

論文 コンクリート中へのセシウムイオンの浸入挙動の基礎評価

渡邊 知穂*1・内田 祐一*2

要旨：硬化コンクリート内部への核分裂生成物(FP)の拡散挙動に関する知見の拡充を目的とした研究の端緒として、模擬 FP としてセシウム化合物の CsCl, CsNO₃, Cs₂CO₃ を用いた硬化コンクリート試料への収着実験を行った。CsCl, CsNO₃, Cs₂CO₃ 水溶液を用いて調製したフレッシュペーストを硬化コンクリート上に塗布して溶液を侵入させたところ、SEM-EDX を用いて測定したセメント基材中の Ca/Si 比は Cs の共存により低下することが示唆された。塩化セシウムはその化学量論比を保ったまま浸入することが観察された。

キーワード：塩化セシウム, 硝酸セシウム, 炭酸セシウム, ゲル空隙, Ca/Si 比

1. はじめに

福島第一原子力発電所(以下、1F)で発生した未曾有の事故後、廃炉作業が進められている。廃炉工程にしたがえば、燃料デブリの取り出し、原子炉の解体に続いて、建屋や基礎部分のコンクリートの解体・排出へと進められる。この時点で大量に発生する廃棄コンクリートには、気相や水相を介して付着した核分裂生成物(FP)が長時間の後に内部へ拡散浸入していると推測される。その汚染状況に応じて適切に分別し処理するためには、コンクリート内への FP の浸入挙動を把握し、予想することが不可欠である。福島の事例のみならず、今後も原子力発電所で類似の事態が生じた場合にも、同様の知見が必要となる。

事故前後における FP の生成・蓄積・放出・移行・除去についての研究計画は多く提示されている^{1),2),3),4),5),6)}が、その多くが燃料デブリを含む炉内構造材、汚染水、大気を焦点としたものである。内藤ら⁷⁾は 1F シビアアクシデント事象解明を目的に、いまだ不明瞭な 1F の現象模擬・再現を行いデータ取得することにより FP 化学挙動に関する情報の整備を提示している。

コンクリート構造物への外部環境からの物質浸入に関して、硬化コンクリート中の内部微細構造の影響が大きいことは周知である。多くの論文^{8),9),10),11),12),13)}において、硬化コンクリートおよび硬化セメントペーストの水和反応率、空隙率、毛細管空隙率、ゲル空隙率といった内部微細構造に関する工学モデルは複数提示されている。

代表的な FP である Cs は、周期律表では 1 族のアルカリ元素であり、イオン化エネルギーが極めて小さく、陽

イオンとして安定な元素と位置付けられる。したがって、水相を介して Cs が侵入した場合、コンクリート内部の組織と反応することが想像される。これを懸念し Cs に対する除染技術の研究はあるが、コンクリート中のセメント基材(モルタル)中の成分と Cs 等の反応そのものに関する知見は充分とはいえない¹⁴⁾。

本報では、硬化コンクリート内部への FP の拡散挙動に関する知見の拡充を目的とした研究の端緒として、模擬 FP としてセシウム化合物の CsCl, CsNO₃, Cs₂CO₃ を用いた硬化コンクリート試料への収着実験と、その後の Cs 化合物の存在形態について SEM-EDX により調査した結果を報告する。

2. 実験方法

本研究では、W/C=60.87%で作製した硬化コンクリート(100φ×200mm)から湿式ダイヤモンドカッターを用いて 20mm×20mm×30mm で切り出した試料片を供試体として用いた。作製した硬化コンクリートの配合と使用した普通ポルトランドセメント(太平洋セメント製：密度 3.16g/cm³)の組成を表—1, 2 に、切断図を図—1 にそれぞれ示す。空気量及びスランプは JASS5¹⁵⁾に基づいた値を設定値として用い、混和剤を用いないプレーンコンクリートとして調査設計を行った。養生は 7 日間の水中養生(20℃)とし、養生後は室温の屋内に保存した。切断時の材齢は約 25 日、切断後の養生は行わず前述同様に大気雰囲気中で安置した。一般的にコンクリートの調合に用いる骨材は表乾状態であるが、本実験では細骨材(川砂：絶乾密度 2.5g/cm³, 吸水率 2.5%)、粗骨材(川砂利：絶乾密

