

論文 高フライアッシュ含有シリカフュームセメントの長期の化学的特性

人見 尚^{*1}・片岡 弘安^{*2}・入矢 桂史郎^{*3}

要旨: 高フライアッシュ含有シリカフュームセメント(HFSC)のセメント硬化体を作成し、水-結合材比と養生温度をパラメータとして長期養生に伴う組織の変化および浸出液の pH を測定した。3.5 年経過時の試料を粉砕し浸漬した溶液の pH は、すべて 11.5 を下回り、50°C養生で W/B が 60%以上の試料では pH は 11.0 を下回ることで、試料から採取した CSH は、Ca/Si モル比が 0.6 以下の低い値となること、pH の低下は温度と養生期間の積である有効材齢の関数となることが分かった。pH が低下するものの総細孔容積が低下すると強度が増加することから、ポゾラン反応によりセメント硬化体の pH の低下と緻密化が進行していると判断した。

キーワード: ポゾラン, 低アルカリセメント, 放射性廃棄物処分場, pH, 長期性能

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物はガラス固化した後、大深度地下に建設される処分施設への保存が検討されている。漏出した核種の生物圏への移動を妨げるバリアは、地中の岩盤を利用した天然バリアと人工バリアによって行われるものが考えられている。人工バリアには施設建設時の構造体として用いられるセメント系材料と地下水との接触による膨潤性により封止機能を有する粘土系鉱物であるベントナイトの組み合わせが有力な候補となっている¹⁾。

普通ポルトランドセメント(以下、OPC)に代表されるセメント系材料を用いた場合、長期間の地下水への接触による超長期間における Ca の溶出が懸念されている。さらに、セメントからの高い pH の浸出液が、ベントナイト中のモンモリロナイトを溶解するとともに、岩盤にも影響を与えることが懸念されている²⁾。

このようなセメント系材料のもたらす高い pH はセメント硬化体に可溶性の水酸化カルシウム(Calcium Hydrate : CH)が含まれていることやカルシウム・シリカモル比(以下、Ca/Si モル比)が、2.0 以上であるカルシウムシリケート化合物(以下、CSH)に由来すると考えられる。

筆者らは、セメント硬化体からの浸出水の pH を低下させる方法として、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 OPC に置換し、セメント硬化体中の CH をポゾラン反応により Ca/Si モル比の小さい CSH に変化させることを考え、OPC をポゾラン材料で、50%以上置換した、高フライアッシュ含有シリカフュームセメント (Highly Fly-ash contained Silica-fume Cement : HFSC) の研究を行っている³⁾。

これまでに 200 日の長期浸漬の結果、粉砕した試料の

浸漬水は pH11.0 程度を示す可能性があること、水結合材比(以下、W/B)や温度を大きくすることにより pH を低下させる硬化が促進されること、その組み合わせは有効材齢という考え方で整理でき、pH の経時変化の予測式を報告⁴⁾した。

本報では、浸漬を継続し、期間が 3 年半となった時点でのそれぞれの試料の浸出液の pH を測定し、温度および水結合材比(以下、W/B、B=OPC+FA+SF)と pH の関係を求めた。また、CSH の Ca/Si モル比と pH の関係を求め既存の研究成果と比較した。また pH の低下が CSH のポゾラン反応の進行に起因するという観点から、細孔構造の変化と pH の関係についても考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 使用材料および配合

試料作成に用いた材料を表-1に示す。対象としたのは HFSC のうち、重量比で OPC を SF で 2 割、FA で 4 割置換した混合セメントで、既存の研究の整合性から HFSC424 と称するもの⁵⁾である。本研究では、セメント水和物に着目する観点から試料はセメントペーストとし、W/B をパラメータとした。しかし、W/B が 0.4 以上のセメント硬化体では、ブリーディングの影響で、試料の均質性が確保できない懸念が生じたため、石灰石微粉(以下、LP)を用いることとし、結合材に LP を加えた水粉体比(以下、W/P)は 0.4 の一定値とした。試料の配合を表-2に示す。試料は W/B=30%~90%の 7 種類とし、混和剤は用いていない。

