより低い値を示すものも得ることが可能である。

このタイプのセメントでは、硬化体中の鉱物の種類がOPCとは異なるため、地下水との反応などの長期にわたる変遷をモデル化する手法の検討が必要である。

3 ポゾラン材料を混合したセメントペーストによるセメントの低アルカリ性化の検討

3.1 目的

2章で述べたとおり、HFSCでは浸出液のpHを概ね11以下に抑制することが可能である。

ここでは、ポゾラン材料としてSF、FAおよび高炉スラグ(BFS)を添加したHFSCについて、液交換式の浸出試験によって変遷過程における浸出液の組成変化を調べ、OPC、中庸熱ポルトランドセメント(MPC)のそれと比較した。その結果からポゾラン材料の添加による低アルカリ性化の効果について検討した。

3.2 試験方法

(1) 材料及びセメントの配合

本検討に用いたセメント、ポゾラン材料およびそれらの化学組成、比表面積の一覧を表3.2-1に示す。MPCは、TRUの処分における重要各種であるヨウ素の吸着性能がOPCと比較して優れている²⁰⁾ため、また、早強ポルトランドセメント(HPC)は早期の強度発現を期待して水準に加えた。

本検討で使用したセメントの配合を表3.2-2に示す。

表3.2-1 セメントペーストによるセメントの低アルカリ性化の検討に用いた各材料

材料 (メーカー、産地)	化学組成 (wt%)								比重	比表面積 (cm ² /g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃		
OPC (太平洋セメント社製)	21.4	5.2	3.2	64.8	0.9	0.3	0.3	2.1	3.17	3410
MPC (〃)	23.2	3.8	4.1	63.6	1.3	0.1	0.5	1.9	3.22	3380
HPC (〃)	19.9	4.6	2.5	65.4	1.8	0.3	0.3	3.2	3.14	4250
シリカフェーム(SF) (エルケム社製)	98.3	0.2	0.1	0.3	0.1	0.1	0.2	-	2.21	213450
フライアッシュ(FA) (関西電力高砂発電所産)	51.1	26.6	4.8	6.3	1.6	2.9	1.6	1.0	2.26	2430
高炉スラグ(BFS) (新日鐵化学社エスメント)	31.4	14.6	0.3	42.7	6.1	0.2	0.3	2.0*	2.88	4120

*:高炉スラグに含まれる硫化物をSO₃換算した場合の値は4.4wt%である。

表3.2-2 使用した各HFSCセメントの配合

水準	セメント の種類	配合量 (wt%)			
		セメント	シリカフェーム	フライアッシュ	高炉スラグ
OPC	OPC	100			
OS4	OPC	60	40		
OS7	OPC	30	70		
HSF	HPC	30	20	50	
OSF	OPC	40	20	40	
MPC	MPC	100			
OB3	OPC	70			30
OF9	OPC	10		90	

*:水準の記号の一文字目は用いたセメントの種類(OPC、HPC、MPC)を示す。二文字目のSはSFの添加を、FはFAの添加を、BはBFSの添加を示す。3文字目の数字は混和材の添加量を示し、OSF及びHSFのFはFAの添加を示す。

(2) セメントペーストの作製

表3.2-2に基づいて配合したセメントに、セメントに対して150wt%の蒸留水を加え、ボールミルを用いて28日間混練しセメントペースト(以下ペーストという)を得た。蒸留水を150wt%としたのは、ペースト中に未水和物を残さないためである。材料の分離を防ぐために、混練時の室温を20℃、ボールミルの回転速度は50rpmとした。

FAを含む試料では、後述する粉末X線回折(XRD)の結果、ポゾラン反応が終結していないと考えられた。そのため、ボールミルごと60℃の高温槽中で養生した。

60℃での養生期間中は、7日おきにpHを測定し、pHの変化が概ね終結した時点で水和反応が終結したものと判断した。

(3) 浸出試験

(a) 予備試験

液交換の間隔を予備試験で決定した。

OSFのペーストと蒸留水とを液相と固相との比(液固比)が2(g/g)となるように図3.2-1の容器に投入し、30分おきに液相のpHを測定した。

(b) 概要

浸出試験に用いた装置の模式図を図3.2-1に示す。容器にペースト50gと蒸留水100gとを投入して攪拌した。固液が平衡となった後に液相をできるだけ採取し、新たに蒸留水を投入

した。また、液相を採取するごとに、その液相のpHを測定した。液交換の間隔は、(a)の予備試験の結果(図3.2-2)から8時間以上とした。また、液相採取後に投入する蒸留水量は、それまでに交換した液相の量(累積浸出液量)ごとに、液固比が表3.2-3の値になるように調整した。これは、固相の変遷に伴って、浸出する固相の溶解度が低くなることが考えられたためである。また、採取した液相の成分分析は液相の組成変化が液交換ごとにその割合が低くなることを考慮し、累積浸出液量が 10^X g(Xは6以上の整数)を超えるごとに行った。固

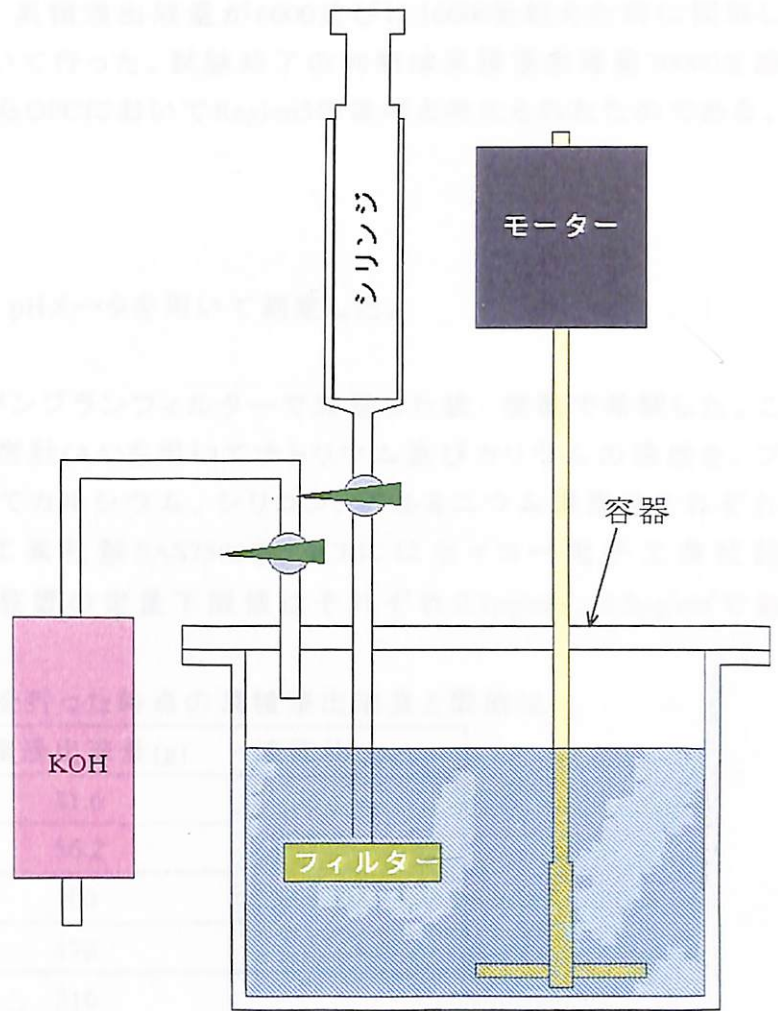


図3.2-1 浸出試験装置の模式図

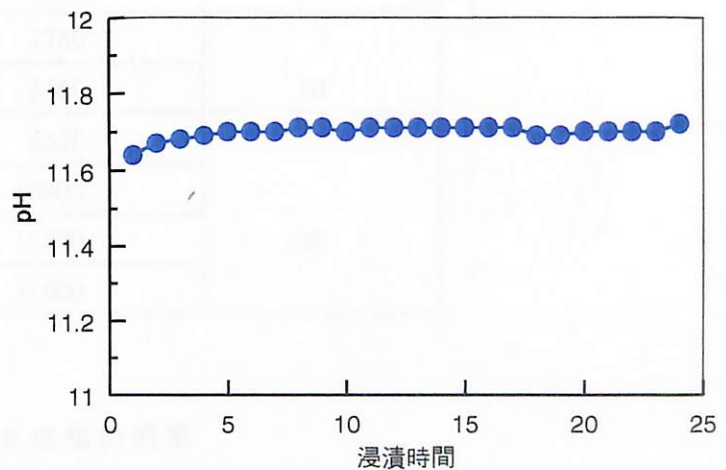


図3.2-2 OSFの浸漬時間とpHとの関係

相の分析は、試験開始前のペースト、累積浸出液量が6000並びに16000を超えた時に採取した固相、及び試験終了時の固相について行った。試験終了の判断は累積浸出液量30000を超えた時点とした。これは、pHの変化からOPCにおいてRegion3の後半と考えられたためである。

(c) 液相の分析

ア pHの測定

pHはメトラ・トレド社製 DELTA345 pHメータを用いて測定した。

イ 成分分析

採取した液相を目開き0.45 μ mのメンブランフィルターで濾過した後、塩酸で希釈した。この溶液について、原子吸光分光光度計(AA)を用いてナトリウム及びカリウムの濃度を、プラズマ発光分光光度計(ICP)を用いてカルシウム、シリコン、アルミニウム濃度をそれぞれ測定した。AAにはセイコー電子工業社製 SAS7500を、ICPにはセイコー電子工業社製 SPS4000をそれぞれ用いた。また、装置の定量下限値はそれぞれ0.1 μ g/cm³、0.5 μ g/cm³である。

表3. 2-3 液相分析を行った時点の累積浸出液量と固液比

分析回数	累積浸出液量(g)	液固比(g/g)
1	31.6	2
2	56.2	
3	100	
4	178	
5	316	4
6	562	
7	1000	
8	1780	10
9	3160	
10	5620	
11	10000	20
12	17800	
13	31600	

(d) 固相の分析

ア 粉末X線回折法(XRD)による水和生成物の同定

採取した各固相について、理学電気社製RINT1200X線回折計を用いてX線回折パターンの測定を行った。そのときの条件を表3. 2-4に示す。

表3. 2-4 XRDの条件

ターゲット	Cu (線源: CuK α 線)
電圧・電流	40kV・40mA
スリット	DS 1°, RS 0.3mm, SS 1°
走査速度	2°/min

イ 熱天秤—示差熱分析(TG-DTA)および示差走査熱量分析(DSC)による各水和物の定量加熱による質量変化並びにそのときの吸発熱量から、各水和物の含有量を求めた。使用した装置はTG-DTAが理学電気社製TAS200,DSCがセイコー電子工業社製SSC/580である。試験条件を表3. 2-5に示す。

表3. 2-5 TG-DTAならびにDSCの試験条件

	TG-DT A	DSC
昇温速度(°C/min)	15	5
測定範囲	30~1000°C	30~390°C
試料量	20~50mg	5~20mg

ウ 化学分析

シリカゲル量およびAFt量は、鈴木らの方法²⁹⁾に従って定量した。

SiO₂,CaO,Al₂O₃,Fe₂O₃,MgO,Na₂O,K₂O,SO₃の定量は、JIS R 5202 及び JCAS法に従って行った。

3. 3 試験結果

(1) 液相の分析結果

図3. 3-1に各セメントの浸出試験における累積浸出液量と浸出液のpHとの関係を示す。ポルトランドセメントであるOPCとMPCならびに高炉スラグ(BFS)を混合した混合セメントであるOB3(これらのセメントをA群とする)では、初期の浸出液のpHは12.5を超えていた。

図3. 3-2, 図3. 3-3に累積浸出液量とNa,K濃度との関係をそれぞれ示す。図3. 3-1とこれらの図とを見比べると、A群では浸出液のNa及びK濃度が低下した後もpHが12.5以上を保っていることが分かった。これに対して、図3. 3-4に示すように、Caイオン濃度はpHが12.5以上を保っている期間(累積浸出液量5000gに相当)までは上昇しており、pHが低下し始めた以降ではCa濃度も低下していた。

一方、OPCまたはHPCにSF,FAを添加した混合セメント(OS4,OS7,HSF,OSFおよびOF9、これらのセメントをB群とする)では浸出液のpHは12以下で推移した。また、B群では、浸出液のCa濃度がA群のそれと比較して低かった。

また、図3. 3-5示すように、B群ではA群と比較して、浸出液のSi濃度が高かった。

Alを多く含むFAを大量に添加したOF9と、BFSを添加したOB3とでは、図3. 3-6に示すように、Al濃度に特徴的な推移が見られた。

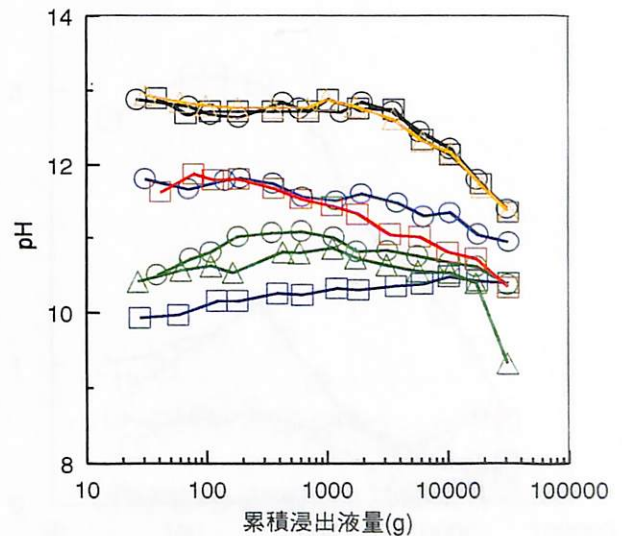
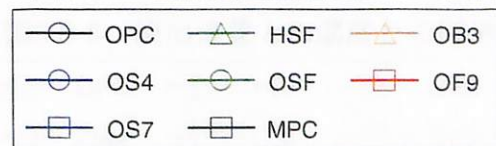


図3.3-1 累積浸出液量とpHとの関係



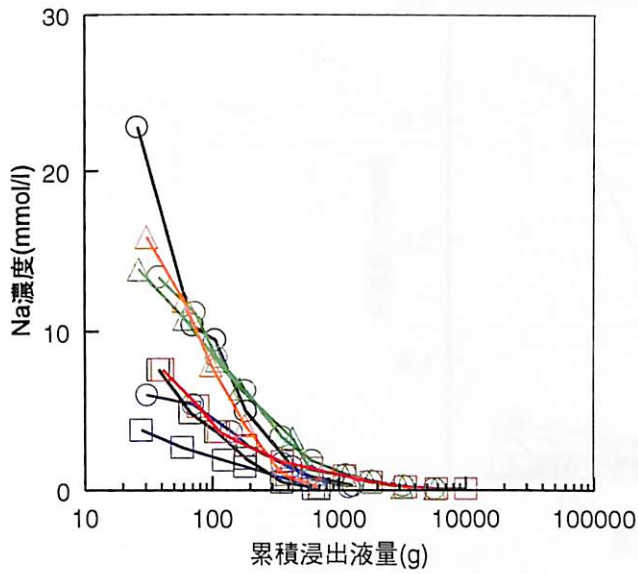


図3.3-2 浸出液量とNa濃度との関係

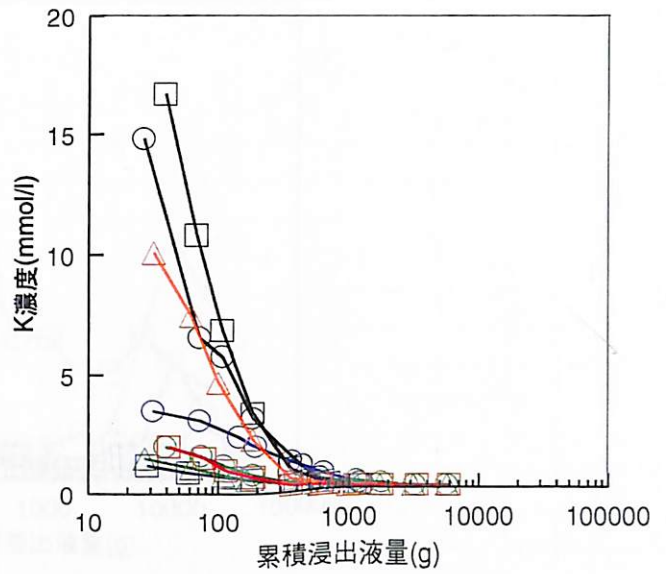
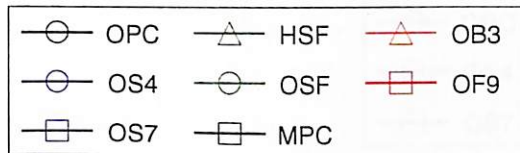


