

セメント系人工バリア材料の溶脱変質過程の解明

背景

放射性廃棄物処分環境下では、バリアを構成するセメント水和物から地下水に Ca^{2+} 、 Si 等の諸イオンが溶脱することで硬化体が多孔質化し、核種移行抑制機能が低下することが懸念されている。セメント系人工バリアの構築に際して硬化体の変質特性と変質領域の進行速度の評価が重要であり、硬化体細孔構造の変化とセメントの主要水和物であるカルシウム・シリケート化合物(C-S-H)の溶脱変質過程を明らかにする必要がある。

目的

セメント系人工バリア材料の長期耐久性評価に資するため、溶脱に伴う硬化体の物理・化学特性の変化および変質メカニズムを明らかにする。

主な成果

普通および低熱ポルトランドセメント(OPC, LPC)とフライアッシュ混合セメント(FAC)を使用し、水結合材比を変化させたブロック状硬化体に対して拡散場を模擬した浸漬法による溶脱試験を実施した。なお、4~5週間に一度浸漬水を全量交換し、硬化体と浸漬液間のイオン濃度勾配を維持することで促進状態を設け、固相および液相の諸特性を評価し、以下の現象を明らかにした。

1. セメント硬化体の細孔構造が溶脱変質領域の拡大に及ぼす影響

OPC、LPC 硬化体では、セメント水和物のうち水酸化カルシウム(CH)の消失域の先端部(CH 変質フロント)の進行に伴い、孔径20~200nm程度の初期形成細孔が孔径100nm以上の空隙に拡大する(図1、図2)。また、孔径20~200nmの初期形成細孔が多いほどCH 変質フロントの進行速度が高いことから、孔径20~200nmの細孔が溶脱イオンの拡散性を支配していると推察した(図3)。FACを使用した硬化体では、CH消費に伴うポゾラン反応相の形成による孔径20~200nmの初期形成細孔の充填効果(組織の緻密化効果、図4)による溶脱イオンの拡散性抑制効果とCH結晶粒の離間距離の拡大(図5)により、CH 変質フロントの進行速度は非常に低くなることを示した(図6)。

2. C-S-Hの溶脱変質メカニズムに関する実験的考察

溶脱の進行に伴い、粒径約10nmとなるC-S-Hコロイドの体積は減少し、コロイド粒間に孔径5~10nmとなる微小細孔を多く形成することをSEM像観察により示した。C-S-Hから溶脱する Ca^{2+} 量は Si よりも多いため、溶脱変質の過程でC-S-Hの Ca/Si 比は低下し、C-S-H中の Si イオンの結合度が高まる。そして、C-S-Hの溶脱変質がより進行し、 Ca/Si 比が1.0以下に減少した場合は Si イオンの網目結合化がもたらされることを ^{29}Si -NMRにより明らかにした。これは、 Si 結合層間から Ca^{2+} が溶脱することで、 Si 結合層間の距離が縮小することによりもたらされた現象であると推測された。

以上のことからセメント系人工バリア材料の長期耐久性評価の確度を高める見通しを得ることができた。

今後の展開

溶脱耐久性が高いと期待されるトバモライト等の高結晶性化合物を多く含む硬化体の溶脱特性の評価を行ない、放射性廃棄物処分施設への適用性を検討する。

主 担 当 者 地球工学研究所 バックエンド研究センター 主任研究員 山本 武志

関連報告書 「セメント系人工バリア材料の溶脱変質特性の実験的検討」 電力中央研究所報告: N05019

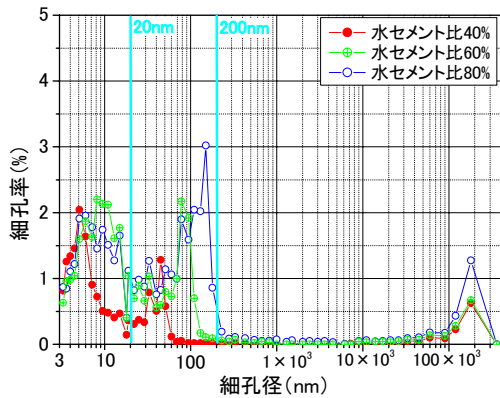


図1 OPCペーストの初期細孔径分布

注) 水結合材比の増加とともに孔径 20~200nm 程度の初期形成細孔量は増加し(図 1)、溶脱変質の進行とともに孔径 100nm 程度以上の細孔量が増加する傾向が認められた。

