放射性廃棄物処分システムにおいて セメントに期待される役割

田中 知^{*1}, 長崎 晋也^{*1}, 大江 俊昭^{*2}, 廣永 道彦^{*3},
村岡 進^{*4}, 油井 三和^{*5}, 妹尾 宗明^{*6}, 藤原 愛^{*6},
芳賀 和子^{*7}, 坂本 浩幸^{*7}, 藤田 英樹^{*7}, 石崎寛治郎^{*7}, 天野 恕^{*8}

セメントは、低レベル放射性廃棄物ばかりではなく、高レベル放射性廃棄物やTRU廃棄物処分システムの成立性を考える上でも重要な人工バリア構成要素であるとの共通の認識は存在する。しかし、構造物としての力学的強度のほか、放射性核種の閉じ込め性能、地下水と接触した後の長期的な安定性や将来挙動の予測性、ベントナイトとの両立性などの物理的・化学的特性を処分の安全評価にどのように取り込んでいけばよいのかについて未だ明確な回答が出るまでには至っていない。場合によっては非現実的な取組みをしているのも事実である。本稿では、我々はどこまでセメントを理解しているのか、人工バリア材としての優位性をどこまで科学的に主張できるのか、あるいはセメントにはどのような問題点があるのか、それを解決するためにはどのような研究開発が必要なのか改めて整理する。

I. はじめに

放射性廃棄物処分システムにおいて、セメントは処分場構造物のほか、廃棄物容器、廃棄物の固化材など人工バリア材の主要構成材として使用されることが予想される。したがって、圧縮強度やクリープ特性といったセメントの力学的性質、止水性ならびに吸着性、pH緩衝性といった放射性核種移行抑制に関連する性質、さらにはこれらの性質に直接・間接的に影響を及ぼす諸因子を明らかにするとともに、その性質が処分の安全評価が対象とするような時間スケールの中で、時間的にどのように変化するかを定量的に予測する必要がある。

本稿では、放射性廃棄物処分システムにおいてセメントが果たしている役割を整理し、その役割を果たし得る理由について、化学的なメカニズムに踏み込んで明らかにすることで、我々はセメントの有する物理的、化学的特性をどこまで客観的、科学的に理解しているのかを改めて見つめてみた。

セメントは、自然材料を原料として人間が製造するものである。したがって、その品質の維持・向上ばかりではな

く、我々の望む新しい機能や特性の賦与も可能だと考えられるのではないかと。そこで、上述したように、セメントの現状を整理した上で、セメントに期待したい役割や機能を既成概念にとらわれることなく述べることにした。すなわち、我々がより合理的で社会に受容される放射性廃棄物処分システムを構築したいと考えるとき、今あるセメントの特性にのみ頼るのではなく、本当にどのような機能があれば望ましいのか、どのような特性を確保したいのかななどをまとめることにした。

あわせて、放射性廃棄物処分の安全評価に欠かすことのできない長期性能評価手法には現在どのようなものがあるか、そこでセメントがどのように扱われているかを整理することとした。各手法の特徴を考慮することで、より定量的でより精度の高い長期的予測を行うためには何が必要で、特にセメントに何が求められているかを明らかにした。そのためのアプローチ方法にも言及した。

最後にセメント使用に関して問題提起することで、放射性廃棄物処理、処分に関わる研究者間での現状認識と今後の研究課題、その課題解決の促進についての共通認識が少しでも得られればと考える。

II. 制御可能な材料としてのセメント

1. 位置づけと役割

(1) 人工バリアとしてのセメントの位置づけ

放射性廃棄物の処分はセメントの物理的、化学的な特徴を生かし、あるいは精度よく評価することによって、処分事業・システム自体の合理化と経済性に大きく寄与することになる。これは、放射性廃棄物の処分システムは現在、

The Role of Cement to be Expected in Radioactive Waste Disposal System: Satoru TANAKA, Shinya NAGASAKI, Toshiaki OHE, Michihiko HIRONAGA, Susumu MURAOKA, Mikazu YUI, Muneaki SENOO, Ai FUJIWARA, Kazuko HAGA, Hiroyuki SAKAMOTO, Hideki FUJITA, Kanjiro ISHIZAKI, Hiroshi AMANO.

^{*1} 東京大学, ^{*2} 東海大学, ^{*3} 電力中央研究所,

^{*4} 日本原子力研究所, ^{*5} 動力炉・核燃料開発事業団,

^{*6} 原子力環境整備センター, ^{*7} (株)オーテック,

^{*8} 秩父小野田(株)

(1997年 11月4日 受理)

実施中の低レベル放射性廃棄物および検討中のTRU, 高レベル放射性廃棄物の処分施設概念を見渡しても、セメント等の人工バリア材料と岩盤・土壌等の天然バリア材料との組合せで構成されていることによる。

処分される廃棄物の放射能レベルが高くなるにつれ、その処分施設の深度が大きくなる。これは、第IV章で記述するが、放射能レベルが高いほど人間への影響が大きくなるため、容易に処分施設に接近できないようにすることが理由の一つである。

また、放射能レベルが高いということはそれだけ核種が人間の生活圏に容易に到達できないシステムにする必要がある。いい換えれば、人工・天然バリアにはより優れた核種閉じ込め機能が今後求められることになる。

ここで、処分システムというものは、「人間が制御できる人工バリアと、人間が選ぶことはできるが制御できない天然バリアとの組合せで構成されるもの」と解釈することもできる。このように考えると、放射性廃棄物処分システムとは、人工バリアと天然バリアによって成立しており、最適という名の合理的、かつ経済的な処分施設の設計・安全評価を行うためには、この2つのバリアの核種閉じ込め機能に対する性能がそれぞれ独立に、かつ相補的に優れていることが必要となる。

