

2012A1750

BL19B2

X線回折による低アルカリ性セメントの初期水和過程の解析 X-ray Diffraction Analysis on Low Alkali Cement of Early Hydration Process

人見 尚

Takashi Hitomi

(株)大林組

Obayashi. Co. Ltd.

反応性を向上させたフライアッシュ(焼却飛灰)を用いた低アルカリ性セメントの初期の水和物生成過程を追うことを目的として、練混ぜ直後から 30 時間経過後までの X 線回折データの取得を行った。高分解能な回折データが得られたため、セメント中の未水和鉱物や、フライアッシュ中のムライト、さらに、水和生成物に含有されると考えられているジェナイトの存在を確認するなど、鉱物種の特定に本測定法が有効であることが示された。しかし、活性度を向上させたフライアッシュは反応性が若干向上するものの、全体として変化に乏しい結果となった。定量標準として添加した酸化亜鉛(ZnO)が凝結遅延を起こしたと考えられた。標準化のための混和材料や、試料保持装置などに改善の余地があることが分かった。

キーワード： 低アルカリ性セメント、X線回折、時分割観察

背景と研究目的：

放射性廃棄物処分場に用いられるコンクリートは粘土鉱物であるベントナイトに接する形での施工が検討されている。コンクリートはカルシウムを高含有するため、水に触れると高いアルカリ性を示す。そこで、コンクリートに用いるセメントが遊離カルシウムを生じないようにした‘低アルカリ性セメント’が検討されている。低アルカリ性セメントのコンセプトは、普通ポルトランドセメント(以下、OPC)にフライアッシュ(以下、FA)やシリカフェーム(以下、SF)などケイ素を主成分とする材料を混和し、カルシウムをケイ素と結合させ難溶性のカルシウムシリケート水和物を生成させることにある。

本研究では低アルカリ性セメントのうち OPC の 4 割を FA に置換し、2 割を SF に置換した HFSC (Highly Fly-ash contained Silica-fume Cement)を対象とする。しかしながら、現在の HFSC は、いまだ水酸化カルシウムを消費し尽くすまでには至らない現状がある。この原因として、FA の反応活性度が極めて低いのに対し、SF の反応活性度は極めて高いという、混和する材料の活性度のアンバランスにあると考えている。特に SF は、練混ぜ開始より 48 時間程度で反応が終了すると考えられ、この期間における短い時間間隔での観察が必要と考えられる。本研究は、強度を確保したうえで、アルカリ性を下げたセメントの開発を目的とし、特にこれまで用いていた FA に改質を加えることによって効率的な水酸化カルシウムの消費を目指すものである。このような水和物の生成の分析には、X 線回折が最適であり、高速で数分ごとの反応の経時変化を観察できる SPing-8 の BL19B2 の装置が最適と判断した。今回は、改質した FA を用い、初期の水和過程において連続 X 線回折観察を実施し、水和物生成の把握を目的とした。

実験：

試料の仕様

試料は、HFSC について、FA の比表面積と SF の混和割合をパラメータとして変えたものを用いた。FA に関しては、通常のもの (B 種 FA, 比表面積 : 約 4000 cm²/g) と比表面積が 9000 cm²/g のもの (FA9) とした。比表面積の大きい FA は分級により作製した。表 1 に使用材料の一覧を示す。これらを組み合わせ、試料を作製した。試料の一覧を表 2 に示す。以下、試料は表中の略称で表記する。HFSC29 は FA を FA9 に変更したもの、HFSC19 は FA9 の活性度向上に期待し、SF を半分にし、FA9 を全体の 5 割に増やしたものである。

表 1 使用材料の一覧

材料名	略記	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
普通ポルトランドセメント	OPC	3.22	3290
フライアッシュ(JIS II 種)	FA	2.25	4070
	FA9	2.28	9000
シリカフェーム(940U)	SF	2.22	20000

作製にあたり、水はイオン交換水を用いた。試料は全重量を 1.6 g として作製し、OPC、FA および SF からなる結合材を 1 g、水を 0.5 g、さらに回折強度を各サンプルで揃えることを目的とした検量用の ZnO の粉末を 0.1 g 加えて練り混ぜた。また、HFSC は重量比で OPC : SF : FA = 4:2:4 であるため、OPC と FA は種類に関わらず 0.4 g、SF は 0.2 g とした。

