

論文 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

渡辺 真樹*1・半井 健一郎*2

要旨: 本研究では、低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分施設で人工バリア材として使用されるベントナイトに炭酸水素ナトリウムを混合することが、セメント系材料の溶脱およびベントナイトの変質に及ぼす影響を実験的に評価することを目的とした。炭酸水素ナトリウムの混合率を4水準に設定し、促進試験として電気泳動法を採用した。電気泳動後の分析結果より、ベントナイトへの炭酸水素ナトリウムの混合は、セメントペーストからのカルシウム溶脱およびベントナイトのカルシウム型化を抑制し、特に飽和濃度以上の混合ではその効果が顕著に現れることが明らかとなった。

キーワード: ベントナイト, セメントペースト, 溶脱, 炭酸水素ナトリウム, 電気泳動法

1. はじめに

放射性廃棄物の埋設処分において、放射性核種が人間環境へと漏洩するのを防ぐための人工バリアが設けられる。余裕深度処分施設における人工バリア材として、核種の拡散抑止機能が期待されるセメント系材料と、膨潤性、止水性が期待されるナトリウム型ベントナイトの使用が考えられている¹⁾。人工バリアの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把握が必要となり、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、ナトリウム型ベントナイトのカルシウム型化などの性能低下を引き起こすため、精力的に研究が進められている。セメント系材料の溶脱への対処として、高緻密で、溶解度の高い水酸化カルシウムの含有量の少ないコンクリートの使用が考えられ、既往の研究^{2), 3)}では、セメントの一部をフライアッシュで置換することで溶脱を抑制できることが明らかとされている。また、中性化による緻密化現象^{例えば 4)}や、炭酸水素イオンを含んだ溶液の作用が、セメント系材料の物性に与える影響について様々な研究がなされており、蔵重らは、地下水中に存在する炭酸水素イオンがコンクリートから溶脱する水酸化カルシウムと反応して、コンクリート表面にカルサイトの膜を形成し、溶脱を抑制することを明らかとした⁵⁾。

これらを参考にすると、セメント系材料と接することになるベントナイトに炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃) を混合することで、ベントナイト中に炭酸水素イオン (HCO₃⁻) が存在し、セメント系材料との界面にカルサイトの膜を形成させて溶脱を抑制する効果、あるいはナトリウム型ベントナイトにさらにナトリウムイオンが供給されることによるカルシウム型化抑制効果などが期待できると考えられる。

そこで本研究では、ベントナイトに NaHCO₃ を混合することがセメント系材料の溶脱およびベントナイトのカルシウム型化に及ぼす影響を実験的に評価することを目的とした。セメント系材料としてセメントペーストを用い、NaHCO₃ を混合したベントナイトとの複合供試体を作製した。セメント系材料の溶脱を促進させる方法の一つとして、電気的手法が提案されており⁶⁾、また、著者らはセメント系材料とベントナイトが接した状態にある複合供試体に対しての電気泳動法の適用性について研究を行ってきた^{7), 8), 9)}。これまでに、セメント系材料からの溶脱および溶脱にともなうベントナイトの変質が評価可能であることを確認しており、本研究においても電気泳動法を採用することとした。電気泳動試験後の各種の分析により、セメントペーストの溶脱およびベントナイトのカルシウム型化を定量的、定性的に評価した。

2. 実験概要

2.1 複合供試体の作製

(1) ベントナイト砂混合土の作製

ベントナイトは市販の Na 型ベントナイトを、砂は最大粒径を 1.2mm に調整した密度が 2.62g/cm³ の陸砂を、水は蒸留水をそれぞれ用いた。ベントナイトの質量に対する NaHCO₃ の質量の比を NaHCO₃ 混合率とし、混合率

表-1 NaHCO₃混合率

供試体名	NaHCO ₃ 混合率 %	NaHCO ₃ 濃度 g/l
C0	0	0
C0.4	0.4	10
C4	4.1	103(飽和)
C7	7.1	103(過飽和)

*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 (正会員)

*2 群馬大学大学院 工学研究科社会環境デザイン工学専攻 講師 (正会員)

表-2 セメントの化学成分

セメント種類	成分 %							
	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O
OPC	2.19	20.62	5.16	2.98	64.38	1.23	2.13	0.27

