

TRU 廃棄物地層処分における C-14 の長期閉じ込め型パッケージの開発 その1 高強度高緻密コンクリート製パッケージの化学的耐久性に関する研究

大和田 仁^{*1} 中西博^{*1} 朝野英一^{*1} 小川秀夫^{*2} 森大介^{*2} 平石知仁^{*2} 渋谷和俊^{*2}

本論文では、TRU 廃棄物のうちハル・エンドピース圧縮体用キャニスタから放出される C-14 の生物圏における線量影響を低減する目的で開発中の、長期閉じ込め型コンクリート容器の長期耐久性に関して、主にその水浸透特性、及び水浸透に伴って生じる化学劣化について検討した結果を示す。長期閉じ込め型コンクリート容器は材質に高強度高緻密コンクリートを用い、その高い止水性によって水の浸透を抑制し、長期間にわたり内包する廃棄物と地下水との接触を防止することによって放射性核種の漏出を抑制するものである。著者らはこれまでに、冷間静水圧法によって取得した高強度高緻密コンクリートの透水係数 (4×10^{-19} m/sec)、及び各種コンクリートの空隙率と透水係数との関係を用いて、カルシウムの溶脱等に起因する空隙率変化を反映させた水浸透 - 化学劣化連成解析を実施し、6 万年間の高強度高緻密コンクリートに対する水の浸透距離を約 14cm と予測した[3]。この結果は、容器が十分な壁厚を有しており、ひび割れ等を生じていなければ、C-14 の線量影響を約 3 桁低減できる可能性を示している。しかし、冷間静水圧法ではコンクリートの圧縮強度を大きく上回る水圧下で生じる水の浸透を測定していること、および、化学劣化に関して十分に水が供給された浸漬状態での各水和物の溶解度を用いて解析を行ったことから、長期的な水浸透試験により、解析によって得られた結果を、処分環境における高強度高緻密コンクリートの水浸透挙動及び化学劣化の進展が上回る可能性がきわめて低いことを示すことが必要である。そこで、著者らはより低水圧の環境 (1MPa および 10MPa) での長期水浸透試験ならびに、高強度高緻密コンクリートの化学劣化挙動を取得するための浸漬試験を実施した。長期水浸透試験では、3 年間の浸漬によって生じた重量増加から推定される水浸透距離は、村田の式[13]を用いた予測値を下回ること、ミクロな空隙構造はほとんど変化しないことが示された。また、浸漬試験後のバルク試料について X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用いた観察によって溶脱劣化深さを求めたところ、水浸透距離とほぼ一致することが示された。水浸透 - 化学劣化連成解析は、水が浸透した領域全体で溶脱に伴って空隙率が上昇し、水の拡散係数も大きくなる、村田の式[13]と比較して保守的な仮定に基づいて行っていることから、これらの結果は、これまでに実施した高強度高緻密コンクリートへの地下水の浸透深さは、水浸透 - 化学劣化連成解析による水浸透距離の予測結果を上回らないことを示すものと考えられた。

Keywords: TRU 廃棄物, セメント系材料, 水浸透, 化学劣化, 閉じ込め

Water penetration and chemical degradation phenomena of long-term confinement concrete package to reduce the dose rate of C-14 released from hulls and end-pieces were discussed. Long-term confinement concrete package restrains the release of the radionuclides by using the high strength and ultra low permeability concrete (HSULPC) which blocks the contact between the wastes and groundwater. In the previous work, the authors had estimated the water-penetration depth to HSULPC as 14cm for 60000 years by the "water penetration and chemical degradation coupled calculation". This result shows the possibility of the reduction of the influences from C-14 by using HSULPC without placing joints and/or cracks. However, the verification by the long term experiment is necessary to show the conservativeness of the evaluated value.

To obtain such long term data, the authors carried out the water penetration test in the 1MPa and 10MPa water and the leaching experiment to obtain the chemical degradation of HSULPC. The observed progress of the water penetration was lower than that evaluated by Murata's law and micro pore structure didn't change by the 3 years water penetration test. The depth of the Ca dissolution observed by EPMA after 6 months leaching was almost the same as the value calculated from the increase of weight. From these results, the authors reasoned that the evaluation by the "water penetration and chemical degradation coupled calculation" shows the conservative value of the water penetration depth, because the assumption of the calculation was relatively conservative than that of the calculation by Murata's law. presented.

Keywords: TRU waste, cementitious material, water permeation, chemical degradation, confinement performance

1 はじめに

TRU 廃棄物の地層処分は、高レベル放射性廃棄物のそれと同様廃棄体容器、充填材、緩衝材などからなる人工バリアと、処分場周辺から地表付近に至る岩盤からなる天然バリアとの多重バリアシステムによる放射性核種に対する止水効果、拡散抑制効果や各バリアへの収着効果(移行

遅延効果)により、放射性核種の生物圏への影響を抑制するシステムとなっている。そのため、人工バリアおよび天然バリアでの移行遅延効果の低い非収着性の核種が、評価上も影響の大きい重要核種となっており、特に、I-129 および有機形態の C-14 が、もっとも生物圏への影響の大きい核種となっている[1]。そのため、処分場周辺の地質媒体の透水性および動水勾配によっては、これらの核種の影響が大きくなることが懸念されるため、その対策となる代替技術の開発が進められている[2,3]。C-14 の半減期は約 5730 年であることから、その約 10 倍、6 万年間の容器内への閉じ込めを可能にすれば、その影響を約 $1/1000$ ($1/2^{10}$) に低減することが可能である[4]。

ハル・エンドピースに含まれる C-14 は、地下水に溶け出した後には地下水の流れに沿った移流および地下水中の拡散によって移行するため、容器に内包する放射性廃棄

Development of waste packages for the long-term confinement of C-14 in TRU waste disposal : 1. Study on the long-term durability of the concrete package made from high strength and ultra low permeability concrete by Hitoshi Owada (owada@rwmc.or.jp), Hiroshi Nakanishi, Hidekazu Asano, Hideo Ogawa, Daisuke Mori, Tomohito Hiraishi, Kazutoshi Shibuya

