

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†

三原守弘^{††}、入矢桂史郎^{†††}、根山敦史^{††††}、伊藤 勝^{††}

処分場に用いられたセメント系材料は、処分場閉鎖後、地下水と接触し長期間にわたりその構成成分が浸出することにより徐々に変質していく。セメント系材料の構成成分の浸出を抑制するためシリカフュームを混合したセメントペーストを作製し浸出試験を実施した。浸出液の化学組成の変化ならびにセメントペーストの固相について定量分析を行い、試験前後におけるセメント水和物の変化を調べた。また、化学平衡モデルを用いてセメント水和物の中で最も量の多いC-S-HゲルについてBernerのモデルに基づく解析を行い浸出試験結果と比較した。

Keywords : セメント系材料、浸出、シリカフューム、化学平衡モデル、C-S-Hゲル、Bernerのモデル

After closure of the radioactive waste repository, a cementitious material contacts groundwater and is gradually altered by leaching of component from itself for a long term. Leaching experiments were carried out to investigate effects of silica fume in cement on leaching behavior of cement paste. Chemical composition in leachate and solids before and after experiments were analyzed. Modelling for leaching of cement pastes were carried out by using thermodynamic model of C-S-H gel based on Berner model and the results were compared with experimental results.

Keywords : cementitious material, leaching, silica fume, thermodynamic model, C-S-Hgel, Berner model

1. はじめに

セメント系材料を使用した放射性廃棄物の地層処分システムの評価を行うにあたっては、評価対象とする期間におけるセメント系材料の化学・物理的挙動を把握し、これらの経時変化を予測する必要がある。特に放射性核種の溶解や収着に影響するセメント系材料の化学的挙動が重要であり、評価期間は、TRU核種を含む放射性廃棄物の処分を想定した場合、数千年以上の長期間となる。

セメント系材料の化学的特徴として、その浸出液のpHが一般の地下水に対して高いことが挙げられる。セメント系材料の浸出液では、ほとんどのTRU核種の溶解度が小さくなること示されており[1]、炭素鋼などの表面には不動態被膜が形成され炭素鋼は腐食しにくくなる[2]。さらに、セメント系材料の浸出液のpH領域では微生物の活性が小さくなる[3]。

処分場に用いられたセメント系材料は、処分場閉鎖後、地下水と接触し長期間にわたりその構成成分が浸出することにより徐々に変質していく。しかし、シリカを含むポゾラン材料（フライアッシュ、高炉スラグ、シリカフューム）と呼ばれる混和材を使用し、セメント水和物の中で溶解度の高いCa(OH)₂をより溶解難いC-S-Hゲル（カルシウムケイ酸塩水和物）にするポゾラン反応機構[4]を利用すればセメント系材料の浸出を抑制すること

ができるものと考えられる。

本研究では、混和材の中で最もSiO₂含有量の大きいシリカフューム[5]を混合したセメントペーストを作製し浸出試験を実施した。浸出液の化学組成の変化ならびにセメントペーストの固相について定量分析を行い試験前後におけるセメント水和物の変化を調べ、シリカフュームの混合による浸出特性への影響を調べた。また、化学平衡モデルを使用してセメント水和物の中で最も量の多いC-S-Hゲルの熱力学データを用いて解析を行い浸出試験結果と比較した。

2. セメント系材料の浸出試験

セメント系材料の浸出試験例としてAtkinsonらの報告がある[6]。この浸出試験と同様な手法によって試験を行った。試験前後のセメント水和物の定量については、鈴木らが提案する分析手法[7]を参考にして実施した。

2.1 試験方法

2.1.1 試料

(1) 使用材料

セメントとして土木・建築の分野で最も多く利用されている普通ポルトランドセメントを使用した。シリカフュームとしてSiO₂含有率が98 wt.%以上のものを使用した。これら化学組成、比重及び比表面積を表1に示す。

シリカフュームの混合率（セメントとシリカフュームの合計に対する割合）をセメントが硬化する量を考慮して最大70 wt.%、その半分程度の混合率40 wt.%及び混合率0 wt.%とした。

† Experimental and Modelling Studies on the Interaction between Cement Paste with Silica Fume and Distilled Water, by Morihiro Mihara (mihara@tokai.pnc.go.jp), Keishiro Iriya, Atsushi Neyama, Masaru Ito
 †† 動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 〒319-11 茨城県那珂郡東海村
 ††† 株式会社大林組 Obayashi Corporation
 †††† コンピュータソフト開発株式会社 Computer Software Development Co., Ltd.

表1 使用材料の化学組成、比重及び比表面積

試料	化学組成 (wt.%)								比重 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃		
普通ポルトランドセメント	21.6	5.1	2.9	63.9	1.7	0.3	0.5	2.0	3.15	2,380
シリカフェーム	98.3	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.4	0.1	2.23	224,000

(2) 水・セメント比

未水和セメントの浸出液組成への影響を小さくし、セメント水和物を多孔質にして浸出を促進させるために水・セメント比をできるだけ大きくすることとした。

普通ポルトランドセメント及び蒸留水を用いて水・セメント比100 wt.%及び150 wt.%とした。通常このような水・セメント比ではブリージングにより均質なセメントペーストを作製することができないので、ボールミル内で攪拌しながらセメントの水和を進行させ試料を作製した。水・セメント比100 wt.%は約3週間で、150 wt.%は約4週間で硬化した。硬化後、試料の粉末X線回折分析を行った。結果を図1に示す。水・セメント比100 wt.%の試料では、未水和セメントのピークが明らかに見られるが、水・セメント比150 wt.%の試料ではそのピークが小さくなっている。

表2 試料の配合

略号	OPC	SF40	SF70
普通ポルトランドセメント	100	60	30
シリカフェーム	0	40	70

数値は、それぞれの含有率 (wt.%)