しかし、天然バリアは先述したように「人間が選ぶことはできるが制御できない」性格のものであるということを考えると、天然バリアの核種閉じ込め機能は、立地条件によってほとんど決定されるともいえる。逆にいうと、立地選定等の際に大きな条件となるのが、天然バリアの核種閉じ込め機能に求める内容と重要度ということになる。一方、人工バリアには「人間が制御できる」という特性がある。したがって、人工バリアに期待する核種閉じ込め機能が向上する、あるいは安全評価に対してもその効果が見込めるようにするということは、天然バリアへの負荷軽減、つまり立地選定条件の裕度を広げること、また、処分システム全体として考えた場合には、最適、かつ、経済的な設計に繋がるものとして位置づけられるのである。このように人間が制御できる材料であるセメントへの期待は大きいものがある。

(2) 人工バリアとしてのセメントの役割

現在、我が国で初めての放射性廃棄物の処分が青森県六ヶ所村の低レベル放射性廃棄物管理センターで行われている。これは原子力発電所の運転に伴って発生する低レベル放射性廃棄物の処分である。この埋設処分施設でセメントは、廃棄体の固型化材、内部充填モルタル、躯体コンクリートとして使用されており、核種閉じ込めのための人工バリアとしても期待されている。

特に人工バリアとしてセメントに期待される機能の内容は次の通りであると考えられる。

(a) 物理的隔離

a) 止水または耐透水性の向上

止水または耐透水性の向上は、放射性核種の移行の抑制に寄与する。放射性核種の移行は、外部から浸入した水によって溶解した放射性核種が移流、拡散することにより生じる。したがって、外部からの水の浸入量が抑制されれば、放射性核種の移行も抑制される。また、固化体からの放射性核種の浸出モデルは、外部からの水の浸入速度に応じて、速度論的な拡散モデルまたは平衡論的な溶解度モデルが適用され⁽¹⁾、その中間的なものとして分配係数を主体とした平衡論的なモデルがある。外部から浸入した水の流速が小さければ、平衡論的なモデルのみで安全評価が可能となり、その信頼性が大幅に向上すると考えられる。さらに、現在耐透水性の向上には、ベントナイトが用いられているが、セメントに止水または耐透水性の向上を図ることができれば、ベントナイト層の役割が軽減され、構造の簡素化が可能となろう。例えば、超緻密コンクリート、超低熱コンクリート等の使用による耐透水性の向上が考えられる。

(b) 拡散遅延効果

a) pHコントロールが可能な材料

バリア中の核種移行現象は放射性核種とバリア材の吸着挙動に支配される。吸着機構としては、物理吸着、イオン交換および化学吸着等が考えられる。この中で、イオン交換はクーロン力による吸着であり、pH、イオン強度依存性が大きい。また、核種が沈殿し、それが動きがたい場合には移行が遅延されることになる。核種の溶解度はpH依存性があり、アルカリ性領域において溶解度が小さくなるものが多い。したがって、イオン交換性の高いpH領域、最も溶解度が低くなるpH領域が存在する。一例として、Niの溶解度のpH依存性を第1図に示す⁽²⁾。イオン交換性や溶解度の観点からセメントのpHコントロールが可能になれば、放射性核種の溶解度を低下させ、核種の移行を遅延させる効果が期待される。

b) 酸化還元電位コントロールが可能な材料

pHと同様に電位をコントロールすれば、Pourbaix

第1図 Niの溶解度のpH依存性⁽²⁾

第2図 TcのPourbaix diagram⁽³⁾

Diagram⁽³⁾により放射性核種の化学種が特定でき、その溶解や移行挙動が比較的容易に定性的に類推できる。第2図に示すTcのPourbaix Diagramのように、電位により化学種が変化する放射性核種では、上述の考え方が適用可能であろう。したがって、このような放射性核種の溶解移行挙動を類推するためには、セメント-水系での酸化還元電位に関する検討が必要と考える。なお、普通ポルトランドセメントの電位は、高炉セメントの電位より卑となることが知られており、これは高炉セメントの水和反応で生じる硫黄の影響と考えられる⁽¹⁾。さらに環境の雰囲気気を考慮すれば、浅地中処分が主な低レベル放射性廃棄物の場合、酸化雰囲気での電位コントロールが必要であり、高深度の処分が主な高レベル放射性廃棄物の場合、還元雰囲気の電位コントロールが必要であろう。

c) 微小な細孔構造をもつ材料

拡散遅延を達成するためには、より微小な細孔構造をも

第3図 細孔半径が20 Å以下の細孔量が拡散係数に与える影響⁽⁴⁾

つセメントの開発が挙げられる。後藤ら⁽⁴⁾は、セメント固化体の細孔径分布と拡散係数の検討を行い、細孔半径20 Å以下の細孔量と見かけの拡散係数が強い相関を示すと報告している。第3図に細孔半径が20 Å以下の細孔量と拡散係数の関係を示す。したがって、細孔半径が20 Å以下の細孔量を増加させたセメントには放射性核種の拡散遅延効果が期待される。

これらの要求機能に対して、性能評価を実施するためには、①セメント自体の特性、②機能支配要因の的確な把握、③機能を低下させる現象に対する経時変化、を精度良く評価することが必要である。

以上示したセメントに必要とされる機能、および評価項目の現状をまとめると、第4図のようになる。この図から、セメントには未解決な点が多く、今後の放射性廃棄物の処分動向を考慮すると、さらなる研究推進およびその加

第4図 セメント系材料に必要とされる機能および評価項目

速が必要であることがわかる。

2. 使用の現況

現在、実施されている低レベル放射性廃棄物処分において、セメントは固型化材、内部充填材、施設構造物として使用されている。しかし、我が国における低レベル放射性廃棄物第一号埋設処分の安全評価では、物理的隔離機能については劣化に対する耐久性の評価が困難であったため、セメント系材料はベントナイト混合土等で埋め戻された後の透水係数は 10^{-3} cm/s(砂程度)になるとして、埋め戻し以降の止水性能は評価に取り入れなくて安全評価が行われることとなった。また、移行遅延効果の評価としては吸着分配係数による評価が行われているが、セメントの高アルカリ性環境における溶解度の低下、吸着性の向上に関するメカニズムおよび影響要因は、実際に安全評価に使用されるほどには十分明確にはされていない。また、地下水によるセメントからのCaの溶出、外部から供給されるイオン、有機物によるセメントの変質および化学的環境変化についても十分には解明されていないのが現状であるが、この分野の研究はかなり進展し、今後の安全評価において考慮できる可能性を持つまでになっている。