を 0, 0.4, 4.1, 7.1% の 4 水準に設定した。C0, C0.4, C4 については混合率に応じて練混ぜ水の濃度がそれぞれ 0, 10, 103 (飽和濃度) g/l になるように NaHCO₃ を溶解し, C7 については NaHCO₃ の粉末をベントナイトおよび砂と混合した。練混ぜ後の C7 の間隙水の濃度は過飽和となる。NaHCO₃ 混合率および NaHCO₃ 濃度を表-1 に示す。ベントナイトと砂は質量比を 7:3 で混合し, オムニミキサで練混ぜを行なった。その後, 所定の NaHCO₃ 溶液または蒸留水を散水した。練混ぜ後, 試料をポリエチレン袋に入れ, 24 時間静置した後に, 再度オムニミキサで練り混ぜてから, 締め固めを行なった。

(2) 複合供試体の作製

複合供試体の作製は, 既往の研究⁸⁾を参考とし, アクリルで作製した電気泳動試験用セルに設置した直径が 100mm で厚さが 25mm の円柱のセメントペースト供試体の上面に, 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。その上にステンレススティールの電極を設置し, 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 に設定した。

セメントペーストの W/C は 60% で, 普通ポルトランドセメントを用いた。ベントナイト砂混合土と同様, 早期に変質するように高 W/C に設定した。セメントの化学成分表を表-2 に, セメントペーストの配合を表-3 に示す。ここでは, 材料分離を防ぐため分離低減剤を用いた。なお, 別に行なった検討で, 分離低減剤による空隙構造への影響がほとんど無いことを確認しており, 本研究における溶脱挙動への影響も無視できるものとした。詳細については今後改めて検討を行なう予定である。

セメントペーストは, 直径 100mm 高さ 200mm の円柱型枠に打込み, 材齢 1 日までの封緘養生後に脱型した。脱型から電気泳動試験開始材齢まで水中養生を行い, 養生後に所定のサイズに切断した。なお, 材料分離等の影響を考え, 上下端各 10mm を排除し, 同一円柱供試体から 4 つの試験体を作製した。試験時のセメントペースト供試体の材齢は, C0 および C0.4 で 50 日, C4 および C7 で 97 日である。本研究における供試体は高 W/C 配合であることから, いずれの材齢においても水和反応が十分に進行しており, 両者の材齢の違いが溶脱挙動に及ぼす影響はほとんど無いと考えられる。

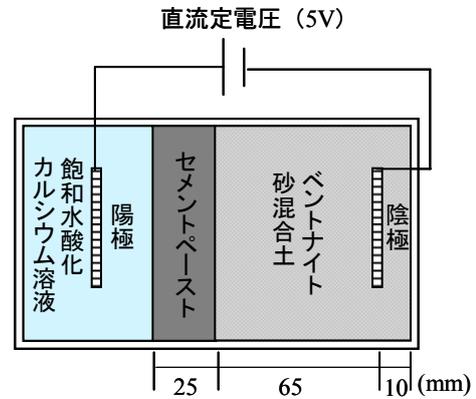


図-1 電気泳動試験装置概要

表-3 供試体の配合表

W/C (%)	単位量 (kg/m ³)		
	W	C	分離低減剤
60	655	1091	6.0

2.2 電気泳動試験

図-1 に複合供試体の電気泳動試験装置の概要を示す。複合供試体のベントナイト砂混合土に埋め込んだ陰極, および溶液中の陽極は, ステンレススティールを 4mm 間隔の網目状に編んだ電極である。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。セメントペーストと飽和水酸化カルシウム溶液が接することで, セメントペーストが乾燥するのを防ぎ, また, セメントペーストへカルシウムイオンが供給されることを目的とした。

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, セメントペースト中のカルシウムイオンをベントナイト砂混合土中へ電気泳動させた。NaHCO₃ の混合が電気の流れに及ぼす影響を評価するため, 全ての複合供試体において試験期間を統一した。試験期間は, 既往の研究⁹⁾を参考とし, ベントナイトの変質を確認できると考えられる積算電気量 13kC 程度を得るため, 140 時間とした。ここで, 積算電気量とは, 試験期間中に測定した電流を試験期間に対して積算して求めた値である。

