

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 5 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560483

研究課題名（和文） 放射性廃棄物中の高濃度アルカリ塩によるセメント硬化体の長期劣化現象と対策の提案

研究課題名（英文） Long-term Deterioration Mechanisms of Hardened Cement Pastes due to High Concentration Alkali Salt Solution in Radioactive Waste Materials and Its Proposal for Mitigation Countermeasure

研究代表者

鳥居 和之 (Torii Kazuyuki)

金沢大学・環境デザイン学系・教授

研究者番号：50115250

研究成果の概要（和文）：

放射性廃棄物からの高濃度アルカリ塩によるコンクリートのアルカリシリカ反応 (ASR) とその防止対策を、各種ナトリウム塩に浸漬したモルタルバーの膨張挙動より実験的に検討した。その結果、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することや、高濃度のナトリウム塩の浸透によるモルタルのASR発生機構を解明できた。さらに、ポゾラン材料（フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末）を多量に混和することがその防止対策として有効であった。

研究成果の概要（英文）：

In this research, the mechanisms of alkali-silica reaction (ASR) in concrete induced by high concentration solutions of sodium salts were investigated. For this purpose, the expansion behavior of mortar bars immersed in various sodium salts was experimentally compared. In sodium nitrate and sodium sulfate solutions, the process of formation of complex compound hydrates and thereby the rise in the concentration of hydroxide ion was the main reason of ASR. Furthermore, the addition of large amounts of fly ash and blast-furnace slag was very effective in controlling the expansion of mortar bars.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：放射性廃棄物, ASR 抑制対策, ナトリウム塩, 膨張機構, ポゾラン材料

1. 研究開始当初の背景

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すでに実施されている。また、放射性廃棄物の中で高濃度のものは、余裕深度処分が検討されており、技術的基盤を整備中

である。とくに、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躯体及び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予定され

ている。地層処分の安全性及び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劣化現象を把握し、長期にわたる性能低下を正確に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、その使用・環境条件より、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アルカリ塩（硫酸ナトリウム（ Na_2SO_4 ）や硝酸ナトリウム（ NaNO_3 ）を含む溶液の浸潤に長期間曝される影響を考慮した安全性の評価が必要である。前者の地下水の影響は国内外にて比較的多く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きていないのが現状である。しかし、硫酸ナトリウム及び硝酸ナトリウムを含む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、硫酸塩、硝酸塩による化学的侵食と骨材のアルカリシリカ反応によるひび割れ発生によりセメント硬化体の劣化が進行する可能性があることに留意すべきである。

これらの経緯と研究動向を踏まえて、放射性廃棄物処理施設に使用するコンクリートやグラウト充填材の長期にわたる劣化現象の把握とその評価手法を確立することを目的として、高濃度のアルカリ塩によるセメント硬化体の化学的侵食機構と骨材の ASR の発生機構を材料科学的な研究手法を駆使して解明することにした。

2. 研究の目的

(1) 高濃度アルカリ塩による化学的侵食機構の解明

低レベル放射性廃棄物からの硫酸ナトリウムは、セメント中の水酸化カルシウムと反応して石膏と水酸化ナトリウムを生成する。硫酸ナトリウムによるセメント硬化体の膨張劣化機構は硫酸イオン濃度との関係から以下のような反応過程が示されている。

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (軟化・膨張の発生要因) + 2NaOH (ASR の発生要因)

一方、高レベル放射性廃棄物または TRU 廃棄物からの硝酸ナトリウムによる化学的侵食は、その反応過程と生成物の形態が明らかになっていないのが問題であると言える。このため、硝酸ナトリウムによる化学的侵食機構の検討に絞って、硝酸ナトリウム溶液に浸せきしたセメント硬化体の溶脱や変質挙動を明らかにする。

(2) 高濃度アルカリ塩による ASR 発生機構の解明

セメント硬化体中の水酸化カルシウムと硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム溶液との相互作用によって、実際にどのようなアルカリ雰囲気かセメント硬化体中に形成されるかを明らかにすることがまず重要である。このことに関連して、ICAAR の国際会議(2008)では、凍結防止材として使用される酢酸ナトリウム(カリウム)や蟻酸ナトリウム(カリウム)

による ASR の新しい劣化事例が報告されている。この原因は酢酸アルカリ塩、蟻酸アルカリ塩と水酸化カルシウムとの相互作用によりセメント硬化体の細孔溶液の pH が著しく高くなる現象 (pH Jumping Effect) によるものとされている。これらのアルカリ塩による ASR は新しい劣化形態として注目すべき現象であると理解している。一方、アルカリ塩によるセメント硬化体の ASR 抑制対策の鍵は、セメント硬化体中の水酸化カルシウムの生成量をいかに減らすことができるかにあるので、ポゾラン材料(フライアッシュや高炉スラグ微粉末)の添加により ASR の発生を効果的に抑制できる。

