

## 第4章 人工バリア評価の初期条件の設定

人工バリアの長期挙動評価の解析の起点は、処分場が建設、操業を経た閉鎖後である。この解析の起点における材料特性値等の初期条件は、長期の解析結果に影響を及ぼすため、より正確な設定が必要である。そのため、解析の初期条件は、従来用いられてきた材料自体の特性に関する情報に加え、建設や閉鎖までの影響を考慮する必要がある。

処分施設の上限温度の設定はその施設の安全性担保の考え方に基いて行われ、TRU 廃棄物の地層処分施設ではセメント系材料の熱変質を抑制する観点から、上限温度が 80°Cとされている。この上限温度の設定は、第 2 次 TRU レポート[1]において、セメントの主要な水和鉱物であるケイ酸カルシウム水和物（以下、C-S-H とする）が結晶化しない上限を水和鉱物の状態図[2]に基づいて設定したものであり、セメント系材料が熱変質の影響を受けない温度であると考えられている。しかしながら、平成 24 年度までの人工バリアの長期挙動の評価[3]における、長期材齢を経たセメント系材料（以下、アナログ試料という）の調査結果から、数十年程度、推定 80°C以下の温度環境下にあったコンクリート中の C-S-H がトバモライト化（以下、本報告書ではトバモライト化を結晶化と表記）していることが確認された。人工バリアでの操業期間として TRU 廃棄物の場合は 25 年 [1][4]、また、高レベル放射性廃棄物の場合は比較的余裕のある工程の 50 年[4]が想定されており、アナログ試料の材齢と同等である。80°C以下の温度で C-S-H の結晶化が確認されたことは、処分場環境下においても閉鎖時には施工時のセメント系材料の水和鉱物組成とは異なる可能性があることを示唆している。熱影響によるセメント系材料の構成鉱物の変化は、強度をはじめとする機械的特性の変化、空隙率の変化による透水係数及び拡散係数の変化、核種の収着性の変化など多岐にわたる影響の原因となると推定される。そのため、長期解析の初期条件を適切に設定するためには、熱影響により処分場閉鎖時までに変遷するセメント系材料の諸特性を明らかにする必要があると考えられる。

第 4 章では、セメント系材料の材料特性値（拡散係数、力学特性等の物性値）に対する、処分場の閉鎖までの放射性廃棄物の熱による変質の影響について、4.1 節では、セメント系材料の熱変質の主な原因となる C-S-H の結晶化条件について、4.2 節では、平成 27 年度より開始した、セメント系材料の熱変質が材料特性値へ及ぼす影響について検討した。また、4.3 節では経年コンクリートの分析より C-S-H の結晶化及びセメント鉱物の水和に関して検討した。

### 4.1 セメント系材料の熱変質条件の把握（C-S-H の結晶化条件）

前述のように、熱影響によるセメント系材料の構成鉱物の変化は、強度をはじめとする機械的特性の変化、空隙率の変化による透水係数及び拡散係数の変化、核種の収着性の変化など多岐にわたる影響の原因となると推定される。そのため、処分場の閉鎖時を起点とする長期挙動評価の初期条件へ C-S-H の結晶化の影響が及ぶ可能性がある。

そこで、4.1 節では、セメント系材料の熱変質の主な原因となる C-S-H の結晶化という現象自体を把握するために、C-S-H の結晶化に関わる要因及び条件を検討した。平成 25 年度から合成 C-S-H を用いて定温度試験を行い、C-S-H が結晶化する温度条件、材料、配合等を検討してきた[5]。また、平成 26 年度からは、普通ポルトランドセメント中にも Al が含有される事、及び、処分場で混合セメントが使用される可能性がある事を勘案し、Al を含む合成 C-S-H 及び普通ポルトランドセメント（以下、OPC）に SiO<sub>2</sub>材料を混合した系について定温度試験を実施した[6]。

平成 27 年度は、これらの定温度試験を継続した[7]。これまでに、合成 C-S-H 及び OPC に SiO<sub>2</sub> 材料を混合した系での試験において、50℃以上で結晶化することを確認した。平成 28 年度は、Al を含む合成 C-S-H の定温度試験の継続及び追加、並びに、混合セメントに SiO<sub>2</sub> 材料を混合した系について定温度試験を実施し、結晶化に関するデータ取得し、結晶化条件等を整理した。

#### 4.1.1 合成 C-A-S-H による定温度試験

セメントの主要な水和物はカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) であるが、OPC 等のセメントの水和により生成する C-S-H には Al が固溶し、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (C-A-S-H) となっていることが指摘されている[8][9][10]。また、処分場で混合セメントを使用する可能性もあり、その場合にはセメント中の Al 量が多くなる。更に、Al を含有した場合の方が、C-S-H は容易にトバモライトへ変化するという知見も見られる[11]。Al が C-S-H の結晶化に及ぼす影響を検討するために、平成 26 年度、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加し作製した合成 C-A-S-H を用いて定温度試験を実施した。平成 26 年度では、Ca/Si モル比 (以下、C/S) を 0.83 とし、温度条件を 50、70、80、90℃とした。C-A-S-H は、Al を含有しない C-S-H より結晶化が遅延する結果となり、文献とは異なる傾向が確認された。そこで、平成 28 年度は、これまで実施している定温度試験の継続に加え、C/S=0.83 以外の水準を追加して C-A-S-H を合成し、50℃、80℃環境において定温度試験を実施し、C-A-S-H の結晶化について検討した。これまでに実施した合成 C-S-H 及び合成 C-A-S-H の定温度試験の一覧を表 4.1.1-1 に示す。

表 4.1.1-1 合成 C-S-H 及び合成 C-A-S-H の定温度試験の一覧

実施項目	実施年度	目的	試験水準
1.合成 C-S-H による定温度試験[5]	平成 25 年度開始	80℃以下の温度環境下における C-S-H の結晶化に関する温度条件を検討。	・温度:50,70,80,90℃ ・合成 C-S-H: C/S=0.83,1.1,1.4
2.合成 C-A-S-H による定温度試験[6]	平成 26 年度	実際のセメント中における C-S-H は C-A-S-H で存在することから、80℃以下の温度環境における C-A-S-H の結晶化に関する条件を検討。	・温度:50,70,80,90℃ ・合成 C-A-S-H: C/S=0.83 A/C=0.05, 0.2
3.合成 C-A-S-H による定温度試験	平成 28 年度開始	上記試験から C/S の水準を拡充し、C-A-S-H の結晶化に関する条件を検討。	・温度:50,80℃ 合成 C-A-S-H 条件: 表 4.1.1-3

#### (1) 定温度試験の方法

##### 1) 初期試料 (C-A-S-H) の合成

合成 C-A-S-H の作製条件を表 4.1.1-2 に、C-A-S-H の配合を表 4.1.1-3 に示す。原料を所定の配合で密閉ボトルに入れ、50℃で C-A-S-H を作製した。50℃で 1 週間反応させた後、原料に用いた水酸化カルシウムの有無を XRD 測定により確認した。水酸化カルシウムが反応したことを確認し、定温度試験の初期試料とした。

表 4.1.1-2 作製条件

項 目	条 件
材 料	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ Ca 源：水酸化カルシウム</li> <li>・ Si 源：アエロジル（非晶質の活性シリカ）</li> <li>・ Al 源：<math>\gamma</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></li> <li>・ 水：超純水</li> </ul>
液相/固相(質量比)	L/S=15
初期合成温度	50°C
合成期間	7 日間

※A/C : Al/Ca モル比, C/S : Ca/Si モル比

表 4.1.1-3 合成 C-S-H(C-A-S-H)の配合

No.	A/C	C/S	C/(S+A)
①	0	0.83	0.83
②	0.05	0.75	0.72
③	0.05	0.83	0.80
④	0.05	0.9	0.86
⑤	0.05	1.1	1.04
⑥	0.2	0.83	0.71
⑦	0.2	0.9	0.76
⑧	0.2	1.1	0.90
⑨	0.2	1.2	0.97

※A/C: Al/Ca モル比, C/S: Ca/Si モル比, C/(S+A)=Ca/(Si+Al)モル比

2) 定温度試験方法

C-A-S-H の温度試験条件を表 4.1.1-4 に示す。定温度試験では、初期試料を作製した密閉ボトルごと 50°Cおよび 80°Cの恒温槽に移し、1 週、4 週、8 週における C-A-S-H の変化を確認した。

表 4.1.1-4 合成 C-A-S-H (C-S-H) の配合および定温度試験条件

No.	A/C	C/S	C/(S+A)	温度(°C)	材齢
①	0-CS083_50	0	0.83	0.83	50
	0-CS083_80	0	0.83	0.83	80
②	005-CS075_50	0.05	0.75	0.72	50
	005-CS075_80	0.05	0.75	0.72	80
③	005-CS083_50	0.05	0.83	0.80	50
	005-CS083_80	0.05	0.83	0.80	80
④	005-CS09_50	0.05	0.9	0.86	50
	005-CS09_80	0.05	0.9	0.86	80
⑤	005-CS11_50	0.05	1.1	1.04	50
	005-CS11_80	0.05	1.1	1.04	80
⑥	02-CS083_50	0.2	0.83	0.71	50
	02-CS083_80	0.2	0.83	0.71	80
⑦	02-CS09_50	0.2	0.9	0.76	50
	02-CS09_80	0.2	0.9	0.76	80
⑧	02-CS11_50	0.2	1.1	0.90	50
	02-CS11_80	0.2	1.1	0.90	80
⑨	02-CS12_50	0.2	1.2	0.97	50
	02-CS12_80	0.2	1.2	0.97	80

1w, 4w, 8w

(2) 分析方法

1) C-A-S-H の結晶化の確認

C-A-S-H の粉末 X 線回折 (XRD) を測定し、トバモライトのピークから C-A-S-H の結晶化を確認した。測定条件を表 4.1.1-5 に示す。

表 4.1.1-5 XRD 測定条件

使用装置	X'Pert PRO MPDP (パナリティカル社製)
管電圧	45kV
管電流	40mA
走査範囲	5~60°
ステップ幅	0.02°

2) 結晶子径の測定及び結晶化度の確認

C-A-S-H の結晶化の指標とするために、トバモライトの結晶子径を算出し、結晶化度を検討した。結晶子径の測定においては、Scherrer の式(1) [12]より求めた。測定条件を表 4.1.1-6 に示す。結晶子径を測定する対象ピークは、1.1nm トバモライトのピーク、 $2\theta=7.8^\circ$ 、 $2\theta=16.2^\circ$ 、 $2\theta=28.9^\circ$ とした。また、合成トバモライトを結晶化度 100%と仮定し、合成トバモライトの結晶子径に対する比から結晶化度を求めた。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

D : 結晶子径の大きさ (Å) , K : 形状因子 (K=0.9)  
 $\lambda$  : X線波長 (Cu K $\alpha$  : 1.54 Å) ,  $\beta$  : 半値幅,  $\theta$  : 回折角

表 4.1.1-6 XRD 測定条件

使用装置	X'Pert PRO MPDP (パナリティカル社製)
管球	Cu
管電圧	45kV
管電流	40mA
測定対象ピーク	2 $\theta$ =7.8° (1.1トバモライト回折線:002) 2 $\theta$ =16.2° (1.1トバモライト回折線:101) 2 $\theta$ =28.9° (1.1トバモライト回折線:220)
ステップ幅	0.0083°

### 3) 固体 NMR

固体 NMR 測定により Si 鎖および Al の配置等の C-A-S-H の構造を詳細に解析し、Al が C-S-H の結晶化に及ぼす影響を検討するため、試料の  $^{29}\text{Si-NMR}$  及び  $^{27}\text{Al-NMR}$  のスペクトルを測定した。測定試料は、Al 量の違いによる Si 鎖および Al の配置等に及ぼす影響を確認するため、①C/S=0.83 (A/C=0) 50°C 4w、②C/S=0.9(A/C=0.05) 50°C 4w、③C/S=0.9 (A/C=0.2) 50°C 4w の 3 試料とした。

試料を微粉碎し、 $^{29}\text{Si-NMR}$  及び  $^{27}\text{Al-NMR}$  スペクトル測定に供した。測定装置は以下の通りとし、測定条件を表 4.1.1-7 に示す。

- ・装置：核磁気共鳴分析装置 (日本電子株式会社製 JNM-ECA600)
- ・測定モード：シングルパルス法
- ・試料管回転数：20,000 Hz

表 4.1.1-7 固体 NMR の測定条件

	$^{29}\text{Si-NMR}$	$^{27}\text{Al-NMR}$
励起パルス	2.8 $\cdot$ s (90°)	0.47 $\cdot$ s (18°)
パルス繰り返し時間	40 秒	0.5 秒
積算回数	2,000 回	10,000 回
化学シフト基準	テトラメチルシラン (0 ppm)	硫酸カリウムアルミニウム (-0.21 ppm)

得られたスペクトルの解析の概略を、以下に記す。

図 4.1.1-1 に示す様に C-A-S-H はシリケートアニオン鎖と CaO 層で構成されており、シリケートアニオンの一部が Al に置換している。シリケートアニオンはダイマーを基本構造としている。以下、ダイマーをつなぐ位置をブリッジングサイト、ダイマーを構成する位置をペアリングサイトと呼び、それぞれ「b」「p」の添え字を付ける。また、「Q」は結合状態を示しており、添え字の数字は結合数を示す。

$^{29}\text{Si-NMR}$  について、表 4.1.1-8 に示す  $Q_0 \sim Q_4$  をそれぞれ以下の様に同定した。

- ・ $Q_0$  : 未水和のクリンカー鉱物 (Alite や Blite) の  $\text{SiO}_2$
- ・ $Q_1, Q_2$  : C-A-S-H 及び C-S-H のシリケートアニオン  
 ( $Q_1$  はダイマー及びシリケートアニオン鎖端の位置にあるシリケートアニオン、

Q<sub>2</sub>はシリケートアニオン鎖中を示す。)

・ Q<sub>3</sub>、Q<sub>4</sub>：骨材やフライアッシュの Si

(Q<sub>3</sub>は鎖同士の結合部にあるシリケートアニオン、Q<sub>4</sub>はさらに結合が進んだ立体構造を示す)

シリケートアニオンの平均鎖長 (MCL) は以下の式[13]で計算した。

$$MCL = \frac{Q_1 + 3/2Q_2(1Al) + Q_2}{1/2Q_1}$$

C-A-S-H 及び C-S-H 中の Al/Si 比は以下の式で算出した。

$$Al/Si = \frac{1/2Q_2(1Al)}{Q_1 + Q_2(1Al) + Q_2}$$

なお、C-S-H のシリケートアニオン鎖に Al が置換した場合には、<sup>29</sup>Si-NMR スペクトルの -82ppm 付近に Q<sub>2</sub>(1Al)のピークが観察される。この Q<sub>2</sub>(1Al)のピークと他の Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub> ピークの面積比からシリケートアニオン鎖中の Al の割合を計算できる。また、シリケートアニオンに置換した Al は 4 配位であり、Al[4]のピーク面積比率は大まかには全 Al のうちシリケートアニオンに存在する Al の比率を示すと考えられるが、Stratlingite (C2ASH8) には 4 配位の Al が存在することから[14]、Al[4]の全てが C-S-H 中に存在する Al というわけではない。

<sup>27</sup>Al-NMR については、スペクトルを以下の様に同定した。化学シフトと帰属を表 4.1.1-9 に示す。

- ・ 4 配位の Al (Al[4]) : C-A-S-H 内に存在している Al (60~70ppm)
- ・ 5 配位の Al (Al[5]) : C-A-S-H の層間に存在する Al (30ppm くらいにブロードなスペクトル)
- ・ 6 配位の Al (Al[6]) : アルミネート水和物 (エトリングイト 13ppm 付近、AFm 相 9.8ppm 付近、Katoite も 10ppm 程度にスペクトルを示すが、AFm相と区別することは難しい)。
- ・ 他のスペクトル : 非晶質の Stratlingite (C2ASH8) や Al(OH)<sub>3</sub>、TAH (Third Aluminate Hydrate)

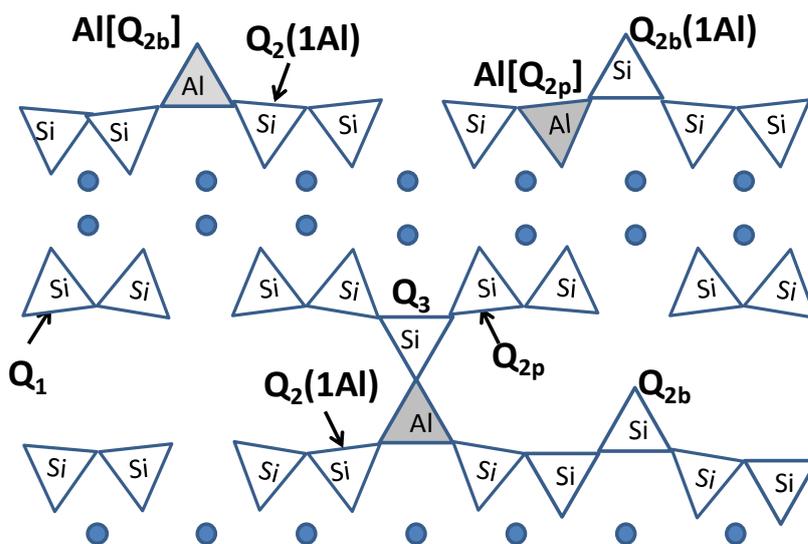


図 4.1.1-1 C-A-S-H の構造モデル

表 4.1.1-8  $^{29}\text{Si}$ -NMR の化学シフトと帰属

Si 配位数	化学シフト (ppm)	帰属
4	-74.0 ~ -65.0	Q0
	-77.2 ~ -76.0	Q2b(1Al)
	-80.0 ~ -79.2	Q1
	-82.0 ~ -81.0	Q2p(1Al)
	-83.5 ~ -82.0	Q2b
	-86.0 ~ -85.0	Q2p
	-94.0 ~ -90.0	Q3
	100 ~	Q4

表 4.1.1-9  $^{27}\text{Al}$ -NMR の化学シフトと帰属

Al 配位数	化学シフト (ppm)	帰属	
4	60	Q3	Stratlingite
	67	Q2B	シリケートアニオン鎖のブリッジングサイト Ca <sup>2+</sup> とチャージバランス
	72	Q2B	シリケートアニオン鎖のブリッジングサイト <sup>*1</sup> Al[5]、Al[6]とチャージバランス
		Q2P	Pardal : シリケートアニオン鎖のヘアリングサイト。 <sup>*2, 3</sup>
5	30		C-A-S-Hの層間に存在
	13		Ettringite
	12		Katoite
	9.8		Afm相 ( C2AH6、フリーデル氏塩等の区別つかない )
6	9		Stratlingite
	8(, 1)		Gibbsite
	3~5		TAH Ca <sup>2+</sup> と結合しているAfmタイプのCalcium Aluminate Layer Aft、Afmの分解物 <sup>*4</sup> 結晶性の悪いAl(OH) <sub>3</sub> <sup>*5</sup>

\*1 Sun, G.K., Toung, J.F., Kirkpatrick, R.J., J. Cem. Concr. Res. 2006, 36(1), 18-29  
 \*2 Manzano, H., Dolado, J.S., Ayuela, A., J. Phys. Chem. B 2009, 113(9), 2832-2839  
 \*3 X. Pardal, et al.,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  Solid-State NMR Characterization of Calcium-aluminosilicate-Hydrate, Inorganic Chemistry, 2012, 51, 1827-1836.  
 \*4 M.D. Andersen, et al., A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy, CCR36 (2006) 3-17  
 \*5 C.A.Love, I.G.Richardson, A.R.Brough, Composition and Structure of C-S-H in white Portland cement-20%metakaolin pastes hydrated at 25°C, Cement and Concrete research37(2007)109-117

### (3) 試験結果

#### 1) 初期試料の XRD

7日間 50°Cで合成した C-A-S-H の XRD 測定結果を図 4.1.1-2 に示す。すべての試料で原料である水酸化カルシウムのピークは確認されず、C-A-S-H (および C-S-H) が生成していることがわかった。なお、A/C=0.05 の水準では、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークは見られないが、A/C=0.2 の水準ではわずかに確認された。平成 26 年度実施した定温度試験の結果においても A/C=0.2 の水準では、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークは XRD 測定により確認されていた。A/C=0.2 の水準では、原料の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はすべて C-A-S-H として反応せずに、少量残存することがわかった。この試料を初期として定温度試験を開始した。

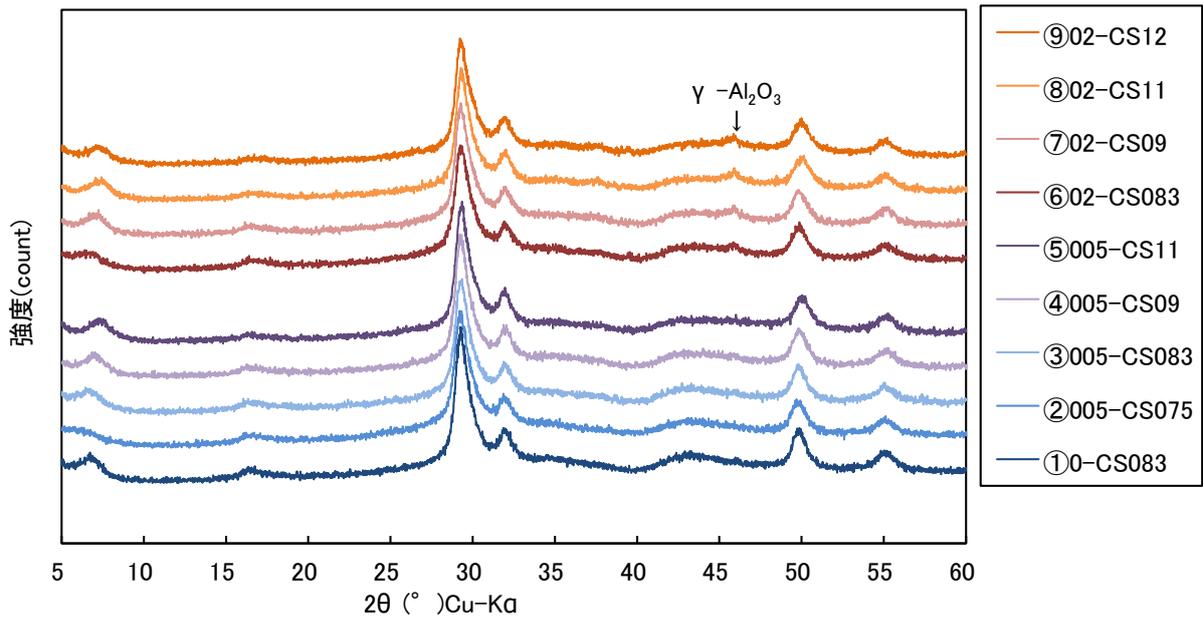


図 4.1.1-2 初期試料の XRD 測定結果

2) C-A-S-H の結晶化の確認

初期試料および定温度試験 1w、4w、8w の C-A-S-H の XRD チャートを図 4.1.1-3～図 4.1.1-20 に示す。

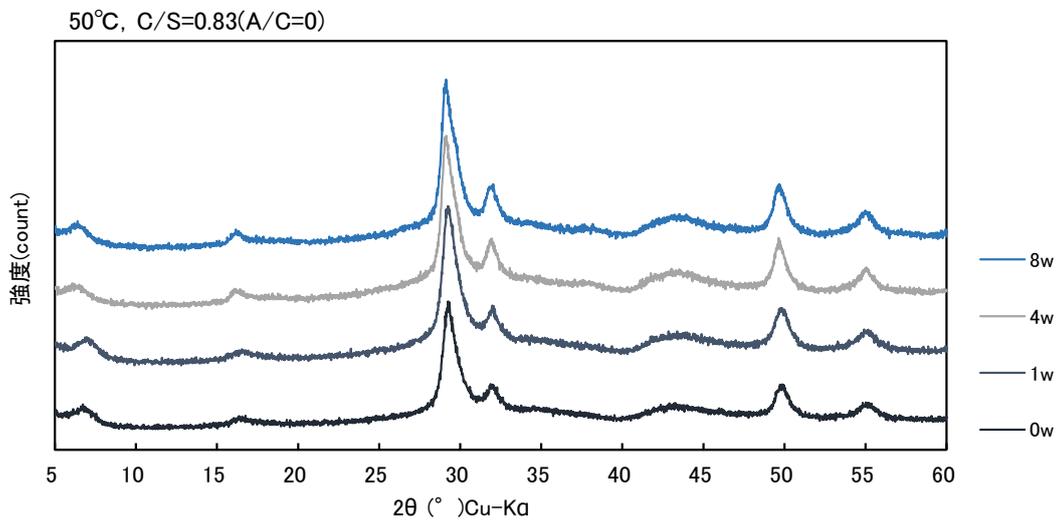


図 4.1.1-3 C-S-H(①C/S=0.83(A/C=0, C/(S+A)=0.83), 50°C)の XRD 測定結果

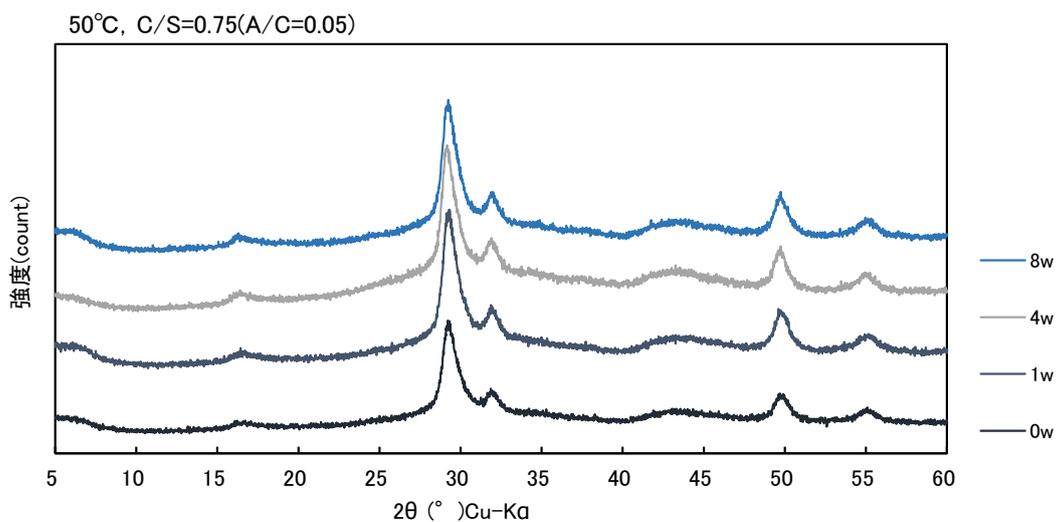


図 4.1.1-4 C-S-H(②C/S=0.75(A/C=0.05, C/(S+A)=0.72), 50°C)の XRD 測定結果

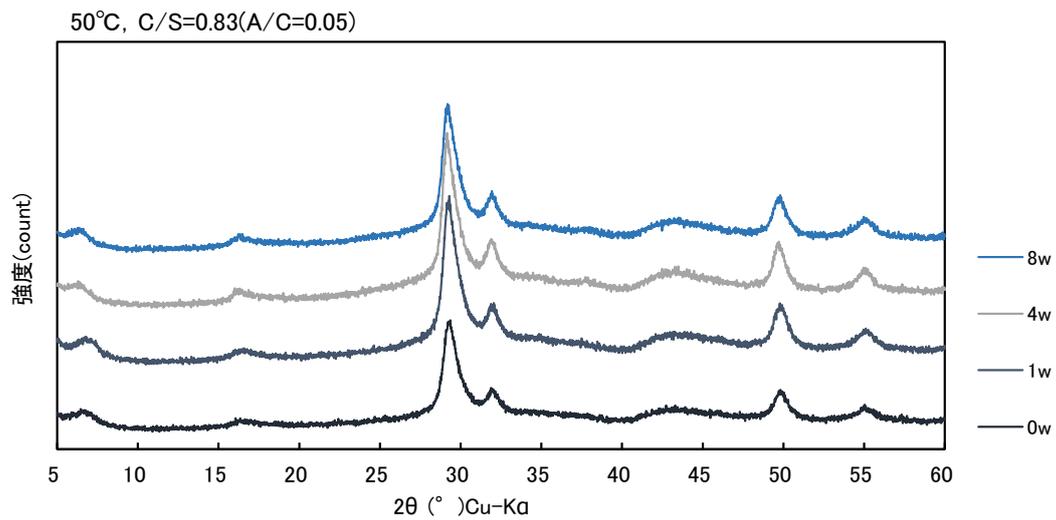


図 4.1.1-5 C-S-H(③C/S=0.83(A/C=0.05, C/(S+A)=0.80), 50°C)の XRD 測定結果

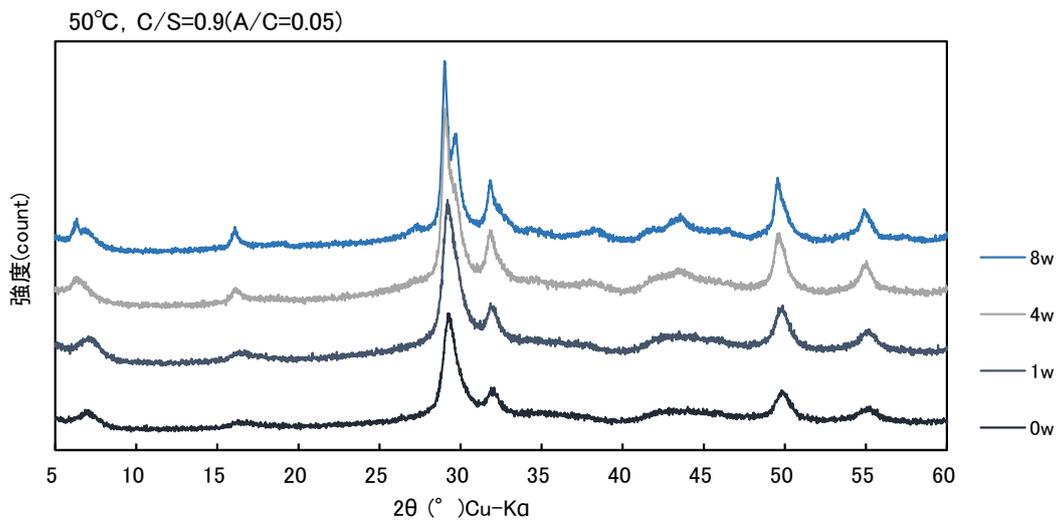


図 4.1.1-6 C-S-H(④C/S=0.9(A/C=0.05, C/(S+A)=0.86), 50°C)の XRD 測定結果

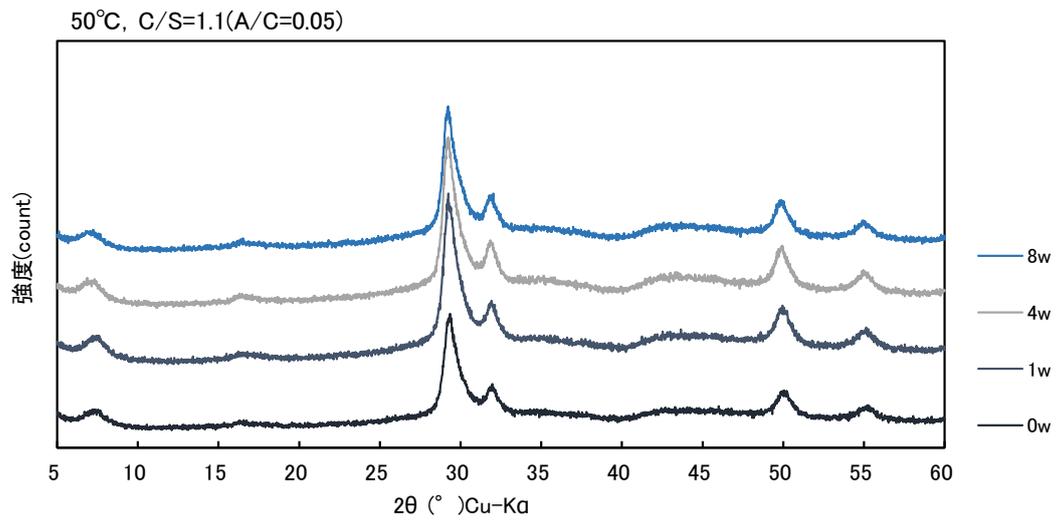


図 4.1.1-7 C-S-H(⑤C/S=1.1(A/C=0.05, C/(S+A)=1.04), 50°C)の XRD 測定結果

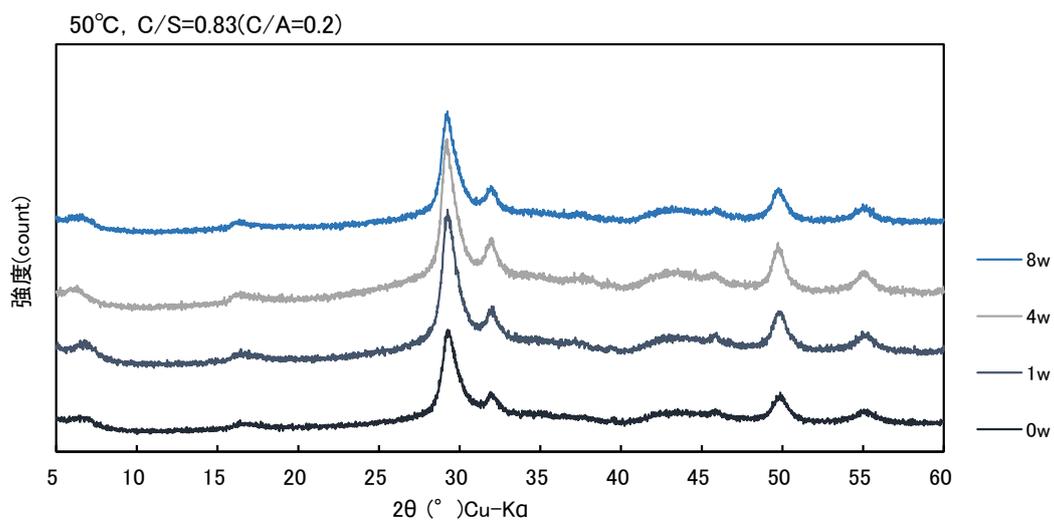


図 4.1.1-8 C-S-H(⑥C/S=0.83(A/C=0.2, C/(S+A)=0.71), 50°C)の XRD 測定結果

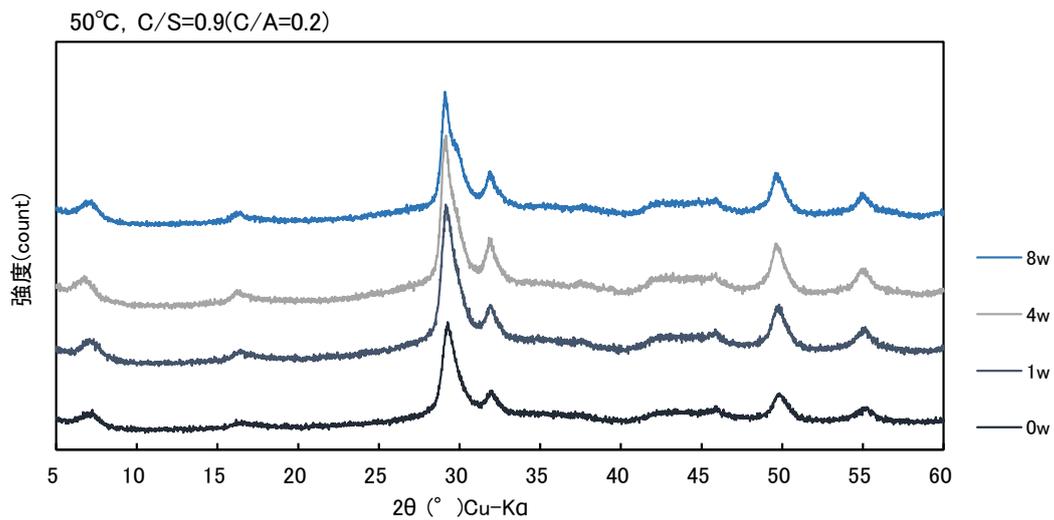


図 4.1.1-9 C-S-H(⑦C/S=0.9(A/C=0.2, C/(S+A)=0.76), 50°C)の XRD 測定結果

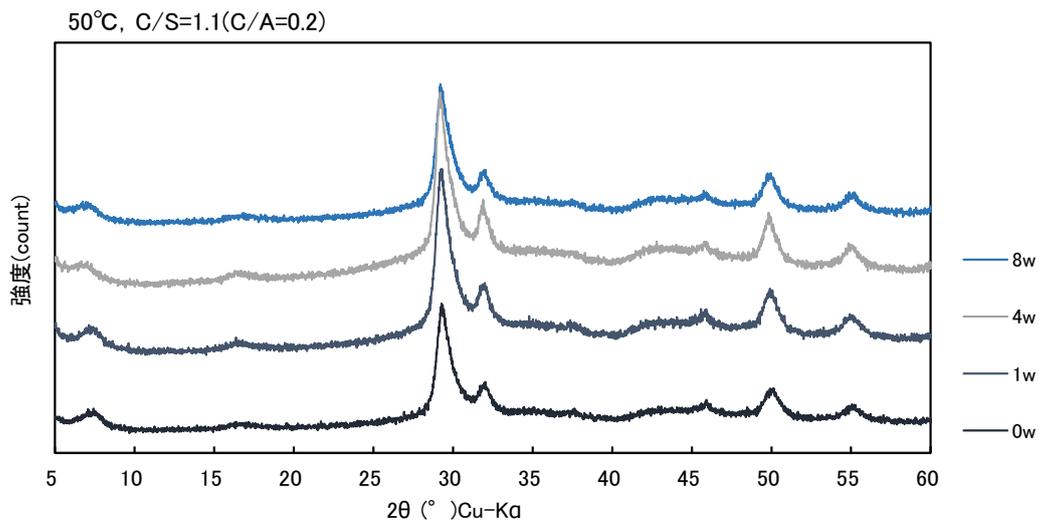


図 4.1.1-10 C-S-H(⑧C/S=1.1(A/C=0.2, C/(S+A)=0.90), 50°C)の XRD 測定結果

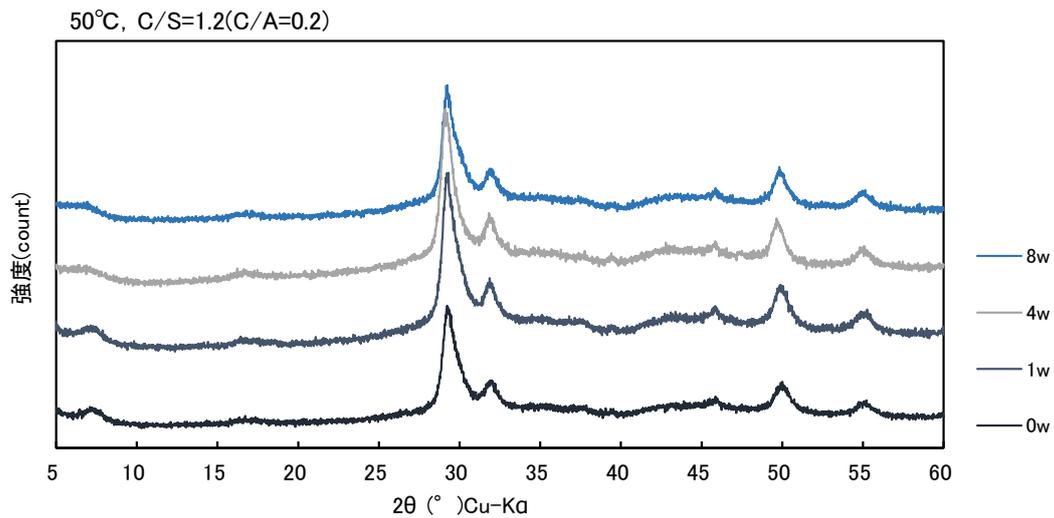


図 4.1.1-11 C-S-H(⑨C/S=1.2(A/C=0.2, C/(S+A)=0.97), 50°C)の XRD 測定結果

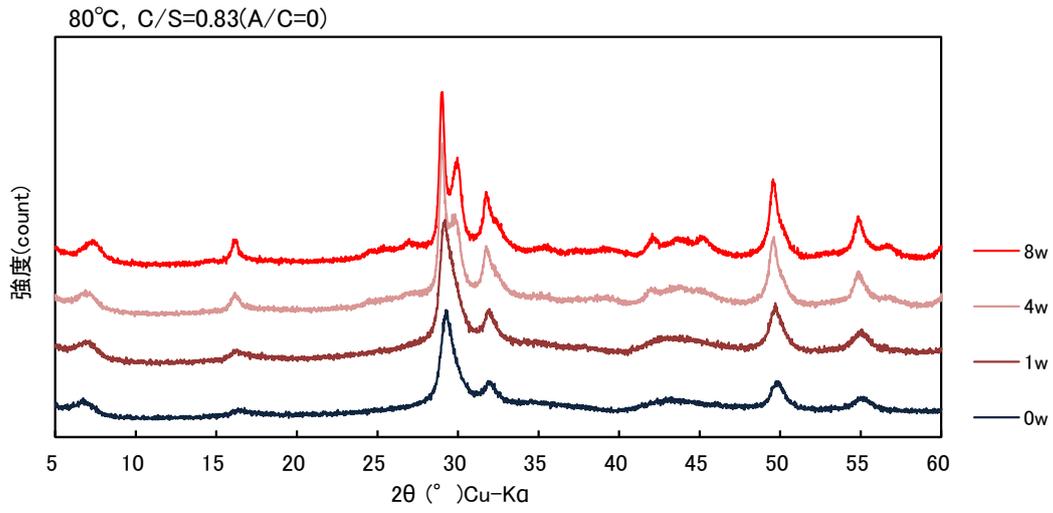


図 4.1.1-12 C-S-H(①C/S=0.83(A/C=0), C/(S+A)=0.83, 80°C)の XRD 測定結果

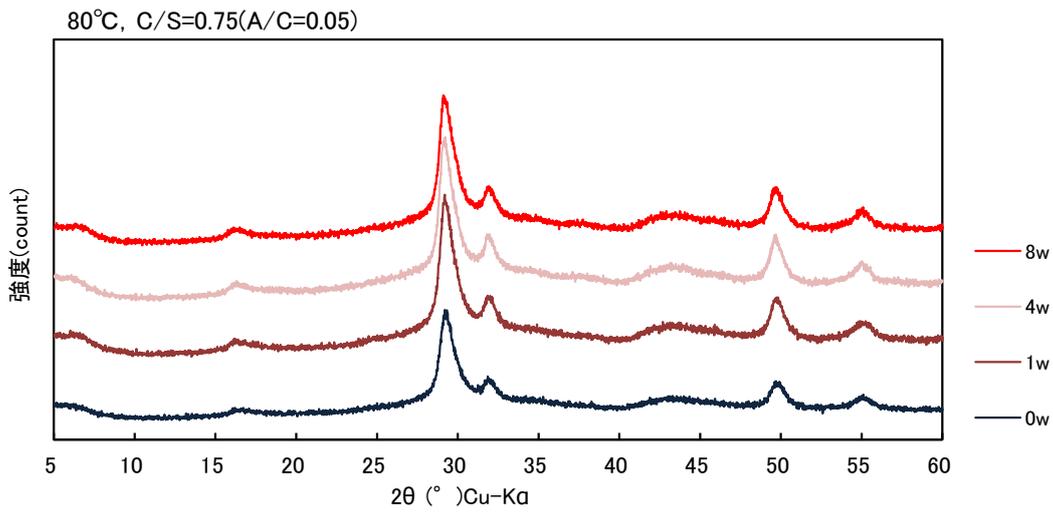


図 4.1.1-13 C-S-H(②C/S=0.75(A/C=0.05), C/(S+A)=0.72), 80°C)の XRD 測定結果

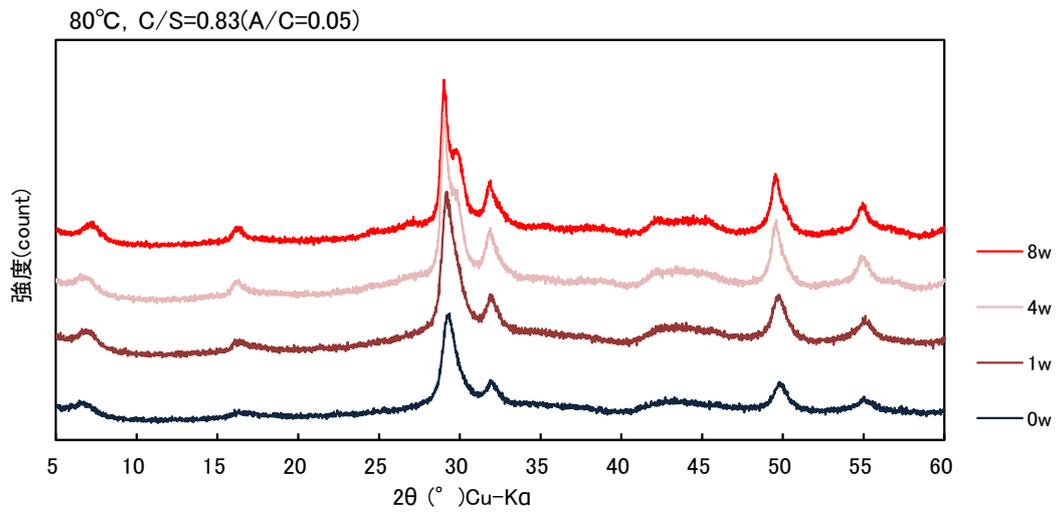


図 4.1.1-14 C-S-H(③C/S=0.83(A/C=0.05, C/(S+A)=0.80), 80°C)の XRD 測定結果

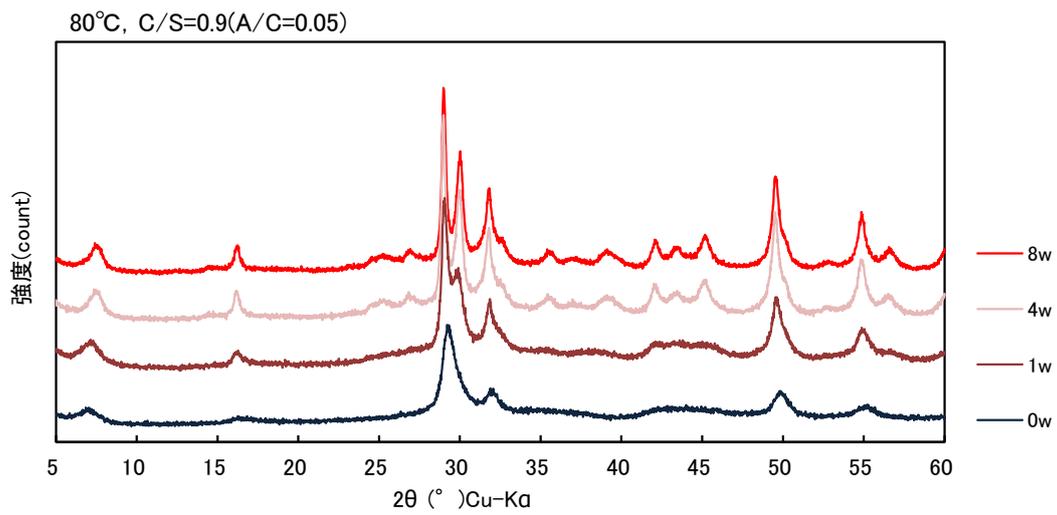


図 4.1.1-15 C-S-H(④C/S=0.9(A/C=0.05, C/(S+A)=0.86), 80°C)の XRD 測定結果

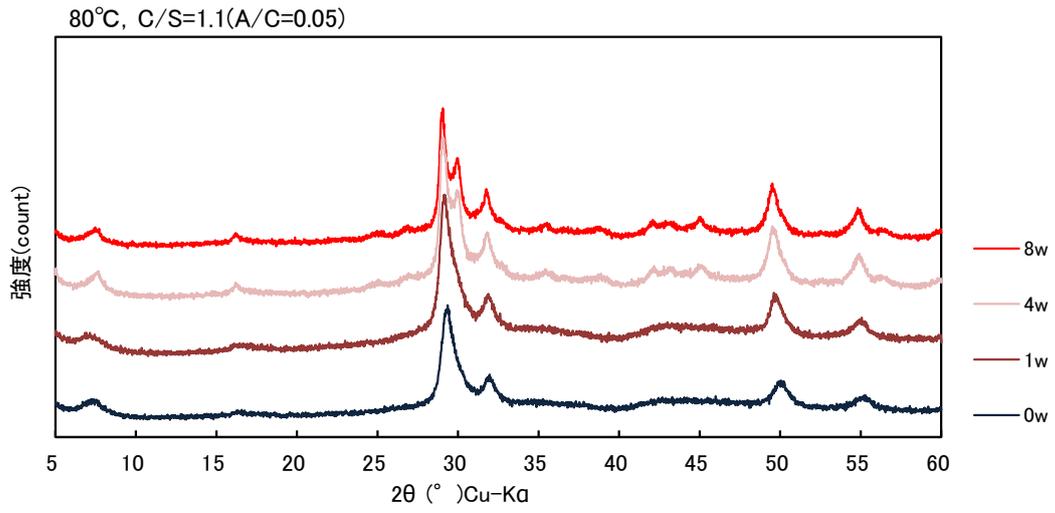


図 4.1.1-16 C-S-H(⑤)C/S=1.1(A/C=0.05, C/(S+A)=1.04), 80°C)の XRD 測定結果

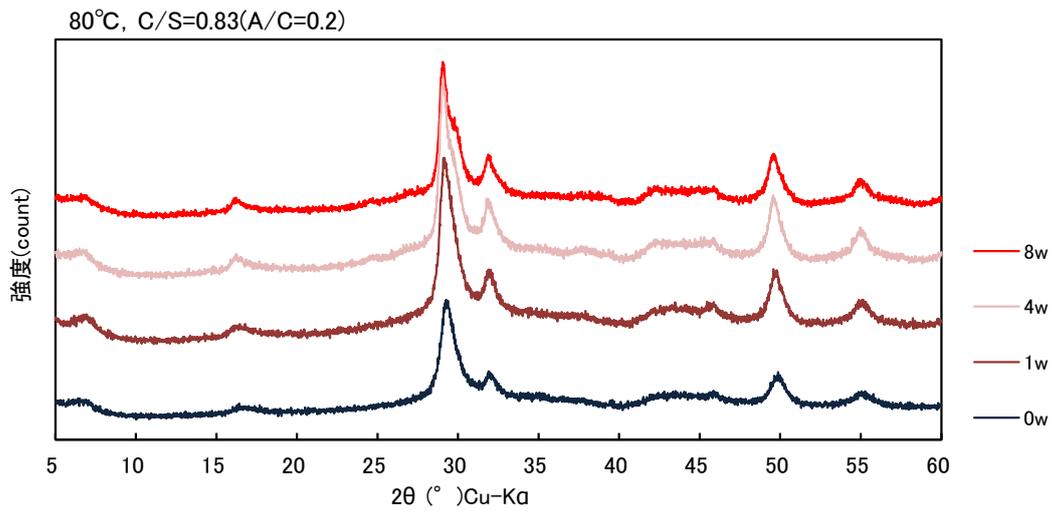


図 4.1.1-17 C-S-H(⑥)C/S=0.83(A/C=0.2, C/(S+A)=0.71), 80°C)の XRD 測定結果

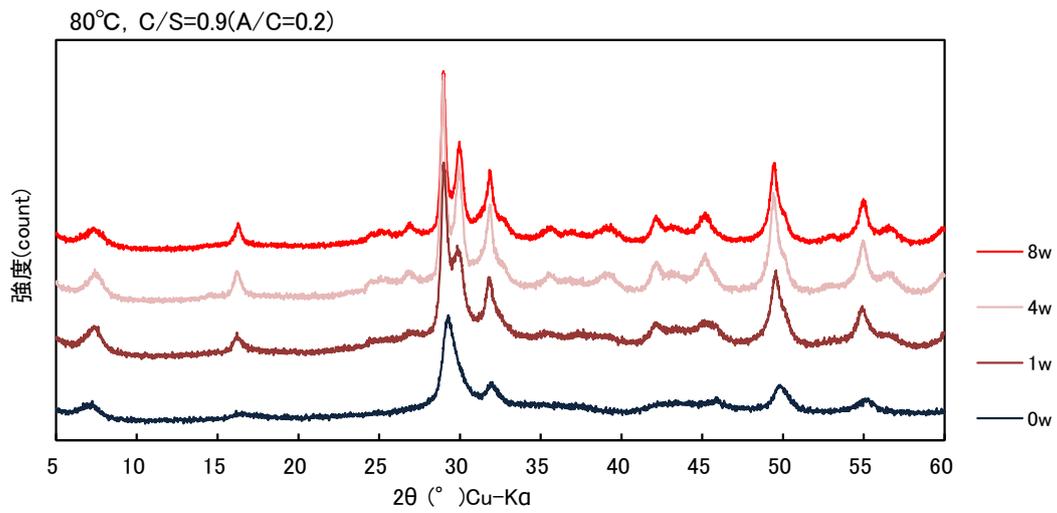


図 4.1.1-18 C-S-H(⑦C/S=0.9(A/C=0.2, C/(S+A)=0.76), 80°C)の XRD 測定結果

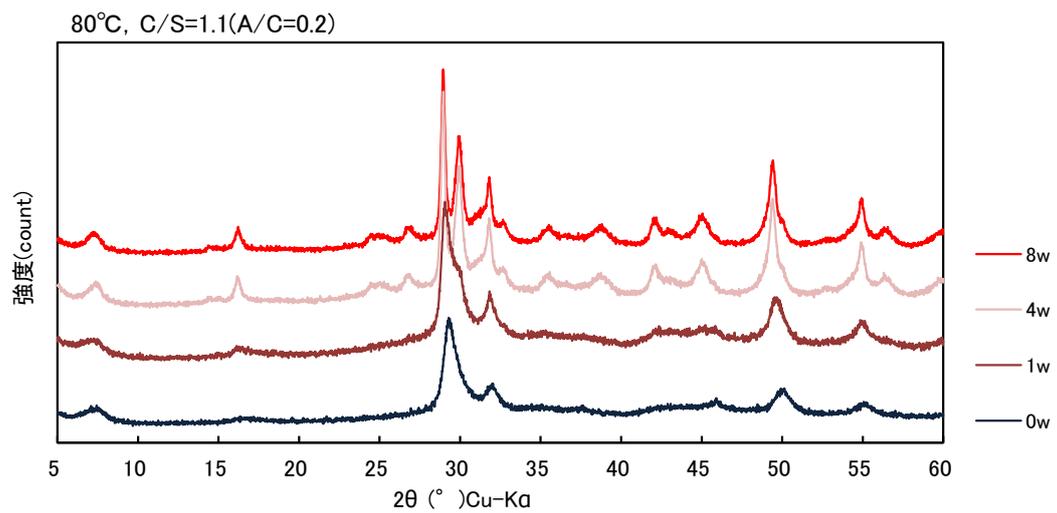


図 4.1.1-19 C-S-H(⑧C/S=1.1(A/C=0.2, C/(S+A)=0.90), 80°C)の XRD 測定結果

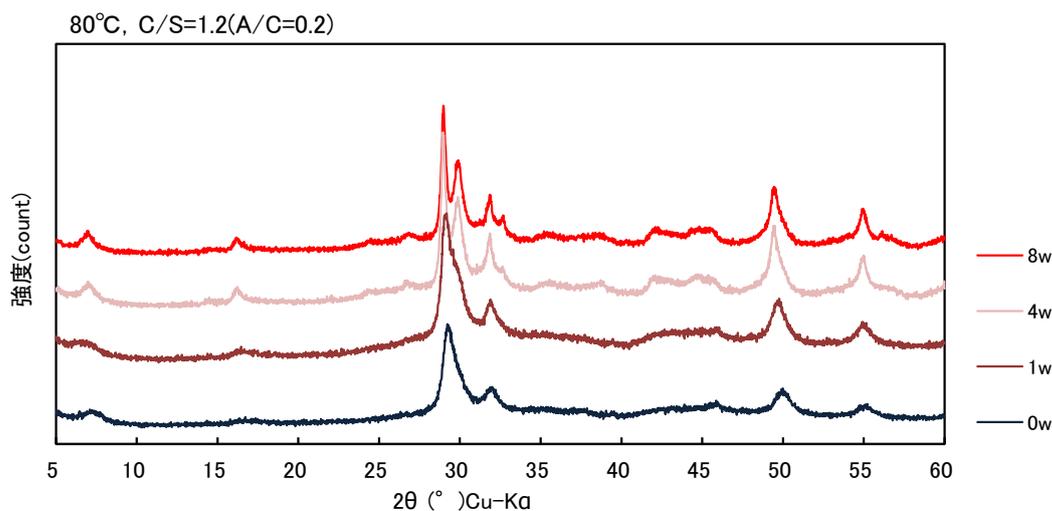


図 4.1.1-20 C-S-H(⑨C/S=1.2(A/C=0.2, C/(S+A)=0.97), 80°C)の XRD 測定結果

トバモライトの同定結果を表 4.1.1-10 に示す。50°Cでは、C/S=0.9, A/C=0.05 (配合④)の試料において 8w でトバモライトのピークが検出された。その他の試料では、明確には結晶化のピークは確認されなかった。80°Cでは、配合②および配合⑥以外ではトバモライトのピークが確認された。

