

# 論文 高フライアッシュ含有シリカフェームセメントの長期の pH 低下予測

人見 尚<sup>\*1</sup>・竹田 宣典<sup>\*1</sup>

**要旨：**高レベル放射性廃棄物処分場において低アルカリ性のセメント系材料の使用が検討されている。OPC に比べて低アルカリ性である高フライアッシュ含有シリカフェームセメント(HFSC)を用いた硬化体について、水結合材比と浸漬温度を変えた 2600 日間の浸漬試験を行い、浸漬液の pH や鉱物組成の変化を調べた。分析結果より、セメント硬化体の水和物組成への温度影響が小さいことを確認し、温度の影響を有効材齢として考慮した水結合材比(W/B)ごとの HFSC 硬化体の浸漬水の pH 低下の予測式を導き、pH が 11.0 を下回る期間を予測した。浸漬温度の上昇でその期間は半減し、高温であれば pH は短期間で低下する可能性を示した。

**キーワード：**低アルカリ性セメント, pH, 長期性状予測, 浸漬試験, X 線回折, TEM

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物処分場は 300m 以深の大深度地下に建設が計画されている。ここでは止水性を有する粘土鉱物であるベントナイトとコンクリートを用いた人工バリアシステムを構築することにより、長期間にわたり放射性廃棄物固化体と周辺地下水環境との接触を避ける必要がある。また、処分場坑道の覆工にもコンクリートの使用が検討されている<sup>1)</sup>。

処分場環境におけるコンクリートは、長期間にわたり周囲の地下水に接触することになる。コンクリートに普通ポルトランドセメント(OPC)を用いた場合、OPC の主成分であるカルシウム(Ca)イオンが地下水に溶出し、地下水は高いアルカリ性を示す。pH が 11.0 を超える地下水が接触すると、人工バリアを構成するベントナイトに変質が生じ、その止水性が大きく低下する<sup>2)</sup>ことや、花崗岩等より構成される周辺岩盤に作用し、強度の低下が懸念されている。

コンクリートから溶出する Ca イオンは、セメント硬化体に含まれる可溶性の水酸化カルシウム(Calcium Hydroxide : CH) やカルシウム・シリカモル比 (Ca/Si モル比) の高いカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) に由来すると考えられている。筆者らは、セメント硬化体からの浸出水への Ca イオン量を低下させる方法として、高フライアッシュ含有シリカフェームセメント(Highly Fly-ash containing Silica-fume Cement : HFSC) の研究を行っている<sup>3)</sup>。HFSC は、フライアッシュ(FA)やシリカフェーム(SF)などのポゾラン材料で OPC の 50%以上を置換したセメントである。HFSC は、セメント硬化体中の CH をポゾラン反応により Ca/Si モル比のより小さい C-S-H に変化させることを期待している。

このため、硬化後の HFSC に触れた地下水の pH は長

期的にポゾラン反応の進行に伴い低くなると考えられる<sup>4)5)</sup>が、その期間が長期に及ぶと放射性廃棄物処分場の概念設計にも影響を及ぼすと考えられる。

本報では、HFSC の硬化体について、水結合材比(W/B)および温度を変えて 2600 日間の浸漬試験を行い、その pH の変化を調べ、HFSC 硬化体の浸漬水の pH が人工バリアに影響のないとされる<sup>2)</sup>、11.0 を下回るまでの期間の予測を試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料および配合

使用材料を表-1 に示す。HFSC は、OPC、SF、FA を構成材とし、それぞれ質量比が 4:2:4 の混合セメントで、HFSC424<sup>5)</sup>と称する種類のもを対象とした。本研究では、供試体をセメント硬化体とし、W/B をパラメータとして試験を行った。供試体の配合を表-2 に示す。供試体は W/B=30%、40%、50%、60%、70%、80%および 90% の 7 種類とし、減水剤は用いていない。W/B が 50%以上の供試体には、石灰石微粉末(以下、LP)を添加し、ブリーディングを抑制し、供試体の均質性を確保した。W/B=30%以外の供試体では、結合材に LP を加えて水粉体比(以下、W/P)を 40%として製作した。

