

硫酸塩と接触したセメント系材料の化学的変質に関する解析的評価

鹿島建設（株） 正会員 ○横関 康祐 正会員 関 健吾 正会員 取達 剛

日本原燃（株） 正会員 庭瀬 一仁 （株）ニュージェック 正会員 枝松 良展 東電設計（株） 矢込 吉則

1. はじめに

低レベル放射性廃棄物処分施設のうち、浅地中処分施設に埋設されている廃棄体には、高濃度の硫酸塩やホウ酸塩などの可溶性塩が含まれる場合がある。可溶性塩が何らかの影響によって溶出した場合には、施設のセメント系材料（主にピットコンクリートおよび充填モルタル）に影響を及ぼす可能性があることから、これら可溶性塩と接触したセメント系材料について長期的な状態設定が必要となる。そこで、本研究では可溶性塩のうち硫酸塩（ Na_2SO_4 ）に着目し、数値解析結果と、 Na_2SO_4 溶液中にセメント系材料を浸漬した室内試験結果との比較を行うことで解析コードの妥当性を検証した。

2. 検討内容

2. 1 解析コード

本研究では、解析コードとして「LIFE D.N.A.」¹⁾を用いた。本コードは、セメント系材料中のイオンの拡散、電気的中性条件、およびセメント系材料からの成分溶脱および二次鉱物の沈殿に伴う物質移行特性の変化を考慮できるものである。

2. 2 検証解析に用いるデータ

検証解析の対象として、飽和 Na_2SO_4 水溶液へのピットコンクリート（以下、BB 配合）および充填モルタル（以下、1：9 スラグ配合）のペーストの浸漬試験²⁾を選定した。当該試験は、表-1および表-2に示す材料および配合を用い、材齢 56 日まで 50℃水中養生したペースト試験体を粉碎した試料を飽和(16mass%) Na_2SO_4 溶液中に液固比 100 で浸漬したものである。所定の浸漬材齢において、粉末 X 線回折（リートベルト法）によって鉱物組成の定量を行っている。

2. 3 検証解析用の解析モデル

解析モデルを図-1に示す。上述の試験では、ペーストを重量比で 100 倍の飽和 Na_2SO_4 溶液に浸漬している。体積比に換算すると、BB 配合のペースト密度が $1.210\text{g}/\text{cm}^3$ 、1：9 スラグ配合のペースト密度が $0.817\text{g}/\text{cm}^3$ 、飽和 Na_2SO_4 溶液の密度が $1.190\text{g}/\text{cm}^3$ であることから、BB 配合は、 $1:100 = 1/1.210 : 100/1.190 = 1:101.7$ となり、1：9 スラグ配合は $1:100 = 1/0.817 : 100/1.190 = 1:68.7$ となる。

2. 4 考慮した化学反応式および入力値

解析に用いた入力値を表-3に示す。本研究では、硫酸塩と接触した際の化学的変質として、水和物中への水の取り込みを考慮することが必要であると試験解析により考えられたため以下を仮定・考慮した。

- ① 解析対象とする鉱物は、水酸化カルシウム、非晶質、エトリンガイトおよびミラビライトとした。
- ② 非晶質は CSH、CAH で構成され、初期試料で確認され

表- 1 検証解析に用いたペーストの使用材料

材料	記号	摘要
水	W	イオン交換水
セメント	BB	高炉セメント B 種、密度 $3.00\text{g}/\text{cm}^3$
	1:9	中庸熟ポルトランドセメント：高炉スラグ微粉末=1：9、密度 $2.92\text{g}/\text{cm}^3$
混和材	EX	膨張材、密度 $2.74\text{g}/\text{cm}^3$
混和剤	UW	水中不分離性混和剤
	AD	AE 減水剤
	SP	高性能減水剤

表- 2 検証解析に用いたペーストの配合

配合名	W/B (%)	Air (%)	単位量 (kg/m^3)						
			W	結合材 B			UW	AD	SP
				BB	1:9	EX			
BB 配合	53.3	16.1	514	857	—	107	—	9.6	—
1:9スラグ配合	67.1	5.5	625	—	932	—	3.3	7.9	15.8

