

炭酸ナトリウム混合ベントナイトと接触したセメント系材料のイオン拡散性

広島大学大学院工学研究科
広島大学大学院工学研究院
広島大学大学院工学研究院
広島大学大学院工学研究院

学生会員 ○ 小塚 健祐
正会員 半井 健一郎
正会員 小川 由布子
フェロー会員 河合 研至

1. はじめに

低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分では、低拡散層としてセメント系材料および緩衝材としてベントナイト系材料の使用が検討されている。しかし、数万年という超長期の処分期間には、地下水との接触により、セメント系材料は溶脱による性能の低下を生じ、さらにはセメント系材料からのカルシウムなどの溶脱成分の作用によってベントナイト系材料は変質しえる。超長期の安定性を確保するためには、これら境界部における変質の把握およびその低減が求められている。

これまでに、事前にベントナイトへ炭酸塩を混合することにより、セメント系材料から溶脱したカルシウムイオンとの反応によって境界部に炭酸カルシウム (CaCO_3) を生成させ、両材料の変質を抑制できることが確認された¹⁾。ここで、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) をベントナイト質量の 4% 混合した場合には、1% 混合した場合と比べると多量の CaCO_3 が生成することが確認され¹⁾、バリア機能の向上も期待される。しかし、現段階では CaCO_3 の生成が境界部での物質移動に与える影響などに関しては十分に明らかにはなっていない。

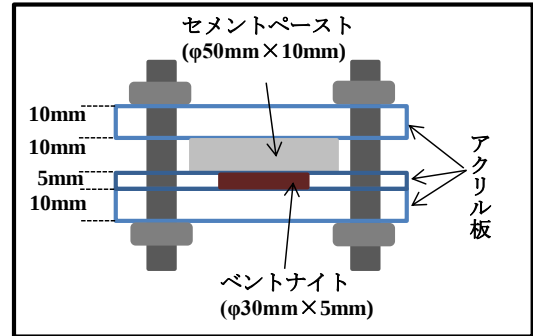
そこで本研究では、 Na_2CO_3 を混合したベントナイトと接触したセメントペースト表面に生成する CaCO_3 による閉塞効果に着目し、これらの境界部での反応がセメントペースト中のイオンの移動に与える影響について分析することとした。

2. 実験概要

実験は、既往の電位勾配を与えない濃度拡散場における浸漬試験¹⁾と同じ条件を採用した。

試料として、ベントナイトにはクニゲル V1 を用い、含水比は 21% とした。 Na_2CO_3 をベントナイトの乾燥質量に対して、1% または 4% 混合した。比較のため、 Na_2CO_3 を混合しない無混合供試体も作製した。乾燥密度は変質を評価しやすいように $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ と小さくした。セメントペーストは、普通ポルトランドセメントを用い、水セメント比を 60% とした。直径 50mm、高さ 100mm の型枠に打ち込み、材齢 1 日で脱枠し、40℃ の温水中で 28 日間の水中養生を行った後、直径 50mm、厚さ 10mm に切断した。図-1 に示すように、アクリル

〔側面図〕



〔下面図〕

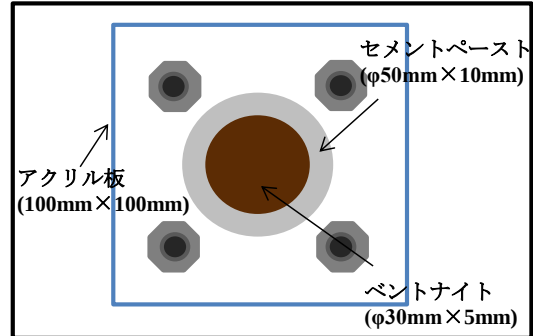


図-1 複合供試体概要

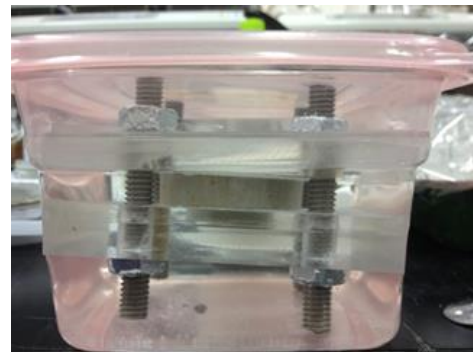


写真-1 浸漬試験の様子

板に空けた直径 30mm、厚さ 5mm の円形の穴に締め固めたベントナイトおよび切断加工したセメントペーストからなる複合供試体を作製し、500ml の純水に 4 ヶ月浸漬させた。浸漬開始前に真空飽水処理を行い、中央の圧縮ベントナイトまで飽水したことを下面から目視で確認した。浸漬試験の様子を写真-1 に示す。

