

2015B1627

BL46XU

高分解能 X 線 CT を用いたセメント不使用結合材の硬化過程の解析 Observation of Temporal Changes of Non-Cementitious Binders using High Resolution X-ray CT

人見 尚^a, 鶴山 雅夫^a
Takashi Hitomi^a, Masao Uyama^a

^a(株)大林組
^aObayashi. Co. Ltd.

放射性廃棄物処分場における長期安定性の確保のためカルシウムを溶出するセメントを用いない建設用の結合材の開発を目的として、産業副産物を主成分とした新たな結合材について検討を行っている。特定の条件では硬化するという知見までは得られているが、その際の硬化メカニズムは未解明である。本課題では硬化体の微細組織に着目し、高分解能 X 線 CT を用いて硬化体の微細組織の空間情報を取得した。従来の製品との硬化組織の微細構造の比較を行い、異なる組織の形成を示唆する結果を得た。

キーワード： セメント代替材、高分解能 X 線 CT、硬化微細組織

背景と研究目的：

現在のコンクリートの結合材であるセメントは、ポルトランドセメント(Ordinary Portland Cement: OPC)を基材としている。OPC はカルシウムやケイ素の水和生成物を主成分とし、長期間水に触れるコンクリート構造物は徐々にカルシウムを水に溶出させ劣化するとされる。大深度地下に建設が検討されている高レベル放射性廃棄物処分場は、超長期において廃棄体からの放射性物質の封じ込めを期待されているが、その建設にはセメント系材料の使用が検討されている。構造物の劣化に加えて硬化セメントより溶出したカルシウムは、止水用の粘土材に影響を及ぼし品質劣化が懸念されている。これらの理由より、カルシウムを溶出しない結合材が必要とされる。代替の結合材は容易に入手が可能で安価であることより、ケイ素が有望と考えられる。このため我々はフライアッシュ(Fly Ash: FA)に注目した。FA は、石炭火力発電所の運転に伴い発生する産業副産物で、主成分はケイ素及びアルミの酸化物である。FA の表面はガラス状組織で、アルカリ刺激により化学的な反応性を持つことが知られている。この反応に着目して硬化体を作成する技術にジオポリマーがある[1]。これらの硬化体ではケイ素の重合反応による微細組織の形成が推定されるが、X 線回折などの鉱物の分析では、生成した微細組織に関する情報は得られず、硬化組織はアモルファスな構造と推定された。硬化メカニズムの解明は、硬化体の材料設計や最適調合を求めるのに欠かせない情報である。このため、複数の配合に関し、キャピラリ注入後から生成した組織の時分割観察を計画したが、配合の違いが見られずかつ硬化が早いため、得られた硬化体の微細構造の形状の詳細観察を行うこととした。

実験：

高分解能 CT を用い、硬化組織の微細組織を観察した。ビームラインは BL46XU を用い、エネルギーはセメントの事例で十分に X 線が透過可能であることの知見のある 15 keV とし、CCD は浜松ホトニクス社製の C4880-41S を用いた。画素数は、横方向 4000、縦方向 1600、画素長は 0.35 μm であり、視野は横方向 1.4 mm、縦方向 0.56 mm である。露光時間は 150 ミリ秒、投影数は 838 とした。

試料は、FA に水酸化カリウム 3 mol/l の濃度のアルカリ溶液を水粉体比 42% で練り混ぜたもの (FA 硬化体)、比較用に OPC に水粉体比 50% で水を加えて練り混ぜたもの (OPC 硬化体)、さらに放射性廃棄物処分場用セメントとして Ca 含有量の少ない HFSC (Highly Fly-ash containing Silica-fume Cement: (OPC : Silica-fume : FA = 4 : 2 : 4, 重量比)) に水粉体比 50% で水を加えて練り混ぜたもの (HFSC 硬化体) の 3 種を観察対象とした。いずれも観察直前に乳鉢で練混ぜを行い、シリンジを用