セメントは安価である、現場施工が可能である、構造物としての実績・研究が豊富である等に加えて、その高アルカリ性および化学形態から、核種が溶解しにくい、あるいは吸着しやすい等の特徴により、核種移行抑止機能が期待できる人工バリア材料である。セメントの人工バリア材料としての有用な特性を正確に評価し、処分システムに組み込んでいくことは、今後処分が実施される予定であるTRU廃棄物や高レベル廃棄物の処分システムの過剰設計を防止し、経済的かつ合理的な処分を実施するという点からも重要だと考える。

III. 処理・処分におけるセメントの化学

セメントに処理・処分求められる機能は第II章で示した通り、物理的隔離とセメント水和物による高アルカリ性環境での核種の溶解度低下や吸着性の向上である。

本章では、特に核種移行遅延効果としての機能に着目して、セメントの化学に関する特性を取りまとめた。なお、物理的隔離、すなわち止水性については、従来より土木・建築の分野で多くの研究者によって検討が行われているため、止水性そのものの検討には触れず、処理・処分特有の課題である長期的安定性の検討状況について、その既往研究の概略を紹介する。

1. 普通ポルトランドセメントの硬化反応

まず、セメントの化学的特性を論じる上で、その硬化過程を以下に紹介する。

ポルトランドセメントに代表されるカルシウムシリケート系水硬性セメントは、ロータリキルンによって焼成され

た $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_3\text{S})$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_2\text{S})$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_3\text{A})$ 等の混合鉱物である。これは、水和反応によりカルシウムシリケート水和物(C-S-H、トベルモライト等)、エトリンガイト等を生成し、これらの微細(0.1~数 μm)な水和物のファンデルワールス力、水素結合力により凝固、硬化するとされている。水和組織を構成する水和物の相平衡図の例を第5、6図⁽⁵⁾に示す。

これら硬化物は基本的に多孔質であり、したがって、硬化物の細孔構造が硬化体の諸物性に影響してくる。水和組織はセメント構成化合物の種類、セメントの粉末度、養生条件(温度、圧力、時間等)、保存状態(炭酸化、含水状態)に左右される。水和組織に影響する諸要因を第1表にまとめる。

2. 人工バリア材料としての普通ポルトランドセメントの物理化学的特性

放射性廃棄物処分においてセメントは、第II章で述べたように、構造物としての物理的隔離性のみでなく、セメント水和物の溶解によって作られる高アルカリ性環境が核種の溶解度を低下させ、かつ核種のセメント水和物への吸着性能を向上させるという点から化学的な核種移行遅延効果が期待できる材料である。

第5図 CaO-SiO₂-H₂O系化合物の安定領域⁽⁵⁾

第6図 CaO-Al₂O₃-H₂O系平衡図(25°C)⁽⁵⁾

第1表 水和組織に影響する諸要因

要 因	影 響
セメント 鉱物組成	生成水和物相
粉末度(比表面積)	水和組織の緻密さ, 結晶粒径
粒度分布	"
混和材	生成水和物相, 水和組織の緻密化
化学混和材(減水剤系)	水和組織の緻密化
養生条件 温 度	生成水和物相, 結晶粒径, 形状, 結晶化
圧 力	"
時 間	水和率, 水和組織の緻密さ
劣 化 炭酸化	水和物相の分解, 粗大空隙の増加
乾 燥	ひび割れの発生
塩, 酸, アルカリ	水和物相の分解

本章においては普通ポルトランドセメント(以下, OPC)を中心に, 基本的な化学的特性と核種の分配係数に影響を与えるセメント間隙水とpHの関係を説明するとともに, このようなセメントの化学的特性の研究の先にある「設計思想に応じて材料をデザインすることができる工業材料としての技術の確立が可能となる」セメントの材料設計技術について紹介する。

(1) 物理化学的特性

常温, 常圧で生成する水和反応生成物はC-S-H, エトリンガイト, モノサルフェート, ハイドロガーネット類であり, それぞれに特徴がある。ポルトランドセメント, 混合セメント系はC-S-Hが主要水和物であり, 層構造(第7図⁽⁵⁾)を示し, 湿度条件により水分子が離脱し得る。モノサルフェートも層構造を示し, 一般に六角板状晶を示し, 層間にイオンをインターカレーション(挿入)することができる。エトリンガイトは SO_4^{2-} 基の部分にイオン置換ができるとする説もある。高温高压では常温において安定なCSH(I)やCSH(II)に代わり, 11 Å トバモライトやヒレブランドイトのような結晶性の高い新たな相が安定に生成してくる(第5図)。11 Å トバモライト, ゾノトライトは耐熱性がよく, 耐火材料として建築材料等に使用されている。これらの相は基本的にCaO/SiO₂モル比で決定されるが, アルカリ金属やAl等の共存イオン種によって生成反応速度が速くなったり, 諸物性が変化したりする。

第7図 C-S-H(I)の層構造モデル⁽⁵⁾

C-S-Hの比表面積は一般に20~30 m²/gと大きく, かつ, Si-O等の吸着サイトを有する。混和剤の吸着量は混和剤濃度と共に, 液相中のCa²⁺イオンやSO₄²⁻イオン濃度に影響される。

