

機関番号：12608

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ~2010

課題番号：20560430

研究課題名 (和文) 放射性廃棄物処分施設における人工バリアの性能低下に関する実験的研究
 研究課題名 (英文) Experimental research about performance deterioration of engineered barrier in radioactive waste disposal facility

研究代表者

大即 信明 (OTSUKI NOBUAKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40211106

研究成果の概要 (和文) : セメント系材料の長期に亘る変質において、水和物の溶脱および物質移動抵抗性指標としての拡散係数の評価が重要になると考えられる。そのため、電気的手法による物性取得の妥当性を示すことが期待される。本論文では、電気的手法を用いた場合の溶脱現象を把握し、溶脱後の物性取得に対する妥当性の検証を行うことを目的とした。その結果、実際の溶脱現象において確認される 1)Ca(OH)₂の消失および C-S-H の Ca/Si 比の低下、2)累積空隙量および空隙率の増加を電気的手法を用いて確認し、拡散係数の増加に対する影響を明らかとするとともに、3)溶脱現象に伴う拡散係数の評価における電気的手法の妥当性を示した。

研究成果の概要 (英文) : The purposes of this research were to investigate 1) the chemical alteration, such as decrease of Ca(OH)₂ and Ca/Si ratio of C-S-H, 2) the physical alteration, such as increase of cumulative pore volume and threshold pore and 3) the feasibility of the electrical treatment for evaluation of diffusion coefficient alteration due to leaching with void ratio. As the results of this study, the important data were obtained for understanding the leaching alteration by electrical treatment and indicating the feasibility. Especially, the following items for using electrical treatment were obtained. 1) Decrease of Ca(OH)₂ and Ca/Si ratio of C-S-H were confirmed. 2) Cumulative pore volume and pore ratio were increased. It can be said that the electrical treatment is useful for evaluating the alteration of cementitious material due to leaching. 3) The relationship between void ratio and diffusion coefficient which was obtained by electrical treatment was similar to the modeled one in previous studies. Therefore, this result were showing the applicability of the electrical treatment for leaching alteration.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000円	840,000円	3,640,000円
2009年度	500,000円	150,000円	650,000円
2010年度	500,000円	150,000円	650,000円
年度			
年度			
総計	3,800,000円	1,140,000円	4,940,000円

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木材料・施工・建設マネジメント

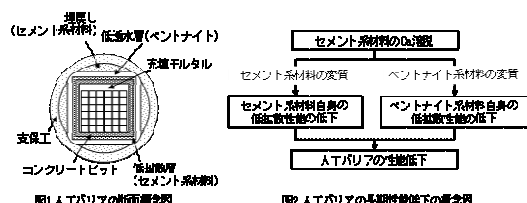
キーワード：Ca 溶脱, 浸漬法, 電気的手法, 細孔径分布, ビッカース硬度, 水酸化カルシウム, エトリングライト

1. 研究開始当初の背景

現在, 原子力発電事業において, その関連

施設から排出される大量の放射性廃棄物のための処分施設の建設が検討されている。この施設を構成する「人工バリア」(図1参照)は、セメント系材料による低拡散層及びNa型ペントナイト系材料による低透水性層で構成される。この人工バリアは数千年～数万年に亘る健全性が求められている。

人工バリアの長期健全性に関して、セメント系材料のCa溶脱(硬化体を構成するCaが溶解し、外部へ拡散する現象)に伴うセメント系材料自身の低拡散性能の低下及びペントナイト系材料の低透水性の低下が懸念される。すなわち、セメント系材料のCa溶脱により、(1)セメント系材料自身の空隙の増加に伴う低拡散性能の低下、(2)高アルカリ環境下でのスメクタイト(ペントナイト中の鉱物)の溶解、Na型ペントナイトへのセメント系材料のCa溶脱成分の拡散に伴うCa型化に伴うペントナイト系材料の低透水性の低下等の性能劣化が生じる(図2参照)。



