

低熱セメント・フライアッシュ・石灰系膨張材を併用したセメント硬化体の相組成に与える温度の影響

東北大学大学院 学生会員 ○馬渡大壮 正会員 武地真一 宮本慎太郎 皆川浩 久田真

1. はじめに

これまで低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分に向けて、地下空洞型処分施設の検討がなされてきた。地下空洞型処分施設において、廃棄体の周辺部材にはセメント系材料を用いた充てん材が配置される計画になっている。武地ら¹⁾は、低熱ポルトランドセメント（以下、LPC）やフライアッシュ（以下、FA）、石灰系膨張材（以下、LEX）を混合した配合設計で供試体を作製し、廃棄体の発熱を模擬した高温条件下における力学的安定性に関する検討を行っている。この検討では、20℃の温度条件においては材齢365日まで圧縮強度が増加するが、60℃の温度条件では材齢28日以降の強度増進は認められなかった。この要因として、高温条件下においてセメント硬化体の相組成が変化している可能性があり、圧縮強度に影響を及ぼした可能性がある。

以上を踏まえて、本研究では既報¹⁾の配合に配合に基づいたセメントペーストを対象とし、20℃と80℃の温度条件下における相組成の変化を観察した。

2. 実験概要

2. 1 実験条件

表-1 に本研究で用いた配合条件を示す。表-2 に NPC, LPC, LEX の主要な化学成分を示す。既報¹⁾における LPC, FA, LEX を併用した充てん材の配合から骨材分を差し引き、セメントペーストの配合（以下、LFX）を設定した。また、比較用として普通ポルトランドセメント（以下、NPC）のみを用いたセメントペーストの配合（以下、N）を設定した。

養生温度は、20, 80℃の2水準とした。20℃条件の供試体は打込み後、20℃環境下で24時間保管し脱型を行った。80℃の条件では打込みから1時間経過後に各温度で24時間蒸気養生を施したのち脱型した。脱型後の供試体は、速やかにラップフィルムで表面被覆を行い、脱型前と同じ温度環境で封緘養生を行った。その後、材齢0.75, 28, 91日が経過した時点でアセトンによる水和停止処理および粉末化を

表-1 配合条件

配合名	W/B (%)	FA/B (%)	単位量 (kg/m ³)				
			W	NPC	LPC	FA	LEX
N	45	-	586	1303	-	-	-
LFX	45	30	559	-	850	373	20

W: 水道水
 NPC: 普通ポルトランドセメント ($\rho=3.15 \text{ g/cm}^3$, $A_s=3280 \text{ cm}^2/\text{g}$)
 LPC: 低熱ポルトランドセメント ($\rho=3.22 \text{ g/cm}^3$, $A_s=3420 \text{ cm}^2/\text{g}$)
 FA: フライアッシュ ($\rho=2.19 \text{ g/cm}^3$, $A_s=3870 \text{ cm}^2/\text{g}$)
 LEX: 石灰系膨張材 ($\rho=3.07 \text{ g/cm}^3$, $A_s=4330 \text{ cm}^2/\text{g}$)

表-2 NPC, LPC, LEX の主要な化学成分

材料名	含有率 (%)						
	Ig.loss	Na ₂ Oeq	SO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Cl	CaCO ₃
NPC	2.44	0.57	1.96	4.0~5.0 ^{*2}	1.31	0.02	4.13 ^{*3}
LPC	0.62	0.46	2.25	0.75 ^{*1}	0.72	0.01	0.21 ^{*3}
LEX	1.10	0.22	20.2~25.7 ^{*1}	0.7~1.4 ^{*1}	0.60	0.01	—

*1 製造会社のカタログ値を記載

*2 参考値として NPC における一般的な値を記載

*3 示差熱-熱重量同時測定分析による測定値を記載

行い、150 μm 以下に分級した試料を測定に用いた。

2. 2 測定項目

封緘養生が終了した供試体を粉末 X 線回折分析（以下、XRD）に供し、析出した水和物の同定を行った。配合が異なる試料から得た回折強度に定量性を持たせる目的で、測定試料に内部標準物質として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を内割 10% 混合し、各回折角度における $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対する回折強度比を算出して結果を整理した。ここでは、Al 系水和物として Monosulfate（以下、Ms）、Ettringite（以下、Ett）、Monocarbonate（以下、Mc）に着目し考察を行う。

3. 結果および考察

図-1 に、20℃における XRD の結果を示す。N の系において、材齢 0.75 日では Ett、材齢 28 日以降では Mc が析出した。ここで表-2 を参照すると、NPC には CaCO₃ が含まれていることが確認できる。これより、Mc 生成における CaCO₃ は、NPC 中の少量混合成分より供給されたと考えられる。さらに、LFX の系では全材齢で Ett が析出した。

図-2 に、80℃における XRD の結果を示す。80℃の温度条件における材齢 0.75 日に着目すると、N の系では Ett や Mc のピークが生じておらず、Ms が

キーワード 余裕深度処分, 高温養生, フライアッシュ, 石灰系膨張材, エトリンサイト, モノサルフェート
 連絡先 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06
 東北大学建設材料科学研究室 TEL022-795-7427

