

超小角～広角 X 線散乱測定による
長期高温作用を受けたセメント硬化体の微細構造評価
**Microstructure of Hardened Cement Paste Exposed to High Temperature
Environment for a Long Period Evaluated by USAXS, SAXS and WAXS**

蔵重 勲, 川戸 陸也
Isao Kurashige, Takaya Kawato

(一財)電力中央研究所
Central Research Institute of Electric Power Industry

放射性廃棄物処分施設の設計において照査が必要となるセメント系人工バリアの高温耐性に関連し、セメント硬化体の微細構造評価の観点から超小角、小角、広角 X 線散乱測定を行った。対象は 20–80℃のそれぞれの水中に 2 年間浸漬したセメントペーストであり、使用したセメントは一般汎用的な普通ポルトランドセメントとセメント系人工バリアの候補材料の二種類として、作用温度レベルとともに材料組成の影響も比較した。その結果、普通ポルトランドセメント硬化体では、作用温度により超小角から広角までの幅広い領域で散乱プロファイルに明らかな差異が見られ、作用温度が高いほどより小さなサイズの凝集構造を形成する傾向が捉えられた。一方、セメント系人工バリアの候補材料である低熱ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した系の硬化体は、作用温度 60℃までは散乱プロファイルに明らかな差異はなかったが、80℃の高温作用では凝集体サイズが明瞭に小さくなることが分かった。このような凝集構造の変化は、別途行った固体 $^{29}\text{Si-NMR}$ で測定したカルシウムシリケート水和物の鎖長変化と対応しており、高温作用による重合の進展とともにその凝集体がより小さなサイズへとシフトすることを明らかにした。

キーワード： セメント硬化体、バリア性能、微細構造、カルシウムシリケート水和物、凝集体、高温作用、小角 X 線散乱

背景と研究目的：

セメントと水の反応生成物は、非晶質のカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) が大部分を占め、その化学組成や nm-サブ μm オーダーに特徴を有する微細構造は使用するセメント等の材料種類により多様である[1]。加えて、水和反応の進展のみならず乾燥や高温による C-S-H の重合反応の進展が、その化学組成や微細構造に影響を及ぼすことが知られている[2, 3]。しかし、これらの現象を取り扱った既往の研究事例は、一般汎用的な材料種類を対象とした比較的短い時間オーダーを検討したものがほとんどである。

他方、原子力発電所の廃炉/解体などに伴って発生する低レベル放射性廃棄物のうち、炉内構造物などの比較的放射能濃度の高い廃棄物 (L1 廃棄物) は、一般的な地下利用に十分余裕を持った深度への処分 (中深度処分) が計画されている。L1 廃棄物の中には、コバルト 60 等の濃度が高いものがあり、数年から数十年に及ぶ可能性があるその長期的な崩壊熱の影響を考慮した人工バリアの設計が必要になる。同処分施設では、多重バリアの一つとして、セメント系人工バリアに放射性核種の拡散抵抗性や収着性が期待されており、崩壊熱による処分施設の温度上昇がバリア性能に及ぼす影響を評価することが課題となっている。以上の背景から、最大 80℃までの高温作用を受けたセメント硬化体のイオン拡散性や窒素・水蒸気吸着特性等の変化を評価するなどの検討をこれまでに行ってきた[4]。

今回の SPring-8, BL19B2 における測定では、このような高温作用による物性変化について、より多角的な視点から現象メカニズムの理解を深めることを目的に、セメント硬化体に適用実績のある既存モデル[5, 6]を用いて微細構造の変化を解析的に調べるため、USAXS、SAXS、WAXS の広範囲の散乱プロファイルを取得した。

実験：

表 1 に示すとおり、評価の対象となる低熱ポルトランドセメント-フライアッシュ混合系(LF30)試験体[7]の他に、比較試料として同水結合材比 (W/B = 45%) の普通ポルトランドセメントペースト(OPC) 試験体(20×20×80 mm) を作製した。OPC 試験体は、一般的なコンクリート構造物に用いられる汎用セメントを使用した試験体であり、LF30 試験体は緻密性や化学抵抗性(溶脱抵抗性)の向上、反応収縮低減等の目的から各種材料を配合した中深度処分施設用の候補材料の一つである。

上記の材料・配合で練混ぜられた試験体を、1年間の20℃湿空養生を行ってから、20、40、50、60、80℃の各温度条件の水中に2年間浸漬した。なお、浸漬溶液は試験期間中のセメント水和物の溶脱を防止する目的から水酸化カルシウム飽和水溶液とした。X線散乱測定に供する試料は、X線の十分な透過率を確保するため、厚さ0.3–0.4 mm程度の薄片となるように加工し、乾燥による構造変化を避けるため水分で飽和された状態を保持して測定した。