2.2 試料の作成と養生

試料は、混練後、φ50×高さ 100mm の円筒型枠に打設し、24 時間の封かん養生を行った後に脱型し、材齢 28 日まで標準養生を行った。その後、厚さ 10mm の円盤%

*1 株式会社大林組 東京本社 技術本部 技術研究所 副主査 博士(工学) (正会員)

*2 株式会社大林組 東京本社 技術本部 技術研究所 修士(工学)

*4 株式会社大林組 東京本社 技術本部 技術研究所 博士(工学) (正会員)

状に切断し、イオン交換水で満たした容器に密封し、20℃、30℃、40℃および50℃で材齢1276日(ほぼ3.5年)の期間まで養生を行った。なお、養生水の容積が2lの容器に円盤状の試料を10枚入れ、蒸留水を養生水とし容器の空間部分は炭酸化の防止のためにアルゴンガスで満たした。

2.3 分析方法

所定の期間まで養生を行った試料に対し、以下に示す分析を行った。試料は、条件ごとに1枚ずつ円盤状試料を取り出し、気中乾燥の後、クラッシャーで粗粉碎し、ここで空隙量測定用の試料を採取し、さらにミルで微粉碎した。

(1) 浸漬液のpH

本試験におけるpHは、セメント硬化体中の水和物からの浸出水のpHとした。一定期間養生した円盤状試料を微粉碎して得られる粉体試料を、固液比が1:5となるようにイオン交換水に浸漬し、容器内をアルゴンガスでページし、往復振とう機で2日間攪拌し、pHが平衡状態に達したことを確認し、ガラス電極法でpHを測定した。

(2) CSHのCa/Siモル比

同様に微粉碎試料を、プロパノールに超音波分散させ、カーボン支持膜付きCuメッシュに載せて、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)を用い、CSHの形状を確認した。その後CSHの針状結晶についてTEMに付属のエネルギー分散型X線分析装置(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy: EDS)による元素分析を行い、CSHに含まれるカルシウム(以下、Ca)とシリカ(以下、Si)の元素割合を求め、その結果よりCa/Siモル比を算出した。EDSの点分析では、領域中の材料の密度の違いにより、ばらつきが大きいいため、100nm角の範囲での平均値として元素分布を取得した。本測定ではCSH以外にもSFなどの未反応粒子も取り込んでいる可能性もあり、その精度には、いまだ不確定な要素があり、今後の課題である。本報告では、この測定結果よりCa/Siモル比を求めた。

(3) 空隙量

取り出した試料を、粗粉碎し5mm通貨分の試料を採取し、これに対し、アルコールに浸漬し水和を停止した後、24時間の真空乾燥を行った後に水銀圧入法を用い空隙量を求めた。細孔径の範囲は3nm~60μmとした。

(4) 圧縮強さ

試料は直径が50mm、厚さ10mmの円盤形状であるため、土木学会規準の圧縮強度を測定することができない。このため、試料を一辺が5mmで高さが10mmの直方体形状に加工し、表乾状態に調整し、圧縮強さ試験を行った。圧縮強さは、強さの最高値を用い、試料の底面積で除した値とした。なお、高さの補正は、JIS A 1107を参

表-1 使用材料

略記	材料名	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	製造者・産地
OPC	普通ポルトランドセメント	3.22	3290	T社製
FA	フライアッシュ(JIS II種)	2.25	4070	能代発電所
SF	シリカフェューム(940U)	2.22	20000	ノルウェー産
LP	石灰石微粉末	2.71	4500	秩父産

表-2 試料の配合

No.	W/B (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)				
			W	OPC	SF	FA	LP
1	30	30	432	576	288	576	0
2	40	40	502	502	251	502	0
3	50		402	200	402	252	
4	60		335	167	335	419	
5	70		287	143	287	539	
7	80		251	126	251	628	
8	90		223	112	223	698	