*1 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター

Radioactive Waste Management Funding and Research Center
〒104-0052 東京都中央区月島 1-15-7

*2 株式会社 太平洋コンサルタント

Taiheiyo Consultant Co., LTD

〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 太平洋セメント中央研究所内

物と地下水との接触を断つことで、放射性核種の漏出を長期にわたって抑制することが可能であると考えた。そこで著者らは、高強度高緻密コンクリート (High Strength and Ultra Low Permeability Concrete 以下, HSULPC という) の高い止水性に着目し、地下水の浸透を6万年にわたって遮断することにより核種の漏洩を防止する、長期閉じ込め型コンクリート容器の開発に着手した[5]。

地下水の浸透を長期にわたり遮断するためには、地下水の移動経路となり得る打継ぎ目を作らないこと、ならびにひび割れを発生させないことが重要である。そこで、これまでに打ち継ぎ目を有さない一体成型方法について検討し、60cm サイズの小規模試験体の製作を通じて、上部及び下部それぞれのコンクリートの硬化時間に差をつけることにより、打ち継ぎ目のない一体成型が可能であることを示した[6]。また、製作時のセメントの水和発熱に起因する温度応力ひび割れの発生を防止するため、10、15 および 25 の各温度で HSULPC の断熱温度上昇曲線を取得し、そこから得られた各水和度及び各温度での水和に関する活性化エネルギー及び水和速度を基に、廃棄体容器の場所ごと時間ごとの水和度、温度及び発熱量を予測し、ひび割れ指数を算出する硬化時温度応力解析を実施し、製作時にひび割れの発生しない打設及び養生条件(ひび割れ指数が2を超える条件)を設定した[6,7]。

一方、打継ぎおよびひび割れを生じない場合、地下水のコンクリートへの浸透はコンクリート中の微細な空隙を通じて起こるため、HSULPC のように空隙率の低い(5%以下)コンクリートでは、水の浸透は極端に制限されることが予測された。著者らは、インプット法およびフローポンプ法での HSULPC の透水係数の測定を試みたが、短期間の測定では水の浸透を測定することが困難であった[7,8]。そのため、冷間静水圧(CIP)法によって高い水圧下で水を浸透させ、その水浸透距離から、 $4 \times 10^{-19} \text{m/sec}$ というきわめて低い透水係数を算出した。この結果と、カルシウムの溶脱等の化学劣化による空隙率の変化を連成させた水浸透 - 化学劣化連成解析により、6 万年後の水浸透距離を約 14cm と算出した。また、パーコレーション理論[9]を用いたシミュレーションでは、空隙率の低い媒体では、いずれ水の浸透が停止することが示された[8]。これらの成果は、十分な壁厚を有する HSULPC 製容器では、地下水と内包する放射性物質との接触を長期にわたって

遮断できる可能性を示すものであるが、高圧かつ短期間の試験によって得た透水係数をもとに解析したものであるため、その信頼性を示すためのデータ取得が必要であった。

そこで本研究では、比較的低い水圧(1MPa および 10MPa)下で HSULPC を純水中に3年間にわたって浸漬し、その水浸透挙動ならびに浸透した水の水和、吸着等の状態を観察した結果と、解析的に求めた水浸透距離とを比較し、これまでに実施した予測結果の妥当性について検討した。また、HSULPC の溶脱劣化挙動についても調べ、溶脱劣化に伴う空隙の増加に伴って水浸透が加速される可能性について考察するとともに、HSULPC 製容器による閉じ込め効果の処分場の性能評価への適用における課題を抽出した。

2 実験方法

2.1 試料の作製

HSULPC の配合は、超高強度繊維補強コンクリート設計・施工指針(案)[10]に基づいて、既往の同様のコンクリートに関する研究例[11]に習って Table 1 に示すように設定した。

水浸透挙動試験には、繊維補強材として加えた鋼繊維の水浸透挙動に及ぼす影響を把握する目的で、繊維を加えたものと加えないものの両方を用いた。供試体は直径 50mm 高さ 100mm の円筒形に成形し温水養生(90、48 時間)または常温養生(室温 48 時間)を実施した硬化体を、脱型後、高さ 20mm の円盤状に切り出して作製した。この供試体を 20、相対湿度 60%の環境で恒量に達するまで乾燥させた後、水浸透挙動試験に供した。また、浸透水の状態推定用として、10mm 角の立方体試料を同様の方法で作製した。

化学劣化挙動試験には、Table 1 に示す繊維を含まない HSULPC を 90、48 時間温水養生したのち、地下水との反応に伴って生じる鉱物の種類を特定するための粉末試料として、250 μm 以下に粉砕したもの(粉末試料)を、また、溶脱劣化挙動の観察用試料として、1 辺が 10mm の立方体とした後、5 面を樹脂でシールしたもの(バルク試料)を、それぞれ作製した。

Table 1 Formuration of HSULPC samples

	weight / unit (kg/m^3)			
	Water	Pre-mixed powder	Super plasticizer	fiber
With fiber	180	2254	26.0	157
Without fiber	180	2300	24.0	0

2.2 水浸透挙動試験

2.2.1 試料の浸漬

2.1 で作製した円盤状の試料を、ステンレス製の耐圧容器内に設置した後、純水で満たし、アルゴンガスを用いて 1MPa および 10MPa の圧力で加圧しながら浸漬した。浸漬水の温度は、室温及び TRU 廃棄物処分において上限温度に設定されている 80 [1]とした。1,3,6,12,24 及び 36 ヶ月経過後にそれぞれ耐圧容器から試験体を各 1 個ずつ取り出し、水浸透距離の測定および水の状態の推定を実施した。また、立方体試料も、1MPa の耐圧容器内に同様に浸漬し、6 ヶ月及び 12 ヶ月経過後に取り出し、2.2.3 に述べる浸透水の状態の推定実験を実施した。