定温度試験を実施した C/S と C/(S+A) の関係を図 4.1.1-21 に示す。図 4.1.1-21 では 80°C の試料を対象とし、図中の数字はピークを検出した反応期間を示している。矢印で示した配合は、50°C においても 8w でトバモライトのピークを確認した配合である。また、ジェナイト(jennite)と示した配合は、C/S=1.1 の Al を含まない定温度試験結果[5]である。8w までにトバモライトへと結晶化している配合は、Al を含んで C/(S+A)として整理した  $0.76 \leq C/(S+A) \leq 1.04$  の範囲であった。

ここで、Al 量の異なる C/S=0.83 の XRD チャート(反応期間 8w)を図 4.1.1-22 に、Al 量の異なる C/S=1.1 の XRD チャート(反応期間 4w)を図 4.1.1-23 に示す。図中の A/C=0 の配合は平成 25 年度の定温度試験の結果を用いた[5]。図 4.1.1-22 より、トバモライト組成の C/S=0.83 の配合の試料を同じ期間と比較すると、Al を含有していない A/C=0(C/S=0.83, 配合①)が最もトバモライトのピークが明確であり、Al を含有する配合の A/C=0.05(C/(S+A)=0.80, 配合③)および A/C=0.2(C/(S+A)=0.71, 配合⑥)においてはピークが明瞭でなかった。Al が共存することで、C/(S+A)が 0.83 よりも低くなったことでトバモライトへの変化が遅延されていると判断される。図 4.1.1-23 の C/S=1.1 では、Al の含有量が多い A/C=0.2(C/(S+A)=0.90, 配合⑧)が最もトバモライトのピークが明瞭であり、次いで A/C=0.05(C/(S+A)=1.04, 配合⑤)であり、A/C=0(C/S=1.1)ではトバモライトのピークは確認されない結果となった。C/(S+A)が 0.83 に近いほどトバモライトに早期に変化しているものと思われる。以上より、C-A-S-H の Al は C-S-H の構造中に入り、C/(S+A)がトバモライトの C/S 組成 0.83 に近い値であるほど結晶化しやすいと推定される。なお、今回実施した定温度試験では、A/C=0.2 の配合⑥～⑨では、初期試料中に  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在しているため、C-A-S-H 自体の C/(S+A)は配合と異なる値である。

表 4.1.1-10 トバモライトの同定結果

No.	配合			結晶化			
	温度	C/S	A/C	C/(S+A)	1w	4w	8w
①0-CS083_50	50°C	0.83	0	0.83	—	—	—
②005-CS075_50		0.75	0.05	0.72	—	—	—
③005-CS083_50		0.83	0.05	0.80	—	—	—
④005-CS09_50		0.9	0.05	0.86	—	—	△
⑤005-CS11_50		1.1	0.05	1.04	—	—	—
⑥02-CS083_50		0.83	0.2	0.71	—	—	—
⑦02-CS09_50		0.9	0.2	0.76	—	—	—
⑧02-CS11_50		1.1	0.2	0.90	—	—	—
⑨02-CS12_50		1.2	0.2	0.97	—	—	—
①0-CS083_80	80°C	0.83	0	0.83	—	△	○
②005-CS075_80		0.75	0.05	0.72	—	—	—
③005-CS083_80		0.83	0.05	0.80	—	—	△
④005-CS09_80		0.9	0.05	0.86	△	○	○
⑤005-CS11_80		1.1	0.05	1.04	—	△	△
⑥02-CS083_80		0.83	0.2	0.71	—	—	—
⑦02-CS09_80		0.9	0.2	0.76	△	○	○
⑧02-CS11_80		1.1	0.2	0.90	—	○	○
⑨02-CS12_80		1.2	0.2	0.97	—	○	○

○: 結晶化, △: 小さいピークを確認, —: 結晶化ピークが見えない

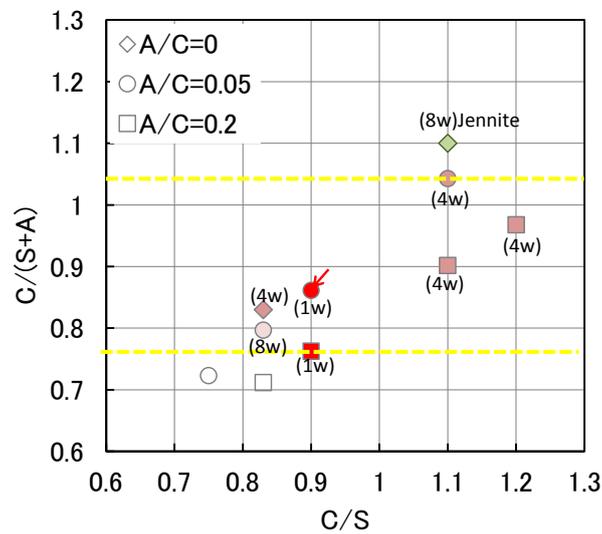


図 4.1.1-21 C-A-S-H の C/S と C/(S+A) の関係

着色した点はトバモライトのピークが認められた配合、図中の数字はピークを検出した反応期間、矢印は 50°C において 8w でトバモライトのピークを確認した配合をそれぞれ示す

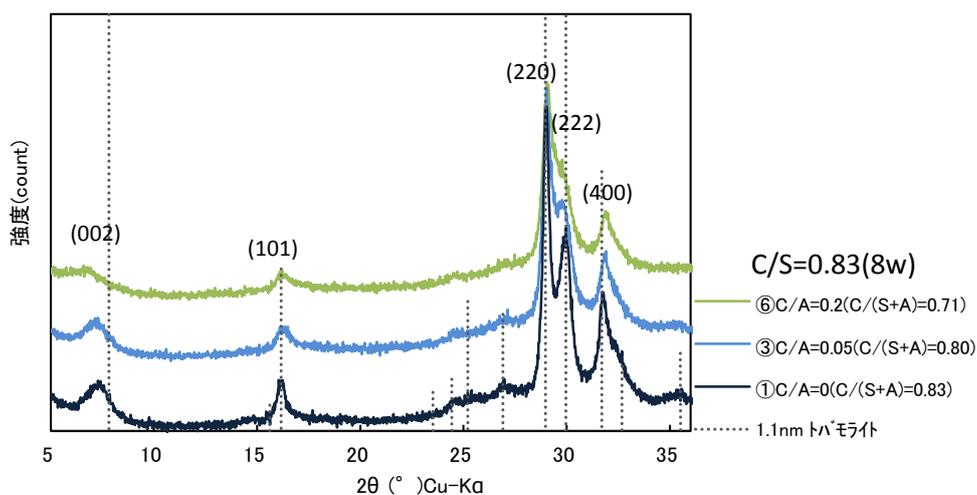


図 4.1.1-22 Al 量の異なる C/S=0.8 の XRD チャート(8w)

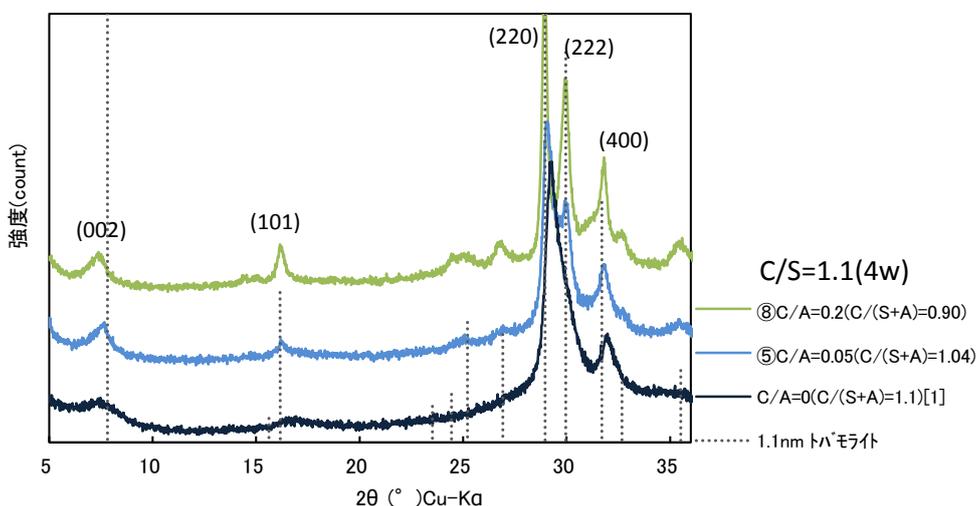


図 4.1.1-23 Al 量の異なる C/S=1.1 の XRD チャート(4w)

### 3) 結晶子径及び結晶化度

XRD による測定結果から、トバモライトのピークに関して結晶子径の測定が可能な 80°C の試料の測定を行った。結晶子径測定結果を表 4.1.1-11 に、配合から求めた  $C/(S+A)$  と結晶子径の関係を図 4.1.1-24 に示す。ここで、 $A/C=0.2$  の配合 (配合⑥~⑨) では、原料の  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  が含有しているため、試験系において生成している C-A-S-H の組成と配合は若干異なる。また、図 4.1.1-24 では、結晶化していない試料を記載するため、結晶子径の測定を実施していない試料については結晶子径を 0 として示した。

定温度試験 8w までの結果では、 $C/(S+A)$  が 0.7 に近い配合では、トバモライトの生成が確認されなかった。 $C/(S+A)=0.86$  (配合④) および  $C/(S+A)=0.9$  (配合⑧) の試料で結晶子径が大きく、トバモライトの結晶が成長していることがわかった。今回の定温度試験の結果では、配合④および配合⑧のように  $C/(S+A)$  がトバモライト組成の 0.83 よりも若干高い配合で

結晶子径が大きくなり、結晶化が進んでいる結果となった。合成 C-A-S-H を用いた定温度試験系では、L/S=15 と固相量に対して 15 倍量の液相があるため、Ca が液相に溶解していると推測され、このため、C/(S+A)が 0.83 よりも高い配合において、より結晶化が進んだものと考えられる。Al が含有した配合で C/(S+A)=0.83 に近い組成においてトバモライトの結晶子径が大きく成長していることから、C-S-H の構造中に Al が入った C-A-S-H の方が結晶化しやすい傾向にあることが考えられる。

表 4.1.1-11 結晶子径の測定結果

試料名	材齢	2θ=7.8° (0 0 2)				2θ=16.2° (1 0 1)				2θ=28.9° (2 2 0)			
		ピーク (°)	半値幅 (°)	結晶子径 (Å)	結晶化度 (-)	ピーク (°)	半値幅 (°)	結晶子径 (Å)	結晶化度 (-)	ピーク (°)	半値幅 (°)	結晶子径 (Å)	結晶化度 (-)
①0-CS083_80	4w	7.09	1.62	49	0.31	16.27	0.80	101	0.32	29.19	0.43	192	0.56
	8w	7.32	1.44	55	0.35	16.20	0.60	133	0.43	29.08	0.36	228	0.66
③005-CS083_80	8w	7.15	1.54	52	0.33	16.17	1.31	71	0.23	29.09	0.51	160	0.46
④005-CS09_80	1w	7.06	1.66	48	0.30	16.13	1.12	72	0.23	29.08	0.43	189	0.55
	4w	7.49	0.93	85	0.54	16.15	0.70	114	0.37	28.98	0.30	275	0.80
	8w	7.60	0.90	88	0.56	16.27	0.58	138	0.44	29.09	0.28	297	0.86
⑤005-CS11_80	4w	7.72	1.05	76	0.48	16.29	1.02	79	0.25	29.25	0.59	140	0.40
	8w	7.55	0.95	84	0.53	16.20	1.01	80	0.26	29.10	0.57	144	0.42
⑦02-CS09_80	1w	7.31	1.23	65	0.41	16.16	1.09	73	0.24	29.03	0.48	169	0.49
	4w	7.37	1.31	61	0.38	16.20	0.68	118	0.38	28.97	0.35	232	0.67
	8w	7.27	1.65	48	0.30	16.21	0.62	130	0.42	28.97	0.34	245	0.71
⑧02-CS11_80	4w	7.34	1.10	72	0.46	16.20	0.58	138	0.44	28.96	0.29	286	0.83
	8w	7.24	0.80	99	0.63	16.20	0.58	138	0.45	28.98	0.28	294	0.85
⑨02-CS12_80	4w	6.98	1.32	60	0.38	16.14	1.08	75	0.24	28.98	0.36	229	0.66
	8w	7.03	1.07	74	0.47	16.26	1.00	80	0.26	29.12	0.34	238	0.69

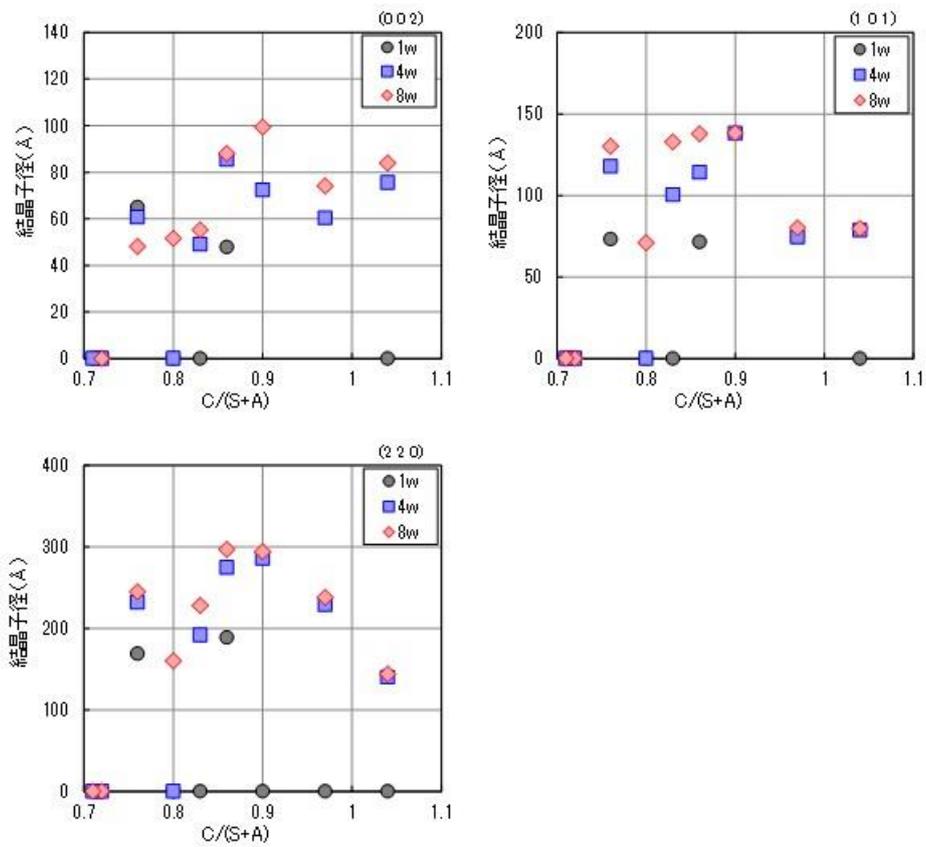


図 4.1.1-24  $C/(S+A)$ と結晶子径の関係

#### 4) 固体 NMR

平成 28 年度は、以下の 3 試料について  $^{29}\text{Si-NMR}$  と  $^{27}\text{Al-NMR}$  測定を実施した。以下の 3 試料の XRD パターンを図 4.1.1-25 に示す。今回測定する試料は、トバモライトのピークが確認されていない試料である。

- ・ 試料①  $C/S=0.83$  ( $A/C=0$  ( $C/(S+A)=0.83$ )),  $50^\circ\text{C}$ , 4w (配合①)
- ・ 試料②  $C/S=0.9$  ( $A/C=0.05$  ( $C/(S+A)=0.86$ )),  $50^\circ\text{C}$ , 4w (配合④)
- ・ 試料③  $C/S=0.9$  ( $A/C=0.2$  ( $C/(S+A)=0.76$ )),  $50^\circ\text{C}$ , 4w (配合⑦)

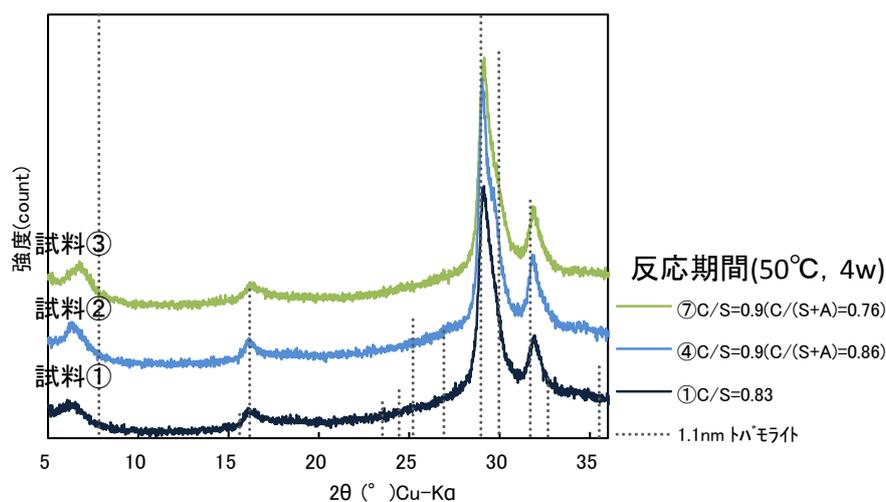


図 4.1.1-25 NMR 測定試料の XRD パターン

試料①の NMR スペクトルを図 4.1.1-26 に、ピークの帰属と面積比を表 4.1.1-12 に示す。シリケートアニオンの平均鎖長は 9.45 だった。原澤らは 70°C で合成した C-S-H の平均鎖長は C/S 比 0.8 で 6.42、C/S 比 1.0 で 0.95 と報告している[15]。L'Hopital らは C/S 比 0.8 で 19、C/S 比 1.0 で 5 と報告している[16]。結晶化が進むと平均鎖長は長くなると考えられるが、本試験結果からは結晶化の状態を推察することはできなかった。経時的な変化を確認していく必要がある。

試料②の NMR スペクトルを図 4.1.1-27 に、ピークの帰属と面積比を表 4.1.1-13 に示す。試料②の  $^{29}\text{Si}$ -NMR スペクトルでは  $\text{Q}_2(1\text{Al})$  のピークがほとんど確認されず、シリケートアニオン中に Al はほとんど存在しない結果となった。 $^{27}\text{Al}$ -NMR の結果では、全 Al に対するシリケートアニオン中の Al を示す Al[4] は 46.3% であり、原澤ら[15]、Pardal ら[17]、L'Hopital ら[16] の合成 C-A-S-H に比較して、Al[4] の比率が小さかった。これらの結果からシリケートアニオン鎖中に Al はあまり入っていないと推察される。また、シリケートアニオンの平均鎖長は 8.32 であり、試料①の C-S-H よりは若干短かった。Al はシリケートアニオン鎖のブリッジングサイトに入ることから、Al が入ることによって鎖長が長くなると報告されている[15]が、本検討で測定した C-A-S-H のシリケートアニオン鎖には Al があまり入っておらず、鎖長も長くならなかったと考えた。

試料③の NMR スペクトルを図 4.1.1-28 に、ピークの帰属と面積比を表 4.1.1-14 に示す。 $^{29}\text{Si}$ -NMR スペクトルで確認された  $\text{Q}_2(1\text{Al})$  のピーク面積から計算されたシリケートアニオン中の Al/Si モル比は 0.02 だった。シリケートアニオン中の Al を示す Al[4] の比率は 42.4% であり、試料②と同様に既往の文献で報告されている C-A-S-H に比較して小さかった。試料②と同様にシリケートアニオン中に Al はそれほど入らなかったと推察される。

今回測定した 50°C の試料で Al が C-S-H の構造中に入っていないことから、初期試料においても Al が C-S-H 構造には入っていないことが推測される。A/C=0.05 の配合では初期試料の XRD で原料の  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  は見られなかったが、非晶質の Al として存在していたものと考えられる。また、本検討では、結晶化していない 4 週の試料しか測定していないことから、熱の影響や結晶化との相関を考察することはできなかった。今後、トバモライトのピークが確認できる試料や、さらに反応期間が進んだものを継続して測定することで、

結晶化の状態を分子構造の変化として観察することができると考えている。

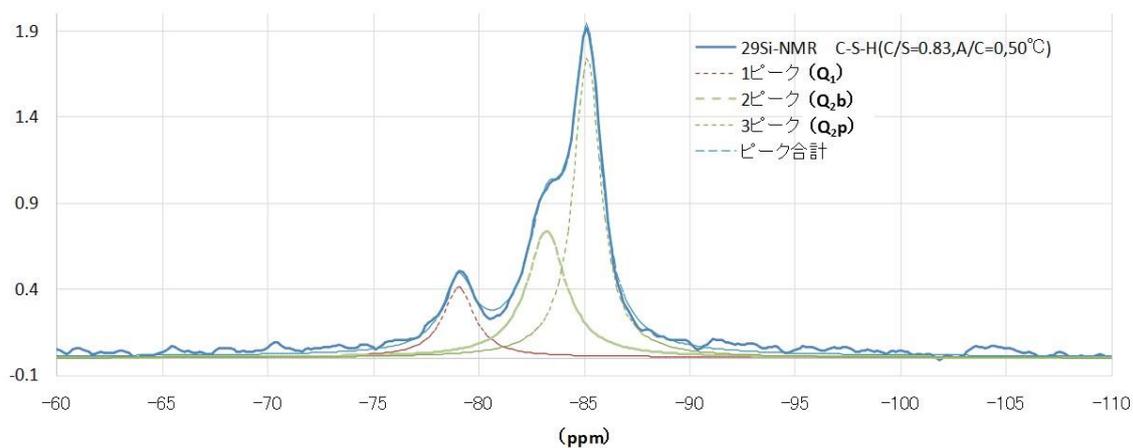


図 4.1.1-26 試料① [C/S=0.83(A/C=0), 50°C, 4w] NMR スペクトル

表 4.1.1-12 試料① [C/S=0.83(A/C=0), 50°C, 4w] のピーク面積比

<sup>29</sup> Si-NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト(ppm)	ピーク面積比
1 ピーク(Q <sub>1</sub> )	-79.1	0.21
2 ピーク(Q <sub>2b</sub> )	-83.2	0.33
3 ピーク(Q <sub>2p</sub> )	-85.2	0.46
MCL(平均鎖長)		9.45

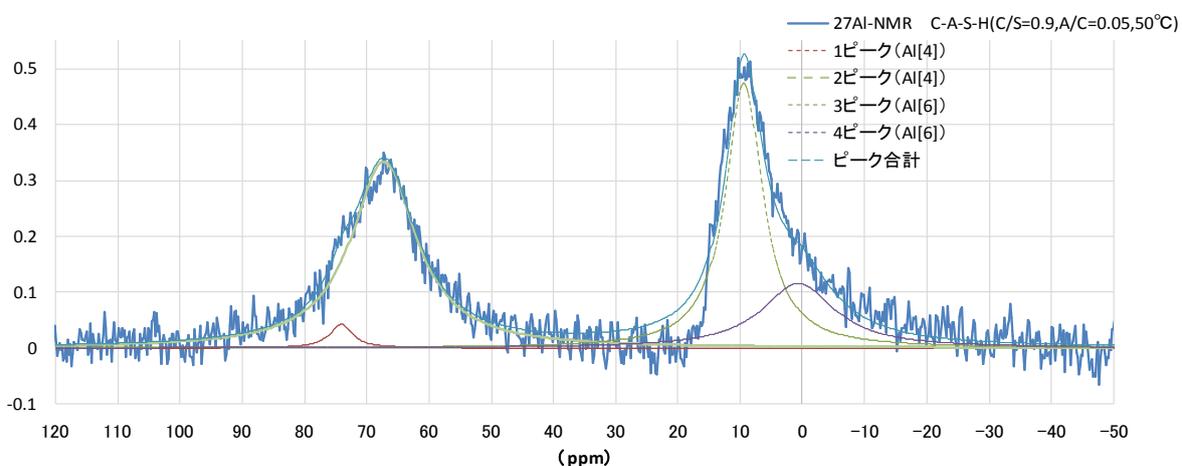
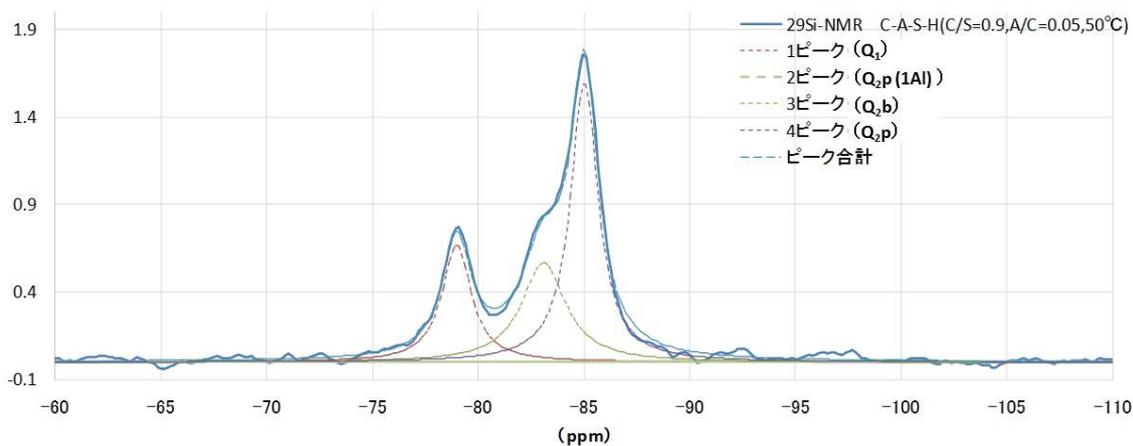


図 4.1.1-27 試料② [C/S=0.9(A/C=0.05, C/(S+A)=0.86), 50°C, 4w] NMR スペクトル

表 4.1.1-13 試料② [C/S=0.9(A/C=0.05, C/(S+A)=0.86), 50°C, 4w] のピーク面積比

<sup>29</sup> Si-NMR			<sup>27</sup> Al-NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比	ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比
1 ピーク(Q <sub>1</sub> )	-79.0	0.24	1 ピーク(Al[4])	74.1	0.02
2 ピーク(Q <sub>2</sub> (1Al))	-81.9	0.01	2 ピーク(Al[4])	67.2	0.44
3 ピーク(Q <sub>2</sub> b)	-83.1	0.27	3 ピーク(Al[6])	9.3	0.36
4 ピーク(Q <sub>2</sub> p)	-85.0	0.48	4 ピーク(Al[6])	0.6	0.17
MCL(平均鎖長)		8.32	Al[4]割合		46.3
C-S-H 中の Al/Si		0.01			

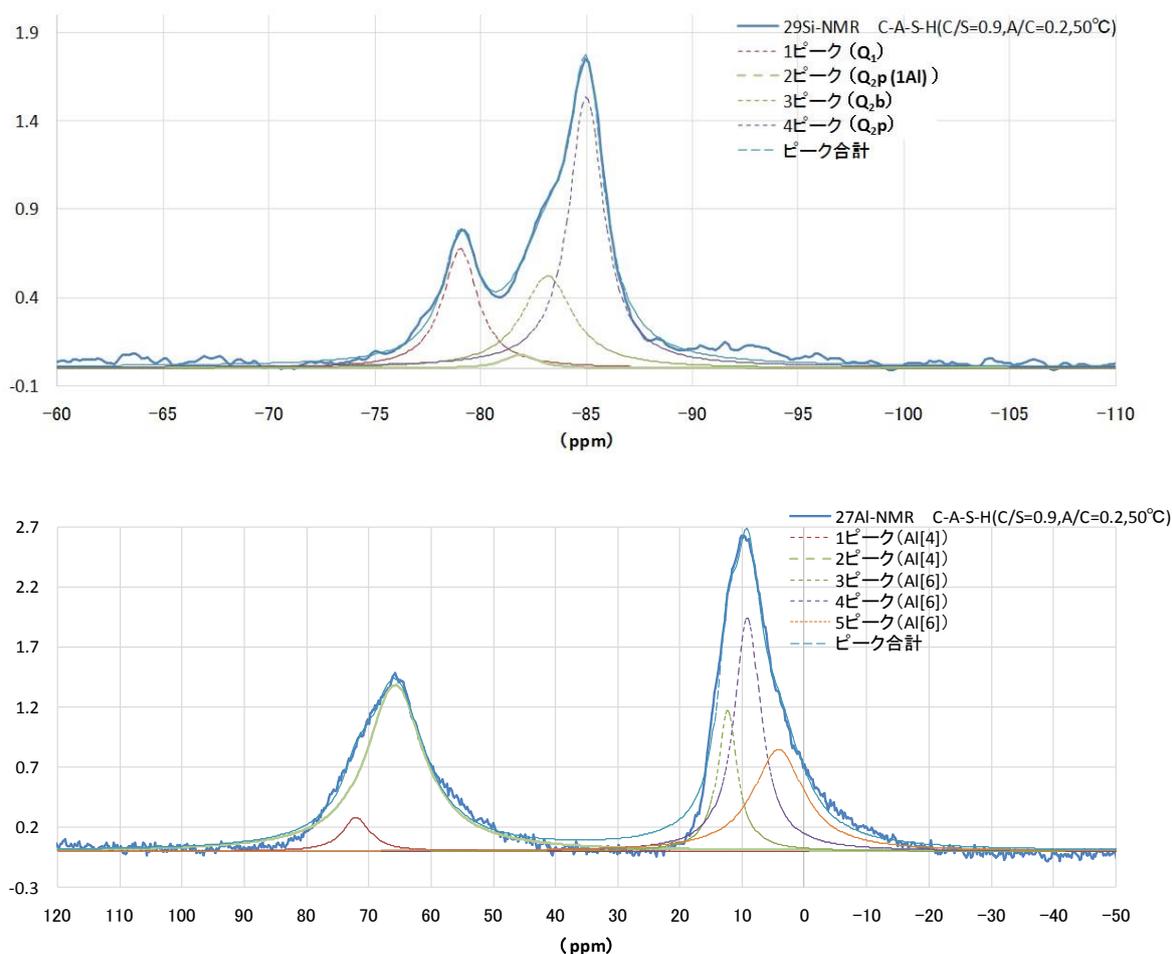


図 4.1.1-28 試料③ [C/S=0.9(A/C=0.2, C/(S+A)=0.76), 50°C, 4w] NMR スペクトル

表 4.1.1-14 試料③ [C/S=0.9(A/C=0.2, C/(S+A)=0.76), 50°C, 4w] のピーク面積比

<sup>29</sup> Si-NMR			<sup>27</sup> Al-NMR		
ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比	ピークの帰属	ケミカルシフト (ppm)	ピーク面積比
1 ピーク(Q <sub>1</sub> )	-79.1	0.21	1 ピーク(Al[4])	72.0	0.04
2 ピーク(Q <sub>2</sub> (1Al))	-81.9	0.03	2 ピーク(Al[4])	65.7	0.39
3 ピーク(Q <sub>2b</sub> )	-83.2	0.22	3 ピーク(Al[6])	12.3	0.11
4 ピーク(Q <sub>2p</sub> )	-85.0	0.54	4 ピーク(Al[6])	9.1	0.25
MCL(平均鎖長)		9.89	5 ピーク(Al[6])	4.1	0.21
C-S-H 中の Al/Si		0.02	Al[4]割合		42.4

#### (4) 合成 C-A-S-H による定温度試験のまとめ

現実の普通ポルトランドセメントには Al が含まれている事、及び、混合セメントには更に多くの Al が含まれている事を勘案し、Al が含まれる系での結晶化条件の把握、及び、C-S-H 結晶化における Al 含有の影響を検討するために、合成 C-A-S-H の定温度試験を実施した。

本試験では、図 4.1.1-29 に示す様に、C-S-H に取り込まれる Al 量とされている [18][19]A/C=0.05 および A/C=0.2 の配合とも、80°Cにおいて  $0.76 \leq C/(S+A) \leq 1.04$  の範囲において結晶化が認められた。

本試験で合成した C-A-S-H の初期試料においては、固体 NMR の結果を考慮すると、A/C=0.05 および A/C=0.2 の配合とも C-S-H の構造中には、Al が存在していなかったと推定できる。XRD の結果においては、C/(S+A) が 0.83 に近い配合ほどトバモライトの結晶が大きいことから、C-S-H から結晶が再配列しトバモライトへと成長する過程において Al が構造中に入っているものと考えられる。Al が共存することにより Si 鎖長が長くなり、トバモライトへと変遷していくことが推測される。この結晶化過程を明確にするためにも、今後、NMR 等の分子構造データを取得することで、結晶化の状態を分子構造の変化として観察することができると考えられる。また、この変化は、時間経過の違いはあるが、50°C 温度環境条件においても生じる反応であると考えている。

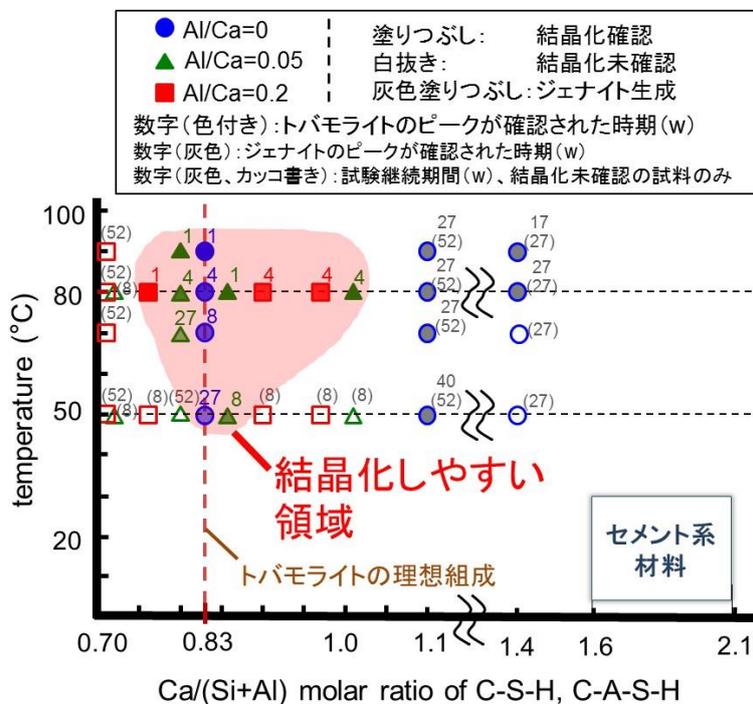


図 4.1.1-29 合成 C-S-H 及び合成 C-A-S-H の結晶化条件

#### 4.1.2 合成 C-S-H のトバモライト含有量

これまで C-S-H の結晶化の過程を検討し、50°C 程度の温度環境においてもトバモライトへ変換することが確認された。結晶化の物性値への影響程度の推定を今後行うに当たり、C-S-H のどの程度の割合が結晶化しているかを定量的に求める事は重要であると考えられる。また、C-S-H の結晶化を人工バリアの長期挙動評価へ反映させるためには、トバモライトの含有量を決定する必要があると考えられる。ここでは、平成 27 年度までの定温度試験において、C-S-H の結晶化について検討した合成 C-S-H 中のトバモライトの含有量を決定した。

(1) トバモライト含有量を測定した合成 C-S-H

トバモライト含有量を求めた合成 C-S-H の水準を表 4.1.2-1 に示す。このトバモライト含有 C-S-H は、50℃で C/S=0.83 の C-S-H を合成した後、50℃および 80℃で定温度試験を 2 年間継続して行い、C-S-H が一部結晶化してトバモライトへと変化した試料である。50℃条件の合成 C-S-H の XRD 測定結果を図 4.1.2-1 に、80℃条件の XRD 測定結果を図 4.1.2-2 に示す。50℃条件では、定温度試験開始後 27w でトバモライトのピークは見え始めた。80℃では、4w からトバモライトのピークが確認された。この XRD 測定結果を用いて合成 C-S-H におけるトバモライト含有量を決定した。

表 4.1.2-1 トバモライト含有量を測定した合成 C-S-H の水準

C/S	温度	定温度試験継続時間 (材齢)							
		1w	4w	8w	27w	1y	1.5y	2y	
0.83	50℃	1w	4w	8w	27w	1y	1.5y	2y	
	80℃	1w	4w	8w	27w	1y	1.5y	2y	

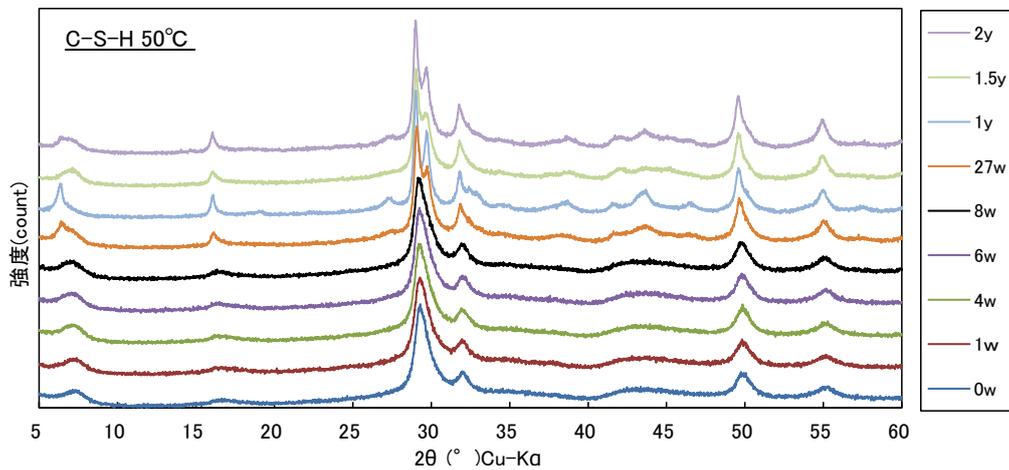


図 4.1.2-1 50℃, C/S=0.83 の C-S-H の XRD

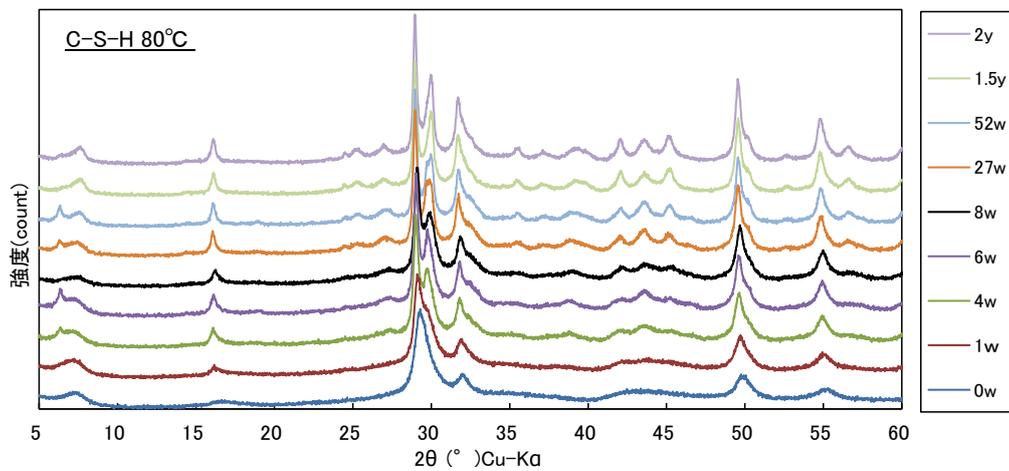


図 4.1.2-2 80℃, C/S=0.83 の C-S-H の XRD

## (2) 合成 C-S-H におけるトバモライト含有量の解析方法

初期試料の C-S-H および合成トバモライトを試料と同一条件で XRD 測定を行い、その XRD パターンより、試料中における C-S-H およびトバモライトの割合を決定した。XRD 測定条件を表 4.1.2-2 に示す。XRD 解析ソフト X'pert Highscore plus (PANalytical 社) の自動スケール解析を用いた。自動スケール解析では、結晶化度 100%と結晶化度 0%の既知試料を標準として、解析対象試料中のそれぞれの割合を導出できる。具体的には、結晶化度 100%および結晶化度 0%の既知試料を解析対象試料と同一条件で XRD 測定を行い、標準の XRD パターンとする。この標準 XRD パターンを用いて解析対象の XRD パターンをフィッティングすることにより、その割合を求める方法である。この機能を利用し、C-S-H 中のトバモライト含有量を求めることとした。

結晶化度 0%の標準とした C-S-H は、定温度試験に用いた C/S=0.83 の初期試料であり、結晶化度 100%の標準としたトバモライトは、180°Cで 8 時間反応させた合成トバモライトである。標準とした C-S-H および合成トバモライトの XRD パターンを図 4.1.2-3 に示す。また、自動スケール解析による誤差範囲を確認するために標準とする C-S-H にトバモライトを 20、50、80%混合した試料を作製し、自動スケール解析によりトバモライトの含有量を測定した。C-S-H とトバモライトの混合試料の XRD パターンを図 4.1.2-4 に示す。この XRD パターンを解析した定量結果を表 4.1.2-3 に示す。標準を混合した場合の解析結果においては、既知量と解析値との含有量の差 6%以内であった。

表 4.1.2-2 XRD 測定条件

使用装置	X'Pert PRO MPDP (パナリティカル社製)
管電圧	45kV
管電流	40mA
走査範囲	5~60°
ステップ幅	0.02°
解析ソフト	X'pert Highscore plus (PANalytical 社)

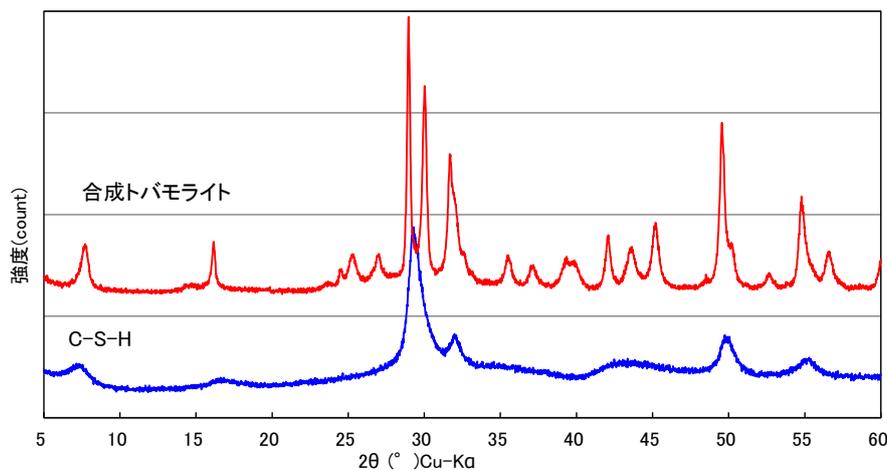


図 4.1.2-3 合成トバモライトと C-S-H の XRD パターン

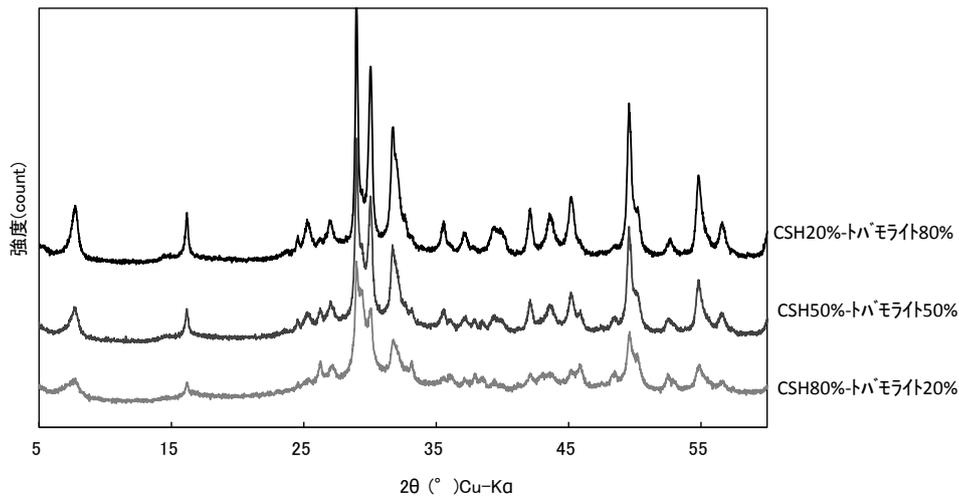


図 4.1.2-4 C-S-H とトバモライトの混合試料

表 4.1.2-3 混合試料の解析結果

試料名	含有量(%)		R-factor※
	C-S-H	トバモライト	
CSH80%-トバモライト 20%	81	19	0.058
CSH50%-トバモライト 50%	52	48	0.050
CSH20%-トバモライト 80%	16	84	0.040

