

遠心力法によるセメントペースト試料の通水変質試験[†]芳賀和子^{††} 柴田真仁^{††} 深谷泰文^{††} 小林康利^{†††} 今村光孝^{†††}

セメント系材料が溶解することにより、放射性廃棄物処分施設の環境は高アルカリ性となる。セメントの長期間にわたる高アルカリ性維持機能に関する研究は数多く報告されているが、液相に関する検討がほとんどであり、固相の分析が実施されていないことから、溶解過程を明らかにしているとは言いがたく、固相の変化を評価することが必要であると考え、筆者らは遠心力を利用した透水試験技術を用いて比較的短時間で通水変質試験を実施した。本試験技術を用いることによって、溶解に伴う液相と固相の変化を比較的短時間で評価することができた。

通水試験後の固相は変質部分と未変質部分に区別でき、溶解フロントが確認できた。変質部分では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消失しており、微細構造が変化していた。通水量と液相組成の関係は Pfingsten らが実施した通水試験結果[1]と非常に良く一致し、また、セメントの溶解過程についても両者の試験結果は一致した。

Keywords:セメント, 変質試験, 変成, 溶解, 劣化, 変質, 溶解フロント, 変質フロント

The high pH condition of aqueous solution in the radioactive waste repository can be produced by dissolution of hydrated cement. Many studies have been reported to clarify the mechanism to maintain high pH for a long term, however, these can not represent all phenomena related to the dissolution process of the cement hydrates because of the lack of solid phase analyses. We have studied not only the aqueous phase but the change of the solid phase simultaneously. We have studied the applicability of the permeability test method using centrifugal force to percolate pore water. By using this method, we have investigated the dissolution phenomena of hydrated cement within acceptable period of experiment.

As a result, the solid phase analysis indicated the clear distinction between altered and unaltered area and the existence of a dissolution front was identified. On the altered area of the solid phase, it was confirmed that $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was dissolved. An obvious change of microstructure was observed. The relation between the volume of percolated water and concentration of the liquid phase composition contained in percolated water through a specimen of hydrated cement was found to be quite similar to that of the test data by Pfingsten et. al.[1] and consequently the dissolving process of cement was found to be identical.

Keywords: cement, degeneration test, alteration, dissolution, deterioration, dissolution front, alteration front

1 はじめに

セメントは放射性廃棄物処分システムにおいて重要な人工バリア構成要素であると考えられており、六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センターにおいても躯体コンクリート、充填材等に使用されている。今後、処分対象となる廃棄物の放射線量が高くなることが予測され、そのために人工バリア材であるベントナイトおよびセメントに要求される性能担保期間は長く、かつ高い核種閉じ込め性能が要求される。しかし、長期間にわたる力学的強度や核種閉じ込め性能の変化は解明されているとは言いがたく、長期的な性能予測を不確実なものとしている。セメントは地下水に接触することによって溶解し変質していくため、この溶解による変質がセメントの各種物性を変化させる重要な要因の一つであると考えられており、多くの研究が実施されている[1-8]。

放射性廃棄物の処分施設の安全性能の評価ではセメント系材料の変質を予測する期間が非常に長期間であり、実験的手法では直接確認できないことから、現象をモデル化してシミュレーションする解析手法による評価に頼らざるを得ないが、その解析手法の検証的データ取得のために促進溶解試験は重要である。従来から粉体試料の

溶解試験が実施され、溶解による液相組成の変化から、施設に用いられているセメント系材料の溶解現象を予測した研究が報告されている[2]。しかし、地下埋設施設では多孔質体であるセメント構造体の内部を水が通過し、溶解成分は移流と拡散によって系外に運び出されると予測される。そのような現象を実験的に模擬し、セメント自体の変質を解析した研究例は非常に少ない[5]。また、力学的強度や止水性能といったような物理的性能の変化を評価するためには一定以上の大きさの固体試料が必要であるが、浸漬試験では表層から液相への溶解成分の溶出と内部からの溶解成分の拡散が律速となり、固相内部の拡散速度が遅いことから、固相内部まで溶解変質した試料を得ることは難しいと考えられる[8]。