上記の現象は数十年～数百年以上の長期間に亘る。そのため、人工バリアを構成するセメント系材料の長期健全性の評価手法に関して、電気化学的促進試験を用いた長期健全性評価手法が提案されている。図3にCa溶脱に関する長期健全性評価手法の概念図を示す。また、図4に電気化学的促進試験の概要を示す。本手法の基本的な考え方は、促進期間の実際のCa溶脱速度(拡散によるCa溶脱速度)は通電時間後及び時間後における実際の溶脱速度の平均に等しいという1次近似である。本手法は、長期に亘り生じるCa溶脱に伴う劣化現象を比較的短時間で再現することを可能とするものである。特に、本手法の最大の特徴は、電気化学的に劣化させたセメント系材料を実際の時間(実時間、以下、拡散換算期間)に換算できる点にある。このような方法を検討した研究事例は世界的に見ても希少である。しかしながら、実際の拡散場におけるCa溶脱挙動と比較して、上記の電気化学的促進試験を用いた長期健全性評価手法の妥当性には不明確な点もある。そのため、本手法の高度化を図ることが重要である。さらに、本手法を用いて、セメント系材料のCa溶脱成分が人工バリアを構成するペントナイト系材料の性能低下に及ぼす影響は検討された研究事例はない。

また、先に述べたように、人工バリアの数千年～数万年に亘る長期健全性に関して、セメント系材料のCa溶脱に伴うセメント系材

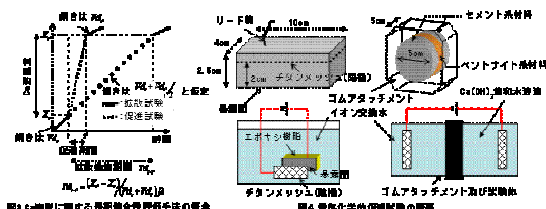


図3 Ca溶脱に関する長期健全性評価手法の概念図

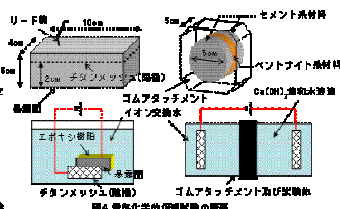


図4 電気化学的促進試験の概要

料自身の低拡散性能の低下及びペントナイト系材料の低透水性の低下が懸念される。したがって、Ca溶脱に伴うセメント系材料の微小領域における変質及びセメント系材料のCa溶脱成分の拡散に伴うペントナイト系材料の微小領域における変質を評価することが重要となる。特に、人工バリアの要求性能として $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 程度の核種の拡散係数及び $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{m}/\text{s}$ 程度の透水係数が期待されている。しかしながら、長期に亘るCa溶脱に伴うセメント系材料の微小領域における低拡散性能及び低透水性の低下を実験的に評価した研究事例は希少である。

2. 研究の目的

- (1) 拡散場におけるCa溶脱挙動に対する電気化学的促進試験を用いた長期健全性評価手法の整合性を把握すること(Ca溶脱に対するセメント系材料の長期健全性評価手法に関して、浸漬法及び電気的手法におけるセメント系材料のCa溶脱特性を把握すること)。
- (2) 上記の長期健全性評価手法を用いて、人工バリアを構成するセメント系材料の性能低下を定量的に評価すること(浸漬試験と電気的Ca溶脱促進試験を組み合わせた拡散換算期間の算出方法に関して、電気的Ca溶脱促進試験における電流密度の影響を検討すること)。

3. 研究の方法

(1) 使用材料および配合

本報では、セメントには普通ポルトランドセメント(以下、OPC、密度： $3.16[\text{g}/\text{cm}^3]$ 、比表面積： $3320[\text{cm}^2/\text{g}]$)を使用し、細骨材には珪砂5号(表乾密度： $2.60\text{g}/\text{m}^3$ 、粗粒率： 3.10 、最大寸法： 0.6mm)を使用してモルタル試験体を作製した。水セメント比(以下、W/C)は 0.3 、 0.43 、 0.5 、および 0.6 の4水準を設定した。練混ぜ水には蒸留水を使用した。