いて、内径 1 mm の低吸収ガラスキャピラリに注入した。キャピラリの両端は粘土で封止する乾燥防止処理を行った後に治具に設置した。キャピラリ注入後から試料の設置までに要した時間は 5 分程度で、設置後にすぐに、FA 硬化体では、1 時間おきに 4 回、OPC と HFSC 硬化体では 1 時間おきに 11 回の観察を実施した。なお、FA 硬化体は硬化速度が早く、1 時間程度でほぼ硬化することが事前の検討で明らかになっているため、キャピラリ注入後から 4 時間までの変化を観察した。

当初は FA 硬化体の配合を変えたものを加え、合計 8 種類の供試体の観察を計画していたが、FA 試験体は、水分割合や水酸化カリウム濃度など変えた配合の違いで、硬化体組織の大きな違いが見られなかったため、これら 3 種に絞って観察を行った。

CT 観察においては、観察対象を搭載した XY ステージを一定の速度(0.38%/s)で回転させ、連続スキャンによってデータを取得した。

結果および考察：

図 1 および図 2 に FA 硬化体の断面のキャピラリ注入直後と 1 時間経過後の X 線 CT 像を示す。ここでは、吸収の大きい領域は白色で、吸収の小さい領域は黒といったグレースケールで表される。以下グレースケールの明るさを輝度と表記する。硬化組織は、キャピラリ注入後より均質な性状を示し、わずかに FA と思われる若干明るい島状の組織を示す結果となった。これは、硬化体が FA 由来の比較的原子番号の近いケイ素とアルミニウムから構成されるためと考えられる。また、例えば図 1 において上部左側から右側に縦に分布する黒色の領域である、キャピラリ注入時に混和した大きな気泡以外に硬化組織には微細な空隙は見られなかった。当初の予想では、硬化後も硬化組織の変化が生じているものと考えていたが、硬化が完了するキャピラリ注入後 1 時間以降は変化が見られなかった。

図 3、図 4 および図 5 に OPC 硬化体の断面のキャピラリ注入直後、5 時間と 10 時間経過後のものを示す。図 6、図 7 および図 8 に HFSC 硬化体の断面のキャピラリ注入直後、5 時間と 10 時間経過後のものを示す。なお、OPC 硬化体及び HFSC 硬化体は、硬化に 24 時間程度要することが知られている。

OPC 硬化体と HFSC 硬化体では、キャピラリ注入直後は硬化が完了していないため、キャピラリ注入直後と硬化後で断面の形状が異なっていた。さらに HFSC では、撮影時間内の変形が原因と考えられる図 1 や図 6 の黄色の囲み線の中に見られるような線状のノイズが見られた。また、図 3 および図 8 に示す、黄色の点線が示すように、粒状の白色の領域が分散している様子が見られた。これらの硬化体は OPC が主材であるため、粒状の領域は原子量の大きいカルシウムと酸化ケイ素からなるセメントクリンカーに相当すると推定された。HFSC は全体の粉体量のうち 40% が OPC であるためセメントクリンカーの量も少ないことから、図 8 の赤色の点線囲み線で示す暗灰色の大きな粒状の領域は、元来ナノ材料である Silica-fume の凝集体であると考えられる。

CT 像では画素の輝度は画素に含まれる物質の原子量と質量密度の積に応じて明るい色で示される。硬化体断面図について画素ごとの X 線吸収係数のヒストグラムを求め、硬化体性状の変化を求めた。図 9 に OPC 硬化体における X 線吸収係数と対応する画素数のヒストグラムを示す。同様に、図 10 に HFSC、図 11 に FA 硬化体の X 線吸収係数のヒストグラムを示す。また、OPC および HFSC では、10 時間に及ぶ測定時間中において OPC における初期の 1 時間を除き、X 線吸収係数のヒストグラムには大きな変化は見られなかった。FA 硬化体では、硬化に伴い 2~10 [1/cm] 領域の画素数が減少する傾向を示したが、これは硬化に伴い低密度の領域の減少に伴うものと考えられる。

図 12 に示すように、各材料の硬化後の X 線吸収係数のヒストグラムでは、OPC、HFSC、FA 硬化体の順に X 線吸収係数の 20 ~ 60 [1/cm] の領域に画素数の多い結果を得た。これは、この順にカルシウム含有量が減少し、FA 硬化体ではカルシウムの含有はほとんど無く、ケイ素とアルミニウムの含有が卓越するためと思われる。以上より、FA 硬化体は OPC を基材とした従来の硬化体とは異なる硬化組織を有する可能性を示唆する結果を得た。

