

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 3)

ー予測モデルに関する検討ー

北海道大学大学院 正会員 胡桃澤 清文

(株) 太平洋コンサルタント 正会員 ○芳賀 和子 柴田 真仁

原環センター 正会員 林 大介

1. 目的

放射性廃棄物処分施設において使用されるセメント系材料は、長期にわたり地下水に曝露されるため、水和生成物中の Ca^{2+} が溶脱し、空隙が増加することによる核種移行抑制機能の低下が懸念される。そのため、セメント硬化体の長期使用時における物質移行特性の評価を行う必要がある。そこで本研究ではセメント系材料の物質移行特性の基礎的知見を得ることを目的とし、セメント硬化体の 3 次元イメージモデルを用いた塩化物イオンの拡散係数の推定を行った。3 次元イメージモデルは 2 次元画像である反射電子像から得られた各相の分布構造に基づき構築を行った。その際、健全な試料と人工劣化試料(溶脱試料)について検討を行い、健全な試料の 3 次元イメージモデルから溶脱試料の塩化物イオンの拡散係数の推定を試みた。健全な試料の情報を基に溶脱試料の拡散係数の推定を行うことは、セメント系材料を用いた放射性廃棄物処分施設の長期的な評価を実施する上での有効な手段につながると考えられる。

2. 実験概要

2. 1 供試体作製

セメントには研究用普通ポルトランドセメント(以後 OPC, 密度: 3.17g/cm^3 , 比表面積: $3,340\text{cm}^2/\text{g}$)を使用し、実験には W/C0.6 の硬化セメントペーストを用いた。溶脱試験方法としては、短期間に Ca^{2+} が溶脱した試料を得るために、硝酸アンモニウム溶液浸漬法、電気泳動法、イオン交換水への浸漬法を用いた¹⁾。

2. 2 測定概要

反射電子像測定用の試料はエポキシ樹脂で包埋し、表面の研磨を行った。研磨は耐水研磨紙を用いて粗研磨を行い、最終研磨は $0.25\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを使用した。その後カーボン蒸着を施して走査電子顕微鏡観察用試料とした。測定は、加速電圧 15keV , ワーキングディスタンス 17mm , 倍率 500 倍にて行い、それぞれの試験体において 16 箇所以上の反射電子像(BEI)の測定を行った。なお、観察視野 $200\times 150\mu\text{m}$ にて行い、画素数は 640×480 である。このとき 1 画素の大きさは約 $0.32\mu\text{m}$ である。相の分離は画像解析ソフトを用いて輝度の違いにより行い、着目する相のみを抽出した 2 値画像を取得した。弾性係数はフィッシャーズスコープを用いて反射電子像撮影と同じ材料の表面に対してマイクロインデンテーション法によって測定した。塩化物イオンの実効拡散係数(以下、拡散係数とする)は拡散セル法により求めた。 $\phi 30\text{mm}\times 5\text{mm}$ の試料を使用し、1 次側溶液に NaCl 溶液(濃度: 0.4mol/l), 2 次側溶液にイオン交換水を用い、2 次側溶液の塩化物イオン濃度変化量が時間に対して定常状態になったときの勾配から拡散係数を求めた¹⁾。

3. 3 次元イメージモデルによる拡散係数の推定

反射電子像から各相の自己相関関数を算出し、それが 3 次元空間でも同様であるとの仮定によって 3 次元イメージモデルを構築した²⁾。反射電子像から認識される空隙は $0.32\mu\text{m}$ 以上であり、これらの空隙は粗大空隙であると考えた。粗大空隙内の Cl の実効拡散係数は、 $1.81\times 10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ として計算を行った。C-S-H の充填率と弾性係数の関係から、マイクロインデンテーション測定から得られた弾性係数より C-S-H の充填率を算出し、充填率から空隙率を求めた。求めた空隙率から空隙率と C-S-H 部分(以下 C-S-H とする)の拡散係数の関係より C-S-H の拡散係数を算出した²⁾。マイクロインデンテーション法では、C-S-H と他の水和物の区別をすることはできない。反射電子像の輝度による相分離において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が区別できるが、C-S-H と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外の水

キーワード 溶脱, セメント硬化体, 拡散係数, 空隙構造, モデル化

連絡先 〒103-0004 東京都中央区東日本橋 2-27-8 アサノ東日本橋ビル TEL 03-5820-5605

和物を区別することはできない。ペースト部分の6割以上がC-S-Hであると判断されることから、マイクロインデンテーションによる測定値の中央値がその他の水和物を含むC-S-Hの弾性係数の代表値であると判断し、100点測定した結果の中央値を使用した。求めたC-S-Hの拡散係数、粗大空隙中の拡散係数を用いてランダムウォーク法によりセメント硬化体の拡散係数の計算を行った。

