

論文 ポゾラン高含有セメント硬化体の溶脱抵抗性の評価

人見 尚^{*1}・田口 信子^{*2}・竹田 宣典^{*3}・入矢 桂史郎^{*4}

要旨：放射性廃棄物処分施設に用いられるセメント系材料の溶脱特性の把握を目的として、浸漬水を交換する浸漬水交換溶脱試験により、ポゾランを高含有する高フライアッシュ含有シリカフェームセメント(HFSC)の溶脱抵抗性を評価した。水結合材比が30%、50%および70%のセメント硬化体を対象とし、210日間の試験後のEPMA観察から、溶脱深さは0.65mm、0.8mmおよび0.9mmとなった。比較に用いた電気化学的劣化促進試験ではシリカの溶出が抑制され、本試験がポゾラン高含有セメント材料の溶脱評価に適した方法であること、電気化学的劣化促進試験より、HFSCはOPCに比べ高い溶脱抵抗性を持つことを確認した。

キーワード：溶脱、溶脱試験、ポゾラン高含有セメント、EPMA

1. はじめに

放射性廃棄物処分場の建設においてコンクリートの使用が検討されている。地下水に接するコンクリートは、供用期間が長期に及ぶと主要構成材料であるカルシウムやシリカ化合物が徐々に溶出し、粗化する溶脱(以下溶脱)と呼ばれる現象が発生することが知られている。

長期耐久性を要求される構造物においてはセメント系材料の溶脱抵抗性は重要な要求性能であるが、抵抗性の向上には溶脱しやすいカルシウム化合物の量を減少させ、シリカ化合物の量を増加することが考えられる。その観点から、ポゾラン反応を利用してカルシウム化合物をシリカ化合物に変換した高フライアッシュ含有シリカフェームセメント(Highly Fly-ash contained Silica-fume Cement : HFSC)は、高い溶脱抵抗性を有すると考えられるが¹⁾、その性能を報じた論文は少ない。

溶脱現象を実験室で再現する方法には、試料をそのまま水に漬ける浸漬試験や溶解したカルシウム(以下、Ca)がイオンであることを利用し電気的外力によって移動させる電気化学的劣化促進試験²⁾、薬品に浸漬して溶脱を促進する方法³⁾などがある。筆者らはシリカ化合物を多く含むセメント水和物の溶脱特性把握の試験として浸漬水を交換する浸漬試験方法が有効であると考え、この方法を用いて供試体を浸漬し、その浸漬液がCa飽和濃度に達する前に交換する方法により高ポゾラン含有セメント硬化体の溶脱特性を評価した。

2. 浸漬水交換式溶脱試験装置の概要

2.1 装置の概要

浸漬による溶脱試験を行うために、自動浸漬水交換式溶脱試験装置を開発した。図-1に装置の概念図を示す。写真-1に装置の外観を示す。装置は、内部容積が

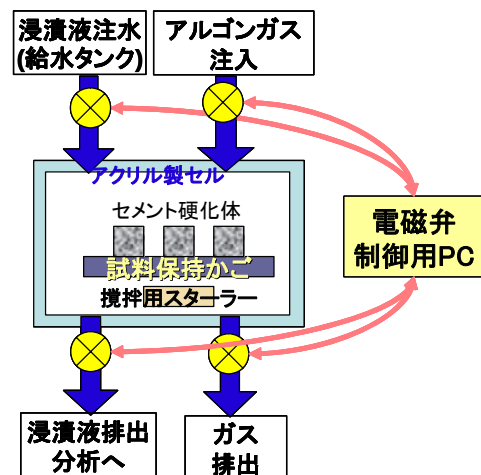


図-1 装置の概念図

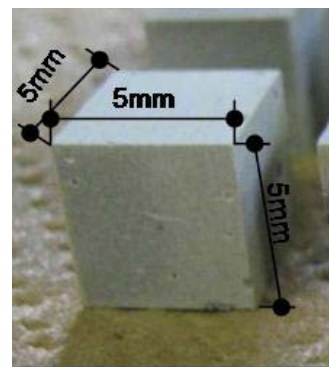


写真-2 供試体の外観

100cm³の亚克力製のセル容器に、注水用と排水用の配管が接続されており、全て電磁弁を備えPCにより開閉の制御を行うことで自動的に浸漬水の交換が可能である。

供試体はセルの内部に設置したステンレス製の試料保持かごに載せた。炭酸화를防ぐための二酸化炭素の排

*1 (株)大林組 技術研究所 生産技術研究部 副主査 博士(工学) (正会員)

