論文 各種温湿度雰囲気に曝露したセメント硬化体の細孔構造

蔵重 勲^{*1}・千田 太詩^{*2}・吉田 崇宏^{*3}・杉山 大輔^{*2}

要旨:放射性廃棄物処分における廃棄体の発熱がセメント系材料のバリア性能に及ぼす影響の評価を最終目 的に,その基礎的検討として様々な温湿度条件(温度条件60,80℃,湿度条件40,90%RH,水中)に曝露した 普通および低熱ポルトランドセメントペースト供試体(水セメント比0.35,0.55)の細孔構造変化を分析し, 各種因子の影響を比較した。また,バリア性能への影響に関する実験的検討として,90%RH条件で高温曝露 した普通ポルトランドセメントペースト供試体について酢酸イオンの拡散係数を測定した結果,曝露温度が 高くなるほど細孔量が増加し,拡散係数が大きくなることが明らかとなった。

キーワード: 放射性廃棄物処分, セメント系人工バリア, 廃棄体発熱, 熱変質, 細孔構造, 拡散係数

1. はじめに

原子力発電所や原子燃料サイクル施設では、施設の運 転、点検、解体等に伴って種々の低レベル放射性廃棄物 が発生する。このうち、放射能レベルの比較的低い廃棄 物は、既にコンクリートピット処分の操業に至っている ^{1),2)}。一方,放射能レベルの比較的高い廃棄物については、 建物基礎、地下鉄、共同溝等の一般的地下利用に対して 十分な安全裕度を持った深さ、例えば地下 50~100m 程 度への埋設処分(余裕深度処分)が計画されており、そ の施設設計や安全評価検討が現在進められている³⁾。

余裕深度処分施設は、図-1に示すようにコンクリー トピット内に定置された廃棄体間にセメント系材料を 充填し、外部に低拡散層(セメント系材料)および低透 水層(ベントナイト材料)といった人工バリアを配置す るものである。セメント系人工バリアには、放射性核種 の移行抑制機能として核種の収着性および低拡散性が 期待され、低熱ポルトランドセメント-フライアッシュ 系結合材の使用や低水粉体比を志向した配合が検討さ れている^{4,5}。人工バリアに対しては数千年以上の長期 的な性能変化を予測することが重要な課題となってお り、従来、例えばセメント系材料の劣化現象として地下 水による溶脱が採り上げられ^{6)~8)}、空隙率と関連付ける などして拡散係数への影響評価が検討されてきた^{9),10)}。

他方で、今後処分の対象となる廃棄物の中には、半減 期が約5.3年と比較的短い⁶⁰Co等の放射性核種を多く含 むものもあり、それらの崩壊熱によっては廃棄体が発熱 する可能性がある¹¹⁾。したがって、施設設計の合理化な らびに安全性評価の精度向上の観点から、廃棄体発熱が バリア性能に及ぼす影響を定量的に把握する必要があ る。既往の研究では、温度条件が強度特性に及ぼす影響 や火害など数百度の高温負荷を対象とした例はあるが ^{12)~14)}、処分施設で想定される 40~80℃程度の温度雰囲



図-1 余裕深度処分施設の概念図(検討例)^{4),5)}

気における細孔構造の変化やそれが拡散挙動に及ぼす 影響を取り扱った例は見られない。以上,本論ではその 基礎的検討として,普通および低熱ポルトランドセメン トペースト供試体を各種温湿度雰囲気に曝露した場合 の細孔構造変化,ならびに一部の供試体については拡散 係数への影響に関する実験結果を示し,考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 曝露試験供試体

表-1,2 に示す研究用普通ポルトランドセメント (OPC,混合材無添加)および低熱ポルトランドセメン ト(LPC)を使用し,表-3の配合にしたがってセメン トペースト供試体を作製した。なお,W/C=0.55の配合に ついては、材料分離が生じない様に練り返しを行いなが ら十分な時間が経過した上で打設した。供試体寸法は細 孔構造等分析用を2x2x8cm,拡散係数測定用を4x4x4cm とした。打設供試体は24時間後に脱型し、材齢1年ま で20℃湿空条件(98%RH以上)で養生した。

