

エーライト硬化体からのCaの溶脱現象に関する研究() 硬化体の変質現象

(株)太平洋コンサルタント 正会員 芳賀 和子 正会員 須藤 俊吉
(財)電力中央研究所 正会員 広永 道彦
東京大学大学院 田中 知 長崎 晋也

1. はじめに

放射性廃棄物処分施設に用いられるセメント系材料の変質要因として、地下水へのセメント水和物の溶脱が挙げられる。セメント水和物の溶脱によって鉱物組成や空隙構造が変化することから、化学的、物理的性能が変化すると予測される。著者らはセメント系材料の長期的な変質を予測するために溶脱現象を評価する研究を実施してきた^{1,2)}。硬化体の空隙構造は物理的性能のみでなく硬化体の変質速度にも大きく影響を及ぼすと考えられるが、溶解現象に及ぼす空隙構造の影響は明確となっていない。本研究では配合を変化させることにより空隙量の異なる硬化体を作成し、浸漬試験によりCaの溶脱に及ぼす硬化体空隙量の影響を評価した。主要溶解成分であるCaの溶脱を中心に評価しようと考え、実験にはセメントの主要鉱物であるエーライト($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)の硬化体を使用した。

2. 実験方法

硬化体の空隙率を変化させるために水とエーライト粉末の重量比(水/粉体比、W/P)を40~100%まで変化させた。エーライト硬化体や浸漬試験の条件等、実験概要を表-1に示

試料条件	エーライトペースト硬化体					
	合成エーライトの化学組成 (wt%)					
	化学成分	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	
	組成	70.28	27.08	1.29	0.4	
水/粉体比(W/P)	40、60、80、100%					
養生条件	水中、50、56日間					
形状	平板 10mm × 10mm × 2.5mm					
試料特性	空隙率	水/粉体比	0.4	0.6	0.8	1.0
		空隙率(%)	21.6	35.7	46.7	54.3
水和物相	Ca(OH) ₂ 、C-S-Hゲル、CaCO ₃ 、エーライト					
浸漬条件	浸漬水 Arガスパーシオン交換水					
	液固比 1000					
	浸漬期間 1、3、5、7、28、56、91日					

した。浸漬期間後、固液分離し液相試料は組成を分析した。固相試料は真空乾燥後、X線マイクロアナライザ(EPMA)により試料断面の元素組成を分析し、水銀圧入法によりかさ密度を測定した。残りの試料は粉碎してX線回折(XRD)による結晶相の同定に用いた。

3. 結果および考察

3.1 液相組成の変化

液相のCa濃度の変化を図-1に示す。浸漬期間が増加するに伴いCa濃度は増加したが、W/P40%以外の試料では浸漬期間56日以降で濃度はほとんど変化しなかった。浸漬期間56日程度で溶脱反応が終了したと推測された。W/P40%の試料は91日までの浸漬期間では一定値に収束しなかった。

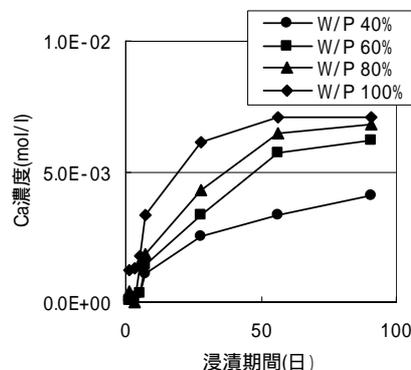


図-1 浸漬液のCa濃度の変化

3.2 固相の変化

(1)かさ密度の変化

浸漬期間とかさ密度の関係を図-2に示す。浸漬期間が増加するに伴いかさ密度は減少したが、W/P40%以外の試料は浸漬期間56日以降でほとんど変化しなかった。浸漬期間56日程度で溶脱反応が終了したと推測された。W/P40%の試料は一定値に収束せず、前述のCa濃度分析結果と合わせ、91日においても溶解成分の溶脱が継続していると予測した。

