

2012B1884

BL19B2

## 硝酸アンモニウム水溶液浸漬による低アルカリ性セメントの劣化過程の経時観察

### Temporal Observation of the Degradation Process of Low Alkali Cement Immersed in Ammonium Nitrate Solution

人見 尚

Takashi Hitomi

(株)大林組

Obayashi. Co. Ltd.

供用状態における低アルカリ性セメントの促進劣化試験法の確立を目的として、練混ぜ直後から 30 時間経過後までの X 線回折チャートの取得を行った。カルシウム溶出促進効果を有する硝酸アンモニウム水溶液に普通ポルトランドセメントと低アルカリ性セメントを接触させ、X 線回折の接触部からの距離を 0.4 mm ずつ変えた 5 点について、時間変化として 30 時間まで観察を行った。この結果に対しイオン交換水に 3 年間浸漬した試料と比較を行った。Ca イオンの除去に係る結晶の変化から、硝酸アンモニウム水溶液は非常に大きな劣化促進効果を持つことを確認した。しかし、硝酸アンモニウム水溶液の浸漬による新たな鉱物の生成も確認し、促進効果だけでない試験体の変化を捉えた。

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。コンクリートのうち結合材として用いられるセメントは普通ポルトランドセメント(OPC)を主成分とする。OPC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、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、OPCを減らし、代わりにフライアッシュ(以下、FA)とシリカフューム(以下、SF)を用い、ケイ素分を増すことで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、アルカリ分を抑えることにある。高レベル放射性廃棄物処分場においては、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)の使用が検討されている。

長期健全性の担保のため、放射性廃棄物処分場に用いるコンクリートは地下水の接触による材料変化の予測が求められている。地下水への接触によってコンクリートからのカルシウム(Ca)イオンの溶出による劣化範囲の予測がそれにあたる。劣化の長期的評価を目的とした地下水接触試験は実験室レベルでは高々数年の実施が限度であり、何らかの促進試験が必要とされている。Carde ら<sup>[1]</sup>によって提案された硝酸アンモニウム水溶液にセメント硬化体を浸漬する方法ではセメント硬化体中の Ca イオンが急速に除去され、その速度は、OPC の場合でイオン交換水浸漬の 100 倍となり、これまでに知られている促進試験よりも非常に高速であるとされている。

しかし、この方法によってもたらされる溶脱現象が空間的および時間的にどう進行するか、それぞれ詳細に測定された例は存在せず、これまでに得られている水接状態下での現象と水和物の構成<sup>[2]</sup>が異なっている可能性が懸念される。このため、時間的な溶出速度の把握や接触側からの空間的な変化の把握が必要な状況にあり、本課題では、時分割測定による促進効果の確認と変質に伴う鉱物相の詳細観察を目的とした。

#### 実験：

試料は、HFSC および参照用の OPC のセメント硬化体とした。表 1 に使用材料の一覧を示す。試料の材齢は 4 年 9 ヶ月で十分に水和は完了したものと推測される。測定に供するにあたり、そ

れまで水中養生に供していたものを取り出し、縦横 10 mm 厚さ 0.7 mm の平板状に加工した。

試料は、上端をプラスチック製の棧に接着し、図 1 に示すようにアクリル製の容器の上にさし渡すように設置した(左側: HFSC, 右側: OPC)。容器の下部には硝酸アンモニウム水溶液が貯めてあり、硝酸アンモニウム水溶液はフェルト(図 1 の赤および青色部分)を介して常に試料の下端に接触させた。

表 1. 使用材料の一覧

材料名	略記	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /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
シリカフェーム(940U)	SF	2.22	20000