2.2 曝露試験条件

表-4 のとおり、2 水準の温度条件および3 水準の湿

*1 (財)電力中央研究所 地球工学研究所バックエンド研究センター 主任研究員 博士(工学) (正会員) *2 (財)電力中央研究所 原子力技術研究所放射線安全研究センター 主任研究員 博士(工学) (非会員)

*3 (財)電力中央研究所 原子力技術研究所放射線安全研究センター 特別契約研究員 博士(理学)(非会員)

ヤオント	セメント 種類 品質	密度 g/cm ³	レまる痔		凝 結		圧縮強さ N/mm ²				水和熱 J/g		鉱物組成%	
種類			Cm ² /g	水量 %	始発 h-m	終結 h-m	3d	7d	28d	91d	7d	28d	C_2S	C ₃ A
OPC	規定値	-	≧2500	-	$\geq 60 \mathrm{m}$	$\leq 10h$	≧12.5	≧22.5	≧42.5	-	-	-	-	-
OPC	測定値	3.16	3310	28.8	2-02	3-01	29.0	45.9	64.4	-	-	-	-	-
LDC	規定値	-	≧2500	-	$\geq 60m$	$\leq 10h$	-	≧7.5	≧22.5	≧42.5	≦250	≦290	≥ 40	≤ 6
LPC	測定値	3.22	3290	26.2	2-40	4-00	-	22.4	54.2	80.4	218	281	52	2

表-1 セメントの品質試験結果 (JIS R 5210 準拠)

表-2 セメントの化学成分分析結果 (JIS R 5202, 5204 準拠)

						-		-		-				
	種 類	成分%	ig.loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO_3	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Na ₂ Oeq
	OPC	規定値	≦3.0	-	-	-	-	-	≦5.0	≦3.0	-	-	≦0.035	≦0.75
	OFC	測定値	0.74	0.08	21.16	5.68	2.64	64.84	1.36	2.00	0.21	0.39	0.011	0.47
	LPC	規定値	≦3.0	-	-	-	-	-	≦5.0	≦3.5	-	-	≦0.02	≦0.75
		測定値	0.55	0.99	26.17	2.64	2.74	62.59	0.68	2.26	0.21	0.23	0.005	0.36

度条件を設定し、それぞれを組み合わせた計6種類の温 湿度条件に、3、6、12か月間、供試体を曝露した。温度 条件は TRU 廃棄物処分で検討されている制限温度 (80℃)¹⁵⁾や原子炉格納容器用コンクリートの温度制限 値(65℃)¹⁶⁾などを参考に設定した。また、湿度条件は 地下水による冠水あるいは多湿環境、および坑内換気の 影響を考慮した低湿度雰囲気を想定した。曝露試験に関 しては、開始時および終了時の温度変化を毎時10℃とし、 大気中 CO₂の影響を排除する目的から、N₂雰囲気に制御 可能なグローブボックス内で実施した。

2.3 供試体分析方法

各種温湿度雰囲気への曝露が細孔構造に及ぼす影響 を把握するため、水銀圧入式ポロシメータを用いて分析 を行った。分析試料は、供試体中心部より採取した 5mm 程度の破砕物を 48 時間 D 乾燥の前処理を行うことによ って得た¹⁷⁾。細孔径分布は、水銀の表面張力を 0.484N/m, 水銀と試料の接触角を 130°とした条件で円筒形モデル を仮定して直径 3.3nm~360µm の範囲を対象に算出し, 2 回の測定の平均値を用いて評価した。なお、細孔量は別 途測定した D 乾燥時のかさ密度を用いて、供試体かさ容 積当たりの細孔量(cm³/cm³)に換算し、比較した。

細孔構造変化とともに、水和進行や鉱物組成変化を調 べるため,熱重量分析および粉末X線回折分析を行った。 熱重量分析では 400~500℃付近での重量減少から Portlanditeの含有量(g/g-950℃強熱後)を求め、950℃強熱 後のかさ密度を用いて供試体かさ容積当たりの含有量 (g/cm³)として表し、2回の測定の平均値を持って評価し た。X線回折分析では、20=5~60°の範囲を測定し、高 温負荷が含有鉱物の変化に及ぼす影響を調べた。