表—1 作製した硬化コンクリート試料の配合

粗骨材の最大寸法(mm)	スランプ(cm)	W/C (%)	空気量(%)	細骨材率(%)	単位量(kg/m ³)			
					水*1 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G
10	18	60.87	4.5	43.5	220.44	362.15	746.93	973.8

*1 完全乾燥状態の骨材を使用したため骨材吸水率分を上乗せした値

*1 日本工業大学 大学院工学研究科 (学生会員)

*2 日本工業大学 基幹工学部応用化学科 教授 博士 (工学)

度 2.5g/cm³, 吸水率 2.5%)を絶乾状態で使用した。これによるワーカビリティの低下を勘案し、各骨材の吸水率から算出した未吸水分を単位水量に上乗せした。

表-2 使用したセメントの鉱物組成

単位	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ca/Si*
mass%	21.4	5.1	2.9	64.0	1.6	2.0	3.20

*Ca/Siはmol比

硬化コンクリート試料への Cs の浸入源として、表-3 に記載の Cs 化合物の水溶液を用いてセメントペーストを調製し、供試体の頂面(20mm×20mm)に 3mm 厚になるようナイフと定規を用いて材齢約 150 日のコンクリート試料に塗布した。塗布後は 30°C で 2 日静置した後、SEM-EDX による元素分析に供し、Cs および他成分の分布状況を調査した。Cs 源として CsCl, CsNO₃, Cs₂CO₃ を使用した。実験は低濃度 CsCl, CsNO₃ を用いて行った。その後、高濃度試料についても実験を試みたが、CsNO₃ が溶解しきらなかったため、高濃度試料として Cs₂CO₃ を使用した。これにより分析対象を溶液中 Cs 濃度 0.03mol/L, 0.59mol/L の 2 通り、計 4 試料とし、各濃度で調製したペーストを低濃度ペーストおよび高濃度ペーストと称する。

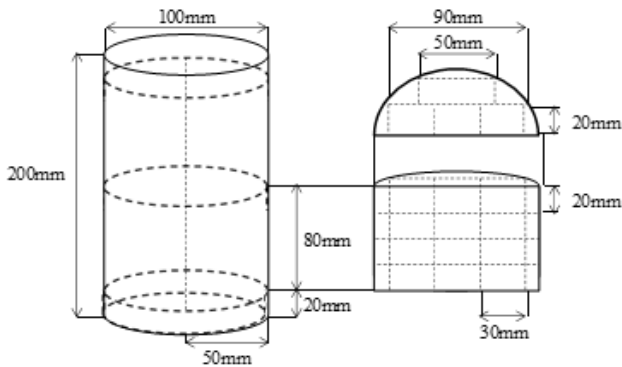


図-1 硬化コンクリート試料の切断図

表-3 Cs 含有セメントペーストの配合

	試薬 (g)	濃度 (mol/L)	水 (g)	セメント (g)	W/C (%)
低濃度ペースト	CsCl	0.052	0.03	1	58.82
	CsNO ₃	0.051	0.03		
高濃度ペースト	CsCl	1.151	0.59	1	58.82
	Cs ₂ CO ₃	0.964	0.59		

3. 実験結果および考察

3.1 ペースト塗布前の未処理試料内組成分布

試料断面の SEM 像の一例を図-2 に示す。ペースト塗布前の未処理コンクリート試料(以下、未処理試料)内の組成分布を SEM-EDX で調査した。セメントペースト部の成分濃度は骨材からの距離に影響を受けると考えられるので、分析点を骨材からの距離ごとに平均し、主要成分の変化を評価した。セメント基材中の Ca 濃度, Si 濃

度, Ca/Si 比(モル比)をそれぞれ図-3, 4, 5 に示す。



図-2 未処理試料の SEM 像

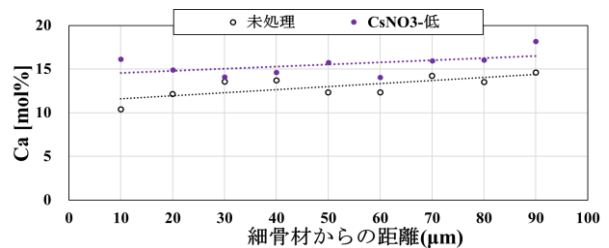
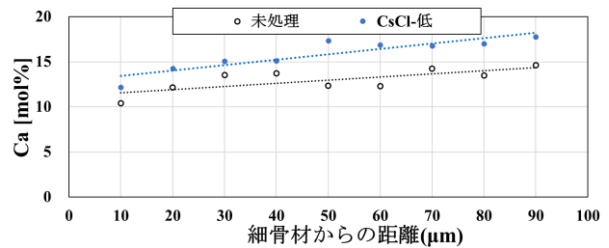