しかし、UFA, Venture, Inc 社開発の遠心力を駆動力とした透水性試験技術 [9]をセメントの溶解変質試験に適用し、固相試料内を通過する水の移動速度を速くすることにより、比較的短時間で通水による溶解変質試験が可能であると考えられる。したがって、本技術が適用可能であれば、迅速性、適用性の拡大、試験点数の多数処理とそれによる信頼性の向上は大きいと期待される。本研究では、本技術をセメントの溶解変質試験に適用することを試み、他の溶解試験結果との比較、溶解初期の変質過程を解析した。

[†] The Alteration Test of Hydrate Cement Paste by Water-Permeation using Centrifugal Force, by Kazuko Haga (Kazuko_Haga@grp.taiheiyo-cement.co.jp), Masahito Shibata, Yasubumi Fukaya, Yasutoshi Kobayashi and Mitsutaka Imamura.

^{††} (株)オーテック 環境事業部 Environmental Materials Department, OTEC Co., Ltd. 〒360-0825 熊谷市月見町 2-1-1

^{†††} 日本原燃(株) 環境整備部 Low Level Waste Management Dept., Japan Nuclear Fuel Limited 〒100-0011 千代田区内幸町 2-2-2

2 実験

2.1 試料

通水試験用の試料は、溶解を促進させるという理由から水に接触する表面積が大きく、また、試験時間の短縮を考慮して通水速度が速い試料が望ましいと考え、空隙率の大きな試料を使用することにした。汎用性を考えて普通ポルトランドセメントを用い、練り混ぜ水はイオン交換水とし、骨材を使用しないペースト試料として、装置条件である $3\text{ cm}\phi \times 5\text{ cm}$ の円柱状に成型した。空隙率を大きくするためには、発泡剤を使用する方法が考えられるが、溶解現象への影響を考慮して、セメントに対する練り混ぜ水の重量比（以下、水セメント比）を大きくする方法で空隙率を大きくすることとし、水セメント比 1.0 のペースト硬化体を作製した。通常、ペースト試料の場合、水セメント比 0.3 を超えるとブリーディング水が生じ、実際の硬化体の組成は配合時での水セメント比を反映していない。したがって、ブリーディング水が生じないように凝結時間が来るまえに定期的に混練を繰り返すことにした。凝結前のゆっくりとした水和反応を利用し、二次凝集組織を発達させることにより比較的嵩高い水和組織が形成されるので、ブリーディング水がほとんど出なくなる。この方法により作製したセメントペースト硬化体の空隙率は 59 %（水銀圧入法による）と非常に高い値が得られた。養生は 35 °C で 14 日間、封かん養生とした。得られた試料の X 線回折試験結果から未水和鉱物の残存が少し認められた。

また、円柱体の試験試料は側面を不透水性の樹脂で被覆し、側面からの通水が生じないようにした。

2.2 通水変質試験

本研究では、回転による遠心力を駆動力として通水させ、材料の透水係数を測定する装置を用いて溶解通水試験を実施した。装置の概要を Fig.1 に示す。遠心力を利用

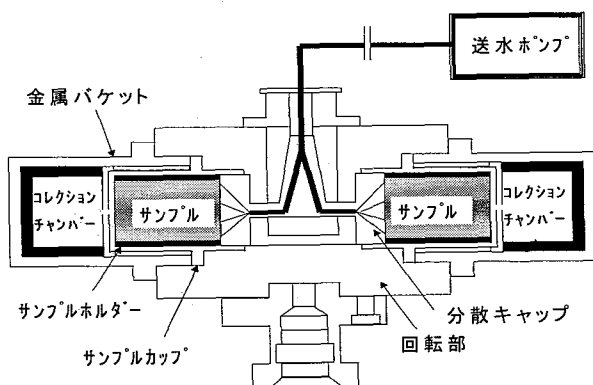


Fig.1 UFA rotor and seal assembly[9].

して連続的に試料内に通水することにより、セメントを用いた施設内の地下水の浸透によるセメント水和物の溶解現象を評価できると考えた。

通水試験は遠心機の回転数 600 rpm で実施した。この回転数は本試験の試料形状の場合、水頭圧で約 2 m の圧力差に相当する。また、通水させる水はイオン交換水とし、試料内を通過した通水を 10 ml ごとに採取し pH を測定した後、50 ml 分をまとめて液相組成の分析を行った。総量で 2000 ml 通水させたところで試験を中止し、ペースト硬化体を取りだし、固相分析に供した。通水量 2000 ml は、本研究で用いたセメント硬化体中の空隙水が、100 回程度入れ替わる水の量に相当する。また、通水初期の液相組成を評価するため、通水量 200 ml 程度の試験も実施した。以上の試験条件をまとめて Table 1 に示す。

