

論文 隣接ベントナイトへの炭酸塩の混合がセメント系材料の溶脱に及ぼす影響

半井 健一郎*1・渡邊 真樹*2・石井 宏和*3・鯉淵 清*4

要旨: 放射性廃棄物処分施設における人工バリアの高耐久化を目的とし、ベントナイト系材料に接するセメント系材料の溶脱抑制手法として、ベントナイトへの炭酸塩（炭酸水素ナトリウムあるいは炭酸ナトリウム）の事前混合を提案した。電気泳動法による検討の結果、炭酸塩の事前混合により、ベントナイト系材料に接するセメントペーストの表層ではカルサイトが生成することを確認した。特に、炭酸ナトリウムをベントナイト質量の12%と多量に混合した場合に、高い溶脱抑制効果を示すことを明確にした。

キーワード: 溶脱, 炭酸, ベントナイト, 耐久性, 電気泳動

1. はじめに

放射性廃棄物の埋設処分では、天然バリアおよび人工バリアにより、放射性核種を人間環境から隔離する必要がある。施設設計は廃棄物の放射性レベルに応じた検討が進められているが、たとえば余裕深度処分では、セメント系材料からなる低拡散層とベントナイト系材料からなる低透水層を組み合わせた複合人工バリアの構築が計画されている¹⁾。人工バリアの超長期安定性の評価のためには、各人工バリア材の変質、およびバリア材間の相互作用の評価が必要となる。特にセメント系材料の溶脱は、セメント系材料自体の品質の低下とともに、隣接するベントナイト系材料の変質の原因となる。

筆者らは、炭酸化によるセメント系材料の緻密化や炭酸水素イオンによる溶脱抑制効果^{2),3),4)}に着目した、ベントナイト系材料に接触するセメント系材料の溶脱抑制手法の検討を行ってきた^{5),6)}。セメント系材料と接するベントナイト系材料に、あらかじめ炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) を混合することで、ベントナイト中の炭酸水素イオン (HCO_3^-) がセメント系材料から溶脱するカルシウムイオン (Ca^{2+}) と反応して界面に緻密な calcite 層を形成し、溶脱を抑制する効果を期待した。すなわち、養生や作用液との接触では確認されている炭酸化による溶脱抑制が、ベントナイト系材料の間隙水中に混合した炭酸イオンでも同様に生じ、また、ベントナイトの劣化を抑制するかを検討した。

これまでの検討では、セメント系材料表層に炭酸カルシウムが生成されることやベントナイトの変質が抑制されることなどが確認されたが、検討は十分ではない。なお、類似の手法でベントナイトの性能を向上させる先行研究⁷⁾もあるが、溶脱抵抗性の検討は行われていない。

そこで本研究では、 NaHCO_3 を混合したベントナイト系材料に接触するセメント系材料の溶脱挙動に関して、各種分析を行い、混合による溶脱抑制効果の検討を深めることとした。また、 NaHCO_3 と同様に炭酸イオンの供給源となりえる炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) の混合効果についてもあわせて検討を行うこととした。なお、溶脱劣化の促進のため、電気泳動法を用いた。

2. 実験方法

2.1 実験概要

ベントナイト系材料と接触するセメント系材料の溶脱挙動を短時間に検討するため、既往の研究^{5),8)}と同様の手法を用いることとした。セメントペーストとベントナイト砂混合土を接触させた複合供試体を作製し、図-1に示す電気泳動試験による溶脱促進実験を行う。電位勾配により、セメントペースト中の Ca^{2+} 等の陽イオンがベントナイト砂混合土側へ移動し、ベントナイト砂混合土中の HCO_3^- 等の陰イオンがセメントペースト側へ移動する。実際の拡散現象とはイオンの移動方向が異なるものがあるなどの課題はあるものの、着目イオンの移動を大幅に加速させることが可能である。