*2 (株)大林組 技術研究所 生産技術研究部 主任

*3 (株)大林組 技術研究所 生産技術研究部 主任研究員 博士(工学) (正会員)

*4 (株)大林組 技術研究所 生産技術研究部 部長 博士(工学) (正会員)

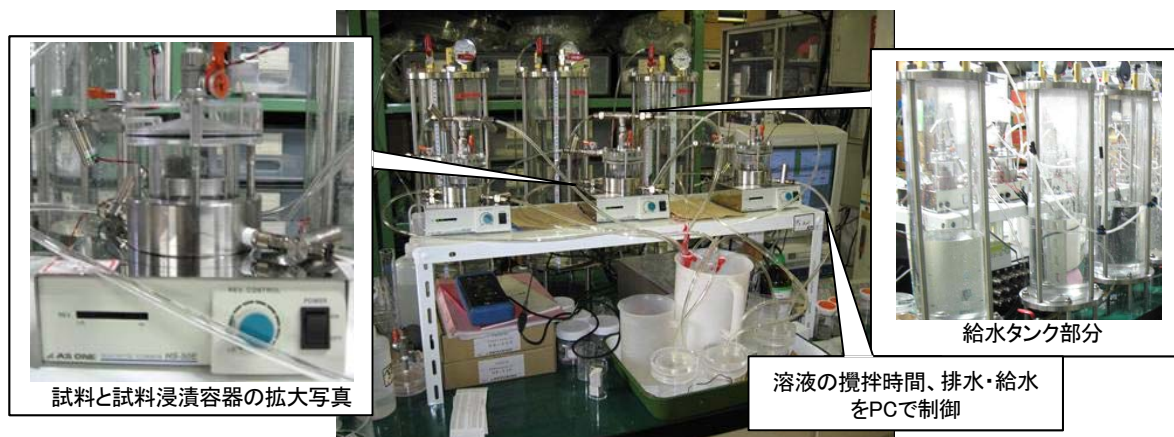


写真-1 試験装置の外観写真

除は、完全ではないものの試験装置全体を密閉系とし、浸漬水の交換にはアルゴンガスをセル内に注入する方法とした。吸水タンク、セルおよび浸漬水採取部分はアクリル製で、全て耐圧を考慮してある。浸漬水の均質性の確保のために、スターラーで浸漬水を常時攪拌した。

2.2 供試体

写真-2 に示すように、供試体はワイヤー切断機を用い、一辺が 5mm の立方体の形状に加工したものを用いた。切断直後に供試体はイオン交換水中で超音波洗浄を行い、浸漬開始までイオン交換水で満たした容器に密封した。加工の理由は以下の 2 点である。1) 同じ液固比でも、供試体を小さくして個数を多くすることで水接部の表面積を大きくする。2) 分析などのハンドリングが可能である範囲の中で寸法を可能な限り小さくする。

2.3 試験手順および浸漬水の採取・分析

図-2 に浸漬水交換溶脱試験（以下、浸漬試験）のサイクルのフローを示す。供試体はセル内に設置後、完全密閉状態にし、イオン交換水で満たしたセルを一定期間攪拌した。その後アルゴンガスでセル内の浸漬水を排出し、新たな浸漬水を注水し、浸漬状態とした。浸漬水の採取は、液交換を行う際に排出された浸漬液を密封状態のアクリル製容器に集める方法とした。

