

硫酸ナトリウムを含有したセメントペーストに与える養生温度の影響

大成建設(株) 土木技術研究所 正会員 ○大脇 英司

日本原燃(株) 開発設計部 正会員 庭瀬 一仁

大成建設(株) 土木技術研究所 正会員 赤塚 真依子

日本原燃(株) 開発設計部 正会員 工藤 淳

1. はじめに

低レベル放射性廃棄物であるセメント固化体には硫酸ナトリウムが含まれる場合がある[1]。硫酸ナトリウム溶液で混練した高炉セメント硬化体では、ナトリウムの溶解がきっかけとなりナトリウム含有硫酸塩であるU相 ($4\text{CaO} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) がエトリングライトに変化すること、それに関連して体積変化などを生じることが著者らにより報告されている[2, 3]。また、混練する硫酸ナトリウム溶液の濃度が高いと一部が硫酸ナトリウムとして再析出する。硫酸ナトリウムは無水塩→10水塩の相変化により膨張力を発生する[4]。硫酸ナトリウムを内包する場合について、硬化温度と養生温度の相違に起因する硫酸ナトリウムの相変化とひび割れの発生について検討したので報告する。

2. 硫酸ナトリウムの相変化

硫酸ナトリウムは水分が十分にある環境では 32.4°C を転移点として、その上下でそれぞれ無水塩 (Na_2SO_4)、10水塩 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を生成する。10水塩のモル体積は無水塩の約4倍であるため、セメント硬化体の組織中で無水塩→10水塩の転移により膨張やひび割れなどの発生が懸念される[4]。

低レベル放射性廃棄物として、5～25%の硫酸ナトリウムを含む廃液をセメントと混合し、200Lのドラム缶で固化する場合がある[1]。硫酸ナトリウムの室温での溶解度は25%に満たないため加温していることが推察され、また、ドラム缶に充てんされて“マス・コンクリート”となることも考慮すると、硬化過程では内部は 32.4°C を超え、硫酸ナトリウムは無水塩として生成する可能性がある。硬化後には 32.4°C を下回る場合があることを考慮すると、温度低下による無水塩→10水塩の転移とその影響が懸念される。

3. 実験Ⅰ-高温で養生した供試体の安定性

表1の配合にて、モルタルミキサーでセメントペーストを作製し、約100mLの樹脂製容器に打設した。蓋とパラフィンで密栓して発泡スチロール製の保温箱に入れて 20°C の恒温槽で養生した。容器の中心部に熱電対を挿入して温度を計測した。表2に示す最高温度に到達後、72時間までに 20°C になった(一連の養生を「高温養生」とする)。

1日～2年の所定の材齢で脱型し、目視観察、粉末X線回折法による生成相の同定を行った。目視観察ではアセトンや金属溶接の探傷用の蛍光塗料を用いた。A～Cのいずれもひび割れ等の欠陥は認められなかった。また、無水の硫酸ナトリウムの生成が確認された。無水塩の安定な温度領域で硬化し、その後、10水塩の安定な温度領域で約2年間養生したが、硫酸ナトリウムの無水塩→10水塩の相転移に起因する劣化は生じないものと判断した。

表1 供試体の配合

配合名	A	B	C
セメント材料	普通ポルトランド	B種高炉	C種高炉
スラグ置換率	—	42%	70%
練混ぜ水	25%硫酸ナトリウム溶液		
水/セメント比	33.3%	57.5%	58.6%

表2 初期養生期間中の最高温度と到達材齢

養生条件	A	B	C
高温	$94^\circ\text{C}/15$ 時間	$70^\circ\text{C}/24$ 時間	$62^\circ\text{C}/28$ 時間
20°C	$45^\circ\text{C}/9$ 時間	$29^\circ\text{C}/14$ 時間	$26^\circ\text{C}/15$ 時間

キーワード 放射性廃棄物, セメント, コンクリート, 硫酸ナトリウム, 耐硫酸塩性, 養生温度

連絡先 〒245-0051 横浜市戸塚区名瀬町 344-1 大成建設(株)技術センター土木技術研究所 TEL045-814-7226

4. 実験Ⅱ-接水時の供試体の安定性

「高温養生」を行った供試体A～Cを材齢1年で脱型して20, 40, 60, 80℃の水に浸せきした。また、同様のセメントペーストをφ50×100mmの型枠に打設し、保温箱を使用しないで20℃の恒温室に静置した。材齢3日にて脱型後、材齢28日までプラスチックフィルムで密封した(一連の養生を「20℃養生」とする)。3節と同様に計測した材齢28日までの最高温度を表2に示す。「高温養生」と異なり、10水塩の安定な温度領域、またはそれに近いものであった。これらの供試体についても20～80℃の浸せき試験に供した。