### 2.2 供試体の作製と養生

供試体は、直径 50mm×高さ 100mm の円筒型枠に打設し、24 時間の 20°Cの恒温室に静置し、その後型枠をつけたまま温水中に養生した。材齢 3 日で取出し、脱枠後、供試体を厚さ 10mm の円盤状に切断し、20のイオン交換水で満たした容器に 10 枚を入れて密封した。それぞれの液固比は質量割合で 5:1 とした。観察用の供試体の取り出しによる供試体容積の減少に伴い、イオン交換水は液固比を 10:1 となるようにイオン交換水の質

\*1 株式会社大林組技術研究所 生産技術研究部 博士(工学) (正会員)

量を減じた。W/B および 20℃～50℃の温度ごとの組み合わせの 28 本を材齢 2600 日(7.1 年)の期間まで浸漬した。なお、容器の空間部分は炭酸化防止のためアルゴンガスで満たした。

### 2.3 分析方法

#### (1) 分析項目

所定の期間まで浸漬を行った供試体に対し、pH の測定、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)観察および X 線回折分析を行った。試験の流れを図-1 に示す。供試体は、W/B および温度ごとに 1 枚ずつ円盤状供試体を取り出し、24 時間の気中乾燥の後、クラッシャーで粗粉砕した後にミルで 100 $\mu$ m 以下に微粉砕したものを分析試料とした。浸漬容器の pH は平衡状態にあり、溶脱が生じたとしてもその範囲は狭いため、粉砕試料への溶脱の影響は極めて低いと判断した。

#### (2) 供試体浸漬液の pH

セメント硬化体中の水和物からの浸出水の pH を測定した。(1)で作製した分析試料を、液固比が 5:1 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パージし、往復振とう機で 2 日間攪拌した。平衡に達した状態のイオン交換水の pH を、ガラス電極法を用いて測定した。測定時期は、材齢で 3 日、7 日、14 日、21 日、28 日、56 日、84 日、91 日、120 日、200 日とし、それ以降はほぼ半年間隔として、2600 日までとした。28 日までの若材齢においては標準養生を行った供試体から測定試料を採取し、(1)の分析試料と同様に作製し測定に用いた。

#### (3) X 線回折による供試体の水和物構成の測定

材齢 2600 日における分析試料に対し X 線回折を実施した。表-3 に対象とした供試体を後述する TEM の供試体と併せて示す。供試体は、浸漬温度が 20℃および 50℃のもので、W/B=30%、50%、70%および 90%とし、W/B=50%では、浸漬温度が 30℃と 40℃のものを対象に加えた。測定に用いた X 線は CuK $\alpha$ ( $\lambda=0.15406$ nm)とした。

#### (4) TEM による C-S-H 部分の Ca/Si モル比の推定<sup>5)</sup>

本分析は既報のため概略を示す。材齢 200 日および 1276 日における供試体を粉砕し、プロパノールに漬け超音波分散させ、カーボン支持膜付き Cu メッシュに載せて、TEM を用いて繊維状の C-S-H の結晶を確認した。その後、C-S-H 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、C-S-H に含まれる Ca と Si の元素割合を求め、Ca/Si モル比を算出した。EDS は約 1nm のビームを 100nm 角の範囲で連続的に照射しその積算値として元素割合を取得した。供試体は、W/B=30%の 20℃浸漬、W/B=50%の 30℃浸漬、W/B=70%の 40℃浸漬および W/B=90%の 50℃浸漬を観察対象とした。

表-1 使用材料

略記	材料名	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	備考
OPC	普通ポルトランドセメント	3.16	3290	T 社製
FA	フライアッシュ	2.25	4070	能代発電所産
SF	シリカフェューム	2.22	200000	ノルウエー産
LP	石灰石微粉末	2.71	4500	秩父産

表-2 供試体の配合

No.	W/B (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
			W	OPC	SF	FA	LP
1	30	30	432	576	288	576	0
2	40	40	503	503	252	503	0
3	50		507	406	202	406	254
4	60		509	340	169	340	425
5	70		510	292	145	292	548
6	80		511	256	128	256	640
7	90		512	228	114	228	712