浸漬試験では、浸漬水と供試体の質量比（液固比）を固定した条件で、浸漬水の交換間隔とセル内の水質の均質性の確保が重要である。浸漬水交換間隔を定めるために、あらかじめ W/C が 50% で材齢 28 日の普通ポルトランドセメント（OPC）硬化体での予備的な実験を行い、図-3 に示す浸漬日数と Ca 濃度との関係を得た。Ca イオンの飽和濃度がおよそ 680mg/l⁵⁾ であるため、3 日で飽和濃度に近づくと判断し、浸漬水交換は 3 日間ごとと定めた。

3. 高シリカ含有フライアッシュセメントの浸漬試験

3.1 供試体

セメントは HFSC とし、表-1 に示す材料を用い、OPC,

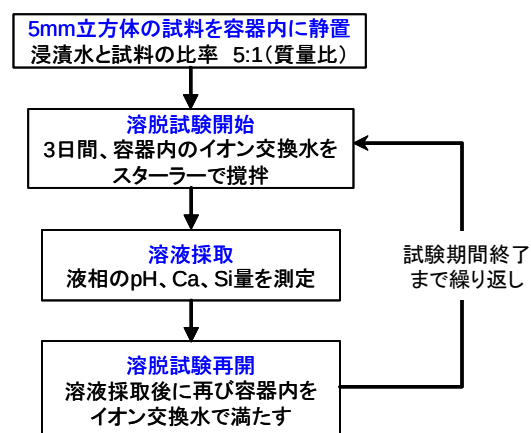


図-2 自然溶脱試験のサイクルのフロー

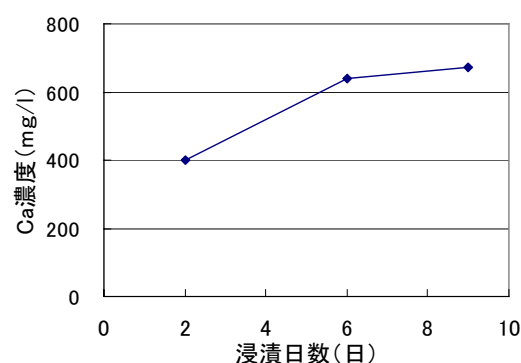


図-3 OPC における浸漬日数と Ca 濃度の関係

フライアッシュ（以下 FA）およびシリカフェーム（以下 SF）を重量比で 4:2:4 の割合で含むものを用いて、セメント硬化体を供試体とした。本試験におけるパラメータは、水-結合材比(W/B)とし、30%、50%および 70%とした。しかし、W/B が 50%と 70%の供試体ではブリーディングの影響で供試体の均質性を確保できないことが懸念されたため、ブリーディングを抑制しワーカビリティの確保のため、水-粉体比(W/P)が 40%になるように、石

灰石微粉末を用いた。表－2 に各供試体の配合を示す。

3.2 試験の手順

浸漬試験の開始材齢は 28 日とした。浸漬期間は、材齢 238 日までの 210 日間とした。液固比は 5:1 とし、浸漬水の交換間隔は 3 日間とした。浸漬試験終了後、供試体は、表乾状態にした後、無水アルコールに浸し脱水し、水和を停止させた。炭酸化を防ぐためシリカゲルを封入した容器に密封し、保管した。

3.3 測定項目

表－3 に測定項目を示す。測定は、pH、Ca イオン濃度（原子吸光法）、シリカ（以下、Si）イオン濃度（吸光度法）について行った。HFSC では Si を多く含むため、浸漬試験における Ca イオンと Si イオンの溶出状況の把握と後述する電気化学的劣化促進試験結果と本試験法の比較を目的として、交換後の浸漬水に溶存する Ca イオンと Si イオンの濃度を測定し、溶出元素量を求め、供試体からの累積溶出量を求めた。

浸漬試験後の供試体内部の溶脱程度は、EPMA 面分析によって測定した。浸漬試験終了後の供試体をセルより W/B ごとに 1 個ずつ取り出し、図－4 に示すように、中心部分を切断し内部の面に対し、2mm ×2mm の範囲について EPMA 面分析を行った。比較として、同材齢までの浸漬水を交換しない飽和状態で養生を行った供試体に関しても内部の面分析を実施した。

