

低レベル放射性廃棄物施設用高耐久性・高水密性コンクリートの開発†

柳橋邦生††、斎藤俊夫††、小田川雅朗†††

低レベル放射性廃棄物施設用のコンクリートには高い耐久性が要求される。耐久性の改善手法としてグリコールエーテル誘導体およびシリカフュームを混和剤として使用する方法を考案し、コンクリート試験体の評価を行った。評価項目は、圧縮強度、水の拡散係数、中性化深さ、乾燥収縮、塩分浸透深さおよび凍結融解抵抗性についてコンクリート試験体を用いて評価を行った。また、モルタル試験体にガンマ線を照射し、圧縮強度と ^{137}Cs の拡散係数の照射前後の変化を調べた。試験の結果、グリコールエーテル誘導体とシリカフュームを使用したコンクリートは、高い耐久性を示すことが確認できた。

Keywords : コンクリート、耐久性、透水性、放射線、混和剤、低レベル放射性廃棄物

Concrete used for LLW facilities is required to be highly durable. The authors evaluated concrete containing glycol ether derivatives and silica fume as admixtures. Compressive strength, diffusion coefficient of water, depth of accelerated carbonation, drying shrinkage, depth of chlorides penetration and resistance to freezing and thawing were investigated using concrete specimens. Compressive strength, depth of accelerated carbonation, diffusion coefficient of ^{137}Cs were investigated using mortar specimens before and after irradiation of gamma rays. Results showed that using glycol ether derivatives and silica fume was effective in improving the durability.

Keywords : concrete, durability, permeability, radiation, agent, low-level wastes

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の寿命はコンクリートの炭酸化、塩素イオンの浸透などによる鉄筋の腐蝕に要する時間で決定される。また、鉄筋コンクリート構造物のひびわれは、炭酸化や塩素イオンの浸透を助長し、間接的に構造物の寿命を縮める要因となっている。さらに近年、車の排気ガスによる NO_x や、工場から排出されるイオウ酸化物などの酸性ガスもまた、環境に悪影響を及ぼすばかりでなく、コンクリート内部へ侵入して鉄筋コンクリート構造物の寿命を縮める要因となっている。

鉄筋コンクリートは現在、土木構造物、建築物ばかりでなく高い耐久性を要求する特別な用途の構造物にも使用される。図1は日本の下北半島にて操業されている六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センターの概念図の一部である。放射性廃棄物は鉄筋コンクリート製の地下ピットに貯蔵され、300年間程度管理される。この施設は管理期間中、構造的な健全性は、安全性を確保する上で重要な要素のひとつである。コンクリートの耐久性向上技術の重要性は通常の構造物にのみならず、特殊用途向けの構造物においても高まっている。

鉄筋コンクリートの耐久性を改善するため通常は、コンクリ

ートに使用する骨材の選定や、低い水セメント比、適度の水量といった配合上の工夫を行う。これらの手法によりある程度の耐久性を確保することができるが、数百年に及ぶ耐久性を確保するためにはコンクリートの短所を改善することが必要となる。筆者らは、グリコールエーテル誘導体と、セメント粒子に比べはるかに小さな粒子のシリカフュームを使用することにより鉄筋コンクリートの耐久性を改善する研究を行ってきた。

グリコールエーテル誘導体は、水に難溶性で、融点が -40°C と低く、蒸気圧が低いため常温ではほとんど蒸発しない液体である。この薬剤をモルタルに添加すると、図2のように細孔量を減少させ、コンクリート組織を緻密にできることが確認されている。また、空隙部分の顕微鏡観察結果や強熱減量による測定結果から、この薬剤自身が空隙部分に留まると考えられ、一種のシール効果を発揮して、水、炭酸ガス、塩素イオンなどの

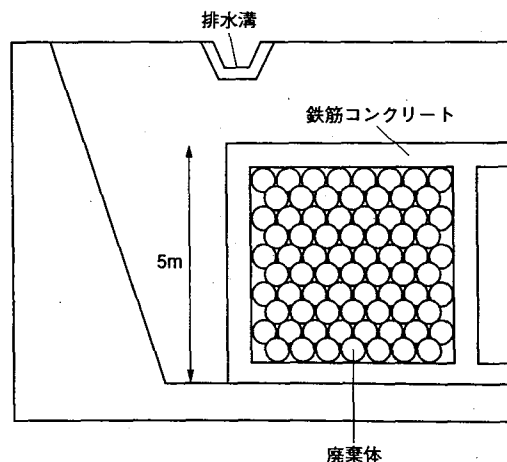


図1 低レベル放射性廃棄物埋設施設の部分断面図

† Highly Durable and Low Permeable Concrete for LLW Facilities, by Kunio Yanagibashi (t850107@bbs.takenaka.co.jp), Toshio Saito, Masaro Odagawa