2.2.2 水浸透距離の測定

耐圧容器から試料を取り出した後、表乾状態で質量を測定し、浸漬開始前の質量との差が、水の浸透によるものと仮定して、試料の空隙率（5%）から水浸透距離を推定した。その後、圧縮強度試験機を用いて試料の直径方向に圧縮応力を載荷することによって試料を割裂し、割裂面に生じた浸透痕（色の差異）の厚さ（Fig.1）を、水浸透距離として測定した。

2.2.3 浸透水の状態の推定

浸透した水が未水和セメントの水和に消費され、水和物に固定されていれば、核種の移行経路とはならない可能性があることから、浸透した水の状態を、乾燥前後の質量変化及び熱分析の結果から推定した。

耐圧容器から取り出した試料の質量を表乾状態で測定し、浸漬前との差から質量変化率を算出した。その後、105 で恒量となるまで乾燥し、自由水量とした。また、この試料を 40 μm 以下まで粉碎し、恒量となるまで真空乾燥した後に、示差熱天秤（TG-DTA）を用いて 105 から 1000 の質量減少量を測定（Fig.2）し、結合水量とした。

また、浸漬前後の試料について、 N_2 ガスを用いた BET 法によって細孔径分布を測定し、浸漬前後の細孔径分布の変化を推定した。

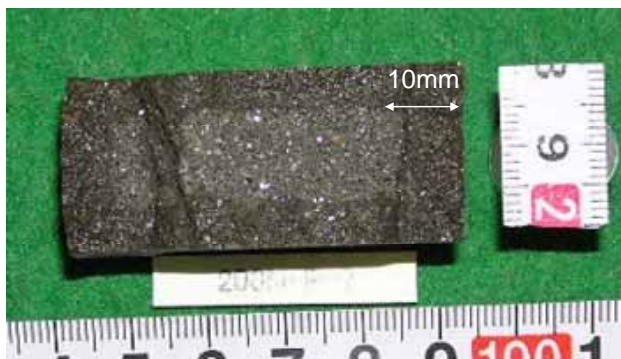


Fig.1 An example of the cross section of the immersed sample

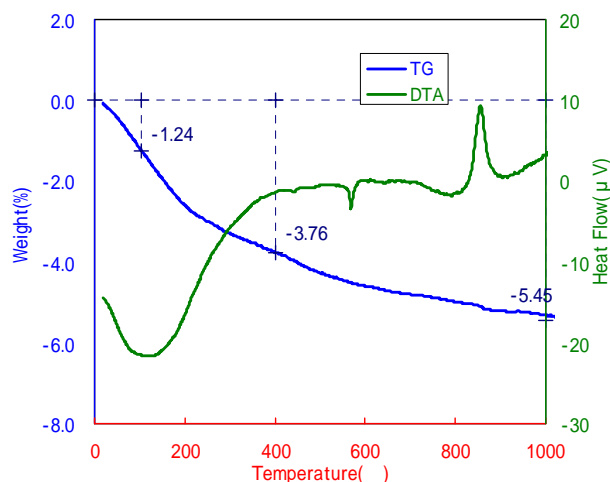


Fig.2 An example of the result of TG-DTA analysis

2.3 化学劣化挙動試験

2.3.1 鉱物相および液相の変化の観察

セメント系材料の溶脱現象を解析的に予測するためには、溶脱時に生じる水和物の溶解と 2 次鉱物の沈殿、およびそれらに伴う液相の組成変化に関するデータが不可欠である。HSULPC の組成は、従来多くの化学劣化モデルが提案されている普通ポルトランドセメントを用いたセメント系材料（以下、OPC という）のそれとは異なるため、必要なデータを粉末試料の浸漬試験によって取得した。

出発試料は 2.1 で作製した粉末試料とし、液 / 固比 20,100,200,500,1000 および 2000 の各条件で、イオン交換水に浸漬し、各々について所定期間経過後に、固液分離後、液相の pH 測定及び Ca, Si, Al, S, Na, K の各濃度の誘導結合プラズマ発光法（ICP）による測定を実施した。また、固相の粉末 X 線回折（XRD）による分析を実施した。

2.3.2 溶脱劣化挙動の観察

セメント系材料の透水係数及びセメント系材料中の核種の拡散係数は、その空隙率の変化に伴って変化する[12]ため、溶脱劣化による空隙率および空隙構造の変化は、水の浸透を加速させる要因と考えられる。一方、HSULPC では、練り混ぜ時の水 / 結合材比が極端に低く、練り混ぜ水がすべて消費されていることが予測されることに加え、緻密なコンクリートであり水の移動が制限されるため、内部に地下水で飽和していない未飽和領域が存在するものと考えられる。そのため、溶脱が限定された領域（水が浸透した領域）でのみ起こる可能性がある。これまで行われてきたような固液の平衡のみを考慮した溶脱モデルでは、セメント系材料内のすべての空隙で溶脱が起こるものとして扱われるため、HSULPC の地下水の浸透による飽和と地下水との反応が並行して起こる変遷を正確に表現できない可能性がある。

そのため、2.1 で作製した HSULPC 立方体試料をもちいて、水の浸透に伴うパルク内部の鉱物及び化学組成変化を取得することによって、従来のモデルとの相違点について

考察した。

HSULPC 立方体試料を 1,3,6 及び 10 ヶ月間、各々液 / 固比 100,500,1000 のイオン交換水に浸漬後、液相の pH の測定および固相の X 線マイクロアナライザー (EPMA) による面分析および走査型電子顕微鏡 (SEM) の反射電子像による組成分析を実施した。

