

鉱物質混和材を使用したセメントペースト硬化体に対するセシウムおよびヨウ素の見掛けの拡散係数

三原守弘*1 原澤修一*2 鳥居和之*3

鉱物質混和材（フライアッシュ:FA, 高炉スラグ微粉末:BFS, シリカフューム:SF）を用いた水セメント比 50 %および 30 %の材齢 28 日のセメントペースト硬化体を作製し, Cs および I の見掛けの拡散係数 (D_a) を, 電子線プローブマイクロアナライザーを用いた方法により算定した. Cs の D_a の低減には, 水セメント比 50 %では BFS, 水セメント比 30 %では SF の使用が寄与した. I の D_a の低減には, 水セメント比 50 %では BFS の寄与が大きく, 水セメント比 30 %についてはその大きな変化が確認できなかった. SF を用いることにより Cs の収着性の向上が見られ, BFS を用いることにより I の収着性が向上する傾向が確認された. これらのセメントペースト硬化体の間隙構造は, 微細な間隙によって連結したものであることも確認され, SF および BFS の使用が D_a の低減に寄与したものと考えられた.

Keywords: 鉱物質混和材料, セメントペースト硬化体, 見掛けの拡散係数, セシウム, ヨウ素, 収着, 間隙構造

Hardened cement pastes (HCPs) of water/cement ratio (W/C) 50% and 30% using fly ash (FA), blast furnace slag (BFS) and silica fume (SF) for 28 days were prepared. Apparent diffusion coefficients (D_a) of Cs and I in HCPs were obtained using electron probe microanalysis. For Cs, BFS and SF contributed to a reduction of D_a for W/C=50% and 30%, respectively. For I, BFS reduced D_a for W/C=50%, however a significant reduction in D_a for W/C=30% was not observed. Using SF enhanced sorption of Cs on HCP, and using BFS slightly improved sorption of Cs on HCP. It was also confirmed that the pore structures of HCP using SF and BFS were connected by fine pores. It was therefore considered that using SF and BFS contributes to the reduction of D_a in HCP.

Keywords: mineral admixture, hardened cement paste, apparent diffusion coefficient, cesium, iodine, sorption, pore structure

1 緒言

東京電力福島第一原子力発電所の事故により発生した放射性廃棄物には, 放射性セシウム (Cs-137) を多量に含むものが存在する[1]. この廃棄物の処分の安全性をより高めるためには, Cs の移動遅延性能を高めた材料を処分施設材料として使用することが有効である. 処分施設材料の1つであるコンクリートは, 土木・建築の分野で広く使用されており, 原子力発電所から発生した低レベル放射性廃棄物の埋設施設にも使用されている. このため, より安全性の高い処分施設の設計においては, 従来のコンクリートに比べ, Cs の移動を低減できるコンクリートの開発が必要である.

コンクリートは, セメント, 細骨材, 粗骨材および水を練混ぜてできた複合材料であり, 容積の約 70 %が骨材とされている[2]. 残りは, セメントペースト硬化体から構成されている. また, 骨材は, セメントペースト硬化体に比べて, 間隙率が小さく密実であるため, Cs は主にセメントペースト硬化体中を移動することとなる. このため, Cs の移動を低減できるコンクリートを開発するにあたっては, Cs の移動を遅延性能の高いセメントペースト硬化体の選定が

重要となる.

セメントペースト硬化体中の Cs の移動を低減させるには, 高性能 AE 減水剤の使用によって, 水セメント比を低下させることや鉱物質混和材の使用により, Cs のセメントペースト硬化体中の拡散透過性を低減することが可能である. これに着目して, 久司ら[3]は, 鉱物質混和材として, 分級フライアッシュ(FA)およびブレン 6000 品の高炉スラグ微粉末(BFS)を用い, 普通ポルトランドセメント(OPC)に対する内割置換率として, BFS では 40 %と 60 %, FA では 15 %と 30 %としたセメントを用い, 水セメント比(W/C)を 50 %および 30 %にてセメントペースト硬化体を作製した. これらのセメントペースト硬化体に対して, Cs の透過型の拡散試験を実施し, 拡散透過性の低減には, W/C の低減と BFS の使用が有効であることを示している[3]. 一方, 鉱物質混和材は, ポルトランドセメントよりもケイ素の含有率が高いことから, そのポゾラン反応により, ポルトランドセメントで生じるケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H ゲル) よりもカルシウムおよびケイ素のモル比(Ca/Si 比)の低い C-S-H ゲルが生成される. C-S-H ゲルは, Ca/Si 比が高い場合には水和物表面が正に帯電するが, 低くなると負に帯電することが知られており[4], 陽イオンである Cs がより収着することが考えられる. したがって, Cs の移動を低減することができるセメントペースト硬化体の選定においては, セメントペースト硬化体の拡散透過性を調べるだけでなく, 固相への収着による遅延を含む拡散係数, すなわち見掛けの拡散係数(D_a) [5]での評価が必要である. しかし, セメントペースト硬化体を対象に Cs の D_a は, 過去において, いくつか報告されているものの[例えば, 6, 7, 8], 鉱物質混和材の種類や置換率を変化させて, Cs の D_a を取得し, 鉱物質混和材の使用による D_a への影響を評価した研究例は, ほとんどない.

筆者らは, 非定常拡散実験にて, 塩素を対象に電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いた方法によりセメントペースト硬化体中の塩素の濃度分布を求め, 浸漬

Apparent diffusion coefficients of Cs and I in hardened cement paste using mineral admixtures by Morihiro MIHARA (mihara.morihiro@jaea.go.jp), Shuichi HARASAWA and Kazuyuki TORII.