X線の超小角、小角、広角散乱測定は、SPRING-8のBL19B2で行った(入射X線エネルギー18 keV、ビーム直径約300 μm、カメラ長：WAXS 761 mm、SAXS 3043 mm、USAXS 40786 mm、露光時間：WAXS および SAXS 10 秒、USAXS 60 秒)。なお、可動ステージを用いてビーム照射位置を500 μm ずつ水平移動させ3点の測定を行ったが、測定データにばらつきはほとんど見られなかったため、それらの平均値を用いて結果を整理した。

表 1. セメントペースト試験体の配合

略号	W/B (%)	W/P (%)	FA/B (%)	LSP/P (%)
OPC	45.0	45.0	0	0
LF30		28.1	30.0	37.5

OPC: 普通ポルトランドセメント硬化体

LF30: 低熱ポルトランドセメント+フライアッシュ(FA)+石灰石微粉末(LSP)混合系硬化体

W: 水、B: 結合材(セメント+フライアッシュ)、P: 粉体(セメント+フライアッシュ+石灰石微粉末)

結果および考察：

図 1 に、高温作用を与えていない20℃の浸漬試験体を対象に、セメント種類によるX線散乱プロファイルの差異を示す。散乱ベクトルの大きさを示す q 値が $0.04\text{--}1\text{ nm}^{-1}$ 付近と $q = 2\text{--}5\text{ nm}^{-1}$ 付近に散乱強度の増大が、特にOPC試験体で明瞭に見られた。このことから、これらのセメント硬化体は、約10–100 nm および数 nm のサイズに対応する特徴的な凝集構造を有していることが示唆された。

図 2 に、20–80℃の水中に2年間浸漬したそれぞれの試験体の散乱プロファイルを示す。OPC試験体では、前述の特徴的な散乱強度の上昇を示す範囲の q 値が、作用温度の上昇とともに大きな値へと変化していることが分かった。すなわち、作用温度が高温になるほどより小さな凝集体サイズへと変化する様子が捉えられた。一方、LF30試験体では、20–60℃の温度条件では散乱プロファイルにほとんど差異は認められず、凝集体としてのサイズに大きな変化が無いことが示唆された。対して、80℃の高温作用を受けたLF30試験体は、OPC試験体と同様に、凝集体サイズの縮小に対応する散乱プロファイルの変化が見られた。

