

日本原子力学会 ウィークリーウェビナー
第11回

処理処分の科学・技術最前線
—セメント系材料の進展—

2022年2月17日

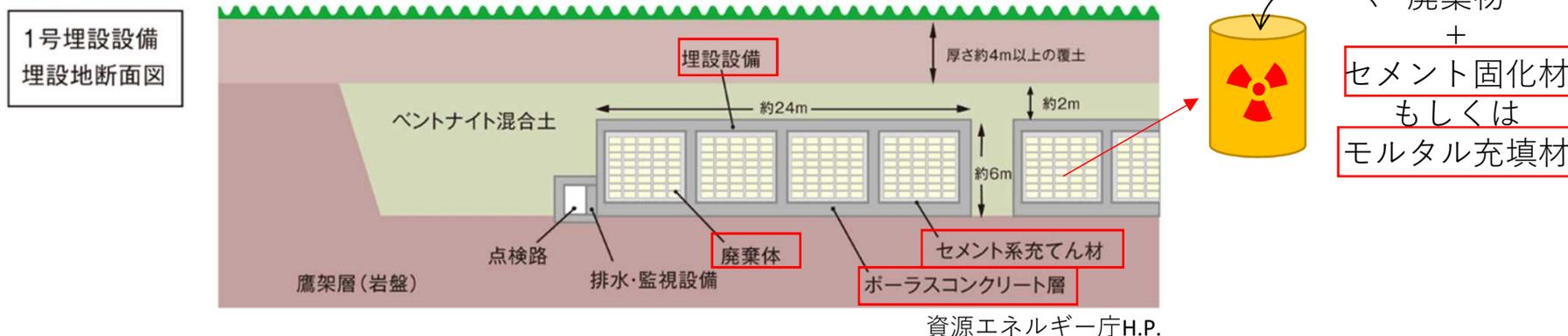
株式会社太平洋コンサルタント
芳賀和子

目次

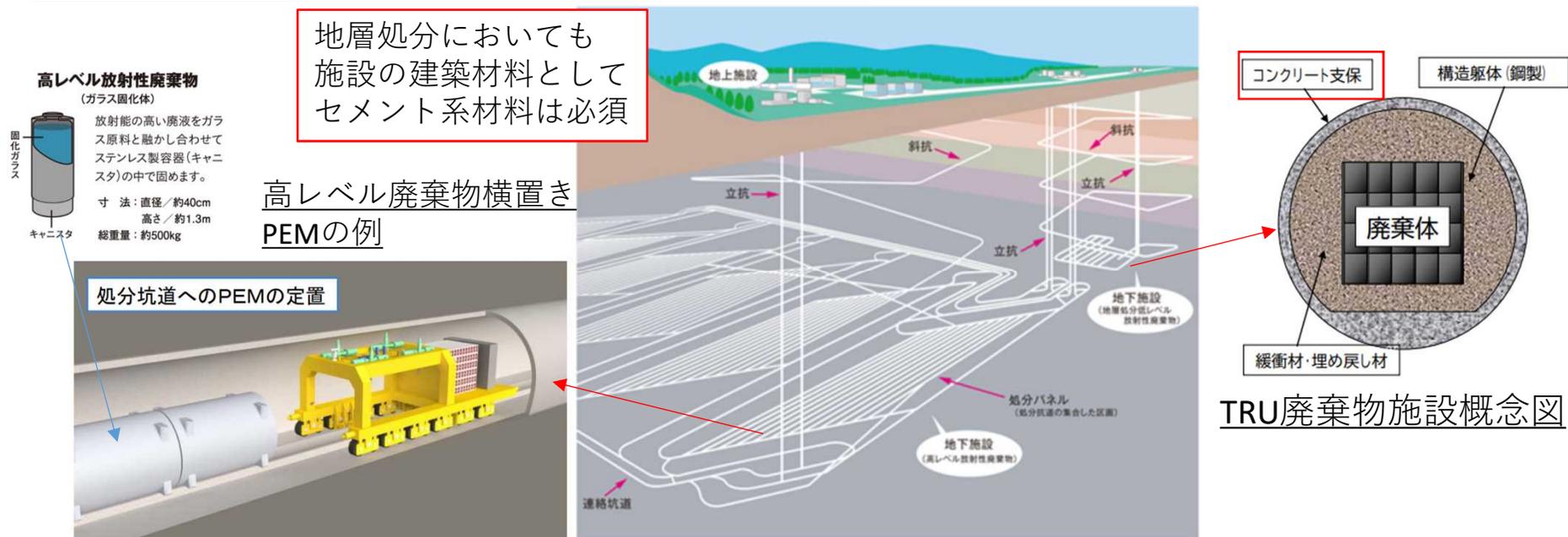
1. 放射性廃棄物処理・処分で使用されるセメント系材料
2. セメントとはどのような材料か？
3. セメント系材料の役割と用途
4. セメント系材料の研究・開発課題
 - (1) 浅地中処分施設の鉄筋コンクリートのひび割れ抑制
 - (2) 中深度処分における低拡散層の配合設計
 - (3) 放射線照射によるH₂ガス発生量の評価方法の検討
 - (4) 溶脱に伴うモルタルの拡散係数変化の予測
 - (5) 放射性物質によるコンクリート汚染の機構解明と汚染分布推定に関する研究
5. セメント系材料の研究・開発の今後

1. 放射性廃棄物処理・処分で使用されるセメント系材料

低レベル放射性廃棄物処分（日本原燃株式会社）



高レベル放射性廃棄物およびTRU廃棄物処分（NUMO）



放射性廃棄物処分事業において、セメント系材料は必須の材料であり、低レベル放射性廃棄物の処分事業が始まった1980年代から現在に至るまで、様々な技術開発が進められています。

2. セメントとはどのような材料か？

広義のセメントとしての歴史は古く、古代エジプトのピラミッドの建造においてモルタル（気硬性）が使用されており、古代ローマの建物にも使用されている。現代的な水硬性セメントは産業革命とともに開発され、イギリスにおいて1796年に最初の特許が取得されている。

セメントの製造



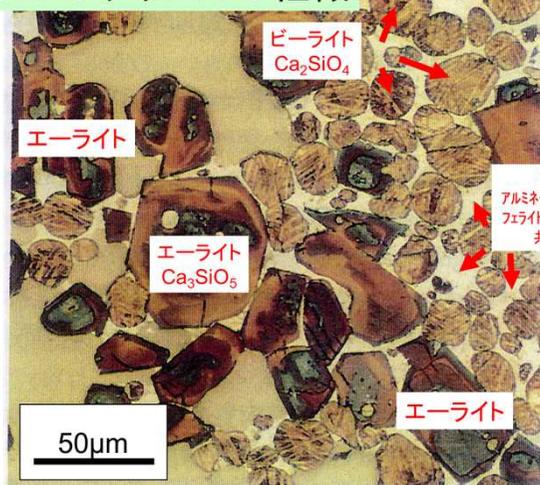
2. セメントとはどのような材料か？

セメントの硬化反応

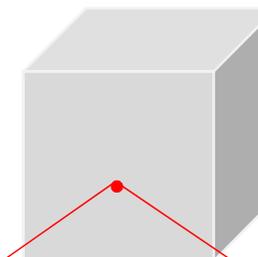
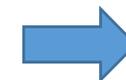


断面の偏光顕微鏡写真

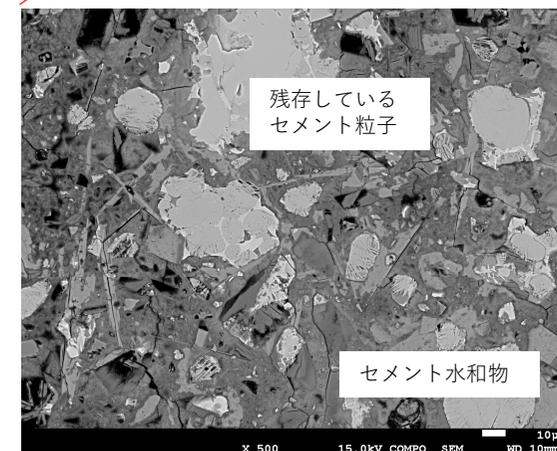
セメントクリンカの組織



+ 水



断面の電子顕微鏡写真



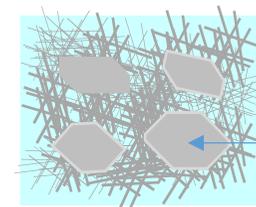
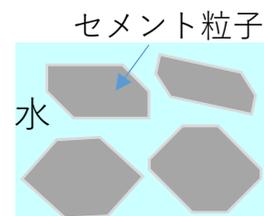
未水和セメント鉱物