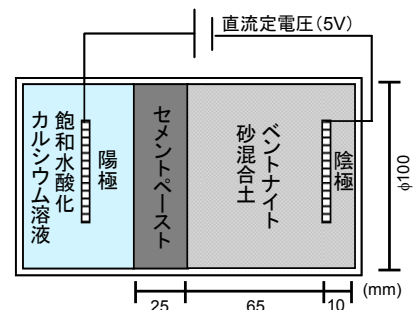


図-1 電気泳動試験装置概要

*1 群馬大学大学院 工学研究科社会環境デザイン工学専攻 准教授 博士 (工学) (正会員)

*2 福島県 相双建設事務所 修士 (工学)

*3 群馬大学大学院 工学研究科社会環境デザイン工学専攻

*4 (株)デイシイ 技術情報室

表-1 セメントの物性

密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	ig.loss (%)	化学成分(%)								
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻
3.16	3300	2.02	20.59	5.24	3.00	64.32	1.24	2.14	0.27	0.37	0.017

2.2 供試体作製

(1) セメントペーストの作製

セメントペーストは水セメント比を 45%とし、市販の普通ポルトランドセメントを用いて作製した。炭酸化による空隙構造変化は W/C によって異なる⁹⁾ため、想定する対象構造物の配合に近いと考えられる W/C を選定した。使用したセメントの物性を表-1 に示す。オムニキサで練混ぜ後、直径 100mm、高さ 200mm の円柱型枠に打ち込み、材齢 1 日までの封緘養生した。脱型後、電気泳動試験開始材齢 28 日まで水中養生を行なった。養生後、上下端を除く部位から高さ 25mm に切断した。

(2) ベントナイト砂混合土の作製

ベントナイト砂混合土は、市販の Na 型ベントナイト(クニゲル V1)、最大粒径を 1.2mm に調整した表乾密度が 2.62g/cm³、吸水率 2.16%の陸砂、および蒸留水を用いて作製した。ベントナイトの絶乾質量に対する NaHCO₃ または Na₂CO₃ の質量の比を混合率とし、NaHCO₃ の混合率を 1, 4%, Na₂CO₃ の混合率を 1, 4, 12%, 比較用に無混合の計 6 水準に設定した。順に NHC-1, NHC-4, N2C-1, N2C-4, N2C-12, REF とする(表-2)。混合濃度とは、ベントナイト砂混合土中の水に対する混合物質のモル濃度である。NHC-4 および N2C-12 では、NaHCO₃ および Na₂CO₃ の混合濃度がそれぞれ飽和濃度となる。よって、これらをそれぞれの最大混合率とした。

練混ぜにはオムニキサを用い、まずベントナイト、砂、NaHCO₃ または Na₂CO₃ を低速回転で 30 秒間練り混ぜ、次に低速回転で練混ぜを行ないながら、霧吹きにより蒸留水を噴射した。噴射後、高速回転で 60 秒間練り混ぜ、ポリエチレン製の密封袋に入れて恒温恒湿室内で 24 時間静置した。静置後に再び高速回転で 60 秒間練り混ぜ、次項に示す複合供試体の作製を行なった。

(3) 電気泳動用複合供試体の作製

複合供試体は、図-1 に示すように、アクリルで作製した電気泳動試験用セルに、直径 100mm 厚さ 25mm の円柱セメントペースト供試体を設置し、その上面にベントナイト砂混合土を 4 層で厚さが 65mm になるように締め固めた。その上に陰極用の電極を設置し、さらに厚さが 10mm になるようにベントナイト砂混合土を締め固めた。締め固めは、質量 2.5kg のランマーを 300mm の高さから落下させて行なった。ベントナイトの変質の評価がしやすいよう、ベントナイト砂混合土は比較的乾燥密度の低い 1.6g/cm³ 程度を目標とした。

表-2 ベントナイト砂混合土への混合率

供試体名	混合物質	混合率 (mass%)	混合濃度 (mol/l)
REF	なし	0	0
NHC-1	NaHCO ₃	1	0.31
N2C-1	Na ₂ CO ₃	1	0.24
NHC-4	NaHCO ₃	4	1.24
N2C-4	Na ₂ CO ₃	4	0.94
N2C-12	Na ₂ CO ₃	12	2.83

