

論文 放射性廃棄物からのナトリウム塩によるアルカリシリカ反応の発生機構

山戸 博晃^{*1}・小村 知美^{*2}・オスバルド アンドラード^{*3}・鳥居 和之^{*4}

要旨: 本研究は、放射性廃棄物からの高濃度のアルカリ塩溶液によるコンクリートの ASR の発生機構を解明することを目的にして、各種ナトリウム塩溶液に浸漬したモルタルバーの膨張挙動について比較検討した。その結果、放射性廃棄物に含まれる硝酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウム溶液はフリーデル氏塩に類似した複塩や石膏、エトリンガイトを生成する過程でモルタル中の細孔溶液の水酸化物イオン(OH⁻)の濃度が上昇し、モルタルの ASR 膨張が発生する可能性があることが明らかになった。

キーワード: ASR, ナトリウム塩, ASR の発生機構, 放射性廃棄物, 地層処分

1. まえがき

原子力発電所から発生する放射性廃棄物の処分に関して、放射性濃度が低く、放射性核種の半減期の短いものはコンクリートピットを設置した埋設事業が六ヶ所村で実施されている。それに対して、半減期が数千年と長い高レベル放射性廃棄物や TRU 廃棄物(Trans-Uranium の略)は、人間環境から長期間隔離する地層処分、すなわち地表から 300m より深い安定な岩盤に埋設する方法が検討されている。放射性廃棄物の処分施設には、コンクリート躯体や充填用グラウトとしてセメント系材料を使用することが検討されている¹⁾。一方、地層処分施設の安全性や耐用年数の評価には、コンクリート(またはモルタル)として使用されるセメント系材料の長期にわたる物理的・化学的劣化現象を把握し、長期にわたる性能低下を予測することが重要となる。この際に、放射性廃棄物処理施設では、外部からの炭酸イオンや塩化物イオンを含む地下水の浸透と放射性廃棄物からの高濃度のナトリウム塩(硝酸ナトリウム(NaNO₃, 高レベル放射性廃棄物および TRU 廃棄物)や硫酸ナトリウム(Na₂SO₄, 低レベル放射性廃棄物))を含む浸潤溶液に長期間曝される影響を考慮した安全性を評価することが必要になる²⁾。³⁾。前者の影響は岩盤やコンクリートへの拡散・透過性の解析など検討されてきているが、後者の放射性廃棄物からの浸潤水の影響は放射性廃棄物の種類とその化学組成が不明であるなどの理由により、高濃度アルカリ塩を含有する溶液による複合的な劣化現象が体系的に検討されていない。しかし、硝酸ナトリウムや硫酸ナトリウムを含む浸潤溶液がコンクリートやグラウト充填材に浸透する際には、骨材のアルカリシリカ反応(以下、ASR)によりひび割れが一旦発生すると、セメント硬化体の拡

散・透過性が急速に増大する可能性があることが懸念される。

そこで本研究では、高濃度のアルカリ塩溶液によるコンクリートの ASR の発生機構を解明するために、1N および 5N の各種ナトリウム塩溶液に浸漬したモルタルの膨張率とそれらの ASR ゲルの生成状況との関係について 2, 3 の考察を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用した反応性骨材は粒径範囲 0.6mm~2.5mm の焼成フリント(工業原料として製造されたもの(英国製, 密度: 2.12 g/cm³), 主要な反応性鉱物: クリストバライト)であり、その化学法(JIS A1145-2001)によって求めた溶解シリカ量(Sc)およびアルカリ濃度減少量(Rc)はそれぞれ 1063 mmol/l および 70mmol/l である。反応性鉱物が α-クリストバライトのみであるので、反応性のシリカ鉱物とアルカリ溶液との相互作用を単純な反応系、すなわち ASR の基本的な概念である細孔溶液の水酸化物イオン濃度(OH⁻)との関係で理解できる利点がある。非反応性骨材としては石灰石砕砂(T社, 密度: 2.63g/cm³)を使用し、焼成フリントのペシマム混合率を考慮して、焼成フリントと石灰石砕砂の混合率を 25% : 75% (絶乾質量比)とした。セメントは普通ポルトランドセメント(T社, 密度: 3.16 g/cm³, ブレーン粉末度: 3300 cm²/g, アルカリ量: 0.42%)である。焼成フリントの化学成分および X 線回折図を表-1 および図-1 に示す。

