論文　ポゾランを高含有した低アルカリ性コンクリートの開発

入矢桂史郎[*1]・三原守弘[*2]

要旨：数千年以上の半減期の核種を含む放射性廃棄物を処分するにあたって，セメント系材料を使用することが検討されている。しかし，普通セメントを用いた場合には，処分施設周辺環境が高アルカリ性となり，バリア材料として用いられるベントナイトや周辺の岩盤が超長期的に変質する可能性がある。この変質を低減させるために，ポゾラン材料を普通セメントに多量に混合することにより，普通セメントに比べ，浸出水の pH が低いセメントを開発した。本研究では，その浸出水の pH が 11 程度であること，締め固め不要コンクリートとして構造物への適用が可能であることを示した。

キーワード：低アルカリ，セメント，ポゾラン，フライアッシュ，シリカフューム

1.　はじめに

数千年以上の半減期の核種を含む放射性廃棄物の処分施設は地下深部に建設し，人工的に核種の移行を封じ込める人工バリアと天然の岩盤で構成する天然バリアの組み合わせによる多重バリアシステムにより，放射性核種を生物圏から隔離するコンセプトが採用されている。人工バリア材料としては，処分施設操業時の力学的性能に着目したセメント系材料と膨潤に伴う自己シール性とコロイドなどのフィルトレーションに優れたベントナイトとの複合バリアの検討が行われている[1)]。

しかし，セメント系材料が数千年以上の長期にわたりベントナイトや岩盤と接触すると，その浸出水が示す高い pH（12.5 以上）の影響により，ベントナイトや周辺岩盤を変質させることが懸念されている[2), 3)]。

普通ポルトランドセメントの浸出水が高い pH を示すのは, その水和物として水酸化カルシウム（$Ca(OH)_2$）が生成されるためであり，セメント浸出水の pH を下げるには, $Ca(OH)_2$ の生成をなくする必要がある。なお，久保らの $Ca(OH)_2$ 水溶液を用いたベントナイトの浸漬試験においては，pH11.5 以上でベントナイトの他の鉱物への変質が確認されている[2)]。

本研究では，普通ポルトランドセメント（以下 OPC）を用いたコンクリートに比べ浸出水の pH が低いコンクリートを“低アルカリ性コンクリート”とし，それに用いたセメントを“低アルカリ性セメント”と定義する。ここで，浸出水とは，セメント硬化体と溶解平衡に達した水のことであり，処分場でコンクリート中から地下水に浸出する水を想定している。ここでは，フライアッシュ（以下 FA）やシリカフューム(以下 SF)などのポゾラン材料を多量に使用し，$Ca(OH)_2$ をカルシウムケイ酸塩水和物（C-S-H ゲル）とすることにより，浸出水の pH が 11.5 以下を目標とした低アルカリ性セメントの開発について示すとともに，締め固め不要コンクリートへの適用を行った研究について報告する。

2.　低アルカリ性セメントの開発

2.1　基本的考え方

セメント水和物のカルシウムシリカモル比（以下 Ca/Si と略記する）と浸出水の pH は密接な関係があることが, Greenberg and Chang らが合成した C-S-H ゲルの浸出実験において確認されている[4)]。すなわち，$Ca(OH)_2$ の生成を

*1　(株)大林組技術研究所　土木構造・材料研究室　主席研究員　工博（正会員）
*2　核燃料サイクル開発機構　東海事業所　処分研究部　処分材料研究ｸﾞﾙｰﾌﾟ　副主任研究員　工修

低減させ，低 Ca/Si モル比の C-S-H ゲルを生成させることにより，セメント硬化体の浸出水の pH を低下させることができる。

著者らは既に，実際に OPC と SF の混合割合を変えてポゾラン反応を生じさせ，浸出水の pH を測定した[5]。OPC に対する SF の混合割合は，40%，70%とし，測定された浸出水の pH と固相の Ca/Si 比の関係を上記の Greenberg and Chang が得た実験結果と比較して**図－1** に示す。図中に黒丸で示した実験結果は，SF の混入率が増加するにしたがって，固相の Ca/Si が低下し, 浸出水の pH が低下することを示している。この結果は，Greenberg and Chang が求めた合成 C-S-H ゲルの結果とほぼ同じ値を示しており，SF などのポゾラン混入によりセメント硬化体の浸出水の pH が低下することが認められた。