2.3 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, 各分析に供した。

セメントペーストについては, ベントナイト界面側から 0~2mm を界面, 10~15mm を中央として切断し, それぞれ 90 μm に粉砕した。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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量および炭酸カルシウム CaCO_3 量を測定した。

また、セメントペースト界面から陰極電極までのベントナイト砂混合土に対して、膨潤力、浸出陽イオン量をそれぞれ日本ベントナイト工業標準試験方法に準拠して測定した。

膨潤力は、 $150\mu\text{m}$ に粉砕したベントナイト砂混合土の試料 2.0g を、蒸留水 100ml を入れた 100ml のメスシリンダーに約 10 回に分けて加え、24 時間静置後、容器内に堆積した試料の見掛け容積を読みとることで測定した。この膨潤力の単位は (ml/2g) である。

浸出陽イオン量は、カルシウムイオン、ナトリウムイオンを対象に、それぞれ原子吸光光度計を用いて測定した。

ベントナイト砂混合土に対する各分析は、厚さが 65mm のベントナイト砂混合土に対して、セメントペースト界面から約 5mm、それより離れた部分は約 10mm ずつスライスして、各層ごとに分析を行った。なお、セメントペースト界面側の層からを、1 層目と称する。

3. 実験結果

3.1 電気泳動試験の結果

電気泳動試験中の電流は、図-3 のように経時的に減少した。140 時間で電気泳動試験を終了し、電気泳動セルを解体した。試験後の積算電気を表-4 に示す。

NaHCO_3 を混合することで、ベントナイト中のイオン総量が増加し、より電気が流れると考えられるが、積算電気量は C0 で最も大きく、C4 で最も小さい値となった。 NaHCO_3 を混合したものでは混合していないものより積算電気量が小さく、 NaHCO_3 を混合することで複合供試体の電気抵抗が増したと考えられる。また、試験終了時の C4 および C7 の電流値では、混合なしの C0 あるいは比較的混合率の低い C0.4 の電流値よりも低下傾向が強いことから、試験期間を長くすることでこの差はさらに大きくなると予想される。

電気抵抗が増した理由として、陽極側へ移動したベントナイト中の HCO_3^- と、陰極側へ移動したセメントペースト中の Ca^{2+} が反応し、界面にカルサイトの膜を形成したことが考えられるが、これは分析結果とあわせて検討していく。

3.2 熱分析の結果

電気泳動試験前（初期値）および電気泳動試験後のセメントペースト供試体に対して TG-DTA を用いて行なった熱分析の結果を表-5 に示す。ここでは水和物の中で溶解度の高い $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を測定することで、セメントペーストの溶脱を評価した。また、ベントナイトとの界面

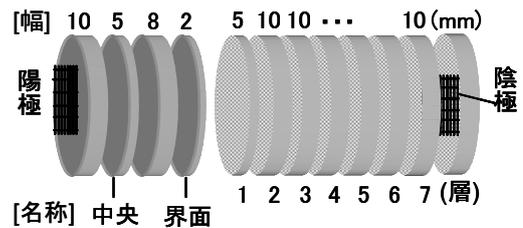


図-2 分析用供試体概要

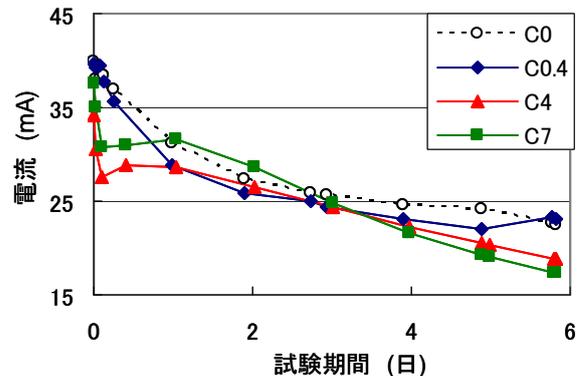


図-3 電流の経時変化

表-4 積算電気量

供試体名	試験期間 h	積算電気量 kC
C0	140	13.7
C0.4		13.0
C4		12.3
C7		12.7

表-5 熱分析の結果

供試体名		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 %	CaCO_3 量 %	合計 Ca 量 kmol/m^3
初期値				
C0	中央	24.70	3.70	3.40
	界面	8.98	7.93	1.84
C0.4	中央	23.59	3.81	3.27
	界面	13.73	7.36	2.38
C4	中央	22.65	6.70	3.42
	界面	9.13	22.60	3.20
C7	中央	21.48	7.87	3.38
	界面	9.85	22.59	3.29

