

平成 25 年度  
地層処分技術調査等事業  
TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発  
報 告 書  
(第 4 分冊)

—人工バリア材料長期挙動評価・  
人工バリア評価の初期条件の設定—

平成 26 年 3 月

公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター

本報告書は、経済産業省からの委託研究として、公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センターが実施した平成25年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発のうち人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定の成果を取りまとめたものです。

## 報告書の構成

平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発は、以下の分冊により構成されている。

当該報告書	分冊名	報告書の標題
	第 1 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上－
	第 2 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－炭素 14 長期放出挙動評価－
	第 3 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－ナチュラルアナログ調査－
◎	第 4 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－
	第 5 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発－ガス移行連成挙動評価手法の開発－



## はじめに

TRU 廃棄物の処分方策については、原子力委員会での方針等（平成 6 年の原子力長期計画等）を受けて、「TRU 廃棄物処分概念検討書」（以下、第 1 次 TRU レポート）、「TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－」（以下、第 2 次 TRU レポート）によって、その地層処分の技術的成立性が示され、平成 19 年 6 月には最終処分法の一部改正により、地層処分の対象廃棄物に追加された。これに伴い、平成 20 年 3 月に「特定放射性廃棄物の最終処分に関する基本方針」及び「特定放射性廃棄物の最終処分に関する計画」が改定され、併置処分の実施も念頭に、TRU 廃棄物と高レベル放射性廃棄物は地層処分事業という統合された計画の中で、最終処分の開始を、平成 40 年代後半を目途に事業を進めるというスケジュールが示されている。また、同改正法は平成 20 年 4 月より施行され、NUMO が高レベル放射性廃棄物の地層処分に加え、TRU 廃棄物の地層処分の実施主体としての認可を受けた。これらの背景を踏まえて、TRU 廃棄物の処分に向けた技術開発については、TRU 廃棄物の地層処分に関する全体基本計画（以下、基盤研究開発計画）に示されるように、高レベル放射性廃棄物処分の技術開発との整合を図りつつ、併置処分の技術的成立性をより確実にするための検討を含め、地層処分事業のスケジュールを考慮して進める必要がある。そして、NUMO が目的とする技術開発等へ直接的に反映させるために、処分事業に先行して技術基盤の整備を進めることに加え、科学的知見の拡充による技術的信頼性や安全性の向上を図るために、国の基盤研究開発として実施することが期待されている。

このような TRU 廃棄物特有の重要課題として、人工バリア材および地質媒体への収着分配係数が小さく、レファレンスケースの被ばく線量評価では高レベル放射性廃棄物に比べ 2 桁以上高いことが示されている（第 2 次 TRU レポートから最大線量が処分後 10,000 年で  $2\mu\text{Sv/y}$ ）ヨウ素 129 および炭素 14 の低減対策に加え、その廃棄物の特性から大量のセメント系材料を使用することや金属腐食等によるガス発生による人工バリアの長期挙動への影響があげられる。

したがって、TRU 廃棄物処分の技術開発において、TRU 廃棄物処分の重要核種であるヨウ素 129（グループ 1）および炭素 14（グループ 2）の影響を低減するための代替技術の開発として、10 万年以上のヨウ素閉じ込め性能を目標とした複数のヨウ素固化体開発に関して、その処理プロセスの成立性を見通しを示すとともに、長期評価のためのヨウ素放出の評価モデルを提案した。一方、炭素 14 対策としては、ソースタームの現実的な評価として、インベントリ設定方法の基本的な考え方を示すとともに、金属の腐食や炭素 14 浸出率のデータを一部取得して、長期予測のためのモデル化を検討した。さらに、炭素 14 の 10 半減期に相当する 6 万年間の閉じ込めのための容器を開発し、その実現性を示した。これらの成果により、環境条件に応じた評価・概念設計に対応できる基礎的な技術・手法を整備することができたが、それらを用いた長期安全性評価の信頼性を確保するためには、これまでに提案、構築した評価手法、評価モデルの信頼性を向上させるとともに、その説明の妥当性について十分な根拠を示すことが必要である。また、精密調査地区の選定時に、対象となる地質環境に応じた予備的安全評価や施設の概念設計を実現可能な現実的な条件で実施可能とするため、材料および地質環境の多様性に対応した、人工バリアの長期挙

動に係わるデータ取得ならびに評価モデルの開発が行われたが、さらにその精緻化、信頼性向上が必要である。

長期安全性評価の信頼性を確保するためには、これまでに提案、構築した評価手法、評価モデルの信頼性を向上させるとともに、その説明の妥当性を示すための根拠を示すことが重要であり、そのためには、長期試験による評価モデルの確証に加え、類似の天然事例等による説明性の確保が必要である。

本開発では、TRU 廃棄物の地層処分における人工バリア材の特性ならびに重要核種の影響について、特に長期評価の信頼性確保の観点から、これまでに明らかになった課題を解決し、安全評価の信頼性を向上させることを目的とし、以下の各開発を実施した。

ヨウ素・炭素移行挙動評価技術高度化開発

- (1) ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上
- (2) 炭素 14 長期放出挙動評価

人工バリア特性変化評価技術開発

- (3) ナチュラルアナログ調査
- (4) 人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定
- (5) ガス移行連成挙動評価手法の開発

本分冊（第 4 分冊）では、人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定に関する平成 25 年度の成果を取り纏めた。

## 目 次

第 1 章 事業概要.....	1-1
1.1 背景.....	1-1
1.2 目的.....	1-1
1.3 本事業のこれまでの成果概要.....	1-2
1.3.1 セメント系材料の長期変質挙動の確証試験.....	1-2
1.3.2 セメントーベントナイト相互影響の確証試験（その 1） 化学的変質に関する試験.....	1-13
1.3.3 セメントーベントナイト相互影響の確証試験（その 2） 力学・物質移動特性変化に関する試験.....	1-22
1.3.4 人工バリア性能評価解析の高度化.....	1-27
1.3.5 長期変質挙動評価とガス移行挙動評価の連成の検討.....	1-40
1.3.6 「人工バリアの長期挙動の評価」の成果のまとめと今後の課題.....	1-42
1.4 実施概要.....	1-48
1.4.1 全体計画.....	1-48
1.4.2 平成 25 年度の実施事項.....	1-50
第 1 章 参考文献.....	1-53
第 2 章 人工バリア材料長期挙動評価.....	2-1
2.1 緩衝材の化学変質に関する確証試験.....	2-1
2.1.1 モンモリロナイトのアナルサイム変質過程に関する試験.....	2-1
2.1.2 長期挙動評価解析への影響因子の検討のためのデータ取得.....	2-52
2.1.3 国内産モンモリロナイトの特性データ取得.....	2-112
2.1.4 セメントーベントナイト接触試料の採取.....	2-124
2.1 参考文献.....	2-157
2.2 緩衝材の連成解析モデルに関わる力学特性に関する試験.....	2-159
2.2.1 モンモリロナイトのアナルサイム変質過程に関する試験.....	2-159
2.2.2 ベントナイトのせん断試験（クニピア F）.....	2-180
2.2.3 化学・力学連成モデル構築のための力学挙動取得試験.....	2-191
2.2.4 5 ヶ年の計画.....	2-219
2.2 参考文献.....	2-222
2.3 HMC 連成解析手法の検討.....	2-223
2.3.1 化学変質を考慮した力学解析手法の検討.....	2-223

2.3.2 人工バリア材料長期挙動（力学－化学連成）のためのセメント－ベントナイト相互影響の解析高度化 .....	2-243
2.3 参考文献 .....	2-290
2.4 5カ年の計画 .....	2-294
2.4.1 HMC 連成モデルの確証試験 .....	2-294
2.4.2 緩衝材の連成解析モデルに関わる力学特性 .....	2-297
2.4.3 HMC 連成解析手法の検討 .....	2-300
2.4 参考文献 .....	2-302
第3章 人工バリア評価の初期条件の設定 .....	3-1
3.1 熱影響の初期値への影響に関する検討 .....	3-1
3.1.1 熱影響の初期値への影響に関する文献調査 .....	3-1
3.1.2 結晶化条件に関する試験 .....	3-16
3.1.3 熱影響を受けた経年コンクリートの分析 .....	3-34
3.1.4 まとめ .....	3-66
3.2 施工方法の初期値への影響に関する検討 .....	3-68
3.2.1 施工方法の初期値への影響に関する文献調査 .....	3-68
3.2.2 非破壊検査技術に関する検討 .....	3-90
3.2.3 まとめ .....	3-104
3.3 初期値の設定及び初期値と長期挙動の関連に関わる検討 .....	3-107
3.3.1 関連情報の収集と計画策定 .....	3-108
3.3.2 実用的材料を対象とした物質移行予測モデルの構築 .....	3-123
3.3.3 実用的材料の変質に伴う物質移行変化を予測する手法の検討 .....	3-138
3.3.4 まとめ .....	3-143
3.4 5カ年の計画策定 .....	3-144
3.4.1 熱影響の初期値への影響に関する検討 .....	3-144
3.4.2 施工方法の初期値への影響に関する検討 .....	3-146
3.4.3 初期値の設定及び初期値と長期挙動の関連に関わる検討 .....	3-152
第3章 参考文献 .....	3-153
第4章 まとめ .....	4-1
4.1 人工バリア材料長期挙動評価 .....	4-1
4.1.1 緩衝材の化学変質に関する確証試験 .....	4-1
4.1.2 緩衝材の連成解析モデルに関わる力学特性 .....	4-3
4.1.3 HMC 連成解析手法の検討 .....	4-6

4.2 人工バリア評価の初期条件の設定.....	4-7
4.2.1 熱影響の初期値への影響に関する検討.....	4-7
4.2.2 施工方法の初期値への影響に関する検討.....	4-9
4.2.3 初期値の設定及び初期値と長期挙動の関連に関わる検討.....	4-11

## 目 次

図 1.3.1-1	セメント系材料の長期変質挙動の確証試験の各検討の位置付け.....	1-2
図 1.3.1-2	セメント系材料の物質移行・力学特性変化に関するモデル化の概要 .....	1-3
図 1.3.1-3	空隙構造モデルによる拡散係数の算定手順.....	1-4
図 1.3.1-4	空隙構造モデルによる拡散係数の算定結果(健全なセメント硬化体).....	1-4
図 1.3.1-5	表面電荷モデルによる解析結果と試験結果の比較.....	1-5
図 1.3.1-6	空隙構造モデルによるトリチウムの拡散係数の算定結果と文献値の比較 ..	1-6
図 1.3.1-7	バルク試料の浸漬試験の EPMA による試料断面の観察結果.....	1-9
図 1.3.1-8	経年コンクリートの採取場所の写真 .....	1-10
図 1.3.1-9	経年コンクリートの粉末溶解試験：固相の鉍物同定結果 .....	1-11
図 1.3.1-10	経年コンクリートの粉末溶解試験：液相分析結果.....	1-12
図 1.3.1-11	経年コンクリートのバルグ試料の浸漬試験：EPMA 面分析結果.....	1-12
図 1.3.2-1	セメントーベントナイト接触界面近傍のベントナイト中の Ca 鉍物の定量	1-14
図 1.3.2-2	合成 C-S-H およびトバモライトの XANES スペクトル .....	1-14
図 1.3.2-3	接触界面近傍の分析のまとめ .....	1-15
図 1.3.2-4	自動圧縮セルとその場垂直走査干渉計計測システム .....	1-16
図 1.3.2-5	カラム試験装置の概念図 .....	1-17
図 1.3.2-6	先行研究で求められた粉末モンモリロナイトの溶解速度との比較.....	1-17
図 1.3.2-7	モンモリロナイトのゼオライト変質ベクトル .....	1-19
図 1.3.2-8	砂質凝灰岩中のスメクタイト及びゼオライトの産状 .....	1-20
図 1.3.3-1	モンモリロナイト含有率と完全飽和線の関係 .....	1-24
図 1.3.3-2	荷重制御膨潤量試験 .....	1-25
図 1.3.3-3	有効ベントナイト乾燥密度と 2 層膨潤含水比の関係 .....	1-26
図 1.3.3-4	透水係数の算定.....	1-26
図 1.3.4-1	人工バリア性能評価解析の高度化の考え方.....	1-28
図 1.3.4-2	BFSC70-イオン交換水系における瞬時平衡計算結果（液相変化） .....	1-29
図 1.3.4-3	解析対象のイメージ図(TRU 円形断面) .....	1-31
図 1.3.4-4	力学解析の対象のモデル化.....	1-32
図 1.3.4-5	連成解析フロー.....	1-32
図 1.3.4-6	アナルサイム化率 .....	1-33
図 1.3.4-7	化学解析一次元の解析体系概念図.....	1-34
図 1.3.4-8	底部緩衝材の飽和からのスタートによる連成解析の効果 .....	1-34
図 1.3.4-9	連成解析のまとめ .....	1-35
図 1.3.4-10	処分場体系解析モデル概念図 .....	1-36

図 1.3.4-11 OPC、降水系高 pH 型地下水を対象として本研究の検討結果を考慮した解析 (ケース 1) .....	1-37
図 1.3.4-12 核種移行計算の結果 .....	1-39
図 1.3.4-13 情報管理システム「Image」の概要 .....	1-39
図 1.3.5-1 「人工バリアの長期挙動の評価」と「ガス移行挙動の評価」の連成の方向性の 概念 .....	1-42
図 1.4.1-1 課題の抽出と研究内容の策定 .....	1-49
図 1.4.1-2 5 ヶ年の計画 .....	1-50
図 1.4.2-1 平成 25 年度工程図 .....	1-52
図 2.1.1-1 シリンジセルの準備法 (a: 真空充填処理; b: 溶液飽和処理) .....	2-2
図 2.1.1-2 モンモリロナイトのゼオライト変質による体積変化測定試験装置 .....	2-2
図 2.1.1-3 シリンジセル内の変質による体積変化の模式図 (a: 初期状態; b: 溶解時; c: ゼオライト変質時) .....	2-3
図 2.1.1-4 シリンジ試験(a: 試験システム; b:シリンジ配管されたフランジ) .....	2-3
図 2.1.1-5 反応前後のシリンジ内試料の体積観察 (a: 0.1MPa, t = 1d; b: 0.1MPa, t = 76d; c: 5.0MPa, t = 1d; d: 5.0MPa, t = 76d; シリンジ目盛は 0.1 ml) .....	2-5
図 2.1.1-6 モンモリロナイトの非圧縮変質 (a: 体積; b: 密度) と 圧縮変質 (c: 体積; d: 密 度) の比較 .....	2-7
図 2.1.1-7 シリンジ試験試料 (A-F はシリンジ ID に対応) .....	2-8
図 2.1.1-8 試験後試料 A (0.1 MPa, 0.3M NaOH) の FESEM-EDS 観察分析結果 (a: FESEM 像; b: 012 点の EDS; v: 015 点の EDS) .....	2-9
図 2.1.1-9 試験後試料 B (0.1 MPa, 1.0M NaOH) の FESEM-EDS 観察分析結果 (a: FESEM 像; b: 025 点の EDS) .....	2-10
図 2.1.1-10 試験後試料 C (0.1 MPa, 2.0M NaOH) の FESEM-EDS 観察分析結果 (a: 分 散粒子の FESEM 像; b: 030 点の EDS; c: 凝集粒子の FESEM 像; d: 032 点の EDS) .....	2-10
図 2.1.1-11 試験後試料 D (5.0 MPa, 0.3M NaOH) の FESEM-EDS 観察分析結果 (a: 分 散粒子の FESEM 像; b: 037 点の EDS) .....	2-11
図 2.1.1-12 試験後試料 E (5.0 MPa, 1.0M NaOH) の FESEM-EDS 観察分析結果 (a: 分 散粒子の FESEM 像; b: 041 点の EDS) .....	2-11
図 2.1.1-13 試験後試料 F (5.0 MPa, 2.0M NaOH) の FESEM-EDS 観察分析結果 (a: 分 散粒子の FESEM 像; b: 050 点の EDS) .....	2-12
図 2.1.1-14 試験後試料の変質相成長速度の比較 .....	2-12
図 2.1.1-15 試験後試料 A の AFM 観察 (1.06 $\mu$ m 視野) .....	2-13
図 2.1.1-16 試験後試料 B の AFM 観察 (b: 1.50 $\mu$ m 視野; c: 701nm 視野) .....	2-13

図 2.1.1-17	試験後試料 C の AFM 観察 (a: 928 nm 視野; b: 563nm 視野)	2-14
図 2.1.1-18	試験後試料 D の AFM 観察 (1.25 $\mu$ m 視野)	2-15
図 2.1.1-19	試験後試料 E の AFM 観察 (482nm 視野)	2-15
図 2.1.1-20	試験後試料 F の AFM 観察 (b: 1.50 $\mu$ m 視野; c: 775nm 視野)	2-16
図 2.1.1-21	シリンジ試験試料の $\mu$ -XRD 分析結果 (a: 0.1 MPa, 0.3M; b: 1.0M; c: 2.0M; d: 5.0 MPa, 0.3M; e: 1.0M; d: 2.0M)	2-17
図 2.1.1-22	長期モンモリロナイト変質の観測のための圧力容器とシリンジセルの設計図	2-18
図 2.1.1-23	モンモリロナイト内部を変質交代するシリカ相	2-19
図 2.1.1-24	アナルサイム変質が認められている月布産ベントナイトの FESEM-EDS 分析 (a: FESEM 像; b: 003 点の EDS; c: 005 点の EDS)	2-19
図 2.1.1-25	位相シフト干渉計 (PSI) 測定で用いたアナルサイム結晶	2-20
図 2.1.1-26	位相シフト干渉計 (PSI)	2-21
図 2.1.1-27	アナルサイム成長速度測定の実験セル	2-22
図 2.1.1-28	アナルサイムの成長速度測定 (0.3M NaOH, 70°C) (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点 x1-4 における高さの時間変化プロット)	2-23
図 2.1.1-29	アナルサイムの成長速度測定 (0.5M NaOH, 70°C) (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点 x1-4 における高さの時間変化プロット)	2-24
図 2.1.1-30	アナルサイムの成長速度測定 (1.0M NaOH, 70°C) (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点 x1-4 における高さの時間変化プロット)	2-25
図 2.1.1-31	アナルサイムの成長速度測定 (1.0M NaOH, 90°C) (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点 x1-4 における高さの時間変化プロット)	2-26
図 2.1.1-32	アナルサイムの成長速度測定 (0.5M NaOH, 90°C) (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点 x1-4 における高さの時間変化プロット)	2-27
図 2.1.1-33	アナルサイムの成長速度測定 (0.3M NaOH, 90°C) (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点 x1-4 における高さの時間変化プロット)	2-28
図 2.1.1-34	アナルサイムの成長速度測定 (0.3M NaOH, 120°C) (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点 x1-4 における高さの時間変化プロット)	2-29
図 2.1.1-35	アナルサイムの成長速度測定 (0.5M NaOH, 120°C) (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点 x1-4 における高さの時間変化プロット)	2-30
図 2.1.1-36	アナルサイムの成長速度測定 (1.0M NaOH, 120°C) (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-g: 地点 x1-5 における高さの時間変化プロット)	2-31
図 2.1.1-37	排出溶液の化学組成	2-33
図 2.1.1-38	アナルサイムの結晶成長速度の過飽和度依存性(成長速度曲線)	2-35
図 2.1.1-39	モンモリロナイトの AFM 観察(a: 視野 6 $\mu$ m の高さ像; b: その微分像; c: 視野 2.51 $\mu$ m の高さ像; d: その微分像)	2-36

図 2.1.1-40	変質が認められるモンモリロナイト分子層(a: 視野 3.52 $\mu\text{m}$ の高さ像; b: 白線枠部の拡大; ラインの高さプロファイル) .....	2-36
図 2.1.1-41	変質相への交代過程の単分子モンモリロナイト(a: 高さ像; b: 微分像; c: 細密充填した変質相の交代組織; d: 高さプロファイル) .....	2-37
図 2.1.1-42	70°Cアナルサイム成長試験後のモンモリロナイト試料の FESEM 観察...	2-38
図 2.1.1-43	70°Cアナルサイム成長試験後のモンモリロナイト試料の FESEM-EDS 観察分析結果 .....	2-38
図 2.1.1-44	70°C での PSI 試験試料のモンモリロナイトの TEM 観察 (a: 積層したモンモリロナイト; b: その拡大と電子線回折パターン) .....	2-39
図 2.1.1-45	変質したモンモリロナイト粒子の AFM 測定 (a: 高さ像; b: 微分像; c: 白線枠部の拡大; d: 高さプロファイル) .....	2-39
図 2.1.1-46	変質相の FESEM-EDS 観察分析 (a: FESEM 像; b: 変質相の EDS; c: 白雲母基板の EDS; d: 変質相組成の分析値 (簡易 oxide-ZAF 補正); e: 白雲母基板の分析値) .....	2-40
図 2.1.1-47	90-120°C での PSI 試験試料のモンモリロナイトの TEM 観察 (a: 凝集した変質相; b: シートを溶解させ成長した変質相) .....	2-41
図 2.1.1-48	PSI 試験試料のモンモリロナイトの $\mu$ -XRD 分析 (a: 70°C; b: 90-120°C)	2-42
図 2.1.1-49	垂直走査干渉計 (VSI) .....	2-43
図 2.1.1-50	アナルサイム成長速度測定の反応セル .....	2-43
図 2.1.1-51	VSI 明視野観察によるアナルサイム成長速度測定(a: t = 0h0m; b: 12h24m) ..	2-44
図 2.1.1-52	VSI 観察によるアナルサイム成長速度測定(a: t = 0h0m; b: 10h00m) .....	2-45
図 2.1.1-53	VSI 明視野観察によるアナルサイム成長速度測定(a: t = 0h0m; b: 21h40m) ..	2-45
図 2.1.1-54	VSI 明視野観察によるアナルサイム成長速度測定(a: t = 0h0m; b: 07h11m) ..	2-46
図 2.1.1-55	VSI 明視野観察によるアナルサイム成長速度測定(a: t = 0h0m; b: 09h39m) ..	2-46
図 2.1.1-56	VSI 明視野観察によるアナルサイム成長速度測定(a: t = 0h0m; b: 15h10m) ..	2-47
図 2.1.1-57	モンモリロナイトゲル内のアナルサイム成長速度 .....	2-48
図 2.1.1-58	70-90°C での VSI 試験における変質観察(a: FESEM 像; b: 003 点における EDS) .....	2-49
図 2.1.1-59	120°C での VSI 試験における変質観察(a: FESEM 像; b: 016 点における EDS) ..	2-49
図 2.1.1-60	モンモリロナイト変質試験試料の $\mu$ -XRD 分析結果(a: 70-90°C; b: 120°C)	2-50

図 2.1.2-1	カラム式アルカリ変質試験装置.....	2-52
図 2.1.2-2	クニピアF 充填後の様子 (左が 0.2Mg/m <sup>3</sup> 、右が 0.5Mg/m <sup>3</sup> ) .....	2-55
図 2.1.2-3	A-1 のケースの累積流量の変化.....	2-57
図 2.1.2-4	A-2 のケースの累積流量の変化.....	2-57
図 2.1.2-5	A-1 のケースの透水係数の変化.....	2-58
図 2.1.2-6	A-2 のケースの透水係数の変化.....	2-58
図 2.1.2-7	B-1 のケースの累積流量の変化.....	2-60
図 2.1.2-8	B-2 のケースの累積流量の変化.....	2-60
図 2.1.2-9	B-1 のケースの透水係数の変化.....	2-61
図 2.1.2-10	B-2 のケースの透水係数の変化.....	2-61
図 2.1.2-11	各浸出液の pH 変化.....	2-64
図 2.1.2-12	浸出液分析結果 (A-1) .....	2-64
図 2.1.2-13	浸出液分析結果 (A-2) .....	2-65
図 2.1.2-14	浸出液分析結果 (B-1) .....	2-65
図 2.1.2-15	浸出液分析結果 (B-2) .....	2-66
図 2.1.2-16	凍結した試料 (A-1) の様子 (左が上面 (流出側)、右が下面 (流入側)) .....	2-67
図 2.1.2-17	凍結した試料 (A-2) の様子 (左が上面 (流出側)、右が下面 (流入側)) .....	2-68
図 2.1.2-18	凍結した試料 (B-1) の様子 (左が上面 (流出側)、右が下面 (流入側)) .....	2-68
図 2.1.2-19	凍結した試料 (B-2) の様子 (左が上面 (流出側)、右が下面 (流入側)) .....	2-68
図 2.1.2-20	切り出しの様子.....	2-69
図 2.1.2-21	各試料の含水率.....	2-70
図 2.1.2-22	A-1 の X 線回折チャート .....	2-72
図 2.1.2-23	A-1 の X 線回折の詳細チャート (左がモンモリロナイト、中央が 30° 付近 の未同定ピーク、右が平均化処理をしたチャート) .....	2-73
図 2.1.2-24	A-2 の X 線回折チャート .....	2-73
図 2.1.2-25	A-2 の X 線回折の詳細チャート .....	2-74
図 2.1.2-26	B-1 の X 線回折チャート .....	2-74
図 2.1.2-27	B-1 の X 線回折の詳細チャート .....	2-75
図 2.1.2-28	B-2 の X 線回折チャート .....	2-75
図 2.1.2-29	B-2 の X 線回折の詳細チャート .....	2-76
図 2.1.2-30	相対湿度制御 X 線回折結果 (左が A-1、右が A-2) .....	2-79
図 2.1.2-31	相対湿度制御 X 線回折結果 (左が B-1、右が B-2) .....	2-80

図 2.1.2-32	AFM 分析による高さの頻度分布 (A-1) .....	2-82
図 2.1.2-33	AFM 分析による底面積の頻度分布 (A-1) .....	2-83
図 2.1.2-34	AFM 分析による周囲長の頻度分布 (A-1) .....	2-83
図 2.1.2-35	AFM 分析による周囲長の頻度分布 (A-1-4) .....	2-84
図 2.1.2-36	AFM 像の一例 .....	2-84
図 2.1.2-37	AFM 分析による高さの頻度分布 (B-1-6) .....	2-85
図 2.1.2-38	AFM 分析による底面積の頻度分布 (B-1-6) .....	2-85
図 2.1.2-39	AFM 分析による周囲長の頻度分布 (B-1-6) .....	2-86
図 2.1.2-40	K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成).....	2-87
図 2.1.2-41	K 変質モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) ....	2-87
図 2.1.2-42	K 変質モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-88
図 2.1.2-43	K 変質モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-88
図 2.1.2-44	K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-88
図 2.1.2-45	K シリカ沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成).....	2-89
図 2.1.2-46	K 変質モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-89
図 2.1.2-47	K 変質モンモリロナイト上の球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成).....	2-89
図 2.1.2-48	K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-90
図 2.1.2-49	K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成).....	2-90
図 2.1.2-50	K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成).....	2-90
図 2.1.2-51	球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成).....	2-91
図 2.1.2-52	球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成).....	2-91
図 2.1.2-53	K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-91
図 2.1.2-54	K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-92
図 2.1.2-55	K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成).....	2-92
図 2.1.2-56	K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成).....	2-93
図 2.1.2-57	K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-93
図 2.1.2-58	K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-93
図 2.1.2-59	K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成).....	2-94
図 2.1.2-60	K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成).....	2-94
図 2.1.2-61	K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-94
図 2.1.2-62	K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-95
図 2.1.2-63	K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成).....	2-95
図 2.1.2-64	K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-95
図 2.1.2-65	K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-96
図 2.1.2-66	K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成) .....	2-96

図 2.1.2-67	ブランク試料のモンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)	2-96
図 2.1.2-68	ブランク試料に含まれるシリカ鉱物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)	2-97
図 2.1.2-69	ブランク試料に含まれる斜長石(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)	2-97
図 2.1.2-70	ブランク試料のモンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)	2-97
図 2.1.2-71	ブランク試料のカルサイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)	2-98
図 2.1.2-72	ブランク試料のモンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)	2-98
図 2.1.2-73	密度と層間 K 組成の関係	2-99
図 2.1.2-74	A 試料のマイクロ XRD 分析スポットと得られた回折パターン(a: A-1_2; b: A-1_3; c: A-2_2; d: A-2_3)	2-100
図 2.1.2-75	B 試料のマイクロ XRD 分析スポットと得られた回折パターン(a: B-1_2; b: B-1_3; c: B-2_2; d: B-2_3)	2-101
図 2.1.2-76	BL 試料 (ブランク試料) の $\mu$ -XRD 分析スポットと得られた回折パターン(a: BL-2; b: BL-3)	2-101
図 2.1.2-77	A 試料と BL 試料の $\mu$ -XRD 分析	2-102
図 2.1.2-78	B 試料と BL 試料 (ブランク試料) の $\mu$ -XRD 分析	2-103
図 2.1.2-79	定方位 EG 処理変質試料の XRD パターン	2-104
図 2.1.2-80	定方位変質試料の XRD パターン	2-105
図 2.1.2-81	定方位 EG 処理変質試料の XRD パターン	2-106
図 2.1.2-82	セメント模擬液に浸漬前及び浸漬後のモンモリロナイトのイオン型の量 (ケース A01)	2-109
図 2.1.2-83	セメント模擬液に浸漬前及び浸漬後の透水係数 (ケース A01)	2-109
図 2.1.2-84	セメント模擬液に浸漬前及び浸漬後のモンモリロナイトのイオン型の量 (ケース B01)	2-110
図 2.1.2-85	セメント模擬液に浸漬前及び浸漬後の透水係数 (ケース B01)	2-110
図 2.1.3-1	ICP-AES による全岩分析のフロー図	2-112
図 2.1.3-2	段階加熱式真空抽出ライン	2-113
図 2.1.3-3	段階加熱真空抽出ラインによる粘土の含水量測定フロー図	2-113
図 2.1.3-4	示差走査熱量計(Shimadzu DSC-60)	2-117
図 2.1.3-5	DSC により求めた鉱物の熱容量の温度依存性(a: CVD diamond; b: Kunipia-P)	2-118
図 2.1.3-6	バッチ平衡試験の概念図	2-119

図 2.1.4-1	GTS 坑道の俯瞰図.....	2-124
図 2.1.4-2	GMT サイロの鉛直断面図.....	2-126
図 2.1.4-3	sand-boxes の概況.....	2-126
図 2.1.4-4	Silo-block-1 の採取手順.....	2-128
図 2.1.4-5	Silo-block-1 試料の採取状況 .....	2-129
図 2.1.4-6	サンプル袋に入れて真空養生している Silo-Block-1 の状況（赤線の面がサイロコンクリートとの接触面） .....	2-129
図 2.1.4-7	Silo-core-1 の採取手順 .....	2-130
図 2.1.4-8	レジンを塗布しベントナイト混合土をサイロコンクリートの表面に固定している状況.....	2-131
図 2.1.4-9	ボーリングマシンの据付け .....	2-131
図 2.1.4-10	ボーリングマシンにより掘削した直後の状況.....	2-131
図 2.1.4-11	コアを取り出したところ .....	2-132
図 2.1.4-12	採取したコア試料（赤線で囲んだ箇所にベントナイト混合土が固定されている） .....	2-132
図 2.1.4-13	ガイド孔掘削～レジン注入～オーバーコアリングによるコア試料採取手順 .....	2-133
図 2.1.4-14	Sand-boxes における Box-core-1 採取位置の概要 .....	2-133
図 2.1.4-15	安定孔にレジンを注入している状況 .....	2-134
図 2.1.4-16	レジン硬化後、オーバーコアリングにより試料を採取している状況 .....	2-134
図 2.1.4-17	オーバーコアリングしたコア試料を取り出す前の状況.....	2-135
図 2.1.4-18	オーバーコアリングした試料の周辺部のベントナイト混合土を除去している状況 .....	2-135
図 2.1.4-19	コア試料を取り出したところ .....	2-135
図 2.1.4-20	採取した Sand-core-1.....	2-136
図 2.1.4-21	Sand-boxes における Box-core-2 採取位置の概要 .....	2-136
図 2.1.4-22	安定孔を掘削している状況.....	2-137
図 2.1.4-23	安定孔を掘削している状況.....	2-137
図 2.1.4-24	先行した 3 本の安定孔に、孔壁安定用のロッドを挿入している状況 .....	2-137
図 2.1.4-25	オーバーコアリング後の孔内の状況 .....	2-138
図 2.1.4-26	Box-core-2 を取り出している状況.....	2-138
図 2.1.4-27	Box-core-2 を取り出した後の孔内.....	2-138
図 2.1.4-28	取り出した直後の Box-core-2 コア試料 .....	2-139
図 2.1.4-29	Box-core-3 コアの掘削状況 .....	2-139
図 2.1.4-30	Box-core-3 コアの掘削直後の状況.....	2-140
図 2.1.4-31	Box-core-3 コアを取り出した後の孔内の状況.....	2-140

図 2.1.4-32	取り出した直後の Box-core-3 コア .....	2-140
図 2.1.4-33	取り出した Box-core-3 コアの状況 .....	2-141
図 2.1.4-34	ベントナイト混合土を覆う砕石層から間隙水を揚水している状況 .....	2-142
図 2.1.4-35	GTS-water を採取した箇所的位置を示す平面図 .....	2-143
図 2.1.4-36	Box-core-1 のアルミ入り樹脂製パックを取り除く前の状態 .....	2-144
図 2.1.4-37	Box-core-1 のアルミ入り樹脂製パックを取り除いた後の状態 .....	2-144
図 2.1.4-38	Box-core-2 のアルミ入り樹脂製パックを取り除いているところ .....	2-145
図 2.1.4-39	Box-core-2 のアルミ入り樹脂製パックを取り除いた後の状態 .....	2-145
図 2.1.4-40	Box-core-3 のアルミ入り樹脂製パックを取り除く前の状態 .....	2-146
図 2.1.4-41	Box-core-3 のアルミ入り樹脂製パックを取り除いた後の状態 .....	2-146
図 2.1.4-42	Silo-block-1 のアルミ入り樹脂製パックを取り除く前の状態 .....	2-147
図 2.1.4-43	Silo-block-1 のアルミ入り樹脂製パックを取り除いた後の状態 .....	2-147
図 2.1.4-44	Silo-core-1 のアルミ入り樹脂製パックを取り除く前の状態 .....	2-148
図 2.1.4-45	Silo-core-1 のアルミ入り樹脂製パックを取り除いた後の状態 .....	2-148
図 2.1.4-46	NTB91-04 における安定同位体分析結果のまとめ .....	2-154
図 2.1.4-47	安定同位体分析の結果と既往の分析結果との比較 .....	2-155
図 2.1.4-48	NTB91-04 における既往のトリチウム分析結果のまとめ .....	2-156
図 2.2.1-1	カナダ・ケベック産アナルサイムの X 線回折パターン .....	2-160
図 2.2.1-2	微粉碎アナルサイムの作製手順 .....	2-161
図 2.2.1-3	粉碎後のアナルサイムの X 線回折パターン .....	2-161
図 2.2.1-4	粉碎後のアナルサイムの粒度分布 .....	2-164
図 2.2.1-5	一次元排気圧縮試験の模式図 .....	2-166
図 2.2.1-6	一次元圧縮試験の反映先と理論展開 .....	2-167
図 2.2.1-7	一次元圧縮試験のモデル構築への反映イメージ .....	2-167
図 2.2.1-8	変質後人工ベントナイトの一次元圧縮試験結果 .....	2-168
図 2.2.1-9	変質後人工ベントナイトの完全飽和線と既往の結果の比較 .....	2-168
図 2.2.1-10	変質後人工ベントナイトの $e \sim \ln p'$ 関係 .....	2-170
図 2.2.1-11	荷重制御膨潤量試験の模式図 .....	2-171
図 2.2.1-12	モンモリロナイト含有率毎の膨潤量試験結果 .....	2-173
図 2.2.1-13	$e \sim \log P$ 平面における膨潤量試験結果 .....	2-173
図 2.2.1-14	$e \sim \log P$ 平面における膨潤量試験結果と完全飽和線 .....	2-174
図 2.2.1-15	随伴鉱物の土骨格構造と膨潤性鉱物の分離のイメージ .....	2-175
図 2.2.1-16	モンモリロナイト含有率の違いによる先行圧密圧力の変化 .....	2-175
図 2.2.1-17	完全飽和線による状態量の説明 .....	2-176
図 2.2.1-18	サクション応力を考慮した有効応力による膨潤量試験の応力経路 .....	2-177
図 2.2.1-19	送水量と総水圧の経時変化 .....	2-178

図 2.2.1-20	流量と透水係数の経時変化.....	2-179
図 2.2.1-21	有効ベントナイト乾燥密度と透水係数の関係.....	2-180
図 2.2.1-22	モンモリロナイト含有率と透水係数の関係.....	2-180
図 2.2.2-1	力学試験のモデルへの反映イメージ.....	2-181
図 2.2.2-2	モデルの構築における本検討の位置付け.....	2-181
図 2.2.2-3	微粉碎モンモリロナイトの膨潤性能変化.....	2-182
図 2.2.2-4	DLS 測定による粒子径分布解析.....	2-183
図 2.2.2-5	Kunipia-F モンモリロナイトの単分散粒子 (a: 未処理 Kunipia-F; b: 処理済み(ジェットミル処理)Kunipia-F).....	2-184
図 2.2.2-6	Kunipia-F モンモリロナイトの単分散粒子 (拡大) (a: 未処理; b: 処理済み).....	2-184
図 2.2.2-7	Kunipia-F モンモリロナイトの AFM 粒子解析結果(a: 未処理; b: 処理済み).....	2-185
図 2.2.2-8	Kunipia-F の Feret アスペクト比(a: 未処理; b: 処理済み).....	2-185
図 2.2.2-9	Kunipia-F の Ellipse アスペクト比(a: 未処理; b: 処理済み).....	2-186
図 2.2.2-10	XRD によるモンモリロナイトの粉碎によるアスペクト比の変化.....	2-187
図 2.2.2-11	モンモリロナイトの粉碎によるアスペクト比の変化イメージ.....	2-187
図 2.2.2-12	せん断試験イメージ図.....	2-188
図 2.2.2-13	一面せん断試験機の全景.....	2-188
図 2.2.2-14	下せん断箱の凹凸を施したポーラスメタル.....	2-188
図 2.2.2-15	供試体作製時の鉛直応力と摩擦応力.....	2-189
図 2.2.2-16	せん断中の鉛直応力とせん断応力の経時変化.....	2-190
図 2.2.2-17	せん断試験イメージ図.....	2-190
図 2.2.2-18	せん断後の供試体とせん断面の状況.....	2-191
図 2.2.3-1	化学・力学連成モデル実験の意味.....	2-192
図 2.2.3-2	超低ひずみ速度制御圧密試験機の概略図.....	2-192
図 2.2.3-3	フローポンプ透水試験機の概略図.....	2-193
図 2.2.3-4	化学・力学連成モデル試験用セルとフローポンプ透水試験機.....	2-193
図 2.2.3-5	Ca 型化モデル試験イメージ図.....	2-194
図 2.2.3-6	Na 型モンモリロナイトの Ca 型化に関する検討ケース.....	2-196
図 2.2.3-7	Na 型モンモリロナイトの蒸留水による飽和時の膨潤圧.....	2-196
図 2.2.3-8	Ca 型モンモリロナイトの CaCl <sub>2</sub> 水溶液による飽和時の膨潤圧.....	2-197
図 2.2.3-9	Na 型モンモリロナイトの通水圧と通水量.....	2-197
図 2.2.3-10	Na 型モンモリロナイトの定ひずみ速度圧密試験の経時変化.....	2-198
図 2.2.3-11	Na 型モンモリロナイト(蒸留水)と Ca 型モンモリロナイト(CaCl <sub>2</sub> )の e-logP 関係.....	2-199

図 2.2.3-12	CaCl <sub>2</sub> 水溶液を通水した場合の圧密圧力の変化	2-199
図 2.2.3-13	ベントナイト系人工バリアの Ca 型化中の応力変化	2-200
図 2.2.3-14	ベントナイト系人工バリアの Ca 型化中の応力変化と完全飽和線の比較	2-200
図 2.2.3-15	Na 型モンモリロナイトへの給水状況	2-202
図 2.2.3-16	Na 型モンモリロナイトの Ca 型化に伴う膨潤圧変化	2-203
図 2.2.3-17	Na 型モンモリロナイトの段階载荷による密度増加	2-204
図 2.2.3-18	Na 型モンモリロナイトの Ca 型化に伴う膨潤圧変化	2-205
図 2.2.3-19	Na 型モンモリロナイトの Ca 型化に伴う種々の影響	2-206
図 2.2.3-20	モンモリロナイト溶解試験イメージ図	2-207
図 2.2.3-21	Na 型モンモリロナイトの溶解に関する検討ケース	2-209
図 2.2.3-22	Na 型モンモリロナイトの NaOH 水溶液による飽和時の膨潤圧	2-210
図 2.2.3-23	ケイ砂 30%混合 Na 型モンモリロナイトの NaOH 水溶液による飽和時の膨潤 圧	2-211
図 2.2.3-24	Na 型モンモリロナイトの NaOH 水溶液による飽和時の通水圧と通水量 .....	2-211
図 2.2.3-25	Na 型モンモリロナイトの NaOH 水溶液による飽和時の膨潤圧の変化	2-212
図 2.2.3-26	Na 型モンモリロナイトの NaOH 水溶液による飽和時の平衡膨潤圧	2-213
図 2.2.3-27	本試験結果によるモンモリロナイト溶解のモデル化イメージ	2-213
図 2.2.3-28	Na 型モンモリロナイトの給水量の経時変化	2-215
図 2.2.3-29	Na 型モンモリロナイトの飽和度の経時変化	2-216
図 2.2.3-30	Na 型モンモリロナイトの膨潤圧の経時変化 (1)	2-216
図 2.2.3-31	Na 型モンモリロナイトの膨潤圧の経時変化 (2)	2-217
図 2.2.3-32	Na 型モンモリロナイトの膨潤圧に対する種々の影響	2-218
図 2.2.3-33	クリープ挙動	2-218
図 2.2.4-1	クニゲル V1 の鉱物組成[7]	2-219
図 2.2.4-2	ベントナイトの膨潤による“応力履歴の亡失”と“比表面積の増大”のイメージ図 .....	2-220
図 2.2.4-3	本研究フェーズの全体計画のイメージ	2-221
図 2.3.1-1	セメントの溶脱に伴う間隙水の pH の変化	2-224
図 2.3.1-2	実験的研究および天然事例に基づく鉱物変化の様子[8]	2-226
図 2.3.1-3	モンモリロナイトのゼオライト変質ベクトル[9]	2-227
図 2.3.1-4	体積変化の概念図	2-228
図 2.3.1-5	一次元圧密試験	2-229
図 2.3.1-6	含有率と鉛直応力	2-229
図 2.3.1-7	等モンモリロナイト含有率圧縮線	2-230
図 2.3.1-8	生成物 <i>l</i> への変質	2-231

図 2.3.1-9	変質の考え方 .....	2-232
図 2.3.1-10	緩衝材の仕様 .....	2-236
図 2.3.1-11	クニゲル V1 の鉱物組成[17] .....	2-236
図 2.3.1-12	$\alpha$ - $\beta$ 関係 .....	2-240
図 2.3.1-13	$\alpha_{mon}$ - $\beta$ 関係 .....	2-240
図 2.3.1-14	- $\beta$ 関係 .....	2-241
図 2.3.1-15	$\sigma'$ - $\alpha_{mon}$ 関係と等固相体積変化率線 .....	2-242
図 2.3.2-1	シミュレーションで再現したスメクタイトゲル無秩序積層構造体 (Dijkstra et al., 1997)[18] .....	2-244
図 2.3.2-2	円盤状粒子の形状 .....	2-245
図 2.3.2-3	2つの platelet の位置関係 .....	2-246
図 2.3.2-4	platelet の配置に関する変数の定義 .....	2-248
図 2.3.2-5	相対距離および相対角度と無次元ポテンシャルとの関係 (配置角度 $\alpha=90\text{deg.}$ ) .....	2-248
図 2.3.2-6	配置角度および相対角度と無次元ポテンシャルとの関係 (距離 $l/\sigma=1.2$ ) .....	2-249
図 2.3.2-7	2つの円板の位置関係 .....	2-250
図 2.3.2-8	交差する 2つの円板 .....	2-251
図 2.3.2-9	平衡構造への推移(無次元ポテンシャル $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5 = 0.1$ , 無次元密度 $N \sigma^3 / V = 0.25$ ) .....	2-253
図 2.3.2-10	無次元エネルギーの推移 ( $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5 = 0.1$ , $N \sigma^3 / V = 0.25$ ) .....	2-254
図 2.3.2-11	"house of cards" 構造 .....	2-254
図 2.3.2-12	平衡構造-1 (無次元ポテンシャル $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5 = 0.1$ ) .....	2-256
図 2.3.2-13	平衡構造-2 (無次元ポテンシャル $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5 = 0.1$ ) .....	2-257
図 2.3.2-14	無次元エネルギーの推移 .....	2-258
図 2.3.2-15	マスキング領域計算のためのパラメータ定義 .....	2-259
図 2.3.2-16	マスキング領域の空間分布 ( $\delta_M/\sigma = 0.02$ , 無次元密度 $N \sigma^3 / V = 0.25$ ) .....	2-260
図 2.3.2-17	マスキング領域の空間分布 ( $\delta_M/\sigma = 0.02$ , 無次元密度 $N \sigma^3 / V = 5.0$ ) .....	2-261
図 2.3.2-18	乾燥密度と実効比端面積の関係 (Laponite 換算) .....	2-263
図 2.3.2-19	圧力と実効比端面積の関係 (Laponite 換算) .....	2-263
図 2.3.2-20	乾燥密度と実効比端面積の関係 (モンモリロナイト換算) .....	2-264
図 2.3.2-21	OGS のグラフィカル・ユーザ・インタフェース (文献 No.2) .....	2-272
図 2.3.2-22	質量粒子解析のフロー (文献 No.5) .....	2-272
図 2.3.2-23	有限要素メッシュ-有限体積法格子の対応概要 (文献 No.5) .....	2-273
図 2.3.2-24	地球化学反応方程式と物質移行のカップリング (文献 No.8) .....	2-273
図 2.3.2-25	計算例 (文献 No.8) .....	2-274
図 2.3.2-26	二次元解析体系 .....	2-277

図 2.3.2-27	二次元解析結果 (pH 分布) .....	2-283
図 2.3.2-28	10 万年後の A-B 断面における液相分布と固相分布結果.....	2-284
図 2.3.2-29	10 万年後の C-D 断面における液相分布と固相分布結果 .....	2-285
図 2.3.2-30	10 万年後の E-F 断面における液相分布と固相分布結果.....	2-286
図 2.3.2-31	A-B 断面における緩衝材部の透水係数経時変化 .....	2-287
図 2.3.2-32	C-D 断面における緩衝材部の透水係数経時変化 .....	2-287
図 2.3.2-33	1 次元解析における 10 万年後の液相分布と固相分布結果 (平成 24 年度の計 算結果) [9].....	2-288
図 2.3.2-34	1 次元解析における緩衝材部分の透水係数経時変化(平成 24 年度の計算結果) [9] .....	2-289
図 2.4.2-1	クニゲル V1 の鉍物組成[2].....	2-297
図 2.4.2-2	ベントナイトの膨潤による“応力履歴の亡失”と“比表面積の増大”のイメージ図 .....	2-297
図 2.4.2-3	本研究フェーズの全体計画のイメージ .....	2-298
図 2.4.2-4	モデルの構築における本検討の位置付け .....	2-299
図 2.4.3-1	HMC 連成解析手法の検討の検討項目と年度展開 .....	2-301
図 3.1.1-1	Se の分配係数 (JAEA-SDB) .....	3-13
図 3.1.2-1	合成トバモライトの XRD パターン .....	3-17
図 3.1.2-2	初期 C-S-H の XRD 測定結果.....	3-18
図 3.1.2-3	C/S=0.83、50°C養生の C-S-H の XRD .....	3-19
図 3.1.2-4	C/S=0.83、70°C養生の C-S-H の XRD .....	3-19
図 3.1.2-5	C/S=0.83、80°C養生の C-S-H の XRD .....	3-20
図 3.1.2-6	C/S=0.83、90°C養生の C-S-H の XRD .....	3-20
図 3.1.2-7	C/S=1.1、50°C養生の C-S-H の XRD .....	3-21
図 3.1.2-8	C/S=1.1、70°C養生の C-S-H の XRD .....	3-21
図 3.1.2-9	C/S=1.1、80°C養生の C-S-H の XRD .....	3-22
図 3.1.2-10	C/S=1.1、90°C養生の C-S-H の XRD .....	3-22
図 3.1.2-11	C/S=0.83, $2\theta = 7.8^\circ$ (002)の XRD 測定結果.....	3-23
図 3.1.2-12	C/S=0.83, $2\theta = 16.2^\circ$ (101)の XRD 測定結果.....	3-24
図 3.1.2-13	C/S=0.83, $2\theta = 28.9^\circ$ (220)の XRD 測定結果.....	3-25
図 3.1.2-14	C/S=0.83, $2\theta = 7.8^\circ$ (002)の結晶子径 .....	3-27
図 3.1.2-15	C/S=0.83, $2\theta = 16.2^\circ$ (101)の結晶子径 .....	3-27
図 3.1.2-16	C/S=0.83, $2\theta = 28.9^\circ$ (220)の結晶子径 .....	3-28
図 3.1.2-17	C/S=1.1, $2\theta = 7.8^\circ$ (002)の XRD 測定結果 .....	3-29
図 3.1.2-18	C/S=1.1, $2\theta = 16.2^\circ$ (101)の XRD 測定結果.....	3-30
図 3.1.2-19	C/S=1.1, $2\theta = 28.9^\circ$ (220)の XRD 測定結果.....	3-31

図 3.1.2-20	結晶子径と合成期間の関係 (線形近似) .....	3-32
図 3.1.2-21	結晶子径と合成期間の関係 (対数近似) .....	3-33
図 3.1.2-22	結晶成長速度定数による結晶化温度の同定方法案 .....	3-33
図 3.1.3-1	1933 年製造 (昭和 8 年) の熱影響を受けたコンクリート試料 .....	3-35
図 3.1.3-2	1960 年製造 (昭和 35 年) の熱影響を受けたコンクリート試料 .....	3-35
図 3.1.3-3	1959 年製造 (昭和 34 年) の熱影響を受けたコンクリート試料 .....	3-36
図 3.1.3-4	1933 年製造 (昭和 8 年) の熱影響を受けていないコンクリート試料 .....	3-36
図 3.1.3-5	33 熱あり試料の XRD 測定結果 .....	3-38
図 3.1.3-6	60 熱あり試料の XRD 測定結果 .....	3-38
図 3.1.3-7	59 熱あり試料の XRD 測定結果 .....	3-39
図 3.1.3-8	33 熱なし試料の XRD 測定結果 .....	3-39
図 3.1.3-9	7.8° および 29° のピークの比較 .....	3-40
図 3.1.3-10	33 熱影響あり試料の SEM 写真 (視野 1) .....	3-42
図 3.1.3-11	33 熱影響あり試料の EDS による定性分析 (分析点: EDS-1) .....	3-42
図 3.1.3-12	33 熱影響あり試料の SEM 写真 (視野 2) .....	3-43
図 3.1.3-13	60 熱影響あり試料の SEM 写真 (視野 1) .....	3-44
図 3.1.3-14	60 熱影響あり試料の EDS による定性分析 (分析点: EDS-2) .....	3-44
図 3.1.3-15	60 熱影響あり試料の SEM 写真 (視野 2) .....	3-45
図 3.1.3-16	59 熱影響あり試料の SEM 写真 (視野 1) .....	3-46
図 3.1.3-17	59 熱影響あり試料(視野 1)の EDS による定性分析 (分析点: EDS-3) ..	3-46
図 3.1.3-18	59 熱影響あり試料の SEM 写真 (視野 2) .....	3-47
図 3.1.3-19	59 熱影響あり試料(視野 1)の EDS による定性分析 (分析点: EDS-4) ..	3-47
図 3.1.3-20	33 熱影響なし試料の SEM 写真 (視野 1) .....	3-48
図 3.1.3-21	33 熱影響なし試料の SEM 写真 (視野 2) .....	3-49
図 3.1.3-22	33 熱影響あり試料の EPMA 測定結果 .....	3-50
図 3.1.3-23	60 熱影響あり試料の EPMA 測定結果 .....	3-51
図 3.1.3-24	59 熱影響あり試料の EPMA 測定結果 .....	3-52
図 3.1.3-25	33 熱影響なし試料の EPMA 測定結果 .....	3-53
図 3.1.3-26	33 熱影響あり試料 C/S とピクセル数の関係 .....	3-55
図 3.1.3-27	60 熱影響あり試料 C/S とピクセル数の関係 .....	3-55
図 3.1.3-28	59 熱影響あり試料 C/S とピクセル数の関係 .....	3-56
図 3.1.3-29	33 熱影響なし試料 C/S とピクセル数の関係 .....	3-56
図 3.1.3-30	33 熱影響あり試料の骨材-ペースト界面の SEM 写真 .....	3-58
図 3.1.3-31	33 熱影響あり 骨材-ペースト界面の背面反射電子像 .....	3-59
図 3.1.3-32	60 熱影響あり試料の骨材-ペースト界面の SEM 写真 .....	3-60
図 3.1.3-33	60 熱影響あり 骨材-ペースト界面の背面反射電子像 .....	3-61

図 3.1.3-34	59 熱影響あり試料の骨材-ペースト界面の SEM 写真	3-62
図 3.1.3-35	59 熱影響あり 骨材-ペースト界面の背面反射電子像	3-63
図 3.1.3-36	33 熱影響なし試料の骨材-ペースト界面の SEM 写真	3-64
図 3.1.3-37	33 熱影響あり 骨材-ペースト界面の背面反射電子像	3-65
図 3.2.1-1	人工バリアの基本構成[1]	3-69
図 3.2.1-2	軟岩系岩盤における円形処分坑道断面[1]	3-72
図 3.2.1-3	硬岩系岩盤における円形処分坑道・幌型処分坑道断面[1]	3-73
図 3.2.1-4	幌型処分坑道における鉄筋コンクリート製構造躯体の構築概念図[1]	3-76
図 3.2.1-5	鉄筋コンクリート製構造躯体の形状例[1]	3-77
図 3.2.1-6	上部充填材のひび割れ状況[45]	3-86
図 3.2.1-7	充填材の隙間とひび割れ[45]	3-87
図 3.2.2-1	超音波パルサーの励振波形と発生する超音波の周波数特性	3-91
図 3.2.2-2	高強度高緻密コンクリート試験体での計測方法	3-93
図 3.2.2-3	スリットコーナーエコー計測時の RF 波形(高強度高緻密コンクリート)	3-93
図 3.2.2-4	スリット端部エコー計測時の RF 波形(高強度高緻密コンクリート)	3-94
図 3.2.2-5	自然欠陥き裂端部エコーとコーナーエコーの RF 波形 (高強度高緻密コンクリート)	3-94
図 3.2.2-6	端部同定のための端部エコー振幅挙動の計測結果(自然き裂)	3-96
図 3.2.2-7	端部同定のための端部エコー振幅挙動の計測結果(スリット)	3-96
図 3.2.2-8	くさびから入射した超音波のコンクリート内の伝搬解析結果	3-97
図 3.2.2-9	音場改善のために提案する新しい斜角フォーカスクさび	3-98
図 3.2.2-10	斜角フォーカスクさびから入射した超音波のコンクリート内の伝搬解析結果	3-98
図 3.2.2-11	試作斜角フォーカスクさびの外観写真	3-99
図 3.2.2-12	端部同定のための端部エコー振幅挙動の計測結果(フォーカスクさび: SLIT)	3-99
図 3.2.2-13	横波斜角法を用いた端部エコー法	3-100
図 3.2.2-14	TOFD 法の原理と深さを変えた 5 つの平底穴計測画像	3-102
図 3.3.1-1	wall effect の概念	3-110
図 3.3.1-2	One-side-growth effect の概念	3-110
図 3.3.1-3	実験結果と瞬時平衡計算結果との比較 (FAC 水和物、イオン交換水) [94]	3-118
図 3.3.1-4	FAC-海水系における EPMA 結果と変質解析結果 [94]	3-119
図 3.3.1-5	硝酸アンモニウム溶液浸漬後試料断面の状態	3-121
図 3.3.2-1	モルタルの拡散現象を評価するためのマルチスケール空隙構造モデル	3-124
図 3.3.2-2	モルタルの断面の写真	3-125

図 3.3.2-3	モルタル断面の反射電子像.....	3-126
図 3.3.2-4	モルタル中のセメントペースト部反射電子像 .....	3-126
図 3.3.2-5	モルタル断面の反射電子像から得られた輝度分布 .....	3-126
図 3.3.2-6	1 辺の大きさを変えた時の三次元モデル .....	3-127
図 3.3.2-7	モデルの 1 辺の大きさと拡散係数比 .....	3-128
図 3.3.2-8	拡散係数比に及ぼす遷移帯厚さの影響.....	3-128
図 3.3.2-9	遷移帯厚さを変化させたときの三次元モデル .....	3-129
図 3.3.2-10	拡散係数比に及ぼす遷移帯の拡散係数の影響 .....	3-129
図 3.3.2-11	拡散係数比に及ぼす骨材体積比の影響 .....	3-130
図 3.3.2-12	骨材体積比を変化させたときの三次元モデル .....	3-130
図 3.3.2-13	モルタル断面の反射電子像と遷移帯厚さ .....	3-131
図 3.3.2-14	インデントの圧痕 .....	3-131
図 3.3.2-15	弾性係数の分布図 .....	3-132
図 3.3.2-16	骨材からの距離ごとの弾性係数と標準偏差.....	3-133
図 3.3.2-17	測定した弾性係数の頻度 .....	3-133
図 3.3.2-18	骨材周辺の元素組成分布①.....	3-134
図 3.3.2-19	骨材周辺の元素組成分布②.....	3-135
図 3.3.2-20	骨材周辺の元素組成分布③.....	3-136
図 3.3.2-21	骨材周辺の元素組成分布④.....	3-137
図 3.3.3-1	FAC30 ペースト試料の空隙径分布の測定結果.....	3-140
図 3.3.3-2	BFSC70 ペースト試料の空隙径分布の測定結果 .....	3-140

## 表 目 次

表 1.3.1-1	空隙構造モデルによるセメント系材料の変質に伴った拡散係数の算定方法	1-7
表 1.3.2-1	圧縮系モンモリロナイトの溶解挙動に関するまとめ	1-18
表 1.3.2-2	主な地質学的イベントの年代	1-20
表 1.3.2-3	ナチュラルアナログ研究に関する手法のまとめ	1-21
表 1.3.3-1	力学・物質移動特性変化に関する試験のまとめ	1-23
表 1.3.4-1	セメント初期鉱物割り当て方法	1-29
表 1.3.4-2	セメント二次鉱物	1-29
表 1.3.5-1	「人工バリアの長期挙動の評価」と「ガス移行挙動の評価」において考慮している事象の発生時期	1-40
表 1.3.5-2	「人工バリアの長期挙動の評価」と「ガス移行挙動の評価」において考慮している事象の相関	1-41
表 1.3.6-1	変質及び変質に伴う物質移行・力学特性の変化のモデル化	1-43
表 1.3.6-2	溶解変質モデル構築に係わる試験	1-43
表 1.3.6-3	経年コンクリート(アナログ試料)の分析	1-44
表 1.3.6-4	XAFS による接触界面近傍の分析	1-44
表 1.3.6-5	圧縮ベントナイトの溶解挙動の評価	1-45
表 1.3.6-6	粘土系材料の変質に関する天然事例の調査	1-45
表 1.3.6-7	ベントナイトの変質に伴う力学・物質移行に係わるデータ取得とモデル構築 (1)	1-46
表 1.3.6-8	ベントナイトの変質に伴う力学・物質移行に係わるデータ取得とモデル構築 (2)	1-46
表 1.3.6-9	セメント系材料・ベントナイト系材料の変質解析手法の高度化	1-47
表 1.3.6-10	化学・力学連成解析の検討	1-47
表 2.1.1-1	シリンジ試験の条件	2-4
表 2.1.1-2	シリンジ試験の結果	2-6
表 2.1.1-3	アナルサイムの結晶成長 PSI 測定試験の条件	2-22
表 2.1.1-4	アナルサイム成長速度測定結果	2-32
表 2.1.1-5	モンモリロナイトのアナルサイム変質速度測定試験の条件	2-44
表 2.1.1-6	モンモリロナイトゲルからのアナルサイム成長速度と過飽和度推定	2-48
表 2.1.2-1	模擬セメント平衡水の調整に用いる試薬の質量および調整後の溶存物質の目 標濃度	2-53
表 2.1.2-2	試験条件と試験ケース	2-54
表 2.1.2-3	透水試験結果と流量 $5\text{cm}^3/\text{day}$ を得るのに必要な透過圧	2-55
表 2.1.2-4	各カラムに用いたクニピア F の試料量	2-55

表 2.1.2-5	0.2Mg/m <sup>3</sup> のケースの試験操作内容及びその時間	2-59
表 2.1.2-6	0.5Mg/m <sup>3</sup> のケースの試験操作内容及びその時間	2-62
表 2.1.2-7	浸出液分析結果一覧	2-63
表 2.1.2-8	浸出液からの濃度測定結果及び算出した各イオン溶解量の一覧	2-67
表 2.1.2-9	切り出し、乾燥後の試料量一覧	2-70
表 2.1.2-10	試料の各層毎の含水率	2-70
表 2.1.2-11	X線回折分析条件	2-71
表 2.1.2-12	X線回折分析結果一覧	2-72
表 2.1.2-13	陽イオン交換容量 (SFSA 改良法) 試験結果	2-77
表 2.1.2-14	メチレンブルー吸着量試験結果	2-78
表 2.1.2-15	AFM で計測した元の試料 (クニピア F) と A-1-4 の周辺長平均結果	2-81
表 2.1.2-16	A-1-4 の溶解速度計算結果	2-82
表 2.1.2-17	モンモリロナイトの化学組成 (化学構造式)	2-98
表 2.1.2-18	変質試料のイライト化率推定値	2-107
表 2.1.2-19	クニピア F のバッチ浸漬を模擬した計算ケース	2-107
表 2.1.2-20	セメント浸出模擬液	2-108
表 2.1.2-21	イオン交換反応選択係数 (TRU-2)	2-108
表 2.1.3-1	クニピア試料の含水量とδD 分析結果	2-114
表 2.1.3-2	クニピア P の全岩化学組成	2-115
表 2.1.3-3	分析値に基づくモンモリロナイト構造式	2-116
表 2.1.3-4	Kunipia-P の交換性陽イオン組成と層間イオン組成	2-117
表 2.1.3-5	131 日後の平衡溶液の化学組成	2-119
表 2.1.3-6	91 日後の平衡溶液の化学組成	2-120
表 2.1.3-7	クニピア P の熱力学データの計算結果 (その 1)	2-121
表 2.1.3-8	クニピア P の熱力学データの計算結果 (その 2)	2-122
表 2.1.3-9	クニピア P の熱力学データの計算結果 (その 3)	2-123
表 2.1.4-1	採取試料の概要	2-127
表 2.1.4-2	水試料採取概要	2-128
表 2.1.4-3	silco-core-1 の採取においてベントナイト混合土の固定に用いられた レジンの 化学組成	2-130
表 2.1.4-4	Silo-water 採取時の物理化学性	2-141
表 2.1.4-5	GTS-water 採取時の物理化学性	2-142
表 2.1.4-6	水試料の概要	2-149
表 2.1.4-7	水質分析の結果 別途計測された項目 (pH, Eh, 電気伝導度、水温) を含む...	2-150
表 2.1.4-8	水質分析の結果をモル濃度に換算した結果	2-150

表 2.1.4-9	安定同位体の分析結果.....	2-151
表 2.1.4-10	ベントナイト混合土を飽和した水 (Grimsel supply water) の水質成分 .....	2-151
表 2.1.4-11	顕著な種分化が生じる成分の主要溶存種および第 2 溶存種の濃度 .....	2-152
表 2.2.1-1	クニピア F の土粒子密度 (平成 24 年度成果)[1].....	2-159
表 2.2.1-2	ケイ砂の土粒子密度 (平成 24 年度成果)[1].....	2-160
表 2.2.1-3	変質前人工ベントナイトの土粒子密度 (平成 24 年度成果)[1].....	2-162
表 2.2.1-4	人工ベントナイト系材料の鉱物組成の変質前後のイメージ.....	2-162
表 2.2.1-5	前フェーズの土粒子密度試験一覧.....	2-163
表 2.2.1-6	土粒子密度試験ケース.....	2-163
表 2.2.1-7	微粉碎アナルサイムと変質後人工ベントナイトの土粒子密度試験結果....	2-164
表 2.2.1-8	これまで行った一次元排気圧縮試験一覧 .....	2-165
表 2.2.1-9	一次元排気圧縮試験ケース.....	2-165
表 2.2.1-10	各材料の完全飽和線のパラメータ .....	2-169
表 2.2.1-11	荷重制御膨潤量試験供試体諸元.....	2-171
表 2.2.1-12	既往の荷重制御膨潤量試験数量.....	2-172
表 2.2.1-13	透水試験ケース.....	2-178
表 2.2.2-1	分散試料の調整.....	2-183
表 2.2.2-2	せん断試験ケース .....	2-189
表 2.2.3-1	Na 型ベントナイトの Ca 型化に伴う力学挙動変化の取得試験ケース .....	2-195
表 2.2.3-2	試験ケースの役割比較表 .....	2-195
表 2.2.3-3	Na 型モンモリロナイトからの排水を用いたイオン分析結果 .....	2-201
表 2.2.3-4	本検討で使用している Na 型モンモリロナイトの交換性陽イオン分析結果[2]..	2-201
表 2.2.3-5	Na 型モンモリロナイト中の交換した Na イオンの見積り .....	2-201
表 2.2.3-6	Na 型ベントナイトの溶解に伴う力学挙動変化の取得試験ケース .....	2-208
表 2.2.3-7	Na 型ベントナイトの溶解に伴う力学挙動変化の取得試験ケースの役割比較表	2-208
表 2.2.3-8	ICP-質量分析計イオン分析結果.....	2-214
表 2.3.1-1	NaOH 溶液-スメクタイト反応における二次沈殿物の種類.....	2-225
表 2.3.1-2	各鉱物の定数.....	2-236
表 2.3.1-3	その他の定数.....	2-237
表 2.3.1-4	アナルサイム化に関する諸定数.....	2-237
表 2.3.1-5	クリノプチロライト化に関する諸定数.....	2-238
表 2.3.2-1	研究課題 .....	2-243
表 2.3.2-2	対象文献 .....	2-267

表 2.3.2-3	文献概要 (1/3)	2-268
表 2.3.2-4	文献概要 (2/3)	2-269
表 2.3.2-5	文献概要 (3/3)	2-270
表 2.3.2-6	地下水組成	2-279
表 2.3.2-7	解析に用いた地下水の組成	2-280
表 2.3.2-8	セメントの化学組成	2-280
表 2.3.2-9	セメント系材料の仕様	2-280
表 2.3.2-10	緩衝材の仕様	2-281
表 2.3.2-11	クニゲル V1 の鉍物組成	2-281
表 2.3.2-12	クニゲル V1 の交換性陽イオン組成	2-281
表 2.4.1-1	平成 25 年度の成果と抽出した課題 (1 / 2)	2-294
表 2.4.1-2	平成 25 年度の成果と抽出した課題 (2 / 2)	2-295
表 2.4.1-3	HMC 連成モデルの確証試験の 5 か年の試験内容と工程	2-296
表 2.4.3-1	検討項目と研究計画	2-300
表 2.4.3-2	HMC 連成解析手法の検討平成 26 年度実施内容案	2-301
表 3.1.1-1	カルシウムシリケート水和物[3]	3-2
表 3.1.1-2	天然産トバモライトの熱的挙動と特徴	3-4
表 3.1.1-3	拡散試験条件	3-11
表 3.1.1-4	拡散試験条件	3-12
表 3.1.1-5	促進浸透試験条件	3-12
表 3.1.1-6	熱変成試験条件	3-14
表 3.1.1-7	収着試験条件	3-14
表 3.1.1-8	収着試験条件	3-15
表 3.1.2-1	C-S-H の合成条件	3-16
表 3.1.2-2	C-S-H の定温度試験の条件	3-16
表 3.1.2-3	C/S=0.83 の結晶子径および結晶化度	3-26
表 3.1.3-1	分析対象とした経年コンクリート試料	3-34
表 3.1.3-2	ピクセル数により求めた最頻値の C/S 値	3-54
表 3.2.1-1	各人工バリアの設計上考慮すべき機能の整理[1]	3-70
表 3.2.1-2	支保工に対する要件	3-74
表 3.2.1-3	コンクリートの標準的な施工方法[48]	3-77
表 3.2.1-4	コンクリートピット (上部) の配合[45]	3-78
表 3.2.1-5	上部ピットコンクリートの使用材料[45]	3-78
表 3.2.1-6	実効拡散係数試験結果[56]	3-81
表 3.2.1-7	コンクリートの打設方法[58]	3-81
表 3.2.1-8	ひび割れの発生要因[67]	3-84

表 3.2.1-9	防水性・水密性の観点からのひび割れの部材性能への影響[67]	3-87
表 3.3.1-1	骨材の分布と拡散係数の関係[76]	3-109
表 3.3.1-2	溶解試験手法の一覧	3-116
表 3.3.2-1	モルタル試験試料の配合一覧	3-123
表 3.3.2-2	予備検討に使用したモルタルの砂の物性	3-125
表 3.3.3-1	初期試料の密度と空隙率の測定結果	3-139
表 3.3.3-2	初期試料の熱重量分析結果	3-141
表 3.3.3-3	FAC30 ペーストの鉍物相の定量結果	3-141
表 3.3.3-4	BFSC70 ペーストの鉍物相の定量結果	3-142
表 3.4.2-1	物性値に及ぼす変動要因に関する調査結果の整理および抽出した課題	3-150
表 3.4.2-2	ひび割れの取り扱いに関する調査結果のまとめ	3-151

# 第1章 事業概要

## 1.1 背景

本調査が対象としているのは、再処理工場から発生する超ウラン元素を含む放射性廃棄物（以下、TRU 廃棄物という）であり、地層処分が想定されている。「はじめに」にもあるとおり、「特定放射性廃棄物の最終処分に関する基本方針」及び「特定放射性廃棄物の最終処分に関する計画」が改定され、TRU 廃棄物は高レベル廃棄物との併置処分の実施も念頭に、地層処分事業という統合された計画とすることが決められ、同改正法は平成 20 年 4 月より施行されている。最終処分の開始を、平成 40 年代後半を目途に事業を進めるというスケジュールが掲げられ、現在、NUMO が高レベル放射性廃棄物の地層処分に加え、TRU 廃棄物の地層処分の実施主体となり、事業を行うための検討がなされている[1]。

TRU 廃棄物の地層処分に向けた検討課題は、各研究開発機関等を中心とした「地層処分基盤研究開発調整会議」によって取りまとめられ、緊喫に調査を実施すべき課題として挙げられている。こうした背景の中、TRU 廃棄物の処分に係わる人工バリアの長期性能評価に関する課題のうち、本調査では、人工バリア材料の長期挙動評価と評価のための初期設定の設定についての課題を取り上げ、これを調査することとした。

人工バリア材料の長期挙動に関しては、平成 24 年度までに、セメント系材料に関しては、アナログ試料の分析評価、混合セメントに関するデータ取得、及びモデル確証・評価、ベントナイト系材料に関しては、化学挙動と力学挙動を相互に考慮した緩衝材の長期挙動評価の必要性が示された。現実的評価に基づいて施設設計の合理化に資するためには、これらの課題を解決し、処分環境及び材料の多様性に起因する評価の不確実性を低減させると共に、人工バリア長期性能評価の信頼性を向上させることが重要である。また、実際の処分場でこれらの材料を採用した場合の成立性についても議論すべきである。

そこで、本技術開発では、人工バリア材の長期挙動に関して抽出された課題の解決のために、平成 24 年度までに本事業において抽出された課題を解決するために、必要なデータを取得し、試験によって得られたデータを活用した現象のモデルや解析手法の検討等を実施する。

## 1.2 目的

TRU 廃棄物の地層処分における、人工バリアの長期挙動評価のために、今後 5 カ年の事業として、「人工バリア材料長期挙動評価」では、主に緩衝材を対象に、力学-化学（HMC）連成挙動および解析による長期挙動評価の信頼性を高めることを目的とし、確証試験と解析への適応を検討する。一方、「人工バリア初期条件の設定」では、セメント系材料を主として、長期挙動評価への初期条件の設定および影響に着目し、解析精度の向上を目的として操業中の熱の影響、施工による初期設定への影響等を検討する。両者とも確証し、現象のモデルとするにはある程度の長期試験が必要となるため、1 年目となる今年度は、長期試験を含む試験の必要性、重要度を抽出することに注力し、そのための予備試験を多く実施する。

### 1.3 本事業のこれまでの成果概要

本事業は平成 24 年度までの検討において、①多様なセメント系材料の長期変質挙動の確証試験、②セメントーベントナイト相互影響の確証試験、及び③人工バリア性能評価解析の高度化に分けて、地下環境条件に対応した人工バリア材料の多様性を考慮したセメント系材料及びベントナイト系材料の変質データを取得した。また、変質に伴う物質移行特性及び力学特性の変化に関するデータを取得し、得られたデータを元に人工バリアの長期性能評価手法の構築及び高度化を目標として実施した。以下に項目毎に主な成果を示す。

#### 1.3.1 セメント系材料の長期変質挙動の確証試験

セメント系材料の長期変質挙動の確証試験では、多様な材料、多様な環境を考慮したセメント系材料の性能評価及び変質解析の信頼性向上及び不確実性の低減を目的として検討を実施した。多様な材料として、混和材を使用したフライアッシュセメント(FAC)、高炉セメント(BFSC)及びシリカフェーム混合セメント(SC)を対象として検討し、多様な環境として、降水系地下水及び海水系地下水の影響について検討した。図 1.3.1-1 にセメント系材料の長期変質挙動の確証試験における各検討の位置付けを示す。変質に伴う物質移行特性及び力学特性変化のモデル化は、解析初期値及び変質に伴い変化する特性値の予測に関して、空隙構造及び水和物の細孔表面電荷に着目したモデルの検討を実施した。溶解変質モデルの構築に係わる試験は、多様なセメント系材料の多様な環境での溶解変質挙動に関して、セメント系材料の統一的な初期鉱物、二次鉱物の設定手法の構築等のための試験データの取得を行った。経年コンクリート（アナログ試料）の分析の検討では、製造後長期間経過したコンクリートの分析を実施し、その情報より、変質解析の初期値や変質過程の妥当性の確認や反映事項の検討を行なった。

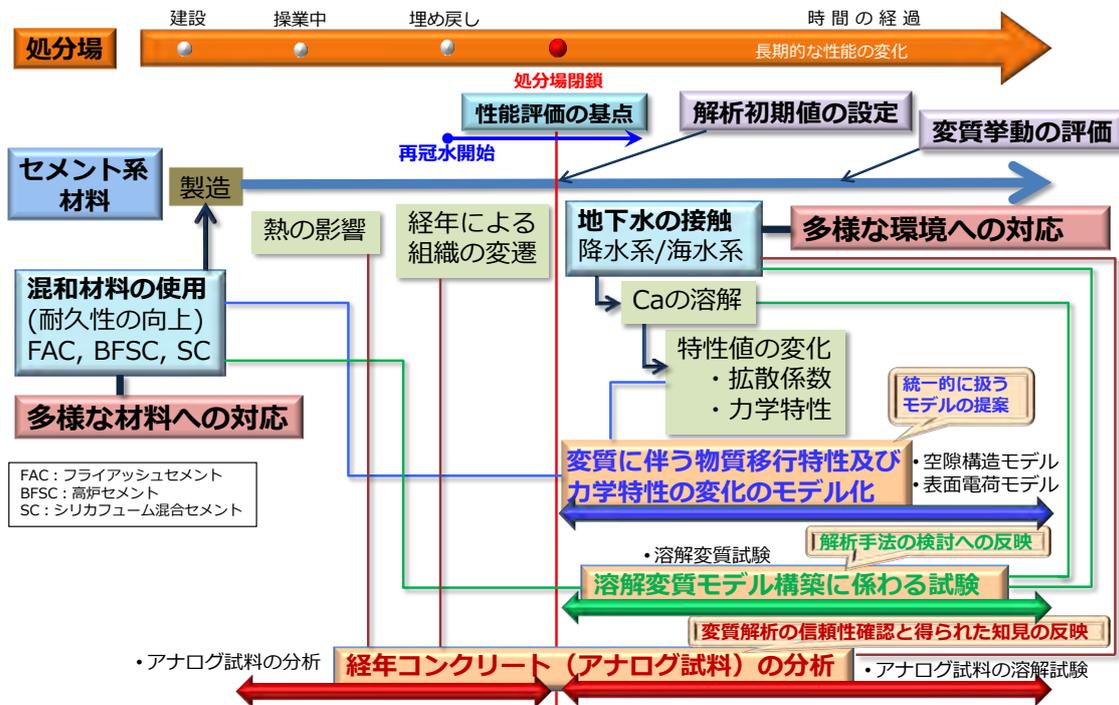


図 1.3.1-1 セメント系材料の長期変質挙動の確証試験の各検討の位置付け

(1) セメント系材料の物質移行・力学特性変化に関する計算手法の高度化

セメント系材料の物質移行及び力学等に関する特性値は、図 1.3.1-1 に示す様に、地下水の接触による溶解変質(Caの溶解)による空隙構造の変化の影響を受ける。そのため、溶解変質による特性値の変化を性能評価解析へ反映して計算する必要がある。本検討では、多様な材料への対応として、図 1.3.1-2 に示す様にこれまでセメントの種類によって空隙率と拡散係数の関係が異なっていたのを統一的に算定できるモデルの検討を実施した。空隙構造と物質移行特性に関して文献を調査した結果、フライアッシュの混入によって空隙径が小径側にシフトしていること、様々な物質移動モデルが空隙率及び空隙構造を基本にしており、実験値や実測値との整合が取れている一方、物質移動特性に影響を及ぼす空隙径が文献によって異なること、既往のデータでは水銀圧入法によって得られた空隙率しか指標がないことが明らかになった。

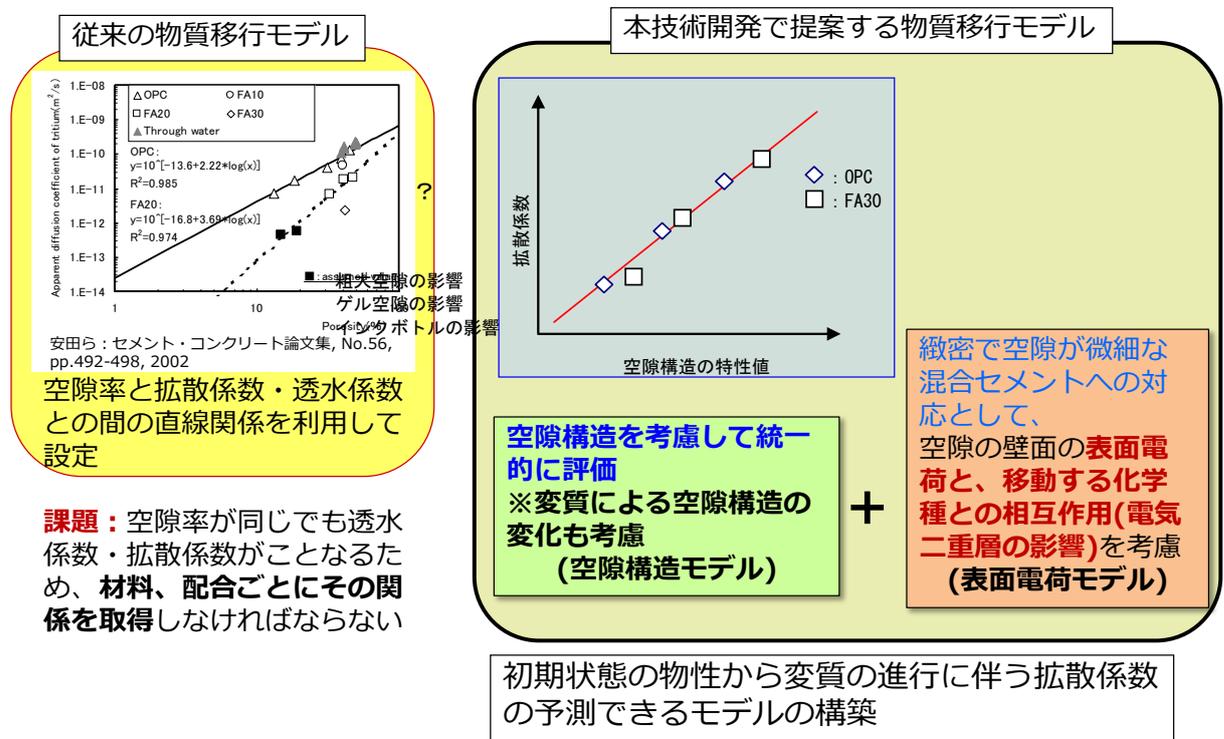


図 1.3.1-2 セメント系材料の物質移行・力学特性変化に関するモデル化の概要

本検討では、セメント系材料の空隙構造について、微細な空隙に加え水和物の表面電荷の影響にも着目し、対象とする特性値は、物質移動特性として拡散係数について、初期のセメント系材料の状態から変質に伴う特性値の変化を予測できるモデルの構築の検討を行った。力学特性変化については、圧縮強度、静弾性係数について検討を行った。

図 1.3.1-3 に空隙構造モデルによる拡散係数の算定手順を示す。空隙構造モデルを使用した物性評価モデルは硬化体断面の反射電子像から三次元モデルを構築し、イオンの拡散係数を解析するモデルを検討した。イオンの移動は粗大空隙と C-S-H (を主成分とする Ca(OH)<sub>2</sub> 以外の水和物) 内を拡散すると仮定している。C-S-H 内の拡散係数モデルを、実験結果をもとに高度化し、空隙構造モデルによりセメント硬化体内の塩化物イオンの拡散係数を算定評価した解析

結果は比較的良く実験値と一致していた (図 1.3.1-4)。これにより、拡散試験を実施しなくとも、セメント硬化体の反射電子像及びマイクロインデンテーションの測定結果により拡散係数を推定できる。また、本モデルは混合セメントについても検討し、C-S-H 部分の拡散係数算定等に課題が残るが、健全なセメント硬化体の拡散係数をおおむね予測できることを確認している。

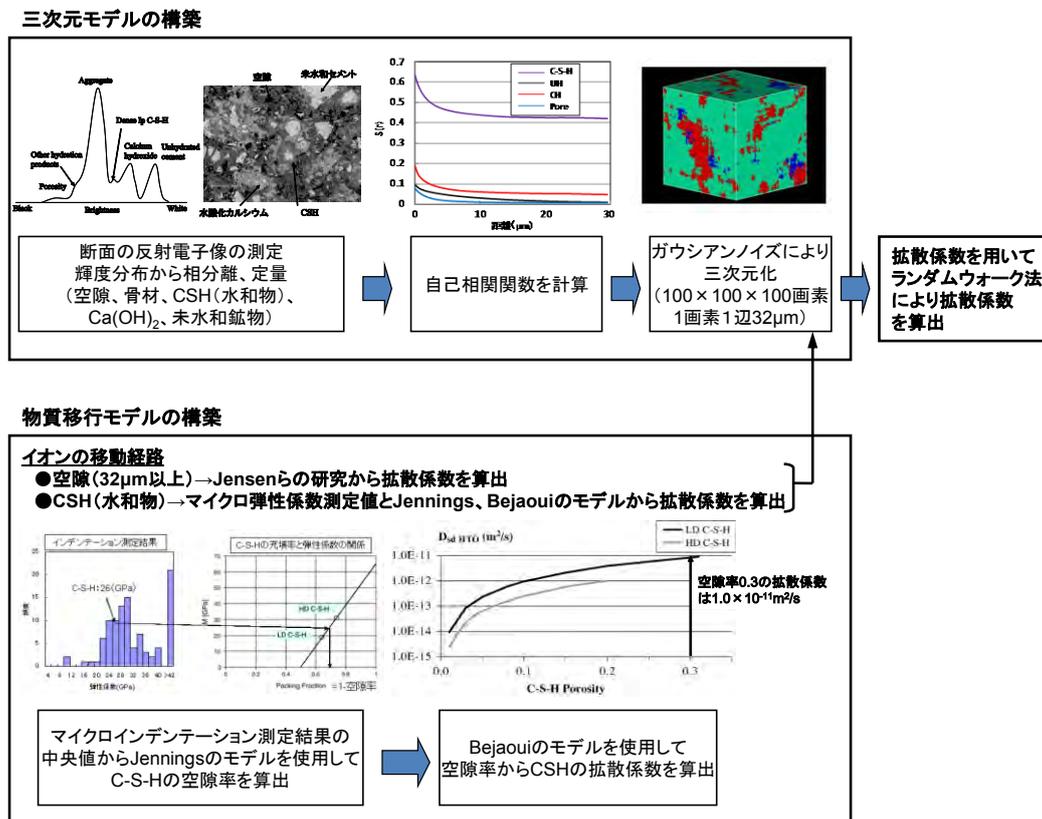


図 1.3.1-3 空隙構造モデルによる拡散係数の算定手順

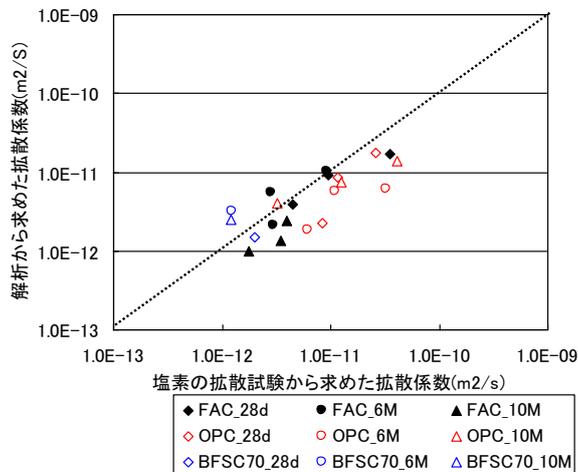


図 1.3.1-4 空隙構造モデルによる拡散係数の算定結果(健全なセメント硬化体)

物質移行に係わる溶解変質に伴う重要な物性変化は空隙の増加である。ランダムウォークモデルでは物質の移行経路は粗大空隙と C-S-H であることから、溶解変質に伴う空隙の増加は、粗大空隙と C-S-H 内の拡散係数の増加で表現できる。OPC 硬化体の主要な水和物は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と C-S-H であり、溶解は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H の順に進む。以上の点を鑑みた、空隙構造モデルによるセメント系材料の変質に伴った拡散係数の算定手法を表 1.3.1-1 に示す。これらのモデルを適用して、OPC ペースト硬化体の初期試料の空隙構造モデルから溶解変質した試料の拡散係数を予測した。実測値と予測値は比較的良く一致し、初期試料から溶解変質した試料の拡散係数を予測できることを確認した。なお、本検討では OPC においてモデルの構築の検討をしたが、混和材を使用した FAC、BFSC 及び SC の硬化体は、主要な水和物と溶解過程は OPC と同様であるため、C-S-H の拡散係数について検討の余地があるが、本モデルを適用できる。

ペースト硬化体内のイオンの移動は空隙構造のほかに細孔表面電荷の影響を受けると考えられる。混和材を添加したセメント系材料では、同じ配合の場合、空隙率は大きく変わらないが、空隙径は小さくなる傾向にあり、イオンの浸透は著しく抑制される。混合セメント硬化体内のイオンの移動に関しては空隙構造のほかに表面電荷やそれに伴う電気二重層の影響も大きいと考えられ、表面電荷サイトを塩化物イオンの移動に適用したモデルを検討した。主要な水和物である C-S-H の表面電荷サイトをモデル化したが、OPC 水和物に適用できると考えられるサイト密度を使用した 1site モデルで混合セメント硬化体中のイオンの移動は表現できなかったことから、混和材由来の C-S-H が存在すると仮定し、混和材由来の C-S-H の電荷サイト密度を想定した 2site モデルによって、BFSC や FAC の硬化体のイオンの移動を評価した。BFSC は比較的良くイオンの移動を再現できたが、スラグ添加量を変化させた試料では必ずしも一致しなかった。スラグやフライアッシュ等の混和材を添加することによって Al の量が多くなり、C-S-H ではなく C-A-S-H の形態をとることが指摘されている。今後、C-A-S-H の表面電荷やイオンとの反応について検討、および溶解変質をした場合の細孔表面電荷を考慮した計算の検討が必要と考えられる。

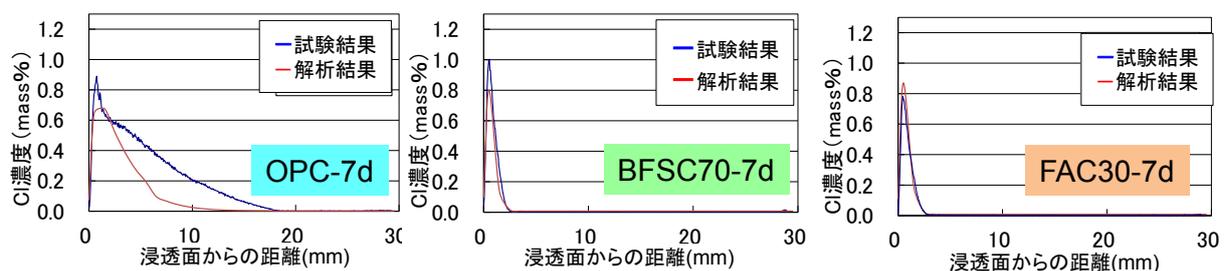


図 1.3.1-5 表面電荷モデルによる解析結果と試験結果の比較

前述の表面電荷モデルの成果を空隙構造モデルにより多様な材料への対応に反映する検討を実施した。表面電荷モデルでは C-S-H の細孔表面の電荷を考慮したモデルで、混和材を使用したセメント系材料の拡散挙動の違いを表現できるものである。ここでは、C-S-H 単体の硬化体として表面電荷モデルで塩化物イオンの浸透挙動を計算し拡散係数を算出した。拡散係数の試験結果と空隙構造モデルによる計算結果を比較すると、OPC(1site)では健全試料で小さく算

定され、BFSC 硬化体(2site : OPC の表面電荷サイトと混和材由来の表面電荷サイトを設定)の計算値は実験値よりも1桁大きな値となった。表面電荷モデルにおいて、混和材が入った場合の表面電荷サイトに関する検討が十分ではない点その原因の1つとして考えられ、課題が残されている。

本検討では一般構造物の劣化の診断等に評価実績が多い塩化物イオンの拡散係数を対象としてきた。処分施設の評価において種々のイオンの拡散係数が必要となるが、評価に使用されることが多いトリチウムの拡散係数を空隙構造モデルで算定した(図 1.3.1-6)。空隙率が増加するに従ってトリチウムの拡散係数も大きくなり、その相関は実測値と解析結果で一致しており、空隙構造モデルにより OPC ペースト硬化体のトリチウムイオンの移動も評価できた。文献値に比較して解析値は拡散係数が小さい傾向なのは、文献値がコンクリート及びモルタルのデータであるのに対して、解析値はペーストで評価してあるためと考えられる。コンクリート及びモルタルは、骨材が加わることにより粗大な空隙が増加するため、拡散係数は大きくなる考えた。本検討ではセメントペースト試料を対象にモデル化したが、セメント系材料は実際にはモルタルやコンクリートとして使用されることから、今後、骨材の影響を考慮することが必要だと考えている。

さらに、空隙構造モデルに局所的な引張破壊を考慮することにより、セメント硬化体のマクロな圧縮強度を評価しうる非線形ボクセル有限要素解法を適用したモデルを使用し、モデルの適用性を検討した。モデルにより大まかな圧縮強度の推定は可能であるが、圧縮強度は空隙率と良い相関があることから、空隙率でモデル化できると判断した。静弾性係数に関しても空隙率との関係でモデル化できるものと判断した。なお、本検討では、セメントペーストを対象としてきたことから、実際に処分施設で使用される骨材を含むコンクリート及びモルタルでの算定手法の検討が必要である。

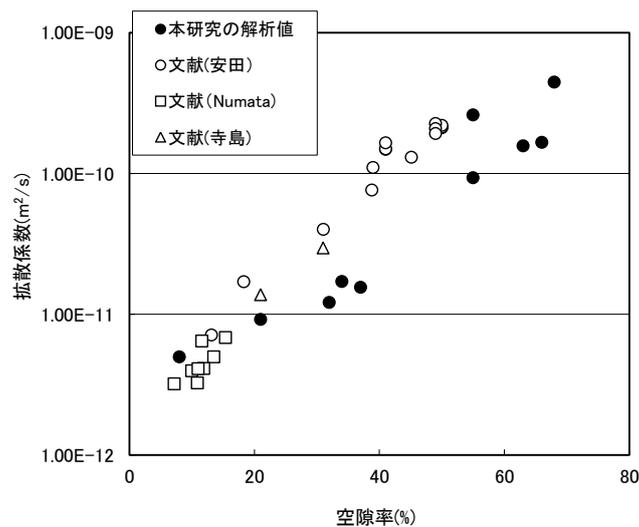
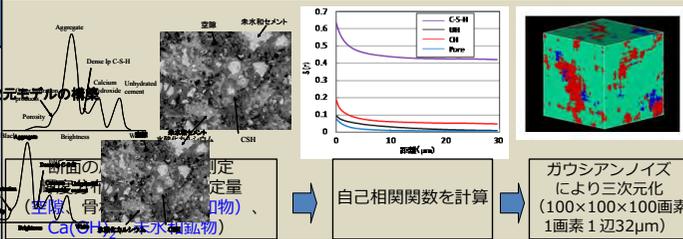
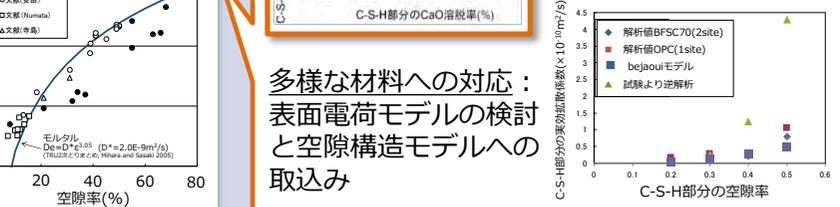


図 1.3.1-6 空隙構造モデルによるトリチウムの拡散係数の算定結果と文献値の比較

表 1.3.1-1 空隙構造モデルによるセメント系材料の変質に伴った拡散係数の算定方法

算定手順	内容・設定			入力情報
1)硬化体の構成	3Dモデルにて、構成要素各鉱物の割合、3次元の構成を割り当てる [構成要素] <ul style="list-style-type: none"> <li>粗大空隙</li> <li>Ca(OH)<sub>2</sub></li> <li>C-S-H</li> <li>未水和セメント</li> </ul>			
2)各構成要素の設定	<b>粗大空隙</b> 移行経路とする ⇒自由水中の拡散係数	<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b> 未溶解 移行経路としない	<b>C-S-H</b> 未溶解：移行経路とする ⇒C-S-H部分の空隙率に応じて拡散係数を設定 溶解：移行経路とする ⇒C-S-H部分の溶解の程度に応じて拡散係数を設定	拡散係数を用いてランダムウォーク法により拡散係数を算出 ※初期値 マイクロインデンテーションの測定結果よりC-S-H部分の拡散係数を設定 ※変質解析と連携 Ca(OH) <sub>2</sub> の減少量に関する情報 ※変質解析と連携 C-S-Hの溶解に関する情報(Ca/Si比、CaO溶解量等)
3)拡散係数の算定	ランダムウォーク法により、3Dモデルと構成要素の拡散係数により硬化体の拡散係数を計算			

## (2) セメント系材料の溶解変質モデルの構築に係わる試験

平成14年度から平成18年度にわたり実施した「人工バリア長期性能確証試験」においては、人工バリアを構成するセメント系材料として OPC 及び FAC の長期にわたる化学的な変質現象を明らかにすることを目的として溶解変質試験を実施した。

現在、日本工業規格（JIS）に規定されているセメントには、既に化学的変質過程を評価した普通ポルトランドセメント及びフライアッシュセメントに加え、高炉スラグセメント及びシリカセメント等がある。土木建築資材として使用されるセメントは、モルタル・コンクリートの目標性能、使用される環境条件、施工条件等によって適切な種類のセメントが選定される。TRU 廃棄物処分施設で使用されるセメント系材料も同様に、処分施設の立地環境、地下水成分、セメント・コンクリートに対する要求性能等を勘案して選択されると考えられるが、現時点においては立地条件等不明な点が多く最適なセメントの種類を特定することができない。

多様なセメント系材料及び多様な環境条件に対応したセメント系材料の長期性能評価を実施するため、BFSC 及び SC の変質試験を実施して、溶解変質挙動に関するデータを取得し、変質解析に関わる初期鉱物及び二次鉱物の設定、変質過程を把握した。OPC 及び FAC については、海水系地下水での変質挙動に関する試験を継続して溶解変質挙動に関して把握した。以上の成果を元に多様なセメント系材料の溶解変質モデルの構築のために、解析手法の高度化において統一的な鉱物設定手法や解析の検証を実施した。

溶解変質に関わる試験は、粉末溶解試験（バッチ式、液交換式）及びバルク試料の溶解試験を実施し、地下水の条件は降水系地下水（模擬降水系高 pH 地下水（FRHP）を使用）、海水系地下水（人工海水を使用）及びイオン交換水、セメントの種類は BFSC 及び SC とした。OPC 及び FAC は、海水系地下水のバルク試料の溶解試験のみ継続してデータを取得した。

粉末溶解試験の結果では、BFSC や SC の変質では、その変質試験から同定された鉱物がこれまで実施されてきた OPC や FAC の変質で確認されている初期鉱物及び二次鉱物と若干異なるもののほぼ同様と考えられる。

BFSC 硬化体については、未反応のスラグの緩やかな水和の進展など、長期にわたる溶解変質過程を評価する初期鉱物の状態として今後も緩やかに変化する可能性があり、より長期間の浸漬試験を実施する必要も考えられる。

バルク試料の溶解試験によると、BFSC 及び SC の硬化体はイオン交換水及び降水系地下水に浸漬した場合に、Ca が溶解した接液面からの深さは、浸漬9か月では1mm程度以下であり、Ca の溶解速度は遅いことを確認している。海水系地下水に浸漬した試料の EPMA による断面観察結果を図 1.3.1-7 に示す。図 1.3.1-7 によれば、OPC 硬化体は、接水面から深さ15mm程度まで Ca が溶解しているが、FAC、BFSC 及び SC 硬化体では、Ca の溶解している領域は殆ど観察されず、溶解変質の進行は OPC 硬化体に比べかなり遅いことを確認された。

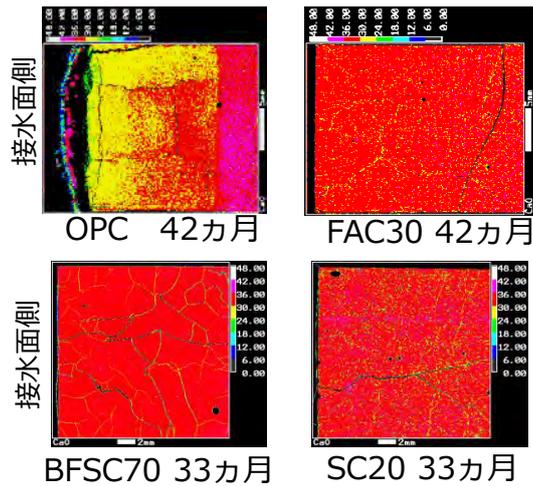


図 1.3.1-7 バルク試料の浸漬試験の EPMA による試料断面の観察結果  
(人工海水浸漬、Ca 濃度分布)

以上のように、溶解変質試験の結果より、BFSC や SC の変質では、変質試験から同定された鉱物がこれまで実施されてきた OPC や FAC の変質で確認されている初期鉱物及び二次鉱物と若干異なるもののほぼ同様であった。また、BFSC、SC 及び FAC は、硬化体中のポルトランドライトは少ないため、変質過程は OPC 硬化体に含まれるポルトランドライトの溶解の後に C-S-H が溶解する過程(Region3)での変質挙動であると考えられる。よって、多様なセメント系材料の溶解変質解析は、OPC の変質解析に適切な鉱物設定を行い、変質の進行速度を考慮することで対応が可能と考えられる。

なお、FAC、BFSC 及び SC において、これまでの粉末溶解変質試験より明確に確認できていない C-A-S-H の生成及び溶解及び Mg を含む鉱物の(海水系地下水の場合)の挙動の把握、バルク試料の浸漬試験においては変質深さが少ないため長期の試験により溶解挙動の把握が必要である。BFSC 及び SC 硬化体の接水部では空隙量の減少が確認されていることから、OPC に比較して長期にわたり継続する BFSC の水和に伴う挙動及び二次鉱物生成の影響の把握が必要である。これらの事項を今後確認することで、多様なセメント系材料及び環境における溶解変質解析の信頼性を向上させることが出来ると考えられる。

### (3) 経年コンクリート(アナログ試料)の分析

経年コンクリート(アナログ試料)は、人工構造物として作製時から 40~90 年程度経過したコンクリートであり、地層処分の処分場の建設から閉鎖までの期間を考えると、概ね処分場の閉鎖時のセメント系材料の材齢を模擬できる試料である。これまでに、セメント系材料の長期的な変遷評価において、初期値として打設直後の鉱物の組成を用いてきたことの妥当性及び保守性の検討のために、この試料を分析した。加えて、これら経年コンクリート試料を用いて浸漬試験を行い、これまでに実施されてきたセメント系材料の変質試験等で確認されているような変質現象が、実構造物のコンクリートにおいても再現できるかを検討した。対象とした試料は、建設後 40~90 年程度経過した、セメント工場の回転窯の基台より得たコンクリートコアから採

取したものである。コンクリートコアを得た部位は、地上部の長期間熱影響を受けた部位(推定温度 70~100°C)及び熱影響を受けていない部位、地下部の地下水の影響を受けた部位(降水系及び海水系)である。図 1.3.1-8 に経年コンクリートの採取場所の写真を示す。なお、これらの経年コンクリートに使用したセメントは OPC である。



(a) 地上部、熱影響あり (b) 地下部、熱影響なし

図 1.3.1-8 経年コンクリートの採取場所の写真

処分場の建設時点から変質解析の基点である処分場閉鎖時点までの間に、図 1.3.1-1 に示す様に、セメント系材料は廃棄物からの熱の影響や経年による組織の変遷を受けることが考えられる。経年コンクリートの試料について、鉱物組成、配合推定、圧縮強度、細孔径分布(空隙率)、透水係数、NMR、EPMA(試料断面の元素濃度分布)を実施した。これらの分析及び試験から得られた結果より、変質解析の初期設定の妥当性を検討した。加えて、地下水と接触した試料の変質状態かから、溶解変質解析で考えられている変質過程との差異についても検討した。

鉱物設定については、これまでの OPC の変質解析と大きく変わらないことを確認したが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が検出されない点及び熱影響による C-S-H の結晶化が進行していることが異なる点である。なお、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が未検出である点は、地上部のコンクリートでも確認されており、地下水等の接触による Ca 溶解が原因ではないと推定され、ポゾラン反応の様に C-S-H が生成したことが考えられる。C-S-H の結晶化の進行により、C-S-H の Ca/Si 比が 0.83 程度となっており、通常のコンクリートより低い。この現象には Si の供給が必要であるが、フライアッシュ等の混和材は使用していないことから、コンクリート中の骨材より供給された可能性がある。また、経年コンクリートの物理特性は、配合推定の結果と併せると、圧縮強度の低下や空隙率の増大は発生していないと考えられる。

地下水に接触した経年コンクリートの変質の状態は、降水系地下水と接触したケースは  $\text{CaCO}_3$  が生成し、変質深さは 6mm 程度であった。海水系地下水と接触したケースは Mg を含む鉱物が表層に付着していたが、変質はほとんど確認されなかった。これまでの変質解析において考慮している変遷と異なる挙動は確認されなかった。

経年コンクリートの熱影響を受けた部位、熱影響を受けていない部位について、粉体試料の浸漬試験及びバルグ試料の浸漬試験を実施した。結果より(図 1.3.1-9 及び図 1.3.1-10 参照)、

熱影響がない試料では、初期試料に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が存在し、液相組成を支配する制限固相となっていることが分かった。液固比の増加とともに液相の pH 及び Ca 濃度の低下が確認され、固相においては、C-S-H の溶解が見られた。 $^{29}\text{Si}$  NMR での分析では、溶解変質の進行に伴う C-S-H の Si 鎖長が長くなることを確認した。これらの結果より、経年コンクリートにおいてもこれまで評価されている現象と同様な変質を伴う鉱物の変遷が生じるものと考えられる。

熱影響がある試料では、初期試料において  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は検出されず、熱影響がない場合に見られなかったトバモライトが確認された。 $^{29}\text{Si}$  NMR の解析結果からも C-S-H も結晶性の高いトバモライト構造となっていることが確認された。鉱物定量結果では、固相の C-S-H はすべてが結晶化しているわけではなく、トバモライト組成の  $\text{Ca}/\text{Si}=0.83$  に近い値となっている C-S-H 相が混在している状態であると推測された。

また、熱影響のある試料の浸漬試験では、液相の pH は 10.5 前後を示し、液固比による変化は認められなかった。C-S-H の溶解はあるものの、熱影響なしの系に比較して溶解量が少なく、変質は遅いものと考えられる。つまり、熱影響により一部結晶化した試料においては、溶解を伴う変化が少ないことが確認された。

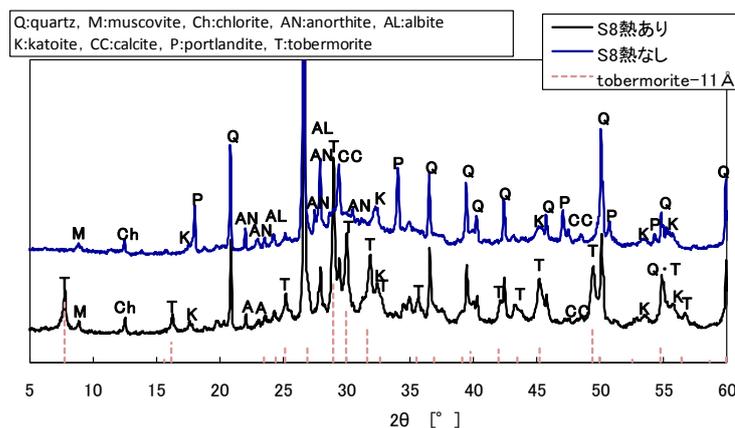


図 1.3.1-9 経年コンクリートの粉末溶解試験：固相の鉱物同定結果

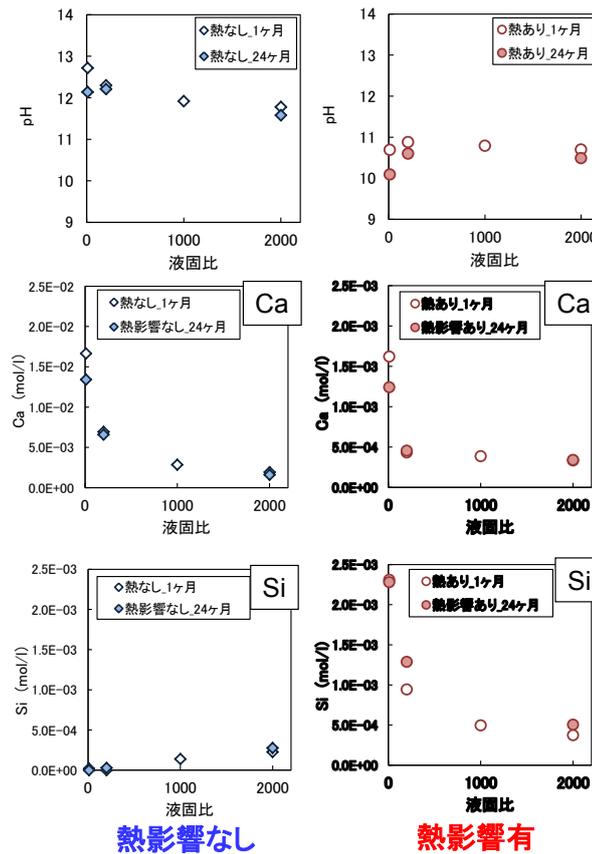


図 1.3.1-10 経年コンクリートの粉末溶解試験：液相分析結果

経年コンクリートのブロック試料の浸漬試験の結果によると、浸漬 10 か月後の試料断面の EPMA 面分析から確認した Ca の溶脱領域は、いずれの試料も接液面から約 1mm までの範囲であり変質領域は少なく、熱影響を受けた試料は、変質領域が明確ではない(図 1.3.1-11 参照)。空隙率の測定結果によれば、未変質部の連続空隙率が熱影響を受けたケースでは熱影響を受けていないケースよりも大きいことも確認されている。浸漬 36 ヶ月までの液相の pH の変化は少なく、固相の溶解変質は進んでいないものと考えられる。今後も試験を継続すると共に、変質の状態を確認し、変質解析への反映事項を抽出する必要がある。

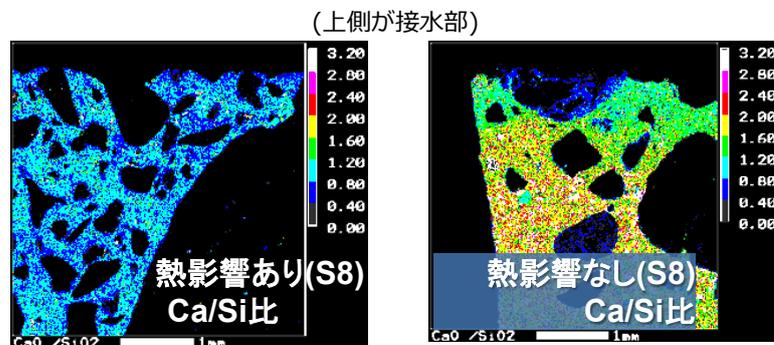


図 1.3.1-11 経年コンクリートのバルグ試料の浸漬試験：EPMA 面分析結果

以上の試験に用いた熱影響を受けたコンクリートの温度履歴の推定値は 70~100°Cであった。今後、Ca(OH)<sub>2</sub>の消失及び熱影響による C-S-H の結晶化については、配合(骨材の影響)や温度条件について把握し、特に C-S-H の結晶化については、TRU 処分概念で制限温度としている 80°C以下で結晶化が進行する場合は、変質解析の初期設定、物質移行の拡散係数及び分配係数等の物性値の設定への影響を及ぼす要因について検討が必要である。

### 1.3.2 セメントーベントナイト相互影響の確証試験（その1） 化学的変質に関する試験

人工バリアの長期挙動のうち、多様なセメント系材料及び地質環境を考慮した、セメントーベントナイトの相互影響によるベントナイト材料の化学的変質（鉱物相の変化及び溶解）に関する各種の試験及び解析的な検討を実施した。また、長期のセメント影響によるベントナイトの変質に関する知見の確証を得るため、天然の高カルシウム含有地下水によるベントナイト変質に関するナチュラルアナログデータの取得を実施した。

#### (1) セメントーベントナイト接触供試体の界面近傍の分析

材料及び地下水条件の多様性を考慮したセメント系材料及びベントナイト系材料の相互作用による変質データの取得、及び拡充のため、界面近傍の詳細分析について検討した。分析の対象は、セメント-ベントナイトの長期接触試験（浸漬試験）により得た。試験は平成 17 年度に開始した。試験には、セメントは水/セメント比を変えた OPC の他に FAC を、ベントナイトはクニゲル V1 と MX80 を用いている。セメントーベントナイト接触界面における化学的変質や二次鉱物の生成挙動について、従来分析である EPMA（電子線マイクロアナライザー）及び XRD（X線回折）等による分析及び、ベントナイトの Ca 型化、C-S-H の Ca/Si 比の変化等を定量的に把握した。さらに、これらの分析と合わせて、放射光を用いた XAFS 分析による界面の極近傍の位置分解能の高い定量分析を目的として、その分析方法の適応性を検討した。

XAFS 分析の試料調整、X線の検出方法、検出器の開発、データの解析方法について検討を重ねてきた結果、平成 24 年度までにその適応性が評価できるレベルにいたった。体的には、ベントナイトの接触面から深さ方向への二次鉱物生成等の変質状況を、試料を 1mm 間隔で粉末化してペレットにして透過法により測定し、品質の高いスペクトルを得ることができた。クニゲル V1 の組成等を考慮し、パターンフィット法で Ca 鉱物の分離定量を実施した。図 1.3.2-1 に示すように、全 Ca 量に対し、10%以上の Ca が含まれている鉱物種に関しては定量値が得られた。

C-S-H についてもそのスペクトルが特定でき、定量値が得られたが、C-S-H の Ca/Si 比を特定する分析については、合成試料を使って詳細に検討した結果、XAFS 分析では分離ができないことを明らかになった（図 1.3.2-2 参照）。

また、薄片試料に直接ビームを照射する原位置測定は、空間分解能の高いフォトダイオード一次元検出器を使用し、得られたスペクトルを上述の粉末化した測定方法を適用することにより、0.05mm 間隔の高分解能な XAFS 分析が可能になった。

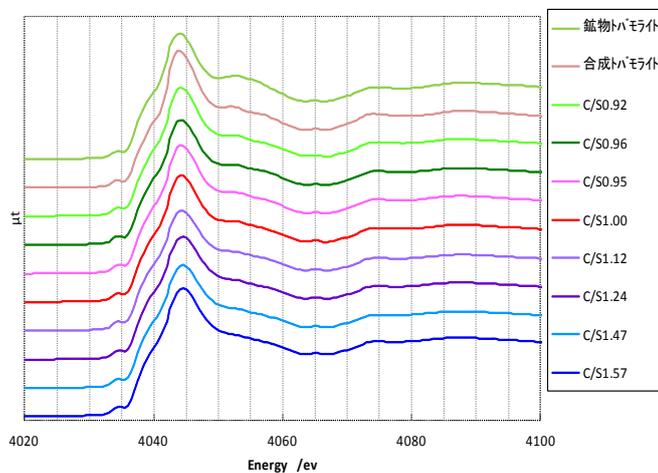
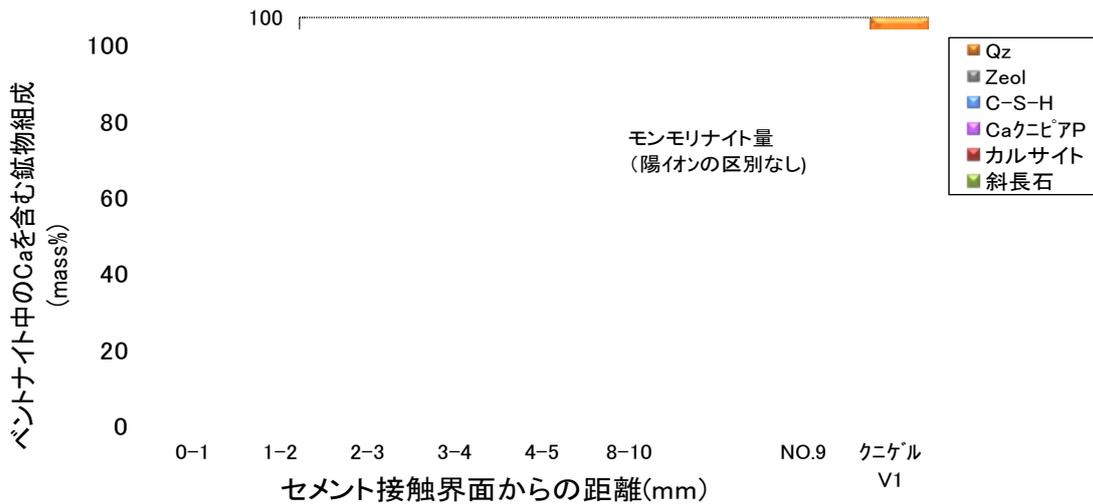


図 1.3.2-2 合成 C-S-H およびトバモライトの XANES スペクトル

XAFS 分析によって定量値を得るためには他の分析手法による Ca 含有量、鉱物種の特異、鉱物の組成等の情報が必要であるが、界面近傍のベントナイトの変質挙動を把握するための分析手法として十分に適用できる分析方法であると考えられる。このため、今後は他の試料への応用によって、その精度の確認や分析の汎用性について検討することが必要であろう。

図 1.3.2-3 に本検討で実施した分析によって得られる結果を図示した。従来の分析手法と XAFS 分析を総合することにより、界面近傍の変質挙動の情報を得ることができるようになった。この情報を長期挙動予測の解析的な評価手法で利用することにより、予測の不確実性を低減する効果があると考えられる。

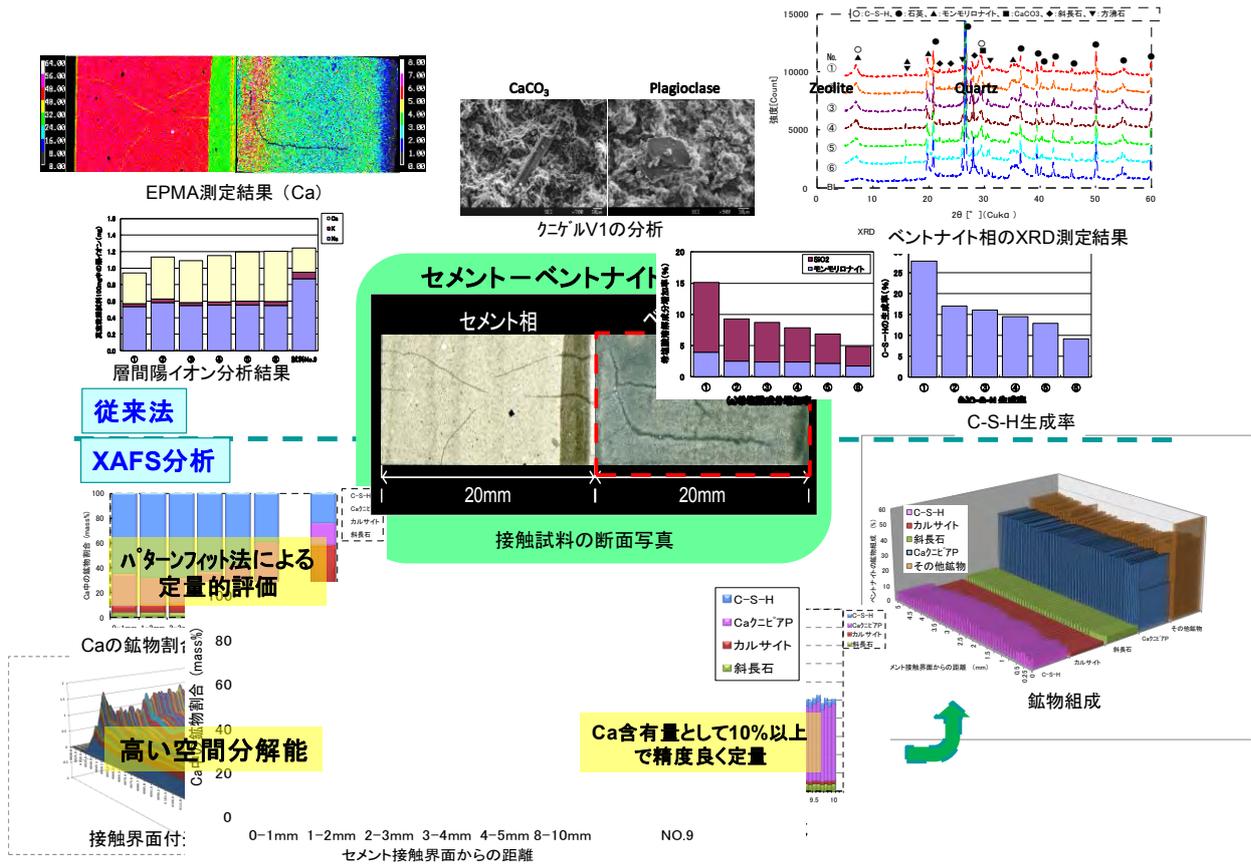


図 1.3.2-3 接触界面近傍の分析のまとめ

## (2) 圧縮系でのベントナイトの溶解速度に関する試験

本研究では、19年度に取り上げた「圧縮されたベントナイトでは溶解速度は加速するのか」という課題に対しての回答を得るべく検討を行った。この問題のためには、飽和に近い条件での溶解速度の測定が必要であり、また、圧縮系での溶解速度式の適用性を確認することが必要であった。研究のまとめを表 1.3.2-1 に示す。

そのため、圧縮環境下でマイクロな現象を in-situ で捕らえる位相干渉計での測定 (図 1.3.2-4 参照) と低圧縮でのカラム試験 (図 1.3.2-5 参照) による溶解速度測定の両方によって、確認試験を行った。干渉計での試験は微量の変化を捉えることができるため、遅い溶解速度を短時間で測定できる利点があり、また、圧縮圧力も可変である。カラム試験は高圧縮化 (高乾燥密度) では安定した通水が難しいため、低圧縮で 2 水準の試験を行い、バルクでの溶解速度に対する圧縮の影響を見るために行った。それぞれの試験後の試料に対し、AFM による測定を行い、表面積、あるいは体積の変化のデータを取得し溶解速度を得た。また、現象を確認するためのフロースルー試験、バッチ試験も必要に応じて行い、各試験後の試料は FE-SEM, EPMA, XRD, ラマン分析などの分析手法を用いて、その性状を観察、定性、定量を行った。

試験により得られた結果を基に、溶解速度式の定式化のための検討と再現解析を行った。定式化の検討においては、干渉計で得られる表面高さの変位を溶解速度に変換するための検討、試験での圧縮と密度の関係のデータ処理による算出、歪みの影響の評価、未飽和度の影響の評

価を含め、化学ポテンシャル、比表面積の幾何学的評価等を行った。また、カラム試験に対しては地球化学解析を行い、分散系での溶解速度式の圧縮系への適用性を確認するために、比表面積の評価、溶解速度式の検討、アナルサイム及びカルセドニの生成・溶解の考慮の仕方、熱力学データベースから与えられるデータによる影響等について検討した。

これらの検討の結果、圧縮系での溶解速度は分散系より遅くなることを確認した。カラム試験、干渉計試験の双方で1桁以上遅くなるという結果であった(図 1.3.2-6)。但し、干渉計での測定における初期は分散系と同等の速度が得られる場合も見られたが、これは圧縮により歪みができただけで初期に溶けることにより、分散系並みの溶解速度が得られたものと考えられ、速度は時間の経過と共に遅くなり、定常にいたると1桁以上遅い溶解速度となった。従って、これまで使われてきた分散系での溶解速度が安全側であるということを確認できる結果が得られたと言える。

溶解速度式を定式化するにあたり、物理的要因(反応比表面積の変化の効果)と化学的要因( $\Delta G$ の変化)について検討したが、化学的要因の寄与はわずかであり、物理的要因が大きかった[2]。カラム試験の再現解析では、未飽和度、比表面積、随伴鉱物の反応速度の考慮、熱力学データの吟味などを行うことによって解析による再現が可能であり、比表面積を圧縮効果として考慮することにより、分散系の溶解速度式が適応可能であることを示した。また、解析に用いた反応比表面積、反応速度はどれも干渉計で取得したデータと整合的であった。さらに、どちらの結果からも、圧縮系のモンモリロナイトの溶解速度の評価には反応比表面積の減少の効果が重要であることが確かめられ、表面積の評価の精度を高めることが不確実性の低減に繋がると考えられる。

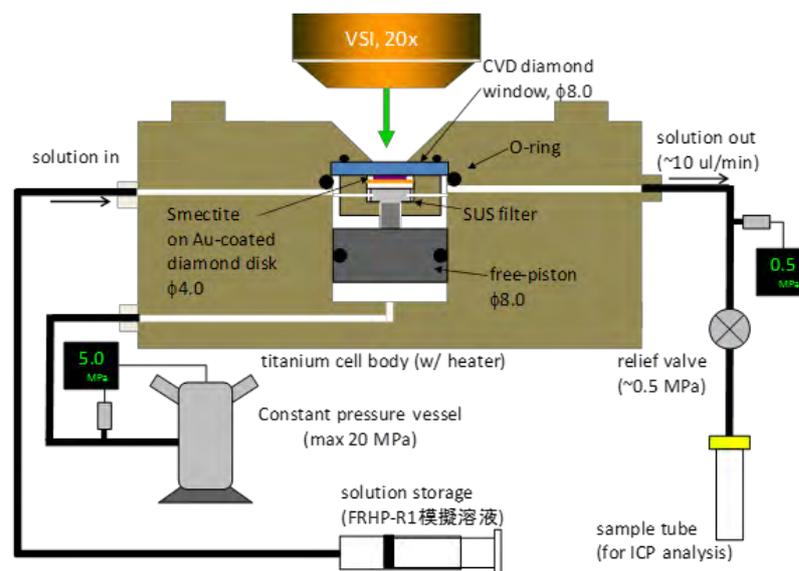


図 1.3.2-4 自動圧縮セルとその場垂直走査干渉計計測システム

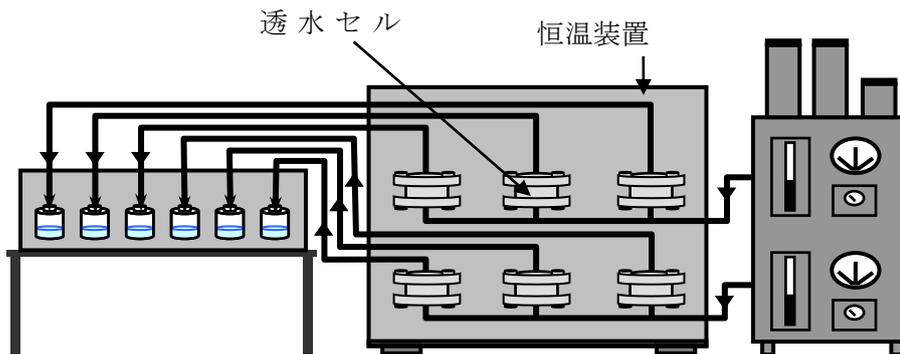


図 1.3.2-5 カラム試験装置の概念図

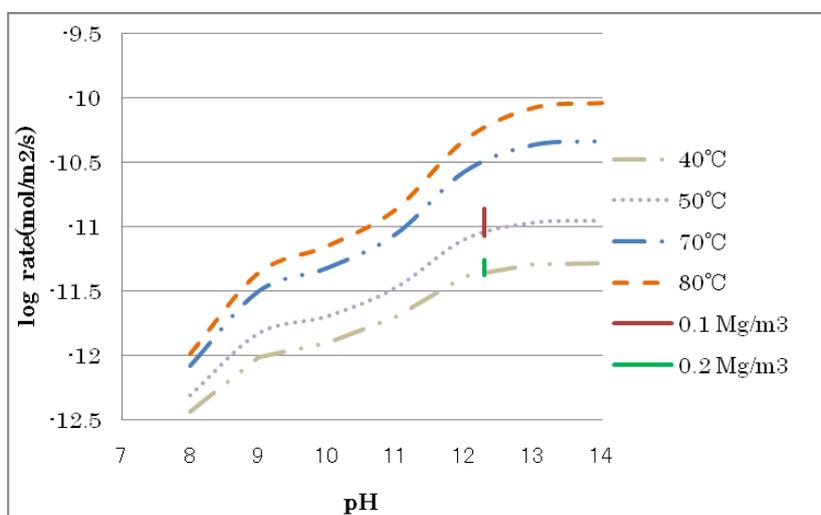


図 1.3.2-6 先行研究で求められた粉末モンモリロナイトの溶解速度との比較  
 (各温度の溶解曲線は Sato et al.[2]の溶解速度式から計算されたもの。緑と赤の縦線は、  
 今回の実験で求められた溶解速度の範囲)



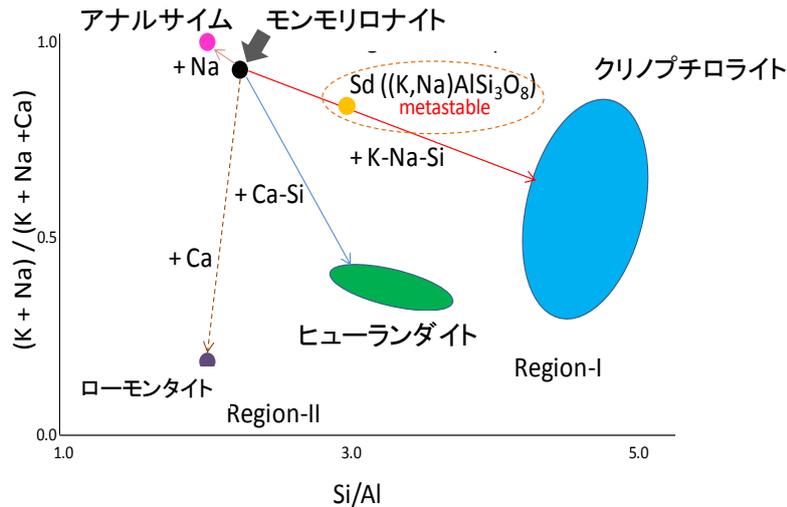


図 1.3.2-7 モンモリロナイトのゼオライト変質ベクトル

### (3) 粘土系材料の変質に関する天然事例の調査

人工バリア材の長期性能評価において重要なセメント-ベントナイト相互影響によるベントナイト系材料の変質データの拡充の観点、及びベントナイト系材料のCa型化に関するナチュラルアナログ（天然事例）からの情報は重要である。調査の結果、東海大学湘南キャンパス地内での事例の対象とした。この周辺には、Ca濃度が高く、pHも高い温泉が湧き出している。平成20年度と平成21年度にボーリングを行い、スメクタイトを含有する試料を採取し、その後平成24年度までに、試料分析によりスメクタイトの鉱物組成および地下水の化学組成、地質年代等に関するデータを取得した。スメクタイトは、高Ca地下水に接する地層中に産出し、Caに富む化学組成を持っていた。

ボーリング試料の239.7m以深はスメクタイトを含む砂質凝灰岩類であり、海生の微化石（石灰質ナノ化石（藻類））より8.29～5.59Ma（百万年前）の堆積年代が得られ（表1.3.2-2）、この期間に海面下で堆積したものと考えられた。また、同岩のフィッシュトラック法及びU-Pb法による年代測定を実施した結果、約10Maの年代値が得られ、この時期に源岩が噴出したものと考えられた。試錐調査地周辺は、0.13Ma（下末吉期）には陸化したと考えられていることから、砂質凝灰岩は最大で約1000万年の間、海水の影響を受けたと推定される。

上記スメクタイトにはa)、b)の2つの産状が見られた。図1.3.2-8中に反射電子像（BEI）像を示す。a)は、初めに存在していたゼオライトがスメクタイトに変質しており、スメクタイトは2八面体のモンモリロナイトであった。b)はカルサイトと共存するスメクタイトが比較的粗粒なゼオライトに包有された組織であり、スメクタイトは3八面体のサポナイトであった。2つの産状はゼオライトがスメクタイトへ変質したものとスメクタイトがゼオライトに変質したもののという両方向の変質があり得ることを示している。

化学組成分析結果より得られた組成を持つ岩石が、500万年の間水と反応した時の水の化学組成と岩石の鉱物組成について、PHREEQC[3]を用いて計算し、現在のCa型スメクタイトを含む鉱物組成、地下水組成がどの程度説明可能かを検討した。計算により、鉱物の組成はNa型及びCa型モンモリロナイト、サポナイト、Caゼオライトが共存する結果となった。この地

化学解析によって得られた「500 万年以上の期間、海水及び陸水の影響下で変質作用を被るも、モンモリロナイトの完全な Ca 型化やゼオライト化は起こらず、Na 型モンモリロナイトが存在し続けた」という結果は、安全評価におけるスメクタイトの変質に関わる時間及び変質領域の広がり十分に保守的であることの傍証であると考えられる。

また、本検討で用いた地球科学的な各種の分析手法の適用性について、表 1.3.2-3 にまとめた。ナチュラルアナログ調査を行う際に得たい情報に対する分析手法を整理し、提示したことは、今後の他のナチュラルアナログ研究のために有用であると考えられる。

表 1.3.2-2 主な地質学的イベントの年代

	年代 (Ma,百万年前)	年代測定手法	備考
源岩の噴出	9.7±0.6	フィッシュントラック年代(ジルコン)	・砂質凝灰岩、GL -248.82～-249.58m ・20 粒子のジルコンを分離、15 粒子を測定、このうち 13 粒子からの年代
	10.1±0.1	206Pb/238U 年代(ジルコン)	
海底への堆積	8.29～5.59 (CN9 帯)	微化石年代(石灰質ナンノ化石)	・砂質凝灰岩、GL -241.10～241.20m、及び GL--246.00 ～-246.54m ・ <i>Discoaster berggrenii</i> , <i>Discoaster quinqueramus</i> による年代
陸化	約 0.13 (下末吉期)	文献値	・岡重文(1980)相模堆積盆地,アーバンクボタ, no. 18, p. 26-33.

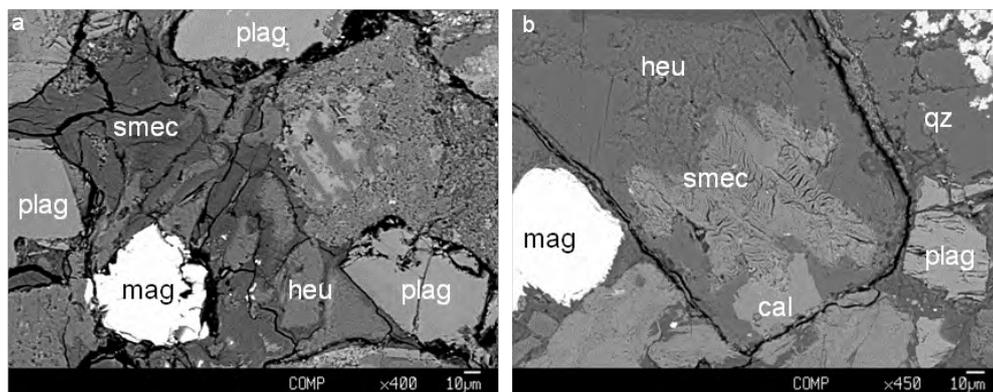


図 1.3.2-8 砂質凝灰岩中のスメクタイト及びゼオライトの産状

a) : 深度 GL-240.65 m、b) : 深度 GL-248.82 m

smec:スメクタイト,heu:ヒューランダイト,qz:石英,plag:斜長石,cal:カルサイト,mag:磁鉄鉱

表 1.3.2-3 ナチュラルアナログ研究に関する手法のまとめ

	項目	分析結果として得られる情報	地質学的な情報	NA としての意味	備考 (関連)				
①現地調査	透水試験	透水係数	空隙率	場の理解					
	pH、Eh、DO、水温測定	地下水特性	地下水起源	場の理解					
	コア観察	岩相	地層の対比	場の理解					
②コアの鉱物観察	偏光顕微鏡による観察	鉱物同定、産状	変質鉱物の種類	変質過程	地質	スメクタイトの変質	時間		
	薄片観察	鉱物同定、産状	変質履歴の復元	変質過程					
	XRD による鉱物同定	スメクタイト、ゼオライトの鉱物種の同定	変質鉱物の種類	変質過程					
	粘土鉱物の EPMA、SEM 分析	鉱物の化学組成と産状	変質過程の復元	変質過程					
③地史に関する検討	文献調査	地史	地質・環境の履歴	変質期間の推定					
	流体包有物による温度履歴の推定	均質化温度	地下水温度	変質期間の推定					
	トリチウムの分析	同位体比	地下水の絶対年代	変質期間の推定					
	ジルコン FT 年代測定、U-Pb 年代測定	FT 年代 U、Pb 同位体比	ジルコンの絶対年代	源岩の年代決定					
	微化石同定による年代測定	微化石の分類図	堆積年代	地史の復元					
	地下水の $^{36}\text{Cl}$ 年代測定	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 同位体比	地下水の絶対年代 地下水の滞留時間	変質期間の推定					
④過去の地下水に関する分析	地下水の化学分析	地下水の元素組成	地下水起源、岩石水反応履歴	反応系の推定	地下水				
	同位体分析	地下水の水素・酸素安定同位体分析	地下水の $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$ 図	地下水起源					地下水供給システムの推定
		ケイ酸塩の酸素安定同位体分析	$\delta^{18}\text{O}$ 値	鉱物の変質温度、地下水温度と起源					変質温度の推定
		炭酸塩の炭素・酸素安定同位体分析	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$ 値	炭素の期限、地下水の温度と起源					変質終焉過程の推定
⑤スメクタイトの化学組成分析	XRF、CHNS コードによる全岩組成分析	全岩組成 炭酸塩鉱物の含有率	源岩の推定 炭酸変質量	変質システムの復元					
	EPMA、SEM による局部分析	スメクタイトの同定、変質履歴	変質履歴と変質時間	変質シナリオの検討					
	CEC 測定	陽イオン交換容量	粘土の変質	粘土の特性変化					
⑥変質解析	薄片による鉱物モード組成分析 (定量分析)	鉱物モード組成	変質解析の初期条件	変質シナリオの検討					
	地下水主成分分析による混合状態の推定	地下水起源と混合比	変質解析の初期条件	変質シナリオの検討					
	MELTS による初期鉱物の推定	起源物質である火成岩の鉱物組成と量比	変質解析の初期条件	変質シナリオの検討					
	PHREEQC による解析	変質過程の再現	変質時間と変質シナリオの妥当性の判断	変質シナリオの検討					

### 1.3.3 セメント-ベントナイト相互影響の確証試験（その2）力学・物質移動特性変化に関する試験

本研究では、力学材料としてのベントナイトをモンモリロナイトと非膨潤性鉱物の混合材料として捉え、モンモリロナイトの力学挙動のモデル化を検討した。これは、これまでの地盤力学で研究対象としていた自然堆積粘土とベントナイトの鉱物組成を比較すると、著しい膨潤性や遮水性などのベントナイトの特徴がモンモリロナイトに起因すると考えられるからである。

さらに、ベントナイトを「力学的には、吸水膨潤するだけで土骨格構造を形成しているに次粒子が崩壊し応力履歴を忘れる（弾塑性化する）材料」であるという概念で捉えている。さらに水理的には、ベントナイトとは、「吸水するだけで土骨格構造を形成している二次粒子が膨潤するために比表面積が増大する材料」であるという概念を基にした。このようなベントナイトの力学・水理モデルの概念の妥当性を確認し、ベントナイトの力学・水理モデルの構築を行った。

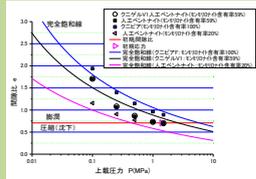
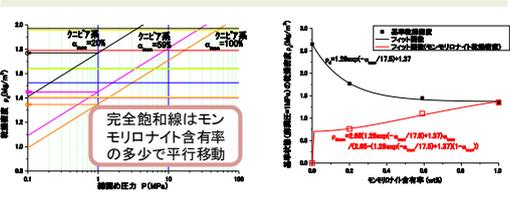
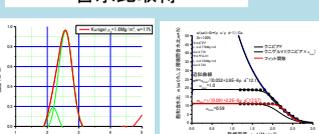
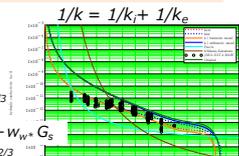
「ベントナイト系人工バリアの変質に伴う力学モデル構築に係わるデータ取得」では、ベントナイトの力学挙動を評価するモデルを提示することができた。「化学・力学連成によるベントナイトの応力歪み関係の取得」は、平成 21 年度には、締め固め圧力と間隙比の関係についてのデータを取得し、平成 22 年度から Ca 型化及びモンモリロナイトの溶解による力学挙動変化のデータ取得を開始し、その変化が小さいため試験を継続している。また、変化の傾向が予測と異なったため、その要因として考えられるリラクゼーションとイオン影響についても試験を行い、現在でも継続している。「変質を考慮したベントナイト中の物質移動評価に関する Kozeny-Carman 則の適用性評価」は Kozeny-Carman の透水係数式に導入すべき、化学変質を反映した比表面積を測定するために測定方法を検討し、XRD による二層膨潤含水比の測定からの算出方法によって、データを取得した。これによって、Kozeny-Carman 式への化学変質を反映するモデルを構築した。

実施した試験、得られた成果についてまとめたものを表 1.3.3-1 に示す。上述のように、各種の試験を行い、データを取得した。その結果、力学特性の取得としては、①Ca 型化による力学特性変化の取得、②モンモリロナイト含有率の変化と力学特性変化の関係式を提示、を行った。また、水理特性の取得としては、①Kozeny-Carman 式を導入し、比表面積と Ca 型化率、モンモリロナイト含有率の関係式を提示し、②内間隙、外間隙の調和平均形式透水係数と既往の透水係数実測値で整合することを示した。

化学・力学連成モデル試験に関しては、液種によるイオン影響とリラクゼーション影響を把握することが必要であり、その上で変質に伴い生成される二次鉱物の影響を鑑み、化学的作用の平衡論的取扱いと化学/力学平衡状態の遷移状況を示していくことが必要である。このような力学挙動に関するデータを使った事象の検討、モデルを導入することにより、化学/力学/水理の連成解析を高度化していくことが可能であると考えられる。

以下の項に、各試験の結果のまとめを示す。

表 1.3.3-1 力学・物質移動特性変化に関する試験のまとめ

19年度に策定した課題	実施した試験	得られた成果
<p><b>圧密したベントナイト系材料の変質に伴う力学特性の取得</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Na型モンモリロナイト</li> <li>・Ca型化モンモリロナイト</li> <li>・人工ベントナイト (モンモリロナイト+ケイ砂)</li> <li>・クニゲルV1</li> </ul>	<p>力学モデル構築のための変質前、変質後 (Ca型化、モンモリロナイト含有率の変化) のベントナイト系材料の力学試験</p> <p>完全飽和線の取得</p> <p>膨潤線の取得</p>  <p>化学・力学連成モデル試験</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Na型モンモリロナイトのCa型化試験</li> <li>・Na型モンモリロナイトの溶解試験</li> </ul>	<p>・Ca型化による力学特性変化の取得</p> <p>・モンモリロナイト含有率の変化と力学特性変化の関係式を提示</p>  <p>完全飽和線はモンモリロナイト含有率の多少で平行移動</p> <p><b>課題</b></p> <p>液種によるイオン影響 レラクゼーション影響</p> <p>変質に伴い生成される二次鉱物の影響</p> <p>化学的作用の平衡論的取扱い 化学/力学平衡状態の遷移状況</p>
<p><b>圧密したベントナイト系材料の変質に伴う水理特性の取得</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Na型モンモリロナイト</li> <li>・Ca型化モンモリロナイト</li> <li>・人工ベントナイト (モンモリロナイト+ケイ砂)</li> <li>・クニゲルV1</li> </ul>	<p>水理モデル構築のための変質前、変質後 (Ca型化、モンモリロナイト含有率の変化) の非表面積の取得</p> <p>XRDによる2層膨潤状態含水比取得</p> 	<p>・Kozeny-Carman式を導入し、比表面積とCa型化率、モンモリロナイト含有率の関係式を提示</p> <p>・内間隙、外間隙の調和平均形式透水係数と既往の透水係数実測値で整合</p> $W^* = \frac{\alpha_{mon} / 100}{c_{mon} + a_{mon} \rho_d}$ $k_{int} = \frac{1}{c} \frac{\rho_w}{\mu} \frac{g}{S_v^2} \frac{1}{e_i + 1} \left\{ \begin{array}{l} e_i = W_w - G_s \\ S_{v,i} = S_v (e_i / e)^{2/3} \end{array} \right.$ $k_{ext} = \frac{1}{c} \frac{\rho_w}{\mu} \frac{g}{S_v^2} \frac{1}{e_e + 1} \left\{ \begin{array}{l} e_e = (\rho_d / \rho_d - 1) - W_w + G_s \\ S_{v,e} = S_v (e_e / e)^{2/3} \end{array} \right.$ $1/k = 1/k_i + 1/k_e$ 

化学／力学／水理連成解析

(1) ベントナイト系人工バリアの力学モデル構築に関わるデータ取得

材料の基本特性の把握のために試験に用いた試料について、物理試験を行った。試験項目は、土粒子密度試験、水簸試験、メチレンブルー吸着量試験、含水比試験、液性・塑性限界試験である。以上の試験により、メチレンブルー吸着量試験 MX80 のモンモリロナイト量がクニピア F に比べて 20wt%程度小さいことが分かった。また、液性・塑性限界試験では、Ca 型化モンモリロナイトの塑性指数がクニゲル V1 に比べ大きいことが分かった。ただし、Ca 型化モンモリロナイトの塑性指数は Na 型モンモリロナイトであるクニピア F の塑性指数よりは小さかった。

モンモリロナイトの粒子形状が膨潤性能の違いの要因を調べる手段として、ジェットミルを用いてベントナイト粒子を粉砕して、その膨潤圧を調べた。クニゲル V1、MX80、及びクニピア F について試験した。ジェットミルで 2 回粉砕することによって膨潤圧は、クニピア F の場合で 2 倍程度、MX80 で 1.4 倍程度になった。さらにクニピア F を対象に 4 回ジェットミルを通したケースでは膨潤圧が約 4 倍となった。ジェットミルで粉砕することで各材料のアスペクト比が小さくなったと考えれば、膨潤性能は粒子の形状に依存する可能性があると考えられる。また、通常の膨潤圧試験時のモンモリロナイトは全てが均等に膨潤するのではなく、何らかの理由で全く膨潤しない (0 層膨潤、もしくは 1 層膨潤) ものが存在し、このような一次粒子間

がミルなどによって物理的に劈開させられたため、これまで層間水と接することがなかった箇所にも水が吸着し膨潤圧が大きくなったことも考えられる。粉碎したベントナイトの XRD 試験結果とも整合する結果が得られたが、粉碎による形状変化の直接観察等が必要である。

排気一次元圧縮試験により、完全飽和線を取得した。クニピア F を母材としてモンモリロナイト含有率と完全飽和線の関係を図 1.3.3-1 に示す。モンモリロナイト含有率を変化させた場合の完全飽和線は互いに平行であることが分かった。さらに Ca 型化モンモリロナイトの完全飽和線は Na 型化モンモリロナイトとほぼ同等であることが分かった。一方、MX80 の完全飽和線の傾きは、クニピア系ベントナイトの完全飽和線の傾きと異なることが明らかとなった(後述：図 2.2.1-11, 図 2.2.1-13 参照)。

また、同じ産地のモンモリロナイトを含有するベントナイトにおいては、モンモリロナイト含有率による完全飽和線の移動距離はモンモリロナイト含有率と比例関係にはないが、平行移動することから、圧密挙動、膨潤挙動、締固め性能なども同様に变化するものと推察できた。

この完全飽和線と化学ポテンシャルによる膨潤圧の比較を行い、その類似性について検討を行い、両者の等価性を示すことができれば、化学解析と力学解析の連成解析に資する結果となる可能性があると考えられる。

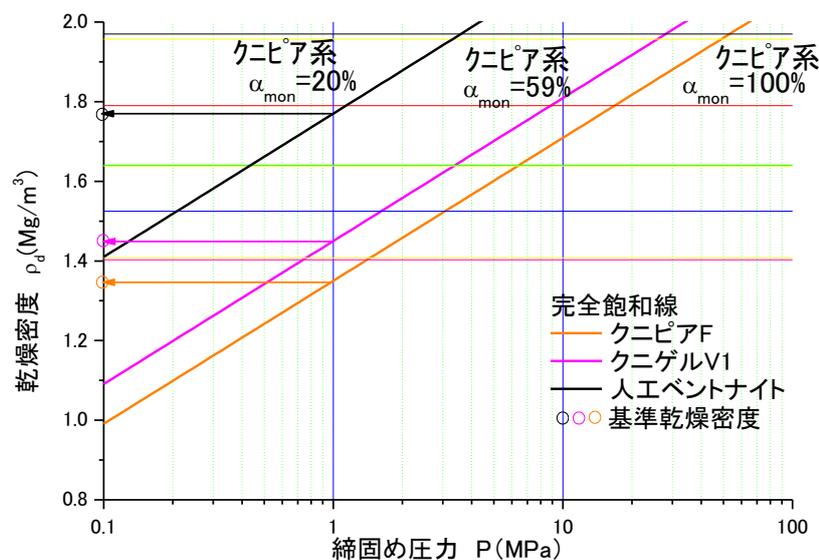


図 1.3.3-1 モンモリロナイト含有率と完全飽和線の関係

モンモリロナイトの膨潤挙動取得試験では、ベントナイトの膨潤を弾塑性力学の観点から、「ベントナイトは、吸水するだけで応力履歴を忘れてしまう（先行圧密圧力が減少する）弾塑性材料」、という概念を試験によって検証するためにひずみ速度制御圧密試験と荷重制御膨潤量試験を実施した。

- ① ひずみ速度制御圧密試験：モンモリロナイトは、Ca 型化によって正規圧密曲線は変化しないが、膨潤曲線は変化する傾向が得られた。これにより、Ca 型化によって応力履歴の忘失の程度が異なることがわかった。しかしながら、この試験では正規圧密曲線の取得

に長時間がかかるため、定常にいたるまでのデータ取得が出来なかった。

- ② 荷重制御膨潤量試験：モンモリロナイト含有率をパラメータにして荷重制御膨潤量試験を実施した。その結果、モンモリロナイト含有率が同じクニゲル V1 と人工クニゲル V1 の膨潤挙動はほぼ同等であり、ベントナイトの膨潤挙動に対してモンモリロナイトの量が支配的であることが分かった（図 1.3.3-2 参照）。

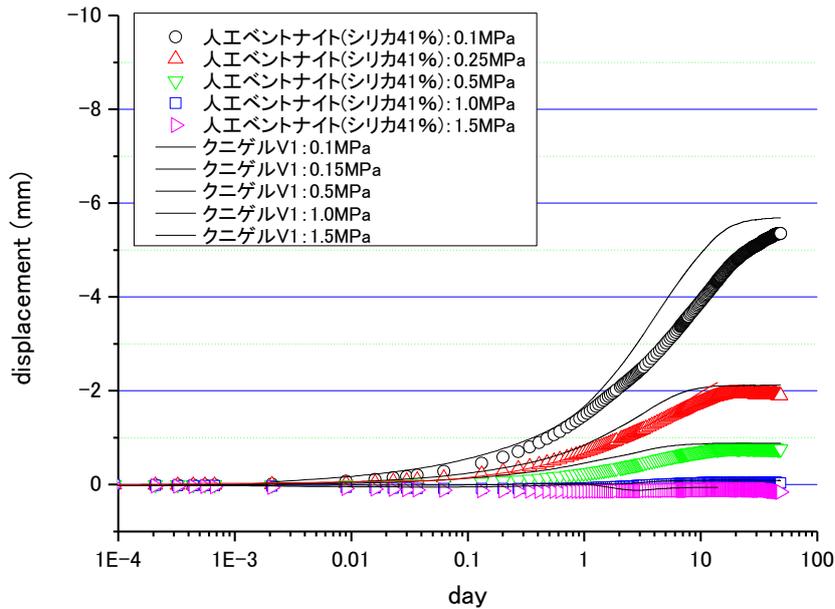


図 1.3.3-2 荷重制御膨潤量試験

(2) 変質に伴う物質移動特性の変化を考慮した水理モデル構築に必要なデータ取得

本試験では、Kozeny-Carman 式による透水係数の算出を採用している。この式に導入するための比表面積の変化を取得するための試験を行った。比表面積の測定方法としては、含水比制御 XRD 測定の適用性が高いことがわかったため、この方法を開発し、計測を実施した。

含水比制御 XRD 測定とは、含水比を高精度に調製した試料をセルに充填し、ブロック状態のモンモリロナイトを底角での XRD によって測定することによって、2層膨潤状態となる含水比を見極め、その含水比から比表面積を算出する方法である[4]。測定の結果を図 1.3.3-3 に示す。この2層膨潤含水比から、比表面積の算出、内間隙と外間隙の分解を行った。内間隙と外間隙の比表面積と間隙比を算出し、さらに、Kozeny-Carman 則に反映させるためにそれぞれで透水係数を算出し、内間隙と外間隙で流量が同じであるという仮定の下で全体の透水係数を算出した。この結果、既往の知見とも整合した透水係数を取得することができた。（図 1.3.3-4 参照）

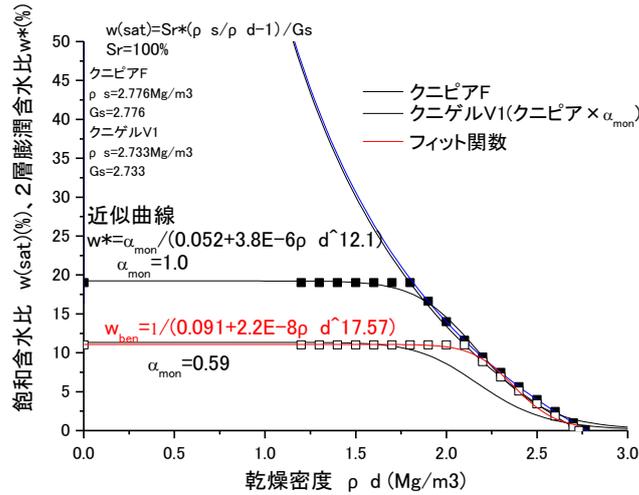


図 1.3.3-3 有効ベントナイト乾燥密度と 2 層膨潤含水比の関係

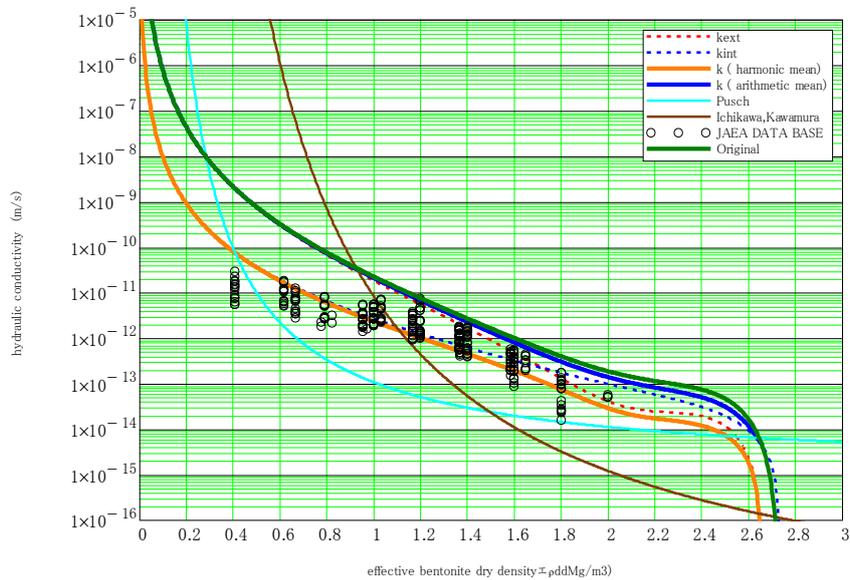


図 1.3.3-4 透水係数の算定

### (3) 長期性能評価における初期値取得試験

再冠水前の人工バリアに対する熱が人工バリアの長期性能の初期状態に及ぼす影響を調べる目的で、熱影響を加えた供試体の熱影響を化学分析によって調べた。さらに熱影響を考慮したベントナイト系人工バリアの透水試験を実施した。試験方法としては、圧縮ベントナイト供試体内部にヒーターを設置して、その圧縮ベントナイト供試体の周囲をモルタルで直接囲んだ供試体を作成し、この供試体に対して 80℃の熱を加えた後に、そのまま通水させた。これによって、高温負荷が透水係数に及ぼす影響を確認した。変質評価は、接触供試体を割裂させ、内部の目視観察、含水比試験、接触部の EPMA、XRD などによって行った。その結果、80℃で水中、気中での養生期間 400 日程度であれば、熱影響を与えたベントナイト系人工バリアの透水係数に与える影響は小さいと考えられた。

#### (4) 化学・力学連成モデル構築に必要なデータ取得

本研究では、化学と力学の連成モデル試験として、ある力学・化学的平衡状態から別の平衡状態へ至る際の挙動を調べた。本研究で対象としている変質は、瞬時に平衡状態に達する化学変質は①モンモリロナイトの Ca 型化と、非常に緩慢な化学変質と考えられる②鉱物（モンモリロナイト）の溶解である。

①Na 型ベントナイトの Ca 型化に伴う力学挙動変化の取得試験：本試験では、圧縮した Na 型モンモリロナイトを拘束条件下のまま、フローポンプ透水試験機を用いて、CaCl<sub>2</sub> 水溶液を通水して Ca 型化させ、超低ひずみ速度制御圧密試験機を用いて、この際の締固め圧力と間隙比の関係を取得した。CaCl<sub>2</sub> 水溶液の通水により、圧密圧力が減少傾向を示した。これは当初の予測とは違っていたが、その原因として、体積拘束条件を課しているため供試体がリラクゼーション挙動を示していること、間隙水のイオン強度が増加した事による膨潤圧の低下、Ca 型化による応力の変化が混在していることが考えられる。実際の処分場でもこれらの影響が想定されるため、影響を分離するために、別途、試験を行っている。試験は継続中である。

②Na 型ベントナイトの溶解に伴う力学挙動変化の取得：本試験では、圧縮した Na 型ベントナイトを体積拘束下で NaOH 水溶液を通水し、この際の締固め圧力と間隙比の関係を超低ひずみ速度制御圧密試験機を用いて取得し、鉱物溶解という化学的な変化によって力学的平衡状態がどのように遷移するかを評価することを目的とした試験をおこなった。NaOH 水溶液による飽和過程における膨潤圧の挙動に着目すると、膨潤圧は平衡状態に至っており、本試験期間程度の時間内であれば、高 pH がモンモリロナイトの膨潤圧に及ぼす影響は小さいと言える。ケイ砂 30wt%混合 Na 型モンモリロナイトの平衡膨潤圧は Na 型モンモリロナイトの平衡膨潤圧を結ぶ線の下側に存在しているため、今後、高 pH の NaOH 水溶液を通水し続ければ、モンモリロナイトの溶解と沈殿が生じ、ほぼ乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup>を保ちつつ平衡膨潤圧がケイ砂 30wt%混合 Na 型モンモリロナイトの平衡膨潤圧に近づく傾向を示すと考えられる。この試験ケースだけでは、イオン強度、鉱物溶解、陰イオン種などの化学的な影響とリラクゼーション、クリープ、膨潤などの力学的な影響を十分に分離して考察することが難しいため、幾つかの試験を追加し、継続している。

#### 1.3.4 人工バリア性能評価解析の高度化

本研究では、人工バリア材として用いられるセメント系材料及びベントナイト系材料について、それぞれの化学的変質及びそれに伴う物質移動挙動の変化を考慮した地球化学反応と物質移動を連成させた地球化学物質移動解析（以下、地化学解析）を高度化することを目的とした。図 1.3.4-1 に考え方を示す。上述の「セメント系材料の長期性能変化の検討」と「セメントーベントナイト相互作用に関する検討」で得られた、現象・データ・モデル、ナチュラルアナログ調査、長期試験結果との比較により、地化学解析に用いるモデルを確証しながら、性能評価解析の高度化を行った。この結果は変質挙動の予測とデータ取得の方向性への提言として、上記 2 つのテーマにフィードバックした。高度化した解析手法によって、本研究での成果を総合評価する。

セメント系材料の変質挙動評価試験の成果を反映した個別解析手法の検討、及びセメントの影響によるベントナイトの変質挙動評価試験の成果を反映した解析手法の検討として、知見との比

較による課題の抽出を行った上で、試験の再現解析を対象とした解析体験の設定を行い、再現性の向上のための検討を行った。また、得られた知見を安全評価の高度化に資するために整理し、核種移行解析を含めた総合評価を行った。さらに、化学・力学連成解析によるベントナイトの変質挙動の評価手法の検討を平成 21 年度から開始し、連成解析の手法の検討とその必要性の検討を行った。

人工バリア長期性能評価に係わる情報システムについては、すでに構築した情報管理システム「Image」に文献データを更新しながら、管理・運用の検討を行った。また、データの更新に伴い、システム上の人工バリアに関する情報の見直し、更新したシステムを今後 Web 上で公開するための準備を行った。

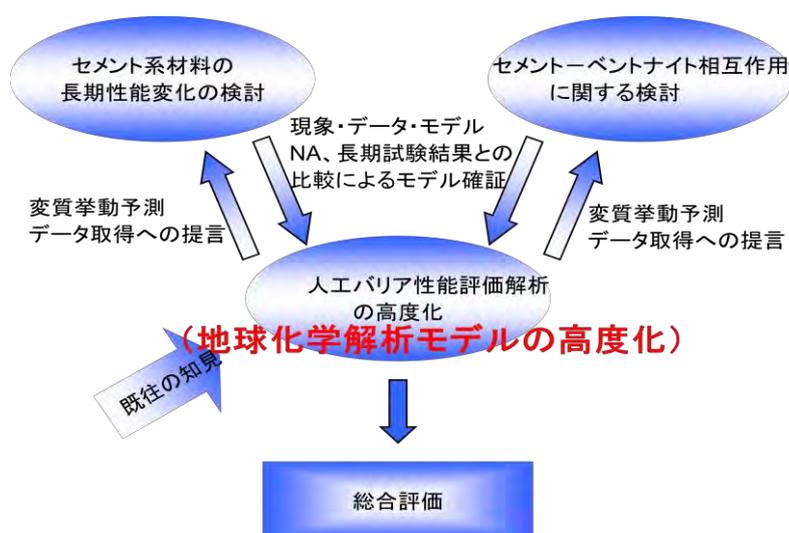


図 1.3.4-1 人工バリア性能評価解析の高度化の考え方

#### (1) セメント系材料の変質解析手法の高度化

セメント系材料の長期変質挙動の検証試験において取得したセメント系材料の変質データと、従来のデータ設定に基づく解析結果を比較し、OPC をはじめとした多様なセメント系材料の変質モデルを構築することを目的とした。試験結果を基に、初期鉱物及び二次鉱物の設定データの検討を行い、妥当性を検討し、得られたセメント鉱物変遷モデルを採用することで高炉スラグ及びシリカセメントについても計算結果の試験の再現性が向上した。表 1.3.4-1 に初期鉱物割り当て方法を、表 1.3.4-1 に二次鉱物のモデルを示す。懸案となっていた液相の Al 濃度が実測値に近い値となり、鉱物モデルとしても、試験で検出されていない hidroゲネットではなく、検出されたカトアイトを考慮することによって解析結果が実測値に沿う結果となった。また、本検討によって、普通ポルトランドセメント、フライアッシュセメント、高炉スラグセメント、シリカセメントの各セメントに関して、提案したモデルが有効であり、多様なセメント系材料の変質モデルとして妥当であることが確認された（例；図 1.3.4-2）。

この設定方法の他にも物質移行を検討する際に拡散係数の設定のための解析手法として、メッシュと拡散係数の影響について検討し、この検討が有効であることを示した。

表 1.3.4-1 セメント初期鉱物割り当て方法

Atkins らの方法	本研究による提案
<ul style="list-style-type: none"> <li>全ての S をエトリンガイトに割り当てる</li> <li>全ての Fe を C3F に割り当てる</li> <li>全ての Mg をブルーサイトに割り当てる</li> <li>残りの Al を C3AH6 (ハイドロガーネット) に割り当てる</li> <li>残りの Si を C-S-H ゲルに割り当てる</li> <li>C-S-H の Ca/Si 比が 1.8 を超える場合には、超過分を Ca(OH)<sub>2</sub> とする</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>全ての S をエトリンガイトに割り当てる</li> <li>全ての Fe を C3F に割り当てる</li> <li>全ての Mg をブルーサイトに割り当てる</li> <li>セメント中 Ca/Si 比を Ca/Si 比とした C-S-H ゲルに Ca と Si を割り当てる</li> <li>残りの Al は C-S-H ゲルに取り込まれる (エトリンガイト・モノサルフェート・フリーデル氏塩を固溶体とする)</li> </ul>

\*次の表記に従う。C:CaO、A:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H:H<sub>2</sub>O、M:MgO、S:SiO<sub>2</sub>、s:SO<sub>3</sub>

表 1.3.4-2 セメント二次鉱物

これまでの設定	本研究による提案
C-S-H ゲル	C-S-H ゲル
ハイドロガーネット	C3ASH4
C3ASH4	C2ASH8 (GEHL_HY)
C2ASH8	C3AS3 (GROSSULAR)
C3AS3	C4AH13
C4AH13	C4AH19
C4AH19	カルセドニ
カルセドニ	カルサイト
モノサルフェート	ドロマイト
カルサイト	フリーデル氏塩
ドロマイト	ブルーサイト
ブルーサイト	カトアイト

\*次の表記に従う。C:CaO、A:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H:H<sub>2</sub>O、M:MgO、S:SiO<sub>2</sub>、s:SO<sub>3</sub>

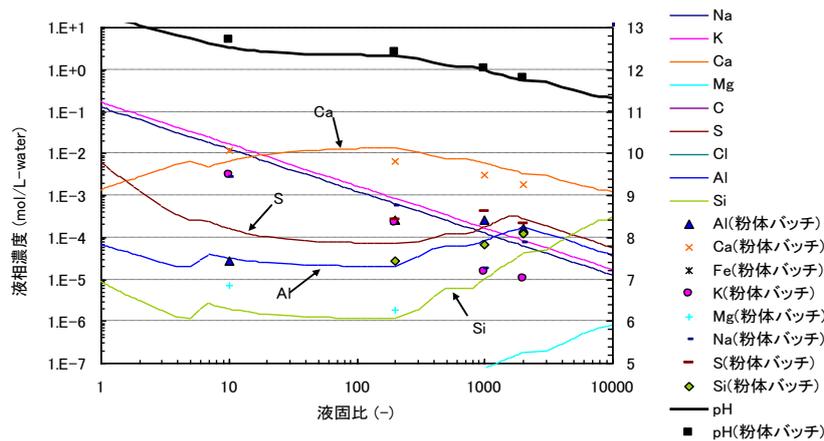


図 1.3.4-2 BFSC70-イオン交換水系における瞬時平衡計算結果 (液相変化)

セメント系材料のナチュラルアナログ試料は、十分な養生期間 (水和期間) を経た試料としてのセメント試料、また、長期間を経た変質した状態のセメント試料である、と考えられるため、試験後の分析結果をセメント変質解析モデルに資することができると考えられる。OPC のいくつかの変質段階を初期条件としたブロック状試料を模擬した解析によって、ナチュラルア

ナログ試料の変質との比較を行った結果、Region2の初期の段階の鉱物組成を用いることが、適性であることがわかった。

また、過去に熱を受けた場合のセメント変質を対象とした検討では、熱によりC-S-Hゲルがトバモライトになっていることがわかったため、これを再現する解析を行った。C-S-Hゲルをトバモライトと置き換えて解析するとほとんど溶解しないという結果が得られ、試験結果とは整合しないため、全てをトバモライトと見なすことは適切ではないと思われた。経年コンクリートの分析結果から得られた熱影響を受けた経年コンクリートは、さまざまな段階の結晶化度をもつC-S-Hゲルが存在しているという結果を支持する結果である。

## (2) ベントナイト系材料の変質解析手法の高度化

クニゲルV1および多様なベントナイト系材料に対応する変質モデルを構築するために、化学的な劣化と、それに伴う物理的パラメータの変遷について、変質試験分析結果と比較し、変質評価モデルの検討を行った。

1.3.2 (1) で XAFS 分析でも測定されているブロック状試料の浸漬試験にて得られる変質データをもとに、変質の進展を再現できる解析データの取り扱いについて検討した。解析結果は実際の結果よりも、ベントナイトの変質を速く見積もる傾向があるため、鉱物設定及び物質移行について影響する因子について検討を行った。1.3.2 (2) で得られた溶解速度式を採用することも解析結果において変質を遅くする方向への設定であるが、実現象を再現するまでにはいたらなかった。また、その他の変質速度に影響を与える因子の設定は、設定根拠が難しかった。二次鉱物の体積の設定によっての影響は大きいと考えられる。現時点での地化学解析では鉱物の体積は真密度を使っているが、二次鉱物がベントナイト中で生成する際の実際の密度は真密度とは違っていることが考えられ、二次鉱物生成時の密度の設定の仕方は今後の課題である。物質移行に係わる因子として解析メッシュと拡散係数の設定があるが、適切な設定のための根拠を検討すべきであり、拡散係数については今回の検討では効果がなかった。

力学特性を考慮した解析では、1.3.3 (2) で検討した Kozeny-Carman の透水式を採用することにより、従来の透水係数式に比べると透水係数が小さくなった。しかし、この原因はこの式には、液相濃度（イオン強度）の影響が考慮されていないためであることが考えられ、検討の余地が残された。また、化学・力学連成解析の影響については、詳細は次項で示すが、ベントナイト全体の止水性（等価透水係数）およびベントナイト全体に対するモンモリロナイト量については、影響は大きくなかった。ただし、場所によっては（特に材料境界）変質現象に差が表れた。

## (3) ベントナイト系材料の化学・力学連成モデル構築

ベントナイト系材料に対する力学解析と化学解析の連成による評価の有効性を検討することを目的に、ベントナイト系材料の化学的変質に伴う力学的特性及び物質移動特性の変化の試験結果をもとにモデル化し、力学解析及び化学解析に導入して解析を行った。共通となるパラメータについて検討し、化学解析と力学解析でそのパラメータの時間変化を規定された時間毎に受け渡しすることによる弱連成を行った。解析にあたっては、土水空気連成有限要素解析プ

プログラム DACSAR-MP[5]と、地球化学-物質移行解析コード PHREEQC-TRANS[6]を用い、TRU 廃棄物処理施設を対象とした解析を実施した。これによって、その手法の課題の抽出及び解決のための方策について検討した。解析対象とした TRU 廃棄物処分場の円形断面イメージを図 1.3.4-7 に示す。緩衝材、コンクリートの設計条件等は全て、TRU2 次レポート[7]をもとに設定した。

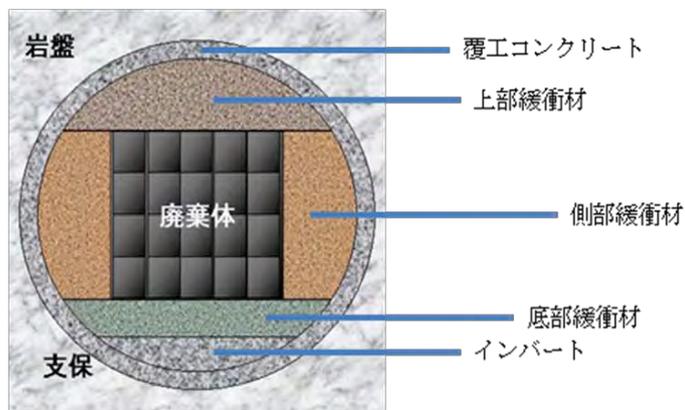


図 1.3.4-3 解析対象のイメージ図(TRU 円形断面)

#### 1) 化学・力学連成モデル構築にむけた力学変質解析

DACSAR-MP を用いて、TRU 処分施設をモデル化して化学解析と連成するための解析条件を検討した。パラメータの受け渡し方法について検討を行い、力学解析は当初二次元での解析を実施し、化学解析に一次元で切り出して渡すという弱連成解析を行ったが、受け渡し時のパラメータの変換による影響が評価できなかったため、化学・力学の双方を一次元とし、連成手法の課題の抽出を行った。力学解析の図 1.3.4-3 に解析体系を示す。

力学解析では、飽和からスタートするケースと不飽和から飽和にいたる過程の解析も行うケースの両方を行った。その後、それぞれのケースを化学解析に渡し、弱連成を行った。この際、化学変質解析から、得られたモンモリロナイト含有率と Ca 型化割合を設定した時間に受け取り、変質の影響を、「モンモリロナイト含有率の増減」を「完全飽和線の移動」、「Ca 型化率の増減」を「膨潤線の傾きの変化」として反映させた。図 1.3.4-5 に連成のフローを示す。

結果より、初期の密度分布が変質に与える影響は小さいものと考えられる。しかし、力学では固相量の変化（溶解、二次鉱物の生成）を考慮することが原理的にできない（質量が保存される）ことが大きな課題であることが明らかとなった。

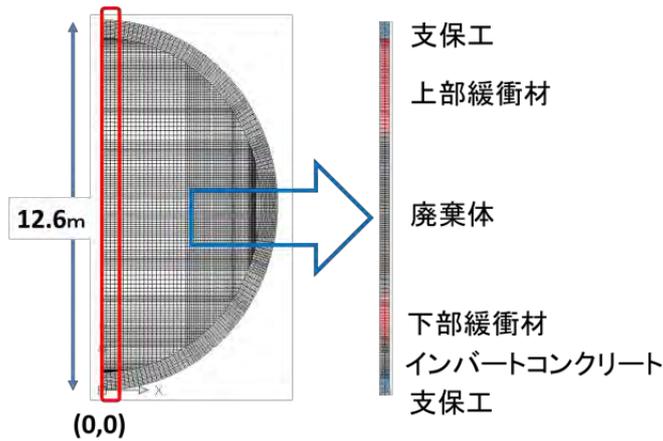


図 1.3.4-4 力学解析の対象のモデル化

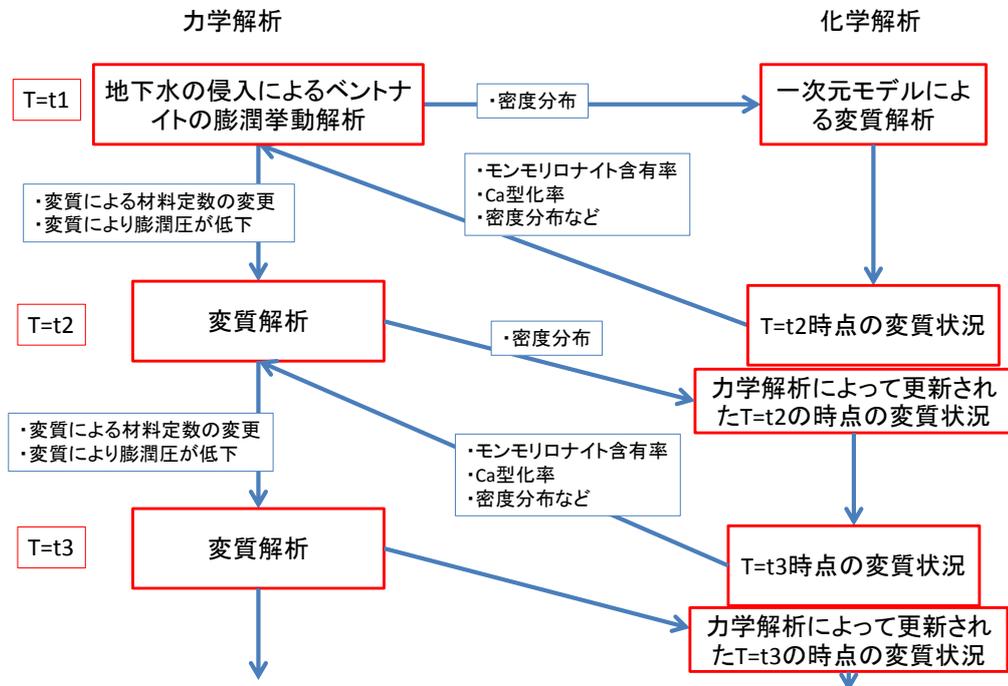


図 1.3.4-5 連成解析フロー

平成 24 年度には、化学と力学で一致していなかったパラメータである透水係数を力学試験によりモデル化した Kozeny-Carman 則から導かれる透水係数式で統一した。さらに、セメントの Ca 溶脱量に依存する弾性係数を反映した力学解析を行った。これをベントナイトの間隙比の変化に反映すると、3000 年経過時からわずかに変化が大きくなることがわかった。

課題として明らかになった、固相の体積変化の考慮方法についても検討を進め、力学解析への反映方法を提案した。

図 1.3.4-6 にアナルサイムが析出した際の体積の考慮の仕方を示す。

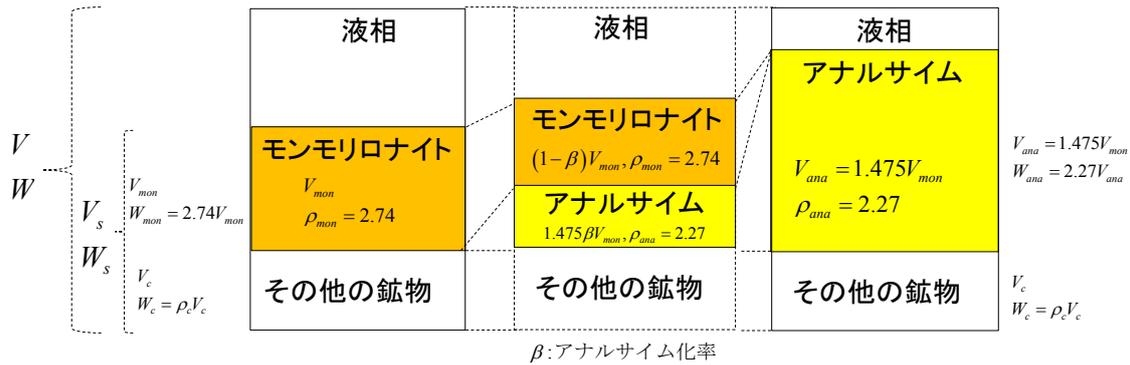


図 1.3.4-6 アナルサイム化率

ここで、 $\beta$  : アナルサイム化率、 $V_c$  : その他の鉱物の体積、 $\rho_c$  : その他の鉱物の土粒子密度、 $V_{ana}$  : アナルサイムの体積、 $W_{ana}$  : アナルサイムの質量、 $\rho_{ana}$  : アナルサイムの土粒子密度、 $V_{mon}$  : モンモリロナイトの体積、 $W_{mon}$  : モンモリロナイトの質量、 $\rho_{mon}$  : モンモリロナイトの密度、である。

固相の体積変化率  $\alpha$ 、全体の土粒子比重  $\rho_s$ 、モンモリロナイト含有率  $\alpha_{mon}$  はアナルサイム化率の関数として、以下のように表される。

$$\alpha = 1 + \frac{0.475\beta}{1 + \frac{\rho_{mon}}{\rho_c} \left( \frac{1}{\alpha_{mon-ini}} - 1 \right)} \quad (1.3.4-1)$$

$$\rho_s = \frac{(1.475\rho_{ana} - \rho_{mon})\beta + \frac{\rho_{mon}}{\alpha_{mon-ini}}}{0.475\beta + 1 + \frac{\rho_{mon}}{\rho_c} \left( \frac{1}{\alpha_{mon-ini}} - 1 \right)} \quad (1.3.4-2)$$

$$\alpha_{mon} = \frac{\rho_{mon}(1-\beta)}{\rho_{mon} \left( \frac{1}{\alpha_{mon-ini}} - 1 \right) + 1.475\rho_{ana}\beta + \rho_{mon}(1-\beta)} \quad (1.3.4-3)$$

## 2) 化学・力学連成モデル構築にむけた化学変質解析

解析体系概念図を図 1.3.4-7 に示す。力学解析のモデルとサイズは同じにし、メッシュサイズについてもできるだけサイズを合わせた。連成解析のフローは前項で示した図 1.3.4-5 に従い、力学解析との弱連成を行った。

また、地球化学解析においては、ベントナイトの変質に影響の大きい反応に特化する、簡易な化学反応モデルとして、

- ・セメント系材料は、液相のみ（例えば Region II の液相で固定）とする。
- ・セメント系材料部分は、メッシュ数を少なくする。

の2つを考慮して検討を行った。図 1.3.4-8 に底部緩衝材についての透水係数の変化について力学解析を考慮しない場合とした場合を上下に並べて比較した。力学考慮した場合の方が、変質が押さえられる結果になった。

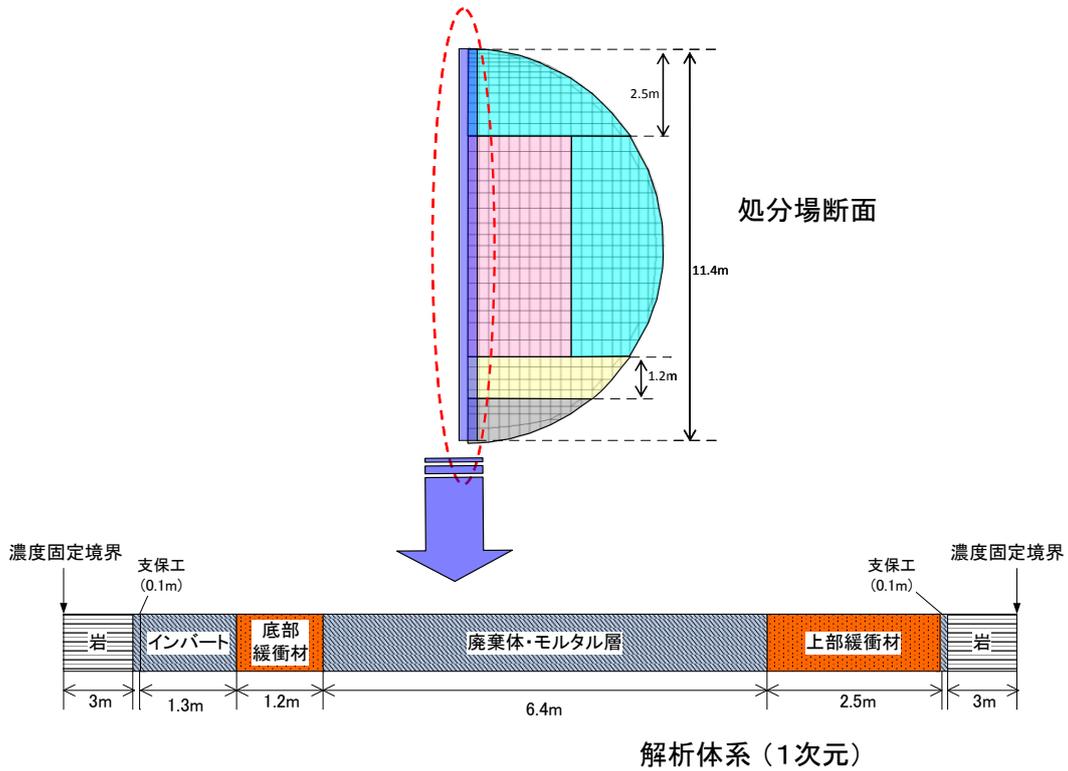


図 1.3.4-7 化学解析一次元の解析体系概念図

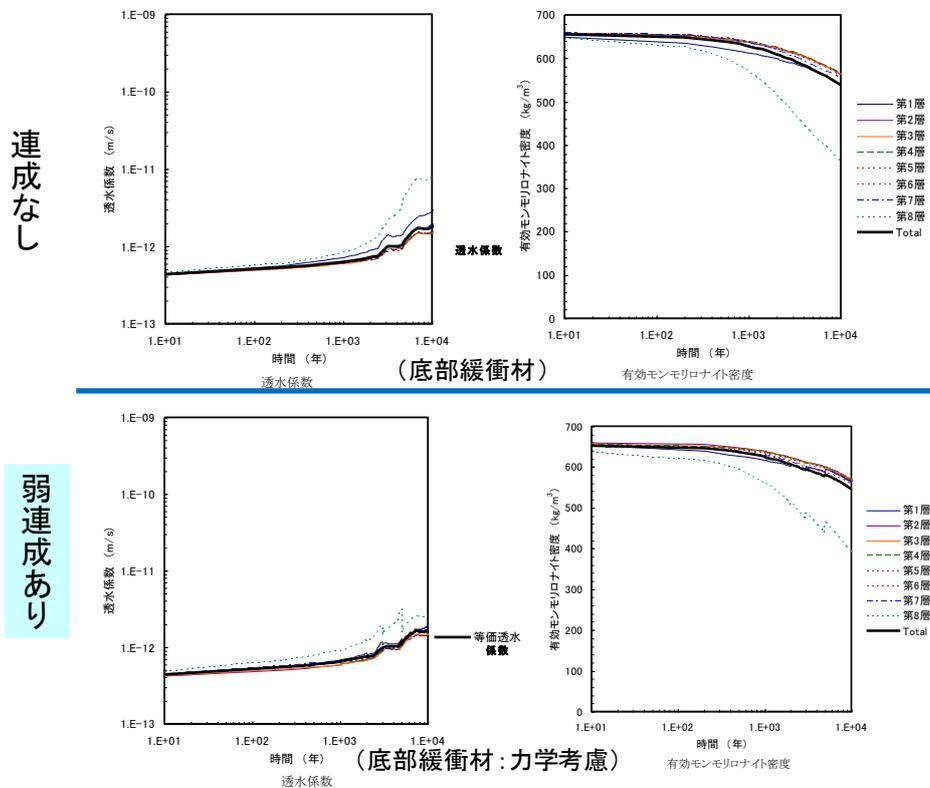


図 1.3.4-8 底部緩衝材の飽和からのスタートによる連成解析の効果

### 3) 化学・力学連成解析のまとめ

図 1.3.4-9 に連成解析のまとめを示す。受け渡したパラメータは化学からはモンモリロナイト含有率とモンモリロナイトの Ca 型化の割合であり、力学解析からはモンモリロナイトの圧密変化による乾燥密度分布の変化である。図の下部に結果を示す。結果は飽和均一をスタートとしたケースを示している。力学解析のアウトプットは受け渡したタイミングでの力学変化を示している。時間の経過と共に廃棄体接触部分での変化が大きくなっているが、Ca 型化率を除いてほとんどがほとんど一層目のみにとどまっていた。

力学と化学の変化のイメージを連成のイメージに示した。化学解析により変質し体積が減る、密度が低くなるなどの変化をするが、力学解析を反映させることにより、内側からの応力がかかって、その密度が再分布される。具体的には変質の範囲は応力がかかることにより、狭まることになる。その後継続して化学変質が進行して、変質はより内部まで進行するが、これについても力学的な影響により密度が再分散される。変質の幅は力学寄与によって圧縮され狭められるが、その分健全なベントナイト部分の密度は低くなると考えられる。こうした効果を反映した化学解析のアウトプットの例を図の右下に示す。底部緩衝材の透水係数の変化を時間の経過とともに二次元に表している。連載なしと連載ありの結果にはわずかではあるが差があり、連載なしの方が廃棄体に接する部分で 3500 年後以降に透水係数が低くなっている部分が現れる。これに対し、弱連載をした方の結果の透水係数の変化はわずかであり、連載することによって、化学変質の進行が抑えられる効果があることが示された。

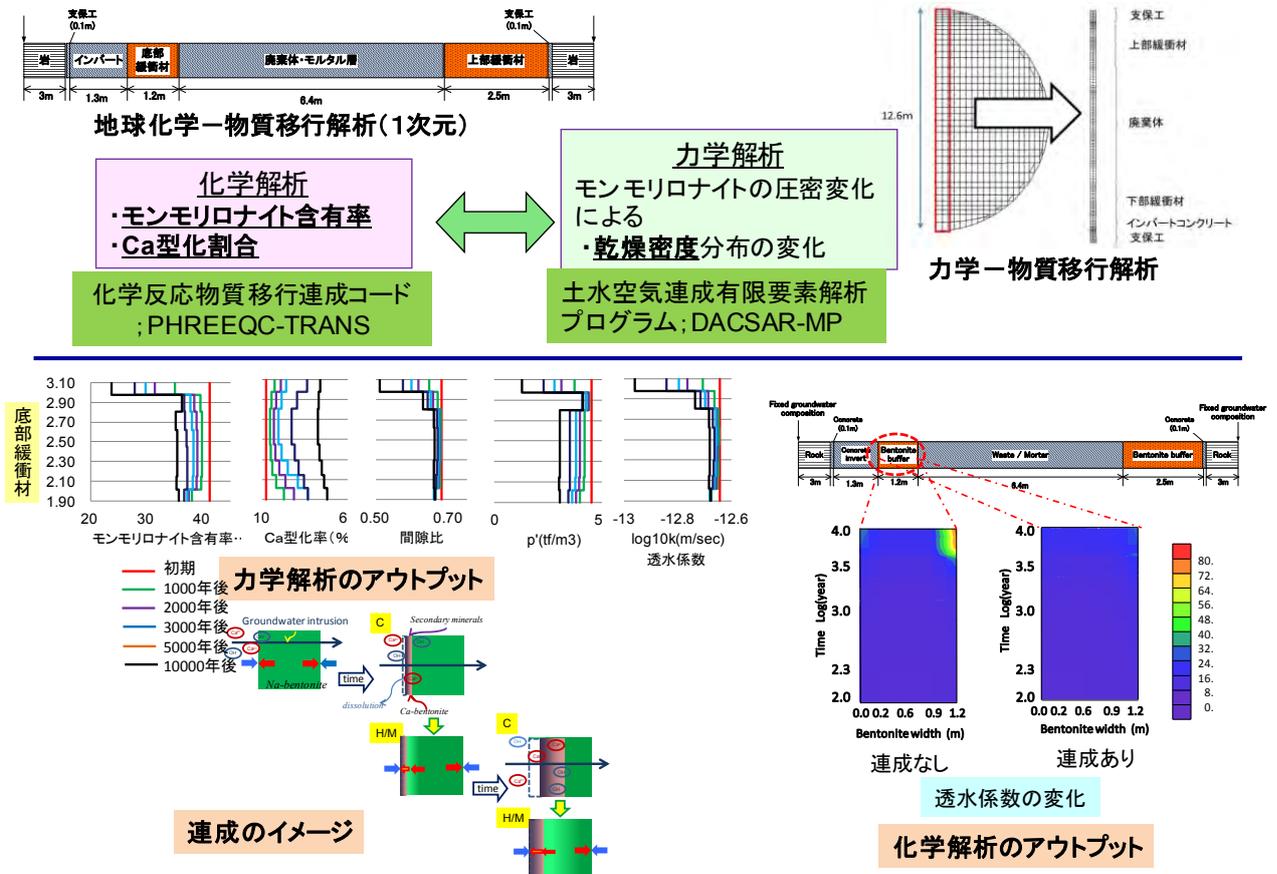


図 1.3.4-9 連成解析のまとめ

今回の解析結果における変化はわずかであり、連成により化学変質がおさえられたが、二次元での解析を行った場合に同じ傾向になるとは限らない。また、力学解析で検討した固相の変化を考慮した解析も方法について見通しを得た段階で、実際の連成解析には導入されていない。そのため、今後連成についてさらに検討する必要がある。

#### (4) 人工バリアの変質解析による評価

##### 1) 地化学解析による評価

平成 24 年度までの関連する試験検討結果をもとに、材料の多様性を考慮した処分場体系下での人工バリアシステムの変遷（状態変化）を評価し、人工バリアの長期性能を評価した。この評価によって、本研究によってもたらされた性能評価に対しての効果と不確実性の低減効果を把握し、評価モデル・パラメータに含まれる不確実性について整理することが目的である。

処分場を対象とした解析モデル概念図を図 1.3.4-10 に示す。また、第 2 次 TRU レポートでの評価結果を比較できるように、第 2 次 TRU レポートにおいて使用されているパラメータ[7]を使用した。

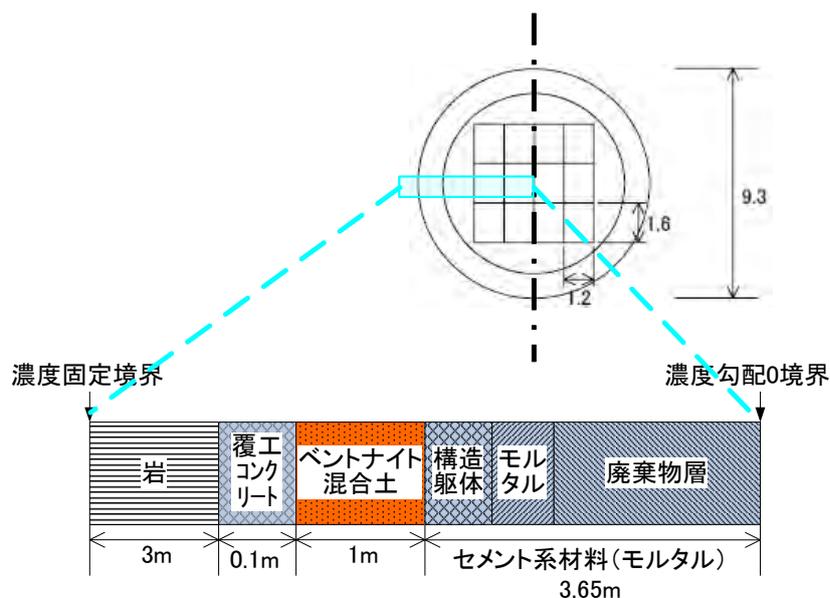


図 1.3.4-10 処分場体系解析モデル概念図

地化学解析における解析ケースはパラメータについて整理し、変質解析を行った。以下に示す手順に従った。

- ① 第 2 次 TRU レポート及び従来の条件における解析条件の整理  
検討当初の評価条件の整理；基本ケース
- ② 長期変質挙動の確証試験における試験結果との比較によるモデル検討  
本年度までに検討してきた評価条件・モデルの整理
- ③ 再設定したモデルにおける処分施設体系での変質解析  
総合的な人工バリア変質評価解析

前項までに示したモデルを採用した地化学的変質解析を行った計算結果を図 1.3.4-11 に示す。図中には上記①の基本ケースについての結果も比較のため示した。ベントナイト部分は第7層が最内層（廃棄体側）である。ベントナイト部分は最内層のモンモリロナイト溶脱が早く、空隙率および透水係数が大きくなった。また、基本ケースでは約3万年において変曲点があるが、これは処分施設外側の支保工の変質が進み C-S-H が消失した時点である。支保工の C-S-H ゲルの消失により、支保工側からの Ca の供給がなくなり、モンモリロナイト Na 型が多くなることによって透水係数が急激に小さくなったと考えられる。そしてそれ以降は、モンモリロナイトの溶解が反映されて透水係数が大きくなり、空隙率が上昇した。

構築されたモデルを用いたケース（ケース1）の結果は、透水係数は最内層の変化が大きく異なっており、変化が少ないと共に、3万年付近の変曲点も見られない。これは、採用した透水係数式が液相濃度（イオン強度）に依存しない関数であったため、1万年以降の材料境界における透水係数の上昇という傾向が見られなかったと考えられる。ベントナイトの透水係数式は最新の実験的知見を反映したものであるが、液相環境がベントナイトの透水係数へ与える影響については考えられていないため、今後検討する必要があるだろう。

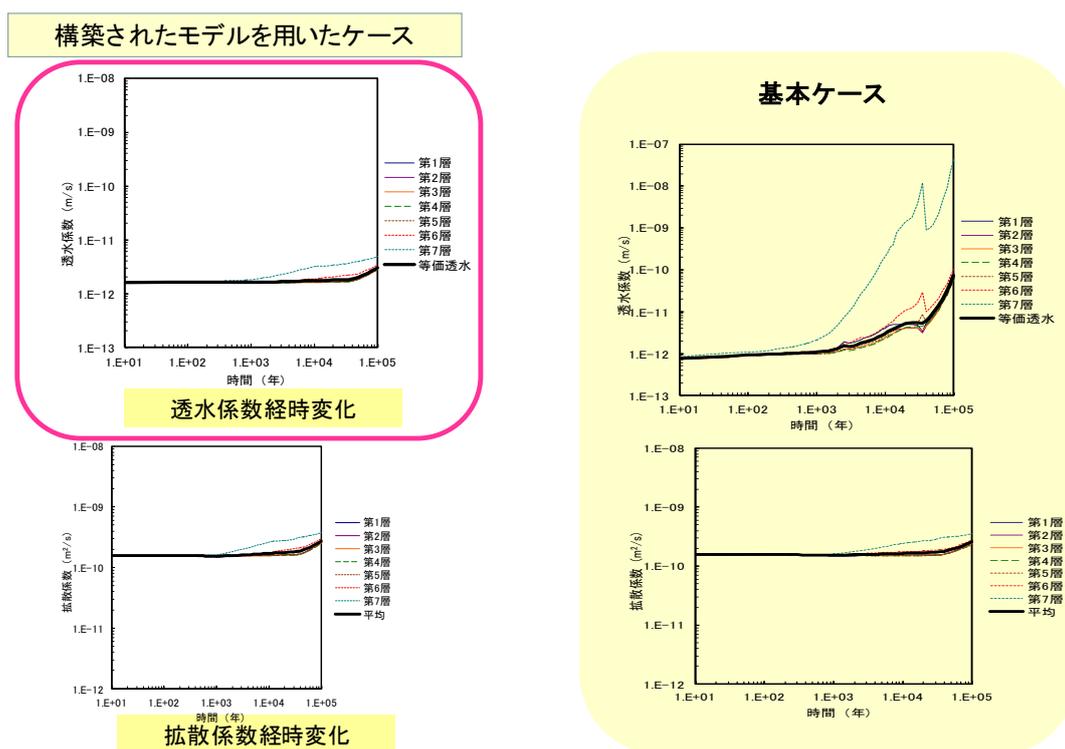


図 1.3.4-11 OPC、降水系高 pH 型地下水を対象として本研究の検討結果を考慮した解析（ケース1）

この他にもセメントを FAC とした降水系高 pH 型地下水環境下を想定した解析、及びセメントを OPC とし、海水系高 pH 型地下水環境下を想定した解析を行った。FAC を対象にした解析はセメントからの Ca 溶脱量が少なくなるため、透水係数の変化がより小さい結果であった。海水環境ではモンモリロナイトの溶解は速くなるが、二次鉱物の析出により透水係数の低減は

抑制されるため、結果的にはケース 1 と大きく変わらない結果となった。二次鉱物の析出する速度等に不確実性が残るため、海水系での解析結果には注意が必要である。

## 2) 核種移行計算による評価

前項の地化学解析によって得られた人工バリアの長期変質挙動の解析結果を基に以下のケースについて核種移行の計算を行った。

- ① 基本ケース
- ② セメントの拡散係数を考慮したケース（グループ 2 及び 4）
- ③ セメントの多様性に適応したケース
- ④ 人工バリアの変質による分配係数の変化を考慮したケース
- ⑤ 塩水系環境を考慮したケース

解析体系は地化学解析と同じものを用い、地化学解析の結果を反映させて水理解析を行い、解析環境 GoldSim を用いてモデルを構築した。核種移行データは第 2 次 TRU レポート[8] 及び RAMDA に基づいた。

結果については、人工バリアの不確実性低減を目的とした検討を行い、その効果を見ることを計算の目的としたため、主に、「人工バリアからの移行率」で考察した。解析ケース 1-D は、地化学変質解析の結果を、各領域個別に変質の程度によって時間変化するデータとして設定したケースである。レファレンスと比較すると、掘削影響領域の通過流量には差異がないが緩衝材中ダルシー流速は最初ケース 1-D の方が 1 桁小さく、時間と共に徐々に増加して 7 万年頃以降には、レファレンスケースが上回る結果となった。初期の Sr-90, C-14h, Cl-36 等の出現が遅れ、移行率も小さくなった(図 1.3.4-12 参照)。図中に示したケース 2-A,3-A,4-A はそれぞれ、水理条件および拡散係数の時間変化を適用したケース、セメントを FAC として分配係数を RegionIII のものを用いたケース、2-A に溶解速度と分配係数の時間変化を考慮したケースである。2-A と 3-A は両ケースとも、Co-60, Cs-137, Sr-90 等の早期の放出が顕著に見られている。また、4-A では、1 万年付近の Ni-59 の移行率がケース 2-A の場合よりも低下している。

いずれにしても、ほとんどのケースで人工バリアからの移行率は TRU2 次レポート[8]の結果よりも低くなっており、本研究で得られたより実際に近い設定で、これまでの評価が尤度を持っており、安全側での評価であったことを示すことができた。

## (5) 人工バリア長期性能評価に係わる情報システムの更新

平成 19 年度からその時点での最新の情報の入手として、文献調査を実施してきた。この情報については、図 1.3.4-13 に示したような整理をし、情報管理システムに収録するための整備を行った。文献の修正に伴い、システムに含まれるセメント系材料及びベントナイト系材料に関する相互関連図のマトリクス表、ボックス、インフルエンスを更新した。本システムは弊センターのホームページ上で公開する予定である。

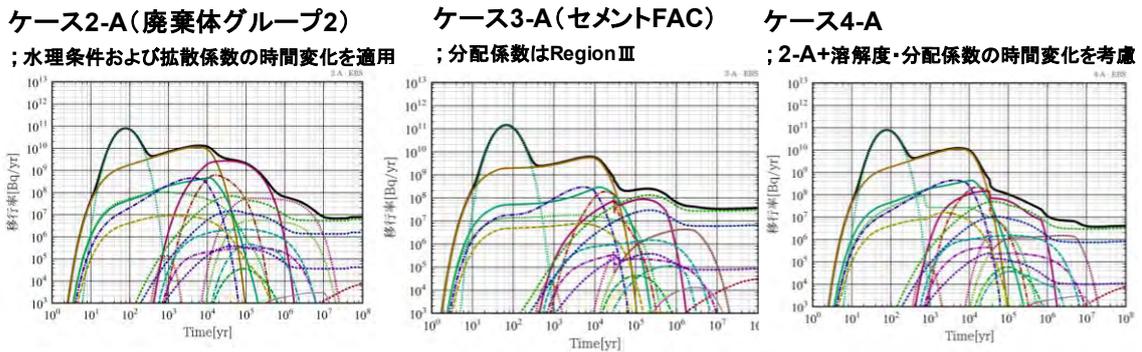
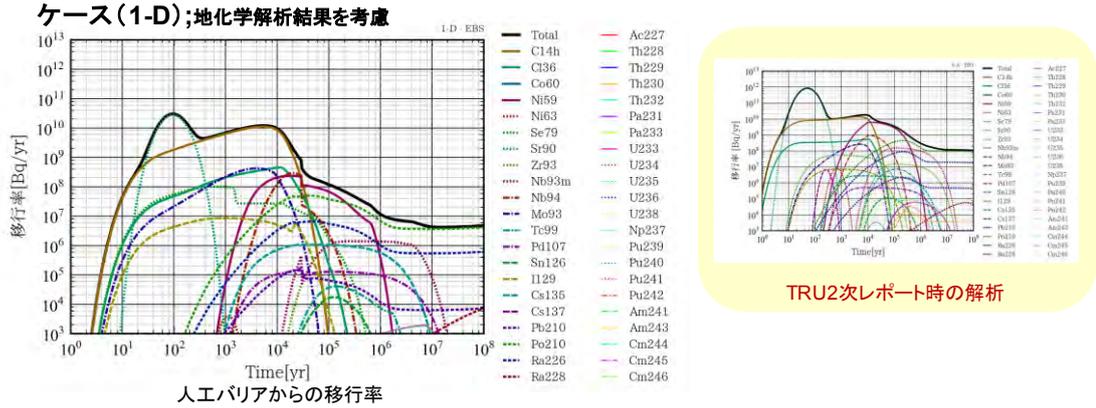


図 1.3.4-12 核種移行計算の結果

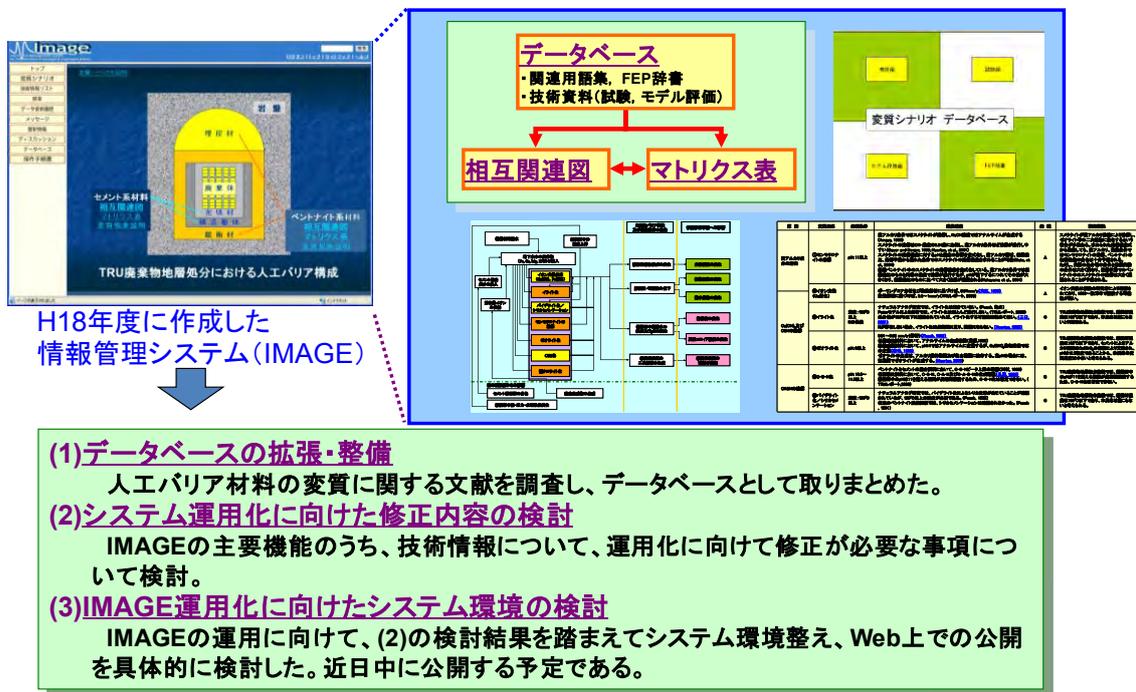


図 1.3.4-13 情報管理システム「Image」の概要

### 1.3.5 長期変質挙動評価とガス移行挙動評価の連成の検討

本検討では、それぞれ個別に検討が進められた「人工バリアの長期挙動の評価」におけるモンモリロナイトのCa型化と溶解現象が緩衝材の力学、物質移動特性に及ぼす影響の化学・力学・水理解析評価と、「ガス移行挙動の評価」における廃棄体金属容器の腐食ガスが緩衝材の力学、物質移動特性に及ぼす影響の二相流解析評価の連成の必要性と可能性について、可能性や方向性および克服すべき課題について取りまとめた。具体的には、人工バリア長期性能評価技術開発のための研究成果のうち、モンモリロナイトのCa型化、溶解と金属腐食ガスの発生に関する知見を再整理し、これらの事象が相互影響し合いながら人工バリアの長期性能に影響を及ぼす可能性があるかどうかについて検討したものである。各事象については、時間的、空間的観点から相互に影響し合う可能性を検討し、さらにこれらの事象が人工バリアの長期性能に及ぼす影響を定量的に評価するツールである解析手法を取りまとめ、人工バリアの長期性能を総合的に評価する情報とした。