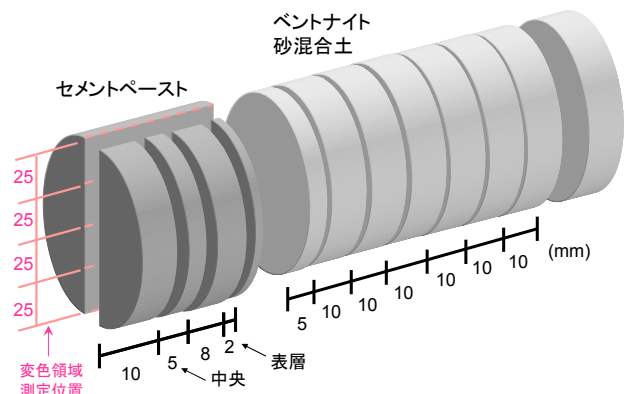


図-2 複合供試体の切断と分析部位、測定位置

なお、複合供試体の試験名は、ベントナイト砂混合土と同一とする。

2.3 電気泳動試験

複合供試体作製後、図-1 に示す装置で電気泳動試験を行った。電極には、ステンレススティールを 4mm 間隔の網目状に編んだものを用いた。陰極はベントナイト砂混合土中に、陽極はセメントペーストと接することになる飽和水酸化カルシウム溶液中に設置した。飽和水酸化カルシウム溶液は、セメントペーストの乾燥およびカルシウム溶脱を防ぐことを目的とした。

複合供試体を設置した電気泳動セルに直流定電圧を 5V 印加した。試験期間は、300 時間程度を基本とし、REF と NHC-4 については長時間(720 時間)の実験を追加した。なお、約 300 時間の実験においては、試験の都合上、260 時間または 310 時間と異なる試験期間となったが、300 時間付近での電流は比較的小さな値で安定しており、両者の試験時間の違いの影響は大きくないものとする。

なお、電極付近では水の電気分解が生じる可能性があるものの、本研究における着目点である境界面近傍の挙

動には影響を与えないのと考えた。

2.4 分析方法

電気泳動試験を終了した複合供試体を図-2のように切断し、セメントペーストのベントナイト接触面側から0~2mmを表層、10~15mmを中央として各分析を行った。7層に切断したベントナイト砂混合土も各種分析により変質状況を検討したが、結果は別報にて報告予定である。なお、セメントペーストの溶脱とベントナイト砂混合土の劣化には相関がある⁵⁾。

(1) 変色領域測定

全ての実験条件について、切断面における変色領域の範囲を、ベントナイト砂混合土接触面側からの深さとして計測した。直径100mmの端部を含めて25mm間隔で5箇所を測定を行い(図-2)、平均値を求めた。

(2) 熱分析

全ての実験条件について、表層および中央の試料をそれぞれ90μm以下に粉砕後、示差熱・熱重量同時測定(以下TG-DTAと略記)を用いて熱分析を行い、水酸化カルシウムCa(OH)₂量および炭酸カルシウムCaCO₃量を測定した。Ca(OH)₂量は400~500℃、CaCO₃量は600~750℃の質量変化からそれぞれ求め、800℃加熱時の試料質量に対する質量割合として整理した。なお、CaCO₃量については、初期含有量と考えられる強熱減量分を差し引いた。

(3) X線回折分析

代表的な実験条件として、供試体REFおよびNHC-4の試験時間720時間、N2C-12の各表層に関して、粉末X線回折を行い、Ca(OH)₂およびCaCO₃を定性分析した。試料の前処理は熱分析と同様に行った。