*1 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 核燃料・バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所 基盤技術研究開発部 Radioactive Waste Processing and Disposal Research Department, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development, Japan Atomic Energy Agency
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

*2 株式会社太洋コンサルタント 電力・原子力技術部 Electric & Nuclear Powers Technology Department, Taiheiyo Consultant Co. Ltd.
〒285-0802 千葉県佐倉市大作 2-4-2

*3 国立大学法人金沢大学 理工学域 地球社会基盤学系 Faculty of Geosciences and Civil Engineering, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University
〒920-1192 石川県金沢市角間町

(Received 18 November 2018; accepted 11 April 2019)

期間 1 ヶ月ほどで、低 W/C のセメントペースト硬化体に対しても精度良く D_a を取得できることを報告した[9]。さらに、EPMA を用いることで、同時に複数の元素の濃度分布も得ることができるため、一回の実験・測定で複数の元素の D_a も得ることができる利点がある。このため、Cs の対となる陰イオンについても、同時に D_a を求めることが可能である。陰イオンとなるヨウ素(I)は、放射性ヨウ素としても存在し、放射性廃棄物の処分の評価において重要な元素である[10]。CsI 溶液を用いることで、Cs および I の D_a も取得することが可能である。

本研究では、久司らの研究[3]における鉱物質混和材やその置換率に基づき、鉱物質混和材の中で、Si の含有率の高いシリカフェーム(SF)も研究の対象に加えた。鉱物質混和材の使用と W/C を低減させることにより、Cs の D_a が小さなセメントペースト硬化体を選定することを目的とし、EPMA を用いた非定常拡散実験により、Cs および I の D_a を求めた。さらに、 D_a の低減に影響を及ぼすと考えられる Cs および I のセメントペースト硬化体に対する収着性や間隙構造の特徴を調べるため、パッチ式収着試験や水銀圧入法による間隙径分布測定を実施した。

2 鉱物質混和材を使用したセメントペースト硬化体に対する Cs および I の D_a

2.1 実験概要

2.1.1 鉱物質混和材とセメントペースト硬化体の作製

本研究では、久司らが使用したものと同様の JIS A6201 : 2015 「コンクリート用フライアッシュ」に規定されるⅡ種灰相当の FA (分級フライアッシュ) および JIS A6206 : 2013 「コンクリート用高炉スラグ微粉末」に規定される BFS (ブレン 6000 品) を用いた[3]。これらの、鉱物質混和材は、通常のフライアッシュや高炉スラグよりも比表面積が大きいことから、早期のポゾラン反応が期待できる。また、FA や BFS よりも非晶質のシリカ(SiO_2)を多量に含み、比表面積が非常に大きくポゾラン反応性の高い SF を用いた。OPC, FA, BFS および SF の蛍光エックス線分析によって得られた化学組成を Table 1 に真密度と比表面積の測定結果と併せて示す。各材料に対するシリカの含有率は SF が最も高く、その次に FA, BFS, OPC の順であった。比表面積については、SF が最も大きく、次いで BFS, FA であった。FA, BFS および SF の X 線回折分析の結果を Fig.1 に示す。SF については、結晶質な鉱物の存在を示すシャープな回折ピークがほとんどみられず、非晶質な材料であった。このように、SF は比表面積が、他の鉱物質混和材に比べて 1 桁以上大きく、非晶質であることから最もポゾラン反応性が高く、比表面積の順で、BFS, FA と低くなる。

これらの鉱物質混和材および普通ポルトランドセメントを使用し、久司らの研究例[3]を参考に、鉱物質混和材の混合率を設定した。また、地層処分施設において、緩衝材などのバリア材料の変質を低減させるために開発されている低アルカリ性セメント(フライアッシュ高含有シリカフェームセメント : High-volume Fly ash Silica fume Cement, HFSC)[11]も材料(固相)の Ca/Si 比が低いことから、これも

評価に加えた。さらに、比較として OPC 単体のセメントも対象とした。Table 2 にセメントペースト硬化体作製に用いたセメントと鉱物質混和材の混合率、Table 1 を用いて計算された固相の Ca/Si 比を示す。この値は、C-S-H ゲルの Ca/Si 比を示すものではないが、固相の Ca/Si 比が低ければ Ca/Si 比の低い C-S-H ゲルが生成しやすい。この値で比較すると HFSC が最も Cs を収着し、次いで FA30, BFS60 が Cs を収着する可能性があり、 D_a の低減に寄与するものと考えられる。一方、I については、逆に Ca/Si 比が小さくなると、収着性が低減することから、 D_a の低減に寄与しないものと考えられる。

Table 2 に示す 7 種類のセメントとイオン交換水を用いて、 D_a への W/C の影響を調べるために久司らの研究[3]と同様、W/C を 50 % および 30 % として、セメントペースト硬化体を作製した。W/C=30 % については、OPC 以外は試料作製に十分な流動性(160 mm 以上のフロー値)が得られなかったことから、ポリカルボン酸エーテル化合物を主成分とする高性能 AE 減水剤を使用した。FA15, FA30, BFS40 および BFS60 についてはセメント重量の 0.3 %, SF10 については 0.8 %, HFSC については 1.5 % の使用量であった。イオ

Table 1 Chemical composition and physical properties of OPC and mineral admixtures

Component	OPC	FA	BFS	SF
ig.loss, wt. %	2.22	2.45	0.37	2.23
SiO_2 , wt. %	20.45	60.51	33.38	95.34
Al_2O_3 , wt. %	5.24	23.05	13.21	0.25
Fe_2O_3 , wt. %	3.09	5.83	0.25	0.09
CaO, wt. %	64.06	1.84	44.24	0.20
MgO, wt. %	0.94	0.85	5.20	0.43
SO_3 , wt. %	2.00	0.23	1.95	0.22
Na_2O , wt. %	0.37	0.60	0.21	0.22
K_2O , wt. %	0.33	1.46	0.29	0.81
Density, g/cm ³	3.17	2.29	2.91	2.20
SSA*, cm ² /g	3,170	3,660	5,730	236,000

*: Specific surface areas (SSA) of OPC, FA and BFS were measured by Blaine air permeability method. SSA of SF was measured by B.E.T. method.

Table 2 Mix proportion of mineral admixtures

Symbol	Mix proportion (wt. %)				Ca/Si mole ratio*
	OPC	FA	BFS	SF	
FA15	85	15	0	0	2.47
FA30	70	30	0	0	1.92
BFS40	60	0	40	0	2.35
BFS60	40	0	60	0	1.98
SF10	90	0	0	10	2.21
HFSC	40	40	0	20	0.90
OPC	100	0	0	0	3.36

*: Calculated from chemical composition of used materials. Not indicative of C-S-H gel mole ratio.