2.2 試験方法

本実験で使用したナトリウム塩溶液の種類およびその濃度を表-2 に示す。これらのナトリウム塩の中で、

*1 金沢大学 理工研究域環境デザイン学系技術官 (正会員)

*2 東京工業大学 大学院理工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*3 金沢大学 自然科学研究科環境科学専攻 (正会員)

*4 金沢大学 理工研究域環境デザイン学系教授 工博(正会員)

表-1 焼成フリント骨材の化学成分 (%)

	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	CuO	SO ₃	Total
焼成フリント	0.14	95.64	1.23	0.14	1.14	0.03	1.81	99.99

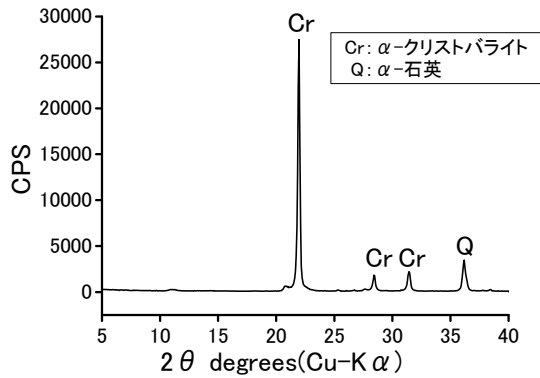


図-1 焼成フリント骨材のX線回折図

酢酸ナトリウムおよび蟻酸ナトリウムは寒冷地の空港舗装の融氷剤として使用されており、近年、それらの高濃度溶液による特異な ASR の発生による劣化現象が注目されているものである^{4), 5)}。ナトリウム塩溶液に浸漬するモルタルの膨張率試験は外部からのアルカリ (1N の NaOH 溶液) により ASR を促進する試験法である ASTM C1260 に準拠した。すなわち、モルタルバーの形状は 25mm×25mm×285mm であり、骨材/セメント比=2.25、水/セメント比=0.48 である。モルタルバーは打設後 1 日で脱型し、温度 80℃の水中に 1 日間養生後、温度 80℃の 1N(または 5N)の各種アルカリ塩溶液に 28 日間浸漬し、モルタルバーの膨張率を所定材齢にて計測した。なお、骨材のアルカリシリカ反応性の ASTM C1260 による判定では、温度 80℃の 1N の NaOH 溶液に 14 日間浸漬した時のモルタルバーの膨張率が 0.1%未満を「無害」、0.1%~0.2%を「無害と有害の両者が存在する」、0.2%以上を「有害」としている。一方、28 日間浸漬したモルタルバーの中央部分から各種分析用の試料片を切り出し、酢酸ウラニル蛍光法による ASR ゲルの生成状況の観察、薄片研磨試料の偏光顕微鏡による ASR ゲルと微細なひび割れの観察、X 線回折(XRD)および示差走査熱量分析(DSC)による水酸化カルシウムの定量的分析、走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線装置(SEM-EDS)による微細組織の分析を実施した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ナトリウム塩溶液に浸漬したモルタルバーの膨張率

1N のナトリウム塩溶液に浸漬したモルタルバーの膨

表-2 ナトリウム塩溶液の種類およびその濃度

溶液の濃度	溶液の種類
1N または 5N	水酸化ナトリウム (NaOH)
	塩化ナトリウム (NaCl)
	硝酸ナトリウム (NaNO ₃)
	硫酸ナトリウム (Na ₂ SO ₄)
	酢酸ナトリウム (CH ₃ COONa)
	蟻酸ナトリウム (HCOONa)