※R-factor:0に近いほどフィッティングが良い

### (3) 解析結果

50℃、27w の試料の解析結果を図 4.1.2-5 に例示する。同様にして C/S=0.83、50℃および C/S=0.83、80℃の定温度試験試料の C-S-H とトバモライトの割合を求めた結果を表 4.1.2-4 に示す。また、定温度試験試料中のトバモライト量の経時変化を図 4.1.2-6 に示す。80℃における C-S-H トバモライトへの変化は、50℃よりも早く結晶化しているものと判断される。また、50℃および80℃とも1年より長期になると結晶化が停滞しているように見える。結晶の成長過程では温度のみではなく、多様な要因が影響することが考えられることから、セメントを使用した試験において、結晶化の過程を評価していくことが重要であると考えられる。

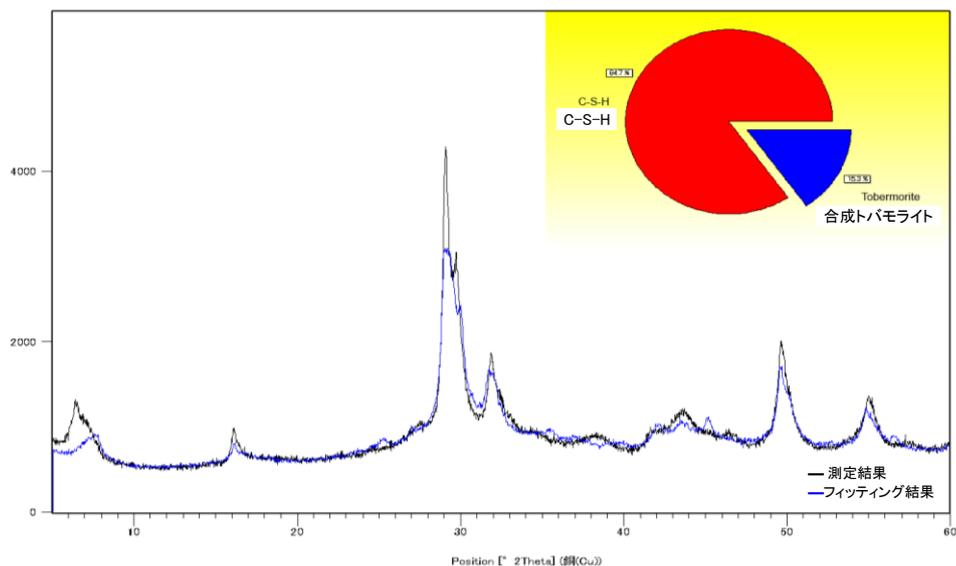


図 4.1.2-5 C-S-H 50°C 27w 試料の解析結果

表 4.1.2-4 定温度試験試料(C/S=0.83)の C-S-H とトバモライトの割合

材齢	C-S-H 50°C		C-S-H 80°C	
	C-S-H	トバモライト	C-S-H	トバモライト
1w	99	1	85	15
4w	97	3	67	33
6w	99	1	66	34
8w	95	5	63	37
27w	85	15	39	61
1y(52w)	76	24	32	68
1.5y(77w)	74	26	24	76
2y(104w)	75	25	19	81

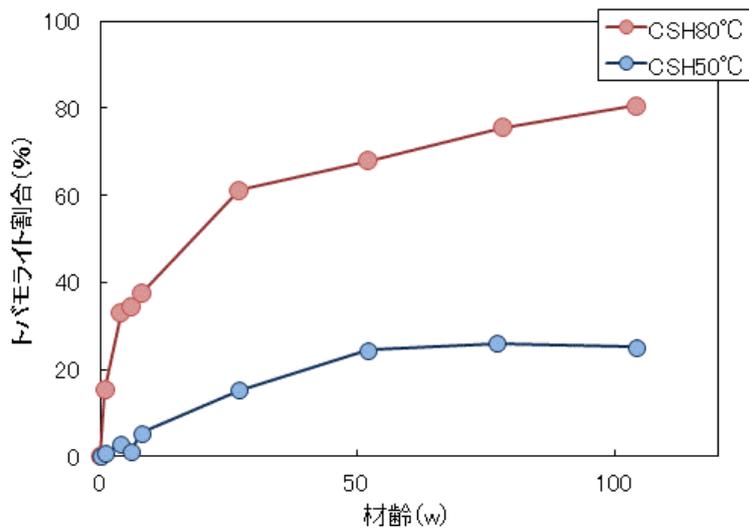


図 4.1.2-6 定温度試験試料のトバモライト量

(4) 合成 C-S-H のトバモライト含有量のまとめ

結晶化の物性値への影響程度の推定を今後行うに当たり、C-S-H のどの程度の割合が結晶化しているかを定量的に求める事は重要であると考えられる。また、C-S-H の結晶化を長期評価に反映させるためには、結晶化を定量的に扱うことが必要になってくる。定温度試験で変化した C-S-H は、100% C-S-H と 100% トバモライトを混合した状態ではなく、微結晶と結晶の間の状態であると考えられる。本検討で行なった解析では、この結晶化過程にある C-S-H を、100% C-S-H と 100% トバモライトに分けることにより定量的に扱うことを試みた。その結果、トバモライト量を経時変化として表すことができた。ここで用いた解析手法は、一つの手段であるが、結晶化の途中にある C-S-H を定量的に取り扱うには、有効な手段であると考えられる。

4.1.3 混合セメントの紛体試料による定温度試験

実際のセメント系材料に近い条件下で C-S-H の結晶化条件を検討するために、平成 28 年度は混合セメントを用いて定温度試験を実施した。C-S-H のトバモライトへの変化は、C-S-H の C/S がトバモライト組成 (C/S=0.83) に近くなることにより生じる。C-S-H の C/S の低下は、フライアッシュの様なポゾラン反応により生じることが考えられるが、その他、骨材中の石英等の SiO<sub>2</sub> 成分との反応によっても生じることが考えられる。本試験では、骨材からの SiO<sub>2</sub> 成分の供給を模擬するため、試薬の石英型二酸化ケイ素を試験系に加えて、定温度試験を実施した。OPC 及び混合セメントの定温度試験の一覧を表 4.1.3-1 に示す。

表 4.1.3-1 OPC 及び混合セメントの定温度試験の一覧

実施項目	実施年度	目的	試験水準
4. OPC を用いた定温度試験 [6]	平成 26 年度開始	OPC を用いた場合に、合成 C-S-H と同様な条件で C-S-H の結晶化が生じるか検討。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・温度: 50, 70, 80, 90°C</li> <li>・セメント: OPC</li> <li>・Si 源: 石英型 SiO<sub>2</sub>, 非晶質 SiO<sub>2</sub></li> </ul>
5. 混合セメントを用いた定温度試験	平成 28 年度開始	混合セメントを用いた場合に C-S-H の結晶化が生じるか検討。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・温度: 50, 80°C</li> <li>・セメント: FAC10, FAC30, SC10</li> <li>・Si 源: 石英型 SiO<sub>2</sub></li> </ul>

(1) 定温度試験の方法

定温度試験用試料の作製条件を表 4.1.3-2 に示す。定温度試験では、フライアッシュを混合した FAC15 および FAC30、シリカフェームを混合した SC10 の 3 種の混合セメントを用いた。十分に水和したセメントペースト硬化体を作製するため、W/C=100%、50°C で 3 ヶ月養生した。養生したセメントペースト硬化体を 250µm 以下に粉碎し、セメントペースト紛体試料を作製した。

この紛体試料と石英型二酸化ケイ素微粉末 (以下、シリカ微粉) を混合し、超純水とともに密閉し、50°C および 80°C の恒温槽に定置した。定温度試験試料の一覧を表 4.1.3-3 に示す。平成 28 年度は 1w、4w の試料について分析した。

表 4.1.3-2 定温度試験用試料の作製条件

項目	条件
セメント水和物	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ FAC15：普通セメント(OPC)にフライアッシュ 15%添加</li> <li>・ FAC30：普通セメント(OPC)にフライアッシュ 30%添加</li> <li>・ SC10：通セメント(OPC)にシリカフェーム 10%添加</li> </ul> ペースト硬化体の作製：W/C=100%、50℃で3ヶ月養生
定温度試験材料	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ セメント粉体：上記セメントペースト硬化体を 250<math>\mu</math>m 以下に調製</li> <li>・ シリカ微粉：試薬 石英型二酸化ケイ素（高純度化学）</li> <li>・ 超純水</li> </ul>
配合（質量比）	ペースト硬化体：シリカ微粉 = 2 : 1
液相/固相	液相／固相質量比（L/S）=5
養生温度	50℃

表 4.1.3-3 定温度試験試料の一覧

セメント	温度(℃)	1w	4w
FAC15	50	○	○
	80	○	○
FAC30	50	○	○
	80	○	○
SC10	50	○	○
	80	○	○

(2) 分析方法

1) 初期セメントペースト硬化体の分析

50℃で3ヶ月養生した FAC15、FAC30、SC10 のセメントペーストについて、初期性状の把握のために、XRD により鉱物の同定、および熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) による Ca(OH)<sub>2</sub> 量の定量を実施した。TG-DTA による Ca(OH)<sub>2</sub> の定量では、450℃付近に現れる Ca(OH)<sub>2</sub> の脱水量より、試料中に含有する Ca(OH)<sub>2</sub> 量を算出した。また、100℃から 400℃の減少量および 100℃から 1000℃までの減少量を結合水量として求め、水和率の目安とした。なお、700℃付近に CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸による減少が確認された場合には、その減少量より CaCO<sub>3</sub> の含有量を算出した。XRD の測定条件を表 4.1.3-4 に、TG-DTA の測定条件を表 4.1.3-5 に示す。

表 4.1.3-4 XRD の測定条件

使用装置	X'Pert PRO MPDP（パナリティカル社製）
管電圧	45kV
管電流	40mA
走査範囲	5~60°
ステップ幅	0.02°

表 4.1.3-5 TG-DTA の測定条件

装 置	条 件
使用装置	Thermo plus EVO2(リガク社製)
昇温速度	10°C/min
測定温度範囲	室温~1000°C
測定雰囲気	N <sub>2</sub> ガス, ガス流量 300ml/min
リファレンス	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
試料量	約 20mg

2) 結晶化の確認

定温度試験開始後、1w および 4w の試料の XRD 測定を実施し、トバモライトのピークから C-S-H の結晶化を確認した。なお、測定条件は表 4.1.3-4 と同一である。

3) 結晶子径測定

前項、XRD 測定においてトバモライトのピークが同定された試料について、結晶子径を測定することとした。平成 28 年度は 4w までの試料ではトバモライトのピークが顕著ではなかったことから測定は未実施とした。

4) 液相分析

定温度試験開始後の 1w および 4w 試料の液相を採取し、液相 pH および化学成分濃度を測定した。測定条件を表 4.1.3-6 に示す。

表 4.1.3-6 液相の測定条件

項目	装 置	条 件
pH	使用装置	D-53(堀場製作所社製)
	電極	6367-10D(pH 測定範囲、0~14)(堀場製作所社製)
	校正液	・pH9(0.01mol/l 四ホウ酸ナトリウム水溶液) ・pH12((水酸化カルシウム飽和溶液)
化学成分濃度	使用装置	ICP-AES Optima8300(パーキンエルマー社製)
	測定元素	Ca、Al、Si、Mg、Fe、S、Na、K

(3) 試験結果

1) 初期セメントペースト

定温度試験に用いた FAC15、FAC30、SC10 の XRD 測定結果を図 4.1.3-1~図 4.1.3-3 に示す。FAC15 では、ポルトランドイト、C-S-H、モノサルフェート、石英が確認された。この試料は、シリカ微粉を混合する前のセメントペーストであり、石英はフライアッシュに含まれる結晶質部分の鉱物である。FAC30 では、ポルトランドイト、C-S-H、モノサルフェート、石英およびムライトのピークが確認された。ムライトも石英と同様にフライアッシュに含まれる結晶質部分の鉱物であり、FAC15 と FAC30 では、同一のフライアッシュを用いているが、FAC15 では、フライアッシュの混合割合が少なかったため、ムライトのピークが明確に検出

されなかった。SC10 では、ポルトランドライト、C-S-H およびモノサルフェートが検出された。シリカフェームはほぼ非晶質であるため、シリカフェーム起源の結晶鉱物は同定されなかった。

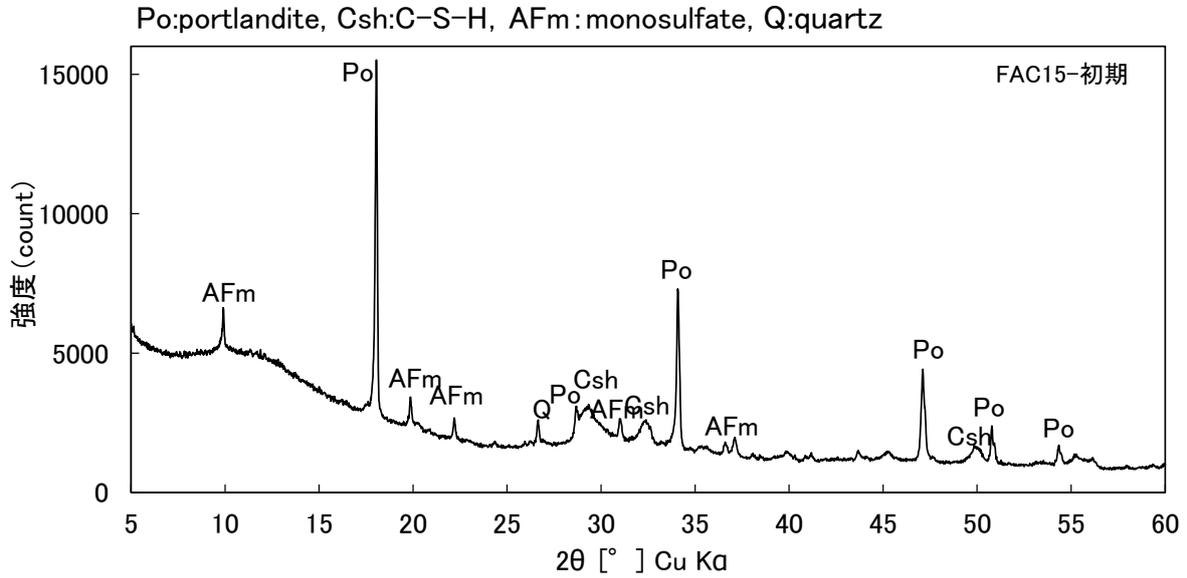


図 4.1.3-1 FAC15 の XRD 測定結果

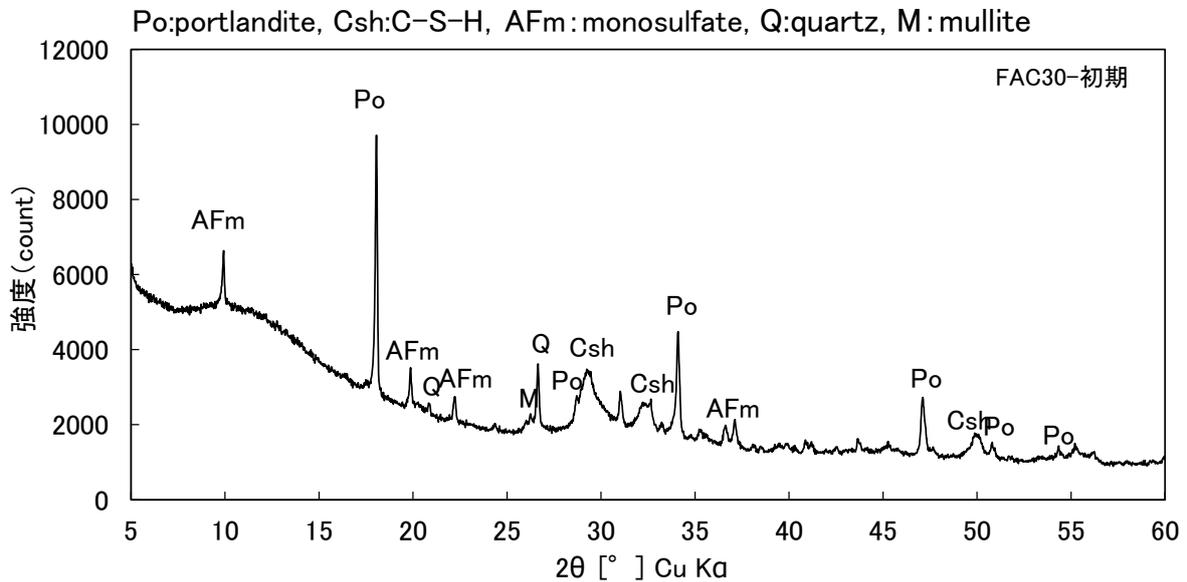


図 4.1.3-2 FAC30 の XRD 測定結果

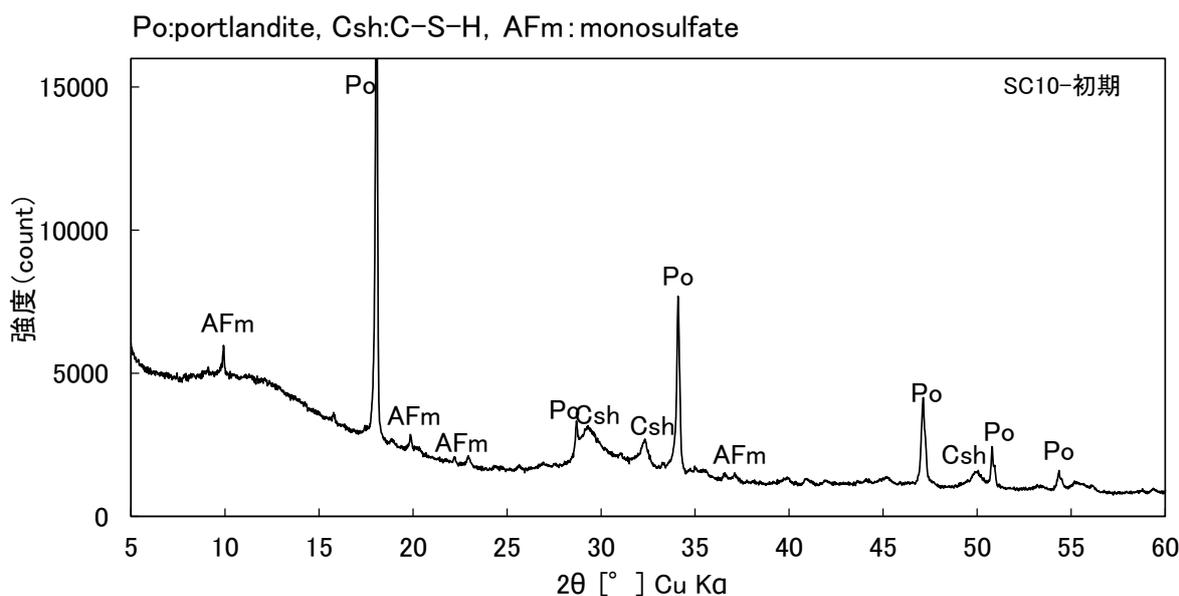


図 4.1.3-3 SC10 の XRD 測定結果

次に、TG-DTA の結果より求めた  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の定量結果を表 4.1.3-7 に示す。450°C付近において、吸熱反応を伴う重量減少が見られ、この重量減少が  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の分解反応による脱水ピークに相当する。この重量減少量より  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の含有量を算出した。また、100°Cから400°Cの重量減少量および100°Cから1000°Cまでの重量減少量を結合水量として求め、水和率の目安とした。TG-DTA の測定結果を表 4.1.3-7 に示す。なお、各試料のTG-DTA 曲線を図 4.1.3-4～図 4.1.3-6 に示す。

FAC15 および SC10 では、約 13%と同程度の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の含有量であり、FAC30 ではそれよりも約半分程度の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量であった。結合水量においても、FAC15 と SC10 の結合水量の値は近く、FAC30 は若干低い値を示した。FAC30 の配合では、OPC70%とセメントの割合が FAC15 および SC に比較して少なくなっていることから、セメントの水和により生成する  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  生成量や結合水量の値が小さくなっていると考えられる。また、FAC30 では、ポゾラン材としてのフライアッシュを多く含有することから、ポゾラン反応により FAC15 よりも  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が消費されている可能性も考えられる。3 試料とも  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  生成量や結合水量に大きな差異は認められないことから、同程度に水和は進行しているものと判断した。

表 4.1.3-7 TG-DTA 測定結果

材齢	結合水量(%)		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%)	
	100-400°C	100-1000°C	重量減少量(測定値)	生成量(計算値)
FAC15	10.4	17.0	3.3	13.6
FAC30	9.6	14.9	1.8	7.3
SC10	10.0	16.4	3.3	13.5

※結合水量: 100°C~400°C/100°C~1000°Cまでの重量減少量

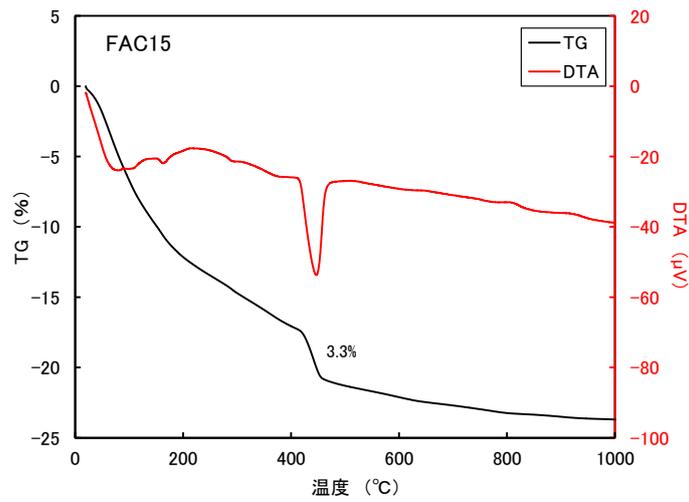


図 4.1.3-4 FAC15 の TG-DTA 曲線

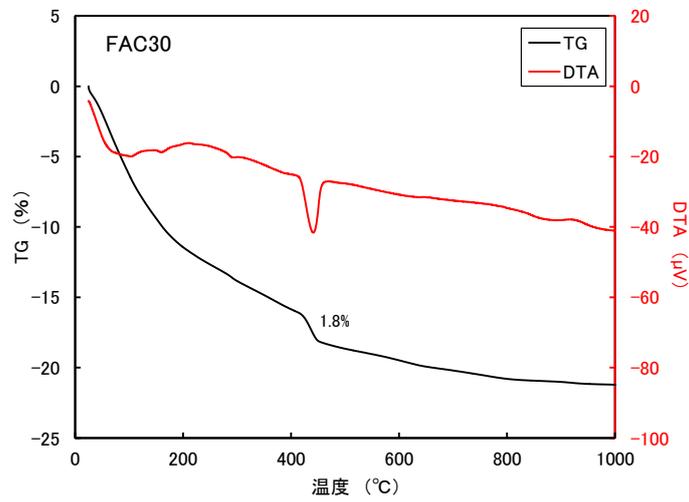


図 4.1.3-5 FAC30 の TG-DTA 曲線

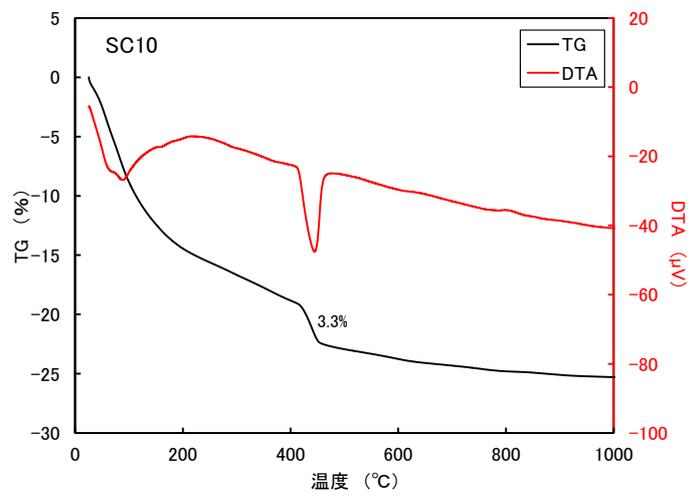


図 4.1.3-6 SC10 の TG-DTA 曲線

## 2) 結晶化の確認

FAC15 の XRD 測定結果を図 4.1.3-7 に、FAC30 の XRD 測定結果を図 4.1.3-8 に、SC10 の XRD 測定結果を図 4.1.3-9 に示す。

すべての試料に C-S-H および石英のピークが確認された。この石英のピークは、ピーク強度が大きいことからフライアッシュに含まれる石英よりも、セメント紛体と混合したシリカ微粉に起因するピークであると考えられる。50°Cでは、FAC15、FAC30 および SC10 のいずれの水準も 4w までの結果からは、トバモライトのピークは確認されなかった。80°Cの結果において、 $2\theta=29^\circ$  付近に見られる C-S-H のピークに注目すると、4w においていずれの水準でも  $2\theta=30^\circ$  付近にショルダーピークが確認され、特に、FAC15 では、このピークが明確であった。80°C条件では、結晶化が進行していることが推測される。80°Cの条件でトバモライトのピークが認められたが、結晶子径の測定対象とするにはピークが顕著となっていないため、平成 28 年度の 4w までの結果においては、結晶子径測定を実施しなかった。

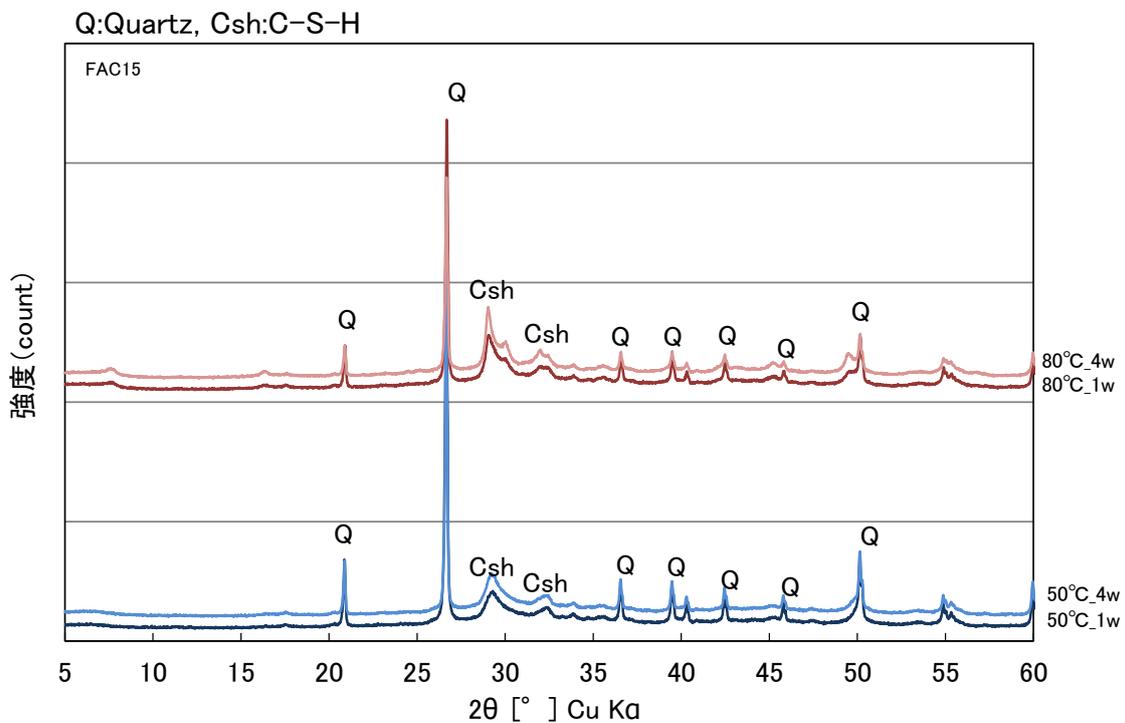


図 4.1.3-7 FAC15 の XRD 測定結果

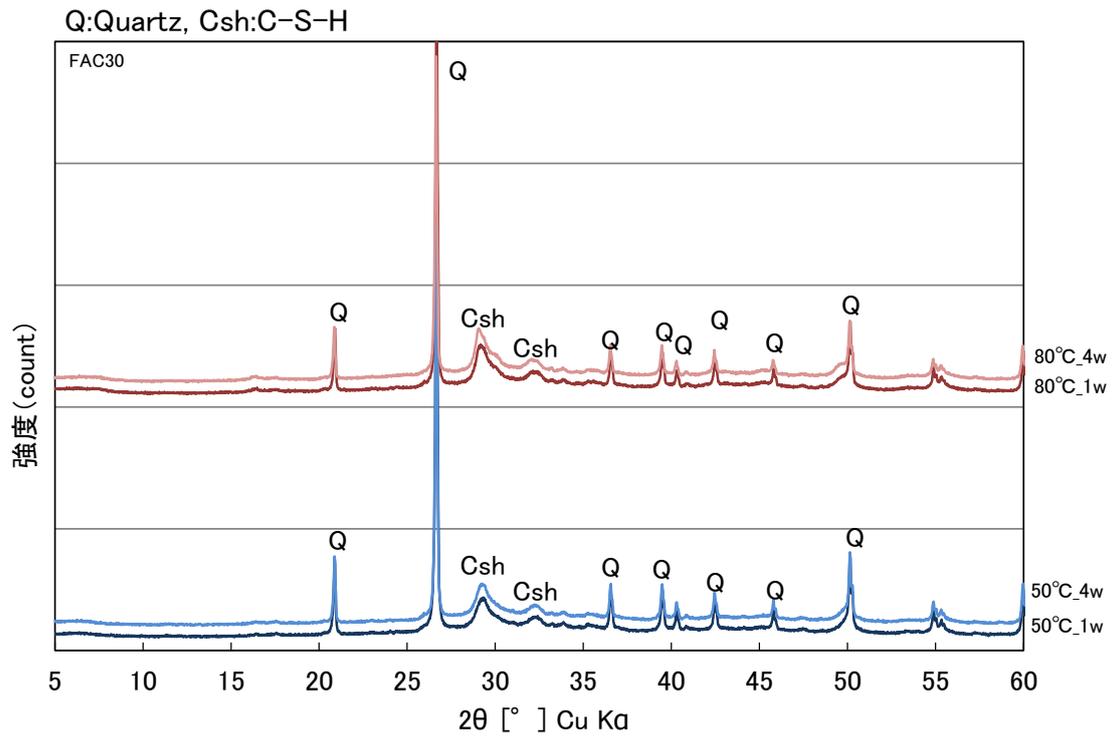


図 4.1.3-8 FAC30 の XRD 測定結果

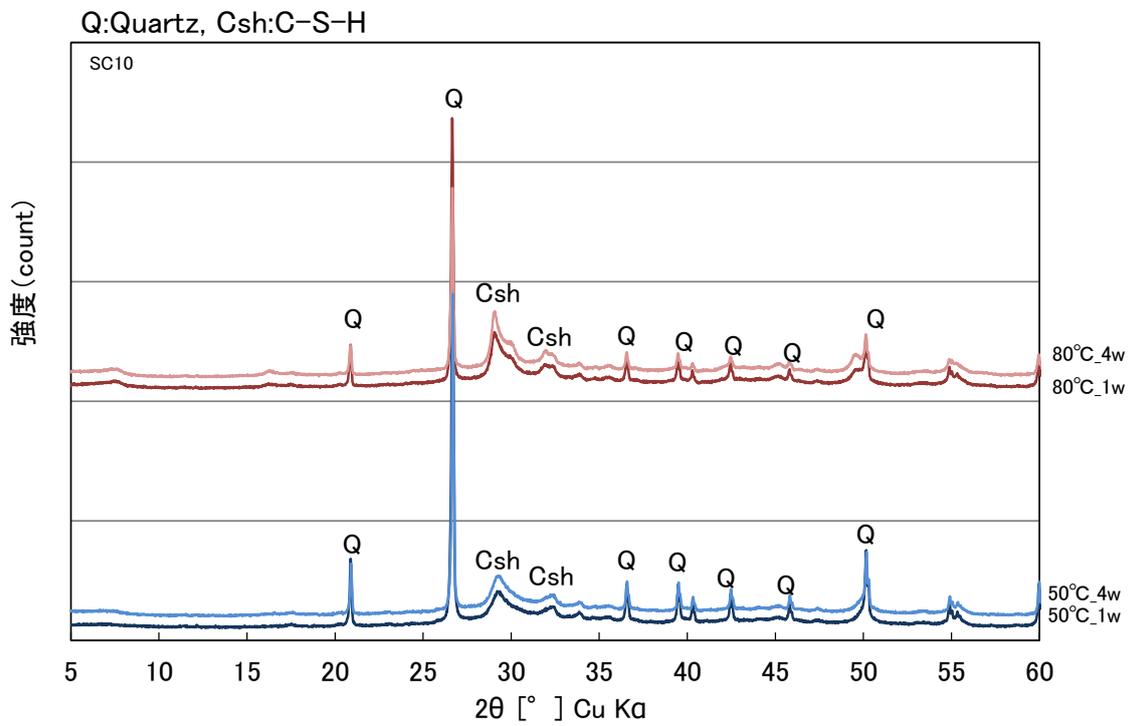


図 4.1.3-9 SC10 の XRD 測定結果

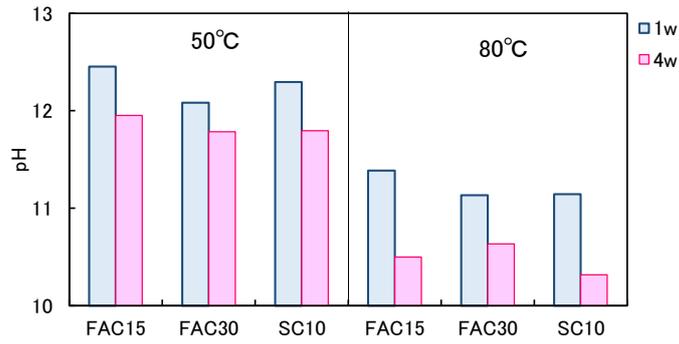
### 3) 液相分析

液相分析の結果を表 4.1.3-8 および図 4.1.3-10 に示す。

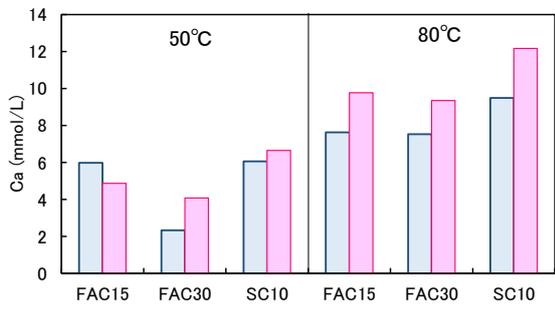
液相 pH は、FAC15、FAC30 および SC10 とも 50℃よりも 80℃の方が低く、1w から 4w にかけて低下した。Ca 濃度は、FAC15、FAC30 および SC10 とも 50℃よりも 80℃の濃度の方が高くなった。Si 濃度については、試料および温度による差は小さかった。1w および 4w までの液相結果においては、結晶化と液相の成分との関係は明確にならなかった。今後、固相の結晶化が進んだ段階で、液相の化学成分濃度の変化との関係を考察することが必要であると考える。

表 4.1.3-8 液相分析結果

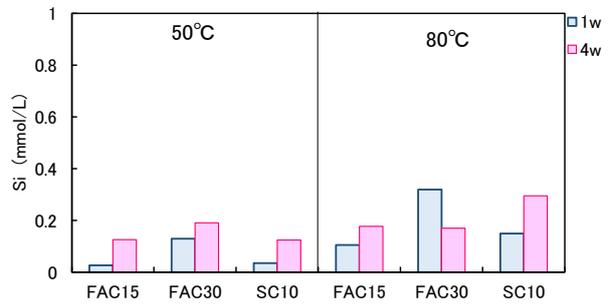
試料名	温度	材齢	pH	化学成分濃度 (mmol/L)								
				Ca	Si	Al	Fe	Mg	Na	K	S	
FAC15-50	50℃	1w	12.45	5.97	0.03	0.02	<0.01	<0.01	10.71	13.56	1.02	
		4w	11.95	4.87	0.13	0.04	<0.01	<0.01	7.86	9.82	9.02	
FAC30-50		1w	12.08	2.33	0.13	0.15	<0.01	<0.01	9.86	10.62	7.18	
		4w	11.78	4.07	0.19	0.07	<0.01	<0.01	8.80	9.03	9.68	
SC10-50		1w	12.30	6.05	0.03	0.01	<0.01	<0.01	6.96	9.29	3.85	
		4w	11.80	6.64	0.12	0.02	<0.01	<0.01	6.40	7.82	9.44	
FAC15-80		80℃	1w	11.39	7.63	0.10	0.02	<0.01	<0.01	17.83	11.62	12.89
			4w	10.50	9.77	0.18	<0.01	<0.01	<0.01	6.24	6.16	13.96
FAC30-80	1w		11.13	7.53	0.32	0.03	<0.01	<0.01	14.86	11.76	13.87	
	4w		10.63	9.34	0.17	0.01	<0.01	<0.01	7.60	5.49	14.79	
SC10-80	1w		11.14	9.48	0.15	<0.01	<0.01	<0.01	6.95	7.04	12.81	
	4w		10.32	12.17	0.29	<0.01	<0.01	<0.01	5.90	4.74	14.99	



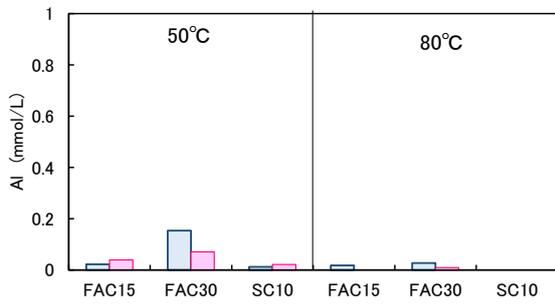
(a) pH



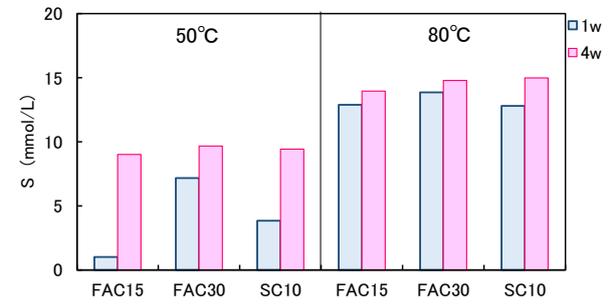
(b) Ca 濃度



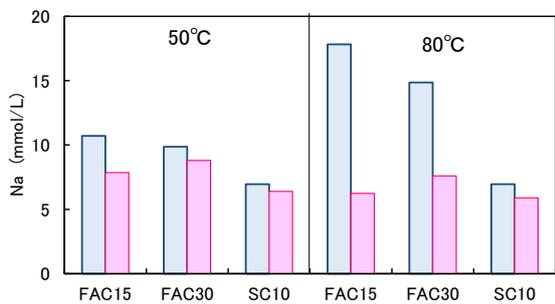
(c) Si 濃度



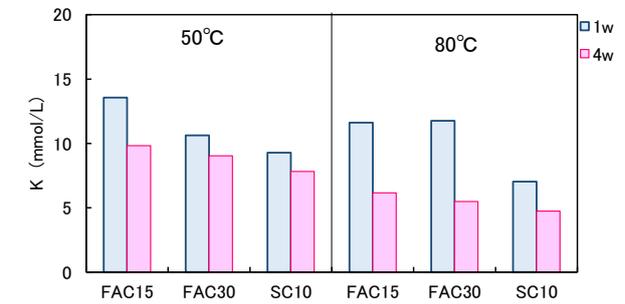
(d) Al 濃度



(e) S 濃度



(f) Na 濃度



(g) K 濃度

図 4.1.3-10 液相分析結果

#### (4) 混合セメント粉末の定温度試験のまとめ

混合セメントを用いた場合に、骨材との反応により C-S-H の C/S が低下し、C-S-H の結晶化が生じるか検討するために、混合セメントペーストにシリカ微粉を混合した系で定温度試験を実施した。その結果、80°Cでは C-S-H が結晶化し、トバモライトへ変化している兆候が確認された。混合セメントの場合においても、C-S-H からトバモライトへの変遷は生じるものと考えられる。さらに試験を継続し、OPC を用いた試験系で生じた温度影響による C-S-H の結晶化が、混合セメントを用いた系においても同様な過程を辿るか検証する必要があると考えられる。また、OPC および混合セメントを用いた定温度試験で得られた結果は、人工バリアの長期評価に重要なデータを提供できるものと考えられる。

#### 4.1.4 セメント系材料の熱変質条件の把握 (C-S-H の結晶化条件) のまとめ

本節では、熱影響による C-S-H の結晶化という現象自体を把握するために、C-S-H の結晶化に関わる要因及び条件を検討した。

C-S-H 結晶化における Al 含有の影響を検討するために、合成 C-A-S-H の定温度試験を実施した。C-A-S-H の初期試料では C-S-H の構造中に Al が存在していなかったと推定できる一方、C/(S+A)が 0.83 に近い配合ほどトバモライトの結晶が大きいことから、C-S-H から結晶が再配列しトバモライトへと成長する過程において Al が構造中に入っている可能性が考えられる。

混合セメントを用いた場合に、骨材との反応により C-S-H の C/S が低下し、C-S-H の結晶化が生じるか検討するための定温度試験の結果、80°Cでは C-S-H が結晶化し、トバモライトへ変化している兆候が確認された。混合セメントの場合においても、C-S-H からトバモライトへの変遷は生じるものと考えられる。

今後これらの試験を継続し、結晶化過程における Al の影響、及び、混合セメントを用いた系においても OPC と同様な結晶化過程を辿るか検証する事で、人工バリアの長期評価に重要なデータを提供できるものと考えられる。また、平成 28 年度に実施した C-S-H のどの程度の割合が結晶化しているかを定量的に扱う試みは一つの手段であるが、結晶化の途中にある C-S-H を定量的に取り扱うには、有効な手段であると考えられる。

## 4.2 セメント系材料の熱変質（C-S-H の結晶化）が材料物性値に及ぼす影響

平成 26 年度までの文献調査、経年コンクリートの分析及び前項 4.1 の定温度試験の結果等から、TRU 放射性廃棄物の地層処分の制限温度 80℃[1]以下の条件下で、セメント系材料の主要な水和物である珪酸カルシウム水和物（以下、C-S-H）の結晶化の進行が懸念される。熱影響による C-S-H の結晶化は、機械的強度特性の変化、空隙率の変化による透水係数および拡散係数の変化、核種の収着性の変化など多岐にわたる影響が推定される。そのため、処分場の閉鎖時を起点とする長期挙動評価の初期条件へ C-S-H の結晶化の影響が及ぶ可能性がある。したがって、結晶化に関わる要因及び条件を整理していくのに加え、結晶化が物性値に及ぼす影響を明らかにし、初期条件の設定への影響や制限温度（80℃）への関係についても明らかにする必要がある。

4.2 節では、セメント系材料の機械的特性及び物質移行特性等の各種物性値を支配する空隙特性へのセメント系材料の熱変質の影響を試験により把握することを目的として、硬化体を用いた定温度試験を実施し、C-S-H の結晶化による微細空隙構造の変化および物性に及ぼす影響について検討した。平成 27 年度から開始した普通ポルトランドセメント硬化体を用いた試験を継続すると共に、平成 28 年度は混合セメント硬化体を用いた試験を実施した。

### 4.2.1 定温度試験の方法

硬化体による定温度試験では、ペーストおよびモルタル硬化体を作製し、20℃、50℃、80℃の定温度試験を行った。OPC 硬化体の定温度試験試料の作製条件を表 4.2.1-1 に、混合セメント硬化体の定温度試験試料の作製条件を表 4.2.1-2 に示す。平成 27 年度より継続して実施している OPC 硬化体の定温度試験では、6 ヶ月材齢および 1 年材齢について分析した。また、混合セメントを用いた試験では、セメントペースト硬化体およびモルタル硬化体を作製し、20℃にて 6 ヶ月間水中養生した。その後、所定の温度条件に移し、定温度試験を開始した。硬化体による定温度試験の分析試料の一覧を表 4.2.1-3 に示す。

表 4.2.1-1 OPC 硬化体の定温度試験試料の作製条件

項目	
セメント	普通ポルトランドセメント（OPC）（平成 27 年度より試験開始）
シリカ微粉	シリカ微粉(SiO <sub>2</sub> )：粒径 4μm、高純度化学社製の試薬
シリカ混合量	OPC 60wt%－SiO <sub>2</sub> 40wt%
砂	石灰石砂
配合	ペースト：W/P(mass)=50% モルタル：W/P(mass)=50%，S/P(vol.)=1.0
養生	20℃、水中養生 3 ヶ月
形状	ペースト：2×2×3cm モルタル：4×4×16cm

表 4.2.1-2 混合セメントの定温度試験試料の作製条件

項目	
セメント	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ FAC15 : OPC にフライアッシュ 15% 添加</li> <li>・ FAC30 : OPC にフライアッシュ 30% 添加</li> <li>・ SC10 : OPC にシリカフェーム 10% 添加</li> </ul>
シリカ微粉	シリカ微粉(SiO <sub>2</sub> ) : 粒径 4μm、高純度化学社製の試薬
シリカ混合量	セメント 60wt% - SiO <sub>2</sub> 40wt%
砂	石灰石砂
配合	ペースト : W/P(mass)=50% モルタル : W/P(mass)=50%, S/P(vol.)=1.0
養生	20℃、水中養生 6 ヶ月
形状	ペースト : 2×2×3cm モルタル : 4×4×16cm

表 4.2.1-3 硬化体による分析試料の一覧

セメント	温度(℃)	初期試料	1M	6M	1y
OPC	20	●	●	○	○
	50	—	●	○	○
	80	—	●	○	○
FAC15	20	○	△	△	△
	50	—	△	△	△
	80	—	△	△	△
FAC30	20	○	△	△	△
	50	—	△	△	△
	80	—	△	△	△
SC10	20	○	△	△	△
	50	—	△	△	△
	80	—	△	△	△

●: 実施済, ○: H28 年度実施, △: 次年度以降に実施

#### 4.2.2 分析方法

##### (1) ペースト硬化体の質量および長さ変化

ペースト硬化体の質量および長さを測定した。硬化体質量は 1mg まで、長さはノギスを用いて 0.01mm まで計測した。初期試料の値を初期値とし、初期値からの変化率を求めた。

##### (2) XRD による鉱物の同定

結晶化の状況を確認するため、硬化体を微粉碎し、XRD を測定し、鉱物の同定を行った。測定条件を表 4.2.1-1 に示す。

表 4.2.2-1 XRD 測定条件

使用装置	X'Pert PRO MPDP (パナリティカル社製)
管電圧	45kV
管電流	40mA
走査範囲	5~60°
ステップ幅	0.02°

(3) Ca(OH)<sub>2</sub> の定量

ペースト硬化体中の Ca(OH)<sub>2</sub> を定量するために TG-DTA 測定を行った。450°C付近に現れる Ca(OH)<sub>2</sub> の脱水量より、試料中に含有する Ca(OH)<sub>2</sub> 量を算出した。また、100°Cから 400°C の重量減少量および 100°Cから 1000°Cまでの重量減少量を結合水量として求め、ペースト硬化体の水和率の目安とした。なお、700°C付近に CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸による重量減少が確認された場合には、その減少量より CaCO<sub>3</sub> の含有量を算出した。TG-DTA の測定条件を表 4.2.2-2 表 4.2.2-2 に示す。

表 4.2.2-2 TG-DTA の測定条件

装 置	条 件
使用装置	Thermo plus EVO2(リガク社製)
昇温速度	10°C/min
測定温度範囲	室温~1000°C
測定雰囲気	N <sub>2</sub> ガス, ガス流量 300ml/min
リファレンス	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
試料量	約 15mg

(4) EPMA による Ca/Si モル比の測定

温度条件の違いによる C-S-H の C/S の変化を検討するため、電子線マイクロアナライザー (EPMA) による面分析測定を行い、Ca および Si の濃度分布測定結果より C-S-H の Ca/Si を推定した。測定条件を表 4.2.2-3 に示す。

表 4.2.2-3 EPMA 測定条件

装 置	条 件
使用装置	JXA-8100(日本電子社製)
加速電圧	15kV
照射電流	5 × 10 <sup>-8</sup> A
測定時間	40msec/ピクセル
分析元素	Ca, Si
分光結晶	TAP:Si, PET:Ca
標準試料	Ca, Si:Wollastonite (CaO:48.3mass%, SiO <sub>2</sub> :51.7mass%)
プローブ径	<0.5 μm
ピクセルサイズ	1 × 1 μm
ピクセル数	400 × 400 (面分析範囲 400 × 400 μm)
視野数	3 視野

(5) 水銀圧入法による空隙径分布

温度条件の違いによる空隙構造の変化を把握するために、水銀圧入式ポロシメータによる空隙率および空隙径分布を測定した。測定条件を表 4.2.2-4 に示す。

表 4.2.2-4 水銀圧入式ポロシメータ測定条件

装 置	条 件
使用装置	オートポアIV9500(マイクロメリティクス社製)
測定範囲	0.5~60000psi(0.03~300 $\mu$ m 相当)
条件	水銀表面張力 484mN/m 接触角=130°

(6) 窒素吸着法による空隙径分布

温度条件の違いによる微細な空隙構造の変化を把握するため、N<sub>2</sub> 吸着法による空隙径分布および BET 法による比表面積の測定を実施した。窒素吸着法では、水銀圧入式ポロシメータで測定する空隙径よりも小さい空隙について測定することが可能である。C-S-H の増加に伴い、窒素吸着で測定可能な小さい空隙が増加するため、C-S-H の変化を確認するため、測定を実施した。測定条件を表 4.2.2-5 に示す。

表 4.2.2-5 窒素吸着法による空隙径分布測定条件

装 置	条 件
使用装置	アサップ 240(マイクロメリティクス社製)
測定範囲	2.5~120nm

(7) SEM による水和物の形態観察

温度条件の違いによる C-S-H の形態の違いを検討するため、電子走査顕微鏡 (SEM) によるペースト硬化体中の水和物の形態観察を行なった。SEM の観察条件を表 4.2.2-6 に示す。

表 4.2.2-6 SEM 観察条件

装 置	条 件
使用装置	SEM SU-5000(日立ハイテクノロジー社製)
加速電圧	15kV
観察倍率	適宜調整

(8) モルタル供試体の質量

時間変化によるデータ取得を実施した。モルタル供試体の質量を 0.1g まで測定した。

(9) モルタル供試体の長さ変化

モルタル供試体の長さ変化をコンパレータ法により測定した。供試体の長さ変化測定では、供試体のゆがみ等の影響を考慮するため、供試体 1 検体につき 4 方向 (打設面を上) に正および逆方向、打設面を手前に正および逆方向) から測定した。最小値は 0.01mm である。長さ変化の測定方向を図 4.2.2-1 に示す。