2.2 検討対象としたセメント

浸出水の pH が 11.5 を下回るようにするには，SF を多量に混合する必要がある。しかし，SF を多量に添加すると，固相の Ca/Si モル比は低下するが，フレッシュコンクリートの粘性が増加し，ワーカブルなコンクリートとすることは困難である。これを改善し，実用的な低アルカリ性セメントとするため，ワーカビリティーを改善できる FA を SF の一部代替に使用した。これらを考えて，検討対象としたセメントを**表－1** に示す。使用した材料は，OPC，早強ポルトランドセメント(以下 HPC)，SF，FA である。

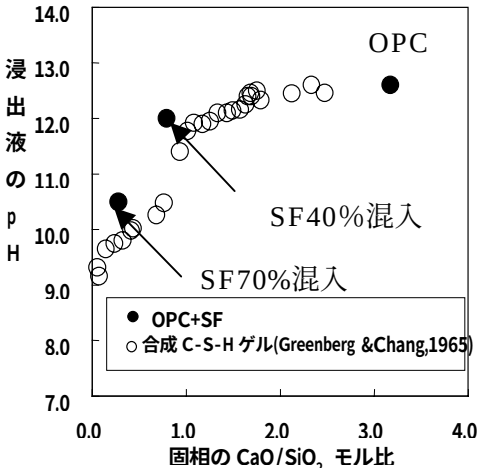
(1) OS40：OPC に SF の最大混合率として 40%を置換した。

(2) HFSC (High Fly ash Silica fume Cement の略称)：OPC に SF と多量の FA を混合したセメント（HFSC1）および HPC に SF と多量の FA を混合したセメント（HFSC2）の 2 種類とした。

(3) OF90：SF を使用せず，OPC に FA を 90%と高含有したセメント。力学強度を得ることは困難であるが，FA 高含有の場合における浸出水の pH を把握する目的で加えた。

2.3 浸出水の pH と Ca/Si の測定方法

試料の作製は，**表－1** で示したセメントを用いて, 既報と同様な方法[5]で水セメント比 150%のセメントペーストを用いて実験を行った。水和の促進と分離の低減を目的として，容器にセメントペーストとアルミボールを入れ，50rpm 程度で回転させながら 20℃で 28 日間養生した。その後, 容器から取り出し 0.5mm 以下に微粉砕し，20℃で液固比（重量比）2：1 の条件で蒸留水に浸漬し攪拌した。浸出水が溶解平衡に達したことを確認した後，浸出水を液固比 4:1，10:1，20:1 と累積交換水量が約 30,000ml になるまで蒸留水に液交換し，その際に浸出水の pH の測定を行った。固相のセメント水和物の鉱物組成については，鈴木ら[6]が提案する，X 線回折，熱分析, および化学分析を組み合わせて CSH 含有量を推定する方法により，浸出実験前および液交換 10,000ml 時について定量的に評価した。



図－1　Ca/Si と間隙水の pH

表－1　候補セメントのポゾランの混合比

略号	セメント(%)		ポゾラン(%)	
	OPC	HPC	SF	FA
OPC	100	－	－	－
OS40	60	－	40	－
HFSC1	40	－	20	40
HFSC2	－	30	20	50
OF90	10	－	－	90