†† (株)竹中工務店 技術研究所 Research & Development Institute, TAKENAKA CORPORATION 〒270-13千葉県印西市大塚 1-5

††† (株)竹中工務店 原子力・エネルギーエンジニアリング本部 Office of Energy and Nuclear Engineering, TAKENAKA CORPORATION 〒104 東京都中央区銀座 8-21-1

移動・拡散を抑制していると予想されている[1,6]。

シリカフェームは、1次粒子径が0.1-0.5 μmの粒子であり、セメントに適量を添加すると図3のように、平均粒径が20-30 μmであるセメント粒子間の空隙を埋めることができ、強度の向上、水や各種イオンの透過が抑制出来る[7]。

以上の2つの技術を併用することにより、非常に緻密なコンクリートを得ることができると考えられる[8]。以下の報告は、両者の材料による耐久性の改善効果の評価結果と、試験体や薬剤にγ線照射を行った場合の変化についてまとめたものである。

2. グリコールエーテル誘導体およびシリカフェームを使用したコンクリートの性質

2.1 実験

グリコールエーテル誘導体とシリカフェームを使用し、表1に示す4種類の試験体を作成した。この中でAE剤とポリアルキルスルホン酸を添加したもの（以下AECと記す）は通常のコンクリートに相当する。各試験体の配合は表2に示す。試験

項目は圧縮強度試験、炭酸化促進試験、塩分浸透試験、長さ変化試験、凍結誘融解抗性試験および透水試験とした。各試験方法を下記に示す。

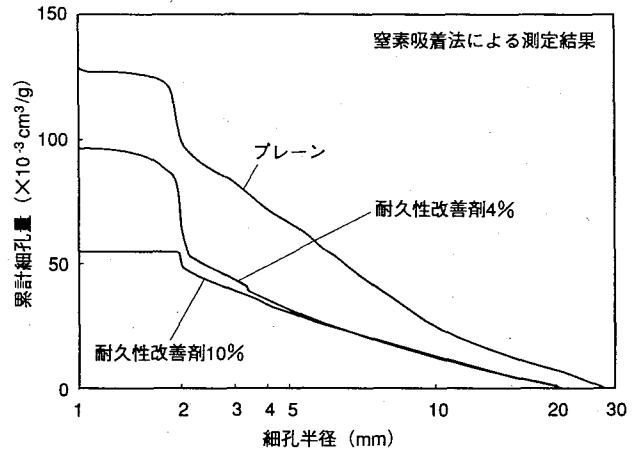
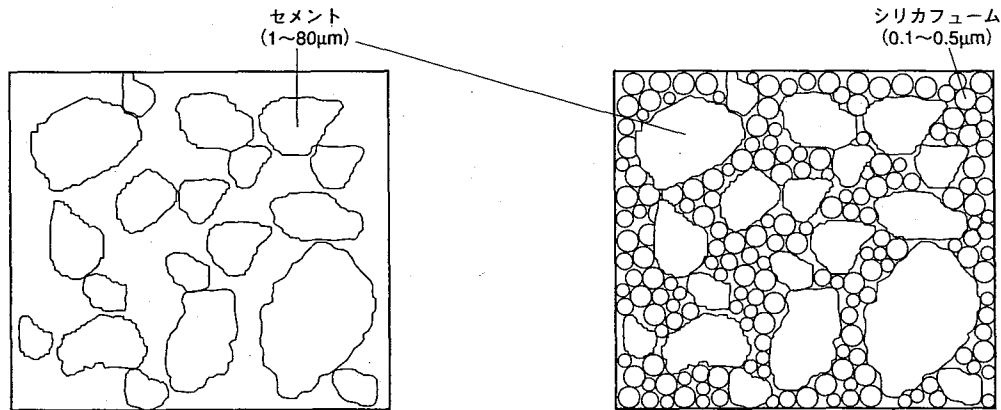