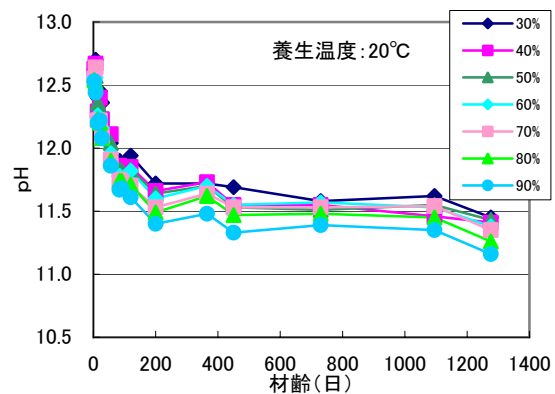


図-1 養生温度20°Cの場合のpHの経時変化

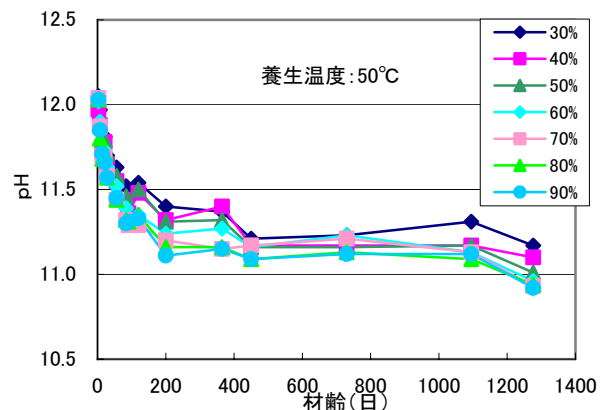


図-2 養生温度50°Cの場合のpHの経時変化

考にし、パラフィンシートを上下に挟み込むことで試料の平行度を確保した。試料数は3とし、平均値を圧縮強さとした。

3. 分析結果

3.1 pH の経時変化

図-1 および図-2に養生温度が20℃および50℃の場合の浸漬水の pH の経時変化を示す。いずれの養生温度においても浸漬期間が200日程度までは pH の急速な低下が見られたが、その後徐々に pH の減少幅は小さくなり、pH の低下傾向は収束傾向にある結果となった。この変化はさらに、浸漬後1276日、すなわちおよそ3.5年経過時にはすべての材料で pH が11.5を下回り、50℃養生の W/B が60%以上の試料では pH は11.0を下回る結果となった。

このことは、シリカ質を多く含む HFSC では、ポズラン反応が継続して進んでおり、基本的に水酸化カルシウム(Calcium Hydrate : CH)をほとんど含まないために、浸漬直後の pH も低い、水和物のほとんどを占めるカルシウムシリケート化合物(CSH)での反応も進み、周囲のシリカ質と反応することで CSH 中のシリカ分を増し、Ca/Si モル比を低下させていることが示唆される。

3.2 TEM による Ca/Si モル比の測定

ポズラン反応の進行と pH の関係を把握するために、pH を測定した粉碎試料の一部を用いて TEM-EDS により CSH の Ca/Si モル比を求めた。

浸漬日数による pH の測定結果に基づき、最も反応の低い試料は、W/B=30%の20℃養生のもの、最も反応の進んだ試料は W/B=90%の50℃養生のものと判断し、これを観察対象とした。加えてその中間に位置する試料として、W/B=50%の30℃養生と W/B=70%の40℃養生のものを試料として加え、この4種を分析対象とした。

図-3にそれぞれの試料の TEM 観察像を示す。この視野の中心部である100nm四方の領域に関し EDS 分析を行い、Ca/Si モル比を求めた。表-2に、Ca/Si モル比を前報での結果も併せて示す。いずれの試料においても、0.6以下の低い結果となった。W/Bの大きいものは、Ca/Si モル比が低い結果となった。また、図-1 および図-2の結果と併せると、Ca/Si モル比の小さい試料は pH も低い結果を示すこと、200日における Ca/Si モル比の結果より同じ W/B の試料において1276日経過時の本報の測定結果のほうが低下していることより、ポズラン反応の進行は、試料の Ca/Si モル比と pH を低下させることが分かった。

