

地下水成分によるセメント硬化体の変質に関する研究

HCO₃⁻イオンの影響

(株)太平洋コンサルタント 正会員 柴田 真仁 正会員 芳賀 和子
 (財)電力中央研究所 正会員 広永 道彦

1. はじめに

放射性廃棄物処分に使用されるセメント系材料の長期健全性を評価するために、地下水による溶脱現象に関する研究が実施されている¹⁾。しかし、実際には溶脱のみでなくセメント水和物は地下水に含まれるイオンと反応し、二次生成物を生成することが予想され、それによって鉱物組成や空隙構造が変化することが推測される。本研究ではセメント水和物との反応性が高い代表的な地下水成分である HCO₃⁻イオンを含む溶液をセメント硬化体に通水し、水和物相、硬化体構造の変化を評価した。

2. 実験方法

実験に使用した試料および通水試験の条件を表-1に示す。圧力によりセメント硬化体中の空隙に溶液を通過させる方法を用いて通水試験を実施した。通水液には NaHCO₃ 840ppm 水溶液(以下、NHC)を使用し、レファレンスとしてイオン交換水(以下、IEW)による通水試験を実施した。通水後の試料は通水方向に平行な中心部分でカットし、断面の元素分布を電子線マイクロアナライザー(EPMA)により測定した。断面の解析結果から組成の異なる領域が明確に区別できたので各部位に分けてX線回折分析(XRD)、示差熱重量分析(DTA/TG)、空隙径分布の測定を実施した。

3. 結果および考察

3.1 EPMA 測定結果

通水による変質状況を観察するため、試料断面の EPMA 測定を行った。結果を図-1に示す。このとき通水液は図中の矢印方向に流出するようにした。初期試料は均質な組成であったのに対し、NHC 通水試料では試料上部に CaO 濃度が低下した領域と下部に初期試料と同様な組成の領域(健全部と呼ぶ)が観察された。これは IEW 通水試料も同様であり、Ca の溶脱により CaO 濃度が低下したと考えた。健全部が通水後試料中に不均一に存在していることから、何らかの要因で通水時に通水経路が形成されたものと考えた。IEW 通水試料は SiO₂ 濃度と SO₃ 濃度に大きな変化が見られなかったのに対して、NHC 通水試料では前述した CaO 濃度が低下している領域に、さらに Si と S の濃度が低下している部分と濃縮している部分が観察された。

したがって、NHC 通水試料では次の4つの領域に区別した。

通水液流入側の最も CaO 濃度の低い部位

Si 成分の析出部

S 成分の析出部

通水液流出側の初期試料と比べあまり変化が見られない部位

また、IEW 通水試料は次の2つの領域に区別し固相分析を実施した。

通水液流入側の最も CaO 濃度の低い部位

通水液流出側の初期試料と比べあまり変化が見られない部位

試料条件	硬化体	普通ポルトランドセメント硬化体
水セメント比	100%	
養生条件	水中、50℃、56日間	
形状	円柱状、直径30mm×高さ60mm	
試料特性	空隙率	55.5%
	水和物相	Ca(OH) ₂ 、C-S-Hゲル、CaCO ₃ 、3CaO・Al ₂ O ₃ ・3CaSO ₄ ・32H ₂ O、3CaO・Al ₂ O ₃ ・CaCO ₃ ・12H ₂ O、未水和鉱物(C ₂ S,C ₃ A,F)
通水条件	通水液	NaHCO ₃ 840ppm溶液
	試料量	イオン交換水(レファレンス) 35g(酸化物重量)
	通水量	7000ml
	通水圧	3kgf/cm ²

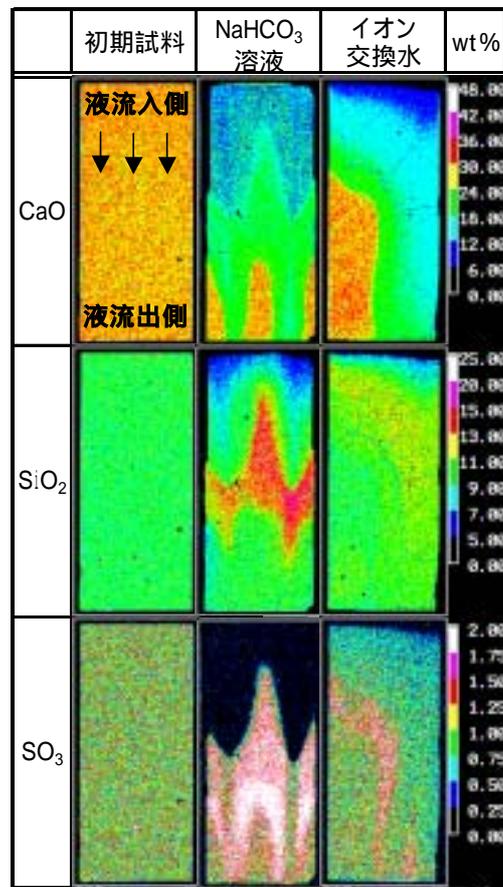


図 1 EPMA測定結果 10μm

キーワード セメント硬化体、溶脱、二次鉱物生成、HCO₃⁻イオン、空隙構造

連絡先 〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 (株)太平洋コンサルタント環境事業部 TEL043-498-3858