3. 研究の方法

(1) 高濃度アルカリ塩による骨材の ASR の発生機構の検討

ASTM C1260 (80°C の 1N の NaOH 溶液に浸せきする方法) が外部からアルカリ塩が常時供給される環境下での骨材の ASR 試験法として適当である。反応性鉱物が相違する、3 種類の骨材(安山岩砕砂、川砂、フリントと石灰石砕砂の混合物)に対して ASTM C1260 に準じた ASR 試験を実施し、浸せき材齢ともなうモルタルバーの膨張挙動を測定する。この際に、浸せき溶液としては、1N の水酸化ナトリウム溶液とともに、1N の硫酸ナトリウム溶液、1N の硝酸ナトリウムを対象とし、アルカリ塩の種類とその濃度が ASR の発生に及ぼす影響を検討する。さらに、ASR 試験が終了した浸せき材齢 28 日にてモルタルバーを切断し、鏡面研磨した試料面の骨材周囲の ASR ゲルの生成とひび割れの発生状況を SEM-EDS により観察するとともに、DSC と XRD を併用してセメント硬化体の水和生成物の種類と水酸化カルシウムの減少量を測定する。以上の結果を総合的に検討することにより、高濃度のアルカリ塩による ASR の発生機構の特徴とその機構について明らかにする。

(2) 高濃度アルカリ塩によるセメント硬化体の化学的侵食機構の検討

セメント硬化体の化学的侵食機構の解明には拡散セル(Through Diffusion Test)を使用する。この際に、拡散セルの一方は、1N の硫酸ナトリウム溶液、1N の硝酸ナトリウム溶液を満たし、もう一方は蒸留水を満たす。セメント硬化体(普通ポルトランドセメント使用、水セメント比:40%、厚さ:5mm)を標準サンプルとして準備する。材齢 7 日、28 日、91 日にて拡散セル試験を実施し、カチオン(Na^+ , K^+)とアニオン(SO_4^{2-} , NO_3^-)の濃度をイオンアナライザーにより分析することにより各種イオンの拡散係数を測定する。拡散試験がほぼ定常状態に達した段階で、セメント硬化体を取り出して、EPMA により拡散透過面でのイオン濃度の分布と水和生成物の変質状況を調べるとともに、DSC と XRD を併用して水酸化カルシウムの減少量とを定量する。以上の結果より、セメント硬化体の溶脱と水和物の変質挙動を考察することにより、高濃度のアルカリ塩によるセメント硬化体の化学的侵食機構を明らかにする。

(3) 高濃度アルカリ塩によるセメント硬化体の ASR 抑制対策の検討

フライアッシュ置換率(15%および25%)及び高炉スラグ置換率(25%および50%)のモルタルバーを作製し、同一アル

カリ塩溶液への浸せきの場合のモルタルバーの膨張量を比較することにより、フライアッシュ及びシリカフェームの添加による高濃度のアルカリ塩によるセメント硬化体の ASR 抑制効果を検証する。一方、放射性廃棄物処理施設のセメント系材料にはフライアッシュ高含有シリカフェームセメントの使用が予定されている。このようなセメント系材料は水酸化カルシウムの生成量がほとんどないので、高濃度のアルカリ塩の化学的侵食に対する抵抗性が大きいものと期待される。その一方で、生成する C-S-H の C/S 比との関係により C-S-H のアルカリ塩溶液の浸透過程での安定性が懸念させる。このため、フライアッシュ、シリカフェームの混合比率や水結合材比を種々に変化させたセメント硬化体を作製し、高濃度のアルカリ塩溶液の拡散セル試験を実施し、化学的侵食が発生しにくいセメント硬化体の配合条件を決定する。

4. 研究成果

放射性廃棄物から浸出する高濃度アルカリ塩によるコンクリートのアルカリシリカ反応 (ASR) の発生機構とその対策を検討するために、各種ナトリウム塩に浸漬したモルタルバーの膨張挙動と ASR ゲルの生成状況との関連性について ASTM C1260 に準拠した促進試験法 (温度 80°C の各種溶液に浸漬する方法) によって実験的に検討した。また、各種ナトリウム塩による ASR の防止対策として、鉱物質混和材 (フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末) の多量使用による ASR の抑制対策の効果についても検討した。さらに、各種リチウム化合物における Li イオンのセメント硬化体への拡散性状とリチウムによる ASR の抑制機構についても検討した。

本研究により得られた主要な研究成果は以下に示す通りである。

- (1) 焼成フリント骨材を使用したモルタルバーの膨張挙動を比較することにより、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することが確認できた。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。
- (2) モルタル薄片の EPMA による分析により、ASR ゲルの生成に寄与するアルカリ雰囲気 (Na や K イオンの生成過程) を確認することができるとともに、示差走査熱量分析 (DSC) や X 線回折分析 (XRD) によって求めた水酸化カルシウムの減少と新たな水和生成物 (複塩) の同定結果より、高濃度のナトリウム塩

による ASR の発生機構を解明した。

- (3) 高濃度のナトリウム塩による ASR の発生を防止するためには、ポゾラン材料 (フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末) を多量に使用し、かつ前養生期間を長く設定することにより、モルタル中の水酸化カルシウムの生成量をできるだけ低減することが有効であった。
- (4) 拡散セル法により測定した硝酸リチウムと亜硝酸リチウムにおける Li イオンの拡散性状はほぼ同じであり、経済性と ASR 抑制効果の両観点から、硝酸リチウムの使用が有利であった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