図3.3-3 浸出液量とK濃度との関係

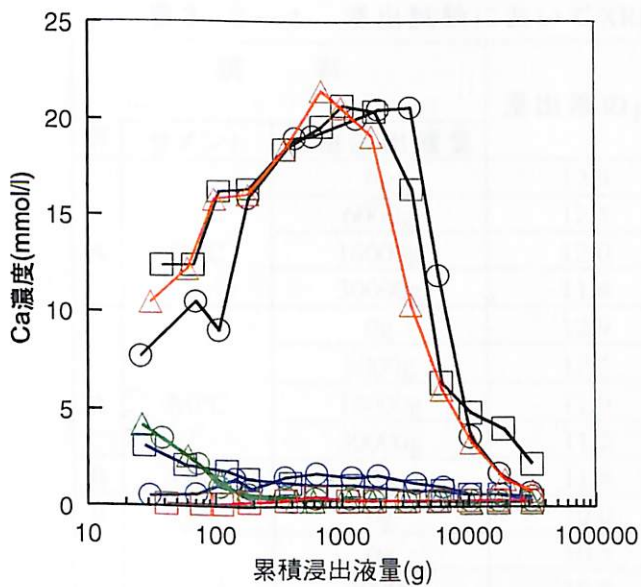
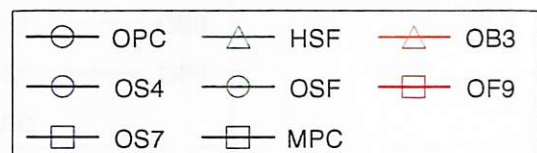


図3.3-4 浸出液量とCa濃度との関係

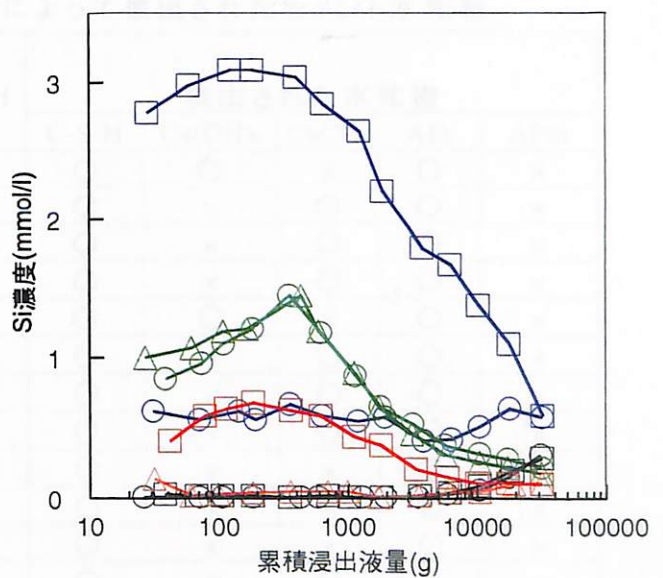
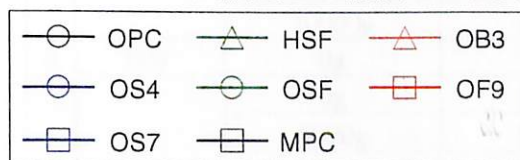
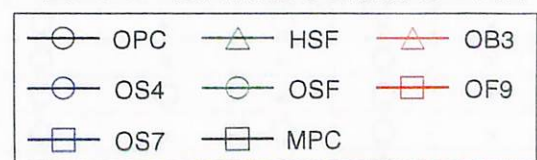


図3.3-5 浸出液量とSi濃度との関係



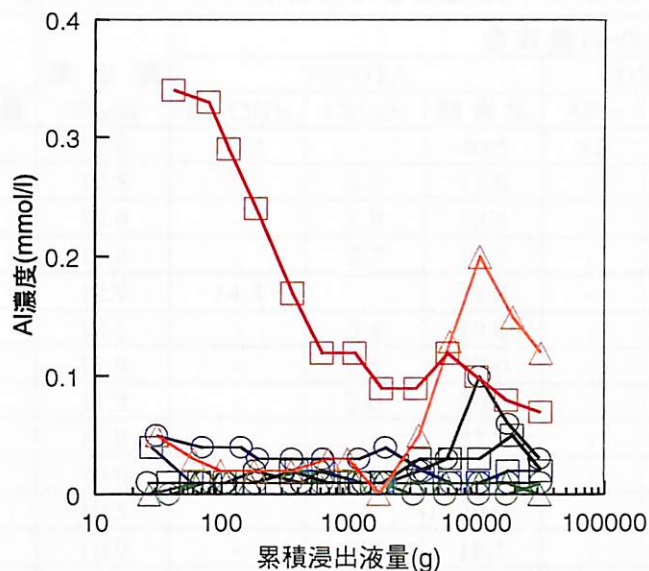


図3.3-6 浸出液量とAl濃度との関係

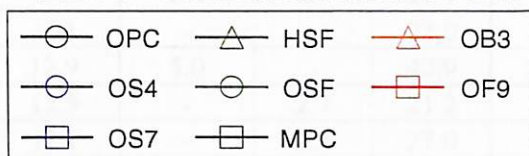


表 3. 3 - 1 浸出試験においてXRDによって検出されたセメント水和物

試 料			浸出液の pH	検出された水和物				
群	セメント	累積浸出液量		C-S-H	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	AFt	AFm
A	OPC	0g	12.9	○	○	×	○	×
		6000g	12.5	○	×	○	○	×
		16000g	12.0	○	×	○	○	×
		30000g	11.4	○	×	○	○	×
A	MPC	0g	12.9	○	○	×	○	×
		6000g	12.5	○	×	○	○	×
		16000g	11.9	○	×	○	○	×
		30000g	11.2	○	×	○	○	×
B	OS4	0g	11.8	○	×	×	○	×
B	OS7	0g	10.0	○	×	×	○	×
B	OSF	0g	10.5	○	×	×	○	×
		6000g	10.9	○	×	○	×	×
		16000g	10.6	○	×	○	×	×
		30000g	10.4	○	×	○	×	×
B	HSF	0g	10.4	○	×	×	○	×
A	OB3	0g	12.9	○	○	×	○	×
		6000g	12.5	○	×	○	○	×
		16000g	12.1	○	×	○	○	×
		30000g	11.3	○	×	○	○	×
B	OF9	0g	11.6	×	×	×	○	×

○:XRDで回折ピークが明瞭に確認できたもの ×:回折ピークが不明瞭

AFt:Ettringiteに代表される trisulfate 相 AFm:monosulfate 相

C-S-H:珪酸カルシウム水和物

表3.3-2 熱分析及び化学分析による各試料中の水和生成物量

群	セメント	試料 累積浸出液量	浸出液 のpH	含有量(wt%)						
				TG-DTA			DSC		化学分析	
				Ca(OH) ₂	CaCO ₃	結合水	AFm	AH	AFt	SH
A	OPC	0g	12.9	17.2	-	40.5	3.2	-	0.7	0.3
		6000g	12.5	-	2.9	11.6	-	-	1.8	0.6
		16000g	12.0	-	1.9	12.1	-	-	0.4	1.6
		30000g	11.4	-	2.7	17.7	-	-	0.2	3.8
A	MPC	0g	12.9	14.3	-	38.8	-	-	0.2	0.6
		6000g	12.5	-	3.4	19.8	-	-	0.4	1.2
		16000g	11.9	-	2.5	27.0	-	-	0.3	2.4
		30000g	11.2	-	2.0	20.4	-	-	0.2	8.6
B	OS4	0g	11.8	-	-	27.2	-	-	0.1	
B	OS7	0g	10.0	-	-	23.0	-	-	0.1	
B	OSF	0g	10.5	-	-	29.0	-	-	0.1	
		6000g	10.9	-	0.8	16.1	-	-	-	
		16000g	10.6	-	0.8	11.0	-	-	-	
		30000g	10.4	-	0.9	26.1	-	-	-	
B	HSF	0g	10.4	-	-	23.0	-	-	0.3	
A	OB3	0g	12.9	5.0	-	42.9	1.5	-	2.5	0.3
		6000g	12.5	-	2.7	21.2	-	-	2.5	0.5
		16000g	12.1	-	2.7	27.0	-	-	3.3	1.5
		30000g	11.3	-	2.2	20.7	-	-	0.2	2.8
B	OF9	0g	11.6	-	-	18.7	-	-	0.5	

AFt:Ettringiteに代表される trisulfate相 AFm:monosulfate相

C-S-H:珪酸カルシウム水和物

AH:アルミナゲル SH:シリカゲル

空欄は、未反応のシリカフェーム、フライアッシュも検出されるため定量不能なもの

-は検出下限値以下であったことを示す

(2) 固相の分析結果

(a) XRDの結果

各試料のXRDの結果を表3.3-1に示す。未水和物は検出されなかった。OF9を除くすべての試料でC-S-Hが認められた。また、OSFの試験開始後の試料を除いては、すべての試料でAFtが見られた。また、SF、FAを添加したB群のセメントではCa(OH)₂の生成が見られなかった。一方、A群のセメントでは、Ca(OH)₂の生成が見られた。

(b) 試料中の水和生成物の定量結果

熱分析及び化学分析によって分析した各試料中の水和生成物量を表3.3-2に、化学分析の結果得られた各試料の化学組成を表3.3-3に示す。また、これらの結果から求めた各試料中のC-S-H量及びその化学組成を表3.3-4に、各試料中の各水和物の含有量を表3.3-5にそれぞれ示す。

図3.3-7にA群のセメントの代表的な例としてOPCのDSC曲線を示す。XRDの結果と同様、A群のセメントではCa(OH)₂の脱水反応による吸熱が見られた。これに対して、B群のセメントではこの吸熱は見られなかった。また、DSCにおける175°C前後のAFmに起因する吸熱はOPCおよびOB3の試験前の試料でのみ観察された。

表 3. 3-3 各試料の化学成分組成

試 料			含有量 (wt%)									
群	セメント	累積浸出液量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	insol.	ig.loss
A	OPC	0g	11.7	3.0	1.7	36.7	0.9	0.2	0.3	1.2	0.2	44.2
		6000g	21.7	5.9	3.1	38.2	0.9	-	-	2.0	0.4	25.2
		16000g	26.1	6.9	3.8	34.3	1.2	-	-	1.9	0.1	24.2
		30000g	27.1	6.9	4.4	34.0	1.5	-	-	1.9	0.2	23.9
A	MPC	0g	12.8	2.3	2.4	34.9	1.6	0.1	0.2	1.1	0.1	44.4
		6000g	22.3	4.2	3.9	37.7	1.3	-	-	1.7	0.1	24.7
		16000g	23.8	4.7	4.1	31.8	1.3	-	-	1.5	0.1	29.8
		30000g	26.5	5.5	5.8	32.4	2.4	-	-	1.3	0.1	23.5
B	OS4	0g	37.5	2.6	1.0	27.2	1.3	0.2	0.3	0.9	4.4	29.0
B	OS7	0g	56.7	1.1	0.8	14.4	0.7	0.1	0.2	0.5	34.4	25.5
B	OSF	0g	32.2	9.3	2.3	19.0	0.6	0.8	0.5	0.7	9.3	33.6
		6000g	36.9	10.5	2.6	22.4	0.8	0.4	0.4	0.5	12.9	23.7
		16000g	39.6	11.4	3.0	23.5	0.8	0.4	0.4	0.5	14.0	18.3
		30000g	24.8	10.4	2.7	19.0	0.9	0.4	0.3	0.1	11.4	30.5
B	HSF	0g	36.3	11.2	2.5	16.4	1.0	1.0	0.6	0.9	15.8	28.6
A	OB3	0g	13.1	4.2	1.1	31.0	2.0	0.1	0.2	1.4	0.1	46.9
		6000g	21.7	7.0	2.1	36.2	2.6	-	-	2.1	0.1	25.4
		16000g	22.8	6.7	2.0	31.5	2.8	-	-	1.7	0.2	30.3
		30000g	29.5	9.4	2.5	30.3	3.7	-	-	1.0	0.2	23.8
B	OF9	0g	37.6	19.8	3.9	10.4	1.1	2.0	1.1	0.9	35.6	21.9

-は定量下限値以下であったことを示す

in.solは、不溶残分を示す ig.lossは、加熱減量を示す。

表 3. 3-4 各試料中のC-S-Hの含有量及び組成

試 料			含有率 (mol%)				C-S-H 含有量 (wt%)	組成 (mol比)		
群	セメント	累積浸出液量	CaO	SiO ₂ *	Al ₂ O ₃	結合水		CaO SiO ₂	H ₂ O CaO	Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ + SiO ₂
A	OPC	0g	23.2	11.7	2.7	40.3	78.0	2.13	5.41	0.12
		6000g	36.3	21.7	5.7	11.5	75.3	1.79	0.99	0.13
		16000g	33.2	26.1	6.9	12.1	78.2	1.36	1.13	0.13
		30000g	32.5	27.1	6.9	17.7	84.1	1.28	1.70	0.13
A	MPC	0g	24.1	12.8	2.3	38.8	78.0	2.02	5.01	0.10
		6000g	35.7	22.3	4.2	19.8	82.0	1.72	1.72	0.10
		16000g	30.4	23.8	4.7	27.0	85.8	1.37	2.77	0.10
		30000g	31.2	26.5	5.5	20.4	83.6	1.26	2.03	0.11
B	OS4	0g	27.2	33.1	2.6	27.2	90.1	0.88	3.11	0.04
B	OS7	0g	14.4	22.3	1.1	24.4	62.2	0.69	5.38	0.03
A	OSF	0g	19.0	27.4	6.8	29.0	82.3	0.74	4.75	0.13
		6000g	22.0	30.3	7.1	16.1	75.4	0.78	2.28	0.12
		16000g	23.1	32.4	7.7	11.0	74.2	0.76	1.49	0.12
		30000g	18.5	29.0	7.4	26.1	80.9	0.68	4.39	0.13
A	HSF	0g	16.4	28.2	7.0	23.0	74.5	0.62	4.37	0.13
B	OB3	0g	26.7	13.1	3.9	42.7	86.4	2.18	4.98	0.15
		6000g	34.3	21.7	6.8	21.1	83.9	1.70	1.91	0.16
		16000g	29.5	22.8	6.4	26.9	85.6	1.39	2.83	0.14
		30000g	29.0	29.5	9.4	20.7	88.6	1.06	2.22	0.16
A	OF9	0g	10.3	19.4	10.3	18.7	55.7	0.57	5.63	0.24