カルシウムシリケート系材料の物理特性の例としてポルトランドセメントペーストの空隙率と圧縮強度の関係を第8図⁽⁶⁾に示す。終局強度(空隙率ゼロ)は約700~1,000 N/cm²と推察されている。イオンの拡散係数と細孔径分布の関係は第II章(第3図)でも示したが, 細孔構造によって諸物性は大きく支配され, 基本的には細孔径が小さくなるほど透水係数および拡散係数は小さくなる。イオンの拡散については陽イオンの拡散係数は大きく, 陰イオンは小さい。

(2) 間隙水の組成とpH

上述した水和過程を経たOPC硬化体中の間隙水にはCaイオンが多量に存在することが知られている。第2表にAtkinsら⁽⁷⁾およびDamidot⁽⁸⁾らが報告している水和生成物と平衡な液相の組成およびpHを示す⁽⁹⁾。

Ca(OH)₂と平衡な水溶液は12.5以上の高いpHを示し, 固相にCa(OH)₂が存在する場合には高いアルカリ性環境

第8図 ペーストの圧縮強度と空隙率の関係⁽⁶⁾

第2表 水和組成物と平衡な液相の組成およびpH

	液相組成(mol/l)					pH
	Ca	Al	Si	SO ₃	OH	
AFt ⁽⁷⁾	1.47	0.45		1.00	3.3	11.52
AFm ⁽⁷⁾	5.05	2.70		0.018	18.6	12.27
1.7C-S-H ⁽⁷⁾	20.34		0.006		40.5	12.61
1.3C-S-H ⁽⁷⁾	9.75		0.012		18.5	12.27
0.9C-S-H ⁽⁷⁾	1.67		0.135		3.13	11.50
C ₃ AH ₆ ⁽⁷⁾	6.14	4.57			25.8	12.41
Ca(OH) ₂ ⁽⁸⁾	20.7				41.4	12.52
CaSO ₄ ⁽⁸⁾	15.2			15.2	1×10 ⁻⁴	7

AFt: エトリンガイト

AFm: モノサルフェート水和物

C-S-Hの前の数字はCaO/SiO₂モル比

であることが予想される。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ だけではなく高 CaO/SiO_2 モル比のC-S-Hもまた高 Ca イオン濃度の液相と共存し、高いpHを示すことが第2表から明らかである。

実際のOPC硬化体中の間隙水は、これらの水和物による Ca イオンのほかに、 Na や K といった陽イオンの影響も加わり13前後のpHを示す。

(3) セメントの長期耐久性評価

セメントを構造材として利用する場合の大きな課題の一つは、初期欠陥等によるひび割れの問題であり、種々の対策がある。通常の土木・建築構造物でも、このような原因によって発生するひび割れに対しては、配合、設計・施工で対応し、その構造物の機能に応じた対策を施している。しかし、土木・建築構造物と処理・処分施設が根本的に異なるものに、保守・補修が容易ではないということと、長期にわたっての機能評価が必要となることがある。

一方、完全にひび割れないということ自体、なかなか一般的にも認知されにくいことであるが、完全に水中に浸漬されている状態では、わずかながらであるが膨潤するので、一度できたひび割れは広がることはないという報告もある⁽¹⁰⁾。また、長期間地下水位以下の環境に置かれた時の耐久性に関しては、その溶解挙動評価を中心にAtkinson^{(11)~(14)}、田島ら⁽¹⁵⁾、三原ら⁽¹⁶⁾、芳賀ら⁽¹⁷⁾の研究がある。

3. セメントの材料設計

幅広い分野でセメントに目を向けてみると、高温高压下で使用される地熱井セメント、油井セメント等もある。これらのセメントは特殊な環境条件に合わせた仕様のものであり、一般的には使用されず、なじみのないものであるが、逆にいえば、セメントは、その環境条件および使用用途を明確にすることにより、それに合わせた設計ができる可能性のある材料であることを示しているといえよう。

ポルトランドセメントは、 Ca 源として石灰石、 Si 源としてケイ石、 Al 源として粘土、 Fe 源として鉄さい等を原料として、これらを微粉碎、高温焼成、再度微粉碎(この際セッコウを添加)して得られる。各種セメントの材料設計は、これら原料の調合割合を適宜変えることにより、あるいは、粉碎時に比表面積を調製すること、また、混合材や混和剤を添加することにより行われる。目的とするセメントの機能・目標を達成するための材料設計は、セメント自身の材料設計と施工、養生等の外的要因を制御する方法に分かれる。

これらには次のような項目が含まれる。

A. セメント自身の材料設計

セメント鉱物の種類、組合せと割合

混合材の組合せ：スラグ、フライアッシュ等のケイ酸質材料の混合

物理的コントロール：比表面積、粒度分布、球状化

B. 外的要因コントロール

混練条件：水セメント比

混和剤：減水剤、流動化剤

養生条件：養生温度、圧力、時間等

これらの設計要因を第3表にまとめる。

処分対象とする廃棄物の種類および核種によって最適とされる化学的環境は異なると考えられる。それを制御する技術は、今後実施される、より高度な廃棄物処分事業において有用であると考えられる。例えば、 Al や Zn 等の金属廃棄物の腐食を考えた場合には低アルカリ性を保つことが要求される。ここでは化学的環境、特にpH環境を制御するために行われているセメントの低pH化の材料設計例を挙げる。

(1) 低アルカリ性セメント⁽⁹⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾

セメントの鉱物組成をクリンカー焼成の段階で制御することによって水和物組成を設計し、間隙水の低アルカリ性を図ったセメントにアーウィン-ビーライト-セッコウを

第3表 セメントの材料設計に関する要因

機能	構造的強度	止水/耐透水性	pHコントロール	電位コントロール
要因	細孔量 生成水和物	細孔径分布 乾燥収縮ひび割れ 硬化収縮ひび割れ 自己収縮ひび割れ 温度応力ひび割れ	生成水和物 CaO/SiO_2 比	
パラメータ	w/c比 粒度分布 比表面積 混合材 CaO/SiO_2 比 養生温度	w/c比 混合材 粒度分布 比表面積 混和剤 養生温度	セメント鉱物 混合材 養生温度	
設計例	高緻密化コンクリート オートクレープ養生用セメント 超低w/c比コンクリート	高緻密化コンクリート 低アルカリ性セメント 超低熱セメント	低アルカリ性セメント 高スラグ含有セメント	スラグ混合セメント