における炭酸化を考慮するため、 CaCO_3 の定量もあわせて行なった。800℃におけるサンプル質量に対する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量および CaCO_3 量を求めた。なお、本研究では市販のセメントを用いて実験を行なったため、別に実施したセメント単体の熱分析結果に基づき、強熱減量の影響を排除したセメントペースト中の値へと補正を行なった。またここで、セメントペーストの単位体積当たりの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 中の Ca の物質量を足した値を合計 Ca 量とした。

今回の熱分析は大気環境において実施したが、既往の

研究¹¹⁾において、大気環境での熱分析では、分析中に試料中のCa(OH)₂が炭酸化することが指摘されている。本研究においても、炭酸化の影響がないと考えられる電気泳動試験開始前の試料内部でもCaCO₃が計測されており、測定環境の影響を受けているものと考えられる。ただし、その値はCa(OH)₂量に比べて小さく、また、全ての分析を同一環境で行なったため、後述する考察の内容に対しては無視できる程度であると考えている。なお、今後、窒素環境において再測定を行い、確認作業を行なう予定である。

まず、全ての供試体の中央におけるCa(OH)₂、CaCO₃、合計Ca量は初期値と比較して大差ない結果となった。これは、セメントペーストと接する飽和水酸化カルシウム溶液からCa(OH)₂の供給があり、溶脱の影響が及んでいなかったためと考えられる。次に、界面におけるCa(OH)₂量はC0.4で若干高い値となったものの、全ての供試体において大差ない結果となった。一方で、CaCO₃量をみると、分析環境による影響はあるものの、C4およ

びC7の界面では他の2つと比べて3倍程度高い値となっていることが認められる。この結果は、ベントナイト中に存在するHCO₃⁻がセメントペースト側へ電気泳動し、界面でカルサイトを形成したことを示唆している。合計Ca量をみると、初期値に対する界面での合計Ca量の割合は、C0、C0.4、C4、C7でそれぞれ55、71、96、99%であり、C4およびC7ではほとんど変化していないことがわかる。このことから、飽和濃度以上のNaHCO₃の混合は、溶脱抑制効果が大きく期待できると考えられる。

3.3 膨潤力および浸出陽イオン量による定量評価

(1) 浸出陽イオン量

電気泳動試験後のベントナイト砂混合土供試体の各層に対して行なった浸出陽イオン量測定の結果を表-6に示す。またここでは、各供試体の電気泳動試験を行なう前の浸出陽イオン量測定の結果を初期値として示した。全ての供試体における初期値では、カルシウムイオン量に比べてナトリウムイオン量が多く、ナトリウム型であることがわかる。

表-6 浸出陽イオン量測定の結果

供試体名	イオン	浸出陽イオン量 meq/100g							
		初期値	電気泳動試験後						
			1層目	2層目	3層目	4層目	5層目	6層目	7層目
C0	Ca	40.5	92.3	73.3	69.9	43.8	41.0	53.0	73.0
	Na	59.3	18.6	21.5	28.4	55.5	72.0	84.3	97.8
C0.4	Ca	41.0	77.5	82.9	40.1	34.3	27.4	26.9	25.4
	Na	66.0	16.7	24.9	61.1	71.9	83.9	82.5	99.4
C4	Ca	42.9	92.8	55.1	37.6	35.1	40.3	39.8	38.9
	Na	93.4	22.2	56.2	98.1	80.4	95.6	95.7	116.4
C7	Ca	44.2	112.8	48.9	46.4	48.3	48.0	46.8	43.6
	Na	113.4	38.8	91.2	107.3	108.3	107.4	121.0	135.1