3 実験結果

3.1 HSULPC の水浸透挙動

Fig.3 に、質量変化から推定した各試料の水浸透距離および浸透痕の厚さから求めた各試料の水浸透距離の変化を示す。浸漬期間 24 ヶ月未満ではいずれの試料においても浸透痕を観察することはできなかったが、質量の変化は観察され、わずかながら HSULPC 内に水が浸透していることが示された。また、浸透痕が観られた試料では浸透痕から求めた浸透距離と、質量変化から推定した水浸透距離とは一致していた。このことから、浸透痕が観察できるか否かにかかわらず、質量変化から推定した値を水浸透深さとして考察することとした。

Fig.3 中の点線は冷間静水圧プレス (CIP) 法で得られた結果をもとに、村田の式 (式(1)) [13]を用いて推定した各

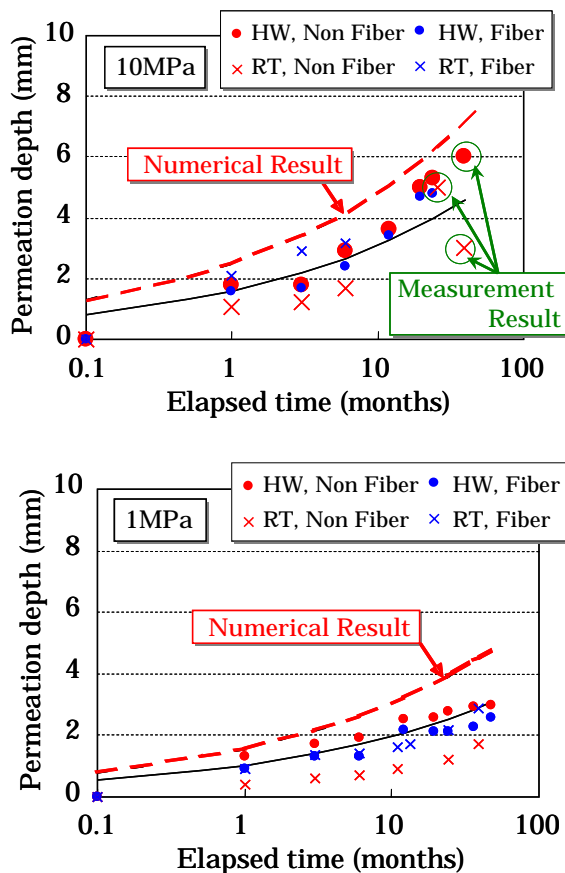


Fig.3 Depth of water permeation of HSULPC in various immersion environment

HW:80 RT : room temperature
: obtained by the permeated depth

圧力下での水浸透距離を示している。ここで は水の拡散が時間と共に遅くなる現象を表現した換算係数であり、経験的に水の拡散係数が時間 t の $1/2$ 乗ではなく $3/7$ 乗に比例する[13]ことから、 $=t^{3/7}$ を与えて計算した。いずれの場合でも、36 ヶ月経過時点まで水浸透距離が推定値を上回らないことが示された。

$$D_m = 2\xi \sqrt{\frac{t}{\alpha} \beta_i^2} \dots \dots \dots \text{式(1)}$$

- D_m : Permeation Depth
- β_i^2 : Initial Diffusion Coefficient.
- ξ : Conversion Coefficient
- t : Pressured Time
- α : Coefficient. about Hydraulic Pressure

3.2 浸透水の状態

Fig.4 に乾燥時の質量減少および示差熱天秤 (TG-DTA) によって測定した加熱重量減少から求めた自由水量および結合水量の変化を示す。浸漬に伴って自由水、結合水の何れもが増加しているが、浸漬期間が 3 ヶ月を超えると、結合水の増加量が自由水のそれを上回っていることが分かった。このことは、浸漬を続けるに従って浸透した水が、HSULPC 中の未水和成分の水和によって消費されることを示すものと考えられる。一方、自由水量が浸漬継続と共に増加することは、より内部の空隙まで水で満たされている可能性を示すものであり、自由水が形成する連続した経路が核種の移行経路となると考えると、水の浸透によって核種の移行経路が形成される可能性を否定することはできなかった。

3.3 浸漬に伴う鉱物相および液相の変化

Fig.5 に 6 ヶ月浸漬後の各液 / 固比の粉末試料の XRD ス

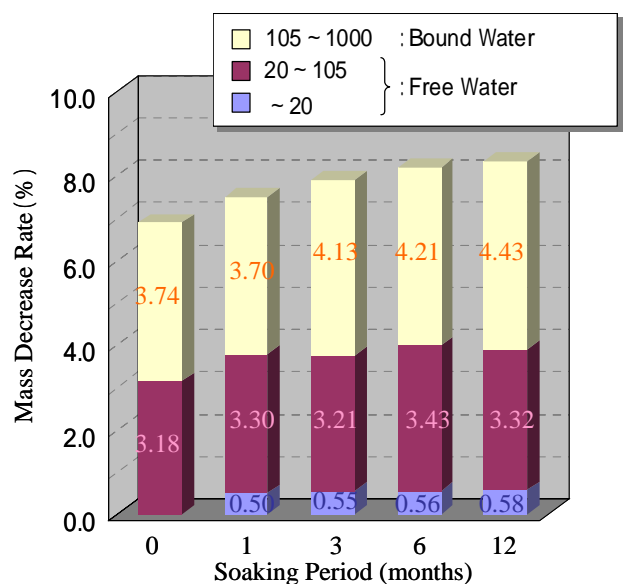


Fig.4 Amount of bound water and free water quantified both the oven-drying and TG-DTA

