

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06170

研究課題名(和文)放射性廃棄物処分施設用セメント系人工バリアの超長期安定性に及ぼす有機物の影響

研究課題名(英文) Effects of organic admixtures on super long-term stability of cement-based artificial barrier for radioactive waste disposal facility

研究代表者

梅村 靖弘 (UMEMURA, Yasuhiro)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：70246825

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、放射性廃棄物処分施設に使用されるセメント系人工バリアの超長期安定性に及ぼす有機化学混和剤である高性能減水剤の影響を明らかにした。その結果、高性能減水剤の種類と添加率の違いにより材齢1年の圧縮強度に約20%の差が生じることが明らかとなった。さらに、圧縮強度とケイ酸カルシウム水和物の生成量やケイ酸鎖の重合度及び微細空隙量との相関関係が認められ、ケイ酸カルシウム水和物の構造的強さの検討の必要性が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：This study clarified the influence of high performance water reducing agent (superplasticizer) which is an organic chemical admixture on super long term stability of cement based artificial barrier used for radioactive waste disposal facility. As a result, it was revealed that a difference of about 20% in the compressive strength for 1 year of age occurs due to the difference in the type of high performance water reducing agent and the addition rate. Furthermore, the correlation between the compressive strength and the amount of calcium silicate hydrate, the degree of polymerization of the silicate chain length and the amount of fine voids was found, and the necessity of examining the structural strength of the calcium silicate hydrate It became clear.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：コンクリート セメント 高性能減水剤 水和反応 ケイ酸カルシウム水和物 ケイ酸構造 空隙構造

### 1. 研究開始当初の背景

我が国の原子力発電において発生する低レベル放射性廃棄物は、管理型処分として放射性核種の濃度上限によりピット処分又は余裕深度処分が選択され、操業から300～400年の管理期間とその後の数千～数万年の安全評価期間において、人工及び天然バリアにより閉じ込められる。この人工バリアには放射性核種の「閉じ込め・移行抑制等」の基本的安全機能と構造体としての「剛性(変形)・状態安定性等」の構造(安定)機能が求められる。中でも主要バリアの一つのセメント系人工バリアには、管理期間300～400年、評価期間数万年となる性能および放射性核種の吸着特性への影響などの保証が求められる。一方、現在のJIS R5210に規定されているポルトランドセメントは、ケイ素、アルミニウム、鉄、カルシウムを含む石灰石、粘土、鉄鉱滓を主原料として焼成・粉砕して、セッコウを添加して製造されているが、近年の製造に於いては、この主原料の代替材料として産業副産物であるフライアッシュ(火力発電所から発生する石炭灰)、さらに一般ごみ焼成灰が用いられている。したがって、現在のJISセメントは、リサイクル材の使用により製造されるセメント1トン当たりの産業廃棄物・産業副産物の使用量は20年前の1.5倍となる約45%に到達し、50%以上の使用となっている。このように、国内の普通ポルトランドセメントは、CO<sub>2</sub>排出量の削減に大きく貢献したりリサイクル型セメントとなっている。高度成長以前のセメントは、高品質の純粋原材料により製造されており60年以上の耐久性を有していたにも関わらず、リサイクル材を中心に製造された現在のセメントは、環境条件によっては20～30年で補修や修繕を強いられている現状もある。これは、リサイクル材にはセメント水和物を不安定化する微量の金属成分が含まれており、セメントの主要水和物であるケイ酸カルシウム水和物(Calcium Silicate Hydrate:C-S-H)中のケイ酸鎖の長鎖化が抑制させていることが原因とされている。また、高度成長以前までのセメントの粒子径は平均比表面積が2000～3000cm<sup>2</sup>/g程度の分布となっており、ゆっくりとした水和反応により長期性能の確保を狙っていたが、昨今では工期短縮のために型枠の早期脱枠の必要性から、セメントの早期の圧縮強度発現が求められ、セメントの平均比表面積も3500cm<sup>2</sup>/g前後と微粉化が進められ短時間で水和が進行することで長期間に亘る水和反応を阻害し長期性能の低下を招いているものと考えられている。

