

論文 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

入矢 桂史郎^{*1}・田口 信子^{*2}・人見 尚^{*3}

要旨：ポゾラン反応によるセメント浸出水の pH 低下挙動を把握する上で、養生温度の影響を評価しておく必要がある。本研究では、セメントペーストを用いて、養生温度および水結合材比をパラメータとした実験的検討を行った。養生温度が pH 低下に与える影響は、アレニウス式に基づく有効材齢の関数として表されること、また水結合材比が大きいほど pH の低下速度が大きいことが認められた。水和物の組成を調べる目的で CSH を分析した結果、pH の低下に合わせてカルシウム・シリカモル比が小さくなっていることが認められた。pH が 11 になるために必要な有効材齢は、1150～3261 日と予測された。

キーワード：ポゾラン，低アルカリ性セメント，放射性廃棄物処分場，pH

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による天然バリアを組み合わせた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¹⁾が採用されている。人工バリアの候補材料としては、処分場が地下深部の岩盤中に建設されることから、施設建設時および操業時の力学的要求性能を満足するセメント系材料と地下水による核種の移行を制御するための膨潤に伴う自己シール性とコロイドなどが拡散により移行することを制御するためのフィルトレーションに優れたベントナイトなどが考えられている。すなわち、人工バリアは単一の材料ではなく、複数の材料を組み合わせた構成とし、それに岩盤を組み合わせた多重バリアシステムが、放射性廃棄物処分場を安全に機能させる基本コンセプトとなっている。

セメント系材料はその浸出水が高い pH を示すことで鉄筋を腐食から守るなどのメリットを生かし、土木建築分野での主要構造材料として

広く使用されている。しかし、放射性廃棄物処分場における多重バリアシステムと数千年を越える超長期の性能評価においては、セメント硬化体から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。

普通ポルトランドセメント (以下 OPC) 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 (以下 $\text{Ca}(\text{OH})_2$) が生成することに加えて、生成した CSH のカルシウム・シリカモル比が 3.0 以上あることによるものである。

筆者らは、水和物からの浸出水の pH を低下させる方法として、ポゾラン反応に着目し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費させて CSH に変え、さらに CSH をシリカに富んだものにするを考え、シリカヒューム (以下 SF) やフライアッシュ (以下 FA) といったポゾラン材料を OPC に対して 50% 以上置き換えた低アルカリ性セメント HFSC (Highly Fly ash contained Silica fume Cement) の研究を行い、浸出水の pH を 11 程度とすることが可能との結論を得た²⁾。HFSC では水和組織の緻密性と各材料の組み合わせを考え、強度を

*1 (株) 大林組 技術研究所土木材料研究室 博士 (工学) (正会員)

*2 (株) 大林組 技術研究所土木材料研究室 主任

*3 (株) 大林組 技術研究所土木材料研究室 副主査 博士 (工学) (正会員)

満足するように水結合材比 (W/B) を設定する。これまでの研究から、セメントとポゾランの組み合わせに関しては、上記の観点から OPC が 40%、FA が 40%、SF が 20%とした HFSC424 が最も良いとの結論を得た³⁾。

HFSC の適用に関しては、鉄筋コンクリートや吹付けコンクリートとしての使用など、多くの種類のコンクリートに適用が可能であることも確認した^{3),4)}。

しかし HFSC では、ポゾラン反応の進行が pH の低下を支配するため、ポゾランからのシリカ成分の溶出速度が、pH の低下速度を支配することとなり、ポゾランとして、FA および SF を使用した場合、ポゾラン反応による pH の低下には、時間を要することが課題とされてきた。その原因として、シリカフェームは活性度の高い微粉末であり、pH の早期低下に寄与するが、多量に使用すると pH の低下速度が大きくなる反面、ワーカビリティが低下し自己収縮など収縮ひずみが増加するなどの問題がある。一方フライアッシュは、施工性や自己収縮など問題を改善するが、シリカの溶解速度が遅いため、ポゾラン反応がゆっくりと進行するという問題がある。