- エーライト (Ca_3SiO_5)
- ビーライト (Ca_2SiO_4)
- アルミネート ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)
- フェライト ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)

+ 水

セメント水和物

- ポルトランドライト ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- カルシウムシリケート水和物 (C-S-H)
- エトリンガイト ($\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{50}\text{H}_{64}$)
- ... 等



残存しているセメント粒子

セメント粒子からの溶出成分と水が反応しセメント水和物がセメント粒子間を埋めていく

2. セメントとはどのような材料か？

セメントの種類

JISに品質が 規定されている セメント	ポルトランド セメント	普通ポルトランドセメント	同・低アルカリ形	JIS R 5210
		早強ポルトランドセメント	同・低アルカリ形	
		超早強ポルトランドセメント	同・低アルカリ形	
		中庸熱ポルトランドセメント	同・低アルカリ形	
		低熱ポルトランドセメント	同・低アルカリ形	
		耐硫酸塩ポルトランドセメント	同・低アルカリ形	
混合セメント	高炉セメント(A、B、C種)			JIS R 5211
		シリカセメント(A、B、C種)		JIS R 5212
		フライアッシュセメント(A、B、C種)		JIS R 5213
エコセメント	普通エコセメント、速硬エコセメント		JIS R 5214	
それ以外の セメント	特殊なセメント	膨張セメント、三成分系の低発熱セメント、油井、地熱井セメント、アルミナセメント、など		—
	セメント系固化材	一般軟弱土用、特殊土用、高有機質土用、発塵抑制型		—

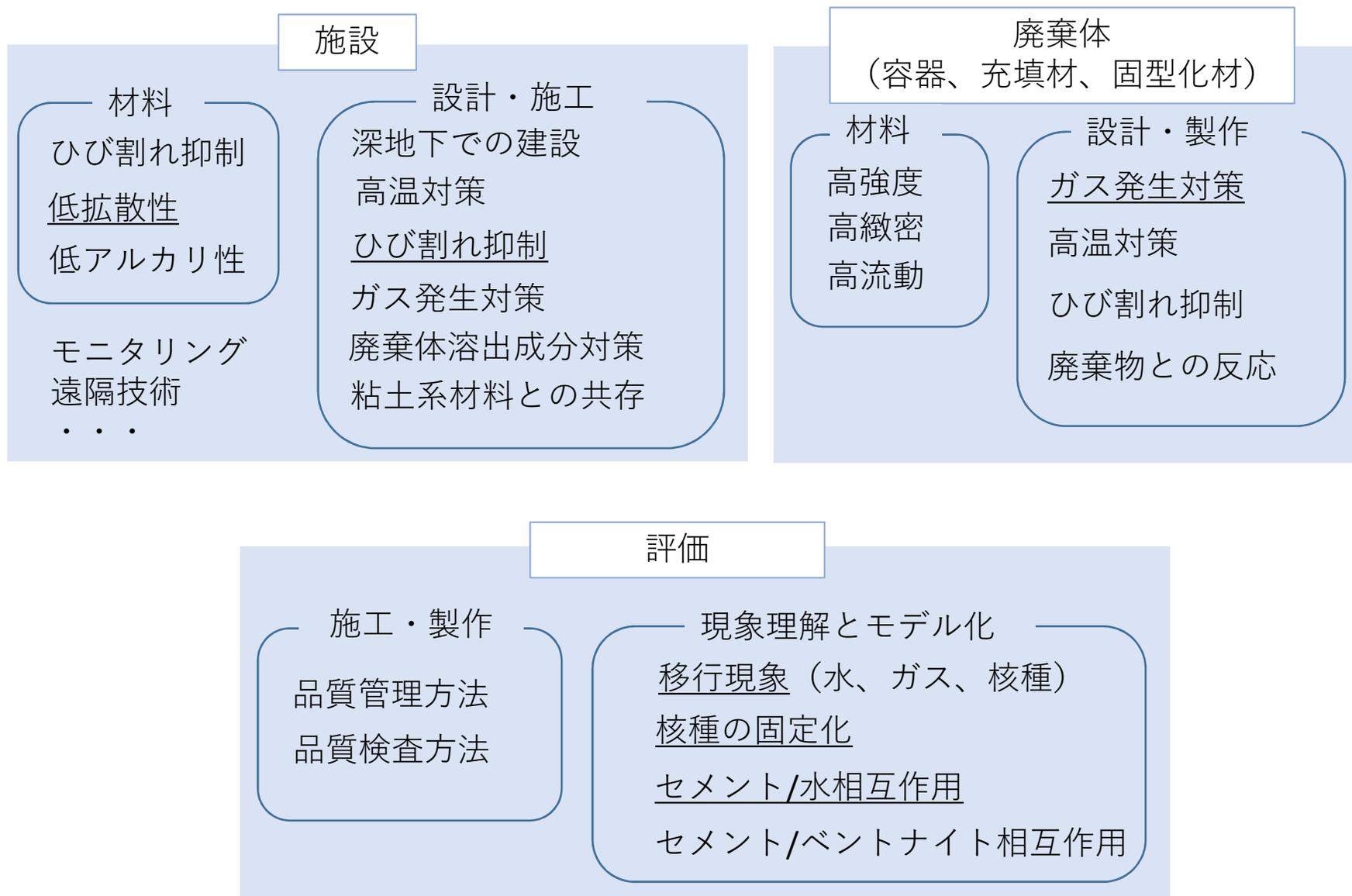
セメント系材料

- ペースト : セメント + 水
 モルタル : セメント + 砂 (細骨材) + 水
 コンクリート : セメント + 砂 (細骨材) + 粗骨材 (砂利) + 水

3. セメント系材料の役割と用途

- ✓ 機械的強度の発現性 ⇒ 構造材料、グラウト材
- ✓ 硬化するまでの流動性 ⇒ グラウト材、充填材、固型化材
- ✓ 物理的な遮蔽性 ⇒ 容器、遮蔽壁
- ✓ 物理的な閉じ込め性（低拡散、低透水） ⇒ 容器、構造材料、低拡散層
- ✓ 核種の固定能 ⇒ 固型化材、構造材料、充填材

4. セメント系材料の研究・開発課題（の一部）



(1) 浅地中処分施設の鉄筋コンクリート側壁のひび割れ抑制 (日本原燃(株)、大成建設(株)、鹿島建設(株)、清水建設(株))



ひび割れ抑制対策と効果に関する長期観察と事前予測の検証 (1990年～)

コンクリートのひび割れ発生要因

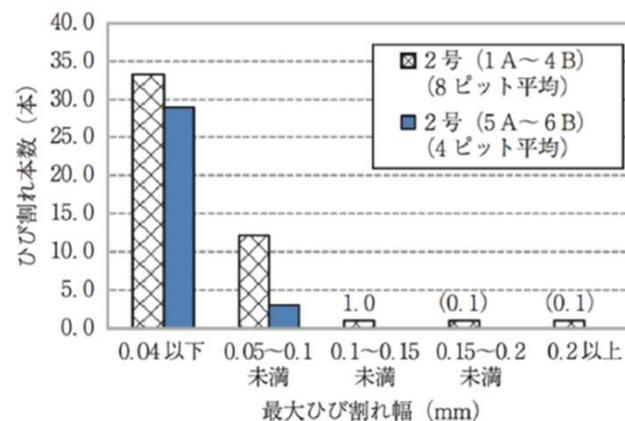
- ✓ 収縮変形：水和発熱
乾燥収縮
自己収縮
 - ✓ 外部からの荷重
- ← 材料選定
配合設計
- ← 構造設計