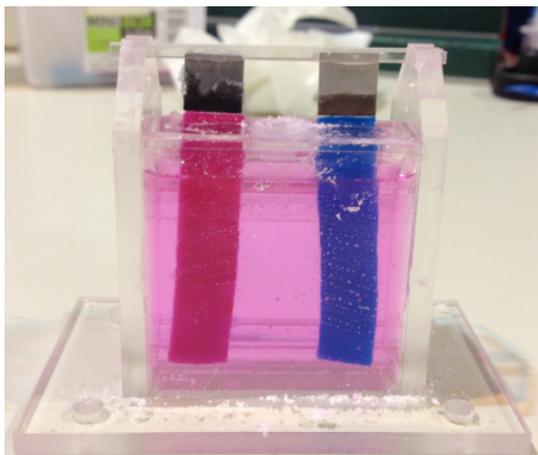


図 1. 接触装置に据え付けた試料

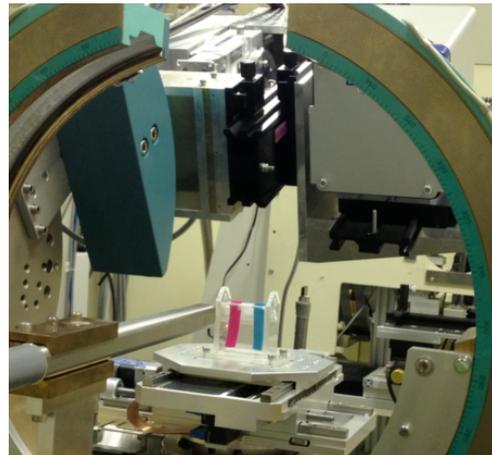


図 2. 試料および周囲の外観

試料を固定したアクリル容器は、BL19B2 のステージの上に固定され、図 2 に示すように、上流から X 線を試料に照射し、透過した X 線を測定器(PILATUS 300K)で受光した。

試料厚さは、透過した X 線量が十分に得られる条件から 1 mm 以下と定めた。また X 線のエネルギーはセメント硬化体試料を透過することのできる 17.6 keV とした。照射したビーム形状は、高さ方向は 0.12 mm、水平方向は 3 mm の楕円形状とした。試料には、毛細管の効果で硝酸アンモニウム水溶液が下端より浸透する。硝酸アンモニウム水溶液に触れている位置では試料中での Ca イオンの分離が発生し、濃度勾配に従い拡散によってフェルトへと Ca イオンは移動するものと考えられる。このため、試料中の Ca イオンの溶出は下端が顕著で、上部に行くほど Ca イオンの溶出程度は少ないと考え、測定点は、水平方向は試料の中心とし、下端より 0.4 mm 刻みで 5 点(0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 mm)とした。ステージ全体を移動させることで測定点に X 線を照射した。データは、1/4 円のデバイリングとして取得した。観察対象とした角度領域(2θ)は 0~25°とした。図 3 に OPC の実際の 2 次元測定データを示す。PILATUS の仕様により、8°付近と 17°付近にデータの欠損がある。X 線の照射時間は 5 分とし、OPC と HFSC の各試料の 0.4 mm 刻みの 5 点ずつ計 10 点の測定(合計 51 分)を繰り返し、およそ 30 時間の連続測定を行った。

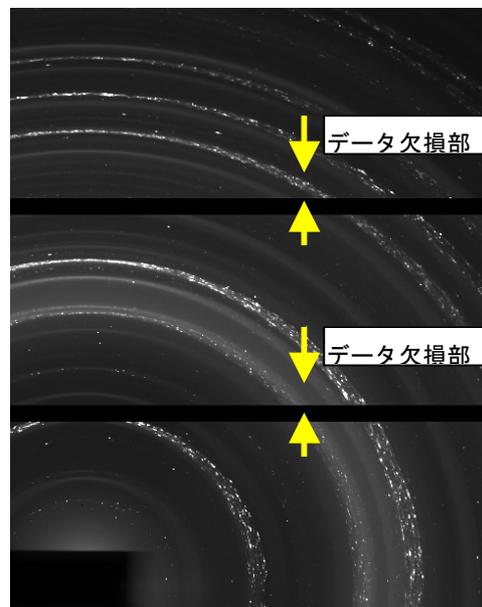


図 3. OPC の 2 次元測定データ

併せて、3 日ごとに全量更新を行いながらイオン交換水に 3 年間浸漬した OPC および HFSC に

についても同様の測定を行った。測定間隔は地下水接触面から 1 mm ごととした。

**結果および考察：**

図 4 に OPC の下端より 0.4 mm の位置の X 線回折の測定結果を示す。鉱物の特定は ICSD の鉱物データベースを用いた。全ての鉱物種を特定できていないが、OPC では一般的な X 線回折装置では特定が困難なカルシウムシリケート水和物(C-S-H)に含まれる Jennite, Tobermorite などの存在を示唆する結果も得た。一方で、一般的に OPC に含有されるポルトランドイト等が観察されなかった。図 5 に HFSC の下端より 0.4 mm の位置の X 線回折の測定結果を示す。HFSC では、原材料である FA に含有される Quartz, Mullite などが確認され、概ねその量に変化が生じていないことを確認した。

