PNC TJ1201 98-004

人工バリア材の変質に関する研究（Ⅱ）

（動力炉・核燃料開発事業団 研究概要）

１９９８年２月

株式会社 大　林　組
株式会社 オーテック

PNC TJ1201 98-004

人工バリア材の変質に関する研究（Ⅱ）

（動力炉・核燃料開発事業団 研究概要）

１９９８年2月

株式会社　大　　林　　組
株式会社　オ　ー　テ　ッ　ク

人工バリア材の変質に関する研究（II）

入矢　桂史郎*　久保　博**
深谷泰文***　　芳賀和子***

要　　旨

ＴＲＵ廃棄物の処分システムの構成材としてコンクリートとベントナイトを併用する案が考えられている。ベントナイトとセメントを併用した場合、ベントナイトが高 pH の影響を受け変質する可能性がある。この問題については、これまでに、セメントの pH に関する研究とベントナイトの高 pH における鉱物的変質に関して研究を行ってきた。
本年度は、この研究の最終年度として、ＴＲＵ処分場への適用を目的とした応用研究を実施した。研究項目は、以下の通りである。
(1)セメントの長期変質に関する促進試験方法の検討
(2)低 pH セメントの実用性に関する検討
(3)有機系混和剤の浸出挙動に関する検討
(4)コンクリートの間隙水の影響によるベントナイトの変質試験
(5)コンクリートの間隙水の影響による岩石の変質試験

上記の検討を実施し、次の結論を得た。
(1)に関して
①低 pH セメントとしてシリカ質ポゾランを高含有したセメントの変質試験前試料を固体分解能核磁気共鳴装置を用いて水和物の分析を行った結果、未反応のフライアッシュが多く存在していることを確認した。
②低 pH セメントの浸出試験を降水系模擬地下水を使用して実験を行ったところ、イオン交換水に比べてリーチング速度が早く pH の低下も早いという結果を得た。
(2)に関して
①昨年度開発したフライアッシュ・シリカフューム・普通ポルトランドセメントを構成成分とする低 pH セメント用いて自己充填コンクリートを製造し、コンテナーを模擬した試験体の打設実験を行った。充填性・物理性能ともに実用化に支障のないことを確認した。
②同セメントを岩盤亀裂を模擬した試験体にグラウト材として適用し、亀裂に対して十分な充填性を確認した。
(3)に関して
①混和剤を用いて作成し、粒径を変化させ砕いた試験体により浸出試験を実施し、溶出した全炭素量の測定を行った。その結果、溶出の量は粒径と強い相関関係あることが

わかった。

②水交換試験により溶出する混和剤量は、初期の水交換時に多く水交換回数が多くなるほど減少することがわかった。このことから、混和剤のセメント水和物への結合状態は、吸着であることがわかった。

③セメント間隙水を圧搾によって抽出し、分析した結果も上記の結果を裏づけるものであった。

(4)に関して

$Ca(OH)_2$ 水溶液に Na と K を加えた混合溶液を反応溶液とした試験を行った結果、変質生成鉱物はいずれの場合も CSH、CAH であり、Na と K の影響は認められなかった。$Ca(OH)_2$ 水溶液を反応溶液とした長期材令の試験では、pH10.5 以下のケースでは 720 日後も変質生成鉱物は認められず、pH11.5 で混合層鉱物、pH12.5 で CSH、CAH が認められた。

(5)に関して

岩石として、釜石鉱山から採取した花崗岩を対象として、高 pH 水溶液における変質挙動について調査した。本年度は、材齢 1 ケ月分のみ分析したが、いずれの場合も顕著な変質は認めらっれなかった。

岩石の変質については、今後長期のデータを見ながら検討を加えていくことが必要と考えられる。

＊㈱大林組土木本部

＊＊㈱大林組技術研究所

＊＊＊㈱オーテック　環境技術部

Study on Degradation of Engineered Barrier in Radioactive Repositories.

K.IRIYA* H..KUBO**
Y.FUKASYA *** K.HAGA****

ABSTRUCT

It is proposed that both cementitious materials and bentonite are adopted for TRU waste repositories as engineered barrier. Bentonite has potentially been altered to Zeolite or CSH due to high pH solution by cement hydrates. Such degradation due to high pH plume been studied since the TRU project started. The application and demonstration of the results which has done in laboratory was focused on in the study, since it is finished in this year. The items of the study were described as followings.

1. Investigations of accelerating test of degradation process of cement hydrates.
2. Investigations of application of low pH cement for modeled structures.
3. Investigations of leaching process of super plasticizer from cement hydrates.
4. Investigation of alteration of bentonite due to high pH plume.
5. Investigation of rock due to high pH plume.

The following results ware obtained.

1. Unhydrated silica(probably flyash) was observed in low pH cement containing a lot of pozzolanic materials by NMR (Nuclear magnetic resonance spectra meters)
   Leaching time in modeled grand water was shorter than results of ion exchanged water. Decreasing ration of pH was also large corresponding to leaching periods.
2. It was demonstrated that self-leveling concrete with developed low pH cement was applicable for actual structures in the repositories.
   It was also demonstrated that the cement could applied for materials of grouting for fissure of the geological formations.
3. T.O.C(Total organic carbon) was measured for the grains of cement hydrates with several radius. It was noted that leaching period of organic materials has closely relationship to the radius of cement hydrates, and super plasticizer sorbed the surface on cement strongly. The results of analysis of expelled pore water supported the results above mentioned.

4 CSH and CAH were observed in altering test of bentonite in high pH plume containing poltlandite sodium, and kalium No influence of Na and K was observed. No altered minerals from monmorrironite was observed, in long period test which was

720 days, and mix layered minerals in pH 11.5, and CSH and CAH was observed.

5 Alterating process by high pH plume was investigated on the granite of Kamaishi mine. No alteration was observed in any case for a month.

Continuous research is needed in this item.

*OBAYASHI CORPORATION CIVIL ENGINEERING DIVISION
** OBAYASHI TECHNICAL INSTITUTE
*** OTEC CORPORATION HEAD OFFICE
**** OTEC RECHNICAL CENTER

人工バリア材の変質に関する研究（Ⅱ）　担当者一覧

	㈱大林組	㈱オーテック
実施責任者	河村　秀紀	深谷　泰文
実施担当者	入矢　桂史郎	芳賀　和子
研究業務担当者	井上　貞文	武井　明彦
	斉藤　祐司	坂本　浩幸
	川地　武	野口　聡
	久保　博	柴田　真仁
	青木　茂	
	栗原　雄二	
	小西　一寛	
	新村　亮	
	黒木　泰貴	
	秋好　賢治	
	中畑　昭彦	
	田中　達也	
	山口　敏子	
	金森　千恵子	

目　次

1．セメントペーストの長期変質試験 …… 1

1.1 セメントペーストの状態評価 …… 1

1.1.1 試験方法 …… 1

(1) 試験試料作成用セメント …… 1

(2) 試験試料 …… 1

(3) 分析項目 …… 1

1.1.2 試験結果 …… 1

(1) 固体ＮＭＲの適用性確認 …… 1

(2) 各試料の分析結果 …… 2

1.1.3 考 察 …… 2

(1) Ｃ-Ｓ-Ｈの構造変化 …… 2

(2) ポゾラン質混和材の水和進行状況 …… 4

(3) ＯＳＦセメントの長期 pH 評価における変質試験
液相組成と固相の C/S 比の関係 …… 5

1.2 セメントペーストの浸出試験 …… 8

(1) 試験ケース …… 8

(2) 試験方法 …… 8

(3) 試験結果 …… 11

(4) 考 察 …… 14

(5) まとめ …… 17

2．低ｐＨセメントの実用性確認試験 …… 18

2.1 使用材料 …… 18

2.2 試験水準および試験項目 …… 18

2.3 試験結果 …… 19

(1) モルタル試験結果 …… 19

(2) コンクリート試験結果 …… 20

2.4 まとめ …… 22
(1) モルタル試験 …… 22
(2) コンクリート試験 …… 22

3．セメント混和剤のコンクリートからの浸出試験 …… 23
3.1 予備調査および測定方法の検討 …… 23
3.1.1 調査方法 …… 23
3.1.2 調査結果 …… 23
(1) セメント混和剤について …… 23
(2) セメント混和剤の分析方法 …… 23
(3) セメント混和剤の吸着挙動 …… 23
(4) セメント硬化体からのセメント混和剤の浸出挙動 …… 24
3.1.3 セメント混和剤のコンクリートからの浸出試験方法の検討 …… 25
(1) 混和剤に合った分析方法の選定 …… 25
(2) 浸漬条件の決定 …… 25
(3) 浸漬試料作成条件の決定 …… 25
3.2 セメントペーストからの混和剤の溶出試験 …… 27
(1) 試験ケース …… 27
(2) 試験方法 …… 27
(3) 試験結果 …… 27
3.3 圧搾試験による間隙水中の混和剤浸出量評価 …… 29
3.3.1 試験方法 …… 29
(1) 試験試料の作成 …… 29
(2) 圧搾方法 …… 29
(3) 間隙水中の混和剤量の測定 …… 29
(4) 空隙率の測定 …… 29
3.3.2 試験結果 …… 29
3.3.3 まとめ …… 30

4．コンクリートの間隙水の影響によるベントナイトの変質試験 …… 33
4.1 試験目的 …… 33
4.2 試験条件 …… 33
4.2.1 溶液のｐＨと液個比 …… 33
4.2.2 養生温度 …… 33
4.2.3 養生期間 …… 34
4.2.4 試験ケース …… 34
4.2.5 使用材料 …… 34
4.3 試験方法 …… 35
4.4 試験結果 …… 37
4.4.1 平成９年度に試験を開始したケース …… 37
(1) Ｘ線回折 …… 37
(2) 電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察 …… 37
(3) 熱分析 …… 37
(4) メチレンブルー吸着量 …… 38
4.4.2 平成７年度に仕込んだ長期養生試料 …… 45
(1) 養生中のｐＨ調整に伴う CaO 消費量 …… 45
(2) Ｘ線回折 …… 45
(3) 熱分析 …… 46
(4) 電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察 …… 47
(5) メチレンブルー吸着量 …… 47
(6) 液相の化学分析 …… 47
4.5 まとめ …… 54

5．コンクリート間隙水の影響による岩石の変質試験 …… 55
5.1 試験方法 …… 55
(1) 使用材料 …… 55
(2) 使用溶液 …… 55
(3) 変質試験 …… 55
(4) 分析項目及び方法 …… 55

5.2 試験結果 …… 56
(1) 液相の分析 …… 56
(2) 固相の分析 …… 57
5.3 考察 …… 59
5.4 まとめ …… 59

1.セメントペーストの長期変質試験

1.1セメントペーストの状態評価

1.1.1試験方法

(1)試験試料作製用セメント

配合水準①；普通ポルトランドセメント（以下、ＯＰＣ）

配合水準②；OPC：シリカフューム：フライアッシュ＝４：２：４

(2)試験試料

配合水準①と②のセメントをそれぞれ促進水和させた試料を変質試験に使用した。本項では未水和セメントと変質試験前後の試料の分析を実施した。試験試料の一覧を表1.1-1に示す。

表1.1-1 試験試料一覧

配合水準	未水和セメント	出発試料 (促進水和後試料)	変質試験終了後試料
①(OPC)	○	○	○（蒸留水） ○（模擬地下水）
②(OSF)	○	○	○

注：○印 試験対象試料

(3)分析項目

(a)NMR分析

水和物中のC-S-Hのシリケートアニオン構造の変化を解析した。

(b)粉末Ｘ線回折

水和物の定性と、フライアッシュ中の石英のピーク強度からフライアッシュの残存量を評価した。

(c)熱質量分析

室温から1000℃間での質量変化量から結合水量を求めた。

(d)走査型電子顕微鏡による形態観察

形態観察により、未水和鉱物の有無を確認した。

1.1.2 試験結果

(1)固体NMRの適用性確認

(a)セメント系材料の実測スペクトルと帰属

変質試験に使用するOPC、シリカフューム、フライアッシュの^{29}Si固体NMRスペクトルを実測した結果を表1.1-2に示した。OPCはSiO_2単体のQ_0スペクトルのみが確認された。シリカフュームは網状構造をとっていることに起因するQ_4スペクトルのみが確認された。フライアッシュは分岐鎖および網状構造に起因するQ_3、Q_4スペクトルが確認された。本試験に使用したフライアッシュはスペクトルの分解能を低下させると考えら

れているFeやAl成分を比較的多く含むため全体的にスペクトルがブロードとなり、Q_3とQ_4のスペクトルの分離ができなかった。そのため、OPCとシリカフューム、フライアッシュを混合した試料においても同様にシリカフュームとフライアッシュの分離は困難と判断された。

表1.1-2 セメント材料の実測^{29}Si固体NMRスペクトル測定結果

試料	スペクトル				
	Q_0（単体）	Q_1（端鎖）	Q_2（鎖中）	Q_3（分岐鎖）	Q_4（網状）
OPC	○				
シリカフューム					○
フライアッシュ				○	○

○：検出

(b)定量性の確認

NMRスペクトルの強度（高さ）から、鉱物相の存在割合を算出するための定量性を確認した。本試験ではOPCとシリカフュームおよびフライアッシュの混合比率を変化させた試料についてNMR測定を行い、標準試料のシリコンゴムとのスペクトルの強度比から相対強度を求めた。また、シリカフュームとフライアッシュの分離は困難であることから、シリカフュームとフライアッシュの合量で評価し、NMRスペクトルもQ_3とQ_4強度の和で評価することとした。各セメントの配合比率とスペクトルの相対強度との相関を図1.1-1に示す。

シリカフュームとフライアッシュの含有割合とQ_3とQ_4スペクトルの和の相対強度の関係には大まかな傾向は確認できたが、NMRスペクトルの相対強度からシリカフュームとフライアッシュ量を定量することはできないと判断された。

(2)各試料の分析結果

配合水準①のセメント試料の固相分析の結果を表1.1-3に配合水準②のセメント試料の固相分析の結果を表1.1-4に示す。

1.1.3 考察

(1)C-S-Hの構造変化

^{29}Si固体NMRでは^{29}Siの結合状態によってQ_0～Q_4にスペクトルが分けられる。各スペクトルが示すシリケートアニオンの結合状態の模式図を図1.1-2に示す。セメント水和物中のC-S-Hの場合は鎖状構造をとるため、Q_1とQ_2のスペクトルが確認されるが、Q_1とQ_2の比をとることによってシリケートアニオンの鎖の長さを予測することができる。セメント水

和物中のC-S-H構造の解析をするために、従来よりトリメチルシラン（以下、TMS）処理して各種クロマトグラフ分析によってシリケートアニオン結合状態を測定する方法があるが、TMS法は試料を溶解させる方法であり操作が煩雑で熟練を要する技術であるのに比較して、NMR法は非破壊試験であり、測定に個人差が生じない等の利点から、最近研究に用いられている。しかし、TMS法とNMR法の結果は必ずしも一致するとは言えず、シリケートアニオン結合状態の測定は定性的な評価方法であると考えている[2)]。

(a)OPC（配合水準①）のC-S-H構造変化

配合水準①水和物の変質試験前後のQ_2/Q_1スペクトル比を表1.1-3に示す。

変質試験出発試料であるOPC水和物のQ_2/Q_1比は0.63であり、シリケートアニオンの平均結合個数は約3～4個と推定される。岡田らは白色セメント（以下、WPC）水和物のシリケートアニオンの結合状態を評価しQ_2/Q_1比は約0.4であったと報告している[1)]。本研究結果は岡田らの結果に比べて大きな値となっているが、岡田らの試料が20℃湿空養生28日と通常の水和条件であり、未水和セメントに起因するQ_0スペクトルも大きく検出されていることから、本研究におけるOPC水和物試料はボールミル水和によって水和が促進されたため、C-S-Hのシリケートアニオン結合が長くなったと考えられた。蒸留水による変質試験によってQ_2/Q_1比は2.0となり、シリケートアニオンの平均結合個数は6個と推定され、試料中のCaが溶出することによってC-S-H中のシリケートアニオンの鎖構造が長くなっていることが確認された。C-S-H中のシリケートアニオンの鎖構造はC/S比によって大きく影響されることが報告されている[3)]。次項1.2に報告しているように、本研究における変質試験開始時のOPC水和物のC-S-HのC/S比は約1.9であり、OPCによる変質試験後の試料のC/S比は1.2程度と小さくなり、それに伴ってシリケートアニオン結合数が増加している結果が得られた。これはシリケートアニオンはNaやCaの多い高アルカリ性環境においてはシリケートアニオン同士の結合が寸断され、また、シリケートアニオンと結合していたNaやCaが溶出すると溶出した部分がシラノール化し、脱水縮合してシリケートアニオン同士が結合するようになるためと考えられている。図1.1-3に岡田らのオートクレーブ処理したカルシウムシリケート水和物のQ_2/Q_1比とC/S比の関係を示したデータを示す。また、岡田らのグラフに本研究において測定したOPC水和物とOSF水和物の変質試験前後の試料のQ_2/Q_1比の測定結果をあわせて示す。岡田らの結果はオートクレーブ処理によって合成したカルシウムシリケート水和物の試料から得られたものであるため、本試験結果と測定値は一致しないが、OPC水和物では傾向は一致していることがわかった。

模擬地下水による変質試験終了試料ではQ_1スペクトルが確認されず、Q_2スペクトルのみが確認され、C-S-Hの鎖状構造が長くなっていることが推測された。また、Q_3スペクトルとも考えられる不明確なピークが確認された。模擬地下水中の炭酸イオンによりC-S-HからのCaの溶出が促進し、より多くのシラノール基を作り、脱水縮合することによってシリケートアニオン結合が長くなったと考えられた。この時、枝別れ構造（Q_3）をとることも

考えられる。

(b)OSF（配合水準②）のC-S-H構造変化

配合水準②水和物の変質試験前後のQ_2/Q_1スペクトル比を表1.1-4に示す。

変質試験出発試料であるOSF水和物のQ_2/Q_1比は1.77であり、シリケートアニオンの平均結合個数は約5～6個と推定される。次項1.2で報告しているようにOPC（配合水準①）水和物に比較してOSF（配合水準②）水和物のC/S比は0.7程度と小さいため、シリケートアニオンの結合が長くなっていると考えられた。岡田らによるWPCにシリカフュームやフライアッシュを添加したセメントのQ_2/Q_1比の測定結果は0.7～1.25であり、本試験結果のほうがシリケートアニオンの結合が長い結果が得られている。これは岡田らの試料のC/S比は1.15～1.27とOSF水和物のC/S比に比べて大きいことや養生条件の違いによるものと考えられた。図1.1-3に岡田らのオートクレーブ処理したカルシウムシリケート水和物のQ_2/Q_1比とC/S比の関係を示したデータと本研究において測定したOSF水和物の変質試験前後の試料のQ_2/Q_1比の測定結果をあわせて示す。OSF水和物ではC/S比が変化してもQ_2/Q_1比はほとんど変化しなかった。OSF水和物の模擬地下水による変質試験終了試料では未水和のポゾラン質混和材かシリカゲルに相当するQ_3、Q_4スペクトルが確認されているが、C-S-Hの鎖状構造を表すQ_2/Q_1比はほとんど変化しなかった。C/S比が1よりも小さくなるとシリケートアニオンは鎖状構造だけではなく枝別れ構造(Q_3)を作りやすい領域となり、Q_2/Q_1比のみではシリケートアニオンの構造を評価できないと考えられる。模擬地下水による変質試験終了試料ではC/Sは0.3程度（1.2項に報告）と非常に小さいため、シリケートアニオンの二次元構造が形成されている可能性はあると考えられた。

溶解に伴うC-S-Hの構造変化は研究された例は少なく、溶解が進みC/S比が小さくなった時のC-S-Hのシリケートアニオン構造の変化の解析は、C-S-Hへの核種の吸着の長期評価や溶解挙動の解明のために必要な課題であると考えている。

(2)ポゾラン質混和材の水和進行状態

ポゾラン質混和材の中でもフライアッシュは水和が非常に遅いと考えられ、OSFではフライアッシュが40%を占めるため、フライアッシュの水和状態評価が重要であるといえる。本試験では^{29}Si固体NMR、X線回折試験、電子顕微鏡観察から水和の進行を評価しようと試みた。しかしNMR測定では、スペクトルの分解能が低く定量性のあるデータの取得は困難であった。X線回折試験ではフライアッシュ中のα-SiO_2（石英）成分に着目して未水和成分の確認を実施した。簡易定量試験によって変質試験の出発試料で約28%、変質試験終了試料で約40%の未水和のフライアッシュが残存していると評価された。しかし、フライアッシュの水和は石英以外のガラス質の部分が早いと考えられるため、必ずしも定量した石英成分がフライアッシュ量を示すとは言えない。定量精度は不明確であるが、変質試験前後で未水和のフライアッシュが残存しており、変質試験終了後は水和物である他の成分が溶解したため、未水和のフライアッシュの比率が大きくなっていることが確認された。

また、電子顕微鏡観察においても、変質試験前後の試料において、フライアッシュと考えられる球状粒子が多く観察され、特に変質試験終了後は付着していた微小な水和物粒子が溶解により消失したためか、球状粒子が明確に観察された。

以上のことから、本研究で使用されたOSF水和物は促進水和後も未水和のポゾラン質混和材が存在し、それがフライアッシュであることが確認できたが、評価は定性的なものだった。

(3)OSFセメントの長期pH評価における変質試験液相組成と固相のC/S比の関係

OSF(配合水準②)は低アルカリ性セメントとして実用化しうる材料であると考えられるが、変質試験試料の固相の解析結果から本研究において使用したOSF水和物にはフライアッシュと考えられる未水和成分が存在していることが確認されており、本試験では本来の溶解挙動が評価できていないことがわかった。次項において変質試験における液相組成と固相のC/S比の関係を評価しているが、実際に液相と平衡になっている固相は未水和のフライアッシュ分を差し引いたカルシウムシリケート水和物であり、1.2項での評価に比較して高C/S比のC-S-Hになっていると考えられる。

本研究ではOSFセメントは高温養生によって水和を促進させて評価しているが、反応性の低いフライアッシュ等の混和材を多量に使用した場合には常温では水和が進まず、本研究のような低pHが得られないことが考えられる。フライアッシュのポゾラン反応は各粒子間で化学組成、ガラス量、ガラスの構造が変化するため粉体集合体としてのフライアッシュのポゾラン反応性を推定することは困難であるが、ガラス質の含有量が反応性と比較的良い相関を持っていることが報告されている[5)6)7)]。養生温度を高くすることによってフライアッシュの反応性を高くすることはできるが[8)]、20～25℃の通常の水和条件では、フライアッシュの水和率は1年間の養生で50%以下となっている。

OSFセメントの長期溶解挙動を評価するにあたってはポゾラン質混和材の水和速度評価が今後の課題であると考えられた。

参考文献

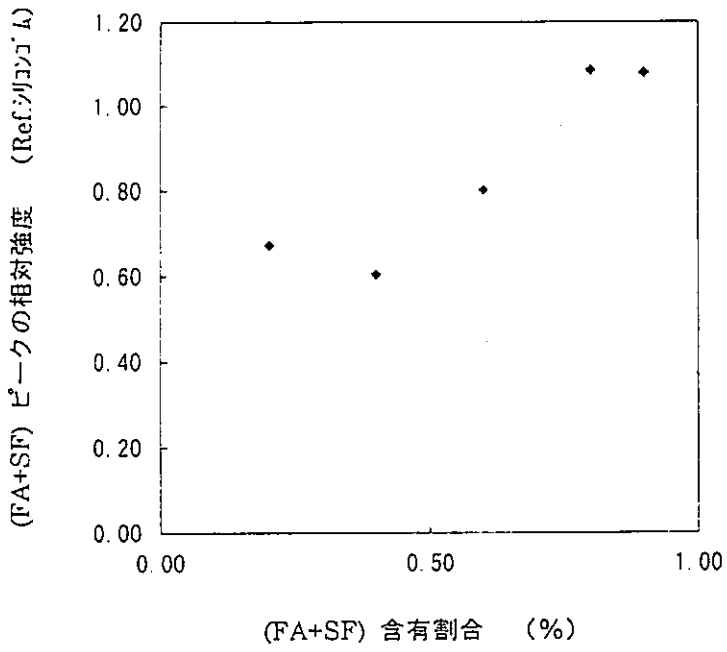
1)岡田能彦他；セメント•コンクリート論文集，43，24(1989)
2)岡田能彦；Gypsum＆Lime，236，31(1992)
3)岡田能彦他；セメント•コンクリート論文集，44，42(1990)
4)鈴木一孝他；コンクリート工学論文集，第1巻第2号，7，39(1990)
5)桜井敏生他；セメント技術年報，21，101(1967)
6)内川浩；セメント・コンクリート，483，5(1987)
7)国分正胤他；セメント・コンクリート，267，2(1969)
8)笠井芳夫他編；セメント・コンクリート用混和材料，73-100，技術書院