以下、浸漬試験に供し溶脱させた供試体を「溶脱供試体」、浸漬水を交換せず養生を行った供試体を「養生供試体」と標記する。

3.4 電気化学的劣化促進試験

本測定法の評価を行うため、W/B=50%のHFSCとOPCの硬化体を用い、90 日間の電気化学的劣化促進試験を行った。図－5 に示すように、正負の電極で供試体に電位差を与え、イオン交換水で満たした両極のセル内にイオン化したCaなどの溶出を促進させる装置である。供試体は径が 50mm で厚さ 10mm の円板形状と厚さ方向に 10V の電位差を加えた。

4. 実験結果および考察

4.1 pH の挙動

pH の測定結果を横軸に浸漬日数として図－6 に示す。W/B が 30%および 50%の供試体では、当初 pH10.5～11.0 程度であった。50 日あたりの一時的な低下の後、また 10.5 をわずかに下回るような緩やかな減少傾向を示した。W/B30%と 50%の供試体の pH の変化の挙動はほぼ同等となった。また、W/B70%の供試体では、全体的な傾向はほぼ同様であるが、pH の減少程度が大きい結果となった。

表－1 使用材料の物性

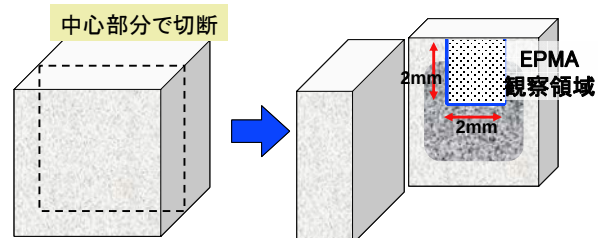
材料	諸元	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
OPC	T 社製	3.22	3,290
FA	JIS II 種 厚真産	2.25	4,070
SF	マイクロシリカ 940U	2.22	200,000
LP	石灰石微粉末	2.71	4,500

表－2 HFSC セメントペーストの配合

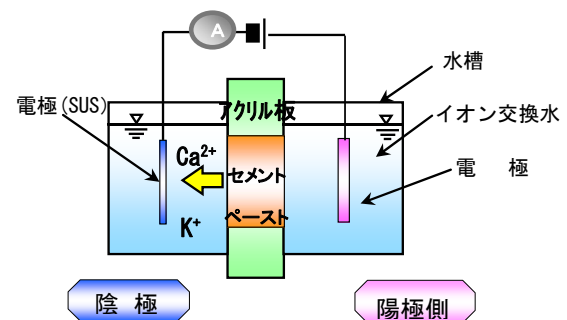
W/B (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)				
		W	OPC	SF	FA	LP
30	30	432	576	288	576	0
50	40	502	402	200	402	252
70			287	143	287	539

表－3 測定項目

測定対象	測定項目	測定方法	測定時期
浸漬水	pH	pH メーター	浸漬水 交換時
	Ca 量	原子吸光法	
	Si 量	吸光度法	
供試体	Ca, Si 分布	EPMA 面分析	浸漬試験後



図－4 EPMA 観察面



図－5 電気化学的劣化促進試験

4.2 Ca イオンおよび Si イオン溶出量

図－7 に Ca イオンの累積溶出量を、図－8 に Si イオンの累積溶出量を示す。浸漬期間 210 日における Ca イオンの累積溶出量は W/B が 70%で 130mg、50%で 150mg および 30%で 170mg となり、いずれの W/B でも浸漬日数とほぼ線型に増加する結果となった。