2.4 拡散係数測定方法

高温雰囲気曝露による細孔構造の変化がセメント硬 化体の拡散抵抗性に及ぼす影響を調べた。放射性核種漏 洩に対する安全評価の際に支配核種の一つとして挙げ られる放射性炭素¹⁴Cを想定し、その大半が有機形態を とると考えられていることから酢酸イオン(CH₃COO)

表-3 セメントペーストの配合と供試体略号

セメント種類	水セメント比 W/C	供試体略号
OPC	0.35	O35
Ort	0.55	O55
LDC	0.35	L35
LFC	0.55	L55

表-4 曝露試験条件

温 度	条件	60, 80 °C
湿 度	条件	40 %RH, 90 %RH, 水中
曝露	期間	3, 6, 12 か月

の有効拡散係数を透過型拡散試験によって測定した。ア ルカリ性領域では大部分が CH₃COO⁻に解離することに 基づき,高濃度側セルに約 2000ppm の酢酸イオン濃度と なるように調製した酢酸ナトリウム+セメント硬化体平 衡溶液を入れ,低濃度側セル(セメント硬化体平衡溶液) の有機炭素濃度変化を経時的に測定することによって, 有効拡散係数を求めた¹⁸⁾。測定は,湿度 90%RH 雰囲気 に温度 60℃および 80℃の条件で曝露した供試体 O35 お よび O55(30x30x5t mm に加工)に対して3回を行い(20℃ 環境下),その平均値を用いて細孔量との関係を調べた。

3. 高温雰囲気曝露による細孔構造の変化

3.1 細孔構造の分析評価について

細孔径分布に及ぼす温湿度条件や水セメント比の影響の代表的な分析結果をそれぞれ図-2~4に示す。細孔 径分布は,各種温湿度雰囲気への曝露によって大きく変 化しており,ある範囲の径における細孔量の増減や,ピ ーク径のシフトなどの傾向が認められた。しかし,イン クボトル効果等の問題が指摘されるように,ピーク径が 複数存在する場合など,細孔径分布を単純に分析するこ とは難しいとされている。最近では細孔の連続性や独立 性などの評価手法を検討した例も見られるが¹⁹⁾,細孔径 分布から得られる情報として連結性の高い細孔径と関 連付けられるしきい細孔径ならびに総細孔量を用いる のが適当との知見もあり²⁰⁾,本論では細孔径と積算細孔 量の関係を表示し,しきい細孔径と総細孔量に着目して 細孔構造の変化を分析した。なお,本論で用いるしきい 細孔径とは、定性的な判別ではあるが、細孔量が急激に 増加するおおよその径のことを指す。図-2~4 では、い ずれの試料においても約 100µm 以上の径で少量の細孔 が測定されていることが分かるが、量的な大小関係に明 確な傾向は認められなかった。これは、分析試料表面の 微小な気泡や凹凸が影響しているものと考えられ、評価 対象から除外することとし、3.3nm~33µmの細孔径に対 して積算細孔量を求めて評価した。また、今回実験に使 用したセメントペースト供試体では、1~33µm 程度の径 に有意な量を持つ細孔は認められず、3.3~1000nm の範 囲について積算細孔量を表示した。

3.2 湿度条件の影響

60℃の温度雰囲気で各湿度条件に6か月間曝露した供 試体 O35 の細孔構造変化を図-5に示す。養生後試料と 比較し,水中および 90%RH の条件ではしきい細孔径が 小さくなる傾向が見られたのに対し,40%RH 雰囲気への 曝露ではしきい細孔径が大径側にシフトし,総細孔量も 増加した。さらに,図-6に示す 80℃の温度条件雰囲気 への曝露では,その傾向がより顕著に現れた。また,図 -2 で直径約 3.3nm 以下のゲル空隙においてインクボト ル効果が無視できるとすると,40%RH 雰囲気への曝露で は 10nm 前後の毛細管空隙が大きく減少していることも 認識できる。このような細孔構造の粗大化は,主に C-S-H (カルシウムシリケート水和物)からの水和水の脱水に