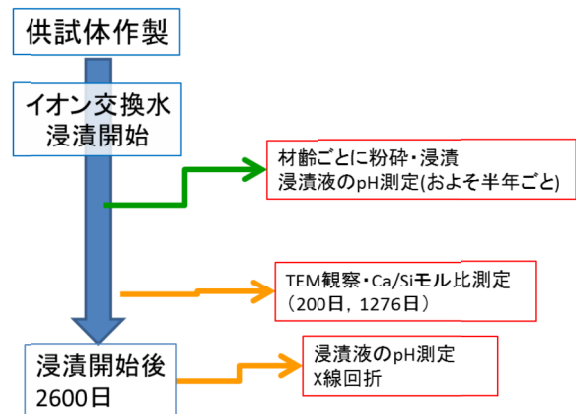


図-1 分析の流れ

表-3 X 線回折および TEM 観察に用いた供試体

W/B(%)	浸漬温度(℃)			
	20	30	40	50
30	XRD,TEM			XRD
50	XRD	XRD,TEM	XRD	XRD
70	XRD		TEM	XRD
90	XRD			XRD,TEM

### 3. 分析結果

#### 3.1 浸漬水の pH の経時変化

浸漬温度 20℃および 50℃の場合の浸漬水の pH の経時変化を、図-2 および図-3 に示す。試験開始時において 20℃浸漬のものは pH が 12.5 程度、50℃浸漬の pH が 12.0

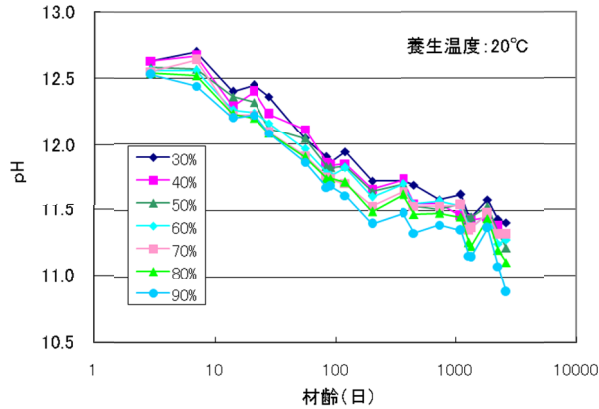


図-2 浸漬温度 20°C の場合の pH の経時変化

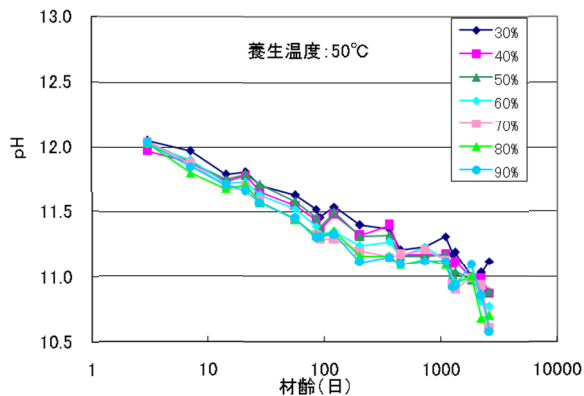


図-3 浸漬温度 50°C の場合の pH の経時変化

程度となり、浸漬温度の高いほど、pH が低くなる傾向が見られた。これは、高い温度により水和反応が促進されたものと考えられる。また、いずれの浸漬温度においても浸漬期間が 500 日程度までは pH の著しい低下が見られたが、その後の pH の減少幅は徐々に小さくなった。また、20°C 浸漬においては、W/B が大きいほど pH 低下の傾向が大きい結果となった。

浸漬後 2600 日経過時において、20°C 浸漬の場合、すべての供試体で pH が 11.5 を下回り、50°C 浸漬の供試体のうち、W/B が 30% 以外の供試体の pH は 11.0 を下回った。このことは、ケイ素分を多く含む HFSC では、C-S-H と未反応のポズラン材料との反応が継続するために、Ca/Si モル比が低下したことが示唆される。