低レベル放射性廃棄物埋設センター
(日本原燃株式会社@青森県六ヶ所村)

1号 (16基)、2号 (4Bまでの8基) のセメント系材料は高炉スラグ55%の高炉セメント



2号 (5A～8Bの8基) のセメント系材料は中庸熱ポルトランドセメントにフライアッシュ30%とし膨張剤を減らし、鉄筋の増量



0.1mm以上のひび割れは無く、
0.04mmを上回る最大幅のひび割れ
がおおむね壁1面に対して1本
→ ほぼノンクラック

(2) 中深度処分における低拡散層の配合設計

(日本原燃(株)、電中研、(株)ニュージェック、鹿島建設(株)、清水建設(株)、大成建設(株))

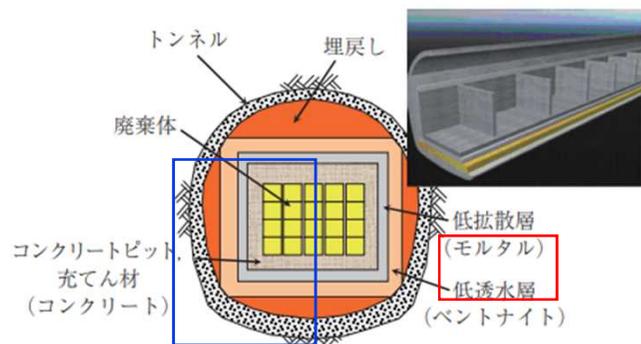


図-1 余裕深度処分施設の構成

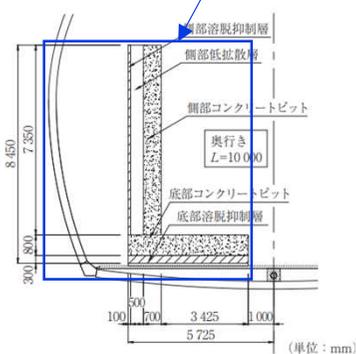


図-5 実規模試験体の断面図

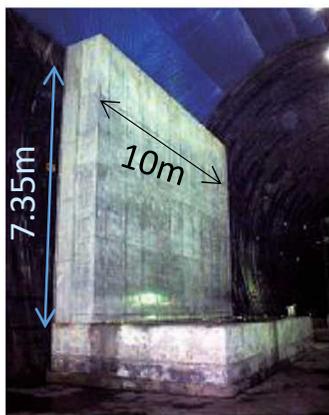


写真-1 実規模試験体の構築状況

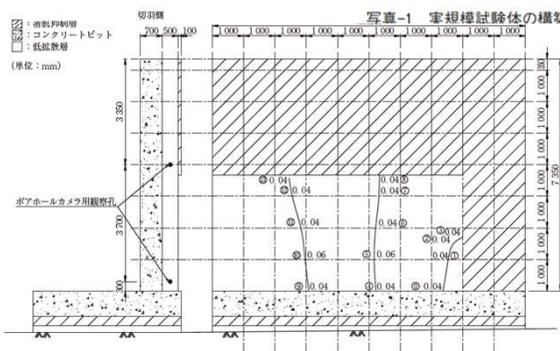


図-9 ひび割れの発生状況

安全評価においてセメント系材料に要求される長期性能は化学的な各種の吸着のみ
→ 正当な評価とは言えない・・・

中深度処分ではセメント系材料の低拡散性を考慮する検討を実施

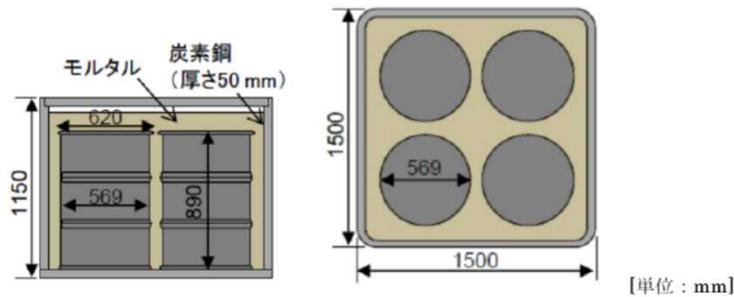
低拡散層の設計開発

- (1) 拡散係数の小さい材料
フライアッシュセメントの使用
- (2) ひび割れ発生の抑制
初期ひび割れ対策
外部荷重に対する構造設計
繊維補強モルタルの評価
- (3) 長期の溶脱評価精度の向上
溶解しにくい材料の選定
解析モデルの高度化

無筋のモルタルを部材レベルの大きさで用いた実績は皆無
→ 実規模試験体で確認 (最大ひび割れ幅0.06mmのひび割れが3本発生)

低拡散層の配合選定方法、ひび割れ制御方法を明らかにした

(3) 放射線照射によるH₂ガス発生量の評価方法の検討 (原環センター、(株)太平洋コンサルタント)



※NUMO-SC (原子力発電環境整備機構, 2021) より引用・一部編集
図 2.1-3 廃棄体パッケージB (ドラム缶用) の寸法仕様

TRU廃棄体パッケージの充填剤としてセメント系材料を使用する場合に、放射線分解によるH₂ガス発生が想定される

H₂ガス発生量はセメント系材料中の自由水量に依存する。

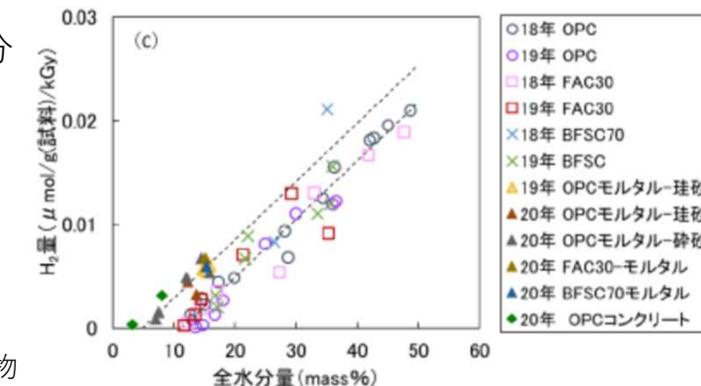
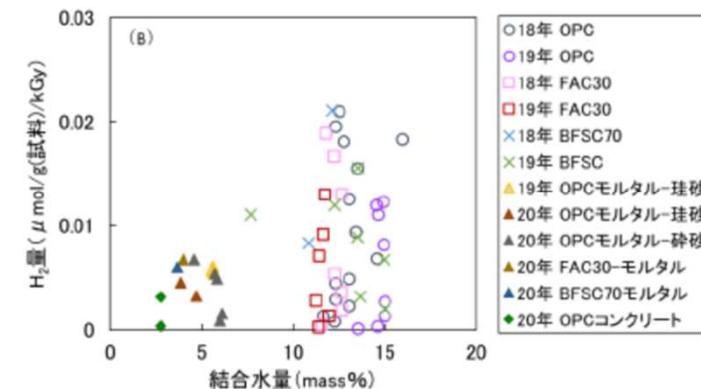
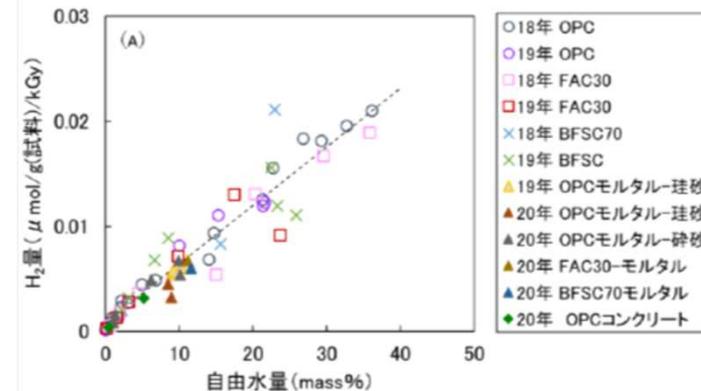
自由水量：105°C乾燥時の重量減少から算出
間隙中に存在する水分