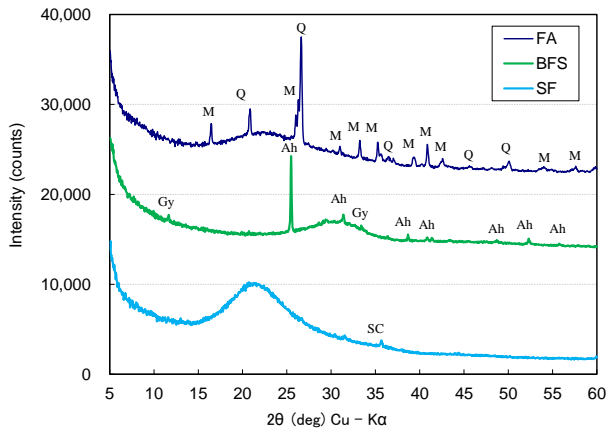


Fig.1 Results of X-ray diffraction analysis of used mineral admixtures (Q: Quartz, M: Mullite, Gy: Gypsum, Ah: Anhydrite, SC: SiC)

ン交換水で各セメントを混練した後、PFA チューブ（内径 20 mm, 長さ約 80 mm）に打設し、セメントが硬化した後、20℃で 28 日材齢まで密封養生を行った。

2.1.2 Cs の非定常拡散実験

2.1.1 の試料の長さ 80 mm の PFA チューブの中心部 30 mm 程度を乾式によりダイヤモンドカッターで切り出し、濃度 1 mol/dm³ の CsI 溶液に 28 日間、25℃で浸漬させた。チューブの 2 つの切断面が CsI 溶液と接触することになる。浸漬期間中でのセメントペースト硬化体からの Ca の浸漬液への溶出を低減するために、予め水酸化カルシウムを添加し溶解させ、各々のセメントペースト硬化体の浸出液の pH となるように調整した。低アルカリ性セメントの HFSC は pH 11.7 とし、その他については、pH 12.6 とした。実験条件を Table 3 に示す。浸漬液からセメントペースト硬化体を取り出した後、浸漬液と接触する面に垂直となるように分析用試料を乾式によりダイヤモンドカッターで切り出し、エポキシ樹脂で固めた。セメントペースト硬化体の切断面を乾式研磨し、EPMA の分析面とした。EPMA のビーム径を 25 μm とし、50 μm 間隔で、セメントペースト硬化体の断面積 30 mm×20 mm が含まれる領域 (31 mm×21 mm) について、元素濃度の特性 X 線のカウント数を測定した。Cs および I のセメントペースト硬化体の濃度を概略的に評価するため、CsI を標準試料として特性 X 線を測定し、特性 X 線のカウント数を濃度 (wt.%) に換算した。

CsI 溶液との 2 つの接触面からの Cs および I の濃度分布を求め、Fick の第 2 法則に基づく濃度固定、半無限媒体（無限距離で濃度 0 wt.%）で得られる (1) 式で示す厳密解でフィッティングし、 D_a を求めた。フィッティングについては、三原・鳥居[12]の付録に示されたプログラムを用いた。

$$A_i = A_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x_i}{2\sqrt{D_a t}} \right) \quad (1)$$

D_a : Cs または、I の見掛けの拡散係数 (m²/s)

A_i : EPMA で得られた浸漬面からの距離 x_i m におけるセメントペースト硬化体の Cs または、I 濃度 (wt.%)

A_0 : 浸漬液との接触面の Cs または、I 濃度 (wt.%)

t : 浸漬期間 (s)

(1) 式は、半無限媒体での厳密解であるので、フィッティングにあたっては、もう片方の接触面からの Cs および I の拡散による濃度の影響が生じない範囲（接触面から 0.5 cm ～ 1 cm の範囲）での濃度分布を用いた。

2.2 結果および考察

2.2.1 Cs および I の EPMA 面分析および濃度分布

EPMA の面分析の例として W/C=50 % および W/C=30 % の OPC に対する Cs の濃度分布（浸漬期間 28 日）を Fig.2 に示す。この測定結果は、EPMA の分析領域 31 mm×21 mm を示しており、左図は W/C=50 %、右図は W/C=30 % である。W/C=50 % の左図をみると浸漬液と接触した図の上面および下面近傍において Cs 濃度が高く、試料内部に向かって濃度が徐々に低下していることが分かる。また、側面の PFA チューブとセメントペースト硬化体界面において Cs 濃度が高くなり、Cs が移動し易い状態となっていた。W/C=30 % の右図については、左図に比べ濃度が低く、W/C を 30 % に低減することで Cs が試料内部に動きにくい状態になっている。OPC に対する I の濃度分布を Fig.3 に示す。I についても Cs と同様に、W/C を 50 % から 30 % にすることで、その濃度は低下しており、その移動は低減している。セメントペースト硬化体の I の濃度は、Cs の濃度よりも高く、Cs に比べ、I は内部により移動しやすいことが分かる。

各セメントペースト硬化体に対する EPMA の面分析結果を基に、側面の PFA チューブとセメントペースト硬化体界面の影響を避けるために、試料の径方向の中心部 10 mm における濃度平均値より、セメントペースト硬化体長さ方向に対する Cs および I の濃度分布を求めた。W/C=50 % および 30 % の各セメントペースト硬化体における Cs の濃度分布を Fig.4 に示し、I の濃度分布を Fig.5 に示す。0 cm および 3 cm 部分が浸漬液とセメントペースト硬化体の接触面である。W/C=30 % の SF10 については、3 cm に対して 1 mm ほどセメントペースト硬化体が長かったことから、接触面が 3 cm の位置になるように調整してデータを再プロットした。Fig.4 をみると、どのセメントペースト硬化体においても接触面において Cs の濃度が高く、試料の軸方向の中心に向かって濃度が低下し、ほぼ左右対象に Cs 濃度が分布していることが分かる。W/C=50 % および 30 % ともに OPC の濃度分布は、他のセメントペースト硬化体と比較して、なだらかであった。OPC の W/C=50 % については、Cs がセメントペースト硬化体試料の中心に達していた。W/C=30 % になると Cs の移動が大きく低減していることが示された。セメントペースト硬化体の種類によって、セメントペースト硬化体の浸漬液と接触面の Cs 濃度 (A_0) が異なっていた。SF を使用したセメントペースト硬化体である HFSC の A_0 は、OPC に比べて 2 倍近くの値である。 A_0 は、セメントペースト硬化体の間隙率を ϕ 、セメントペースト硬化体の真密度を ρ kg/dm³、間隙水の Cs の濃度を C_0 mol/dm³、固相の Cs 濃度を q_0 mol/kg とすると、 $A_0 = \phi C_0 + (1 - \phi) \rho q_0$ であり、 C_0 は浸漬液の Cs 濃度 1 mol/dm³ である。

間隙率 ϕ や真密度 ρ は、セメントペースト硬化体間で倍半分と大きく変わるものではない。したがって、 A_0 の違いは、Csの固相の濃度 q_0 によるところが大きい。Csの A_0 が大きいHFSCは、Csの固相への固定化能力の高いセメントペースト硬化体であるものと考えられる。