### 3.2 TEM による Ca/Si モル比の推定<sup>5)</sup>

Ca/Si モル比に関して、pH を測定した粉砕供試体の一部を用いて TEM-EDS により C-S-H の Ca/Si モル比を求めた。既報のため、結果の要点をまとめる。

TEM 観察像では、C-S-H は針状結晶を形成しこれが集積した形として観察された。観察像の 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-4 に、Ca/Si モル比の算定結果を示す。いずれの供試体も、材齢 1276 日では 0.6 以下となった。W/B が大きいほど Ca/Si モル比が低くなる傾向が見られた。また、図-2 および図-3 の結果と併せると、Ca/Si モル比の小さい供試体は

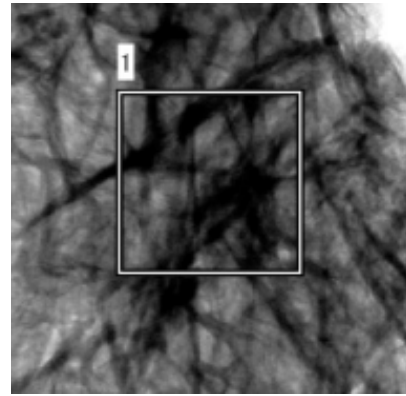


図-4 C-S-H の TEM 観察像と EDS 分析域の例<sup>5)</sup>  
(材齢 1276 日, W/B=70%, 40°C)

表-4 EDS から求めた Ca/Si モル比<sup>5)</sup>

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

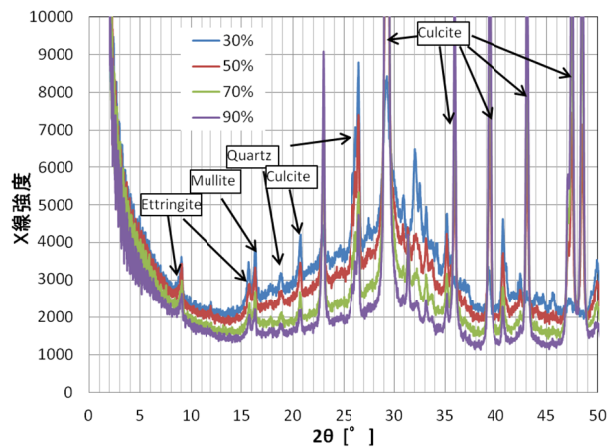


図-5 浸漬温度 20°C における X 線回折チャート

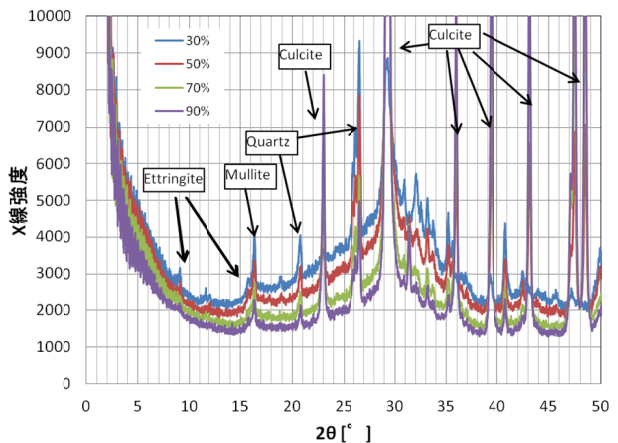


図-6 浸漬温度 50°C における X 線回折チャート

pH も低い結果を示すこと、同じ W/B の供試体において 200 日における Ca/Si モル比の結果より 1276 日経過時の値が低いことは、ポズラン反応の進行に伴い、供試体の Ca/Si モル比の低下に伴い pH も低下したものと考える。