3.3 空隙量

水銀圧入法によって求めた空隙量を図-4に示す。いずれの試料においても、0.1μmより大きい径の細孔量は

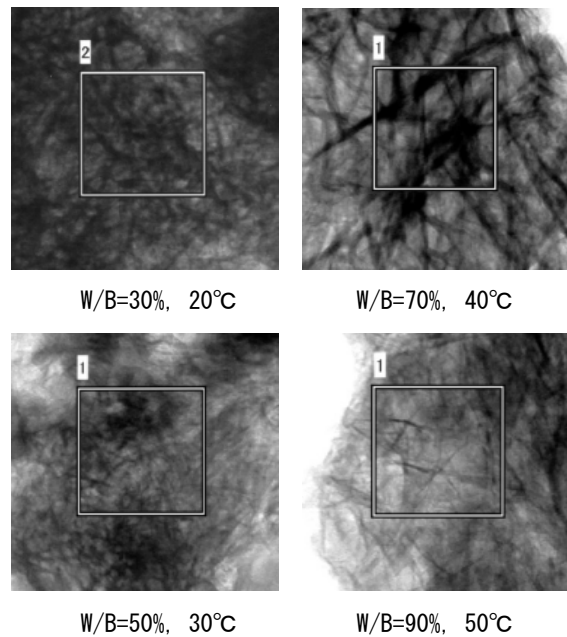


図-3 CSH の TEM 観察像と EDS 分析域

表-2 EDS から求めた Ca/Si モル比

W/B (%)	温度 (°C)	Ca/Si モル比	
		200日(前報)	1276日
30	20	0.66	0.58
50	30	—	0.57
70	40	—	0.48
90	50	0.56	0.49

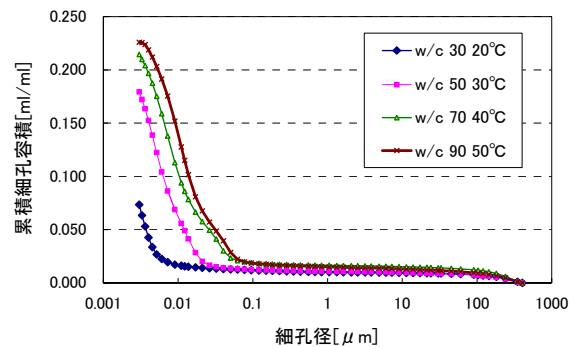


図-4 累積細孔量測定結果

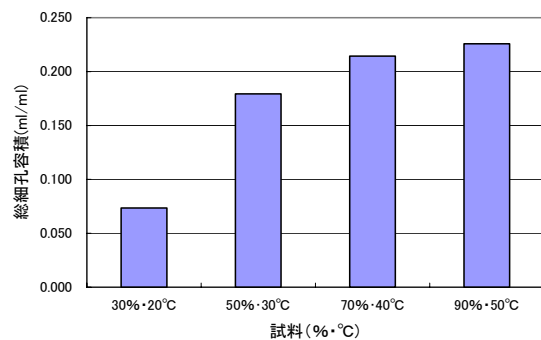


図-5 総細孔容積

ほぼ等しい結果となったが、それよりも小さい細孔量は、W/B および養生温度が高い試料において大きくなる結果となった。TEM による結果を考慮すると、CSH の性質の違い、特に Ca/Si モル比の違いが大きく反映したもののと思われる。図-5 に総細孔容積を示す。W/B=30% から 50% へ大きくなると細孔容積も大幅な増加を示したが、50% から 70%、70% から 90% への変化はだんだんと小さくなる結果となった。