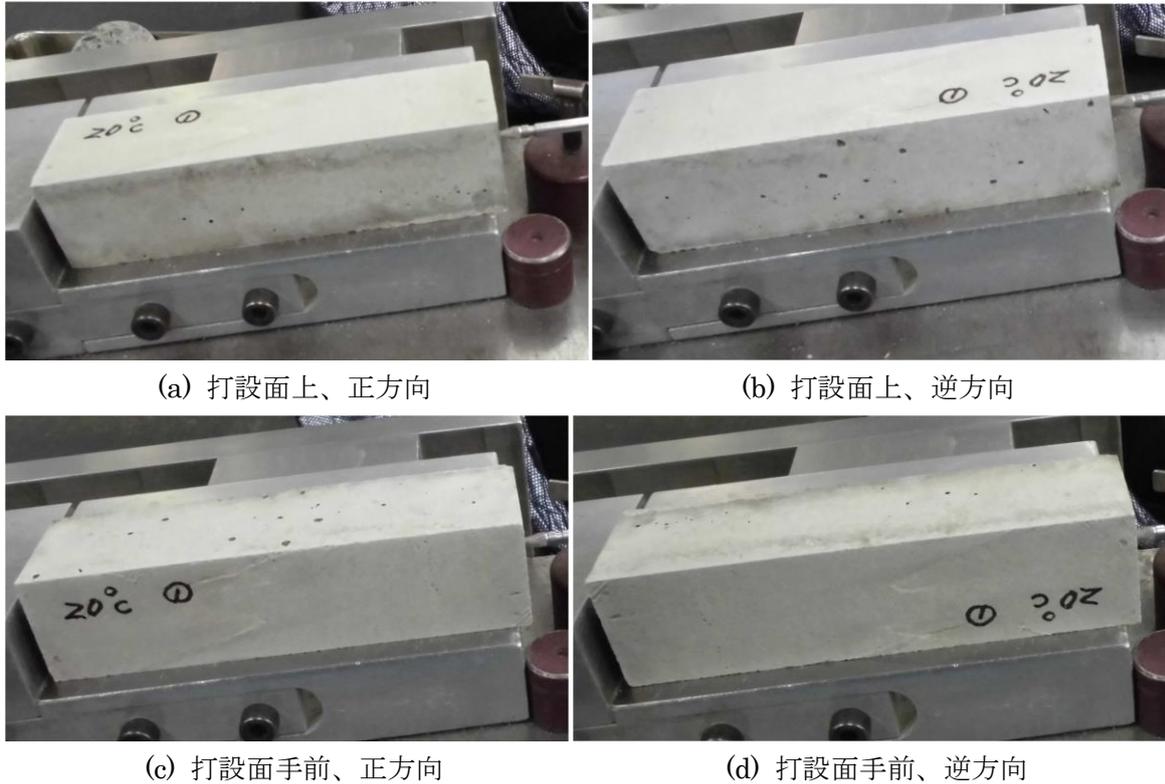


図 4.2.2-1 長さ変化の測定方向

#### 4.2.3 OPC 硬化体の定温度試験結果

##### (1) OPC ペースト硬化体の質量および長さ変化

ペースト硬化体の質量測定結果を表 4.2.3-1 に、質量の経時変化を図 4.2.3-1 に示す。また、ペースト硬化体の長さ測定結果を表 4.2.3-2 に、長さ変化率を図 4.2.3-2 に示す。20°C 供試体の質量は浸漬 1 年まで低下が継続しているが、50°C および 80°C の供試体には、浸漬初期の変化以外はほとんど変化が見られなかった。長さ変化率も 20°C、50°C、80°C のいずれの供試体もほとんど変化は見られなかった。

表 4.2.3-1 ペースト硬化体の質量測定結果

温度 (°C)	N	初期	1ヶ月		3ヶ月		6ヶ月		1年	
		質量(g)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)
20	①	22.043	22.021	-0.10	21.978	-0.29	21.945	-0.45	21.810	-1.06
	②	21.856	21.827	-0.13	21.781	-0.34	21.744	-0.51	21.614	-1.11
	③	22.125	22.108	-0.08	22.076	-0.22	22.039	-0.39	21.916	-0.94
	Ave.	—	—	-0.10	—	-0.29	—	-0.45	—	-1.04
50	①	21.700	21.719	0.09	21.660	-0.18	21.657	-0.20	21.672	-0.13
	②	21.657	21.670	0.06	21.610	-0.22	21.612	-0.21	21.620	-0.17
	③	22.107	22.132	0.11	22.080	-0.12	22.073	-0.15	22.084	-0.10
	Ave.	—	—	0.09	—	-0.17	—	-0.19	—	-0.13
80	①	21.964	22.149	0.84	22.207	1.11	22.215	1.14	22.213	1.13
	②	21.947	22.116	0.77	22.172	1.03	22.184	1.08	22.176	1.04
	③	21.927	22.113	0.85	22.175	1.13	22.181	1.16	22.173	1.12
	Ave.	—	—	0.82	—	1.09	—	1.13	—	1.10

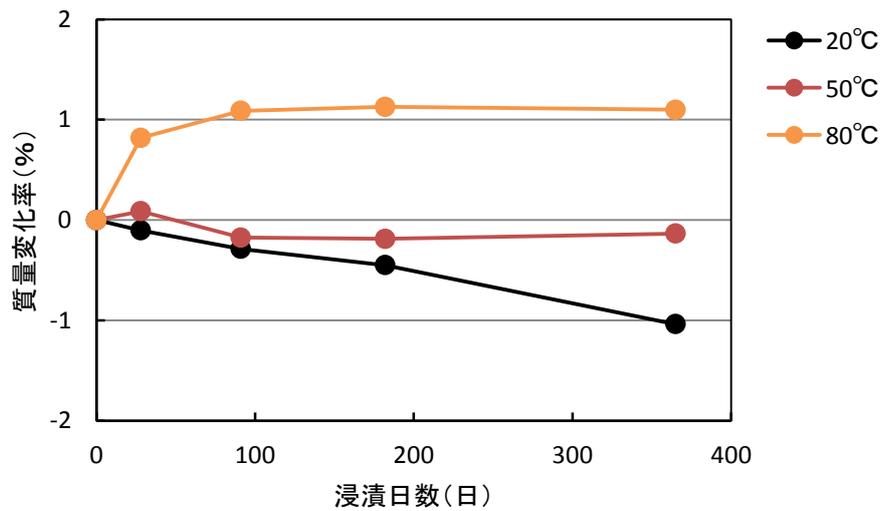


図 4.2.3-1 ペースト硬化体の質量の経時変化

表 4.2.3-2 ペースト硬化体の長さ測定結果

温度 (°C)	N	初期	1ヶ月		3ヶ月		6ヶ月		1年	
			長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)
20	①	30.000	29.980	-0.09	30.000	0.00	30.000	0.00	29.990	-0.05
	②	29.710	29.730	0.09	29.720	0.05	29.700	0.05	29.720	0.05
	③	29.910	29.940	0.14	29.940	0.14	29.930	0.14	29.940	0.14
	Ave.	—	—	0.05	—	0.06	—	0.06	—	0.05
50	①	29.480	29.500	0.09	29.490	0.05	29.510	0.05	29.520	0.18
	②	29.390	29.380	-0.05	29.350	-0.18	29.350	-0.18	29.340	-0.23
	③	29.970	29.990	0.09	30.010	0.18	29.960	0.18	29.980	0.05
	Ave.	—	—	0.05	—	0.01	—	0.01	—	0.00
80	①	29.970	29.990	0.09	29.970	0.00	29.980	0.00	29.980	0.05
	②	29.960	30.020	0.27	30.000	0.18	29.980	0.18	29.990	0.14
	③	29.920	29.950	0.14	29.950	0.14	29.930	0.14	29.950	0.14
	Ave.	—	—	0.17	—	0.11	—	0.11	—	0.11

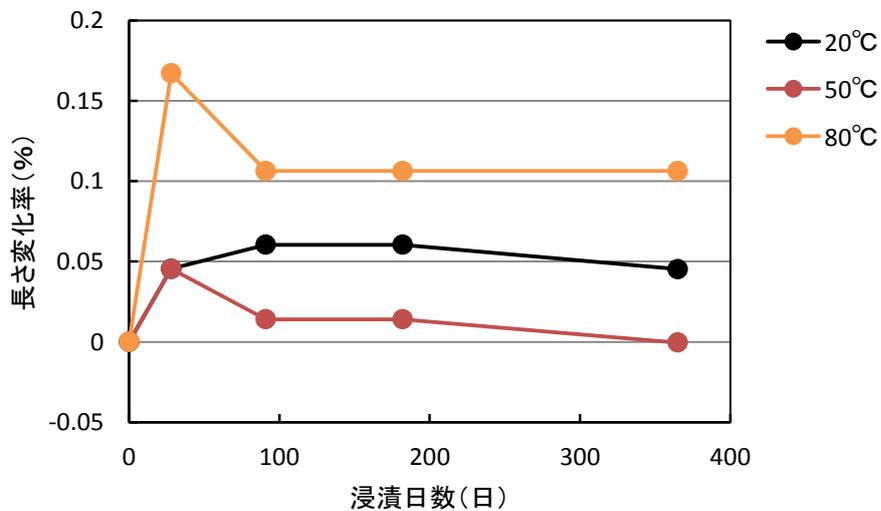


図 4.2.3-2 ペースト硬化体の長さ変化率

(2) 鉱物の同定

OPC ペースト硬化体の XRD 測定結果を図 4.2.3-3～図 4.2.3-5 に示す。20°C、50°C、80°C のいずれの温度においても 1 年経過した時点ではトバモライトのピークは確認されなかった。50°C、6 ヶ月の試料で確認されたポルトランドイトのピークは、1 年では確認されず、鉱物組成の変化は進行していると考えられる。

Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite AFm: Monosulfate, Mc: Monocarbonate

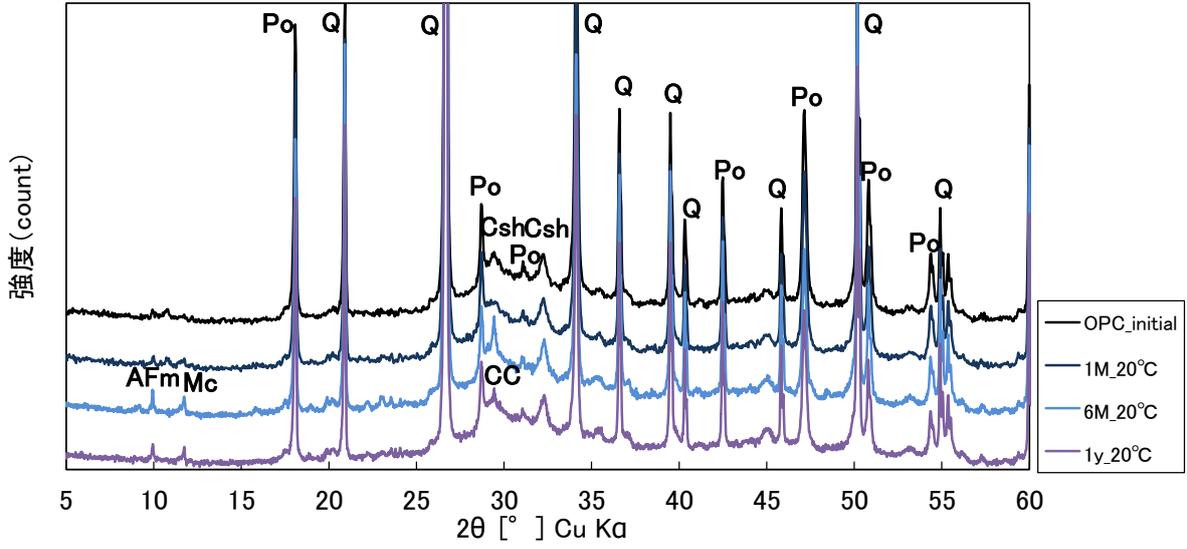


図 4.2.3-3 20°C試料 XRD 測定結果

Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite, K:katoite, AFm: Monosulfate, Mc:Monocarbonate

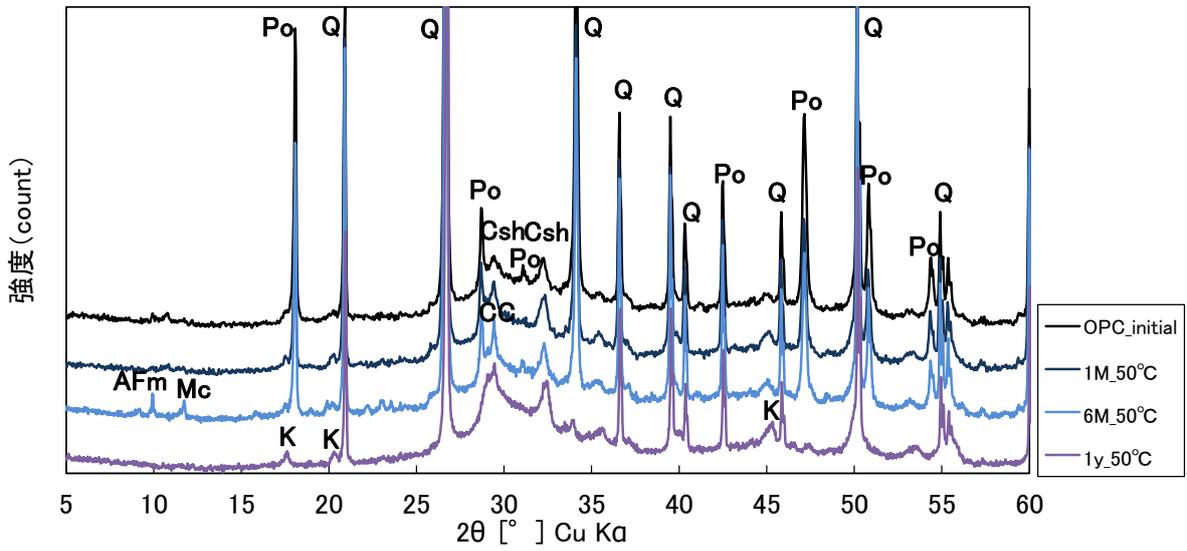


図 4.2.3-4 50°C試料 XRD 測定結果

Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite, K:katoite

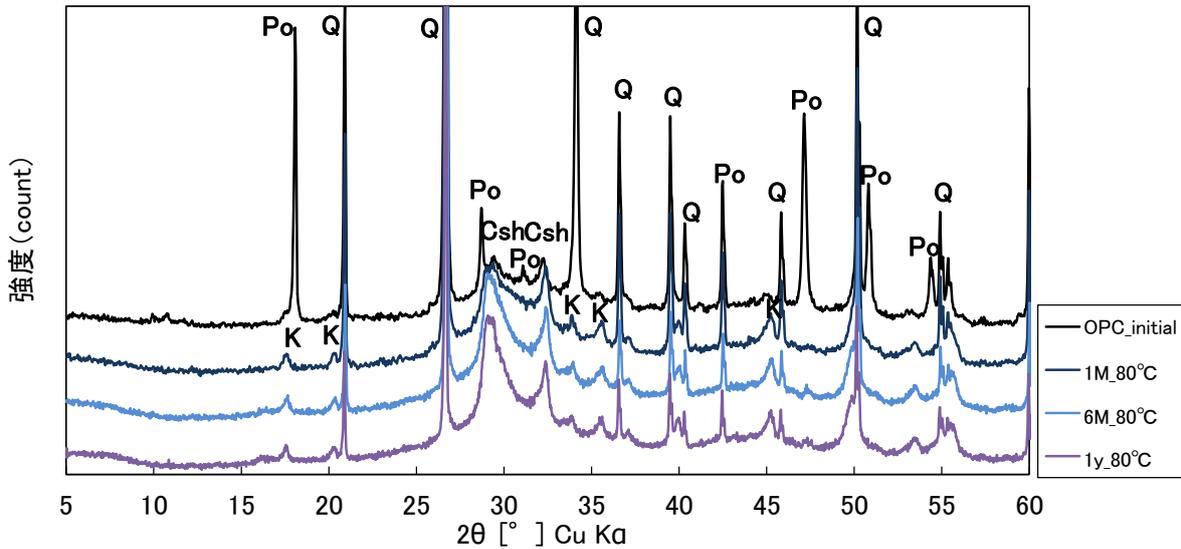


図 4.2.3-5 80°C試料 XRD 測定結果

(3)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の定量

TG-DTA 測定結果を初期試料および1ヶ月の結果とともに表 4.2.3-3 に示す。6ヶ月および1年の各試料の TG-DTA 曲線を図 4.2.3-6～図 4.2.3-8 に示す。

20°Cの試料の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量は、6ヶ月と1年で差異が見られず、シリカ微粉との反応もあまり進んでいない結果であった。50°Cでは、XRD 測定結果と同様に材齢1年で生成した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  はシリカ微粉との反応にすべて消費された。いずれの試料も結合水量には大きな差は見られず、水和の違いを結合水量の結果からは判断できなかった。なお、一部の試料に  $\text{CaCO}_3$  の生成が確認されたが、これは、養生中に供試体表面に析出した  $\text{CaCO}_3$  であると考えられる。

表 4.2.3-3 TG-DTA 測定結果

温度	材齢	結合水量(%) <sup>*</sup>		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%)		$\text{CaCO}_3$ (%)	
		100-400°C	100-1000°C	重量減少量(測定値)	生成量(計算値)	重量減少量(測定値)	生成量(計算値)
初期試料		7.0	12.8	2.3	9.3	—	—
20°C	1M	7.1	12.2	2.3	9.6	—	—
	6M	7.6	13.4	1.9	7.8	0.7	1.5
	1y	7.7	13.1	1.9	7.8	0.5	1.1
50°C	1M	7.4	11.9	1.8	7.2	—	—
	6M	8.5	12.1	0.7	2.7	0.4	0.8
	1y	9.1	12.0	—	—	—	—
80°C	1M	9.4	12.0	—	—	—	—
	6M	9.8	12.1	—	—	—	—
	1y	9.7	11.9	—	—	—	—

<sup>\*</sup>結合水量:100°C~400°Cおよび100°C~1000°Cまでの重量減少量

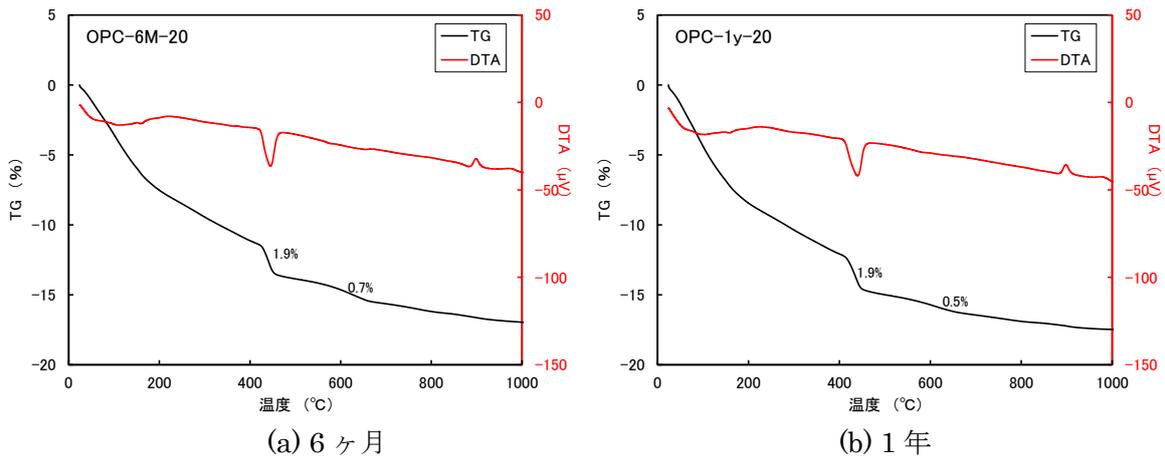


図 4.2.3-6 20°C試料のTG-DTA 曲線

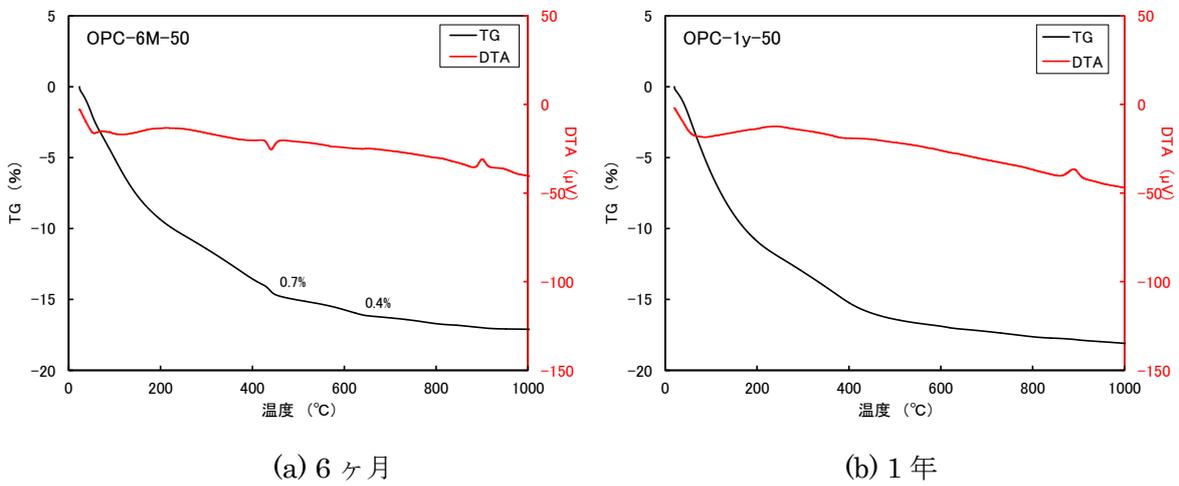


図 4.2.3-7 50°C試料のTG-DTA 曲線

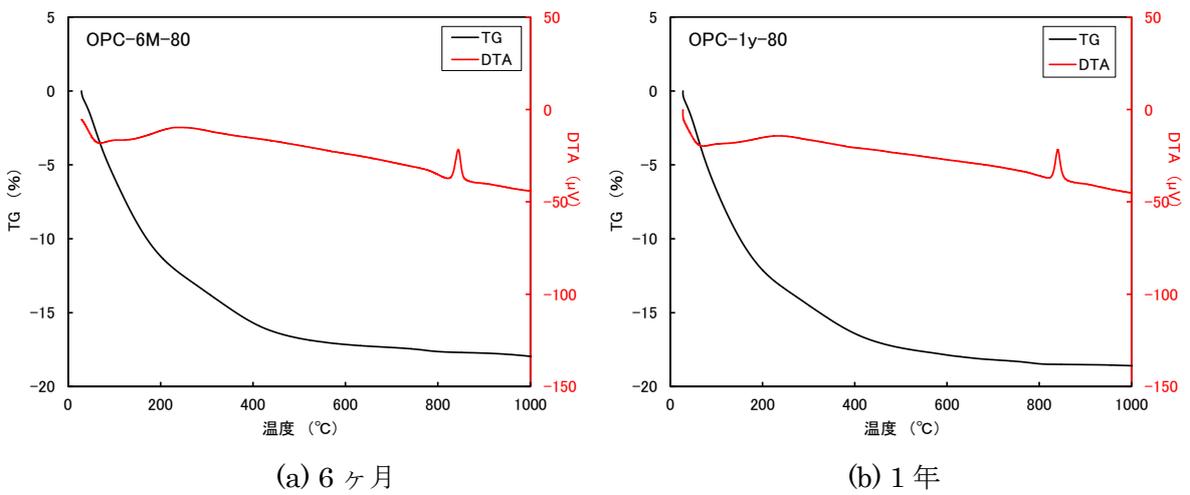


図 4.2.3-8 80°C試料のTG-DTA 曲線

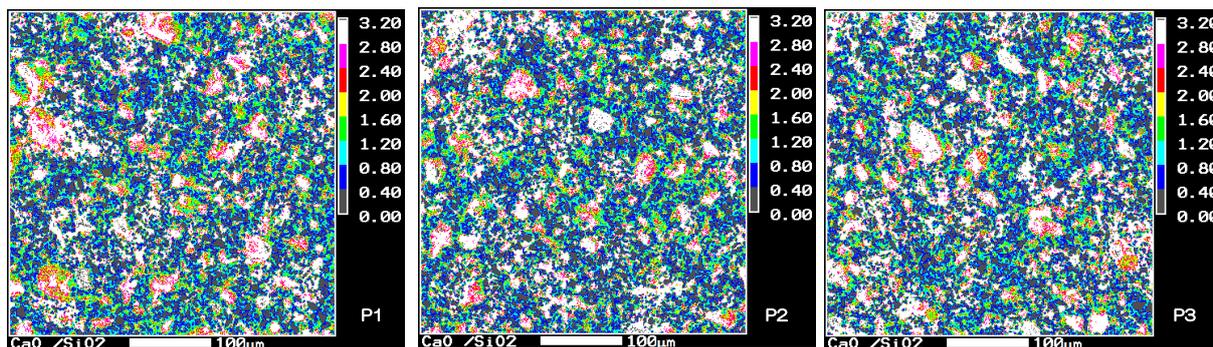
#### (4) EPMA による Ca/Si モル比

20°Cの C/S の測定結果を図 4.2.3-9、図 4.2.3-10 に、50°Cの測定結果を図 4.2.3-11、図 4.2.3-12 に、80°Cの測定結果を図 4.2.3-13、図 4.2.3-14 に示す。C/S ヒストグラムは、C/S に相当するピクセル数を表したものとなっている。また、C/S ヒストグラムについては、初期試料および1ヶ月のデータを併せて記載した。

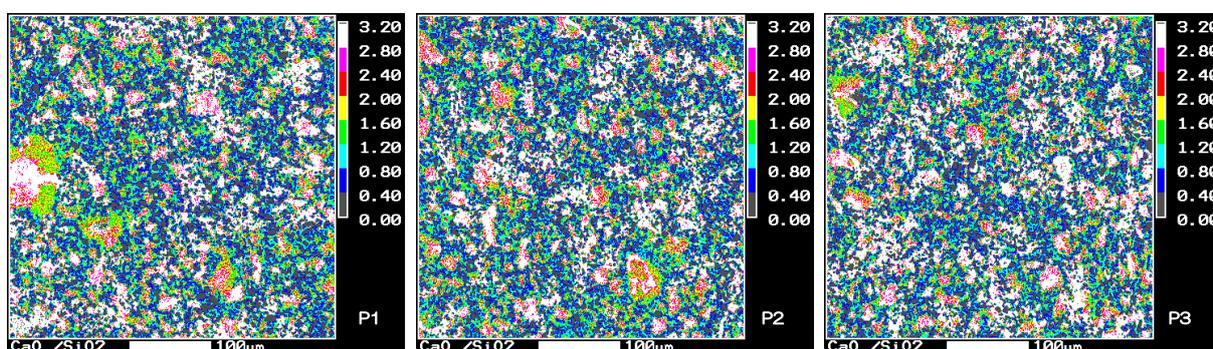
20°Cの C/S 分布では、6ヶ月と1年に大きな違いは見られなかった。20°Cでは、C/S が3以上で白色に現れる部分と0.4以下で黒色に見られる部分と極端であり、硬化体内のシリカ微粉はあまり反応していない状態であった。C/S ヒストグラムでは、 $C/S < 0.4$  および  $C/S > 3$  も相当する部分が多く、シリカ微粉および水酸化カルシウムが多く残存している結果となった。

50°Cでは、20°Cのケースと比較すると白色部分と黒色部分が減少した。1年では、C/S が0.8から1.6の当たる部分が多くなり、シリカ微粉が反応し、C-S-Hを生成しているものと考えられる。C/S ヒストグラムにおいても、 $C/S > 3$  の部分は期間が進むに従いピクセル数が減少した。また、1年では  $C/S=1.1$  に中央値が確認され、 $C/S=1.1$  程度の C-S-H が多く存在していることが考えられる。

80°Cでは、6ヶ月で C/S が高い部分は少なく、1年でも C/S 分布には大きな違いは見られなかった。50°Cよりもさらに色が均一化しており、シリカ微粉が反応し、C-S-H が占める割合が多くなっているものと思われる。C/S ヒストグラムで6ヶ月と1年を比較すると、6ヶ月では  $C/S=1.0$ 、1年では  $C/S=0.9$  に中央値があり、C-S-H の C/S はわずかではあるが低下していることが推測される。XRD の結果では、トバモライトピークは確認されないが、C-S-H は変化が生じているものと考えられる。



(a) 20°C、6ヶ月試料の C/S 分布



(b) 20°C、1年試料の C/S 分布

図 4.2.3-9 20°C試料の C/S 測定結果

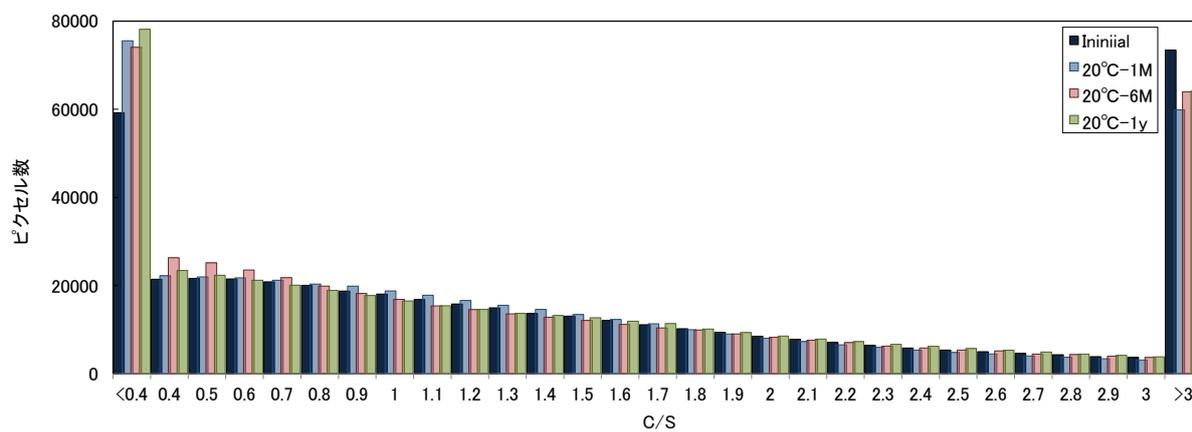
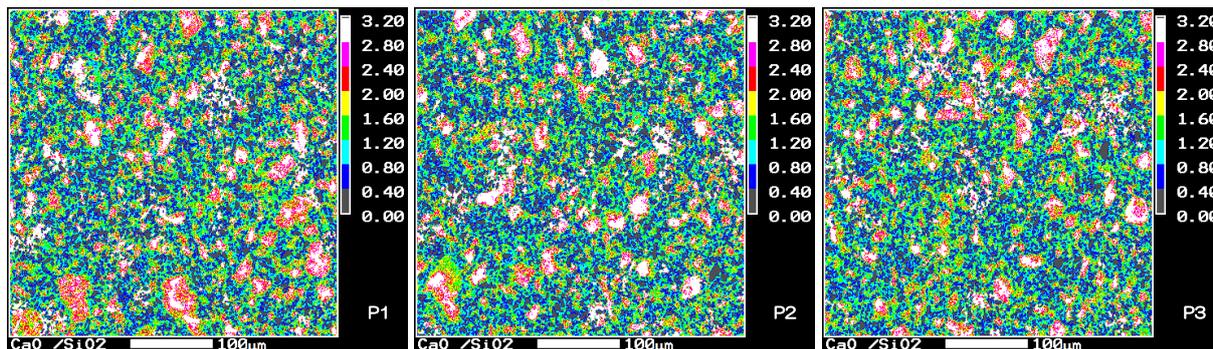
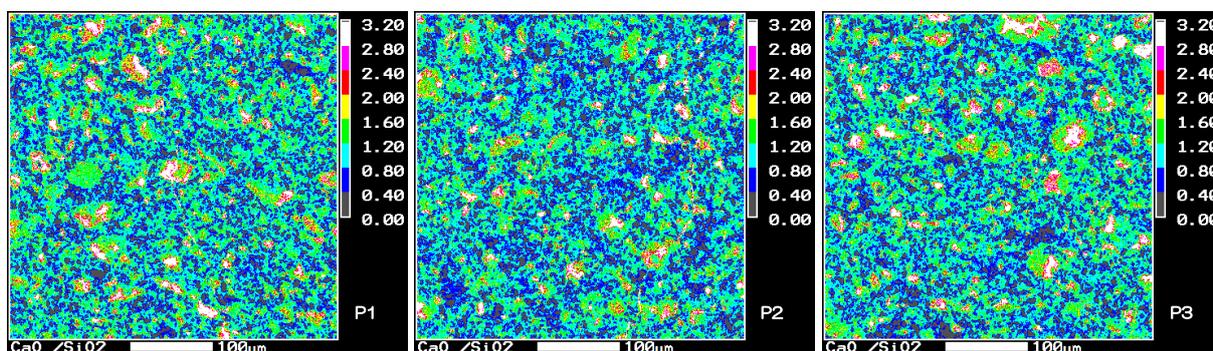


図 4.2.3-10 20°C試料の C/S ヒストグラム



(a) 50°C、6ヶ月試料の C/S 分布



(b) 50°C、1年試料の C/S 分布

図 4.2.3-11 50°C試料の C/S 測定結果

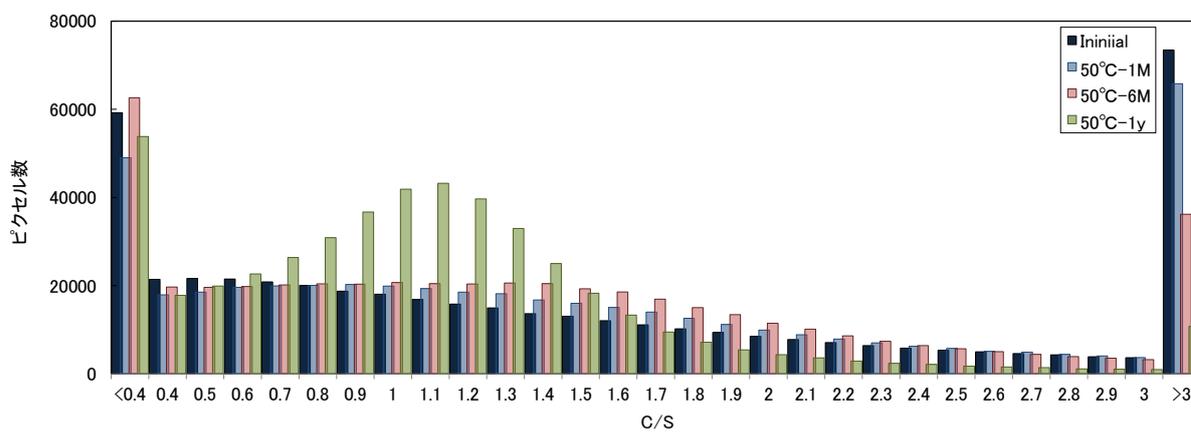
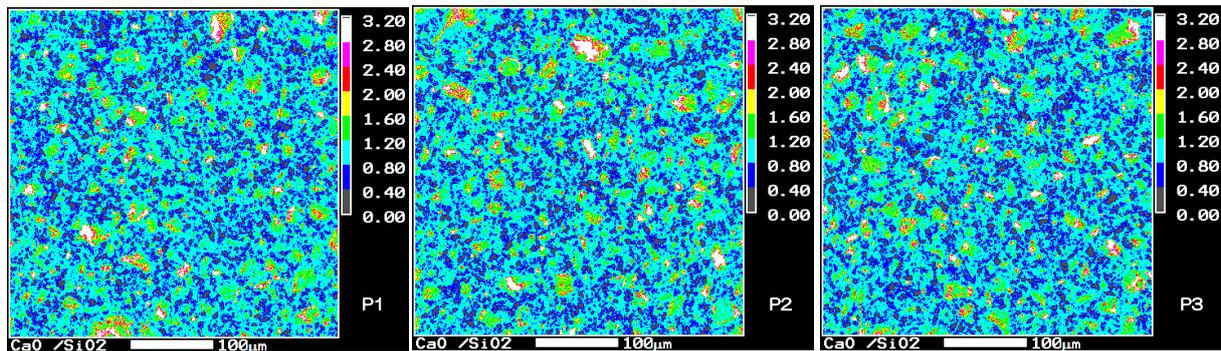
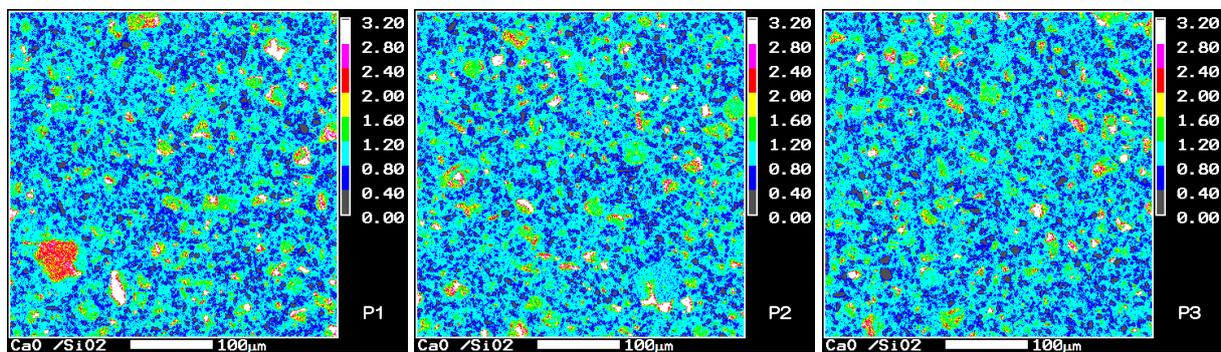


図 4.2.3-12 50°C試料の C/S ヒストグラム



(a) 80°C、6ヶ月試料の C/S 分布



(b) 80°C、1年試料の C/S 分布

図 4.2.3-13 80°C試料の C/S 測定結果

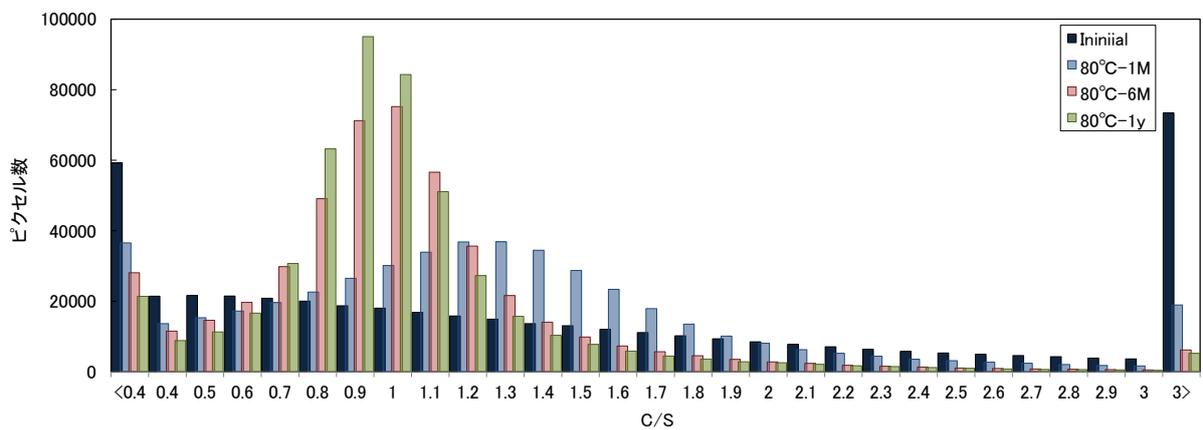


図 4.2.3-14 80°C試料の C/S ヒストグラム

(5) 水銀圧入法による空隙径分布

水銀圧入式ポロシメータによる測定結果を表 4.2.3-4 に、空隙径分布の結果を図 4.2.3-15～図 4.2.3-17 に示す。

20℃の試料では、ポロシメータの結果にほとんど差異は見られなかった。50℃の試料は、空隙率で比較するとそれほど大きな差にはなっていないが、空隙径分布では6ヶ月、1年と大きな径の空隙が少なくなり、小さな径の空隙が増加している。これは、Ca(OH)<sub>2</sub>とシリカ微粉の反応により、C-S-Hが増加していることが影響しているものと考えられる。80℃の試料では、空隙率が減少し、空隙径分布も大きな空隙が減少し、小さな径へと移行していることが確認された。水銀ポロシメータで求めた見かけ密度も1年の試料は6ヶ月の試料より小さくなっていった。80℃ではすでにCa(OH)<sub>2</sub>は反応して消費されていることから、生成しているC-S-Hが変化し、微細構造や密度に影響していることが考えられる。

表 4.2.3-4 ポロシメータ測定結果

温度	材齢	空隙率 (%)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	見かけ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	メジアン径 (μm)	平均径 (μm)
初期試料		37.1	1.42	2.26	0.040	0.017
20℃	1M	39.1	1.37	2.24	0.040	0.016
	6M	39.9	1.33	2.22	0.044	0.019
	1y	37.9	1.42	2.29	0.034	0.014
50℃	1M	39.9	1.36	2.27	0.035	0.014
	6M	37.3	1.35	2.16	0.026	0.013
	1y	37.7	1.35	2.17	0.012	0.009
80℃	1M	35.6	1.39	2.15	0.013	0.010
	6M	32.1	1.35	1.99	0.006	0.006
	1y	28.2	1.34	1.86	0.006	0.006

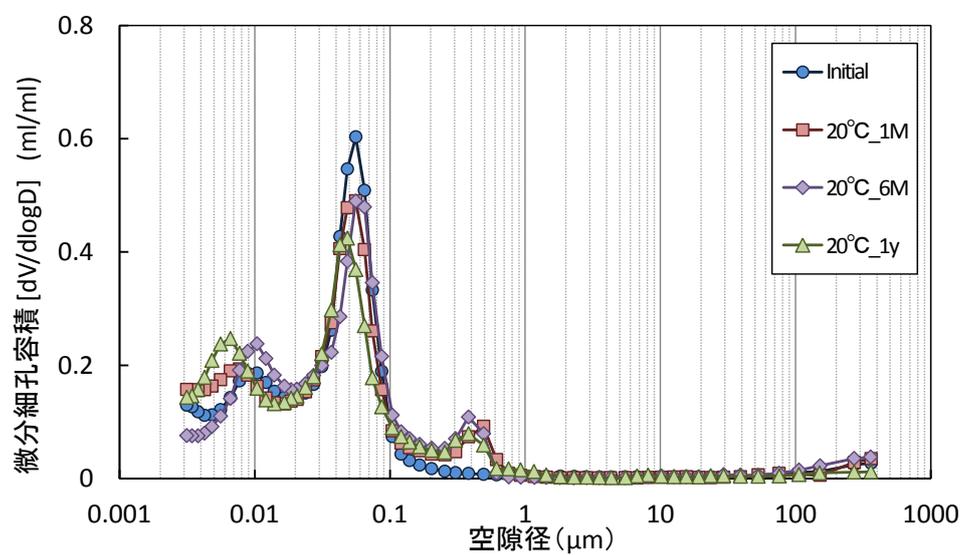
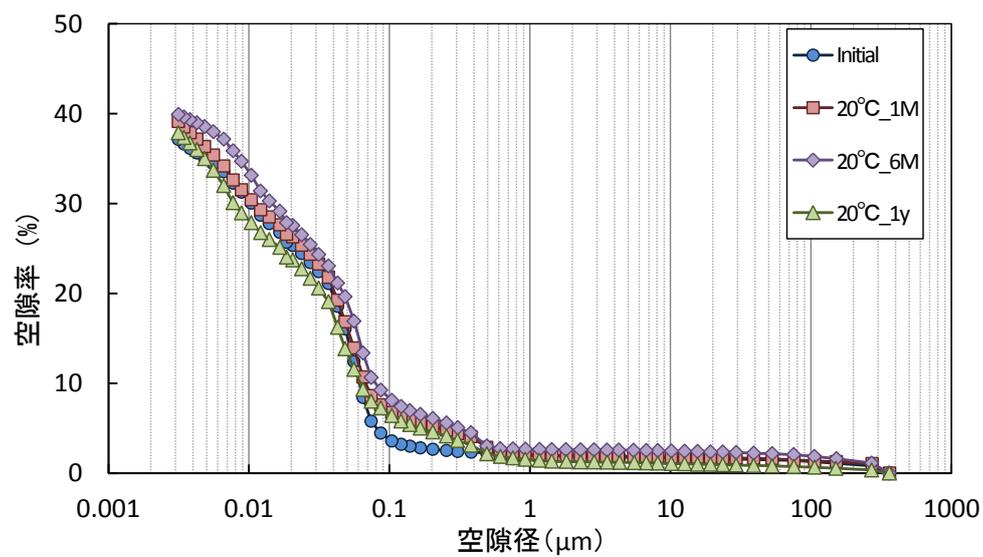


図 4.2.3-15 20°C試料の空隙径分布

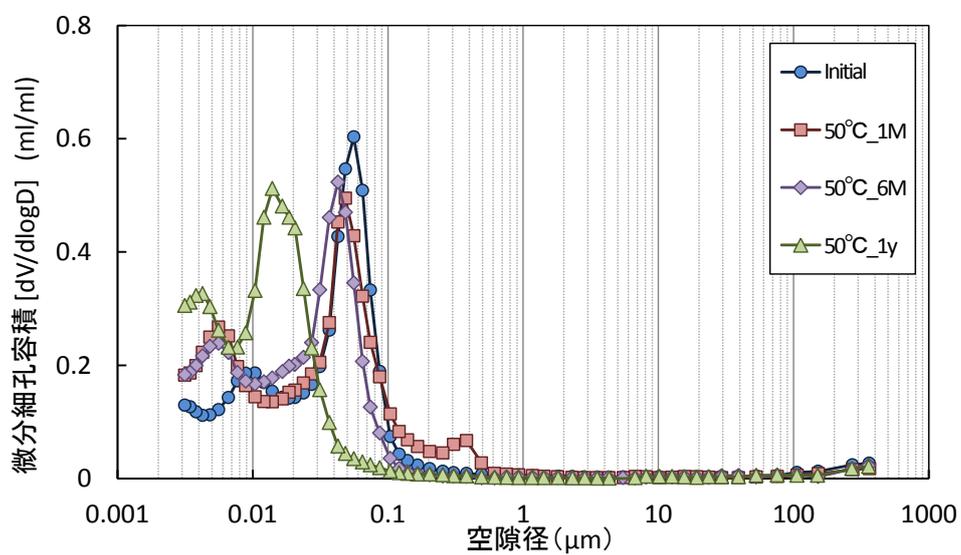
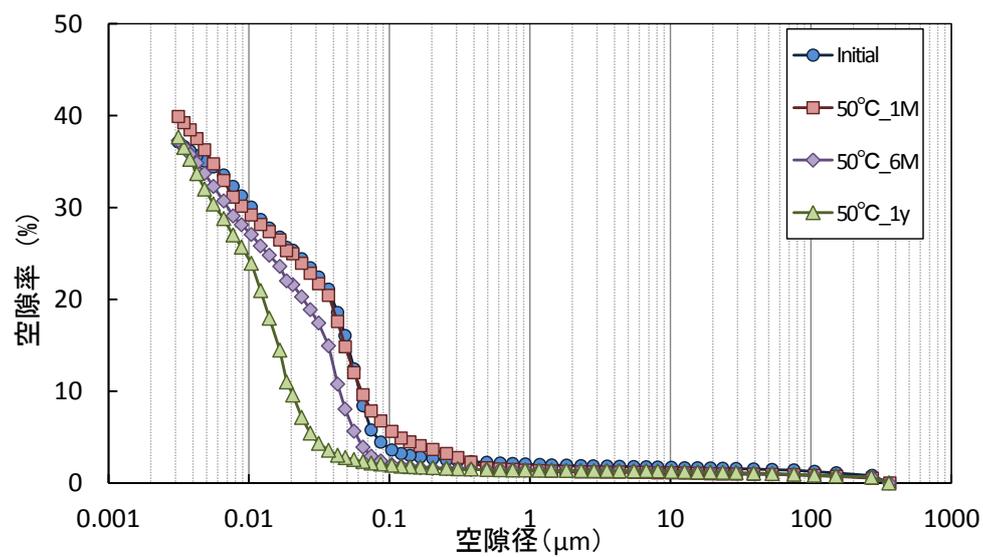


図 4.2.3-16 50°C試料の空隙径分布

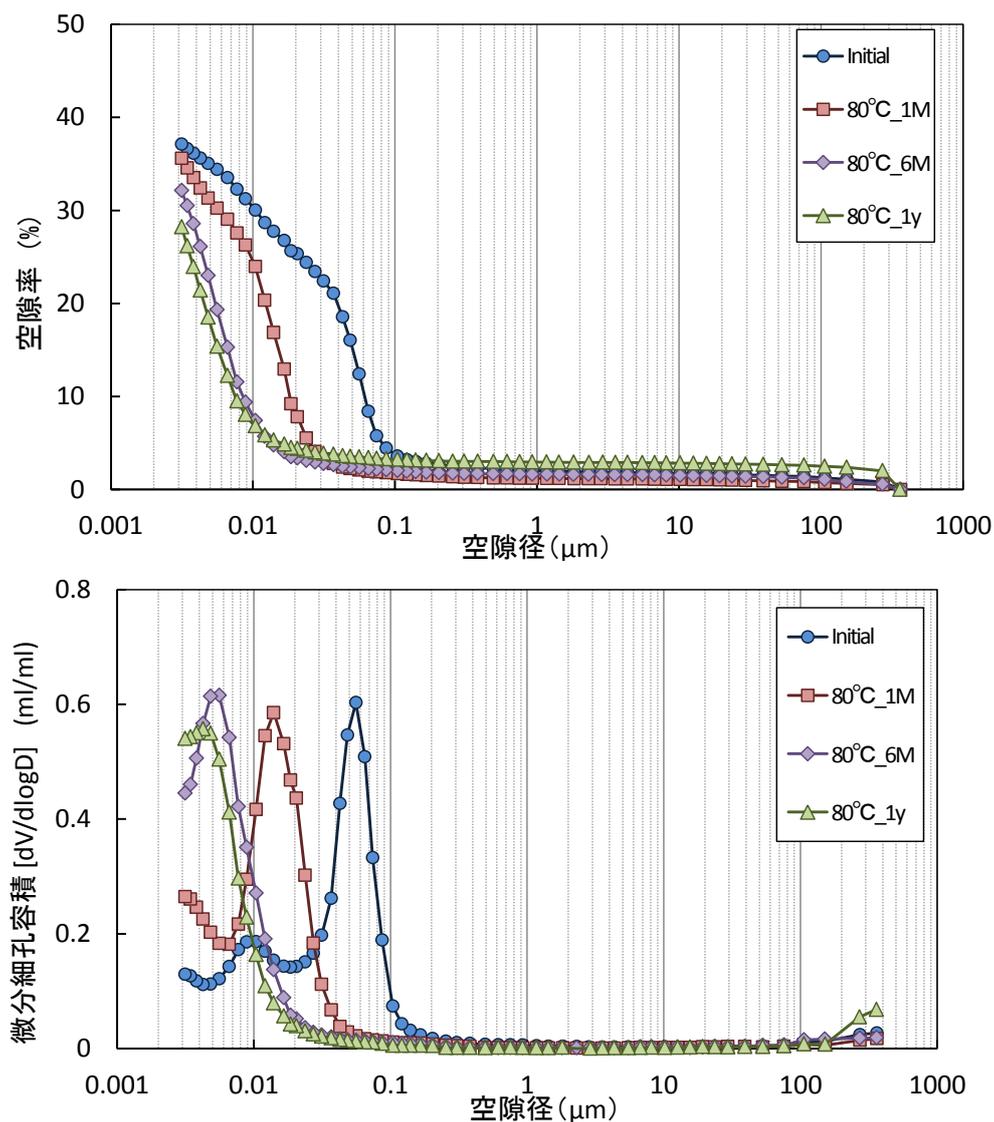


図 4.2.3-17 80°C試料の空隙径分布

(6) 窒素吸着法による空隙径分布

窒素吸着法による比表面積、総空隙容積および平均空隙径の測定結果を表 4.2.3-5 に、窒素吸着法による空隙径分布曲線を図 4.2.3-18～図 4.2.3-20 に示す。20°C、50°C、80°Cといずれの温度でも初期試料と比較すると、BET 比表面積が増加し、10nm 以下の小さい細孔が増加していた。しかし、期間の違いでは、どの温度水準においても一定の傾向は認められなかった。