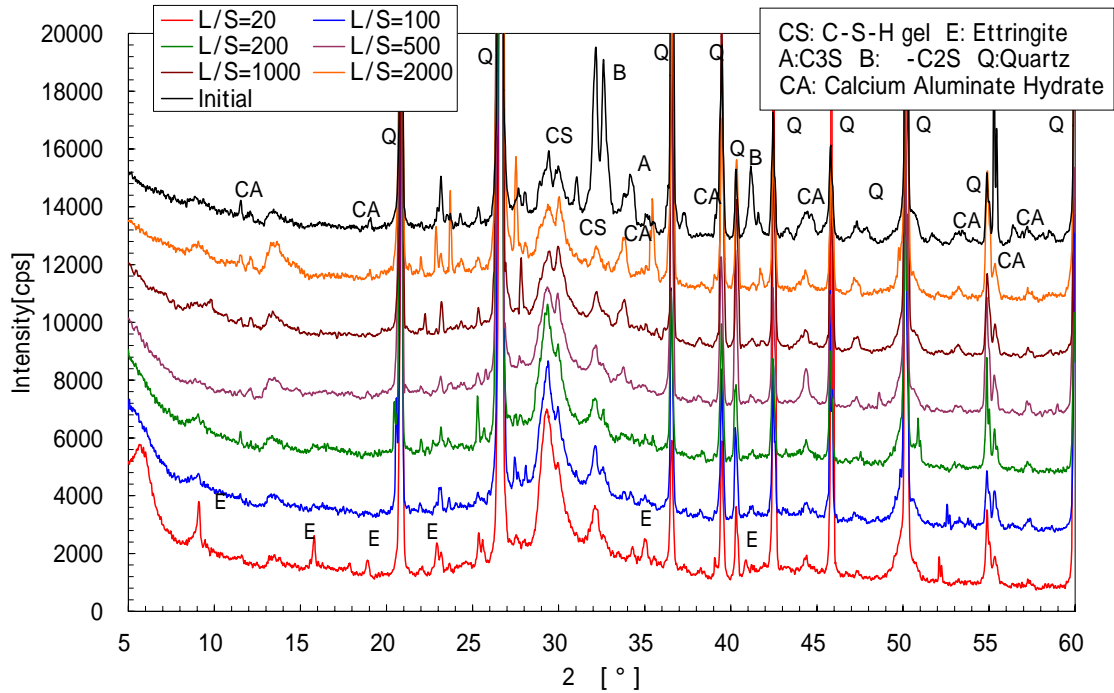


Fig.5 XRD powder diffraction patterns of the HSULPC soaked into deionized water for 6 months
 L/S : liquid/solid ratio

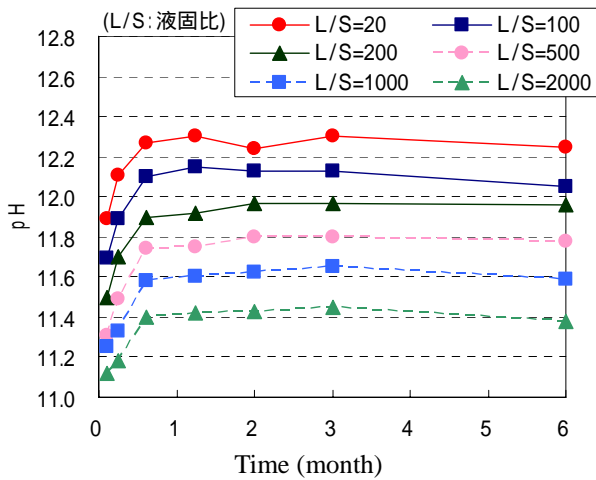


Fig.6 Change of pH value of various liquid/solid ratio with immersion time

ペクトルを示す。液固比の違いは処分後の接触水量に対応するため、液/固比の大きい試料ほど、飽和後より長い時間を経た状態を模擬するものと考えられる。Fig.5によると、浸漬前の HSULPC に含まれる未水和成分である C_3S や $-C_2S$ の X 線ピーク強度が、浸漬に伴って減少し、液/固比 100 以上では殆ど見られなくなるとともに、ブロードなピークに変化していた。一方、水和物である C-S-H や C-A-H の X 線ピーク強度は、浸漬期間が長くなると共に増加していた。これら水和物による X 線のピーク面積は、低液/固比では増加するものの、高液/固比になると減少に転じていた。これは、低液/固比では未水和物の水和に伴ってこれら水和物が増加するものの、高液/

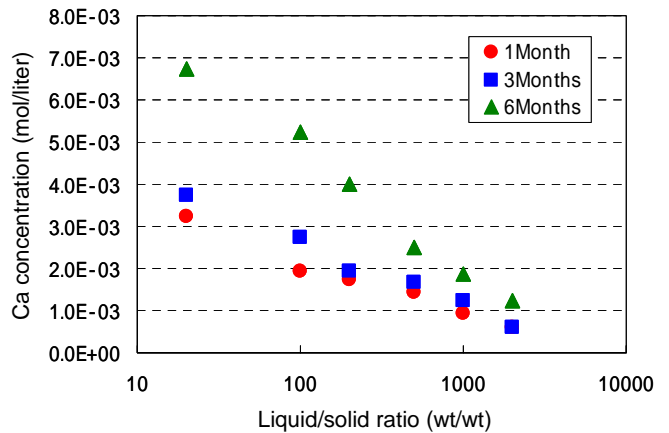


Fig.7 Change of Ca concentration with L/S ratio

固比では溶脱に転じるためと考えられる。また、それ以外にはエトリンガイトが観察されたが、ポルトランドセメント硬化体の変質時に同定されない鉱物は本試験でも観察されなかった。

Fig.6 に各液/固比での粉末浸漬時の浸漬 6 ヶ月までの液相の pH の変化、Fig.7 に浸漬 6 ヶ月までの各液/固比における液相の Ca 濃度、及び Fig.8 に浸漬 6 ヶ月までの各液/固比における液相の Si 濃度をそれぞれ示す。pH は浸漬後 1 ヶ月程度で一定の値を示したが、Ca 濃度および Si 濃度は 6 ヶ月まで変化し続けており、一般に、OPC をはじめとする空隙率の比較的大きいセメント系材料では浸漬期間 1 ヶ月経過前後で平衡に達する[14]のとは異なり、未だに平衡に達していないことが示された。