表-1 EPMA の分析条件

加速電圧	照射電流	プローブ径	単位測定時間	定量用標準試料
15kV	1×10^{-7} A	40 μ m	40msec	Wollastonite(CaSiO_3) [SiO_2 :50.94%、 CaO :48.00%] NaCl

純水への4ヵ月間の浸漬後、セメントペースト供試体を取り出し、ベントナイトと接触していた面以外をアクリロイル変性アクリル樹脂系ライニング材によってコーティングした。続いて、コーティングを行ったセメントペースト供試体を濃度3%のNaCl水溶液3000mlに2日間浸漬させた。ここで、塩化物イオンが浸漬面から深さ10mmの他端まで浸透しないように、既往の研究結果²⁾³⁾を参考に、浸漬期間を2日間と設定した。

NaCl水溶液への浸漬終了後、後述通りに供試体を切断し、EPMA分析によりベントナイト接触面から深さ方向の元素分布を測定した。

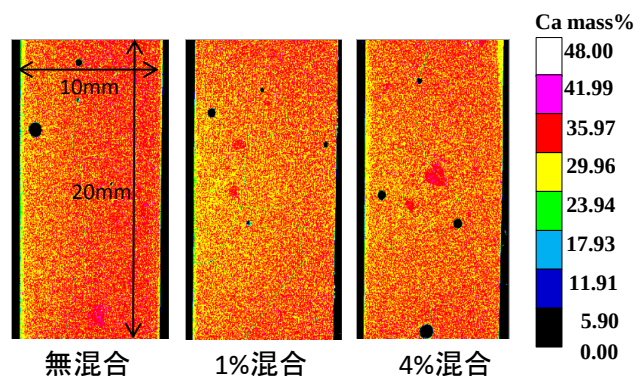


図-2 Caの質量濃度分布

3. 分析方法

NaCl水溶液への浸漬を終了した後、電子線マイクロアナライザー (EPMA) により、浸漬曝露面から深さ方向の元素分布が測定できる様、オイルカッターで幅50mm×深さ10mm×厚さ5mmの板状試料に切断加工した。その後、油をふき取り、24時間真空脱気を行った。試料から脱ガスを起こす可能性があったため、分析面の研磨に加え、試料の包埋処理を行った。本供試体は、Clの測定を行うためClを含まないシアノボンドを包埋剤として使用した。表面研磨には目的元素を含有しないものを用い、潤滑剤にはケロシンを使用した。研磨終了後、2-プロパノールで30分間超音波洗浄を行い、ケロシンを洗浄した後、24時間真空脱気を行った。その後、炭素蒸着を施した。

この様にして得た板状試料に対して、EPMAによる面分析を行った。EPMAの分析条件は表-1に示すとおりで、ここでの対象元素をCa、SiおよびClとした。測定ではX線強度が得られるが、比例法により、各質量濃度に変換した。ここで、単位体積あたり元素が100%含まれているときの質量を m_{std} 、分析試料中のその元素の質量を m_{unk} とすると、質量濃度は $m_{\text{unk}}/m_{\text{std}}$ で定義される⁴⁾。また、定量用試料には、CaおよびSiにはWollastonite、ClにはNaClを用いた。

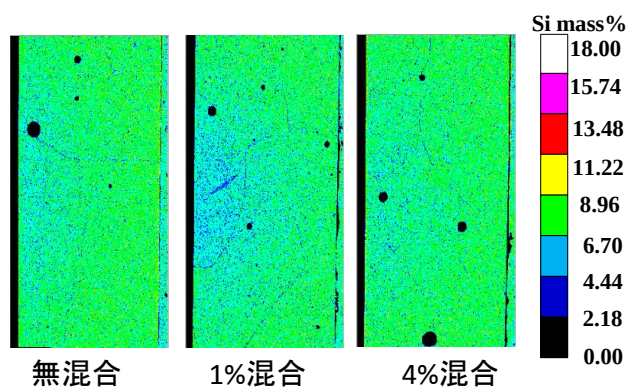


図-3 Siの質量濃度分布

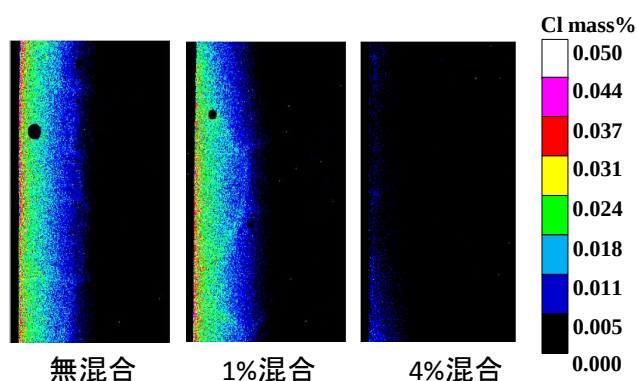


図-4 Clの質量濃度分布

4. 実験結果と考察

Na_2CO_3 無混合、1%および4%混合ベントナイトと接触させたセメントペースト供試体の断面において行

った、EPMA 分析より得た Ca、Si および Cl の質量濃度分布を図-2 から図-4 に示した。図のとおり、Ca および Si の分布は供試体による違いはほとんど見られず、Cl の分布は浸漬面付近で 4%混合のみ顕著に小さくなった。