本研究は以上の背景を踏まえて、HFSC424 における pH の低下に着目して、養生温度および期間が pH の低下速度に与える影響について実験的に検討した。さらに、微視的に見ると総細孔量がポゾラン反応の速度に影響を与え、その結果 pH の低下速度に影響を与え、総細孔量を支配する水結合材比を実験パラメータとした。またポゾラン反応により生成した CSH の組成を調べる目的で、200 日養生し pH を確認した試料に、EDS-TEM (Energy dispersive X-ray spectroscopy Transmission Electron Microbe, 超分解能分析透過型電子顕微鏡)を用いて CSH のカルシウム・シリカモル比(Ca/Si)を測定し、pH の低下と CSH 中の Ca/Si モル比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

使用材料を表-1に示す。HFSC は、OPC40%、SF20%、FA40%の組み合わせとし、セメントペーストを試料とした。しかし、セメントペーストでは、水結合材比が 40%以上となるとブリーディングの影響が生じ、均質な試料ができないため、不活性な石灰石粉を使用し、水粉体比 (W/P)を 40%とすることで、ブリーディングの影響を排除して均一な試料を作製した。

使用した配合は、水結合材比 30%~90%までの 7 種類とし、いずれの配合にも減水剤は使用しなかった。

使用したコンクリートの配合を表-2に示す。

2.2 試料の作製および養生

試料としたペーストは、20°Cの恒温室で 20l のホバート式ミキサーで練混ぜた後、速やかに直径 5cm 高さ 10cm のサミットモールド中に打設した。打設後 24 時間 20°Cの恒温室にて静置した後、型枠をつけたまま温水中に浸漬した。パラ

表-1 使用材料

略号	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	シリカフェーム (940U)	2.22	200000	ノルエー産
LP	石灰石微粉末	2.71	4500	秩父産

表-2 ペーストの配合

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		502	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

メータとした温水の温度は 20℃、30℃、40℃、50℃の 4 種類とした。

試料は材齢 3 日で取り出し、型枠を脱型した後、厚さ 1cm の円盤状にスライス後、蒸留水を満たした 20容器に 10 枚の円盤を入れ、炭酸ガスをパージした後、温水中に浸漬した。

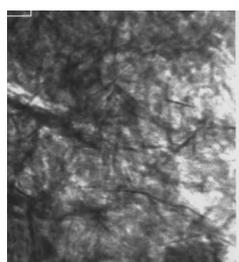
2.3 pH の測定方法

本研究における HFSC の pH は、セメント水和物の浸出水の pH という観点から、セメント水和物をイオン交換水に浸漬し、平衡状態に達したことを確認した際のイオン交換水の pH とした。

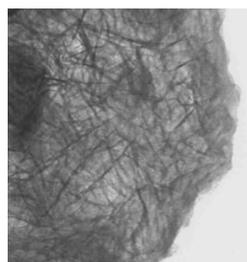
pH を測定する前準備として、所定の材齢で各養生温度の水槽から各配合 1 枚のスライス試料を取り出し、風乾後、クラッシャーで粗粉碎さらにミルで微粉碎した。ポリ容器に粉碎試料 10g とイオン交換水 50ml (固液比=1 : 5)^{2),3),4)}を入れ、炭酸ガスによる影響を防ぐためアルゴンガスで置換した。その後、往復振とう機で 2 日間混合し、pH の平衡を確認した後、ガラス電極法で pH を測定した。pH の測定は 20℃の室内で実施した。

2.4 CSH 中の Ca/Si モル比の測定方法

HFSC は OPC, FA, SF など多くのシリカ質鉱物を含んでおり、また未水和のシリカも相当量含んでいると推定され EPMA 等では、正確な Ca/Si は測定できない。水和物から CSH を抽出し、その Ca/Si モル比を測定する方法として、ここでは TEM-EDS 分析を行った。分析方法は、水和生成物を微粉碎した後、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、TEM により CSH の針状結晶を拡大した