結合水量：600°C加熱時の重量減少から算出
セメント水和物の結晶水として存在する水分

全水分量 = 自由水量 + 結合水量

ペースト、モルタル、コンクリートいずれの材料であっても、自由水量でH₂ガス発生量を推定できる見通しが得られた。

「令和2年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発報告書」(公財)原子力環境整備促進・資金管理センター、(国研)日本原子力研究開発機構



ガンマ線照射による水素ガス発生量

(4) 溶脱に伴うモルタルの拡散係数変化の予測

(原環センター、(株)太平洋コンサルタント、北海道大学)

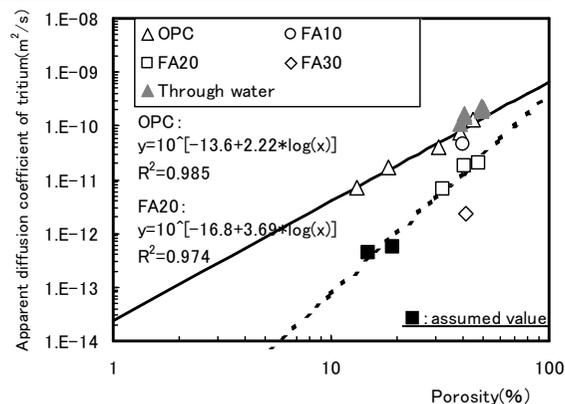
TRU廃棄物の人工バリアのセメント系材料

➡ 地下水によるCa溶脱等の変質により物質移行特性（実効拡散係数）が変化



Ca溶脱に伴う実効拡散係数の変化を人工バリアの長期挙動評価に反映する事が必要

従来の物質移行モデルの例



安田ら：セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.492-498, 2002

材料、配合ごとに諸物性が異なるため、それぞれについて直線関係の取得が必要

資源エネルギー庁委託研究

「高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業－TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発－」
(平成25～29年度実施)

- (1) Ca溶脱試料の物質移行特性の知見を得る
- (2) Ca溶脱に伴う実効拡散係数の変化を予測するモデルを構築する

「高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業－TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発－」 (平成25～29年度報告書)

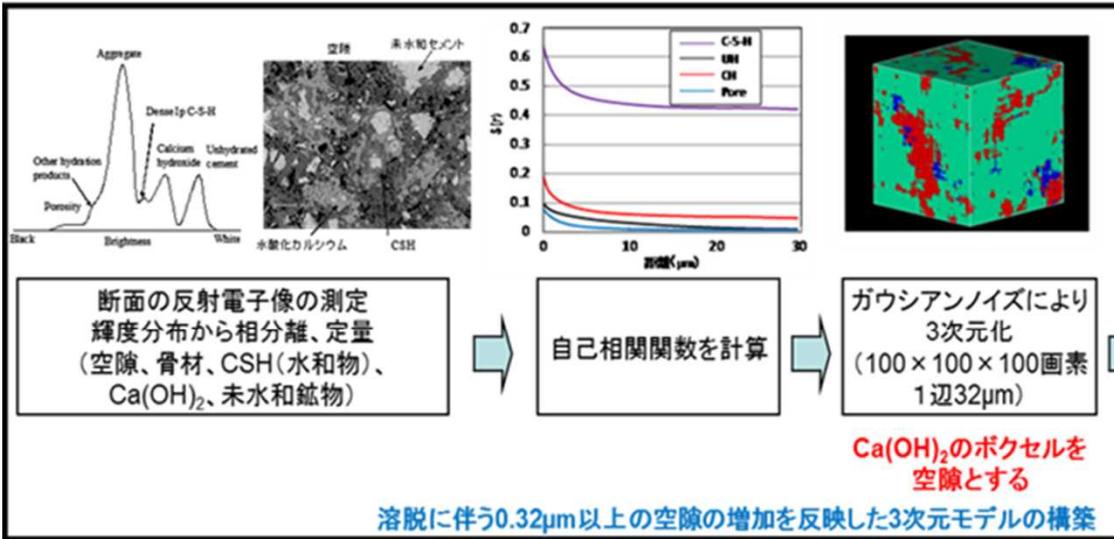
(公財)原子力環境整備促進・資金管理センター

(4) 溶脱に伴うモルタルの拡散係数変化の予測

(原環センター、(株)太平洋コンサルタント、北海道大学)

ペースト試料について初期物性から溶解に伴う拡散係数変化を予測する手法を検討

初期状態の3次元モデル



3次元空隙構造モデルと
ランダムウォーク法を使った
拡散係数予測モデル

溶脱モデルを反映させた物質移行モデル

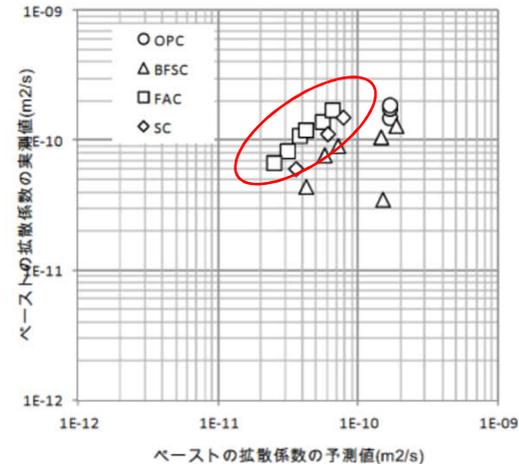
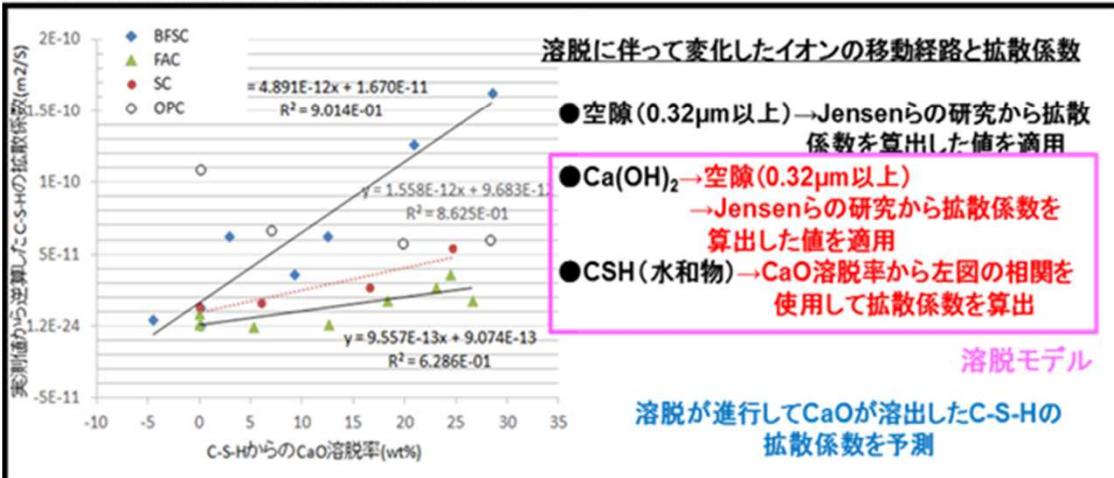