(2) 試験体作製方法

型枠はJISR5201に準拠した $4 \times 4 \times 16\text{cm}$ の鋼製型枠を使用した。打設から24時間後に脱型し、 50°C の水中で材齢が56日となるまで封緘養生した。本論文では、作製したモルタル試験体の長期に亘る溶脱現象に伴う変質を短期間で再現することを目的として、電気的手法の適用を行った。そのため、陽極として

表 1 水銀圧入法における加圧減圧速度

Pressure (MPa)	Speed (MPa/sec)	
	Pressurization	Depressurization
0-8	0.06	0.10
8-16	0.08	0.14
16-24	0.10	0.18
24-32	0.14	0.23
32-40	0.18	0.30
>40	0.25	0.40

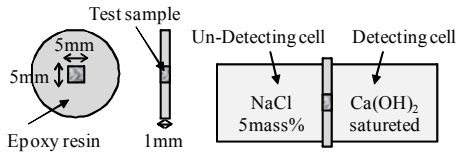


図 5 微小拡散セル試験の概要

チタンメッシュを底面から2.5cmの位置に設置した。本論文では、打設底面を暴露面とし、暴露面以外をエポキシ樹脂で被覆した。

(3) 電気的手法

図4に示した試験体概要で行った。外部溶液は蒸留水とした。外部溶液量は試験体の単位暴露面積あたり $100\text{cm}^3/\text{cm}^2$ とした。通電は試験体内部のチタンメッシュを陽極、蒸留水中の電極を陰極として行った。試験体に対する付加電流は $10\text{A}/\text{m}^2$ の定電流とし、通電時間は1000および2000時間とした。通電中は、48~72時間に一回の頻度で外部溶液を全量交換した。

(4) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量

試験体中の試験後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を定量するため、示差熱分析による分析を行った。示差熱分析には示差熱分析計(DTG-60A, (株)島津製作所製)を使用した。測定は、窒素雰囲気(流量: $50\text{mL}/\text{min}$)中で白金セルを用いて行った。なお、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は示差熱分析計による $405\sim 515^\circ\text{C}$ の減量分を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水による減量とし $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を算出した。なお、強熱減量で補正を行い、無水物換算での結果とした。

(5) C-S-HのCa/Si比

溶脱後の硬化体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が概ね消失し、エトリングサイト及びモノサルフェートのXRDピーク強度から、両者が概ね消失したと確認される箇所では、C-S-Hの変質も進行していると考えられる。そのため、C-S-Hの変質が進んでいると思われる箇所についてC-S-Hの組成としてCa/Si比を測定した。なお、エトリングサイトおよびモノサルフェートの定性分析における粉末X線回折の測定条件は、ステップ幅を 0.02° 、スキャンスピードを $2^\circ/\text{min}$ とし、それぞれ 9.1°

および 9.9° 付近の回折パターンに着目した。

(6) 空隙径分布

モルタル中の $0.0075\sim 10\mu\text{m}$ の空隙径分布を水銀圧入式ポロシメータにより測定した。水銀圧入式ポロシメータにはPASCAL140、およびPASCAL240を用いた。測定中の加圧および減圧速度を表-3に示す。

(7) 塩化物イオン拡散係数

所定の養生および電気化学的促進試験終了後、微小拡散セル試験により見かけの塩化物イオン拡散係数(以下、拡散係数)を測定した。微小拡散セル試験の概要を図5に示す。試験結果は濃度変化が定常となるとき傾きを塩化物イオンの濃度変化速度として計算した。その後、上記の濃度変化と単位時間、および単位面積あたりに移動するイオン量に関してFickの拡散則を考慮し、拡散係数を算出した。