Table 3 In-diffusion experiment conditions

Item	Condition
Tracer concentration	1 mol/dm ³
L/S (dm ³ /kg)	50
Temperature	25°C
Duration	28 days

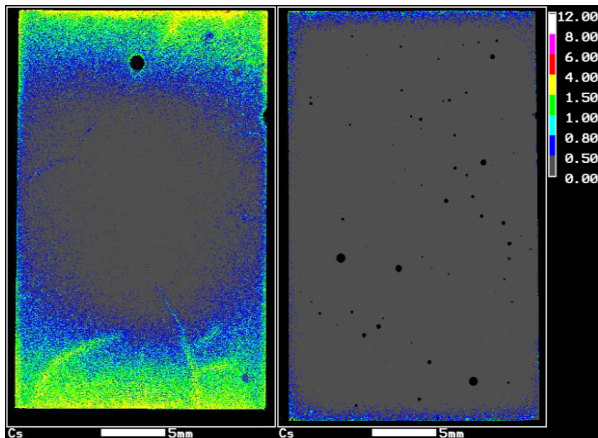


Fig.2 Distribution of Cs in OPC after 28 days soaked in CsI solution of W/C=50 % (Left) and 30 % (Right) measured by EPMA (Color bar shows concentration of Cs. Unit is wt. %.)

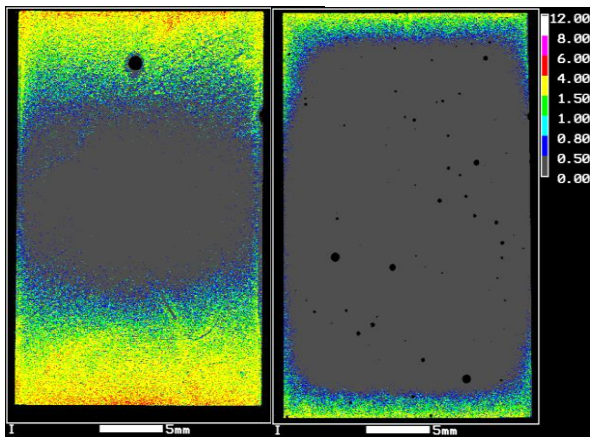


Fig.3 Distribution of I in OPC after 28 days soaked in CsI solution of W/C=50 % (Left) and 30 % (Right) measured by EPMA (Color bar shows concentration of I. Unit is wt. %.)

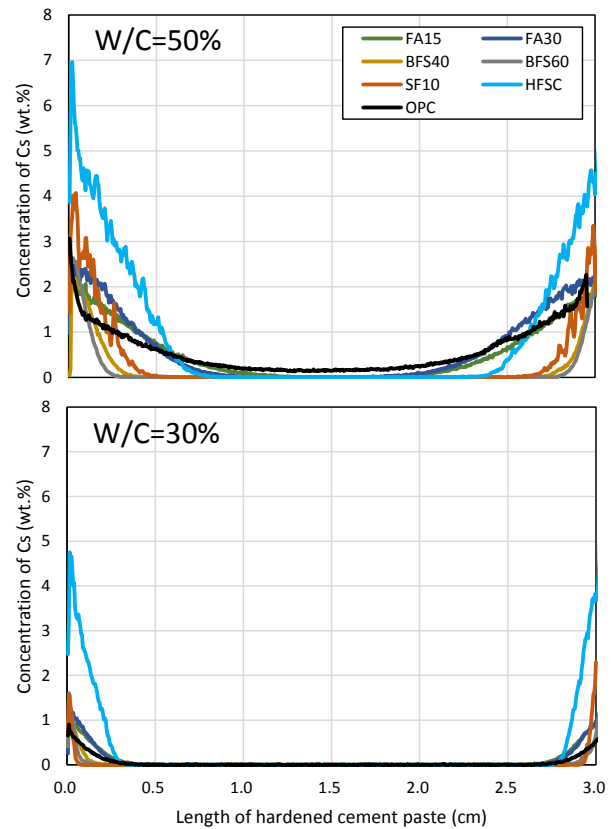


Fig.4 Profiles of Cs in hardened cement pastes after 28 days soaked in CsI solution of W/C=50 % (Upper) and 30 % (Bottom) measured by EPMA

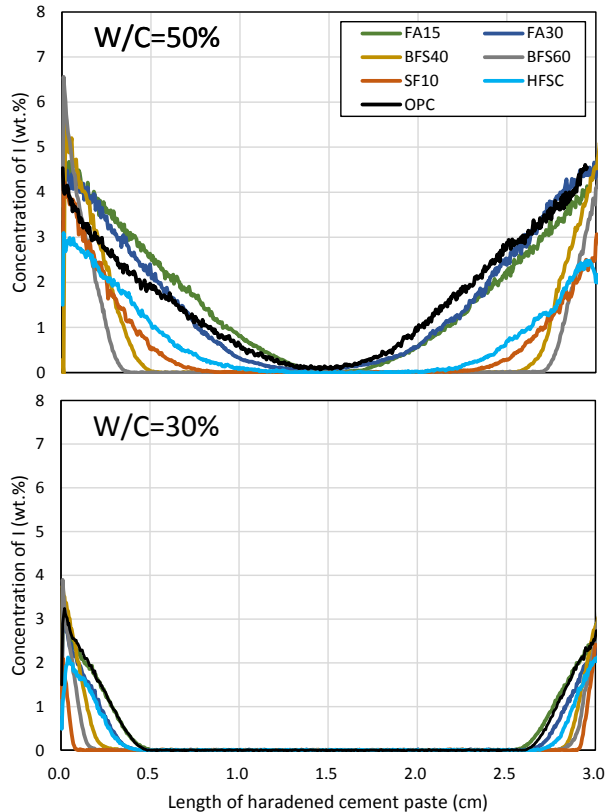


Fig.5 Profiles of I in hardened cement pastes after 28 days soaked in CsI solution of W/C=50 % (Upper) and 30 % (Bottom) measured by EPMA

Fig.5 に示す I についてもほぼ左右対称に濃度が分布している。W/C=50 % の OPC, FA15 および FA30 については、試料の中心部まで I が移動していた。BFS40 および BFS60 については、接触面付近において、I の濃度が他のセメントペースト硬化体と比べて高くなる傾向であり、I の固定化能力が高いセメントペースト硬化体であると考えられる。