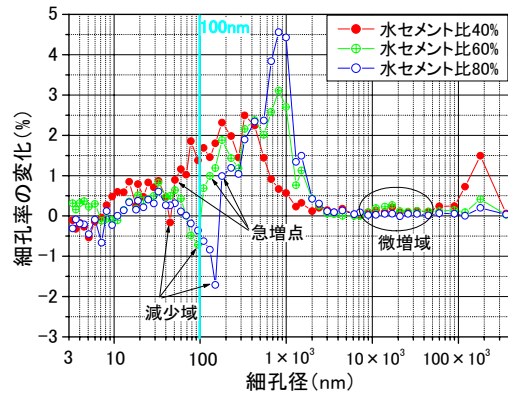


図2 変質前後のOPCペースト細孔径分布変化

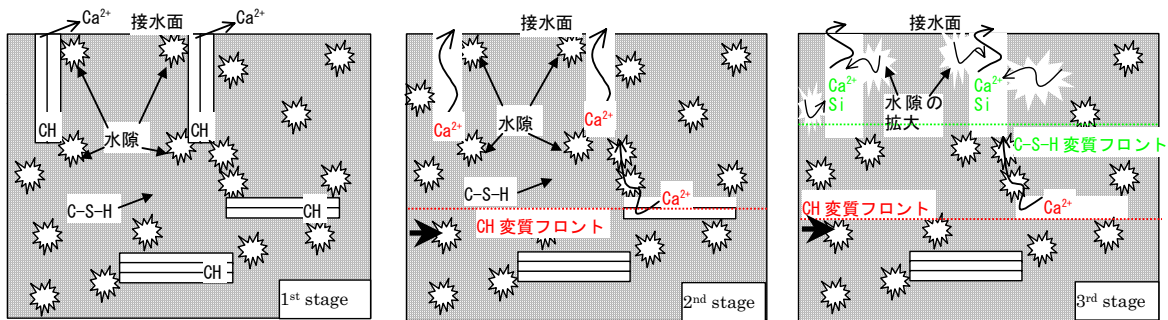


図3 CH 変質フロントおよび C-S-H 変質フロントの形成メカニズムの概念図

注) 孔径 20~200nm 程度の初期形成細孔を水隙として表記した。C-S-HはCHよりも低溶解度であるが、CH変質フロントが硬化体深部に達するとCHから溶脱するCa²⁺の接水面までの拡散距離が長くなるため、個液相間の濃度勾配の緩衝のために接水面近傍のCH消失痕および水隙壁面のC-S-Hの溶解が発生すると考えられた。

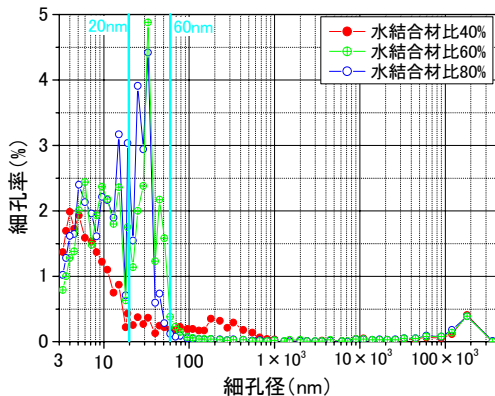


図4 FACペーストの初期細孔径分布

注) フライアッシュの混合により孔径 20nm 以上の初期形成細孔量は減少し(図 4)、変質フロント進行速度は非常に緩慢になる(図 6)。

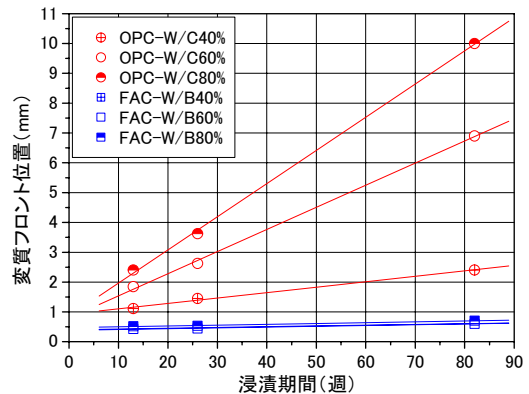


図6 変質フロント進行速度の比較

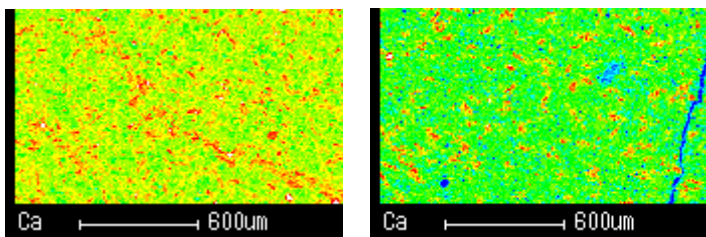


図5 CH 結晶粒離間距離の比較(左:OPC-W/C60%, 右:FAC-W/B60%)

赤色点がCH結晶粒を表し、フライアッシュ混合によりCH量の減少と共にCH結晶粒の離間距離が大きくなることを明らかにした。