

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

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 大脇 英司
 日本原燃(株)開発設計部 正会員 工藤 淳
 大成建設(株)土木技術研究所 正会員 赤塚 真依子

1. はじめに

従来、硫酸塩がセメント系材料に与える影響を調べるため、薬液浸せき試験のように外部から硫酸塩が侵入する場合について数多く検討が行われている。他方、低レベル放射性廃棄物であるセメント固化体には 5～25%程度の濃度の硫酸ナトリウム廃液が含まれる場合がある[1]。著者らは硫酸塩を内部に含有した場合のセメント系材料の劣化挙動に着目し、セメント練混ぜ水に硫酸ナトリウムを混入した場合のセメント系材料への影響について検討した。本報告は実施した試験のうち供試体の劣化状況と生成が確認された鉱物についてまとめたものである。

2. 試験の概要

2.1 供試体の作製

セメントは、普通ポルトランドセメント、B種高炉セメント、C種高炉セメントの3種類を使用した。練混ぜ水に 25%硫酸ナトリウム溶液を用いてモルタルミキサーで混練した。表 1 にその配合を示す。なお、練混ぜ水は硫酸ナトリウムを溶解するため適宜加熱した。練り上がったセメントペーストを用いて 10×10×40cm の角柱供試体を作製した。

2.2 膨張量測定と生成鉱物の同定

供試体は 20℃で、28 日間と 91 日間の 2 種類の封緘養生を行った後、20℃の蒸留水に浸せきした。供試体の表面に貼付したガラス製の標点を用いてコンパレータで長さ測定を行い、膨張量を求めた。膨張量は浸せき後 1, 3, 7, 14 日を目安とし、以降は 1 ヶ月間隔で測定した。鉱物相は粉末 X 線回折法により同定した。

3. 結果および考察

91 日養生後の供試体の膨張量の測定結果を図 1(a)～(c)に示す。図中の「破断」とは供試体が平滑な断面を持って切断されるような破損状況を指し、「破壊」とは玉ねぎ状に表面から剥離していく破損状況を示す。

供試体 A は浸せきにより膨張し、膨張率が 1000 μ を超えた後に「破断」型の破損を示した。供試体 B は供試体 A と異なり、膨張率が 1000 μ を越えた後に「破壊」型の破損を示した。また、供試体 C においても供試体の膨張により「破壊」が観察された。膨張量の測定を継続した供試体では端部が剥離し「破壊」型の特徴を示したが、端部が剥離した後は本試験の測定期間内ではそれ以上顕著な供試体の破損はみられなかった。

28 日間封緘養生した浸せき試験前の供試体 B の粉末 X 線回折図形から、未水和セメント、水酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム水和物、炭酸カルシウムなどの通常のセメントの水和反応で同定される鉱物の他に硫酸ナト

表 1 供試体の配合

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

キーワード 放射性廃棄物, セメント, コンクリート, 硫酸塩劣化, U 相, エトリンガイト

連絡先 〒039-3212 青森県上北郡六ヶ所村大字尾駁字野附 504-22 日本原燃(株) 埋設事業部 開発設計部 Tel.0175-72-3265

リウムが同定された。これは練混ぜ水に多量の硫酸ナトリウムを含んでいたためであると考えられる。また、これらの化合物や、硫酸塩溶液に浸せきした場合に報告されているエトリンサイトなどの鉱物には帰属しない回折線が観察された。このピークについて詳細な検討を行ったところ、U相[2]と呼ばれる鉱物が同定された。U相は $4\text{CaO} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ の組成で示されるモノ硫酸塩鉱物である。

この供試体の浸せき後の粉末X線回折図形を、「破壊」により剥離した部分(図2)とその内側の部分(残存部, 図3)に分けて示す。剥離部ではU相の存在が確認されず、浸せき前にはみられなかったエトリンサイトの生成が確認された。残存部では剥離部で観察されたような鉱物相の変化はなく、U相が継続して観察された。このことから、U相の消失とエトリンサイトの生成が供試体の「破壊」等の変状の発生に関係していることが考えられた。

4. まとめ

普通ポルトランドセメント、B種高炉セメント、C種高炉セメントを25%硫酸ナトリウム溶液で混練したセメントペーストは、蒸留水に浸せきすると膨張し、供試体の破損が起ることが確認された。破損の様式はセメント材料によって異なった。特に供試体Aと供試体Bではその差が顕著に現れ、供試体Aでは「破断」、供試体Bでは「破壊」が観察された。また、供試体Bでは、浸せき前および「破壊」により剥離しなかった部分ではU相が粉末X線回折により同定され、剥離した部分でエトリンサイトが同定されていたことから、供試体の破損にはU相の消失とエトリンサイトの生成が関係していることが考えられた。