水・セメント比は150wt.%

したがって、本試験では水・セメント比を150 wt.%と設定した。

同様な手法にて各セメント及び蒸留水を用い、28日間水和を進行させセメントペーストを作製した。さらに、これらセメントペーストを微粉碎 (74 μm以下) した。試料の配合と略号を表2にまとめる。

2.1.2 浸出試験

セメント系材料の浸出試験は、溶液にセメント系材料を浸漬させ、一定期間後、溶液を取り替え、セメント系材料の構成成分を浸出させる手法である。浸出液のpHや各元素の濃度の変化を調べた。

本研究で用いた試験手法の概念を図2に示す。以下に試験手順を示す。

- (1) 粉碎試料50 gと蒸留水1,000 mlを容器に混合し、密閉した。
 - (2) 浸出液のpHを測定しながらスターラで攪拌し、所定の期間放置した。
 - (3) 所定の期間経過後、浸出液を除去し、浸出液の各元素濃度を分析した。
 - (4) 固液比50 g/1,000 mlになるように蒸留水を添加した。
- (2) ~ (4) の操作を繰り返し、セメント構成成分の浸出

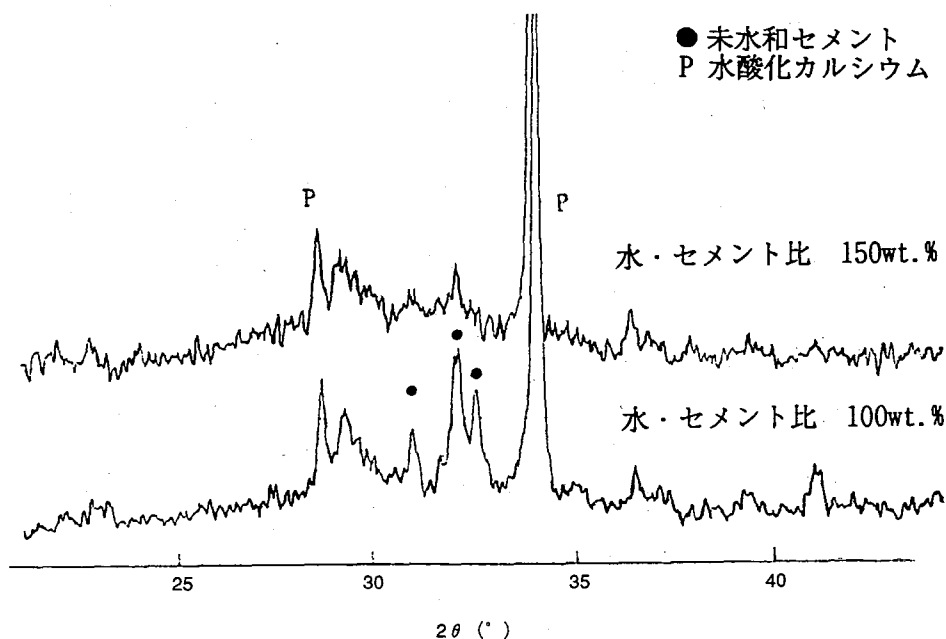


図1 セメントペーストの粉末X線回折分析結果
(水・セメント比 100wt.%, 150wt.%)

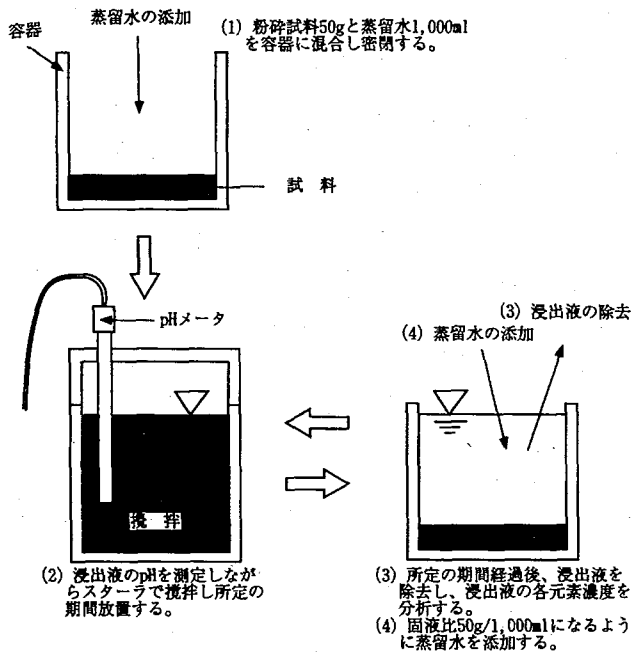


図2 浸出試験手法の概念

を促進させた。

尚、試験温度は室温であり、雰囲気は大気条件である。試験繰り返し数は、各試料について1とした。

2.1.3 1回あたりの浸出期間の設定

OPCに蒸留水を添加し、どれくらいの期間で浸出液のpH及びセメントの主要構成成分のCa濃度が安定するかを調べ、浸出試験における一回あたりの浸出期間を検討した。

結果を図3に示す。浸出液のpHは試験開始直後、約12.5になった。Ca濃度は時間とともに大きくなり数時間後に約 1.8×10^{-2} mol/lで安定した。このため本試験における一回あたりの浸出期間を一日と設定した。

2.1.4 浸出液の化学分析

試験中の浸出液のpHを測定した。浸出液を $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過し、セメントの構成成分のCa、Si、Al、Na、K濃度を測定した。

pHについてはpHメータ（ガラス電極、内部液KCl）、Na、Kについては原子吸光分光光度計（定量下限値0.1 ppm）、Ca、Si、Alについては誘導結合プラズマ発光分光光度計（定量下限値0.5 ppm）を用いて測定を行った。