いずれの試料でも、未水和のセメント成分であった C2S(Larnite)や Ettringite の消失が 5 時間程度で顕著となった。Ettringite はイオン交換水の浸漬で消失には数ヶ月~数年を要するため、硝酸アンモニウム水溶液は、Ca の溶出を極めて急速に促進する効果があることを確認した。

図 6 に OPC の硝酸アンモニウム水溶液接触 30 時間経過後の深さ方向の測定結果を示す。接触による変化はもっとも水接部分に近い 0.4 mm の領域で顕著であり、その他の部分の変化は少ないことがわかる。図 7 に HFSC の硝酸アンモニウム水溶液接触 30 時間経過後の深さ方向の測定結果を示す。こちらも OPC と同様に、0.4 mm 領域において変化が顕著である結果を得た。また、OPC の 13°および HFSC の 16°付近で時間の経過に伴い増加している物質も確認され、新たな化合物も生成したと考えられる結果も得た。現在この物質の特定が完了していない。これらの物質の特定を行い、硝酸アンモニウム水溶液による促進効果以外の影響も明らかにする。

図 8 にイオン交換水に浸漬した OPC について、浸漬面から深さ方向に 1 mm~3 mm の結果を示す。図 4 との比較により Ettringite がゆっくりと減じていることが分かる。また 3 年程度の浸漬では Ettringite 等は消滅していないが、硝酸アンモニウム水溶液への接触では 5 時間程度の浸漬でほぼ消滅しており、促進効果がきわめて大きいことが示唆される結果を得た。図 9 にイオン交換水に浸漬した HFSC について、浸漬面から深さ方向に 1 mm~3 mm の結果を示す。深さ 1 mm 付近の結果では、Calcite などの増加が見られるがほとんど変化が生じていない結果となった。これらの結果と図 4 および図 5 の結果をあわせると OPC と同様に硝酸アンモニウム水溶液の劣化促進の効果が大きいと示唆される結果となった。

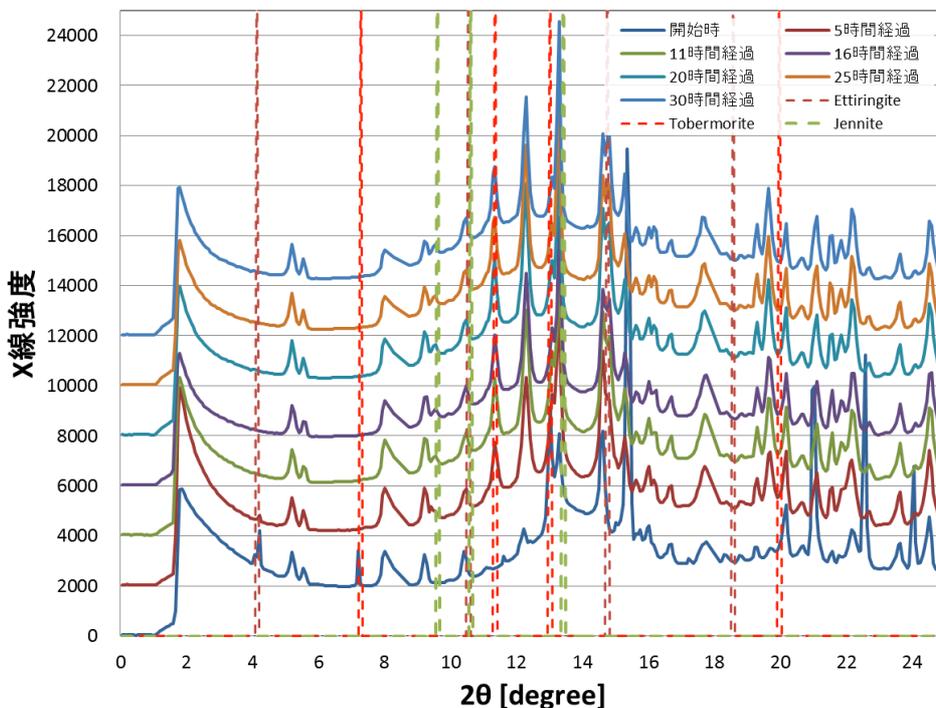


図 4. OPC の硝酸アンモニウム水溶液接触後の X 線回折の時間変化 (試料の測定位置は硝酸アンモニウム水溶液接触下端から 0.4 mm 上方)