多量の硫酸塩を内部に含むセメント系材料の劣化は、膨張破壊に至るまでの鉱物の相変化から予測することが可能になると考えられ、化学組成と生成する鉱物などの化学的な検討、ならびに膨張量などの物理的な検討を総合的に行い、劣化過程について明らかにする予定である。

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] W. Dosch und H. zur Strassen: ZEMENT-KALK-GIPS, Vol.9, pp.392-401, 1967。

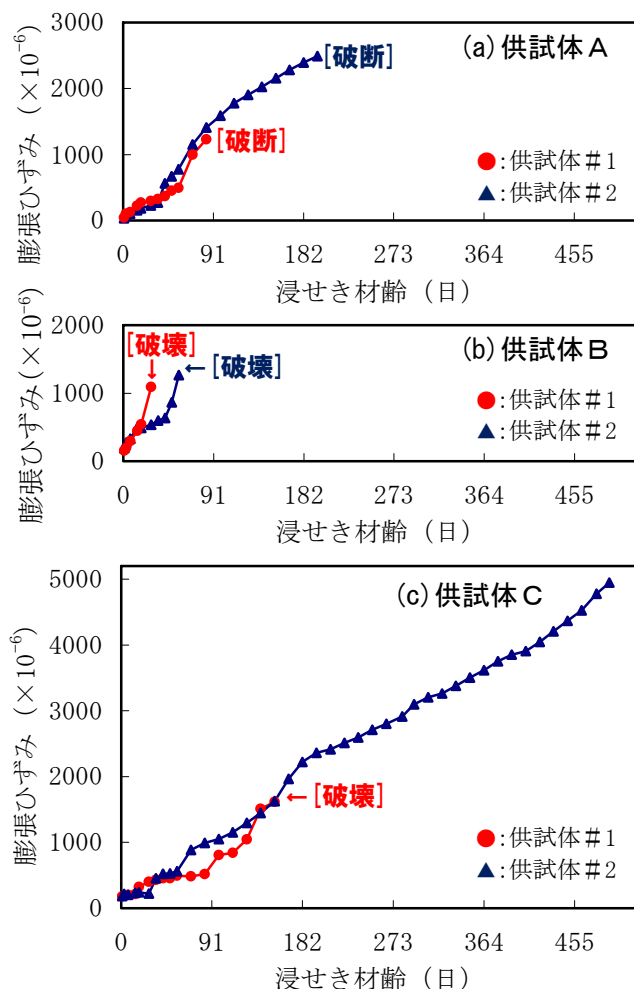


図1 91日間封緘養生した供試体の膨張挙動

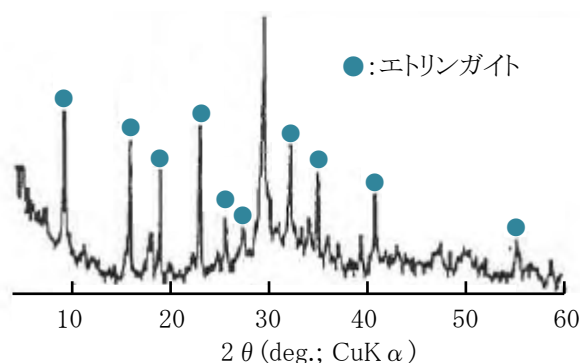


図2 供試体Bの剥離部分のX線回折図形

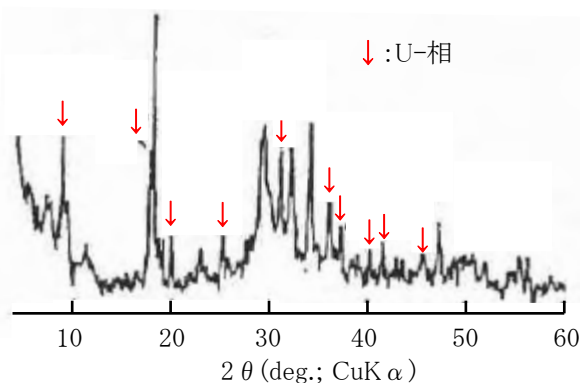


図3 供試体Bの残存部分のX線回折図形