（*混合比は重量百分率であらわした。）

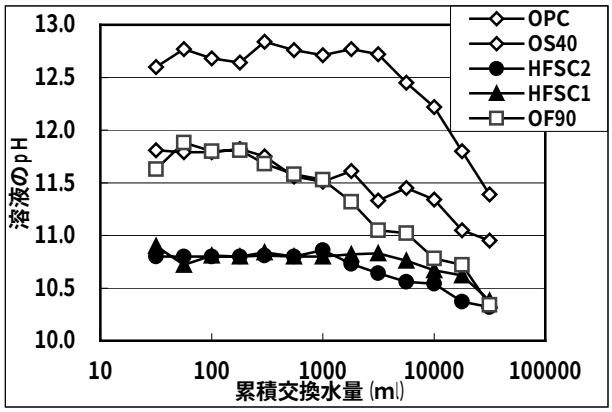
2.4 予備的な実用性評価試験方法

セメントの実用性を把握する予備的な試験として，**表－1** に示したセメントを用いて，水セメント比 45%のモルタルを作製し，フロー試験および圧縮強度試験を実施した。使用材料は，**表－1** に加え，細骨材に静岡県小笠産陸砂を用いた。また，フローを 250mm となるようにポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した。圧縮強度試験は, 標準養生 28 日材齢で実施した。

2.5 浸出水の pH とセメント水和組成の変化

浸出水の累積交換水量とその pH の関係を**図－2** に示す。この試験結果から，OPC の浸出水の pH は，12.5～13.0 程度と高く，また OS40 と OF90 の浸出水の pH は, 11.5～12.0 の範囲であり，FA を加えた三成分系セメント HFSC については，10.5～11.0 の pH を示すことが認められた。また累積交換水量が 2,000ml 以上となると，OPC は溶出に伴って徐々に pH が低下するのに対して，HFSC1 および HFSC2 はごくわずかな pH の変化にとどまることが認められた。この pH の変化の理由を把握するために，初期状態と累積交換水量 10,000ml の時点でセメント水和物の分析を行った。その結果を**図－3** に示す。初期状態において OPC では，$Ca(OH)_2$ ができているが, HFSC1 や HFSC2 では CSH のみの生成となっている。このことが, OPC の浸出水は pH12.5～13.0 を示すのに対して, HFSC1 および HFSC2 では 10.5 程度となる要因であると考えられる。また，累積交換水量 10,000ml でのセメント水和物分析によると，OPC では $Ca(OH)_2$ に加え CSH も溶出し， セメント水和物の 65%もの重量減少が生じたが, HFSC では CSH の溶出のみで 20%程度の減少にとどまっている。CSH の溶出率は OPC で 52%であるが, HFSC では 20%程度であり HFSC で生成された CSH のほうが溶出しにくい結果となった。

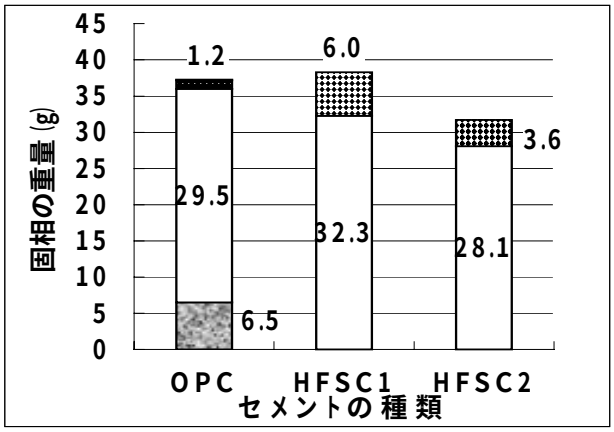
以上から，HFSC はセメント水和物に $Ca(OH)_2$ を生成しないことにより，浸出水が



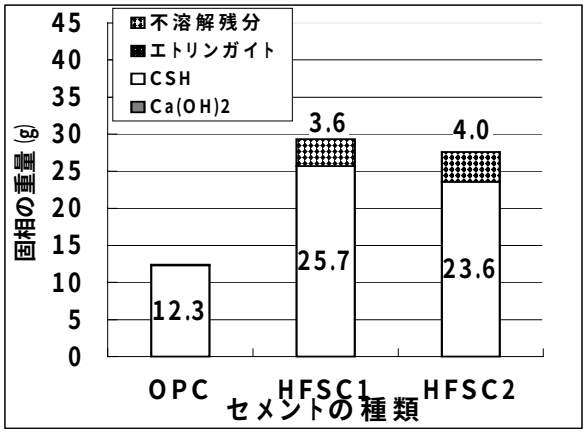
図－2　セメントの浸出水の変化

表－2　モルタルの試験結果

セメントの種類	高性能 AE 減水剤量（紛体%）	フロー値（mm）	圧縮強度 (N/mm^2)
OPC	1.0	263	68.4
OS40	3.5	152	63.0
HFSC１	2.2	262	23.8
HFSC2	2.0	251	28.9
OF90	0.5	241	2.1