図2 グリコールエーテル誘導体を使用した硬化モルタルの累計細孔量



普通のセメントペースト

シリカフェームを添加したセメントペースト

図3 シリカフェームを使用したセメントペーストの微細構造

表1 試験体の種類

試験体種別	シリカフェーム	混和剤
AEC	なし	AE剤入りポリアルキルスルファンサン酸
GEC	なし	ポリアルキルスルファンサン酸及びグリコールエーテル誘導体
SFC	セメントに対し10%置換	AE剤入りポリアルキルスルファンサン酸
HDC	セメントに対し10%置換	ポリアルキルスルファンサン酸及びグリコールエーテル誘導体

表2 コンクリートの配合

試験体種別	スランブ (cm)	空気量 (%)	w/c*1 (%)	s/a*2 (%)	水 (kg/m³)	セメント (kg/m³)	シリカフェーム (kg/m³)	細骨材 (kg/m³)	粗骨材 (kg/m³)	混和剤 (wt%)*3
AEC	15	4	50	45	163	326	0	827	1011	1.0/0
GEC	15	0	50	47	175	350	0	877	989	1.0/4
SFC	18	4	50	48	163	293	33	867	950	1.4/0
HDC	18	0	50	50	175	315	35	916	927	1.4/4

注) *1水セメント比 *2細骨材率 *3ポリアルキルスルファン酸のセメントに対する重量百分率 (左)、およびグリコールエーテル誘導体のセメントに対する重量百分率 (右)

使用材料 セメント 普通ポルトランドセメント
 砂 大井川産川砂 比重 2.65
 砂利 富士川産川砂利 比重 2.63
 シリカフェーム SiO₂含有率93%、比表面積 (ベット法) 20-28m²/g

圧縮強度試験：φ 10 cm×20 cmの円柱試験体を作製し、20℃の水中にて4週間養生した後、JIS A 1108に準拠して試験を行なった。

中性化促進試験：10 cm×10 cm×40 cmの直方体の試験体を作製し、20℃の水中にて4週間養生した。養生後大気中にて乾燥させ、打ちこみ面に対して両側の側面を残してエポキシ樹脂で塗装した。その後、30℃湿度60%、炭酸ガス濃度5%の室内に8週間養生した。取り出した試験体は中央部で割り、その断面にフェノールフタレインのアルコール溶液を噴霧し、その未変色部分を中性化した深さとして測定した。

塩分浸透試験：中性化促進試験と同様に試験体の製作、養生および塗装を行い、飽和食塩水中に4週間浸漬したのち取り出した。取り出した試験体を中央部で割り、その断面にウラン1%溶液を噴霧し、蛍光を発した部分を塩分の浸透深さとした。

乾燥収縮試験：10 cm×10 cm×40 cmの直方体の試験体を作製し、20℃の水中にて1週間養生した後、20℃湿度60%の室内で長さの変化を測定した。測定方法はJIS A 1129のコンパレータ法に準拠した。

凍結融解抵抗性試験：10 cm×10 cm×40 cmの直方体の試験体を作製し、20℃の水中にて2週間養生した後、施工時における乾燥状態を想定して20℃、湿度60%で4日間乾燥した。試験はASTM C 666のA法に準拠し、水中凍結水中融解法により実施した。凍結融解は1日当り6サイクル、温度範囲は-18℃～4℃とした。試験は300サイクルまで行い、建築工事標準仕様書 JASS 5 の高耐久性コンクリートの耐久性指数を参考として、相対動弾性係数が80%以上のものを合格とした。

透水試験 (Input Method)：φ 15 cm×15 cm円柱試験体を作製し、4週間水中にて養生後1週間乾燥させた。図4に示すように圧力容器に試験体をセットし、上部より25 kg/cm²の水圧を48時間加えたのち、試験体を割裂し、試験体表面から水の浸透した深さを測定した。浸透深さから式(1)により水の拡散係数を求めた。

$$\beta_i^2 = \alpha \frac{\beta_m^2}{4t\xi^2} \tag{1}$$

- β_m^2 : 水の拡散係数 (cm²/s)
- D_m : 水の侵入深さ (cm)
- t : 試験時間 (s)
- α : 試験時間に関する定数 (175.7)
- ξ : 水圧に関する定数 (1.452)