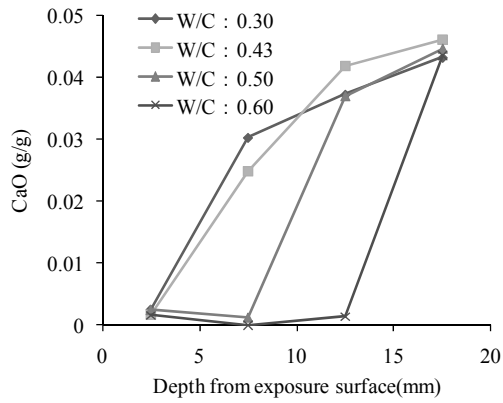
4. 研究成果

(1) 溶脱後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消失およびC-S-HのCa/Si比の低下

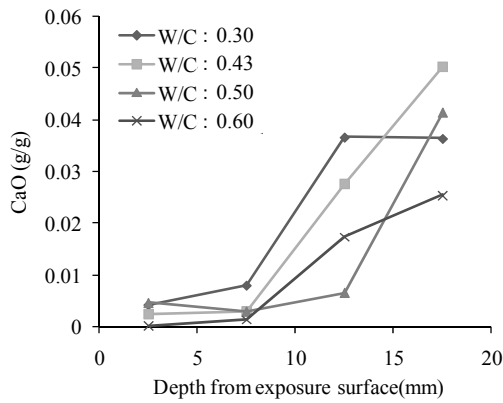
図6に1000および2000時間通電後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係を示す。なお、強熱減量で補正を行い、無水物換算での結果とした。これより、W/Cに関わらず、曝露面近傍において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消失が確認された。また、W/Cが高くなるほど $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消失が確認された曝露面からの距離が深くなることが確認された。特に、W/Cが0.3及び0.43の場合では、曝露面からの距離が0~5mmとなる領域において、W/Cが0.5の場合では、曝露面からの距離が0~10mmとなる領域において、W/Cが0.6の場合では、曝露面からの距離が0~15mmとなる領域において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消失が確認された。

表2に2000時間通電後のエトリングサイト及びモノサルフェートのXRDピーク強度から、両者が概ね消失したと確認される箇所のC-S-HのCa/Si比を示す。なお、一般的に、健全な水和により生成しC-S-HのCa/Si比は1.7~2.0程度であることが知られている。これより、長期間に亘る通電に伴い、十分に硬化体中の水和物の溶脱が進行し、C-S-Hの変質が進んでいることが確認された。C-S-HのCa/Si比は比表面積及び密度等の物理的性質、炭酸化に対する安定性及び塩化物イオンの吸着性に影響を及ぼすことが知られている。

したがって、長期間の通電により、Ca溶脱にともなう水和物の溶解が進行した結果、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消失およびC-S-Hの変質が進行したセメント系材料の物性の取得に関して、電気的促進試験は非常に有効であると考えられる。



a) 1000 時間



b) 2000 時間

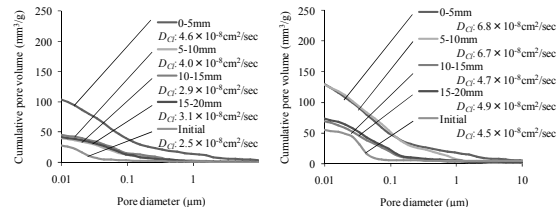
図 6 無水物換算による通电後の Ca(OH)_2 量

表 2 2000 時間通电後の C-S-H の Ca/Si 比

W/C	Depth from exposure surface	Ca/Si ratio
0.30	0mm-5mm	0.67
	5mm-10mm	0.86
0.43	0mm-5mm	0.74
	5mm-10mm	0.76
0.50	0mm-5mm	0.79
	5mm-10mm	0.64
0.60	0mm-5mm	0.64
	5mm-10mm	0.64

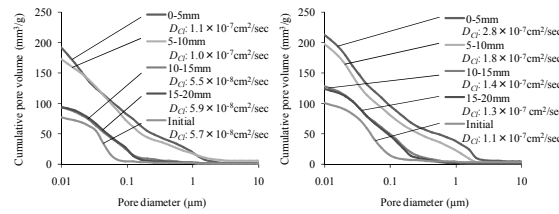
(2) 溶脱後の空隙構造および拡散係数の取得

図 7 に電気的手法により 1000 時間通电後の暴露面からの距離と空隙径分布の関係を示す。なお、凡例に暴露面からの距離と微小拡散セル試験により測定した拡散係数 (D_{Cl}) を示す。これより、いずれの W/C においても、暴露面に近いほど累積空隙量および最大空隙径は増加することが確認された。特に、W/C を 0.30 とした場合では、総細孔容積、および最大空隙径の著しい増加は暴露面からの距離が 0~5mm の範囲に留まるのに対し、W/C を 0.43 以上とした場合には、累積空隙量お