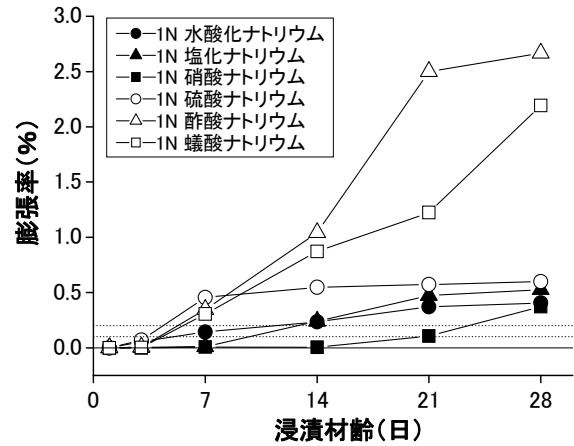


図-2 1N のナトリウム塩溶液に浸漬したモルタルバーの膨張挙動

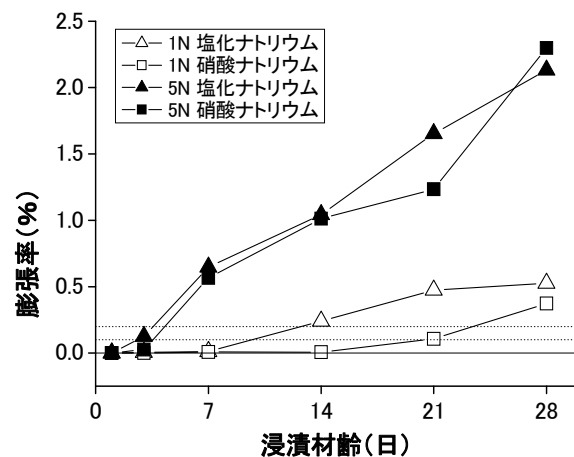


図-3 1N 及び 5N の塩化及び硝酸ナトリウム溶液に浸漬したモルタルの膨張挙動

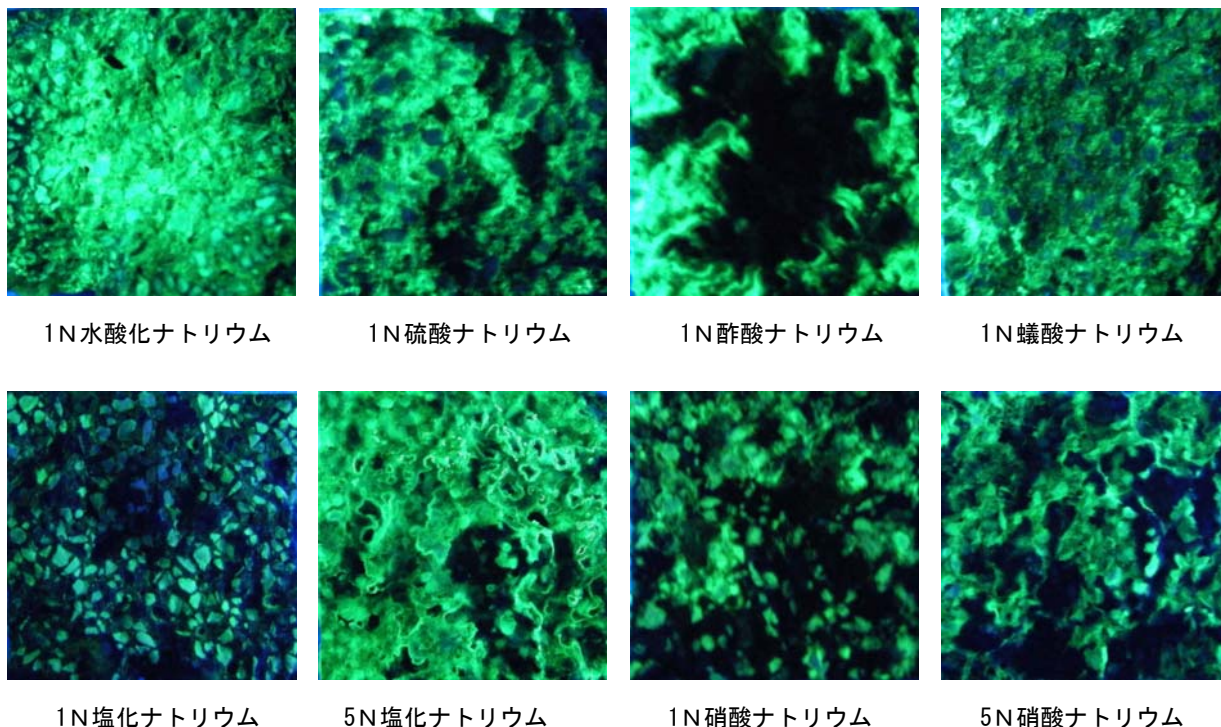


写真-1 1N（または5N）のナトリウム塩溶液に浸漬したモルタルバー（浸漬材齢28日）のASRゲルの生成状況（緑色呈色部：ASRゲル，測定領域：25mm×25mm）

張挙動を図-2に示す。中野ら⁶⁾は各種アルカリ塩を添加したモルタルの膨張率を比較検討し、ナトリウム塩はいずれもASRを発生することを報告している。ASRの発生機構はナトリウムを含有するアルカリ塩がモルタル中の C_3A やその水和物と反応し、解離されたナトリウムイオン(Na^+)と水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$)との相互作用により細孔溶液の水酸化アルカリ($NaOH$)の濃度が上昇することによるものと考えられている。図-2に示すように、1Nの濃度条件（浸漬材齢14日）では、硝酸ナトリウム<水酸化ナトリウム=塩化ナトリウム<硫酸ナトリウム<蟻酸ナトリウム<酢酸ナトリウムの順番で、モルタルバーの膨張率が大きく増大している。