2.2 結果および考察

試験結果のうち乾燥収縮を図5に圧縮強度、促進中性化深さ、塩分浸透深さ、凍結融解抵抗性試験結果、透水試験結果を表3に示す。ポリアルキルスルホン酸とグリコールエーテル誘導体を添加したコンクリート (以下GECと記す) はAECに比較すると圧縮強度が高く、中性化深さは30%程度、塩化物の浸透深さは60%程度、乾燥収縮は50%程度、水の拡散係数は20%程度であった。AE剤とポリアルキルスルホン酸を添加し、セメントの一部をシリカフュームで置換したもの (以下SFCと記す) はAECと比較して圧縮強度は高く、塩化物の浸透深さは60%程度、水の拡散係数は70%程度であったが、中性化深さや乾燥収縮は同程度であり、凍結融解にたいする抵抗性

表3 通常環境下での試験結果

	ACE	CEC	SFC	HDC
圧縮強度 (MPa)	46.5	52.1	53.6	53.6
促進炭酸化深さ (mm)	7.5	2.1	6.9	2.4
塩分浸透深さ (mm)	19.3	11.2	11.4	6.2
凍結融解抵抗性	ok	ok	NG	ok
水の拡散係数 (cm ² /g)	35.8	6.7	25.5	6.3

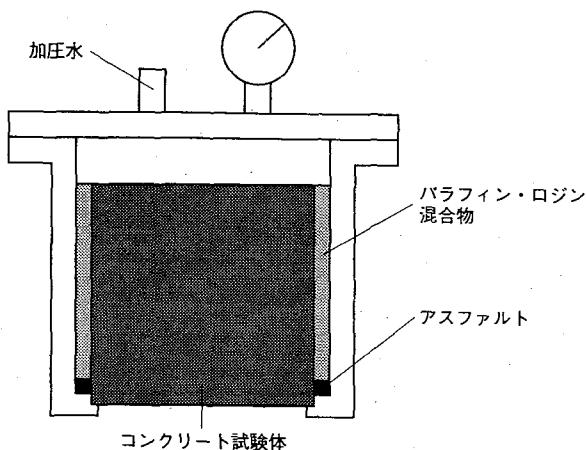


図4 透水試験容器

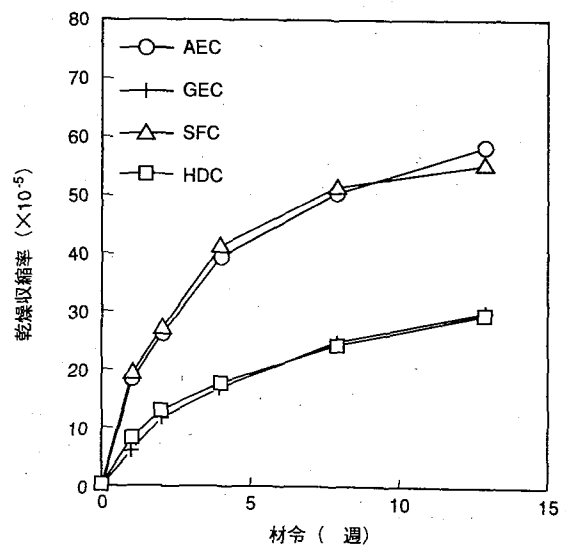


図5 乾燥収縮測定結果

は低かった。ポリアルキルスルホン酸とグリコールエーテル誘導体を添加し、セメントの一部をシリカフュームで置換したもの（以下HDCと記す）はAECと比較して圧縮強度が高く、中性化深さは30%程度、塩化物の浸透深さは30%程度、乾燥収縮は半分程度、水の拡散係数は20%程度であり、最も物質透過性が低い硬化体であることが確認できた。

地上の構造物の場合は、直接接している環境は大気であり、中性化を基にした寿命予測を行うことができるが、低レベル放射性廃棄物埋設施設のような地中の構造物の場合は、直接接しているのは土壌あるいは地下水であるため、中性化を基にした寿命予測は地下構造物には適さない。日本では土壌や地下水に含まれる鉄筋コンクリート構造物に有害な物質として硫酸塩および塩素イオンが挙げられる。塩素イオンの浸透は既往の研究により速度論的に解明されている[9]が、硫酸塩のようにコンクリート組織と反応を起こしながら侵食するものは反応速度理論上複雑であり、速度論的な扱いは為されていない[10]。本報では地中構造物の寿命推定を行うことを目的として速度論的な扱いのできる塩素イオンの浸透・拡散速度について考察を行う。