試験開始時



水交換 10，000ml 時

図－3 セメント水和物組成

低アルカリ性を示すとともに，生成される水和物も溶解性が低いものが主体であるために，非常に低溶解性であることが認められた。

2.6　モルタルの流動性および圧縮強度

モルタルの流動性および圧縮強度試験結果を**表－2** に示す。SF を最大量混入した OS40 では，高性能 AE 減水剤量を 3.5%としても目標としたフロー250mm を得られなかった。HFSC に関しては, OPC に比べて圧縮強度は低いものの，高性能 AE 減水剤の使用でフローが確保できた。OF90 はフローを得るための高性能 AE 減水剤使用量は少ないが，圧縮強度が小さく実用は困難と判断した。高性能 AE 減水剤を使用して締め固め不要コンクリートに適用するという観点から，低アルカリ性セメントとして HFSC を選定した。

3.　構造体コンクリートとしての適用性検討

3.1　配合の選定

本研究では，コンクリートのタイプを締固め不要コンクリートに絞って，適用性の検討を実施した。配合上の仕様として，粉体系の締固め不要コンクリートとする観点から水セメント比を 30%とし，目標のスランプフローを 700mm とした。選定した配合とフレッシュコンクリートの試験結果を**表－3** に示す。

3.2　充填性の評価方法

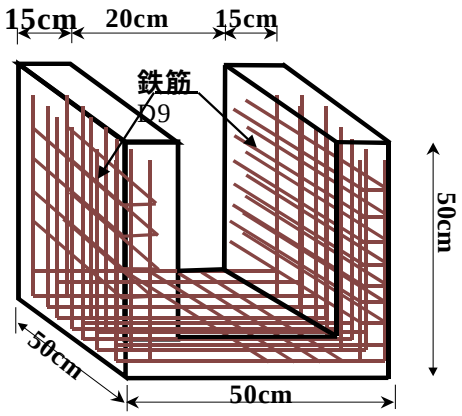
HFSC が締固め不要コンクリートとして適用可能かどうかについての評価は，密な鉄筋を有するU字型の型枠にコンクリートを締固めを行わないで流し込む時の充填度によって評価した。実験に用いた U 型型枠について概要を**図－4** に示す。充填実験は締固め不要コンクリートを混練りして一方の壁から流し込み，他方の壁の上部まで振動を与えないで充填することを確認するものである。U 型型枠はアクリル板で製作し，充填状況が目視観察できる構造とした。

3.3　充填性と圧縮強度

充填に関しては，HFSC1 と HFSC2 とも締固めを行うことなく他方の壁の天端まで完全に充填することができた。またその際に供試体を作製して，標準養生の圧縮試験を行った。各材齢

表－3 コンクリートの配合およびフレッシュ性状

セメントの種類	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m^3)					フロー (cm)	空気量 (%)
			W	C	S	G	SP (C×)		
HFSC1	30.0	55.0	150	500	906	750	3.0%	72.5	1.3
HFSC2	30.0	55.0	150	500	896	741	3.0%	73.5	1.4



図－4 充填性確認試験の供試体

表－4　コンクリートの凝結特性と圧縮強度

セメントの種類	標準養生供試体圧縮強度 (N/mm^2)			
	2 日	7 日	28 日	91 日
HFSC1	14.3	38.0	69.4	105.7
HFSC2	14.5	32.5	63.4	93.5

表－5 コアの圧縮強度

セメントの種類	材齢 28 日におけるコア圧縮強度 (N/mm^2)			
	流入側	底版	流出側	平均
HFSC1	65.6	66.9	68.1	69.4
HFSC2	60.9	58.1	61.0	63.4