すなわち、1Nの水酸化ナトリウム溶液（pH=14）と比較して、硝酸ナトリウム溶液におけるASRの発生はかなり軽微なものとなり、硫酸ナトリウム、蟻酸ナトリウムおよび酢酸ナトリウム溶液におけるASRは促進されていることが理解できる。このように、外部から浸透するナトリウム塩の種類により、モルタルの細孔溶液の水酸化アルカリの濃度（アルカリ雰囲気）が異なり、フリント骨材のASR発生の度合いが相違するので、モルタルの膨張挙動に影響が及ぼされることになるのである。

1N（または5N）の塩化ナトリウムおよび硝酸ナトリウム溶液に浸漬したモルタルバーの膨張挙動を図-3に示す。川村ら⁷⁾は外部からの塩化ナトリウムによるモルタルの膨張機構を調べている。川村らは外部からの塩化

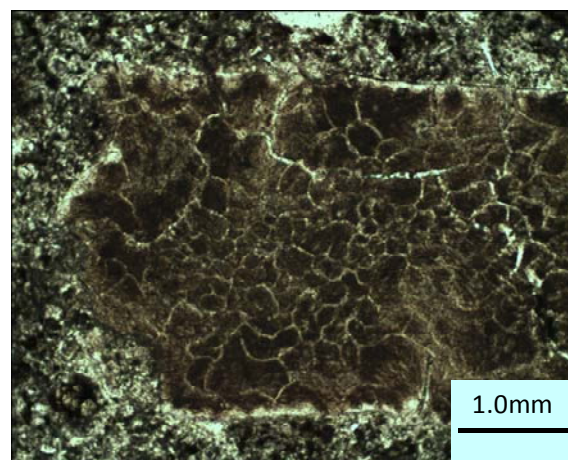


写真-2 焼成フリント粒子のひび割れ

ナトリウムによるモルタルの膨張機構を塩化物含有型のエトリンガイトの生成によるものとしているが、他にもフリーデル氏塩の生成、イオン交換反応によるものなどの諸説がある。図-3に示すように、1Nの塩化ナトリウムおよび硝酸ナトリウム溶液と比較して、5Nの塩化ナトリウムおよび硝酸ナトリウム溶液では浸漬材齢とともにモルタルバーの膨張が増大しており、浸漬材齢28日では両者ともに大きな膨張が発生している。