表1.1-3 配合水準①のセメント試料の固相分析結果

分析項目	未水和セメント	変質試験出発試料	変質試験終了試料	
			蒸留水	模擬地下水
NMR検出スペクトル	Q_0	Q_1、Q_2	Q_1、Q_2	Q_2
C-S-Hのシリケートアニオン構造	—	Q_2/Q_1比 0.63 $Q_1-Q_2-Q_1$	Q_2/Q_1比 2.0 $Q_1-Q_2-Q_2-Q_2-Q_2-Q_1$	Q_2のみ（Q_3？） ？(…$-Q_2-Q_2-Q_2-Q_2$—…)
XRD確認結晶相	C_3S,C_2S,C_4AF,C_3A	C-S-H,$Ca(OH)_2$,AFm	C-S-H,$CaCO_3$,AFt	C-S-H,$CaCO_3$
DTA/TGによる結合水量測定結果	1.13%	48.6%	102.7%	66.5%
SEMによる形状観察	角張った不定形。 粒子径1～100 μm。	微小な水和物の不定形集合体。	微小な水和物の不定形集合体と針状結晶。	微小な水和物の不定形集合体。

表1.1-4 配合水準②のセメント試料の固相分析結果

分析項目	未水和セメント	変質試験出発試料	変質試験終了試料（模擬地下水）
NMR検出スペクトル	Q_0、Q_3、Q_4	Q_1、Q_2、Q_3	Q_1、Q_2、Q_3、Q_4
C-S-Hのシリケートアニオン構造	–	Q_2/Q_1 1.77 $Q_1-Q_2-Q_2-Q_2-Q_1$ $Q_1-Q_2-Q_2-Q_2-Q_2-Q_1$	Q_2/Q_1 1.72 $Q_1-Q_2-Q_2-Q_2-Q_1$ $Q_1-Q_2-Q_2-Q_2-Q_2-Q_1$
XRD確認結晶相	α-SiO_2	C-S-H,α-SiO_2、(モノカルボアルミネート)	C-S-H,$CaCO_3$,α-SiO_2
フライアッシュ定量結果	40%と仮定	28%	40%
DTA/TGによる結合水量測定結果*	1.82%	104.2%	54.4%
SEMによる形状観察	角張った不定形粒子と大きな球状粒子（フライアッシュ）の表面に非常に小さな球状粒子（シリカフューム）が付着。	サブミクロンの水和物凝集体。タイプⅡC-S-Hと考えられる網目構造水和物。フライアッシュと考えられる球状粒子。	サブミクロンの水和物凝集体。タイプⅡC-S-Hと考えられる網目構造水和物。フライアッシュと考えられる球状粒子。



FA : フライアッシュ　SF : シリカヒューム

図 1.1-1　フライアッシュとシリカフュームの含有割合と
^{29}Si 固体 NMR のピーク強度比率の関係

<スペクトル>	<$(SiO_4)^{4-}$の結合状態>
Q_0:単体	Q_0
Q_1:端鎖	Q_1—Q_1
Q_2:鎖中	Q_1—Q_2—Q_1
Q_3:分岐鎖	Q_1 Q_1—Q_3—Q_1
Q_4:網状鎖	Q_1 Q_1—Q_4—Q_1 Q_1

図 1.1-2　^{29}Si 固体 NMR スペクトルとｼﾘｹｰﾄｱﾆｵﾝの結合状態模式図

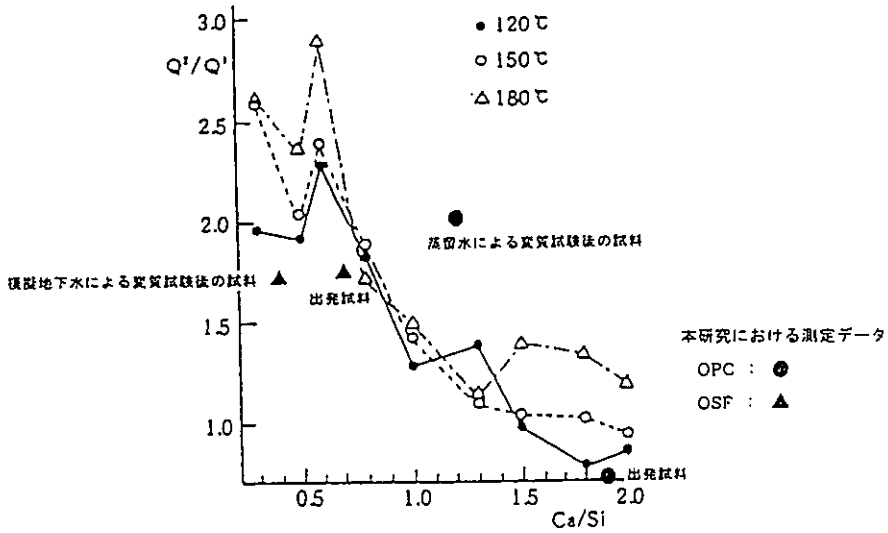


図 1.1-3　Ca/Si 比と Q2/Q1 比の関係 [3)]

1．2　セメントペーストの浸出試験

平成８年度に実施したセメントペーストからの浸出試験を、普通ポルトランドセメント及び低pHセメント（普通ポルトランドセメント40%シリカヒューム20%フライアッシュ40%）について、浸漬液として降水系高pH型模擬地下水を用いたバッチ法により実施した。また普通ポルトランドセメントについては、浸漬液として蒸留水を用いた試験も実施した。

(1)　試験ケース

試験ケースは、表1.2.1に示す３水準について実施した。

表1.2.1　　試験ケース

ケース	セメント（O）		ポゾラン シリカヒューム（S）	ポゾラン フライアッシュ（F）	浸漬液 浸漬液
ＯＰＣ－Ｗ	普通	１００			蒸留水
ＯＰＣ－Ｕ					降水系 高pH型 模擬地下水
ＯＳＦ－Ｕ	普通	４０	２０	４０	

（単位：質量%）

(2)　試験方法

a)　使用材料と配合

ポゾランとして使用した材料は、前述したようにシリカヒューム、フライアッシュの２種類である。セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。

b)　変質試験試料の作製方法

浸出を促進するために、水/(セメント+ポゾラン)を150%とし、変質過程を単純にするためにセメントペーストを用いた。混練に使用した水は蒸留水を用いた。均一かつ完全に水和させるために、簡易ボールミル中にセメント及び蒸留水を入れて混練し、20℃の室内で50rpm程度で２８日間攪拌混合させながら養生した。試料を窒素ガスの雰囲気で自然乾燥後、メノウ乳鉢を使用して74μm以下に粉砕した。この試料を変質試験の出発試料とした。その前にＸ線回折により試料中に未水和セメントがないことを確認した。フライアッシュを混合させた水準については、平成８年度の試験と同様に２８日間の攪拌混合が終了した後でも、Ｘ線回折により$Ca(OH)_2$の存在が確認されpHが12.0以上と高い状態であったので、ポゾラン反応が十分に進んでいないと判断し、セメントの水和熱を考慮した施工上の温度も考えて、60℃の恒温槽中にボールミルのまま試料を貯蔵しポゾラン反応を促進させた。促進させた期間は、平成８年度の試験の結果から28日間とした。

c) 変質試験方法

変質試験方法は、リーチング試験とよばれるもので水和後粉砕した試料を水に溶かし固相からの溶出と溶液が平衡に達した後水交換するものである。変質試験に使用した水は、降水系高pH型模擬地下水及び蒸留水とした。表1.2.2に降水系高pH型模擬地下水の目標組成を示す。セルの中に入れるセメントペーストは50gとし、正確に計量してセルの中に入れた。初期に溶出が予想される可溶性元素のNa,Kの挙動を調査するため、初期の液固比を小さくし、水の交換回数に応じて徐々に増加させた。各試験毎の固液比及び試験溶液採取時期を表1.2.3に示す。また、溶出試験時の試験溶液採取時期は、累積浸出液量が$10^{X/4}$g（X＝６以上の整数）になった時点で行った。交換方法は、試験容器の上部より溶液の吸引を行った後、新たな浸漬水を注入することにより行った。

d) 分析項目及び方法

ｱ) 液相の分析（pH,Eh及び溶液の分析）

pHについてはセル中の溶液を交換するごとに測定した。Eh及び化学成分については、表1.2.3に示した累積浸出液量に達した時点で測定した。

① pH、Eh

使用機器：pHﾒｰﾀｰ DELTA345 （ﾒﾄﾗ･ﾄﾚﾄﾞ社製）

② 化学成分（Ca,Na,K,Si,Al,Mg,Fe,SO_4^{2-},Cl^-）

採取した溶液を0.45μmのﾒﾝﾌﾞﾗﾝﾌｨﾙﾀｰを通した後、酸性液にするため塩酸を使用し希釈、調製を行い、ＩＣＰ（誘導結合プラズマ発光分光光度計）、原子吸光分光光度計及びイオンクロマトグラフィーにより測定した。

表1.2.2　降水系高pH型模擬地下水の目標組成

成分	濃度(ppm)	濃度(mol/l)
Ca	2.852	$7.116\times10^{-}$
Na	80.489	3.501×10
K	2.386	$6.102\times10^{-}$
Al	0.009	$3.501\times10^{-}$
Si	2.810	1.000×10^{-4}
Cl	14.087	3.974×10^{-4}
C	35.490	2.955×10
S	4.169	$1.300\times10^{-}$
pH	8.470	

表1.2.3　各試験毎の固液比及び溶出試験時の試験溶液採取時期

液相採取回	累積浸出液量(g)	固液比
1	31.6	50g/100g
2	56.2	
3	100	
4	178	
5	316	50g/200g
6	562	
7	1000	
8	1780	50g/500g
9	3160	
10	5620	50g/1000g
11	10000	
12	17800	
13	31600	

使用機器

Na, K濃度	原子吸光分光光度計 :	SAS7500 (SII社製)
Ca, Si, Al, Mg, Fe濃度	ＩＣＰ :	SPS4000 (SII社製)
SO_4^{2-}, Cl^-濃度	イオンクロマトグラフィー	
	カラム恒温槽 :	ICA-5410 (東亜電波工業(株)社製)
	電導度検出器 :	ICA-5220 (東亜電波工業(株)社製)

定量下限値（希釈した時の下限値）

Na, K濃度	0.1ppm
Ca, Si, Al, Mg, Fe濃度	0.5ppm
SO_4^{2-}, Cl^-濃度	1ppm

イ) 固相の分析

浸漬液として降水型高pH型模擬地下水を使用した２ケース（ＯＰＣ－Ｕ及びＯＳＦ－Ｕ）について、試験実施前後と試験期間中の１地点（積算排出液量16000g）で固相の分析を行った。

① 粉末Ｘ線回折

水和生成物の同定を行うため、粉末Ｘ線回折測定を実施した。

使用機器：RINT1200 （理学電機社製）

測定条件：

ターゲット 電圧・電流 スリット 走査速度	Cu 40kV , 40mA DS 1° RS 0.3mm SS 1° 2°/min.

② 熱分析

$Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, 付着水, 結合水, AFm, ｱﾙﾐﾅｹﾞﾙの定量を行った。各水和物は質量変化、熱量より含有量を求めた。

使用機器

TG-DTA : TAS200 （理学電機社製）

DSC : SSC/580 （SII社製）

測定条件

	DTA-TG	DSC
昇温速度 測定範囲 試料量	15℃/min. 30～1000℃ 20～50mg	5℃/min. 30～390℃ 5～20mg

③ 化学分析（insol., SiO_2, CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, Na_2O, K_2O, SO_3の定量）

（AFt, ｼﾘｶｹﾞﾙの定量、（鈴木一孝ら））

AFtは、試料をｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ・ﾒﾀﾉｰﾙ溶液により溶解させ、残分のAl_2O_3を測定し、溶解したAl_2O_3量から理論値を求めた。ｼﾘｶｹﾞﾙは、ｻﾘﾁﾙ酸ﾒﾀﾉｰﾙ処理後、塩酸処理をした残分より定量を行った。他の化学分析についてはJIS R 5202及びJCAS法に従って分析をした。

(3) 試験結果

a) 液相の分析

各水準の液相分析結果を表1.2.4及び図1.2.1に示す。

b) 固相の分析

① 粉末X線回折

粉末X線回折によって水和生成物の同定を行った。認められたセメント系水和物の一覧表を表1.2.5に示す。

試験前の試料において認められた水和物は、主に$Ca(OH)_2$、C-S-Hであり、カルシウムアルミネート系の水和物ではﾓﾉｻﾙﾌｪｰﾄが認められた。ＯＳＦ－Ｕでは、$Ca(OH)_2$は認められなかった。また表には示していないが、未反応のフライアッシュ中の鉱物に起因する石英のピークが確認された。

試験後の試料では、ほぼブロードでC-S-Hのﾋﾟｰｸも弱くなる傾向にあったが、$CaCO_3$のピークが強く認められた。これは模擬地下水中に炭酸イオンが多く含まれているためと思われる。また、ＯＰＣ－Ｕでは、試験中の試料では、ｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄが確認された。試験後の試料では、ｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄのピークも消出し、カルシウムアルミネート系の水和物は粉末X線回析では確認されなかった。

② 熱分析及び化学分析による水和生成物の定量

ＴＧ－ＤＴＡ及びＤＳＣによる水和生成物の定量結果を表1.2.6に示す。

ＴＧ－ＤＴＡによる測定では、$Ca(OH)_2$の脱水反応による450℃付近の吸熱ピークがＯＰＣ－Ｕの試験前試料では認められた。一方シリカヒューム及びフライアッシュを混合させたＯＳＦ－Ｕでは、$Ca(OH)_2$は認められなかった。試験中及び試験後の試料では、$CaCO_3$の脱炭酸反応によるピークが強く認められた。ＤＳＣによる測定結果ではモノサルフェートに起因するピークが、ＯＰＣ－Ｕの試験前の試料についてのみ認められた。

③ 化学成分分析

各化学成分の分析結果を表1.2.7に示す。

また、各化学成分分析値と各水和物の定量値よりC-S-Hの含有量及びﾓﾙ比を計算した。その結果を表1.2.8に示す。試験前の試料のC-S-HのCaO/SiO_2モル比は、ＯＰＣ－Ｕ及びＯＳＦ－Ｕではそれぞれ1.93, 0.66となった。以上の結果より各試料中の各水和物の含有量(g)を表1.2.9に示す。平成８年度の試験結果と比較して、試験中及び試験後試料での$CaCO_3$の生成量が多くなっている。

表1.2.5 粉末X線回折測定により認められたセメント系水和物の一覧

試料		pH	C-S-H	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	AFt	AFm
ＯＰＣ－Ｕ	試験前	12.7	○	○	×	×	○
	試験中	11.7	○	×	○	○	×
	試験後	11.2	○	×	○	×	×
ＯＳＦ－Ｕ	試験前	10.6	○	×	×	×	×
	試験中	10.3	○	×	○	×	×
	試験後	9.8	○	×	○	×	×

○：X線回折のピークが明瞭に現れたもの
×：X線回折のピークが明瞭に現れなかったもの

$Ca(OH)_2$: portlandite
$CaCO_3$: calcite
AFt : ettringite($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$で代表される固溶体相)
AFm : monosulfate($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$で代表される固溶体相)
C-S-H : $mCaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
＊：試験中　累積浸出液量16000gの時点

表1．2．4　液相分析結果

ケース	液相採取回	積算浸水量	pH	Eh	Ca2+		Si4+		Al3+		Mg2+		Fe3+		Na+		K+		Cl-		SO42-	
				mV	mmol/l	ppm	mmol/l	ppm	mmol/l	ppm	mmol/l	ppm	mmol/l	mmol/l	mmol/l	ppm	mmol/l	ppm	mmol/l	ppm	mmol/l	ppm
OPC-W	1	38.7	12.88	0	9.2	369	0.04	1.0	0.03	0.8	ND	ND	ND	ND	10.5	242	10.0	391	0.1	2	0.1	6
	2	74.3	12.81	0	10.4	415	0.04	1.0	0.03	0.8	ND	ND	ND	ND	10.0	230	8.5	332	0.1	4	0.0	3
	3	116.3	12.86	0	13.6	546	0.04	1.2	0.04	1.0	ND	ND	ND	ND	7.6	174	4.5	174	0.0	1	0.0	2
	4	200.0	12.87	0	15.3	615	0.04	1.1	0.03	0.9	ND	ND	ND	ND	4.6	106	2.7	106	0.0	1	ND	ND
	5	395.8	12.81	10	16.3	654	0.03	0.8	0.02	0.6	ND	ND	ND	ND	2.0	46	1.2	46	0.0	1	ND	ND
	6	630.0	12.77	0	18.2	729	0.03	0.8	0.03	0.7	ND	ND	ND	ND	1.4	33	0.8	33	0.1	2	0.0	2
	7	1063.4	12.68	10	19.4	779	0.06	1.7	0.03	0.7	ND	ND	ND	ND	0.4	10	0.1	5	ND	ND	0.0	2
	8	2135.9	12.66	20	20.0	800	0.06	1.8	0.02	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0	1
	9	3622.9	12.65	40	20.9	839	0.05	1.5	0.02	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0	1
	10	5849.4	12.67	50	9.3	372	0.07	2.0	0.05	1.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0	4
	11	10227.0	12.53	60	4.5	180	0.08	2.3	0.13	3.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	6
	12	17138.2	12.03	100	2.4	97	0.15	4.2	0.10	2.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	12
	13	31373.0	11.59	160	0.6	25	0.27	7.6	0.05	1.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	7
OPC-U	1	38.5	12.74	0	8.5	342	0.07	2.0	0.05	1.4	ND	ND	ND	ND	10.0	231	6.5	254	0.5	18	0.1	6
	2	76.4	12.66	0	12.0	482	0.06	1.6	0.04	1.0	ND	ND	ND	ND	9.4	215	6.3	247	0.4	14	0.0	4
	3	116.5	12.64	0	11.5	459	0.11	3.0	0.04	1.0	ND	ND	ND	ND	9.0	206	5.8	227	0.4	14	0.0	3
	4	197.1	12.70	0	12.1	486	0.05	1.5	0.04	1.2	ND	ND	ND	ND	8.0	185	4.9	193	0.3	12	0.0	4
	5	355.2	12.72	0	14.8	595	0.08	2.2	0.03	0.9	ND	ND	ND	ND	7.1	163	3.7	144	0.3	12	0.0	3
	6	623.6	12.66	10	16.9	677	0.09	2.4	0.03	0.8	ND	ND	ND	ND	4.4	102	1.3	52	0.4	13	0.0	3
	7	1184.5	12.68	10	18.1	724	0.04	1.2	0.03	0.9	ND	ND	ND	ND	3.0	69	0.2	7	0.5	16	0.0	3
	8	1793.6	12.66	20	18.3	733	0.06	1.6	0.03	0.9	ND	ND	ND	ND	2.9	67	0.1	3	0.5	16	0.0	2
	9	3158.1	12.69	50	18.7	750	0.03	0.9	0.03	0.8	ND	ND	ND	ND	2.9	66	ND	ND	0.5	17	0.0	2
	10	5131.8	12.63	60	10.8	431	0.10	2.8	0.04	1.1	ND	ND	ND	ND	2.9	67	ND	ND	0.5	18	0.0	3
	11	10583.7	12.15	80	2.4	96	0.11	3.2	0.06	1.7	ND	ND	ND	ND	2.9	67	ND	ND	0.5	19	0.1	5
	12	18166.0	11.65	140	0.4	16	0.33	9.4	0.10	2.6	ND	ND	ND	ND	2.8	65	ND	ND	0.5	17	0.2	21
	13	31483.7	11.21	150	0.4	16	0.58	16.3	0.07	1.8	ND	ND	ND	ND	3.0	70	ND	ND	0.5	16	0.5	47
OSF-U	1	33.8	10.93	230	1.7	68	0.89	25.0	0.02	0.5	ND	ND	ND	ND	11.6	266	1.5	59	0.8	27	22.9	895
	2	69.9	10.70	230	1.5	65	0.92	25.9	0.03	0.7	ND	ND	ND	ND	10.8	248	1.4	54	0.7	26	21.1	824
	3	108.2	11.02	220	1.4	58	0.98	27.6	0.02	0.5	ND	ND	ND	ND	9.7	223	1.2	48	0.6	22	18.2	712
	4	186.7	10.93	230	1.2	47	1.00	28.2	0.02	0.6	ND	ND	ND	ND	8.7	200	1.1	45	0.6	23	16.4	640
	5	358.9	10.93	200	0.5	22	1.19	33.3	0.02	0.6	ND	ND	ND	ND	5.8	134	0.7	27	0.5	18	8.0	314
	6	573.0	10.89	210	0.4	16	1.37	38.4	0.03	0.9	ND	ND	ND	ND	4.1	94	0.5	18	0.5	17	4.2	164
	7	1013.2	11.01	200	0.4	15	1.37	38.5	0.02	0.5	ND	ND	ND	ND	2.9	67	0.3	11	0.5	17	1.6	63
	8	1843.4	11.03	180	0.4	15	1.40	39.2	0.01	0.4	ND	ND	ND	ND	2.5	59	0.1	3	0.4	15	0.9	36
	9	3470.9	10.95	150	0.3	14	1.46	40.9	0.02	0.5	ND	ND	ND	ND	2.7	62	0.1	3	0.5	17	0.7	29
	10	5979.1	10.75	150	0.3	12	1.41	39.5	0.02	0.6	0.00	0.1	ND	ND	2.7	62	0.1	2	0.4	15	0.6	23
	11	10437.3	10.53	140	0.2	9	1.33	37.2	0.01	0.3	0.00	0.1	ND	ND	2.7	62	ND	ND	0.4	15	0.5	19
	12	18208.5	10.27	130	0.2	9	1.10	31.0	0.01	0.4	0.00	0.1	ND	ND	2.6	65	ND	ND	0.5	17	0.4	14
	13	31663.3	9.80	120	0.2	5	0.29	8.2	0.01	0.2	0.00	0.1	ND	ND	2.6	61	ND	ND	0.5	16	0.1	3

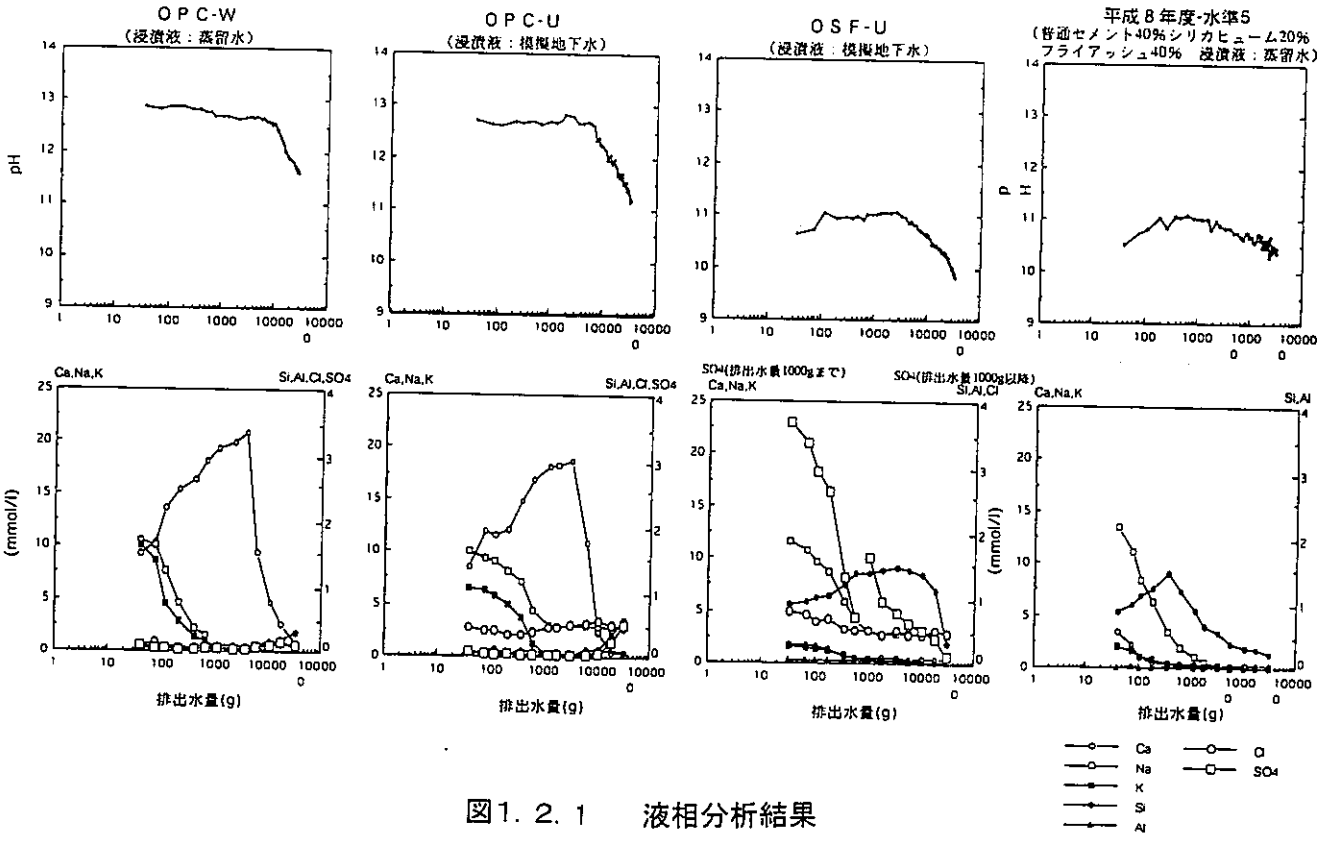


図1．2．1　液相分析結果

表1.2.8　試料中のC-S-Hのモル比及び含有量

試料**		含有率（%） CaO	SiO_2	Al_2O_3	結合水	含有量（%）	モル比 CaO/SiO₂	H₂O/CaO	Al₂O₃*/Al+Si
OPC-U	試験前	25.2	13.9	3.0	21.7	63.8	1.93	2.68	0.11
	試験中	29.2	20.9	5.2	15.8	71.1	1.50	1.69	0.14
	試験後	24.6	18.8	4.9	13.7	62.0	1.40	1.73	0.17
OSF-U	試験前	17.4	28.4	8.3	19.1	73.2	0.66	3.41	0.15
	試験中	9.7	28.6	8.6	15.0	61.9	0.36	1.81	0.15
	試験後	8.5	29.1	8.9	17.1	63.6	0.31	6.29	0.15

$$* \quad \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3+SiO_2}$$

注）C-S-H中のSiO_2量はシリカゲルを含む。また、ケース②　UのSiO₂、Al₂O₃量はinsol.の値からフライアッシュ等量の数値（$SiO_2$51.1%、$Al_2O_3$26.6%）を差し引いたものである（便宜上シリカヒュームのinsol.はないと仮定した）。
鈴木らの提示している計算法では、C-S-Hに含まれるAl₂O₃の含有量を

$$\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3+SiO_2} = 0.07 \text{（モル比）}$$