起因するものと考えられ,これら低湿度環境が部材レベ ルの物質移動抵抗性に与える影響の評価に当たっては, 時空間的な水分逸散挙動と関連付けて,細孔構造の変化 を評価することが必要と思われる。

3.3 温度条件の影響

図-5,6に示すいずれの温度雰囲気においても,水中 および 90%RH 雰囲気へ曝露した供試体では,細孔径が 10nm 前後の小さい径へとシフトするものの,総細孔量 が養生後試料を上回る結果となった。この現象を考察す るに当たり,高温負荷を加えないで20℃湿空養生を材齢 3.5 年まで継続した供試体の細孔構造を測定し,各種温 湿度雰囲気に曝露した供試体と比較した。

図-7 は、湿度 90%RH 雰囲気に曝露した供試体と比較した結果である。1年間 20℃湿空養生を行った供試体に比べ、長期間養生を継続したものはしきい細孔径が小さくなり、総細孔量も減少する結果となった。これに対し、湿度 90%RH の条件で 60,80℃の高温雰囲気に 6 か月間曝露した供試体は、前述のとおり総細孔量が増加した。またこれらの傾向は、水分供給条件の良い水中曝露においても同様で、その傾向はより顕著であった(図-8)。さらに、供試体 O35 を 80℃90%RH 雰囲気に曝露した時の、細孔構造変化に及ぼす曝露期間の影響を図-9 に示した。同図からは、曝露期間の長期化に伴って総細孔量







が増加する傾向が読み取れた。この様に,水分が供給さ れやすい曝露条件においても総細孔量が増加する現象 は,低湿度下における水分逸散に起因した細孔構造の粗 大化とは異なり,高温負荷によって C-S-H 等のセメント 水和物が組織形態の変化を引き起こしている可能性が 考えられた。

ここで、未反応セメントの水和進行程度を把握するた めに測定した Portlandite 含有量を図-10 で比較した。長 期養生試料,ならびにいずれの温湿度雰囲気へ曝露した 供試体も、養生後試料に対して Portlandite 含有量が増加 していることが分かる。また、80℃90%RH 雰囲気に曝露 した供試体については曝露期間の影響も比較した結果、 曝露の経過とともに Portlandite 含有量が増加することを 確かめた。これらの事実から、高温(60,80℃)多湿 (90%RH,水中)条件で形成される C-S-H などのセメン ト水和物は、20℃湿空条件下の生成物とは組織構造が異 なっていることが推察され、より微小な細孔を含む組織 構造を形成することにより、10nm 程度以下の毛細管空 隙が増加したことも一因として考えられた。

3.4 供試体種類の影響

図-11 に、各種温湿度雰囲気に曝露した W/C=0.55 の OPC 供試体の細孔構造変化を示す。図-7 の W/C=0.35 の結果と対比し、曝露温度が高いほどしきい細孔径が大 きな径へとシフトしている点が特徴的である。また、3.2 節と同様にゲル空隙でのインクボトル効果を無視すれ ば、図-4 中の細孔径分布から、W/C=0.55 の条件では 10nm 以下の毛細管空隙の大きな変化は認められない。 これは、W/C=0.55 の供試体では、1 年間の 20℃湿空養生 によって十分に水和が進み、未反応セメントの残存量が 少なく、前述の仮説のような高温雰囲気における C-S-H 等の生成に起因した 10nm 以下の径の細孔量増加が明確 に認められなかったものと考えられる。実際に、 Portlandite 含有量を比較したところ、W/C=0.55 の場合、 養生後試料からの含有量の増加は小さい結果となった。

一方,供試体 O55 を湿度 90%RH 雰囲気へ曝露した場 合に見られるしきい細孔径の大径化は,水中曝露でも認 められ,3.2 節で述べた水分逸散によるものとは異なる 現象が認められた。この一因として,熱負荷による C-S-H 等の変質が同様に挙げられるが,W/C=0.35 の変質挙動と は異なるオーダーのしきい細孔径の変化が見られたこ とに対しては変質を引き起こす C-S-H 等の水和組織構造 が W/C によって異なっていることも影響因子の一つと して考えられる。この仮説の検証には、20℃湿空養生で 生成される C-S-H 等の組織構造と W/C の関係を把握し, それら組織構造の相違が高温負荷を受けた場合の細孔 構造変化に与える影響を比較・整理すること必要と考え られ、今後の研究課題として挙げられる。