#### (1) モンモリロナイトのCa型化、溶解と金属腐食ガスの発生に関する事象の整理

処分施設が再冠水した後にニアフィールドで発生すると考えられている事象のうち、人工バリアの長期性能評価上、影響が大きいと考えられるものとしては、緩衝材の主要鉱物であるモンモリロナイトの変質（Ca型化、溶解）や還元環境下における廃棄体金属容器の腐食ガスの発生が挙げられる。これらの事象について、発生時期、期間、場所などについて予測される時間軸との整合を確認し、事象別に整理した。それぞれの事象の発生時期について表 1.3.5-1 にまとめた。表中では、各事象によって影響を受ける緩衝材の性能ごとに色分けした。

表 1.3.5-1 「人工バリアの長期挙動の評価」と「ガス移行挙動の評価」において考慮している事象の発生時期

Sheet No.		建設	操業	閉鎖	冠水中	冠水直後	冠水後100年	冠水後100年以降
1	ガス発生による核種封じ込め・止水性能の低下					G→H	G→H	G→H
2	浸透圧による核種封じ込め・止水性能の低下					H→H	H→H	H→H
3	破過による核種封じ込め・止水性能の低下					G→H	G→H	
4	Ca型化による自己修復性能の低下					C→M	C→M	
5, 6, 7	Ca型化による止水性能の低下			C→H	C→H	C→H	C→H	C→H
8	Ca型化による膨潤性能の低下			C→M	C→M	C→M	C→M	C→M
9	Ca型化による力学性能の低下			C→M	C→M	C→M	C→M	C→M
10, 11	モンモリロナイトの溶解による止水性能の低下			C→H	C→H	C→H	C→H	C→H
12	モンモリロナイトの溶解による膨潤性能の低下			C→M	C→M	C→M	C→M	C→M

以上の各事象の相関関係をまとめると表 1.3.5-2 のようになる。これらの各事象が発生する

時期に関しては、サイトスペシフィックな条件、想定する廃棄体の種類（金属容器の種類）、人工バリアの配合などにも依存すると考えられるため、必ずしも各事象が相互影響するというわけではないが、条件次第では、各事象が相互影響する可能性があることが分かる。

表 1.3.5-2 「人工バリアの長期挙動の評価」と「ガス移行挙動の評価」において考慮している事象の相関

緩衝材に期待される性能	建設	操業	閉鎖	冠水中	冠水直後	冠水後100年	冠水後100年以上
止水性能			⑤～⑦、⑩、⑪ Ca型化・モンモリロナイトの溶解によるCa型化による止水性能の低下				
			<p>透水・透気係数の増加 ↔ 低透水・透気領域の局所化 ↔ ……</p> <p>①、② ガス発生・浸透圧による核種封じ込め・止水性能の低下</p> <p>③ 破過による核種封じ込め・止水性能の低下</p> <p>破過経路の形成 ↔ 自己修復性能の低下 ↔ ……</p>				
自己修復性能			<p>④ Ca型化による自己修復性能の低下</p> <p>自己修復性能の低下</p> <p>⑧、⑫ Ca型化・モンモリロナイトの溶解によるCa型化による膨潤性能の低下</p>				

※丸数字の番号が表 1.3.5-1 の「Sheet No.」欄の番号に相当

「人工バリアの長期挙動の評価」と「ガス移行挙動の評価」の連成について、大局的に見れば、双方を連成させて検討しなければならないような事象（の組合せ）は少ない。しかし、今後処分サイトが選定される過程において、廃棄体からのガスの発生が長期にわたる可能性が想定され、特定の課題事項の整理/解決の際のツールとして連成解析が機能できる可能性がある。そのため、これらに寄与できるような観点にて、連成解析の環境整備をある程度は進めておく必要があると考えられる。図 1.3.5-1 は、現状でのガス移行挙動評価解析の流れに、連成として考慮する可能性のある評価項目を加えたものである。この図においては、現状ではその影響が分からない項目も含めており、また、現状の「ガス移行挙動」においては、解析評価の際のガス発生量の入力は TRU2 次レポート[8]をベースに用いている点も示した。化学や力学の長期挙動評価もまだ十分ではない点や、具体的なガス発生量の考慮が必要とされている点など、連成の前段としての現実的な状態設定（要素試験等によるパラメーター整備）の検討の余地が残されている。

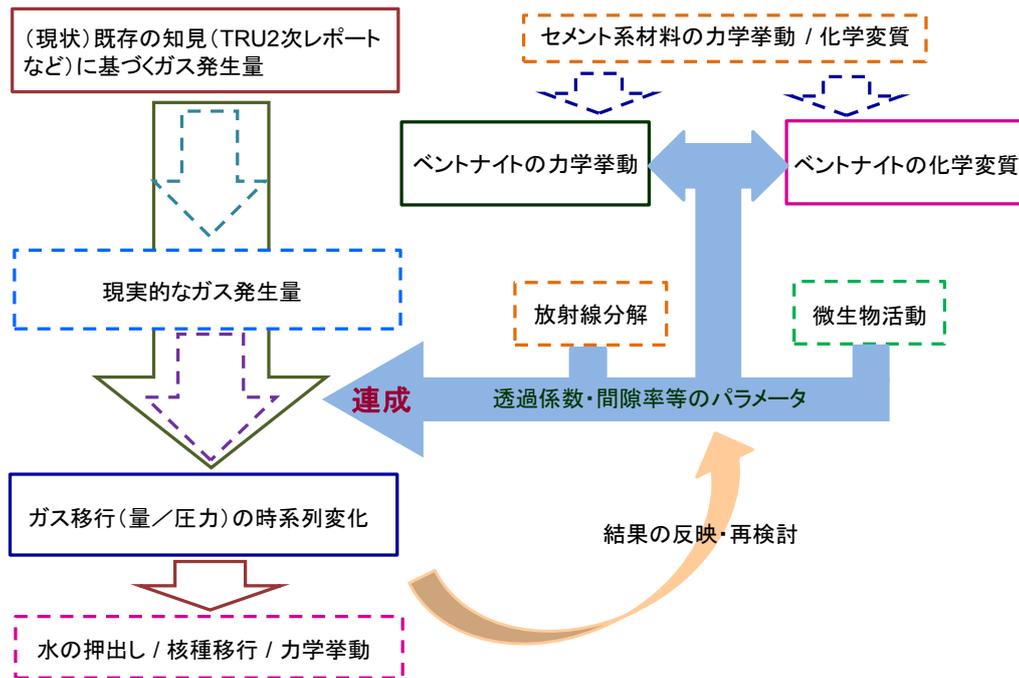


図 1.3.5-1 「人工バリアの長期挙動の評価」と「ガス移行挙動の評価」の連成の方向性の概念

### 1.3.6 「人工バリアの長期挙動の評価」の成果のまとめと今後の課題

6ヶ年の本研究をまとめるにあたり、各研究項目で成果を整理した表（シート）を作成した。整理した項目は以下の通りである。

- ・ 目的；目的は平成 19 年度の計画策定時と今年度では研究の進捗が変わってきている項目もあるため、2つに分けて示した。
- ・ 実施内容；6ヶ年の実施内容を要約して示した。
- ・ 成果；実施内容に対する成果の概要を端的に記述した。
- ・ 性能評価への反映；得られた成果によって、処分事業における性能評価に対して何を反映できるようになったかを示した。
- ・ 課題；6ヶ年を終えて残された課題および抽出された課題を示した。

以下に、各項目まとめたシートを示す。

(1) セメント系材料の長期変質挙動の確証試験

表 1.3.6-1 変質及び変質に伴う物質移行・力学特性の変化のモデル化

目的	H19	・多様な材料への対応として、変質解析で必要となる物質移行及び力学特性について、変質に伴い変化する特性値を、セメント種類によらず統一的な手法で推定するモデルの提案
	今年度	・Region3の変質過程の拡散係数推定手法の検討、混合セメントへの対応したモデルの検討及び各種イオンの拡散係数推定への対応
実施内容	<p>A)初期物性値より、任意の変質状態の拡散係数を推定するために、セメント硬化体を空隙や水和物で構成される三次元モデルを構築し、変質状況に応じて構成物の拡散係数等を設定してランダムウォーク法により拡散係数を推定する手法(空隙構造モデル)を検討した。</p> <p>B)多様な材料への対応、各種イオンの拡散係数の推定への対応として、セメント水和物の細孔表面電荷に着目したモデル(表面電荷モデル)の検討を行った。</p> <p>C)多様な材料の力学特性として、圧縮強度と弾性係数の推定手法について検討した。</p>	
成果	<p><b>A)健全な状態からRegion3までの変質過程におけるセメント硬化体の拡散係数を統一的なモデルにより算定する見通しを得て、手法を提示(OPCを中心に構築)</b> (空隙構造モデル)空隙構造モデルにより、<b>長期間を要する変質や拡散係数の試験を実施しなくても、セメント硬化体の物性値より拡散係数を算定することが可能</b>となる</p> <p>B)セメント種類による固相表面の電荷に違いを考慮することにより、<b>多様なセメントの拡散係数を統一的な算定のキーとなる手法(表面電荷モデル)を提示</b>した</p> <p>C)<b>多様なセメントの力学特性は、空隙率との関係で算定可能なことを確認</b></p>	
性能評価への反映	<p>・各種混合セメントを使用した場合の拡散係数や力学特性値を算定に関する信頼性が向上し、作製が困難な変質試料を用いた試験を行わなくても、初期の特性、空隙構造から変質後の特性を予測できる</p> <p>・Region3の拡散係数を変質試料で取得し、これまでの模擬変質試料で取得した拡散係数の信頼性を高めた</p>	
課題	<p>・コンクリート及びモルタル硬化体に対応するために、骨材を考慮した特性値の算定手法</p> <p>・表面電荷サイトの設定へのC-A-S-H、溶解変質の影響検討</p> <p>・様々な核種の拡散係数の算定への対応</p>	

表 1.3.6-2 溶解変質モデル構築に係わる試験

目的	多様なセメント系材料および多様な環境条件に対応したセメント系材料の長期変質解析を構築するための変質挙動の試験による把握
実施内容	混合セメント(BFSC, SC, FAC)の溶解変質試験を模擬地下水(降水系、海水系、イオン交換水)を使用して実施し、溶解過程を把握すると共に、溶解挙動及び鉱物設定手法に関わる知見を収集し、統一的なセメント溶解変質モデルの構築のための知見を得た
成果	<p>・<b>混合セメントの溶解挙動、初期鉱物及び二次鉱物は、いずれの模擬地下水の場合においてもOPCと差異はないことを確認</b>した</p> <p>・混合セメントは、いずれの模擬地下水の場合においても<b>OPCと比較して変質の進行が非常に遅い</b>ことを確認した</p>
性能評価への反映	本検討の混合セメントの変質挙動および鉱物設定に関する知見は、解析手法の高度化(まとめ表No.8)で提案した、 <b>セメント系材料の多様性に適応できる鉱物モデルの構築に活用することにより、性能評価へ反映</b> される
課題	<p>・混合セメントで生成するC-A-S-Hの変質解析での取り扱い。</p> <p>・BFSC,SCは変質が遅く、バルグ試験における変質領域が狭いため、長期の試験により変質挙動を確認する必要がある。</p>

表 1.3.6-3 経年コンクリート(アナログ試料)の分析

目的	H19	建設後長期間経過したコンクリート(経年コンクリート:アナログ試料)を調査し、 <b>処分場閉鎖時からの変質解析の設定条件及び変質挙動の確認・不確実性低減のための反映事項</b> を得る。
	今年度	経年コンクリートの溶解挙動の把握し、変質解析の確認・反映事項を抽出する。
実施内容		<ul style="list-style-type: none"> <li>・建設後40~90年程度経過した<b>構造物のコンクリート</b>を分析した。<b>熱影響</b>や<b>地下水影響</b>を受けた経年コンクリートも対象とした。</li> <li>・<b>経年コンクリートの溶解試験</b>を実施した。</li> <li>・変質解析及び変質挙動の確認、反映事項及び今後検討すべき事項を抽出した。</li> </ul>
成果		<ul style="list-style-type: none"> <li>・建設後40~90年程度経過したコンクリートの<b>鉱物の種類は、OPCの変質解析の鉱物設定と同等</b>であった。<b>ただし、Ca(OH)<sub>2</sub>の減少や熱影響によるC-S-Hの結晶化の進行(推定温度70~100℃)を確認した。</b></li> <li>・配合推定を結果を鑑みると、圧縮強度の低下及び空隙率の増加は発生していないと推定され、<b>鉱物組成の変化(Ca(OH)<sub>2</sub>及びC-S-H)はあるが、建設当初の力学特性及び空隙構造からの変化は少ないと推定した。</b></li> <li>・地下水と接触した経年コンクリートは、降水系で中性化が表層から6mm程度、海水系で同じく1mm程度で変質領域は少なく、<b>これまで試験で把握している変質挙動と差異はない。</b></li> <li>・経年コンクリートの<b>溶解特性は、これまでのOPCの変質モデルと同様</b>である。<b>しかし、熱影響を受けたケースでは、C-S-Hの結晶化の進行により、液相のpHが11程度でCaの溶解が少ない挙動を確認した。</b></li> </ul>
性能評価への反映		<ul style="list-style-type: none"> <li>・OPCの変質解析の<b>鉱物設定、変質挙動で設定されていない鉱物の生成等は認められていない(鉱物種設定の妥当性を確認)</b></li> <li>・Ca(OH)<sub>2</sub>の減少及びC-S-Hの結晶化進行については、今後確認を進めることにより、変質解析の設定の不確実性の低減および信頼性の向上に寄与する。</li> <li>・C-S-Hの結晶化の温度条件によっては、変質解析の設定に考慮する必要がある。</li> </ul>
課題		<ul style="list-style-type: none"> <li>・Ca(OH)<sub>2</sub>の減少及びC-S-Hの結晶化進行の条件(温度、配合)を確認し、変質解析への反映について判断する必要がある。</li> <li>・C-S-Hの結晶化進行を変質解析への反映が必要な場合は、拡散係数、分配係数等の特性値への影響確認をする必要がある。</li> </ul>

(2) セメント-ベントナイト相互作用の確認試験

表 1.3.6-4 XAFSによる接触界面近傍の分析

目的	H19	界面近傍で生成する二次鉱物、またその生成位置(セメント側/ベントナイト側)を把握するため、試験によって変質データを取得する。また、カルシウムを含む2次鉱物の分布の取得手法を得る。
	今年度	セメント-ベントナイトの界面に生成する二次鉱物(特にXRDでは分析できないC-S-H)を位置分解能を高い、鉱物分布として得るための手法としてXAFS分析を検討し、その適応性を評価する。
実施内容		4~6年間浸漬試験を行った、セメント-ベントナイトの接触資料を対象に、高エネルギー加速器研究所の高輝度放射光を用い、Ca含有鉱物のXAFSによる定性、及び定量を検討した。天然試料あるいは合成試料を用いて、標準となるスペクトルを測定し、パターンフィッティングにより、定性・定量値を得た。
成果		<ul style="list-style-type: none"> <li>・<b>界面近傍の量の少ないCa鉱物の定量法としてXAFS分析が適用可能</b>であることがわかった。</li> <li>・界面近傍の<b>Ca含有2次鉱物がC-S-Hであることを特定</b>した。</li> <li>・<b>全Ca量に対して10%以上のCaを含む鉱物について定量的に評価</b>できることがわかった。</li> <li>・<b>C-S-Hについても分析可能</b>であることが示されたが、C/Sの違いによるスペクトルの差がないことから、<b>C/Sの違うC-S-Hの分離はできない</b>ことがわかった。</li> <li>・一次元検出器の開発により、<b>位置分解能の高いCa含有鉱物の分布データ</b>を得ることができるようになった。</li> </ul>
性能評価への反映		<ul style="list-style-type: none"> <li>・セメント-ベントナイトの界面近傍CSHを含めたCa鉱物を、位置分解能を高く分析ができる手法を提示した。</li> <li>・<b>C-S-Hを2次鉱物として設定することが適切</b>であることを実験結果から示した。</li> <li>・この分析によって得られる結果により、地化学解析による変質評価の二次鉱物生成速度、Ca型化の進行等の精度を検討することができるようになった。</li> </ul>
課題		<ul style="list-style-type: none"> <li>・鉱物量の定量のためには、他の分析方法により得られた結果をもとにした解析前提条件の設定が必要であり、この条件の設定によっては大きな誤差が生じる場合がある。</li> <li>・一次元検出器はフォトダイオードを用いて作っているが、強いX線では劣化してしまうため、スペクトルを安定して得ることが難しい。</li> </ul>

表 1.3.6-5 圧縮ベントナイトの溶解挙動の評価

目的	H19	圧縮条件下でのスメクタイトの溶解速度を測定し、臨界未飽和度に近い条件での遅い溶解速度の適用性を確認する。
	今年度	これまで取得してきた溶解速度を元に、溶解速度式の定式化を検討。カラム試験の再現解析により、圧縮による溶解挙動を制限する因子を明らかにする。
実施内容	干渉計によりin-situでの溶解挙動を視覚的に捕らえ、微小変化を計測し、AFMを用いた粒子の計測と組み合わせることにより、溶解速度を算出した。また、密度と溶解速度の関係を定式化するための検討を行った。カラム試験の再現解析により、圧縮影響の因子とその原因についての検討を行った。	
成果	<p>圧縮により、<b>溶解速度は遅くなる</b>方向に影響を及ぼすことが確認できた。<b>歪みによる溶解速度の促進は反応の初期には見られるが、分散系に比べて速度は小さく、定常にしたると速度は非常に遅くなった。</b>圧縮影響を溶解速度に取り込むための検討により、化学的な要因による効果は非常に小さく、<b>物理的要因(反応比表面積)の寄与が大きい</b>ことがわかった。現実に近いセメント平衡水を用いた試験でもさらに溶解速度が遅くなることがわかったが、<b>二次鉱物の生成に差</b>が見られた。</p> <p>地化学解析による再現には、溶解速度式(飽和度の影響)、圧縮による影響を反応表面積として場合の感度、熱力学データベースの違いによる要因(反応比表面積)の影響が大きいことがわかった。</p>	
性能評価への反映	圧縮系での試験の結果により、これまで分散系での試験で得られた溶解速度での評価は安全側であることが確かめられた。	
課題	<ul style="list-style-type: none"> <li>・圧縮条件化での反応比表面積の評価方法を検討することが必要である。</li> <li>・評価のための地化学解析に必要な熱力学データベースの吟味が必要である。</li> <li>・現実の液相中では二次鉱物として生成するゼオライトはアナルサイム以外のものも考えられるため、その産状、性状を検討する必要がある。</li> </ul>	

表 1.3.6-6 粘土系材料の変質に関する天然事例の調査

目的	H19	人工バリア材の長期変質評価モデル及び地球化学解析モデルの妥当性の検証のため、粘土系材料が長期間、高pH環境に曝されている国内のナチュラルアナログサイトの調査、選定、及びサイト試料の分析を実施する。
	今年度	天然事例調査によって取得した試料について粘土鉱物の変質履歴に関する分析を行い、分析方法の適用性を含めた変質シナリオを検討し、ベントナイトの長期変質についての評価の信頼性の向上を図る。
実施内容	<p>東海大構内でのボーリングを実施し、高Ca濃度の地下水と接触したスメクタイトを採取、下記検討を実施</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 文献調査、専門家によるコア観察、年代測定を実施</li> <li>2. 岩石の化学組成を分析</li> <li>3. 鉱物組成を分析</li> <li>4. 長期変質解析より、1~3を反映した変質シナリオの妥当性を検討</li> </ol>	
成果	<p>下記検討結果より、500万年以上の間、海水または陸水の影響を受けても、モンモリロナイトの完全なCa型化やゼオライト化は起こらず、Na型モンモリロナイトが存在し続ける可能性を示唆</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 約1000~500万年間の海水影響、10万年以上の陸水影響を推定、年代測定値、周辺地史との整合を確認</li> <li>2. 化学分析より珪長質~苦鉄質の幅広い源岩を推定、地史との整合を確認</li> <li>3. Na型及びCa型モンモリロナイト、サポナイト、Caゼオライトの共存を確認、生成の前後関係は確定できず</li> </ol> <p>・長期変質解析より、1~3を反映した変質シナリオの妥当性を確認</p>	
性能評価への反映	<ul style="list-style-type: none"> <li>・安全評価におけるスメクタイトの変質に関わる時間及び変質領域の広がり十分に保守的であることの傍証の提示</li> <li>・ナチュラルアナログ研究における地球科学的な各種の分析手法の適用性の提示</li> </ul>	
課題	スメクタイト変質に関わる時間の具体化、スメクタイトとゼオライトの天然での生成条件の特定	

表 1.3.6-7 ベントナイトの変質に伴う力学・物質移行に係わるデータ取得とモデル構築（1）

目的	H19	圧密したベントナイト系材料の変質に伴う力学特性の変化をモデル化する。
	今年度	ベントナイト系材料の変質と力学特性の変化を体系的に説明できるモデルの構築に反映させる。
実施内容	<ul style="list-style-type: none"> <li>ベントナイト系材料の、Ca型化に伴う力学特性(圧密特性・膨潤特性)の変化、溶解によるモンモリロナイト含有率の変化に伴う力学特性(圧密特性・膨潤特性)の変化に関するデータを取得する。</li> <li>ベントナイト系材料のCa型化過程、溶解過程における力学特性の変化に関するデータを取得する。</li> </ul>	
成果	<ul style="list-style-type: none"> <li>同じ産地のモンモリロナイトを有するベントナイト(Na型モンモリロナイト、Ca型化させたモンモリロナイト)の完全飽和線と膨潤線を取得し、モンモリロナイト含有量の変化およびCa型化により完全飽和線は傾きを保存したまま平衡移動することを示した。また、この結果を基に、変質に伴う完全飽和線の変化をモンモリロナイト含有率の変化量に対するモデルとして提示した。</li> <li>ベントナイト系材料のCa型化過程、溶解過程における力学特性については、液種のイオン影響、リラクゼーションの影響が強く、これらを分離し評価する必要があることが分かった。</li> </ul>	
性能評価への反映	化学変質の力学モデルへの取り込み方法の提示により、現実的な性能評価につながる。また、理論モデル化により、変質過程での物質変化に対応できる。	
課題	<ul style="list-style-type: none"> <li>変質(Ca型化、溶解挙動)過程における力学特性については、液種のイオン影響、リラクゼーション影響の精密化が必要であり、これらを分離した評価、取り込んだモデルの構築が必要である。</li> <li>変質に伴い生成される二次鉱物の力学特性への影響評価が必要である。</li> <li>本フェーズで対象としていない、せん断変形に対するデータの取得が必要である。</li> </ul>	

表 1.3.6-8 ベントナイトの変質に伴う力学・物質移行に係わるデータ取得とモデル構築（2）

目的	H19	これまでの実験値のフィッティングによって表現してきた圧密したベントナイト系材料の変質に伴う物質移行特性の変化に関して、演繹的にモデル化する。
	今年度	ベントナイト系材料の変質と物質移行特性の変化を体系的に説明できるモデルの構築に反映させる
実施内容	化学的な変化に伴う水理特性の変化を比表面積、及び粘性係数の変化として考慮できる、Kozeny-Carman式を導入し、比表面積とCa型化率、モンモリロナイト含有率の関係式として提示する。	
成果	<p>Kozeny-Carman式の導入に際し、ブロック状態のベントナイトの比表面積をXRDによって計測する方法を開発するとともに、取得した比表面積をもとにモンモリロナイトの内間隙、外間隙の透水係数を算出し、内間隙と外間隙で流量が同じであるという仮定の下で全体の透水係数を算出した結果、既往の知見とも整合した透水係数を取得することができた。</p> <p>化学変質としてCa型化率、モンモリロナイト含有率の変化に対応する透水係数の算出式を提示することができた。</p>	
性能評価への反映	化学変質の物質移行(水理)モデルへの取り込み方法の提示により、現実的な性能評価につながる。また、理論モデル化により、変質過程での物質変化に対応できる。	
課題	<ul style="list-style-type: none"> <li>多様な処分環境への適用に向けた、液種の変化(イオン影響)を考慮した物質移行モデル(水理モデル)の構築が必要。</li> <li>変質に伴い生成される二次鉱物の物質移行特性(水理特性)への影響評価が必要。</li> </ul>	

(3) 人工バリア性能評価解析の高度化

表 1.3.6-9 セメント系材料・ベントナイト系材料の変質解析手法の高度化

目的	H19	セメント系材料、およびセメント-ベントナイト相互影響の確証試験の成果を反映し、より現実的な人工バリア材料の長期性能評価のため考慮すべき変質現象や変質データ、及び解析手法に関して検討(見直し)を行う。
	今年度	セメントからの溶出に影響を受けて変質するベントナイトの長期挙動を変質解析により評価するための解析手法を高度化し、評価の不確実性を低減する。
実施内容		<ul style="list-style-type: none"> <li>セメント系材料の多様性に適応する、初期鉱物組成および二次鉱物組成についてのモデルを検討した。</li> <li>セメント-ベントナイトの接触試料の浸漬試験結果を対象に、変質挙動の再現解析を行い、性能評価の不確実性を減らすための鉱物モデルの見直し、タイムステップ、メッシュの設定、拡散係数の与え方等を検討した。</li> </ul>
成果		<ul style="list-style-type: none"> <li>混合セメントを含むセメント系材料の<b>初期鉱物組成の設定方法</b>、解析において考慮する<b>二次鉱物の設定を降水系地下水、海水系地下水のそれぞれについて提案</b>し、これによって地球化学解析の再現性を向上することができた。</li> <li>ベントナイトの浸漬試験後の試料の分析で得られた、<b>Ca濃度分布を解析で再現</b>できるようになった。しかし、解析の方が試験よりも変質の速度が速い結果となった。この問題の解決のために、拡散係数の与え方、電気二重層を考慮した微細空隙の取り扱い方などにより、<b>遅い変質を解析で再現できる可能性</b>を示した。</li> </ul>
性能評価への反映		<ul style="list-style-type: none"> <li>セメント系材料の多様性に適応できる鉱物モデルを提案した。</li> <li>FAC等の混合セメントの使用による、他のバリア材へのアルカリ影響の低減効果がある程度定量的に示せるようになった。</li> </ul>
課題		<b>遅い速度を解析で評価</b> するためには、パラメータの設定方法に実験的、理論的な裏付けをもった上での設定が必要である。また、 <b>二次鉱物の生成による空隙率の変化</b> を評価するためには、生成した二次鉱物の密度データの検討が必要だと考えられる。

表 1.3.6-10 化学・力学連成解析の検討

目的	H19	人工バリア材の長期性能評価及び物質移動評価において考慮すべき変質現象や変質データ、及び解析手法を体系的に整理し、地球化学解析モデルを高度化する。
	今年度	ベントナイトの化学的変質に伴う力学的挙動の変化を連成させた評価を行うため、人工バリアの地化学解析において用いている地球化学解析コードと、力学・物質移行特性解析コードとの連成について手法を検討すると共に、その必要性について検討する。
実施内容		化学・力学を連成した解析を行うためのパラメータについて検討し、モンモリロナイトの溶解・Ca型化を力学解析に反映させる方法について、試験を行ってモデルを構築した。モデルを用いて、弱連成を行い共通するパラメータの受け渡し方法を検討し、1次元で5回のデータのやり取りを行い、手法の持つ課題について検討した。また、連成することによる影響について検討した。
成果		<ul style="list-style-type: none"> <li>モンモリロナイトの溶解率、Ca型化率に関してのモデルを取り込んで、力学解析を行った。</li> <li>一次元の弱連成による連成手法の検討により、現状の力学解析では化学変質による溶解、体積変化を取り込むことができないことが明らかとなり、その解決策を検討した。これについて、力学解析で体積変化を取り扱うため方法を提言し、力学解析での取り扱いが可能となった。</li> <li>一次元での弱連成では、連成による影響はわずかであった。</li> </ul>
性能評価への反映		現段階の解析では連成による影響は大きくないが、解析の次元を上げるなどにより影響があることも懸念されるため、今後、化学・力学連成については手法の構築と共に、実験的な裏付けを獲得していく必要があることを示した。
課題		化学・力学の連成解析については、ベントナイト層の外側部分での変化が見られるため、二次元以上での影響を検討することが必要である。力学解析から、ベントナイトが飽和にいたるまでの時間が長いことが示唆され、化学解析においても不飽和状態での解析についての検討が必要と考えられる。

## 1.4 実施概要

### 1.4.1 全体計画

前項で示した昨年度までに、平成 19 年度から平成 24 年度の成果をもとに、課題が残っているテーマ、および人工バリアの長期挙動評価に対しての効果が高いために優先的に研究を進めるべきテーマについてまとめた。今後 5 ヶ年の全体計画をたてるにあたり、抽出された内容をもとに、研究内容を策定した。図 1.4.1-1 にその全体概要を示す。

昨年度までの研究で、特に重要な課題であるとして抽出されたのは、図中にも示した通り、各項目での課題の中で、緩衝材の「化学・力学連成解析」に関わる内容と、セメント系材料の「初期条件の設定」に関わるものであった。また、これまでは材料の多様性に適用できるデータ取得をする、という目的を持って進めていたが、研究してきた材料を使用して処分場が成立することを示していくことが今後取り組むべきテーマであると考えた。そのために、今後取り組むべき研究項目として、以下に示すものを抽出した。

- 緩衝材の化学・力学複合現象の評価
  - ・ 変質の現象モデルの構築
  - ・ 変質による体積変化の取り込み方法
  - ・ 化学解析の精度の向上・高度化
- セメント系材料評価の初期条件の設定
  - ・ セメント系材料の熱影響による結晶化
  - ・ 評価の初期値変化の可能性
- 処分場の成立性評価のための情報の整備

この内容をもとに、今年度以降の研究は、「人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定」として、以下のような視点を持って技術開発を実施することとした。

- ▶ 人工バリアの長期挙動を評価するためのツールとして数値解析によるシミュレーションは必要不可欠である。評価の精度向上のために、解析手法の高度化が重要であり、**化学／力学／水理 (HMC) 連成解析**が注目されている。平成 24 年度までの検討により、化学変質が力学挙動に大きな影響をもたらす可能性が大きいことが明らかとなり、この影響の評価のためには、長期試験を含む実試験による現象のモデル化、そのモデルを取り込むための解析の高度化が必要であることがわかった。こうした課題を解決するために、試験による**現象モデル**（化学モデル及び力学モデル）の構築及びそのモデルの解析による検証を行う。
- ▶ 精密調査後半の処分事業への反映に対しては、**人工バリアの成立性を評価**し、その仕様に対する情報を蓄積することが必要である。人工バリアの成立性の評価を行うためには、長期挙動の評価解析のための、より**現実的な材料及び系でのデータ取得**、及び**基礎データの精度**を高めることが必要である。また、施工方法の影響を考慮した、**初期値の設定**は解析評価の重要である。具体的には、性能評価の初期値の精度を高めるために、施工方法による特性への影響、操業中の熱の影響を試験により検討する。また、ベントナイトの仕様決定のためにより現実的な特性の測定を行う。
- ▶ 人工バリアの長期挙動評価、材料の施工とその仕様に関しては処分場の設計のための重要な研究課題であり、国内の関係機関及び国際的にも各国で取り組まれているため、国内外の関

係機関や大学等との間で**研究協力、及び情報交換**を実施し、研究効率の向上をはかると共に、成果の普及に努める。

以上の観点より、3項目の内容について行うことにした。

1)人工バリア材料長期挙動評価

HMC 連成解析手法の高度化：連成解析に係わる現象に着目し、試験による確証を得ながら、化学モデル及び力学モデルを構築する。この現象モデルを取り込んだ解析手法を検討し、提示する。

2)人工バリア評価の初期条件の設定

熱影響の評価：処分場操業中から起こる廃棄体からの熱の影響による材料の変質に関する試験を行い、その挙動を明らかにする。これによって、性能評価解析の初期値が現状と変わる可能性があり、評価の不確実を低減する。

施工方法の影響評価：特にセメント系材料の施工方法による異方性の発現に着目し、セメントの特性に対する影響を評価し、解析の初期値の設定方法を明らかにする。

3)人工バリアの成立性の評価

上記の内容を踏まえ、高度化された性能評価手法をもとに、精密調査後半で行われる、人工バリアの仕様の決定のために人工バリアの成立性を視点として、成果をまとめる。

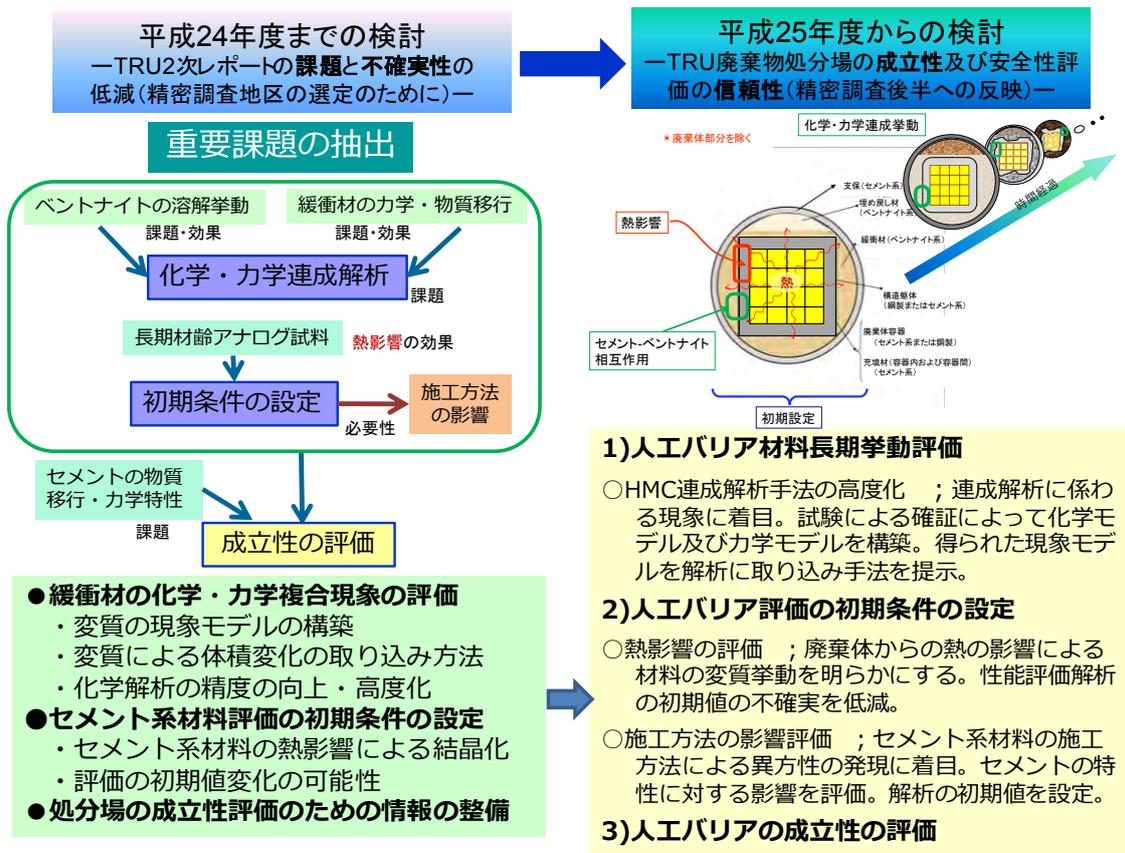


図 1.4.1-1 課題の抽出と研究内容の策定

5カ年のスケジュールを図 1.4.1-2 に示す。

今年度は、全体計画の策定とそれに資する文献の調査、試験方法の確認と長期試験の条件設定のための予備試験を主に行う。次年度からは長期試験を含めたデータ取得を行い、また、平成 26 年度には中間評価を予定しており、方向性を見極めて後半 3 年間は、大型部材の試験等を行う計画である。5カ年の終わりには、性能評価解析等も行って成果をまとめ、人工バリアの成立性、安全性評価に対しての反映を図ることを目的とする。この成果は NUMO が策定している計画ののっとり、精密調査後半へ反映することを念頭に行う

事業項目	～平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度～
1.実施計画策定	(平成24年度までの「人工バリア長期挙動の評価」の成果を反映)	全体計画の策定 知見の整理と研究優先順位の検討	年度の実施計画 方向性確認	年度の実施計画	年度の実施計画	年度の実施計画 次フェーズに向けた課題の抽出	
2.人工バリア材料長期挙動評価							処分地選定のための評価に関する確認試験
a) 化学・力学連成挙動に関する確認試験	ベントナイト系人工バリアの変質に伴う力学モデル構築に係るデータ取得(継続) (圧縮系ベントナイトの溶解試験の成果を反映)	緩衝材基礎データの取得 予備試験	ベントナイト系人工バリアの変質に伴う力学モデルの長期確認試験	現実的な系での緩衝材変質試験			
b) 化学・力学連成解析のための化学/力学モデルの信頼性向上	(弱連成・一次元による成解析の効果の検討の成果を反映)	関連情報の収集 連成解析影響因子の抽出	化学/力学モデル影響因子の検討	連成解析のための化学/力学モデルの構築			
c) TRU廃棄物処分場の成立性に関する長期試験と解析評価			人工バリアの成立性評価のための長期確認試験				人工バリアの成立性評価
3.人工バリア評価の初期条件の設定							
a) セメント系材料の施工方法の初期値への影響に関する検討	(C-14の長期閉じ込め技術の高度化、超音波探傷技術に関する検討の成果を反映)	関連情報の収集 施工法予備試験 非破壊検査要素試験	初期値の変動要因の確認(要素試験)	施工方法による初期値への影響試験(大型部材)			
b) 熱変質による初期値への影響に関する検討	(セメント系材料の長期変質挙動の確認試験の成果を反映)	関連情報の収集 予備試験	結晶化条件の検討	アナログ試料等による熱影響に関する確認試験			施工方法の影響による性能評価
c) 初期値の設定及び初期値と長期挙動との関連の検討		特性評価手法の高度化	結晶化ケースの特性評価手法への反映	初期値の設定の検討			
総合評価(目標)			中間評価(要素試験予備的試験の進捗確認)				総合評価(処分場成立性評価、安全性評価への反映事項のまとめ)

**TRU廃棄物の地層処分計画**  
精密調査後半

↑

人工バリアの成立性を評価することを念頭に材料の特性及び性能評価モデルを構築することにより、精密調査後半の地下施設での調査に反映できる試験及び評価を行う。

図 1.4.1-2 5カ年の計画

### 1.4.2 平成 25 年度の実施事項

平成 25 年度行う項目は以下の通りである。

#### (1) 人工バリア材料長期挙動評価

##### a) 全体計画の策定

既往研究を調査し、人工バリア材料の成立性評価のための長期挙動研究に関して、今後の研究に必要な課題を抽出すると共に、研究の優先度を考慮して、5年間の全体計画を策定する。

##### b) 化学・力学連成挙動に関する確認試験

###### ➤ ベントナイト系の変質による力学挙動の検討(継続)

化学変質によって変化する力学挙動をモデル化するために前フェーズから行っている力学試験を継続する。必要と思われる期間の試験を行い、協議の上必要な場合は試験を終了し、

試料を分析する。

➤ 現実的な系でのモンモリロナイトの溶解・二次鉱物の生成挙動の測定

より現実的な系（セメント溶脱水、圧縮条件）でのモンモリロナイトの挙動を把握するための試験を行う。そのための予備試験として、特に力学挙動に影響する体積変化に着目した体積変化の測定、長期カラム試験のための反応溶液の影響検討等を行う。

➤ セメント-ベントナイト長期接触試料の採取（長期保存人工構造物）

長期にわたり現実的な系で保存されている人工構造物の試料を分析することは長期挙動評価に重要な情報となると考えられる。そのため、長期間処分場環境に近い条件で保存されているセメント-ベントナイト接触試料を入手、分析することを検討する。

c)化学・力学連成解析のための材料変質モデルの検討

➤ HMC 連成解析に必要な材料挙動モデルの検討

力学、化学両方の解析をするにあたって、解析手法として開発が必要な事項を抽出し、今後の研究対象を決めるために予備的な解析を行う。具体的には、二次元での化学解析の必要性の検討、力学での体積変化の取り込み方法等である。

➤ ベントナイト基礎データの取得

HMC 連成解析によって人工バリアの成立性を評価するために十分な精度を得るために、ベントナイトの基礎物性データとして不確実性が含まれているものについて、データを取得する。例えば、反応比表面積の評価方法、二次鉱物生成による体積変化による透水係数の変化等である。

(2) 人工バリア評価の初期条件の設定

a)全体計画の作成

初期値の設定のための、以下に示す施工方法、熱影響等の個別の各検討内容の計画を元に、初期値の提示等に向けた、平成 29 年度までの 5 年間の全体計画を策定する。

b)セメント系材料の施工方法の初期値への影響に関する検討

候補となる施工方法、特性値(拡散係数、透水係数及び力学特性等)の変動等に関連する知見を収集してまとめると共に、平成 29 年度までの試験計画を策定する。

ひび割れの発生の影響に関する知見を収集し、非破壊検査の試験計画を策定すると共に、要素試験を実施して平成 24 年度までの検討で課題となっていた検査精度に関わる事項について改善の検討を行う。非破壊検査手法の検討には、平成 24 年度までにヨウ素・炭素処理処分技術高度化開発で実施した成果を元に実施する。

c)熱影響の初期値への影響に関する検討

C-S-H の結晶化の条件、及び、結晶化に伴う拡散係数、力学特性、分配係数等の特性値の変化に関する知見を収集し整理すると共に、平成 29 年度までの試験計画の策定をする。混合セメントも考慮した計画策定を行う。結晶化条件については、平成 24 年度までの経年コンクリートの検討の知見を精査すると共に、必要に応じて試験分析を実施し、計画策定の資料とする。

d)初期値の設定及び初期値と長期挙動との関連の検討

初期値の提示や長期挙動と初期値の関係を明らかにするための実施計画を策定する。長期挙

動評価と大きく関わる変質に伴う物質移行特性変化の算定に関しては、初期値の設定に伴う高度化のために、平成 24 年度までの人工バリア長期性能評価技術開発の成果を元に、コンクリート、モルタルに対応するための検討を実施する。

以下に平成 25 年度の工程図を示す。



\*委員会(1)~(3)は開催の予定時期を示す。実際の開催にあたっては、委員との日程調整のうえ決定することとする。

図 1.4.2-1 平成 25 年度工程図

## 第1章 参考文献

- [1] 原子力発電環境整備機構、「地層処分事業の技術開発計画－概要調査段階および精密調査段階に向けた技術開発－」、NUMO-TR-13-02、(2013) など
- [2] H. Satoh, T. Ishii, H. Owada, DISSOLUTION OF COMPACTED MONTMORILLONITE AT HYPERALKALINE PH AND 70 °C: IN-SITU VSI AND EX-SITU AFM MEASUREMENTS, Clay Minerals, in printing (2013)
- [3] Parkhurst, D. L. and C. A. J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Water-resour. Inv. Rep., 99-4259.
- [4] 平成22年度 地層処分技術調査等委託費 TRU廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書 (第1分冊)－人工バリアの長期挙動の評価－(2011)
- [5] 金澤伸一：不飽和土の数理モデルに基づく締固め土構造物の力学挙動評価，神戸大学博士論文 (2010).
- [6] N.Yamada et al. : Experimental and modelling study on the long-term performance of the engineering barrier system of TRU wastes repository. TOPSEAL 2006, Olkiluoto, Finland, September 17-20, 2006,
- [7] TRU 廃棄物処分技術検討書-第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ- 根拠資料集 分冊1 地層処分の工学技術、廃棄物処分の合理化、TRU 廃棄物処分の代替技術、2005年9月
- [8] 電気事業連合会 核燃料サイクル開発機構, 2005. TRU 廃棄物処分技術検討書－第2次 TRU 廃棄物処分研究開発とりまとめ－JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02.



## 第2章 人工バリア材料長期挙動評価

平成19年度～平成24年度に実施した「人工バリア材料長期性能評価技術開発」において、前章で述べたように、人工バリア材の長期性能評価の信頼性を向上させるための課題が挙げられた。その中で、化学・力学連成解析に関しては解決すべき課題が多く、また、長期性能評価に対する影響が大きい可能性があることが明らかとなった。抽出された課題を解決し、人工バリア材料長期挙動評価の不確実性を低減し、成立性を評価するために、本検討は、HMC 連成解析に反映する現象のモデルの構築、HMC 解析手法の高度化のための検討を行うことを目的とする。

### 2.1 緩衝材の化学変質に関する確証試験

#### 2.1.1 モンモリロナイトのアナルサイム変質過程に関する試験

モンモリロナイトのアルカリ変質による体積変化は、系がアルカリ溶液であれば常に起こりうる現象である。その起こりやすさはモンモリロナイトの溶解速度と圧縮状態によって大きく支配されると予想されるが、強い圧縮系においては、そもそもモンモリロナイトの溶解が抑制される（Sato et al., 2013[1]; 澤口ほか, 2013[2]）ためにアルカリ変質は起こりにくいと考えられる。しかしながら、もしも圧縮状態が解かれた場合は、モンモリロナイトの粒子間空隙には十分な間隙水が供給され、直ちに溶解を開始し、その空間にはアナルサイム ( $\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 等が核形成すると予想される。Na に富むアルカリ溶液と接触したモンモリロナイトでは、流速が十分に遅ければそのナノポア内でのモンモリロナイトの溶解によって、アナルサイムに過飽和な溶液が生成する。その過程を厳密に考えると、局所的にはナノポア内の壁面の溶解と流速のバランスによって変化しうる過飽和度と、それに依存するアナルサイム結晶の核形成速度によって、アナルサイム変質の開始時期と変質進行速度は決定されるものである。

これまで、圧縮状態とモンモリロナイトの溶解速度の関連性を調べる研究は多くなされてきたが、圧縮状態とアナルサイムなどのゼオライト変質の関連についてはあまり詳細な研究例がなかった。その理由として、モンモリロナイトのナノポア内で起きるアナルサイムの成長過程を観察する手段がなかったこと、またその成長メカニズムがまだよくわかっていないことなどが挙げられる。

そこで今年度は、アナルサイムの変質過程に着目し、予備試験を含んだ試験を実施し、緩衝材の圧縮状態とアナルサイムの生成についてのデータを取得して、化学・力学連成現象のモデルの構築に資すると共に、今後の長期試験等の計画策定に反映できる情報を取得した。

#### (1) アナルサイム生成による体積変化の測定試験

##### 1) 試験方法

今年度は、体積可変の系において予備試験としてアナルサイムの変質を再現し、変質が起きたことを体積変化より読み取るマクロスコピックな観察を実施する。そのために、モンモリロナイトとアルカリ溶液が接触した状態を使い捨ての PP 樹脂製シリンジ（排出孔部には

2  $\mu\text{m}$  チタン製フィルター内蔵) の体積可変の系において実現し、その系を様々な圧力環境に静置して長期間の体積測定を行う試験を行った。図 2.1.1-1 には反応に用いたシリンジセルの準備法を示す。真空充填時の体積  $V_0$  を用いて、初期の乾燥密度を計算すると、全ての試料においてほぼ 1.0 g/cc の密度を示した。NaOH 溶液に飽和させる過程では  $V_0$  は減少していき、その際の体積  $V_n$  ( $n = 1$  to 6) を反応過程の体積として記録した。

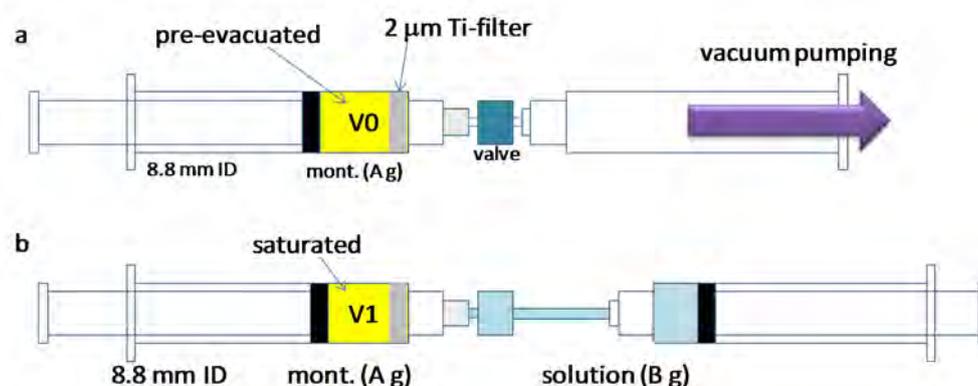


図 2.1.1-1 シリンジセルの準備法 (a: 真空充填処理; b: 溶液飽和処理)

図 2.1.1-2 には試験体系の模式図を示す。準備したシリンジセルは 1/16" PEEK キャピラリーと、Tygon 製チューブによって接続されている。加圧は HPLC ポンプによって、圧力容器内に純水充填することで実現し、圧力計をモニターしながら高圧バルブによって手動保圧した。加熱は外圧式で、高压容器に装着したシリコンラバーヒーターと熱電対によって PID 自動制御して行った。

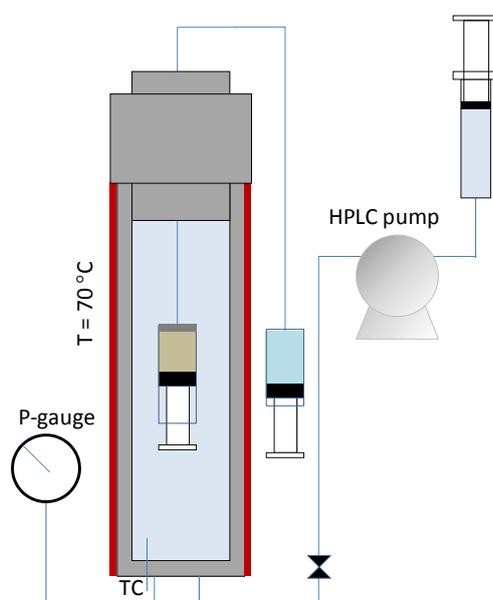


図 2.1.1-2 モンモリロナイトのゼオライト変質による体積変化測定試験装置

シリンジセル内の初期加圧時と、溶解、変質時のモンモリロナイト充填物の体積変化 ( $V1$  から  $V2$ 、 $V2'$ ) を模式的に表したものを図 2.1.1-3 に示す。溶解が起きた場合は体積が収縮し、アナルサイムなどのモル体積の大きなゼオライトが生成した場合は体積が増大すると考えられる。

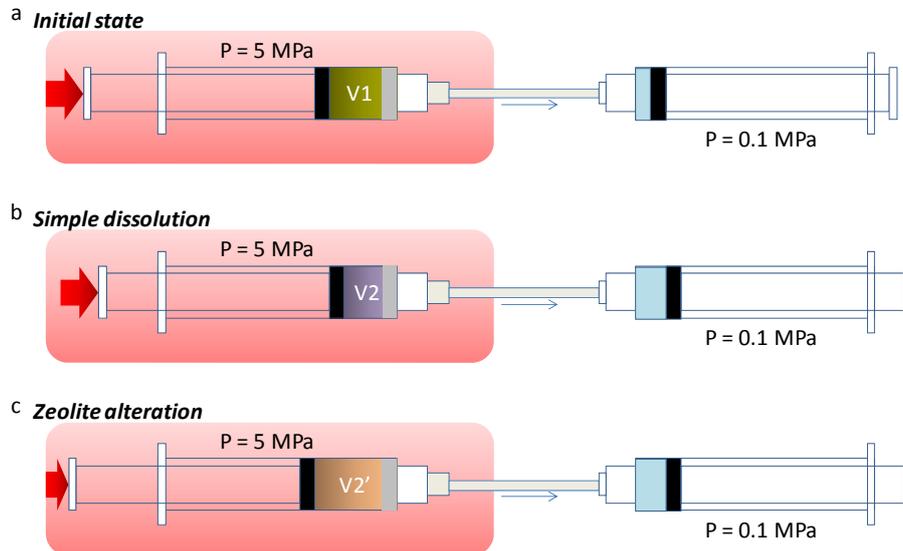


図 2.1.1-3 シリンジセル内の変質による体積変化の模式図  
(a: 初期状態; b: 溶解時; c: ゼオライト変質時)

試験は2つの外熱式圧力容器を用いて実施した。上部フランジには合計3つの 1/16”ポートが設けられており、そこに PEEK キャピラリー配管によって系内と系外とを注射器で接続する。系内にはモンモリロナイトを真空封入の後に NaOH 溶液で飽和させた反応試料が収められている。系外にはシリンジバルブを介して溶液リザーバーとしたシリンジが接続されている。これらのシリンジを容器内に挿入し、それぞれ 0.1、および 5.0 MPa に静水圧保圧して 70°C に PID 制御によって保温する。図 2.1.1-4 には試験装置の写真を示す。

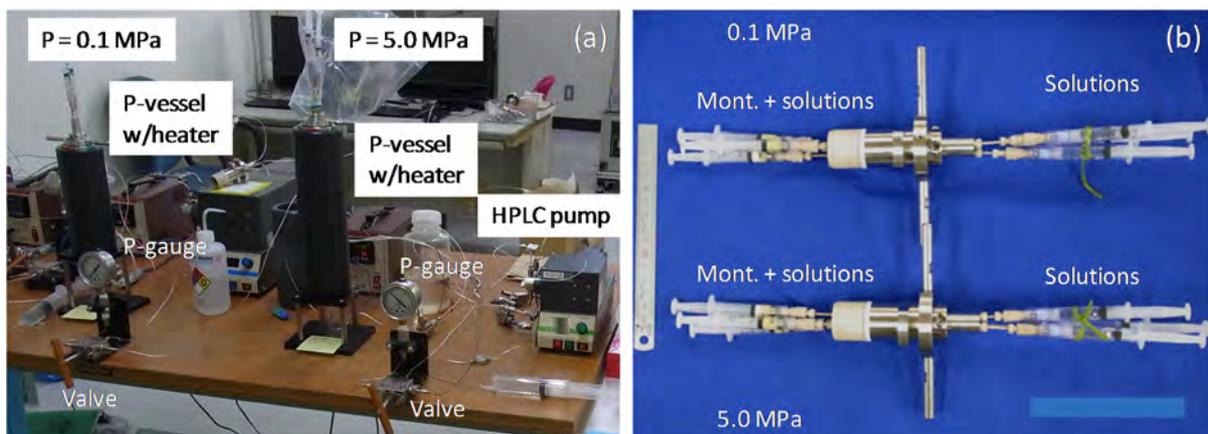


図 2.1.1-4 シリンジ試験(a: 試験システム; b: シリンジ配管されたフランジ)

これらを用いて試験を行い、定期的にモンモリロナイトの体積を写真撮影によって測定し、反応による体積変化をモニターする。飽和させる NaOH 溶液の濃度は 0.3、1.0、2.0 M の 3 種類である。試験の条件を表 2.1.1-1 に示す。

表 2.1.1-1 シリンジ試験の条件

Run#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Solution	Duration (d)	Analyses
1	0.1	70	0.3M NaOH	10 20 30 40 50 60	Density for each run Montmorillonite content Zeolite content $\mu$ -XRD AFM for final run-products
2	5	70		10 20 30 40 50 60	
3	0.1	70	1.0M NaOH	10 20 30 40 50 60	
4	5	70		10 20 30 40 50 60	
5	0.1	70	2.0M NaOH	10 20 30 40 50 60	
6	5	70		10 20 30 40 50 60	

## 2) 試験結果

### a. 体積変化

シリンジ試験期間におけるシリンジの 1day-76day 後の観察結果について図 2.1.1-5 に示す。体積測定にはデジタルカメラ撮影を用いた。目盛以下の体積はデジタル画像解析によって測定した。反応前後で変色などは認められなかった。試験後試料は液体窒素で凍結の後、真空乾燥処理を行い、シリンジ内から固相試料を回収した。試験期間における試料の体積と密度測定の結果を表 2.1.1-2 にまとめた。

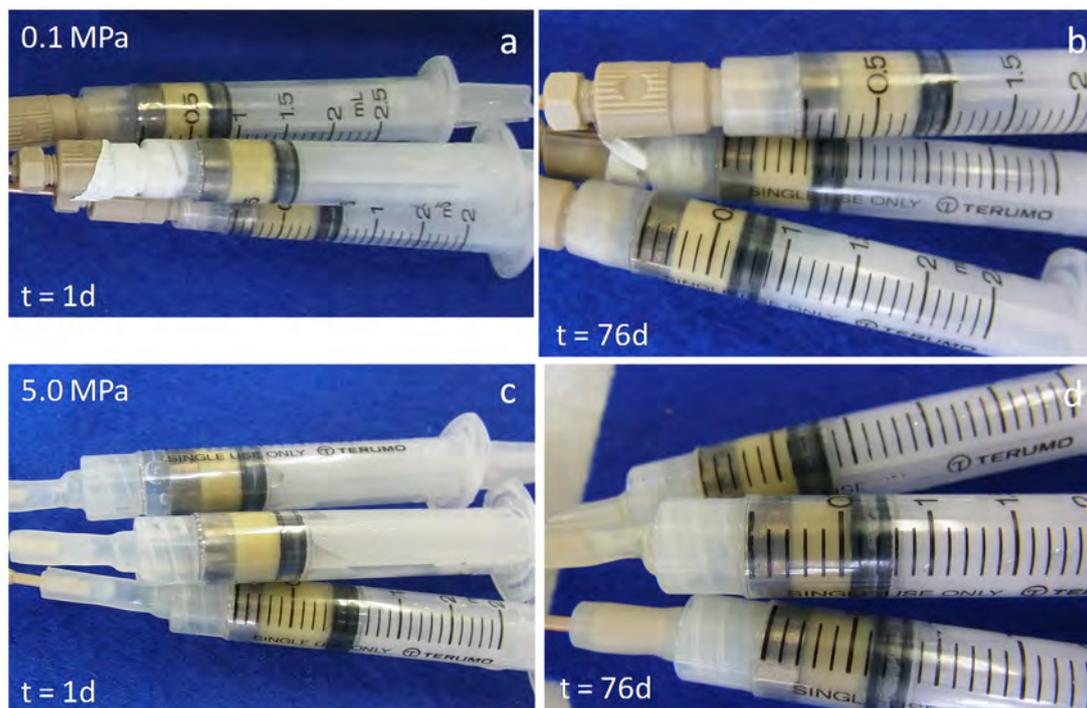


図 2.1.1-5 反応前後のシリンジ内試料の体積観察 (a: 0.1MPa, t = 1d; b: 0.1MPa, t = 76d; c: 5.0MPa, t = 1d; d: 5.0MPa, t = 76d; シリンジ目盛は 0.1 ml)

表 2.1.1-2 シリンジ試験の結果

Sringe#	Run#	Pressure (MPa)	Temp . (°C)	Solution	Weight (g) & Density (g.cc)	Clay volume (cc)	Durati on (d)	Clay vol. (cc)	Clay density (g/cc)
A	1	0.1	70	0.3M NaOH	Syringe:	Volumel:	1	0.674	0.621
					3.32386	0.70	4	0.667	0.627
					Syringe+Mont:	Volume2 (wet, 1d):	12	0.636	0.658
					3.74219	0.67	22	0.579	0.723
					Dry density:	Volume3 (wet, 76d):	40	0.580	0.721
					0.99602	0.60	55	0.583	0.718
B	3	0.1	70	1.0M NaOH	Syringe:	Volumel:	1	0.482	0.882
					3.30795	0.71	4	0.476	0.893
					Syringe+Mont:	Volume2 (wet, 1d):	12	0.466	0.911
					3.73280	0.48	22	0.466	0.913
					Dry density:	Volume3 (wet, 76d):	40	0.438	0.971
					0.98802	0.45	55	0.438	0.971
C	5	0.1	70	2.0M NaOH	Syringe:	Volumel:	1	0.470	0.897
					3.32587	0.70	4	0.444	0.949
					Syringe+Mont:	Volume2 (wet, 1d):	12	0.433	0.973
					3.74735	0.47	22	0.432	0.977
					Dry density:	Volume3 (wet, 76d):	40	0.410	1.027
					1.00352	0.44	55	0.414	1.017
D	2	5.0	70	0.3M NaOH	Syringe:	Volumel:	1	0.649	0.678
					3.29682	0.70	4	0.640	0.688
					Syringe+Mont:	Volume2 (wet, 1d):	12	0.529	0.832
					3.73684	0.65	22	0.432	1.019
					Dry density:	Volume3 (wet, 76d):	40	0.419	1.050
					1.04767	0.40	55	0.418	1.052
E	4	5.0	70	1.0M NaOH	Syringe:	Volumel:	1	0.398	1.072
					3.31520	0.28	4	0.390	1.093
					Syringe+Mont:	Volume2 (wet, 1d):	12	0.386	1.103
					3.74132	0.40	22	0.378	1.128
					Dry density:	Volume3 (wet, 76d):	40	0.355	1.199
					3.62202	0.33	55	0.340	1.253
F	6	5.0	70	2.0M NaOH	Syringe:	Volumel:	1	0.393	1.133
					3.35272	0.28	4	0.390	1.142
					Syringe+Mont:	Volume2 (wet, 1d):	12	0.360	1.236
					3.79827	0.39	22	0.344	1.296
					Dry density:	Volume3 (wet, 76d):	40	0.344	1.295
					3.93834	0.37	55	0.354	1.257
						76	0.373	1.194	

これらのデータをまとめて比較したものを図 2.1.1-6 に示す。この結果より、非圧縮系のモンモリロナイトは、いずれの NaOH 濃度においても初期の体積を徐々に減少させていくが、20~40 日後には体積は増大に転じている。特に非圧縮、0.3M NaOH の場合が顕著である。これに対し、圧縮状態にあるモンモリロナイトは 76 日までの間は 0.3、1.0M NaOH の系で体積を減少させていく傾向を見せるが、唯一、2.0M NaOH の場合において、40 日以降に継続してわずかな正の体積変化を示した。これらのことから、非圧縮系においては、モンモリロナイトの層間イオンの Na 置換による体積収縮と同時に、20 日以降にはアナルサイムなど

の変質鉱物の核形成が起こり、それによる体積増に転じていると予想される。体積増加速度は2.0M NaOHの場合がやや速い。これらの現象は、核形成速度と過飽和度に依存して起きていることが予想される。一方で、圧縮系においては、モンモリロナイトの層間イオンのNa置換による体積収縮が支配的であり、2.0M NaOHの場合でないと変質相の核形成は起こっていないと思われる。このように、70°Cシリンジ試験で今回明らかになったことは、以下の3点である。

- アルカリ溶液により、層間イオンの置換とそれによる体積収縮が起こる。
- 高圧圧縮状態では変質に伴う体積増加は起こりにくい。
- モンモリロナイトの力学挙動は、圧縮圧力、層間イオン交換速度、変質相の核形成と成長速度に支配されている。

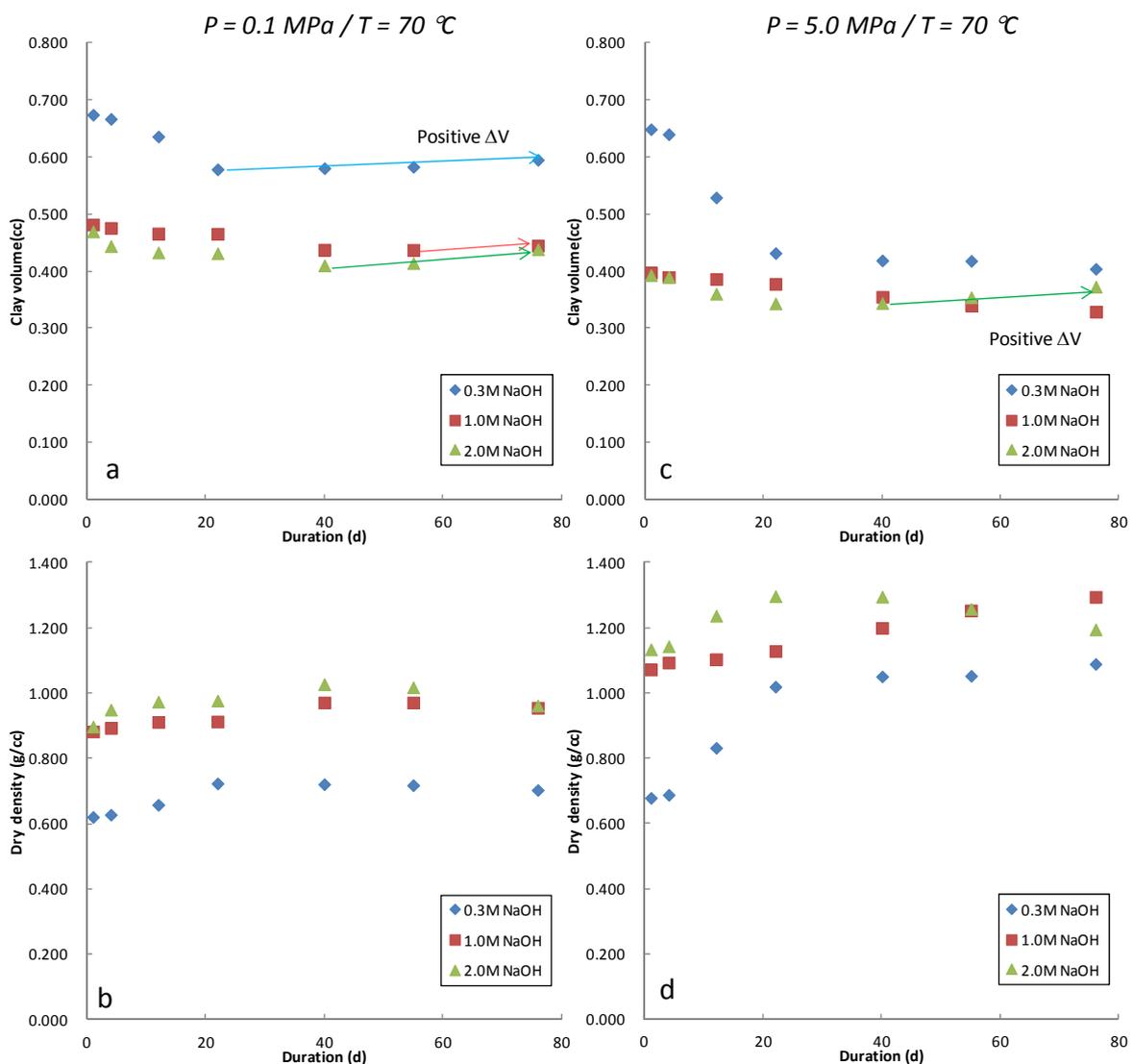


図 2.1.1-6 モンモリロナイトの非圧縮変質 (a: 体積; b: 密度) と圧縮変質 (c: 体積; d: 密度) の比較

## b. 試験後のモンモリロナイト変質評価

試験終了後のシリンジは、液体窒素により凍結させ、真空乾燥に供した。全試料の乾燥後の状態を図 2.1.1-7 に示す。

乾燥処理後は反応溶液である NaOH を固相として含んでいるため、数 mg を 2 ml バイアルに分取した後、純水分散し、さらに陰陽イオン交換樹脂によって脱イオン処理をした。回収した試料の観察を FESEM-EDS、AFM、 $\mu$ -XRD によって評価した。FESEM-EDS では背景の組成的影響を与えない基板である HOPG (高配向結晶質グラファイト) と白雲母{001}と用い、AFM では基板を白雲母{001}とした。それらの基板に、それぞれ純水分散状態にある試料を滴下し、乾燥させて観察試料とした。結果を以下に示す。

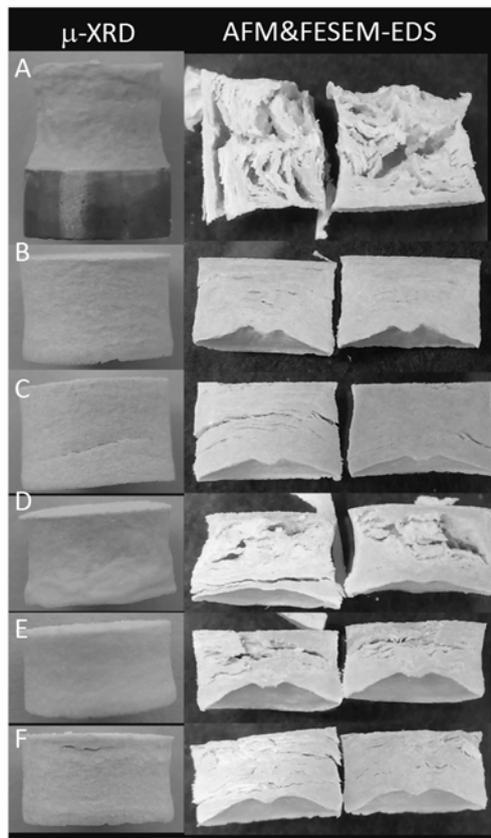


図 2.1.1-7 シリンジ試験試料 (A-F はシリンジ ID に対応)

### (a) FESEM-EDS

#### ① 0.1 MPa, 0.3M NaOH

試料には変質相と思われる粒子が極めて少ない。わずかに確認できた粒子はシリカ成分に富むものである。不定形であり成長した結晶とは思えない。分析結果を図 2.1.1-8 に示す。

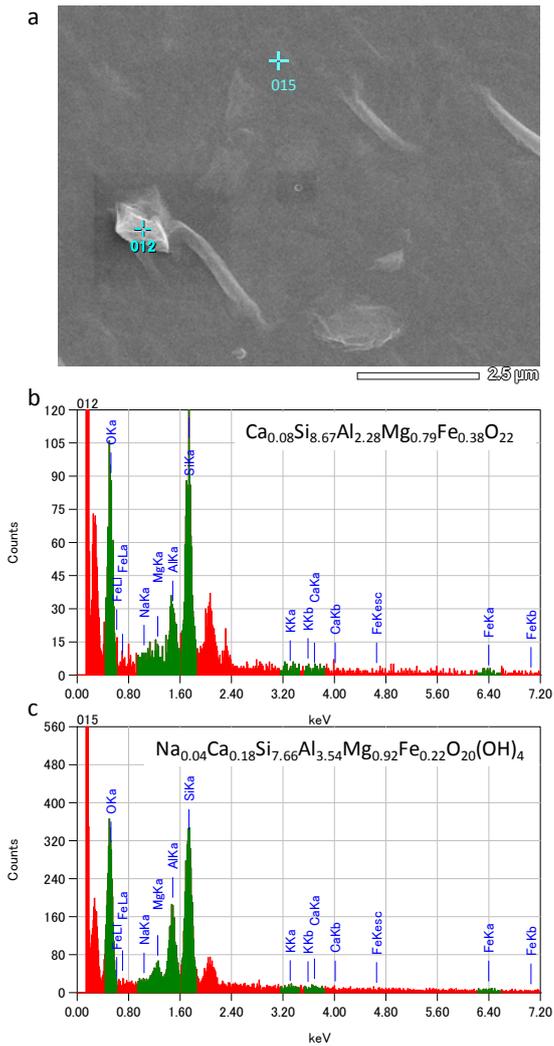


図 2.1.1-8 試験後試料 A (0.1 MPa, 0.3M NaOH) の FESEM-EDS 観察分析結果  
(a: FESEM 像; b: 012 点の EDS; v: 015 点の EDS)

## ② 0.1 MPa, 1.0M NaOH

この試料には変質相と思われる微粒子が確認できる。形状からサブミクロンサイズのファセット面を持つ結晶であることがわかる。また粒子表面は二次元核形成によってラフになっている様子もわかる。分析すると、シリカとアルミに富み、わずかに Na を含む組成が確認できた (図 2.1.1-9)。これらの不純物を含むシリカ相には  $\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} = \text{Si}^{4+}$  の複合置換が考えられ、準安定相として生成したトリディマイトなどが考えられる。

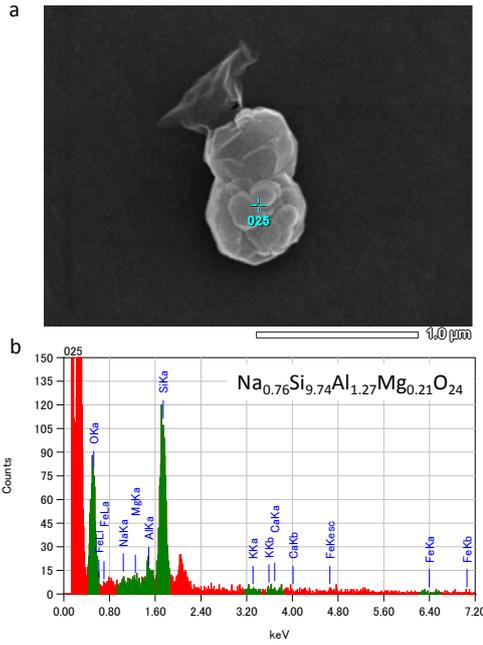


図 2.1.1-9 試験後試料 B (0.1 MPa, 1.0M NaOH) の FESEM-EDS 観察分析結果  
(a: FESEM 像; b: 025 点の EDS)

### ③ 0.1 MPa, 2.0M NaOH

この試料には変質相と思われる微粒子が大量に確認できる。ミクロンサイズのアセット面を持つ結晶であることがわかる。分析すると、シリカとアルミに富み、わずかに Na を含む組成が確認できた (図 2.1.1-10)。

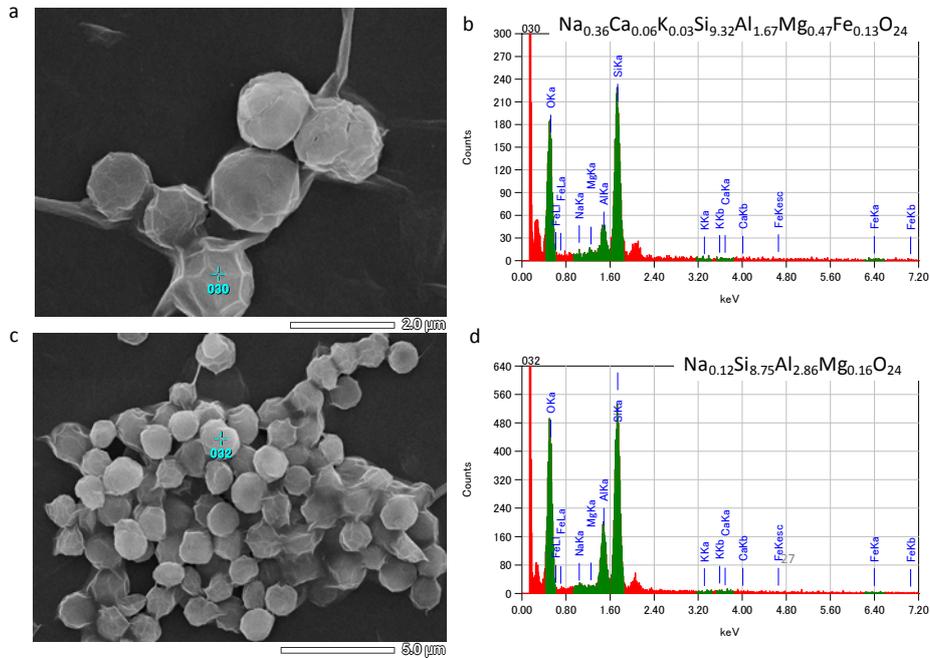


図 2.1.1-10 試験後試料 C (0.1 MPa, 2.0M NaOH) の FESEM-EDS 観察分析結果  
(a: 分散粒子の FESEM 像; b: 030 点の EDS; c: 凝集粒子の FESEM 像; d: 032 点の EDS)

④ 5.0 MPa, 0.3M NaOH

高圧状態にあったこの試料では変質相と思われる微粒子は確認できなかった。典型的なモンモリロナイト乾燥被膜の産状と化学組成が確認できる (図 2.1.1-11)。

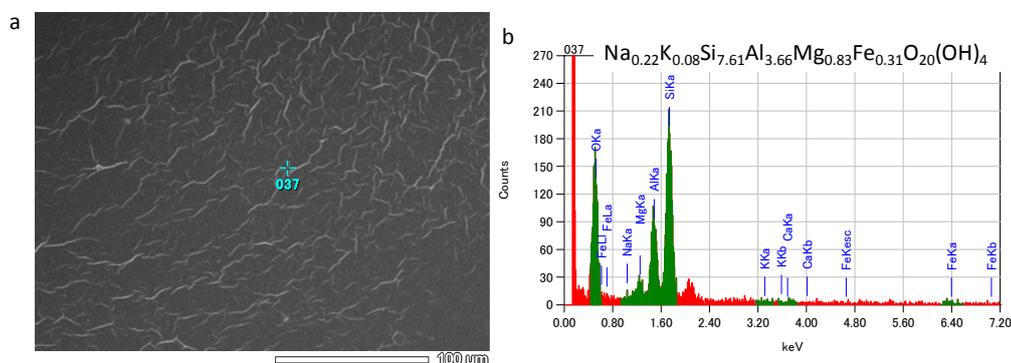


図 2.1.1-11 試験後試料 D (5.0 MPa, 0.3M NaOH) の FESEM-EDS 観察分析結果  
(a: 分散粒子の FESEM 像; b: 037 点の EDS)

⑤ 5.0 MPa, 1.0M NaOH

この試料では変質相と思われる微粒子はわずかに確認できた。サブミクロンサイズの花状面を持つ結晶であることがわかる。分析すると、非常にシリカに富み、わずかに Al を含む組成が確認できた

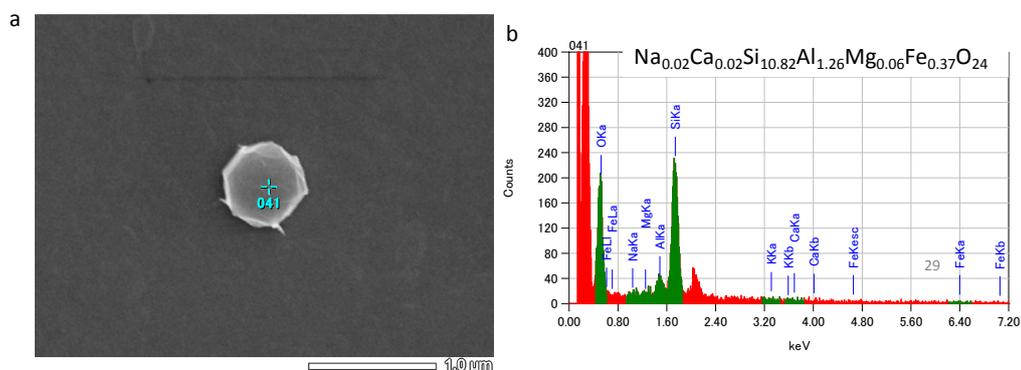


図 2.1.1-12 試験後試料 E (5.0 MPa, 1.0M NaOH) の FESEM-EDS 観察分析結果  
(a: 分散粒子の FESEM 像; b: 041 点の EDS)

⑥ 5.0 MPa, 2.0M NaOH

この試料では変質相と思われる微粒子が比較的多く確認できた。ミクロンサイズの花状面を持つ結晶であることがわかる。分析すると、非常にシリカ Al に富み、わずかに Na を含む組成が確認できた。

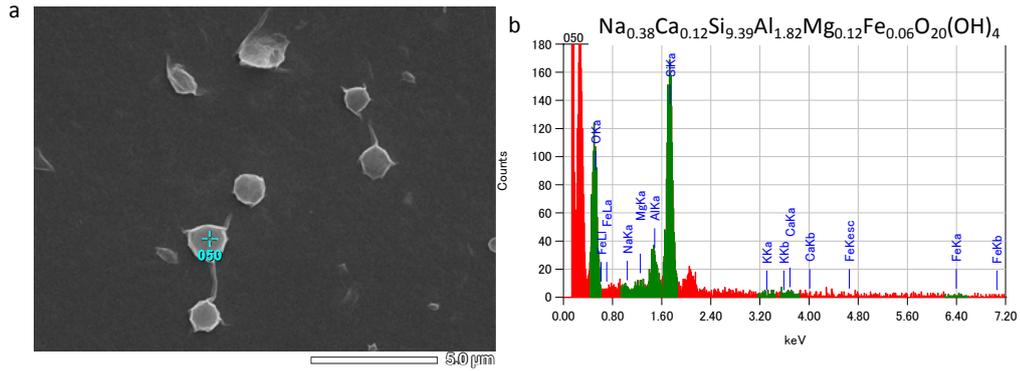


図 2.1.1-13 試験後試料 F (5.0 MPa, 2.0M NaOH) の FESEM-EDS 観察分析結果  
(a: 分散粒子の FESEM 像; b: 050 点の EDS)

⑦ サイズ変化

回収試料内に確認できた変質相粒子のサイズを FESEM 像で計測し、条件ごとにまとめ、試験期間全てが成長に要したと仮定した平均成長速度として表したプロットを図 2.1.1-14 に示す。

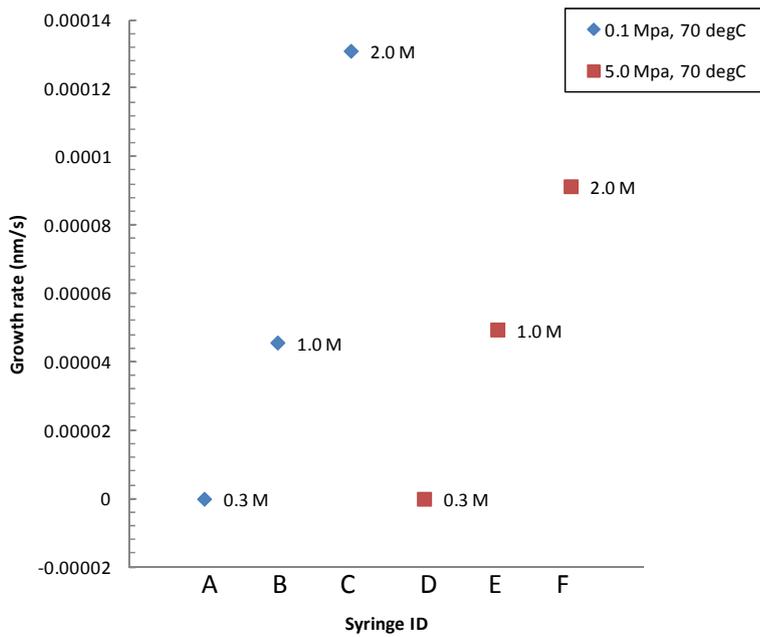


図 2.1.1-14 試験後試料の変質相成長速度の比較

これを見ると、加圧試験では常圧試験よりも変質相の成長速度が遅いことがわかる。その成長速度は  $4\text{E}-5$  から  $1.3\text{E}-4$  nm/s の範囲であり、非常に遅いものであった。両条件において共通して、NaOH の濃度が高いほどモンモリロナイト溶解が加速するため変質相の成長速度が速いこともわかる。

(b) AFM

AFM 観察の結果を以下に示す。AFM 観察においてもモンモリロナイトの変質、および生成した二次鉱物が観察できる。

① 0.1 MPa, 0.3M NaOH

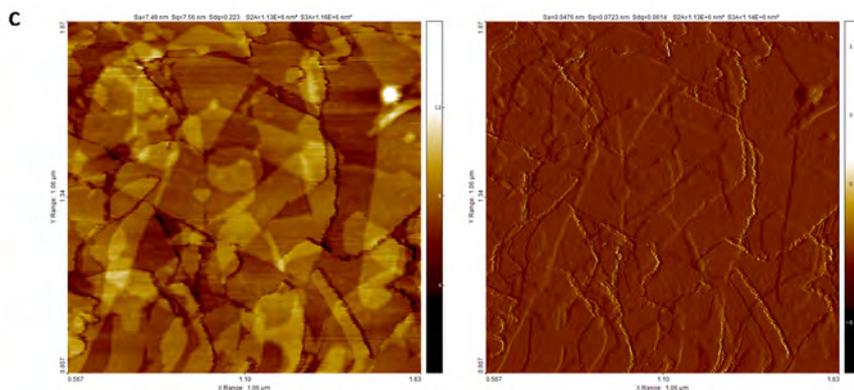


図 2.1.1-15 試験後試料 A の AFM 観察 (1.06 $\mu$ m 視野)

その観察視野においても、モンモリロナイトのシートは比較的初期の状態を保っており、微細な変質相は認められない。

② 0.1 MPa, 1.0M NaOH

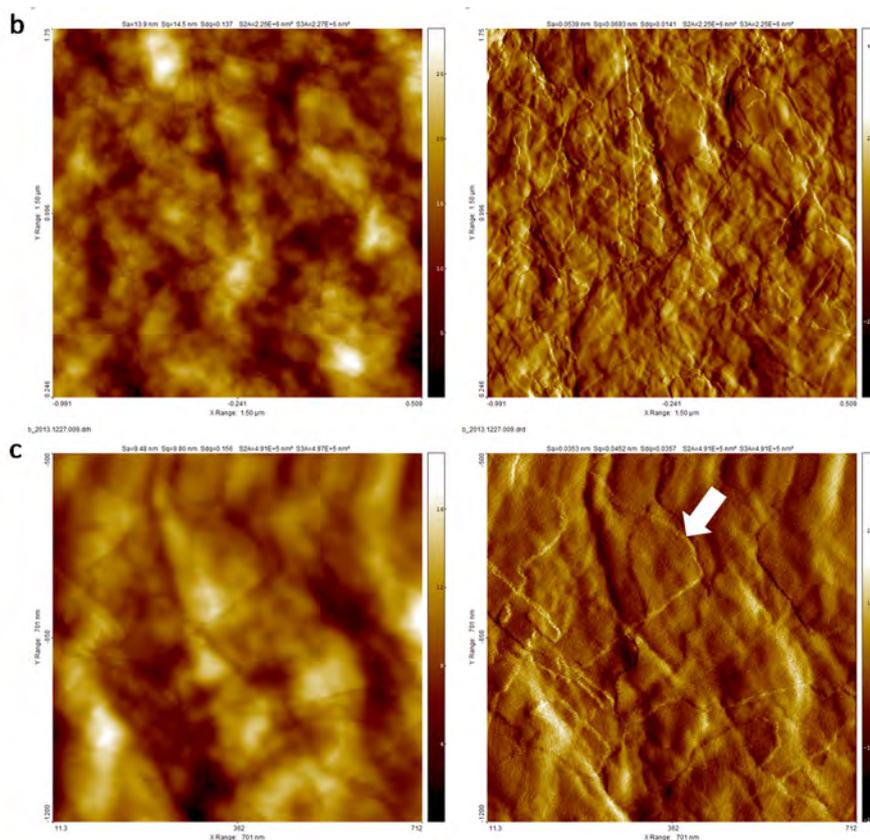


図 2.1.1-16 試験後試料 B の AFM 観察 (b: 1.50 $\mu$ m 視野; c: 701nm 視野)

数十 nm 大の非常に微細な粒子がシートの上に確認できる。

③ 0.1 MPa, 2.0M NaOH

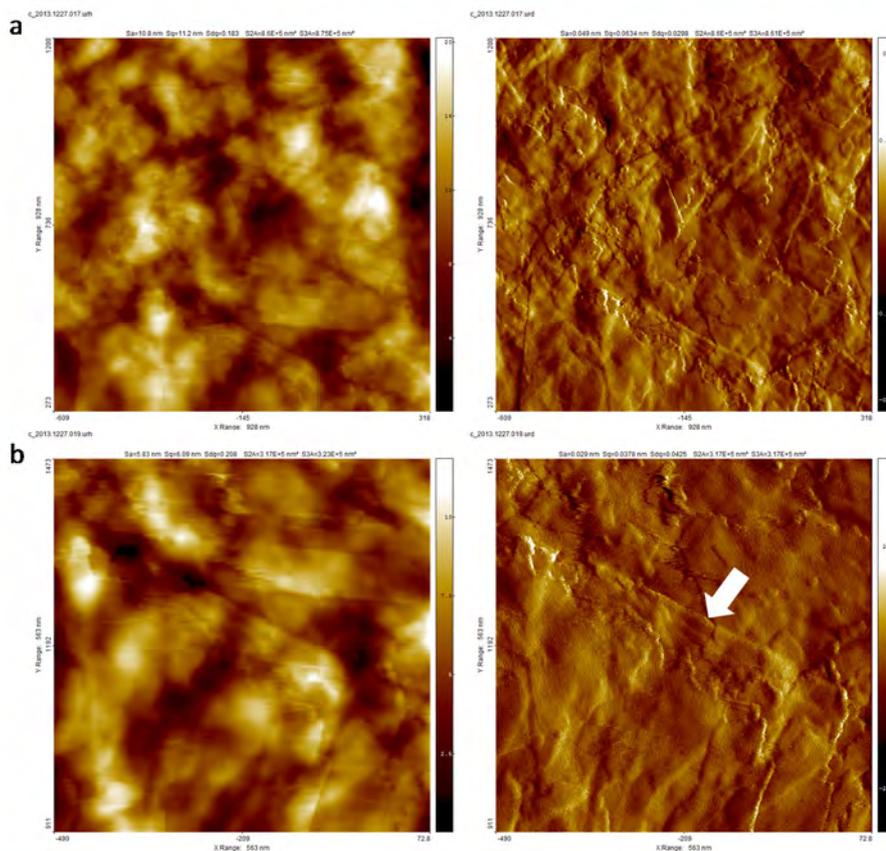


図 2.1.1-17 試験後試料 C の AFM 観察 (a: 928 nm 視野; b: 563nm 視野)

数 nm 大の微粒子がシート上に、あるいはシートのエッジ部分に凝集して存在するのが確認できる。

④ 5.0 MPa, 0.3M NaOH

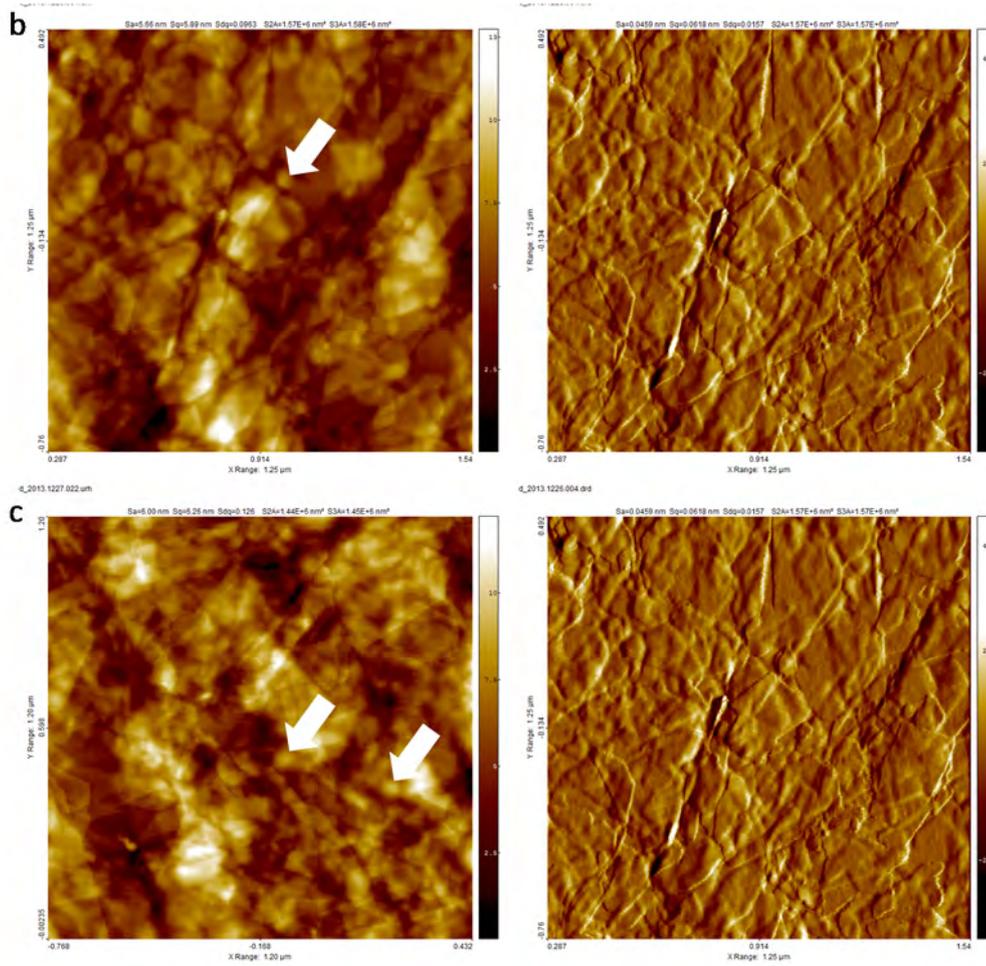


図 2.1.1-18 試験後試料 D の AFM 観察 (1.25 $\mu$ m 視野)

高圧試験では、低濃度試験試料でも数十 nm 大の微細な粒子形成が認められる。

⑤ 5.0 MPa, 1.0M NaOH

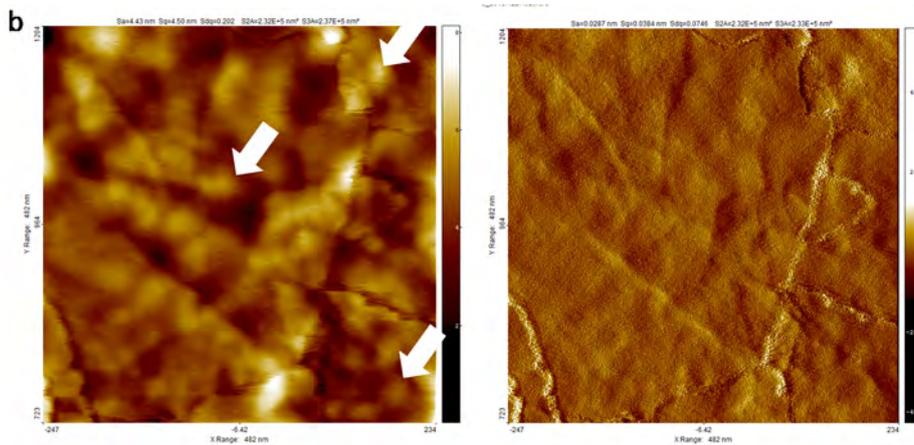


図 2.1.1-19 試験後試料 E の AFM 観察 (482nm 視野)

数十 nm 大の無数の微粒子でシート覆われた形で多く確認できる。

⑥ 5.0 MPa, 2.0M NaOH

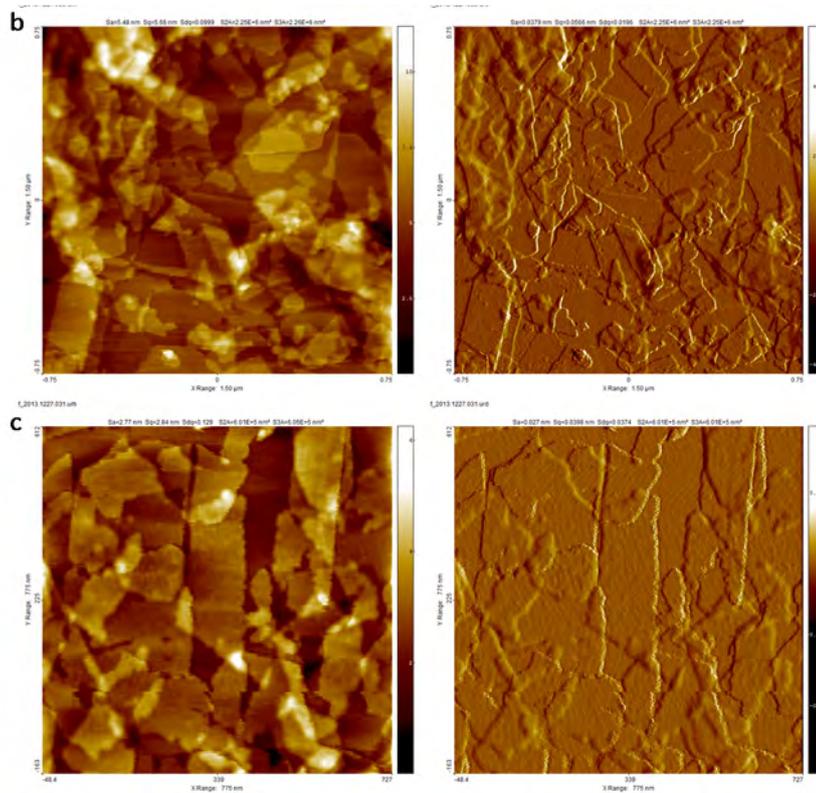


図 2.1.1-20 試験後試料 F の AFM 観察 (b: 1.50μm 視野; c: 775nm 視野)

シートは不定形のエッジを示し、破壊と溶解があったことをうかがわせる。また内部にはエッチピットも確認できる。

(c)  $\mu$ -XRD

シリンジ試験後の試料の凍結乾燥した試料について、 $\mu$ -XRD による鉱物同定を行った。結果を参照データとともに図 2.1.1-21 に示す。

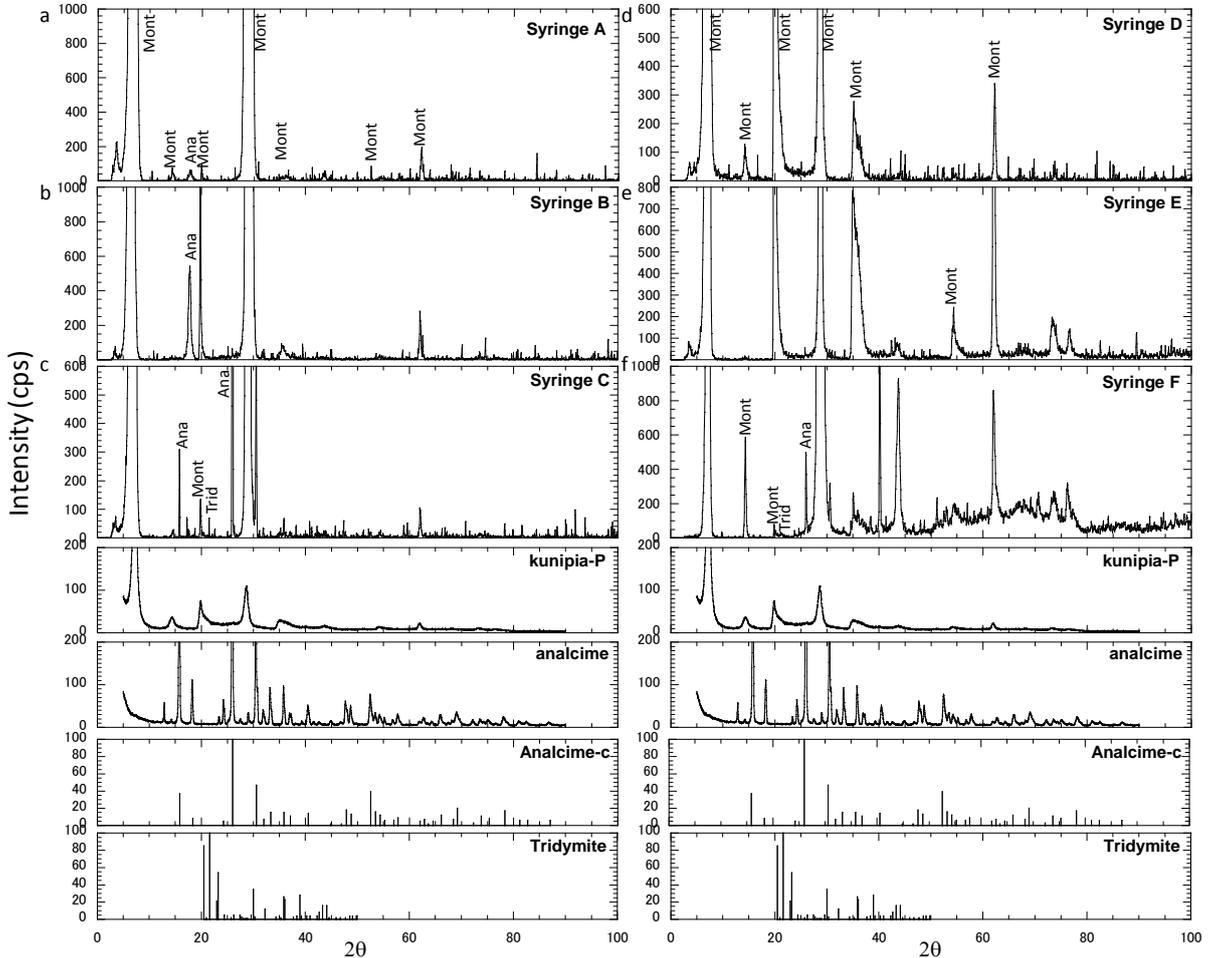


図 2.1.1-21 シリンジ試験試料の $\mu$ -XRD 分析結果

(a: 0.1 MPa, 0.3M; b: 1.0M; c: 2.0M; d: 5.0 MPa, 0.3M; e: 1.0M; d: 2.0M)

すべての試料において、初期の Na モンモリロナイトのピークは維持されており、特に高圧試験試料が顕著である。これらのピークには FESEM-EDS 分析で確認されたシリカ鉱物（トリディマイト）が高濃度 NaOH 試料ではわずかに認められる。また高濃度試料では、アナルサイムのピークが確認できる。しかしアナルサイムは FESEM-EDS 分析では確認できていない。

3) 試験の課題と対応

a. 試験装置

以上の結果より、70°Cにおける変質に伴う正の体積変化は、モンモリロナイトの圧縮が強いと、また過飽和が大きいと、40 日後にわずかに観測されるが、圧縮が弱いと、過飽和が大きき系では 20 日後には認められ、過飽和が小さい系では 40 日後にやや顕著に現れることが

わかった。

しかし、長期間の試験において、シリンジ先端の配管部に加圧による変形と、それによるリークが発生し、試験の再開に時間を要する困難にしばしば遭遇した。リークがある場合、この試験は続行が不可能となるため、確実な配管方法へ改良する必要がある。

より長期間の試験のためには、耐久性の乏しい簡易式の樹脂製シリンジを使うよりも、試験用に作成されたシリンジセルの導入が必要である。また、観測のために圧力容器を減圧して開放することも、反応の連続性を妨げる要因となるため、ビューポート付きの外熱式圧力容器を使用することが望ましい。図 2.1.1-22 にはこの結果を反映させた設計図を示す。

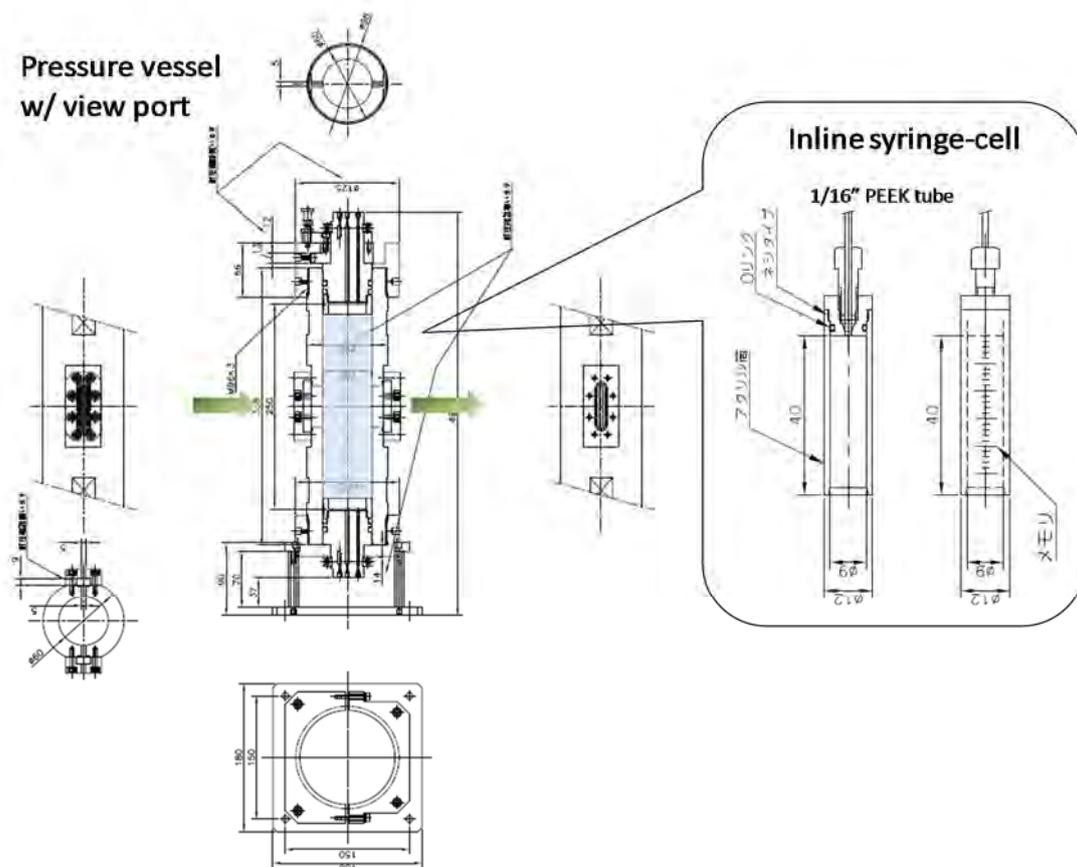


図 2.1.1-22 長期モンモリロナイト変質の観測のための圧力容器とシリンジセルの設計図

#### b. 変質相

シリンジ試験において回収された試料に確認された変質相は EDS 分析ではシリカ成分に富み、Al や Na を含む組成を有するものであることが分かった。またシリカは $\mu$ -XRD 分析ではトリディマイトに分類されるものであり、Al や Na を不純物として含んだトリディマイトが二次鉱物として成長したと考えられる。アナルサイムも回折ピークとして現れているが、FESEM-EDS ではこれはまだ確認できていない。

シリカ鉱物の生成については、月布鉱山産ベントナイトでも見ることができる。FESEM 観察結果を図 2.1.1-23 に示す。



図 2.1.1-23 モンモリロナイト内部を変質交代するシリカ相

変質相はモンモリロナイト層間を交代するように多粒子成長している。この微粒子は EDS 分析するとシリカ成分に富むものであり、試験で確認されたような、やや Al-Na を含んだ組成的特徴をもっていることがわかる (図 2.1.1-24)。このシリカ成分がモンモリロナイトから成長しているとするならば、実験で得られた事実と整合する。

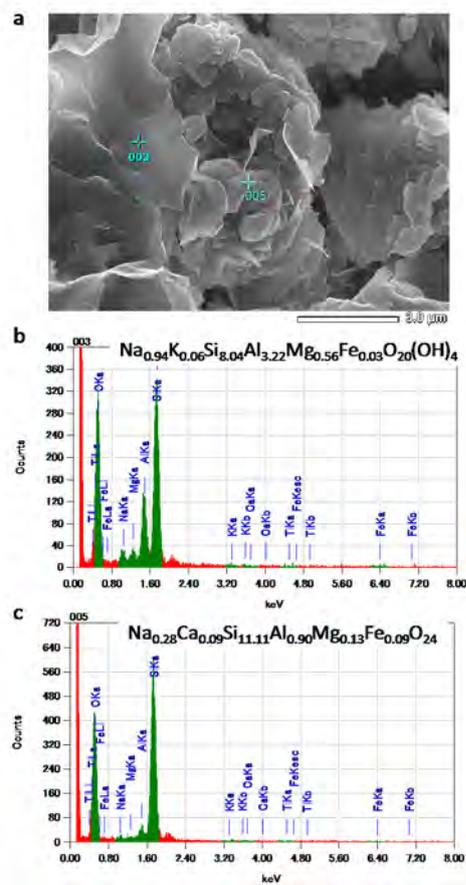


図 2.1.1-24 アナルサイム変質が認められている月布産ベントナイトの FESEM-EDS 分析 (a: FESEM 像; b: 003 点の EDS; c: 005 点の EDS)



条件の達成を容易にした。

## 1) 干渉計を用いたアナルサイム成長速度測定

### a. 試験方法

アナルサイム成長速度測定に用いた PSI の模式図を図 2.1.1-26 に、反応セルを図 2.1.1-27 に示す。単結晶からアイソメット切断機を用いて切り出したアナルサイム成長面{211}はエタノール洗浄の後、干渉計測定の基準面となる金微結晶を純水分散させ滴下、ドライヤー乾燥によって結晶面に固定した。このアナルサイムの成長面を金線によって固定した結晶ホルダーの下部にはインコネル製スプリングが収まるハウジングが設けられている。ハウジングの空間にペレット状に整形したクニピア P (モンモリロナイト、 $\phi 2.0 \times 1.0$  mm) を固定して、下部から導入される NaOH 溶液と接触し、モンモリロナイト溶解溶液として上部のアナルサイム結晶面上を通水する、一種のスタッピングカラム構造になっている。成長環境の溶液は定常状態を仮定するなら排出溶液と同じ化学組成である。セルより下流側はアナルサイムに対して過飽和であっても不均質核形成が起きない PFA、CVD diamond、PEEK 樹脂製の接液部や配管が使われており、液組成を変えることなく PP 製サンプル捕集管に集めることができる。採取された溶液は、ICP-AES 分析による化学組成の分析を行い、その化学組成から PHREEQC の計算によりアナルサイム過飽和度を評価した。NaOH によって溶解した結晶ホルダー下部のモンモリロナイト試料は、干渉計測定の後にピペット回収し、エタノール保管して、純水分散処理したものを AFM 観察、FESEM-EDS 観察分析、 $\mu$ -XRD 測定に用いて変質状態を評価した。

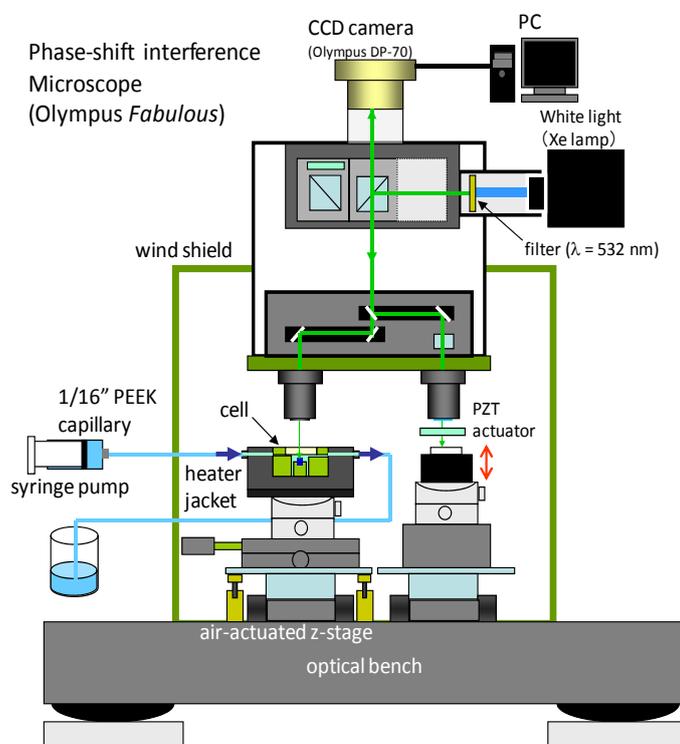


図 2.1.1-26 位相シフト干渉計 (PSI)

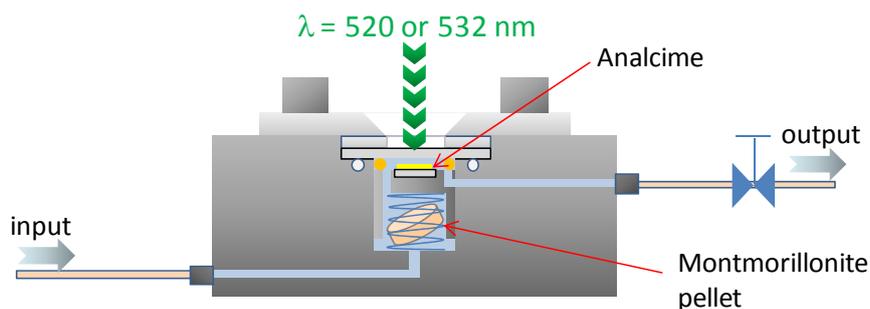


図 2.1.1-27 アナルサイム成長速度測定のための反応セル

アナルサイム結晶成長速度の PSI 測定試験の条件は表 2.1.1-3 にまとめた。

表 2.1.1-3 アナルサイムの結晶成長 PSI 測定試験の条件

Temp (°C)	Solution P (MPa)	NaOH conc. (M)	Solution analysis	Solid analysis
70	0.5	0.3 0.5 1.0	ICP-AES (ΔG analysis)	FESEM-EDS μ-XRD AFM
90	0.5	0.3 0.5 1.0		
120	0.5	0.3 0.5 1.0		

取得された位相画像  $\phi$  のタイムライン画像(x-t ダイアグラム)は以下の式によって速度変換した。

$$z = \frac{\lambda_{532}}{2n} \times \frac{\phi}{\phi_{\max}}$$

$$V_n = \frac{\Delta z}{\Delta t}; \text{Rate} = \frac{V_n}{MV}$$

ここで  $z$  は高さ、 $\phi_{\max}$  は 8 ビットスケールの最大値(255)であり、 $\lambda_{532}$  は波長 532 nm、 $n$  は溶液の屈折率である。 $V_n$  は面成長速度(m/s)であり、Rate はモルフラックス(mol/m<sup>2</sup>/s)、MV はモル体積(= 96.98 E-6 m<sup>3</sup>/mol)である。

b. 試験結果

アナルサイムの成長面{211}における PSI 測定結果を図 2.1.1-28～図 2.1.1-36 に示す。

① 0.3 M NaOH, 70 °C

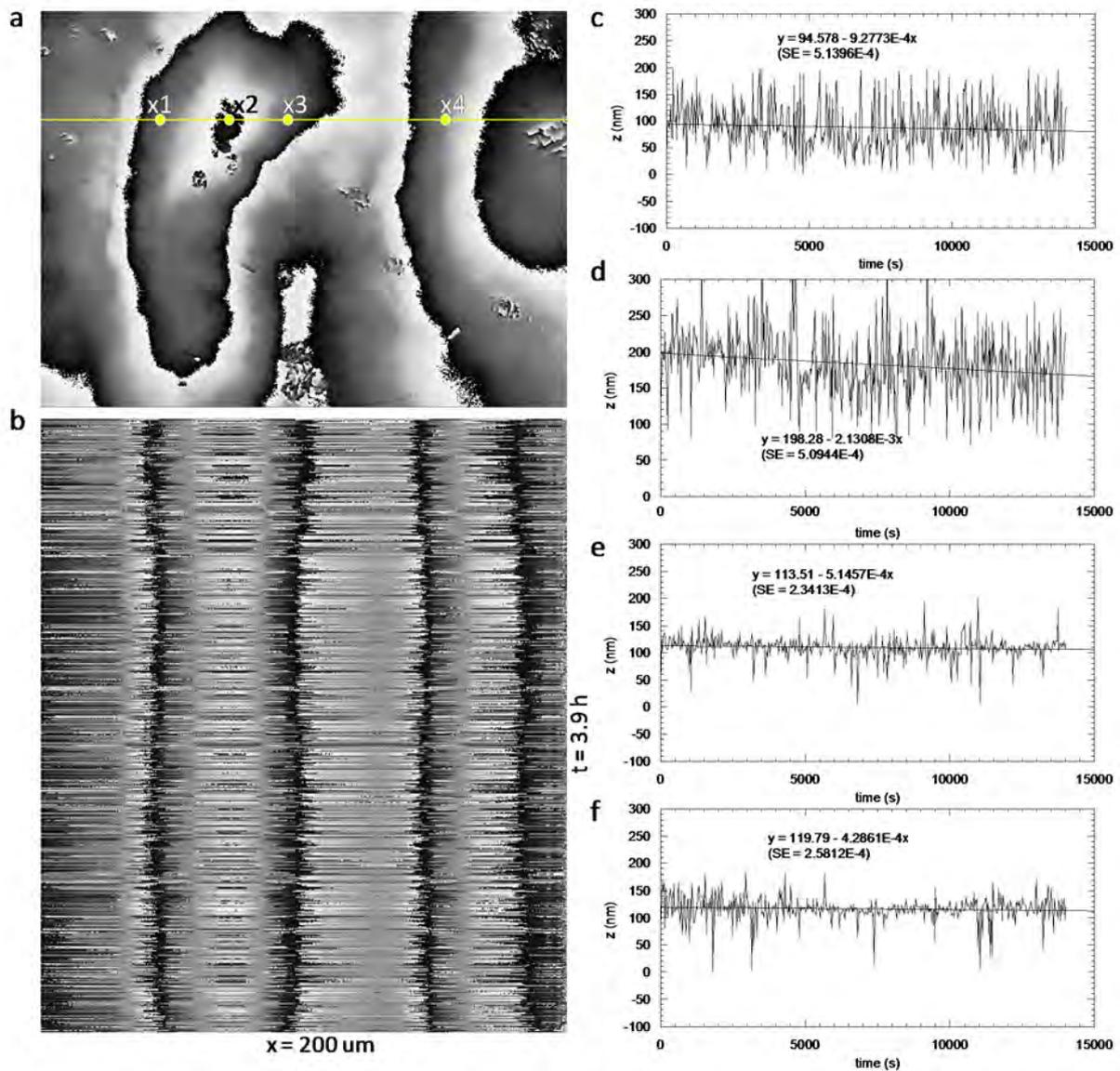


図 2.1.1-28 アナルサイムの成長速度測定 (0.3M NaOH, 70°C)

(a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点 x1-4 における高さの時間変化プロット)

視野左側に確認できる成長丘をカバーする解析線 (黄色線) 上で選んだ x1-x4 点における時系列画像を使って描いた高さの時間変化を表すタイムライン画像 (図 2.1.1-28b) は、非常にゆっくりとした下降を示している。この各解析点における速度は、時間に対する解析点の高さ変化のグラフ上に示しているとおり、 $-4.29E-4 \sim -2.13E-3$  nm/s であった。加熱中の流体は対流によって PSI データはばらつくため、直線回帰の際のエラー (標準誤差) を時間で除した値として SE 値でグラフ上に示した。同様の解析を各試験データに対して行ったものを以下に示す。



③ 1.0 M NaOH, 70 °C

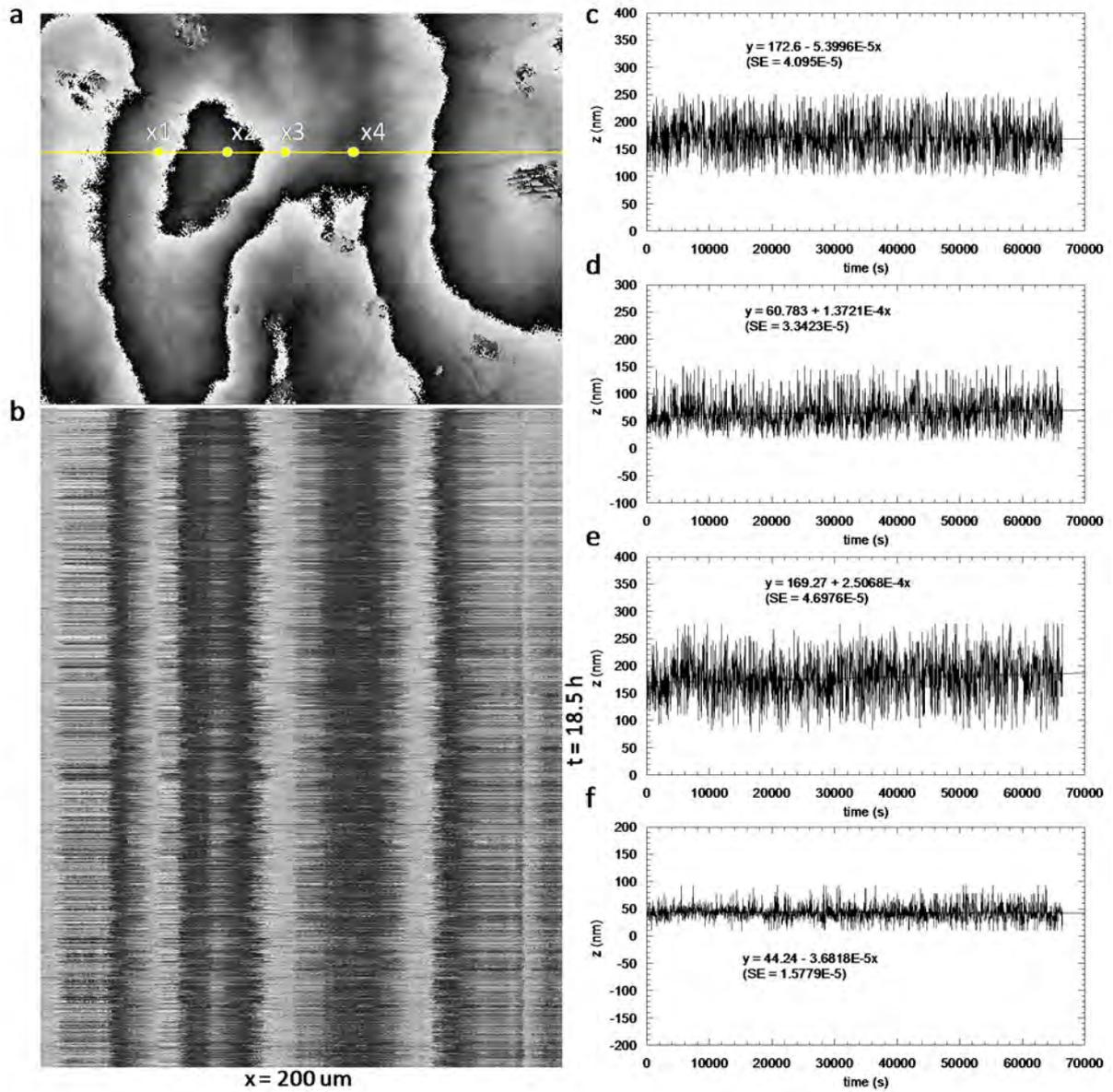


図 2.1.1-30 アナルサイムの成長速度測定 (1.0M NaOH, 70°C)  
 (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点  $x_1$ -4 における高さの時間変化プロット)

④ 1.0 M NaOH, 90°C

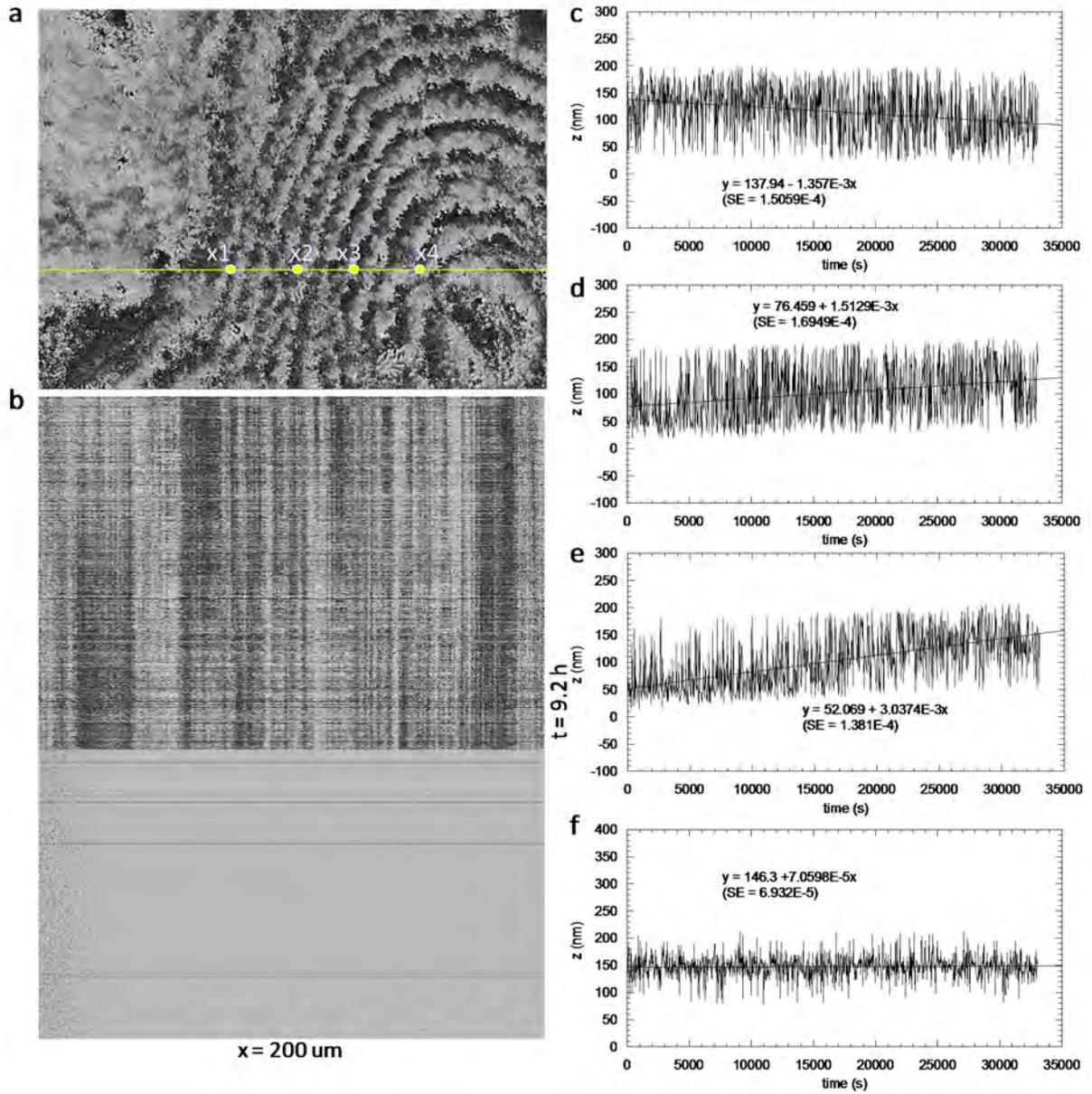


図 2.1.1-31 アナルサイムの成長速度測定 (1.0M NaOH, 90°C)  
 (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点 x1-4 における高さの時間変化プロット)

⑤ 0.5 M NaOH, 90°C

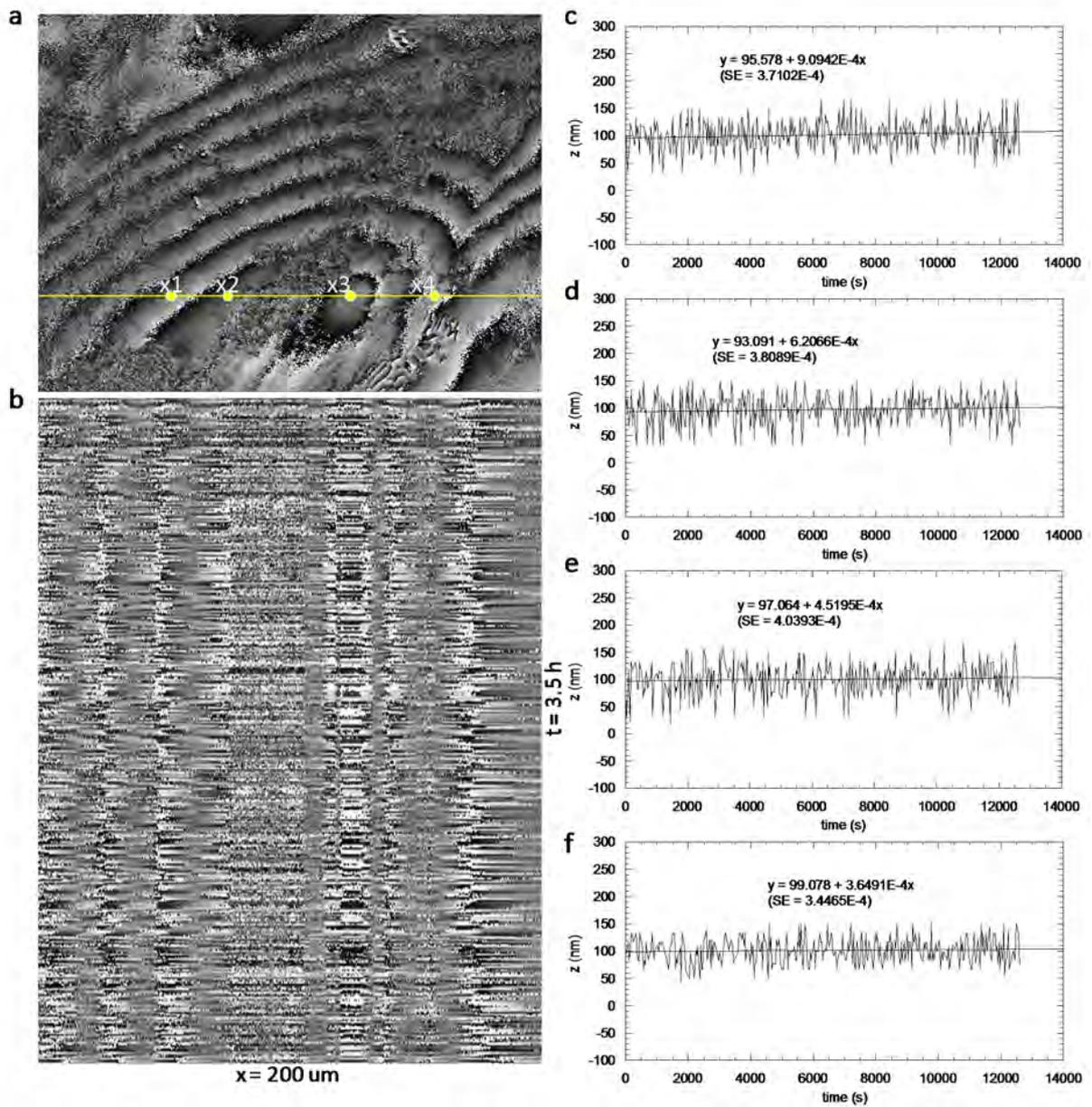


図 2.1.1-32 アナルサイムの成長速度測定 (0.5M NaOH, 90°C)  
(a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点 x1-4 における高さの時間変化プロット)

⑥ 0.3 M NaOH, 90°C

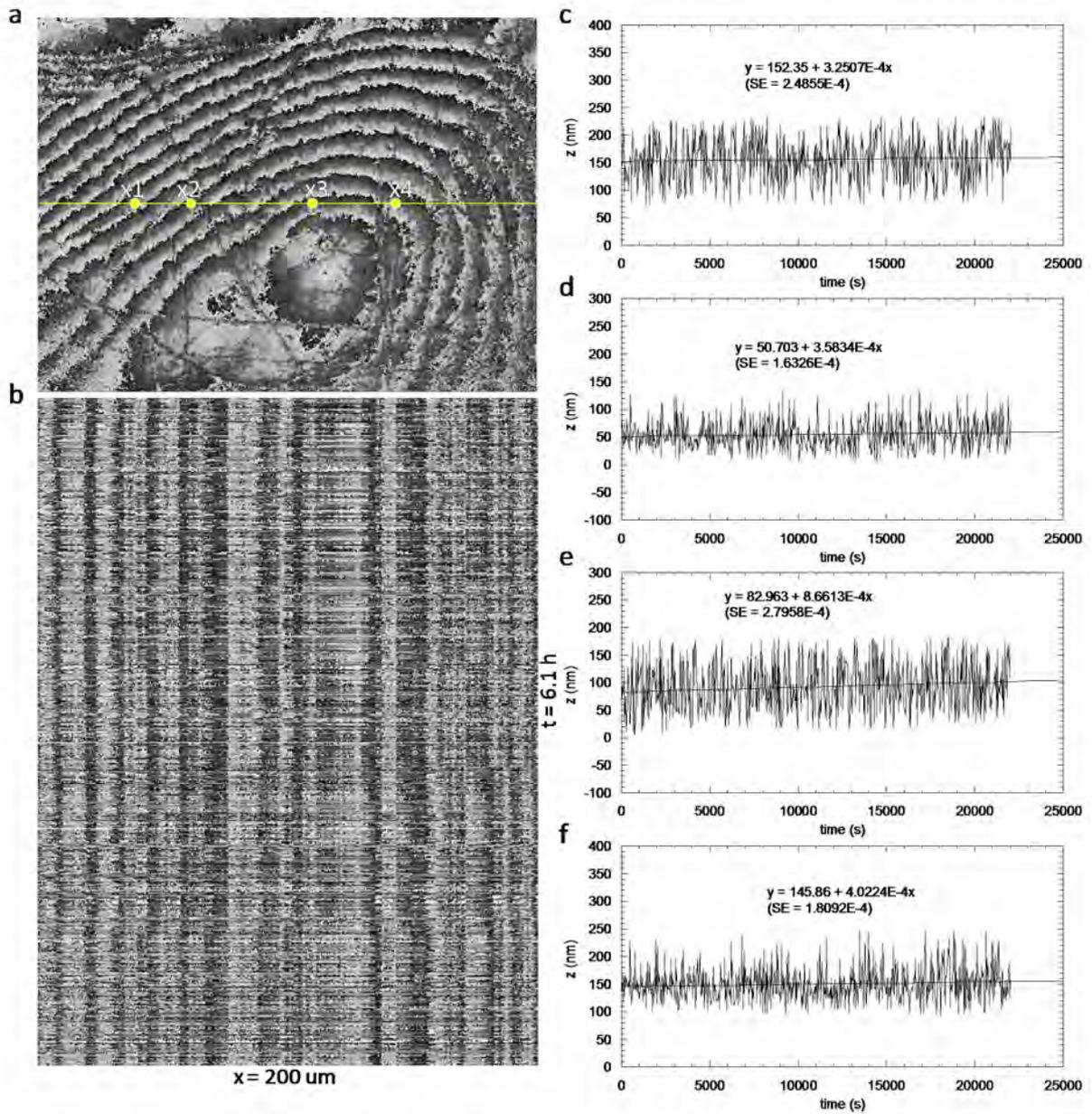


図 2.1.1-33 アナルサイトの成長速度測定 (0.3M NaOH, 90°C)  
 (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点  $x_1$ -4 における高さの時間変化プロット)

⑦ 0.3 M NaOH, 120°C

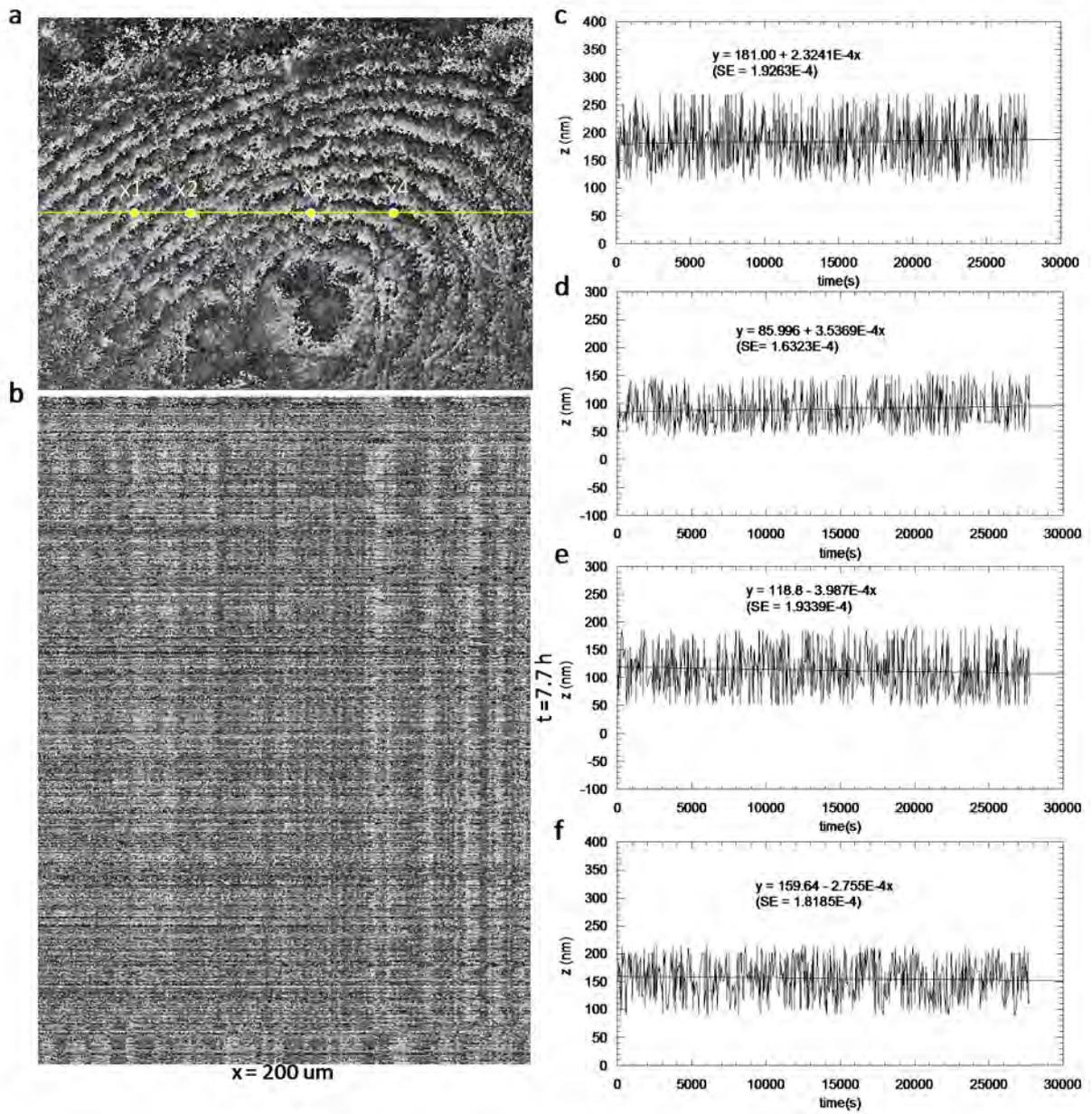


図 2.1.1-34 アナルサイムの成長速度測定 (0.3M NaOH, 120°C)  
 (a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-f: 地点 x1-4 における高さの時間変化プロット)

⑧ 0.3 M NaOH, 90°C

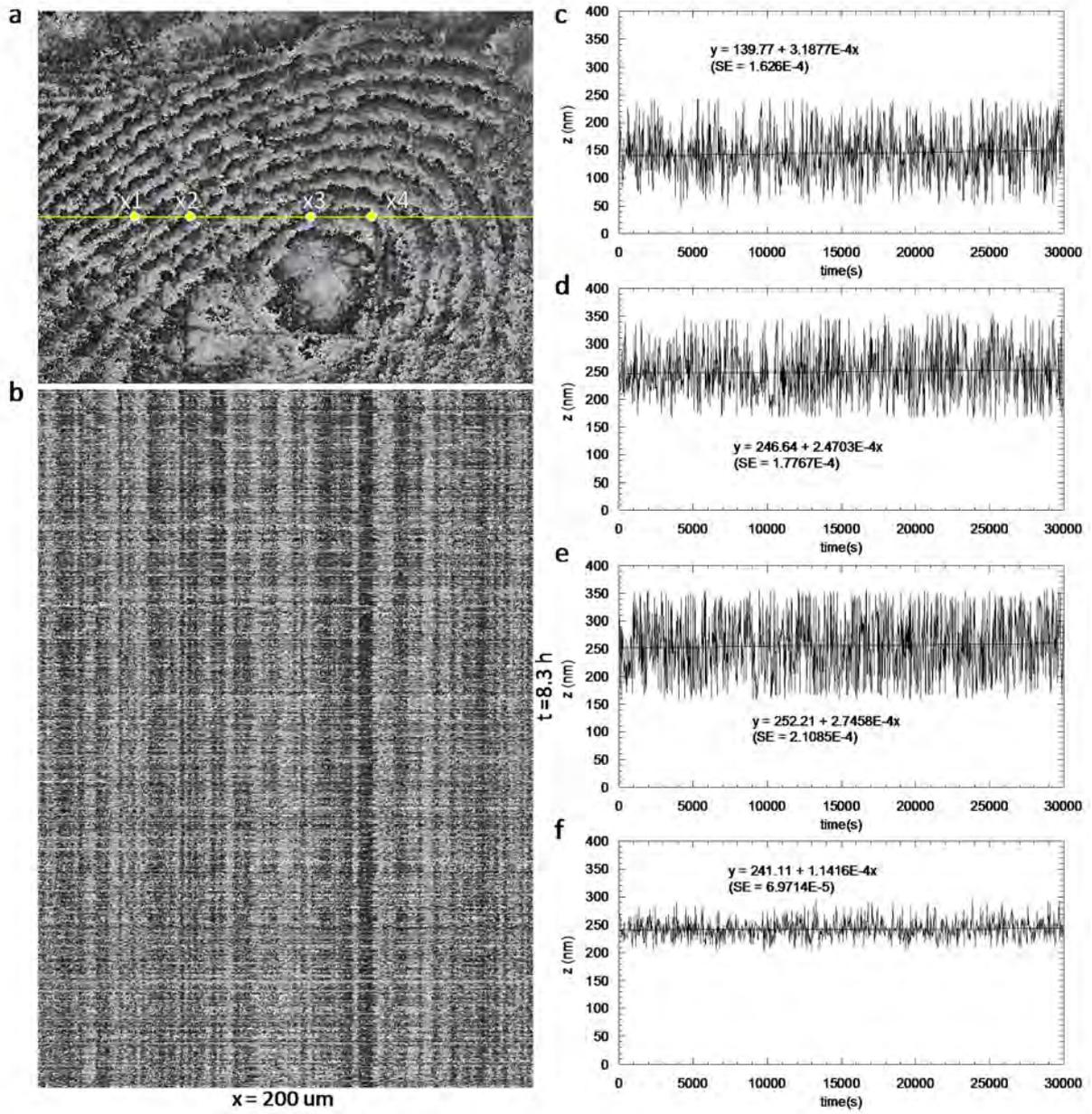


図 2.1.1-35 アナルサイムの成長速度測定 (0.5M NaOH, 120°C)  
 (a: 位相画像; b:  $x-t$  ダイアグラム; c-f: 地点  $x_1-4$  における高さの時間変化プロット)

⑨ 0.3 M NaOH, 120°C

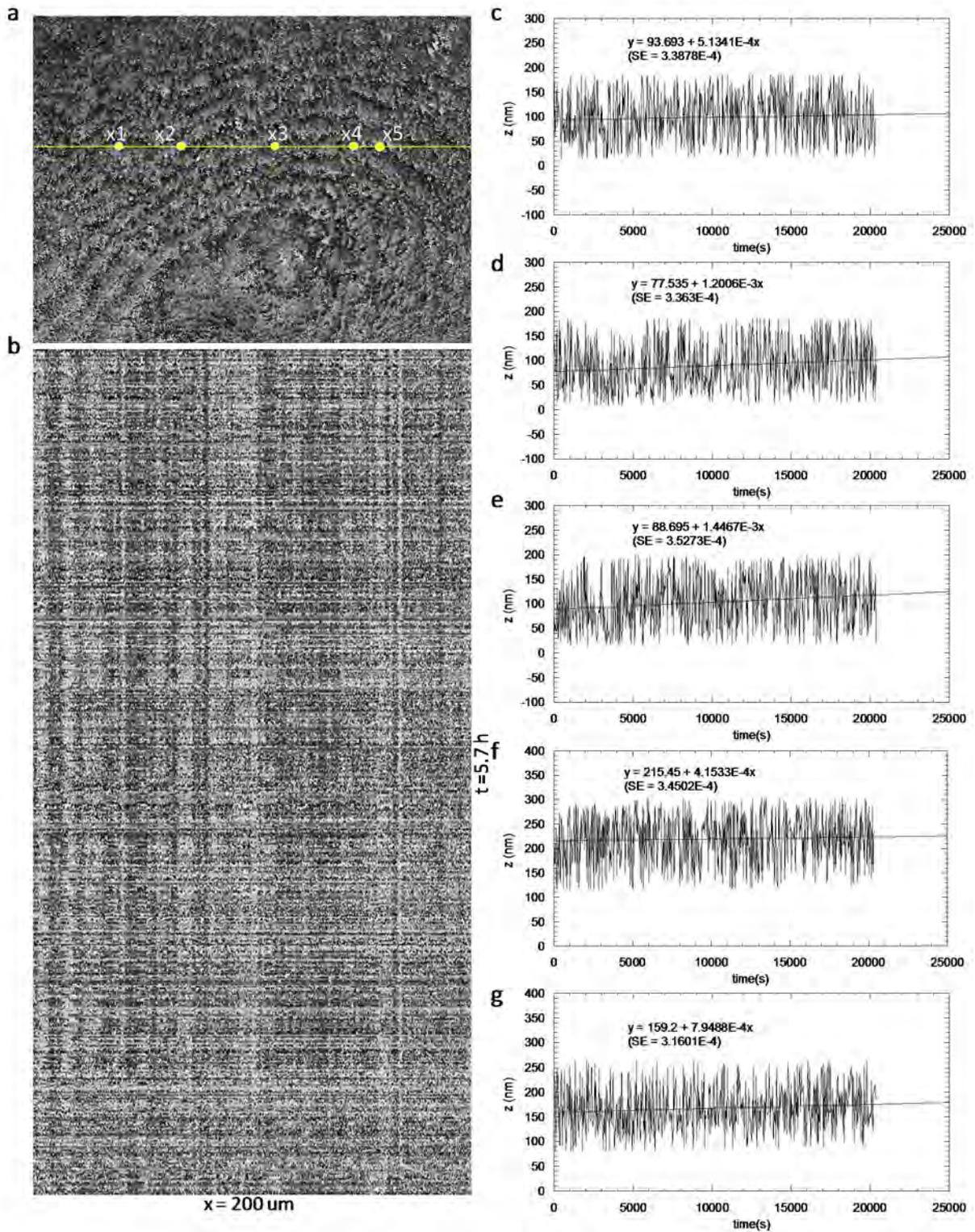


図 2.1.1-36 アナルサイムの成長速度測定 (1.0M NaOH, 120°C)

(a: 位相画像; b: x-t ダイアグラム; c-g: 地点 x1-5 における高さの時間変化プロット)

得られた PSI 測定データをまとめたものを表 2.1.1-4 に示す。



## 2) 排出溶液組成

スタッキングカラム方式によるアナライム過飽和溶液の供給では、モンモリロナイトの溶解と流速によって溶液組成は変化する。今回の試験では流速依存性を排除するために、流速は 4 ul/min と一定に維持し、得られた溶液を ICP-AES 分析して過飽和度評価を行った。その際、モンモリロナイトの溶解が調和的に起こっている必要がある。その確認は溶液の Si/Al 比によってわかる。図 2.1.1-37 には Al vs. Si プロットを示す。図より、Si/Al 比はほぼ一定であり、モンモリロナイトの溶解が調和的に起こっていたことが確認された。

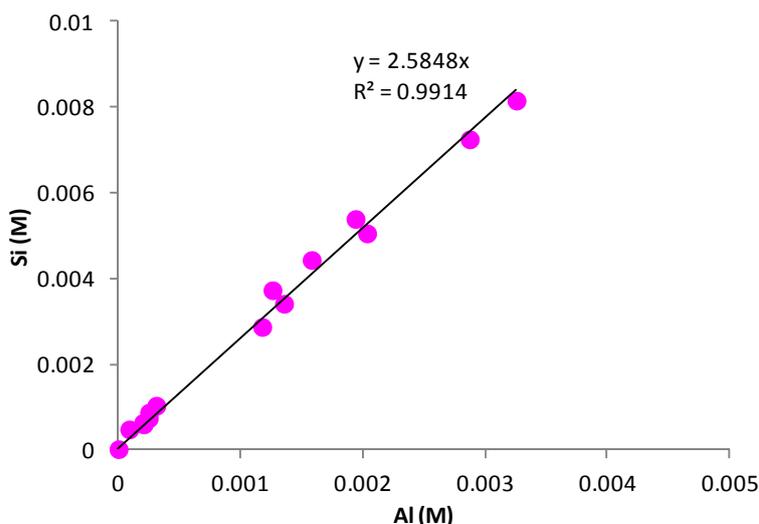


図 2.1.1-37 排出溶液の化学組成

## 3) アナライムの成長速度曲線

結晶成長も溶解も駆動力は過飽和度 (=  $C - C_e$ ) であるが、厳密には成長単位であるステップ密度 (ステップ間隔  $L$ ) や表面拡散長  $x_s$ 、表面拡散係数  $D_s$ 、Jumping 理論における吸着、脱着頻度係数  $k_{BS}$ 、 $k_{SB}$ 、臨界核半径  $r_c$ 、分子ステップ高さ  $h$  で表現する BCF 理論では、成長速度  $V_n$  は以下のように表される (Lasaga, 1998) [5]。

$$V_n = \frac{V_m}{h} \times 2D_s \times \frac{k_{BS}}{k_{SB}} \times \left[ \frac{(C - C_e)}{x_s} \right] \times \tanh\left(\frac{19r_c}{2x_s}\right) \frac{h}{19r_c}$$

ここで化学的駆動力である  $\Delta G_r$  を用いて表現すると、

$$\Delta G_r = RT \ln\left(\frac{C}{C_e}\right)$$

$$C - C_e = C_e \times \left[ \exp\left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right) - 1 \right]$$

なので、

$$V_n = A \times \left[ \exp\left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right) - 1 \right] \times \Delta G_r \times \tanh\left(\frac{B}{\Delta G_r}\right)$$

となる。平衡近傍では、

$$V_n = \frac{A}{RT} \times \Delta G_r^2 \times \tanh\left(\frac{B}{\Delta G_r}\right)$$

である。この A, B には  $V_m$ ,  $h$ ,  $k_{BS}$ ,  $k_{SB}$ ,  $D_s$ ,  $x_s$  などの変数が組み込まれている。これはさらに単純化すると、

$$V_n = A' \times \Delta G_r^2$$

となり、駆動力  $\Delta G_r$  に対してパラボリックな成長挙動を示すことが予想される。一方、平衡から充分離れた領域では、

$$V_n = AB \times \left[ \exp\left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right) - 1 \right] = AB \times \frac{C - C_e}{C_e}$$

と表されて、過飽和度に対してリニアな成長挙動となる。

取得した成長速度データを、溶液化学組成の PHREEQC の過飽和度計算による  $\Delta G$  値と共に平成 20 年度のデータ[3]とあわせてプロットし、Wilkin and Barnes(2000)[6]の 150-175°C における速度データと比較した (図 2.1.1-38)。PHREEQC の計算では溶液組成は全て未飽和となっていたが、干渉計では溶解と成長がそれぞれ観測されていたので、直線近似によって平衡点を推定し、単純な平衡移動によって  $\Delta G$  値を補正した。なおこの推定した  $\Delta G$  値と成長速度が矛盾するデータ (未飽和なのに成長している場合など) はプロットから除外してある。

これを見ると、平成 20 年度のデータ[3]は Wilkin and Barnes(2000)[6]に成長領域では整合しているが、今年度の成長速度は、溶解領域では比較的整合しており、成長領域では 1/5 程度の遅い結果となった。この理由はわからないが、平成 20 年度の試験試料の FESEM 観察[3]からは、成長単位は 2 次元核形成により、また溶解はエッチピット形成によるものであった (図 2.1.1-38)。Wilkin and Barnes(2000)[6]の実験は 2 液混合型のフロースルー式試験のため、核形成環境が今年度試験とは異なっている。今年度の成長単位がらせん成長丘への調和的な成長であれば (二次元核形成過程でなければ)、このような遅い成長は説明可能である。

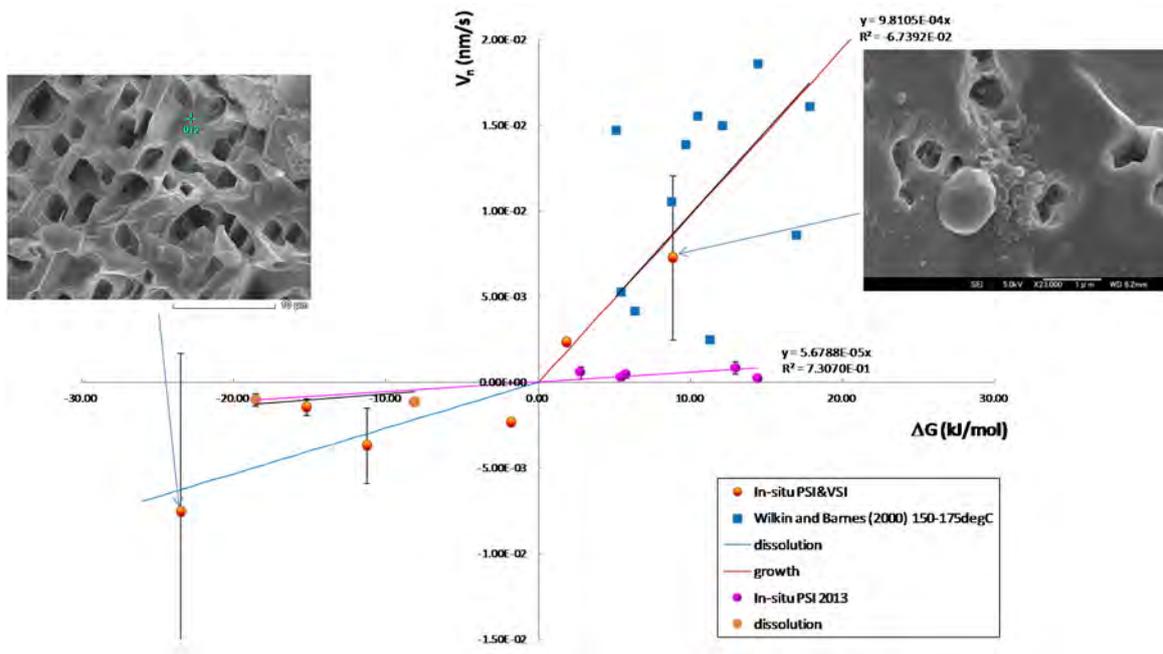


図 2.1.1-38 アナルサイムの結晶成長速度の過飽和度依存性(成長速度曲線)

本年度の観測されたアナルサイムの成長と溶解速度の飽和度依存性は、単純な結晶成長速度式によって表すと、

$$V_n = AB' \times \left[ \exp\left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right) - 1 \right]_r$$

$$AB' = 1.0036E - 5$$

となる。平成 20 年試験の結果[3]は Wilkin and Barnes (2000)[6]に調和的であり、その速度係数は、

$$AB' = 1.7483E - 4$$

と一桁大きい。

#### 4) AFM によるセル内で溶解させたモンモリロナイトの変質確認

溶液組成情報から調和溶解していたと考えられる、セル内で溶解させたモンモリロナイト試料の状態を確認するために、回収して、AFM および FESEM-EDS 測定に供した。AFM による 70°C でのアナルサイム成長試験で使用したモンモリロナイトの試験後の状態観察結果を図 2.1.1-39 から図 2.1.1-41 に示す。

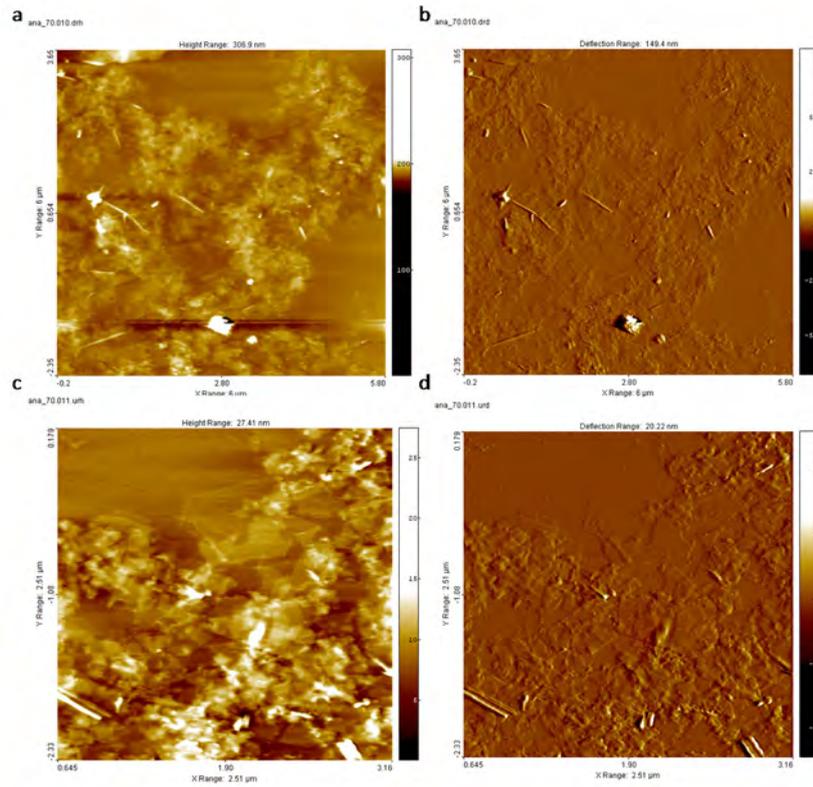


図 2.1.1-39 モンモリロナイトの AFM 観察(a: 視野 6  $\mu\text{m}$  の高さ像; b: その微分像; c: 視野 2.51  $\mu\text{m}$  の高さ像; d: その微分像)

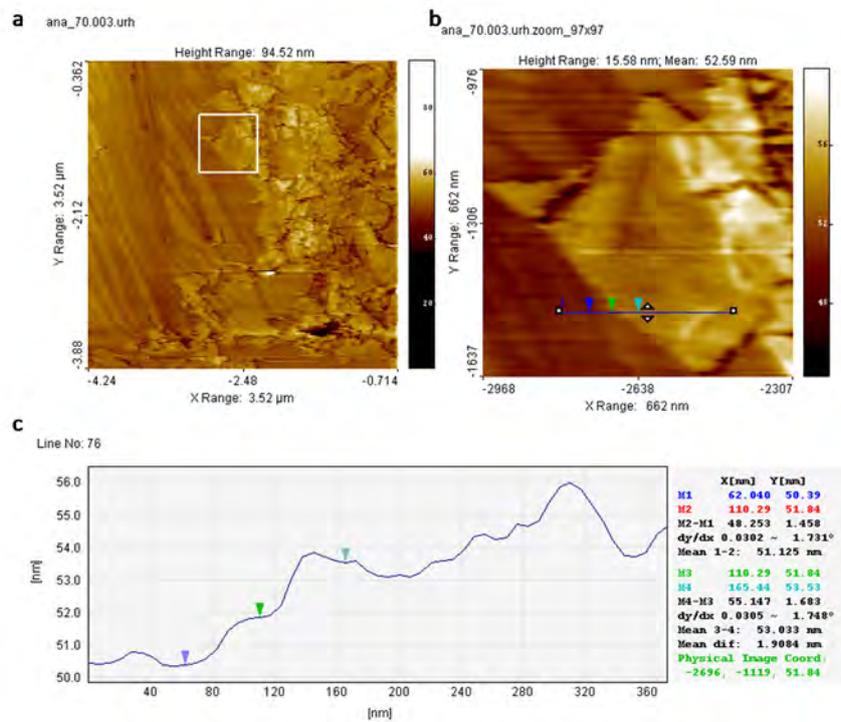


図 2.1.1-40 変質が認められるモンモリロナイト分子層(a: 視野 3.52  $\mu\text{m}$  の高さ像; b: 白線枠部の拡大; ラインの高さプロファイル)

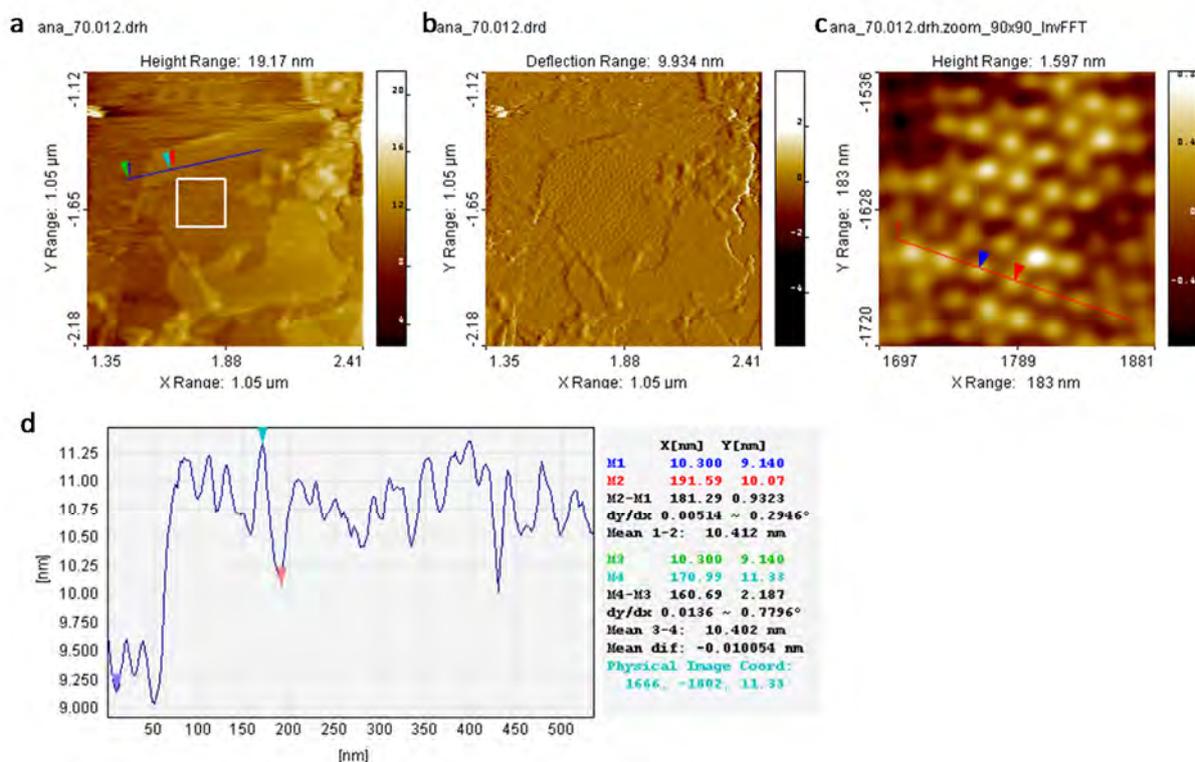


図 2.1.1-41 変質相への交代過程の単分子モンモリロナイト(a: 高さ像; b: 微分像; c: 細密充填した変質相の交代組織; d: 高さプロファイル)

調和的な Si/Al 比を示す排出溶液から推定される変質は最小であると考えられるが、いくつかの単分子粒子には変質過程が推察される組織が観測できた。単分子層{001}表面での変質相の交代組織は、アナルサイム変質の初期過程を表している可能性がある。そうだとすると、モンモリロナイトの変質は、溶解フロントである{hk0}ステップエッジで主に起きるのではなく、分子層全域において核形成を伴わずに相転移様に交代していくことになり、変質過程の描像に大きな影響を及ぼす。この変質過程は今後透過電顕観察などを行うことによって明らかになる可能性がある。

図 2.1.1-42 に FESEM 像を示す。AFM と比べて劣る分解能のために変質状態は鮮明にはわからないが、モンモリロナイトに付着して成長するアナルサイムと思われる 100 nm 以下の微結晶が観察された。

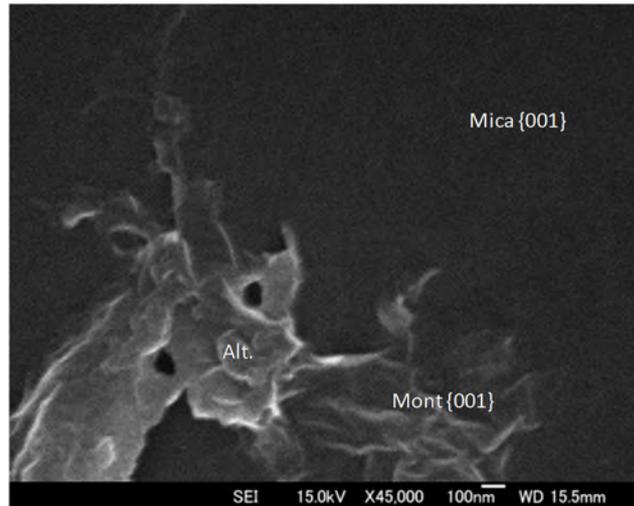


図 2.1.1-42 70°C アナルサイム成長試験後のモンモリロナイト試料の FESEM 観察

また FESEM-EDS 観察分析結果を図 2.1.1-43 に示す。EDS 分析では基板が白雲母であったため、Si-Al-K の影響を強く受けているが、Na のピークを示すアナルサイムと思われる単独で出現する 500 nm 大の微粒子を多数確認することができた。反応セル内ではモンモリロナイトの溶解が進行し、アナルサイムに関して確かに過飽和になっていたことがわかる。

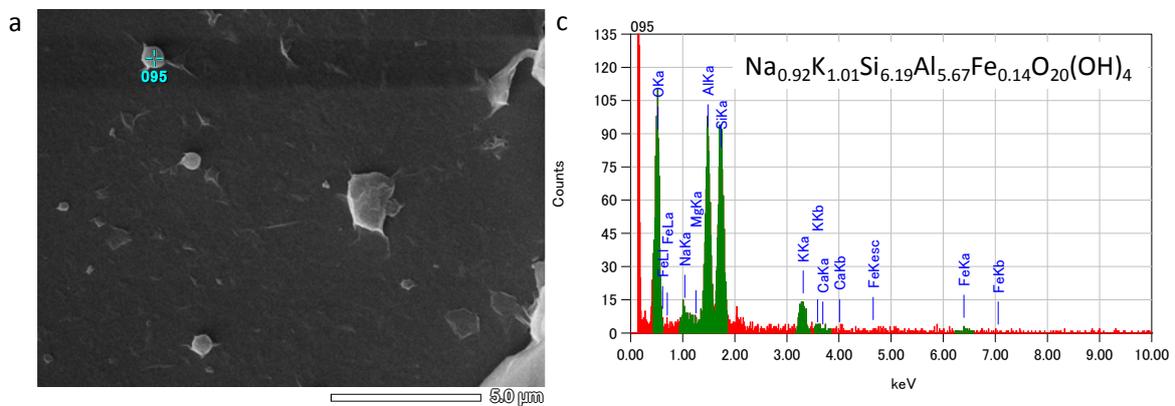


図 2.1.1-43 70°C アナルサイム成長試験後のモンモリロナイト試料の FESEM-EDS 観察分析結果

同一試料のモンモリロナイトの変質状態をより詳細に調査するため、透過電子顕微鏡観察を実施した (図 2.1.1-44)。無数のシートの積み重なりが見え、初期のモンモリロナイトの状態が維持されているように見える。

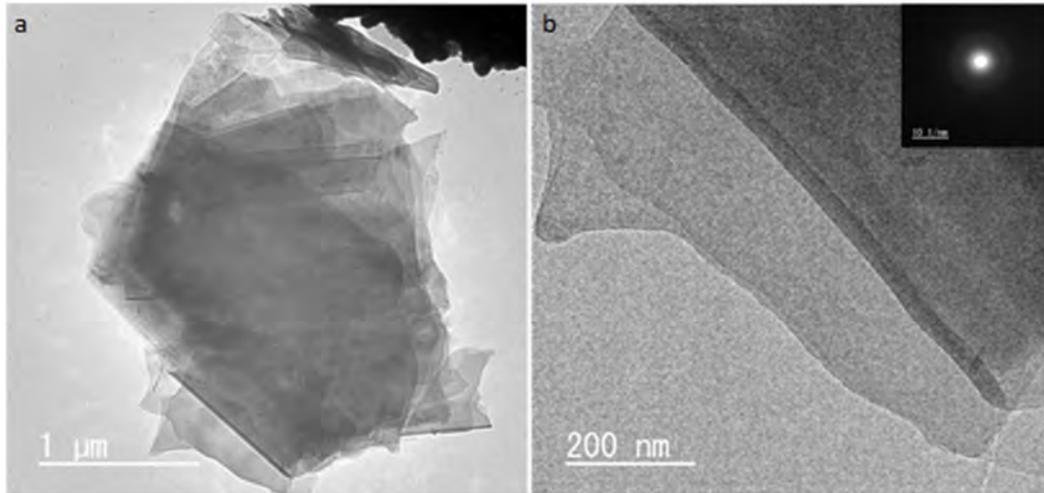


図 2.1.1-44 70°CでのPSI試験試料のモンモリロナイトのTEM観察  
(a: 積層したモンモリロナイト; b: その拡大と電子線回折パターン)

また、AFMによる90-120°Cでのアナルサイム成長試験で使用したモンモリロナイトの試験後の状態観察結果を図 2.1.1-45 に示す。

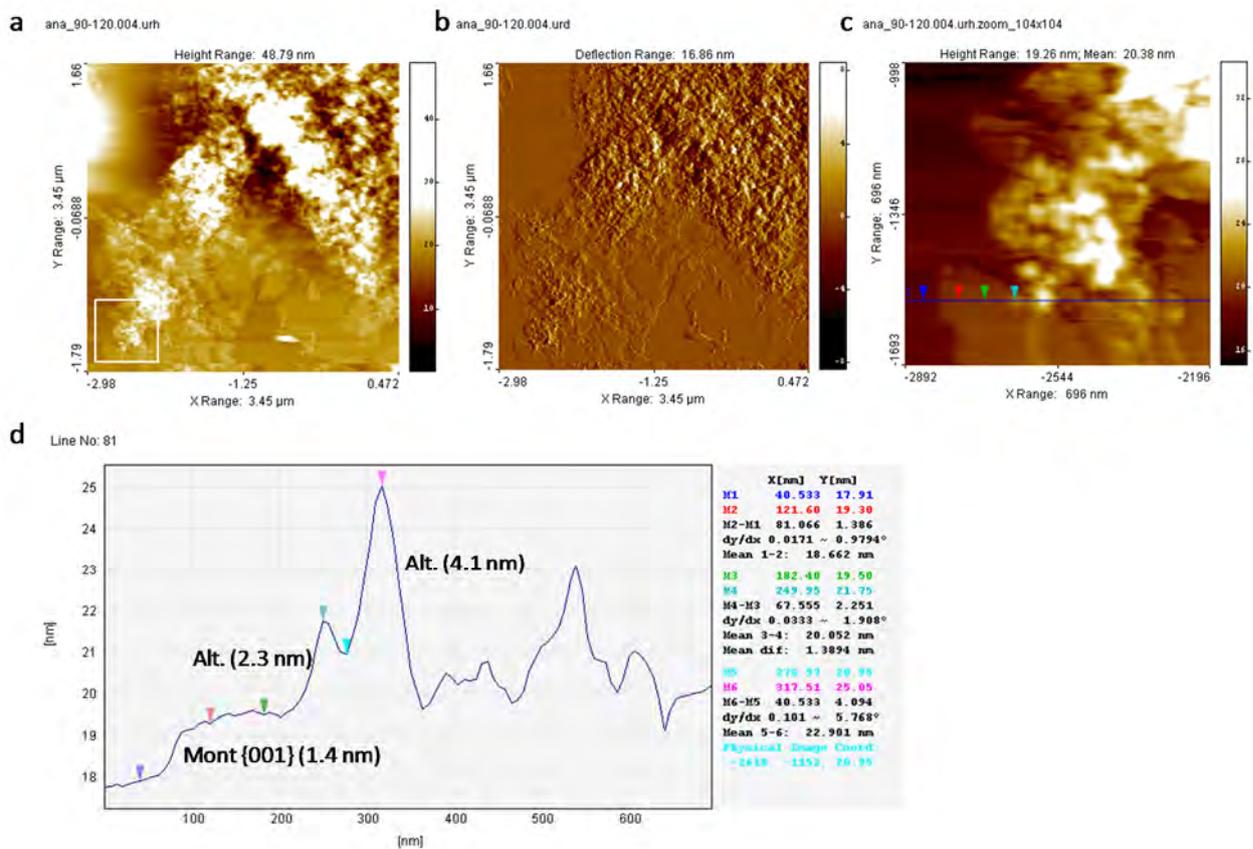


図 2.1.1-45 変質したモンモリロナイト粒子のAFM測定  
(a: 高さ像; b: 微分像; c: 白線枠部の拡大; d: 高さプロファイル)

モンモリロナイト単分子を覆う微細な二次鉱物が確認できる。その高さは明らかにモンモリロナイト単分子層の厚み以上のものである。この試料について、変質相の化学組成分析をFESEM-EDSによって行った。その結果を図 2.1.1-46 に示す。変質相はアナルサイムで知られる{211}に等価な面で囲まれる trapezohedron(ねじれ双角錐)の形態ではなく、単純な{100}立方体であり、従来の成長形とは大きく異なっている。これは Wakihara and Okubo (2004)[7]においても報告がある。

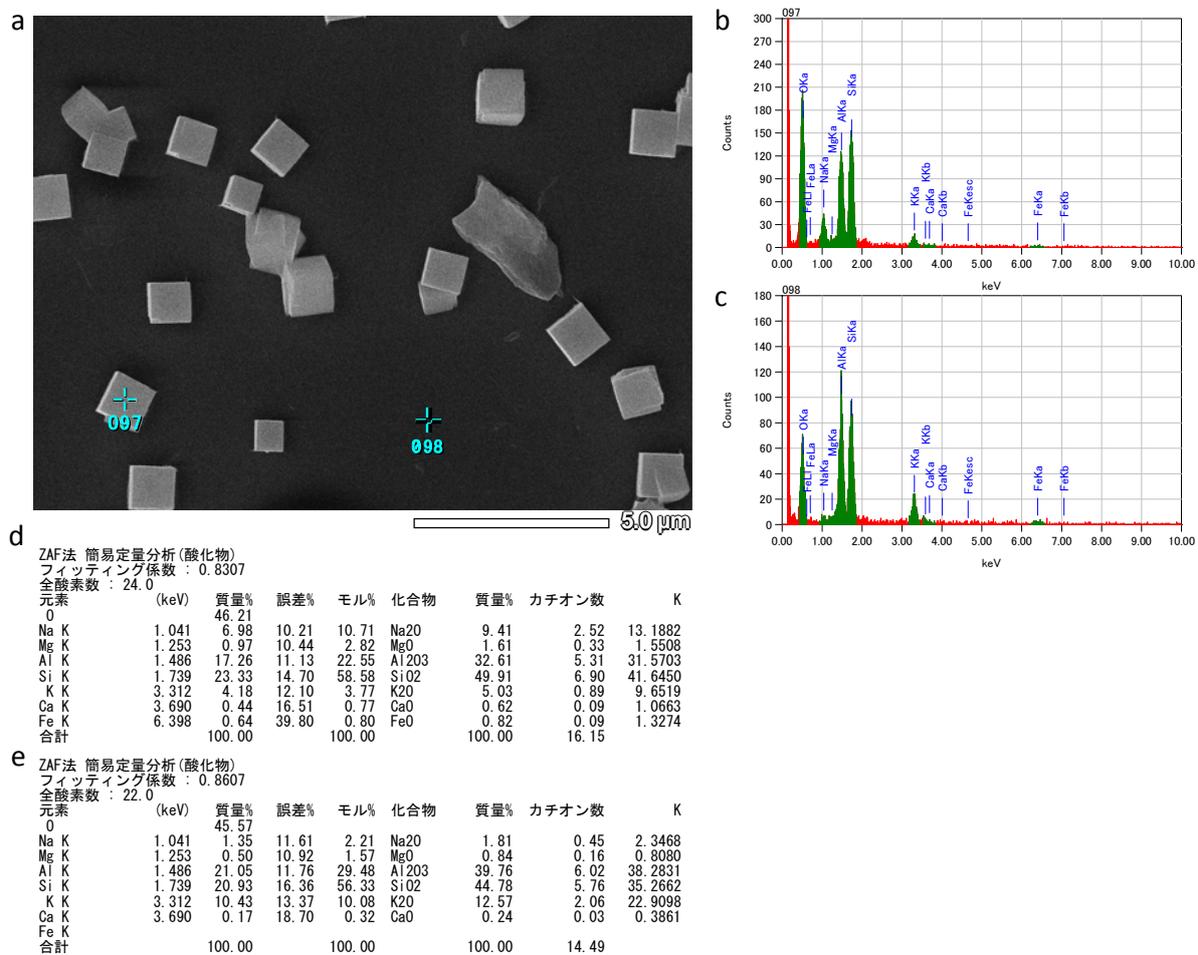


図 2.1.1-46 変質相の FESEM-EDS 観察分析 (a: FESEM 像; b: 変質相の EDS; c: 白雲母基板の EDS; d: 変質相組成の分析値 (簡易 oxide-ZAF 補正); e: 白雲母基板の分析値)

この試料についても TEM 観察を行った。結果を図 2.1.1-47 に示す。

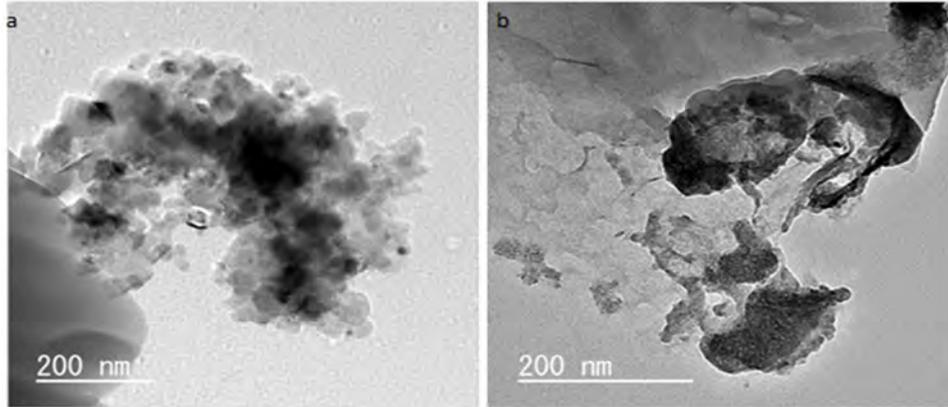


図 2.1.1-47 90-120°CでのPSI試験試料のモンモリロナイトのTEM観察  
(a: 凝集した変質相; b: シートを溶解させ成長した変質相)

10 nm 大の微粒子の凝集体が確認された。ファセットした外形から、結晶質粒子であることがわかる (図 2.1.1-47a)。またモンモリロナイトシートの端部において、電子線透過率の小さな (暗部) 変質相の出現が認められる (図 2.1.1-47b)。

#### 5) $\mu$ -XRD によるモンモリロナイトの変質確認

同一試料について $\mu$ -XRD 分析を行った。その結果を図 2.1.1-48 に示す。

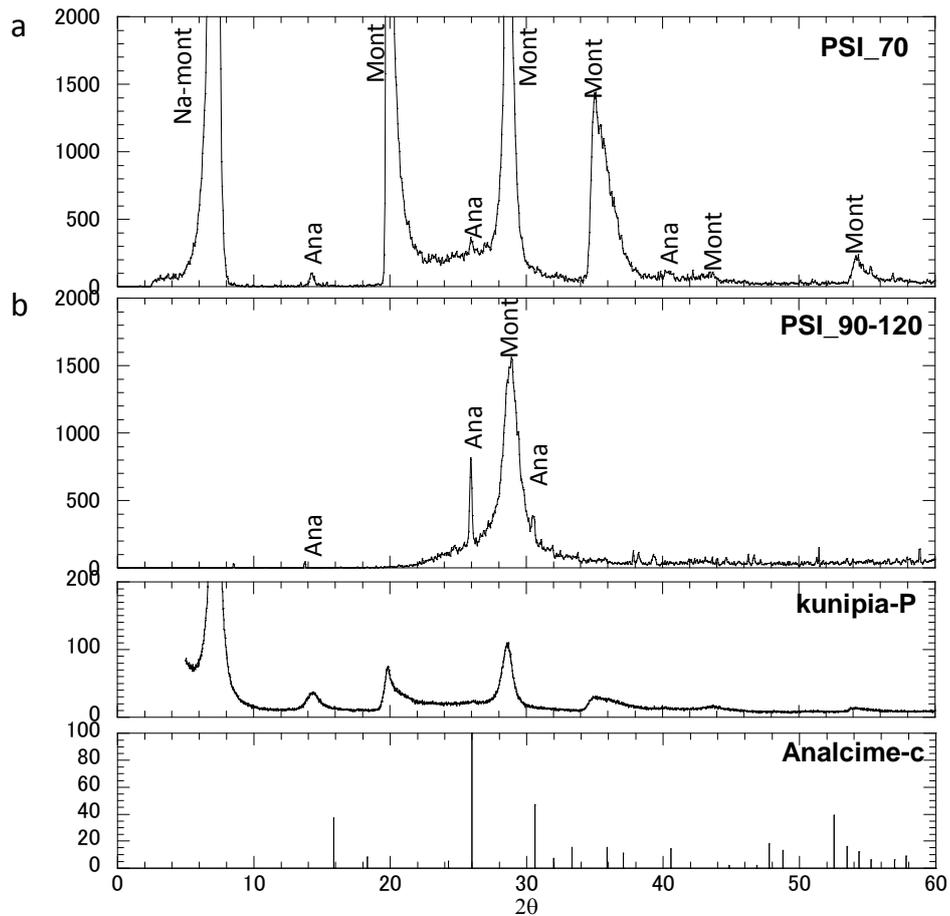


図 2.1.1-48 PSI 試験試料のモンモリロナイトの $\mu$ -XRD 分析 (a: 70°C; b: 90-120°C)

この分析結果においても、モンモリロナイトは単純溶解ではなく、アナルサイム変質を伴って溶解していたことがわかる。シリカ相は認められず、FESEM-EDS 分析結果と矛盾していない。

### (3) モンモリロナイトのアナルサイムへの変質過程の体積変化に関する試験

#### 1) 試験方法

モンモリロナイトのアナルサイム変質速度測定は垂直走査干渉計（以下、VSI と記す）（図 2.1.1-49）によって行った。出発試料は、1.0M NaOH 溶液中 120°C においてすでにアナルサイム変質させたモンモリロナイト（クニピア P）である。その場反応セルの CVD ダイヤモンド基板にアナルサイム変質モンモリロナイトを滴下し、セル内のヒーターによって所定の温度を PID 制御により、また 1.0 MPa 圧縮状態をセルに接続された自動圧縮機構によって維持した（図 2.1.1-50）。通水は 10 ul/min で実施し、排出溶液は ICP-AES 分析に供した。測定は VSI による高さ測定と明視野画像撮影を行った。結晶が立方晶のため、アナルサイムの成長速度測定は、すでに視野内に存在するアナルサイム出発結晶を一定期間の成長前後で明視野撮影することで評価が可能である。測定条件を表 2.1.1-5 に示す。

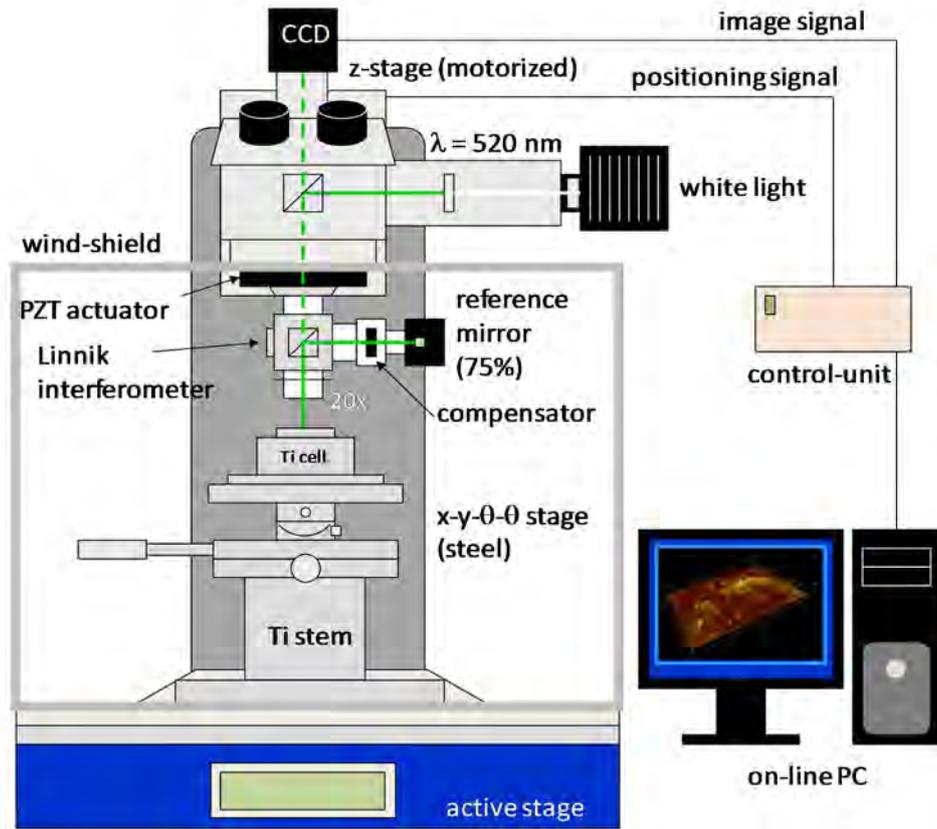


図 2.1.1-49 垂直走査干渉計 (VSI)

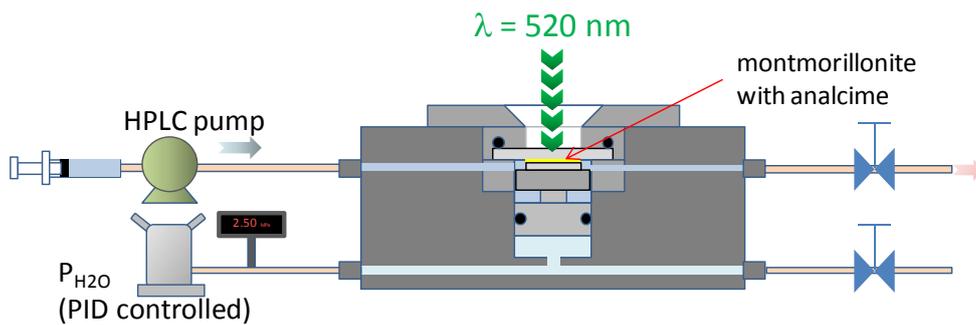


図 2.1.1-50 アナルサイム成長速度測定のための反応セル

表 2.1.1-5 モンモリロナイトのアナルサイム変質速度測定試験の条件

Temp. (°C)	Solution P (MPa)	Comp. P (MPa)	NaOH conc. (M)	Solid analysis
70	0.5	1.0	0.3 2.0	FESEM-EDS μ-XRD AFM (after final run)
90	0.5	1.0	0.3 2.0	
120	0.5	1.0	0.3 2.0	

2) 測定結果

視野内における特定の粒子のサイズ変化を捉えるために、明視野像を使って解析を行った。その観察結果を以下に列記して示す。

① 70°C、0.3M NaOH

測定領域（白枠内）には数個の初期アナルサイム粒子が確認できる。そのサイズ情報を、名視野像の輝度分布を使って粒子境界認識を行い取得した。初期には 73.81 μm だった粒子は、12.2 h 後には 76.76 μm へとわずかに大きくなっていった。

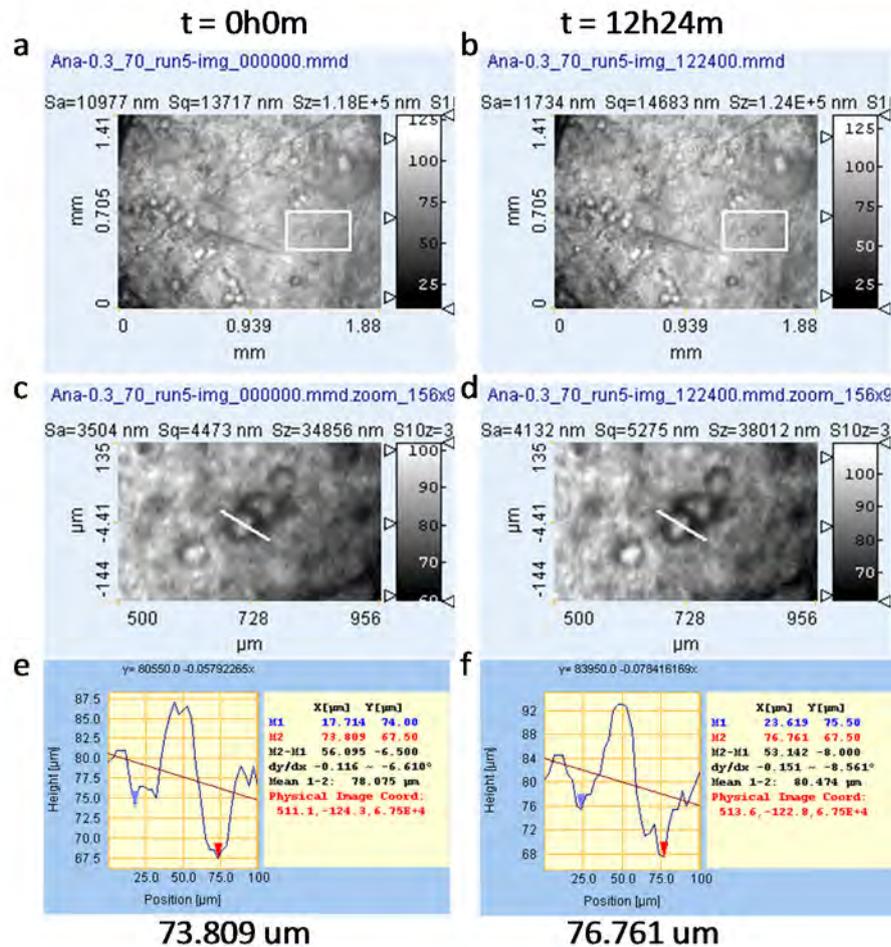


図 2.1.1-2 VSI 明視野観察によるアナルサイム成長速度測定(a: t = 0h0m; b: 12h24m)

同様の解析を他の条件においても行った。それらを以下に列記する。

② 70°C、2.0M NaOH

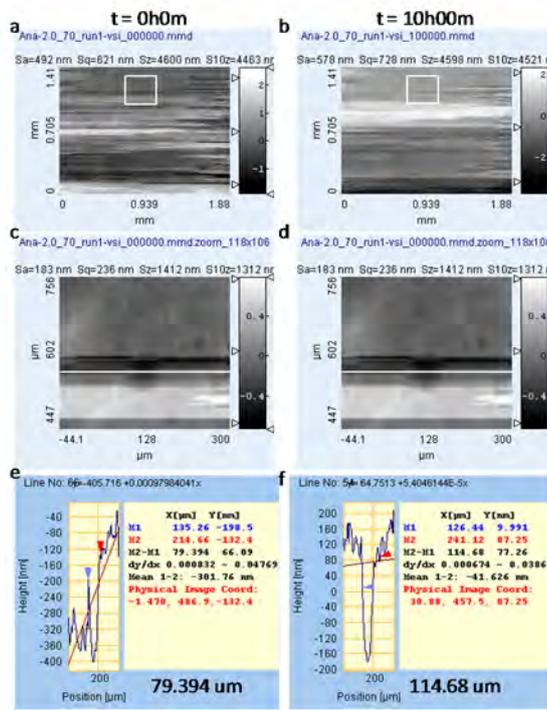


図 2.1.1-52 VSI 観察によるアナルサイム成長速度測定(a:  $t = 0\text{h}0\text{m}$ ; b:  $10\text{h}00\text{m}$ )

③ 90°C、0.3M NaOH

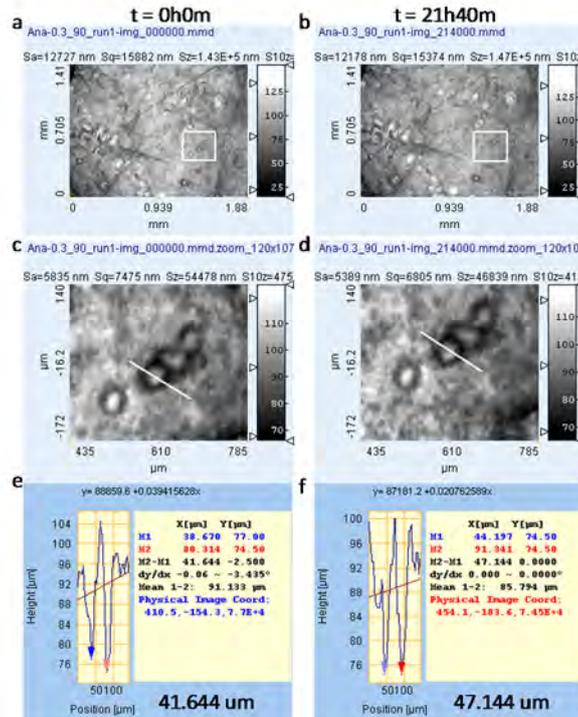


図 2.1.1-53 VSI 明視野観察によるアナルサイム成長速度測定(a:  $t = 0\text{h}0\text{m}$ ; b:  $21\text{h}40\text{m}$ )

④ 90°C、2.0M NaOH

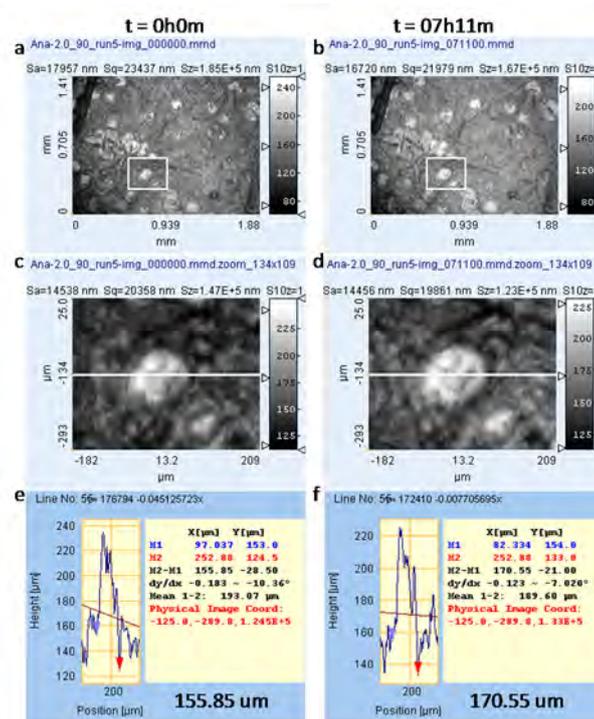


図 2.1.1-54 VSI 明視野観察によるアナルサイム成長速度測定(a: t = 0h0m; b: 07h11m)

⑤ 120°C、0.3M NaOH

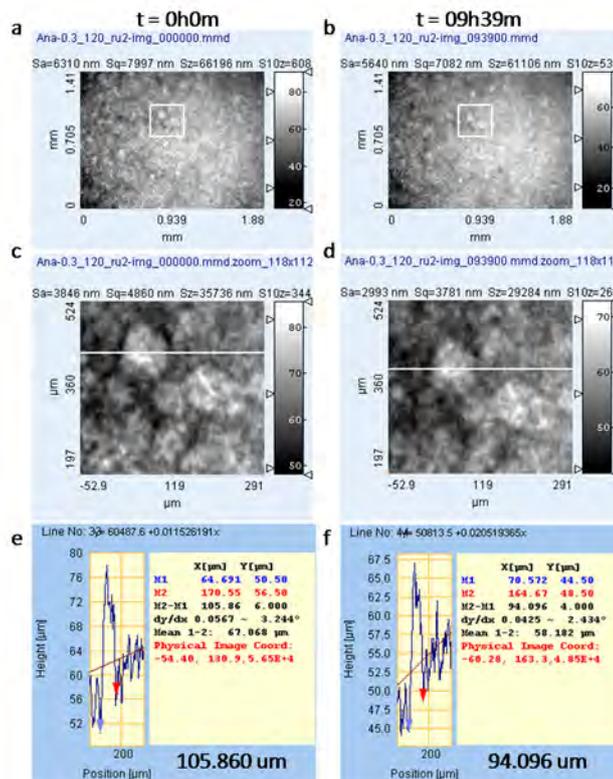


図 2.1.1-55 VSI 明視野観察によるアナルサイム成長速度測定(a: t = 0h0m; b: 09h39m)

⑥ 120°C、2.0M NaOH

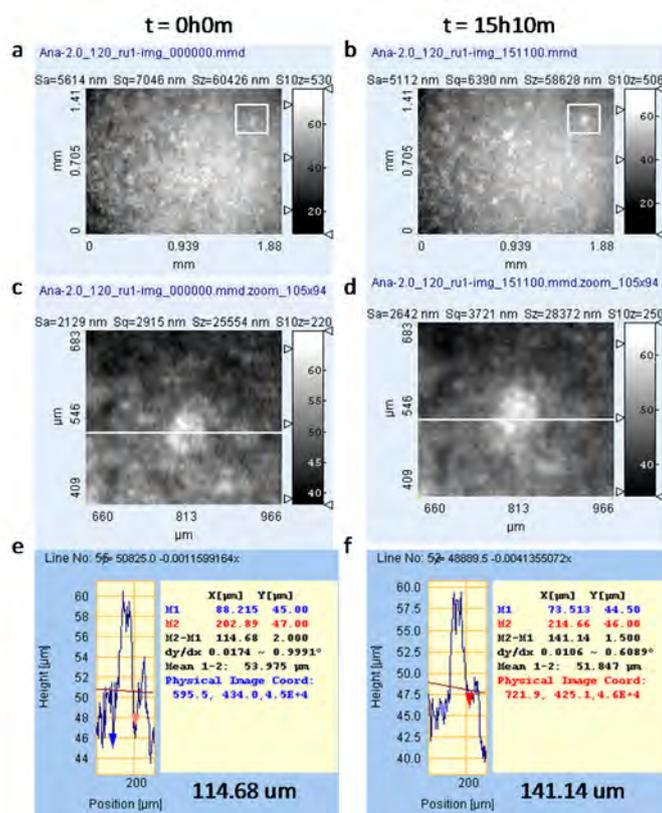


図 2.1.1-56 VSI 明視野観察によるアナルサイム成長速度測定(a: t = 0h0m; b: 15h10m)

測定したサイズ変化は経過時間より平均成長速度として計算した。

3) 成長速度

この試験においては、モンモリロナイトゲル中のアナルサイム結晶成長速度は容易に測定できるが、成長の際の過飽和度情報についてはゲル内の溶液が通水している溶液といっしょに排出されているため不明である。しかしながら、NaOH 濃度、温度依存性は認められ、ゲル内の過飽和環境を間接的に反映しているものと推察されるため、通水液を回収して組成分析した。解析したアナルサイムの成長速度は PSI 測定で観測した値( $\sim 1E-4$  nm/s)よりも 2～3 桁高速であり、濃密な過飽和溶液から成長したことをうかがわせる。

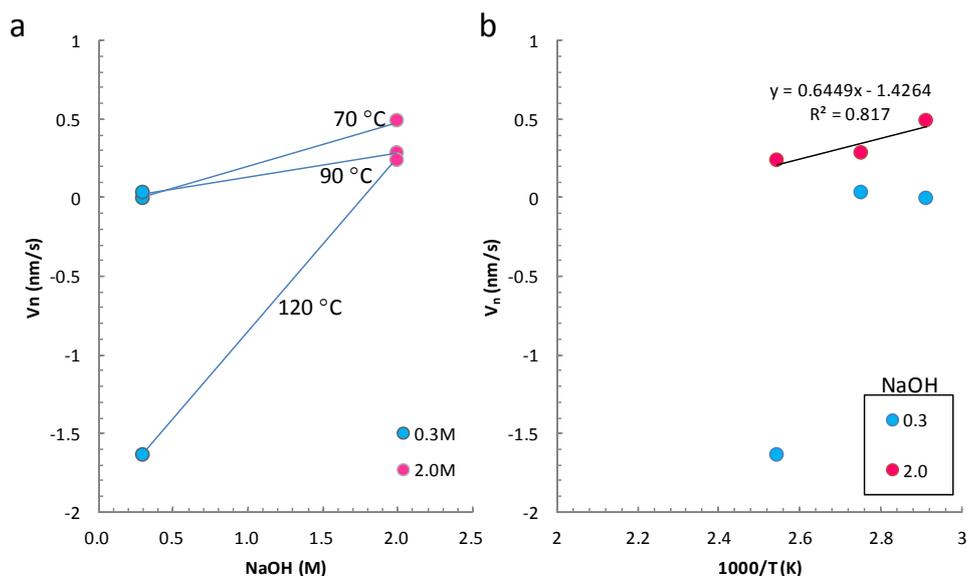


図 2.1.1-57 モンモリロナイトゲル内のアナルサイム成長速度

排出溶液の ICP-AES 分析よりモンモリロナイト、アナルサイムおよびトリディマイトの過飽和度を計算し、成長速度と共にまとめたものを表 2.1.1-6 に示す。

表 2.1.1-6 モンモリロナイトゲルからのアナルサイム成長速度と過飽和度推定

Run#	Temp. (°C)	1000/T (K)	NaOH (M)	time (hhmm)	pH	SI Na-mont	SI ana	SI trid	Initial size (um)	Final size (um)	Growth (um)	V <sub>n</sub> (nm/s)	ΔG (kJ/mol)	ΔGcalc (kJ/mol)
1	70	2.91	0.3	12h24m	12.22	-23.46	-9.86	-5.54	73.809	73.761	-0.024	-5.376E-04	-64.8	-9.6
3	90	2.75	0.3	21h40m	11.87	-19.39	-7.72	-4.76	41.644	47.144	2.75	3.526E-02	-53.7	599.9
5	120	2.54	0.3	9h39m	11.55	-18.57	-7.18	-4.64	105.86	94.096	-5.882	-1.634E+00	-54.0	
2	70	2.91	2.0	10h00m	13.05	-23.56	-8.87	-5.98	79.394	114.68	17.643	4.901E-01	-58.3	3994.5
4	90	2.75	2.0	7h11m	12.64	-25.80	-10.16	-6.21	155.85	170.55	7.35	2.842E-01	-70.6	3078.4
6	120	2.54	2.0	15h10m	11.86	-21.51	-8.34	-5.28	114.68	141.14	13.23	2.423E-01	-62.8	3009.1

計算結果は、すべての溶液で未飽和となっている。これは、排出溶液がゲル状のモンモリロナイト内で成長するアナルサイムの成長溶液とは異なっていて、通水させている 0.3, 2.0M NaOH 溶液によってかなり希釈されている結果だと思われる。

#### 4) FESEM-EDS による変質観察

VSI 試験後に回収された試料は、70-90°C、および 120°C での試験試料ともにカーボンテープ上に固定して白金スパッタコートの後、FESEM-EDS 分析を行って変質状況を観察した。結果を図 2.1.1-58 と図 2.1.1-59 にそれぞれ示す。

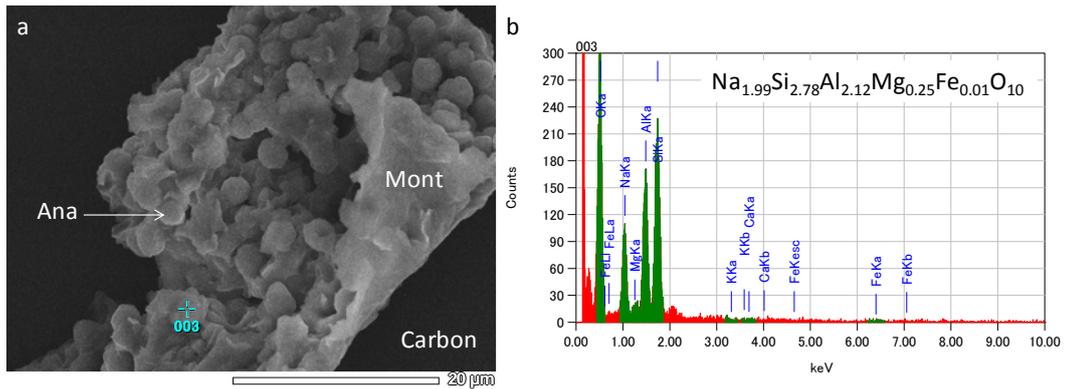


図 2.1.1-58 70-90°C での VSI 試験における変質観察(a: FESEM 像; b: 003 点における EDS)

モンモリロナイトシート内部には無数の数ミクロン大のアナルサイム粒子が成長している様子が確認できる。

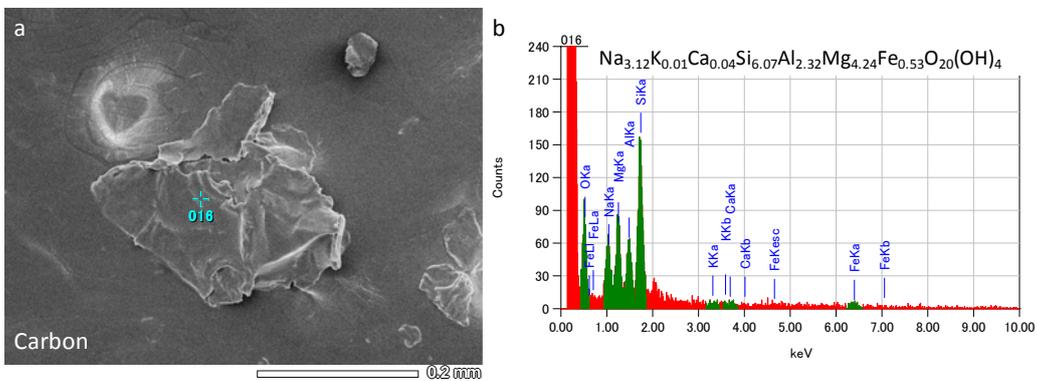


図 2.1.1-59 120°C での VSI 試験における変質観察(a: FESEM 像; b: 016 点における EDS)