散乱プロファイルから推定される凝集体サイズの縮小化は、別途実施しているC-S-Hの固体 ^{29}Si -

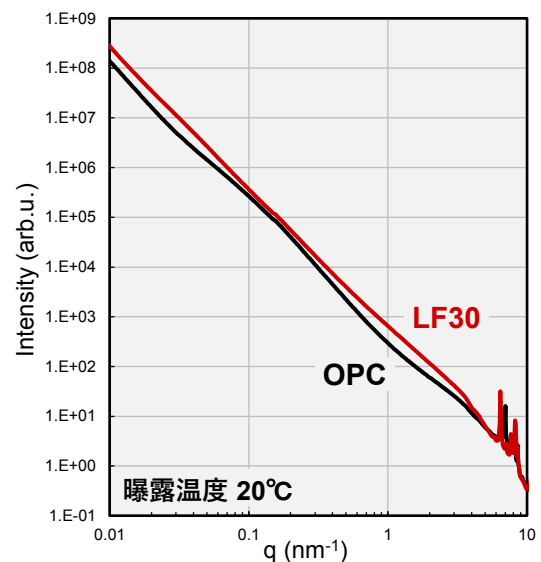


図 1. 20℃の水中に2年間浸漬した OPC 試験体および LF30 試験体の X線散乱プロファイル

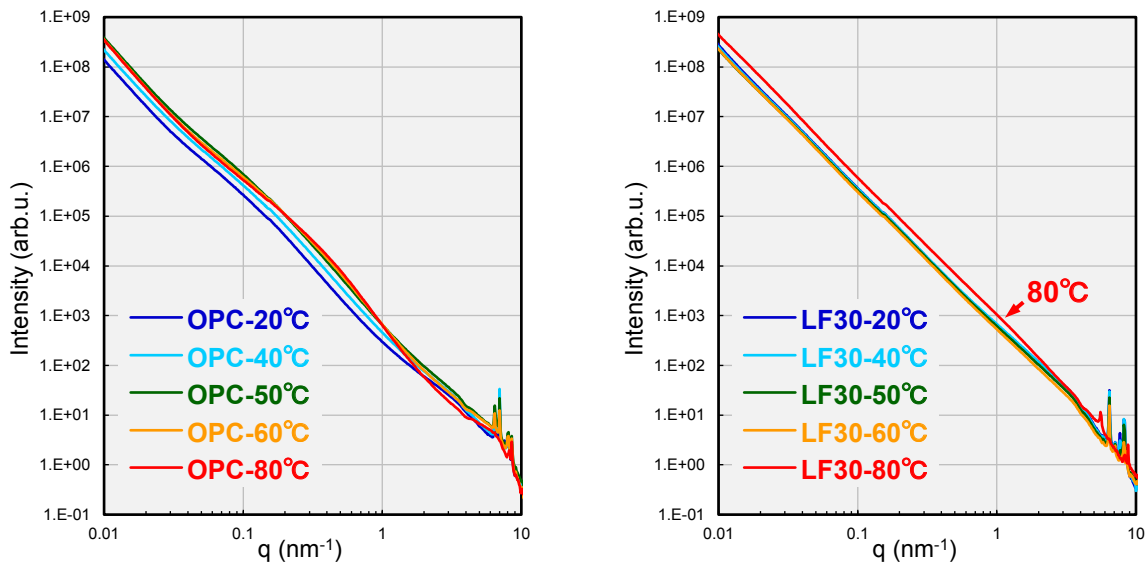


図 2. 20–80°Cの水中に2年間浸漬したセメントペースト試験体の散乱プロファイル
左：OPC 試験体、右：LF30 試験体

NMR 測定による重合度評価[8]や窒素吸着測定による細孔構造評価[9]の結果と対応する部分が多く、その関連分析を現在進めている。例えば、作用温度レベルに応じた重合の進展（平均鎖長の増大）と散乱プロファイルから推定される凝集体サイズの縮小の傾向が対応することや、凝集体サイズの縮小により数 nm–数十 nm の細孔が増加することが確かめられており、これらの因果関係を分析をすることで高温変質のメカニズム解明につなげたいと考える。

以上より、中深度処分施設に用いられるセメント系材料の一候補である低熱ポルトランドセメント-フライアッシュ混合系硬化体は、一般汎用的な普通ポルトランドセメント硬化体よりも優位な高温耐性を有することを明らかにした。しかし、今回行った実験結果からは、この候補材料においても 80°C の高温作用が 2 年間継続された場合では、凝集体サイズが小さくなるような散乱プロファイルの明らかな変化も確認された。

今後の課題：

今回取得した超小角～広角の X 線散乱プロファイルから、高温作用によるセメント硬化体の凝集体サイズの変化に関する様々な情報を得ることができた。今後は、これらの情報を定量化し、より具体的な変質メカニズムの解明につなげるために、粒子形状のモデル化検討ならびにその結果に基づいたモデルフィッティング解析を行う予定である。加えて、セメント系人工バリアの性能評価のためには、セメント硬化体中の凝集体のサイズに連動して変化する空隙構造との対応分析を深める必要があり、関連するその他の機器分析（細孔評価や化合物組成評価など）を行って多角的な視点から検討したい。

参考文献：

- [1] K. Scrivener *et al.*: Advances in understanding cement hydration mechanisms, *Cem. Concr. Res.*, **124**, 105823 (2019)
- [2] I. Maruyama *et al.*: Dynamic microstructural evolution of hardened cement paste during first drying monitored by 1H NMR relaxometry, *Cem. Concr. Res.*, **122**, 107–117 (2019)
- [3] A. M. Gajewicz-Jaromin *et al.*: Influence of curing temperature on cement paste microstructure measured by 1H NMR relaxometry, *Cem. Concr. Res.*, **122**, 147–156 (2019)
- [4] I. Kurashige: Ionic Diffusivity and Pore Structure of Hardened Cement Paste Exposed to High Temperature Environment for Long Period, *XV International Conference on Durability of Building Materials and Components DBMC 2020*, 1031-1038, doi:10.23967/dbmc.2020.088 (2020)
- [5] 松井久仁雄他：超小角 X 線散乱を用いたトバモライト生成過程における C-S-H の解析：CaO-SiO₂-H₂O 系における γ -Al₂O₃ および石膏添加の影響、セメント・コンクリート論文集、Vol.69、61–68 (2015)

- [6] I. Maruyama *et al.*: Microstructural changes in white Portland cement paste under the first drying process evaluated by WAXS, SAXS, and USAXS, *Cem. Concr. Res.*, **91**, 24-32 (2017)
- [7] 庭瀬一仁他：低レベル放射性廃棄物処分施設の低拡散層に用いる高流動モルタルの室内配合選定、*コンクリート工学論文集*、Vol.21、No.3、43-51 (2010)
- [8] 蔵重勲他：長期高温作用を受けたセメント硬化体の固体 ^{29}Si -, ^{27}Al -NMR による分析、*第73回セメント技術大会講演要旨*、12-13 (2019)
- [9] 蔵重勲：長期高温作用を受けたセメント硬化体の窒素および水蒸気の吸脱着特性、*第73回セメント技術大会講演要旨*、14-15 (2019)