また、現在のコンクリートは、ポンプ圧送時の流動性向上等のためにセメント分散剤である高性能減水剤や材料分離低減のための増粘剤などの有機化学混和剤(化学混和剤)とセメントに代わる粉体材料として高炉スラグ微粉末(製鋼過程で高炉より発生する鉄鋼滓を水砕した微粉末)やフライアッシュ

等の無機混和材料が使用されている。しかし、これらの有機化学混和剤とセメントの使用組合せによる化学反応の相性問題やセメント水和物の結晶構造の不安定化が指摘されている。したがって、現在のセメント材料では、超長期の性能と放射性核種の吸着特性への影響などの保証が出来ない状況にあり未解明で不確定要素が存在する。

### 2. 研究の目的

セメント系人工バリアの材料設計をする上では、セメント水和物の結晶構造の状態変化又は状態安定性に及ぼす化学有機混和剤である減水剤の影響とセメント水和生成物の結晶構造ならびにその水和生成物が形成する硬化体の時間的変化を評価する指標の構築を目的としている。

### 3. 研究の方法

本研究では、減水剤がコンクリートの長期性状に及ぼす影響を明らかにするために、主成分の異なる4種類の減水剤を選定し、各々の減水剤を通常添加した場合と過剰添加した場合のセメント硬化体を作り、水和反応と水和生成物に及ぼす各種減水剤の影響と圧縮強度発現性に着目し検討を行った。

#### (1) 実験概要

##### 使用材料と配合条件

普通ポルトランドセメント(C:密度3.16g/cm<sup>3</sup>)は、セメント協会の強さ試験用セメント標準物質を使用した。細骨材は、セメント協会のセメント強さ試験用の標準砂(S:表乾密度2.64g/cm<sup>3</sup>)、練混ぜ水として蒸留水(W)を用いた。減水剤は、ポリカルボン酸系高性能減水剤2種類(PA:ポリカルボン酸系A、PB:ポリカルボン酸系B、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤(N)、リグニンスルホン酸系AE減水剤(L))を使用した。

圧縮強度試験用モルタル配合を表-1に示す。セメント水和反応解析用のペースト配合を表-2に示す。モルタル配合から細骨材を除

表-1 モルタル配合

種類	W/C (%)	単位数(kg/m <sup>3</sup> )			減水剤量 (C×mass%)	消泡剤量 (C×mass%)
		W	C	S		
PL	30	238	793	1347	0	0.2
PA1					0.9	0.2
PA10					9	0.2
PB1					1.4	0.2
PB10					14	0.2
N1					2.6	0.2
N10					26	0.2
L1					0.6	0.2
L10					6	0.2

表-2 セメントペースト配合

種類	W/C (%)	単位数(kg/m <sup>3</sup> )		減水剤量 (C×mass%)	消泡剤量 (C×mass%)
		W	C		
PL	30	486	1619	0	0.2
PA1				0.9	0.2
PA10				9	0.2
PB1				1.4	0.2
PB10				14	0.2
N1				2.6	0.2
N10				26	0.2
L1				0.6	0.2
L10				6	0.2

いたものとした。配合 PL は減水剤無添加配合、ポリカルボン酸系 A 高性能減水剤 (PA) を通常添加した配合を PA1、通常添加の 10 倍添加した配合を PA10 とした。同様にポリカルボン酸系 B 高性能減水剤 (PB)、ナフタレンスルホン系高性能減水剤 (N)、リグニンスルホン酸系 AE 減水剤 (L) を添加した配合についても同様に設定した。