W/B=90%, 50℃



W/B=30%, 20℃

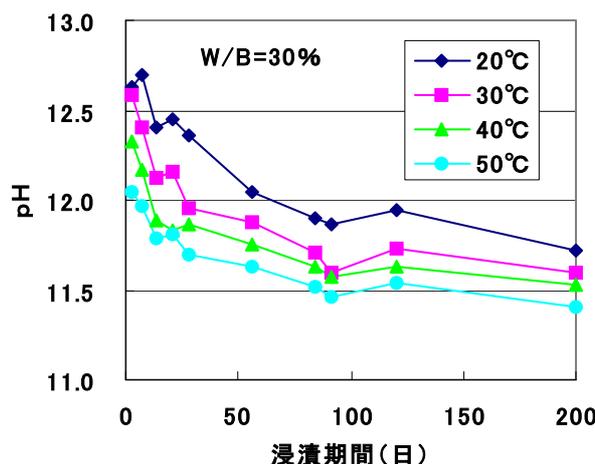
写真－1 TEM 画像

後に、EDS による元素分析を行った。しかし、EDS の点分析ではばらつきが大きいため、100nm 角の範囲で EDS スペクトルを取得した。写真－1 に TEM 画像を示す。本写真から水和物中の CSH の針状結晶が確認できるとともに、結晶に EDS 分析を行うことにより、CSH の Ca/Si モル比を直接分析できる。

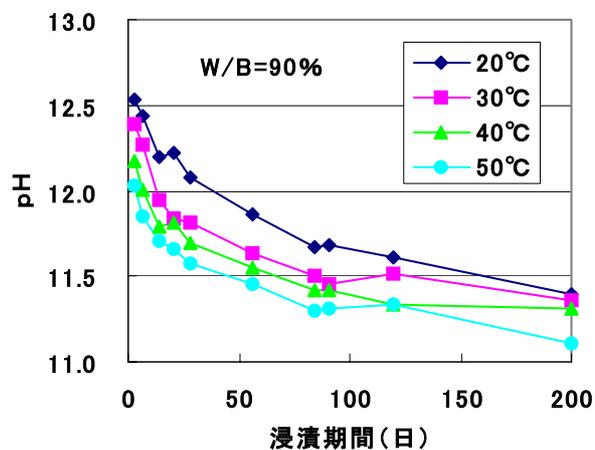
3. 試験結果

3.1 温度と浸漬期間の影響

水結合材比 30% と 90% における浸出水の pH と浸漬温度および浸漬期間の関係を図－1, 2 に示す。各水結合材比とも 20℃における pH の低下速度は緩やかであるが、50℃では急激に低下することが認められ、浸出水の pH 低下には温度の影響が大きいことがわかる。



図－1 浸漬期間と pH の関係 (W/B=30%)



図－2 浸漬期間と pH の関係 (W/B=90%)

3.2 水結合材比の影響

30%~90%の各水結合材比における、浸漬温度 20℃と浸漬温度 50℃の pH と浸漬期間の関係を 図-3, 4 に示す。浸漬温度一定の条件では、水結合材比が大きいのほど pH が早く低下することが認められる。

3.3 CSH の Ca/Si モル比

TEM と EDS により分析した水結合材比 30% および 90%, 浸漬温度 20℃および 50℃, 浸漬期間 200 日の CSH の元素分析結果を表-3 に示す。また、その試料の浸出水の pH もあわせて示す。

4. 考 察

4.1 pH の低下に及ぼす温度の影響

化学反応に及ぼす温度の影響は、アレニウス式で表されることが多く、強度発現やクリープなどに与える養生温度の影響なども、この式に基づき以下の有効材齢が用いられている。

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

t_e : 有効材齢 (日)

t : 浸漬日数 (日)

T : 浸漬温度 (℃)