3.2 ナトリウム塩溶液に浸漬したモルタルバーのASRゲルの生成状況

1N（または5N）のナトリウム塩溶液に浸漬したモル

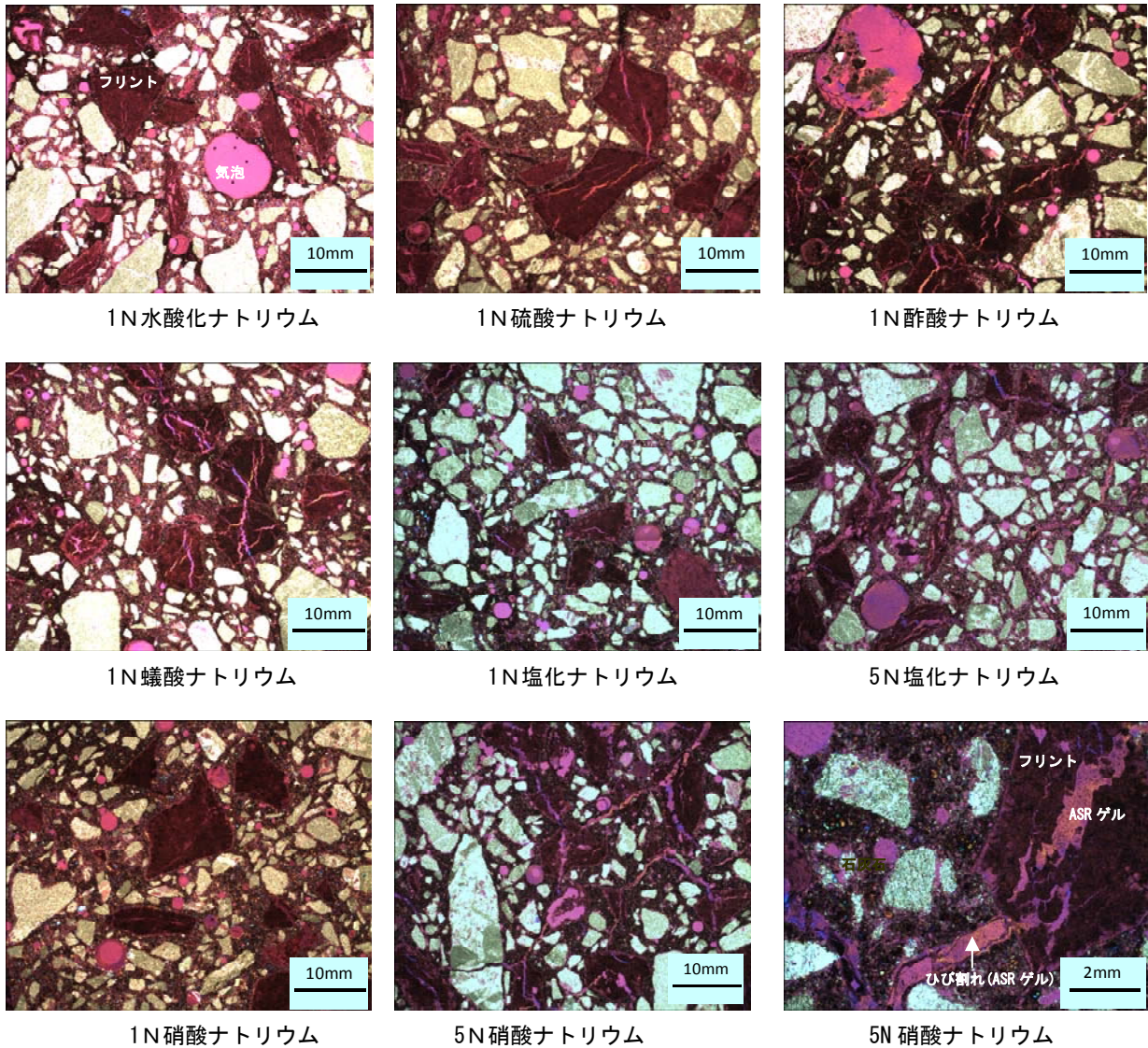


写真-3 1N（または5N）のナトリウム塩溶液に浸漬したモルタルバー（浸漬材齢28日）からの薄片研磨試料の偏光顕微鏡による観察結果

タルバー（浸漬材齢28日）のASRゲルの生成状況を写真-1に示す。写真-2に示すように、焼成フリント粒子は800℃の焼成過程で微細なひび割れが粒子内に多数存在しているのが観察される。したがって、水酸化アルカリと接触する初期の段階より粒子全体で反応が生じ、その後ASRゲルの生成量が増大するとともに、粒子の界面から進展したひび割れを通して、ASRゲルがセメントペースト相全体に浸透していき、その過程でモルタルに大きな膨張が発生することが理解できる。したがって、写真-1に示すように、ナトリウム塩の種類とその濃度に係わらず、モルタルバーの膨張率とASRゲルの生成量（蛍光発色面積率）との間には一定の関係が存在することになる。