主原料とする低アルカリ性セメントがある。このセメントは総Ca量が少ないことが大きな特徴であり、主な水和生成物は低CaO/SiO₂モル比のC-S-Hとエトリンガイトであり、Ca(OH)₂は生成しない。したがって、間隙水のpHはエトリンガイトと低CaO/SiO₂モル比のC-S-Hによって決定されると考えられ、溶解試験においても11.5程度のpHを保つことが確認されている。

(2) 中性セメント

中性材料としては従来よりセッコウ等が存在する。セメント水和物からの溶解成分を限りなく小さくすることによって、間隙水のpHを中性にすることが可能であると考えられ、現在、放射性廃棄物処理処分用の中性セメントの開発が進められているが、材料特性、施工性、物理的特性、化学的安定性等、不明な点が多く実用化には至っていない。

IV. セメントと安全評価

核種の溶解、吸着による移行挙動は核種を取り巻く化学的環境によって大きく左右されることはこれまでに示した通りである。しかし、化学的環境の変化とそれに伴う核種の溶解度、吸着・分配係数の変化の相関関係は明確ではない。

これは、一つにはセメントの化学的な環境とその長期的な変質に関するデータの不足により、精度のよい評価が困難であることにもよる。つまり、セメントが作る化学的環境の評価についてはセメント構成成分の溶解挙動の評価が重要であるが、それらについても解明されているとはいえず、現象の解明が必要である。セメントの作る化学的環境にはセメントのどの制限固相や要因によって制御されているのか、長期的な変化はどのようにになっているのかという点に対する明確な答えが必要である。

処分は貯蔵と異なり、基本的には実施後の修復が容易でない行為であるため十分な事前評価が必要であり、そのためにはセメント性能の時間変化を含めた長期評価モデルが重要となる。セメント系材料を用いて行われた安全評価例は低レベル放射性廃棄物の浅地中処分における評価や英国セラフィールドにおける処分への適用研究例がある。一方、TRU廃棄物の処分等においては、ベントナイト等の粘土材料との併用によって処分システムを構築する可能性がある。その場合、セメントの変質現象は、周囲のベントナイト層がセメントから溶出するイオンの拡散バリアとなるため、地下水流入によるセメントと成分の溶出過程によるばかりではなく拡散による散逸過程を考慮して評価する必要が生じる可能性もある。

本章においては、安全評価上重要な因子である核種の溶解度の低下と吸着挙動に影響を及ぼすセメントの化学的環境について、既存の長期評価手法を紹介するとともに、その課題についても言及した。

1. セメントの長期性能モデル例

評価すべき期間が長期に及ぶ放射性廃棄物処分では、人間侵入の確率が非常に少なく廃棄物を安全に処分できる場所として、安定な地層中への埋設が検討されており、埋設後、地下水による放射性核種の地下水移行シナリオによる評価が重要課題となっている。

地下水による放射性廃棄物処分施設からの生物圏への放射性核種の移行による人間への影響は、地下水中に溶解する核種の濃度、バリア等への吸着、人間の生活圏までの移行経路や移行時間に依存する。処分施設から移行する放射性核種の流束は、その核種の溶解度、吸着分配係数と施設を通過する地下水流束によって規定され、人間の生活圏に到着するまでに十分な時間を必要とすれば放射性核種の減衰により人体への影響を極めて低くすることができる。したがって、放射性廃棄物の長期にわたる安全評価には、放射性核種の移行を制限する溶解度、施設や周辺環境物質への吸着および地下水流束の長期予測・評価が必要となる⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。

処分システムにおいて廃棄物の固型化材、充填材および施設構造材として使用されたセメントは、その高いアルカリ性によって核種の溶解度を下げ、核種を強く吸着することから、核種移行抑制に有効な材料である。廃棄物処分に使用されたセメントに想定される劣化現象としては、セメント水和物の地下水への溶出、地下水成分(炭酸等)との反応、廃棄物との反応、地熱等による変成および長期的な鉱物化作用等が考えられる。長期にわたって処分の安全性を評価するためには、これらの変質現象の評価を行うとともに、セメントのもつ核種移行抑制機能の時間変化を明らかにする必要がある。

(1) 低レベル廃棄物処分での評価モデル

現在実施されている低レベル放射性廃棄物処分においては、コンクリート構造物は埋め戻し後は、止水性能や構造的な機能はないものとして人工バリアおよび周辺環境への吸着現象から核種移行を保守的に評価している。施設の管理期間は施設埋め戻し後300年で、セメントの長期変質が安全評価に与える影響としては、炭酸との反応によるセメントの中性化により核種の溶解度および吸着性能が変化することが考えられる。しかし、実際の安全評価では核種の吸着性能は保守的な値を用いて評価されており、吸着性能の時間的な変化は考慮されていない。

(2) Atkinsonが提案した物質輸送モデル^{(11)~(14)(22)}

TRU等の長半減期核種を含む廃棄物処分の安全評価では、評価対象となる期間が非常に長いために、セメントの長期性能の評価に関しては、セメント鉱物の地下水への溶出、地下水中の化学成分との反応、処分施設環境温度・圧力による変成等の検討が必要である。

セメントの核種移行抑制機能は、処分施設の高アルカリ性に保つことに起因している。したがって、長期

J : Groundwater flux density
 t : Time
 C_0 : Cement composition of the repository contents
 C_a : Aqueous concentration of cement components
 L : Radius of repository facing the groundwater flow

