

論文 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

久司 成利*1・工藤 正智*2・山戸 博晃*3・鳥居 和之*4

要旨：焼却灰など放射性物質を含有する廃棄物貯蔵施設の建設に際して、放射性核種のセメント硬化体中での拡散透過性や固定化能力に関する検討が始まっている。本研究では、ヨウ化セシウム(ナトリウム)溶液を対象にして、鉱物質混和材を使用したセメント硬化体での拡散性状を拡散透過セル法により検討した結果、アニオンとカチオンの両イオンに対して相互的な拡散係数を同時に求めることができた。また、高炉スラグ微粉末を使用したセメント硬化体はヨウ化物イオンの固定化能力が高く、浸漬材齢とともに拡散係数を大きく低減できた。

キーワード：放射性物質, ヨウ化セシウム, 拡散透過セル法, 鉱物質混和材, DSC, XRD

1. はじめに

2011年3月の東日本大震災により、太平洋岸の広い範囲で津波による被害が発生し、この津波で福島第一原子力発電所より放射性物質であるセシウム137 (Cs)、ストロンチウム90 (Sr)などの放射性物質が東北や関東の広い範囲に放出され、放射性物質による大気、土壌への深刻な汚染が発生した。現在、環境省により焼却灰など放射性物質を含有する廃棄物貯蔵施設の計画が鋭意進められているが、放射性物質を長期間にわたり安全に閉じ込めるコンクリート施設の建設には、コンクリートによる放射性物質の遮蔽能力と長期における安定化の機構を明らかにすることが必要である¹⁾。これまで、原子力発電所からの高レベルの放射性廃棄物の処分施設の設計においては、普通ポルトランドセメント(OPC)のみでは放射性物質の拡散透過性の低減やその固定化能力の改善において不十分であることが報告されている²⁾。一般に、コンクリートの拡散透過性の改善策としては、高性能 AE 減水剤により水セメント比を低下させることと、鉱物質混和材(フライアッシュ(FA)や高炉スラグ微粉末(BFS))を混和すること、が提案されている³⁾。従って、両者を適切に組み合わせたコンクリートでの材料設計により、長期間(放射性核種の中で半減期が長い Cs (約 30 年)では 200 年から 300 年の廃棄物貯蔵施設の建設が必要になる)にわたる要求性能を満足するコンクリートを研究開発することが求められる。しかし、放射性物質のセメント系材料における拡散透過性を詳細に調べた研究が少なく、さらに放射性物質のセメント水和物による固定化(安定化)の機構にも不明な点が多いのが実状である⁴⁾。一方、著者らが用いてきた拡散透過セル法はカチオン(陽

イオン)とアニオン(陰イオン)の拡散係数を同時に測定できる利点があり、放射性物質を調べる際の標準物質であるヨウ化セシウムの拡散係数を検討する際にも有効に適用できると考えられる⁵⁾⁶⁾。

そこで本研究では、ヨウ化セシウム溶液(CsI, 放射性核種の標準物質)とヨウ化ナトリウム溶液(NaI)の拡散透過性を調べる目的で、鉱物質混和材を使用した各種セメント硬化体に対して拡散透過セル法によりそれらの拡散性状を求めた。まず、各種セメント系材料を使用したセメント硬化体におけるセシウムイオン(Cs⁺)、ナトリウムイオン(Na⁺)とヨウ素イオン(I⁻)との相互的な拡散性状を調べることにより、鉱物質混和材の使用と低水セメント比との組み合わせがセメント硬化体の拡散透過の開始までの日数と拡散係数に及ぼす影響を実験的に検討した。次に、拡散透過試験終了後のセメント硬化体の示差走査熱量分析(DSC)及び X 線回折分析(XRD)、走査型電子顕微鏡観察(SEM-EDS)により、セメント水和生成物によるセシウムイオン(Cs⁺)、ナトリウムイオン(Na⁺)とヨウ素イオン(I⁻)の固定化能力についても比較検討した。

2. 実験概要

2.1 鉱物質混和材とセメント硬化体の種類

本研究では普通ポルトランドセメント(OPC, T 社製)を使用した。鉱物質混和材は、JIS A6201 の II 種灰相当の七尾大田石炭火力発電所産の分級フライアッシュ(FA)と高炉スラグ微粉末(BFS, ブレーン 6000 品, S 社製)を使用した。OPC 及び FA, BFS の物理的・化学的性質を表-1に示す。鉱物質混和材の OPC に対する内割り置換率は、BFS では 40%(BFS40%)と 60%(BFS60%)、FA では