ただし、モルタルバーの膨張率が1%を超えると、破断面全体が発色するので、両者の相関性が明確ではなくなることに注意が必要である。

1N（または5N）のナトリウム塩溶液に浸漬したモル

表-3 薄片研磨試料のASR劣化度のグレーディング基準

レベル	薄片研磨試料のひび割れやASRゲル生成状態
1	ASR反応なし
2	骨材周辺に軽度のひび割れの発生及びASRゲルの生成
3	骨材からセメントペースト相へひび割れの進展、ASRゲルの生成
4	幅の大きなひび割れの発生、連続的なひび割れ網が形成、ASRゲルの生成及び空隙へのASRゲルの侵入

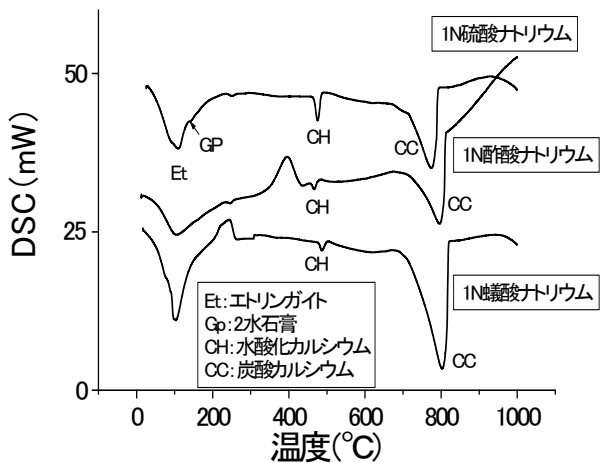


図-4 1Nのナトリウム塩溶液に浸漬したモルタルバーのDSC曲線(浸漬材齢28日)

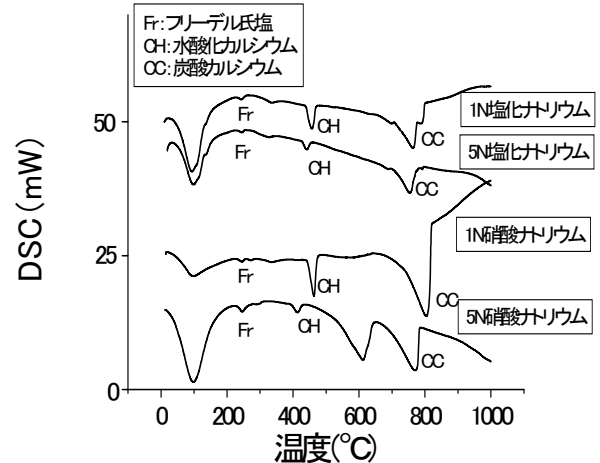


図-5 1N(または5N)の塩化及び硝酸ナトリウム溶液に浸漬したモルタルバーのDSC曲線(浸漬材齢28日)