2.2.2 Cs および I の D_a

Fig.4 および Fig.5 で示された Cs および I の濃度分布に対して、片方の面からの Cs および I の拡散による濃度の影響が生じない接触面から 0.5 cm~1 cm の範囲において、(1)式にフィッティングを行い、 D_a を求めた。

Cs の D_a を Fig.6 に示す。W/C=50 % については、BFS を用いたセメントペースト硬化体の D_a が最も小さくなり、OPC の D_a と比較して一桁以上小さくなった。これに対して、FA を使用したセメントペースト硬化体については、OPC と比較して、 D_a の大きな低減は見られなかった。W/C=30 % では、SF を用いることで、Cs の D_a を大きく低減できた。W/C によって、鉱物質混和材の種類による D_a の低減への影響が異なることが分かった。固相の Ca/Si 比が最も小さな HFSC やその次に Ca/Si 比の低い FA30 について、Cs の C-S-H ゲルへの収着により D_a の大きな低減が期待されたが、そのような結果が得られなかった。既往のセメントペースト硬化体に対する研究例との比較では、Atkinson and Nickerson[7]は、W/C=40 % の耐硫酸セメントペースト硬化体に対する Cs の濃度分布を浸漬液と接触面近傍 (~1 mm) の遅い拡散とそれより試料内部での遅い拡散に分けて、 D_a を求めている。前者については $3.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 、後者については $2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ を報告している。本研究で得られた OPC に対する Cs の D_a は、後者の遅い拡散の値とオーダーとして整合的であった。また、筆者らが W/C=30 % の OPC および HFSC に対して予備的に D_a を取得した値(前者が $2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、後者は $7 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$) [8]と比較すると、本研究の値は低いものであったが、桁で大きく変わるものではなかった。

I の D_a を Fig.7 に示す。W/C=50 % では、Cs の D_a と同様に BFS を用いたセメントペースト硬化体の D_a が最も小さく、これについても OPC の D_a より一桁以上小さくなった。一方、W/C=30 % では、鉱物質混和材の使用の有無に関わらずどのセメントペースト硬化体についても I の D_a は、 $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ オーダーであり、Cs とは異なり桁で変化することはなかった。

以上をまとめると、Cs の D_a の低減には、W/C=50 % では BFS の使用が、W/C=30 % では SF の使用が有効であった。I の D_a の低減には、W/C=50 % では BFS の使用が有効であったものの、W/C=30 % では鉱物質混和材の使用による大きな D_a の低減は確認できなかった。

3 鉱物質混和材を使用したセメントペースト硬化体に対する Cs および I の収着性と間隙構造

各セメントペースト硬化体中の Cs および I の移動遅延の特徴を調べるため、バッチ収着試験およびセメントペースト硬化体の間隙径分布の測定を行った。

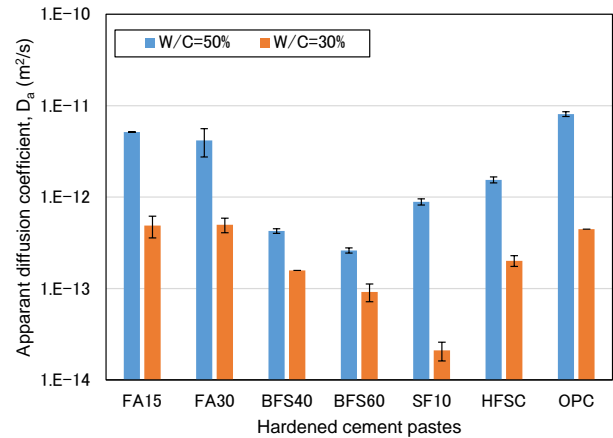


Fig.6 D_a of Cs in hardened cement pastes after 28 days on soaked in CsI solution of W/C=50 % and W/C=30 %

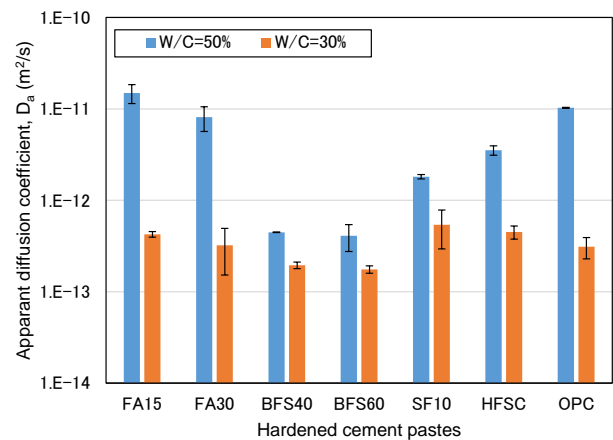


Fig.7 D_a of I in hardened cement pastes after 28 days on soaked in CsI solution of W/C=50 % and W/C=30 %

3.1 実験概要

3.1.1 鉱物質混和材とセメントペースト硬化体の作製

使用したセメントと鉱物質混和材は、2.1.1 で述べたものであり、7 種類のセメントを準備した。

3.1.2 Cs および I のバッチ収着試験

Cs および I のセメントペースト硬化体に対する収着特性は、セメントペースト硬化体の水和物組成の影響を受けて変化する。W/C によって、水和物組成の変化は生じないとして、バッチ収着試験では、W/C=50 % の 1 水準とした。各セメントとイオン交換水を用いて、混練したセメントペーストをポリプロピレン製の円柱型密閉容器に打設した。セメントペーストが硬化した後、乾燥を防ぐため、試料表面をイオン交換水で覆った後、容器を密閉し 20℃で 28 日材齢まで養生を行った。

養生終了後、密閉容器からセメントペースト硬化体を取り出し、5 mm~10 mm の大きさに粗粉碎した後、セメントペースト硬化体をロータリーポンプによって 10 日間以上、真空乾燥 ($6.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 程度) した。乾燥後の粗粉碎試料をメノウ乳鉢で 100 μm 以下に微粉碎し、バッチ式収着試験に使用した。レーザ回折法で測定した微粉碎試料の比表面積は 1,500~2,100 cm^2/g であった。