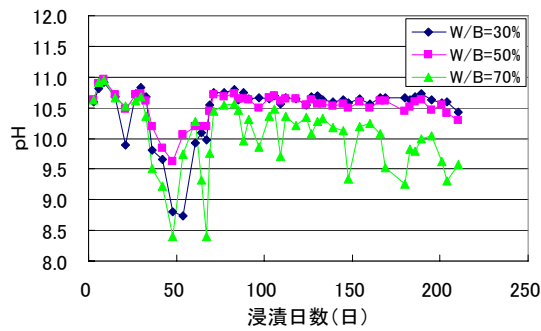


図-6 各供試体の pH の変化

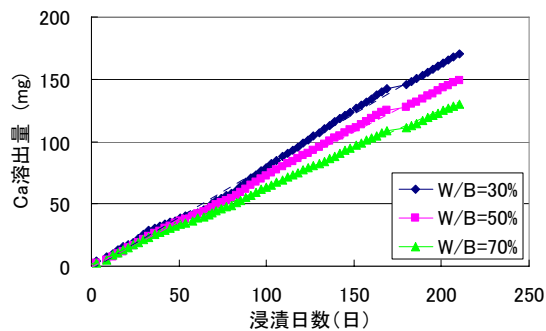


図-7 W/B ごとの累積カルシウム溶出量の変化

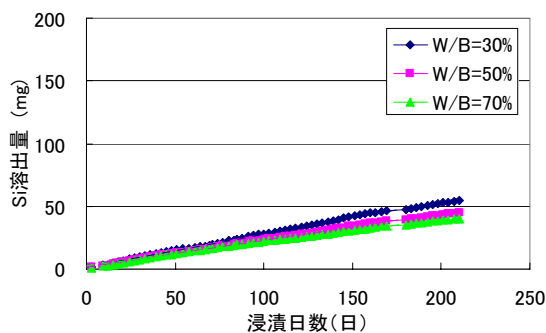


図-8 W/B ごとの累積ケイ素溶出量の変化

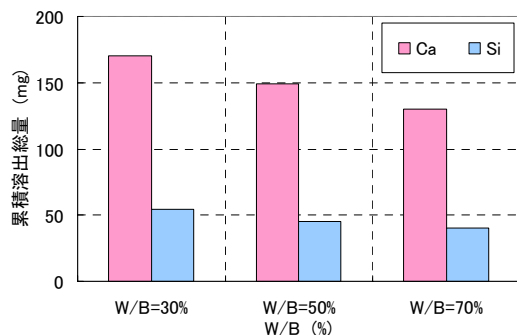


図-9 W/B ごとの Ca と Si の累積溶出量の比較

この結果より、浸漬水の Ca イオン濃度が飽和に達する前に浸漬水を交換することで、供試体より Ca 溶脱が進行していると考えられる。Si イオンの累積溶出量は 40～55mg となった。累積溶出量は、Ca の累積溶出量と同様に、浸漬日数に比例して増加した。