一方で、120°C での試験では、FESEM 観察視野内ではアナルサイムは確認できなかったが、モンモリロナイト粒子の化学組成は非常に Na に富む組成となっている。

## 5) μ-XRD

VSI の反応セル（自動圧縮セル）のダイヤモンド窓に付着した状態で回収した試料について、そのままの状態でもμ-XRD 分析に使用した。そのために回折ピークには基板となるダイヤモンドのピークがオーバーラップしている。

70-90°C 試料では、出発試料が示す強いアナルサイムのピークが弱くなっていることがわかる。また代わってトリディマイトのピークが強くなっている。一方で、120°C 試料では、アナルサイムのピークは出発試料のそれよりもやや強く表れている。しかしこれらの試料の FESEM-EDS 分析ではトリディマイトに対応するようなシリカ相はまだ確認されていない。

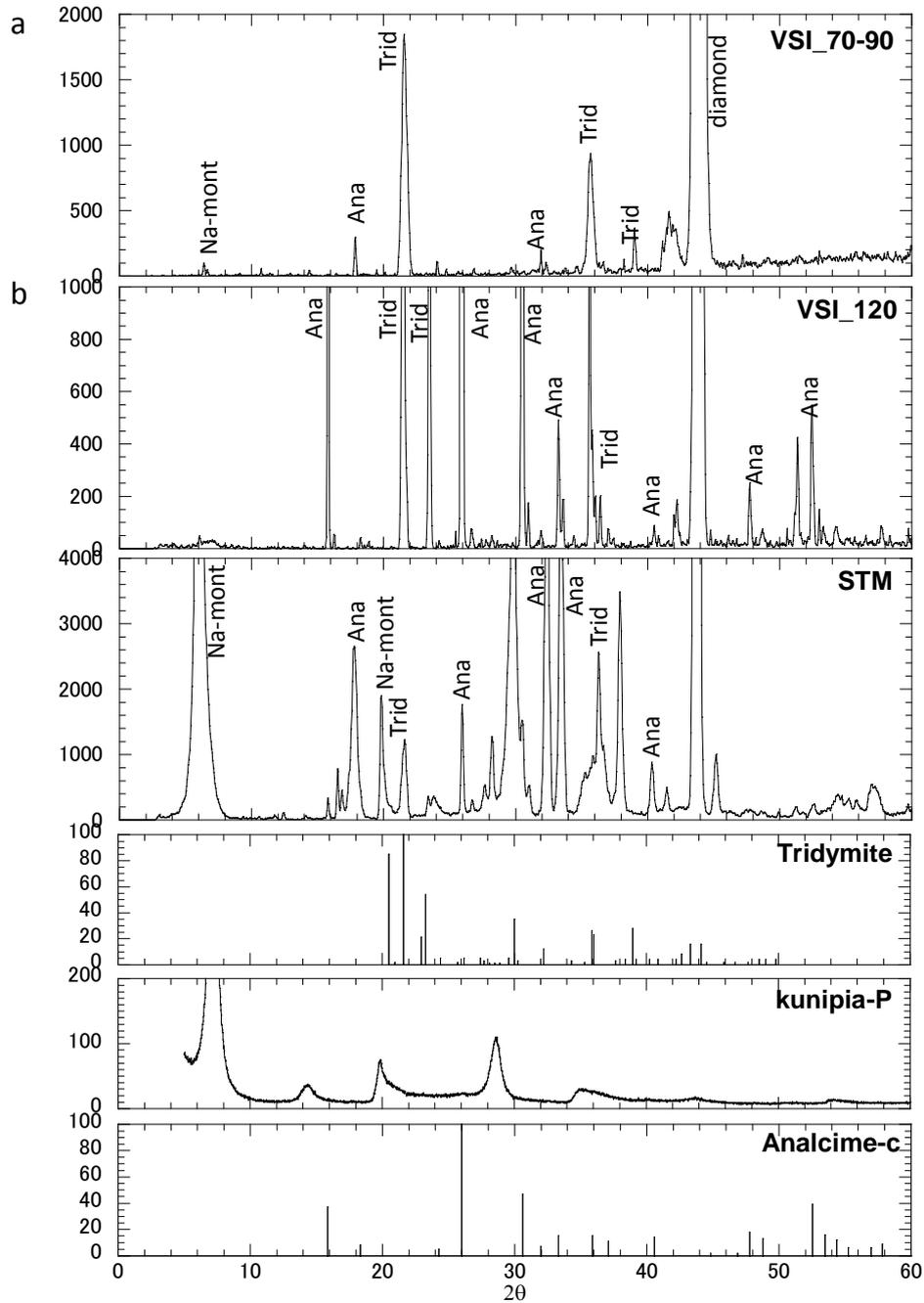


図 2.1.1-60 モンモリロナイト変質試験試料の $\mu$ -XRD 分析結果(a: 70-90°C; b: 120°C)

#### (4) まとめ

今年度は、変質二次鉱物としてアナルサイムに着目し、現象モデル構築のための基礎データの取得および、試験方法の確認のための予備試験を行った。特に、変質による体積変化の把握に努めた。

モンモリロナイトのアルカリ変質による体積変化のおこりやすさは、モンモリロナイトの溶解速度と圧縮状態によって大きく支配されると予想される。強い圧縮系においては、モンモリロナイトの溶解が抑制されるためにアルカリ変質は起こりにくいと考えられるが、圧縮状態が解かれ

た場合は、モンモリロナイトの粒子間空隙には十分な間隙水が供給され、直ちに溶解を開始し、その空間にはゼオライト（例えばアナルサイム（ $\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）等）が核形成すると予想される。

これまで、圧縮状態とアナルサイムなどのアルカリ変質によるゼオライト化との関連についてはあまり詳細な研究例がなかった。その理由として、モンモリロナイトのナノポア内で起きるアナルサイムの成長過程を観察する手段がなかったこと、またその成長メカニズムがまだよくわかっていないことなどが挙げられる。そこで今年度は、アナルサイムの変質過程に着目し、予備試験を含んだ試験を実施し、緩衝材の圧縮状態とアナルサイムの生成についてのデータを取得して、化学・力学連成現象のモデルの構築に資すると共に、今後の長期試験等の計画策定に反映できる情報を取得した。

そこで今年度は、アナルサイムの変質過程に着目し、予備試験を含んだ試験を実施し、緩衝材の圧縮状態とアナルサイムの生成についてのデータを取得して、化学・力学連成現象のモデルの構築に資すると共に、今後の長期試験等の計画策定に反映できる情報を取得した。その結果、成長速度は、溶液組成等の条件により、大きく変化した。また、アナルサイムの生成とともに、シリカ鉱物（トリデマイト）が生成した。飽和度と Na の供給条件により、生成が左右されていることが予想されるが、その条件等を今後明らかにする必要があると考える。

## 2.1.2 長期挙動評価解析への影響因子の検討のためのデータ取得

ベントナイト長期挙動評価をより現実的なものとするために、カラム試験によって、主要成分であるモンモリロナイトに対し、模擬セメント平衡水を通水することにより、モンモリロナイトの溶解試験を実施した。これまでの試験は、蒸留水あるいはNaOH水での試験が多く、イオン強度の高い混合系の溶液中での試験はあまり行われていない。また、圧縮系での試験の例はない。今年度は、予備試験として、前フェーズで行って来たカラム試験の条件を踏襲して試験を行い、混合系溶液での試験でのベントナイトの挙動を確認すると共に、今後長期試験を行うために、試験条件の適正について検討した。

### (1) 試験方法

#### 1) 試験装置

カラム試験は、透水セル、恒温装置、透水装置から構成される試験装置を使用する。

透水セルは、図 2.1.2-1 のように、SUS316 製の上下キャップの間に SUS316 製のリングをはさみ、上下キャップをボルト・ナットで固定するものである。SUS316 製リングの直径は 60mm、厚さはここでは 10mm とする。

恒温装置には 0.1℃精度での温度制御が可能な恒温機を用いる。送液ラインなどを出入りさせられる通し穴を通じ、透水セルの下流側から浸出する液を恒温機の外側に固定するメスシリンダーによって採取および定量することができる。窒素置換したグローブバッグによりメスシリンダーを養生し、サンプリング液が大気暴露することを防ぐ。

透水装置は、送液タンクを用いるものを使用する。調圧機により圧力を制御し、内蔵の磁歪式水位センサにより流量を計測する。また、送液系統にはテフロン樹脂製および SUS316 製のチューブ、継手類を用いる。

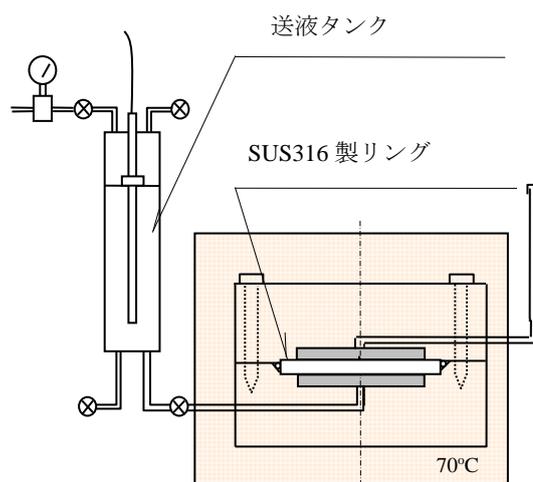


図 2.1.2-1 カラム式アルカリ変質試験装置

## 2) 供試体

クニピア F (クニミネ工業製) を、SUS 製リングに詰め込み、乾燥密度 0.2 および 0.5Mg/m<sup>3</sup> に圧縮したものを供試体とする。詰め込みの手順は次のようである。

- ① 試料の含水比を計測する。
- ② 下部キャップに SUS リング、下側の SUS フィルター、メンブレンフィルターを取り付ける。
- ③ SUS リング内側に、含水比を考慮に入れて所要の密度になるように粉体状の試料を敷き均す。上面がなるべく平滑になるように SUS 製の円盤状プレートなどで軽く押さえる。
- ④ 上側のメンブレンフィルター、SUS フィルター、および、上部キャップを取り付け、ボルトとナットで固定する。
- ⑤ 敷き均した試料を乱さないよう、できる限り小さい水頭差により、送液タンクから純水を供給する。
- ⑥ 供給水量を連続計測し、飽和に必要な量の純水が試料の膨潤に使われることを確認する。

## 3) 通水液

セメント平衡水を模擬した液を調整して用いる。以下の試薬を秤量し、真空脱気後、窒素置換した 1L の純水に完全溶解させる。調整後の液の pH および溶存物質濃度を計測する。

表 2.1.2-1 模擬セメント平衡水の調整に用いる試薬の質量および調整後の溶存物質の目標濃度

試薬	質量(g)	元素	濃度(mol/L)
塩化アルミニウム (AlCl <sub>3</sub> )	0.0020	Al	1.47×10 <sup>-5</sup>
塩化カルシウム (CaCl <sub>2</sub> )	0.0080	Ca	7.22×10 <sup>-5</sup>
水酸化カリウム (KOH)	17.4881	K	3.12×10 <sup>-1</sup>
水酸化ナトリウム (NaOH)	8.1303	Na	2.03×10 <sup>-1</sup>
メタケイ酸ナトリウム (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	0.0017	Si	1.37×10 <sup>-5</sup>

## 4) 透水試験

通水試験時の透過圧を定めるため、上記 2) で飽和した供試体に対して、純水を用いた透水試験を行う。透水試験での透過圧は次のように設定する。これまでの知見などから供試体の透水係数  $k_i$  [m/sec] を予測する。透水試験時の流量が、通水試験時の流量 5cm<sup>3</sup>/day (=  $Q_i$  [m<sup>3</sup>/sec]) と同等になるよう、次の式によって透過圧  $P_i$  [kPa] を計算する。ただし、 $A$  [m<sup>2</sup>] は供試体の断面積である。

$$P_i = \frac{Q_i}{10.1325 \cdot A \cdot k_i}$$

上記の透過圧力  $P_i$  [kPa] を供試体に負荷したときの流量  $Q_{obs1}$  [m<sup>3</sup>/sec] を実測し、透水係数の実測値  $k$  [m/sec] を次の式によって求める。

$$k = \frac{Q_{obs1}}{10.1325 \cdot A \cdot P_i}$$

### 5) 通水試験

上記の試験装置に供試体を取り付け、70℃の大気下雰囲気において、調整した通水液を 28 日間透過する。透過流量が  $Q_i$  [m<sup>3</sup>/day] になるよう、上記(3)で計測した透水係数  $k$  [m/sec]を用いて、透過圧  $P$  [kPa]を次の式で定める。

$$P = \frac{Q_i}{10.1325 \cdot A \cdot k}$$

透過圧  $P$  を試料に負荷して通水試験を行う。この際、比較的イオン強度の高い液を用いて行う通水試験時の透水係数は、純水を用いて計測した透水係数と異なることが予測されるので、実際に得られる流量  $Q_{obs2}$  [m<sup>3</sup>/sec] は  $Q_i$  と異なる可能性がある。しかし、そのような透過性の相違を計測することも、予備試験としてのこの通水試験の目的の 1 つであるので、その流量  $Q_{obs2}$  により通水試験を継続する。また、変質等により試料の透水性が変化し流量が変化する可能性があるが、その場合も、透過圧  $P$  を可能な限り変化させないで試験を継続する。

カラム下流より浸出する液の透過流量を適宜計測し、浸出液を 7 日間ごとを目安に 28 日後まで採取し、溶解成分濃度の計測を行う。計測項目は、流量、Na, K, Ca, Mg, Si, Al, および、pH とする。また、試験ケースは表 2.1.2-2 のように 4 ケースとする。

表 2.1.2-2 試験条件と試験ケース

ケース	試料固体の締固め 乾燥密度(Mg/m <sup>3</sup> )	その他条件 (全ケース共通)
A-1	0.20	試料液 : 模擬セメント平衡水 透過流量 : 5cm <sup>3</sup> /day 程度 試験温度 : 70℃ 試験雰囲気 : 大気下雰囲気
A-2	0.20	
B-1	0.50	
B-2	0.50	

### 6) 模擬地下水溶液通水試験後の圧縮モンモリロナイトの変質データの取得

通水試験を行った後、カラム内の試料を、カラム上下端それぞれより、1 層あたりの厚さ 1mm として 3 層切り出して採取する。切り出した試料について乾燥等の処理を施した後、XRD 分析する。元の試料の回折線と比較することにより、二次鉱物の生成の有無を確認する。また、AFM によりモンモリロナイトの粒子の形状観察を行い、元の試料から統計上優位な差が生じたかどうか確認する。形状観察の結果により、可能な場合は、比表面積の計測を行い、元の試料との差を用いて溶解データを評価する。

## (2) 試験結果

### 1) 透水試験

0.2Mg/m<sup>3</sup> と 0.5Mg/m<sup>3</sup> のカラムを、純水で膨潤させた後、純水による透水試験を行った。表 2.1.2-3 はその結果である。これより、カラムの通水量を 5cm<sup>3</sup>/day とするために必要な透過圧は、0.2Mg/m<sup>3</sup> では、目標の負荷が 30kPa 程度、0.5Mg/m<sup>3</sup> では、380kPa 程度と求まった。

表 2.1.2-3 透水試験結果と流量 5cm<sup>3</sup>/day を得るのに必要な透過圧

乾燥密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	試験番号	透過圧 (kPa)	流量 (cm <sup>3</sup> /hour)	透水係数 (cm/sec)	流量 5cm <sup>3</sup> /day に対する透過圧 (kPa)
0.2	1	30	0.208	6.7E-9	30
0.5	1	70	0.038	5.2E-10	384
	2	100	0.057	5.5E-10	365

### 2) 通水試験結果

#### a. カラムの準備

クニピア F の含水比を測定後、表 2.1.2-4 に示す様に、各カラムに所定の乾燥密度になるように少しずつ投入し、さじ等でできるだけ均等となるように敷き詰め上面が平坦となるようにしてカラム試料を作製した。図 2.1.2-2 は、敷き詰めた後のカラムの様子である。なお、カラムのサイズは、φ60mm、高さ 10mm である。

表 2.1.2-4 各カラムに用いたクニピア F の試料量

乾燥密度(Mg/m <sup>3</sup> )	乾土量(g)	含水比(%)	試料量 (g)
0.2	5.65	6.88	6.04
0.5	14.13	6.88	15.10



図 2.1.2-2 クニピア F 充填後の様子 (左が 0.2Mg/m<sup>3</sup>、右が 0.5Mg/m<sup>3</sup>)

## b. 各試験ケースの通水試験結果

まず、純水を用いて膨潤を行った。カラム内の試料を乱さないようにするため、透過圧を負荷させず水頭差のみを負荷させて実施した。途中、通水量が少なくなったため、当試験系で制御可能な最小透過圧である 15kPa 程度を全てのカラムに負荷させ、膨潤を実施した。

膨潤後、通水液を純水からアルカリ液（初期 pH13.56）に交換し、1) で求めた目標透過圧へ徐々に昇圧し、目標流量である 5cm<sup>3</sup>/day に調整をした。なお、通水試験の開始は、目標通水量の調整及びカラム試料の間隙の純水とアルカリ液の交換の後としている。

### (a) 0.2Mg/m<sup>3</sup>のケース

試験開始（純水膨潤からアルカリによる通水試験終了まで）からの累積流量の変化を図 2.1.2-3、図 2.1.2-4 に示す。

試験開始から 612 時間程度経過した時点で、A-1,2 の両ケースとも透水性が急増した。そのため、通水流量 5cm<sup>3</sup>/day が得られるようにレギュレータによる透過圧の調整を試みた。レギュレータの調圧範囲は 10kPa 程度以上であり、この範囲の透過圧では流量が非常に大きかったため、レギュレータによる通水量の調整を取りやめた。試験装置の送液タンク液水位と透水セルの高低差を以下に述べるように微調整することによって、透過圧の調整を試みた。透水セルをステージに載せ、当初はセンチメートル刻みで送液タンク液位との高低差を設定し、数十分から 1 時間程度の流量を計測することを繰り返し、最終的にはミリメートル刻みで高低差を調整した。

上記のように調整した結果、両ケースとも、高低差 12mm で流量が最小となり、高低差がそれ以下になると流量がゼロになるという結果が得られた。686 時間経過時点で、この条件のもと通水試験を開始とした。

水頭差が非常に小さいため、試験時間経過とともに安定した通水を行うことが難しくなり、前述の水頭差をこまめに調整することで流量を確保するように努めたが、安定した通水量を確保することができず、893 時間経過時点で試験を終了した。なお、この時点で A-1、A-2 ともに浸出液は 2 試料を採取している。なお、通水試験前の純水とアルカリ液の交換過程で浸出した液は、分析対象ではない。また、図 2.1.2-5、図 2.1.2-6 は A-1、A-2 の透水係数の変化を示している。透水係数は、当初 E-8(cm/sec)～E-7(cm/sec)オーダーであったが、612 時間程度経過した後は、透水係数は、1000 倍程度増加した。

なお、表 2.1.2-5 は、試験経過に伴う試験操作内容を示している。

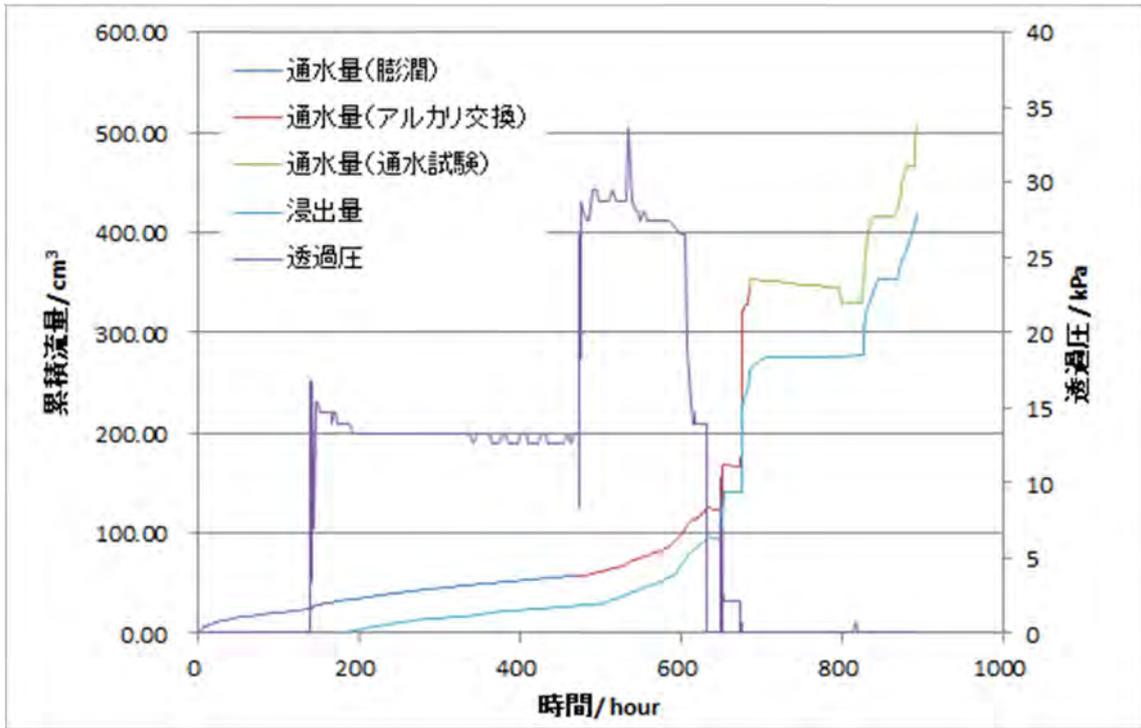


図 2.1.2-3 A-1 のケースの累積流量の変化

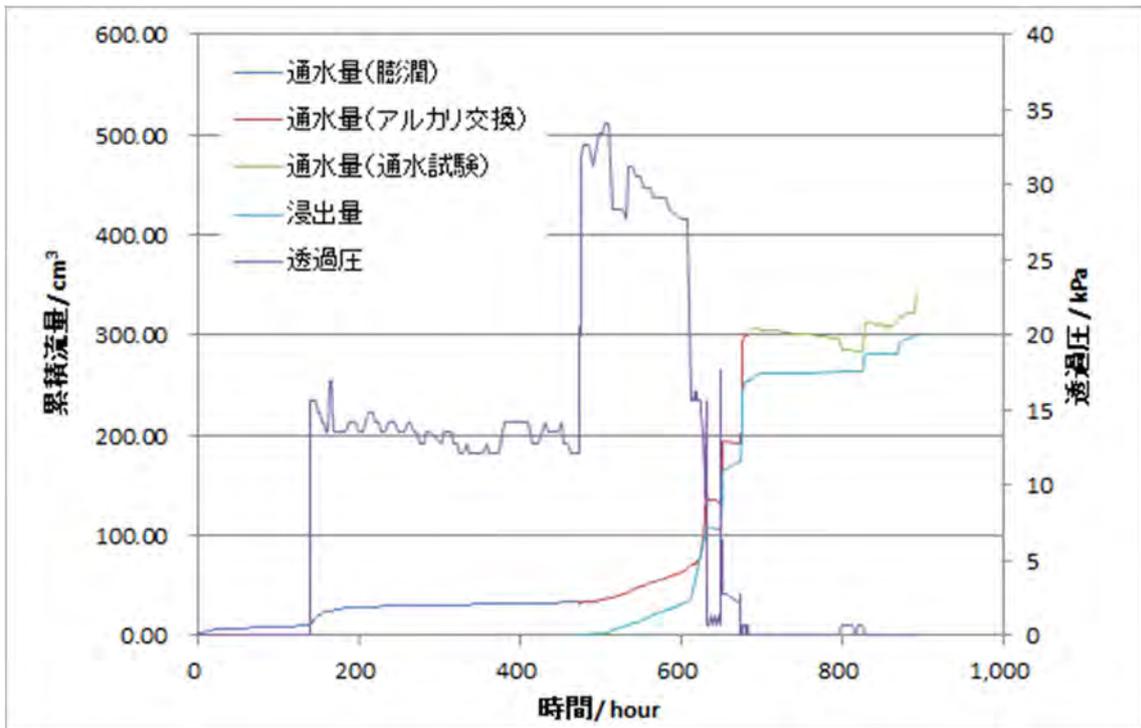


図 2.1.2-4 A-2 のケースの累積流量の変化

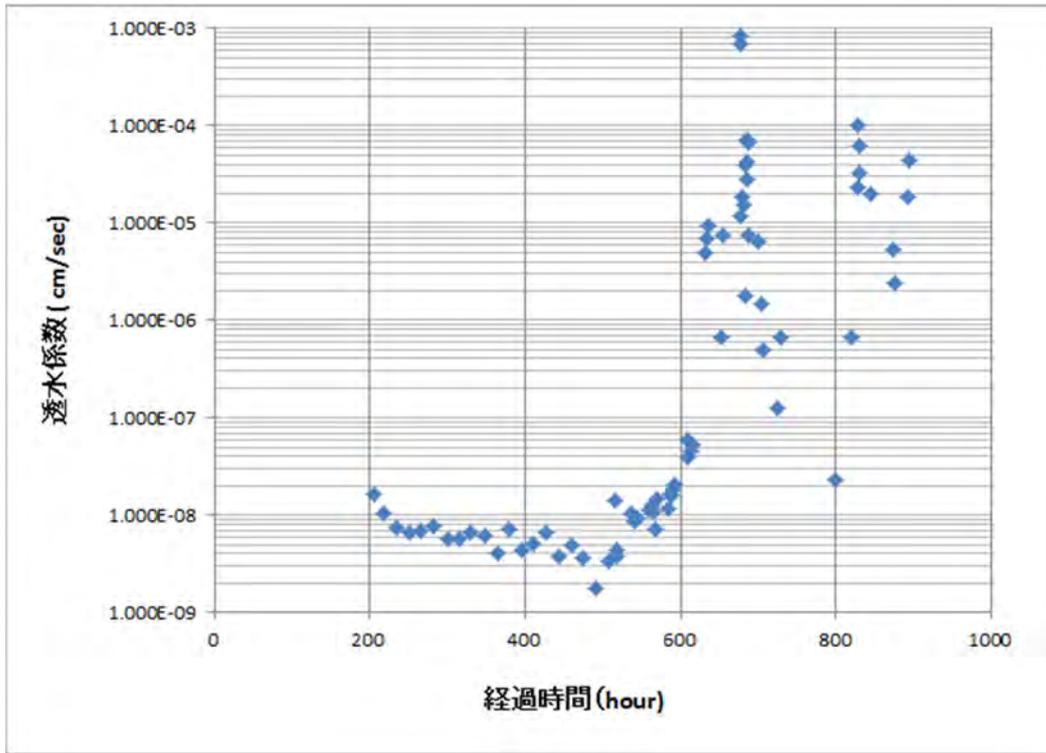


図 2.1.2-5 A-1 のケースの透水係数の変化

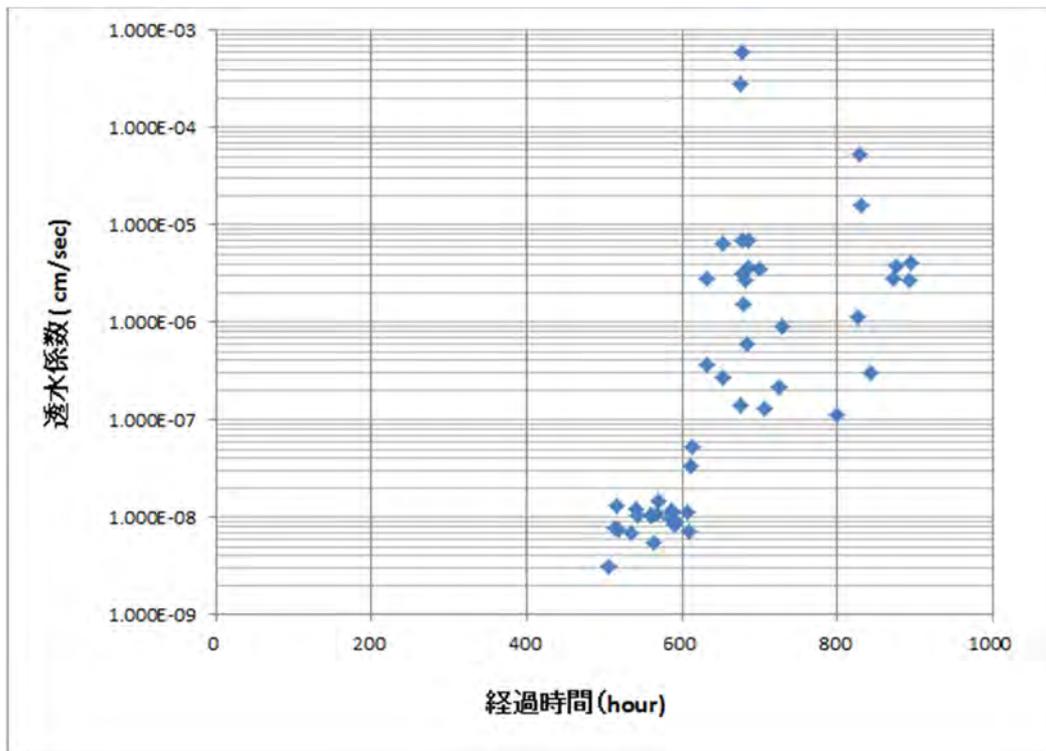


図 2.1.2-6 A-2 のケースの透水係数の変化

表 2.1.2-5 0.2Mg/m<sup>3</sup> のケースの試験操作内容及びその時間

操作内容	0.2Mg/m <sup>3</sup>	
	A-1	A-2
	hour	hour
純水による膨潤開始	0.00	0.00
純水による膨潤終了	473.51	473.51
純水→アルカリ液に交換 (透過圧 15→30kPa)	473.51	473.51
流量が増加したため、透過圧を 15kPa 以下に調整	612.55	612.55
透過圧を 0kPa とし、水頭差による調整を開始	674.93	674.93
水頭差 1.2cm で通水試験開始	686.15	686.15
水頭差の調整を逐次行う	821.15	821.15
浸出液回収 (1回目)	845.04	845.04
試験終了、浸出液回収 (2回目)	893.40	893.40

(b) 0.5Mg/m<sup>3</sup> のケース

試験開始 (純水膨潤からアルカリによる通水試験終了まで) からの累積流量の変化を図 2.1.2-7、図 2.1.2-8 に示す。

透水試験結果から目標の透過圧は 380kPa 程度であったが、試料にこの透過圧を急に負荷すると試料が破壊して透水性が急増する可能性がある。また、使用するアルカリ液はイオン強度が高いために、純水に対する場合より透水性が増加する可能性がある。これらのことから、試料を純水で飽和した後、間隙水をアルカリ液に交換する間は流量を確認しながら段階的に昇圧することとした。

透過圧を順次昇圧した結果、360kPa で 4cm<sup>3</sup>/day 程度の流量が得られた。これ以上昇圧すると試料が破壊する可能性があるかと判断し、透過圧 360kPa で実施することとした。

通水試験開始 (737 時間経過) 後、一定の透水性で試験は継続していたが、1042 時間経過時点で、B-1 のケースで透水性が急増し、この時点で B-1 の通水試験を終了とした。この時点で、浸出液は 2 試料採取している。

B-2 のケースでも、B-1 ほどではないが、透水性が増加し、このまま試験を継続した場合、B-1 と同様な現象が起こると判断し、1065 時間経過時点で通水試験を終了とした。この時点で、浸出液は 3 試料採取している。なお、通水試験前の純水とアルカリ液の交換過程で浸出した液は、分析対象ではない。

図 2.1.2-9、図 2.1.2-10 は B-1、B-2 の透水係数の変化を示している。透水係数は、E-9(cm/sec)程度で一定であった。前述の 1000 時間経過後に透水係数は、B-1、B-2 とともに増加している。

なお、表 2.1.2-6 は試験経過に伴う試験操作内容を示している。

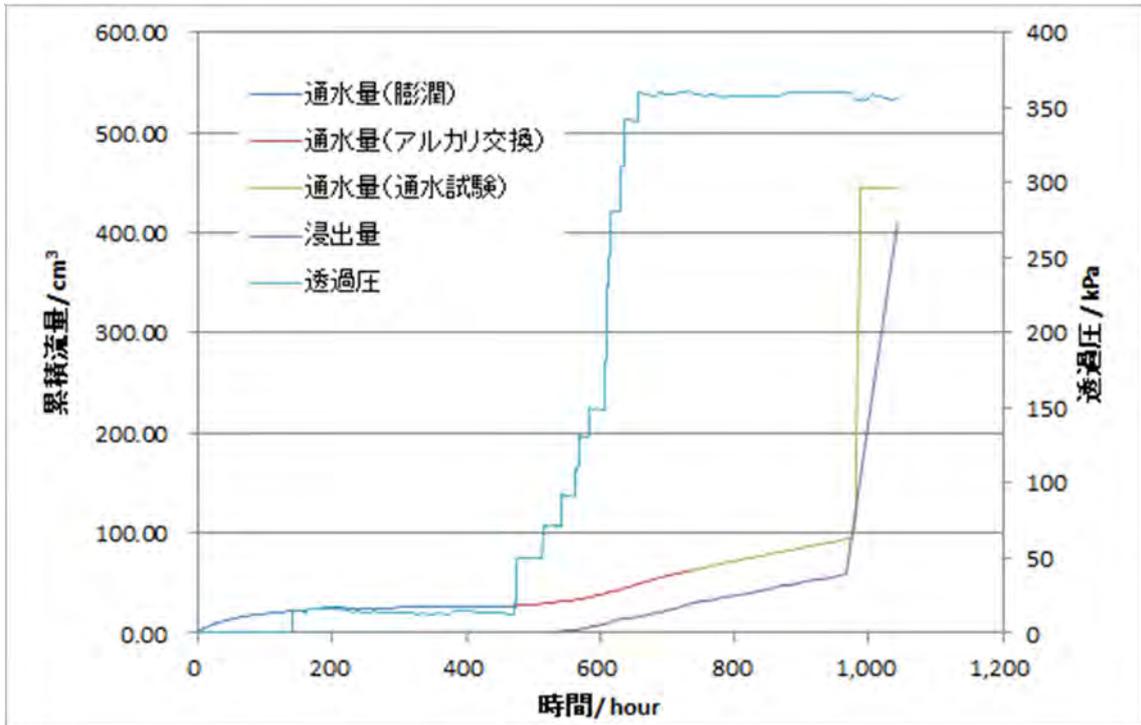


図 2.1.2-7 B-1 のケースの累積流量の変化

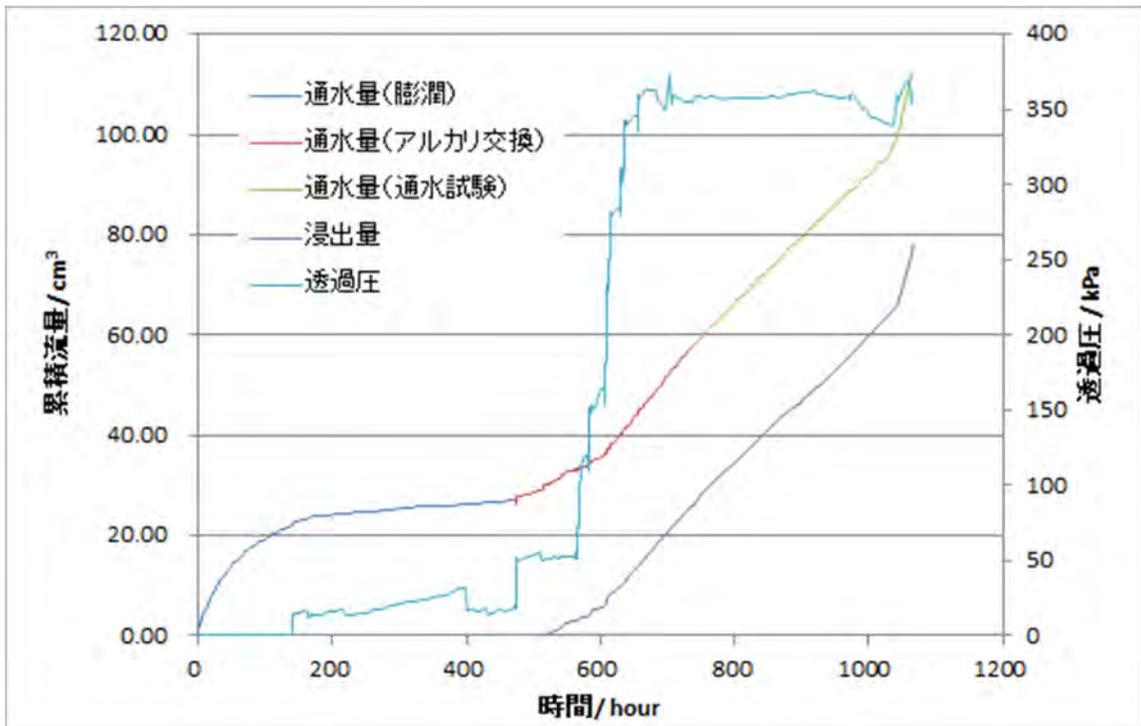


図 2.1.2-8 B-2 のケースの累積流量の変化

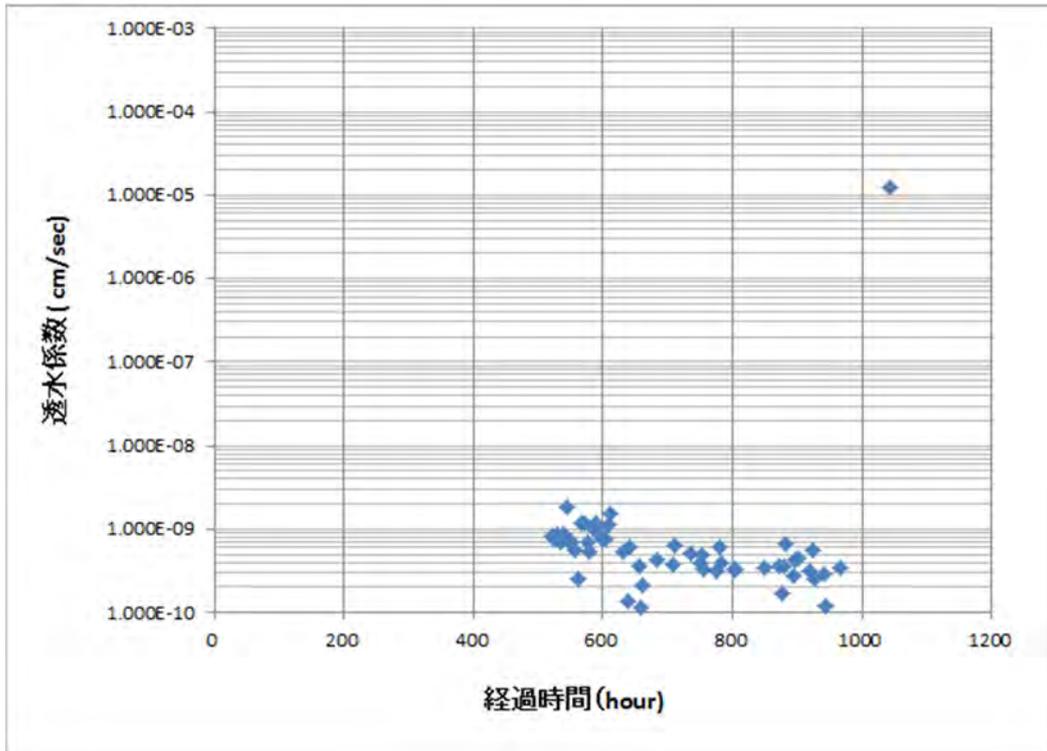


図 2.1.2-9 B-1 のケースの透水係数の変化

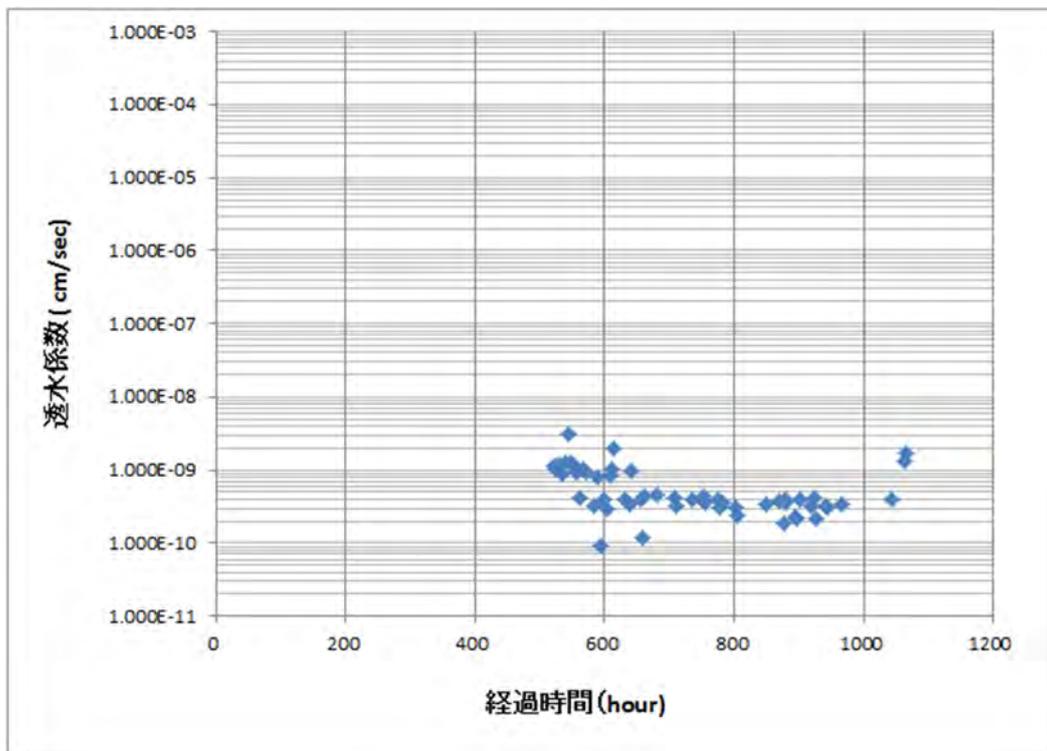


図 2.1.2-10 B-2 のケースの透水係数の変化

表 2.1.2-6 0.5Mg/m<sup>3</sup> のケースの試験操作内容及びその時間

操作内容	0.5Mg/m <sup>3</sup>	
	B-1	B-2
	hour	hour
純水による膨潤開始	0	0
純水による膨潤終了	473.02	473.02
純水→アルカリ液に交換（透過圧を 15kPa から随時調整）	473.02	473.02
通水試験開始（透過圧 360kPa）	737.40	737.14
浸出液回収（1回目）	896.40	896.14
浸出液回収（2回目）	1042.38	1042.12
B-1 試験終了	1042.40	—
B-2 試験終了、浸出液回収（3回目）	—	1065.35

### 3) 浸出液分析結果

A-1、A-2 及び B-1 では、浸出液を 2 サンプル得た。B-2 では、浸出液を 3 サンプル得た。検液は、シリンジ式の 0.1 μm メンブレンフィルター（ミリポア製）にて濾過を行った。

pH の測定は、グローブバック内の窒素雰囲気下で、浸出液回収直後に行った。分析は、Na<sup>\*1</sup>、K<sup>\*2</sup>、Ca<sup>\*3</sup>、Mg<sup>\*4</sup>、Al<sup>\*5</sup> は原子吸光にて分析し、Si は分光光度計を用い、濃度が低い場合は、モリブデン青法<sup>\*6</sup> で、濃度が高い場合はモリブデン黄法<sup>\*7</sup> を用いて分析した。これは、濃度が高い場合、モリブデン青法では希釈倍率が大きくなり、希釈による誤差も大きくなる可能性があるためモリブデン黄法を併用した表 2.1.2-7 及び図 2.1.2-11～図 2.1.2-15 は分析の結果である。

A-1 及び A-2 の浸出液は、もとのアルカリ液と比べ、Na はやや増加し、K は同じであることと、Si と Al は増加していることから、モンモリロナイトの Na⇌K のイオン交換は、通水試験開始前に終了しており、回収した浸出液の期間では、アルカリによるモンモリロナイトまたは、少量含まれている石英（玉髄）の溶解が進んでいたものと考えられる。また、B-1 では、1 回目の浸出液では、Na が元のアルカリ液に比べ多いことと、K が消費されていることから、この段階ではイオン交換が行われていたと考えられる。また、Si と Al が増加していることから、同時にモンモリロナイトまたは、少量含まれている石英（玉髄）の溶解が進んでいたものと考えられる。2 回目の浸出液では、Na、K が元のアルカリ液と同程度あることから、モンモリロナイトまたは、少量含まれている石英（玉髄）の溶解が主に進んでいたと思われる。また、Si が 1 回目の浸出液に比べ減少しているが、これは、前述の透水性の上昇により、アルカリ液が試料に接触している時間が短くなったことが主な原因であると考えられる。B-2 では、元のアルカリ液に比べ、Na の増加及び K の減少が全てで見られることから、イオン交換が進んでいる過程であることが考えられる。また、Si、Al が元のアルカリ液に比べ増加していることから、モンモリロナイトまたは、少量含まれている石英（玉髄）の溶解も同時に起こっていることが考えられる。なお、3 回目の浸出液は、前述で透水性が上昇し始めた時点で回収している浸出液であるため、試料とアルカリ液との接触時間が他より短く

なったため、溶解量は少なくなっていると考えられる。

- ※1 JIS K 0102 48.2 フレーム原子吸光法
- ※2 JIS K 0102 49.2 フレーム原子吸光法
- ※3 JIS K 0102 50.2 フレーム原子吸光法
- ※4 JIS K 0102 51.2 フレーム原子吸光法
- ※5 JIS K 0102 58.3 電気加熱原子吸光法
- ※6 JIS K 0101 44.1.2 モリブデン青吸光光度法
- ※7 JIS K 0101 44.1.1 モリブデン黄吸光光度法

表 2.1.2-7 浸出液分析結果一覧

No.	回収回数	経過時間 (hour)	pH	Na (mmol/L)	K (mmol/L)	Ca (mmol/L)	Mg (mmol/L)	Si (mmol/L)	Al (mmol/L)
ブランク	0	—	13.56	204	307	0.1	0.0	0.02	0.01
A-1	1	845	13.60	209	307	0.0	0.0	11	1.8
	2	893	13.72	209	307	0.0	0.0	8.5	2.6
A-2	1	845	13.57	217	307	0.0	0.0	21	2.8
	2	893	13.71	213	307	0.0	0.0	18	3.0
B-1	1	896	13.04	270	64	0.0	0.0	114	0.11
	2	1042	13.60	217	281	0.0	0.0	10	0.29
B-2	1	896	12.96	252	51	n.d.	0.0	110	0.10
	2	1042	13.21	283	100	n.d.	0.0	100	0.06
	3	1065	13.39	278	130	0.0	0.0	68	0.06

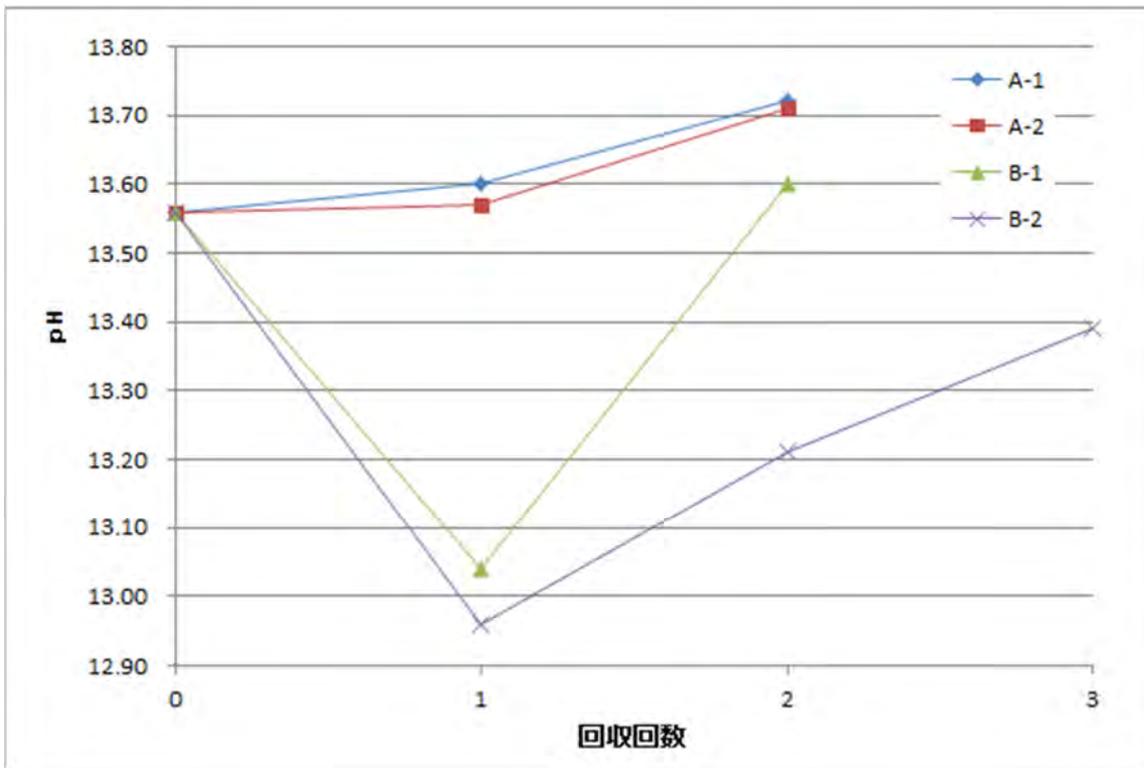


図 2.1.2-11 各浸出液の pH 変化

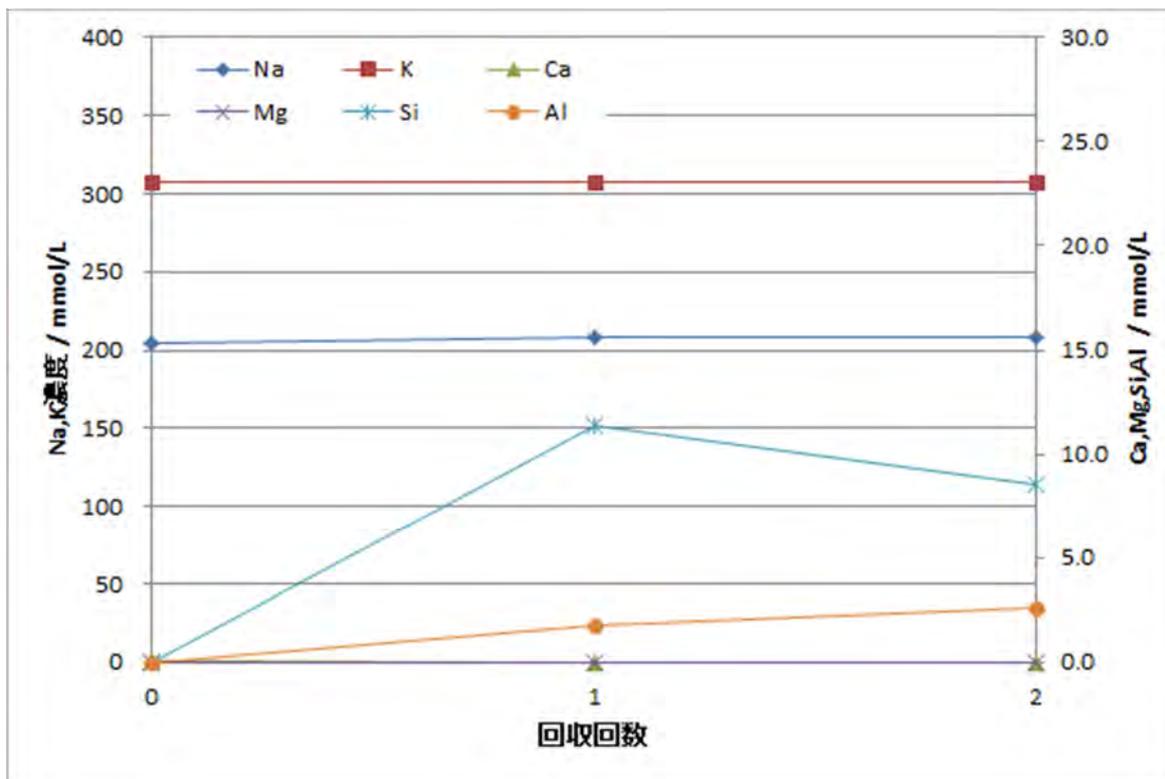


図 2.1.2-12 浸出液分析結果 (A-1)

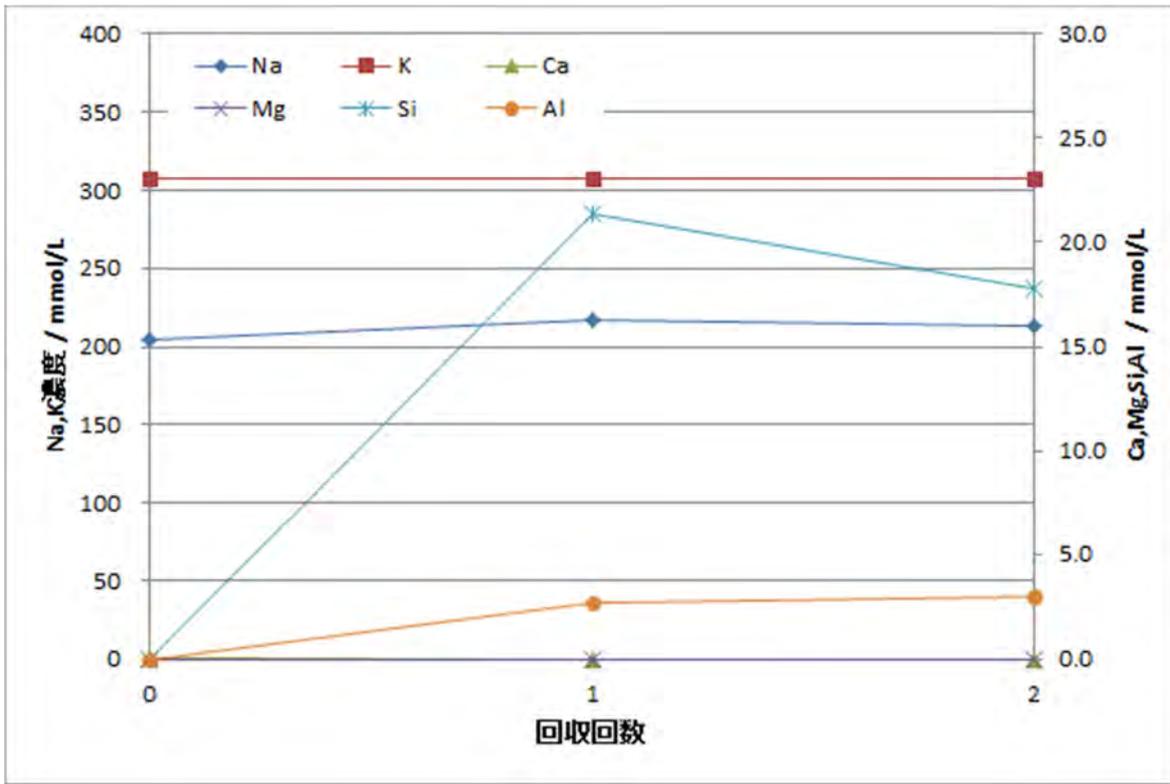


图 2.1.2-13 浸出液分析結果 (A-2)

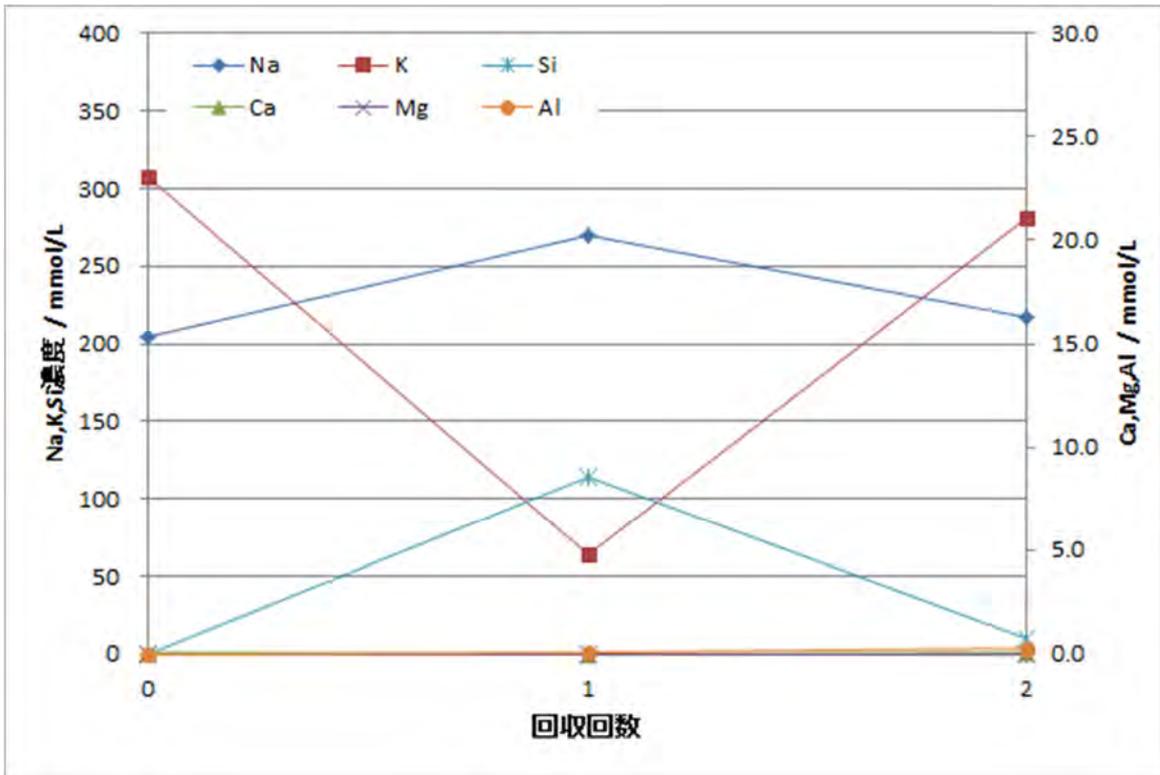


图 2.1.2-14 浸出液分析結果 (B-1)

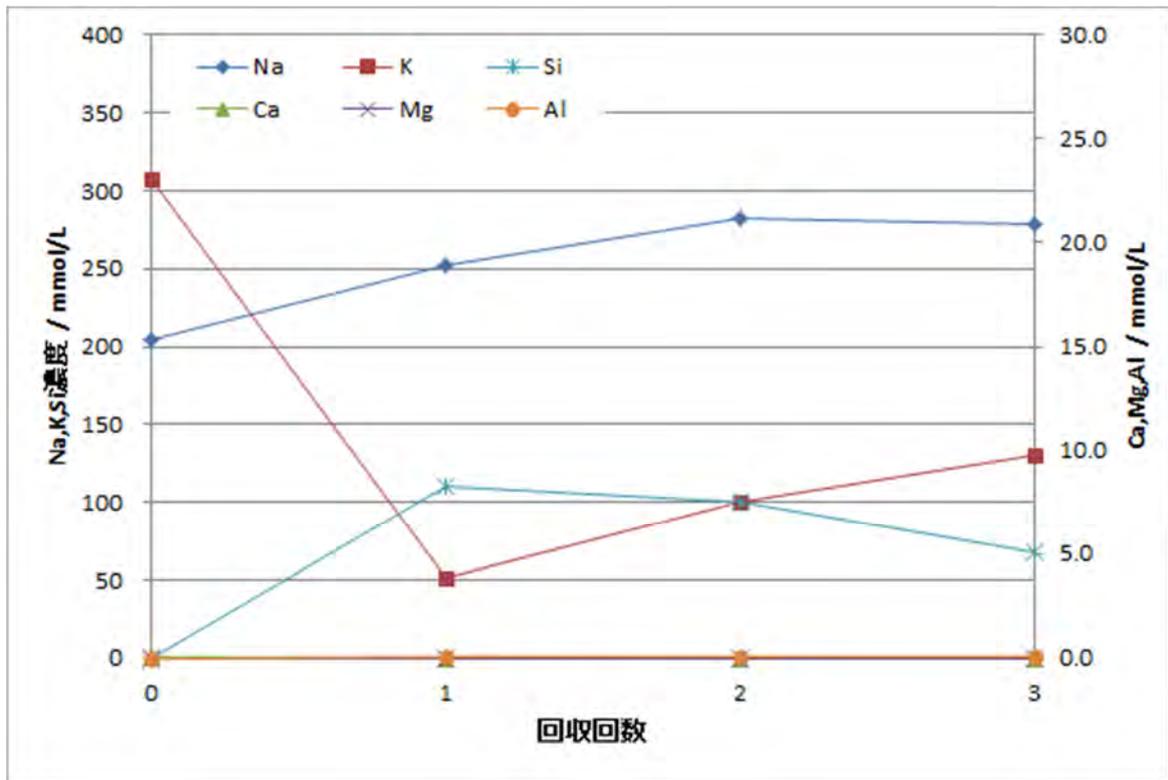


図 2.1.2-15 浸出液分析結果 (B-2)

さらに、浸出液濃度測定結果をもとに、各イオン溶解量を浸出液量から算出した。算出した各イオン溶解量の一覧を表 2.1.2-8 に示す。なお、浸出液量は、通水試験開始後、回収した液量であり、純水とアルカリ液の交換過程における浸出液は含んでいない。各ケースの Si と Al の溶出量の合計を以下に示す。

$$A-1 \quad Si=0.22+0.12=0.34(\text{mmol}), \quad Al=0.16+0.17=0.33(\text{mmol})$$

$$A-2 \quad Si=0.12+0.07=0.19(\text{mmol}), \quad Al=0.07+0.05=0.12(\text{mmol})$$

$$B-1 \quad Si=0.51+0.78=1.29(\text{mmol}), \quad Al=0.00+0.10=0.10(\text{mmol})$$

$$B-2 \quad Si=0.48+0.43+0.18=1.09(\text{mmol}), \quad Al=0.00+0.00+0.00=0.00(\text{mmol})$$

A-1 と A-2 の溶解量を比較すると、Si、Al ともに A-1 の溶解量 (mmol) が多い。濃度 (mmol/L) として比較した場合は、A-2 の方が大きいですが、同一時間における浸出液量 (cm<sup>3</sup>) は A-1 が多かったことが要因である。また、A-1 と A-2 ともに Al が溶解しており、モンモリロナイトが溶解した結果と考えられ、A-1 の方が A-2 に比べ、Si、Al ともに溶解量 (mmol) が多く、よりモンモリロナイトの溶解が進んでいたと考えられる。

B-1、B-2 ともに、Al の溶解量 (mmol) が非常に少ない。モンモリロナイトの溶解よりもクニピア F 中の石英 (玉髓) の溶解が主であったと考えられる。B-1 において、浸出液回収回数 2 回目の浸出液の溶解量 (mmol) が、浸出液回収回数 1 回目の浸出液に比べ多い。浸出液回収回数 2 回目の浸出液は、透水性が急激に上昇し、多量に通水したときに回収した液であり、

回収液量 (cm<sup>3</sup>) も多く、濃度 (mmol/L) としては低いですが、液量が多いため、溶解量 (mmol) としては、浸出液回収回数 1 回目の浸出液よりも多くなっている。

また、B-2 の浸出液回収回数 1 回目と、浸出液回収回数 2 回目の浸出液は、Si、Al ともに溶解量 (mmol) が同程度である。これは、透水性が安定していた時に回収した浸出液であることと、ほぼ同量の液量を回収していたためである。浸出液回収回数 3 回目の浸出液では、溶出量 (mmol) が少なくなっている。これは、透水性がやや上昇し始めた時に回収し、通水液と固相の接触時間が短かったことと、回収液量も浸出液回収回数 1,2 回目の浸出液に比べ少ないためである。

表 2.1.2-8 浸出液からの濃度測定結果及び算出した各イオン溶解量の一覧

No.	浸出液回収回数	経過時間	液量(cm <sup>3</sup> )	pH	Na	K	Ca	Mg	Si ※	Al
					(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)
Blank	0	-	-	13.56	-	-	-	-	-	-
A-1	1	845	90.0	13.60	19	28	0.0	0.00	0.22	0.16
	2	893	66.0	13.72	14	20	0.0	0.00	0.12	0.17
A-2	1	845	26.5	13.57	6	8	0.0	0.00	0.12	0.07
	2	893	18.1	13.71	4	6	0.0	0.00	0.07	0.05
B-1	1	896	20.5	13.04	6	1	0.0	0.00	0.51	0.00
	2	1042	359.0	13.60	78	101	0.0	0.00	0.78	0.10
B-2	1	896	20.1	12.96	5	1	-	0.00	0.48	0.00
	2	1042	19.8	13.21	6	2	-	0.00	0.43	0.00
	3	1065	12.0	13.39	3	2	0.0	0.00	0.18	0.00

#### 4) 模擬地下水溶液通水試験後の圧縮モンモリロナイトの分析結果

##### a. 試料前処理

通水試験終了後、カラム上部を取り外し、カラム内の余分な液を慎重に取り除いたあと、再度カラムの上部をセットし、カラム毎凍結させた（凍結試料の様子は、図 2.1.2-16～図 2.1.2-19）。これは、試料の粘着性が低下しており、試料を層毎に切り出すために、SUS リングから取り出す際に崩れることが懸念されるため行った。

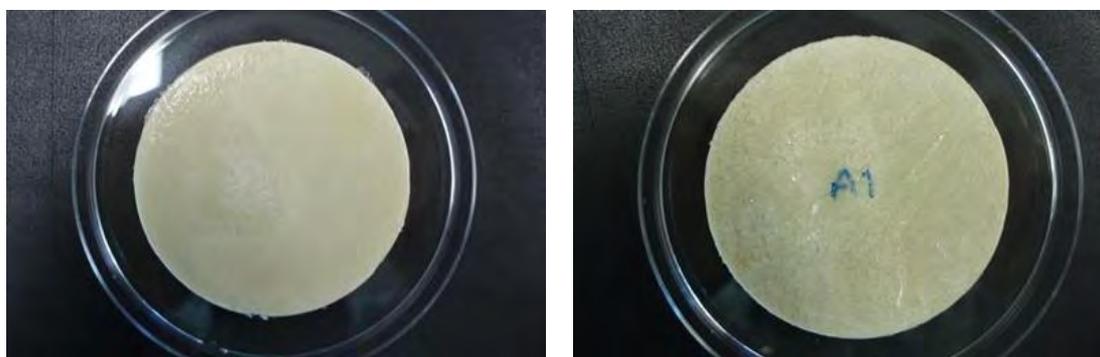


図 2.1.2-16 凍結した試料 (A-1) の様子 (左が上面 (流出側)、右が下面 (流入側))

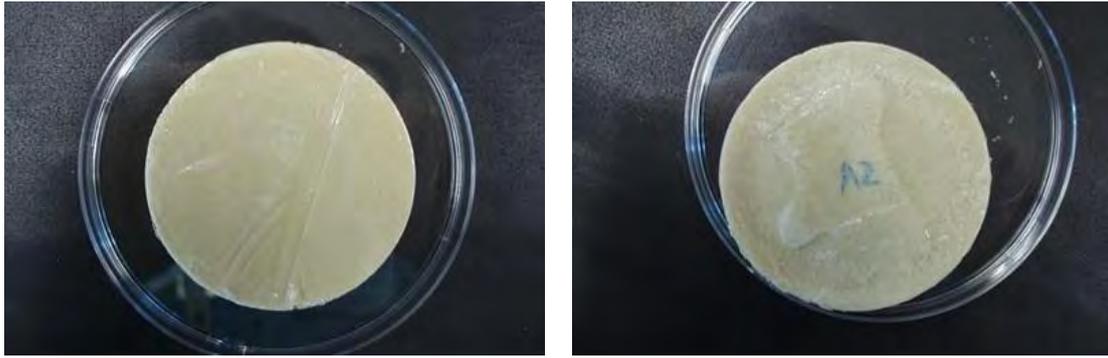


図 2.1.2-17 凍結した試料 (A-2) の様子 (左が上面 (流出側)、右が下面 (流入側))



図 2.1.2-18 凍結した試料 (B-1) の様子 (左が上面 (流出側)、右が下面 (流入側))

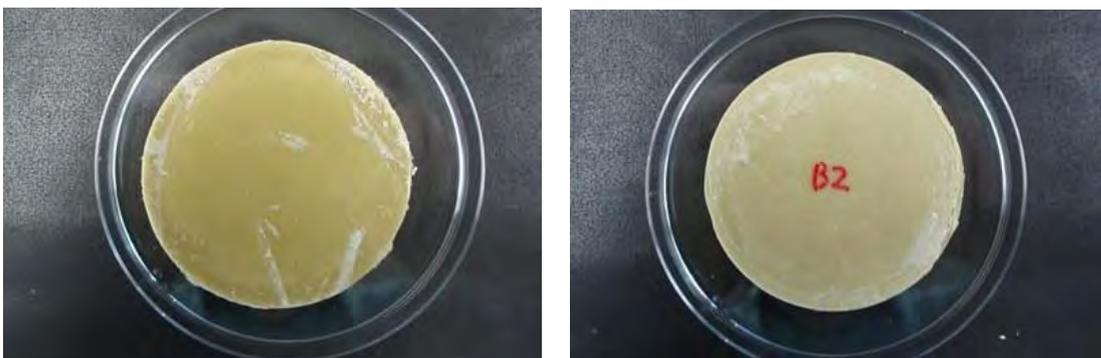


図 2.1.2-19 凍結した試料 (B-2) の様子 (左が上面 (流出側)、右が下面 (流入側))

切り出しは、 $0.2\text{Mg}/\text{m}^3$ (A-1、A-2)の試料では、湿潤状態で通水方向に均等に4層に、 $0.5\text{Mg}/\text{m}^3$ (B-1、B-2)の試料では、均等に6層に切り出した。なお、切り出しに際しては、試料が非常に柔らかくノギスで正確に厚みを測ることが困難なため、重量管理にて実施した。

切り出しの手順は、以下の通りである。なお、表 2.1.2-9 は各試料の各層の試料量一覧であ

る。また、表 2.1.2-10 及び図 2.1.2-21 は、試料の含水率を表している。全ての試料で、下面（流入側）ほど含水率が高くなる傾向があり、カラム内で流入側から流出側に向かうにつれて密度が大きくなっていることがわかる。

- ① ラップ等の粘土質が付着しにくいシートを敷き凍結試料を乗せる。
- ② 上面（冷却材と接していない面）がシャーベット状になるまで数分静置する。
- ③ 採取予定の部分の上部 8 割くらいを荒く削り取る。
- ④ 荒削り面を平らに削り、面をできるだけ平らにする。
- ⑤ 採取した試料を真空乾燥に入れ乾燥後に粉碎。



図 2.1.2-20 切り出しの様子

表 2.1.2-9 切り出し、乾燥後の試料量一覧

乾燥密度(Mg/m <sup>3</sup> )		0.2				0.5			
試料名		A-1		A-2		B-1		B-2	
加工前の計測項目	重量(g)	28.29		27.98		30.56		36.08	
	直径(mm)	59.34		59.37		58.67		59.37	
	厚さ(mm)	9.03		9.36		8.29		10.14	
加工後の重量(g)		乾燥前	乾燥後	乾燥前	乾燥後	乾燥前	乾燥後	乾燥前	乾燥後
(液流出側)	1	6.86	1.93	7.07	1.94	5.07	3.31	6.00	3.38
	2	6.86	1.53	7.05	1.63	5.20	2.72	6.01	2.86
	3	6.96	1.40	7.13	1.48	5.04	2.34	6.01	2.48
	4	7.53	1.33	6.69	1.14	5.00	2.16	6.08	2.28
	5	—	—	—	—	5.01	2.01	6.02	2.00
(液流入側)	6	—	—	—	—	5.20	1.90	5.90	1.52
総量(g)		28.21	6.19	27.94	6.19	30.52	14.44	36.02	14.52

表 2.1.2-10 試料の各層毎の含水率

乾燥密度		0.2Mg/m <sup>3</sup>		0.5Mg/m <sup>3</sup>	
試料名		A-1 (wt%)	A-2 (wt%)	B-1 (wt%)	B-2 (wt%)
(流出側)	1	71.9	72.6	34.7	43.7
	2	77.7	76.9	47.7	52.4
分割数	3	79.9	79.2	53.6	58.7
	4	82.3	83.0	56.8	62.5
	5	—	—	59.9	66.8
(流入側)	6	—	—	63.5	74.2

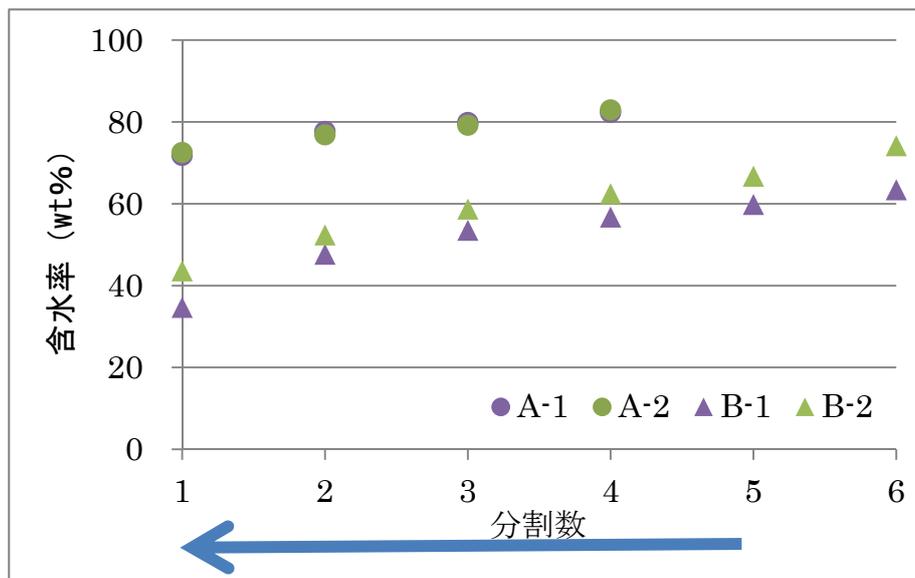


図 2.1.2-21 各試料の含水率

通水方向

## b. X線回折分析結果

通水によるモンモリロナイトの鉱物相変化（二次鉱物の生成等）を確認する目的で、各試料の全層を測定した。表 2.1.2-11 に測定条件、表 2.1.2-12 に、X線回折分析結果一覧を示している。

X線回折分析の結果を図 2.1.2-22～図 2.1.2-29 に示す。

A-1、A-2 (0.2Mg/m<sup>3</sup>) の全層及び B-1、B-2 の一部（流入側の 1 層）において、 $2\theta=30^\circ$  付近に、非常に弱いピークが確認された。このピークの同定を試みたが、第 2、3 のピークに該当するピークが存在しない事から、同定することはできなかった。通水したアルカリ液が濃縮して析出したものの可能性が考えられるが、ここで断定することはできない。

元のクニピア F に存在していた石英（または玉髄）のピークが、全ての試料で消失しており、アルカリの影響で溶解したと思われる。

モンモリロナイトのピーク強度の比較は、測定試料作製時の詰め込みの状態が一定でない限り、または標準物質を添加しない限り定量的に示すことはできない。しかし、今回の試料においては、ある程度の条件が近いこと、傾向としては、各試料間において、流入側より流出側の方が、ピーク強度が高いものと考えられる。

表 2.1.2-11 X線回折分析条件

項目	詳細	
装置名	PANALYTICAL 社、X' Pert PRO	
方式	高速半導体検出器エクセラレータ	
測定条件	ソーラスリット	0.04rad (入射側、受光側共通)
	発散スリット	1°
	ターゲット	Cu
	電圧、電流	40 kV、45mA
	走査範囲	4~60°
	走査速度	5° /min
	試料台	ガラスホルダー (回転台：1 回/sec)
環境条件※	開始時の温度、湿度	22°C、32%
	終了時の温度、湿度	22°C、34%
試料条件	粉碎操作	真空乾燥後に瑪瑙乳鉢で粉碎。少量指先に乗せてすり合わせ、粒子が当たらない程度まで調整した。 (試料量が少ないため、ふるい分けによる粒径の調整は実施していない。)
	乾燥操作	真空乾燥

※温度および湿度の調整チャンバーは使用していない。温度および湿度は、XRD 装置内の測定開始前後の結果。

表 2.1.2-12 X線回折分析結果一覧

項目		同定鉱物				Blank
乾燥密度 (Mg/m <sup>3</sup> )		0.2		0.5		
試料名		A-1	A-2	B-1	B-2	M、Q
(流出側)	1	M、U	M、U	M	M	
	2	M、U	M、U	M	M	
分割数	3	M、U	M、U	M	M	
	4	M、U	M、U	M	M	
(流入側)	5	-	-	M	M	
	6	-	-	M、U	M、U	

※M：モンモリロナイト Q：石英（または玉髄） U：未同定ピーク

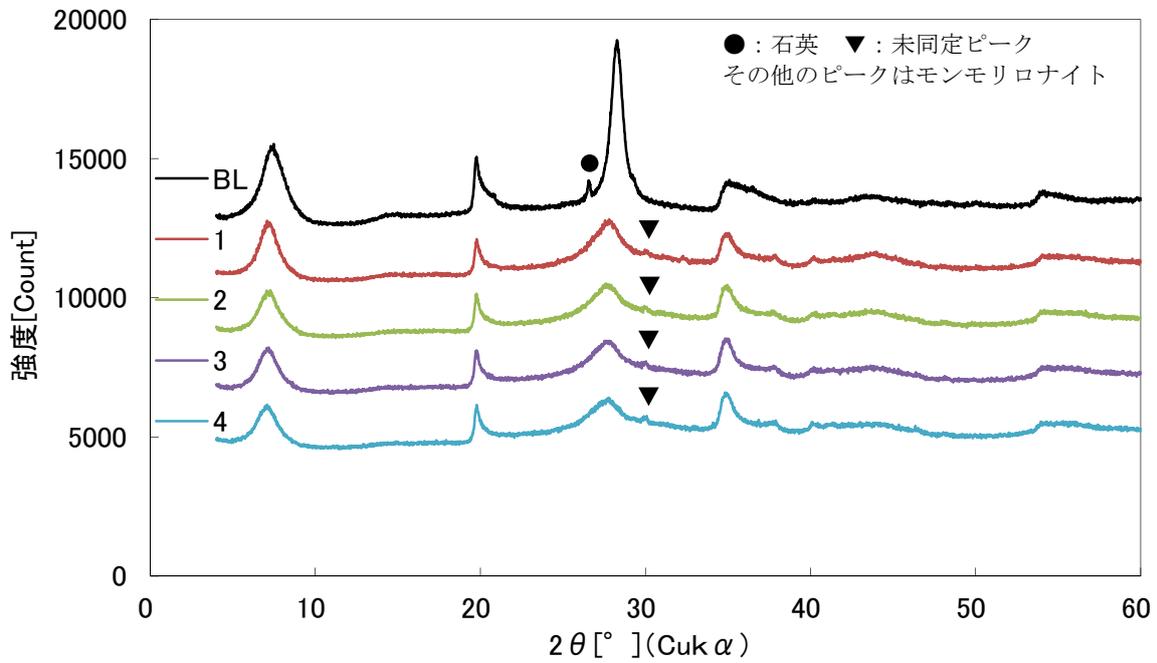


図 2.1.2-22 A-1 の X線回折チャート

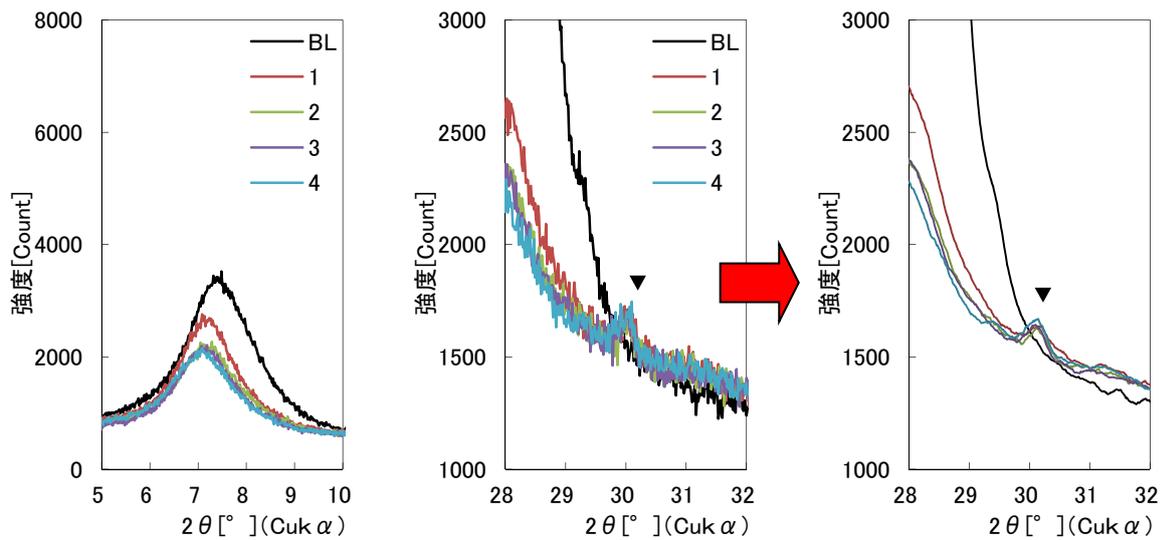


図 2.1.2-23 A-1 の X 線回折の詳細チャート

(左がモンモリロナイト、中央が 30° 付近の未同定ピーク、右が平均化処理をしたチャート)

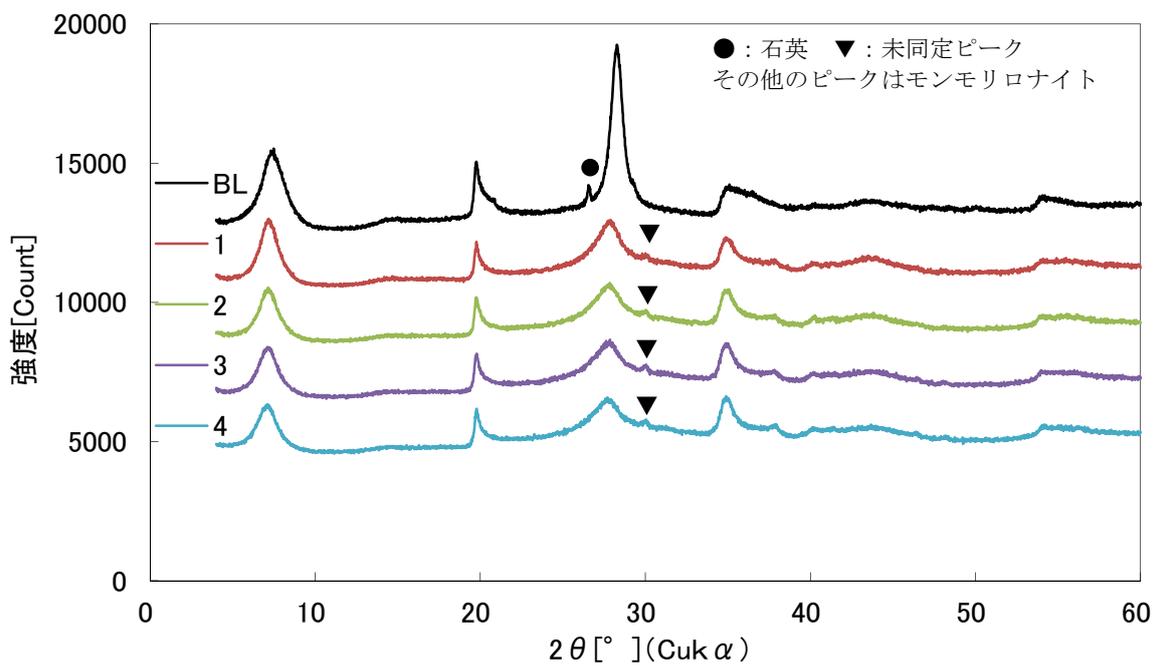


図 2.1.2-24 A-2 の X 線回折チャート

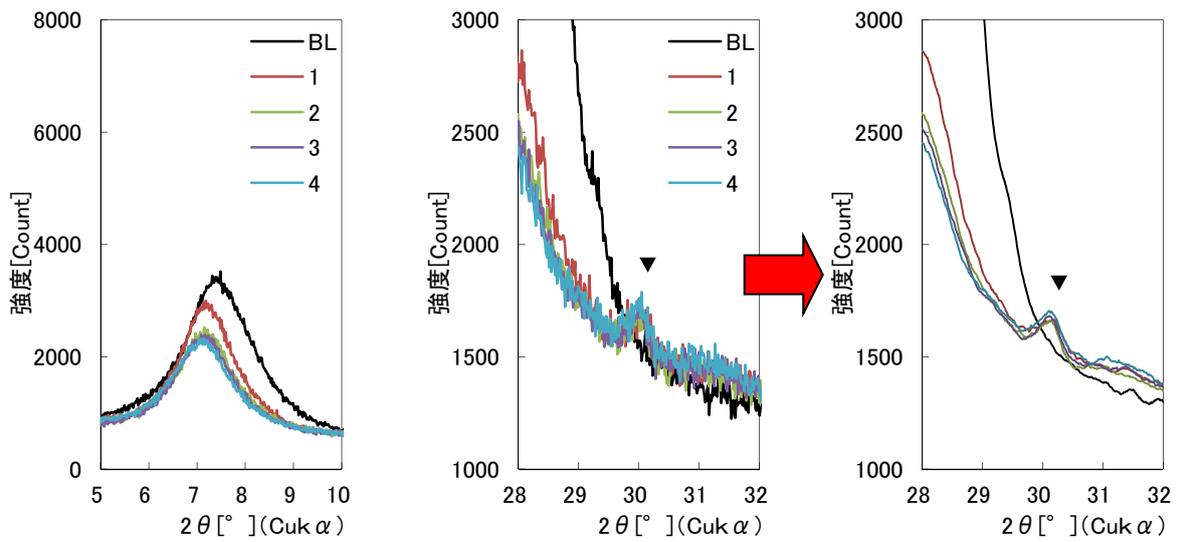


図 2.1.2-25 A-2 の X 線回折の詳細チャート

(左がモンモリロナイト、中央が 30° 付近の未同定ピーク、右が平均化処理をしたチャート)

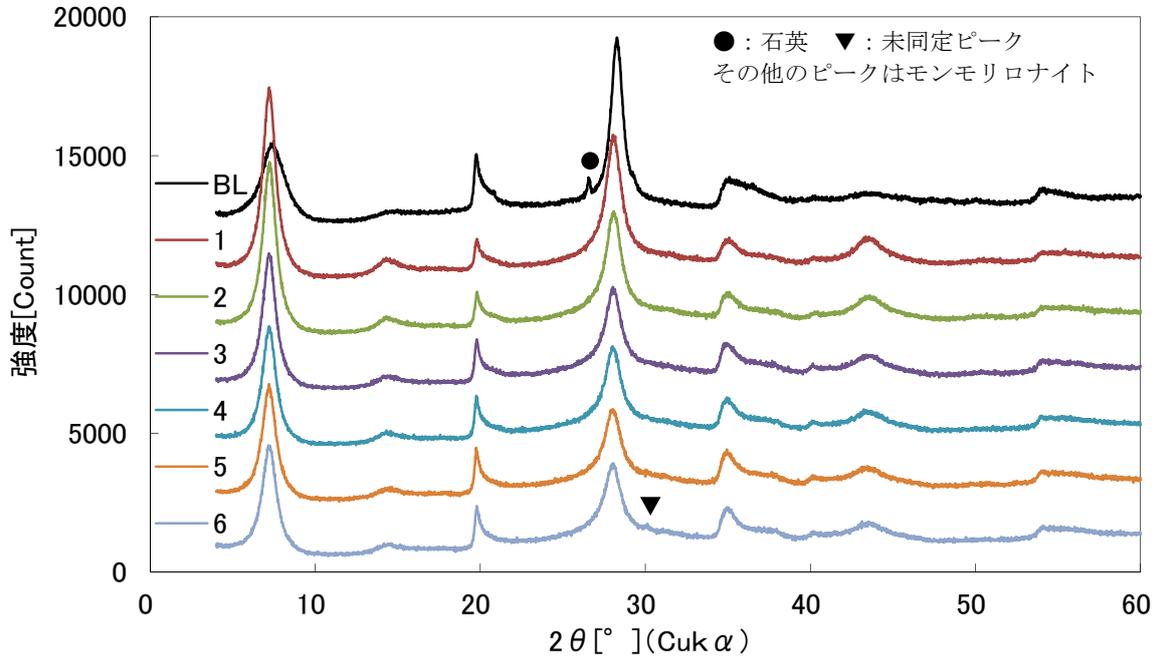


図 2.1.2-26 B-1 の X 線回折チャート

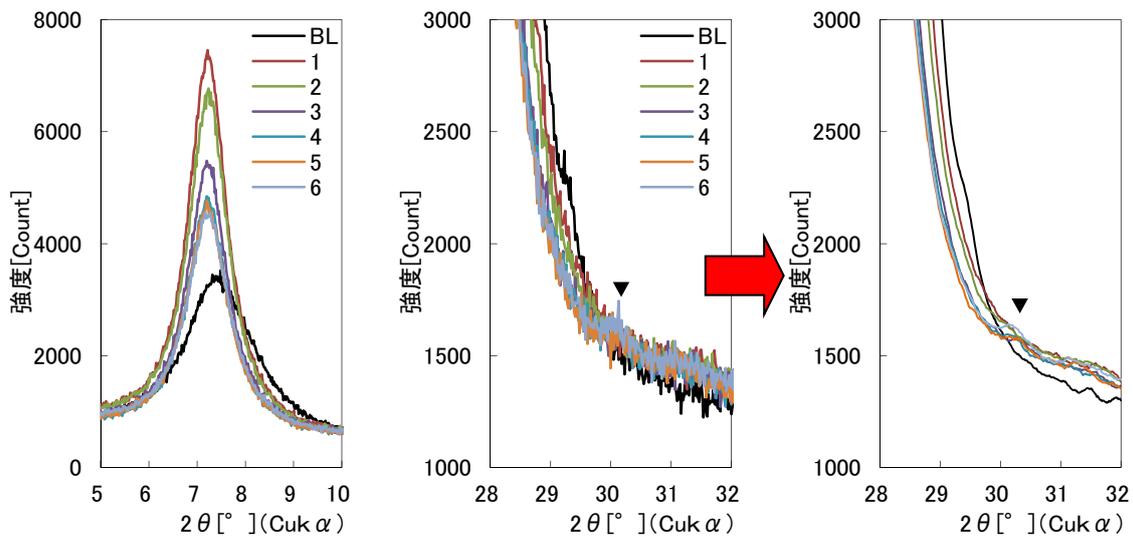


図 2.1.2-27 B-1 の X 線回折の詳細チャート

(左がモンモリロナイト、中央が 30° 付近の未同定ピーク、右が平均化処理をしたチャート)

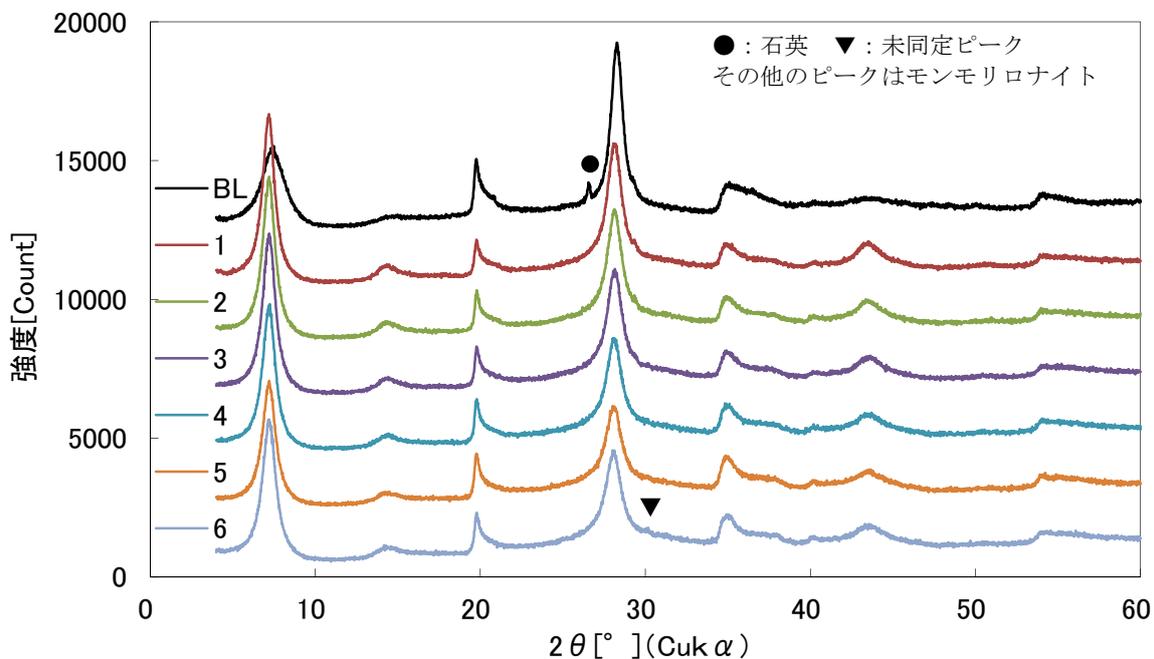


図 2.1.2-28 B-2 の X 線回折チャート

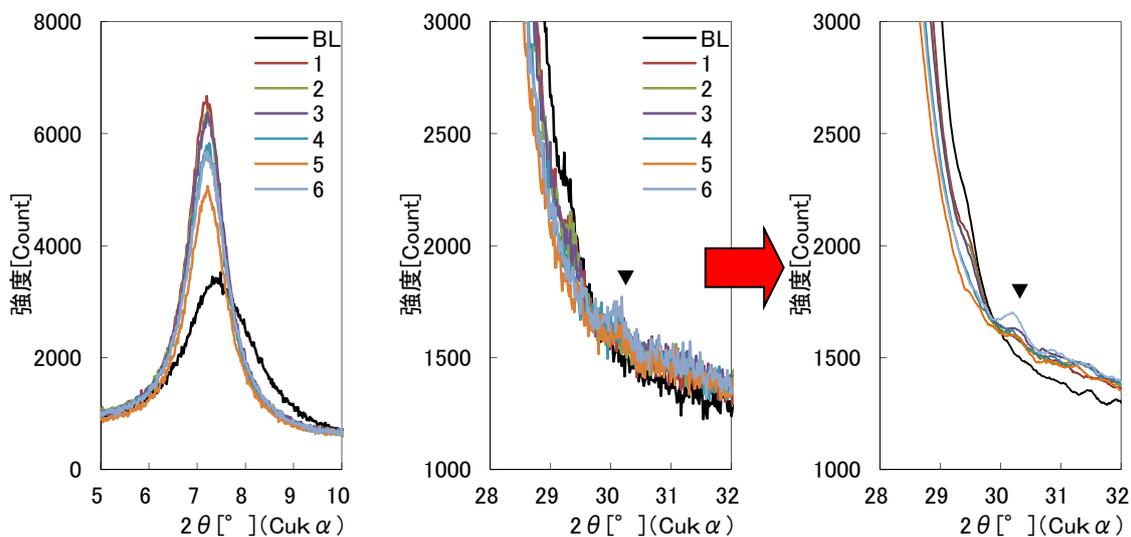


図 2.1.2-29 B-2 の X 線回折の詳細チャート

(左がモンモリロナイト、中央が 30° 付近の未同定ピーク、右が平均化処理をしたチャート)

### c. 陽イオン交換容量試験結果

モンモリロナイト層間の陽イオン量を測定するため、陽イオン交換容量試験を実施した。本試験で実施した手法は SFSA 改良法を用いた。SFSA 改良法の手順は以下の通りである。なお、今回は、得られた試料が少なく、他分析も実施しているため、試料量は半分の 0.25g を用いて実施しており、実際の試験では、抽出溶液を半分量使用している。

- ① 乾燥試料を電子天秤を用いて、0.50g 秤量する。
- ② 6%ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド溶液 50mL を 100mL ビーカーにとり、①を加えて懸濁液を作製する。
- ③ 作製した懸濁液を超音波分散器を用いて 20 分間分散させる。
- ④ 分散後、懸濁液を 1 時間静置する。
- ⑤ 静置した懸濁液を 0.45 $\mu$ m のメンブレンフィルターで濾過する。
- ⑥ 原子吸光分光光度計を用いてイオン量(Na,K,Mg,Ca)を測定する。

表 2.1.2-13 に試験結果を示す。ブランクの試料と比べ、全ての試料において、交換性陽イオン量の合計が多くなっている。これは、カラム試料解体過程において、試料は水等での洗浄を行っておらず、通水アルカリ液を含んだまま、乾燥したため、粉末試料に通水アルカリ液が残存していることが原因である。

傾向として、A-1、A-2 及び B-1 に関しては、Na に比べ K の比率が高く、クニピア F の層間陽イオンである Na と K がイオン交換したことを示唆している。また、B-2 に関しては、他とくらべ、K の比率が Na と比べ低いことから、Na と K のイオン交換過程にある可能性を示唆している。また、Ca は Na や K と比べ、非常に少なく、層間陽イオンとしての Ca は無視できる。

表 2.1.2-13 陽イオン交換容量 (SFSA 改良法) 試験結果

乾燥 密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	試料名		交換性陽イオン量 (meq/100g)					Na/K 比	
			Na	K	Ca	Mg	計		
	ブランク		104.74	1.02	10.82	0.18	116.76	102,75	
0.2	A-1	(流出側)	1	70.58	162.16	0.21	0.00	232.95	0.435
		分割数	2	78.79	167.15	0.12	0.00	246.06	0.471
			3	86.42	178.50	0.11	0.00	265.03	0.484
		(流入側)	4	91.85	173.23	0.05	0.00	265.13	0.530
	A-2	(流出側)	1	65.47	158.33	0.16	0.00	223.96	0.414
		分割数	2	75.22	163.37	0.09	0.00	238.68	0.460
			3	84.35	198.14	0.07	0.00	282.57	0.426
		(流入側)	4	94.67	177.47	0.05	0.00	272.20	0.533
0.5	B-1	(流出側)	1	30.34	116.21	1.26	0.02	147.82	0.262
		分割数	2	33.03	110.40	1.15	0.01	144.59	0.299
			3	38.28	112.28	1.10	0.01	151.67	0.341
			4	42.61	118.37	0.93	0.00	161.91	0.360
			5	46.47	120.78	0.84	0.00	168.09	0.385
		(流入側)	6	50.38	120.78	0.66	0.00	171.82	0.417
	B-2	(流出側)	1	58.19	87.08	1.14	0.02	146.43	0.668
		分割数	2	60.41	84.08	1.29	0.01	145.79	0.719
			3	66.12	88.24	1.47	0.01	155.84	0.749
			4	72.87	98.20	1.31	0.00	172.38	0.742
			5	74.23	98.53	1.12	0.01	173.89	0.753
		(流入側)	6	79.13	98.18	1.01	0.01	178.32	0.806

#### d. メチレンブルー吸着量試験

試料内のモンモリロナイト含有量を測定するため、メチレンブルー吸着量試験を実施した。本試験は、日本ベントナイト工業会標準試験法 JBAS-107-91 を元としたクニミネ工業株式会社ベントナイトのメチレンブルー吸着量測定方法 (KIP-B-113-2012) に準じて分析を実施した。なお、今回は、得られた試料が少なく、他分析にも供しているため、試料量は半分の 0.2g を用いて実施している。また、吸着量の判定には、液を濾紙上に、直径 10mm 程度に滴下し、濃いブルーの周りに薄いブルーのハローが、濃いブルーの直径の 15% 程度となったところを終点としている。また、モンモリロナイト含有量は、測定したクニピア F のメチレンブルー吸着量である 148.4 (mmol/100g) を 100wt% として計算している。表 2.1.2-14 に結果を示す。

A-1 及び A-2 は、クニピア F に比べ非常に小さなメチレンブルー吸着量を示した。また、B-1 及び B-2 に関しても、クニピア F に比べ、メチレンブルー吸着量は小さくなっていた。これは、モンモリロナイトが溶解したことによりメチレンブルー吸着量が減少したということではなく、層間陽イオンが K となることで、クニピア F の Na 型モンモリロナイトに比べ、膨潤力が減少する等によるメチレンブルーの吸着機構の変化が要因として大きいものと考えられる。そのため、モンモリロナイト含有量として比較しているクニピア F とのメチレンブルー吸着量の差が大きく、結果、計算上は含有量が小さくなっている。

なお、通常メチレンブルー吸着量試験は Na 型（または、Ca 型）を対象に実施しており、K 型モンモリロナイトでの吸着を実施したケースは少なく。Na 型と K 型の吸着挙動の違いの詳細はわかっていない。

表 2.1.2-14 メチレンブルー吸着量試験結果

乾燥密度 (Mg/m <sup>3</sup> )		0.2				0.5			
		A-1		A-2		B-1		B-2	
試料名		MB 吸着量 (mmol/100 g)	含有量 (wt%)						
(流出側)	1	39.9	26.9	44.8	30.2	114.6	77.2	129.4	87.2
	2	39.9	26.9	40.0	27.0	114.9	77.5	124.8	84.1
分割数	3	29.9	20.2	35.0	23.6	112.4	75.7	124.4	83.8
	4	22.4	15.1	30.0	20.2	94.9	64.0	122.5	82.6
(流入側)	5	—	—	—	—	99.9	67.3	107.2	72.3
	6	—	—	—	—	94.8	63.9	107.5	72.4

#### e.モンモリロナイト溶解速度測定

モンモリロナイトの溶解をモンモリロナイト粒子レベルで測定するため、AFM 分析を実施した。

AFM 分析を行うに当たり、まず、相対湿度制御下での X 線回折分析を先行して実施した。これは、層間の陽イオン種の違いによるモンモリロナイトの層間膨潤性の違いを利用して、モンモリロナイトの層間陽イオンとして、Na イオンと K イオンを判定することができる。元々、クニピア F の層間の陽イオンは Na イオンであるが、通水させたアルカリ液中の K イオンの影響で、層間の陽イオンが K イオンに交換しているモンモリロナイトが多い場合、アルカリ液によく接触し、溶解が進んでいる可能性が高いと考えられ、AFM 分析に用いる試料の判断材料とする。

#### (a) 相対湿度制御 X 線回折分析

イオン交換水に粉末試料を投入し、20 分間超音波分散させ、懸濁液を得る。スライドガラスに懸濁液をスポイト等で 1 滴ずつ落とし、均等に塗布する。24 時間自然乾燥させ定方位試料を得る。

X線回折分析装置に上記で作製した試料をセットし、精密湿度供給装置から相対湿度 0%の空気を密閉された試料室に封入する。湿度を安定させるために 30 分間静置する。その後、相対湿度 80%の空気を封入し 30 分間静置した後、測定する。この手順は、試料を交換する度行う。

この湿度の変化に対する、モンモリロナイトの 001 面の底面間隔の変化により、層間陽イオンの違い（今回は、Na 型と K 型の判定を実施、Ca 型は陽イオン交換容量試験結果から、Na と K に比べ、無視できるほど少ないため考慮していない。）を判定している。

分析の結果を図 2.1.2-30、図 2.1.2-31 に示す。A-1、A-2 及び B-1 では、各層とも K 型モンモリロナイトであった。また、B-2 の流入側では、K 型化が進んでいたが、流出側では Na 型と K 型のピーク位置の間であり、Na⇌K のイオン交換過程にあったことがわかる。これから、前述の通水試験における透水性の急増は、K 型化による膨潤力の低下が要因であり、B-2 に関しては、残存している Na 型モンモリロナイトの膨潤力により、透水性が保てていたものと考えられる。

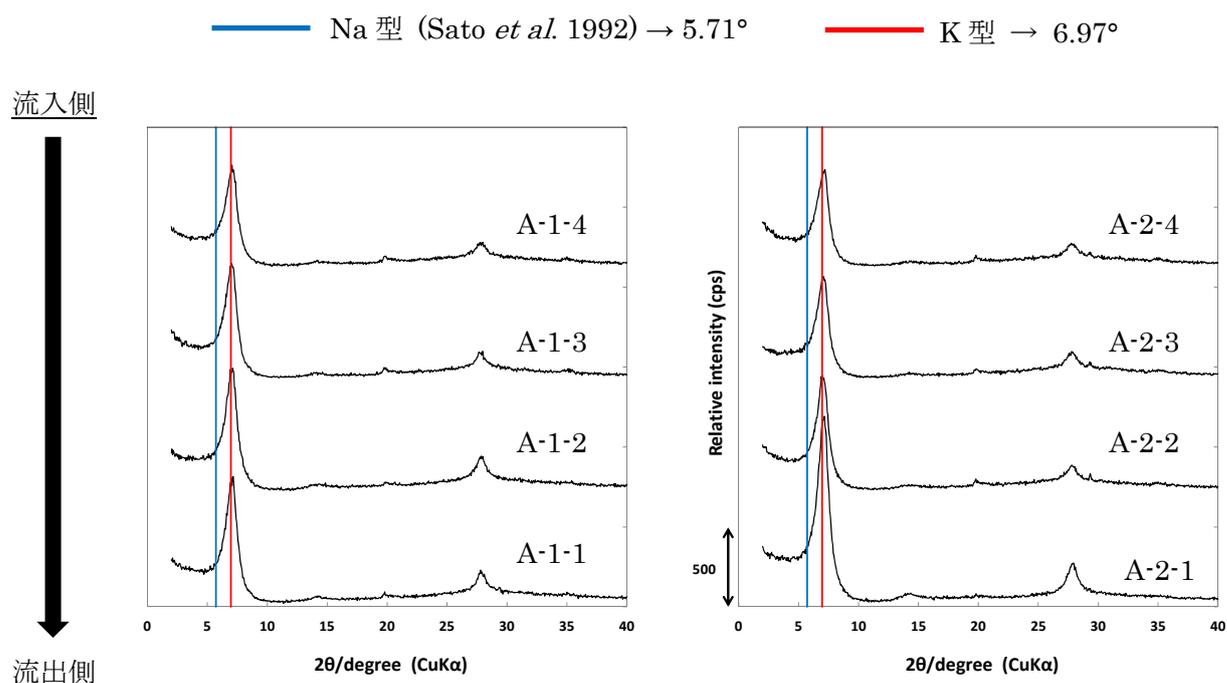


図 2.1.2-30 相対湿度制御 X 線回折結果 (左が A-1、右が A-2)

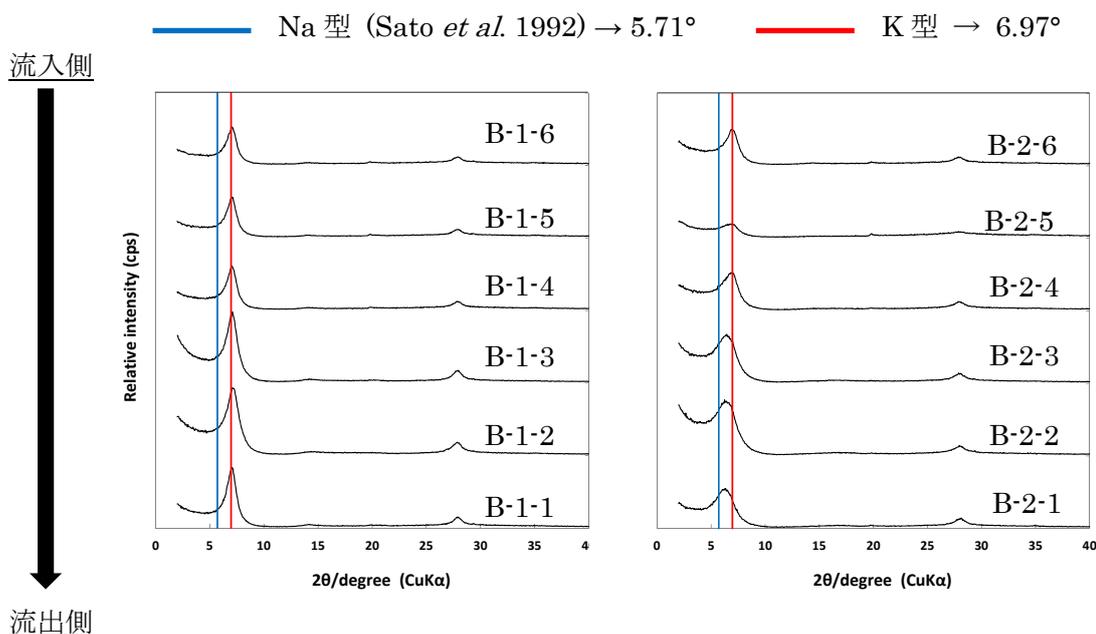


図 2.1.2-31 相対湿度制御 X 線回折結果 (左が B-1、右が B-2)

(b) AFM (原子間力顕微鏡) 分析

試料調整として、試料 2 mg に 40 ml の 0.128 M ピロリン酸ナトリウム水溶液を加えて作成した懸濁液を 200 rpm で 24 時間振とうさせる。懸濁液から 1 ml を測りとり、19 ml のイオン交換水を加えて 20 倍希釈し、さらに 200rpm で数時間振とうさせる。懸濁液をスライドガラスに貼りつけた雲母板の上に滴下し、室温で自然乾燥させる。このとき懸濁液を滴下する前に、雲母板の表面を 1 枚テープで剥がしておく。この操作により雲母板の表面の汚れを取り除くことが可能である。

上記作製の観察試料をセットし、室温で  $\text{Si}_3\text{N}_4$  のピラミット型カンチレバーを用いて DFM モードで観察した。

試料 1 検体につき 100 粒子の観察を行い、ナノシステム製汎用画像処理ソフト (Nano Hunter NS2000-SP) を用いて各粒子の高さ、底面積および周囲長を測定した。

測定後、溶解の有無を判断するため、100 粒子の測定データから、元の試料と反応後の各試料に違い (有意差) が生じているかを、検定している。本測定では、反応後の試料の粒子 100 個の平均 (標本 A) と反応前の元の試料 (クニピア F) の粒子 100 個平均 (標本 B) から、その母集団 A の平均と母集団 B の平均との間に差があると言えるかを推定し、その測定値 (標本) が、母集団間に差がないとする確率 (可能性) が 5% よりも小さい場合、「有意差あり」と判定している。

t 検定により、有意差がある場合、溶解速度を算出できる。また、溶解速度の算出方法は以下の通りである。

$$\text{Rate}(\text{mol}/\text{m}^2)/\text{sec} = \frac{(\text{溶解質量})}{(\text{反応面積}) \times \text{分子量} \times \text{時間}}$$

$$\text{溶解質量} = \frac{(\sum \text{底面積}_{\text{反応前}}) - (\sum \text{底面積}_{\text{反応後}})}{N} \times \text{高さ} \times \text{密度}$$

$$\text{反応面積} = \sum \left\{ \left( \text{周囲長} \times \text{高さ} \times \frac{\text{底面積}}{\sum \text{底面積}} \right) \right\}$$

ただし、N=100, 高さ=9.55×10<sup>-8</sup>(cm), 密度=2.7(g/cm<sup>3</sup>), 分子量=747

各試料の高さ、底面積、周囲長の測定による粒子の頻度分布の結果を図 2.1.2-31~図 2.1.2-34、図 2.1.2-37~図 2.1.2-39 AFM 分析による周囲長の頻度分布 (B-1-6) に示す。また、AFM 像の一例を図 2.1.2-36 AFM 像の一例に示す。

有意差水準 95%で t 検定を実施した結果、A-1-1~3 では、高さ、底面積、周囲長は、元の試料 (クニピア F) との有意差は生じておらず、溶解速度を算出することはできなかった。

流入側である A-1-4 では、高さ、底面積に有意差は生じていないもの、周囲長において有意差が生じていた (図 2.1.2-35 参照)。反応前の元の試料と反応後の A-1-4 の試料のモンモリロナイト粒子の AFM 画像を比較すると、反応前の元の粒子が角ばっていたのに対し、反応後の A-1-4 のモンモリロナイト粒子は丸みを帯びていることが分かる。これは、モンモリロナイトの脆弱部 (角部など) から優先的に溶解したことが要因であると考えられる。なお、表 2.1.2-15 に計測した元の試料と A-1-4 の試料の周辺長の平均を示す。

A-1-4 の溶解速度は、6.03×10<sup>-13</sup> (mol/m<sup>2</sup>/sec) となった。なお、表 2.1.2-16 に溶解速度算出に用いたパラメータ及び結果を示す。

B-1-6 では、高さ、底面積、周囲長は、元の試料 (クニピア F) との有意差は生じておらず、溶解速度を算出することはできなかった。

表 2.1.2-15 AFM で計測した元の試料 (クニピア F) と A-1-4 の周辺長平均結果

	周辺長平均 (μm)	標準偏差
元の試料	1.082	0.568
A-1-4	0.728	1.220

表 2.1.2-16 A-1-4 の溶解速度計算結果

溶解質量 (g)	$2.99 \times 10^{-17}$
反応面積 (m <sup>2</sup> )	$1.35 \times 10^{-15}$
分子量 (g/mol)	747
時間 (sec)	49122720
溶解速度 (mol/m <sup>2</sup> /sec)	$6.03 \times 10^{-13}$

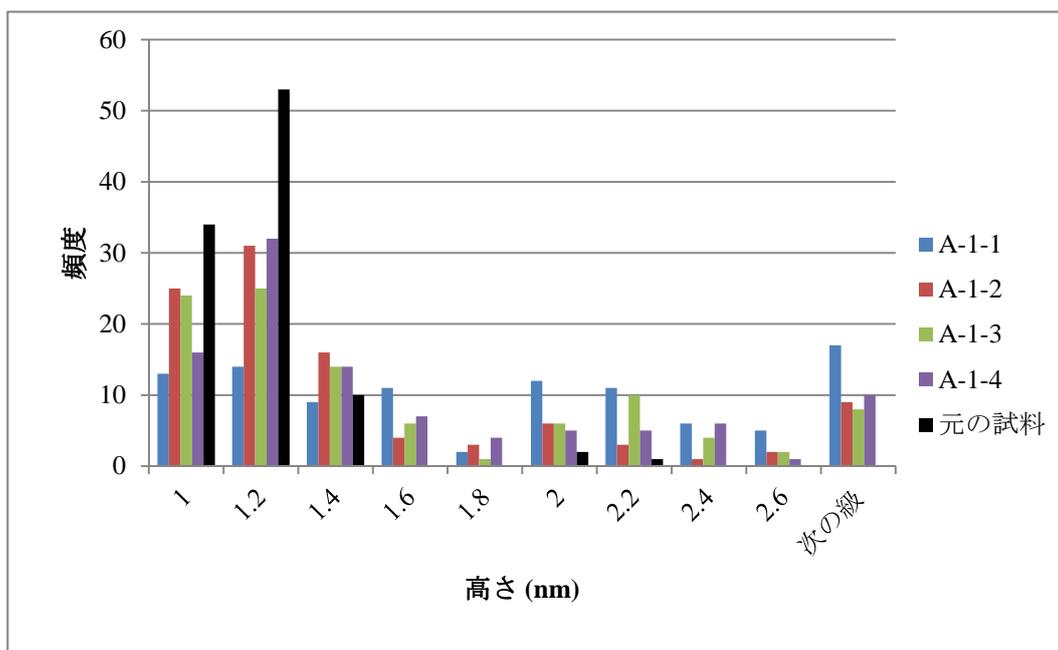


図 2.1.2-32 AFM 分析による高さの頻度分布 (A-1)

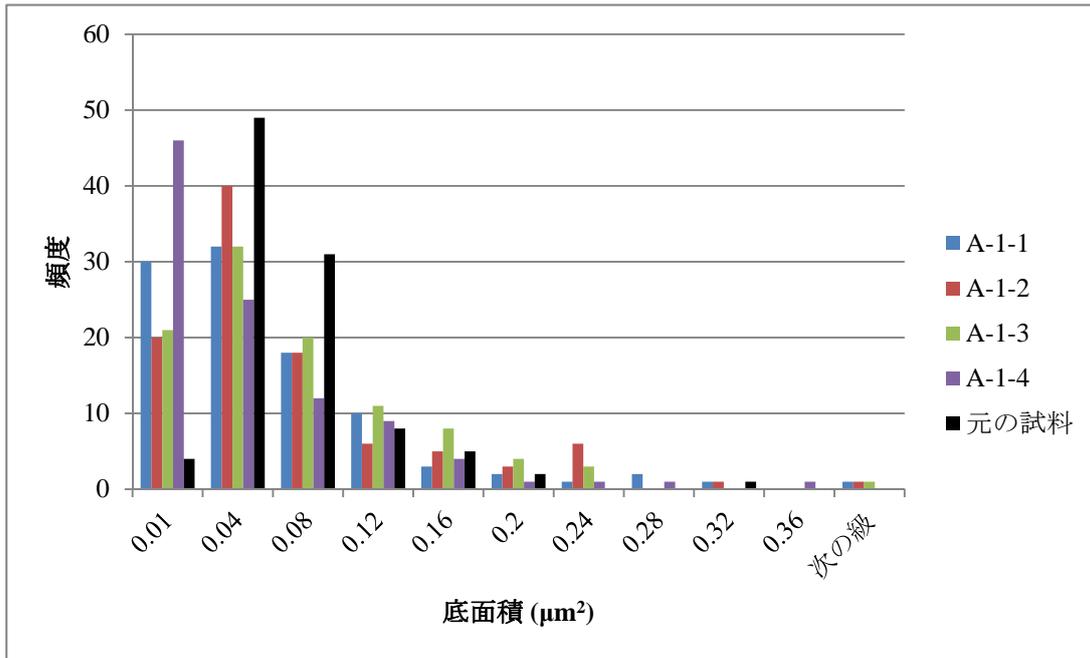


図 2.1.2-33 AFM 分析による底面積の頻度分布 (A-1)

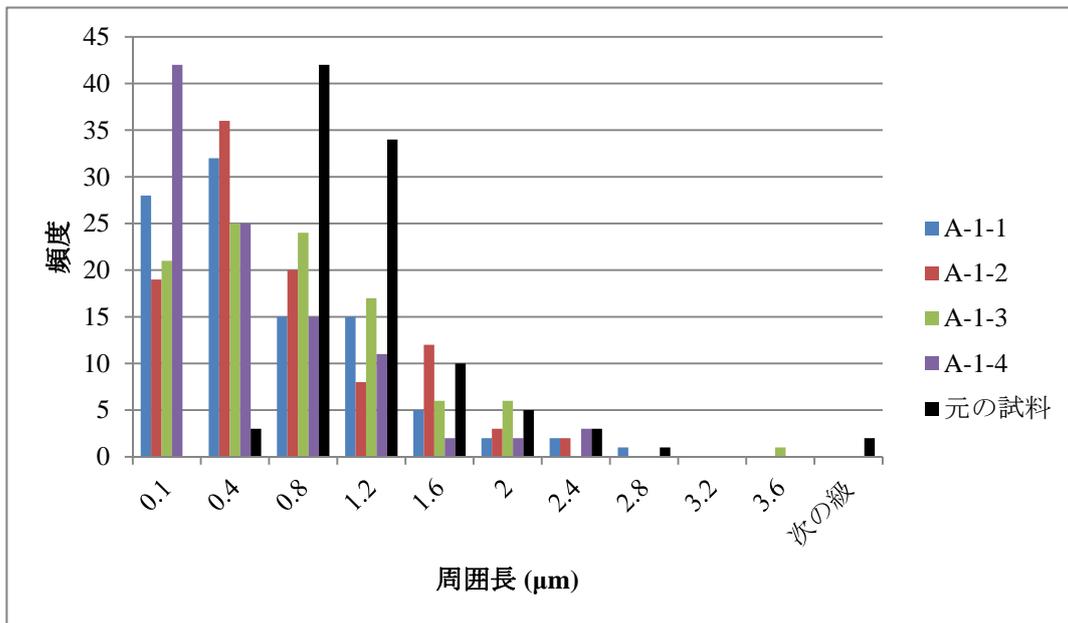


図 2.1.2-34 AFM 分析による周囲長の頻度分布 (A-1)

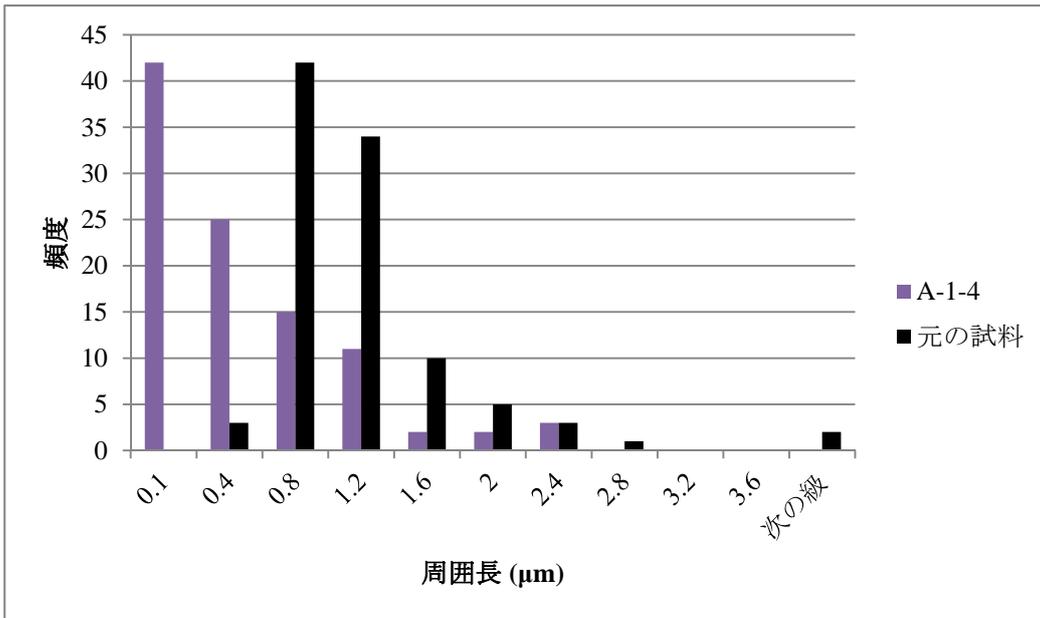


図 2.1.2-35 AFM 分析による周囲長の頻度分布 (A-1-4)

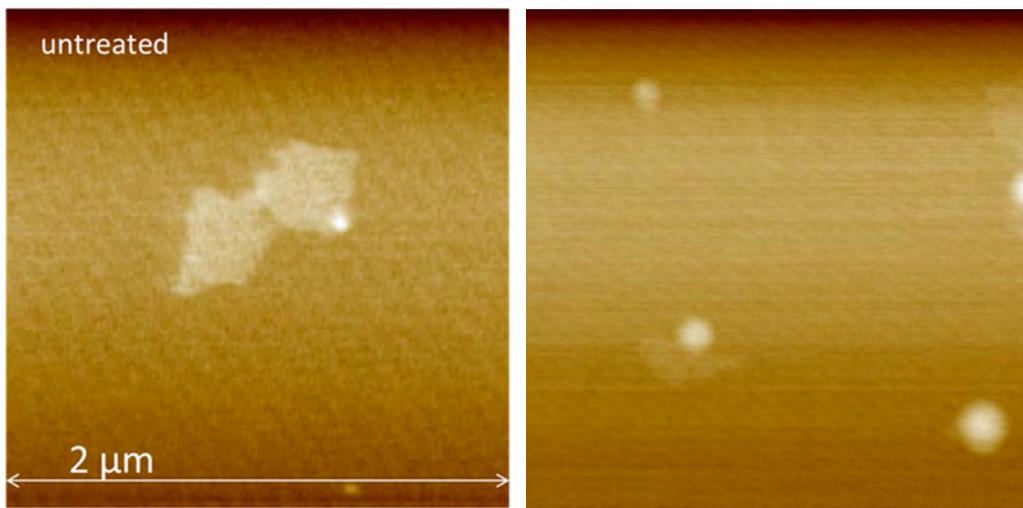


図 2.1.2-36 AFM 像の一例

(左が元の試料 (クニピア F) のモンモリロナイト粒子の一例、右が A-1-4 のモンモリロナイト粒子の一例)

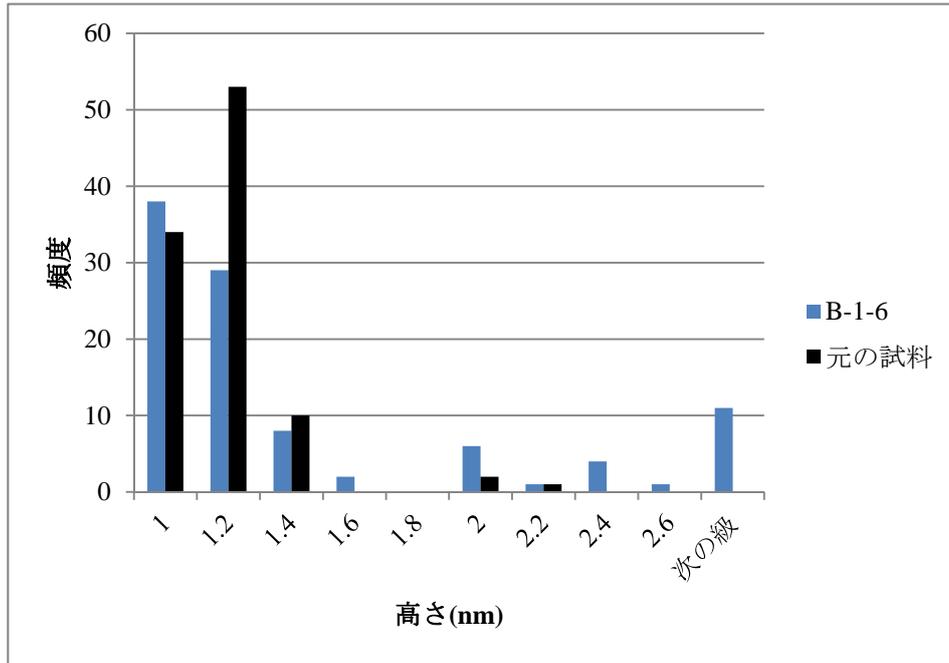


図 2.1.2-37 AFM 分析による高さの頻度分布 (B-1-6)

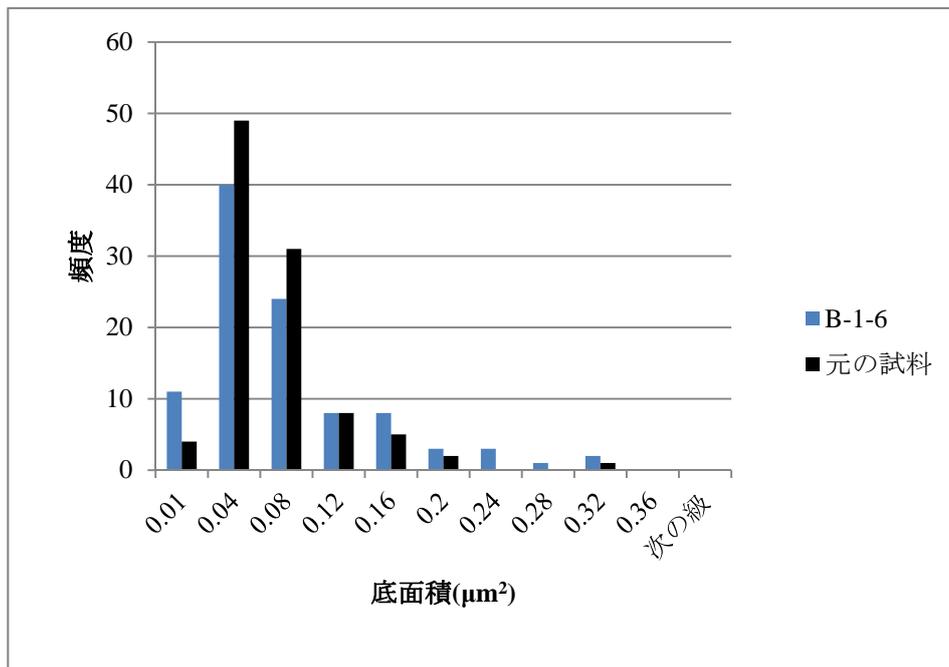


図 2.1.2-38 AFM 分析による底面積の頻度分布 (B-1-6)

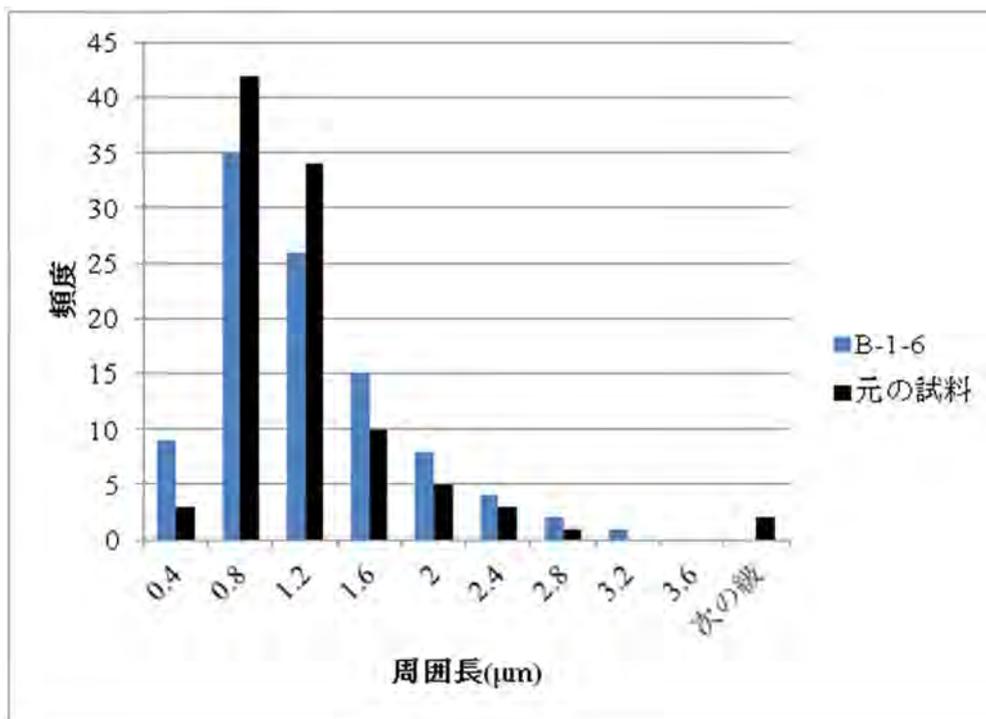


図 2.1.2-39 AFM 分析による周圃長の頻度分布 (B-1-6)

f. FESEM-EDS 分析

試験後エタノールで満たされたバイアル中に回収されて封入保管した試料は、ピペットを用いて、HOPG (highly oriented pyrolytic graphite: 高配向グラファイト) 基板の上に滴下し、乾燥したものを Pt スパッタコートして、FESEM(field emission scanning electron microscope)、JEOL JSM-6700F に供した。加速電圧は 15 kV を用いて、観察と同時に EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)による定量分析を行った。定量の際、補正法は、理論的に計算された内部標準データに基づく簡易 Oxide ZAF 法を用いた。以下に結果を列記する。

(a) A-1

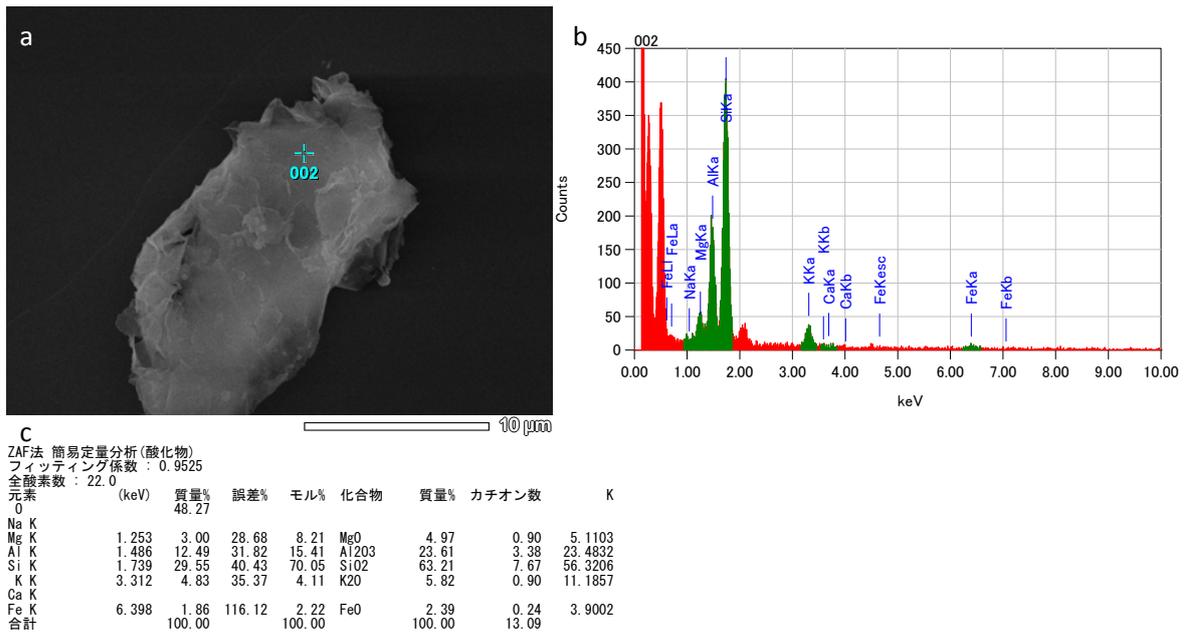


図 2.1.2-40 K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

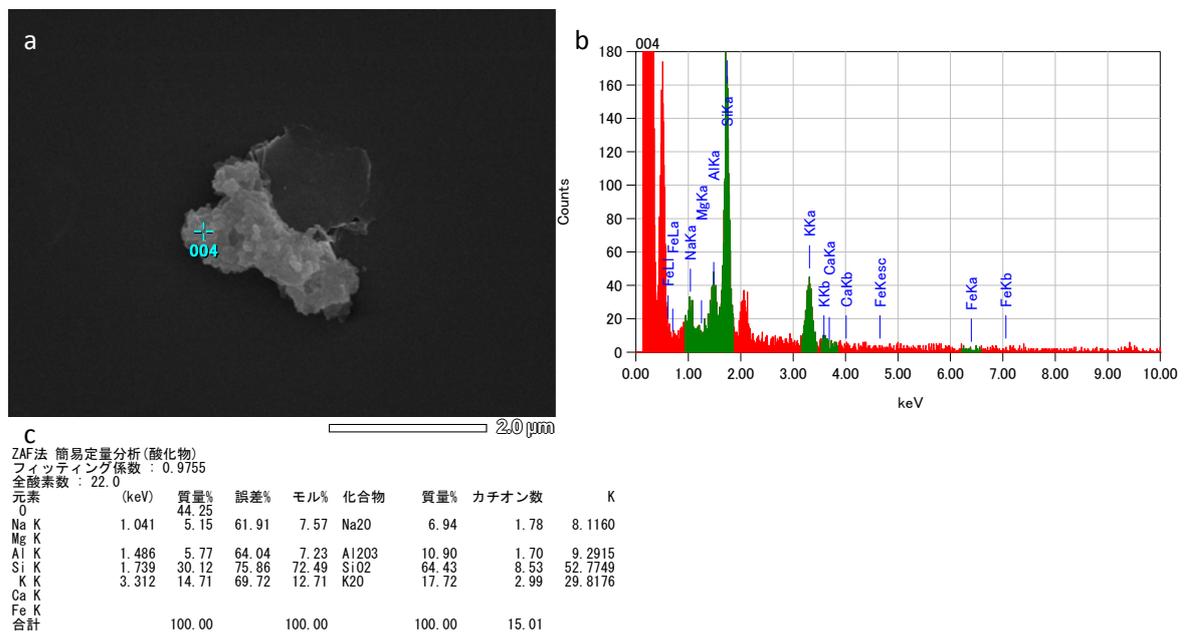


図 2.1.2-41 K 変質モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

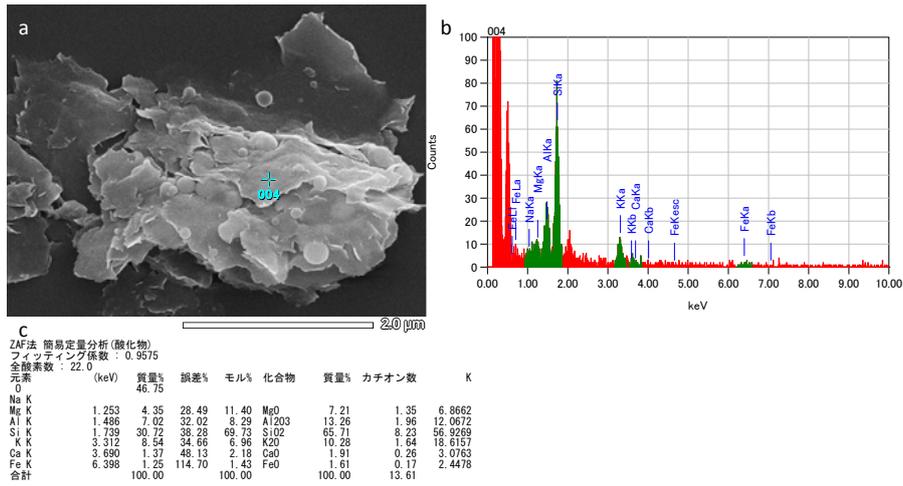


図 2.1.2-42 K 変質モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

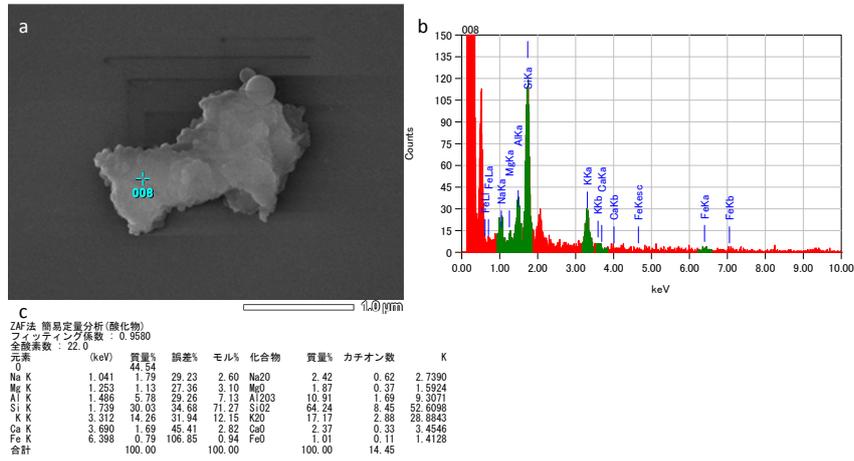


図 2.1.2-43 K 変質モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

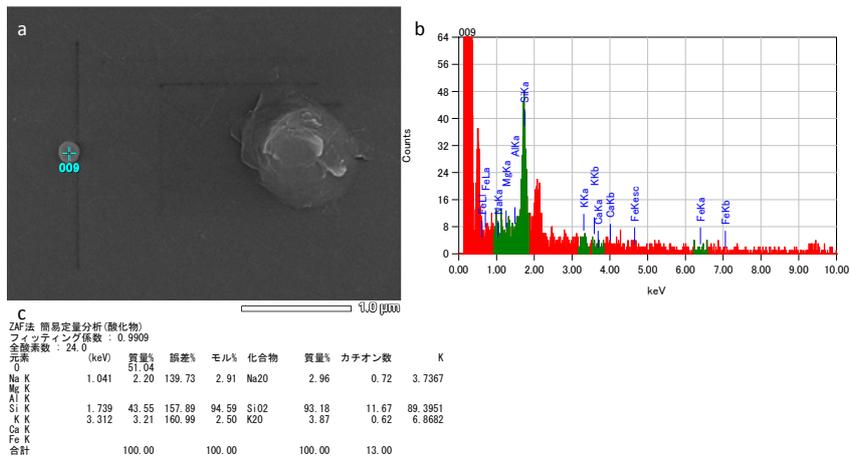


図 2.1.2-44 K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

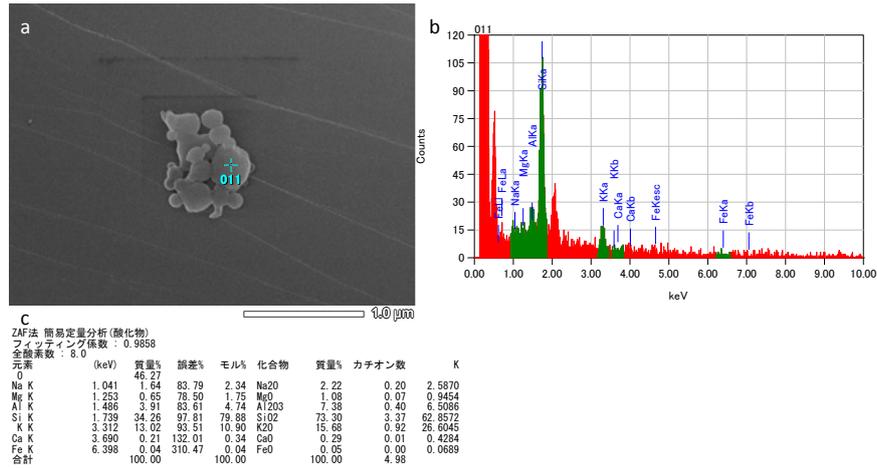


図 2.1.2-45 K シリカ沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

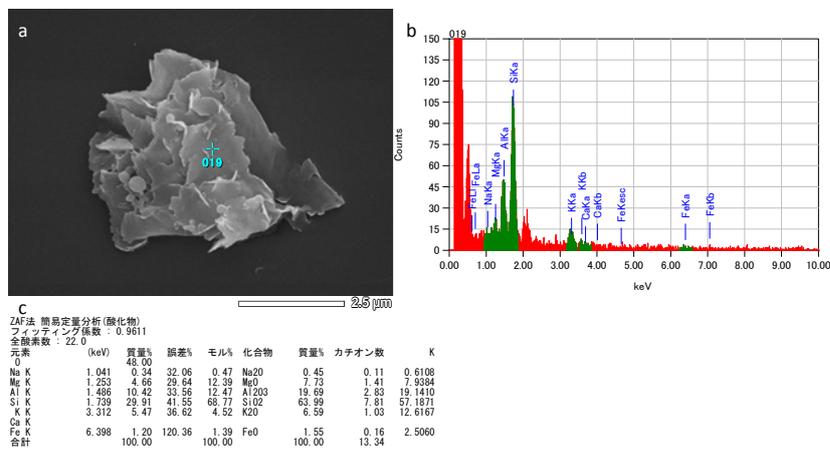


図 2.1.2-46 K 変質モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

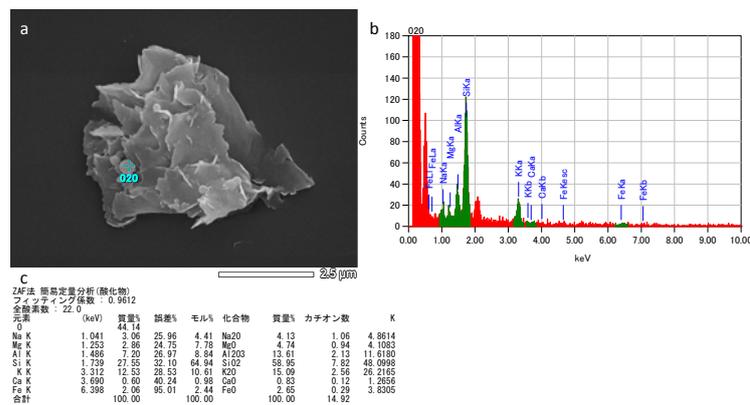


図 2.1.2-47 K 変質モンモリロナイト上の球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

(b) A-2

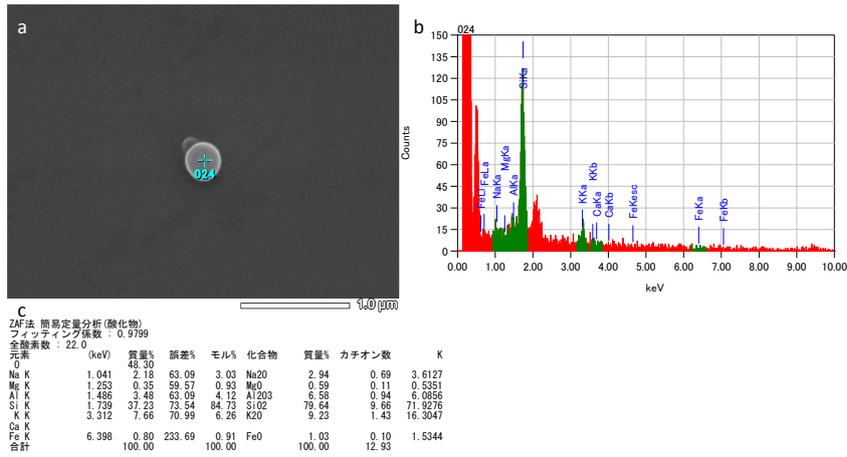


図 2.1.2-48 K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

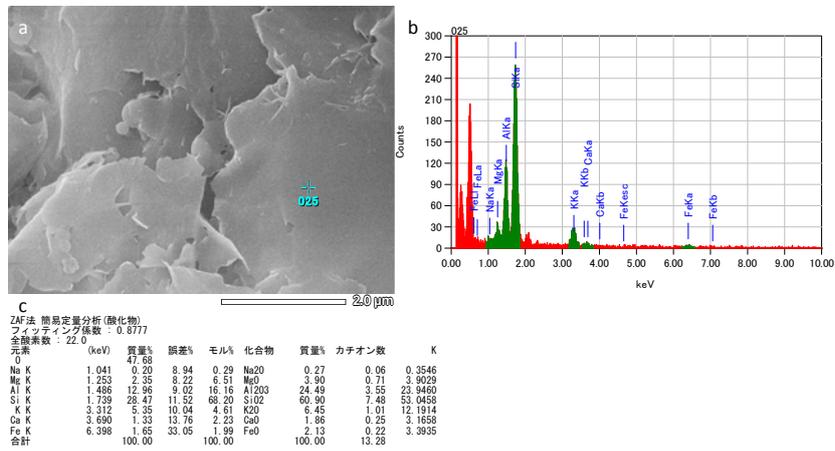


図 2.1.2-49 K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

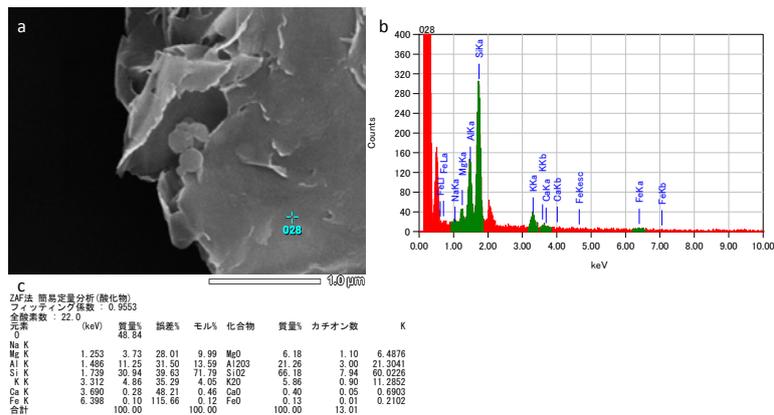


図 2.1.2-50 K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

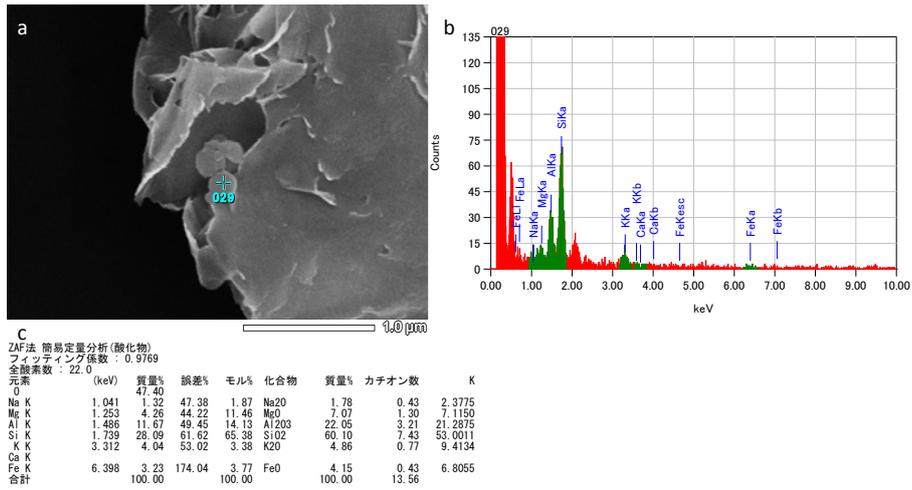


図 2.1.2-51 球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

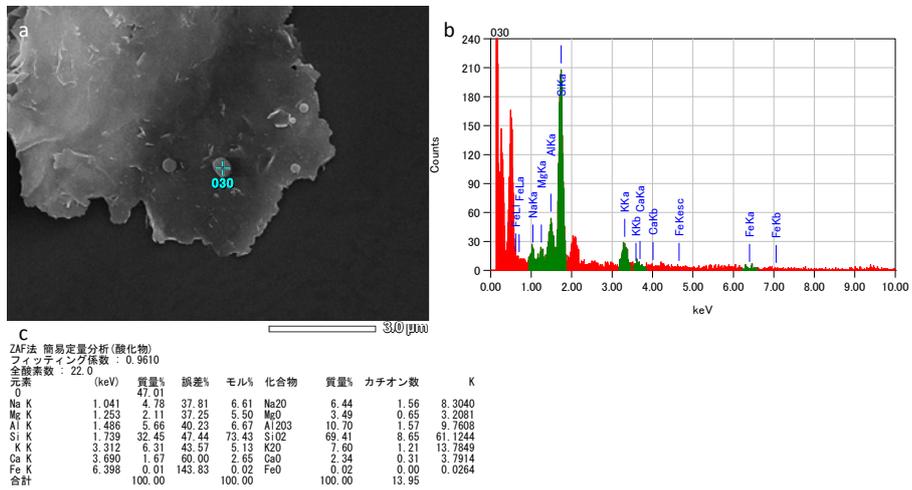


図 2.1.2-52 球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

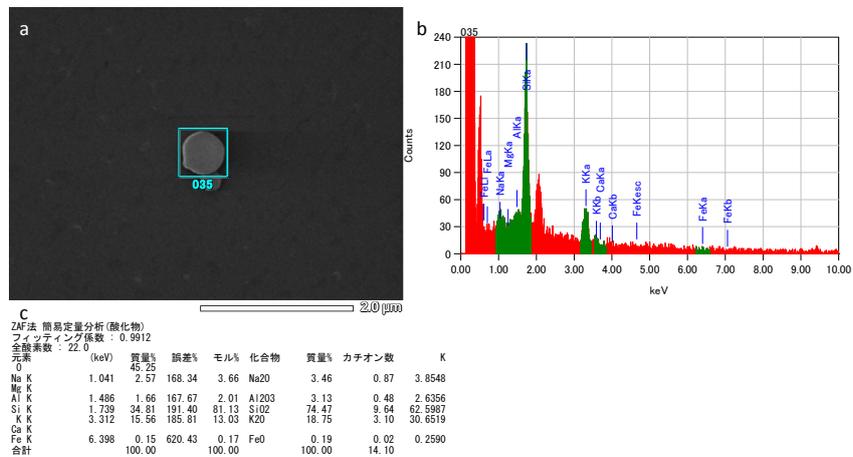


図 2.1.2-53 K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

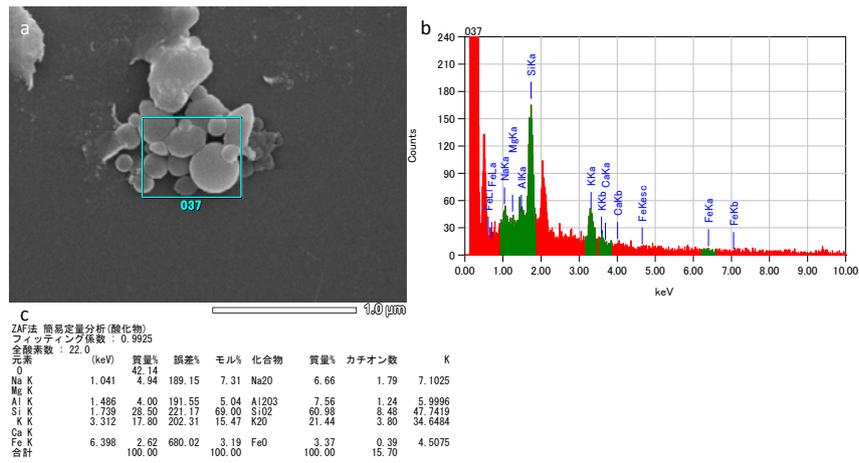


図 2.1.2-54 K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

(c) B-1

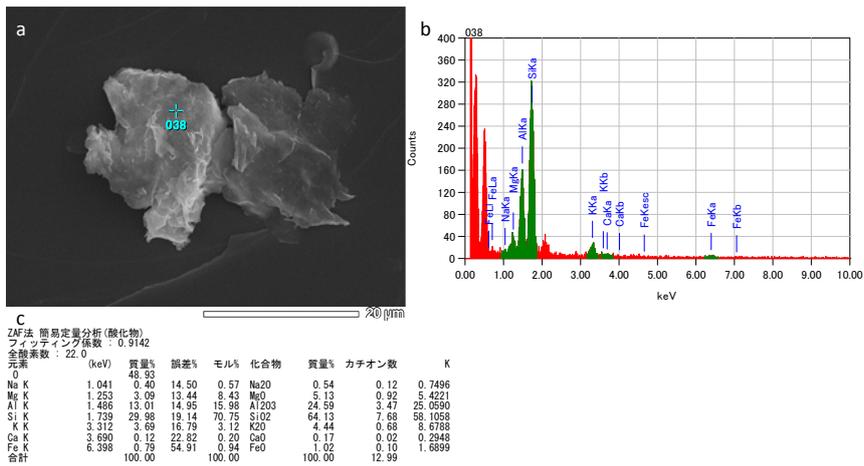


図 2.1.2-55 K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

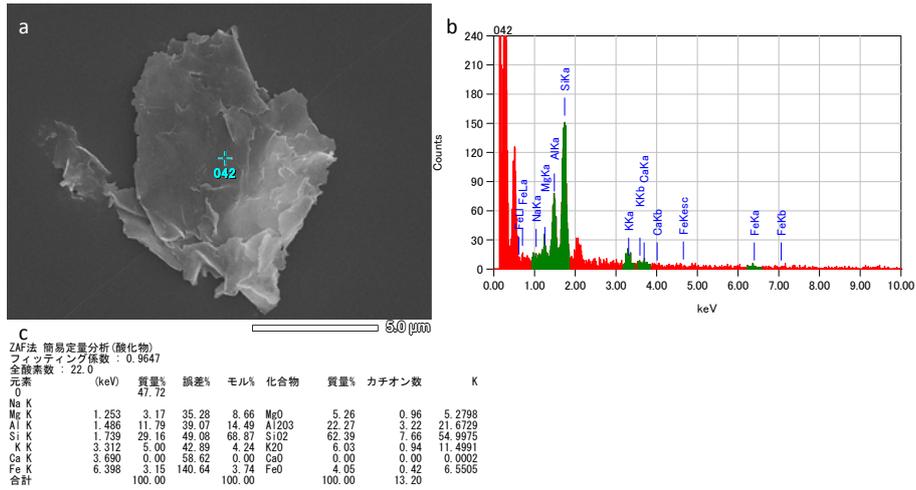


図 2.1.2-56 K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

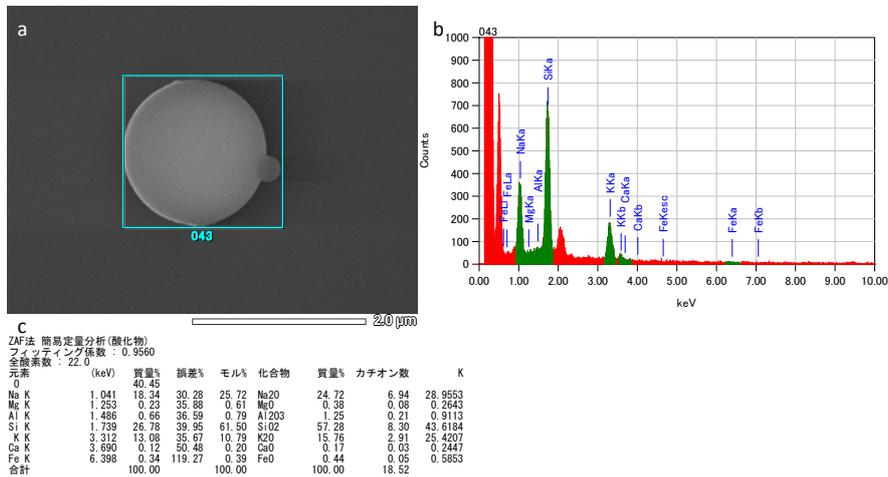


図 2.1.2-57 K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

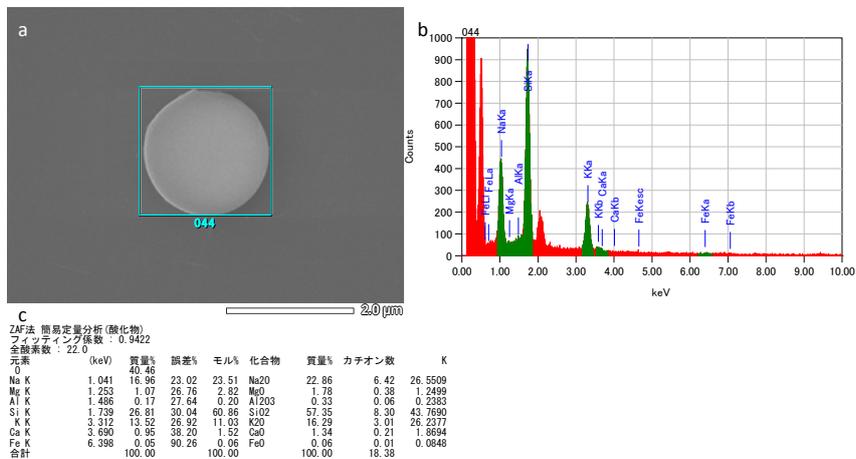


図 2.1.2-58 K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

(d) B-2

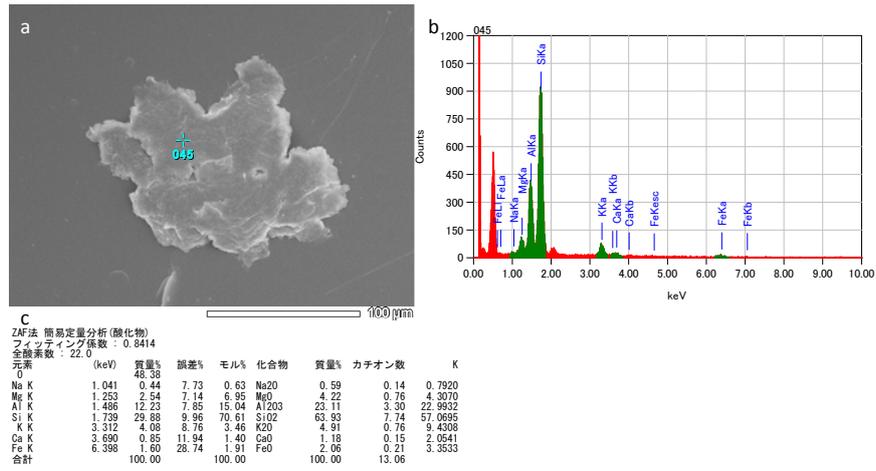


図 2.1.2-59 K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

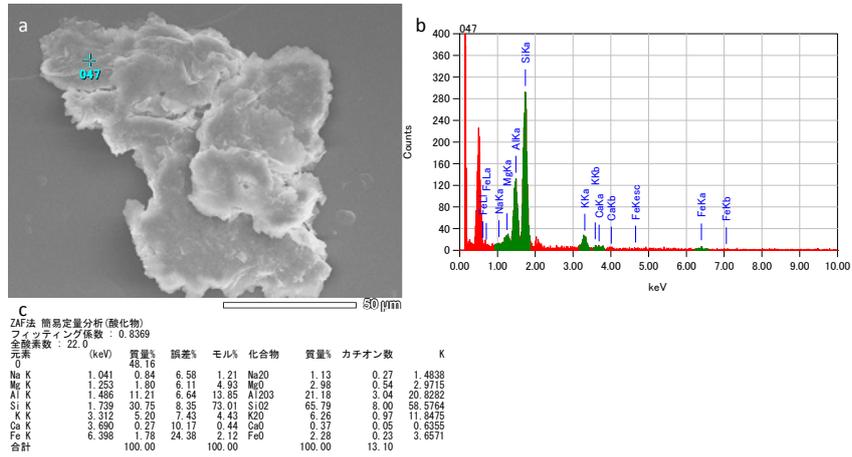


図 2.1.2-60 K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

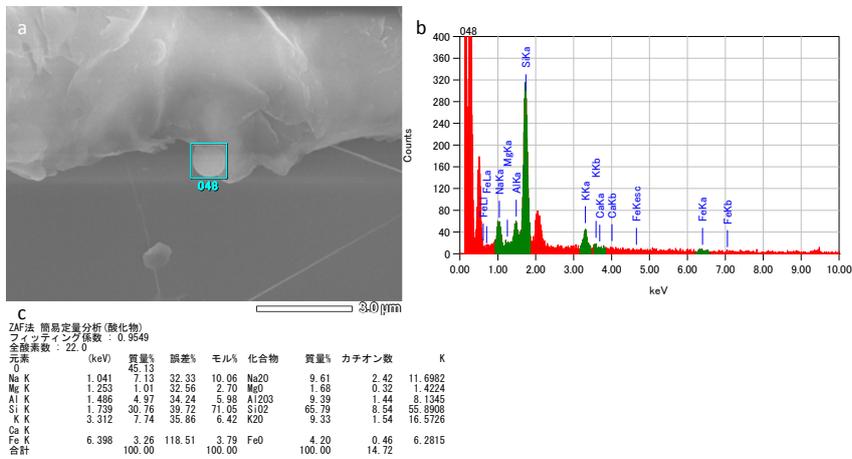


図 2.1.2-61 K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

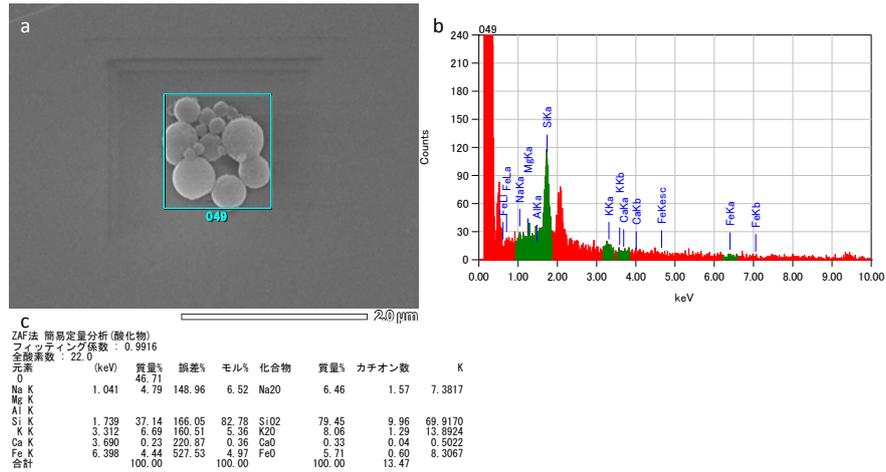


図 2.1.2-62 K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

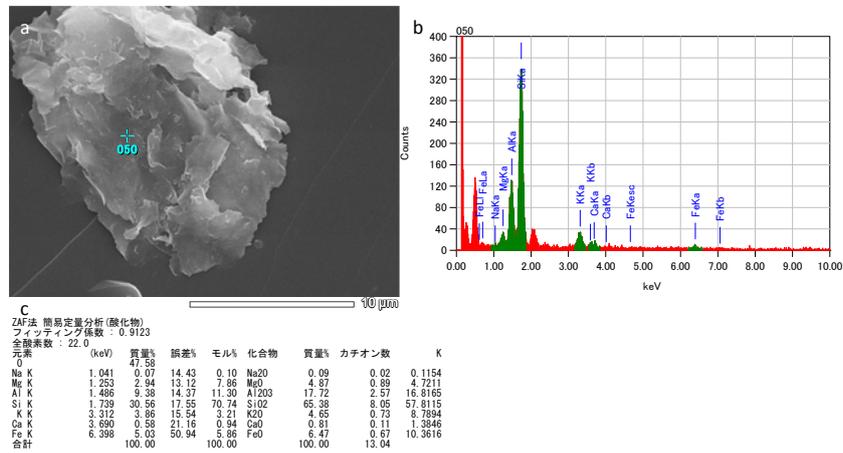


図 2.1.2-63 K-rich モンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

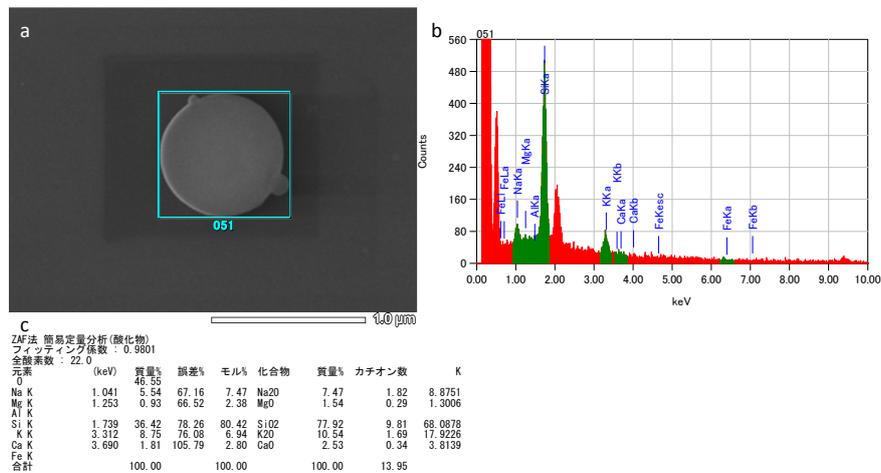


図 2.1.2-64 K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

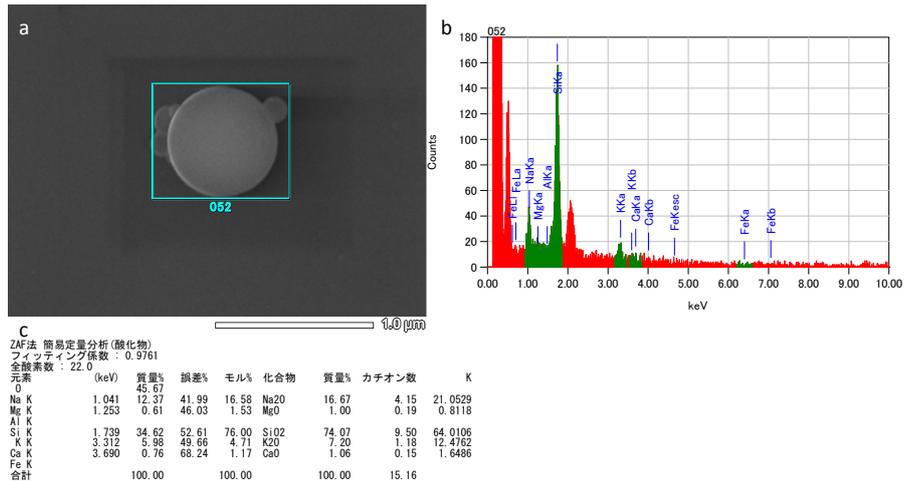


図 2.1.2-65 K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

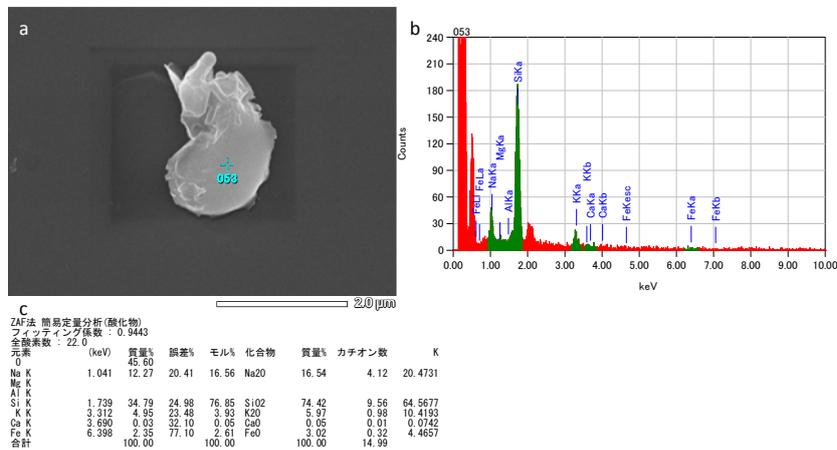


図 2.1.2-66 K-Na シリカ球状沈殿物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

(e) BL (ブランク試料)

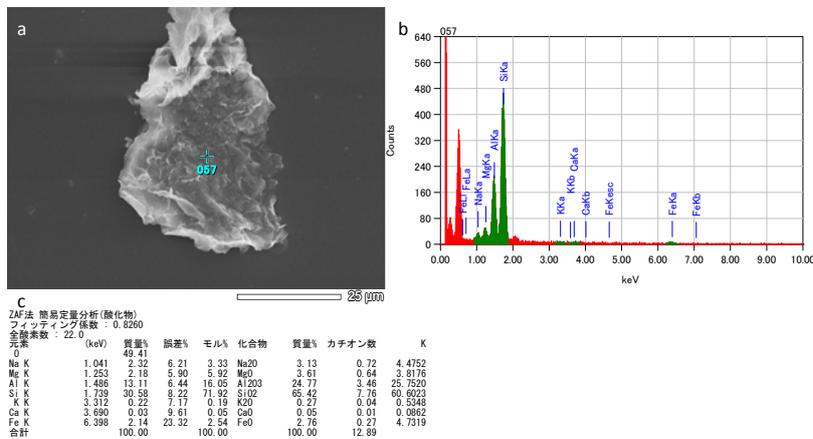


図 2.1.2-67 ブランク試料のモンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

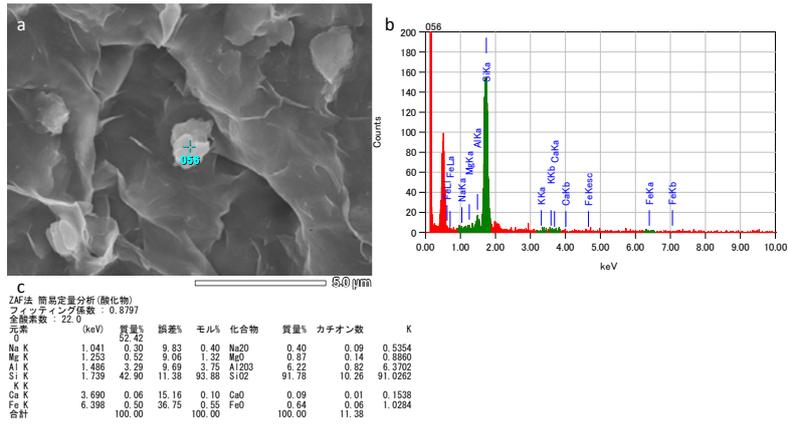


図 2.1.2-68 ブランク試料に含まれるシリカ鉱物(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

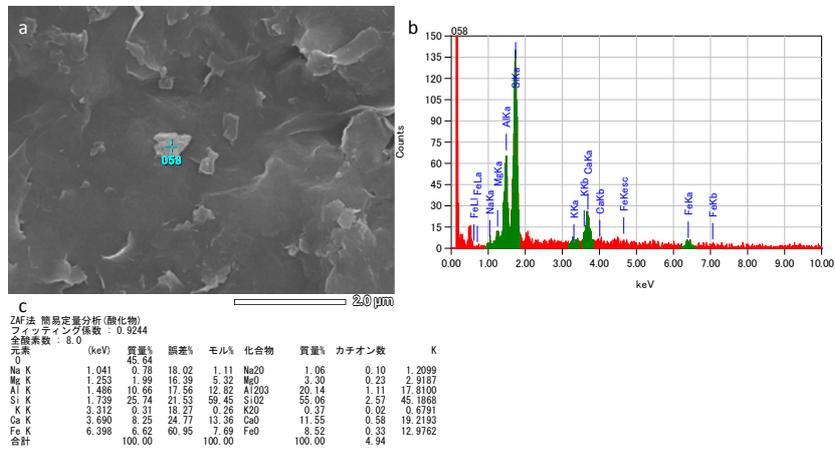


図 2.1.2-69 ブランク試料に含まれる斜長石(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

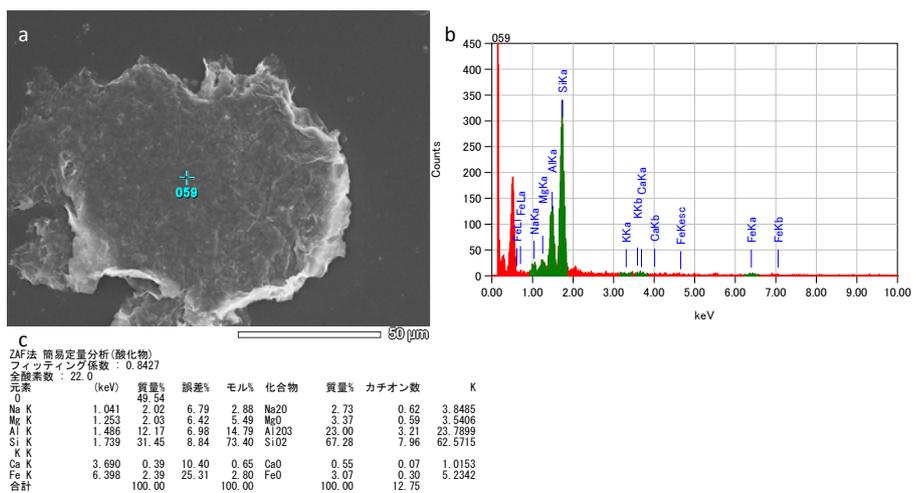


図 2.1.2-70 ブランク試料のモンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

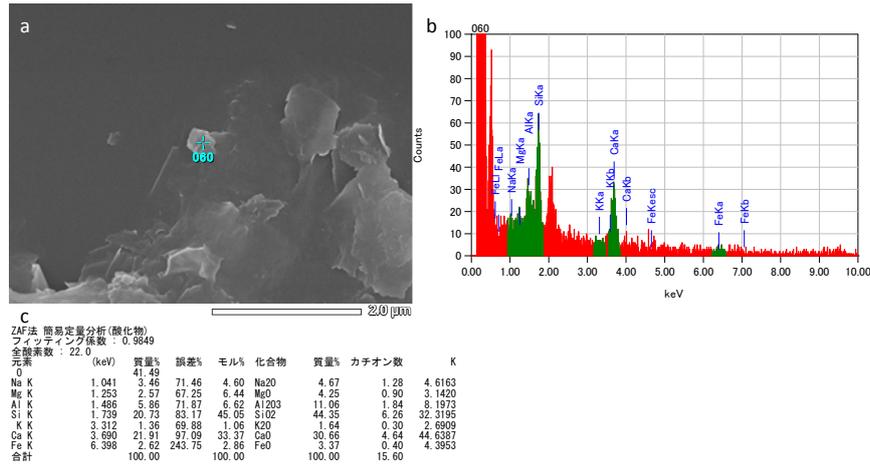


図 2.1.2-71 ブランク試料のカルサイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

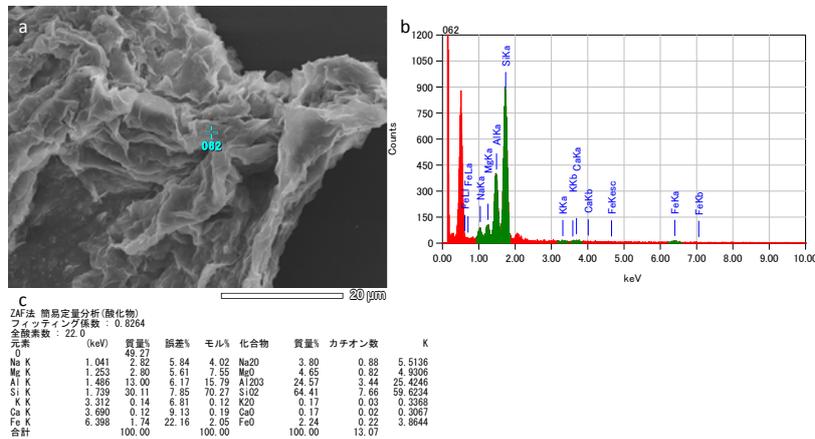


図 2.1.2-72 ブランク試料のモンモリロナイト(a: FESEM 像; b: EDS データ; c: 化学組成)

これらの分析値のうち、モンモリロナイト組成を示しているものについて、表 2.1.2-17 にまとめて示す。

表 2.1.2-17 モンモリロナイトの化学組成 (化学構造型)

Sample ID	A-1	A-1	A-2	A-2	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2
Density	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
O = 22									
Si	7.67	7.81	7.48	7.94	7.68	7.66	7.74	8.00	8.05
Al	3.38	2.83	3.55	3.00	3.47	3.22	3.30	3.04	2.57
Fe	0.24	0.16	0.22	0.01	0.10	0.42	0.21	0.23	0.67
Mg	0.90	1.41	0.71	1.10	0.92	0.96	0.76	0.54	0.89
Ca	0.00	0.00	0.25	0.05	0.02	0.00	0.15	0.05	0.11
Na	0.00	0.11	0.06	0.00	0.12	0.00	0.14	0.27	0.02
K	0.90	1.03	1.01	0.90	0.68	0.94	0.76	0.97	0.73

これらを密度と層間イオンの K の関係をプロットして図 2.1.2-73 に示す。

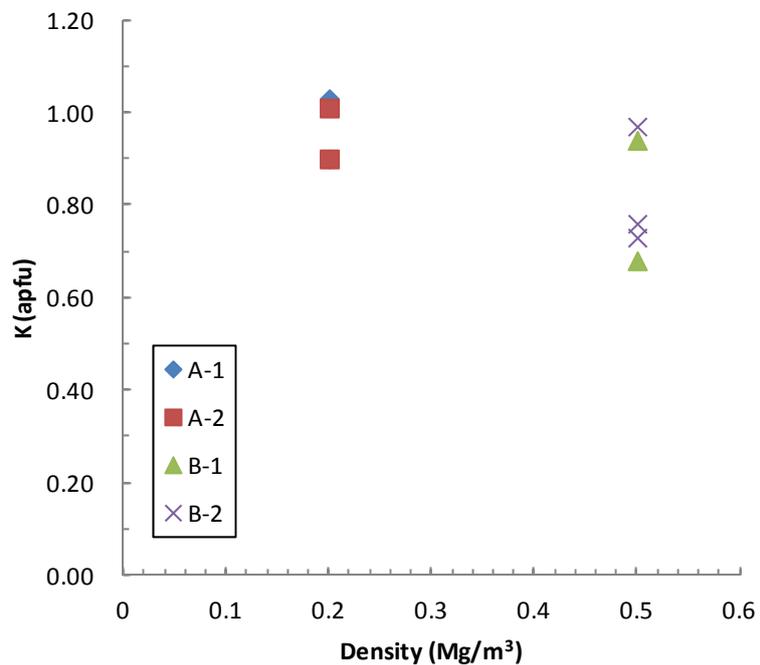


図 2.1.2-73 密度と層間 K 組成の関係

データは多くはないが、分析値からは低密度カラムほど K 型化が進んでいることがわかる。

g.  $\mu$ -XRD 分析

試験後に回収されたモンモリロナイトについて、マイクロ XRD 分析を行った。測定は Rigaku RINT Rapid を用いた。測定スポットの画像と得られた X 線回折パターンをおよびに示し、それらの測定結果を以下に示す。図 2.1.2-74～図 2.1.2-76 に測定箇所と XRD の回折パターンを示し、図 2.1.2-77、図 2.1.2-78 に解析した結果の XRD の同定結果を示す。

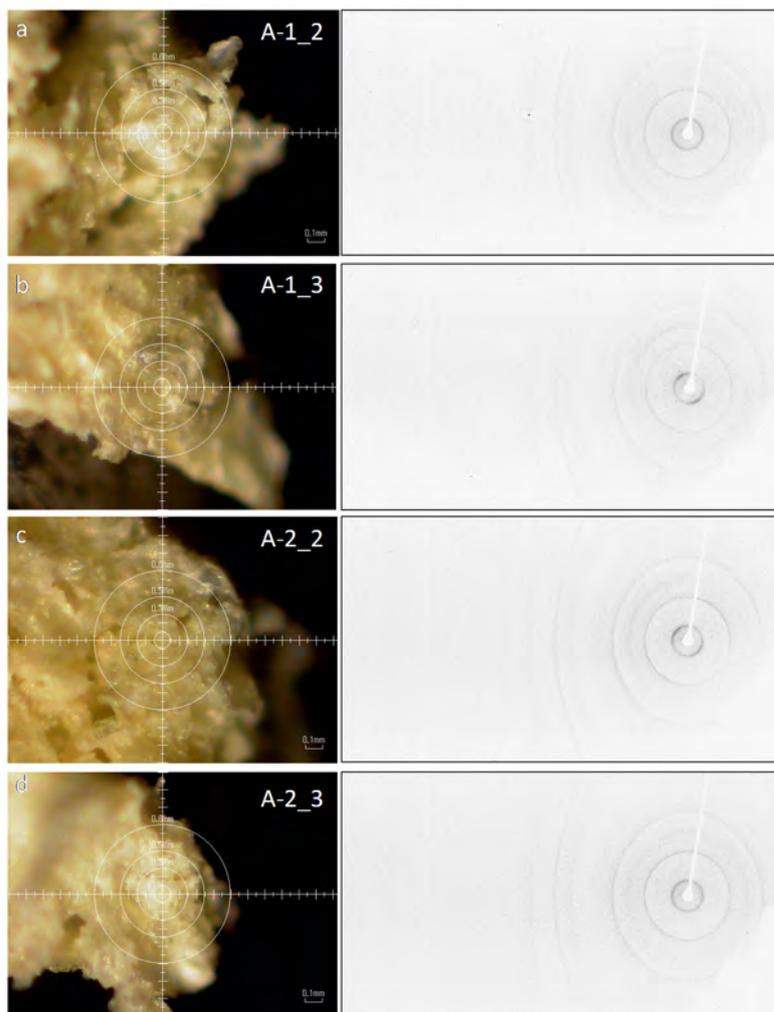


図 2.1.2-74 A 試料のマイクロ XRD 分析スポットと得られた回折パターン(a: A-1\_2; b: A-1\_3; c: A-2\_2; d: A-2\_3)

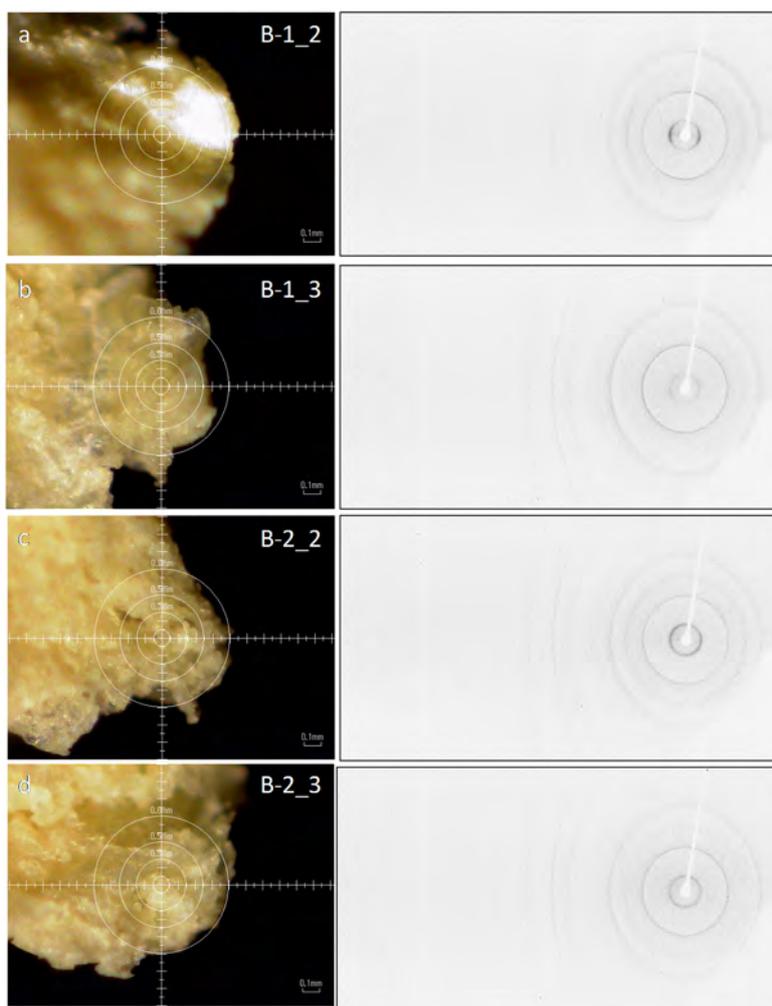


図 2.1.2-75 B 試料のマイクロ XRD 分析スポットと得られた回折パターン(a: B-1\_2; b: B-1\_3; c: B-2\_2; d: B-2\_3)

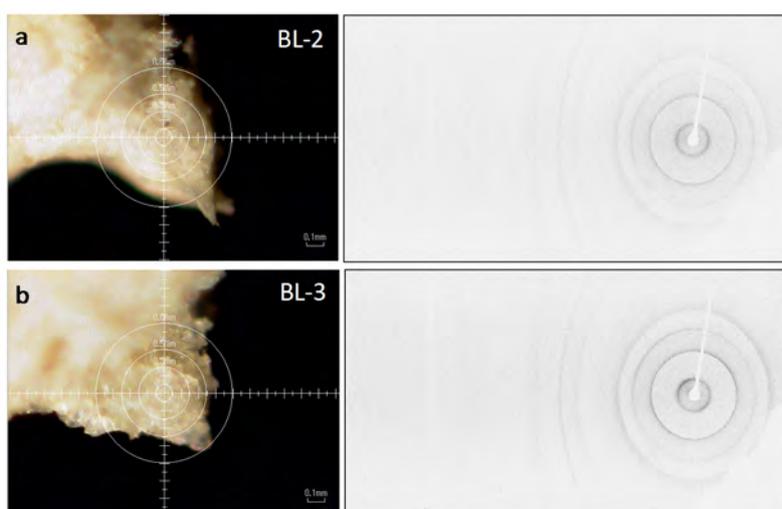


図 2.1.2-76 BL 試料 (ブランク試料) の  $\mu$ -XRD 分析スポットと得られた回折パターン(a: BL-2; b: BL-3)

(a) A 試料

A-1 試料において、高次の回折ピークが弱くなっており、高い配向状態になっていることが予想される。この試料ではわずかにカルサイトのピークが確認できるが、 $12^\circ$ 、 $24^\circ$ には未同定のピークがある。(001)回折ピークは低角側にシフトしており、K 置換されたことが反映されている。一方、BL 試料（ブランク試料）では確認されている石英のピークはこれらの試料では確認できなかった。

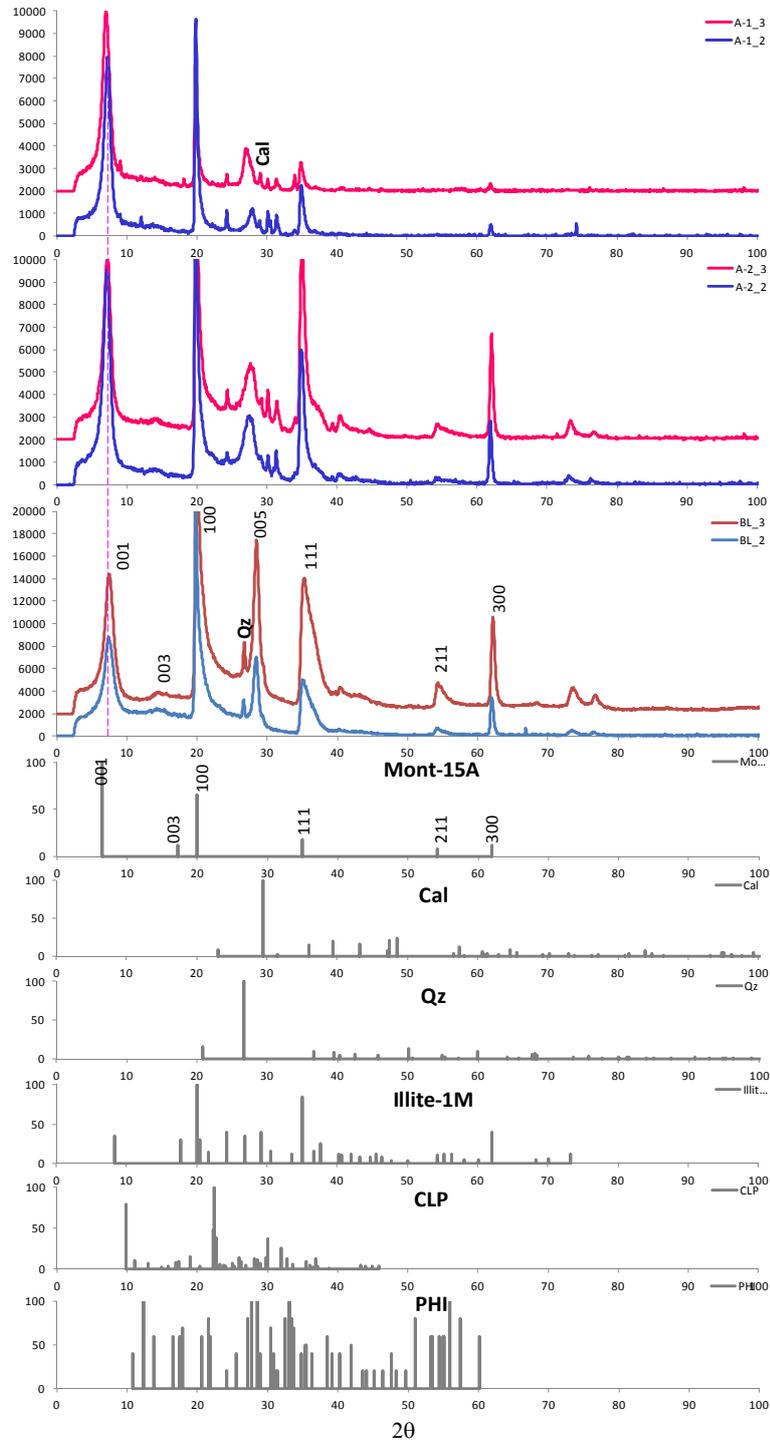


図 2.1.2-77 A 試料と BL 試料の  $\mu$ -XRD 分析

(b) B 試料

B-1 試料において、明瞭なカルサイトのピークが確認でき、19°には未同定のピークがあるが、B-2 試料では明瞭ではない。(001)回折ピークのシフトは B-1 試料でわずかに認められるが、B-2 試料では起きていない。このことは、B 試料ではモンモリロナイトの K 置換がほとんど進んでいないことを反映している。一方、BL 試料（ブランク試料）では確認されている石英のピークはこれらの試料では確認できなかった。

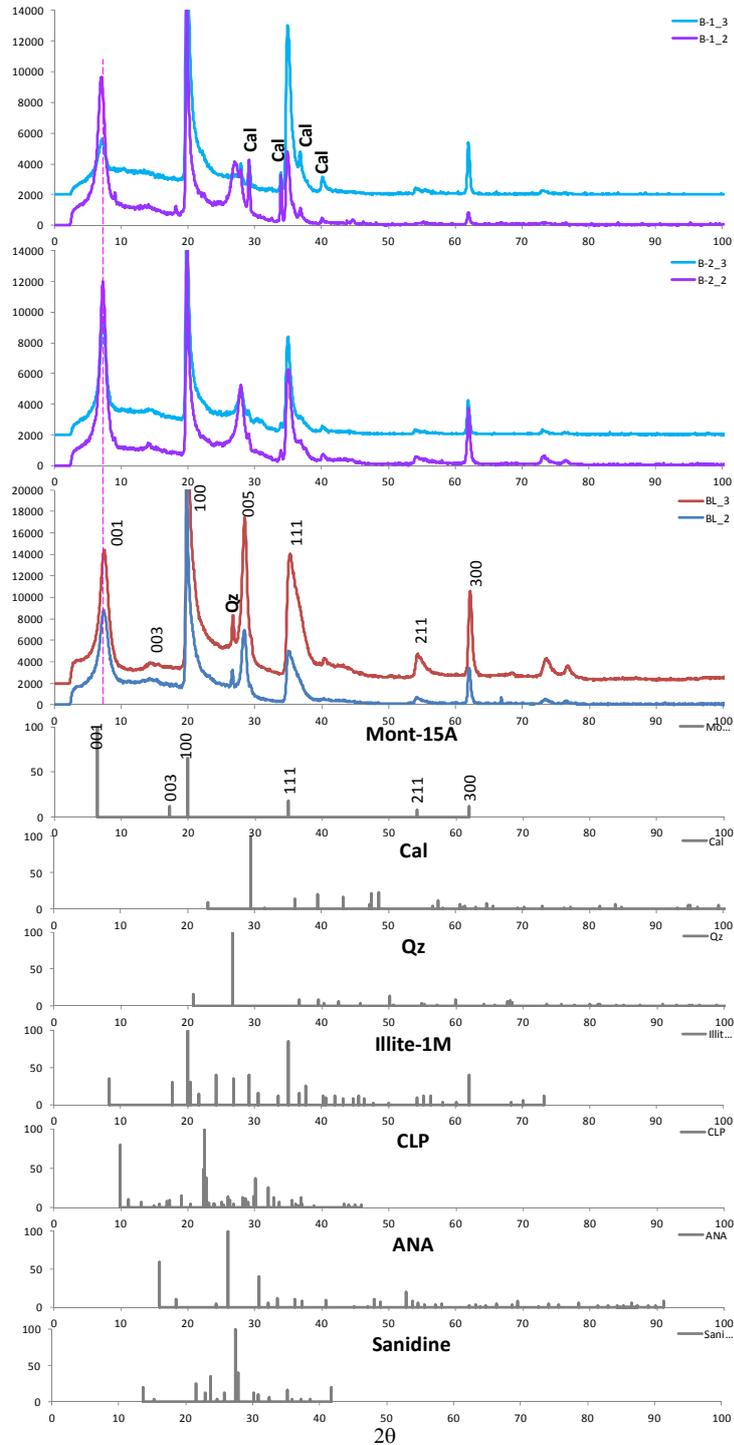


図 2.1.2-78 B 試料と BL 試料（ブランク試料）の  $\mu$ -XRD 分析

#### h. エチレングリコール処理による定方位 XRD

A 試料、B 試料、BL 試料（ブランク試料）は、超音波による純水分散の後、シリコン 001 基板上に滴下し、大気下乾燥させ定方位処理とした。さらにこれらは、密閉容器内において、エチレングリコール(以下、EG)の加熱（60℃）蒸着を行い、卓上型 XRD 装置、Bruker D2 PHASER による測定に供した。図 2.1.2-79 に結果をまとめて示す。

$\mu$ -XRD 測定で観測された石英のピークは認められず、 $29^\circ$  のカルサイトと、 $33^\circ$  の未同定ピークが確認された。純水分散試料では、表面や層間に付着、吸着している電解質が除去されないまま乾燥して試料として測定されている可能性がある。そこで、陰陽イオン交換樹脂を用いて、純水分散試料から脱イオン処理を行ったものについて、同様の定方位処理を行い、風乾後の試料と、それらをエチレングリコール処理したものについて測定しなおした。それらの結果を図 2.1.2-80 及び図 2.1.2-81 に示す。

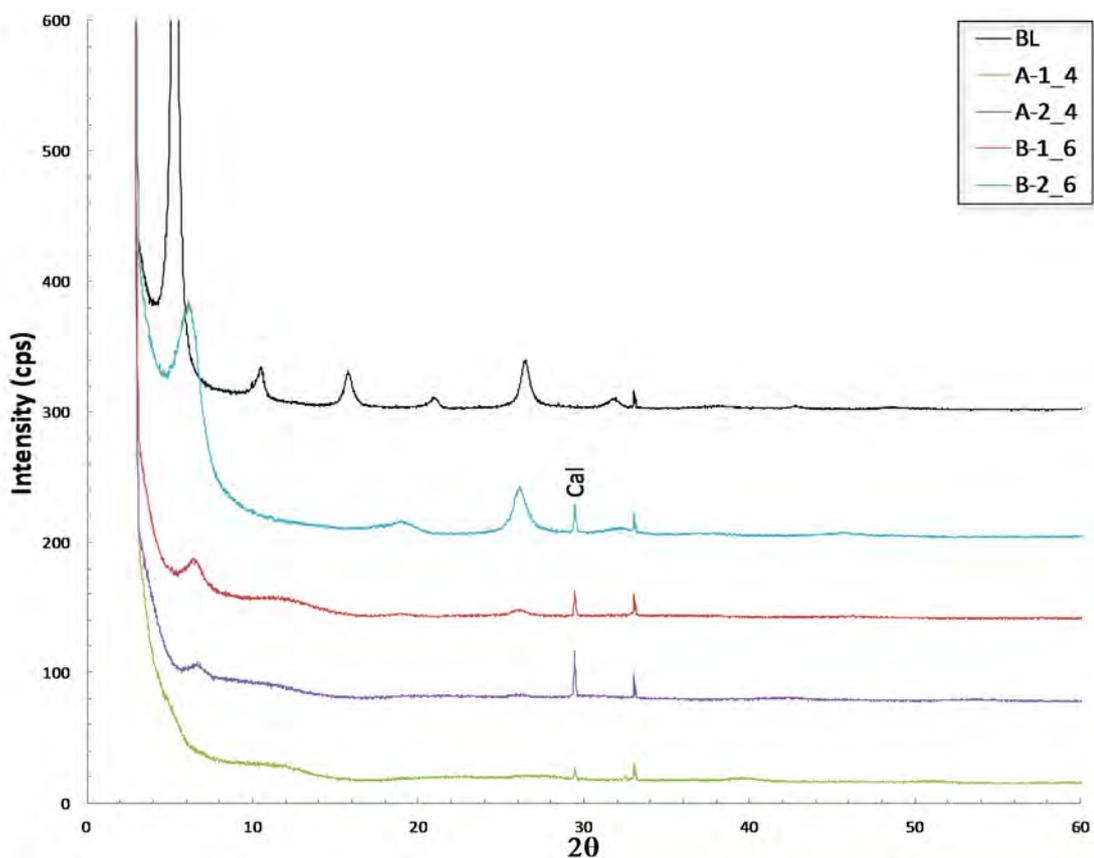


図 2.1.2-79 定方位 EG 処理変質試料の XRD パターン

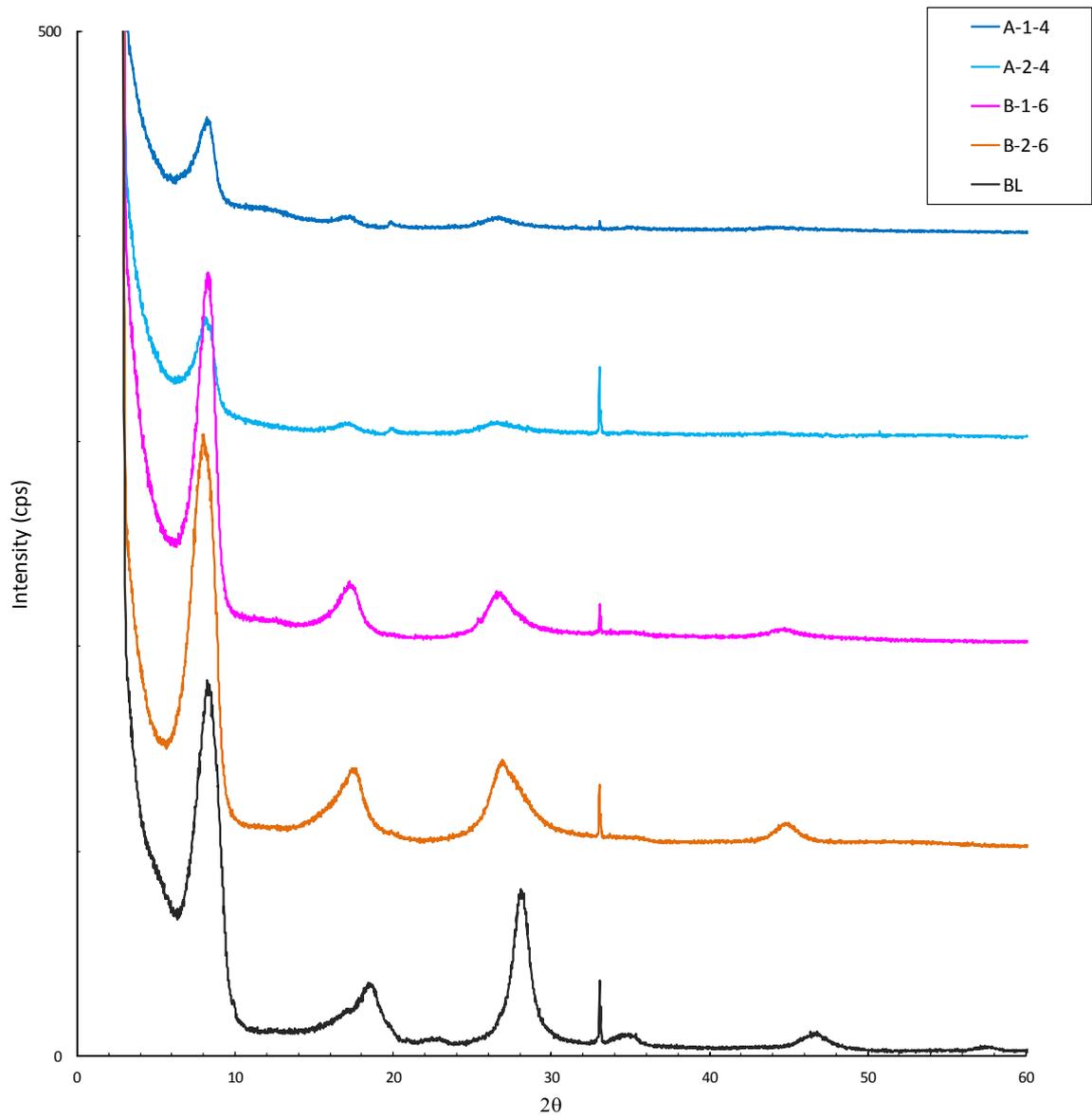


図 2.1.2-80 定方位変質試料の XRD パターン

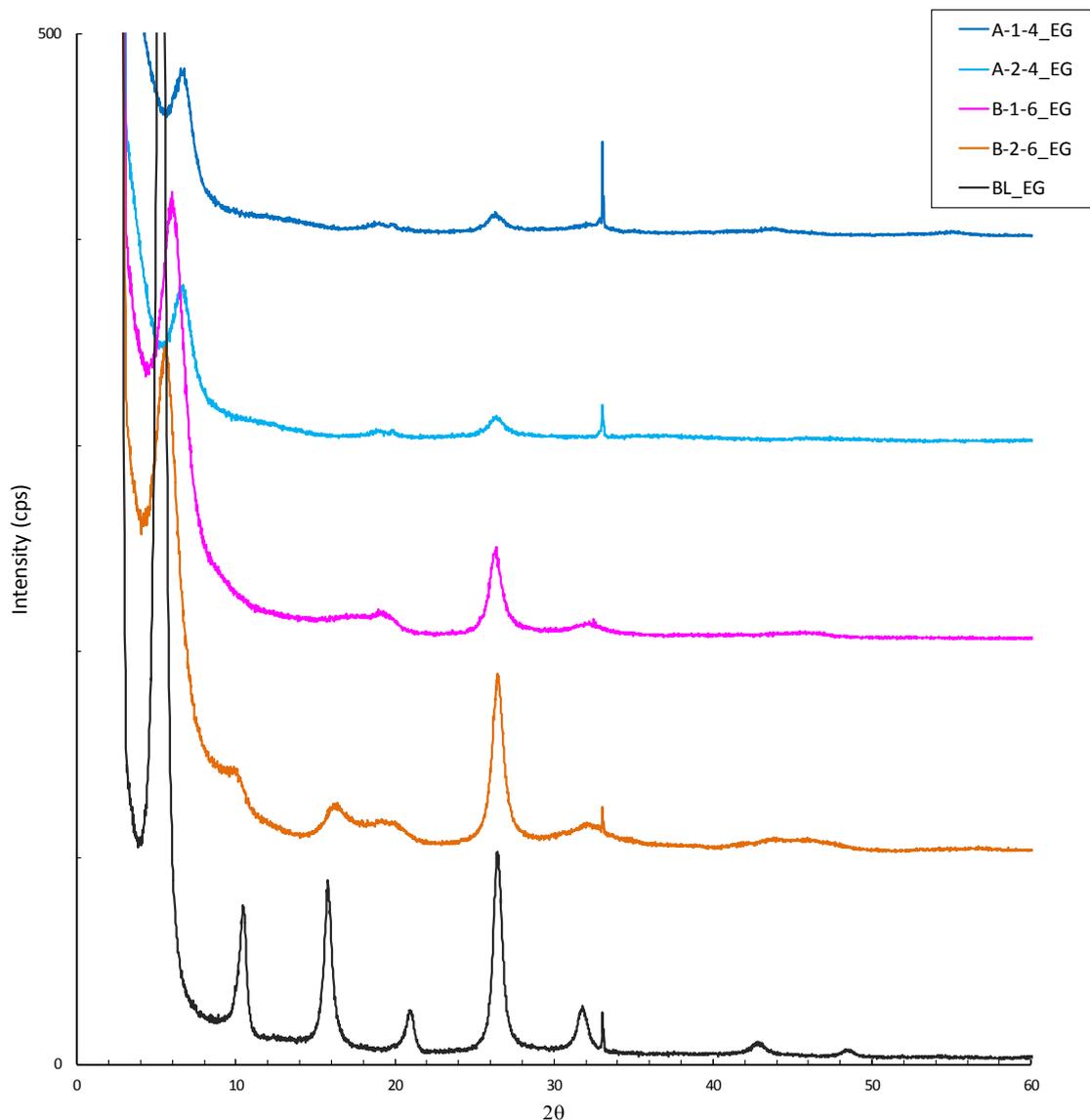


図 2.1.2-81 定方位 EG 処理変質試料の XRD パターン

i. イライト化の評価

Region-I 溶液による変質で起きるイライト化はモンモリロナイトで最も懸念される変質反応であるが、一般にはその評価は、EG 処理した試料の XRD パターンより行う。図 2.1.2-79 におけるブランク試料は低角側から(001)、(002)、(003)における回折ピークであり、EG は 2 分子層を形成して  $d_{001} = 16.9 \text{ \AA}$  の膨潤状態となる。したがって、これらのピークは、スメクタイト/イライト混合層形成前では、 $2\theta_{001} = 5.22$ ,  $2\theta_{002} = 10.46$ ,  $2\theta_{003} = 15.72$  となる。この 3 つのピーク間の変位量  $\Delta 2\theta_1 = 2\theta_{002} - 2\theta_{001}$ ,  $\Delta 2\theta_2 = 2\theta_{003} - 2\theta_{002}$  を用いる渡辺(1981, 1986)[8][9]、Watanabe (1988)[10]や Tomita et al. (1985)[11]によるビジュアルインスペクション法によりイライト化率を求めることができる。表 2.1.2-18 にはピーク位置とその結果得られたイライト化率の推定値を示す。