### 3.3 X 線回折による水和物構成の同定

図-5 に 20℃浸漬における材齢 2600 日の供試体の X 線回折チャートを示す。同定された鉱物として、Mullite (ムライト)、Quartz (石英)、Calcite (カルサイト)および Ettringite (エトリンサイト)が認められた。Mullite と Quartz は FA に由来含有されると考えられた。また、狭い角度範囲でのピークとは別に、緩やかな広がりを持ったピークが 15°~38°の範囲で認められた。これは、非晶質の存在を示唆するものと推定された。

図-6 に、浸漬温度を 50℃における供試体の X 線回折チャートを示す。高温で浸漬しても、生成鉱物は 20℃浸漬と同じ結果となった。Ettringite のピーク強度は、20℃の結果と比べて小さく、その存在割合が小さいことを示唆する結果となった。

図-7 に W/B=50%の場合の浸漬温度を 20℃、30℃、40℃および 50℃の結果を、および図-9 に W/B=90%の場合の 20℃および 50℃の結果を示す。いずれの W/B においても、ピーク位置はほとんど同じであった。このことは、浸漬温度 20℃と 50℃では W/B が等しい場合、生成鉱物はほぼ等しいことを示唆している。

## 4. HFSC の pH 低下速度に関する考察

### 4.1 有効材齢と pH

TEM による C-S-H の Ca/Si モル比の推定結果より、浸漬温度や W/B によって C-S-H の Ca/Si モル比に若干の違いが表れることが示唆されたが、X 線回折の結果からは、硬化体を構成する鉱物は、浸漬温度による違いはほとんどないことが示唆された。このことより、本報告における HFSC の長期浸漬試験の結果は、W/B が同じであれば浸漬温度が異なる供試体の生成鉱物の種類と量は同じであると推定される。このため、硬化体の W/B に関しては pH の挙動を単一の関係式で記述できると考えられる。

HFSC の水和やそれに伴う pH 低下挙動も、化学反応速度を記述するアレニウスの式に則り、ある温度で浸漬した結果を検討対象の浸漬温度で補正しその影響を材齢に反映することができる考えた。

このような浸漬温度を考慮して補正した材齢を有効材齢と呼び、この有効材齢を用いて、セメントの水和に伴う自己収縮は評価が可能であることが示されている<sup>6)</sup>。

有効材齢  $t_e$  は、浸漬日数  $t$  との関係として式(1)に示される<sup>7)</sup>。式中において温度の影響は時間の係数を補正するものであり、反応の時間依存性が線形でありアレニウス式を逸脱するものではないと判断した。

$$t_e = t \cdot \exp \left\{ \frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right\} \quad (1)$$