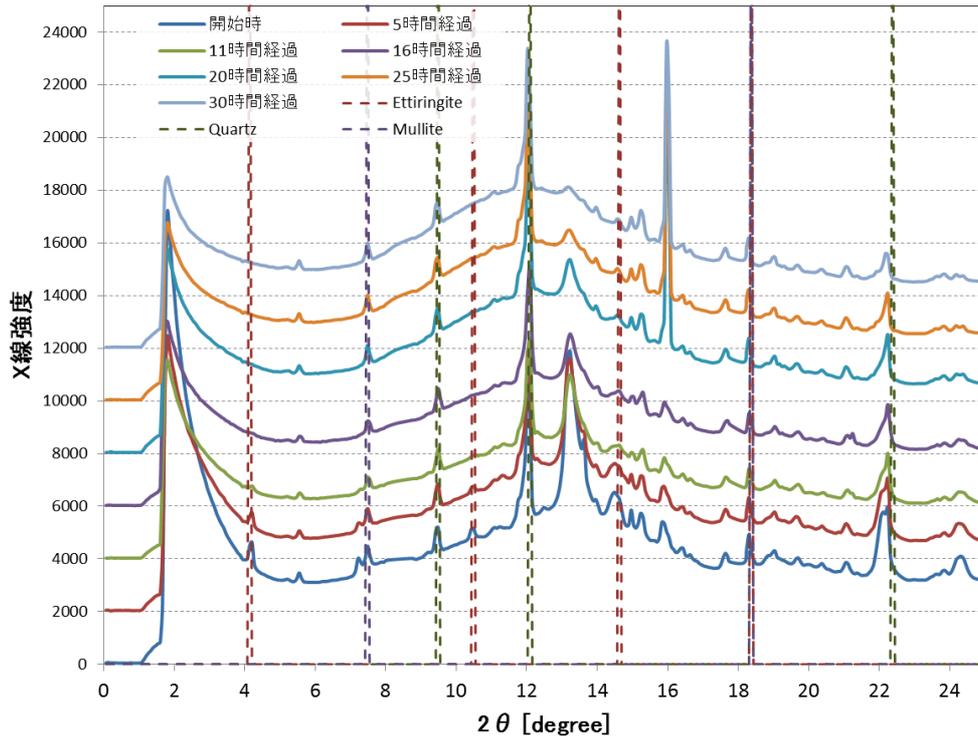


図 5. HFSC の硝酸アンモニウム水溶液接触後の X 線回折の時間変化  
(試料の測定位置は硝酸アンモニウム水溶液接触下端から 0.4 mm 上方)