ひび割れの発生について3節と同様に目視観察した結果を表3、写真1に示す。初期養生と浸せき試験の条件から想定した硫酸ナトリウムの水和数の変化を併記した。高温養生した供試体は20℃で浸せきすると早期にひび割れが発生し、想定した硫酸ナトリウムの変化に対応したが、無水塩が安定である温度範囲でも早期にひび割れが発生した。20℃養生では初期に10水塩が生成し、20～80℃の浸せき温度ではひび割れが発生しないことを予想した。概ねその通りの結果を得たが、60℃以上では長期間浸せきするとひび割れが発生した。

5. まとめ

高温で硬化して無水硫酸ナトリウムが生成している供試体は、10水塩が安定な温度域で2年間養生してもひび割れの発生がみられなかった。一方、水中に浸せきすると温度によらず、早期にひび割れが発生した。

初期に20℃で養生した場合には、20, 40℃の水中に浸せきしてもひび割れ等の変状は確認されなかった。しかし、60℃以上の水中に長く曝すとひび割れが発生した。

これらから、無水塩→10水塩の相転移には温度条件のほかに十分な水分が必要であり、水分を遮断すれば安定であることが確認された。また、水分が供給される環境では硫酸ナトリウムの相転移(32.4℃)を考慮し、ひび割れを防ぐためには無水塩→10水塩への転移を抑制する必要がある。すなわち、硫酸ナトリウムの相転移が支配的な要因となりひび割れが発生する場合があることが明らかとなった。

なお、硬化時に60℃を超えるような熱履歴を受ける場合、あるいは硬化後に60℃を超える水と接触する場合には硫酸ナトリウムの相転移以外の機構も考慮する必要があることが示唆された。

参考文献

- [1] 例えば、日揮・日本化薬:放射性廃液の固化処理方法および濃縮混練装置、公開特許公報、特開平10-90490, 1998.
- [2] P. Lovera et. al.: Physico-chemical transformations of sulphated compounds during the leaching of highly sulphated cemented wastes, Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 10, pp. 1523-1532, 1997.
- [3] 庭瀬一仁ほか:硫酸ナトリウムを混入したセメントペーストの変状について、第67回年次学術講演会、土木学会、2012(投稿中)。
- [4] K.J.Folliard and P.Sandberg:Mechanisms of Concrete Deterioration by Sodium Sulfate Crystallization, "Durability of Concrete", ACI publication SP-145, pp.933-945, 1994.

表3 破壊につながるひび割れの発生時期

供試体		浸せき温度(℃) ⁺			
初期養生	配合	20	40	60	80
高温	水和数*	0→10	0→0	0→0	0→0
	A	5	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>
	B	5	<u>5</u>	<u>3</u>	<u>3</u>
	C	5	<u>5</u>	<u>3</u>	<u>3</u>
20℃	水和数*	10→10	10→0	10→0	10→0
	A	>120	>120	>120	>120
	B	>120	>120	>120	<u>30</u>
	C	>120	>120	<u>75</u>	<u>15</u>

*: 硫酸ナトリウムの水和数の変化の想定。

+ : 表中の数字はひび割れが観察された時の浸せき日数、下線は想定した水和数の変化ではひび割れの発生が予想されないもの。

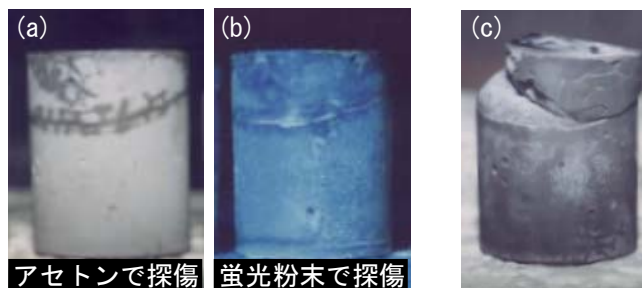


写真1 高温養生した供試体Aのひび割れ

(a), (b) 浸せき温度: 20℃, 浸せき期間: 5日間
(c) 浸せき温度: 20℃, 浸せき期間: 108日間