表 2.1.2-18 変質試料のイライト化率推定値

Sample ID	$2\theta_1$	$2\theta_2$	$2\theta_3$	$\Delta_1$	$\Delta_2$	ILL%
A-1-4_EG	6.680	12.051	18.841	5.371	6.790	65
A-2-4_EG	6.477	12.153	18.821	5.676	6.668	62
B-1-6_EG	6.376	11.261	18.517	4.885	7.256	60
B-2-6_EG	5.626	10.067	16.247	4.441	6.181	40
BL_EG	5.281	10.409	15.780	5.128	5.371	0

ピークが減衰しているものがあり、正しく推定できないものがあるが、BL 試料はゼロ、密度  $0.2 \text{ Mg/m}^3$  の A-1\_4 試料は 65%、密度  $0.5 \text{ Mg/m}^3$  の B-1 試料でも同様の 60%を示した。この推定値は非常に大きな値であり、この値が適正な推定であるとする、 $70^\circ\text{C}$ で短時間にイライトが生成することになり、セメント溶脱水 (Region I) の影響を詳細に検討する必要があると考えられる。

(3) セメント溶脱模擬水通水に伴うモンモリロナイトの変質に関する化学解析

Region1 相当のセメント浸出模擬液を通水したカラム試験の結果、一定期間経過後、流量が急激に増加した。乾燥密度  $0.2 \text{ Mg/m}^3$  及び  $0.5 \text{ Mg/cm}^3$  とともに同様に流量が増加した。流量の増加は、モンモリロナイトが K 型化したことで膨潤力を失い、透水性が上昇したと推定された。

そこで、クニピア F をセメント模擬液に浸漬したときのイオン型を計算し、モンモリロナイトのイオン型の割合を実験結果と比較することとする。

1) 計算方法

Region1 相当のセメント浸出模擬液に、クニピア F をバッチ浸漬した状態を模擬して計算を行う。クニピア F の浸漬前のイオン型化割合は、Na 型 100%とした。2 種類の乾燥密度で浸漬した場合を計算した。計算ケースを表 2.1.2-19 に示す。

セメント浸出模擬液の組成は普通ポルトランドセメントを想定し、表 2.1.2-20 のように設定した。イオン型は液相の組成に応じて変化する。計算に用いたイオン交換反応選択係数を表 2.1.2-21 に示す。

表 2.1.2-19 クニピア F のバッチ浸漬を模擬した計算ケース

ケース番号	乾燥密度 ( $\text{Mg/m}^3$ )	液相
A01	0.2	セメント浸出模擬液
B01	0.5	セメント浸出模擬液

表 2.1.2-20 セメント浸出模擬液

元素	濃度 (mol/L)
Na	0.2
K	0.3
Ca	1.1e-3
(*)JNC-TN8400-2005-024 を参照。	

表 2.1.2-21 イオン交換反応選択係数 (TRU-2)

	2ZNa-Z2Ca	ZNa-ZK	2ZNa-Z2Mg	ZNa-ZH
logK	0.69	0.42	0.67	1.88

## 2) 計算結果

乾燥密度  $0.2\text{Mg/m}^3$  の場合の計算結果 (ケース A01) を図 2.1.2-82 及び図 2.1.2-83 に示す。セメント模擬液に浸漬することによって、Na 型 100% から、K 型が優勢になることが分かる。また、Na 型化割合が減少することによって透水係数が増加した。透水係数は、TRU-2 の緩衝材の透水係数を求める式と同一の式で試算した。

乾燥密度が  $0.5\text{Mg/m}^3$  の場合の計算結果 (ケース B01) を図 2.1.2-84 及び図 2.1.2-85 に示す。セメント模擬液に浸漬することによって、Na 型 100% から、K 型の割合が増加しているが、浸漬後も Na 型の割合がもっとも多いことが分かる。乾燥密度が  $0.5\text{Mg/m}^3$  の場合は、乾燥密度  $0.2\text{Mg/m}^3$  の場合と比較して、セメント模擬液に対するモンモリロナイトの割合が多く、Na 型の初期の量が多いため、浸漬後も Na 型のモンモリロナイトが多く残ったと考えられる。透水係数を TRU-2 の緩衝材の透水係数を求める式で試算すると、浸漬後には Na 型の割合が減少し、透水係数が上昇していることが分かる。ただしその上昇は乾燥密度  $0.2\text{mg/m}^3$  (ケース A01) に比較して小さい。

以上のように、圧縮程度によって、K 型の度合いが異なることが明らかになり、この結果は図 2.1.2-73 に示した実験結果と整合する。しかし、A の試料では、通水後の試料のほとんどが K 型化していたように見える結果であったこととは、その度合いは一致していない。解析で与えた条件等 (例えばイオン交換反応選択係数など) が適切ではなかった可能性もあるが、特定するための裏付けがないため、詳細に検討する必要があると考える。

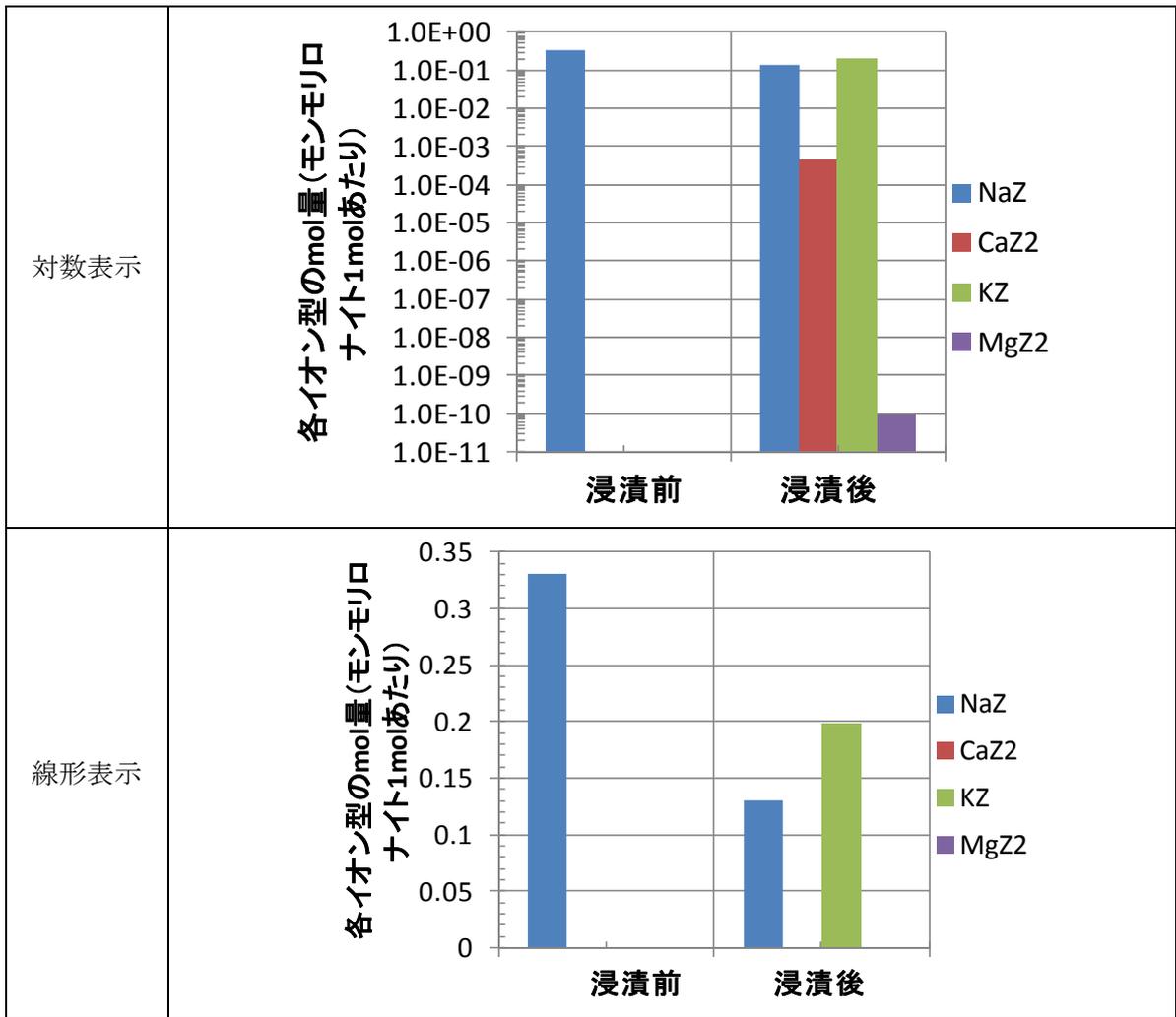
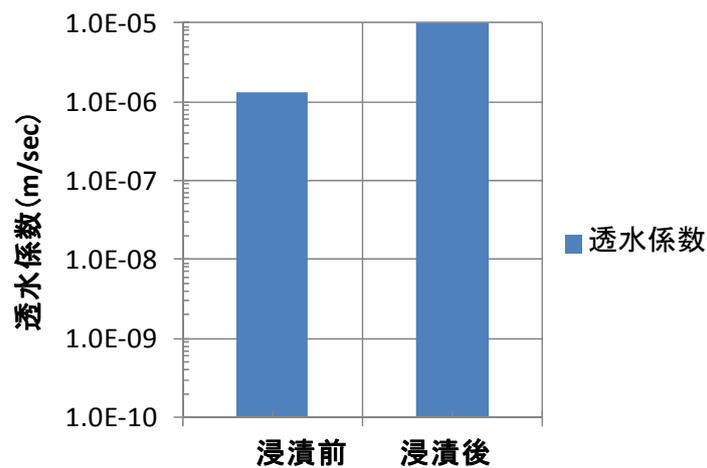


図 2.1.2-82 セメント模擬液に浸漬前及び浸漬後のモンモリロナイトのイオン型の量 (ケース A01)



(浸漬前はNa型100%で膨潤していると仮定している。浸漬後はセメント模擬液とイオン交換反応のみ起こすとして試算した。)

図 2.1.2-83 セメント模擬液に浸漬前及び浸漬後の透水係数 (ケース A01)

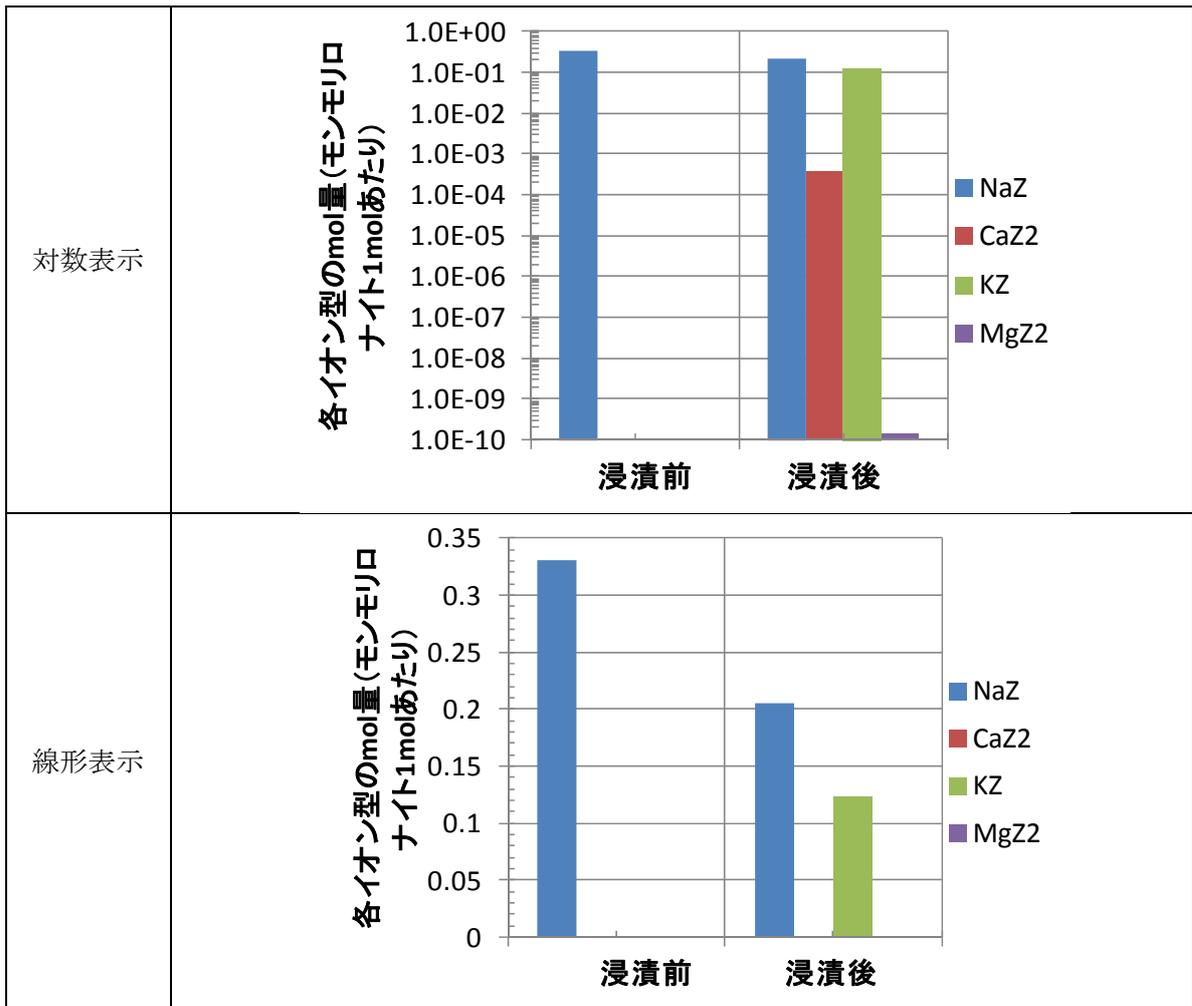
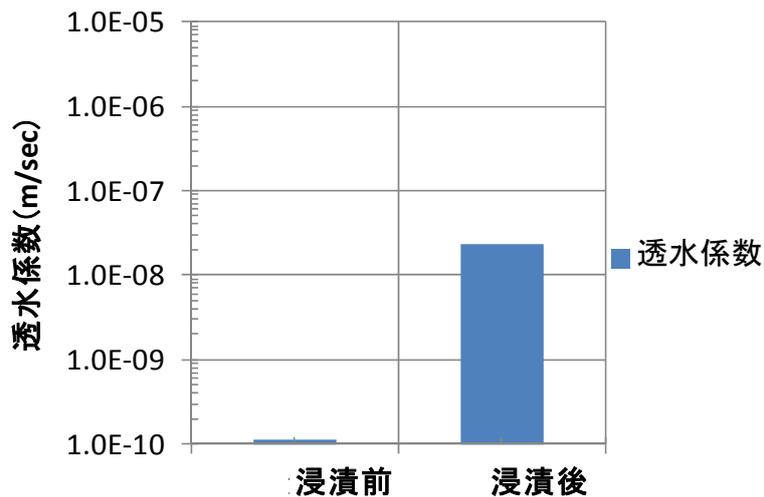


図 2.1.2-84 セメント模擬液に浸漬前及び浸漬後のモンモリロナイトのイオン型の量(ケース B01)



(浸漬前は Na 型 100%で膨潤していると仮定している。浸漬後はセメント模擬液とイオン交換反応のみ起こすとして試算した。)

図 2.1.2-85 セメント模擬液に浸漬前及び浸漬後の透水係数 (ケース B01)

#### (4) 考察

カラムに充填したモンモリロナイト（クニピア F）に模擬セメント平衡水を通水した試験、その浸出液及び通水試験後の固相の分析の結果、以下が確認された。

- ・モンモリロナイトの溶解は、一部で確認された（ $6.03 \times 10^{-13}(\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec})$ ）ものの、大部分は、今回の分析で確認されるレベルではなかった。
- ・モンモリロナイトが K 型になっていることが示唆された。
- ・モンモリロナイトがイライト化していた可能性もある。
- ・二次鉱物の生成は SEM、XRD で認められたが、同定できなかった。
- ・通水試験途中で、透水性が 1000 倍程度上昇し、モンモリロナイトの K 型化に伴う膨潤性の低下（＝止水性の低下）及び通水液のイオン強度が要因であったと考えられる。
- ・化学解析では、密度により K 型化の度合いが違ふことは示すことができたが、試験結果の再現はできなかった。

当初の本試験の目的としては、カラム法による圧縮した条件でモンモリロナイトの処分場環境での溶解に伴う、人工バリア材料としての評価を主眼においていたが、通水試験途中で急激に透水性が上昇し、模擬セメント平衡水とモンモリロナイトが接触する時間が短いため、溶解に至らなかった。また、モンモリロナイト（クニピア F）に少量含まれている石英（玉髓）の溶解は、粉末 X 線回折分析から確認されたが、モンモリロナイトはほとんど溶解していなかった。このことから、供給されるイオンが少ないために二次鉱物の生成量が少なく、確認されなかった。

上記の透水性の急激な上昇の要因として、相対湿度制御 X 線回折分析から、モンモリロナイトが K 型化されたことがわかった。元のナトリウム型モンモリロナイトに比べ、カリウム型モンモリロナイトは、膨潤性が低下する。その結果、モンモリロナイト構造内に取り込まれる水が減少し、膨潤量が減少することにより、間隙を埋める量が減少したことにより、透水性が急増したものと推察された。ただし、本検討は、このカリウム型化が透水性に与える影響を目的として実施していないため、カリウム型化の影響を、定量的に評価はできていない。また、イライト化が起こっていることもエチレングリコール処理による XRD 解析から示唆されたが、この現象も精査する必要がある。

### 2.1.3 国内産モンモリロナイトの特性データ取得

#### (1) クニピア P 試料の全岩化学成分の分析 (ICP-AES、真空抽出法)

クニピア P はクニミネ工業㈱がベントナイトより選鉱、水処理などによって純度を高めて製造した精製モンモリロナイト試料の製品名である。その高純度ゆえに、これまで数々の諸研究室において室内試験に用いられており、その鉱物化学的特性は共通情報として大事な情報である。

今回は、そのクニピア P 試料の主要元素組成を、最もトレーサビリティの高い湿式分析法である ICP-AES 法で、含水量は真空抽出法で分析して決定した。用いたクニピア P 試料は Lot#KIE-02136 および 051114 の 2 つであり、参照試料として同じく精製モンモリロナイトのフレーク状試料であるクニピア G も分析した。

ICP-AES による分析のため、粘土試料は以下の手順で溶液試料の調整をした。

- ① アルミナるつぼ内で 980°C 加熱を 15-30 分間。
- ② 白金るつぼ内で四ホウ酸リチウム溶解。
- ③ ホットスターラーを用いてテフロンビーカー内で 70°C、5M HCl 溶解。

これらのフロー図を図 2.1.3-1 に示す。

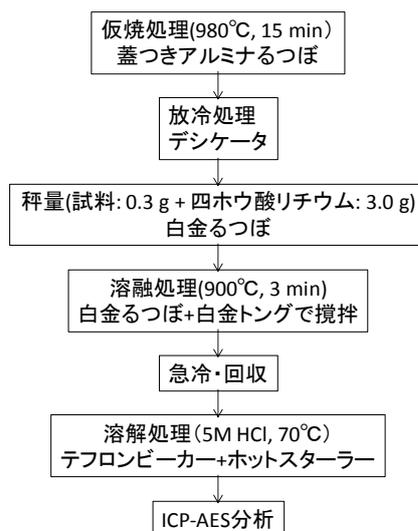


図 2.1.3-1 ICP-AES による全岩分析のフロー図

一方、含水量の分析は、段階加熱が可能な真空ラインを用いた。吸着水や層間水などの低温で抽出される水分については、130°Cでの加熱排気によって予め熱処理を行い、放冷したものを秤量して分析試料とした。真空ラインでの脱水処理は構造水として抽出可能な 200-1000°Cの段階加熱を 1 時間内で行い、得られた H<sub>2</sub>O はコールドトラップに、H<sub>2</sub> は 900°Cの CuO カラム内で H<sub>2</sub>O に変換してコールドトラップに捕集し、最終的に Zn ショットと共に石英管に移し、それをブロックヒーターによって 420°Cで 6 時間加熱して H<sub>2</sub> に還元して、その水素の圧力を質量分析計 VG OPTIMA の出力を読み取ることで定量し、含水量とした。図 2.1.3-2 には段階加熱式真空抽出ラインの模式図を、図 2.1.3-3 には分析手順のフロー図をそれぞれ示す。

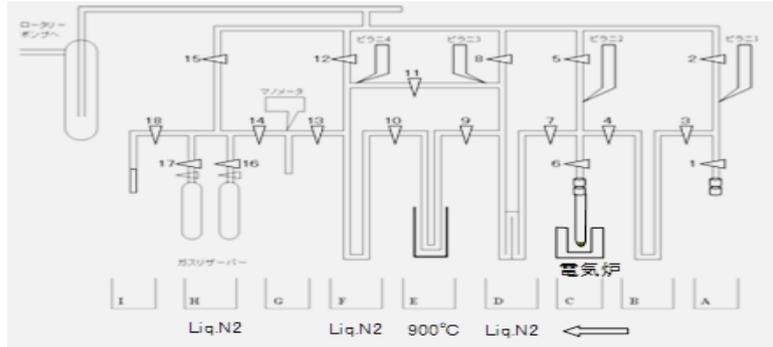


図 2.1.3-2 段階加熱式真空抽出ライン

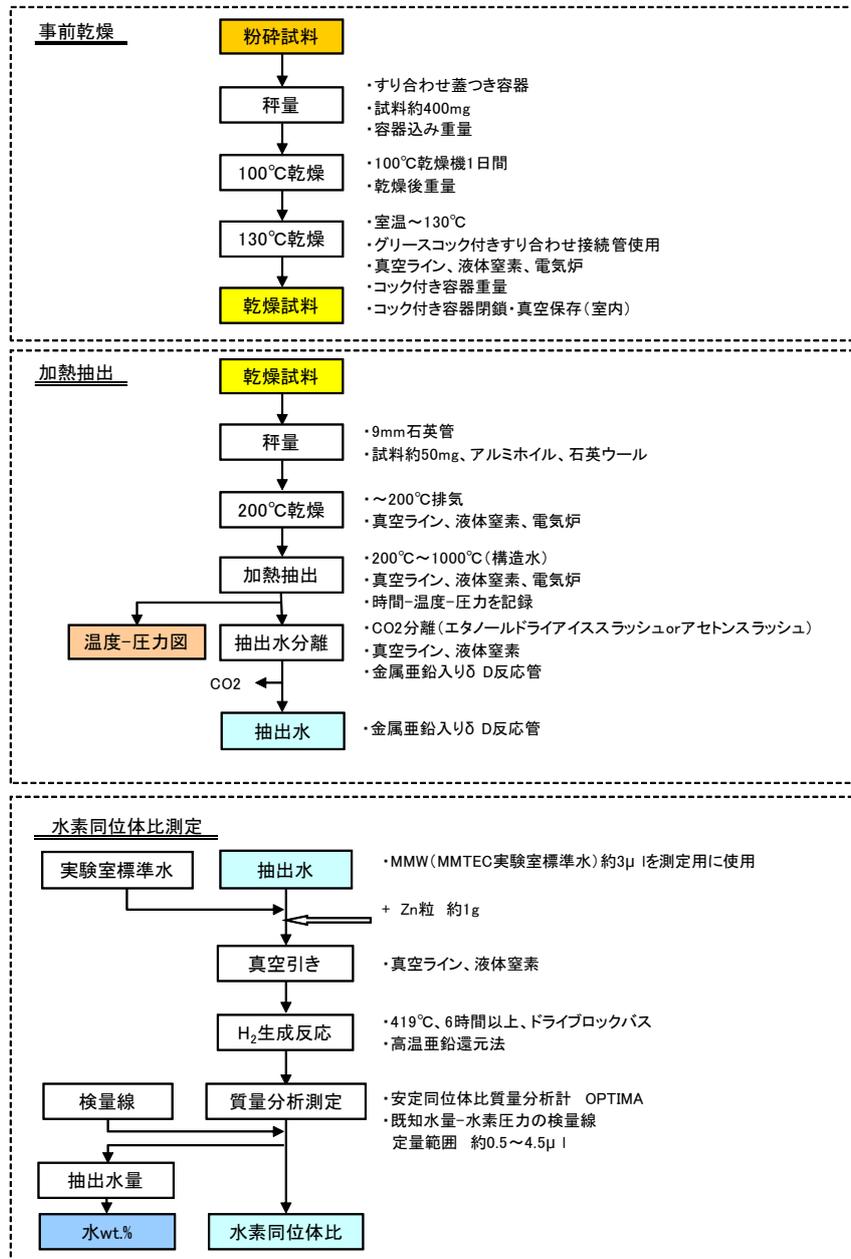


図 2.1.3-3 段階加熱真空抽出ラインによる粘土の含水量測定フロー図

質量分析計による水素の圧力測定では、安定同位体比 D/H の測定も同時に実施し、完全抽出の判断材料とした。結果を表 2.1.3-1 示す。

表 2.1.3-1 クニピア試料の含水量と $\delta D$  分析結果

No.	試料名	分析件数	分析番号	分析結果	
				真空抽出法による含水量(w t.%)	水素安定同位体比 $\delta D_{SMOW}$ (‰)
1	Kunipia-P Lot#KIE02136	3	1-1	4.82	-35.0
			1-2	4.82	-83.5
			1-3	4.76	-82.2
2	Kunipia-G Lot#K02250	2	2-1	4.69	-81.5
			2-2	4.72	-81.0
3	Kunipia-P Lot#051114	2	3-1	4.68	-74.4
			3-2	4.74	-82.7

水素同位体分析は、空気中の水蒸気などの影響が強いため、高精度分析には注意を要する。そこで複数回の抽出を実施して、分析結果の収束性を確認するのが望ましい。今回の分析結果では、3 試料において、含水量と D/H 比の標準海水 SMOW に対する千分率偏差である $\delta D$  値の良好な収束が確認できたため、最終的に得られた値を代表値として判断した。クニピア P の含水量は 4.72~4.76 wt.% であり、 $\delta D$  値は-81.0~-82.7‰であることがわかった。この含水量は、Yokoyama et al. (2005)[12]で報告されている構造式から計算した  $H_2O$  wt.% = 4.82 よりもやや小さな値である。

ICP-AES および段階加熱真空抽出法によって分析されたロット番号の異なる 2 つのクニピア P の全岩化学組成を表 2.1.3-2 に表す。

表 2.1.3-2 クニピア P の全岩化学組成

Oxide wt. %	Kunipia-P_4(KIE-02136) n = 3	Kunipia-P_5(051114) n = 2
SiO <sub>2</sub>	64.70	64.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.05	21.99
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.15	2.21
MnO	0.01	0.01
MgO	3.57	3.40
CaO	0.71	0.67
Na <sub>2</sub> O	1.82	1.87
K <sub>2</sub> O	0.11	0.10
H <sub>2</sub> O	4.76	4.74
	100.00	100.00

クニピア P の代表的な化学組成は、すでに Yokoyama et al. (2005)[12]による XRF 分析で求めた化学組成から得た構造式として紹介されている。それ以外にも、おそらく諸研究室において独自に求めた化学組成はあると思われるが、現時点での共通情報としては、Yokoyama et al. (2005)[12]が広く認知されている鉱物化学組成となる。その構造式は、酸素数を 11 として計算して、



となっているが、6 配位サイトである M サイトには Ti<sup>4+</sup>が含まれているため、厳密に表すと、チャージバランスにより OH サイトはやや水素に乏しく（水酸基以外に酸素が占有）、Oxy コンポーネントを有していることになる。構造式における今回の分析値との比較を表 2.1.3-3 に示す。

表 2.1.3-3 分析値に基づくモンモリロナイト構造式

Cation (O+OH=12)	Kunipia-P_4(KIE-02136)	Kunipia-P_5(051114)	Yokoyama
Si	3.986	3.998	3.870
Al(4)	0.014	0.002	0.130
sumT	4.000	4.000	4.000
Al(6)	1.587	1.594	1.560
Ti	0.005	0.004	0.010
Fe3+	0.100	0.102	0.090
Mn	0.001	0.001	
Mg	0.328	0.312	0.330
sumM	2.021	2.014	1.990
Ca	0.047	0.044	0.060
Na	0.218	0.223	0.390
K	0.008	0.008	0.010
sumIL	0.273	0.275	0.460
O	0.044	0.053	0.040
H	1.956	1.947	1.960
sumO(3)	2.000	2.000	2.000
FW	369.825	369.793	373.153

今回新たに得られた構造式は、クニピア P の Lot#KIE-02136, 051114 についてはそれぞれ、



と表され、両者はよく類似している。今回用いた分析が ICP-AES 法による湿式分析であるため、おそらく精度の違いなどがあり直接的な比較はできないが、真空抽出法による含水量分析を含めた完全分析であり、構造式の計算は O=11 の前提である  $2(\text{OH}^-) = \text{O}^{2-}$ ではなく、 $\Sigma(\text{O}^{2-} + \text{OH}^-) = 12$  をベースにした H を含めた陽イオン数計算であることに留意されたい。

ほとんどの元素で類似の結果を示したが、今回の分析結果で明らかになった組成的特徴は、4 配位 Al は従来値よりも少ないこと、Ti や Mn はほとんど含まれていないということ、層間イオンの Na はやや少なく、理想的な Na モンモリロナイトの構造式(sumIL < 0.3)に近い結果を示した。

層間イオン組成は、粘土の特性値として知られる陽イオン交換容量(CEC, meq/100g)からも推定可能である。既往のデータとしては、Kunipia-P について佐藤(2007)による CEC 測定値を参照した。今回 Kunipia-P モンモリロナイトの構造式が求められたので、その式量(Formula weight: FW)が計算できる。例えば 051114 試料では FW = 369.763 であるので、試料は異なるが類似の精製モンモリロナイトである Kunipia-F の CEC を求める際に分析された交換性陽イオンの化学組成(mmol/100g)から計算した構造式中の原子数(atom per formula unit: apfu)は表 2.1.3-4 に示

す通りとなる。Na および Ca は今回求めた構造式組成(それぞれ 0.223, 0.044 apfu)は、CEC 測定による推定値(0.286, 0.030 apfu)と調和的である。

表 2.1.3-4 Kunipia-P の交換性陽イオン組成と層間イオン組成

sample	Exchangable cations (mmol/100g)				CEC (meq/100g)
	Na	K	Mg	Ca	
Kunipia-F (mmol/100g)	77.2		3.3	8.0	99.8
IL cation (apfu) based on 051114 Kunipia-P (FW = 369.763)	0.286	0.000	0.012	0.030	

## (2) クニピア P 試料の熱特性分析 (DSC)

クニピア P の熱力学計算において、反応の温度依存性はモル生成エンタルピー $\Delta H_f$  と固体の定圧モル比熱  $C_p$  によって大きく支配される。そのために本試験では、 $C_p$  値の測定を示差走査熱量系 DSC(Differential Scanning Calorimetry)によって評価した。図 2.1.3-4 には用いた測定装置 (Shimadzu DSC-60)の写真を示す。



図 2.1.3-4 示差走査熱量計(Shimadzu DSC-60)

DSC では一定昇温、降温速度のもとで、参照試料としてのアルミカップと測定試料+アルミカップの間の熱流量を測定している。作業標準試料として、既知の物質中熱容量が最も小さいダイヤモンド(CVD ダイヤモンド)を測定し、文献値とのずれを補正した。ダイヤモンドとクニピア P モンモリロナイトの測定結果を図 2.1.3-5 に示す。ダイヤモンドとクニピア P のモル量を計算する際には、式量として 12.011, 378.53 (表 2.1.3-3 より計算) をそれぞれ用いた。また、Johnson et al. (1992)[13]の SUPCRT92 ソフトウェアのデータベースに用いるために、この熱容量の温度依存性については、Maier-Kelley 式、 $a + bT + cT^2$  にフィッティングしてパラメータの a, b, c を求めた。

しかし、モンモリロナイトは昇温過程で層間水の脱水が起きるために、大きな熱量変動がおこる。今回の DSC 分析値は一度加熱冷却したものを再測定することで無水（層間水がないという意）モンモリロナイトに処理した試料におけるものである。ゼオライトなどの水和しやすい鉱物での熱容量特性の違いについては、Ransom and Helgeson (1994)[14]において議論されていて、層間水の熱容量が加算される可成性があるとされているので、今回の Kunipia-P の場合も層間水の熱容量を加算して、実際のモンモリロナイトとして復元する必要がある。

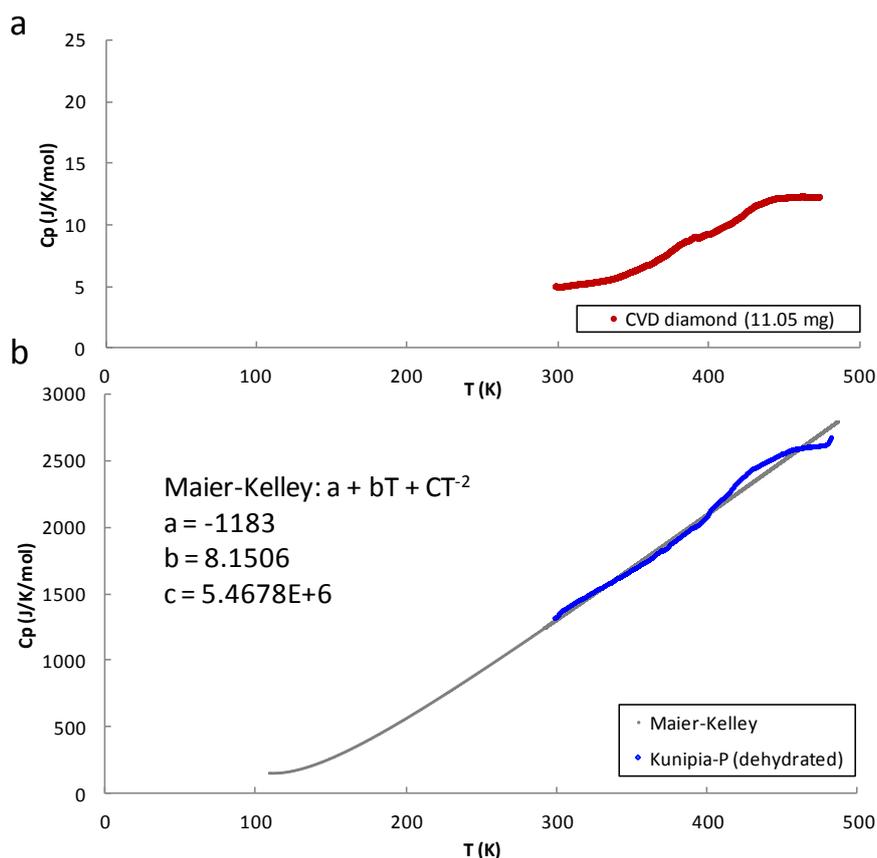


図 2.1.3-5 DSC により求めた鉱物の熱容量の温度依存性(a: CVD diamond; b: Kunipia-P)

### (3) 計算コード用データの作成

#### 1) logK の確認

この化学組成をもつクニピア P の溶解度の確認のために純水との平衡試験を実施した。手法は Huang and Kiang (1973)[15]、Huang and Keller (1973)[16]による鉱物のバッチ平衡試験法に従った。試料はクニピア P の Lot#051114 とクニピア G の 2 つである。以下に試験手順を示す。

- ① バッチ反応容器として PP 製 250 ml ボトルに 3.0 g の粉末試料を量り取る。
- ② He-H<sub>2</sub> バブリングした脱気水 250 ml を加えて分散させる。
- ③ サーミスタ制御のウォーターバス内で 25±0.1°C を維持し、シェーカーで攪拌する。
- ④ この状態で、バッチ溶解平衡させる (131 日間)。

図 2.1.3-6 に試験の概念図を示す。

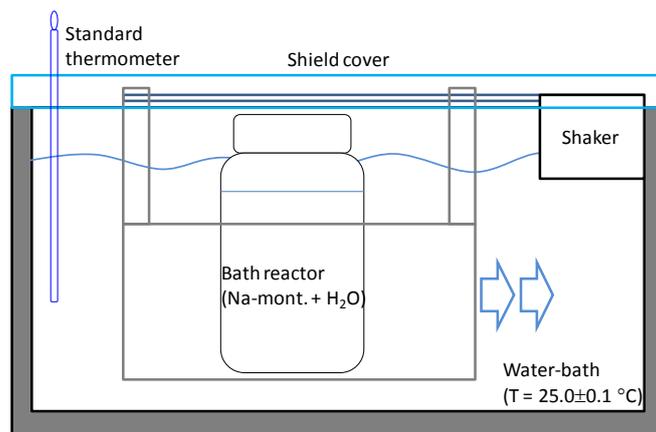


図 2.1.3-6 バッチ平衡試験の概念図

131 日後に得られた平衡溶液の ICP-AES 分析結果を表 2.1.3-5 に示す。

表 2.1.3-5 131 日後の平衡溶液の化学組成

ID		3_K-P#8	4_K-P#9
Duration	DL(ppm)	4month	4month
Si (ppm)	0.110	13.069	12.832
Al (ppm)	0.223	0.223	0.223
Fe (ppm)	0.035	0.035	0.035
Mg (ppm)	0.013	0.013	0.013
Ca (ppm)	0.025	0.581	0.530
Na (ppm)	0.107	117.409	97.966
K (ppm)	0.023	0.685	0.614
Cl (ppm)		7.84	6.49
SO4 (ppm)		34.70	26.23
Si (mM)		0.4654	0.4569
Al (mM)		0.0083	0.0083
Fe (mM)		0.0006	0.0006
Mg (mM)		0.0005	0.0005
Ca (mM)		0.0145	0.0132
Na (mM)		5.1070	4.2612
K (mM)		0.0175	0.0157
Cl (mM)		0.2212	0.1831
SO4 (mM)		0.3612	0.2731
pH		8.83	9.63

得られた溶液の化学組成より、Si に比べて明らかに Al が乏しい（検出限界値以下）もしくは逆の Al に比べて Si が過剰であることがわかる。さらに Na も異常に高い濃度を示している。また、陰イオンである Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度が高い。これらの特徴より、このクニピア P は初期状態ではなんらかの余分な塩類が付着していて、それによってバックグラウンド元素

として、Na, Si, Cl, S を過剰に保持していた可能性が高い。特に S は FeS 由来のものが反応中に酸化して生じた  $\text{SO}_4^{2-}$  であると考えられる。

そこで、含まれていたと思われる余分な塩類を取り除くために、以下の操作を行った。

- ① 上記の測定に用いた元の懸濁溶液を自然沈降させる。
- ② 下部 10 ml を除外した上部の懸濁溶液を分取する。
- ③ 遠心分離によって固相分離する。
- ④ エタノール洗浄によって完全に余分な溶液を洗い落とす。
- ⑤ 真空乾燥処理をする。
- ⑥ 試料を秤量し直し、先の測定と同一液固比 (3.0g/250ml) で懸濁させる。
- ⑦ バッチ平衡処理を再開。

この操作により、不純物や吸着成分として予想されるシリカを洗浄除去できたとして、48 および 91 日後に得られた平衡溶液の分析結果を表 2.1.3-5 に示す。ICP-AES 分析値の精度を確認するため、Si についてはモリブデンブルー法によって追試を行い、ほとんど違いがなかったことを確認している。また Al については、ICP-AES 分析の理論的な検出限界値 (DL: バックグラウンドカウント値と検量線の標準誤差値の総和を濃度換算したもの) 以下であったため (表 2.1.3-5 参照)、ICP-MS による分析を追試し、その分析値を採用してある。Fe, Ca, Mg に関しては、検出限界値以下であったため、濃度としては検出限界値で示した。

表 2.1.3-6 91 日後の平衡溶液の化学組成

	Batch-3	Batch-3	Batch-4	Batch-4	Average 91d	H&K (1973)
Temperature (°C)	25	25	25	25	25	25
Duration (d)	48	91	48	91	91	102
Si (mM)	2.08E-01	2.13E-01	2.17E-01	2.17E-01	2.16E-01	1.61E-01
Al (mM)	2.76E-03	1.55E-03	3.04E-03	1.82E-03	2.14E-03	3.71E-03
Fe (mM)	1.86E-03	5.67E-04	1.86E-03	5.67E-04	9.98E-04	2.87E-02
Ca (mM)	1.09E-03	8.31E-04	1.09E-03	8.31E-04	9.16E-04	8.23E-03
Mg (mM)	3.19E-04	3.56E-04	3.19E-04	3.56E-04	3.44E-04	3.93E-02
Na (mM)	7.63E-01	9.40E-01	5.97E-01	7.95E-01	7.77E-01	1.70E+00
K (mM)	3.86E-03	2.28E-03	3.70E-03	2.69E-03	2.89E-03	1.69E-02
pH	9.52	9.40	9.48	9.40	9.43	8.20

91 日後に得られた 2 つの平衡溶液の平均組成を見ると、Huang and Keller (1973) による Wyoming 産モンモリロナイトでの平衡溶液組成と比較して、Fe, Ca, Mg が顕著に低い濃度を示している。特徴として Kunipia-P の平衡濃度の Si は Wyoming 産モンモリロナイトのそれよりやや高く、そのためか pH も 1 以上高い。

この平衡溶液の組成と、Kunipia-P モンモリロナイト(051114)の化学組成と平衡溶液の化学組成(Batch-3&4 の平均値)に基づき、logKs 計算を行った。この計算のために、Phreeqc による活量計算を利用した。表 2.1.3-7 には Huang and Keller (1973) に基づく計算結果を示す。

表 2.1.3-7 クニピアPの熱力学データの計算結果（その1）

Result 1: Kunipia-P (051114) based on Huang and Keller (1973)				
$(\text{Na}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{K}_{0.01})(\text{Al}_{1.59}\text{Fe}_{0.10}\text{Mg}_{0.31})(\text{Si}_{4.00}\text{Al}_{0.00})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10.00\text{H}_2\text{O} = 0.22\text{Na}^+ + 0.04\text{Ca}^{2+} + 0.01\text{K}^+ + 1.59\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.10\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 0.31\text{Mg}^{2+} + 4.00\text{Si}(\text{OH})_4$				
Species	$n_i$	Mole/litter	$a_i$	$\text{Log}a_i$
Na+	0.22	7.774E-04	7.58E-04	-3.121
Ca2+	0.04	9.159E-07	8.34E-08	-7.079
K+	0.01	2.889E-06	2.82E-06	-5.550
Al(OH)4-	1.59	2.135E-06	2.08E-06	-5.682
Fe(OH)2+	0.10	9.981E-07	6.06E-07	-6.218
Mg2+	0.31	3.436E-07	3.14E-07	-6.504
H4SiO4	4.00	2.156E-04	1.65E-04	-3.782
H+	0.00	pH = 9.40	3.98E-10	-9.400
$\Delta G^0_r = \Delta G_r(\text{products}) - \Delta G_r(\text{reactants})$				
<b>LogKs</b> <span style="float: right;"><b>-27.82</b></span>				
$\Delta G^0_r = -1.364\text{LogKs}$ (dG = -RTlnKs; T = 298.15 K)				
Nernst eq.				
$\Delta G_r$ (kcal/mol) reactants	37.95		37.95	
$\Delta G_r$ (kcal/mol) products	-1216.95		$= \sum n_i \Delta G^0_f(r_i) - (\sum n_i Z_i - 12) \Delta G^0_f(\text{H}_2\text{O})$	
<b><math>\Delta G^0_r</math> (kcal/mol)</b>	<b>-1254.90</b>			
<b><math>\Delta G^0_r</math> (kJ/mol)</b>	<b>-5258.29</b>			

同様に溶解反応は、各陽イオンの水和物形成過程であるとする Mattigod and Sposito (1978)による熱力学モデルによる計算結果を表 2.1.3-7 示す。

表 2.1.3-8 クニピアPの熱力学データの計算結果 (その2)

Result 2: Kunipia-P (051114) based on Mattigod and Sposito (1978)				
$(\text{Na}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{K}_{0.01})(\text{Al}_{1.59}\text{Fe}_{0.10}\text{Mg}_{0.31})(\text{Si}_{4.00}\text{Al}_{0.00})\text{O}_{10}(\text{OH})_{2.0} + 10.00\text{H}_2\text{O} = 0.22\text{NaOH} + 0.04\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.01\text{KOH} + 1.59\text{Al}(\text{OH})_3 + 0.10\text{Fe}(\text{OH})_3 + 0.31\text{Mg}(\text{OH})_2 + 4.00\text{Si}(\text{OH})_4$				
Species	$n_i$	Mole/liter	$a_i$	$\text{Log}a_i$
Na+	0.22	7.774E-04	7.58E-04	-3.121
Ca2+	0.04	9.159E-07	8.34E-08	-7.079
K+	0.01	2.889E-06	2.82E-06	-5.550
Al3+	1.59	2.135E-06	2.08E-06	-5.682
Fe3+	0.10	9.981E-07	6.06E-07	-6.218
Mg2+	0.31	3.436E-07	3.14E-07	-6.504
Si4+	4.00	2.156E-04	1.65E-04	-3.782
H+	0.00	pH = 9.40	3.98E-10	-9.400
$\Delta G^0_r = \Delta G_f(\text{products}) - \Delta G_f(\text{reactants})$				
<b>LogKs</b> <span style="float: right;"><b>-27.82</b></span>				
$\Delta G^0_r = -1.364\text{LogKs}$ (dG = -RTlnKs; T = 298.15 K)				
Nernst eq.				
$\Delta G_f$ (kJ/mol) reactants	158.82			
$\Delta G_f$ (kJ/mol) products	<b>-5145.83</b> = $\sum n_i \Delta G^0_f(r_i) - (\sum n_i Z_i - 12) \Delta G^0_f(\text{H}_2\text{O})$			
<b><math>\Delta G^0_r</math> (kJ/mol)</b>	<b>-5304.65</b>			
<b><math>\Delta G^0_r</math> (kcal/mol)</b>	<b>-1267.66</b>			

さらに表 2.1.3-9 には各陽イオンの配位数に基づく生成ギブズ自由エネルギーとモル生成エンタルピーから計算する Chermak and Rimstidt (1989)モデルによる計算結果を示す。

表 2.1.3-9 クニピア P の熱力学データの計算結果 (その 3)

<b>Result 3: Kunipia-P (051114) based on Chermak and Rimstidt (1989)</b>				
$(\text{Na}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{K}_{0.01})(\text{Al}_{1.59}\text{Fe}_{0.10}\text{Mg}_{0.31})(\text{Si}_{4.00}\text{Al}_{0.00})\text{O}_{10}(\text{OH})_{2.0} + 10.00\text{H}_2\text{O} = 0.22\text{NaOH} + 0.04\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.01\text{KOH} + 1.59\text{Al}(\text{OH})_3 + 0.10\text{Fe}(\text{OH})_3 + 0.31\text{Mg}(\text{OH})_2 + 4.00\text{Si}(\text{OH})_4$				
Species	$n_i$	Mole/litter	$a_i$	<b>Log<math>a_i</math></b>
Na+	0.22	7.774E-04	7.58E-04	-3.121
Ca2+	0.04	9.159E-07	8.34E-08	-7.079
K+	0.01	2.889E-06	2.82E-06	-5.550
Al3+	1.59	2.135E-06	2.08E-06	-5.682
Fe3+	0.10	9.981E-07	6.06E-07	-6.218
Mg2+	0.31	3.436E-07	3.14E-07	-6.504
Si4+	4.00	2.156E-04	1.65E-04	-3.782
H+	0.00	pH = 9.40	3.98E-10	-9.400
$\Delta G^{\circ}_r = \Delta G_r(\text{products}) - \Delta G_r(\text{reactants})$				
<b>LogKs</b>	<b>-27.82</b>			
$\Delta G^{\circ}_r = -1.364\text{LogKs}$ Nernst eq.	(dG = -RTlnKs; T = 298.15 K)			
$\Delta G_f$ (kJ/mol) reactants	158.82	37.95 kcal/mol		
$\Delta G_f$ (kJ/mol) products	-5292.35	Integration of $g_i$ of oxide and hydroxide components		
$\Delta H_f$ (kJ/mol) products	-5660.49			
<b><math>\Delta G^{\circ}_r</math> (kJ/mol)</b>	<b>-5451.17</b>			
<b><math>\Delta G^{\circ}_r</math> (kcal/mol)</b>	<b>-1302.67</b>			

以上の結果より、クニピア P モンモリロナイトの溶解反応におけるギブズ自由エネルギー  $\Delta G^{\circ}_r$  は -5451.17 から -5258.29 kJ/mol の範囲を示し、Huang and Keller (1973)により最初に求められた Wyoming 産モンモリロナイトの  $\Delta G^{\circ}_r = -5197.7$  kJ/mol (-1242.1 kcal/mol) よりも小さな値 (小さい溶解度) を示した。

#### 2.1.4 セメントーベントナイト接触試料の採取

セメントーベントナイト接触面が長期にわたって保存されている例は少なく、実験室での試験では、6年間の試験の実績がある[17]が、人工構造物として、10年以上に冠水した状態で存在するものはほとんどない。調査した結果、スイスのNagraに該当するサンプルがあることがわかり、ベントナイトとしてクニゲルV1が用いられていることに加え、施工は当センターがGMTプロジェクトの中で行った[18]ため、施工時の情報が確実に得られることが分かった。そのため、今年度、GTSにおけるガス移行試験（Gas Migration Tests: GMT）実施跡地でコアを採取することにした。

GTSは、スイスのベルン州グリムゼル峠の地下約450mの花崗岩層中に、地層処分プロジェクトを推進するための研究開発施設として、1983年に建設された地下試験場である。GMTは、GTSの一角を用いて、処分施設における腐食ガスの移動挙動に関する知見を得る目的で、かつて実施された工学的規模の試験である。GMTでは、坑道の一部をサイロ状に掘削し、廃棄体を格納する構造躯体をスケールダウンした構造物と、その周囲に緩衝材層をスケールダウンしたベントナイト混合土層（クニゲルV1+ケイ砂）などを設置し、施設を再冠水してガス移行試験を行った。また、このガス移行試験では、本体の施工に先がけ小規模なコンクリート製の躯体（Sand-boxes）を構築し、GMTで使われたのと同じベントナイト混合土の締固め性能などの予備試験が実施された。

図 2.1.4-1 に、GTS 坑道の俯瞰図を示す。この俯瞰図中に GMT 試験の位置を示した。また、この図で、VE-Cavern（VE 空洞）と記載された拡幅部に Sand-boxes が構築された。

本業務では、GMT サイロコンクリートとベントナイト混合土の接触部、および、Sand-boxes の躯体コンクリートとベントナイト混合土の接触部から、試料を採取した。

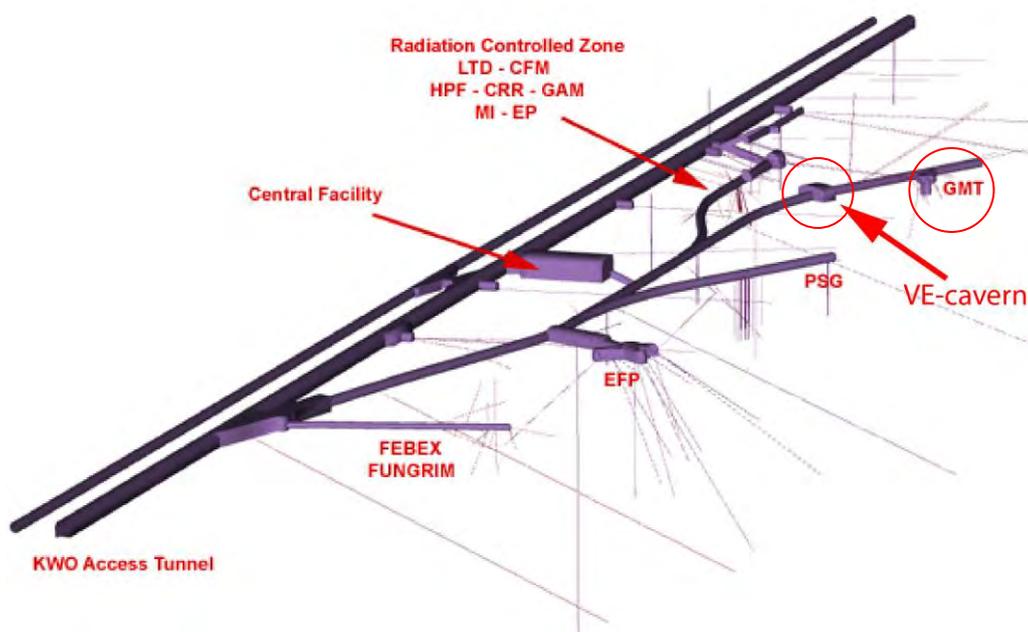


図 2.1.4-1 GTS 坑道の俯瞰図。

GMT および VE-cavern の位置を○で囲んで示している

## (1) 採取試料の概要

### 1) 固体試料

表 2.1.4-1 に、採取した固体試料の概要を示す。

#### a.GMT サイロ

GMT サイロの概況を図 2.1.4-2 に示す。GMT 実施時は Layer12 までベントナイト混合土で盛立てられていたが、試験終了後 Layer5 まで掘削して事後調査に供した。解体後、乾燥防止のためにベントナイト混合土の頂部を 30cm 程度の厚さの砕石により被覆し、GTS に湧出する地下水による冠水したまま養生していた。図中、砕石を青枠で示す。

この砕石の下部の Layer5 のベントナイト混合土と躯体コンクリートの接触部（図中赤線で示す）がここでの採取ターゲットである。図 2.1.4-2 に示す Silo-block-1 および Silo-core-1 を採取した。Silo-block-1 は混合セメントを用いて構築した GMT サイロの躯体コンクリートと接触していたベントナイト混合土をブロック状に取り出した試料である。Silo-core-1 は、ベントナイト混合土との接触部を含む GMT サイロの躯体コンクリートを採取する際、表面に付着するベントナイトをレジンで固定し、接触部を残したまま採取したコア試料である。

#### b.Sand-boxes

Sand-boxes の概況を、図 2.1.4-3 に示す。Sand-boxes は図の奥側の B1 箱、および、図の手前の B2 箱からなる。B1 箱は、締固め施工試験後飽和された後、上部に鉄製蓋を設置して養生されていた。この蓋は、鋼材によって坑道天井部に反力を取って一定位置を維持するとともに、内部のベントナイト混合土の乾燥を防いでいた。

Sand-boxes からは、Box-core-1～3 の 3 種類の試料を採取した。Sand-boxes は、トンネルインバート（底盤）の上にコンクリート壁を構築して箱型にした構造物である。インバートと壁部で配合が異なっていることから、それぞれ、ベントナイト混合土との接触部を採取した。また、表面からの深度による影響が表れる可能性を考慮して、壁部については 2 種類の深度から試料採取できるよう、削孔角度を 30° および 45° とし 2 つの試料を採取した。

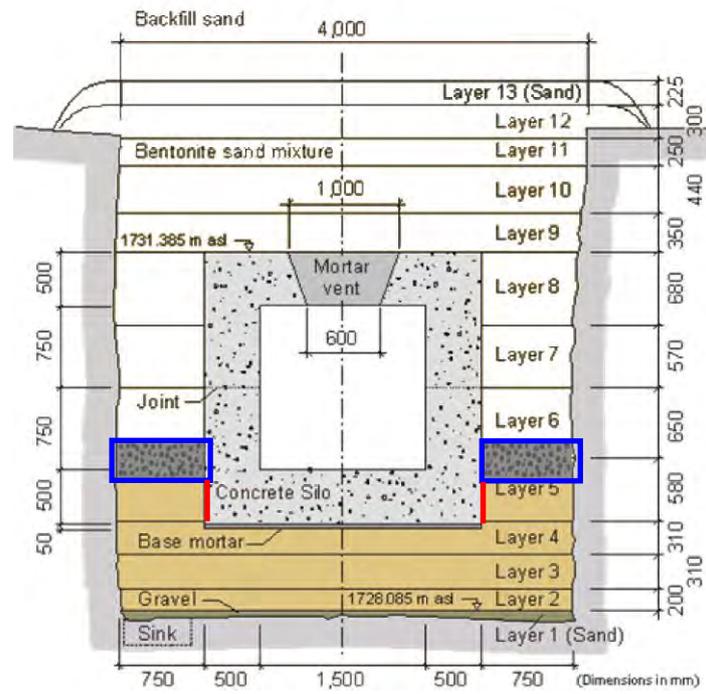


図 2.1.4-2 GMTサイロの鉛直断面図



図 2.1.4-3 sand-boxes の概況

表 2.1.4-1 採取試料の概要

名称	採取場所	採取箇所の状態	採取方法	試料の状態	目的
Silo-block-1	GMT サイロ	サイロの躯体コンクリート表面にベントナイト混合土が付着	手掘り	ベントナイト混合土とコンクリートの接触部を含むように切り出したブロック状のベントナイト	・サイロコンクリート（混合セメント）との接触部を含む <u>ベントナイト混合土</u>
Silo-core-1			手掘りおよびボーリング	コンクリート表面に付着するベントナイト混合土にレジンを塗布して固定し、ボーリングにより採取したコア	・接触部を含む <u>サイロコンクリート</u> ・接触部を含む <u>ベントナイト混合土</u>
Box-core-1	Sand-boxes B1	Sand-boxes B1 の壁コンクリートとベントナイト混合土の接触部	水平より 45° 傾斜したボーリング	ベントナイト混合土とコンクリートの接触面を含むコア	・接触部を含む <u>Sand-boxes の壁コンクリート (OPC 使用)</u> ・接触部を含む <u>ベントナイト混合土</u> ・採取位置が異なる 2 種類の試料
Box-core-2			水平より 30° 傾斜したボーリング	ベントナイト混合土とコンクリートの接触面を含むコア	
Box-core-3			Sand-boxes B1 の床コンクリートとベントナイト混合土の接触部	ほぼ鉛直のボーリング	ベントナイト混合土とコンクリートの接触面を含むコア

2) 水試料

表 2.1.4-2 に、水試料の概要を示す。水試料は、GMT サイロのベントナイト混合土の表面を覆っていた碎石を冠水していた水、および、GTS 内のボーリング孔の湧水を採取したものである。

表 2.1.4-2 水試料採取概要

名称	採取場所	採取箇所の状態	採取方法
Silo-water	GMT サイロ	サイロ側部のベントナイト混合土の表面を覆うように設置されていた碎石層の間隙水	ポンプによる揚水
GTS-water	GTS 坑道内のボーリング孔からの湧水	ボーリング孔から湧出する GTS の地下水	

(2) 実施手順と結果

1) 固体試料

a.Silo-block-1

図 2.1.4-4 に示す手順により、Silo-block-1 を採取した。

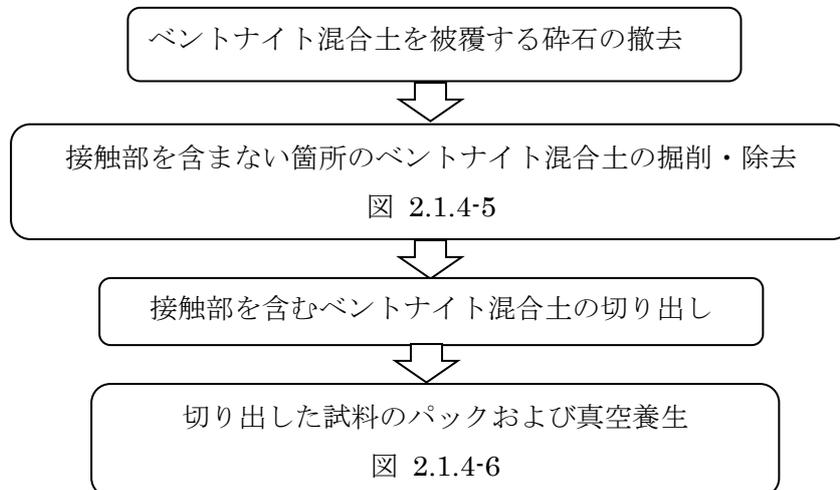


図 2.1.4-4 Silo-block-1 の採取手順



図 2.1.4-5 Silo-block-1 試料の採取状況



図 2.1.4-6 サンプル袋に入れて真空養生している Silo-Block-1 の状況  
(赤線の面がサイロコンクリートとの接触面)

b.Silo-core-1

図 2.1.4-7 に Silo-core-1 の採取手順を示す。

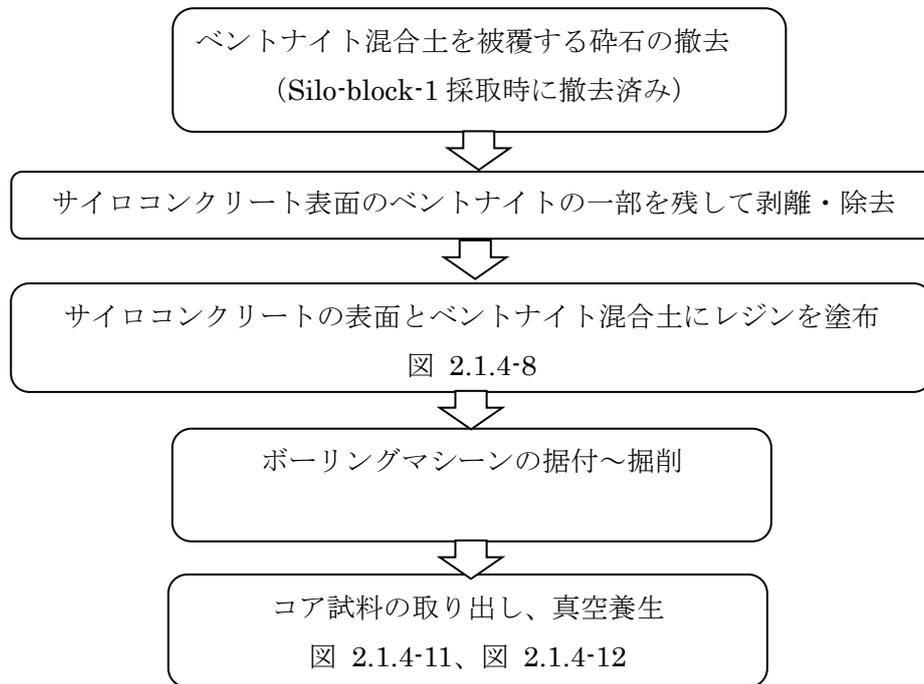


図 2.1.4-7 Silo-core-1 の採取手順

silo-core-1 の採取においてベントナイト混合土の固定に用いられたレジンの化学組成を表 2.1.4-3 に示す。値は XRF (X 線蛍光分析) によって得たものである。

表 2.1.4-3 silo-core-1 の採取においてベントナイト混合土の固定に用いられたレジンの化学組成

成分	質量比率 (%)
CO <sub>2</sub>	99.9822
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0066
SiO <sub>2</sub>	0.0051
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0026
CaO	0.0026
NiO	0.0009



図 2.1.4-8 レジンを塗布しベントナイト混合土をサイロコンクリートの表面に固定している状況



図 2.1.4-9 ボーリングマシンの据付け



図 2.1.4-10 ボーリングマシンにより掘削した直後の状況



図 2.1.4-11 コアを取り出したところ



図 2.1.4-12 採取したコア試料（赤線で囲んだ箇所にベントナイト混合土が固定されている）

### c.Sand-boxes

Sand-boxes からはガイド孔を用いたオーバーコアリングによって3本のコア試料を採取した。このオーバーコアリングによる採取の手順を、図 2.1.4-13 に示す。

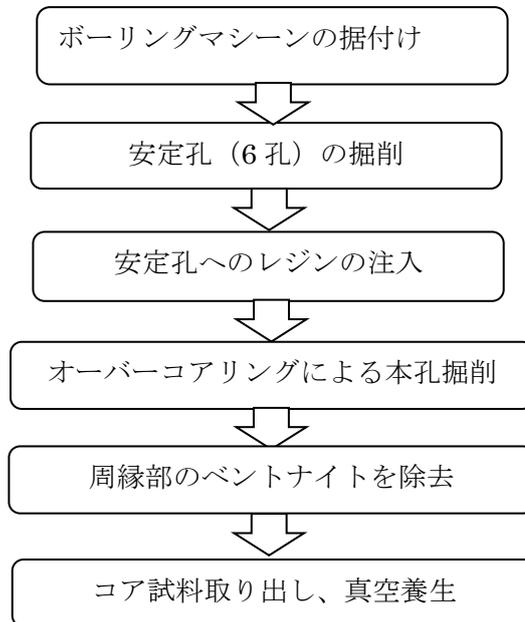


図 2.1.4-13 ガイド孔掘削～レジンの注入～オーバーコアリングによるコア試料採取手順

#### (a) Box-core-1

図 2.1.4-14 に Box-core-1 の採取位置の概要を示す。また、図 2.1.4-15 から図 2.1.4-20 に、手順に沿って Box-core-1 を採取した状況を示す。

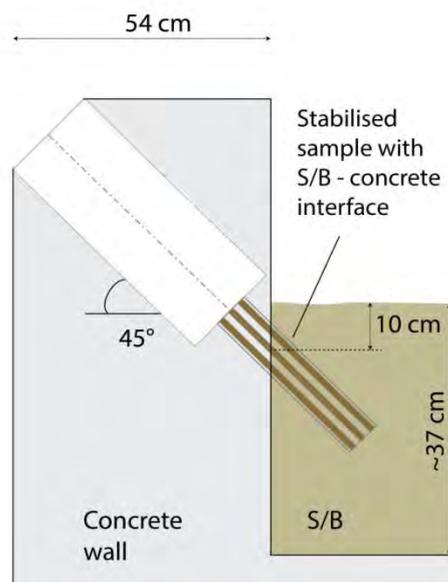


図 2.1.4-14 Sand-boxes における Box-core-1 採取位置の概要

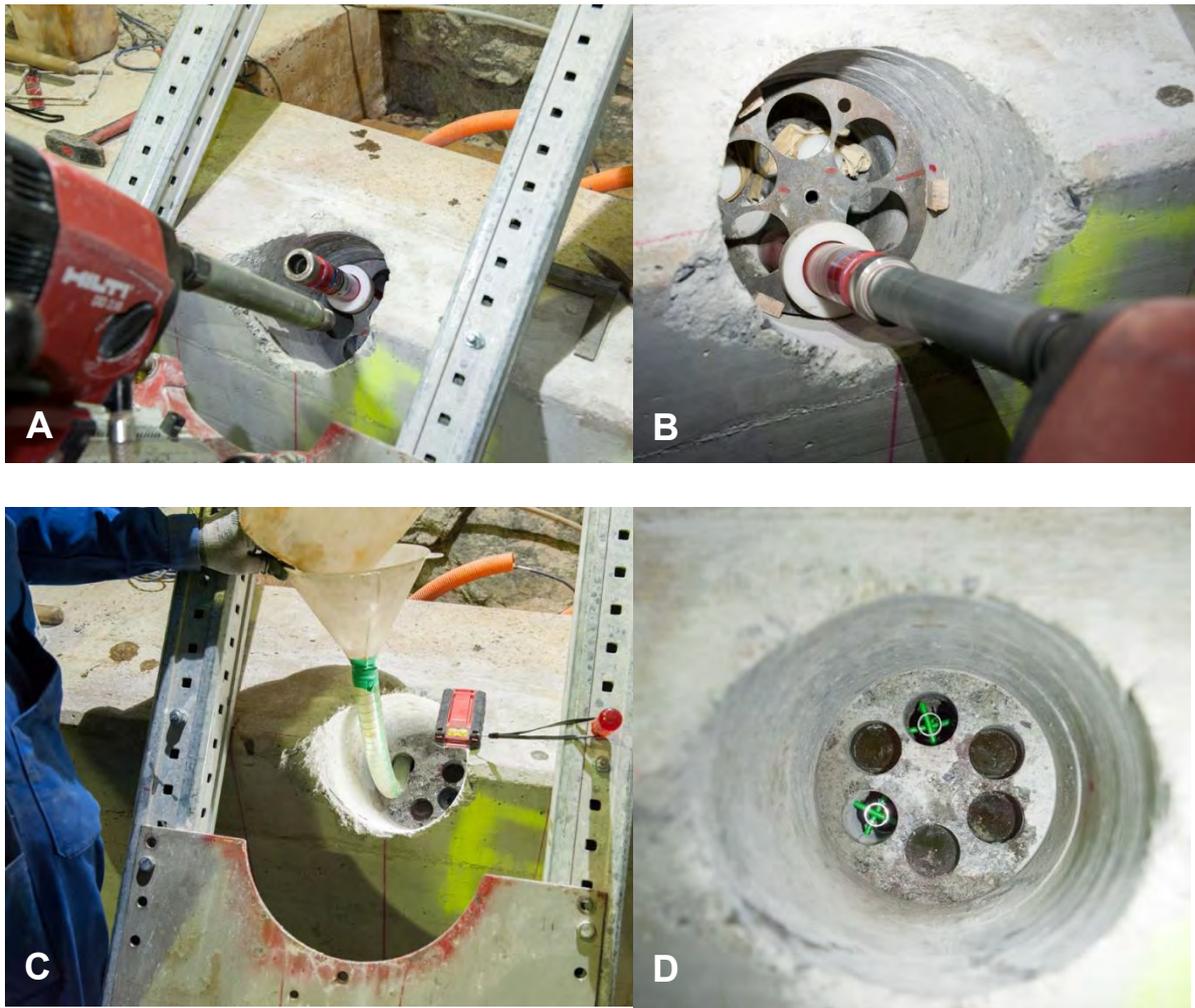


図 2.1.4-15 安定孔にレジンを注入している状況



図 2.1.4-16 レジン硬化後、オーバーコアリングにより試料を採取している状況



2.1.4-17 オーバーコアリングしたコア試料を取り出す前の状況



図 2.1.4-18 オーバーコアリングした試料の周辺部のベントナイト混合土を除去している状況

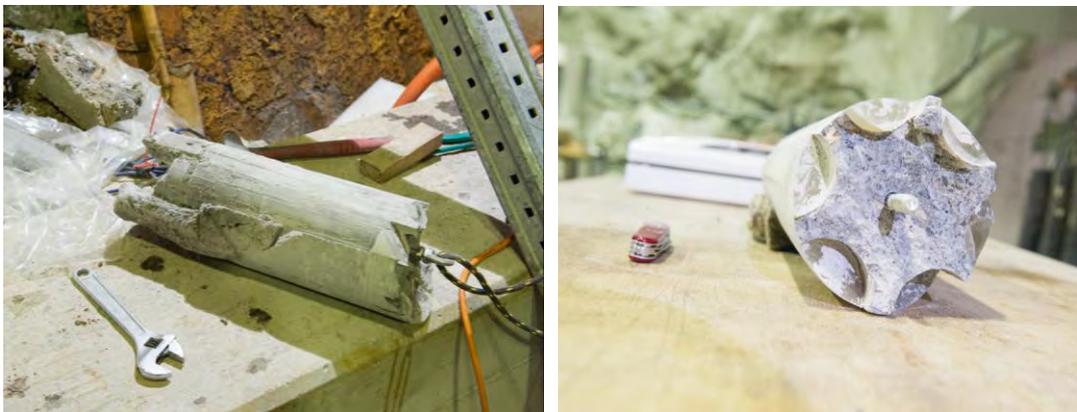


図 2.1.4-19 コア試料を取り出したところ



図 2.1.4-20 採取した Sand-core-1

d.Box-core-2

図 2.1.4-21 に Box-core-2 の採取位置の概要を示す。

図 2.1.4-22 から図 2.1.4-28 に、手順に沿って Box-core-1 を採取した状況を示す。

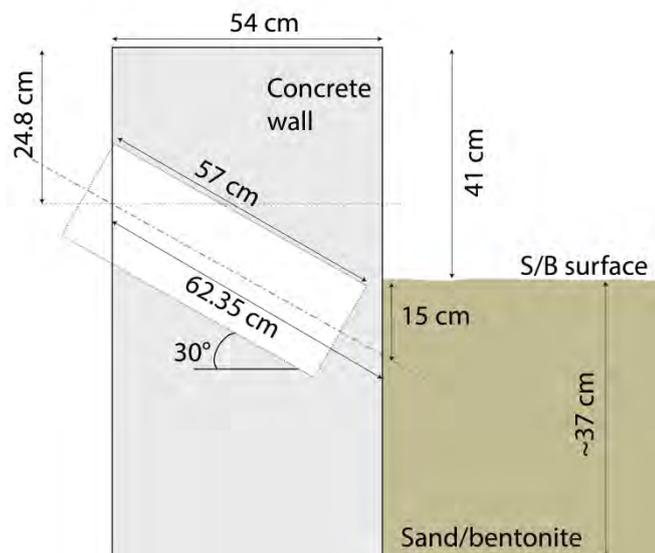


図 2.1.4-21 Sand-boxes における Box-core-2 採取位置の概要



図 2.1.4-22 安定孔を掘削している状況



図 2.1.4-23 安定孔を掘削している状況



図 2.1.4-24 先行した3本の安定孔に、孔壁安定用のロッドを挿入している状況



図 2.1.4-25 オーバーコアリング後の孔内の状況



図 2.1.4-26 Box-core-2 を取り出している状況



図 2.1.4-27 Box-core-2 を取り出した後の孔内



図 2.1.4-28 取り出した直後の Box-core-2 コア試料

#### e.Box-core-3

Box-core-3 コアの採取状況を図 2.1.4-29 から図 2.1.4-33 に示す。

採取されたコアの状態は特に図 2.1.4-33 に詳しく示されている。この図では、コアの切断面にボーリング孔内の状況が明確に表れている。モルタル(mortar と表記)を詰め込んで硬化させたグラスファイバーチューブ(glass fibre) (先端は閉塞している) をガイド孔に挿入し、周囲にレジン(resin)を注入して硬化させた後、ベントナイト混合土(S/B と)とコンクリート(concrete)の接触部が密着したままの状態掘削されたものである。この図から、ベントナイト混合土とコンクリートが密着したままコア採取されたことがわかる。



図 2.1.4-29 Box-core-3 コアの掘削状況



図 2.1.4-30 Box-core-3 コアの掘削直後の状況



図 2.1.4-31 Box-core-3 コアを取り出した後の孔内の状況



図 2.1.4-32 取り出した直後の Box-core-3 コア

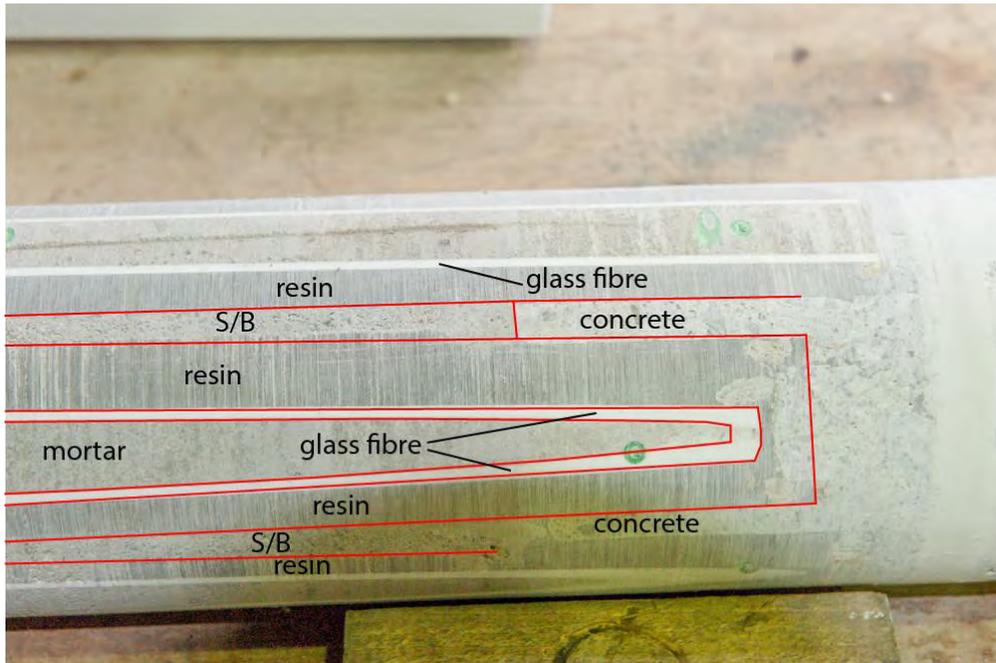


図 2.1.4-33 取り出した Box-core-3 コアの状況

2) 水試料

f.Silo-water

図 2.1.4-34 にベントナイト混合土を覆う碎石層から間隙水を採水している状況を示す。碎石層の中の水位は GMT 実施後より、碎石層の表面から数 cm 下に維持されてきた。この碎石層（深さ約 50cm）の半分程度の深さまでロッドを埋め、内部の水をポンプで揚水することにより碎石層の間隙水を樹脂製試料瓶に採取した。採取直後に水温、pH、Eh、および、電気伝導度を計測した。それらの計測値を表 2.1.4-4 に示す。その後、液組成の分析まで、4℃で保存した。

表 2.1.4-4 Silo-water 採取時の物理化学性

項目	単位	計測値
pH	—	9.61
Eh	mV	215
電気伝導度	μS/cm	680
水温	℃	15.0



図 2.1.4-34 ベントナイト混合土を覆う砕石層から間隙水を揚水している状況

g.GTS-water

図 2.1.4-35 に GTS-water を採取したボーリング孔 VE88.001 の位置を示す。VE88.001 は、シェアゾーンと呼ばれる破砕帯に対して垂直に掘削された長さ 28.25m のボーリング孔である。この孔の走向は  $356.4^\circ$ 、傾斜は  $-43.2^\circ$  である。その中に、トンネル坑壁から深さ 9.90m より 21.86m にかけて設置されたダブルパッカーによる採水区間から試料水を樹脂製試料瓶に採取した。採取後ただちに水温、pH、Eh、および、電気伝導度を計測し。それらの計測値を表 2.1.4-5 に示す。水質成分の分析に供するまで  $4^\circ\text{C}$  で保存した。

表 2.1.4-5 GTS-water 採取時の物理化学性

項目	単位	計測値
pH	—	9.45
Eh	mV	65
電気伝導度	$\mu\text{S}/\text{cm}$	86
水温	$^\circ\text{C}$	13.4

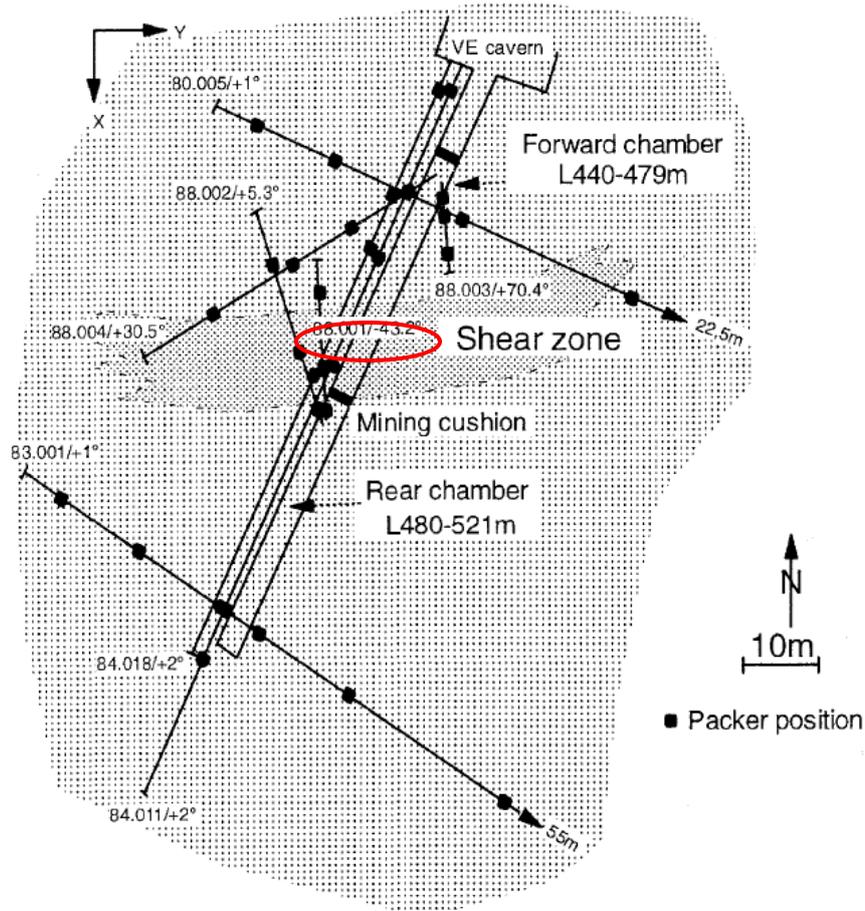


図 2.1.4-35 GTS-water を採取した箇所の位置を示す平面図

### (3) 固体試料の保存

グリムゼルテストサイトで採取した固体試料は日本に搬送し、保存する。保存方法は以下の通りである。

- ① 採取直後、樹脂製のパックに入れて汎用のシーラーを用いて真空パックする。
- ② その上に樹脂製パックをかぶせ真空パックする。
- ③ さらにその上からアルミ入りの樹脂製パックをかぶせて真空パックする。

このように3重にパックした状態で木製の箱に入れて日本に輸送した。日本に輸送した後、アルミ入り樹脂製パックを取り除き、試料に大きな変状が生じていないことを確認した。

#### 1) Box-core-1

アルミ入り樹脂製パックを取り除く前後の様子を、図 2.1.4-36 と 図 2.1.4-37 にそれぞれ示す。



図 2.1.4-36 Box-core-1 のアルミ入り樹脂製パックを取り除く前の状態



図 2.1.4-37 Box-core-1 のアルミ入り樹脂製パックを取り除いた後の状態

2) Box-core-2

Box-core-2のアルミ入り樹脂製パックを取り除いている途中の状況を図 2.1.4-38に示す。  
また、取り除いた後の状況を図 2.1.4-39に示す。



図 2.1.4-38 Box-core-2 のアルミ入り樹脂製パックを取り除いているところ



図 2.1.4-39 Box-core-2 のアルミ入り樹脂製パックを取り除いた後の状態

3) Box-core-3

アルミ入り樹脂製パックを取り除く前後の様子を、図 2.1.4-40 および図 2.1.4-41 にそれぞれ示す。



図 2.1.4-40 Box-core-3 のアルミ入り樹脂製パックを取り除く前の状態



図 2.1.4-41 Box-core-3 のアルミ入り樹脂製パックを取り除いた後の状態

4) Silo-block-1

アルミ入り樹脂製パックを取り除く前後の様子を、図 2.1.4-42 および図 2.1.4-43 にそれぞれ示す。図 2.1.4-43 の左辺側がサイロのコンクリートに接していた面である。樹脂製パックに”→silo”のように明示している。



図 2.1.4-42 Silo-block-1 のアルミ入り樹脂製パックを取り除く前の状態



図 2.1.4-43 Silo-block-1 のアルミ入り樹脂製パックを取り除いた後の状態

5) Silo-core-1

アルミ入り樹脂製パックを取り除く前後の様子を、図 2.1.4-44 および図 2.1.4-45 に示す。図 2.1.4-45 で赤い枠で囲んだ部分が、サイロコンクリート表面に付着したまま固定化したベントナイト混合土である。



図 2.1.4-44 Silo-core-1 のアルミ入り樹脂製パックを取り除く前の状態

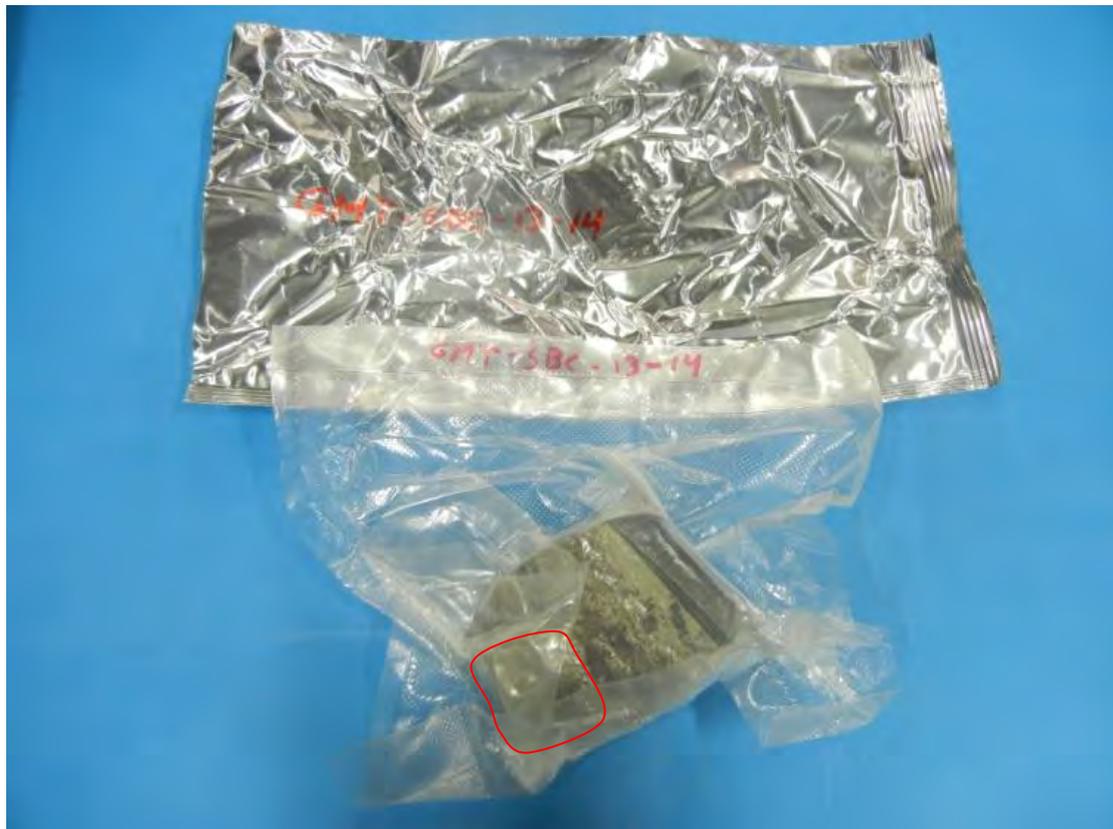


図 2.1.4-45 Silo-core-1 のアルミ入り樹脂製パックを取り除いた後の状態

#### (4) 試料水の水質分析

##### 1) 試料

水質分析を行った試料は、センター殿が別途採取したもので、数量は2個である。試料の名称、採取場所、採取箇所の状態、採取方法の概要を表 2.1.4-6 に示す。

表 2.1.4-6 水試料の概要

名称	採取場所	採取箇所の状態	採取方法
Silo-water	GMT サイロ	サイロ側部のベントナイト混合土の表面を覆うように設置されていた砕石層の間隙水	ポンプによる揚水
GTS-water	GTS 坑道内のボーリング孔 VE88.001 からの湧水	ボーリング孔から湧出する GTS の地下水	採水設備 (ダブルパッカー、チュービング) による採水

##### 2) 分析項目と分析方法

分析した項目は、Na, K, Ca, Mg, Si, Al, 全 Fe, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, δ D, δ <sup>18</sup>O, <sup>3</sup>H である。このうち、Al は ICP-MS により、全 Fe は ICP-OES により、Na, K, Ca, Mg, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> はイオンクロマトグラフィにより、それぞれ計測した。Si はモリブデン青を用いた吸光度法によって SiO<sub>2</sub> として計測し Si に換算した。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> はアルカリ度計を用いてアルカリ度として計測し、平衡計算により無機炭素の種分化を求めた。また、δ <sup>18</sup>O と δ D はキャピタリリングダウン分光法により計測した。

##### 3) 分析結果

同位体以外の分析結果を表 2.1.4-7 に示す。表 2.1.4-7 には、採水時に計測された pH, Eh, 電気伝導度、水温が含まれている。また、表 2.1.4-8 には、分析結果をモル濃度に換算した結果を示す。表 2.1.4-9 には安定同位体の分析結果を示す。

また、GMT サイロの構築時(2000年)にベントナイト混合土を飽和した水 (Grimsel supply water) の水質成分を表 2.1.4-10 に示す。

表 2.1.4-7 水質分析の結果

別途計測された項目 (pH, Eh, 電気伝導度、水温) を含む

		Silo-water	GTS-water
pH	—	9.61	9.45
Eh	mV	215	65
電気伝導度	μS/cm	680	86
水温	°C	15.0	13.4
アルカリ度	meq/l	2.98	0.45
SiO <sub>2</sub>	mg/l	7.20	6.07
Ca	mg/l	3.7	5.0
Mg	mg/l	0.5	<0.1
Na	mg/l	141	14.0
K	mg/l	4.9	0.8
Al	mg/l	0.037	0.010
Fe	mg/l	0.01	<0.01
Cl <sup>-</sup>	mg/l	7.7	4.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	125	4.6

表 2.1.4-8 水質分析の結果をモル濃度に換算した結果

	Silo-water (mmol/L)	GTS-water (mmol/L)
Si	0.226	0.19
Ca	0.092	0.13
Mg	0.021	<0.004
Na	6.1	0.61
K	0.13	0.021
Al	0.0014	0.00037
Fe	0.0002	<0.0002
Cl <sup>-</sup>	0.22	0.12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.3	0.048

表 2.1.4-9 安定同位体の分析結果

	単位	Silo-water	GTS-water
$\delta^{18}\text{O}$	‰SMOW	-9.52	-13.23
$\delta\text{D}$	‰SMOW	-70.0	-93.0
Tritium	TU	3.8±0.6	<0.6

表 2.1.4-10 ベントナイト混合土を飽和した水 (Grimsel supply water) の水質成分

Grimsel supply water		
	mg/L	mmol/L
pH	7.53 (-)	
Alkalinity	0.60 (meq/L)	
SiO <sub>2</sub>	1.97	0.0328
Ca	10.1	0.252
Mg	0.7	0.03
Na	0.6	0.03
K	0.3	0.008
Al	<0.010	<0.00037
Fe	<0.010	<0.00018
Cl <sup>-</sup>	<0.1	<0.003
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.4	0.025

#### 4) 計測データを用いた水質評価

##### a. 熱化学平衡計算

採水時に計測した Eh より、次の式により pe を求めた。

$$pe = \frac{F}{2.303RT} Eh$$

ここで、F:ファラデー定数(96.42kJ/volt)、R: 気体定数(8.314×10<sup>-3</sup>kJ/mol/K)、T: 絶対温度である。

pH、水温については表 2.1.4-7 に示す数字を用いた。pH、pe については、チャージの調整に使わず、固定値として与えた。水質成分の初期濃度については、表 2.1.4-8 に示す濃度を各成分の全濃度として用いた。検出限界未満の成分の濃度は 0 mmol/L とした。計算は PHREEQC2.18 を用いて行った。データベースは、付属の Phreeqc.dat を用いた。

計算の結果、種分化により、第2溶存種の濃度が無視できない成分について、主要溶存種と第2溶存種の濃度を表 2.1.4-11 に示す。また、表の一番下の欄に、 $100 \times (\text{正電荷} - |\text{負電荷}|) / (\text{正電荷} + |\text{負電荷}|) (\%)$  で求まるエラーを示す。

表 2.1.4-11 顕著な種分化が生じる成分の主要溶存種および第2溶存種の濃度

成分	Silo-water		GTS-water	Grimsel supply water	
	溶存種	濃度	(mmol/L)	溶存種	濃度 (mmol/L)
C(IV)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.01	0.30	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.596
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.40	0.03	CO <sub>2</sub> (aq)	0.0446
Si	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	0.155	0.149	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	0.0327
	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.071	0.041	Na <sup>+</sup>	0.0300
Ca	Ca <sup>+2</sup>	0.066	0.12	K <sup>+</sup>	0.00800
	CaCO <sub>3</sub>	0.018	—	Ca <sup>+2</sup>	0.250
Mg	Mg <sup>2+</sup>	0.016	—	Mg <sup>2+</sup>	0.0297
	MgCO <sub>3</sub>	0.003	—	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0241
Fe	Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.00013	—		
エラー	—	5.7%	15%	—	-3.86%

平衡計算の結果、Silo-water はほぼ正負電荷がバランスする結果となったが、GTS-water はバランスしなかった。その理由は次のようであると考えられる。GTS-water は比較的イオン強度が小さく、計測のタイミングのずれなどで、アルカリニティの計測値に誤差が生じやすい。その他の溶存成分の濃度も小さいためアルカリニティの計測誤差の影響がエラーとなって表れやすいと考えられる。

Silo-water は GTS-water に比べ特に Na と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃度が高いことがわかる。GMT に用いたベントナイトはクニゲル V1 であるが、クニゲル V1 は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 塩を多く含むことがわかっている。この Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 塩が、GMT 実施中および終了後の湛水期間中に間隙水に溶解し、上部を覆っている砕石層の間隙にも拡散したものと推測される。

また、表 2.1.4-10 に示した Grimsel supply water はサイロを製作当時にクニゲル V1 の膨潤に使用した地下水のデータである。GTS-water と同様に塩濃度が非常に低い。組成は差が小さいながらも、構成に違いがあるので、溶存種の計算結果にも違いが出ている (表 2.1.4-11)。

#### b. 安定同位体

図 2.1.4-46 に、NTB91-04 における安定同位体分析結果のまとめを示す。これに基づき、今回計測の結果と既往の計測結果を比較したプロットを図 2.1.4-47 に示す。

GTS-water の分析結果は、既往の計測とよく整合することがわかるが、Silo-water は既

往の計測結果に比べて大幅に軽く、かつ、同位体比も GTS-water のラインから外れることがわかる。これは、Silo-water にこのサイトのものと異なる水が混入している可能性を示唆している。推測される理由の 1 つとして、元のクニゲル V1 が自然含水状態で持ち込まれたため、アルプスの水に比べて重い日本の水が含まれたことが推測される。

#### c. トリチウム

図 2.1.4-48 に、NTB91-04 における既往のトリチウム分析結果のまとめを示す。この結果から、これらの計測の時点で、ほとんどトリチウムが観察されていないことがわかる。そのことから、NTB91-04 が出された時点で、GTS 内の水は少なくとも 35 年以上前のものであることがわかるとしている。

今回の計測結果でも、GTS-water については定量下限未満であった。NTB91-04 では、降水中のトリチウム濃度が上昇し始めた時期を 1950 年代半ばとしており、これによれば、この GTS-water は少なくとも 50 年程度以前の水であると言える。

Silo-water からは、図 2.1.4-48 にプロットした多くのトリチウム濃度の計測値範囲（～5TU 程度）内の低濃度のトリチウムが計測された。Silo-water には、GTS-water と経路または由来の異なる水が含まれる可能性が示唆される。

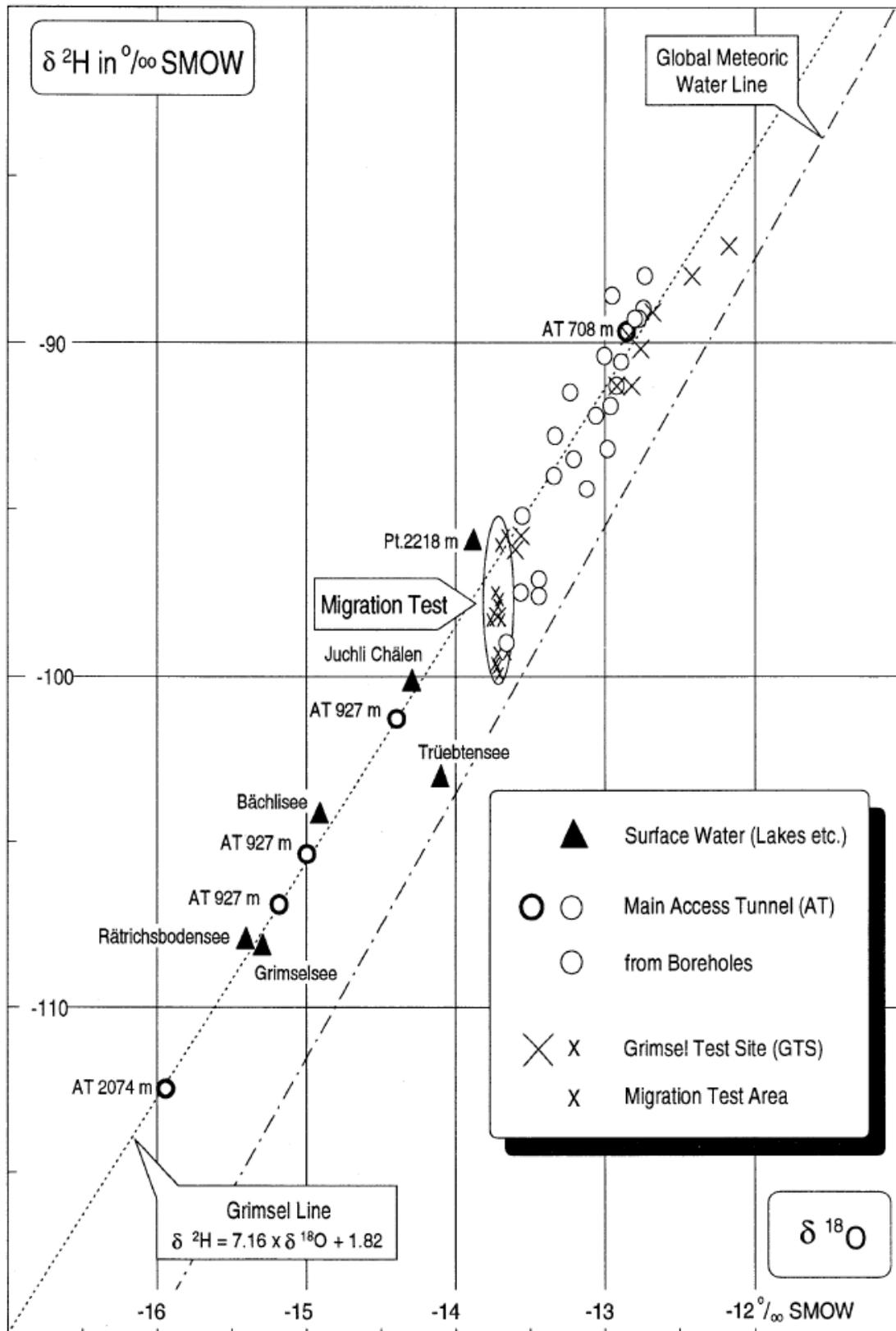


Fig. 2-5: Stable isotope data from various groundwaters at the Grimsel area

図 2.1.4-46 NTB91-04 における安定同位体分析結果のまとめ

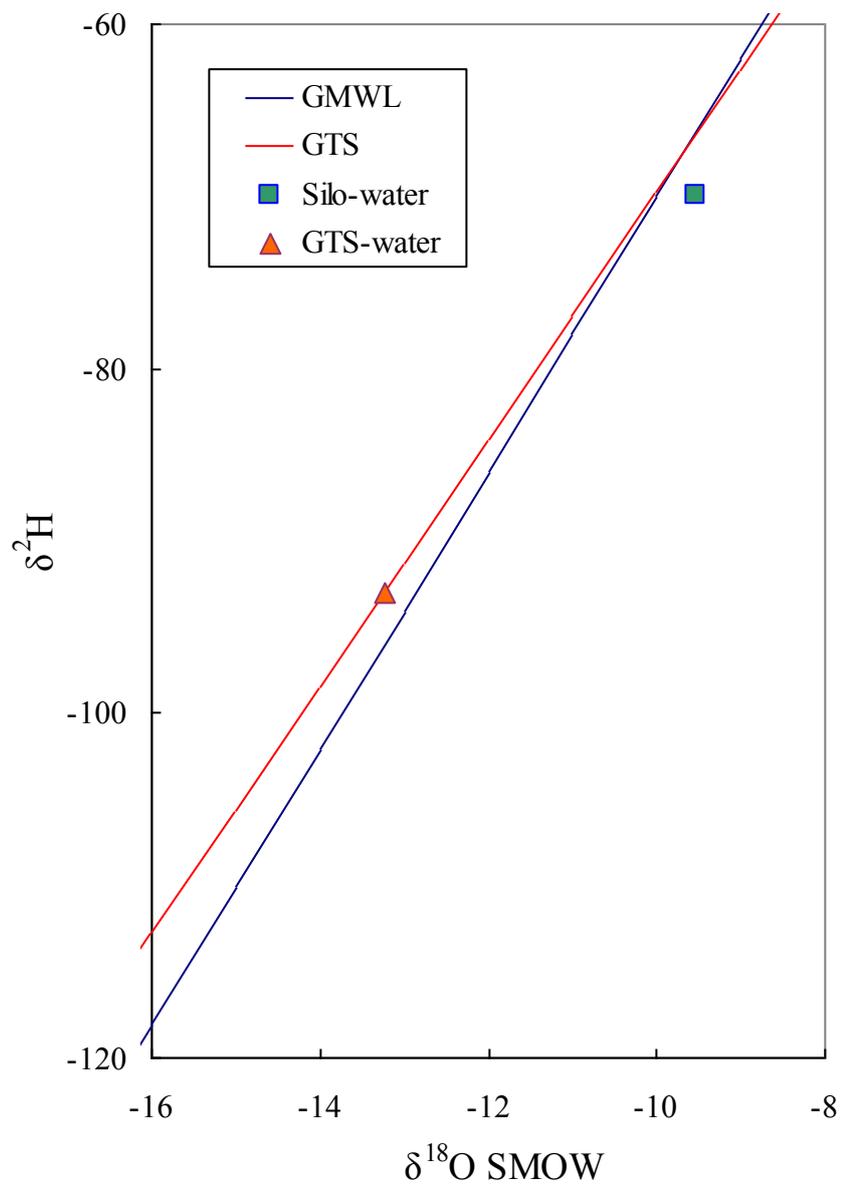


図 2.1.4-47 安定同位体分析の結果と既往の分析結果との比較

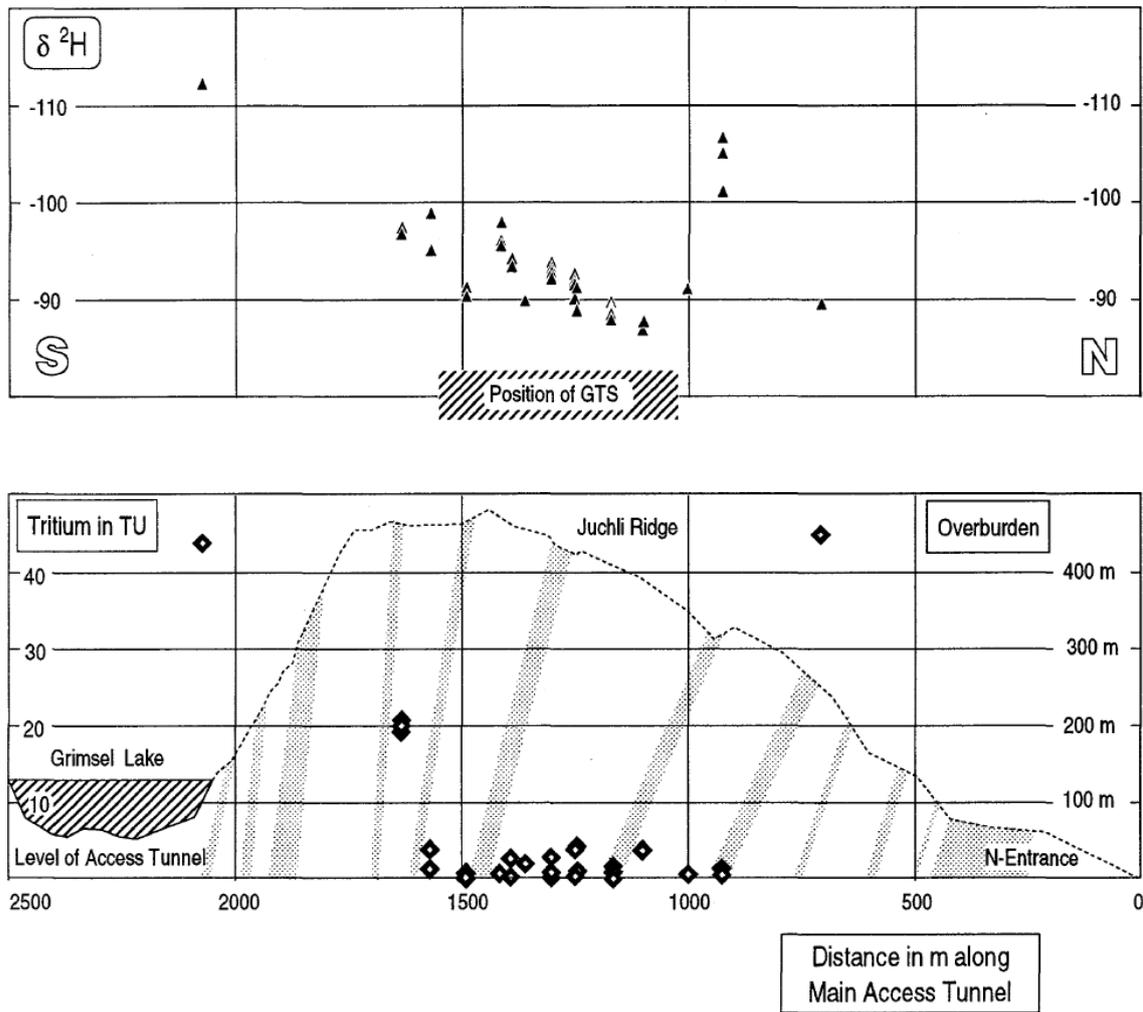


Fig. 2-6: Isotopic composition of groundwater at various locations within the Grimsel Test Site and the surrounding area.

図 2.1.4-48 NTB91-04 における既往のトリチウム分析結果のまとめ

## 2.1 参考文献

- [1] H. Satoh, T. Ishii and H. Owada, “Dissolution of compacted montmorillonite at hyperalkaline pH and 70°C: in situ VSI and ex situ AFM measurements”, *Clay Minerals*, (2013) 48, 285–294
- [2] 澤口拓磨,角脇三師,山口徹治,向井雅之,田中忠夫, (2013) “圧縮状態におけるモンモリロナイトのアルカリ溶解挙動”, 原子力学会『原子力バックエンド研究』 Vol.20-2、p71-78.
- [3] 平成 20 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術：人工バリア長期性能評価技術開発（第一分冊）－人工バリアの長期挙動の評価－
- [4] 平成 19 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術：人工バリア長期性能評価技術開発（第一分冊）－人工バリアの長期挙動の評価－
- [5] Lasaga, A.C. (1998) *Kinetic Theory in the Earth Sciences* (Princeton series in geochemistry), Princeton University Press, New Jersey.
- [6] Wilkin, R.T. and Barnes, H.L. (2000) Nucleation and growth kinetics of analcime from precursor Na-clinoptilolite. *American Mineralogist*, 85, 1329-1341.
- [7] Wakihara, T and Okubo, T (2004) Crystal growth behavior of zeolite elucidated by atomic force microscopy. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 37, 669-674
- [8] 渡辺 隆 (1981) イライト/モンモリロナイト混合層鉱物の混合層構造の判定. *鉱物学雑誌*, 15 巻, 特別号, 32-41
- [9] 渡辺 隆 (1986) 混合層年度鉱物の構造解析と判定法の諸問題. *粘土化学*, 26 巻, 236-246.
- [10] Watanabe, T. (1988) The structural model of illite/smectite interstratified mineral and the diagram for its identification. *Clay Science*, vol.7, 97-114.
- [11] Tomita, K. and Takahashi, H (1985) Curves for the quantification of mica/smectite and chlorite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *C.C.M.*, vol.33, 379-390
- [12] Yokoyama et al. (2005) Atomic force microscopy study of montmorillonite dissolution under highly alkaline conditions. *Clays and Clay Minerals*, 53, 147-154
- [13] Johnson, J.W., Oelkers, E.H. and Helgeson, H.C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computer & Geosciences*, 7, 899-947.
- [14] Ransom, B. and Helgeson, H.C. (1994) Estimation of the standard molal heat capacities, entropies, and volumes of 2:1 clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 21, 4537-4547.
- [15] Huang, W.H. and Kiang, W.C. (1973) Gibbs free energies of formation calculated from dissolution data using specific mineral analyses. II. Plagioclase feldspars. *American Mineralogist*, 58, 1016-1022
- [16] Huang, W.H. and Keller, W.D. (1973) Gibbs free energies of formation calculated from dissolution data using specific mineral analyses. III. Clay minerals. *American Mineralogist*, 58, 1023-1028

- [17] 平成 24 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術：人工バリア長期性能評価技術開発（第一分冊）－人工バリアの長期挙動の評価－
- [18] 平成 12 年度放射性廃棄物地層処分経済性向上調査 地層処分システム開発調査 報告書（第 1 分冊）－人工バリア・天然バリアのガス移行挙動の評価－

## 2.2 緩衝材の連成解析モデルに関わる力学特性に関する試験

昨年度までに行われた「セメントーベントナイト相互影響に関する試験」においては、ベントナイト系材料の変質現象を説明できる長期変質評価モデルの構築や、そのモデルとベントナイトの力学・物質移行の変化を表すモデルを連成させることによって、セメント系材料と地下水との反応による化学的条件の変化に起因したベントナイト系材料の変質に伴う力学挙動、物質移行(特に水理挙動)の変化を表すモデル化に必要なデータを取得するための試験を実施した。この試験では、ベントナイトの化学変質として、モンモリロナイトの「Ca 型化」と「溶解」を対象とした。「Ca 型化」に関しては、強制的に Ca 型化させたベントナイトの力学・水理挙動を取得することによって、モンモリロナイトの Ca 型化がベントナイトの力学・水理挙動に及ぼす影響のモデル化に資するデータを取得した。また、「溶解」に関してはモンモリロナイト含有率のごとの力学・水理挙動の関係を取得することによって、モンモリロナイトの溶解が力学・水理挙動に及ぼす影響のモデル化に資するデータを取得した。

この結果、ベントナイトの力学・物質移行挙動に対してはモンモリロナイトの特性が支配的であり、力学挙動に関しては、モンモリロナイト含有率、種類をパラメータとした完全飽和線によるモデル化、物質移行挙動に関してはモンモリロナイト含有率、種類をパラメータとした 2 層膨潤含水比によってモデル化が可能であることが分かった。

### 2.2.1 モンモリロナイトのアナルサイム変質過程に関する試験

昨年度までは、モンモリロナイトが、モンモリロナイト(土粒子密度 2.75Mg/m<sup>3</sup>程度)と比較的土粒子密度の近い非膨潤性鉱物に変質した場合を取り上げて、この非膨潤性鉱物として微粉碎ケイ砂(土粒子密度 2.65Mg/m<sup>3</sup>程度)で模擬した。これにより、変質によるモンモリロナイト含有率の低下に伴う膨潤性能の変化を調べた。しかしながら、放射性廃棄物処分場の緩衝材のような体積拘束条件下において土粒子密度が大きく変化する化学変質が発生した場合、膨潤性能の変化だけでなく有効応力の大きな変化が発生する可能性がある。そこで今年度は、モンモリロナイトが低土粒子密度の非膨潤性の鉱物に変質する場合を想定し、モンモリロナイトのアナルサイム化(土粒子密度 2.2Mg/m<sup>3</sup>程度)を対象とした試験を行った。

#### (1) 材料

##### 1) モンモリロナイト

本試験で使用するモンモリロナイトは特段の断りがない限り、クニゲル V1 を精製したクニピア F を使用するものとする。表 2.2.1-1 にクニピア F の土粒子密度を示す。

表 2.2.1-1 クニピア F の土粒子密度 (平成 24 年度成果)[1]

試料	クニピア F		
土粒子の密度 $\rho_s$ Mg/m <sup>3</sup>	2.766	2.781	2.779
平均値 $\rho_s$ Mg/m <sup>3</sup>	2.776		

##### 2) ケイ砂

本試験で使用するケイ砂は特段の断りがない限り、3号ケイ砂(愛知県産三河砂)と5号ケイ

砂（オーストラリア産のアルバニー砂）を1：1の乾燥質量割合で混合したものを使用するものとする。さらに、ケイ砂を疑似随伴鉱物として使用する場合は、上述のケイ砂をボールミルで微粉砕したものうち、75 $\mu$ mの篩を通過したものを使用する。表 2.2.1-2 にケイ砂の土粒子密度を示す。

表 2.2.1-2 ケイ砂の土粒子密度（平成 24 年度成果）[1]

試料	粉砕ケイ砂			粉砕前ケイ砂		
土粒子の密度 $\rho_s$ Mg/m <sup>3</sup>	2.756	2.759	2.753	2.646	2.642	2.654
平均値 $\rho_s$ Mg/m <sup>3</sup>	2.638			2.647		

### 3) アナルサイム

本試験で使用するアナルサイムは特段の断りがない限り、粗砕アナルサイム（カナダ・ケベック産、図 2.2.1-1 参照）をメノウ乳鉢でエタノールを使用しながら湿式粉砕したものうち、75 $\mu$ mの篩を通過したものを使用した。図 2.2.1-2 に微粉砕アナルサイムの作製手順を示す。物理物性は後述する。



図 2.2.1-1 カナダ・ケベック産アナルサイムの X 線回折パターン



粗粒アナルサイムの粗粉碎(1mm 以下)



アナルサイムの中粉碎(150 μ m 以下)



湿式微粉碎(エタノール添加)



75 μ m 篩通し

図 2.2.1-2 微粉碎アナルサイムの作製手順

図 2.2.1-3 に粉碎後のアナルサイムの X 線回折パターンを示す。図より、粉碎によるメノウなどの不純物の混入がないことが分かる。

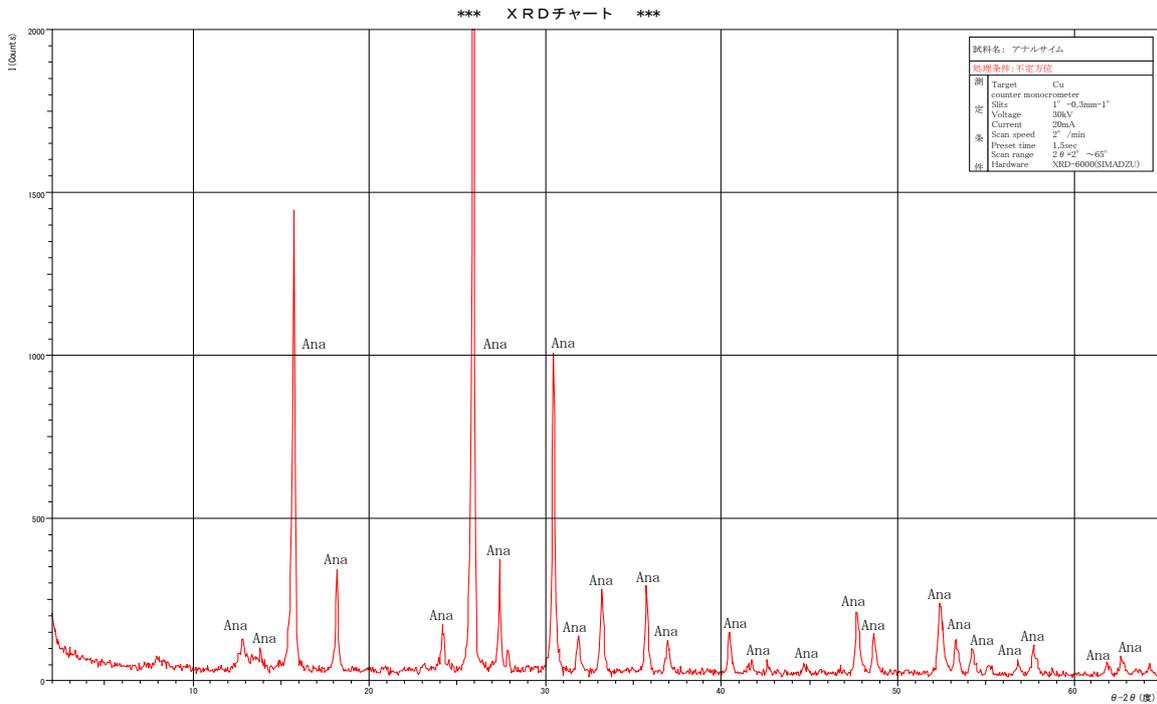


図 2.2.1-3 粉碎後のアナルサイムの X 線回折パターン

#### 4) 変質前人工ベントナイト

本試験で変質前人工ベントナイトとして使用する人工ベントナイトは、特段の断りがない限り、モンモリロナイト、微粉碎ケイ砂の混合土である。その混合割合は、天然のベントナイト（クニゲル V1）のメチレンブルー吸着量試験から取得したモンモリロナイト含有率 59%と整合するようにした。表 2.2.1-3 に変質前人工ベントナイトの土粒子密度を示す。

表 2.2.1-3 変質前人工ベントナイトの土粒子密度（平成 24 年度成果）[1]

試料番号 (深さ)	変質前人工ベントナイト		
土粒子の密度 $\rho_s$ Mg/m <sup>3</sup>	2.761	2.769	2.760
平均値 $\rho_s$ Mg/m <sup>3</sup>	2.763		

#### 5) 変質後人工ベントナイト

本試験で変質後人工ベントナイトとして用いるのは、モンモリロナイト、微粉碎ケイ砂、微粉碎アナルサイムを混合したものである。表 2.2.1-4 には人工ベントナイト系材料の鉱物組成の変質前後のイメージを示している。変質前人工ベントナイトのモンモリロナイト含有率が 59%であったのに対して、変質後人工ベントナイトは、変質前のモンモリロナイトの半分がアナルサイムに変質したことを想定して、モンモリロナイト含有率 29.5%、アナルサイム含有率が 29.5%、微粉碎ケイ砂が 41%となるように混合したものを使用した。

表 2.2.1-4 人工ベントナイト系材料の鉱物組成の変質前後のイメージ

		wt%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
人工 ベントナイト	変質前	モンモリロナイト：59%						微粉碎ケイ砂：41%					
	変質後	モンモリロナイト：29.5%			アナルサイム：29.5%			微粉碎ケイ砂：41%					

## (2) 力学・物質移動特性変化に関する試験

### 1) 物理試験

#### a. 土粒子密度試験

土粒子密度は、ベントナイトの力学物性を表す基本となる物理量であり、必須の試験である。これまでに、表 2.2.1-5 に示すように Na 型ベントナイト（クニゲル V1、MX80）、Ca 型化ベントナイト（Ca 型化クニゲル V1）、Na 型モンモリロナイト（クニピア F、水簸した MX80 のモンモリロナイト、微粉碎ケイ砂）等について土粒子密度を求めた[2][3][4][5]。今年度は、モンモリロナイトが溶解してアナルサイムに変質した場合のモデル実験として、微粉碎アナルサイムを人工ベントナイトに混合した試料（変質後人工ベントナイト）を試験に用いるため、この微粉碎アナルサイムの土粒子密度を計測した。表 2.2.1-6 に今年度の土粒子密度試験のケースを示す。土粒子密度試験は、【JGS0111-2000：地盤工学会基準 土の粒度試験方法】に則り実施した。

表 2.2.1-5 前フェーズの土粒子密度試験一覧

年度	材料
H20	Na 型モンモリロナイト
H21	Ca 型化モンモリロナイト
H22	ケイ砂含有 Na 型モンモリロナイト (人工ベントナイト) ケイ砂 微粉碎ケイ砂 (アルミナ乳鉢) クニゲル V1 (天然ベントナイト)
H23	微粉碎ケイ砂 (陶器ボールによるボールミル) MX80 クニゲル V1 随伴鉱物 MX80 随伴鉱物

表 2.2.1-6 土粒子密度試験ケース

材料	試験数	備考
アナルサイム	3 回	【JGS0111-2000：地盤工学会基準 土の粒度試験方法】に準拠

微粉碎アナルサイム試験結果と計測結果から計算した変質後人工ベントナイトの土粒子密度を表 2.2.1-7 を示す。試験は繰り返し回数 3 回で実施した。計測により、微粉碎アナルサイムの土粒子密度が  $2.287\text{Mg/m}^3$  であることが分かった。モンモリロナイトの土粒子密度が、表 2.2.1-1 に示したように  $2.776\text{Mg/m}^3$  であることから、モンモリロナイトがアナルサイムに変質すると、土粒子密度が大きく変化することが確かめられた。また、このアナルサイムを含む変質後人工ベントナイトの土粒子密度は計算で求めると  $2.556\text{Mg/m}^3$  となり、表 2.2.1-3 に示した変質前人工ベントナイトの土粒子密度  $2.763\text{Mg/m}^3$  と比較すると、ベントナイト全体の平均的な土粒子密度は、変質により大きく変化することが分かる。この変化は、乾燥密度一定条件であればベントナイトの間隙を消費することになり、力学的には有効応力の増加、水理的には止水性の向上に寄与する可能性がある。ただし、モンモリロナイトの現象に伴う膨潤圧の減少、比表面積の減少も同時に生じており、実際の力学・水理挙動は両者が相殺した結果として決定されるものと予想される。

表 2.2.1-7 微粉碎アナルサイムと変質後人工ベントナイトの土粒子密度試験結果

試料番号(深さ)	微粉碎アナルサイム			変質後人工ベントナイト	
	ピクノメーター No.	52	53		54
(試料+蒸留水+ピクノメーター) 質量 mb g	156.100	169.796	164.839		
mbをはかった時の内容物の温度 T °C	15	15	15		
T °Cにおける蒸留水の密度 $\rho_w(T)$ Mg/m <sup>3</sup>	0.99910	0.99910	0.99910		
温度 T °Cの蒸留水を満たしたときの (蒸留水+ピクノメーター) 質量 ma g	150.517	164.708	159.695		
試料の	容器 No.	52	53		54
	(試料+容器)質量 g	106.939	105.766		106.419
炉乾燥質量	容器質量 g	97.008	96.744		97.287
	ms g	9.931	9.022		9.132
土粒子の密度 $\rho_s$ Mg/m <sup>3</sup>	2.282	2.291	2.288		
平均値 $\rho_s$ Mg/m <sup>3</sup>	2.287				2.556 <sup>**</sup>

<sup>\*\*</sup>所定の乾燥質量割合で混合された場合の計算値

レーザー回折式の粒度分布測定器を用いた粉碎後のアナルサイムの粒度分布を図 2.2.1-4 に示す。アナルサイムは微粉碎した後に JGS0051 の土質区分における細粒分の上限值である 75  $\mu\text{m}$  の篩を通過させており、その粒径 75  $\mu\text{m}$  の通過質量百分率は 97%程度である。なお、粒径 75  $\mu\text{m}$  の通過質量百分率が 100%とならないのは、レーザー回折式の粒度分布測定の際に作製するアナルサイムの懸濁液が十分に分散しておらず、部分的に凝集しているためだと考えられる。

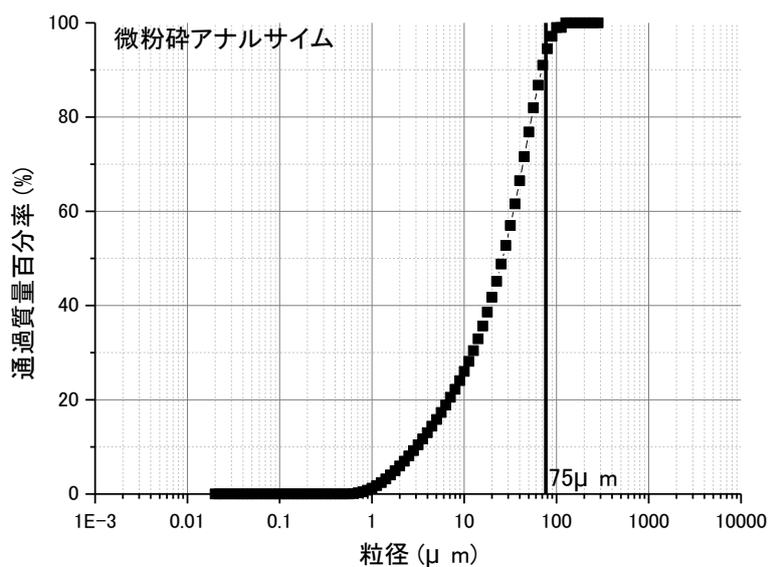


図 2.2.1-4 粉碎後のアナルサイムの粒度分布

## 2) 力学試験

### a. 排気一次元圧縮試験

ベントナイトの力学モデルを構築する際に、圧密・膨潤特性は重要な要素である。そこで、二次鉱物が生成したことを模擬した試料を用いて、排気一次元圧縮試験を行った。ベントナイト系人工バリア材料の排気一次元圧縮試験を行えば、ベントナイト系人工バリアの正規圧密線、等飽和度線、等含水比線などの力学特性、平衡膨潤圧と平衡膨潤量の関係などの膨潤特性が得られるため、力学モデルの妥当性を検証し、変質に伴う力学挙動の変化を考慮したものとするためには重要な試験である。

昨年度までに、表 2.2.1-8 に示すように、Na 型モンモリロナイト（クニピア F）、Ca 型化モンモリロナイト、クミネ工業製のクニピア F にケイ砂を混合させた人工ベントナイトとクニゲル V1、MX80 などの一次元圧縮試験を行い、完全飽和線を取得した[2][3][4][5]。この結果、モンモリロナイト含有率の違いによって完全飽和線が平行移動すること、モンモリロナイトの産地の違いにより、完全飽和線の傾きが異なることなどが明らかとなった。

今年度は、表 2.2.1-9 に示す条件で、変質後人工ベントナイトの完全飽和線を取得した。今年度の試験結果によって、モンモリロナイトが低土粒子密度の非膨潤性の鉱物に変質する化学変質が完全飽和線に及ぼす影響を定量評価できる。

表 2.2.1-8 これまで行った一次元排気圧縮試験一覧

年度	材 料	液種
H20	クニピア	蒸留水
H21	Ca 型化モンモリロナイト	蒸留水
H22	ケイ砂含有 Na 型モンモリロナイト (人工ベントナイト) クニゲル V1 (天然ベントナイト)	蒸留水
H23	ケイ砂含有率 80% の Na 型モンモリロナイト (人工ベントナイト) MX80	蒸留水

表 2.2.1-9 一次元排気圧縮試験ケース

材料	液種	含水比(%) (飽和乾燥密度(Mg/m <sup>3</sup> ))				
		11.34 (1.982)	15.63 (1.826)	19.47 (1.707)	25.34 (1.551)	31.42 (1.418)
変質後人工ベントナイト モンモリロナイト含有率 29.5wt% アナルサイム含有率 29.5wt%	蒸留水					

試験手順は次の通りである。

- ① 前述の土粒子密度試験より土粒子密度が既知となった各試料を用いて初期含水比をパラメータとして調整した材料を作製する。
- ② 各試料を締固めモールドにセットし、静的に一定速度で一次元圧縮する。
- ③ その際の載荷圧と湿潤密度を記録する。

- ④ 湿潤密度と初期含水比から乾燥密度 を算出し乾燥密度と静的締固め圧力の関係としてまとめる。

以上の手順を図示すると、図 2.2.1-5 のようになる。

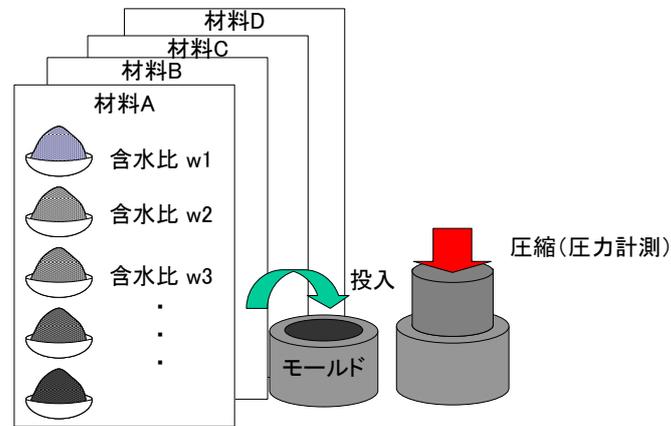


図 2.2.1-5 一次元排気圧縮試験の模式図

図 2.2.1-6 に一次元圧縮試験から得られる結果の反映先と理論展開フローを示す。図中の赤字が材料毎に異なるパラメータである。様々な材料で一次元圧縮試験を実施し、フローに従って結果の整理を行うと、最終的には材料毎の完全飽和線が得られることになる。材料毎の完全飽和線の変化を化学的変質として平衡論的にまとめると最終的には力学モデルに化学変質を考慮できる。

前研究フェーズにおいて実施した検討で導入したベントナイト系人工バリアの力学概念では、このようにして得られる完全飽和線は正規圧密曲線、ゼロ空隙曲線、平衡膨潤圧・膨潤量線であることが示されている。よって本検討で得られた完全飽和線から得られる正規圧密曲線、ゼロ空隙曲線、平衡膨潤圧・膨潤量線などの妥当性についても検討を行う（図 2.2.1-7 参照）。

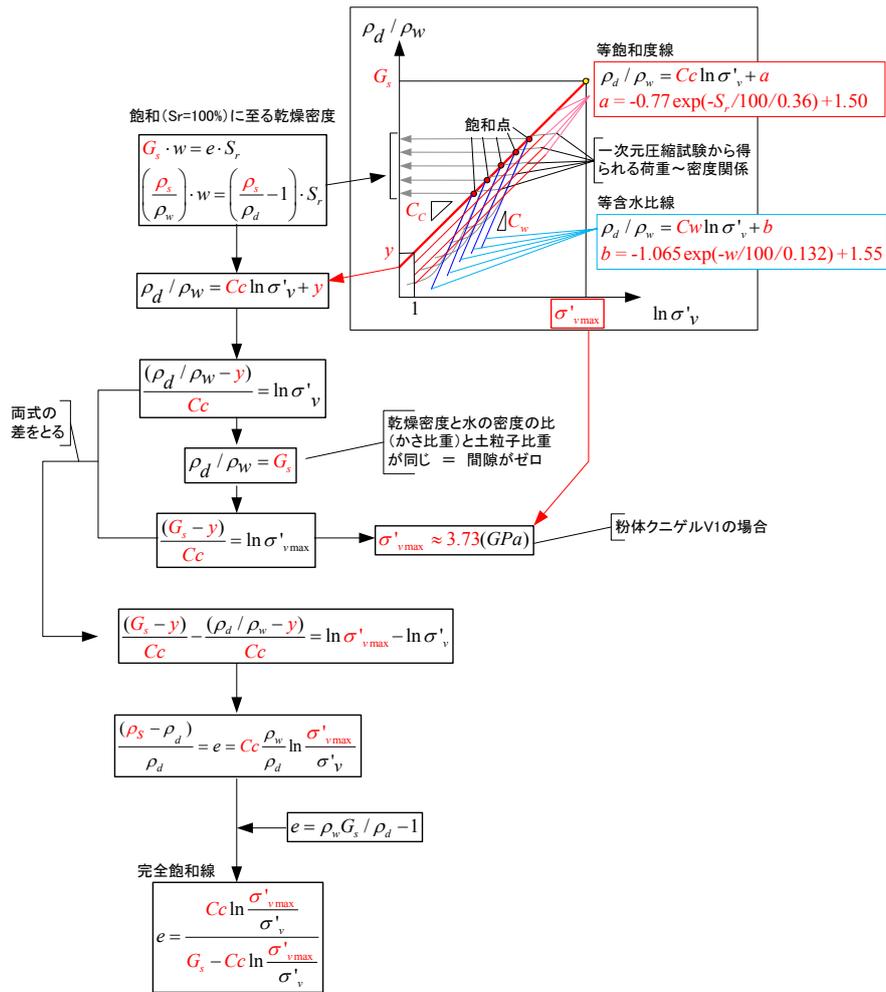


図 2.2.1-6 一次元圧縮試験の反映先と理論展開

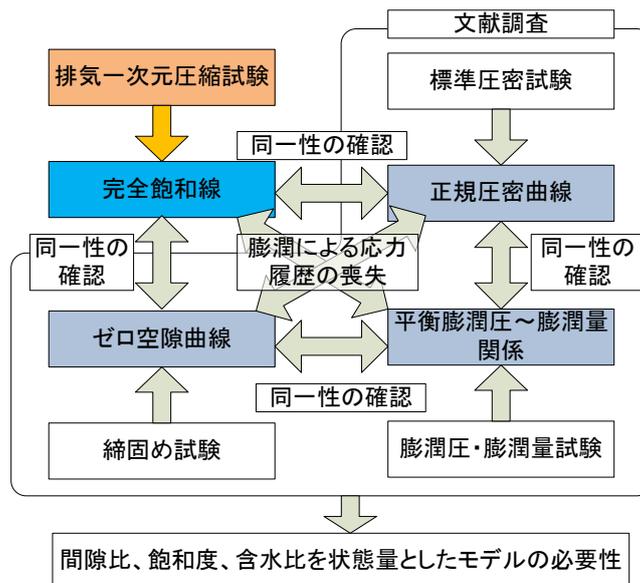


図 2.2.1-7 一次元圧縮試験のモデル構築への反映イメージ

図 2.2.1-8 に変質後人工ベントナイトの一次元圧縮試験結果を示す。図から、変質後人工ベントナイトの完全飽和線が、

$$\rho_d / \rho_w = 0.156 \ln \sigma'_v + 1.39 \quad (\text{式 2.2.1-1})$$

として得られた。変質後人工ベントナイトの等飽和度線は、これまでに検討した材料の結果に比べ、直線的であり、飽和乾燥密度に漸近しても、過剰間隙水圧が発生していないことが特徴的である。これは、前フェーズで実施したモンモリロナイト含有率が 20%の人工ベントナイトの場合でも同様の結果であったため、モンモリロナイトの含有率が少ないために透水係数が高いことが理由と考えられる。

さらに、図 2.2.1-9 には、変質後人工ベントナイトの等飽和度線と昨年度までに取得した、モンモリロナイト含有率が 100%のクニピア F、59%クニゲル V1、20%の人工ベントナイトの完全飽和線の比較を示す。

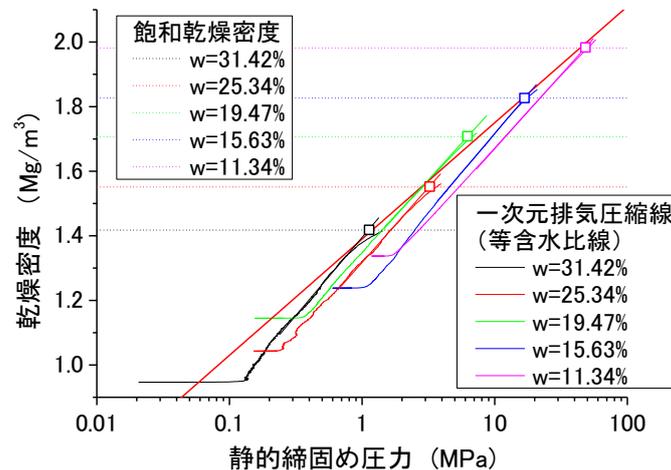


図 2.2.1-8 変質後人工ベントナイトの一次元圧縮試験結果

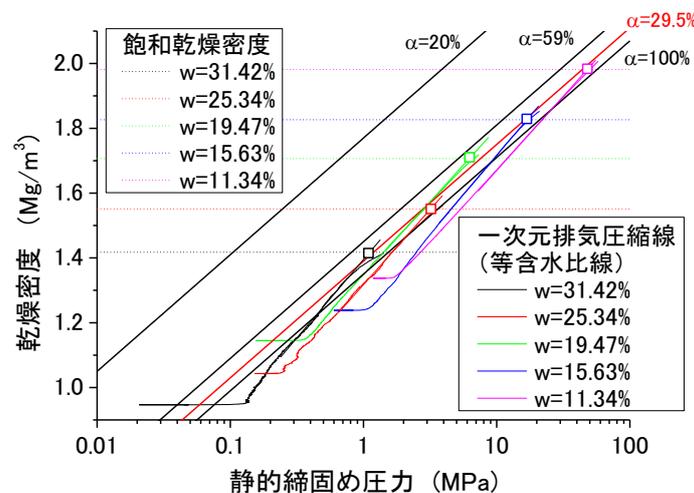


図 2.2.1-9 変質後人工ベントナイトの完全飽和線と既往の結果の比較

図から、各材料の完全飽和線は、互いに平行であり、(式 2.2.1-2) で与えられることが分かった。

$$\rho_d / \rho_w = C_a \ln \sigma'_v + \bar{\rho} \quad (\text{式 2.2.1-2})$$

ここで、クニピア系のモンモリロナイトを含む材料の場合の各係数は表 2.2.1-10 に示す通りである。

表 2.2.1-10 各材料の完全飽和線のパラメータ

材料	モンモリロナイト含有率 $\alpha_{mmt}$ (%)	$C_a$	$\bar{\rho}$	$\sigma'_{vmax}$ (MPa)
クニピア F	100	0.156	1.35	9330
クニゲル V1	59		1.45	3730
人工ベントナイト	20		1.77	331
変質後人工ベントナイト	29.5		1.39	1762

なお、表 2.2.1-10 には、(式 2.2.1-2) に示した完全飽和線から、乾燥密度が土粒子密度と一致する、すなわち間隙比がゼロとなる圧力  $\sigma'_{vmax}$  も示している。この  $\sigma'_{vmax}$  は、(式 2.2.1-2) から、

$$\sigma'_{vmax} = \exp\left(\frac{\rho_s / \rho_w - \bar{\rho}}{C_a}\right) = \exp\left(\frac{G_s - \bar{\rho}}{C_a}\right)$$

で与えられる。ただし、 $G_s$  : 土粒子比重、 $\rho_s$  : 土粒子密度である。

さらに、変質後人工ベントナイトの  $e \sim \ln p'$  関係は、(式 2.2.1-3) でそれぞれ与えられる。

$$e = \frac{C_a \ln \frac{\sigma'_{vmax}}{\sigma'_v}}{G_s - C_a \ln \frac{\sigma'_{vmax}}{\sigma'_v}} \quad (\text{式 2.2.1-3})$$

(式 2.2.1-3) から得られる  $e \sim \ln p'$  関係を図示すると図 2.2.1-10 のようになる。図には、昨年度までに取得した、モンモリロナイト含有率が 100%のクニピア F、59%クニゲル V1、20%の人工ベントナイトの  $e \sim \ln p'$  関係も併せて示している。図から、一次元圧縮試験により、変質後人工ベントナイトの  $e \sim \ln p'$  関係は、変質前人工ベントナイト (クニゲル V1) とほぼ同等であることが分かる。変質後の人工ベントナイトのモンモリロナイト含有率が 29.5%と変質前に比べて半分になっているにもかかわらず、 $e \sim \ln p'$  関係があまり変わらないのは、モンモリロナイトの減少に伴う膨潤圧の減少を、土粒子密度の低下 (土粒子体積の増加) に伴う間隙体積の減少による土粒子骨格の形成、土粒子同士の接触点の増加などが補っているためであると考えられる。

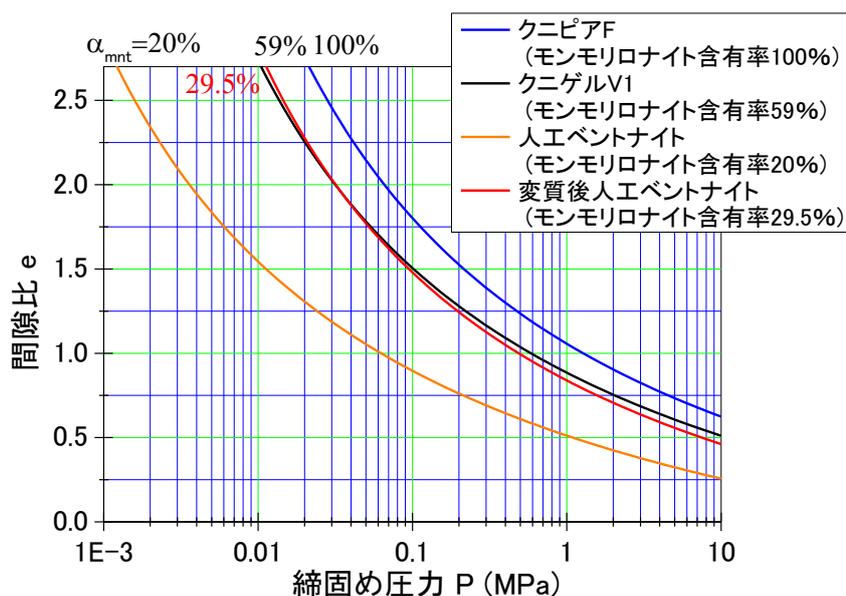


図 2.2.1-10 変質後人工ベントナイトの  $e \sim \ln p'$  関係

b. 膨潤挙動取得試験（荷重制御膨潤量試験）

本研究は、ベントナイトの膨潤を弾塑性力学の観点から、「ベントナイトは、吸水するだけで応力履歴を忘れてしまう弾塑性材料」と見なすこととし、この概念を試験によって検証することを目的としている。

試験手順は次の通りである。

- ① クニピア F とケイ砂及びアナルサイムを所定の重量比で混合したものを準備する。
- ② 各試料を締固めモールドにセットし、乾燥密度  $1.6\text{Mg}/\text{m}^3$  になるように締固める。
- ③ 体積一定条件で膨潤圧試験を行う。
- ④ 平衡膨潤圧に達したことを確認したら、0.1、0.2、0.5、1.0MPa 程度の荷重一定条件で膨潤量試験を行う。
- ⑤ 上記の試験ケースの内、0.2MPa のケースに関しては、平衡状態に達したことが確認されたら 0.1MPa に上載圧力を低下させる。

以上の手順を図示すると、図 2.2.1-11 のようになる。この試験のメリットは、様々なモンモリロナイト含有率の膨潤線を同時並行で取得できる点である。ここで注意が必要なのは、モンモリロナイト含有率などの配合が変化することで、見かけの土粒子密度が変化するため、乾燥密度  $1.6\text{Mg}/\text{m}^3$  に相当する間隙比が若干変化することである。さらに平衡膨潤圧の値は大きく変化する。よって、成果をまとめて議論するためには、少なくとも応力軸は平衡膨潤圧で無次元化する必要がある。荷重制御膨潤量試験供試体諸元を表 2.2.1-11 に示す。また、既往の試験ケースを表 2.2.1-12 に示す[1][4][5]。モンモリロナイト含有率によって膨潤挙動が決まるのであれば、本年度の試験ケースである変質後の人工ベントナイト(モンモリロナイト含有率 29.5%)

と平成 22 年度に実施した人工ベントナイト（モンモリロナイト含有率 30%）は同等の挙動を示すはずである。

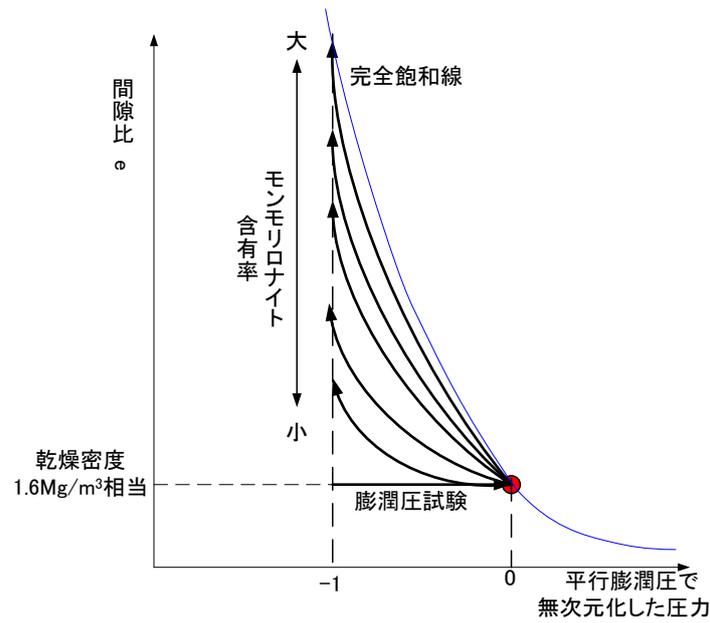


図 2.2.1-11 荷重制御膨潤量試験の模式図

表 2.2.1-11 荷重制御膨潤量試験供試体諸元

上載荷重 $P$ (MPa)		0.1	0.2⇒0.1	0.5	1.0
供試体	直径 $D$ (cm)	6.000	6.000	6.000	6.000
	高さ $H$ (cm)	0.500	0.500	0.500	0.500
	断面積 $A$ (cm <sup>2</sup> )	28.274	28.274	28.274	28.274
	体積 $V$ (cm <sup>3</sup> )	14.137	14.137	14.137	14.137
	湿潤質量 $m_t$ (g)	27.655	27.798	27.798	27.798
	乾燥質量 $m_s$ (g)	22.551	22.566	22.624	22.624
	含水比 $w$ (%)	22.63	23.18	22.87	22.87
	湿潤密度 $\rho_t$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.956	1.966	1.966	1.966
	乾燥密度 $\rho_d$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.595	1.596	1.600	1.600
	間隙比 $e$	0.605	0.631	0.627	0.627
	飽和度 $S_r$ (%)	95.81	95.62	94.95	94.95
	モンモリロナイト含有率 $\alpha_{mnt}$ (wt%)	29.5	29.5	29.5	29.5

表 2.2.1-12 既往の荷重制御膨潤量試験数量

年度	材料	初期乾燥密度 Mg/m <sup>3</sup>	モンモリロナイト 含有率 wt%	試験ケース
H22	ケイ砂含有 Na 型モンモリロナイト (人工ベントナイト)	1.6	30,59,100	各 1 セット
	クニゲル V1 (天然ベントナイト)		59	1 セット
H23	人工ベントナイト	1.6	20	1 セット
	MX80 (天然ベントナイト)		天然鉱物	1 セット
H24	MX80 (天然ベントナイト)	1.6	天然鉱物	0.1MPa、0.25 MPa、1.5 MPa

※ 1 セットにつき、1.5、1.0、0.5、0.25、0.1MPa の死荷重を付与

図 2.2.1-12 に、試験結果として膨潤量の経時変化を示す。図には、上載圧が 0.1、0.25、0.5、1.0MPa の場合の既往の試験結果も併せて示す。図から、上載圧力が一定の場合はモンモリロナイト含有率がほぼ同じである変質後人工ベントナイト (モンモリロナイト含有率 29.5%) と平成 22 年度に実施した人工ベントナイト (モンモリロナイト含有率 30%) は同等の挙動を示している[4]。このことから、二次鉱物が膨潤挙動に及ぼす影響は小さく、膨潤挙動はモンモリロナイト含有率が支配的であることが分かった。

図 2.2.1-12 の結果のうち、変質後人工ベントナイト、クニゲル V1、人工クニゲル V1、クニピア F の結果を e-logP 平面に示すと図 2.2.1-13 のようになる。図に示す通り、モンモリロナイト含有率が同等なクニゲル V1 と人工ベントナイト (モンモリロナイト含有率 59%) では大きな相違がないことが分かる。また、モンモリロナイト含有率が小さいほど、荷重制御膨潤量試験の平衡値と完全飽和線との乖離が大きいことが分かる。

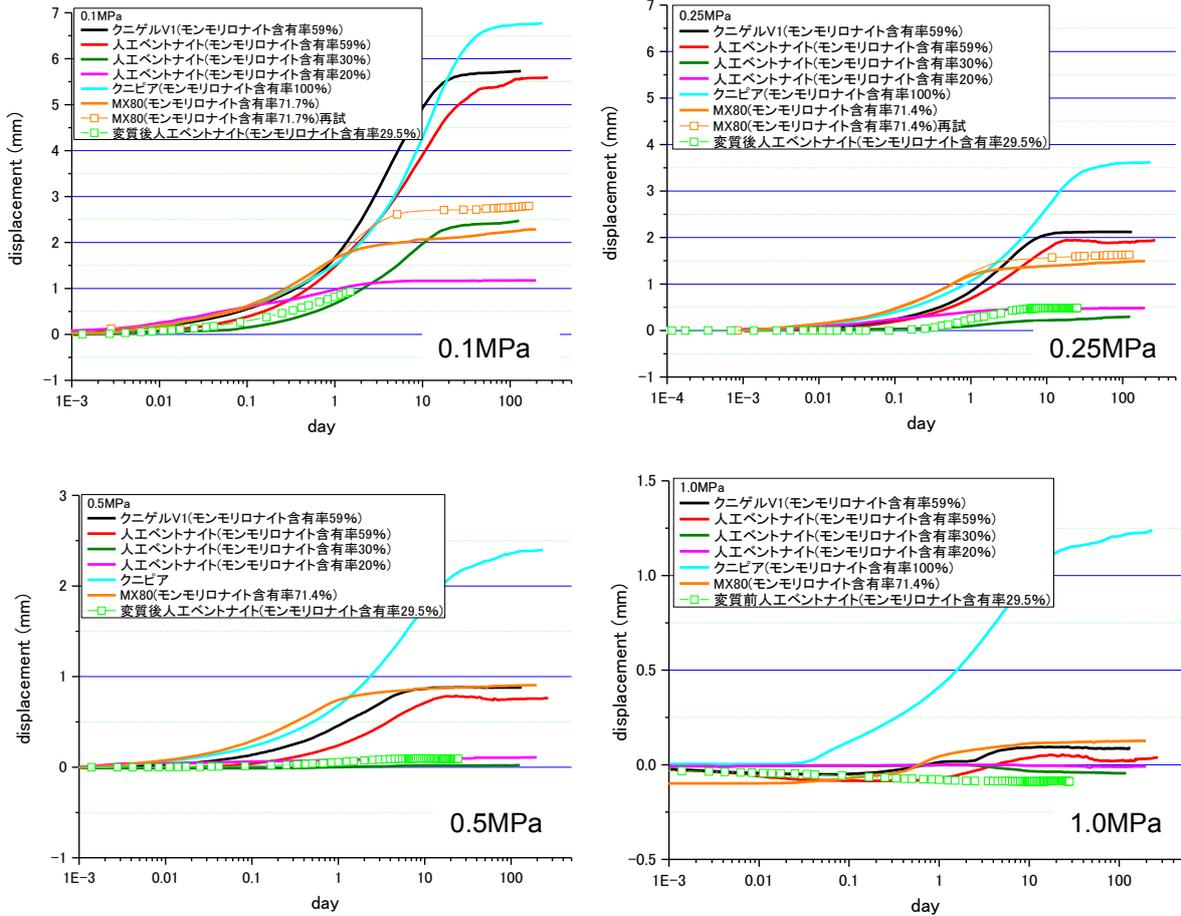


図 2.2.1-12 モンモリロナイト含有率毎の膨潤量試験結果

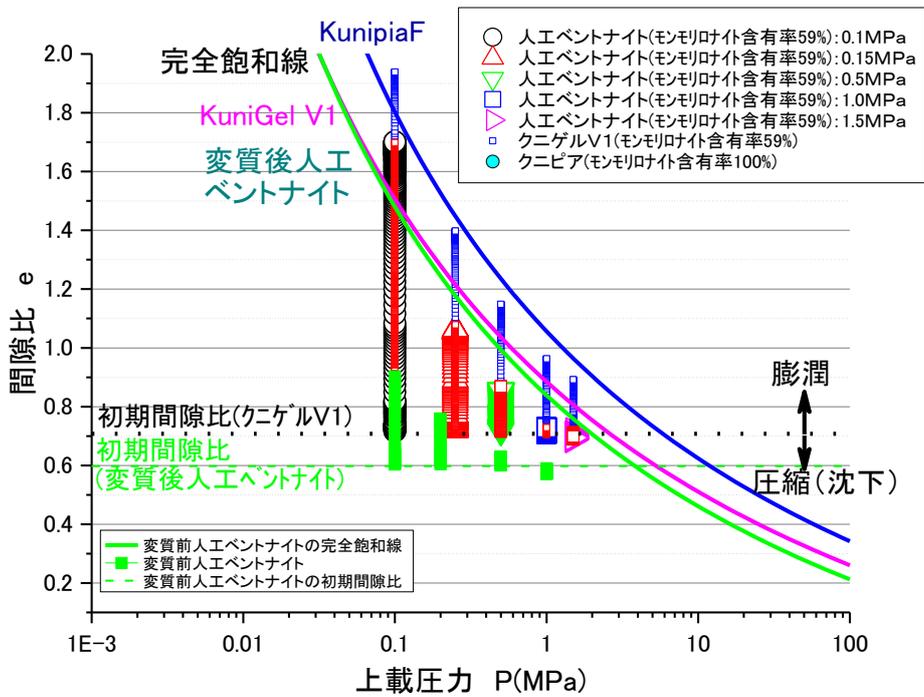


図 2.2.1-13 e-logP 平面における膨潤量試験結果

図 2.2.1-14 には各モンモリロナイト含有率のベントナイトの平衡膨潤量を  $e$ - $\log P$  平面に示している。この各モンモリロナイト含有率のベントナイトの平衡膨潤量から算出された間隙比  $e$  を連ねた線は通常の地盤材料であれば膨潤線に相当する。

図から、高モンモリロナイト含有率の材料ほど膨潤線は完全飽和線まで至っており、完全飽和線が正規圧密曲線と一致するという実験事実を照らせば、モンモリロナイトは膨潤によって塑性化すると解釈できる。

さらに、モンモリロナイト含有率が低下すると平衡膨潤量は完全飽和線から乖離する傾向がある。その大小関係は、随伴鉱物の大きさに依存すると考えられ、微粉碎ケイ砂のように土粒子密度がモンモリロナイトと同程度の随伴鉱物の場合、平衡膨潤量は完全飽和線よりも大きくなり、アナルサイムのように、土粒子密度がモンモリロナイトよりも小さい場合、平衡膨潤量は完全飽和線よりも小さくなる。これは、モンモリロナイトの膨潤に対して、非膨潤性随伴鉱物の土骨格構造の応力履歴が影響しているためと考えられる。

完全飽和線は、粉体状態から飽和まで単調圧縮した場合の応力と乾燥密度（間隙比）の関係であるため、モンモリロナイト含有率が小さくても、随伴鉱物の土粒子密度が大きければ初期状態では骨格構造が形成されず、完全飽和線上では正規状態と考えられる。一方、随伴鉱物の土粒子密度が小さければ初期状態でも随伴鉱物の土粒子径が大きいために骨格構造が形成され、完全飽和線が大きく計測される。このため、随伴鉱物の土粒子密度の大きさと含有率によって完全飽和線と平衡膨潤量の関係が変化するものと考えられる（図 2.2.1-15 参照）。

ただし、完全飽和線の再現性、膨潤時の随伴鉱物とモンモリロナイトの分離などの影響が考えられるため、さらなる検討が必要である。仮に、モンモリロナイト含有率が低下して非膨潤性随伴鉱物の土骨格構造の応力履歴が影響しているとする、ベントナイト系人工バリア材料の膨潤線（膨潤指数）は、モンモリロナイト含有率の関数とする必要がある。

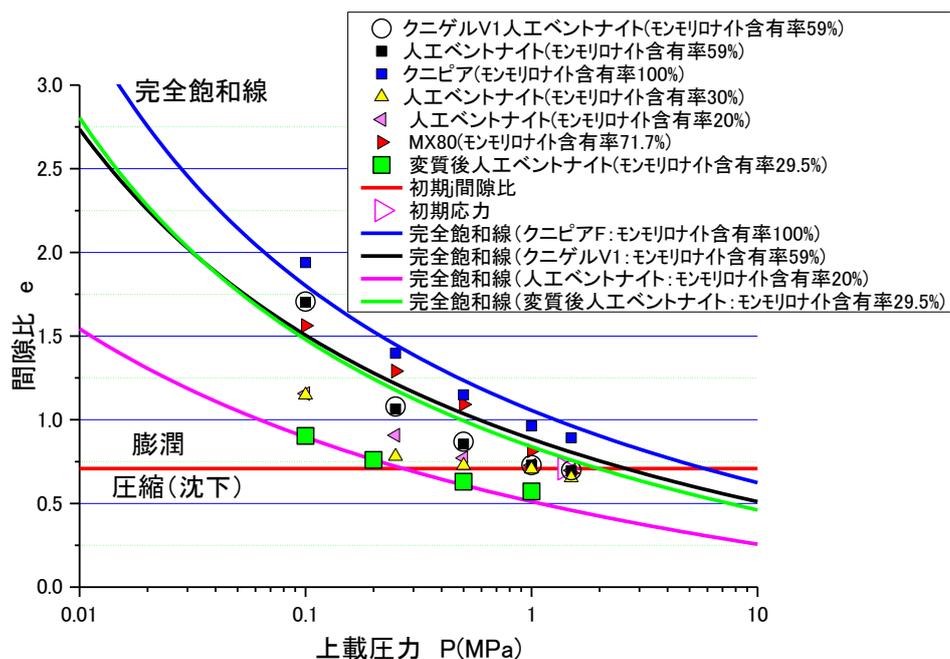


図 2.2.1-14  $e$ - $\log P$  平面における膨潤量試験結果と完全飽和線

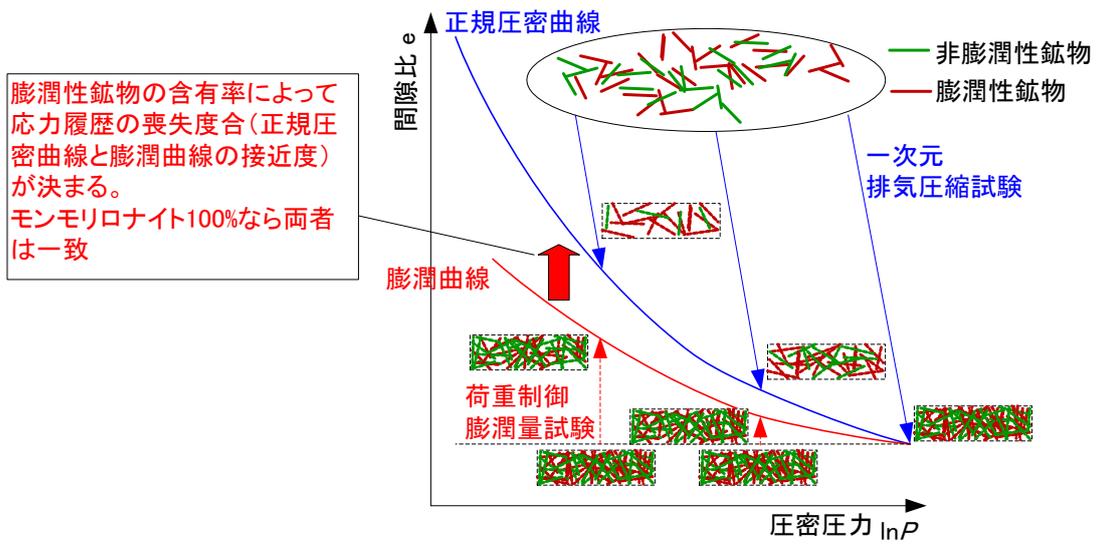


図 2.2.1-15 随伴鉱物の土骨格構造と膨潤性鉱物の分離のイメージ

昨年度までの検討から、モンモリロナイト含有率の変化によって完全飽和線が平行移動するという事は先行圧密圧力が変化することを意味すると考えられる (図 2.2.1-16 参照)。

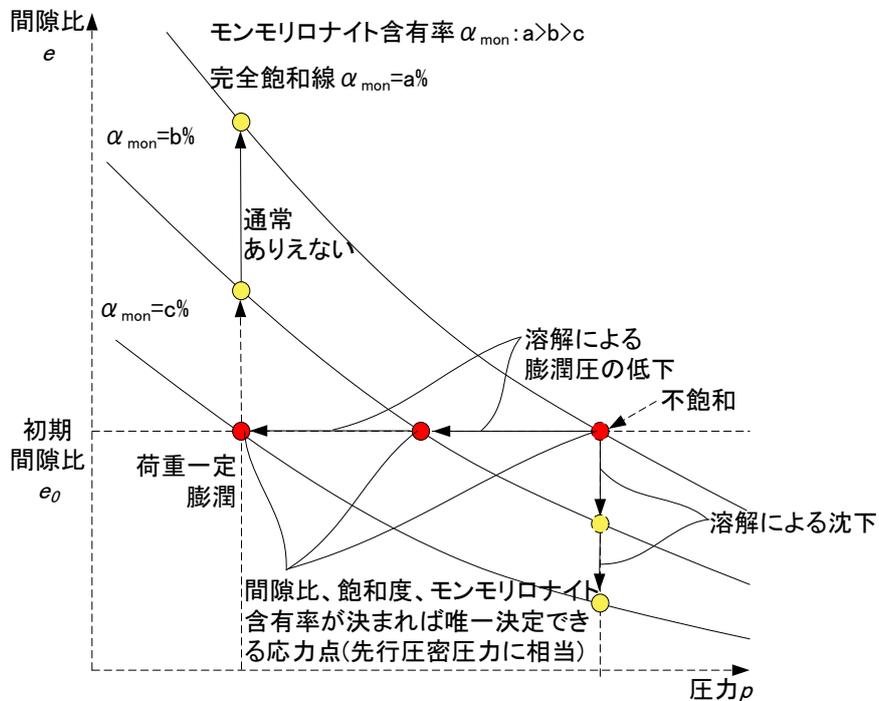


図 2.2.1-16 モンモリロナイト含有率の違いによる先行圧密圧力の変化

平衡膨潤量が完全飽和線に一致するのであれば、間隙比  $e$  (乾燥密度), 飽和度  $S_r$ , 含水比  $w$  はベントナイトにとって状態量であり、その状態  $(e, S_r, w)$  に至る過程 (排気圧縮, 吸水膨潤など) には無関係であると言える。平衡膨潤量が完全飽和線を下回るのであれば、ベントナイトであっても応力履歴が存在し、除荷することによって塑性変形が残ることになる。このような議論の深めるためには、モンモリロナイト含有率をパラメータとした初期応力状態を明確にした一次元排気圧縮試験や荷重制御膨潤量試験を数多く実施する必要がある (図 2.2.1-17)。

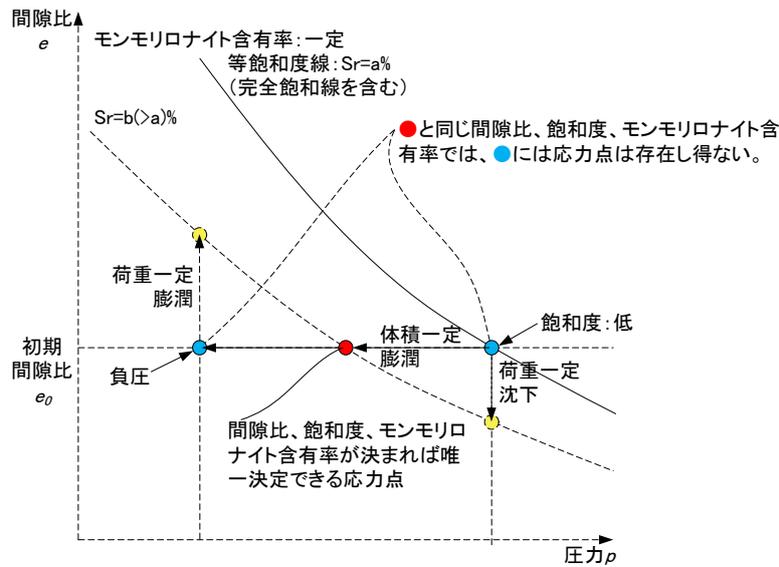


図 2.2.1-17 完全飽和線による状態量の説明

さらに、ベントナイトの膨潤挙動では、間隙比  $e$  (乾燥密度), 飽和度  $S_r$ , 含水比  $w$  の何れかが必ず変化する。この各量が状態量であれば、それに応じた応力状態が存在することになるが、ここでベントナイトの膨潤挙動を記述するために相応しい応力についても議論を深める必要がある。すなわち、通常の地盤材料の力学モデルは、通常、有効応力で記述される。有効応力は、全応力から間隙水圧を減じた応力である。ただし、この有効応力だけでは飽和度  $S_r$  変化に伴うサクシオン応力の変化を上手くモデルに反映できない。

例えば一次元排気圧縮試験で飽和状態まで変化させる過程で、供試体の飽和度も変化しているが、完全飽和線上では飽和度は 100% であるため、サクシオン応力はゼロとなり、有効応力になる。そこで、完全飽和線が有効応力で記述されていると解釈すると、有効応力で記述された正規圧密曲線と等価と見做される完全飽和線よりも大きい側に、飽和状態のままで応力が存在してはならない。しかしながら、図 2.2.1-17 に示したように、荷重一定膨潤量試験の応力経路は全応力で記述しており、一次元排気圧縮試験で飽和状態まで変化させた供試体に、成型圧よりも大きな荷重を加えた場合、見掛け上、飽和状態のまま完全飽和線よりも大きい側に応力点が存在することになる。この矛盾を解消するためには、図 2.2.1-18 に示すように、サクシオン応力を考慮した有効応力によって膨潤量試験の応力経路を記述する必要がある。サクシオン応力を考慮した有効応力によって膨潤量試験の応力経路を記述した場合、荷重一定膨潤量試



ルサイム化したとすると、間隙の体積が減少し、止水性が向上する可能性もある。

そこで、このようなモンモリロナイトのアナルサイム化に伴う止水性能の変化を実験的に取得した。材料は、表 2.2.1-4 で示した変質後人工ベントナイトである。また、バルクの乾燥密度は  $1.6\text{Mg/m}^3$  とした。透水試験は、フローポンプ式透水試験方法を採用し、通水圧が  $1\text{MPa}$  以下となるように流量を  $5.00\text{E-}04\text{cc/min}$  に制御して実施した表 2.2.1-13 に透水試験ケースを示す。試験は、同じ条件で 2 回実施した。

表 2.2.1-13 透水試験ケース

	土粒子の密度 $\rho_s$	含水比 $w_0$	間隙比 $e_0$	湿潤密度 $\rho_t$	乾燥密度 $\rho_d$	直径 D	高さ h	制御流量 q	備考
	$\text{Mg/m}^3$	-	%	$\text{Mg/m}^3$	$\text{Mg/m}^3$	mm	mm	$\text{cc/min}$	
Case1	2.604	22.81	0.639	1.966	1.601	40	5	$5.00\text{E-}04$	最大通水圧 1MPa
Case2	2.602	23.14	0.655	1.966	1.597	40	5	$5.00\text{E-}04$	

図 2.2.1-19 に送水量と総水圧の経時変化を示す。流量制御であるため、送水量は試験時間に対して線形に増えている。Case1 と Case2 でほぼ同じ乾燥密度であるが、Case2 の方が、若干、モンモリロナイトの含有率が高かったため、同じ送水量に対して Case2 の送水圧が Case1 に比べ若干の大きい。ただし、その差は  $10\text{kPa}$  程度であり、概ね同等と言える。

図 2.2.1-20 には、流量と透水係数の経時変化を示している。図から、Case1 と Case2 の透水係数は、それぞれ  $1.67\text{E-}12\text{m/s}$  と  $1.51\text{E-}12\text{m/s}$  であった。前述の通水圧の差の分だけ、透水係数に差が生じているが、概ね同等と言える。

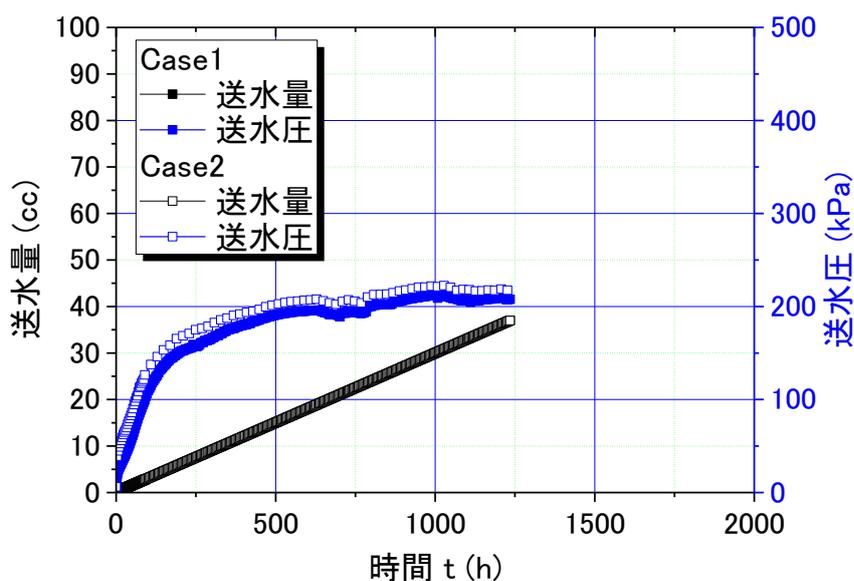


図 2.2.1-19 送水量と総水圧の経時変化

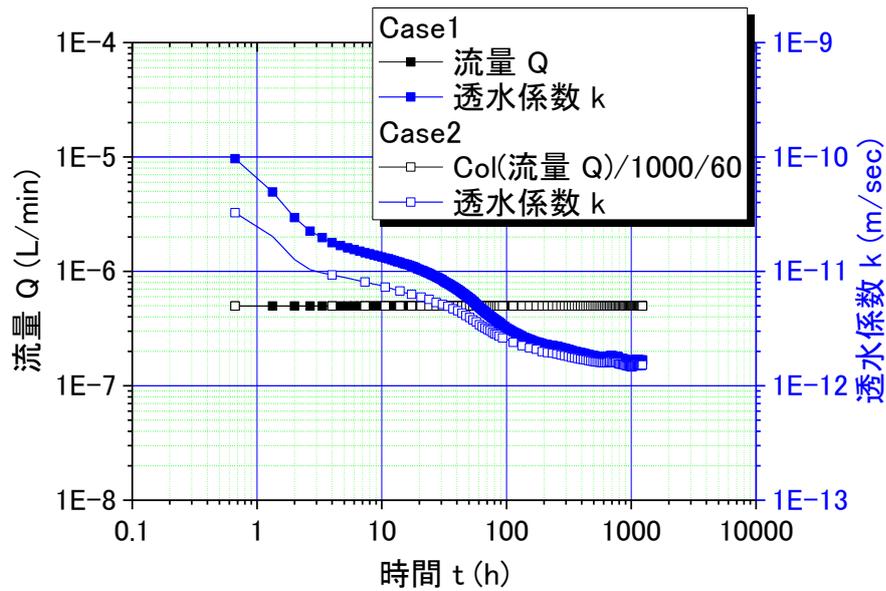


図 2.2.1-20 流量と透水係数の経時変化

図 2.2.1-21 には、既往の有効ベントナイト乾燥密度と透水係数の関係に、変質後人工ベントナイトの透水試験結果を併せて示している。図には、昨年度までに取得した様々なベントナイト系人工バリア材料の透水係数も示している。図から、変質後人工ベントナイト（モンモリロナイト含有率:29.5%）はモンモリロナイト含有率 20%の人工ベントナイト（微粉碎ケイ砂 80%）よりも透水係数が小さく、モンモリロナイト含有率 59%のクニゲル V1 よりも大きいことが分かった。

図 2.2.1-22 には、モンモリロナイト含有率と透水係数の関係を示す。図から、クニゲル V1 のモンモリロナイト（含有率 59%）の半分の 29.5%がアナルサイムに置き換わった影響で、その透水係数は増加するが、その値は、モンモリロナイト含有率 29.5%の変質前の人工ベントナイトと大きくは変化していないことが分かる。変質前のベントナイトの透水係数が Kozeny-Corman 則により算出されていることにより、実測値とのズレも考慮すると、モンモリロナイトが別の低土粒子密度の非膨潤性鉱物に変質しても、止水性能に関しては、モンモリロナイト含有率から、ある程度推定可能であると言える。このことは、乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  程度の状態であれば、モンモリロナイトがアナルサイム化することによる外間隙の減少の影響は小さいことを意味する。さらに言えば、乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  程度の状態のベントナイト系人工バリアの止水性能は、その内間隙の止水性で決まり、外間隙の影響は小さいと考えられる。

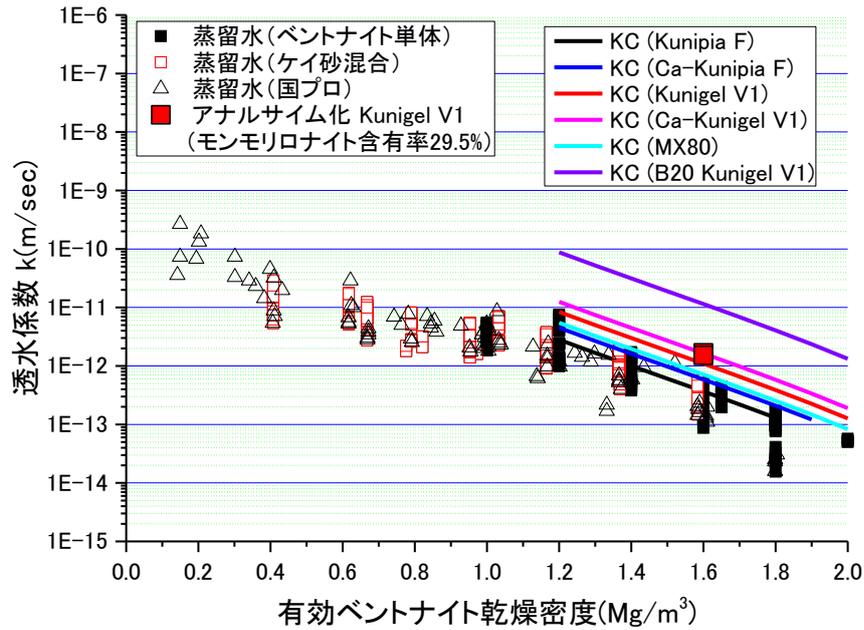


図 2.2.1-21 有効ベントナイト乾燥密度と透水係数の関係

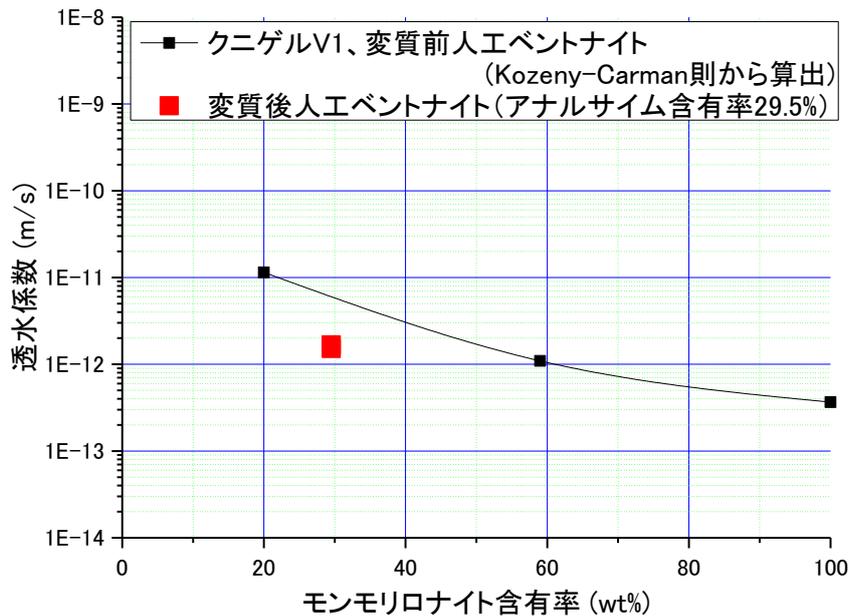


図 2.2.1-22 モンモリロナイト含有率と透水係数の関係

## 2.2.2 ベントナイトのせん断試験 (クニピア F)

### (1) 試験の概要

今年度から、ベントナイトの力学挙動評価においてせん断挙動に関する検討を開始した。これまでの研究では、圧密挙動と膨潤挙動を中心に検討を行っており、実施してきた力学試験は、モンモリロナイトの圧密（圧縮・膨潤）変形のモデル化に資するものである。図 2.2.2-1 にモンモ

リロナイトの圧密変形は間隙比と圧密圧力の関係としてまとめた。ここで、間隙比は体積ひずみと一意的な関係にあるので、この間隙比と圧密圧力の関係は、体積ひずみに関する応力ひずみ関係である。この間隙比と圧密圧力の関係で、完全飽和線は、正規圧密線に相当し、降伏後の応力ひずみ関係である。また、ひずみ速度制御圧密試験から得られる除荷時の膨潤線は、弾性域の応力ひずみ関係である。この両者の差から塑性体積ひずみを取得することができる。この塑性体積ひずみは、地盤材料の降伏曲面（弾性限界）の大きさを規定するパラメータ（硬化パラメータ）であり、この塑性体積ひずみを実験によって取得することは、力学構成モデルの降伏曲面の大きさ、形状を規定することを意味する。

しかしながら、図 2.2.2-2 に示すように、自然堆積粘性土の力学モデルでは、粘土の変形は、圧密変形とせん断変形の線形和で表されるとされており、ベントナイトの力学モデルを構築する場合でも、せん断挙動のモデル化が不可欠である。

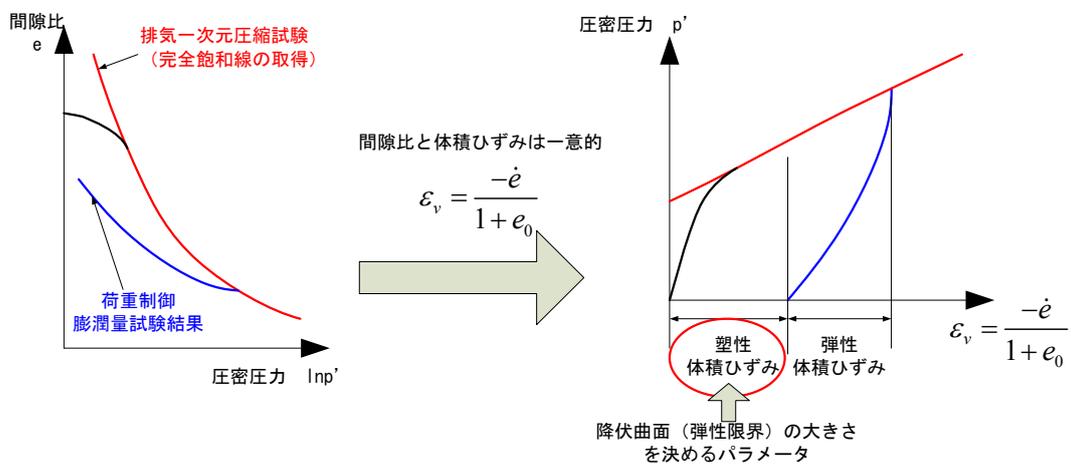


図 2.2.2-1 力学試験のモデルへの反映イメージ

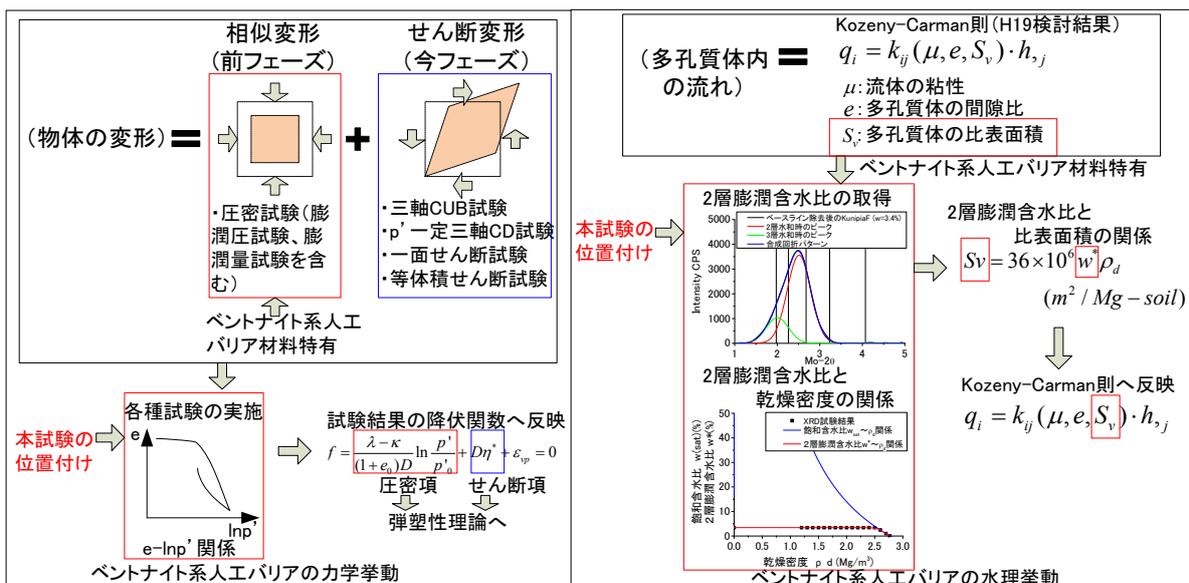


図 2.2.2-2 モデルの構築における本検討の位置付け

弾塑性力学に立脚した構成モデルにおけるせん断項に反映すべき情報は、せん断試験から得られるが、ベントナイト系人工バリア材料のせん断挙動はあまり取得されておらず、力学モデルの構築のためにはせん断挙動の取得が、求められてきた。

そこで、本検討では、せん断挙動のモデル化に向けた第一歩として、せん断挙動に膨潤圧が及ぼす影響について調べた。具体的には、鉱物組成、間隙液組成、密度、飽和度が同じで膨潤圧が異なるモンモリロナイト供試体のせん断強度を取得して、膨潤圧がせん断強度に及ぼす影響を取得するとともに、膨潤圧を有効応力として取り扱うべきか、間隙水圧として取り扱うべきかに関する議論に資する情報を取得した。

図 2.2.2-3 には、粉碎方法が異なるモンモリロナイトの膨潤圧の経時変化を示している。これらの材料は、粉碎方法が異なるだけで、鉱物組成、間隙液組成、密度、飽和度がほぼ同じである。図から、鉱物組成、間隙液組成、密度、飽和度がほぼ同じであっても、粉碎方法の違いにより、膨潤圧が倍半分で異なることが分かる。よって、この粉碎方法が異なる材料のせん断挙動を調べることによって、膨潤圧がせん断挙動に及ぼす影響を調べることが可能となると考えた。

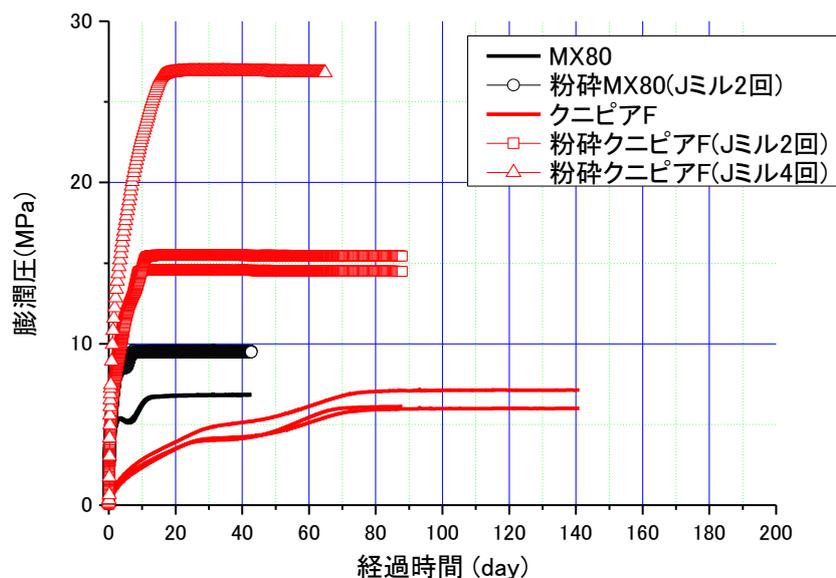


図 2.2.2-3 微粉碎モンモリロナイトの膨潤性能変化

## (2) ジェットミルによる粉碎の効果

せん断試験に用いる試料のジェットミルによる粉碎による物理的な変化を調べるため、クニピアF試料の未処理、ジェットミル処理の2試料を比較する分析を行った。具体的には、レーザー散乱強度を、動的に自己相関解析して粒径を測定する動的散乱法(DLS: Dynamic Light Scattering)と、単分散粒子を、原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscopy)による直接観察、XRDの回折パターンによる評価の3つの手法を用いた。

## 1) DLS 測定

試料は純水分散させ、表 2.2.2-1 に示す濃度で 30 分間超音波分散して、DLS 分析測定試料とした。測定に用いた DLS 装置は大塚電子製、ELSZ-1 であり、解析は CONTIN 法を用いた。測定結果を図 2.2.2-4 に示す。

表 2.2.2-1 分散試料の調整

Sample ID	Suspension condition
Kunipia-F	16.56 mg/50 ml
Kunipia-F_JM *	15.74 mg/50 ml

\* ; ジェットミル粉砕後の試料。

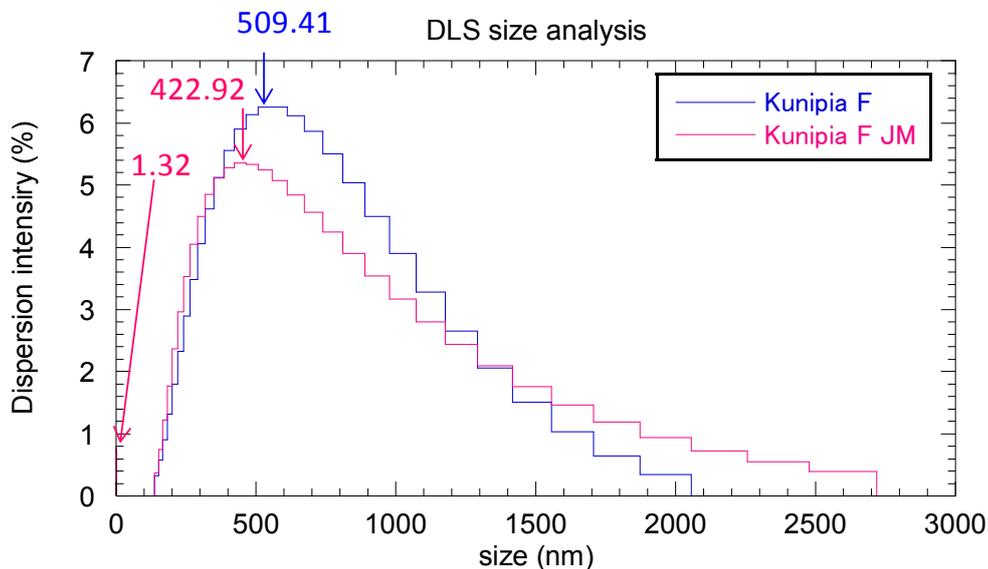


図 2.2.2-4 DLS 測定による粒子径分布解析

ジェットミル試料 (Kunipia F JM) は粒径のピークがわずかに小径側にシフトし、微細な粒子(1.332 nm)のピークも観測されているが、大きな粒子(>2500 nm)は以前残っている。板状粒子であるモンモリロナイト分子層を球体近似して求めた値であるため、この測定は平均化により精度が一定以上は期待できないが、粒径の変化はわずかであることは読み取れる。これは、ジェットミルの粉砕によって、粒径が大きく変化するほど大きな破断等は起こっていないことを示唆する。

## 2) AFM 測定

DLS 測定に用いた懸濁試料を一部採取し、希釈して、陰陽イオン交換樹脂により脱イオン処理して、白雲母基板に滴下、35°C乾燥によって AFM 測定試料とした。

用いた AFM は Veeco Nanoscope III で、SiN カンチレバーによるコンタクトモードを採

用した。測定データは高さ像と微分像の2種類であり、ソフトウェアによる画像解析に供した。この解析に用いた取得画像は微分像である。

図 2.2.2-5 に2つの試料の AFM 微分像を示し、その部分的な拡大図を図 2.2.2-6 に示す。また、粒子解析を行った結果得られた粒径分布（粒子面積で表示）を図 2.2.2-7 に示す。

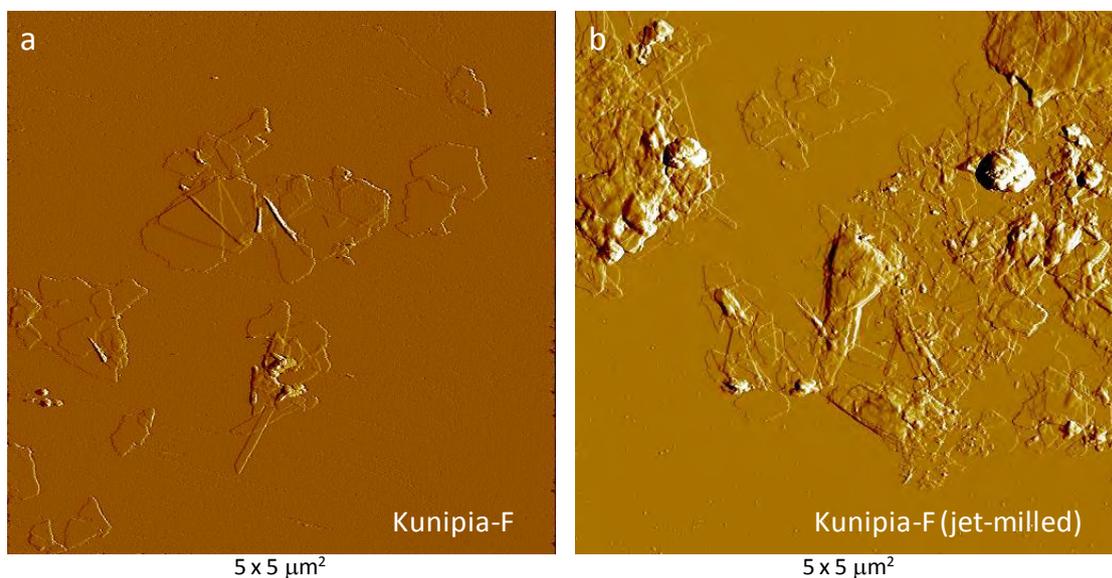


図 2.2.2-5 Kunipia-F モンモリロナイトの単分散粒子  
(a: 未処理 Kunipia-F; b: 処理済み(ジェットミル処理)Kunipia-F)

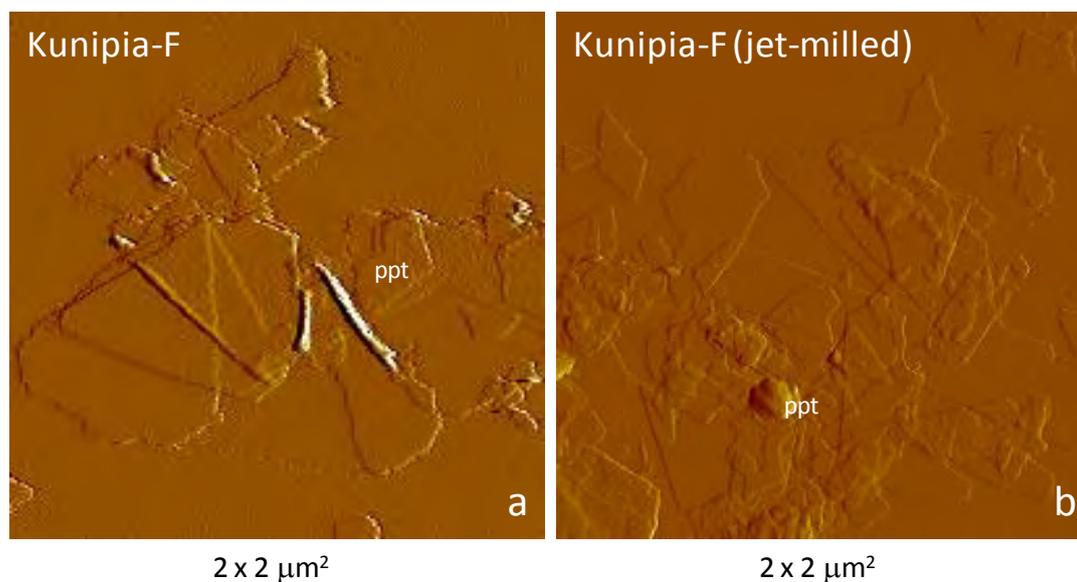


図 2.2.2-6 Kunipia-F モンモリロナイトの単分散粒子（拡大）(a: 未処理; b: 処理済み)

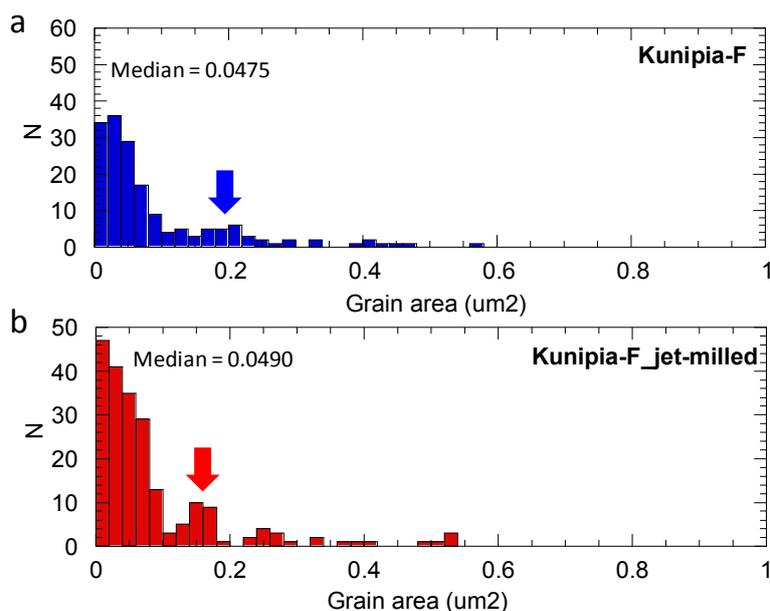


図 2.2.2-7 Kunipia-F モンモリロナイトの AFM 粒子解析結果(a: 未処理; b: 処理済み)

中央値はそれぞれ 0.0475、0.0490  $\mu\text{m}^2$ を示し、これらは円近似で直径 246、250 nm に相当する。有意差は認められず、ジェットミルによる粉碎によって、粒径分布は変わっていないことがわかった。

さらに、測定された粒子ごとのアスペクト比（縦横比）を2つのやり方で求めた。1つは、Ferret 径（粒子の最長、最短径）を使った Ferret アスペクト比であり、もう1つは粒子をカバーする仮想的楕円を設定し、その楕円の長径と短径に基づく Ellipse アスペクト比である。前者を図 2.2.2-8 に、後者を図 2.2.2-9 にそれぞれ示す。

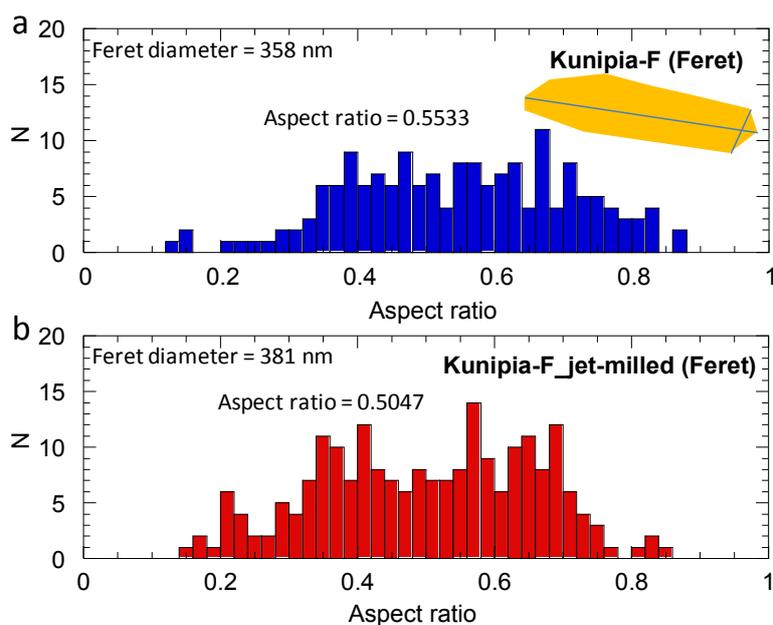


図 2.2.2-8 Kunipia-F の Ferret アスペクト比(a: 未処理; b: 処理済み)

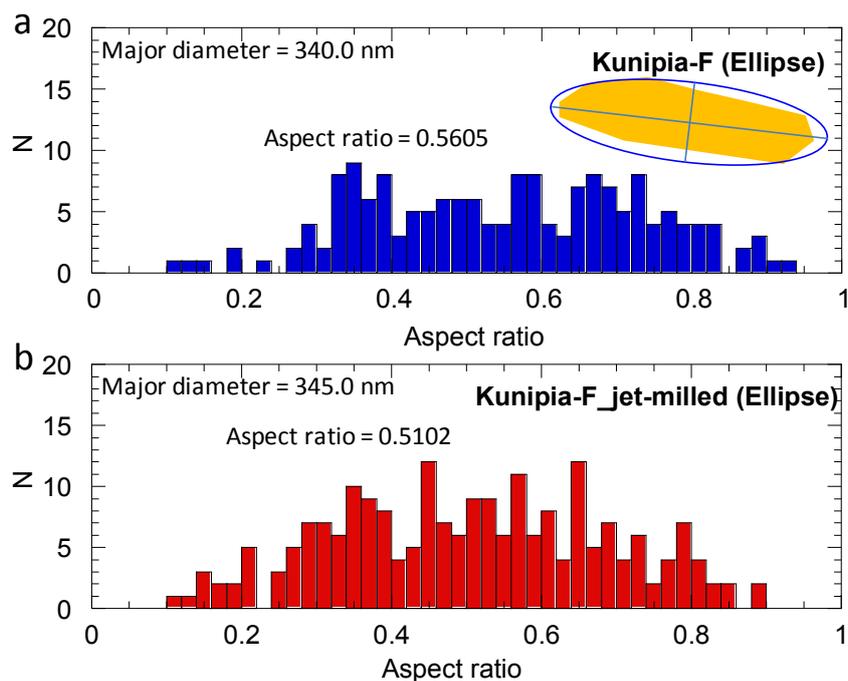


図 2.2.2-9 Kunipia-F の Ellipse アスペクト比(a: 未処理; b: 処理済み)

どの結果も、アスペクト比は、ジェットミル未処理が 0.55 近傍、処理済みの方が 0.51 近傍の小さい値を示した。ジェットミル処理によって、本来長い棒状の月布産モンモリロナイト粒子が破壊を受けて、やや等方的な形状に変わっていることが予想されるが、図より、アスペクト比の分布の傾向には大きな変化がなく、シート状のモンモリロナイトが破断されて半分の大きさになるような大きな形状変化はないと言える。

しかし、実際のジェットミルによる膨潤性の変化は、この観測された水平方向の形状変化だけでなく、粒子の積層方向(<001>)に剥離を起こすことで発揮されると思われる。その測定には、高さ方向の測定が必要であるが、AFM の高さ報告の測定レンジを越えるため、より大きなレンジの高さ測定が可能な形状測定法が必要である。

### 3) XRD の回折パターン

図 2.2.2-10 に示す XRD の回折パターンからは、この粉碎の過程で、回折パターンのピークが 2~3 層膨潤から、1~2 層膨潤状態にシフトしていることが読み取れる。これは、層間に、水が入り易くなったことを示していると考えられる。

さらに、全体的に回折パターンがブロードになっており、粒子形状が小さくなっていることが推察される。

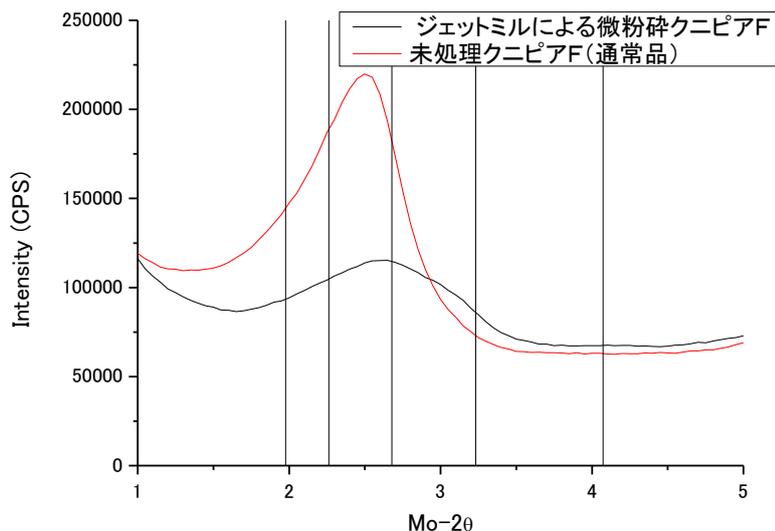


図 2.2.2-10 XRD によるモンモリロナイトの粉砕によるアスペクト比の変化

4) 粉砕されたモンモリロナイトと膨潤圧の関係

以上の計測結果より、ジェットミルで粉砕されたモンモリロナイトの粒子は、図 2.2.2-11 に示すように劈開して細かな二次粒子になったと考えられる。処理後の膨潤圧の上昇は、比表面積が増えて自由水が吸着水となったことに起因することが考えられる。また、1~2層膨潤側にシフトしたことから、層間への水の侵入が容易になったことが予想される。これは、不活性な層間が粉砕という物理的な力によって活性化され、水が浸透できる層間が増えることであると言える。これは、まさに膨潤圧の上昇に繋がる変化である。

以上のことから、力学的にはこの粉砕過程によって材料は何ら変化しておらず、膨潤圧だけが異なる材料と見なしてよいと考えた。

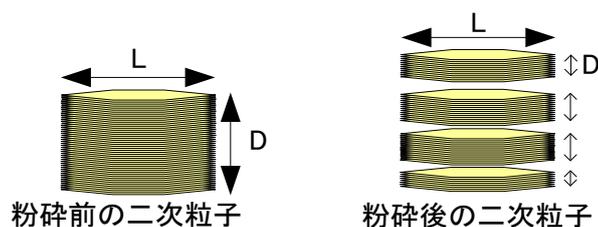


図 2.2.2-11 モンモリロナイトの粉砕によるアスペクト比の変化イメージ

(3) せん断試験方法

図 2.2.2-12 にせん断試験のイメージを示す。本検討では、せん断試験として、等体積一面せん断試験を実施した。これは、せん断前の膨潤圧試験が容易であること、せん断中の体積拘束が容易であることなどのメリットがあるためである。図 2.2.2-12 に示すようなせん断箱を図 2.2.2-13 に示す。一面せん断試験機にセットしてせん断を行った。図 2.2.2-14 に示すように、