第9図 Atkinsonによる物質輸送モデル概念図⁽¹⁷⁾

性能評価を実施するためには、セメントの高アルカリ性環境の経時変化を検討し、その環境下での核種の溶解度および吸着性能を評価することが最も重要な課題である。セメントは、水和反応によって生成した水和反応物が間隙水に溶解することで高いpHを示すが、この高pHは、炭酸による中和反応や溶解度制限固相が地下水へ溶出することにより徐々に変化するものと考えられる。

Atkinsonは、セメントを用いた処分施設のpH変化過程の評価手法として、セメントの主成分であるカルシウムシリケート水和物の溶解度と施設に流入する地下水の流速密度を用いた物質輸送モデルを提案している。モデルの概念図を第9図⁽¹⁷⁾に示す。

この物質輸送モデルは、施設に流入した地下水がカルシウムシリケート水和物の飽和溶液となって流出する過程を評価するもので、地下水成分(炭酸塩等)とセメントの反応による影響も評価することができる。

このモデルにおいて最も重要なパラメータは、セメントの溶解制限固相と溶解度である。Atkinsonは、セメントの溶解過程をその主要水和物であるカルシウムシリケート水和物の溶解現象として評価できると報告している。

カルシウムシリケート水和物の溶解モデル(熱力学モデル)には、Atkinson⁽²³⁾、Glasser⁽²⁴⁾、Berner⁽²⁵⁾らの提案したモデルがあり、別途、研究論文⁽¹⁶⁾にまとめられている。

廃棄物処分の長期にわたる安全性を評価するためには処分施設(セメント)、地下水および放射性核種の相互作用を長期にわたって予測・評価する必要がある。カルシウムシリケート水和物以外の水和物の溶解現象に与える影響や水和物の変成およびセメント成分の溶出に伴う吸着特性の変化などについて研究していくことが重要である。

また、我が国におけるTRU廃棄物の処分においては、放射性核種の漏出を抑制する等の目的で、ベントナイトをコンクリート躯体の外側に設置することも検討されており、その際には上記のセメントの溶解溶出挙動の評価に際して、拡散をも考慮した溶解溶出挙動の評価が重要になるとともに、溶出したCaイオンがベントナイトの性能に及

ぼす影響やベントナイトから溶出した SO_4^{2-} イオンによるエトリンガイトの生成等の相互影響評価も重要となる。

2. セメントの性能評価法に関する新たな考察

セメントの長期化学的変質挙動を評価するためには、溶解挙動の解明が重要であると考えられ、現状ではセメントの水への浸出試験、溶解後の固相変化測定や電気化学的手法による劣化促進試験が実施されている^{(15)~(17)}。いずれも拡散によって、Caイオンが移動し、セメント水和物の組成が変化していく様子を模擬しようとしたものである。

(1) 浸出試験

一定量のセメント水和物に水を加えていき、浸漬水のpHや浸出イオン等を調べる試験である。接触水量が多くなるに従って、浸漬水のpH、Caイオンは減少する。液相組成は固相のCaO/SiO₂比によって決定されるが、この傾向はGreenbergら⁽²⁶⁾によるカルシウムシリケート水和物の溶解挙動と一致するため、セメント水和物の溶解挙動はセメント水和物の主な構成成分であるカルシウムシリケート水和物の溶解挙動によって評価できると考えられる。しかし、セメント水和物と水との溶解平衡が重要であるにも関わらず、これまでの多くの研究では平衡状態の確認ができていないこと、カルシウムシリケート水和物以外のアルミネート系、フェライト系の水和物の影響が考慮されていないといった問題点が存在する。

(2) 電気化学的劣化促進試験

2つの水槽の間にセメント試料を固定し双方の水槽間に直流電流を負荷して、強制的にCaイオンを溶出移動させ、セメント試料の力学的特性(強度等)および化学的特性(拡散性能、吸着性)等の変化を評価している。この方法では、まずCa(OH)₂のCaが溶出し、次にC-H-SのCaが溶出する。したがって、試料は時間経過とともにCaO/SiO₂が低下し空隙率が増加する。力学的、化学的特性の低下の両方を評価できる点から、セメント材料の劣化促進試験としては有用であるが、陽イオンと陰イオンの流れが逆方向になっている等、実現象と異なる現象が起きていることの影響を検討する必要がある。

実験によって得られた劣化促進試料が実際に起こり得る劣化現象を模擬しているのか、また、どの程度の時間経過による劣化を示しているのかという評価のために現象のモデル化が必要であり、現在は上述したように溶解平衡モデルが検討されている。長期的変質評価には熱力学データを用いた平衡モデルが有効であることは確かであるが、セメントの熱力学的データ整備および溶解反応の現象の解明は十分とはいえず、溶解反応の速度論的考察およびモデル化には至っていない。芳賀らが行った浸出試験⁽²⁷⁾において試料粒径によって溶解速度は大きく異なり、また溶解現象の進行によって固相内部の化学組成が時間的に変化することが確認された。写真1に結果の一部を示す。これはOPC水和物を水和物の重量の2,000倍のイオン交換水に浸

* 試料粒径: 1.18~4.75 mm, イオン交換水 試料=2,000

写真 1 溶解現象の進行によるセメントペースト試料内部の組成変化⁽²⁷⁾

漬した時の試料内部の CaO/SiO_2 比の変化を EPMA によって観察したものである。このように、時間経過による固相内部の化学組成の変化によって構造的な変化も生じ、溶解速度、拡散、吸着性能等にも大きく影響を及ぼすことが考えられる。セメントの溶解の進行に伴う固相、さらには固液界面の変化の速度論的検討を評価モデルに組み込むことも必要であると考えられる。

以上のように、現時点ではセメントの劣化現象の部分的評価およびモデル化が実施されているが全体の把握には至っていない。しかし、実際の埋設環境において生じると考えられるセメント固相の変質を、固相と液相の界面での平衡現象と速度論的現象をカップリングさせていくことで、これら多くの課題が着実に解決されていくことであろう。

