

溶脱に伴う硬化セメントペーストの拡散係数変化に関する検討 (その1)

—セメント硬化体の溶脱試験手法の検討—

原環センター 正会員 ○林 大介

(株) 太平洋コンサルタント 正会員 芳賀 和子 柴田 真仁

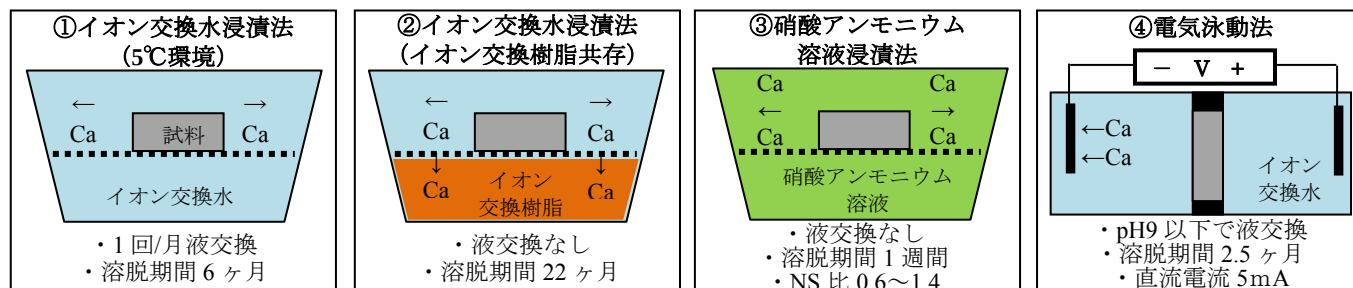
北海道大学大学院 正会員 胡桃澤 清文

1. はじめに

放射性廃棄物の処分において人工バリア材料の一つであるセメント系材料には、長期間にわたる止水性能や核種収着性が期待されており、地下環境における長期間にわたる性能の変化を予測するためのモデルに関する研究が実施されている¹⁾。セメント系材料の性能は、地下水との接触に伴う溶脱によって変化すると考えられることから、構造物の溶脱変質現象を解明することは重要な技術課題である。しかし、セメント硬化体を均質にかつ迅速に溶脱変質させることは困難なため、溶脱部分の拡散係数の測定結果から性能の変化を評価した例は少なく、モデル化に課題が残されている。そこで、本研究では、迅速に溶脱試料が得られる硝酸アンモニウム溶液を用いた普通ポルトランドセメント硬化体の溶脱試験を実施し、各種の溶脱試験の結果と比較することで、溶脱に伴う拡散係数変化の評価に対する硝酸アンモニウム溶液浸漬法の適用性を検討した。

2. 溶脱試験方法

セメント硬化体を溶脱させる手法として、溶液に浸漬する方法、電位勾配を駆動力とした電気泳動法や水圧による通水法が挙げられる。しかし、緻密な硬化体では、通水法は時間を要することから、本研究では、浸漬法と電気泳動法により溶脱試験を実施した。図1に溶脱試験方法の概要図を示した。浸漬法は、5℃環境およびイオン交換樹脂共存のイオン交換水浸漬法、硝酸アンモニウム溶液浸漬法の3種類とした。硝酸アンモニウム溶液浸漬法では、液固比を30倍の一定にし、試薬質量と固相質量比(以下、NS比)を0.6、1.0、1.4となるように硝酸アンモニウム濃度をそれぞれ、0.25、0.4、0.6mol/Lに変化させた。



- ①溶脱する主なCa源となる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度は低温で高くなることを考慮して5℃環境で浸漬。
- ②溶脱したイオンを収着するイオン交換樹脂を共存させ、濃度勾配を常に大きくする。
- ③中性塩で試薬成分と二次鉱物を生成せず、Ca系水和物の溶解度が高い硝酸アンモニウム溶液中に浸漬。
- ④セメント硬化体の両側に電位勾配を与えて、イオンの移動を促進させることでCaの溶脱を促進させる。

図1 各種溶脱手法の概要図と特性

3. 実験概要

3. 1 試験試料

研究用普通ポルトランドセメント(以下、OPC)とイオン交換水を水セメント比60%の配合で混練し、20℃水中で10ヶ月間以上養生した硬化体を試験試料とした。養生後に直径30mmのコアを採取し、採取したコアの中心部分から溶脱試験方法に応じて2~5mm厚さの円盤試料を切り出して使用した。

3. 2 評価項目

健全試料および溶脱試料の評価は、XRD リートベルト解析による鉱物相の定性と定量、EPMA 測定による試料断面の組成分布評価、水銀圧入式ポロシメータによる空隙構造評価、示差熱天秤分析による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の定量、透過型拡散セルを使用した塩化物イオンの実効拡散係数(以下、拡散係数とする)の測定を実施した。

キーワード 溶脱、セメント硬化体、空隙構造、拡散係数、硝酸アンモニウム

連絡先 〒104-0052 東京都中央区月島 1-15-7 (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター TEL03-3534-4511

3. 実験結果と考察

3. 1 各種溶脱手法の結果の比較

図2にEPMAによる溶脱試験試料のCa分布測定結果を示す。溶脱試験試料は、健全試料と比較してCaO濃度が低く、Caが溶脱している。イオン交換水浸漬法（樹脂共存）と電気泳動法の溶脱試料は、試験後試料の厚さが薄くなり、液接触面付近の溶脱が激しく、組成は不均質となった。一方で、5℃環境で液交換したイオン交換水浸漬法と硝酸アンモニウム溶液浸漬法では、組成が均質な溶脱試料を得ることができた。全ての溶脱試料で水酸化カルシウムが消失しており、水酸化カルシウムが溶脱していることを確認した。硝酸アンモニウム溶液浸漬法では、NS比が大きくなるほどCaO濃度が低くなり、NS比1.4の試料では、明らかにC-S-Hの一部が溶脱している領域までCaO濃度が低下している。各試験法の溶脱試料の鉱物相の定性、定量結果に大きな違いはなく、特異な鉱物の生成はなかった。