#### 圧縮強度試験

圧縮強度の測定は、JIS A 1108 に準拠した。モルタルの供試体は、50mm x h100mm 円柱型枠に打込み成型し作製した。

#### 水和反応解析

間隙水量は、硬化セメントペースト試料の水和停止前と 105 の乾燥炉で 2 日間乾燥させたものの質量差より求めた。水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量は、ペースト試料を用い重量示差熱分析計 (TG-DTA) により測定した。CH 量は非晶質を含むためリートベルト法で求めた測定値は過小評価されるため、相組成を求める際に使用した。セメント鉱物および水和物の定量は、XRD で測定した結果をリートベルト解析ソフト TOPAS を使用し行った。定量は、内部標準物質として  $-Al_2O_3$  (10mass%) を用いて、 $C_3S$ 、 $C_2S$ 、間隙質 ( $C_3A$ 、 $C_4AF$ )、二水石膏 ( $Gyp$ )、半水石膏 ( $Bas$ )、CH、エトリンガイト ( $Aft$ ) の各セメント鉱物、 $C-S-H$  と FA を含む非晶質を定量した。 $C-S-H$  の生成量は、生成した水和物が全て  $C-S-H$  であると仮定し、内部標準  $-Al_2O_3$  の定量値から求めた。

#### C-S-H のケイ酸構造解析

$C-S-H$  のケイ酸鎖鎖長 (重合度) の測定は、TMS 誘導体法 (TMS) により、ペースト試料に TMS 誘導化を行い、得られた TMS 誘導体をガスクロマトグラフィーにより分析し、単量体 (Monomer) ~ 六量体 (Hexamer) までのケイ酸イオンの構成比 (ケイ酸鎖鎖長分布) を測定した。

#### 細孔空隙分布測定

水銀圧入式ポロシメータを用いて細孔径分布を測定した。測定は、ダイヤモンドカッターにて 2.5mm ~ 5.0mm に加工した粒状試料を 1 日凍結した後、凍結乾燥による水和停止を 7 日間行った試料を用いた。

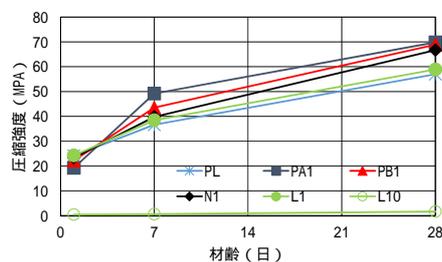
#### FT-IR 法によるセメント硬化体内の減水剤の残存測定

セメント硬化体に残存する減水剤を赤外線スペクトルにより測定した。

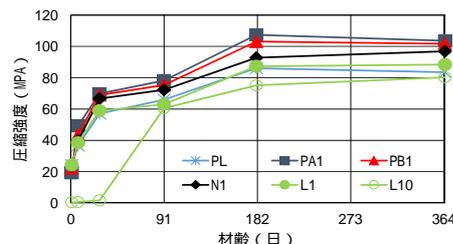
### 4. 研究成果

#### (1) 圧縮強度発現性に及ぼす減水剤の影響

図-1 にリグニンスルホン酸系 AE 減水剤の過剰添加配合を除く (リグニンスルホン酸系 (L) を除く減水剤過剰添加配合は、材料分離が大きく供試体作製が不可能であった。) 各減水剤の通常添加配合における強度発現を示す。材齢 1 日では、各配合の強度に大きな差は見られなかったが、材齢 7 日では、ポリカルボン酸系 A の配合が他の配合に比べて