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科環境デザイン学専攻 博士前期過程 (学生会員)

*2 金沢大学 理工学域環境デザイン学類

*3 金沢大学 理工研究域環境デザイン学系 主任技術職員 (正会員)

*4 金沢大学 理工研究域環境デザイン学系 教授 (正会員)

表-1 本研究で使用した OPC, FA, BFS の物理的・化学的性質

試験体	密度 (g/cm³)	ブレン値 (cm²/g)	化学成分(%)											
			ig. Loss	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	TiO₂	MnO	SO₃	Na₂O	K₂O	計
OPC	3.16	3300	-	21.2	4.9	3.4	66.4	1.3	0.0	0.0	1.9	0.3	0.5	99.9
FA	2.44	4780	2.0	53.6	28.9	6.7	3.2	0.8	1.4	0.1	0.2	0.3	0.7	97.9
BFS	2.91	6030	1.0	33	13.6	0.1	42.6	5.8	0.6	0.2	3.1	0.2	0.2	100

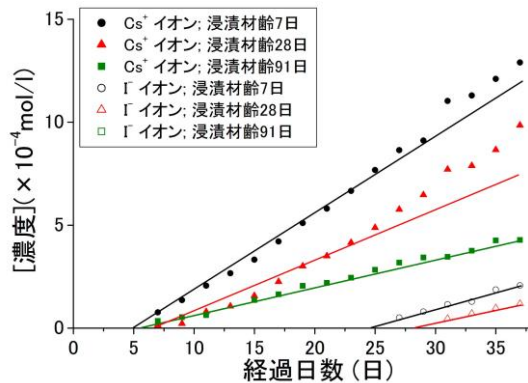


図-1 Cs⁺, I⁻の拡散プロファイルの一例
(OPC, 水セメント比 : 0.30)

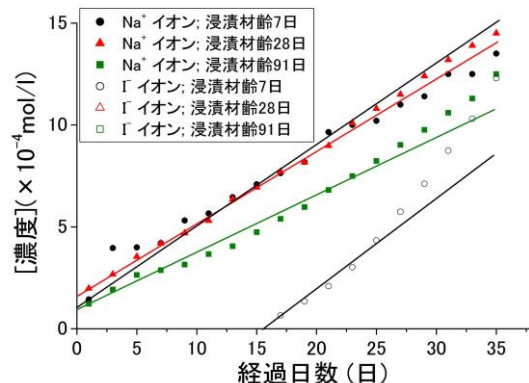


図-2 Na⁺, I⁻の拡散プロファイルの一例
(OPC, 水セメント比 : 0.30)

15%(FA15%)と 30%(FA30%)とした。セメント硬化体の水セメント比は 0.30 と 0.50 の 2 種類である。また、拡散透過セル試験には、濃度 1mol/L のヨウ化セシウム溶液とヨウ化ナトリウム溶液の 2 種類を使用した。

2.2 拡散透過セル法の試験概要

セメント硬化体の試験体 (厚さ 5mm, 直径 30mm) は PVC アクリル製のリング内にブリーディングの発生に注意して打設し、乾燥や水分の蒸発を防ぐために 1 日間ガラス板を上に乗せて養生した。その後、室温 20℃の恒温室内で試験体を水酸化カルシウムの飽和水溶液中に浸漬した。拡散透過セル試験の開始時材齢は 7 日、28 日、91 日の 3 種類とした。一方、拡散透過セル試験では、セメント硬化体の試験体を拡散透過セル装置の中央に設置して、トレーサーセル内にヨウ化セシウム (ナトリウム) の溶液 100ml を注入し、測定用セル内に蒸留水 100ml を注入した。拡散透過セル試験は、温度 20℃の室内で実施し、測定用セルから 2 日間ごとに 2ml ずつ溶液を抽出し、所定の濃度に希釈後、イオンクロマトグラフィ (PIA-1000) を使用してセシウムイオン (Cs⁺)、ナトリウムイオン (Na⁺) とヨウ素イオン (I⁻) の濃度を測定した。さらに、拡散透過セル試験の終了後に、セメント硬化体の断片を温度 20℃で真空乾燥し、断片の粉末試料 (90 μm フルイ通過分) に対して示差走査熱量分析 (DSC) 及び X 線回折分析 (XRD) を実施するとともに、試験体中央部の破断面 (5mm 角) を蒸着して走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) によ