セメント硬化体中で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は比較的大きな結晶であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解することにより粗大な空隙が生成すると予測される。そこで、想定される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解後の固相は、溶解試験前の3次元の空隙構造モデルにおいて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在していた場所を粗大空隙とすることによりモデル化した。

C-S-Hの溶脱に伴う拡散係数変化に関するモデル化は、溶脱試料で実測した塩化物イオンの拡散係数から逆解析を行い、C-S-Hの拡散係数を算出し、EPMAによって測定されたCaO溶脱率とC-S-H中(部分)の塩化物イオンの拡散係数の関係を算出した。

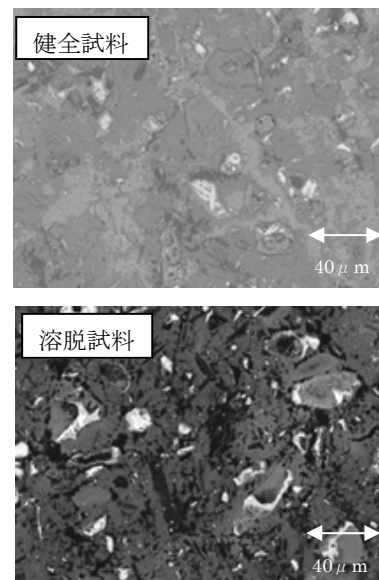


図1 硬化体の反射電子像

4. 実験結果と考察

図1に健全試料(上図)と溶脱試料(下図)の反射電子像を示す。白い部分は未水和セメント、灰色部分がC-S-Hを代表とする水和生成物、黒い部分が粗大空隙である。溶脱後には黒い部分が増加し、粗大な空隙が多く観察された。図2にEPMA測定から得られたCaO溶脱率と逆解析によって求めたC-S-Hの拡散係数の関係を示す。CaO溶脱率が高いほど、C-S-H中の塩素拡散係数は増加し、両者にはべき乗の関係が見られた。つまり、C-S-H中の塩化物イオンの拡散係数は、カルシウム溶脱によって変化することが示された。

CaO溶脱率とC-S-Hの拡散係数の関係から求めたC-S-Hの拡散係数を用いて、健全試料の3次元イメージモデルによって算出した溶脱試料の塩素拡散係数と、実測した溶脱試料の拡散係数の比較を図3に示す。ばらつきはあるが両者はほぼ同様の値であり、本モデルによってカルシウムが溶脱したセメント硬化体の塩素の拡散係数を推定することができる可能性が示された。

5. まとめ

C-S-H中の塩素の拡散係数はCaO溶脱率によって変化することを明らかにした。このCaO溶脱率とC-S-Hの拡散係数の関係と3次元イメージモデルを用いることにより溶脱した硬化セメントペーストの拡散係数を推定することが可能であることを示した。

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の評価(2013)
- 2) 青山琢人, 胡桃澤清文, 名和豊春, 大和田仁：セメント硬化体の3次元イメージモデルによる塩化物イオンの拡散予測, セメント・コンクリート論文集, 64(1), 66-73 (2010)

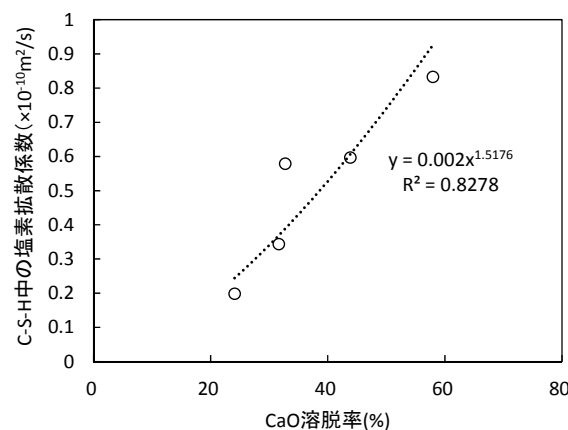


図2 CaO溶脱率とC-S-H中の塩素拡散係数の関係

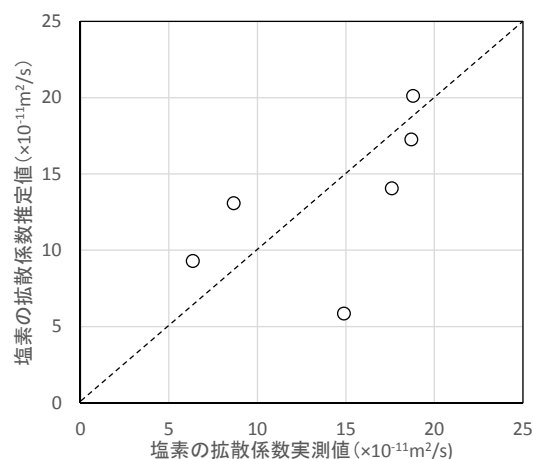


図3 硬化体の塩素拡散係数の実測値と推定値の比較