3.4 圧縮強さ

圧縮強さ試験の結果を表-3 に示す。角柱の試験体の結果であるため、絶対値としての圧縮強さは評価できない。このため、W/B=30% で 20℃ 養生の試料の結果を 1 とし、その値で除した比を示す。圧縮強さは W/B が高い試料ほど低下する結果となった。空隙量の変化と同様に W/B=50% から 70% との差が最も大きい、それ以上では、低下割合は半分程度に減少した。

4. 考察

4.1 有効材齢と pH

前報では、養生温度を材齢に考慮することのできる式 (1) に示す有効材齢 t_e を導入し、アレーニウス則に基づく温度の影響を浸漬期間に反映させる方法の妥当性を検討した。

$$t_e = t \cdot \exp\left(13.65 - \frac{4000}{273 + T}\right) \quad (1)$$

ここで、 t_e は、有効材齢(日)、 t は浸漬日数(日)、 T は養生温度(℃)をあらわす。この有効材齢を用い浸漬水の pH との関係をもとめた結果のうち W/B=30% の場合を図-6、W/B=50% の場合を図-7 および W/B=70% の場合を図-8 に示す。横軸は有効材齢の自然対数である。いずれの結果においても有効材齢と線形の関係が見られ、前報で示したように、pH は指数関数的な減少傾向が継続していることを示す結果となった。また、養生温度が低い試料では pH が高くなり、養生温度が高くなるにつれて pH が低下する傾向が見られた。

線型フィッティングの結果えられた W/B ごとの有効材齢と pH の関係を表-4 に示す。W/B が大きくなるほど、傾きが増加し、始発となる pH に減少の傾向が見られた。このことは、W/B が大きいほど、細孔容積が大きいために pH の反応性が高いことを示すものと考えられる。この関係を用いて、pH が 11.0 を下回る有効材齢を求めた。結果を前報の 200 日の結果を含め表-5 に示す。pH が 11 を下回る期間は、200 日経過時点での結果と比較すると 1276 日時点での結果は、いずれの W/B においてもおよそ 3 倍程度に長くなる結果となった。このことは、図-1 や図-2 に示すように、200 日経過時点までは、急速な pH の低下が見られ予測される期間も短くなった

表-3 各試料の圧縮強さ

W/B (%)	温度 (°C)	圧縮強さ (N/mm ²)	W/B=30% との比較
30	20	73.0	1
50	30	51.4	0.70
70	40	41.5	0.57
90	50	29.4	0.40