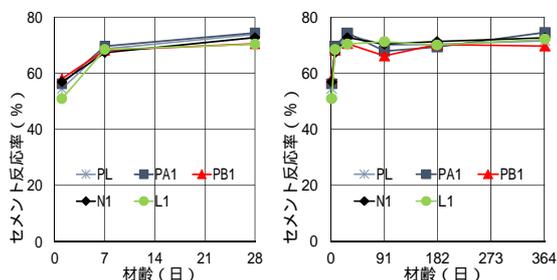


材齢 1 日 ~ 28 日

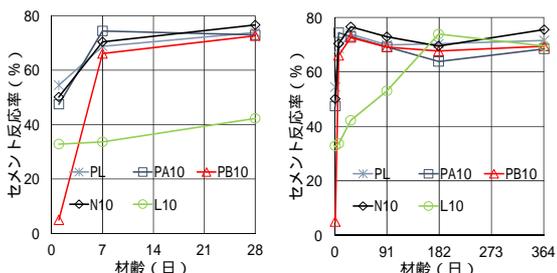


材齢 28 日 ~ 364 日

図-1 圧縮強度への影響



通常添加の場合



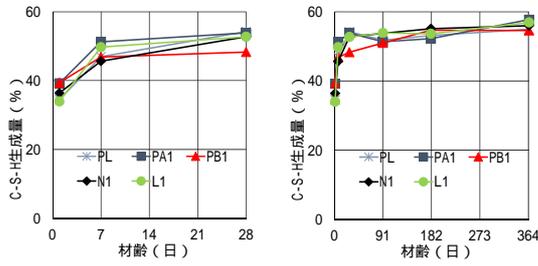
過剰添加 (10倍添加) の場合

図-2 セメント反応率への影響

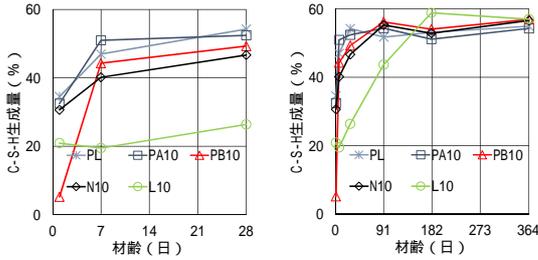
大きい値を示し、その傾向は材齢 28 日においても変わらず、PA1、PB1、N1、L1 の順番に無添加配合の PL よりも大きい圧縮強度を示した。リグニンスルホン酸系 AE 減水剤の過剰添加配合 (L10) は水和遅延の影響により、材齢 28 日においても強度が出なかったが、材齢 91 日以降では他の配合よりも若干低い強度であったが、ほぼ無添加配合 (PL) と同程度の強度発現となった。

#### (2) セメント反応率

図-2 にセメント反応率を示す。標準添加配合の PA1、PB1、N1、L1 の反応率の変化は、材齢 1 日から材齢 364 日にかけて概ね PL と



通常添加の場合



過剰添加 (10倍添加)の場合

図-3 C-S-Hの生成量への影響

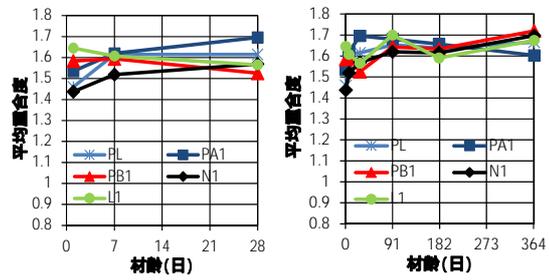
一致した。一方、過剰添加配合の反応率の変化は、PA10の材齢1日ではPA1よりも低かったが、材齢7日以降ではPA1と同等になった。PB10の材齢1日では水和遅延の影響により極めて低い値を示したが、材齢7日ではPB1と同等まで回復し、材齢364日までPB1と同等の値を示した。N10の材齢1日ではN1よりも低かったが材齢7日以降ではNと同等の値を示した。L10においては、水和遅延の影響により材齢91日まで他の減水剤よりも低い値を示し、182日で同等まで回復した。

(3) C-S-Hの生成量

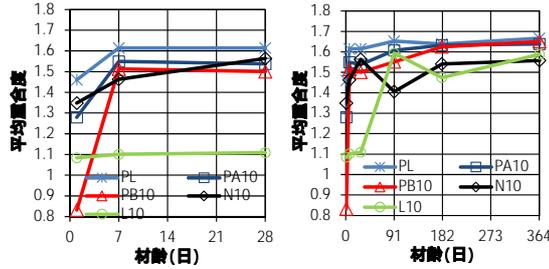
図-3に各配合のC-S-Hの生成量を示す。この結果と各配合のセメント反応率の変化が概ね一致した。これらの結果からリグニンスルホン酸系AE減水剤以外の高性能減水剤は10倍の過剰添加をしても、水和反応は材齢7日程度まで遅延したがその後は急速に回復することが明らかとなった。一方、リグニンスルホン酸系AE減水剤は10倍の過剰添加をした場合は回復するのに約6ヶ月を要した。