図-9に浸漬期間が 210 日経過後のCaイオンおよび

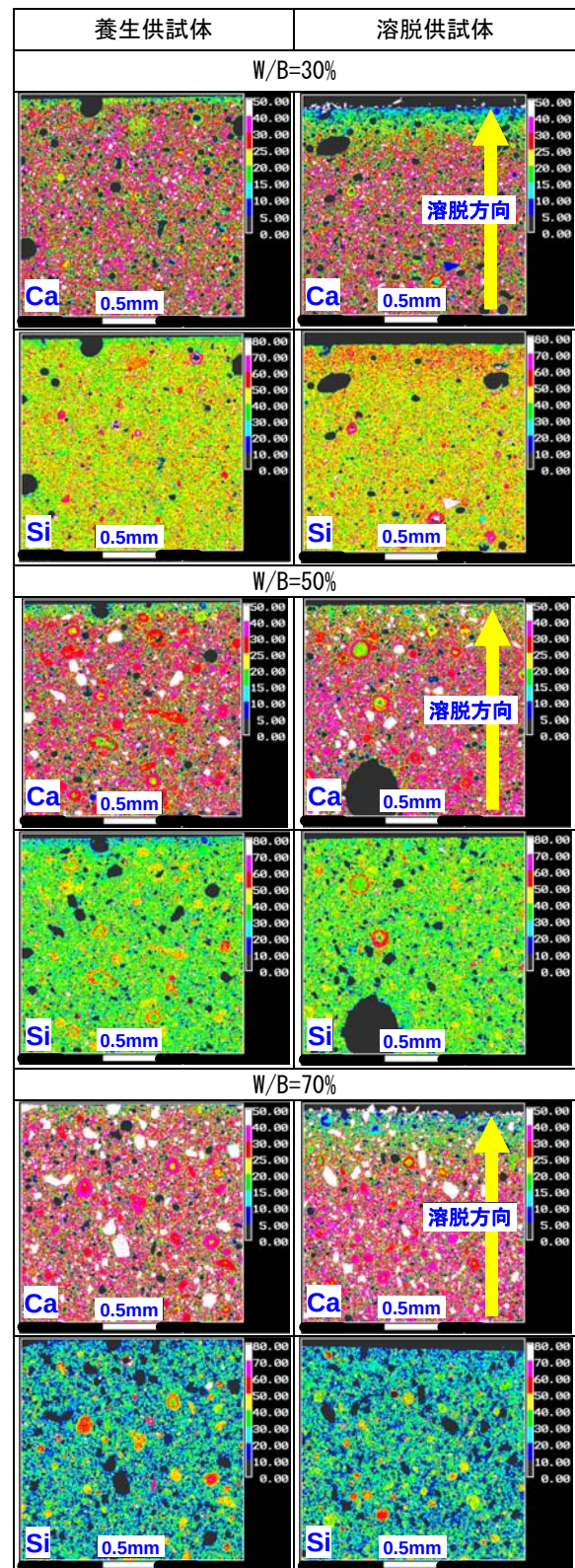


図-10 EPMA 面分析結果

Siイオンの累積溶出量を示す。W/Bが大きくなるといづれの溶出量も減少する結果となった。供試体の含有セメント量に呼応する結果となったと考えられる。また、Siイオンの溶出量はいずれの供試体においてもCaイオンの溶出量のほぼ 1/3 程度となった。

いずれのHFSCのCaの溶出量も図-3に示したOPCの

セメント硬化体を用いた予備的検討の溶出量に比べ、きわめて小さい結果となった。HFSCではOPCが4割含有されているが、その累積Ca溶出量は、図-3のOPC溶出量の4割と比較しても極めて少ないことから、HFSCはOPCに比べ高い溶脱抵抗性を有すると考えられる。

4.3 供試体の溶脱挙動

図-10にCaとSiの面分析結果を示す。水界面は上方とした。左側が養生供試体、右側が溶脱供試体である。

養生供試体では、表面部でわずかながらCa量の減少している領域が見られた。これは浸漬試験供試体と同じく切断加工後、養生水への溶脱が起きたためと思われる。溶脱供試体では、養生供試体に比べ、水界面に近い部分でCa量の低下の傾向が顕著に見られ、供試体の溶脱が起きていることが確認された。溶脱供試体では、いずれのW/Bにおいても水界面に向かうにつれてCa量が減少し、その減少割合も増加するように判断された。面分析結果からは、濃度の表現する色の階調が荒いためにCaの減少が見られる溶脱範囲(以下溶脱深さと標記)の特定は困難であった。

溶脱深さや溶脱程度を定量的な把握を目的として、面分析結果のCa量をSi量で除した値(以下Ca/Si比)に関し水平方向の平均を算出し、深さ方向横軸としたCa/Si比を求めた。Ca/Si比の平均を求める際に、Siの割合が5%以下の領域は石灰石微粉末と判断し、除いた。結果を図-11に示す。溶脱深さを養生供試体との比較より求めW/Bが30%の供試体で0.65mm、W/Bが50%で0.80mmおよびW/Bが70%の0.90mmの結果を得た。

全体的な溶脱の傾向として、水界面に近づくにつれて、Ca/Si比の変化より、溶脱の程度が大きくなるということが、W/Bにかかわらずに数値的にも認められた。

5. 電気化学的劣化促進試験との比較

浸漬試験と電気化学的劣化促進試験では、供試体の質量が異なり、溶出量の絶対比較は困難であるため、90日経過時点のCaが溶脱する陰極側のCaとSiイオンの溶出量を浸漬試験の結果との割合について比較した。

図-12および図-13にCaおよびSiの累積溶出量を示す。図中では、電気化学的劣化促進試験を電気促進試験と略記した。電気化学的劣化促進試験においても、累積溶出量は時間に関して線形に増加するなど溶出の傾向は共通していた。