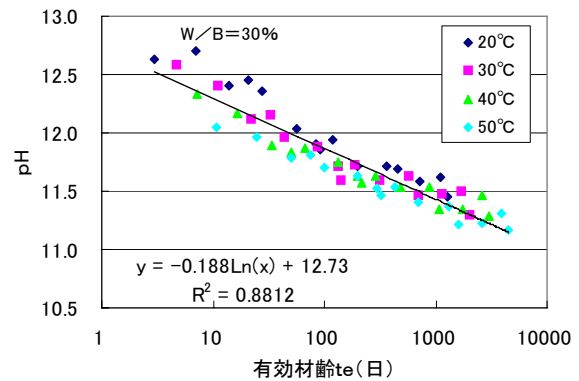


図-6 W/B=30%の試料における有効材齢と pH の関係

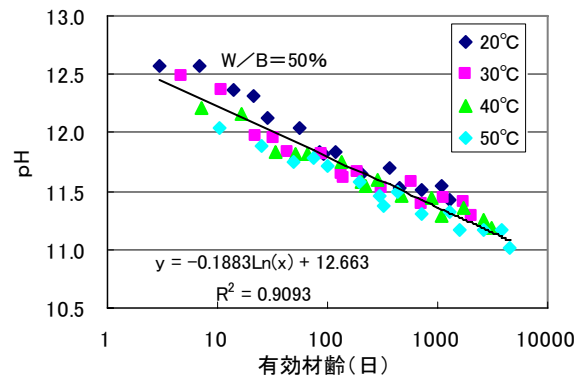


図-7 W/B=50%の試料における有効材齢と pH の関係

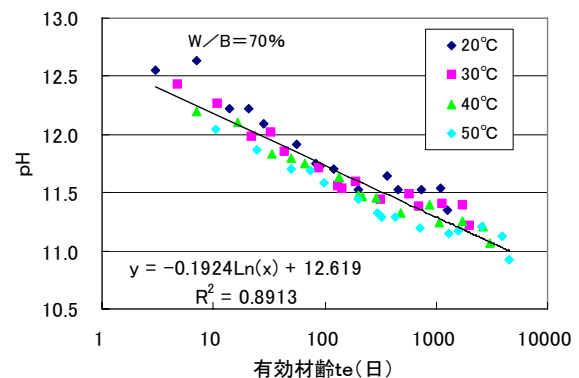


図-8 W/B=70%の試料における有効材齢と pH の関係

が、その後の減少割合は大幅に小さくなったためと思われる。

表-4 W/B ごとの pH と有効材齢の関係

W/B (%)	pH と有効材齢の関係
30	$pH = -0.188 \cdot \ln(t_e) + 12.73$
40	$pH = -0.195 \cdot \ln(t_e) + 12.70$
50	$pH = -0.188 \cdot \ln(t_e) + 12.66$
60	$pH = -0.192 \cdot \ln(t_e) + 12.65$
70	$pH = -0.192 \cdot \ln(t_e) + 12.62$
80	$pH = -0.193 \cdot \ln(t_e) + 12.60$
90	$pH = -0.195 \cdot \ln(t_e) + 12.56$

表-5 pH が 11.0 以下となる有効材齢

W/B (%)	pH が 11.0 以下となる有効材齢(日)	
	200 日(前報) ⁴⁾	1276 日
30	3261	9918
40	2331	6295
50	2283	6848
60	1932	5354
70	1413	4513
80	1340	3893
90	1150	3206

4.2 Ca/Si モル比

前報で求めた同条件での試料との比較において、Ca/Si モル比の低下が確認された。これは、ポゾラン反応の進行に伴う組織の変化が進んでいるものと考えられる。

これまでの筆者らの測定結果^{4),5)}を含め、試料の TEM 観察より得られた Ca/Si モル比と浸出液の pH との関係を示す Greenberg-Chang の結果⁹⁾を加えて図-9 に示す。筆者らの測定結果は、Ca/Si モル比が大きい部分では同様な傾向を示すものの、Ca/Si モル比が 1.0 を下回る範囲では、Greenberg-Chang の結果と比較すると低い Ca/Si モル比で高い pH となる結果を得た。

Greenberg-Chang の結果は、人工的に作成した CSH を用いたものであるのに対し、本報ではセメント材料よりポゾラン反応を用いて作成した CSH であることより、結果に差が現れたものとする。