下せん断箱には凹凸をつけたポーラスメタルを設置し、凸部を連ねた位置にせん断面が発生するようにした。表 2.2.2-2 に試験ケースの一覧を示す。

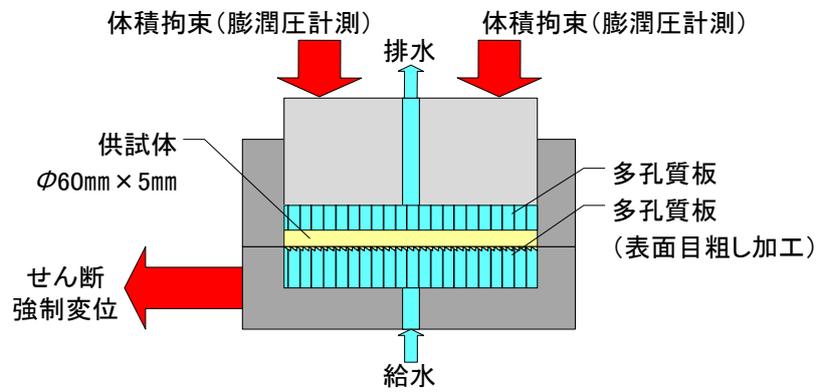


図 2.2.2-12 せん断試験イメージ図



図 2.2.2-13 一面せん断試験機の全景

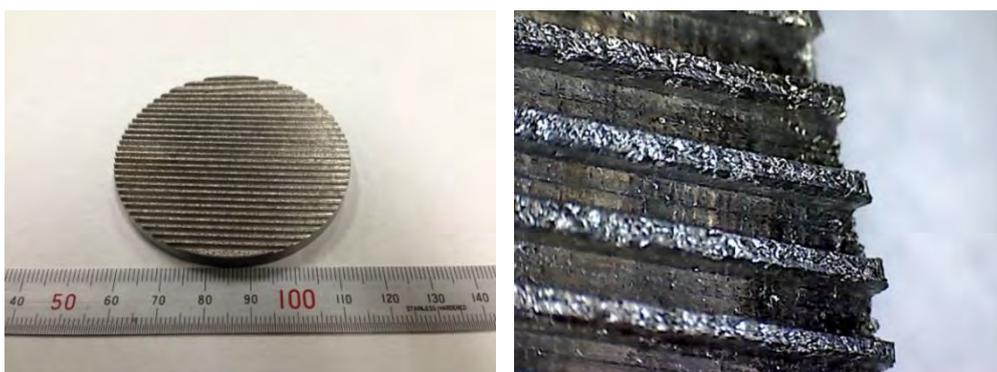


図 2.2.2-14 下せん断箱の凹凸を施したポーラスメタル

表 2.2.2-2 せん断試験ケース

鉱物	ミル	間隙液組成	乾燥密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	備考
モンモリロナイト (クニピア F)	0回	蒸留水	1.2	膨潤圧の影響 等体積せん断
	4回		1.2	

(4) 試験結果

図 2.2.2-15 に供試体作製時の鉛直応力と摩擦応力の経時変化を示す。未粉碎試料に比べ、粉碎試料の方が供試体を作製するために必要な鉛直応力が 3 倍程度大きく、摩擦力もそれに応じて 3 倍程度、大きいことが分かる。

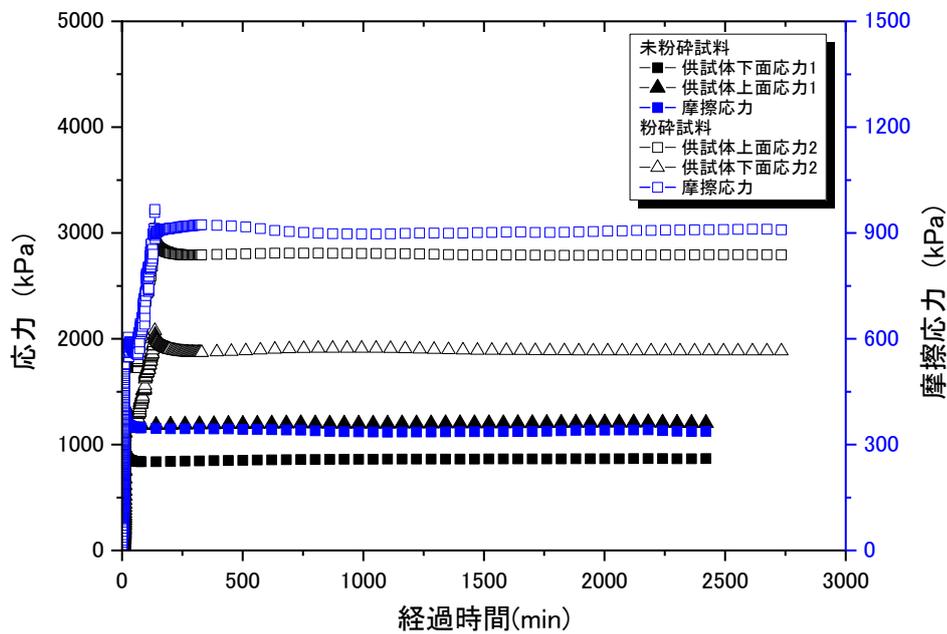


図 2.2.2-15 供試体作製時の鉛直応力と摩擦応力

図 2.2.2-16 には、せん断中の供試体上下面の鉛直応力とせん断応力の関係を示す。本試験は等体積せん断であるため、マクロ的には非排水条件となっており、せん断中に鉛直応力が単調減少している。一方、せん断応力は、ピーク強度を示した後に強度を低下させながら残留状態に至っている。

図 2.2.2-17 には応力経路を示している。未粉碎試料の応力経路は正規粘土の非排水せん断パスを示しているが、粉碎試料の応力経路は軽い過圧密土の非排水せん断経路を示しているように見える。どちらの試料も十分に膨潤し、正規化しているものとして破壊基準が原点を通過すると考えて強度定数  $\phi$  を求めると、未粉碎試料の  $\phi$  はピーク時で  $16.1^\circ$ 、残留時で  $13.1^\circ$  であった。一方、微粉碎試料の  $\phi$  はピーク時で  $13.1^\circ$ 、残留時で  $9.4^\circ$  であった。

本試験では、鉱物組成、間隙液組成、密度、飽和度がほぼ同じで膨潤圧だけが異なる供試体のせん断試験を行い、膨潤圧がせん断強度に及ぼす影響を調べた。その結果、膨潤圧が 2 倍程

度大きくなると、せん断強度も2倍弱大きくなった。外圧としての拘束圧がすべて間隙水圧の増加に寄与していたら、その拘束圧の大きさに依らず、せん断強度は同じはずである。それに対し、拘束圧のいくらかが有効応力の増加に寄与していたら、その拘束圧の大きさ（有効応力の増加）によって、せん断強度は増加する。本試験結果は後者となった。よって少なくとも有効応力として解釈するのが妥当だと思われる。

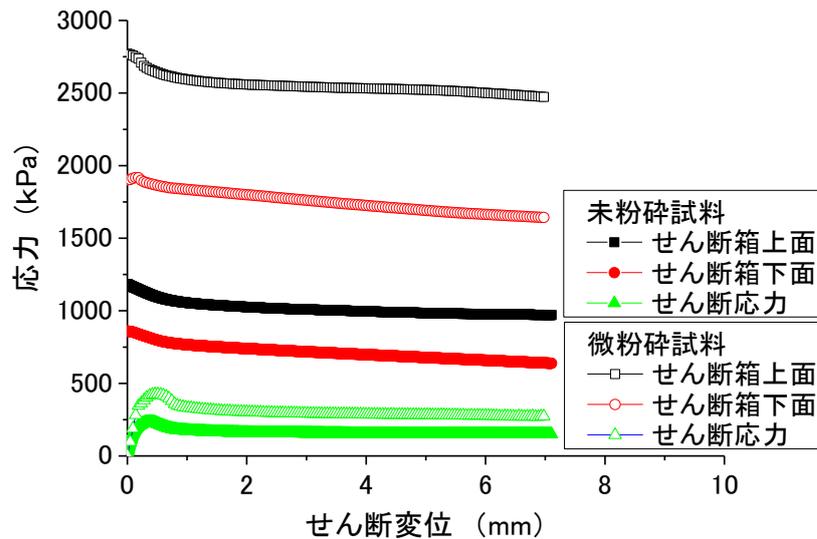


図 2.2.2-16 せん断中の鉛直応力とせん断応力の経時変化

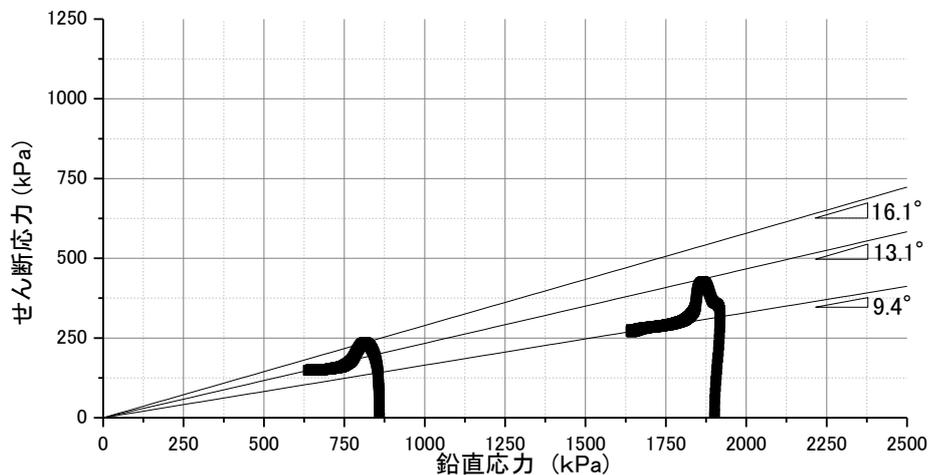


図 2.2.2-17 せん断試験イメージ図

図 2.2.2-18 にせん断後の供試体とせん断面の状況を示す。凹凸をつけたポーラスメタルの凸部を結ぶ線でせん断が生じていることが分かる。本試験は、比較的短時間で膨潤圧試験と非排水せん断試験が実施可能であり、ベントナイト系人工バリア材料のせん断挙動の取得に有効な方法である。



図 2.2.2-18 せん断後の供試体とせん断面の状況

## 2.2.3 化学・力学連成モデル構築のための力学挙動取得試験

### (1) 試験の概要

通常、力学を考慮した地球化学・物質移行解析モデルでは、化学的な作用に速度場を仮定すると繰り返し収束計算に膨大な時間を要するために瞬時平衡に至るものとして取り扱う場合が多い。しかしながら、実際には化学的な反応にはある速度が存在し、ある力学的・化学的に平衡な状態（図 2.2.3-1、点 A）から化学的な外的作用が生じた場合（図 2.2.3-1、青矢印 A→B）には、ある時間をかけて別の力学的・化学的平衡場（図 2.2.3-1、点 B）に至ると考えられる。図 2.2.3-1 の青矢印 A→B に示すように、平衡状態から別の平衡状態に至る過程は線形や非線形など様々な可能性があり、実験的に確かめておく必要がある。さらに、力学的な変化や化学的な変化は、本来、ある時間をかけて平衡状態に達するものであり、例えば、力学的なクリープ変形や化学的な鉱物溶解などは少なくとも数年オーダーで試験を実施しなければ、有意なデータを取得することが難しい。

そこで本研究では、前研究フェーズから、化学と力学の連成モデル試験を実施して、ある力学・化学的平衡状態から別の平衡状態へ至る際の挙動を調べている。具体的には、非常に精緻に力学試験を実施可能な超低ひずみ速度制御圧密試験機（図 2.2.3-2）と非常に精緻に透水試験を実施可能なフローポンプ透水試験（図 2.2.3-3）を併用した試験機を用いて化学・力学連成モデル実験を実施している。

本研究で使用する材料は、クニピア F（Na 型モンモリロナイト）と Ca 型化させたモンモリロナイトである。このように事前に化学的に変質した材料に対して力学試験を実施する方法は、力学変化に対して化学的変質が瞬時に平衡状態に達すると見なせるか、力学変化の速度に対して化学的な変質が非常に緩慢で平衡状態に見なせる場合に適用可能となる。本研究で対象にしている変質のうち、瞬時に平衡状態に達する化学変質はモンモリロナイトの Ca 型化であり、非常に緩慢な化学変質は鉱物の溶解である。

そこで、本研究では、

- Na 型ベントナイトの Ca 型化に伴う力学挙動変化の取得
- Na 型ベントナイトの溶解に伴う力学挙動変化の取得

を行うこととした。図 2.2.3-4 には化学・力学連成モデル試験用セルとフローポンプ透水試験機を示す。

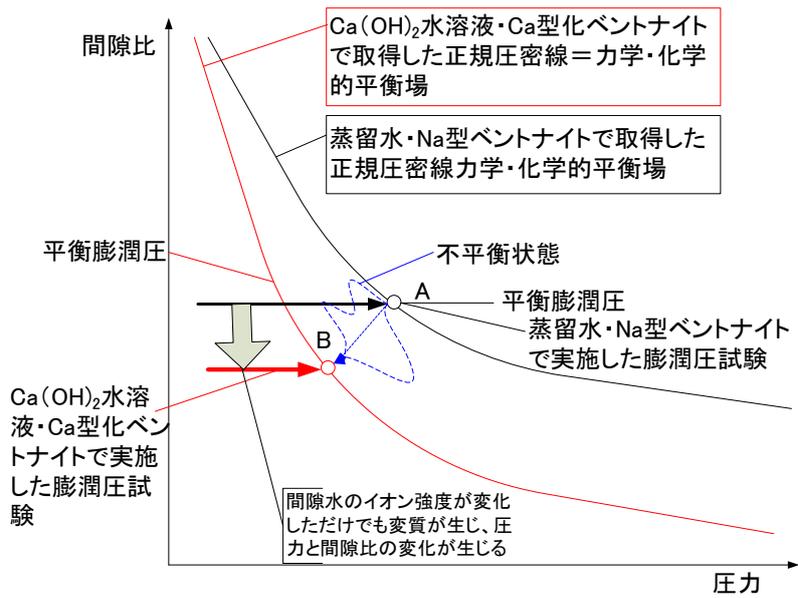


図 2.2.3-1 化学・力学連成モデル実験の意味

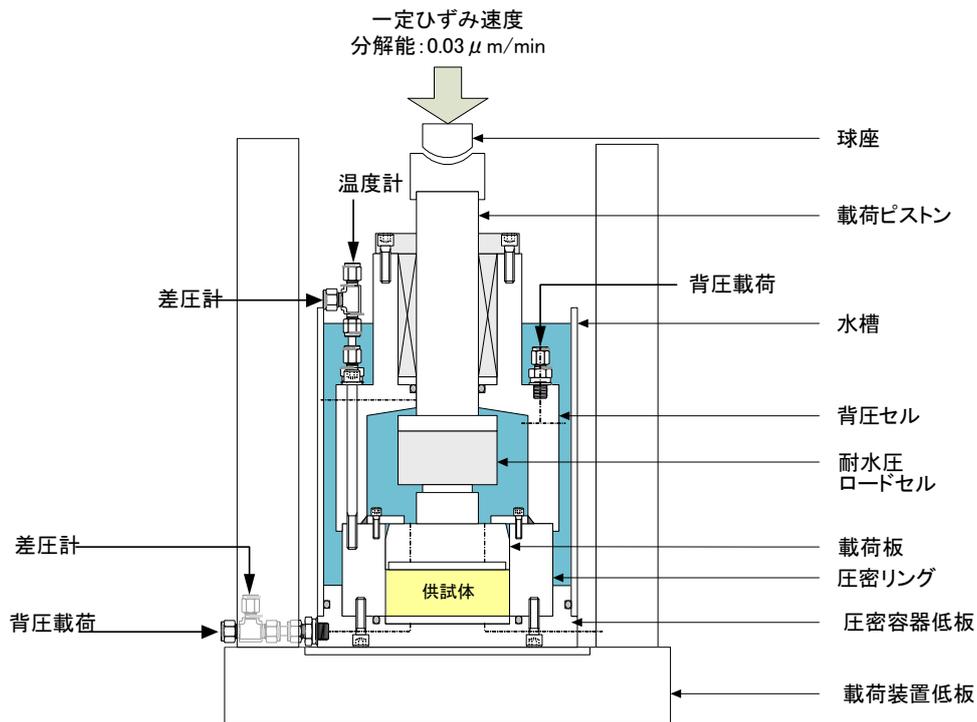


図 2.2.3-2 超低ひずみ速度制御圧密試験機の概略図

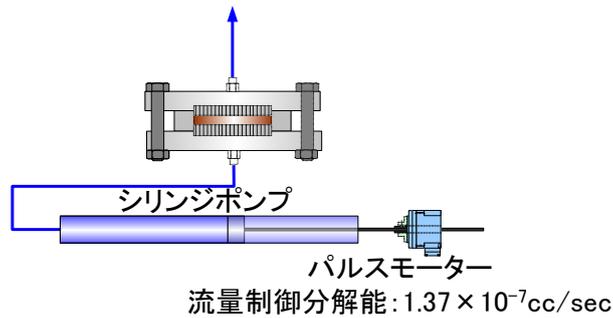


図 2.2.3-3 フローポンプ透水試験機の概略図



図 2.2.3-4 化学・力学連成モデル試験用セルとフローポンプ透水試験機

(2) Na 型ベントナイトの Ca 型化に伴う力学挙動変化の取得試験

1) 試験方法

本試験では、圧縮した Na 型モンモリロナイトを拘束条件下のまま、フローポンプ透水試験機（図 2.2.3-2）を用いて、 $\text{CaCl}_2$  水溶液を通水して Ca 化させ、超低ひずみ速度制御圧密試験機（図 2.2.3-3）を用いて、この際の締固め圧力と間隙比の関係を取得した。試験手順は、以下の通りである。

- ① Ca 型化モンモリロナイトと Na 型モンモリロナイトを乾燥密度  $1.4 \text{ Mg/m}^3$  となるように圧縮して締固める。
- ② Ca 型化モンモリロナイトと Na 型モンモリロナイトの供試体を、体積一定条件で、 $0.3 \text{ mol/l}$  の  $\text{CaCl}_2$  水溶液と蒸留水でそれぞれ飽和させ、その際の膨潤圧を計測する。
- ③ 膨潤圧が平衡に達したら、Ca 型化モンモリロナイトの供試体は乾燥密度が  $1.6 \text{ Mg/m}^3$ 、Na 型モンモリロナイトの供試体は乾燥密度が  $1.5 \text{ Mg/m}^3$  となるように圧密する。この間、間隙比の変化と締固め圧力の関係（ $e\text{-log}P$  関係）を、超低ひずみ速度制御圧密試験機により測定する。
- ④  $e\text{-log}P$  関係を取得したら、Na 型モンモリロナイトの供試体に対してイオン交換水を  $0.3 \text{ mol/l}$  のイオン強度に調整した  $\text{CaCl}_2$  水溶液に替え、圧力、または体積一定条件下でフローポンプ透水試験機により通水し、ベントナイト中の間隙水を Ca 置換させる。
- ⑤ この際の間隙比の変化と圧力の変化を測定し、 $e\text{-log}P$  平面上で整理する。

- ⑥得られた結果をもとに、Na型ベントナイトがCa型化する過程におけるe-logP関係を整理する。
- ⑦また、上記Ca型化したベントナイトのe-logP関係の信頼性を評価するため、別の方法で事前に準備したCa型化ベントナイトを用いて乾燥密度1.4 Mg/m<sup>3</sup>となるように圧縮して締め、体積一定条件で0.3 mol/lのイオン強度に調整したCaCl<sub>2</sub>水溶液で飽和させる。
- ⑧この際の膨潤圧の変化(e-logP関係)を、超定ひずみ速度制御圧密試験機により測定し、膨潤圧が平衡に達したら、乾燥密度1.6 Mg/m<sup>3</sup>程度に圧密しe-logP関係を取得する。
- ⑨得られた事前にCa型化させたベントナイトのe-logP関係は、Na型ベントナイト、Ca型化ベントナイトと比較すべくe-logP関係上にプロットして纏める。
- ⑩なお、本試験では、Na型ベントナイトとしてクニピアFを用い、Ca化ベントナイトについてもクニピアFを事前にCa化させた試料を用いる。

この手順を図2.2.3-5を用いて説明すれば、Ca型化による化学的変質が平衡状態に至る過程を取得するために、蒸留水を間隙水としたクニピアFの圧密試験、およびイオン強度0.3mol/lのCaCl<sub>2</sub>水溶液を間隙水としたCa型化させたクニピアFの圧密試験を実施すると図2.2.3-5の青線と赤線で示すe-logP関係が得られる。乾燥密度は1.4から1.6Mg/m<sup>3</sup>程度である。次に蒸留水を間隙水としたクニピアFを乾燥密度1.4から1.5Mg/m<sup>3</sup>まで圧密すると、前述の青線上を応力状態は変化する。ここで、荷重一定条件の下でフローポンプ透水試験を用いて間隙水をイオン強度0.3mol/lのCaCl<sub>2</sub>水溶液に置換させると、応力状態は青線A点から赤線B点に移行する。この際の応力変化(図2.2.3-5、A点からB点)を取得し、平衡状態(図2.2.3-5、B点)に達したら、乾燥密度1.6Mg/m<sup>3</sup>程度まで再度圧密試験を行う。

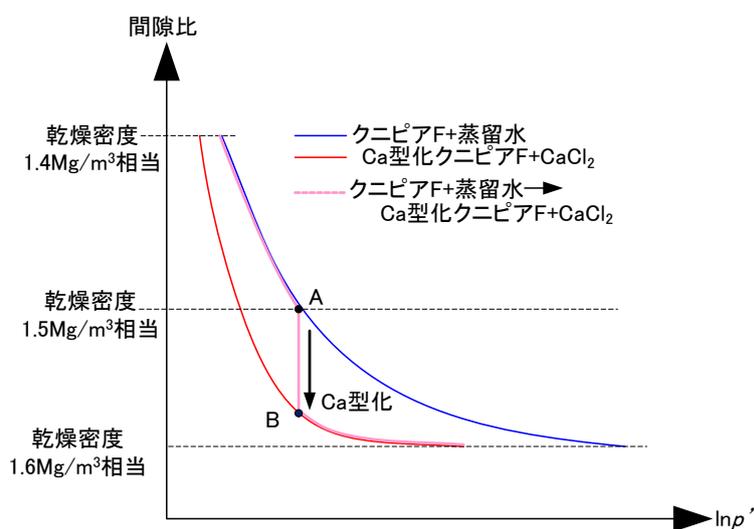


図 2.2.3-5 Ca型化モデル試験イメージ図

さらに、この試験ケースだけでは、化学的な影響と力学的な影響を十分に分離して考察することが難しいため、幾つかの試験を追加することとした。全ての試験ケースをまとめて表2.2.3-1に示す。

表 2.2.3-2 には追加試験ケースの役割比較表を示す。各試験で着目している事象を比較することで、特定の事象が化学/力学的な挙動に及ぼす影響を把握できる。各試験の関連性については図 2.2.3-6 に示す。図に示すように、これらの追加検討によって、さまざまな化学、力学挙動の影響割合が明らかとなることが期待される。

表 2.2.3-1 Na 型ベントナイトの Ca 型化に伴う力学挙動変化の取得試験ケース

呼称	モンモリロナイト	間隙水	備考
CKPCa	Ca 型化クニピア F 乾燥密度 1.4 Mg/m <sup>3</sup> 程度 ⇒1.6 Mg/m <sup>3</sup> 程度	CaCl <sub>2</sub> 水溶液 イオン強度 0.3mol/l 程度	終了
KPCa	クニピア F 乾燥密度 1.4 Mg/m <sup>3</sup> 程度 ⇒1.5 Mg/m <sup>3</sup> 程度	蒸留水⇒CaCl <sub>2</sub> 水溶液 イオン強度 0.3mol/l 程度	※継続試験 乾燥密度 1.5Mg/m <sup>3</sup> で液種を CaCl <sub>2</sub> 水溶液に置換中 供試体高さ 20mm
KPCa-H	クニピア F 乾燥密度 1.4 Mg/m <sup>3</sup> 程度 ⇒1.5 Mg/m <sup>3</sup> 程度	蒸留水	※継続試験 供試体高さ 5mm クリープ挙動の把握
CKPCa-H	Ca 型化クニピア F 乾燥密度 1.4 Mg/m <sup>3</sup> 程度 ⇒1.5 Mg/m <sup>3</sup> 程度	蒸留水	※継続試験 供試体高さ 5mm クリープ挙動の把握
KPCa-N	クニピア F 乾燥密度 1.4 Mg/m <sup>3</sup> 程度 ⇒1.5 Mg/m <sup>3</sup> 程度	蒸留水⇒NaCl 水溶液 イオン強度 0.3mol/l 程度	※継続試験 供試体高さ 5mm イオン強度の影響把握

表 2.2.3-2 試験ケースの役割比較表

	Na 型	Ca 型	ケイ砂 有無	イオン 強度	鉱物 溶解	Ca 型化	圧密	クリープ	レラクゼーション
CKPCa		●		●			●		
KPCa	●			●		●			●
KPCa-H	●								●
CKPCa-H		●							●
KPCa-N	●			●					●

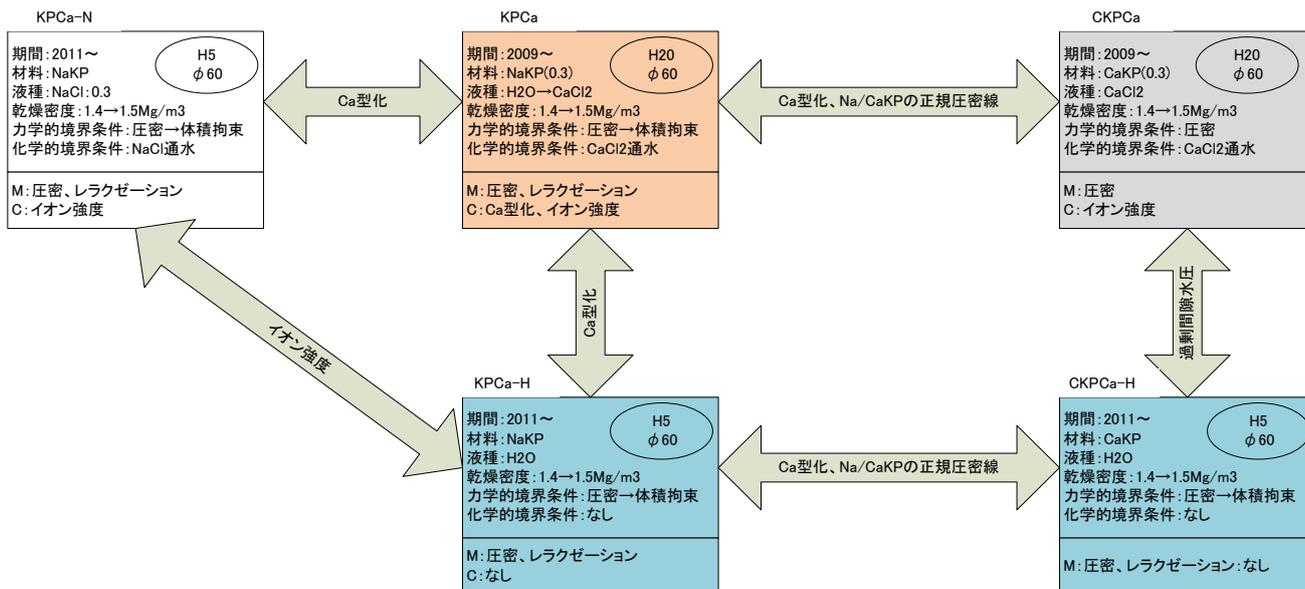


図 2.2.3-6 Na 型モンモリロナイトの Ca 型化に関する検討ケース

2) Ca 型化試験 (CKPCa、KPCa : 継続試験)

図 2.2.3-7、図 2.2.3-8 に蒸留水による Na 型モンモリロナイトと CaCl<sub>2</sub> 水溶液による Ca 型化モンモリロナイトの飽和時の膨潤圧の計測結果を示す。図から、両者とも膨潤圧はほぼ平衡状態にあると判断される。また、膨潤圧が平衡状態に達していることから、ほぼ飽和したものと考えられる。さらに、蒸留水による Na 型モンモリロナイトの膨潤圧に比べ、CaCl<sub>2</sub> 水溶液による Ca 型化モンモリロナイトの膨潤圧の方が 2 倍弱大きいことが分かる。

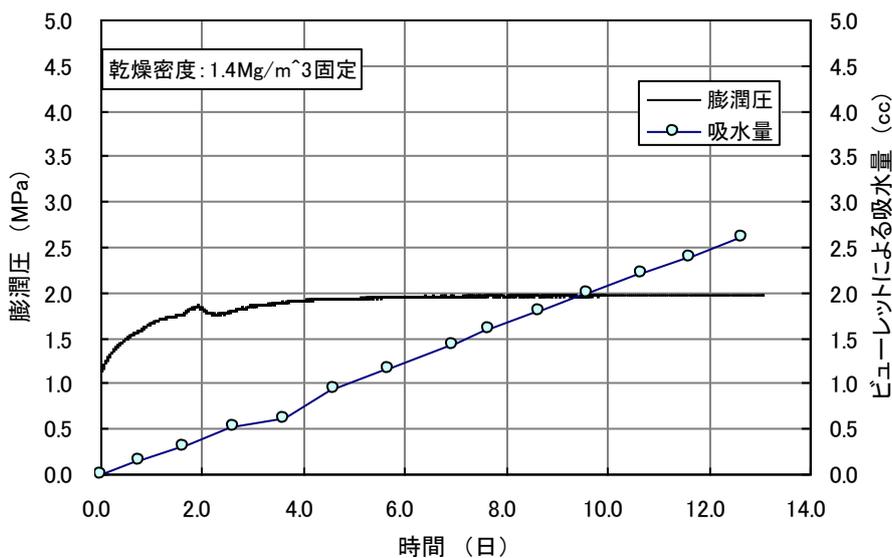


図 2.2.3-7 Na 型モンモリロナイトの蒸留水による飽和時の膨潤圧

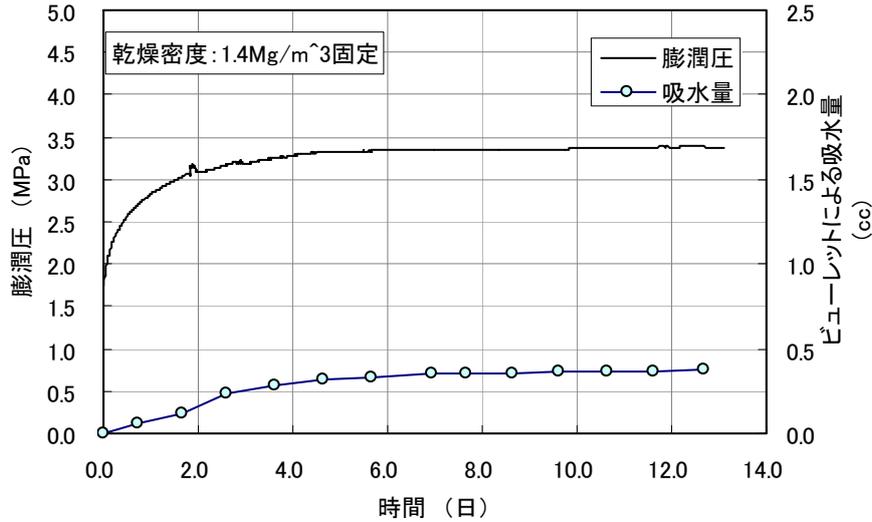


図 2.2.3-8 Ca 型モンモリロナイトの  $\text{CaCl}_2$  水溶液による飽和時の膨潤圧

さらに排水の採取を目的として、シリンジポンプで強制的に蒸留水を Na 型モンモリロナイトに通水させた。図 2.2.3-9 に通水圧を示す。シリンジポンプで通水してすぐに排水が確認されたため、圧密試験を行った。

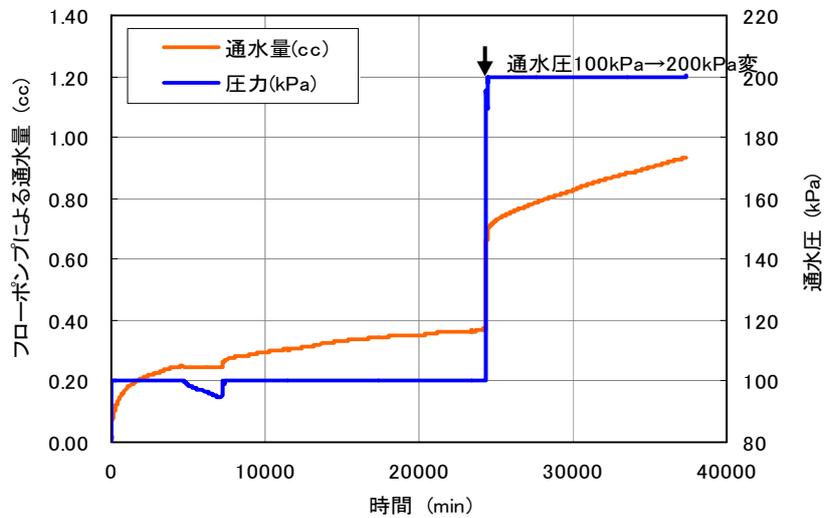


図 2.2.3-9 Na 型モンモリロナイトの通水圧と通水量

図 2.2.3-10 には、Na 型モンモリロナイトに対して実施した圧密試験中の圧縮ひずみと圧密圧力、間隙水圧の関係を示す。本試験ではひずみ速度制御の圧密を行っているため、圧縮ひずみを与えることにより、そのアウトプットが間隙水圧と圧密圧力になる。圧縮変位速度は初期に  $0.333 \mu \text{ m/min}$  に設定し、その後  $0.133 \mu \text{ m/min}$ 、 $0.0667 \mu \text{ m/min}$  へと低下させながら試験を実施した。変位速度の変化に伴って間隙水圧や圧密圧力の応答が変化していることがわかる。

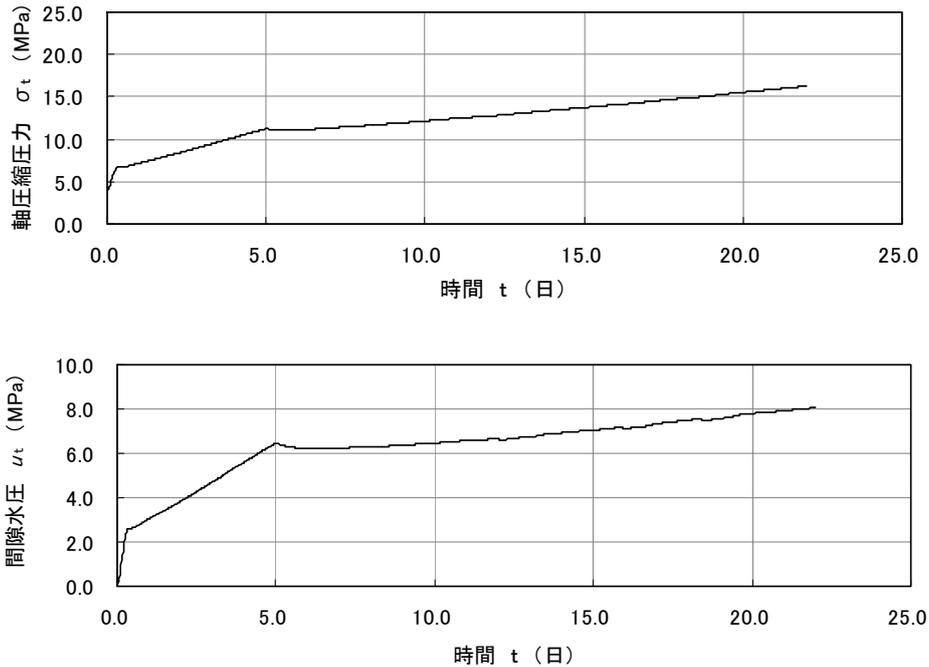


図 2.2.3-10 Na 型モンモリロナイトの定ひずみ速度圧密試験の経時変化

図 2.2.3-11 には Na 型モンモリロナイトの間隙水に蒸留水を用いた圧密試験と、Ca 型モンモリロナイトの間隙水に  $\text{CaCl}_2$  水溶液を用いた圧密試験から得られる乾燥密度と圧密圧力の関係と間隙比と圧密圧力の関係 ( $e\text{-log}P$  関係) を示す。

図からも明らかなように、Ca 型モンモリロナイトの間隙水に  $\text{CaCl}_2$  水溶液を用いた圧密試験から得られる  $e\text{-log}P$  関係よりも Na 型モンモリロナイトの間隙水に蒸留水を用いた圧密試験から得られる  $e\text{-log}P$  関係の方が  $e\text{-log}P$  空間で左側に存在している。これは、Na 型モンモリロナイトと Ca 型モンモリロナイトを同じ密度に締め固める場合、Ca 型モンモリロナイトの間隙水に  $\text{CaCl}_2$  水溶液を用いた場合の方が、Na 型モンモリロナイトの間隙水に蒸留水を用いた場合よりも大きな載荷重を要することを意味している。

また、モンモリロナイトの圧密試験には非常に時間を要するために、両者ともに所定の乾燥密度（間隙比）に至っていないが、本試験の目的である力学的、化学的に平衡状態にあるベントナイト系人工バリアが外的作用によって別の平衡状態に達する間の挙動を実験によって取得するという目的に対して、Ca 型化させる乾燥密度はある程度の大きさを満足していれば大きな意味を持たないため、乾燥密度  $1.513\text{Mg/m}^3$  の時点で  $\text{CaCl}_2$  水溶液の通水を開始した。この際、供試体の体積変化が生じないように体積拘束条件を課した。

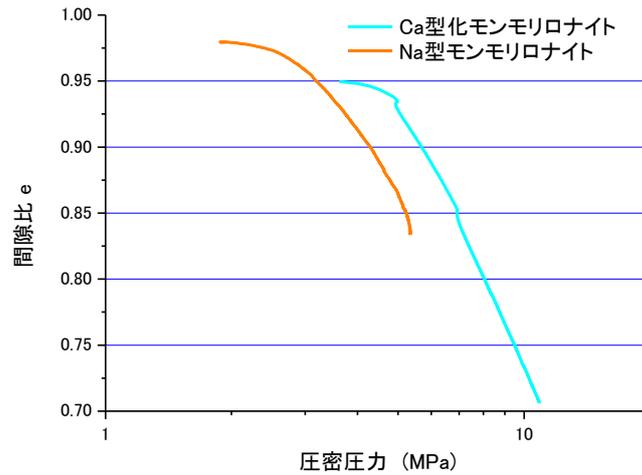


図 2.2.3-11 Na 型モンモリロナイト(蒸留水)と Ca 型モンモリロナイト( $\text{CaCl}_2$ )の  $e$ - $\log P$  関係

図 2.2.3-12 に、Na 型モンモリロナイトに  $\text{CaCl}_2$  水溶液を通水した場合の圧密圧力の変化を示している。図から  $\text{CaCl}_2$  水溶液を通水中、圧密圧力が減少傾向を示していることが読み取れる。これは、体積拘束条件を課しているため供試体がクリープ挙動を示していること、間隙水のイオン強度が増加した事による膨潤圧の低下、Ca 型化による応力の変化が混在しているためと考えられる。図 2.2.3-13 にはこの  $\text{CaCl}_2$  水溶液を通水した場合の圧密圧力の変化を  $\rho_a \cdot \ln P$  関係に追記している。図に示すように、 $\text{CaCl}_2$  水溶液を用いて取得した Ca 型化モンモリロナイトの  $\rho_a \cdot \ln P$  関係と逆の方向に応力が向かっていることが分かる。このことから、クリープ挙動とイオン強度による膨潤圧の低下が Ca 型化による応力増加よりも影響が大きい可能性がある。本試験で発生している現象は、実際の処分場でも想定されることではあるが、これらの影響を分離するためには、別途クリープ試験、間隙水のイオン強度の異なる圧密試験などを実施する必要があると考えた。

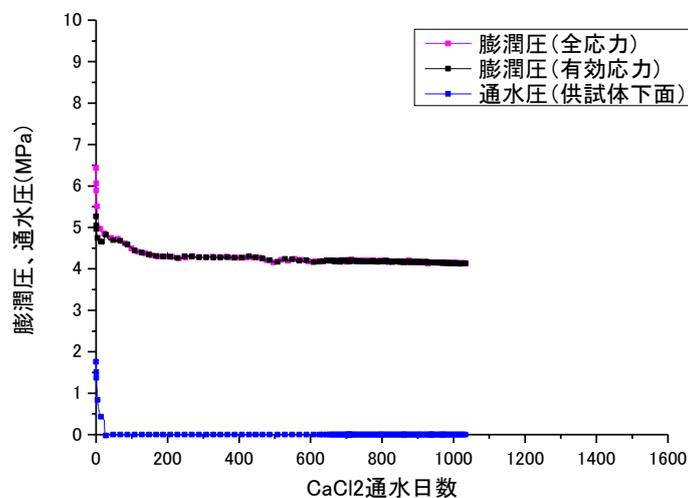


図 2.2.3-12  $\text{CaCl}_2$  水溶液を通水した場合の圧密圧力の変化

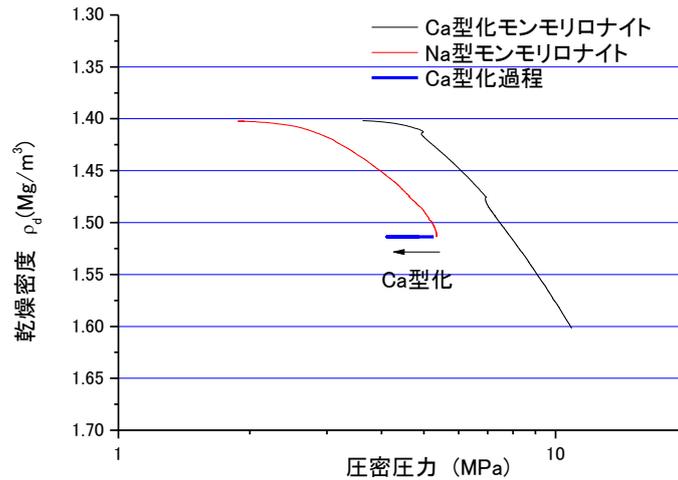


図 2.2.3-13 ベントナイト系人工バリアの Ca 型化中の応力変化

図 2.2.3-14 にベントナイト系人工バリアの Ca 型化中の応力変化と完全飽和線の比較を示す。図からも明らかなように、本試験における Na 型モンモリロナイトの  $e\text{-log}P$  関係は完全飽和線の右側にあり、Ca 型化に従って完全飽和線に向かって応力が移動していることが分かる。また前述のひずみ速度制御圧密試験によって得られた  $e\text{-log}P$  関係はさらに右側にシフトしている。同じ材料で正規圧密線は唯一 1 つしかないこと、完全飽和線と正規圧密線の等価性などに鑑みれば、これらの違いは試験中に発生した過剰間隙水圧の影響を十分に排除できずに有効応力の中に過剰間隙水圧が含まれているものと考えられる。その大きさは、完全飽和線との差と考えるのが合理的である。また Ca 型化中の挙動には、レラクゼーション挙動、間隙水のイオン強度の影響が含まれていると考えられる。

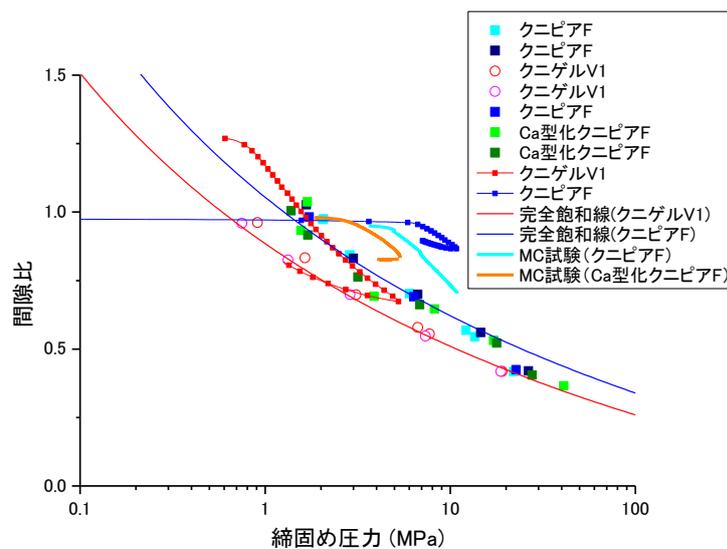


図 2.2.3-14 ベントナイト系人工バリアの Ca 型化中の応力変化と完全飽和線の比較

採取された排水を用いて陽イオン分析を行った。採取された排水の質量は 0.123g である。本試料を、イオンクロマトグラフに導入するため純水を用いて 12.7 倍に希釈した。分析した陽イオンは、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、陰イオンは塩化物イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの合計 8 種である。分析結果を表 2.2.3-3 に示す。

ナトリウムイオンが高濃度に検出され、その濃度は 3660mg/l であった。表 2.2.3-4 に本検討で使用している Na 型モンモリロナイトの交換性陽イオン分析結果[2]を示す。この Na 型モンモリロナイトの交換性陽イオン分析のうち、交換性 Na イオンが全てこの排水中に溶出したとすると、表 2.2.3-5 に示すように、供試体全体の乾燥質量が 90.46g(φ 60mm×h20mm×ρ d1.6Mg/m<sup>3</sup>)であるため、全間隙水が排水と同様の組成であるとする、全間隙水中の Na イオン 3.79meq は全体の 4.15%にあたる。

表 2.2.3-3 Na 型モンモリロナイトからの排水を用いたイオン分析結果

測定結果	希釈溶液の測定値(mg/l)	試料溶液中の濃度(mg/l)
ナトリウムイオン	287.9	3660
カリウムイオン	1.2	15.2
カルシウムイオン	0.5	6.3
マグネシウムイオン	0.1 未満	1.3 未満
塩化物イオン	64.9	826
亜硝酸イオン	42.1	536
硝酸イオン	4.9	62.3
硫酸イオン	404.6	5150

表 2.2.3-4 本検討で使用している Na 型モンモリロナイトの交換性陽イオン分析結果 [2]

計測項目 試料名	CEC meq/100g	交換性 Na meq/100g	交換性 Ca meq/100g	交換性 Mg meq/100g	交換性 K meq/100g	Ca 型化率 CR%
クニピア F	111	101	21.5	2.87	2.15	-51.836

表 2.2.3-5 Na 型モンモリロナイト中の交換した Na イオンの見積り

ベントナイト 絶乾量	陽イオン 交換容量	排水中の Na イオン	全間隙水	全間隙水中の Na イオン	交換した Na イオン
(g)	(meq)	(meq/l)	(l)	(meq)	(%)
90.46	55.00	159.20	0.023	3.79	4.15

3) レラクゼーション挙動の試験 (KPCa-H, CKPCa-H, KPCa-N : 追加試験)

KPCa-H は、乾燥密度  $1.4\text{Mg}/\text{m}^3$  の Na 型モンモリロナイトに蒸留水を通水し、飽和させた後に  $1.5\text{Mg}/\text{m}^3$  まで圧密し、体積拘束条件で応力緩和させることによって、Na 型モンモリロナイトの圧密～レラクゼーション挙動を取得するものである。

CKPCa-H は、乾燥密度  $1.4\text{Mg}/\text{m}^3$  の Ca 型モンモリロナイトに蒸留水を通水し、飽和させた後に  $1.5\text{Mg}/\text{m}^3$  まで圧密し、体積拘束条件で応力緩和させることによって、Ca 型モンモリロナイトの圧密～レラクゼーション挙動を取得するものである。

KPCa-N は、乾燥密度  $1.4\text{Mg}/\text{m}^3$  の Na 型モンモリロナイトに NaCl 水溶液を通水し、飽和させた後に  $1.5\text{Mg}/\text{m}^3$  まで圧密し、体積拘束条件で応力緩和させることによって、Na 型モンモリロナイトの圧密～レラクゼーション挙動にイオン強度が及ぼす影響を Ca 型化の影響を排除して取得するものである。

図 2.2.3-15 に各試験の給水量の経時変化を示す。試験機のポーラスメタルや配管などのデッドスペースが飽和した後に供試体の飽和が始まり、各供試体ともに十分に飽和していることが分かる。なお、KPCa-N のみ、通水開始から 210 日目で通水圧を  $0.1\text{MPa}$  作用させた。飽和度が 100% に達した時点で载荷段階に移行した。

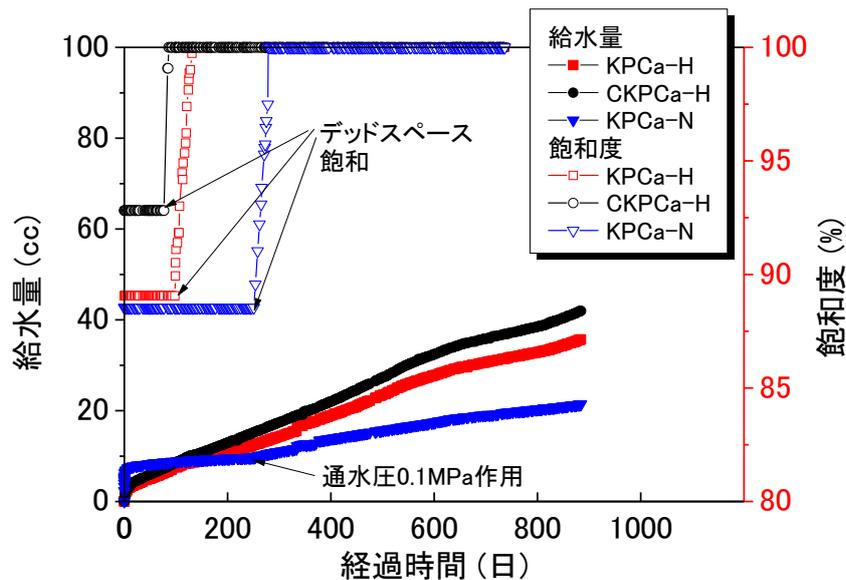


図 2.2.3-15 Na 型モンモリロナイトへの給水状況

図 2.2.3-16 には、各試験の吸水時の膨潤圧の経時変化、及び継続試験として実施している KPCa の Ca 型化中の膨潤圧変化を併せて示す。飽和度が 100% になるにつれて膨潤圧は平衡状態になっている。その後、段階载荷によって膨潤圧も载荷応力分だけ増加している。段階载荷は供試体の乾燥密度が  $1.5\text{Mg}/\text{m}^3$  になるまで行った(図 2.2.3-17 参照)。载荷圧力は 2.0, 4.0, 5.0,  $6.0\text{MPa}$  であり、乾燥密度が  $1.5\text{Mg}/\text{m}^3$  に達した時点で変形を拘束し、レラクゼーション過程に移行した。図から、KPCa の Ca 型化中の膨潤圧に比べレラクゼーション中の

膨潤圧は大きめの値を示しているが、概ね全ての試験で整合する値を示している。レラクゼーションによって膨潤圧の値が低下して定常状態に達した時点で Ca 型化、レラクゼーション、過剰間隙水圧、イオン強度などの影響を定量評価できるものと考えられる。

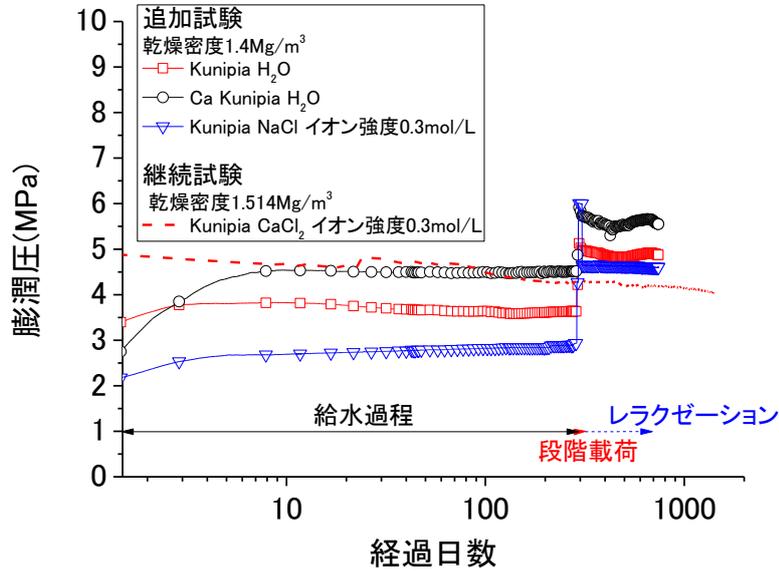
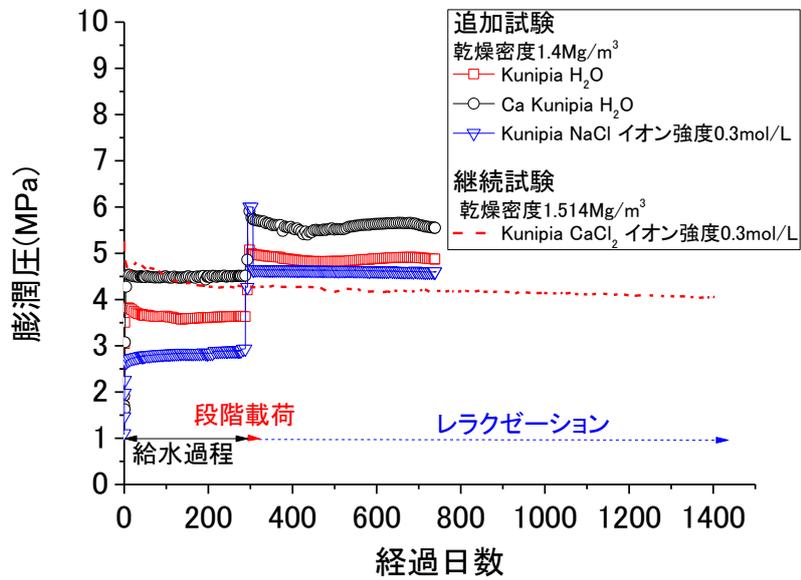


図 2.2.3-16 Na 型モンモリロナイトの Ca 型化に伴う膨潤圧変化

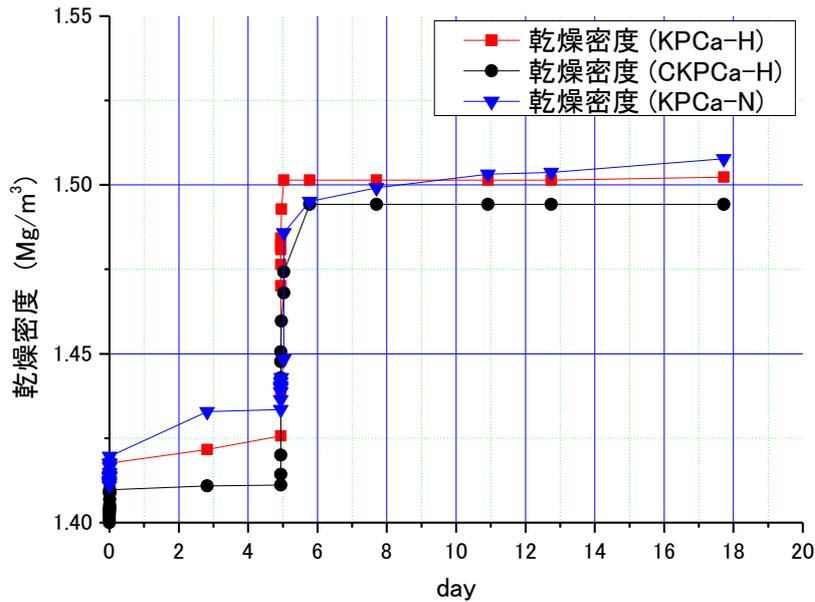


図 2.2.3-17 Na 型モンモリロナイトの段階载荷による密度増加

図 2.2.3-18 には、図 2.2.3-16 に示した図のうち、供試体作製時の初期応力の差を補正して、初期応力からの増分値としての膨潤圧の経時変化を示している。Ca 型化、レラクゼーション、過剰間隙水圧、イオン強度などが膨潤圧に及ぼす影響を定量評価する場合、初期応力の差を排除する必要がある。図から、Ca 型化クニピアに蒸留水を通水したケース以外は概ね、平衡状態に達したと考えられる (CKPCa-H)。

図 2.2.3-19 に図 2.2.3-18 に示した初期応力からの増分値としての膨潤圧の経時変化の差から、Ca 型化、レラクゼーション、過剰間隙水圧、イオン強度などが膨潤圧に及ぼす影響を定量評価した結果を示す。試験はレラクゼーション中であるため、暫定的ではあるが影響因子について調べた。

KPCa, CKPCa は共に定ひずみ速度圧密試験結果であり、KPCa は乾燥密度  $1.4 \sim 1.5 \text{ Mg/m}^3$ 、CKPCa は乾燥密度  $1.4 \sim 1.6 \text{ g/m}^3$  まで圧密した試験である。一方、KPCa-H, CKPCa-H, KPCa-N は乾燥密度  $1.5 \text{ Mg/m}^3$  で、体積拘束条件で試験をしている。そのため、両者を比較するために、KPCa で乾燥密度がほぼ  $1.5 \text{ Mg/m}^3$  で  $\text{CaCl}_2$  水溶液を給水している過程の圧密圧力の変化と CKPCa で乾燥密度  $1.5 \text{ Mg/m}^3$  の値を示している。

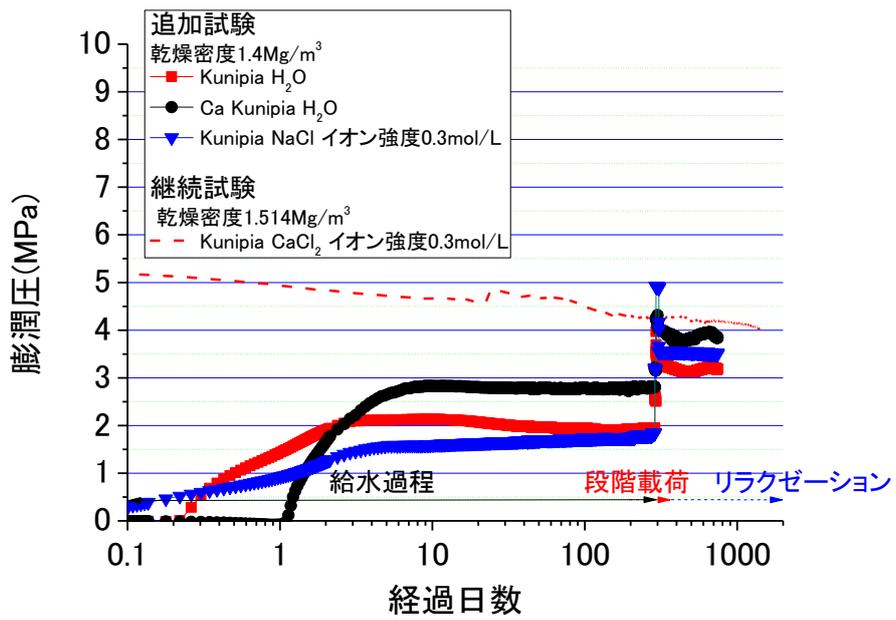
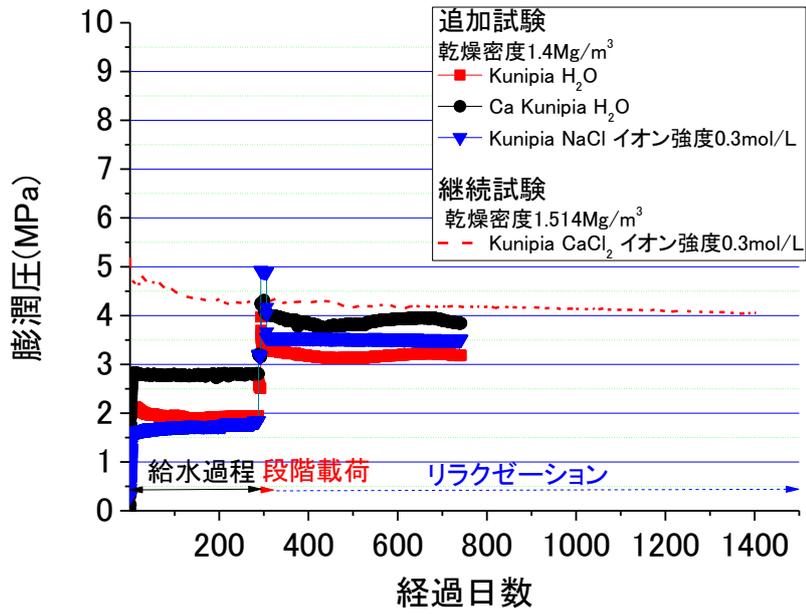


図 2.2.3-18 Na 型モンモリロナイトの Ca 型化に伴う膨潤圧変化

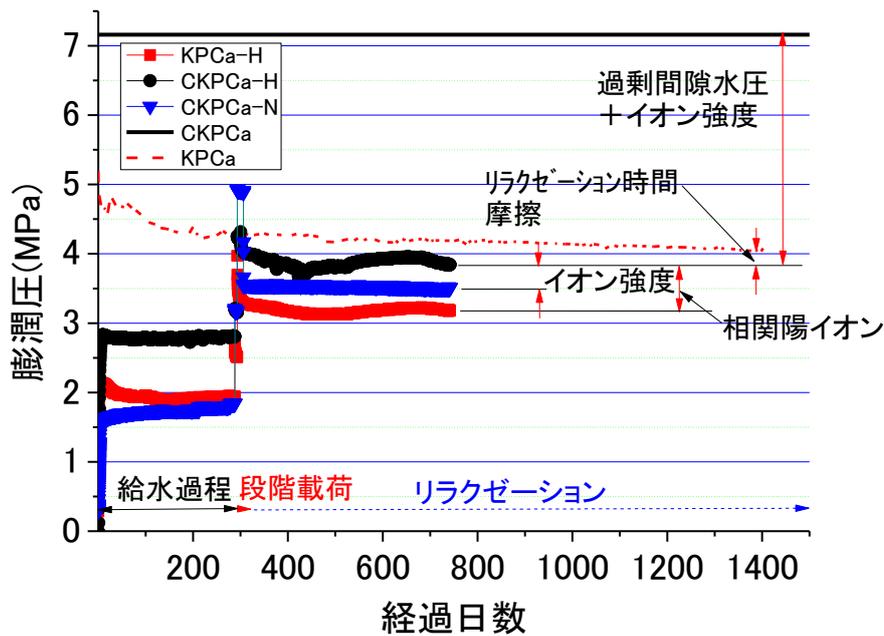


図 2.2.3-19 Na 型モンモリロナイトの Ca 型化に伴う種々の影響

図から、KPCa-H、CKPCa-H の比較で層間陽イオンの違いによる膨潤圧の差（Ca 型化の影響）が分かる。本試験条件の場合は、0.75MPa 程度 Ca 型化モンモリロナイトの方が、膨潤圧が高いことが分かる。KPCa-H と KPCa-N の比較では、間隙水のイオン強度の差による膨潤圧の差が分かる。イオン強度（NaCl 水溶液：0.3M）によって膨潤圧が 0.5MPa 程度低下している。また、KPCa と KPCa-H の比較により、KPCa に過剰間隙水圧の影響が含まれている可能性が高いことが分かる。KPCa の Ca 型化に伴う膨潤圧の低下には過剰間隙水圧の低下に伴う膨潤圧(全応力)の低下の影響が大きいことが予想される。

現在の KPCa の膨潤圧が CKPa-H とほぼ同じであることから、圧密（過剰間隙水圧の消散）、および Ca 型化がほぼ終了している可能性がある。さらに、CKPCa と CKPCa-H の差からも CKPCa における過剰間隙水圧の影響が大きいことが分かる。KPCa-H、CKPCa-H にそれぞれ同じイオン強度の CaCl<sub>2</sub> 水溶液を給水することによって、Na 型モンモリロナイトの Ca 型化する過程の応力状態を議論できると考えられる。

### (3) Na 型ベントナイトの溶解に伴う力学挙動変化の取得

#### 1) 試験方法

本試験では、圧縮した Na 型ベントナイトを拘束下で、フローポンプ透水試験機を用いて NaOH 水溶液を通水し、この際の締固め圧力と間隙比の関係を超定ひずみ速度制御圧密試験機を用いて取得し、鉱物溶解という化学的な変化によって力学的平衡状態がどのように遷移するかを評価した。試験手順は、以下の通りである。

① Na 型モンモリロナイトを乾燥密度 1.6 g/cm<sup>3</sup> となるように圧縮して締固める。

② 高圧一定条件下で、フローポンプ透水試験機により pH を 13 程度に調整した NaOH 水溶

液を通水する。

- ③この際の間隙比の変化と締固め圧力の関係（ $e\text{-log}P$  関係）を測定する(図中 A→B)。測定は、 $e\text{-log}P$  関係が平衡に達するまで行う。圧縮ベントナイト中を通過した溶液は採取し、ベントナイトの溶解挙動を評価するための化学分析を行う。
- ④また、間隙比の遷移過程とモンモリロナイトの含有率の関係を考察するため、ケイ砂を混合した Na 型モンモリロナイトを乾燥密度  $1.6 \text{ g/cm}^3$  となるように圧縮して締固め、pH を 13 程度に調整した NaOH 水溶液を通水し、この際の間隙比の変化と締固め圧力の関係（ $e\text{-log}P$  関係）を測定するとともに、ケイ砂混合モンモリロナイト（人工ベントナイト）中を通過した溶液を採取して化学分析を行う。
- ⑤得られた結果をもとに、 $e\text{-log}P$  関係と圧縮ベントナイトのモンモリロナイト含有率ならびに溶解量との関係を整理する。

この手順を図 2.2.3-20 を用いて説明すれば、間隙水に NaOH 水溶液を用いて pH13 程度に調整したクニピア F を乾燥密度  $1.6 \text{ Mg/m}^3$  まで圧密し、高压一定条件下でフローポンプ透水試験機によって NaOH 水溶液を通水し続ける。この際の圧力の減少状況（図 2.2.3-20, A 点から B 点）を取得する。また、この間隙が減少した応力点（図 2.2.3-20, B 点）を通る間隙水に NaOH 水溶液を用いて pH13 程度に調整したケイ砂含有クニピア F の  $e\text{-log}P'$  関係を取得し、ケイ砂含有率（モンモリロナイト含有率）とモンモリロナイトの溶解量との関係性などを検討する。

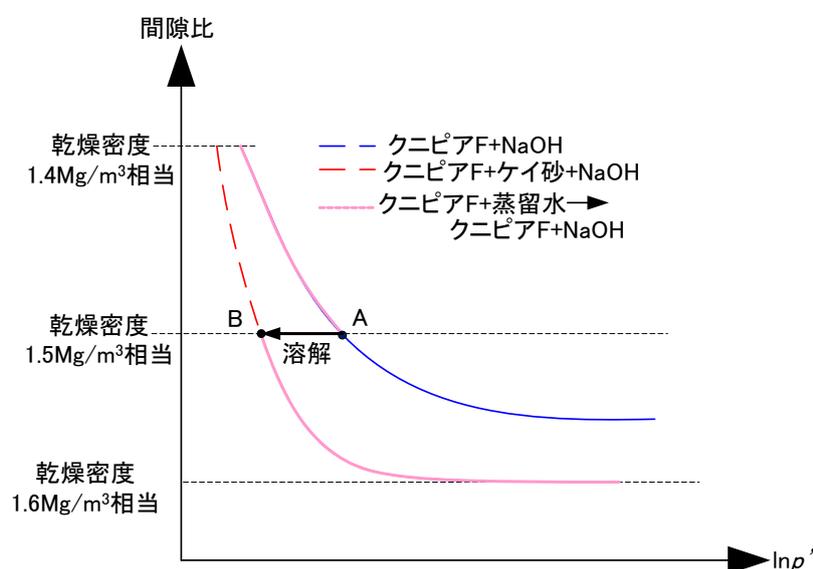


図 2.2.3-20 モンモリロナイト溶解試験イメージ図

ただし、この試験ケースだけでは、化学的な影響と力学的な影響を十分に分離して考察することが難しいため、幾つかの試験を追加することとした。全ての試験ケースをまとめて表 2.2.3-6 に示す。表 2.2.3-7 には平成 23 年度からスタートした試験ケースの役割比較表を示

す。各試験で着目している事象を比較することで、特定の事象が化学／力学的な挙動に及ぼす影響を把握できる。各試験の関連性については図 2.2.3-21 に示す。図に示すように、これらの検討によって、さまざまな化学、力学挙動の影響割合が明らかになると考えられる。

表 2.2.3-6 Na 型ベントナイトの溶解に伴う力学挙動変化の取得試験ケース

呼称	モンモリロナイト	間隙水	備考
KPDS-1	ケイ砂含有クニピア F	NaOH 水溶液 pH13 程度	終了
KPDS-2	クニピア F 乾燥密度 1.6Mg/m <sup>3</sup> 程度	NaOH 水溶液 pH13 程度	※継続試験 NaOH 水溶液を通水中 供試体高さ 20mm
KPDS-3	クニピア F 乾燥密度 1.6Mg/m <sup>3</sup> 程度	NaOH 水溶液 pH13 程度	※継続試験 供試体高さ 5mm
KPDS-HP1	クニピア F 乾燥密度 1.6Mg/m <sup>3</sup> 程度	NaOH 水溶液 pH13 程度 超高圧、高通水圧	※継続試験 供試体高さ 5mm
KPDS-HP2	クニピア F 乾燥密度 1.6Mg/m <sup>3</sup> 程度	NaCl 水溶液 0.1mol/l 程度 超高圧、高通水圧	※継続試験 供試体高さ 5mm
KPDS-H	クニピア F 乾燥密度 1.6Mg/m <sup>3</sup> 程度	蒸留水	※継続試験 供試体高さ 5mm
KPDS-N01	クニピア F 乾燥密度 1.6Mg/m <sup>3</sup> 程度	NaCl 水溶液 0.1mol/l 程度	※継続試験 供試体高さ 5mm
KPDS-N1	クニピア F 乾燥密度 1.6Mg/m <sup>3</sup> 程度	NaCl 水溶液 1.0mol/l 程度	※継続試験 供試体高さ 5mm

表 2.2.3-7 Na 型ベントナイトの溶解に伴う力学挙動変化の取得試験ケースの役割比較表

	Na 型	Ca 型	ケイ砂 有無	イオン 強度	鋳物 溶解	Ca 型化	圧密	クリープ	レラクゼーション
KPDS-1	●		●	●	●				●
KPDS-2	●			●	●				●
KPDS-3	●			●	●				●
KPDS-HP1	●			●	●			●	
KPDS-HP2	●			●	●			●	
KPDS-H	●								●
KPDS-N01	●			●					●
KPDS-N1	●			●					●

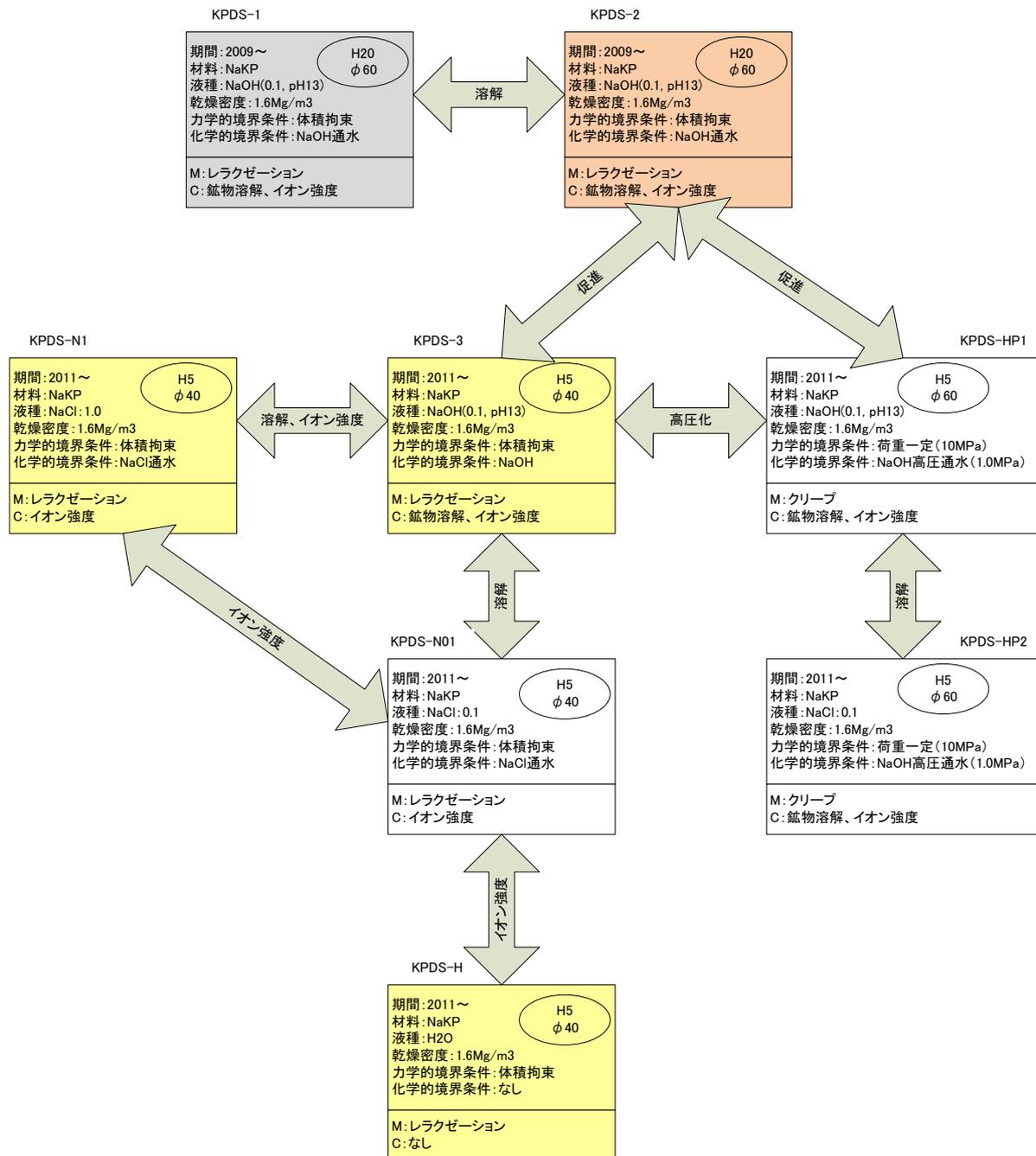


図 2.2.3-21 Na 型モンモリロナイトの溶解に関する検討ケース

2) 長期溶解試験結果 (KPDS-1, KPDS-2)

図 2.2.3-22 に NaOH 水溶液による飽和過程における膨潤圧の計測結果を示す。図には、乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup> の Na 型モンモリロナイトと図 2.2.3-7 に示した蒸留水による Na 型モンモリロナイトの飽和時の膨潤圧と比較するために、乾燥密度 1.4Mg/m<sup>3</sup> の Na 型モンモリロナイトの膨潤圧の経時変化を示している。

図から、両ケースともに膨潤圧はほぼ平衡状態にあると考えられる。図 2.2.3-7 に示した蒸留水による Na 型モンモリロナイトの飽和時の膨潤圧の計測結果と乾燥密度 1.4Mg/m<sup>3</sup> の

Na型モンモリロナイトの膨潤圧の経時変化を比較すると、平衡膨潤圧がほぼ同じ値であり、本試験期間程度の時間内であれば、高 pH がモンモリロナイトの膨潤圧に及ぼす影響は小さいと言える。

さらに、図 2.2.3-23 には、ケイ砂 30%混合 Na 型モンモリロナイトの NaOH 水溶液による飽和時の膨潤圧を示す。

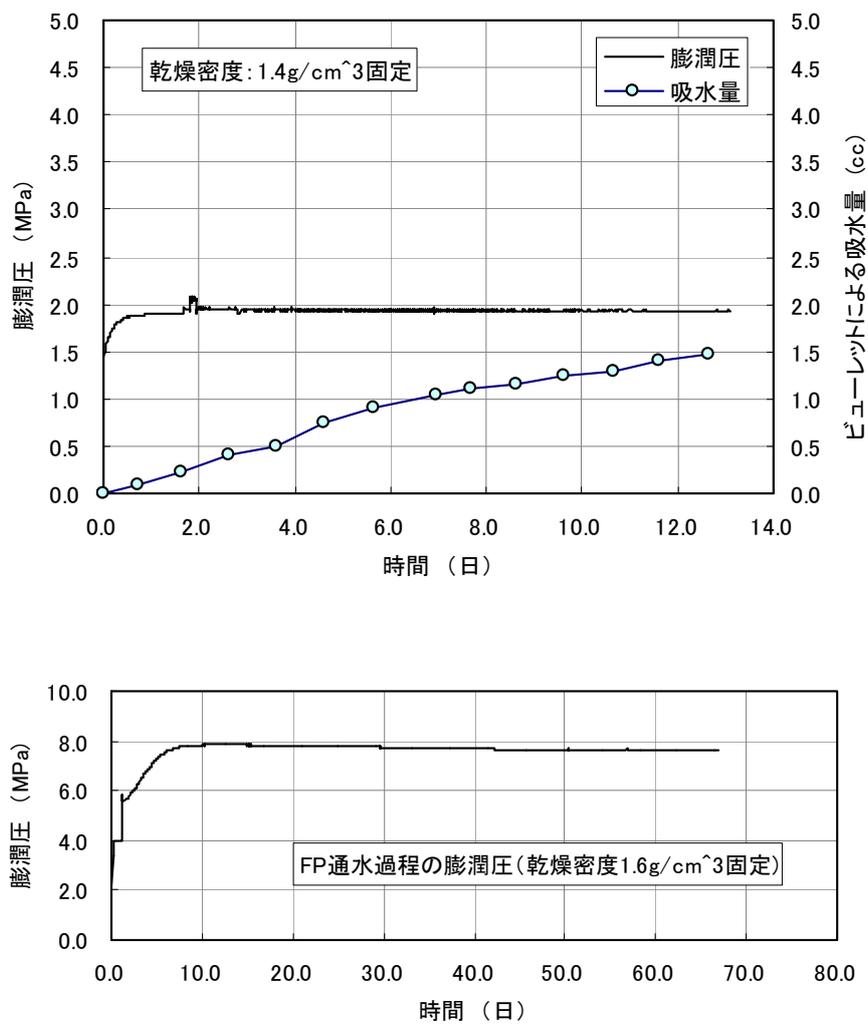


図 2.2.3-22 Na 型モンモリロナイトの NaOH 水溶液による飽和時の膨潤圧

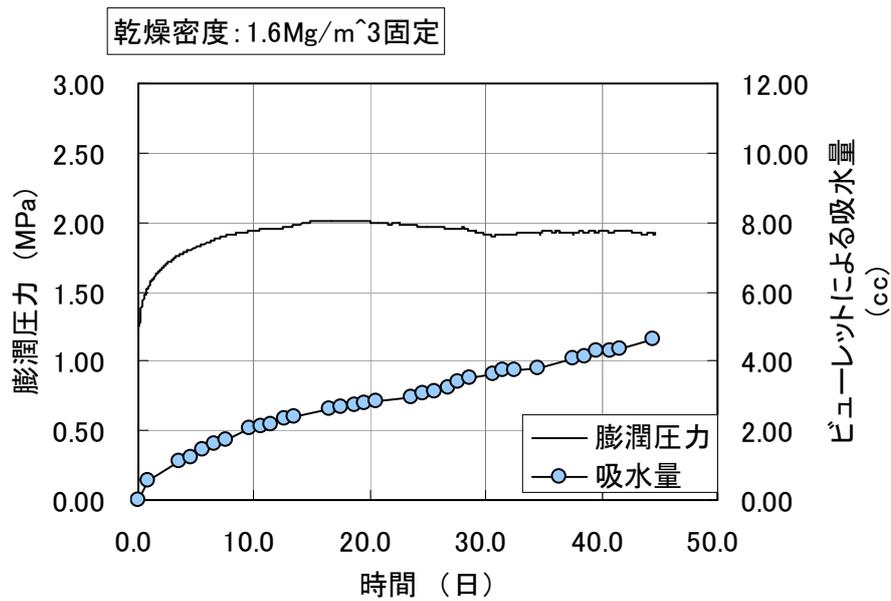


図 2.2.3-23 ケイ砂 30%混合 Na 型モンモリロナイトの NaOH 水溶液による飽和時の膨潤圧

また、排水の採取を目的として、シリンジポンプで強制的に NaOH 水溶液を乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup>の Na 型モンモリロナイトに通水させた。図 2.2.3-24 に通水圧と通水量の経時変化を示す。シリンジポンプで通水してすぐに排液が確認されたため、飽和しているものと判断して溶解試験を行った。図 2.2.3-25 に乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup>で体積拘束した条件で NaOH 水溶液を通水した場合の膨潤圧の経時変化を示す。図に示すように、NaOH 水溶液を通水するに従って膨潤圧が漸減していたが、漸減傾向はほぼ終息したように思われる。

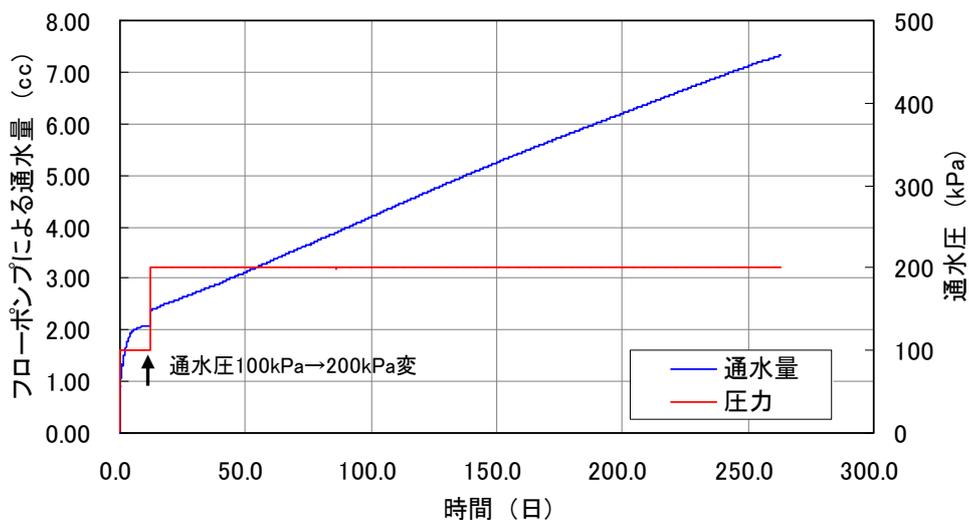


図 2.2.3-24 Na 型モンモリロナイトの NaOH 水溶液による飽和時の通水圧と通水量

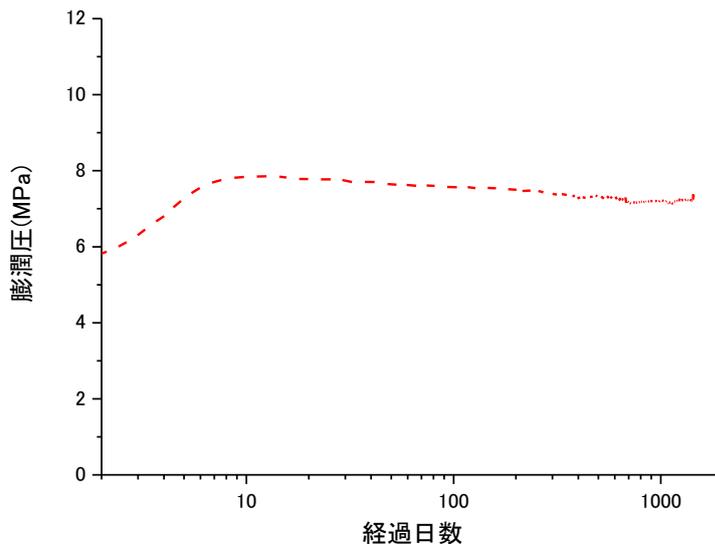


図 2.2.3-25 Na 型モンモリロナイトの NaOH 水溶液による飽和時の膨潤圧の変化

図 2.2.3-26 に乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  の Na 型モンモリロナイトと乾燥密度  $1.4\text{Mg/m}^3$  の Na 型モンモリロナイトの平衡膨潤圧を示す。図には、乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  のケイ砂 30%混合 Na 型モンモリロナイトの平衡膨潤圧も示している。

図から、ケイ砂 30%混合 Na 型モンモリロナイトの平衡膨潤圧は乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  の Na 型モンモリロナイトと乾燥密度  $1.4\text{Mg/m}^3$  の Na 型モンモリロナイトの平衡膨潤圧を結ぶ線の下側に存在している。今後もシリンジポンプによって高 pH の NaOH 水溶液を通水し続けられれば、モンモリロナイトの溶解と沈殿が生じ、ほぼ乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  を保ちつつ平衡膨潤圧がケイ砂 30%混合 Na 型モンモリロナイトの平衡膨潤圧に近づく傾向を示すと考えられる。

図に示すように、乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  の Na 型モンモリロナイトの溶解が定常状態に達しておらず、今後も継続して試験を実施する必要があるが、小林ら[6]によれば、平衡膨潤圧線は完全飽和線や正規圧密線と等価であり、この試験結果の位置関係から、モンモリロナイトの含有率の変化による力学挙動が推定できる。

図 2.2.3-27 には、図 2.2.3-26 に加えて、本試験結果によるモンモリロナイト溶解のモデル化イメージを合わせたものを示す。図に示すように、モンモリロナイト 100%の材料が乾燥密度一定で高 pH 水溶液を通水されモンモリロナイトが溶解して平衡膨潤圧が低下したとする。モンモリロナイトが 30%溶解した場合の平衡膨潤圧が乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  のケイ砂 30%混合 Na 型モンモリロナイトの平衡膨潤圧と同等であることが確認できれば、モンモリロナイトの溶解はモンモリロナイト含有率の変化として取り扱える可能性がある。

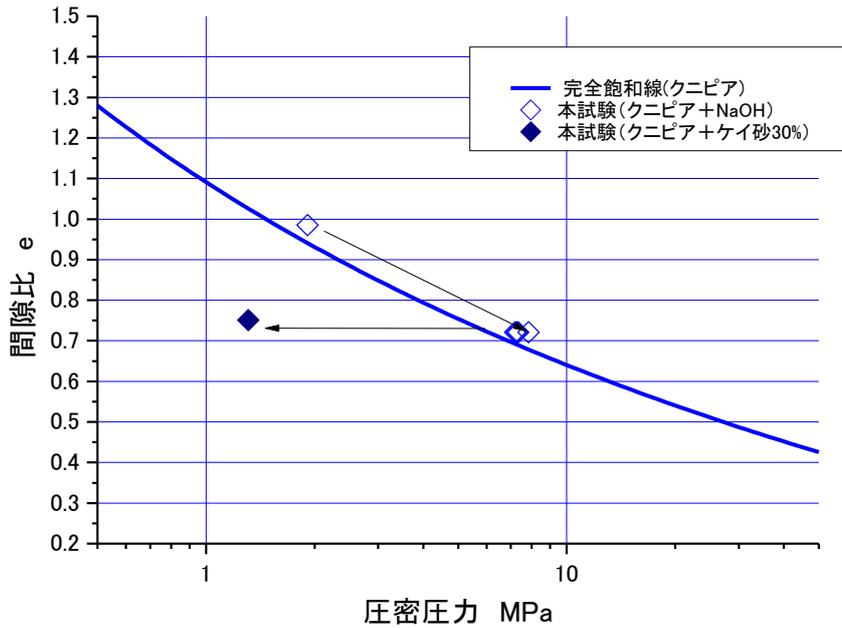


図 2.2.3-26 Na 型モンモリロナイトの NaOH 水溶液による飽和時の平衡膨潤圧

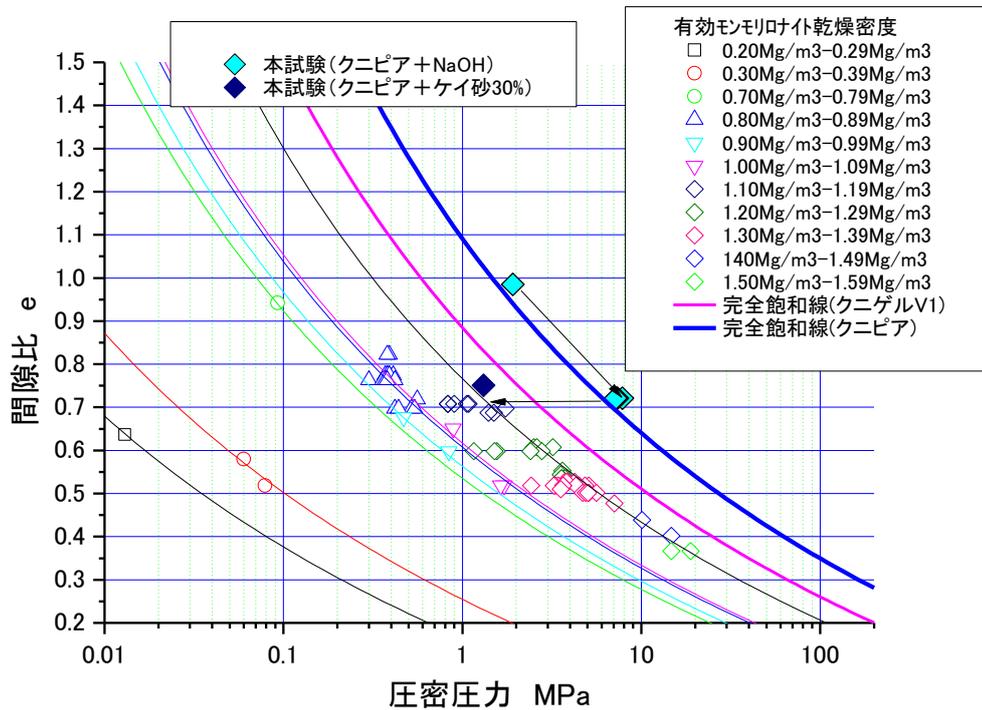


図 2.2.3-27 本試験結果によるモンモリロナイト溶解のモデル化イメージ

そこで、今後、試験を継続し、モンモリロナイト 100%の平衡膨潤圧が低下して乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  のケイ砂 30%混合 Na 型モンモリロナイトの平衡膨潤圧と一致した場合の排液を採取して溶解物質を分析することによって、モンモリロナイトの溶解量とモンモリロナイト含有率をモデル化できるため、化学と力学の連成解析にも資する情報となり得ると考える。

ここで、採取された排水を用いて陽イオン分析を行った。採取された排水の質量は 0.175g である。本試料を、ICP-質量分析計に導入するため純水を用いて 140 倍に希釈した。分析に用いた試料質量は約 24g である。分析した陽イオンは、シリカ (Si)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、の合計 5 種とした。分析結果を表 2.2.3-8 に示す。ケイ素イオンが高濃度に検出され、その濃度は 72.5mg/L であった。

ここで、モンモリロナイトの鉱物組成割合  $Na_{0.33}Mg_{0.33}Al_{1.67}Si_4O_{10}(OH)_2$  が常に保たれているとして、排水のシリカ量から溶解したモンモリロナイト量を算出すると、全間隙水の量が 0.02L であることから、1.67mg のシリカが溶解した事になる。この量は、モンモリロナイト 1mol 当たりのシリカの量に対して、0.22mmol に相当する。よって、0.08g のモンモリロナイトが溶解した事になり、これは全モンモリロナイトに対して 0.09% に相当する。

表 2.2.3-8 ICP-質量分析計イオン分析結果

試料名	NaOH 通水ケースの排水	
	希釈溶液の測定値(mg/l)	試料溶液中の濃度(mg/l)
ケイ素	0.52	72.5
ナトリウムイオン	86.6	12100
カリウムイオン	0.7	97.6
カルシウムイオン	0.1	13.9
マグネシウムイオン	0.1 未満	14 未満

### 3) イオン強度、イオン種等の影響試験

以下に、試験ケース KPDS-3、KPDS-HP1、KPDS-HP2、KPDS-H、KPDS-N01、KPDS-N1、KPDS-NO3 の結果を示す。

KPDS-3 は、乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup> に圧縮した Na 型モンモリロナイトを体積拘束条件下で pH13 の NaOH 水溶液を通水しながら応力緩和させることによって、Na 型モンモリロナイトの圧密～レラクゼーション挙動にモンモリロナイトの溶解とイオン強度が及ぼす影響を Ca 型化の影響を排除して取得するものである。

KPDS-HP1 は、乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup> に圧縮した Na 型モンモリロナイトを 10MPa の荷重一定条件下で pH13 の NaOH 水溶液を 1MPa で通水しながらクリープ変形させることによって、Na 型モンモリロナイトの圧密～クリープ挙動にモンモリロナイトの溶解とイオン強度が及ぼす影響を Ca 型化の影響を排除して取得するものである。

KPDS-HP2 は、乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup> に圧縮した Na 型モンモリロナイトを 10MPa の荷重一定条件下で NaCl 水溶液を 1MPa で通水しながらクリープ変形させることによって、Na 型モンモリロナイトの圧密～クリープ挙動にイオン強度が及ぼす影響を Ca 型化、鉱物溶解の影響を排除して取得するものである。

KPDS-H は、乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  に圧縮した Na 型モンモリロナイトを体積一定条件下で蒸留水水溶液を通水しながら応力緩和させることによって、Na 型モンモリロナイトのレラクゼーション挙動を取得するものである。

KPDS-N01 は、乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  に圧縮した Na 型モンモリロナイトを体積一定条件下で NaCl 水溶液(イオン強度 0.1)を通水しながら応力緩和させることによって、Na 型モンモリロナイトのレラクゼーション挙動に対するイオン強度の影響を陽イオン交換反応の影響を排除して取得するものである。

KPDS-N1 は、乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  に圧縮した Na 型モンモリロナイトを体積一定条件下で NaCl 水溶液(イオン強度 1.0)を通水しながら応力緩和させることによって、Na 型モンモリロナイトのレラクゼーション挙動に対するイオン強度の影響を陽イオン交換反応の影響を排除して取得するものである。

KPDS-NO3 は、乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  に圧縮した Na 型モンモリロナイトを体積一定条件下で  $\text{NaNO}_3$  水溶液(イオン強度 0.1)を通水しながら応力緩和させることによって、Na 型モンモリロナイトのレラクゼーション挙動に対する陰イオンの種類の影響を取得するものである。

図 2.2.3-28 に Na 型モンモリロナイトの NaOH 水溶液給水量の経時変化を、さらに図 2.2.3-29 には給水に伴う飽和度変化を示す。図に示すように、KPDS-HP1、KPDS-HP2 は飽和度を高める必要があったため、両ケースに限って通水開始から 215 日目に通水圧を  $0.1\text{MPa}$  を作用させた。その結果、給水量が増加し、全てのケースで飽和度が 100%に達した。

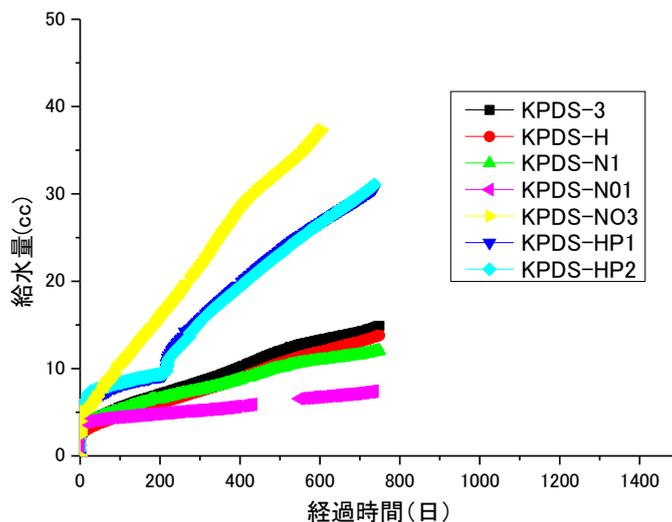


図 2.2.3-28 Na 型モンモリロナイトの給水量の経時変化

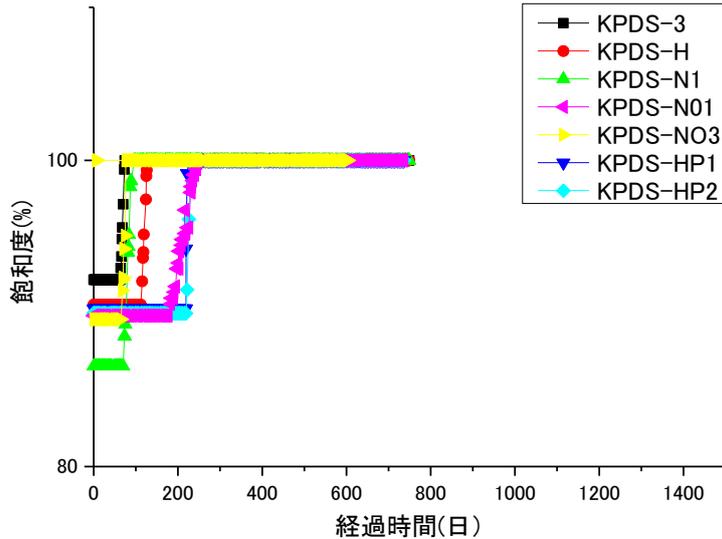


図 2.2.3-29 Na 型モンモリロナイトの飽和度の経時変化

図 2.2.3-30 に Na 型モンモリロナイトの膨潤圧の経時変化を示す。図から KPDS-H (蒸留水) と KPDS-N01(0.1mol/L の NaCl 水溶液)の膨潤圧がほぼ同等であることがわかる。またイオン強度が 0.1mol/L である KPDS-3(NaOH 水溶液)、KPDS-N01(0.1mol/L の NaCl 水溶液)、KPDS-NO3(0.1mol/L の NaNO<sub>3</sub> 水溶液)の平衡膨潤圧が異なる。これは、通水開始前の初期応力状態が異なるために、各影響因子が膨潤圧に及ぼす影響に初期応力状態の差異が含まれているためである。そこで、図 2.2.3-30 に示した膨潤圧の経時変化から初期応力状態の影響を除去して、初期応力状態からの増分値としての膨潤圧の経時変化をまとめると図 2.2.3-31 のようになる。

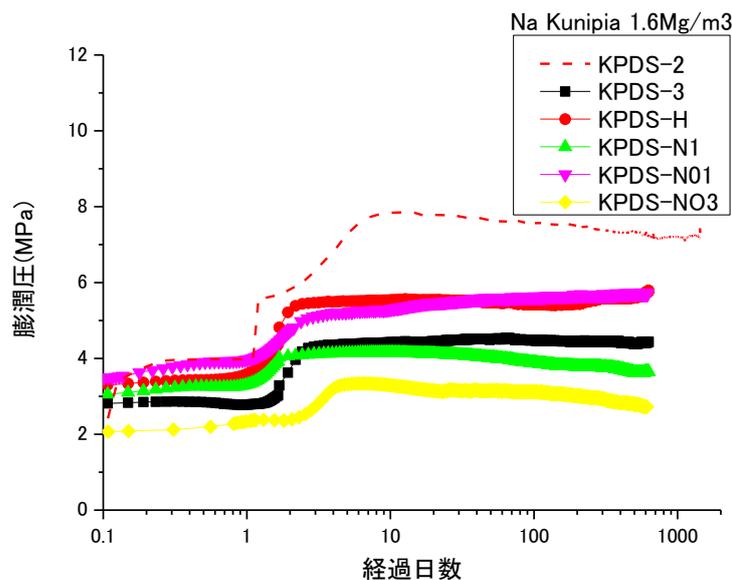


図 2.2.3-30 Na 型モンモリロナイトの膨潤圧の経時変化 (1)

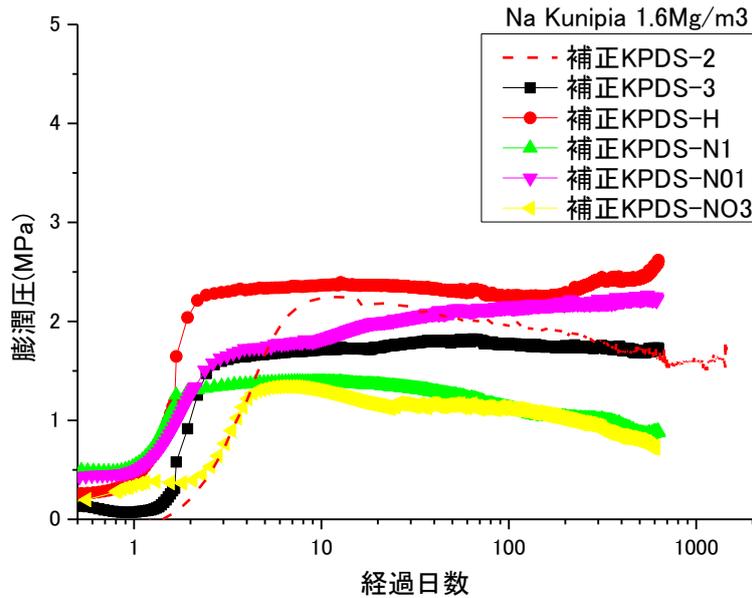


図 2.2.3-31 Na 型モンモリロナイトの膨潤圧の経時変化 (2)

図 2.2.3-32 に Na 型モンモリロナイトの溶解に伴う種々の影響を示す。KPDS-1 は乾燥密度  $1.4\text{Mg/m}^3$  であるため、比較からは除外した。また KPDS-HP1,-HP2 についても、荷重制御であるため比較から除外した。

KPDS-2 は乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  で供試体高さが  $20\text{mm}$  である。一方、KPDS-3, KPDS-H, KPDS-N01, KPDS-N1 は乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  で供試体高さ  $5\text{mm}$  である。KPDS-2 と KPDS-3 は pH13 の NaOH 水溶液, KPDS-H は蒸留水, KPDS-N01, KPDS-N1 はそれぞれ  $0.1$ ,  $1.0\text{mol/l}$  の水溶液を用いている。

KPDS-2 と KPDS-3 の比較から、両者はほぼ同等に膨潤圧に至っていることが分かる。両者の相違点は、供試体高さだけであり、その影響は供試体とセルの摩擦のみと考えられるため、KPDS-2 の試験結果に対する摩擦の影響は小さいと言える。KPDS-3 と KPDS-H の比較から、間隙水のイオン強度 (pH13 の NaOH 水溶液,  $0.1\text{mol/l}$ ) の影響が  $1.0\text{MPa}$  程度であることが分かる。また、KPDS-H と KPDS-N01 の比較から、間隙水の陰イオンの違いによる影響が  $0.5\text{MPa}$  程度であることが分かった。さらに、KPDS-N01 と KPDS-N1 の比較から、イオン強度の違いにより  $1.5\text{MPa}$  程度の差が生じることが分かる。KPDS-H, KPDS-N01 と KPDS-N1 の比較から、イオン強度が  $0$  から  $0.1$  になった場合の影響は  $0.5\text{MPa}$  程度の影響であるのに対して、 $0.1\sim 1.0$  になった場合の影響は  $1.5\text{MPa}$  と急激に大きくなることが分かった。

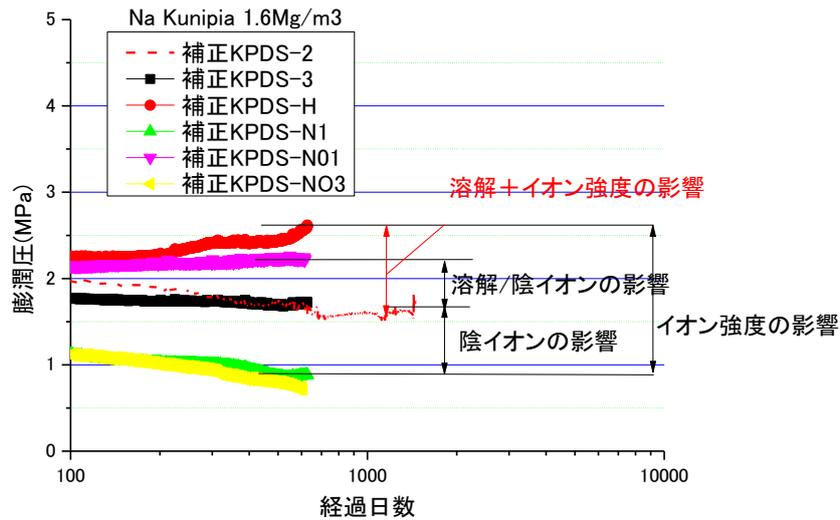


図 2.2.3-32 Na 型モンモリロナイトの膨潤圧に対する種々の影響

図 2.2.3-33 には、KPDS-HP1 と KPDS-HP2 のクリープ挙動を示している。KPDS-HP1 は、乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup> に圧縮した Na 型モンモリロナイトを 10MPa の荷重一定条件下で pH13 の NaOH 水溶液を 1MPa で通水しながらクリープ変形させている。これによって、Na 型モンモリロナイトの圧密～クリープ挙動にモンモリロナイトの溶解とイオン強度が及ぼす影響を見る事ができる。KPDS-HP2 は同様の条件で NaCl 水溶液を 1MPa で通水しながらクリープ変形させている。KPDS-HP1 と KPDS-HP2 を比較することによって、鉱物溶解の影響を排除して、イオン強度が Na 型モンモリロナイトの圧密～クリープ挙動に及ぼす影響を確認することができる。図から、KPDS-HP2 に比べ KPDS-HP1 の方が、沈下量が有意に大きく、Na 型モンモリロナイトの圧密～クリープ挙動に対して陰イオンが及ぼす影響が有意であることが分かった。

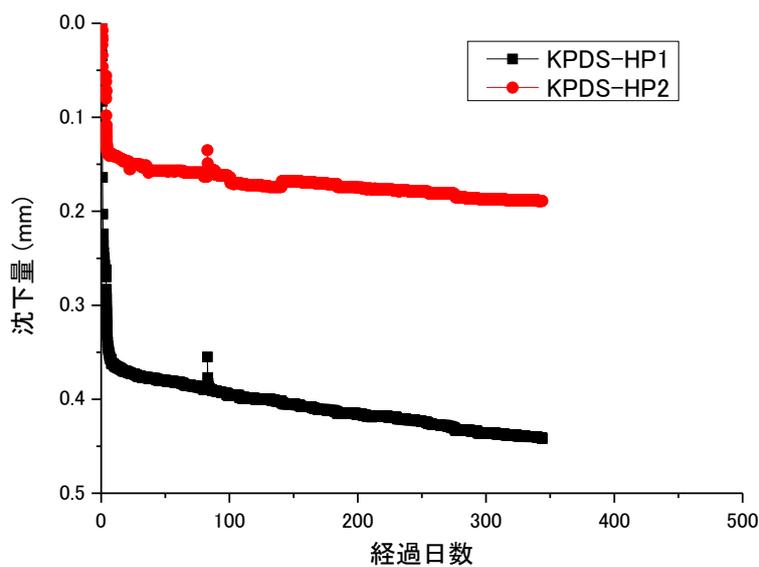


図 2.2.3-33 クリープ挙動

## 2.2.4 5 年間の計画

本研究では、平成 20 年度～24 年度にかけて、上記試験計画に基づきベントナイトの力学モデルの妥当性確認のための試験、及び化学的な変質がベントナイトの力学挙動、物質移行（とくに水理挙動）に及ぼす影響を考慮するための試験を実施した。ここで検討対象としている化学的な変質とは、モンモリロナイトの Ca 型化と溶解・非膨潤性鉱物化である。

この研究の中では、力学材料としてのベントナイトをスメクタイト（モンモリロナイト）と非膨潤性鉱物（石英）の混合材料として考え、モンモリロナイトのモデル化を検討した。これは、これまでの地盤力学で研究対象としていた自然堆積粘土と図 2.2.4-1 に示すベントナイトの鉱物組成を比較すると、著しい膨潤性や遮水性などのベントナイトの特徴とも言える力学挙動がモンモリロナイトに起因すると考えられるからである。このモンモリロナイトのモデル化に当たって、小林ら[6]に倣い、モンモリロナイトを力学的には、「吸水膨潤するだけで土骨格構造を形成している 2 次粒子が崩壊し応力履歴を忘れる材料」であるという概念で捉えている。さらに水理的には、モンモリロナイトとは、「吸水するだけで土骨格構造を形成している 2 次粒子が膨潤するために比表面積が増大する材料」であるという概念で捉えている（図 2.2.4-2 参照）。すなわち、ベントナイト系材料の化学的な変質を考慮した力学モデルと水理モデルは、どちらも、吸水によるモンモリロナイトの 2 次粒子の膨潤崩壊（分散）状況に依存することが骨子となっている。

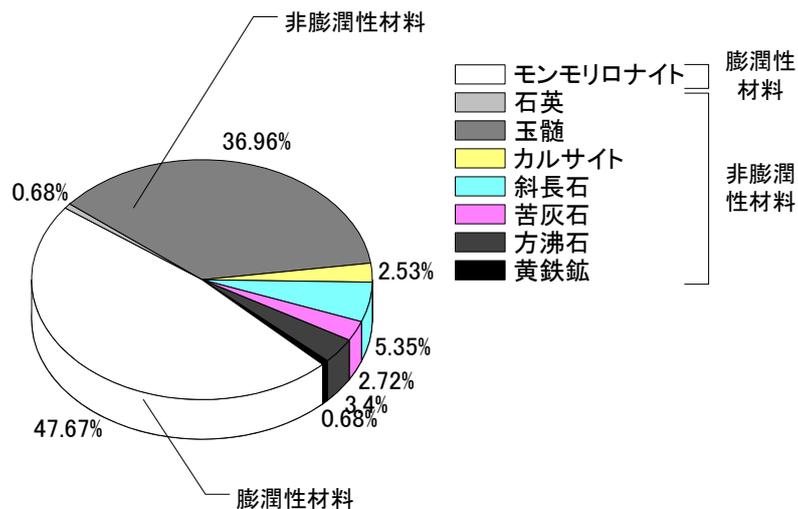


図 2.2.4-1 クニゲル V1 の鉱物組成[7]

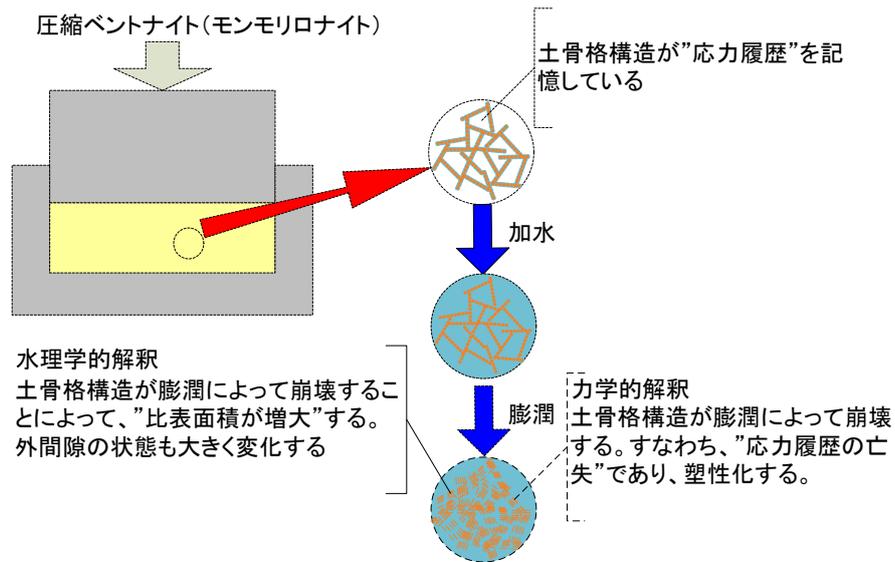


図 2.2.4-2 ベントナイトの膨潤による“応力履歴の亡失”と“比表面積の増大”のイメージ図

前研究フェーズでは、この考えに従って、Na 型モンモリロナイトに非膨潤性鉱物としてケイ砂を混入した人工ベントナイト、及びクニゲル V1 の力学・水理特性を取得する。両者の比較により、モンモリロナイト含有率がベントナイトの力学・水理挙動力学・水理特性（「吸水による応力履歴の亡失」と「吸水による比表面積の増大」）に対して支配的であることを確認した。

今年度の研究では、モンモリロナイト含有率がベントナイトの力学・水理挙動力学・水理特性（「吸水による応力履歴の亡失」と「吸水による比表面積の増大」）に支配的であるという前フェーズの結果を基本として、

図 2.2.4-3 に示すように、変質シナリオに応じて、モンモリロナイトと微粉碎ケイ砂にモンモリロナイトの溶解・沈殿によって生じる二次鉱物の割合、種類を変化させて混合させて、多様な変質シナリオに対しても本研究成果が適用可能であることを確認する。

図 2.2.4-3 には本研究フェーズの全体計画のイメージを示す。別途実施している地球化学解析から想定されるモンモリロナイトの溶解・沈殿によって生じる二次鉱物の種類が本研究フェーズのパラメータである。

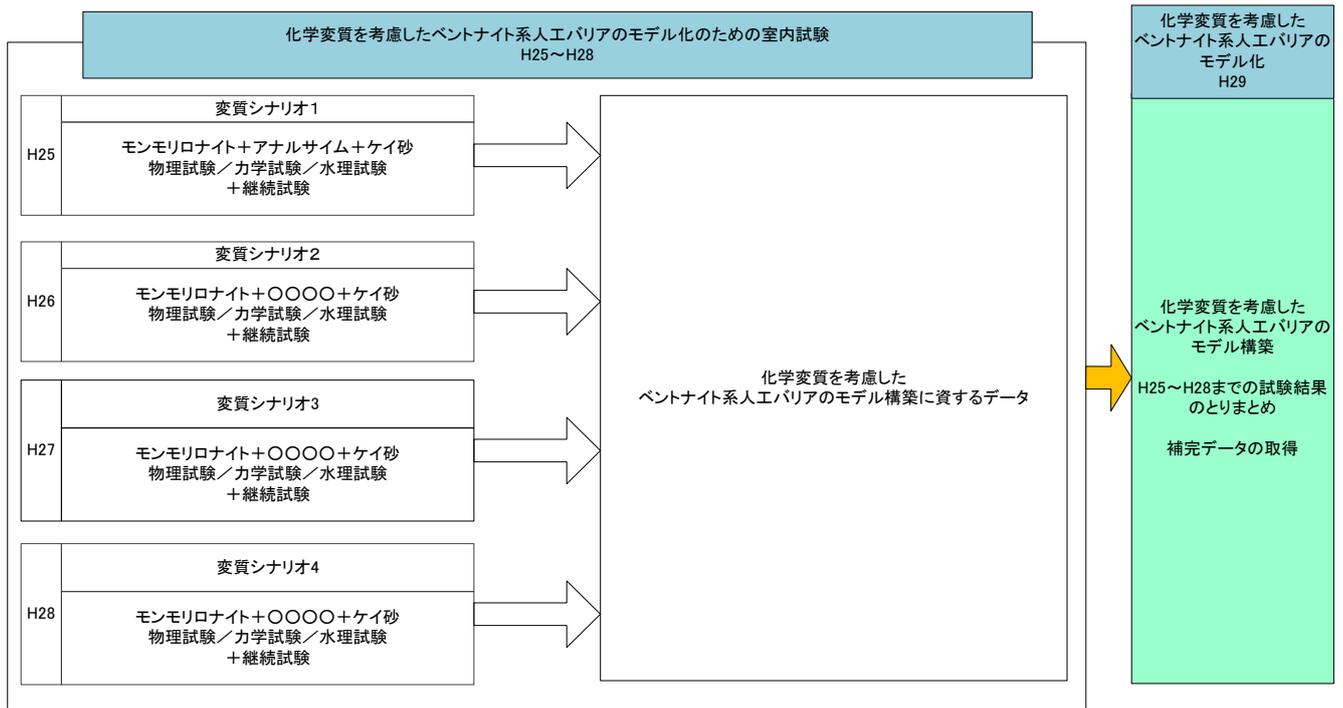


図 2.2.4-3 本研究フェーズの全体計画のイメージ

前フェーズで検討した変質シナリオは、モンモリロナイトが、モンモリロナイト(土粒子密度 2.75Mg/m<sup>3</sup>程度)と比較的土粒子密度の近い非膨潤性鉱物に変質した場合を取り上げて、この非膨潤性鉱物として微粉碎ケイ砂(土粒子密度 2.65Mg/m<sup>3</sup>程度)で模擬した。これにより、変質によるモンモリロナイト含有率の低下に伴う膨潤性能の変化を調べた。しかしながら、放射性廃棄物処分場の緩衝材のような体積拘束条件下において土粒子密度が大きく変化する化学変質が発生した場合、膨潤性能の変化だけでなく有効応力の大きな変化が発生する可能性があり、前フェーズでは考慮していない土粒子密度が大きく変化する化学変質を考慮することは重要である。そこで今年度の変質シナリオとしては、モンモリロナイトが低土粒子密度の非膨潤性の鉱物に変質する場合を想定し、モンモリロナイトのアナルサイム化(土粒子密度 2.2Mg/m<sup>3</sup>程度)を考慮する。

なお、本研究で検討対象とするベントナイトの化学的変質は、前述のモンモリロナイトの溶解による非膨潤性二次鉱物化(含有率の低下)と前フェーズと同様に、Ca型化である。この際、化学的変質は、水理/力学的変化に比べ平衡状態にあると考え、化学的変質を速度論的には取り扱わないものとする。

さらに、今年度から、ベントナイトの力学挙動評価においてせん断挙動に関する検討も開始した。自然堆積粘性土の力学モデルでは、粘土の変形は、圧密変形とせん断変形の線形和で表されるとされており、ベントナイトの力学モデルを構築する場合でも、せん断挙動のモデル化が重要である。今年度の試験により、膨潤圧が有効応力として解釈できる可能性を示した。今後はこれを確証するためにデータを取得し、モデル化に資する。

## 2.2 参考文献

- [1] 平成 24 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発報告（第 1 分冊）—人工バリアの長期挙動の評価—，2013
- [2] 平成 20 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発報告（第 1 分冊）—人工バリアの長期挙動の評価—，2009
- [3] 平成 21 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発報告（第 1 分冊）—人工バリアの長期挙動の評価—，2010
- [4] 平成 22 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発報告（第 1 分冊）—人工バリアの長期挙動の評価—，2011
- [5] 平成 23 年度地層処分技術調査事業 TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発報告（第 1 分冊）—人工バリアの長期挙動の評価—，2012
- [6] 小林一三，戸井田克，笹倉剛，太田秀樹：等含水比線と等飽和度線を用いた締固めベントナイトの圧縮・膨潤挙動の解釈，土木学会論文集 C，Vol. 63，No.4，pp.1065-1078 (2007).
- [7] 伊藤雅和，岡本真由美，鈴木啓三，他：ベントナイトの鉱物組成分析，原子力誌，36[11]，1055 (1994).

## 2.3 HMC 連成解析手法の検討

「第2次 TRU レポート」、「TRU 廃棄物の地層処分基盤研究開発に関する全体基本計画」、当センターが平成14年度～18年度に実施した「人工バリア長期性能確証試験」、及び平成19年度～平成24年度に実施した「人工バリア長期性能評価技術開発」において、人工バリア材の長期性能評価の信頼性を向上させるための様々な課題が抽出されている。

本検討は、特に“人工バリア材料長期挙動（化学－力学連成）のための解析高度化”において提示された個別の課題項目に関する調査あるいは検討を実施し、力学変化の化学場への受け渡し、化学変化の力学場への受け渡しが有効に行うための現象について理解し、その現象のモデルを構築することを目的とする。これまでの検討により、人工バリア材の化学的変質評価手法と力学・物質移動評価手法との連成をはかることにより、化学変質が力学挙動に影響をもたらす可能性があることが明らかとなった。そこで、本検討では、さらに現実的な体系での検討を進め、性能評価に化学・力学挙動を考慮した解析の必要性について明らかにする。

また、本年度は、今フェーズ5年間の計画策定のために、個別の課題項目に関する国内外の研究に関する調査を行い、これまでの化学解析と力学解析の実施結果を踏まえて課題の重要性、優先順位に関して検討を行う。計画は化学－力学連成における不確実性低減、及び処分場の成立性の評価のための手法の構築を目的とする。

### 2.3.1 化学変質を考慮した力学解析手法の検討

地層処分施設でのベントナイト材料は、長期的にコンクリート材料から高アルカリ水溶液が流入し、固相（土粒子）が化学的な作用により液相に溶け込むことや、固相自体が別の材料に変質することが考えられる。固相（土粒子）が溶解や変質を起こすと、土粒子の密度や体積、間隙水の密度や体積、さらには応力が変化することが考えられる。このような現象を記述できる力学的な数理モデルを構築していく必要がある。高山らの研究[1]ではその第一歩として、ベントナイトのアナルサイム変質を例に要素シミュレーションを行っている。しかし、実際にはアナルサイムだけではなく、様々なゼオライトに変質することが考えられる。既往の研究成果をもとに、より一般的にゼオライト変質による固相の体積変化を記述することを本検討の目的とする。

#### (1) ベントナイトの化学変質に関する既往の研究

##### 1) ベントナイトの特性

ベントナイトの主成分はモンモリロナイトという粘土鉱物である。ベントナイトの性質は、水と接触すると内部に多くの水分子を取り込んで膨らむ「膨潤」というモンモリロナイトの性質により特徴付けられる。ベントナイトを高密度に締固めて水分を加え一定体積に保てば、膨潤作用により内部応力（膨潤応力）が発生する。膨潤応力により周囲に作用する圧力は膨潤圧力と呼ばれる。ベントナイトには、膨潤応力を生じた状態では透水性が非常に小さいという性質（低透水性）、欠損などが生じたとしても、膨潤作用により変位し欠損部分を充填する性質（自己修復性）がある。ベントナイトの低透水性および自己修復性は、処分場の緩衝

材や低透水層に期待される重要な機能である。

ベントナイトはコンクリートと複合で用いた場合、コンクリートから浸出するアルカリ成分によって、イオン型の変化やゼオライト、イライト、バイデライトなど他の粘土鉱物に変化する可能性が報告されている[2]。

## 2) 放射性廃棄物処分施設の環境

### a. 温度環境

放射性廃棄物処分施設では、廃棄体中の放射性核種の崩壊熱によって施設内の温度が上昇することが予想されている。また、高レベル放射性廃棄物処分施設のように深地中に処分施設が建設された場合は、地温勾配によってすでに施設内の温度がある程度的高温であることが予想される。処分環境の温度は、セメント系材料の健全性維持の観点から 80℃以下となるように設計される[3]。また、地温勾配を 3℃/100m、地表面での平均温度を 15℃とすると、地温は 300~1000m 深さで 25~45℃程度である。したがって、緩衝材領域で想定される温度の範囲は、25~80℃である[4]。このことから、適切な密度に圧縮したベントナイトは、緩衝材に要求される性能を確保し得ること、また、約 100℃以下では熱変質も無視でき、長期の安定性を期待し得る見通しが得られている[5]。

### b. 化学環境

Atkinson(1985) [6]の報告によれば、セメントの溶脱に伴って生成される間隙水の pH は、10 年以上にわたって pH12.5 以上を示し、100 年以上の時間を要して中性付近まで減少すると予想されている。図 2.3.1-1 にセメントの溶脱に伴う間隙水の pH の変化を示す。ただし、pH の変化は直径 20m の処分孔に 185kg/m<sup>3</sup>のセメントが混在、地下水のフラックス密度 10-10m/s、温度 25℃ のような処分場の条件を想定して計算されたものである。

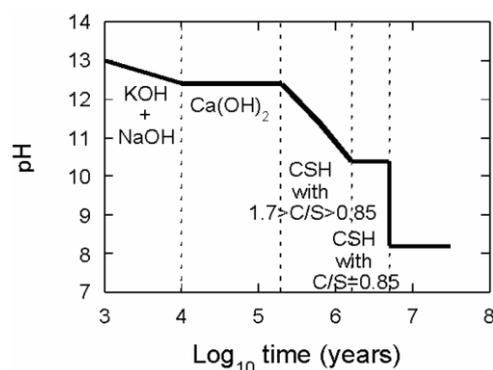


図 2.3.1-1 セメントの溶脱に伴う間隙水の pH の変化

セメント系材料の化学環境の変化を変質の進行に応じて次の 3 段階に区分している 2)。

**Region I** セメントの微量成分である Na, K によって高 pH となっている期間  
(代表値 pH13.2)

**Region II** ポルトランダイト (Ca(OH)<sub>2</sub> など) によって pH が決められている期間  
(代表値 pH12.5)

**Region III** C-S-H(珪酸カルシウム水和物)の溶解によって pH が決められている期間  
(代表値 pH11.1)

### 3) ベントナイト及びその随伴鉱物のアルカリ変質

#### a. アルカリ変質

ベントナイトのアルカリ変質には、①ベントナイト構成鉱物の溶解、②二次生成物の沈殿、③スメクタイトの鉱物学的特徴の変化に代表される変質反応が含まれている。圧縮成型ベントナイトのアルカリ変質挙動は、変質反応が複合して進行するために解析が困難であり、まだ十分に理解されていない。

ベントナイトの随伴鉱物の溶解もまた、ベントナイト密度の低下などベントナイトの物理的・化学的特性に影響を与えるものと思われる。さらに、随伴鉱物の溶解に伴う間隙水組成の変化は、スメクタイトの溶解や二次生成物の沈殿にも影響を与えるものと思われる。ベントナイト中に含まれる非晶質シリカは、アルカリ環境下で比較的速やかに溶解すると考えられる。そのため、処分施設内に所定の設定でベントナイト緩衝材を設置しても、高アルカリ溶液と接触して間もない間に、その物理的特性（ベントナイト密度など）は非晶質シリカの溶解によって変化する可能性がある。

ベントナイト構成鉱物の溶解に伴う溶液中の溶存元素濃度の増加は、新たな生成物（二次生成物）の沈殿を引き起こす要因となる場合がある。この二次生成物の沈殿は、溶液中の溶存元素を消費するため、ベントナイト構成鉱物の溶解に寄与する反応溶液の組成にも影響を与え、場合によっては、ベントナイト構成鉱物の溶解挙動にも影響を与える可能性がある。そのため、どのような条件において、どのような種類の二次生成物が生成するか把握することは、ベントナイト長期アルカリ変質を理解する上で重要な課題であると考えられる。二次生成物の沈殿速度が温度に依存し、速度論的に進行していることが推測されている。

#### b. 粉末試料を用いたアルカリ変質実験

岡田、佐藤[7]によると、NaOH 溶液-スメクタイト反応は、スメクタイトの溶解と、反応溶液からのアナルサイムなどの生成という 2 つのプロセスで特徴づけられる。80℃、100℃の溶解実験では、水酸方ソーダ石とアナルサイムが二次生成物として確認されたが、50℃の溶解実験では二次生成物の沈殿は確認されなかったことを報告している。また、80℃と 100℃の溶解実験で、NaOH 溶液の濃度が高い場合は、水酸方ソーダ石とアナルサイムが確認され、濃度が低い場合はアナルサイムのみが確認されている（表 2.3.1-1）。

表 2.3.1-1 NaOH 溶液-スメクタイト反応における二次沈殿物の種類

（岡田、佐藤による実験，2000 年）

		NaOH 溶液の濃度	
		高い	低い
反応温度	50℃	確認されず	
	80℃	水酸方ソーダ石 アナルサイム	アナルサイムのみ
	100℃		

実験的研究および天然事例でみられる鉱物変化の様子を簡略化したものを図 2.3.1-2 に示す[8]。青い矢印は低温での実験による二次鉱物の生成を、黄色の破線の矢印は 100°C 以上での二次鉱物の生成を表す。低温では、スメクタイト→イライトという変化と同時にフィリップサイトが生成し、反応時間の経過とともにフィリップサイト→カリ長石という変化がみられる。灰色の矢印は天然事例の様子を表し、一般的にガラス→スメクタイト→イライト、ガラス→ゼオライト→長石という変化が認められ、時間が経過し、あるいは埋没深度が深く、温度が高くなるにつれ進行することが知られている。

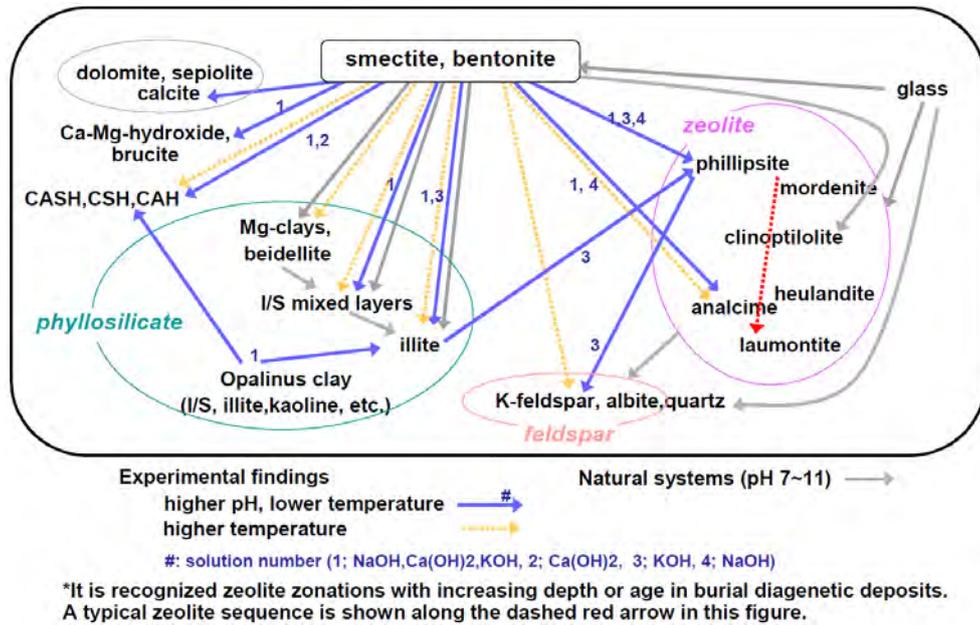


図 2.3.1-2 実験的研究および天然事例に基づく鉱物変化の様子[8]

また、モンモリロナイトのゼオライト変質ベクトルを図 2.3.1-3 に示す[9]。Region I ではクリノプチロライトが、Region II ではヒューランダイトやローモンタイトが生成されると予測されている。

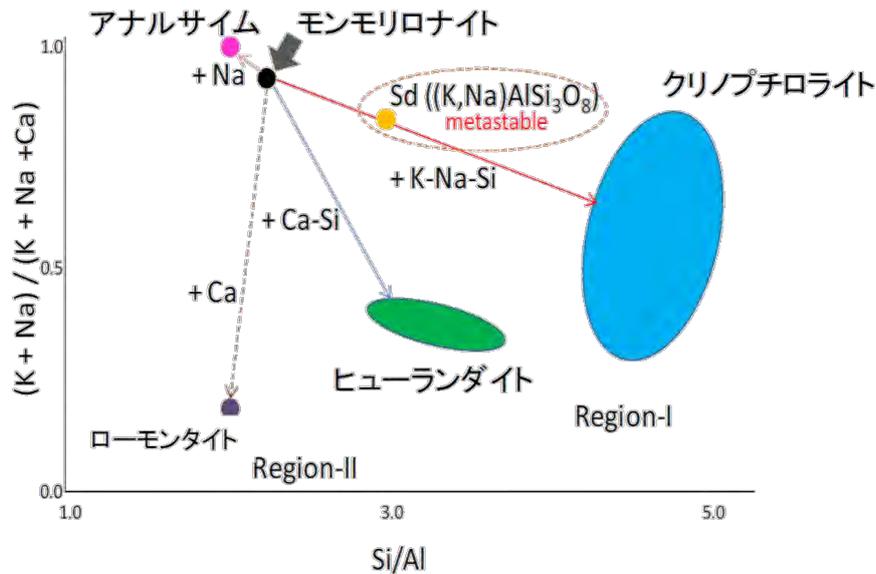


図 2.3.1-3 モンモリロナイトのゼオライト変質ベクトル [9]

#### c. 圧縮成型体試料のアルカリ変質実験

Karnland [10]は、乾燥密度  $1.8\text{Mg/m}^3$  の MX-80 とコンクリートを接触させ人工セメント間隙水中で  $40^\circ\text{C}$  の温度条件下で 16 ヶ月間反応させ、鉱物学的な変質や物性の変化について報告している。この報告によると、膨潤圧や透水性の変化は、主にモンモリロナイトのイオン型の変化に起因すると推測されている。また、16 ヶ月間の変質試験では、モンモリロナイトの溶解は確認されず、ゼオライトの沈殿も観察されないということが報告されている。さらに、セメント-ベントナイト相互作用は、地球科学的なモデリングを用いて計算すると、モンモリロナイトの溶解とカリ長石やカルシウム沸石の沈殿で特徴づけられるとしているが、この 16 ヶ月間の変質試験ではその証拠を得ることができなかったことを報告している。このことから、信頼性の高いモデルの開発、信頼性の高いパラメータを実験的に取得しなければ、精度の高い数値解析の結果を得ることができないと考えられる。

市毛ら[11]は、クニピア F を使用して直径 20mm、乾燥密度  $1.8\text{Mg/m}^3$  の圧縮成型体を作成し、NaOH, KOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の混合溶液 (約 pH14) と飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液 (約 pH12.5) に  $200^\circ\text{C}$  及び  $130^\circ\text{C}$  の恒温下で浸漬させた。市毛らの研究では Karnland の報告と異なり、モンモリロナイトの溶解と二次生成物の沈殿が観察されている。これは、変質試験の温度の違いによるものであると考えられる。

処分施設の温度は、市毛らによる実験の  $130^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  のような高温条件は想定していない。反応温度は、スメクタイトの溶解速度や二次生成物の種類などに大きな影響を与える因子であり、高温条件下で得られた実験結果は、実環境で起こる可能性のある反応とは別の反応過程を観察している可能性がある。そのため、アルカリ変質試験では現実的な温度設定の範囲内で行う必要があると思われる。

(2) ベントナイトのアルカリ変質による体積変化

地層処分施設でのベントナイト材料は、長期的にコンクリート材料から高アルカリ水溶液が流入し、固相（土粒子）が化学的な作用により液相に溶け込むことや、固相自体が別の材料に変質することが考えられる。固相（土粒子）が溶解や変質を起こすと、土粒子の密度や体積、間隙水の密度や体積、さらには応力が変化することが考えられるので、このような現象を記述できる力学的な数理モデルを構築していく必要がある。高山らの研究[12]では、その第一歩として、固相の変質や固相の体積変化を考慮できる応力-ひずみ関係を導出し、ベントナイトのアナルサイム化を例に要素シミュレーションを行った。

本章では、高山らの研究をもとに、ベントナイトのアルカリ変質による固相の体積変化率及びモンモリロナイト含有率を変質率の関数として記述するとともに、具体例として要素シミュレーションを行う。

1) ひずみ-間隙比関係

従来の土質力学の考え方では、間隙の変化量と体積ひずみは一对一の関係であるが、固相の体積が変化する場合、そうではなくなる。まず、初期体積を  $V (= V_{v-ini} + V_{s-ini})$ 、現在の体積を  $V (= V_v + V_s)$  とする。ここで、 $V_{v-ini}$  : 間隙の初期体積、 $V_{s-ini}$  : 固相の初期体積、 $V_v$  : 間隙の体積、 $V_s$  : 固相の体積である。従来であれば、固相の体積は不変であるため、 $V_s = V_{s-ini}$  であったが、固相の体積変化現象を考慮するために、

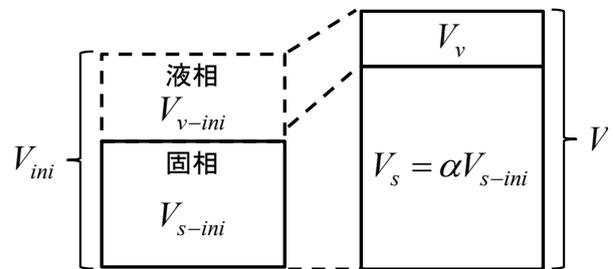


図 2.3.1-4 体積変化の概念図

$$V_s = \alpha V_{s-ini} \tag{式 2.3.1-1}$$

と定義する。ここで、 $\alpha$  は溶解や変質による固相体積の変化率とする（初期状態では  $\alpha = 1$ ）。従って体積ひずみは、圧縮を正とすると、

$$\epsilon_v = \frac{V_{ini} - V}{V_{ini}} = 1 - \frac{\frac{V_s}{V_{s-ini}} + \frac{V_v}{V_{s-ini}}}{1 + e_{ini}} = 1 - \frac{\alpha(1+e)}{1+e_{ini}} \tag{式 2.3.1-2}$$

となる。ここで、 $e_{ini}$  : 初期間隙比、 $e$  : 間隙比である。

2) 正規圧密線とモンモリロナイト含有率の関係

ここでは簡単のため、ベントナイト材料を一次元非線形弾性体とし、 $e - \ln \sigma'$  関係上において直線を仮定する以下の式を用いる。

$$e - e_0 = -\lambda \ln \frac{\sigma'}{\sigma'_0} \tag{式 2.3.1-3}$$

ここで  $e_0$  : 基準間隙比、 $\sigma'_0$  : 基準応力、 $\lambda$  : 直線の傾き、 $e$  : 間隙比、 $\sigma'$  : 有効応力である。

ベントナイトの力学特性（膨潤特性や圧密特性等）に大きな影響を与えられる因子として、モンモリロナイト含有率や層間陽イオンの種類、モンモリロナイト以外の鉱物の種類等が挙げられる。ここでは剛性の変化を表す物理量に、モンモリロナイト含有率を用いる。図 2.3.1-5 に、モンモリロナイト含有率の異なるベントナイト材料に対する一次元圧密試験の結果を表す [13][14][15][16]。図 2.3.1-5 から、モンモリロナイト含有率が小さい材料ほど圧密線が左下に存在しているのが確認できる。ここで、間隙比が 0.65 における応力値をモンモリロナイト含有率ごとに整理すると、図 2.3.1-6 のようになる。図には最小二乗法により求めたフィッティング関数も示している。フィッティング関数は、

$$\sigma'_{e=0.65} = 0.1405 \times \exp(6.05 \times \alpha_{mon}) \quad (\text{MPa}) \quad (\text{式 2.3.1-4})$$

である。ここで、 $\sigma'_{e=0.65}$ ：間隙比が 0.65 における鉛直有効応力、 $\alpha_{mon}$ ：モンモリロナイト含有率である。ここで、式(2.3.1-3)に式(2.3.1-4)を代入する。

代入する際、 $e_0 = 0.65$ 、 $\sigma'_0 = 0.1405 \times \exp(6.05 \times \alpha_{mon})$  (MPa)とする。よってモンモリロナイト含有率-間隙比-有効応力関係は、

$$e = 0.65 - \lambda \ln \frac{\sigma'}{0.1405 \exp(6.05 \alpha_{mon})} \quad (\text{式 2.3.1-5})$$

となる。ここで、 $\lambda = 0.14$ を用いて、等モンモリロナイト含有率線を描くと図 3.4 のようになる。

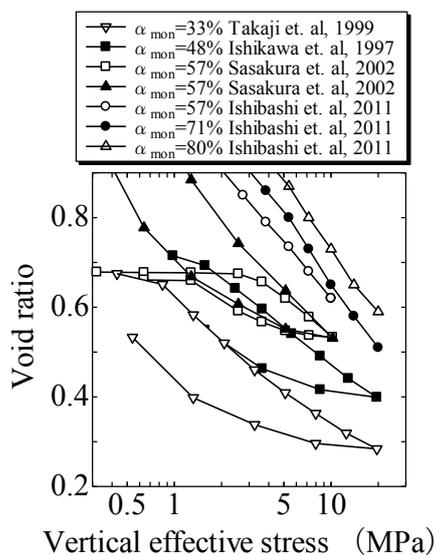


図 2.3.1-5 一次元圧密試験  
[13][14][15][16]

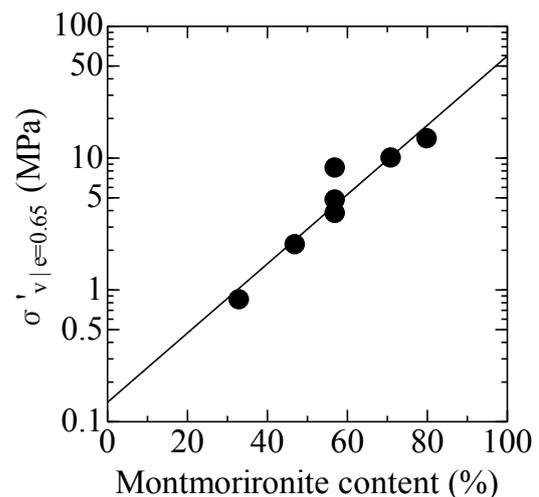


図 2.3.1-6 含有率と鉛直応力

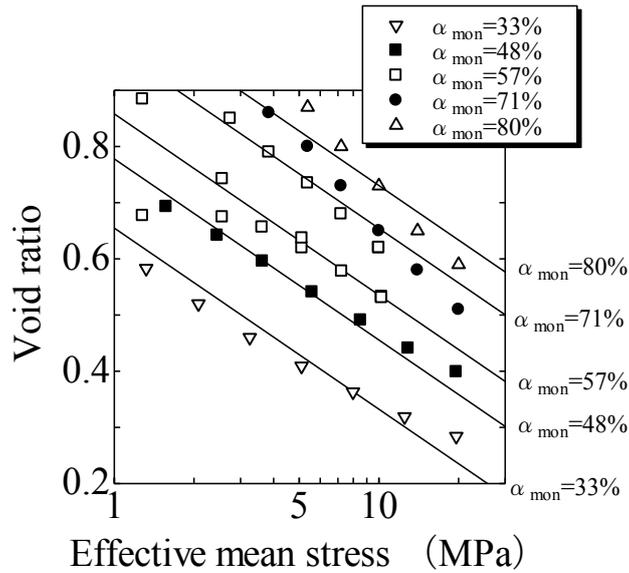


図 2.3.1-7 等モンモリロナイト含有率圧縮線

### 3) 変質現象の定式化

ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、アルカリ溶液（水酸化カリウム、水酸化カルシウム等）が作用することで、ゼオライト（アナルサイム、クリノプチロライト等）、イライト等が生成される。例えば、アナルサイム化ではモンモリロナイト 1 分子にアルカリ溶液が作用してアナルサイム分子が 2 つ生成され、体積が 1.42 倍になる。また、クリノプチロライト化ではモンモリロナイト 1 分子と二酸化ケイ素 4.28 分子がアルカリ溶液と反応することでクリノプチロライト分子が 2 つ生成され、体積が 3.09 倍になる。このことから、この変質現象による体積変化を一般的に記述するためには、複数の鉱物（モンモリロナイト、二酸化ケイ素等）にアルカリ溶液が作用することで複数の生成物（アナルサイム、クリノプチロライト等）が生成され、体積が増加するという点を考慮しなければならない。また、ベントナイトの力学特性（膨潤特性や圧密特性等）に大きな影響を与える因子としてモンモリロナイト含有率が考えられることから、モンモリロナイト含有率の変化についても記述する。

ベントナイトに含まれる鉱物番号を  $k$  とする ( $k=1,2,\dots, k=1$ : ベントナイト)。生成される生成物番号を  $l$  とする ( $l=1,2,\dots$ )。

複数の鉱物がアルカリ溶液と反応することで生成物  $l$  に変質する化学反応式を以下のように考える。

$$\begin{aligned}
 a_{11}(\text{鉱物 } 1) + a_{21}(\text{鉱物 } 2) + \dots + a_{k1}(\text{鉱物 } k) + \dots + (\text{アルカリ溶液}) &= a_1(\text{鉱物 } 1) \\
 a_{12}(\text{鉱物 } 1) + a_{22}(\text{鉱物 } 2) + \dots + a_{k2}(\text{鉱物 } k) + \dots + (\text{アルカリ溶液}) &= a_2(\text{鉱物 } 2) \\
 &\vdots \\
 a_{1l}(\text{鉱物 } 1) + a_{2l}(\text{鉱物 } 2) + \dots + a_{kl}(\text{鉱物 } k) + \dots + (\text{アルカリ溶液}) &= a_l(\text{鉱物 } l) \\
 &\vdots
 \end{aligned}$$

ここに、 $a_{kl}$ ：生成物 $l$ の化学反応式における鉱物 $k$ の係数、 $a_l$ ：生成物 $l$ の化学反応式における生成物 $l$ の係数である（生成物 $l$ への変質に関与しないとき $a_{kl}=0$ ）。

他に用いる定数を以下にまとめる。

$\rho_{s-ini}$ ：固相の初期密度	$\rho_s$ ：固相の密度
$V_{s-ini}$ ：固相の初期体積	$V_s$ ：固相の体積
$W_{s-ini}$ ：固相の初期質量	$W_s$ ：固相の質量
$v_{mk}$ ：鉱物 $k$ のモル体積	$v_{ml}$ ：生成物 $l$ のモル体積
$\rho_k$ ：鉱物 $k$ の密度	$\rho_l$ ：生成物 $l$ の密度
$V_{k-ini}$ ：鉱物 $k$ の初期体積	$V_{l-ini}$ ：生成物 $l$ の初期体積（=0）
$V_k$ ：鉱物 $k$ の体積	$V_l$ ：生成物 $l$ の体積
$W_{k-i}$ ：鉱物 $k$ の初期質量	$W_{l-ini}$ ：生成物 $l$ の初期質量
$W_k$ ：鉱物 $k$ の質量	$W_l$ ：生成物 $l$ の質量
$\alpha_{k-i}$ ：鉱物 $k$ の初期含有率	$\alpha_k$ ：鉱物 $k$ の初期含有率
$V_{c-ini}$ ：その他の鉱物の初期体積	$V_c$ ：その他の鉱物の体積（= $V_{c-ini}$ ）

初期の固相全体の質量に対する鉱物の含有率が既知であるものとする。つまり、

$$\alpha_{k-i} = \frac{W_{k-i}}{W_{-i-s}} \quad (\text{式 2.3.1-6})$$

が既知の値であるとする。

生成物 $l$ への変質の考え方を図 3.5 に示す。鉱物 $k$ （ $k=1,2,\dots$ ）の初期体積 $V_{k-ini}$ のうち、 $\beta_{kl}$ の割合だけ生成物 $l$ に変質することで、体積が $\eta_l$ 倍になっていることを表している。ただし、 $\eta_l$ ：生成物 $l$ に変質した時の体積増加率である。

図 3.5 の考え方から、 $\eta_l$ について、

$$\eta_l = \frac{a_l v_{ml}}{\sum_k a_{kl} v_{mk}} \quad (\text{式 2.3.1-7})$$

と定義する。

固相全体の変質の様子を図 2.3.1-9 に示す。

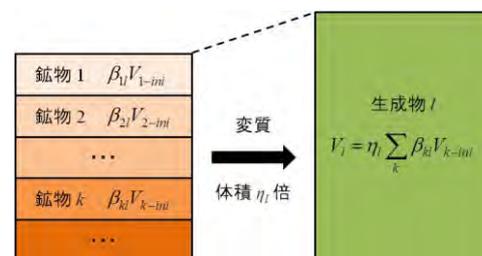


図 2.3.1-8 生成物 $l$ への変質

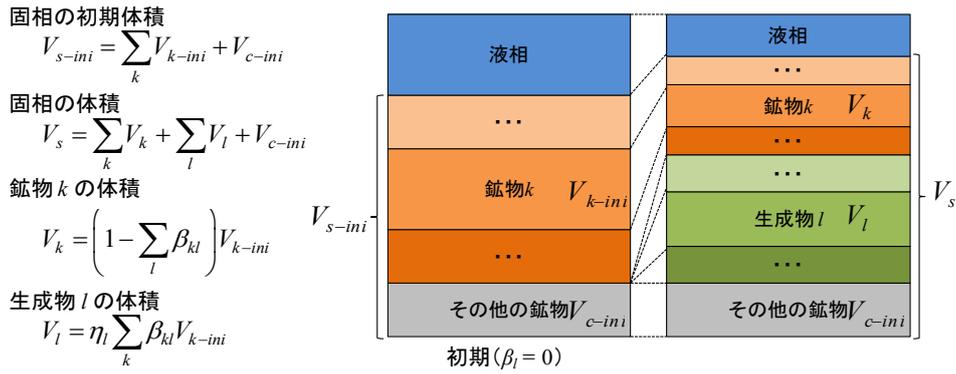


図 2.3.1-9 変質の考え方

このモデルでは液相に溶解するケースも考慮することができる。体系全体の体積は一定 ( $\varepsilon_v = 0$ ) とする。このとき、(固相の体積減少分) = (液相の体積増加分) とみなすことができる。液相に溶解するとき、 $l=0$  とおいて区別する。液相 ( $l=0$ ) に溶解するとき、次のように定数を設定する。

$$\eta_0 = 0, \quad \rho_0 = 0 \quad (\text{式 2.3.1-8})$$

このとき、変質率  $\beta_{k0}$  は鉱物  $k$  が液相に溶解する割合を表す。

以上から  $V_{s-ini}$  と  $V_s$  は、

$$V_{s-ini} = \sum_k V_{k-ini} + V_{c-ini} \quad (\text{式 2.3.1-9})$$

$$V_s = \sum_k V_k + \sum_l V_l + V_c \quad (\text{式 2.3.1-10})$$

と記述できる。ただし、

$$V_k = \left(1 - \sum_l \beta_{kl}\right) V_{k-ini} \quad (\text{式 2.3.1-11})$$

$$V_l = \eta_l \sum_k \beta_{kl} V_{k-ini} \quad (\text{式 2.3.1-12})$$

$$V_c = V_{c-ini} \quad (\text{式 2.3.1-13})$$

である。定義から条件として  $0 \leq \beta_{kl} \leq 1$  であることに注意する。

鉱物  $k$  が変質率  $\beta_{kl}$  の割合だけ生成物  $l$  に変質したとき、鉱物  $k$  が生成物  $l$  に変質した体積は  $\beta_{kl} V_{k-ini}$  と書ける。この変質において消費されたモンモリロナイトの体積と鉱物  $k$  の体積の比は、

$$\beta_{kl}V_{1-ini} : \beta_{kl}V_{k-ini} = a_{1l}v_{m1} : a_{kl}v_{mk} \quad (\text{式 2.3.1-14})$$

となる。したがって、

$$\beta_{kl} = \frac{a_{kl}v_{mk}}{a_{1l}v_{m1}} \frac{V_{1-ini}}{V_{k-ini}} \beta_{1l} = A_{kl}\beta_{1l} \quad (\text{式 2.3.1-15})$$

ただし、

$$A_{kl} = \frac{a_{kl}v_{mk}}{a_{1l}v_{m1}} \frac{V_{1-ini}}{V_{k-ini}} \quad (\text{式 2.3.1-16})$$

となる。また、 $\rho_k V_{k-ini} = W_{k-ini}$  を用いて、

$$A_{kl} = \frac{a_{kl}v_{mk}}{a_{1l}v_{m1}} \frac{\rho_k}{\rho_1} \frac{W_{1-ini}}{W_{k-ini}} = \frac{a_{kl}v_{mk}}{a_{1l}v_{m1}} \frac{\rho_k}{\rho_1} \frac{\alpha_{1-ini}}{\alpha_{k-ini}} \quad (\text{式 2.3.1-17})$$

と変形できる。 $\beta_{1l}$  を単に  $\beta_l$  と置き、 $\beta_l$  を生成物  $l$  への変質率と定義する。したがって、

$$\beta_{kl} = A_{kl}\beta_l \quad (\text{式 2.3.1-18})$$

モンモリロナイトが変質率  $\beta_l$  だけ生成物  $l$  に変質したとき、それに伴って鉱物  $k$  は  $\beta_{kl}$  だけ変質する。このときの  $\beta_l$  と  $\beta_{kl}$  の比の値が  $A_{kl}$  である。また、生成物  $l$  への変質に関与しないとき  $A_{kl} = 0$  である。

$$W_{c-ini} = W_{s-ini} - \sum_k W_{k-ini}, \quad \alpha_{k-ini} = \frac{W_{k-ini}}{W_{s-ini}} \text{ より、} \\ \alpha_{c-ini} = \frac{W_{c-ini}}{W_{s-ini}} = 1 - \sum_k \frac{W_{k-ini}}{W_{s-ini}} = 1 - \sum_k \alpha_{k-ini} \quad (\text{式 2.3.1-19})$$

と書ける。ただし、 $\alpha_{c-ini}$  : その他の物質の初期の含有率である。 $W_{k-ini} = \rho_k V_{k-ini}$ ,  $W_{c-ini} = \rho_c V_{c-ini}$  の関係を用いると、

$$\frac{V_{k-ini}}{V_{c-ini}} = \frac{\rho_c}{\rho_k} \frac{W_{k-ini}}{W_{c-ini}} = \frac{\rho_c}{\rho_k} \frac{\alpha_{k-ini}}{1 - \sum_k \alpha_{k-ini}} \quad (\text{式 2.3.1-20})$$

となる。初期の固相の密度  $\rho_{s-ini}$  は、

$$\rho_{s-ini} = \frac{W_{s-ini}}{V_{s-ini}} = \frac{\sum_k \rho_k V_{k-ini} + \rho_c V_{c-ini}}{\sum_k V_{k-ini} + V_{c-ini}} \quad (\text{式 2.3.1-21})$$

で、(式 2.3.1-20)を代入して整理すると、

$$\rho_{s-ini} = \frac{\rho_c}{\sum_k \left( \frac{\rho_c}{\rho_k} - 1 \right) \alpha_{k-ini} + 1} \quad (\text{式 2.3.1-22})$$

となる。また、固相の体積変化率は、

$$\alpha = \frac{V_s}{V_{s-ini}} = \frac{\sum_k V_k + \sum_l V_l + V_c}{\sum_k V_{k-ini} + V_{c-ini}} = \frac{\sum_k \left( 1 - \sum_l \beta_{kl} \right) V_{k-ini} + \sum_l \eta_l \sum_k \beta_{kl} V_{k-ini} + V_{c-ini}}{\sum_k V_{k-ini} + V_{c-ini}} \quad (\text{式 2.3.1-23})$$

であり、(式 2.3.1-20)を代入して整理すると、

$$\alpha = 1 + \frac{\sum_l \sum_k (\eta_l - 1) \beta_{kl} \frac{\rho_c}{\rho_k} \alpha_{k-ini}}{\sum_k \left( \frac{\rho_c}{\rho_k} - 1 \right) \alpha_{k-ini} + 1} \quad (\text{式 2.3.1-24})$$

さらに、(3.22)式より  $\sum_k \left( \frac{\rho_c}{\rho_k} - 1 \right) \alpha_{k-ini} + 1 = \frac{\rho_c}{\rho_{s-ini}}$  を代入すると、

$$\alpha = 1 + \sum_l \sum_k (\eta_l - 1) \frac{\rho_{s-ini}}{\rho_k} \alpha_{k-ini} \beta_{kl} \quad (\text{式 2.3.1-25})$$

となる。

初期と現在の固相の質量の比は、

$$\frac{W_s}{W_{s-ini}} = \frac{\sum_k \rho_k V_k + \sum_l \rho_l V_l + \rho_c V_c}{\sum_k \rho_k V_{k-ini} + \rho_c V_{c-ini}} = \frac{\sum_k \left( 1 - \sum_l \beta_{kl} \right) \rho_k V_{k-ini} + \sum_l \eta_l \rho_l \sum_k \beta_{kl} V_{k-ini} + \rho_c V_{c-ini}}{\sum_k \rho_k V_{k-ini} + \rho_c V_{c-ini}} \quad (\text{式 2.3.1-26})$$

である。(3.20)式を代入して整理すると、

$$\frac{W_s}{W_{s-ini}} = 1 + \sum_l \sum_k \left( \eta_l \frac{\rho_l}{\rho_k} - 1 \right) \alpha_{k-ini} \beta_{kl} \quad (\text{式 2.3.1-27})$$

となる。

したがって、現在の固相の密度  $\rho_s$  は

$$\rho_s = \frac{W_s}{V_s} = \frac{V_{s-ini}}{V_s} \frac{W_{s-ini}}{V_{s-ini}} \frac{W_s}{W_{s-ini}} = \frac{\rho_{s-ini}}{\alpha} \frac{W_s}{W_{s-ini}} \quad (\text{式 2.3.1-28})$$

であるから、(3.27)式を代入すると、

$$\rho_s = \frac{\rho_{s-ini}}{\alpha} \left[ 1 + \sum_l \sum_k \left( \eta_l \frac{\rho_l}{\rho_k} - 1 \right) \alpha_{k-ini} \beta_{kl} \right] \quad (\text{式 2.3.1-29})$$

また、鉱物  $k$  の含有率  $\alpha_k$  は、

$$\alpha_k = \frac{W_k}{W_s} = \frac{\rho_k \left( 1 - \sum_l \beta_{kl} \right) V_{k-ini}}{W_s} = \frac{\left( 1 - \sum_l \beta_{kl} \right) \frac{W_{k-ini}}{W_{s-ini}}}{\frac{\rho_s}{\rho_{s-ini}} \frac{V_s}{V_{s-ini}}} = \frac{\alpha_{k-ini} \rho_{s-ini}}{\alpha \rho_s} \left( 1 - \sum_l \beta_{kl} \right) \quad (\text{式 2.3.1-30})$$

まとめると、

$$\alpha = 1 + \sum_l \sum_k (\eta_l - 1) \frac{\rho_{s-ini}}{\rho_k} \alpha_{k-ini} \beta_{kl} \quad (\text{式 2.3.1-31})$$

$$\rho_s = \frac{\rho_{s-ini}}{\alpha} \left[ 1 + \sum_l \sum_k \left( \eta_l \frac{\rho_l}{\rho_k} - 1 \right) \alpha_{k-ini} \beta_{kl} \right] \quad (\text{式 2.3.1-32})$$

$$\alpha_k = \frac{\alpha_{k-ini} \rho_{s-ini}}{\alpha \rho_s} \left( 1 - \sum_l \beta_{kl} \right) \quad (\text{式 2.3.1-33})$$

ただし、

$$\rho_{s-ini} = \frac{\rho_c}{1 + \sum_k \left( \frac{\rho_c}{\rho_k} - 1 \right) \alpha_{k-ini}} \quad (\text{式 2.3.1-34})$$

$$\beta_{kl} = A_{kl} \beta_l \quad (\text{式 2.3.1-35})$$

$$A_{kl} = \frac{a_{kl} v_{mk} \rho_k \alpha_{l-ini}}{a_{ll} v_{ml} \rho_l \alpha_{k-ini}} \quad (\text{式 2.3.1-36})$$

$$\eta_l = \frac{a_l v_{ml}}{\sum_k a_{kl} v_{mk}} \quad (\text{式 2.3.1-37})$$

また、液相 ( $l=0$ ) に溶解する場合、

$$\eta_0 = 0, \quad \rho_0 = 0 \quad (\text{式 2.3.1-38})$$

以上により、固相の体積変化率 $\alpha$ とモンモリロナイトを含む鉱物 $k$  ( $k=1,2,\dots, k=1$ : ベントナイト)の含有率 $\alpha_k$ を生成物 $l$  ( $l=0,1,2,\dots, l=0$ : 液相に溶解)の変質率 $\beta_{kl}$ の関数として表すことができた。

(3) 変質モデルによる力学特性の変化予測：試行計算

本章では、第3章で構築したモデルを用いた具体例として、体積が拘束された条件下 ( $\varepsilon_v = 0$ ) における要素シミュレーションを行う。①アナルサイム化のみ、②クリノプチロライト化のみ、の2ケースについて変質による応力変化を検討する。また、変質する鉱物はモンモリロナイトと二酸化ケイ素を想定し、それ以外の鉱物をその他の鉱物とし、その他の鉱物の密度 $\rho_c$ は、 $\rho_c = 2.65$  (g/cm<sup>3</sup>)とする。以下、添え字の $mon$ ,  $b$ ,  $ana$ ,  $clp$ はモンモリロナイト、二酸化ケイ素、アナルサイム、クリノプチロライトを表す。

1) 諸量の設定

a. 緩衝材の仕様

緩衝材の仕様はケイ砂混合率30%、ベントナイトはクニゲルV1を用いる(図2.3.1-10)。クニゲルV1の鉱物組成を図2.3.1-11に示す[17]。クニゲルV1のモンモリロナイト含有率は48%、二酸化ケイ素(ここでは石英、玉髄)含有率は38%である。したがって、緩衝材の初期のモンモリロナイト含有率 $\alpha_{mon-ini}$ は $\alpha_{mon-ini} = 0.48 \times 0.7 = 0.336$ 、初期の二酸化ケイ素含有率 $\alpha_{b-ini}$ は $\alpha_{b-ini} = 0.38 \times 0.7 + 0.3 = 0.566$ となる。各鉱物の定数を表2.3.1-2、他の定数を表2.3.1-3に示す。



図 2.3.1-10 緩衝材の仕様

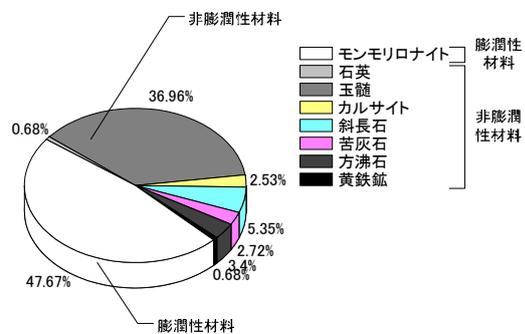


図 2.3.1-11 クニゲルV1の鉱物組成[17]

表 2.3.1-2 各鉱物の定数

	$k = mon$	$k = b$
$\rho_k$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.74	2.65
$v_{mk}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	136.35	22.67

表 2.3.1-3 その他の定数

$\rho_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.65
$\rho_{s-ini}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	2.68
$\lambda$	0.14

初期の固相の密度  $\rho_{s-ini}$  については(式 2.3.1-38)より、

$$\rho_{s-ini} = \frac{2.65}{1 + \left(\frac{2.65}{2.74} - 1\right) \times 0.336 + \left(\frac{2.65}{2.65} - 1\right) \times 0.566} = 2.68$$

となる。

b. アナルサイム化

アナルサイムが生成される場合、その化学反応式は、



となり、アナルサイム (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)) への変質に関する鉱物はモンモリロナイト

(Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) である ( $k = mon$ ,  $l = ana$ ) [9]。書きなおすと、

1(モンモリロナイト) + (アルカリ溶液) = 2(アナルサイム)

$a_{mon-ana}$

$a_{ana}$

となり、 $a_{mon-ana} = 1$ ,  $a_{ana} = 2$  となる。表 2.3.1-4 にアナルサイム化に関する諸定数を示す。

表 2.3.1-4 アナルサイム化に関する諸定数

	$l = ana$
$\rho_l$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.27
$v_{ml}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	96.98
$a_l$ (mol)	2
$\eta_l$	1.42
	$k = mon$
$a_{kl}$ (mol)	1
$A_{kl}$	1

ただし、(2.3.1-35)式, (2.3.1-36)式, (2.3.1-37)式より、

$$A_{mon-ana} = \frac{a_{mon-ana} v_{m,mon} \rho_{mon} \alpha_{mon-ini}}{a_{mon-ana} v_{m,mon} \rho_{mon} \alpha_{mon-ini}} = 1, \quad \beta_{mon-ana} = A_{mon-ana} \beta_{ana} = \beta_{ana}$$

$$\eta_{ana} = \frac{a_{ana} v_{m,ana}}{a_{mon-ana} v_{m,mon}} = 1.42$$

と計算している。したがって、(2.3.1-31)式, (2.3.1-32)式, (2.3.1-33)式に代入すると、

$$\alpha = 1 + (\eta_{ana} - 1) \frac{\rho_{s-ini}}{\rho_{mon}} \alpha_{mon-ini} \beta_{ana} \quad (\text{式 2.3.1-39})$$

$$\rho_s = \frac{\rho_{s-ini}}{\alpha} \left[ 1 + \left( \eta_{ana} \frac{\rho_{ana}}{\rho_{mon}} - 1 \right) \alpha_{mon-ini} \beta_{ana} \right] \quad (\text{式 2.3.1-40})$$

$$\alpha_{m \ o \ n} = \frac{\alpha_{m \ o \ n} \rho_{i-n}}{\alpha \rho_s} \left( 1 - \beta_{a \ n}^i \right) \quad (\text{式 2.3.1-41})$$

ここでは、固相の体積変化率を化学反応式によるモル体積変化から計算しているが、これは極端な場合の設定となっていることに留意する。実際には、構造の不均一生成や材料の境界付近での境界層の形成などから、化学反応式が示すモル体積の変化の通りに、材料がマクロ的な体積変化を生じるとは考えられない。どのような体積変化を示すかは、化学変質解析の進展を待たねばならない。

### c. クリノプチロライト化

クリノプチロライトが生成される場合、その化学反応式は、

$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{KOH} + \text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 4.28\text{SiO}_2 = 2(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_{0.5})\text{AlSi}_{4.14}\text{O}_{10.29}(\text{H}_2\text{O})_{3.14}$  であり、クリノプチロライト  $((\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_{0.5})\text{AlSi}_{4.14}\text{O}_{10.29}(\text{H}_2\text{O})_{3.14})$  の変質に関する鉱物はモンモリロナイト  $(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$  と二酸化ケイ素  $(\text{SiO}_2)$  であることが分かる ( $k = \text{mon}, b, l = \text{clp}$ ) [9]。書きなおすと、

$1(\text{モンモリロナイト}) + 4.28(\text{二酸化ケイ素}) + (\text{アルカリ溶液}) = 2(\text{クリノプチロライト})$

$a_{mon-clp} \qquad a_{b-clp} \qquad a_{clp}$

となり、 $a_{mon-clp} = 1$ 、 $a_{b-clp} = 4.28$ 、 $a_{clp} = 2$  となる。表 2.3.1-5 にクリノプチロライト化に関する諸定数を示す。

表 2.3.1-5 クリノプチロライト化に関する諸定数

		$l = \text{clp}$	
$\rho_l$	(g/cm <sup>3</sup> )	2.24	
$v_{ml}$	(cm <sup>3</sup> /mol)	361.01	
$a_l$	(mol)	2	
$\eta_l$		3.09	
		$k = \text{mon}$	$k = b$
$a_{kl}$	(mol)	1	4.28
$A_{kl}$		1	0.41

ただし、(2.3.1-35)式、(2.3.1-36)式、(2.3.1-37)式より、

$$A_{mon-clp} = \frac{a_{mon-clp} v_{m,mon}}{a_{mon-clp} v_{m,mon}} \frac{\rho_{mon}}{\rho_{mon}} \frac{\alpha_{mon-ini}}{\alpha_{mon-ini}} = 1, \quad \beta_{mon-clp} = A_{mon-clp} \beta_{clp} = \beta_{clp}$$

$$A_{b-clp} = \frac{a_{b-clp} V_{m,b}}{a_{mon-clp} V_{m,mon}} \frac{\rho_b}{\rho_{mon}} \frac{\alpha_{b-ini}}{\alpha_{mon-ini}} = 0.41, \quad \beta_{b-clp} = A_{b-clp} \beta_{clp} = 0.41 \beta_{clp}$$

$$\eta_{clp} = \frac{a_{clp} V_{m,clp}}{\sum_{k=mon,b} a_{k-clp} V_{m,k}} = 3.09$$

と計算している。(2.3.1-31)式, (2.3.1-32)式, (2.3.1-33)式に代入すると、

$$\alpha = 1 + \sum_{k=mon,b} (\eta_{clp} - 1) \frac{\rho_{s-ini}}{\rho_k} \alpha_{k-ini} \beta_{k-clp} \quad (式 2.3.1-42)$$

$$\rho_s = \frac{\rho_{s-ini}}{\alpha} \left[ 1 + \sum_{k=mon,b} \left( \eta_{clp} \frac{\rho_{clp}}{\rho_k} - 1 \right) \alpha_{k-ini} \beta_{k-clp} \right] \quad (式 2.3.1-43)$$

$$\alpha_{mon} = \frac{\alpha_{mon-ini} \rho_{s-ini}}{\alpha \rho_s} (1 - \beta_{clp}) \quad (式 2.3.1-44)$$

ここでは、固相の体積変化率を化学反応式によるモル体積変化から計算しているが、これは極端な場合の設定となっていることに留意する。実際には、構造の不均一生成や材料の境界付近での境界層の形成などから、化学反応式が示すモル体積の変化の通りに、材料がマクロ的な体積変化を生じるとは考えられない。どのような体積変化を示すかは、化学変質解析の進展を待たねばならない。

## 2) 変質による力学特性の変化：シミュレーション

アナルサイム化の(4.1)~(4.3)式及びクリノプチロライト化の(4.4)~(4.6)式から、応力の変化を比較する。

応力-ひずみ関係は(3.5)式によって与えられていると仮定する。 $\sigma'$ について解くと、

$$\sigma' = 0.1405 \exp(6.05 \alpha_{mon}) \times \exp\left(\frac{0.65 - e}{\lambda}\right) \quad (式 2.3.1-45)$$

また、体積拘束条件  $\varepsilon_v = 0$  から、 $\varepsilon_v = 1 - \frac{\alpha(1+e)}{1+e_{ini}} = 0$  より、 $e$  について解くと、

$$e = \frac{1 + e_{ini}}{\alpha} - 1 \quad (式 2.3.1-46)$$

これを式(4.7)に代入して整理すると、

$$\sigma' = 0.1405 \exp\left(6.05 \alpha_{mon} - \frac{1 + e_{ini}}{\lambda} \frac{1}{\alpha} + \frac{1.65}{\lambda}\right) \quad (式 2.3.1-47)$$

となる。 $\alpha$ 、 $\alpha_{mon}$  ともに変質率  $\beta$  の関数であるから、 $\sigma'$  は  $\beta$  の関数として見ることができる。

$\alpha$ - $\beta$  関係、 $\alpha_{mon}$ - $\beta$  関係、 $\sigma'$ - $\beta$  関係を図 2.3.1-12, 図 2.3.1-13, 図 2.3.1-14 に示す。ただし、 $\beta$  : 変質率で、モンモリロナイトが変質した割合を表す。アナルサイム化、クリノプチロライト化ともに変質が進むにつれ固相体積変化率は増加する(図 4.3)。したがって、体積拘束条件下で間隙比は減少する。これは間隙が水で飽和している場合、間隙水が外部に押し出されること

を意味する。また、クリノプチロライト化の場合、あまりに変質が進む（変質率  $\beta$  の値が大きい）と、体積拘束の下では間隙比がゼロとなる、実際には間隙がゼロ以下にはなり得ないので、シミュレーションで仮定した諸量が現実的なものであるならば、クリノプチロライト化は、大きな体積膨張を引き起こすことになる。

図 2.3.1-14 を見るとわかるように、アナルサイム化が進むにつれて固相体積変化率は増加しているにもかかわらず、有効応力がやや減少している。これはモンモリロナイト含有率の低下の影響で応力が減少しているためである。一方で、クリノプチロライト化が進むと、固相体積変化率は増加し、有効応力が急激に増加していることがわかる。これはモンモリロナイト含有率の低下の影響分よりも固相の体積増加の影響の方が大きいため、つまり、クリノプチロライトに変質するときの体積増加率  $\eta_{clp}$  の値が大きいためである。

横軸にモンモリロナイト含有率、縦軸に有効応力をとり、(式 2.3.1-46)から等相体積変化率線を描くと図 2.3.1-15 のようになる。モンモリロナイト含有率が減少すると、応力は減少し、固相体積変化率が増加すると応力は増加する。アナルサイム化は、クリノプチロライト化ほど固相は膨張しないので、モンモリロナイト含有率減少による影響が大きく、応力は減少する結果となっている。

なお直ちに、以上の結果を長期予測として受け入れることはできない。先にも述べたように、材料の固相の体積変化は、化学変化式によるモル体積変化より推定している。実際には、材料内部の構造の不均一場の生成や材料境界での境界層の形成などから、ミクロなモル体積変化の通りに、マクロな体積変化が生じるとは考え難い。化学変化式が示す材料の結晶レベルのミクロな体積変化が、ある有限なボリュームを有するマスとしての材料の体積変化に、どれほど反映しているかが解き明かされねばならない。化学変質解析の進展が待たれる。

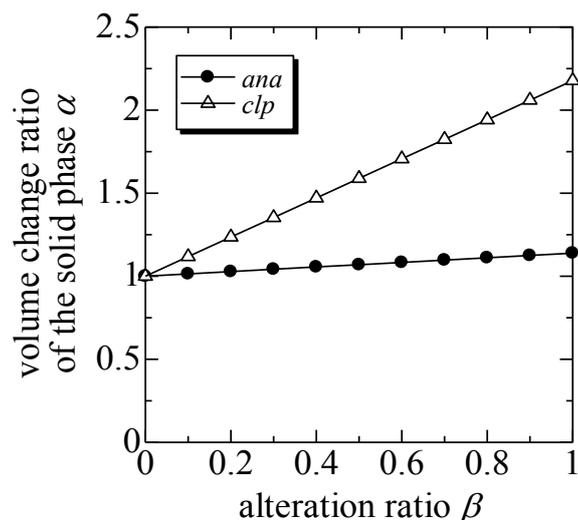


図 2.3.1-12  $\alpha$ - $\beta$  関係

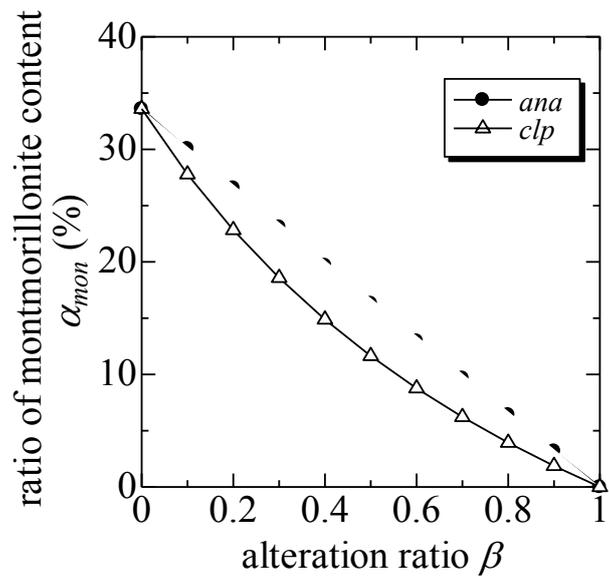


図 2.3.1-13  $\alpha_{mon}$  -  $\beta$  関係

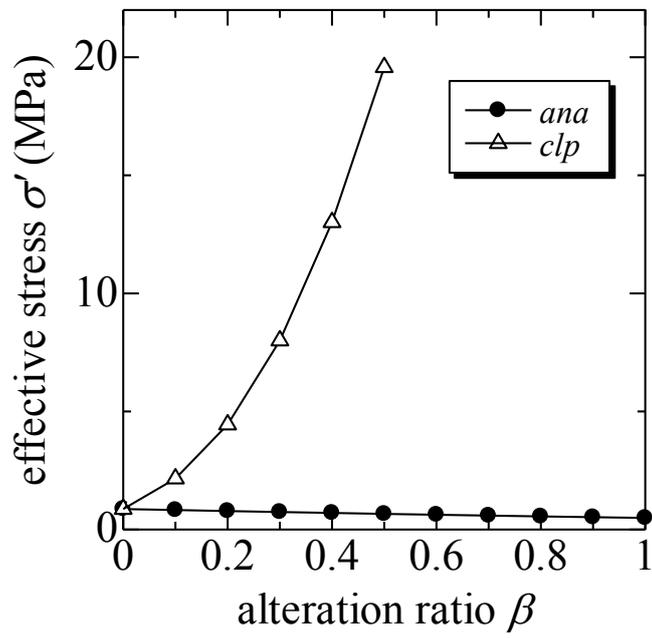


図 2.3.1-14  $\sigma'$  -  $\beta$  関係

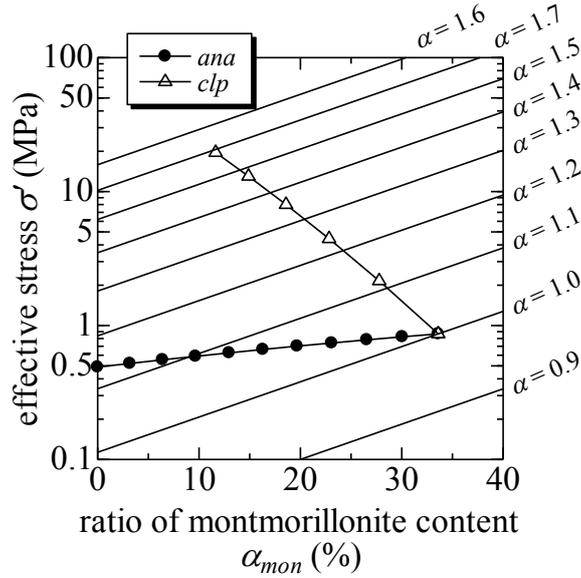


図 2.3.1-15  $\sigma' - \alpha_{mon}$  関係と等固相体積変化率線

#### (4) 課題

ここでは、ベントナイトのゼオライト変質に伴う固相の体積変化率が与えられると、それに伴う応力変化やひずみの発生を記述する数理モデルを構築した。変質による固相の体積変化を一般的に記述し、その具体例として、アナルサイム化とクリノプチロライト化に伴う力学特性の変化について考察した。このような成果は、既往の研究には見られない新規性があるが、それだけに残されている課題も多い。すなわち、

- ① 化学変質によって、どのような鉱物が生成するかに関わりなく、ここでは、変質に伴う材料の剛性の変化をモンモリロナイト含有率のみの関数として与えている。数理モデル構築において、利用できる実験データが見当たらなかったためであるが、実際には、変質によって生成した鉱物の違いによっても、剛性は変化すると考えられる。今後、変質によって生成する鉱物材料の力学特性の実験的な把握が求められる。
- ② 変質後の体積変化の推定においても述べているが、ここでは、材料の固相の体積変化を化学変化式によるモル体積変化より推定している。実際には、材料内部の構造の不均一場の生成や材料境界での境界層の形成などから、ミクロなモル体積変化の通りに、マクロな体積変化が生じるとは考え難い。化学変化式が示す材料の結晶レベルのミクロな体積変化が、ある有限なボリュームを有するマスとしての材料の体積変化に、どれほど反映しているかが解き明かされねばならない。化学変質解析の進展が待たれる。

しかしながら、ここで示された数理モデルは、化学変質に伴う力学性状の変化を記述する手法としての一般性は有している。上記の課題にこたえる実験事実や解析成果が蓄積されれば、より信頼できる力学変質予測手法としての改善が可能であり、利用が期待できる。さらに、多次元への拡張も比較的容易であり、初期値・境界値問題として長期的な力学変質を取り扱える道も拓かれている。

### 2.3.2 人工バリア材料長期挙動（力学－化学連成）のためのセメント－ベントナイト相互影響の解析高度化

本検討においては、前述の課題の解決に向け、平成 19 年度～平成 24 年度に実施した「人工バリア長期性能評価技術開発」で得られた成果と課題を踏まえ、さらに国内外の既存研究の調査を行うと共に、今後 5 ヶ年の計画策定に資するための予備的な解析を行う。調査においては個別の課題に関する既存の知見を収集し、力学－化学連成解析に現象モデルを取り込む方法を検討する。解析においては、TRU 廃棄物の地層処分人工バリア材として用いられるセメント系材料及びベントナイト系材料の長期的な変質を考慮した地球化学反応と物質移動を連成させた地球化学物質移動解析（地球化学解析）と力学・物質移動解析との連成に係わる課題の解決に向けての手法を決めるための予備的な解析を行う。これによって、今後の連成解析の検討事項の洗い出し、検討方法の方向性を決定する。

#### (1) 力学－化学連成解析構築に向けての個別課題の調査

HMC 連成モデルにおける示強因子には、化学的な変化のうち力学特性に影響を及ぼす項目、力学変化のうち化学特性に影響を及ぼす項目が含まれる。

昨年度までの試験において、モンモリロナイトの変質を評価するための未解決の課題として①圧縮状態のモンモリロナイトの実効反応表面積の現実的な評価方法が確立していない、②間隙水のモンモリロナイト未飽和度が評価できていない、③ゼオライトへの変質の予測が確認されていない、等が挙げられる。

さらに、解析評価する上での課題の抽出および解決に向けて調査を行うことが必要である。調査にあたっては、大項目として、モンモリロナイトのゼオライトへの変質、力学影響、HMC 連成、THC 連成、をあげ、化学的な変質解析と力学解析の連成に関しての知見調査を行った。表 2.3.2-1 に研究課題を示す。

表 2.3.2-1 研究課題

目的	課題
モンモリロナイトのゼオライトへの変質	二次鉱物（ゼオライトなど）ができる条件
	モル体積
	クロッキング（ゼオライトの生成の停止）
力学影響	イオン濃度がモンモリロナイトの膨潤圧に与える影響
HMC 連成	力学－化学連成解析への個別現象の反映方法
	力学－化学連成解析手法あるいは解析結果の検証方法
THC 連成	緩衝材中のモンモリロナイトに与える熱影響

### 1) 圧縮状態のモンモリロナイトの実効反応表面積

モンモリロナイトは、密度の増加にともなって表面積ベースでの溶解速度が遅くなることが知られている。この原因の1つとして、密度増加にともなって生じるモンモリロナイト粒子のオーバーラップによって露出反応表面積が減少していくことが考えられる（マスキング効果）。この粒子のマスキング効果による溶解速度の遅延を物理的に説明するために、モンモリロナイト粒子を円盤状粒子に近似し、その熱力学的平衡状態における凝集構造を数値計算により予測することによって、粒子の露出端面積がどの程度減少するのかについて明らかにする。

モンモリロナイト粒子の露出端面積の減少について、既往の検討では粒子の球形近似によって圧密時の端面積の推定を行っていた。しかしながら本来シート状であるモンモリロナイト粒子を球形として扱った場合、積層の異方性（ $\langle 001 \rangle$ が圧倒的に卓越）の影響を評価できず、干渉計試験とゲル試験、分散試験から予測される溶解速度の違いを一般数式として予測することができなかった。そこで本解析では、モンモリロナイト粒子を円盤状粒子として近似し、確率論的に粒子集団の熱力学的平衡状態を求める Monte Carlo 解析を行うことによって、平衡状態における粒子の凝集構造を明らかにする。粒子間はランダムなコンタクトアングルを持って3D積層していく（図 2.3.2-1・Dijkstra et al., 1997 [18]）。その場合の計算は、円盤状粒子間のコンタクトは $\{hk0\}$ - $\{00l\}$ 間の点であるが、近接する粒子間はある距離（例えば電気二重層の2倍）まではオーバーラップ領域として見なせるので、その総量を全円盤面積から差し引いて露出表面積とするものである。このようなマスキング効果のモデル化を行い、実効比端面積を試算することによって、圧密時における露出端面積の減少について定量的な検討を行う。実効比端面積の試算を通じて、今後の課題を示すことを目的とする。



図 2.3.2-1 シミュレーションで再現したスメクタイトゲル無秩序積層構造体  
(Dijkstra et al., 1997)[18]

## a. 解析方法

### (a) Monte Carlo 解析の概要

本解析では、Dijkstra et al.[19]が行った Monte Carlo 解析と同様の手法を用いて、粘土粒子を想定した円盤状粒子の平衡構造を求める。Monte Carlo 法は、ある統計集団において微視的状态をその出現確率に応じて乱数により生成させるものであり、分子や粒子集団の熱力学的平衡状態における構造解析などに用いられる。

等方的なポテンシャルを有するような方向性をもたない球形粒子に関する解析手法については成書 [20][21]に譲るとして、以下では個々の粒子の姿勢が相互作用に影響するような非等方なポテンシャルを有する系における解析手法を中心に述べる。

### (b) 解析対象および解析条件

解析対象は、図 2.3.2-2 に示すような粘土粒子を想定した直径  $\sigma$ 、厚さ  $d$  の円盤状粒子である。次節で詳しく述べるが、実際の Monte Carlo 解析では厚みのない円板 ( $d = 0$ ) を仮定して平衡構造を求める。Monte Carlo 解析により得られた平衡構造の情報から実効端面面積などの諸量を求める際には、円盤状粒子の厚さを定義して計算を行う。

次節で説明する円盤状粒子の相互作用モデルは、合成層状シリケートである Laponite [22] が想定されている。Laponite の単一結晶は直径  $\sigma = 25\text{nm}$ 、厚さ  $d = 1\text{nm}$  であり、天然のモンモリロナイトと比較して厚さは同程度であるが直径が 1 オーダ程度小さい。本解析では Dijkstra et al. が提案した相互作用モデルをそのまま用いるため、Monte Carlo 解析に関しては Laponite の幾何形状を仮定して計算を行った。

Monte Carlo 解析に用いる円盤状粒子の粒子数  $N = 100$  とし、密度条件に応じて計算領域の大きさを変化させて解析を行った。境界条件は 3 方向とも周期境界とした。初期条件（計算開始条件）として粒子を計算領域内にランダムに配置し、一様乱数により任意の粒子の 3 方向の並進移動および姿勢（法線ベクトル）を更新し、Metropolis の方法に基づく推移確率の計算により推移後の状態を求めた。1 更新あたりの並進移動の最大移動量は  $\Delta r = 0.02\sigma$  とし、法線ベクトルの各成分の最大変化量は  $\Delta v = 0.02$  とした。

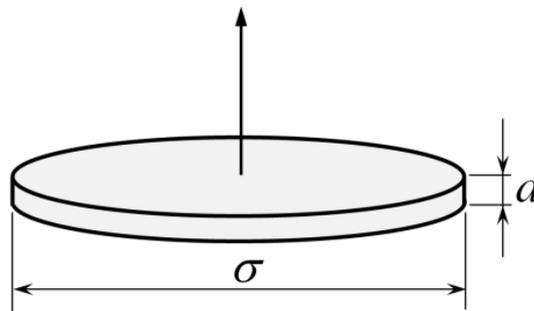


図 2.3.2-2 円盤状粒子の形状

(c) 円盤状粒子の相互作用

Dijkstra et al. [19] は、以下の 2 つの前提に基づいて円盤状粒子の相互作用モデルを構築し、Monte Carlo 解析を行った。

- ① 円盤状粒子の多体問題を、均一な電荷分布を持つ 1 つの粒子とその周囲の電気二重層を形成するイオンとの“囲われた”セル (Wigner-Seitz cell) の集合体に置き換える。各セルでは電気的中性が成立する。
- ② 各セルが有する電気二重層の影響を含めた実効ポテンシャルを、四重極ポテンシャルとして厚みのない円板 (platelet) に作用させる。

また上記の仮定が成立する条件として、各電気二重層同士が干渉せず、また他の粒子が有する電荷によって電気二重層が乱されない程度の希薄な系が前提であると述べているが、具体的な成立範囲については言及していない。

上記の仮定に基づき、以下では platelet のポテンシャルエネルギーの計算方法について示す。platelet の中心の位置ベクトルを  $\mathbf{R}_i$ 、単位法線ベクトルを  $\mathbf{n}_i$  とすると、 $\{\mathbf{X}_i\} = \{\mathbf{R}_i, \mathbf{n}_i\}$  ( $1 \leq i \leq N$ ) の configuration を有する  $N$  体の platelet 問題における系の総ポテンシャルエネルギー  $V_N$  は次式のようにモデル化される。

$$V_N(\{\mathbf{X}_i\}) = \sum_{i < j} v_{QQ}(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) \tag{式 2.3.2-1}$$

$$v_{QQ}(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) = -\frac{1}{9} \mathbf{Q}_i : \mathbf{T}_{ij}^{(4)} : \mathbf{Q}_j \tag{式 2.3.2-2}$$

ここで  $\mathbf{Q}_i$  は四重極テンソルであり、個々の platelet およびその周囲の電気二重層の影響を含む四重極モーメント  $Q$  (スカラー定数) を用いて次式で与えられる。

$$\mathbf{Q}_i = \frac{Q}{2} (3\mathbf{n}_i \mathbf{n}_i - \mathbf{I}) \tag{式 2.3.2-3}$$

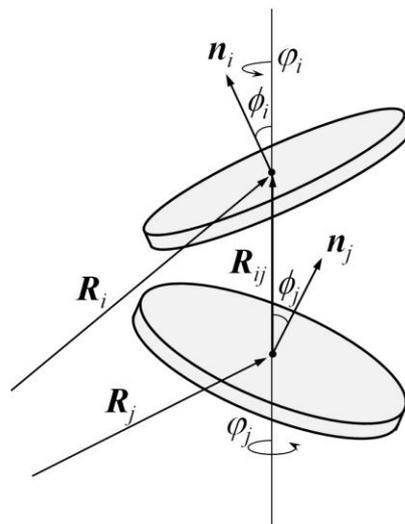


図 2.3.2-3 2 つの platelet の位置関係

四重極モーメント  $Q$  は  $[C \cdot m^2]$  の単位を持ち、ここでは platelet の見かけのポテンシャル

の大きさを決定する。また式 2.3.2-2 に現れる  $\mathbf{T}_{ij}^{(4)}$  は 4 階のテンソルであり、platelet の相対位置ベクトル  $\mathbf{R}_{ij}(=\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)$  を用いて次式で表される。

$$\mathbf{T}_{ij}^{(4)} = -\nabla_i^{(4)} \frac{1}{\varepsilon |\mathbf{R}_{ij}|} \quad (\text{式 2.3.2-4})$$

ここで  $\varepsilon$  は誘電率である。

式(2.3.1-2)は、Blum and Torruella[23]の方法を用いると 2 体間の相対位置と姿勢を表す量を用いて次のような形式で表される。

$$v_{QQ}(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j) = \frac{3Q^2}{4\varepsilon |\mathbf{R}_{ij}|^5} \Phi^{224}(i, j) \quad (\text{式 2.3.2-5})$$

ここで  $\Phi^{224}(i, j)$  は platelet  $i$  および  $j$  に関する rotational invariant である。図 2.3.2-3 に示すように、各 platelet の法線ベクトル  $\mathbf{n}_i$  および  $\mathbf{n}_j$  を相対位置ベクトル  $\mathbf{R}_{ij}$  を軸とした極座標  $\Omega_i = (\phi_i, \varphi_i)$  および  $\Omega_j = (\phi_j, \varphi_j)$  として表した場合、 $\Phi^{224}(i, j)$  は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \Phi^{224}(i, j) = & 1 - 5\cos^2 \phi_i - 5\cos^2 \phi_j - 15\cos^2 \phi_i \cos^2 \phi_j \\ & + 2[\sin \phi_i \sin \phi_j \cos(\varphi_i - \varphi_j) - 4\cos \phi_i \cos \phi_j] \end{aligned} \quad (\text{式 2.3.2-6})$$

(式 2.3.2-5)より、2 つの platelet 間の相対位置および姿勢関係がわかればポテンシャルが算出できる。

実際の解析では、ポテンシャルの大きさを表す四重極モーメント  $Q$  は無次元ポテンシャル  $Q^2 / \varepsilon k_B T \sigma^5$  として与えられる。Dijkstra et al. [19] によれば、700 $e$  程度の表面電荷を有する Laponite ( $\sigma=25\text{nm}$ ) が  $10^{-4}\text{M}$  程度の電解質溶液中に存在する場合、無次元ポテンシャル  $Q^2 / \varepsilon k_B T \sigma^5$  は 0.065 程度になると概算されている。

上で述べた四重極ポテンシャルによる相互作用モデルを用いて、2 つの platelet 間の相対位置および姿勢をさまざまに変化させてポテンシャルの計算を行った。図 2.3.2-4 に示すように、二次元平面状に platelet の中心を配置し、片方の platelet を原点に固定して他方の platelet の位置と姿勢を変化させた場合のポテンシャルの計算結果を図 2.3.2-5 および図 2.3.2-6 に示す。図 2.3.2-5 は platelet を縦に配置して、相対距離  $l$  および姿勢(相対角度  $\theta$ ) を変化させた場合の結果を表す。また図 2.3.2-6 は相対距離  $l$  を固定し、配置角度  $\alpha$  および相対角度  $\theta$  を変化させた場合の結果を表す。これらの結果より、ポテンシャルは platelet 間の距離が小さくなるほどその絶対値は大きくなり、また 2 つの platelet が直交し、T 字状 (edge to face) の配置を形成する場合はエネルギー的に有利になることがわかる。これは platelet がエネルギー的に粘土粒子特有の "house of cards" 構造を取りやすくなることを示唆している。

実際には、式 2.3.1-5 で表されるポテンシャルのみでは platelet の交差のような非現実な相互配置が起こり得る。そのため解析では、次節で述べるような platelet の交差判定を行い、交差と判定された場合は過大なポテンシャルを返すことにより回避している。さらに

Dijkstra et al.によって、式 2.3.1-5 で与えられるポテンシャルは特別な配置、例えば2つの platelet がほぼ平行に配置し、それぞれの法線ベクトルが  $R_{ij}$  に対して 45deg.程度の方角を示す場合、などにおいて非物理的な結果をもたらすことが報告されている。このような非現実な相互作用を回避するために、platelet の中心間距離が  $\sigma/2$  を下回る場合にも過大なポテンシャルの導入による斥力の障壁を設けている。この斥力の障壁によってもたらされる非希薄条件の解析限界については、後に議論を行う。

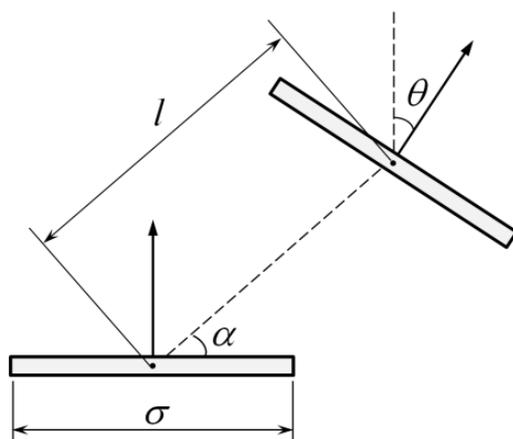


図 2.3.2-4 platelet の配置に関する変数の定義

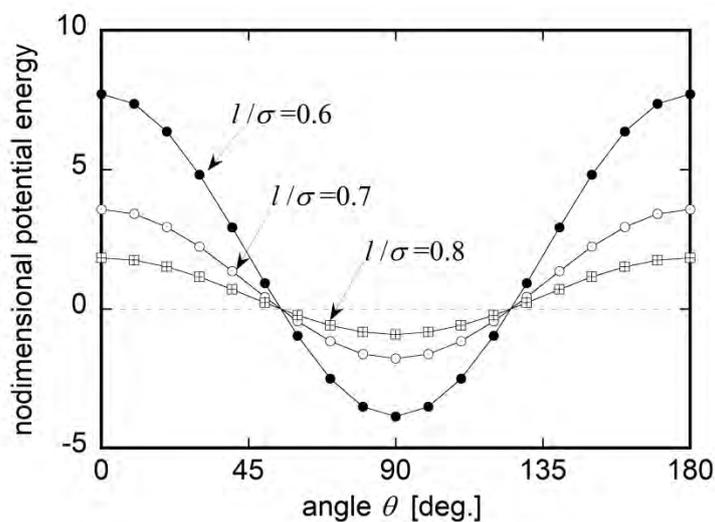


図 2.3.2-5 相対距離および相対角度と無次元ポテンシャルとの関係 (配置角度  $\alpha=90\text{deg.}$ )

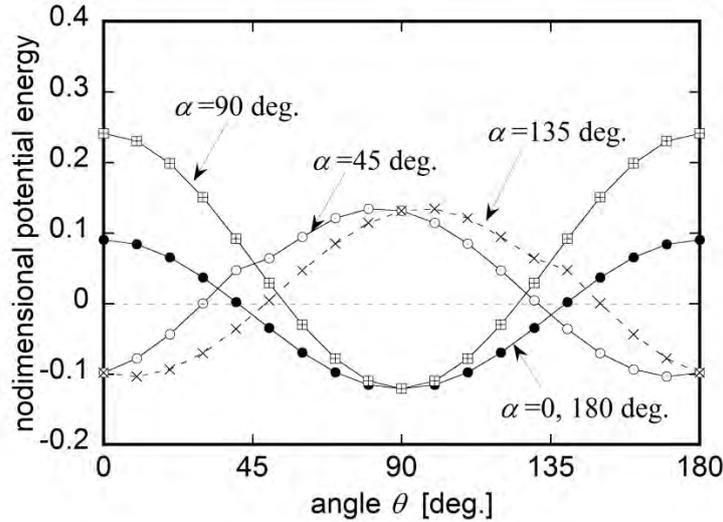


図 2.3.2-6 配置角度および相対角度と無次元ポテンシャルとの関係 (距離  $l/\sigma = 1.2$ )

(d) 円盤状粒子の交差判定

図 2.3.2-7 のように厚みのない 2 つの円盤状粒子 (以下、円板) を考え、中心座標の位置ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{p}$  および  $\mathbf{q}$ 、法線ベクトルを  $\mathbf{m}$  および  $\mathbf{n}$  とする。それぞれの円板が含まれる平面の交線を  $L$  とすると、交線  $L$  の方向ベクトル  $\mathbf{e}$  は次式で与えられる。

$$\mathbf{e} = \mathbf{m} \times \mathbf{n} \quad \text{or} \quad (e_x, e_y, e_z) = (m_y n_z - m_z n_y, m_z n_x - m_x n_z, m_x n_y - m_y n_x) \quad (\text{式 2.3.2-7})$$

ただし  $\mathbf{e}$  は単位ベクトルではない。また円板を含む平面の方程式はそれぞれ次式で与えられる。

$$m_x x + m_y y + m_z z = d_m \quad (\text{式 2.3.2-8})$$

$$n_x x + n_y y + n_z z = d_n \quad (\text{式 2.3.2-9})$$

ここで  $d_m$  および  $d_n$  は定数であり、それぞれの円板の中心が平面に含まれることから次のように求めることができる。

$$d_m = m_x p_x + m_y p_y + m_z p_z \quad (\text{式 2.3.2-10})$$

$$d_n = n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z \quad (\text{式 2.3.2-11})$$

次に交線  $L$  上の任意の点の位置ベクトル  $\mathbf{s}$  を求める。点  $\mathbf{s}$  が  $x-y$  平面に存在すると仮定すると、式(2.3.1-8)および式(2.3.1-9)から位置ベクトル  $\mathbf{s}$  の各成分がそれぞれ次のように求められる。

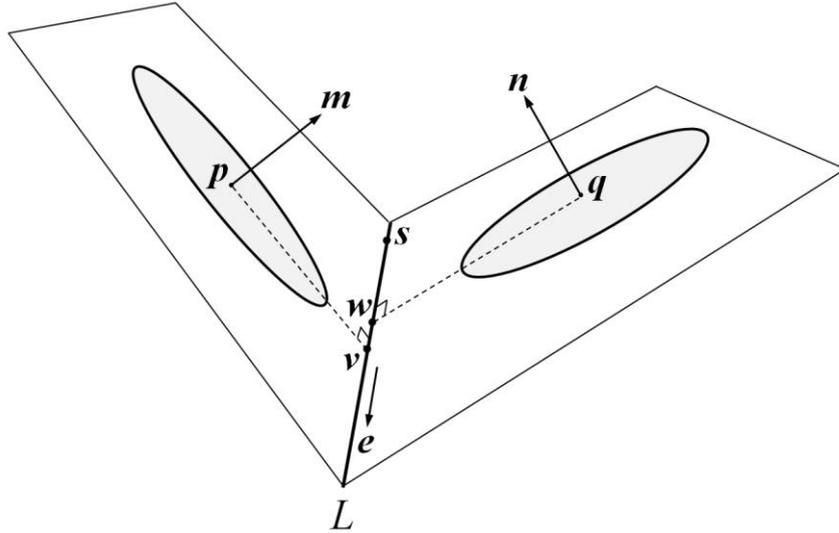


図 2.3.2-7 2つの円板の位置関係

$$s_x = \frac{d_m n_y - d_n m_y}{m_x n_y - m_y n_x} = \frac{1}{e_z} (d_m n_y - d_n m_y) \quad (\text{式 2.3.2-12})$$

$$s_y = \frac{d_m n_x - d_n m_x}{-(m_x n_y - m_y n_x)} = -\frac{1}{e_z} (d_m n_x - d_n m_x) \quad (\text{式 2.3.2-13})$$

$$s_z = 0 \quad (\text{式 2.3.2-14})$$

点  $s$  が  $x$ - $y$  平面に存在しない場合 ( $e_z = 0$ ) は  $s_y = 0$  として、

$$(s_x, s_y, s_z) = \left( -\frac{1}{e_y} (d_m n_z - d_n m_z), 0, \frac{1}{e_y} (d_m n_x - d_n m_x) \right) \quad (\text{式 2.3.2-15})$$

さらに  $e_y = 0$  および  $e_z = 0$  の場合は

$$(s_x, s_y, s_z) = \left( 0, \frac{1}{e_x} (d_m n_z - d_n m_z), -\frac{1}{e_x} (d_m n_y - d_n m_y) \right) \quad (\text{式 2.3.2-16})$$

として任意の点  $s$  を求める。 $e_x$ ,  $e_y$  および  $e_z$  が全て 0 の場合は 2 つの円板は平行であり、交線は存在しない。

$s = (s_x, s_y, s_z)$  および  $e = (e_x, e_y, e_z)$  を用いて交線  $L$  をパラメータ表示すると、交線  $L$  上の任意の点の位置ベクトル  $x = (x, y, z)$  は次式で与えられる。

$$x = s + te, \quad \text{or} \quad (x, y, z) = (s_x + te_x, s_y + te_y, s_z + te_z) \quad (\text{式 2.3.2-17})$$

ただし  $t$  は任意の定数である。円板の中心  $p$  から交線  $L$  上の任意の点に向かうベクトル  $s + te$  が交線  $L$  の方向ベクトル  $e$  と直交する場合は点  $p$  から下ろした垂線の足  $v$  を表す。したがって 2 つのベクトルの内積からベクトル  $v$  が次のように表される。

$$v = s + \frac{e \cdot (p - s)}{e \cdot e} e \quad (\text{式 2.3.2-18})$$

円板の中心  $p$  と垂線の足  $v$  の間の距離が円板の半径  $R$  よりも小さければ、交線  $L$  と円板  $p$  との交差はない。したがって次式の条件が満たされれば、少なくとも 2 つの円板の交差は起こり得ない。

$$|p - v| > R \quad (\text{式 2.3.2-19})$$

同様にもう 1 つの円板の中心  $q$  から下ろした垂線の足を  $w$  とすると、ベクトル  $w$  は次式で表される。

$$w = s + \frac{e \cdot (q - s)}{e \cdot e} e \quad (\text{式 2.3.2-20})$$

したがって円板  $q$  が交線  $L$  と交差しない条件は次のようになる。

$$|q - w| > R \quad (\text{式 2.3.2-21})$$

2 つの円板が式(2.3.1-19)および式(2.3.1-21)で表される両方の条件を満たさなかった場合は、円板の交差が起こり得る。図 2.3.2-8 で示されるように、各円板が交線  $L$  と交差する範囲は、交線  $L$  上のそれぞれ次の範囲であることがわかる。

$$v - \sqrt{R^2 - (p - v)^2} e < x < v + \sqrt{R^2 - (p - v)^2} e \quad (\text{式 2.3.2-22})$$

$$w - \sqrt{R^2 - (q - w)^2} e < x < w + \sqrt{R^2 - (q - w)^2} e \quad (\text{式 2.3.2-23})$$

(式 2.3.1-22)および(式 2.3.1-23)で示されるそれぞれ範囲がオーバーラップした場合に、2 つの円板が交差すると見なすことができる。

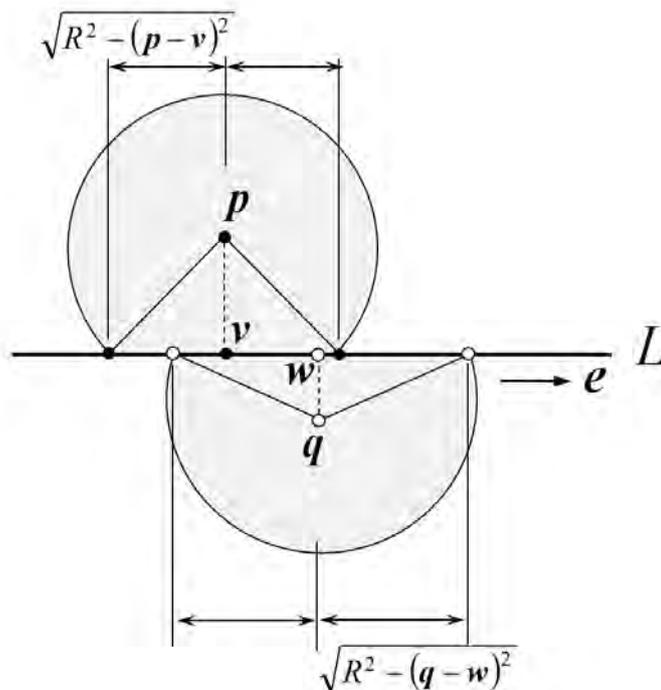


図 2.3.2-8 交差する 2 つの円板

## b.解析結果

### (a) 平衡構造への推移過程

図 2.3.2-9 に、Dijkstra et al.[19]と同じ条件で計算した円板 (platelet) の構造形成に関する Monte Carlo 解析の結果を示す。platelet の四重極ポテンシャルは a 項で示したモデルを用いており、ここでは無次元ポテンシャル  $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5 = 0.1$ 、無次元密度  $N \sigma^3 / V = 0.25$  の希薄条件での結果を示している。

図 2.3.2-9 はランダムに配置された platelet が熱力学的平衡状態に達するまでの構造変化を表したものである。a.(a)節で述べたように、Monte Carlo 法は乱数によって系に微小な構造変化 (本計算の場合は platelet の位置および姿勢変化) を与えて全エネルギーを逐次計算し、そのエネルギー状態をある確率過程に基づいて推移させる計算手法である。したがって平衡状態に至るまでの構造には物理的な意味はなく、計算回数は時間には対応しない。以下では平衡状態に至るまでの計算回数を Monte Carlo step (MC step) として示す。

初期条件 (計算開始条件) では、platelet の位置ベクトルおよび法線ベクトルの 6 成分を、一様乱数を用いてランダムに設定した。ただし無次元密度  $N \sigma^3 / V = 3.0$  以上の非希薄条件では、一様乱数を用いて等方的な配置を実現させることが困難であったため、法線ベクトルの設定範囲を制限することによって platelet を予め 1 方向に配向させて初期条件を設定した。図 2.3.2-9 より、一様な分散状態にあった platelet が「円盤状粒子の相互作用」の節(a.(c))で示した非等方なポテンシャルによって構造を形成していく様子が確認できる (本計算では 3 方向に周期境界を設定しているため、図 2.3.2-9 には計算領域の境界を跨いだ構造形成も含まれている)。platelet はおおよそ 20 万 MC step でほぼ平衡状態に達した後、局所的に凝集と離脱を繰り返す様子が見られる。