図-3 未処理試料および低濃度ペースト塗布試料中の Ca 濃度

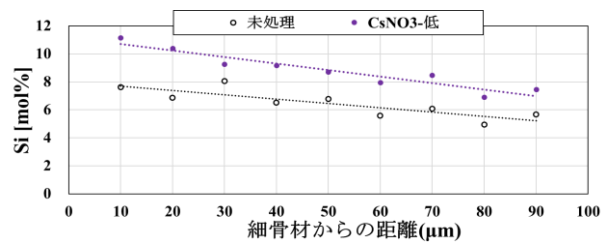
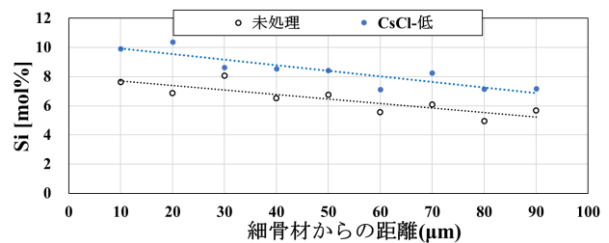


図-4 未処理試料および低濃度ペースト塗布試料中の Si 濃度

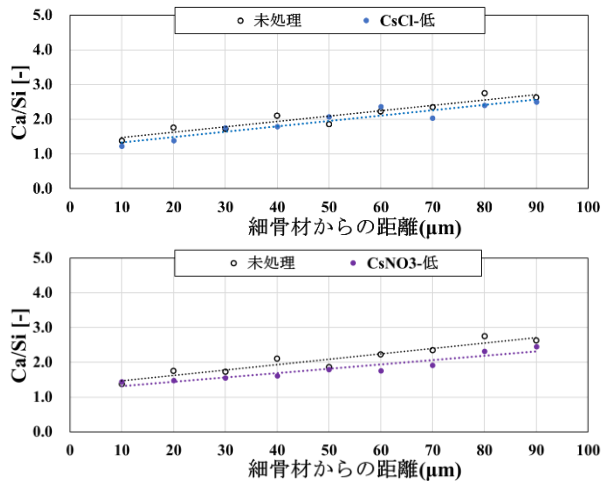
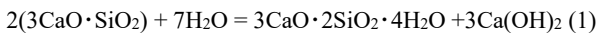


図-5 未処理試料および低濃度ペースト塗布試料中のCa/Si比

図中の各点は3個～10個の分析値の平均を取って示している。変動はあるものの、細骨材からの距離が離れるほど、Ca濃度は上昇し、Si濃度は低下した。それに伴い、Ca/Si比は1.4から2.8程度まで変化した。

セメント水和反応によって、原料セメント中のエーライト ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_3S) から式(1)のようにカルシウムシリケートハイドレート ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 以下 CSH) 相と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成する¹⁶⁾。今回の元素マッピング分析における分析単位は $10\mu\text{m}$ 角であり、もしも CSH 鉱物がそれより小さいサイズであれば、周囲に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在するとそれらを含めた形で分析されることになる。今回の分析結果では、セメント基材部が全て $\text{Ca/Si} < 3$ であった。したがって、CSH 相がある程度発達しているか、もしくは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が骨材との界面の遷移帯に移動した可能性が考えられる¹⁷⁾。これらの詳細についてはコンクリート試料の調製条件を変化させるなどの確認が必要のため、現時点ではこれ以上の言及は避けることにする。



3.2 低濃度ペースト塗布後の試料内組成分布

低濃度ペースト塗布後のコンクリート試料内の組成分布を SEM-EDX で調査し、前節と同様に分析点を細骨材からの距離ごとに平均し、主要成分の変化を評価した。前掲の図-3, 4, 5 に Ca 濃度, Si 濃度, Ca/Si 比を示す。Cs マッピングの例を図-6 に、セメント基材中の Cs 濃度を図-7 にそれぞれ示す。

Ca 濃度と Si 濃度については、変動はあるものの未処理試料と同様に細骨材に近いほど前者は低下し、後者は増大した。同一距離で処理前試料と比較すると、Ca 濃度および Si 濃度とも高位であった。Ca/Si 比については、細骨材に近いほど低下しており、またいずれの塗布後試料も未処理試料よりわずかに低位であった。