り内部組織を観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 セメント硬化試験体の拡散プロファイルの比較

OPC 試験体 (浸漬材齢: 7 日、28 日、91 日) のヨウ化セシウム (ナトリウム) 溶液の拡散透過プロファイルの一例を図-1 及び図-2 に示す。イオンクロマトグラフィの測定より得られた拡散プロファイルの拡散初期における直線部分の 5, 6 点の最小二乗近似における直線の傾きから Fick の第 1 法則より拡散係数 (×10⁻¹² m²/sec) を算出した。また、各種イオンが試験体を透過するまでの日数はその近似直線が横軸と交差した点 (日数) と定義した。Cs(Na)I 溶液におけるカチオン (陽イオン) の濃度変化を比較すると、Na⁺イオンは材齢による変化が比較的小さいのに対して、Cs⁺イオンは材齢が長期になるにつれて濃度が大きく低下する傾向にあった。一般に、セメント硬化体は養生期間が長くなるにつれて、イオンの拡散透過性に大きな影響を及ぼす細孔構造が不連続かつ微細なものに移行し、各種イオンのイオン半径と細孔径の関係からこのような拡散プロファイルの変化が得られたものと推察される。さらに、Na⁺イオンはセメント硬化体からもセル内に溶け出るので、プロファイルにおける拡散初期の Na⁺イオンのばらつきが大きくなった。一方、アニオン (陰イオン) である I⁻イオンについては、Cs⁺イオン及び Na⁺イオンといったカチオンよりも透過日数がすべて長くなっ

た。とくに、Cs(Na)I 溶液のいずれの場合も浸漬材齢が長くなると測定期間内（最長 35 日）に I-イオンが試験体を透過しないものが多いことがあった。

3.2 試験体を透過するまでの日数の比較

ヨウ化セシウム溶液におけるセシウム及びヨウ素イオンが試験体を透過するまでの日数を図-3 及び図-4 に示す。全体的な傾向として、浸漬材齢が長いものほど、また水セメント比が小さいものほど、各種イオンが試験体を透過するまでの日数が長くなった。また、BFS 試験体は OPC や FA 試験体と比較して水和反応が進むにつれてその遅延傾向が顕著になった。とくに、アニオンであ

る I-イオンは、すべての試験体でカチオンである Cs⁺イオンと比較して試験体を透過するまでにかかなり長い日数を要した。実際、浸漬材齢 91 日になると測定期間中（最長 35 日まで測定）に試験体を透過しないものも多く出現した。これは、セメントの水和反応や FA、BFS のポゾラン反応によるセメント硬化体の空隙率の減少による効果と、ヨウ素イオンが塩化物イオンと同様にフリーデル氏塩のような形態で水和生成物に取り込まれたことによる効果（固定化）の両者によるものであることが示唆される⁵⁾。一方、ヨウ化ナトリウム溶液についてもアニオンとカチオンの関係はほぼ同様であり、I-イオンは Na⁺イオン

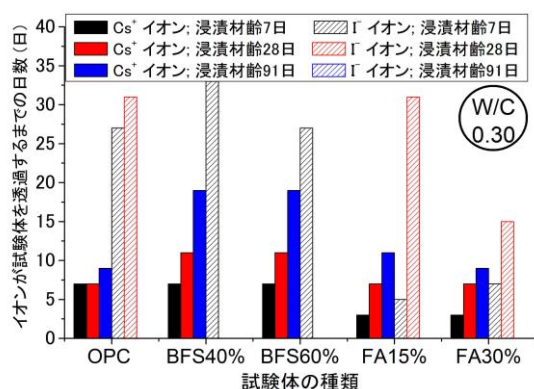


図-3 Cs⁺, I⁻が試験体を透過するまでの日数
(水セメント比 : 0.30)