*C-S-H中のSiO₂にシリカゲルを含む。シリカフェームは便宜上すべて水和したものとし、SFを添加した試料では表3. 3-3のin.solを、FAを添加した試料のSiO₂, Al₂O₃は、in.solからFA等量(SiO₂25.11%, Al₂O₃32.6%)を差し引いた。

表3.3-5 各試料中の各水和物の含有量

群	セメント	試料 累積浸出液量	含有量 (g/50g(試料+付着水))						試料量 (g)	付着水 (g)
			Ca(OH) ₂	CaCO ₃	C-S-H + シリカゲル	AFt	AFm	in.sol		
A	OPC	0g	6.5	-	29.5	0.3	1.2	0.1	37.8	12.2
		6000g	-	0.6	14.4	0.4	-	0.1	19.1	30.9
		16000g	-	0.3	12.3	0.1	-	0.1	15.8	34.2
		30000g	-	0.3	11.1	0.1	-	0.1	13.2	36.8
A	MPC	0g	5.3	-	29.1	0.1	-	0.1	37.3	12.7
		6000g	-	0.7	17.5	0.1	-	0.1	21.3	28.7
		16000g	-	0.4	15.9	0.1	-	0.1	18.5	31.5
		30000g	-	0.3	11.1	0.1	-	0.1	13.2	36.8
B	OS4	0g	-	-	35.7	0.1	-	1.7	39.6	10.4
B	OS7	0g	-	-	22.8	0.1	-	12.6	37.7	13.3
B	OSF	0g	-	-	32.3	0.1	-	3.6	39.2	10.8
		6000g	-	0.3	24.8	-	-	4.2	32.9	17.1
		16000g	-	0.2	22.0	-	-	4.2	29.5	20.5
		30000g	-	0.2	25.7	-	-	3.6	31.2	18.8
B	HSF	0g	-	-	28.1	0.1	-	6.0	37.7	12.3
A	OB3	0g	2.0	-	33.9	1.0	1.5	0.1	39.2	10.8
		6000g	-	0.6	19.4	0.5	-	0.1	23.1	26.9
		16000g	-	0.5	18.8	0.7	-	0.1	21.8	28.2
		30000g	-	0.4	13.5	-	-	0.1	15.3	34.7
B	OF9	0g	-	-	23.0	0.2	-	13.9	39.2	10.8

-は定量下限値以下であったことを示す

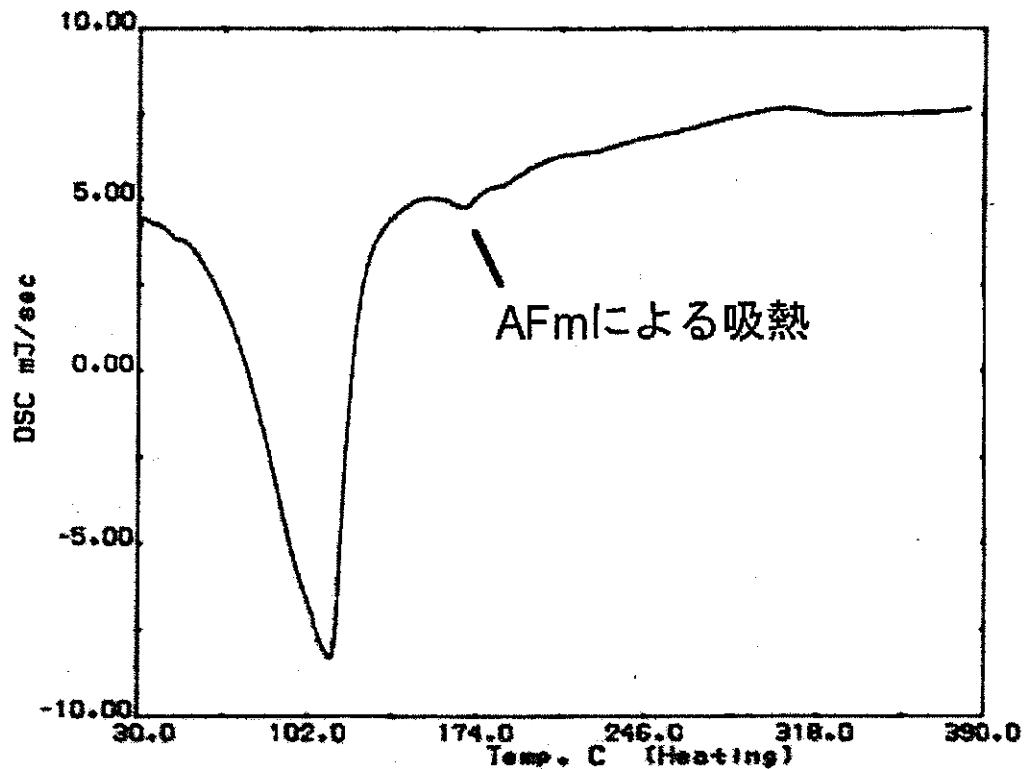


図3.3-7 OPCの試験前のDSC測定結果

A群のセメントでは、累積浸出液量の増加に伴って試料中のC-S-HのCa/Siモル比(Ca/Si)が低下した(表3.3-4参照)。これに対してB群のOSFでは試験後の試料のみでCa/Siの低下が見られた。

3.4 考察

(1)液相の分析結果で述べたように、SFならびにFAを添加したB群のセメントでは、浸出液のpHを低くすることができた。その値は、A群の試験前の浸出液のpHが12.5以上であったのに対して、B群のそれは12以下であった。図3.4-1に、本研究で作製したセメントペーストのCa/Siと平衡水のpHとの関係を示す。図中の実線は、Greenbergらの実測値¹⁸⁾をもとにAtkinsonらが求めたC-S-H中のみのCa/Siモル比とpHとの関係を示している。図から分かるように、本試験の結果得られたセメントペーストのCa/Si比とpHとの関係は、OF9を除いてGreenbergらの結果とよく一致していた。図3.4-1の横軸は、C-S-HのCa/Siモル比ではなく、セメントペーストに含まれる全Caと全SiO₂とのモル比を表しものである。それにもかかわらず、両者はほぼ一致した。このことは、セメントの水和硬化過程で添加したポゾラン材料中のSiO₂がCaを取り込んでC-S-H化し、未反応のSiO₂分やCa分を殆ど含まないことを示している。OF9の試験結果がGreenbergらの結果と一致しなかったのは、FAのポゾラン反応が遅く、Caが十分に反応していなかったためと考えられる。また、図3.3-4のように、A群の浸出液のCa濃度はB群のそれより高かった。また、図3.4-2から分かるように、浸出液のSi濃度の高い試料ほどpHが低かった。前出のC-S-HのCa/Siモル比とpHとの関係を見ると、Ca/Siの低いC-S-Hほど平衡Si濃度が高く¹⁸⁾、また、pHは低く、本結果と一致していた。これらを考えあわせると、SFおよびFA、特にSFの添加によって、Caを低Ca/Si比のC-S-Hに取り込ませる効果を有していることが分かった。

これらの結果から、SiO₂分を多く含むポゾラン材料を添加することで、過剰のCa分をC-S-Hに取り込ませることが可能であり、セメントの低アルカリ性が可能であることが示された。

また、浸出液のpHをCa/Siで整理でき、従来の研究例とも一致した。このことは、セメント系材料の変質において、RegionI,II,IIIの溶解度ならびに浸出液の液性をそれぞれ、アルカリ金属、Ca(OH)₂、C-S-HのCa/Si比が支配するという、OPCの浸出過程のモデル化手法¹¹⁾¹⁵⁾¹⁶⁾をHFSCの浸出過程のモデル化に応用できることを示している。すなわち、ポゾラン材料を添加した低アルカリ性セメントについては、OPCにおいて、アルカリ金属並びにCa(OH)₂がすべて浸出した後、C-S-Hが浸出液の性質を支配しているRegionIIIと同様に、C-S-HのCa/Si比による浸出液のpH、Caイオン濃度の変化がパラメーターとする取り扱いが可能であると考えられた。

FAを大量に添加したOF9では、浸出液のpHが11.6(図3.3-1参照)と、Ca/Siから推定される値と比較して高かった。またこの試料では、浸出液のAl濃度も高かった(図3.3-6参

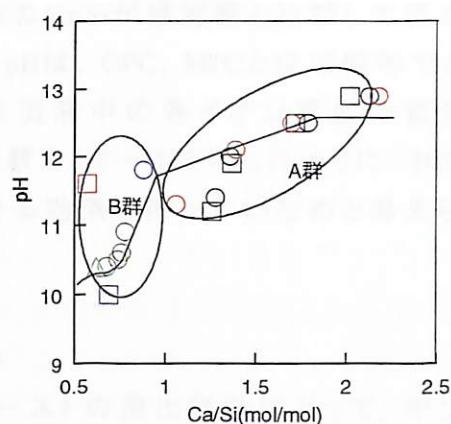


図3.4-1 試料のCa/Siと浸出液のpHとの関係

○	OPC	□	OS7	○	OB3
□	MPC	○	OSF	□	OF9
○	OS4	△	HSF		

実線はGreenbergらの結果を基にしたAtkinsonらのモデルによる計算結果²⁴⁾を示す

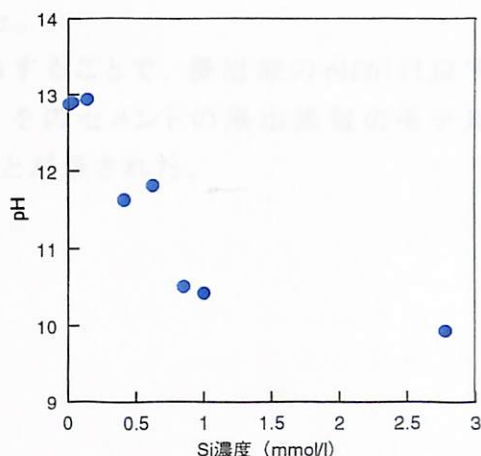


図3.4-2 浸出液のSi濃度とpHとの関係

照)。従って、未反応のFAが残っており、そのためにC-S-HのCa/Siが推定値と比較して低かったものと考えられる。また、BFSを添加したOB3の浸出液のpHは、OPC、MPCとほぼ同等であり（図3.3-1参照）、浸出過程における挙動（各浸出液中の各イオン濃度の変遷、図3.3-2～図3.3-5参照）も同等であった。これは、表3.2-1に示したように、BFSには多くのCa分が含まれており、結果としてCa/Siを低下させる効果を持たないためと考えられる。

3.5 ポゾラン材料の添加による低アルカリ性化のまとめ

種々のポゾラン材料（SF、FA、BFS）を添加したHFSCペーストの浸出試験によって、ポゾラン材料の添加によるセメントの低アルカリ性化について検討し、以下の結果を得た。

ア SF、FAを添加したHFSCでは初期の浸出液のpHを12以下に低下させることができ、特にOSF、HSF、OS7では11以下に抑制することが出来た。

イ BFSを添加したHFSC（OB3）は、OPC、MPCと同様の浸出挙動を示し、浸出液のpHを低下させることは出来なかった。

ウ 各試料の浸出液のpHは、Ca/Siとの関係で整理できた。

これらの結果から、Si質を大量に含むポゾラン材料を添加することで、浸出液のpHが11以下のセメントを得ることが可能であることが分かった。また、そのセメントの浸出過程のモデル化にあたっては、既存の手法を応用できる可能性があることが示された。

4 HFSCモルタル及びHFSCコンクリートによる実用性の検討

4.1 目的

3章では、ポゾラン材料を添加した混合セメントであるHFSCによって、浸出液のpHが11以下のセメントの製造が可能であることを示した。

セメントを実用に供するためには、モルタル化、コンクリート化した際のワーカビリティ、硬化後の強度などの特性が実用に耐えうるものでなければならない。また、その他の特性についてもこれまでに広く用いられているセメント系材料と同等に取り扱えることが望ましい。

モルタルやコンクリートの特性は、その配合により決定される。従って、セメントの実用化には実用に耐える特性を示す配合を決定することが必要である。しかし、1章で述べたように、セメントの特性はOPCなどの原料、骨材の種類や粒度等によって異なり、たとえば用いる細骨材の鉱物組成や粒形などによって調整する必要がある。そのため、標準的な材料を用いた実験によって決定した配合を最適値として実際の配合を決定することはできない。

本章では、セメントの物理試験ならびにモルタルの流動性試験の結果を基に、HFSCの特性の把握、ならびに実用に供するセメントの配合（配合するポゾラン材料の種類、および割合）について検討した結果を示す。またその後、HFSCモルタル並びにHFSCコンクリートによる模擬構造物への打設試験、打設後の強度試験の結果から、HFSCの実用性について検討した結果も報告する。

4.2 HFSCの配合の決定

(1) 対象としたHFSCの配合

本試験の対象としたHFSCの配合は、表3.2-2に示した各配合に、OF7を加えた9水準とし、水/セメント比(W/C)を40,45,50及び60%とした。OF7は、OPC30wt%にFA70wt%を添加したものである。ただし、セメントペーストのフロー試験については、JIS R 5201に従い、W/Cを65%として行った。

(2) 試験に用いた材料

試験に用いた各材料を表4.2-1に示す。

標準砂はセメントの物理試験のうちのフロー試験に用いた。モルタルの細骨材には、静岡県小笠産の陸砂を用いた。表4.2-2に、細骨材の粒度分布を示す。

表4.2-1 モルタルによる検討に用いた各材料

	材料	メーカー・産地	備考
セメント	OPC	太平洋セメント社製	
	MPC		
	HPC		
混和材	SF	エルケム社（ノルウェー産）	
	FA	関西電力高砂火力発電所産	
	BFS	新日鐵化学社製エスメント	比表面積:4000cm ² /g
細骨材	標準砂	山口県豊浦産	比重2.64
	陸砂	静岡県小笠産	表乾比重2.61
混和剤	高性能AE減水剤	日本製紙社製サンフローHS-700	

表4.2-2 細骨材の粒度分布

ふるい呼び寸法(mm)	5	2.5	1.2	0.6	0.3	0.15
ふるい通過百分率(%)	100	93	58	35	20	9

*:粗粒率は2.85%であった。

(3) 試験項目

本試験の試験項目とセメントの配合の関係を表4.2-3に示す。

(4) 試験方法

(a) セメントの物理試験の方法

セメントの物理試験は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」およびJIS R 5203「セメントの水和熱測定方法」に従って行った。試験の概略を以下に示す。

ア 比重試験

セメント (OPC, MPC, HPC)、

SF、FAおよびBFSの比重を測定した。図4. 2-1に試験装置の写真を示す。

まず、ルシャテリエ比重びんに鉢油を入れ、100gの試料を入れる前後の目盛りの差から容重及び比重を計算した。

イ 粉末度試験

ブレーン空気透過装置 (図4. 2-2)を用いて、粉末圧縮体に空気を透過させ、その透過性から比表面積を求めた。

ウ 凝結試験

セメントが水和反応によっ

て凝結するまでにかかる時間 (凝結時間) を測定する試験であり、図4. 2-3に示すように、ペースト中に探針を降下させ、始発用標準針が底板の上面から1mmの位置で止まるようになるまでの時間を凝結の開始時間 (始発時間) とした。また、終結用標準針がペースト表面に跡を残さなくなった時間を終結時間とした。

エ 安定性試験

安定性試験は、セメントの凝結及び降下中に異常膨張を起こさないことを確認するための試験である。図4. 2-4に示すように、ガラス板上にφ100mm、中心の厚さが15mmのパットを作製し、24時間湿潤養生した後、煮沸容器内で90分間煮沸した。自然放冷後にひび割れ、反りの有無を確認した。