3.2 XRD 測定結果

各領域の鉱物相変化を確認するため XRD 測定を行った。測定結果を表-2 に示す。Ca 溶脱部である 領域で Ca(OH)₂ が確認されず消失していることがわかった。また、領域 では CaCO₃ の強いピークとアルミネート相の消失が確認された。EPMA で健全部と判断した 領域は初期試料と同じ鉱物組成であり、変化が無いことがわかった。

表-2 固相分析結果一覧

領域	XRDによる鉱物相同定結果			DTA/TG測定結果		空隙率測定結果 (%)	
	Ca(OH) ₂	C-S-Hゲル	CaCO ₃	アルミネート相*	Ca(OH) ₂		CaCO ₃
初期					29.6	4.0	55.5
					0.0	74.1	65.9
					0.0	17.6	62.5
					0.0	7.3	61.4
					25.6	7.3	56.3
					0.0	7.6	71.5
					27.8	5.1	55.9

ピーク強度 強い 普通 弱い 確認できない
DTA/TGによる鉱物相の定量結果は酸化物換算
*xCaO・yAl₂O₃・zCaSO₄・nH₂OまたはxCaO・yAl₂O₃・zCaCO₃・nH₂Oの組成を形成する鉱物

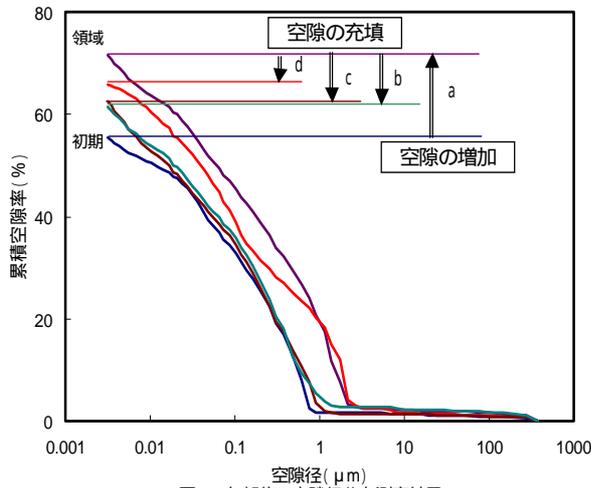
3.3 DTA/TG 測定結果

各領域の鉱物相変化を定量的に観察し明確に区別した。測定結果を表-2 に示す。 領域で Ca(OH)₂ は定量されず、

の領域で多量の CaCO₃ が定量された。これらの結果より、 は Ca(OH)₂ の溶脱部、 は初期試料とあまり変化のない健全部であることを確認した。EPMA の測定結果から、溶脱部はさらに CaCO₃ 生成部、 Si 析出部、 S 析出部に区別できた。

3.4 空隙径分布測定結果

各領域の鉱物相変化が空隙構造に与える影響を確認するため、空隙径分布測定を行った。健全部以外の領域の測定結果を図-2



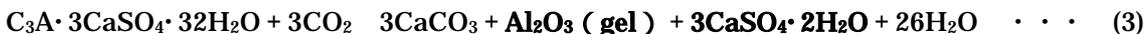
に示す。IEW 通水試料の Ca 溶脱部 () と初期試料の空隙量の差(a)は溶脱によって生じた空隙量と判断した。CaCO₃ 生成部、 Si 析出部、 S 析出部では、IEW 通水試料の Ca 溶脱部 () に比較して空隙量が小さかった。NHC 通水試料においても Ca(OH)₂ の消失が確認されており、通水により溶脱反応が生じていることから、NHC 試料の における空隙量の減少(図-2 中の b、 c、 d)は二次鉱物の生成により空隙が充填された結果であると考えた。

4 . 本研究における反応プロセスの推定

NHC 通水試料ではEPMAの測定結果から Ca の溶脱以外に Si、S の溶脱が見られた。一般に Ca(OH)₂ および C-S-H ゲルと HCO₃⁻ イオンの反応は(1)(2)式のようになることが知られている。



エトリンガイトの炭酸化反応についても金ら²⁾が(3)式を報告しており、本研究の HCO₃⁻ イオンの反応においても最終的には同様の反応が生じていると考えられた。



NHC 通水試料の の領域では Ca(OH)₂ 減少量に比較して CaCO₃ 生成量が非常に多いことから(1)、(2)、(3)の反応が進行していると考えた。 領域での各成分の析出は(2)(3)の反応で生成した鉱物が溶解成分として通水液とともに試料内を移動し各部位に析出したものと考えられる。これらの領域の XRD 測定で鉱物相に大きな変化が見られなかったことから、析出した鉱物は非晶質な鉱物として存在していると予測された。間隙水と固相の化学平衡関係から鉱物相の析出や溶解反応が生じると考えられ、それにより、 Si 析出部、 S 析出部が形成されたと考えた。

5 . まとめ

セメント水和物と HCO₃⁻ イオンとの反応により、溶脱のほかに二次鉱物が生成することがわかった。二次鉱物の生成により空隙が充填される現象が観察されたことから、このような反応は物質移動性能にも影響を与える可能性があると考えている。しかし、本研究において CaCO₃ 以外の二次生成鉱物を十分に評価できなかった。今後、鉱物相の同定を実施するとともに、これらの変化が物理的性能に与える影響についても研究を進めたいと考えている。

参考文献

- 1) 芳賀和子、他：遠心法によるセメントペースト試料の通水変質試験、原子力パブリック研究 Vol.6 2
- 2) 金 尚奎、他：エトリンガイトの炭酸化反応、Gypsum & Lime No.237 (1992)