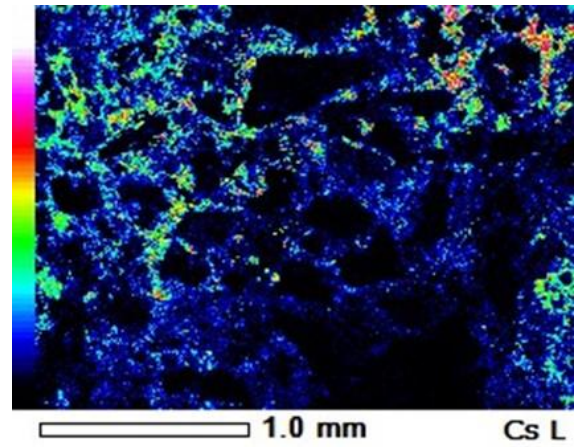


図-6 低濃度ペースト試料のCsマッピング像

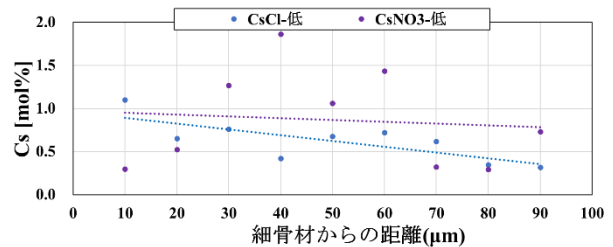


図-7 低濃度ペースト塗布試料中のCs濃度

細骨材からの距離に対して、硝酸セシウム試料の Cs 濃度は $1\text{mol}\%$ 程度でバラつきが大きく傾向が見られなかったが、塩化セシウム試料のそれは低下傾向に推移した。逆に言えば、細骨材に近いほど Cs 濃度が高くなった。

Cs 溶液のコンクリート試料中への浸入経路として、エントラップドエアを除けば毛细管空隙と CSH 相由来のゲル空隙が考えられる^{18,19)}。骨材との境界面には粗な微細組織構造を有する水和生成物が形成しているとされる。本実験において、細骨材に近いほど Cs 濃度が高位であったことから、ゲル空隙を介して Cs 溶液が浸透した可能性がうかがわれる。

ここで、浸入した Cs がセメント基材と反応せずに空隙内に留まったとすると、その部分で分析される Ca 濃度と Si 濃度は、Cs の存在 (およびカウンターアニオンの存在) により、ともに未処理試料よりも低くなるはずである。ところが、本実験ではいずれの濃度も未処理試料より高位となった。これについては、濃度をモル濃度で評価していることに由来すると考えられる。任意の部位に Cs や Cl のような原子量 (式量) の大きな成分が共存すると、単一重量当たりでの全モル数は減少することになる。そのため、相対的に原子量の小さい Ca や Si のモル数は、実際の増減が小さければ未処理試料と比べて計算上は増大する可能性がある。

したがって、Cs 浸入による変化を論じるには、成分濃

度よりは Ca/Si 比の方が適当と考えられる。図-5 の両試料での Ca/Si 比から、Ca/Si 比はいずれも処理前に比して低下している。これは、塩基性の強い Cs イオンが Ca イオンと置換した可能性を示唆するものと考えられる。

3.3 高濃度ペースト塗布後の試料内組成分布

高濃度ペースト塗布後のコンクリート試料内の組成分布を SEM-EDX で調査し、前節と同様に分析点を細骨材からの距離ごとに平均し、主要成分の変化を評価した。図-8, 9, 10, 11 にセメントペースト中の Ca 濃度, Si 濃度, Ca/Si 比(モル比), Cs 濃度をそれぞれ示す。