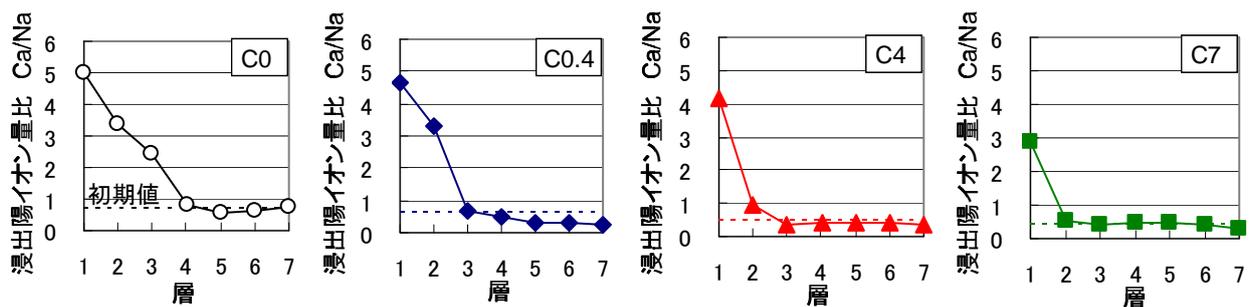


図-4 浸出陽イオン量比 Ca/Na

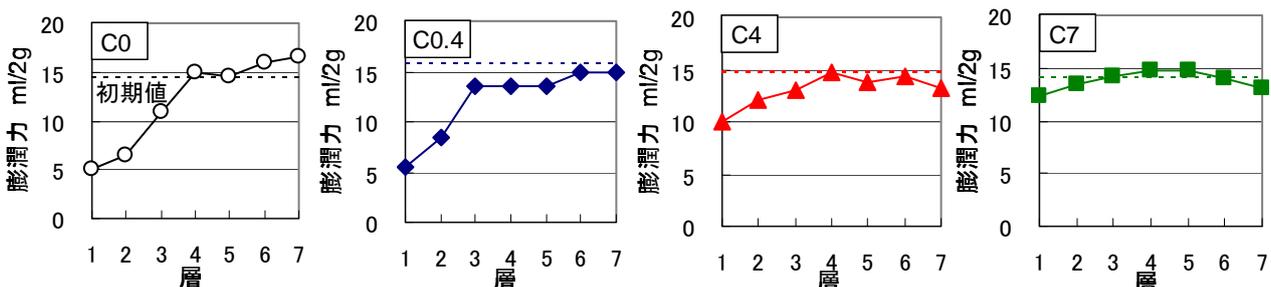


図-5 膨潤力測定の結果

カルシウムイオンをみると、全ての供試体で、セメントペースト側である1層目で大きな値となっており、C0については3層目まで、C0.4では2層目までのカルシウムイオン量が多いことがわかる。これは、セメントペーストから溶脱したカルシウムイオンがベントナイト中に移動したためと考えられる。また、ナトリウムイオンをみると、全ての供試体でセメントペースト側から陰極側へ移るほど大きい値を示している。これは、ナトリウムイオンが陰極側へと電気泳動したためと考えられる。

カルシウムイオンとナトリウムイオンの浸出陽イオン量の比を図-4に示す。図中の破線は、各供試体の初期値である。NaHCO₃混合率が高いほど、初期値は低い値となった。

すべての供試体のセメントペースト側である1層目では浸出陽イオン量比が大きく、セメントペーストから溶脱したカルシウムイオンの影響であると考えられる。初期値と比較すると、C0では1~3層目で、C0.4では1, 2層目、C4およびC7では1層目でそれぞれ大きい値となっており、NaHCO₃混合率が高いほど浸出陽イオン量比が増加する範囲が小さい。これは、NaHCO₃を混合することでベントナイト中のナトリウムイオン量が増加したため、およびセメントペーストからのCa溶脱量が抑制されたためと考えられる。

(2) 膨潤力

電気泳動試験後のベントナイト砂混合土供試体の各層に対して行なった膨潤力測定の結果を図-5に示す。図中の破線は、各供試体の電気泳動試験を行なう前の膨潤力であり、各供試体の初期値とする。初期値はC0, C0.4, C4, C7でそれぞれ14.3, 15.8, 14.8, 14.0ml/2gである。