表 4.2.3-5 窒素吸着法による比表面積、総空隙容積、平均空隙径

温度	材齢	比表面積(m <sup>2</sup> /g) [BET 法]	総空隙容積 (cc/g) [BJH 法]	平均空隙径(nm) [BJH 法]
初期試料		30.7	0.12	12.97
20°C	1M	40.2	0.14	11.19
	6M	33.0	0.14	14.40
	1y	74.4	0.21	9.48
50°C	1M	59.0	0.15	8.48
	6M	46.6	0.17	12.88
	1y	52.9	0.14	8.83
80°C	1M	52.0	0.16	10.26
	6M	45.8	0.17	13.15
	1y	56.2	0.16	10.29

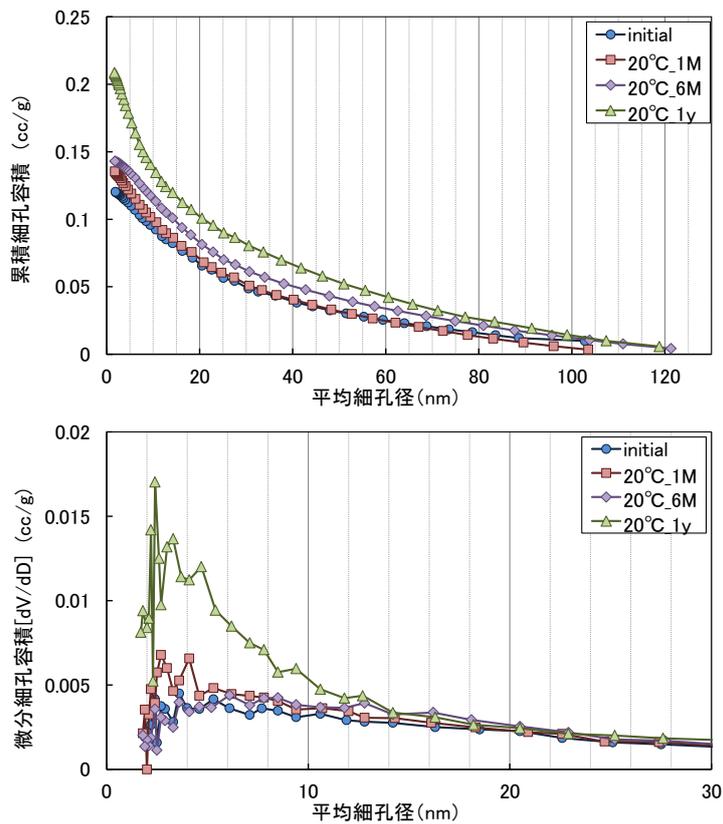


図 4.2.3-18 20°C試料の窒素吸着法による空隙径分布

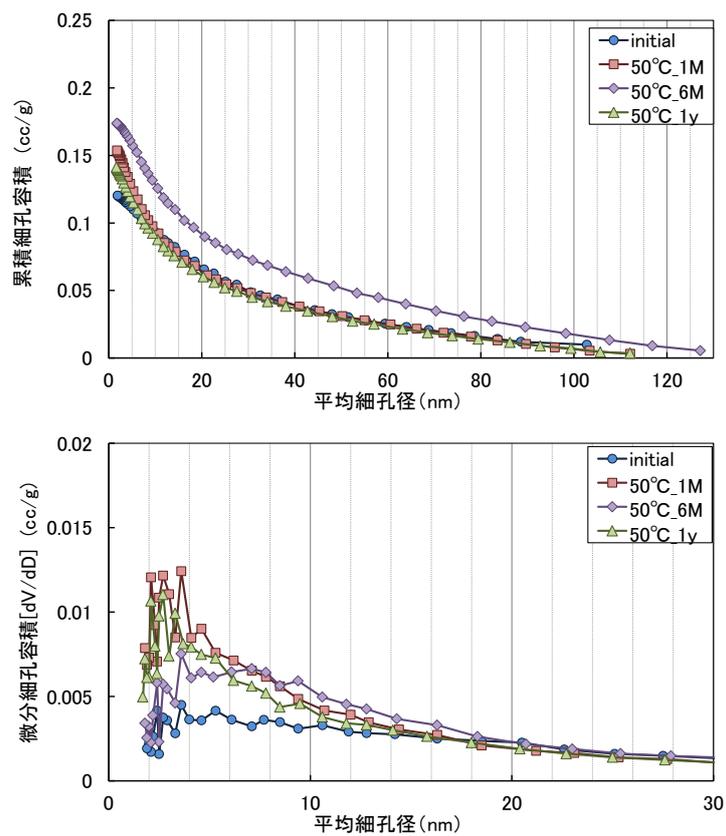


図 4.2.3-19 50°C試料の窒素吸着法による空隙径分布

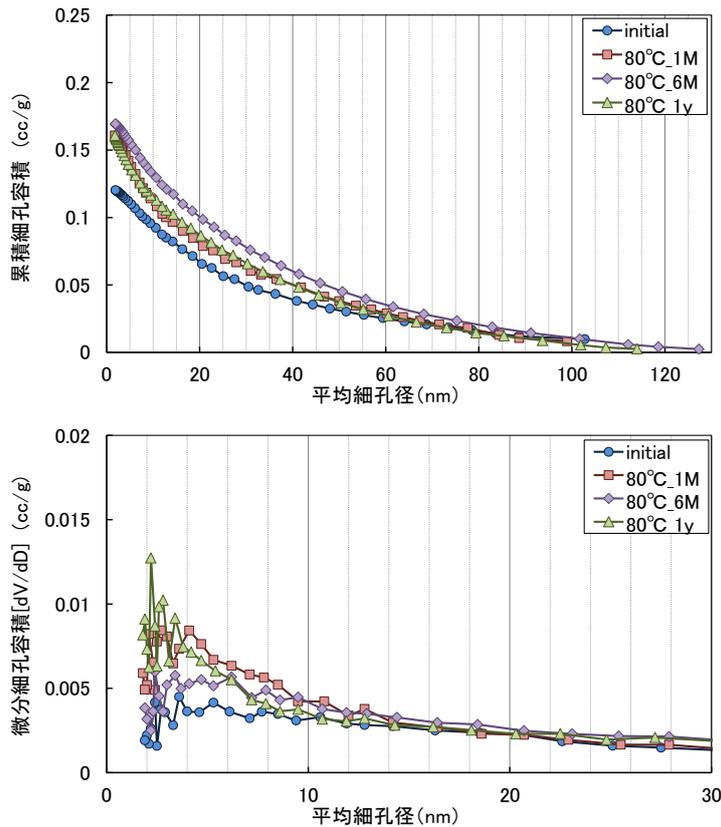


図 4.2.3-20 80°C試料の窒素吸着法による空隙径分布

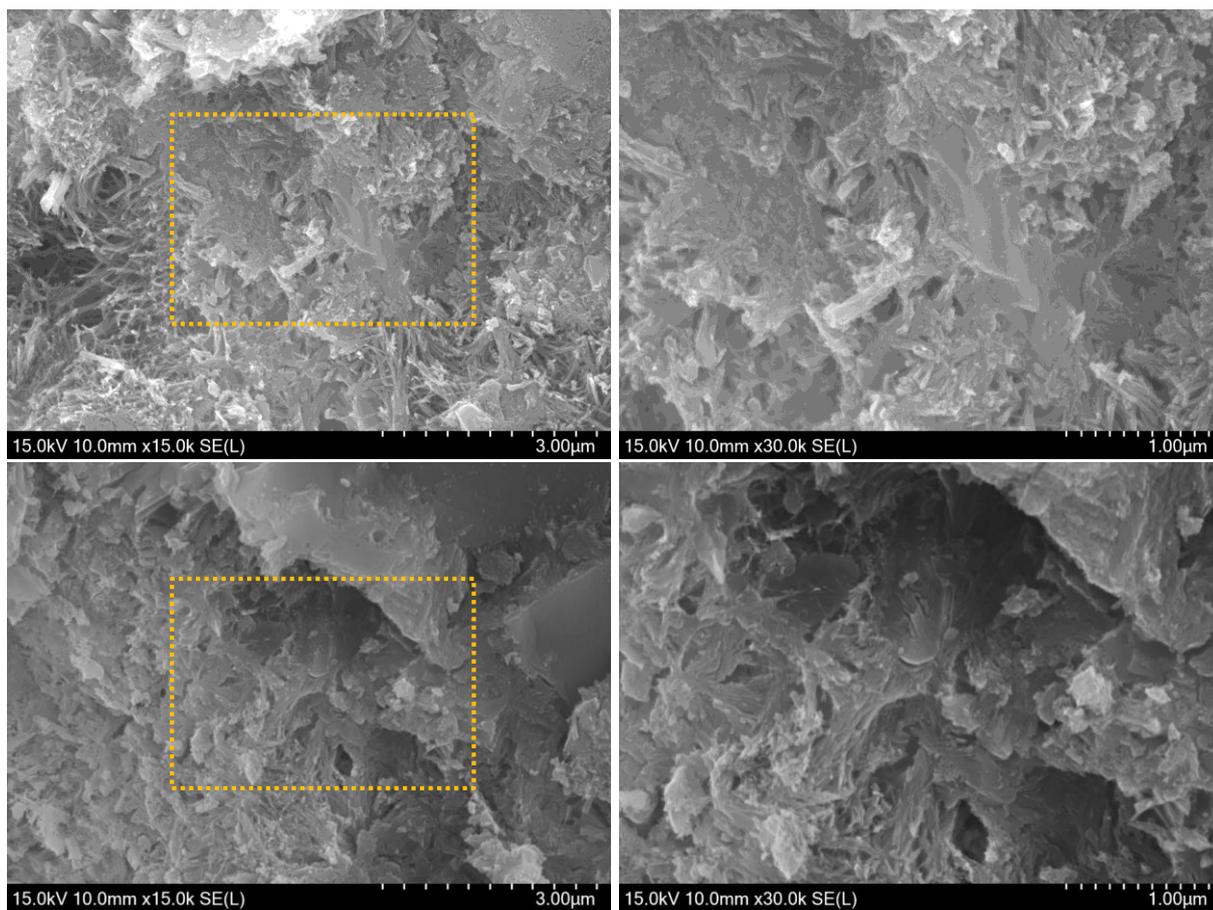
(7) SEMによる水和物の形態観察

ペースト硬化体の20°CのSEM写真を図4.2.3-21、図4.2.3-22に、50°CのSEM写真を図4.2.3-23、図4.2.3-24に、80°CのSEM写真を図4.2.3-25、図4.2.3-26に示す。

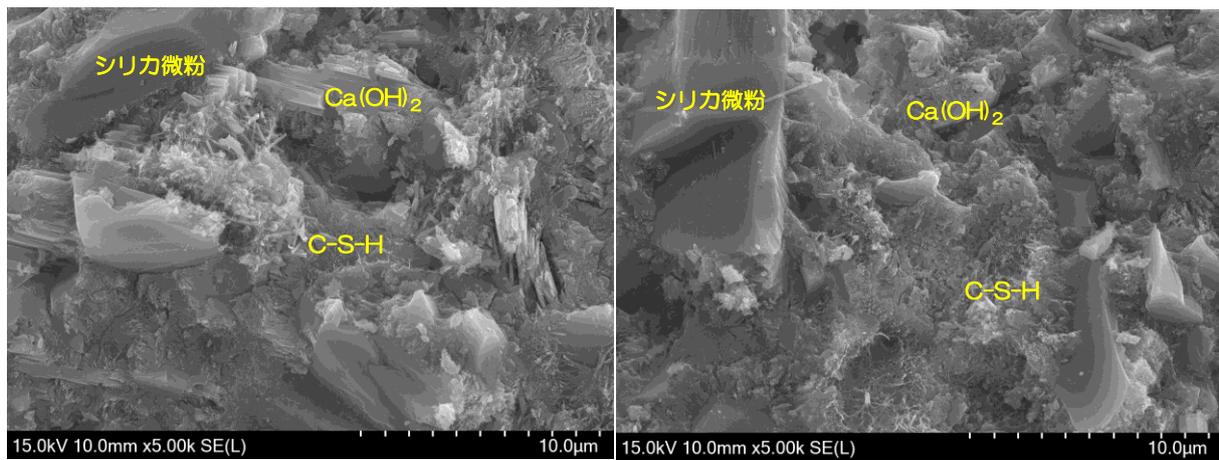
20°Cの結果では、6ヶ月と1年でC-S-Hの形態に特徴的な差異は認められなかった。1年の5,000倍の視野で確認されるようにCa(OH)<sub>2</sub>の粗大な結晶も多く確認された。C-S-Hは、一部針状形態の水和物も見られたが、全体的には不定形なものであった。

50°Cの結果では、シリカ微粉は確認されたが、1年ではCa(OH)<sub>2</sub>の結晶は見当たらなかった。C-S-Hの形態は、20°Cよりも針状の形態を示すC-S-Hが多く見られた。1年では、あまり多く確認されないが、薄い板状の形態となっているC-S-Hを一部確認した。

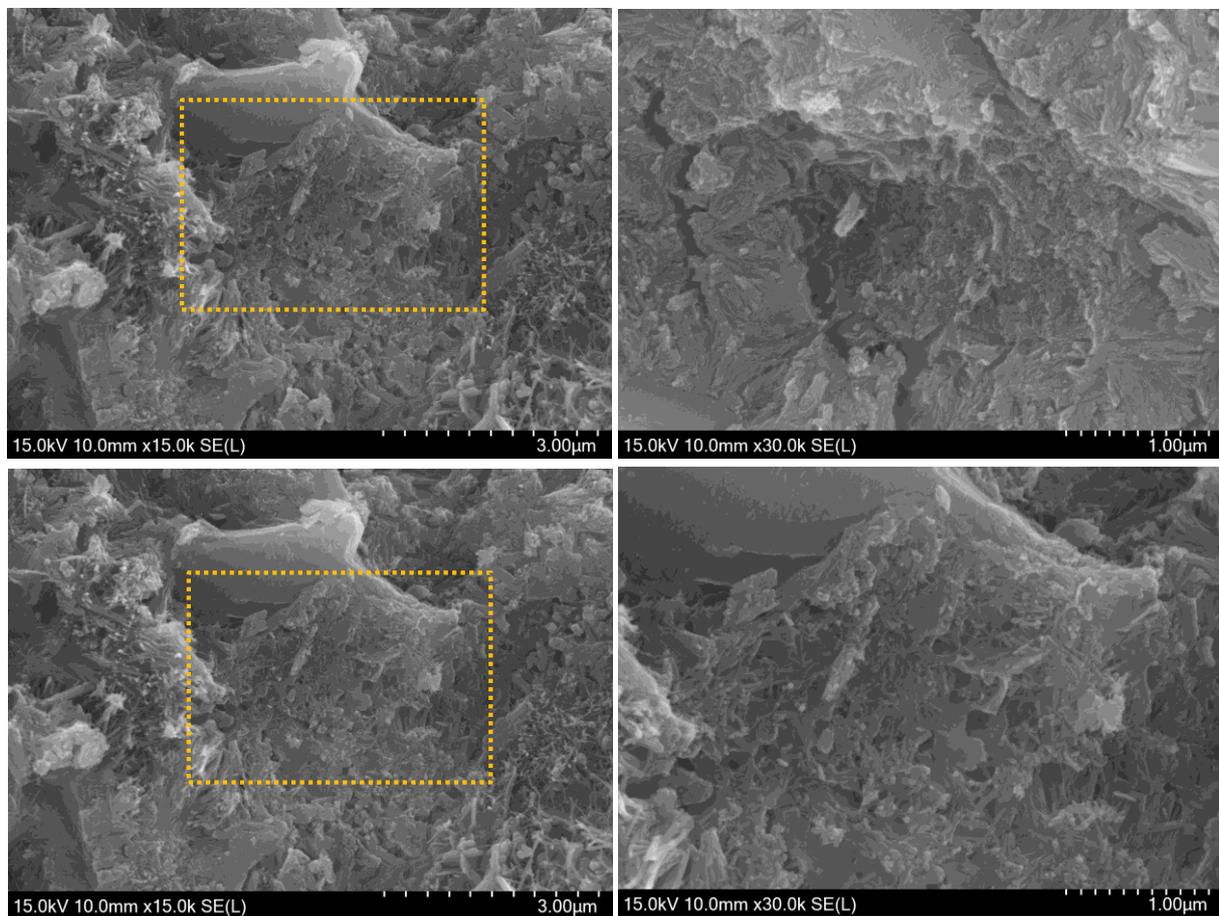
80°Cの結果においては、6ヶ月の硬化体で板状のC-S-Hを一部確認した。1年では、6ヶ月よりもさらに板状のC-S-Hとなっている部分が多くなった印象であった。XRDでは、トバモライトは検出されていないが、微細な組織は、結晶化が進んでいる傾向が認められた。



(b) 左 : 15,000 倍 SEM 写真, 右 : 30,000 倍 SEM 写真  
図 4.2.3-21 20°C、6 ヶ月試料の SEM 写真

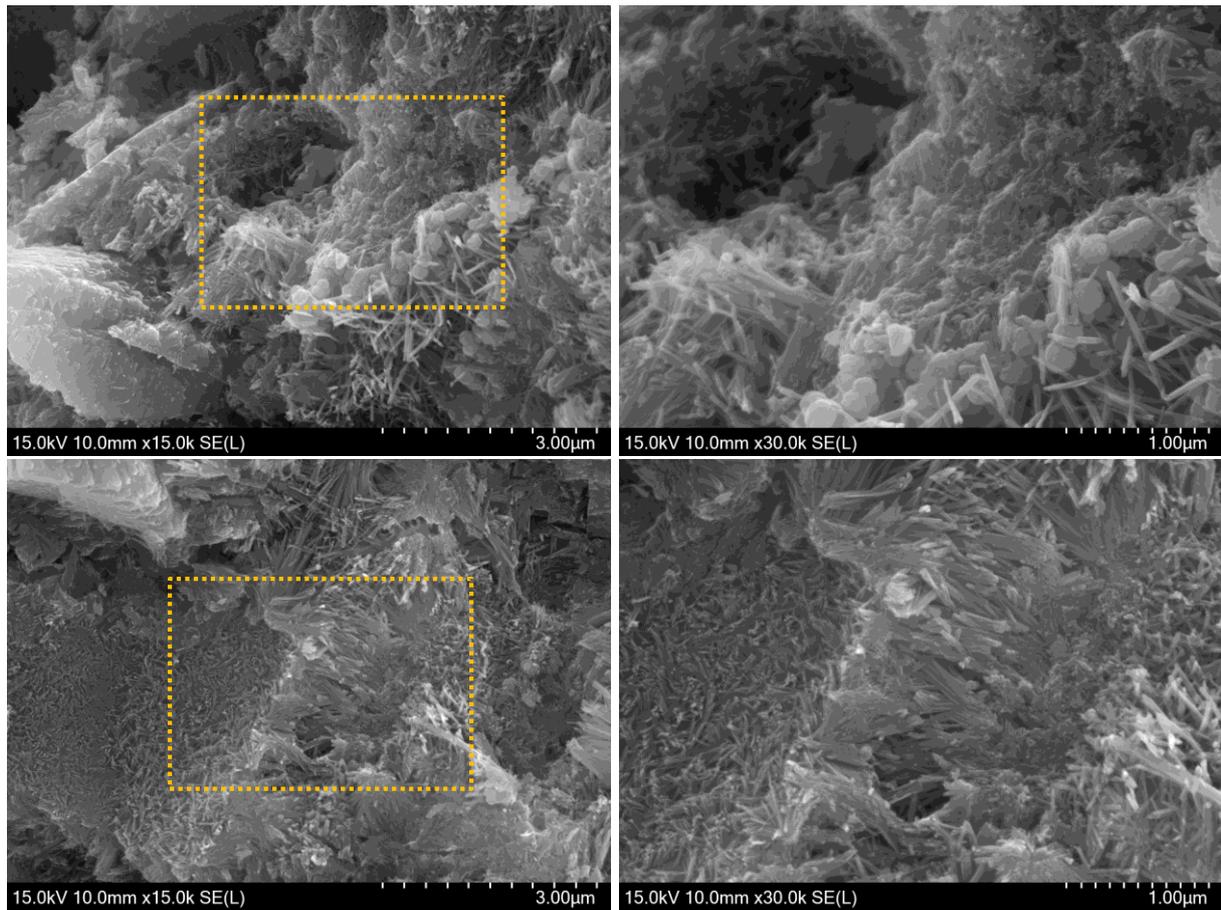


(a) 5,000 倍 SEM 写真



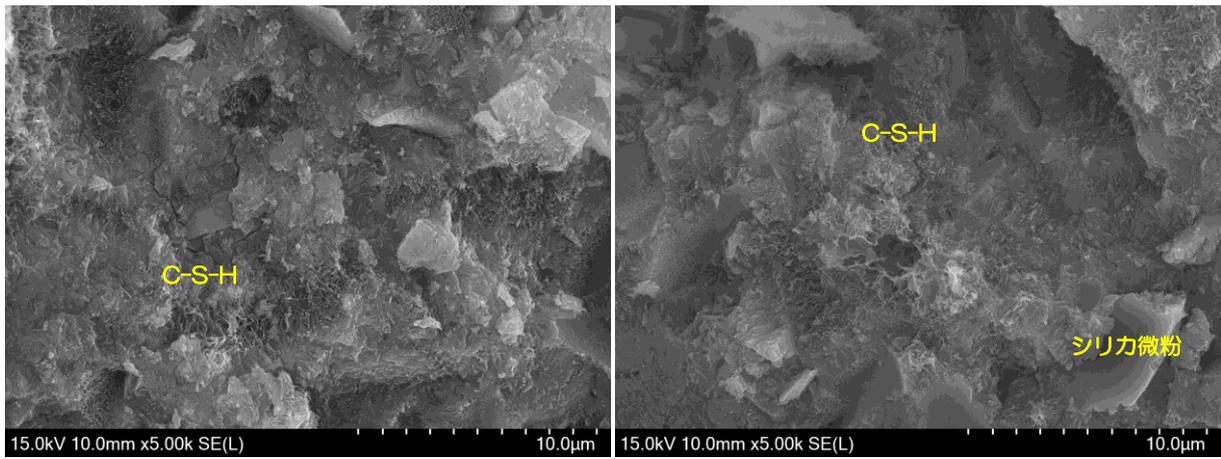
(b) 左 : 15,000 倍 SEM 写真, 右 : 30,000 倍 SEM 写真

図 4.2.3-22 20°C、1 年試料の SEM 写真

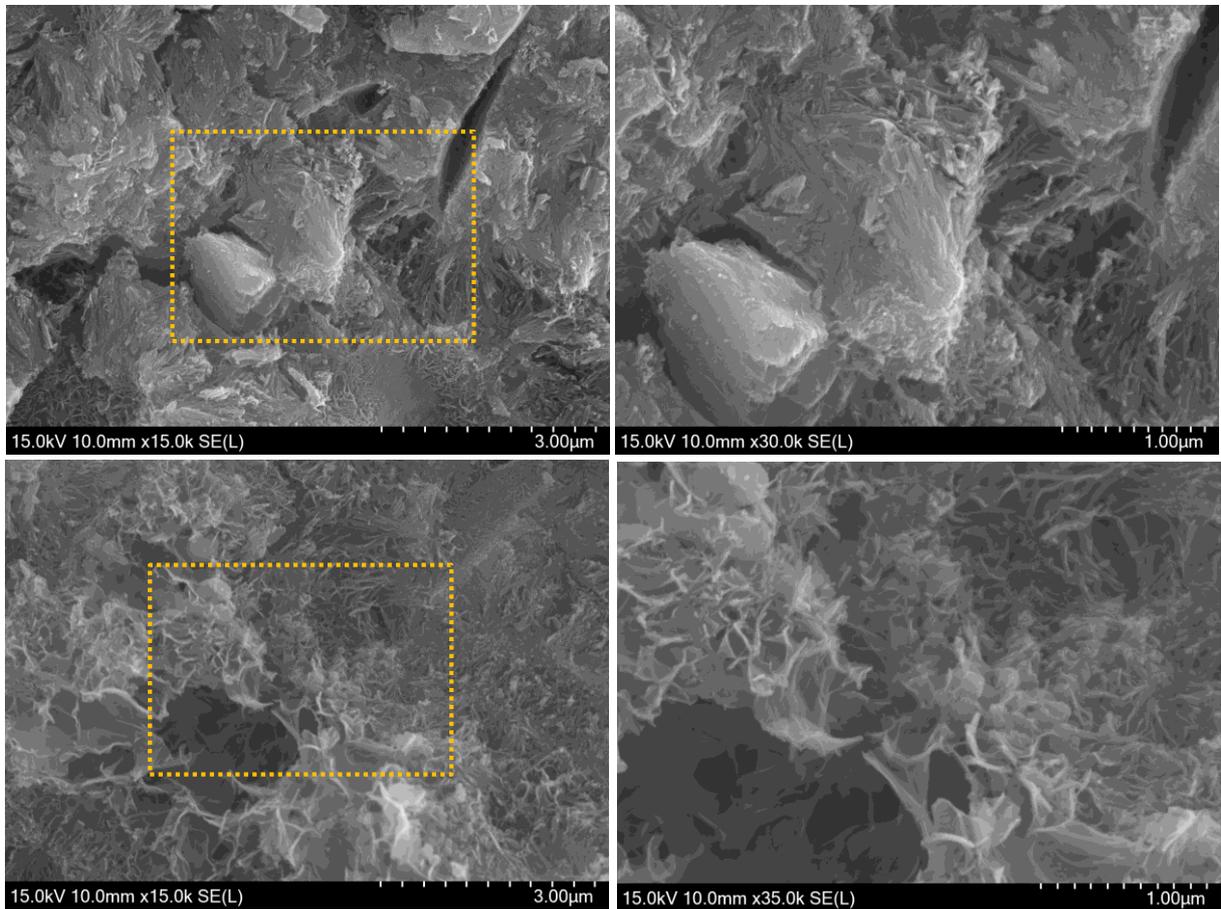


(b) 左 : 1,5000 倍 SEM 写真, 右 : 30,000 倍 SEM 写真

図 4.2.3-23 50°C、6 ヶ月試料の SEM 写真

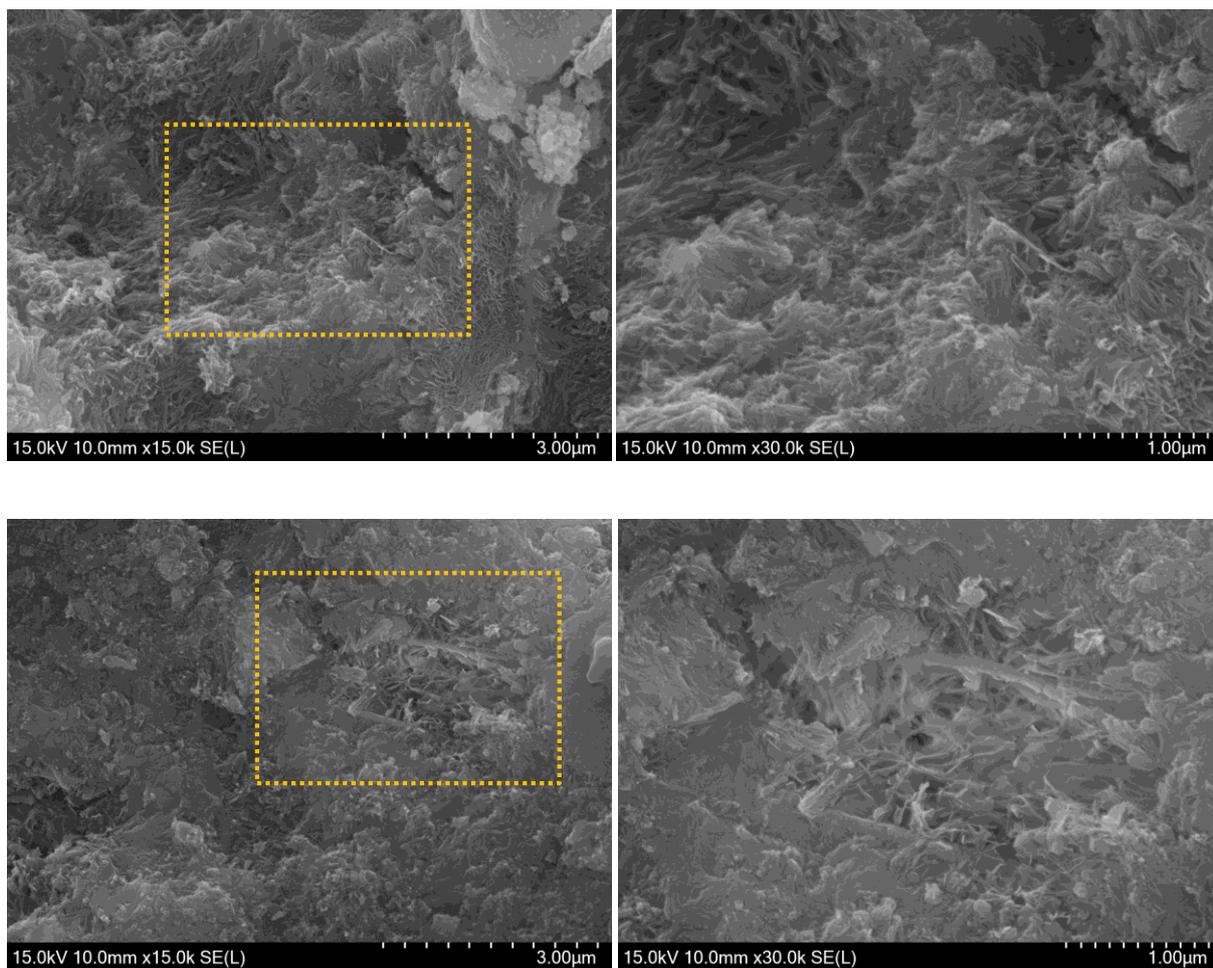


(a) 5,000 倍 SEM 写真

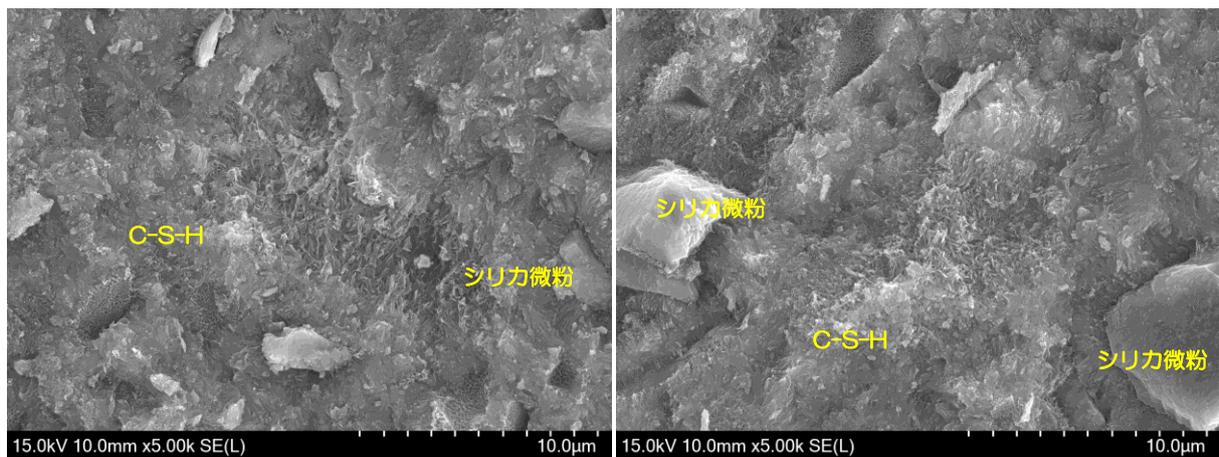


(b) 左 : 15,000 倍 SEM 写真, 右 30,000 倍 SEM 写真

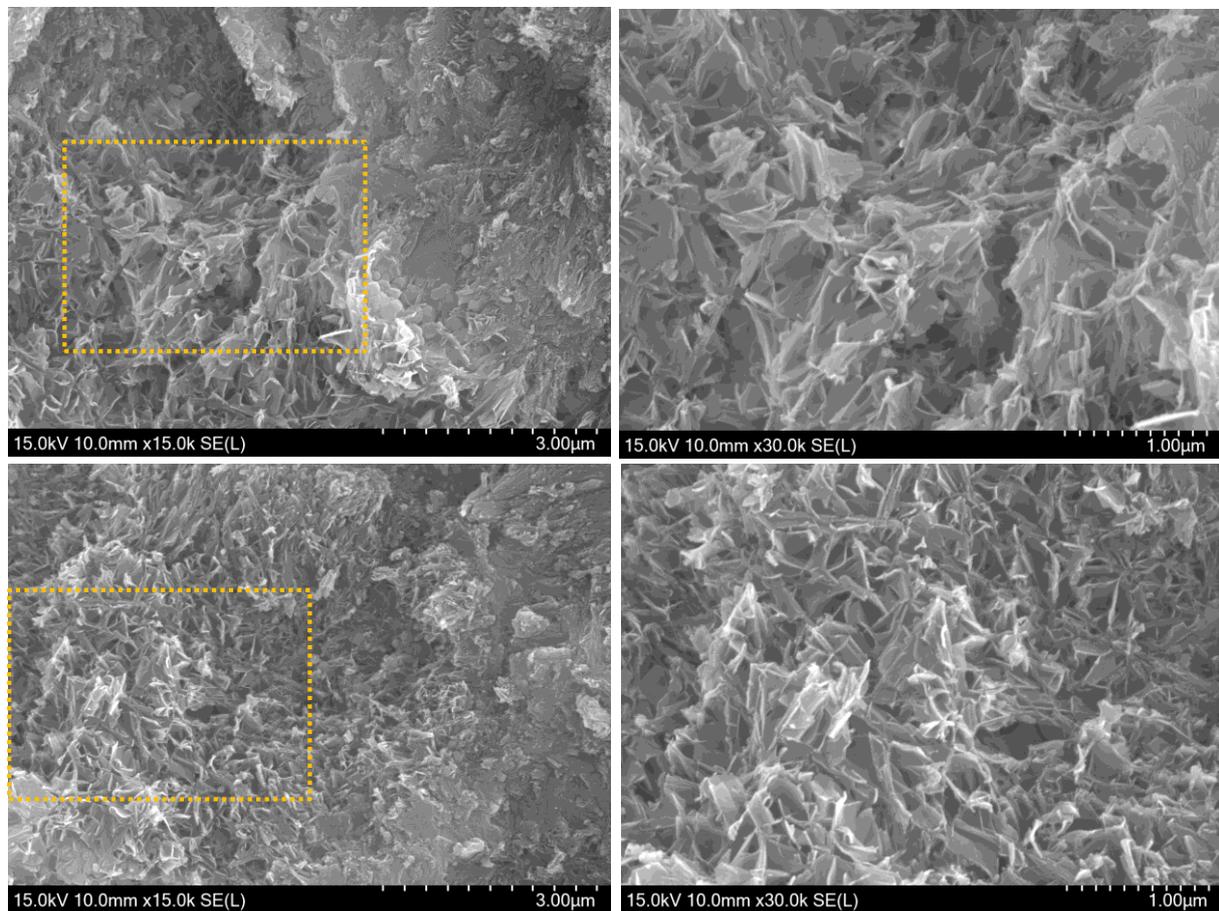
図 4.2.3-24 50°C、1 年試料の SEM 写真



(b) 左 : 15,000 倍 SEM 写真, 右 : 30,000 倍 SEM 写真  
図 4.2.3-25 80°C、6ヶ月試料の SEM 写真



(a) 5000 倍 SEM 写真



(b) 左 : 15,000 倍 SEM 写真, 右 30,000 倍 SEM 写真

図 4.2.3-26 80°C、1 年試料の SEM 写真

(8) モルタル供試体の質量

OPC を用いたモルタルの供試体質量の測定結果を表 4.2.3-6、経時変化を図 4.2.3-27 に示す。50℃および80℃の結果を20℃と比較しても、経時変化による質量変化は小さく、時間経過による変化は見られなかった。

表 4.2.3-6 モルタルの供試体質量の測定結果

温度	N=	初期値	1ヶ月		3ヶ月		6ヶ月		1年	
		質量(g)	質量(g)	変化率 (%)						
20℃	①	581.5	581.8	0.05	581.7	0.03	581.9	0.07	580.8	-0.11
	②	580.5	580.8	0.05	580.7	0.04	580.8	0.08	579.7	-0.15
	③	581.5	582.0	0.08	581.8	0.04	582.0	0.08	581.1	-0.07
	Ave.	—	—	0.06	—	0.04	—	0.08	—	-0.11
50℃	①	576.9	576.4	-0.08	576.4	-0.08	576.7	-0.02	576.7	-0.03
	②	575.5	575.0	-0.09	575.1	-0.07	575.2	-0.05	575.2	-0.06
	③	576.4	575.9	-0.08	576.0	-0.07	576.3	-0.02	576.2	-0.02
	Ave.	—	—	-0.08	—	-0.07	—	-0.03	—	-0.04
80℃	①	576.9	575.9	-0.18	576.1	-0.14	576.6	-0.06	576.0	-0.15
	②	577.8	576.8	-0.17	577.0	-0.14	577.5	-0.05	576.8	-0.17
	③	576.0	575.0	-0.17	575.2	-0.14	575.7	-0.05	575.1	-0.15
	Ave.	—	—	-0.17	—	-0.14	—	-0.05	—	-0.16

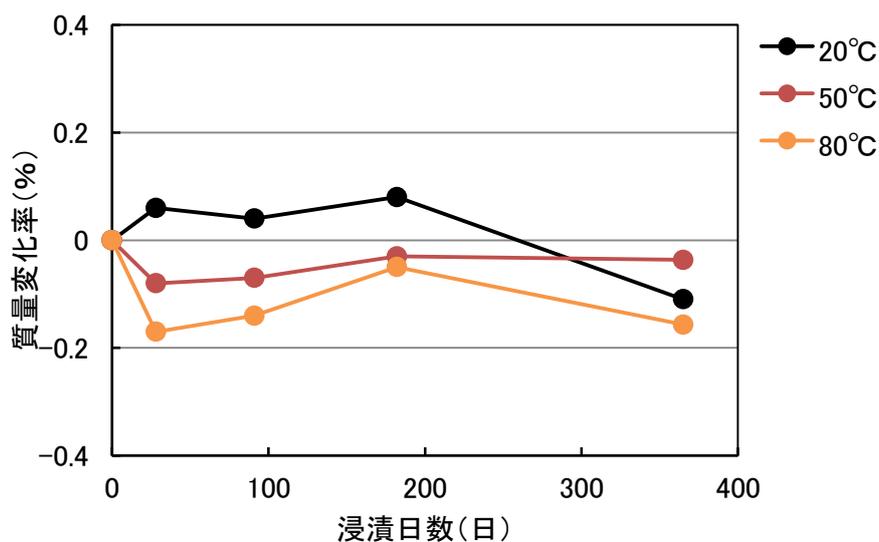


図 4.2.3-27 モルタル供試体の質量の経時変化

(9) モルタル供試体の長さ変化

OPC を用いたモルタルの長さ変化測定結果を表 4.2.3-7 に、長さ変化率の経時変化を図 4.2.3-28 示す。各温度とも、時間経過によるモルタルの長さ変化率にはほとんど差が見られず、同程度の値で推移した。温度によるモルタルの長さ変化率は、定温度試験 1 年においては、その影響は認められなかった。

表 4.2.3-7 モルタルの長さ変化測定結果

温度		3ヶ月後					6ヶ月後					1年後				
		打設面 上 (mm)		打設面 手前 (mm)		Ave.	打設面 上 (mm)		打設面 手前 (mm)		Ave.	打設面 上 (mm)		打設面 手前 (mm)		Ave.
		正	逆	正	逆		正	逆	正	逆		正	逆			
20℃	①	-0.717	-0.775	-0.748	-0.791	-0.758	-0.717	-0.771	-0.748	-0.802	-0.760	-0.728	-0.784	-0.772	-0.834	-0.780
	②	-0.693	-0.657	-0.723	-0.706	-0.695	-0.696	-0.660	-0.735	-0.710	-0.700	-0.713	-0.676	-0.766	-0.734	-0.722
	③	-0.838	-0.879	-0.909	-0.913	-0.885	-0.843	-0.876	-0.909	-0.927	-0.889	-0.864	-0.890	-0.941	-0.953	-0.912
	Ave.					-0.779					-0.783					-0.805
50	①	-0.678	-0.672	-0.668	-0.695	-0.678	-0.682	-0.685	-0.680	-0.706	-0.688	-0.710	-0.718	-0.709	-0.738	-0.719
	②	-0.736	-0.742	-0.735	-0.740	-0.738	-0.746	-0.752	-0.742	-0.748	-0.747	-0.769	-0.774	-0.765	-0.771	-0.770
	③	-0.604	-0.584	-0.618	-0.603	-0.602	-0.613	-0.593	-0.632	-0.614	-0.613	-0.645	-0.620	-0.666	-0.643	-0.644
	Ave.					-0.673					-0.683					-0.711
80℃	①	-0.712	-0.696	-0.731	-0.698	-0.709	-0.735	-0.709	-0.748	-0.714	-0.727	-0.765	-0.737	-0.783	-0.736	-0.755
	②	-0.736	-0.761	-0.785	-0.795	-0.769	-0.768	-0.823	-0.821	-0.828	-0.810	-0.790	-0.836	-0.874	-0.888	-0.847
	③	-0.793	-0.795	-0.802	-0.798	-0.797	-0.812	-0.835	-0.818	-0.839	-0.826	-0.883	-0.897	-0.891	-0.917	-0.897
	Ave.					-0.759					-0.788					-0.833

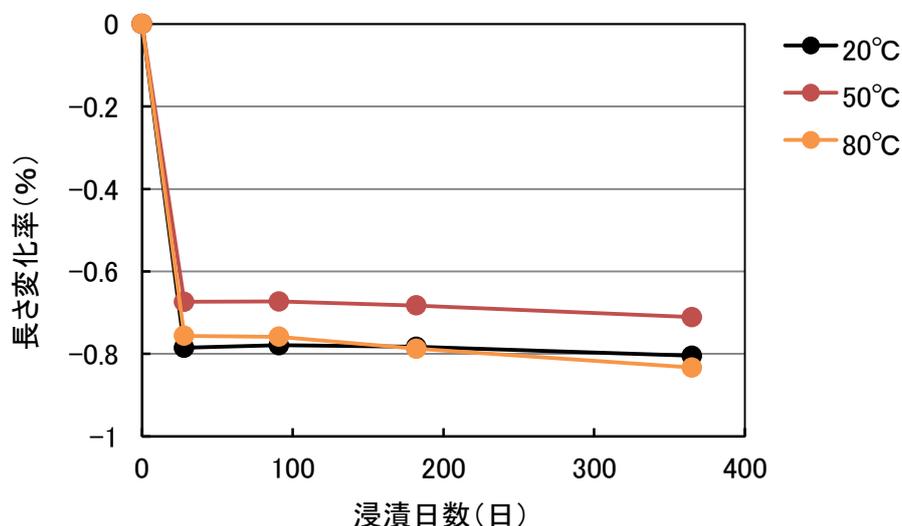


図 4.2.3-28 モルタル供試体の長さ変化率

(10) 試験結果のまとめ

OPC ペースト硬化体および OPC モルタル硬化体の 1 年までの結果より、80℃条件下でもペースト硬化体およびモルタル硬化体ともに長さ変化率には変化が見られなかった。

50°Cおよび 80°Cでは、水酸化カルシウムはシリカ微粉と反応し、C-S-H の生成に消費されていた。EPMA の結果からも水酸化カルシウムとシリカ微粉が反応していることが示された。80°Cでは、C-S-H の C/S は時間経過とともに低下する傾向が見られた。

空隙径分布は C-S-H の生成により大きな空隙は減少していた。また、水和物や微細な空隙構造には変化が見られた。SEM 観察の結果より、80°Cでは板状の C-S-H の結晶が確認された。C-S-H の結晶化においては、C-S-H の C/S がトバモライト組成に近づくことが必要となる。C-S-H は C/S が低下し、トバモライトへと変化している過程であると考えられ、組織として徐々に変化していることが考えられる。

C-S-H の結晶化による強度特性など物性への影響を明らかにするには、今後さらに結晶化が進んだ状態と比較することが必要となってくる。試験を継続し、今後の変化を見極めることが重要であると考えられる。

#### 4.2.4 混合セメント硬化体の定温度試験結果

##### (1) 供試体の作製

混合セメントを用いた供試体のペースト配合を表 4.2.4-1 に、モルタル配合を表 4.2.4-2 に示す。また、供試体作製の試験状況を図 4.2.4-1 に示す。混合セメントに用いたフライアッシュおよびシリカフェームのポゾラン材料の反応は、一般的に材齢 1 ヶ月以降から活発に進行するため、セメントの水和反応が十分に進行するには OPC の場合より時間を要する。本検討では水和反応が十分に進んだ状態で定温度試験を開始するため、混合セメントの定温度試験においては、開始前の養生は OPC 硬化体の場合よりも長く、水中養生 6 ヶ月とした。平成 28 年度は、定温度試験開始前の初期試料の分析と、混合セメント硬化体の定温度試験を開始した。

表 4.2.4-1 供試体のペースト配合

試料名	配合					計量値 (g)				
	粉体 B (wt%)				W/B (mass.)	粉体 (B)				水
	OPC	FA	SF	SiO <sub>2</sub>		OPC	FA	SF	SiO <sub>2</sub>	
FA15	51	9	0	40	0.5	255	45	—	200	250
FA30	42	18	0	40	0.5	210	90	—	200	250
SF10	54	0	6	40	0.5	270	0	30	200	250

OPC: 普通セメント, FA: フライアッシュ, SF: シリカフェーム, SiO<sub>2</sub>: シリカ微粉末

表 4.2.4-2 供試体のモルタル配合

試料名	配合						計量値 (g)					
	粉体 B (wt%)				W/B (mass.)	S/P (vol.)	ペースト (P)				砂	
	OPC	FA	SF	SiO <sub>2</sub>			OPC	FA	SF	SiO <sub>2</sub>		水
FA15	51	9	0	40	0.5	1	816	144	0	640	800	3628
FA30	42	18	0	40	0.5	1	672	288	0	640	800	3678
SF10	54	0	6	40	0.5	1	864	0	96	640	800	3614

OPC: 普通セメント, FA: フライアッシュ, SF: シリカフェーム, SiO<sub>2</sub>: シリカ微粉末

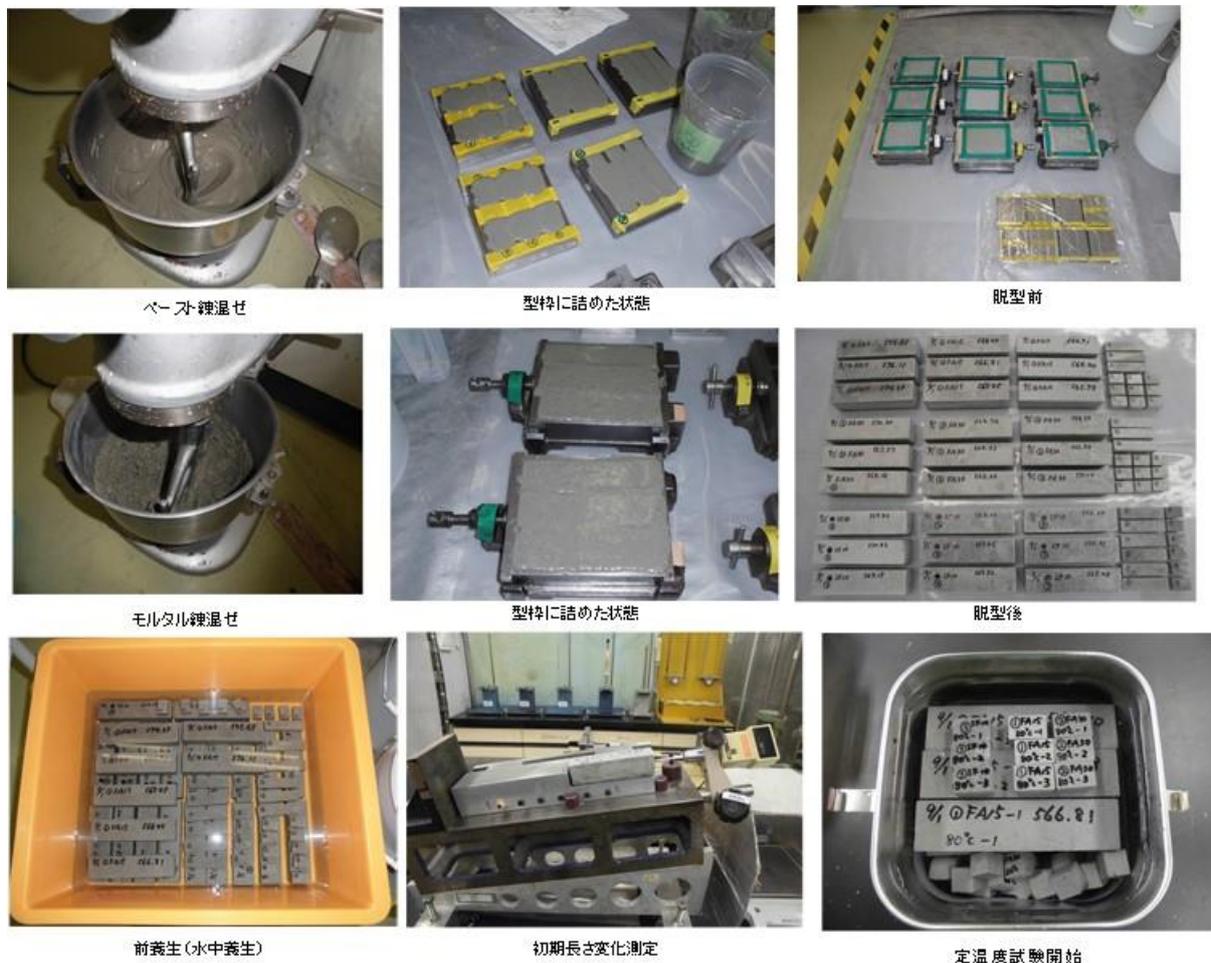


図 4.2.4-1 混合セメント硬化体の作製状況

(2) ペースト硬化体の質量および長さ変化

作製したペースト硬化体の中から3検体を選び、質量および長さを測定した。測定結果を表 4.2.4-3 に示す。これらの値は初期値とし、今後変化を確認していく。

表 4.2.4-3 ペースト硬化体の質量および長さ測定結果

N=	FAC15		FAC30		SC10	
	質量(g)	長さ(mm)	質量(g)	長さ(mm)	質量(g)	長さ(mm)
1	21.865	29.83	21.730	30.18	21.686	29.69
2	21.865	29.86	21.776	30.24	21.903	30.10
3	21.960	30.15	21.683	30.13	21.849	29.91