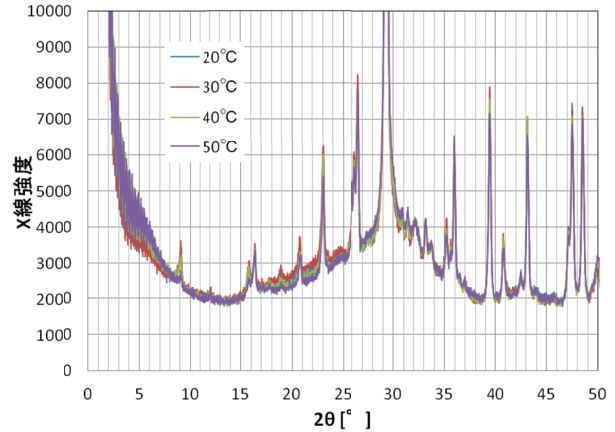


図-7 W/B=50%における X 線回折チャート

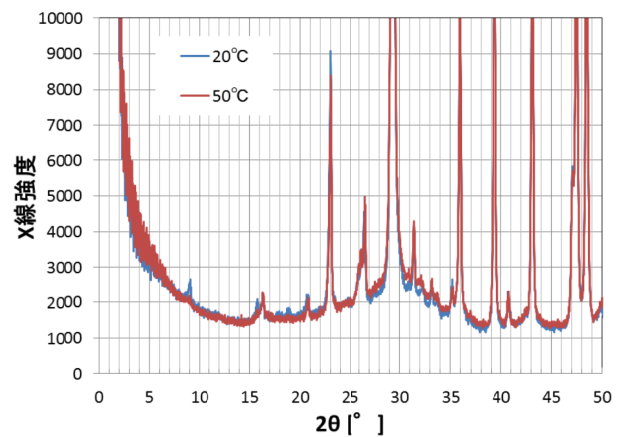


図-8 W/B=90%における X 線回折チャート

ここで、用いた記号は以下のとおりである。

- $t_e$  : 有効材齢(日)
- $t$  : 浸漬日数(日)
- $T_0$  : 補正後の浸漬温度
- $T$  : 実際の浸漬温度(℃)
- $E_a$  : 見かけの活性化エネルギー(kJ/mol)
- $R$  : 気体定数(8.31K/(K・mol))

このうち、見かけの活性化エネルギーを気体定数で除した  $E_a/R$  の値は、実験結果などをもとに決められ、それぞれ適用する状況によって異なる。笠井らは  $E_a/R$  に 4000 という値を用いた<sup>7)</sup>が、シリカフェームセメントの自己収縮に関する寺本らの検討例<sup>8)</sup>では、 $E_a/R$  の値に 10000 という値を用いている。本検討では  $E_a/R$  は有効材齢と pH の関係に対する近似によって最適値を求めた。本報告での見かけの活性化エネルギーは、C-S-H の水和に関するものと推定するが、pH の変化は水和に資するケイ酸イオンなどの供給となるケイ素系材料の溶解など、その他の要因も含まれると考えられ、これらの過程を包含した結果でありその詳細に関しては、今後の課題としたい。

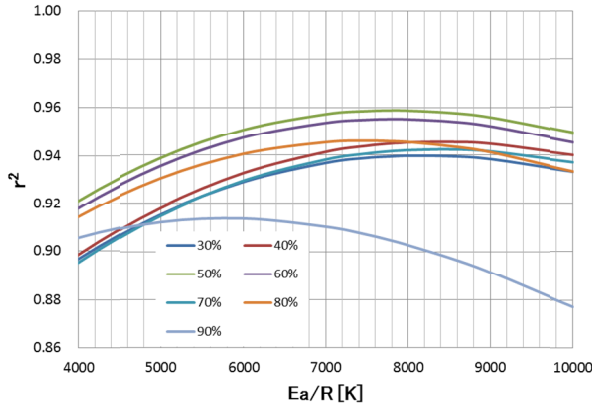


図-9  $E_a/R$  と決定係数  $r^2$  の関係 (浸漬温度 20°C)

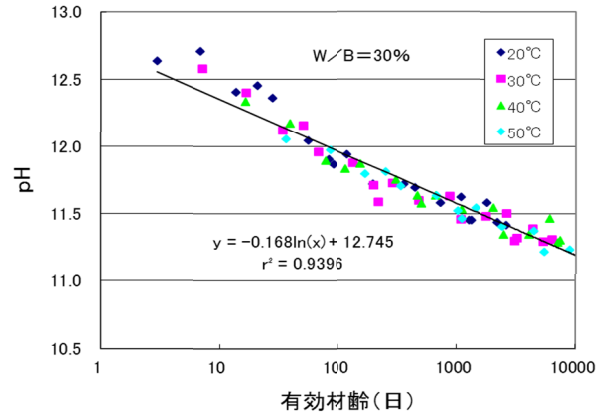


図-11 W/B=30%の供試体における有効材齢と pH の関係

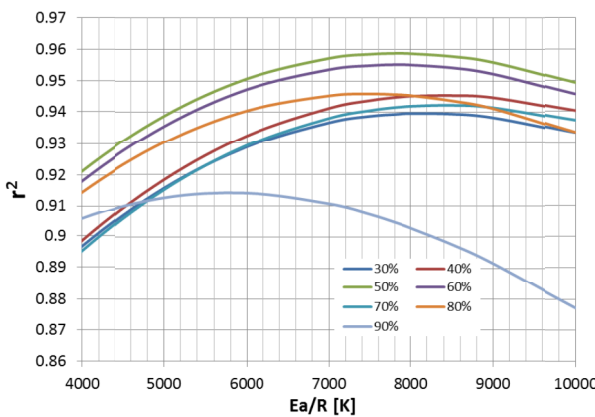


図-10  $E_a/R$  と決定係数  $r^2$  の関係 (浸漬温度 50°C)