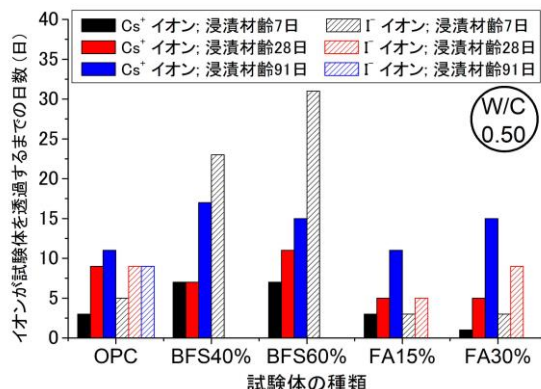


図-4 Cs⁺, I⁻が試験体を透過するまでの日数
(水セメント比 : 0.50)

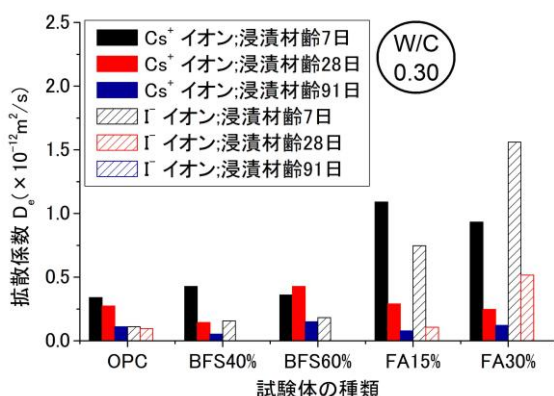


図-5 Cs⁺, I⁻の拡散係数(水セメント比 : 0.30)

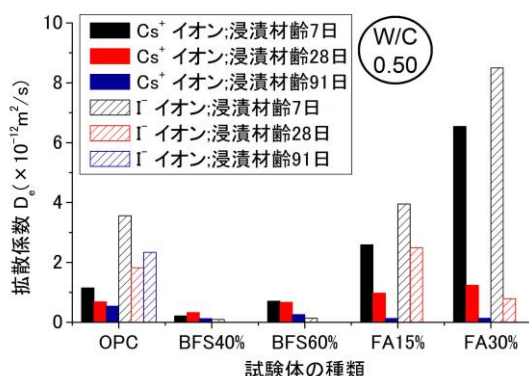


図-6 Cs⁺, I⁻の拡散係数(水セメント比 : 0.50)

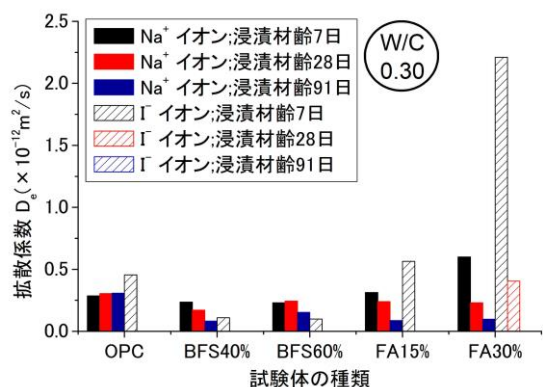


図-7 Na⁺, I⁻の拡散係数(水セメント比 : 0.30)

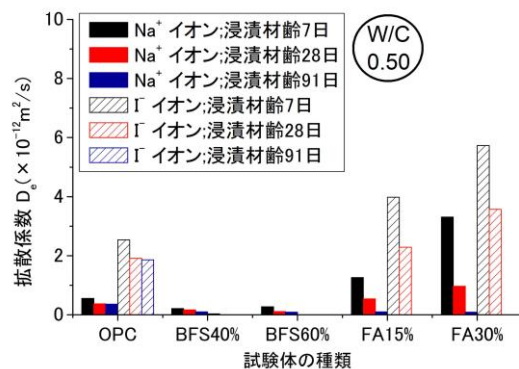


図-8 Na⁺, I⁻の拡散係数(水セメント比 : 0.50)

と比較して試験体を透過するまでに長い日数を要した。以上の結果より、ヨウ化セシウム(ナトリウム)のセメント硬化体への透過に要する日数は浸漬材齢とともに急激に増大することが明らかになった。