2.1.5 セメント水和物の分析手法

普通ポルトランドセメントの水和物として代表的なものはC-S-Hゲル、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)である。その他の水和物として、トリサルフェート (Tricalcium-Aluminate Ferrite tri-sulfate, -hydroxide) hydrate-phase, 以下「AFt」と言う。)、モノサ

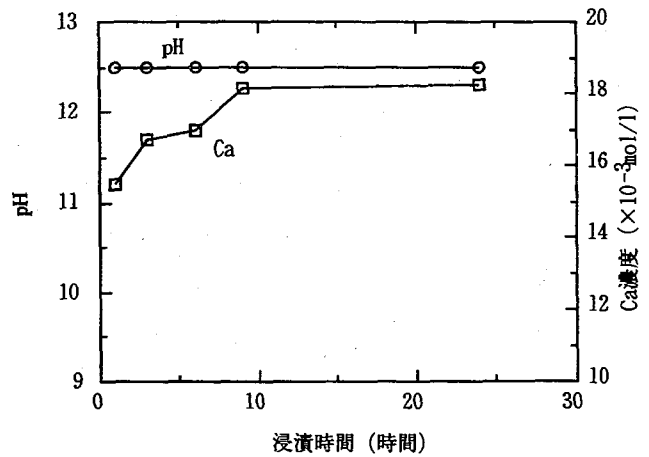


図3 浸出液のpH及びCa濃度の経過時間

ルフェート (Tricalcium-Aluminate Ferrite mono(sulfate, -hydroxide) hydrate-phase, 以下「AFm」と言う。)と呼ばれる水和物、セメントと水との練り混ぜの際に炭酸ガスが存在すれば炭酸カルシウム(CaCO_3)などがある。これらセメント水和物の定量方法として、鈴木らは粉末X線回折分析、示差熱分析、化学分析などを組み合わせた方法を提案している[7]。この分析手法を参考にして、浸出試験前後の試料のセメント水和物の定量を行った。

各々の分析手法について分析内容を以下に示す。

(1) 粉末X線回折分析

各水和物(C-S-Hゲル, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , AFt, AFm)の同定

(2) 示差熱分析

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , 付着水 (30~100°Cの減量値)、AFmの定量

(3) 化学分析

不溶残分 (insol.)、各化学成分の定量 (Si, Ca, Al, Fe, Mg, Na, K, S)、強熱減量 (ig loss.)

エチレングリコールによるAFtの定量[8]

尚、固相の分析を行う前に浸出試験後の試料の重量を測定した。

2.2 試験結果と考察

2.2.1 浸出液の元素濃度の変化

浸出試験によって得られた各試料の累積浸出液量の増加にともなうpH及び各元素濃度の変化を図4に示す。各試料ともに累積浸出液量が約 5×10^4 mlとなった時点で試験を終了した。

(1) pHの変化

OPCについては、初期のpHは12.5程度の値を示しているが、累積浸出液量が 5×10^3 mlを超えると低下し、試験終了時では11程度となった。SF40については、初期のpHは、OPCより若干低く12程度の値を示した。累積浸出液量が大きくなるにつれpHは緩やかに低くなり、試験終了時ではOPCと同程度の値となった。SF70については、前述した2試料とは異なり、試験初期からpHは10.5程度となった。累積浸出液量が大きくなっても

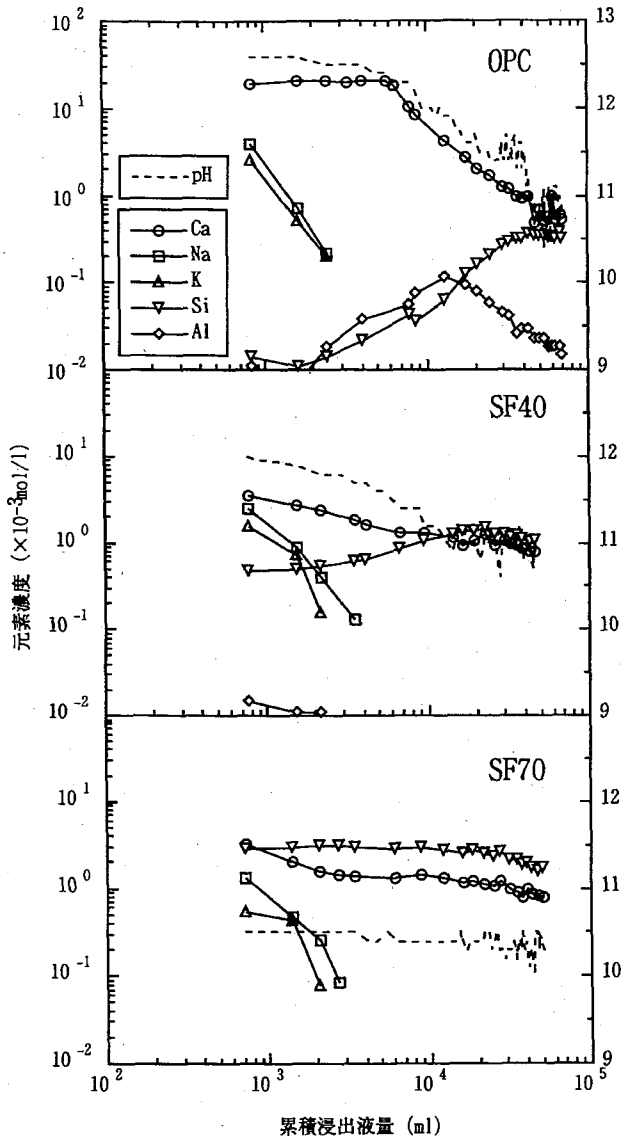


図4 各試料の浸出試験結果

pHはほぼ一定の値であった。

シリカフェームを混合することにより、累積浸出液量の増加にともなうpHの変化は小さくなり、特にシリカフェームを高含有させたSF70については、pHの変化はほとんどなく、浸出液のpHは10.5とOPCより小さな値を示した。