収着分配係数(K_d)への液固比（液相の体積と固相の重量比）の影響を調べるため、液固比 10 および 100 にて、バッチ式収着試験を実施した。濃度 10^{-3} mol/dm³ の CsI 溶液を準備し、微粉碎試料を 7 日間、25℃ で浸漬した。同一条件での試験繰り返し数を 3 とした。浸漬液を目開き 0.45 μ m の PTFE 製フィルターでろ過した後、Cs および I の濃度を誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)にて測定した。また、セメントペースト硬化体への Cs の収着には、同じアルカリ金属元素である Na および K の濃度も影響すると考えられたため、Na および K について浸漬液の濃度を原子吸光分析にて測定した。バッチ式収着試験の条件を Table 4 に示す。

測定された浸漬液の濃度(C)とブランク試験で測定された濃度(C_0)と液固比(L/S)から(2)式で、Cs および I の各セメントペースト硬化体に対する K_d を求めた。

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \frac{L}{S} \quad (2)$$

K_d : 収着分配係数(m³/kg)

C_0 : ブランク試料の Cs または I 濃度(mol/dm³)

C : 浸漬液の Cs または I 濃度(mol/dm³)

L : 溶液の量(m³)

S : 微粉碎セメントペースト硬化体の量(kg)

3.1.3 セメントペースト硬化体の間隙率および間隙構造の測定

セメントペースト硬化体の間隙構造は、W/C によって異なることから、W/C=50 % および W/C=30 % のセメントペースト硬化体を測定の対象とした。2.1.1 で作製した 28 日材齢の試験体の一部から測定用の試料 (5 mm 角程度) をダイヤモンドカッター (乾式) により切り出した。10 日間、D-乾燥 (氷の蒸気圧 0.07 Pa 相当) に供した後、水銀圧入法で間隙直径 0.003 μ m から 1 mm までの間隙径分布を求めた。

3.2 結果および考察

3.2.1 セメントペースト硬化体に対する Cs および I の収着分配係数

L/S=10 および L/S=100 における各セメントペースト硬化体に対する Cs の K_d の平均値 (試験繰り返し数 3) を Fig.8 に示す。どのセメントペースト硬化体に対しても K_d は、0.01 m³/kg 以下であったが、2 σ の誤差を付与すると、SF10 および HFSC 以外は、誤差が大きく有意な K_d の値として判断できなかった。また、SF10 および HFSC に対する Cs の

K_d は、L/S が大きくなると K_d が大きくなった。これは、L/S が大きくなると Cs と収着に競合する Na および K 濃度が低くなるのが影響している。L/S の K_d への同様な影響は、嶺らの収着試験によっても報告されている[13]。可溶性である Na および K は、OPC や鉱物質混和材に存在し、浸漬液に溶出してくる。L/S が 10 倍になると、浸漬液の量が 10 倍となり、Na および K が希釈されそれらの濃度は、ほぼ 10 分の 1 になっていることが確認された。SF10 は、Table 2 で示すように FA30 や BFS60 に比べ固相の Ca/Si 比が大きいにも関わらず、Cs の収着が確認された。SF は、FA や BFS に比べて非晶質かつ超微粉末であり、反応性が高く、Ca/Si 比の低い C-S-H ゲルがより早期に形成され、Cs の収着に影響したものと考えられた。

L/S=10 および L/S=100 における各セメントペースト硬化体に対する I の K_d の平均値 (試験繰り返し数 3) を Fig.9 に示す。どのセメントペースト硬化体に対しても K_d は、Cs の値と同様に 0.01 m³/kg 以下であった。2 σ の誤差を付与すると、Cs の場合に比べて再現性が高く、有意な I の K_d を得ることができた。Cs の収着性が確認された SF10 および HFSC について、I の K_d は他のセメントペースト硬化体と比較して小さくなった。特に HFSC については、I の K_d は 0 m³/kg であり、収着性は確認されなかった。その他のセメントペースト硬化体については、OPC に対する I の K_d とほぼ同等か、BFS については、若干大きくなる傾向であった。I の収着には、セメント水和物の中でカルシウムアルミネート水和物が重要な役割を果たしている[9]。BFS には、活性度の高いアルミナ分が含まれ、OPC と比較して Al の量が多いことから、カルシウムアルミネート水和物の生成により、I の K_d が大きくなったと考えられる。実際、久司らの研究では、BFS を使用したセメントペースト硬化体では、フリーデル氏塩 (カルシウムアルミネート水和物の 1 つ) 類似の水和物の量が多く存在し、I の水和物への取り込みに寄与していることが報告されている[3]。I のセメント硬化体に対する K_d への L/S の影響については、確認することができなかった。同様の結果は、嶺らによっても報告されている[13]。

以上をまとめると、28 日材齢におけるセメントペースト硬化体に対する Cs の収着性を高めるためには、SF の使用が有効であること、I については、BFS を用いることで収着性を若干高めることができることが示された。

3.2.2 間隙率と間隙径分布

水銀圧入法で得られた間隙率を Table 5 に示す。W/C=50 % および W/C=30 % とともに、鉱物質混和材を使用したセメントペースト硬化体の間隙率は、OPC に比べて大きくなる傾向であった。FA を使用したセメントペースト硬化体の間隙率が大きく、特に FA の混合率が大きな HFSC の間隙率が最も大きくなった。FA には中空のもの(セノスフェア)が存在し[12]、その中には欠けたものも存在する。この影響を受けて、FA を混合したセメントペースト硬化体の間隙率が大きくなったものと考えられる。また、W/C を 50 % から 30 % に低減することで、間隙率は半分程度、あるいはそれ以下となっており、Cs や I の移動を遅延させるのに有利なものとなった。

Table 4 Bath type sorption experiment conditions

Item	Condition
Initial tracer concentration	10^{-3} mol/dm ³
L/S (dm ³ /kg)	10 and 100
Temperature	25℃
Duration	7 days
Repetition	3