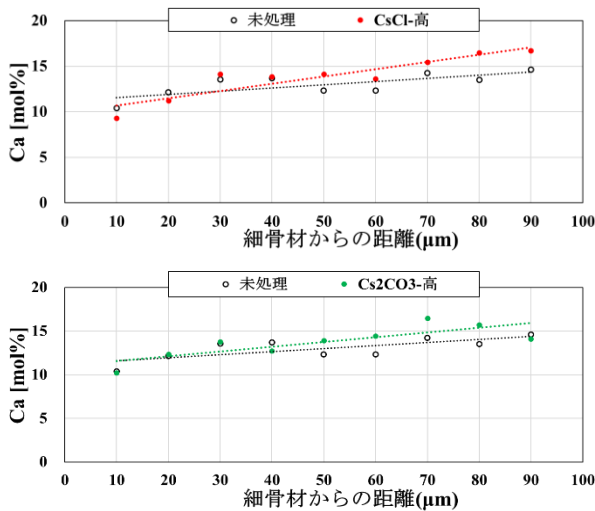


図-8 未処理試料および高濃度ペースト塗布試料中の Ca 濃度

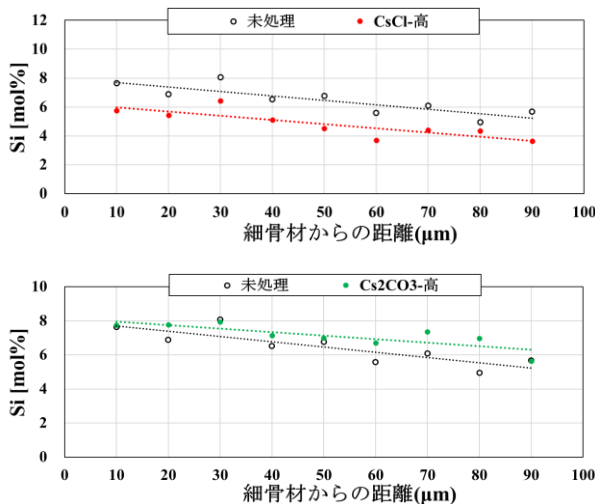


図-9 未処理試料および高濃度ペースト塗布試料中の Si 濃度

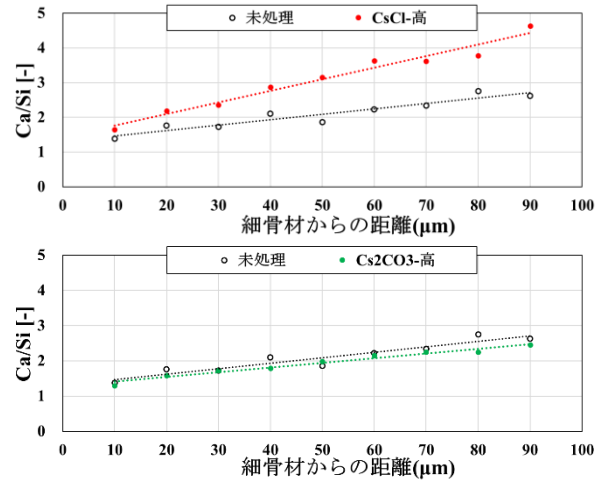


図-10 未処理試料および高濃度ペースト塗布試料中の Ca/Si 比

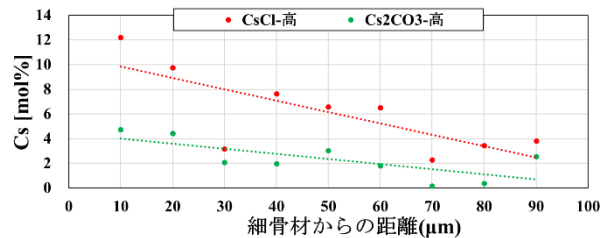


図-11 高濃度ペースト塗布試料中の Cs 濃度

Ca 濃度と Si 濃度については、低濃度試料時と同様に、変動はあるものの細骨材に近いほど前者は低下、後者は増大した。Ca 濃度を同一距離で未処理試料と比較すると、両試料ともわずかに高位であったが、その差は低濃度試料時よりも小さかった。同じ比較で Si 濃度は、炭酸セシウム試料では若干高位が同程度であったのに対し、塩化セシウム試料では全範囲で低位となっていた。Ca/Si 比については、いずれも細骨材に近いほど低下したが、塩化セシウム試料では処理前と比べると大幅に高位にあり、特に細骨材から離れた部位での Ca/Si の上昇が顕著であった。

細骨材からの距離に対して、塩化セシウム試料、炭酸セシウム試料とも、細骨材に近いほど Cs 濃度が高くなった。塩化セシウム試料では最大で Cs 濃度が 10mol% を超える部位が見られた。炭酸セシウム試料における Cs 濃度は相対的に低位であった。フレッシュペースト調製時の塩化セシウム水溶液の pH が 6.2 であったのに対し、炭酸セシウムの水溶液 pH は 12.7 であり、この液性の差が浸入挙動に影響している可能性があるが、さらに調査が必要である。