タルバー(浸漬材齢28日)からの薄片研磨試料の偏光顕微鏡による観察結果を写真-3に示す。偏光顕微鏡による観察では、表-3に示すように、内部組織の劣化レベルをASRゲルの生成量とひび割れの程度により、反応レベル1(骨材の反応なし)→反応レベル2(骨材内または周囲にASRゲルの生成とひび割れの発生)→反応レベル3(ひび割れのセメントペースト相への進展)→反応レベル4(連続的なひび割れ網の形成とひび割れ幅の拡大)と分類している。モルタルバーの膨張率が0.1%および0.5%はそれぞれ反応レベル2および反応レベル3とほぼ対応している。一方、モルタルバーの膨張率が1%を超えると、モルタルの表面にひび割れやそりが発生し、内部組織の劣化度は反応レベル4となり、モルタル内のひび割れ幅も100 μ m以上となっている。1Nの酢酸ナトリウム(蟻酸ナトリウム)溶液、5Nの硝酸ナトリウム(塩化ナトリウム)溶液では反応レベル4と判定される。それに対して、1Nの硫酸ナトリウム溶液は反応レベル3、1Nの水酸化ナトリウム溶液、塩化ナトリウム溶液および硝酸ナトリウム溶液は反応レベル2となり、モルタルバーの膨張率と偏光顕微鏡によるひび割れの観察結果はほぼ一致するものになった。

3.3 ナトリウム塩溶液に浸漬したモルタルバーの反応過程と水酸化カルシウム量の変化

ナトリウム塩とセメントの水和生成物や水酸化カルシウムとの相互作用は以下の化学式で示され、この際にフリーデル氏塩や石膏、エトリンガイトなどの反応生成物とともに、ASRを発生させる水酸化ナトリウム(アルカリ雰囲気)を生成するのが特徴である。

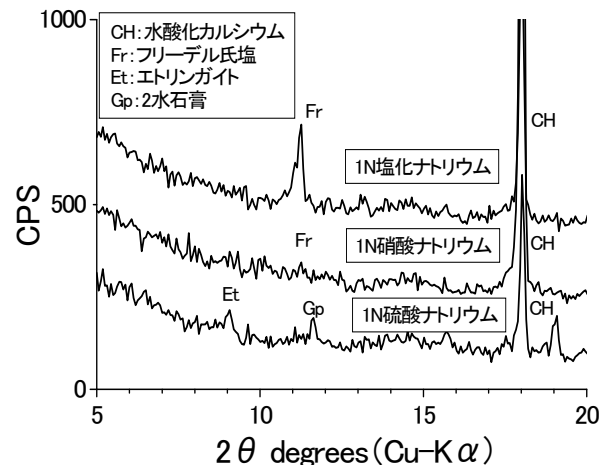
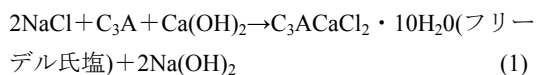
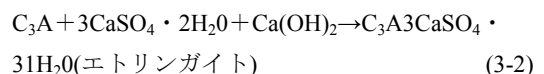
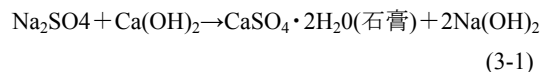
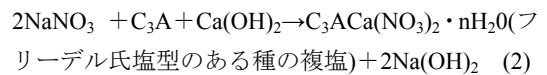


図-6 1Nの塩化ナトリウム、硝酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウム溶液に浸漬したモルタルバーのX線回折図(浸漬材齢28日)



1N(または5N)のナトリウム塩溶液に浸漬したモルタルバーのDSC曲線(浸漬材齢28日)を図-4および図-5に示す。図-4に示すように、1Nの酢酸ナトリウム溶液および蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した場合、水酸化カ

ルシウムの吸熱ピーク(460°C)が大きく減少しており、ASRの反応により水酸化カルシウムが消費されていることがわかる^{4), 5)}。それに対して、1Nの硫酸ナトリウム溶液に浸漬した場合の水酸化カルシウムの減少量は両溶液と比較して小さくなり、エトリンタイトの吸熱ピーク(110°C)および2水石膏の吸熱ピーク(150°C)が存在する。なお、すべてのものに炭酸カルシウムのかかなり大きな吸熱ピーク(760°C)が存在しているが、これは水酸化カルシウムの炭酸化によるものでなく、石灰石砕砂の混入によるものである。一方、図-5に示すように、1N(または5N)の塩化ナトリウム溶液および硝酸ナトリウム溶液に浸漬した場合、両溶液の5Nのものは1Nのものと比較して水酸化カルシウムの吸熱ピーク(460°C)が大きく減少しており、ASRが促進された様子が認められる。また、DSC曲線にはフリーデル氏塩またはそれに類似した複塩の吸熱ピーク(250~350°C)が存在している。

