

クリンカー設計による低アルカリ性セメントの特性について

(財)電力中央研究所 正会員 田中 良仁
(財)電力中央研究所 正会員 廣永 道彦
(株)オーテック 藤田 英樹
関西電力(株) 田辺 進

1. はじめに

セメント系材料は、放射性廃棄物処分施設において施工性および経済性などから有用な材料とされ、複数の部位に使用されることが想定されている。しかし、セメント系材料が地下水と接することにより、地下水中へのセメント溶解に伴うカルシウムイオンの溶出が起こると同時に、地下水雰囲気は高アルカリ性環境へ変化し、他の処分施設構成材料に悪影響を与えることが懸念されている(表1)。セメント系材料の各使用部位における要求性能は明確化されつつあるが、他のバリア材への影響を軽減するために、セメントの低アルカリ性化が望まれている。また、人工的管理が可能な材料として pH 調整技術を持つことは、処分システム全体で見た場合、合理化が可能になるとともに信頼性の向上に寄与する。

普通ポルトランドセメント(以下 OPC)に代表される一般的なセメントの pH は 12.5 ~ 13.0 程度であるが、本検討においてはその pH を低下(10.0 ~ 10.5)させ、またコントロールできる方策を検討するとともに、低アルカリ性セメントを提案し、その物理的・化学的基礎データの取得を行った。

表1 セメント系材料の主な使用箇所および高アルカリ性環境における問題点

処分施設	使用想定箇所	主要問題点
低レベル放射性廃棄物処分場	廃棄体、構造躯体、充填材	ベントナイトの変質 コロイド生成の促進
TRU 核種を含む放射性廃棄物処分場	廃棄体、構造躯体、充填材、支保材、グラウト材、プラグ材	核種吸着性の低下 ガラス溶解速度の増加
高レベル放射性廃棄物処分場	支保材、グラウト材、プラグ材	金属腐食によるガス発生量の増加

2. 低アルカリ性セメントの開発

セメントの主要水和生成物と pH の関係について、田熊ら¹⁾は表2のように報告している。Greenberg ら²⁾はカルシウムシリケート水和物(以下 C-S-H)の CaO/SiO₂ モル比(以下 C/S 比)と pH の関係について、図1のように報告している。一般的なセメントの水和では、C/S 比が 1.8 程度の C-S-H と Ca(OH)₂ が主に生じるため高アルカリ性となる。C/S 比と pH は相関があり、C/S 比が小さくなるほど pH も小さくなるとされている。

これらより、低アルカリ性化方策として以下の2項目を抽出した。

水酸化カルシウムを生成させない

C-S-H ゲルの C/S 比を下げる

については、原材料組成を変える(クリンカー設計)ことにより、水和物中に Ca(OH)₂ が生成せず、代わりに pH が低く低溶解度のエトリンガイトが生成するよう設計したセメント(以下 LAC-C)を開発した²⁾。については、LAC-C にシリカフュームを混合することにより、C-S-H ゲル中の C/S 比を更に下げたセメント(以下 LAC-S)を開発した³⁾。

これら LAC の製造方法は、一般のセメントと比べ特殊な工程はなく、通常のセメント製造プラントで対応可能である。

表2 主要水和生成物と pH¹⁾

水和生成物	pH
Ca(OH) ₂	12.62
エトリンガイト	11.52
モノサルフェート	12.27
C ₃ AH ₆	12.41
CaSO ₄	7.00

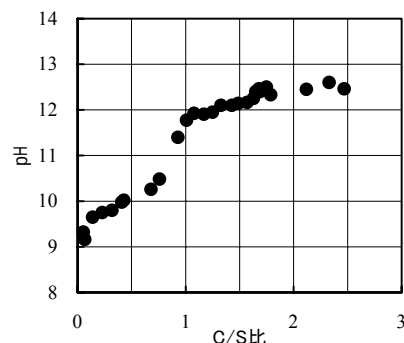


図1 C/S 比と pH の関係²⁾

キーワード：放射性廃棄物、セメント、pH、低アルカリ性

連絡先：千葉県我孫子市我孫子 1646 TEL(0471)82-1181 FAX(0471)82-5934

LAC の化学組成を OPC とあわせて表 3 に示す。

表 3 LAC の化学組成

セメント	化学組成 (w t %)					
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
OPC	65.0	21.8	4.8	2.0	2.9	1.5
LAC-C	42.4	9.8	19.2	25.6	0.9	2.2
LAC-S	34.6	26.8	16.8	19.1	0.8	1.6

3. 物理・化学試験結果

LAC-S について物理試験および化学試験を実施した。

平衡水の pH を OPC および LAC-C の結果とあわせて図 2 に示す。OPC では、pH は 12.5～13.0 の間で推移しているが、LAC の初期の pH は 11.5 程度であり、LAC-C では pH が 11.5～12.0 で推移し、LAC-S は、時間の経過に伴い pH が小さくなり 10.3 程度となった。なお、LAC-C の pH は表 2 に示すエトリンガイトの平衡水の pH にほぼ一致する。

