

高温環境度下における中性化によるセメント鉱物の調査

(株)日本ソフトテクニカル 正会員 ○関口 陽
 (財)電力中央研究所 正会員 廣永 道彦
 (株)太平洋コンサルタント 非会員 芳賀 和子

1.はじめに

高温環境でのセメント鉱物組成の変質に関する既往の知見では、80℃程度で変質があることが示されている。1). 前報²⁾³⁾では、高温環境および高温環境と中性化により、C-S-Hゲルがどのように変質するのかを、結晶質、非結晶質を問わず構造解析が可能である核磁気共鳴装置を使用して調査した。その結果、C-S-Hゲルの(SiO₄)⁴⁻鎖が通常環境20℃と比べて、長い鎖構造になることを確認した。この結果を踏まえると、高温度下で中性化の影響を受けた場合、セメント鉱物自身の変質し、通常環境での中性化と異なる反応が生じる可能性が考えられる。既往の研究では、高温環境での中性化の影響をセメント鉱物の変質の観点で検討している研究はほとんど行われていない。そのために、高温環境での中性化によるセメント鉱物の変質をX線回折分析、核磁気共鳴分析等の化学分析を行い、セメント鉱物がどのように変質するのかを目的として実施した。

2.実験概要

2.1 配合及び試験体制作

試験体の示方配合を表1に示す。セメントは、太平洋セメント製の普通ポルトランドセメントを使用し、骨材等の影響を受けないように、分析対象とする試験体はペーストとした。さらに、セメント鉱物の主要水和物であるC-S-Hゲルの変質を精度良く評価するために、人工合成したC-S-Hゲルを用い、ペースト試験体と同様の変質試験を行うこととした。人工合成したC-S-Hゲルの化学分析結果を表2に示す。

試験体は打設後1日置いて脱型し、分析に供した試験体は、28日間水中養生した後、高温環境と中性化の影響(温度20, 65, 90℃炭酸ガス濃度15%)の3条件で実施し、試験期間は1ヶ月とした。

表1. 示方配合

	W/C (%)	単位量(kg/m ³)	
		セメント	水
ペースト	60.0	1225	735

表2. 化学分析結果

項目 試料名	ig-loss (1000℃)	CaO	SiO
C-S-Hゲル	64.6	18.4	17.0

2.2 分析項目及び測定条件

高温環境における中性化によるセメント鉱物を調査するために、X線回折分析(以下「XRD」と記す)、示差熱分析(以下「TG/DTA」と記す)、核磁気共鳴分析(以下「NMR」と記す)の化学分析を用いて調査した。

NMRの測定は、前報²⁾³⁾と同様の測定条件で行った。

3.試験結果および考察

表3.にペースト試験体の分析結果と表4.に人工合成したC-S-Hゲルの分析結果を示す。

図1.にペースト試験体のNMR測定結果と図2.に人工合成したC-S-HゲルのNMR測定結果を示す。

(1)ペースト試験体の分析結果

65℃以上の温度条件でエトリンガイトとモノサルフェート相、モノサルフェート炭酸塩型は、XRDで確認されなくなった。これらの鉱物は、比較的低温で脱水する鉱物であることから、高温度影響により結晶水が脱水にすることで変質し、XRDのピークが確認できなくなったと考えられる。TG/DTAの結果から、90℃の条件よりも65℃以下

キーワード:セメント, 熱, 中性化, 変質

連絡先:東京都板橋区成増 2-25-2 泉ビル TEL03(3979)6174 FAX03(3979)6170

の条件の方が炭酸カルシウムを多量に生成していることが確認された。これは、通常環境の中性化と違い、高温環境では間隙水の脱水が生じ、水酸化カルシウムとの反応による炭酸カルシウムの生成量が少なくなったためと考えられる。NMR の分析結果から、初期試料では未水和クリンカー鉱物を表す Q_0 と、C-S-H ゲルを表す Q_1 と Q_2 が確認された。65℃以上の温度条件で新たに、通常の水和反応では確認されない Q_3, Q_4 である Ca-modified silica gel 及び silica gel のピークが確認された。そのため、C-S-H ゲルが別の鉱物に変質していることが考えられた。

(2)人工合成した C-S-H ゲルの分析結果

XRD と TG/DTA で中性化により炭酸カルシウムが多量に生成していることが確認できたが、C-S-H ゲルの中性化によって生じる炭酸カルシウムは Aragonite と Vaterite であり Calcite は生成しないことが明確になった。NMR の分析結果から、初期試料では Q_1 と Q_2 である C-S-H ゲルが確認された。65℃以上の温度条件では Q_1 と Q_2 のピークがなくなり、 Q_3, Q_4 のピークが確認され、ペースト試験体と同様に人工合成された C-S-H ゲルも別の鉱物に変質していることが確認できた。