(4) C-S-Hのケイ酸鎖長分布

図-4にTMS法による各配合のC-S-Hのケイ酸鎖長分布の平均重合度を示す。過剰添加した配合は、材齢1日では水和遅延して水和が進行せず、通常添加の配合よりも平均重合度は低くなり、特にPB10とL10は他と比較してかなり低い値となった。PB10は材齢7日以降、他と同等になった。L10は材齢7日以降も平均重合度は約1.1となり、この結果からもセメントの水和反応が停滞していることがわかる。また、水和反応結果と同様に材齢91日以降急速に水和反応が進み長鎖化していることがわかる。その他の過剰添加配合は、材齢28日までPLよりも若干平均重合度は低かったが、長期材齢では同等になった。このことから、リグニンスルホン酸系AE減水剤

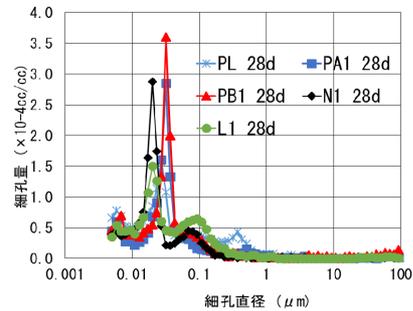


通常添加の場合

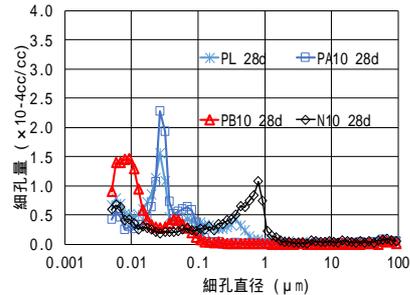


過剰添加 (10倍添加)の場合

図-4 C-S-Hのケイ酸鎖長重合度への影響



通常添加の場合



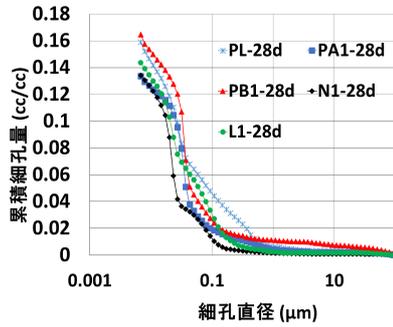
過剰添加 (10倍添加)の場合

図-5 細孔径分布への影響

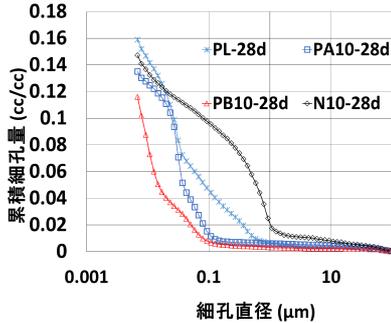
を除き、その他の高性能減水剤は、過剰添加しても材齢7日以降は水和遅延が解消され水和反応は正常化することがわかった。

(5) 細孔空隙分布

図5に材齢28日の細孔径分布を示す。標準添加では、PLと同様の分布形状となり第一ピークは同じ $0.05 \mu\text{m}$ 付近の細孔径となったが、PA1とPB1およびN1の第一ピークでの細孔量は、L1とPLと比較して大きくなった。10倍添加ではPB10がPLよりも小さい $0.01 \mu\text{m}$ 細孔径でピークを示し、N10はPLよりも大きい $1 \mu\text{m}$ 細孔径でピークを示した。