析出していることが確認できる。また、LFX の系でも、主として Ms が析出した。以上から 80 °C の高温条件下においては、Ett と Mc が析出しにくくなる可能性がある。Ett は、高温条件下では溶解度が増加し、不安定となることが知られている^{例え、2)}。Mc についても、セメントペースト中において 50 °C 以上で減少する可能性が報告されている³⁾。本実験でもこれらの知見と同様に、80 °C の温度条件における材齢 0.75 日では、Ett と Mc のピークが消失し、Ms が析出した。

また、80 °C の温度条件における材齢 0.75 日では、LFX の系でのみわずかな Ett のピークが確認できる。T.Matschei⁴⁾ らは、系内の $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きいほど、あるいは液相中の pH が低いほど Ett が析出しやすいことを報告している。LPC の SO_3 量は NPC よりも大きく、LEX にも 20 % 程度の SO_3 が含まれていることから、LFX の系では N の系よりも $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が極めて大きいと考えられる。また、FA を混入した場合には、ポゾラン反応が生じることで C-S-H 生成量が増加すると同時に、C-S-H の Ca/Si 比が小さくなることが報告されている⁵⁾。さらに、Ca/Si 比が小さいほど C-S-H 表面の SiOH 基への Na^+ や K^+ 吸着量が大きくなることが知られている⁶⁾。以上より、FA を混入した LFX の系においては、C-S-H への吸着量が多く、液相中のアルカリ金属イオン濃度が低下すると考えられる。そのため LFX の系では、N の系よりも pH が低いことが考えられる。以上から、LFX の系では $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高く、pH が低いため、Ett が析出しやすい条件になったと考察した。

さらに、80 °C の温度条件における経時変化に着目すると、材齢 28 日以降では Al 系水和物のピークが消失している様子が確認できる。そのため、長時間高温環境が保持される条件下では、試料中の Al 系水和物が消失する可能性がある。一方で、結合水の脱離等が生じ、Al 系水和物が非晶質化して存在していることで、回折ピークが消失した可能性も考えられる。

上記に挙げた現象が起こった場合、既報¹⁾の充てん材においても高温条件下では同様の現象が起こっていると考えられる。このことから、高温条件下で材齢 28 日以降の圧縮強度が増加しなかった要因として、Al 系水和物の減少、あるいは非晶質化により内部組織が粗になった可能性が挙げられる。一方で、高温条件下においては、C-S-H の構造変化等も生じる可能性があることから、さらなる検討が必要である。

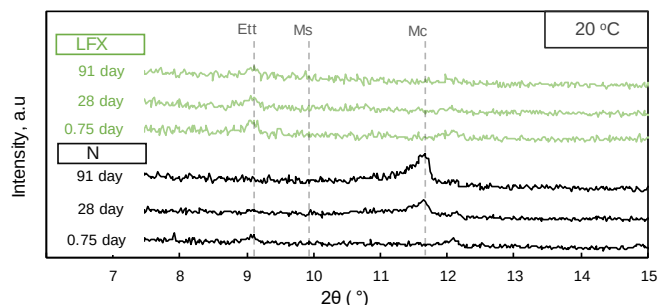


図-1 20 °C の温度条件における XRD の結果

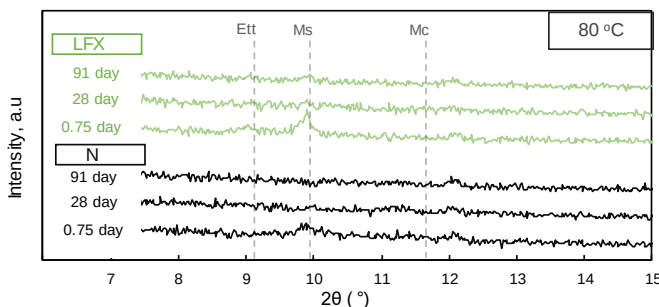


図-2 80 °C の温度条件における XRD の結果

4. 結論

低熱ポルトランドセメント、フライアッシュ、石灰系膨張材を併用したセメントペーストにおける、80 °C の高温条件下での相組成変化を観察した。XRD の結果より、80 °C の温度条件では、Ett や Mc のピークは生じず、Ms が析出しやすい傾向を得られた。一方で、Ms のピークは経時的に消失する傾向を示した。これより、Al 系水和物の減少、または非晶質化により内部組織が粗になり、圧縮強度が低下する可能性がある」と推察した。

参考文献

- 1) 武地真一ら：放射性廃棄物の地下空洞型処分施設に用いる上部充てん材について、土木学会論文集 E2, Vol. 72, No. 3, pp. 234-248, 2016
- 2) H. Y. Ghorab and E. A. Kishar : Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates. Part 1: Effect of temperature on the stability of ettringite in pure water, Cement and Concrete Research, Vol. 15, pp. 39-99, 1985
- 3) C. H. Fentiman : Hydration of carbo-aluminous cement at different temperatures, Cement and Concrete Research, Vol. 15, pp. 622-630, 1985
- 4) T. Matschei, B. Lothenbach and F. P. Glasser : The role of calcium carbonate in cement hydration, Cement and Concrete Research, Vol. 37, pp. 551-558, 2007
- 5) F. Deschner et al. : Effect of temperature on the hydration of Portland cement blended with siliceous fly ash, Cement and Concrete Research, Vol. 52, pp. 169-181, 2013
- 6) B. Lothenbach and A. Nonat : Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition, Cement and Concrete Research, Vol. 78, pp. 57-70, 2015