オ フロー試験

フロー試験は、スラリーの流動性を評価する試験である。細骨材/セメント重量比 (s/c)=2.0、水/セメント比 (w/c)=0.65のモルタルをフローテーブル上のフローコンに充てんし (図4. 2-5)、コーンを取り去り、モルタルが拡がった後の径の最大の方向とそれと直角の方向とで測定 (図4. 2-6) した直径の平均値をフロー値とした。

表4.2-3 試験項目とセメントの配合の関係

セメント	セメントの物理試験*	W/C (%)	記号	流動性	空気量	凝結	全炭素量
OPC	○	40	OPC-40	○	○	○	
		45	OPC-45	○	○	○	○
		50	OPC-50	○	○	○	
MPC	○	45	MPC-45	○	○	○	
OS4	○	40	OS4-40	○	○	○	
		45	OS4-45	○	○	○	
		50	OS4-50	○	○	○	
		60	OS4-60	○			
OS7		均一に練り混ぜることが不可能であったため試験は行わなかった					
OSF	○	45	OSF-45	○	○	○	○
HSF	○	40	HSF-40	○	○	○	
		45	HSF-45	○	○	○	
		50	HSF-50	○	○	○	
OB3	○	45	OB3-45	○	○	○	
OF9	○	45	OF9-45	○	○	○	
OF7	×	45	OF7-45	○			

*:比重、粉末度、凝結、安定性、フロー、水和熱の各試験を行った。



図4. 2-1 比重試験装置

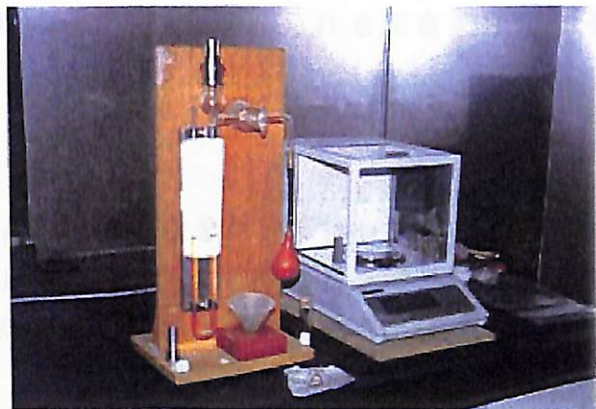


図4. 2-2 ブレーン空気透過装置

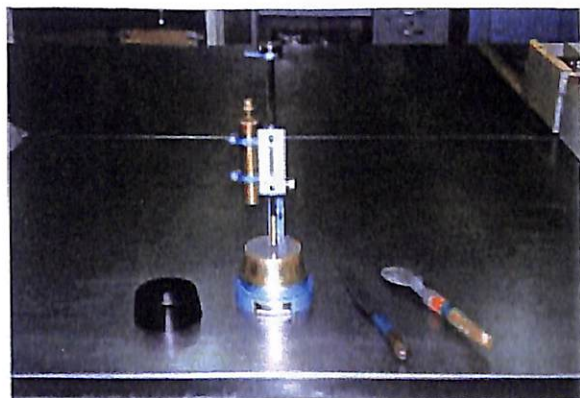


図4. 2-3 凝結時間測定装置
(ビカー針装置)



図4. 2-4 安定性試験



図4. 2-5 フローコーン
及びフローテーブル

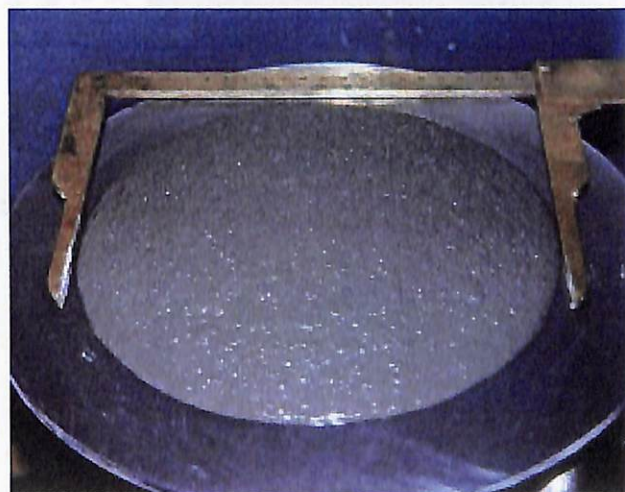


図4. 2-6 フロー試験

カ 水和熱試験

w/c=0.4で作製したペーストを材令7,28,91日材令で粉碎し、硝酸及びフッ化水素酸に溶解し、そのときの溶解熱を測定した。また、同量の未水和セメントの溶解熱を測定した。それらの差から、セメントの水和熱を求めた。

(b)モルタルの流動性試験

HFSCを実用に供する際に十分な流動性、凝結時間、強度を得られる配合を推定するために、以下の各試験を行った。

ア モルタルの混練

モルタルの混練は、図4. 2-7に示すモルタル混練機を用いて行った。

まず、水とセメントとを練り鉢に投入し、15秒間混練した。その後、細骨材を練り鉢に投入し、120秒間混練した。このときの試料の状態を図4. 2-8に示す。

イ 流動性試験

混和剤は、練り混ぜ時及び打設時の作業性や充填性を向上させる目的で添加される薬剤である。

各モルタルに対して、混和剤添加率(セメントの重量に対する混和剤の添加量の重量比をパーセントで表したものとフロー値との関係を求めることを目的としてフロー試験を行った。混和剤添加量はそれぞれのモルタルに対してフロー特性を勘案し、4水準を選択した。また、配合において混和剤は練り混ぜ水の一部として計算した。

ここで、フロー値が250mm程度となった水準について、以後の試験を行った。

ウ 空気量試験

空気量の測定は、JIS A1128「フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法」に従って測定した(図4. 2-9)。

エ 凝結試験

凝結試験は、JIS A6204「コンクリート用化学混和剤」付属書1「コンクリートの凝結試験方法」に準じて行った。

(5)試験結果

(a)セメントの物理試験結果

セメントの物理試験の結果を表4. 2-4に示す。

比重および比表面積は、原料の性状の影響を大きく受ける。その結果、SFを添加したセメントの比重は他のものと比較して小さく、また、比表面積は大きかった。

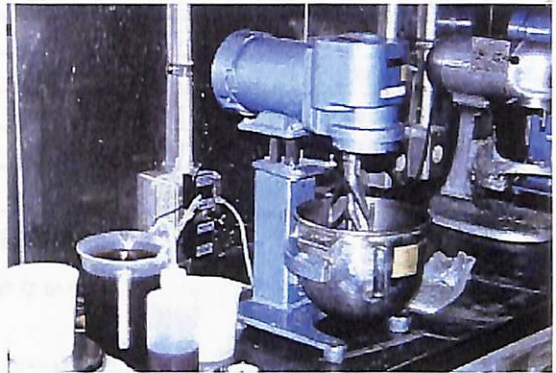


図4. 2-7 機械練り用混練機



図4. 2-8 モルタルの混練
上:混練前 下:混練後



図4. 2-9 空気量の測定

FAを多量に添加したOF9では凝結時間が極端に長かった。また、SF、FAを添加したセメントの水和熱はOPCおよびMPCのそれを下回っていた。フロー値は、SFの添加により小さくなることが分かった。

表4. 2-4 セメントの物理試験結果の一覧

セメント	比重	比表面積 (cm^2/g)	凝結			安定性	フロー (mm)	水和熱(J/g)		
			水量 (%)	始発 (h-m)	終結 (h-m)			材令 7日	材令 28日	材令 91日
OPC	3.17	3410	27.6	2-05	2-43	良	246	327	369	424
MPC	3.22	3380	26.8	3-25	4-39	良	252	270	327	384
OS4	3.20	8260	45.0	1-25	2-48	良	165	256	297	330
OSF	2.54	5640	33.8	4-52	6-32	良	211	230	286	321
HSF	2.46	5940	33.3	3-34	6-00	良	252	176	267	305
OB3	3.08	3690	28.0	2-12	3-14	良	250	315	373	411
OF9	2.33	3380	27.4	24-05	47-19	良*	300以上	**	112	190

* : 硬化時間が長いため練り混ぜ後3日後に脱型し、試験を実施した

** : 硬化不良のため粉碎できなかったため、試料が採取できなかった

表4. 2-5 モルタルフローが約250mmとなるために必要な混和剤の添加率の一覧

セメント	フローが250mm以上となるために必要な混和剤の添加率(フロー値)			
	w/c=40%	w/c=45%	w/c=50%	w/c=60%
OPC	1.5(248)	1.0(263)	0.8(268)	
MPC		0.7(235)		
OS4	×	×	×	3.2(265)
OS7	×	×	×	×
OSF		2.0(251)		
HSF	2.4(243)	2.2(262)	1.8(251)	
OB3		0.8(252)		
OF9		0.5(241)		
OF7		0.5(238)		

*: 空欄は未実施

×印: 混和剤の添加量を増加させてもフロー値の上昇が得られなかったことを示す。

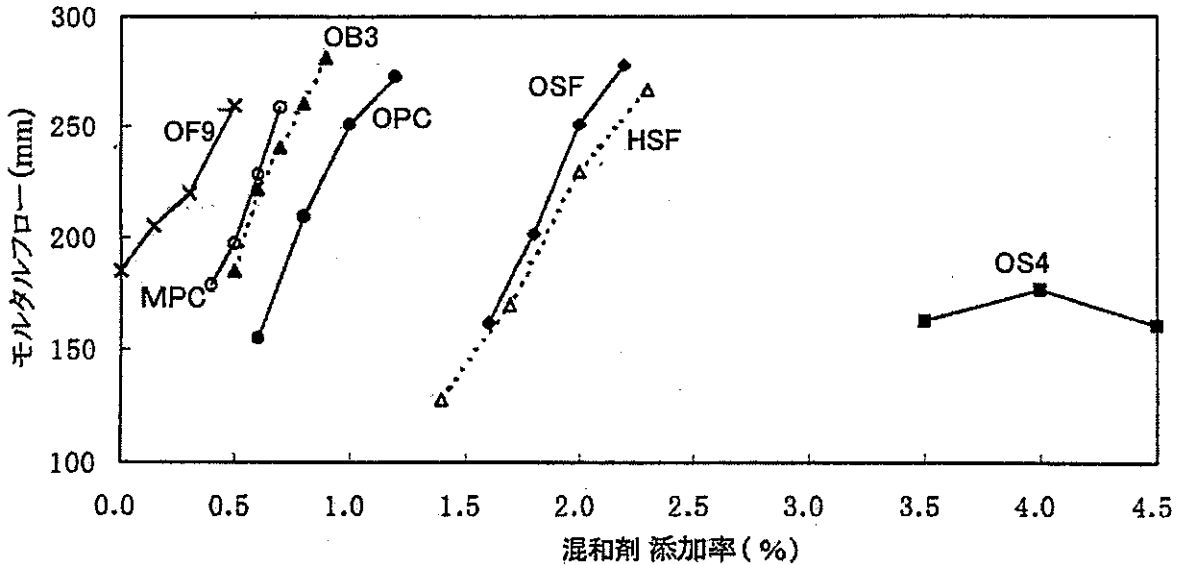


図4. 2-10 各モルタルの混和剤添加率とモルタルフローの関係

(b) モルタルの流動性試験結果

図4. 2-10に各モルタルのw/c = 45%のときの混和剤添加率とモルタルフローの関係を示す。また、表4. 2-5にモルタルフローが250mm以上となるために必要な混和剤添加率の一覧を示す。

表4. 2-5からSFのみを添加したOS4及びOS7では、流動性が極端に低下することが分かった。そのため、OS4でもOPCと同等のフローを得るにはw/cを60%としなければならなかった。しかし、w/cを高めることは硬化時の強度を著しく低くするため、w/cを45%として適切なフローを得る方法として、混和剤添加量を3.5%とし、細骨材量を下げて単位水量を大きくした場合のフロー値の変化を調べたところ、図4. 2-11のように単位水量を400kg/m³とすることで、約250mmのフローを得られることが分かった。

表4. 2-6に空気量試験の結果を

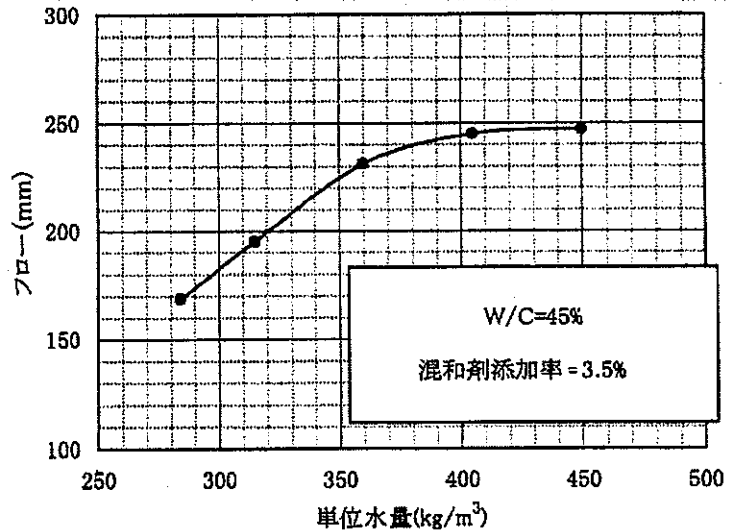


図4.2-11 流動性試験結果: OS4
~単位水量とフローの関係:W/C=45%

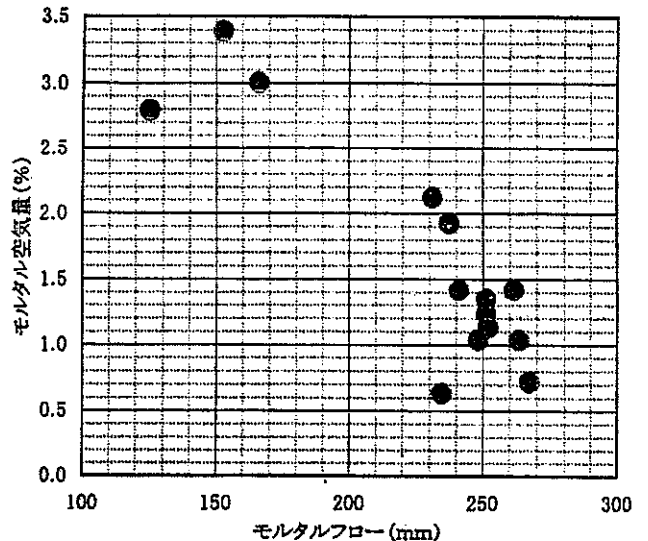


図4.2-12 モルタルフロー値と空気量との関係

示す。また、モルタルフロー値と空気量との関係を図4. 2-12に示す。フロー値の小さいセメントほど空気量が大きい結果であった。

w/c=45%の時の各セメントの凝結試験の結果を図4. 2-13に示す。OF9を除いては、実用例のある超低発熱セメントの凝結時間(約30時間)³⁰⁾と比較して短かった。また、他のw/cにおいても、同様の結果が得られた。

表4. 2-6 空気量試験の結果

セメント	w/c (%)	混和剤添加率 (Cx%)	フロー値 (mm)	空気量 (%)
OPC	40	1.5	248	1.0
	45	1.0	263	1.0
	50	0.8	268	0.7
MPC	45	0.7	235	0.6
OS4	40	3.5	123	2.8
	45	3.5	152	3.4
	50	3.5	165	3.0
OSF	45	2.0	251	1.3
HSF	40	2.4	231	2.1
	45	2.2	262	1.4
	50	1.8	251	1.2
OB3	45	0.8	252	1.1
OF9	45	0.5	241	1.4
OF7	45	0.5	238	1.9

