

論文の内容の要旨

論文題目：温湿度変動を受けるセメント硬化体の長期物性変化と微細構造場における水和反応－水分相平衡関連モデルの高度化

氏名：木ノ村 幸士

我が国のエネルギーは、高度経済成長期には国内供給量の約7割を石油に依存していた。そのような状況の中、第一次石油ショックが発生し、政府はエネルギー供給の安定化を目的として、原子力、天然ガス、石炭など代替エネルギーの導入を進めてきた。なかでも原子力発電は、核燃料サイクルの推進を基本政策として近年積極的に導入が図られてきた。しかしながら、2011年に発生した東日本大震災による福島第一原子力発電所事故に伴い、その状況は一変した。今なお、エネルギー政策の抜本的な見直しの議論は続いているが、事故発生直前時点では、実に54基の商業用原子炉が稼動している状況であった。

当然のことながら、原子力発電所や原子燃料サイクル施設では、運転、点検、解体等に伴い、種々の放射性廃棄物が発生する。低レベル放射性廃棄物のうち放射能レベルが低い廃棄物については既に埋設事業が行われており、他方、放射能レベルが比較的高い廃棄物を対象とする中深度処分についても、近い将来の具体化が計画されている。今後、「原子炉等規制法の改正」による高経年化炉の廃止や、「実用発電用原子炉及び核燃料施設等に係る新規規制基準」への不適合に伴い廃止措置が加速的に進むことを鑑みると、中深度処分施設の安全性を技術的に確立しておくことは喫緊の課題といえよう。

本研究は、上記、中深度処分施設のセメント系人工バリア材料を主たる対象としたものである。当該施設のセメント系人工バリアは、その内側に収容する放射性核種の崩壊熱の影響を受け、廃棄体埋設完了後、数十年にわたり60°C程度の高温環境に曝される場合がある。しかし、長期に及ぶ高温作用が人工バリア性能に与える影響は必ずしも十分に明らかになっていない。例えば、既往の研究では、常温環境下で長期材齢を経過し緻密な空隙構造を形成したペースト硬化体が、その後長期の高温曝露で多孔化し拡散抵抗性が低下することが指摘されている。しかしながら、このような事象に着目した研究は非常に限られているのが現状であり、配合や環境を変えた種々の条件での諸物性への影響や現象メカニズムの解明、長期安全性確保における技術的対策の立案が望まれている。そこで、常温で緻密な空隙構造を有し、高温環境下でさらに緻密化を実現する手法を追究し開発することを、本研究の第一の目的とした。セメント系人工バリアが置かれる温湿度等の環境条件を考慮し、想定される環境条件を配合設計に陽に活用することで、人工バリア性能が長期にわたって維持・向上する技術の開発を目指した。

さらに、中深度処分施設のセメント系人工バリアにはフライアッシュ（以下「FA」）混合セメントの適用が想定されているが、その反応プロセスについても未解明な部分が多い。当該施設では超長期の安全評価が要求されるため、環境条件や応力条件の変化を考慮可能でかつ時系列で高精度に材料特性を予測可能な数値解析手法を整備しておく必要があるが、FA のポズラン反応進展に伴う組織構造の変化やセメントとの反応相互依存性、水分平衡・移動特性等とも関連する長期的な諸物性変化について、精度よく予測することは現状では難しい。そこで、任意の材料、配合、養生、環境条件に対し、セメント系硬化体の固体形成過程や劣化現象の定量的評価が時間・空間ごとに追跡可能な既往の熱力学連成解析システムを基軸とし、長期間高温環境に曝される当該施設の特性評価に適用可能なモデルへと適用範囲の拡大・高度化を図ること、さらに、FA 混合セメントについて解析精度の向上を図ることを、それぞれ本研究の第二、第三の目的とした。本研究の構成は、第一の目的に寄与する高温環境下での長期曝露試験を軸とする実験的アプローチと、第二、第三の目的に寄与する数値解析的アプローチが研究の両輪をなす。稀有な条件で長期実験を行い新たな知見を確認しながら、従来の解析モデルを基軸として解析モデルの高度化と拡張を図った。

以下に、本論文を構成する各章の概要ならびに得られた知見、成果を示す。

第 1 章では、本研究の背景や目的を示し、50～100℃程度の高温環境下でのセメント硬化体の特性変化に着目した既往の研究、ならびに熱力学連成解析システムについて概説した。