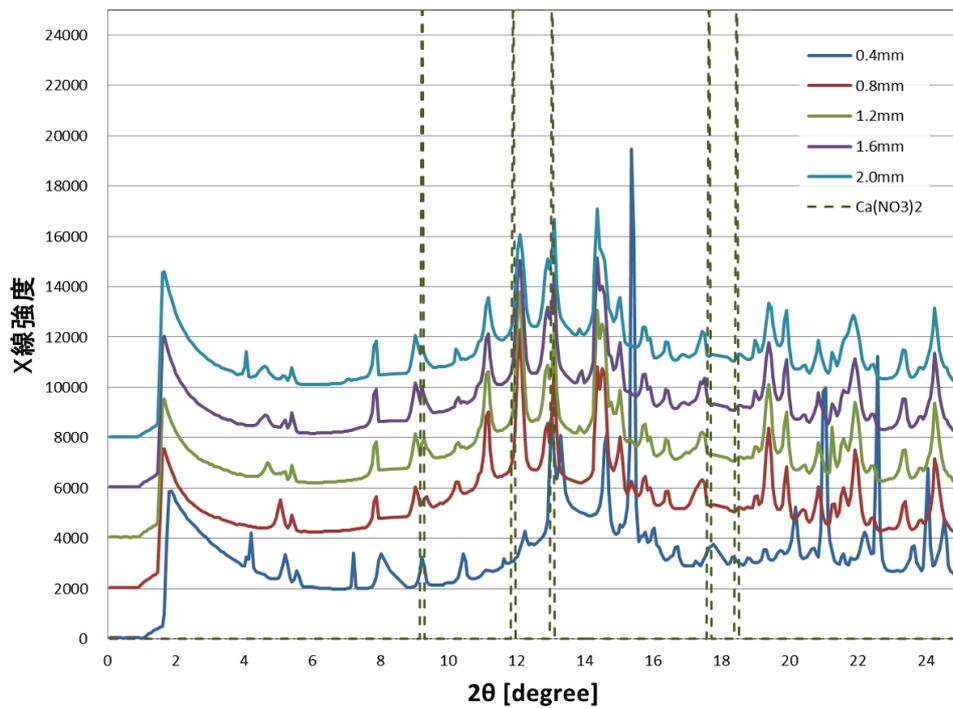


図 6. OPC の硝酸アンモニウム水溶液接触 30 時間後の試料の深さ方向の X 線回折測定結果

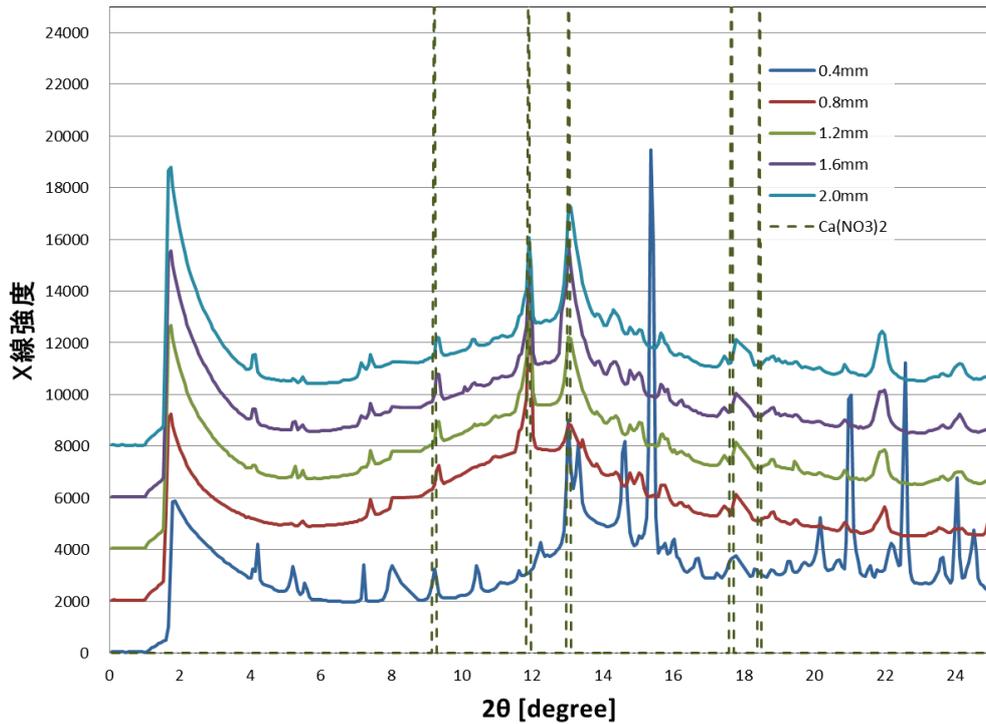


図 7. HFSC の硝酸アンモニウム水溶液接触 30 時間後の試料の深さ方向の X 線回折の測定結果

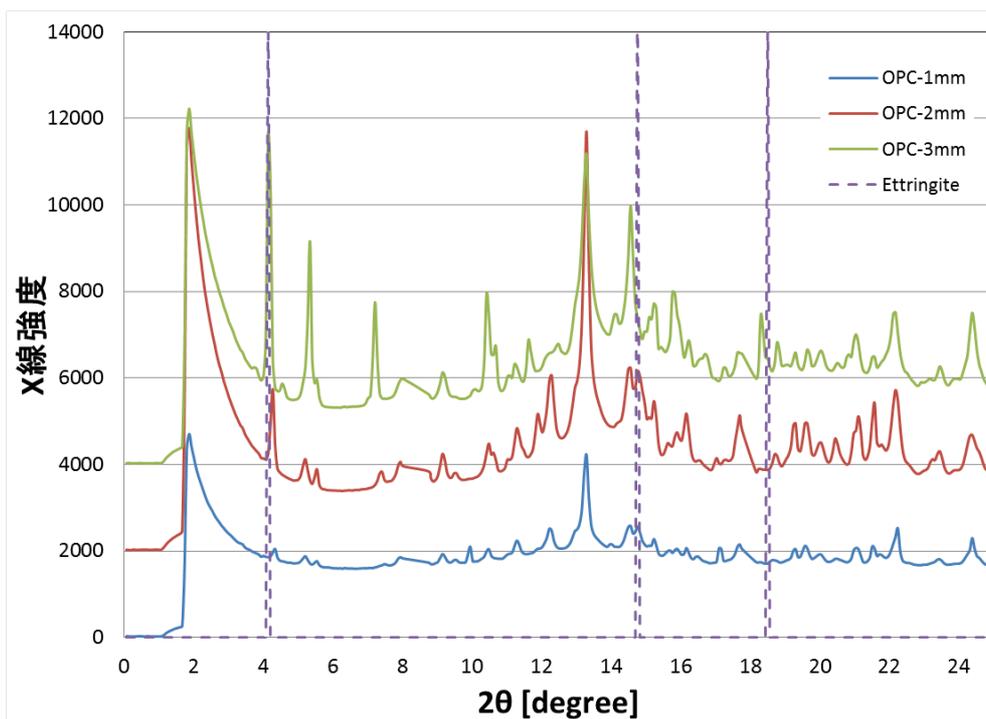


図 8. OPC のイオン交換水水溶液浸漬 3 年後の試料の深さ方向の X 線回折の測定結果

まとめ：

低アルカリ性セメント硬化体について硝酸アンモニウム水溶液に接触させ、硬化体の 30 時間に及ぶ X 線回折チャートの変化を時分割測定により取得した。3 年間イオン交換水に浸漬した試料に比べ、様々な成分が失われ、硝酸アンモニウム水溶液の劣化促進効果が大きいことが確認された。しかし、浸漬により新たに生成した物質も見られ、その特定にまでは至っていない。今後、物質の特定を行い、促進効果の有効性や促進倍率を定量的に求める方法を検討する。