における標準養生供試体の圧縮強度試験結果を**表－4** に示す。HFSC の始発時間は 24 時間を超えていたため，1 日強度を測定することはできなかったが，2 日強度では 14N/mm^2 以上の値となった。これは FA を多量に含むことに加えて，高性能 AE 減水剤の使用量が多いことにより，凝結遅延したものと考えられる。ただし凝結遅延が材齢 2 日以降の強度に及ぼす影響は顕著ではなく，28 日以降の圧縮強度は水セメント比が小さいこともあり，かなりの高強度が得られた。

一方，28 日間 20℃の恒温室に放置した U 字型供試体のコアの圧縮強度を**表－5** に示す。流入側の壁に比べて流出側の壁のほうが若干強度が高い傾向はあるが，大きな差は認められない。また，コア強度は標準養生強度とほとんど変わらない値を示しており，締固め不要コンクリートとして十分適用できることが認められた。

凝結時間が長いことや 1 日強度が小さいことについては今後，高性能 AE 減水剤やフライアッシュの種類などの変更を検討する必要がある。

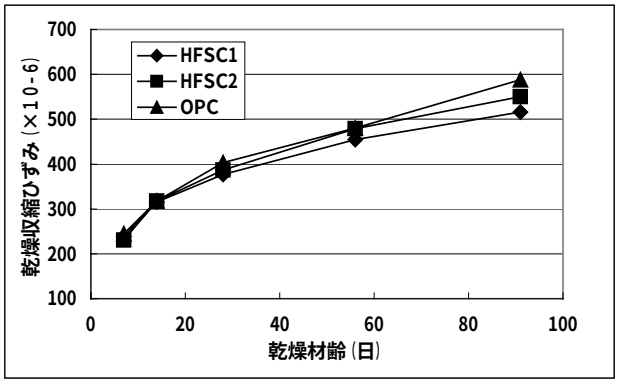
3.4　乾燥収縮

HFSC は SF などの微粉末を多量に含んでいるために，乾燥収縮ひずみが大きいことが懸念される。ここでは，JIS A 1129 モルタルおよびコンクリートの長さ変化試験方法に基づき 20℃での乾燥収縮ひずみを測定した。供試体は，U 字供試体を作成時に試料を採取し，翌日脱型して 7 日間標準養生を行った後，湿度 60%RH の中に放置し収縮ひずみを測定した。乾燥収縮ひずみの経時変化を**図－5** に示す。同一配合の OPC を使用したコンクリートの乾燥収縮ひずみと比較すると，HFSC の乾燥収縮ひずみは，同一配合の OPC を用いたものに比べ若干小さい結果となった。また，HFSC の中では，OPC を使用した HFSC1 の方が乾燥収縮ひずみは小さい。この試験結果からは，HFSC を用いたコンクリートの乾燥収縮ひずみは，OPC を用いたコンクリート比較して若干小さいことがわかり，実用上，乾燥収縮ひび割れに関しては OPC に比べて有利であることが認められた。

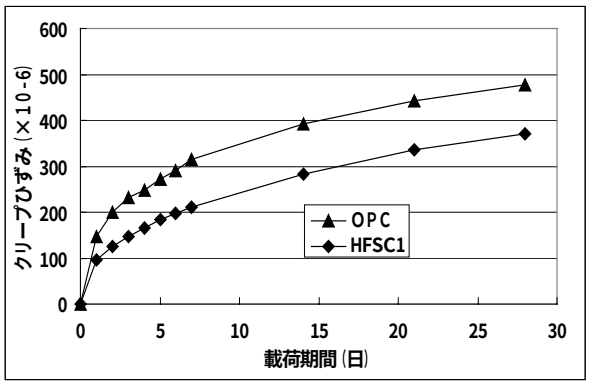
3.5　クリープ

放射性廃棄物処分場のコンクリートの躯体は，壁厚も厚くかつ長さも長くなるので，セメント水和熱による温度応力によるひび割れの発生が懸念される。温度ひびわれを低減するためには，クリープを大きくして，発生した応力を緩和することが有効である。しかし，空洞を安定させ廃棄物を定置するという点からはクリープは小さい方が望ましい。HFSC は多量にポゾランを含んでいるために，過去にこのようなコンクリートのクリープを測定したデータがないので，圧縮クリープ試験を実施し，同一配合のの OPC とクリープひずみについて比較した。