本研究では、浸漬前に 20℃で 1 日放置しているが、評価した有効材齢が大きいため、その影響は少ないと考え、(1)式で求まる有効材齢を横軸とした。全データを整理して 図-5 に示す。全体的に有効材齢が大きくなると pH が低下する傾向が認められる。したがって、ポズラン反応による pH の低下に与える温度の影響も強度

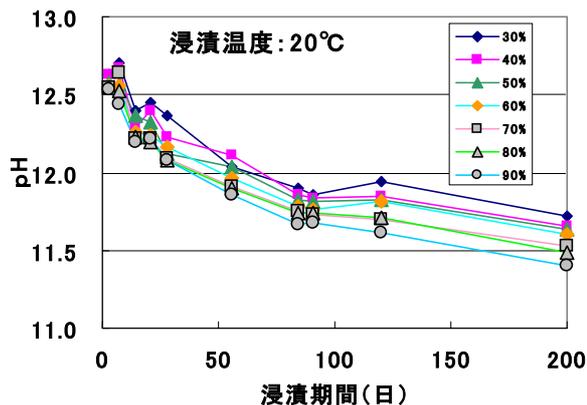


図-3 水結合材比の影響 (浸漬温度 20℃)

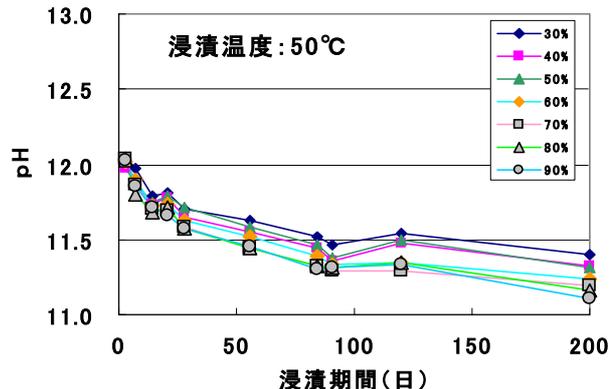


図-4 水結合材比の影響 (浸漬温度 50℃)

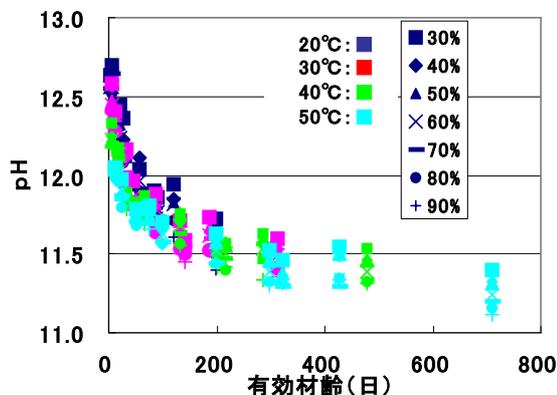


図-5 有効材齢と pH の関係

表-3 試験結果

試料	領域	主要元素間比率の EDS 半定量分析(atom%)										Ca/Si		pH
		Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	合計	平均		
50℃ 90%	1	1.03	1.78	5.86	56.01	0.90	0.00	30.01	0.34	4.06	100	0.54	0.56	11.1
	2	0.57	0.54	6.19	55.46	0.76	0.16	34.55	0.23	1.53	100	0.62		
	3	0.00	0.83	6.06	61.25	0.00	0.04	31.16	0.39	0.26	100	0.51		
20℃ 30%	1	0.54	0.18	3.64	54.55	1.04	0.56	38.09	0.02	1.39	100	0.70	0.66	11.7
	2	0.08	0.41	3.70	55.11	1.17	0.10	38.50	0.11	0.81	100	0.70		
	3	0.41	2.76	5.99	54.26	1.45	0.02	31.36	1.57	2.17	100	0.58		