(2) Ca濃度の変化

OPCについては、初期のCa濃度は 2×10^{-2} mol/l程度であった。累積浸出液量が 5×10^3 mlを超えると濃度は低くなり、濃度の対数値は非常に良くpHの変化と対応した。SF40については、初期のCa濃度は 4×10^{-3} mol/l程度でOPCより一桁低い値であった。累積浸出液量が増加してもCa濃度は 1×10^{-3} mol/l程度であり、その変化はOPCと比較して小さかった。SF70についてもSF40の結果とほぼ同じ値で推移した。

pHの変化と同様にシリカフェームを混合することにより累積浸出液の増加にともなうCa濃度の変化は小さくなっている。

(3) Na及びK（アルカリ金属元素）濃度の変化

OPCについては、初期のNaとKの濃度は、 10^{-3} mol/lオーダーであり、累積浸出液量が増加すると低くなった。累積浸出液量が 3×10^3 mlを超えると定量下限値以下であった。SF40及びSF70についてもNaとKの濃度は、OPCの結果と同様に推移したが、OPCよりそれら濃度は若干低くなる傾向にあった。

(4) Si濃度の変化

OPCについて、初期のSi濃度は 10^{-5} mol/l程度であるが、累積浸出液量が大きくなるとpH及びCa濃度とは逆に高くなり、試験終了時にはCa濃度と同程度の値となった。SF40について、初期のSi濃度はOPCより高く、 4×10^{-4} mol/l程度であり、累積浸出液量が増加すると若干高くなる傾向を示した。試験終了時にはOPCと同様にCa濃度とほぼ同じ値となった。SF70について、初期のSi濃度は 3×10^{-3} mol/l程度であり、累積浸出液量が大きくなってもほぼ一定の値となった。

pHやCa濃度の変化と同様にシリカフェームを混合すると累積浸出液量の増加にともなうSi濃度の変化は小さくなっている。

(5) Al濃度の変化

OPCについて、Al濃度は累積浸出液量が大きくなるとSi濃度と同様な傾向で高くなるが、累積浸出液量が 10^4 mlを超え、pHが低下するとその濃度も低下し始めた。シリカフェームを混合した試料ではSF40の初期にAlが検出されたが、それ以降は定量下限値以下であった。

以上の浸出液の元素分析結果より、SF40及びSF70の浸出液のpHやCa濃度等はOPCよりも小さくなり、シリカフェームを混合することにより、その浸出が抑制されていることが分かる。さらに、シリカフェームを高含有させたSF70については、浸出液のpHは10.5とOPCより小さな値を示した。

2.2.2 浸出試験前後の試料の水和物量

浸出試験前後の試料の化学組成を表3に水和物含有量及び試料量を表4に示す。表4に示すC-S-Hゲルについては、シリカゲルを含んだ形で示した。

各試料の水和物含有量について、試験前のOPCでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有量は11.5 g (含有率23 wt.%)であるが、シリカフェームを40 wt.%以上混合することによってその含有量は、定量下限値以下となった。C-S-Hゲルの量についてはSF40が最も多かった。AFt、AFm、付着水量はシリカフェームの含有量が大きくなると小さくなる傾向にあった。SF70の不溶残分は、20.8 gと他の試料と比較して多くなっており、表3に示す試料の化学組成から考えると、この不溶残分は未反応のシリカフェームと推定される。SF70はSF40と比べ普通ポルトランドセメントの量が少なく、シ

表3 浸出試験前後の試料の化学組成 (wt.%)

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ig.loss ¹⁾
試験前	OPC	15.2	4.0	2.2	45.6	0.6	0.2	0.2	1.4	29.5
	SF40	41.4	2.2	1.6	30.1	0.5	0.2	0.2	1.0	21.2
	SF70	65.8	0.9	0.9	16.4	0.2	0.1	0.2	0.6	13.2
試験後	OPC	23.2	7.0	3.9	12.9	0.3	²⁾	-	0.9	49.1
	SF40	24.7	2.3	1.1	7.3	-	-	-	-	61.4
	SF70	39.2	1.5	0.7	3.6	-	-	-	-	54.3

1) ig.loss は、ignition loss (強熱減量) である。約1,000℃までの重量減量値。

2) 定量下限値以下を表す。

表4 浸出試験前後の試料の水和物含有量 (g)

		Ca(OH) ₂	C-S-H ゲル	AFt	AFm	CaCO ₃	insol. ¹⁾	付着水	試料量 ²⁾	付着水を 除いた 試料量
試験前	OPC	11.5	27.0	1.9	1.4	³⁾	0.1	5.1		44.9
	SF40	-	37.1	1.4	-	-	2.8	3.0	50.0 ⁴⁾	47.0
	SF70	-	26.6	1.1	-	-	20.8	1.5		48.5
試験後	OPC	-	10.9	0.3	-	0.9	-	5.7	22.0	16.3
	SF40	-	29.7	-	-	0.9	1.1	24.5	61.0	36.5
	SF70	-	22.6	-	-	0.4	15.1	23.9	61.0	37.1