3.4 濃度別 CsCl ペースト塗布後の試料内組成分布

図-12, 図-13 に、低濃度及び高濃度ペースト試料における Cl 濃度と Cs/Cl 比(モル比)を、細骨材との距離に対して示す。前掲のように、高濃度塩化セシウムペースト

ト試料におけるセメント基材中の Cs 濃度は、かなり高位であった。Cl 濃度は Cs 濃度と同様に細骨材に近いほど高位であり、Cs と同様の分布を呈した。

Cs/Cl 比は、低濃度ペースト試料では細骨材からの距離が 60 μ 以内では 0.8 程度、高濃度ペースト試料では 0.9 前後で推移しており、化学量論比として矛盾はなかった。すなわち、Cs と Cl は溶液中での比をある程度保ったまま、コンクリート内へ浸入していることが示唆された。

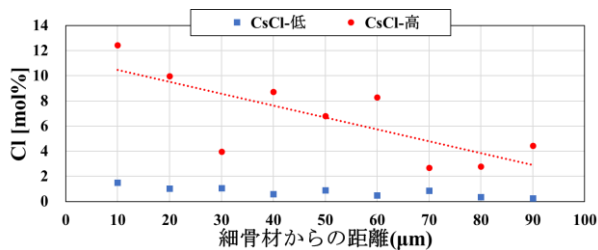


図-12 CsCl ペースト塗布試料中の Cl 濃度

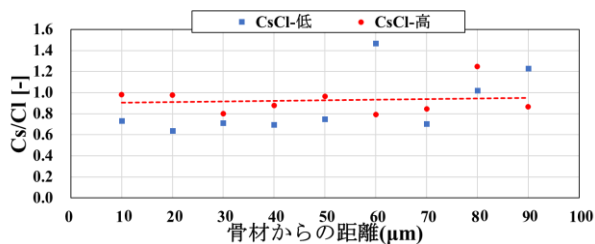
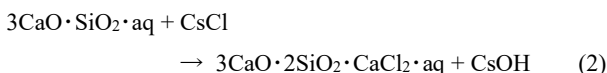


図-13 CsCl ペースト塗布試料中の Cs/Cl 比

3.5 塩化物イオンの影響評価

高濃度 CsCl ペースト塗布試料では、他の試料と異なり細骨材からの距離が大きくなると、Ca/Si 比が大きく増加した。これは、高濃度 CsCl 添加によって、Cs と Cl を除く他成分が何らかの反応に伴い移動している可能性が考えられる^{20),21)}。今回の条件では、骨材近傍に高濃度で Cs と Cl が存在し、CSH や C₃A が塩化物イオンと反応して CSH 系塩化物やフリーデル氏塩(C₃A · CaCl₂ · 10H₂O)が生成していることが推測される¹⁶⁾。この際に予想される反応式を式(2)、式(3)に示す。なお、この反応式において量論関係は重視しないこととする。



上記の反応で生成する CsOH は強塩基である。そのため、セメント基材中に元から存在する Ca(OH)₂ がバランスを保つために、骨材近傍から離れた方向へ移動すると考えられる。そのため、骨材から距離があるほど Ca 濃

度が上昇し、Ca/Si 比が大きく変化したことが示唆される。低濃度試料では充分な量の CsOH が生成しなかったため、上記の反応による影響が無かったものと推測される。

4. まとめ

硬化コンクリート内部への核分裂生成物(FP)の拡散挙動に関する知見の拡充を目的とした研究の端緒として、模擬 FP としてセシウム化合物の CsCl, CsNO₃, Cs₂CO₃ を用いた硬化コンクリート試料への収着実験を行い、SEM-EDX を用いてセメント基材を測定した。

- 1). 細骨材に近いほど Cs 濃度が高位であったことから、ゲル空隙を介して Cs 溶液が浸透していることが示唆された。
- 2). 低濃度 Cs 化合物ペーストを塗布した試料では、ペーストを付着していない未処理試料に比べ、Ca/Si 比がわずかに低下していた。
- 3). 高濃度 CsCl ペーストを塗布した試料では、ペーストを付着していない未処理試料に比べ、Ca/Si 比が大きく増加していた。
- 4). Cs と Cl は濃度にかかわらず、溶液中での比をある程度保ったまま、コンクリート内へ浸入していることが確認された。
- 5). 高濃度 CsCl の添加により、セメント基材と Cl との反応および CsOH の生成を想起した。強塩基である CsOH の生成により Ca(OH)₂ がバランスを保つように、骨材近傍から移動し、骨材からの距離により Ca/Si 比が大きく変化していることが示唆された。