コンクリートを半無限固相と仮定した場合、塩素イオンのコンクリート内部への浸透はFickの第2法則が当てはまる。

$$\frac{\partial N}{\partial T} = k \times \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (2)$$

- T : 時間
- x : コンクリート表面からの深さ
- k : 塩素イオンの拡散係数
- N : 時間 T 、深さ x での塩素イオン濃度

式(2)の解は次のようになる。

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{kT}} \right) \quad (3)$$

- N_0 : コンクリート表面での塩素イオン濃度

本研究の実験条件では、コンクリート中の塩分濃度 $N = 0.39 \text{ kg/m}^3$ であり、AECの k は、 $N_0 = 390 \text{ kg/m}^3$ 、 $x = 1.932 \text{ cm}$ 、 $T = 0.077 \text{ 年}$ を代入し、 $2.24 \text{ cm}^2/\text{年}$ が得られる。同様にHDCの k は、 $N_0 = 390 \text{ kg/m}^3$ 、 $x = 1.417 \text{ cm}$ 、 $T = 0.25 \text{ 年}$ を代入し、 $0.371 \text{ cm}^2/\text{年}$ が得られる。

式(3)での N 、 N_0 は環境により固定され、 x はコンクリート

の設計かぶり厚さ、 T は設計耐用年数に相当する。日本建築学会の建築工事標準仕様書 JASS5N 原子力発電所施設における鉄筋コンクリート工事では、コンクリート中の鉄筋が錆びる限界塩分濃度を 1.2 kg/m^3 、コンクリート表面の塩素イオン濃度を 1.5 kg/m^3 として計算している。設計かぶり厚さを 5 cm とすると図6に示すように拡散係数の値からAECの耐用年数87年が、HDCの耐用年数は525年が得られた。低レベル放射性廃棄物施設のコンクリートかぶり厚さの設計には、材料のばらつきや施工のばらつきを見込んだ検討が必要であるが、HDCを使用すれば実用的なかぶり厚さになると考えられる。

3. グリコールエーテル誘導体およびシリカフュームを使用したモルタルに γ 線を照射した場合の性質の変化

3.1 実験

前述の試験で凍結融解抵抗性が不合格となったSFCを除き、モルタル試験体を用いて γ 線照射前後の特性の変化を調べた。モルタルの調査は表4に示す。評価項目は、圧縮強度試験および ^{137}Cs の拡散試験とした。 γ 線は ^{60}Co を照射線源とした。低レベル放射性廃棄物施設として受ける線量の基準値は、現状では規定されていないが、IAEAにおける放射性廃棄物の分類(1967年)にける低レベル固体廃棄物の表面線量率の上限値 $5.2 \times 10^{-2} \sim 5.2 \times 10^{-1} \text{ C/kg}$ ($200 \sim 2000 \text{ R/h}$) を管理期間である300年を通じて受ける場合を想定すると $1.4 \times 10^2 \sim 1.4 \times 10^3$

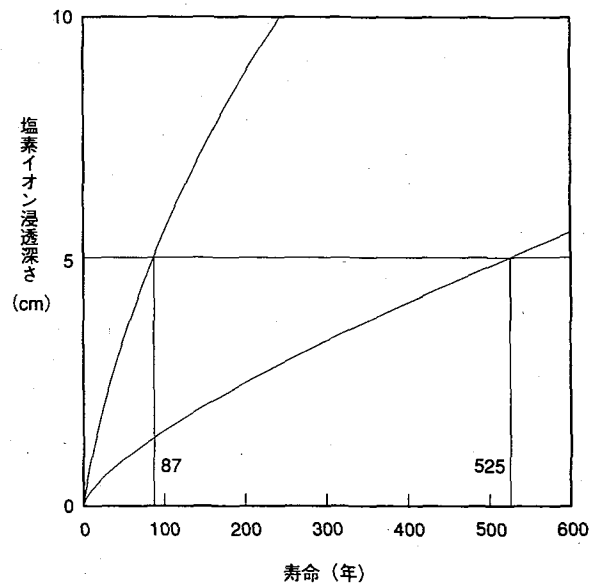


図6 塩素イオンによる寿命の計算

表4 モルタルの配合

種別	W/C*1	S/C*2	シリカフュームのセメント置換率	混和剤
AEC	0.5	2	—	ポリアルキルスルホン酸
GEC	0.5	2	—	グリコールエーテル誘導体
HDC	0.5	2	10%	グリコールエーテル誘導体