1) insol.は、insoluble matter (不溶残分) である。HClとNa₂CO₃の溶液で処理した際の溶けない量。

2) 各水和物量の合計が試料量と一致しないのは、FeやMg等を含む水和物の定量を行っていないためである。

3) 定量下限値以下を表す。

4) 浸出試験に使用した試料量を表す。

リカフェームのポズラン反応に必要なCa(OH)₂が十分存在しない。このため、未反応のシリカフェームが多く存在する。

試験後の試料については、どの試料についてもCa(OH)₂の含有量は定量下限値以下である。AFmについてもその含有量は定量下限値以下であるが、AFtについてはOPCのみ、その含有が確認された。浸出液を交換する時にできるだけ炭酸ガスの影響を除こうとしたが、浸出試験後どの試料においてもCaCO₃が含まれていた。浸出試験は大気条件にて行われているため、この影響を小さくするためには雰囲気制御のグローブボックス内で浸出試験を行う必要がある。

浸出試験後の試料量 (ここでの試料量は、試料の重量を表す。) について、シリカフェームを混合した試料量が増加した。これは浸出試験中に付着水が増加したためであり、付着水量を除くと浸出試験前より試料量は減少した。この付着水量には、C-S-HゲルとAFtの脱水も含まれているが、ここでは付着水の重量を除いた値と比較すると、OPCでは浸出試験前の試料に対して64 wt.%, SF40では22 wt.%, SF70では24 wt.%の減少であった。

以上の試料の水和物の定量結果より、シリカフェームを混合した浸出試験前の試料では、セメント水和物の中で溶解度の高いCa(OH)₂を存在しないようにしたため、その浸出を抑えることができた。しかし、シリカフェームを40 wt.%以上混合するとCa(OH)₂の生成がみられなくなっていることから、シリカフェームを40 wt.%以上混合することによる浸出の抑制効果は小さいものと考えられる。

3. セメント系材料の浸出挙動のモデル化

2章で示したように試料の水和物で含有量の大きいものはC-S-Hゲルであった。この水和物に着目し、浸出試験で各々のCa/Siモル比 (以下「C/S比」と言う。) のC-S-Hゲルごとに化学平衡が成立すると仮定し、既存の地球化学平衡計算コードを用いて浸出挙動の解析を行い、2章での試験結果と比較した。

3.1 C-S-Hゲルの熱力学モデルの現状

既存のC-S-Hゲルの熱力学モデルとして、Glasser[9]、Atkin-

son [10]、Berner [11]、Reardon [12]などの報告がある。これらの報告を表5にまとめ、以下にその概要を述べる。

GlasserとReardonのC-S-Hゲルのモデルは非常によく似ており、C-S-Hゲルを $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (x, y は定数)とおき、実験結果から溶解の平衡定数をC-S-HゲルのC/S比の関数として表したものである。

Atkinsonのモデルは、C-S-HゲルをC/S比が0.833以上では、トバモライトと水酸化カルシウムの固溶体として、それ以下ではトバモライトと SiO_2 との固溶体として表現し、自ら行ったC-S-Hゲルの溶解度試験結果からギブスの生成自由エネルギーを算出している。

Bernerのモデルは、C-S-HゲルをC/S比が1以上では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaH_2SiO_4 、それ以下では SiO_2 と CaH_2SiO_4 の二つの固相でC-S-Hゲルを表現しており、それぞれの固相の溶解の平衡定数をC/S比の関数として表現している。

どのC-S-Hゲルのモデルについても、合成されたC-S-Hゲルの溶解度試験について、固相のモデル化を行い溶解の平衡定数が求められている。それら内容を十分吟味し解析を行う必要があるが、ここでは既存の地球化学平衡計算コードでのC-S-Hゲルの取り扱いの容易さの観点から、C/S比の一定範囲にて固相が変化しないBernerの熱力学モデルを採用することとした。

3.2 Bernerの熱力学モデル

Bernerは、C-S-HゲルをC/S比の3つの領域に分けて固相のモデル化を行っている。その固相のモデルを図5に示し、その固相のモデルについて以下に示す。

(1) 領域 I

この領域はC/S比が1以下である。このときのC-S-Hゲルのモデル固相は SiO_2 と CaH_2SiO_4 である。ここでの両者の溶解の平衡定数はC/S比に依存している。

表5 各文献におけるC-S-Hゲルの熱力学モデルの取扱い

	Glasser et al. [9]	Atkinson et al. [10]	Berner [11]	Reardon [12]
概要	C-S-Hゲルの化学組成を $\text{C}_x\text{H}_y\text{Si}_z\text{O}_w\text{Ca}(\text{OH})_2$ と仮定した。但し、C/S比 $(= (x+z)/2)$ は0.8から1.7の範囲である。Fujii and Kondo (1981), Greenberg and Chang (1965), Suzuki et al. (1985) が実施したC-S-Hゲルの溶解度実験を基にC-S-Hゲルの溶解の平衡定数からGibbsの生成自由エネルギーを算出した。得られた溶解の平衡定数はC/S比の一次式にて表すことができた。C/S比1.1から1.8の範囲にて、一次式に最も合うデータはFujii and Kondoのデータであった。Fujii and Kondoのデータを基に処分場にて想定されるC/S比が1.2, 1.4及び1.6のC-S-Hゲルのコンクリート間隙水組成を求めた。	C/S比を変化させC-S-Hゲルを合成し、25℃にて溶解度を求めた。pHの測定を25℃にて実施し、0.2μmの濾過を行って分析した。固相のX線回折分析も実施した。得られたデータからC-S-HゲルC/S比 > 0.833の場合、 $0.833\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.917 \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $0.833 > \text{C/S}$ の場合、 $0.833 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.917\text{H}_2\text{O}$ と SiO_2 に分けた。各々の固相のGibbsの生成自由エネルギーを用いて最も実験値に合うようにC-S-HゲルのGibbsの生成自由エネルギーを算出した。	C-S-HゲルをC/S > 1.0の場合 CaH_2SiO_4 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C/S < 1.0の場合 CaH_2SiO_4 と SiO_2 に分けて表わしている。C/S比を3つの範囲 (>2.5, 2.5-1.0, 1.0<) に分けて各々の固相の溶解の平衡定数をC/Sの関数にて表した。Kalousek(1952), Greenberg and Chang(1965), Flint and Wells (1934), Roller and Ervin(1940), Taylor (1950), Fujii and Kondo (1981) らのデータを用いて各固相の溶解の平衡定数を決定した。	C-S-Hゲルの化学組成を $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と仮定した。溶解の平衡定数を実験値に基づいて、C/S比の関数として表している。溶解度の算出に用いたデータは、Jennings(1986)によってレビューされたものである。

