



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                                                          |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Diffusion mechanism of water and ions in hardened cement pastes with different water to cement ratios [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s)           | 瀧谷, 啓晃                                                                                                                                                                   |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                                                    |
| Degree Name         | 博士(工学)                                                                                                                                                                   |
| Dissertation Number | 甲第11885号                                                                                                                                                                 |
| Issue Date          | 2015-03-25                                                                                                                                                               |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/58675">https://hdl.handle.net/2115/58675</a>                                                                                        |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/">https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/</a>                                                |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                                          |
| File Information    | Hiroaki_Takiya_abstract.pdf, 論文内容の要旨                                                                                                                                     |



## 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 瀧谷 啓晃

## 学 位 論 文 題 名

Diffusion mechanism of water and ions in hardened cement pastes with different water to cement ratios

(水セメント比の異なるセメント硬化体中の水およびイオンの拡散機構)

原子力発電所の運転に伴い生じる放射性廃棄物の処分は、人類が抱える極めて重要な課題である。使用済核燃料の再処理にて高レベル放射性廃棄物として発生するガラス固化体および核燃料サイクル全体から生じる低レベル放射性廃棄物は、安全で合理的な方法で処分しなければ、原子力の継続的な運転の妨げとなる。また、福島第一原子力発電所の廃止措置で発生する放射性廃棄物の処分を円滑に進めることは、事故からの復興に不可欠でもある。

放射性廃棄物の処分では、セメント系材料が多用される。例えば、低レベル放射性廃棄物には廃棄体そのものがセメントで固化あるいはセメントで充填されたものがある。また、廃棄体の周りに低拡散層としてセメント系材料の構造物が設けられる処分体系が考えられてもいる。一方、高レベル放射性廃棄物の地層処分では、処分坑道の支保としてセメント材料の使用が想定される。セメント系材料の存在は、地下水を高アルカリ化し、粘土緩衝材などの他のバリア材の機能に悪影響を及ぼすことが考えられる。従って、処分環境下でセメント系材料の長期安定性に密接に関連したセメント系材料からのアルカリ成分の溶出・移行挙動、セメント系材料中の放射性核種の移行挙動の把握が、処分の安全評価を行う上で重要とされる。

一般に、セメント系材料中の物質移行は、セメント中の空隙のネットワークを介して拡散によって行われると考えられている。しかし、空隙サイズは幅広く、ネットワークの幾何学的構造も複雑であり、さらにそこでの拡散は、セメント水和物との化学的または電気化学的相互作用による影響を受ける可能性があると考えられ、その詳細は未だ明らかではない。そこで本研究では、水セメント比を変えることで得た異なる空隙構造を有する硬化セメントペースト試料中の、水、陽イオン、陰イオンの拡散係数ならびに拡散の活性化エネルギーを求め、それらの知見に基づいて硬化セメントペースト中の物質の拡散挙動を明らかにすることを目的とした。

本論文は5章から構成される。第1章では、放射性廃棄物の種類とその処分方法ならびに処分におけるセメント系材料の役割ならびにセメント系材料中の物質移行研究の重要性について紹介した。次に、本研究に関連のあるセメント系材料中の拡散研究の現状を整理して紹介した。最後に、本研究の目的と概要を述べた。

第2章では、異なる水セメント比の硬化セメントペースト試料内部の空隙に関する分析結果をまとめ、水和率を算出した結果を述べた。また、これらの試料に対してトレーサーとして  $HTO$  と  $H_2^{18}O$  を用いて実施した非定常拡散実験の結果をまとめ、拡散係数にトレーサー種の影響がなかったことから、両トレーサーともに試料中を解離せずに水分子として拡散していることを確認した。一方、 $HTO$  の見かけの拡散係数の温度依存性から決定した拡散の活性化エネルギーが、水セメント比の減少とともに、自由水中の値から増加する現象を見出した。これは、硬化セメントペースト試料中には比較的大きなサイズである毛細管空隙中の自由水とは別に、水和物中の微細なゲル空隙

に過冷却水に類似した水 (拘束水) が存在し、拡散に寄与していることを示すものである。そこで、毛細管空隙とゲル空隙を直列あるいは並列に配置した基本的な拡散モデルを考えることで、それらによる実験データの再現を図り、水の拡散において直列配置が卓越して影響していることを明らかにした。すなわち、硬化セメントペースト試料中の水分子は、水和物によって一部が閉塞している毛細管空隙ネットワーク中を拡散していると考えられた。

第3章では、拡散種を陽イオンである  $^{22}\text{Na}^+$  と  $^{137}\text{Cs}^+$  イオンに代えて、第2章と同様の拡散実験を行い、見かけの拡散係数および活性化エネルギーを求めた。この結果、両イオンの拡散の活性化エネルギーは、*HTO* と同様に、水セメント比の減少とともに、自由水中の値から増加することを明らかにした。また、バッチ式収着試験によって両陽イオンは硬化セメントペースト粉末試料に収着せず、見かけの拡散係数および活性化エネルギーに影響を及ぼしていないことを確認した。さらに、2章と同様に、基本的な拡散モデルを実験結果に適用することで、両陽イオンもまた、水分子と同様に、水和物によって一部が閉塞している毛細管空隙ネットワーク中を拡散しているとの結論を得た。

第4章では、陰イオン種である  $^{36}\text{Cl}^-$  イオンに対して、収着試験および拡散試験を行った。セメント水和物に対する  $^{36}\text{Cl}^-$  イオンの収着係数は  $11.6\sim 35.3\text{ ml g}^{-1}$  であり、そのエンタルピーは正であることが示された。一方、拡散の活性化エネルギーは、水セメント比が高い試料においても自由水中の値よりも高く、水分子や陽イオンで用いた基本的な拡散モデルは適用できなかった。このことから、陰イオンである  $^{36}\text{Cl}^-$  イオンの拡散現象には、毛細管空隙ネットワーク中の拡散とは異なる機構として、フリーデル氏塩の形成などが関与している可能性が示唆され、さらなる研究が不可欠であることを明らかにした。

第5章は結論であり、得られた結果を総合し、本論文のまとめとした。

以上、異なる水セメント比で調製した硬化セメントペーストに対して、水分子 (*HTO* 及び  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ )、一価の陽イオン ( $^{22}\text{Na}^+$  及び  $^{137}\text{Cs}^+$  イオン)、一価の陰イオン ( $^{36}\text{Cl}^-$  イオン) を用いた拡散実験と両イオンを用いた収着実験を行い、硬化セメントペースト中の内部微細構造とイオン-セメント水和物間の相互作用が拡散に与える影響について検討した。本論文の成果は、放射性廃棄物中に含まれる放射性核種の移行挙動、セメント系材料の長期的な溶脱挙動の理解に役立ち、放射性廃棄物処分安全評価分野に留まらず、幅広い分野で使用されているセメント系材料の特性研究に貢献すると期待される。