(3) 鉱物の同定

XRD による鉱物の同定結果を表 4.2.4-4 に、XRD 測定結果を図 4.2.4-2 に示す。

FAC15 および FAC30 では、同定された鉱物は同一であった。セメント水和物では、ポルトランドイトおよび C-S-H が検出された。検出されたピークは小さいがモノサルフェート、ヘミ

カーボネート、モノカーボネートのカルシウムアルミネート水和物も検出された。シリカ微粉末を混合していることから石英のピークも確認された。SC10 においても、石英のピークが大きく、セメント水和物では、ポルトランドイト、C-S-H、ヘミカーボネートおよびモノカーボネートが確認された。いずれの試料も XRD 測定結果では、未水和のセメント鉱物は確認されず、セメントの水和は十分に進んだ状態であると判断した。

表 4.2.4-4 XRD による鉱物の同定結果

試料名	石英	ポルトランドイト	C-S-H	モノサルフェート	ヘミカーボネート	モノカーボネート
FAC15	○	○	○	△	△	△
FAC30	○	○	○	△	△	△
SC10	○	○	○	—	△	△

○:ピークを検出, △:ピーク強度が小さい, —:検出されない

Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite AFm: Monosulfate, He: Hem carbonate, Mc: Monocarbonate

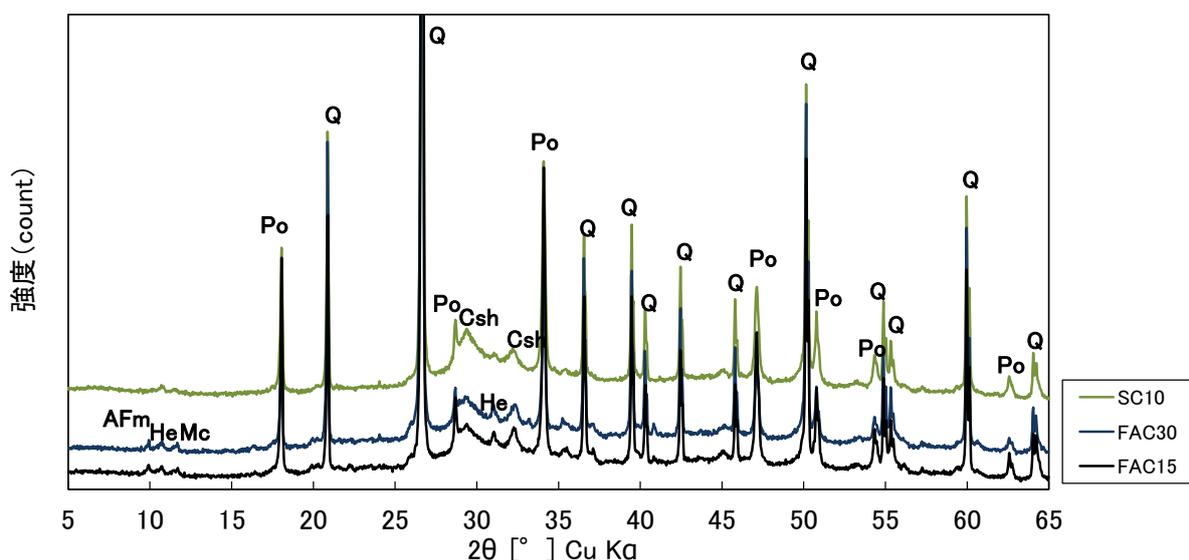


図 4.2.4-2 XRD 測定結果

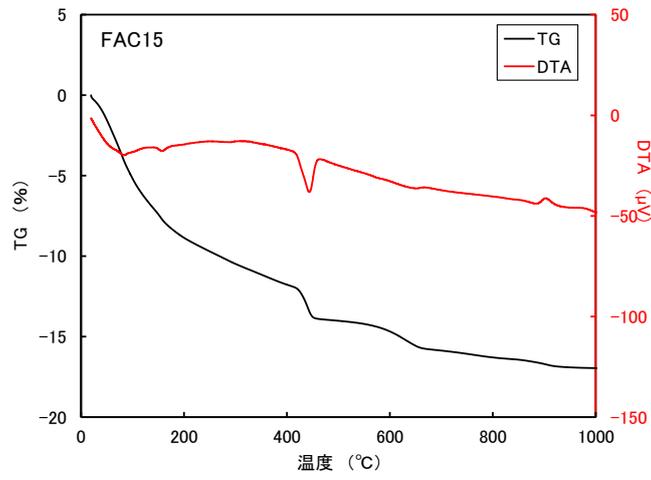
#### (4) Ca(OH)<sub>2</sub> の定量

TG-DTA 測定結果を表 4.2.4-5 に、各試料の TG-DTA 曲線を図 4.2.4-3 に示す。Ca(OH)<sub>2</sub> 量は FAC15 が最も多く、次いで SC10、OPC の割合が最も少ない FAC30 が最も少ない結果となった。

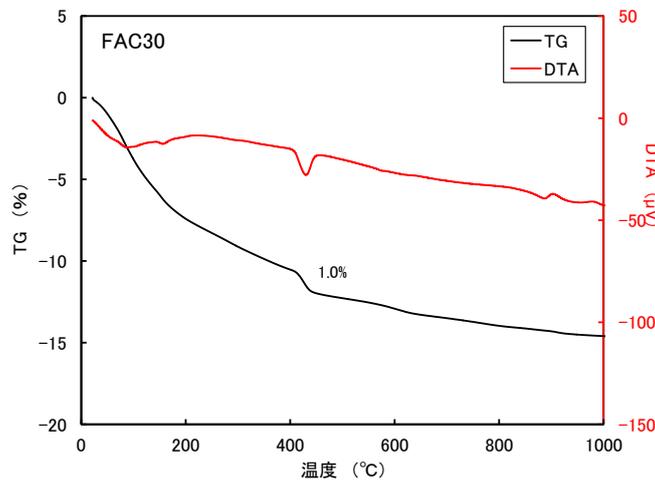
表 4.2.4-5 TG-DTA 測定結果

試料	結合水量(%)*		Ca(OH) <sub>2</sub> (%)		CaCO <sub>3</sub> (%)	
	100-400°C	100-1000°C	重量減少量 (測定値)	生成量 (計算値)	重量減少量 (測定値)	生成量 (計算値)
FAC15	6.6	11.8	1.9	7.8	1.0	2.3
FAC30	6.8	10.8	1.0	4.1	0.3	0.7
SC10	7.6	12.0	1.6	6.7	0.4	0.9

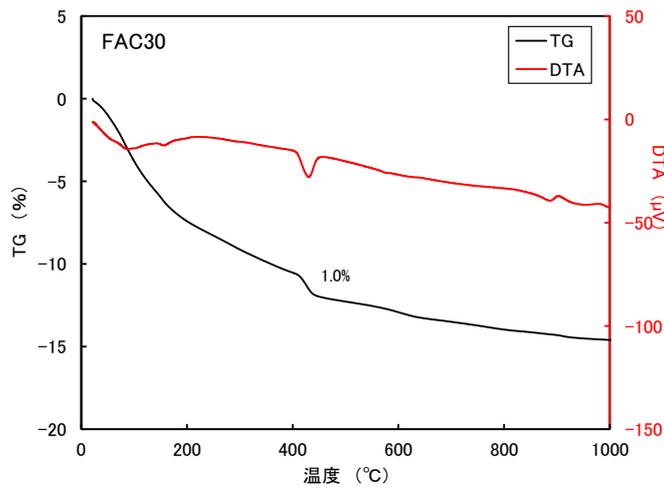
\*結合水量:100°C~400°Cおよび100°C~1000°Cまでの重量減少量



(a) FAC15



(b) FAC30

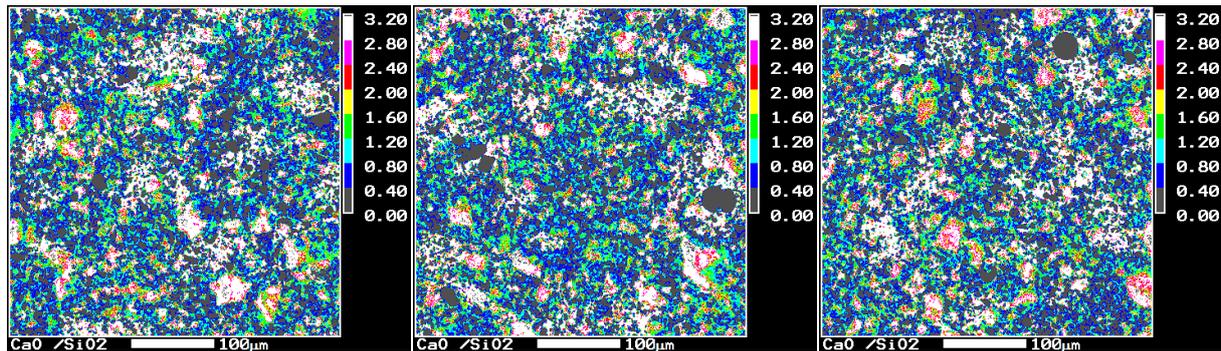


(c) SC10

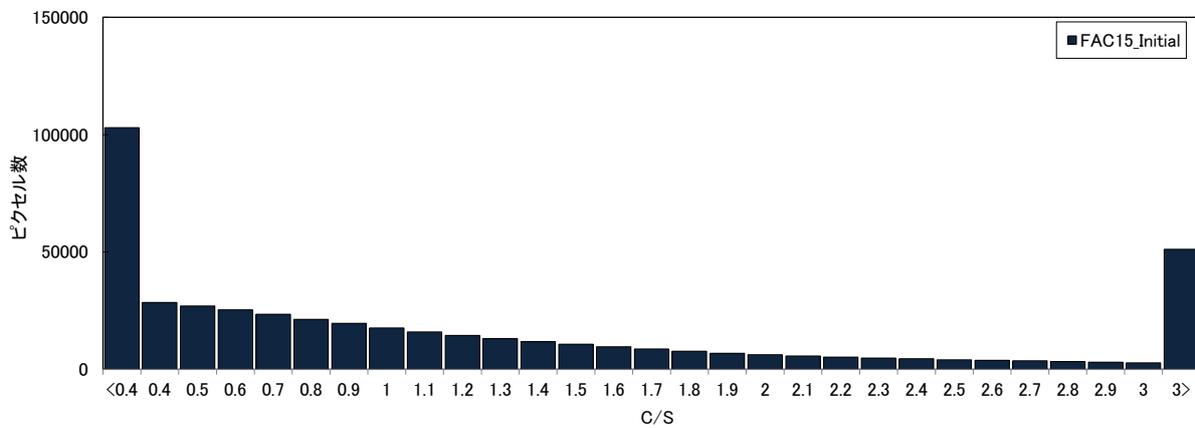
图 4.2.4-3 TG-DTA 曲线

(5) EPMA による Ca/Si モル比

EPMA の測定結果を図 4.2.4-4～図 4.2.4-6 に示す。マッピング分析は任意の 3 ヶ所について行い、その測定結果を基に C/S のヒストグラムを作製した。FAC15、FAC30 および SC10 のいずれも定温度試験前の初期試料では、C/S が高く白い部分と、C/S が低い青から灰色に現れる部分が多くなっていた。C/S が低い部分は、未反応のフライアッシュおよびシリカフェームが存在する箇所と、混合したシリカ微粉が未反応である箇所に相当する。今後、OPC 硬化体と同様に、定温度試験により C-S-H の C/S の変化等の経過を検討していく。

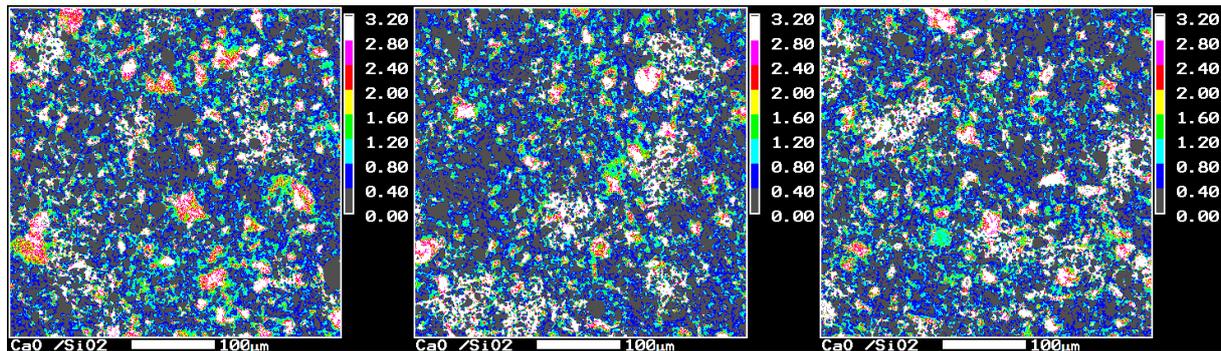


(a) FAC15 初期試料 C/S 分布

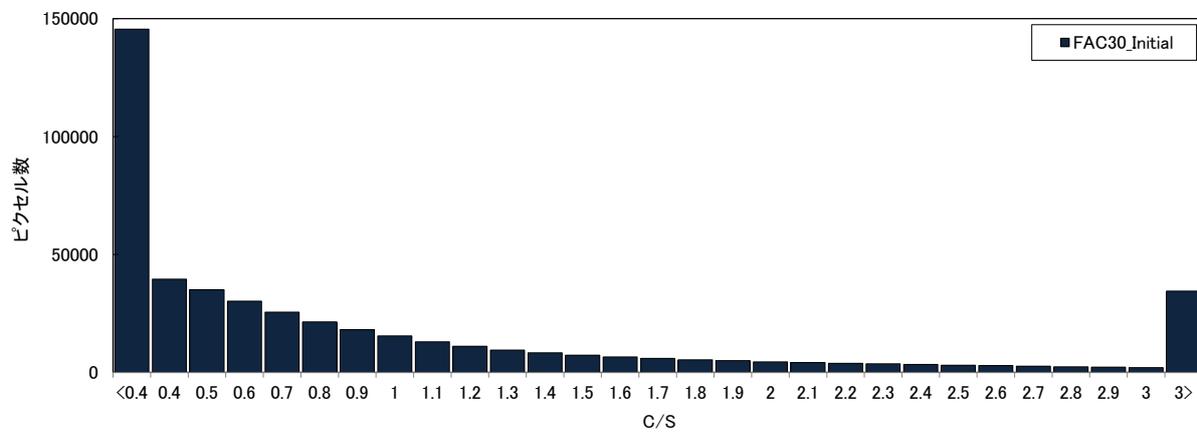


(b) FAC15 初期試料の C/S ヒストグラム

図 4.2.4-4 FAC15 初期試料の EPMA 測定結果

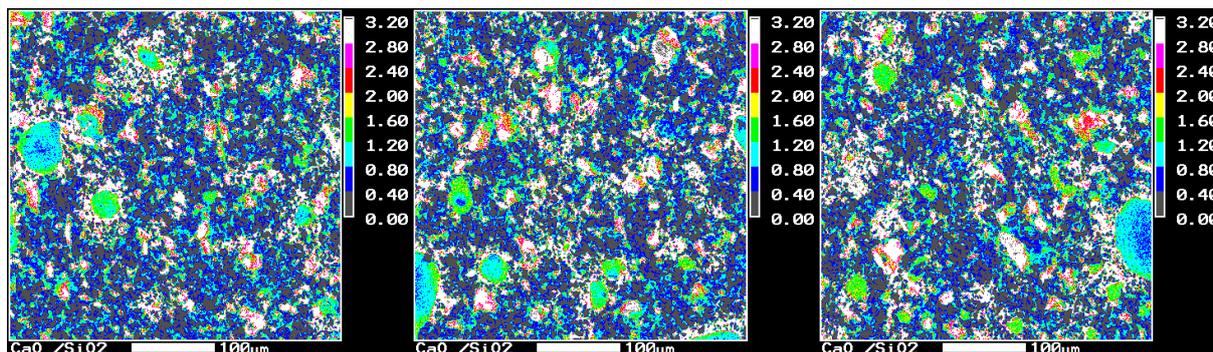


(a) FAC30 初期試料 C/S 分布

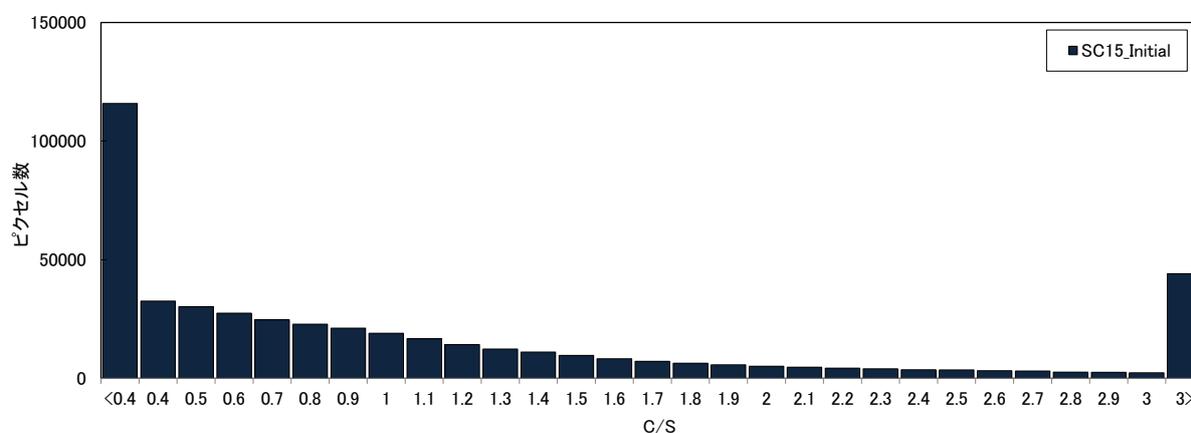


(b) FAC30 初期試料の C/S ヒストグラム

図 4.2.4-5 FAC30 初期試料の EPMA 測定結果



(a) SC10 初期試料 C/S 分布



(b) SC10 初期試料の C/S ヒストグラム

図 4.2.4-6 SC10 初期試料の EPMA 測定結果

(6) 水銀圧入法による空隙径分布

水銀圧入式ポロシメータの測定結果を表 4.2.4-6 に示す。また、空隙径と累積空隙率の関係を図 4.2.4-7 に、空隙径と微分空隙容積の関係を図 4.2.4-8 に示す。

FAC15 および FAC30 の空隙径分布には、ほぼ同一であった。SC10 は、空隙率に関しては FAC15 および FAC30 とほぼ同程度であった。空隙径分布では、FAC は 0.4 $\mu$ m 付近にピークが見られるが、SC10 では 0.2 $\mu$ m 付近と小さな空隙が多く、また、0.01 $\mu$ m 以下の空隙も SC10 の方が多くなっている。SC10 の方が FAC15 および FAC30 よりも小さい空隙が多い構造となっていた。

表 4.2.4-6 ポロメータ測定結果

試料名	空隙率 (%)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	見かけ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	メジアン径 ( $\mu$ m)	平均径 ( $\mu$ m)
FAC15	38.6	1.37	2.23	0.034	0.014
FAC30	39.1	1.36	2.23	0.030	0.014
SC10	37.0	1.41	2.23	0.018	0.010

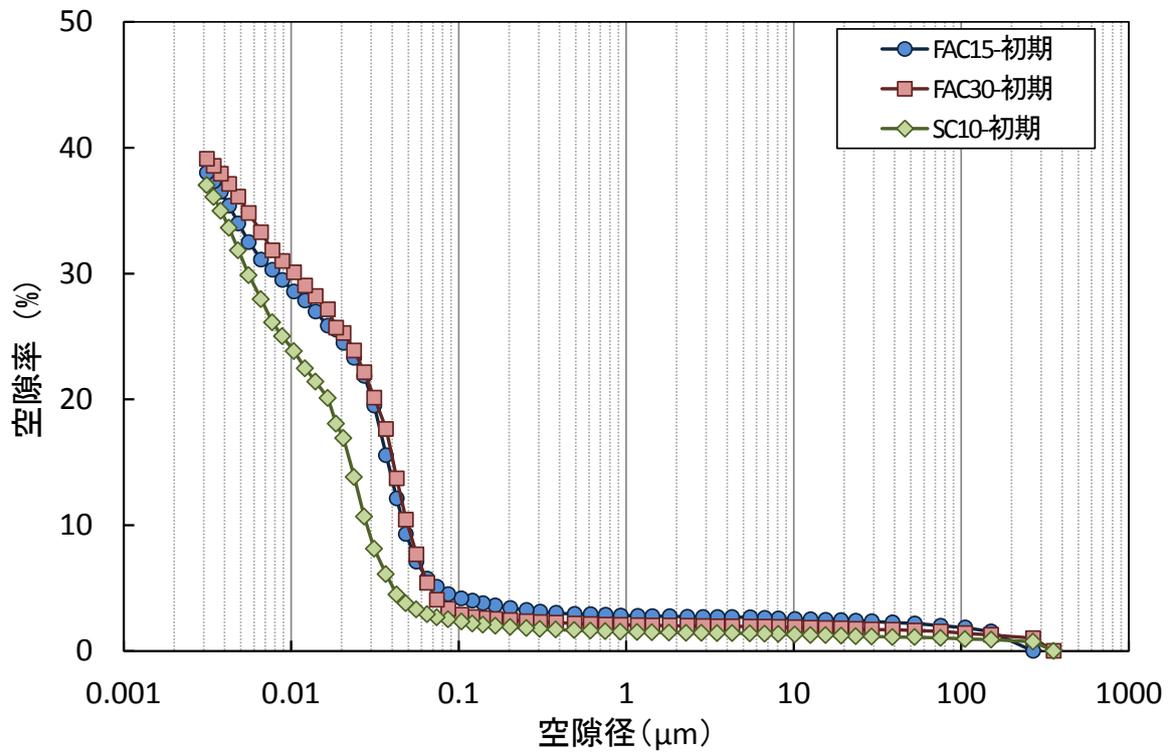


図 4.2.4-7 空隙径と累積空隙率

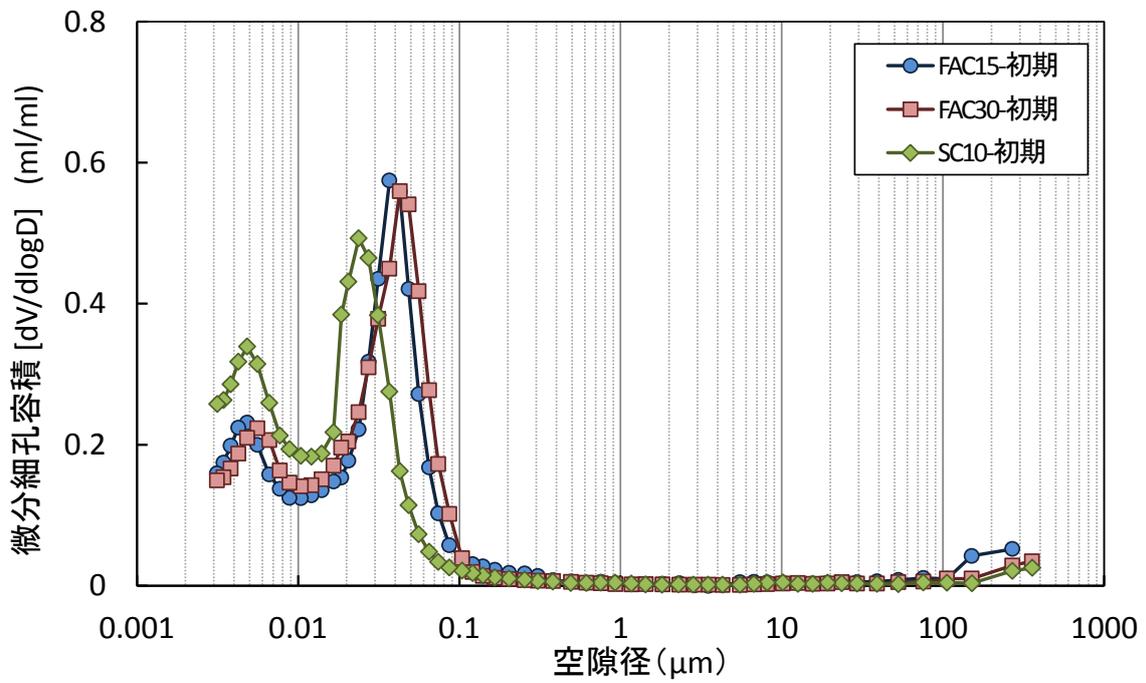


図 4.2.4-8 空隙径と微分細孔容積

(7) 窒素吸着法による空隙径分布

窒素吸着法による比表面積、総空隙容積および平均空隙径の測定結果を表 4.2.4-7 に、窒素吸着法による空隙径分布曲線を図 4.2.4-9 に示す。窒素吸着法による比表面積および空隙径分布の測定結果では、いずれの試料にも大きな差は見られなかった。

表 4.2.4-7 窒素吸着法による比表面積、総空隙容積、平均空隙径

試料名	比表面積(m <sup>2</sup> /g) [BET 法]	総空隙容積(cc/g) [BJH 法]	平均空隙径(nm) [BJH 法]
FAC15	46.6	0.14	10.69
FAC30	52.0	0.16	10.60
SC10	49.7	0.15	10.53

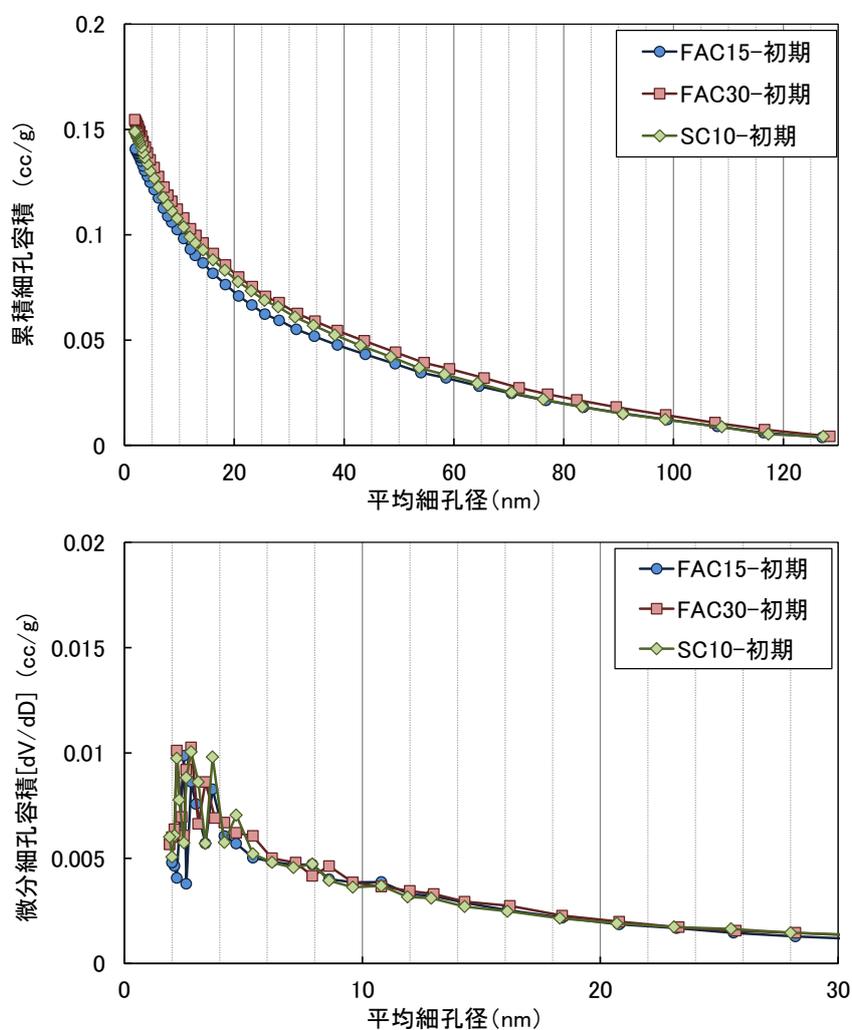
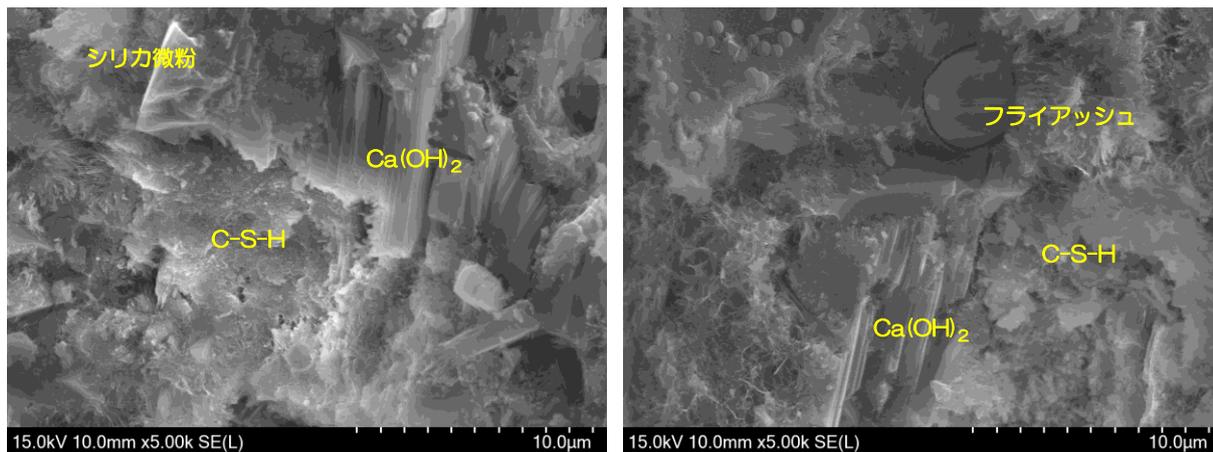


図 4.2.4-9 初期試料の窒素吸着法による空隙径分布曲線

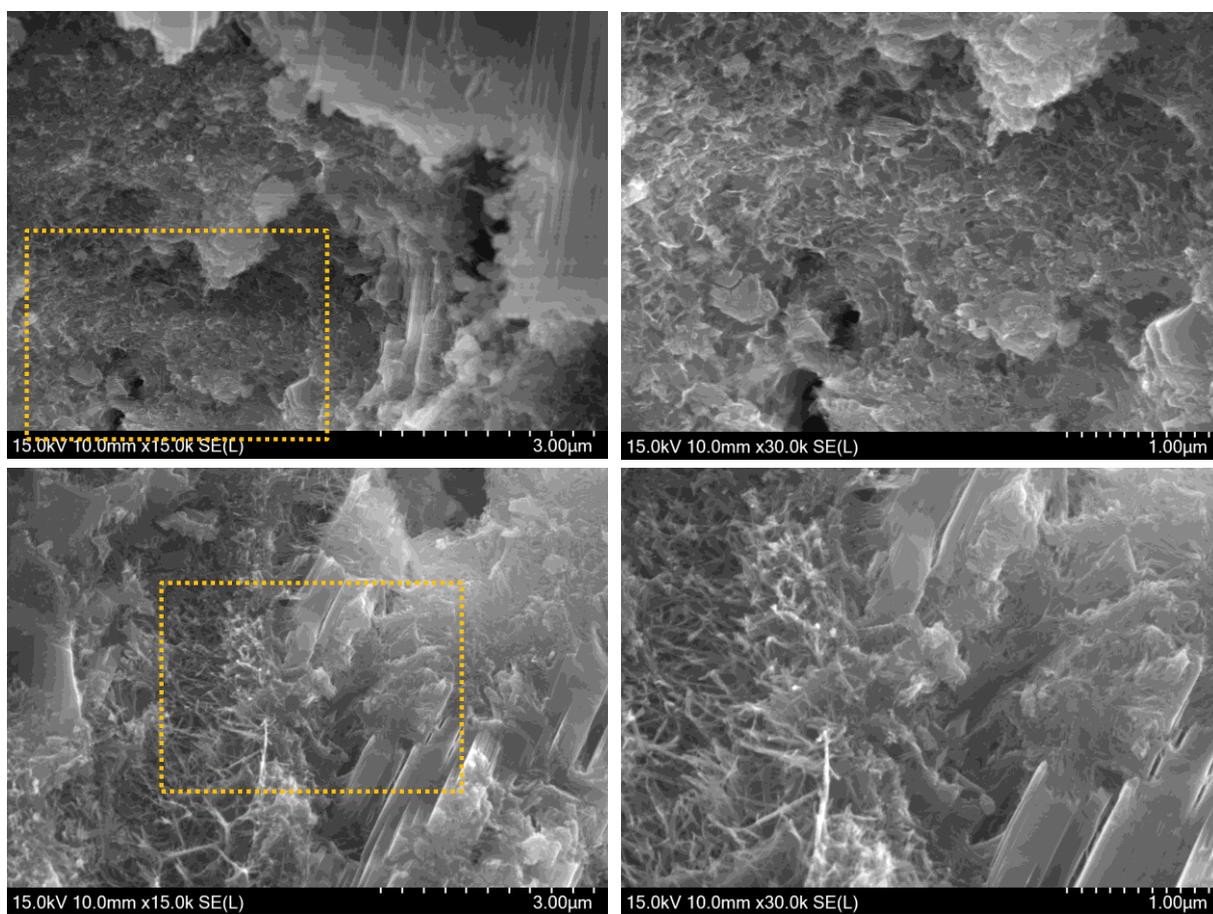
(8) SEMによる水和物の形態観察

FAC15のペースト硬化体のSEM写真を図 4.2.4-10に、FAC30のSEM写真を図 4.2.4-11に、SC10のSEM写真を図 4.2.4-12に示す。

FAC15では、未反応のフライアッシュ、 $\text{Ca(OH)}_2$ およびシリカ微粉末が大きな組織として確認された。C-S-Hについては、針状や不定形のものが確認された。FAC30は、SEMで観察される微細な組織は、フライアッシュの割合が多い以外はFAC15と同じであった。また、SC10においても、 $\text{Ca(OH)}_2$ はほとんどの視野で確認され、C-S-Hの形態もFACの場合と違いは見られなかった。

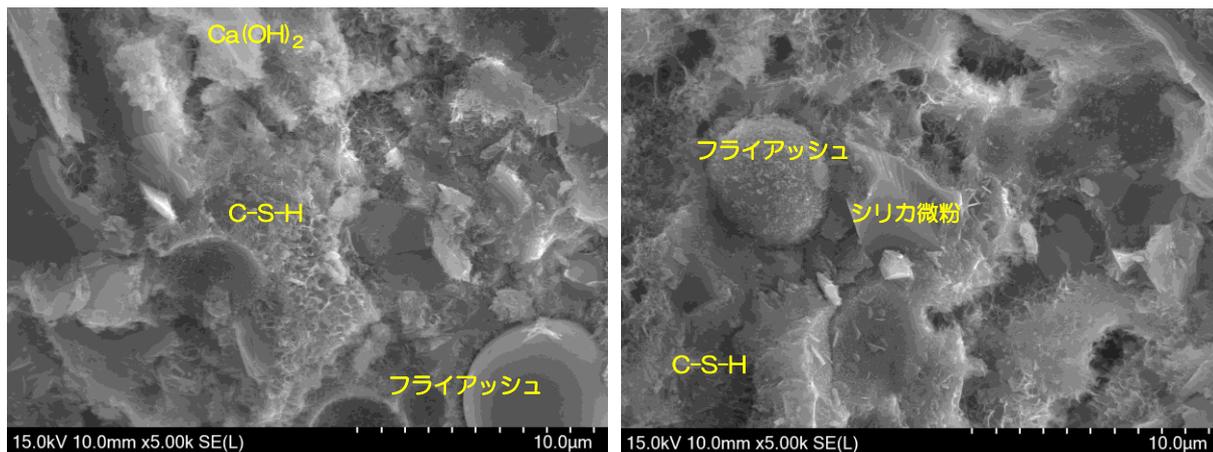


(a) 5,000 倍 SEM 写真

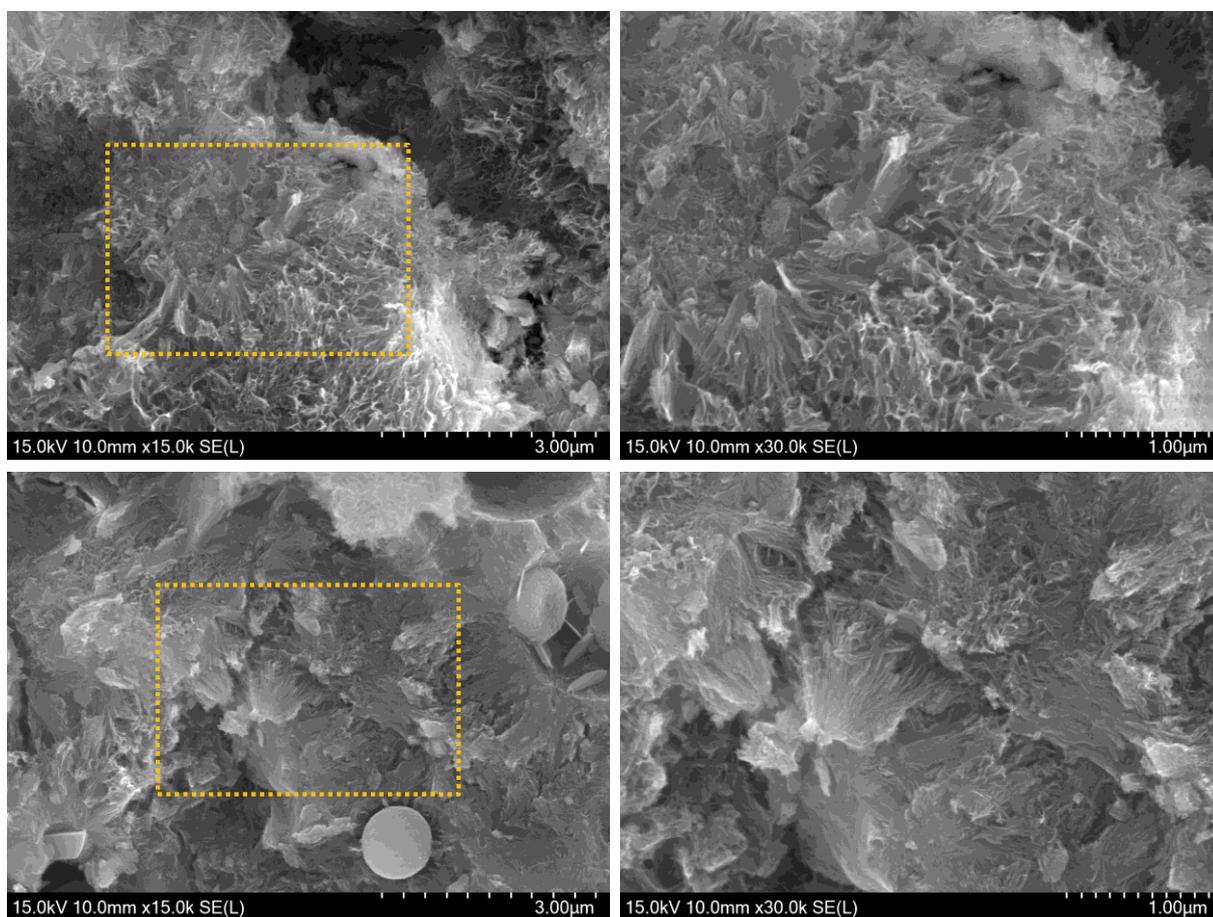


(b) 左 : 15,000 倍 SEM 写真, 右 : 30,000 倍 SEM 写真

図 4.2.4-10 FAC15 初期試料の SEM 写真

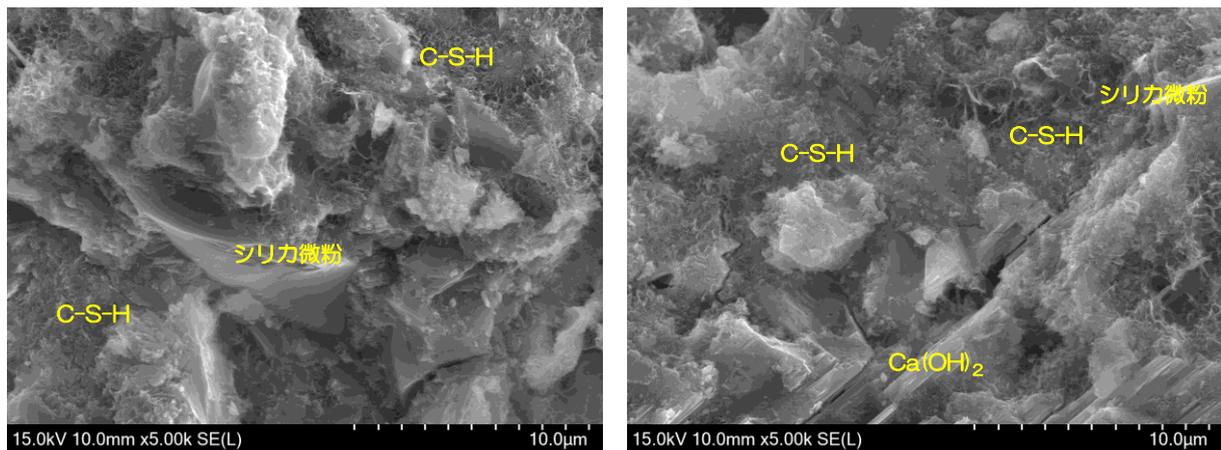


(a) 5,000 倍 SEM 写真

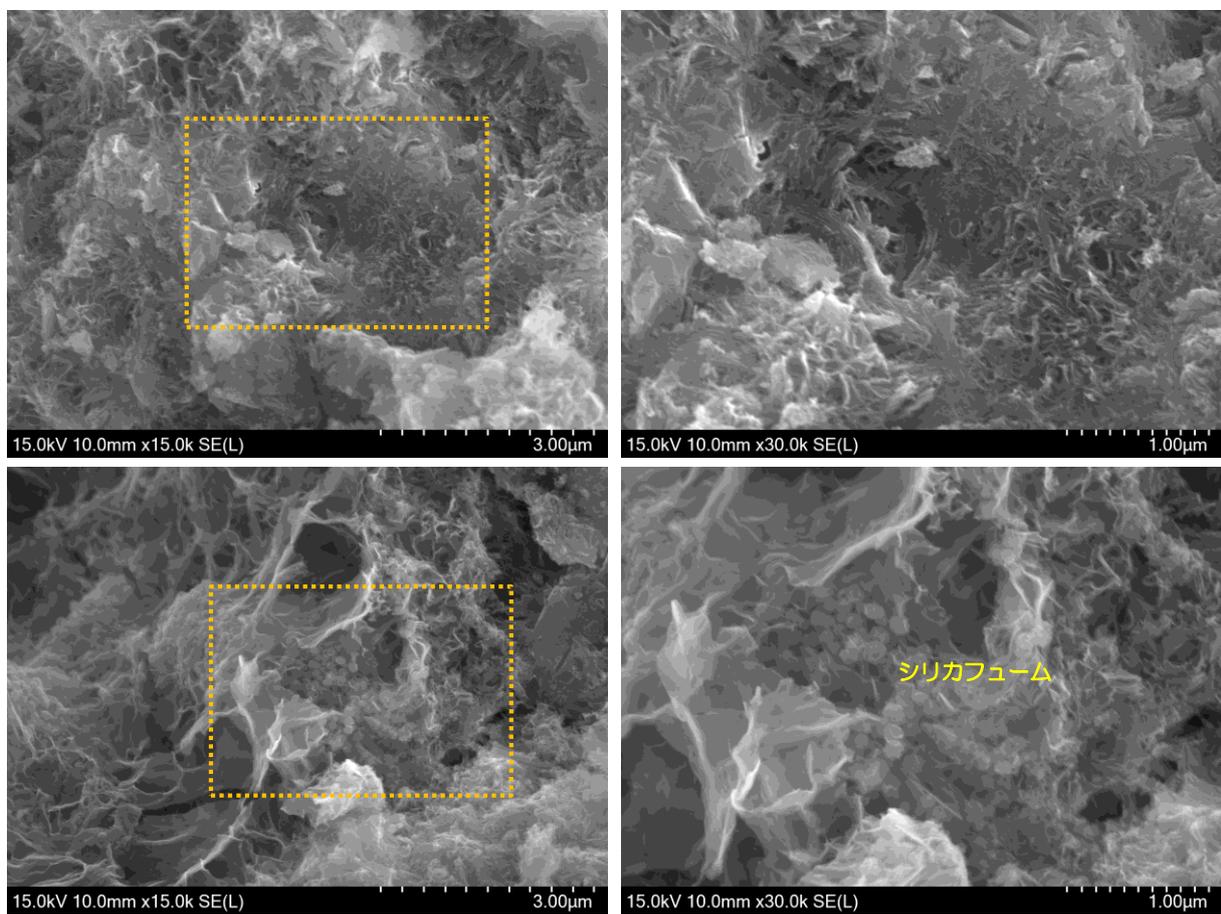


(b) 左 : 15,000 倍 SEM 写真, 右 : 30,000 倍 SEM 写真

図 4.2.4-11 FAC30 初期試料の SEM 写真



(a) 5,000 倍 SEM 写真



(b) 左 : 15,000 倍 SEM 写真, 右 : 30,000 倍 SEM 写真

図 4.2.4-12 SC10 初期試料の SEM 写真

(9) モルタル供試体質量

モルタルの質量測定結果を表 4.2.4-8 に示す。作製したモルタルの初期値の質量は大きな差異はなく、均一な供試体が作製できた。

表 4.2.4-8 質量測定結果

N=	質量(g)		
	FAC15	FAC30	SC10
1	582.4	575	575.5
2	582.9	575.6	571.4
3	581.1	571.7	576.8

(10) モルタル供試体の長さ変化

長さ変化の測定結果を表 4.2.4-9 に示す。定温度試験の長さ変化において、この値との差が変化率となる。

表 4.2.4-9 モルタル供試体の長さ変化

セメント	N=	基長(mm)			
		打設面 上		打設面 手前	
		正	逆	正	逆
FAC15	1	-0.749	-0.749	-0.778	-0.786
	2	-0.722	-0.708	-0.735	-0.727
	3	-0.894	-0.919	-0.852	-0.882
FAC30	1	-0.660	-0.646	-0.618	-0.609
	2	-0.578	-0.570	-0.613	-0.597
	3	-0.649	-0.734	-0.675	-0.753
SC10	1	-0.712	-0.728	-0.666	-0.692
	2	-0.556	-0.554	-0.588	-0.596
	3	-0.857	-0.869	-0.876	-0.890

#### 4.2.5 セメント系材料の熱変質（C-S-Hの結晶化）が材料物性値に及ぼす影響のまとめ

C-S-Hの結晶化が物性へ及ぼす影響を検討するため、セメント硬化体の定温温度試験を実施した。

OPCペースト硬化体及びOPCモルタル硬化体の1年までの結果より、高温ほど水酸化カルシウムとシリカ微粉が反応しており、80℃では、C-S-HのC/Sは時間経過とともに低下する傾向が見られた。C-S-Hの生成により大きな空隙は減少し、水和物や微細な空隙構造には変化が見られた。また、XRDでは明確なトバモライトのピークは認められなかったが、SEM観察では80℃で板状のC-S-Hの結晶が確認された。以上の結果から、C-S-HはC/Sが低下し、トバモライトへと変化している過程であると考えられ、組織として徐々に変化していることが考えられる。

一方、平成28年度は、混合セメントペースト硬化体及び混合セメントモルタル硬化体の定温温度試験を開始、初期試料の分析を実施し、試験を継続する。

C-S-Hの結晶化による強度特性など物性への影響を明らかにするには、今後さらに結晶化が進んだ状態と比較することが必要となってくる。試験を継続し、今後の変化を見極めることが重要であると考えられる。

### 4.3 経年コンクリートの調査

実環境における C-S-H の結晶化に関する情報を収集するためのアナログ試料として経年コンクリート試料を使用し、これまでに結晶化条件として C-S-H の Ca/Si モル比の低下が関連する事、骨材とセメントの反応による Ca/Si モル比の低下が起きている事、製造から時間が経過した方が Ca/Si モル比の低下が大きい事、熱の影響を受けた方が C/S の低下がより大きい事等を確認した [5] [6]。しかしながら、処分場環境において想定される温度環境におけるコンクリートの結晶性の変化を調査した事例は少なく、熱影響を受ける条件のコンクリートの調査から得られる知見は実験結果の検証においても重要である。

また、人工バリアの長期挙動評価において対象とする期間は長く、試験室における数年間の実験でセメント系材料の性能や変質を確認することは難しい。したがって、反応をモデル化して構築した数値解析を用いた長期予測（化学変質解析）や促進試験による長期的な変質に関する検討が実施されている。化学変質解析では、完全に水和したときの鉱物相組成を計算して用いているが、セメントを構成する一部のクリンカー鉱物や混和材の水和反応は緩やかに進行するため、水和反応が終わっていない可能性がある。また、C-A-S-H を想定したモデルの検討例もあるが、日本では実際に分析した事例は少ない。このように化学変質解析の初期条件や鉱物設定に関して不確実な部分が多く、その妥当性の検討は課題である。

そこで、本検討では熱がかかる環境で長期間が経過した経年コンクリートを分析し、経過年数と温度履歴などの条件に対して変質の程度がどのくらいか、これまでの定温度試験に基づく結晶化の知見が正しいかを確認するとともに、フライアッシュセメントを使用した長期間経過した経年コンクリートを分析し、水和の状態や C-A-S-H の状態などに関する検証データを取得した。

#### 4.3.1 経年コンクリート試料

##### (1) セメント工場キルン下のコンクリートコア

セメント工場のキルン下のコンクリートは長期間にわたり比較的高温状態となっている。この高温環境下に置かれていたコンクリートコアを入手したことから、熱変質や水和、実構造物での遷移帯の形成等の知見を得ることを目的に、コンクリートコアを詳細に分析した。

コンクリートコアの詳細を表 4.3.1-1 に示す。また、配合推定試験により求めたコンクリートコアの配合を表 4.3.1-2 に示す。配合推定は、(社)セメント協会コンクリート専門委員会報告 F-18「硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告」に準拠して配合を推定した。使用されたセメントおよび骨材の化学分析値が不明なため、(社)セメント協会コンクリート専門委員会報告 F-18「硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告」に示された仮定値を使用した。配合推定試料は架台地表近くから採取したコアとした。

表 4.3.1-1 コンクリートコアの詳細

採取場所	セメント工場 キルン 第3支点のキルン下
竣工年	昭和 50 年
推定温度	50°C程度
配合	配合推定による(表 4.3.1-2)