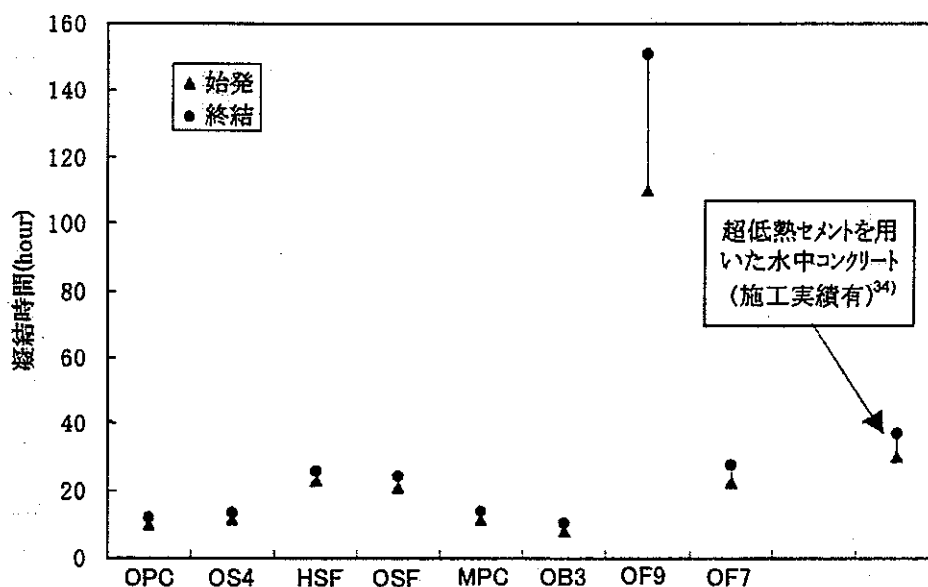


図4.2-13 各セメントのw/c=45の時の凝結時間

(6) 考察

SFのみを添加したOS7,OS4では、ペーストのフロー値が他のセメントと比較して極端に小さかった。また、モルタルでは混和剤の添加量を増加させても十分なフロー値を得ることができなかった。また、FAのみを90%添加したOF9では硬化時間が極端に長かった。実用に供するためには十分な流動性と適切な凝結時間を示すことが求められる。従って、これらのセメントの実用は不可能と考えられる。また、OF7のモルタルの圧縮強度を測定したとこ

る、91日材令でも20MPaを示すにとどまっていた。この値はOPCの約4分の1であり、十分な実用性を示したとはいいがたい。

BFSを添加したOB3では、各特性ともOPC、MPCと同等であり、十分な実用性を有していると考えられる。しかし、OB3の初期の浸出液のpHは表3.3-1に示したとおり12.9であり、本研究の目標とした11以下には遠く及ばなかった。

これらの結果に対して、SFとFAとを添加したOSF及びHSFでは、十分な流動性を得ることができた。またさらに、凝結時間も超低熱セメントを用いた水中コンクリートのそれと比較して短く、十分な実用性を有するものと判断された。

これらの結果から、モルタル及びコンクリートによる実用性評価試験は、OSF並びにHSFを試料として行うこととした。

(7) HFSCの配合の決定のまとめ

SF、FA及びBFSを添加した各セメントについて、セメントの物理試験ならびに流動性試験を行った結果、以下の結果が得られた。

(a) SFのみを添加した場合、流動性が不足するために実用に供することのできるセメントを得られなかった。

(b) FAのみを添加した場合、流動性は高かったが、凝結時間が長かった。また、添加量を少なくして凝結時間を短縮したのものでも強度が不足していた。従って実用に供することのできるものは得られなかった。

(c) BFSを添加した場合、流動性、凝結時間の面では十分実用可能なものが得られたが、浸出液のpHを低下させることはできなかった。

(d) SFとFAとを同時に添加したOSFならびにHSFでは、流動性、凝結時間の面で実用可能なものを得ることができた。

従って、模擬供試体による実用性評価試験はOSFならびにHSFについて行うこととした。

4.3 模擬構造物を用いたHFSCの実用性評価

(1) 目的

前節までに、HFSCのうちOSF及びHSFにはセメントとして実用可能性のあることを示した。しかし、実際に処分に用いられる際には、固化材等の充てん用途にはモルタルが、支保工等の構造材量にはコンクリートが用いられる。また、その特性として、廃棄体間の空隙に充てんするためのモルタルの流動性や、処分場の操業期間の空洞安定性を保てるだけのコンクリートの機械的強度などを満足することが求められる。

そこでHFSCモルタルならびのHFSCコンクリートを用いて模擬構造物を作製し、その施工性並びに機械的強度を評価した。

(2) HFSCモルタルの充てん用途への適用性の検討

(a) 目的

セメント系材料を固化材や注入材として用いる場合、あるいは廃棄体間の空隙に充て

んする場合などには、粗骨材を含まないモルタルが使用される。このような用途に用いられるモルタルは、微細な空隙まで均一に充てんされなければならない。このため、以下の流動特性を満たす必要がある。

- ① 狭い間隙を長い距離流動できる流動性
- ② 材料を均一に保つための分離抵抗性

一般に、これら特性はモルタルに適当な粘性を付与することによって調整できるとされている。

また、これらの性質の調整は、モルタルの配合(単位水量、水/セメント比(w/c)、混和剤添加率等)の調節によって行われる。

一方、これらの性質の適正值の範囲は用いるセメントの種類によって異なる。また、1章で述べたとおり、モルタルやコンクリートの配合は実際に用いる原材料や使用目的によってによって最適化されなければならない。そのため、本研究で検討する配合は、充てん性を満足する配合の可能性を示すこと及び充てん性試験に用いるモルタルの配合を決定することを目的としており、実用のための配合を決定するものではない。

実用性を評価するためには、流動特性に加え、充てん性や強度に関する試験も必要となる。

本項では、上記用途に適用できるHFSCモルタルの配合の存在を示す目的で、以下の各項目について確認した結果について報告する。

- ① HFSCモルタルについての流動特性試験による、上記用途に適用できる配合の存在の確認。
- ② ①で検討した配合のHFSCモルタルを用いた、簡易充てん性試験および充てん性試験(あらかじめ粗骨材を充てんした模擬構造物にモルタルを流し込み、目視により充てん性を確認する試験)による充てん性の確認。
- ③ 充てんしたセメント系材料の硬化時及び硬化後の特性の凝結試験及び圧縮強度試験による確認。

(b) 実験

ア モルタルの組成

w/cならびに混和剤の添加量は既報⁹⁾に従った。w/cは45%とした。混和剤の添加量は、前節のフロー試験の結果(図4.2-10)から、セメントの配合量に対してOSFでは2.0%、HSFでは2.2%に決定した。単位水量はおのおのについて3水準を設定した。

イ 流動特性試験

適切な流動性と分離抵抗性とをもったHFSCモルタルの配合が存在することを確認し、充てん性試験に用いる配合を決定するために、流動特性試験としてフロー試験とP漏斗試験とを行った。

フロー試験は円筒にモルタルを充てんして引き上げた際のモルタルの拡がりを測定する試験であり、JIS R5201「セメントの物理試験方法」に準じて行った。フローが大きいことは力を加えなくとも流動化することを示している。

P漏斗試験は図4.3-1のP漏斗にモルタルを充てんしたのち流出させ、流下時間を測定する方法であり、流下時間から流動性と分離抵抗性とを推定することが出来る。スラリーが漏斗を通過しなければ流動性が不足しており、また、流下時間が極端に短ければ粘性の不足から分離抵抗性が不足する傾向にある。この試験はJSCE-F521「プレパックドコンクリートの注入モルタルの流動性試験方法」に準拠して行った。

ウ 簡易充てん性試験及び充てん性試験

簡易充てん性試験及び充てん性試験はそれぞれ図4.3-2及び図4.3-3に示す方法で行った。

充てん性の判定は、それぞれ以下に示す方法によった。簡易充てん性試験では流し込み時の充てん状況を目視で観察し、隙間なく充てんされているかどうかを基準として行った。またプレパックドコンクリートモデル構造物を用いた充てん性試験では、流し込み時の観察に加え、28日間型枠内で養生した後脱型し、硬化後の状況を目視により観察した。

エ 凝結試験及び圧縮強度試験

モルタルの凝結時間は、JIS A6204「コンクリート用化学混和剤」付属書1「コンクリートの凝結試験方法」に従って測定した。圧縮強度は、JIS A1132「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に従って作成したf5×10cmの圧縮強度

試験片を用いて、JIS A1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に従って測定した。また、プレパックドコンクリート(粗骨材をあらかじめ充てんした後、モルタルを流し込んだコンクリート)の強度データを得ることを目的として、充てん性試験後の供試体から、

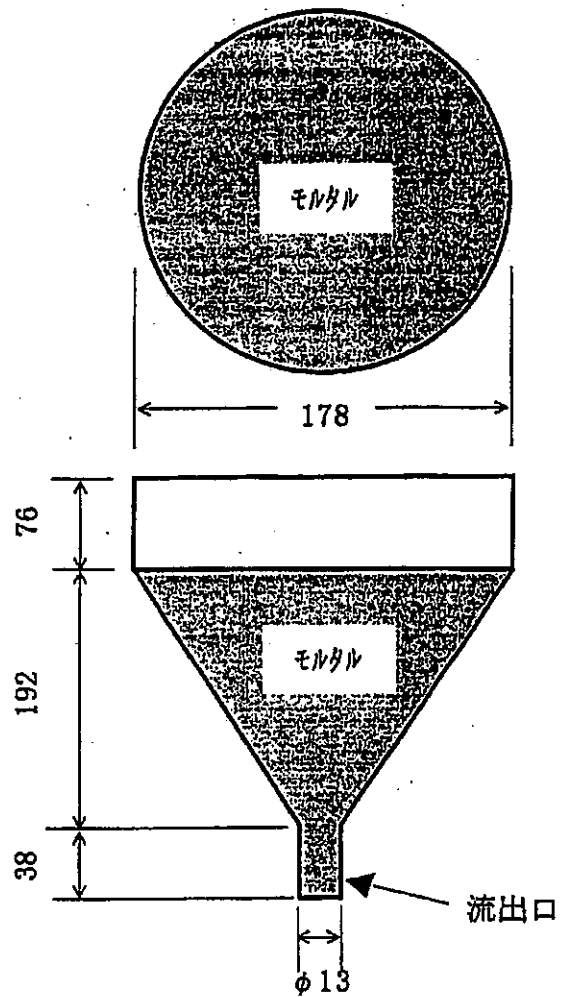


図4.3-1 P 漏斗試験装置

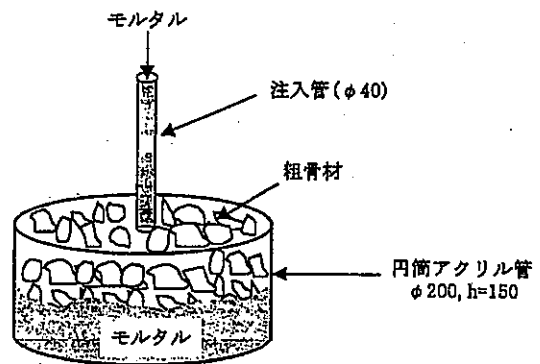
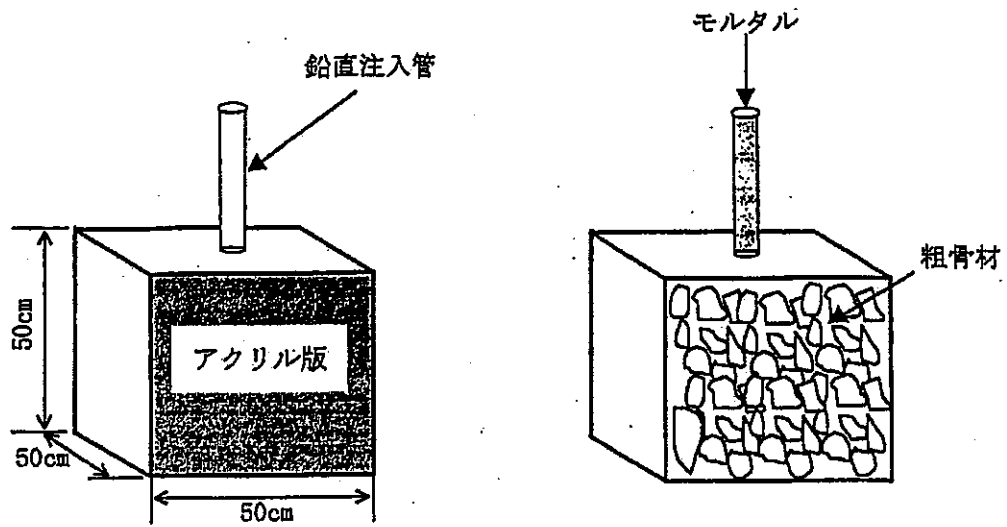
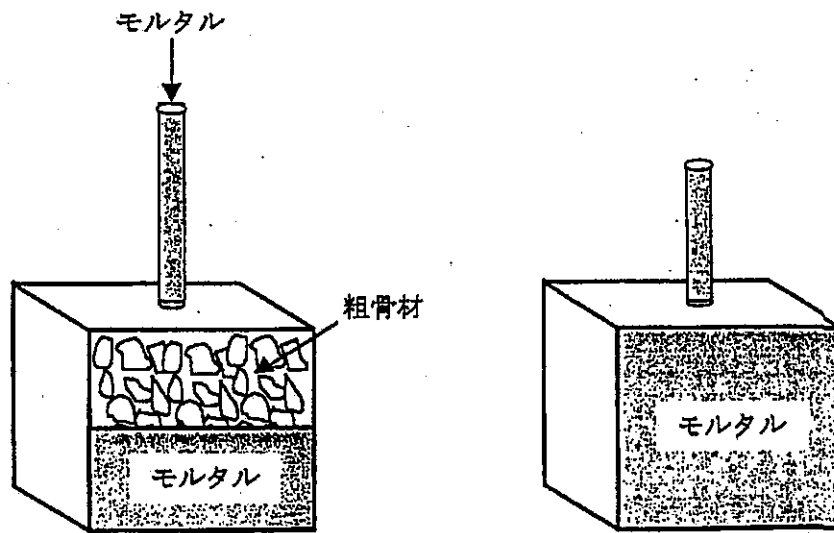


図4.3-2 簡易充てん性試験の模式図



1. 型枠内に鉛直注入管を設置する。

2. 粗骨材(15mm以上)を投入し、注入管からモルタルを注入する。



3. モルタル面の上昇に伴って、注入管を引き上げる。

4. 上部までモルタルを注入して終了する。

図4.3-3 プレパックドコンクリートモデル構造物への

モルタル充てん試験の概要図

φ 10×20cm 圧縮強度試験片をコア抜きし、JIS A1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に従って圧縮強度を測定した。

(c) 結果

ア HFSCモルタルの流動特性と充てん性

表4.3-1に流動特性試験の結果をまとめる。OPCを用いたモルタルのフロー値及びP漏斗の流下時間の適正值はそれぞれ250mm以上、16~20秒とされている表4.3-1に示すように、本研究で作成したHFSCモルタルはいずれの水準に於いても、P漏斗の流下時間がこの値と比較して長かった。しかし、HFSCモルタルの場合、P漏斗の流下時間を短くし、OPCの場合と同様にする配合が必ずしも適切な配合であるとは限らない。なぜならば、HFSCでは粉体の粒度分布や水との反応速度がOPCと異なるのに加えて、球形の粒子であるFAを多量に含むため、同一の流下時間になる配合では、OPCと比較して分離抵抗性が劣り流動性が高いことが考えられるためである。