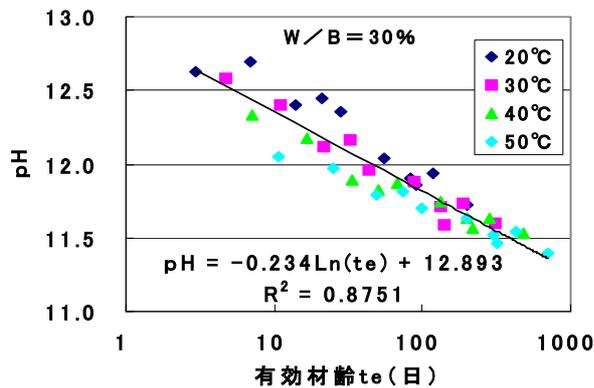


図-6 有効材齢と pH の関係 (W/B=30%)

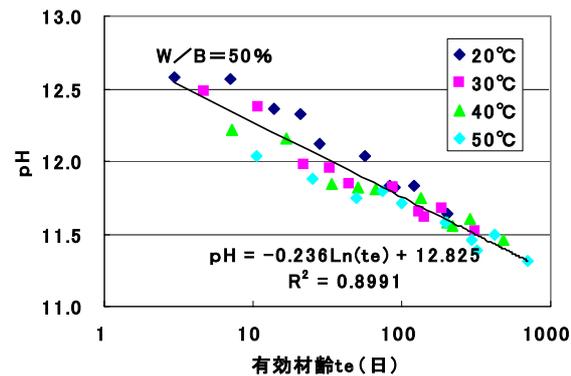


図-7 有効材齢と pH の関係 (W/B=50%)

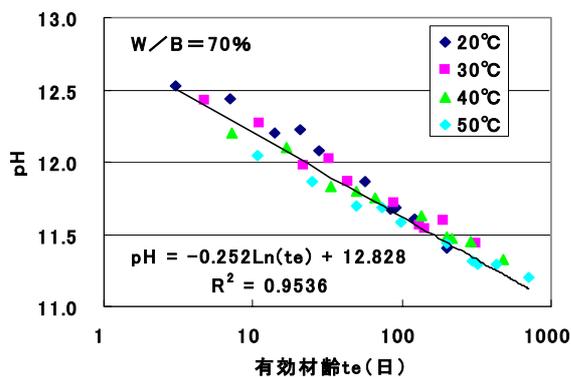


図-8 有効材齢と pH の関係 (W/B=70%)

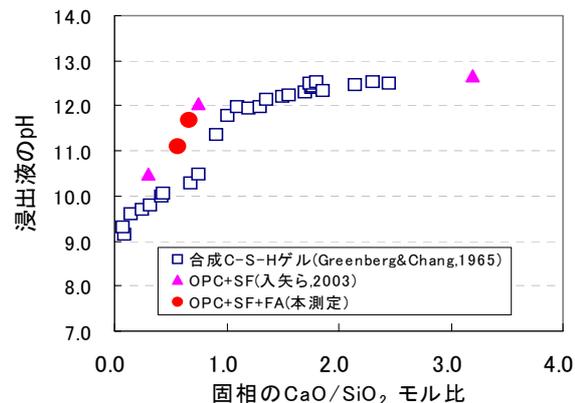


図-9 pH と Ca/Si モル比の関係

発現やクリープの進行と同様に、温度によりポゾラン反応が進行し、その結果 pH が低下するものと考えられる。また、図-3、4において、温度が同一の養生条件では、水結合材比が大きい程 pH が小さいことが認められており、これを基に図-5において同一有効材齢ごとの pH を比較すると、水結合材比が大きいものほど pH が低くなる傾向が認められる。これは、水結合材比が大きくなると、総細孔量も大きくなり、結合材と水が反応する表面積が増大し、水和が早まることが原因と思われる。

4.2 pH の低下に及ぼす水結合材比の影響

有効材齢と pH の関係をより明確にするために、水結合材比ごとに浸漬期間と温度を有効材齢換算したものと pH の関係を求め、水結合材比 30%、50%、70%について図-6～8に示す。水結合材比を同一とすると、pH の低下がアレニウス式を用いた有効材齢で表されること、さらに、その相関は水結合材比が大きくなるほど良くな