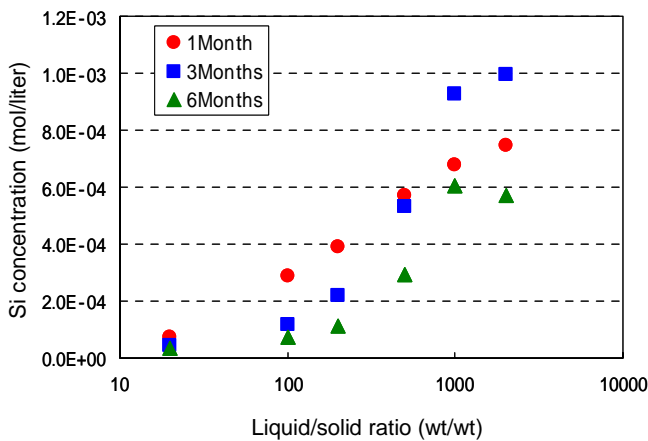


Fig.8 Change of Si concentration with L/S ratio

3.4 バルク試料の溶脱劣化挙動

Fig.9 に 6 ヶ月浸漬したバルク試料のカルシウム分布を示す。液 / 固比の増大に伴ってカルシウムが溶脱し、その濃度が低下した領域（以下、自由水領域という）が広がること示されたが、液 / 固比が 500 のバルク試料の自由水領域と液 / 固比が 1000 のそれとは大きく異なることはなかった。また、Fig.10 に、6 ヶ月浸漬後の HSULPC の SEM の反射電子像に、同一視野で測定した EPMA の元素分布から推定した、未水和物、水和物、骨材及び空隙の分布を重ねて示す。試料内部では未水和物と水和物が、試料表面では未水和物と水和物の粒径に近い空隙の生成が、その中間の領域では未水和物と水和物の水和によると思われる粒径の大きい水和物が、それぞれ観察された。

4 考察

4.1 試験結果から推察される HSULPC の水浸透挙動

実験結果の項で述べたように、10MPa および 1MPa の環境で浸漬した HSULPC の水浸透距離は、浸漬 36 ヶ月経過時点では村田の式[13]から推定されるそれを上回らないことが示された。この結果は 36 ヶ月という限られた試験期間で得た結果であるため、長期閉じ込め性を担保するためには、水浸透とそれに伴う溶脱等の化学変化とを併せ、総合的に判断することが重要である。著者らがこれまでに実施した水浸透 - 化学劣化連成解析では、C-S-H の溶脱に伴う空隙率の増大を考慮して水浸透距離を予測した[8]。

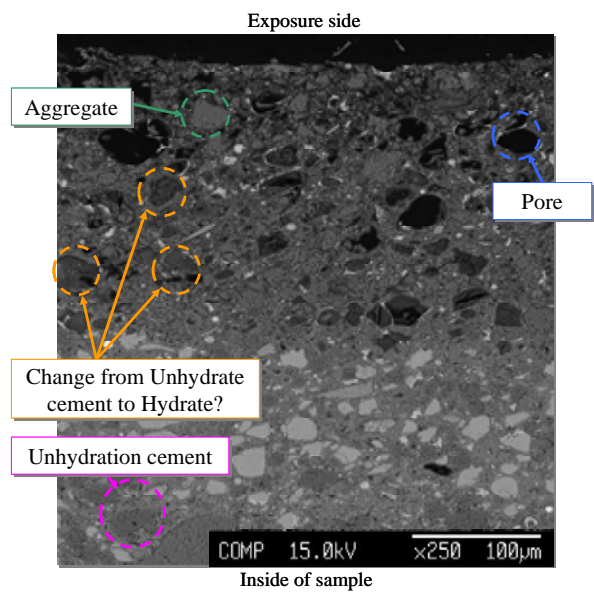


Fig. 10 Backscattered electron image of immersed bulk sample

ここでは、HSULPC の水浸透が、その予測結果を上回る可能性について検討する。

3.2 項で述べたとおり、浸透した水の一部は結合水として固定されていると共に、一部は自由水として空隙内に存在していることが推定された。一方、3.4 項で述べたとおり、内部では、未水和物と水和物の水和によって生成したと考えられる粒径の大きい水和物の生成が観察され、溶脱に伴うマクロな空隙構造の変化は見られていない（以下、この領域を水和領域という）。また、Fig.11 に示すとおり、浸漬前後および浸漬の継続によるミクロな空隙の変化はみられず、むしろ空隙径 100nm 以下の総空隙量が減少している。さらに Fig.9 と Fig.10 とを比較すると、EPMA によって Ca 濃度が低下した領域は水和領域より深くまで達していることが分かる。このことは、水和領域および水和領域よりさらに深部では、溶脱によって生じた空隙が水和物と水和物の生成によって充填される傾向にあることを示している。また、このことは、Fig.4 で示した結合水の増加と対応するものと考えられる。これらを考え合わせると、増加した自由水は、水和領域よりも表面に近い領域で溶脱によって生じたマクロな空隙（Fig.10 の暴露面近傍に観られる像の暗い部分）に存在するものと推定される。