一方、単位水量の増加にともない、フロー値は上昇し、P漏斗の流下時間は短縮した。この結果から、単位水量を増加させると粘性が低くなることがわかった。

簡易充てん性試験では、充てん時の注入管でHSFが閉塞する傾向が認められたものの、単位水量を400kg/m³としたものでは模擬構造物のすみずみまでモルタルが行きわたっていた。従って、HSF及びOSFのいずれもにおいて、本研究における配合により充てん可能な流動性を得られることが分かった。この結果に基づいて、単位水量400kg/m³のOSF並びにHSFについて充てん性試験を行った。28日材齢での模擬構造物の外観から充てん状況を観察したところ、いずれのセメントでも良好な充てん状況であった。

図4.3-4は充てん試験供試体から採取したコアの外観写真である。コアの外観を観察したところ、骨材下面にブリージング(材料の分離により水がしみ出る現象)によると考えられる微細な空隙が認められた。

表4.3-1 モルタルの流動性試験結果

セメント	W/C比 (%)	単位量 (kg/m ³)			混和剤 添加率 (C×%)	結 果		
		水 W	セメント C	細骨材 S		フロー (mm)	P漏斗 流下時間 (sec)	簡易充てん 性試験の 評価*
HSF	45	300	667	1102	2.2	315	58	C
	45	350	778	854		355	45	B
	45	400	889	606		385	30	A
OSF	45	300	667	1126	2.0	305	59	C
	45	350	778	882		340	48	B
	45	400	889	638		360	34	A

*: A: 目視による判断で、充てん性が良好かつ空隙も少ない
 B: 充てん性は良好であるが、空隙が一部に見られる
 C: 充てん性が悪く、全体に充てんできない

表4.3-2 HFSCモルタルの凝結時間ならびに圧縮強度

セメント	凝結時間(時-分)		圧縮強度 (MPa)				
	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	28-20	32-10	5.7	8.2	12.3	26.4	39.8
OSF	26-50	31-40	5.1	8.5	16.7	37.7	50.0



図4.3-4 充てん試験供試体から採取したコアの外観写真

表4.3-3 充てん試験供試体から採取したコアの材齢28日における圧縮強度

セメント	圧縮強度 (MPa)	
	上部より採取	下部より採取
HSF	18.1	19.0
OSF	19.2	21.0

イ モルタルの凝結時間並びに圧縮強度

モルタルの凝結時間並びに圧縮強度を表4.3-2に示す。HFSCを用いたモルタルの凝結時間はHSF,OSFともに24時間以上であった。

凝結時間が長いために初期の圧縮強度は低いものの、91日材齢においては35から50MPaとOPCを用いた一般的なモルタル(30MPa以上)と同程度の値を示した。これに対して、充てん試験供試体から採取したコアの圧縮強度は表4.3-3に示すとおり28日材齢で18から21MPaであった。また、コンクリート上部より採取した供試体では、下部からのそれと比較して低い圧縮強度を示した。

(d) 考察

(c)アで述べたように、本研究においてHFSCを用いて作製した模擬構造物で、骨材下面に微少な空隙が見られた。しかし、一般的に用いられる細骨材は2.5mm以下のものであるのに対し、本研究ではそれより大きい5mm以下のものを使用しており、より材料の分離が起こりやすく、流動性を付与しにくい条件となっている。骨材下部を除いて充てん性が良好であることを考えると、固化材や注入材などの用途に使用できるHFSCモルタルを配合することは可能であると考えられる。

凝結時間はOSF, HSFともに24時間以上であるが, 実用されている低発熱セメントを用いた水中コンクリートの凝結時間(始発30時間³⁰⁾)と比較して短く, モルタルとしての施工が可能と考えられる。早強ポルトランドセメントを用いたHSFの凝結時間がOPCと比較して短くないのは, 添加したSF, FAのポゾラン反応(ケイ酸塩質とカルシウムとが反応して凝固する反応)の反応速度がセメント鉱物の水和反応の速度と比較して低いためと考えられる。

また, 充てん試験用供試体から採取したコアの強度はモルタルのそれと比較して低かった。これは(c)アで述べた骨材下部の微少な間隙の影響と考えられる。また, 上部より採取したコアの方が下部よりのそれと比較して僅かながら低い強度を示したのは, 僅かに材料の分離が起こった可能性があることを示している。

上述のように, 充てん試験用供試体では, 材料の分離抵抗性の不足から骨材下部の空隙や, 構造物中の位置による強度の差異が観察された。しかし, 本節の冒頭で述べたように, 本研究で用いたモルタルには5mm以下の細骨材を使用しており, モルタルの充てんには厳しい条件となっている。従って, 通常使用される2.5mm以下の細骨材を用いることにより, 適切な流動特性の付与を容易にすることが可能と考えられる。このことから, HFSCモルタルの配合の調整によって, よりモルタルに近い強度を得ることや, 部位による強度の不均一の防止が可能と考えられる。

(3) HFSCコンクリートの構造材用途への適用性の検討

(a) 目的

地層処分に於いて, セメント系材料は前章で述べた充てん用途の他, 支保工や構造躯体などの構造材料への使用が考えられている。

コンクリートは鉄筋を配した型枠中に流し込まれるが, 粒径が5mm以上の粗骨材を含むため, モルタルと同じ配合では十分な流動特性を得ることは難しい。

流動特性は, モルタルのそれと同様に配合を調節することによって調整される。また, 用いるセメントの種類や原材料によっても調節が必要である。従って, 1章で述べたと同様に, 本研究で検討した配合が直ちに実用時に適用可能ではない。

しかし, コンクリートとして打設した際の機械的特性(圧縮強度)や硬化時の特性などを明らかにし, その実用性(従来のセメント系材料と同様に扱えるかどうか)を確認することが必要である。

そこで本研究では, 流し込みによって打設可能な締め固め不要コンクリートに適用できるHFSCの配合が可能であることを示すことを目的として, 以下の各項目について検討した。

- ①流動特性試験による打設試験用コンクリートの配合の検討
- ②模擬構造物への打設による充てん性の検討
- ③コア試料の観察による均一性の検討
- ④凝結時間及び圧縮強度の検討
- ⑤乾燥収縮及び温度上昇の検討

本項では, その結果について述べる。

(b) 実験

ア 流動特性試験による配合の検討

(2)の結果を基に、w/cを45%、混和剤添加量をOSFに対しては2.0%、HSFに対しては2.2%とした。粗骨材及び細骨材の単位量は表4.3-4のように設定し、細骨材率は50～60%、単位水量は160～180kg/m³の範囲でそれぞれ3水準とした。流動性試験では、細骨材率並びに単位水量をパラメータとしてコンクリートスラリーの流動特性の変化を調べ、その結果から充てん性の検討に用いるコンクリートの配合を決定した。

流動特性試験はスランプフロー試験並びにO漏斗試験³⁾からなる。

スランプフロー試験は円錐台形のスランプコーンにコンクリートスラリーを充てんし、コーンを上方に引き抜いたときのスラリーの拡がりから流動性を測定する試験であり、土木学会基準「水中不分離性コンクリート設計施工方針」に従って行った。スランプフローの大きさは、流動性(流動しやすさ)の目安となる。

O漏斗試験は、O漏斗をコンクリートスラリーが通過する時間(流下時間)から、スラリーの粘性(流動性と分離抵抗性)とを推定する試験である。試験は図4.3-5に示すO漏斗を用い、以下の手順に従って行った。

- ①コンクリートを図4.3-5に示すO漏斗に注ぎ、漏斗上面をへらで平らにならす。
- ②流出口を解放し、コンクリートを流下させる。
- ③上部よりコンクリートが流下し、漏斗を通して下が見える瞬間までに要する時間(流下時間)を測定する。

表4.3-4 HFSCコンクリートのスランプフロー及びO漏斗試験結果

セメント	W/C (%)	細骨材率 s/(s+G) (%)	単位量(kg/m ³)					混和剤 添加率 (c×%)	流動性	
			水 w	セメント C	細骨材 s	粗骨材 G	混和剤 Adm.		スランプ フロー (cm)	O漏斗 流下時間 (sec)
HSF	45	50	160	356	879	889	7.83	2.2	56.0	8.1
	45	50	170	378	854	864	8.32	2.2	62.0	3.7
	45	50	180	400	829	839	8.80	2.2	68.5	3.0
	45	50	175	389	841	851	8.56	2.2	62.0	3.3
	45	55	175	389	926	766	8.56	2.2	61.5	3.2
	45	60	175	389	1010	681	8.56	2.2	59.0	2.7
OSF	45	50	160	356	885	896	7.12	2.0	48.5	7.0
	45	50	170	378	861	871	7.56	2.0	59.5	3.0
	45	50	180	400	836	846	8.00	2.0	64.5	2.1
	45	50	180	400	836	846	8.00	2.0	63.0	2.7
	45	55	180	400	920	761	8.00	2.0	59.5	2.8
	45	60	180	400	1004	677	8.00	2.0	56.5	3.1

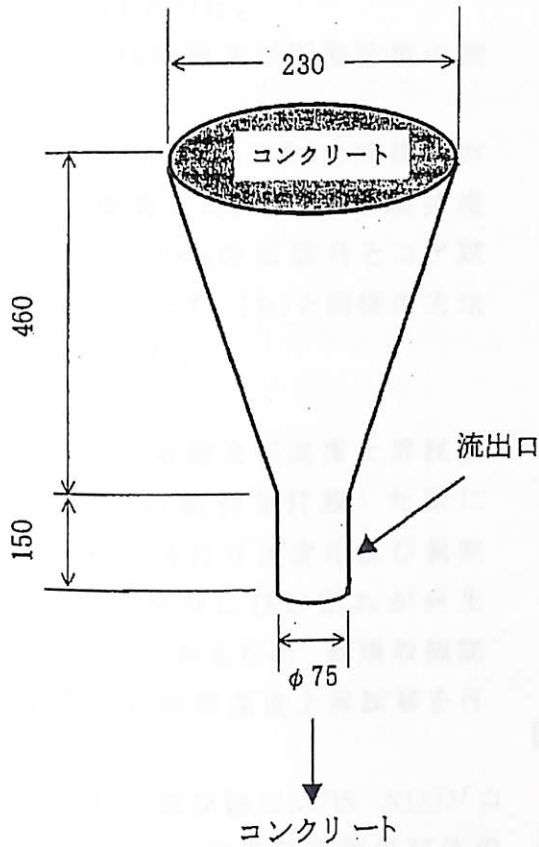


図 4.3-5 ○ロート試験装置の模式図



図4.3-6 L字型構造物を用いた簡易充てん性試験

イ 模擬構造物への打設による充てん性の検討

充てん性の検討は、アの結果から決定した配合のHFSCコンクリートについて行った。

試験項目は、図4.3-6に示すL字型構造物ならびに図4.3-7に示すU字型構造物への打設試験とした。いずれの試験においても、打設時にコンクリートが隙間無く行きわたっているか、ポイドが発生していないかを観察した。また、U字型構造物については、U字の一方から打設した際にもう一方のどの高さまでコンクリートが到達するかもあわせて観察した。

ウ 均一性の確認

鉄筋を配した構造物への打設において、骨材が均質に流動しているかどうか確認した。

U字型構造物への打設試験で用いた供試体から材齢28日でコアを採取しコア試料とした(図4.3-8参照)。均一性の確認は、コア試料の側面において、目視で粒径5mm以上の骨材を粗骨材とし、その面積の総和を全面積で除して求めた粗骨材面積率の比較

によって行った。

エ 凝結時間及び圧縮強度の測定

凝結時間は、(2)と同様の方法で測定した。また、圧縮強度は、f 10×20cmの試験片とコア試験片について、(2)と同様の方法で測定した。

オ 乾燥収縮及び温度上昇試験

大型の部材を打設した際には、硬化時の寸法変化及び発熱により、部材にひび割れが発生することがあるため、乾燥収縮試験並びに断熱温度上昇試験を行った。

乾燥収縮試験にはJIS A1132「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に従って作製した10×10×40cm供試体を用いた。寸法変化率は、7日間20℃で水中養生した時の寸法を基準として、以後20℃相対湿度60%で養生したときの各時点での寸法から計算した。供試体の寸法は、JIS A1129「モルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法」に従って測定した。

断熱温度上昇試験は、f 40×40cm供試体を用い、空気循環式断熱温度上昇試験装置を用いて行った。



図4.3-7 U字型構造物へのコンクリート打設試験

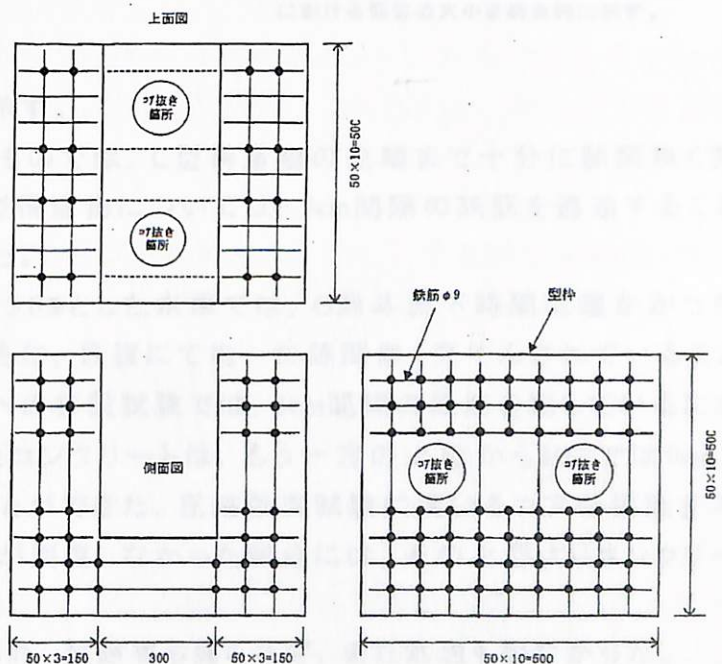


図 4.3-8 充てん性試験に用いたU字型構造物の3面図

(c) 結果

ア HFSCコンクリートの流動特性

表4.3-4にスランプフロー及びO漏斗試験の結果を示す。また、図4.3-9に、流動特性の概念図を示す。流動特性試験に用いたw/c=45%のHFSCでは、一般的な締め固め不要コンクリートの要求特性(スランプフローが65±5cm, O漏斗流下時間が7~15秒)と比較して、全体にO漏斗流下時間が短いことが分かった。

コンクリートが均一に長い距離を流動するためには、骨材の分離を抑制しつつコンクリートスラリー自身の流動を促すために、適切な粘性と流動性とを付与することが必要である。

一般的に、コンクリートの配合における各パラメータは、図4.3-9に示すような効果を及ぼすので、模擬構造物への打設試験に用いるコンクリートの配合は、O漏斗流下時間を長くすることを目的として、w/cを小さくすることとした。w/cを小さくする際には、単位水量を低くするかセメント量を増加させることになる。そのいずれの場合に於いてもスランプフローの低下が予測される。これを補うために、混和剤添加量を調節する必要がある。そこで、充てん性の確認のための打設試験は、以下の条件で混和剤量をパラメータとして行うこととした。w/c及び単位水量は、それぞれ混練可能な限界である30%,150kg/m³とした。細骨材率についてはその影響が小さかったことから55%に固定した。