まず、HFSCについて試験法の違いで比較した場合、Caの累積溶出量では、図-12に示すように、電気化学的劣化促進試験では浸漬試験の4.02倍であるが、図-13に示すようにSiでは溶出量が1.14倍となり溶出割合に顕著な違いが見られ、溶出傾向が浸漬試験と異なることが確認された。このことは、HFSCのようなボゾランを

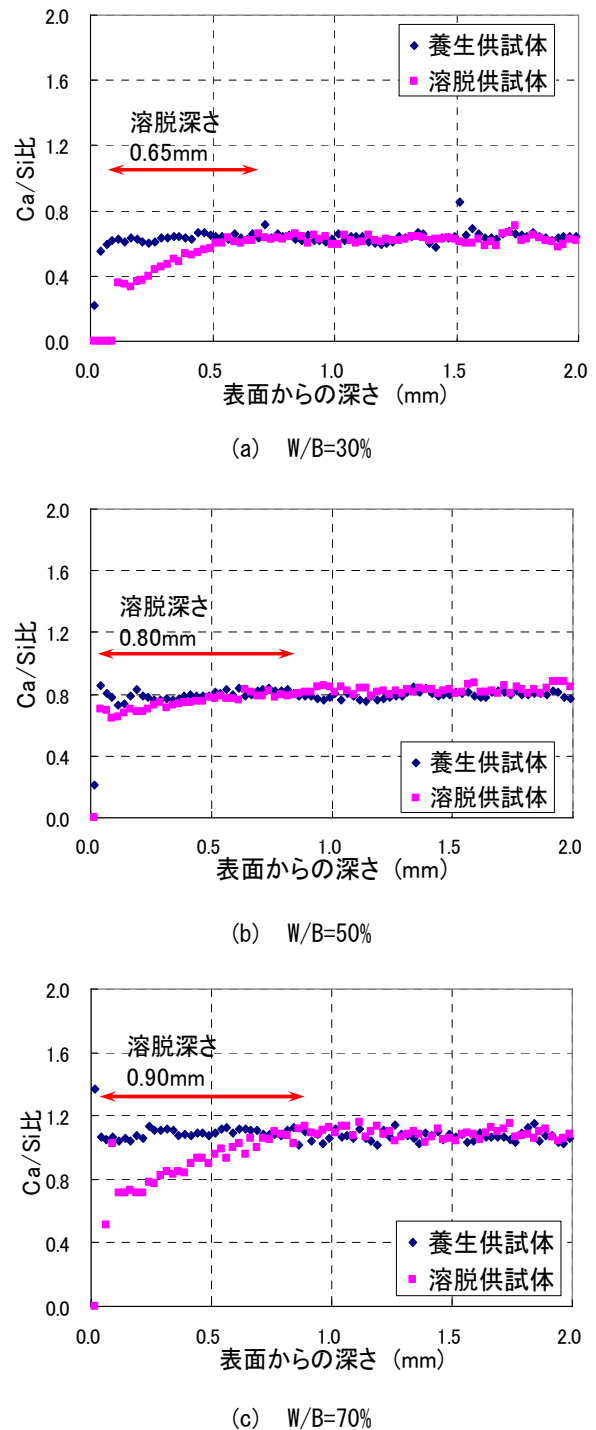


図-11 Ca/Si比の平均値の深さ方向の分布

多く含むセメント系材料の電気化学的劣化促進試験では、Siの溶出が抑制されると考えられ、このような材料の溶脱特性の評価には浸漬試験が適していると考えられる。

また、電気化学的劣化促進試験においてOPCとHFSCのCaの溶出量を比較した場合、図-12に示すように、試験開始から90日の時点で、HFSCはOPCを4割含有するにもかかわらず、OPCのCa溶出量はHFSCの10.1倍となり、HFSCからのCa溶出量が少ない結果となった。