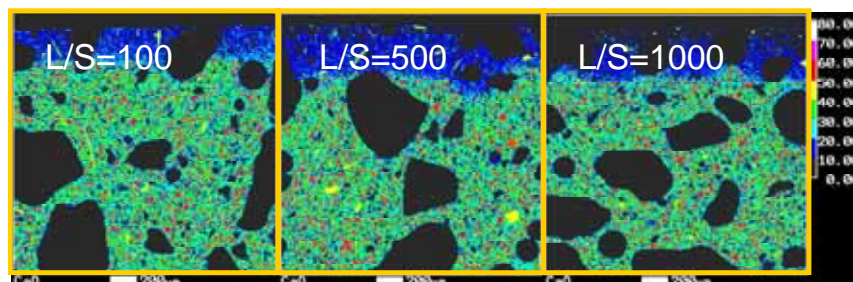


Fig.9 Distribution of Ca of the bulk sample immersed with various L/S ratio

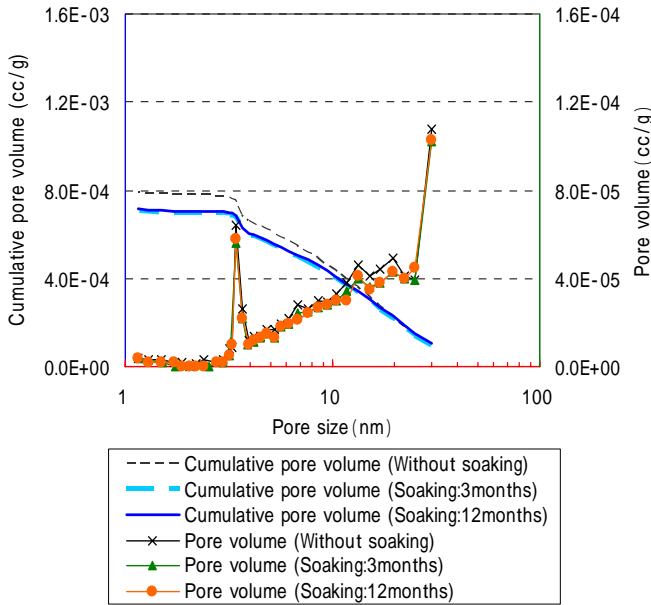


Fig.11 Pore size distribution of soaked HSULPC

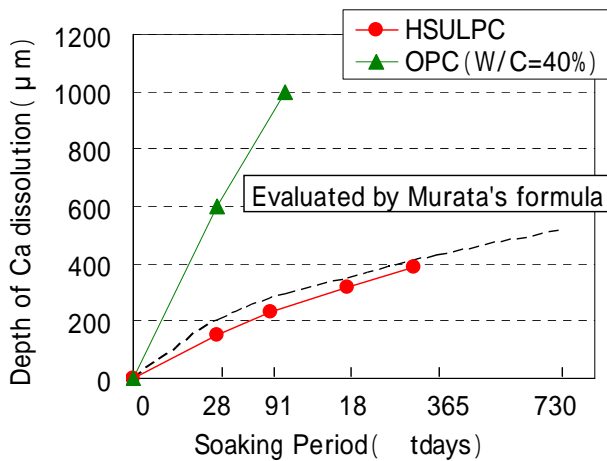


Fig.12 Evaluated water penetration depth and observed Ca dissolution depth of HSULPC

Fig.12 に示すようにカルシウムの溶脱した領域の深さは、村田の式[13]による推定水浸透深さとほぼ一致している。カルシウムの溶脱は水が到達した領域でのみ起こると考えられるため、この領域が水の浸透した領域と考えられる。また、3.1 項で述べたとおり、加圧による促進条件下でも、村田の式[13]によって水浸透距離を予測することができた。村田の式[13]は、セメント系材料への水の浸透が時間経過に伴って遅くなることを経験的に反映したものであり、これまでに述べたような空隙構造の変化を反映するものではない。それにも係わらず HSULPC の水浸透挙動をよく再現できたことは、水和領域及びそのさらに深部では、溶脱によって生じた空隙が、あらたに生じた水和物で充填されることによって、Fig.10 及び Fig.11 に示すように空隙構造が大きく変化していないことによるものと考え

えられる。

より長期的には、自由水領域および水和領域はさらに試料内部へと広がっていき、水浸透が加速されることが考えられるが、空隙構造の変化が自由水領域のみで起こることを考えると、著者らがこれまでに報告した、HSULPC の水浸透 - 化学劣化連成解析での、水が浸透した領域すべてで溶脱が起こることを仮定して拡散係数の変化に反映させる解析手法は、より溶脱が進行しやすい仮定に基づくものと考えられる。また、セメント系材料への水の浸透は液相の水のみではなく水蒸気としても起こる可能性があり、その際にはより内部にまで水が到達する可能性も考えられるが、水和領域およびその内部では、浸透した水蒸気は未水和物の水和によって消費され、空隙が充填される傾向にあることから、自由水として核種移行に寄与することはないものと考えられる。そのため、HSULPC の水浸透は、水浸透化学劣化解析の結果を上回る可能性はきわめて低いものと考えられる。したがって、これまでに示した 6 万年間で 14cm という水浸透深さの推定値は、長期閉じ込め型パッケージの壁厚 (20cm) に対して、裕度をもつものであると考えられる。

4.2 HSULPC の溶脱挙動に関する考察

OPC 等の未水和物を殆ど含まないセメント系材料とは異なり、HSULPC では粉末の浸漬においても固液の平衡に長い時間を要することは、これまでに述べてきたとおり、HSULPC では多量に含まれる未水和物の水和と、すでに水和した水和物の溶脱とが同時に進行することに起因するものと考えられる。また、Fig.12 に示すように、HSULPC の Ca 濃度の低下した領域の拡大する速度は、水 / セメント比 40% と比較的緻密な OPC と比較しても小さいことが分かった。これは、OPC においては浸漬後速やかにその空隙を通じて試料全体が飽和し、試料内部と液相との濃度勾配が駆動力となって溶脱が進行するのに対して、HSULPC では、Ca 等の溶脱成分の含有量が少ないために濃度勾配がもともと小さくなること及び、新たな水和物の生成によって固相の Ca/Si 比がさらに低下することに加え、その緻密な組織 (空隙率 5% 程度) によって水の浸透を阻害するため、溶脱の駆動力が水が浸透した領域での濃度勾配に限定されることが、溶脱を抑制しているものと考えられる。セメント系材料の間隙水の pH は、Ca(OH)₂ が存在しない領域では、溶解度を制限している C-S-H の Ca/Si 比の関数となっており[15]、Fig.6 に示す pH の変化および Fig.7 に示す Ca 濃度の変化からも、Ca/Si 比のより低い C-S-H 等、溶解度の低い鉱物とその溶脱挙動を支配していることが推察される。このことは、HSULPC の溶脱挙動評価は、水が浸透していない領域 (便宜上不飽和領域とする) および未水和物の水和を考慮に入れて行うことが必要であることを示している。