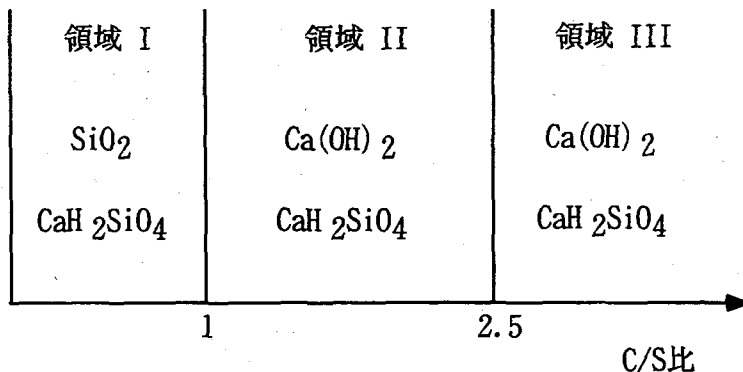


図5 BernerのC/S比による固相のモデル化

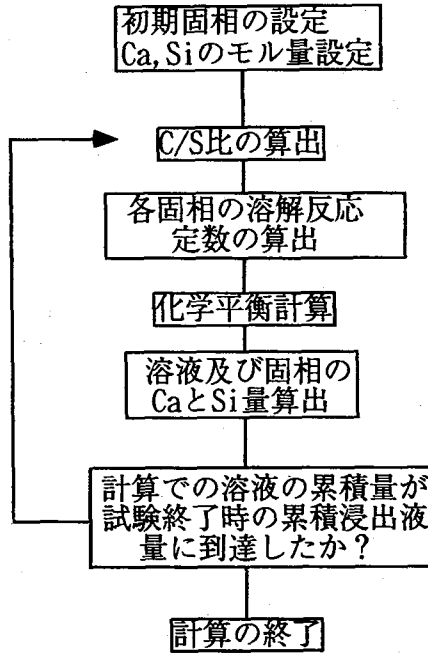


図6 浸出試験の計算プロセス (溶液の量は1,000mlに固定)

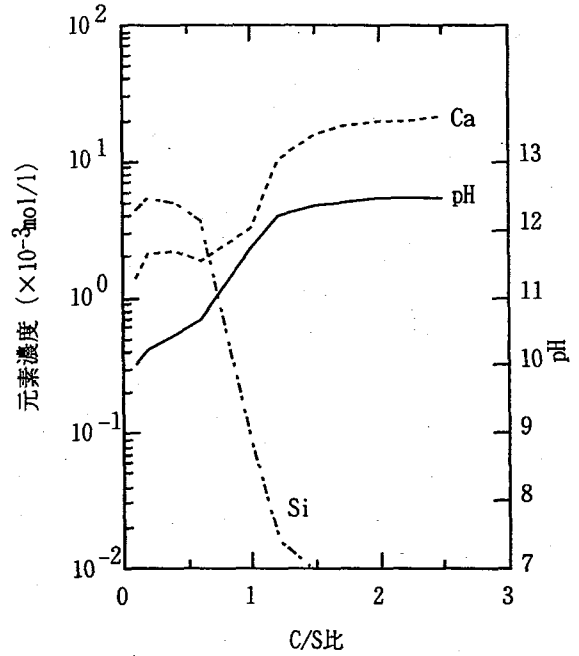


図7 Bernerモデルによる固相のC/S比をパラメータとした計算結果

(2) 領域 II

この領域はC/S比が1以上、2.5未満である。このときのC-S-Hゲルのモデル固相はCa(OH)₂とCaH₂SiO₄である。Ca(OH)₂の溶解の平衡定数はC/S比に依存しているが、CaH₂SiO₄の溶解の平衡定数は一定の値である。

(3) 領域 III

C/S比が2.5以上の領域では、固相はCa(OH)₂とCaH₂SiO₄で表されるが、それらの溶解の平衡定数は、C/S比に依存せず一定の値である。

以上の領域の固相に対して既存のC-S-Hゲルの溶解度試験結果を用いて、Bernerによって求められた溶解の平衡定数を表6に示す。この場合に用いた水溶性化学種の熱力学データを表7に示す。

3.3 解析手法

解析には、地球化学平衡計算コードPHREEQE [13]を用いた。C-S-Hゲルの熱力学モデルを本コードを用いて、浸出挙動を解析するには、固相の取り扱いにおいて溶解の平衡定数を3.2節で述べた固相のC/S比の関数で表されるように改良する必要がある。PHREEQEに、図6に示す計算プロセスを組み込んだ。以下にその内容を示す。

まず、試験前の試料のCaとSiモル量を設定する。次にC/S比を計算し、各々のモデル固相について溶解の平衡定数を算出する。それら固相に対して化学平衡計算を行い、溶液及び固相の中のCa,Si量を算出する。溶液の累積量が浸出試験終了時の累積浸出量に到達したかどうかを判断し、到達しなければ、再度、

C/S比を計算し化学平衡計算を行う。

水溶性化学種の活量の補正には、Davesの式を用いて、C-S-HゲルのC/S比を変化させ、化学平衡計算を行った結果の例を図7に示す。解析結果が文献値[11]と同じ値であることを確認した。