溶脱試料の空隙径分布を図3に示す。溶脱に伴い1 μ m程度の空隙が増加しており、この変化は全ての試料に共通し、比較的粒子径の大きな水酸化カルシウムが溶脱していることに符合する結果であると考えた。硝酸アンモニウム溶液浸漬法で得られた溶脱試料の空隙径分布は他の溶脱法で得られた試料と同様であり、NS比が大きくなるほど空隙率は大きくなり、溶脱が進行していた。

3. 2 空隙率と拡散係数の関係

図4に空隙率と拡散係数の関係を示す。健全試料の空隙率は37%であったのに対し、溶脱試料の空隙率は51~68%に増加した。電気泳動法で得た試料を除けば、空隙率の増加に伴い拡散係数は大きくなった。この結果を、OPC硬化体に関する既往の文献データ²⁻⁵⁾と比較すると、空隙率の範囲は異なるが傾向は一致し、溶脱試験で得た試料は既往の知見と整合した。電気泳動法で得た溶脱試料の空隙率は増加したが、試料中にS、Al（図2中の赤い部位に相当）の成分の濃縮が確認されており、これにより健全試料より拡散係数が小さくなったと考えた。

4. まとめ

(1)硝酸アンモニウム溶液浸漬法では、NS比を調整することで比較的短期に任意の溶脱率の試料を作製できた。溶脱試料は組成が均質であり、拡散係数の予測モデルの構築に資する基礎データ取得への適用性を確認した。

(2)本試験法による溶脱試料は、空隙率と拡散係数の相関は既往の文献データとも整合するものが得られた。

謝辞：本研究は、経済産業省資源エネルギー庁からの委託により行った平成24年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発の成果の一部である。

参考文献

- 1) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成24年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書（第1分冊）人工バリアの長期挙動評価（2013）
- 2) KUMAR A, ROY D M, HIGGINS D D, Diffusion through concrete., Concrete (Crowthorne), 21, 1, 31-32 (1987)
- 3) Numata.S., et al., Diffusion of tritiated water in cement materials, Journal of Nuclear Materials, 171, 373-380 (1990)
- 4) 寺島泰, 他, 数種の多孔性材料中における水分子の拡散係数, 土木学会論文集, 256, 91-94 (1976)
- 5) 安田和弘, 他, カルシウム溶出に伴うコンクリートの物理性能および物質移行性能の変化に関する検討, セメントコンクリート論文集, No.56, 492-498 (2002)

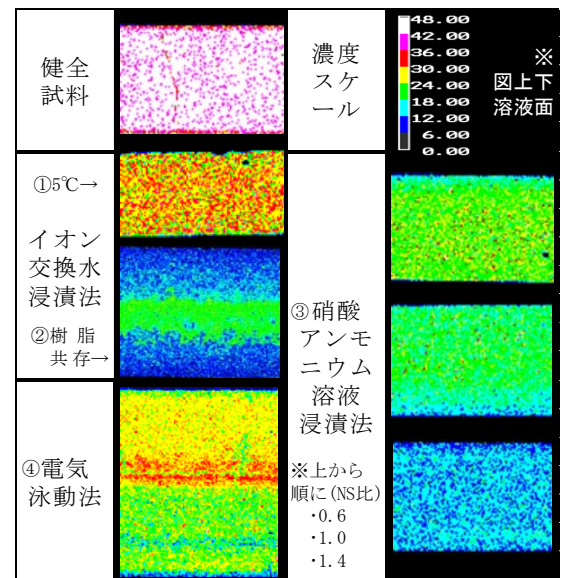


図2 溶脱試料のEPMA測定結果 (CaO)

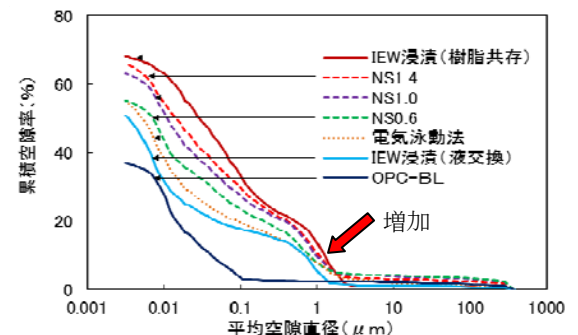


図3 溶脱試料の空隙径分布

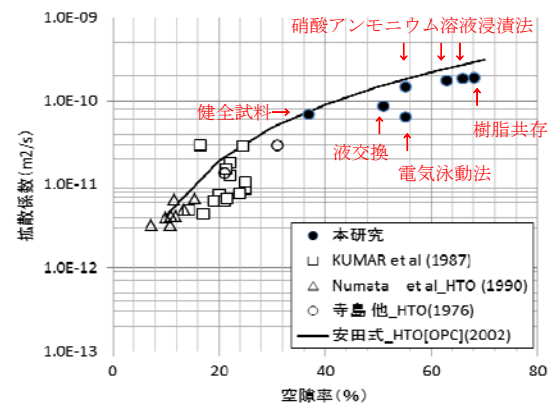


図4 空隙率と拡散係数の関係