次に、図-2 および図-4 の結果をより詳細に分析するため、セメントペーストの Ca/Si および Cl/Si のモル比について、ベントナイト接触面から内部への分布をそれぞれ図-5 および図-6 に示した。端部の影響を排除するため、幅 20mm、深さ 10mm の面分析を実施し、幅方向に平均化した値を示している。

まず、いずれの供試体でも 0.3~0.4mm 程度の深さまで低下がみられた。図-2 では違いが明確ではなかったが、図-5 の Ca/Si モル比の低下領域の分布を見ると、低下の程度は無混合が最も顕著で、4%、1%の順で緩やかになった。これまでの研究¹⁾と比較すると、定性的な傾向はおおよそ一致したものの、無混合では溶脱深さが半減した。しかし、この原因は明らかではなく、今後、再試験を行う予定である。

一方、図-6 に示すとおり、Cl/Si のモル比については、無混合供試体および 1%混合供試体ではほぼ同様の分布を示したが、4%混合供試体では大幅に低下し、接触面近傍では無混合供試体および 1%混合供試体と比べ、約 6 分の 1 となった。また、供試体内に浸透した塩化物量は約 10 分の 1 となった。すなわち、 Na_2CO_3 を 4%混合したベントナイトとの接触によって、イオンの拡散性が大幅に低下した。しかし、1%混合供試体のイオンの拡散性の低下は確認されなかった。これらは、 CaCO_3 の生成量と関係し、閉塞効果を得るには十分な Na_2CO_3 の混合が必要であることを示唆している。

4. まとめ

人工バリアにおけるベントナイトとセメント境界部における変質は、ベントナイトへ事前に炭酸ナトリウムを混合することで抑制される。セメントペーストへの塩化物イオンの浸透抑制は、ベントナイトへの炭酸ナトリウム混合率が1%のときより4%のときの方が大きかった。なお、これらの抑制と境界部における炭酸カルシウムの生成量との関係については、今後、さらなる検討が必要と考えられる。

【参考文献】

- 1) 半井健一郎、坂本浩幸、柴田真仁：炭酸ナトリウム混合によるベントナイトーセメント境界部の変質抑制、土木学会年次学術講演会講演概要集、Vol.66、CS3-050 (2011)
- 2) 吉瀬健二、榊田佳寛、吉澤芳郎、小船真弓：セメント硬化体への塩化物イオン浸透メカニズムに

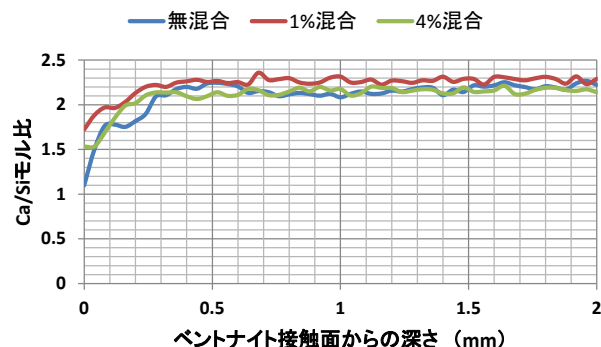


図-5 Ca/Si モル比分布

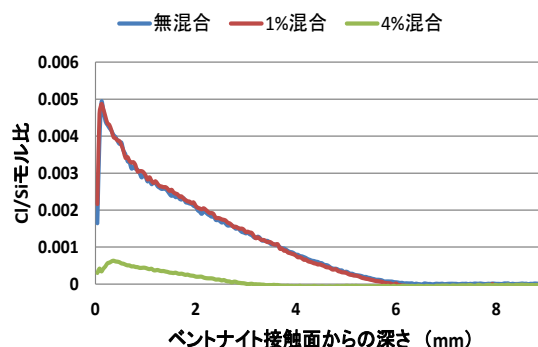


図-6 Cl/Si モル比分布

関する基礎的研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.22、No.1、pp.127-132 (2000)

- 3) 竹田祐二、榊田佳寛、中村成春、吉瀬健二：セメントペーストの塩化物イオン浸透メカニズムに関する実験、コンクリート工学年次論文集、Vol.23、No.2、pp.505-510 (2001)
- 4) 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、 pp.55-81 (2006)