（文献では0.05～0.09）と仮定している
この仮定による計算式においては、分析モル比において0.06以下の値があることから、Al_2O_3量不足であるため、計算を行っていない。
結合水量は100～450℃の減量から求めている。
** 試験中　累積浸出液量16000gの時点

表1.2.9　試料中の各水和物の含有量

（単位：g）

試料**		Ca(OH)₂	CaCO₃	C-S-H シリカゲル	AFt	AFm	insol.	試料量*
OPC-U	試験前	8.2	N.D	27.3	0.0	1.1	0.0	36.6
	試験中	N.D	3.9	16.6	0.2	N.D	0.0	20.7
	試験後	N.D	4.5	14.1	N.D	N.D	0.0	18.6
OSF-U	試験前	N.D	N.D	36.0	0.0	N.D	2.8	38.8
	試験中	N.D	2.5	17.5	N.D	N.D	3.1	23.1
	試験後	N.D	2.9	16.0	N.D	N.D	3.2	22.1

N.D　：　No Detection　検出下限値以下
＊1：試験中　累積浸出液量16000gの時点
＊2：試料量は110℃乾燥ベースとした

表1.2.6　熱分析及び化学分析による水和生成物の定量結果

（wt%）

試料**		pH	TG DTA Ca(OH)₂	CaCO₃	結合水	DSC AFm	AH	化学分析* AFt	シリカゲル
OPC-U	試験前	12.7	22.5	N.D	23.9	2.9	N.D	0.1	0.1
	試験中	11.7	N.D	18.6	16.4	N.D	N.D	1.2	2.0
	試験後	11.2	N.D	24.0	13.7	N.D	N.D	N.D	5.2
OSF-U	試験前	10.6	N.D	N.D	19.1	N.D	N.D	0.1	
	試験中	10.3	N.D	10.7	15.0	N.D	N.D	0.0	
	試験後	9.8	N.D	13.1	17.1	N.D	N.D	0.0	

上記の数値は110℃乾燥ベースとした。
AH　：　アルミナゲル
AFm　：　monosulfate（$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$で代表される固溶体相）
結合水　：　100℃～Ca(OH)₂の脱水まで（約450℃）の減量値
N.D　：　No Detection　検出下限値以下
＊1：試験中　累積浸出液量16000gの時点
＊2：シリカゲルの　値は、定量不能（未反応シリカヒュームのピークも検出するため）

表1.2.7　試料の化学成分分析結果

（wt%）

試料*		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	insol.	SO	ig.loss
OPC-U	試験前	14.0	3.4	1.9	42.2	1.1	0.7	0.3	0.1	1.2	30.3
	試験中	20.9	5.3	2.9	39.6	1.6	0.0	0.0	0.1	1.5	27.5
	試験後	18.8	4.9	2.8	38.0	1.5	0.0	0.0	0.1	0.2	31.7
OSF-U	試験前	28.4	8.3	2.0	17.4	1.0	0.8	0.5	7.1	0.6	30.8
	試験中	28.6	8.6	2.3	15.7	1.1	1.0	0.4	13.4	0.0	28.3
	試験後	29.1	8.9	2.3	15.8	0.8	1.0	0.1	14.1	0.0	28.5

注）・上記の数値は110℃乾燥ベースとした。
・シリカヒューム混合試料のSiO_2量はinsol.の値を含む
・insol.とは不溶残分のことである。シリカヒューム混合試料のinsol.は殆どがSiO_2と思われ、未反応のシリカヒューム量の目安として測定している
＊：試験中　累積浸出液量16000gの時点

(4) 考察

ＯＰＣ－ＷとＯＰＣ－Ｕの液相分析結果の比較（主要なものとしてpH,Ca,Siについて）を図1.2.2に示す。参考として平成８年度の試験の水準１（試料：ＯＰＣ，浸漬液：蒸留水　ＯＰＣ－Ｗと同様のケース）の結果も図示する。

ＯＰＣ－ＷとＯＰＣ－Ｕを比較すると、固相中の水酸化カルシウムが消出すると思われるまでの累積浸出液量6000g程度までは、pHの推移の傾向は同程度であった。Caイオンの溶出量は、ＯＰＣ－Ｕの方がやや少なく、Siイオンの溶出量は、逆に多くなった。これは、模擬地下水中にNaイオンが80ppm程度含まれているためにCaイオンの溶出がおさえられるため、同様に模擬地下水中にSiイオンが1ppm程度含まれているためにその量だけSiイオンの溶出量が増加しているためと考えられる。

累積浸出液量6000gを越えpHの低下が認められる領域になると、ＯＰＣ－ＵのCaイオンの溶出量もやや少なくなった。この理由としては、模擬地下水中にNaイオンが含まれているためにCaイオンの溶出がおさえられることの他に、模擬地下水中に含まれている炭酸イオンが、固相から溶出したCaイオンと反応し炭酸カルシウムとして再沈殿したためと考えられる。そのために固相分析の結果から、ＯＰＣ－Ｕの炭酸カルシウムの生成量がＯＰＣ－Ｗよりも非常に多くなっていたものと思われる。

また、ＯＰＣ－ＵのpHの低下の程度が大きくなっていること、及びSiイオンの溶出量が多くなっているのが認められた。変質試験終了後の固相試料のシリカゲル量が5.2%と多くなっていたこととあわせて考えると、固相中のC-S-Hゲルの溶解及び分解の進行が、ＯＰＣ－Ｕの方が早くなっている可能性がある。

他のイオンの溶出の顕著な傾向としては、変質試験の後期（累積浸出液量17000g以降）でのSO_4イオンの溶出がＯＰＣ－Ｕでは多くなっていたことがいえる。固相分析の結果から、変質試験終了後の試料ではｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄが消出していることから、変質試験の後期ではｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄの溶解が進んでいたものと考えられる。

ＯＳＦ－Ｕと平成８年度の試験の水準５（試料：ＯＳＦ，浸漬液：蒸留水）との液相分析結果との比較（主要なものとしてpH,Ca,Siについて）を図1.2.3に示す。

ＯＳＦ－Ｕと平成８年度の試験の水準５とを比較すると、pHの推移の傾向は、平成８年度の試験の水準５では変化が殆どないのに対し、ＯＳＦ－Ｕでは累積浸出液量2000g以降では低下傾向となり、変質試験終了時のpHは9.8まで低下した。またSiイオンの溶出は、平成８年度の試験の水準５では、変質試験のごく初期では増加するものの、全体的には減少傾向であったのに対し、ＯＳＦ－Ｕでは累積浸出液量17000gまで増加傾向であった。

以上のことから、固相中のC-S-Hゲルの溶解及び分解の進行が、降水系地下水を用いた方が早くなっていることが考えられる。また、ＯＰＣの場合も同様の傾向が認められた。

他のイオンの溶出の顕著な傾向としては、変質試験の初期（累積浸出液量1000gまで）でのSO_4イオンの溶出がＯＳＦ－Ｕでは著しく多くなっていた。これは、ｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄの急激な溶解によるものと考えられる。

各試料のCaO/SiO_2比とpH,溶出Ca,Si量との関係をAtkinsonによる解析結果へ対応させた図を図1.2.4に示す。浸漬液に模擬地下水を使用した本年度のケースでは、Atkinsonによる解析結果との対応がさせづらいことが、特にＯＰＣ－Ｕではいえる。

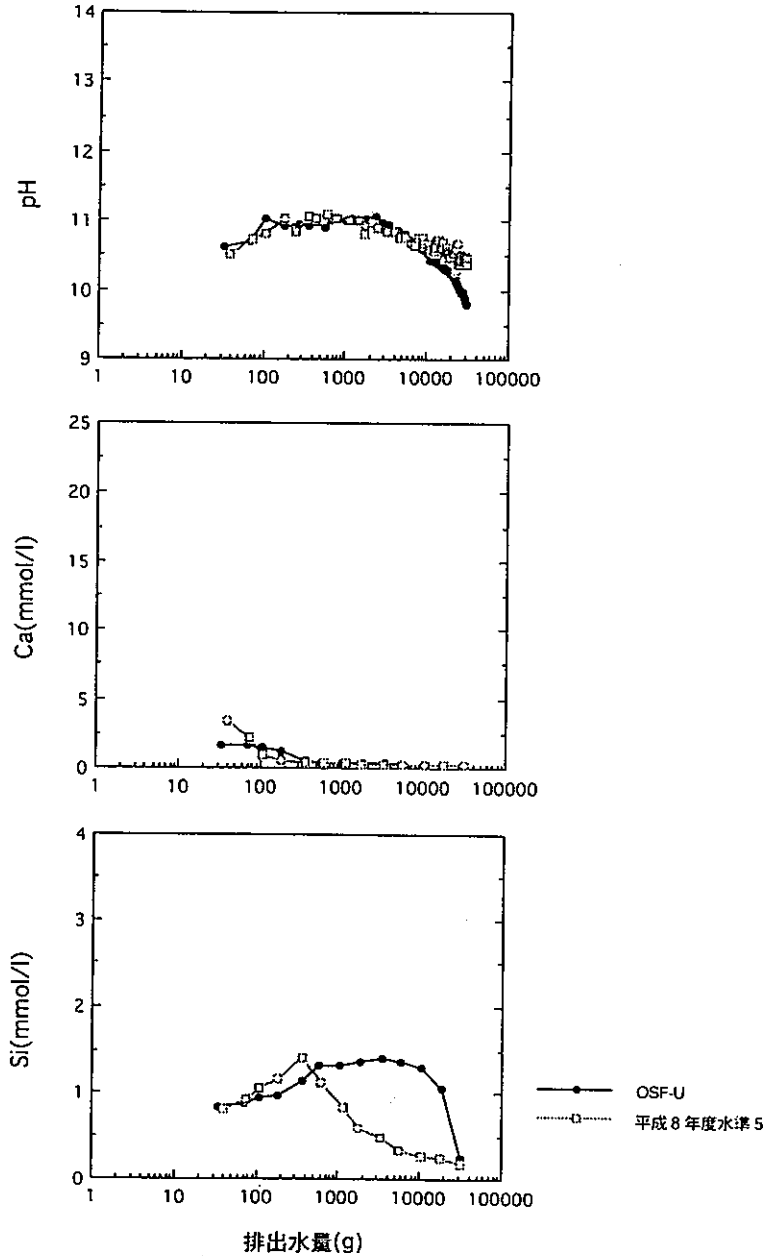


図1．2．3　液相分析結果の比較−その2（OSF）

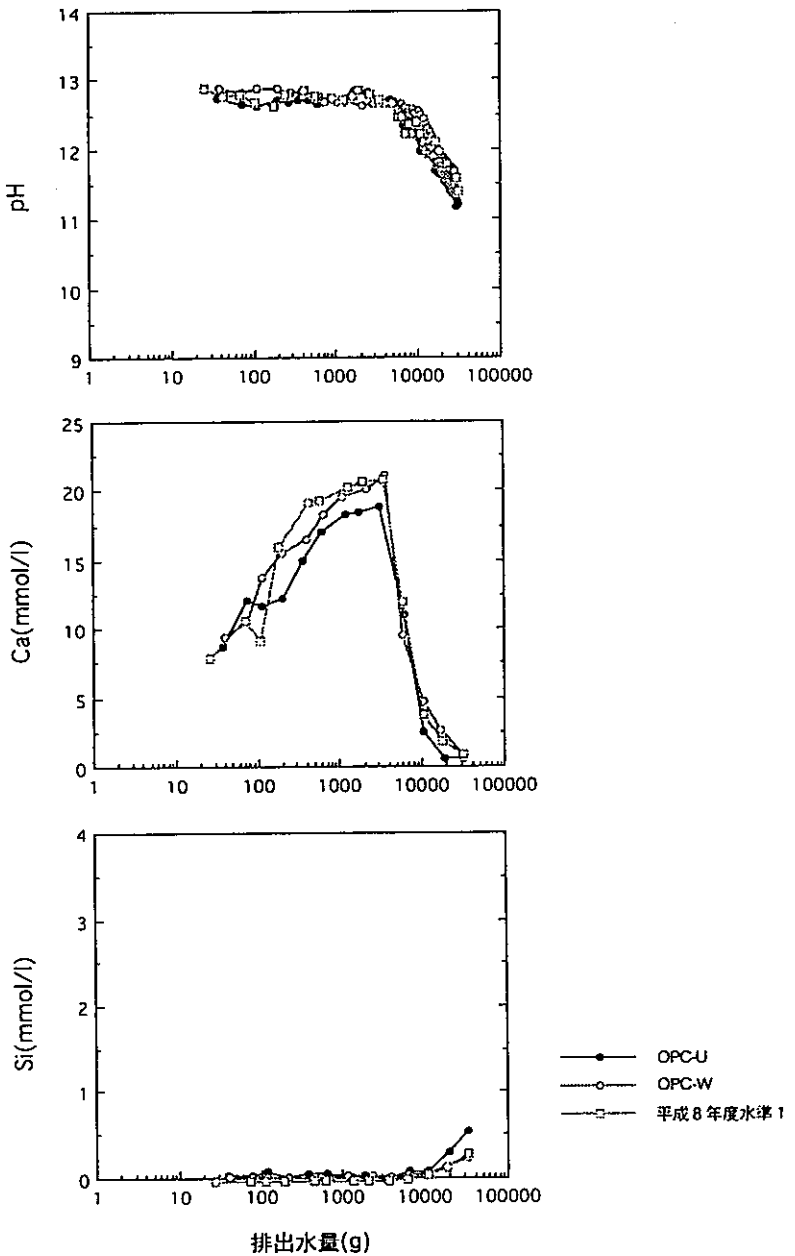


図1．2．2　液相分析結果の比較−その1（OPC）

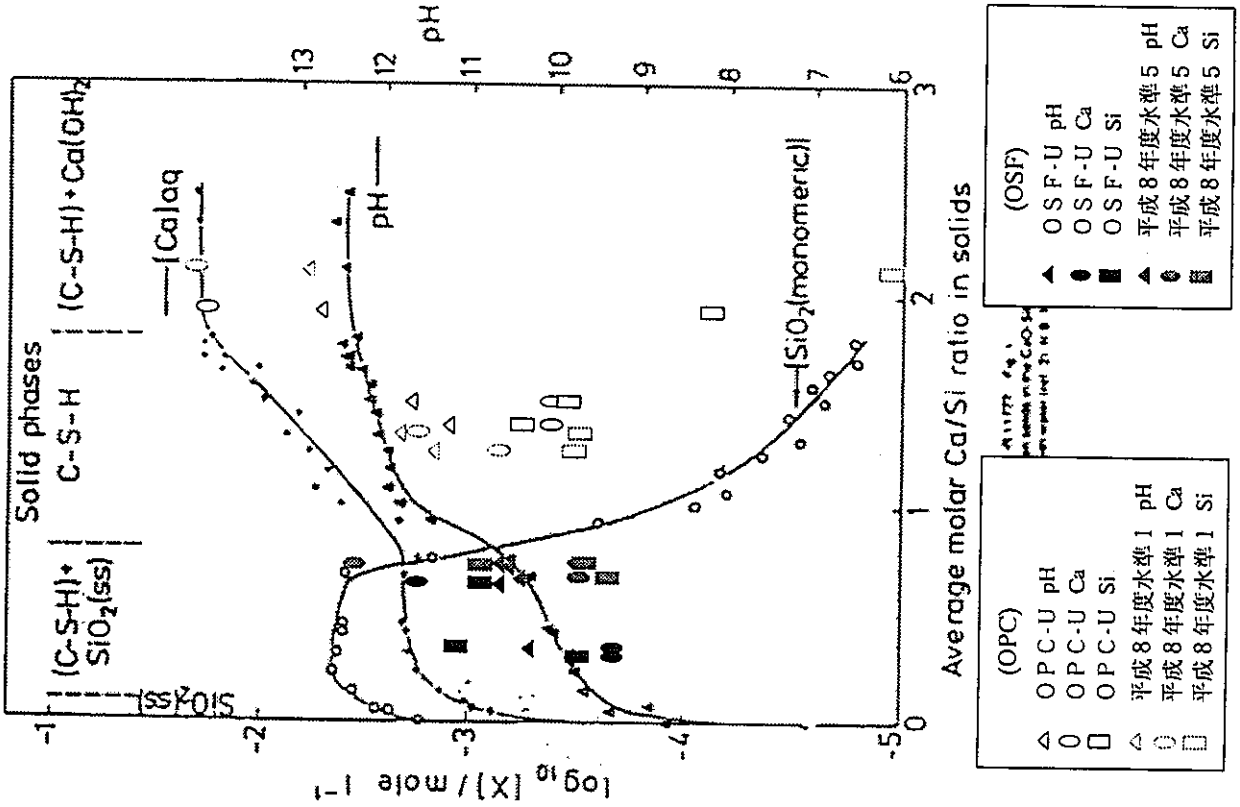


図1．2．4　各試料のCaO/SiO2比とpH,Ca及びSi溶出量との

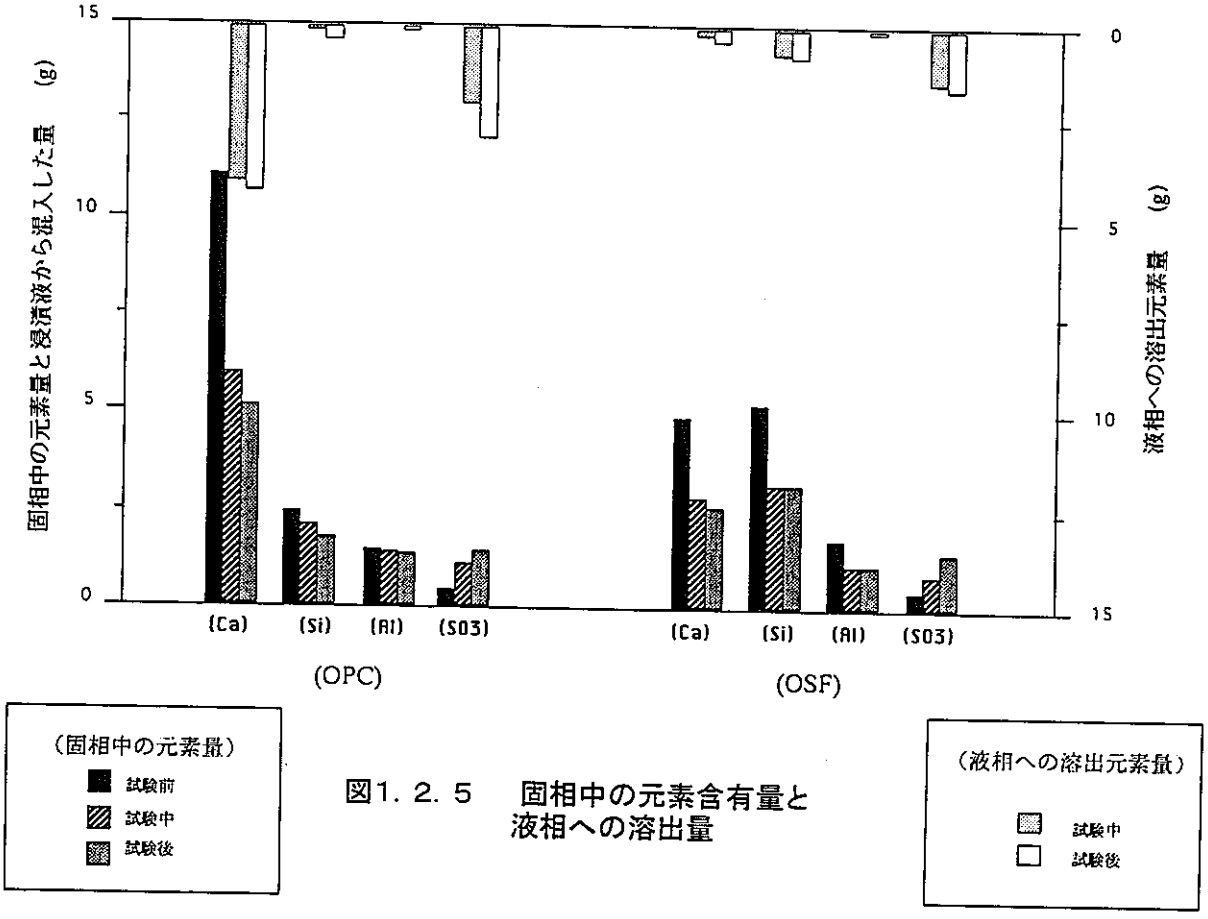


図1．2．5　固相中の元素含有量と液相への溶出量

また、変質試験での前後でのCa,Si,Al,SO_3について、固相中の元素含有量と液相への溶出量の変化の確認を行った。その結果の図を図1.2.5に示す。浸漬液から混入するイオン量は、固相中に含まれるとして計算を行った。試験の経過に伴う固相中の元素量に対しての液相の溶出量が、Si,Alについてはやや少なくなったが、Caについてはほぼ一致しているといえる。SO_3については、浸漬液から混入するイオン量がそのまま溶出していると考えれば妥当と思われるので、全体としては今回の試験でのマスバランスはとれていることが確認された。

(5) まとめ

平成８年度に実施したセメントペーストからの浸出試験を、普通ポルトランドセメント及び低pHセメントについて、浸漬液として降水系高pH型模擬地下水を用いたバッチ法により実施した。そしてセメントペーストから水に溶出するイオン、量等の変化を観察する試験を行った。その結果をまとめると以下のようになる。

(普通ポルトランドセメントの変質試験中の液相及び固相の変化について)

・変質試験の進行に伴ってpHの低下の程度が大きくなり、Siイオンの溶出量が多くなっているのが認められた。変質試験終了後の固相試料のシリカゲル量が5.2%と多くなっていたこととあわせて考えると、固相中のC-S-Hゲルの溶解及び分解の進行が浸漬液として蒸留水を用いた場合よりも、早くなっている可能性がある。
・変質試験中及び試験後の固相試料中に多量の炭酸カルシウムが確認された。これは模擬地下水中に含まれている炭酸イオンが、固相から溶出したCaイオンと反応し炭酸カルシウムとして再沈殿したためと考えられる。
・変質試験中の固相試料では認められたｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄが、試験後の試料中では消出した。変質試験の後期でのSO_4イオンの溶出がは多くなっていたことから、変質試験の後期ではｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄの溶解が進んでいたものと考えられる。

(低pHセメントの変質試験中の液相及び固相の変化について)