図 2.4.1-16 拡散係数の予測値と実測値の相関

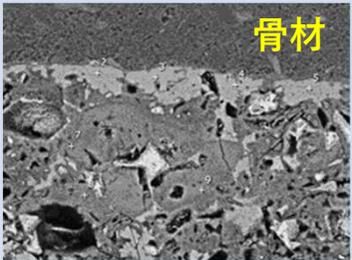
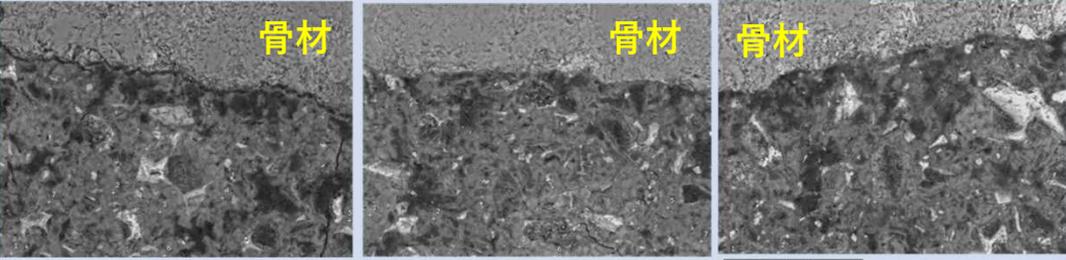
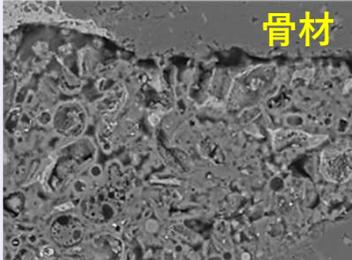
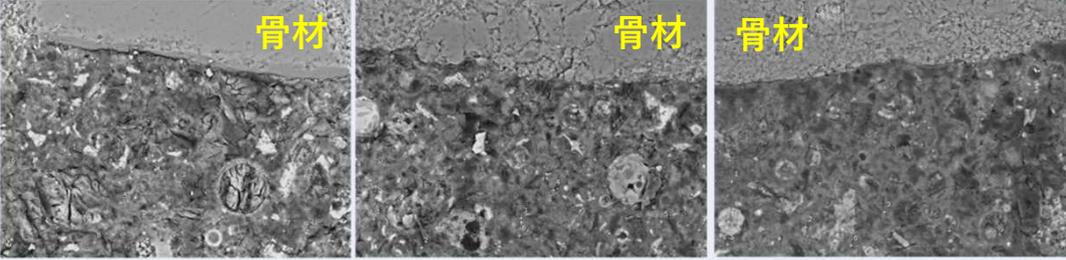
OPC,FACペーストはおおむね
予測値と実測値が一致した

(4) 溶脱に伴うモルタルの拡散係数変化の予測

(原環センター、(株)太平洋コンサルタント、北海道大学)

モルタル試料となった場合に考えなくてはならない要素→骨材と遷移帯

遷移帯：骨材周辺部に観察される組成や空隙構造が異なる部分

	初期状態	変質試料 (変質初期 →→→ 変質終盤)
OPC 0.6-1	 <p>骨材</p> <p>遷移帯： Ca(OH)₂が析出 している部分</p>	 <p>骨材</p> <p>骨材</p> <p>骨材</p> <p>遷移帯の空隙が増加</p>
FAC 0.6-1	 <p>骨材</p> <p>遷移帯： 骨材の周囲の 空隙の多い層</p>	 <p>骨材</p> <p>骨材</p> <p>骨材</p> <p>遷移帯を区別できず (↑セメントペーストの空隙増加のためと判断)</p>

遷移帯のモデル上の設定

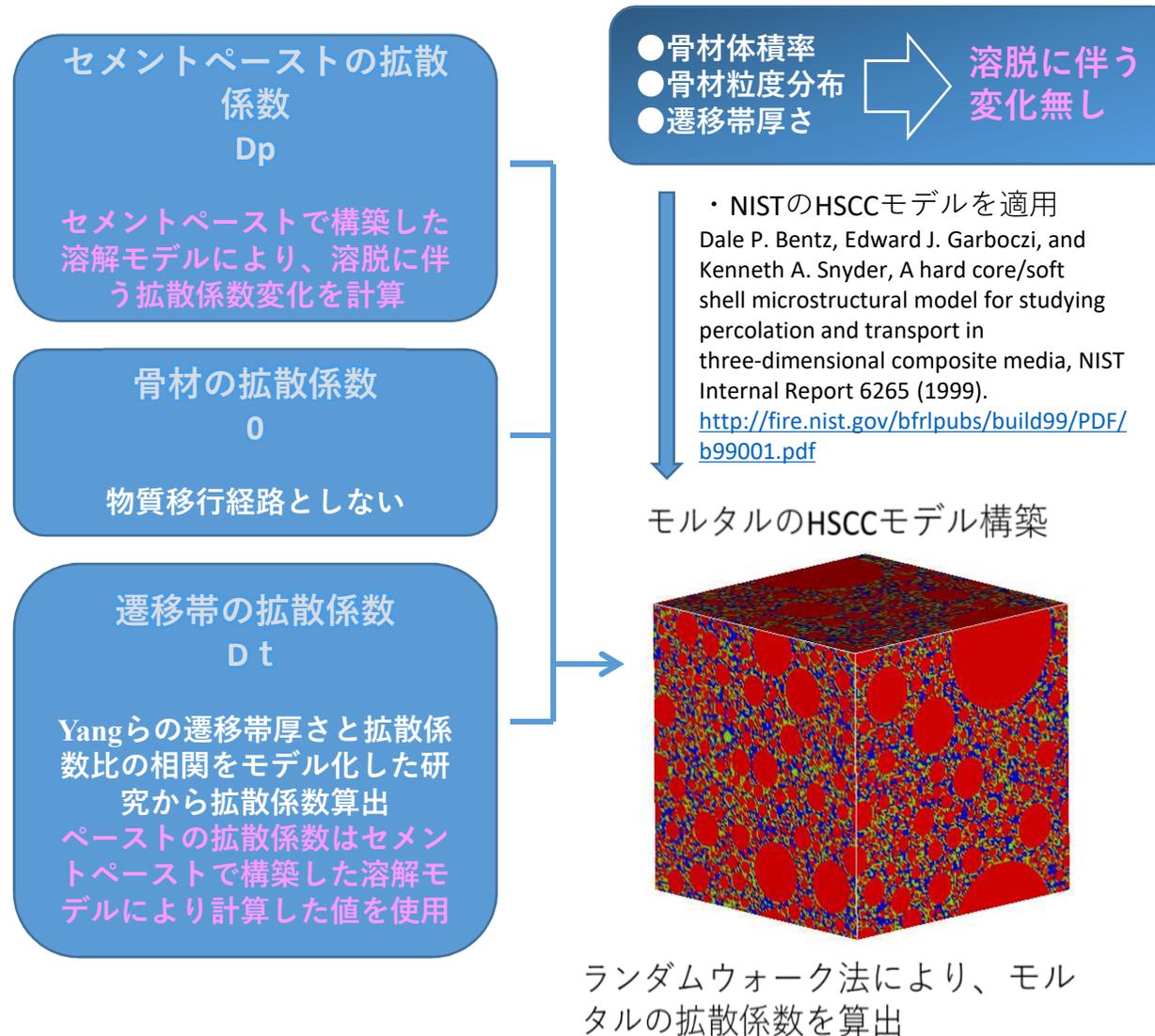
- 遷移帯の空隙はセメントペーストより多く、厚さは溶解前後で変化しない
- 遷移帯の実効拡散係数はセメントペーストと一定の比率を保つ

➡ Yang et al,(2002)の研究成果に基づき、遷移帯の実効拡散係数を算定

(4) 溶脱に伴うモルタルの拡散係数変化の予測

(原環センター、(株)太平洋コンサルタント、北海道大学)