電気泳動試験前の膨潤力と比較して、C0では1~3層目でそれぞれ65, 54, 23%の減少、C0.4では1, 2層目でそれぞれ65, 46%の減少、C4では1層目で32%の減少が認められた。膨潤力の低下が顕著に認められた層では浸出陽イオン量比が2よりも大きい層であり、浸出陽イオン量比と膨潤力を指標にすると、カルシウム型化の傾向を示している。一方で、膨潤力が低下している範囲をみると、NaHCO₃を混合するほど小さく、最も混合率の高いC7においては浸出陽イオン量比の増加に関わらず膨潤力の低下がほとんどみられなかった。

浸出陽イオン量比が大きくなると膨潤力が低下するという傾向が認められるが、NaHCO₃を混合することでその傾向が表れる範囲が小さくなり、また、過飽和濃度のNaHCO₃を混合することで、浸出陽イオン量比の増加にともなう膨潤力の低下をほぼ抑えることができると考えられる。

4. まとめ

本研究では、セメント系材料と接するベントナイトに炭酸水素ナトリウムを混合することが、セメント系材料の溶脱およびベントナイトの変質に及ぼす影響を報告した。本研究の範囲内で以下の知見が得られた。

- (1) 電気泳動試験後のセメントペーストへの熱分析の結果から、飽和濃度以上の炭酸水素ナトリウムを混合した場合、電気泳動試験を行なう前と比較して、Ca量がほとんど変化しないことが認められた。
- (2) 電気泳動試験後のベントナイトに対する浸出陽イオン量測定、膨潤力測定の結果では、NaHCO₃を混合することで浸出陽イオン量比の増加および膨潤力が低下する範囲を抑制することができ、過飽和濃度のNaHCO₃を混合することで、浸出陽イオン量比の増加にともなう膨潤力の低下をほぼ抑えることができることが認められた。
- (3) (1), (2)から、セメントペーストと接するベントナイトに炭酸水素ナトリウムを混合することは、セメントペーストの溶脱およびベントナイトのカルシウム型化の抑制に効果があると考えられる。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金(若手研究(A)18686037)により実施したものである。本実験計画は、(株)デイ・シイの鯉淵清氏のご示唆によって決定したものである。また、研究の実施に当たっては、群馬大学大学院 辻幸和教授、北海道大学大学院 杉山隆文教授にご指導いただいた。ここに深く感謝いたします。

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
- 2) 関口陽ほか：各種セメント系材料の溶脱特性の比較その1, 土木学会第年次学術講演会講演概要集, Vol.59, CS1-034, pp.67-68, 2004.9
- 3) 山本武志ほか：各種セメント系材料の溶脱特性の比較その2, 土木学会第年次学術講演会講演概要集, Vol.59, CS1-033, pp.65-66, 2004.9
- 4) コンクリートの炭酸化に関する研究の現状, 炭酸化研究委員会報告書, 日本コンクリート工学協会, pp.24-28, 1993.
- 5) 蔵重勲ほか：地下水含有成分がセメント硬化体の溶脱に及ぼす影響(4)-重炭酸イオンによる溶脱抑制現象のメカニズム-, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.61, CS05-042, pp.289-290, 2006.
- 6) 斎藤祐司ほか：電気的手法による劣化促進試験法に

- おけるセメント水和物の溶解と変質に及ぼす電位勾配の影響, コンクリート工学論文集, Vol.4, No.2, pp.69-78, 1993.7
- 7) 福岡弘誠ほか: 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, 日本材料学会, Vol.54, No.8, pp.816-821, 2005.
- 8) 富澤奈緒美ほか: コンクリートから溶出するカルシウムイオンによるベントナイト砂混合土の膨潤力の低下に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.162-167, 2006.
- 9) 渡辺真樹ほか: 電気促進試験におけるコンクリートと接するベントナイトのカルシウム型化におよぼす初期乾燥密度の影響, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.62, CS05-025, pp.209-210, 2007.
- 10) 水和反応解析の共通実験-高炉セメントを用いた水和反応解析例-, 混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会 (333 委員会) 報告書, コンクリート技術シリーズ No.74, 土木学会, pp.237-247, 2007.