1Nの塩化ナトリウム、硝酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウム溶液に浸漬したモルタルバーのX線回折図(浸漬材齢28日)を図-6に示す。水和生成物のみに着目すると、塩化ナトリウム溶液のものはフリーデル氏塩(11.2°)の大きなピークが存在するが、硝酸ナトリウム溶液のものはそのピークが明瞭ではない。また、硫酸ナトリウム溶液のものにはエトリンタイトのピーク(8.9°)および2水石膏のピーク(11.7°)がともに認められる。以上の分析結果より、式(1)、式(2)および式(3)の反応に基づいて、各種ナトリウム塩によるASRの発生機構が説明できるものと考えている。

4. 結論

放射性廃棄物からの高濃度のアルカリ塩溶液によるコンクリートのASRの発生機構を解明するために、各種ナトリウム塩溶液に浸漬したモルタルバーの膨張挙動について実験的に検討した。

本研究で得られた主要な結果をまとめると以下のようである。

- (1) シリカ鉱物のみから構成される焼成フリント骨材は高濃度のアルカリ塩溶液によるASRの発生機構を調べるのに有効であった。
- (2) 外部から浸透するナトリウム塩の種類により、モルタルバーの膨張量が相違した。すなわち、1Nの濃度条件では、硝酸ナトリウム<水酸化ナトリウム=塩化ナトリウム<硫酸ナトリウム<蟻酸ナトリウム<

酢酸ナトリウムの順番で、モルタルバーの膨張率が増大した。

- (3) 塩化ナトリウムおよび硝酸ナトリウム溶液に浸漬した場合、溶液濃度が1Nから5Nになるとモルタルバーの膨張率が大きく増大した。
- (4) モルタルバーの膨張率と酢酸ウラニル蛍光法によるASRゲルの発色面積率、偏光顕微鏡によるひび割れの観察結果とはほぼ一致した。
- (5) 示差走査熱量分析、X線回折分析によって求めた水酸化カルシウムや水和生成物の同定結果より、ナトリウム塩によるASRの発生機構を説明することができた。

謝辞：本研究の実施に当たりご協力いただいた(独)日本原子力研究開発機構 三原守弘氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) 亀井玄人ほか：TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発，平成19年度報告，日本原子力研究開発機構，2008
- 2) 三原守弘，鳥居和之：低アルカリ性セメント硬化体の間隙構造と塩化物イオンの見掛けの拡散係数に関する研究，日本原子力研究開発機構，2009
- 3) 芳賀和子ほか：セメント硬化体の溶脱に伴う変質(I) 遠心力法によるセメント硬化体の通水試験，日本原子力学会和文論文誌，Vol.1, No.1, pp.20-29, 2002
- 4) S. Diamond et al.: Chemical Aspects of Severe ASR Induced by Potassium Acetate Airfield Pavement De-Icer Solution, Proceedings of Marc-Andre Berube Symposium on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, pp.261-279, 2006
- 5) 山戸博晃，劉泰丞，小村知美，鳥居和之：高濃度のアルカリ塩溶液によるアルカリシリカ反応の発生機構，セメント・コンクリート論文集，No.63, pp.393-399, 2009
- 6) 中野錦一，小林茂広，有本義晴：反応性骨材とアルカリ化合物がアルカリシリカ反応の膨張におよぼす影響，セメント技術年報38, pp.106-109, 1984
- 7) 川村満紀，竹内勝信，杉山彰徳：外部から供給されるNaClがアルカリシリカ反応によるモルタルの膨張に及ぼす影響のメカニズム，土木学会論文集，No.502/V-25, pp.93-102, 1994