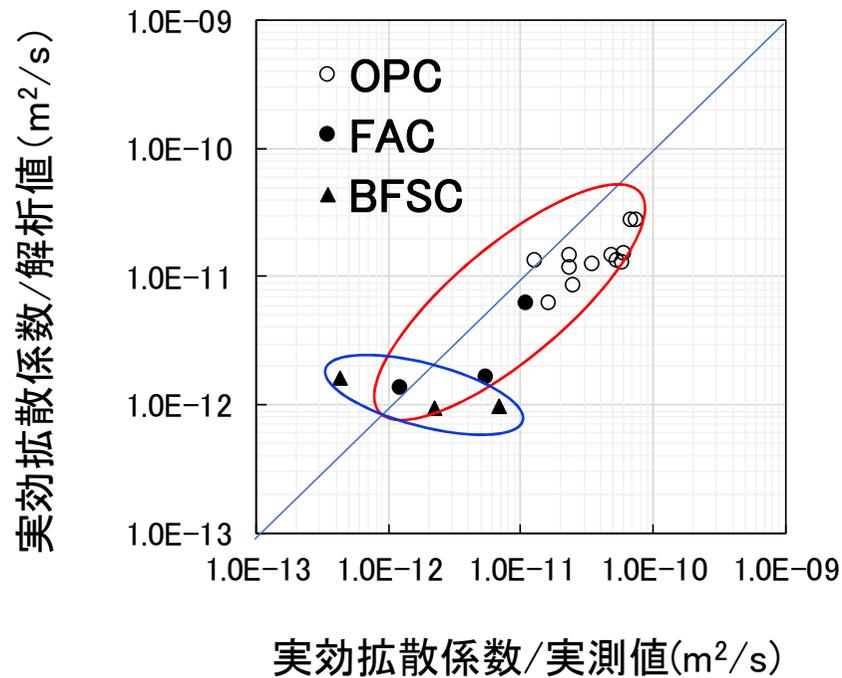
モルタル試料について初期物性から溶解に伴う拡散係数変化を予測する手法を検討



(4) 溶脱に伴うモルタルの拡散係数変化の予測

(原環センター、(株)太平洋コンサルタント、北海道大学)

モデルの検証結果



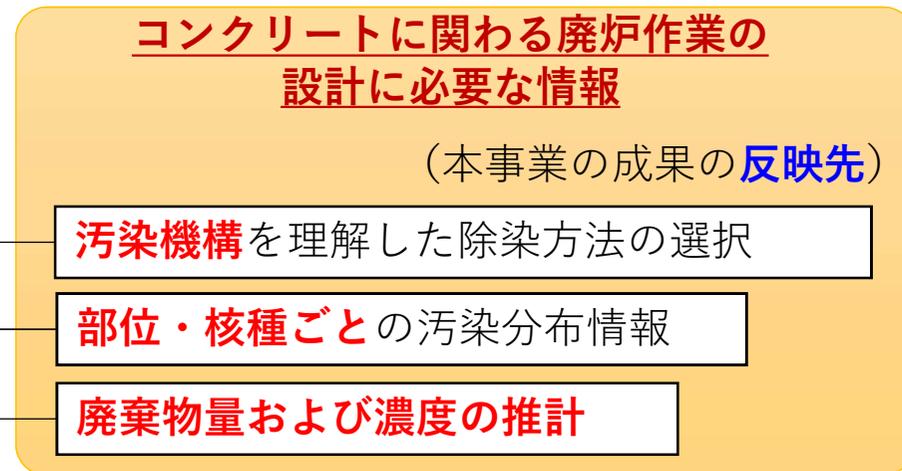
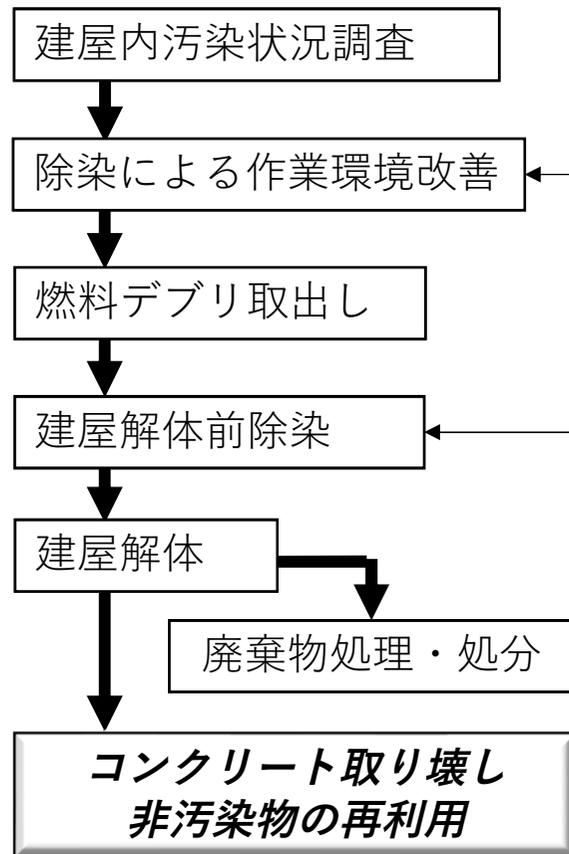
OPCとFACモルタルは、解析値と実績値が比較的よく一致

※ BFSCは高硬度の未水和スラグの影響でCa溶解の程度によってマイクロインデンテーション値に差異が認められなかったことが影響したと考えられる

本モデルにより、初期状態の物性値情報から、各種セメントモルタルのCa溶脱段階に応じた実効拡散係数を予測可能と判断

研究目的

想定される1F廃炉工程



本研究の位置づけと目的

[位置づけ] 除染、廃棄物処理・処分の設計に利用できるコンクリートの汚染機構の基盤情報の提供

機構が分かると、浸透した核種は…

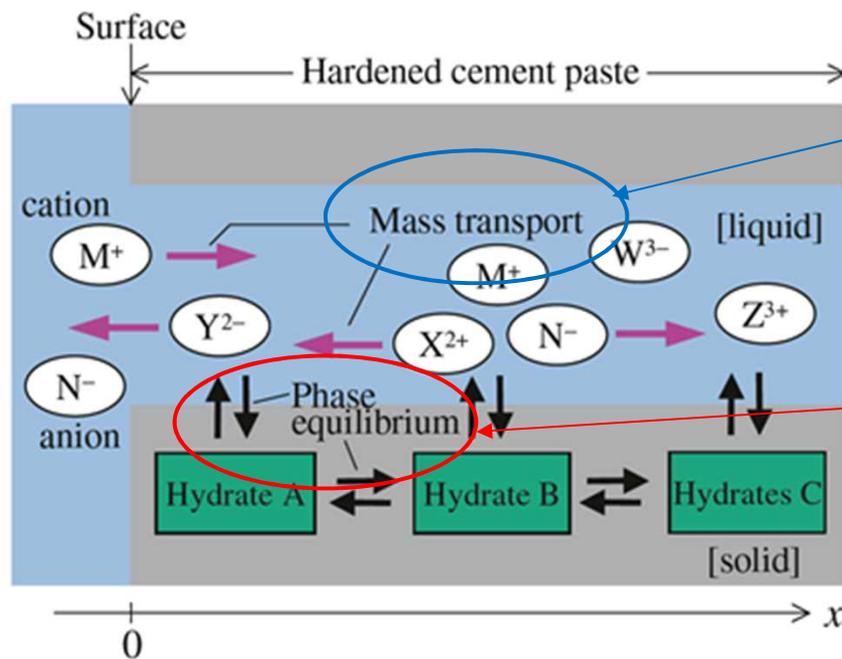
- どこまで入っているのか？
- どのくらい取れやすい（動きやすい）か？
- 将来どうなるか？

[目的] 事故後から将来にわたる汚染分布の推定

建屋地下コンクリートへのCs、Srの浸透挙動のモデル化

1FコンクリートのCs、Sr浸透予測のため、骨材とCs、Srの相互作用をモデル化し、既報のC-S-Hへの収着モデル*とともに予測モデルに実装し、1F1号機タービン建屋地下コンクリートのCs、Sr浸透計算を行った。