Monte Carlo 解析では推移確率を通して熱揺動の影響が含まれているため、ある確率密度にしたがってエネルギーの大きな状態にも推移する。そのため、計算では系の総エネルギーをモニタし、エネルギーがおおよそ一定となった計算回数で熱力学的平衡状態とみなした。図 2.3.2-10 に  $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5 = 0.1$ 、 $N \sigma^3 / V = 0.25$  の条件における系の無次元総エネルギーの推移を示す。図 2.3.2-10 より、総エネルギーは 20 万 MC step まで徐々に減少するが、その後はほぼ一定値を示すことがわかる。本計算では、全ての密度条件において 50 万 MC step で平衡構造に達したと判断した。

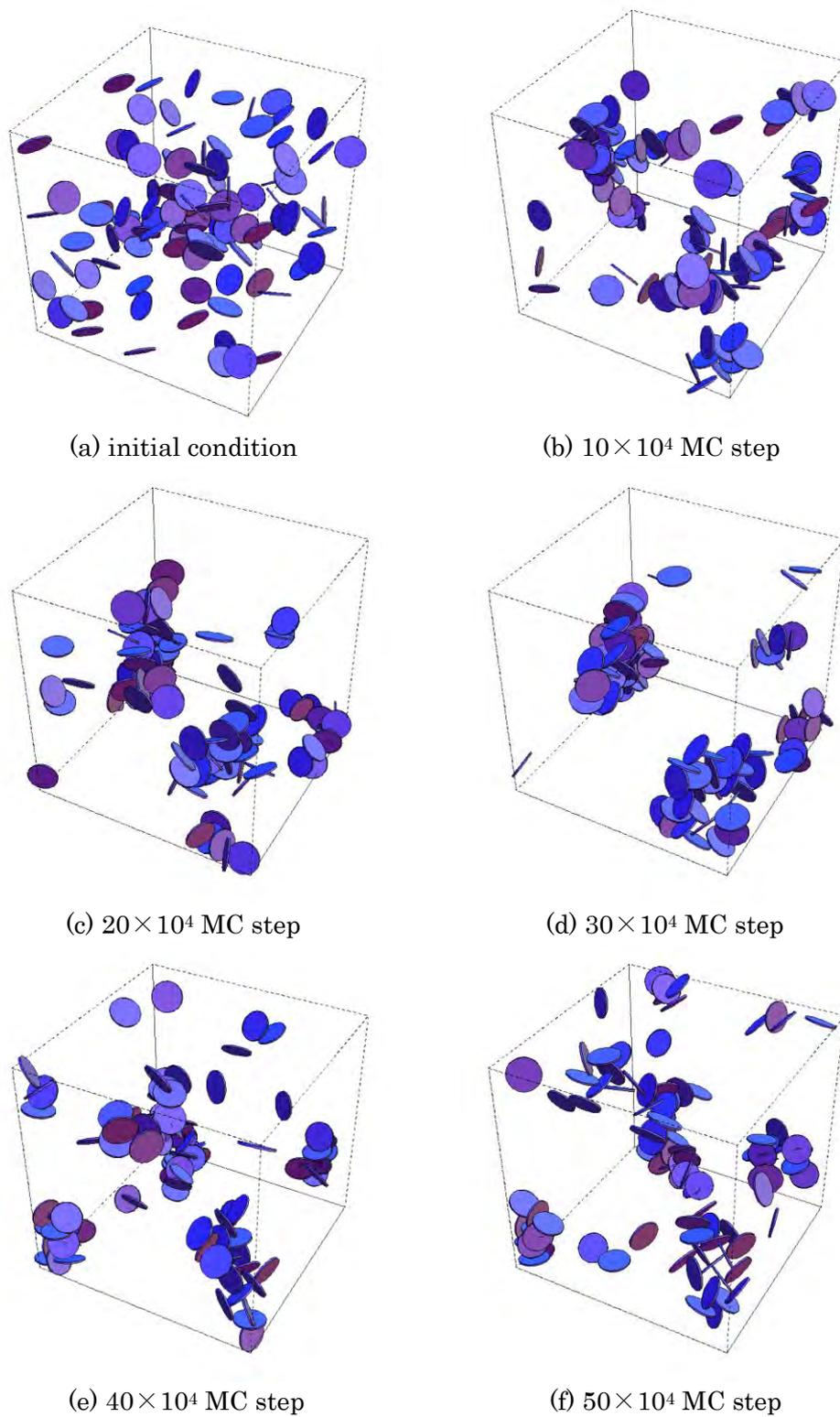


図 2.3.2-9 平衡構造への推移(無次元ポテンシャル  $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5 = 0.1$ ,  
無次元密度  $N \sigma^3 / V = 0.25$ )

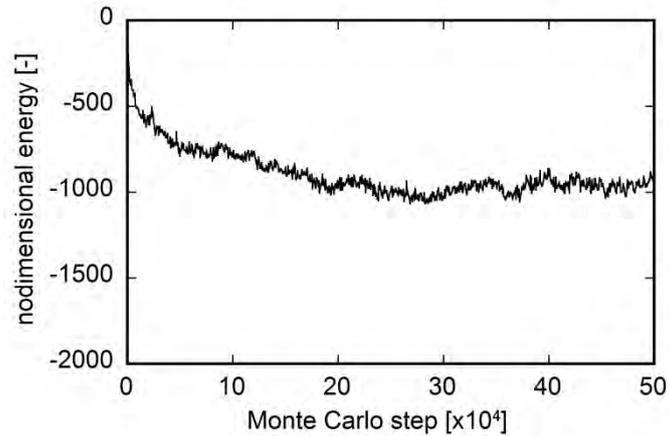


図 2.3.2-10 無次元エネルギーの推移 ( $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5 = 0.1$ ,  $N \sigma^3 / V = 0.25$ )

Dijkstra et al. は platelet が有する四重極ポテンシャルの非等方性によって、希薄条件では粘土粒子特有の”house of cards” 構造が形成されることを示している。本解析でも同様な構造が再現されているかを確認するために、平衡状態における platelet の微視的構造を調べた。図 2.3.2-11 に、無次元ポテンシャル  $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5 = 0.1$ 、無次元密度  $N \sigma^3 / V = 0.25$  の条件における platelet の平衡状態から抽出した特徴的な凝集構造を示す。図 2.3.2-11 の結果から、platelet の一面に別の platelet の端部が接近し、四角状 (rectangle) や三角状 (triangle) の”house of cards” 構造が形成されている様子が確認できる。このような凝集構造は、Dijkstra et al. が示した解析結果と酷似しており、本解析で得られた platelet の平衡構造は Dijkstra et al. の解析結果を良く再現していることが確認される。

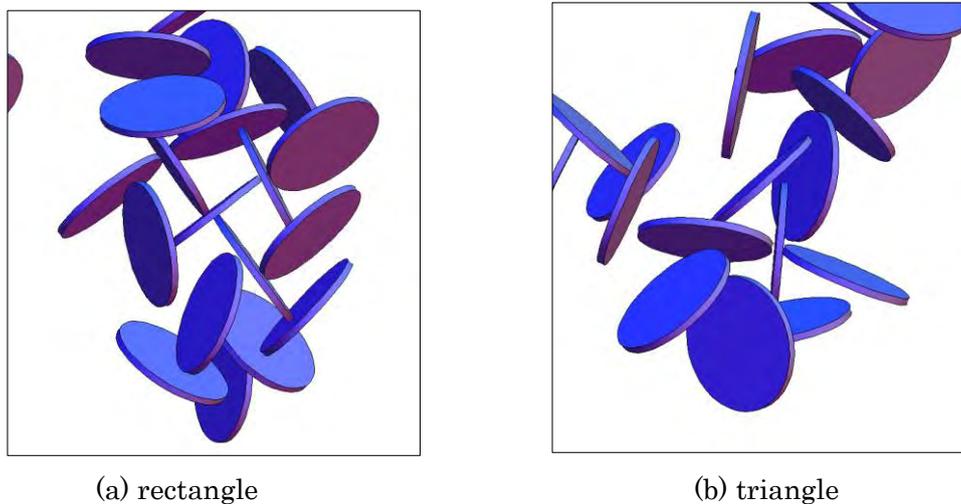


図 2.3.2-11 ”house of cards” 構造

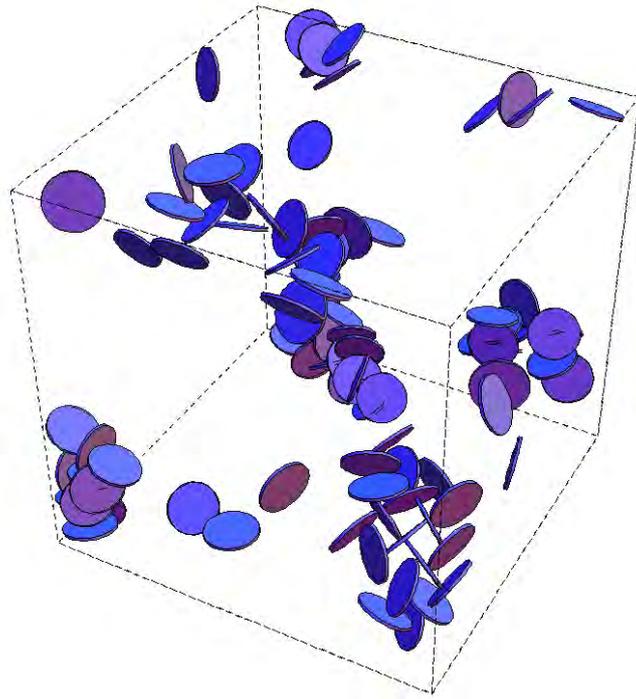
(b) 異なる密度条件下における平衡構造

図 2.3.2-12 および図 2.3.2-13 に、無次元ポテンシャル  $Q/k_B T \sigma^5 = 0.1$  の条件下でのさまざまな密度条件における platelet の平衡構造を示す。また図 2.3.2-14 に各密度条件における無次元総エネルギーの推移を示す。図 2.3.2-14 に示されるように、本解析ではいずれの密度条件でも 20 万～30 万 MC step まで総エネルギーは減少した後、揺らぎを伴いながらほぼ一定値で推移する。前節で述べたように、本解析では総エネルギーが一定値になった時点で平衡構造に達したと判断した。図 2.3.2-13 では各密度条件において 50 万 MC step 計算後の構造を示している（なお、一部の結果において platelet が交差しているように見える部分が存在するが、これはグラフィック上の問題であり実際には交差していない）。

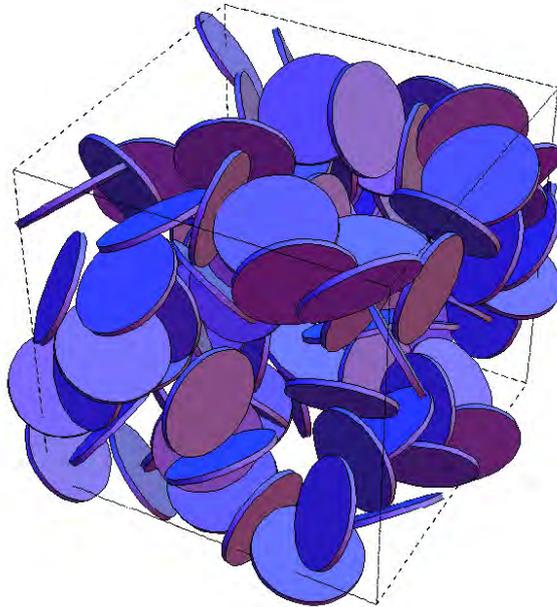
図 2.3.2-12 および図 2.3.2-13 より、密度が大きくなるにしたがって前節で示したような "house of cards" 構造は明確に認められなくなることがわかる。これは platelet が空間を占有し得る微視的状态の数が減少することが要因であると考えられる。さらに密度が大きくなると（図 2.3.2-12 あるいは図 2.3.2-13 からは判別し難いが）、1 方向への platelet の配向が見られるようになる。ここで示したいくつかの密度条件は Dijkstra et al. の解析条件と対応しており、いずれの条件においても平衡構造に関して Dijkstra et al. の結果との良い一致が見られる。

図 2.3.2-12 あるいは図 2.3.2-13 で示した各密度条件での平衡構造と図 2.3.2-14 で示した総エネルギーを対比させると、密度の増加にともなって平衡状態でのエネルギーは減少するが、ある密度条件よりも大きくなると、エネルギーの減少は見られなくなる。一般的に、非希薄条件では粒子間の相対距離の減少にともなって総エネルギーは小さくなると考えられるが、その一方で、空間上の制約から platelet の配向が生じるようになる。a.(c)節で示したように、platelet の 1 方向への配向はポテンシャル的には不利となるため、ある程度密度が増加すると、密度の増加にともなう総エネルギーの減少は顕著に見られなくなると考えられる。

非希薄条件の平衡構造を詳細に観察すると、platelet が限られた空間の中でポテンシャル的に少しでも有利となるように、魚の鱗のような互い違いの平行な配置を取っていることが確認できる。このことは、密度の増加にともなって生じる粒子端部のマスキング効果による粘土鉱物の反応表面積の減少を説明する一因になり得ると推察される。

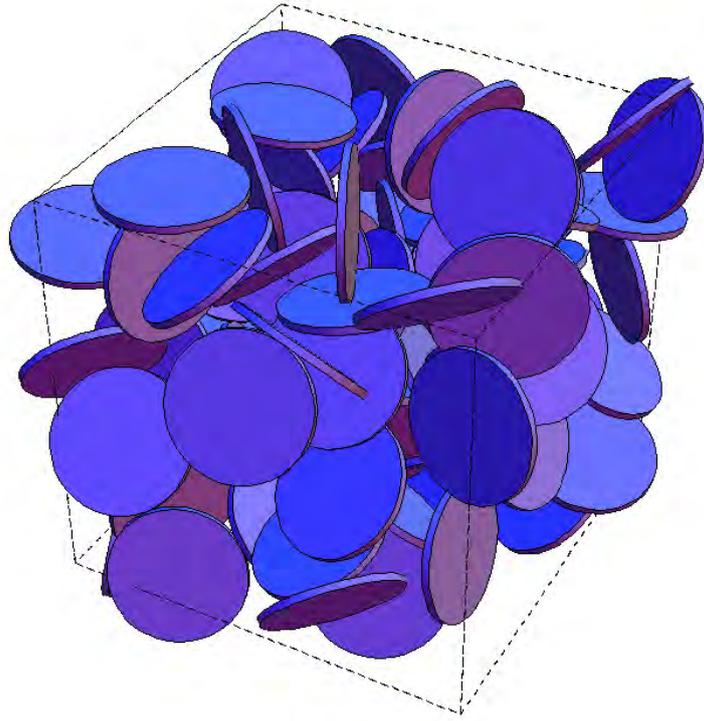


(a) 無次元密度  $N\sigma^3/V = 0.25$

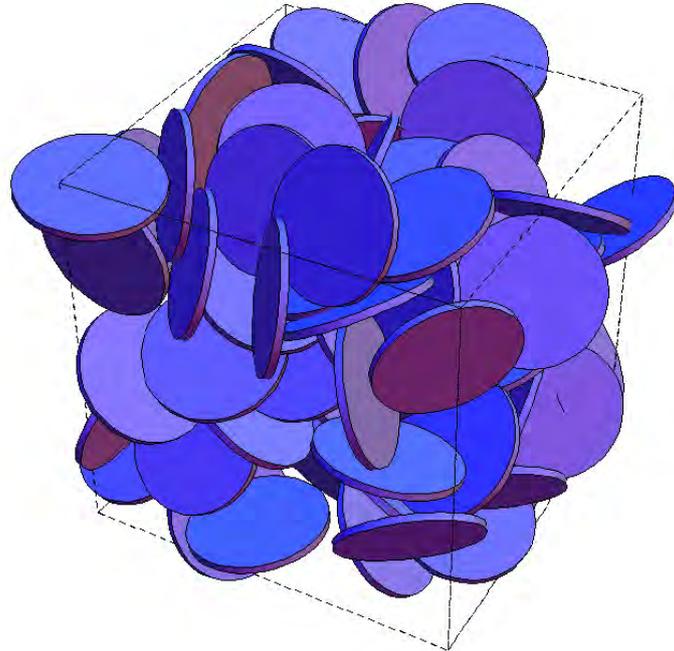


(b) 無次元密度  $N\sigma^3/V = 3.0$

図 2.3.2-12 平衡構造-1 (無次元ポテンシャル  $\mathcal{Q}/\epsilon k_B T \sigma^5 = 0.1$ )



(c) 無次元密度  $N\sigma^3/V=4.0$



(d) 無次元密度  $N\sigma^3/V=5.0$

図 2.3.2-13 平衡構造-2 (無次元ポテンシャル  $Q/\epsilon k_B T \sigma^5=0.1$ )

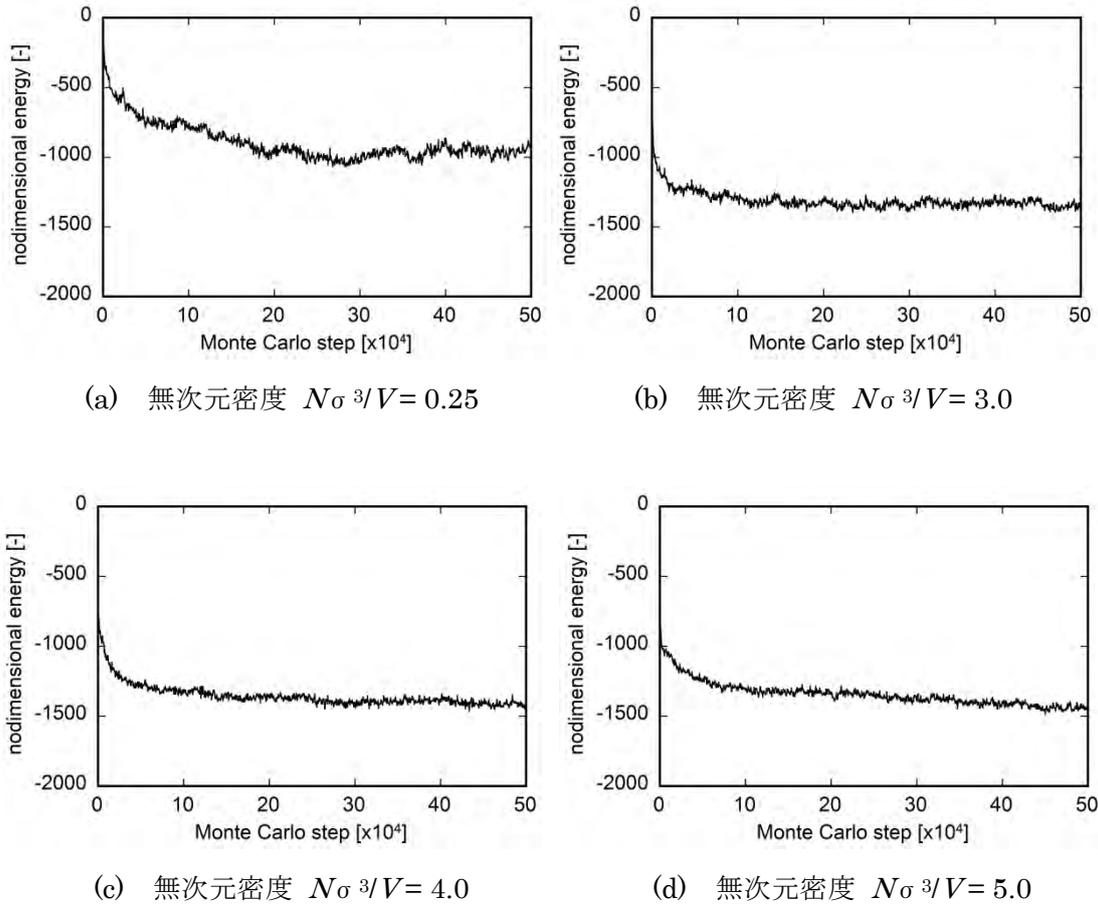


図 2.3.2-14 無次元エネルギーの推移

(c) マスキング領域のモデル化

前節で示した各密度条件での平衡構造に関して有効反応表面積の試算を行うために、他の platelet によって遮蔽される端部領域（以下、マスキング領域）の簡易的な計算モデルを構築した。図 2.3.2-15 にモデル化に用いたパラメータの定義を示す。本解析では、マスキング領域の計算を以下の手順で行った。

- ① platelet の全ての pair に対して、遮蔽される側の platelet と遮蔽する側の platelet を判別し、それぞれの platelet の中心の位置ベクトルを  $\mathbf{p}$  および  $\mathbf{q}$  とする。
- ② platelet  $\mathbf{p}$  の表面と platelet  $\mathbf{q}$  の端部の最近距離を  $a$ 。 (d) 節の計算方法に基づいて算出し、パラメータ  $\delta_L$  よりも小さい pair のみを抽出する (platelet の半径  $\sigma/2 + \delta_L$  として交差判定を行う)。
- ③ 抽出された platelet の pair において表面間距離 (platelet  $\mathbf{p}$  の存在する平面からの垂直距離) がパラメータ  $\delta_M$  以下となる platelet  $\mathbf{q}$  の端部領域 (図 2.3.2-15 参照) を算出する。

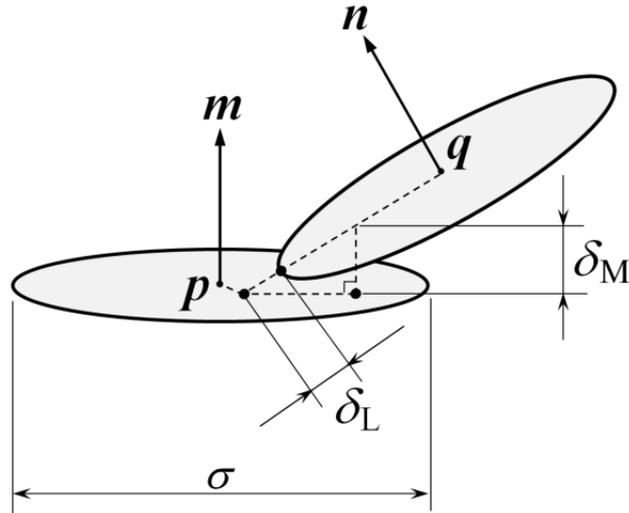


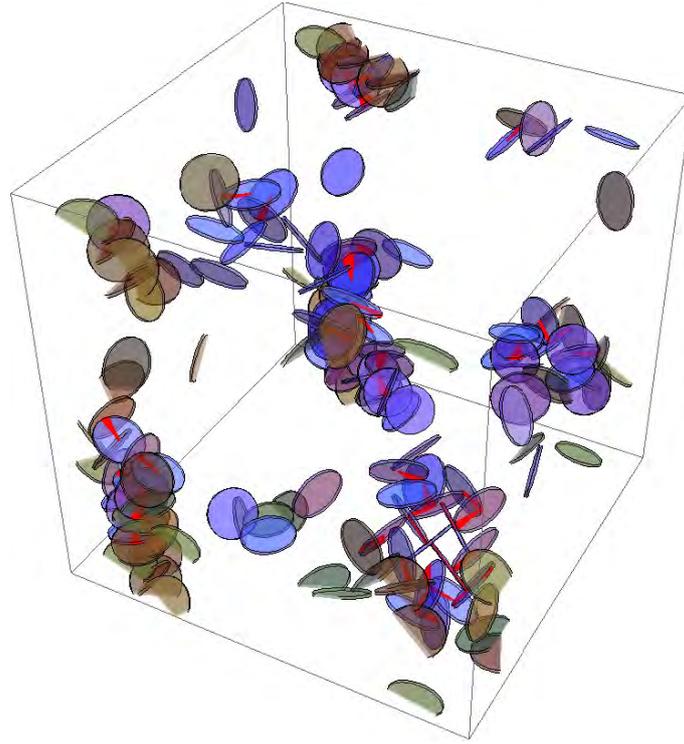
図 2.3.2-15 マスキング領域計算のためのパラメータ定義

本解析においては、 $\delta_L = \delta_M$  とし、1つの遮蔽パラメータ  $\delta_M$  を変化させることによってマスキング領域を算出した。

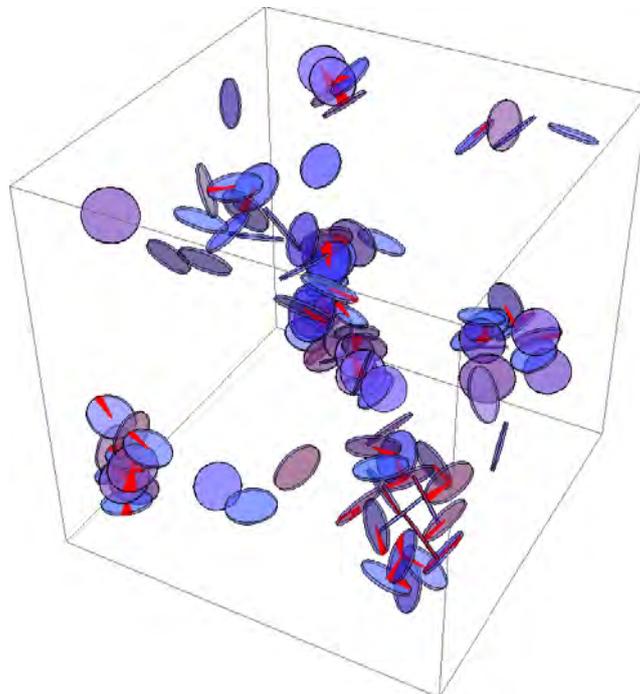
図 2.3.2-16 に、無次元ポテンシャル  $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5 = 0.1$ 、無次元密度  $N \sigma^3 / V = 0.25$  の希薄条件における平衡構造に対してマスキング領域の計算を行った結果を示す。パラメータ  $\delta_M$  は platelet の直径  $\sigma$  の 2% に設定した。これは a.(b)節で示した Laponite (直径  $\sigma = 25\text{nm}$ ) の条件では  $0.5\text{nm}$  に相当する。図 2.3.2-16 の(a)は、platelet 相互の位置関係をわかりやすくするために周期境界からはみ出した周囲セルに存在する platelet も併せて示している。図 2.3.2-16 の(b)は計算領域に存在する platelet のみの表示である。図中の赤く示されている部分がマスキング領域を表している。図 2.3.2-16 のような希薄条件では、マスキング領域は "house of cards" 構造を有する凝集部分に集中して現れ、その面積割合は小さいことがわかる。

一方、図 2.3.2-17 は同じ無次元ポテンシャル条件での無次元密度  $N \sigma^3 / V = 5.0$  の非希薄条件におけるマスキング領域の計算結果である。図 2.3.2-17 より、非希薄条件ではマスキング領域は増大し、端部の多くの部分が他の platelet によって遮蔽されていることがわかる。

マスキング領域は遮蔽パラメータ  $\delta_M$  を変化させると大きく変化する。ただしここでのマスキング領域のモデル化は簡易的なものであり、例えば platelet の端部の一部が斜めに遮蔽される場合などは考慮されておらず、正確な計算にはより詳細なモデル化が必要であると考えられる。

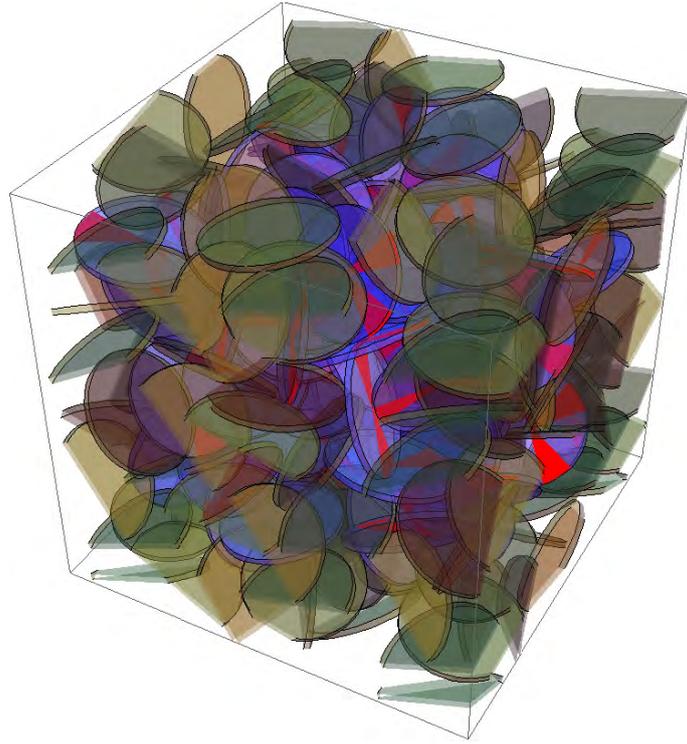


(a) 周囲セルの粒子も含めて表示

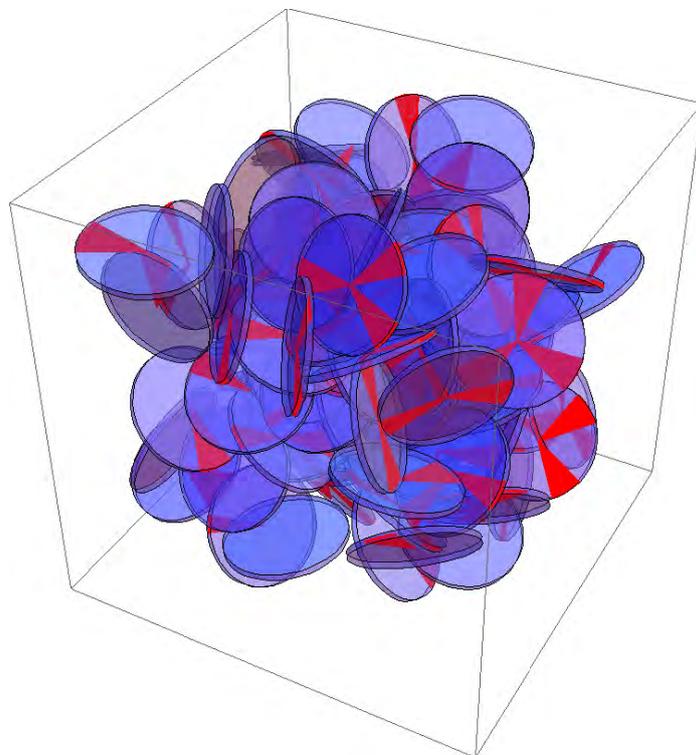


(b) 対象セル内の粒子のみ

図 2.3.2-16 マスキング領域の空間分布 ( $\delta_M/\sigma = 0.02$ , 無次元密度  $N\sigma^3/V = 0.25$ )



(a) 周囲セルの粒子も含めて表示



(b) 対象セル内の粒子のみ

図 2.3.2-17 マスキング領域の空間分布 ( $\delta M/\sigma = 0.02$ , 無次元密度  $N\sigma^3/V=5.0$ )

(d) 実効比端面面積の試算

前節で述べたマスキング領域の計算に基づいて、他の platelet によって遮蔽された部分を除外した実効比端面面積 (Effective Edge Surface Area; 以下、Effective ESA) を計算した。図 2.3.2-18 に、無次元ポテンシャル  $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5 = 0.1$  の条件下において遮蔽パラメータ  $\delta m / \sigma$  をさまざまに変化させた場合の乾燥密度 (dry density) と Effective ESA との関係を示す。ここで乾燥密度は計算パラメータである無次元密度  $N \sigma^3 / V$  から次式の関係を用いて算出した。

$$(\text{dry density}) = \left( \rho_p \frac{\pi \sigma^2}{4} d \right) \frac{N}{V} = \frac{\pi \rho_p}{4} \left( \frac{d}{\sigma} \right) \frac{N \sigma^3}{V} \quad (\text{式 2.3.2-24})$$

ここで粒子真密度  $\rho_p = 2400 \text{ kg/m}^3$  を用いた。また円盤状粒子のアスペクト比  $d/\sigma$  はここでは Laponite の値である 1/25 を用いた (アスペクト比の影響については後に詳述する)。さらに図 2.3.2-19 に、周囲圧力と Effective ESA との関係を示す。圧力の計算には、次式の乾燥密度と圧力の関係式 (実験式) を用いた [24]。

$$(\text{dry density}) = 1.0665 + 0.56 \times \log(\text{pressure}) \quad (\text{式 2.3.2-25})$$

ここで乾燥密度の単位は  $[\text{Mg/m}^3]$ 、圧力の単位は  $[\text{MPa}]$  である。ただし上記の実験式が幾何形状の異なる Laponite の場合にも適用可能かは議論の余地があるため、図 2.3.2-19 は参考程度に示すのみとする。

十分希薄で乾燥密度が十分小さい条件では、粒子同士が互いに干渉しないためマスキング領域は存在しないと考えられる。この場合、Effective ESA は次式の簡単な計算によって求められる。

$$(\text{Effective ESA}) = \frac{N \pi \sigma d}{N \rho_p \frac{\pi \sigma^2}{4} d} = \frac{4}{\rho_p \sigma} \quad (\text{式 2.3.2-26})$$

上式に Laponite の直径  $\sigma = 25 \text{ nm}$  を代入すると、Effective ESA は  $66.67 \text{ m}^2/\text{g}$  程度となる。図 2.3.2-18 および図 2.3.2-19 においても希薄な極限ではこの値に漸近していることが確認される。ただしこの値は smectite の実効比端面面積の実測値 ( $5 \text{ m}^2/\text{g}$  程度) [25] と比較すると 1 オーダ大きい。この原因は明らかにここで解析対象としている合成シリケートである Laponite ( $\sigma = 25 \text{ nm}$ ) と天然の粘土粒子 ( $\sigma = 400\text{-}1000 \text{ nm}$  程度) との大きさの差異に起因している。天然の粘土粒子への Effective ESA の換算に関する議論は後に行うこととし、ここでは Laponite を仮定して考察を続ける。

図 2.3.2-18 および図 2.3.2-19 より、濃度(乾燥密度)が非希薄になるにしたがってマスキング領域が増加し、Effective ESA は減少することがわかる。これまでの幾何学モデルによる ESA 計算の結果 [25] では、乾燥密度に対して Effective ESA は負の対数関数 (-log) で減衰していたのに対して、本解析結果では ESA はほぼ直線的に減少しているのが特徴的である。しかしながらこのような議論は、より乾燥密度の大きな非希薄条件の解析を行った上で慎重に行う必要がある。

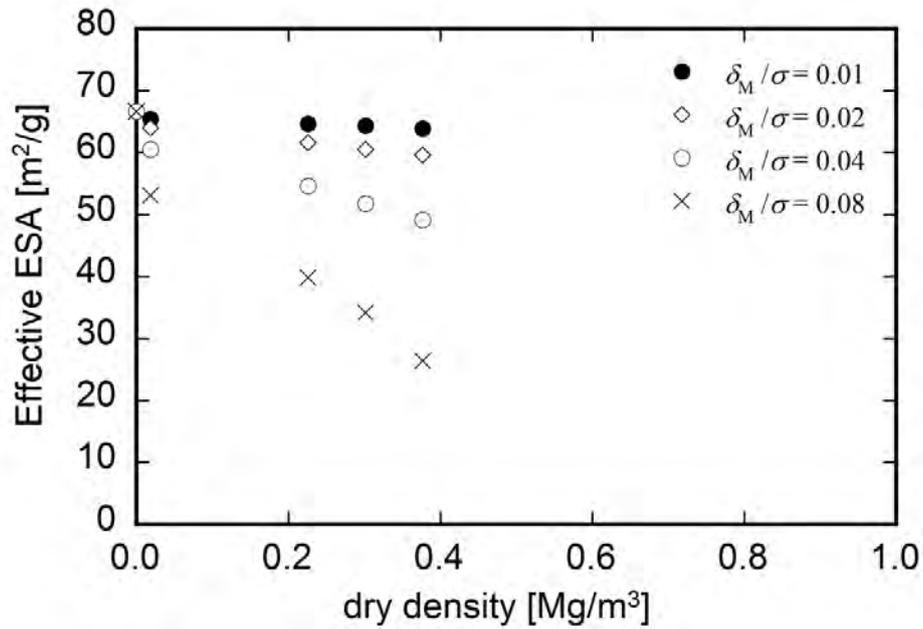


図 2.3.2-18 乾燥密度と実効比端面積の関係 (Laponite 換算)

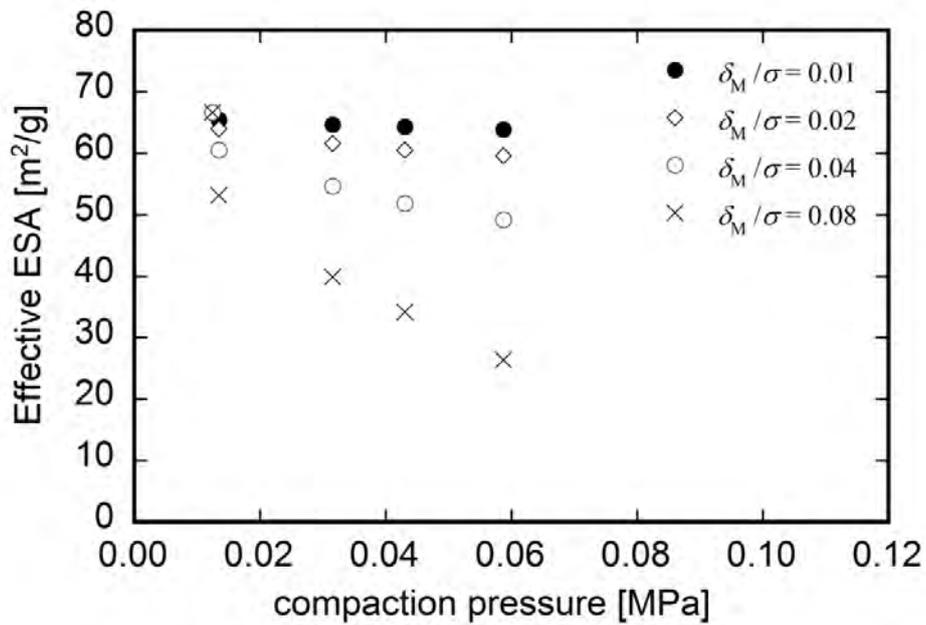


図 2.3.2-19 圧力と実効比端面積の関係 (Laponite 換算)

また予想された通り、Effective ESA は遮蔽パラメータ  $\delta_M$  の大きさによって大きく変化し、特に  $\delta_M = 0.08\sigma$  の条件 (Laponite 換算で  $\delta_M = 2\text{nm}$ ) では ESA は乾燥密度  $0.4 \text{ Mg/m}^3$  程度で半減することがわかる。これは粘土粒子の反応表面積の減少が物理的なアプローチで説明し得る可能性を示唆している。

「解析方法」の項(a.項)で述べたように、本解析では厚みのない円板 (platelet) を仮定しているため、ここで求めている乾燥密度や ESA のような値は、Monte Carlo 解析によって得られた粒子配置と、対象とする粒子の幾何学的条件 (直径 $\sigma$ および厚さ $d$ ) を用いて算出している。したがって異なる粘土粒子の幾何学的条件を用いれば、原理的には任意の粘土粒子を対象とした ESA の計算が可能である。図 2.3.2-20 に、モンモリロナイト (直径 $\sigma=450\text{nm}$ , 厚さ $d=1\text{nm}$ ) を仮定した ESA の計算結果を示す。式(2.3.1-24)および式(2.3.1-26)に示されるように、粒子の直径 $\sigma$ が変わると、乾燥密度および ESA の両方の値が変化する。式(2.3.1-26)より、希薄極限での直径 $\sigma=450\text{nm}$ の粒子の ESA は $3.7\text{m}^2/\text{g}$ 程度となり、実測値と近い値になる。その一方、式(2.3.1-24)で示されるようにアスペクト比 $d/\sigma$ の値が小さくなることによって、本解析条件に対応する乾燥密度は小さくなる。図 2.3.2-20 に示されるように、Effective ESA の乾燥密度への依存性は同じであるが、大きなアスペクト比を仮定することで、より希薄な条件での解析を行っていることになっている。さらに遮蔽パラメータ $\delta_M$ に関する有次元としての値は変化し、例えば $\delta_M/\sigma=0.02$ の条件は、モンモリロナイト換算では $\delta_M=9\text{nm}$ と大きな値となる。

a.(c)節で示したように、Dijkstra et al.の提案した四重極ポテンシャルには cut off 領域が存在し、platelet の中心間距離が $\sigma/2$ よりも小さくなることを許容していない。Dijkstra et al.の試算によれば、この制限を設定していることにより無次元密度 $N\sigma^3/V = 11.3$ 以上の条件は原理的に計算不可能であるとしている。これを乾燥密度に換算すれば、Laponite ( $\sigma=25\text{nm}$ ) 換算で $0.85\text{Mg}/\text{m}^3$ 、モンモリロナイト ( $\sigma=450\text{nm}$ ) 換算で $0.047\text{Mg}/\text{m}^3$ 程度となり、これよりも小さな乾燥密度が現状の方法による解析可能な範囲となる。したがって現状の解析では、モンモリロナイトを仮定するのであれば比較的希薄な条件のみが解析対象とならざるを得ない。

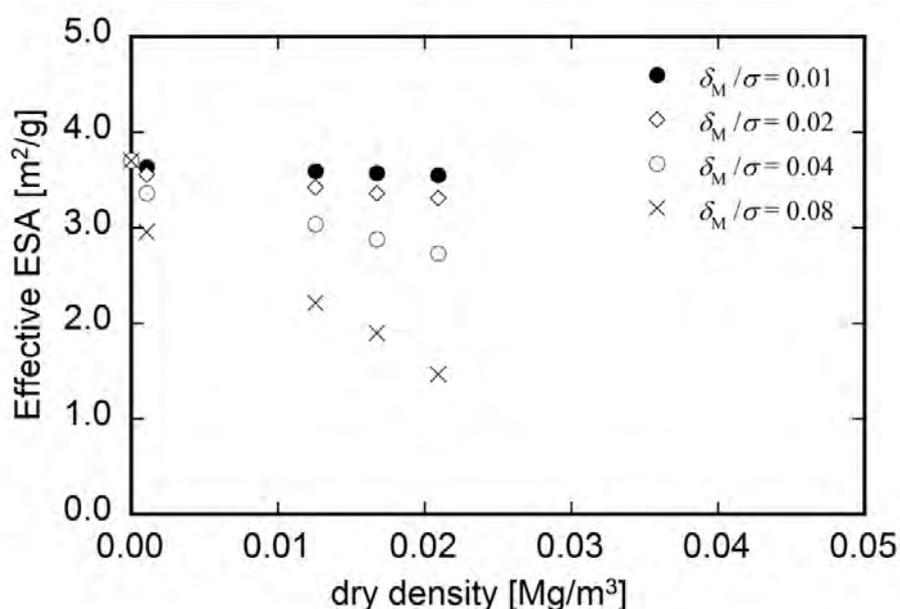


図 2.3.2-20 乾燥密度と実効比端面積の関係 (モンモリロナイト換算)

### c. 結論及び今後の方向性

圧密時におけるモンモリロナイトの溶解速度の遅延を物理的に説明するために、円盤状粒子を仮定した Monte Carlo 解析を行うことによって、熱力学的平衡状態における凝集構造の解析を行った。さらに粒子のオーバーラップによる露出反応表面積の減少についてのモデルを構築し、各密度条件における実効比端面積 (Effective ESA) の試算を行った。

現段階では実測値と比較し得るような非希薄な条件での Effective ESA の解析は出来ていないが、物理的アプローチによって反応表面積の減少を説明し得る可能性の一端は示すことが出来たと考えられる。しかしながら現状の解析方法では、仮定している四重極ポテンシャルの特性から、モンモリロナイト 換算で  $0.05\text{Mg}/\text{m}^3$  程度までの密度条件での平衡構造しか計算することができない。今後は粒子間相互作用モデル(ポテンシャル)の再検討という方向性も考え得るが、本解析が電気二重層同士の干渉を許容しない局所的な電気的中性を仮定した Wigner-Seitz cell の集合体を前提としている以上、この方向性にも限界があると考えられる。

他の方向性としては、Monte Carlo 解析により得られる希薄条件の平衡構造の結果に基づいて新たな幾何学モデルを構築し、外挿的な考え方によって圧密時の積層構造をモデル化するというのも現実的なアプローチとして考えられる。密度が大きくなると、原理的には円盤状粒子の取り得る微視的状態の数は圧倒的に少なくなる(実際に、密度の大きな条件では乱数を用いて円盤状粒子を空間にランダム配置するだけでも相当な計算時間を要する)。したがって電気二重層同士の干渉を考慮したような複雑な相互作用モデルを構築するような方向性ではなく、ポテンシャルの単純化や幾何学的な観点のみの粒子配置のモデル化といった現実的なアプローチを選択しても、物理としてさほど大きく外さない結果になるであろうと推察される。

## 2) モンモリロナイトのゼオライトへの変質に関わる検討

### a. 二次鉱物ができる条件に関する解析的アプローチ

現在の地化学計算(例えば PHREEQC など)は、飽和-不飽和の平衡計算に基づいている。過飽和の状態では鉱物生成が開始され、不飽和の状態では鉱物の溶解が開始される。

鉱物の生成には、核生成とそれに続く結晶成長があり、その過程を取り込むことによって、二次鉱物の生成はより現実に近い状態になる。核生成は、過飽和な条件以外に、空間的な条件と圧力条件が関与する。したがって、過飽和であれば無条件に鉱物が生成するのではなく、空間的な条件と圧力条件がそろって始めて、結晶成長が開始されることになる。

実験結果と比較して、解析では二次鉱物生成が促進されることの1つの要因として、結晶の核生成理論が解析に取り込まれていない点が可能性として考えられる。

結晶成長の理論が構築されているものとしてオストワルド熟成 (Ostward ripening) がある。オストワルド熟成では、核生成した結晶の大きさにしたがって、大きな結晶は成長し、小さな結晶は溶解して、大きな結晶に取り込まれる。

Yao et al.(1993) [26] では、オストワルド熟成を計算し、実測値と比較を行い、その整合

性を確認している。

オストワルド熟成を、例えば、緩衝材中のモンモリロナイトの溶解と、それらの二次鉱物の生成に取り込む場合、ステップとして以下が考えられる。

- ・ 既往の報告をトレース解析する簡素なプログラム
- ・ 緩衝材中のモンモリロナイト、二次鉱物などの必要なパラメータの実験的取得
- ・ 簡素な系でのオストワルド熟成を含んだモンモリロナイトの溶解沈殿計算
- ・ バリア材を含む坑道規模での計算体系への取り込み検討
- ・ 処分場規模でのモンモリロナイトのオストワルド熟成を含んだ劣化解析

### 3) 化学-力学連成解析に関わる既往研究の調査

地化学解析と力学解析との連成解析に向けて、既往の研究について調査を行った。表 2.3.2-2 に文献を記し、概要を表 2.3.2-3 から表 2.3.2-5 に示した。

表 2.3.2-2 対象文献

目的	No.	文献	参考文献 No.
HMC	1	SAENZ P. J. et al. ; Linear and nonlinear stability of hydrothermal waves in planar liquid layers driven by thermocapillarity , Phys Fluids , Vol.25, No.9, Page.094101-094101-25 (2013.09)	[27]
	2	KOLDITZ O. et al. ; OpenGeoSys: an open-source initiative for numerical simulation of thermo-hydro-mechanical/chemical (THM/C) processes in porous media , Environ Earth Sci , Vol.67, No.2, Page.589-599 (2012.09)	[28]
	3	DUECK Ann, et al ; HYDRO-MECHANICAL AND CHEMICAL-MINERALOGICAL ANALYSES OF THE BENTONITE BUFFER FROM A FULL-SCALE FIELD EXPERIMENT SIMULATING A HIGH-LEVEL WASTE REPOSITORY , Clays Clay Miner , Vol.59, No.6, Page.595-607 (2011.12)	[29]
	4	SIDDIQUA Sumi, et al. ; Evaluation of the impact of pore fluid chemistry on the hydromechanical behaviour of clay-based sealing materials , Can Geotech J , Vol.48, No.2, Page.199-213 (2011.02)	[30]
	5	木村誠ら ; 緩衝材中の化学影響評価に向けた熱 - 水 - 応力 - 化学連成解析モデルの開発 , 日本原子力研究開発機構 JAEA-Research-2010-034 (2010.10)	[31]
	6	鈴木英明ら ; 坑道周辺における不飽和領域の生起にともなう地球化学反応を考慮した水理 - 物質移行連成解析—高レベル放射性廃棄物の地層処分における熱 - 水 - 応力 - 化学連成挙動モデル/解析コードの適用— , 日本原子力研究開発機構 JAEA-RESEARCH-2008-003 (2008.03)	[32]
	7	ZEIML Matthias, et al. ; Thermo-hydro-chemical couplings considered in safety assessment of shallow tunnels subjected to fire load , Fire Saf J , Vol.43, No.2, Page.83-95 (2008.02)	[33]
	8	SEETHARAM S. C., et al. ; Coupled thermo/hydro/chemical/mechanical model for unsaturated soils—Numerical algorithm , Int J Numer Methods Eng Vol.70, No.12, Page.1480-1511 (2007.06.18)	[34]
	9	CLEALL P. J., et al. ; Inclusion of Some Aspects of Chemical Behavior of Unsaturated Soil in Thermo/Hydro/Chemical/Mechanical Models. II: Application and Transport of Soluble Salts in Compacted Bentonite , J Eng Mech Vol.133, No.3, Page.348-356 (2007.03)	[35]
	10	CLEALL P. J., et al. ; Inclusion of Some Aspects of Chemical Behavior of Unsaturated Soil in Thermo/Hydro/Chemical/Mechanical Models. I: Model Development , J Eng Mech Vol.133, No.3, Page.338-347 (2007.03)	[36]
	11	GUIMARAES L. et al. ; Coupled Thermo-Hydro-Mechanical and Chemical Analysis of Expansive Clay Subjected to Heating and Hydration , Transp Porous Media , Vol.66, No.3, Page.341-372 (2007.02)	[37]
	12	LIU Jishan, et al. ; A fully-coupled hydrological-mechanical-chemical model for fracture sealing and preferential opening , Vol.43, No.1, Page.23-36 (2006.01)	[38]
	13	藤田朝雄ら ; 高レベル放射性廃棄物地層処分におけるニアフィールドの熱 - 水 - 応力 - 化学連成挙動評価 , 日本機械学会動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集 Vol.9th, Page.473-476 (2004.06.22)	[39]
	14	ITO A, et al. ; Status of a Research Program for Numerical Experiments on the Coupled Thermo-Hydro-Mechanical and Chemical Processes in the Near-Field of a High-Level Radioactive Waste Repository , JNC-TN-8200-2003-004 (2004.03)	[40]
THC	15	原淳子ら ; 岩石 - 流体反応プロセスの T - H - C 連成モデルによる岩石及び土壌変質シミュレーション , 資源と素材 Vol.122, No.2, Page.78-85 (2006.02.25)	[41]
THM	16	CUI Yu-jun, et al. ; THERMAL-MECHANICAL BEHAVIOR OF COMPACTED GMZ BENTONITE , Soils Found Vol.51, No.6, Page.1065-1074 (2011)	[42]
	17	横山ら ; イオン交換水で飽和したベントナイト系材料の透水性と膨潤特性に及ぼす熱影響に関する実験的検討、電力中央研究所研究報告 N11021 (2012)	[43]
	18	澤田ら ; 高レベル放射性廃棄物処分地下施設の長期挙動予測評価プログラムの開発 —緩衝材膨潤評価式の数値モデル化と熱・水・応力連成解析スキームの構築—、電力中央研究所研究報告 N05028 (2006)	[44]
モンモリロナイトの膨潤	19	MORODOME Shoji, KAWAMURA Katsuyuki ; IN SITU X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE SWELLING OF MONTMORILLONITE AS AFFECTED BY EXCHANGEABLE CATIONS AND TEMPERATURE , Clays Clay Miner Vol.59, No.2, Page.165-175 (2011.04)	[45]
	20	WANG Aiqin, ZHENG Yian ; Study on superabsorbent composite XX. Effects of cation-exchanged montmorillonite on swelling properties of superabsorbent composite containing sodium humate , Polym Compos Vol.30, No.8, Page.1138-1145 (2009.08)	[46]
力学影響	21	田中ら ; 海水の濃度が各種ベントナイトの透水係数ならびに膨潤圧に及ぼす影響のモデル化、電力中央研究所研究報告 N07008 (2007)	[47]

表 2.3.2-3 文献概要 (1/3)

目的	No.	文献
HMC	1	SAENZ P. J. et al. ; Linear and nonlinear stability of hydrothermal waves in planar liquid layers driven by thermocapillarity , Phys Fluids , Vol.25, No.9, Page.094101-094101-25 (2013.09) ガスが上層にある、熱毛細管。熱フラックスは、水熱波によって影響を受ける。
	2	KOLDITZ O. et al. ; OpenGeoSys: an open-source initiative for numerical simulation of thermo-hydro-mechanical/chemical (THM/C) processes in porous media , Environ Earth Sci , Vol.67, No.2, Page.589-599 (2012.09) OpenGeoSys (OGS) プロジェクト (THMC モデル) の解説をした。 いくつかの地下施設について、例題を検討した。
	3	DUECK Ann, et al ; HYDRO-MECHANICAL AND CHEMICAL-MINERALOGICAL ANALYSES OF THE BENTONITE BUFFER FROM A FULL-SCALE FIELD EXPERIMENT SIMULATING A HIGH-LEVEL WASTE REPOSITORY , Clays Clay Miner , Vol.59, No.6, Page.595-607 (2011.12) 実規模試験を行った。 圧縮ベントナイトを、95℃のヒーターと接し、また地下水環境において5年後に取り出した。 水力的特徴とモンモリロナイト特性について、連成するような変化は見られなかった。
	4	SIDDIQUA Sumi, et al. ; Evaluation of the impact of pore fluid chemistry on the hydromechanical behaviour of clay-based sealing materials , Can Geotech J , Vol.48, No.2, Page.199-213 (2011.02) 埋め戻し材の水力学挙動に対する間隙水の影響を評価し、試験により次のことがわかった。 間隙水の塩濃度が高くなると埋め戻し材の膨潤性は低くなる。また、有効モンモリロナイト乾燥密度を高くすることで水分透水係数は低下する (また、海水より蒸留水で飽和するほうが透水係数は低下する)。
	5	木村誠ら ; 緩衝材中の化学影響評価に向けた熱・水・応力・化学連成解析モデルの開発 , 日本原子力研究開発機構 JAEA-Research-2010-034 (2010.10) 地層処分において、廃棄体定置後から緩衝材が再冠水に至るまでの過渡的な期間における熱・水・応力・化学連成解析モデルの高度化を進めている。気液二相流の連成解析コード (TOUGHREACT)との比較解析、および、塩濃縮試験結果に対する検証解析を行うことで解析モデルの適用性を確認した。
	6	鈴木英明ら ; 坑道周辺における不飽和領域の生起にともなう地球化学反応を考慮した水理・物質移行連成解析—高レベル放射性廃棄物の地層処分における熱・水・応力・化学連成挙動モデル/解析コードの適用— , 日本原子力研究開発機構 JAEA-RESEARCH-2008-003 (2008.03) 地層処分システムにおいて想定される人工バリアを中心とした化学的変遷を考慮した熱・水・応力・化学連成挙動のモデルおよび解析コードの高度化を進めている。
	7	ZEIML Matthias, et al. ; Thermo-hydro-chemical couplings considered in safety assessment of shallow tunnels subjected to fire load , Fire Saf J , Vol.43, No.2, Page.83-95 (2008.02) コンクリートトンネル内張の火災負荷につき、残存するトンネル内張の表面コンクリート近傍での破碎並びに強度及び弾性率の低下に伴う各種物理的、化学的及び機械的プロセスにより特性研究を行った。火災負荷下のコンクリートの熱及び質量移動のシミュレーションを、熱移動単独、及び熱—水力学—化学の連成にて行った。トンネル内張による現実的な温度分布及びガス圧力分布に関する研究方法を示した。
	8	SEETHARAM S. C., et al. ; Coupled thermo/hydro/chemical/mechanical model for unsaturated soils—Numerical algorithm , Int J Numer Methods Eng Vol.70, No.12, Page.1480-1511 (2007.06.18) 不飽和土壌に対する熱・水・化学・力学的連成モデルを検討した。提案したモデルによって、精度よく安定解を得られることがわかった。
	9	CLEALL P. J., et al. ; Inclusion of Some Aspects of Chemical Behavior of Unsaturated Soil in Thermo/Hydro/Chemical/Mechanical Models. II: Application and Transport of Soluble Salts in Compacted Bentonite , J Eng Mech Vol.133, No.3, Page.348-356 (2007.03) ベントナイトについて、実験室規模の実験から、詳細な定式化を行った。この結果、シミュレーション結果と実験結果とを比較すると、温度場、水分場の進展についてうまく捉えることができることなどが分かった。

表 2.3.2-4 文献概要 (2/3)

目的	No.	文献
HMC	10	CLEALL P. J., et al. ; Inclusion of Some Aspects of Chemical Behavior of Unsaturated Soil in Thermo/Hydro/Chemical/Mechanical Models. I: Model Development , J Eng Mech Vol.133, No.3, Page.338-347 (2007.03) 不飽和土壌の熱・水・化学・力学(THCM)応答のためのモデルによる化学的挙動のいくつかの側面を調べた。流れ、変形モデルの化学的要素を地球化学的モデル MINTEQA2 と組み合わせた。2つの例を示してモデルの化学的な可能性を例証した。両方の例において結果は対応する他の解や観測値と良く一致した。
	11	GUIMARAES L. et al. ; Coupled Thermo-Hydro-Mechanical and Chemical Analysis of Expansive Clay Subjected to Heating and Hydration , Transp Porous Media , Vol.66, No.3, Page.341-372 (2007.02) 放射性廃棄物の閉じ込めシステムに使用される膨潤粘土について、既存の熱・水・力学連成コードに化学反応を連成させることで、加熱と水和を同時に受ける現象について解析を実行した。ベントナイト試料に同時に加熱と水和を付与する一次元的圧密実験を行い定式化の妥当性を評価した。
	12	LIU Jishan, et al. ; A fully-coupled hydrological-mechanical-chemical model for fracture sealing and preferential opening , Vol.43, No.1, Page.23-36 (2006.01) 水・力学・化学 (HMC) 連成モデルに、石灰岩の亀裂における透水係数の変化に適用するモデルを構築した。このモデルで石灰岩中の実験結果をよく模擬することができた。
	13	藤田朝雄ら ; 高レベル放射性廃棄物地層処分におけるニアフィールドの熱・水・応力・化学連成挙動評価 , 日本機械学会動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集 Vol.9th, Page.473-476 (2004.06.22) 高レベル放射性廃棄物の地層処分におけるニアフィールドの熱・水・応力・化学連成について、連成モデル/解析コードの開発・検証を行ってきた。開発された連成モデルで、原位置で観測された連成挙動を概ね再現可能であることが確認された。
	14	ITO A, et al. ; Status of a Research Program for Numerical Experiments on the Coupled Thermo-Hydro-Mechanical and Chemical Processes in the Near-Field of a High-Level Radioactive Waste Repository , JNC-TN-8200-2003-004 (2004.03) 高レベル放射性廃棄物の地層処分の再冠水期間におけるニアフィールドの熱・水・応力・化学連成プロセスについて、連成モデルを開発した。連成 T-H-M コード「THAMES」、物質輸送「Dtransu-EL」、地球化学のコード「PHREEQE」からなる。
THC	15	原淳子ら ; 岩石 - 流体反応プロセスの T - H - C 連成モデルによる岩石及び土壌変質シミュレーション , 資源と素材 Vol.122, No.2, Page.78-85 (2006.02.25) 水熱実験結果をもとに構築した THC 連成モデルによって、実フィールドで観察される変質鉱物の分布を評価できるかについて検討した。 変質鉱物、特にモンモリロナイト(スメクタイト)のイオン交換反応は固液界面の物質移動および流速に非常に鋭敏に影響を受け、粘土鉱物の組成を変化させていくことが明らかとなった。またイオン交換反応に関するモデル計算値と実測値は十分な整合性を得ることができた。
	16	CUI Yu-jun, et al. ; THERMAL-MECHANICAL BEHAVIOR OF COMPACTED GMZ BENTONITE , Soils Found Vol.51, No.6, Page.1065-1074 (2011) 圧密 GMZ ベントナイトの THM 挙動を、サクシオン・温度をコントロールした等方セルを用いて調べた。得られた結果について、他のベントナイト(MX80, FEBEX, FoCa, および Kunigel - V1)の既存の結果と比較した。圧密 GMZ ベントナイトの熱膨張率は圧密 MX80 と FEBEX ベントナイトの値と同様であることが観察された。また、GMZ ベントナイトの加熱試験は、サクシオンが不飽和土の熱体積挙動を支配する重要なパラメータであることを示した。

表 2.3.2-5 文献概要 (3/3)

目的	No.	文献
THM	17	横山ら; イオン交換水で飽和したベントナイト系材料の透水性と膨潤特性に及ぼす熱影響に関する実験的検討、電力中央研究所研究報告 N11021 (2012)
		イオン交換水にて飽和したベントナイト試料に高温履歴を付与し、透水係数と膨潤圧について実験的に評価した。その結果、90°C程度の高温履歴を付与しても透水性・膨潤圧等の特性は実質的には変化しないことが分かった。
	18	澤田ら; 高レベル放射性廃棄物処分地下施設の長期挙動予測評価プログラムの開発 – 緩衝材膨潤評価式の数値モデル化と熱・水・応力連成解析スキームの構築 –、電力中央研究所研究報告 N05028 (2006)
		ニアフィールドの長期挙動評価のため、緩衝材の膨潤挙動を評価する熱・水・応力連成解析コードを開発した。室内におけるヒーター試験について適用し、解析結果は、ヒーター周辺の温度場を再現し、間隙水の移動や間隙率の変化を定性的に表現できた。
モンモリロナイトの膨潤	19	MORODOME Shoji, KAWAMURA Katsuyuki ; IN SITU X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE SWELLING OF MONTMORILLONITE AS AFFECTED BY EXCHANGEABLE CATIONS AND TEMPERATURE , Clays Clay Miner Vol.59, No.2, Page.165-175 (2011.04)
		色々な陽イオンのモンモリロナイトの膨潤挙動は、1気圧における相対湿度と温度 (< 150°C) の関係にある。
	20	WANG Aiqin, ZHENG Yian ; Study on superabsorbent composite XX. Effects of cation-exchanged montmorillonite on swelling properties of superabsorbent composite containing sodium humate , Polym Compos Vol.30, No.8, Page.1138-1145 (2009.08)
		ポリ/モンモリロナイト/フミン酸ナトリウム複合材料の膨潤特性に及ぼす種々のカチオン交換モンモリロナイトの影響を調べた。複合材料の特性は、交換されるカチオンの種類に大きく依存した。NaCl、CaCl <sub>2</sub> 、及び FeCl <sub>3</sub> 溶液における複合材料の膨潤挙動は、低い塩濃度(0.01mM)では明瞭な差を示さないが、塩濃度が増すと(>0.1mM)、特に多価の Ca <sup>2+</sup> 及び Fe <sup>3+</sup> 溶液において膨潤曲線の破壊が認められた。
力学影響	21	田中ら ; 海水の濃度が各種ベントナイトの透水係数ならびに膨潤圧に及ぼす影響のモデル化、電力中央研究所研究報告 N07008 (2007)
		ベントナイトの透水係数と膨潤圧に及ぼす海水の影響のメカニズムを解明しモデル化を行った。モンモリロナイト結晶の集合体であるスタックが直線的に配列する構造を設定した。透水係数の評価に必要なスタック内のモンモリロナイト結晶間とスタック間の流速は、拡散2重層理論に基づき求めた1価2価の陽イオン混在下における電位分布の解析解を用いて間隙水の粘性分布を求め、ナビエストックス式を積分することにより求めた。

a. HMC 連成解析について

昨年度までに、地化学的変質解析と力学解析の弱連成解析について検討を行ってきた。ここで、既往の知見を整理する。

緩衝材（ベントナイト）を対象とした地化学解析及び力学解析の連成モデルについての検討例について次に示す。

- KOLDITZ O. et. al (文献 No.2) は、OpenGeoSys (OGS) プロジェクトを解説した。多孔性媒体の熱-水-力学-化学プロセスの数値的なシミュレーションのための科学的なオープンソースである。プレ・ポストツールと、いくつかの地下施設について、例題がある。OGS の GUI 概要を図 2.3.2-21 に示す。
- 木村誠ら (文献 No.5) は、熱-水-応力連成解析コード THAMES、物質移行解析コード Dtransu-3D・EL、地球化学解析コード PHREEQC の3つのプログラムを連成させることで THMC 連成解析を行っている。ここでは、処分場における廃棄体定置後から緩衝材が再冠水するまでの期間を対象としている。そのため、不飽和状態が対象

となっている。飽和・不飽和浸透流解析は THAMES で行っている。Dtransu-3D・EL では、移流項については質量粒子法を採用している。質量粒子法は、既存の独立した解析コードを連成させながら移行元素の質量保存を満足させるために、移流項について各時間の要素内濃度から変換した質量粒子を実流速で移動させ、THAMES で計算された移動先の要素の含水状態に応じて濃度に再度変換することである。質量粒子解析のフローを図 2.3.2-22 に示す。また、THAMES は有限要素メッシュ、PHREEQC は差分法であることから、空間情報に不整合が見られた(節点-要素濃度変換による誤差の蓄積)。このため、分散項(拡散項)の取り扱いについては、解析領域を小さいコントロールボリュームに分割し、それを有限要素メッシュに対応させることで、節点-要素濃度変換を不要とした(図 2.3.2-23 参照)。なお、気液二相流の連成解析コード TOUGHREACT との比較解析を行い、モデルの違いによる解析結果への影響を評価している。さらに、試験結果に対する検証解析を行っている。

- SEETHARAM S. C., et. al (文献 No.8) は、不飽和土壌を対象とした連成問題を解析するために、複合モデルを開発している。ここでは、複数要素析出/溶解反応、複数要素およびイオン交換反応、複数要素析出/溶解およびイオン交換反応に及ぼす熱の影響、熱/水理/化学/機械的連成解析、一般的数値解析性能を検討した。これは、地球化学モデル MINTEQA2 と、浸透流モデル、変形モデルを組み合わせたモデルである。物質移行と地球化学反応の連成は、連続した非反復的なアプローチ(SNIA)と連続した反復的なアプローチ(SIA)の2つのアプローチを実行することができる(図 2.3.2-24 参照)。提案したモデルによって精度よく安定解を得られることを確認した。図 2.3.2-25 に計算例を示す。CLEALL P. J. et. al. (文献 No.9) および CLEALL P. J. et. al (文献 No.10) は、これの前報であると考えられる。また、ベントナイトについての実験室スケールでの実験を考察して評価を行った。
- LIU Jishan et al (文献 No.12) は、石灰岩中の亀裂における透水係数の変化に適用するために HMC モデルを開発している。このモデルで、石灰岩中の実験結果を模擬することができた。

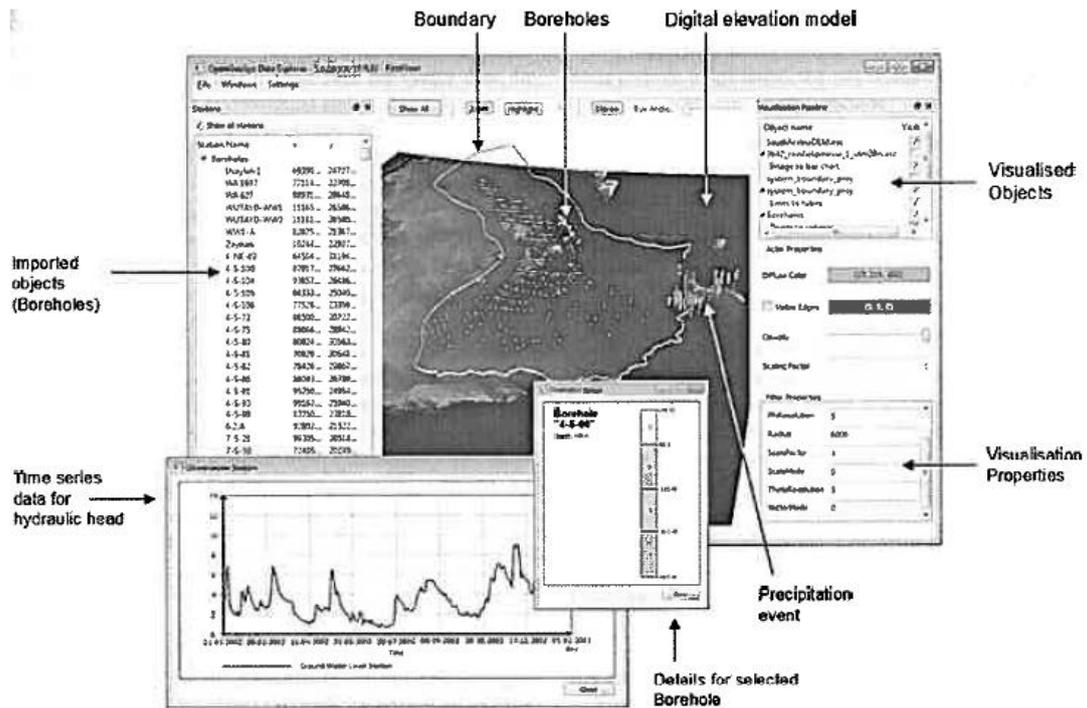


図 2.3.2-21 OGS のグラフィカル・ユーザ・インタフェース (文献 No.2)

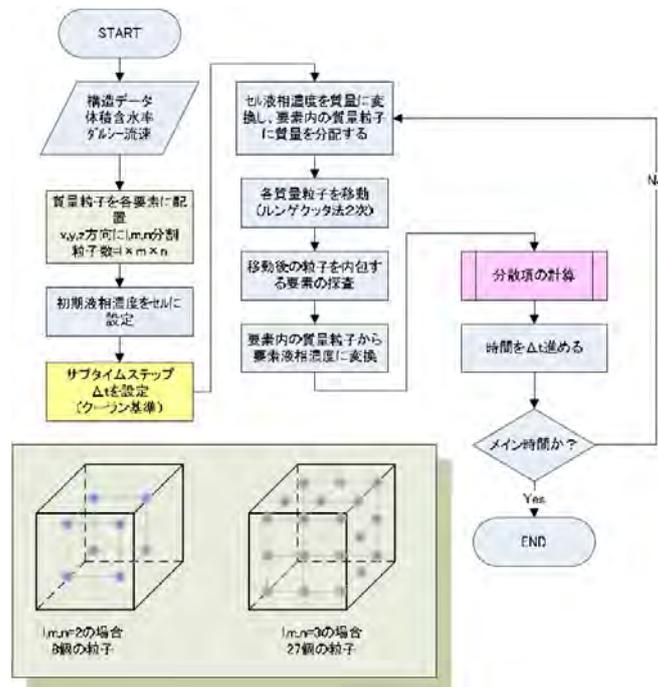
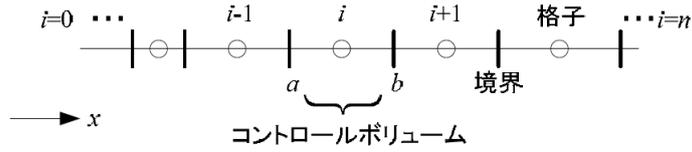


図 2.3.2-22 質量粒子解析のフロー (文献 No.5)



有限体積法格子の概念図

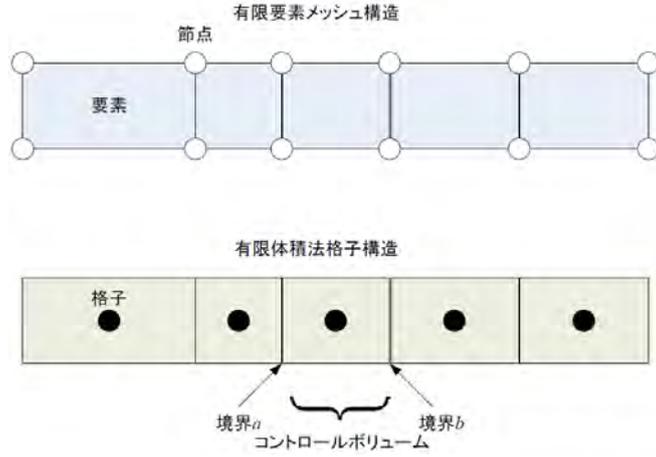
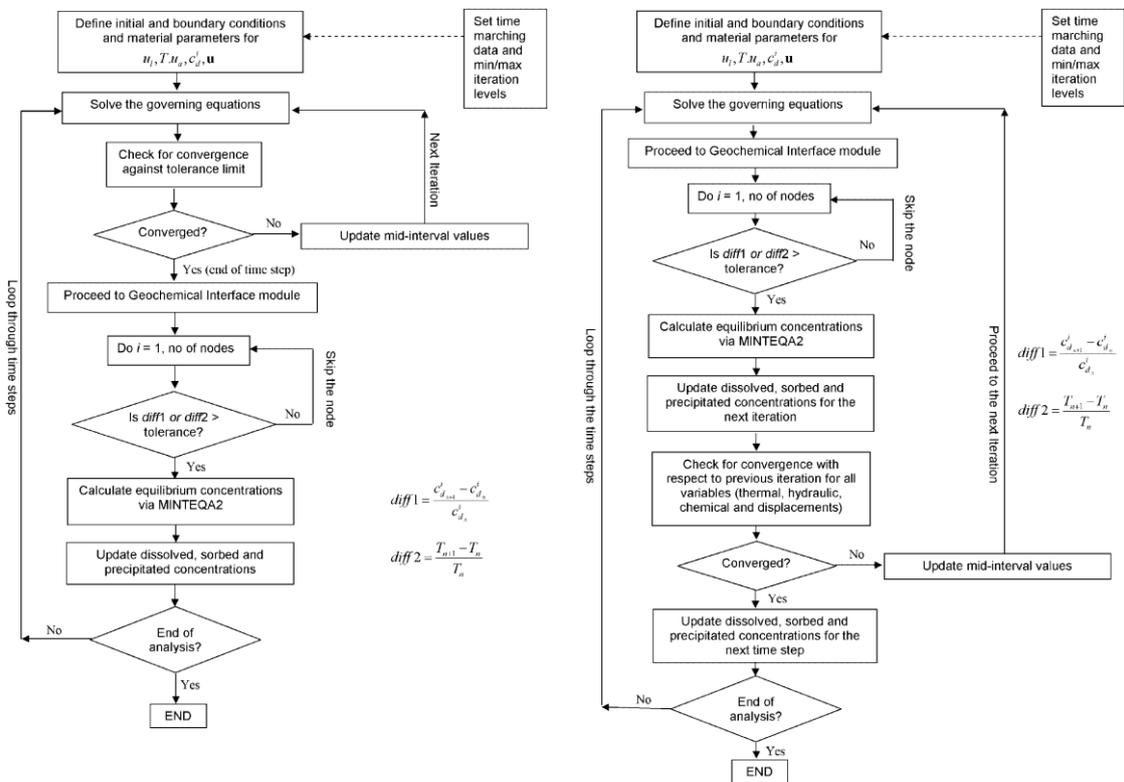


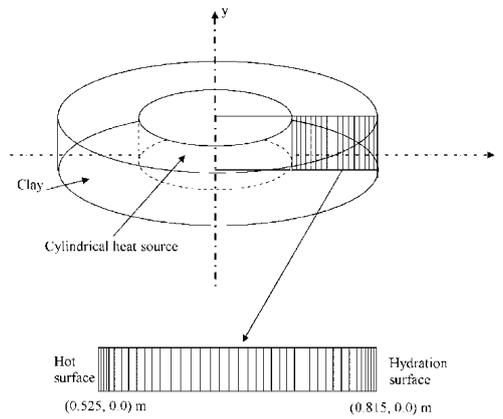
図 2.3.2-23 有限要素メッシュ-有限体積法格子の対応概要 (文献 No.5)



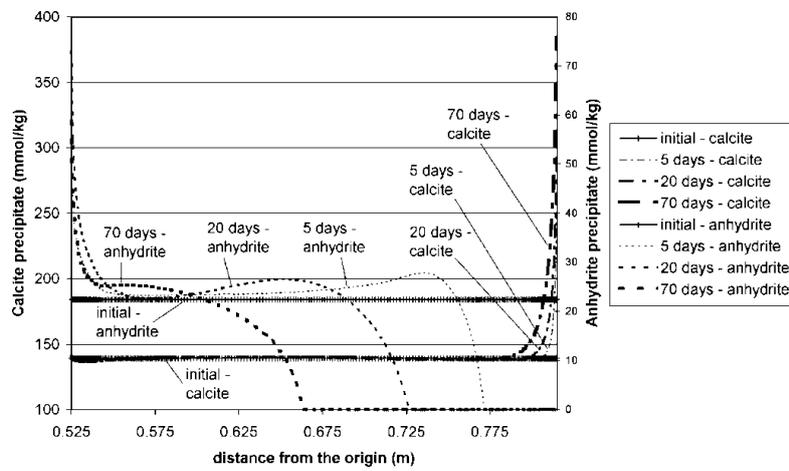
Sequential non-iterative approach (SNIA).

Sequential iterative approach (SIA).

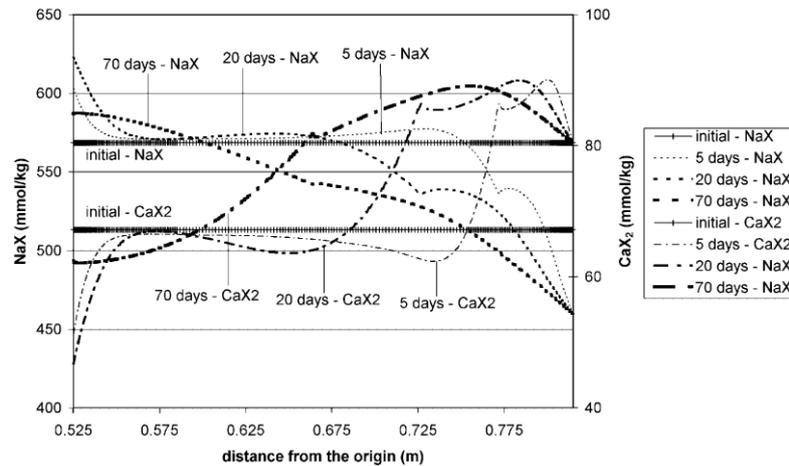
図 2.3.2-24 地球化学反応方程式と物質移行のカップリング (文献 No.8)



1次元軸対称領域の概略図



Calcite と Anhydrite の溶解・沈殿



交換性陽イオン分布

図 2.3.2-25 計算例 (文献 No.8)

## b. モンモリロナイトに与える熱影響

- 横山ら（文献 No.17）は、飽和ベントナイト系材料の特性に与える熱影響について実験的に明らかにしている。高温履歴を付与した実験により、透水係数と膨潤圧について評価した。透水係数については、高温履歴の影響は小さいことが分かった。膨潤圧は、加熱期間中はその膨潤圧は加熱日数とともに低下し、低下割合は加熱温度が高いほど大きくなった。また、室温で測定した加熱前後の平均膨潤圧は、90°C以下の条件において飽和したベントナイト系材料に高温履歴を付与しても平衡膨潤圧への影響は小さいことが分かった。120°Cで加熱したベントナイト系材料では、平均膨潤圧は加熱前よりもわずかに低下していた。これは、シリカ含有鉱物の溶解等による乾燥密度の低下と、シリカの沈殿とそれに伴うセメンテーションが関係している可能性が示唆された。これらより、飽和したベントナイト系材料に90°C程度の高温履歴を付与しても、鉱物的な変化はもとより、透水性・膨潤圧などの評価上必要な特性が実質的には変化しないことが明らかとなった。
- 澤田ら（文献 No.18）は、ニアフィールドでの長期挙動評価のために、緩衝材の膨潤挙動を表現する数値モデルを提案し、それを組み込んだ熱・水・応力連成解析コードを開発した。ここで開発した緩衝材膨潤評価式の数値モデルは、拡散二重層理論を用いていることにより、ベントナイトの化学組成や間隙水のイオン濃度等の影響を考慮できるため、ベントナイトの変質や塩水環境の影響評価に応用することができる。開発した解析コードを室内におけるヒーター試験に適用し、その解析結果はヒーター周辺に形成される温度場を再現し、それに伴うヒーター周辺に存在した間隙水の外側境界への移動やヒーター周辺の間隙率の増加を定性的に表現でき、解析機能の有効性が示された。

## c. イオン濃度がモンモリロナイトの膨潤圧に与える影響

田中ら（文献 No.21）は、透水係数及び膨潤圧に及ぼす海水の影響について検討している。X線回折による過去の研究成果から、モンモリロナイトの結晶の集合体であるスタックが直線的に配列する構造を設定した。このモデルは、人工海水中の塩分によるモンモリロナイト結晶の数の増加として表すことができた。また拡散二重層理論に基づき、1価、2価の陽イオン混在下におけるモンモリロナイト結晶間ならびにスタック間の電位分布の解析解を新たに求めた。透水係数の評価は、スタック内のモンモリロナイト結晶間とスタック間を水が流れるとし、電位分布の解析解を用いて間隙水の粘性分布を求め、ナビエストークス式を積分することにより求めた。また、膨潤圧は、スタック間の電位分布を用いて求めた浸透圧による反発力、分子間引力ならびに土骨格に固有の剛性による反発力を考慮して求めた。これらの方法により求めた透水係数と膨潤圧は、実測値と良好に一致している場合があり、同時に、実験方法等の違いによる実測値の変動を考慮するとすべての場合において整合していた。

## (2) 化学－力学連成解析構築に向けた二次元断面での連成解析

地球化学・力学の連成解析を行うにあたって解析手法として開発が必要な事項を抽出する。また、今後の研究対象を決めるために予備的な解析を行う。

昨年度までに「人工バリアの長期挙動の評価」により、化学・力学の連成解析において、ベントナイト層の局所部分での変化が見られたため、二次元以上での影響を検討することが必要であることが分かった。本検討では、計算時間が長時間に及ぶためこれまでに実施できなかった二次元を対象とした地化学変質解析手法について検討し、実際に二次元での解析を行う。本年度は、昨年度までに使用していた解析プログラムを更新し、高速化を図ったプログラムを使用する。このため、解析条件によっては今までのプログラムよりも数倍早く計算を行うことができる。この結果を、昨年度までに行ってきた一次元での解析結果と比較検討を行う。これにより、従来の一次元解析の妥当性、また課題を抽出する。この結果を別途、また、連成解析を行う上での課題や、二次元体系での解析の必要性について考察する。

### 1) 地化学変質解析条件

図 2.3.2-26 に、第 2 次 TRU レポート[48] における廃棄体グループ 2 を参考として、解析体系を示す。円形トンネル断面を考え、トンネル断面の半分を解析対象とした。トンネル中心部を通る境界を反射境界とし、他の境界は地下水固定境界とした。

二次元解析を行うため、解析体系は実際のモデルを簡易化したものを用いることとする。ここでは、他の部材に対して非常に薄い材料である支保工について省いた。

また、本解析の物質移行は、移流による移行を省き、拡散による物質移行のみを考慮する。岩盤部分は、地下水のみを考慮し、固相の反応は起こらないと仮定した。

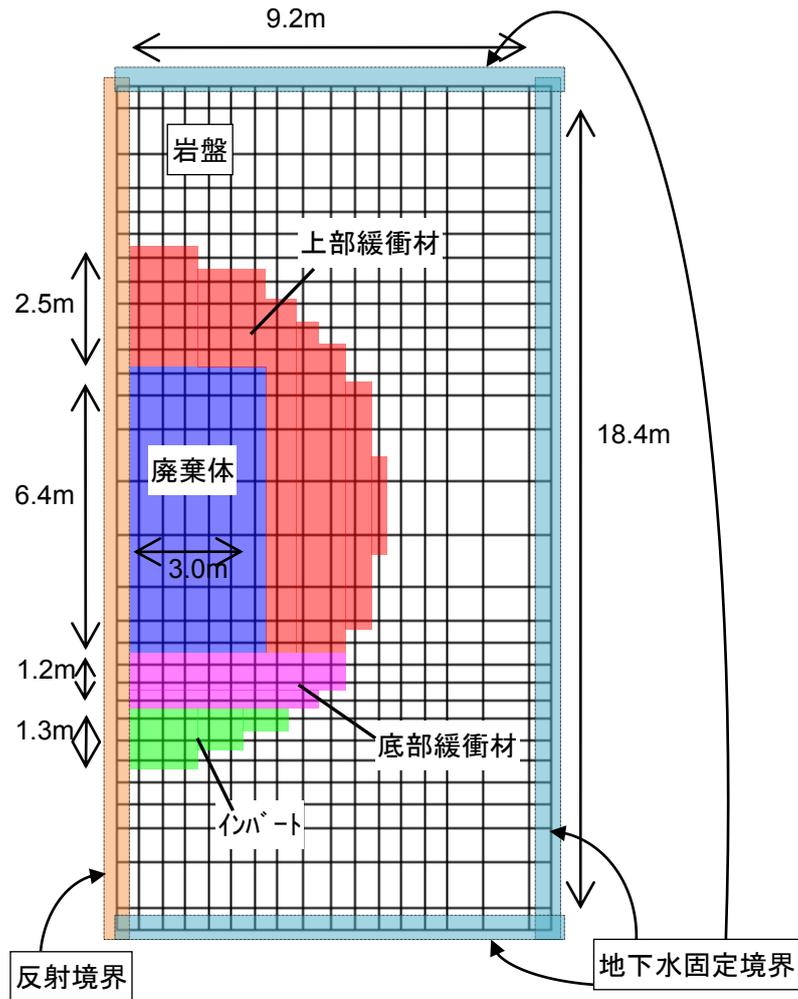


図 2.3.2-26 二次元解析体系

使用するパラメータについては、従来の地化学解析との比較を行う上で処分場体系のリファレンスと考えられる第2次 TRU レポートにおいて使用されているパラメータを参照する。セメント系材料には OPC、ベントナイト系材料(緩衝材)にはクニゲル V1 を想定した。表 2.3.2-6 ~ 表 2.3.2-12 に、材料ごとのパラメータを示す。表 2.3.2-6 より、解析に使用する地下水組成として、Na で電荷バランスを調整し、表 2.3.2-7 に示した組成を用いる。

鉱物の熱力学データは JNC-TDB.TRU[49]を基本とし、C-S-H ゲルの熱力学データとして A. Atkinson[50]によるデータを使用した。

なお、各人工バリア材の拡散係数及び透水係数は次の式により評価した。

セメント系材料の拡散係数

$$D_e = D^* \varepsilon^{3.05} \quad (\text{式 2.3.2-27})$$

$D^*$  : 自由水中の拡散係数

$\varepsilon$  : 空隙率

セメント系材料の透水係数

$$K=4.34 \times 10^{-9} \varepsilon^3 (1-\varepsilon)^{-2} \quad (\text{式 2.3.2-28})$$

$\varepsilon$  : 空隙率

ベントナイト系材料の拡散係数

$$De=2.27 \times 10^{-9} \varepsilon^n \quad (\text{式 2.3.2-29})$$

$$n=2.02f_b^{0.13}+1$$

$$n=2.22f_s^{0.13}+1$$

$f_b$  : ベントナイト混合割合

$f_s$  : モンモリロナイト含有割合

$\varepsilon$  : 空隙割合

ベントナイト系材料の透水係数

$$K=10^{1.30C_i} \text{esme}^{3.48C_i} K_0 \quad (\text{式 2.3.2-30})$$

ただし  $C_i \leq 10^{1.49ESP-1.0}$

$K \leq 10^{1.63\text{esme}-0.24} K_0$  かつ  $K \leq 10^{-5}$

$K_0 = (0.91 - 1.57ESP + 2.00ESP^2) \times 10^{-13} \times \text{esme}^{7.44-5.69ESP} \quad : \text{esme} \leq 7.0$

$K_0 = (0.91 - 1.57ESP + 2.00ESP^2) \times 10^{-13} \times 7.0^{7.44-5.69ESP} (\text{esme}/7.0)^{11.4} \quad : 7.0 < \text{esme}$

ただし  $K_0 |_{ESP=1} \leq K_0 \leq 10^{-5}$

$C_i$  : 空隙水の当量イオン濃度

ESP : ベントナイトの交換性ナトリウム割合

esme : スメクタイト空隙比

ここで、反応を考慮する固相のうちベントナイトに含まれるモンモリロナイトについては溶解速度を考慮する。その溶解速度は次の式に従う。

$$Rate = \left( 4.74 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-3957/RT} \cdot \frac{177 \cdot e^{2037/RT} \cdot a_{OH^-}}{1 + 177 \cdot e^{2037/RT} \cdot a_{OH^-}} + 1.70 \cdot e^{-6967/RT} \cdot \frac{0.0297 \cdot e^{2357/RT} \cdot a_{OH^-}}{1 + 0.0297 \cdot e^{2357/RT} \cdot a_{OH^-}} \right) \cdot A_{min} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(6 \cdot 10^{-10} \cdot (2 \cdot \Delta Gr / RT)^6\right) \right\} \quad (\text{式 2.3.2-31})$$

*Rate* : モンモリロナイト溶解速度 [mol/s]

$A_{min}$  : 鉱物の反応表面積 [m<sup>2</sup>]

*R* : 気体定数 [kJ/K mol]

*T* : 絶対温度 [K]

$a_{OH^-}$  : 水酸化物イオンの活量

$\Delta Gr$  : 反応のギブス自由エネルギー変化 [kJ/mol]

表 2.3.2-6 地下水組成

	組成(mol/l)
	FRHP 降水系高 pH 型地下水
pH	8.5
pe	-4.8
Na	3.6E-3
Ca	1.1E-4
K	6.2E-5
Mg	5.0E-5
Fe	9.7E-10
Al	3.4E-7
C	3.5E-3
S	1.1E-4
B	2.9E-4
P	2.9E-6
F	5.4E-5
N	2.3E-5
Cl	1.5E-5
Si	3.4E-4
Br	—
I	—

表 2.3.2-7 解析に用いた地下水の組成

	組成(mol/l)
	FRHP 降水系高 pH 型地下水
pH	8.5
Na *	3.4E-3
Ca	1.1E-4
K	6.2E-5
Mg	5.0E-5
Al	3.4E-7
C	3.5E-3
S	1.1E-4
Cl	1.5E-5
Si	3.4E-4

\*電荷バランスを調整

表 2.3.2-8 セメントの化学組成

化学組成 wt%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
OPC	21.5	5.2	2.9	64	1.5	2	0.3	0.5

表 2.3.2-9 セメント系材料の仕様

	間隙率 (-)	W/C (%)	単位 セメント量 (kg/m <sup>3</sup> )	単位 水量 (kg/m <sup>3</sup> )	細・粗骨 材量 (kg/m <sup>3</sup> )
インバート コンクリート	0.13	55	300	165	1877
廃棄体 モルタル層	0.19	55	483	266	1449

表 2.3.2-10 緩衝材の仕様

	底部緩衝材	上部緩衝材
有効粘土密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	1.36	
乾燥密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	1.60	1.60
ケイ砂混合率 (%)	30	0

表 2.3.2-11 クニゲル V1 の鉱物組成

鉱物	含有率 (wt%)
モンモリロナイト	48
カルセドニ	38
カルサイト	2.6

表 2.3.2-12 クニゲル V1 の交換性陽イオン組成

交換性陽イオン組成	meq/100g
NaZ	51.4
CaZ <sub>2</sub>	7.4
KZ	0.6
MgZ <sub>2</sub>	0.7

## 2) 二次元解析による結果

計算結果を、pH 分布として、0 年(初期設定)、5,000 年、1 万年、10 万年の結果を図 2.3.2-27 に示す。セメント系材料部分で pH12 と高く、ベントナイト系材料部分では pH10 程度であった。時間経過に従って、ベントナイト部及び岩盤の pH が上昇していることが分かった。セメントのアルカリ成分の拡散による pH 上昇であると考えられる。また、10 万年では、解析体系外側境界にある地下水洗い出し境界により、体系内の pH はやや低下した。

10 万年後の液相および固相分布について、断面ごとに図 2.3.2-28 から図 2.3.2-30 に示した。図 2.3.2-28 は A-B 断面の結果である。A-B 断面は、廃棄体層中心部を通る 1 次元断面である。C-D 断面は、廃棄体部最外層を通る 1 次元断面である。E-F 断面は、C-D 断面の 1 つ外側の断面であり、上部緩衝材と底部緩衝材が接している断面である。図 2.3.2-29 は C-D 断面、図 2.3.2-30 は E-F 断面の結果である。セメント系材料とベントナイト系材料の境界において変化が顕著である。セメント系材料では、材料境界付近でポルトランダイトの溶解および C-S-H ゲルの生成があった。ベントナイト系材料側は、材料境界からカルセドニの溶解がおこった。ベントナイト系材料におけるモンモリロナイトは、10 万年後でもほとんど減少していない結果となった。

また、緩衝材部分の透水係数の経時変化を A-B 断面と C-D 断面について、図 2.3.2-31 と図 2.3.2-32 にまとめた。底部緩衝材と上部緩衝材とでは配合が異なる為、透水係数は数倍異なる。数万年後における透水係数の変曲点は、セメント系材料におけるポルトランダイトの消失による間隙水組成の変化によるものと考えられる。全体的に、モンモリロナイトの溶解が抑えられているため、10 万年経過後においても小さい透水係数となった。

なお、1 次元解析結果の例として、昨年度の解析結果を図示する。10 万年後の液相組成分布と固相分布として図 2.3.2-33 に、緩衝材部分の透水係数経時変化結果を図 2.3.2-34 に示した。今回の二次元解析結果における A-B 断面が、1 次元の解析体系と同等と考えられる。昨年度の解析結果と A-B 断面の結果を比較すると、セメント系材料とベントナイト系材料の境界部でのセメント材料側での C-S-H ゲルの生成・ポルトランダイトの溶解、また、ベントナイト側でのカルセドニの溶解について、同様な変質が見られた。ただし、ベントナイト系材料におけるモンモリロナイトの溶解は、二次元解析結果のほうが遅い結果であった。セメント系材料に比べてベントナイト系材料の拡散係数の方が大きく、ベントナイト系材料での二次元的なセメント成分の拡散によりセメント成分のベントナイト系材料への供給が緩やかになったことが考えられる。また、1 次元の解析体系は、セメント系材料の影響が大きくなるような体系である、と考えられる。

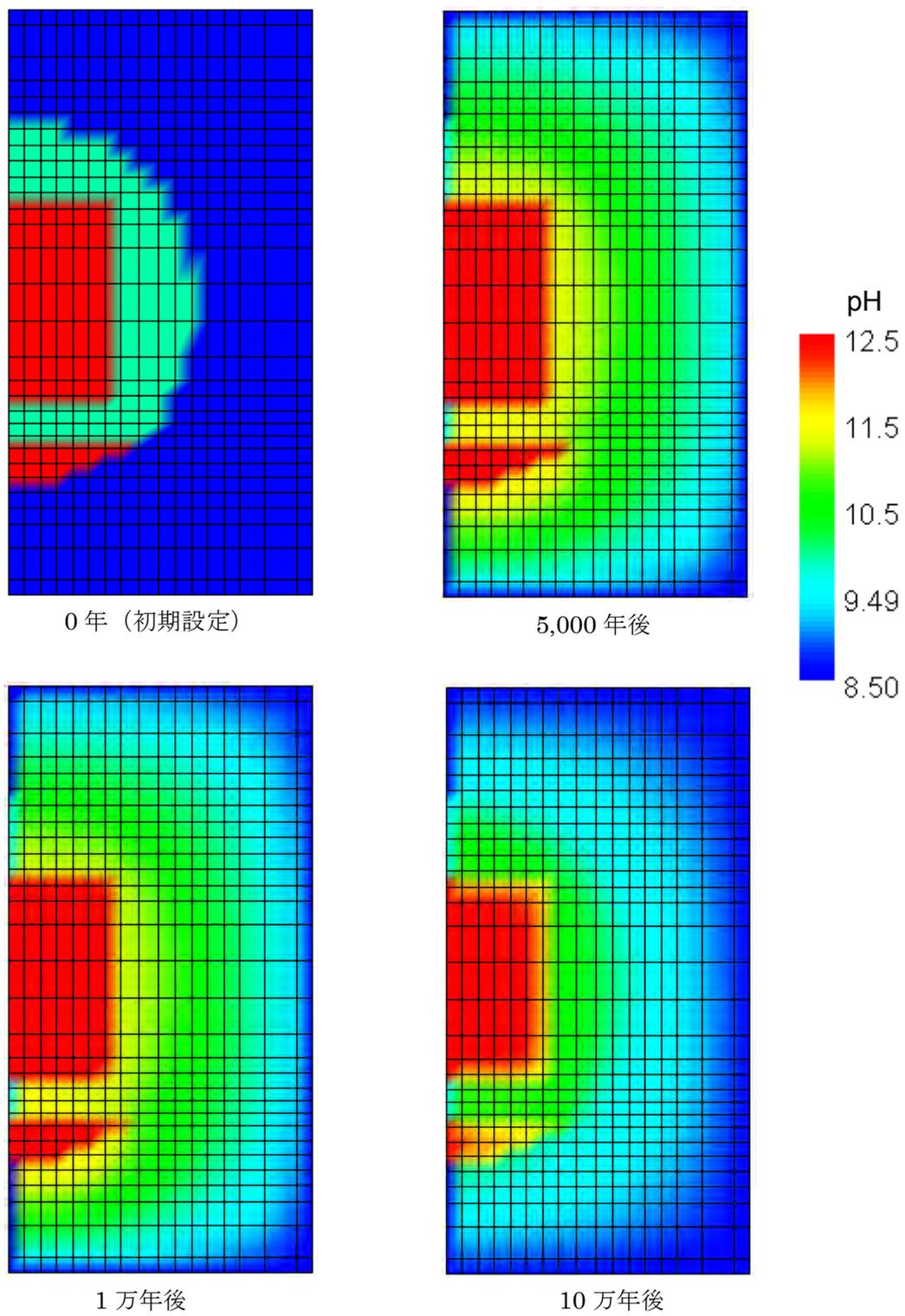


図 2.3.2-27 二次元解析結果 (pH 分布)

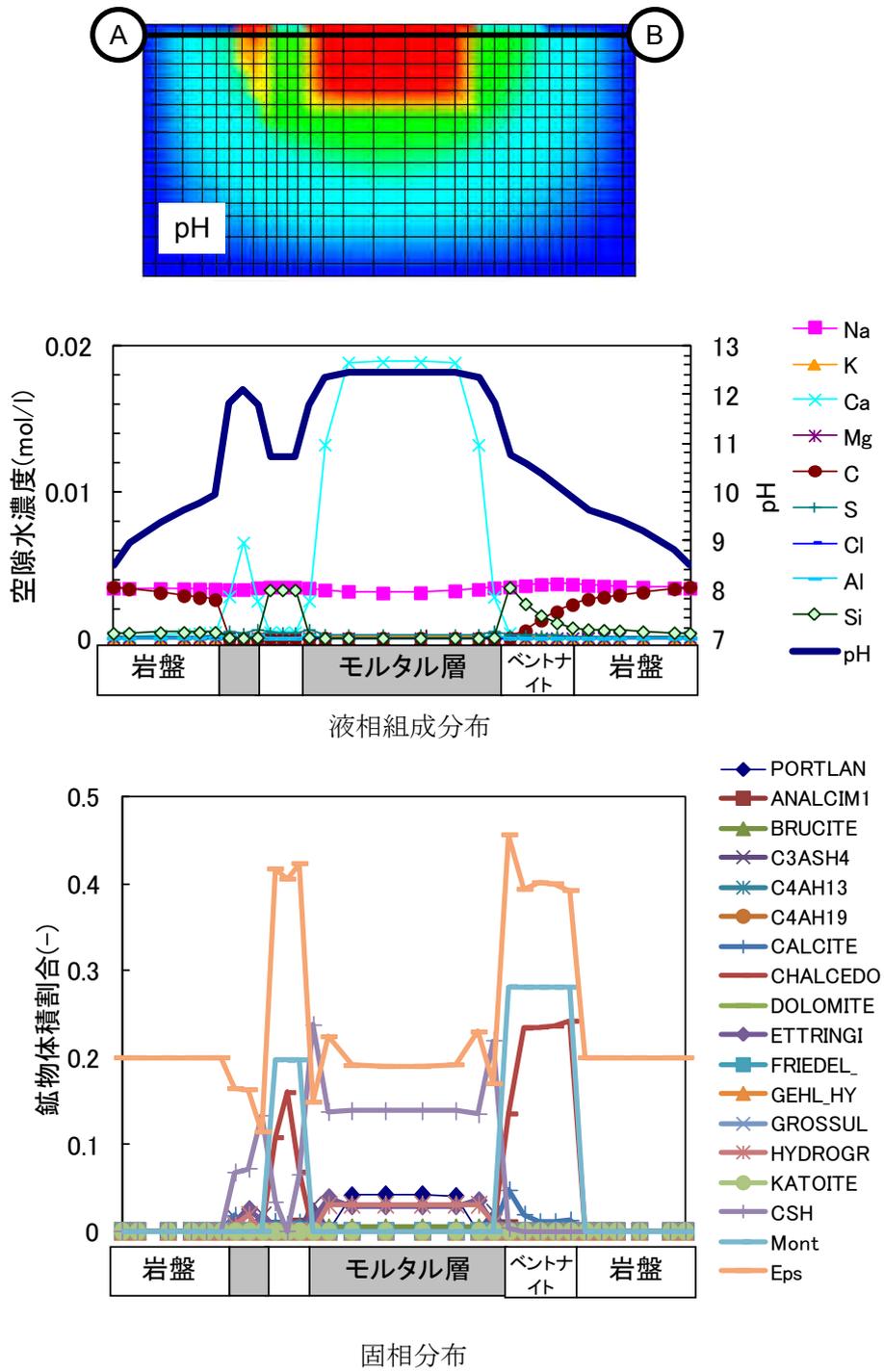


図 2.3.2-28 10 万年後の A-B 断面における液相分布と固相分布結果

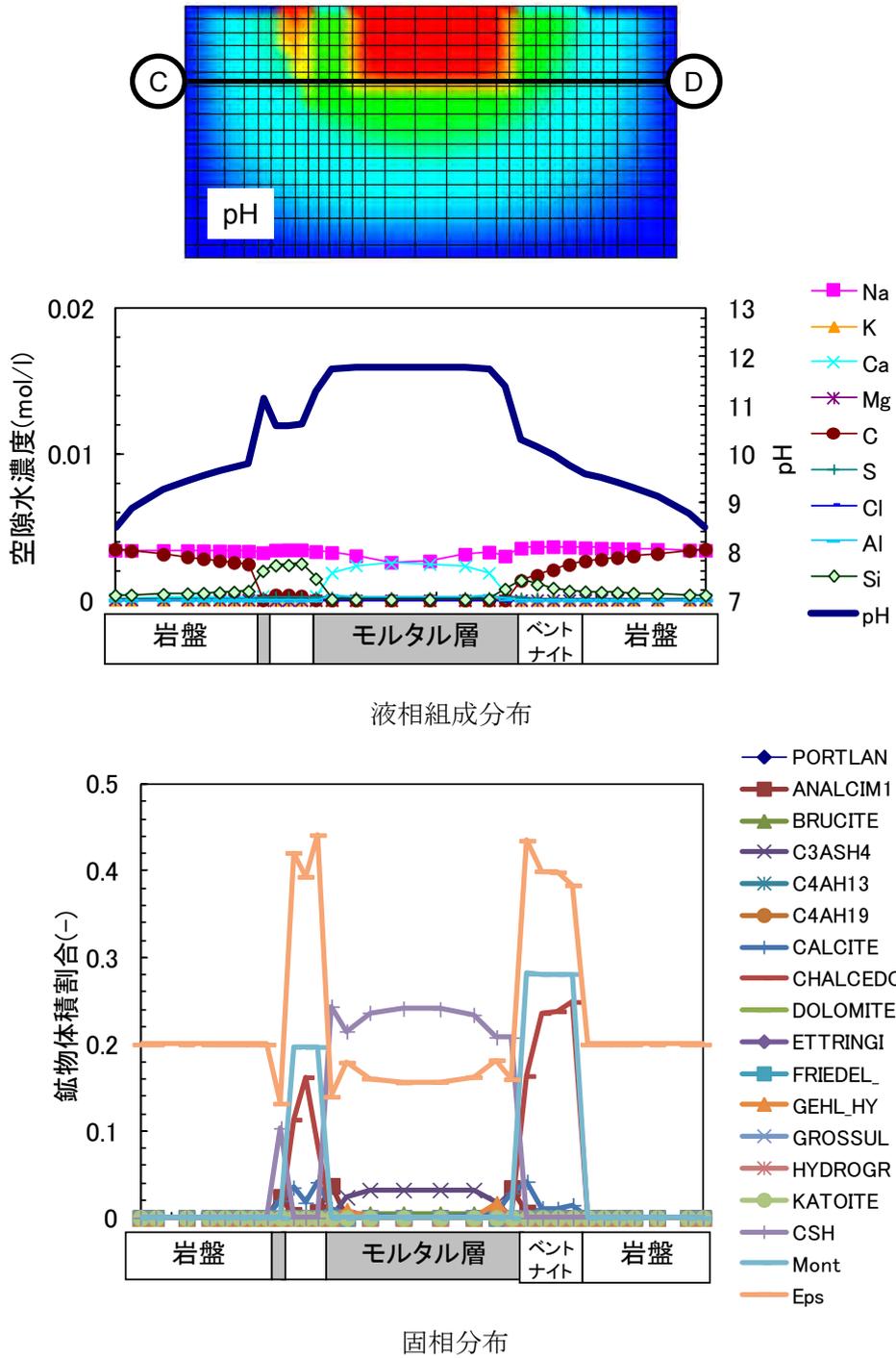


図 2.3.2-29 10 万年後の C-D 断面における液相分布と固相分布結果

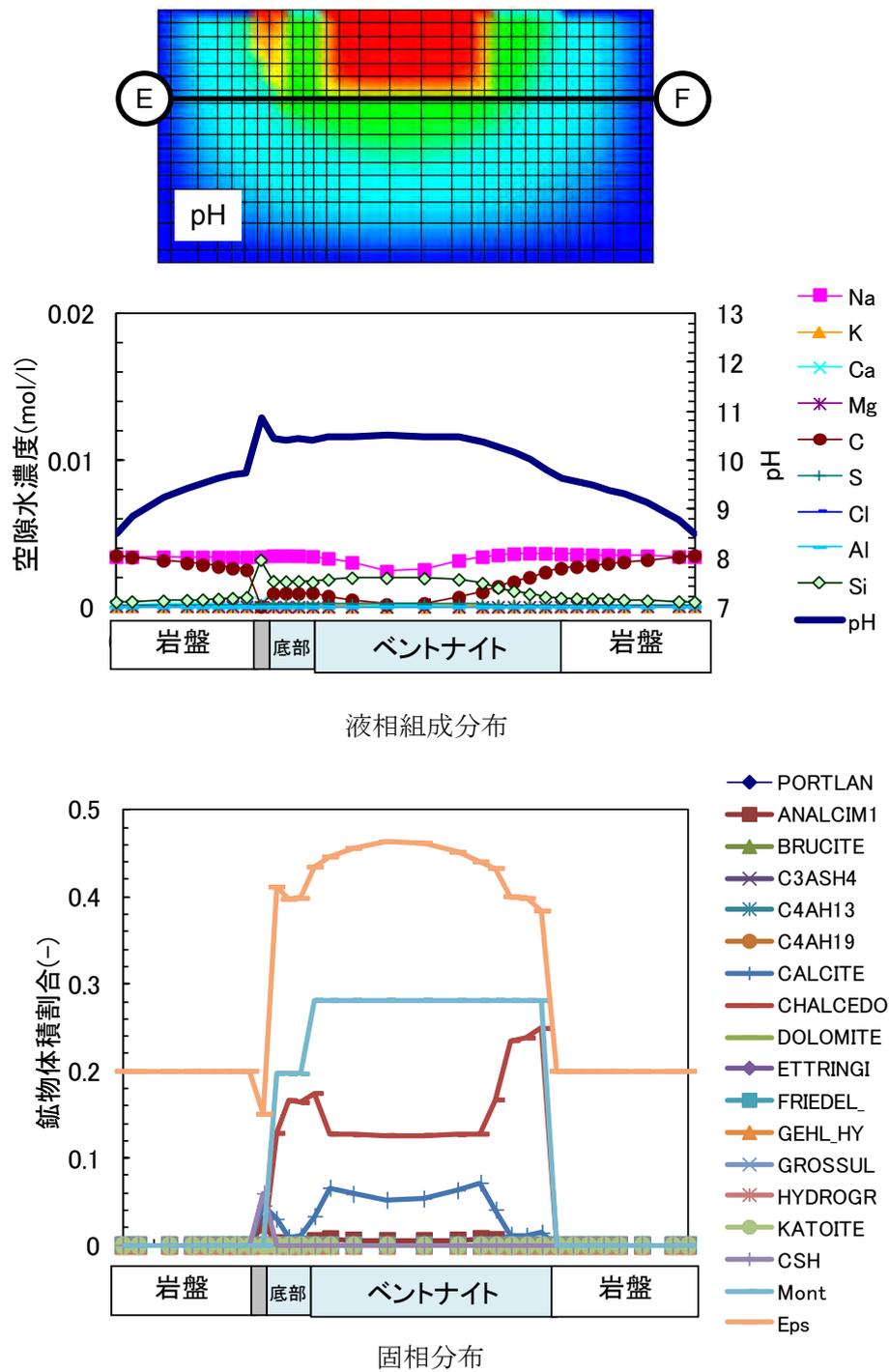


図 2.3.2-30 10 万年後の E-F 断面における液相分布と固相分布結果

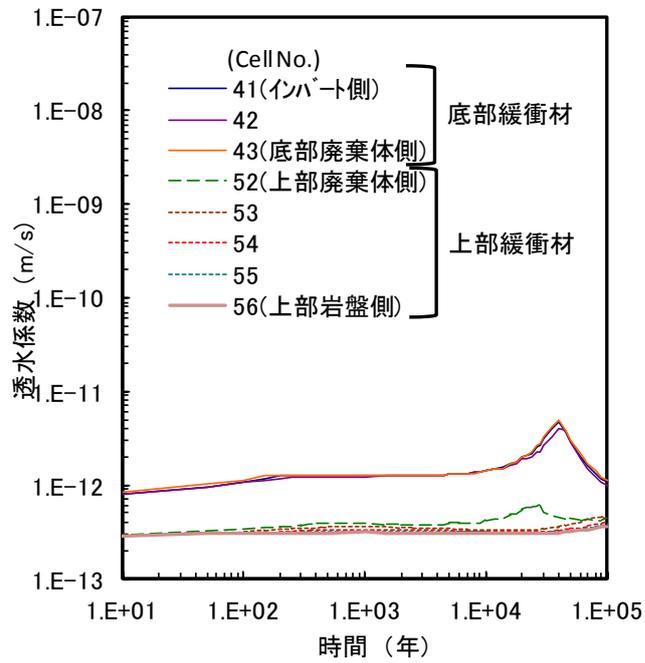


図 2.3.2-31 A-B 断面における緩衝材部の透水係数経時変化

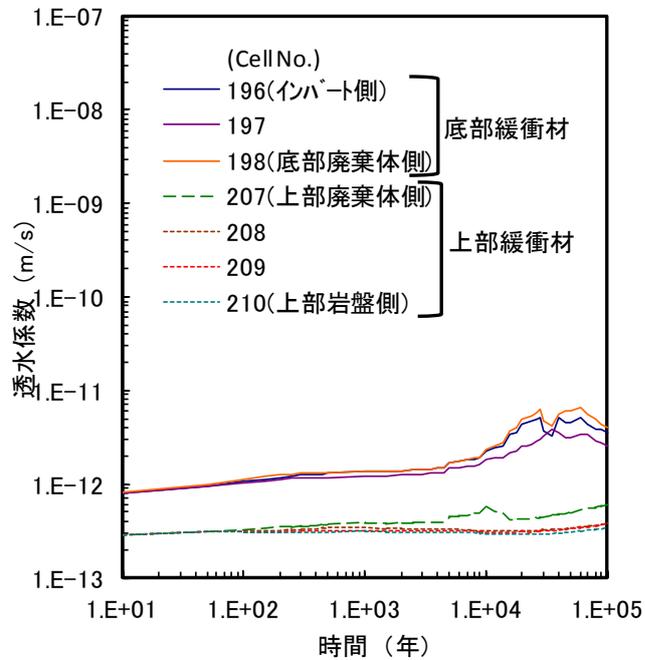
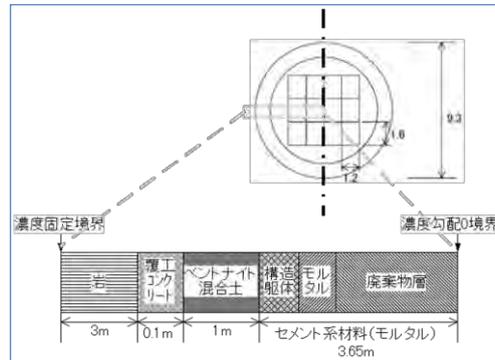
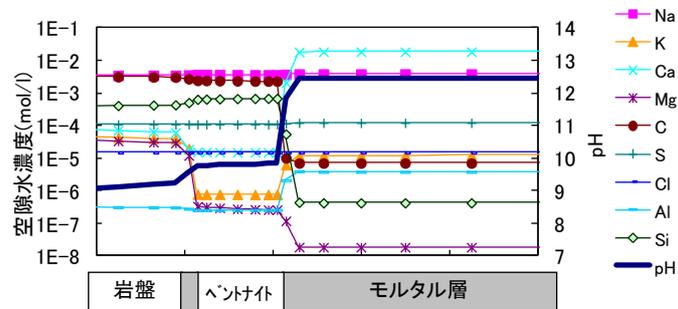


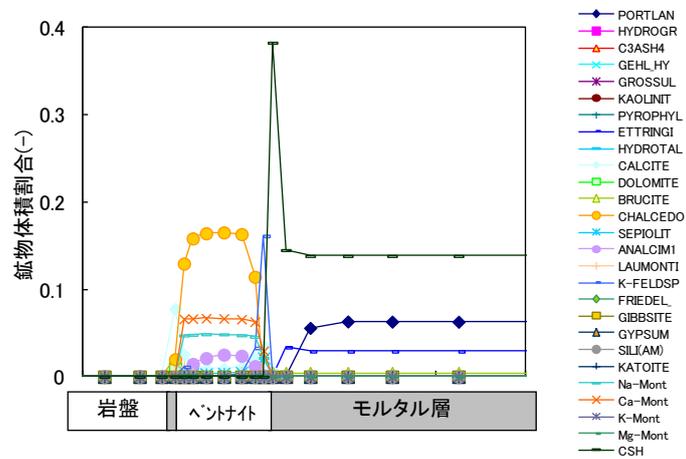
図 2.3.2-32 C-D 断面における緩衝材部の透水係数経時変化



解析体系



液相分布



固相分布

図 2.3.2-33 1次元解析における10万年後の液相分布と固相分布結果  
(平成24年度の計算結果) [9]

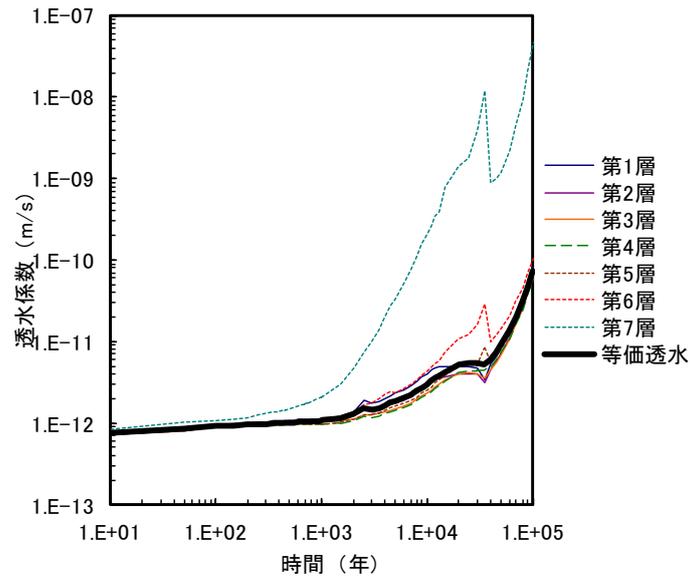


図 2.3.2-34 1次元解析における緩衝材部分の透水係数経時変化(平成24年度の計算結果) [9]

### 3) 二次元断面での地化学変質解析のまとめ

以上により、処分施設を対象とした二次元断面における地化学変質解析を10万年後まで行うことができた。一次元の解析結果と比較すると、一次元の解析のほうが保守的な設定であり、化学的な変質を早く見積もっていたことが分かる。一次元体系では、保守性を見込んだ解析を行っていたため、この結果は妥当であると考えられる。

今後は、二次元体系における、力学解析との連成について検討を行う。特に、一次元の検討では抽出されなかった課題等について検討する。

## 2.3 参考文献

- [1]高山裕介, 鶴見修平, 飯塚敦, 河合克之, 小林一三, 大和田仁: 長期的科学変質作用を考慮するためのベントナイト緩衝材の力学モデル化, 土木学会第 68 回年次学術講演会, 2013
- [2] 久保博, 黒木泰貴, 三原守弘: ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変質の基礎的研究, 1998
- [3] 核燃料サイクル開発機構 電気事業連合会: TRU 廃棄物処分概念検討書 (第 1 次 TRU レポート), 2000
- [4] 核燃料サイクル開発機構: 緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ, JNC TN8400 2005-020, 2005
- [5] 動燃事業団: 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書, PNC TN 1410 92-081, 1992
- [6] Atkinson, A. and Guppy, R.M. : Evolution of pH in radio waste repository, UKAEA Technical Report R 12961, AEA, Harwell, 1985
- [7] 岡田朋子, 佐藤努: NaOH 溶液によるスメクタイトの変質機構と速度, 粘土科学討論会要旨集, 70-71, 2000
- [8] 独立行政法人原子力安全基盤機構: 平成 16 年度余裕深度処分における技術基準整備のための解析等報告書, 2005
- [9] 原子力環境整備促進・資金管理センター: 平成 24 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発報告 (第 1 分冊) —人工バリアの長期挙動の評価—, 2013
- [10] Karmland : Cement / bentonite interaction - Results from 16 month laboratory tests, Technical Report, 97-32, 1997
- [11]市毛ら: 圧縮したベントナイトのアルカリ溶液における変質試験, 原子力学会, 春の年会, 1998
- [12] 高山裕介, 鶴見修平, 飯塚敦, 河合克之, 小林一三, 大和田仁: 長期的科学変質作用を考慮するためのベントナイト緩衝材の力学モデル化, 土木学会第 68 回年次学術講演会, 2013
- [13] 笹倉剛, 畔柳幹雄, 岡本道考: ベントナイト変遷挙動のモデル化のためのデータ取得, 核燃料サイクル機構契約業務報告書, JNC TJ8400-2002-025, 2002
- [14] 石川博久, 石黒勝彦, 並河努, 菅野毅: 緩衝材の圧密特性, PNC TN8410 97-051, 1997
- [15] 石橋直樹, 小峯秀雄, 安原一哉, 村上哲, 森拓雄, 伊藤弘志: ベントナイトの圧密特性に及ぼすモンモリロナイト含有率の影響, 第 46 回地盤工学会研究発表会, 2011
- [16] 高治一彦, 鈴木英明: 緩衝材の静的力学特性, PNC TN8400 99-041, 1999
- [17] 伊藤雅和, 岡本真由美, 鈴木啓三, 他: ベントナイトの鉱物組成分析, 原子力誌, 36[11], 1055, 1994
- [18] DIJKSTRA, J.; FRANCE, J.; DHANOA. M.S. et al. : A model describe growth patterns of the mammary gland during pregnancy and lactation. Journal of Dairy Science, v.80, p.2340-2354, 1997.

- [19] M. Dijkstra, J.-P. Hansen and P. A. Madden, Statistical model for the structure and gelation of smectite clay suspension, *Phys. Rev E.*, **55**, 3044 (1997).
- [20] 神山新一, 佐藤 明, モンテカルロ・シミュレーション, 朝倉書店 (1997).
- [21] 上田 顕, 分子シミュレーション, 裳華房 (2003).
- [22] [http://www.rockwoodadditives.jp/products/06\\_01.htm](http://www.rockwoodadditives.jp/products/06_01.htm)
- [23] L. Blum and A. J. Torruella, Invariant expansion of two-body correlations: thermodynamic functions, scattering, and the Ornstein-Zernike equation, *J. Chem. Phys.*, **56**, 303 (1972).
- [24] 佐藤久夫, private communication.
- [25] 佐藤久夫, 圧縮ベントナイト中のモンモリロナイト実効端面面積推定に向けて, (2013).
- [26] Yao, T. P., Forman, B. M., Jiang, Z., Cherbas, L., Chen, J. D., McKeown, M., Cherbas, P. and Evans, R. M. (1993). : Functional ecdysone receptor is the product of EcR and ultraspiracle genes. *Nature* **366**, 476-479.
- [27] SAENZ P. J., VALLURI P., SEFIANE K., KARAPETSAS G., MATAR O. K. ; Linear and nonlinear stability of hydrothermal waves in planar liquid layers driven by thermocapillarity , *Phys Fluids* , Vol.25, No.9, Page.094101-094101-25 (2013.09)
- [28] KOLDITZ O., BAUER S., BILKE L., DELFS J. O., FISCHER T., GOERKE U. J., KALBACHER T., RADU F., RINK K., SHAO H. B., SUN Y. Y., SINGH A. K., TARON J., WANG W., WATANABE N., ZEHNER B., BOETTCHER N., WALTHER M., KOSAKOWSKI G., MCDERMOTT C. I., PARK C. H., SHAO H., XU W., SUN F., WU Y., XIE M. ; OpenGeoSys : an open-source initiative for numerical simulation of thermo-hydro-mechanical/chemical (THM/C) processes in porous media , *Environ Earth Sci* , Vol.67, No.2, Page.589-599 (2012.09)
- [29] DUECK Ann, JOHANNESSON Lars - Erik, KRISTENSSON Ola, OLSSON Siv, SJOELAND Anders. ; HYDRO-MECHANICAL AND CHEMICAL-MINERALOGICAL ANALYSES OF THE BENTONITE BUFFER FROM A FULL-SCALE FIELD EXPERIMENT SIMULATING A HIGH-LEVEL WASTE REPOSITORY , *Clays Clay Miner* , Vol.59, No.6, Page.595-607 (2011.12)
- [30] SIDDIQUA Sumi, BLATZ James, SIEMENS Greg. ; Evaluation of the impact of pore fluid chemistry on the hydromechanical behaviour of clay-based sealing materials , *Can Geotech J* , Vol.48, No.2, Page.199-213 (2011.02)
- [31] 木村誠, 木村誠, 九石正美, 藤田朝雄, 中間茂雄, 鈴木英明 ; 緩衝材中の化学影響評価に向けた熱 - 水 - 応力 - 化学連成解析モデルの開発 , 日本原子力研究開発機構 JAEA-Research-2010-034 (2010.10)
- [32] 鈴木英明, 藤崎淳, 藤田朝雄 ; 坑道周辺における不飽和領域の生起にともなう地球化学反応を考慮した水理 - 物質移行連成解析—高レベル放射性廃棄物の地層処分における熱 - 水 - 応力 - 化学連成挙動モデル/解析コードの適用— , 日本原子力研究開発機構

- JAEA-RESEARCH-2008-003 (2008.03)
- [33] ZEIML Matthias, LACKNER Roman, LACKNER Roman, PESAVENTO Francesco, SCHREFLER Bernhard A. ; Thermo-hydro-chemical couplings considered in safety assessment of shallow tunnels subjected to fire load , *Fire Saf J* , Vol.43, No.2, Page.83-95 (2008.02)
- [34] SEETHARAM S. C., THOMAS H. R., CLEALL P. J. ; Coupled thermo/hydro/chemical/mechanical model for unsaturated soils—Numerical algorithm , *Int J Numer Methods Eng* Vol.70, No.12, Page.1480-1511 (2007.06.18)
- [35] CLEALL P. J., SEETHARAM S. C., THOMAS H. R. ; Inclusion of Some Aspects of Chemical Behavior of Unsaturated Soil in Thermo/Hydro/Chemical/Mechanical Models. II: Application and Transport of Soluble Salts in Compacted Bentonite , *J Eng Mech* Vol.133, No.3, Page.348-356 (2007.03)
- [36] CLEALL P. J., SEETHARAM S. C., THOMAS H. R. ; Inclusion of Some Aspects of Chemical Behavior of Unsaturated Soil in Thermo/Hydro/Chemical/Mechanical Models. I: Model Development , *J Eng Mech* Vol.133, No.3, Page.338-347 (2007.03)
- [37] GUIMARAES L. Do N., GENS A., OLIVELLA S. ; Coupled Thermo-Hydro-Mechanical and Chemical Analysis of Expansive Clay Subjected to Heating and Hydration , *Transp Porous Media* , Vol.66, No.3, Page.341-372 (2007.02)
- [38] LIU Jishan, SHENG Jinchang, POLAK A., ELSWORTH D., YASUHARA H., GRADER A. ; A fully-coupled hydrological-mechanical-chemical model for fracture sealing and preferential opening , Vol.43, No.1, Page.23-36 (2006.01)
- [39] 藤田朝雄, 伊藤彰, 川上進, 油井三和 ; 高レベル放射性廃棄物地層処分におけるニアフィールドの熱 - 水 - 応力 - 化学連成挙動評価 , *日本機械学会動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集* Vol.9th, Page.473-476 (2004.06.22)
- [40] ITO A, YUI M, SUGITA Y., KAWAKAMI S., ISHIHARA Y., CHIJIMATSU M., NEYAMA A., HISHIYA T. ; Status of a Research Program for Numerical Experiments on the Coupled Thermo-Hydro-Mechanical and Chemical Processes in the Near-Field of a High-Level Radioactive Waste Repository , *JNC-TN-8200-2003-004* (2004.03)
- [41] 原淳子, 土屋範芳, 千田ただし, 井上千弘 ; 岩石 - 流体反応プロセスの T - H - C 連成モデルによる岩石及び土壌変質シミュレーション , *資源と素材* Vol.122, No.2, Page.78-85 (2006.02.25)
- [42] CUI Yu-jun, QIAN Li-xin, YE Wei-min, CHEN Bao, TANG Anh-minh ; THERMAL-MECHANICAL BEHAVIOR OF COMPACTED GMZ BENTONITE , *Soils Found* Vol.51, No.6, Page.1065-1074 (2011)
- [43] 横山信吾, 田中幸久 ; イオン交換水で飽和したベントナイト系材料の透水性と膨潤特性に及ぼす熱影響に関する実験的検討、電力中央研究所研究報告 N11021 (2012)
- [44] 澤田昌孝, 岡田哲実, 長谷川琢磨 ; 高レベル放射性廃棄物処分地下施設の長期挙動予測評

価プログラムの開発 – 緩衝材膨潤評価式の数値モデル化と熱・水・応力連成解析スキームの構築 – 、電力中央研究所研究報告 N05028 (2006)

- [45] MORODOME Shoji, KAWAMURA Katsuyuki ; IN SITU X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE SWELLING OF MONTMORILLONITE AS AFFECTED BY EXCHANGEABLE CATIONS AND TEMPERATURE , Clays Clay Miner Vol.59, No.2, Page.165-175 (2011.04)
- [46] WANG Aiqin, ZHENG Yian ; Study on superabsorbent composite XX. Effects of cation-exchanged montmorillonite on swelling properties of superabsorbent composite containing sodium humate , Polym Compos Vol.30, No.8, Page.1138-1145 (2009.08)
- [47] 田中幸久, 長谷川琢磨, 中村邦彦 ; 海水の濃度が各種ベントナイトの透水係数ならびに膨潤圧に及ぼす影響のモデル化、電力中央研究所研究報告 N07008 (2007)
- [48] 電気事業連合会 核燃料サイクル開発機構 : TRU 廃棄物処分技術検討書 – 第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発とりまとめ –, 2005.
- [49] Randolph C. Arthur et al. : Development of Thermodynamic Databases for Hyperalkaline, Argillaceous Systems. JNC, TN8400 2005-010 (2005)
- [50] A. Atkinson et al. : Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gels at 80 °C. DoE, DoE-HMIP-RR-91-045 (1991)

## 2.4 5 年計画

### 2.4.1 HMC 連成モデルの検証試験

本年度実施した試験項目の結果より課題抽出し、取り組むべき方向性を選定した上で、5 年計画の策定作業を行った。今年度の試験では、Na 系アルカリ溶液環境において、

1. モンモリロナイトの溶解変質現象に基づく体積変化の観測
2. 変質素過程であるモンモリロナイトのアナルサイム成長挙動

を調べた。得られた知見より抽出された課題、関連する情報を整理したものを表 2.4.1-1、及び表 2.4.1-2 に示す。

表 2.4.1-1 平成 25 年度の成果と抽出した課題 (1 / 2)

試験項目	マクロ試験	ミクロ試験
		モンモリロナイトの溶解変質現象に基づく体積変化の観測
新規試験手法	静水圧シリンジ法	① モンモリロナイト溶解溶液法 ② モンモリロナイトゲル変質法
主な成果	処分場環境の圧力を再現して、モンモリロナイトの Na 変質現象をマクロなスケールに拡張して可視化できた。モンモリロナイトは最初に体積収縮が起こり、その後体積増加へ転じることが、低密度と、高密度高 Na 濃度において確認できた。	① 通水によって過飽和度を制御しながらアナルサイム成長環境が再現でき、アナルサイムの成長速度曲線を得た。 ② モンモリロナイトゲル内でのアナルサイム成長が直接観察できた。
技術的課題	簡易シリンジを用いて試験したため、シリンジ材質の長期の耐久性が問題となり、76 日間までの試験までしかできなかった。	① 流量によっては過飽和度の達成が難しく、観測値の多くは未飽和となっていたため、過飽和度は補正して求めた。 ② 多重に成長した場合に光学観測が難しく、測定可能な粒子は限られてしまう。溶液組成からは過飽和度推定はできなかった。
知見的課題	モンモリロナイト層間への Na の置換により体積収縮が長期間継続することがわかった。この影響によって空隙構造が変化することで変質が促進する可能性がある。 2. アナルサイムなどのモル体積の大きなゼオライトの晶出時期が、溶液の濃度 (温度も)、系の圧縮密度によって変わっていると思われるが、全ての試料において FESEM-EDS 観察された変質相はシリカ鉱物であった。しかし XRD ではトリディマイトと同定された。アナルサイムも検出されている。シリカ相はモンモリロナイトのアルカリ変質過程において核形成する鉱物として検討する必要がある。	アナルサイム過飽和環境が、モンモリロナイト溶解で実現することが実験的に確かめられた。 また、通水している系ではアナルサイムは継続的に成長できるが、モンモリロナイトゲル内ではアナルサイムが成長する場合としない場合とがあり、過飽和環境を予想するのは難しい。また、シリンジ試験と同様に準安定なトリディマイトの生成が確認された。 通水が効果的な系ではシリカ相が生成しないで、アナルサイム変質と高 Na スメクタイトへの進化が起こるが、ゲルなどで通水に制約がある場合、変質は準安定シリカ相の生成を伴うと思われる。

表 2.4.1-2 平成 25 年度の成果と抽出した課題 (2 / 2)

試験項目	マクロ試験	マイクロ試験
	モンモリロナイトの溶解変質現象に基づく体積変化の観測	変質素過程であるモンモリロナイトのアナルサイム成長挙動
今後の検討項目	<p>Region-I 溶液において、KOH の影響(K 置換やイライト混合層形成)がどれくらいあるのかを検討する必要がある。</p> <p>シリンジ試験における体積変化の温度依存性</p> <p>シリンジ試験における体積変化の溶液組成依存性</p> <p>ベントナイトを用いたシリンジ試験</p> <p>ベントナイト-セメント混合試料のシリンジ試験</p>	<p>実際の処分環境を模擬するには、アナルサイム成長速度だけではなく、シリカの沈殿、アナルサイムや変質が起こるのかといった核形成速度の情報取得が必要であろう。</p> <p>モンモリロナイトのアルカリ変質モデルは以下のように考え直す必要がある。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. モンモリロナイトから直接アナルサイムに変質 (通水系)</li> <li>2. モンモリロナイトからトリディマイト+高 Na モンモリロナイト (圧密系)</li> <li>3. 高 Na モンモリロナイトからアナルサイムへ変質</li> </ol> <p>中間相としてシリカ鉱物が存在する可能性はナチュラル試料の分析からも示唆される。この変質過程の複雑性は、中間相が準安定相として核形成するか、しないかで決まるため、ゲル内の過飽和環境の推定が不可欠である。しかしその推定はまだ成功していない。</p>
	<p>Na-K アルカリ置換によるモンモリロナイトのマクロ試験</p> <p>モンモリロナイトの各種ゼオライト化のマクロ・マイクロ試験</p> <p>各種ゼオライト (アナルサイム、ヒューランダイト、クリノプチロライト)、長石 (サニディン)、K モンモリロナイト/イライト、シリカの核形成速度、結晶成長速度測定</p>	

これを受けて、本年度を含めた 5 か年の計画は表 2.4.1-3 のような工程で実施する。

表 2.4.1-3 HMC 連成モデルの確証試験の 5 か年の試験内容と工程

区分	検討項目	H25 年度	H26	H27	H28	H29
基礎試験 (二次鉱物変質試験)	a. モンモリロナイトのアナルサイト変質観察	■				
	b. ベントナイトのクリノプチロライト変質観察		■			
	c. アナルサイト成長速度測定	■				
	d. クリノプチロライト成長速度測定		■			
	e. シリカの成長速度測定		■			
	f. 二次鉱物に関するモデル試験			■		
マクロ試験 (力学挙動試験)	g. モンモリロナイトのイオン交換過程の力学挙動試験		■			
	h. モンモリロナイトのゼオライト変質の力学挙動試験	■				
	i. ベントナイトのゼオライト変質の力学挙動試験	(試験体系の検討・予察)	■			
総合評価	HMC 解析に供する数式情報	■				

## 2.4.2 緩衝材の連成解析モデルに関わる力学特性

本研究では、力学材料としてのベントナイトをスメクタイト（モンモリロナイト）と非膨潤性鉱物（石英）の混合材料として考え、モンモリロナイトのモデル化を検討した。これは、これまでの地盤力学で研究対象としていた自然堆積粘土と図 2.4.2-1 に示すベントナイトの鉱物組成を比較すると、著しい膨潤性や遮水性などのベントナイトの特徴とも言える力学挙動がモンモリロナイトに起因すると考えられるからである。このモンモリロナイトのモデル化に当たって、小林ら[1]に倣い、モンモリロナイトを力学的には、「吸水膨潤するだけで土骨格構造を形成している二次粒子が崩壊し応力履歴を忘れる材料」であるという概念で捉えている。さらに水理的には、モンモリロナイトとは、「吸水するだけで土骨格構造を形成している二次粒子が膨潤するために比表面積が増大する材料」であるという概念で捉えている（図 2.4.2-2 参照）。すなわち、ベントナイト系材料の化学的な変質を考慮した力学モデルと水理モデルは、どちらも、吸水によるモンモリロナイトの二次粒子の膨潤崩壊（分散）状況に依存することが骨子となっている。

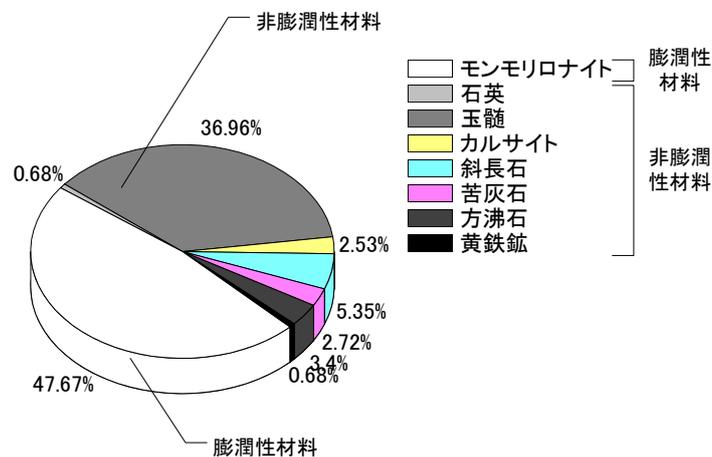


図 2.4.2-1 クニゲル V1 の鉱物組成[2]

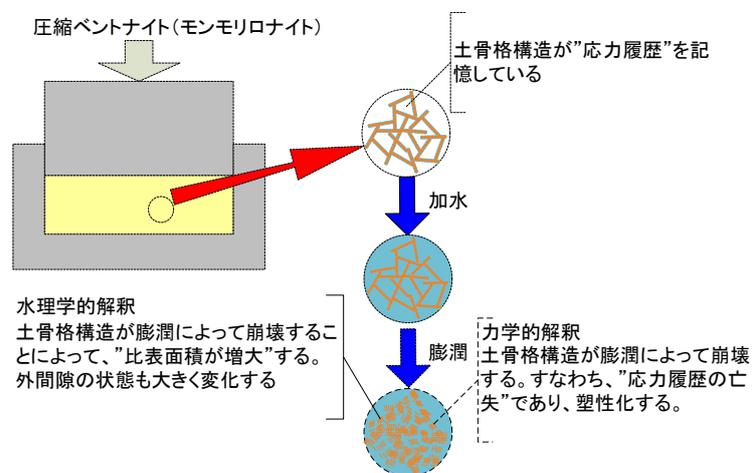


図 2.4.2-2 ベントナイトの膨潤による“応力履歴の亡失”と“比表面積の増大”のイメージ図

前研究フェーズでは、この考えに従って、Na 型モンモリロナイトに非膨潤性鉱物としてケイ砂を混入した人工ベントナイト、及びクニゲル V1 の力学・水理特性を取得する。両者の比較により、モンモリロナイト含有率がベントナイトの力学・水理挙動力学・水理特性（「吸水による応力履歴の亡失」と「吸水による比表面積の増大」）に対して支配的であることを確認した。

今年度の研究では、モンモリロナイト含有率がベントナイトの力学・水理挙動力学・水理特性（「吸水による応力履歴の亡失」と「吸水による比表面積の増大」）に支配的であるという前フェーズの結果を基本として、

図 2.4.2-3 に示すように、変質シナリオに応じて、モンモリロナイトと微粉碎ケイ砂にモンモリロナイトの溶解・沈殿によって生じる二次鉱物の割合、種類を変化させて混合させて、多様な変質シナリオに対しても本研究成果が適用可能であることを確認する試験を行った。

図 2.4.2-3 には本研究フェーズの全体計画のイメージを示す。別途実施している地球化学解析から想定されるモンモリロナイトの溶解・沈殿によって生じる二次鉱物の種類が本研究フェーズのパラメータである。

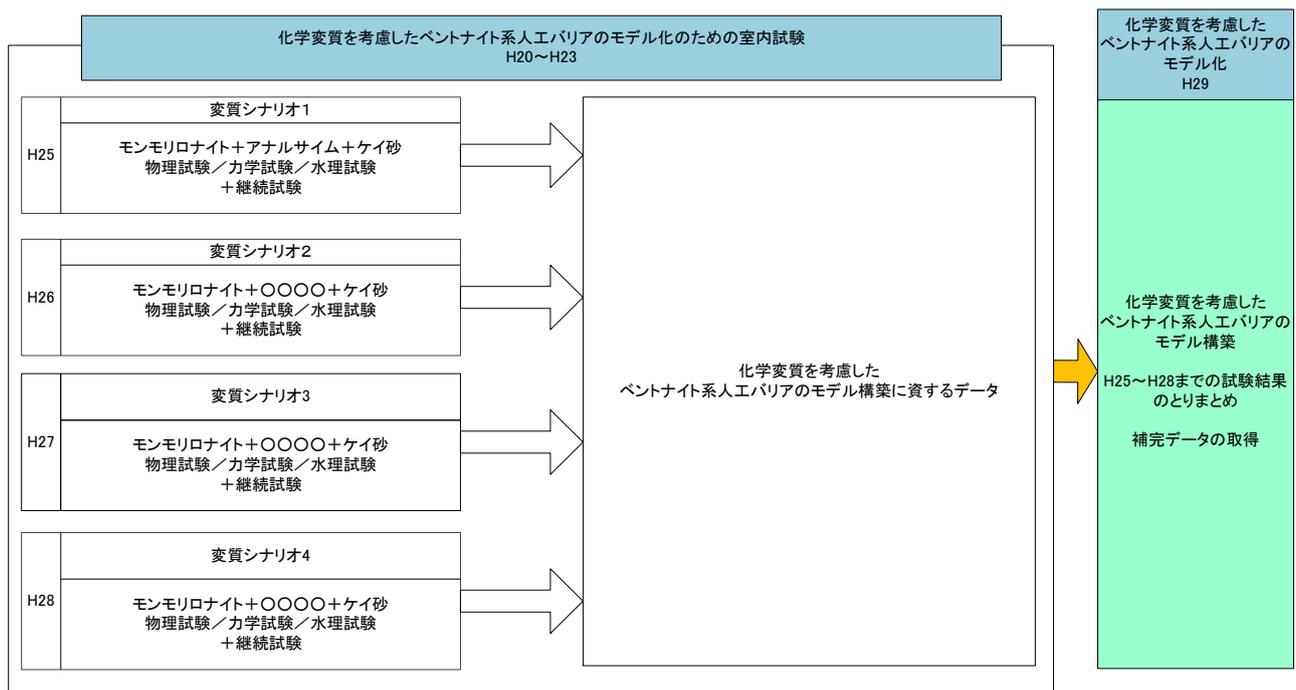


図 2.4.2-3 本研究フェーズの全体計画のイメージ

前フェーズで検討した変質シナリオは、モンモリロナイトが、モンモリロナイト(土粒子密度 2.75Mg/m<sup>3</sup>程度)と比較的土粒子密度の近い非膨潤性鉱物に変質した場合を取り上げて、この非膨潤性鉱物として微粉碎ケイ砂(土粒子密度 2.65Mg/m<sup>3</sup>程度)で模擬した。これにより、変質によるモンモリロナイト含有率の低下に伴う膨潤性能の変化を調べた。しかしながら、放射性廃棄物処分場の緩衝材のような体積拘束条件下において土粒子密度が大きく変化する化学変質が発生した場合、膨潤性能の変化だけでなく有効応力の大きな変化が発生する可能性があり、前フェーズで

は考慮していない土粒子密度が大きく変化する化学変質を考慮することは重要である。そこで今年度は、変質シナリオとしてモンモリロナイトが低土粒子密度の非膨潤性の鉱物に変質する場合を想定し、モンモリロナイトのアナルサイム化(土粒子密度 2.2Mg/m<sup>3</sup>程度)を考慮した。次年度以降、環境条件によるモンモリロナイトの変質過程を考慮し、対象とするべき二次鉱物を選択して力学挙動を把握するための試験を実施する。

さらに、今年度から、ベントナイトの力学挙動評価においてせん断挙動に関する検討も開始した。自然堆積粘性土の力学モデルでは、粘土の変形は、圧密変形とせん断変形の線形和で表されるとされており、ベントナイトの力学モデルを構築する場合でも、せん断挙動のモデル化が重要である。今年度の試験により、膨潤圧が有効応力として解釈できる可能性を示した。今後はこれを確認するためにデータを取得し、モデル化に資する。

図 2.4.2-4 には、力学モデル、および水理モデルの構築における本検討の位置付けも併せて示す。本研究では、ベントナイト水理モデルを Kozeny-Carman 則に基づいて実施する。すなわち、Kozeny-Carman 則に必要なベントナイトの比表面積は、ベントナイトの二層膨潤状態の含水比(二層膨潤含水比)を密度と含水比をパラメータにした XRD 分析の結果から取得し、二層膨潤含水比と比表面積の関係から透水係数を取得するという検討の流れを本研究でも踏襲する。ただし、今年度の研究においては、前述のベントナイトがアナルサイム化した材料の透水係数に関する研究事例がないことから、まず、従来の透水試験方法による透水係数の取得を実施した。

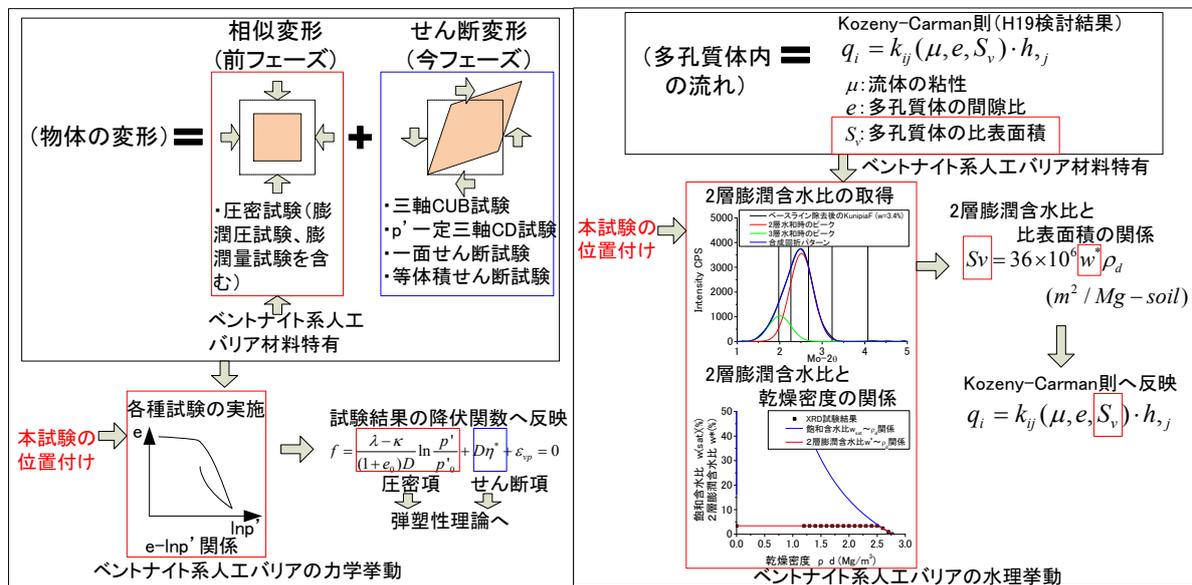


図 2.4.2-4 モデルの構築における本検討の位置付け

### 2.4.3 HMC 連成解析手法の検討

放射性廃棄物処分システムにおける人工バリアの変質解析において、地化学解析と力学解析の連成にかかわる研究計画について、表 2.4.3-1 に示す。また、図 2.4.3-1 には、研究項目の関連と年度展開を示す。

表 2.4.3-1 検討項目と研究計画

	平成 25 年度	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度	平成 29 年度
モデルの示強因子の調査	■				
圧縮状態のモンモリロナイトの溶解挙動のモデルの検討（アナルサイム化）		■			
圧縮状態のモンモリロナイトの溶解挙動のモデル化（ゼオライト化）及び溶解速度式の構築			■		
地化学変質解析の 2 次元化	■				
2 次元断面における化学－力学連成解析（弱連成）		■			■
化学－力学連成解析における課題の整理			■		
化学－力学連成解析において連成するパラメータの整理、データ受け渡しモデルの構築			■		
総合評価					■

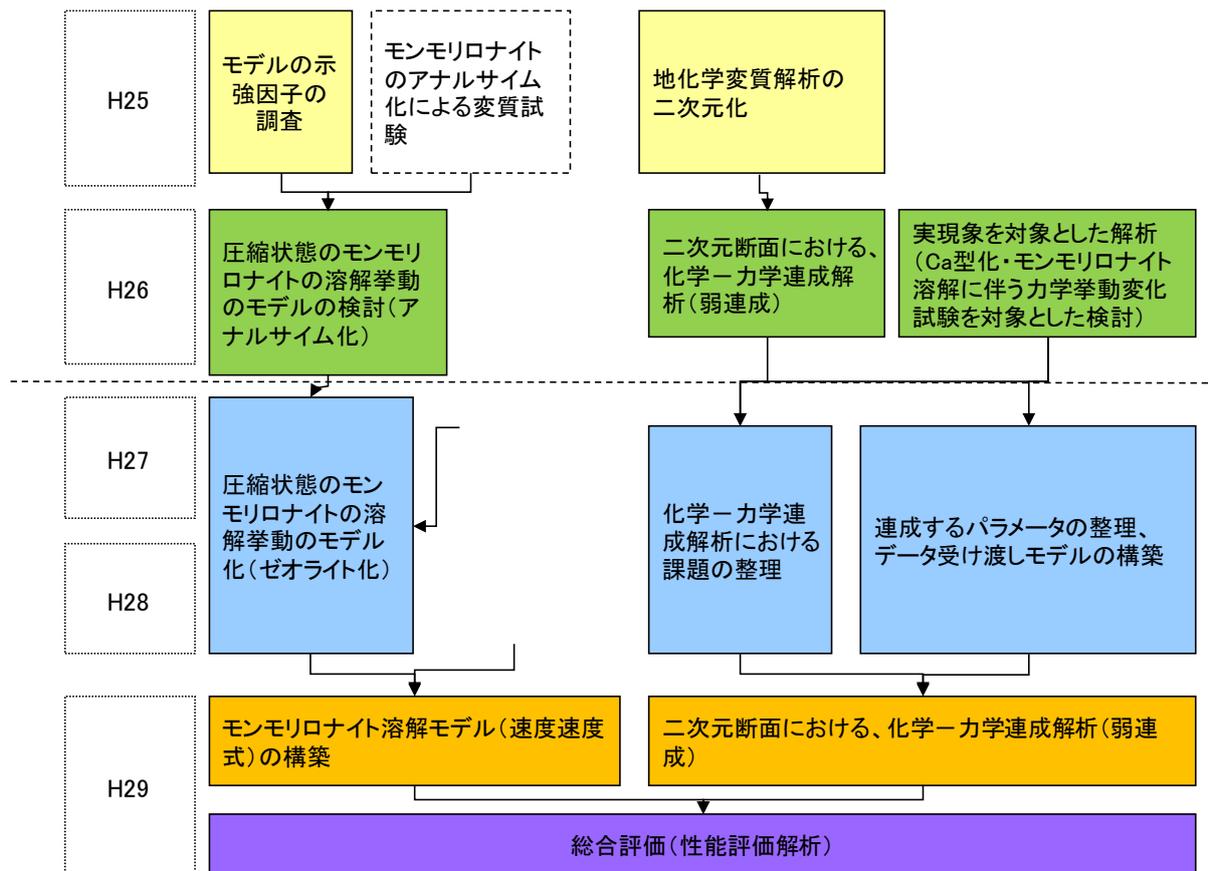


図 2.4.3-1 HMC 連成解析手法の検討の検討項目と年度展開

来年度（平成 26 年度）の実施項目案は以下である。

表 2.4.3-2 HMC 連成解析手法の検討平成 26 年度実施内容案

項目	実施内容
圧縮状態のモンモリロナイトの溶解挙動のモデルの検討（特にアナライム化）	モンモリロナイト溶解モデルについて、アナライム化を伴う変質モデルを構築し、モンモリロナイト溶解速度式を設定する。さらに試算を行う。
二次元断面における、化学-力学連成解析（弱連成）	二次元断面における、化学-力学連成解析を行い、二次元断面特有の課題を抽出する。
実現象を対象とした解析（Ca 型化・モンモリロナイト溶解に伴う力学挙動変化試験を対象とした検討）	実現象（別途実施された、Ca 型化・モンモリロナイト溶解に伴う力学挙動変化試験）を対象とした、化学-力学連成解析（一次元）を行う。課題を抽出し、連成解析を行う上でのデータ受け渡しに関する検討に資する。

## 2.4 参考文献

- [1] 小林一三, 戸井田克, 笹倉剛, 太田秀樹: 等含水比線と等飽和度線を用いた締固めベントナイトの圧縮・膨潤挙動の解釈, 土木学会論文集 C, Vol. 63, No.4, pp.1065-1078 (2007).
- [2] 伊藤雅和, 岡本真由美, 鈴木啓三, 他: ベントナイトの鉱物組成分析, 原子力誌, 36[11], 1055 (1994).

## 第3章 人工バリア評価の初期条件の設定

### 3.1 熱影響の初期値への影響に関する検討

放射性廃棄物の処分施設の上限温度の設定は、その施設の安全性担保の考え方に基づいて行われ、TRU 廃棄物の地層処分施設ではセメント系材料の熱変質を抑制する観点から、上限温度は 80℃とされている。この上限温度の設定は、TRU2 次レポート[1]において、セメントの主要な水和鉱物であるケイ酸カルシウム水和物（以下、C-S-H とする）が結晶化しない上限であり、セメント系材料が熱変質の影響を受けない温度であると考えられている。しかしながら、平成 24 年度までの経済産業省資源エネルギー庁 地層処分技術調査等事業のうち人工バリアの長期挙動の評価[2]において、アナログ試料の調査研究の結果から、数十年程度、80℃に達しない温度（推定温度 70～100℃）で熱影響を受けたコンクリート中の C-S-H の結晶化が進行する可能性があることがわかった。このことは、性能評価の基点となる処分場閉鎖時に、解析の初期条件となる水和鉱物の組成がセメント系材料の製造時のそれとは異なる可能性があることが示唆されている。このセメント系材料の熱変質による処分場性能の変化としては、機械的強度の変化による空洞安定性の低下、空隙率の変化による透水係数および拡散係数の変化、水和鉱物の変化による核種の収着性の変化など、多岐にわたる影響が推定される。

以上のことから、熱影響による C-S-H の結晶化の進行が、人工バリアの長期挙動評価における初期値へ与える影響を明らかにすると共に、制限温度（80℃）付近におけるセメント系材料の変質挙動について明らかにする必要がある。そこで、セメント系材料の熱影響に関する国内外の知見を収集し、初期値の設定の提示に向けた検討に有益な情報の取りまとめ、結晶化条件に関する、合成 C-S-H による定温度試験及び経年コンクリートの分析を行った。なお、今後の検討事項の抽出、研究計画の策定は、本節の成果を元に 3.4 に示した。

#### 3.1.1 熱影響の初期値への影響に関する文献調査

##### (1) C-S-H の結晶化条件に関する情報収集

セメント水和物の主要な鉱物である C-S-H は、明確な結晶構造を保有しない低結晶性（非晶質様）の鉱物である。この C-S-H は、熱や圧力などの環境条件により、結晶性鉱物へと変遷する。本項では、C-S-H が結晶化する環境条件を明らかにすることを目的として、以下に示すような視点で国内外の論文・報告書等で調査を行い、C-S-H の結晶化に関する環境条件について整理した。

- ・ C-S-H の温度による状態変化
- ・ 結晶性のカルシウムシリケート水和物の生成条件

##### 1) カルシウムシリケート水和物

カルシウムシリケート水和物（CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系）は、多種多様なシリケートアニオン構造をとる物質が知られている。表 3.1.1-1 にカルシウムシリケート水和物と代表的な化

学式を示す[3]。表中に示された 25 種類の結晶性物質のうち 21 種類は天然に産出し、ほとんどは合成可能である。また、カルシウムシリケート水和物の結晶の基本構造を形成する SiO<sub>4</sub> 四面体は、Ca-O 多面体に結合しているシリケートアニオンの連結が約 0.73nm の周期をもつ 3 個の四面体が、単鎖構造 (dreier kettetn SiO<sub>3</sub>) を形成する。これは、カルシウムケイ酸塩に特有なものであり、それを単位にした二重鎖 (Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>, Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>)、シート (Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>)、二重鎖とシートの複合構造を構成する。さらに、SiO<sub>4</sub> 四面体の単量体 (SiO<sub>4</sub>)、二量体 (Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、三量体 (Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)、単量体と三量体の複合構造、4 個の SiO<sub>4</sub> 四面体を周期とするシート構造、その二重シート複合構造などが知られている[4]。このような多様な構造は、化学組成の上でも変化に富んだものとなり、C/S は 3.0 から 0.44 の広い範囲を示し、結晶水 (層間水)、シラノール(Si-OH)、水酸基を含んでいる。

表 3.1.1-1 カルシウムシリケート水和物[3]

物質名(シリケートアニオン構造)	化学組成
Wollastonite Group (7.3Å 周期) nekoite (シート) okenite (シート+二重鎖) xonotlite (二重鎖) foshagite (単鎖) jennite (単鎖) metajennite (単鎖) hillebrandite (単鎖) 14Å tobermorite (単鎖) 11Å tobermorite (単鎖) 10Å tobermorite (大江石) (単鎖) 9.3Å tobermorite (riversideite) (単鎖) C-S-H(I) (単鎖?) C-S-H(II) (?)	Ca <sub>3</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> )·7H <sub>2</sub> O Ca <sub>10</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> )(Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> ) <sub>2</sub> ·18H <sub>2</sub> O Ca <sub>6</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>17</sub> )(OH) <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> (Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> )(OH) <sub>2</sub> Ca <sub>9</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> H <sub>2</sub> )(OH) <sub>8</sub> ·6H <sub>2</sub> O Ca <sub>9</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> H <sub>2</sub> )(OH) <sub>8</sub> ·2H <sub>2</sub> O Ca <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub> Ca <sub>5</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> H <sub>2</sub> )·8H <sub>2</sub> O Ca <sub>5</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> H <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O Ca <sub>10</sub> B <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>29</sub> ·nH <sub>2</sub> O (n=9.5-12.5) Ca <sub>5</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> H <sub>2</sub> ) complex: 5CaO·3·6SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O complex: 9CaO·4·6SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
Gyrolite Group gyrolite (シート) truscottite (シート) Z-phase (シート)	Ca <sub>8</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> )(OH) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Ca <sub>7</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(Si <sub>8</sub> O <sub>19</sub> )(OH) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O Ca <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )·4H <sub>2</sub> O
γ-Dicalcium Silicate Group calcio-chondrodite (単量体) kilchoanite (単量体+3 量体) afwillite (単量体)	Ca <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> )(Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) Ca <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Other Phases suolunite (2 量体) dellaite (2 量体) tricalcium silicate hydrate (2 量体) resenhanite (3 量体) α-dicalcium silicate hydrate (単量体) killalaite (2 量体) 3.15Å-phase (?) K-phase (?) C-S-H (セメント水和物) (3n-1 量体) (2 量体)	Ca <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> H <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O Ca <sub>6</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(SiO <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub> Ca <sub>6</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(OH) <sub>6</sub> Ca <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> H <sub>2</sub> ) Ca <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> H) (OH) Ca <sub>2</sub> (H <sub>1-2x</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) (Ca <sub>1+2x</sub> OH) Ca <sub>5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>17</sub> H <sub>2</sub> O? 7CaO·16SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O Mixtures of jennite and 14Å tobermorite ? Ca <sub>x</sub> H <sub>6-2x</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·zCa(OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O?

多様な結晶構造をとるカルシウムシリケート水和物の中で C-S-H は、低結晶性の物質であり、CaO、SiO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O が特定の組成比を持たないことを意味するために ‘-’ を用いて ‘C-S-H’ と表される。セメント・コンクリート分野において C-S-H は、大部分のセメントに含まれる主要な構成要素である。セメントクリンカ鉱物である C<sub>3</sub>S および β-C<sub>2</sub>S の水和によって C-S-H が生成する。セメントの水和反応により生成する C-S-H の組成は、セメントの種類、水セメント比（以下、W/C）、養生期間などの様々な影響により変化する。ポルトランドセメントあるいは C<sub>3</sub>S の水和によって生成した C-S-H の組成は、Ca/Si モル比（以下、C/S とする）の平均値で 1.6~2.1 程度となる [5]。C-S-H は明確な結晶構造を持たないが、多くの研究でセメント水和物である C-S-H 構造のモデル化が検討されている。たとえば、Taylor は、C-S-H の組成と類似していることから 1.4nm トバモライトとジェナイトの混合層モデルを提案した。

C-S-H はポルトランドセメントの水和生成物だけでなく、CaO と SiO<sub>2</sub> を出発原料として用いて、水熱処理を行うことでも得られる。合成した C-S-H の化学組成は C/S=0.5~1.7 程度の幅を持ち、XRD の回折パターンがほぼ同一なものとなる。トバモライトに類似した構造を有するものが C-S-H(I) であり、ジェナイトに類似した構造を有するものが C-S-H(II) とされている。C-S-H(I) および C-S-H(II) は、室温に近い特定の条件で C<sub>3</sub>S および β-C<sub>2</sub>S をサスペンションで水和させた場合にも生成される。W/C=0.5 程度の条件で水和させたセメント中の C-S-H は C-S-H(I) および C-S-H(II) の水和物よりも結晶性が低い。C-S-H の XRD パターンにおいては、0.27nm-0.32nm にブロードなピークと 0.182nm にピークを有し、C-S-H(I)、C-S-H(II) も同様なピークを有している。これらのピークは 1.4nm トバモライトとジェナイトにも現れ、Ca-O 層の反射に相当する。また、制限視野電子回折による分析では、C-S-H の構造は 1.4nm トバモライト構造(C-S-H(I)) と C-S-H(II) の両方に類似していることが示されている [6]。これらの結果を基に Taylor は、C-S-H ゲルの構造として、1.4nm トバモライトとジェナイトの両方の構造の要素を含むモデルを提案した。C-S-H の結晶構造に関する多くの研究においては、1.4nm トバモライトおよびジェナイトの結晶構造を基にして検討されている。

## 2) トバモライト (Tobermorite) およびジェナイト (Jennite) の生成温度条件

カルシウムシリケート水和物の安定相生成領域を C/S と温度の関係で表した相図 [7][8] では、C/S と温度の関係より、100℃前後の温度条件下において、トバモライトあるいはジェナイト、さらに C/S が高い場合にはアフィライトへと転移することが示されている。つまり、C-S-H は、温度の影響により組成および結晶構造が類似しているトバモライトあるいはジェナイトへと結晶化する。

そこで、本項では、トバモライトを中心に、トバモライトおよびジェナイトの生成温度に関する情報を整理する。トバモライトの形態は、板状の結晶であり、積み重なるようにカードハウス構造をとっている [9]。1.1nm トバモライトの結晶構造は、SiO<sub>4</sub> 四面体の単鎖が Ca-O のシートをサンドイッチ状に挟む一種の層構状構造をとる物質である。基本層の厚み（底面間隔）をもとに、1.4nm トバモライト、1.1nm トバモライト、1.0 トバモラ

イト（別名、大江石）、0.9nm トバモライトに分類される。天然で産出が多いのは 1.1nm トバモライトである。100°C以上の水熱反応で合成した場合は、1.1nm トバモライトのみが生成する。一般的にオートクレーブ処理でトバモライトと呼んでいるのは 1.1nm タイプである。

トバモライトは熱的挙動に変化が認められ、底面間隔が変化する。加熱による脱水に伴って約 300°Cで底面間隔が 0.9nm に収縮するものを正常型（normal type）、1.1nm を保持したままケイ灰石に分解するものを異常型（anomalous type）と呼んでいる。天然結晶において 1.4nm トバモライトはすべて正常型、1.1nm トバモライトは異常型か、あるいは正常型と異常型の格子が不規則な混合層を形成している混合型である。天然産トバモライト正常型と異常型の化学組成、単位格子内容、形態の差異を表 3.1.1-2 に示す。正常型と異常型・混合型には形態に差異があり、異常型は Al $\leftrightarrow$ Si 置換を伴い、層間にはアルカリイオンを含む。トバモライトは、Al や層間に含まれるアルカリイオンにより、結晶形態に影響することが示されている。

表 3.1.1-2 天然産トバモライトの熱的挙動と特徴

性 質	正常型	混合・異常型
300°C加熱による底面間隔の収縮	あり	なし
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有量	ほとんどなし	3~4%
アルカリ含有量	ほとんどなし	0.5~1%
擬格子中の(Si+Al)	5.4~5.5	5.6~6.0
擬格子中の(Ca+Na+K+Sr+Mg)	4.7~5.0	4.3~4.5
(Ca+Na+K+Sr+Mg)/(Si+Al)	>0.83	<0.83
結晶の大きさ	>50 $\mu$ m	<5 $\mu$ m
形態	板状	b 軸方向に伸長
劈開	(001)	(001)と(100)

1.1nm トバモライトは 180°C以下の飽和蒸気圧下で容易に合成可能である。この場合、C-S-H を経由してトバモライトへと結晶化する。トバモライトの生成過程の形態変化は、繊維状~薄膜状の不規則集合体の C-S-H を経て配向した繊維の集合体に変化し、板状のトバモライトに結晶化する[3]。

浦部らは[10]、トバモライトの結晶形態と構成原子の同形置換に伴う化学組成の変化の関係を明らかにするために、C-S-H の合成温度を 160°C、180°C、200°Cとし、Al の添加および K の共存の影響を検討している。水が多量に存在する水熱反応では、生成する結晶の形態は自由形となることが考えられるが、化学組成および合成温度によってトバモライトはその形態を変えることを示した。合成温度の上昇により底面間隔は減少し、K の添加により b 軸方向に伸長した形態をとる。Al の添加では、板状に成長する傾向が見られる。トバモライトは、CaO<sub>x</sub> 多面体層と SiO<sub>4</sub> 鎖が結合した扁平な構造層が基本となり、Ca イオンおよび水分子を介在して層状構造を成している。トバモライトの結晶が板状を呈するのは、CaO<sub>x</sub> 多面体層の結合が層相互間の結合に比べ強固であることに起因している。つ

まり、 $\text{CaO}_x$  多面体層は、合成過程において化学組成の影響を受けにくいと言える。また、 $\text{SiO}_4$  鎖は、 $\text{CaO}_x$  多面体層より乱れが多い配列となっている。層間の  $\text{Ca}^{2+}$  イオンと  $\text{K}^+$  イオンの交換、および  $\text{SiO}_4$  鎖における  $\text{Si}$  と  $\text{Al}$  の置換が生じると、層間および  $\text{SiO}_4$  鎖の構造変化が見られ、結晶形態に影響すると考察している。つまり、 $\text{C-S-H}$  の結晶化においては、共存するイオン種およびその含有量が大きく影響を及ぼすことが考えられる。

原[11]は、出発  $\text{C/S}$ 、反応温度、反応時間を種々に変えた条件で、シリカガラスと  $\text{CaO}$  の水熱反応性を検討した。XRD により確認した結果、1.4nm トバモライトは、70°C で生成可能であった。反応温度が低い方が、結晶化には時間を要することを示している。90°C、100°C になると底面間隔は 1.18~1.26nm (11.8~12.6Å) となり底面間隔が小さくなる傾向が見られた。1.4nm トバモライトは、脱離しやすい結晶水を持つため、1.4nm のトバモライトが生成しても脱水転移して 1.1nm トバモライトとして検出されやすいと考察している。結果として、1.4nm トバモライトが安定相として得られるのは、80°C 以下であり、90°C 以上の温度でも 100°C あたりまでは合成可能であるが、1.1nm トバモライトに転移しやすいものと考察している。

Cong and Kirkpatrick [12]は、80°C で 1.4nm トバモライトを得ている。Kalousek ら [13]は、さらに低い反応温度、60°C、6 か月間で 1.4nm トバモライトを得ている。Glasser and Hong[14]は、55°C、730 日で 1.4nm トバモライトを生成している。

1.1nm トバモライトを合成できる最低温度として Taylor は、110°C として報告しているが、原[15]は、原料にシラスを用いた場合、および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した場合において 80°C で 1.1nm トバモライトを合成している。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加すると 1.1nm トバモライトの合成が 80°C でも容易であることを報告している。光田ら[16]は、クリノプチロライトを用いることによって、90°C で生成物を得ている。Atkins[17]らは  $\text{C/S}$  の異なる  $\text{C-S-H}$  を合成し、85°C、 $\text{C/S}=0.9$  において 1.1nm トバモライトに変化することを示している。

ジェナイトも水熱合成によって 100°C 以下で合成可能である。原[15]は、ヒュームドシリカを用いて 80°C にて合成を行っている。ジェナイトの示性式は  $\text{C/S}=1.5$  であるが、 $\text{C/S}=1.15\sim 1.2$  の場合に 80°C で結晶化度の高い安定相を得たとしている。Cong and Kirkpatrick[12]は、 $\text{C/S}=1.4$ 、80°C でジェナイトの合成物を得ている。

水熱合成においては、温度が低い場合には  $\text{C-S-H}$  からトバモライトへ結晶化する時間は長期間にわたるが、1.4nm トバモライトは、55~70°C で、1.1nm トバモライトも 80°C で合成することが可能である結果が得られている。ジェナイトも、80°C で生成可能である。

トバモライトの合成においては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加する系のように化学組成の違いにより結晶化までに要する時間が異なるが、出発原料が異なることによっても結晶化度に影響することが報告されている。岡田ら[18]は、石英とシリシクアシッド（非晶質無水ケイ酸）を用いて、トバモライトの合成を試みた。この実験では、シリカ源として石英が含まれている場合には、トバモライトの生成が確認されているが、シリシクアシッドを用いた場合には  $\text{C-S-H}$  の生成で留まり、トバモライトの生成が認められていない。トバモライトの前駆体として生成した  $\text{C-S-H}$  の構造に違いが見られ、結晶化度に強く影響すると考察している。

以上より、C-S-H は 80°C 以下で結晶化する可能性は十分あるが、温度が低いほど結晶化に要する時間は長くなる。また、Si $\leftrightarrow$ Al 置換あるいは層間にアルカリオンを含む場合は、C-S-H の結晶構造に影響し、この結晶構造が結晶化へ強く依存していることが考えられる。

## (2) セメント水和物の熱影響に関する情報収集

セメント系材料において、主な水和鉱物は C-S-H である。しかし、OPC を中心とするセメント系材料の水和により生成する水和物は、C-S-H 以外にも水酸化カルシウム、アルミネート水和物である AFt 相、AFm 相およびヒドロガーネット相、その他ヒドロタルサイト相など、多種の鉱物を含んでいる。処分場におけるセメント系材料の長期的変質を予測するためには、セメント系材料の鉱物組成を設定する必要がある。この鉱物組成の初期値を設定する上では、C-S-H 以外の水和物についても熱影響による鉱物の変遷を明らかにすることが必要となる。そこで、本項では、想定される処分環境に近い温度範囲（60～120°C 程度）の環境下で、セメント系材料の水和により生成した水和物がどのように変化するか、C-S-H 以外の鉱物変化を中心とした化学特性の変化を明らかにすることを目的として、熱影響を受けた場合のセメント水和物の変化について国内外の論文・報告書等で調査を行い、情報収集をした。また、処分場においては、混合セメントの使用も想定されることから、混合セメントを用いた場合における熱影響についても情報収集を行った。

### 1) セメント水和の熱影響

Paul and Glasser[19]は、OPC ペーストを 30 日間 20°C で養生後、25°C と 85°C で 8.4 年間養生し、その後、さらに 2 年間 20°C で静置した試料の化学特性等を評価している。85°C で養生したペーストを構成する水和物は、Ca(OH)<sub>2</sub>、C-S-H、katoite (a siliceous hydrogarnet) および hydrotalcite-like 相が確認されている。80°C 養生の試料の C-S-H の C/S は 1.52 であるが、25°C 養生の場合は C-S-H の C/S は 1.72 程度であり、高温履歴を受けたペーストの C-S-H は、C/S が低くなっている。C-S-H に関しては、Si 鎖が架橋されて長くなったことにより C/S が低下したものと考察されている。また、AFm 相および AFt 相は消失していると報告されている。

Silva and Glasser[20]は、メタカオリンと Ca(OH)<sub>2</sub> の混合物を 55°C、85°C で反応させ、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 相について検討している。C-S-H と C-A-S-H の相は連続的に存在する。Al が少なく、Si を含んだヒドロガーネットの組成は、幅広い範囲で準安定相として現れている。85°C では、C-A-S-H ゲルが結晶化し、gismondine CAS<sub>2</sub>H<sub>4</sub> となると報告されている。OPC 中において CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 相は、Si を含む結晶性の低い相として存在し、高温影響により結晶化が進むと Si を含むカトサイトとして検出されることが推測される。

Damidot and Glasser[21]は、50°C および 85°C における CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 相について検討している。50°C でエトリンサイト(ET)と C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> の間わずかに現れているモノサルフェート(MONO.)は、85°C では範囲が広くなり、エトリンサイトは減少している。Lothenbach ら[22]によると、50°C では、エトリンサイト量が減少し、代わりにモノサルフェートが形成されていると報告されている。高温領域では、エトリンサイトよりもモノ

サルフェートが検出されるものと推測される。

また、C-S-Hの組成も温度により影響を受ける。Escalante-Gracia and Sharp[23]は、10℃、30℃、60℃で1年間養生したOPC硬化体中のC-S-HのC/S、Al/Ca(以下、A/C)、S/Ca(以下、S/C)モル比を評価している。その結果、温度が高くなるとC/SおよびA/Cは減少する一方で、S/Cは増加する。SはC-S-Hに収着しているものと考えている。ここで、温度が高くなる場合、セメントペースト中のC-S-HのC/Sの変化については、文献により統一した結果が得られていない。Lothenbachら[22]の研究では、温度の上昇によりC/Sは増加し、A/Cは減少したことを示している。セメントペースト中においてC-S-Hが生成する過程は、統一的な反応が持続しているわけではないと推測される。つまり、エーライトおよびビーライトからの水和反応過程と、生成したC-S-Hがさらに組成変化することなど、複数の反応が生じていることが考えられる。そのため、C-S-HのC/Sについては、養生条件やC/Sの測定方法などにより、異なる傾向が得られているものと考えられる。

以上のように、高温の影響を受けた場合、OPCの水和により生成するC-S-Hの組成がどのように変化するかは明確ではないが、水和の進行に伴いC-S-HのSi鎖は長くなる傾向にあることから、高温影響によりC-S-Hの組成はC/Sが低下する傾向にあることが推測される。C-S-H以外のアルミネート水和物の高温における挙動として、エトリンサイトは50℃でもあまり安定ではなく、モノサルフェートへと変化しやすいと推測される。モノサルフェートも80℃程度の環境下で長期間経過すると検出されにくくなる傾向にあり、AFt相およびAFm相は、80℃前後の環境下において、あまり安定的には存在しない可能性が考えられる。ANDRAでの検討では、70~75℃を超えると、エトリンサイトが溶解しモノスルホアルミン酸塩に変化し、温度が低下した場合にエトリンサイトが生成することにより、セメント硬化体内で力学的な応力が発生し、外部からの硫酸塩浸食と同様な亀裂の発生が懸念され、コンクリート製処分容器の温度は70℃以下が望ましいとしている[24][25]。

一方、 hidroゲネット相は、Siを含み結晶性の低い相として存在していると考えられるが、温度の影響によりカトサイトとして検出される。常温の場合は、C-S-HにもAlが含まれ、C-A-S-Hとの区別は困難である。たとえば、トバモライトとカトサイトでは、生成条件は異なることが考えられ、Alのどのような形態で水和物内に存在するかでC-S-Hの結晶化条件にも影響することが考えられる。菊間ら[26]は、オートクレーブ条件下におけるトバモライトの生成過程について検討している。トバモライトの前駆体としてC-S-Hと hidroキシエスタサイト[HE:  $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$ ]の2つの反応経路があると報告している。さらに、その反応は、生成初期はC-S-H、後期にはHEが前駆体となって逐次的に進行していると考えられている。オートクレーブ条件ほどの高温環境でなく、80℃程度の環境下においても共存する元素によりトバモライトへの結晶化の過程は、一つではない可能性も考えられる。

## 2) 混合セメントの熱影響

混合セメントが長期間の高温影響を受けた場合の化学的特性変化について検討されている知見は、あまり多くなかった。

Deschnerら[27]は、OPCにフライアッシュを50%置換、および石英粉末を50%置換したペーストを7°C~80°Cの温度で養生し、温度が種々の特性変化に及ぼす影響について検討している。温度の上昇とともにフライアッシュおよび石英粉末ともにポゾラン反応は促進されている。フライアッシュ添加の系においては、細孔溶液へと放出されたSiはポルトランタイトの消費とともにC-S-Hを形成する。Alとアルカリの一部はC-S-Hへと分配され、残ったAlはAFm相およびSiを含む hidroゲネットを形成する。50°CまではエトリングタイトおよびAFm相が確認されるが、80°Cにおいては、エトリングタイトおよびAFm相は確認されず、Siを含む hidroゲネットがメインとなっている。Sは、C-S-Hへと分配されていると考えられている。温度が高くなるとC-S-HのS/CおよびA/Cも高くなる傾向があり、温度の上昇に伴いポゾラン反応が促進され、C-S-Hは低C/Sの方向へと向かい、フライアッシュから溶出したAlがC-S-H中に分配されている結果が現れているものと考えられる。

Bach[28]らは、低pHセメントとして、シリカフェームを混合した2成分系(60%OPC, 40%SF)、およびシリカフェームとフライアッシュを混合した3成分系(37.5%OPC, 32.5%SF, 30%FA)に2種について、20°C、50°C、80°Cの温度影響を検討している。どの温度においても主要な水和物はAlが置換したC-S-Hである。この生成しているC-S-Hは、OPCよりも低C/Sであり、Si鎖の長い。養生温度が上昇すると、C-S-HのC/Sはわずかに低くなり、Si鎖はさらに長く、架橋(cross-linking)していると報告されている。シリカフェーム混合の成分系及びシリカフェーム-フライアッシュ混合の3成分系のNMRスペクトルは、どちらの配合も20°Cでは確認されないQ3のスペクトルが温度の上昇とともに確認され、架橋(cross-linking)していることが示されている。また、20°Cではエトリングタイトが確認されるが、温度が高くなると消失している。放出されたSは、C-A-S-Hへの吸着および細孔溶液へ溶解しているものと考えられている。

Escalante-Gracia and Sharp[29]は、スラグセメントを60°Cで1年間水和させた場合、構成鉱物は、モノサルフェート、 hidroタルサイト相、ポルトランタイトであり、エトリングタイトのピークは小さいかったと報告している。

以上のように、混合セメントの熱影響による化学特性変化に関する知見は少なかった。Al等のCaとSi以外の元素の含有量がOPCとは異なってくるため、結晶化に要する時間などOPCとは異なってくるものが考えられる。しかし、基本となるセメント水和物はOPCと同様なことから、その水和物の熱影響による特性変化は、類似しているものと推測される。つまり、基本となるセメント水和物の熱影響による特性変化を明らかにすることにより、混合セメントも含めたセメント系材料の熱影響による特性変化を統一的に評価することが可能であると考えられる。

### (3) 結晶化による特性変化に関する情報収集

セメント系材料(セメントペースト、モルタル、コンクリート)が60~120°C程度の高温の影響を受けた場合、熱変質によって物理的特性がどのような変化を生じるかを明らかにすることを目的とし、国内外の論文・報告書等で知見の収集を行い、情報を整理した。3.1.1(1)

で示したように、60℃付近の環境温度においては、C-S-H はトバモライトのような結晶性の鉱物へと変化する可能性が示された。しかしながら、100℃以下での C-S-H の結晶化は非常に時間を要することから、C-S-H が結晶化したことによりもたらす物理特性の変化を取り扱った既往の知見は見当たらなかった。そこで、本項では、C-S-H の状態については限定せずに 60～120℃程度の高温環境下における、セメント系材料の物理的性状の変化に関して情報を整理することとした。物理的特性として細孔構造、力学特性、拡散／透水係数、分配係数に着目した。

## 1) 細孔構造

細孔構造の変化は、強度などの力学特性、拡散／透水係数などの物質移行特性に大きな影響を及ぼす。本項では、温度の変化による細孔構造の変化について文献を調査した。

蔵重ら[30]は、放射性廃棄物処分で想定される環境温度において、セメント系材料のバリア性能を評価するために温湿度条件（温度条件：60, 80℃、湿度条件：40, 90%RH、水中）をパラメータとし細孔構造の変化について検討している。40%RH と低湿度の場合は粗大空隙が増加し、全細孔量も増加した。細孔構造の粗大化は、おもに C-S-H からの脱水に起因するものと考えられる。90%RH および水中養生のように水分が補給される条件では、細孔径は小さい径へとシフトするが全細孔量は増加した。このような条件下では、低湿度下における水分逸脱に起因する細孔構造の粗大化とは異なり、高温負荷によって C-S-H 等の水和物の組織形態が変化している可能性が考えられる。湿度環境により細孔構造は異なるが、熱影響により細孔量の増加が示されている。

廣永ら[31]は、セメントペーストを 40℃と 65℃の環境下に置き特性変化について検討している。全空隙については、40℃、65℃ともに変化は見られていない。細孔分布では、40℃では変化が見られないが、65℃においては、0.09～0.1μm の細孔の増加、30nm 以下の細孔の減少が見られ、変化している。SEM による C-S-H の形態観察においても、C-S-H の変化を認めており、この C-S-H の形態変化が細孔径分布の変化に影響していると報告されている。同時に、NMR による構造解析も実施しているが、C-S-H の構造については変化が表れていない。

比較的養生期間の長い 20℃養生と 85℃養生の OPC ペーストの細孔径分布の分析がされている[32]。20℃養生は、20～25℃で 10 年間養生した試料、80℃養生は、25℃で 30 日養生後に 85℃で 8.4 年養生した試料である。85℃養生の場合、0.1μm より大きい径の細孔はほとんど含まれていないが、0.1μm 以下の細孔径は 20℃養生よりも細孔容積量が増大している。この違いは、生成する水和物の密度の違いに起因すると考えられている。

以上より、高温の影響により細孔容積は増加する傾向にある。増加する細孔径は小さい径の細孔が増大する。細孔の増加の要因としては、セメント水和物、おもに C-S-H からの水分の逸脱が考えられる。細孔構造の変化は、様々な物性に影響が大きいことが考えられる。C-S-H の結晶化への変化においても、トバモライトの含有する結晶水は C-S-H より少ないため、結晶化した場合にも細孔構造の変化と細孔量の増加が生じるものと推測される。

## 2) 力学特性

100℃程度を超えない範囲の高温環境下におけるコンクリートの力学性能については比較的多くの研究蓄積があり、100℃程度以下の環境であれば、劣化はみられるものの、コンクリートに著しい力学性能の低下は生じないと言われている(たとえば[33][34][35])。

圧縮強度では、100℃以下では2~3割程度の強度低下が認められるが、これは、供試体の急激な乾燥が原因であると報告されている。そのため、温度条件に加え湿度条件によって強度低下に影響する。引張強度は、圧縮強度に比べ供試体内部の潜在的欠陥に敏感であるため、熱の影響を受けやすい。60~100℃の加熱温度でも加熱前の60%程度まで強度低下する場合もある。弾性係数も、骨材とセメントペースト間の熱膨張率の差による組織弛緩や水分の移動・逸散に起因する物理化学的変化に影響されるため、高温加熱による影響が大きい傾向を示すと報告されている[33][34]。

金津ら[36]は、常温~110℃の温度環境下で8年間に亘りコンクリートの曝露試験を行い、物性変化を検討している。高温養生では、常温養生の80%程度に強度が低下した。強度低下は、養生期間1~2年で終息すると報告している。強度低下と水分の逸脱の関係は深く、1.5年程度経過すると水分の減少による重量変化が認められていない。水分の逸脱が認められなくなると8年までは、物性の変化も生じていないと報告されている。強度低下とともに細孔量も多くなっている。この試料においては水和が十分に進んだ状態で高温負荷をかけているため、細孔量の変化は、セメントペースト部分に生じた微細なヒビによることが大きいとしている。さらに、110℃の高温環境下の試料については、C-S-HのC/Sについて分析を実施しており、高温負荷による差異は認められていない。

酒井ら[37]は、65℃と90℃の環境下で高温負荷をかけてコンクリートの力学性状を検討している。その中で、圧縮強度は加熱開始時に一時的に低下するが、加熱期間の経過に伴い回復が認められ、これは、C-S-Hが生成したことが強度回復に寄与したと考察されている。この時に生成するC-S-Hは、常温養生よりも低C/SのC-S-Hが生成した可能性を示している。加熱温度とセメントペーストのC/Sの関係は、SiO<sub>2</sub>含有量は増加した場合、C/S比が低くなる。Ca(OH)<sub>2</sub>もシール加熱(水分の逸脱を防いだ状態での養生)ではCa(OH)<sub>2</sub>の減少とともにC/Sが低くなる。加熱により、Ca(OH)<sub>2</sub>がコンクリート中のSiと反応し、低C/SのC-S-Hを生成したと考察されている。Si含有量が高くなった要因としては、C<sub>2</sub>Sの水和が促進されたことも考えられる報告されている。

以上より、高温影響による力学特性の変化においては、水和の進行による細孔の減少が生じる場合を除いては、細孔の増加に伴い強度低下が認められることが考えられる。

## 3) 拡散/透水係数

温湿度条件をパラメータとした蔵重ら[38][39]の試験では、細孔構造の変化が拡散係数に及ぼす影響を検討するため、酢酸イオンを用いた透過拡散試験が実施されている。蔵重らの拡散試験条件を表3.1.1-3に示す。

表 3.1.1-3 拡散試験条件

ペースト作製条件	セメント種類	普通ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント
	W/C	35%、55%
	養生	1年間 20℃湿空養生
高温負荷条件	温度条件	60℃、80℃
	湿度条件	40%RH、90%RH、水中
	曝露期間	3, 6, 12ヶ月
拡散試験	試験方法	透過型拡散試験
	溶液	セメント平衡水
	トレーサー	酢酸ナトリウム
	温度	室温

OPC 試料の細孔量の測定結果を各細孔径範囲の割合で分類して整理する、高温負荷により、W/C=35%の条件では直径 3.3~11nm の細孔、W/C=55%の条件では、直径 0.11~1 $\mu$ m の細孔が増加し、総細孔量も増加した。小さい径の細孔量の増加は、高温負荷による C-S-H の変質、あるいは高温環境下における水和生成物の形態が常温に場合と異なることが起因していると推察されている。また、細孔量と酢酸イオンの実効拡散係数は、高温負荷により、酢酸イオンの実効拡散係数が増大する傾向がある。また、W/C の増加による細孔量の増加に対する実効拡散係数の増加割合と、高温負荷による細孔量の増加に対する実効拡散係数の増加割合が異なることが示されている。高温負荷による拡散係数の上昇割合は、W/C の増大による上昇よりも大きくなっている。この要因として、高温負荷により C-S-H が変化、あるいは新たに生成した水和物の形態の相違により、セメント硬化体のマトリックスを形成する C-S-H 自体が多孔化し、比較的連結性の高い細孔構造が形成されていることが考えられている。

コンクリート中の塩化物イオンの拡散係数は、温度による影響を受け、温度が高くなると拡散係数が非常に大きくなることが指摘されている。松村ら[40]は、高温下でのコンクリートの塩化物イオンの拡散係数を求める試験を実施している。試験は、浸漬方式と拡散セル方式で実施している。浸漬方式では水槽内部にヒーターを設置し、循環器で温度および溶液濃度が一定となるように攪拌される。拡散セル方式では、高濃度側および低濃度側にヒーターおよび攪拌装置が設置され、温度および濃度が均一となるように設置されている。拡散試験条件を表 3.1.1-4 に示す。

拡散試験の結果、いずれの方式でも温度が高くなると拡散係数は非常に大きくなっている。また、水セメント比が小さいコンクリートほど、拡散係数は小さくなる傾向にあり、温度が高くなってもその傾向は変わらないと報告されている。

表 3.1.1-4 拡散試験条件

コンクリート作製条件		セメント種類	普通ポルトランドセメント
		W/C	40%、50%、60%
		養生	20℃飽和水酸化カルシウム溶液中で 4w
拡散試験	浸漬方式	温度条件	25℃、45℃、65℃、80℃、90℃
		浸漬溶液	10%塩化ナトリウム溶液
	拡散セル試験	温度条件	65℃、90℃
		高濃度側溶液	低濃度側：水酸化カルシウム溶液 高濃度側：10%塩化ナトリウム溶液

試験方法の違いでは、高橋ら[41]は塩化物イオン促進浸透試験方法にてコンクリートの塩化物イオン浸透性に及ぼす温度の影響を検討している。試験条件を表 3.1.1-5 に示す。促進浸透試験では、乾湿を繰り返して浸透する塩化物イオン量を測定し、見かけの拡散係数を測定している。この試験方法においても、試験温度の上昇に伴い、見かけの拡散係数は比例的ではなく急激に増大していることが報告されている。

表 3.1.1-5 促進浸透試験条件

コンクリート作製条件		W/C	40%、60%、80%
		養生	材齢 28 日、封緘養生
促進浸透試験	1 サイクルの条件		乾燥過程 4 日 浸漬過程 3 日
	温度条件		5℃、20℃、35℃、50℃
	塩分濃度		3%
	取出しサイクル		5 サイクル

以上より、高温影響による拡散係数の変化では、高温影響により細孔量が増加し、それに伴い拡散係数が増加する傾向が見られた。今回の調査結果では、C-S-H の結晶化が進んだ状態つまりトバモライトの生成が確認できるような状態における拡散係数、あるいはイオンの透過性に関する報告は見受けられなかった。また、透水性に関する知見は見当らなかった。

#### 4) 分配係数

文献検索では、セメント系材料あるいは水和物への収着、分配係数へ及ぼす熱影響に関する知見が見当たらなかった。そこで、JAEA-SDB（収着データベース）よりセメント系材料およびトバモライトへの分配係数に関して検索することとした。データベースにおいて  $Se$  と  $Sr$  は常温以外の高温のデータが存在する核種であった。複数の文献が存在した高温における  $Se$  の分配係数を図 3.1.1-1 に示す。この結果からは、温度の違いによる  $Se$  の分配係数の変化は明確な傾向は見いだせない。それぞれ知見における温度影響の検討結果を詳細に見ていくこととした。



表 3.1.1-6 熱変成試験条件

セメント組成	OPC BFS : OPC/スラグ=1/9
温度	室温、40°C、70°C
液固比	a : 液固比 1 b : 液固比 20 c : 液固比 300
浸漬液組成	無印 : 模擬セメント平衡地下水 W : 蒸留水 S : 模擬セメント平衡地下水浸漬、連続攪拌

以上のような変化が見られた試料を用いて、Sr、Se の収着試験を実施している。さらに、合成したトバモライトについても他の試料と同様に収着試験が実施されている。収着試験条件を表 3.1.1-7 に示す。

表 3.1.1-7 収着試験条件

核種	Sr, Se
試験溶液	熱変成試料 OPC, BFS : 蒸留水、模擬セメント平衡地下水 熱変成試料 C-S-H, トバモライト : 蒸留水
液固比	50
温度	室温

Sr 収着の分配係数を C-S-H の表面電位及び C/S の関係で試験結果を整理すると、C-S-H は、C/S が小さいほど分配係数が大きくなっている。C/S が小さい場合には表面電位が負となり、 $C/S > 1$  となると表面電位は正となる。Sr はセメント平衡地下水中では陽イオンとして存在するため、C/S が低い場合に収着が起こることとなる。一方、高 C/S 比では、液相の Ca 濃度が高くなるため競合が起こり、Sr の分配係数が低くなっている可能性もあると考察されている。トバモライトの分配係数は  $C/S=0.9$  の分配係数に近い値を示している。C-S-H の熱変成による影響では、熱変成温度が高いほど分配係数が低下する傾向が見られた。熱変成の影響による分配係数の変化は、C-S-H の結晶性の変化に起因する等、C-S-H そのものの変化が要因であると考えられている。OPC および BFS に対する Sr 収着では、熱変成温度が高くなると分配係数の低下が観察された。この傾向は C-S-H の変化と類似していることから、これらセメントペーストの収着性能は、主要な水和物である C-S-H が主に担っているものと考えられる。

Se 収着の分配係数は、C-S-H の C/S が大きくなるほど分配係数が大きくなる。Se は、セメント平衡地下水中では陰イオン（試験中の条件下では  $\text{SeO}_3^{2-}$ ）として存在するため、表面電位が正を示す高 C/S の方が固相に収着すると報告されている。トバモライトについては、 $C/S=0.9$  の C-S-H と同程度の値を示している。また、熱変成の影響については、C-S-H、OPC および BFS とも熱変成温度が高くなると、分配係数の減少が確認された。これは、C-S-H そのものが熱により変質したことが原因であるとされている。OPC、BFS については、エトリンガイトの消失も確認されている。エトリンガイトは陰イオンの収着性を有し

ていることからエトリンタイトの消失も分配係数に影響しているものと考えられている。BFSのうち、温度が高くなると分配係数が大きくなった条件が一つ観察されている。これは、蒸留水の条件であり、固相中にモノサルフェートが確認されている。分配係数の増加は、モノサルフェートの生成に起因していると報告されている。

Maceら[43]は20℃および70℃におけるOPCへのSeの収着試験を行っている。試料は、W/C=0.43のOPCペーストを20日間硬化させた後、水酸化カルシウム溶液中で5ヶ月間養生している。その後粉碎し、各温度条件にて変質および収着試験を実施している。収着試験条件を表3.1.1-8に示す。

表 3.1.1-8 収着試験条件

試料	OPC (試料作製条件：図 3.1.1-23)
核種	Se
試験溶液	脱ガス・脱イオン水
試験温度	20℃、70℃

試料の作製から変質まで70℃環境下で実施した固相試料は、20℃の試料よりも比表面積が小さくなった。鉱物組成では、温度の上昇により、エトリンタイト相が消失し、ハイドロガーネット( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )が現れている。C-S-Hはアフィライト(Afwillite： $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )へと結晶化したことが確認されている。Seの分配係数は、温度の上昇に伴い減少する傾向が見られている。温度上昇による分配係数の減少は、C-S-Hの結晶化により、C-S-Hの表面収着サイト密度が減少すること、および表面積が減少することで説明されると考察している。

以上より、対象とする核種により、熱の影響による分配係数の変化は異なるものと考えられる。しかしながら、イオンの収着は、固相側の収着サイトの変化および表面積の変化により支配されているものと考えられる。熱影響により、結晶化など鉱物の構成がどのように変化し、固相全体の表面積や収着サイトがどのように変化するかを明らかにすることで、熱影響が分配係数の与える影響を明確にすることができるものと考えられる。

### 3.1.2 結晶化条件に関する試験

セメントの水和物である C-S-H の熱変質により結晶化する温度条件に関するデータを取得するために、合成 C-S-H による定温度試験を実施した。

#### (1) C-S-H の作製

合成 C-S-H の作製条件を表 3.1.2-1 に示す。C-S-H の C/S は、C/S=0.83、1.1、1.4 の 3 水準とし、合成温度を 50℃とした。材料をすべて所定の条件となるように密閉ボトルに入れ、50℃の恒温槽中で C-S-H を合成した。密閉ボトルは、2, 3 日に 1 回程度の割合でハンドシェイクにより振とうした。合成した C-S-H は、XRD により Ca(OH)<sub>2</sub> のピークが検出されないことを確認し、定温度試験に供した。

表 3.1.2-1 C-S-H の合成条件

項目	条件
材料	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ Ca 源 : Ca(OH)<sub>2</sub></li> <li>・ Si 源 : アエロジル (非晶質の活性シリカ)</li> <li>・ 水 : イオン交換水</li> </ul>
組成	C/S=0.83、1.1、1.4
液相/固相 重量比	L/S=30
合成温度	50℃

#### (2) 合成 C-S-H の定温度試験

##### 1) 試験条件

前項で作製した C/S=0.83 及び 1.1 の C-S-H を表 3.1.2-2 に示す条件で定温試験を開始した。養生温度は、70℃、80℃、90℃の他、比較として 50℃の条件も加えた。養生期間は、1w、4w、6w、8w とした。なお、50℃の条件は、養生期間を 4w および 8w とした。

表 3.1.2-2 C-S-H の定温度試験の条件

試料名	C/S	養生温度	0w(初期)	1w	4w	6w	8w
CS083-50	0.83	50℃	○		○		○
CS083-70		70℃		○	○	○	○
CS083-80		80℃		○	○	○	○
CS083-90		90℃		○	○	○	○
CS11-50	1.1	50℃	○		○		○
CS11-70		70℃		○	○	○	○
CS11-80		80℃		○	○	○	○
CS11-90		90℃		○	○	○	○
CS14-50	1.4	50℃	○	—	—	—	—
CS14-70		70℃		—	—	—	—
CS14-80		80℃		—	—	—	—
CS14-90		90℃		—	—	—	—

○ : XRD 測定を実施する水準

2) 試験項目

a. XRD の測定

反応の進行程度を確認するために、また、次項の C-S-H の結晶化度を評価するために表 3.1.2-2 に示した水準の試料の XRD 測定を実施した。

b. C-S-H の結晶化度評価

XRD の測定結果より、C-S-H の結晶化度を求め、その上で養生時間を考慮して、結晶化速度について検討した。XRD 測定結果を基に、Scherrer の式(1)より結晶子径の大きさを求めた。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

D : 結晶子径の大きさ (Å)

K : 形状因子 (K=0.9)

$\lambda$  : X 線波長 (Cu K $\alpha$  : 1.54 Å)

$\beta$  : 半値幅

$\theta$  : 回折角

本検討においては、合成トバモライトを結晶化度 100%と仮定し、トバモライトの結晶子径の大きさに対する C-S-H の結晶子径の大きさの割合を求め、C-S-H の結晶化度とした。本検討において基準とした合成トバモライト試料の XRD パターンを図 3.1.2-1 に示す。結晶子径を求めるための測定対象とするピークは、 $2\theta = 7.8^\circ$  (002)、 $2\theta = 16.2^\circ$  (101)、 $2\theta = 28.9^\circ$  (220)とした。

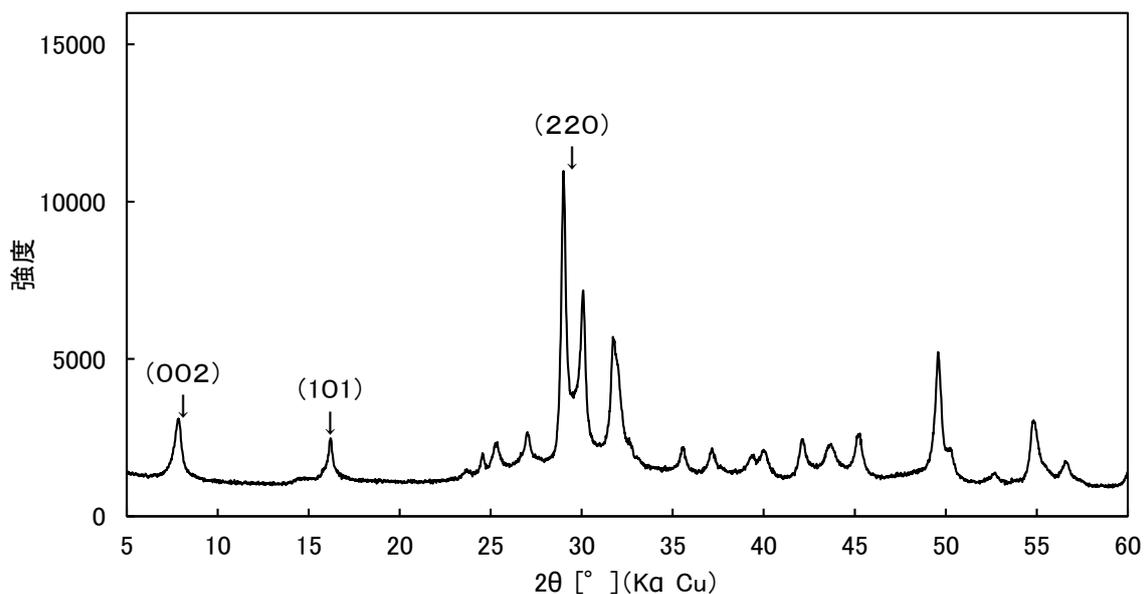


図 3.1.2-1 合成トバモライトの XRD パターン

### (3) 試験結果

#### 1) C-S-H (0w) の XRD

合成期間 1 週間の XRD 測定結果を図 3.1.2-2 に示す。C/S=0.83 および 1.1 の条件では、合成期間 1 週間で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のピークが検出されなかった。材料が反応したと判断し、C/S=0.83 および 1.1 については、定温度試験を開始した。C/S=1.4 の場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のピークが検出されたことから合成反応を継続することとした。

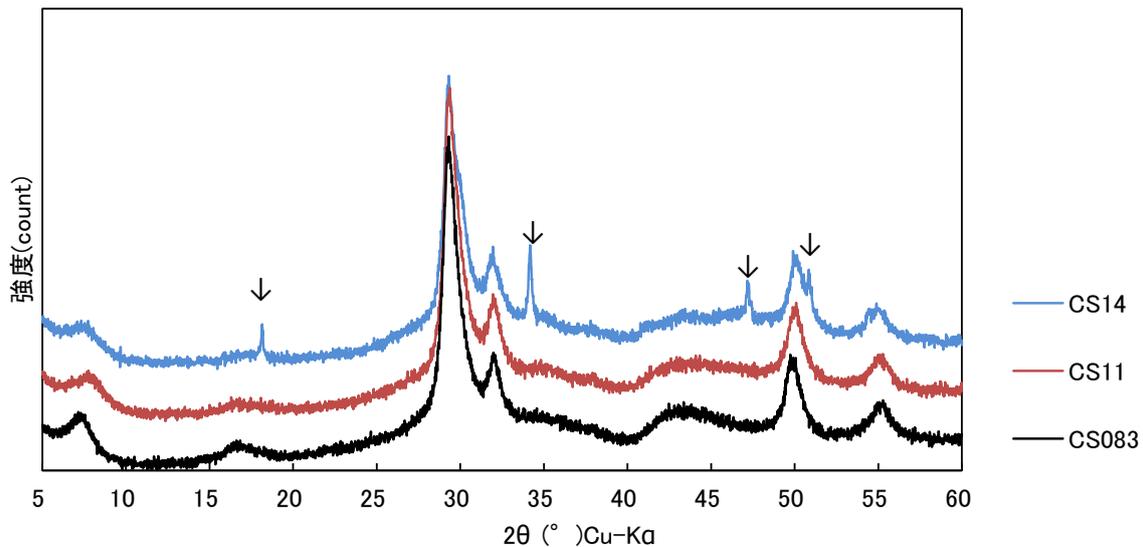


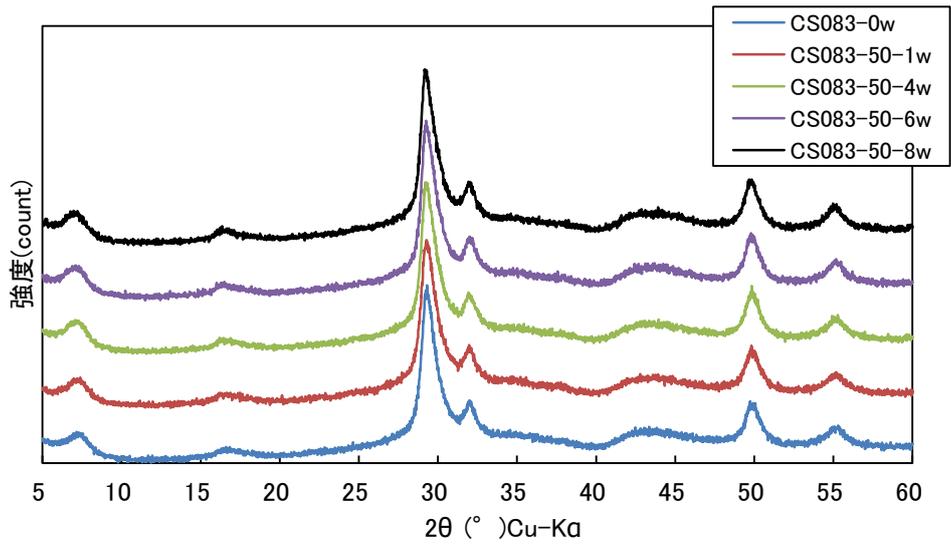
図 3.1.2-2 初期 C-S-H の XRD 測定結果  
(図中の↓は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のピーク)

#### 2) 定温度試験後の C-S-H の XRD

所定の条件で養生した C-S-H の XRD 測定結果を図 3.1.2-3～図 3.1.2-10 に示す。

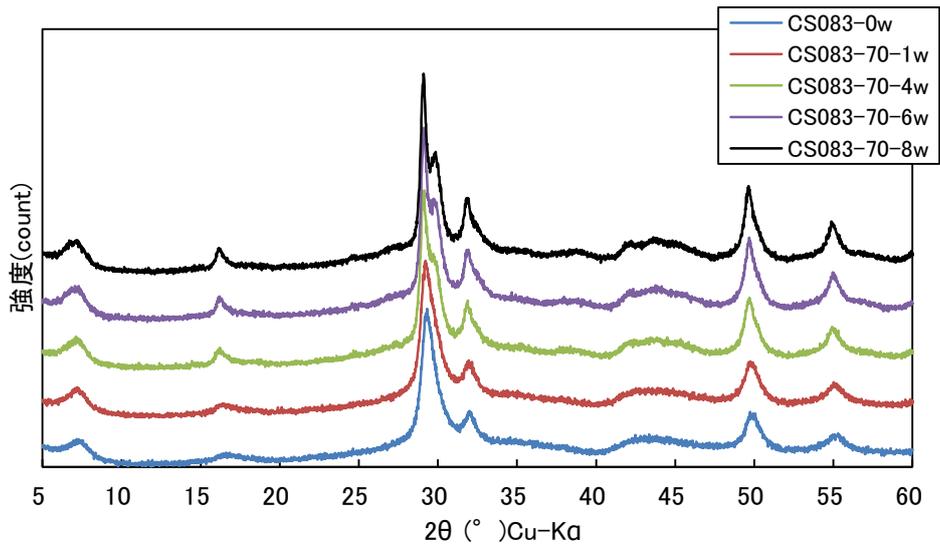
C/S=0.83、50°Cの条件では変化が見られなかった。70°Cでは、4wにおいて若干の変化が現れ、6w および 8w ではそれほど大きな変化は認められなかった。80°Cおよび 90°Cでは、4w 以降において、トバモライトの結晶化によるピークが現れた。