参考文献

- 1) 国立研究開発法人 日本原子力開発機構：燃料デブリの処理・処分に関する予察的調査 報告書，2015
- 2) 技術研究組合 国際廃炉研究開発機構/日本原子力研究開発機構：福島第一原子力発電所の固体廃棄物試料分析(現状までの成果報告)，2017
- 3) 森山裕丈：核分裂炉における放射性物質の生成および燃料サイクルの基礎，エネルギー・資源，vol.35，No.2，2014
- 4) 有馬由紀：福島第一原子力発電所の汚染水処理システムと東芝の取組み，東芝レビュー，vol.67，No.11，2012
- 5) 山名元：福島第一廃炉とアクニド研究(原子カレガシーへの取り組み)，第13回再処理・リサイクル部会セミナー資料，原子力損害賠償・廃炉等支援機構，
- 6) 佐藤努：福島第一原発事故による放射能汚染の背景と課題，粘土科学，vol.50，No.2，p26-32，2011
- 7) 内藤正則，永井晴康，内田俊介，逢坂正彦，越塚誠一：福島第一原子力発電所事故時の核分裂生成物挙

- 動一事故時の FP 挙動の概要と今後の総合的ソース
タム解析への道一, 日本原子力学会 2016 年春の
年会, JS0104, 2016
- 8) 半井健一郎, 石田哲也, 臼井達哉, 前川宏一: セメ
ント硬化体空隙組織の形成及び劣化との連成によ
るカルシウム溶出解析, コンクリート工学年次論文
集, vol.27, No.1, 2005
 - 9) 羽原俊祐, 沢木大介: 硬化コンクリートの空隙構造
とその物性, Gyosum&Lime, No.240, 1992
 - 10) 峯岸敬一: セメントの水和と熱, コンクリート工学,
vol.22, No.3, p.5-12, 1984
 - 11) 高橋晴香, 山田一夫, 細川佳史, 神田麻衣子: 画像
解析を用いた高炉セメントペースト硬化体のセメ
ントおよびスラグ反応式測定, コンクリート工学年
次論文集, vol.31, No.1, p.61-66, 2009
 - 12) 高橋茂: セメントの水和反応と硬化体組織, コンク
リート工学, vol.47, No.1, p.32-35, 2009
 - 13) 酒井雄也, 中村兆治, 岸利治: コンクリートの物質
移動抵抗性を代表する空隙構造指標の抽出と検証,
土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), vol.70,
No.4, p.390-401, 2014
 - 14) 坂本浩幸, 赤木洋介, 山田一夫, 館幸男, 福田大祐,
ほか: パルスパワー技術によるコンクリート瓦礫の
除染・再利用に関する研究, 日本原子力学会和文論
文誌, vol.17, No.2, p.57-66, 2018
 - 15) 日本建築学会: 建築工事標準仕様書・同解説 JASS5
鉄筋コンクリート工事 2018, 日本建築学会, 2018
 - 16) Stark, J. and Wicht, B. 杉山隆文 監訳: コンクリート
の耐久性 改訂版, 技報堂出版, 2018.8
 - 17) 緒方英彦, 兵頭正浩, 石神暁郎, 新大軌: EPMA 分
析に基づく積雪寒冷地で長期共用された開水路の
コンクリートの変質に関する一考察, コンクリート
工学論文集, vol30, p53-63, 2019
 - 18) Mehta, D. M. and Monteiro, P. J. M.: Concrete, 2nd
Edition, Prentice Hall, New Jersey, 1983
 - 19) 三橋博三, 六郷恵哲, 国枝稔: コンクリートのひび
割れと破壊の力学, 技報堂出版, p.16-17, 2010
 - 20) 牛尾 亮太, 松田 康孝, 森川 英典: 90 余年経過し
た配水池におけるコンクリート表面劣化の評価, コ
ンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, p.638-688,
2011
 - 21) 小林一輔, 白木亮司, 河合研至: 炭酸化によって引
き起こされるコンクリート中の塩化物, 硫黄化合物
及びアルカリ化合物の移動と濃縮, コンクリート工
学論文集, 第 1 巻第 2 号, p69-82, 1990.7