移行予測モデル { 間隙水中のイオンの移動：多元素移動計算
間隙水中のイオンと固相の相互作用：相平衡計算

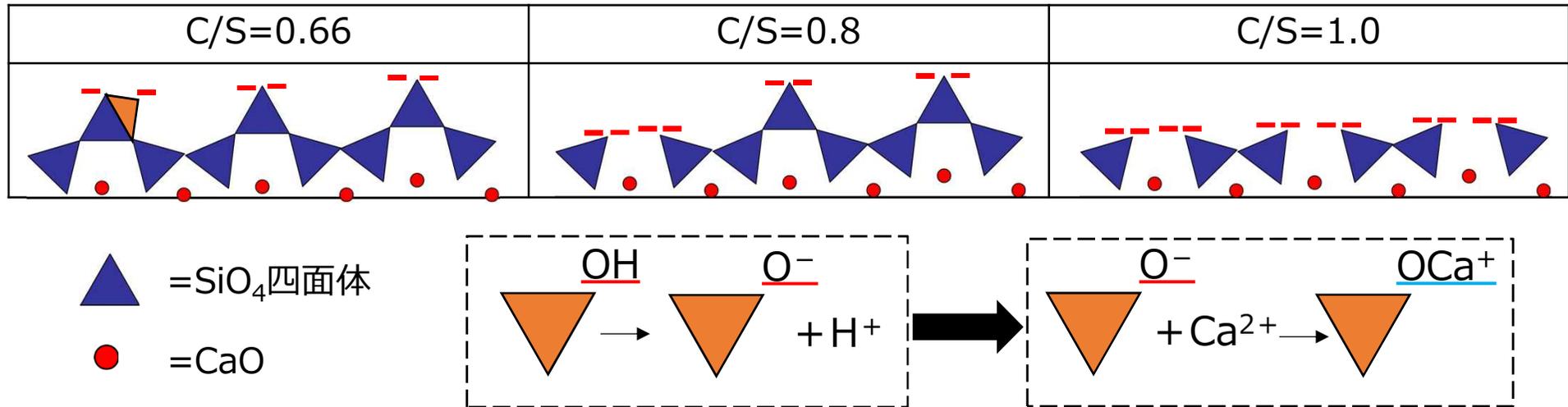


コンクリート中のイオンの移動については多くの知見があり、計算可能。

コンクリートに対するCs、Srの収着については知見が少なく、収着挙動をモデル化し、相平衡計算に反映させることが必要

- ①主要水和物であるC-S-Hに対するCs、Srの収着挙動のモデル化
- ②コンクリートの主要成分である骨材に対するCs、Srの収着挙動のモデル

C-S-Hの構造モデル：Nonatモデル



反応式	logK
$\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_7 + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	29.6
$-\text{SiOH} + 0.5\text{H}_4\text{SiO}_4 = -\text{SiOSi}_{0.5}\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	3.5
$-\text{SiOH} = -\text{SiO}^- + \text{H}^+$	-11.8
$-\text{SiOSi}_{0.5}\text{OH} = -\text{SiOSi}_{0.5}\text{O}^- + \text{H}^+$	
$-\text{SiOH} + \text{CaOH}^+ = -\text{SiOCaOH} + \text{H}^+$	-12
$-\text{SiOH} + \text{Ca}^{2+} = -\text{SiOCa}^+ + \text{H}^+$	-9
$-\text{SiOSi}_{0.5}\text{OH} + \text{Ca}^{2+} = -\text{SiOSi}_{0.5}\text{OCa}^+ + \text{H}^+$	
$-\text{SiOH} + 0.5\text{Ca}^{2+} = -\text{SiOCa}_{0.5} + \text{H}^+$	-10.2
$-\text{SiOSi}_{0.5}\text{OH} + 0.5\text{Ca}^{2+} = -\text{SiOSi}_{0.5}\text{OCa}_{0.5} + \text{H}^+$	

- C-S-Hは鎖状のSiO₄の四面体構造とCaOが層状になる層状ケイ酸塩構造
- C-S-H溶解平衡モデルは、2量体の溶解平衡とシラノール基の表面錯体反応で構成されており、C-S-HのC/S比に応じた相平衡計算が可能

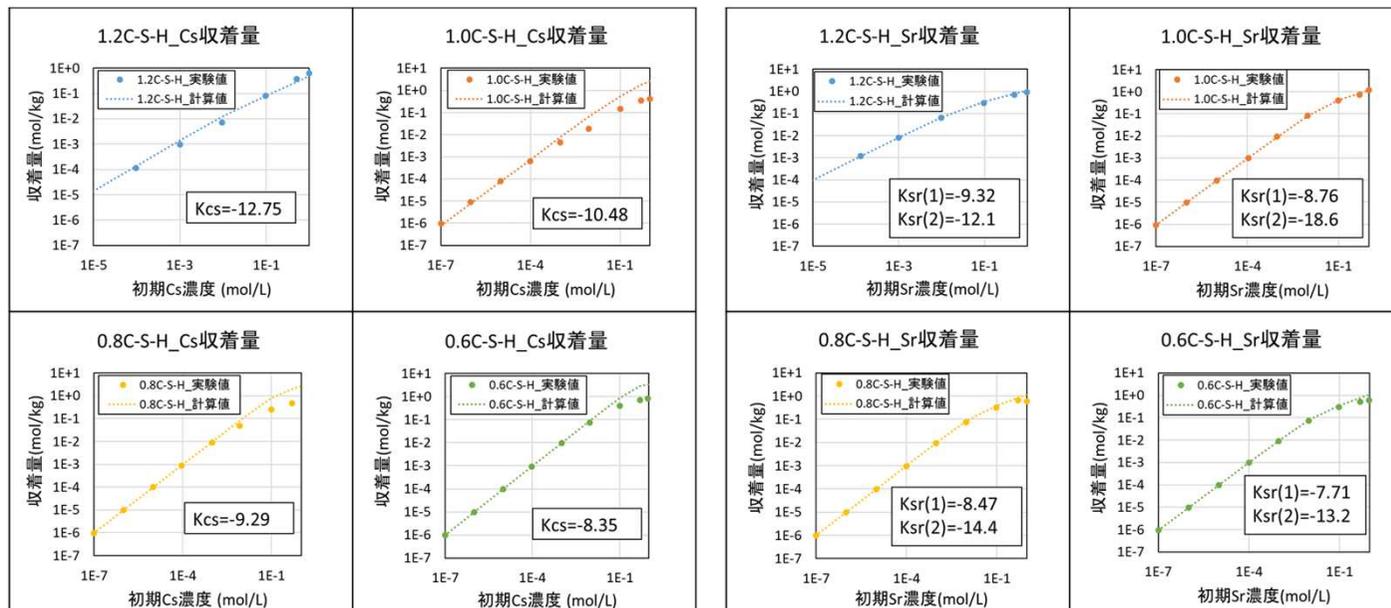
C-S-Hに対するCs、Srの収着試験の結果からフィッティングで平衡定数を算出

シラノール基とCs、Srの反応式

反応式	logK
$-\text{SiOH} + \text{Cs}^+ = -\text{SiOCs} + \text{H}^+$	Kcs
$-\text{SiOSi}_{0.5}\text{OH} + \text{Cs}^+ = -\text{SiOSi}_{0.5}\text{OCs} + \text{H}^+$	
$-\text{SiOH} + \text{Sr}^{2+} = -\text{SiOSr}^+ + \text{H}^+$	Ksr (1)
$-\text{SiOSi}_{0.5}\text{OH} + \text{Sr}^{2+} = -\text{SiOSi}_{0.5}\text{OSr}^+ + \text{H}^+$	
$-\text{SiOH} + 0.5\text{Sr}^{2+} = -\text{SiOSr}_{0.5} + \text{H}^+$	Ksr (2)
$-\text{SiOSi}_{0.5}\text{OH} + 0.5\text{Sr}^{2+} = -\text{SiOSi}_{0.5}\text{OSr}_{0.5} + \text{H}^+$	