V. おわりに

前章までの記述から読み取れるように、現在の廃棄物処分において、セメントは2つの大きな役割を果たしている。一つは廃棄物施設の構造材としての役割であり、もう一つは放射性核種移行に対するバリア材としての役割である。今後の廃棄物処分の局面の進展とともに、このようなセメントの人工バリア機能を正當に評価することが重要である。また、機能の更なる充実と新しい役割の賦与を目的とした材料設計の必要性も生じてくるであろう。本章では、それらのうちの幾つかの機能を例示して、最後に本稿の取りまとめを試みた。

1. 新しい機能を求めて

(1) 耐久性の向上(材料設計可能な工業材料として)

(a) 硫酸塩や炭酸に対して安定な材料

現在の低レベル放射性廃棄物埋設の基本的な考え方では段階的管理であり、その管理期間の目安を300年としている⁽²⁸⁾。セメントはこのような長期間、酸塩類(地下水中など)を含む環境に接すると浸食⁽²⁹⁾が生じ、材料の薄肉化による強度、耐浸出性の低下が考えられる。同様にセメントが長期間、炭酸を含む環境に接すると中性化⁽³⁰⁾が生じ、間隙水の pH が低下する。中性化により鉄筋コンクリートの鉄筋部分が腐食することは知られており、上述のように、放射性核種の溶解度が pH 依存性を持つことを考慮すれば、移行遅延効果にも影響を与えようと考えられる。したがって、硫酸塩や炭酸に対して、長期的に安定なセメントの開発が望まれる。

(b) 酸に耐える材料

セメントは基本的には酸に耐えることができない。将来的に廃棄施設が酸性雨や酸性地下水の湧出等により、酸にさらされる可能性がある。したがって、長期的に pH=4 程度の酸にも耐える材料が開発されれば、将来の環境変化に対応が可能となる。

(c) 廃棄物との反応抑制

固体廃棄物には多くの金属廃棄物が含まれており⁽³¹⁾、その多くは炭素鋼である。セメントのように高 pH 環境では、炭素鋼の腐食速度は極めて小さいが、Al や Zn のような両性金属の腐食速度は大きい。廃棄物がセメントの中で腐食すれば、廃棄体の空隙部分が大きくなり、強度や耐浸出性の面で特性低下が生じる。Al や Zn のような両性金属は廃棄物として微量混入することは避けられないので、これらの腐食速度を小さくするようなセメント材料側での対応が必要である。インヒビター⁽³²⁾や低アルカリ性セメント⁽⁹⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾はこのような観点からも重要な役割を果たしうる。

第 10 図 インテリジェント材料の概念⁽³³⁾

(2) 新しい機能の付与

(a) 自己診断・自己修復能力

一般的なコンクリート構造物にとって、ひび割れの発生は避けられない問題であり、そのため年月を経たコンクリート構造物はひび割れの程度に応じた修復を行うことが普通である。金属材料やセラミックス材料では、自己診断・自己修復能力のある材料が提唱され、インテリジェント材料と呼ばれている⁽³³⁾。インテリジェント材料の概念を第10図に示す。強度変化、容積膨張等による亀裂進展の抑制、および含有成分の溶出による隙間部の充填を自らが行う材料である。放射性廃棄物処分用のセメントにも同様の能力を持たせることができれば、処分における長期性能評価の信頼性の向上に有益である。

(b) 放射性核種モニタ機能

現状では、放射性廃棄物をセメントに固化すると、内部の放射性核種の移行状況をモニタするのは困難である。セメント自身に放射性核種の有無を検出する能力を付与すれば、施設の安全管理がより容易になり、安全性の向上が期待される。例えば、ある一定量以上の放射線を受けると変色する、といった性質が付与できれば、放射性核種のモニタも比較的容易に行うことができるだろう。

(3) その他の機能

(a) 現状以上の高強度化

現在、高強度コンクリートと呼ばれるものは、圧縮強度が50~60Nmm⁻²程度のものであるが、さらに高強度化することにより、廃棄体の耐埋設荷重を確保するのに必要な固型化材の量を減らしたり、廃棄物用のコンクリート容器の薄肉化が図れ、運搬時の作業性等が向上する。

(b) 再利用可能なコンクリート

最近完了した日本原子力研究所 JPDR の解体において、原子炉格納容器、廃棄物処理建屋等の管理区域の床から、極低レベルのコンクリート廃棄物が合計 1,670 t 発生した⁽³⁴⁾。放射性廃棄物の発生を抑えるという点で、防染技術と組み合わせるとこのような極低レベルのコンクリート廃

棄物を再利用する技術を確認することが将来的に必要となるだろう。現在、一般のコンクリート構造物を解体したときに発生する廃コンクリートの再利用の研究が盛んに行われているので、放射性廃棄物の再利用も近い将来に実現すると考える。さらに、広い意味での新機能として再利用可能という性質を持ったセメントをあらためて設計するという発想も必要となるだろう。

2. 今後の課題

セメントの特性に関しては、かなりのことが理解できており、求められる機能を有するものを一部設計できるまでになっている。ただし、長期的性能評価に際して求められる物理的・化学的特性に関しては未解明な事項が残されているが、これらの解決はセメント研究および廃棄物研究に従事している研究者にとって科学技術的観点からは特段に困難なものとは考えられない。この研究の困難な点のかなりの部分は、人間の寿命をはるかに超える長期現象について研究して得られた成果(確信)を如何に公衆に伝え、受け入れてもらうかという点であろう。今後は特に平衡論と速度論をカップリングした長期性能(溶解、pH緩衝性、吸着など)評価モデルの確立が急がれよう。このモデリングにおいては、①幅広い独立したデータに基づいていること、②処分サイトにおいて起こる主要な現象が再現できること、③残されている不確実性も取り扱うことができること、が重要であり、モデルテストを含めてモデルの妥当性検証・確認が必要である。