(4) EPMA面分析

代表的な実験条件として、供試体REFおよびNHC-4の試験時間720時間、N2C-12の切断面において、電子線マイクロアナライザー(EPMA)による面分析を行い、Ca、Si、Cの元素分布を測定した。加速電圧を15kVとし、CaとSiの標準試料にはwollastonite、Cにはcalciteを用いた。測定領域は、長さ25mm、幅20mmで、ピクセルサイズを50μmとした。

(5) 水銀圧入試験

代表的な実験条件として、供試体REFおよびNHC-4の試験時間720時間、N2C-12の表層および中央の試料について、水銀圧入式ポロシメーターによる空隙径分布測定を行った。測定には、数mm角に粗粉砕し、40℃環境で48時間の真空乾燥をさせた試料を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 積算電気量

各電気泳動試験における平均電流および積算電気量を表-3に示す。ここで平均電流は試験時間中の電流の

測定値の時間平均、積算電気量は測定した電圧および電流の積を時間に対して積算した値である。

300時間程度の電気泳動を行ったものの中では、供試体N2C-12を除き、混合濃度が増加するほど平均電流が増加する傾向を示した。一方で、N2C-12では、平均電流がもっとも小さくなった。電流値は、空隙構造に起因する拡散係数や電解質のイオン濃度、含水状態などに左右される電気抵抗が小さなものほど大きくなる。混合率が増加したことで電解質のイオン濃度が増加して電流量が相対的に高くなった一方で、N2C-12では顕著な空隙構造の違いが生じたことが推測される。なお、供試体REFにおいても比較的小さな積算電気量となったことについては、次の720時間試験結果とあわせて考察する。

720時間に試験時間を延長した供試体REFおよびNHC-4では、積算電気量は増加したものの平均電流の低下が確認された。これは、図-3の供試体REFおよびNHC-4の積算電気量の経時変化からも確認できる。供試体REFの積算電気量はNHC-4よりも小さく、720時間後には半分程度となった。電気泳動試験中の電流および電気量の低下は、二次鉱物の沈殿による空隙の閉塞や電気泳動による電解質のイオン濃度の低下のほか、特に供試体の乾燥などが原因として考えられる。電気泳動試験後のベントナイト砂混合土を観察したところ、REFでは、

表-3 平均電流および積算電気量

供試体名	試験時間 (h)	平均電流 (mA)	積算電気量 (kC)
REF	310	10.2	11.4
	720	5.9	15.3
NHC-1	260	13.7	12.8
N2C-1	260	13.0	12.2
NHC-4	310	15.5	17.3
	720	11.7	30.4
N2C-4	260	14.0	13.1
N2C-12	260	9.5	8.9

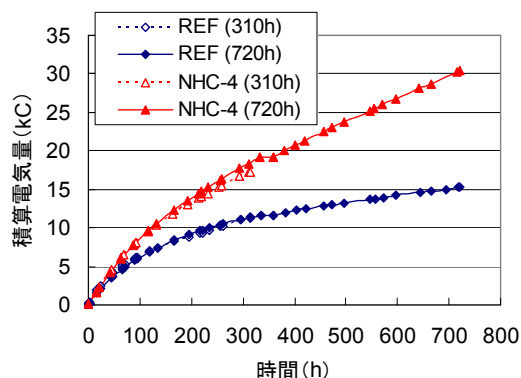


図-3 積算電流量の経時変化(REF, NHC-4)

他の供試体では観察されなかった乾燥の進行が、セメントペースト側で確認された。これは、REF では、初期のベントナイト砂混合土中の電解質のイオン濃度が小さかったため、電気泳動によって電解質のイオン濃度が際立って低下し、水の電気浸透が生じた可能性が考えられる。このため、含水率が低下し、特に積算電流量が小さくなった可能性がある。なお、図-3 からは実験の再現性があわせて確認できた。

以上より、平均電流や積算電流量の違いは物質移動抵抗性の指標のひとつになりえるが、今回の実験では、含水状態の低下などの影響もあり、大小関係の詳細を十分に議論できるほどの定量的な情報とはいえなかった。