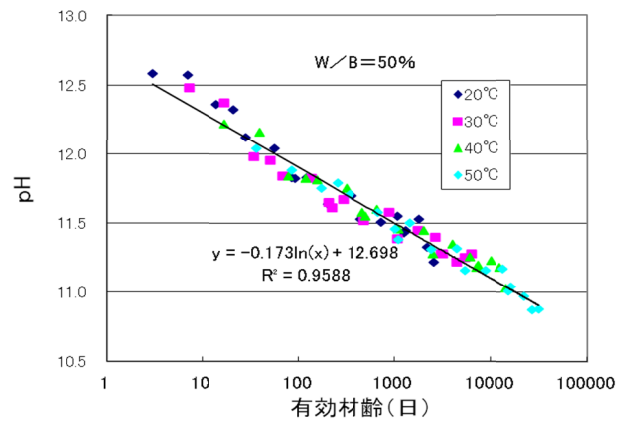


図-12 W/B=50%の供試体における有効材齢と pH の関係

表-5 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	$\text{pH} = -0.168 \cdot \ln(t_e) + 12.7$
40	$\text{pH} = -0.174 \cdot \ln(t_e) + 12.7$
50	$\text{pH} = -0.173 \cdot \ln(t_e) + 12.7$
60	$\text{pH} = -0.180 \cdot \ln(t_e) + 12.7$
70	$\text{pH} = -0.179 \cdot \ln(t_e) + 12.7$
80	$\text{pH} = -0.179 \cdot \ln(t_e) + 12.6$
90	$\text{pH} = -0.179 \cdot \ln(t_e) + 12.6$

ポズラン反応もアレニウス式に基づくと考え、pH の低下は浸漬期間の関数として指数的な挙動になると仮定した。このため、pH と有効材齢の自然対数値は線形の関係になるとして、W/B ごとに、pH と  $t_e$  の関係に関して  $E_a/R$  を 4000 から 10000 まで変化させ、線形近似の精度を表す決定係数 ( $r^2$ ) を求めた。 $r^2$  は、1 に近いほど、高い精度の近似であることを表す。

20°Cにおける W/B ごとの  $E_a/R$  と  $r^2$  の関係を図-9に、同じく 50°Cにおける W/B ごとの  $E_a/R$  と  $r^2$  の関係を図-10に示す。この結果、W/B=30%から W/B=80%の結果に

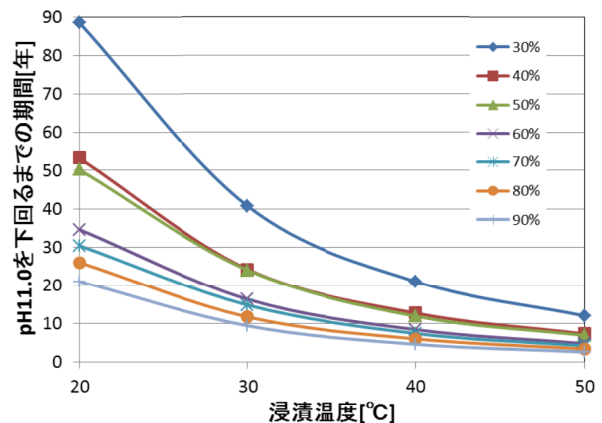


図-13 W/B ごとの浸漬温度と pH が 11.0 を下回る年数の関係

関しては  $r^2$  が 1 に最も近づく  $E_a/R$  の値は、それぞれのもっとも 1 に近づく値の平均として 7900 と推定した。W/B=90%では特異な挙動を示し、6000 程度の値は最も 1 に近づく結果となった。

この近似によって得られた  $E_a/R$  の値 7900 を用いた有効材齢を横軸に、縦軸に pH をとり、各 W/B ごとの関係をグラフに表し、最小二乗法で求めた W/B ごとの有効材