・変質試験の進行に伴うpHの推移は、累積浸出液量2000g以降では低下傾向となり、変質試験終了時のpHは9.8まで低下した。またSiイオンの溶出は増加傾向であったことより、固相中のC-S-Hゲルの溶解及び分解の進行が浸漬液として蒸留水を用いた場合よりも、早くなっていることが考えられる。
・変質試験中及び試験後の固相試料中に多量の炭酸カルシウムが確認された。これは模擬地下水中に含まれている炭酸イオンが、固相から溶出したCaイオンと反応し炭酸カルシウムとして再沈殿したためと考えられる。
・変質試験の初期でのSO_4イオンの溶出が、著しく多くなっていたことが認められた。変質試験のごく初期においてｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄは急激に溶解することがわかった。これは、低pHセメントに特徴的なことであった。

浸漬液として降水系高pH型模擬地下水を用いた場合、全体的な傾向としては、

・ C-S-Hゲルの溶解の進行が促進する　　・ 多量の炭酸カルシウムが生成される

ことが本年度の試験の結果から確認できた。

2.　低ｐＨセメントの実用性確認試験

平成８年度の研究で低ｐＨセメントの使用可能候補として絞りこんだ、２種の低ｐＨセメントを用いたコンクリートの評価試験を実施した。

ここでは締固め不要コンクリートを、構造物を模した模擬試験体（Ｕ字溝）に打設して施工性を評価するとともに、凝結，強度，発熱特性等の機械的（物理的）性質を検討した。

また、実施工のコンクリート工事では充填が困難な箇所にはモルタルを打設することから、粗骨材の空隙にモルタルを注入してその充填性を確認するために、プレパックドコンクリートのモデル実験を実施した。

2．1　使用材料

使用材料を表2.1に示す。使用材料は平成８年度の研究で使用したものと同一とした。

表２．１　使用材料

使用材料		備考
セメント	普通ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾄﾞｾﾒﾝﾄ	秩父小野田社製　比重3.16
	早強ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾄﾞｾﾒﾝﾄ	秩父小野田社製　比重3.14
混和材	シリカヒューム	ノルウェー産　エルケム社製　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
細骨材	陸砂	静岡県小笠産　表乾比重2.59
粗骨材	砕石(2005)	茨城県岩瀬産　表乾比重2.64
混和剤	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

2．2　試験水準および試験項目

試験に使用した混合セメントの混合割合（試験水準）を表2.2に示す。

表２．２　試験に用いた混合セメントの種類

記号	混合割合（%）			
	普通ｾﾒﾝﾄ	早強ｾﾒﾝﾄ	ｼﾘｶﾋｭｰﾑ	ﾌﾗｲｱｯｼｭ
ＨＳＦ		30	20	50
ＯＳＦ	40		20	40

モルタルおよびコンクリート試験実施項目を以下に示す。

モルタル試験　～　フロー試験，Ｐ漏斗試験，充填性試験，凝結試験，圧縮強度試験

コンクリート試験　～　スランプフロー試験，Ｏロート試験，充填性試験，凝結試験，圧縮強度試験，乾燥収縮試験，断熱温度上昇試験

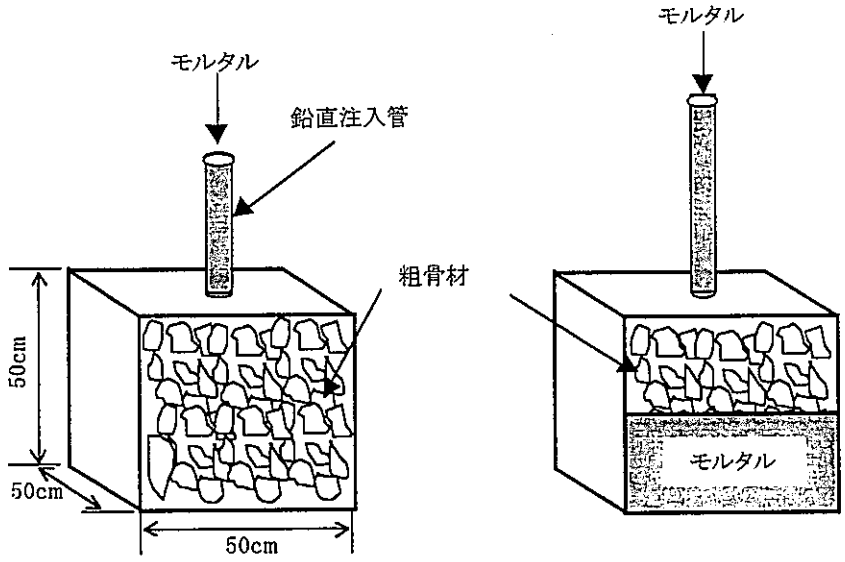
２．３　試験結果

（１）モルタル試験結果

(a) 流動性および充填性試験結果

土木構造物の施工法の中で、水中コンクリートに多く用いられるプレパックドコンクリート工法がある。本工法は、粗骨材を型枠に詰め、その空隙にモルタルを注入してコンクリートを製造するものである。

本試験ではプレパックドコンクリート工法を模擬して、粗骨材を充填した容器中に低ｐＨセメントを用いたモルタルが充填可能かどうか検討した。（図2.1参照）



1.粗骨材(15mm以上)を投入した型枠内に鉛直注入管を設置する。

2.モルタルを注入し、モルタル面の上昇に伴って、注入管を引き上げる。

図２．１　プレパックドコンクリートモデル構造物によるモルタル充填性試験概要

低ｐＨセメントを用いたモルタルの配合および試験結果を表2.3に示す。

なお、水セメント比(W/C)は45%とし、混和剤添加率は平成８年度のモルタル実用性試験と同じ添加率とした。

表２．３　モルタル試験（充填性，凝結，圧縮強度）に供した注入モルタルの配合および性状

セメントの種類	W/C (%)	単位量(kg/m³) 水 W	セメント C	細骨材 S	混和剤 Adm.	混和剤添加率 (C×%)	モルタルの流動性試験結果 フロー (mm)	P漏斗流下時間 (秒)
ＨＳＦ	45	400	889	606	19.56	2.2	385	24
ＯＳＦ	45	400	889	638	17.78	2.0	380	21

プレパックドコンクリートにおける注入モルタルは、従来2.5mm以下の細骨材を用いる。しかし、今回の試験においては5mm以下の細骨材を用いたにもかかわらず、注入モルタルの充填状況が HSF, OSF の何れの場合も良好であった。

このように、本試験におけるプレパックドコンクリートのように厳しい条件においても良好な充填性が認められたことから、低ｐＨセメントを用いても、細かい空隙を充填させるモルタルの製造は可能であることが分かった。

(b) 凝結および圧縮強度試験結果

充填性試験に用いた注入モルタルについて、凝結および圧縮強度試験を実施した。

凝結および圧縮強度試験結果を表2.4に示す。

表２．４　低ｐＨセメントを用いたモルタルの凝結および圧縮強度試験結果

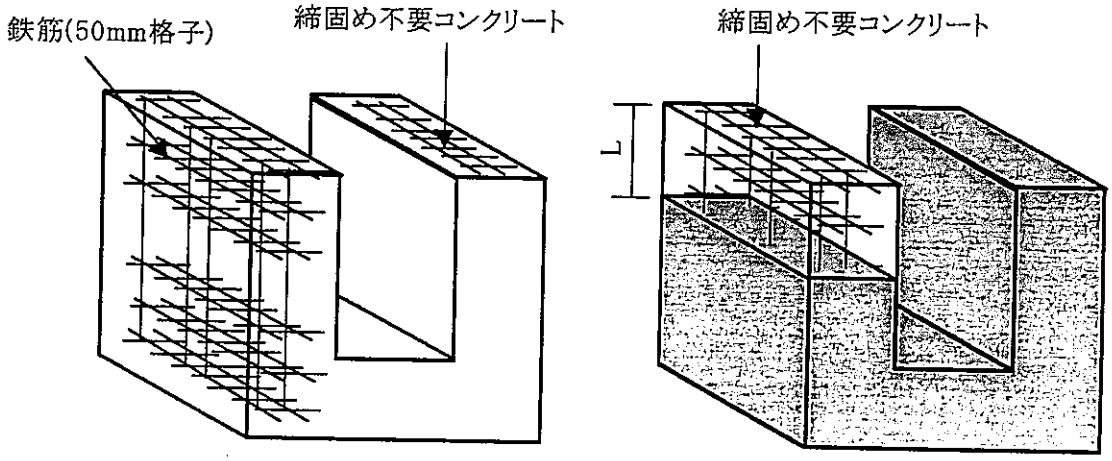
セメントの種類	凝結		圧縮強度(N/mm^2)				
	始発(時-分)	終結(時-分)	材齢2日	材齢3日	材齢7日	材齢28日	材齢91日
ＨＳＦ	28-20	32-10	5.7	8.2	12.3	26.4	39.8
ＯＳＦ	26-50	31-40	5.1	8.5	16.7	37.7	50.0

低ｐＨセメントを用いた注入モルタルは硬化に24時間以上を要するが、施工実績のあ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，終結37時間）よりは短いため、低ｐＨセメントを用いたモルタル施工は可能であると言える。

（２）コンクリート試験結果

(a) 流動性および充填性試験結果

充填性および流動性は、鉄筋を密に配したＵ字溝モデルへ締固め不要コンクリートを打設することによって評価した。充填性試験概要図を図2.2に示す。



コンクリートが到達しない箇所は、反対側から打設した。

図2.2　Ｕ字溝モデル構造物におけるコンクリートの充填性試験概要

平成８年度と同じ水セメント比(45%)および混和剤添加率では、充填性に優れる締固め不要コンクリートの製造は不可能であった。このため、水セメント比を30%としてＵ字溝モデル構造物による充填性試験を実施する配合を選定した。

表2.5に充填性試験を実施した配合およびフレッシュコンクリート試験結果を示す。

表２．５　充填性試験を実施した締固め不要ｺﾝｸﾘｰﾄの配合およびﾌﾚｯｼｭｺﾝｸﾘｰﾄ試験結果

ｾﾒﾝﾄの種類	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m³) 水 W	ｾﾒﾝﾄ C	細骨材 S	粗骨材 G	混和剤 Adm.	混和剤添加率 (C×%)	コンクリートの流動性試験結果 スランプフロー (cm)	Oロート流下時間 (秒)	空気量 (%)	温度 (℃)
ＨＳＦ	30.0	55.0	150	500	896	741	15.0	3.0	73.5	6.0	1.4	21.4
ＯＳＦ	30.0	55.0	150	500	906	750	15.0	3.0	72.5	5.9	1.3	21.9

Ｕ字溝モデルには5cm間隔の格子状に鉄筋を配したにもかかわらず、低ｐＨセメントを用いた締固め不要コンクリートは HSF および OSF の何れの場合も良好な充填性を示した。

Ｕ字溝の表面は気泡も少なく、すみずみまで充填されており、ひび割れも認められなかった。

(b) 凝結, 圧縮強度, 乾燥収縮および断熱温度上昇試験結果

充填性試験に供した締固め不要コンクリートについて、凝結, 圧縮強度, 乾燥収縮および断熱温度上昇試験を実施した。

これらの試験結果を表2.6～表2.7および図2.3に示す。

表２．６　低ｐＨセメントを用いた締固め不要コンクリートの凝結および圧縮強度試験結果

ｾﾒﾝﾄの種類	凝結 始発 (時-分)	終結 (時-分)	圧縮強度(N/mm²) 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２．７　締固め不要コンクリートの乾燥収縮試験結果

ｾﾒﾝﾄの種類	W／C (%)	単位量 (kg/m³) W	C	長さ変化率(×10⁻⁴) 材齢 7日	材齢 14日	材齢 28日	材齢 56日	材齢 91日
ＨＳＦ	30.0	150	500	-2.31	-3.18	-3.87	-4.79	-5.50
ＯＳＦ	30.0	150	500	-2.39	-3.16	-3.77	-4.55	-5.16
普通ｾﾒﾝﾄ*	30.0	170	567	-2.45	-3.18	-4.03	-4.80	-5.88

＊　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）」からデータを抜粋

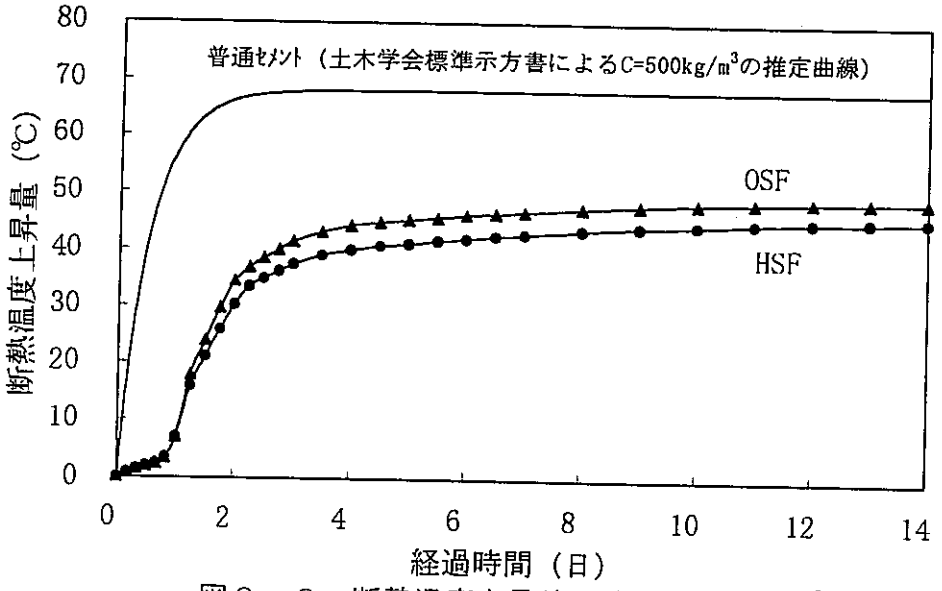


図２．３　断熱温度上昇試験結果(C=500kg/m³)

低ｐＨセメントを用いた締固め不要コンクリートの凝結には24時間以上を要するが、施工実績のあ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，終結37時間）よりは短いため、低ｐＨセメントを用いた締固め不要コンクリートの施工は可能であると言える。

圧縮強度については、セメント中の混和材（シリカヒュームおよびフライアッシュ）が多く、凝結時間が長いが、硬化後においては十分な強度を確保できる。

低ｐＨセメントを用いた締固め不要コンクリートは、単位水量を低減することができることもあり、乾燥収縮においては普通セメントを用いた場合とほぼ同等であった。

発熱に関してはシリカヒュームおよびフライアッシュが多く混和されているため、普通セメントの場合より小さくなる。

２．４　まとめ

今回の試験結果から以下のことが判明した。

（１）モルタル試験

・低ｐＨセメントを用いた注入モルタルは流動性に優れ、プレパックドコンクリートモデル実験における粗骨材の空隙を充填することができた。

・低ｐＨセメントを用いたモルタルは硬化するのに24時間以上を要し、初期強度も小さいが、施工は可能である。

（２）コンクリート試験

・Ｕ字溝モデルには5cm間隔の格子状に鉄筋を配したにもかかわらず、低ｐＨセメントを用いた締固め不要コンクリートは何れの水準も良好な充填性を示した。

・低ｐＨセメントを用いた締固め不要コンクリートの凝結および圧縮強度は、実用上問題なく、乾燥収縮は普通セメントを用いた場合とほぼ同等、発熱は普通セメントの場合より小さくなる。

以上のことから低ｐＨセメントを用いた注入モルタルおよび締固め不要コンクリートの製造は可能であり、実施工へ適応可能であると考えられる。

3.セメント混和剤のコンクリートからの浸出試験

コンクリート中に用いられているセメント混和剤が地下水に浸出することによって核種移行挙動やベントナイトの性能に影響を及ぼす可能性がある。本研究では、既往研究の調査、浸出試験の実施、硬化体の圧搾による間隙水の抽出試験等の実施により、混和剤のコンクリートからの浸出挙動を調査する。

3.1 予備調査および測定方法の検討

3.1.1 調査方法

日本科学技術情報センターの商用データベース（ＪＯＩＳ）を使用してセメント混和剤の浸出に関する 1981 年以降に発表された論文について検索を行った。

3.1.2 調査結果

(1)セメント混和剤について

セメント混和剤としては AE 剤、減水剤、AE 減水剤、高性能減水剤、高性能 AE 減水剤、膨張剤、防錆剤等が挙げられる。我が国では公的な定義としては、JIS A6204（コンクリート用化学混和剤）、日本建築学会、土木学会のものがあるが、その定義は作用、使用目的等によるものであり、物質を特定したり、材料自体の性質による定義ではなく、また、全てのセメント混和剤について規格化されているわけではない。

(2)セメント混和剤の分析方法

セメント混和剤は主成分によって分類することができるが、化学成分や構造等は明確にされていない場合が多いため、成分の一部に着目して定量する方法が一般的である。チオ硫酸ナトリウムによるメトキシル基定量法[4]、IR によって特定の官能基を検出する分析法、全有機炭素量測定装置(TOC)を用いて混和剤中のカーボンを分析する方法や化学分析によって特徴的な元素を定量分析する方法等も考えられるが、一つの方法が全ての混和剤に適用できるわけではない。分析したいセメント混和剤によって分析方法が異なってくるため、使用する混和剤に合わせて試験方法を検討する必要がある。

(3)セメント混和剤の吸着挙動

セメント混和剤のコンクリートからの溶出を評価する場合、セメント混和剤がどのようにセメント鉱物に吸着し、硬化後はどこにどのように存在するのかということが重要となってくる。一般的には高性能減水剤の効果発現メカニズムの解明や、効果の持続性を評価するためにセメント鉱物への高性能減水剤の吸着挙動に関する研究は多く実施されている[6)-10)]。高性能減水剤による減水効果は、セメント粒子の分散性の向上によるものであり、粒子表面のゼータ電位の変化に深く関連することが、実験的にも確認されている[7)]。混和剤の添加がセメント表面のゼータ電位の絶対値を上昇させ、電気的な反発によって分散性を向上させる。しかし、時間経過に伴ってゼータ電位は

低下することが確認されており、これは水和物の生成により混和剤が水和物中に取り込まれたためとも考えられている[10]。

(a)ポルトランドセメントおよび構成鉱物への吸着

鈴江ら[9]は合成した各セメント鉱物についてβ—ナフタレンスルホン酸ホルマリン高縮合物（以下，β-NSFHC）の吸着特性を評価しており、セメント鉱物の4種類（C_3S、C_2S、C_3A、C_4AF）の中でC_3AとC_4AFに非常に多くのβ-NSFHCが吸着することを確認している。普通ポルトランドセメントに含まれるセッコウを添加して吸着量を評価した場合、それぞれの鉱物への吸着量の和と普通ポルトランドセメントへの吸着量の実測値は比較的よく一致している。

(b)混和剤吸着量測定における希釈倍率の関係

希釈された溶液中の混和剤濃度をもとに希釈前のセメントペースト液相中濃度を求めるには、希釈によって未吸着混和剤が完全に溶出され、かつ吸着している混和剤が脱着しないことが必要条件である。沢木ら[10]が希釈倍率を1.5から100倍まで変化させて吸着試験を行い、液相への混和剤の溶出量を測定したところ、希釈倍率20倍まではほぼ一定値を示し、それを超えると高くなることを確認し、希釈倍率20倍以上ではセメントに吸着した混和剤の一部が脱着していることを示すと評価した。

(4)セメント硬化体からのセメント混和剤の浸出挙動

混和剤がコンクリート中でどのように分布し長期的に安定であるかという研究についての報告例は非常に少ない。早川らは水中不分離性混和剤として使用されるセルロースエーテルのコンクリート中の分布測定、硬化体間隙水をプレスアウトすることによる混和剤量の定量、水への溶出試験を実施し報告している[11]。X線マイクロアナライザ分析では鉱物レベルのミクロな分析とはなっていないため、混和剤の存在場所は特定されていない。しかし、間隙水中にも浸漬水中にも混和剤はほとんど検出されていないことから、混和剤は硬化体外部に溶出しにくいことが確認されている。また、カナダのOnofreiらは岩盤中に建設する放射性廃棄物埋設処分場に用いるセメントグラウト材中の混和剤の長期性能評価のために、硬化体中の混和剤の分布を調べるとともに硬化体からの混和剤の溶出現象を評価している[12]。走査型電子顕微鏡（SEM）とエネルギー分散型X線分光法(EDX)を使用して硬化体中の混和剤の存在場所を解析した結果、混和剤はCaリッチなカルシウムシリケート水和物（C-S-H）とカルシウムアルミネート水和物（C-A-H）に多く含まれることが確認された。合成地下水（3種類）を用いて、硬化体からの混和剤の溶出試験を行い、温度、表面積、イオン強度の3点の影響について検討した。イオン強度と温度の上昇によって混和剤の溶出量は増加し、単位水量当りの硬化体の表面積の増加によって混和剤の溶出量は小さくなることが確認されている。この結果はOnofreiらが行ったセメントグラウト材の溶出試験においても同様な傾向が得られているため、SEMやEDSでの結果からも確認されたC-S-HやC-A-H中に混和剤が存在し、これらの水和物の溶解に伴って混和剤が溶出してきたと考えられた。また、シリカフュームを

添加すると混和剤が溶出しやすい傾向が見られた。Onofrei らはシリカフュームと混和剤の結合は弱いため間隙水と一緒に溶出するとしているが、これはシリカフュームの水和が不十分なために起こった現象であり、シリカフュームが十分に水和することによって、この傾向は見られなくなる可能性もある。
早川らや Onofrei らの研究では、混和剤は水和物中に取り込まれているか、強く化学的に結合しているため、硬化体からは、ほとんど溶出しないという結果が得られていた。

3.1.3 セメント混和剤のコンクリートからの浸出試験方法の検討

セメント混和剤のコンクリートからの浸出挙動を長期的に評価しようとした場合、セメント混和剤の存在形態の解明が重要である。Onofrei らが指摘したようにセメント混和剤はセメントが硬化するときに水和物中に取り込まれ、水和物の溶出とともに溶出するとした場合は、コンクリートの溶解挙動を評価することが必要となるが、実際には混和剤の存在形態は明確ではなく、混和剤の溶出挙動についての研究例は前述したようにわずかである。今後、混和剤の溶出挙動を評価するにあたって、考慮すべき項目を以下に示す。

(1)混和剤に合った分析方法の選定

(2)浸漬条件の決定

混和剤を強制的に取り除かず、水和物が均一に解ける条件を選定するために、試料粒径、液固比、温度等の条件を検討することが必要である。また、硬化体に圧力をかけて圧搾することによって間隙水をとり、混和剤量を測定することは浸漬試験条件の検討に有効である考えられた。

(3)浸漬試料作成条件の決定

測定に供する試料は、十分に水和が進行している試料であることが望ましい。また、セメント混和剤以外の要因から有機物が混入することが考えられるので、試験では混和剤を添加しない試料をリファレンスとして測定する必要がある。

参考用文献

1)「新・コンクリート用混和材料—技術と市場—」(株)シーエムシー
2)吉原卓二他；セメント技術年報，400(1967)
3)中山信雄；清水建設研究所報、29，1(1979)
4)長谷部厚他；セメント・コンクリート，No.344，20（1975）
5)丸田俊久他；セメント・コンクリート，No.46，280(1992)
6)服部健一；材料，29，34(1980)
7)M.Daimon，D.M.Roy；Cem & Conc Res.，8，753(1978)
8)服部健一；コンクリート工学，14，12(1976)
9)鈴江他；セメント技術年報，36，(1981)

10)沢木大介他；コンクリート工学年次論文報告集，19，1，289(1997)
11)早川和良他；土木学会コンクリート委員会シンポジウム論文集，15(1990)
12)Onofrei.M.N.；Spec.Publ.Am.Concr.Inst.，No.SP-119，645(1989)

3．2　セメントペーストからの混和剤の溶出試験

粉砕粒度を３種類変化させた条件のもとで有機系混和剤を使用したセメントペーストを作製し、そのセメントペーストのセメント混和剤浸出試験を１．２「セメントペーストの浸出試験」で行う方法と同様の方法により試験を実施した。

(1)　試験ケース

試験ケースは表3.2.1に示す８ケースについて実施した。使用するセメントは普通ポルトランドセメントと、低pHセメントの２種とした。

表3.2.1　試験ケース

ケース	セメント		シリカヒューム	フライアッシュ	混和剤添加量（C×%）	試料粒度
1－1	普通	100			1．0	5mm角
1－2						1cm角
1－3						2cm角
1－B					0．0	5mm角
2－1	早強	30	20	50	2．0	5mm角
2－2						1cm角
2－3						2cm角
2－B					0．0	5mm角