注) *1水セメント比 *2セメント—細骨材率

C/kg ($5.3 \times 10^5 \sim 5.3 \times 10^6$ R) 相当の線量での評価が妥当であると考えられる。さらに、IAEAにおける放射性廃棄物の分類のうち、中レベル固体廃棄物で同様の仮定を行うと、 1.4×10^5 C/kg (5.3×10^8 R) 相当の線量での評価が妥当であると考えられる。本試験では、この技術の将来性を加味して低レベル放射性廃棄物から中レベル放射性廃棄物までを想定し、 2.6×10^5 C/kg (10^9 R) の線量にて評価を行った。以下にその評価試験の方法を示す。

圧縮強度：φ5 cm×10 cmの円柱試験体を作製し、20℃の水中にて4週間養生した後試験を行なった。

^{137}Cs 拡散試験：φ5 cm×10 cmの円柱試験体を作製し、20℃の水中にて4週間水中養生した後中央部を5 mmの厚さにスライスした。これを図7に示す拡散装置にセットし、一方に ^{137}Cs を含む830 Bq/ml、0.1 mol/lのCsCl溶液を700 mlを他方に純水700 mlを入れ、純水側のCs濃度の経時変化を調べた。測定は濃度上昇が定常になるまで行い、式(4)に示すFickの法則により拡散係数を求めた。

$$De = \frac{V_2 L}{AC_1} \times \frac{dC_2}{dt} \quad (4)$$

- De ^{137}Cs 拡散係数 (cm^2/s)
- V_2 2次側液量
- L 試験体の厚み
- A 拡散部分面積
- C_1 1次側CsCl溶液濃度
- C_2 2次側測定濃度

3.2 実験結果および考察

実験結果を図8および表5に示す。図8で各試験体の濃度の経時変化が一定になったときの傾きを求め、拡散係数を算出した。AECはγ線の照射により圧縮強度の変化はなく、 ^{137}Cs の拡散係数は増大した。GECおよびHDCは、γ線照射により圧縮強度が増加し、γ線の照射による ^{137}Cs の拡散係数の変化はほとんどなかった。

GECやHDCに添加したグリコールエーテル誘導体は、γ線照射により化学的な変化を起こすことは避けられないが、コンクリート組織内でシール効果を発揮し物質透過性を抑える機能に変化がなかったことから、この薬剤の蒸発や体積変化などの物理的な変化は小さかったことが推察される。