3.2 目視変質観察

電気泳動試験後のセメントペースト供試体の切断面を目視観察したところ、白色変色領域が確認された。ベントナイト接触側表面からの平均変色深さを表-4 に示す。なお、REF の試験時間 310 時間では、白色への変色が確認されたが、変色境界領域が明瞭ではなかった。また、N2C-12 では、3.5 に後述するように局所的に 1mm 程度の劣化が進行していた箇所があったが、測定箇所には含まれていない。

平均変色深さを比較すると、300 時間程度の電気泳動を行ったものの中では、N2C-12 が 0.1mm となり、他の供試体が 2mm 弱程度であったことと比較し、特に小さな値であった。N2C-12 以外における混合率および混合物質の影響は明確ではなかった。

720 時間まで試験時間を延長した 2 供試体においては、変色深さが大きく、あるいは明瞭になった。供試体 REF と比較して、NHC-4 では平均変色深さが大きくなったが、積算電流量が約 2 倍大きかったためである。

3.3 熱分析

図-4 に、熱分析によって得られたセメントペースト表層における Ca(OH)₂ 量および CaCO₃ 量を示す。

まず、300 時間程度の電気泳動を行ったものの比較を行う。いずれも初期値よりも Ca(OH)₂ が減少し、初期試料ではほとんど確認されなかった CaCO₃ が増加した。Ca(OH)₂ の減少はセメントペーストの溶脱、CaCO₃ の増加は溶脱した Ca²⁺ とベントナイト中の HCO₃⁻ の反応による二次鉱物沈殿がそれぞれ原因であると考えられる。混合率の影響に関しては、供試体 REF と比較し、混合率 1%では REF とほぼ同様の傾向を示しているのに対し、混合率が 4%、12%と増加するにつれ、Ca(OH)₂ の減少量が小さくなった。また、混合率 4%では CaCO₃ が大きく増加したが、混合率 12%の N2C-12 では CaCO₃ の増加量はそれほど大きくなかった。混合率の増加とともにベントナイト砂混合土中からの HCO₃⁻ の供給量が増加することによって CaCO₃ の生成量が増加する傾向が示された。

ただし N2C-12 では、表面近傍に CaCO₃ が集中して生成することによって溶脱の進行が特に少なくなり、表面から 2mm の範囲としては、CaCO₃ の生成量が多くならなかったものと考えられる。なお、同混合率における混合物質の違いの影響は明らかではなかった。

次に、電気泳動時間の延長を行ったものについて比較を行う。いずれにおいても、試験時間が長くなることにより、Ca(OH)₂ がさらに減少し、溶脱の継続的進行が確認された。一方で、CaCO₃ 量は、REF では試験時間の長期化によってもほとんど変化しなかったのに対し、NHC-4 では大きく増加した。REF では HCO₃⁻ の供給が限定的で短時間で消費されたのに対し、NHC-4 ではベントナイトへの NaHCO₃ の事前混合によって HCO₃⁻ の十分な供給が可能となったため、試験時間の長期化とともに CaCO₃ の生成量も増加したものと考えられる。

表-4 セメントペーストの変色深さ

供試体名	試験時間(h)	平均変色深さ(mm)
REF	310	(約 1.0 [*])
	720	1.7
NHC-1	260	1.5
N2C-1	260	1.5
NHC-4	310	1.8
	720	2.7
N2C-4	260	2.0
N2C-12	260	0.1

^{*}変色境界部が不明瞭であったため、概算値。

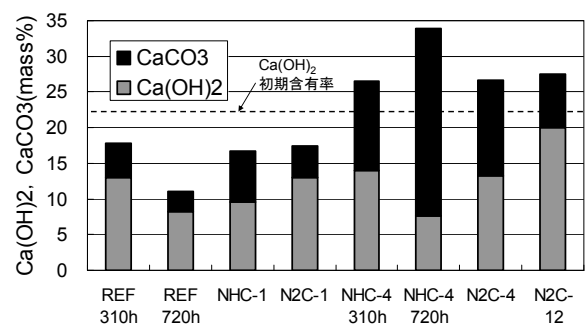


図-4 Ca(OH)₂, CaCO₃ 量 (熱分析)