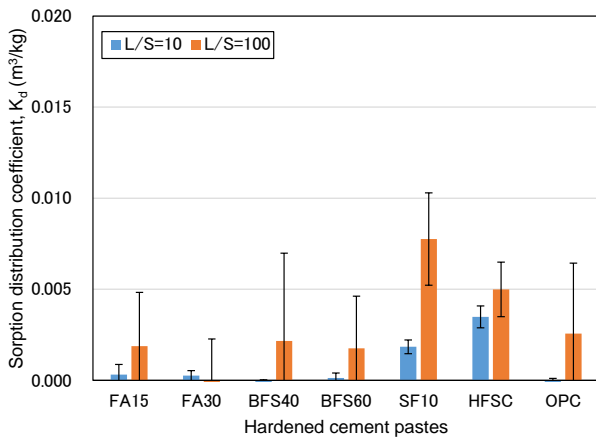


Fig.8 Kd of Cs on hardened cement pastes after 7 days

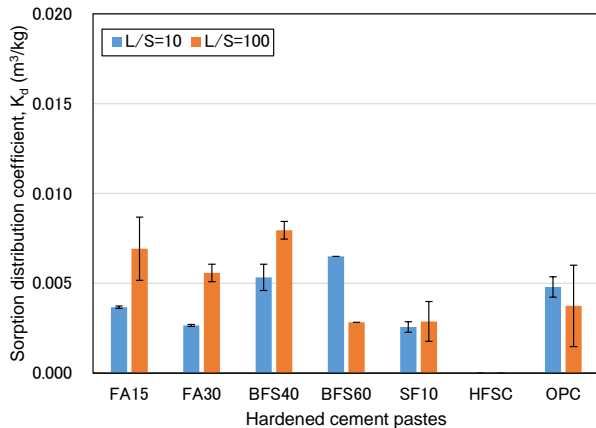


Fig.9 Kd of I on hardened cement pastes after 7 days

水銀圧入法で得られた間隙径分布を Fig.10 に示す。各セメントペースト硬化体の測定結果で差がみられた間隙直径 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の分布を示した。W/C=50 % について、鉱物質混和材の種類によって間隙径分布が異なっていた。間隙径分布の立ち上がりの直径が、BFS60, HFSC が最も小さく ($0.02 \sim 0.03 \mu\text{m}$)、次いで SF10, BFS40 ($0.05 \sim 0.06 \mu\text{m}$) となり、OPC, FA30, FA15 ($0.09 \sim 0.1 \mu\text{m}$) となっていた。このことは、BFS60, HFSC が OPC に比べ直径の小さな微細な間隙で連結した間隙構造であること示しており、Cs および I の移動を遅延させるには有利なものである。HFSC に存在すると想定される欠けた中空 FA の粗大な間隙は、微細な間隙で連結したものであると考えられる。

W/C=30 % になると、W/C=50 % に比べ間隙径分布の立ち上がりは、全体的により小さい方にシフトしていた。SF を使用した SF10 および HFSC の間隙径分布の立ち上がりは最も小さく、間隙直径 $0.01 \sim 0.02 \mu\text{m}$ であった。それ以外のセメントペースト硬化体の間隙径分布の立ち上がりは、 $0.03 \sim 0.04 \mu\text{m}$ とほぼ同程度であった。

以上をまとめると、W/C=50 % については、鉱物質混和材を使用することにより間隙率は大きくなる傾向であるものの、FA15 および FA30 以外は、OPC に比べて微細な間隙で連結した間隙構造であり、Cs および I の移動遅延に有利な方向に働くものであった。W/C=30 % についても鉱物質混和材を使用することにより間隙率は大きくなる傾向であ

Table 5 Porosity of hardened cement pastes at 28 days

W/C	50 %	30 %
FA15	35.3	16.0
FA30	35.3	18.0
BFS40	31.2	13.1
BFS60	34.4	18.4
SF10	29.6	16.5
HFSC	42.7	28.3
OPC	30.5	12.3

(Unit: %)

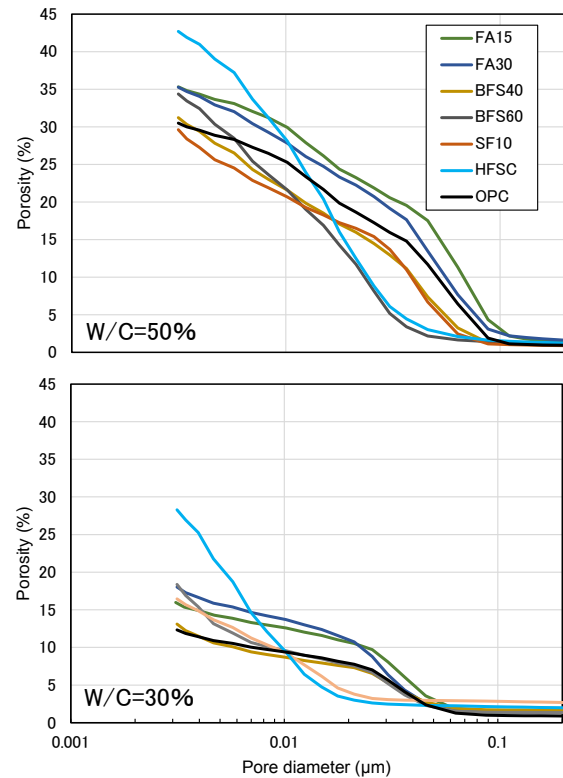


Fig.10 Pore diameter distribution of hardened cement pastes of W/C=50 % and W/C=30 % at 28 days

るが、SF を用いた SF10 および HFSC 以外は、OPC と同程度の間隙直径で連結した間隙構造であった。W/C=30 % では、SF の利用は Cs および I の移動遅延が増大する方向に働くことと想定された。

3.2.3 鉱物質混和材を使用したセメントペースト硬化体における Cs および I の移動遅延の特徴

2.2.2 において、FA を除いては、鉱物質混和材の使用により、Cs および I の D_a が低減できることが示された。各セメントペースト硬化体に対する Cs および I の K_d や水銀圧入法による間隙径分布の測定結果に基づき、Cs および I の移動の特徴を記載する。

FA のみを使用したセメントペースト硬化体(FA15, FA30)は、固相の Ca/Si 比が OPC に比べ小さいため、Cs の収着性が高くなり、Cs の移動が OPC に比べ遅延されることが期待された。しかし、FA15 および FA30 に対する Cs の K_d は、OPC の場合と同様に誤差が大きく有意な値として判断できなかった。さらに、間隙径分布の立ち上がりも OPC と大

きな差がない。これらのことは、FA15 および FA30 の Cs の D_a が OPC とほぼ同程度であることと整合的であった。また、I についても FA15 および FA30 の K_d は $0.002 \sim 0.009 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、OPC の K_d は $0.001 \sim 0.006 \text{ m}^3/\text{kg}$ と大きな差がないことから、I の D_a が OPC とほぼ同程度であることと整合性がとれていた。本研究では、分級フライアッシュを用いたものの、28 日材齢では FA の十分なポゾラン反応が生じず、FA 混合の効果が見られなかったものと考えられた。