3.3 セメント硬化試験体の拡散係数の比較

ヨウ化セシウム溶液における Cs^+ イオン及び I^- イオンの拡散係数 (m^2/sec) を図-5 及び図-6 に、ヨウ化ナトリウム溶液における Na^+ イオン及び I^- イオンの拡散係数 (m^2/sec) を図-7 及び図-8 にそれぞれ示す。全体的な傾向として、試験体の種類に係らず、試験体の水セメント比の減少と浸漬材齢の延長により、セシウムイオン(Cs^+)、ナトリウムイオン(Na^+)とヨウ素イオン(I^-)の拡散係数がともに大きく減少していることが確認できた。また、セシウムイオン(Cs^+)、ナトリウムイオン(Na^+)の拡散係数はヨウ素イオン(I^-)よりも全体に小さくなるのが同様に確認できた。一般に、セメント硬化体中をイオンが通過する際の細孔壁 (C-S-H, CH(水酸化カルシウム)) は拡散二重層により負の電荷 (ゼータ電位) を持っており、電気的な反発力の発生により、カチオンはアニオンよりも透過しにくいことが知られている^{7, 8)}。今回の測定の

対象としたヨウ化物溶液 (CsI , NaI) でも塩化物溶液 (NaCl) の場合と同様にアニオンとカチオンとでの拡散性が相違することが明らかになった。一方、水セメント比を小さくするとともに、浸漬材齢を長くすることによるセメント硬化体の拡散係数の低減効果は OPC 試験体と FA 試験体, BFS 試験体とで異なった。すなわち, OPC 試験体では, 低水セメント比の影響は Cs^+ イオンと I^- イオンの両者に対して同様に効果的であり, その効果は浸漬材齢 7 日からすでに顕著に認められた。一方, FA 及び BFS 試験では, 浸漬材齢 28 日までは OPC 試験体と比較して拡散係数が全体に大きくなったが, 浸漬材齢 91 日になると両イオンの拡散係数が急激に低下した。これは, セメント硬化体の内部組織の形成過程における OPC と FA, BFS の水和反応速度の相違によってもたらされたものであると考えられる。とくに, FA30% 及び BFS60% 試験体の場合には, 浸漬材齢が 91 日と長い場合にも拡散係数が比較的大きくなった。この結果は, FA 及び BFS 試験体では, 浸漬材齢ごとに拡散係数を小さくできる最適な置換率が存在しており, 過剰に添加された場合には FA や BFS が未反応粒子のままでセメント硬化体中に残存

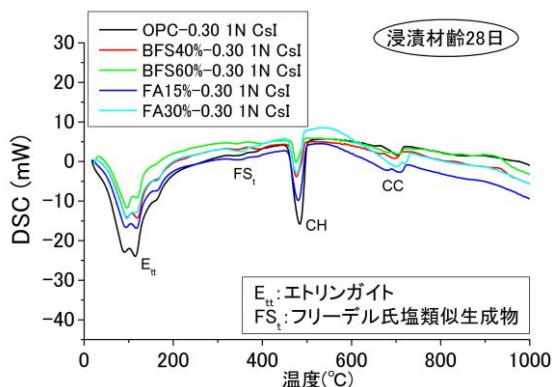


図-9 セメント硬化体 (CsI 溶液) の DSC 曲線
(水セメント比 : 0.30, 浸漬材齢 : 28 日)

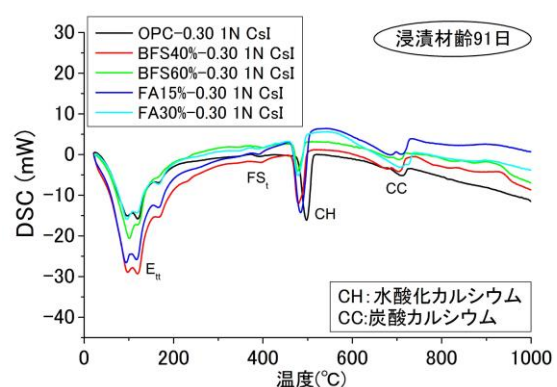


図-10 セメント硬化体 (CsI 溶液) の DSC 曲線
(水セメント比 : 0.30, 浸漬材齢 : 91 日)

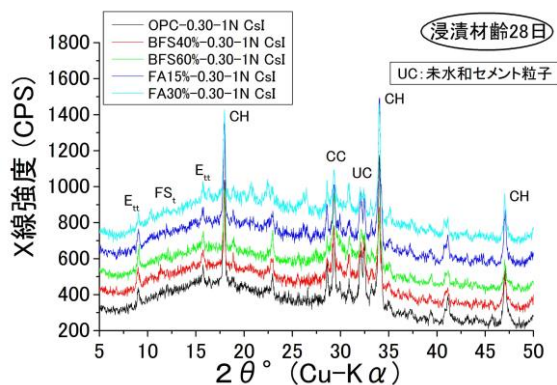


図-11 セメント硬化体 (CsI 溶液) の XRD 図
(水セメント比 : 0.30, 浸漬材齢 : 28 日)