3.4 X線回折分析

図-5 に、供試体 REF および NHC-4 の試験時間 720 時間、および N2C-12 の各表層に関して行った、粉末 X 線回折分析の結果を示す。図中には、観察された portlandite (Ca(OH)₂) と calcite (CaCO₃) のピーク位置をあわせて示した。

REF (720 時間) では、portlandite と calcite のピーク強度はいずれも小さかったのに対して、NHC-4 (720 時

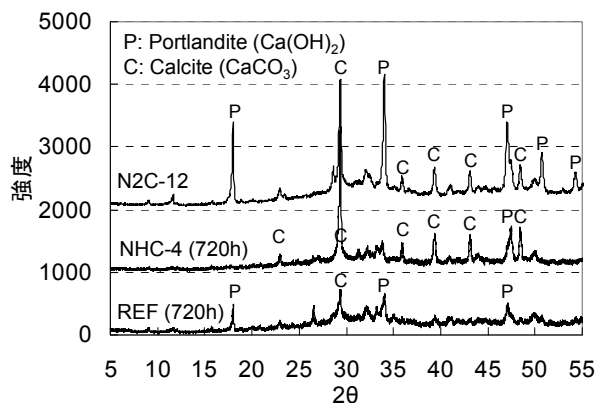


図-5 X線回折分析結果

間)では特に Calcite の明確なピークが複数の位置において観察された。N2C-12 では、portlandite と calcite のいずれにおいても明確なピークが複数の位置において確認された。これらはすべて熱分析による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 の測定結果と整合しており、事前にベントナイト砂混合土中に NaHCO_3 あるいは Na_2CO_3 を混合しておくことによって、接触するセメント系材料の表層に CaCO_3 (calcite) を生成させられることが確認された。

3.5 EPMA 分析

図-6 に、供試体 REF および NHC-4 の試験時間 720 時間、および N2C-12 の断面において行った、EPMA 分析の結果を示す。ここでは、Ca/Si および C/Si のモル比の軸方向分布を、面分析を実施した幅 20mm の領域に対して平均化したものを示した。なお、表層の分布が判別しやすいように、ベントナイト砂混合土との接触表面から 10mm の範囲を図示した。また、図-7 には、NHC-4 と N2C-12 の Ca 分布を示した。N2C-12 については局所的な変質領域があったため、図-6 では全体の平均に加え、半分ずつ (領域 A, B) の平均値をあわせて示した。

各供試体の Ca/Si の低下範囲は、目視観察の白色変質領域とほぼ一致し、積算電気量の大きな NHC-4 の約 3mm が最大となった。N2C-12 では、局所的には 1.0mm 程度となった。低下領域の Ca/Si の分布をみると、REF では表層ほど小さな典型的な溶脱劣化後の分布を示しているのに対し、NHC-4 では表層で若干増加し、N2C-12 では顕著に増加して内部の値を越えるものもあった。

C/Si 分布については、REF では表層でわずかに低下しているのに対し、NHC-4 および N2C-12 では表層において増加し、特に N2C-12 において増加が顕著であった。

以上の NHC-4 および N2C-12 における Ca/Si と C/Si の増加傾向は一致しており、熱分析および X 線回折分析によって確認されたように、表層部において calcite が形成し、溶脱が抑制されたものといえる。特に N2C-12 では、ごく表層の calcite 層が高い効果を示したことになる。いなお、もっとも劣化の小さい N2C-12 の領域 A において

