溶液中炭酸水素イオンの影響によりセメント系材料表面に生成した Calcite 沈殿層の EPMA 分析

(株)セレス　正会員　○久松　信太朗　関口　陽
(財)電力中央研究所　正会員　蔵重　勲　廣永　道彦

１．はじめに

低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分施設へのセメント系材料の適用に際し，様々な課題に対して検討が加えられている。中でも，地下水による溶脱の評価は，処分施設設計においてその長期安全性の説明上重要な項目として取り上げられている[1)]。従来，純水を用いた溶脱評価の検討がほとんどであったが，より現実的な評価のため地下水含有成分の影響を考慮することが求められている。その検討例として，地下水に含有する炭酸水素イオンの影響によりセメント系材料の溶脱が抑制される可能性が報告されている[2),3)]。しかし，その溶脱抑制現象のメカニズムについては，セメント系材料表面における Calcite 生成メカニズムなど未だ不明な点もある。したがって，本研究では EPMA による表面微小領域の元素分布分析を実施し，炭酸水素イオンの影響により生成した Calcite 沈殿層の特定やその生成メカニズムに関する考察を行った。

２．実験概要

２.１　供試体の配合および形状

研究用普通ポルトランドセメントを用い，水セメント比を 35%とした 20×20×80mm のセメントペースト供試体を作製した。浸漬試験用供試体は，全面をエポキシ樹脂で塗布した後，端部 10mm を切断して 20×20×70mm の1面暴露とした。

２.２　溶液種類と浸漬試験方法

余裕深度処分施設建設予定サイト周辺の地下水データ[4)]を参考にして設定した炭酸水素ナトリウム溶液，ならびに純水を浸漬溶液として用いた（表1）。これらの溶液が供試体暴露面積当たり 100cm^3/cm^2 作用する条件で浸漬し，約 4 週間ごとに溶液を交換しながら 52 週間試験を実施した。なお，浸漬試験は大気中 CO_2 の影響を除外するため，N_2 雰囲気のグローブボックス内で行った。

表１　浸漬溶液の組成

組成 / 溶液種類	設定濃度 (mg/dm^3) Na^+	設定濃度 (mg/dm^3) HCO_3^-	pH
純水（イオン交換水）	0	0	7.0
$NaHCO_3$溶液	15	40	8.2

２.３　EPMA 分析

浸漬試験後，供試体を切断し，粗研磨，精密研磨，鏡面研磨の加工を行った。また，アセトン脱脂を行い，真空乾燥後，白金を蒸着して分析試料とした。分析は溶脱程度を把握するために，幅 1mm，深さ約 5mm の領域を対象に Ca 分布を分析した。また，供試体表面における元素分布を調べるため，幅 4mm，深さ約 1mm の領域の Ca，Si 分布を分析した[5), 6)]。

３．実験結果および考察

図1に各種溶液への浸漬試験を 52 週間実施した供試体について，表面から約 5mm まで Ca の分布を EPMA により分析した結果を示す。純水に浸漬した供試体は，明らかに Ca 濃度が低下し，溶脱が進行しているのに対して，$NaHCO_3$ 溶液に浸漬した供試体は，明確な Ca 濃度の低下領域は認められず溶脱が抑制された結果となった。溶脱が抑制された原因を特定するため，供試体表面を対象に X 線回折分析を行った。その結果を図 2 に示す。浸漬試験前の初期供試体と比較し，純水浸漬では主要なセメント水和物である Portlandite や Ettringite などは溶脱によって認められなかった。一方，$NaHCO_3$ 溶液浸漬では Calcite（$CaCO_3$）の強いピークが同定された。

以下，表面に Calcite の存在が認められ，溶脱が抑制された $NaHCO_3$ 溶液に浸漬した供試体を対象に，表面におけるさらに微小な領域を EPMA によって分析した結果を示す。図3に供試体の表面から約 1mm までの領域について Ca，Si 分布を EPMA により分析した結果を示す。同図の Ca 分布を見る限りでは，表面部の高濃度層は明らかではない。しかし，Ca/Si モル比の分布を見ると，供試体表面に Si と比較して Ca 濃度の高い約数十 μm の層が存在することが認められた。図4の Ca，Si 濃度プロファイルにおいても，表面近傍にて Si と比較し，Ca の濃度が高くなっていることがわかる。

キーワード　放射性廃棄物処分，長期耐久性，溶脱，炭酸水素イオン，Calcite，EPMA
連絡先　〒270-1166　千葉県我孫子市我孫子 1646　（財）電力中央研究所内　TEL04-7179-6211

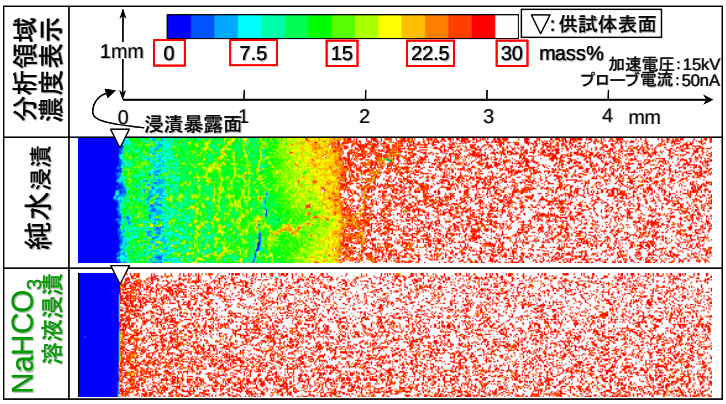

図1　各溶液に浸漬した供試体の Ca 分布(浸漬試験 52 週間後)