2.3 通水試料の分析

2.3.1 固相分析

固相試料は真空乾燥後、試料を中心部分で円柱の軸方向にカットした。試料断面を目視観察した結果、通水後試料について明確な変質部 (Fig.2 上部) および未変質部 (Fig.2 下部) と思われる差異が認められたので、カットした半分は変質部と未変質部に分けて試料調整し、固相分析を実施した。それぞれの部分を小さくカットした後、走査型電子顕微鏡（以下、SEM: 日本電子社製、JSM6100）を用いて破断面の水和物形態を観察し、水銀圧入式ポロシメータ (Micrometrics 社製、Auto pore II 9220) を用いて、空隙量および空隙径分布を測定した。残りの試料は粉碎して X 線回折（以下、XRD: リガク製、RINT2050）による結晶相の同定および示差熱重量分析（以下、DTA-TG: セイコー電子工業社製、TG/DTA300）による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の定量に用いた。また、残りの半分の試料はカットした断面を研磨して X 線マイクロアナライザー（以下、EPMA: 日本電子社製、JXA-8621）により測定した。

2.3.2 液相分析

通水液の pH は pH メーター（ホリバ社製、F21）を用いて測定した。また、通水液中の Ca, Na, K 濃度は誘導結合プラズマ発光分光光度計（セイコー電子工業製、SPS-1200VR）により測定した。

3 結果および考察

3.1 固相分析結果

通水後試料の変質状態の模式図を Fig.2 に示す。

通水後試料の断面の目視観察結果ではイオン交換水が流入する試料上部と通水した液が流出する側の試料下部で明らかに様相が異なり、変質部分と未変質部分に区別することができた。

3.1.1 空隙構造の変化

出発試料と 2000 ml 通水後の変質部と考えられる試料上部の試料の空隙径分布を Fig.3 に示す. 通水後の試料の変質部分では出発試料と比較して数 10 nm~100 nm 程度の空隙および 1 μm 程度の空隙が増加していた. 水銀圧入法により測定した累積空隙容積量は出発試料が 0.6 ml/g であるのに対し, 変質部では約 0.8 ml/g, 試料下部の未変質部は約 0.6 ml/g となっており, 変質部分の空隙量が増加していることがわかった.

出発試料と 2000 mL 通水した試料断面の SEM 観察結果を Fig.4 に示す. 出発試料の水和物として Ca(OH)₂ と考えられる厚さ 1~5 μm に積層した結晶および type I (放射状に集合した繊維状) もしくは type II (網目状) の形態の C-S-H(xCaO·ySiO₂·zH₂O)ゲルが多く存在していた. 試験試料の配合は水セメント比が 1.0 と高く, 硬化が始まる前に間欠的に混練を行ったことなどから, セメント粒子

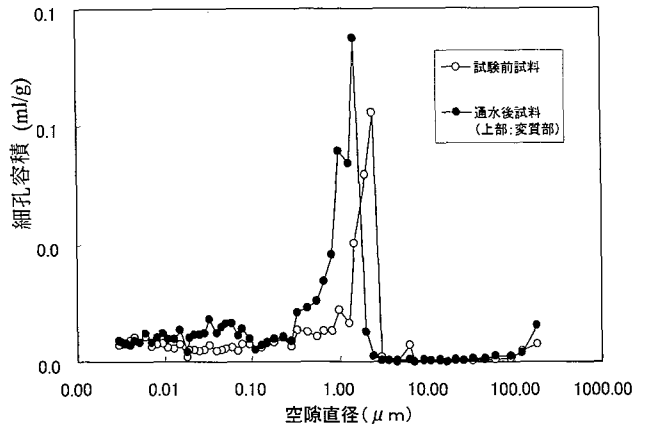


Fig.3 Pore size distribution of starting sample and altered sample by flowing water.

Table 1 Experimental condition.