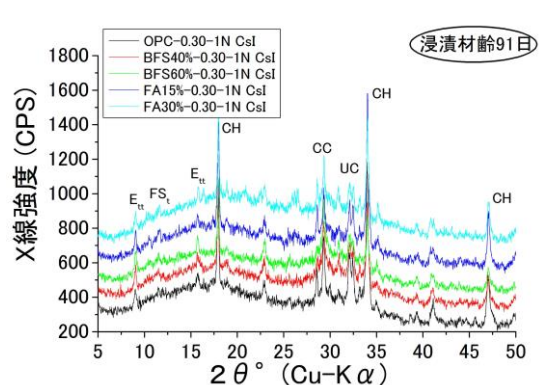


図-12 セメント硬化体 (CsI 溶液) の XRD 図
(水セメント比 : 0.30, 浸漬材齢 : 91 日)

することによるためである。以上の結果より、浸漬材齢 28 日以降になると、BFS40%の拡散係数が OPC 試験体や FA 試験体と比較して最も小さくなり、CsI や NaI などの放射性物質の拡散抑制を目的にした適用にてその効果が最も顕著であった。

3.4 示差走査熱量分析及び X 線回折分析による水和反応生成物の分析

拡散透過試験終了後 (CsI 溶液) のセメント硬化体の DSC 曲線 (水セメント比 : 0.30, 浸漬材齢:28 日, 91 日) を図-9 及び図-10 に示す。セメント硬化体の DSC 曲線には、エトリンガイト(Ett, 100-130℃の吸熱ピーク)、フリーデル氏塩類似の水和生成物(FSt, 320-350℃のブロードな吸熱ピーク)、水酸化カルシウム(CH, 460-480℃の吸熱ピーク)、炭酸カルシウム(CC, 750-800℃の吸熱ピーク) がそれぞれ同定された。OPC 試験体は浸漬材齢とともにセメントの水和生成物である CH の吸熱ピークが増大しているが、BFS 試験体や FA 試験体ではポズラン反応によって CH が消費されたことにより CH の吸熱ピークが浸漬材齢とともに小さくなり、水和生成物の吸熱ピークが明瞭になった。とくに、ヨウ化物イオンの固定化に関与するフリーデル氏塩類似の水和生成物 (その化学式の詳細は不明であるが、フリーデル氏塩の CaCl_2 が CaI_2 に置き換わった形態であると推定している) はいずれの試験体にも存在するが、BFS40%や BFS60%試験体にて顕著であった。BFS 試験体は高炉スラグ微粉末のガラス相の中に活性度の高いアルミナ分を多く含有しているのが特徴である。このため、OPC 試験体 (C_3A の含有が約 8%) や FA 試験体(シリカガラス中にアルミナ分を少量含有するが、ムライト結晶は反応にまったく携わっていない) と比較して I イオンの固定化が卓越したものと推察でき

た^{7),8),9)}。この結果は、BFS 試験体で I イオンが試験体を透過するまでの日数が浸漬材齢とともに長くなることを裏付けている。

拡散透過試験終了後 (CsI 溶液) のセメント硬化体の XRD 図 (浸漬材齢:28 日, 91 日) を図-11 及び図-12 に示す。XRD 図における水和生成物 (Ett:8.9°, CH:18.1°, 34.1°) は DSC 曲線にて同定されたものと同じであり、両者の関係はほぼ一致している。一方、フリーデル氏塩類似の水和生成物(11.2°)も確認された。また、OPC 試験体では未水和セメント粒子(UC:32-33°)も確認できた。実際、OPC 試験体(水セメント比:0.30)のものは反応に携わる水分が不足するために未水和セメント粒子が多く残存していた。