齢  $t_e$  と pH の関係を表-5 に示す。この有効材齢を横軸にとり、pH の測定結果を縦軸として、表-5 の近似曲線と併せ W/B=30% の場合として図-11 に、W/B=50% の場合として図-12 にそれぞれ示す。温度による傾向の違いは見られず、それぞれ良好な線形近似が得られた。

#### 4.2 有効材齢に基づく pH 低下期間の予測

表-5 の近似式を用いると、W/B ごとに供試体の浸漬液の pH が 11.0 を下回る時期を予測することができる。同様に、浸漬温度を 30°C、40°C および 50°C に設定した場合も同様に pH と有効材齢の関係式を求め、pH が 11.0 を下回る時間を浸漬温度と W/B ごとに求めた結果を図-13 に示す。本試験期間内では W/B=30% において pH11.0 を下回ることにはなかったため、外挿による推定値となる。

浸漬温度 20°C の場合、W/B=30% では pH が 11.0 を下回るのに 88.6 年を要し、W/B=40% では 53.2 年となった。浸漬温度 30°C の場合、pH が 11.0 を下回る期間は、W/B=30% では 40.7 年、W/B=40% では 24.2 年となり、浸漬温度 20°C の場合の半分以下となった。この傾向は、いずれの W/B でも見られた。浸漬温度 40°C、50°C の場合も同様に、浸漬温度が 10°C 上昇するに伴い、W/B ごとの pH が 11.0 を下回るまでの期間はそれぞれ半分以下になった。

高レベル放射性廃棄物処分は、300m 以深の地中処分が検討されている。地温勾配により、地中温度は深度の増大に伴って上昇し、地表温度を上回ると予想される。このため、処分坑道の温度環境によっては、pH が 11.0 を下回る期間は、20°C の環境で予測した期間よりも短縮できる可能性が示された。このことは、放射性廃棄物処分場の閉鎖までの期間を短くできる可能性を示唆するものと考えられる。

#### 5. まとめ

HFSC セメント硬化体について、W/B および温度を変えて 2600 日間の浸漬試験を行い、その分析結果より、HFSC の硬化体に触れた浸漬水の pH が人工バリアに影響のないとされる、11.0 を下回る期間を予測した。以下に結果を示す。

- 1) 浸漬期間の増加に伴い、硬化体の浸出液の pH は指数関数的に減少した。

- 2) TEM 観察及び X 線回折分析で、HFSC 中の硬化体の鉱物構成は、浸漬温度には依存しないことが示された。
- 3) HFSC の浸漬水の pH は、有効材齢を用いた W/B ごと関数としてあらわすことができた。
- 4) pH が 11.0 を下回る期間は、W/B=30% の場合は浸漬温度 20°C の場合で約 90 年、W/B=40% で約 53 年、W/B=50% で約 50 年と予測された。
- 5) 浸漬温度が 10°C 上昇するごとに、pH が 11.0 を下回る期間が半減し、温度上昇に伴い大幅に短縮することが予測され、処分坑道の温度環境によっては、HFSC の pH が 11.0 を下回る期間は、20°C の環境で予測した期間よりも短縮となる可能性が示された。

#### 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
- 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的研究，土と基礎，Vol.46, No.1, pp.31-34, 1998
- 3) 入矢桂史郎，他：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
- 4) 入矢桂史郎，他：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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.29, No.1, pp.219-224, 2007
- 5) 人見尚，他：高フライアッシュ含有シリカフェームセメントの長期の化学的特性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.32, No.1, pp.737-742, 2010
- 6) 日本コンクリート工学協会：自己収縮研究委員会報告書，pp.117-118, 1996
- 7) 笠井哲郎：各種ポルトランドセメントの水和収縮に及ぼす温度の影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.19, No.1, pp.577-582, 1997
- 8) 寺本篤史，丸山一平：低水結合材比シリカフェームセメントペーストの自己収縮特性に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.31, No.1, pp.601-606, 2009