a) W/C: 0.30

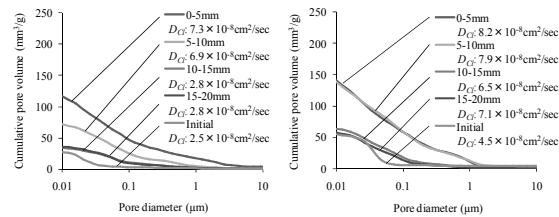
b) W/C: 0.43



c) W/C: 0.50

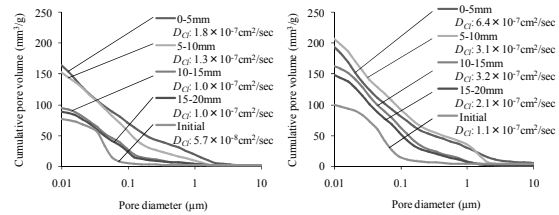
d) W/C: 0.60

図 7 1000 時間通电後の空隙径分布と拡散係数 (D_{Cl})



a) W/C: 0.30

b) W/C: 0.43



c) W/C: 0.50

d) W/C: 0.60

図 8 2000 時間通电後の空隙径分布と拡散係数 (D_{Cl})

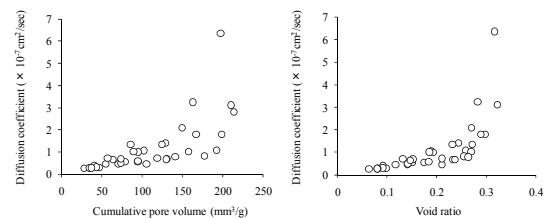


図 9 累積空隙量と拡散係数 図 10 空隙比と拡散係数

および最大空隙径の著しい増加は暴露面からの距離が 5~10mm の範囲まで進行することが確認された。

図 8 に電気的手法により 2000 時間通电後

の暴露面からの距離と空隙径分布の関係を示す。なお、凡例に暴露面からの距離と微小拡散セル試験により測定した拡散係数を示す。これより、通電時間の増加に伴い、W/Cを0.30とした場合でも、累積空隙量および最大空隙径の著しい増加は暴露面からの距離が5~10mmの範囲まで進行し、W/Cを0.60とした場合には、累積空隙量および最大空隙径の著しい増加は暴露面からの距離が15~20mmの範囲まで進行することが確認された。また、水セメント比が高いほど孔径1 μ m以上の粗大な空隙の増大が顕著となることが確認された。さらに、上記の孔径1 μ m以上の粗大な空隙の増大は試験体内部に向かって進行する現象することが確認された。以上の累積空隙量および最大空隙径が確認される範囲は、Ca(OH)₂の消失およびC-S-HのCa/Si比の低下が確認される範囲と概ね一致しており、本論文で得られた空隙構造の変化は、Ca(OH)₂の消失およびC-S-HのCa/Si比の低下と関連付けられるものと考えられた。以上のように、長期間に亘り電気的手法を用いた場合の溶脱に伴う空隙構造の変化は実際の溶脱現象に伴う空隙構造の変化に関する既往の知見と一致することを確認した。

図9および図10に電気的手法による所定の通電時間終了後の累積空隙量および空隙比と拡散係数の関係を示す。これより、累積空隙量の増加に伴い、拡散係数が増加し、特に本論文の範囲においては、累積空隙量が150~200mm³/g程度の範囲で拡散係数が著しく増加する傾向が確認された。また、累積空隙量の場合と同様に、閾空隙径の増加に伴い、拡散係数が増加し、本論文の範囲においては、閾空隙径が0.25~0.3 μ m程度の範囲で、拡散係数が著しく増加する傾向が確認された。