3.5 走査型電子顕微鏡による内部組織の観察

拡散透過試験終了後(CsI 溶液)のセメント硬化体(水セメント比 : 0.30, 0.50, 浸漬材齢 : 91 日)の走査型電子顕微鏡(SEM)による観察結果を写真-1 に示す。OPC 試験体(水セメント比:0.30)は未水和セメント粒子を核に果粒状の C-S-H が生成しており、密実な内部組織が形成されていたのに対して、OPC 試験体(水セメント比 : 0.50)は毛細管空隙(CP)と水酸化カルシウム (CH) の大きな板状結晶が多く存在しており、それらの周囲に形成された連続的な空隙構造が各種イオンの通り道になっていることが観察された。一方、FA15%試験体(水セメント比 : 0.30, 0.50)は、FA 粒子のポズラン反応により箔状の C-S-H が生成しており、周囲の空隙が C-S-H により充填された結果、毛細管空隙(CP)の減少とその微細化が浸漬材齢とともに進行していた。同様な微視的な空隙構造の変化は、BFS40%試験体(水セメント比 : 0.30, 0.50)でも観察できた。すなわち、BFS 粒子周囲に薄い箔状の C-S-H 層が形成さ

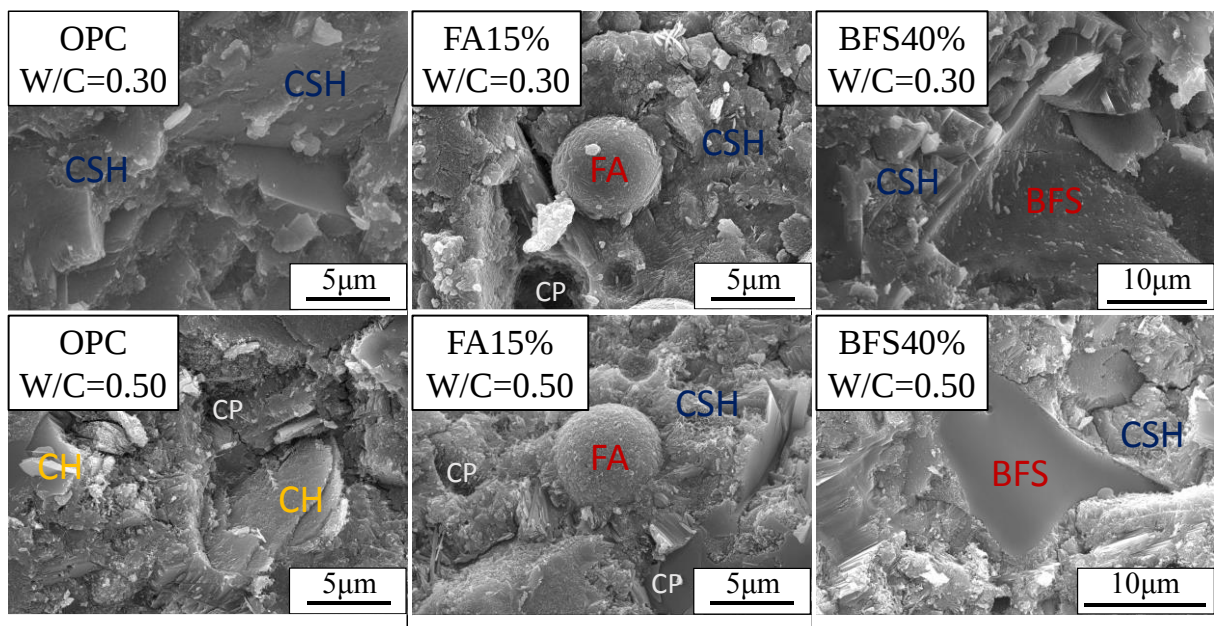


写真-1 セメント硬化体(CsI 溶液)の走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) による観察結果 (浸漬材齢 : 91 日)

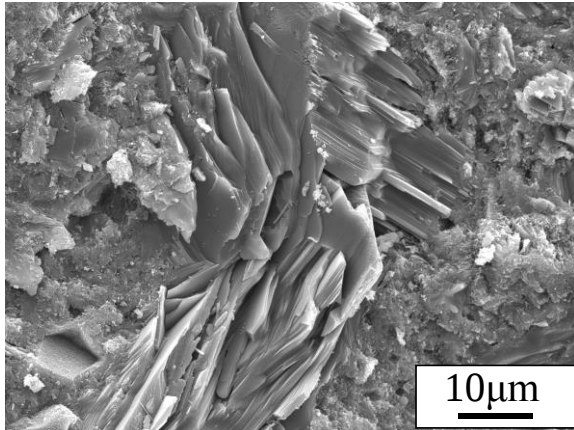


写真-2 フリーデル氏塩類似の水和生成物の観察
(BFS60%, 水セメント比 : 0.50, 浸漬材齢 : 91 日)