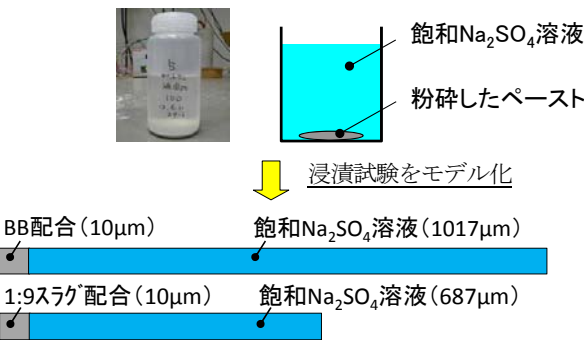


表- 3 解析に用いた入力値一覧

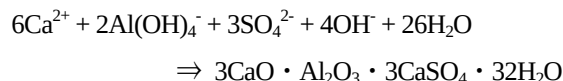
項目	単位	BB 配合	1:9スラグ配合
エトリンガイトの初期量	mass%	15.1	0.0
CSH と CAH の存在比率	—	53：47	8：92
CSH の Ca 価数(Ca/Si 比)	—	1.5	1.5
CAH の Ca 価数	—	6.3	6.9
Acp1	—	0.97	0.99
CiCa	mmol/L	1.5	1.5
n 値	—	6.0	1.5

キーワード 硫酸塩劣化、数値解析、硫酸ナトリウム、エトリンガイト、ミラビライト

連絡先 〒107-8348 東京都港区赤坂 6-5-11 鹿島建設（株）土木管理本部 TEL.03-5544-0625

た未水和スラグは全て CAH に含めることとした。初期試料中の Al は全てエトリンガイトおよび CAH として存在するものとした。

- ③ エトリンガイトは非晶質成分が溶解したのち、下式に従い沈殿するものとした。



- ④ ミラビライトは、エトリンガイトおよびミラビライトの沈殿により液相中の水量が減少して過飽和となった際に、下式に従い沈殿するものとした。



3. 実験結果と解析結果の比較および解析コードの妥当性

BB 配合における実験結果と解析結果の比較を図-2に示す。実験では、浸漬材齢初期において、非晶質が減少するとともに、エトリンガイトが増加し、浸漬材齢 14 日から 183 日にかけては非晶質およびエトリンガイトは変化しない結果となっている。一方で、ミラビライトは、材齢 14 日での生成量は少ないものの、材齢 91 日および 183 日の時点での生成量は大きく増加している。

実験結果と解析結果を比較すると、非晶質の溶解およびそれに伴うエトリンガイトの沈殿を精度良く再現できていることが分かる。一方で、ミラビライトについては材齢 14 日までは精度良く再現できているものの、材齢 91 日および 183 日では乖離が見られる。本研究では、エトリンガイトおよびミラビライトの沈殿によって減少した水量を考慮し、過飽和となった分の Na_2SO_4 がミラビライトとして析出するものとしている。しかしながら、実際の細孔溶液中での溶解沈殿現象は他のイオンの存在や pH の影響を受けると考えられることから、これらの影響を詳細に検討する必要があると考える。

次に、1:9 スラグ配合における実験結果と解析結果の比較を図-3に示す。実験では、浸漬材齢の経過に伴い非晶質が減少する一方で、エトリンガイトおよびミラビライトが増加している。また、浸漬材齢 183 日の時点では非晶質およびミラビライトの増加が見られる。

実験結果と解析結果を比較すると、BB 配合と同様に、非晶質の溶解とエトリンガイトの沈殿を精度良く再現できおり、ミラビライトの沈殿量についても概ね一致している。ただし、浸漬材齢 183 日の時点で、非晶質およびミラビライトが増加に転じる部分は再現できていないため、今後の検討が必要である。