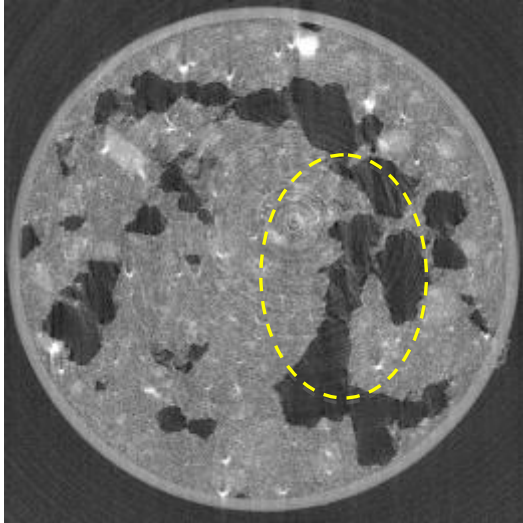


図 1 FA 硬化体の断面(キャピラリ注入直後)

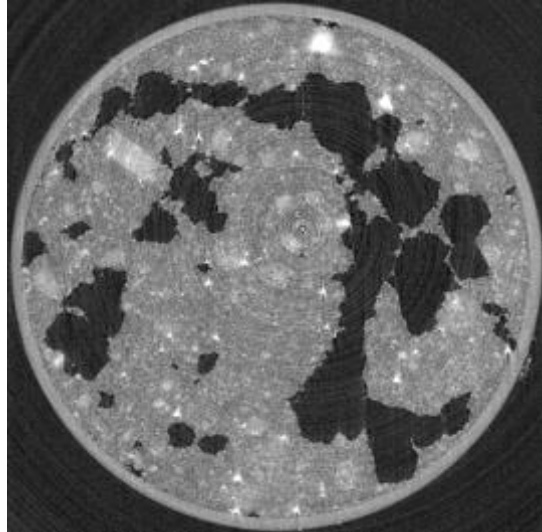


図 2 FA 硬化体の断面
(キャピラリ注入後 1 時間経過)

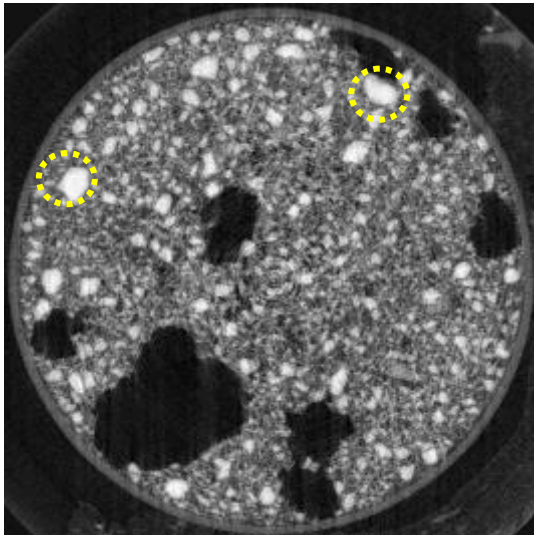


図 3 OPC 硬化体の断面(キャピラリ注入直後)

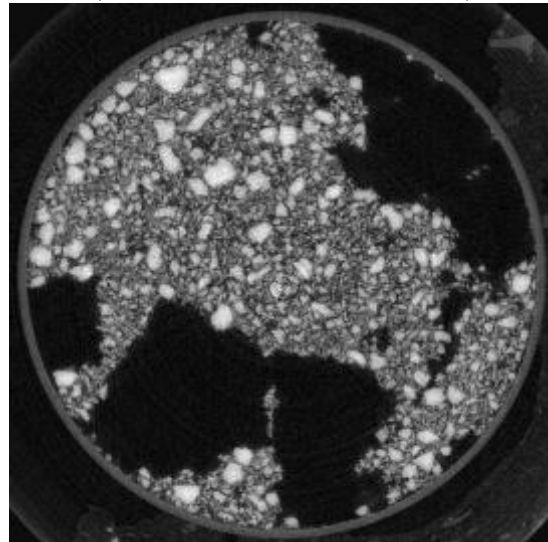


図 4 OPC 硬化体の断面
(キャピラリ注入後 5 時間経過)

