

8-11 低アルカリ性セメントの長期変質挙動を把握する —低 pH 発現メカニズムの解明と変質モデルの構築—

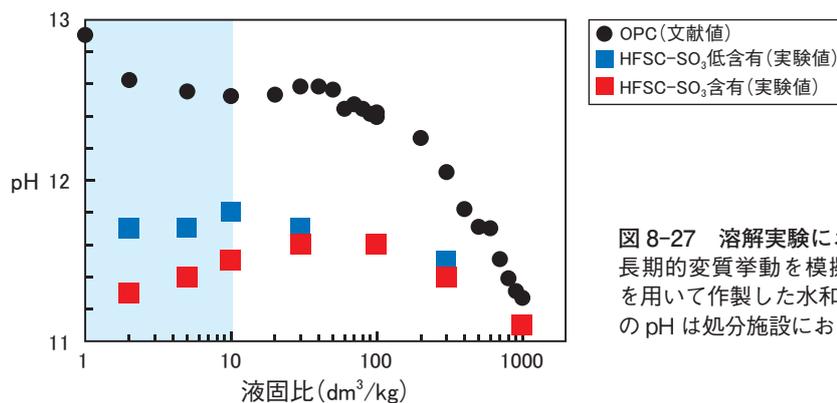
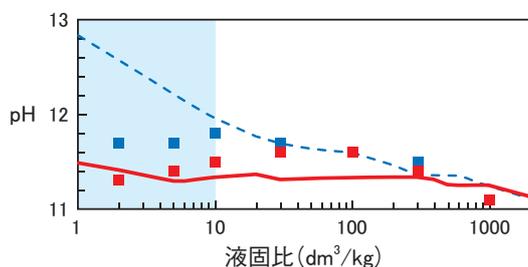


図 8-27 溶解実験における液相の pH 測定
長期的変質挙動を模擬するため、 SO_3 含有量の異なる HFSC を用いて作製した水和物をイオン交換水に浸漬しました。液相の pH は処分施設における間隙水の pH の代替指標です。

(a) 溶解沈澱挙動のみモデル化



(b) 溶解沈澱挙動とアルカリ吸着挙動とをモデル化

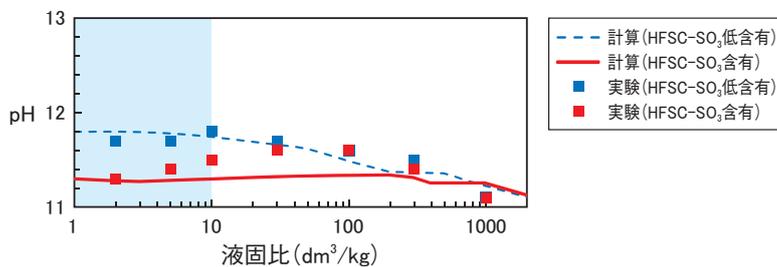


図 8-28 溶解実験における液相の pH; 計算値と測定値の比較

構築した化学平衡モデルによる計算値と測定値を比較しました。溶解沈澱挙動に加えて、アルカリ成分の固相への吸着挙動をモデルに反映することで、再現性が高まりました。

放射性廃棄物の地層処分施設には、支保工などにセメント系材料の使用が想定されます。セメント系材料として従来、土木・建築分野で広く使用されている普通ポルトランドセメント (OPC) を用いた場合、セメント起源の高アルカリ性間隙水 (pH = 12.5 以上) により、周辺の緩衝材や岩盤が長期的に変質する可能性があります。そこで私たちは、低アルカリ性セメント (間隙水の pH が OPC に比べて低いセメント) としてフライアッシュ高含有シリカフェームセメント (HFSC) を開発してきました。

処分施設閉鎖後の安全評価では、数万年以上の長期にわたる HFSC の変質挙動を評価する必要があります。実験的な検討などに基づき HFSC の化学反応を明らかにしたうえで変質評価モデルを開発します。これまで不十分であった HFSC の低アルカリ性発現機構を解明し、長期的変質挙動を把握することを目的として、溶解実験及び化学平衡計算を行いました。

HFSC の pH が OPC に比べて低い原因は、硬化体中に水酸化カルシウムが存在せず、かつ C-S-H の Ca/Si 比が低いこととする従来の説明のみでは、実験結果を化学平衡計算によって再現することができませんでした。私たちは、セメント中のアルカリ (Na, K) 溶出に伴うカウンターイオンとしての硫酸イオン (SO_4^{2-}) に着目し、

硫酸化物 (SO_3) の含有量の異なる HFSC を作製し、イオン交換水への浸漬試験を実施しました。長期にわたる変質を模擬するために浸漬時の液固比を変化させ、液相組成の結果を代表として検討しました。その結果、液固比 10 以下では、固相中の SO_3 量が少ない HFSC に比較して、 SO_3 量が多い HFSC の場合の pH は低いことが分かりました (図 8-27)。この溶解実験について、HFSC に含まれる固相の溶解沈澱挙動を考慮した化学平衡モデルを構築し再現計算を行いました。低液固比条件での計算結果は実験結果と乖離しました (図 8-28(a))。これは、固相中の SO_3 は液相に溶出して pH の低下に一部寄与するものの、その作用のみでは pH の変化を説明できないことを示します。

そこで溶解沈澱挙動に加えて、アルカリ成分の固相への吸着挙動を反映した化学平衡モデルを構築して計算した結果、実験結果を良好に再現しました (図 8-28(b))。したがって、本検討により HFSC の低 pH 発現機構を解明するとともに、適切な変質モデルを構築できたものと考えられます。

本研究は、経済産業省からの平成 23 年度及び平成 24 年度受託事業「セメント材料影響評価技術高度化開発」の成果の一部です。

●参考文献

星野清一, 本田明ほか, フライアッシュ高含有シリカフェームセメントの低アルカリ性発現機構と化学平衡モデル, コンクリート工学論文集, vol.25, 2014, p.97-107.