(2)　試験方法

a)　試験試料の作製

水セメント比は、(水+混和剤)/セメント=45%とし、モルタルミキサーにより、セメント及び蒸留水を混入させた後、簡易ミルに投入し密閉して攪拌混合させながら24時間混合水和させた。24時間経過後簡易ミルの攪拌を停止し、20℃の恒温室中で静置させた。そして28日を経過させた試料を変質試験に使用した。水和が終了した後、３種の粒度（それぞれ5mm, 1cm, 2cm角）に調製した。また、参照測定として混和剤を混合させない試料を作製し、5mm角の粒度に調製した。

b)　セメント混和剤浸出試験

セメント混和剤浸出試験は、１．２「セメントペーストの浸出試験」で実施するバッチ法と同様の方法で実施した。試験試料50gに対し蒸留水を1000g投入し、浸出試験を実施した。

c)　セメント混和剤量の測定

サンプリングした試料のセメント混和剤量の測定は、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。測定試料の調製は、サンプリングした試料を0.45μmのメンブランフィルターで吸引ろ過し、１N塩酸を加えたものを使用した。

(3)　試験結果

各試料の全炭素量の測定結果を表3.2.2及び3.2.3に示す。

普通ポルトランドセメントであるＯＰＣ系の5mm角の粒度の試料であるケース１－１（混和剤有）と１－Ｂ（混和剤無）との溶出全炭素量の差を、溶出した混和剤量として考えた場合、水交換７回で混和剤の溶出がほぼ終了しているものと考えられる。この時の混和剤の溶出割合は、全体の６％以下であり、試料のごく表面の部分からのみ溶出しているものと考えられる。

5mm角の粒度の試料であるケース１－１（混和剤有）と2cmの粒度の試料であるケース１－３（混和剤有）とを比較すると、溶出全炭素量は、ケース１－３はケース１－１の1/10から1/20程度であった。ケース１－３の見かけ上の表面積は、計算上ではケース１－１の８倍になる。

低pHセメントであるＨＳＦ系の5mm角の粒度の試料であるケース２－１（混和剤有）と２－Ｂ（混和剤無）との溶出全炭素量の差を、同様に溶出した混和剤量として考えた場合、水交換３回で混和剤の溶出がほぼ終了しているものと考えられる。この時の混和剤の溶出割合は、ＯＳＦ系よりさらに少なく全体の１％以下であった。

低pHセメントにおいての混和剤の溶出量が、普通セメントよりも少なくなった傾向は、昨年度の試験結果と同様の傾向であった。この理由としては、溶出試験に使用したペースト試料の組織がシリカヒュームの効果によって、より緻密になったと考えられる。また、フライアッシュが混和剤を吸着するために、混和剤の溶出量がより少なくなったためと思われる。

表3. 2. 2 全有機炭素量測定結果(その1)－OPC

ケース	水交換回数	全有機炭素量 (ppm)	水交換回数間の排出水量 (g)	積算排出水量 (g)	積算の有機物溶出割合*1 (%)	積算の溶出全有機炭素量*1 (mg)	積算の混和剤溶出割合*2 (%)	積算の溶出した混和剤量*2 (mg)	ペースト1cm³から溶出する積算有機炭素量*3 (mg)
1－1	1	5.3	966.3	966.3	3.2	5.1	2.1	3.2	0.27
	3	2.5	1912.8	2879.1	6.2	9.9	3.9	6.1	0.51
	5	1.5	1935.0	4814.1	8.0	12.6	5.1	8.0	0.67
	7	0.8	1913.1	6727.2	9.0	14.3	5.5	8.6	0.71
	9	0.5	1905.4	8632.6	9.8	15.3	5.6	8.7	0.73
	13	0.1	3851.0	12483.6	9.7	15.7	5.6	8.7	0.73
1－B	1	1.9	989.2	989.2	1.1	1.9			
	3	1.0	1947.2	2936.4	2.3	3.8			
	5	0.5	1941.5	4877.9	2.9	4.8			
	7	0.5	1933.0	6810.9	3.5	5.8			
	9	0.4	1948.8	8759.7	4.0	6.5			
	13	0.1	3907.4	12667.1	4.0	6.9			
1－2	1	2.6	973.2	973.2	1.6	2.5			
	3	1.2	1936.0	2909.2	3.0	4.9			
	5	0.3	1939.1	4848.3	3.3	5.4			
	7	0.2	1940.4	6788.7	3.6	5.8			
	9	0.1	1940.5	8729.2	3.7	6.0			
	13	0.0	3891.2	12620.4	3.7	6.0			
1－3	1	0.4	986.6	986.6	0.2	0.4			
	3	0.1	1966.8	2953.4	0.4	0.6			
	5	0.1	1969.3	4922.7	0.5	0.8			
	7	0.0	1969.0	2955.6	0.5	0.8			
	9	0.0	1970.1	4923.5	0.5	0.8			
	13	0.0	3939.0	8861.7	0.5	0.8			

表3. 2. 3 全有機炭素量測定結果(その2)－HSF

ケース	水交換回数	全有機炭素量 (ppm)	水交換回数間の排出水量 (g)	積算排出水量 (g)	積算の有機物溶出割合*1 (%)	積算の溶出全有機炭素量*1 (mg)	積算の混和剤溶出割合*2 (%)	積算の溶出した混和剤量*2 (mg)	ペースト1cm³から溶出する積算有機炭素量*3 (mg)
2－1	1	1.2	975.1	975.1	0.4	1.2	0.3	0.9	0.06
	2	0.4	974.1	1949.2	0.8	1.6	0.7	1.3	0.17
	3	0.0	976.8	2926.0	0.8	1.6	0.8	1.6	0.20
	5	0.0	1957.6	4883.6	0.8	1.6	0.8	1.6	0.20
	7	0.0	1958.1	6841.7	0.8	1.6	0.8	1.6	0.20
	9	0.0	1958.7	8800.4	0.8	1.6	0.8	1.6	0.20
	13	0.0	3916.1	12716.5	0.8	1.6	0.8	1.6	0.20
2－B	1	0.3	973.5	973.5	0.1	0.3			
	2	0.0	973.9	1947.4	0.1	0.3			
	3	0.0	977.2	2924.6	0.1	0.3			
	5	0.0	1953.7	4878.3	0.1	0.3			
	7	0.0	1954.8	6833.1	0.1	0.3			
	9	0.0	1950.1	8783.2	0.1	0.3			
	13	0.0	3902.1	12685.3	0.1	0.3			
2－2	1	0.7	976.1	976.1	0.2	0.7			
	2	0.1	978.2	1954.3	0.3	0.8			
	3	0.0	979.6	2933.9	0.3	0.8			
	5	0.0	1957.6	4891.5	0.3	0.8			
	7	0.0	1956.3	6847.8	0.3	0.8			
	9	0.0	1957.3	8805.1	0.3	0.8			
	13	0.0	3914.3	12719.4	0.3	0.8			
2－3	1	0.4	978.3	978.3	0.1	0.4			
	2	0.0	980.1	1958.4	0.1	0.4			
	3	0.0	983.6	2942.0	0.1	0.4			
	5	0.0	1963.4	4905.4	0.1	0.4			
	7	0.0	1964.8	6870.2	0.1	0.4			
	9	0.0	1966.6	8836.8	0.1	0.4			
	13	0.0	3932.5	12769.3	0.1	0.4			

＊1：混和剤が100%溶出したと仮定した場合の全有機炭素量が、ケース1では172.4mg、ケース2では344.7mgであるため、それぞれの数値を100%とした。
＊2：ブランクの数値から差し引いた値である。
＊3：ペースト1cm³中の混和剤による有機炭素量がケース1では13.03mg、ケース2では23.40mgである。

3.3 圧搾試験による間隙水中の混和剤浸出量評価

3.3.1 試験方法

(1)試験試料の作成

試験試料作成条件としてブリージング水が生じないこと、圧搾可能であり間隙水が採取できること等を考慮して試験試料作成条件の検討を行い、表 3.3-1 の条件で試験試料を作成し圧搾試験を実施した。また、セメント混和剤以外からの溶出成分（たとえば粉砕助材、セメントや砂中に含まれる無機カーボン等）の影響を除外するために、混和剤を添加しないセメントモルタルを同様方法で作成してブランク試料とした。

表 3.3-1 試験試料作成条件

セメント	微粉砕ＯＰＣ
混和剤	サンフローHS-700
水セメント比	40%
セメント混和剤添加量	0、1.0%
養生条件	20℃、水中養生
養生期間	3、7、14、28 日間

(2)圧搾方法

所定養生期間経過後、試験試料を容器から取り出し、そのまま圧搾試験用ユニットに入れた。ユニットを加圧装置にセットし、100t の高圧をかけて間隙水を圧搾抽出した。一つの材齢試料について 3 試料の測定を行なった。抽出した間隙水は 0.1N-HCl 濃度となるように調整、希釈を行った。

(3)間隙水中の混和剤量の測定

JIS K 0112「工業排水試験方法」に準拠した。

(4)空隙率の測定

圧搾試験に用いた試料と同様条件で作製した試料を用いて、水銀圧入法により 3nm ～385μm の範囲の空隙を測定した。

3.3.2 試験結果

所定期間養生した試験試料の圧搾によって得られた溶液をセメントペースト中の間隙水であると判断した。圧搾水中に含まれる全有機炭素量を TOC によって測定し、その結果から混和材濃度を求めた。固相試料は水銀圧入法によって空隙率を測定しておき、試料からの間隙水中への混和材溶出割合を計算した。この時、浸漬水中に溶出した混和材量、ブランク試料間隙水中の混和材量も別に測定しておき、それらの値を用いて溶出割合は補正した。

計算に用いた式を以下に示す。

試料重量 (g)	Ws
試料中に含まれる混和剤量 (g)	W=Ws×（7.14×10^{-3}）
浸漬水体積 （L）	Vw
浸漬水の混和剤濃度 (mg/L)	Cw
試料空隙率 (mL/mL)	Ps
圧搾水（間隙水）混和材濃度 (mg/L)	Cs
試料体積 (L)	Vs=0.196
浸漬水に溶出した混和剤量 (mg)	Ww=Vw×Cw
間隙水中に溶出した混和剤量 (mg)	Wp=Vs×Ps×Cs　WpB；ブランク試料データ
混和剤溶出率 (%)	（Wp-WpB）×100／（W－Ww）

結果を表 3.3-2 に示す。圧搾水中の混和剤濃度と間隙水中への混和剤溶出率を養生期間によって整理した図を図 3.3-1 に示す。圧搾水中の混和剤濃度は養生期間が長くなるに従って増加する傾向が見られた。養生期間が長くなり空隙率が減少することによって混練時から吸着されずに自由水中に残存していた混和剤が濃縮されたこと、混練時に未水和セメント鉱物表面に吸着していた混和剤が水和物の生成とともに徐々に溶脱したことが原因であると考えられた。

3.3-3 まとめ

間隙水の混和剤濃度は約 0.4%（材令 28 日）であり、これは添加した混和剤の約 6.8%が間隙水中に存在することを示している。3.2 項のセメントペーストからの溶出試験結果と本試験結果を合わせたグラフを図 3.3-2 に示す。溶出試験では液交換回数 7 回以降で混和剤の溶出はほとんど無くなった。この時の積算溶出割合と間隙水中の混和剤存在割合は比較的良く一致しており、混和剤が溶出しにくいことが確認された。これは、Onofrei や早川らの結論とも良く一致した。今後、地下環境においてセメントの変質に伴ってどのようにコンクリート中の混和剤が溶出してくるのかを評価するためには、セメント水和物への混和剤の平衡吸着試験や脱着試験、固相の評価も含めた溶出試験等が必要であることが解った。

表 3.3-2　圧搾試験による間隙水中の混和剤量測定試験結果

期間	NO.	圧搾水		浸漬水		空隙率	混和剤
		全有機炭素濃度(mg/L)	混和剤濃度(mg/L)＊	全有機炭素濃度(mg/L)	混和剤濃度(mg/L)＊	(mL/mL)	溶出率(%)
3 d	1	441.30	3008	7.34	10	0.291	6.31
	2	441.90	3014	6.42	—		6.26
	3	422.80	2779	6.78	4		5.90
	平均	435.33	2940	6.85	7		6.16
7 d	1	488.10	3726	8.36	22	0.246	6.71
	2	462.30	3435	7.70	14		6.18
	3	447.60	3250	8.20	20		5.88
	平均	466.00	3470	8.09	19		6.25
14 d	1	472.70	3754	6.31	14	0.216	5.96
	2	493.00	3983	6.38	15		6.26
	3	495.60	4012	6.47	16		6.41
	平均	487.10	3916	6.39	15		6.21
28 d	1	573.30	4376	8.37	32	0.205	6.71
	2	580.30	4455	8.37	32		6.91
	3	569.90	4338	8.11	29		6.70
	平均	574.50	4390	8.28	31		6.77

＊ ： 混和剤濃度は、ブランク試料の全有機炭素量測定結果を差し引いて求めた。

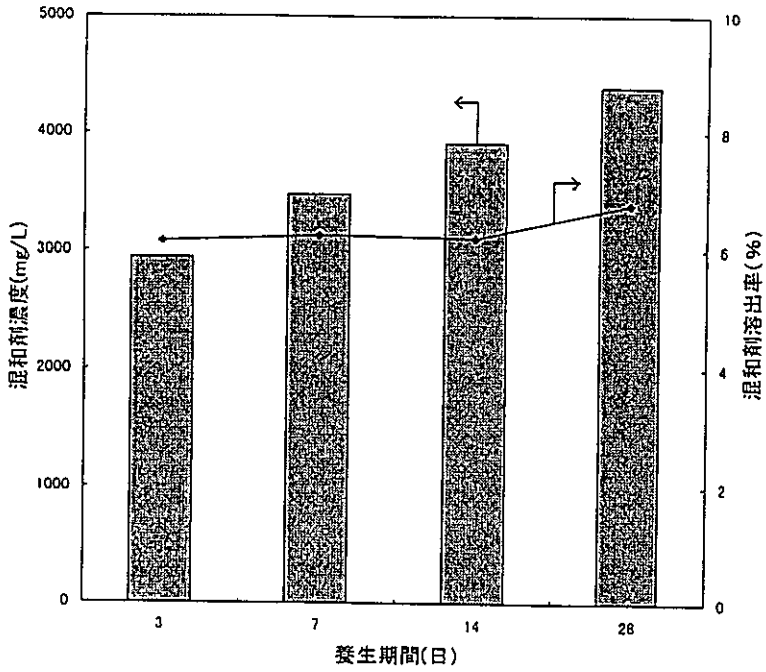


図 3.3-1　養生期間と間隙水の混和剤濃度、混和剤溶出率の関係

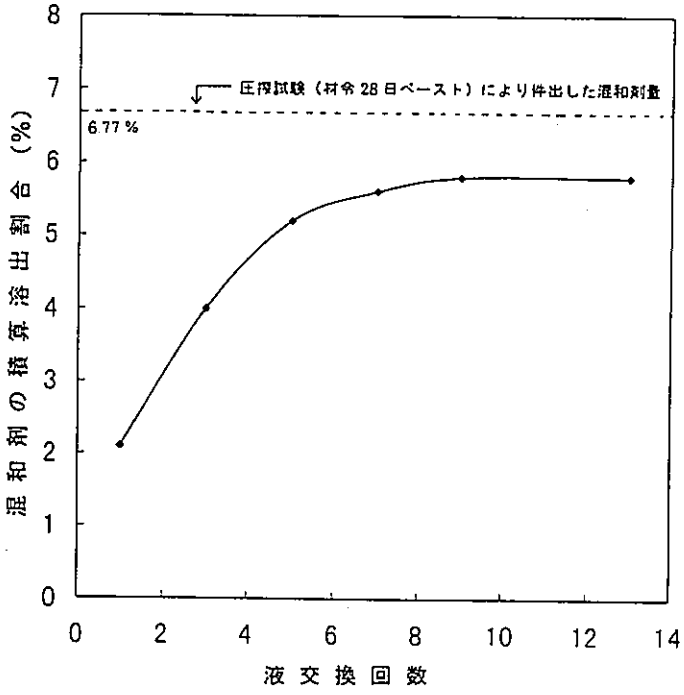


図 3.3-2　混和剤の溶出試験結果と間隙水中への混和剤溶出率の比較

4.コンクリートの間隙水の影響によるベントナイトの変質試験

4.1 試験目的

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て、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。

本研究は、コンクリートによるアルカリ環境下において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。平成9年度は、水酸化カルシウムを主体とする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（平成7年度からの継続分を含む）を行った。

4.2 試験条件

4.2.1 溶液のpHと液固比

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、平成9年度は$Ca(OH)_2$、NaOH、KOHの3種のアルカリ混合溶液（以下、混合溶液と記す）を用いた試験を行った。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（1水準）。

また、 平成7年度に仕込んだ長期養生試料では、$Ca(OH)_2$溶液と蒸留水を用いた。$Ca(OH)_2$溶液のpHは、pH12.5、11.5、10.5とした（3水準）。蒸留水を用いたケースはpH8.1となった。

液固比は、平成7年度の試験と同様に1000/1とした。

4.2.2 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。以上を考慮し、反応促進を目的として、養生温度は50℃、80℃および100℃とした。

4.2.3 養生期間

平成9年度の試験では養生期間を30日、60日、120日、360日および720日とした。また、平成7年度に仕込んだ長期養生試料は720日とした（表4.2.1～2参照）。

4.2.4 試験ケース

平成9年度から試験を開始したケースを表4.2.1に示し、平成7年度に仕込んだ長期養生試料を表4.2.2に示す。

表4.2.1　平成9年度に試験を開始したケース

No.	溶液	pH	温度(℃)	pH調整	養生期間(日)
31	$Ca(OH)_2$ NaOH KOH 混合溶液	13	100	有	30,60,120,360,720
32		〃	80	〃	30,60,120,360,720
33		〃	50	〃	30,60,120,360,720

表4.2.2　平成7年度に仕込んだ長期養生試料

No.	溶液	pH	温度(℃)	pH調整	養生期間(日)
1	蒸留水	8.1	50	無	720
2	$Ca(OH)_2$	12.5	〃	〃	〃
3		〃	80	〃	〃
5		11.5	50	有	〃
6		〃	80	〃	〃
7		10.5	50	〃	〃
8		〃	80	〃	〃

4.2.3 使用材料

表4.2.3に使用材料を示す。

表4.2.3　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）	〃	
ベントナイト	Na型モンモリロナイト	商品名：クニピアF[R]*

＊クニミネ工業株式会社製（山形県月布産でモンモリロナイト含有率95wt%以上）

4.3 試験方法

試験は，図4.3.1に示す試験フローの要領で行った。同図には、試験項目も併記している。各分析方法の分析条件は表4.3.1に示した。

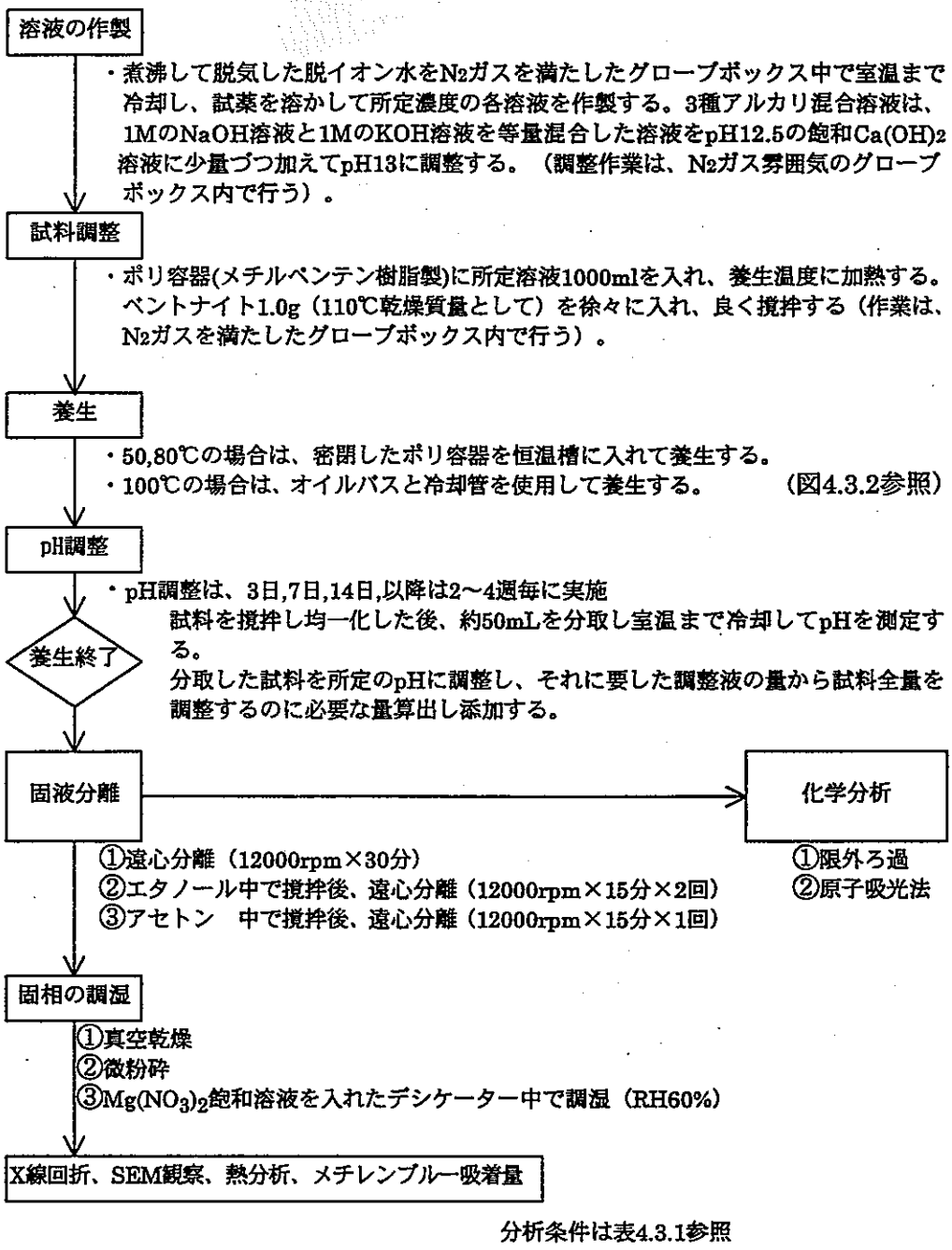


図4.3.1　試験フロー

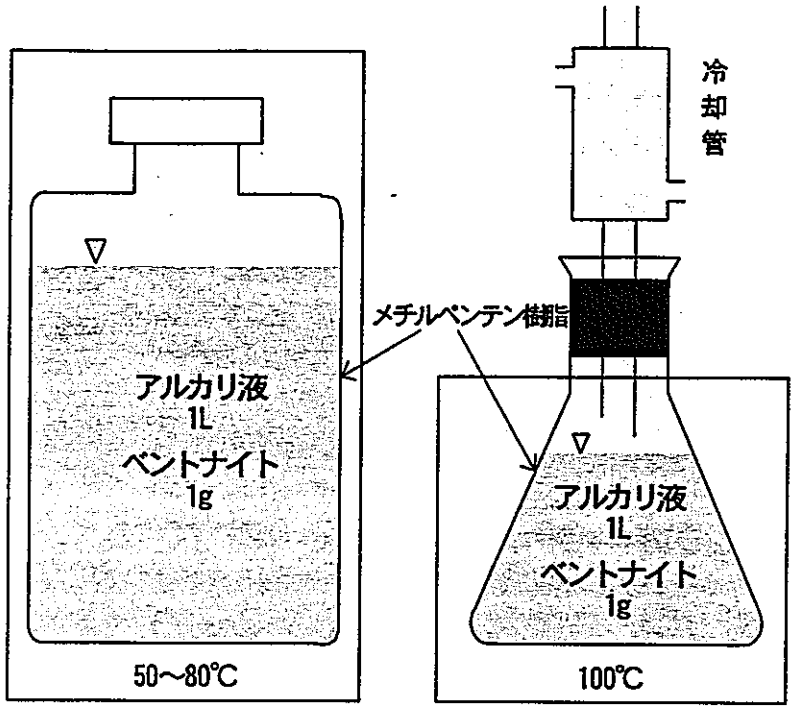


図4.3.2　試験容器

表4.3.1　分析条件

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：CuKα 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	㈱ﾏｯｸｻｲｴﾝｽ DTA-TG分析装置 2000型	Ref：Al_2O_3 熱 伝 対：PR 昇温速度：10deg/min 試　料：10～30mg（ｾﾐﾐｸﾛ）
SEM観察	日本電子 JSM-5400	20KV 倍　率：ｽ5000 金 蒸 着
MB吸着量	—	M/100ﾒﾁﾚﾝﾌﾞﾙｰ滴定法 （試料を超音波で水中に分散させて滴定）