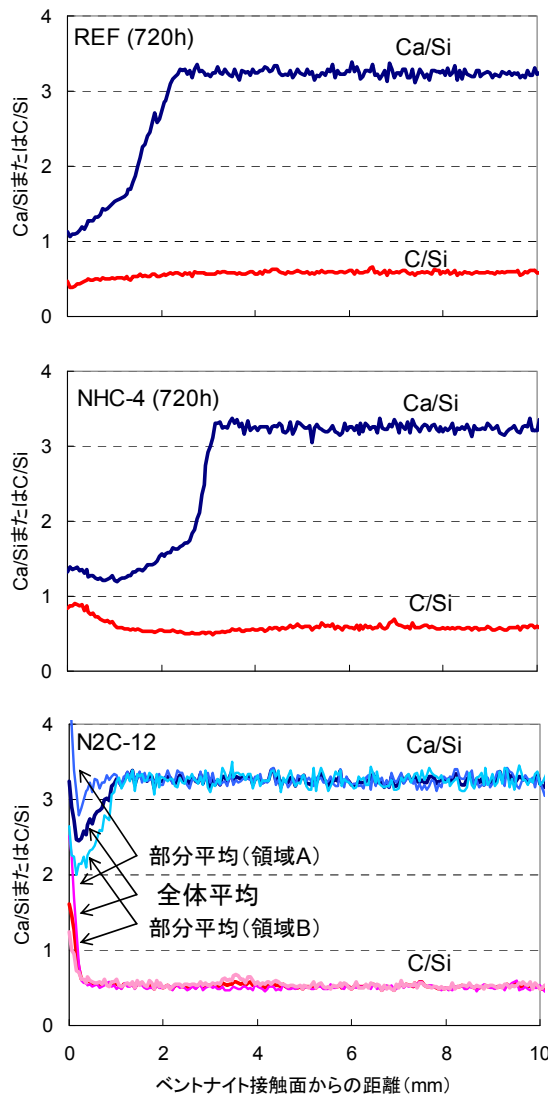


図-6 EPMA 分析結果 (Ca/Si, C/Si 分布)

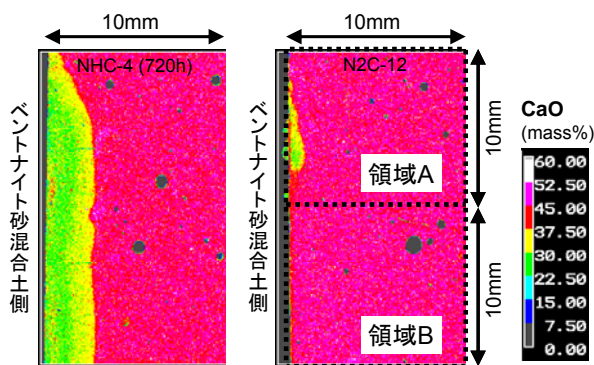


図-7 EPMA 分析結果 (CaO)

も、Ca/Si と C/Si の増加域の内部に Ca/Si の低下域があり、Ca/Si の低下と calcite 生成のプロセスについては、電気泳動法による促進の妥当性も含め、今後さらなる検討が必要である。また、N2C-12 における局所的な劣化の原因は明らかでない。

3.5 水銀圧入試験

図-8に、供試体 REF および NHC-4 の試験時間 720 時間、および N2C-12 の中央および表層で測定した、空隙径分布を示す。供試体 REF および NHC-4 では、数百 nm の空隙が大幅に増加し、溶脱による空隙構造の粗大化が確認された。一方の N2C-12 では、空隙構造の変化がほとんど確認されず、ベントナイト砂混合土への Na_2CO_3 の事前混合による高い溶脱抑制効果が確認された。表層では calcite の生成によって緻密化した可能性があるが、今回の測定は表層 2mm までの試料の平均値であり、局所的な影響は明確にはならなかった。