[1] Osvaldo, A., Torii, K. : The Chloride Ionic Diffusivity of Hardened Low alkaline Pozzolanic Cement, Proceedings of 9th Inter. Sympo. on High Performance Concrete, CD-R 8pages, (2011.8) 査読有り

[2] Osvaldo, A., Torii, K. : The Mechanisms of ASR in Concrete Exposed to Deicers and its Preventive Measures by Pozzolans, Proceedings of 13th Inter. Conf. on Cement Chemistry, CD-R 8pages, (2011.7) 査読有り

[3] Osvaldo, A., Nomura, M., Yamato, A., Torii, K. : The Mechanisms of Alkali Silica Reaction in Mortars Immersed in Sodium Sulphate and Phosphate Solutions, Proceedings of Japan Concrete Institute, Vol. 33, No. 1, pp1025-1030, (2011.7) 査読有り

[4] Osvaldo, A., Torii, K. : The Mechanisms of Alkali Silica Reaction Induced by Sodium Salts Released from Radioactive Waste Materials, Proc. of 2nd Inter. Conf. on Durability of Concrete Structures, pp. 439-448, (2010.11) 査読有り

[5] 山戸博晃, 小村知美, アンドラー・オスバルド, 鳥居和之: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol. 32, No. 1, pp. 911-916, (2010.7) 査読有り

[6] 小村知美, 山戸博晃, アンドラー・オスバルド, 鳥居和之: 融氷剤によるコンクリートの ASR 発生機構とその防止対策, コンクリート工学年次論文集, Vol. 32, No. 1, pp. 905-910, (2010.7) 査読有り

[7] Osvaldo, A., Mihara, M., Torii, K. : The Sodium and Chloride Ion Diffusivity of Hardened high Volume Pozzolanic Cement Pastes, Proc. of 4th International Conference on Construction Materials: Performance Innovations and Structural Implications, pp. 1088-1095, (2009.8) 査読

有り

[8] Osvaldo, A., Mihara, M., Torii, K.: Comparison of Cl^- and I^- ion Diffusivity Through Hardened Pozzolanic Cement Pastes, Proceedings of Japan Concrete Institute, Vol. 31, No. 1, pp. 217-212, (2009. 7) 査読有り

[学会発表] (計 8 件)

[国内会議 4 件]

[1] Osvaldo, A., Nomura, M., Yamato, A., Torii, K.: The Mechanisms of Alkali Silica Reaction in Mortars Immersed in Sodium Sulphate and Phosphate Solutions, JCI 年次大会, 大阪国際会議場 (2011. 7. 14) (大阪府)

[2] 小村知美, 山戸博晃, アンドラード・オスバルド, 鳥居和之: 融氷剤によるコンクリートの ASR 発生機構とその防止対策, JCI 年次大会, 大宮ソニックシティ (2010. 7. 9) (埼玉県)

[3] 山戸博晃, 小村知美, アンドラード・オスバルド, 鳥居和之: 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, JCI 年次大会, 大宮ソニックシティ (2010. 7. 9) (埼玉県)

[4] Osvaldo, A., Mihara, M., Torii, K.: Comparison of Cl^- and I^- ion Diffusivity Through Hardened Pozzolanic Cement Pastes, JCI 年次大会, 札幌コンベンションセンター (2009. 7. 10) (北海道)

[国際会議 4 件]

[5] Osvaldo, A., Torii, K.: The Chloride Ionic Diffusivity of Hardened Low alkaline Pozzolanic Cement, 9th Inter. Sympo. on High Performance Concrete, Rotorua Energy Congress Center, New Zealand (2011. 8. 17)

[6] Osvaldo, A., Torii, K.: The Mechanisms of ASR in Concrete Exposed to Deicers and its Preventive Measures by Pozzolans, 13th Inter. Conf. on Cement Chemistry, Madrid International Congress Center, Spain (2011. 7. 5)

[7] Osvaldo, A., Torii, K.: The Mechanisms of Alkali Silica Reaction Induced by Sodium Salts Released from Radioactive Waste Materials, 2nd Inter. Conf. on Durability of Concrete Structures, pp. 439-448, Hokkaido University Congress Center, Hokkaido (2010. 11. 15)

[8] Osvaldo, A., Mihara, M., Torii, K.: The Sodium and Chloride Ion Diffusivity of Hardened high Volume Pozzolanic Cement Pastes, 4th International Conference on Construction Materials: Performance Innovations and Structural Implications, Shiratori International Congress Center, Aichi (2009. 8. 24)

[図書] (計 1 件)

[1] 鳥居和之, 宮川豊章他: コンクリートの補修・補強ハンドブック, 朝倉書店 (2011. 7).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鳥居 和之 (TORII Kazuyuki)
金沢大学・環境デザイン学系・教授
研究者番号: 50115250

(2) 研究分担者

三原 守弘 (MIHARA MORIHIRO)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・地層処分研究開発部門・副主任研究員
研究者番号: 00421652
(H21~H22)