図-12 は LPC 供試体について細孔構造の変化を比較 したものである。養生後試料のしきい細孔径は OPC 供試 体と比較し多少大きいが,各種温湿度雰囲気へ曝露した 場合の細孔構造変化は同様な傾向を示した。

3.5 含有鉱物の変化

Ettringite や Monosulfate に着目し、各種温湿度雰囲気に曝露した供試体 O35 について X 線回折分析を行った

(図-13)。Ettringite は 60 C以上の高温負荷ならびに低 湿度雰囲気において消失しやすく, Monosulfate は 60 C 雰囲気では存在が認められるものの, 80 C雰囲気では消 失する傾向が認められた。これらの結果は, 既往の知見 ²²⁾と整合するものであった。

4. 細孔構造変化が拡散係数に及ぼす影響

図-14 に、湿度 90%RH 雰囲気に 6 か月間曝露した OPC 供試体を対象に細孔径範囲を分類表示し、総細孔量 (直径 3.3nm~33µm の範囲の積算細孔量)を比較した。 また、同図中の長期養生を除いた供試体については酢酸 イオンの有効拡散係数を測定し、総細孔量との関係をそ れぞれ調べた。その結果を図-15 に示す。供試体 O35, O55 ともに、高温負荷によって総細孔量が増加し、拡散 係数も増大する傾向が認められた。また、同図より高温 負荷による拡散係数の上昇割合は、水セメント比の増大 による上昇と比較し、大きいことが分かる。

これは、細孔構造分析で約 10nm 以下の径の細孔量増 加が顕著となることを示したように(図-7)、高温負荷 によってセメント硬化体マトリックスを形成する C-S-H が変質したことに由来するものと考えられる。つまり、 マトリックス自体が多孔化することにより、屈曲度が小 さく比較的連結性の高い細孔構造が形成されたことが 影響したものと考えられる。一方、水セメント比の増大 による拡散係数の上昇は、主により粗大な毛細管空隙 (水隙)の増加とその屈曲度に依存するものとして対比 できると思われる。この他にも、高温負荷による nm オ ーダーの微細クラックの存在の可能性を否定すること もできず、高温負荷がイオンの拡散挙動に及ぼす影響の 解明には、今後より詳細な分析検討が必要と考えている。

5. まとめ

W/C=0.35, 0.55 の普通および低熱ポルトランドセメン トペースト供試体を様々な温湿度雰囲気に曝露し,水銀 圧入ポロシメータによる細孔構造等の分析,ならびに酢 酸イオンを対象とした透過型拡散試験を行った結果,本 実験条件の範囲内で以下のことが明らかになった。

 W/C (35,55%) に係わらず,高温(60,80℃)低湿度 雰囲気(40%RH)への曝露では、しきい細孔径が大 きい径へとシフトし、総細孔量が増加した。





図-13 高温負荷による含有鉱物の変化(供試体 O35)





- (2) W/C=0.35の場合,供試体に水分が供給されやすい条件(90%RH,水中)においても,高温雰囲気(60,80℃)への曝露では曝露期間とともに約10nm以下の毛細管空隙が増加し,総細孔量が増加した。この細孔構造変化は,C-S-H等のセメント水和物の変質に加え,未反応セメントの水和により高温下で新たに形成される水和物組織が異なった性状になっている可能性も示唆され,一因として考えられた。
- (3) W/C=0.55 の場合,水分が供給されやすい条件におい ても、しきい細孔径の大径化が認められた。
- (4) 湿度 90%RH に曝露した OPC 供試体について透過型 拡散試験を実施した結果,高温負荷により総細孔量 が増加するとともに,有効拡散係数が上昇した。

今後は、各節で挙げた課題に加え、水和の進行程度や 骨材混入の影響、高温負荷後の水分再供給による治癒挙 動、ならびにモルタルやコンクリートの力学的物性(強 度・収縮特性など)との関係について検討を加えていく 予定である。