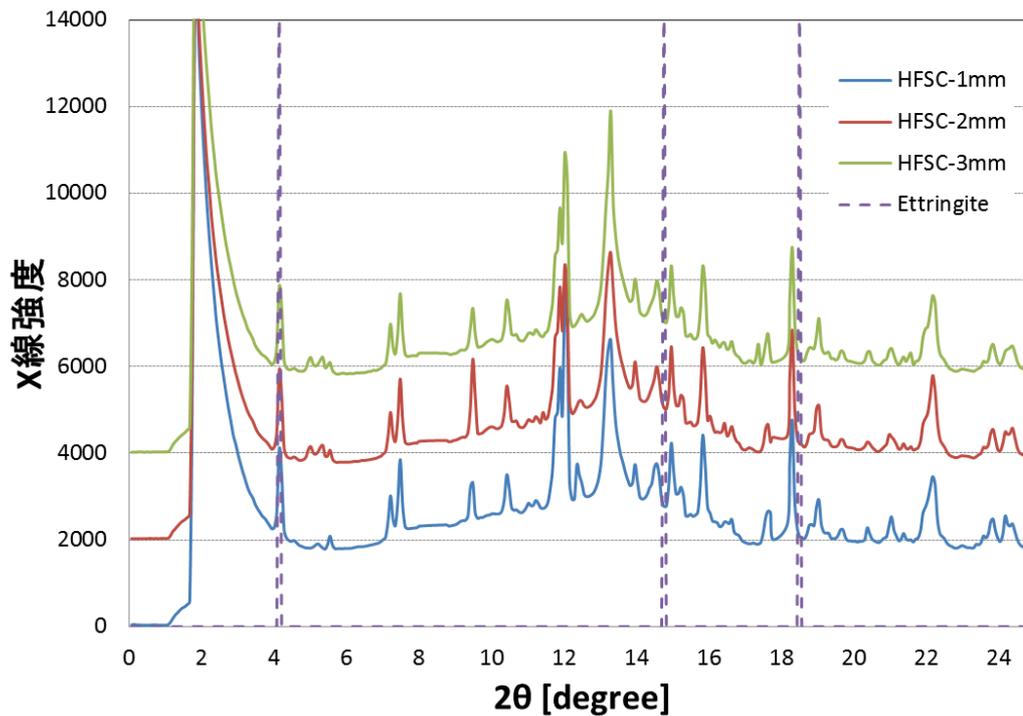


図 9. HFSC のイオン交換水水溶液浸漬後 3 年後の深さ方向の X 線回折測定結果

今後の課題：

上記、特定できていない物質の確認、リートベルト法などの導入による定量分析を通じ、促進効果の定量化を行う。また、今回の測定は試料を乾燥状態で開始した。このため、試料上部では乾燥状態にあり、これを解消できていないため、浸漬方法などの改善を検討する。

参考文献：

- [1] Carde C. et.al, *Mag. Concr. Res.*, **49**, 295-301(1997).  
 [2] Burlion, N. et. al, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 346-357(2006).

©JASRI

(Received: June 10, 2013; Early edition: April 25, 2014; Accepted: July 3, 2014;  
 Published: July 10, 2014)