3.4 解析結果と考察

2章で試験を行った3種類の試料に対し解析を行った。初期固相の設定については、表4に示した試験前の試料のセメント水和物量の定量分析結果を参考にして以下のように設定した。

OPCのCaモル量については、Ca(OH)₂が存在しているので、C-S-HゲルのCaモル量にCa(OH)₂のCaモル量を加算しCaモル量を設定した。Siモル量については、C-S-HゲルのSiモル量を設定した。

SF40のCaモル量の設定については、Ca(OH)₂が存在しないため、C-S-HゲルのCaモル量のみ設定した。Siモル量については、

表6 固相の熱力学データ

	C/S範囲	固相	溶解反応の平衡定数 (logKsp)
	C/S=0	SiO ₂	-2.70 ¹⁾
I	0 < C/S ≤ 1	SiO ₂	$-2.04 + \frac{0.792}{C/S-1.2}$ ¹⁾
		CaH ₂ SiO ₄	$-8.16 - \frac{1-C/S}{C/S} \cdot \frac{0.792}{C/S-1.2}$ ²⁾
II	1 < C/S ≤ 2.5	Ca(OH) ₂	$-4.945 - \frac{0.338}{C/S-0.85}$ ³⁾
		CaH ₂ SiO ₄	-8.16 ²⁾
III	2.5 < C/S	Ca(OH) ₂	-5.15 ³⁾
		CaH ₂ SiO ₄	-8.16 ²⁾

1) $\log\{H_2SiO_4^0\} - 2\log\{H_2O\} - \log\{SiO_2\}$

2) $\log\{Ca^{2+}\} + \log\{H_2SiO_4^2-\} - \log\{CaH_2SiO_4\}$

3) $\log\{Ca^{2+}\} + 2\log\{OH^-\} - \log\{Ca(OH)_2\}$

表7 水溶性化学種の熱力学データ

化学反応式	logK
$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+$	1.3
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{SiO}_4^-$	13.1
$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+ = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$	9.86
$\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$	14.00

表8 解析における初期固相の設定

	Ca量 (mol)	Si量 (mol)	C/S比 (-)
OPC	0.389	0.127	3.06
SF40	0.263	0.298	0.88
SF70	0.141	0.549	0.26

未反応のシリカフェームが少ないのでC-S-HゲルのみのSiモル量を設定した。

SF70のCaモル量の設定についても、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在しないため、C-S-HゲルのCaモル量のみを設定した。Siモル量については、未反応のシリカフェームが多量に存在するため、これを全て SiO_2 と仮定しSiモル量を算出し、C-S-HゲルのSiモル量に加算し設定した。

解析の初期条件として設定したCa及びSiモル量とそれらの比を表8に示す。試験は大気条件にて行われたため、大気中の炭酸ガスと化学平衡の蒸留水を浸漬液としてモデル化し解析を行った。これらの条件にて行った解析結果及び2章で示した浸出試験結果を図8に示す。

(1) pHの変化

OPC及びSF70について、解析結果と浸出試験結果のpH変化はほぼ一致しているが、SF40の初期のpHについて、解析結果は試験結果より小さな値を示しており、累積浸出液量が 10^4 mlを超えるあたりから一致した。

(2) Ca濃度の変化

どの試料においてもCa濃度の解析結果と浸出試験結果は同オーダーで一致している。SF40とSF70の浸出試験結果ではCa濃度はほぼ同じ値であるのに対し、解析値ではSF70がSF40より若干高い値を示している。これは、Bernerのモデルでは図7に示すようにC/S比0.26 (SF70の初期値) のCa濃度は、C/S比0.88 (SF40の初期値) の値より高くなっているためである。

(3) Si濃度の変化

SF40とSF70について、Si濃度の解析結果と浸出試験結果は同オーダーで一致している。OPCについては、初期の解析値は実験値より小さな値を示し、累積浸出液量が 2×10^4 mlを超えると逆に解析値は高くなった。