平衡定数の設定方法

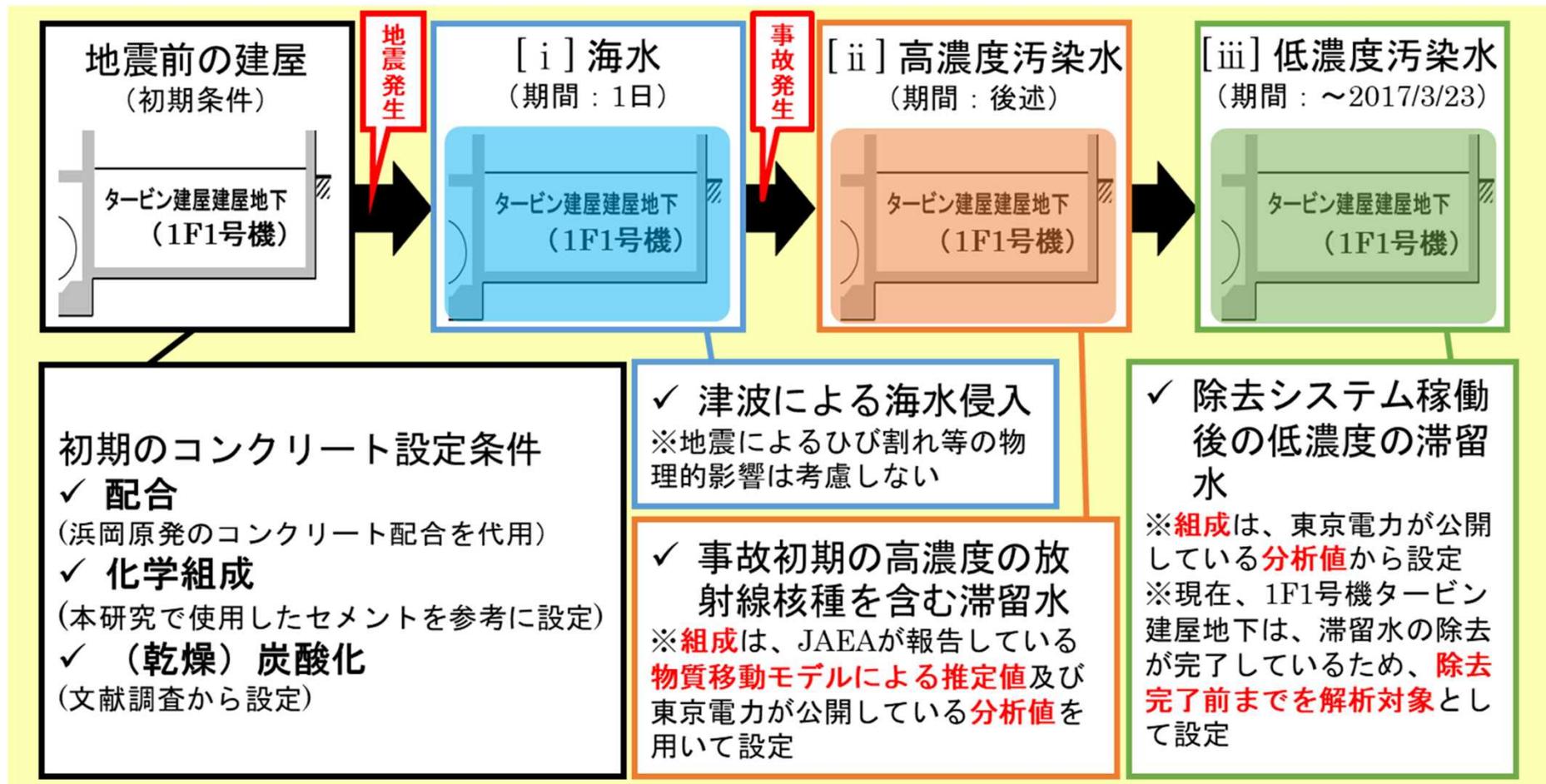
- PHREEQCに作成した反応式を導入し、収着試験によって求めた収着量とフィッティングする平衡定数を導いた



骨材 (Agg-) についても同様にCs、Srの収着試験の結果から収着平衡定数を算出

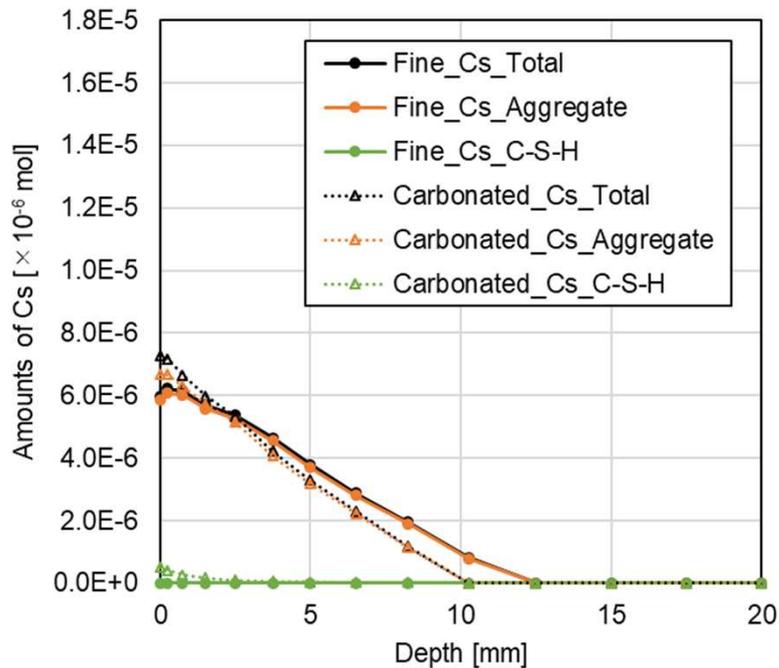
1F1号機建屋地下コンクリートに対するCs、Srの浸透を試算

計算に使用した状態設定

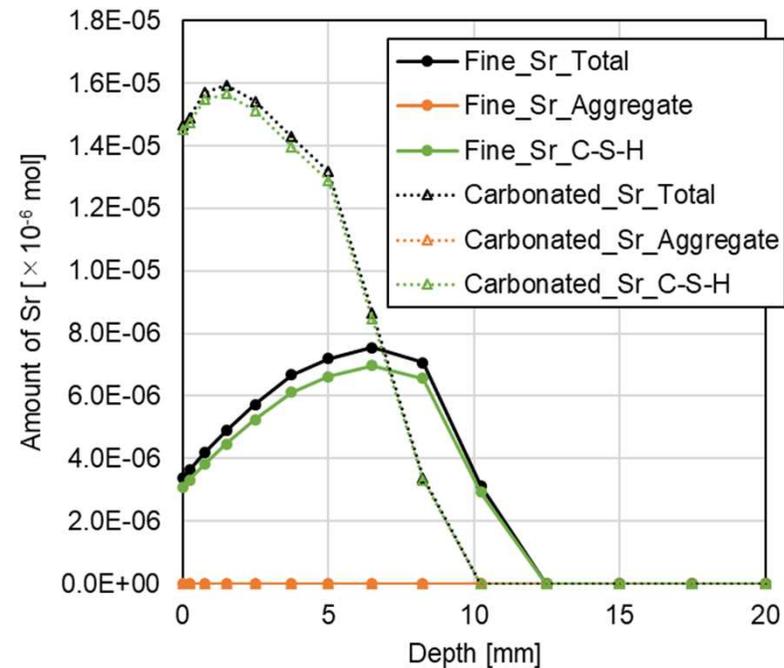


試算結果 (コンクリートの炭酸化の有無を条件として計算)

オレンジ：骨材に収着 緑：C-S-H(セメントペースト)に収着 黒：全量



Csの浸透プロファイル



Srの浸透プロファイル

- 炭酸化していないコンクリートのほうが若干内部まで浸透。炭酸化部分への収着により、浸透が抑えられた。CsよりもSrは炭酸化の影響が大きかった。
- 炭酸化が浸透に及ぼす影響は実験とは異なった。炭酸化によるイオンの移動に関する検討とモデル化が必要。
- Csは骨材への収着が、SrはC-S-Hへの収着が支配的。
- 約10mm程度しかCs、Srともに浸透していなかった。

5. セメント系材料の研究・開発の今後（私見）

- 構造材料
- 充填材
- 廃棄体
(固化材、容器)

セメント・コンクリートは処分事業において
必須の材料

今後も、設計・建設・評価において、その特性や性能を考慮した現実的な検討が実施されていくものと考えている。

一方、セメント・コンクリート業界はカーボンニュートラルに向けた積極的な取り組みが進められている。

- ✓セメント製造時に排出される炭酸ガス発生量の低減
- ✓セメント製造時に排出される炭酸ガスの固定と使用
- ✓セメント使用量を減少させたコンクリート
- ✓コンクリートへの炭酸ガス固定化



処理・処分分野においても、社会のニーズに合わせて変わりゆくセメントやコンクリートを、どのように使いこなし、評価していくのかということが重要になると考えている。