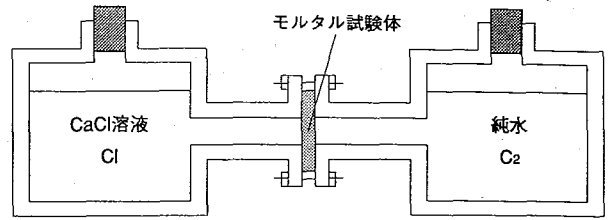


図7 ^{137}Cs 拡散試験用容器

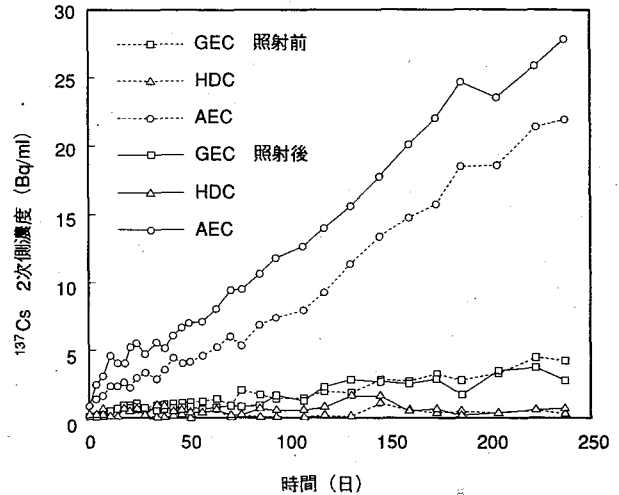


図8 ^{137}Cs 拡散実験での2次側濃度の測定結果

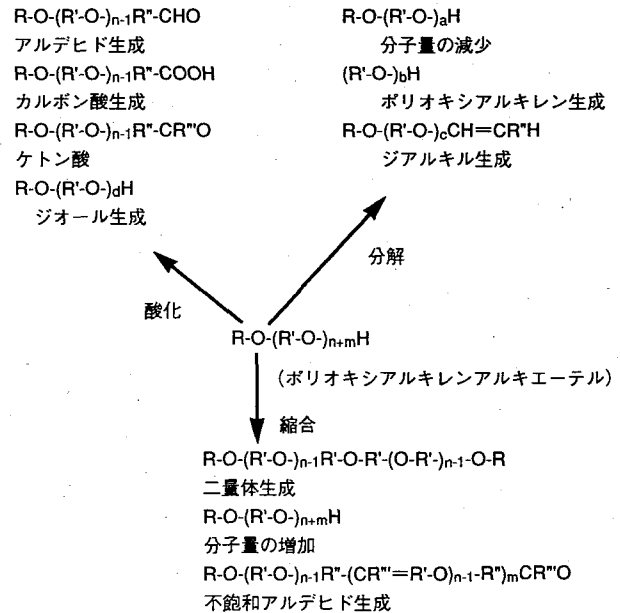


図9 γ線によるグリコールエーテル誘導体の変化

表5 γ線照射前後の各試験結果

測定項目	AEC		GEC		HDC	
	照射前	照射後	照射前	照射後	照射前	照射後
圧縮強度 (MPa)	63.3	63.8	68.4	89.3	75.5	80.6
^{137}Cs 拡散係数 ($\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$)	9.48	49.8	4.72	4.40	0.53	0.76

4. グリコールエーテル誘導体の γ 線による物性値の変化、および化学的变化

4.1 実験

今回使用したグリコールエーテル誘導体は γ 線の照射により図9のような変化が予想される。これらの変化について検討するため、グリコールエーテル誘導体に ^{60}Co を線源として $2.6 \times 10^5 \text{ C/kg}$ (10^9 R) 照射し、照射前後の物性値を比較した。物性値としてガードナー色数、比重、粘度、pH、水分、水酸基価、酸価、IR チャート、GPC チャートを調べた。以下に各試験方法を示す。

ガードナー色数：JIS K 5400に準拠した。

比重：JIS K 0061に準拠した。

粘度：JIS K 6833に従い回転粘度計により測定した。

pH：試料10 gをイソプロピルアルコールの62.5%水溶液60 mlに溶解し、JIS Z 8802に従ってガラス電極にて測定した。

水分：JIS K 0068に従い、カールフィッシャー法により測定した。

水酸基価：JIS K 0068に準拠した。

酸価：JIS K 0070に準拠した。

赤外線吸収スペクトル：JIS K 0117に準拠した。

ゲル透過クロマトグラフィー：JIS K 0124に準拠した。

4.2 結果および考察

試験結果を表6、図10、図11に示す。グリコールエーテル誘導体は γ 線の照射により比重の変化はほとんどなく、粘度はやや上昇した。また、酸価、水酸基価、水分が増加した。酸化の上昇は酸化によるアルデヒドやカルボン酸等の生成を、水産基価の上昇は分解によるOH基の増加を、水分の増加は縮合反応による水の生成を示唆している。赤外線吸収スペクトルでは、照射後にC=O二重結合が新たに見られ、酸化や縮合によるアルデヒドやカルボン酸の生成が起こったことを示している。ゲル透過クロマトグラフィーでは照射後はピークが広がり、縮合による高分子化と分解による低分子化の双方が起こったことを示唆している。このように、グリコールエーテル誘導体に γ 線を照射すると、図9に示した分解、縮合、重合の化学的な変化はいずれも起こる考えられる。比重や粘度といった物理的な性質の変化は比較的小さく、目視での体積変化も認められなかった。

γ 線照射により圧縮強度がやや上昇したのは、 γ 線の照射により組織内のグリコールエーテル誘導体が一部分解したものの、重合や縮合により部分的なポリマー化も起り、結果的に強度が増進したと考えられる。 ^{137}Cs の拡散の抑制効果が γ 線の照射前後でほとんど変化がなかったのは、セメント水和組織が γ 線の影響を受けなかったこと、シール効果を発揮しているグリコールエーテル誘導体の物理的な変化が少なかったことなどが原因としてあげられる。

表6 グリコールエーテル誘導体の γ 線による性質の変化

測定項目	照射前	照射後
ガードナー色数	G-1	G-4
比重	0.960	0.990
粘度 (CPS)	95	275
pH	6.6	3.6
水分 (%)	0.1	1.37
水酸基価	75.1	134.0
酸価	1.0	4.8