4.4 試験結果

4.4.1 平成9年度に試験を開始したケース

(1) X線回折

X線回折による鉱物の同定結果を表4.4.1に示す。

モンモリロナイトの(001)回折線は、養生温度が100℃の場合には、30日でほぼ消滅した。80℃の場合は、30日で僅かに認められる程度まで減少し120日でほぼ消滅した。50℃の場合も30日で僅かに認められる程度まで減少したが、120日でも30日と同程度が認められる。

反応生成鉱物は、養生温度によって異なる傾向を示した。100℃では、S_3(CSH. tobermorite系)とK(CASH系) およびA_3($CAHCO_3$) 、80℃ではA_3とK、また50℃ではA_3が生成した。いずれの場合もPo(水酸化カルシウム)が多く含まれているが、これはpHを維持するために添加した水酸化カルシウムである。

(2) 電子顕微鏡(SEM)観察

電子顕微鏡(SEM)による観察結果を写真4.4.1～4.4.4に示す。

いずれの場合も、ベントナイト特有の薄片形状は認められず、小片が集まった塊が主体となっており、微細形態的にもかなり変質が進行していることがわかる。

前述のX線回折においてCAHやCSHが明瞭に認められていることから、これらは、CSH系やCAH系などの反応生成物と考えられる。

(3) 熱分析

熱分析結果のうち、TG(熱重量変化)曲線から求めた各温度範囲の重量減少率(%)を図4.4.1に示す。

a) 室温～110℃

未処理試料の重量減少率は12%であったが、混合溶液で処理した場合は、いずれの養生温度でも養生に伴って1～4%に減少している。この温度領域の重量減少は、主として付着水および層間水の脱水によるもので、試料調整時湿度などに大きく影響されるため詳細な論議は困難である。

b) 110～250℃

未処理試料の重量減少率は0.4%であったが、混合溶液で処理した場合は、いずれも2～3%に増大している。この温度領域での重量減少は、主としてモンモリロナイト層間水の脱水によるもので、モンモリロナイトの交換性陽イオンがCaやMgなどの

二価イオンの場合は、200℃付近に重量減少を伴う吸熱ピークを示すが、Naの場合はそれがほとんど現れないことが知られている。混合溶液で処理した場合、いずれの養生温度においてもこの吸熱ピークは認められなかった。

c) 250～500℃

混合溶液で処理した場合は、いずれも500℃付近に重量減少を伴う吸熱ピークが認められる。この吸熱ピークは、pH維持のため添加した水酸化カルシウムからのOH離脱に起因する。この温度領域の重量減少率には、前述のX線回折で認められたCAHやCSHからのOH離脱も含まれていると考えられる。

d) 500～800℃

混合溶液で処理した場合は、いずれも700～800℃に重量減少を伴う吸熱ピークが認められる。この吸熱ピークは、炭酸カルシウムの分解によるものと考えられる。

e) 800～1000℃

この温度領域での重量減少は、いずれも未処理試料とほとんど変わらない。重量変化を伴わない結晶構造の相転移のみが起こるためと考えられる。

(4) メチレンブルー吸着量

養生日数とメチレンブルー吸着量比*の関係を図4.4.2に示す（*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）。

いずれの温度においても処理試料の吸着量比は、養生30日で著しく減少し、その後も養生に伴って減少している。これらは、溶解によるベントナイトの消費とpH維持のために添加した過剰の水酸化カルシウム析出による固相の増大によるものと考えられる。

表4.4.1　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	養生温度℃	養生日数	M* 強度 CPS	M* 判定	S_3 CSHtob 10-14	A_3 $CAHCO_3$	K CASH 2.7Å	C $CaCO_3$	Po $Ca(OH)_2$
クニピアF[R]（未処理試料）					16200	++++					
31	$Ca(OH)_2$ NaOH KOH 混合溶液	13.0	100	30	—		±	±	+	+	+++
				60	—		±		+	++	+++
				120	—		+		+	+++	+++
32	〃	〃	80	30	330	±		±	±	±	+++
				60	350	±		±	+	±	+++
				120	—				+	+	+++
33	〃	〃	50	30	380	±		+		±	+++
				60	350	±		++		±	+++
				120	400	±		++		±	+++

＊未処理のクニピアF[R]の(001)回折線強度を ++++ として比較

M = Montmorillonite
S_3 = CSH (10～14Å.系)
A_3 = $CAHCO_3$
K = CASH (2.7,3.05Å.Hydoro-ganet系)
C = $CaCO_3$ (Calcite)
Po = $Ca(OH)_2$ (Portlandite)

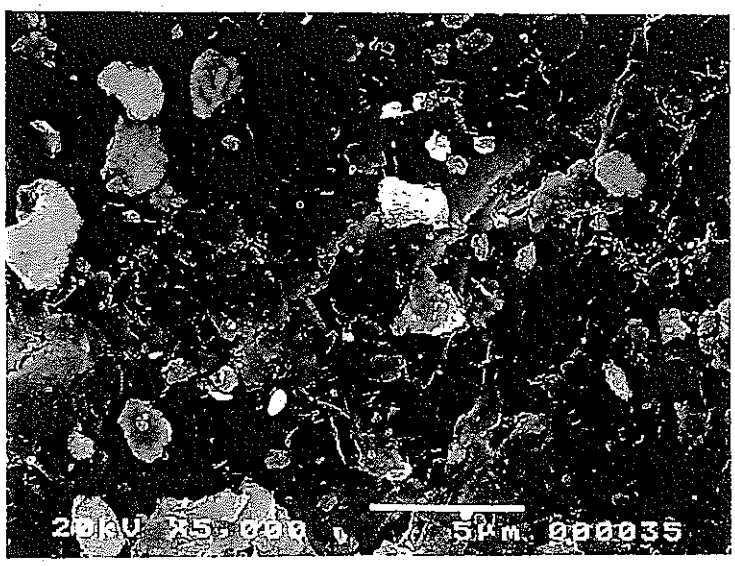
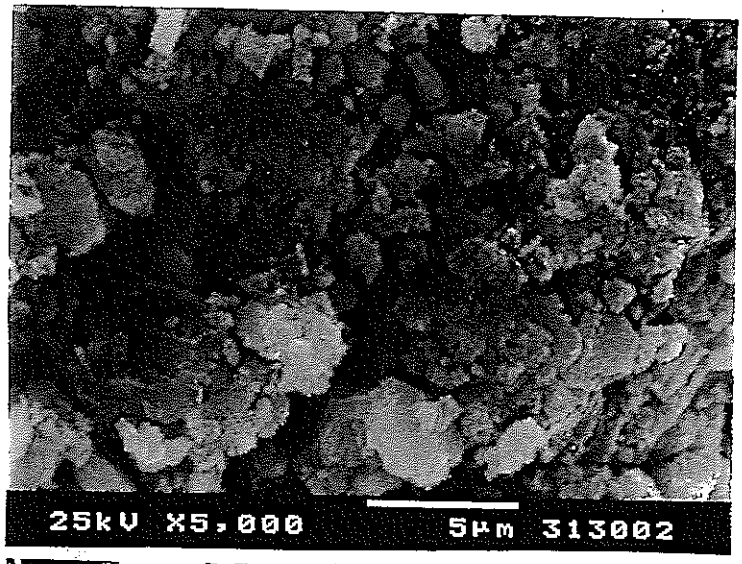
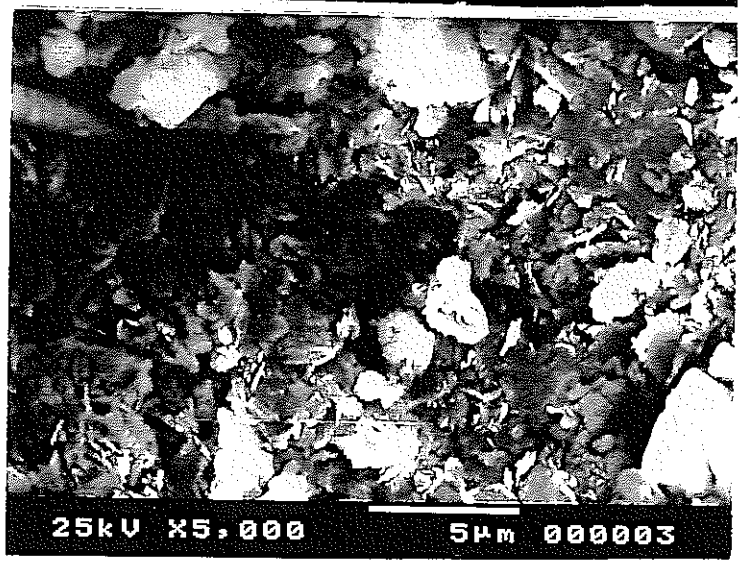


写真4.4.1　SEM写真(未処理試料：クニピアF[R])



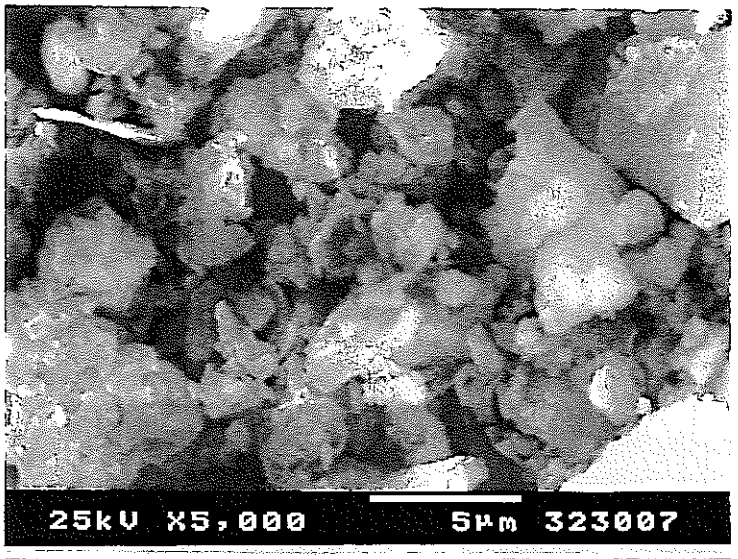
30日

60日

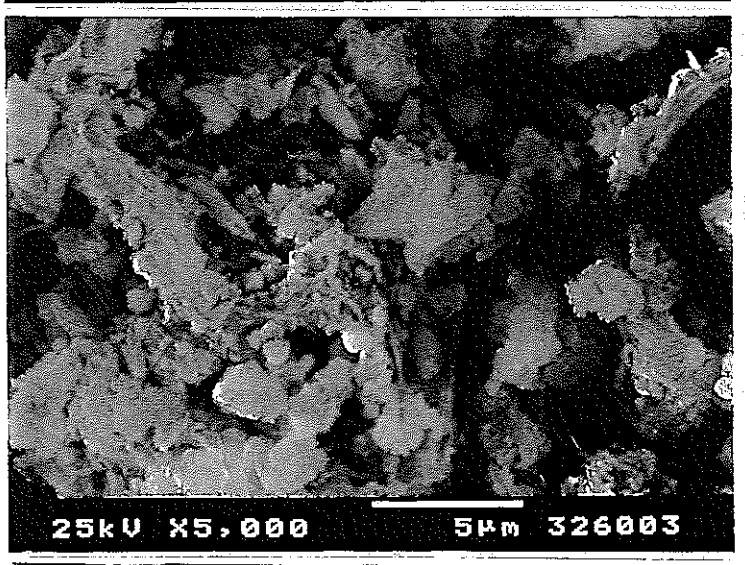


120日

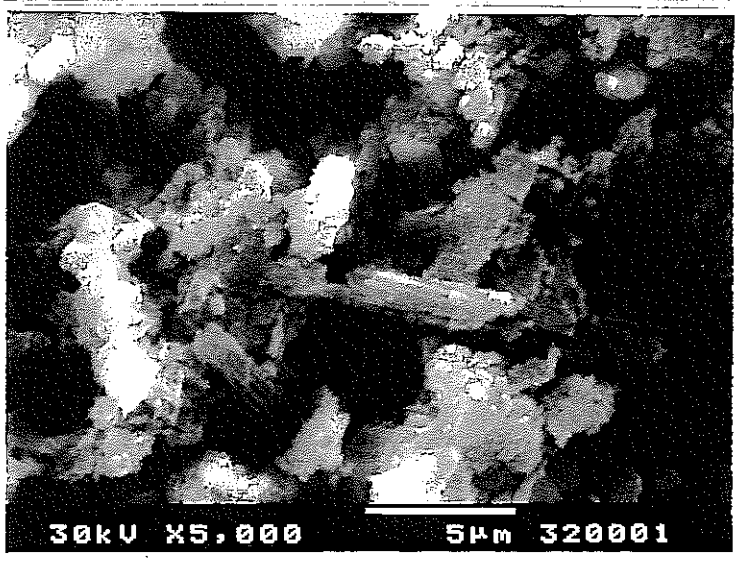
写真4.4.2　SEM写真　(No.31：混合溶液、pH13、100℃)



30日

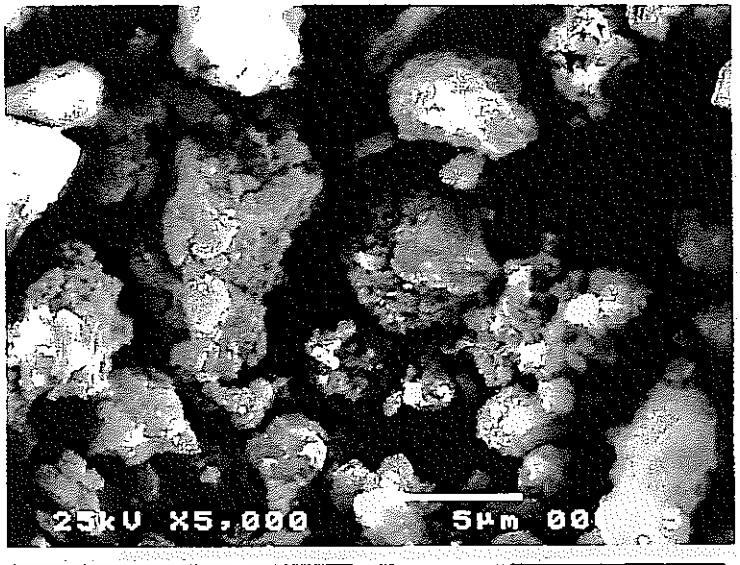


60日

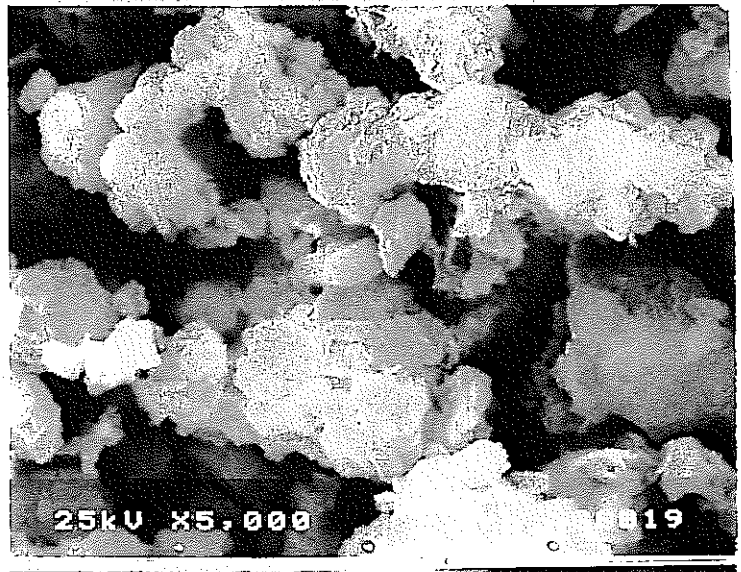


120日

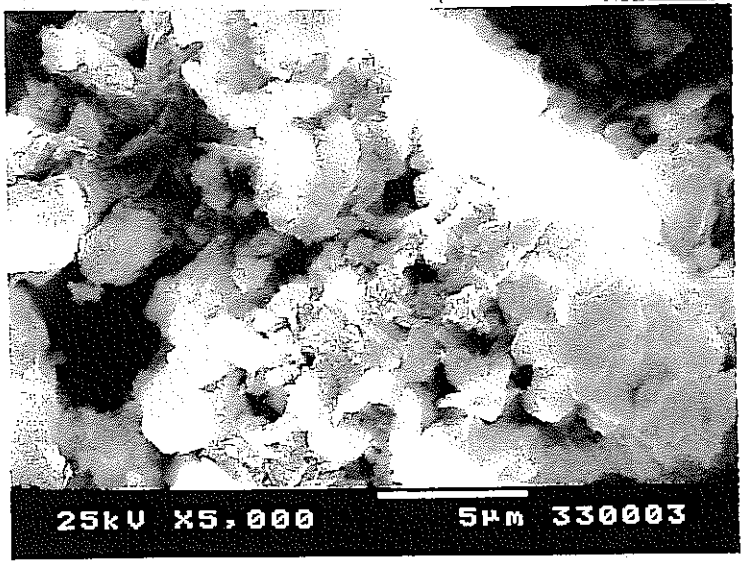
写真4.4.3　SEM写真　(No.32：混合溶液、pH13、80℃)



30日



60日



120日

写真4.4.4　SEM写真　(No.31：混合溶液、pH13、50℃)

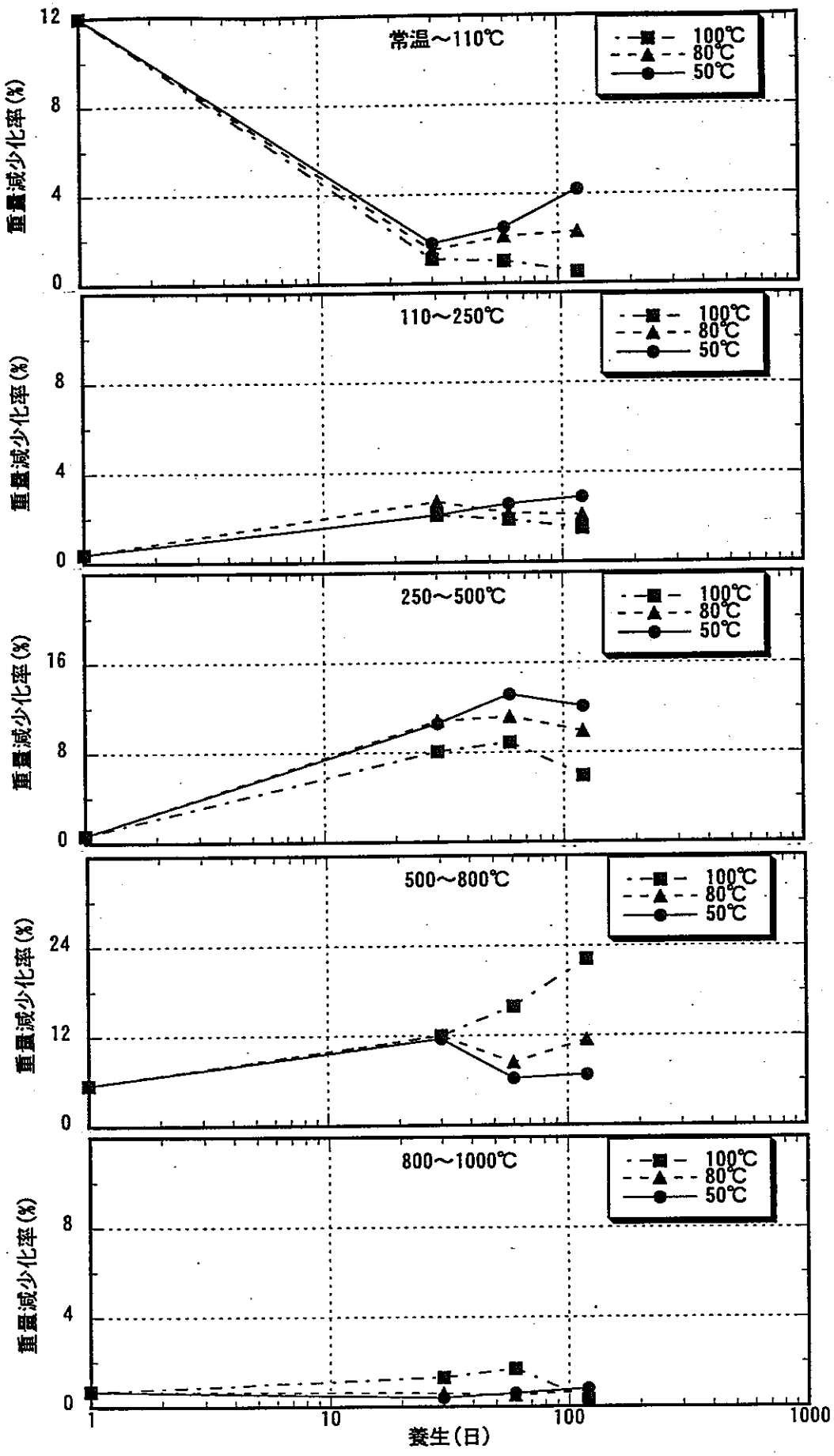


図4.4.1　重量減少率の経時変化

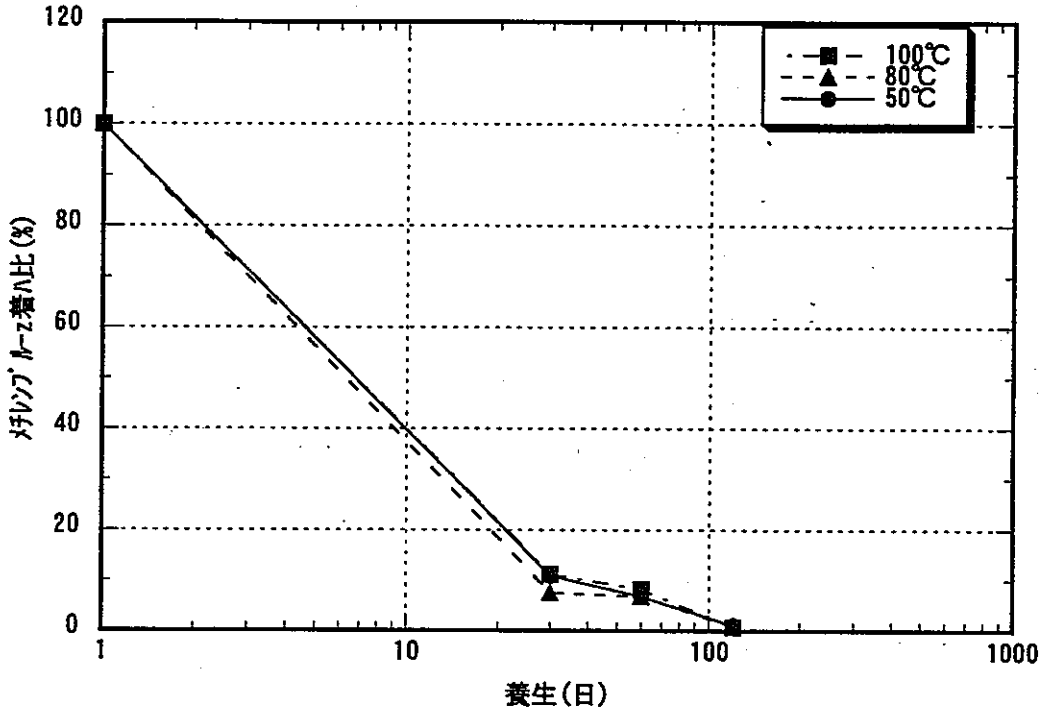


図4.4.2　メチレンブルー吸着量比の経時変化

4.4.2 平成7年度に仕込んだ長期養生試料

(1) 養生中のpH調整に伴うCaO消費量

pH12.5の試験ケースは、養生中のpH調整を行わなかったので、図4.4.3に示すようにpHが養生中に次第に低下し、pHの低下程度は温度が高いほど顕著であった。

pH10.5と11.5の試験ケースでは、約2週間ごとに$Ca(OH)_2$溶液を加えてpH調整を行った。養生日数と消費CaO量の関係を図4.4.4に示す。

CaO消費は、720日時点でまだ続いており、pHが高いほど、また温度が高いほど多くなっている。このことから、石灰アルカリ環境下でのベントナイトと石灰の反応が徐々に進行することが示唆される。

(2) X線回折

X線回折による鉱物の同定結果を表4.4.2に示す。

a) No.1(蒸留水、pH8.1、50℃)

モンモリロナイト(001)の回折線強度が低下しているが、720日後も未処理の試料とほとんど差がなかった。

b) No.2、No.3($Ca(OH)_2$、pH12.5、50℃・80℃)

No.2(50℃)では、新たにK(CASH系)の生成が認められた。その他の生成鉱物は、360日同様であるが、$A_3(CAHCO_3)$の回折線強度が1/3程度に低下している。また、モンモリロナイトも少量残存している。No.3 (80℃)では、新たに混合層鉱物(X線回折はNo.6と同じ)の生成が認められた。その他の生成鉱物は、360日までとほとんど差がなく、S_2(CSH. 3.0Å系)、S_3およびKが生成している。なお、モンモリロナイト(001)の回折線はほぼ消失している。

c) No.5、No.6 ($Ca(OH)_2$、pH11.5、50℃・80℃)