試験試料	<セメント硬化体> 普通ポルトランドセメントペースト 水セメント比 100% 35℃ 14日間封かん養生 空隙率 59% (水銀圧入法による) 試料形状 直径 3cm 高さ 5cm の円柱
	<通水液> イオン交換水
通水条件	回転数 600rpm
通水量	2000ml

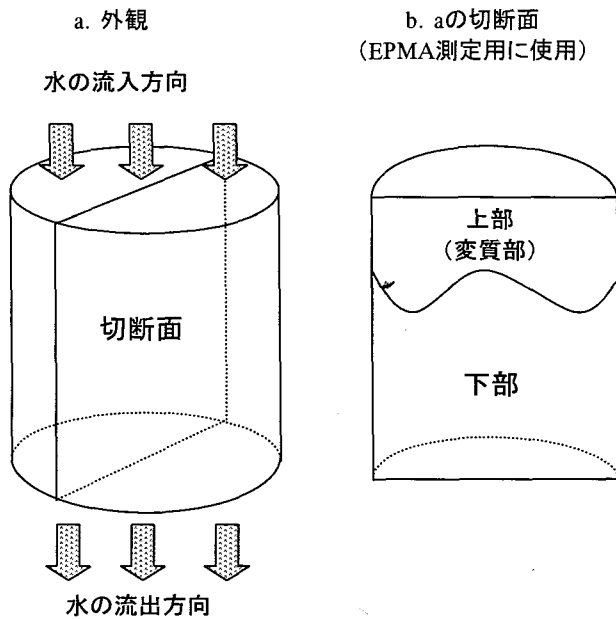


Fig.2 Diagrammatic representation of the dissolution or deterioration front on the cross section of the altered sample by flowing water.

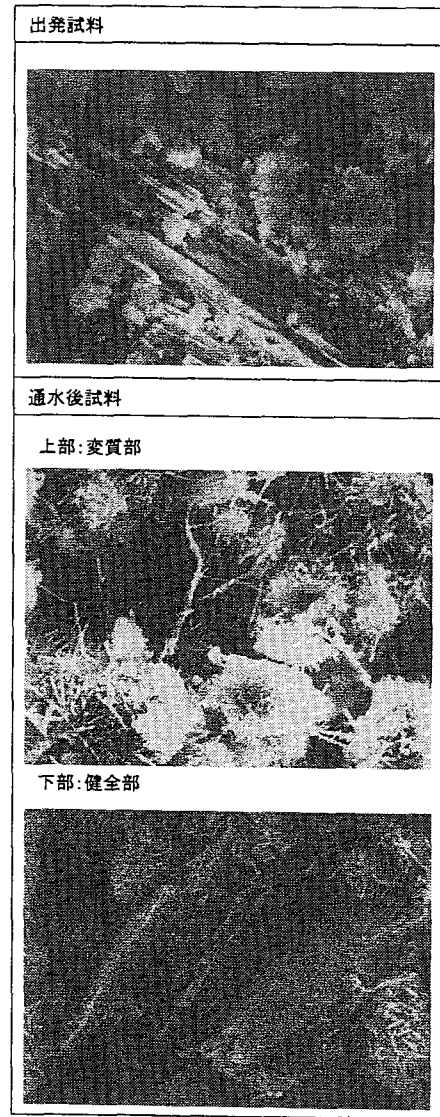


Fig.4 Secondary electron image of the starting sample and altered sample by flowing water.

示した。通水前の試料の Ca の濃度分布はほぼ均一であるのに対して、通水後の試料では、Ca の分布に上部と下部で明瞭な違いが認められた。この分布の違いは試料断面の目視観察によって確認された変質部分と未変質部分の区別と一致した。試料上部の変質部分では Ca 濃度が明らかに減少しており、XRD、DTA-TG の結果と合わせて考えると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解による Ca 濃度の低下であると判断された。試料下部の未変質部分の Ca 濃度分布は、出発試料と比較して大きな差異は認められず、同程度の分布であった。Si の分布は、通水後の試料では上部の表層 5 mm 程度において高くなっており、上部の他の部分と下部では同程度の濃度分布となっていた。CaO/SiO₂ モル比の分布にすると、大きく見て 3 段階の濃度分布が認められた。下部は出発試料と同様な組成となっており、ほとんど変質していないことがわかった。変質部分上部では完全に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解していると考えられる CaO/SiO₂ 比であり、未変質部分との境界部分で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解していると考えられる部分が帯状に確認された。また、2000 ml 通水後試料では、Na がほとんど均一に消失している様子が観察されることから、2000 ml の通水によって硬化体中の大部分の Na が溶出していることがわかった。K に関しても同様な結果が得られた。