4.3 細孔容積および圧縮強さ

細孔容積は径が 100nm 以上の領域では、いずれの試料においても同様な細孔容積を示した。しかし、それ以下のゲル空隙と思われる範囲では大きな違いが見られた。

Ca/Si モル比と圧縮強さ比の関係はばらつきが大きいですが、Ca/Si モル比が小さくなるにつれて総細孔容積と圧縮強さも小さくなる傾向を示した。

また、総細孔容積と圧縮強さ比の関係を図-10 に示す。総細孔容積が小さくなるにつれて圧縮強さが大きくなる傾向が見られた。この結果は、ポゾラン反応の進行に

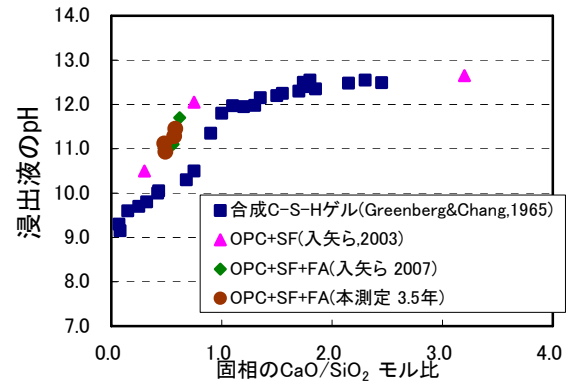


図-9 pH と Ca/Si モル比の関係

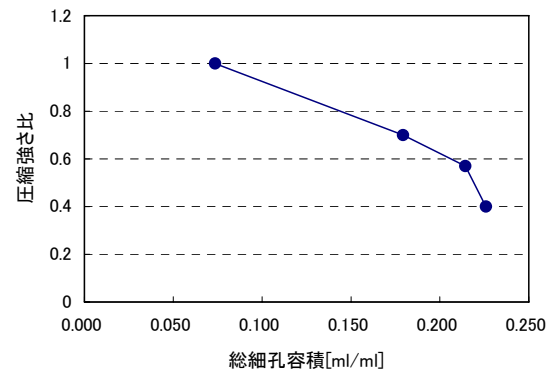


図-10 総細孔容積と圧縮強さ比

表-6 W/B=30%における試料の圧縮強さ

W/B (%)	温度 (°C)	圧縮強さ (N/mm ²)	W/B=30% との比
30	20	73.0	1
30	30	70.0	0.96
30	40	65.4	0.90
30	50	59.8	0.82

に伴う緻密化が見られるものの、逆に極端に小さい Ca/Si モル比の CSH では、力学的性能の低下が著しいことの可能性を示すものとして、今後継続して検討を進める。

また養生温度の影響を求めるために、W/B=30%の試料に対し、養生温度が 30°C、40°Cおよび 50°Cの試料に対し圧縮強さを求めた。結果を表-6 に示す。養生温度が 40°Cを超えると圧縮強さが 20°C養生の結果に比べ、90%を下回る傾向を見せ、生成される水和物の違いが示唆される結果となり、図-6~図-8に見られるような、有効材齢にした場合の温度による分布の違いを与える一因となっていると考えられ、これらの違いを今後考察していきたいと考える。

5. まとめ

高フライアッシュ含有シリカフェームセメントのセ

メント硬化体を作成し、長期養生に伴う組織の変化の観察を行い、以下の結果を得た。

- (1) およそ 3.5 年経過時にはすべての試料を粉砕し浸漬した溶液の pH は、11.5 を下回り、50°C養生の W/B が 60%以上の試料では pH は 11.0 を下回る結果となった。
- (2) pH の低下は温度と養生期間の積である有効材齢の関数で表されることが分かった。
- (3) セメント硬化体中の CSH に対し、TEM・EDS による元素分析を行った結果、すべての試料において Ca/Si モル比が 0.6 以下の低い結果となった。前報での観察結果の値からの低下する結果となった。
- (4) セメント硬化体中の Ca/Si モル比と pH の関係は、Greenberg-Chang の結果と比較すると低い Ca/Si モル比で高い pH となる結果を得た。
- (5) 総細孔容積は、W/B=30%から 50%では大幅な増加を示したが、50%から 70%、70%から 90%の増加は比較的小さくなる結果となった。
- (6) 総細孔容積が増すにつれて圧縮強さが急激に減少する傾向が見られた。極端に小さい Ca/Si モル比の CSH では、力学的性能の低下が著しいことの可能性を示

すのものとして、今後継続して検討を進める。

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，JNCTY1400 2005-013，2005.9
- 2) 久保博ほか：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的研究，地盤工学会誌，1998.10
- 3) 入矢桂史郎ほか：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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.25，No.1，pp.185-190，2003.6
- 4) 入矢桂史郎，田口信子，人見尚：ポゾラン高含有ペーストの pH に及ぼす水結合材比および養生温度の影響，コンクリート工学，Vol.29，No.1，pp.219-224，2007.6
- 5) 入矢桂史郎ほか，：フライアッシュ高含有シリカフェームコンクリートの施工性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.28，No.1，pp.173-178，2006.6
- 6) S. Greenberg and T.N. Chang：Investigation of colloidal hydrated Calcium Silicates II，The Journal of Physical Chemistry，Vol.69，pp.182，1965