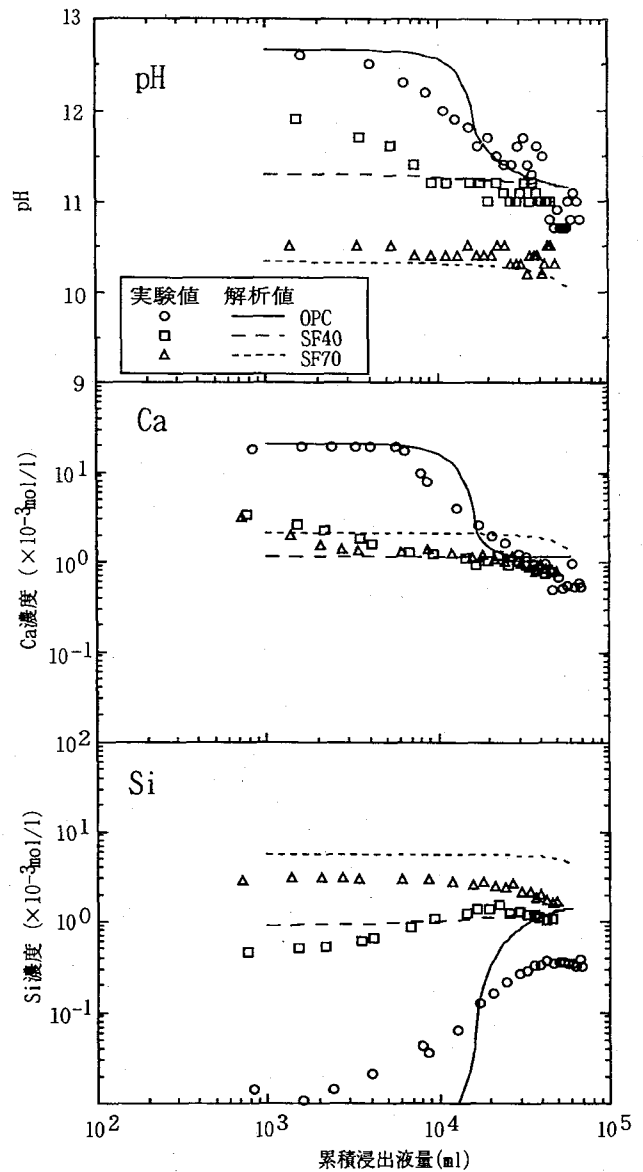


図8 解析結果と試験結果

今回の解析では、セメントの水和物としてC-S-Hゲル ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ と未水和シリカフェームも含む) を考慮した。SF70の水和物のほとんどがC-S-Hゲル及び未反応のシリカフェームであるので、解析結果と試験結果は比較的良く一致した。OPCのSi濃度の変化及びSF40の初期のpH変化については、解析結果は試験結果と一致しなかった。このことは、C-S-Hゲル以外の水和物を解析に考慮する必要があることを示唆している。特に、OPCのSi濃度の変化については、図4の試験結果よりSi濃度とともにAlの濃度が変化しており、Alを含むAFtやAFm等のセメント水和物が影響しているものと考えられる。これらについては、浸出試験中における固相の分析やAFtやAFmの熱力学データの整備を行い検討を進めていく予定である。

4. まとめと今後の課題

4.1 セメント系材料の浸出試験

普通ポルトランドセメントにシリカフェームを40 wt.%, 70 wt.% (SF 40, SF 70) 混合させたセメントペーストを作製し浸出試験を実施した。

シリカフェームを40 wt%以上混合することにより、累積浸出液量の増加にともなう浸出液のpHや各元素濃度の変化を小さくでき、浸出液のCa濃度を1桁程度下げることができた。試料の固相の分析結果から、Ca(OH)₂が存在しなかったため、その浸出を抑制することができた。さらに、シリカフェームを70 wt.%混合したセメントペーストについては、浸出液のpHは、10.5程度と小さくなった。

今後は、浸出試験中における固相の分析を行い、セメント浸出挙動について、さらに検討を進めるとともに、シリカフェームを高含有したセメント系材料の実用化に向け、フレッシュセメントペーストの硬化時間、強度発現及び流動性などの施工性について検討を行っていく。

4.2 セメント系材料の浸出挙動のモデル化

セメント水和物のC-S-Hゲルについて既存の熱力学モデルとしてBernerのモデルを用いて解析を行った。

シリカフェームを70 wt.%混合させた試料(SF 70)については、固相としてC-S-Hゲルのみ(Ca(OH)₂と未水和シリカフェームも含む)を考慮することで解析結果と試験結果は比較的良く一致した。普通ポルトランドセメントのみの試料(OPC)のSi濃度の変化及びシリカフェームを40 wt.%混合させた試料(SF 40)の初期のpH変化については、解析結果は試験結果と一致しなかった。これら解析には、C-S-Hゲル以外の水和物を解析に考慮する必要がある。

今後は、C-S-Hゲル以外のセメント水和物の熱力学データの調査ならびにモデルへの組み込みを行う。さらに、セメント系材料の浸出初期におけるNaやKのアルカリ金属元素の挙動についてはモデルへの組み込み手法を検討していく。

謝辞

セメント系材料の浸出試験を実施するにあたって、株式会社オーテックのご協力を頂いたので感謝致します。

参考文献

[1] Ewart, F. T., Smith-Briggs, J. L., Thomason, H. P., Williams, S. J.: The solubility of actinides in a cementitious near-field

environment, *Waste Management*, **12**, 241-252 (1992).

- [2] 岸谷孝一 他: コンクリート構造物の耐久性シリーズ 中性化, 技報堂出版, pp.1-2 (1986).
- [3] 吉川英樹, 福永 栄, 油井三和, 三原守弘, 朝野英一: 地層処分システムにおける微生物の影響について(1) -還元環境に対する微生物の耐性に関する実験-, 放射性廃棄物研究, **1**, 199-212 (1995).
- [4] 荒井康夫: 改訂2版 セメントの材料化学, 大日本図書, pp.214-215 (1991).
- [5] 長瀬重義: シリカフェームのコンクリートへの利用の現状と展望, コンクリート工学, **29**, 5-16 (1991).
- [6] Atkinson, A., Everitt, N. M., Guppy, R.: Evolution of pH in a Radwaste Repository: Experimental Simulation of Cement Leaching, DOE Report No. DoE/HMIP/RW/89/025 Part1 (1989).
- [7] 鈴木一孝, 西川直宏, 山出善章, 谷口幾哉: 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, **1**, 39-49 (1990).
- [8] 内川 浩, 宇智田俊一郎, 三原康典: TG-DSCによるセメント水和硬化体中の水和物の定量方法, セメント技術年報, **34**, 58-62 (1980).
- [9] Glasser, F. P., Macphee, D. E., Lachowski, E. E.: Solubility modelling of cements: Implications for radioactive waste immobilisation, *Mat. Res. Soc. Symp.*, **84**, 331-341 (1988).
- [10] Atkinson, A., Hearne, J. A., Knights, C. F.: Aqueous Chemistry and Thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels, AERE R12548 (1987).
- [11] Berner, U.: A Thermodynamic Description of the Evolution of Pore Water Chemistry and Uranium Speciation during the Degradation of Cement, PSI-Bericht Nr. 62 (1990).
- [12] Reardon, E. J.: Problems and Approaches to the Prediction of the Chemical Composition in Cement/Water Systems, *Waste Management*, **12**, 221-239 (1992).
- [13] Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C., Plummer, L. N.: PHREEQE- A Computer Program for Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations, 80-96 (1980).