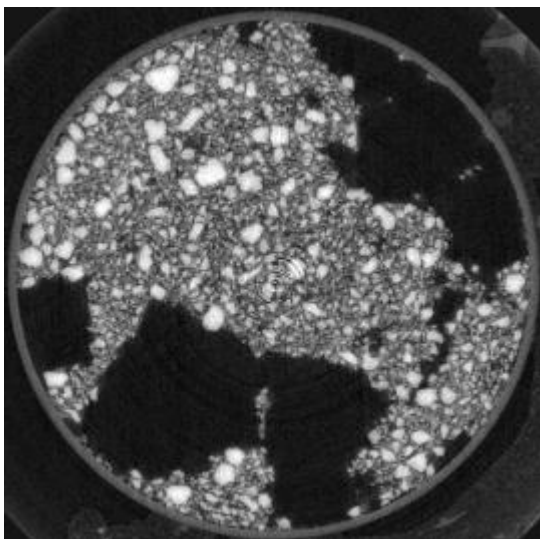


図 5 OPC 硬化体の断面
(キャピラリ注入後 10 時間経過)

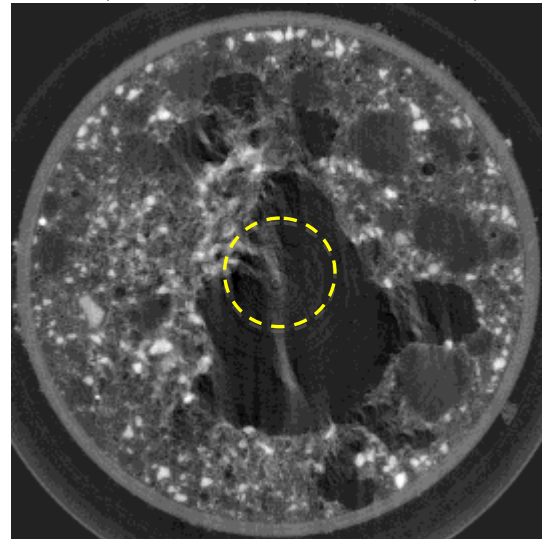


図 6 HFSC 硬化体の断面(キャピラリ注入直後)

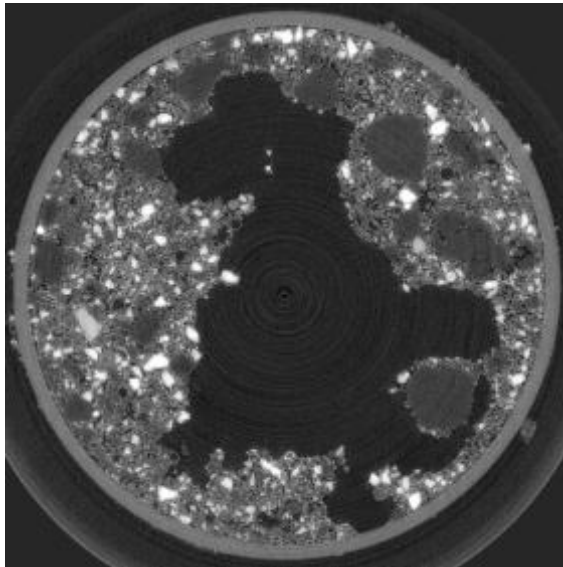


図7 HFSC 硬化体の断面(注入後 5 時間経過)