クリープ試験機は油圧式のものを用い，コンクリート表面をプロピレンフィルムでシールした後載荷した。載荷時材齢は 28 日とし，載荷時まで標準養生を行った。載荷応力度は，10N/mm^2 とした。試験結果を**図－6** に示す。28 日のクリ



図－5　乾燥収縮ひずみ



図－6　クリープひずみ

ープひずみにおいて HFSC1 では，OPC を用いたコンクリートに比べ，ひずみで約 100μ，比率で 25%程度小さくなった。クリープひずみが小さい理由として，SF や FA など密度の小さい微粉末を多量に含むために，組織がち密化していることにより，間隙水の移動に伴う変形の進行が小さく，クリープひずみが小さくなったものと考えられる。

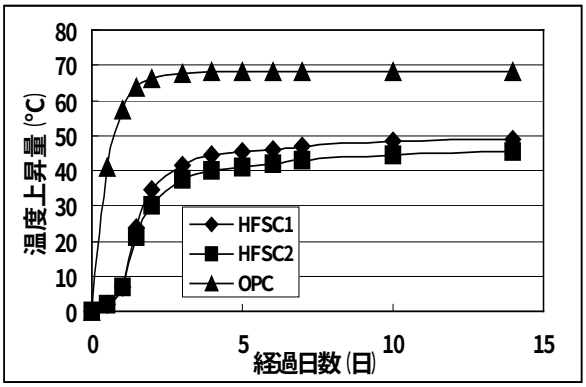
3.6　断熱温度上昇量

セメントの水和熱によるひび割れ抵抗性の評価として，断熱温度上昇試験を実施した。断熱温度上昇試験も他の試験と同様，U 字供試体を打設時に試料を採取して試験を行った。試験装置は，空気循環型断熱温度上昇試験装置を使用して，温度測定は 14 日間測定した。測定結果を**図－7** に示す。HFSC では発熱体であるポルトランドセメントが少ない分発熱が小さい結果となり，終局断熱温度上昇値 Q_∞で OPC の 60%の値を示した。HFSC1 では 40%しか OPC が含まれていないが，それ以上の発熱を示すことから考えて，フライアッシュの水和反応による発熱があるものと考えられる。

以上から HFSC は，OPC に比べてセメントの水和熱によるひび割れ発生に対して有利であると考えられる。

4．まとめ

本研究で得られた知見をまとめると次のとおりである。



図－7　断熱温度上昇試験結果

i) フライアッシュ，シリカフュームなどのポゾランを 60%以上かつシリカフュームを 20%普通または早強ポルトランドセメントの内割りで加えた低アルカリ性セメント HFSC は，セメント硬化体の浸出水の pH が 11 程度の低アルカリ性セメントである。

ii) ポゾランを高含有することによって，水和物に水酸化カルシウムを生成せず，さらに生成される CSH の溶解性も低くなった。

iii) ポゾランを高含有することによって, 2 日以降は十分な圧縮強度を有するものの，1 日の圧縮強度が低いという課題がある。

iv) 施工性，充填性に関しては，高流動コンクリートとして使用することにより，実用上問題はないと考えられる。

v) ポゾラン高含有低アルカリ性セメントは，同一配合の普通ポルトランドセメントに比べて，乾燥収縮および断熱温度上昇量ともに小さくなる。また，クリープひずみも若干小さい。

参考文献

1）核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会：TRU 廃棄物処分概念検討書，JNC TY1400 2000-001，2000.3

2)久保博他：ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変質の基礎研究，地盤工学会誌，1998.10.

3)大和田仁他：アルカリ溶液中での花崗岩の変質挙動，JNC TN8400 2000-027，2000.8

4)S.A.Greenberg and T.N.Chang: Investigation of the Colloidal Hydrated Calcium Silicates Ⅱ, The Journal of Physical Chemistry，Vol.69， pp.182，1965

5)三原守弘他：シリカフュームを混合したセメントペーストの浸出試験とモデル化, 放射性廃棄物研究，Vol.3，No.2，pp.71-80，1997.

6)鈴木一孝他：コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究, コンクリート工学論文集，34，pp.39-49，1990