C/S=1.1 では、6w までは、いずれの養生温度においても変化が認められなかった。8Wになると、70°C、80°C、90°Cでピークが出現している。ピークが小さいため、明確に同定することは難しいが、トバモライトとは違う鉱物の可能性が高い。



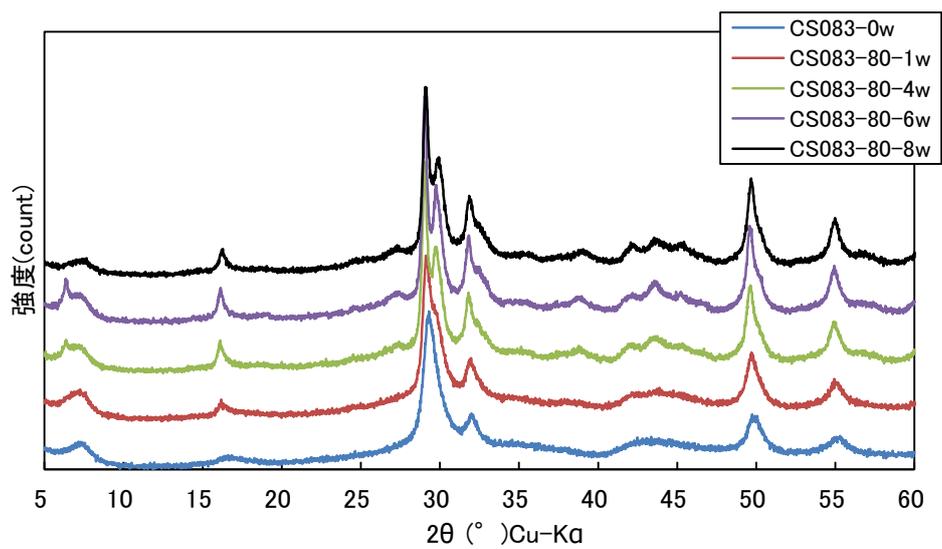
XRD測定結果(C/S=0.83、50°C養生のC-S-HのXRD)

図 3.1.2-3 C/S=0.83、50°C養生のC-S-HのXRD



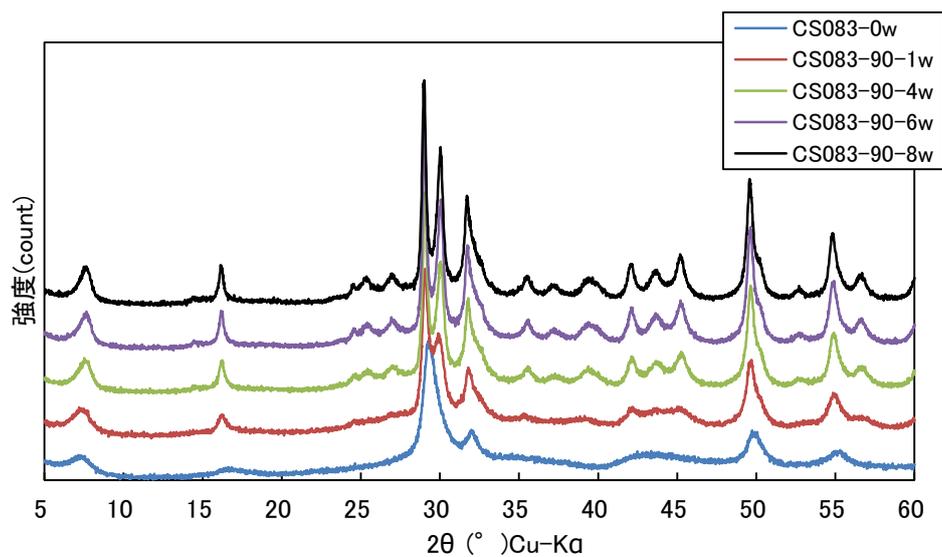
XRD測定結果(C/S=0.83、70°C養生のC-S-HのXRD)

図 3.1.2-4 C/S=0.83、70°C養生のC-S-HのXRD



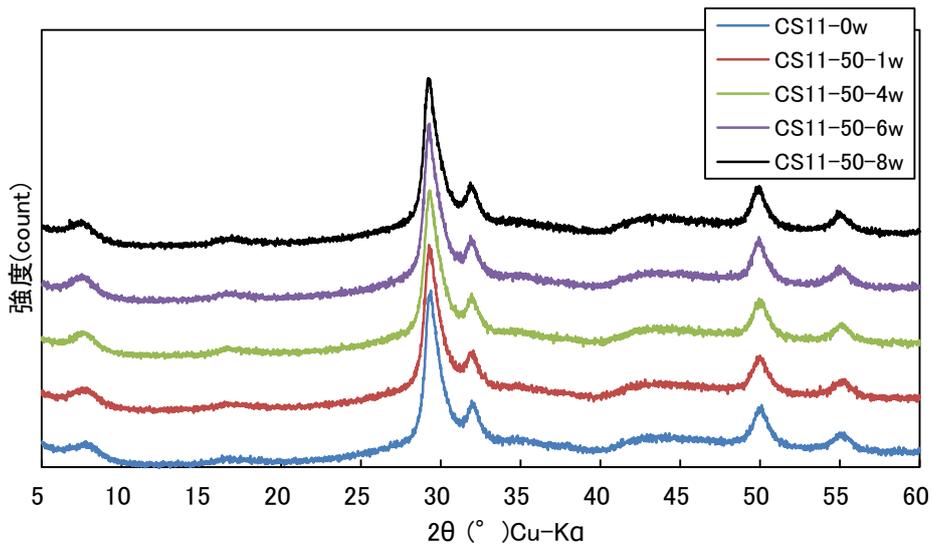
XRD測定結果(C/S=0.83、80°C養生のC-S-HのXRD)

図 3.1.2-5

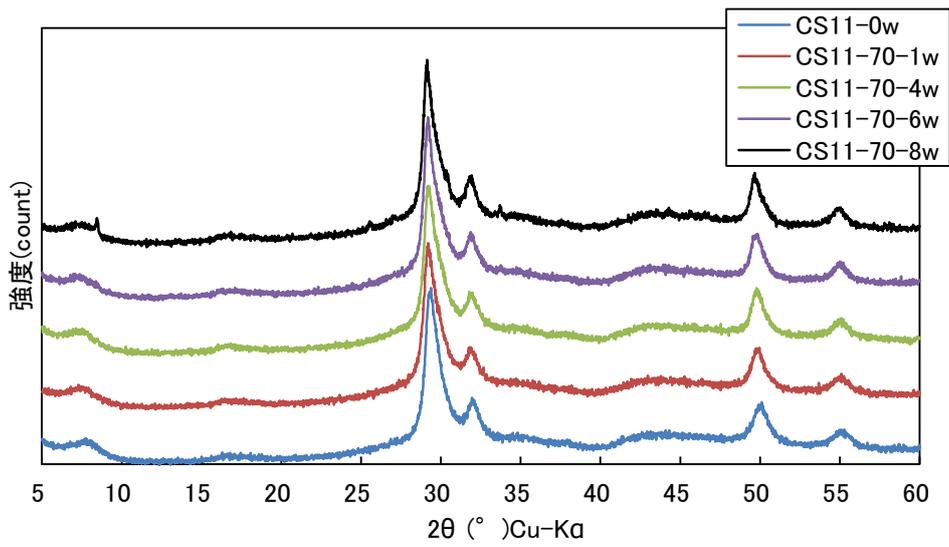


XRD測定結果(C/S=0.83、90°C養生のC-S-HのXRD)

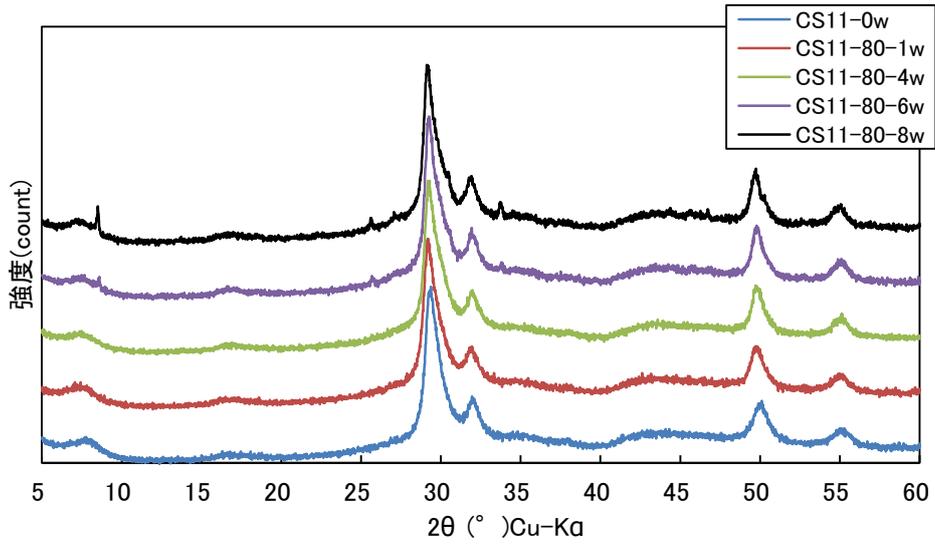
図 3.1.2-6



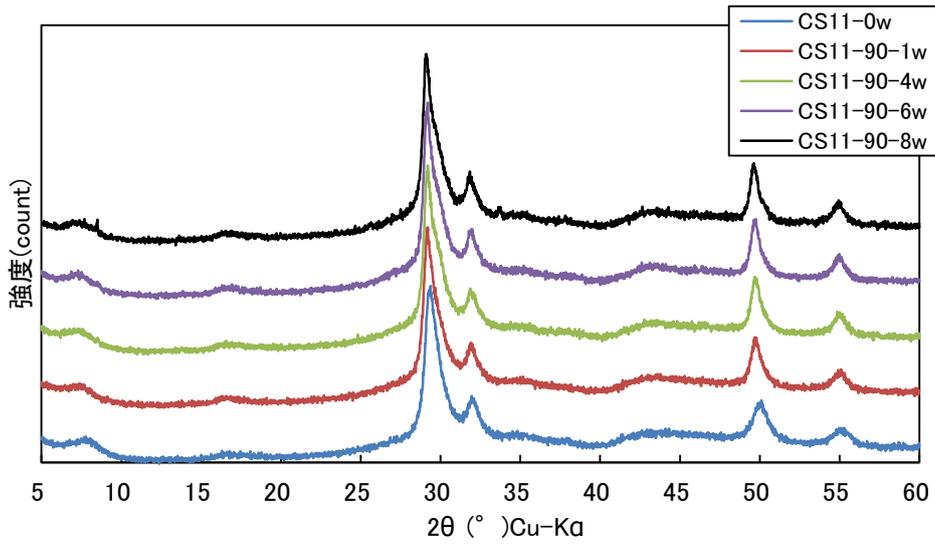
XRD測定結果(CSH1.1-50°C)  
 図 3.1.2-7 C/S=1.1、50°C養生のC-S-HのXRD



XRD測定結果(CSH1.1-70°C)  
 図 3.1.2-8 C/S=1.1、70°C養生のC-S-HのXRD



XRD測定結果(CSH1.1-80°C)  
 図 3.1.2-9 C/S=1.1、80°C養生のC-S-HのXRD



XRD測定結果(CSH1.1-90°C)  
 図 3.1.2-10 C/S=1.1、90°C養生のC-S-HのXRD

### 3) C-S-H の結晶化度の評価

#### a. C/S=0.83 の C-S-H の結晶化

C/S=0.83 の試料について、 $2\theta = 7.8^\circ$  (002)のピークの XRD 測定結果を図 3.1.2-11 に示す。図中には同条件で測定した合成トバモライトのピークを合わせて示した。

$2\theta = 7.8^\circ$  のピークについては、すべての試料を対象として結晶子径の大きさを求めた。なお、 $80^\circ\text{C}$ 養生の 4w、6w、8w については、合成トバモライトのピークとは異なり、 $2\theta = 6.3^\circ$  にピークが現れている。合成トバモライトは  $11\text{\AA}$ -トバモライトであるが、 $80^\circ\text{C}$ 養生においては、 $14\text{\AA}$ のトバモライトを生成しているものと考えられる。今回の検討においては、底面間隔の違いは考慮せず、 $d=14\text{\AA}$ に見られるピークを対象に結晶子径を求めた。

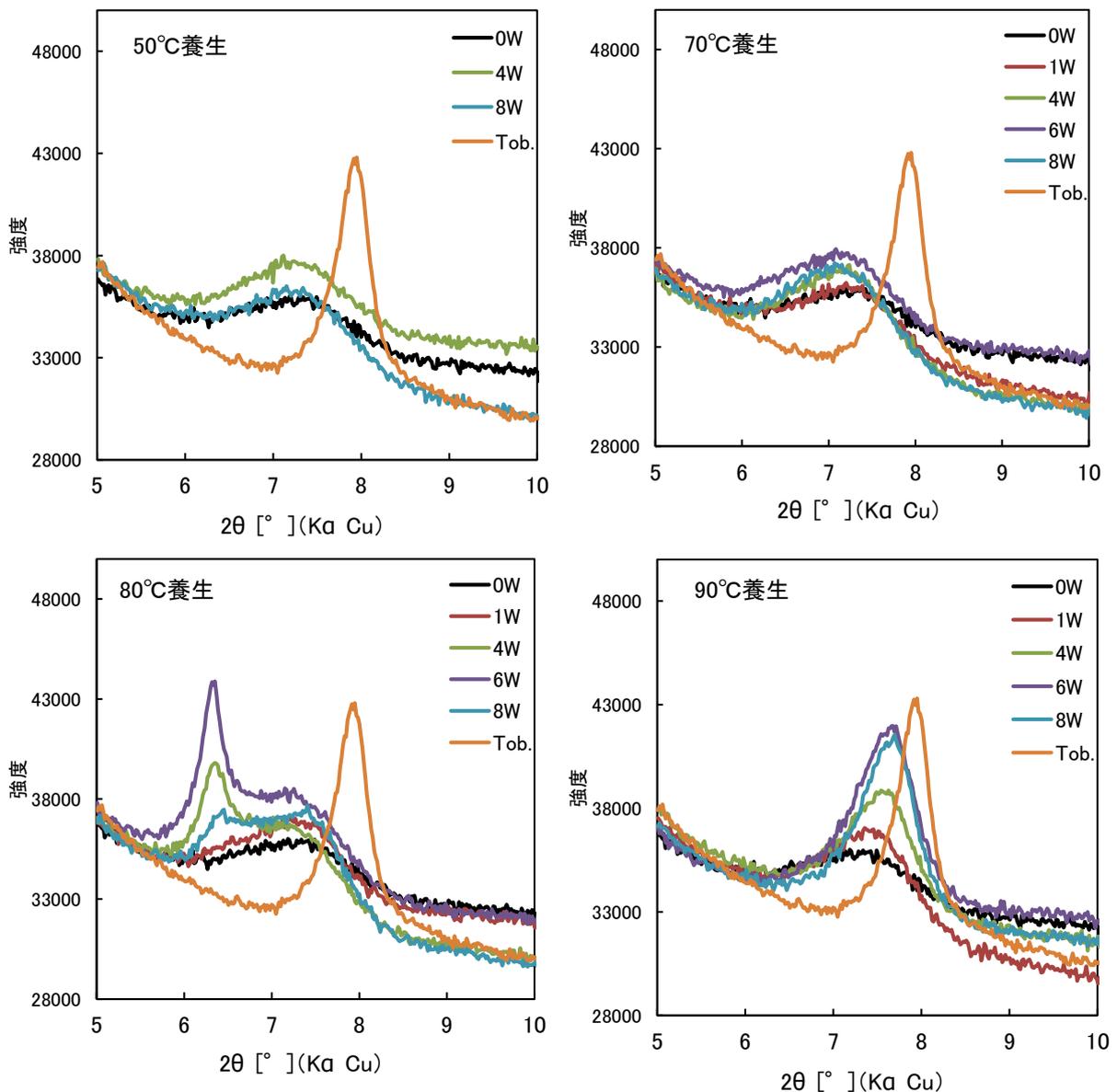


図 3.1.2-11 C/S=0.83,  $2\theta = 7.8^\circ$  (002)の XRD 測定結果

$2\theta = 16.2^\circ$  (101)のピークの XRD 測定結果を合成トバモライトのピークと合わせて  
 図 3.1.2-12 に示す。

$2\theta = 16.2^\circ$  (101)のピークにおいては、まったくピークが確認できない試料があった。  
 この範囲のピークにおいては、ピークが検出できる試料のみを対象に結晶子径の大き  
 さを求めた。

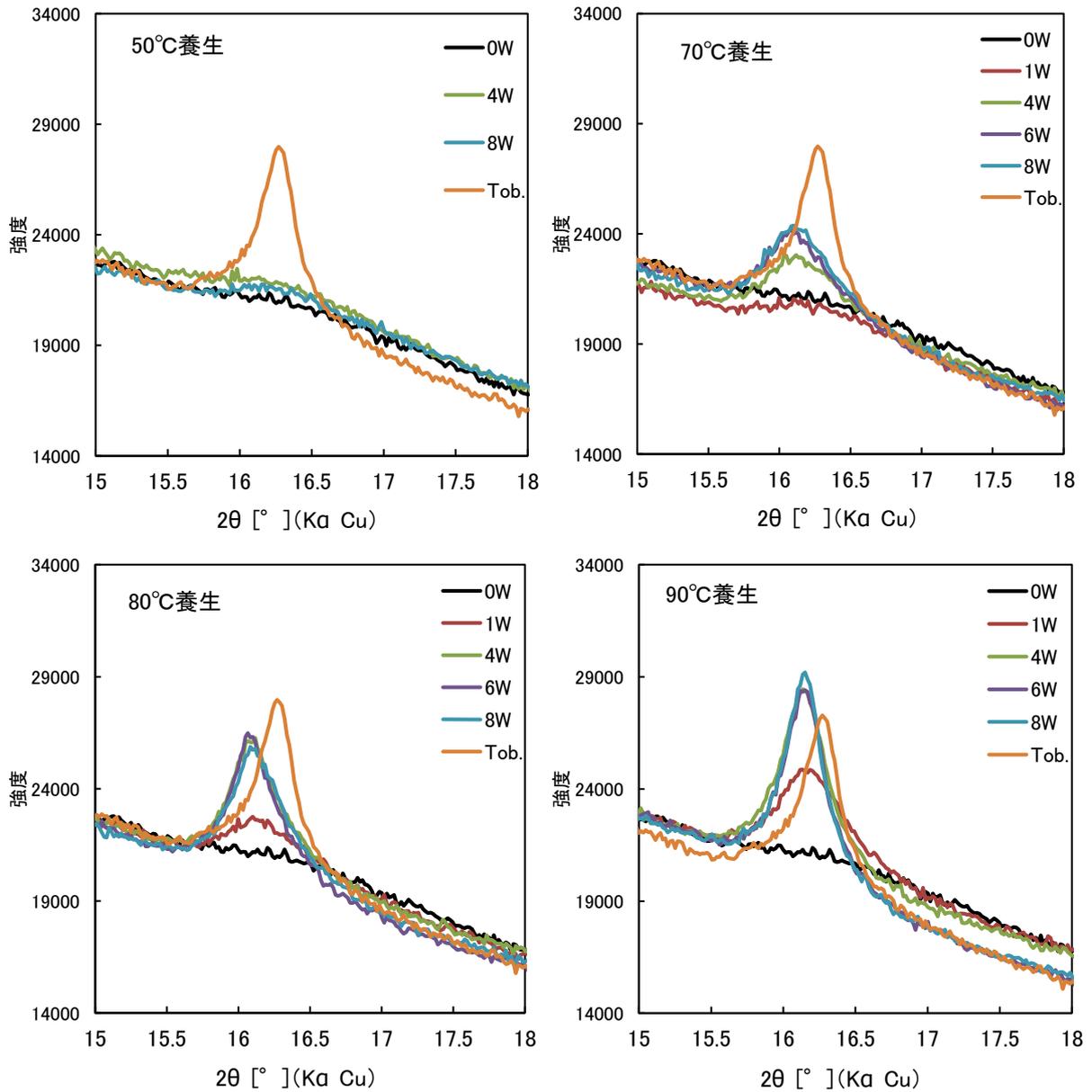


図 3.1.2-12 C/S=0.83,  $2\theta = 16.2^\circ$  (101)の XRD 測定結果

C/S=0.83 の試料について、 $2\theta = 28.9^\circ$  (220)のピークの XRD 測定結果を合成トバモライトのピークと合わせて図 3.1.2-13 に示す。

$2\theta = 28.9^\circ$  (220)のピークにおいては、結晶化が進んでいない試料については  $30.1^\circ$  付近のピークとの分離が困難である。 $\theta = 28.9^\circ$  と  $30.1^\circ$  の 2 つのピークが確認できた試料のみを対象として結晶子径の大きさを求めた。

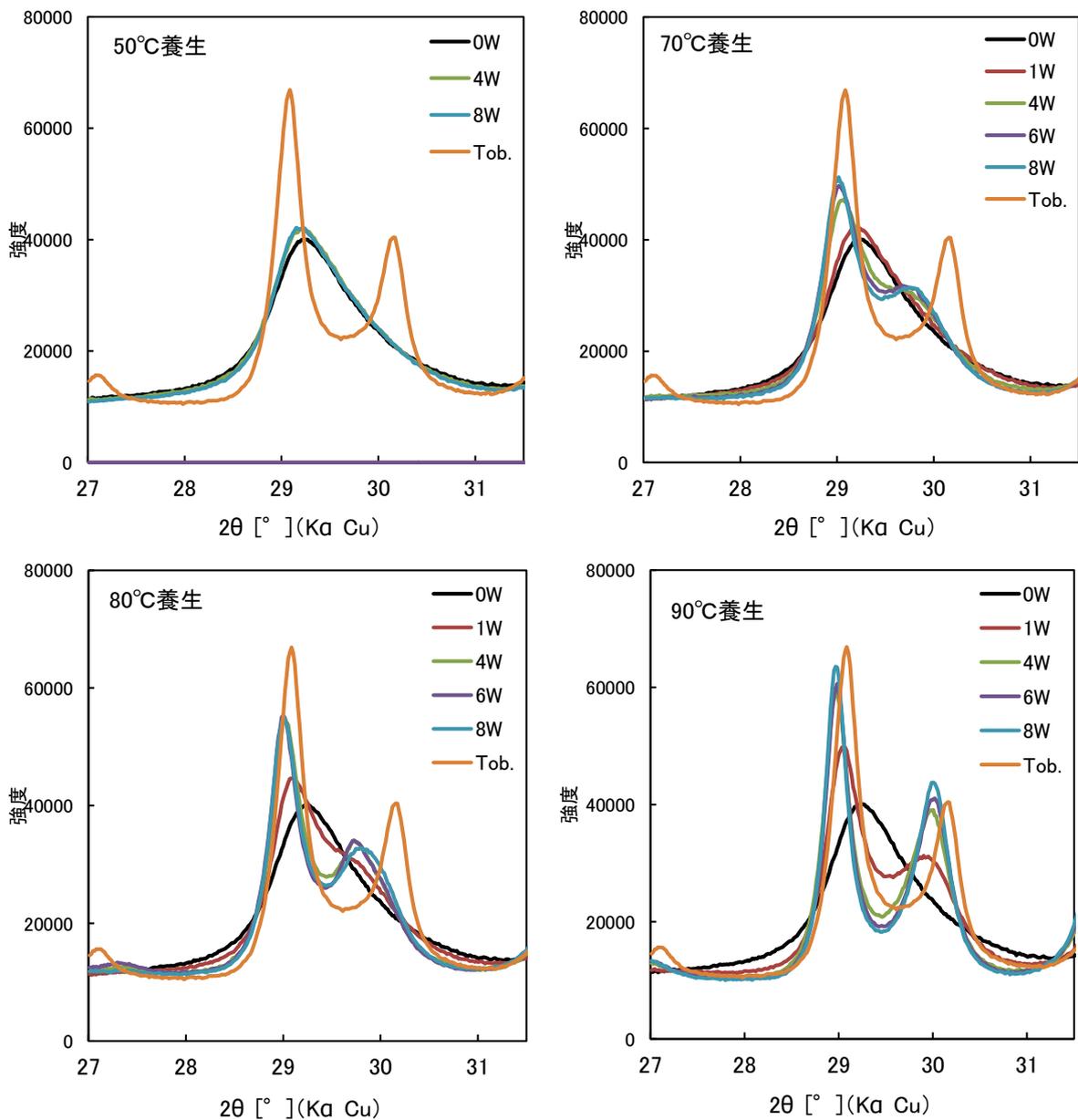


図 3.1.2-13 C/S=0.83,  $2\theta = 28.9^\circ$  (220)の XRD 測定結果

各試料の結晶子径および結晶化度を表 3.1.2-3 に示す。反応時間と結晶子径の大きさの関係を図 3.1.2-14～図 3.1.2-16 に示す。

$2\theta=7.8^\circ$  のピークにおいて、 $50^\circ\text{C}$ および $70^\circ\text{C}$ の試料は、初期試料と比較して変化が少なかった。 $90^\circ\text{C}$ 養生では少し結晶子径が大きくなった。 $80^\circ\text{C}$ 養生では、4w および 6w で合成トバモライトの結晶子径よりも大きな値ととり、結晶化度が 100%を超えた結果となった。 $14\text{\AA}$ ・トバモライトのピークを対象としたことが影響したものと考えられる。

$2\theta=16.2^\circ$  および  $2\theta=28.9^\circ$  では概ね類似した傾向が認められ、温度が高いほど結晶子径が大きく、反応時間が長い方が結晶子径は大きくなった。 $2\theta=28.9^\circ$  においては、 $90^\circ\text{C}$ 養生であると 6w の試料の結晶化度が 100%を超え、合成トバモライトの結晶子径と同じ程度の大きさを示した。対象とするピークにより結晶子径の成長速度の違いが見られる結果となった。

表 3.1.2-3 C/S=0.83 の結晶子径および結晶化度

ピーク	$2\theta=7.8^\circ(002)$				$2\theta=16.2^\circ(101)$				$2\theta=28.9^\circ(220)$				
	養生温度 時間	半値幅 $^\circ(2\theta)$	回折角 $^\circ(2\theta)$	結晶子 径 ( $\text{\AA}$ )	結晶 化度	半値幅 $^\circ(2\theta)$	回折角 $^\circ(2\theta)$	結晶子 径 ( $\text{\AA}$ )	結晶 化度	半値幅 $^\circ(2\theta)$	回折角 $^\circ(2\theta)$	結晶子 径 ( $\text{\AA}$ )	結晶 化度
初期試料	(0w)	0.92	7.34	86	0.45	—	—	—	—	—	—	—	—
$50^\circ\text{C}$	4W	0.98	7.24	81	0.42	—	—	—	—	—	—	—	—
	8w	0.89	7.22	89	0.46	—	—	—	—	—	—	—	—
$70^\circ\text{C}$	1w	0.89	7.31	89	0.46	—	—	—	—	—	—	—	—
	4w	0.95	7.20	84	0.43	0.63	16.23	127	0.43	0.47	29.11	174	0.66
	6w	1.30	7.15	61	0.32	0.66	16.18	122	0.41	0.43	29.08	189	0.72
	8w	1.08	7.15	74	0.38	0.55	16.19	146	0.49	0.41	29.75	200	0.76
$80^\circ\text{C}$	1w	0.88	7.30	91	0.47	0.59	16.25	136	0.46	0.75	29.10	109	0.42
	4w	0.45	6.39	177	0.91	0.44	16.15	182	0.62	0.40	29.02	204	0.78
	6w	0.39	6.34	206	1.06	0.42	16.14	190	0.64	0.36	29.00	227	0.86
	8w	0.62	6.57	128	0.66	0.44	16.13	183	0.62	0.37	29.00	223	0.85
$90^\circ\text{C}$	1w	0.88	7.44	91	0.47	0.50	16.22	162	0.55	0.48	29.07	169	0.65
	4w	0.68	7.55	116	0.60	0.41	16.14	198	0.67	0.33	28.97	247	0.94
	6w	0.70	7.61	113	0.58	0.36	16.17	225	0.76	0.31	29.03	268	1.02
	8w	0.65	7.64	123	0.63	0.33	16.13	244	0.83	0.29	29.03	286	1.09
合成トバモライト		0.41	7.92	194	1.00	0.27	16.27	295	1.00	0.31	29.09	262	1.00

—：ピークが確認できないため計算は未実施

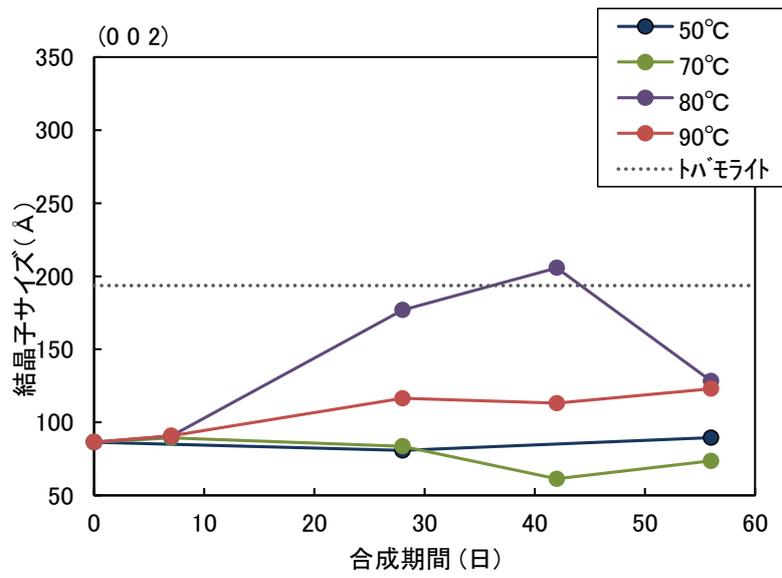


図 3.1.2-14 C/S=0.83,  $2\theta = 7.8^\circ$  (002)の結晶子径

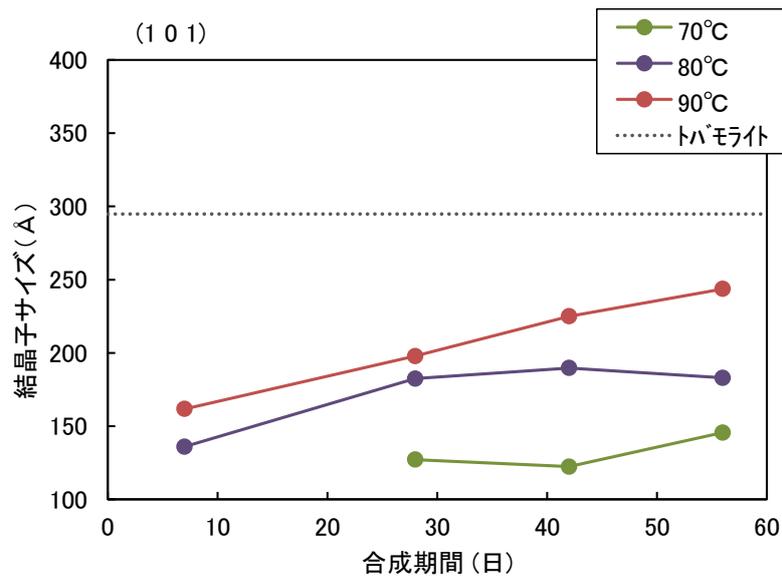


図 3.1.2-15 C/S=0.83,  $2\theta = 16.2^\circ$  (101)の結晶子径

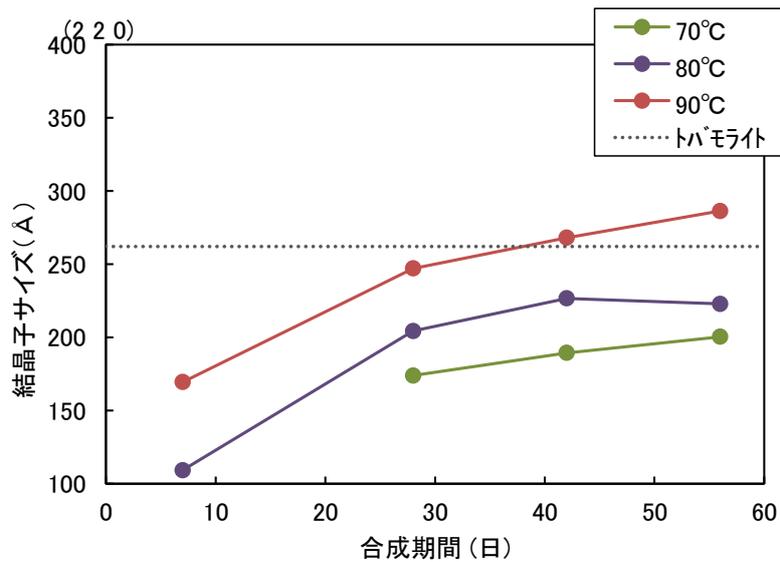


図 3.1.2-16 C/S=0.83,  $2\theta=28.9^\circ$  (220)の結晶子径

b. C/S=1.1 の C-S-H の結晶化

C/S=1.1 の試料について、XRD 測定結果を図 3.1.2-11～図 3.1.2-13 に示す。図中には同条件で測定した合成トバモライトのピークを合わせて示した。

C/S=1.1 では、トバモライトの  $2\theta=7.8^\circ$  のピークは、70°C、80°C、90°C養生の試料においては  $7.8^\circ$  ではなく  $2\theta=8.5^\circ$  付近に現れている。このピークだけでは、断言できないがジェナイトのピークであると考えられる。本検討においては、基準となる試料をトバモライトとしているため、C/S=1.1 については結晶子径までは算出しなかった。

$2\theta=16.2^\circ$  のピークにおいては、まったくピークが確認できないため、計算は実施しなかった。

$2\theta=28.9^\circ$  のピークにおいても、 $30.1^\circ$  付近のピークとの分離ができないため今回は結晶子径の大きさは求めなかった。

C/S=1.1 では、90°C養生でもピークが明確とならず、C/S=0.83 の条件と比較すると結晶化は進んでいないものと考えられた。

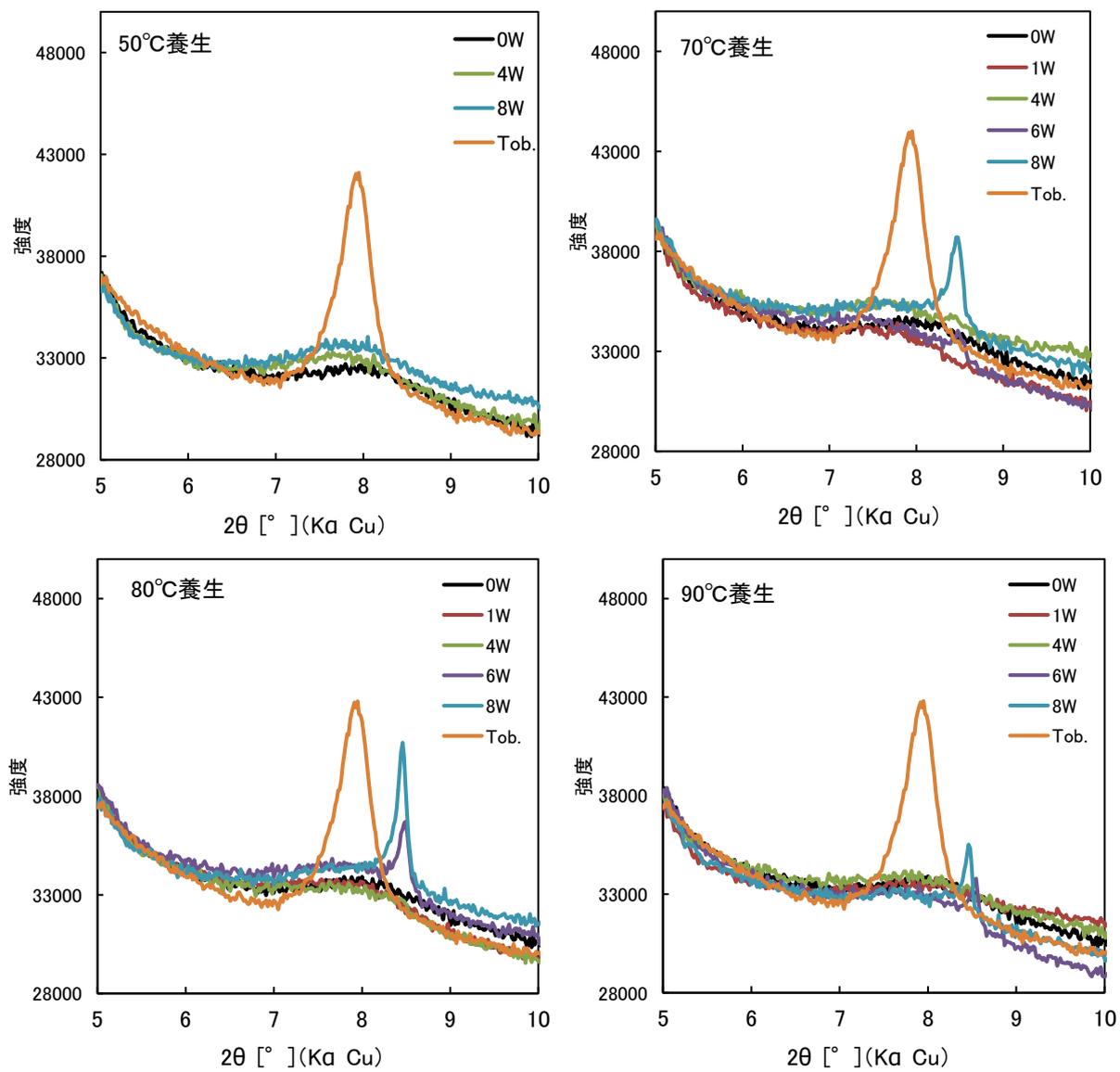


図 3.1.2-17 C/S=1.1,  $2\theta = 7.8^\circ$  (002)の XRD 測定結果

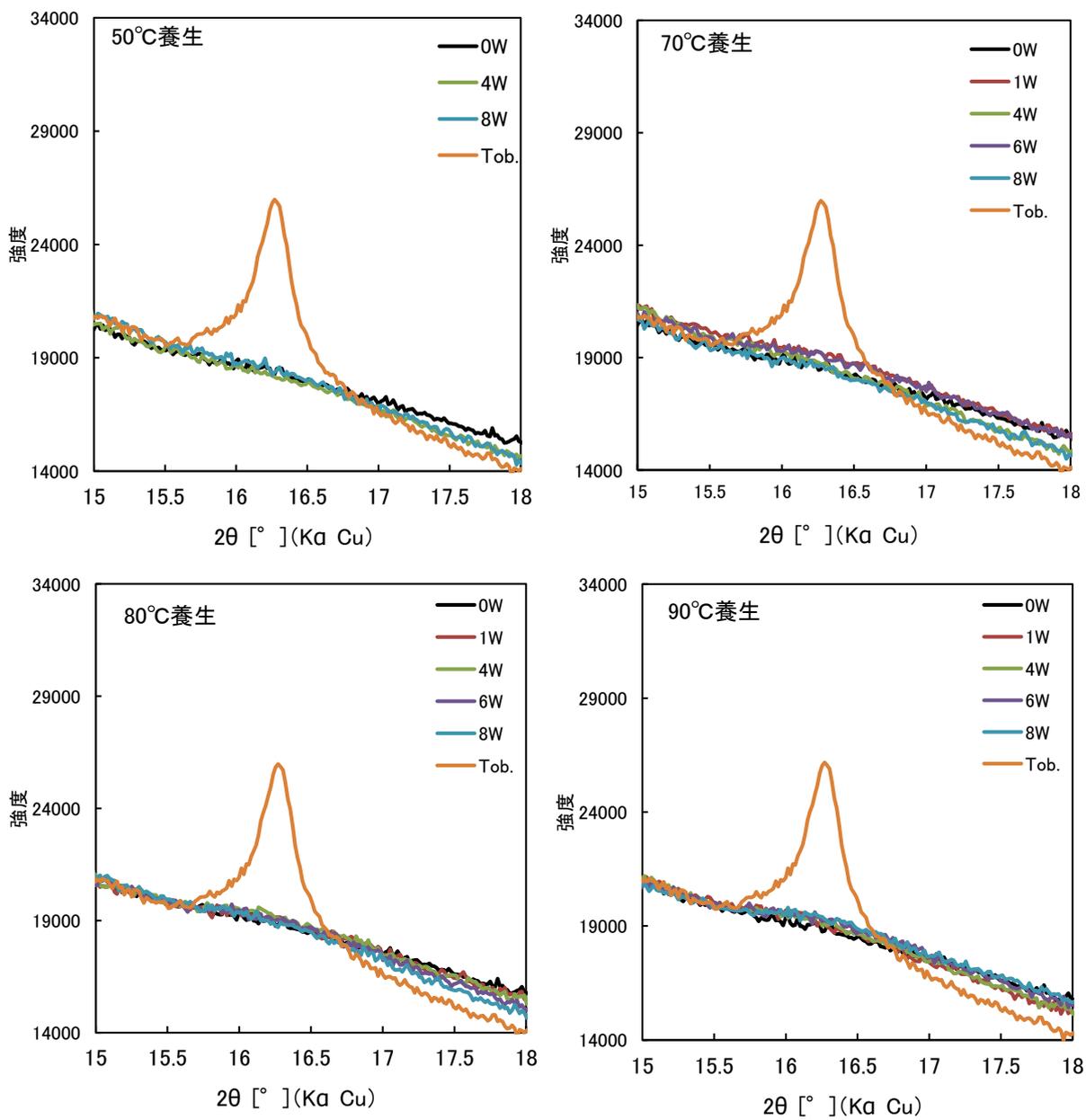


図 3.1.2-18 C/S=1.1,  $2\theta = 16.2^\circ$  (101)の XRD 測定結果

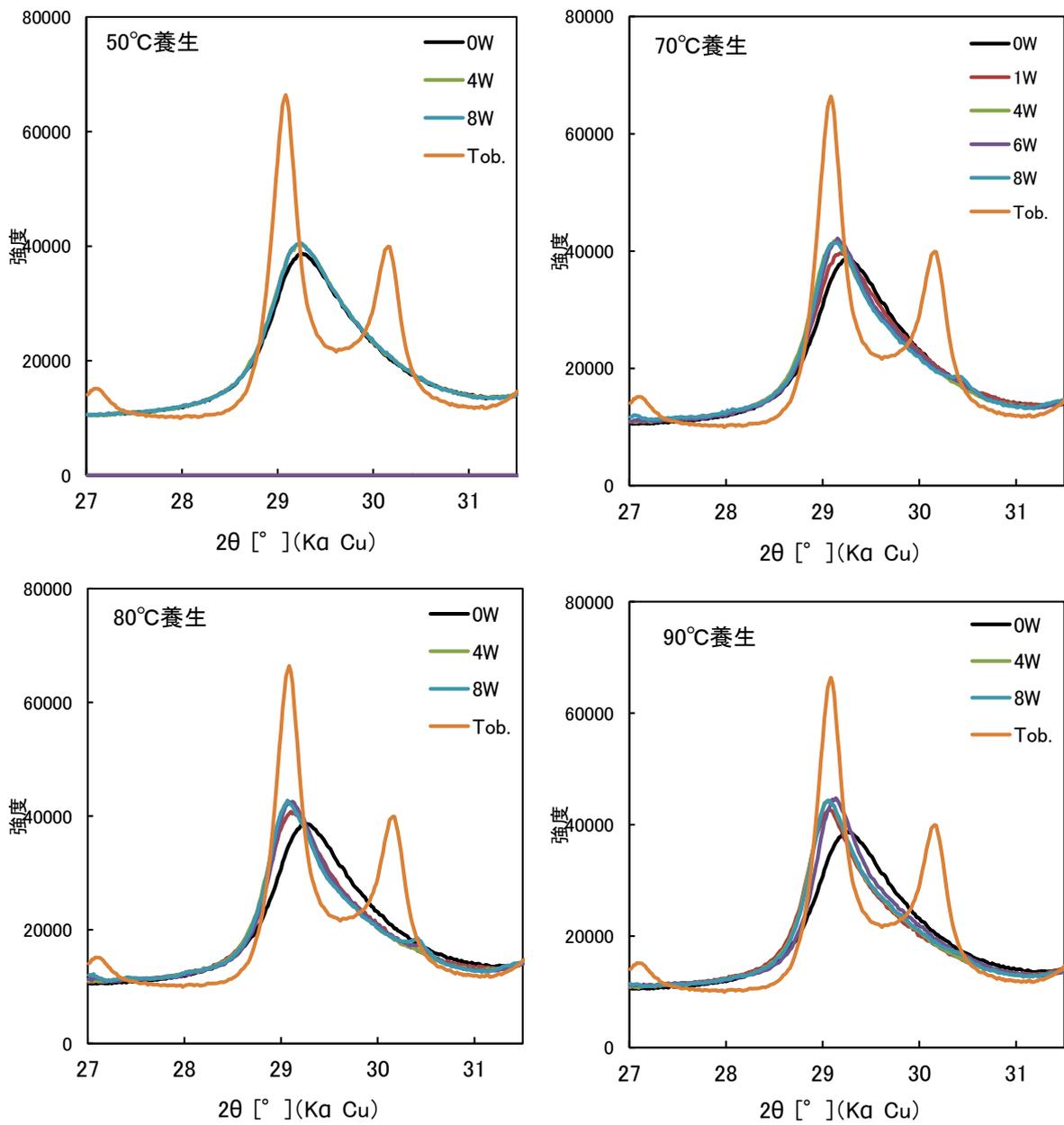


図 3.1.2-19 C/S=1.1,  $2\theta = 28.9^\circ$  (220)の XRD 測定結果

c. 結晶化速度

結晶子径の測定結果から、C-S-Hの結晶化温度について求めることを試みた。今回得られた結果の中で、養生温度および反応時間に対して結晶子径の変化が最も見られたC/S=0.83、 $2\theta=16.2^\circ$ の結果を用いた。

図 3.1.2-20 に結晶子径と合成期間の関係を線形で近似した結果を、図 3.1.2-21 に結晶子径と合成期間の関係を対数近似とした結果を示す。各温度で得られた傾きは結晶成長速度定数とし、温度の関係で図 3.1.2-22 の様に示すと、結晶成長速度定数が0となるY切片から結晶化温度が求められると考えられる。

以上の様に結晶化温度の評価方法を検討したが、定温度の試験のデータ取得点数が少なく、C-S-Hの結晶化あるいは結晶成長速度について不明な点が多い。また、今回のデータのみでは、結晶成長が線形的に進むかの判断も難しいことから、さらに定温度試験でC-S-Hの結晶化のデータを取得し、今回検討した評価手法に関して検討し結晶化温度を評価する必要がある。

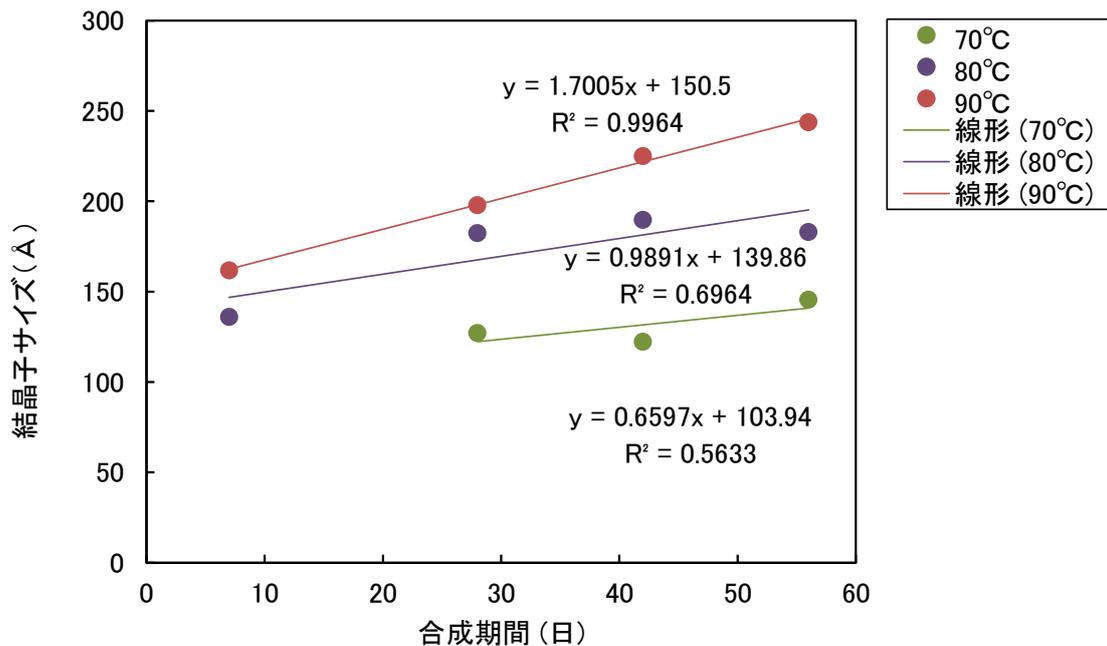


図 3.1.2-20 結晶子径と合成期間の関係 (線形近似)

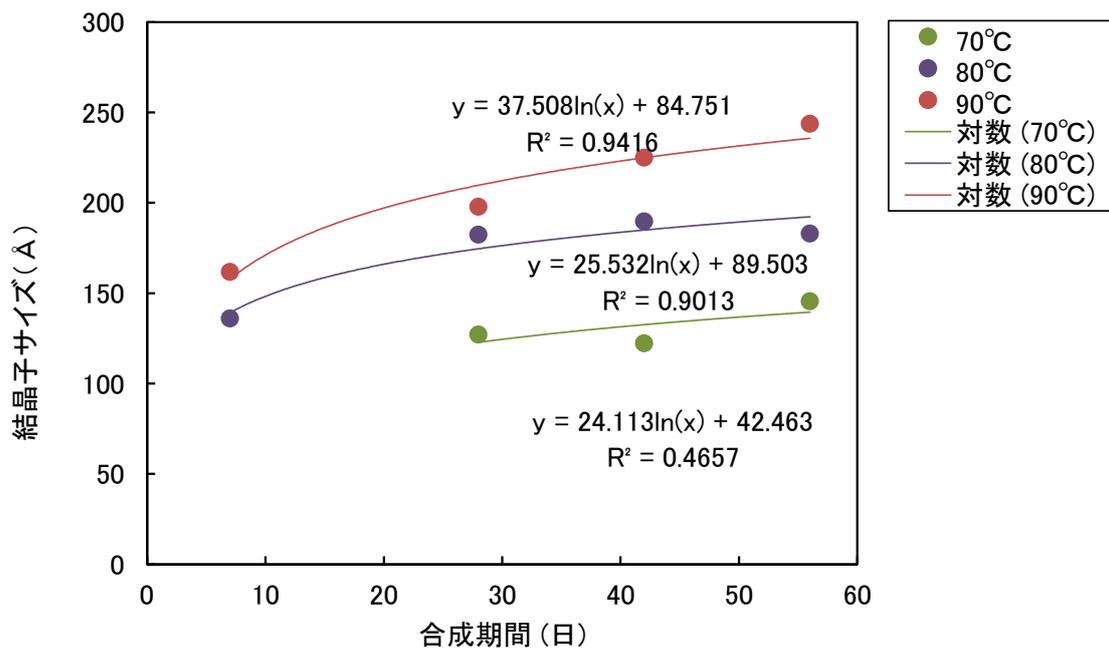


図 3.1.2-21 結晶子径と合成期間の関係 (対数近似)

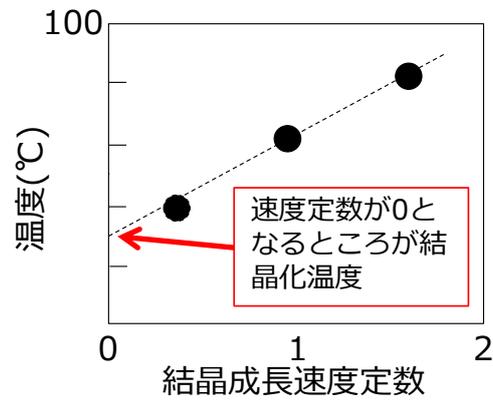


図 3.1.2-22 結晶成長速度定数による結晶化温度の同定方法案

### 3.1.3 熱影響を受けた経年コンクリートの分析

平成 24 年度までの経年コンクリートの調査研究において、数 10 年間熱影響を受けたコンクリートでは、C-S-H の Ca/Si モル比（以下、C/S）の低下および C-S-H の結晶化などの現象が確認された。ここでは、C-S-H の結晶化条件に関する情報を収集するために、平成 24 年度までに採取した経年コンクリート試料を使用して、熱影響の違いにより水和物や骨材-ペースト界面などの微細組織にどのような違いがあるかを確認するために、微細組織の観察を実施した。また、経年コンクリート試料中の C-S-H の Ca/Si モル比（以下、C/S）を定量し、C/S の変化を評価した。

#### (1) 試験方法

##### 1) コンクリート試料

分析対象とする経年コンクリート試料は、表 3.1.3-1 に示す以下の①～④の 4 試料とした。なお、比較のために熱影響を受けていない経年コンクリートについても分析を行った。コンクリート試料の写真を図 3.1.3-1～図 3.1.3-4 に示す。

表 3.1.3-1 分析対象とした経年コンクリート試料

No.	試料名	試料の条件
①	33 熱影響あり	1933 年製造（昭和 8 年）の熱影響を受けたコンクリート試料
②	60 熱影響あり	1960 年製造（昭和 35 年）の熱影響を受けたコンクリート試料
③	59 熱影響あり	1959 年製造（昭和 34 年）の熱影響を受けたコンクリート試料
④	33 熱影響なし	1933 年製造（昭和 8 年）の熱影響を受けていないコンクリート試料



図 3.1.3-1 1933 年製造（昭和 8 年）の熱影響を受けたコンクリート試料



図 3.1.3-2 1960 年製造（昭和 35 年）の熱影響を受けたコンクリート試料



図 3.1.3-3 1959年製造（昭和34年）の熱影響を受けたコンクリート試料



図 3.1.3-4 1933年製造（昭和8年）の熱影響を受けていないコンクリート試料

## 2) 試験項目

### a. 粉末 X 線回折 (XRD) による鉱物の同定

SEM 観察を実施する試料の周辺の粗骨材を除いたモルタル部分を採取した。モルタル試料は、細骨材をできる限り取り除くように微粉碎し、XRD による鉱物の同定を実施した。

### b. 走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察

4 種類のコンクリート試料からモルタル部分を採取し、SEM による微細組織の観察を実施した。試料表面には、導電性を確保するための Pt-Pd を蒸着した。

### c. C-S-H の C/S 比の定量

4 検体の試料について、Ca および Si について EPMA によりマッピング分析を実施した。試料は、4cm×4cm×2cm の大きさに切り出し、4cm×4cm の正方形部分を分析面とした。分析面は、鏡面研磨を行い、カーボン蒸着をした。分析条件を以下に示す。

- ・分析範囲：400×400 $\mu\text{m}$ ，1 ピクセルのサイズ：1×1 $\mu\text{m}$ ，プローブ径：<0.5 $\mu\text{m}$
- ・1 試料につき 5 視野についてマッピング分析を実施し、得られた Ca および Si の分析結果より、コンクリート中の C-S-H に相当する部分の C/S を算出した。

### d. 骨材-ペースト界面の観察

骨材とペースト界面における微細組織の観察を SEM より実施した。また、後述の研磨試料を用いて、背面反射電子像による観察も実施した。研磨試料は、骨材-ペーストに生じている反応を明らかにするために 1 視野においてマッピング分析を実施し、界面の Ca および Si の濃度分布を測定した。

- ・分析範囲：200×200 $\mu\text{m}$ ，1 ピクセルのサイズ：0.5×0.5 $\mu\text{m}$ ，プローブ径：<0.5 $\mu\text{m}$

## (2) 試験結果

### 1) XRD による鉱物の同定

コンクリート試料の XRD 測定結果を図 3.1.3-5～図 3.1.3-8 に示す。

1933 年製造 熱影響を受けたコンクリート試料 (33 熱影響あり) の試料では、トバモライトのピークが確認された。トバモライトの他は、骨材に起因する石英、斜長石 (アルバイト)、モスコバイト、クロライトのピーク、およびカルサイトが同定された。カトアイトのピークも同定されたが、メインとなるピークのみで明確には表れていない。

1960 年製造 熱影響を受けたコンクリート試料 (60 熱影響あり) においてトバモライトのピークが確認された。しかし、33 熱影響あり試料と比較すると、明らかに 60 熱影響ありの方がトバモライトのピークは小さく、結晶化としては進んでいないことが推測される。その他同定された鉱物としては、33 熱影響ありの試料と同じであり、骨材に起因するピークとカルサイト、カトアイトであった。

1959 年製造 熱影響を受けたコンクリート試料 (59 熱影響あり) では、明確にトバモライトのピークは確認されなかった。59 熱影響ありの試料では、エトリンガイトのピークが確認されたことが特徴的である。その他の鉱物は、骨材、カルサイトであった。

1933年製造 熱影響を受けていないコンクリート試料（33熱影響なし）ではトバモライトのピークは確認されず、29° 付近の C-S-H のハローのピークが確認された。33熱影響なしの試料では、ピークは小さいがポルトランドイトが確認された。その他は、骨材およびカルサイトが確認された。

Q:Quartz, CC:Calcite, T:Tobermorite, M:Muscovite, Ch:Chlorite, AL:Albite, K:Katoite

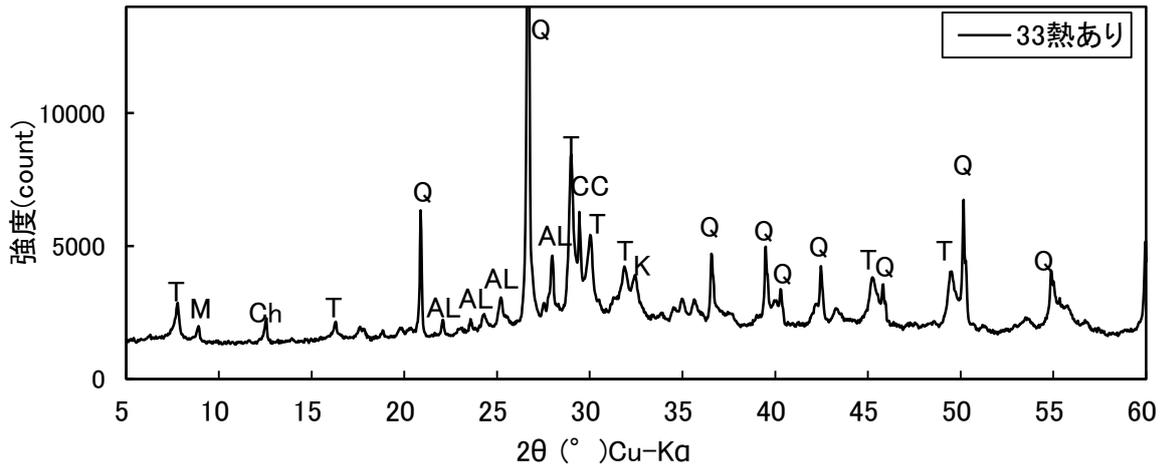


図 3.1.3-5 33熱あり試料の XRD 測定結果

Q:Quartz, CC:Calcite, T:Tobermorite, M:Muscovite, Ch:Chlorite, AL:Albite, K:Katoite

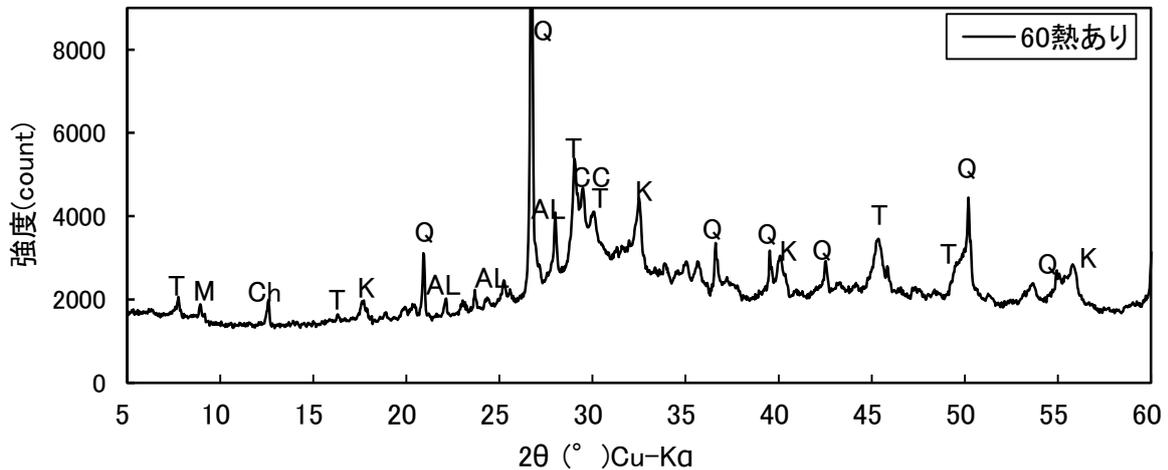


図 3.1.3-6 60熱あり試料の XRD 測定結果

Q:Quartz, CC:Calcite, CS:C-S-H, E:Ettringite, Ch:Chlorite, AL:Albite, K:Katoite

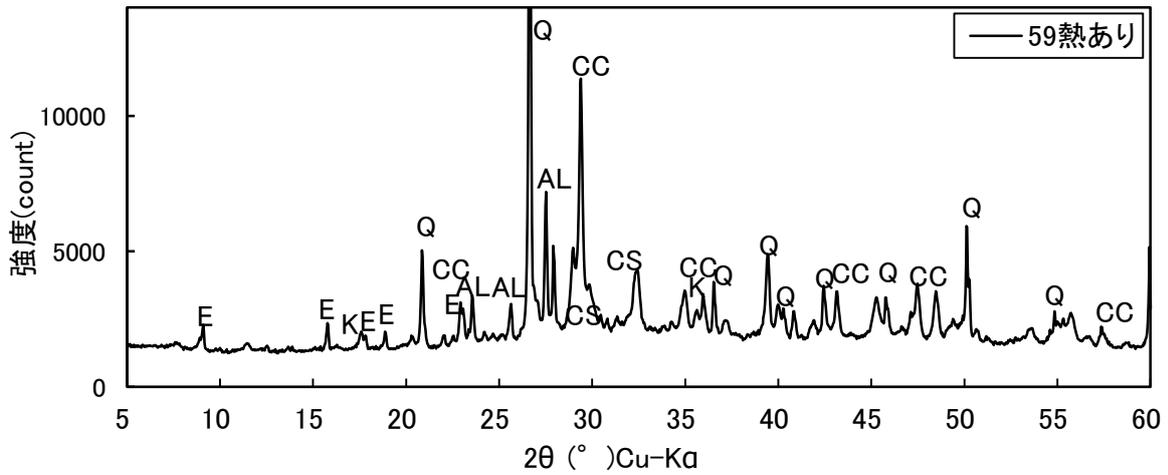


図 3.1.3-7 59 熱あり試料の XRD 測定結果

Q:Quartz, CC:Calcite, CS:C-S-H, M:Muscovite, Ch:Chlorite, AL:Albite, P:Portlandite

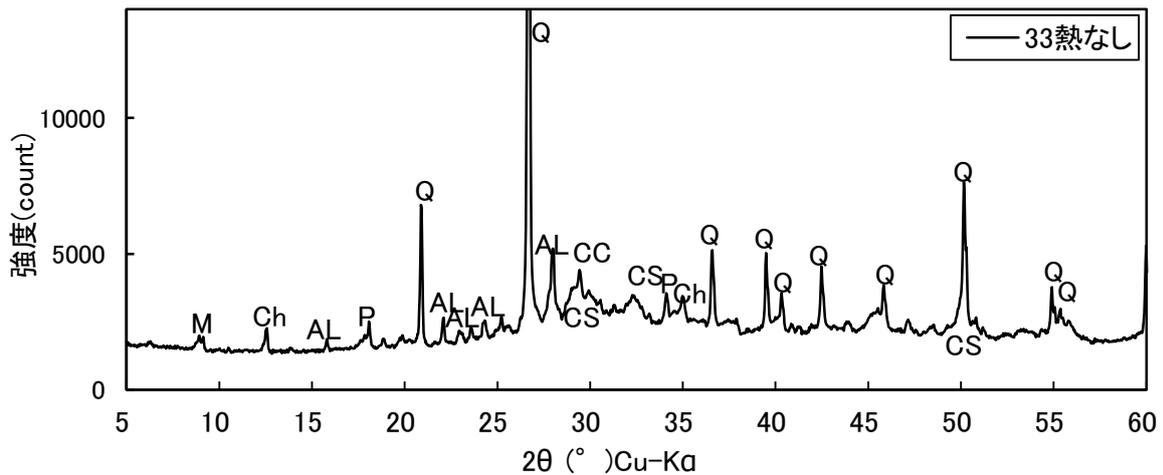


図 3.1.3-8 33 熱なし試料の XRD 測定結果

次に、C-S-H の結晶化度の違いを比較するために、 $7.8^\circ$  付近のトバモライトのピークと  $29^\circ$  付近の C-S-H のピークを各試料で比較した図を図 3.1.3-9 に示す。 $7.8^\circ$  付近のトバモライトのピークは、33 熱影響ありと 60 熱影響ありの試料のみに見られ、59 熱影響ありおよび 33 熱影響なしの試料には表れていない。しかしながら、 $29^\circ$  付近のトバモライトのピークに着目すると、33 熱なし試料では、カルサイトのピーク以外は山なりのハローのピーク形状であるが、59 熱あり試料では、トバモライトと同じ角度にピークが出現している様子が見られた。このことから、59 熱影響ありの試料も、明確なトバモライトのピークは見られなかったが、熱影響を受けていない試料よりも C-S-H の結晶化が進んでいる状態であることが考えられる。

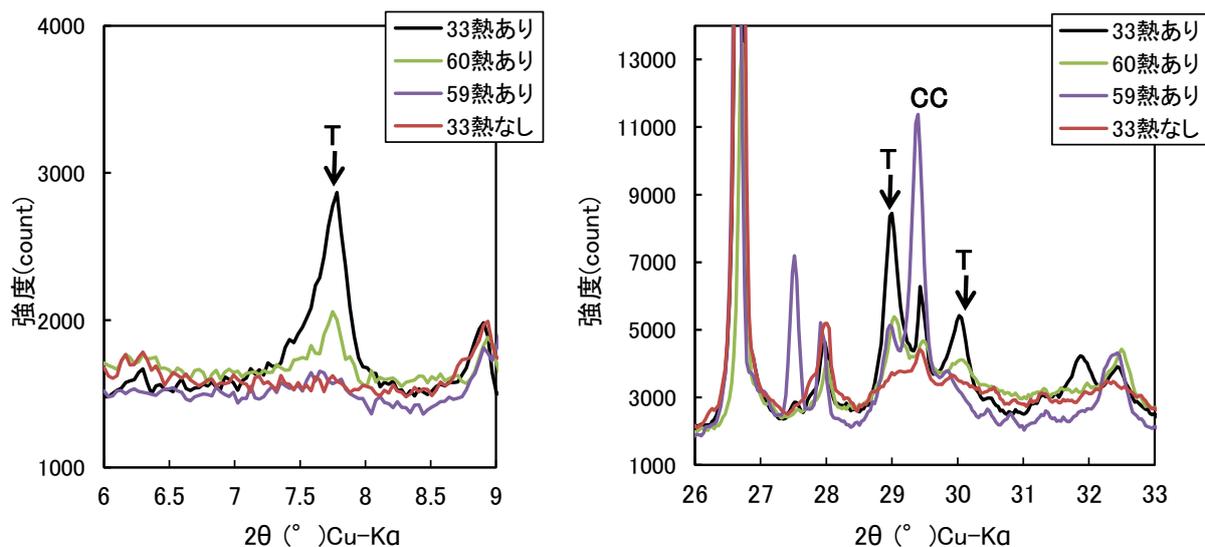


図 3.1.3-9 7.8° および 29° のピークの比較

## 2) SEM による組織観察

1933 年製造 熱影響を受けたコンクリート試料 (33 熱あり) の SEM 写真および EDS による分析結果を図 3.1.3-10～図 3.1.3-12 に示す。33 年熱あり試料では、5 $\mu\text{m}$  程度の板状の結晶が折り重なり、カードハウス構造となっている部分が多数見られた。板状結晶を EDS により定性分析をした結果、検出元素成分は、Ca、Si および O であり、板状結晶はカルシウムシリケート水和物であると推定される (図 3.1.3-11)。また、後述の XRD 測定結果ではトバモライトのピークが確認されていることから、この板状結晶は、C-S-H がトバモライトへと変化したものであると考えられる。

1960 年製造 熱影響を受けたコンクリート試料 (60 熱あり) の SEM 写真を図 3.1.3-13～図 3.1.3-15 に示す。60 熱あり試料においても、板状結晶がカードハウス構造を形成している箇所が見られたが、33 熱あり試料と比較すると、60 熱あり試料の板状結晶は、薄く、小さいものであった。また、その結晶が見られる部分も 33 熱あり試料より少なかった。板状結晶の定性分析結果では、Ca、Si、O、Al が検出された。Al のピークは小さいことから、板状結晶のおもな成分は Ca と Si であり、カルシウムシリケート水和物であると判断される。後述の XRD 測定結果と合わせて考えると、この結晶はトバモライトであると推定される。

1959 年製造 熱影響を受けたコンクリート試料 (59 熱あり) の SEM 写真を図 3.1.3-16～図 3.1.3-19 に示す。59 熱あり試料においても多数のカード状の結晶が観察された。その結晶の大きさは、1～2 $\mu\text{m}$  程度であり、60 熱あり試料よりも小さかった。定性分析の結果、Ca、Si が主要な成分であり、カルシウムシリケート水和物であった。このような結晶は、試料の全体的に見られた。XRD の結果では、トバモライトの明確なピークが検出されないことから、C-S-H であると判断される。ただし、熱影響を受けていない C-S-H よりも結晶化していると考えられる。本試験結果では、結晶が十分大きく成長していないため、XRD でトバモライトとしてピークが確認できなかったことが考えられる。60 熱影響あり

と 59 熱影響ありの試料では、XRD によるトバモライトのピークの有無の違いはあったが、両者とも熱の影響により C-S-H の結晶化が進みつつある状態と考えられる。

1933 年製造 熱影響を受けていないコンクリート試料 (33 熱なし) の SEM 写真を図 3.1.3-20 および図 3.1.3-21 に示す。33 熱なし試料の C-S-H は、針状から板状組織となっている。その大きさは熱影響を受けたコンクリートに比較すると小さく、明確にカードハウス構造を形成している箇所は見当たらなかった。

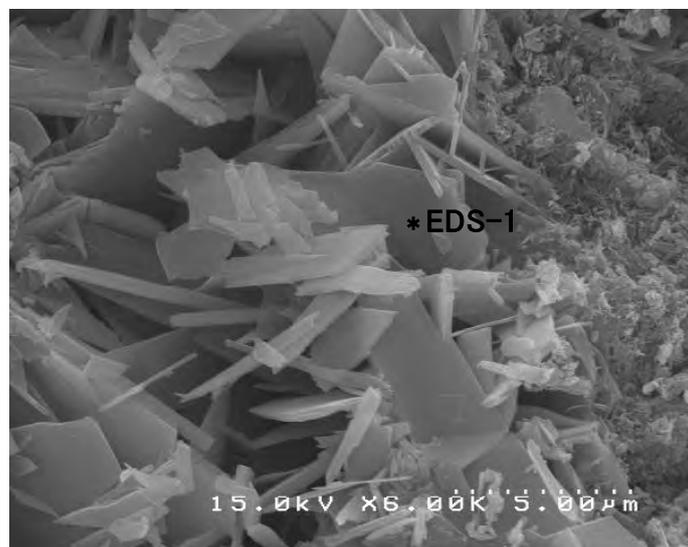
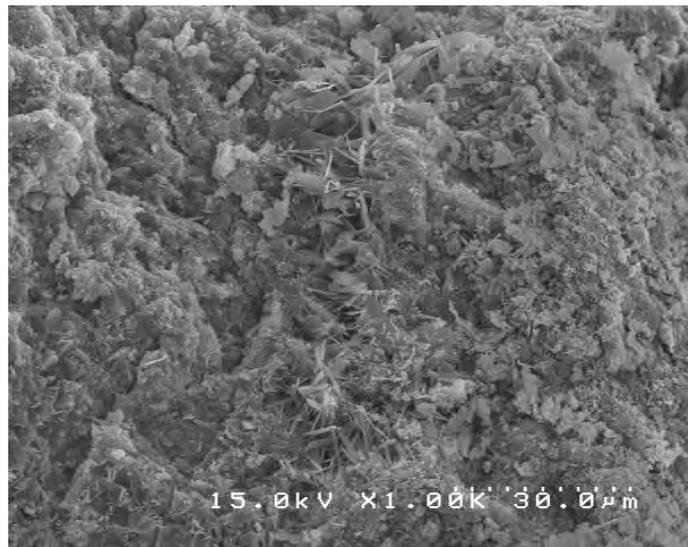


図 3.1.3-10 33 熱影響あり試料の SEM 写真（視野 1）

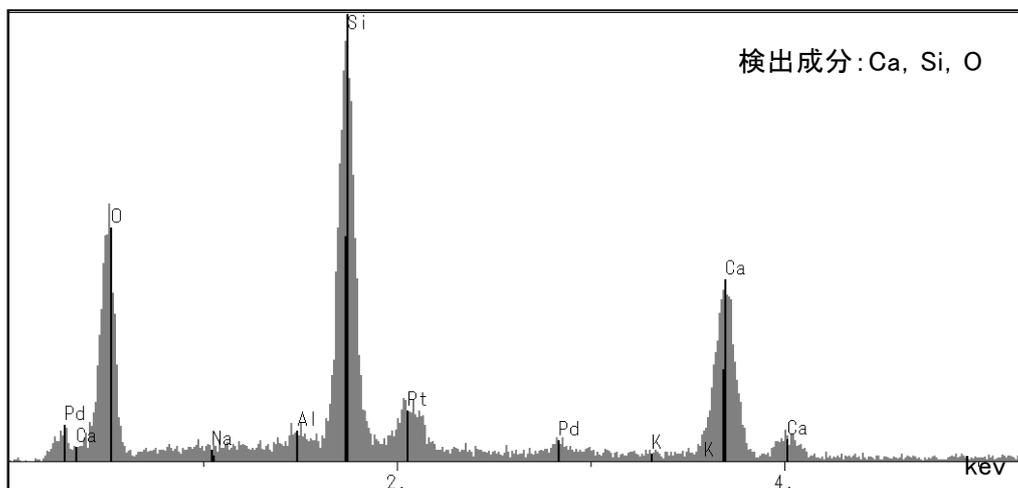


図 3.1.3-11 33 熱影響あり試料の EDS による定性分析（分析点：EDS-1）

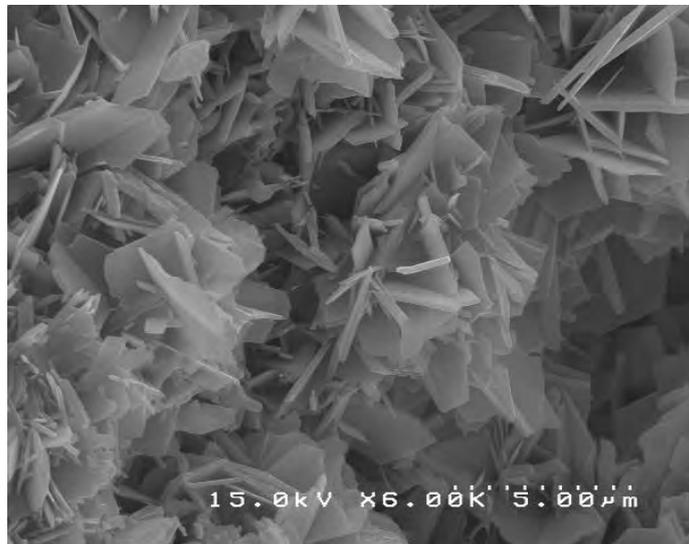
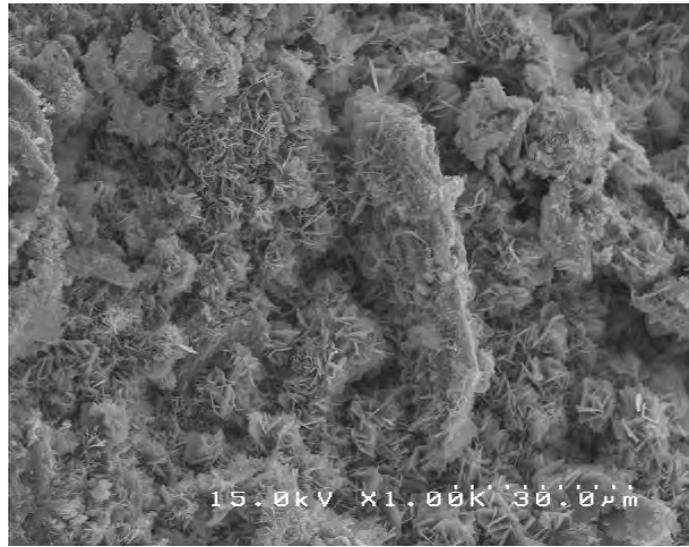


図 3.1.3-12 33 熱影響あり試料の SEM 写真 (視野 2)

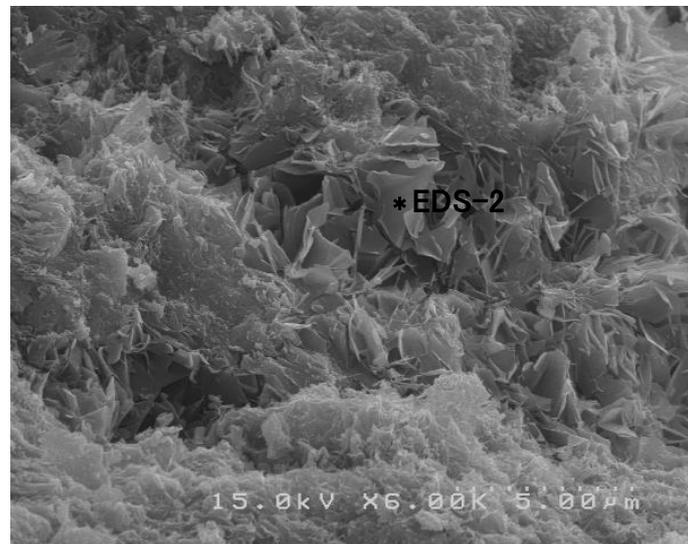
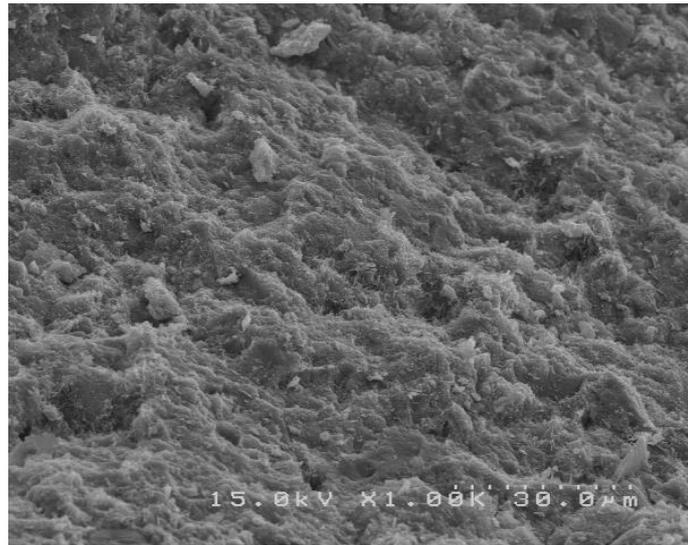


図 3.1.3-13 60 熱影響あり試料の SEM 写真 (視野 1)

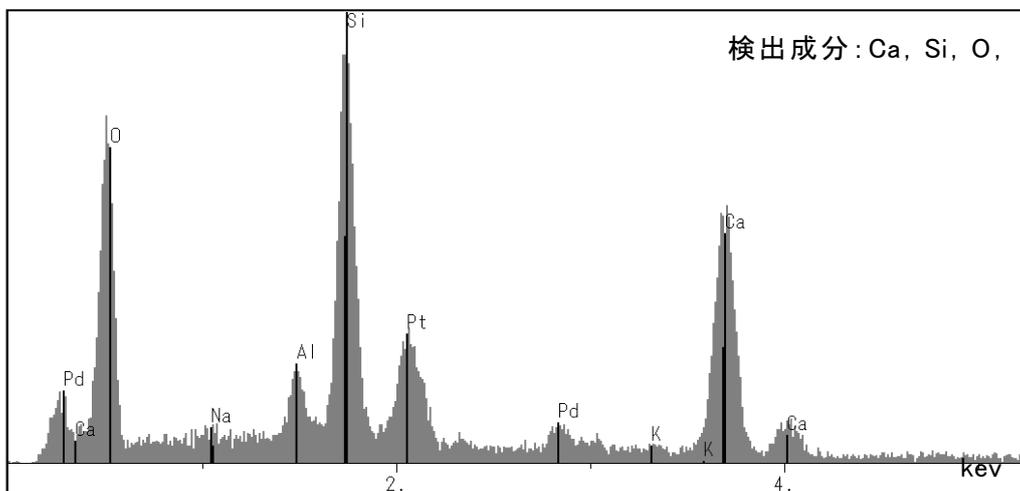


図 3.1.3-14 60 熱影響あり試料の EDS による定性分析 (分析点: EDS-2)

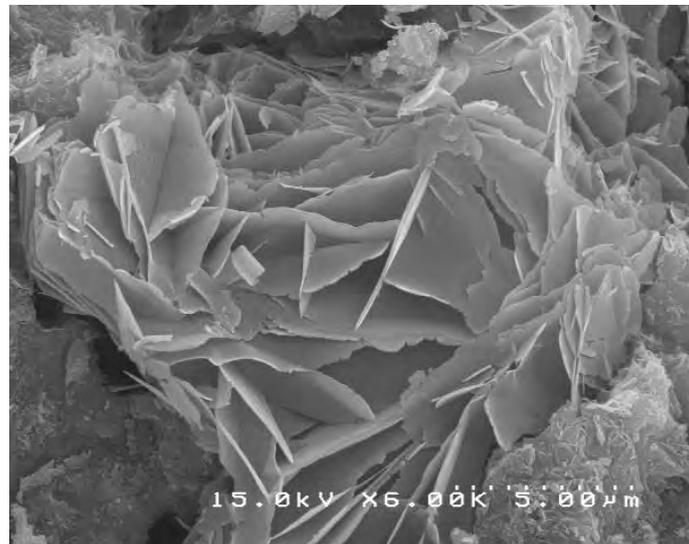
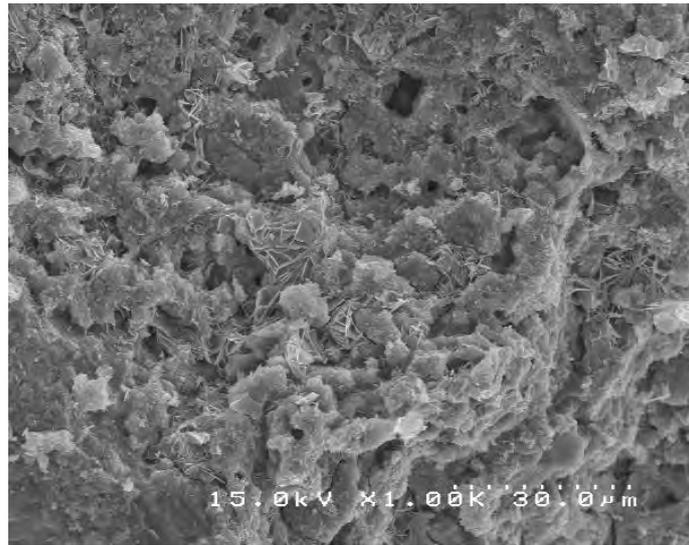


図 3.1.3-15 60 熱影響あり試料の SEM 写真 (視野 2)

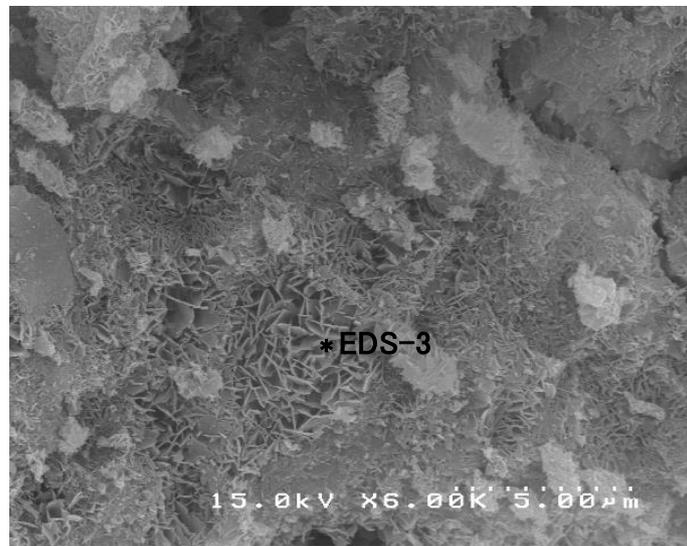
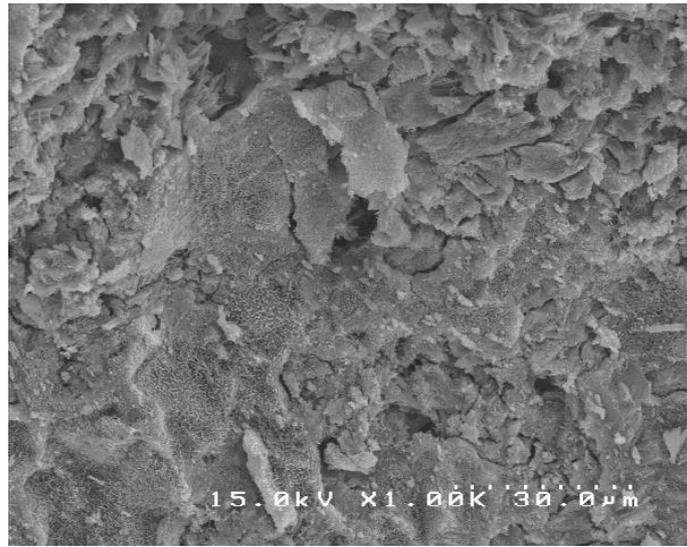


図 3.1.3-16 59 熱影響あり試料の SEM 写真（視野 1）

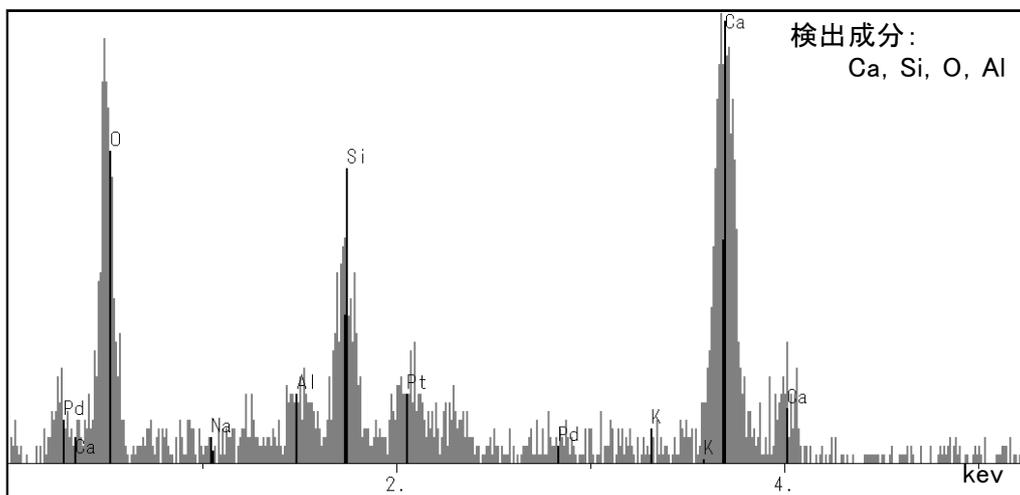


図 3.1.3-17 59 熱影響あり試料(視野 1)の EDS による定性分析（分析点：EDS-3）

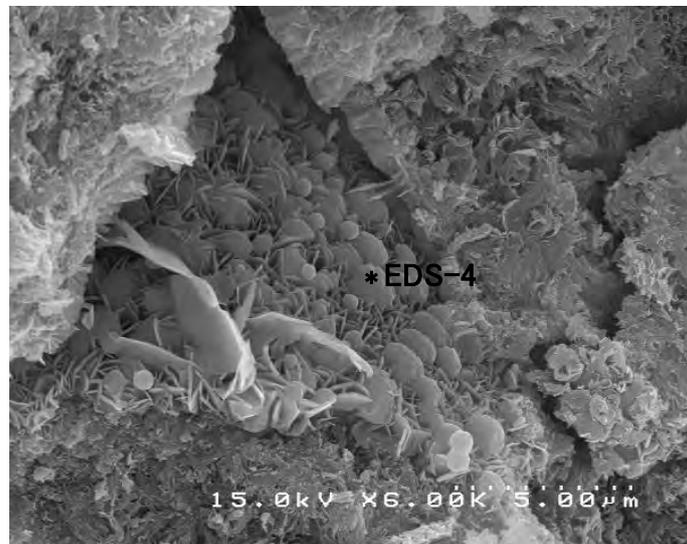
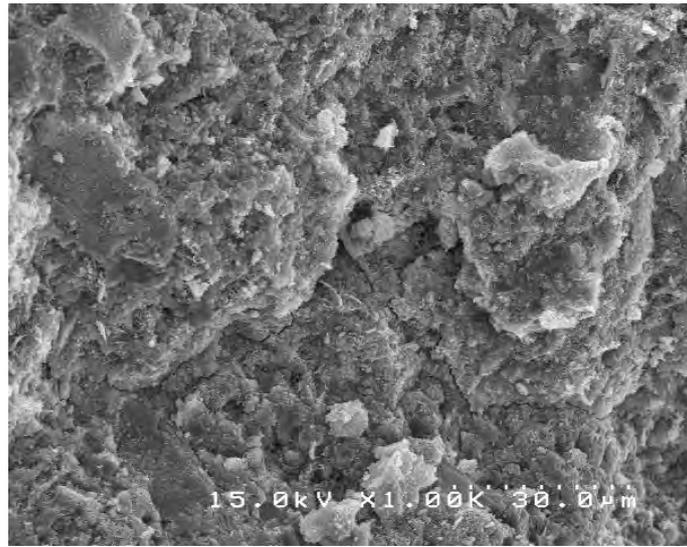


図 3.1.3-18 59 熱影響あり試料の SEM 写真 (視野 2)

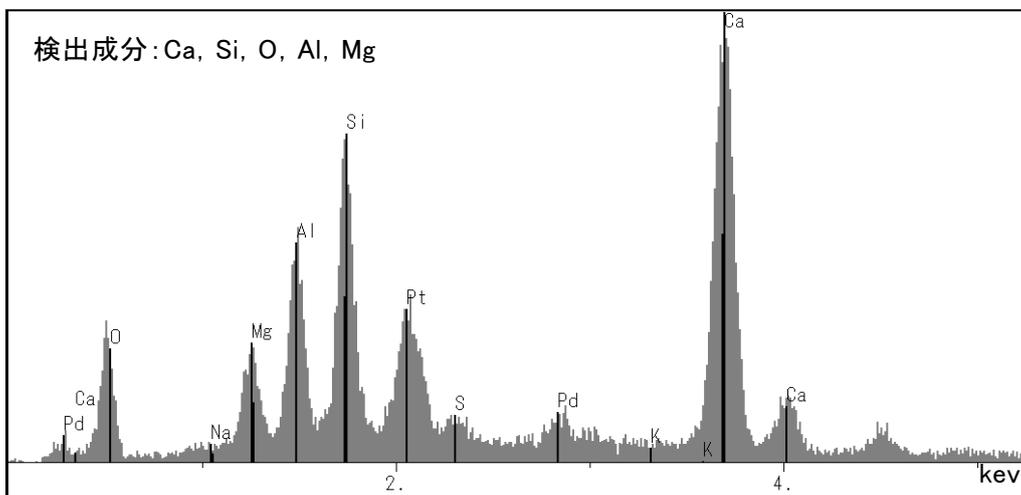


図 3.1.3-19 59 熱影響あり試料(視野 1)の EDS による定性分析 (分析点: EDS-4)

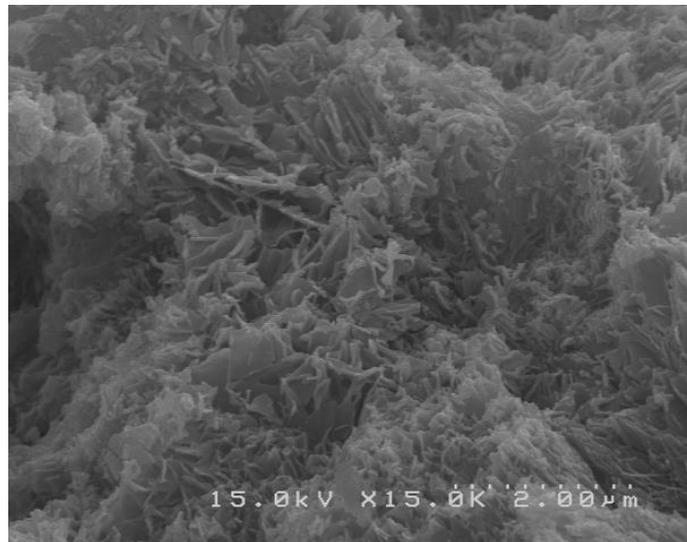
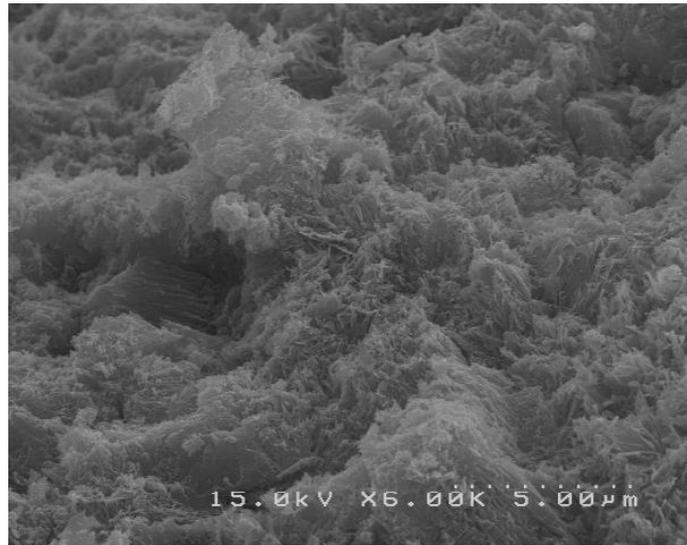


図 3.1.3-20 33 熱影響なし試料の SEM 写真 (視野 1)

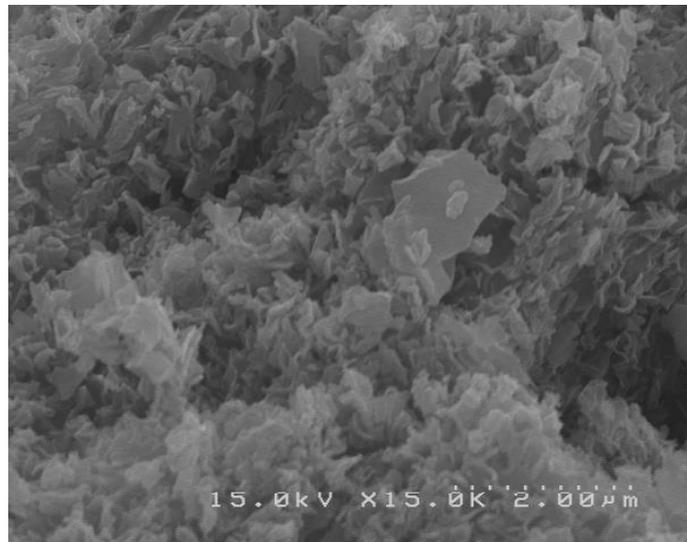
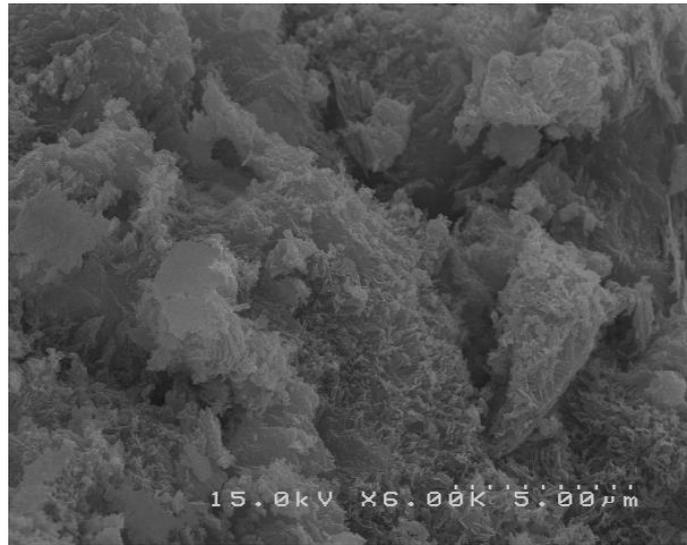


図 3.1.3-21 33 熱影響なし試料の SEM 写真 (視野 2)

### 3) C-S-H の C/S 比の定量

EPMA による Ca および Si のマッピング分析、分析結果より算出した C/S の結果を図 3.1.3-22～図 3.1.3-25 に示す。分析は、1 試料につき 5 視野 (P1～P5 とする) について実施した。図中に示した反射電子像は、マッピング分析をした同一の視野であり、図中の点線枠内が分析範囲に相当する。

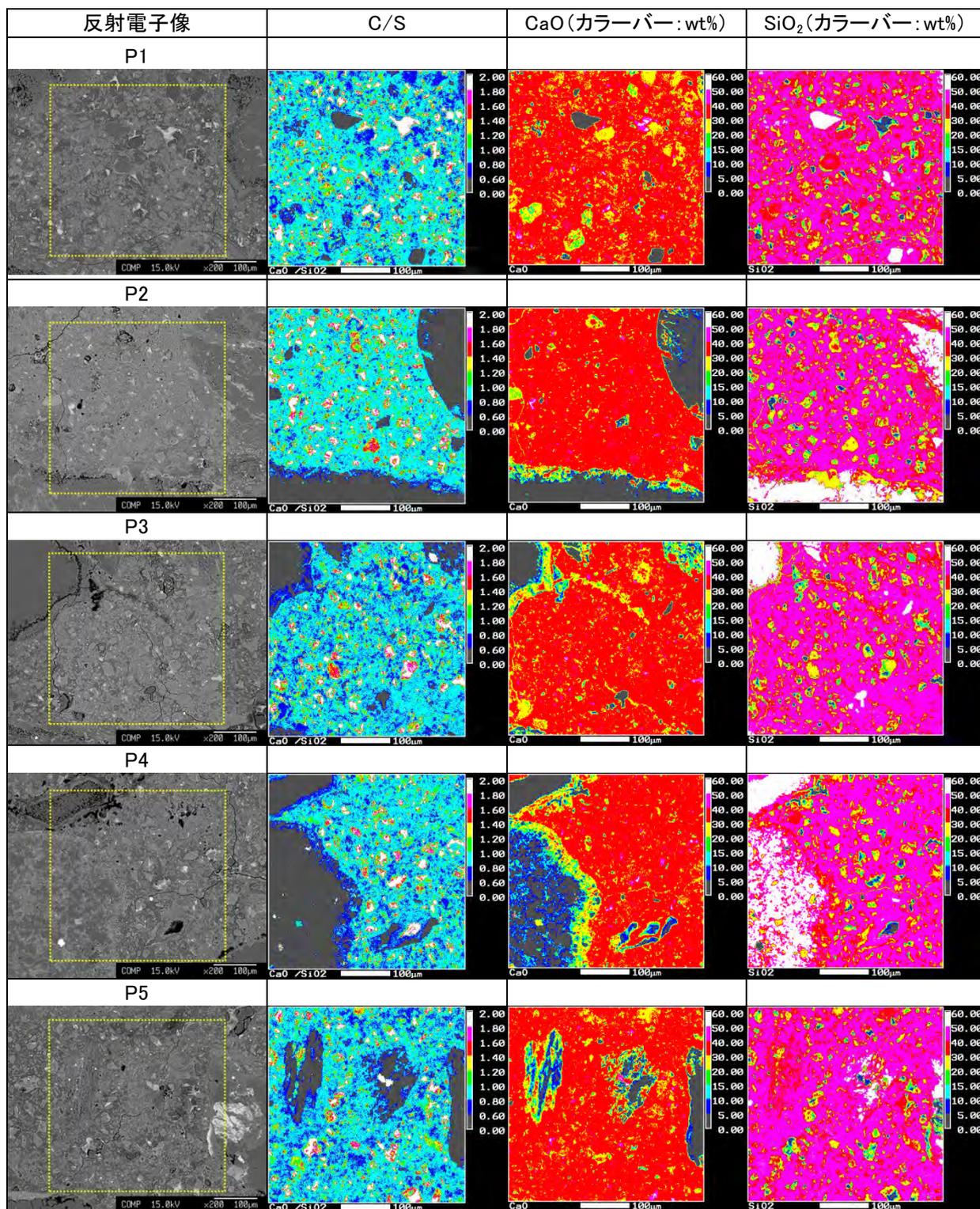


図 3.1.3-22 33 熱影響あり試料の EPMA 測定結果  
(反射電子像の点線枠内が EPMA 分析範囲)

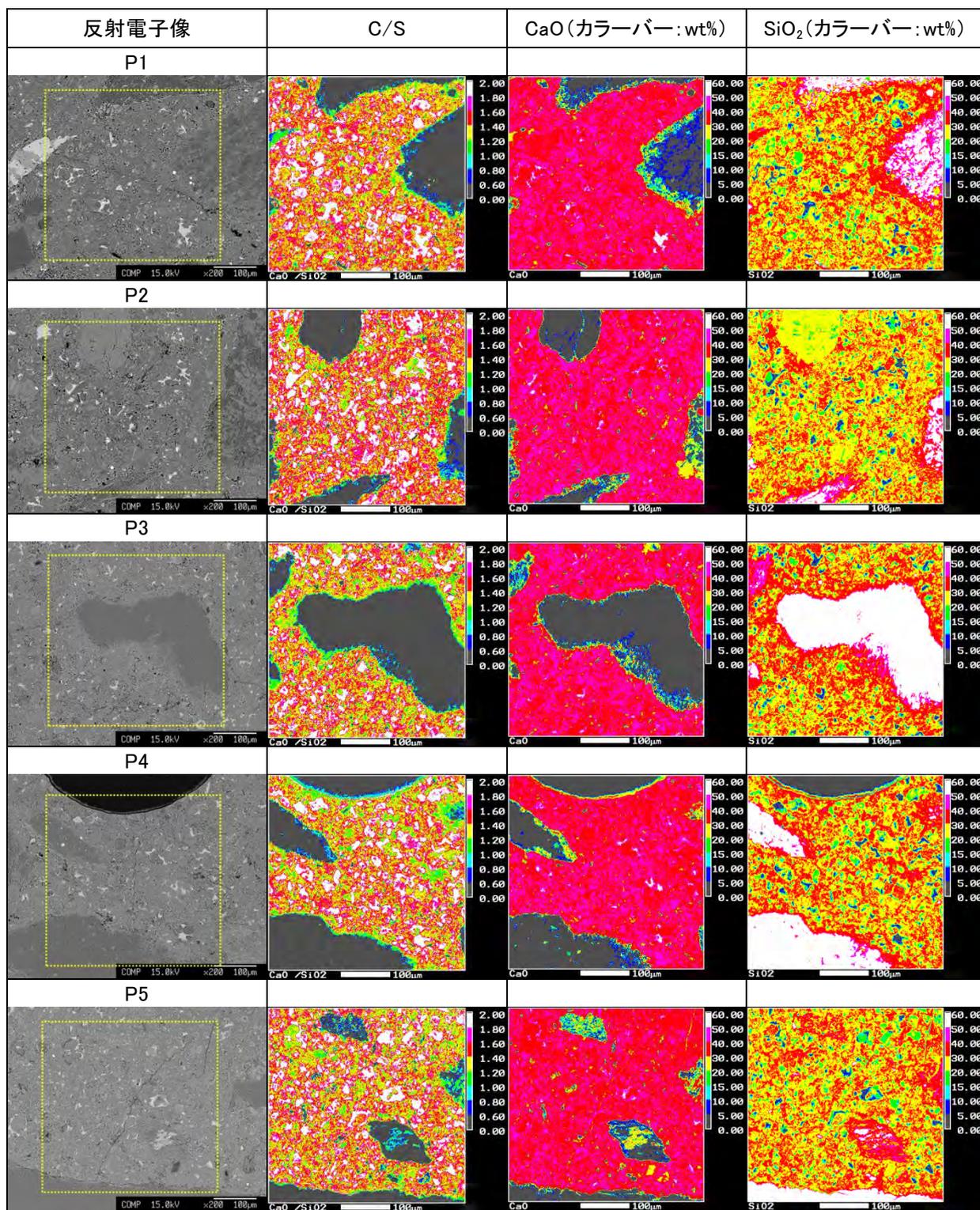


図 3.1.3-23 60 熱影響あり試料の EPMA 測定結果  
(反射電子像の点線枠内が EPMA 分析範囲)

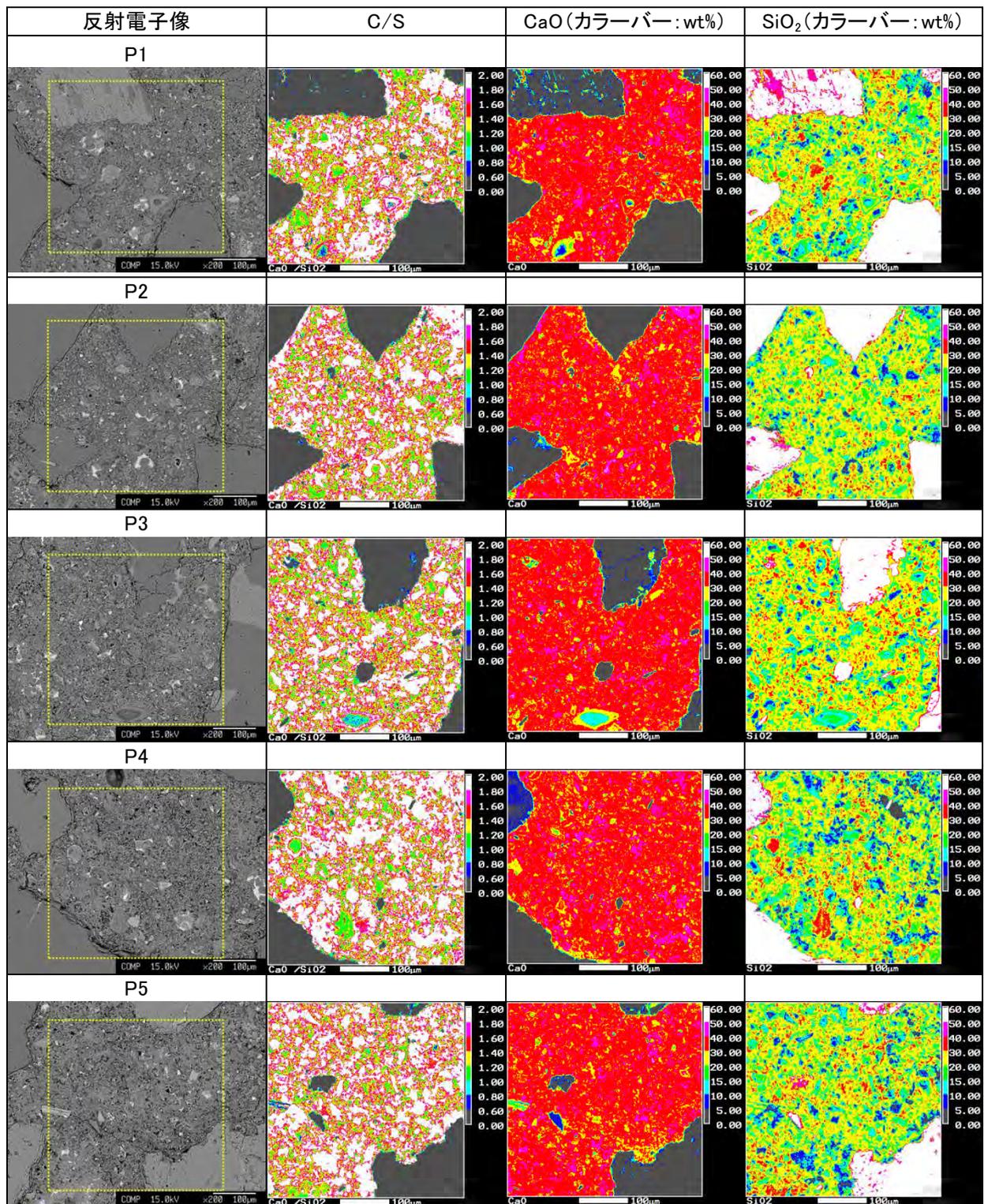


図 3.1.3-24 59 熱影響あり試料の EPMA 測定結果  
(反射電子像の点線枠内が EPMA 分析範囲)

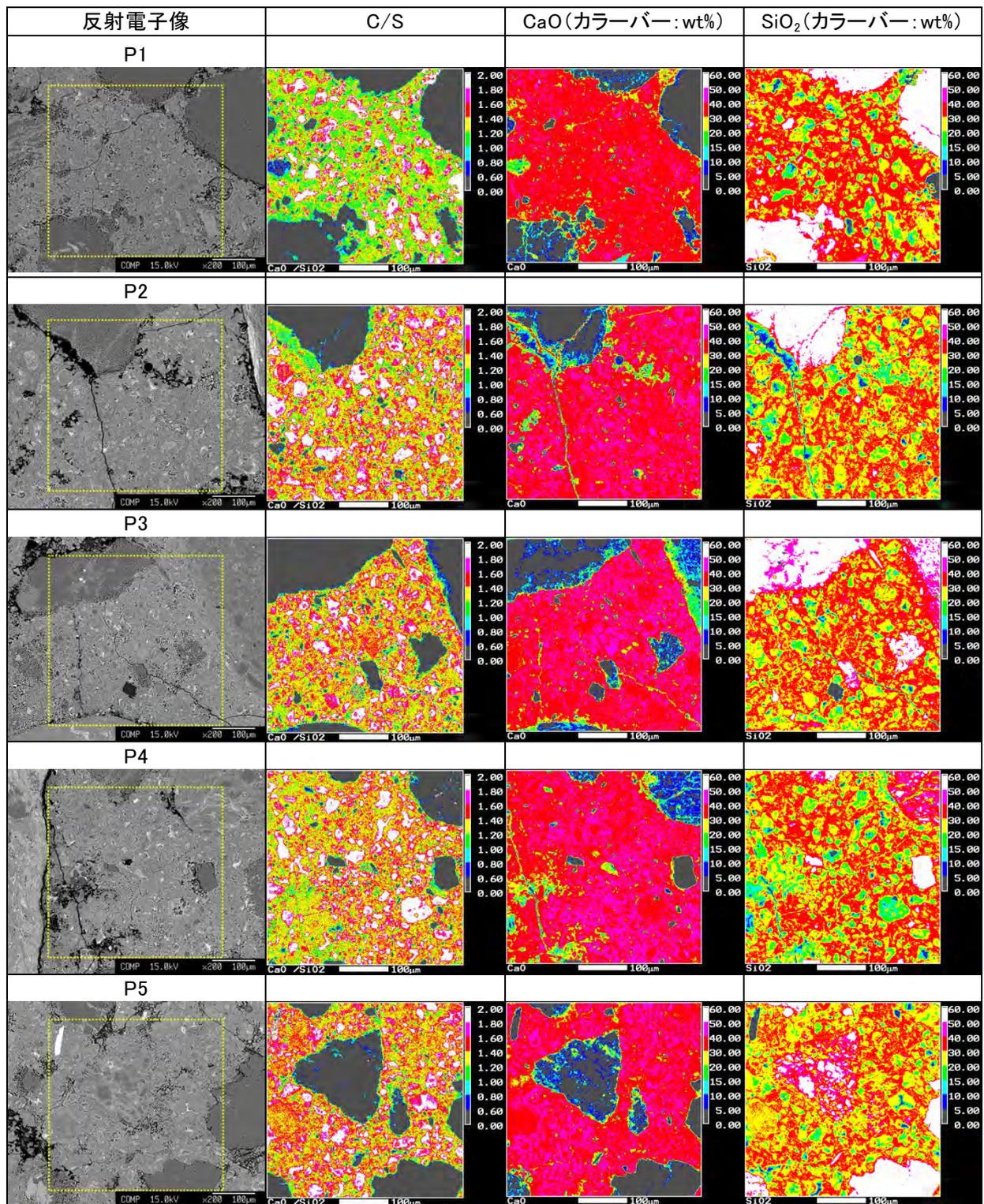


図 3.1.3-25 33 熱影響なし試料の EPMA 測定結果  
(反射電子像の点線枠内が EPMA 分析範囲)

同一試料で 5 視野分析を行ったが、いずれの試料も比較的近い結果が得られた。4cm×4cm の狭い範囲内での分析であることから、各視野での差異はあまり見られなかったものと考えられる。

試料間の C/S の差異においては、33 熱影響ありの試料が他の試料よりも明らかに C/S が低い結果となった。33 熱影響あり以外の 3 試料については、カラーバーの緑から白の範囲で分布し、明確な違いを表すことは難しい。そこで、C/S を 0.02 の範囲で分割し、ピクセル数の頻度分布として示した。C/S とピクセル数の関係を図 3.1.3-26～図 3.1.3-29 に示す。図中には、ピークが出現している幅を C/S で示した値も記載した。また、最頻値に相当する C/S 値を表 3.1.3-2 に示す。

33 熱影響ありの試料は、平均で C/S=0.84 となり他の 3 試料よりも低い値を示した。また、その値は、トバモライトの C/S=0.83 に近い値となった。他の 3 試料はいずれも C/S=1.32 付近の近い値を示した。その中でも、最も古い 33 熱影響なしの試料の C/S が最も低い傾向にあった。図より、33 熱影響ありの試料は、C/S が 0.7～1.0 の範囲にピークがあり、この範囲の C/S を持つ C-S-H が分布していると言える。一方、60 熱影響ありの試料では C/S が 1.1～1.8、59 熱影響ありの試料では 1.0～1.7 の範囲にピークが見られた。60 熱影響ありおよび 59 熱影響ありは、ピーク幅が 33 熱影響ありよりも広く、33 熱影響ありの試料よりも広い範囲の C/S も持つ C-S-H が分布していることが考えられる。また、33 熱影響なしの試料の C/S は、1.2～1.7 と比較的狭い範囲にピークが見られた。33 熱影響なしの試料は、33 熱影響ありと同じ施工のコンクリートであるため、組織に類似性がある可能性が考えられる。

以上の結果より、C-S-H 結晶化の進んでいる 33 熱影響ありより、結晶化に C/S の低下が影響しており、33 熱影響なしの C/S を比較すると、熱影響により C/S の低下が促進されたことが推察される。また、配合の違いもあるが、33 熱影響ありと 60 熱影響ありを比較すると、C/S の低下に時間が関係することも推察される。また、60 熱影響ありと 59 熱影響ありを比較すると、ほぼ同一期間の熱影響を受け、同程度の C/S に低下しているのにも関わらず、結晶化の進行の程度に大きな差がある。今回得られた EPMA の分析結果では、各試料間の差異は、Ca よりも Si の濃度に差が大きく見られた。Si 濃度の違いが C/S 比の低下の違いに影響しているが、温度、時間以外の C/S 低下の原因について、さらなる検討が必要と考えられる。

表 3.1.3-2 ピクセル数により求めた最頻値の C/S 値

試料名	P1	P2	P3	P4	P5	平均値
33 熱影響あり	0.86	0.86	0.82	0.82	0.84	0.84
60 熱影響あり	1.34	1.40	1.36	1.36	1.36	1.36
59 熱影響あり	1.32	1.34	1.28	1.34	1.34	1.32
33 熱影響なし	1.24	1.32	1.32	1.32	1.36	1.31

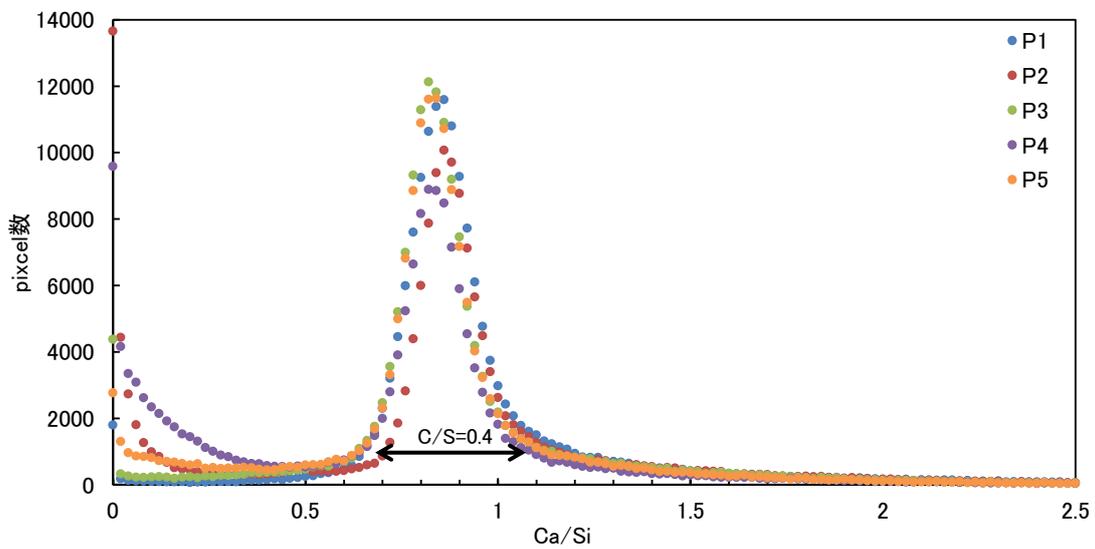


図 3.1.3-26 33 熱影響あり試料 C/S とピクセル数の関係  
(C/S=0.02 毎に分割した頻度分布、図中矢印はピーク幅を C/S で示す。)

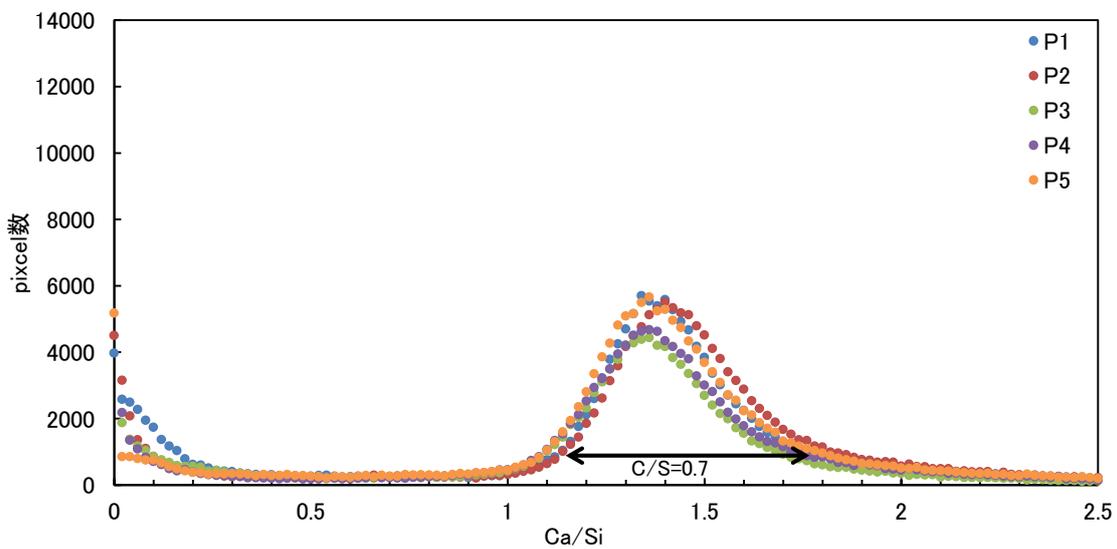


図 3.1.3-27 60 熱影響あり試料 C/S とピクセル数の関係  
(C/S=0.02 毎に分割した頻度分布、図中矢印はピーク幅を C/S で示す。)

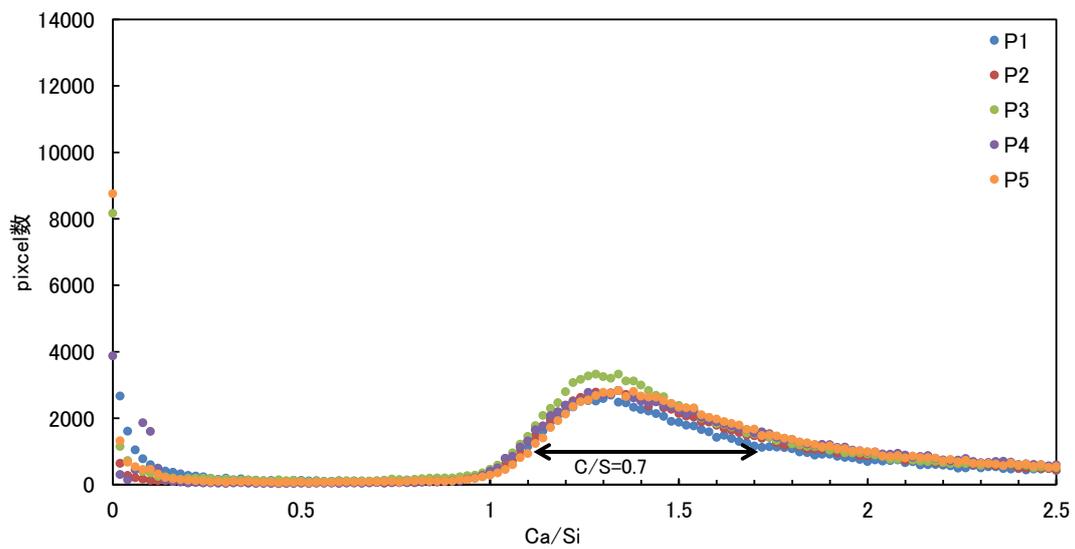


図 3.1.3-28 59 熱影響あり試料 C/S とピクセル数の関係  
 (C/S=0.02 毎に分割した頻度分布、図中矢印はピーク幅を C/S で示す。)

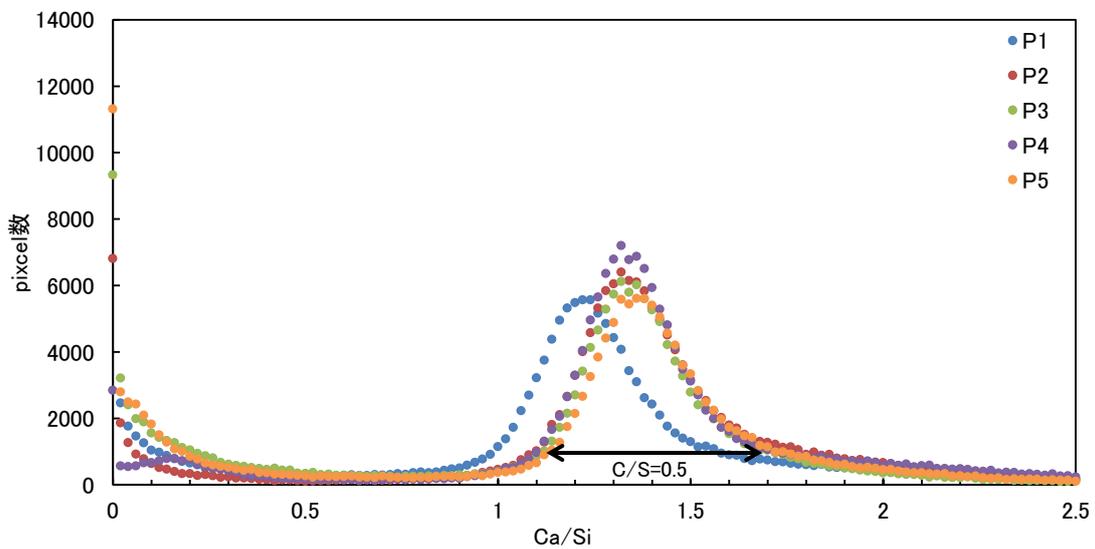


図 3.1.3-29 33 熱影響なし試料 C/S とピクセル数の関係  
 (C/S=0.02 毎に分割した頻度分布、図中矢印はピーク幅を C/S で示す。)

#### 4) 骨材－ペースト界面の観察

骨材とセメントペースト界面の SEM による観察では、いずれの試料においても骨材とセメントペーストが反応しているような特徴的な様子は明らかに捉えることができなかった。そこで、研磨試料による背面反射電子像による観察も同時に実施した。観察結果を図 3.1.3-30～図 3.1.3-37 に示す。

33 年熱影響ありの試料では、セメントペーストと骨材との界面において、反応リムのような相が確認された (図 3.1.3-31)。EPMA によるマッピング分析の結果より、この部分は、C-S-H が形成されていると考えられるが、骨材から離れた部分に比べ C/S が低くなっている様子が観察された。

60 年熱影響ありの試料では、33 年熱影響ありの試料に見られたような反応相は見られず、特徴的な様子は観察されなかった (図 3.1.3-33)。

59 年熱影響ありの試料についても、セメントペースト－骨材界面に限られて見られるような組織は観察されなかった (図 3.1.3-35)。

33 年熱影響なしの試料においても、33 年熱影響ありの試料で確認されたセメントペースト－骨材界面の反応相は確認されなかった (図 3.1.3-37)。両者は 1933 年に製造されたコンクリートであり、材料に関してはほぼ同じ特性のものが供されていると推定される。このセメントペースト－骨材界面で観察された違いは、環境条件としては影響が大きいと考えられる熱影響に起因し、生じていることが推測される。

以上の結果より、C-S-H の C/S 低下の原因として推定していた、骨材からの Si の供給は、骨材の周囲の C-S-H の低下が試料によっては必ずしも顕著ではないため、本観察からは、C/S 低下の原因を説明することは難しいと考えられる。C/S 低下の原因は、C-S-H の結晶化条件に大きく関係することから、3)の結果も踏まえ、未水和セメント鉱物からの Si の供給等、多角的な原因の推定や詳細な分析の必要性があると考えられる。

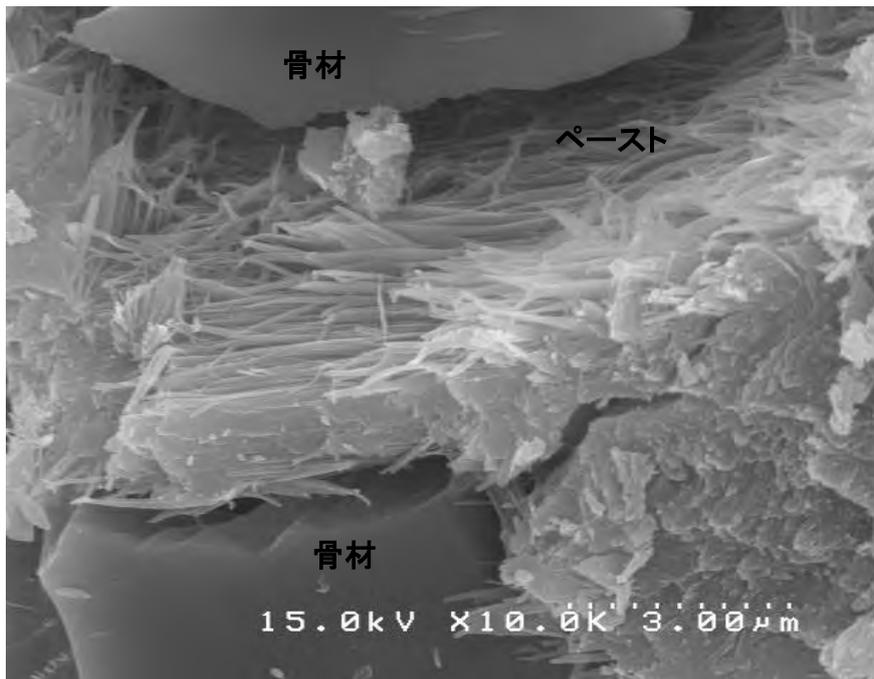
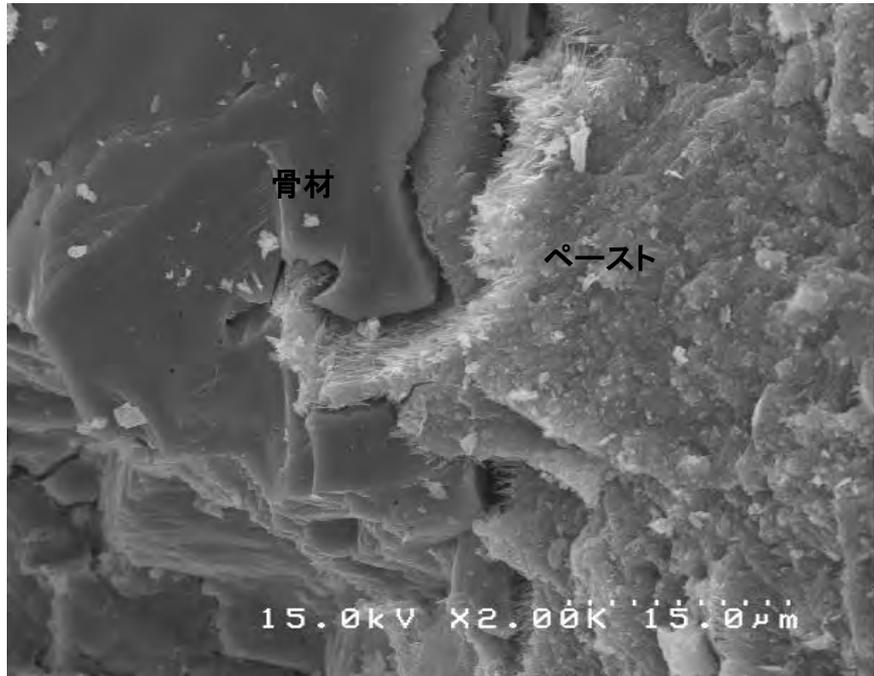


図 3.1.3-30 33 熱影響あり試料の骨材-ペースト界面の SEM 写真

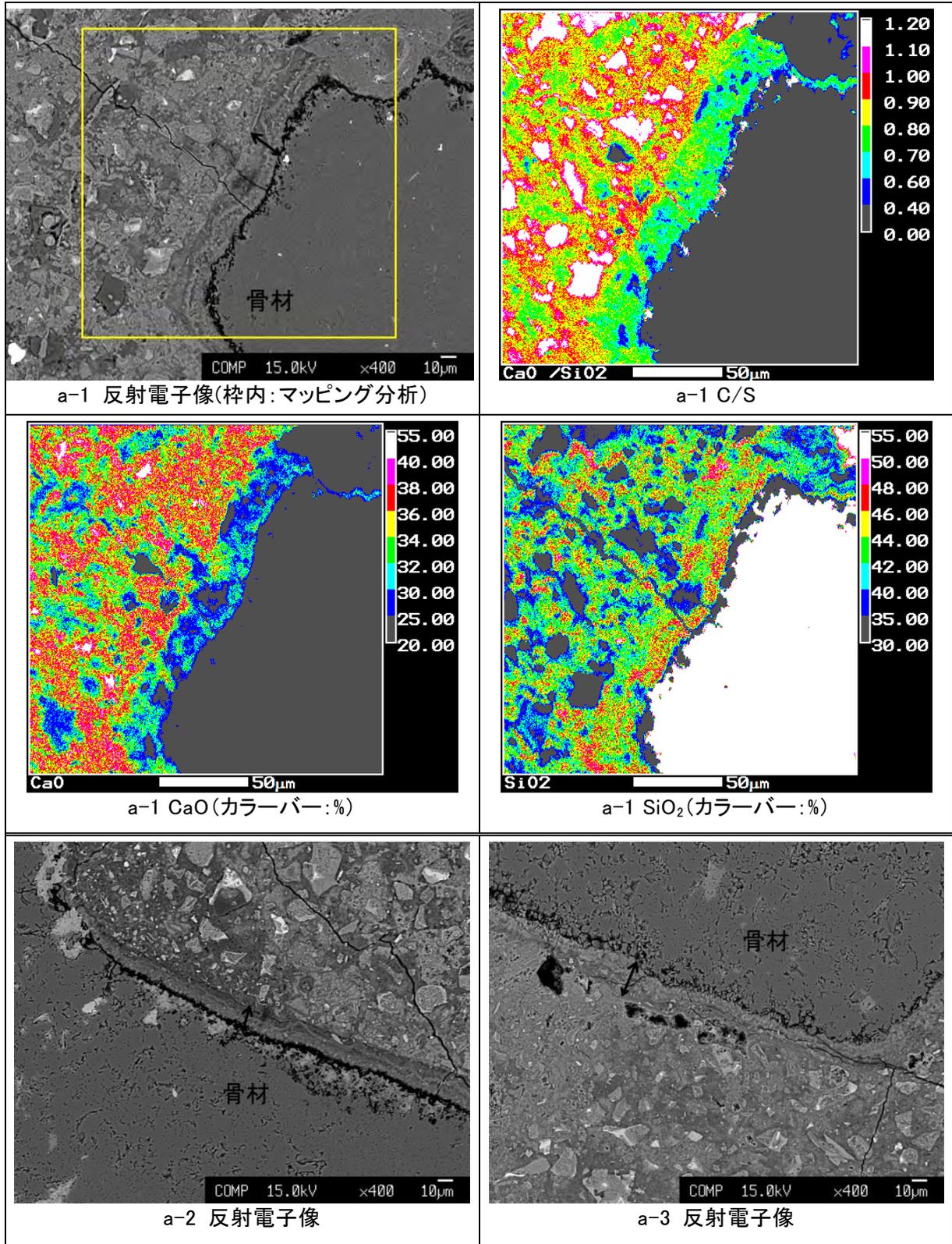


図 3.1.3-31 33 熱影響あり 骨材-ペースト界面の背面反射電子像

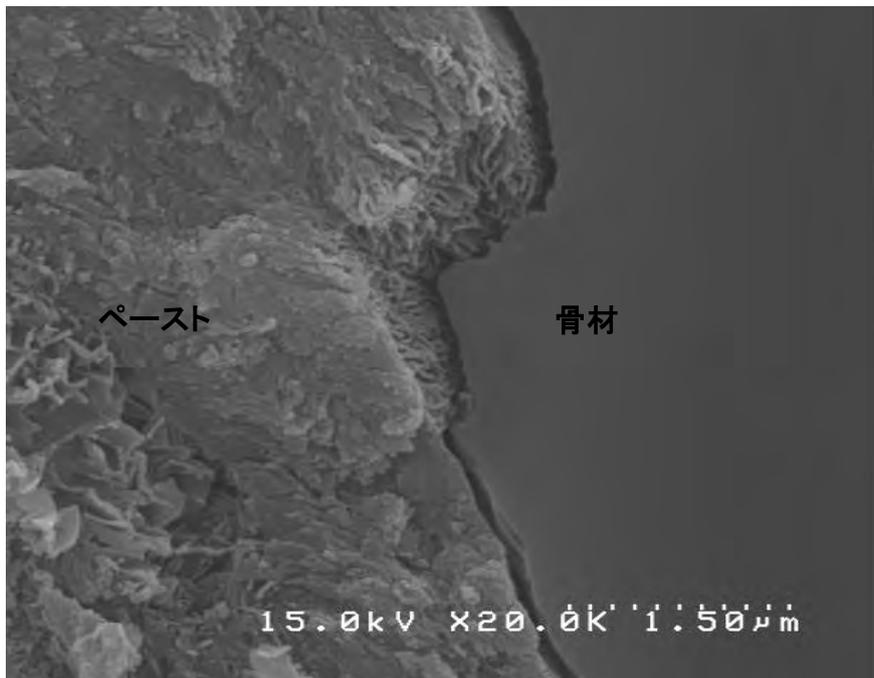
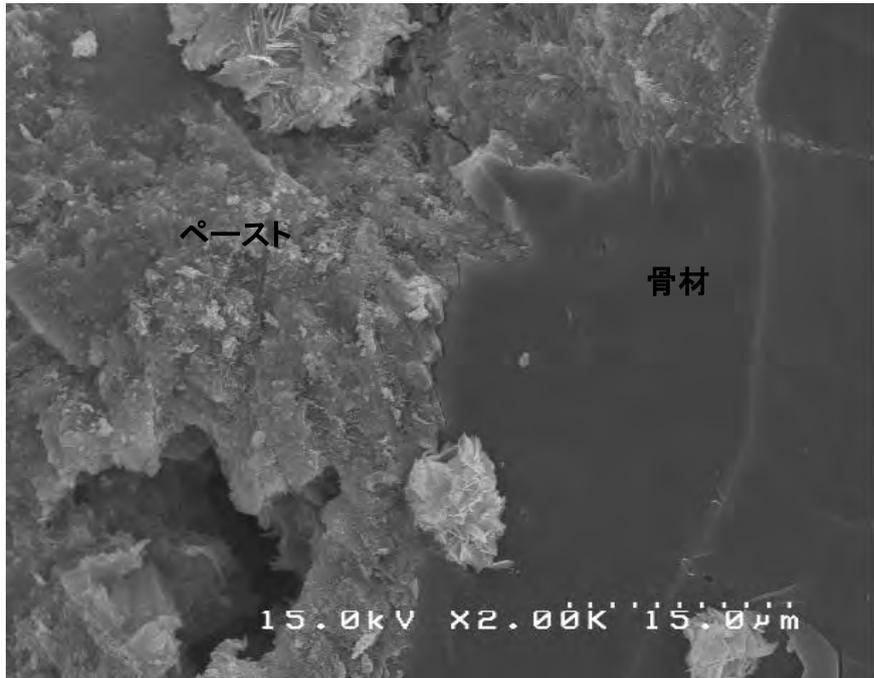


図 3.1.3-32 60 熱影響あり試料の骨材-ペースト界面の SEM 写真

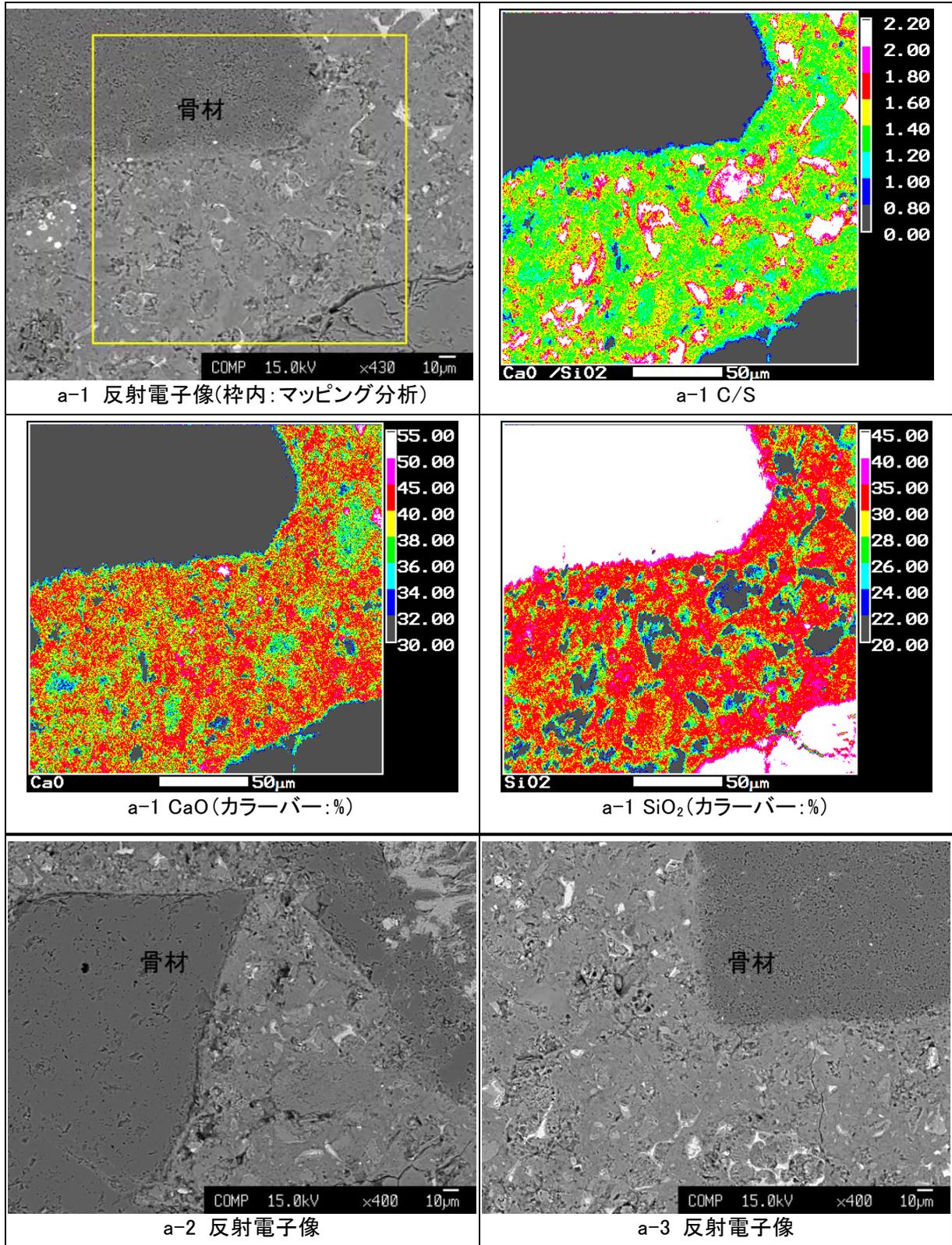


図 3.1.3-33 60 熱影響あり 骨材-ペースト界面の背面反射電子像

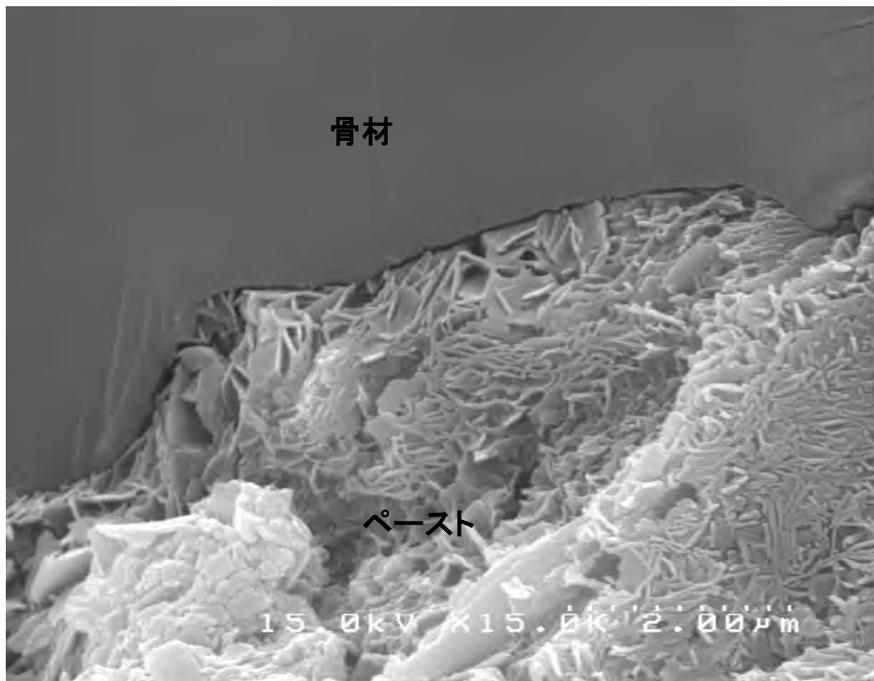


図 3.1.3-34 59 熱影響あり試料の骨材-ペースト界面の SEM 写真

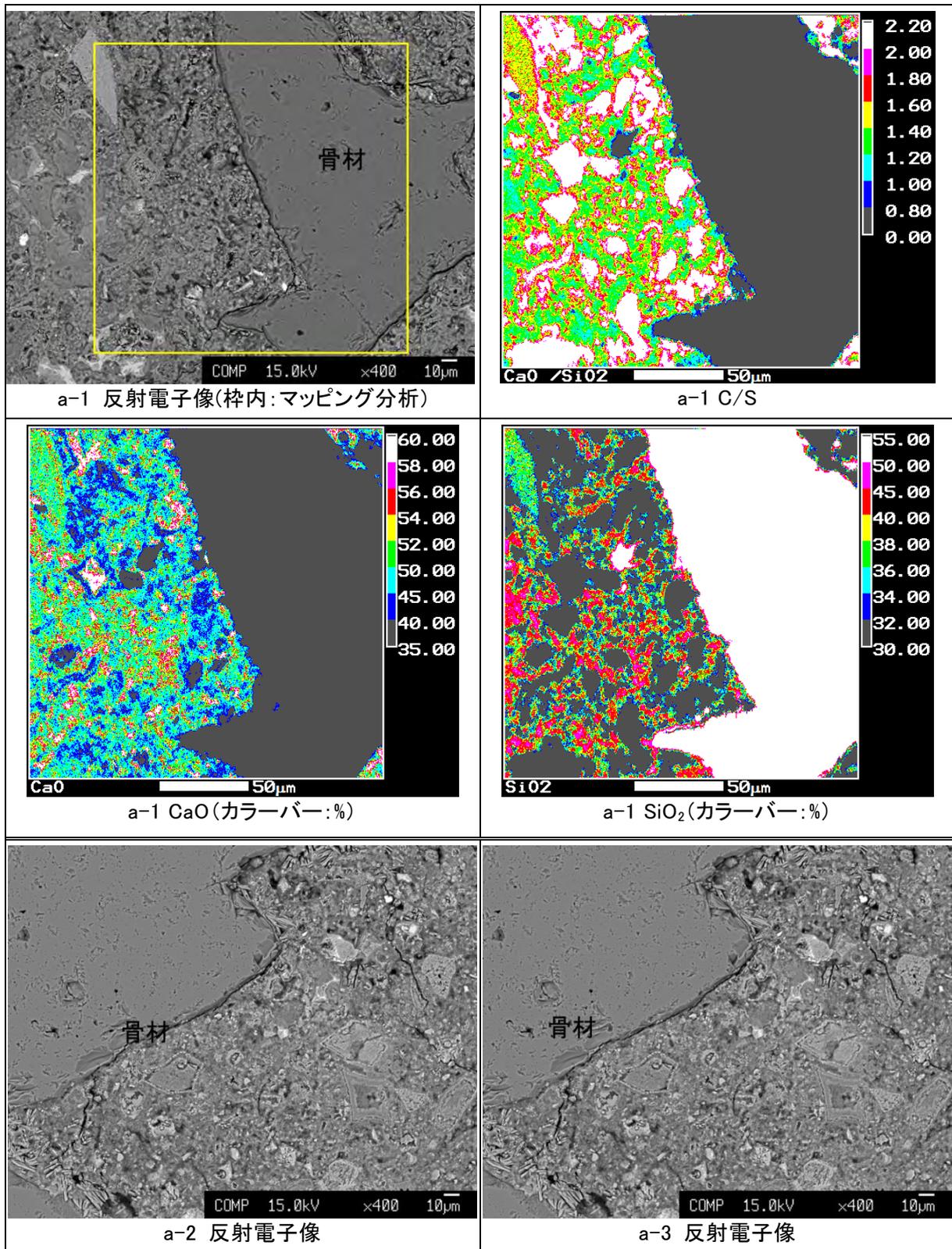


図 3.1.3-35 59 熱影響あり 骨材-ペースト界面の背面反射電子像

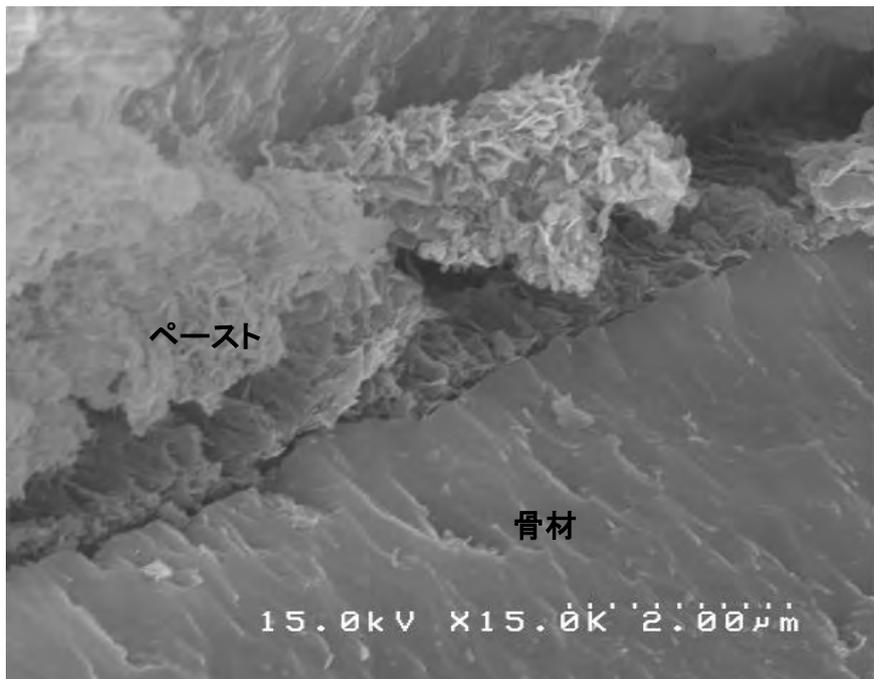
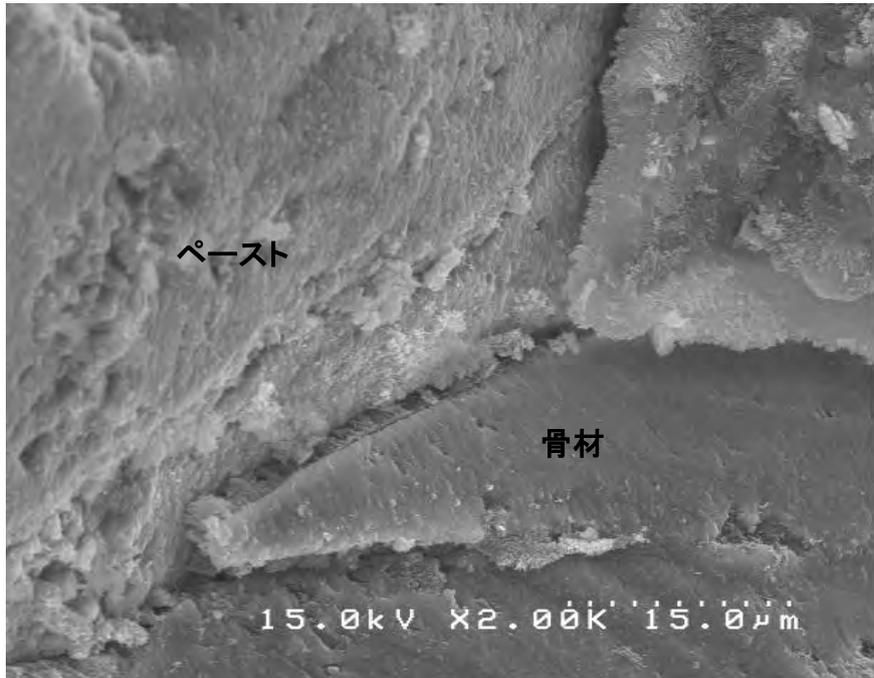


図 3.1.3-36 33 熱影響なし試料の骨材-ペースト界面の SEM 写真

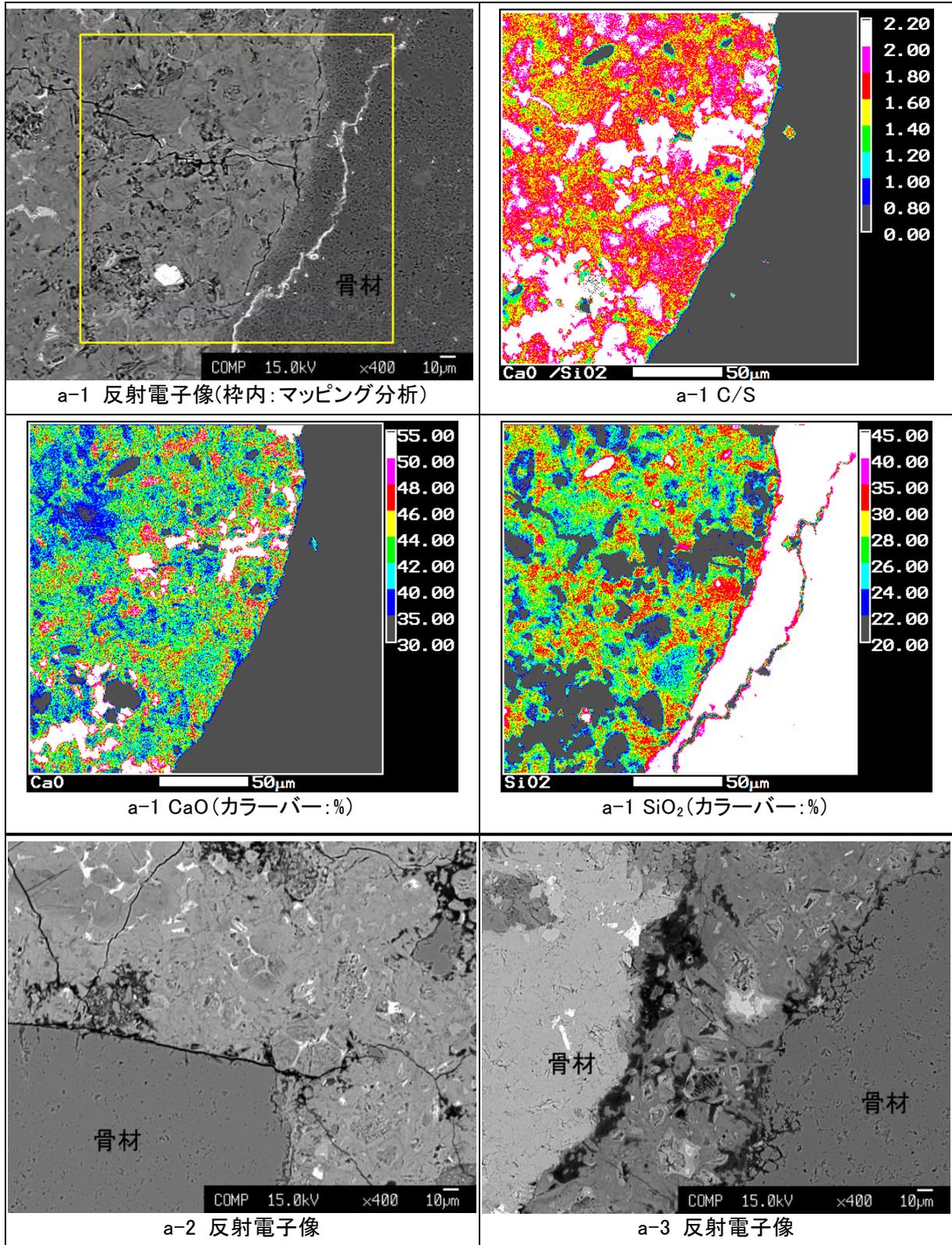


図 3.1.3-37 33 熱影響あり 骨材-ペースト界面の背面反射電子像

### 3.1.4 まとめ

人工バリアの長期挙動評価における初期値の設定を検討するにあたり、平成 24 年までに経年コンクリートの検討で確認されたセメント水和物の C-S-H の結晶化の影響が考えられることから、結晶化条件や特性値への影響について、文献調査及び試験を実施し、今後の検討に資する情報の収集を行った。以下にその結果を示す。

#### (1) 熱影響の初期値への影響に関する文献調査

文献調査より、55℃においても数年単位での反応により C-S-H の結晶化によりトバモライトの生成が確認されている。温度が低いほど結晶化に要する時間は長くなることがわかった。また、SiとAl置換あるいは層間にアルカリイオンを含む場合は、C-S-H の結晶構造に影響し、この結晶構造が結晶化へ強く依存していることが考えられる。初期値の設定を提案するにあたり、C-S-H が結晶化する温度、Al が含まれるフライアッシュ等の混合セメントを使用等の材料の結晶化への影響、文献で見られた合成 C-S-H の結晶化だけでなく、コンクリート中での C-S-H の結晶化について明らかにしていく必要がある。

セメント系材料が高温環境下において強度特性や細孔構造などの変化が確認されている報告が、文献調査より得られた。しかし、C-S-H が結晶化した時の物性値の変化を検討した報告は得られなかった。セメント系材料の C-S-H が結晶化した状態での物性値を把握する必要があると考えられる。

#### (2) 結晶化条件に関する試験

セメント系材料において結晶化が確認された C-S-H を合成し、結晶化温度を確認する定温度試験を実施した。その結果、Ca/Si モル比(C/S)が 0.83 の合成 C-S-H は、70℃、80℃、90℃の条件で 8 週間保管した場合に結晶化の進行が確認された。55℃の条件では結晶化が確認されなかった。C/S が 1.1 の場合は、保管期間 8 週までは 55℃～90℃の条件において結晶化は確認されなかった。本試験における C-S-H の結晶化はまだ進行する可能性があるが、結晶化の条件は、C/S がトバモライトの C/S の 0.83 に近いこと、70℃以上であることが考えられる。このことから、OPC の C-S-H の C/S が 1.8 程度であることから、C/S が 0.83 程度に低下すること及び温度が結晶化の条件となると考えられる。今後も試験を継続して結晶化条件に関して、信頼性を高める必要がある。

定温度試験の結果より結晶化温度の評価方法を検討した。結晶化速度定数を算定し、結晶化温度を評価する手法を検討したが、結晶の成長に異方性があること、定温度試験のデータが少ないことから、試験を継続してデータを取得して本方法を検討し、結晶化温度を評価する必要がある。

#### (3) 熱影響を受けた経年コンクリートの分析

平成 24 年度までの調査研究において、50～80 年間熱影響を受け、C-S-H の結晶化などの現象が確認された経年コンクリートについて分析を実施することにより、結晶化条件に関わる情報を収集した。

分析の結果、1933年に製造され、熱影響を受けたコンクリート試料（33熱影響あり）の試料では、XRDにおいてトバモライトのピークが明確に確認された。この試料のC-S-HのC/Sは、トバモライトのC/S=0.83に近い値を示した。また、SEMによる水和組織観察においても、5 $\mu$ m程度の大きさの板状結晶がカードハウス構造を成すように生成している箇所多く認められた。この試料に関して、C-S-Hの結晶化が進み、トバモライトを生成した判断される。1960年製造熱影響を受けたコンクリート試料（60熱影響あり）の試料では、XRDによりトバモライトのピークは確認されたものの33熱影響ありの試料よりもピークは小さかった。C-S-HのC/SもC/S=1.36程度であり、トバモライトのC/Sよりも高い値を示した。水和組織観察では、トバモライトと考えられる板状の結晶は確認されたが、観察できる頻度としては少なかった。この試料においては、33熱影響ありの試料ほどは結晶化が進んでいない状態であると判断された。1959年製造熱影響を受けたコンクリート試料（59熱影響あり）の試料では、XRDではトバモライトは確認されなかった。SEMによる微細組織観察では、大きさは小さいがトバモライトのような板状結晶が多くの範囲で確認された。トバモライトの明確なピークは認められないが、熱影響を受けていないC-S-Hよりも結晶化していると考えられた。本試験結果では、結晶が十分大きく成長していないため、トバモライトとしてピークが確認できなかったことが考えられる。

以上の経年コンクリートの詳細な分析結果より、3.1.1の文献調査及び3.1.2の試験により確認された、合成C-S-Hで熱影響により結晶化する現象のみならず、コンクリート中のC-S-Hについても結晶化が進行に関する情報が得られた。コンクリート中でのC-S-Hの結晶化は、必ずしも均一に起こるのではなく、部分的な結晶化から時間の経過に伴い徐々に増えていくこと、また、時間の経過に伴い、結晶が成長していくことが確認された。結晶化が進行しているコンクリートのC/Sは、通常のコンクリートのC/Sよりも低下し、最も結晶化が進行している試料は、トバモライトのC/Sである0.83に近いことも定量的に確認でき、C/Sの低下が結晶化の条件に関わることわかった。よって、C/Sの低下は、C-S-Hの結晶化の条件となり、これには温度、時間が関連することがわかった。加えて、C/Sの低下は、骨材からのSiの供給等の何らかの化学的な変化も関連し、これも結晶化の条件となる。本検討での分析ではSiの供給源の特定には至らなかったことから、今後、多角的な原因推定や詳細な分析の必要性があると考えられる。

### 3.2 施工方法の初期値への影響に関する検討

処分施設に用いるセメント系材料の長期挙動評価に関する研究では、性能評価に資するデータおよび解析手法が整備・構築されつつあり、それらのデータ、手法に基づいたバリア材料としての長期挙動予測も進められている。

ここで、セメント系材料の長期挙動評価に関する特性値（拡散係数、透水係数、圧縮強度等）は、これまで室内試験で取得したデータに基づいている。しかし、実大の構造物では、施工方法や部位によって、例えば異方性が生じる場合がある等、特性値が変動する可能性があり、変動の大きさは施工方法によっても異なる。また実大の構造物では、ひび割れの発生も懸念され、設計通りの性能を得るためには、要求する特性に見合った施工方法を採用する必要も考えられる。換言すれば、長期挙動評価に用いる初期の特性値（初期値）は、実際の施工方法を考慮し、設定する必要がある。加えて、セメント系材料のひび割れに関しては、初期値の信頼性の確保には検査手法も必要となる。

そこで本節では、長期挙動評価における初期条件の設定に資することを目的に、人工バリア建設におけるセメント系材料の施工方法と特性値の関係、に関する知見を文献調査により収集し、人工バリア内のセメント系材料の「部材－施工方法－物性値変動」の関連性について検討した。ひび割れの検査手法に関しては、平成 24 年度までに検討している、セメント系材料への適用性が高いステップパルサーを使用した超音波による非破壊検査手法[44]に関して検討した。加えて、検査対象となる人工バリアのセメント系材料に発生するひび割れ（部位やその大きさ等）に関する情報を文献調査により収集した。これらの成果は、3.4 の課題の抽出、確認試験等の試験計画を策定等の初期条件設定に向けた手法の検討に反映する。

#### 3.2.1 施工方法の初期値への影響に関する文献調査

##### (1) 調査の前提条件

本項では、調査の前提条件として、TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－[1]（以下、第 2 次 TRU レポート）で記載されている人工バリアの基本構成に基づき、人工バリアにおいてセメント系材料が適用される部材について設定するとともに、本節の対象範囲を示す。

##### 1) 人工バリア内のセメント系材料の適用箇所

第 2 次 TRU レポートで記されている人工バリアの基本構成を図 3.2.1-1 に示す。また、各々に要求される機能を表 3.2.1-1 に記す。

第 2 次 TRU レポートによれば、セメント系材料の適用が考えられる部材は、①廃棄体（廃棄体固型化材、廃棄体容器および廃棄体パッケージ）、②充填材（廃棄体間及び廃棄体と構造躯体間の隙間を充填）、③構造躯体（鉄筋コンクリート製構造躯体は幌型処分坑道の場合）、④埋め戻し材（セメント系材料の適用はグループ 3、4 の処分坑道のみ）、⑤支保工（覆工コンクリート、操業中に空洞の力学的安定性を確保するために設置）が挙げられ

る。なお、第2次 TRU レポートでは明記されていないが、坑道の覆工部材の一種として、インバート（坑道底面の覆工部分）も挙げられる。なお、表 3.2.1-1 において、人工バリアのセメント系材料を使用する部材は、強度特性、物質移行特性（拡散係数等）等の特性値が設計上要求する機能に該当しない場合もあるが、緩衝材の性能評価にあたってはセメント系材料の特性値や長期挙動を把握することは、人工バリアの長期挙動評価において重要である。

上記の部材のうち、④の埋め戻し材では、グループ 3、4 以外ではベントナイト系材料の適用が考えられるが、第2次 TRU レポートでは「グループ 3、4 の処分坑道については、低透水性、自己シール性を与えない場合でも安全評価上有意な影響が想定されないこと、ベントナイト変質の懸念がないことから、施工性、経済性に優れるセメント系材料を用いることが合理的」とある。ここで、埋め戻し材の機能について述べると、建設時、操業時に利用した坑道が、将来、多重バリアシステムの機能に対して有意な影響を及ぼさないよう空間を閉塞することであるが、第2次 TRU レポートでは「セメント系材料の埋め戻し材は、一般的なコンクリートが適用できるものと考えられる」とある。すなわち、現時点では、セメント系材料の埋め戻し材に設計上考慮すべき機能は要求されておらず、将来的に考慮することになったとしても、その他のセメント系材料の部材における性能評価の事例が適用できると考えられる。

この他、①の廃棄体でセメント系材料が適用されるのは、廃棄体を収納した角型容器の空隙部を充填する固型化材が考えられる。固型化材に要求される機能および性状について、第2次 TRU レポートでは詳細に記載されていないが、②の充填材と同じと考えられる。

以上のことから、本調査では、セメント系材料（モルタル・コンクリート）が使用される人工バリアの部材として、支保工（インバート含む）、構造躯体、充填材を取り上げ、これらの部材の施工方法および物性値に関する調査を実施する。

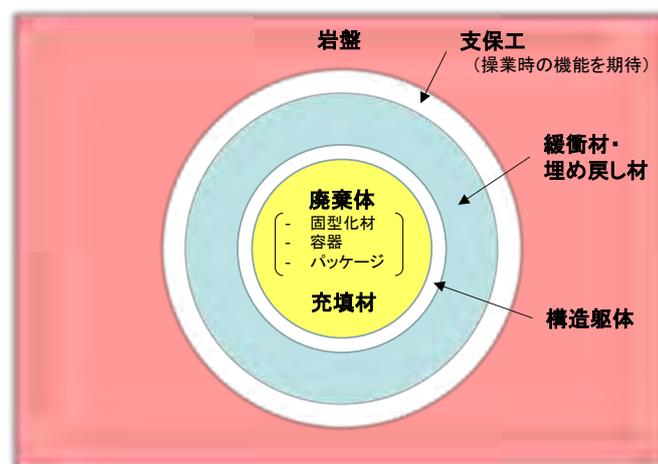


図 3.2.1-1 人工バリアの基本構成[1]

表 3.2.1-1 各人工バリアの設計上考慮すべき機能の整理[1]

区分	安全要件との対応	機能	機能の内容	廃棄体		充填材	構造躯体	緩衝材	埋戻し材	支保工
				固型化材	容器・パッケージ					
操業期間	操業中の安全確保	空洞安定性	坑道の形状維持および壁面剥離防止	—	—	—	—	—	—	●
		廃棄体の定置	廃棄体定置および充填材施工の効率化	—	●	—	●	—	—	—
		廃棄体の強度	廃棄体の耐埋設荷重強度	○	○	●	—	—	—	—
		汚染拡大防止	放射性核種の漏出防止	●	●	●	—	—	—	—
閉鎖後	溶出・移動の抑制	地下水移動の抑制	地下水侵入量の抑制	—	—	○	○	●	○	—
		放射性核種の溶出制限	放射性核種の物理的な閉じ込め	○	○	○	○	○	—	—
			化学的緩衝性	○	—	○	○	○	—	—
		放射性核種の収着	放射性核種の人工バリア材への収着	○	—	○	○	○	—	—
	自己シール性	発生空隙の充填	—	—	—	—	○	○	—	
	力学的安定性	応力緩衝性	外力に対する緩衝性	—	—	—	—	○	○	○
		力学的支持性	廃棄体/構造躯体の支持	—	—	○	—	●	—	—
		坑道の安定性	処分坑道の力学的安定性	—	—	○	○	○	○	○
	化学的安定性	化学変質に対するバリア機能維持	長期的変質の考慮	○	○	○	○	●	—	○
	その他	熱伝導性	廃棄体発熱の放散	○	○	○	○	○	○	—
透気性		ガス透過性/自己修復性	—	○	○	○	○	○	—	
コロイドの移動抑制		コロイドのろ過	—	—	—	—	○	—	—	

注記) ●：設計上考慮すべき機能

○：設計上考慮せずに、設定された仕様によりその効果を確認する機能

## 2) 本節の調査対象範囲

本章では、処分場の建設から埋め戻し（閉鎖）まで（数 10 年）の範囲で生じ得る事象を対象に調査する。

## (2) 調査方法

本調査では、施工方法がセメント系材料の初期値設定に及ぼす影響に関して、以下の 3 つのパートについて情報・知見を収集し、初期値を設定する上で明確な事象、検討が必要な事象について整理した。ひび割れ検査手法の検討に関する、人工バリアにおけるひび割れについて、本節での情報収集を行った。文献情報は、関連のある学協会の論文集等の刊行物、それらの刊行物が登録されたデータベース（国立情報学研究所電子図書館サービス）等から、検索し、文献の抄録等より有用と考えられる情報を抽出した。

人工バリアの施工に関しての文献は、ベントナイトブロックの施工等、緩衝材に関する報告が主であり、セメント系材料を使用する部材である「支保工」「構造躯体」「充填材」に関する事例、情報は少なかった。そのため、第 2 次 TRU レポートおよび地下空洞型処分施設性能確証試験の報告書[45]を参照し、施工方法や材料に関して整理し、その上で、一般の土木構造物の施工事例から、人工バリア建設に適用し得る施工方法・技術の情報を再収集した。

### 1) 人工バリアの施工方法・技術に関して

人工バリア建設における施工方法・技術に関する情報・知見を、既刊の文献等より収集し、(1) 項「調査の前提条件」で挙げたセメント系材料の適用が見込まれる部材ごとに、候補となる施工方法や技術、使用材料、配合条件を挙げるとともに、各施工方法・技術の特徴や、実際に施工する際の課題、問題点について整理した。

### 2) 施工条件と物性値の関係について

施工条件（施工環境、構造部材寸法等）と、セメント系材料の物質移行に関する物性値（細孔構造、拡散・透水係数、力学特性等）との関連性について、既刊の文献等より情報・知見を収集し、試験体と大型部材の物性値の違い、施工環境の違いや部材の大型化に伴う物性値の変動（バラツキ）要因を抽出するとともに、初期値に及ぼす影響について整理した。

### 3) ひび割れ発生に関する情報収集

セメント系人工バリア材料の施工において、(1) 項「調査の前提条件」で挙げた部材ごとに懸念されるひび割れの形態（ひび割れ幅、形状および発生場所の傾向等）と、物質移行特性を評価する観点でのひび割れの取り扱い（許容範囲、発生制御等）、物性値への影響に関する情報・知見を、既刊の文献等より収集し、整理した。

## (3) 調査結果

調査結果について、1) 施工方法と物性変動に関する調査（施工方法・技術、施工条件と物性値に関する調査）、及び 2) ひび割れ発生に関する情報収集の項目ごとに述べる。

1) 施工方法と物性変動に関する調査

a. 施工方法・技術に関する調査

本項では、(1) 項「調査の前提条件」で挙げたセメント系材料の適用が見込まれる部材ごとに、候補となる施工方法や技術、使用材料、配合条件を挙げるとともに、各施工方法・技術の特徴や、実際に施工する際の課題、問題点について述べる。

(a) 支保工

イ. 処分坑道の断面形状および支保工の仕様

第2次 TRU レポートで検討されている処分坑道の断面図を図 3.2.1-2 および図 3.2.1-3 に示す。処分坑道の断面形状は、軟岩系岩盤（一軸圧縮強度が 20MPa 程度の岩盤）と硬岩系岩盤（一軸圧縮強度が 100MPa 超の岩盤）で異なり、軟岩系岩盤の場合は、硬岩系岩盤と比較して強度が低いことや、地下深部を考慮すると初期地圧が高くなることから、力学的安定性上有利な形状として円形断面に、硬岩系岩盤の場合は、硬岩系岩盤と比較して強度が高いことから、円形断面の他に操業性に優れた幌型断面が設定されている。

支保工の候補材料としては、コンクリートおよび鋼製材料が考えられ。コンクリート支保工の施工方法としては、ロックボルトと吹付けコンクリートを併用する NATM 工法が適していると考えられている。第2次 TRU レポートにおいて、処分坑道における支保工の具体的な仕様に関する記述はないが、それぞれの坑道の支保工仕様は既往の施工実績に基づき設定され、厚さは軟岩系岩盤で 30cm、硬岩系岩盤で 10cm となっている。

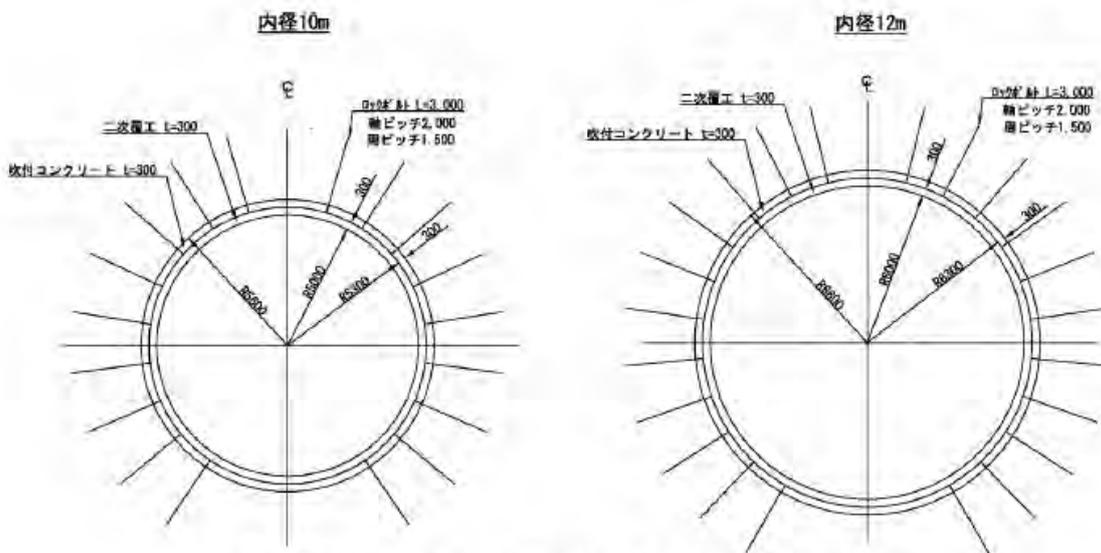


図 3.2.1-2 軟岩系岩盤における円形処分坑道断面[1]

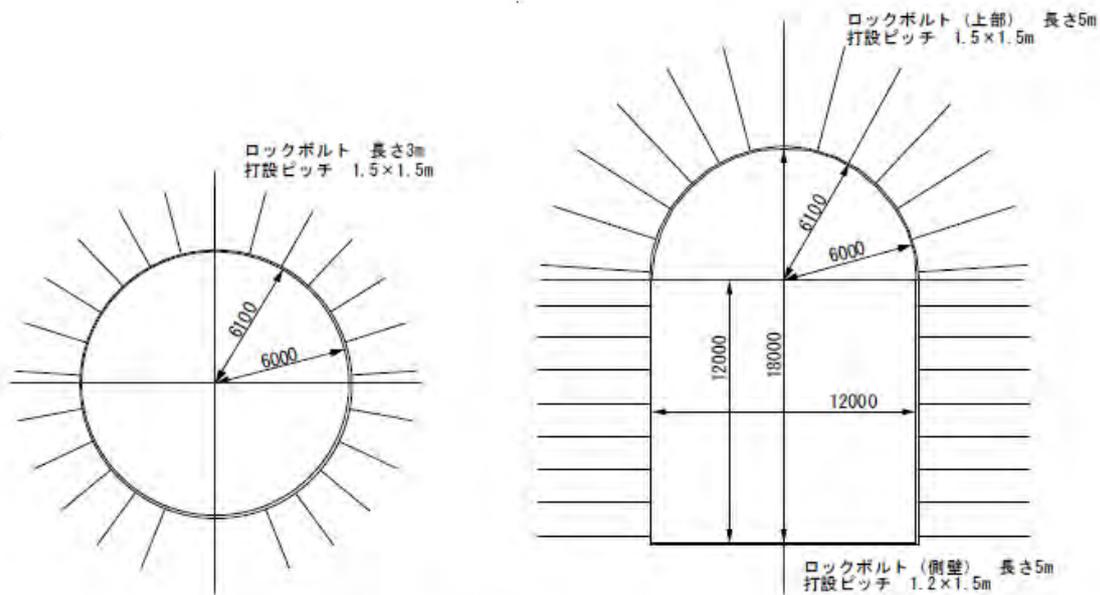


図 3.2.1-3 硬岩系岩盤における円形処分坑道・幌型処分坑道断面[1]

この他、坑道の覆工部材の一種としては、坑道底面部の施工（インバート）が挙げられる。第2次 TRU レポートにおいて、処分坑道におけるインバートの仕様に関する具体的な記述はないが、既往のトンネル施工の実績によれば、無筋コンクリート（呼び強度 18N/mm<sup>2</sup>、スランプ 8cm）が打設される事例が多いようである。なお、第2次 TRU レポートにおける廃棄体発熱影響に関する検討でも、インバートを無筋コンクリートとしている。

#### ロ. 使用材料

第2次 TRU レポートでは、支保工に対する要件として、力学的安定性以外の機能は記されていないが、「高レベル放射性廃棄物地層処分の事業化技術」[46]において、表 3.2.1-2 に示す要件が記されている。

これによると、支保工の要件は、①力学的安定性、②化学的安定性、③施工性が要件として挙げられ、本来必要とされる①の力学的安定性（処分空洞の安定性）以外に、2つの要件が挙げられている。

表 3.2.1-2 支保工に対する要件

設計要件	概要
①力学的安定性 (本来的に必要な機能)	・処分場の建設から閉鎖までの期間において、周辺岩盤を安定に保持
②化学的安定性 (人工バリアを保護する)	・コンクリートと緩衝材の接触により、緩衝材が許容限度を超えて劣化することを回避 ・コンクリートの劣化により、支保工部分が許容限度を超えた高透水性ゾーンとなることを回避
③施工性 (付随して期待する機能)	・地山の安定のため早期仮設が可能で初期強度の発現が早い支保工を選択

ここで②化学的安定性に関して述べると、地層処分においては、一般的なコンクリートからの浸出水の pH が水酸化カルシウムなどの影響により概ね 12.5 以上の高アルカリ性となることから、人工バリアを構成する緩衝材の膨潤性能および天然バリア(岩盤)への影響が懸念される。このため、浸出水の pH が 11 以下になるような低アルカリ性セメントの開発が国内外で進められている。

これについて、日本原子力研究開発機構では、ポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費により珪酸カルシウム水和物のカルシウムモル比 (C/S) を低下させることで、浸出水の pH の低下を図ることを目的に、普通ポルトランドセメント (OPC) の 50%以上をシリカフェーム (SF) とフライアッシュ (FA) で置き換えた、フライアッシュ高含有シリカフェームセメント (HSFC) の開発が進められ、HSFC を用いた吹付けコンクリートの原位置適用性試験がなされている[47]。なお、フライアッシュ等の混和材の使用は、材料分離性を高め、吹付け時の粉塵とリバウンド量を低減させることが確認されている[48][49]。また、吹付けコンクリートの強度発現が、初期材齢から長期材齢にわたって良好に向上することも確認されている[50]。

次いで、③の施工性については、処分施設の処分坑道に用いられる支保工だけでなく、一般的なトンネルにおける支保工でも必要とされている要件である。吹付けコンクリートでは、一般的に、コンクリートの初期強度を高め、地山の変形や発破の振動に対抗する十分な強度を早期に確保するため、急結剤が用いられる。急結剤を使用することにより、吹き付けたコンクリートの自重による表面の垂れ下がりや落下を防ぎ、所要の吹付け厚さを確保し、リバウンド量を低減させることができるが[48]、含有成分の人工バリア等への影響を考慮して使用、選定する必要がある。

#### ハ. 施工方法

コンクリート支保工の施工方法としては、先に述べたとおり、ロックボルトと吹付けコンクリートを併用する NATM 工法が適していると考えられているが、吹付けコンクリートの施工方法(吹付け方法)には、湿式吹付け方式と乾式吹付け方式に大別される。

湿式吹付け方式とは、ミキサで練混ぜたコンクリートを圧縮空気またはポンプで圧送し、ノズル部で急結剤を加えて吹き付ける方式である。一方、乾式吹付け方式とは、

セメントと骨材を空練りしたものに急結剤を加え、圧縮空気により圧送し、ノズル部で圧力水を加えて吹き付ける方式である。急結剤は使用しない場合もある。

吹付けコンクリートでは、一般に、掘削断面が小さくトンネル延長が長い場合等には、吹付け機器が小規模で材料の圧送距離を長くできる乾式吹付け方式を用い、掘削断面が大きい場合には、湿式吹付け方式が用いられることが多い[48]。

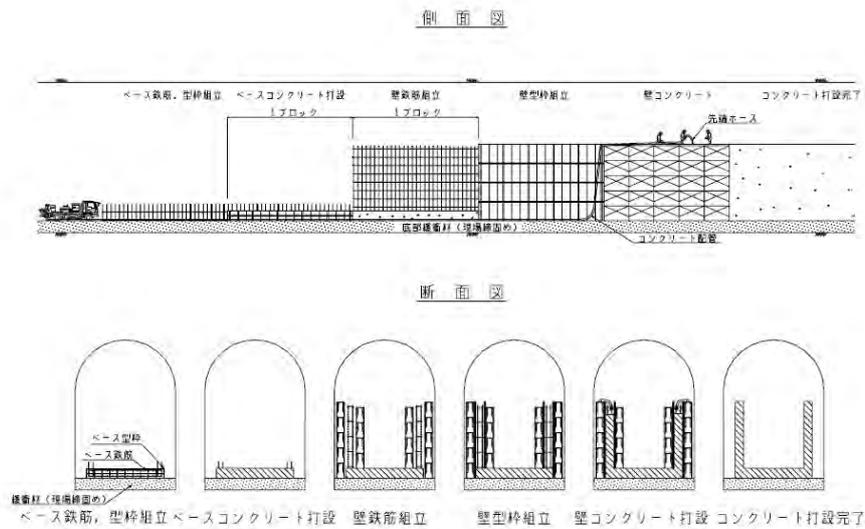
吹付けコンクリートの施工にあたっては、普通コンクリートと異なり、配合が同じであっても使用機械、吹付け方法、施工環境によって品質が変動する[51]。このため、実施工においては、所要の品質が得られるよう、材料、配合、吹付け方式および使用機械の選定、施工条件での変動範囲の把握、現場での調整が重要となる。なお、インバートについては、既往のトンネル施工の実績によれば、汎用的なコンクリートが適用される事例が多いことから、吹付けコンクリートと異なり、標準的なコンクリートの施工管理が適用できると考えられる。

## (b) 構造躯体

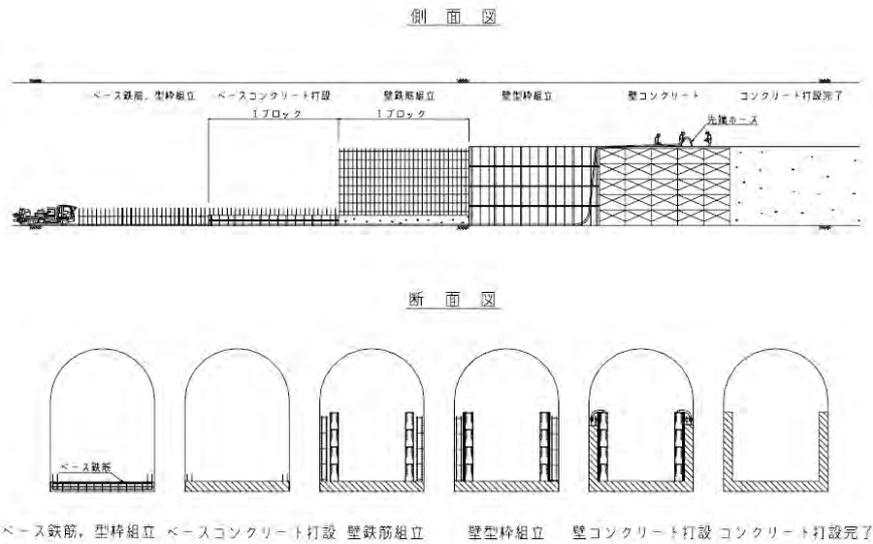
### イ. 構造躯体の構築方法

第2次 TRU レポートでは、構造躯体の構築概念や考えうる構築方法を例示している。構造躯体としては、円形処分坑道および幌型処分坑道の2通りが示されているが、このうち幌型処分坑道において、構造躯体は鉄筋コンクリート製となっている。

幌型処分坑道における鉄筋コンクリート製の構造躯体の構築概念図を図 3.2.1-4 に示す。幌型処分坑道における鉄筋コンクリート製の構造躯体の施工方法としては、足場、型枠、鉄筋を現場で組み立て、コンクリートを打設する通常の施工方法が適切であると考えられている。



(a) 幌型処分坑道（グループ 1、2）

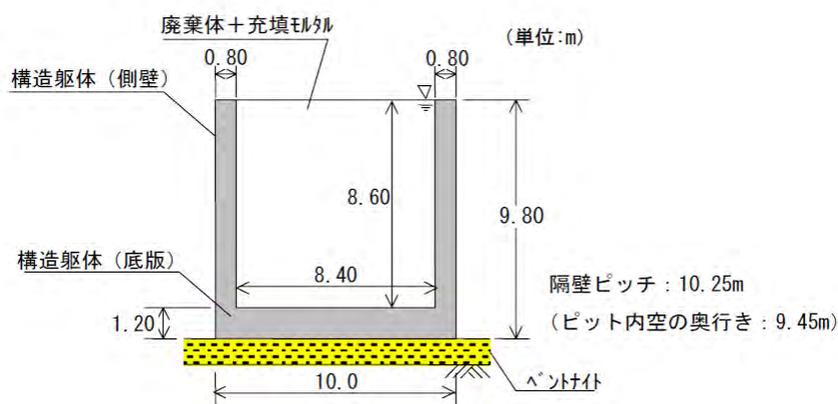


(b) 幌型処分坑道（グループ 3、4）

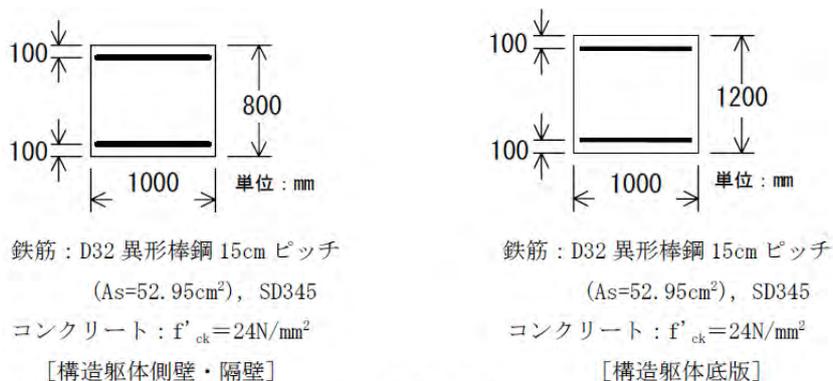
図 3.2.1-4 幌型処分坑道における鉄筋コンクリート製構造躯体の構築概念図[1]

ロ. 構造躯体の形状および寸法

鉄筋コンクリート製構造躯体の形状例を図 3.2.1-5 に示す。複雑な形状、過密な配筋ではないことから、標準的なコンクリートの施工方法が適用できると考えられる。参考として、土木学会のコンクリート標準示方書〔施工編〕[48]で対象とするコンクリートの標準的な施工方法を表 3.2.1-3 に示す。



(a) 形状例 (硬岩系岩盤、幌型処分坑道、深度 1000m、廃棄体グループ 1)



(b) 設定部材断面

図 3.2.1-5 鉄筋コンクリート製構造躯体の形状例[1]

表 3.2.1-3 コンクリートの標準的な施工方法[48]

作業区分	項目	標準
運搬	現場までの運搬方法	トラックアジテータ
	現場内での運搬方法	コンクリートポンプ
打込み	自由落下高さ (吐出口から打込み面までの高さ)	1.5m 以内
	一層当たりの打込み高さ	40~50cm
	許容打重ね時間間隔	2.5 時間(25℃超では 2.0 時間)
締固め	締固め方法	棒状バイブレータ
	挿入間隔	50cm 程度
	挿入深さ	下層コンクリートに 10cm 程度
	一箇所当たりの振動時間	5~15 秒

#### ハ. コンクリート配合

TRU2 次レポートにおいて、コンクリート配合に関する詳細な記述はないが、設計基準強度が  $24\text{N/mm}^2$  で検討されている点、部材厚が  $800\text{mm}$  で形状が複雑でなく、鉄筋ピッチは  $15\text{cm}$  と過密な配筋ではないことから、流動性をスランプで管理する普通コンクリートが適用できると考えられる。

ここで、一般建設分野における同様の地下構造物の事例としては、地下連続壁が挙げられる。藤田らは、東京湾横断道路川崎換気塔の地下連続壁 (壁厚  $2.8\text{m}$ 、深度  $135\text{m}$ ) の施工に関する検討をしている[52]。当該施工事例では、従来のものより大規模で鉄

筋が多くしかも高強度が要求されたため、施工する上で解決、確認すべき問題点について実験的に検討した結果、材料分離を生じない配合でスランブを 24cm 以上とすることによって、品質の高い連壁のコンクリートが得られることを、実大規模の施工実験を通して確認することができたとしている。

また、余裕深度処分の施設建設に関する確証試験では[45]、コンクリートピットの施工において、低熱ポルトランドセメントにフライアッシュを混合した高流動コンクリートを適用している。コンクリートピットに適用されたコンクリートの配合を表 3.2.1-4 に、使用材料を表 3.2.1-5 に示す。報告によれば、同コンクリートを適用することにより、実環境下における実規模施設内においても、既存の施工技術（ポンプ圧送）により緻密なコンクリートピットを構築できることを確証したとしている。

以上より、流動性を高めたコンクリートを適用することは、処分坑道内という狭い空間内で緻密な構造物の構築には優位と考えられる。

表 3.2.1-4 コンクリートピット（上部）の配合[45]

W/B (%)	W/P (%)	LP/B (%)	s/a (%)	スラブ厚 (cm)	空気量 (%)	使用材料および単位量 (kg/m <sup>3</sup> )								
						水 W	粉体 P					S	G	SP P×% <sub>0</sub>
							結合材 B			LP1	LP2			
							LPC	FA	LEX					
45	30	50	53.4	65	2.5	160	229	107	20	178	886	785	0.75	45.0

表 3.2.1-5 上部ピットコンクリートの使用材料[45]

材料	記号	概要
セメント	LPC	低熱ポルトランドセメント（太平洋セメント社大船渡産） 密度=3.22 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積=3,490 cm <sup>2</sup> /g
細骨材	S	石灰砕砂（八戸松館産）：密度=2.66g/cm <sup>3</sup> 、FM=2.70
粗骨材	G	石灰砕石（八戸松館産）：最大骨材寸法=20mm、密度=2.70g/cm <sup>3</sup>
石灰石微粉末	LP	石灰石微粉末（宮城石灰工業株式会社製） 密度=2.70 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積=5,140 cm <sup>2</sup> /g
フライアッシュ	FA	フライアッシュ II 種（東北発電工業） 密度=2.24g/cm <sup>3</sup> 、比表面積=3,800 cm <sup>2</sup> /g
膨張材	LEX	改良型ハイパーエキスパン（太平洋マテリアル）、密度=3.04 g/cm <sup>3</sup>
混和剤	SP	高性能 AE 減水剤 マイティ 3000H（花王）： カルボキシル基含有ポリエーテル系化合物
	As	空気量調整剤（エムエムビー） マイクロエア 404：ポリアルキレングリコール誘導体

(c) 充填材

イ. 充填材の機能および施工方法

充填材は、操業期間中廃棄体と構造躯体とを一体化させ安定化させるとともに、処分施設の操業期間において万一の汚染拡大を防止し、廃棄体の耐埋設荷重を補完することが機能として要求される。また閉鎖後には、核種の収着による移行抑制効果が期

待されている。

TRU2 次レポートによれば、円形処分坑道における充填材施工の対象は、グループ 3、4 としている。適用する充填材は、積み重ねた廃棄体の隙間およびハンドリングのために加工した隙間（フォークポケット等）を充填する流動性の良い充填材と、処分坑道上面を充填する吹付けコンクリート充填材で構成するとしている。

一方、幌型処分坑道における充填材施工の対象は、グループ 3、4 としており、構造躯体と廃棄体の隙間を充填する。充填材の施工は、廃棄体定置と、充填材の充填とを同時に作業する可能性があるため、クレーンは使用せず、ポンプによる圧送方式を採用するとしている。

#### ロ. 充填材の仕様

充填材には、施工の容易性、施工後の安定性、強度等の観点から、土木建築分野で広く使用され、充填用途にも多く用いられているセメント系材料の使用が考えられており、その仕様は、充填固化体用の固型化材料の基準[53][54]が考えられている。

強度に関しては、充填固化体用の固型化材料の設定値である  $30\text{N/mm}^2$  を目安としている。流動性に関しては、狭隘部にすき間なく充填する必要があることから、プレパックドコンクリートの注入モルタルの流動性及び固型化材料に求められる流動性 [48] に準じて、P ロート流下時間で設定することが妥当としている。材料分離抵抗性に関しては、プレパックドコンクリート用注入モルタルのブリーディング率が、試験開始後 3 時間後で 3% 以下と規定されている。

#### ハ. 使用材料

充填材に用いる材料としては、プレパックドコンクリート用の注入モルタルに使用する材料と同等のものを用いることが有効と考えられている。

注入モルタルに用いる結合材について、土木学会のコンクリート標準示方書 [施工編] [48] によれば、流動性及び硬化時の発熱制御などの観点から、フライアッシュセメント又は OPC にフライアッシュを混合して用いることを標準としている。また、化学特性（収着性）の観点からも、セメント系材料に放射性核種の収着性を期待できることから、フライアッシュ、シリカ微粉末などの混和材の使用が望ましい。

細骨材については、流動性及び保水性を良好にする観点から、通常のコンクリートに用いるものよりも粒度の細かいもの（粗粒率で 1.4~2.2）を用いる。廃棄体からの発熱にともなう温度上昇への対策として、使用する骨材を熱伝導性の高いものとすることが考えられる。

混和剤の添加については、充填材の流動性、凝結遅延性、材料分離抵抗性などの諸特性に加え、流動性の保持時間にも影響を及ぼすため、混和剤の添加によりこれら諸特性の制御が可能となる。なお、混和剤の選定にあたっては、含有成分の人工バリア等への影響を考慮する必要がある。

#### ニ. 大型モルタル構造物の施工事例

文献調査の結果、一般の土木工事において、無筋の大型モルタル構造物が施工された事例は皆無であり、調査で得られた無筋の大型モルタル構造物が施工された事例と

しては、余裕深度処分施設の実証試験においてコンクリートピット内に打設された高流動モルタル（廃棄体間および上部充填材）[45]と、低拡散層に検討されている高流動モルタルの実規模試験（奥行き 10m の壁部材の施工試験）のみであった[55]。

低拡散層用のモルタルの特徴としては、流動性をスランプフローで管理している点と、低拡散性の付与およびひび割れの抑制を目的に、低熱ポルトランドセメント、膨張材、石灰石骨材が使用されている点が挙げられる。なお、施工試験の結果については、3本の温度ひび割れが発生したが、表面部分の最大幅が 0.06mm と非常に微細であったとしている。

#### b. 施工条件と物性値に関する情報

本項では、a.項までに調査した部材の施工技術や材料に対して、施工条件（施工環境、構造部材寸法等）と、セメント系材料の物性値（細孔構造、拡散・透水係数、力学特性等）との関連性に関する情報を収集し、施工環境の違いや部材の大型化に伴う物性値の変動（バラツキ）等について調査した。

なお、1)項の施工方法に関する調査において、覆工部材のうちインバートについては、汎用的なコンクリートが打設される事例が多いことを述べた。すなわち、インバートコンクリートの仕様は、構造躯体に適用されるセメント系材料の仕様に近いと考えられる。このことから、インバートについては、構造躯体の物性値に関する調査結果が適用できるものとし、支保工については吹付けコンクリートに関する調査結果について述べる。

#### (a) 支保工

吹付けコンクリートの実施工における強度特性に関する検討は多く報告されているが[49][50]、物質移行に関する検討を実施した事例は少ない。その中で、日本原子力研究開発機構では、堆積岩を対象とした幌延深地層研究センターにおいて地下施設を建設し、地下施設の 140m 調査坑道において低アルカリ性セメント（HSFC）および普通ポルトランドセメント（OPC）を用いた吹付けコンクリートの原位置吹付け施工性試験を実施している。宮原らは、コンクリート材料からの高アルカリ物質等が天然バリアを構成する岩盤へ与える影響を調査するために、施工試験を実施した坑道壁面からコアを採取し、吹付けコンクリートや岩石の性質に関する各種の化学分析や物性試験を実施しており、実効拡散係数および空隙構造の試験結果について報告している[56]。その結果を表 3.2.1-6 に示す。HSFC を用いた吹付けコンクリートは、OPC の吹付けコンクリートと比較して、実効拡散係数が小さい。細孔径分布はより小径側に分布して緻密なコンクリートであったとしている。

表 3.2.1-6 実効拡散係数試験結果[56]

部位	単位	コンクリート	岩石
HSFC 吹付け部	cm <sup>2</sup> /年	0.81	2.17
	m <sup>2</sup> /sec	$2.57 \times 10^{-12}$	$6.87 \times 10^{-12}$
OPC 吹付け部	cm <sup>2</sup> /年	3.60	3.06
	m <sup>2</sup> /sec	$1.14 \times 10^{-11}$	$9.66 \times 10^{-12}$

吹付けコンクリートの施工方法および施工環境の違いが物性値に及ぼす影響について、検討した事例は見当たらなかったが、施工機械の比較事例が報告されていた。赤坂らは、ポンプ圧送式と空気圧送式の吹付け機を用いて比較実験を実施し、管内圧力とともにフレッシュ性状、強度の特性について調べている[57]。その結果、現状のシステムにおいては、管内圧力特性は異なるものの、両方式の吹付け機は、エアーを用いてコンクリートをノズルから高速で吐出するという点では同じであり、吹付けコンクリートのフレッシュ性状、強度の特性には有意な差は見られなかったとしている。

(b) 構造躯体

イ. 打設方法が及ぼす影響について

福山らは、構造体強度のバラツキについて比較検討を目的に、普通コンクリートと自己充填型高強度コンクリートを用いて、RC 壁形状の実規模試験体を製作し、構造体のコア強度を測定している[58]。

実施された普通コンクリートの打設方法の条件を表 3.2.1-7 に、各打設方法における構造体強度のバラツキを表 3.2.1-7 に示す。

施工方法 A はバラツキの変動幅が小さいのに対して、施工方法 B は壁の中心付近と打継ぎ面付近に不良品質が見受けられる。また、施工方法 A および B の K 値（コアと標準養生供試体の強度比）は、平均値はほとんど変わらないものの、施工方法 B のバラツキが明らかに大きい。

なお、自己充填型高強度コンクリートでは、締固めをせず、連続的に 1ヶ所から打設したが、普通コンクリートの施工方法 A と同等のバラツキであり、全体的に均一な品質であったとしている。

表 3.2.1-7 コンクリートの打設方法[58]

項目	施工方法 A	施工方法 B
1層当たりの打設高さ	40~50cm	100~150cm
締固め方法	高周波バイブレータ	高周波バイブレータ
締固め機挿入間隔	50cm	100cm
締固め機挿入深さ	下層コンクリート中に 10cm	下層コンクリート中に 50cm
1ヶ所当たりの挿入時間	5~15 秒	20~30 秒
打ち上がり速度	50cm/分/層	150cm/分/層
コンクリート流動距離	横移動なし	流動勾配により移動
コンクリート落下高さ	落下なし (0cm)	50~100cm
打設口間隔	1.5m 間隔 (5ヶ所)	4.0m 間隔 (2ヶ所)

打設コンクリート（粗骨材最大寸法：20mm、スランプ：12cm、W/C：57.5%、普通ポルトランドセメント）

#### ロ. 打継ぎ・打重ねが及ぼす影響について

コンクリートの打設では、部材全体を一度に打ち込むことができるのは稀であり、本調査の対象である構造躯体においても、構造躯体の側壁、隔壁、底版との間で打継ぎ部が必ず生じる。打継ぎ部は他の部位と比較して脆弱であり、耐久性上や水密性上の弱点となる。申らは、この打継ぎ部の透過性に及ぼす打継ぎ時間間隔の影響を調べ、打ち継ぎ部の細孔構造に関して報告している[59]。この報告によれば、打継ぎ面に近い箇所では、それ以外の箇所に比べ、細孔径  $0.1\sim 1\mu\text{m}$  の領域の細孔量が多くなっているとしている。また、打継ぎ面を挟んで先打設部分と後打設部分における  $0.1\sim 1\mu\text{m}$  の細孔量を比較すると、先打設部の構造がより粗く、その傾向は打継ぎ面に近いほど強まっているとしている。なお、これらの要因については、先打設部分からのブリーディング水の上昇に起因しているとしている。

また、氏家らは、打継目の処理方法および処理深さを変えて打継目を有するコンクリートを製作し、持続引張応力および繰返し引張応力が作用した場合の一体型および打継型のコンクリートの透気性状を力学特性とともに調べている[60]。この報告によれば、①静的引張応力が作用することにより打継ぎ目の透気係数は大きくなり、打継ぎ目の処理方法によってその増加の割合は異なる、②繰返し引張応力の作用により、一体型コンクリートおよび打継目の透気係数は繰返し回数とともに増加し、引張応力が作用していない状態での透気係数に対する割合で比較すると、その増加率は打継目の方が大きい、としている。

一方、打重ねのケースにおいても、打重ね時間の遅延により、コールドジョイントの発生に伴う打重ね面の性能の低下が危惧される。浦野らは、暑中環境下におけるNG 地下タンクの底版コンクリート打設（厚さ 8m、面積  $4500\text{m}^2$ ）に際して、打設、配合・施工面からのコールドジョイント発生防止対策、および施工時の品質管理方法について検討している[61]。対策の選定では、打重ね面の簡易一面せん断試験および凝結試験を基に、プロクター貫入抵抗値を打重ね面性能の評価指標として採用し、打継ぎ処理を行った場合と同等以上の打重ね面性能が得られるような対策を選定した。また、品質管理方法としてバイブレータ試験、人的感度試験を導入することにより、良質な底版コンクリートを施工することができたとしている。

#### ハ. 部材寸法および養生条件が及ぼす影響について

小林らは、打設条件に起因する異方性とコンクリート中の腐食因子の移動に関して報告している[62]。報告によれば、①コンクリートの打設方向とこれに直角な方向とでは、アルカリシリカ反応による膨張性状、酸素の拡散性状、塩素の浸透性状などが異なること、②この傾向は一層の打ち込み高さが大きくなった場合、同一方向でも上部と下部の差が大きくなることなどを明らかにしている。また、このような不均質性が生ずる原因として、①打ち込み直後のブリーディングを伴う材料分離によって、鉛直方向に連続した毛管空隙と骨材下面の空隙が形成されること、②打ち込み高さが大きくなるほど、水の分離による上昇のために上部のコンクリート組織が下部のものに比べて多孔性を増すことなどを指摘している。

また、樺山らは、施工条件として部材寸法と養生に着目し、構造体コンクリートの圧縮強度および物質移動抵抗性の関係に及ぼす影響の定量化を目的とし、実験的検討を行っている[63]。部材寸法に関しては、部材模擬供試体を製作し、高さ方向の反発度、表面透気係数の変動を測定しており、その結果、コンクリートのブリーディング量と高さ方向による影響程度を確認できたとしている。また養生条件に関しては、算出した圧縮強度と透気係数の両者が影響を概ね反映する結果となったとしている。

さらに、湯浅らは、フライアッシュを用いたコンクリートの表層から内部にわたる不均質性について、水セメント比、フライアッシュの置換率、表層からの距離および乾燥開始材齢別に細孔径分布の観点から検討している[64][65]。報告によれば、フライアッシュを添加したコンクリートでは、乾燥開始材齢に関係なく、粗大な径に細孔量のピークがみられやすくなるとしている。また、乾燥開始材齢が早い程、粗い細孔が残る層が表層より深い層まで及ぶことや、層として乾燥に起因した粗大な径が残るかどうかは、乾燥材齢によるとしている。

### (c) 充填材

a.項の「施工方法・技術に関する調査」において、充填材に用いる材料としては、プレパックドコンクリート用の注入モルタルに使用する材料と同等のものを用いることが有効と考えられていると述べた。そのため、注入モルタルの物性値に関する情報の収集を試みたが、調査の結果、プレパックドコンクリートとしての施工条件と物性値に関する検討事例は多数あったが、注入モルタル単体の物性値に関する検討事例は検出されなかった。そこで、プレパックド用注入モルタルに限定せず、モルタルで検討された事例を調査した。