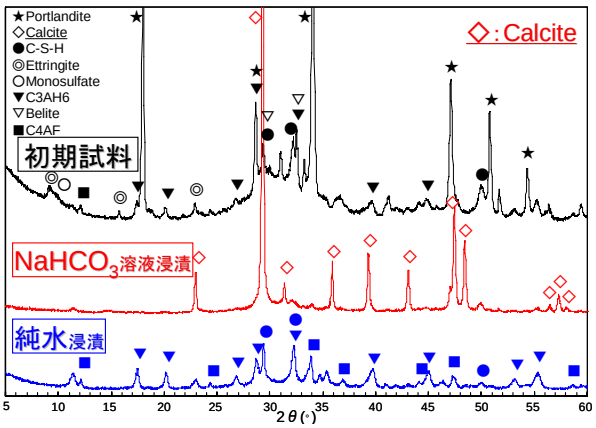

図2　供試体表面の鉱物同定結果

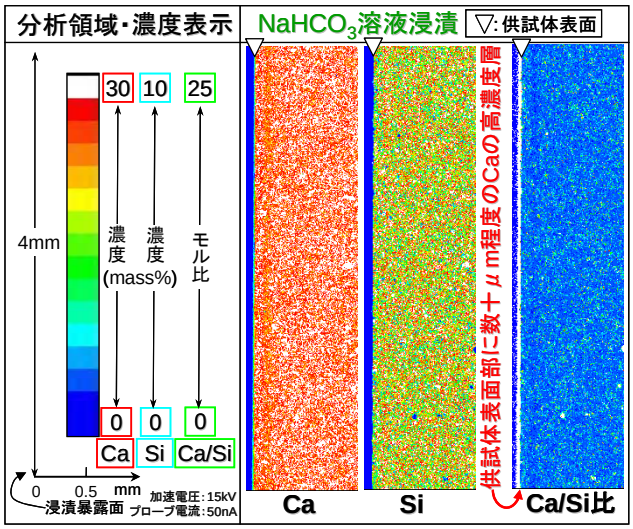

図3　Ca，Si，Ca/Si 比の分布($NaHCO_3$溶液浸漬)

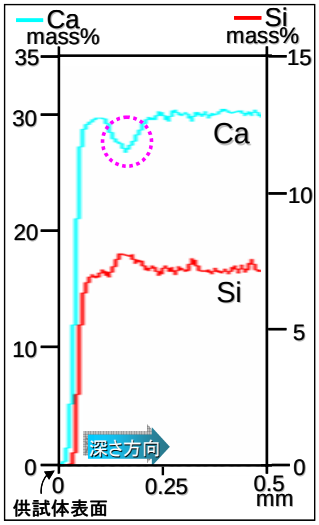

図4　Ca，Si の濃度プロファイル
($NaHCO_3$溶液浸漬)

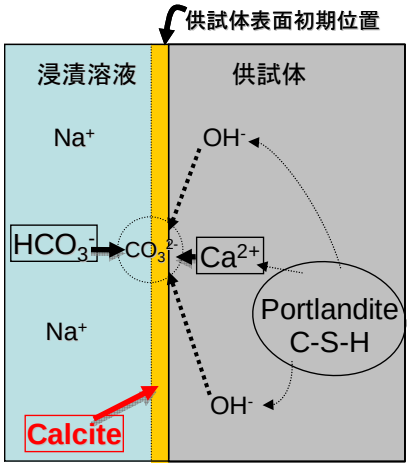

図5　溶液中炭酸水素イオンによる溶脱抑制効果概念図

さらに，同図では供試体表面からやや内部において Ca 濃度が低下している部分が認められた。これは図5に概念を示すように，供試体表面において形成される Calcite の沈殿層に供試体から供給，消費された Ca 濃度分であると考えられる。すなわち，純水浸漬と比べごくわずかではあるが，$NaHCO_3$ 浸漬においても表面における Calcite の沈殿反応に応じて Ca が表面へと移動することが明らかとなった。以上より，$NaHCO_3$ 溶液浸漬における溶脱抑制現象は溶液中の HCO_3^- と供試体内から供給される Ca^{2+} との反応によって Calcite 沈殿を生じることに起因するもの考えられる。

4．まとめ

溶液中炭酸水素イオンの影響により供試体表面に Calcite が沈殿し，溶脱が抑制される現象に対して，EPMA 分析によって数十 μm 程度の Calcite 沈殿層が生じることを確かめた。また，Calcite 沈殿に伴う表面近傍の Ca 濃度の低下現象を明らかにした。今後は，より広範な地下水成分の影響を調べるとともに，長期的な変質評価手法の確立を目指す。

参考文献

1) 庭瀬他：低レベル放射性廃棄物処分施設に用いるコンクリートの設計について，コンクリート工学，Vol.44，No.2，pp3-8，2006
2) 例えば，蔵重他：地下水含有成分がセメント硬化体の溶脱に及ぼす影響(その 1～4)，土木学会第 61 回年次学術講演会概要集，CS05-039～042，2006
3) 蔵重，廣永：地下水中炭酸水素イオンによるセメント系材料の溶脱抑制メカニズムに関する検討(その 1)，(財)電力中央研究所研究報告，N06028，2007
4) 低レベル放射性廃棄物の次期埋設に関する本格調査結果について，日本原燃株式会社，2006，http://www.jnfl.co.jp/press/pressj2006/pr060901-1.html
5) 硬化コンクリートのミクロの世界を拓く新しい土木学会規準の制定－EPMA 法による面分析方法と微量成分溶出試験方法について－，コンクリート技術シリーズ 69，土木学会，2006
6) 小林一輔：図解 コンクリート構造物の診断-電子の目で内部を診る，オーム社，2006