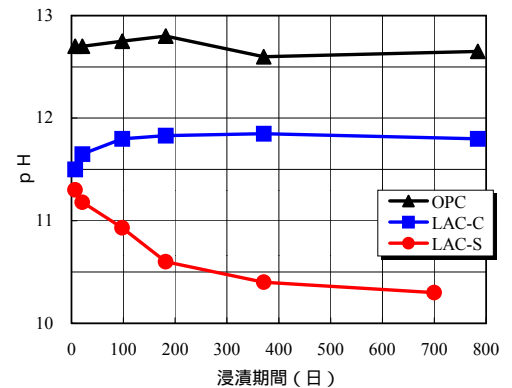


図 2 セメントの浸漬水の pH

JIS モルタルについて、圧縮強度試験結果を図 3 に、水中での長さ変化率試験結果を図 4 に示す。圧縮強度については、LAC-S の強度発現はやや遅い傾向があるが、長期的には OPC とほぼ同等となった。長さ変化率は、LAC-S の方が OPC に比べ 2 倍以上大きい。

セメントの主な使用形態は、廃棄体を充填するモルタル（以下充填材モルタル）と構造躯体としてのコンクリート（以下躯体コンクリート）であり、この 2 つについて表 3 に示すように配合を決め、各種試験を行った。フレッシュ性状についての試験結果を表 4 に示す。練り混ぜ直後よりも時間経過したほうがスランプフローおよびスランプが大きくなっており、施工性は良いと言えるが、その原因については究明中である。また、充填材モルタルについて、ブリーディング率は 0 であった。図 5 に強度試験結果を示す。

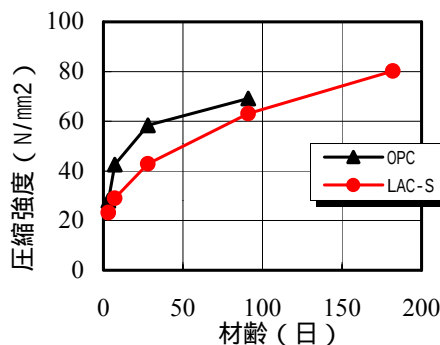


図 3 JIS モルタル圧縮強度試験結果

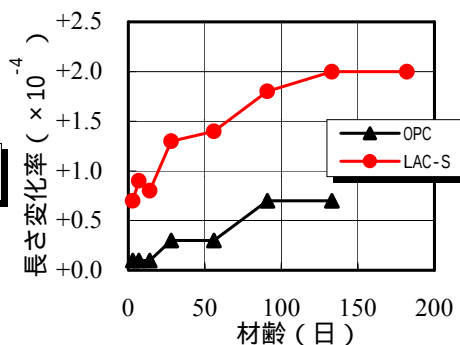


図 4 長さ変化率試験結果

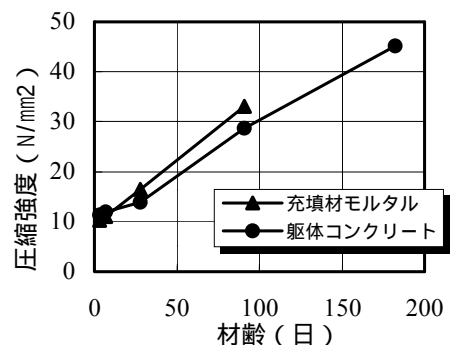


図 5 圧縮強度試験結果

表 3 充填材モルタルおよび躯体コンクリートの配合

	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m³)					
			セメント	水	細骨材	粗骨材	S P	A E
充填材モルタル	62	-	440	273	1358	-	11.0	0.053
躯体コンクリート	55	48	300	165	853	930	7.5	0.084

4. まとめ

- ・セメント系材料について、pH10.3～11.8 程度にコントロールできる低アルカリ性化方策を開発した。
- ・フレッシュ性状および短期的な挙動について、コンクリートとして使用できることを確認した。

表 4 フレッシュ性状試験結果

種 別	試験項目	測定値
充填材モルタル	空気量 (%)	4.5
	スランプフロー (cm)	混練直後 53.0 15 分後 65.0
躯体コンクリート	空気量 (%)	4.9
	スランプ (cm)	混練直後 16.0 45 分後 18.5

参考文献

- 1) 田熊靖久、他、Journal of the Ceramic Society of Japan、104[11]、1040-1047(1996)
- 2) S.A.Greenberg、他、The Journal of Physical Chemistry、69、182-188(1965)
- 3) 藤田英樹、他、日本原子力学会「1998 秋の大会」予稿集、M6(1998)