3.2 液相分析結果

3.2.1 液相組成の変化

積算通水量と通水した液相の pH および Ca, Na の各濃度との関係を Fig.6 に示す。通水開始のごく初期では、pH が若干高い傾向にあるが、通水量 100 ml 以降は 2000 ml までほぼ一定の pH=12.6 を示した。Ca 濃度は通水初期の

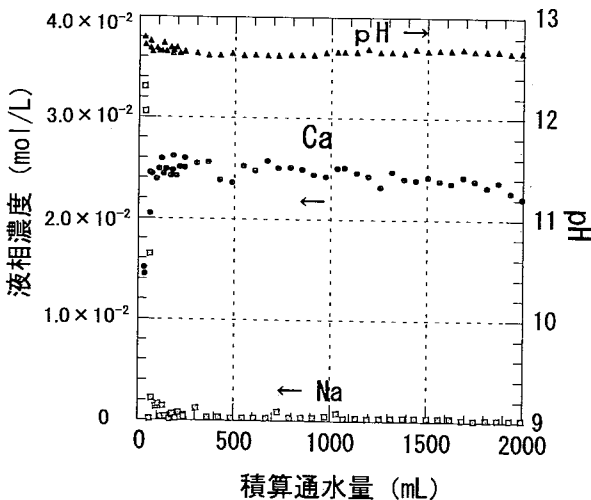


Fig.6 Dependence on pH, Ca and Na concentration as a function of the amount of discharged water.

約 100 ml までは、約 1.5×10^{-2} mol/l であり、それ以上では上昇し 2.5×10^{-2} mol/l でピークに達した後は、2000 ml の通水量まで若干の低下を示しながら推移した。一方、Na 成分はごく初期の 100 ml 以内で高濃度の溶出があり、それ以上ではごく低濃度での溶出が連続的に認められた。K も Na と同様の結果であった。

3.2.2 既往データとの比較

通水量と Na, Ca 濃度の関係を、PSI の Pflingsten らが報告している長期セメント劣化試験結果[1]と比較して Fig.7~8 に示す。

両者のデータを同一グラフ上で比較することを考えた場合、セメントの化学組成に大きな差は無いと仮定すると、各成分の存在量は固相体積に依存する。従って、通水量を固相体積で規格化してグラフ化した。本実験の試料体積は 32.66 cm³、Pflingsten らの試験試料は 13.5 cm³ であるので、その比率は $13.5/32.66=0.404$ となる。すなわち、Pflingsten らの通水液量に等価な本実験の通水液量 $X_b(\text{ml})$ は、実際の通水量を $X_U(\text{ml})$ として、 $X_b=0.404X_U$ となる。

Na 濃度は、通水量とともに濃度の減衰する挙動の傾向は一致しているが、同一通水量で比較すると本実験結果のほうが濃度が低くなっていた。原因としては、①セメ

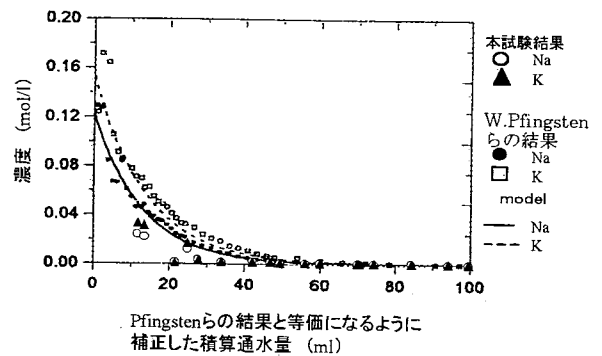


Fig.7 Na concentration in discharged water compared to data by Pflingsten[1].

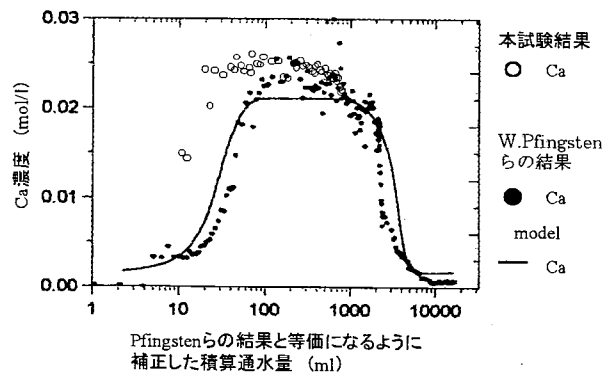


Fig.8 Ca concentration in discharged water compared to data by Pflingsten[1].