表 4.3.1-2 配合推定値

単位容積質量 [kg/m <sup>3</sup> ]	材料単位数[kg/m <sup>3</sup> ]			水セメント比 [%]
	セメント量	水量	骨材量	
2297	351	173	1772	45

使用したコアは図 4.3.1-1 に示すように、セメント工場キルンの第 3 支点のキルン下中心部分から 320cm 程度離れた上面から抜いたものである。平成 18 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査-人工バリア長期性能確証試験-において、本研究と同様にセメント工場キルン下架台コンクリートのコアを採取しており、温度分布の解析を実施している[20]。その結果から、本研究で使用したコアの温度は 50°C程度だったと推察された。このコアをキルン下 50°Cコアと呼ぶこととする。

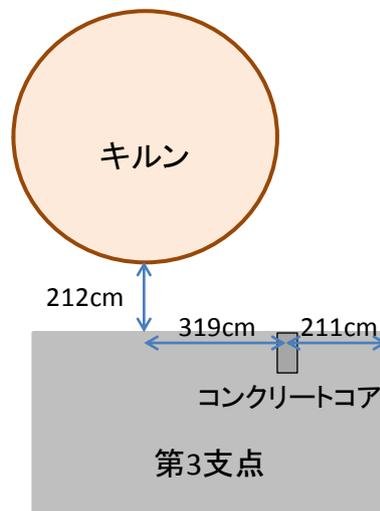


図 4.3.1-1 コア採取場所の模式図 (セメント工場キルン第 3 支点のキルン下)

(2) 50年経過した FA コンクリート試験体

本検討で使用したこの 50 年以上経過したコンクリート試験体はフライアッシュを使用しており、フライアッシュの長期的な水和反応を評価することができる貴重な試料である。フライ

アッシュの水和反応の解析を目的に、コンクリート試験体を詳細に分析した。なお、以下、本試料を FA コンクリート試験体と記す。

FA コンクリート試験体の詳細を表 4.3.1-3 に示す。なお、コンクリートの配合を表 4.3.1-4 に示す。コンクリートの材料は、中庸熱セメント、国内産石炭を使用した火力発電所から発生したフライアッシュ、混和剤はポゾリス No.8 が使用された。

表 4.3.1-3 FA コンクリート試験体の詳細

作製年	1964 年
試験体	構造物建設に用いられたバッチャープラントから試料を採取し、40mm 篩でウェットスクリーニングを行い、 $\phi 15 \times 30\text{cm}$ の供試体を作製。2014 年に 50 年材齢となった供試体を物理試験に供している。試験後の供試体の一部を入手。
養生方法	20°C、100%の噴霧養生。(材齢 1 年までは、構造物立地地点の試験室、材齢 1 年後以降は研究所)
配合	表 4.3.1-4

表 4.3.1-4 コンクリートの配合

水粉体比[%] W/(C+F)	フライアッシュ含有量[%] F/(C+F)	単位量 [kg/m <sup>3</sup> ]				
		水 W	セメント C	フライアッシュ F	細骨材 S	粗骨材 G
39.1	30	90	160	70	507	1633

#### 4.3.2 試料調製

##### (1) キルン下 50°C コア

試料切断の概要を図 4.3.2-1 に示す。キルン下 50°C コアは長軸方向に切断した後、中性化していない部分から試料を採取するために切断面にフェノールフタレインを噴霧して、暴露面からの中性化深さを計測した。フェノールフタレイン塗布した断面写真を図 4.3.2-2 に示す。未中性化部より 40×40×厚さ 10mm 程度の板状試料：1 試料と、20×20×厚さ 5mm 程度の板状試料：1 試料を切り出した。

40×40×10mm は EPMA 測定に、20×20×5mm は SEM 観察に用いることとした。これらを風乾した後、エポキシ樹脂にて包埋した。樹脂の硬化後、EPMA 用試料は、40×40mm の面を分析面として、湿式研磨した (以下、EPMA 試料)。SEM-EDS 用試料は、スライドガラスに貼り付けた後に研磨し、鏡面研磨薄片とした (以下、薄片試料)。いずれとも、試料に導通を付与する目的で、表面にカーボン蒸着し、測定、観察に供した。

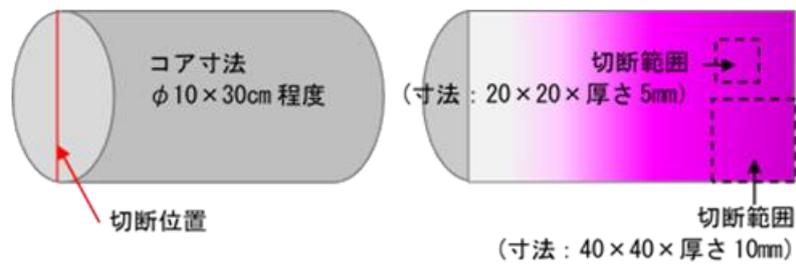


図 4.3.2-1 試料切断の概要：キルン下 50°C コア（未中性化部より試料を切り出した）

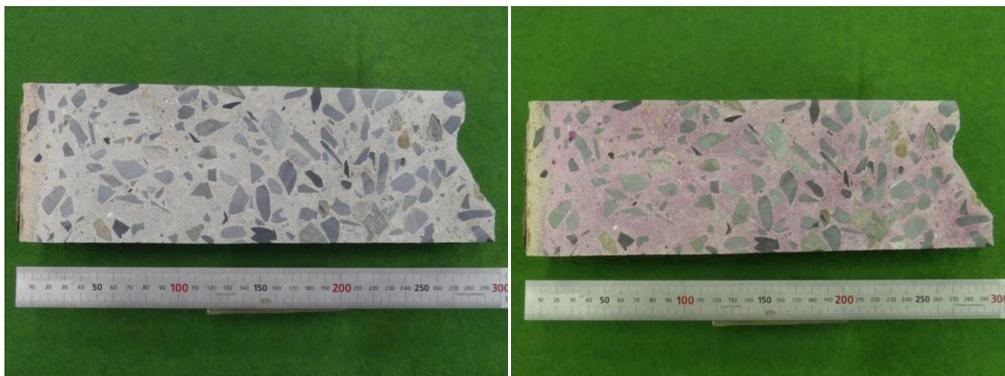


図 4.3.2-2 試料断面写真：キルン下 50°C コア

## (2) FA コンクリート試験体

試験体の状態写真を図 4.3.2-3 に示す。内部側の切断面より厚さ 5mm 程度の位置で切断した。この切断面より、厚さ 10mm 程度の位置で切断し、半円板状試料を得た。これより、40×40×厚さ 10mm 程度の板状試料と、20×20×厚さ 5mm 程度の板状試料を切り出した。

40×40×10mm は EPMA 測定に、20×20×5mm は SEM 観察に用いることとした。これを風乾した後、エポキシ樹脂にて包埋した。樹脂の硬化後、EPMA 用試料は、40×40mm の面を分析面として、湿式研磨した（以下、EPMA 試料）。SEM-EDS 用試料は、スライドガラスに貼り付けた後に研磨し、鏡面研磨薄片とした（以下、薄片試料）。いずれとも、試料に導通を付与する目的で、表面にカーボン蒸着し、測定、観察に供した。

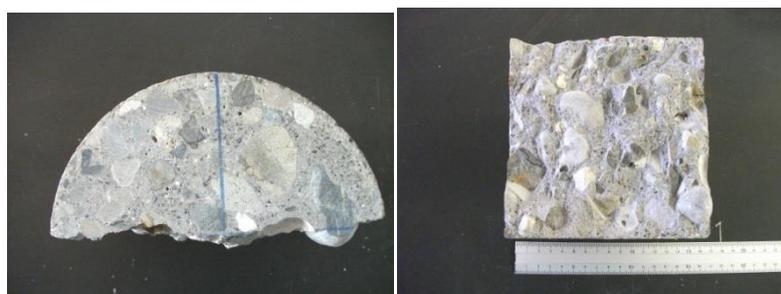


図 4.3.2-3 FA コンクリート試験体の外観写真

### 4.3.3 分析項目

#### (1) コア断面の EPMA 分析

コンクリート断面の元素組成分布を測定し、骨材界面の遷移帯の有無や状態を分析した。測定条件を表 4.3.3-1 に示す。

表 4.3.3-1 EPMA 測定条件

使用装置	JXA-8100(日本電子社製)
加速電圧	15kV
照射電流	$5 \times 10^{-8}$ A
測定時間	40msec/ピクセル
分析元素	Ca、Si、Al、Fe、S、Na、K
分光結晶	TAP:Si、Al、Na PET:Ca、S、K LIF:Fe
標準試料	Ca、Si:Wollastonite (CaO:48.3mass%、SiO <sub>2</sub> :51.7mass%) S:Anhydrite (SO <sub>3</sub> :58.8mass%) Fe:Forsterite(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =9.75mass%) Al、K、Na: K-Feldspar (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =20.4%、K <sub>2</sub> O=5.6%、Na <sub>2</sub> O=7.1%)
プローブ径	<0.5 μm
ピクセルサイズ	1 × 1 μm
ピクセル数	500 × 500 (面分析範囲 500 × 500 μm)
視野数	2 視野

#### (2) 電子顕微鏡観察

エネルギー分散型 X 線分析装置 (以下、EDS) を付属した走査電子顕微鏡 (以下、SEM) を用い、それぞれの水和組織および骨材界面の様子を、研磨面については反射電子像にて観察した。また、破断面については二次電子像にて観察した。さらに、観察された C-S-H (主に内部 C-S-H) について、EDS による化学組成分析を行った。なお、定量結果は 100% にノーマライズせず、生の値とした。観察および分析条件を表 4.3.3-2 に示す。

表 4.3.3-2 EDS の測定条件

使用装置	SEM SU-5000(日立ハイテクノロジー社製) EDS X-Max (オックスフォード・インスツルメンツ社製)
加速電圧	15kV
観察倍率	適宜調整(C-S-H の定量分析時には 2000 倍程度に統一)
照射電流	0.67nA(デッドタイム 25%程度)
測定時間	30 秒
測定元素	Na、Mg、Al、Si、S、K、Ca、Ti、Mn、Fe 等
定量補正法	XPP 補正
濃度表記	酸化物形態
分析点数	各試料につき 20 点

### (3) XRD/リートベルト解析による分析

構成鉱物組成およびセメント鉱物の水和度等を分析するために粉末 X 線回折/リートベルト解析 (XRD/リートベルト) を実施した。測定試料は粗骨材を除去したモルタル分を対象とした。XRD/リートベルトにより試料中の未水和セメント鉱物やセメント水和物等の鉱物組成の定性および定量を実施し[21]、その結果に基づきセメント水和率を求めた。

測定条件を表 4.3.3-3 に示す。内部標準として  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を内割りで 10mass% 添加し、十分に均一になるようメノウ乳鉢で混合し、これを測定試料とした。測定には、粉末 X 線回折装置 D8-Advance (Bruker AXS 社製) を、解析ソフトは TOPAS (Bruker AXS 社製) を用いた。測定条件およびリートベルト解析は、星野らの手法[22] に準拠し、解析ソフトは TOPAS (Bruker AXS 社製) を使い、以下に示すセメント鉱物および水和物と内部標準である  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を定量し、式 (1) より非晶質以外の水和物量を、式 (2) より非晶質量を算出した。ただし、非晶質量には、定量対象外となる骨材由来の鉱物 (石英、長石類、雲母類など) も含んだ値となり、C-S-H 量とは異なることに注意が必要である。

表 4.3.3-3 XRD 測定条件

使用装置	D8-Advance (Bruker AXS 社製)
管電圧	50kV
管電流	350mA
走査範囲	5~65°
ステップ幅	0.02°
スキャンスピード	2° /min

#### 【定量対象鉱物】

エーライト、ビーライト、アルミネート、フェライト、二水石こう、半水石こう、ペリクレーズ、ライム、カルサイト、エトリンガイト、モノサルフェート、ポルトランダイト、モノカーボネート、ヘミカーボネート、ムライト (FA コンクリート試験体のみ)、マグネタイト (FA コンクリート試験体のみ)、非晶質

$$H' x = Hx \times \frac{10}{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \times \frac{100}{90} \quad (1)$$

$$\text{非晶質}^{\ast} = 100 \times (Hx - 10) / \left( Hx \times \frac{90}{100} \right) \quad (2)$$

$H' x$ : 粉末試料中のセメント鉱物および水和物量 (mass%)

$Hx$ : リートベルト解析で定量した値 (mass%)

10:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合量 (mass%)

90: 測定試料中の粉末試料量 (mass%)

### (4) ペースト部分の化学組成

できる限り骨材を取り除いた試料 0.5g を 1N 塩酸 200ml に溶解させ、溶解液の化学組成を ICP 発光分光法により分析し、分析結果を酸化物に換算した。熱分析から求めた強熱減量と、不溶残分を合わせて 100% とした。

#### (5) 固体 NMR

XRD 用に調整した試料の固体 NMR 測定により C-A-S-H の構造解析を実施した。試料の  $^{29}\text{Si}$ -NMR 及び  $^{27}\text{Al}$ -NMR のスペクトルを測定した。測定装置は以下の通りとし、測定条件を表 4.3.3-4 に示す。

装置：核磁気共鳴分析装置（日本電子株式会社製 JNM-ECA600）

測定モード：シングルパルス法

試料管回転数：20,000 Hz

表 4.3.3-4 固体 NMR の測定条件

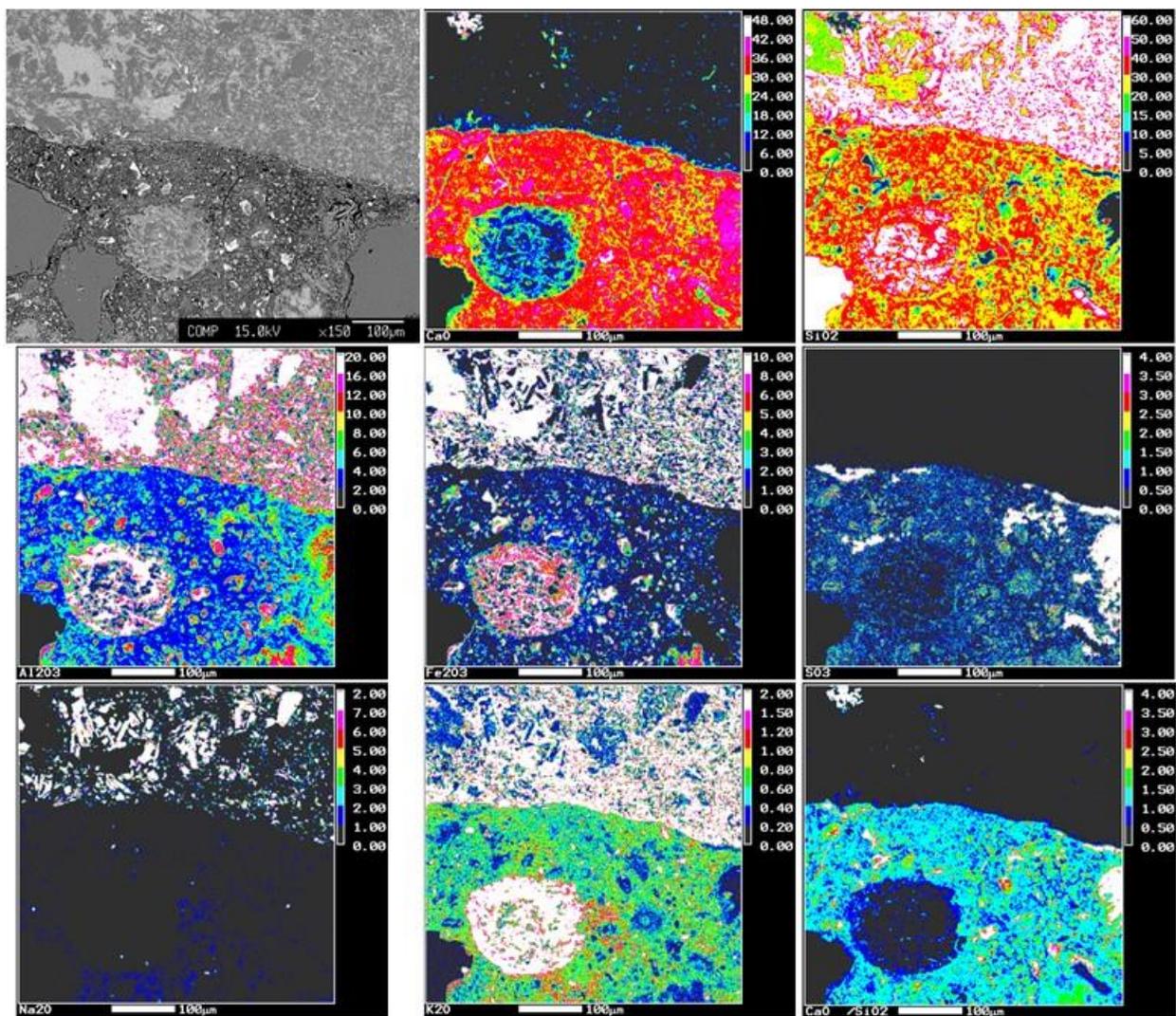
	$^{29}\text{Si}$ -NMR	$^{27}\text{Al}$ -NMR
励起パルス	2.8 $\mu\text{s}$ ( $90^\circ$ )	0.47 $\mu\text{s}$ ( $18^\circ$ )
パルス繰り返し時間	40 秒	0.5 秒
積算回数	2,000 回	10,000 回
化学シフト基準	テトラメチルシラン (0 ppm)	硫酸カリウムアルミニウム (-0.21 ppm)

#### 4.3.4 セメント工場キルン下のコンクリートコア（キルン下 50°C コア）の試験結果

##### (1) コア断面の EPMA 分析

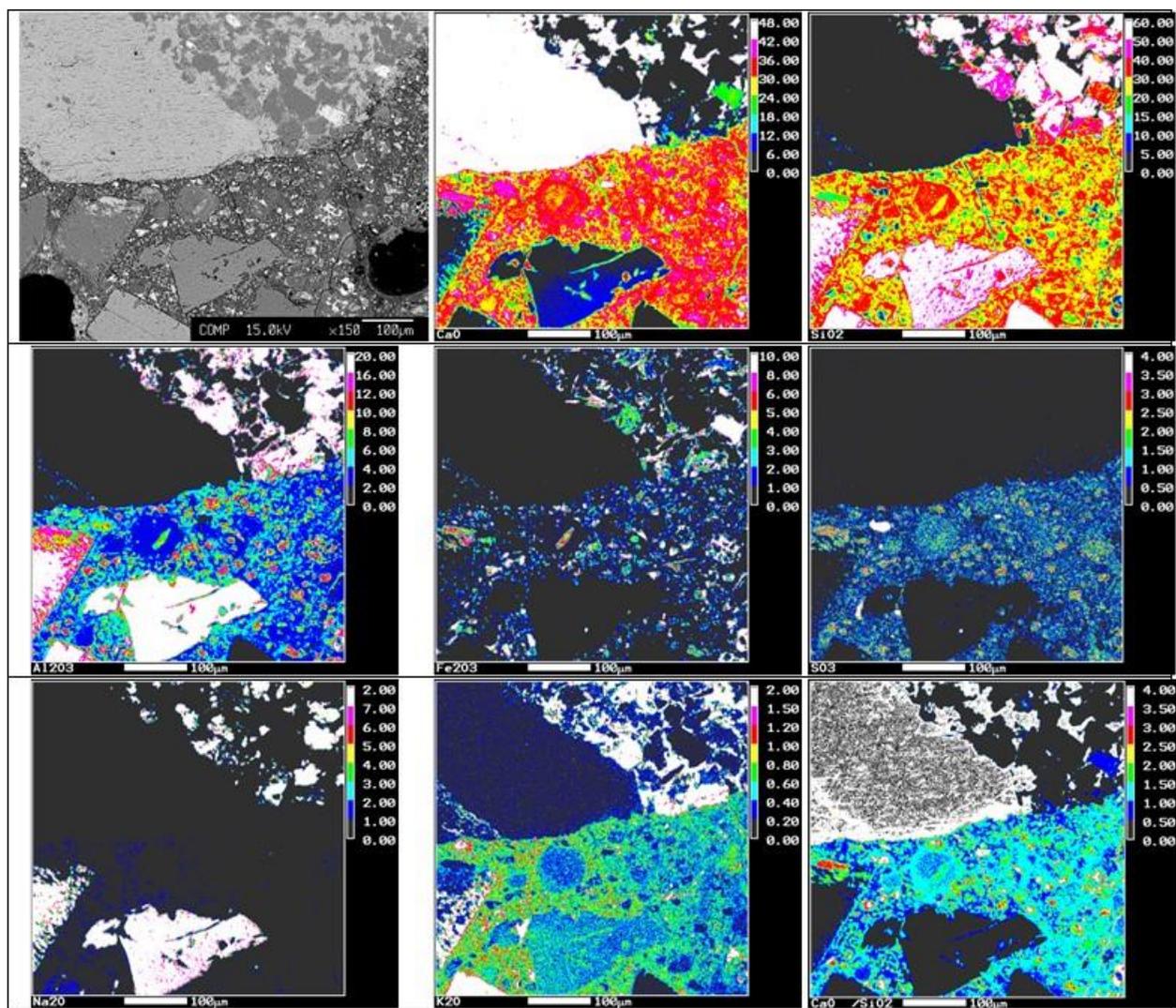
コア断面の元素組成分布を図 4.3.4-1、図 4.3.4-2 に示す。各図の左上には、面分析と同一視野の反射電子像を掲載した。

骨材とセメント水和物の界面に遷移帯のような物は認められなかった。骨材間を充填しているセメントペースト部の色調に着目すると、全体的に暗く（黒く）、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比は 1.1 程度と、普通セメントが水和した際に生成する C-S-H の Ca/Si（Ca/Si 比は 1.7 程度と想定される）と比較して低かった。



(右上のカラーバーは mass%、CaO/SiO<sub>2</sub> はモル比)

図 4.3.4-1 EPMA 面分析結果 (キルン下 50°C コア 1)



(右上のカラーバーは mass%、CaO/SiO<sub>2</sub> はモル比)

図 4.3.4-2 EPMA 面分析結果 (キルン下 50°C コア 2)

## (2) 電子顕微鏡観察

コアの断面（研磨面）の反射電子像を図 4.3.4-3、図 4.3.4-4 に示した。写真は、低倍率で広範囲を観察したもの（上段写真）と、その一部を拡大して観察したものを一覧にした。セメント粒子の外周と推察される箇所（図中の破線で囲んだ箇所）以外は、全体的に色調が暗く、変質や炭酸化が生じている可能性が考えられる。なお、セメントはほとんど水和しており、未水和鉱物であるフェライト相が一部、残存している程度だった。

EDS によって C-S-H の組成を分析した結果を表 4.3.4-1 に示す。C-S-H20 点の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比の分析結果の平均は 1.04 であり、一般的なセメント水和物の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比に比較して低かった。骨材の  $\text{SiO}_2$  成分が反応して C-S-H の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比が低下したと推察した。C-S-H の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比と  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  モル比をプロットしたものを図 4.3.4-5 に示す。バラつきは少なく、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比 0.9~1.2、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  モル比比は 0.03~0.07 の範囲にまとまっていた。Richardson が TEM/EDS によってスラグセメントコンクリートの C-S-H の組成を分析したデータのグラフ[23]に本研究で測定したデータを重ね書きしたものを図 4.3.4-6 に示す。Richardson の結果と比較してキルン下 50°C コアの分析結果は Si/Ca モル比が大きく、Al/Ca モル比が小さかった。Si/Ca 比が大きくなった理由としては骨材から Si が溶出し C-S-H になったと考えている。高温環境に長く存在することで骨材との反応が進んだと考えた。表 4.3.4-4 に後述したが、ペーストの化学組成の分析結果から求めた Al/Ca 比は 0.07 であり、SEM/EDS による C-S-H の分析結果と変わらないことから、セメントの Al 含有量が小さかったと推察した。

コア断面（破断面）の二次電子像を図 4.3.4-7 に示す。写真は低倍率で広範囲を観察したものと、その一部を拡大して観察したものを一覧にした。全体に緻密な水和物が観察された。空隙中に箔状の水和物が観察された。EDS による化学組成を表 4.3.4-2 に示す。破断面の SEM/EDS は X 線の収集効率の問題から定量性に問題があり、また一点のみのデータなので信頼性に欠けるが、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比は 0.9、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  モル比は 0.17 であった。この組成から箔状の水和物は C-S-H であり、高温環境下で骨材の  $\text{SiO}_2$  成分が反応して  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比が低下したと推察される。

	<p>黄色破線は、セメント粒子の外周と推察される範囲を示す。 この範囲よりも外側では、C-S-H が分解したときに観察されるような、低いCaO/SiO<sub>2</sub>と、炭酸カルシウム(矢印)が認められる。</p>
<p>上段写真の口1 内を拡大したもの</p>	
	<p>黄色破線は、セメント粒子の外周と推察される範囲を示す。中段写真と同様に、炭酸カルシウムが認められる(矢印)</p>
<p>上段写真口2 内を拡大したもの</p>	

(A: 骨材、C: セメント)

図 4.3.4-3 キルン下 50°C コア断面の反射電子像(1)

	<p>黄色破線は、セメント粒子の外周と推察される範囲を示す。その輪郭部に炭酸カルシウムが認められる(矢印)</p>
<p>上段写真の口1内を拡大したもの</p>	
	<p>黄色破線は、セメント粒子の外周と推察される範囲を示す。中段写真と同様に、炭酸カルシウムが認められる(矢印)。</p>
<p>上段写真口2内を拡大したもの</p>	

(A: 骨材、C: セメント)

図 4.3.4-4 キルン下 50°C コア断面の反射電子像(2)

表 4.3.4-1 C-S-H の定量結果：キルン下 50°Cコア

	化学組成 (mass%)												CaO/SiO <sub>2</sub> モル比
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	total	
1	0.15	0.50	2.17	36.48	0.00	0.46	0.14	32.53	0.15	0.02	0.40	73.00	0.96
2	0.10	0.60	1.90	26.70	0.00	0.38	0.11	29.16	0.21	0.04	0.42	59.64	1.17
3	0.13	1.23	2.81	35.33	0.03	0.51	0.21	31.66	0.26	0.05	0.59	72.81	0.96
4	0.12	1.36	3.01	34.45	0.01	0.55	0.16	31.90	0.30	0.00	0.46	72.32	0.99
5	0.13	0.59	2.22	30.87	0.00	0.36	0.13	31.98	0.32	0.06	0.46	67.11	1.11
6	0.11	0.78	2.20	28.17	0.00	0.39	0.19	30.17	0.20	0.03	0.56	62.81	1.15
7	0.14	0.66	2.32	34.33	0.00	0.39	0.25	33.02	0.27	0.00	0.52	71.90	1.03
8	0.09	0.63	2.29	33.95	0.00	0.38	0.08	34.20	0.21	0.02	0.49	72.34	1.08
9	0.11	0.67	2.30	36.70	0.00	0.43	0.12	32.82	0.22	0.04	0.44	73.83	0.96
10	0.10	0.73	2.13	34.24	0.00	0.54	0.08	34.04	0.22	0.00	0.57	72.65	1.07
11	0.12	1.97	2.90	37.37	0.00	0.52	0.08	31.44	0.30	0.02	0.57	75.30	0.90
12	0.10	0.42	1.89	35.23	0.00	0.33	0.08	31.94	0.17	0.00	0.49	70.66	0.97
13	0.13	1.14	3.17	35.31	0.00	0.59	0.07	32.52	0.19	0.09	1.78	75.00	0.99
14	0.09	0.46	1.93	32.62	0.00	0.39	0.06	31.06	0.21	0.00	0.36	67.17	1.02
15	0.12	0.99	4.12	33.51	0.00	0.92	0.07	35.03	0.35	0.10	2.43	77.64	1.12
16	0.12	0.67	2.16	35.41	0.00	0.57	0.03	34.28	0.30	0.05	0.60	74.18	1.04
17	0.13	0.65	1.80	30.32	0.00	0.33	0.10	31.06	0.24	0.00	0.58	65.22	1.10
18	0.14	1.21	2.75	33.09	0.00	0.42	0.14	31.89	0.27	0.00	0.62	70.54	1.03
19	0.07	0.76	2.23	30.51	0.00	0.47	0.09	33.50	0.31	0.00	0.73	68.67	1.18
20	0.07	0.95	2.45	30.54	0.00	0.39	0.15	29.40	0.14	0.10	0.37	64.56	1.03
平均	0.11	0.85	2.44	33.26	0.00	0.47	0.12	32.18	0.24	0.03	0.67	70.37	1.04

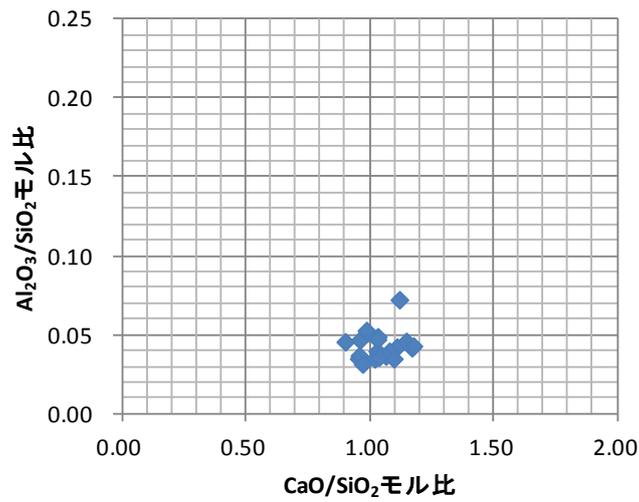


図 4.3.4-5 C-S-H の CaO/SiO<sub>2</sub> モル比と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> モル比の相関

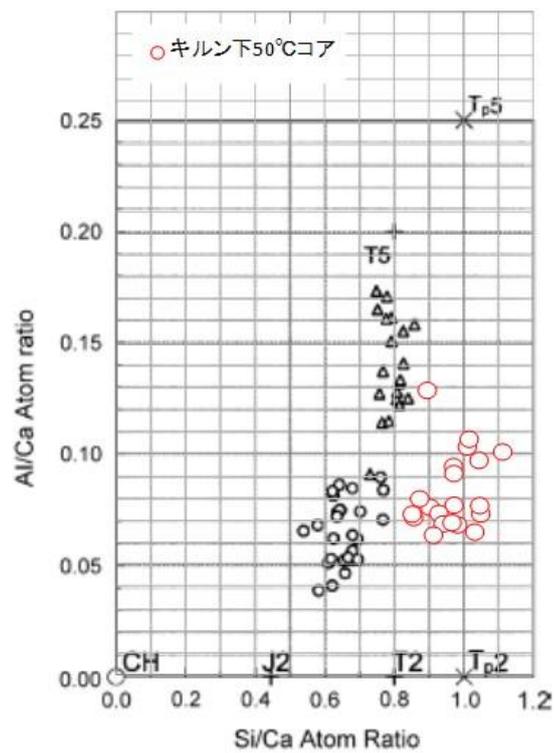


Fig. 3. Al/Ca against Si/Ca atom ratio plot of TEM analyses of Op C-S-H present in hydrated samples of water-activated white PC/GGBS blends with 50% (○) and 90% (△) slag. Experimental details are given in Ref. [31].

図 4.3.4-6 Richardson のスラグセメントコンクリートの分析結果[23]とキルン下 50°C コアの分析結果

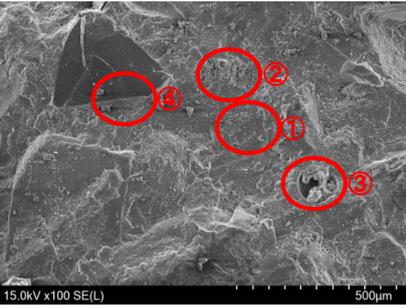
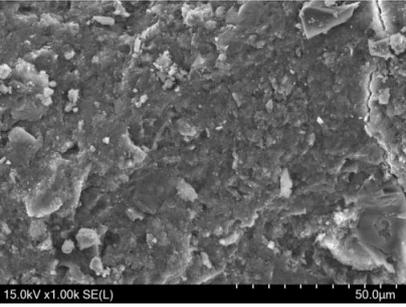
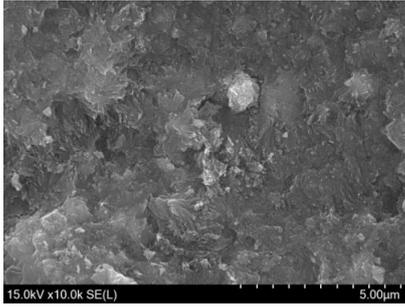
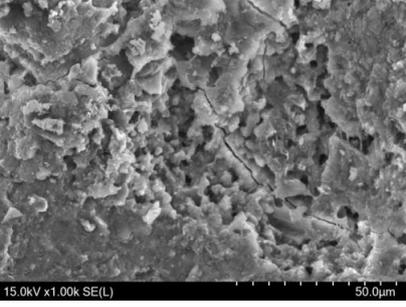
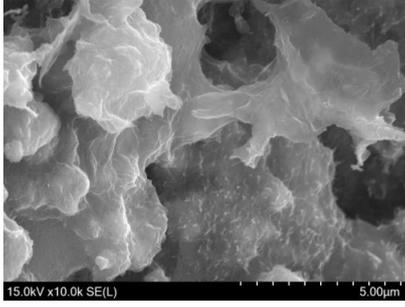
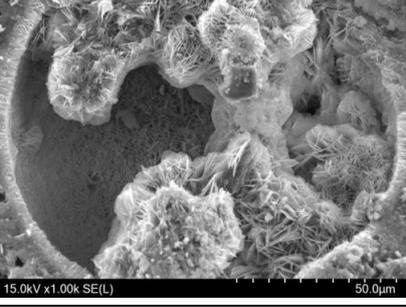
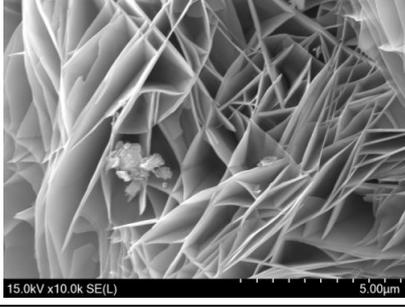
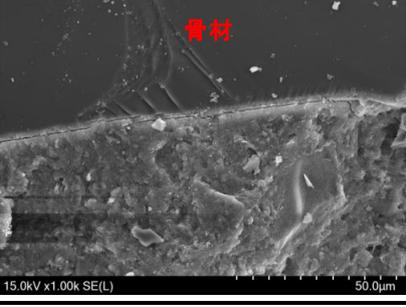
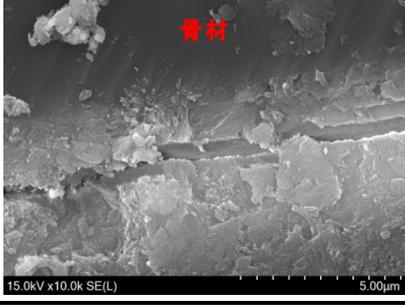
視野倍率 100倍像			①: 緻密部 (ペースト部の大半を占める)
			②: 粗空隙部
			③: 球状部 (空隙)
			④: 骨材界面
測定位置	視野倍率		
	1,000倍	10,000倍	
①			
②			
③			
④			

図 4.3.4-7 キルン下 50°C コア破断面の二次電子像

表 4.3.4-2 球状部（空隙）内生成物の EDS 分析結果

試料名	化学組成 (%)						S を 1 mol とした際の 各 mol 比	
	Ca	Si	Al	Na	K	O	Ca/Si	Al/Si
キルン下50°C コア	23.8	18.4	3.0	0.8	0.6	53.4	0.91	0.17

(3) XRD/リートベルト解析による分析

X線回折チャートを図 4.3.4-8 に示す。石英、斜長石は骨材に含まれる鉱物であり、主な水和物相としては C-S-H、カトアイトである。7.8° 付近にトバモライトの小さなピークが確認されていることから、若干結晶化した C-S-H が存在していると推定される。

リートベルト解析の結果を表 4.3.4-3 に示す。定量結果では非晶質成分 (Gel) が多いが、本検討で使用した解析プログラムではカトアイトや骨材成分 (石英、斜長石) を定量することができないため、非晶質成分はこれらを含んだ結果となっている。

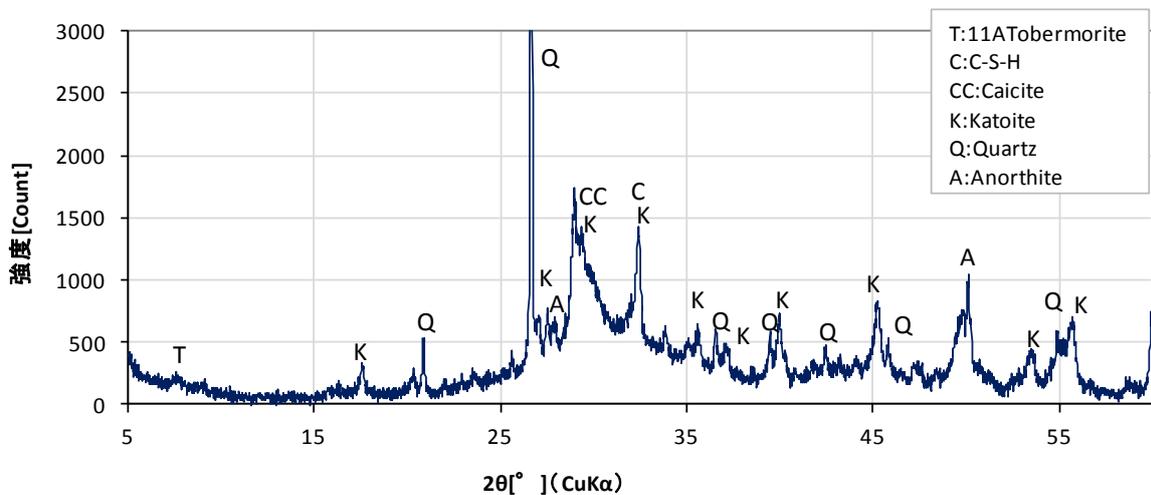


図 4.3.4-8 XRD チャート(キルン下 50°C コア)

表 4.3.4-3 リートベルト解析による定量結果 (キルン下 50°C コア)

鉱物相	wt%
C <sub>3</sub> S	0
C <sub>2</sub> S	0
C <sub>3</sub> A	0
C <sub>4</sub> AF	1.01
MgO	0
Calcite	0.82
Portlandite	0.17
Ettringite	2.44
Afm	2.33
Mono-carbonate	1.08
Hemi-carbonate	0.55
Gel	91.6

(4) ペースト部分の化学組成

この組成から計算されるセメントペーストの CaO/SiO<sub>2</sub> 比は 1.5 程度であり、セメント (一般的には CaO/SiO<sub>2</sub> 比は 3 程度) に比較すると CaO/SiO<sub>2</sub> 比が小さくなっていた。雨水に対する溶脱により CaO 成分が消失することも考えられるが、分析に使用した試料はコアの表層ではなく内部であり、溶脱の影響を受けて CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 1.5 まで下がることは考えられない。骨材から SiO<sub>2</sub> 成分が溶解し、C-S-H 系の水和物となったことにより全体の CaO/SiO<sub>2</sub> 比が低下したと考えた。

表 4.3.4-4 ペースト部分の化学組成の分析結果 (キルン下 50°C コア)

化学組成 (mass%)	CaO	39.5
	SiO <sub>2</sub>	28.4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.3
	MgO	0.6
	SO <sub>3</sub>	1.4
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1
	Na <sub>2</sub> O	0.6
	K <sub>2</sub> O	0.3
	ig-loss	21.9
鉱物量 (%)	Portlandite	0.0
	Calcite	1.5

## (5) 固体 NMR

コンクリートコアのペースト部分（若干細骨材を含有）の NMR 測定結果を図 4.3.4-9 に、使用された骨材の測定結果を図 4.3.4-10 に示す。ペースト部分の  $^{29}\text{Si}$ -NMR のピークの帰属と面積比を表 4.3.4-5 に、 $^{27}\text{Al}$ -NMR のピークの帰属と面積比を表 4.3.4-6 に示す。

基本的に C-S-H のシリケートアニオン構造は鎖状であると考えられ、 $^{29}\text{Si}$ -NMR のスペクトルのうち  $Q_1$  と  $Q_2$  に相当するものが C-S-H であるとした。モルタル部分から骨材を完全に排除することは難しいことから、NMR のデータは骨材に起因するスペクトルを若干含む。したがって、骨材起因のスペクトルの影響を考慮するために骨材のみの測定も実施した。骨材の  $^{29}\text{Si}$ -NMR スペクトルでは  $Q_1$  のピークは確認されず、 $Q_2$  についてごく小さいピークが確認されたことから、若干骨材が混入しても  $Q_1$ 、 $Q_2$  のピークの評価には大きく影響しないと考えた。 $Q_1$ 、 $Q_2$  のピークから算出されたシリケートアニオン鎖長は 5.32 であり、SEM、XRD の結果において結晶化量が少なかったことを反映していた。また、シリケートアニオン鎖中の Al の置換率 Al/Si は 0.03 であり、C-S-H の SEM/EDS から算出された Al/Si 比は 0.09 とあまり一致しなかった。NMR は設定するピークによって算出されるピーク面積が大きく変わるため、ピークの設定に際しては検討が必要であり、定量的に扱う場合には課題が残されているが、 $^{29}\text{Si}$ -NMR の結果からも C-S-H への Al の固溶量は小さいことが確認された。

$^{27}\text{Al}$ -NMR のスペクトルでは、4 配位の Al(Al[4])は C-S-H の構造中に含まれる Al を示す。ピーク面積比は相対的な存在量を示すことから、試料中の Al の多くが C-S-H に存在していることが示唆されているが、骨材の  $^{27}\text{Al}$ -NMR において Al[4]のピークが大きいことから、キルン下 50°C コアの  $^{27}\text{Al}$ -NMR は骨材の影響を大きく受けており、 $^{27}\text{Al}$ -NMR から C-S-H の構造に関する議論はできなかった。Al[6]はアルミネート系水和物に起因しているスペクトルである。10ppm 付近は AFm（モノサルフェート）相の存在を示し、これは XRD-リートベルトの結果とも整合していた。XRD-リートベルトでは AFt（エトリンサイト）が定量されており、XRD ではカトサイトが確認されている（カトサイトは XRD-リートベルトでは定量できず、非晶質成分に含まれる）が、それらに起因するスペクトルは確認されなかった。存在量が少ないことが要因の一つだが、カトサイトのピークの帰属に関しては、さらに調査が必要だと考えている。4ppm 付近のピークは TAH(AFt や AFm、ストラトリンサイトではないアルミネート系鉱物) や AFt、AFm の分解物等と言われているが、この試料では骨材にも同じ位置にピークが存在することから、このピークは骨材の影響も受けていると考えた。

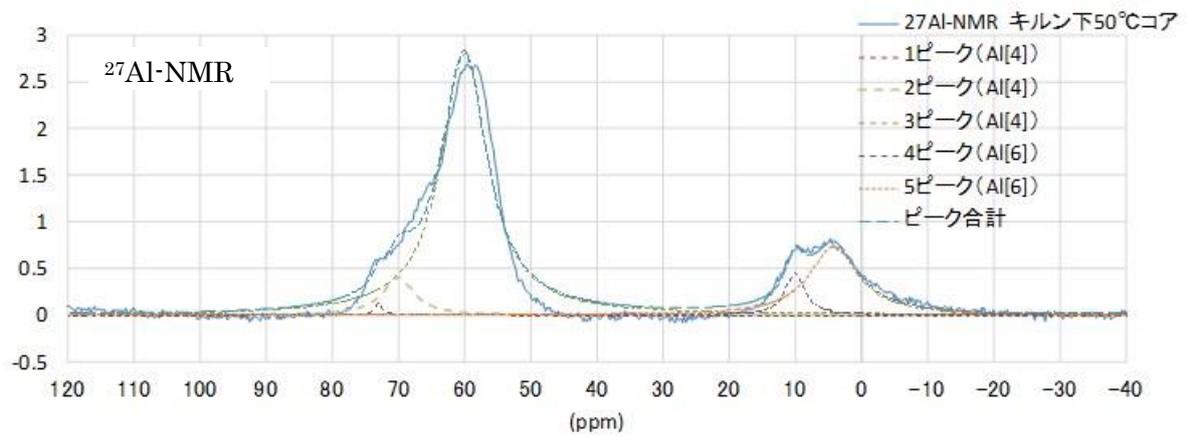
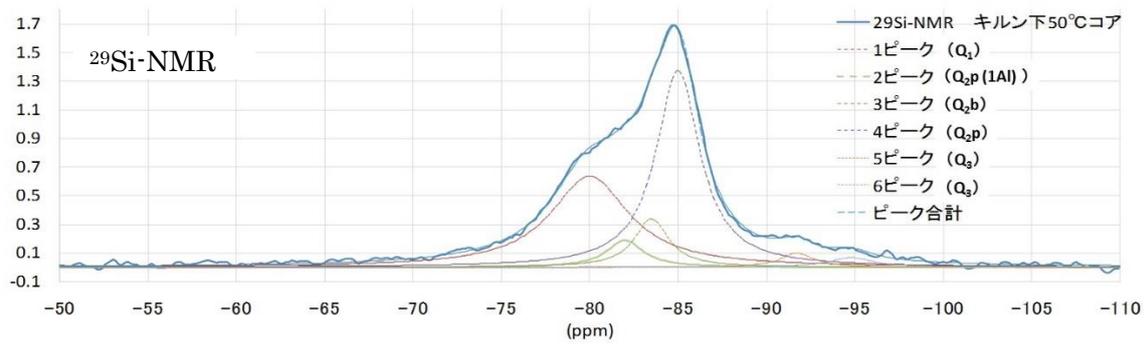


図 4.3.4-9 キルン下 50°Cコアの固体 NMR スペクトル

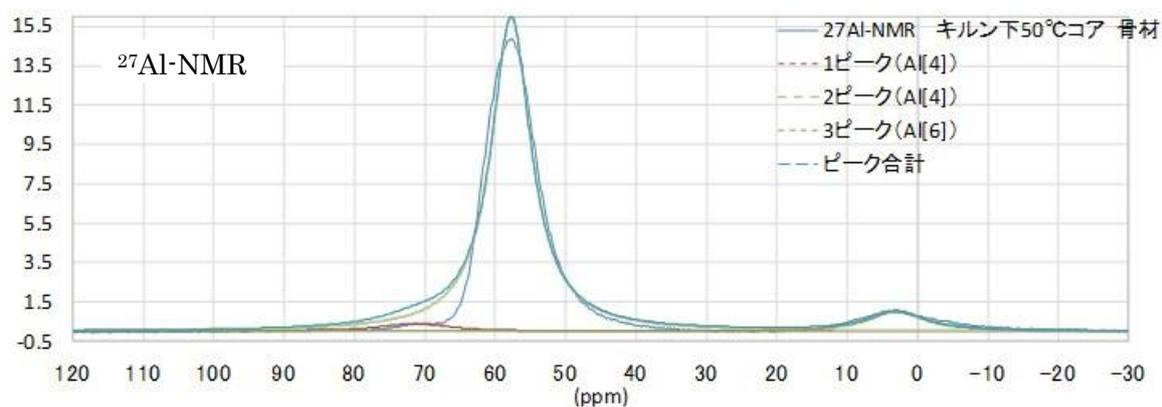
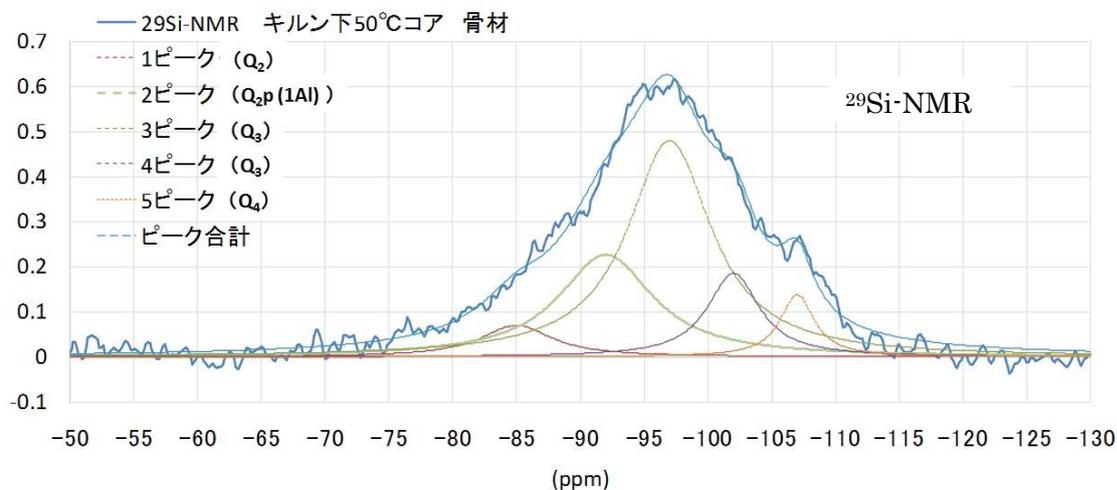


図 4.3.4-10 キルン下 50°C コア骨材の固体 NMR スペクトル

表 4.3.4-5  $^{29}\text{Si}$ -NMR のピークの帰属と面積比 (キルン下 50°C コア)

ピークの帰属	ケミカルシフト(ppm)	ピーク面積比
1ピーク( $Q_1$ )	-80	36.8%
2ピーク( $Q_{2p}(1Al)$ )	-82	5.1%
3ピーク( $Q_{2b}$ )	-84	8.6%
4ピーク( $Q_{2p}$ )	-85	44.8%
5ピーク( $Q_3$ )	-92	2.4%
6ピーク( $Q_3$ )	-95	2.2%
MCL(平均鎖長)		5.32
C-S-H中のAl/Si比		0.03