処分場全体の性能評価にあたっては、セメント系材料から溶脱するカルシウム等の成分が周辺、特に緩衝材に及ぼす影響を評価することが必要である。そのため、本長期閉じ込め型容器を採用する際には、上述のような不飽和領域を考慮に入れた化学環境解析を実施することが必要と考えられる。

上述のように、これまでに実施した水浸透 - 化学劣化連成解析の結果は、水の浸透が起こりやすい条件を仮定したものと考えることができるが、より長期的な試験によりその裕度を確認することが必要である。

また、コンクリート容器の長期耐久性を論じる際に避けて通れない課題として、ひび割れの発生とその進展挙動の評価が上げられる。著者らは既にひび割れ及び打ち継ぎ目を有さない容器の製作手法について検討し、その見通しを得ているが、さらに信頼性の高い評価とするためには、万が一存在するひび割れについて、その長期的な進展挙動を予測することが重要と考えている。現在、より長期の水浸透試験の実施に加え、ひび割れの進展挙動評価にも着手しており、一部成果を報告している[16]。

5 おわりに

HSULPC の水浸透 - 化学劣化連成解析で得られた水浸透が、6 万年間の閉じ込めを担保できるものであることを確認する目的で、比較的低い水圧 (1MPa および 10MPa) 下で HSULPC を純水中に 3 年間にわたって浸漬し、その水浸透挙動ならびに浸透した水の状態を観察した。また、HSULPC の溶脱劣化挙動についても調べ、水浸透の加速の可能性について考察した。その結果大気圧、1MPa、10MPa の何れの圧力でも、セメント系材料への水の浸透が時間経過に伴って遅くなることを経験的に反映した村田の式 [13] によって、水浸透距離を裕度をもって予測しうることが明らかとなり、水が浸透した領域全体で溶脱により空隙率が増大することを仮定したこれまでの水浸透 - 化学劣化連成解析で得られた結果は、HSULPC の水浸透と比較して大きい値を与えるものであり、長期の閉じ込め性を評価する上では安全裕度を有することを確認することができた。

HSULPC の水和物は、OPC における水和物とほぼ同じであり、従来 OPC を対象として開発されている溶脱モデルにおいて考慮している鉱物と同じ鉱物を考慮することで、モデル化できる可能性があることが分かった。しかし、溶脱挙動は比較的空隙率の高い OPC 等のセメント系材料とは異なり、自由水領域の内部には水和領域があり、溶脱と共に未水和物の水和を考慮する必要があること、また、さらに内部には水が到達していない不飽和の領域があることから、従来の間隙が水で飽和しているという仮定を用いた解析手法ではなく、水の浸透による不飽和領域の飽和を考慮した解析手法によって再現する必要があることが

示された。

謝辞

本報告は、経済産業省からの委託による「地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 放射化金属廃棄物炭素移行評価技術調査 - C-14 の長期閉じ込め技術の高度化 -」の成果の一部である。

参考文献

- [1] 電気事業連合会，核燃料サイクル開発機構：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 - ，JNC TY1400 2005-013 / FEPC TRU-TR2-2005-02(2005).
- [2] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 18 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書 (2007).
- [3] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 18 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 放射化金属廃棄物炭素移行評価技術調査 - C-14 の長期閉じ込め技術の高度化 - 報告書 (2007).
- [4] Owada, H et al. : Development of waste packages for TRU-disposal (1) -Concepts and Performances-, Proceedings of Global2005, Tsukuba, Japan, October 9-13, 2005, No.351(2005).
- [5] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 12 年度放射性廃棄物処理システム開発調査報告書 (第 3 分冊) 廃棄体の開発 (1/2) (2001).
- [6] Shibuya, K et al. : Development of waste packages for TRU-disposal (3) -Examination of manufacturing technique of TRU waste package made of High- Strength and Ultra Low-Permeability concrete-, Proceedings of Global2005, Tsukuba, Japan, October 9-13, 2005, No.256(2005).
- [7] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 14 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 廃棄体開発調査報告書(2003)
- [8] Kawasaki, T et al. : Development of waste packages for TRU-disposal (4) -Evaluation of Confinement Performance of TRU Waste Package Made of High-Strength and Ultra Low-Permeability Concrete-, Proceedings of Global2005, Tsukuba, Japan, October 9-13, 2005, No.254(2005).
- [9] D.スタウアー ,A. アロハニー著, 小田恒孝 訳, パーコレーションの基本原理解(原書第 2 版・修訂版), 吉岡書店 (2001).
- [10] 土木学会 編, 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案), 土木学会, pp.56-62(2004).

- [11] 田中良弘 他：PC 橋梁に用いた超高強度繊維補強コンクリートの用途開発，コンクリート工学，Vol.41，No.3, pp.26-32(2003).
- [12] 安田和弘 他：カルシウムの溶出に伴うコンクリートの物理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, 492-498(2002).
- [13] 村田次郎：コンクリートの水密性の研究，土木学会論文集，vol.77,pp.69-103(1961).
- [14] 入矢桂史郎 他：人工バリア材の変質に関する研究 (II)，核燃料サイクル開発機構技術資料，PNC-TJ1201 98-003 (1998) .
- [15] Atkinson, A et al. : Evolution of pH in a radwaste repository leaching of modified cements and reactions with groundwater, AERE R 12961(1988).
- [16] Nara, Y et al. : Experimental study of subcritical crack growth in brittle materials, Rock Mechanics Meeting Society's Challenges and Demands Vol.1, Proceedings of the 1st Canada-US Rock mechanics symposium, Vancouver, Canada, May 27-31, pp.599-606(2007).