電気化学的劣化促進試験においても Ca 溶出量の観点からは、HFSC は OPC に比べ高い溶脱抵抗性を有すると考えられる。

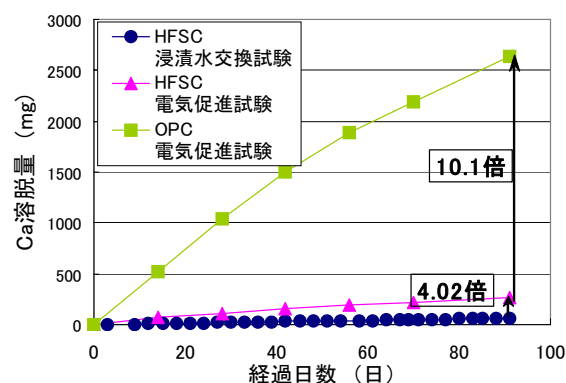
6. まとめ

浸漬水交換溶脱試験により、水－結合材比(W/B)をパラメータとした高シリカ含有セメント硬化体の溶脱抵抗性評価を行い、電気化学的劣化促進試験の結果と比較を行い、以下の結果を得た。

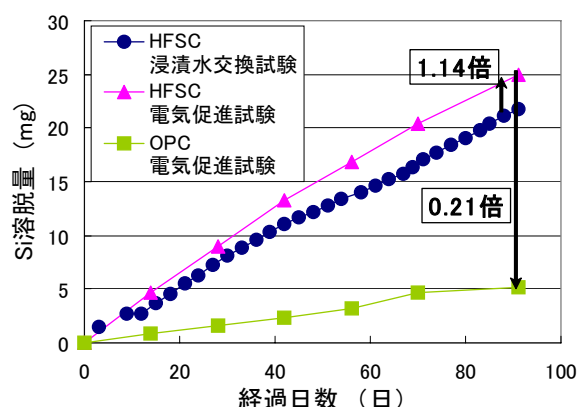
- 1) 本装置を用い、高フライアッシュ含有シリカフェームセメント硬化体を供試体とした浸漬水交換溶脱試験を実施した結果、Ca および Si の累積溶出量は、W/B が大きくなるにつれて小さくなった。
- 2) 浸漬水交換溶脱試験後の供試体断面のEPMA面分析結果より、CaO/SiO₂比による溶脱程度の把握が可能になり、Ca/Si比の低下の見られる範囲である、溶脱深さはW/B30%で0.65mm、W/B50%で0.8mmおよびW/B70%で0.9mmとなり、W/Bが大きくなるに伴い溶脱深さも大きくなった。
- 3) 電気化学的劣化促進試験の Cs と Si の溶出量の結果との比較により、浸漬水交換試験とは異なる、Si の溶出が抑えられる傾向が電気化学的劣化促進試験に見られ、HFSC のようなボゾラン含有量の多いセメントへの適用には浸漬水交換溶脱試験が適すると考えられる。
- 4) 浸漬水交換溶脱試験や電気化学的劣化促進試験の HFSC の Ca 溶出量は、OPC の含有量を考慮しても OPC に比べ少ない結果となり、HFSC は OPC に比べ高い溶脱抵抗性を有すると考えられる。

参考文献

- 1) 大和田仁，三原守弘，入矢桂史郎，松井淳：放射性廃棄物地層処分システムにおけるセメント系材料の検討－浸出液の pH を低くしたセメント系材料の施工性と機械的特性－，サイクル機構技術資料，JNC TN8400 99-057
- 2) 齊藤裕司，中根淳，藤原愛：電気的手法による劣化促進試験法におけるセメント水和物の溶解と変質に及



図－12 Ca の累積溶出量の比較 (W/C=50%)



図－13 Si の累積溶出量の比較 (W/C=50%)

ぼす電位勾配の影響，コンクリート工学論文集，Vol.4，No.2，pp.69-78，1993

3) Burlion N., Bernard D., Chen D. : X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process, Cem. Conc. Res., Vol. 36, pp.346-357, 2006

4) 山本武志，広永道彦，芳賀和子，庭瀬一仁：セメント系人工バリア材料の長期性能評価に関する各種溶脱試験法の適用性，コンクリート工学論文集，Vol.16，No.2，pp.23-35，2005(Issue 38)

5) 日本化学会編：化学便覧，改定第 3 版，pp.II-167，1984