表 3.ペースト試験体の分析結果

試料条件		初期試料	20℃ CO ₂ 濃度 15%	65℃ CO ₂ 濃度 15%	90℃ CO ₂ 濃度 15%
分析項目					
XRD 測定結果	結晶相 同定結果	・水酸化カルシウム ・炭酸カルシウム (Calcite) ・モノサルフェート 炭酸塩型 ・ビーライト ・モノサルフェート ・エトリンガイト ・C-S-H ゲル	・水酸化カルシウム ・炭酸カルシウム (Calcite) ・モノサルフェート 炭酸塩型 ・ビーライト ・モノサルフェート ・エトリンガイト ・C-S-H ゲル	・水酸化カルシウム ・炭酸カルシウム (Calcite) ・炭酸カルシウム (Aragonite) ・炭酸カルシウム (Vaterite) ・ビーライト ・C-S-H ゲル	・水酸化カルシウム ・炭酸カルシウム (Calcite) ・炭酸カルシウム (Aragonite) ・炭酸カルシウム (Vaterite) ・ビーライト ・C-S-H ゲル
		TG/DTA 測定結果※	Ca(OH) ₂ CaCO ₃	29.29 2.14	9.83 70.40

表 4.C-S-H ゲルの分析結果

試料条件		初期試料	20℃ CO ₂ 濃度 15%	65℃ CO ₂ 濃度 15%	90℃ CO ₂ 濃度 15%
分析項目					
XRD 測定結果	結晶相 同定結果	・C-S-H ゲル	・C-S-H ゲル ・炭酸カルシウム (Aragonite) ・炭酸カルシウム (Vaterite)	・C-S-H ゲル ・炭酸カルシウム (Aragonite) ・炭酸カルシウム (Vaterite)	・C-S-H ゲル ・炭酸カルシウム (Aragonite) ・炭酸カルシウム (Vaterite)
		TG/DTA 測定結果※	Ca(OH) ₂ CaCO ₃	0.00 0.00	0.00 80.15

※定量結果(水合物換算%)

4.まとめ

- 1) 結晶水の脱水による、エトリンガイトとモノサルフェート相の変質
- 2) 熱影響による間隙水の脱水によって、炭酸カルシウムの生成量の減少
- 3) 自由水、結晶水の脱水と中性化の反応による、C-S-H ゲルの変質
- 4) C-S-H ゲルと炭酸ガスの反応による結晶構造の異なる炭酸カルシウムの生成

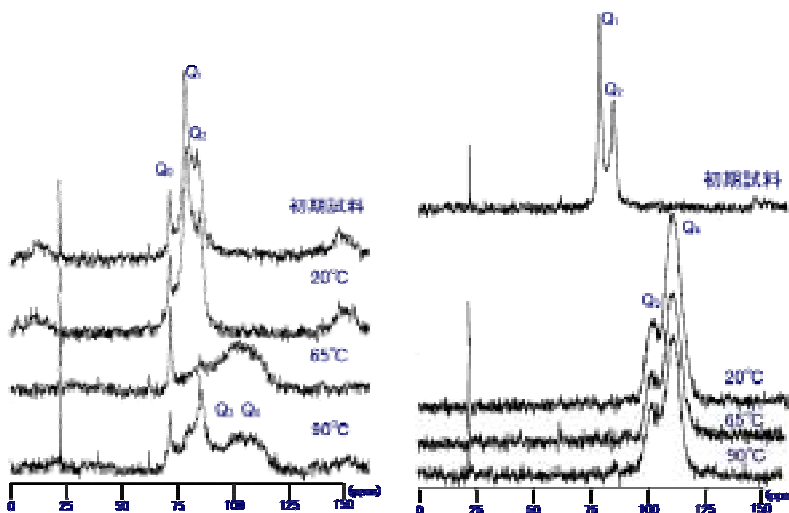


図 1.NMR 測定結果(ペースト試験体) 図 2.NMR 測定結果(C-S-H ゲル)

<参考文献>

- 1)A. Atkinson and J.A.Hearne, " The Hydrothermal Chemistry of Portland Cement and its Relevance to Radioactive Waste Disposal", UK Nirex Ltd.Report,NSS/R187(1989)
- 2)廣永,関口:高温環境度下におけるケイ酸カルシウム水合物の変質について 土木学会第 54 回年次講演会集
- 3)関口,広永他:高温環境度下における中性化によるケイ酸カルシウム水合物の変質について第 55 回年次講演会