第 2 章では、長期材齢経過後に継続的に高温作用を受ける環境下にてバリア性能の維持、向上を実現するために必要な硬化体の緻密化メカニズムを追究することを目的とし、人工軽量細骨材（以下、「ALS」）の混合による内部養生効果の有無と想定される配合・環境条件を考慮した、基礎的な実験検討を行った。その結果、①材齢 91 日以降に高温を負荷した場合、低水結合材比配合では ALS の有無に関わらず、空隙構造が顕著に緻密化し、圧縮強度が増加すること、②低水結合材比配合では ALS の有無に関わらず、長期材齢後に高温高湿負荷することで、塩化物イオンの実効および見掛けの拡散係数が、20℃封緘養生継続時より低減すること、③一方、低水結合材比配合であっても ALS を含む場合には、20℃封緘養生継続では ALS を含む粗な空隙構造の初期影響が長期材齢でも残存し、物質移動抵抗性の低下を補うほどの内部養生効果が期待できないこと、などを明らかにした。ただし、②の傾向は既往文献の指摘と相反することから、その要因について第 3 章で追究することとした。

第 3 章では、前章および既往の知見より推察した、高温環境下における緻密化メカニズムが有効に機能するために必要な条件について細部を検証するため、FA の混合の有無に着目した比較実験を行った。その結果、①普通ポルトランドセメントの一部を FA で内割置換した FA 混合モルタル（以下「FAC」）および同セメント単味のモルタル（以下「OPC」）はともに、60℃環境への曝露開始材齢に関わらず、曝露後に強度が増加する傾向があること、②20℃封緘養生終了時の圧縮強度に対する 60℃曝露後の各材齢での強度比は、OPC では日

数経過とともに概ね増加するが、FAC では高温負荷直後に大きく増加する一方、その後は低下する傾向があること、③FAC では高温負荷継続に伴い 100nm 以下の連続空隙が増加しており、外部環境への水分逸散により C-S-H の構造が変化した可能性、また、高温により析出する C-S-H の相組成が変化した可能性などが推察されること、④OPC では 60°C 環境で水分が逸散しやすい条件ほど、塩化物イオンがより深くまで浸透し見掛けの拡散係数が増加する傾向があるが、FAC では 20°C 封緘環境と 60°C 環境で違いは見られないこと、などを明らかにした。

第 4 章では、高温環境下における低水結合材比 FA 混合モルタルの諸特性の変化を高精度に予測可能なモデルの構築を目指し、まずは既往の複合水和発熱モデルを用いて、各種セメントクリンカーの水和率や FA 反応率を精度よく予測できるかどうか検証を行った。さらに乖離要因を追究し、各種係数や関数の見直し、および FA 反応モデルの高度化について検討を行った。その結果、①各種セメントクリンカーの基準発熱速度、温度活性等の見直しにより、断熱温度上昇量の解析精度を損なうことなく、各種鉱物の水和率の解析精度の大幅な向上を達成したこと、②内部生成層中のイオンの移動抵抗性の違いに着目した FA の水和反応に関する高度化モデルを提案し、FA 反応率の解析精度の大幅な向上を達成したこと、など主要な成果を得た。

第 5 章では、前章で高度化した複合水和発熱モデルと、既往の空隙構造形成モデルおよび水分平衡・移動モデルを連成させた解析を実施し、既往の研究や第 3 章で得られた実験結果に対する解析精度を検証した。その上で、下記の課題を改善する新たな関数を提案した。さらに、FA 混合セメントの強度発現モデルを提案し、その妥当性について検証した。その結果、①既往モデルを用いた解析では、低水セメント比配合において、常温環境で長期的に水和が継続しすぎることで、また、長期常温養生後に高温を負荷した場合に過剰に水和が進行することが課題であり、その要因として毛細管空隙構造が極めて緻密化した状態での水和速度の大きさが推測されたこと、②そこで、凝縮水の空間的偏在を考慮した自由水低減係数 w_{red} を提案・導入し、解析精度の大幅な向上を達成したこと、③FA 混合セメントを対象に C-S-H ゲルのかさ体積の変化を考慮した圧縮強度発現モデルを提案し、さらに上記の自由水低減係数 w_{red} を考慮することで良好な解析精度を達成したこと、など主要な成果を得た。

第 6 章では、前章までに高度化した熱力学連成解析システムと、既往の複合構成モデルを連成させた時間依存変形解析を実施し、既往の実験結果および高度化前のモデルの解析結果に対し、精度向上をもたらすかどうか検証を行った。その結果、特に低水セメント比配合に対して、常温での長期収縮挙動、高温でのクリープ・収縮挙動の予測精度が向上することを確認した。

最後に、第 7 章では、本研究の結論を示した。

本研究は、中深度処分施設におけるセメント系人工バリア材料に着目した検討が当初の出発点であったが、最終的には本研究を通じて行ったモデルの適用範囲の拡大や高度化によって、様々な環境、配合、応力条件を対象に過去行われてきた収縮、クリープ等のマクロな構造応答についても予測精度の向上に寄与することを確認した。

以上のように、本研究では、微視的な物理化学現象に立脚した熱力学連成解析システムの基本理念を踏襲、発展させることによって、一般的な対象物と中深度処分施設などの特殊な対象物を特別に区別することなく同一のモデルを用いて汎用的にマルチ空間スケールの応答を予測することを可能とし、さらに、全般的な解析精度の向上に寄与するモデルを提案・検証することに成功した。