当然、このようなモデルの定量性や精度向上のためには、現象の精度の高い定量的把握が不可欠である。そのための主要な研究課題は、以下のようなものに集約されよう。

- a) 吸着や溶解などの反応と物質移行とのカップリング
- b) 吸着や吸収のメカニズム
- c) 透水性の時間変化(空隙率やセメント構造の変化を含む)

- d) ソースタム(放射性廃棄物に含有される核種, 濃度等)の定量化
- e) 高 pH ブルームの移行と高 pH による周辺岩盤への影響(カルサイトの沈殿による空隙閉塞なども含む)
- f) 有機物や温度の影響
- g) クラッキングのコントロールや自己シール性
- h) 水やガスの透過性
- i) ベントナイト-セメント界面現象

第IV章でも示したように, 新しい機能には何が必要かを明らかにし, その賦与技術の開発も必要であろう。

また, 実際の処分環境におけるセメントの健全性の確認も不可欠である。その上で, 品質管理と経済性(ベントナイトとセメントの使用割合もこれに含まれる)にも留意した新しいセメントの開発が望まれる。

セメント開発のための課題はまだ残っている。この解決には, 我が国の処分システム概念の中では何が安全評価に大きく寄与するかを真剣に検討・分析し, 基礎実験から定量的モデル構築までの必要事項をまとめ, 整理していくことが必要であり, それは, このような業務分野に携わっている電力, メーカー, 総合工事業者(ゼネコン), 国公立および民間研究機関の関係者たちの責任・義務ともいえる。関係者全員がその責任, 義務を自覚して努力すれば, 課題解決には大きな困難は少ないと信じる。

セメントに関連して筆者らが本稿で一番主張したいことは, 現在直面する困難に幻惑されて, 問題解決を一寸延ばしたり, とりあえず回避するような態度は捨てて, 数年はおろか数10年先までも見通した研究計画を, 公衆の認知の下で正々と実行に移すという謙虚な姿勢を貫くことこそが, 放射性廃棄物処理・処分におけるセメント研究の王道であるという点である。

本稿が, 少しでも同憂具眼の士の目にとまり, 停滞気味の現状打破のきっかけとなることを祈りつつ, 筆を擱くこととしたい。

— 参 考 文 献 —

- (1) 村岡 進:「人工バリアの構成とその役割」放射性廃棄物処理処分の高度化に関するセメント・コンクリート研究懇談会, 秩父セメント(株), (1994)。
- (2) Pourbaix, M.: "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous", Pergamon Press, 336 (1966)。
- (3) Pourbaix, M.: "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous", Pergamon Press, 297 (1966)。
- (4) 後藤誠史, 他: セメント技術年報, 36, 49 (1982)。
- (5) 荒井康夫: "セメントの材料化学", 大日本図書, (1984)。
- (6) 須藤儀一, 他: 第3回国際開発海洋会議, 東京, 387, (1975)。
- (7) Atkins, M., et al.: Cem. Concr. Res., 22, 241~246 (1992)。
- (8) Damidot, D., Glasser, F. P.: Cem. Concr. Res., 23, 221~238 (1993)。
- (9) Takuma, Y., et al.: J. Cer. Soc. Jpn., 104 (11), 1040~1047 (1996)。
- (10) Neville, A. M.: "ネビルのコンクリートの特性", (後藤幸正, 尾坂芳夫監訳), 技報堂出版, (1997)。
- (11) Atkinson, A.: AERE11777, (1985)。
- (12) Atkinson, A., Everitt, N. M., Guppy, R. M.: AERE12594, (1987)。
- (13) Atkinson, A., Everitt, N. M., Guppy, R. M.: AERE12939, (1988)。
- (14) Atkinson, A., Guppy, R. M.: AERE12961, (1988)。
- (15) 田島孝敏, 他: コンクリート工学年次論報, 19 (1), (1997)。
- (16) 三原守弘, 他: 放射性廃棄物研究, 3 (2), 71~79 (1997)。
- (17) 芳賀和子, 他: 秩父小野田研報, No.133, 78~87 (1997)。
- (18) 坂本浩幸, 他: 原子力誌, 38 (4), 51~53 (1996)。
- (19) Sakamoto, H., et al.: MIGRATION '97, 投稿中。
- (20) Murata, H., et al.: JAERI-M8592, (1979)。
- (21) 中山真一, 安 俊弘: 放射性廃棄物研究, 2 (1/2), 27 (1996)。
- (22) 坂本浩幸, 芳賀和子: 放射性廃棄物研究, 3 (2), 81~89 (1997)。
- (23) Atkinson, A., Hearne, J. A., Knight, C. F.: AERE12548, (1987)。
- (24) Glasser, F. P., Macphree, D. E., Lachowski, E. E.: Mat. Res. Soc. Symp., 84, 331 (1988)。
- (25) Berner, U.: PSI-Bericht, Nr. 62, (1990)。
- (26) Greenberg, S. A., Chang, T. N.: J. Phys. Chem., 69, 182~188 (1965)。
- (27) Haga, K., et al.: MIGRATION '97, 投稿中。
- (28) 科技庁原子力安全局原子力安全調査室監修: 改訂8版"原子力安全委員会審査指針", 大成出版社, 756 (1994)。
- (29) Atkinson, A., Hearne, J. A.: Mechanistic model for the durability of concrete barriers exposed to surface-bearing groundwater, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII (Mater. Res. Symp. Proc., 176), Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA., 149 (1990)。
- (30) 岡田 済, 六車ひろし編: "改訂新版コンクリート工学ハンドブック", 朝倉書店, 591 (1981)。
- (31) 松村勝秀, 他: 放射性廃棄物研究, 2, 153 (1996)。
- (32) Mutsuo, T., et al.: J. Phys. Chem., 100 (16), 6531 (1996)。
- (33) 松岡三郎: セラミックス, 28, 581 (1993)。
- (34) 阿部昌義, 大越 実, 吉森道郎: デコミッションング技法, 15, 50 (1996)。