ント中の Na 濃度が本実験で用いたセメントのほうが低いと推測されること、② 本実験で用いた試料は水和が十分に進行していないために、Na が未水和鉱物中に存在していること、が考えられる。未水和鉱物中に存在している Na は水和が進行するに従って空隙水中に溶出してくる。出発試料は未水和鉱物が少量残存しており、通水試験中においても徐々に水和が進行していたと考えられる。K 濃度についても同様の傾向が見られ、Na と同様の理由により液相への初期の溶出量が少なくなったと考えられた。

通水量と Ca 濃度の関係は、本実験結果は Pfingsten らのデータと比較して、通水量に対する Ca 濃度の上昇が早く始まっており、濃度最高値も少し高かった。本実験のデータはセメント全体の溶解過程から見て溶解の初期の段階であり、通水量 2000 ml (Pfingsten らの実験と等価な通水量は約 800 ml) までの比較しかできないが、Ca 濃度の変化の傾向は比較的良く一致していた。セメント水和物の空隙水中の Ca 濃度は Na, K 濃度が高い場合は低く、Na, K が溶出した後に Ca 濃度が上昇することが既往の研究 [11]において認められており、Pfingsten らのデータに比べて早期に Ca 濃度の上昇が認められたのは、本実験試料では早期に Na, K 成分が溶出してしまったことが原因と考えられる。

固相、液相の分析結果から、本実験においてセメント成分の溶出は Na, K の溶出、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出の順に起きていることがわかり、これは他の溶解試験 [1-2,8,12-13] で確認されているセメント成分の初期の溶解過程と一致した。

3.3 溶解過程の推定

セメントペースト試料は通水により、水が流入する側の表層から溶解が始まるが、試料内において局所的平衡溶解が成立しているとすれば、表層の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が無くなるまでは表層から通水方向に向かって、内部は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の飽和溶液が通過すると考えられる。表層の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が無くなると、それより少し内部の層の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解を始める。この層より内部は相変わらず $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の飽和溶液が通過する。このようにして溶解が進んでいる薄い層が常に考えられ、これを変質フロントもしくは溶解フロントと称すると(本研究では溶解フロントと称する)、溶解フロントは水が流入する表層から内部の水が流出する側へと進んでいく。本実験において試験後の試料に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解により消失した変質部分と溶解平衡が保たれている未変質部分の明瞭な区別が目視および EPMA 分析で認められ、溶解フロントの存在が明らかとなった。

溶解過程の模式図を Fig.9 に示す。通水試験では、溶解フロントはある速度で未変質部分へ進むため、やがて、ある水和相(図中の A) は試料全体から溶出される。A の

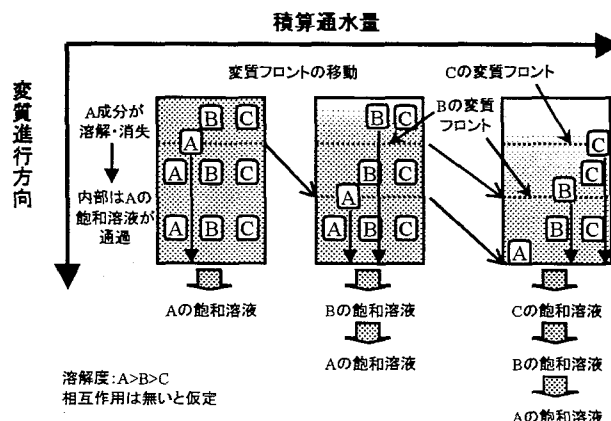


Fig.9 Schematic process of the dissolution in this experiment.