(3) まとめ

本報では、長期に亘る電気的手法による溶脱後のセメント系材料の1)化学的な変質として、Ca(OH)₂の消失およびC-S-HのCa/Si比の低下を確認すること、2)物理的な変質として、累積空隙量および閾空隙径の増加を確認すること、および拡散係数の増加に対する累積空隙量および閾空隙径の影響を明らかにするとともに、3)溶脱現象に伴う拡散係数の評価における電気的手法の妥当性を示すことを本研究の目的とした。その結果、電気的手法による溶脱後の変質に関して、空隙構造と拡散係数を取得および評価することができた。また、溶脱後の空隙比と拡散係数の関係に関して、既往の解析モデルを用いた検討を行い、電気的手法における溶脱特性を把握し、電気的手法の実用性を示す上で重要な成果を得た。特に、①Ca(OH)₂の消失およびC-S-Hの変質が進行したセメント系材料の物性の取得に関して、電気的促進試験は非常に

有効であること、②全累積空隙量が150~200mm³/g程度、空隙比が0.25~0.3 μ m程度の範囲で、拡散係数が著しく増加すること、および③電気的手法を適用することにより、モルタル試験体の長期に亘る溶脱現象に伴う変質を短期間で再現した場合に得られる拡散係数は、既往の空隙比によりモデル化された拡散係数と一致することが確認された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

①橋本勝文, 大即信明, 斎藤豪, 電気的手法を用いた溶脱後のセメント系材料の化学的および物理的変質, 土木学会論文集 E, Vol. 66, No. 4 pp.520-527 (2010), 有

② Katsufumi Hashimoto, Nobuaki Otsuki, Tsuyoshi Saito, Hiroshi Yokota, EVALUATION OF CONTINUOUS PORE STRUCTURE AND DIFFUSION COEFFICIENT OF CEMENTITIOUS MATERIALS, Proceedings of the 2nd International Conference on Durability of Concrete Structures ICDCS2010, pp 69-78 (2010), 有

③橋本勝文, 斎藤豪, 大即信明, 西田孝弘: 電気的 Ca 溶脱促進試験を用いた実期間への換算手法に関する一考察, Cement Sci. and Concrete Tech., 63, pp. 421- 427 (2009), 有

④橋本勝文, 大即信明, 斎藤豪, 浸漬法及び電気的手法による Ca 溶脱に伴う空隙連続性の変化に関する実験的検討, 日本コンクリート工学協会コンクリート工学年次論文集, pp. 829- 834 (2009), 有

⑤橋本勝文, 斎藤豪, 大即信明: モルタルの Ca 溶脱特性に関する電気的手法を用いた実験的検討, Cement Sci. and Concrete Tech., 62, pp. 405- 410 (2008), 有

[学会発表] (計5件)

① Katsufumi Hashimoto, Nobuaki Otsuki, Tsuyoshi Saito, Hiroshi Yokota, EVALUATION OF CONTINUOUS PORE STRUCTURE AND DIFFUSION COEFFICIENT OF CEMENTITIOUS MATERIALS, Proceedings of the 2nd International Conference on Durability of Concrete Structures ICDCS2010, 2010.11.25, 札幌

②野島省吾, 大即信明, 斎藤豪, 橋本勝文, セメント系材料中の拡散現象に関する水銀圧入法を用いた空隙構造評価, 土木学会年次学術講演会, 2010. 9.2, 仙台

③橋本勝文, 大即信明, 斎藤豪, 浸漬法及び電気的手法による Ca 溶脱に伴う空隙連続性の変化に関する実験的検討, 日本コンク

リート工学協会コンクリート工学年次大会,
2009.7.8, 札幌

④橋本勝文, 齋藤豪, 大即信明, 西田孝弘, 電
氣的 Ca 溶脱促進試験を用いた実期間への換
算手法に関する一考察, 第 63 回セメント技
術大会, 2009.5.30, 東京

⑤橋本勝文, 大即信明, 齋藤豪, 松土真也:
モルタルの Ca 溶脱変質特性に関する電気化
学的促進試験を用いた実験的検討, 第 62 回
セメント技術大会, 2008.5.30, 東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大即 信明 (OTSUKI NOBUAKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 40211106

(2) 研究分担者

齋藤 豪 (SAITO TSUYOSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 90452010