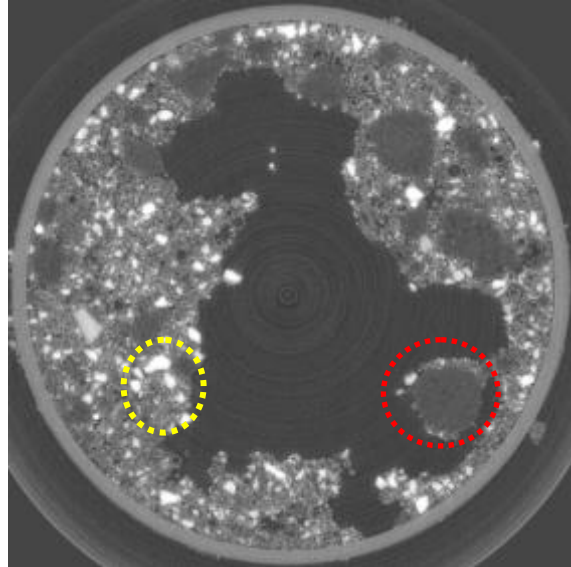
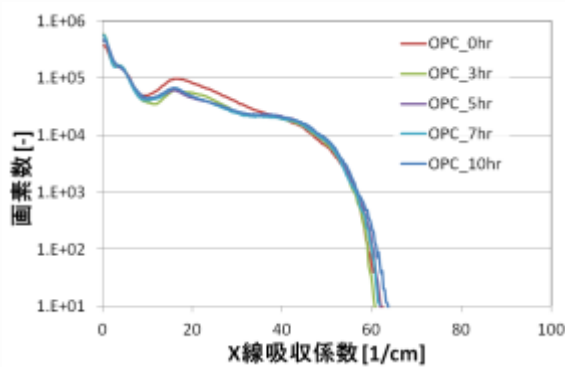
図8 HFSC 硬化体の断面
(キャピラリ注入後 10 時間経過)

図9 OPC の X 線吸収係数の分布

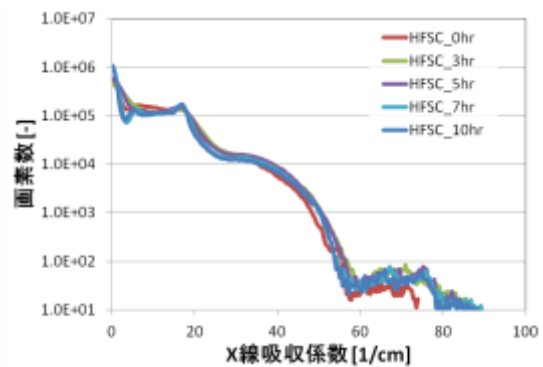


図10 HFSC の X 線吸収係数の分布

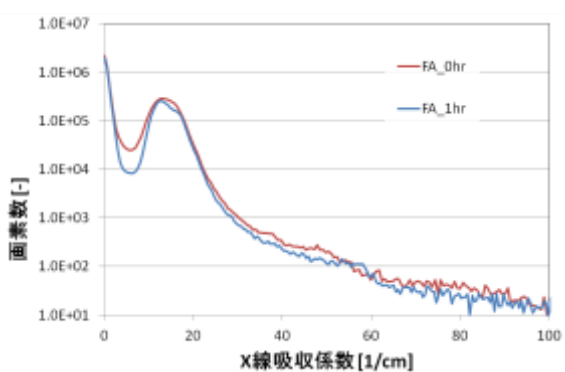


図11 FA の X 線吸収係数の分布

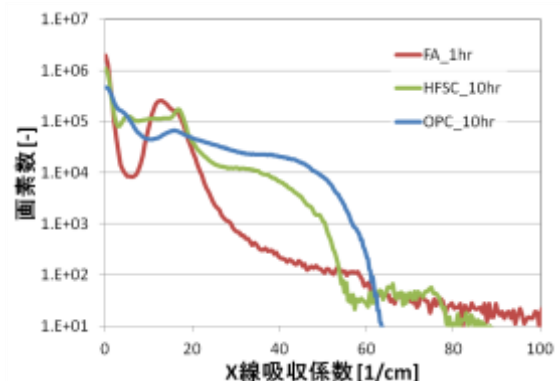


図12 測定終了時の X 線吸収係数の分布

今後の課題：

高分解能 CT では、FA 硬化体は従来の結合材とは異なる硬化様式を示す可能性が高いことがわかった。しかし、硬化組織がどのようなものから成り立っているかを理解するには、別の観察手法と組み合わせた硬化メカニズムの検討が必要である。

事前の X 線回折による検討では、特定の鉱物は検出されていない。このため、ケイ素の結合状態を観察できるような手法を見いだすことが必要である。

参考文献

- [1] 菊池 他, コンクリート工学年次論文集 38, 2283 (2016).

©JASRI

(Received: May 25, 2015; Accepted: July 18, 2017; Published: August 17, 2017)