溶解フロントが通水方向に向かって進む間に、次の溶解制限固相である B が表層から溶解を開始し、新たに B の溶解フロントが進んでくる溶解過程が考えられる。本試験において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解フロントを明確に確認することができたが、非調和溶解であることや、再析出反応も考慮する必要があると考えられる C-S-H ゲルやエトリンガイトの溶解に伴う明確な溶解フロントは確認できない可能性がある。

4 まとめ

- (1) 遠心力を用いて固相試料内を通過する水の移動速度を早くすることにより、従来の浸漬試験に比較して短時間で溶解による固相の変質を評価することができた。
- (2) 従来の粉体試料の溶解試験では得ることができなかった、溶解による空隙構造の変化を確認した。溶解によって空隙構造が大きく変化しており、SEM 観察や XRD, DTA-TG の結果も考え合わせると、空隙構造の変化は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解と C-S-H ゲルの発達によるものであると判断できた。
- (3) 固相断面の目視による観察結果および EPMA による測定結果から、試料内部は変質部分と未変質部分に明確に区別でき、固相分析の結果より変質部分は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解により消失している部分と考えられ、変質部分と未変質部分の境界部分に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解領域(溶解フロント)が確認できた。
- (4) 固相分析、液相分析の結果から、本研究におけるセメント成分の溶出は Na, K の溶出、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出の順に起きていることがわかり、これは他の溶解試験で確認されているセメント成分の初期の溶解過程と一致していた。

(5) 本実験は通水量 2000 ml と少なく (Pfingsten らが報告している PSI の実験データに等価換算すると 800 ml 程度), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解過程を確認したのみで, C-S-H ゲルの溶解過程の評価にまでは至っていないが, 溶解初期において溶解過程が変化することはなかった. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解については局所的な平衡溶解が成立していると考えられ, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解フロントが通水方向に移動していく固相の変化過程を推察することができた.

参考文献

- [1] Pfingsten, W., Shiotsuki, M.: Modeling a cement degradation experiment by a hydraulic and chemical equilibrium coupled code. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 353)*, Davos, Switzerland, September 28-October 3, 1997, pp.805-812 (1998).
- [2] Atkinson, A., Guppy, R. M.: Evolution of pH in a radwaste repository. AERE R 12961, United Kingdom Atomic Energy Authority (1988).
- [3] Berner, U. R.: Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals. *Radiochem. Acta* **44/45**, 387-393 (1988).
- [4] Faucon, P., Adenot, F., Facquinot, J., Virlet, J., Cabrillac, R., Jorda, M.: Contribution of nuclear magnetic resonance techniques to the study of cement paste water Degradation. *Proc. of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, **3**, Gothenburg, Sweden, June 2-6, 3v003 (1997).
- [5] 渡邊賢三, 横関康祐, 小関喜久夫, 大門正機: 水中へのセメント系材料のカルシウム溶出に関する実験的評価. *コンクリート工学年次論文報告集*, **21**(2), pp.967-972 (1999).
- [6] 斎藤祐司, 田島孝彦, 中根淳, 藤原愛: 電気化学的促進手法によるコンクリートの Ca 溶出に伴う劣化予測. *コンクリート工学年次論文報告集*, **19**(1), pp.1969-1974 (1996).
- [7] 芳賀和子, 柴田真仁, 岡田能彦, 広永道彦, 田中 知, 長崎晋也: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和物の溶解過程と C-S-H のシリケートアニオン構造変化. *原子力バックエンド研究* **5**(2), 43-50 (1999).
- [8] 芳賀和子, 広永道彦, 田中知, 内川浩: 溶解過程における C_3S ペースト硬化体の反応と組成および構造の変化. *セメント・コンクリート論文集*, No.53 (1999)(印刷中).
- [9] Conca, J. L., Wright, J.: Diffusion and flow in gravel, soil and whole rock. *Applied Hydrology* **1**, 5-24 (1992).
- [10] Uchikawa, H.: Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from the Standpoint of Composition and Structure. *Proc. Engineering Foundation Conference, Advances in Cement Manufacture and Use*, Potosi, Missouri, USA, July 31-August 5, 1988, pp.271-294 (1988).
- [11] Diamond, S.: Effect of two Danish flyashes on alkali contents of pore solution of cement-flyash paste. *Cem. Conc. Res.* **11**, 383-394 (1981).
- [12] 三原守弘, 入矢桂史郎, 根山敦史, 伊藤勝: シリカフェームを混合したセメントペーストの浸出試験とモデル化. *放射性廃棄物研究* **3**(2), 71-79 (1997).
- [13] 芳賀和子, 坂本浩幸, 石崎寛治郎, 天野怨, 広永道彦, 田中知: 放射性廃棄物処理処分におけるセメント系材料の溶解特性. *秩父小野田研究報告* **133**, 194-203 (1997).