BFS を使用したセメントペースト硬化体(BFS40, BFS60)については、OPC に比べて、Cs の D_a の低減が $W/C=50 \%$ および $W/C=30 \%$ とともに確認された。BFS40 および BFS60 の固相の Ca/Si 比は OPC に比べて小さいものの、Cs の有意な K_d が確認されなかった。 D_a の低減には、セメントペースト硬化体の間隙構造の違いによる影響が大きいと考えられる。実際、 $W/C=50 \%$ については、OPC より間隙径分布の立ち上りの間隙直径が小さくなっていた。I の D_a の低減については、BFS を用いることにより K_d が OPC に対して大きな値を示すことから、これも D_a の低減に影響している可能性があった。

SF を使用したセメントペースト硬化体(SF10)については、OPC に対して、Cs の D_a の低減が $W/C=50 \%$ および $W/C=30 \%$ とともに確認された。Cs の有意な K_d が確認され、収着性が確認された。また、間隙径分布の立ち上がり間隙直径が小さかった。I についても D_a が低減しており、間隙径分布の変化の影響が大きいものと考えられる。

FA と SF を用いたセメントペースト硬化体 (HFSC) については、最も固相の Ca/Si 比が小さく、Cs の収着性が期待でき、 D_a が小さくなると考えられたが、BFS や SF を単体で使用したほどの D_a の低減効果は確認できなかった。HFSC の間隙率が大きいことが影響した可能性がある。また、I についても $W/C=50 \%$ について、OPC に比べ D_a は低減したが、これも BFS や SF を単体で使用したほどの効果は確認できなかった。

4 結言

本研究では、Cs の移動を低減することができるセメントペースト硬化体の選定に反映するため、鉱物質混和材の使用や W/C の低減によるセメントペースト硬化体における Cs の D_a に及ぼす影響を調べることを目的として、非定常の拡散実験により、7 種類のセメントペースト硬化体の Cs および I の D_a を取得した。さらに、これらのセメントペースト硬化体に対する Cs および I の K_d や間隙径分布の測定を行い、Cs および I の移動遅延の特徴を示した。結果をまとめると以下のとおりである。

- FA を除いては、鉱物質混和材の使用と W/C の低減により、Cs の D_a を低減することができた。Cs の D_a の低減には、 $W/C=50 \%$ では BFS の使用が、 $W/C=30 \%$ では SF の使用が有効であった。最も Cs の D_a が小さいセメントペースト硬化体は $W/C=30 \%$ の SF10 であり、 D_a は $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

- I の D_a の低減には、 $W/C=50 \%$ では BFS の使用が有効であったものの、 $W/C=30 \%$ では鉱物質混和材の使用による大きな D_a の低減は確認できなかった。最も I の D_a が小さいセメントペースト硬化体は $W/C=30 \%$ の BFS40 および BFS60 であり、 D_a は $2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。
- BFS を使用したセメントペースト硬化体については、微細な間隙で連結した間隙構造であり、Cs の移動遅延に影響したものと考えられた。I については、収着性は、OPC に比べ若干高くなる傾向であることも D_a の低減に寄与したと考えられた。
- SF を使用したセメントペースト硬化体については、Cs の収着性が向上した。最も微細な間隙が連結した間隙構造であり、Cs の移動遅延に大きく影響したものと考えられた。I については、収着性は、OPC に比べて小さくなる傾向であり、間隙構造の変化のみが D_a の低減に寄与したと考えられた。

本研究では、分級フライアッシュを使用したものの、FA の使用による D_a への効果は、28 日材齢では確認することができなかった。FA のポゾラン反応の効果を確認するためにも、長期材齢のセメントペースト硬化体についても今後調査を行う必要がある。

参考文献

- [1] 日本原子力学会「福島第一原子力発電所事故により発生する放射性廃棄物の処理・処分」特別委員会: 福島第一原子力発電所事故により発生する放射性廃棄物の処理・処分 平成 25 年度報告書 ～廃棄物情報の整理と課題解決に向けた考慮事項～. 平成 26 年 3 月 (2014).
- [2] 岡田清, 明石外世樹, 小柳治: 新編 土木材料学, 国民科学社, 東京 (1987).
- [3] 久司成利, 工藤正智, 山戸博晃, 鳥居和之: 鉱物質混和材を使用したセメント硬化体へのヨウ化セシウム (ナトリウム) の拡散性状に関する研究. コンクリート工学年次論文集, **37** (1), pp.49-54 (2015).
- [4] Heath, T. G., Ilett, D. G., Tweed, C. J.: Thermodynamic modelling of the sorption of radioelements onto cementitious materials. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **412**, pp.443-449 (1996).
- [5] 日本原子力学会: 収着分配係数の測定方法—深地層処分のバリア材を対象として測定の基本手順: 2006, AESJ-SC-F008:2006 (2006).
- [6] Andersson, K., Torstenfelt, B., Allard, B: Diffusion of cesium in concrete. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **3**, pp.235-242 (1981).
- [7] Atkinson, A., Nickerson, A. K.: Diffusion and sorption of Cs, Sr, and I in water-saturated cement. AERE-R-12124 (1986).
- [8] 三原守弘, Osvaldo, C., 鳥居和之, 伊藤康文: フライアッシュ高含有シリカフェームセメント硬化体にお

けるセシウム及びヨウ素の見掛けの拡散係数. 第 62 回セメント技術大会講演要旨, pp.30-31 (2008).

- [9] 三原守弘, 松村将充, 長坂昌朗, 鳥居和之: EPMA によるセメント硬化体の Cl⁻の拡散係数と間隙構造の評価. コンクリート工学年次論文集, **29** (1), pp.1023-1028 (2007).
- [10] 日本原子力学会: 浅地中ピット処分の安全評価手法:2012, AESJ-SC-F023:2012 (2013).
- [11] Mihara, M., Iriya, K., Torii, K.: Development of low-alkaline cement using pozzolans for geological disposal of long-lived radioactive waste. *Doboku Gakkai Ronbunshuu F*, **64** (1), pp.92-103 (2008).
- [12] 三原守弘, 鳥居和之: 低アルカリ性セメント硬化体の間隙構造と塩化物イオンの見掛けの拡散係数に関する研究. JAEA-Research 2008-109 (2009).
- [13] 嶺達也, 三原守弘, 伊藤勝, 加藤大生: 種々のセメント系材料に対するヨウ素, セシウムの吸着試験. PNC TN8410 97-258 (1997).
- [14] Atkins, M., Glasser, F. P.: Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization. *Waste Management*, **12** (2-3), pp. 105-131 (1992).