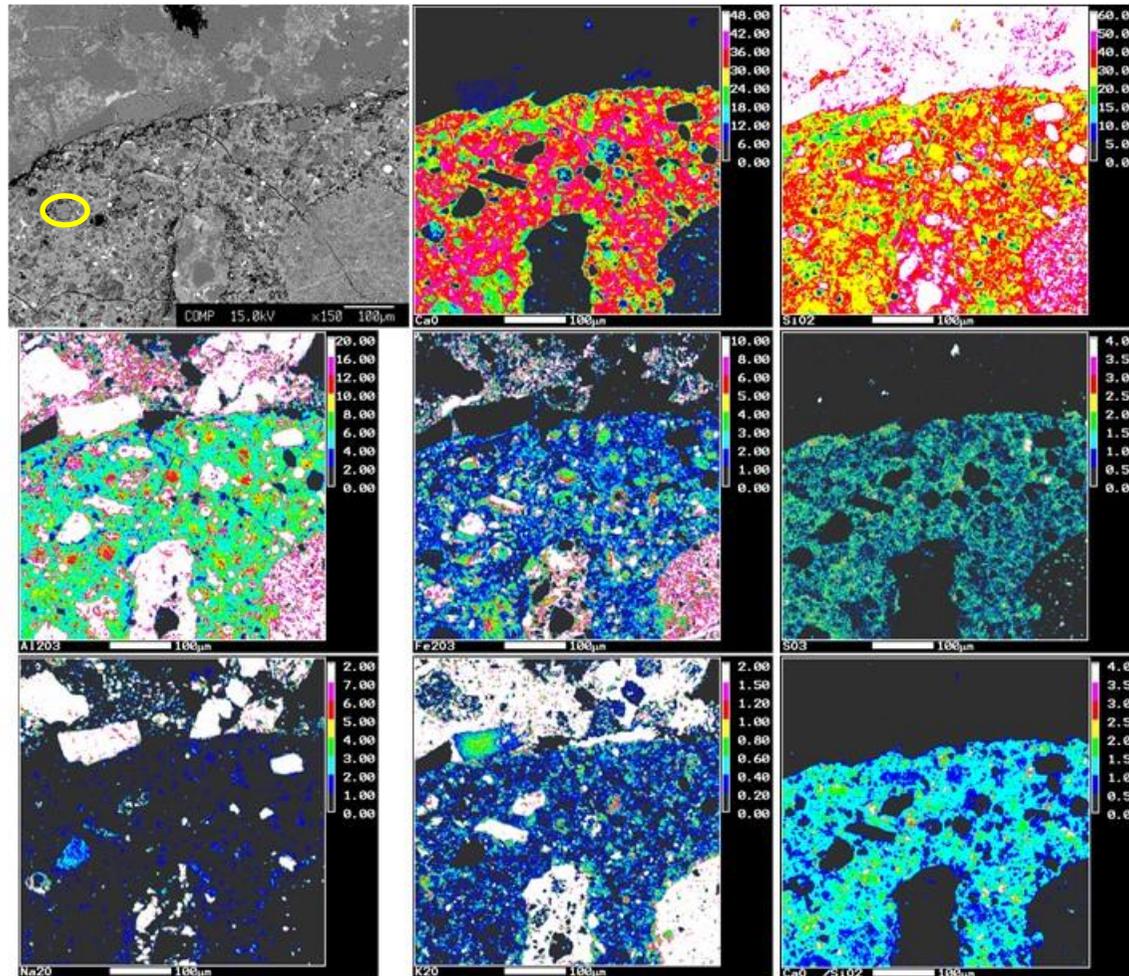
表 4.3.4-6  $^{27}\text{Al}$ -NMR のピークの帰属と面積比 (キルン下 50°C コア)

ピークの帰属	ケミカルシフト(ppm)	ピーク面積比
1ピーク (Al[4])	73	0.5%
2ピーク (Al[4])	70	6.8%
3ピーク (Al[4])	60	69.1%
4ピーク (Al[6])	10	4.6%
5ピーク (Al[6])	4.185	18.9%

#### 4.3.5 50年経過した FA コンクリートの試験結果

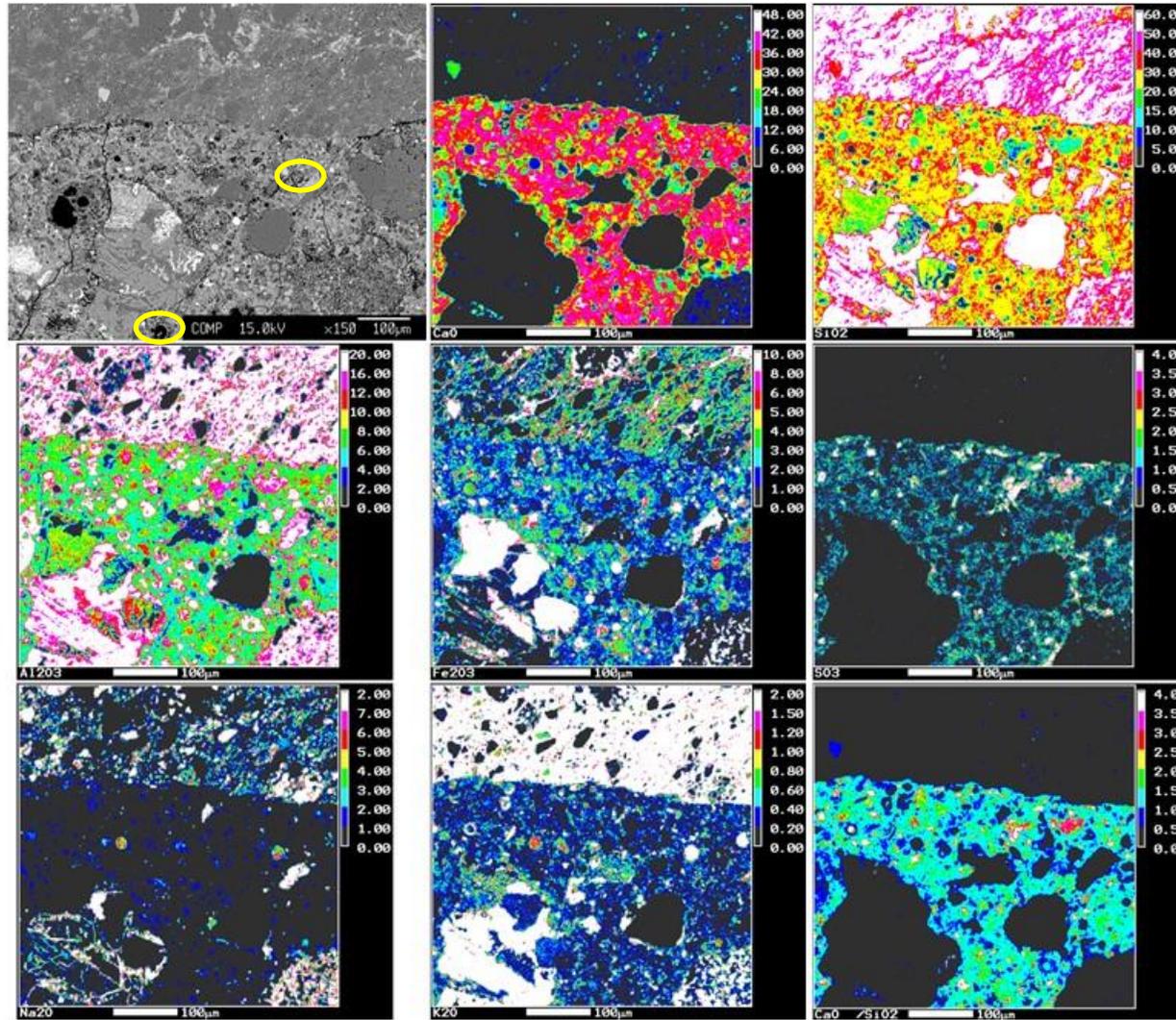
##### (1) 試験体断面の EPMA 分析

試験体断面の元素組成分布を図 4.3.5-1、図 4.3.5-2 に示す。骨材の一部とセメント水和物の界面に、やや空疎な組織が観察されたが、遷移帯とは判断しかねた。セメントペースト部の色調に着目すると、キルン下 50°C コンクリートコアよりも明るく、緻密なコンクリートであることが推察される。また、一部が未反応のフライアッシュ粒子も観察された(図上に○で示す)。CaO/SiO<sub>2</sub> モル比は 1.3 程度であった。



(右上のカラーバーは mass%、CaO/SiO<sub>2</sub> はモル比)

図 4.3.5-1 EPMA 面分析結果 (FA コンクリート試験体 1)



(右上のカラーバーは mass%、CaO/SiO<sub>2</sub> はモル比)

図 4.3.5-2 EPMA 面分析結果 (FA コンクリート試験体 2)

## (2) 電子顕微鏡観察

試験体断面（研磨面）の反射電子像を図 4.3.5-3、図 4.3.5-4 に示した。写真は、広い範囲を観察したもの（上段写真）と、その一部を拡大して観察したものを一覽にした。

断面径が  $100\mu\text{m}$  を超える粗大なセメント粒子において、一部のエーライト、ビーライトおよびフェライトが未水和で残存している事が確認された。フライアッシュに着目すると、マグネタイトやヘマタイトを含む粒子は、未反応のまま残存している様子が確認された。一方、非晶質が大部分を占めるフライアッシュの球状粒子は、粒子径が大きなものであっても、完全に反応しているようであった（図 4.3.5-4 の下段写真）。フライアッシュの反応層の厚さは、複数のフライアッシュ粒子について求め、平均を算出する必要があるが、観察の範囲（図 4.3.5-4 の下段写真）では、反応層の厚さは  $15\mu\text{m}$  程度（断面径  $30\mu\text{m}$  の半分）と考えられる。佐藤ら[24]は本試験で用いた FA コンクリート試験体を分取したコンクリートを用いた構造物の 34 年時のコアを採取し、フライアッシュの反応率を検討した結果を報告している。34 年コアの反応層厚さは EPMA 測定結果から  $5\mu\text{m}$  とし、各径のフライアッシュ粒子の反応割合を累積していくことで反応率を求めている。34 年コアのフライアッシュの反応率の計算結果を図 4.3.5-5 に示した。同じ考え方で 50 年試験体の反応層厚さから各径のフライアッシュの反応率を計算し、累積反応率を求めた結果を図 4.3.5-6 に示した。50 年経過した FA コンクリート試験体の反応率は 92% であり、34 年経過時点の約 70% より反応が進行していた。

EDS によって C-S-H の組成を分析した結果を表 4.3.5-1 に示す。C-S-H20 点の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比の分析結果の平均は 1.33 であり、一般的なセメント水和物の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比に比較して低かった。前述の様にフライアッシュの非晶質相のほとんどが水和していることが確認されており、それによって C-S-H の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比が低下したと推察した。C-S-H の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比と  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  モル比をプロットしたものを図 4.3.5-7 に示す。キルン下  $50^\circ\text{C}$  コアに比べて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が多く、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  モル比 0.08~0.11 程度の組成と 0.15 以上の組成の 2 つの分布に分けられるように見えた。Richardson が TEM/EDS によってスラグセメントコンクリートの C-S-H の組成を分析したデータのグラフ[23]に本研究で測定したデータを重ね書きしたものを図 4.3.5-8 に示す。Al 含有量が小さい C-S-H の分布は Richardson の分析結果と一致していた。Al 含有量が多い C-S-H の分布は Richardson の測定結果とは離れていた。本研究ではフライアッシュとセメント鉱物を区別して分析しなかったことから明確なことはわからないが、フライアッシュはポルトランドセメントに比較して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が多いため、Al の含有量が少ない C-S-H はセメントの水和反応で生成し、Al の含有量が多い C-S-H はフライアッシュの水和によって生成した可能性があると考えている。

FA コンクリート試験体断面（破断面）の二次電子像を図 4.3.5-9 に示す。写真は低倍率で広範囲を観察したものと、その一部を拡大して観察したものを一覽にした。全体に緻密な水和物が観察された。空隙中に観察された球状の水和物がフライアッシュの水和によって生成した C-S-H であるかを確認するために、EDS による化学組成分析を実施した。結果を表 4.3.5-2 に示す。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比は 3.55、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  モル比は 0.27 だった。破断面の SEM/EDS は X 線の収集効率の問題から定量性に問題があり、また一点のみのデータなので信頼性に欠けるが、球状水和物は C-S-H ではないと推測される。

	<p>一部に、粗大なセメント粒子が未水和のまま残存している(□1)。また、輝度の高いフライアッシュ(FA)粒子(鉄など重い元素を含むもの)が、点在している。</p>
	<p>左上のフライアッシュ(FA)粒子(矢印)は、EDS分析の結果から、マグネタイトもしくはヘマタイトを含有するものと推察される。セメント粒子中に、エーライトやフェライトが未水和で残存している様子が確認できる。</p>
<p>上段写真の□1内を拡大したもの</p>	
	<p>輝度の低く、断面径が10µm程度のフライアッシュ(FA)粒子(非晶質から成るもの)は、ほぼ反応している。</p>
<p>上段写真□2内を拡大したもの</p>	

(A: 骨材、C: セメント)

図 4.3.5-3 FA コンクリート試験体断面の反射電子像(1)

<p>15.0kV 10.0mm x250 BSE-COMP 200μm</p>	<p>一部に、粗大なセメント粒子の鉱物の一部が、未水和のまま残存している様子が観察される(口1、C)。また、輝度の高いフライアッシュ粒子(鉄など重い元素を含むもの)が、点在している。</p>
<p>15.0kV 10.0mm x1.00k BSE-COMP 50.0μm</p>	<p>セメント粒子の一部(ビーライトおよびフェライト相)が未水和のまま残存している。</p>
<p>上段写真の口1内を拡大したもの</p>	
<p>15.0kV 10.0mm x1.00k BSE-COMP 50.0μm</p>	<p>断面径が 30 μm 程度のフライアッシュ粒子でも、非晶質が大部分を占めるものは、ほぼ反応している(矢印)。</p>
<p>上段写真口2内を拡大したもの</p>	

(A: 骨材、C: セメント)

図 4.3.5-4 FA コンクリート試験体断面の反射電子像(2)

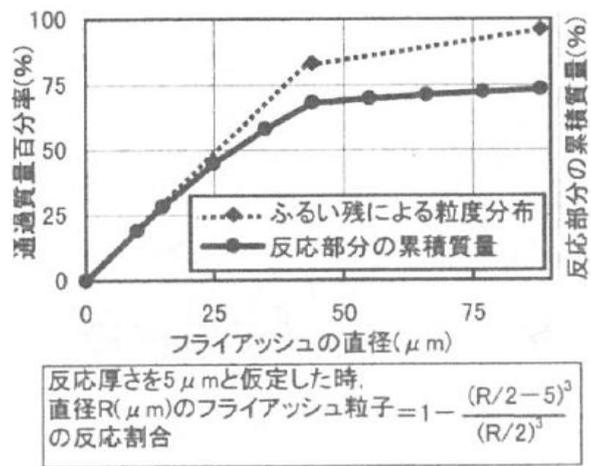


図 4.3.5-5 反応厚さから推定されるフライアッシュの反応率(34年コア)[24]

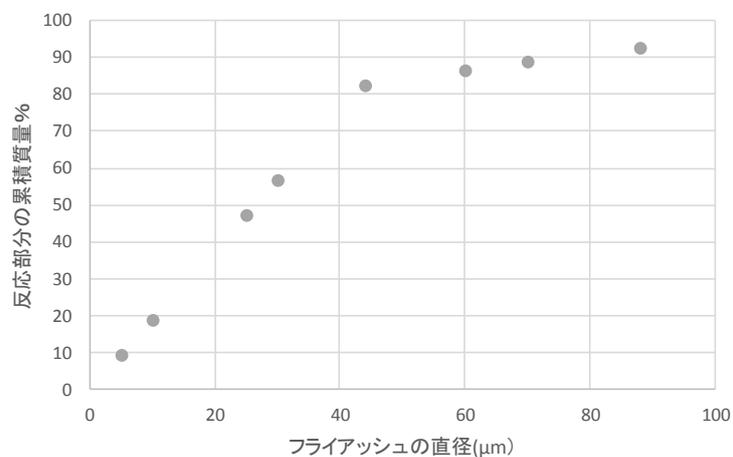


図 4.3.5-6 反応厚さから推定されるフライアッシュの反応率(FA コンクリート試験体)

表 4.3.5-1 C-S-H の定量結果：FA コンクリート試験体

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	total	CaO/SiO <sub>2</sub>
1	0.20	1.05	5.05	28.27	0.36	0.44	0.00	36.21	0.28	0.01	2.19	74.05	1.37
2	0.23	1.60	5.15	28.95	0.60	0.56	0.09	34.11	0.26	0.01	1.64	73.20	1.26
3	0.19	0.91	4.10	28.53	0.60	0.44	0.06	38.42	0.12	0.14	1.84	75.34	1.44
4	0.17	1.32	4.69	26.78	0.59	0.55	0.01	34.42	0.34	0.07	1.73	70.67	1.38
5	0.17	1.56	5.11	28.78	0.49	0.57	0.00	36.43	0.20	0.11	1.84	75.26	1.36
6	0.22	1.38	5.05	28.75	0.71	0.47	0.06	34.76	0.31	0.02	2.15	73.89	1.30
7	0.17	1.02	4.46	28.88	0.18	0.26	0.15	32.68	0.20	0.00	1.50	69.49	1.21
8	0.18	0.50	4.37	28.79	0.19	0.44	0.11	32.32	0.22	0.04	1.13	68.30	1.20
9	0.13	0.57	8.10	27.95	0.39	0.30	0.01	33.16	0.31	0.16	5.75	76.84	1.27
10	0.08	0.72	7.02	27.46	0.38	0.50	0.05	33.10	0.36	0.14	5.96	75.77	1.29
11	0.12	0.81	8.85	26.06	0.44	0.28	0.00	32.91	0.31	0.10	5.09	74.97	1.35
12	0.14	0.87	5.09	28.89	0.52	0.28	0.09	32.11	0.41	0.00	4.07	72.44	1.19
13	0.12	0.96	7.25	27.46	0.62	0.26	0.01	33.85	0.43	0.07	4.99	76.02	1.32
14	0.08	0.58	8.02	28.65	0.60	0.45	0.00	34.77	0.29	0.07	3.12	76.65	1.30
15	0.13	0.82	4.96	28.27	0.14	0.52	0.04	32.03	0.19	0.05	2.48	69.61	1.21
16	0.10	0.30	4.40	33.11	0.10	0.67	0.06	36.91	0.07	0.03	0.96	76.71	1.19
17	0.04	0.52	4.51	21.20	0.52	0.39	0.02	34.57	0.21	0.00	4.32	66.31	1.75
18	0.08	0.55	5.28	28.20	0.10	0.62	0.11	39.47	0.19	0.09	3.34	78.01	1.50
19	0.10	0.49	6.98	25.67	0.49	0.27	0.05	32.73	0.47	0.10	3.21	70.56	1.37
20	0.08	0.68	4.77	30.15	0.54	0.89	0.24	37.59	0.24	0.00	2.48	77.64	1.34
平均	0.14	0.86	5.66	28.04	0.43	0.46	0.06	34.63	0.27	0.06	2.99	73.59	1.33

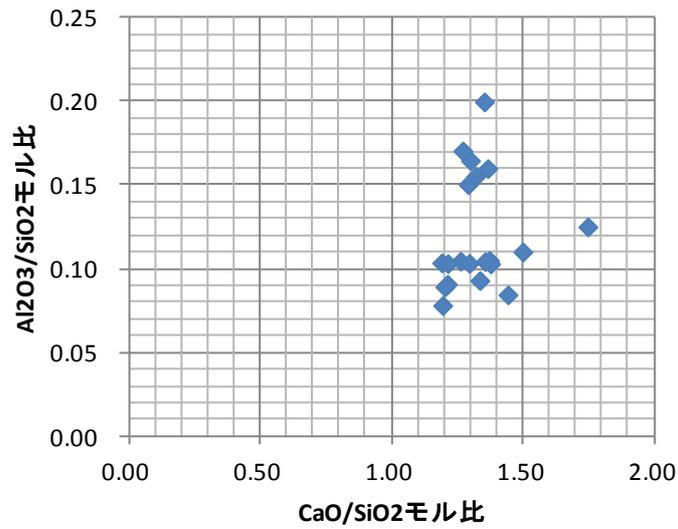


図 4.3.5-7 C-S-H の  $\text{CaO/SiO}_2$  モル比と  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  モル比の相関

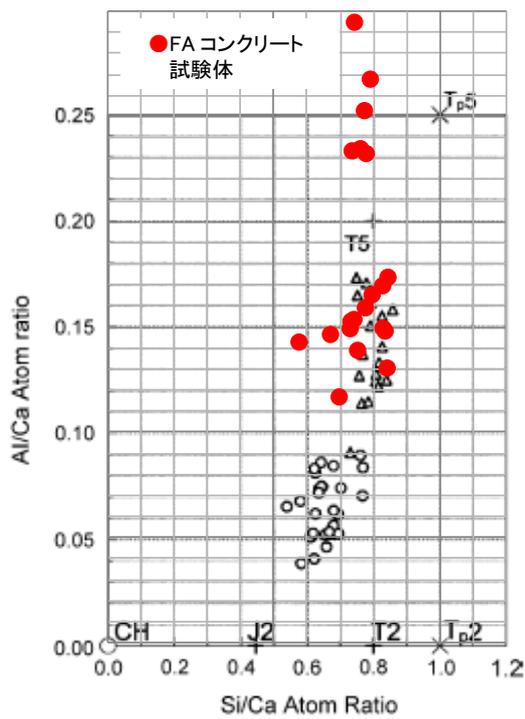


Fig. 3. Al/Ca against Si/Ca atom ratio plot of TEM analyses of Op C-S-H present in hydrated samples of water-activated white PC/GGBS blends with 50% (○) and 90% (△) slag. Experimental details are given in Ref. [31].

図 4.3.5-8 Richardson のスラグセメントコンクリートの分析結果[23]と FA コンクリート試験体の分析結果

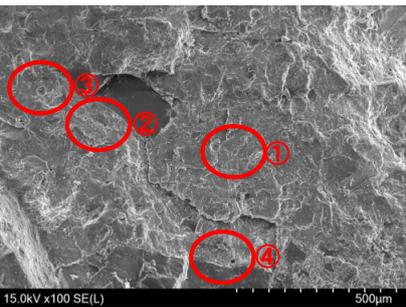
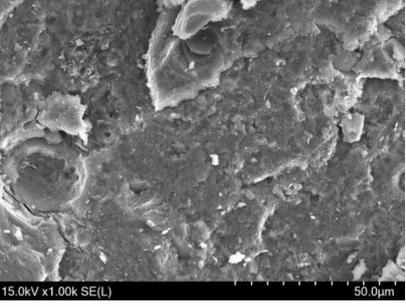
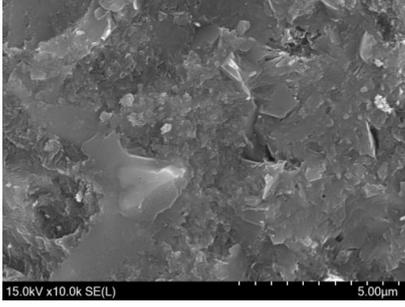
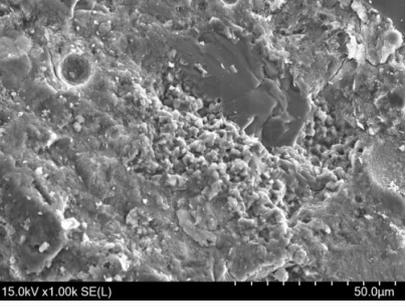
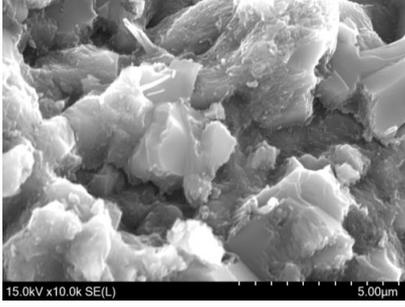
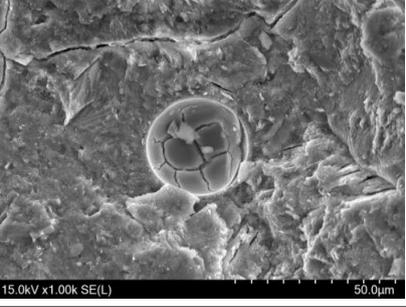
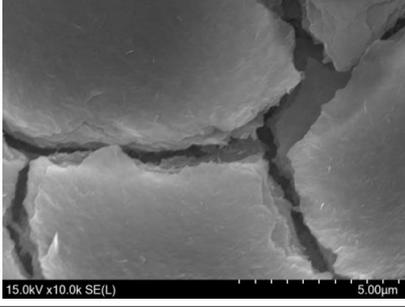
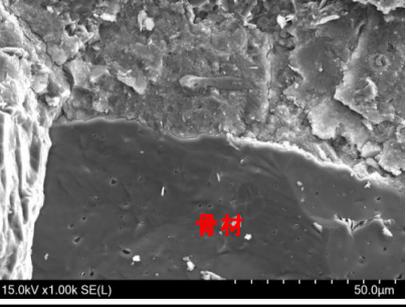
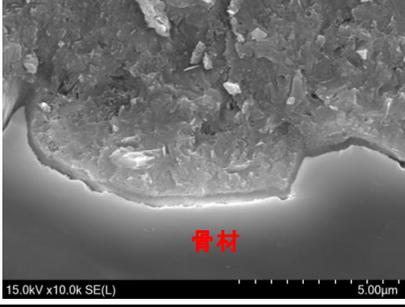
視野倍率 100倍像		①: 緻密部 (ペースト部の大半を占める)
		②: 粗空隙部
		③: 球状部 (空隙、又はフライアッシュあと)
		④: 骨材界面
測定位置	視野倍率	
	1,000倍	10,000倍
①		
②		
③		
④		

図 4.3.5-9 FA コンクリート試験体破断面の二次電子像

表 4.3.5-2 球状部（フライアッシュ）生成物の SEM/EDS 分析結果

試料名	化学組成 (%)						Siを1molとした際の 各mol比	
	Ca	Si	Al	Na	K	O	Ca/Si	Al/Si
FA コンクリート 試験体	56.8	11.2	2.9	-	-	29.1	3.55	0.27

(3) XRD/リートベルト解析による分析

X線回折チャートを図 4.3.5-10 に示す。骨材成分（石英、斜長石）のピークが強く観察されているが、主な水和物相は C-S-H、カトアイト、エトリンガイトだった。

リートベルト解析の結果を表 4.3.4-3 に示す。定量結果では非晶質成分（Gel）が多いが、本検討で使用した解析プログラムではカトアイトや骨材成分（石英、斜長石）を定量することができないため、非晶質成分はこれらを含んだ結果となっている。

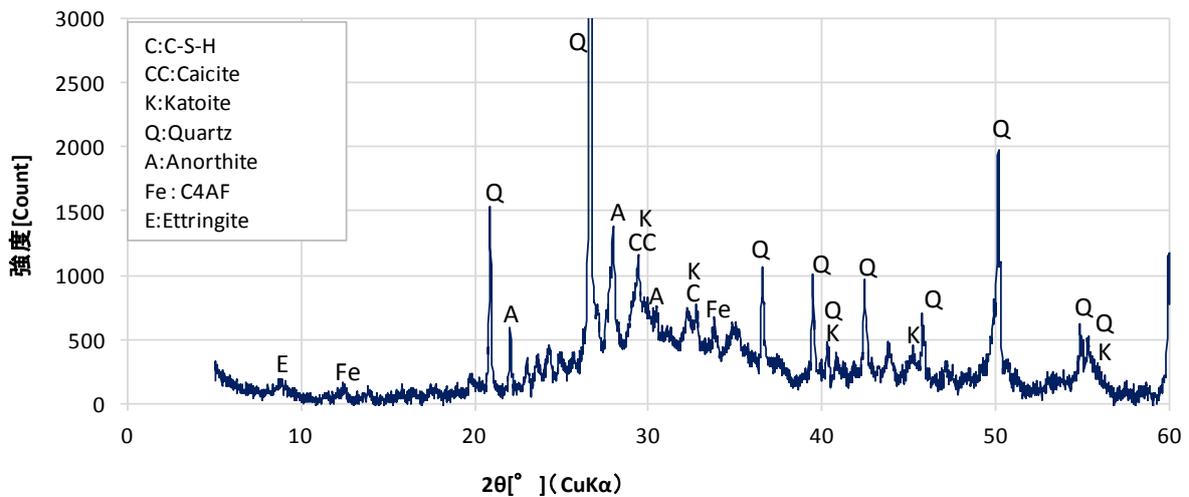


図 4.3.5-10 FA コンクリート試験体の XRD チャート

表 4.3.5-3 リートベルト解析による定量結果 (FA コンクリート試験体)

鉱物相	wt%
C <sub>3</sub> S	0.35
C <sub>2</sub> S	1.75
C <sub>3</sub> A	0.19
C <sub>4</sub> AF	1.83
MgO	0
Calcite	0.87
Portlandite	0.06
Ettringite	1.06
Afm	1.59
Mono-carbonate	1.03
Hemi-carbonate	0.4
Mullite	0.69
Hematite	0.43
Gel	89.75

(4) ペースト部分の化学組成

この組成から計算されるセメントペーストの CaO/SiO<sub>2</sub> モル比は 1.6 程度であり、セメント (一般的には CaO/SiO<sub>2</sub> モル比は 3 程度) に比較すると CaO/SiO<sub>2</sub> モル比が小さくなっていた。フライアッシュの水和によって全体の CaO/SiO<sub>2</sub> モル比が低下したと考えた。

表 4.3.5-4 ペースト部分の化学組成の分析結果 (FA コンクリート試験体)

化学組成(mass%)	CaO	36.9
	SiO <sub>2</sub>	24.7
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.7
	MgO	1.1
	SO <sub>3</sub>	1.1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.4
	Na <sub>2</sub> O	0.3
	K <sub>2</sub> O	0.3
	ig-loss	25.6
鉱物量(%)	Portlandite	0.0
	Calcite	0.7

#### (5) 固体 NMR

FA コンクリート試験体のペースト部分(若干細骨材を含有)の NMR 測定結果を図 4.3.5-11 に、使用された骨材の測定結果を図 4.3.5-12 に示す。ペースト部分の <sup>29</sup>Si-NMR のピークの帰属と面積比を表 4.3.5-5 に、<sup>27</sup>Al-NMR のピークの帰属と面積比を表 4.3.5-6 に示す。

基本的に C-S-H のシリケートアニオン構造は鎖状であると考えられ、<sup>29</sup>Si-NMR のスペクトルのうち Q<sub>1</sub> と Q<sub>2</sub> に相当するものが C-S-H であるとした。モルタル部分から骨材を完全に排除することは難しいことから、本試験の NMR のデータは骨材に起因するスペクトルを若干含む。したがって、骨材起因のスペクトルの影響を考慮するために骨材のみの測定も実施した。骨材の <sup>29</sup>Si-NMR スペクトルでは Q<sub>1</sub> のピークは確認されなかったが、比較的大きな Q<sub>2</sub> のピークが観察されたことから、C-S-H のピークの評価は骨材の影響を受けてしまう結果となった。Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub> のピークから算出されたシリケートアニオン鎖長は 8.04 であり、キルン下 50°C コアに比較して大きく、シリケートアニオン鎖中の Al/Si モル比は 0.34 で、Al 置換率は高かった。コンクリート中の C-S-H の SEM/EDS 測定から算出された Al/Si 比は 0.12~0.3 までの範囲で観察されており、FA コンクリート試験体の C-S-H 中に Al 量が多いという傾向は一致した。NMR は設定するピーク位置によって算出されるピーク面積が大きく変わり、また、文献によってピーク位置と帰属が異なっている。したがって、ピークの設定に際しては検討が必要であること、骨材中の Al のデータも含んでいること等を考慮して検討する必要があるが、フライアッシュを使用した FA コンクリート試験体の C-S-H はシリケートアニオン鎖中に Al の含有量が多かった。

<sup>27</sup>Al-NMR のスペクトルでは、4 配位の Al(Al[4])は C-S-H の構造中に含まれる Al を示す。ピーク面積比は相対的な存在量を示すことから、試料中の Al の多くが C-S-H に存在している

ことが示唆されているが、骨材の $^{27}\text{Al}$ -NMRにおいてAl[4]のピークが大きいことから、FAコンクリート試験体の $^{27}\text{Al}$ -NMRは骨材の影響を大きく受けており、 $^{27}\text{Al}$ -NMRからC-S-Hの構造に関する議論はできなかった。Al[6]はアルミネート系水和物に起因しているスペクトルである。10ppm付近はAFm（モノサルフェート）相の存在を示し、これはXRD・リートベルトの結果とも整合していた。XRD・リートベルトではAFt（エトリンガイト）が定量されており、XRDではカトアイトが確認されている（カトアイトはXRD・リートベルトでは定量できず、非晶質成分に含まれる）が、それらに起因するスペクトルは13、12ppm付近であり、本試料の測定では確認されなかった。存在量が少ないことが要因の一つだが、ピーク分離の仕方にも依存することから、ピークの帰属とピーク位置に関しては、さらに調査が必要だと考えている。4ppm付近のピークはTAH(AFtやAFm、ストラトリンガイトではないアルミネート系鉱物)やAFt、AFmの分解物等と言われているが、この試料では骨材にも同じ位置にピークが存在することから、このピークは骨材の影響も受けていると考えた。-3ppmのピークの帰属は明確にできなかった。

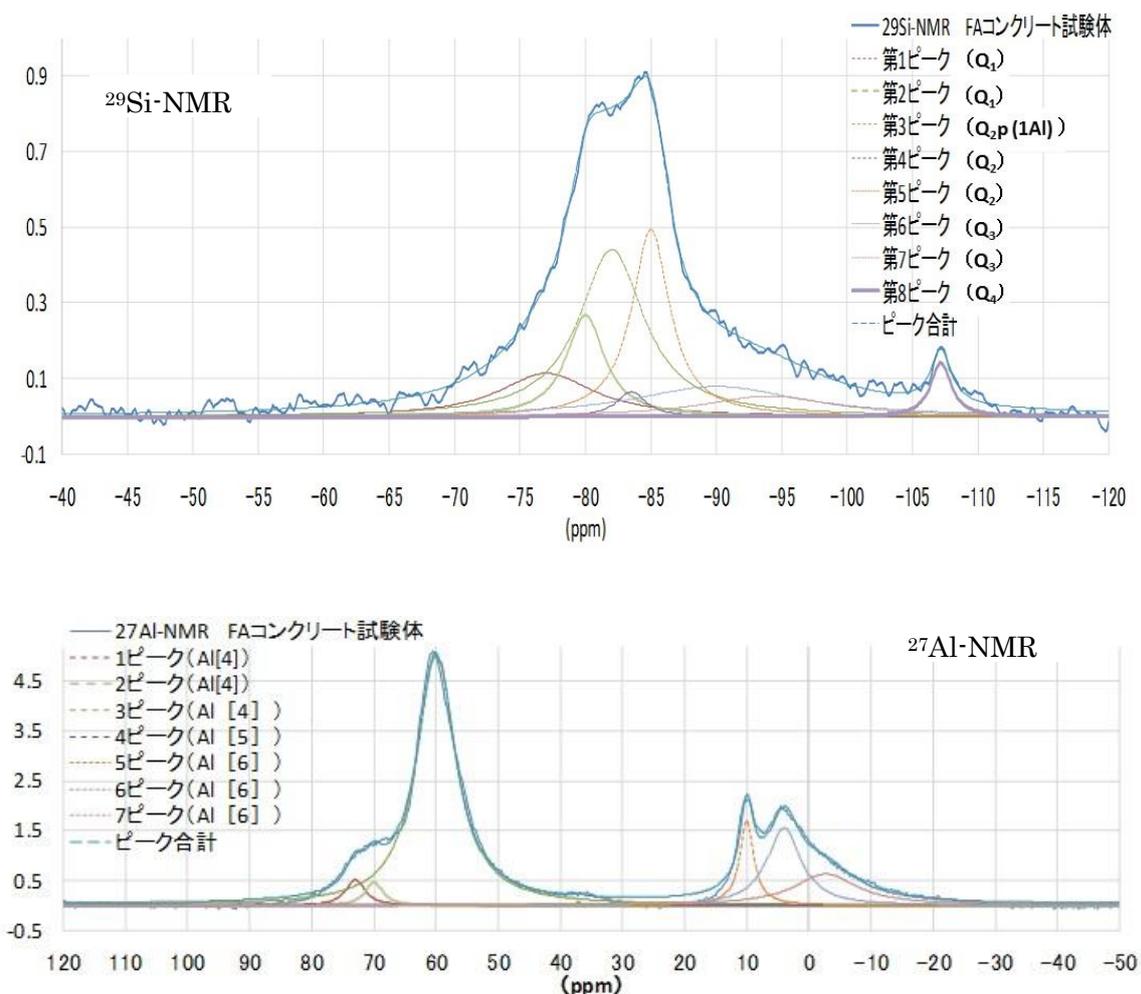


図 4.3.5-11 FA コンクリート試験体の固体 NMR スペクトル

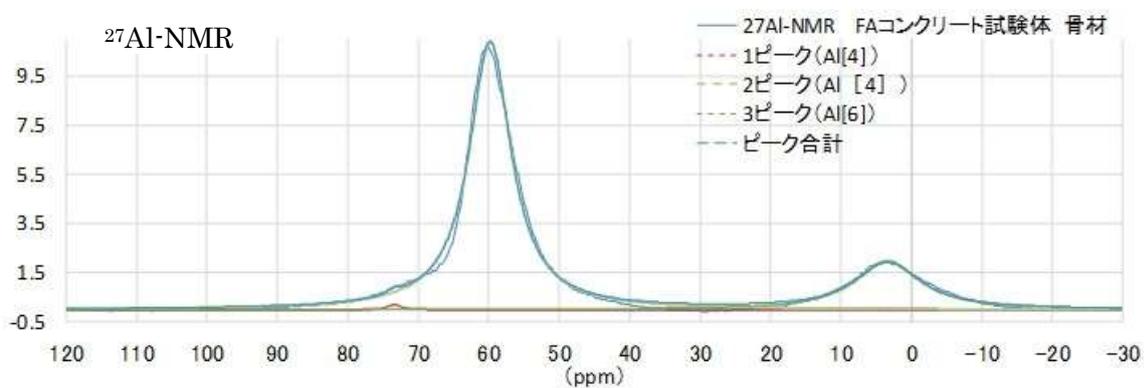
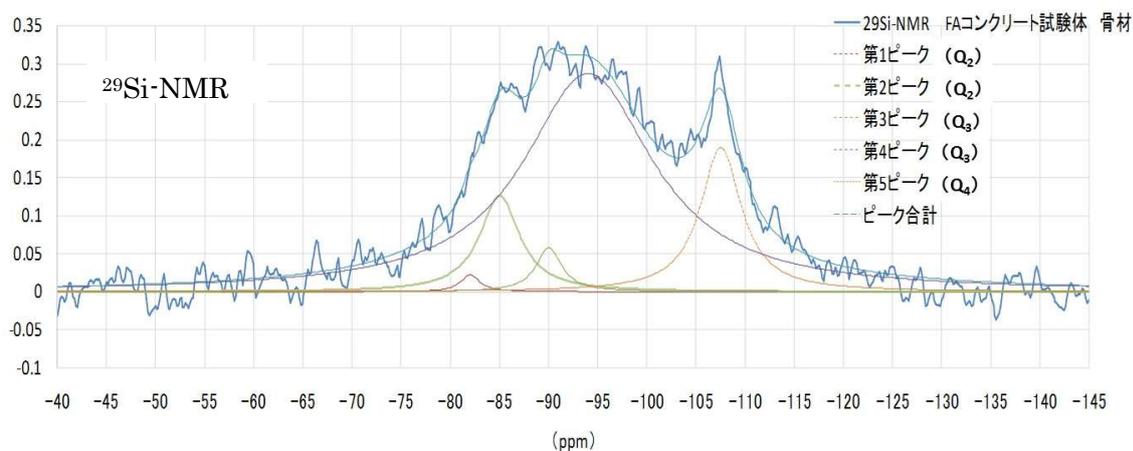


図 4.3.5-12 FA コンクリート試験体骨材の固体 NMR スペクトル

表 4.3.5-5  $^{29}\text{Si}$ -NMR のピークの帰属と面積比 (FA コンクリート試験体)

ピークの帰属	ケミカルシフト(ppm)	ピーク面積比
1ピーク ( $Q_1$ )	-77	11.5%
2ピーク ( $Q_1$ )	-80	11.1%
3ピーク ( $Q_2$ (1Al) )	-82	30.7%
4ピーク ( $Q_2$ )	-84	2.1%
5ピーク ( $Q_2$ )	-85	20.1%
6ピーク ( $Q_3$ )	-90	13.7%
7ピーク ( $Q_3$ )	-94	7.6%
8ピーク ( $Q_4$ )	-107	3.2%
MCL(平均鎖長)		8.04
C-S-H中のAl/Si比		0.34

表 4.3.5-6  $^{27}\text{Al}$ -NMR のピークの帰属と面積比 (FA コンクリート試験体)

ピークの帰属	ケミカルシフト(ppm)	ピーク面積比
1ピーク (Al[4])	73	2.7%
2ピーク (Al[4])	70	2.2%
3ピーク (Al[4])	60	53.8%
4ピーク (Al[5])	37	1.8%
5ピーク (Al[6])	10	8.6%
6ピーク (Al[6])	4	14.2%
7ピーク (Al[6])	-3	16.6%

#### 4.3.6 経年コンクリートの調査のまとめ

##### (1) 熱による変質

約 50°C程度まで温度が上昇していたと推測されるコンクリート試料 (キルン下 50°Cコア) において、XRD で C-S-H の結晶化を示す  $\text{CuK}\alpha$  7.8° 付近の回折ピークが観察されている。ピークは極めて小さく、断定は難しいが、50°C程度の温度上昇であっても、C-S-H が結晶化している可能性が示唆された。電子顕微鏡の EDS の結果から C-S-H ゲルの  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比は 1.0 程度まで低下しており、トバモライト ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.83$ ) に近い組成となっていた。骨材の  $\text{SiO}_2$  成分が反応したことで  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比が低下したと考えている。破断面の SEM 観察によってトバモライトの形態に近い箔状の水和物が観察された。Na、K 含有量が高くアルカリ骨材反応生成物であるゲル (ASR ゲル) が結晶化したロゼッタゲルである可能性もあり、形態のみからトバモライトと判断することはできなかったが、いずれにしても骨材との反応によって  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比の低下したゲルが結晶化したものである可能性が高い。この結果は、これまでに実施した経年コンクリートの分析及び合成 C-S-H の定温度試験においても、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比がトバモライト組成に近い試料において結晶化が認められたことと同様であった。

##### (2) 水和反応

反射電子像の観察と XRD の結果から、約 50°C程度まで温度が上昇していたと推測されるコンクリート試料 (キルン下 50°Cコア) のセメント鉱物はほとんど水和していることが分かった。後述する FA コンクリート試験体に比較して材令は短い、高温環境に置かれていたため水和が促進されたと考えた。

フライアッシュセメントを使用し、かつ、高温にさらされていない FA コンクリート試験体では反射電子像の観察と XRD の結果において、セメントの未水和鉱物が比較的多く観察され、セメントの水和は途中であることがわかった。フライアッシュの球状粒子の多くは非晶質相と推定されるが、それらの球状粒子は水和しており、未水和の球状粒子はほとんど存在しなかった。本試験で用いた FA コンクリート試験体を分取したコンクリートを用いた構造物は 34 年経過時にコアを抜いて水和状態を評価しており、34 年の時点ではフライアッシュの非晶質相

の水和率は約 70%と判断されていた[24]。本検討で評価した 50 年経過した FA コンクリート試験体の水和率は約 90%程度となっており、フライアッシュの非晶質相は時間の経過とともに水和が進み、長期間で大部分が水和していた。

### (3) C-S-H の組成

反射電子像観察により C-S-H と推察される部分の組成を 20 点分析した結果、キルン下 50°C コアの C-S-H の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比は平均で 1.0、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  モル比は 0.04 程度であり、FA コンクリート試験体の C-S-H の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比は 1.3、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  モル比は 0.12 程度だった。また、FA コンクリート試験体については、 $^{29}\text{Si}$ -NMR からシリケートアニオン鎖中に比較的多くの Al が存在する事が確認された。

Richardson が TEM/EDS によってスラグセメントコンクリートの C-S-H の組成を分析したデータのグラフ[23]に本研究で測定した経年コンクリートのデータを重ね書きしたものを図 4.3.6-1 に示す。キルン下 50°C コアは Richardson の結果に比較して Si/Ca 比が大きく、Al/Ca 比が小さかった。高温環境により骨材の反応性が上がり、Si の溶出量が多くなり C-S-H の Si/Ca 比が大きくなったと考えた。FA コンクリート試験体の C-S-H の組成の分析結果は Al が多い分布と少ない分布に分けられた。Al が少ない C-S-H の組成は Richardson の分析結果と一致しており、セメントの水和により生成したと考えられる。一方、フライアッシュは Al の含有量が多いことから、Al 含有量が多い C-S-H はフライアッシュの水和によって生成した可能性があると考えられる。

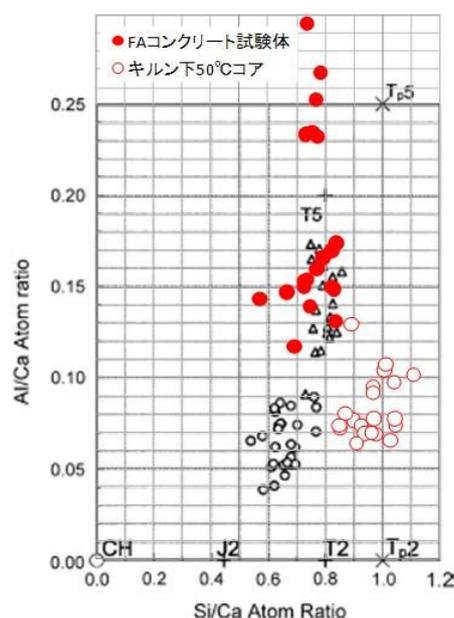


Fig. 3. Al/Ca against Si/Ca atom ratio plot of TEM analyses of Op C-S-H present in hydrated samples of water-activated white PC/GGBS blends with 50% (O) and 90% ( $\Delta$ ) slag. Experimental details are given in Ref. [31].

図 4.3.6-1 Richardson のスラグセメントコンクリートの分析結果[23]と経年コンクリートの分析結果

#### 4.4 人工バリア評価の初期条件の設定のまとめ

C-S-H の結晶化条件の検討では、合成 C-S-H の定温度試験結果にて、50°Cにおいても C-S-H の結晶化が進むことが確認された。また、平成 28 年度分析した約 50°C程度まで温度が上昇していたと推測される経年コンクリート試料においても、C-S-H が結晶化している可能性が示唆された。この経年コンクリート試料の C-S-H の CaO/SiO<sub>2</sub>モル比は 1.0 程度まで低下しており、トバモライトに近い組成となっていた。骨材の SiO<sub>2</sub>成分が反応したことにより CaO/SiO<sub>2</sub>モル比が低下した可能性が高い。実構造物においても、C-S-H の CaO/SiO<sub>2</sub>モル比がトバモライト組成に近づくと、反応は遅いながらも約 50°Cの温度環境下において結晶化が生じることが示唆された。

C-S-H の結晶化への Al の影響の検討では、経年コンクリートの C-S-H の分析結果より、コンクリート中の C-S-H の組成は Al を含んだ C-A-S-H である事を確認した。また、FA コンクリートにおいては、フライアッシュの水和によって Al 含有量の多い C-S-H が生成していることが示された。これらの結果より、セメント系材料の水和物では Al を含有した C-A-S-H として検討していくことが必要であると考えられる。C-A-S-H の場合、CaO/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)モル比がトバモライトの理想組成の 0.83 に近い方が結晶化しやすい傾向にあった。処分施設においてフライアッシュセメント等の混合セメントの使用を想定すると、セメント系材料の Al 量は増加する。そのため、C-S-H の結晶化過程における Al の影響を明確にすることは、人工バリアの長期評価に重要なデータを提供できるものと考えられる。平成 28 年度に実施した合成 C-A-S-H の NMR の結果では Si 鎖の構造中にほとんど Al が存在しておらず、C-S-H からトバモライトへ変化する過程における Al の役割の検討は継続が必要である。

また、C-S-H の結晶化が物性へ及ぼす影響の検討では、OPC ペースト硬化体及び OPC モルタル硬化体の 1 年までの結果より、トバモライトの存在の可能性が示された。C-S-H は CaO/SiO<sub>2</sub>モル比が低下し、トバモライトへと変化している過程であると考えられ、組織として徐々に変化していることが考えられる。今後、混合セメント硬化体を含め、C-S-H の結晶化による強度特性など物性への影響を明らかにするため、さらに結晶化が進んだ状態と比較することが必要であり、試験を継続して今後の変化を見極めることが重要であると考えられる。

#### 4 章の参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構 電気事業連合会：TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－ (2005).
- [2] H.F.W.Taylor：The Chemistry of Cements, Vol.1, Academic Press, London (1964).
- [3] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 人工バリ長期性能評価技術開発 平成 19 年度～24 年度取りまとめ報告書 (2013)
- [4] 原子力発電環境整備機構：地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性、NUMO-TR-10-03 (2011)
- [5] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 25 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 報告書 (第 4 分冊)－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－ (2014).
- [6] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 26 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 報告書 (第 4 分冊)－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－ (2015).
- [7] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 報告書 (第 4 分冊)－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－ (2016).
- [8] I.G.Richardson, Tobermorite/jennite- and tobermotite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, Cement and Concrete Research, 34, 1733-1777 (2004).
- [9] M.D. Andersen, et al., A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy, Cement and Concrete Research, 36, 3-17 (2006).
- [10] G.L.Saout, et al., Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures part I. Class G oilwell cement, Cement and Concrete Research, 36, 71-78, (2006).
- [11] 原 尚道：非晶質シリカによるジェナイトとトバモライトの合成, Journal of the society of inorganic materials, Japan 7, 133-142 (2000).
- [12] P. Scherrer: "Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen," Mathematisch-Physikalische Klasse, Vol. 2, 98-100 (1918).
- [13] E.L'Hopital, B.Lothenbach, K.Scrivener, D.A.Kulik, Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate(C-A-S-H), Cement and Concrete Research, 85, 122-136 (2016).
- [14] S.Kwan, et al.,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Study of Stratlingite, J. Am. Ceram. Soc., 78, 7

1921-26 (1995).

- [15] 原澤修一, 他, セメント水和物の Cs の相互作用に関する検討(1) Al の固溶が C-S-H の Cs 収着特性に与える影響, 第 68 回セメント技術大会講演要旨, 122-123 (2014).
- [16] E.L'Hopital, B.Lothenbach, D.A.Kulik, K.Scrivener, Influence of calcium to silica on aluminium uptake in calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research* 85, 111-121 (2016).
- [17] X. Pardal, et al., <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si Solid-State NMR Characterization of Calcium – Aluminosilicate - Hydrate, *Inorg. Chem.*, 51, 18-1836 (2012).
- [18] I. G. Richardson, G. W. Groves : Microstructure and microanalysis of hardened cement paste involving ground granulated blast-furnace slag, *Journal of Materials science*, 27, 6204-6212 (1992)
- [19] A. Honda, K. Masuda, H. Fijita, K. Negishi: Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated Ordinary Portland Cement Phases, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1124-Q-12 (2009)
- [20] 財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 18 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査-人工バリア長期性能確認試験-
- [21] Hoshino, S., Yamada, K. and Hirao, H.: XRD/Rietveld Analysis of the hydration and strength development of slag and limestone blended cement, *J. of Adv. Concr. Tech.*, Vol. 4, No. 3, pp.357-367, 2006
- [22] 星野清一, 平尾宙, 山田一夫: 非晶質混和材を含むセメントの鉱物の定量における X 線回折/リートベルト法の適用, *セメント・コンクリート論文集*, No.59, pp.14-21, 2005
- [23] I.G.Richardson, Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, h-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1733-1777
- [24] 佐藤道生, 小早川真, 小津博: 材齢 34 年を経た中庸熱フライアッシュダムコンクリートの硬化体組織と物性, *コンクリート工学年次論文報告集*, pp.877-882, Vol.21, No.2, 1999