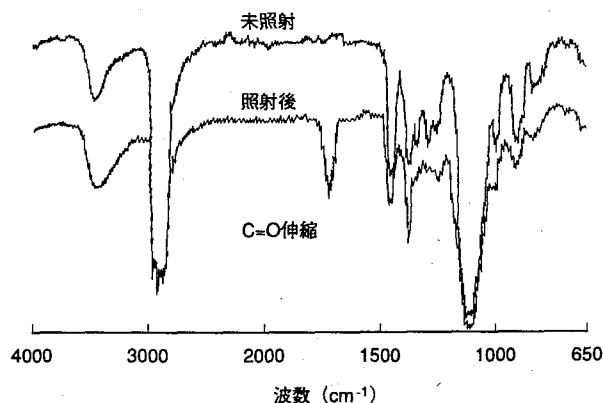


図10 グリコールエーテル誘導体のIRチャート

5. 結論

上記研究の結果、以下のことが解った。

- 1) グリコールエーテル誘導体とシリカフュームを併用することにより、通常環境下で乾燥収縮や透水性が小さく、中性化や塩分浸透の遅いコンクリートを得ることができた。
- 2) 塩分浸透試験結果から、グリコールエーテル誘導体とシリカフュームを併用した鉄筋コンクリート構造物の寿命算定

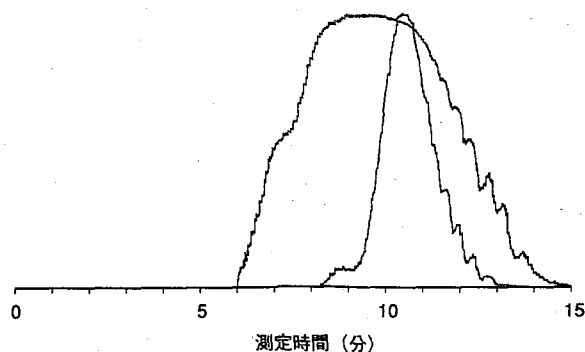


図11 グリコールエーテル誘導体のGPCチャート

結果は、通常の鉄筋コンクリート構造物の寿命算定結果の約6倍の値が得られた。

- 3) グリコールエーテル誘導体やグリコールエーテル誘導体とシリカフュームを併用したモルタルは、核種拡散の抑制効果は高かった。グリコールエーテル誘導体は γ 線の照射により化学的な変化を起こしたが、グリコールエーテル誘導体を添加したモルタルは、低～中レベル放射性廃棄物から300年間に放出される線量に相当する多量の γ 線の照射を受けた後も核種拡散の抑制効果を期待できる。

参考文献

- [1] Sugiyama, M. et al.: Durability of concrete containing a shrinkage reducing admixture, A.C.I. SP 100-58, *Proceedings of Katherine and Bryant Mather International Conference on Concrete Durability*, Atlanta, U.S.A., pp.1103-1119 (1987).
- [2] Sakuta, M. et al.: Measures to restrain rate of carbonation in concrete, A.C.I. SP 100-100, *Proceedings of Katherine and Bryant Mather International Conference on Concrete Durability*, Atlanta, U.S.A., pp.1963-1977 (1987).
- [3] Sakuta, M. et al.: Development of highly durable concrete, Technical Reserch Report, No.38, TAKENAKA CORPORATION, pp.137-154 (1987).
- [4] Sakuta, M., Saito, T., Yanagibashi, K.: A means to Improve Concrete Durability Using a Glycol Ether Derivatives, Technical Reserch Report, No.42, TAKENAKA CORPORATION, Nov, pp.93-101 (1989).
- [5] 佐久田昌治 他：高耐久性コンクリートの開発その1～3, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.211-216 (1986).
- [6] 佐久田昌治 他：高耐久性コンクリートの開発その5～6, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.659-662 (1989).
- [7] Bache, H. H.: Densified cement/ultra-fine particle-based materials, Presented at the Second International Conference on Superplasticizers in Concrete, Ottawa, Canada (1981).
- [8] 柳橋邦生 他：耐久性改善剤の耐放射線性に関する研究その1, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.669-670 (1990).
- [9] 建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事, 日本建築学会 (1993).
- [10] コンクリート工学ハンドブック, 朝倉書店 (1981).