No.5(50℃)は、360日の場合と同様、交換性陽イオンがNa^+からCa^{2+}に変化したこと(モンモリロナイトの001回折線が12Åから14Åに移動)と、$CaCO_3$の回折線が認められる以外は未処理試料とほとんど差がなく、新たな生成鉱物は全く検出されなかったが、モンモリロナイト(001)の回折線強度は低下している。

No.6 (80℃)では、新たにKの生成が認められ、混合層鉱物およびモンモリロナイト(001)の回折線強度は、360日の場合に比べて低下している。

d) No.7、No.8(Ca(OH)2、pH10.5、50℃・80℃)

No.7(50℃)、No.8(80℃)は、上記のNo.5同様、モンモリロナイト(001)の回折線

強度がやや低下しているものの、交換性陽イオンの変化とCaCO3の生成以外は、未処理試料とほとんど差がなく、新たな生成鉱物は全く検出されなかった。

(3) 熱分析

TG(熱重量変化)曲線から求めた各温度範囲の重量減少率(%)のうち、変質の兆候が認められた温度範囲の重量減少率の経時変化を図4.4.5～4.4.6に示す。

a) 室温～110℃の重量減少率

この温度領域の重量減少は、主として付着水および層間水の脱水によるもので、試料調整時湿度などに大きく影響されるため詳細な論議は困難である。

b) 110～250℃の重量減少

この領域での重量減少は、主としてモンモリロナイト層間水の脱水によるものであり、モンモリロナイトの交換性陽イオンがCaやMgなどの二価イオンの場合は、200℃付近に重量減少を伴う吸熱ピークを示すが、Naの場合にはそれがほとんど現れないことが知られている。この温度領域の重量減少率は、未処理試料では0.4%であったが、いずれの試験ケースも増大が認められ、No.2～6では、No.1(pH8.1)に比べて1.5～3倍大きいが、No.7～8(pH10.5)は、No.1とほぼ同程度であった。

c) 250～500℃の重量減少

この温度領域の重量減少率は、未処理試料で0.7%ではあったが、処理によってNo.2～6では増大したが、No.1とNo.7～8では未処理試料とほぼ同程度であった。増大した試験ケースのうちNo.5以外のケースでは、前述のX線回折においてCAHやCSHおよび混合層鉱物が明瞭に認められてることから、この重量減少は、これらの反応生成物に起因するもの(主としてCAHやCSHからのOHの離脱)と考えられる。なお、前述のX線回折においてS_2のピークは、モンモリロナイトや$CaCO_3$などと重なるためX線回折のみからS_2の有無を判断することは困難であり、熱分析結果を考慮することによってS_2の生成を判断している。

d) 500～800℃の重量減少

この領域での重量減少は、主としてモンモリロナイトの結晶構造OHの離脱や$CaCO_3$の分解によるもので未処理試料で5.5%であった。No.1は未処理試料とほぼ同程度であったが、$Ca(OH)_2$で処理した場合は、いずれも2～4倍に増大した。これは、生成物の炭酸化によるものと考えられる。

e) 800～1000℃の重量減少

いずれの処理を行ってもほとんど変化していない。この領域の重量減少の変化が小さいのは、重量減少を伴わない結晶構造の相転移のみ起こったためと考えられる。

(4) 電子顕微鏡(SEM)観察

処理試料の電子顕微鏡(SEM)による観察結果を写真4.4.5に示す。

No.1(pH8.1)とNo.5～8(pH10.5、11.5)では、720日後もモンモリロナイト特有の薄膜状の形状(糊が乾燥し薄く剥がれたような状態)を明瞭に示した。No.2～3では、ベントナイト特有の形状は認められず、針状あるいは小片が集まった塊が主体となっており、微細形態的にもかなり変質が進行していることがわかる。前述のX線回折の結果から、これらは、CSH系やCAH系などの反応生成物と考えられる。

(5) メチレンブルー吸着量

養生日数とメチレンブルー吸着量比の関係を表4.4.3に示す。

No.1(pH8.1)では、720日の値が74であったが、この試験法でのバラツキなどを考慮するとモンモリロナイト含有量はほとんど変化していないと考えられる。

No.7～8(pH10.5)および、No.5(pH11.5-50℃)では、360日に比べ僅かに小さくなっている。これらの場合は、試験法によるバラツキの他に、炭酸カルシウムの析出によって固形分中のモンモリロナイト含有量が希釈されたことも考えられる。

No.6(pH11.5-80℃)では、180日後から小さくなっており、混合層鉱物の生成によって、モンモリロナイト含有量が減少したためと考えられる。

No.2～3(pH12.5)では、30日後から小さくなり、その後の変化はほとんど無かった。

(6) 液相の化学分析

液相分析の結果を基に、各元素の固形分中の残存量を算出した結果を表4.4.4に示す。なお、元素濃度は酸化物として表示した。

$Ca(OH)_2$溶液を用いたケース(No.2～8)の固形分中のCaO含有量は、明瞭な増大を示し、pHが高く、温度が高いもの程顕著であった。

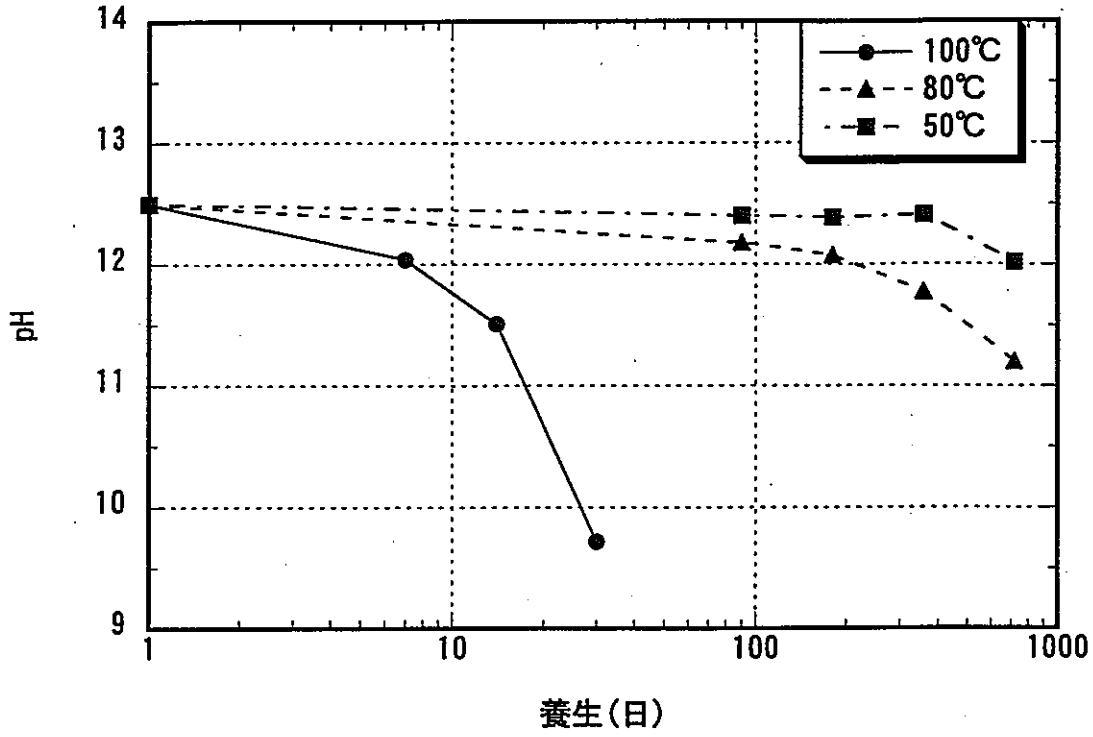


図4.4.3　pHの経時変化(No.2,3：pH12.5，養生中のpH調製なし)

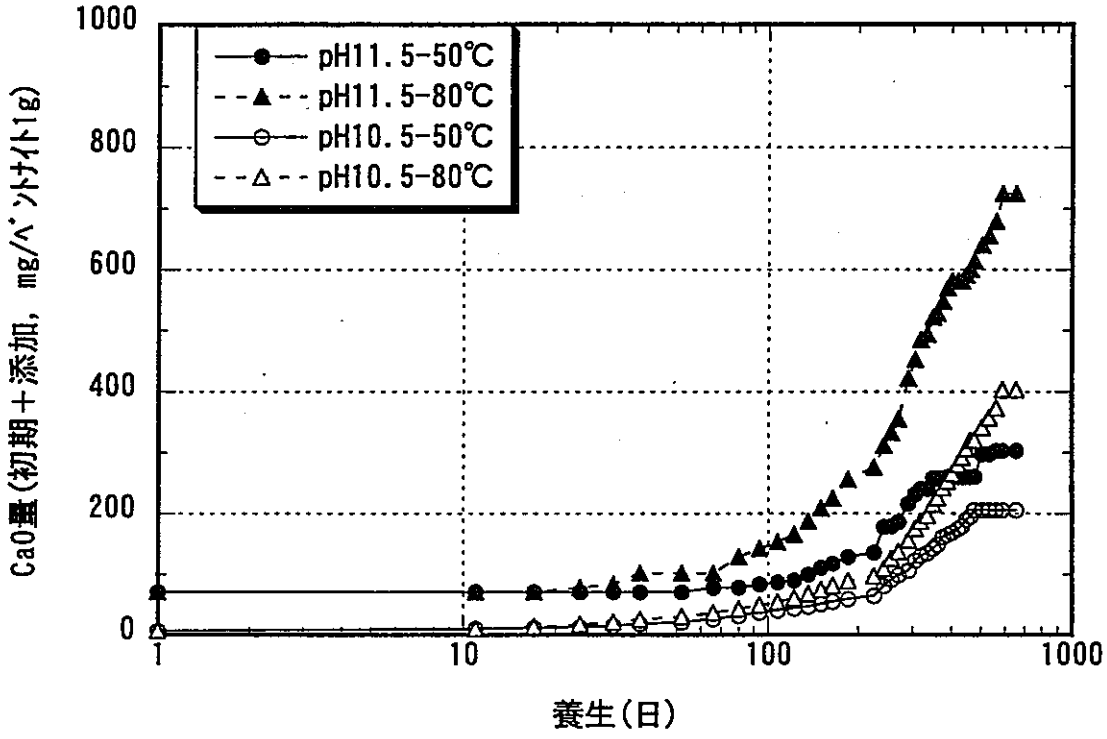


図4.4.4　消費CaO量の経時変化（No.5～8：pH11.5,10.5、養生中のpH調整あり）

表4.4.2　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	養生温度℃	養生日数	M*		S_2	S_3	A_3	K	C	Mx
					強度 CPS	判定	CSH 3.0Å	CSHtob 10-14	$CAHCO_3$	CASH 2.7Å	$CaCO_3$	混合層鉱物
クニピアF[R]（未処理試料）					16200	++++						
1	H_2O	8.1	50	720	5900	+++						
2	$Ca(OH)_2$	12.5	50	〃	690	±	+	++	++	++	++	
3	〃	〃	80	〃	—		+	++		+++	++	+++
5	〃	11.5	50	〃	3400	++					+++	
6	〃	〃	80	〃	1000	+	±	±		++	+++	++
7	〃	10.5	50	〃	4900	++					+++	
8	〃	〃	80	〃	4100	++					+++	

＊未処理のクニピアFRの(001)回折線強度を++++として比較したもの

M　= Montmorillonite
S_2 = CSH(3.04Å.C_3S_7Hx系)
S_3 = CSH(10～14Å.系)
A_3 = $CAHCO_3$
K　= CASH(2.7,3.05Å.Hydoro-ganet系)
C　= $CaCO_3$(Calcite)
Mx = 混合層鉱物

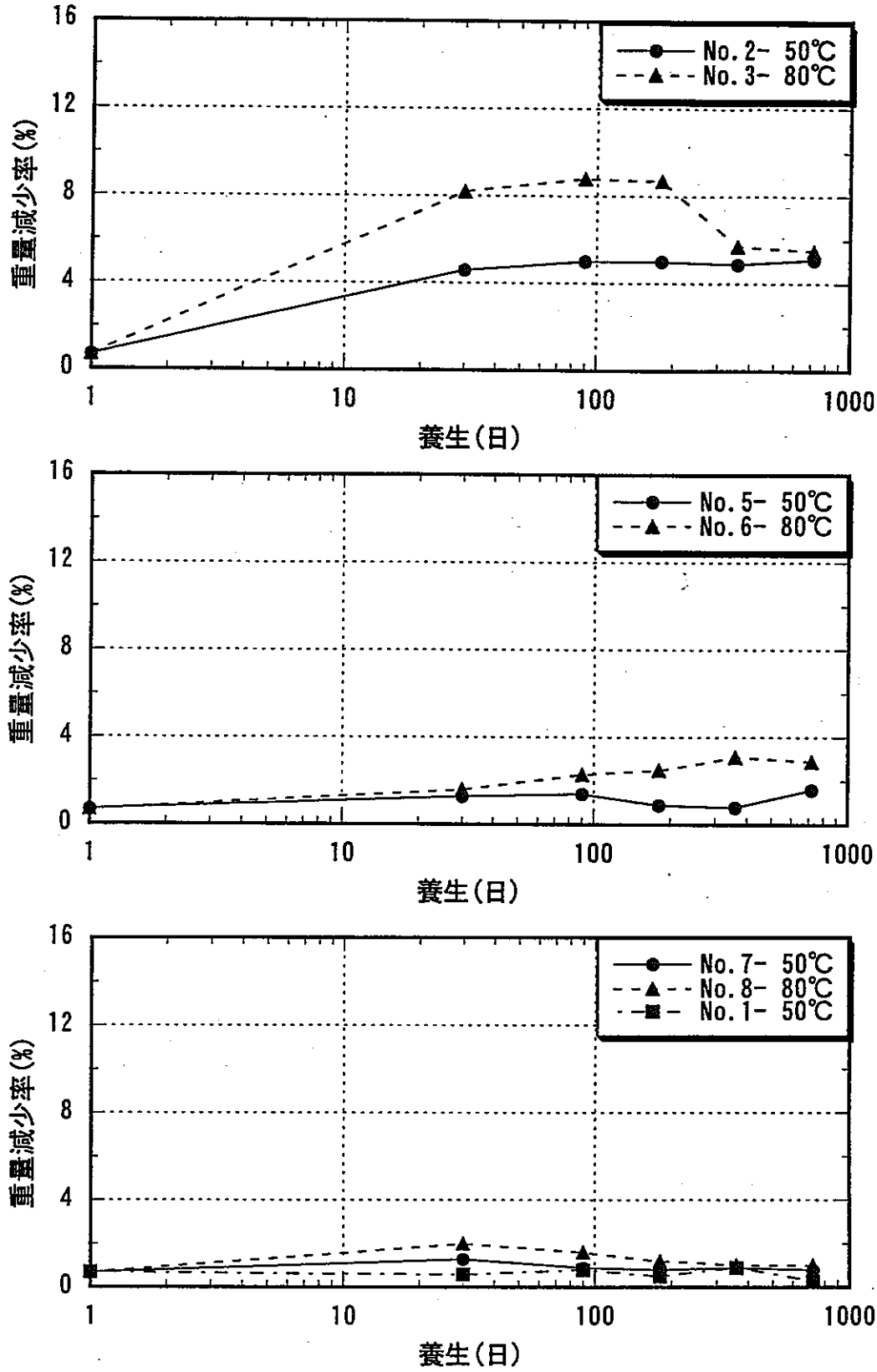
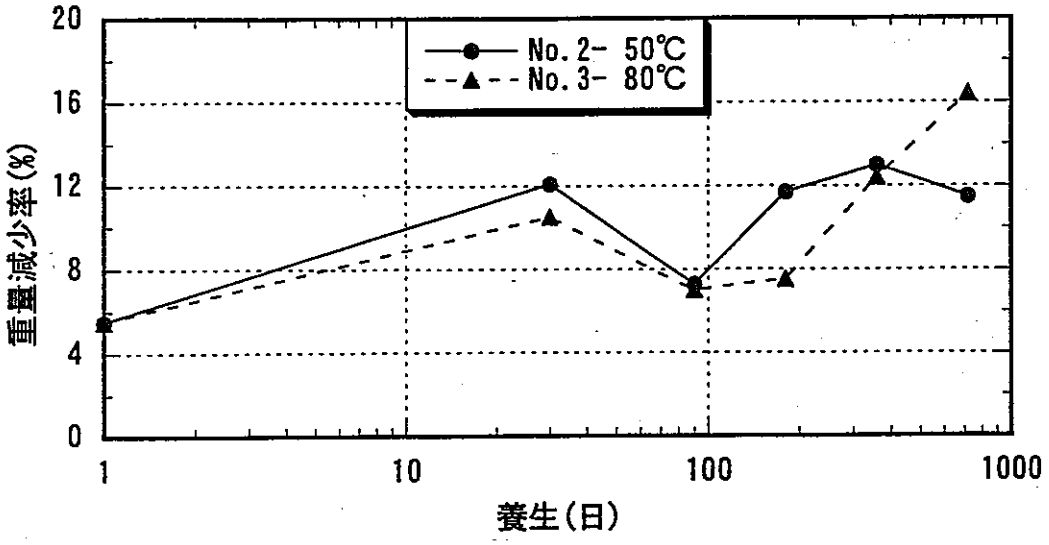
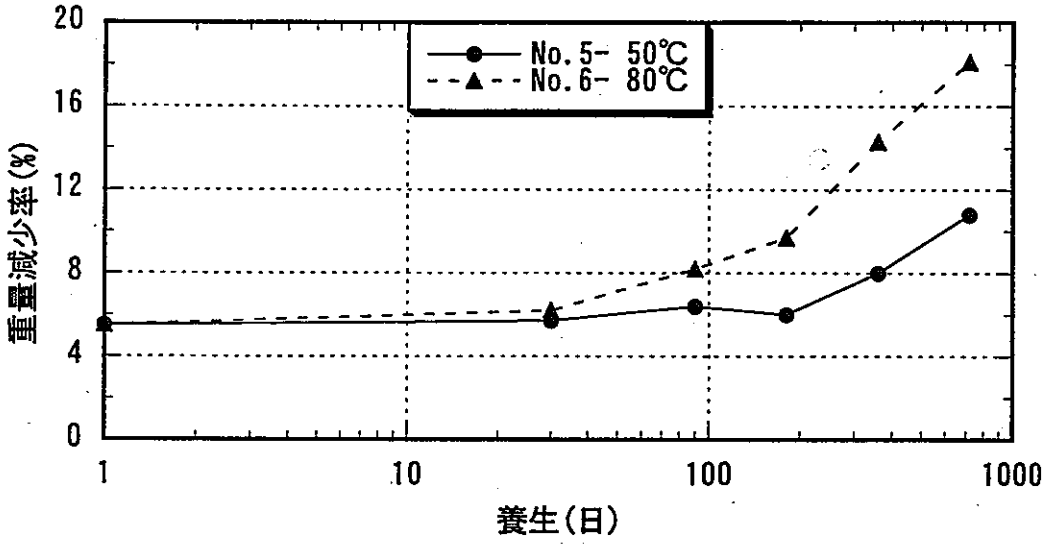


図4.4.5　250～500℃の重量減少率の経時変化





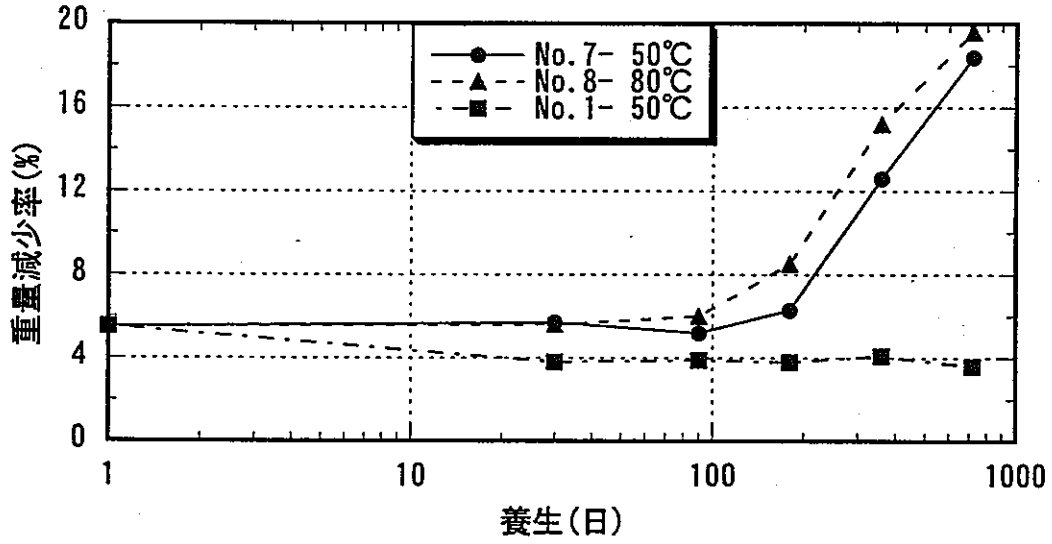
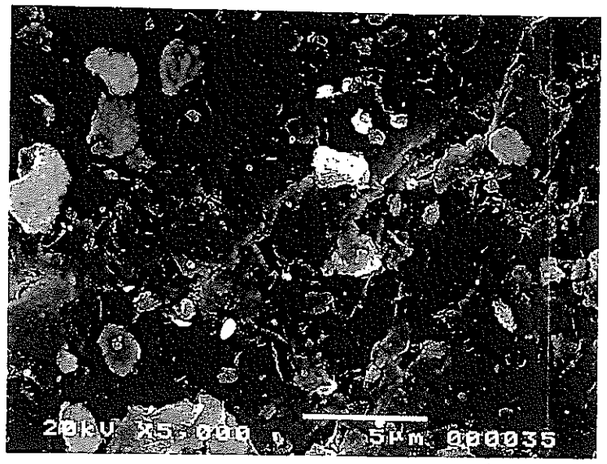
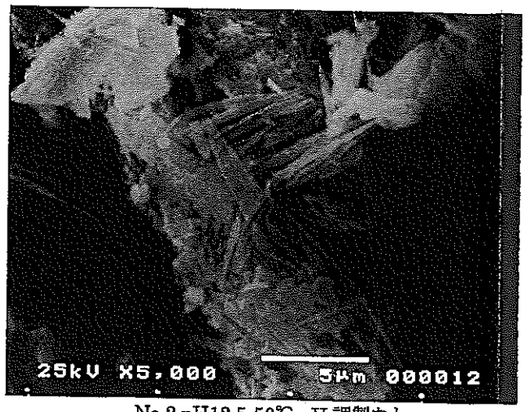


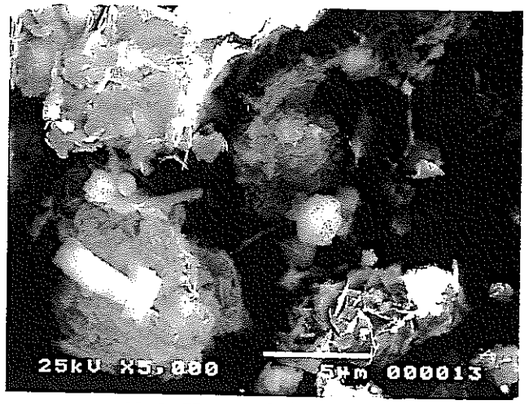
図4.4.6　500～800℃の重量減少率の経時変化



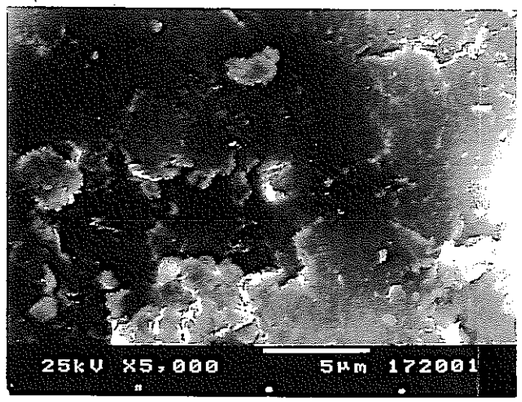
未処理ベントナイト(クニピア F[R])