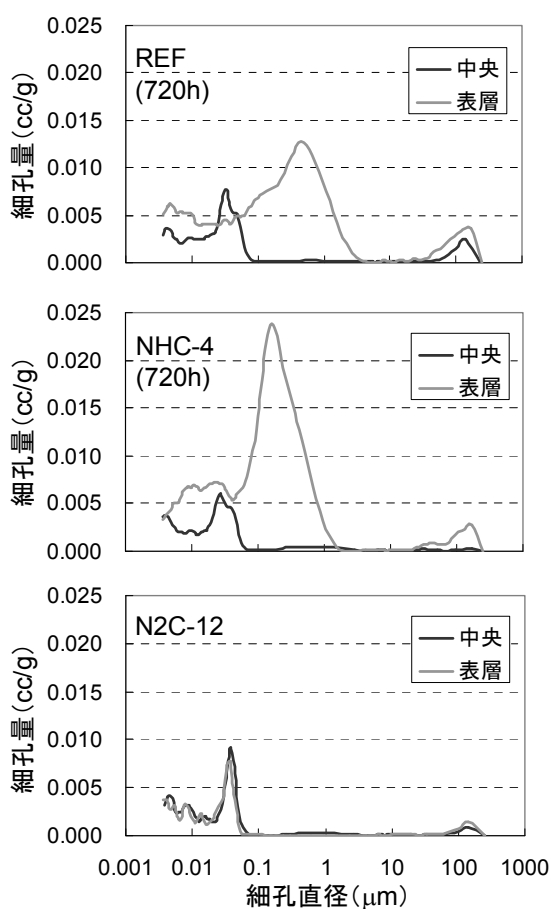


図-8 水銀圧入試験結果

4.まとめ

ベントナイト系材料に接するセメント系材料の溶脱抑制手法として、ベントナイトへの NaHCO_3 あるいは Na_2CO_3 の事前混合を提案し、電気泳動法によって抑制効果を検討した。

実験の結果、隣接するベントナイト系材料への NaHCO_3 あるいは Na_2CO_3 の事前混合により、セメントペーストの表層では calcite が生成することを確認した。特に、 Na_2CO_3 をベントナイト絶乾質量の 12%と多量に混合した場合には、溶脱抑制効果が明確になった。

なお、本検討は電気泳動法による電気化学的劣化促進を行ったが、実環境の緩やかな移流拡散現象とは大きく異なる。特に、二次鉱物の形成による溶脱抑制効果の観点からは保守的な実験条件となっている可能性があり、少量混合によっても十分な溶脱抑制効果が得られるかについては、今後、さらなる検討が必要と考えられる。

なお、ベントナイト系材料側の変質への影響についても詳細に分析を行い、別報にて報告を行う予定である。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(若手研究(A) 20686029)により実施した。なお、成果の一部である EPMA 分析については、財団法人 原子力安全研究協会が実施した「人工バリアの設計・製作に関する技術課題の検討(その4)」(原子力発電環境整備機構(NUMO)委託)による。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 庭瀬一仁ほか：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, pp.3-8, 2006.
- 2) 斉藤裕司ほか：侵食成分によるセメントの水和生成物の変質調査への電気化学的促進手法の適用性、土木学会論文集, No.564/V-35, pp.189-197, 1997.
- 3) 横関康祐ほか：炭酸化養生によるコンクリートの高耐久化、コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.555-560, 1997.
- 4) 蔵重勲, 廣永道彦：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)、電力中央研究所報告, N06028, 2007.
- 5) 渡辺真樹, 半井健一郎：ベントナイトへの炭酸水素ナトリウムの混合がセメント系材料の溶脱に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.717-722, 2008.
- 6) 半井健一郎ほか：ベントナイトへの炭酸水素ナトリウムの混合による人工バリアの高耐久化、土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.63, CS05-20, 2008.
- 7) 小林一三ほか：吹付け工法によるベントナイト系人工バリアの構築、土木学会年次学術講演会概要集, Vol.60, 3-064, pp.127-128, 2005.
- 8) 杉山隆文ほか：電気泳動法によるコンクリートと接するベントナイト砂混合土の変質に関する基礎研究, 材料, Vol.54, No.8, pp.816-821, 2005.
- 9) 石井祐輔ほか：材齢初期からの乾燥および炭酸化がセメント硬化体の水和生成物と酸素拡散係数に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.961-966, 2009.