参考文献

- 田村明男,秋山吉弘:低レベル放射性廃棄物埋設施 設で活用されるセメント・コンクリート,セメント・ コンクリート,No.620,pp.30-35,1998.10
- 2) 日本原燃(株)低レベル放射性廃棄物埋設センター Web:http://www.jnfl.co.jp/business-cycle/2_maisetsu/mai setsu_03/maisetsu_03_02.html
- 低レベル放射性廃棄物の次期埋設に関する本格調査 結果について、日本原燃(株)プレスリリース資料、 http://www.jnfl.co.jp/press/pressj2006/pr060901-1.html, 2006.9
- 4) 京谷修:放射性廃棄物処分施設の設計検討状況,土 木学会平成17年度全国大会研究討論会資料「コンク リート構造物の超長期耐久性評価-1万年コンクリ ートへの挑戦-」,pp.9-11,2005.9
- 5) 庭瀬一仁, 廣永道彦, 辻幸和: 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
- Yokozeki, K., et al.: Prediction of Changes in Physical Properties due to Leaching of Hydration Products from Concrete, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.1, No.2, pp.161-171, Jul.2003
- 7) 半井健一郎,石田哲也,前川宏一,中根理史:セメント系多孔体の水和組織形成とイオン平衡を考慮した強相関カルシウム溶脱連成解析,土木学会論文集No.802/V-69, pp.79-96, 2005.11
- 8) 蔵重勲,廣永道彦:地下水中炭酸水素イオンによる

セメント系材料の溶脱抑制メカニズムに関する検討 (その1),電力中央研究所報告, N06028, 2007.4

- 9) 安田和弘,横関康祐,河田陽介,吉澤勇二:カルシ ウム溶出に伴うコンクリートの物理性能及び物質移 行性能の変化に関する検討,セメント・コンクリー ト論文集, No.56, pp.492-498, 2002
- 10) Haga, K., et al.: Effects of Porosity on Leaching of Ca from Hardened Ordinary Portland Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol.35, pp.1764-1775, 2005
- 低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分に係わる安全 規制について(報告書),経済産業省審議会総合資 源エネルギー調査会 原子力安全・保安部会 廃棄物 安全小委員会,第31回配布資料(Web公開: http://ww w.meti.go.jp/committee/materials/downloadfiles/g71031d 02j.pdf), 2007.10
- 12) 岸谷孝一, 嵩英雄, 押田文雄, 大野定俊: 300℃までの高温に長期間さらされたコンクリートの性状に関する実験的研究, セメント・コンクリート, No.444, pp.7-14, 1984.2
- 13) 金津努, 松村卓郎, 西内達雄:高温下に長期間暴露 したコンクリートの力学的性質の変化, 電力中央研 究所報告, U95037, 1996.3
- 14) 一瀬賢一:高温下におけるコンクリートの力学性状, コンクリート工学, Vol.45, No.9, pp.83-86, 2007.9
- 15) TRU 廃棄物処分技術検討書-第2次 TRU 廃棄物処分 研究開発取りまとめ-, 電気事業連合会・核燃料サイ クル開発機構, 2005.9
- 16) 原子力用コンクリート格納容器設計指針案・同解説, 日本建築学会, 1978.8
- 17) セメント硬化体研究委員会報告書, セメント協会, pp.273-290, 2001.5
- 18) 千田太詩, 杉山大輔: 透過型拡散実験によるセメン ト硬化体中における有機炭素の拡散挙動検討, 電力 中央研究所報告, L05012, 2006.7
- 19) 吉田亮, 岸利治:水銀圧入過程における内部空気泡の 関与と水銀圧入の有効圧力範囲に関する研究,セメ ント・コンクリート論文集, No.60, pp.68-75, 2006
- 20) 後藤孝治, 魚本健人: ポルトランドセメントの水和 反応による硬化体細孔構造発達のモデル化, 土木学 会論文集, No.520/V-28, pp.203-211, 1995.8
- 21) 混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能 評価研究小委員会報告書,土木学会 コンクリート技 術シリーズ 74, pp.123-131, 2007.3
- 22) Castellote, M., et al.: Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1633-1644, 2004