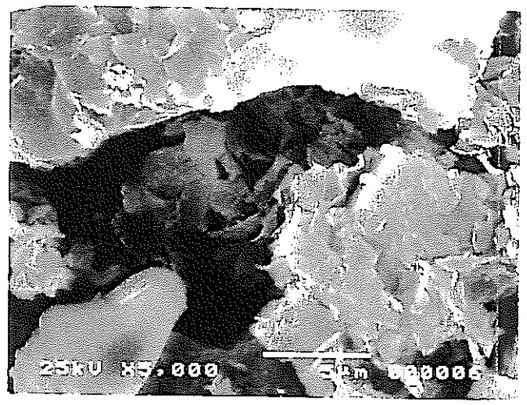
No.2,pH12.5-50℃,pH 調製なし



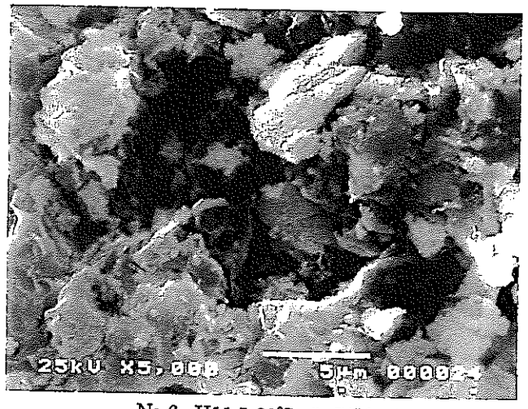
No.3,pH12.5-80℃,pH 調製なし



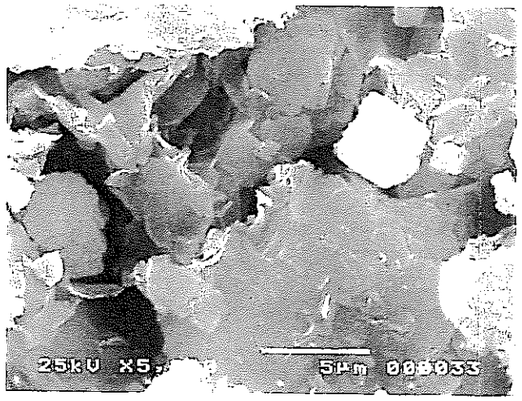
No.1,pH8.1-50℃,pH 調製なし



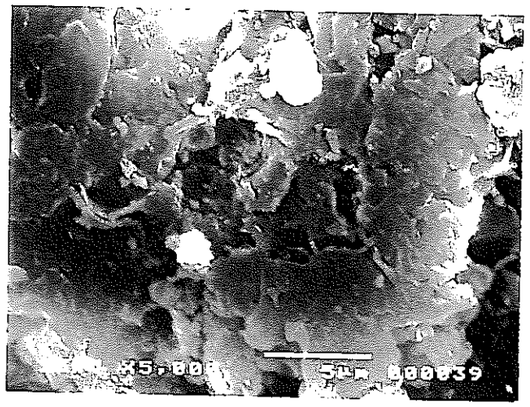
No.5,pH11.5-50℃,pH 調製あり



No.6,pH11.5-80℃,pH 調製あり



No.7,pH10.5-50℃,pH 調製あり



No.8,pH10.5-50℃,pH 調製あり

写真 4.4.5　SEM 写真（未処理および No.1～8 の 720 日）

表4.4.3　メチレンブルー吸着量試験の結果

試料					含水比 %	試料量 (乾燥) mg	メチレンブルー吸着量*1		メチレンブルー吸着比*2 %
No.	溶液	pH	養生温度 ℃	養生日数			mL	meq/g	
クニピアF^R（未処理試料）					—	—	—	—	100
1	H_2O	8.1	50	720	8.8	13.6	2.10	1.5	74
2	$Ca(OH)_2$	12.5	50	〃	7.5	28.1	1.60	0.6	27
3	〃	〃	80	〃	4.4	64.0	0.80	0.1	6
5	〃	11.5	50	〃	11.5	35.3	5.40	1.5	73
6	〃	〃	80	〃	7.0	38.3	3.60	0.9	45
7	〃	10.5	50	〃	10.7	53.9	6.60	1.2	58
8	〃	〃	80	〃	8.7	30.0	2.80	0.9	45

*1：1/100M.メチレンブルー、1mL＝0.01meq
*2：クニピアF^R（未処理試料）の吸着量を100とした場合の各試料の比率

表4.4.4　溶液の分析値とそれを用いて算出した固形分中の含有量

試料					上段：固形分中の含有量 (mg/g)* 下段：溶液中の濃度 (mg/L)					
No.	溶液	pH	養生温度 ℃	養生日数	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
クニピアF^R（未処理試料）					613.0 —	219.0 —	5.1 —	32.0 —	34.0 —	1.0 —
1	H_2O	8.1	50	720	378.9 234.1	155.9 63.1	2.6 2.5	18.2 13.8	6.6 27.4	— 3.6
2	$Ca(OH)_2$	12.5	50	〃	609.5 3.5	194.8 24.2	561.7 157.4	31.9 0.1	— 38.7	— 3.3
3	〃	〃	80	〃	607.9 5.1	219.0 0.0	699.3 19.8	31.9 0.1	14.2 19.8	0.1 0.9
5	〃	11.5	50	〃	607.0 6.0	209.7 9.3	216.8 162.6	31.9 0.1	— 36.3	— 9.1
6	〃	〃	80	〃	609.9 3.1	211.4 7.6	748.2 52.6	32.0 0.0	5.0 29.0	— 5.2
7	〃	10.5	50	〃	579.9 33.1	217.2 1.8	202.2 16.0	31.9 0.1	— 34.9	— 6.5
8	〃	〃	80	〃	587.1 25.9	219.0 0.0	395.6 19.9	31.9 0.1	— 34.6	— 7.5

*各成分を酸化物換算で表示

4.5 まとめ

本研究は、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9年度に試験を開始した養生試料と平成7年度に仕込んだ長期養生試料($Ca(OH)_2$溶液を使用)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。

アルカリ溶液は、$Ca(OH)_2$、NaOH、KOHの3種アルカリ混合溶液と$Ca(OH)_2$溶液を用いた。pHは3種アルカリ混合溶液でpH13、$Ca(OH)_2$溶液でpH12.5,11.5,10.5とした。液固比は1000/1、温度は50～100℃、試験期間は最大2年とした。所定期間養生後に懸濁試料を固液分離し、固相についてはX線回折、熱分析、走査電顕（SEM）観察、メチレンブルー吸着量の各試験、液相については化学分析を行った。

(1) pH13の3種アルカリ混合溶液では、いずれの温度でもモンモリロナイトのX線回折線強度が材令に伴って減少した。生成鉱物は温度によって異なる傾向を示し、50℃はCAH系、80℃はCAH系とCASH系、100℃はCASH系とCSH系およびCASH系であた。この試験ではゼオライトは認められなかったが、長期的にも生成しないかは明らかでない。

(2) pH13の3種アルカリ混合溶液では、pH維持に$Ca(OH)_2$の粉末とNaOHとKOHの等モル混合液を用い、Ca-Na-Kの比率が試験開始当初と同じになるよう調整したたが、養生に伴い$Ca(OH)_2$の累積添加量が多量になり生成鉱物の同定が不明瞭になった。今後の試験では、pH維持をNaOHとKOHのみで行うなどの方法に変更する必要がある。

(3) pH12.5の$Ca(OH)_2$溶液では、モンモリロナイトのX線回折線強度および生成鉱物は、上記のpH13の混合溶液とほぼ同様の傾向であったが、80℃の720日で層状珪酸塩鉱物の混合層鉱物(38、19、13Åに回折線)の生成が認められた。

(4) pH11.5の$Ca(OH)_2$溶液では、変質挙動が温度によってかなり異なった。80℃では、720日後においてもモンモリロナイトが主体であるが、生成鉱物として層状珪酸塩鉱物の混合層鉱物(38、19、13Åに回折線)とCASH系が明瞭に認められた。50℃では、720日後も交換性陽イオンのCa^{2+}化と$CaCO_3$の生成以外は認められないが、pH維持に$Ca(OH)_2$溶液消費が続いており、緩やかな速度で変質が進行していると考えられる。

(5) pH10.5の$Ca(OH)_2$溶液では、いずれの温度においても720日後も交換性陽イオンのCa^{2+}化と、$CaCO_3$の生成以外の変化は認められず、このpHでは、ベントナイトは、ほとんど変質しないと考えられる。なお、pH維持に必要な$Ca(OH)_2$溶液の消費が続いているが、この場合は、$CaCO_3$の生成で消費されたと考えられる。

５．コンクリート間隙水の影響による岩石の変質試験

コンクリート間隙水の処分場周辺の岩盤への影響を調査するため、模擬コンクリート間隙水中における岩石の変質促進試験を実施した。試験に当たっては、岩石、模擬間隙水の pH、温度、及び浸漬時間をパラメータとして、変質後の物質の同定、間隙水の組成及び pH の変化等を把握した。物質の同定方法としては、走査型電子顕微鏡観察、Ｘ線回折分析、示差熱分析を実施した。間隙水の組成は、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びケイ素などの元素の濃度を測定した。

５．１　試験方法

（１）使用材料

岩石は釜石産花崗岩を 60Mesh(250 μｍ)以下に粉砕して使用した。

（２）試験溶液

模擬コンクリート間隙水として以下に示す３種類の試験溶液を調製した。調製作業は N_2 ｶﾞｽ雰囲気のグローブボックス内で行った。

ａ）混合溶液（略号：ＡＷ）

0.1mol/l-NaOH ，0.1mol/l-KOH の混合液に粉末 $Ca(OH)_2$ を過剰に添加し、１週間放置した後 0.45 μｍフィルタでろ過して使用した。

ｂ）飽和水酸化カルシウム溶液（略号：ＣＷ）

蒸留水に粉末 $Ca(OH)_2$ を過剰に添加し、１週間放置した後 0.45 μｍフィルタでろ過して使用した。

ｃ）蒸留水（略号：ＤＷ）

蒸留水を未処理で使用した。

（３）変質試験

N_2 ｶﾞｽ雰囲気のグローブボックス内で、ポリ容器に試験溶液 2000g を入れ、養生温度（80 ℃）に加熱した後、花崗岩粉末２ｇを徐々に入れ、よく攪拌した。その後密閉したポリ容器を 80 ℃の恒温槽中に静置し、１ヶ月間養生した。養生終了後、遠心分離及び吸引ろ過にて固液を分離し、液体はそのまま組成分析用とした。固体はエタノール中で攪拌洗浄後遠心分離及び吸引ろ過にて固液を分離した後、N_2 ｶﾞｽ環流の乾燥機中（室温）で乾燥して固相の分析用試料とした。

（４）分析項目及び方法

ａ）溶液の分析

①pH

<u>使用機器</u>：pH ﾒｰﾀｰ DELTA345（ﾒﾄﾗ･ﾄﾚﾝﾄﾞ社製）

②化学成分

採取した溶液を 0.45 μｍのﾒﾝﾌﾞﾗﾝﾌｨﾙﾀｰを通した後、酸性液にするため塩酸を使用し希釈、調製を行い、ＩＣＰ（誘導結合プラズマ発光分光光度計）及び原子吸光分光光度計により測定した。

使用機器

Na,K 濃度　　原子吸光分光光度計：SAS7500（SII 社製）

Ca,Mg,SiAl,Fe 濃度　　ＩＣＰ　　：SPS4000（SII 社製）

Cl^- ,SO_4^{2-}　　イオンクロマトグラフィー

カラム恒温槽：ICA-5410（東亜電波工業㈱社製）

電導度検出器：ICA-5220（東亜電波工業㈱社製）

b）固相の分析

①Ｘ線回折

変質試験前の岩石の構成鉱物及び変質試験後の反応生成物の同定を行うため、Ｘ線回折測定を行った。

使用機器　　RINT1200（理学電機社製）

②走査型電子顕微鏡観察

変質試験前後の岩石の形態観察を行った。

使用機器　　電界放射型走査電子顕微鏡 S-4100（日立製作所社製）

③ＥＤＳ（エネルギー分散法分析）

変質試験前の岩石の組成分析及び反応生成物の組成分析をＥＤＳを用いて行った。

使用機器　　電子ﾌﾟﾛｰﾌﾞﾏｲｸﾛｱﾅﾗｲｻﾞｰ JXA8621M（日本電子社製）

④示差熱分析

変質試験前後の岩石及び反応生成物の熱特性を調べるため示差熱分析を行った。

使用機器　　TG-DTA：TAS200（理学電機社製）

⑤ＢＥＴ比表面積

変質試験前後の試料についてＢＥＴ比表面積を測定した。

使用機器　　FlowSorb Ⅱ 2300（micromeritics 社製）

尚、変質試験後試料ＡＷとＣＷについて、Ｘ線回折及び示差熱分析より水酸化カルシウムを多量に含むことが明らかになったので、これらを除去することを目的として、示差熱分析より得られた水酸化カルシウム含有量の溶解度に対し、過剰の蒸留水中にＡＷ及びＣＷを攪拌させ、一昼夜静置した後、0.45 μｍフィルタを用いて吸引ろ過を行い、エタノールで数回洗った後 N_2 ガス環流の乾燥機中（室温）で乾燥させる処理を行い、変質試験前試料の固相の分析と同様の試験を行った。

処理後の試料名をＡＷ－２、ＣＷ－２とした。

５．２　試験結果

（１）液相の分析

各試料の液相分析結果を表５．１に示す。

表５．１　液相の分析結果

試料名	pH		化学成分 (ppm) Na	K	Ca	Mg	Si	Al	Fe	Cl	SO_4^{2-}
AW	試験前	13.03	838	1428	298	N.D	1.4	0.5	N.D	1	N.D
	試験後	13.09	816	1411	67	N.D	2.1	8.2	N.D	N.D	N.D
CW	試験前	12.92	0	0	895	N.D	0.8	0.6	N.D	N.D	N.D
	試験後	12.77	5	2	528	N.D	0.9	1.9	N.D	N.D	N.D
DW	試験前	7.33	0	0	0	N.D	1.0	0.2	N.D	N.D	N.D
	試験後	7.71	1	2	6	N.D	7.6	1.4	N.D	N.D	N.D

＊ N.D：検出されず

（2）固相の分析

a）X線回折

X線回折により構成鉱物及び反応生成物の同定を行った。確認された鉱物の一覧表を表5．2に示す。

表5．2　X線回折により確認された鉱物一覧

試料名	確認鉱物							
	石英	長石類	黒雲母	角閃石	緑泥石	水酸化カルシウム	炭酸カルシウム	2θ=5.9
試験前	○	○	○	○	○	-	-	-
AW	○	○	○	○	○	○	○	-
CW	○	○	○	○	○	○	○	-
DW	○	○	○	○	○	-	-	○
AW－2	○	○	○	○	○	○	○	-
CW－2	○	○	○	○	○	○	○	○

変質試験前試料の解析結果より、試験に用いた花崗岩の主な造岩鉱物は、石英、長石類、黒雲母、角閃石及び緑泥石であった。

AW及びCWでは水酸化カルシウムとカルサイトの析出が確認された。特にCWでは水酸化カルシウムのピークが顕著であった。

DWでは、変質試験前試料と比べ黒雲母のピークが小さくなり、2θ=5.9°付近に新たなピークが確認された。このピークはモンモリロナイトのピークと一致する。しかし、モンモリロナイトであればエチレングリコール処理により2θ=5.9°のピークが2θ=5.2°にシフトするのだが、2θ=5.8°へのシフトしか確認されなかった。よってこのピークはモンモリロナイトであるとは同定できなかったが、変質試験前試料と比べ、黒雲母のピーク強度が低くなっていることから、黒雲母が変化して生成された鉱物といえる。

AW－2、CW－2どちらの試料も水酸化カルシウム除去処理前と比べ、水酸化カルシウムのピークは小さくなり、炭酸カルシウムのピークが大きくなった。また、CW－2については水酸化カルシウム除去処理前には見られなかった2θ=5.9°のピークが確認された。

b）走査型電子顕微鏡観察

変質試験前後の試料の形態観察を行った。

変質試験前試料の写真から、試験用岩石の粉末には様々な粒径のものが含まれることが確認できた。また、微粒子の細かいものは粒径0.5μm以下で、やや粒径の大きな粒子の表面に付着していたり、それだけで凝集しているのが確認された。

AWにおいては、水酸化カルシウムの結晶、反応生成物と思われる針状結晶及び不定形粒子が確認された。針状結晶の大きさは5μm以下で、束状になっているものも見られた。この針状結晶、不定形粒子（ゲル？）及び岩石の微粉からなる凝集塊もよく見られた。

CWにおいても、水酸化カルシウムの結晶、反応生成物と思われる針状結晶や粒状結晶が確認された。水酸化カルシウムの結晶は量、サイズともAWより大きく、500μm以上のものも見られた。針状結晶や粒状結晶はほとんどの粒子表面に生成、あるいは付着しており、大きさは5μm以下であった。また、これら針状結晶、粒状結晶と岩石の微粉からなる凝集塊もよく見られた。

DWにおいては、変質試験前試料と大きな違いはなく大粒子の表面に様々な大きさの微粒子が付着しているのが確認できたが、粒子によっては浸食を受けた痕のように見えるものがあった。

AW－2、CW－2どちらの試料においても水酸化カルシウムの大きな結晶は確認されなかった。粒径1μm以下の大きさであるが炭酸カルシウムの結晶がよく見られ、このことはX線回折結果と一致する。針状結晶の形態は水酸化カルシウム除去処理により変化したようには見えなかった。

c）ＥＤＳ（エネルギー分散法分析）

走査型電子顕微鏡観察用に調製した試料を用いて、変質試験前の岩石粒子及び変質試験後の粒子周辺に見られる反応生成物の組成分析を行った。結果を表５．３に示す。

変質前の岩石粒子の組成は、比較的大きな粒径の石英、長石類に黒雲母や角閃石のなどの微粉が付着したものの組成となっている。

ＡＷに見られた反応生成物は、Ca、Si を主成分とし、微量に Al を含むもので、Ca／Si ≒ 1 であった。

ＣＷに見られた反応生成物はＡＷ同様、Ca、Si を主成分とし、微量に Al を含むものであるが、反応系に水酸化カルシウムを多く含んでいることから、ＡＷより Ca／Si ≒ 1.3 とやや高くなっている。

ＤＷにおいては、どの粒子も変質試験前試料と同様の組成を示した。微粉部分を分析したが、モンモリロナイトの確認は行えなかった。

ＣＷ－２において、水酸化カルシウム除去処理前のＣＷより Ca／Si ≒ 1.2 と低くなっている。

表５．３　ＥＤＳ分析結果

試料名	化学組成(%)						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
試験前	94	0	0	0	0	0	0
	49	8	2	1	8	0	4
	60	10	0	5	1	1	0
	52	7	2	14	6	0	0
	44	7	10	1	2	0	5
ＡＷ	0	0	0	82	0	0	0
	51	12	0	8	0	1	0
	36	4	1	25	3	0	2
	34	2	0	38	0	0	1
	36	2	0	38	0	0	0
ＣＷ	4	0	0	80	0	0	0
	13	2	0	68	0	0	0
	34	5	0	43	0	0	0
	34	4	0	46	1	0	0
	34	3	0	47	0	0	0
ＤＷ	94	0	0	0	0	0	0
	62	10	0	1	0	0	6
	71	8	0	4	0	0	0
	54	12	2	6	2	0	1
	42	10	7	2	8	0	0
ＡＷ－２	36	5	1	21	4	0	2
	27	2	0	40	0	0	0
	36	2	0	42	0	0	0
	45	6	0	26	0	1	0
	18	2	0	36	0	0	0
ＣＷ－２	2	0	2	78	0	0	1
	13	1	0	55	0	0	0
	29	5	0	42	1	0	0
	34	5	0	34	1	0	0
	50	10	0	12	0	1	0

d）示差熱分析

変質試験前後の試料を用いて、示差熱分析を行った。各温度範囲での減量値と解析結果を表５．４に示す。

ＡＷ及びＣＷにおいては、$Ca(OH)_2$ の脱水反応による 450 ℃付近の吸熱減量が認められた。また、いずれの試料にも見られる 570 ℃付近の吸熱ピークは石英のα型からβ型への結晶転移によるものである。450 ℃付近までの減量は結合水の脱水反応によるもので、ＡＷ、ＣＷでは結合水を持つ反応生成物が生成されていることが確認できる。また、試験前試料では 100 ℃までの減量がほとんどなかったことから、付着水のないものだといえる。ＤＷにおいて 200 ℃までに見られる吸熱ピークは、Ｘ線回折における 2 θ=5.9 ° 付近にピークをもつ鉱物に起因するものと思われる。

表５．４　示差熱分析解析結果

試料名	減量測定値(%)				含有量計算値(%)	
	～100 ℃	100 ℃～	450 ℃	700 ℃	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
試験前	0.01	0.45	－	－	－	－
ＡＷ	1.23	4.78	3.01	1.27	12.4	2.9
ＣＷ	0.60	2.94	8.67	0.52	35.7	1.2
ＤＷ	0.53	0.66	－	－	－	－
ＡＷ－２	1.06	3.47	0.09	5.89	0.4	13.4
ＣＷ－２	0.78	3.10	0.18	3.68	0.7	8.4

ＡＷ－２、ＣＷ－２では、どちらの試料においても、水酸化カルシウムは除去され、炭酸カルシウムが多く生成されている。このことはＸ線回折結果とも一致し、水酸化カルシウム除去処理を大

気中で行ったために水酸化カルシウムが炭酸化して、炭酸カルシウムを生成したためと考えられる。

e）ＢＥＴ比表面積

各試料のＢＥＴ比表面積測定結果を表５．５に示す。

針状結晶の反応生成物の生成しているＡＷ、ＣＷで大きな値が得られ、ＡＷ－２，ＣＷ－２では、水酸化カルシウム除去処理によりさらに比表面積は大きくなっている。これは水酸化カルシウムの大きな結晶が除去されて微粒分の占める割合が大きくなったためである。

表５．５　BET 比表面積測定結果

試料名	BET 比表面積
試験前	1.29
AW	14.88
CW	7.79
DW	1.71
AW－2	17.65
CW－2	12.43

（単位：m^2/g）

５．３　考察

Ｘ線回折結果より、ＤＷにおいてピーク強度低下の大きい黒雲母が最も変質しやすいと思われる。長石類はもともと多く含まれているので Ｘ線回折のみから変質しやすいかどうか判断しづらいが、化学分析結果で、ＤＷにおいて試験後に検出されている Ca、Si、Al は長石類から溶出したものと思われるので、長石類も変質を受けているといえる。ＤＷではこれらの溶出した元素が黒雲母の層間に入りモンモリロナイト様鉱物へと変質させていると考えられる。ＣＷ－２でも、Ｘ線回折によりモンモリロナイト様鉱物のピークが確認されたが、これは、水酸化カルシウムを除去することによりそのピークが大きいために見えにくくなっていたものが見えてきたのか、あるいは、水酸化カルシウム除去処理中に生成したものかは不明である。

ＡＷ、ＣＷでは、試験溶液調製を室温（20 ℃）で行った後、養生温度の 80 ℃にすると $Ca(OH)_2$ の溶解度が下がるため、$Ca(OH)_2$ は過飽和状態になり結晶として析出し、溶液中の $Ca(OH)_2$ は飽和状態となっている。長石類から溶出した Si、Al は溶液中の $Ca(OH)_2$ と反応して Ca-Si-Al 系の反応生成物を生成し、消費された $Ca(OH)_2$ は結晶として析出している $Ca(OH)_2$ の溶解により補われていると考えられる。電子顕微鏡観察からもわかるように、変質試験に用いた岩石は様々な粒径でそのほとんどに微粒子が付着しているといったものである。変質はこの微粒子から起こりやすく、微粒子の変質によって生成した針状の反応生成物が比較的大きな粒径の粒子の周囲を取り囲んでいたり、それだけで凝集塊を形作ったりしている。この微粒子の変質により生成した Ca-Si-Al 系生成物に覆われることにより、これらが一種の被膜のような役割を果たし、その内側の粒子は変質しにくくなっているのではないかと思われる。また、変質試験用岩石を投入した際に、それらを核として $Ca(OH)_2$ が析出し、$Ca(OH)_2$ 中に取り込まれた岩石の微粉は、変質を受けにくくなっていると思われる。

５．４　まとめ

今回の変質試験においては岩石を粉末状にして、いわば過酷な条件下での試験を行ったので、黒雲母を中心に変質が確認された。実際の岩盤では１ヶ月の期間中にこのような変質が起こるとは考えにくいが、長期的に見れば選択的に変質されやすい鉱物の部分より徐々に変質が起こり、岩盤の表層部分はもろくなってくると考えられる。しかし、変質の起こった鉱物の部分には Ca-Si-Al 系の生成物が沈着し、これが被膜となり、コンクリート間隙水がより岩盤の内部へ入り込み変質を促進するのを阻止するはたらきをもつと考えられる。実体に即した変質試験は、試験に供する岩石の大きさを考慮したもので行う必要があるだろう。また、岩石の表面状態（粗さ等）も変質の程度に起因すると考えられるので、表面状態も考慮した実験を行う必要がある。