表 2 試料の配合

	OPC(g)	SF(g)	FA(g)	FA9(g)	ZnO(g)
HFSC	0.4	0.2	0.4		0.1
HFSC29	0.4	0.2		0.4	0.1
HFSC19	0.4	0.1		0.5	0.1
OPC	1.0				0.1

試料の作成と実験条件

試料はセメントに水を加えて練り混ぜてセメントペーストとしたのち、すぐにシリンジを用いて $\phi 0.8$ mm のガラス製細管に注入した。練混ぜから試験開始までは概ね 1 時間程度の間隔をあげた。細管は Hilgenberg 社製の X 線低吸収ガラスを用いた。ガラス製細管の下部は、専用に製作した治具に取り付けた。本治具はキャピラリーより水分が失われるため、継続して水和させるための処置である。治具の外観を写真 1 に示す。治具の内部は中空で水を溜めることのできる構造(写真 1 左)にし、細管の端部を挿入し(写真 1 右)水を供給した。治具の左側の突起(写真 1 左)は、回折装置専用の治具に固定するためのものである。X 線回折の装置は、BL19B2 に設置しているデバイス・シェラカメラを用いた。X 線のエネルギーはセメント試料を詰めた細管を透過することのできる 17.6 keV とした。



写真 1 観察用治具

結果および考察：

まず混和した SF、FA および FA9 について、練混ぜ前に粉末の状態での測定を行った。測定結果を図 1 に示す。SF には鋭いピークは存在せずハローが存在するのみであった。これは、SF には結晶性の鉱物は存在せず、ガラスのような結晶性の極めて低い物質しか存在しないことを示している。FA および FA9 においてもハローが見られ、結晶性の低い物質を多く含むことが示されたが、酸化アルミニウムと二酸化ケイ素の化合物であるムライトの存在を示すピークが見られた。ムライト(mullite)は、自然界には存在しないが、磁器など高温で焼成されるものに含まれており、

火力発電所の燃焼過程で生成し、FA に含有されているものと考えられる。また、二酸化ケイ素の結晶多形の一つである石英(quartz)も含まれていることが分かった。また、これらは分級された FA9 には少量の含有となっていることから、比較的大きな粒径を有しているものと考えられる。

次いで、封入後 1 時間経過時の測定結果を図 2 に示す。ICSD のデータベースを用いて含有されると推定された水和物も併せて示す。練混ぜ直後の回折パターンには未水和の OPC に含まれるセメントクリンカーであるエーライト(alite)とビーライト(belite)の存在が確認された。belite は、ICSD のデータベースでは、larnite に相当する。alite や belite は、水和によりいずれもセメント水和物の主要構成材である水酸化カルシウムやカルシウムシリケート水和物 (以下、C-S-H) を生成する。それぞれ、alite は反応が早く 28 日程度でほとんど消費されてしまうのに対し、belite の反応は緩慢であり数ヶ月も継続するという特徴を有する。alite や larnite(belite)のピークはいずれの試料においても存在することが分かった。また、mullite は、HFSC のシリーズのみで確認された。水和によって生成したと考えられる鉱物は、エトリンガイト(ettringite)で、OPC および HFSC の全てのシリーズで確認された。OPC において、C-S-H の構成鉱物の一つと考えられるジェナイト(Jennite)のピークが確認された。Jennite は、カルシウム-シリカモル比が 1.5 と C-S-H を構成する鉱物の中ではカルシウム-シリカモル比の高い鉱物であり、カルシウム量の多い OPC でのみ見られたものと考えられる。