以上より、本検討で用いた数値解析コードは、一部において検討課題が残るものの、飽和 Na_2SO_4 溶液と接触するセメント系材料の化学的変質を概ね評価できることが分かった。

参考文献

- 1) 横関ら：カルシウムイオンの溶出に伴うコンクリートの変質に関する実態調査と解析的評価，土木学会論文集，No.697/V-54，pp.51-64，2002
- 2) 関ら：高濃度の硫酸塩と接触したセメント系材料の化学的変質，土木学会第 68 回年次学術講演会，2013

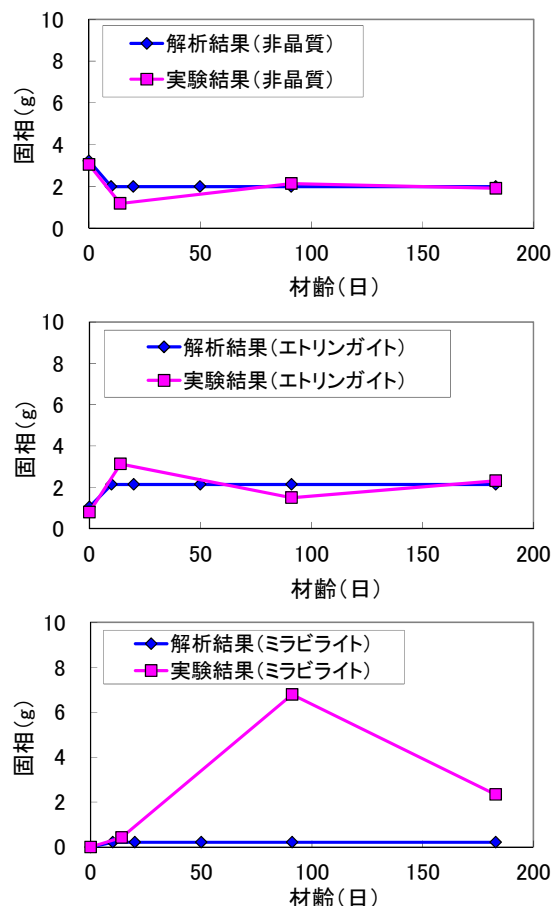


図-2 実験結果と解析結果の比較 (BB 配合)

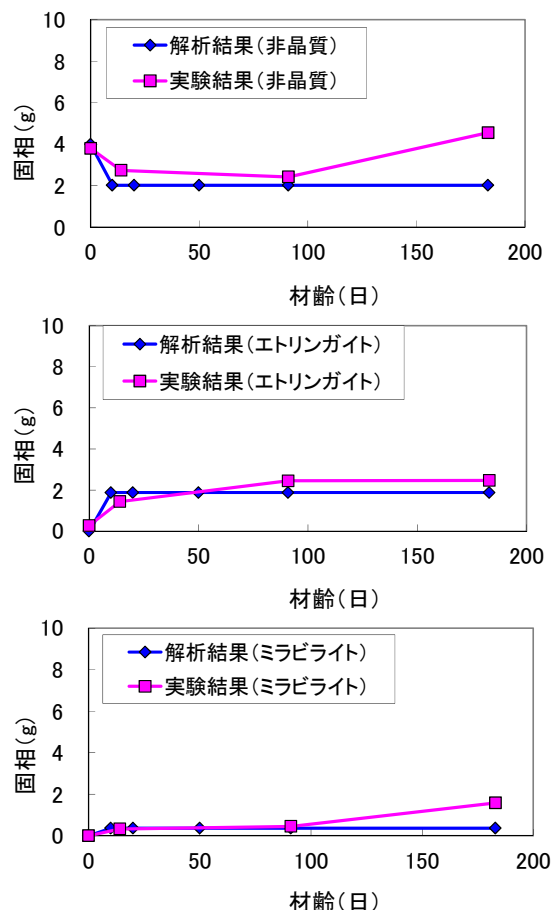


図-3 実験結果と解析結果の比較 (1:9 スラグ 配合)