ること、また水結合材比が大きいほど pH の低下速度が速いことが認められた。

TEM-EDS 観察で得られた水結合材比 70%と 90%の水和物中の CSH の Ca/Si モル比と pH の関係を既往の研究 (Greenbergh and Chang⁵⁾ および入矢ら²⁾とを比較して、図-9に示す。Greenberg and Chan の実験式は人工の CSH を用いたもの、既報²⁾は OPC に SF 加えたものの CSH の Ca/Si である。本研究と著者らの既報²⁾は、ポゾラン反応により pH を低下させたものであり、これら 2 つの試験結果は連続性が認められるが、人工 CSH の試験結果と比べると、同一 Ca/Si モル比では、ポゾラン反応によるものの方が、浸出水の pH が若干高い結果となった。いずれにしても Ca/Si モル比が小さくなると、浸出水の pH が小さくなることは認められており、水酸化カルシウムの存在しないセメント水和物において、CSH が浸出水の pH 支配する場合、pH は CSH 中の Ca/Si モル比の関数となることも示している。

さらに、ポゾラン反応が進行すると、水酸化カルシウムの消費のみならず、CSH 中の Ca/Si モル比が低下し、浸出水の pH が低下することが実証された。

4.3 pH の低下に要する期間

HFSC は放射性廃棄物処分場において、ベントナイトや岩盤の変質を抑制するために低アルカリ性を期待されている。低アルカリに要求される具体的な pH は、研究途上であり具体化されていないが、本研究では久保らが実施した既往のベントナイトの変質試験⁶⁾から、目標とする pH を 11.0 とした。各水結合材比ごとに、有効材齢で整理したものから、pH が 11 となるために必要な期間を計算して、表-4 に示す。

5. まとめ

フライアッシュを混入したシリカフェームセメントからの浸出水の pH の低下に関して、本研究の成果をまとめると以下ようになる。

- 1) 浸出水の pH の低下は、養生温度と期間および水結合材比の影響を受ける。
- 2) 浸出水の pH の低下に与える養生温度と期間の影響は、アレニウス式を用いた有効材齢を用いて表すことができる。
- 3) 浸出水の pH に与える水結合材比の影響は、水結合材比が大きいほど pH の低下速度が大きい。
- 4) pH が 11.0 となるために必要な期間は、水結合材比が小さいほど大きくなり、有効材齢で 1150～3261 日と予測された。

本研究では、pH の低下に着目して、データを集め考察を加えたが、セメント水和物の組成に関するデータが十分ではなく、水和物組成と pH の関係を十分考察できなかった。この点については、今後研究を継続して、考察していきたいと考えている。

謝辞

本実験の実施および評価にあたり、独立行政

表-4 pH11.0 となるために必要な期間

水結合材比	pH と有効材齢の関係	11.0 以下となる有効材齢(日)
30%	$pH = -0.234 \ln(t_c) + 12.893$	3261
40%	$pH = -0.240 \ln(t_c) + 12.861$	2331
50%	$pH = -0.236 \ln(t_c) + 12.825$	2283
60%	$pH = -0.240 \ln(t_c) + 12.816$	1932
70%	$pH = -0.252 \ln(t_c) + 12.828$	1413
80%	$pH = -0.249 \ln(t_c) + 12.793$	1340
90%	$pH = -0.253 \ln(t_c) + 12.783$	1150

法人日本原子力研究開発機構地層処分研究開発部門の皆様にご貴重なご助言をいただきました。深く感謝致します。

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，JNC TY1400 2005-013，2005.9
- 2) 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
- 3) 入矢桂史郎ほか：フライアッシュ含有シリカフェームコンクリート中での鉄筋腐食挙動に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.27，No.1，pp.199-204，2005.6
- 4) 入矢桂史郎ほか：フライアッシュ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
- 5) S.Greenberg and T.N.Chang: Investigation of colloidal hydrated Calcium Silicates II, The Journal of Physical Chemistry, Vol.69, pp.182, 1965
- 6) 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