れた結果, BFS 粒子とセメントペーストとがよく密着しているのが確認された。また, BFS 試験体では, 薄い板状結晶の集合体であるフリーデル氏塩類似の水和生成物が多く観察でき, この結晶中にヨウ化物イオンが取り込まれているものと推察された(写真-2 参照)。この固定化は廃棄物貯蔵施設や汚染された土壌, 水などの安定化処理にも有効に活用できると考えられた。

4. まとめ

本研究では, ヨウ化セシウム (ナトリウム) 溶液の拡散性状を調べる目的で, 各種セメント硬化体に対して拡散透過セル法を適用した結果, アニオンとカチオンの相互的な拡散性状を同時に求めることができた。

本研究により得られた主要な結果をまとめると以下のようなものである。

- (1) 低水セメント比によるセメント硬化体の拡散係数の低減効果に関して, OPC 試験体は Cs^+ イオンと I^- イオンの両者に対して同様であり, その効果は浸漬材齢 7 日からすでに顕著であった。それに対して, FA 及び BFS 試験体は浸漬材齢 28 日までは OPC 試験体と比較して拡散係数が全体に大きくなったが, 浸漬材齢 91 日になると両イオンの拡散係数が急激に低下した。
- (2) 浸漬材齢によるセメント硬化体の拡散係数の低減効果に関して, 浸漬材齢 28 日以降では, BFS40%試験体の拡散係数が OPC や FA 試験体と比較して最も小さくなり, 本研究の範囲内では放射性物質の拡散透過の抑制を目的したコンクリートへの適用が可能であった。
- (3) ヨウ化物イオンの固定化 (安定化) に関与するフリーデル氏塩類似の水和生成物に関して, 活性度の高いアルミナ分を多く含有する BFS 試験体でその生成量が最大であった。このため, BFS 試験体はヨウ化

物イオンが透過するまでの日数を長くすることができた。

謝辞 : 本研究を実施するに当たり, ご協力を頂いた Dr. Irfan Prasetya 氏(金沢大学大学院自然科学研究科博士後期過程修了, 現 Lambung Mangkurat University 勤務)に感謝の意を表します。また, 本研究は産官学連携による「北陸地方におけるコンクリートへのフライアッシュの有効利用促進検討委員会」の普及活動の一環として実施したものであり, 関係者各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 山田一夫, 大迫政浩: 10 万 Bq/kg 超の放射性 Cs に汚染した焼却飛灰の最終処分場建設の基本的考え方, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.748-753, 2014
- 2) Atkinson, A. and Nickerson, A.K.: Diffusion and Sorption of Cesium, Strontium, and Iodine in Water-saturated Cement, Nuclear Technology, Vol.81, pp.100-113, 1988
- 3) 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, セメント・コンクリート論文集, Vol. 62, pp.30-31, 2008
- 4) Mihara, M., Iriya, K., Torii, K.: Development of low-alkaline Cement Using Pozzolans for Geological Disposal of long-lived Radioactive Waste, Journals of Japan Society of Civil Engineers, Vol.64, No.1, pp.92-103, 2008
- 5) 浅野壮洋, Osvaldo Andrade, Irfan Prasetya, 鳥居和之: 拡散透過セルによるリチウム化合物の相互拡散性の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.646-651, 2012
- 6) 浅野壮洋, 津田誠, 野村昌弘, 鳥居和之: セメント硬化体への NaCl 及び CaCl_2 溶液の拡散・透過性の比較検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.892-897, 2014
- 7) Hong, S.Y. and Glasser, F.P.: Alkali Binding in Cement Pastes Part I. The C-S-H Phase, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.1893-1903, 1999
- 8) Glasser, F.P.: Characterisation of the Barrier Performance of Cements, Proceedings of Materials Research Society Symposium, Vol.713, pp.721-732, 2002
- 9) 浅賀喜与志: セメントペースト硬化体とシリカフェームまたは高炉スラグ微粉末のポズラン反応に伴う水和組織の変化, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.2-8, 2012