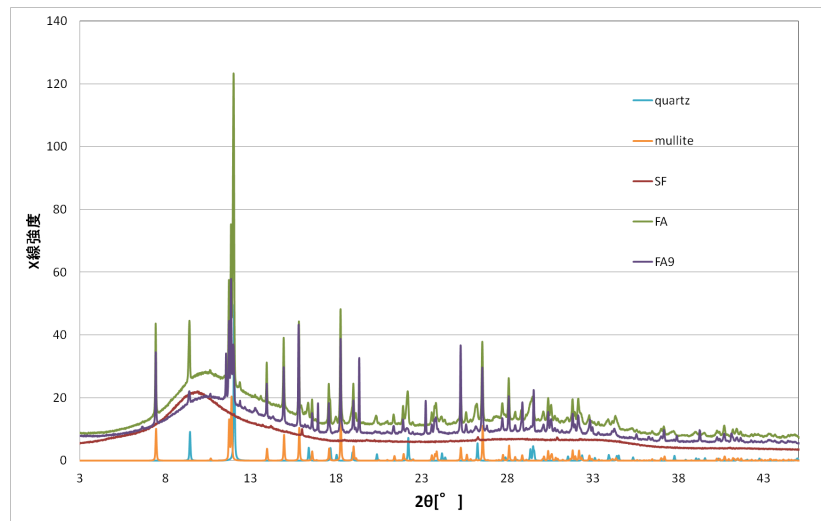


図 1 SF, FA および FA9 の測定結果

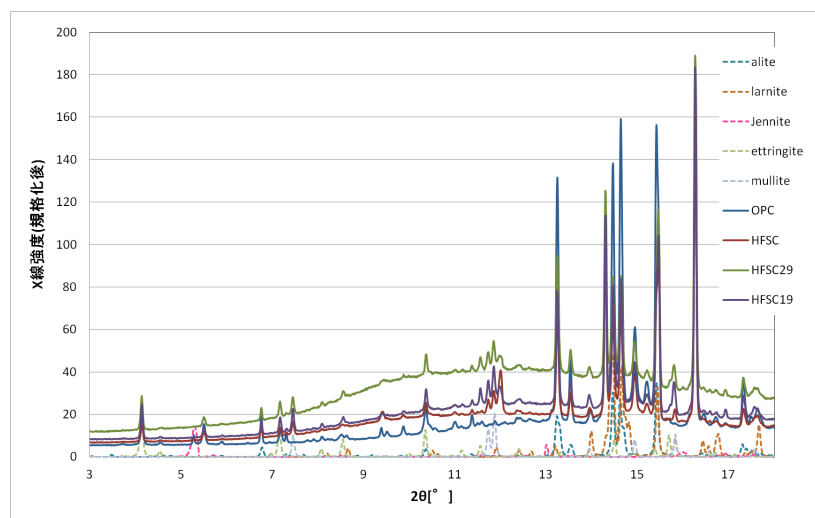


図 2 練混ぜ直後(封入後 1 時間経過時)の測定結果

ほぼ 1 時間ごとに、それぞれの試料に対し X 線回折データの取得を行った。本報告では alite の変化に注目した。反応が進むにつれて alite は消費されるため、その強度は低くなると考えられる。

結晶データベースより alite のピークが 14.35°~14.8°であるため、この領域での変化に注目した。図 3 と図 4 に HFSC と HFSC29 の結果を示す。なお、図 3 と図 4 における試料番号は、3 時間ごとの値で、1 は練混ぜ直後の 0 時間の結果、2 は 3 時間経過後、3 は 6 時間経過となり、11 は 30 時間経過後の値を示す。HFSC と HFSC29 では、alite の強度にはばらつきが大きいものの、時間の経過とともにわずかながら減少の傾向が見られ、反応による alite の消費が見られたものと思われる。

今回の結果では、高分解能な回折データが得られたため、セメント中の未水和鉱物や、FA 中の mullite、さらに、水和生成物に含有されると考えられている Jennite の存在を確認するなど、鉱物種の特定に本測定法が有効であることが示された。しかし、時分割観察においては、OPC および HFSC 共に反応が進まず、全体的に変化の乏しい結果となった。これは、標準化のために混和した ZnO の量が多く、凝結遅延剤として作用したことが主原因として考えられる。通常、水酸化亜鉛(Zn(OH)₂)は凝結を阻害する遅延剤としてよく知られているが、アルカリ環境下では、ZnO も若干イオン化を起こし、Zn(OH)₂ と同様の影響を及ぼしたものと考えられる。試料を封入したガラス製細管を保持する治具に製作した水分保持装置の密閉性が低かったことに起因すると考えられる。試料および水分の保持方法にさらなる工夫が必要であることが分かった。