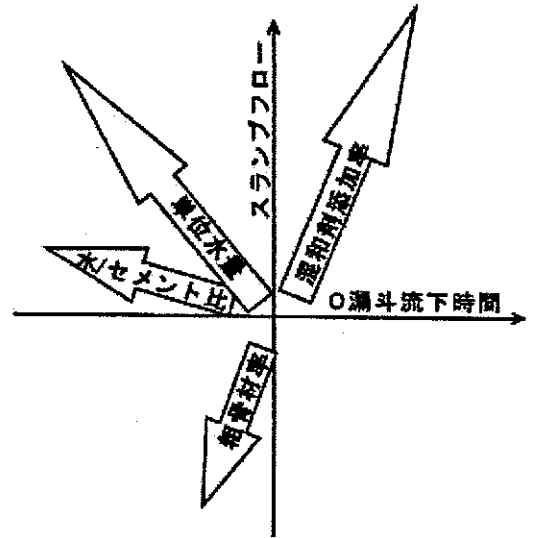


図4.3-9 各パラメータに対する流動特性の変化の概念図
 图中 矢印の方向はその中に記したパラメータを増加させた時のO漏斗流下時間及びスランプフローの変化の傾向を示し、その大きさは本研究における影響の大きさを概念的に示す。

イ HFSCコンクリートの充てん性

打設試験の結果を表4.3-5に示す。

混和剤添加率が2.4%及び2.8%のものでは、L型構造物の先端まで十分に隙間無く充てんすることが出来ず、また、U字型構造物については、5cm間隔の鉄筋を通過することができず、ともに打設不可能であった。

これにたいして、混和剤添加率を3.0%とした水準では、O漏斗流下時間は短かったが、L字型構造物、U字型構造物ともに、目視にて均一に隙間無く充てんされていることを確認できた。特に、U字型構造物への打設試験では、5cm間隔の鉄筋を配しているにも関わらず、U字の片側から打設したコンクリートは、もう一方の上端からHSFでは9cm、OSFでは21cmの高さまで打設することができた。圧縮強度試験に用いるコアの採取を可能にするため、このときコンクリートが到達しなかった部分には、その上部よりコンクリートを打設し、U字型構造物を作製した。

硬化後のU字型構造物は、ひび割れ、間隙等も見られず、また気泡も少なかった。

表4.3-5 L字型及びU字型構造物への打設試験結果

セメント	w/c (%)	単位量(kg/m ³)			流動性		L字型構造物への充てん性*	U字型構造物への充てん性	
		水 w	セメント c	混和剤 Adm.	スランプフロー (cm)	O漏斗流下時間 (sec)			
HSF	30.0	150	500	12.0	2.4	62.0	4.1	B	不可能
				14.0	2.8	66.0	4.5	B	
				15.0	3.0	73.5	6.0	A	
OSF	30.0	150	500	12.0	2.4	59.0	4.1	B	良好
				15.0	3.0	72.5	5.9	A	

細骨材率：55%，細骨材単位量：HSFに対して896kg/m³、OSFに対して906kg/m³とした。

*: A:充てん性が良好であった B:遠くまで流動しなかった

ウ HFSCコンクリートの均一性

表4.3-6に各コア試料の表面の粗骨材面積率を示す。

流入側に対して流出側での粗骨材面積率が明らかに低下しており、流動に伴い組成が変動していることが分かった。

エ HFSCコンクリートの凝結時間並びに圧縮強度

表4.3-7にHFSCコンクリートの凝結時間並びに各材齢における圧縮強度を示す。モルタルと同様に凝結時間は24時間以上であった。

圧縮強度は28日材齢で60~70MPaと高い値を示した。また、コア試料の圧縮強度は、表4.3-8に示すようにいずれも約60MPaであり、平均値では標準供試体との差異は見られなかったが、流入側に対して流出側の強度が高くなる傾向が見られた。

オ HFSCコンクリートの乾燥収縮

表4.3-9に、HFSCコンクリートの乾燥収縮試験の結果を示す。また、比較のため、OPCを用いた高流動高強度コンクリートの乾燥収縮試験の結果³⁾を併記した。

表4.3-6 U字型構造物から採取したコア表面の粗骨材面積率

セメント	粗骨材面積率(%)			
	流入側	底面	流出側	平均
HSF	18.1	16.1	11.0	15.1
OSF	22.2	16.8	15.1	18.0

表4.3-7 HFSCコンクリートの凝結特性及び圧縮強度

セメント	凝結(時-分)		圧縮強度(MPa)				
	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	26-50	29-05	14.5	21.3	32.5	63.4	93.5
OSF	25-15	27-40	14.3	22.8	38.0	69.4	105.7

表4.3-8 U字型構造物から採取したコア試料の圧縮強度

セメント	圧縮強度(MPa)				
	流入側	底面	流出側	平均	標準供試体
HSF	60.9	58.1	61.0	60.0	63.4
OSF	65.6	66.9	71.9	68.1	69.4

表4.3-9 HFSCコンクリートの乾燥収縮試験結果

セメント	W/C (%)	単位量(kg/m ³)		長さ変化率(×10 ⁻⁴)			
		水	セメント	材齢7日	材齢14日	材齢28日	材齢91日
HSF	30.0	150	500	-2.31	-3.18	-3.87	-5.50
OSF	30.0	150	500	-2.39	-3.16	-3.77	-5.16
OPC	30.0	170	567	-2.45	-3.18	-4.03	-5.88

表より明らかなように、HFSCを用いた場合でも、OPCを用いた場合とほぼ同程度の乾燥収縮を示した。

カ HFSCコンクリートの断熱温度上昇

図4.3-10に、HFSCコンクリートの断熱温度上昇曲線を普通コンクリートのそれとともに示す。

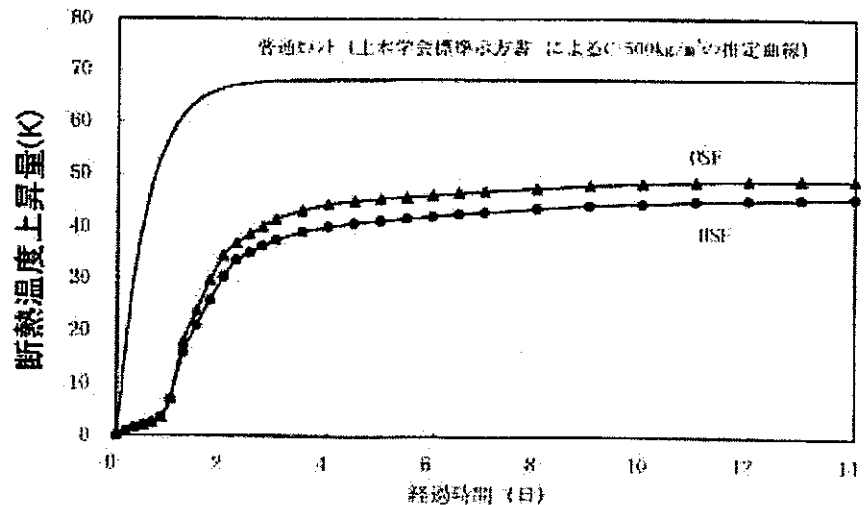


図4.3-10 OPC及びHFSCの断熱温度上昇曲線

OSF, HSFともにOPCの温度上昇量を下回ることが分かった。

(d) 考察

ア 打設時の施工性(流動特性及び充てん性)

すでに述べたように、HFSCコンクリートは遠方まで流動させるための流動性を付与すると分離抵抗性が不足する傾向にあった。これは、微粒子であるSFを多量に含むためと考えられる。しかし、w/cを30%とし、混和剤添加率を3%とすることで、L字型及びU字型構造物への充てんが可能で、良好な充てん性を得られた。また、一般的なコンクリートでのスランプフロー及びO漏斗流下時間の範囲を外れたにも関わらず良好な流動性・充てん性を得られたのは、HFSCでは流動性を改善させる目的でFAを添加しているためと考えられる。

一方、流し込み方法によっては流動距離によって組成が変動する可能性が粗骨材面積率およびコア試料の圧縮強度の採取位置による違いから示唆された。従って、充てん性が十分であっても、均一性を保つためには打設時の流動距離を短くすることが必要であることが分かった。

本研究においては、流動特性試験において適切な配合の選定を十分に行うことが出来なかった。そのため、充てん性試験においてはw/c並びに単位水量を限界まで低くしたのに対して混和剤量を調節したので、必ずしも適切な配合を選定できたとはいえない。しかし、それにも関わらず、鉄筋を配したL字型及びU字型構造物に隙間なく充てんすることが可能であった。このことから、一般の高流動コンクリート並の充てん性を示す配合をHFSCで実現することは可能と考えられる。

標準供試体並びにコア試料の圧縮強度はOPCを用いた高強度コンクリート並の60MPaであり、実用に供するに十分な強度を有しているものと考えられる。

HFSCコンクリートの凝結時間は24時間以上と長かった。これは、混和剤量が普通コンクリートと比較して多いこと、並びに、添加したFA, SFのポゾラン反応がセメント鉱物の水和反応に対して遅いことに起因していると考えられる。しかし、HFSCの凝結時間はすでに実用に供されている低発熱セメントを用いた水中コンクリートのそれ³⁰⁾と比較して短

いことから、この用途での施工上の問題とはならないものと考えられる。一方、吹きつけコンクリートをはじめとした、急結性を要求される用途に応用するためには、凝結時間の短縮が必要であり今後の課題となっている。

イ 硬化時の寸法変化並びに発熱

大型の部材にコンクリートを打設した際には、その発熱によるコンクリートの寸法変化や乾燥収縮が亀裂の発生原因となる場合がある。従って、乾燥収縮並びに発熱量はできるだけ小さいことが望まれる。

HFSCの乾燥収縮量は、施工実績のあるOPCを用いた高流動・高強度コンクリートと同等であり、実用上問題のないレベルであると言える。また硬化時の発熱については、OPCより低く押さえることができる。処分坑道の建設、操業の期間においては、坑道内の温度をコントロールすることが必要であると考えられる。従って、HFSCのように発熱量の小さいコンクリートの使用が望ましいと考えられる。

ウ HFSCコンクリートの実用性

HFSCを用いたコンクリートに於いて、打設可能な流動性を持つ配合が可能であり、また、その硬化体の圧縮強度もOPCを用いたコンクリートと比較して遜色のないものであった。また、その他の性質に於いても実用可能なレベルにあることが確認できた。したがって、HFSCに於いても、OPCと同様に流し込みによって施工出来る配合が可能であることが示された。

4.4 模擬構造物を用いたHFSCの実用性評価のまとめ

HFSCを用いたモルタル並びにコンクリートについて打設時の特性を中心にその実用性確認試験を行った。

その結果、充てん用途に用いるモルタル、ならびに構造材用途に用いるコンクリートのいずれにおいても、良好な流動性、充てん性を示す配合を実現できることが分かった。また、それぞれの硬化体の圧縮強度もOPCを用いたモルタル並びにコンクリートのそれと同等以上の値を示した。さらに、大型部材の打設時に求められる寸法の安定性ならびに低発熱性においても、HFSCではOPCと同等以上の特性を示すことが明らかとなった。

OPCは広く土木建築分野で使われた実績のある材料である。HFSCを用いたモルタル並びにコンクリートに、同等以上の特性を示す配合が存在することがわかった。これらのことから、HFSCを用いて、実用に供することのできるモルタル、コンクリートを得ることは十分に可能であることが示された。

表4.4-1にAECLにて開発中のLHHPCとHFSCの特性を示す。LHHPCについてはすでに実用性が確認されており⁷⁾、実用に向けての実規模の打設も行われている。表に示したとおり本研究で得られたHFSCの諸特性は、LHHPCのそれと比較して遜色のないものであった。このことから、HFSCについてもLHHPCと同様に十分な実用性を有しているものと考えられる。

表4. 4-1 LHHPCとHFSCとの特性の比較

セメント	圧縮強度 (MPa)	長さ変化率 $\times 10^4$	浸出液の pH	施工時の 流動特性
LHHPC	100* ⁷⁾	+2**	11.5~10.8	良好
HFSC (OSF)	105.7	-5.50	11.0~10.2	良好
HFSC (HSF)	93.5	-5.16	10.8~9.1	良好

*:施工後100日後の強度

**:Grayらの結果⁷⁾より換算

5 結論

本研究ではHLW及びTRUの地層処分に用いることができる低アルカリ性セメントを開発し、その実用性を確認することを目的とし、以下の検討を行った。

- ① ポルトランドセメントを地層処分に用いた場合の問題点とその解決方法の整理
- ② セメントの低アルカリ性化の考え方の整理
- ③ ポゾラン材料の添加によるセメントの低アルカリ性化の検討
- ④ HFSCモルタル及びHFSCコンクリートによる実用性の検討

①では、地層処分にセメント系材料を用いた場合に想定される高pHブルームの影響を抑制する一つの方策として、浸出液のpHの低いセメントを用いることが有効であることを示した。また、②ではセメントの浸出液のpHを低く抑制するための方法として、これまで2つの方法が検討されて来たことを示した。

③では、SF、FA及びBFSを添加したセメントの浸出液の特性を調べ、②で示したうち、ポゾラン材料の添加によって浸出液のpHが11以下のセメントの製造が可能であることを示した。

④では、③で検討した低アルカリ性セメントの実用性について検討した。その結果、SFとFAとを同時に添加した混合セメントが、施工時のワーカビリティおよび硬化後の機械的強度の両面でOPCとほぼ同等の特性を示すことを明らかにした。

今後は、本研究で明らかとなった課題である、凝結時間の短縮の他、長期材齢での安定性などの、処分場への適用性の確認を行う必要がある。また、HFSCの打設にはOPCと比較してより多くの混和剤を使用することから、セメントから浸出する混和剤成分の影響についての検討も必要である。

引用文献

- 1)A. Atkinson, J. A. Heare and C. F. Knights(1987):Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels, United Kingdom Atomic Energy Authority HARWELL Approved for publication, AERE R 12548.
- 2)久保 弘,黒木 泰貴,三原 守弘:ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変質の基礎研究,地盤工学会誌,46,10,31(1998).
- 3)D. Savage, K. Bateman et al.: Rate and Mechanism of the Reaction of Silicates with Cement Pore Fluids, Appl, Clay Sci., 7, pp.33-45(1992)
- 4)大和田 仁ほか、核燃料サイクル開発機構技術資料(準備中)
- 5)三原 守弘,入矢 桂史郎,根山 敦,伊藤 勝:シリカフェームを混合したセメントペースト