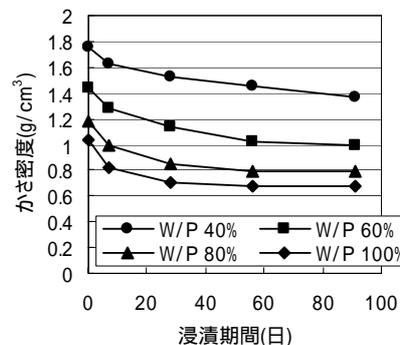


図-2 かさ密度の変化

キーワード 溶脱, 溶解, セメント硬化体, 変質, 空隙量, 溶解フロント

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 TEL 043-498-3858

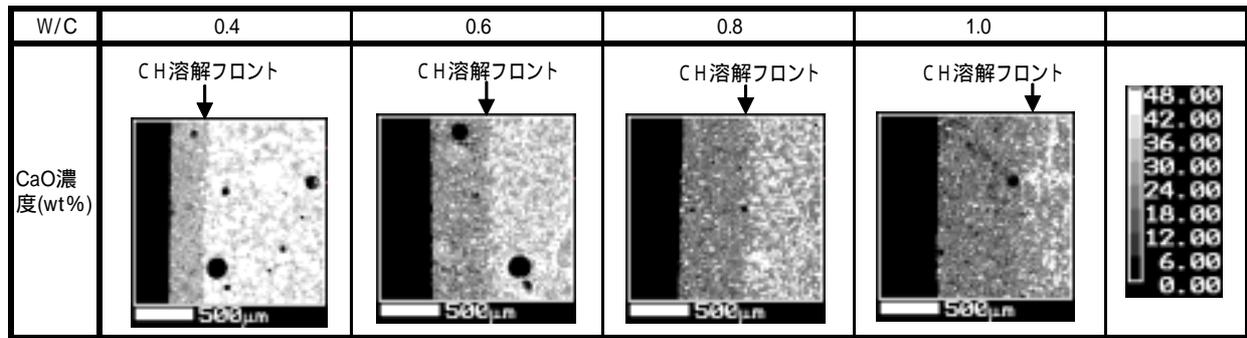


図-3 EPMAによる7日浸漬後試料断面のCaO濃度分析結果

(2) 元素組成の変化

EPMAによる浸漬期間7日の試料断面(2.5mm厚さ方向)のCaO元素分布を図-3に示す。浸漬後試料はイオン交換水と接触している表層部分のCaO濃度が著しく低下していた。試料の内部は出発試料とほぼ同じ組成となっており、内部は健全部分、表層部分は変質部分と明確に区別することができた。変質部分では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶の存在を示す高いCaO濃度が観察されなかったことから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は溶出していると考えた。本研究では、健全部分と変質部分の境界線を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解フロント(以下、CH溶解フロント)と呼ぶこととした。EPMAによるW/P60%試料の試料断面の CaO/SiO_2 モル比測定結果を図-4に示す。CH溶解フロントは浸漬期間が長くなるに従い試料内部に移動し、本試験条件では浸漬期間56日において確認できなくなった。W/P40%以外の試料は同じ結果を示し、W/P40%の試料では浸漬期間91日においてもCH溶解フロントが確認された。前述の液相組成やかさ密度の測定結果において、変化が激しかった浸漬期間と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在する期間は一致していた。したがって、液相組成やかさ密度の大きな変化は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解によるものであると判断された。

(3) 溶解フロントの移動

CH溶解フロントの表層からの距離と浸漬時間の平方根の関係を図-4に示す。浸漬初期において両者は良い直線関係となっており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解成分であるCaの移動は拡散によるものであると推察した。

W/Pが大きくなるほどグラフの傾きは大きくなっており、空隙量大きな試料ほどCH溶解フロントの移動が早かった。浸漬期間が長くなるにしたがってCH溶解フロント深さと浸漬時間の平方根の関係は初期の直線から異なる傾向を示した。これは溶解に伴い空隙量や液相組成が変化したためと考えた。

4. まとめ

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解に伴いCH溶解フロントが形成され、内部に移動することがわかった。試料の液相組成やかさ密度の変化は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解によるものと推測された。また、CH溶解フロントは時間の平方根に比例して進み、その速度は空隙率に依存していることがわかった。今後、解析計算結果との比較により現象を考察していく予定である。

参考文献

- 1) 芳賀和子, 他: 溶解過程における C_3S ペースト硬化体の反応と組成および構造の変化, セメント・コンクリート論文集, No.53(1999).
- 2) 芳賀和子, 他: セメント硬化体の溶解に伴う変質に関する研究(1), 日本原子力学会論文誌, Vol.1, No.3 (2002)

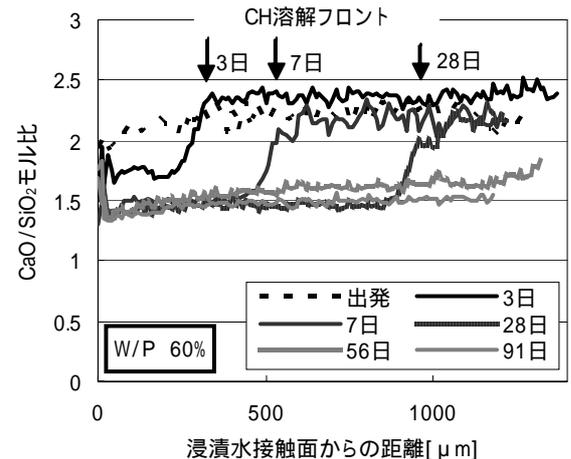
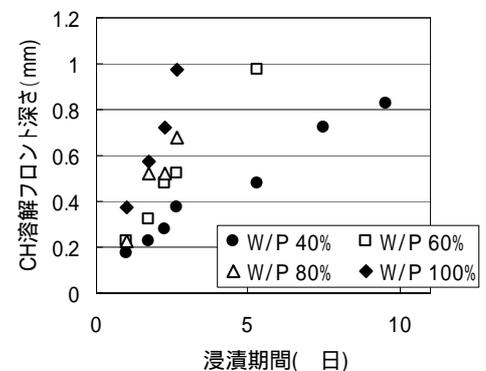
図-4 EPMAによるW/P60%試料断面の CaO/SiO_2 モル比分析結果

図-5 浸漬期間と溶解フロント深さの関係