SF を減らした HFSC19 では、変化に乏しい結果が得られたことより、FA のブレンをあげたことの効果は、SF を減らす効果に比べ低かったと考えざるを得ない。しかしながら、HFSC29 ではハローが他の試料と比較して格段に大きく非晶質の材料が多く含まれることを示唆し、反応ポテンシャルの高いことが想像される結果となった。現状では、FA のブレンをあげたものの反応性は SF には及ばないが、通常の FA に比べ反応性は若干上昇すると考えられる。今回の FA は分級によるもので、粉碎などで反応性を向上させるなどの工夫が必要と思われる。

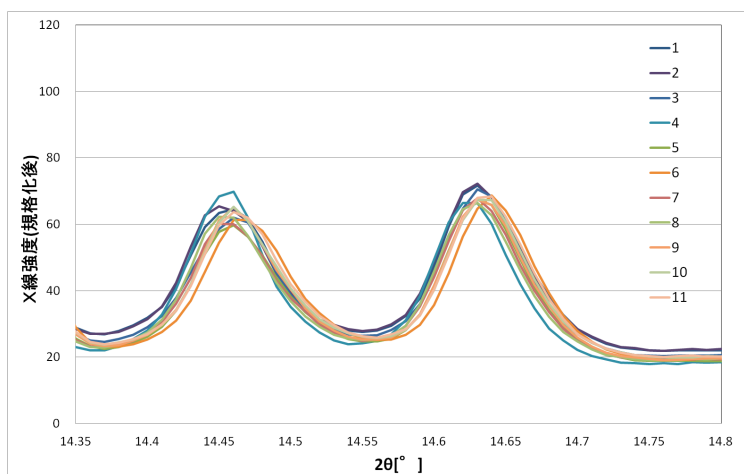


図 3 時間経過に伴う HFSC における alite の変化

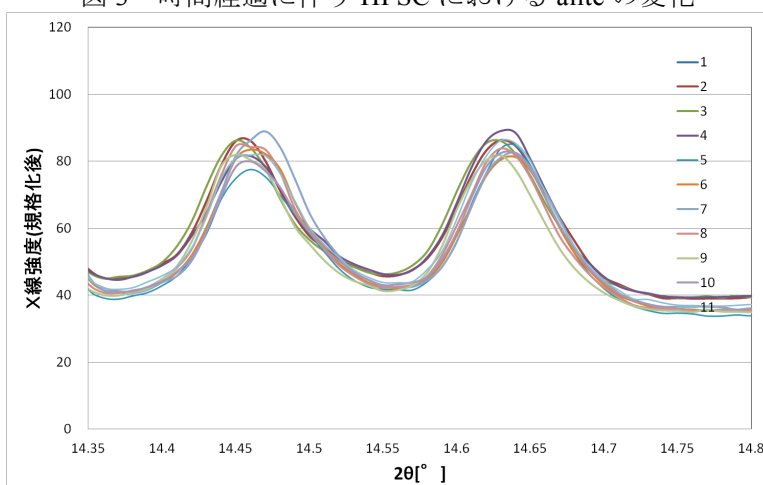


図 4 時間経過に伴う HFSC29 における alite の変化

まとめ：

時分割測定により、練混ぜ直後から 30 時間経過後までの X 線回折パターンの取得を行った。高分解能な回折データが得られたため、セメント中の未水和鉱物や、FA 中の mullite、さらに、水和生成物に含有されると考えられている Jennite の存在を確認するなど、鉱物種の特定に本測定法が有効であることが示された。

しかし、活性度を向上させた FA は反応性が若干向上するものの、全体として変化に乏しい結果となった。ZnO の混和割合が多く凝結遅延を起こしたことに起因したと考えられた。標準化のための混和材料や試料保持装置などに改善の余地があることが分かった。

今後の課題：

ZnO が凝結遅延材となり水和を阻害した可能性が高いと考える。定量分析のための混和材料の再検討を進めたい。

©JASRI

(Received: November 16, 2012; Early edition: May 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;
Published: July 21, 2015)