- の浸出試験とモデル化,放射性廃棄物研究,3,No.2,71,(1997).
- 6)入矢 桂史郎, 新村 亮, 嶺 達也, 三原 守弘:ポゾラン材料を高含有したセメント系材料の検討, 日本原子力学会「1998春の年会」,L2,586,(1998).
- 7):M.N.Gray and B.S.Shenton:For better concrete, take out some of the cement., 6th ACI/CAN/MET Symposium on the Durability of Concrete, Bangkok, Thailand,(1998).
- 8):大和田 仁,三原 守弘,入矢 桂史郎,松井 淳,フライアッシュ高含有シリカフェームセメントの実用性の検討,サイクル機構技報,6号(2000)(印刷中)
- 9)動力炉・核燃料開発事業団;高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—,動力炉・核燃料開発事業団公開技術資料,PNC TN1410 92-081 (1992).
- 10)五月女 敦,藤田 朝雄,原 啓二,納多 勝:地層処分場の空洞安定性の検討—理論解,有限要素法による空洞の安定解析—,動力炉・核燃料開発事業団公開技術資料,PNC TN1410 92-055 (1992).
- 11)動力炉・核燃料開発事業団;地層処分研究開発の現状(平成8年度),動力炉・核燃料開発事業団公開技術資料,PNC TN1410 96-071 (1996).
- 12)前田 宗宏, 伊藤 勝,三原 守弘,奥津 一夫,赤坂 直人:TRU廃棄物の処分施設に関する設計研究—岩盤の力学的特性および発熱性廃棄体の影響を考慮した処分空洞径の検討—,動燃技報,104,12,107(1997).
- 13)荒井 康夫:セメントの材料科学 改訂2版,大日本図書,(1991).
- 14)去来川 汎人,伊藤 勝,中村 雅英:TRU廃棄物処分に関わる研究開発の現状調査(1),動力炉・核燃料開発事業団公開技術資料,PNC TN1420 96-014 (1996).
- 15)U.R.Berner, "Modelling the Incongruent Dissolution of Hydrated Cement Minerals.", Radiochimica Acta, 44/45,387(1988)
- 16)F.P.Glasser et al., "Solubility modelling of cements.", Implications for radioactive immobilization, Mat. Res. Soc. Symp., 84,331(1988)
- 17)A. Atkinson et al., "Aqueous Chemistry and Thermodynamic Modelling of CaO-SiO₂-H₂O Gels.", AERE R 12548(1987)
- 18)S. A. Greenberg and T. N. Chang., J. Phys. Chem. 69,182(1985)
- 19)市毛 悟,日本原子力学会「1998春の年会」,L27.
- 20)青柳 孝義ほか、核燃料サイクル開発機構公開技術資料,(2000)(印刷中)
- 21)K. Bateman, P. Coombs, D. J. Noy, J. M. Pearce and P. D. Wetton, Numerical modeling and column experiments to simulate the alkaline disturbed zone around a cementitious radioactive waste repository, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,506,pp.605(1998).
- 22)U.R.Berner, Evaluation of Pore Water Chemistry during Degradation of Cement in a Radioactive Waste Repository Environment, Waste Management, 12,(1992).
- 23)A.Atkinson, K.M.Everitt and R.Guppy, Evaluation of pH in Radwaste Repository: Experimental Simulation of Cement Leaching, DOE Report, DOE/RW/89/025,(1987).
- 24)日本工業規格,JIS R5210¹⁹⁹⁷(1997).
- 25):田熊 靖久, 藤田 英樹, 坂本 浩幸, 小林 久美子, 芳賀 和子, 宇智田 俊一郎, アーウィン含有クリンカー—セッコウ—スラグ系セメントの水和反応とpH挙動, 日本セラミックス協会学術論文誌, 104,11,1040,(1996).

- 26)坂本 浩幸,芳賀 和子,柴田 真仁,藤田 英樹,小林 久美子:人工バリア材用セメントのpH調整,日本原子力学会誌,38,4,51,(1996).
- 27)藤田 英樹,野口 聡,廣永 道彦:アーウィン系低アルカリセメントの開発ーpH挙動に及ぼすシリカフェーム添加の影響ー,日本原子力学会「1998秋の年会」,p823(1998).
- 28)嶺 達也ほか,種々のセメント系材料に対する要素,セシウムの吸着試験,動燃事業団公開技術資料PNC TN8410 97-258(1997). 29)
- 鈴木一孝ほか,コンクリートの耐久性評価を目的とした,水和組織の分析手法に関する研究,コンクリート工学論文集,34,pp39-49(1990).
- 30)曾根 徳明:マスコンクリート及び高強度コンクリートを対象としたセメントの低発熱化に関する基礎的研究(東京理科大学学位論文),(1995).
- 31)大池 武,中根 淳,時野谷浩良,神代泰道:高流動コンクリートを用いた鋼管柱中詰めコンクリートのポンプ圧入施工,1995年日本建築学会大会講演梗概集,(1995)
- 32)秩父小野田株式会社:<技術資料>ハイフローセメント(高流動・高強度コンクリート用),pp.20(1996)(現在の社名は太平洋セメント株式会社).

添付資料

1. 浸出試験における各液相の分析結果

浸出試験で得られた各液相の分析結果は、解析等によってセメント系材料の長期的な変遷を予測した際、その結果と実験事実とを比較し、解析手法及び解析結果の妥当性を検討するための基礎的データとなる。そこで、本報告における浸出試験での各液相の分析結果を表 T-1 にまとめる。

表 T-1

試料	累積浸出液量 (g)	pH	濃度 (mmol/l)					試料	累積浸出液量 (g)	pH	濃度 (mmol/l)				
			Ca	Si	Al	Na	K				Ca	Si	Al	Na	K
OPC	26.2	12.88	7.7	0.01	0.01	22.8	14.8	OPC	38.7	10.51	3.5	0.85	0.00	13.4	2.0
	70.8	12.79	10.5	0.01	0.01	10.4	6.6		73.8	10.72	2.2	0.96	0.01	11.2	1.6
	107	12.68	9.0	0.01	0.01	9.5	5.8		109.6	10.81	1.0	1.10	0.01	8.4	1.2
	183.9	12.64	15.8	0.01	0.02	5.0	3.2		184	11.02	0.6	1.21	0.01	6.3	0.8
	429.8	12.84	19.0	0.01	0.01	1.5	1.1		352.4	11.07	0.5	1.45	0.01	3.4	0.4
	587.6	12.76	19.1	0.01	0.02	0.9	0.5		620.2	11.09	0.4	1.18	0.01	1.9	0.3
	1299.6	12.71	20.0	0.01	0.01	0.3	0.1		1148.2	11.01	0.4	0.87	0.01	1.0	0.3
	1950.2	12.85	20.5	0.01	0.01				1784.6	10.82	0.3	0.65	0.01	0.6	0.2
	3504	12.72	20.6	0.01	0.02				3204.6	10.83	0.3	0.53	0.00	0.3	0.1
	5842.1	12.45	11.8	0.03	0.03				5676.2	10.76	0.3	0.38	0.00	0.1	0.1
	10380.7	12.22	3.6	0.06	0.10				10421.8	10.57	0.3	0.32	0.00		
	17436.3	11.80	1.7	0.15	0.06				17257.2	10.62	0.3	0.28	0.00		
	31118.4	11.39	0.7	0.31	0.03				31514.4	10.38	0.3	0.22	0.01		
MPC	38.4	12.90	12.4	0.03	0.03	7.6	16.7	HSF	26.9	10.42	4.2	1.00	0.00	13.9	1.5
	67.4	12.69	12.4	0.02	0.02	4.9	10.8		61.4	10.57	2.6	1.07	0.01	10.8	1.1
	107.4	12.72	16.2	0.02	0.02	3.7	6.9		109.2	10.63	1.3	1.19	0.01	8.2	0.8
	183.5	12.72	16.3	0.02	0.02	2.0	3.4		166.5	10.54	0.5	1.21	0.01	6.4	0.6
	355.8	12.72	18.4	0.01	0.01	0.5	1.0		433	10.81	0.3	1.45	0.02	3.3	0.3
	704.3	12.72	19.6	0.02	0.02	0.1	0.2		591.9	10.80	0.3	1.19	0.01	1.3	0.2
	1023.3	12.88	20.7	0.01	0.01				1126.7	10.86	0.3	0.89	0.01	0.9	0.2
	1826.2	12.76	20.4	0.01	0.01				1743.2	10.73	0.3	0.65	0.01	0.5	0.1
	3605.4	12.75	16.3	0.02	0.02				3150.5	10.64	0.3	0.46	0.01	0.2	0.1
	6206.6	12.34	6.3	0.04	0.04				5708.3	10.56	0.3	0.31	0.01	0.1	0.1
	10511.9	12.14	4.8	0.09	0.09				10439.3	10.54	0.2	0.26	0.01		
	18908.1	11.74	4.0	0.20	0.20				17231.3	10.40	0.2	0.22	0.01		
	31852.7	11.35	2.2	0.29	0.29				31265.3	9.32	0.2	0.18	0.00		
OS4	31	11.81	0.5	0.62	0.05	6.0	3.5	OS3	31.2	12.94	10.5	0.14	0.05	15.9	10.1
	71.1	11.67	0.6	0.56	0.04	5.4	3.1		60.6	12.85	12.2	0.02	0.03	11.9	7.5
	142.9	11.79	1.4	0.62	0.04	3.7	2.4		98.7	12.80	15.8	0.03	0.02	7.9	4.7
	192.5	11.82	0.9	0.56	0.03	2.8	2.0		182.1	12.77	16.0	0.04	0.02	4.1	2.3
	357.2	11.75	1.5	0.67	0.03	1.7	1.3		356.3	12.77	18.4	0.05	0.02	1.0	0.6
	629.5	11.56	1.7	0.59	0.03	0.7	0.7		692.4	12.77	21.5	0.05	0.03	0.2	0.2
	1195.4	11.51	1.5	0.55	0.03	0.2	0.2		986.5	12.88	20.6	0.05	0.03		0.1
	1936.6	11.61	1.6	0.58	0.04				1722.9	12.79	19.1	0.01	0.00		
	3846.3	11.48	1.2	0.41	0.02				3535	12.62	10.3	0.02	0.05		
	6345.6	11.29	1.0	0.42	0.01				6152.3	12.32	6.0	0.04	0.13		
	10478.6	11.34	0.6	0.51	0.01				10501.2	12.17	3.3	0.05	0.20		
	17860.6	11.05	0.6	0.64	0.01				19186.3	11.70	1.4	0.10	0.15		
	31910.7	10.95	0.5	0.58	0.01				31752.7	11.35	0.8	0.11	0.12		
OS7	28.1	9.93	3.1	2.78	0.04	3.8	1.2	OS3	41.5	11.63	0.1	0.41	0.34	7.6	2.0
	58.7	9.97	2.1	2.98	0.01	2.7	0.9		78.4	11.88	0.1	0.59	0.33	5.3	1.5
	123.6	10.16	1.8	3.09	0.01	1.9	0.7		113.5	11.80	0.1	0.64	0.29	3.7	1.0
	182.4	10.16	1.4	3.09	0.01	1.5	0.6		186.4	11.81	0.2	0.68	0.24	2.8	0.7
	391.9	10.26	1.2	3.04	0.02	0.7	0.4		362.6	11.68	0.3	0.63	0.17	1.8	0.3
	633.8	10.24	1.1	2.85	0.02	0.1	0.3		616.2	11.53	0.5	0.59	0.12	1.4	0.2
	1220.7	10.33	1.1	2.65	0.01		0.1		1112.2	11.43	0.3	0.44	0.12	0.9	0.1
	1847.7	10.31	1.0	2.21	0.01				1809.4	11.32	0.3	0.38	0.09	0.5	0.1
	3773.2	10.36	0.8	1.79	0.01				3364	11.05	0.3	0.21	0.09	0.2	0.1
	6221.2	10.39	0.8	1.67	0.01				5915.4	11.02	0.3	0.15	0.12	0.1	0.1
	10312	10.49	0.6	1.38	0.01				10042.3	10.81	0.3	0.11	0.10	0.1	
	17665.1	10.43	0.6	1.10	0.02				17224.6	10.72	0.3	0.11	0.08		
	32132.5	10.40	0.3	0.59	0.02				31766.6	10.34	0.3	0.10	0.07		

2. 本研究に用いたモルタルの特性

本報告書本編では主に施工時の取り扱い性および施工後の強度を中心に HFSC の実用性について述べた。そのため、一般にモルタルに関して行う諸試験の結果については本編の中では記述していない。しかし、たとえばモルタルの空隙率は放射性核種の移行を評価する際のパラメータとして用いられるなど、その他の諸特性についても物性値を得ておくことは有用である。本研究では、モルタルの特性試験として、本編で述べた流動性、空気量及び凝結時間の各特性に加えて、圧縮強度、乾燥収縮、クリープ及び細孔径分布の測定を行った。ここではそれらの結果を示す。

2.1 圧縮強度

圧縮強度は、JIS A 1132「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に従って作成したφ5×10cmの供試体を用いて、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して測定した。その結果を表 T-2 に示す。

表T-2 各モルタルの圧縮強度

セメント	W/C (%)	混和剤添加率 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)			
			3日	7日	28日	91日
OPC	40	1.5	45.9	62.7	79.1	92.5
	45	1.0	36.3	52.3	68.4	81.4
	50	0.8	27.8	44.6	59.6	70.8
MPC	45	0.7	22.6	33.5	60.4	83.3
OS4	40	3.5	28.3	45.2	74.1	98.1
	45	3.5	24.1	38.1	63.0	88.8
	50	3.5	19.9	32.9	56.8	80.9
	60	3.2	13.6	25.5	42.8	56.0
HSF	40	2.4	12.6	18.7	31.7	45.6
	45	2.2	9.2	13.3	23.8	37.6
	50	1.8	6.5	9.1	15.8	27.1
OSF	45	2.0	11.0	16.2	28.9	44.6
OB3	45	0.8	29.1	44.7	60.6	78.7
OF9	45	0.5	-	1.2	2.1	3.8
OF7	45	0.5	4.6	8.2	11.4	20.0

2.2 乾燥収縮およびクリープ

乾燥収縮及びクリープは、JIS 原案「コンクリートの圧縮クリープ試験方法(案)」に準じて測定した。試験には、中心にひずみ計を埋め込んで作製したφ15×30cmのモルタル供試体と補償用のφ15×30cmのモルタル標準供試体を用いた。

各供試体を28日間標準養生した後、材齢28日の強度の1/4の応力を1ヶ月間載荷し、そのときのひずみを測定した。そのときの様子を図 T-1 に示す。また、結果を表 T-3 に示す。



図T-1 クリープ試験装置

表T-3 乾燥収縮及びクリープ試験の結果

経過時間 (日)	乾燥収縮ひずみ($\times 10^6$)			クリープひずみ($\times 10^6$)			クリープ係数($\times 10^6$)		
	OPC	MPC	HSF	OPC	MPC	HSF	OPC	MPC	HSF
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	16	20	11	148	130	95	0.221	0.204	0.262
2	31	36	23	201	186	125	0.300	0.292	0.345
3	44	46	35	232	220	148	0.346	0.345	0.409
4	55	53	46	249	245	166	0.372	0.384	0.459
5	62	58	54	273	267	183	0.407	0.418	0.506
6	67	61	62	292	287	197	0.436	0.450	0.544
7	70	63	69	316	306	210	0.472	0.480	0.580
14	88	82	112	392	385	283	0.585	0.603	0.782
21	106	98	161	444	440	336	0.663	0.690	0.928
28	122	117	213	478	477	372	0.713	0.748	1.028
弾性ひずみ($\times 10^6$)				670	362	638			

3.3 細孔径分布

細孔径分布の測定は、材齢 28 日まで標準養生した供試体内部から切り出した約 5mm 角の試料を用いて、水銀圧入法で行った。各資料は試験前にアセトンに浸漬して水和反応を停止させ、真空乾燥した。結果を表 T-4 に示す。

表T-4 W/C=45%, 材齢28日の各モルタルの細孔径分布

セメント	空隙率(%)					全空隙率 (%)
	0.03~0.02 μm	0.02~0.05 μm	0.05~0.1 μm	0.1~0.9 μm	0.9~15.2 μm	
OPC	7.59	3.53	1.35	0.89	0.16	13.5
MPC	7.31	4.70	3.24	0.88	0.11	19.0
OS4	13.38	2.54	0.27	0.84	1.99	22.0
HSF	9.91	6.61	4.07	1.25	0.12	21.6
OSF	10.87	5.25	3.95	1.37	0.15	16.2
OB3	8.36	3.10	3.66	0.99	0.11	13.6
OF9	3.44	1.46	1.20	7.37	10.92	24.4
OF7	5.10	2.83	2.38	11.16	1.60	23.1

W/C=45%, 材齢28日