通常添加の場合



過剰添加（10倍添加）の場合

図-6 累積細孔量への影響

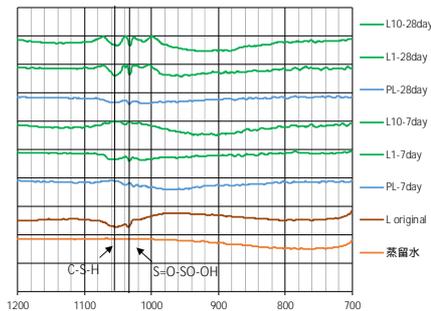


図 7 FT-IR スペクトル ( $1200-700\text{cm}^{-1}$ )

PA10 と PL の第一ピークは通常添加と同じ  $0.05\ \mu\text{m}$  となり、通常添加よりも細孔量は減少した。図-6 に累積細孔量の分布を示す。通常添加の場合は、N1 が一番累積細孔量は少なく、 $\text{PL} > \text{PB1} > \text{L1} > \text{PA1}$  の順で小さくなった。過剰添加の場合は、PB10 が一番累積細孔量は少なく、 $\text{N10} > \text{PL} > \text{PA10}$  の順で小さくなった。過剰添加すると、PB は水和反応遅延するが、材齢 28 日では、通常添加した場合より細孔量は減少し、PA は通常添加した場合と大きな差異は生じなかった。しかし、N10 はかなり大きくなった。

(6) セメント硬化体内の減水剤の残存測定

図-7にPL,L1,L10におけるFT-IRの測定結果を示す。

L1, L10 において材齢 7, 28 日ともに  $1000\text{cm}^{-1}$  付近での吸収を示した。 $1000 \sim 1050\text{cm}^{-1}$  ではスルホン酸が吸収を示すことが知られており、材齢 7 日 では L1 が PL よりも吸収を示

したため、減水剤の成分であるスルホン酸が確認できた。材齢 28 日では、水和反応が促進し  $1070\text{cm}^{-1}$  で C-S-H の吸収を確認できた。このことより、材齢 28 日においてもリグニン酸系 AE 減水剤の成分が残存していることを確認した。

(7) まとめ

本研究から、高性能減水剤の種類と添加率の違いにより圧縮強度発現に差異が生じ、材齢 28 日では約 15%、材齢 364 日では約 20% の差が生じることが明らかとなった。圧縮強度と C-S-H の生成量やケイ酸鎖の鎖長及び微細空隙量との相関関係が認められ、さらに水和物の構造的強さの検討の必要性が明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

佐藤 正己, 小泉 公志郎, 梅村 靖弘, 主成分の異なる混和剤を添加したセメント硬化体の圧縮強度と水和反応への影響, 第 71 回セメント技術大会, 査読無, Vol.67, pp.2-9, 2017

佐藤 正己, 小泉 公志郎, 梅村 靖弘, フライアッシュと水酸化カルシウムによるポゾラン反応に及ぼす養生温度の影響, セメント・コンクリート論文集, 査読有, vol.70, pp.69-76, 2017

佐藤 正己, 小泉 公志郎, 梅村 靖弘, 超高強度コンクリートの熱養生サイクルの最適化に関する基礎研究, セメント・コンクリート論文集, 査読有, vol.69, pp.558-564, 2016

Masaki SATO, Koshiro KOIZUMI, Yasuhiro UMEMURA, Effects of Curing history on Silicate Structures and Hydration of Cement and Silica Fume in Ultra High Strength Concrete, Congress Proceedings of 14<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, CD-ROM, 2015

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅村 靖弘 (UMEMURA, Yasuhiro)  
 日本大学・理工学部・教授  
 研究者番号: 7 0 2 4 6 8 2 5

(2) 研究分担者

小泉 公志郎 (KOIZUMI, Koshiro)  
 日本大学・理工学部・准教授  
 研究者番号: 1 0 3 1 2 0 4 2

佐藤 正己 (SATO, Masaki)  
 日本大学・理工学部・准教授  
 研究者番号: 5 0 5 8 0 1 6 4