澁谷らは、屋外暴露したモルタルについて、暴露後の細孔構造の変化と環境変化養生による細孔構造の変化を調べるとともに、細孔構造と耐凍害性との関係について調べている[66]。この報告によれば、暴露により細孔構造が粗大化し、耐凍害性に影響を及ぼす40~2000nmの細孔量の増加を確認し、細孔量の変化に対して、温度の影響が大きかったとしている。また、暴露により、40~2000nmの細孔量が増加しただけでなく、インクボトル細孔量の増加が確認されたとしている。

上述の環境条件によって細孔構造が変化することは、前項の構造躯体のコンクリートに関する調査でも同様の事象が確認されている。換言すれば、部材寸法や養生条件によって物性値が変動する事象は、注入モルタルでも同様に生じると考えられる。特にモルタルの場合、コンクリートに比べ単位水量が多くなり、骨材量が少なくなることから、ブリーディング、収縮作用が物性値に及ぼす影響が、コンクリートより顕著になると予想される。

## 2) ひび割れ発生に関する情報収集

本項では、セメント系人工バリア材料の施工において、部材ごとに懸念されるひび割れの形態（ひび割れ幅、形状および発生場所の傾向等）と、物質移行特性を評価する観点でのひび割れの取り扱い（許容範囲、発生制御等）に関する情報・知見を調査した。

c. ひび割れの形態

(a) ひび割れの発生要因

コンクリート構造物において、ひび割れの要因になると考えられるものは多い。コンクリートのひび割れ調査、補修・補強指針-2009- [67]では、特に頻度の多いひび割れの発生要因として、表 3.2.1-8 に示すようなものが挙げられているが、処分施設の立地場所が定まらなないと対処できない要因もあるため、ここで、本調査で対象とするひび割れの発生要因を絞り込む。

まず、表 3.2.1-8 のうち、構造・外力および使用環境に起因するひび割れについては、想定する環境条件が定まっていないことから対象外とする。また、不適当な施工に起因するひび割れについては、不確実性に関しては本項では扱わず、一定の品質・施工管理は実施されることを前提とし対象外とする。さらに、使用材料の選定により回避できる要因（例えば、低品質骨材の使用など）、も対象外とし、セメント系材料の特性として排除できない、次の要因を対象とする。

- ・沈下、ブリーディング
- ・セメント水和熱
- ・乾燥収縮、自己収縮

表 3.2.1-8 ひび割れの発生要因[67]

分類		発生原因	
材料	使用材料	セメント	セメント凝結異常 <b>セメント水和熱</b> セメント異常膨張
		骨材	骨材中の泥分 低品質骨材 反応性骨材 (ASR)
	コンクリート	コンクリート中の塩化物 <b>沈下・ブリーディング</b> <b>乾燥収縮</b> <b>自己収縮</b>	
施工	コンクリート	練混ぜ	材料の不均一 長時間の練混ぜ
		運搬	ポンプ圧送
		打込み	不適当な打込み順序 急速な打込み
	養生	締固め	不適当な締固め
		養生	硬化前の振動、載荷 初期養生中の乾燥 初期凍害
	打継ぎ	不適当な打継ぎ処理	
	鋼材		鋼材配置の乱れ かぶり(厚さ)の不足
分類		発生原因	
施工	型枠	型枠	型枠のはらみ 型枠からの漏水 型枠の早期除去
		支保工	支保工の沈下
使用環境	熱、水分作用	温度、湿度	不適当な打重ね 充填不良
			環境温度・湿度の変化 部材両面の温度・湿度差 凍結融解の繰返し 火災 表面加熱
	化学作用		酸・塩類の化学作用 中性化による鋼材発錆 塩化物浸透による鋼材発錆
構造・外力	荷重	長期的	設計荷重以内の長期的な荷重 設計荷重を超える長期的な荷重
		短期的	設計荷重以内の短期的な荷重 設計荷重を超える短期的な荷重
	構造設計 支持条件		断面・鋼材量不足 構造物の不同沈下 凍上

(b) ひび割れの発生・進展メカニズム

イ. 初期段階におけるひび割れ

施工後、材齢初期の段階においては発生するひび割れとしては、コンクリート打込み直後に生じるプラスチック収縮ひび割れや、沈みひび割れが挙げられる。これらのひび割れは、コンクリートの沈下・ブリーディング、初期養生中の急激な乾燥など

が発生要因となる。

プラスチック収縮ひび割れは、まだ固まっていない状態のコンクリートから、急激に水分が蒸発することで、外気と接するコンクリート打設表面がこわばることで生じるものである。急激な水分蒸発を促進する風、温度、湿度等が影響し、特に風速が速くなると水分蒸発量が多くなり、ひび割れは発生しやすい。

沈みひび割れは、コンクリート打設後に生じるブリーディングや沈降により生じるひび割れで、埋設鉄筋や型枠、部材形状によって留まる部分と沈み込む部分の間に引張力が作用して生じる。打設面では、配筋に沿ったひび割れパターンになりやすく、部材側面では、急速な打込みや締固め不足による目詰まりがひび割れの起因となりやすい。

#### ロ. 硬化後の体積変化によるひび割れ

初期材齢からしばらく経過すると、コンクリートは体積変化が生じ、これに伴う収縮ひび割れが発生する。コンクリートは、硬化に伴う自己収縮、水分逸散に伴う乾燥収縮、環境条件の変化に伴う膨張・収縮、水和熱に伴う膨張・収縮などで、体積が変化する。特に、部材の長手方向の体積変化が大きくなる。コンクリートは圧縮に強く、引張に弱い材料である。このため、体積変化した部材が拘束されると、収縮拘束によって引張の発生する部位では、容易にひび割れが発生する。ひび割れの原因としては、セメント水和熱、コンクリートの乾燥収縮、自己収縮、環境温度・湿度の変化、部材両面の温度・湿度差等が挙げられる。

#### (c) ひび割れ幅、形状および発生場所の傾向

##### イ. 支保工

NATM で施工された覆工コンクリートでは、トンネル天端付近において軸方向に伸びるひび割れがしばしば確認される。ひび割れ要因としては、地圧の他に、吹付けコンクリート面の凹凸などによる外部拘束、内空側と地山側との収縮量の差（内部拘束）が挙げられる。このひび割れは、地圧によるひび割れに類似するため、維持管理段階における健全度評価を困難なものとしている。

高山らは、このひび割れの発生メカニズムを明らかにするため、実際の坑内環境と施工条件を模擬した模型試験とそのシミュレーション解析を試みている[68]。その結果、吹付けコンクリート面の凹凸などによる外部拘束がない覆工コンクリートにおいて、ひび割れの発生に寄与すると考えられる内部拘束を数値解析で適切に表現するためには、「湿気-応力連成解析」を行う必要があるとしている。

##### ロ. 構造躯体

人工バリアの構造躯体は、壁のような部材が想定される。コンクリートのひび割れ調査、補修・補強指針-2009-の壁部材におけるひび割れの事例[67]によれば、このような部材断面では、長手方向の長辺の体積変化が大きい。地中梁や地盤などによって壁の下部が拘束されるような場合は、下部が引っ張られた状態になり、下部の端部や中央においてひび割れが発生する。このように、一辺だけを拘束した時や引張外力を受けると、拘束や引張外力を受けた辺にひび割れが生じる。

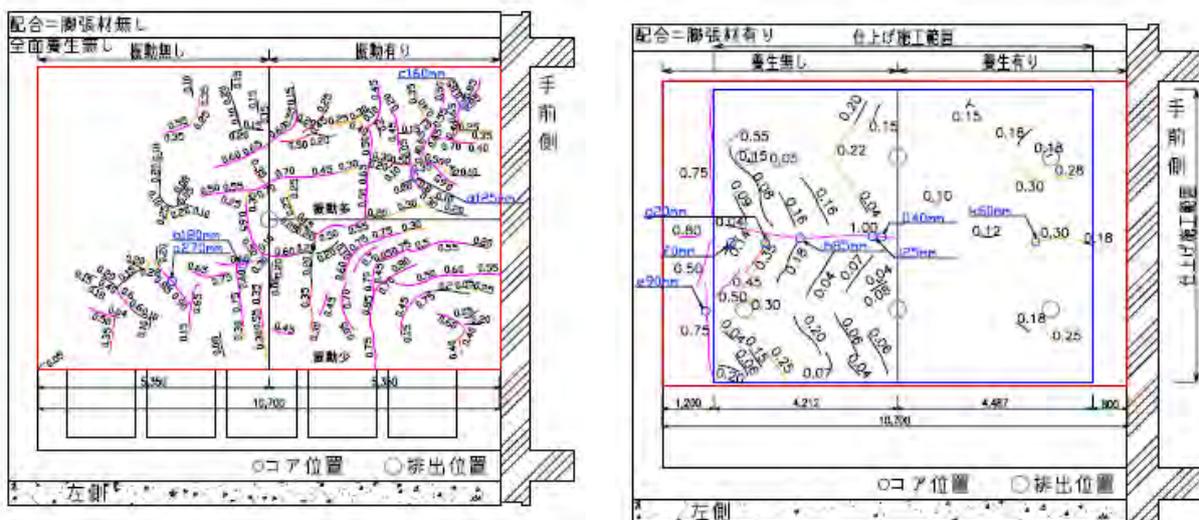
また、部材断面で、内部と表面で体積変化が異なると、大きく収縮する部位で、いわゆる内部拘束によるひび割れが生じる。厚い部材や部材の角部では、内部よりも表面の乾燥が大きく、収縮も大きくなるため、ひび割れが生じやすい。また、厚い部材では、躯体内部で水和熱により温度が高くなって部材が膨張し、表面は熱の逸散により温度が低くなるため、内外に膨張量に差が生じ、表面に引張力が発生してひび割れが生じやすくなる。

#### ハ. 充填材

余剰深度処分施設の実証試験に関する報告書では、上部充填材および廃棄体間充填材の現場施工試験の結果として、ひび割れ、隙間の状況に関して報告されている[45]。

上部充填材のひび割れ状況を図 3.2.1-6 に示す。同充填材の現場施工試験では、平成 21 年度と 22 年度に、それぞれポンプ圧送による打設（膨張材無し、養生無し、振動有無で比較）とバケットによる打設（膨張材あり、養生有無で比較）が実施されている。報告によれば、ポンプ圧送による打設では広い範囲でひび割れが認められ、振動を加えることによってさらにひび割れが助長されている。これに対し、バケットによる打設では、膨張材の効果によりひび割れは少なくなり、さらに養生を行うことでひび割れが低減されたとしている。

一方、廃棄体間充填材の現場施工試験では、模擬廃棄体と充填材の間にひび割れあるいは隙間が生じたとしている（図 3.2.1-7 参照）。この要因について、同報告書では、充填材の周辺部材（構造躯体、模擬廃棄体）が充填材の水分を吸収したためとしている。なお、この対策の一つとして、充填材打設前にコンクリートピットに散水する方策を挙げているが、周辺にはベントナイト系の緩衝材が施工されることから、散水する方策が適切か、検討の余地があるとしている。



(a) ポンプ打込みでのひび割れ状況

(b) バケット打込みでのひび割れ状況

図 3.2.1-6 上部充填材のひび割れ状況[45]



図 3.2.1-7 充填材の隙間とひび割れ[45]

d. 物質移行特性に関連するひび割れの取り扱い

(a) 許容範囲

一般の土木建築構造物におけるひび割れ幅の許容範囲に関しては、コンクリート工学会から刊行されている「コンクリートのひび割れ調査、補修・補強指針」において、部材の要求性能や使用環境に応じた指針が示されている[67]。同書に記されている防水性・水密性の観点からのひび割れの部材性能への影響を表 3.2.1-9 に示す。これによると、防水性・水密性が要求される部材における許容ひび割れ幅は、0.05mm が目安となっている。

表 3.2.1-9 防水性・水密性の観点からのひび割れの部材性能への影響[67]

環境条件		常時水圧作用環境下		左記以外	
部材厚(mm)		180 未満	180 以上	180 未満	180 以上
ひび割れ幅 : w(mm)	0.20 < w	大	大	大	大
	0.15 < w < 0.20	大	大	大	中
	0.05 < w < 0.15	中	中	中	小
	w < 0.05	小	小	小	小

注記) 評価結果「小」「中」「大」は以下の通り

小：ひび割れが性能低下の原因とならず、部材が要求性能を満足する

中：ひび割れが性能低下の原因となるが、軽微（簡易）な対策により対処が可能

大：ひび割れによる性能低下が顕著であり、部材が要求性能を満足していない

人工バリア建設におけるひび割れ幅に関する検討としては、余裕深度処分施設に用いる低拡散層の実効拡散係数について、部材の表面積に対するひび割れ開口部の面積比率により評価した事例がある。庭瀬らは、長期の劣化現象を考慮した各変質部位の実効拡散係数を、概念を考え説明している[69]。すなわち、モルタルまたはコンクリートの低拡散層部位の実効拡散係数は、①健全部の実効拡散係数、②ひび割れや打継

目のような繋がりを持った空隙部、③主にセメント系材料の溶脱によって空隙構造が粗くなった変質部の比率により評価できると想定している。また、ひび割れや打継目の劣化による連続空隙の拡散影響を部材の表面積に対するひび割れ開口部の面積比率で評価し、0.05%以下にするとしている。

なお、ひび割れ箇所の水密性に関する研究では、ひび割れ箇所の閉塞挙動に関する研究事例がある。例えば福田らは、高強度高緻密コンクリートを用いた放射性廃棄物処分用コンクリート容器に関する研究の一環として、意図的に亀裂を入れた同コンクリートの試料を水中に浸漬させ、亀裂箇所が閉塞していく挙動を、マイクロフォーカス X 線 CT により捉えている[70]。

また、コンクリートの自己治癒効果を積極的に取り入れた検討事例もある。山田らは、水粉体比 W/P が 30～50%の領域における膨張コンクリートに一軸引張による貫通ひび割れを生じさせ、緊張力保持のもとひび割れ部の観察を行い自己治癒機能について確認するとともに、実際の地下構造物を想定し、閉塞したひび割れ部に水圧を作用させ、その水密性状について確認している[71]。その結果、水分粉体比が 45%程度のコンクリートにおいても、ひび割れ発生後に水分供給のある場合はひび割れ治癒機能が作用するとし、特に、膨張材と無機質結晶増殖剤を混入したものは新水和生成物の析出が多く、0.4mm のひび割れを治癒し、治癒されたひび割れは 100kPa の水圧下でも高い水密性を示したとしている。

#### (b) 発生制御

壁状の大型マスコンクリート構造物では、セメントの水和熱による温度の変化や収縮に伴う体積変形が、底版から拘束されることでひび割れが発生し、耐久性や止水性などを阻害する可能性がある。このため、大型構造物を施工する際は、計画段階において、ひび割れを抑制あるいは(a)項で述べた要求性能に応じたひび割れ幅に制御するため例えば、低発熱形セメントの使用、膨張材の使用、ひび割れ誘発目地やひび割れ制御鉄筋の配置などの対策が採られている

ひび割れの発生および幅の制御については、土木学会のコンクリート標準示方書（設計編）において、ひび割れの発生確率およびひび割れ幅に関する記述がある[72]。同示方書では、ひび割れ発生確率と安全係数の関係から、ひび割れに対する対策レベルに応じた安全係数の目標値を定めることとしている。また、ひび割れ発生に対する照査では、ひび割れ指数（コンクリートの引張強度を最大引張応力度で除した値）が設定した安全係数を上回るようにすることとしている。なお、ひび割れを防止したい場合の安全係数は、1.85 以上としている。

ひび割れ指数とひび割れ幅の関係について、外部拘束が卓越し、内部拘束、乾燥の影響を受けた壁構造モデルの実験結果を元にして、ひび割れ幅－ひび割れ指数－鉄筋比との関係で整理されている[72]。同示方書では、解析結果等からひび割れ指数を算定し、これらの関係よりひび割れ幅を算定することができるとしている。

なお、ひび割れ幅－ひび割れ指数－鉄筋比との関係からひび割れ幅を予測した事例としては、石田らが、放射性廃棄物処分場における鉄筋コンクリート製ピットを建設

し、操業する過程において発生するひび割れについて、そのひび割れ幅および本数の予測を試みている[73]。具体的には「セメント水和熱」「廃棄体荷重」「充填材荷重」を考慮し、水密性に最も大きな影響を及ぼす貫通ひび割れについて予測している。なおこの報告において、実構造物との比較検証はなされていないが、に示すモデルで解析を行った結果、低熱ポルトランドセメント、フライアッシュ、石灰石微粉末、膨張材および石灰石骨材を適用することで、躯体を貫通するひび割れは生じるものの、ひび割れ幅は 0.2mm 以下に制御できるとしている。

### 3.2.2 非破壊検査技術に関する検討

3.2.1 の文献調査の結果にもあるように、人工バリアにおけるセメント系材料を使用する部材に関し、設計や施工方法によるが、ひび割れの発生が懸念される。第2次 TRU レポート[1]におけるセメント系材料の変質挙動の解析では、ひび割れの有無を考慮した拡散係数及び透水係数の設定としており、ひび割れを考慮した長期挙動評価がされている。人工バリアのセメント系材料を使用した部材のひび割れを把握することは、拡散係数、透水係数等の特性値の信頼性の向上により、人工バリアの長期挙動評価による成立性の信頼性にも資するものと考えられる。

そこで、平成 24 年度までに検討している、セメント系材料への適用性が高いステップパルサーを使用した超音波による非破壊検査手法[44]を適用した技術の検討を進めることとして検討課題等の抽出を行った。

#### (1) 本計測手法の特長と平成 24 年度までの成果

本検討で使用するステップパルサーを使用した計測手法に関して説明する。本検討で使用する、ステップ型の探傷機は、近年、複合材料やコンクリート試験体の超音波計測に対する、有効性が検証されている。図 3.2.2-1 はパルサーによる励振波形と発生する超音波の送信波形、さらにその周波数特性を模式的に示したものである。図 3.2.2-1 の上段は通常探傷に使われる市販探傷機を示す。このパルサーの励振波形はスパイク波であり、スパイク波で圧電素子を励振した場合の典型的な送信波形は理想的には 1 波となる。実際は、素子共振で多数の波数が得られるが、探触子内にダンパーを入れてこの共振を抑えると、数波の波形で送信されることも多い。この送信波形を、FFT により周波数解析すると、右欄に示すような中心周波数にピークを持つスペクトラムが得られる。スペクトラムの幅は、送信波の波数が多いほど狭帯域となるが、いずれにしても中心周波数を中心にしたピークを示す。通常の減衰の小さい材料の探傷は、このピーク周波数のエネルギーをそのまま使って行なわれ、スペクトラムのピーク振幅と受信波形振幅は、伝搬に応じて両者同様にそのまま減少していく。しかし、高減衰材料では、青点線で示したように、高周波数で大きな減衰を生じるため、高周波数成分が極端に減衰し赤線で示すようにエネルギーは著しく減少する。

一方、図 3.2.2-1 の下段の励振波形をステップ状にしたステップパルサーでは、送信波形は理想的には半波を示す。実際に探触子設計で、できるだけ半波に近い送信を実現すると、そのスペクトラムは右に示すように、低周波数が非常に広い超広帯域特性を示す。十分な低周波数成分を持つので、今度は青点線のように高周波数が大きく減衰する大減衰部材でも、高周波数成分は減衰するものの、赤線のように低周波数に十分なエネルギーが残って伝搬する。このため、両者を比較すると、通常のスパイクパルサーでは、大きな減衰で計測できない部材でも、ステップパルサーでは計測が可能である。ただし、ステップパルサーでは、エネルギーの中心は広帯域特性を反映して低周波数側に移動するため、伝搬波形は間延びした低周波数波形として伝搬することになる。そのため、ステップパルサーは大減衰材料の超音波計測に有効である。

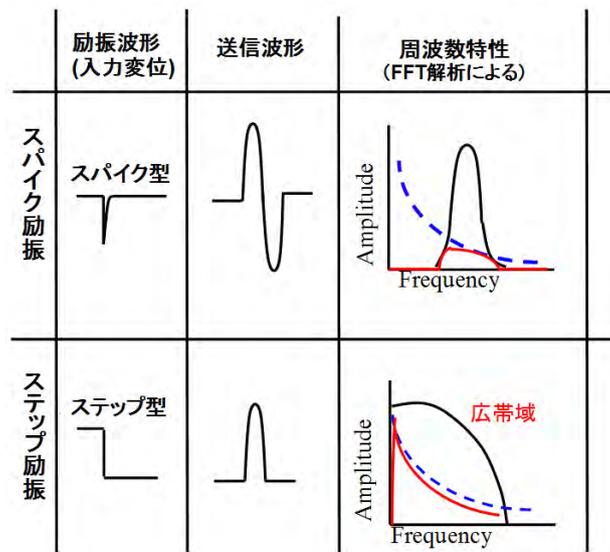


図 3.2.2-1 超音波パルサーの励振波形と発生する超音波の周波数特性

平成 24 年度までにこのステップパルサーを使用したコンクリートの欠陥探査手法の検討を実施した。対象とするコンクリートは圧縮強度が  $200\text{N/mm}^2$  の高強度高緻密コンクリートとし、探査対象は、厚さ  $200\text{mm}$  部材における裏面から発生するひび割れである。

ステップパルサーによる探傷手法について、先ず、スパイクパルサーによる探傷手法との比較試験を実施した。その結果、 $0.2\text{mm}$  幅のスリット状のひび割れについて、スパイクパルサーでは励振電圧  $1000\text{V}$  にて探傷を実施した結果に対し、ステップパルサーでは励振電圧  $30\text{V}$  にて同様なエコー波形が得られることを確認した。これによりステップパルサーによる探傷手法は、目標とする  $0.05\text{mm}$  幅のひび割れの探傷への適用性が高いと判断し、実際の容器のひび割れに近い  $0.05\text{mm}$  幅を目標とした自然欠陥の探傷を実施した。その結果、 $0.06\sim 0.07\text{mm}$  程度のひび割れ幅の自然欠陥が探傷できるところまでの適用性を確認した。今後、超音波の指向性を高める方法や映像化手法等の適用により、欠陥長さ方向の検査精度や目標である  $0.05\text{mm}$  幅のひび割れの検出可能とする検討が必要としている。以下に、検討成果の詳細を示す。

高強度高緻密コンクリートの自然欠陥(ひび割れ幅  $0.05\text{mm}$  程度)の検出へのステップパルサーによる超音波探傷法の適用に関して計測を行い検討した。その結果、自然欠陥からのエコーが得られ、ステップパルサーの有効性を確認した。ただし、高強度高緻密コンクリートでは、き裂コーナーエコーとき裂端部エコーの分離が困難であり、探触子から発信される超音波の指向性の影響が考えられた。しかし、探触子の走査によるエコー振幅の急落が確認され、サイジングに利用できる可能性が高い。現時点では、ひび割れ幅  $0.06\sim 0.07\text{mm}$  程度まで検出でき、測定精度や信頼性については、今後検証する必要がある。

ステップパルサーによる探傷に関する適用範囲を調査するため、高強度コンクリートで計測を行った。その結果、現状の計測システムでは超音波の伝搬における減衰の影響が大きいため、SN 比が確保できなく、人工欠陥において欠陥コーナーエコー及び端部エコーの同定が難しい結果であった。様々なコンクリートへ適用範囲を広げるには SN 比の改善が課題で

ある。

次に、平成 24 年に抽出した検討課題に対する方策を示す。まず、下記 1)の基本的な欠陥探傷技術の向上が必要であることから、本検討では 1)を対象として検討を進める。

- 1) ステップパルサーによる欠陥探傷技術を向上させる必要がある。
  - ・ 欠陥コーナーエコーと端部波エコーの分離が難しい点に関しては、低周波数（500kHz で送信しているものの伝搬に伴い 100kHz 程度に周波数は低下していると考えられる）超音波による指向性の低下が原因と考えられる。指向性の改善には、1MHz 程度を念頭に置いた高周波数化、あるいは集束くさびを用いて指向性をある程度コントロールする方法が考えられる。なお、いずれも計測時の送信音圧の低下、散乱ノイズの増加も生じると考えられるため、探傷時の SN 比で導入効果を判断する必要がある。
  - ・ 加えて、大振幅超音波計測システム(大電圧パルサー、積層探触子システム)や送信波形の SN 比改善システム(探触子の変更、コンポジット探触子の可能性)の利用検討も考えられる。
  - ・ TOFD 法等で使用される映像化技術も欠陥を検出する精度の向上に有効である。
- 2) 実際の容器のひび割れを考慮すると、複数のひび割れ、斜めのひび割れを検出する技術が必要である。そのためには、2 探触子法等を適用した技術の開発が必要である。
- 3) 超音波の伝搬特性に温度が影響し、廃棄物により容器の温度の上昇及び容器断面の温度分布が発生する可能性があることから、探査手法において温度に対するキャリブレーションの方法を検討する必要がある。

## (2) 実施概要

ステップパルサーを用いた超音波による非破壊検査手法を人工バリアのセメント系材料に適用するにあたり、まず、平成 24 年度までの成果からの検討及び予備的な試験を進めるにあたり、再現性を確認する実験を行った。

次に、平成 24 年度までの検討において見出された、1 探触子斜角探傷によるコンクリート中のき裂端部の同定方法として、エコーの振幅の急落より判断出来た点に関し、系統的にデータを取得し、詳細な検討を行った。

さらに、欠陥コーナーエコーと端部波エコーの分離が難しい点に関しては、高精度 FEM を用いたシミュレーションで本計測を解析し、集束くさびを使用したフォーカス斜角探触子は、本計測に有効であると推定されたことから、フォーカス斜角探触子を試作し、き裂端部波の同定性能の向上について、有効性を検証した。

加えて、今後、高強度高緻密コンクリート、あるいは高強度コンクリート等を現場施工し、施工時のき裂計測を広範な実機で実用することを念頭に、検討・克服すべき技術課題について、抽出した結果を付記した。

(3) 平成 24 年度までの計測結果の再現性確認

平成 25 年度の試験による検討を進めるにあたり、平成 24 年度までの成果との継続性を確認するため、再現性の確認を実施した。本実験では、主に受信波形と感度を確認する目的で行ったもので、試験体は計測波形の SN 比が高い高強度高密度コンクリートを用いて実施した。図 3.2.2-2 に計測方法を示す。

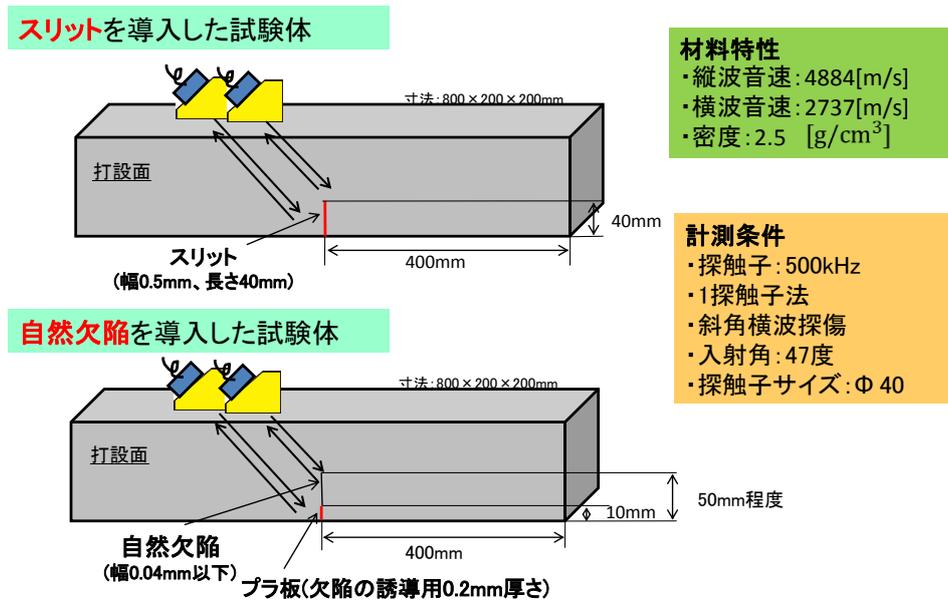


図 3.2.2-2 高強度高緻密コンクリート試験体での計測方法

測定は平成 24 年度の報告同様、スパイクパルサーとステップパルサーを比較する条件(φ 40mm の 500kHz 探触子)で、まずスリット導入試験体について、コーナーエコー計測時の RF 波形を図 3.2.2-3 に、スリット端部エコー計測時の RF 波形を図 3.2.2-4 に、それぞれ示す。

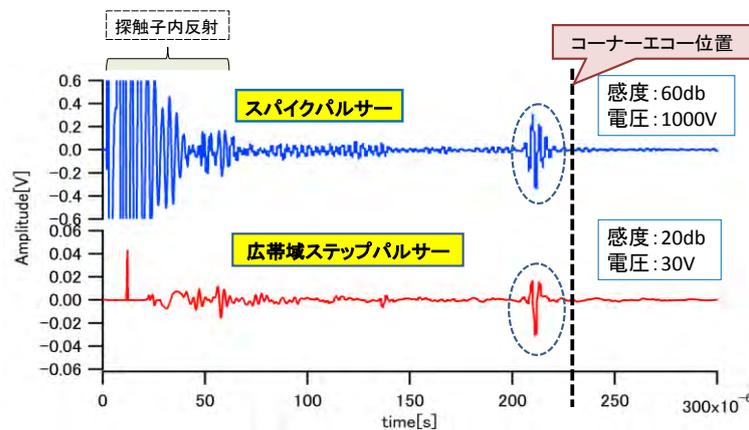


図 3.2.2-3 スリットコーナーエコー計測時の RF 波形(高強度高緻密コンクリート)

図 3.2.2-3 のコーナーエコー計測では、既存のスパイクパルサーで 1000V 励振し、60dB の増幅条件で計測したのに対し、コンクリート計測用ステップパルサーでは、30V 励振で 20dB の増幅で明瞭なコーナーエコーが得られており、計測感度についてステップパルサーは、極めて有効であることが確認できる。またスパイクパルサーでは、受信エコーは波数が多く、狭帯域特性を示すのに対し、ステップパルサーでは、波数の少ない広帯域波形が受信できており、感度の差異は設計通り、計測系の帯域の差異に起因するものと推定できる。一方、スリット端部エコーの計測結果を、図 3.2.2-4 に示す。

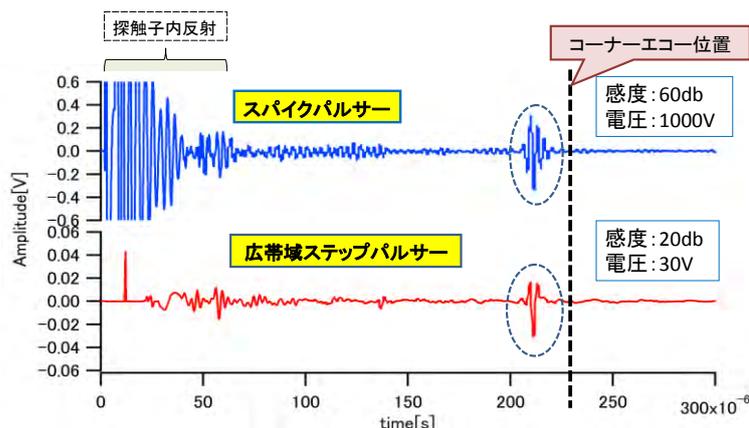


図 3.2.2-4 スリット端部エコー計測時の RF 波形(高強度高緻密コンクリート)

図 3.2.2-3 と比較して、図 3.2.2-4 のステップパルサーによる端部エコー波形は同様に良好な広帯域波形を維持できており、計測感度のアドバンテージも同様に極めて高い。

次に、ステップパルサーを用い、自然き裂試験体でのき裂コーナーエコーとき裂端部エコーを計測した結果を図 3.2.2-5 に示す。

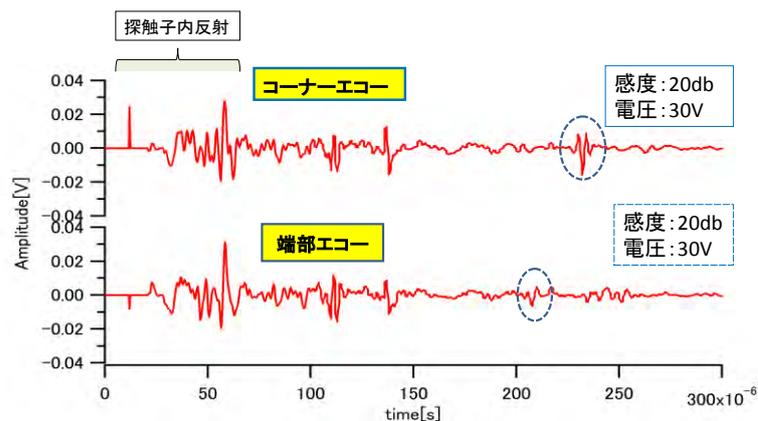


図 3.2.2-5 自然欠陥き裂端部エコーとコーナーエコーの RF 波形  
(高強度高緻密コンクリート)

自然き裂では、き裂コーナー開口部に、き裂導入時に使ったプラ板があるため、コーナーエコー振幅が大きく低下するものの、コーナーエコーは十分 SN 比で同定できる。一方き裂

端部エコーは、き裂開口が小さいため、スリットの場合に比べ感度が落ち、SN 比が大幅に悪化する。以上の計測結果は、基本的にはこれまでの報告同様であり、平成 24 年度までの試験結果の再現性を確認した。さらに、高強度コンクリートについても計測を実施したが、平成 24 年度の試験結果と同様に、き裂端部エコーの検出は困難だった。

#### (4) 端部エコーの同定について

横波斜角法を用いる標準的端部エコー法では、実機計測において、図 3.2.2-5 で計測したコーナーエコーから欠陥の有無を判別し、検出した欠陥について探触子を走査して欠陥端部エコー振幅の最大位置を探すことで、単純な幾何から欠陥寸法を計測する。通常の鋼材の計測等では 2~5MHz 程度の周波数の計測において、端部エコーは独立した明確な振幅ピークを示すことから、欠陥端部を容易に同定することができる。

しかし本計測の場合、図 3.2.2-5 で示すようにき裂端部エコーの振幅と SN 比が高くないため、振幅のピーク位置を用いるき裂端部同定の困難さがあることを、平成 24 年度の検討でも指摘した。平成 25 年度は、探触子を試験体表面で走査し端部波同定を試みる場合の振幅挙動を、系統的に評価した。まず、図 3.2.2-5 に示す高強度高緻密コンクリートに導入した、き裂の端部エコーについて、探触子走査時の振幅計測に係る計測結果を、図 3.2.2-6 に示す。

コーナーエコーのピーク位置は、明確に計測できるものの、端部に向かって走査すると、コーナーエコー位置から RF 波形で左側に移動しながら振幅は徐々に低下し、端部エコー振幅のピーク曲線と、時間軸的にも重なる様になり、図 3.2.2-6 に見るように端部エコーのピーク位置の高精度同定は容易でない。これは自然き裂端部エコーの振幅が小さく、計測時の SN 比が足りないためとも考えられることから、スリット試験体でも同様の計測を行った結果を、図 3.2.2-7 に示す。

図 3.2.2-6 と比較すると、自然き裂の開口部にプラ板が入っていることもあって、スリットの方がコーナーエコー振幅は高く、走査に伴う振幅低下もわずかに大きい。また端部エコーについては、自然き裂に比べスリットでは 20dB 程度振幅が大きい。しかし、図 3.2.2-6 と図 3.2.2-7 を比較して、端部エコーのピーク同定はスリットの方が特に容易な訳ではない。以上より、欠陥の有無・寸法が分からない場合の探傷・サイジングについては、端部エコー同定のための何らかの改善が不可欠である。

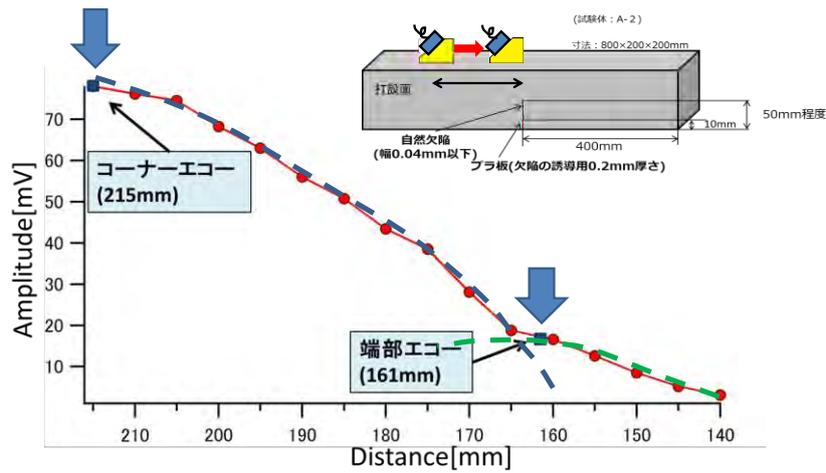


図 3.2.2-6 端部同定のための端部エコー振幅挙動の計測結果(自然き裂)

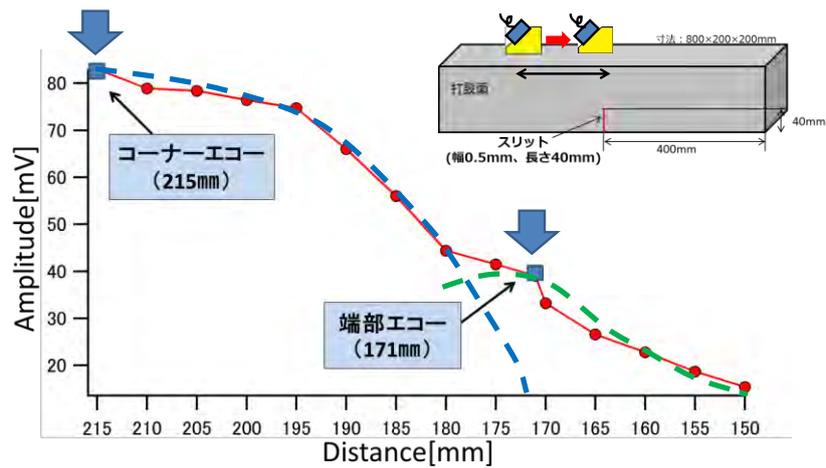


図 3.2.2-7 端部同定のための端部エコー振幅挙動の計測結果(スリット)

ここで見られた、き裂端部エコーが同定しにくい問題の原因としては、低周波数では超音波の指向性が悪くなることが上げられる。対策を検討するためにも、正確な現状把握が不可欠なため、以下では、本研究で用いた圧電素子、くさび等をモデル化し、超音波 500kHz のステップパルサーの伝搬挙動を、超音波伝搬に特化した FEM 解析でシミュレーションした。図 3.2.2-8 に解析結果を示す。

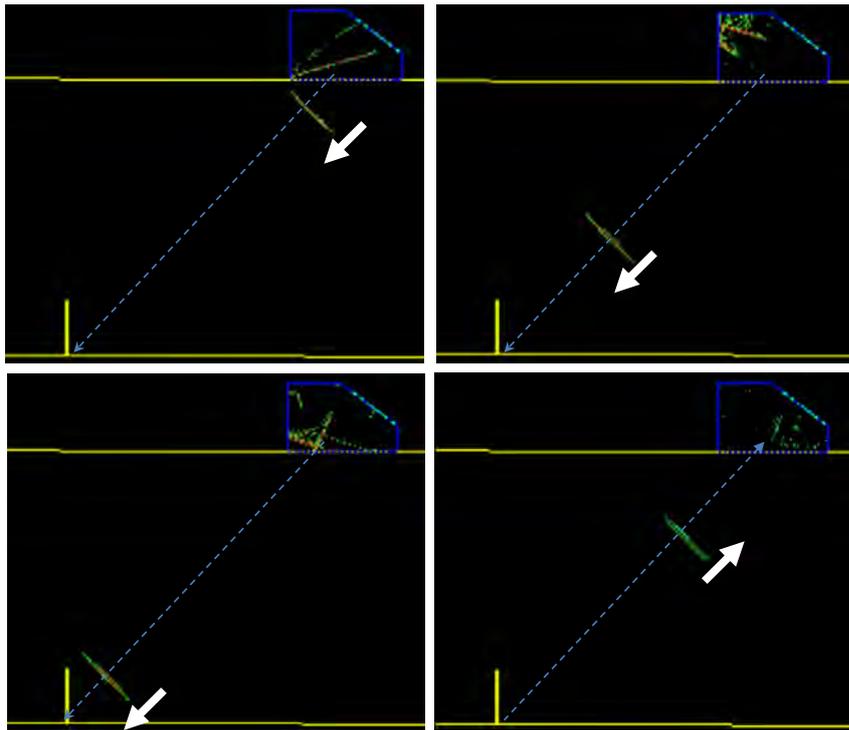


図 3.2.2-8 くさびから入射した超音波のコンクリート内の伝搬解析結果

くさびから入射した超音波は、ほぼ平面波として伝搬し、大きく拡がることなくき裂コーナーを反射して探触子に戻ることが分かる。本研究では予備実験を踏まえ、500kHzの低周波数入射でも指向性が悪化しないように、φ40mmの圧電素子を用いて斜角探触子を作製し計測に用いた。この音場の解析結果を見ると、これらの探触子設計が有効に機能し、低周波数超音波計測でも指向性は低くなっていないことが確認できる。しかし一方、40mmのき裂に対し、音場のサイズは小さくないため、これが探傷において端部エコーの同定を困難にしている主因であると推定できる。

##### (5) 斜角フォーカスクさびの提案と設計

前章の考察から、き裂端部波の同定の信頼性を向上するための対策として、音場を集束する、図 3.2.2-9 に示す斜角フォーカスクさびを考えた。これは、音速の異なる2種の樹脂を利用してくさび内に音響レンズを作り、音場を狭くすることを狙うアイデアである。樹脂の選択としては、従来くさびに使っているエンジニアリングプラスチックと、この樹脂以上に減衰の少ないポリスチレンの2種を使うこととし、45度横波斜角フォーカスプローブを提案した。

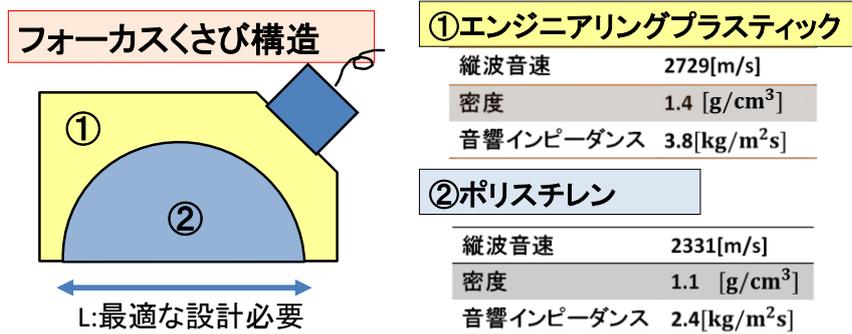


図 3.2.2-9 音場改善のために提案する新しい斜角フォーカスクさび

このフォーカスプローブの有効性を検証するため、既存のくさびの超音波伝搬解析同様、本フォーカスプローブに縦波を入射する探触子モデルを FEM で解析し、超音波伝搬挙動を検証した。L=60mm の場合の解析結果を図 3.2.2-10 に示す。これまでのくさびによる図 3.2.2-8 の音場と比較し、コンクリート入射後板厚の中心付近で、入射波はゆるく焦点を示して集束し、その後再び広がっていく。受信くさび近傍では、かなり音場は広がるものの、くさびの大きさの範囲で十分受信できていることが分かる。この技術を使えば、集束しないくさびと比べ、計測時の空間分解能は大幅に向上することが期待でき、図 3.2.2-6 の端部エコー同定においても、計測改善の有力な選択肢になると考えられる。

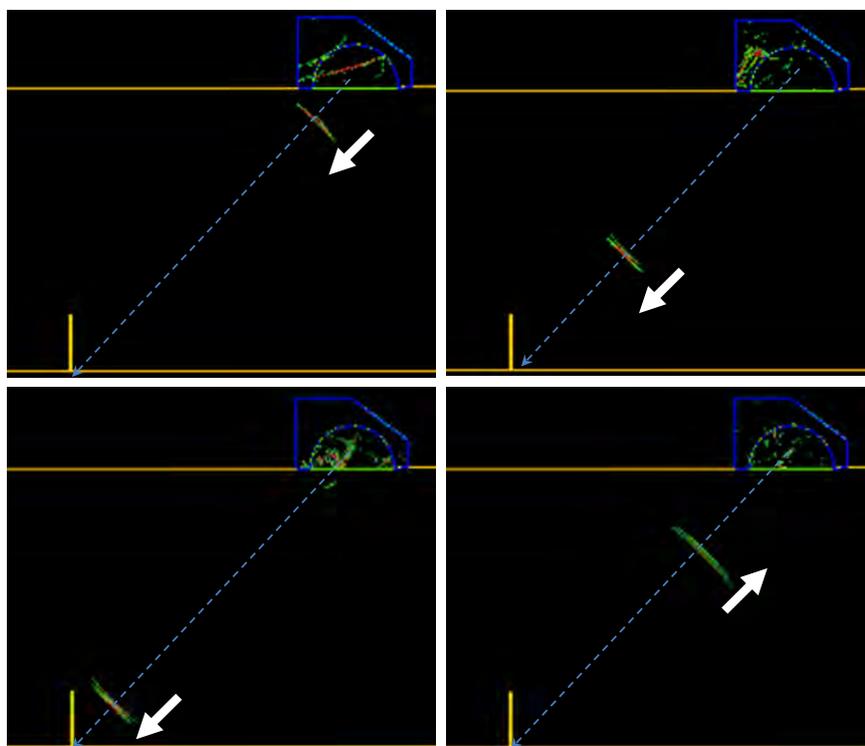


図 3.2.2-10 斜角フォーカスクさびから入射した超音波のコンクリート内の伝搬解析結果

(6) 斜角フォーカスクさびの試作

(5)の FEM シミュレーションに基づいて、40mm の欠陥計測用に設計した、L=70mm の斜角フォーカスクさびを試作した。試作斜角フォーカスクさびの外観写真を図 3.2.2-11 に示す。

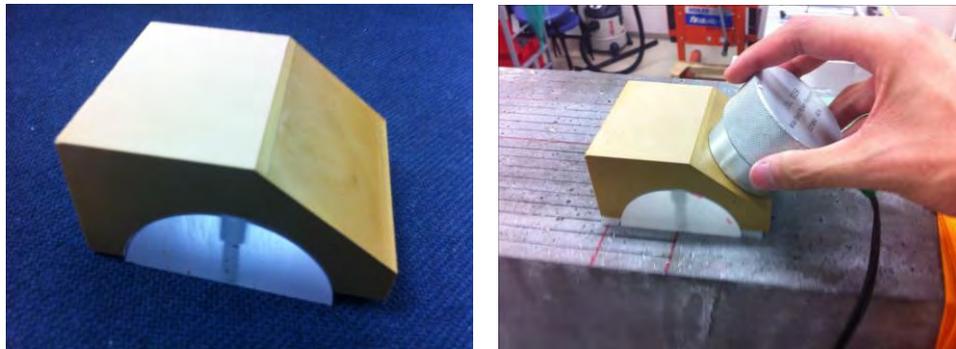


図 3.2.2-11 試作斜角フォーカスクさびの外観写真

(7) 斜角フォーカスクさびによる計測結果

図 3.2.2-7 と同様、斜角フォーカスクさびでき裂端部エコーを計測した結果を図 3.2.2-12 に示す。斜角フォーカスクさびの効果通常くさびと比べ比較した。音場の単純な比較から、斜角フォーカスクさびを使うことで集束性は向上し端部エコーの識別性向上が期待できるが、特に図 3.2.2-12 のコーナーエコーのピーク挙動を見ると、左図の通常くさびでの計測では、計測位置で 215~195mm 程度まで平坦なピークであったのに対し、右図のフォーカスクさびでの計測では、210mm 位置に明確なピークが検出でき、フォーカスクさびによる集束の結果、空間分解能の高い計測が可能になったことが確認できた。しかし、受信時の増幅条件はフォーカスクさびを用いた方が 10dB 程度高く、くさび内の減衰等により端部エコーの振幅が低下したことで、SN 比が低下して端部エコーの計測ができなかったものと考えられる。

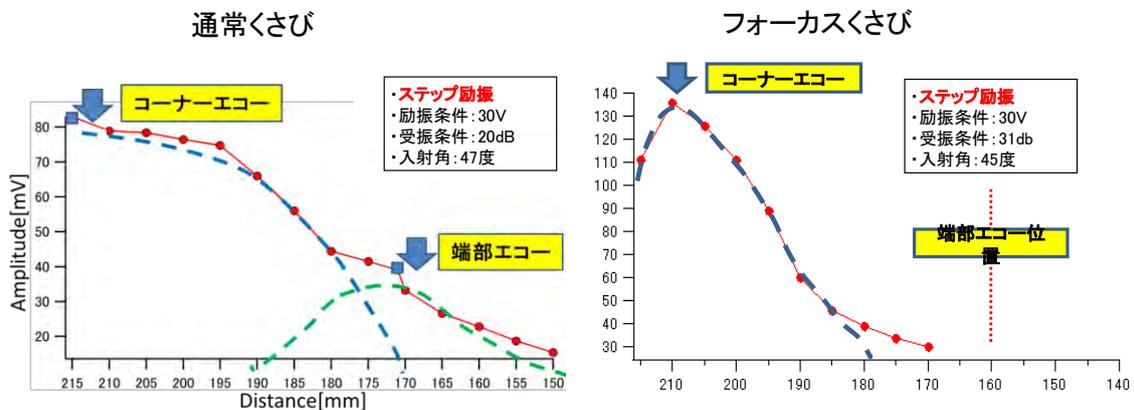


図 3.2.2-12 端部同定のための端部エコー振幅挙動の計測結果(フォーカスクさび: SLIT)

今後、フォーカスくさびレンズ加工部の密着性を向上し、フォーカスくさび内の減衰を減らす対策を試みると共に、計測装置の改良を行うことで、フォーカスくさびの優位性を検証する必要がある。

#### (8) 今後の計測ビジョンと研究計画の検討

本研究で目標とするコンクリート内のき裂サイジングは、現状の通常の端部エコー探傷技術では実現できず、提案した超広帯域計測と斜角フォーカスくさびを組み合わせることで、基本的な計測骨子を確立できる見通しを得た。

C-14 長期閉じ込め容器において、高強度高緻密コンクリート製の容器を探傷して、容器の内側に 60mm 以上のき裂がないことを保証する場合には、容器の全表面から深さ 140～200mm の範囲を精密計測する必要がある。これらの探傷要領を考えると、理想的には現状の鋼構造物等で利用される探傷技術を組み合わせ、①簡易で迅速な計測が可能なスクリーニング計測（ただし欠陥の見逃しは許されない）と、②①で拾い出した欠陥可能性部位を精密に探傷する精密探傷法、の2種を組み合わせることができれば探傷効率と計測の信頼性を両立することが容易になる。本研究では、コンクリート内のき裂のサイジングが不可欠であり、まず②の精密計測法を確立することが急務であるため、本研究では②の技術確立を優先している。

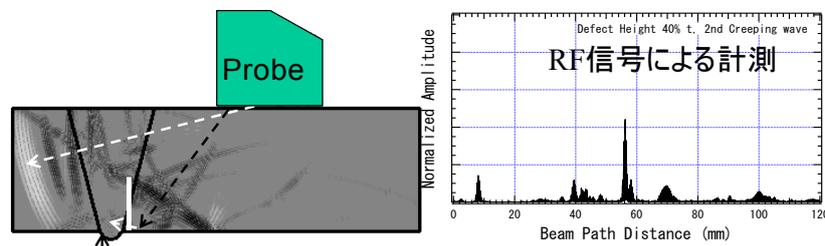


図 3.2.2-13 横波斜角法を用いた端部エコー法

本研究で検討してきた、図 3.2.2-13 に示す横波斜角法を用いた端部エコー法は、従来、②の代表的手法であり、鋼の探傷においても適用範囲が最も広く、広く用いられている。

しかしこれまで、コンクリート部材のき裂探傷を正面から取り上げた研究や応用事例は殆んど無く、作年までの本研究で、超広帯域超音波を用いた端部エコー法を適用してきたが、き裂端部エコーの同定に課題があった。しかし、今年度提案した斜角フォーカスくさびの技術を使えば、実機コンクリート計測の計測骨子について見通しが立ったと考えている。ただ、実機コンクリート部材計測を想定した場合、なお今後克服すべき技術課題が考えられるため、以下に列挙する。

- 1) 端部エコー計測では、基本的に斜角探触子を部材表面からジグザグ走査しながらの計測が求められる。鋼材では、粘性の低いグリセリン系のカプラントを使うため、探触子の走査は容易だが、コンクリートの場合通常使われるカプラン

トは粘性が高く、走査性に課題がある。直接接触する場合は、粘性の低いカプラントを用いても、再現性や信頼性が確保できることを検証する必要があり、場合によれば、タイヤ探触子等で僅かに探触子を浮かせ、隙間にカプラントを充填する方法等を試行する必要性がある。

- 2) 次に、現在使用している現有のコンクリート用ステップパルサーは、数 m の厚さの大型コンクリート部材計測用に設計された装置を流用している。従って、本研究で対象とする厚さ 20cm 程度の試験体を計測すると、表面付近に広範な不感帯があり、励振電圧を上げると表面付近の不感帯はさらに広がってしまう。現状、本研究のコンクリート試験体で、30V の励振条件が最も SN 比が高いのはこの理由による。現在の計測条件でも、感度余裕は十分あるため大きな問題はないと考えられる。しかし、計測上の不感帯となる表面近傍のき裂計測や、さらに感度を上げた、例えば高強度コンクリートの計測等で、今後励振電圧を 150V~300V に上げる場合、本システムでは不感帯が広がるだけで、有効な計測に繋がらない。従って、将来実用計測システムを構築する将来のフェーズにおいては、20cm 程度のコンクリート計測には、最適化した新しいステップパルサーの設計開発の必要性がある。
- 3) 本報告では、計測系の検証のため、コンクリート試験体は計測の容易な高強度高緻密コンクリートを用いたが、昨年まで検証してきた高強度コンクリートへの適用についても、難易度は高いがき裂のサイジングの可能性を検証していく必要がある。最大の課題は、き裂端部エコーの SN 比であり、前述のパルサーの改良や、大変位超音波の送信技術の適用も視野に入れる必要があると考えられる。

以上、②の精密探傷法としての端部エコー法のコンクリート部材計測適用について述べた。一方、欠陥の検出に特化する①については、②と比べ欠陥の有無判別のみであり、定量化は不要である。欠陥検出の信頼性が高く、簡易で迅速な計測法①が提案できれば、①で迅速に検出した欠陥のみを②で精密サイジングすればよいので、計測の低コスト化、迅速化、さらに高信頼計測が期待できる。

①には、ここで提案した斜角横波法で、特にコーナーエコーの有無のみに着目して計測する方法が、鋼部材では広く用いられているが、この方法は前述した探触子のジグザグ走査が不可欠であり、コンクリート計測を考えると、簡易法としての適用性が低い。

そこで新しいスクリーニング法として、探触子の走査が少なく計測の迅速な TOFD 法を考える。TOFD 法は、図 3.2.2-14 に示す縦波 2 探触子を用いる計測法であり、前述の端部エコー法が超音波を狭い範囲に送信し、探触子を試料表面で 2 次元に XY 走査して計測するのに対し、TOFD 法はレーダーの様に超音波縦波を広範囲に入射する。縦波は音速が早いため、横波のモード変換等の複雑な現象に関わらない単純な計測が可能と考えられている。レーダー同様、基本的に探触子を走査することなく、溶接部の検査が可能なので、図 3.2.2-14 の上図と垂直方向に 2 探触子をペア走査して受信 RF 信号を図 3.2.2-14 の下図のように走査位

置に合わせて表示すれば、表面と裏面の間に欠陥エコー像が表示できる。走査は一方向の直線走査のみであり、端部エコー法のようなジグザグ走査は不要であるため、迅速な計測ができ、探傷画像を利用することで振幅が低くても相対的なコントラストの確保ができれば、欠陥検出とともに精密なサイジングも同時に期待できる。本来、TOFD法は精密探傷法として利用されるが、石油化学の分野ではき裂のスクリーニング法として既に利用されている。しかし、原理でも示したとおり、TOFD法は超音波を広範な方向に入射する必要があり、狭い範囲に超音波を入射する横波斜角法と比べて、欠陥からの回折波振幅は小さく、これまで薄板の炭素鋼を多用する火力発電機器の検査に広く利用されているものの、厚板のステンレス鋼等の超音波減衰材を多用する原子力機器の探傷では利用が進まない等、減衰の大きい部材では計測困難とされてきた。

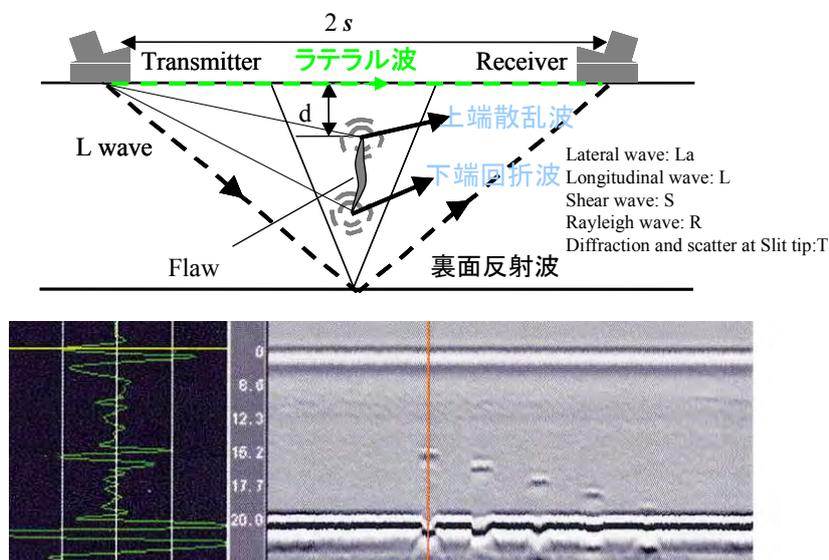


図 3.2.2-14 TOFD法の原理と深さを変えた5つの平底穴計測画像

本研究は、極めて大きな減衰部材であるコンクリートが計測対象であり、通常 TOFD法の適用は難しいと考えられている。一方、(1)の1)で課題に対する方策で示した、大変位超音波の送信技術は、低周波数超音波であればかなりの大変位超音波が送信できる可能性がある。そこで、大振幅超音波送信技術と TOFD法を組み合わせた計測により、ひび割れ検出精度の向上が見込まれることから、コンクリート部材への適用性を検証する必要があると考えられる。

以上より、研究計画の策定にあたり、検討項目を以下にまとめる。

- ・ 詳細な探傷を目的とした1探触子法について、斜角フォーカスくさびの適用等により精度を向上させる検討
- ・ 簡易で迅速な TOFD法による探傷手法について、大振幅超音波送信技術を組み合わせ

る等によるコンクリートへの適用性の検討

加えて、実用化のための検討として以下の2つを挙げる

- ・コンクリート面で探触子を走査するための、カプラント等の最適化検討
- ・コンクリート部材や欠陥の寸法、コンクリートの種類に合わせた最適化

また、3.2.1 の文献調査によると、超音波による検査技術を適用するコンクリート部材は、

- ・部材の大きさ：部材厚 1m 程度(構造躯体、インバート)、コンクリート容器 200mm
- ・ひび割れの幅：0.05mm 以上
- ・コンクリートの種類：普通強度のコンクリート、高強度コンクリート、高強度高緻密コンクリート(圧縮強度 18~200N/mm<sup>2</sup>、超音波の減衰特性が異なる)
- ・鉄筋の影響

が予想され、これらの条件も踏まえ検討を進めることとする。

### 3.2.3 まとめ

#### (1) 施工方法の初期値への影響に関する文献調査

##### 1) 施工方法・技術に関する調査

本項では、セメント系材料の適用が見込まれる各部材（支保工、構造躯体、充填材）について、施工方法と物性変動に関する調査で得られた知見を以下に記す。

##### a. 支保工

コンクリート支保工の施工方法としては、ロックボルトと吹付けコンクリートを併用する NATM 工法が考えられている。吹付けコンクリートの施工方法と物性変動に関する調査の結果、施工機械（ポンプ圧送式と空気圧送式）の違いで吹付けコンクリートのフレッシュ性状、強度の特性を比較した事例があったが、コンクリート性状に有意な差は認められていない。

使用材料および配合条件としては、高アルカリ性による緩衝材の膨潤性能および天然バリア（岩盤）への影響が懸念されるため、フライアッシュ高含有シリカフェームセメント（HSFC）等の低アルカリ性セメントの適用が検討されている。

なお、坑道の覆工部材の一種としては、坑道底面部の施工（インバート）が挙げられるが、既往のトンネル施工の実績によれば、汎用的な無筋コンクリート（呼び強度 18N/mm<sup>2</sup>、スランプ 8cm）が打設される事例が多い。また、第 2 次 TRU レポートにおける廃棄体発熱影響に関する検討でも、インバートを無筋コンクリートとしており、標準的なコンクリートの配合、施工管理の適用が考えられる。

##### b. 構造躯体

幌型処分坑道における構造躯体が鉄筋コンクリート製であるが、形状例は複雑な形状、過密な配筋ではないことから、標準的なコンクリートの施工方法が適用できると考えられる。また、コンクリート配合に関しては、設計基準強度が 24N/mm<sup>2</sup> で検討され、形状が複雑でなく、過密な配筋ではないことから、流動性をスランプで管理する普通コンクリートの適用が考えられるが、処分坑道内という狭い空間内で構造物を構築する観点からは、流動性を高めたコンクリートの適用も優位と考えられる。

なお、施工方法と物性変動に関する調査の結果、①打設方法（打設回数、打設箇所、締固め方法）が適切でないと部材内の変動が大きくなる、②打設方向と高さによって寸法変化、物質移行特性が異なり、打ち込み高さが大きくほど、差が大きくなる、③打継ぎ面に近い箇所では、それ以外の箇所に比べ、細孔量が多くなる、④乾燥によって硬化体組織内に粗大な径の細孔量が生じ、乾燥開始材齢が早い程、粗大な径が残存する等が明らかとなった。

##### c. 充填材

充填材の施工方法としては、円形処分坑道では廃棄体の隙間等を充填する流動性の良い充填材と、坑道上面を充填する吹付けコンクリートを打設する方式が、幌型処分坑道では流動性の良い充填材をポンプ圧送する方式が考えられている。

使用材料および配合条件については、流動性及び硬化時の発熱制御などの観点と、化学特性（収着性）の観点から、フライアッシュ、シリカ微粉末などの混和材の使用

が望ましいとしており、強度および流動性は充填固化体用の固型化材料の設定値（ $30\text{N/mm}^2$ ）や管理方法に準じるとしている。なお、余裕深度処分施設の低拡散層に検討されている高流動モルタルは、低拡散性の付与およびひび割れの抑制を目的に、低熱ポルトランドセメント、膨張材、石灰石骨材が使用されている。

なお、施工方法と物性変動に関する調査の結果、環境条件によって細孔構造が変化すると報告があり、構造躯体のコンクリートでの事象と同様、打設高さや養生条件によって物性値が変動する事象が、充填材でも生じると考えられた。

## 2) ひび割れ発生に関する調査

本項では、部材ごとに懸念されるひび割れの形態と、物質移行特性の観点でのひび割れの取り扱いについて、調査で得られた知見を以下に記す。

### a. ひび割れの発生形態

NATM工法で施工された支保工（覆工コンクリート）では、トンネル天端付近において軸方向に伸びるひび割れが生じる。ひび割れ要因としては、地圧の他に、吹付けコンクリート面の凹凸などによる外部拘束、内空側と地山側との収縮量の差（内部拘束）が挙げられる。

構造躯体のような壁部材の断面では、水和熱による膨張および乾燥による収縮等の体積変化が、地盤などによって壁の下部が拘束されるような場合、下部の端部や中央においてひび割れが発生する。一辺だけを拘束した時や引張外力を受けると、拘束や引張外力を受けた辺にひび割れが生じる。また、部材断面の内外で体積変化が異なると、内部拘束によるひび割れが生じる。

充填材では、打設方法によっては打設上面の広い範囲でひび割れが認められ、打設時に振動を加えることによってさらにひび割れが助長される。また、廃棄体と充填材の間では、充填材の周辺部材の吸水が要因と考えられるひび割れあるいは隙間が生じる。なお、膨張材の使用や適切な打設、養生を行うことでひび割れは低減される。

### b. ひび割れの取り扱いについて

一般の土木建築構造物における防水性・水密性が要求される部材の許容ひび割れ幅は、 $0.05\text{mm}$ が目安となっている。一方で、ひび割れ箇所の水密性に関しては、ひび割れ箇所が閉塞する事象が確認されており、コンクリートの自己治癒効果により $0.4\text{mm}$ のひび割れを治癒したとの報告もある。

ひび割れの発生および幅の制御については、ひび割れ幅－ひび割れ指数－鉄筋比との関係が指針で示されており、所定のひび割れ幅に制御する方策として、低発熱形セメントや膨張材の使用、ひび割れ誘発目地やひび割れ制御鉄筋の配置等がある。

なお、ひび割れ幅以外の評価事例としては、余裕深度処分施設における低拡散層部位の実効拡散係数の評価において、部材の表面積に対するひび割れ開口部の面積比率によりひび割れの影響を評価している。

## (2) 非破壊検査技術に関する検討

人工バリアにおけるセメント系材料を使用する部材に発生する懸念のある、ひび割れの検

査手法について、平成 24 年度までに検討している、セメント系材料への適用性が高いステップパルサーを使用した超音波による非破壊検査手法[44]を適用した技術の検討を進めることとして検討課題等の抽出を行った。成果を以下に示す。

コンクリートの裏面に発生したひび割れの探査のための、1 探触子斜角探傷法について、平成 24 年度の検討、平成 25 年度の試験により、端部エコーとコーナーエコーの分離が難しく、これは超音波の指向性が低いことに起因すると考えられた。斜角フォーカスくさびを FEM による詳細解析に基づき設計し、その効果の検証試験を行なった結果、コーナーエコーの分離性の向上を確認した。しかし、試作したフォーカスくさびの加工精度の影響で端部エコーの確認が出来なかったため、くさびの加工精度の影響を確認し、フォーカスくさびの効果を検証する必要性がある。

また、コンクリート部材は大きく、検査範囲は非常に広いことから、コンクリート面全体からひび割れをスクリーニングする技術として、2 探触子による TOFD 法を抽出した。TOFD 法は、超音波の減衰の大きいコンクリートへの適用するための手法として、大振幅超音波送信技術を組み合わせた手法を提案した。

加えて、実用化のための検討として、コンクリート面で探触子を走査するための、カプラント等の最適化検討、コンクリート部材や欠陥の寸法、コンクリートの種類に合わせた最適化が抽出された。

3.2.1 の文献調査によると、超音波による検査技術を適用するコンクリート部材は、

- ・ 部材の大きさ：部材厚 1m 程度(構造躯体、インバート)、コンクリート容器 200mm
- ・ ひび割れの幅：0.05mm 以上
- ・ コンクリートの種類：普通強度のコンクリート、高強度コンクリート、高強度高緻密コンクリート(圧縮強度 18~200N/mm<sup>2</sup>、超音波の減衰特性が異なる)
- ・ 鉄筋の影響

が予想され、これらの条件も踏まえ検討を進めることとする。

### 3.3 初期値の設定及び初期値と長期挙動の関連に関わる検討

本節では、人工バリアの長期挙動評価の解析精度の向上を目的とし、初期値の設定及び初期値と長期挙動の関連について検討を行う。初期値の設定に関して熱影響及び施工の影響に関する検討成果を元に検討を進め、初期値の設定と長期挙動との関連を評価し、人工バリアの技術的成立に寄与する設計や施工への反映事項を抽出することを目標とする。そのうち、初期値の設定を踏まえた人工バリアの長期挙動評価では、平成 24 年度までに構築してきたセメント系材料の変質に伴う物質特性変化のモデルが必要となる。当モデルを使用するにあたり、平成 24 年度までの検討において挙げられている対応が必要であることから、以下に述べる高度化に関する検討を行った。

セメント系材料の変質に伴う物質特性変化のモデルは、平成 24 年度までに種々のセメントペーストの物質移行特性のモデルが検討されている[2]。普通ポルトランドセメントに関して、化学的変質に伴う特性変化をモデル化し、拡散係数を予測する手法が提示されている[2]。成果の概要は以下のとおりである。

- ・ 空隙構造モデルによって、種々のセメントペースト硬化体の拡散係数を評価可能であることを確認した。
- ・ OPC ペースト硬化体に関して、溶解変質に伴う拡散係数変化を予測するモデルを構築した。
- ・ 空隙構造モデルにおいて表面電荷の影響は小さく評価された。
- ・ 空隙構造モデルのトリチウムイオンの移動に対する適用性を確認した。

平成 24 年度までの検討により抽出された課題に、骨材を含むコンクリートやモルタル材料への対応、及び多様なセメント系材料への対応が挙げられている。処分施設において実際に使用する材料はモルタルやコンクリート等、骨材を入れた材料であり、これらの材料における物質移行特性を評価するためのモデルの検討が必要である。なお、骨材が入ることによって生成する可能性のある遷移帯は、その影響が懸念されるため検討に考慮する必要があると考えられる。加えて、普通ポルトランドセメント以外の混合セメントは耐久性に優れる等の理由から仕様が検討されており、これらのセメントを使用したモルタルやコンクリートの物質移行特性や化学的変質に伴う特性変化のモデル化も課題として挙げられている。

そこで、平成 25 年度は、長期挙動評価に必要な、多様なセメントを使用したモルタル及びコンクリートを対象とした変質に伴う物質移行特性の算定モデルの高度化について、その高度化の手法を検討して提示すると共に、試験等を実施した。実施項目を以下に示す。

- ・ 関連情報の収集と計画策定
- ・ モルタルの物質移行特性の評価とモデル化：解析条件の検討、試験用試料の作製(健全なモルタル対象)
- ・ 混合セメントペーストの溶脱に伴う物質移行特性変化のモデル化：試料の作製と試験の開始
- ・ モルタルの溶脱に伴う物質移行特性変化のモデル化：試験用試料の作製

### 3.3.1 関連情報の収集と計画策定

ここでは、変質に伴う物質移行特性の算定モデルの高度化に関して、骨材を考慮したモデルの構築に必要な情報を収集し、検討計画策定した成果を示す。情報収集では、セメントペーストと骨材の界面に形成される遷移帯、及び溶解変質試験方法について調査した。溶解変質試験方法の調査は、本検討で対象とするモルタル及びコンクリート及び混合セメントを使用したセメント系材料は、溶解変質に時間を要し、事例も少ないため、試験方法の立案を目的として実施した。

#### (1) 遷移帯の形成と遷移帯が物質移行特性に及ぼす影響に関する調査

##### 1) 遷移帯の特性

硬化セメントペーストにはセメント水和物と未水和のセメント粒子、毛細管空隙( $\phi$  3nm $\sim$ 2 $\mu$ m)が存在する。セメント水和物の中にもゲル空隙と呼ばれる $\phi$  3nm以下の微小な空隙が存在している。そして、モルタルやコンクリートのような骨材を含むセメント系材料にはさらに遷移帯と呼ばれる不連続な領域が存在している。遷移帯は骨材とセメントペースト間に作られるカルシウムリッチな空隙領域であり、骨材表面 40 $\mu$ m 程度までの領域に存在し、粗大な空隙(20nm $\sim$ 800nm)を持つことで知られている[74]。遷移帯の厚さや遷移帯の空隙率は水セメント比やセメント粒子の粒径などの配合条件に依存し、養生条件や材齢などによって変化する。また、遷移帯領域は空隙量が多いだけでなく、近接する骨材の遷移帯とお互いに連結することで高い拡散性を有するようになる点が特徴的で、遷移帯はその空隙径や空隙量以上にコンクリートの移動特性に大きく影響を及ぼしている。また、一般にコンクリート中の骨材の平均間隔は 75 $\sim$ 100 $\mu$ m であることから遷移帯の占める体積はかなり大きく、コンクリートの諸物性に与える影響は大きい[75]。そのため遷移帯の性質を把握することが重要であり、様々な評価が試みられている。

##### 2) 物質移動特性に及ぼす影響

拡散性状に対する骨材の分布の影響を調査するため、塩素の拡散試験が行われた[76]。用いた供試体、T1【セメントペースト+骨材大( $\phi$  50mm) 1個】、T11【セメントペースト+骨材中( $\phi$  15mm)11個】、T69【セメントペースト+骨材小( $\phi$  6mm)69個】の3種と、骨材単味、ペースト単味の5通りで、水セメント比 0.5 のコンクリートで比較を行っている。セメントペースト+骨材の3検体は骨材の断面積が等しくなるようにしている。この結果、表 3.3.1-1 の通り塩素の拡散試験で得られた拡散係数は、骨材単味<ペースト単味<T1<T11<T69 となり、T69 はペースト単味の 1.5 倍の拡散係数を示した。骨材が混入することで流路を遮へいし拡散係数は小さくなるはずだが、逆に拡散係数が大きくなっているのは遷移帯の影響だと考えられる。中でも粒径が小さい骨材が多く分布している T69 が最も拡散係数が大きく、粒径の大きな骨材が一つ存在する T1 の拡散係数が小さいのは、骨材の表面積の増加に伴い遷移帯領域も増加したためであると考えられる。

表 3.3.1-1 骨材の分布と拡散係数の関係[76]

供試体種類	拡散係数( $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ )	
骨材	3.99	
セメントペースト	59.8	
T1	78.6	73.6
T11	79.1	87.0
T69	96.6	117.0

Houst らは骨材量を変化させた時にモルタルの拡散係数に及ぼす影響が調査した[77]。水セメント比は全て 0.6 で、骨材量は 38.5、48.6、55.1%の容積比で混入し、二酸化炭素、酸素の拡散係数を拡散試験により測定した結果、骨材量 48.6%以下では骨材が増えるほど拡散係数が小さくなるが、その後、拡散係数が急激に上昇し、骨材量 55.1%で骨材 0%のセメントペーストより高い拡散係数を示した。これは、48.6~55.1%の間を境に遷移帯同士が連結して気体の通り道が形成されたためと考えられる。

骨材間の距離が近いと遷移帯の連結が起こると考えられている。Snyder ら [78]も Houst らと同様に一定の骨材量で遷移帯が連結したと思われるデータを示している。骨材量の違うモルタル 6 検体に対して水銀圧入試験を行なった結果、骨材量 44.8%以下は比較的空隙が少なく、骨材量が増えるほど空隙量が減少する傾向があるのに対して、骨材量 48.6%は 44.8%の結果と比べ急激に空隙量が増加しており、それまでの傾向と異なっている。Houst と同様に、44.8~48.6%を境に遷移帯同士が連結したことがこの結果から示唆された。

### 3) 遷移帯形成のメカニズム

遷移帯形成にはモルタル内部のブリーディングが関与していると言われている。骨材表面はセメントペースト表面に比べて水膜が厚くなりやすい。ブリーディング水が骨材表面に接水すると、ブリーディング水に溶解している水酸化カルシウムが骨材表面で、大きく疎に水和物結晶が析出することで遷移帯が形成されると考えられている[74]。Goldman らはシリカフェームを用いてブリーディングの低減を試み、その効果を観察した[79]。また、Hoshino らは赤インクを用いてブリーディング水の挙動を観察した[80]。19mm と 5mm の骨材の骨材周囲を観察し、骨材表面、遷移帯、ポーラスなペースト、バルクペーストに分類している。ブリーディングによって骨材下面の水セメント比が増大し、骨材下面でよりポーラスになっていることが確認された。

その他に、wall effect と呼ばれるセメント粒子に偏りが生じる現象でも遷移帯形成のメカニズムを物理的に説明されている[76][81]。図 3.3.1-1 は wall effect の概念図である。フレッシュ時、バルクセメントペースト部では図左のようにセメント粒子が密に存在できるが、骨材表層部では図右のように、界面部分で疎な部分ができやすくなり、分布に偏りが生じる。セメント粒径が大きく、大きさにばらつきがなく、形状が球に近い程この Wall effect の影響は大きく表れる。これによって骨材表面には空隙が生じやすくなり、セメント粒子-骨材間に遷移帯が発生すると考えられている。

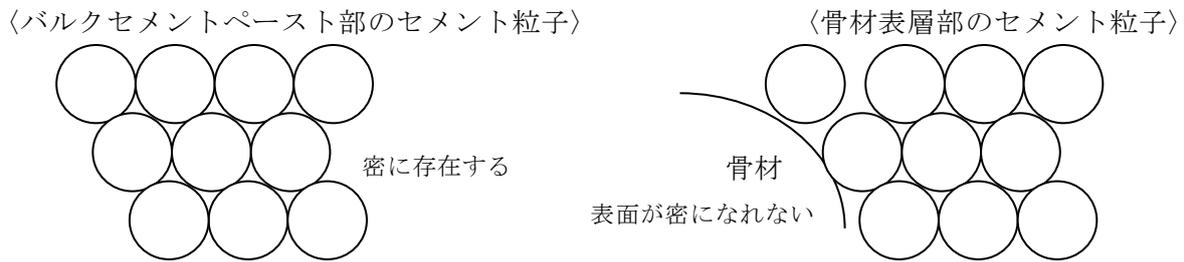


図 3.3.1-1 wall effect の概念

One-side-growth effect と呼ばれるセメント粒子-骨材間の空隙生成メカニズムも遷移帯形成に関与していると考えられている[76][81]。模式図を図 3.3.1-2 に示す。セメント粒子間に挟まれて存在する空隙は、水和によってセメント粒子が膨張したときに、セメント粒子が両側で膨張するため左図のように空隙が圧縮され小さくなりやすい。しかしセメント骨材間に挟まれた空隙は右図のように一方しか膨張しないため圧縮されにくく、セメント粒子間の空隙に比べて空隙が残りやすい。このような現象によって骨材表面に空隙が残りやすくなり、遷移帯が形成されると考えられている。

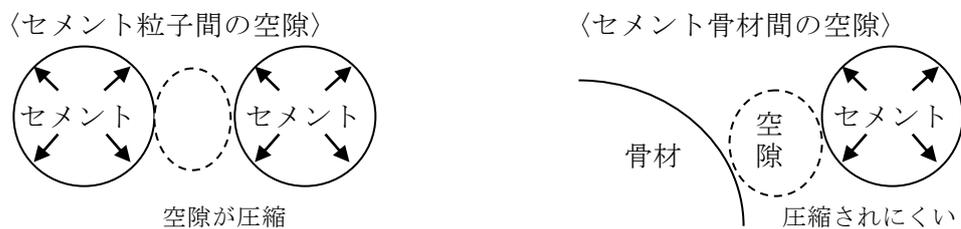


図 3.3.1-2 One-side-growth effect の概念

#### 4) 遷移帯形成量の影響因子

##### a. 水セメント比の影響

内川らが EPMA を用いて水セメント比の違う OPC の骨材表面部分を観察したところ、 $W/C=0.5$  では骨材表面に水酸化カルシウムの結晶が明確に観察できるのに対して、 $W/C=0.25$  の場合は遷移帯領域がほとんど確認できていない[74]。一般に遷移帯が形成される水セメント比は  $W/C=0.4$  程度とされている。水セメント比が低い場合、自由水による水膜が骨材表面に形成されにくく、微細な水酸化カルシウム結晶による緻密な構造になるため遷移帯は形成されない。水セメント比が高い場合やブリーディングによって水セメント比の高い領域が骨材下面に作られた場合、骨材表面の水膜が保持され疎な領域が作られることで遷移帯が形成される。

#### b. セメント種の影響

コンクリートに生成する遷移帯の厚さは、初期の水酸化カルシウム量に比例することが知られている。エーライトを多く含むセメントは水酸化カルシウムを多く生成するため、遷移帯厚さが増大する傾向にある。一方、混合セメントの場合、混合材との水和反応によって水酸化カルシウムが消費されるため遷移帯は抑制される。特に反応性の高い高炉スラグはフライアッシュより遷移帯形成が抑制される[74]。また、セメント粒子と混合材の2種類の粒径の異なる粉体が混合されることでブリーディング速度が変化するため遷移帯の生成に影響すると考えられている[82]。

シリカフュームは、ポゾラン反応性とマイクロファイラー効果の二つの緻密化作用で遷移帯を抑制できる[79]。材齢2か月まではマイクロファイラー効果によって遷移帯が抑制され、その後はポゾランの水和反応によって抑制されると報告されている。シリカフューム添加試料と未添加試料の遷移帯厚さと空隙率を比較すると、遷移帯の厚さは大きく変わらないが、シリカフュームによって遷移帯の空隙率が低下する。

#### c. 骨材の粒径・細骨材量の影響

加藤らは、細骨材がモルタルの遷移帯形成に与える影響を実験的に調べた[83]。細骨材として標準砂を粒径1.18mm以上、0.6~1.18mm、0.6mm以下のものに篩分けしたものと、篩分けしていない標準砂の4種類の骨材で砂セメント比2および3のモルタルを作製した。また、標準砂を用いて砂セメント比を1~4で変化させたモルタルを作製し、それぞれ遷移帯細孔量(Ptz)との関係を調べた。骨材粒径が小さいほど遷移帯細孔量は多くなり一定の値に漸近し、細骨材量が増えるほど遷移帯細孔量は増加する傾向が得られている。

同じ試験で粒径および砂セメント比と遷移帯厚さ(Ttz)との関係を調べた。骨材粒径が小さい程遷移帯厚さは減少し、細骨材量が増えるほど遷移帯厚さは増加する傾向が得られている。

#### d. 養生温度の影響

内川らは20℃および60℃で養生した硬化JISモルタルの表層のCaO/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)モル比およびSO<sub>3</sub>濃度分布をEPMAによって測定した[74]。その結果、20℃養生では水酸化カルシウムが骨材表面に選択的に析出し、ポーラスな遷移帯組織を形成したが、60℃養生では水酸化カルシウムはセメントペースト中に析出しやすくなり、遷移帯組織は形成されなかった。60℃養生ではC-S-Hの平均C/Sモル比は20℃養生のC/S=2.0に比べて1.8と若干低くなり、骨材表面とペースト中央部の成分が比較的均質になっていたことも確認されている。

#### e. 材齢の影響

羽原らは材齢とともにモルタルおよびコンクリートの遷移帯がどのように変化するか調べた[84]。セメントペーストとモルタルの細孔径分布の差から遷移帯の空隙量を求めた。遷移帯の空隙率を0.5と仮定すると遷移帯の厚さは材齢の経過とともに変化した。コンクリートはモルタルに比べ若干遷移帯領域は薄くなっている。材齢1日目ではどちらも遷移帯は形成されないが、コンクリートの場合は3日で12μm、7日

で最大の  $30\mu\text{m}$  までに成長した。モルタルも 7 日で最大の  $36\mu\text{m}$  に成長した。その後徐々に遷移帯は減少し、91 日目の時点でコンクリートは  $22\mu\text{m}$  (最大の  $3/4$  程度)、モルタルは  $24\mu\text{m}$  (最大の  $2/3$  程度) まで減少したことを確認している。

## 5) 遷移帯の評価

### a. 画像解析による測定

セメント系材料中の遷移帯について、画像解析によって空隙率及び遷移帯厚さを測定することが可能である[85][86]。Scrivener らは図左上のような  $200\mu\text{m}$  の写真を SEM によって撮影し、これに対して画像解析を行った。画像解析は、黒い部分は空隙率が高いことから、二値化によりこの空隙部分を抽出し、骨材表面からの等距離線を画像に描き測定する。同様の撮影・画像解析を 10 か所で行い、平均した値で遷移帯の評価を行っている。

### b. EPMA による測定

遷移帯領域は粗大な水酸化カルシウムの結晶が多く析出しているため、カルシウム分布を測定することで評価することもできる[87]。EPMA の元素分布のマッピングによってセメントペースト骨材界面の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比の分布を求め、 $\text{Ca}/\text{Si} \geq 3.5$  の領域についてポイントカウンティングを行い、界面からの距離に対する領域の割合で図示することで遷移帯の厚さを評価することが出来る。高ビーライト系低熱セメント (L)、普通ポルトランドセメント (N)、早強セメント (H) についての結果から、遷移帯厚さは  $W/C$  (水セメント比) = 50% であっても  $50\mu\text{m}$  以下であると評価される。

### c. ペーストとの空隙の差を利用して評価する方法

セメントペースト、モルタル(コンクリート)の水和速度は骨材量や骨材径によらずほぼ同じである[88]。これらの空隙量の差の大部分は遷移帯によるものである。つまり同じ水セメント比、養生条件、材齢のモルタルとセメントペーストに対して水銀圧入式ポロシメータを行い、空隙径分布を比較することで空隙の差を測定し、遷移帯の空隙量を算出することができる。遷移帯の平均厚さも、遷移帯の空隙量を骨材の比表面積と遷移帯の空隙率で除すことで算出することができる。

$$\text{遷移帯の平均厚さ}(T_2) = \frac{\text{遷移帯の空隙量}(V_2)}{\text{硬化体単位体積当たりの骨材の比表面積}(S_a) \times \text{遷移帯の空隙率}(\rho_p)}$$

## 6) 遷移帯抑制対策

遷移帯の形成メカニズムにはブリーディングが大きく関係しているため、ブリーディングの発生を抑制することが遷移帯の抑制につながる。抑制方法としては以下が挙げられる。

### a. 増粘剤の使用

増粘剤系高流動コンクリートは増粘剤が自由水に作用し分離抵抗性を向上させ、流動化剤がセメント系材料の流動性・充填性を向上させることでブリーディングの発生を抑制する。また、増粘剤の添加量の増減させることでブリーディング量を調節できることが知られている[89]。

b. 配合の工夫

混和材の使用

減水剤を用いて水量を抑える

水酸化カルシウムの生成量が少ないビーライトセメントを使用する

石灰石系骨材を使用して骨材表面での水酸化カルシウム反応性を抑える

c. 高温養生

高温で養生すると、水和反応が活性化されブリーディング水がセメントペースト骨材界面に到達する前に水和するため、水酸化カルシウム結晶はバルクペースト内に比較的均質に生成し、遷移帯を抑制することが出来る[74]。

d. 二段混練法 (SEC 法、ダブルミキシング法)

先に 15~35%程度の低い水セメント比で練りを行い、残りの水を後で加えて練る方法で、骨材表面に低い水セメント比のセメントペーストが付着した状態で練りあがるため遷移帯が抑制されるというものであり、配合を変えずに遷移帯を抑制できる[74]。

(2) 実用的材料の溶解変質試験方法の調査

セメント硬化体の溶解変質挙動を評価するために多くの研究が報告されており、様々な手法の溶解変質試験が実施されている。報告されている溶解変質試験方法を手法や機構の観点から①溶解法 (液交換法) [90]、②浸漬法[91]、③電気的促進法[92]、④通水法[93]、⑤硝酸アンモニウム法[2]に分類した。各試験方法にはそれぞれ利点や課題があり、評価したい対象や目的に応じて試験方法を選定することが必要である。また、試験方法により模擬できる現象も異なってくる。試験手法の一覧を表 3.3.1-2 に示す。

1) 溶解法 (液交換法)

a. 試験方法

セメントペーストを粉砕した粉末試料を水に浸漬し、一定時間ごとに液交換する方法である。液交換することによりセメント水和物に接触する水量を増加させ、溶解反応を進行させる。固液が平衡となったところで液交換する条件で実施すれば、溶解に伴う水和物相と平衡液相組成の変化といったような化学的な変質を評価することに適した試験方法である。

b. 利点

溶解現象を評価するための最も基礎的なデータである水和物相の化学的な変化 (化学組成や水和物組成) と液相組成の変化を評価することができる。また、接触水の組成や温度変化等の試験条件の変化に適応できる。

c. 課題

試料と浸漬水が十分に平衡になったことを確認するために浸漬水 pH を定期的に測定し一定となったところで液交換するという手法がとられるが、一定となるまでに長い時間がかかり、液交換回数を多くして溶解を進行させるためには、試験期間が長くかかる。

また、粉末試料を用いるために溶解変質に伴う物性評価研究には直接適用できない。

## 2) 浸漬法

### a. 試験方法

試料（粉末もしくはブロック試料）を水に浸漬する方法で、試料に接触する水の量を変化させることにより溶解量を変化させることができる。試料は粉末試料とブロック試料のいずれも適用が可能である。

粉末試料を用いた場合には水和物相の変化とそれに伴う液相組成の変化、ブロック試料を用いた場合には溶解成分が拡散により移動する溶解現象を模擬した硬化体の変質を評価することができる。

### b. 利点

粉末試料を用いた場合は溶解現象を評価するための最も基礎的なデータである水和物相の化学的な変化（化学組成や水和物組成）と液相組成の変化を評価することができる。また、接触水の組成や温度変化等の試験条件の変化に適応できる。溶解法のように液交換という作業が必要なく、試験方法が簡単である。また、大気に触れる機会も少ないことから炭酸化等の溶解以外の変質が生じることが少ない。平衡状態の判断も簡単なことから、水和物相の分析に適している。

ブロック状試料を用いた場合は、固相の物理的な変質（空隙構造、水和物相の分布）を評価することができる。

### c. 課題

溶解量を多くするために（溶解した状況を模擬する）ためには液固比を大きくする必要があり、浸漬液相が希薄となるため、硬化体内で生じる可能性のある現象を再現できない場合がある。

ブロック試料を用いた場合は、拡散速度が小さいために溶解が遅いことから物性評価できるような変質試験体を得るためには極めて長い時間がかかる。また、試料の表面部分の変質が著しく進行し、固相内の濃度勾配が大きくなり、実現象とは異なった反応が生じる可能性がある。

## 3) 電気的促進法

### a. 試験方法

ブロック状試料に電位勾配を与えて、間隙水中に溶出したイオンを各電極に移動させることにより溶脱を進行させる手法である。通常の溶解反応では溶出成分は濃度勾配や水流によって移動するが、この方法では陽イオンは陰極側に陰イオンは陽極側に分かれて移動するので、溶解の進行に伴う二次鉱物の析出等は再現されない。

通常の溶解現象とは変質機構が異なる可能性があるが、比較的短期間に物理試験可能な変質試料を得られる試験方法である。

### b. 利点

比較的短期間で溶脱変質した試料を得ることができ、溶解に伴う強度特性や透水係数、拡散係数といった物性の変化を直接測定することができる。コンクリート試料でも変質試料を作製することができる。

c. 課題

陽イオンは陰極側に陰イオンは陽極側に分かれて移動するので、溶解の進行に伴う二次鉱物の析出等は再現されない。また、液相組成の評価はできない。

4) 通水法

a. 試験方法

ブロック状試料に圧力や遠心力などにより水を通水させ、溶解を進行させる。固液が平衡となるような条件で通水させた場合、透過水組成の変化は溶解法、浸漬法（粉末）で得られる固相と液相の関係と同じになる。

b. 利点

固相の物理的な変質（空隙構造、水和物相の分布）を評価することができ、変質の進行を通水量との関係で評価することが可能である。また、構造物の物理的な条件（配合、ひび割れの有無、等）による影響を評価することができる。

c. 課題

実際の構造物に適用される配合のセメント系材料の透水係数は小さく、所定量の水を通水するのに時間がかかることから、比較的空隙量が多い試料しか適用できない。

5) 硝酸アンモニウム法

a. 試験方法

硝酸アンモニウム溶液に浸漬し、Ca の溶脱を促進することで溶脱変質に伴う鉱物相の変遷および硬化体の物理的な特性の変化を評価する。

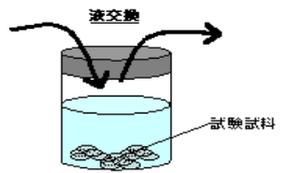
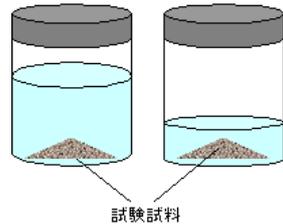
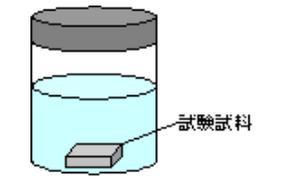
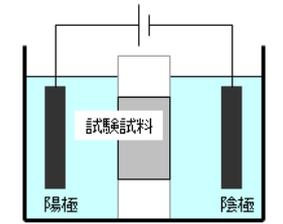
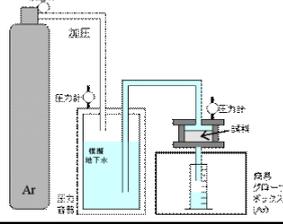
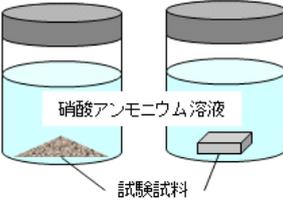
b. 利点

固相の物理的な変質（空隙構造、水和物相の分布）を評価することができる。また、構造物の物理的な条件（配合、ひび割れの有無、等）による影響を評価することができる。

c. 課題

Ca の溶脱のみを促進するため、溶解の進行に伴う二次鉱物の生成を模擬できない可能性がある。また、液相組成の変化を評価できない。

表 3.3.1-2 溶解試験手法の一覧

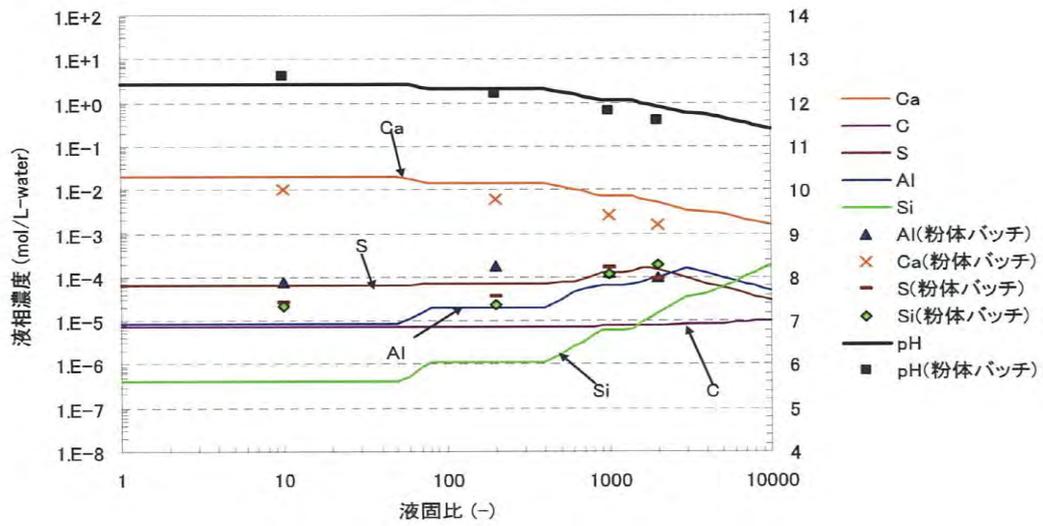
試験手法	模式図	評価対象項目	方法	変質パラメータ
溶解法(液交換法)		化学的な変質現象 (水和物相, 平衡液相組成の変化)	セメント硬化体を粉碎した粉末試料を水に浸漬し、一定時間ごとに液交換する方法	総接触水量
浸漬法	粉末試料(液固比変化法) 	化学的な変質現象 (水和物相, 平衡液相組成の変化)	試料(粉末もしくはブロック試料)を水に浸漬する方法	総接触水量
	ブロック試料 	溶解成分が拡散によって移動する場合の変質現象 物理的な変質現象(空隙構造)		
電氣的促進法		Caの溶脱試料の作製 物理的な変質現象(空隙構造, 透水係数, 拡散係数, 強度特性)	ブロック状試料に電位勾配を与えて、間隙水中に溶出したイオンを各電極に移動させることにより溶脱を進行させる手法	電流量
通水法		溶解成分が移流によって移動する場合の変質現象 物理的な変質現象(空隙構造, 透水係数, 拡散係数, 強度特性)	ブロック状試料に圧力や遠心力などにより水を通水させ、溶解を進行させる方法	通水量
硝酸アンモニウム法		Caの溶脱試料の作製 物理的な変質現象(空隙構造, 透水係数, 拡散係数, 強度特性)	硝酸アンモニウム溶液に浸漬し、Caの溶脱を促進する方法	硝酸アンモニウム濃度

#### 6) 各手法の適用性に関して

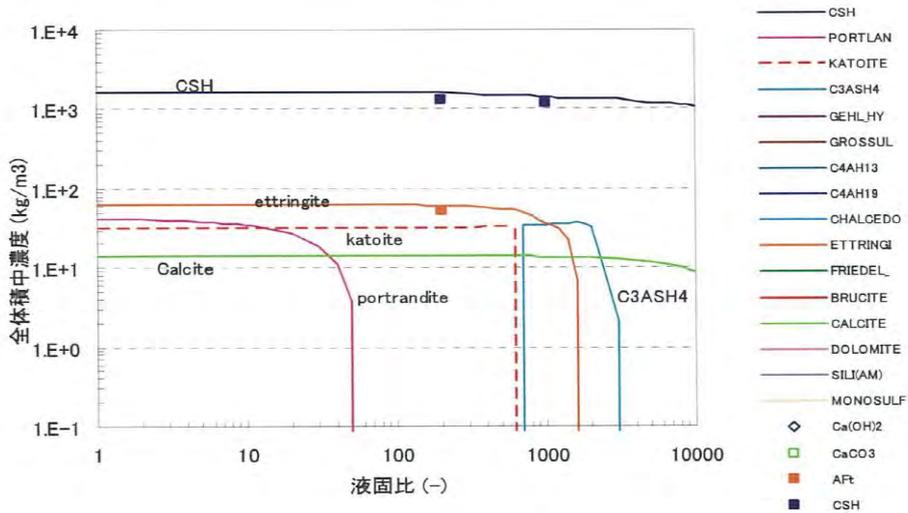
セメント系材料の溶脱を評価した研究は数多く実施されてきたが、その多くは普通ポルトランドセメント硬化体を対象とした研究であり、混合セメント硬化体の溶解変質挙動を評価した研究は少ない。原環センターにおいて JIS で規定されている混合セメントであるフライアッシュセメント、高炉セメント、シリカセメントのペースト硬化体における溶脱に伴う水和物相の変化に関して検討されている。鉱物変遷の評価には液固比を変化させた粉末試料の浸漬法を用い、ブロック試料に関しても浸漬法を使用している。

実験によって確認された混合セメントペースト硬化体の鉱物の変遷過程は PHREEQC の瞬時平衡計算結果と一致していた。普通ポルトランドセメントに対してフライアッシュを 30% 置換したフライアッシュセメントペースト硬化体粉末を降水系高 pH 地下水に浸漬した時の鉱物相と液相の変化と PHREEQC による瞬時平衡計算結果を示す[94]。普通ポルトランドの瞬時平衡計算において設定した二次鉱物で評価可能であることが確認されている。

フライアッシュセメントペースト硬化体のブロック試料を海水に浸漬した時の固相の変化を図 3.3.1-4 に示す[94]。ブロック試料の浸漬試験では 42 ヶ月間の浸漬期間を経てもフライアッシュセメントペースト硬化体はほとんど変質していなかった。ほとんど溶脱しないという現象は、他の混合セメントペーストに関しても同じであり、浸漬法では混合セメントペースト硬化体の溶解変質挙動を評価することは難しく、強度や拡散係数を測定できる溶脱後の供試体を作製することが困難である。



液相組成



固相組成

図 3.3.1-3 実験結果と瞬時平衡計算結果との比較 (FAC 水和物、イオン交換水) [94]

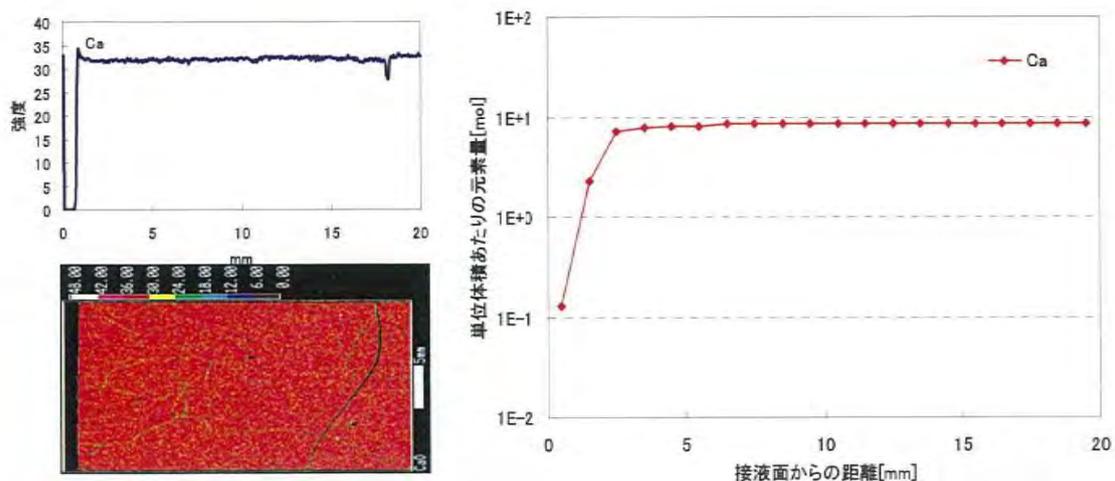


図 3.3.1-4 FAC-海水系における EPMA 結果と変質解析結果[94]

処分施設において実際に使用されるモルタルやコンクリートでは骨材が存在するため、溶脱に伴う物理的な特性変化を評価するためには、比較的厚さのある試料を溶脱変質させることが必要であり、拡散が律速である浸漬法ではそのような変質試料を作製することは困難だと考えられる。(1)の調査結果にもあるようにモルタルやコンクリートには骨材とペーストの界面に遷移帯が存在し、その部分は比較的ポラスである。モルタルやコンクリート試料が溶脱変質した場合に遷移帯は溶脱しやすいと推察され、その変化は物理的特性に影響を及ぼす。したがって、モルタルやコンクリートで溶脱変質を評価することが必要であるが、実際にはそのような検討が実施されている例は少ない。モルタルやコンクリート試料を溶脱変質させる手法として通水法と電気泳動法が挙げられるが、十分に強度が得られる水セメント比で作製した試料は透水係数が小さく、通水させることがほとんどできない。したがって、水セメント比を大きくして空隙率の大きな硬化体を作製することで透水係数を大きくして、通水させる試験が実施されてきた[95]。しかし、このような配合は現実的ではないために、溶脱に伴う空隙構造変化に関して、実現象を再現できているかといった疑問が残った。一方、電気泳動法はセメント硬化体の両側に電位勾配を与えて、イオンの移動を促進させることで溶脱現象を促進させる手法である[96、97]。この手法では陰イオンと陽イオンの移動方向が逆となるために、溶脱と同時に生じる可能性のある二次鉱物生成が生じない等の課題があった。

平成 24 年度の検討において、濃度を変化させた硝酸アンモニウム溶液に浸漬することで OPC ペーストの溶脱量を変化させ、溶脱に伴う拡散係数の変化を測定した。硝酸アンモニウム溶液の浸漬では比較的短時間で Ca を溶脱させることができ、また、その試料は比較的均質に Ca が溶脱しており、接水表面の著しい劣化が生じないことを確認している。溶脱が遅く拡散係数を測定することができる大きさの試料の溶脱が困難だった混合セメントペースト硬化体や大きなコンクリート供試体に対して、硝酸アンモニウム溶液による溶脱促進手法を適用することができるかを予備試験により確認した。

7) 予備試験

a. 試験試料

フライアッシュセメントペースト硬化体 (W/C60% 室温 10 ヶ月間以上封緘養生)  
OPC コンクリート (骨材:石灰石 W/C60% s/a50% 30°C28 日間封緘養生)

b. 溶脱試験

硝酸アンモニウム溶液濃度 0.5、1、2M

浸漬期間 3 週間

c. 確認項目

試料断面状態の観察(フェノールフタレイン溶液塗付)

d. 観察結果

硝酸アンモニウム溶液浸漬後試料断面の状態を図 3.3.1-5 に示す。初期の試料断面のセメントペースト部分はフェノールフタレイン溶液塗付により均質に着色していた。フェノールフタレインは高アルカリ性環境で赤紫色に着色する。健全な試料のセメントペースト硬化体は高アルカリ性であり、通常は赤紫色に着色するが、炭酸化や Ca 溶脱によりアルカリ性が低下した部分では着色が見られなくなる。

所定濃度の硝酸アンモニウム溶液に 3 週間浸漬した後の FAC ペースト試料には着色部分が見られず、試料内部まで溶脱していると判断された。硝酸アンモニウム濃度 0.5M、1.0M 溶液に浸漬した OPC コンクリートは、表層付近は着色していないが、内部は着色しており、試料内部まで溶脱が進んでいないことがわかった。2.0M の硝酸アンモニウム溶液に浸漬した試料は着色が見られず、試料の内部まで溶脱が進行している状態であることがわかった。

以上の結果より、硝酸アンモニウム法により、他の方法で溶脱試料の作製が難しかった混合セメントペースト硬化体やコンクリートの溶脱試料の作製が可能であることを確認した。

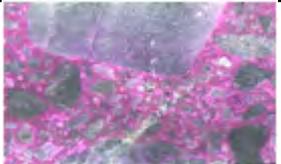
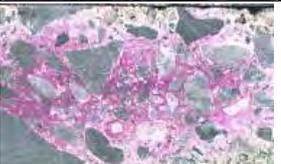
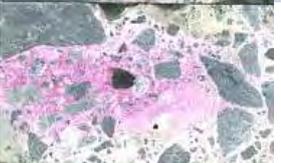
溶脱条件		FACペースト試料 (W/C60) 厚さ3mm	OPCコンクリート (W/C60) 厚さ10mm
期間	濃度		
初期試料			
3W	0.5M		
	1.0M		
	2.0M		

図 3.3.1-5 硝酸アンモニウム溶液浸漬後試料断面の状態

### (3) 試験計画の策定

変質に伴う物質移行特性変化の算定手法について、骨材を含むセメント系材料、加えて、混合セメントへの対応のための試験計画を策定する。具体的には、モルタルを対象とし、混合セメントに関して溶脱変質挙動の評価とモデル化を行い、平成 24 年度までに構築された空隙構造モデルを高度化する。

#### 1) 実施項目と内容

##### a. 実用的材料を対象とした物質移行予測モデルの構築

ここでは、空隙構造モデルのモルタル試料への適用及び遷移帯が物質移行へ与える影響評価とモデル化を目的として実施する。実施内容は、平成 24 年度までに検討したセメントペーストの物質移行特性を評価するための空隙構造モデルを基本として、骨材が入った材料の物質移行特性モデルを検討する。対象とする材料は、セメント系材料や配合を変えたモルタルとし、遷移帯が物質移行特性に与える影響を把握する。

##### b. 実用的材料の変質に伴う物質移行変化を予測する手法の検討

ここでは、下記の 4 点を目的として検討を実施する。

- ・混合セメントペースト硬化体の溶脱現象の評価とモデル
- ・モルタル試料の溶脱試験手法の検討
- ・溶脱に伴う空隙構造や拡散係数の変化に関する評価

- ・変質予測モデルの検討

平成 24 年度までの検討において OPC 水和物を中心に溶脱現象評価やモデル化が実施されている。しかし、耐久性が求められる構造物では混和材が使用されることが多くなっており、混合セメントのペースト硬化体の溶脱現象の評価と溶脱に伴う物質移行特性の変化をモデル化することは必須課題と考えられている。また、平成 24 年度までの検討ではセメントペーストを使用してきたが、実際には骨材が使用されることから、モルタルの溶脱現象やそれに伴う物質移行特性のモデル化が必要とされている。そこで、本検討では混合セメントのペースト硬化体を使用した溶脱現象の評価とモデル化、混合セメントを含むモルタル材料の溶脱現象の評価とモデル化を目指す。マルチスケール空隙構造モデルを基本として、モルタルの溶解変質に伴う物質移行係数の変化を予測するモデルを検討する。

2) 平成 26 年度末までの成果の見込み

- ・モルタルの物質移行特性の評価モデルの構築
- ・混合セメントのペースト硬化体とモルタル材料の溶解現象の評価
- ・混合セメントのペースト硬化体の溶解現象のモデル化
- ・モルタルの溶解現象のモデル化

### 3.3.2 実用的材料を対象とした物質移行予測モデルの構築

3.3.1(3)で策定した計画に基づき、平成 24 年度までに検討したセメントペーストの物質移行特性を評価するための空隙構造モデルを基本として、骨材が入った材料の物質移行特性モデルを構築する。対象とする材料は、セメント系材料や配合を変えたモルタルとし、遷移帯が物質移行特性に与える影響を把握する。平成 25 年度は、モルタル試料の作製及び空隙構造モデルに骨材の影響を考慮するための検討へのマルチスケールモデルの適用性について検討した。

#### (1) モルタル試料の作製

本モデルの評価及び解析に使用する物性値の取得をするためのモルタル試料を作製した。モルタル試料の条件を以下に示す。表 3.3.2-1 に試料条件の組み合わせを示す。遷移帯が形成されるようにブリーディング水が発生する程度の水セメント比(W/C)を設定し、W/C を変えても骨材体積とペースト体積が一定となるように配合を決定した。モルタル試料は、作製後 50℃封緘養生を 3 か月以上とする。

- ・セメント：普通ポルトランドセメント (OPC)  
           スラグセメント 高炉スラグ/OPC=7/3 (BFSC70)  
           フライアッシュセメント フライアッシュ/OPC=3/7 (FAC30)
- ・骨 材：陸砂
- ・配 合：水セメント比(W/C)0.4、0.5 及び 0.6 の 3 水準
- ・骨材量：砂/ペースト比(S/P、容積比)1.0 及び 1.4 の 2 水準

表 3.3.2-1 モルタル試験試料の配合一覧

配合		セメント		
S/P (vol.)	W/C (mass)	OPC	BFSC70	FAC30
1.0	0.6	○	○	○
	0.5	○	○	○
	0.4	○	—	—
1.4	0.5	○	—	—

#### (2) 空隙構造モデルの適用性の検討

平成 24 年度まで検討した三次元モデルは、骨材を含むモルタルでの解析が困難であるため (1cm 程度の解析を行う場合 1voxel を 10 $\mu$ m としたとき 1000 $\times$ 1000 $\times$ 1000 のモデルを解析する必要がある)、HCSS モデル[98]を用いて拡散係数の推定を行う。このモデルではこれまでよりも大きなスケールでの解析を行うことが可能である。HCSS モデルでは、骨材量、骨材の粒度分布、遷移帯の大きさ、遷移帯中の拡散係数を入力値として用いてランダムウォーク法によってモルタルの拡散係数を計算する。

Bentz ら[99]は、水セメント比、水和率、骨材量が拡散には大きく影響することを明らかにしている。そこで、今回は骨材を球形と仮定して解析を行う。また、遷移帯は骨材の周囲に一様に分布していると仮定する。

本モデルでは、ペースト、骨材、遷移帯と3つの相に分けて拡散係数を設定する。骨材は物質移行経路にならないとし、イオンはセメントペースト部分と遷移帯部分を移動する。ペーストと遷移帯部分はそれぞれ反射電子像による相分離、マイクロインデンテーション測定値をもとに、平成24年度までに検討した空隙構造モデルを使用して拡散係数を算出する。ペーストと遷移帯のそれぞれの拡散係数を用いてマルチスケールモデルにより、モルタル全体の拡散係数を算出する。マルチスケール空隙構造モデルの概要を図3.3.2-1に示す。

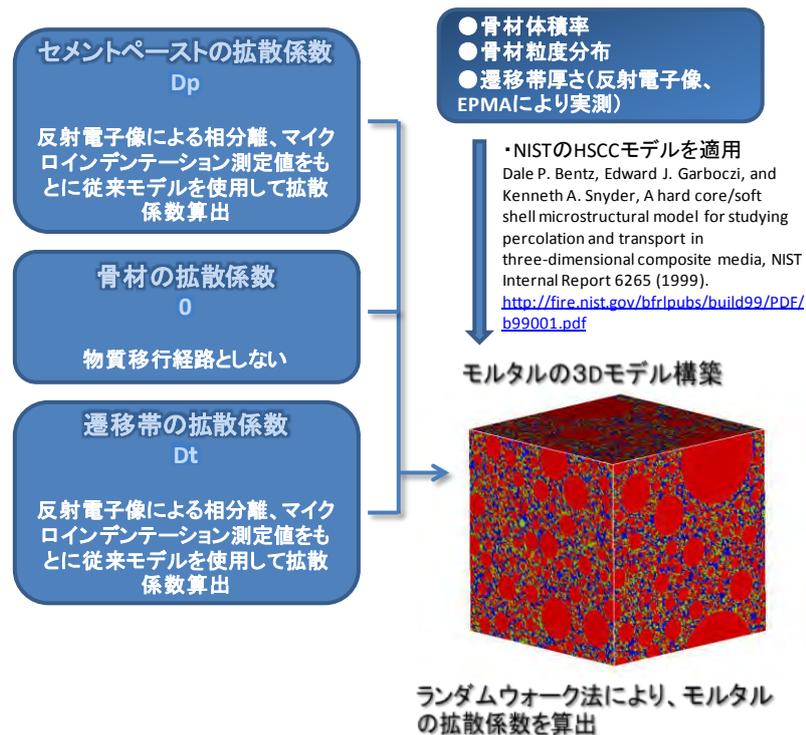


図 3.3.2-1 モルタルの拡散現象を評価するためのマルチスケール空隙構造モデル

1) 解析条件の検討内容

ここでは、マルチスケール空隙構造モデルにおける、空隙構造モデルのセルの大きさ、マルチスケールモデルのボクセルの大きさ等の解析条件が拡散係数計算結果に与える影響を確認し、モルタルの解析に適した計算条件を検討した。

2) 使用材料

本検討に使用したモルタル試料の条件を以下に示す。

- ・使用材料 : セメント (OPC)、陸砂、水
- ・配合 : W/C=55、S/C=3.5、骨材体積率0.61
- ・試験体寸法 : 4×4×16cm
- ・養生方法 : 脱型後に20℃の水中養生を4ヶ月間

使用した砂の物性を表3.3.2-2に示す。

表 3.3.2-2 予備検討に使用したモルタルの砂の物性

表乾密度 ( g/cm <sup>3</sup> )	2.58	
絶乾密度 ( g/cm <sup>3</sup> )	2.54	
吸水率 ( % )	1.68	
単位容積質量 ( kg/L )	1.68	
実績率 ( % )	65.9	
粗粒率	2.66	
微粒分量 ( % )	0.6	
粒度分布 呼び寸法 ( mm )	20	0
	15	0
	10	0
	5	0
	2.5	14
	1.2	20
	0.6	18
	0.3	20
	0.15	22
	0.15 以下	6

モルタルの断面 (1辺約 40mm) のスキャナ写真を図 3.3.2-2 に示す。

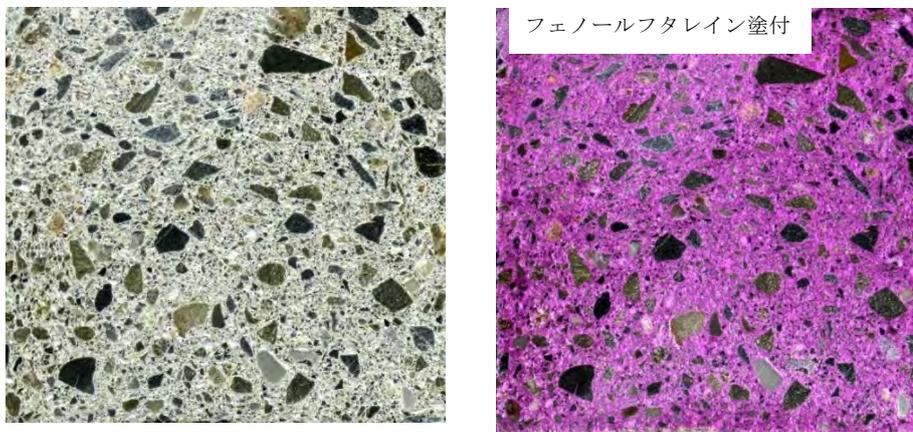


図 3.3.2-2 モルタルの断面の写真

### 3) モルタルの三次元モデルの構築

モルタルの断面を反射電子像で観察した結果を図 3.3.2-3 示す。砂とセメントペースト部の識別は困難である。モルタル中のセメントペースト部の反射電子像を図 3.3.2-4 に、モルタルの反射電子像から得られた輝度分布を図 3.3.2-5 に示す。反射電子像でも細骨材と C-S-H の輝度が隣接しており、しきい値を決定するのが難しい。そのため反射電子像から骨材とセメントペースト部を分離して空間分布を算出することは困難である。また、観

察視野も限られているため、配合からセメントペースト部と骨材の体積比を決定し、骨材の粒度分布からモルタルの三次元モデルを構築することが合理的であると考えた。

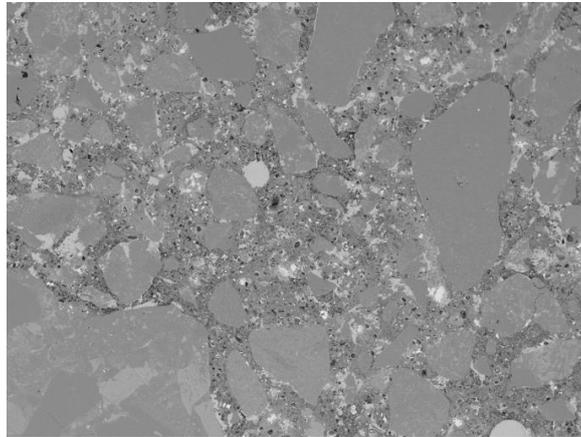


図 3.3.2-3 モルタル断面の反射電子像

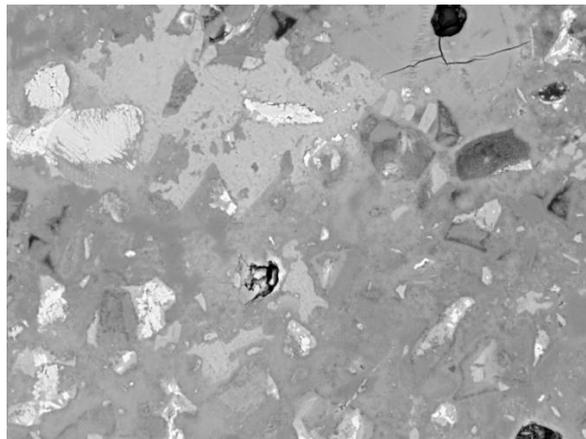


図 3.3.2-4 モルタル中のセメントペースト部反射電子像

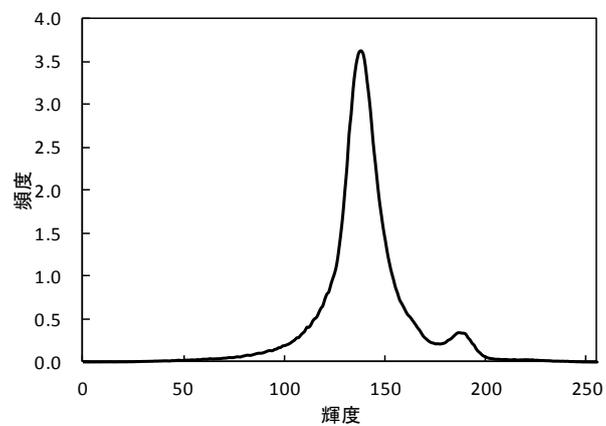


図 3.3.2-5 モルタル断面の反射電子像から得られた輝度分布

#### 4) モルタルの三次元モデルの大きさに関する検討

1辺の大きさを5、10、20mmとした時の三次元モデルの計算結果を図3.3.2-6に示す。これらの三次元モデルを使用して拡散係数を計算した結果を図3.3.2-7に示した。セメントペースト部の拡散係数を1としたときに対するモルタルの拡散係数を拡散係数比とした。1辺の画素数は100で固定し、遷移帯厚さ $24\mu\text{m}$ 、マトリックスの拡散係数を1、遷移帯の拡散係数を2、砂の粒度分布、骨材体積割合(0.61)を入力した。モデルの大きさが5mmの時には若干大きな値を示すが、その他はほぼ一定であった。五十嵐ら[100][101]が行ったモルタルの骨材分布を画像解析から判断する研究において、モルタルの骨材量や粒度分布を判断するために10mm程度の大きさの画像が必要であるという報告がある。このような知見からもモデルの大きさは10mm程度で十分であると判断した。

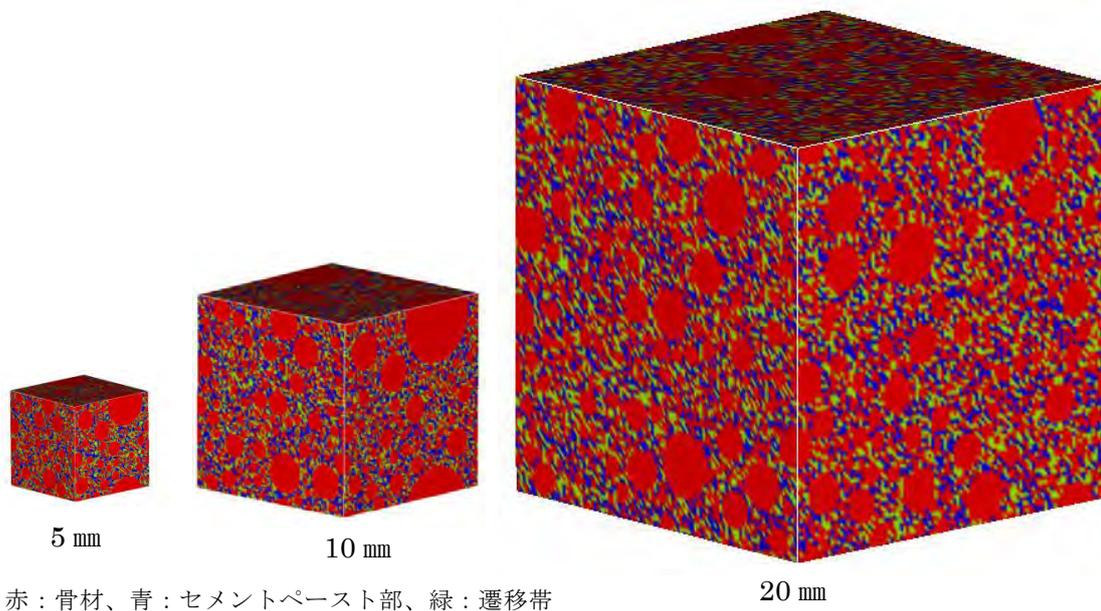


図 3.3.2-6 1辺の大きさを変えた時の三次元モデル

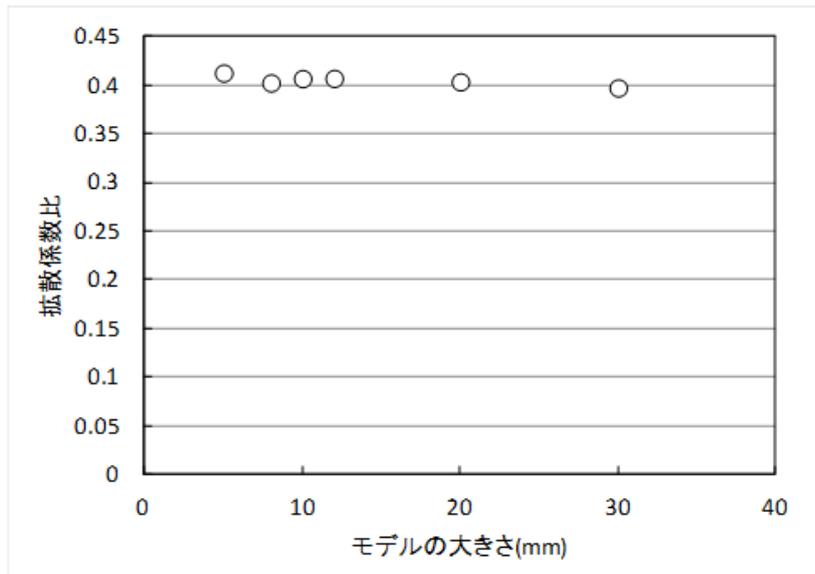


図 3.3.2-7 モデルの 1 辺の大きさと拡散係数比

5) その他のパラメータに関する検討

モデルの大きさを 10mm として遷移帯厚さを変化させた際の計算結果を図 3.3.2-8 に、遷移帯厚さを 24、48 にした時の三次元モデルを図 3.3.2-9 に示す。遷移帯厚さが厚くなればなるほど拡散係数比は増加した。

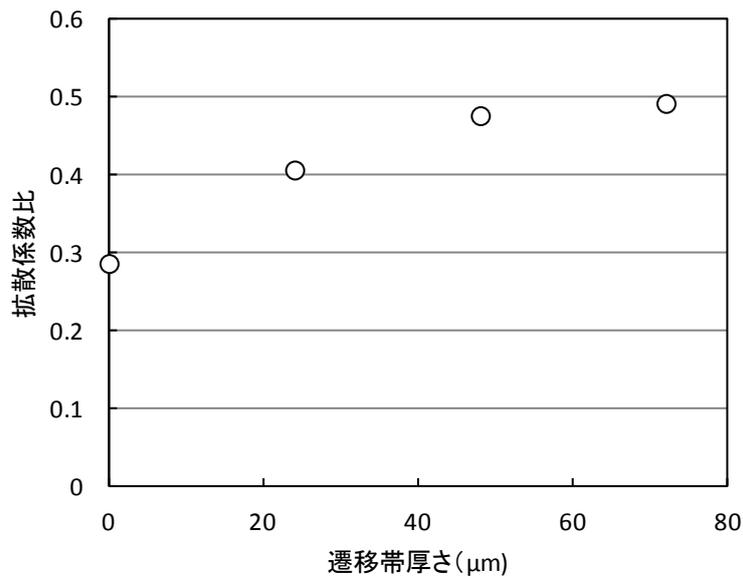
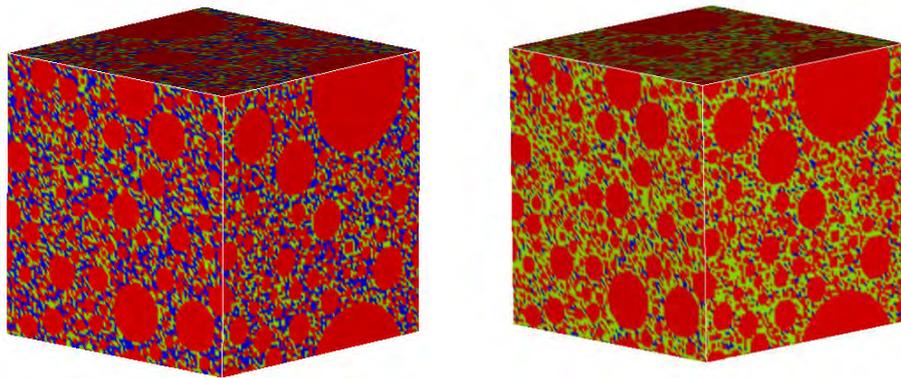


図 3.3.2-8 拡散係数比に及ぼす遷移帯厚さの影響



遷移帯厚さ 24  $\mu\text{m}$

遷移帯厚さ 48  $\mu\text{m}$

赤：骨材、青：セメントペースト部、緑：遷移帯

図 3.3.2-9 遷移帯厚さを変化させたときの三次元モデル

モデルの大きさは 10mm、遷移帯厚さは 24  $\mu\text{m}$  で遷移帯の拡散係数を 1 から 5 まで変化させた際の結果を図 3.3.2-10 に示す。遷移帯の拡散係数が高いほど拡散係数比は増加した。

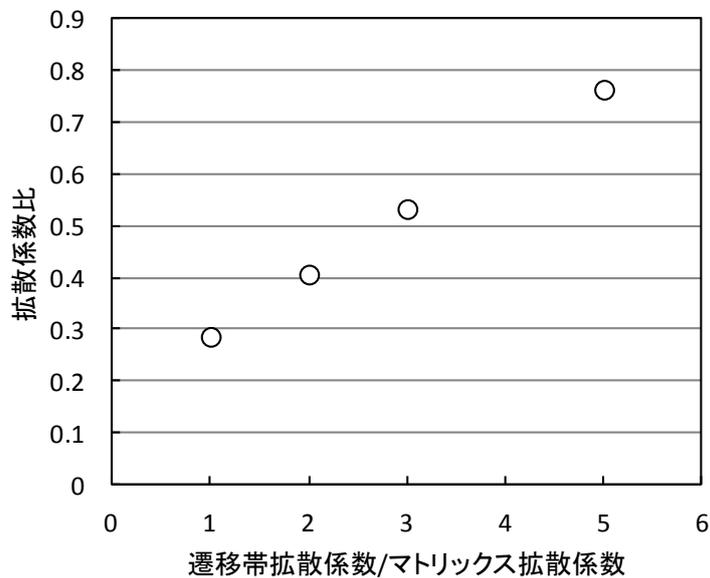


図 3.3.2-10 拡散係数比に及ぼす遷移帯の拡散係数の影響

モデルの大きさは 10mm で遷移帯 24  $\mu\text{m}$  とした時の、骨材量が拡散係数に及ぼす影響を検討した結果を図 3.3.2-11 に、骨材体積比 0.33、0.46 の三次元モデルを図 3.3.2-12 に示す。骨材量が増加するほど拡散係数は低下した。

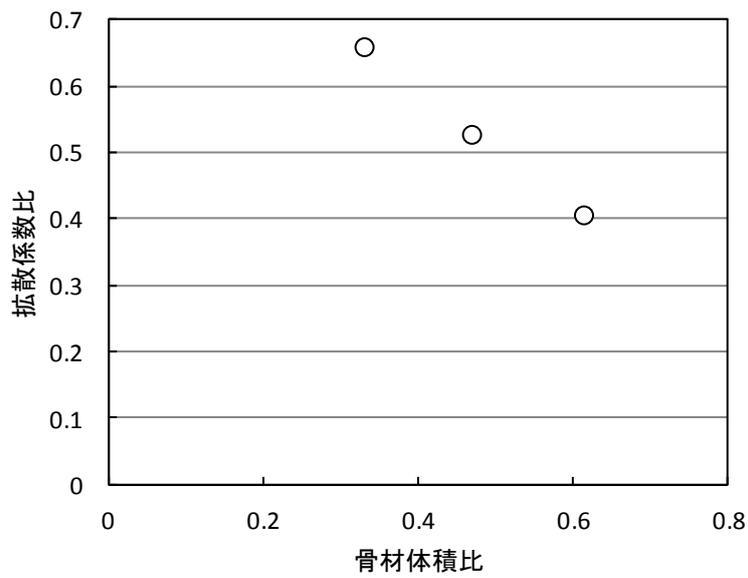
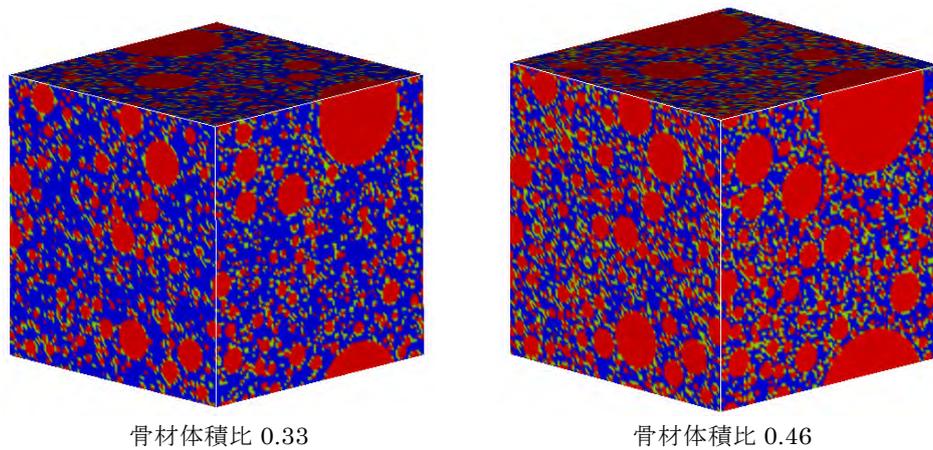


図 3.3.2-11 拡散係数比に及ぼす骨材体積比の影響



赤：骨材、青：セメントペースト部、緑：遷移帯

図 3.3.2-12 骨材体積比を変化させたときの三次元モデル

(3) 遷移帯厚さの測定方法の検討

反射電子像で遷移帯と推定される部分の厚さを測定した結果を図 3.3.2-13 に示す。遷移帯厚さは 12~45  $\mu\text{m}$  程度と判断された。

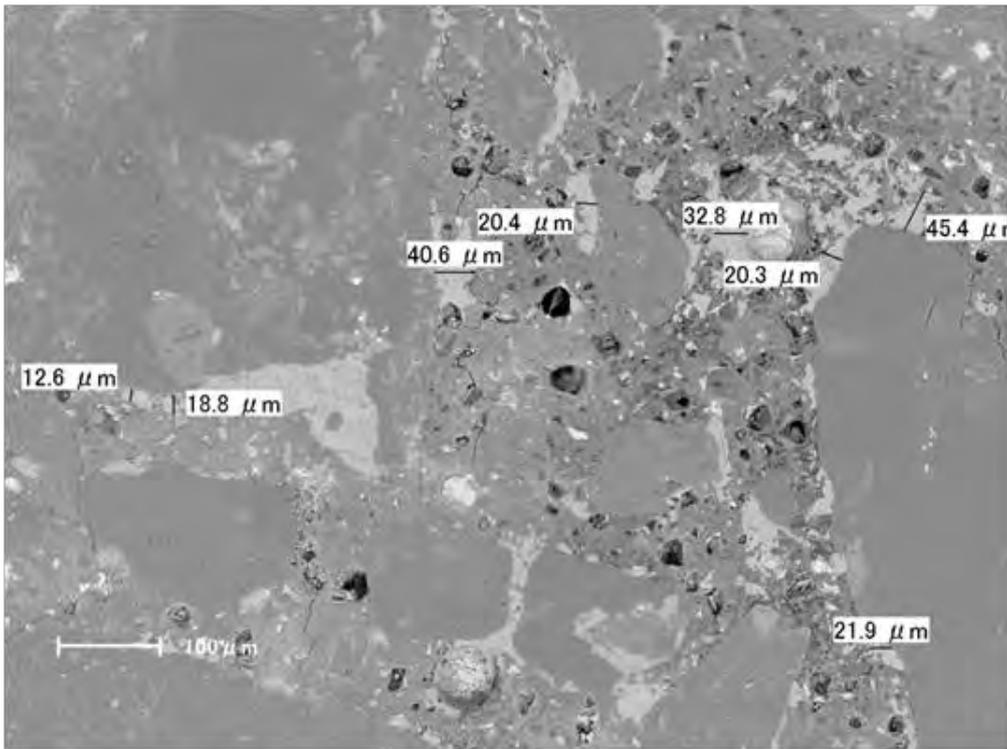


図 3.3.2-13 モルタル断面の反射電子像と遷移帯厚さ

遷移帯の評価を行うためにマイクロインデンテーション法により骨材付近を 14×14 点 (10 μm ピッチ) で測定を行った。図 3.3.2-14 は測定後の圧痕を示しており、骨材中の圧痕の観察が難しいが、セメントペースト部における圧痕は観察できる。

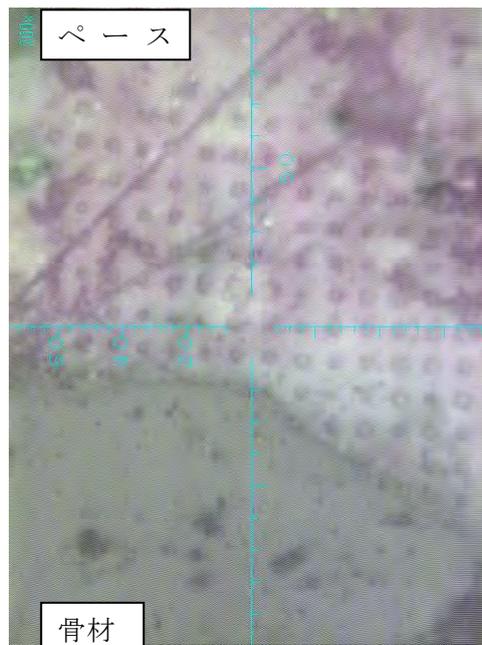


図 3.3.2-14 インデントの圧痕

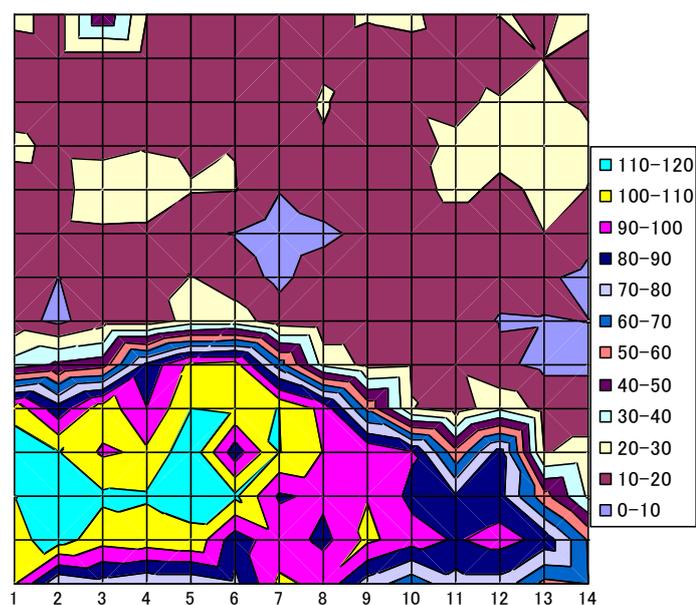


図 3.3.2-15 弾性係数の分布図

図 3.3.2-15 に弾性係数の分布図を示す。骨材は弾性係数が 50GPa 以上の値を示しており、セメントペースト部では 10-20GPa が大半を占めている。界面付近は骨材の影響があり骨材からペーストに向かって徐々に弾性係数が低下しているのが観察できる。

図 3.3.2-16 に骨材からの距離ごとに弾性係数を平均した値とその標準偏差を示す。骨材から 50 $\mu$ m 以上離れるとおおよそ 16GPa 程度の弾性係数で一定となる。それより近い距離 10 $\mu$ m 付近では骨材の影響によって弾性係数は高い値を示し、20-40 $\mu$ m では 12-16GPa であった。このことから骨材界面付近の遷移帯厚さは 50 $\mu$ m 程度であると考えられる。また、標準偏差の結果より骨材界面から 20 $\mu$ m までは非常にばらつきが大きいとされ、それ以上離れた位置においてはばらつきが非常に小さいことがわかる。

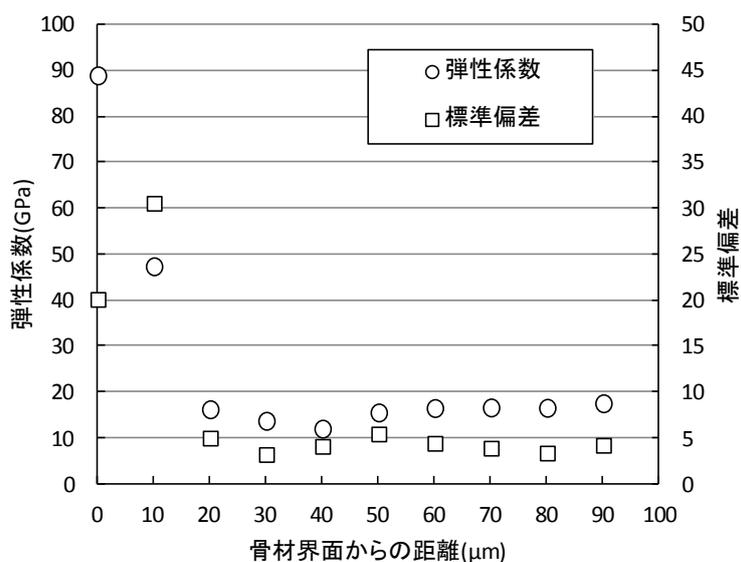


図 3.3.2-16 骨材からの距離ごとの弾性係数と標準偏差

図 3.3.2-17 に測定した弾性係数の頻度分布を示す。セメントペースト部の弾性係数である 20GPa 付近にピークがみられ、骨材と考えられる高い範囲の弾性係数はばらつきが大きいことがわかる。

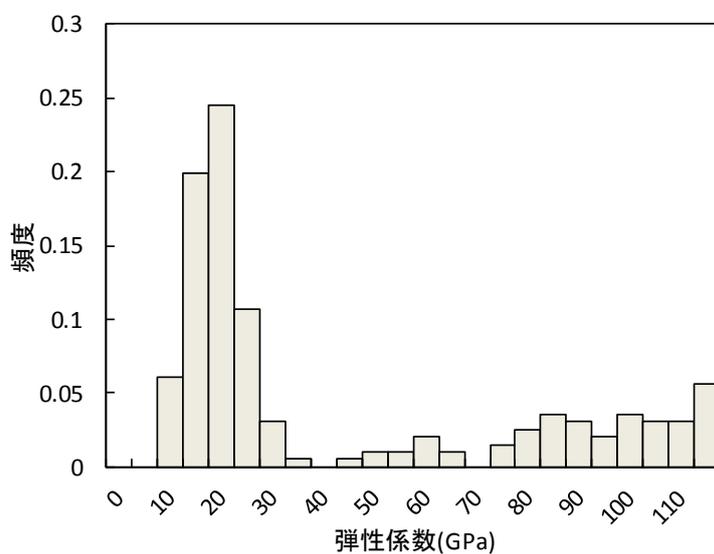


図 3.3.2-17 測定した弾性係数の頻度

EPMA を使用して骨材周辺の化学組成を分析した結果を図 3.3.2-18～図 3.3.2-21 に示す。反射電子像において中間の輝度で示され、元素組成マッピングの図で CaO 濃度がゼロに近く黒抜きになっている部分が骨材である。

文献調査の結果から遷移帯はCaリッチな組成のペーストで40 $\mu$ m程度以下の厚みを持つということがわかっていることから、骨材の周りにCaO濃度の帯状に観察される部分が遷移帯であると判断された。遷移帯厚さは場所によるが10~40 $\mu$ m程度だった。Si濃度が小さいことから、遷移帯部分にはCa(OH)<sub>2</sub>が析出していると推察された。遷移帯部分は他のセメントペースト部分に比較して空隙が多いと考えられており、マイクロインデンテーションの測定においても、遷移帯と予測された骨材から40 $\mu$ mの範囲の弾性係数は小さかった。以上より遷移帯厚さは、反射電子像及びEPMA等から把握できる見込みを得た。なお、EPMAでは分析分解能が1 $\mu$ mのため、物質移行特性の評価に重要な遷移帯部分の空隙構造の評価は難しい。今後、遷移帯部分の空隙構造を詳細に評価するためには、高分解能のSEM/EDSによる分析が必要と考えられる。

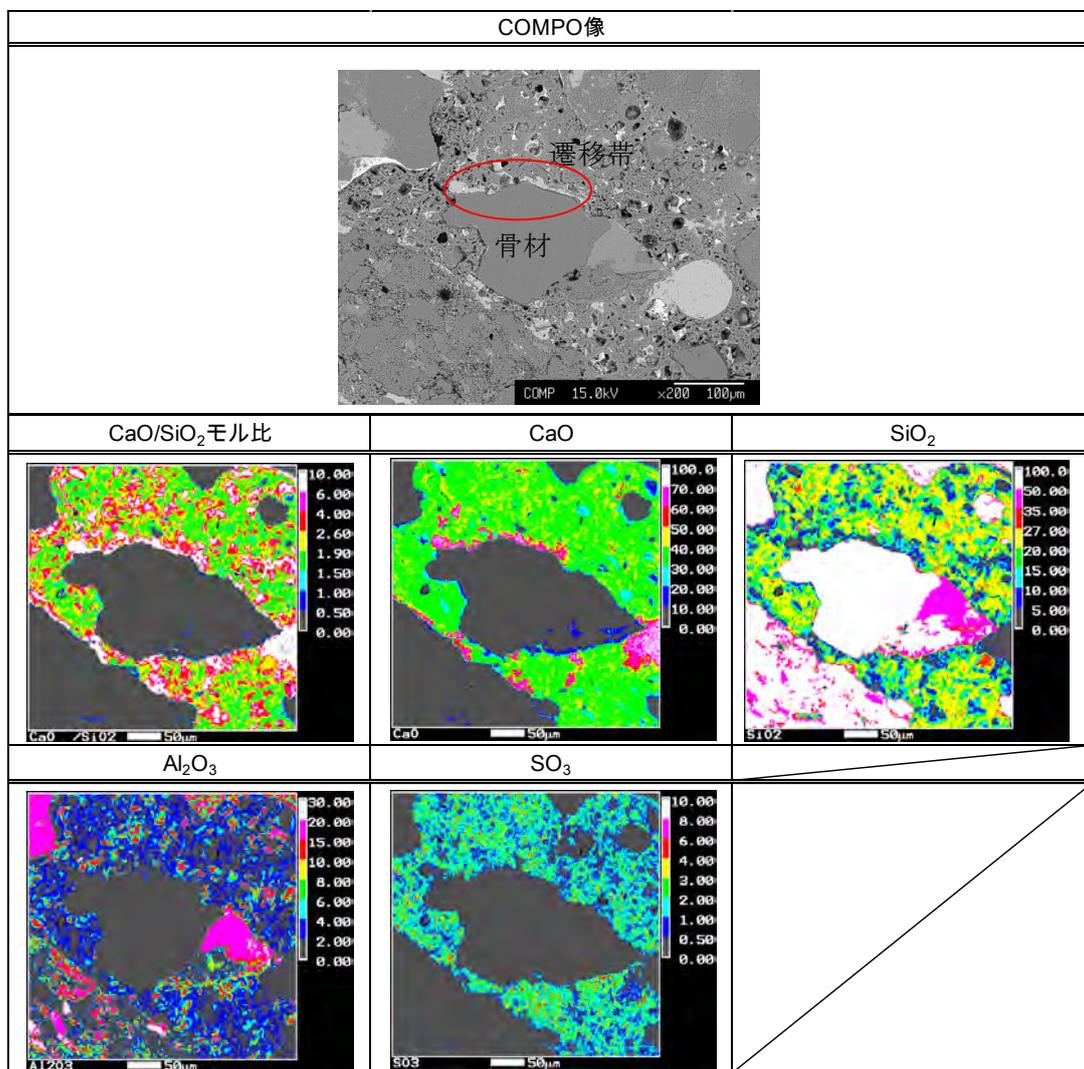


図 3.3.2-18 骨材周辺の元素組成分布①

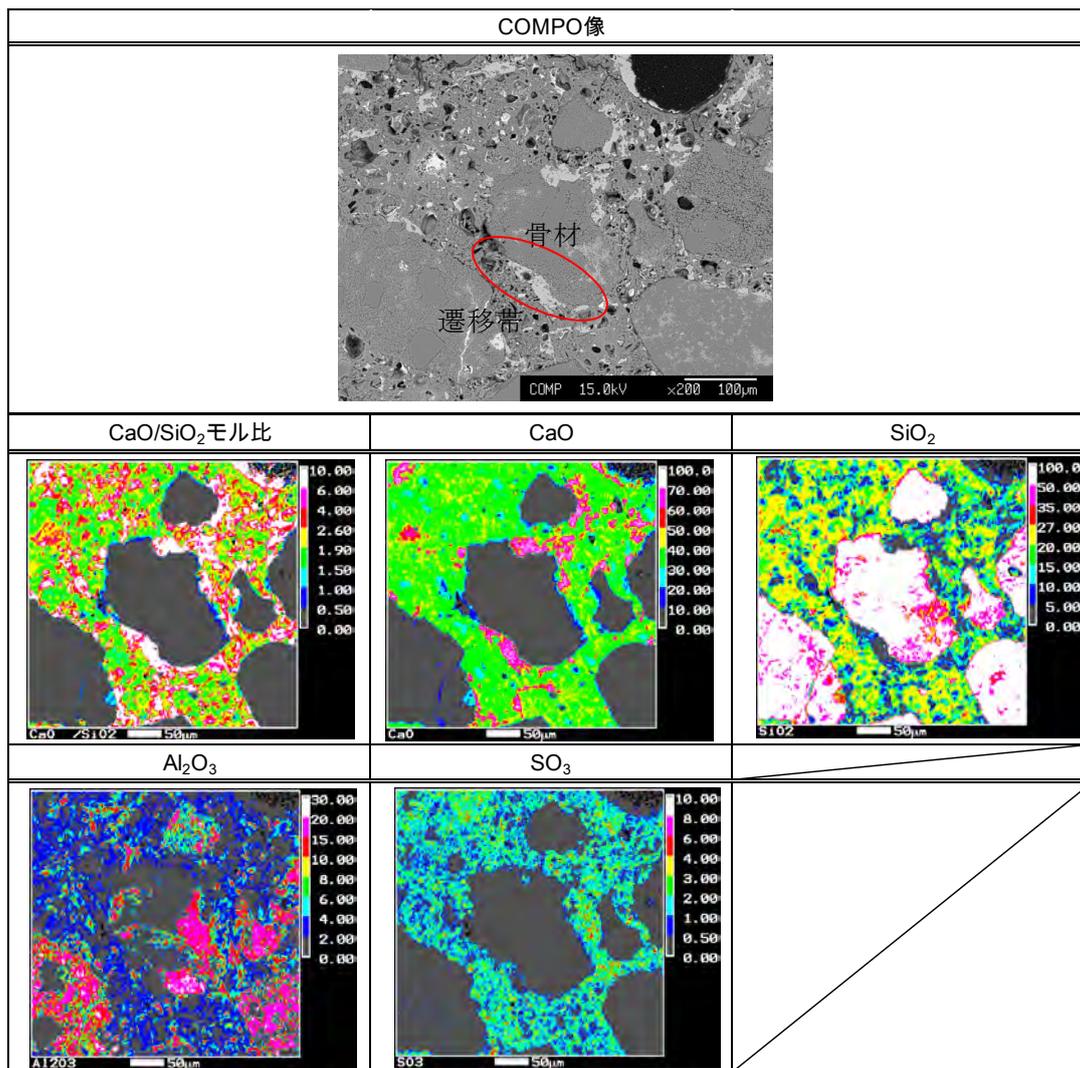


図 3.3.2-19 骨材周辺の元素組成分布②

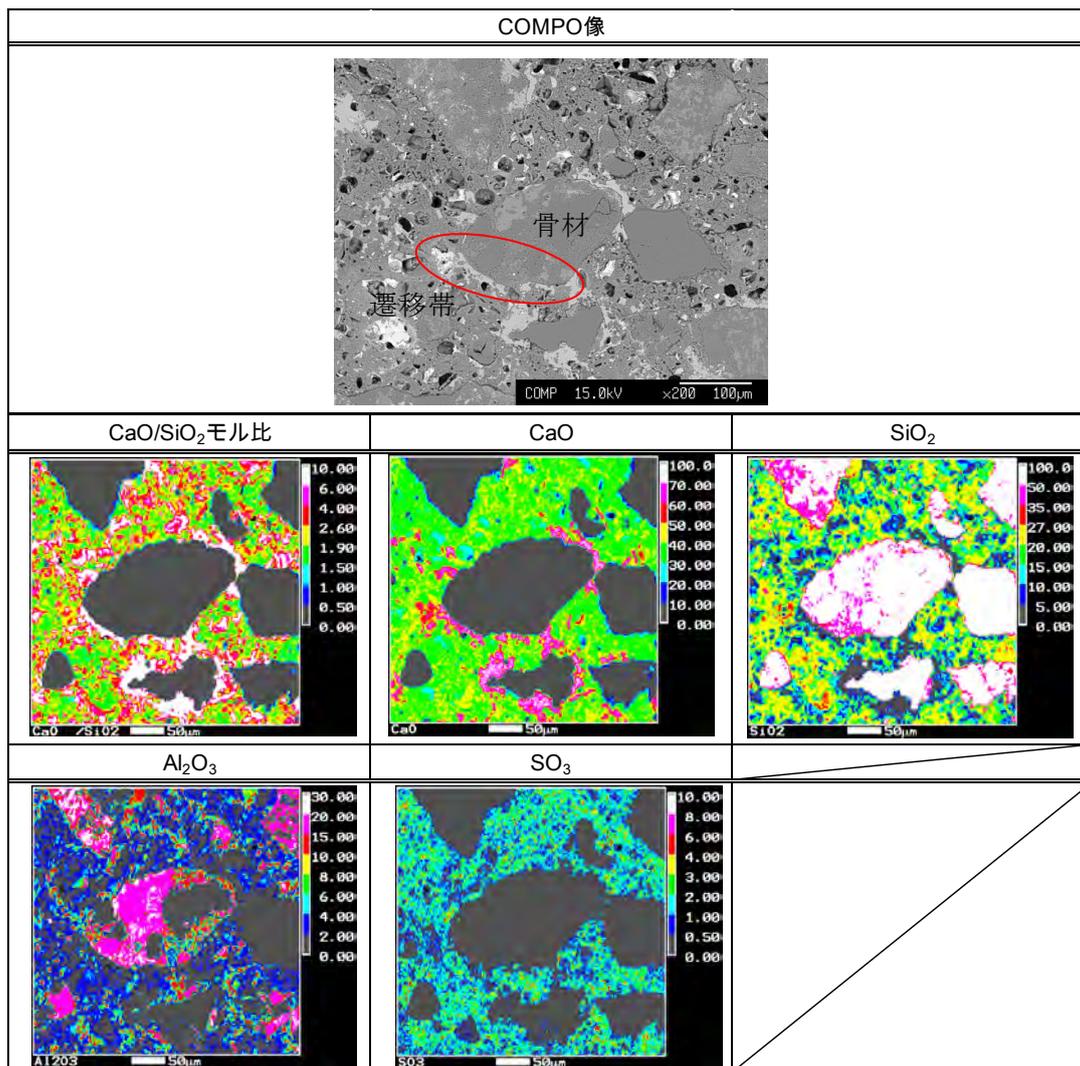


図 3.3.2-20 骨材周辺の元素組成分布③

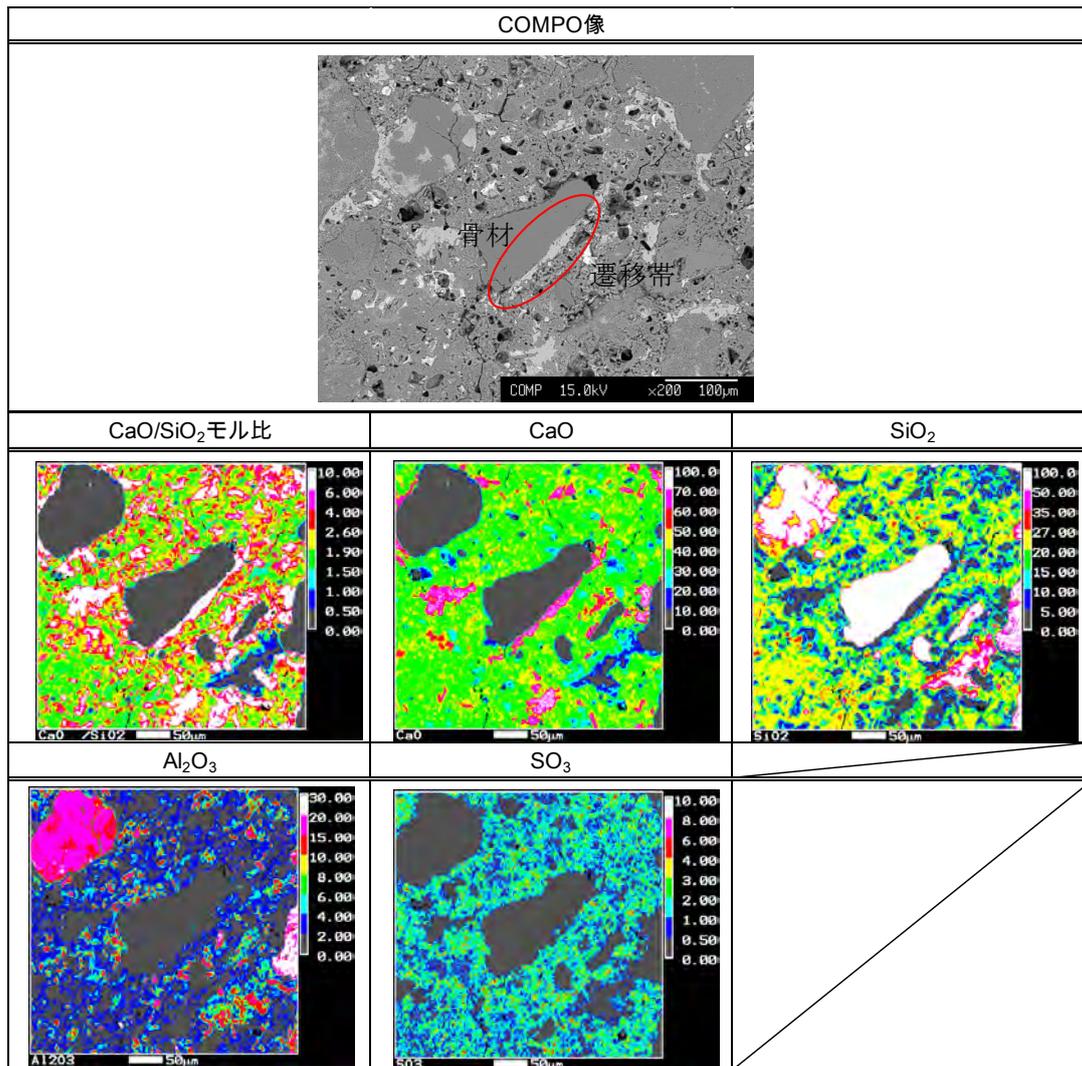


図 3.3.2-21 骨材周辺の元素組成分布④

### 3.3.3 実用的材料の変質に伴う物質移行変化を予測する手法の検討

平成 24 年度までの検討において OPC 水和物を中心に溶脱現象評価やモデル化が実施されている。しかし、耐久性が求められる構造物では混和材が使用されることが多くなっており、混合セメントペースト硬化体の溶脱現象の評価と溶脱に伴う物質移行特性の変化をモデル化することは必須課題と考えられている。また、平成 24 年度までの検討ではセメントペーストを使用してきたが、実際には骨材が使用されることから、モルタルの溶脱現象やそれに伴う物質移行特性のモデル化が必要とされている。

そこで、本検討では混合セメントペーストを使用した溶脱現象の評価とモデル化、混合セメントを含むモルタル材料の溶脱現象の評価とモデル化を目指す。モルタルの溶解変質に伴う物質移行係数の変化を予測するモデルに関してマルチスケール空隙構造モデルを適用して検討する。

平成 25 年度は、拡散係数のモデル化のための溶解変質試験に使用する混合セメントのセメントペースト試料及びモルタル試料の作製を行った。セメントペースト試料に関しては、溶解変質試験を開始し、溶解変質試験開始前の物性値の取得を行った。

#### (1) 混合セメントペースト硬化体の溶脱現象の評価とモデル化

##### 1) セメントペースト試料の作製

下記に示す条件のセメントペースト試料を作製した。

- ・セメント種類：スラグセメント 高炉スラグ/OPC=7/3 (BFSC70)  
フライアッシュセメント フライアッシュ/OPC=3/7 (FAC30)
- ・配合：水セメント比 (W/C) 60%

##### 2) 溶解変質試験

溶解変質試験の方法は、3.3.1 の調査結果に基づき硝酸アンモニウム浸漬法とし試験を開始した。比較とするイオン交換水浸漬法による試験も開始した。

###### a. 硝酸アンモニウム溶液浸漬法

硝酸アンモニウム溶液に浸漬して Ca 溶脱試料を作製するための溶解変質試験を開始した。

- ・試験条件：硝酸アンモニウム溶液濃度 0.05M  
液固比 100、150、250
- ・浸漬期間 0.5 年程度

###### b. イオン交換水浸漬法

硝酸アンモニウム溶液浸漬法の妥当性を確認するためにイオン交換水への浸漬試験を開始した。均質に溶解変質した試料の作製は困難なため、塩素の拡散係数の測定は実施しない。溶脱変質部分の鉱物相や空隙構造等を評価して、硝酸アンモニウム浸漬法により作製した試料と比較する。

- ・試験条件 液固比 1500
- ・浸漬期間 0.5 年程度

3) セメントペースト試料の物性値の評価

2)の溶解変質開始前のセメントペースト試料（健全試料）の物性値を以下の項目および方法にて取得した。

a. 空隙径分布

水銀圧入式ポロシメータを使用して空隙径分布を測定した。

試料形状：5mm 程度の塊状

試料乾燥：凍結乾燥機（到達真空度は 30～40Pa 程度）

測定圧力：14.7～60000psia

測定範囲：0.003～300 $\mu$ m

b. Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>の定量

示差熱重量分析（TG/DTA）により、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>を定量した。

c. 鉱物相組成

XRD リートベルト法により鉱物相を定量した。

試料乾燥状態：Ar ガス乾燥

d. 塩化物イオンの拡散係数測定

拡散セルを使用して、塩素イオンの拡散係数を測定する。一次側に 0.4M の NaCl 溶液を入れ、二次側は超純水とする。試料を拡散して二次側セルに移動した塩素イオン濃度の変化を測定し換算係数を算出する。

本試験条件ではセルの溶液体積（V）は 500cm<sup>3</sup>であり、溶液濃度は 0.4M である。モルタル試料の厚さは 5 mm とする。

4) セメントペースト試料の物性値の取得結果

a. 空隙径分布

各試料の密度と空隙率を表 3.3.3-1 に示す。空隙径分布の測定結果を図 3.3.3-1、図 3.3.3-2 に示す。

表 3.3.3-1 初期試料の密度と空隙率の測定結果

	測定結果		
	かさ密度 ( g/ml )	真密度 ( g/ml )	空隙率 ( % )
FAC30 W/C=0.6 50°C-3M	1.26	2.07	39.3
BFSC70 W/C=0.6 50°C-3M	1.32	2.12	37.5

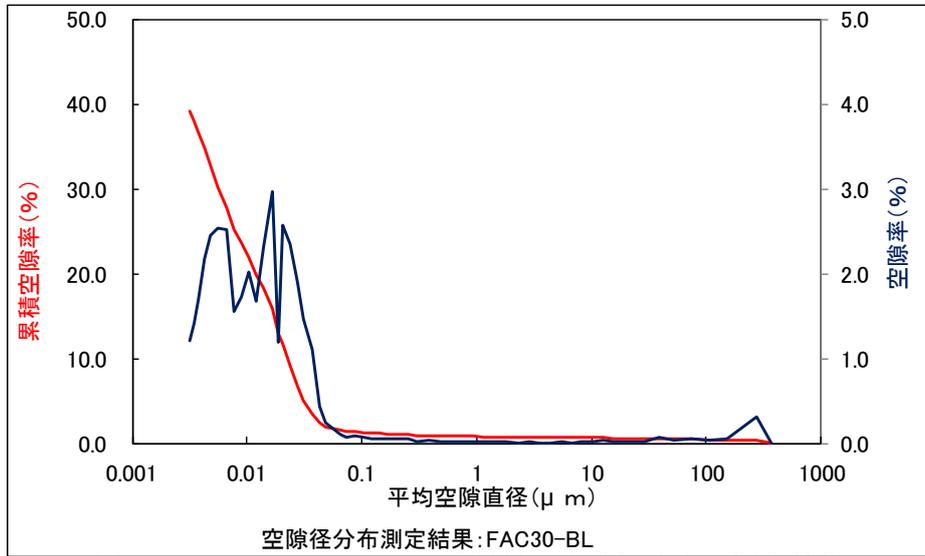


図 3.3.3-1 FAC30 ペースト試料の空隙径分布の測定結果

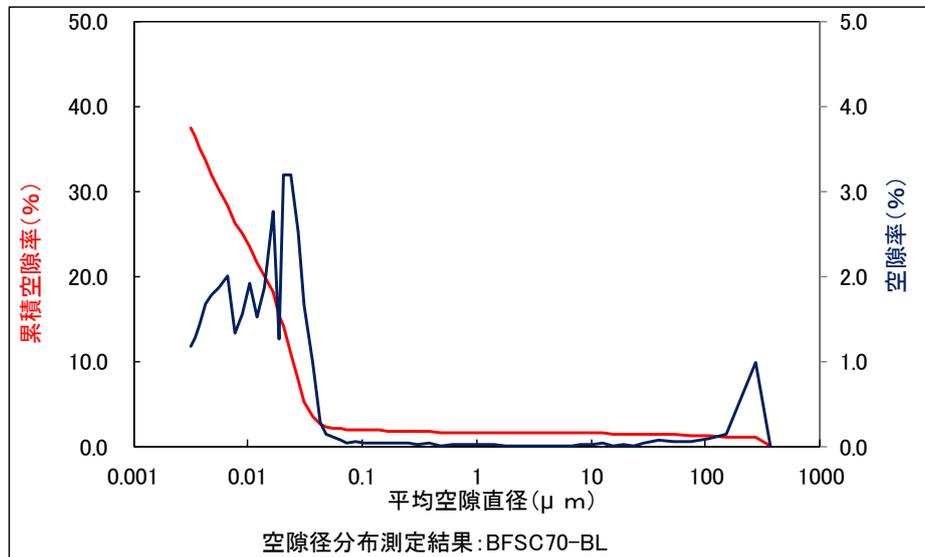


図 3.3.3-2 BFSC70 ペースト試料の空隙径分布の測定結果

b.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ の定量

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ の定量結果と重量現象率を表 3.3.3-2 に示した。

表 3.3.3-2 初期試料の熱重量分析結果

	鉱物含有率 (%)		試料重量減少率 (%)		
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaCO}_3$	付着水 100°C	反応水 100-400°C	強熱減量 1000°C
FAC30 W/C=0.6 50°C-3M	7.0	2.2	2.5	11.8	19.2
BFSC70 W/C=0.6 50°C-3M	4.2	1.2	2.2	13.0	19.2

c. 鉱物相組成

XRD リートベルト法により鉱物相を定量した結果をに示す。

表 3.3.3-3 FAC30 ペーストの鉱物相の定量結果

鉱物相	wt%
FAC30	
非晶質 (CSH、CASH、FAの未水和ガラス)	82.8
C3S	1.0
C2S	4.7
C3A	-
C4AF	-
ポルトランダイト	3.4
モノサルフェート水和物	2.0
Calcite	2.4
Quartz	1.5
Mullite	1.8
Magnetite	0.3
Monocarbonate	0.1

単位:mass%

表 3.3.3-4 BFSC70 ペーストの鉱物相の定量結果

鉱物相	wt%
BFSC70	
非晶質 ( CSH、CASH、BFSの未水和ガラス )	87.9
C3S	0.5
C2S	2.8
C3A	0.1
C4AF	0.2
ポルトランダイト	1.7
モノサルフェート水和物	3.5
Calcite	2.5
Hydrotalcite	0.8

単位:mass%

### 3.3.4 まとめ

本節では、人工バリアの長期挙動評価の信頼性の向上を目的とした、初期値の設定及び初期値と長期挙動の関連について検討のうち、初期値の設定を踏まえた人工バリアの長期挙動評価に必要となる、セメント系材料の変質に伴う物質特性変化のモデルを高度化について検討を行った。以下にその成果をまとめて示す。

#### (1) 関連情報の収集と計画策定

人工バリアの長期挙動評価に必要となる、セメント系材料の変質に伴う物質特性変化のモデルは、骨材を使用したコンクリートやモルタルへの対応、混合セメントへの対応が必要である。これらの対応へのための検討に関する計画策定にあたり必要なセメントペーストと骨材界面に存在する遷移帯及びこれらの材料の溶解変質試験方法について情報を収集し、試験の実施にあたり実施計画を策定した。

情報収集により遷移帯の特性等や物質移行特性への影響を明らかにし、溶解変質試験方法として硝酸アンモニウム浸漬法を抽出した。

実施計画は、骨材を考慮した変質に伴う物質移行特性を評価するモデルの構築及び構築したモデルを適用し、混合セメントを使用し、骨材を考慮した変質による物質移行特性変化を算定するモデルの検討に分け実施することとした。

#### (2) 実用的材料を対象とした物質移行予測モデルの構築

平成 24 年度までに構築した、セメントペーストを対象とした変質に伴う物質移行特性変化を算定するモデルについて、骨材を考慮したコンクリート及びモルタルに対応するための検討において使用する、マルチスケールモデルの適用性について検討した。三次元モデルは、セメントペースト、遷移帯および骨材からなるものとし、モルタル中の骨材の分布は骨材の粒度分布や体積濃度を元に構築し、その条件を確認した。拡散係数の算出は、三次元モデルを使用してランダムウォークにより行い、入力パラメータの整備及び解析条件を確認した。三次元モデルでの遷移帯の設定を行うための遷移帯の厚さの測定方法について検討し、反射電子像及び EPMA により把握できる見込みを得た。

#### (3) 実用的材料の変質に伴う物質移行変化を予測する手法の検討

本検討では混合セメントペーストを使用した溶脱現象の評価とモデル化、混合セメントを含むモルタル材料の溶脱現象の評価とモデル化を目指す。マルチスケール空隙構造モデルを基本として、モルタルの溶解変質に伴う物質移行係数の変化を予測するモデルを検討する。

平成 25 年度は、混合セメントのセメントペースト試料及びモルタル試料の作製を行ない、一部の試料に関して溶解変質試験開始前の物性値の確認を行ない、溶解変質試験を開始した。これらの試料および物性値は、平成 26 年度以降の溶脱現象の評価とモデル化に適用する計画である。

### 3.4 5カ年の計画策定

#### 3.4.1 熱影響の初期値への影響に関する検討

##### (1) 熱影響の初期値への影響に関する課題の抽出

放射性廃棄物の処分施設における制限温度の設定は、その施設の安全性担保の考え方に基づいて行われ、余裕深度処分施設では施設の強度維持の観点から 65°Cとされ、TRU 廃棄物の地層処分施設ではセメント系材料の熱変質が生じない温度 80°Cとされている。処分施設で想定される温度は、一般的にセメント系材料の研究が行われている温度条件 (20~25°C程度) よりも高温であり、この温度環境条件は数十年と長期にわたり継続される。時間経過と温度環境によっては、数年程度で得られた研究成果とは異なり、セメント系材料の種々の特性が変化することも考えられる。また、処分施設閉鎖時におけるセメント系材料の状態が、人工バリアの性能評価解析における初期値となることから、処分環境温度で起こりうる特性変化を把握することは重要となる。

3.1.1 の成果をもとに、処分環境下、制限温度 80°Cにおける処分場閉鎖時のセメント系材料の物理化学的特性について整理し、初期値の設定に関して考慮すべき事象および今後解決すべき課題を抽出した。

##### 1) C-S-H の結晶化条件

TRU2 次レポートにおいて、C-S-H の結晶化しない温度、80°Cとされている状態図は、結晶性のカルシウムシリケート水和物の合成条件を考慮しているため、比較的短期間での生成条件である。数年単位での反応を考えるならば、55°Cにおいてもトバモライトの生成が確認されている。処分場閉鎖時までには、数十年という長い期間にわたり高温環境に曝されることを考慮しなければならない。既往の知見から、80°Cの温度環境下では、数十年の間には C-S-H がトバモライトへと変化することは十分に想定される現象である。C-S-H の結晶化の温度や結晶化に要する時間などを明らかにすることができれば、処分閉鎖時のセメント系材料の特性を予測するために重要なデータとなり得る。

普通ポルトランドセメントの水和により生成する C-S-H は C/S=1.8 程度と、トバモライトの C/S=0.83 よりも高い値を示す。トバモライトの生成では前駆体として C-S-H を生成し、トバモライトへと変遷するため、セメントペースト硬化体中の C-S-H がトバモライトへと変化するには、C/S がトバモライトの C/S まで変化することが必要であると考えられる。その他、C-S-H と Al およびアルカリが共存する場合は、トバモライトが生成する時間などの条件が異なることが示されている。セメント系材料の水和により生成する C-S-H では、“CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 相” のみの単純な系の場合とは結晶化条件に違いがあることが考えられる。

以上より、80°C程度の環境下においては C-S-H が結晶化する可能性は十分に考えられる。しかしながら、今回の調査結果では、80°C前後の温度環境下においてコンクリートあるいはモルタル中の C-S-H がトバモライトへと結晶化した例は、人工バリアの長期挙動の評価 [2]において実施したアナログ試料の調査研究以外は見られなかった。処分場で用いられるようにコンクリートおよびモルタル中の C-S-H がどのように変遷し、結晶化していくか把

握するためには、温度、時間、共存元素など、複雑な C-S-H の結晶化条件を把握することが重要であると考えられる

## 2) セメント水和物の熱影響

セメント系材料において主要な水和鉱物は C-S-H であるため、C-S-H の熱影響特性を把握することで、セメント系材料の特性値を概ね把握できものと考えられる。しかしながら、処分場におけるセメント系材料の長期的変質を予測するためには、セメント系材料の鉱物組成を設定する必要があり、C-S-H 以外の鉱物組成がどのように変化するか知ることも重要であると考えられる。

既往の知見より、C-S-H 以外の水和物の熱影響による変化として、AFt 相および AFm 相は、80℃前後の環境下において、あまり安定的には存在しない可能性が示唆されている。非晶質の hidrogeranet 相については、Si を含んだ結晶性の物質カトアイトとして検出されている。C-S-H 以外の水和物についても熱影響により鉱物変化が生じるものと推定される。このことから、C-S-H の結晶化だけでなく、セメント水和物全体の鉱物組成の変化を把握することも必要であると考えられる。

また、トバモライトの生成過程においては、C-S-H と hidroksieslestadait [Ca<sub>10</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>] の 2 つの物質を前駆体として考えている報告も見られた。セメント系材料の C-S-H の結晶化条件を把握するためには、C-S-H 以外の相も含めた全体の組成変化として捉えることも必要となることが考えられる。特に、混合セメントの場合には、Al や Mg 等の Ca と Si 以外の元素の含有量が OPC とは異なってくるが、基本となるセメント水和物の構成は OPC と同様なことから、セメント水和物の熱影響による特性変化を把握することにより、混合セメントも含めたセメント系材料の熱影響による特性変化を統一的に評価することが可能であると考えられる。

## 3) 結晶化による特性値変化の把握

高温環境下において強度特性や細孔構造など、変化が確認されている報告は、前項の調査結果で得られた。しかし、C-S-H の結晶化など、セメント系材料の鉱物組成が変化した状態で物性値の変化を評価した例は見られなかった。セメント系材料の結晶化の状態など、化学特性を把握した上で、物理的特性がどのように変化するかデータを取得する必要がある。

## 4) データの蓄積

処分場閉鎖時までの時間は数十年という長い期間を要する。実験で起こりうる事象を確証することは非常に困難であると考えられる。そのため、製造から長期間経過したアナログ試料を解析し、種々のデータを蓄積することは、性能評価解析における初期値設定において重要な情報を与えると考えられる。

## (2) 試験計画策定

前項(1)で抽出した課題を解決するために、今後 5 年間の試験計画を策定した。以下に概要を示す。

1) C-S-H の結晶化条件の把握 (H25～H26 年度)

C-S-H の結晶化条件を把握することを目的とする。

a. C-S-H の結晶化度の評価

C-S-H の結晶化条件を把握にするためには、結晶化度の指標となる評価手法を明確化する必要がある。様々な結晶化度の C-S-H を作製し、統一的に評価できる手法を検討する。

b. セメント系材料の結晶化条件の把握

(a) OPC および混合セメントによる定温度試験

OPC および混合セメントを用いて、80℃前後の温度条件にて C-S-H の結晶化条件を把握する。

(b) 鉱物変化の評価、物質収支の把握

上記試験系において、鉱物変化および反応における物質収支を把握する。

(c) 長期評価試験用試料の作製

結晶化度を高めた試料を作製するために、長期評価用試料を作製する。

2) セメント系材料の結晶化による物性値に及ぼす影響の把握 (H26 年度～H29 年度)

結晶化が生じたセメント系材料の物理・化学的特性を評価することにより、結晶化した場合の物性値の変化を把握することを目的とする。

a. モルタル供試体を用いた定温度試験

モルタル供試体の作製し、80℃前後の温度条件下での物理化学特性を評価する。

b. 長期評価試験用試料の作製

結晶化度を高めた試料を作製するために、長期評価用試料を作製する。

3) アナログ試料によるデータの蓄積 (H27～H29)

a. 骨材-ペースト界面の評価および結晶化度の評価手法の適用

これまでに得られた経年コンクリートを用いて骨材-ペースト界面の評価を実施する。また、上記 1) で検討した結晶化度の評価手法を適用し、アナログ試料の C-S-H の結晶化度を検討する。

b. 熱影響を受けたアナログ試料の採取と分析

様々なデータの蓄積のための熱影響を受けたアナログ試料を採取し、分析する。

### 3.4.2 施工方法の初期値への影響に関する検討

(1) 施工方法の初期値への影響に関する課題の抽出

施工方法の初期値への影響に関する検討に際し、物性値に及ぼす変動要因に関する調査結果の整理と、調査結果より抽出した課題を表 3.4.2-1 に、ひび割れの初期値での取り扱いに関する調査結果のまとめを表 3.4.2-2 に示す。非破壊検査技術の検討に関しては、3.2.2 の(7)で検討した課題及び検討事項に基づく

1) 物性値に及ぼす変動要因に関して

調査の結果、部材の大型化に伴う物性値の変動要因としては、適用部位の種類によらず、

①打設方法、②打設方向および高さ、③打継ぎ部、④養生条件の 4 つが主要因であると考

えられた。以下に変動要因が及ぼす影響と変動要因ごとの課題を記す。

a. 打設方法

普通コンクリートの場合、打設回数、打設箇所、締固め方法によって、部材内の物性値の変動範囲（バラツキ）が異なる。変動要因が及ぼす影響としては、打設方法が適切でない場合、部材内の物性値のバラツキが大きくなる可能性がある。

今後の検討課題として、打設方法に関する既往の検討事例は、強度の変動に関する評価が主であり、人工バリアの長期評価における初期値設定の観点からは、拡散係数や空隙率、鉱物組成等の物質移行に関する特性値の変動影響を確認し、初期条件の設定手法を検討することが必要と考えられる。

b. 打設方向および高さ

部材が大型になると、打設方法が適切であっても、配合によっては例えば骨材下に水隙が残る等のブリーディング水による影響が現れ、この影響は一層の打設高さが増すほど顕著になる。このため、変動要因が及ぼす影響としては、部材の高さ位置や打設方向によって、強度および物質移行特性等の物性値が異なることが挙げられ、初期値の設定に向けては、打設方向、高さ位置による物性変動を確認する必要がある。

今後の検討課題としては、打設方法および高さ方向による物性変動範囲に関する既往報告は、普通ポルトランドセメントでの事例が主であるが、溶出抑制、周辺人工バリアへの影響を考慮すると、セメント系材料の部材にはフライアッシュ等の混和材の使用が想定されることから、混合セメントの系での物性変動の確認が必要と考えられる。

c. 打継ぎ部

打継ぎ部およびその近傍では、先打設部からのブリーディング水等の影響により、打継ぎ部以外の場所に比べ、細孔構造が粗大となる。このため、打継ぎ部は他の部位と比較して脆弱であり、耐久性や水密性上の弱点となる。部材の大型化により打継ぎ回数が増えると、部材中に占める脆弱な箇所の割合も大きくなるため、物性値に影響を及ぼすことになる。

今後の検討課題としては、構造躯体の側壁、隔壁、底版との間で打継ぎ部が必ず生じるため、打継ぎ部の物性値を考慮した初期条件の設定方法の検討が必要と考えられる。

d. 養生条件

部材位置で養生条件が異なると空隙構造の変遷が異なる。特に、乾燥の影響が大きく、初期段階で乾燥を受けると粗大な径の空隙量が増加し、初期段階で生じた粗大な空隙は材齢が経過しても減少しない。このため、変動要因が及ぼす影響としては、養生条件が異なると、強度および物質移行特性等の物性値が異なることが挙げられ、初期値の設定に向けては、養生条件の違いによる物性変動を確認する必要がある。

今後の検討課題としては、養生条件が及ぼす物性値について、打設方向や高さも考慮した検討事例はなかったため、打設条件と養生条件の両者を掛け合わせたケースで、細孔量の変化等の物性変動を把握し、初期条件の設定手法を検討することが必要と考

えられる。

## 2) ひび割れの初期値での取り扱いに関して

ひび割れの取り扱いについて、先ず部材別に述べると、支保工および構造躯体に対しては、現時点では物質透過性に関して設計上考慮されておらず、ひび割れに対する要件は設定されていない。しかし、外力に対する緩衝性やバリア全体の物質透過性への影響を考慮すると、ひび割れの影響について検討する必要があると考えられる。

他方、充填材については、操業期間中の放射性核種の漏出防止が求められており、ひび割れの影響も考慮した物性値の設定方法の検討は必要と考えられる。なお、余裕深度処分施設における低拡散層部位の実効拡散係数の評価では、部材の表面積に対するひび割れ開口部の面積比率によりひび割れの影響を評価している。

物質移行特性を評価する観点でのひび割れの取り扱いに関する情報について調査した結果、一般の土木建築構造物において防水性・水密性が要求される部材の許容ひび割れ幅は、**0.05mm**が目安となっている。一方で、ひび割れ箇所の水密性に関しては、ひび割れ箇所が閉塞する事象が確認されており、コンクリートの自己治癒効果により**0.4mm**のひび割れを治癒したとの報告もある。

ひび割れの閉塞挙動に関しては、体系的な整理が十分でないため、更なる検討、確証は必要である。しかし、既往の報告によれば、部材の使用材料や寸法、部材が置かれる環境条件によって、**0.05mm**以上のひび割れ幅でも十分な水密性を有する可能性が示されている。今後もひび割れの影響評価に関する検討事例等を参考に、初期値の設定方法について検討することが必要と考えられる。

## (2) 試験計画の策定

初期条件設定に向けた手法の検討として、(1)項で抽出し、選定した項目について、今後5年間の試験計画を策定した。構造躯体に関する類似の事例等から、物性値の変動があることがわかったことから、室内試験及び模擬部材等で系統的なデータの取得を行う。支保工の吹付工法、充填材及びひび割れの影響については、文献調査の範囲を広げてその影響について整理し把握すると共に、データの取得の必要性を確認する。また、部材内における物性値の変動の大きさが長期挙動評価等に影響がある場合は変動値を小さくするための抑制対策を検討する。以下に試験に関する概要を記す。

人工バリアにおいて、セメント系材料が適用される部材に求められる要件や機能は、物理的性能が主であるが、人工バリア全体が低透水性を要求される中で、セメント系材料にも低透水性を有することが望ましいと考えられる。セメント系材料の部材の施工方法と物性値に関して調査した結果、普通ポルトランドセメントで評価した事例が主であった。しかし、溶出抑制、周辺人工バリアへの影響を考慮すると、フライアッシュ等の混和材の使用が想定される。このことから、混合セメントの系での物性変動の評価が必要と考えられる。また、打設方向や打設高さ、養生条件が物性値に及ぼす影響について調査した結果、各々の影響について評価した事例がほとんどであり、打設条件と養生条件の両者を掛け合わせたケースで、物性変動を把握する必要がある。さらに、打継ぎ部は他の部位と比較して脆弱であり、耐久

性上や水密性上の弱点となる。構造躯体の側壁、隔壁、底版との間では、打継ぎ部あるいは打重ね部が必ず生じるため、打継ぎあるいは打重ね部の物性値に関する評価も必要と考えられる。

以上のことを踏まえ、まずは物性値の変動に関する基礎的なデータを取得し、変動要因が物性値に及ぼす影響範囲を体系的に整理するとともに、これらの結果を踏まえ、初期条件の設定方法について検討する。

1) 室内試験レベル（H26～27年度実施）

下記項目をパラメーターにデータを取得し、各パラメーターが物性値の変動に及ぼす範囲を把握する。室内試験では主に、打設方向、養生条件、配合条件の違いが物性値に及ぼす影響について確認する。

2) 小規模部材試験（H27年度以降実施）

1)項の室内試験で得られた成果を踏まえ、配合条件、打設条件を設定し、打設高さ、打継ぎ・打重ね回数をパラメーターに小規模の模擬構造体を製作する。小規模部材試験では主に、部材内での物性値の変動範囲、打継ぎ・打重ね部付近の物性値について確認する。また、ひび割れの発生状況に応じて、ひび割れ部の物性値の確認等も実施する。

3) 初期条件の設定方法に関する検討（H26年度以降実施）

1)項のまとめとして、a.項および b.項で得られる範囲で結果を体系的に整理するとともに、取得範囲でのデータに基づき、初期条件の設定方法に関して検討する。

表 3.4.2-1 物性値に及ぼす変動要因に関する調査結果の整理および抽出した課題

	設計仕様 (TRU2次レポートより)	部材ごとの施工方法の整理 (施工方法・技術に関する調査)			大型部材での物性値の変動要因と影響の整理 (施工条件と物性値に関する調査)		抽出された課題		
		施工方法	配合条件	使用材料	物性値の変動要因	変動要因が及ぼす影響			
支保工	支保工厚 -軟岩系岩盤:300mm -硬岩系岩盤:100mm	湿式吹付け方式 (乾式吹付け方式)	吹付けコンクリート (NATM工法) (ただし、インバートは汎用的な無筋コンクリート、スランプ8cm、呼び強度18N/mm <sup>2</sup> )	普通セメント フライアッシュ シリカフェウム (急結剤)  (緩衝材・岩盤への影響を考慮し、低アルカリ性が望ましい)	施工時	・施工機械の違いが吹付けコンクリートの物性に及ぼす影響はないとの報告あり。	-	・構造躯体コンクリート、充填材と同様、養生条件によって物性値が変動する可能性はある。 ・強度等の物性値の変動は外力に対する緩衝性に、また設計上考慮はされていないが物質透過性にも影響するため、物性値の変動範囲を把握する必要がある。	
					作業時	・吹付けコンクリートの施工性に関して、施工、養生環境と物性値に関する検討事例は見当たらず。			
構造躯体 (幌型処分坑道)	(側壁・隔壁) 10.25(w)×8.6(h)×0.8(t)m D32(SD345)15cmピッチ 設計基準強度:24N/mm <sup>2</sup>  (底板) 10.25×10.0×1.2(t)m D32(SD345)15cmピッチ 設計基準強度:24N/mm <sup>2</sup>	一般的なコンクリート 打設方法 (ポンプ圧送) (振動締固め)	普通コンクリート 高流動コンクリート	普通セメント 低熱セメント フライアッシュ 高炉スラグ 石灰石骨材	施工時	打設方法(打設回数、打設箇所、締固め方法) ・普通コンクリートの場合、打設回数、打設箇所、締固め方法によって、部材内の物性値の変動範囲(バラツキ)が異なる。  打設方向、高さ(部材寸法) ・部材が大型になると、打設方法が適切であっても、例えば骨材下に水隙が残る等、配合によってはブリーディングによる影響が現れ、この影響は一層の打設高さが増すほど顕著になる。	・打設方法が適切でない場合、部材内の物性値のバラツキが大きくなる可能性がある。	・打設方法に関する既往の検討事例は、強度の変動に関する評価が主体。 ・人工バリアの長期評価における初期値設定の観点からは、拡散係数や空隙率、鉱物組成等の物質移行に関する特性値の変動影響を確認し、初期条件の設定手法を検討することが必要。  ・打設方法および高さ方向による物性変動範囲に関する既往報告は、普通セメントでの事例が主である。 ・溶出抑制、周辺人工バリアへの影響を考慮し、フライアッシュ等の混和材の使用が想定されることから、混合セメントの系での物性変動の評価が必要。	
					作業時	打継ぎ部の影響 ・打継ぎ部およびその近傍では、先打設部からのブリーディング水等の影響により、打継ぎ部以外の場所に比べ、細孔構造が粗大となる。	・打継ぎ部は他の部位と比較して脆弱であり、耐久性や水密性上の弱点となる。 ・部材の大型化により打継ぎ回数が増えると、部材中に占める脆弱な箇所割合も大きくなるため、物性値に影響を及ぼすことになる。		・構造躯体の側壁、隔壁、底板との間で打継ぎ部が必ず生じるため、打継ぎ部の物性値を考慮した初期条件の設定方法の検討が必要。
					作業時	養生条件 ・養生条件が異なると空隙構造の変遷が異なる。 ・特に、乾燥の影響が大きく、初期段階で乾燥を受けると粗大な径の空隙量が増加し、初期段階で生じた粗大な空隙は材齢が経過しても減少しない。	・養生条件が異なると、強度および物質移行特性等の物性値が異なることが挙げられ、初期値の設定に向けては、養生条件の違いによる物性変動を確認する必要がある。		・打設方向、高さも考慮した事例はなかったため、打設条件と養生条件を掛け合わせたケースで、細孔量の変化等の物性変動を把握する必要がある。
					作業時	養生条件 ・乾燥によって硬化体組織内に粗大な径の細孔量が生じる、また乾燥開始材齢によっては、乾燥に起因した粗大な径が残存する可能性がある	・構造躯体と同様、養生条件によっては物質透過性が大きくなる可能性がある。		・作業期間中の放射性核種の漏出防止が求められることから、充填材についても打設条件、養生条件が物性変動に及ぼす影響範囲を把握する必要がある。
充填材	流動性を有すること (幌型処分坑道の場合) 圧縮強度:30MPa以上	遠隔操作 (ポンプ圧送) (自己充填)	プレバッドモルタル 高流動モルタル	普通セメント 低熱セメント フライアッシュ シリカ微粉末 石灰石骨材	施工時	-	-	・作業期間中の放射性核種の漏出防止が求められることから、充填材についても打設条件、養生条件が物性変動に及ぼす影響範囲を把握する必要がある。	
					作業時	養生条件 ・乾燥によって硬化体組織内に粗大な径の細孔量が生じる、また乾燥開始材齢によっては、乾燥に起因した粗大な径が残存する可能性がある	・構造躯体と同様、養生条件によっては物質透過性が大きくなる可能性がある。		

表 3.4.2-2 ひび割れの取り扱いに関する調査結果のまとめ

	設計仕様 (TRU2次レポートより)	部材ごとの施工方法の整理 (施工方法・技術に関する調査)			ひび割れの初期値での取り扱い (ひび割れ発生に関する情報収集)			
		施工方法	配合条件	使用材料	ひび割れ要因	ひび割れ形状・発生場所の傾向	ひび割れの取り扱い	
支保工	支保工厚 -軟岩系岩盤: 300mm -硬岩系岩盤: 100mm	湿式吹付け方式 (乾式吹付け方式)	吹付けコンクリート (NATM工法) (ただし、インバートは汎用的な無筋コンクリート、スランプ8cm、呼び強度18N/mm <sup>2</sup> )	普通セメント フライアッシュ シリカフェーム (急結剤)  (緩衝材・岩盤への影響を考慮し、低アルカリ性が望ましい)	施工時	・吹付面の凹凸等による拘束(外部拘束) ・内空側と地山側の収縮量差(内部拘束)	・トンネル天端付近において軸方向に伸びるひび割れが生じる。  上記と同様	・ひび割れに対する要件はないが、外力に対する縦衝性に、また設計上考慮はされていないがバリア全体の物質透過性にも影響するため、ひび割れ発生による影響を考慮する必要がある。
					作業時	・地圧による影響		
構造躯体 (幌型処分坑道)	(側壁・隔壁) 10.25(w)×8.6(h)×0.8(t)m D32(SD345)15cmピッチ 設計基準強度: 24N/mm <sup>2</sup>  (底板) 10.25×10.0×1.2(t)m D32(SD345)15cmピッチ 設計基準強度: 24N/mm <sup>2</sup>	一般的なコンクリート打設方法 (ポンプ圧送) (振動締固め)	普通コンクリート 高流動コンクリート	普通セメント 低熱セメント フライアッシュ 高炉スラグ 石灰石骨材	施工時	(初期段階における要因) ・コンクリートの沈下 ・ブリーディング ・初期養生中の急激な乾燥	・地盤等に躯体が拘束されている場合、部材の伸縮作用が拘束され、下部の端部および中央にひび割れが発生する可能性がある。また、部材断面が厚い場合、部材内外の温度差、収縮量の差によってひび割れが生じる可能性がある。 ・部材断面が大きい場合、温度や収縮による体積変化の差が内部と表面で大きくなり、内部拘束によるひび割れが生じる。	・一般の土木建築構造物で防水性・水密性が要求される部材の許容ひび割れ幅は、0.05mmが目安となっている。 ・ひび割れ箇所の水密性に関しては、ひび割れ箇所が閉塞する事象が確認されており、コンクリートの自己治癒効果により0.4mmのひび割れを治癒したとの報告もある。 ・ひび割れの閉塞挙動を設計に反映するには更なる検討が必要であるが、使用材料や環境条件によっては、0.05mm以上のひび割れ幅でも十分な水密性を有する可能性はある。
					作業時	(硬化後の体積変化による要因) ・水和熱に伴う膨張・収縮 ・環境条件の変化に伴う膨張・収縮 ・自己収縮、水分逸散に伴う乾燥収縮		
					作業時	(硬化後の体積変化による要因) ・環境条件の変化に伴う膨張・収縮 ・自己収縮、水分逸散に伴う乾燥収縮		
充填材	流動性を有すること (幌型処分坑道の場合) 圧縮強度: 30MPa以上	遠隔操作 (ポンプ圧送) (自己充填)	ブレバッドモルタル 高流動モルタル	普通セメント 低熱セメント フライアッシュ シリカ微粉末 石灰石骨材	施工時	(初期段階における要因) ・コンクリートの沈下 ・ブリーディング	・廃棄体間充填材では、充填材周辺の部材が充填材の水分を吸収するため、廃棄体と充填材の間に隙間、ひび割れが生じやすい。  ・上部充填材では、乾燥収縮等の影響により、広い範囲にひび割れが生じやすい。なお、ひび割れの分布、幅は打設方法や配合条件によって異なり、膨張材を添加し、養生を施すことでひび割れは低減できる。	・充填材には、作業期間中の放射性核種の漏出防止が求められることから、ひび割れの影響も考慮した物性値の設定方法を検討する必要がある。 ・参考として、余裕深度処分施設における低拡散層部位の実効拡散係数の評価では、部材の表面積に対するひび割れ開口部の面積比率によりひび割れの影響を評価し、その比率を0.05%以下にしている。
					作業時	(硬化後の体積変化による要因) ・環境条件の変化に伴う膨張・収縮 ・自己収縮、水分逸散に伴う乾燥収縮		

#### 4) 非破壊検査技術の検討

コンクリートの裏面に発生したひび割れの探査のための、1 探触子斜角探傷法について、平成 24 年度の検討、平成 25 年度の試験により、端部エコーとコーナーエコーの分離が難しく、これは超音波の指向性が低いことに起因すると考えられた。斜角フォーカスくさびを FEM による詳細解析に基づき設計し、その効果の検証試験を行ない、課題等の抽出を行なった。

コンクリート部材は大きく、検査範囲は非常に広いことから、コンクリート面全体からひび割れをスクリーニングする技術として、2 探触子による TOFD 法を抽出した。TOFD 法は、超音波の減衰の大きいコンクリートへの適用するための手法として、大振幅超音波送信技術を組み合わせた手法を提案した。

加えて、実用化のための検討として、コンクリート面で探触子を走査するための、カプラント等の最適化検討、コンクリート部材や欠陥の寸法、コンクリートの種類に合わせた最適化が抽出された。

3.2.1 の文献調査によると、超音波による検査技術を適用するコンクリート部材は、

- ・ 部材の大きさ：部材厚 1m 程度(構造躯体、インバート)、コンクリート容器 200mm
- ・ ひび割れの幅：0.05mm 以上
- ・ コンクリートの種類：普通強度のコンクリート、高強度コンクリート、高強度高緻密コンクリート(圧縮強度 18~200N/mm<sup>2</sup>、超音波の減衰特性が異なる)

が予想され、これらの条件も踏まえ検討を進めることとする。

#### 3.4.3 初期値の設定及び初期値と長期挙動の関連に関わる検討

人工バリアの長期挙動評価における初期値の設定の提案については、上記の熱影響及び施工方法の影響に関する検討成果を元に検討を進めることとする。

長期挙動評価に必要となる、変質に伴う物質移行特性変化の算定手法に関しては、3.3 において検討を進めるにあたり策定した計画に基づき、コンクリート、モルタル及び混合セメントに対応したモデルの構築を平成 26 年度までを目途に進めることとする。

初期値と長期挙動の関連に関わる検討については、初期値の提案に基づいた長期予測、経年コンクリートによるアナログ検討等を実施することにより、人工バリアの成立性を検証し、初期値の設定、設計、施工への反映事項を抽出するものとする。

### 第3章 参考文献

- [1] TRU 廃棄物処分技術検討書－第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－, 核燃料サイクル開発機構 電気事業連合会, 平成 17 年 7 月
- [2] 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書(第1分冊)－人工バリアの長期挙動の評価－, 公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 25 年 3 月
- [3] 光田 武, トバモライトとケイカル材料, *Gypsum and Lime*, 214, (1988) 3-14
- [4] 水熱化学ハンドブック、水熱科学ハンドブック編集委員会編、技報堂出版
- [5] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd ed., Thomas Thlford, London (1997) 201-204
- [6] H. F. W. Taylor, Proposed structure for calcium silicate hydrate gel, *J. Am. Ceram.Soc.*, 69 [6], (1986) 464-467
- [7] H. F. W. Taylor, 4th Inter, Symp. Chem. Cement, Washington, Section 3paper 2 (1960); “The Chemistry of cements”, Academic Press, London and New York, (1964)
- [8] A. Atkinson, J. A. Hearne, The hydrothermal chemistry of Portland cement and its relevance to Radioactive waste disposal, *NSS/R* 187, (1989)
- [9] 菊間, 綱島, 石川, 松野, 小川, 松井, 佐藤, 高温高圧水蒸気下での X 線回折による軽量気泡コンクリート生成過程の解析, *分析化学*, 59, [6], (2010),489-498
- [10] 浦部, 宇田川, 井川 トバモライトの結晶形態制御, *セメント技術年報*, 38, (1983),54-57
- [11] 原 尚道, 70°C～100°Cにおけるシリカガラス－石灰水熱反応, *窯業協会誌*, 87, [3] (1979) 134-141
- [12] X. Cong and J. Kirkpatrick, 29Si and 17O NMR investigating of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates, *Adv., Cem., Bas., Mat.*, 3, (1996) 133-143
- [13] G. L. Kalousek, Crystal chemistry of hydrous calcium silicates : II , Characterization of interlayer water., *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, (1957) 236-239
- [14] F. P. Glasser, S. -Y. Hong, Thermal treatment of C-S-H gel at 1 bar H<sub>2</sub>O pressure up to 200°C *Cement and Concrete Research*, 33, (2003) 271-279
- [15] 原 尚道, 非晶質シリカによるジェナイトとトバモライトの合成, *Journal of the society of inorganic materials, Japan* 7,(2000) 133-142
- [16] 光田, 引地, 村知, Al-tobermorite の低温合成, *セメント技術年報*, 24, (1970) 76-81
- [17] M. Atkins, F. P. Glasser, L. P. Mironi, The long-term properties of cement and concretes, *Mat. Res Soc. Symp. Proc.*, 212, (1991) 373-386

- [18] 岡田, 井須, 増田, 石田, 1.1nm トバモライトの生成に及ぼす出発物質の影響, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 102 [12] (1994), 1148-1153
- [19] M. Paul, F. P. Glasser, Impact of prolonged warm (85°C) moist cure on Portland cement paste, *Cement and Concrete Research*, 30, (2000) 1869-1877.
- [20] P. S. de Silva, F. P. Glasser, Phase relations in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O relevant to metakaolin - calcium hydroxide hydration, *Cement and Concrete Research*, 23, (1993) 627-639.
- [21] D. Daimidot, F. P. Glasser, Thermodynamic investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at 50°C and 80°C, *Cement and Concrete Research*, 22, (1992) 1179-1191.
- [22] B. Lothenbach, F. Winnefeld, C. Alder, E. Wieland, O. Lunk, Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement paste, *Cement and Concrete Research*, 37, (2007) 483-491.
- [23] J. I. Escalante-Garcia, J. H. Sharp, Variation in the Composition of C-S-H gel in Portland cement paste cured at various temperatures. *Journal of American Ceramic Society* 82 (11), (1999) 3237-3241.
- [24] ANDRA, DOSSIER 2005 ARGILE -ARCHITECTURE AND MANAGEMENT OF A GEOLOGICAL DISPOSAL SYSTEM, (2005)
- [25] Bourbon X., L'évolution chimique des ouvrages d'un stockage à base de béton : alvéoles de stockage de déchets B, appuis de scellements et de bouchons d'alvéoles, infrastructures des galeries - Site de Meuse/Haute-Marne. Rapport Andra n° C.NT.ASCM.03.021., (2005)
- [26] 菊間, 綱嶋, 石川, 松野, 小川, 松井, 佐藤, 放射光を利用する水熱環境下での in-situX線回折法の開発とトバモライト生成反応への応用, *分析化学*, 59, [4], (2010), 287-292.
- [27] F. Deschner, B. Lothenbach, F. Winnefeld, J. Neubauer, Effect of temperature on the hydration of portland cement blended with siliceous fly ash, *Cement and Concrete Research*, 52, (2013) 169-181.
- [28] T. T. H. Bach, C. Cau Dit Coumes, I. Pochard, C. Mercier, B. Revel, A. Nonat, Influence of temperature on the hydration products of low pH cements, *Cement and Concrete Research*, 42, (2012) 805-817.
- [29] J. I. Escalante-Garcia, J. H. Sharp, The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures, *Cement and Concrete Research*, 31, (2001) 695-702.
- [30] 蔵重, 千田, 吉田, 杉山, 各種温湿度雰囲気暴露したセメント硬化体の細孔構造, *コンクリート工学年次論文集*, 30, [1], (2008) 615-620
- [31] 廣永, 蔵重, 井元, セメント硬化体の熱影響に関する検討—温度 65°Cにおけるセメントの変質状況について— 電力中央研究所報告, 研究報告 : N04013, 2004.11

- [32] M. Paul, F. P. Glasser, Impact of prolonged warm (85°C) moist cure on Portland cement paste, *Cement and Concrete Research*, 30, (2000) 1869-1877
- [33] 嵩, 大野, 高温下のコンクリートの物性, *コンクリート工学*, 22, (3), (1984) 13-20
- [34] 阿部, 青柳, 高温下におけるコンクリート構造部の応力に関する問題点, *コンクリート・ジャーナル*, 8, (1), (1970) 62-67
- [35] 岸谷, 嵩, 椎葉, 20~300°Cの高温にさらされたコンクリートの諸性質, *セメント・コンクリート*, 315, (1973) 12-20
- [36] 金津, 松村, 西内, 高温下に長期間暴露したコンクリートの力学的性質の変化, *電力中央研究所報告*, 研究報告 : U95037, 1996.3
- [37] 酒井, 平田, 一瀬, 100°C未満の加熱を受けたコンクリートの物性変化, *コンクリート工学年次論文集*, 34, [1], (2012) 562-567
- [38] 蔵重, 吉田, 千田, 廣永, 高温負荷による普通・低熱ポルトランドセメント硬化体の細孔構造変とイオン拡散性に及ぼす影響, *電力中央研究所報告*, 研究報告 : N07041, 2008.7.
- [39] 吉田, 千田, 蔵重, 杉山, 熱変質した普通ポルトランドセメント硬化体中の有機炭素拡散挙動, *電力中央研究所報告*, 研究報告 : L07009, 2008.6.
- [40] 松村, 白井, 三枝, コンクリート中の塩化物イオン拡散係数に与える温度の影響, *材料*, 52, [12], (2003) 1478-1483.
- [41] 高橋, 湯浅, 松井, 笠井, 温度の違いがコンクリートの塩化物イオン浸透性に及ぼす影響, *日本建築学会大会学術講演梗概集*, 2010年9月, 1295-1296.
- [42] 杉山, 藤田, 熱変成によるセメントの核種収着性能の変化, *電力中央研究所報告*, 研究報告 : U97106, 1998.8.
- [43] N. Mace, C. Landesman, I. Pointeau, B. Grambow, E. Giffaut, Characterisation of thermally altered cement paste. Influence on selenite sorption, *Advances in Cement Research*, 19, (4), (2007) 157-165.
- [44] 原子力環境整備促進・資金管理センター : 平成 24 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物処分技術ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発報告書 (第 2 分冊) C-14 の長期閉じ込め技術の高度化、2012
- [45] 原子力環境整備促進・資金管理センター : 平成 24 年度管理型処分技術調査等事業 地下空洞型処分施設性能確認試験 平成 19 年度～平成 24 年度の取りまとめ (2013)
- [46] 電力中央研究所・電気事業連合会 : 高レベル放射性廃棄物地層処分の事業化技術 (1999)
- [47] 野口聡, 中山雅, 岸裕和, 北川義人, 南出賢司 : 低アルカリ性セメントを用いた吹付けコンクリートの原位置適用性試験 (その 1) - 坑道支保工としての吹付けコンクリート配合の選定 -, *土木学会年次学術講演会講演概要集 共通セッション 65* pp.71-72、CS7-036 (2010)
- [48] 土木学会 : 2012 年制定コンクリート標準示方書 [施工編] (2012)

- [49] 石関 嘉一、堀川 直毅、中井 雅司、佐藤 志将：フライアッシュ吹付けコンクリートの実構造物への適用（室内実験）、土木学会年次学術講演会講演概要集第 5 部 55、pp.1201-1202 (2003)
- [50] 油野邦弘、石井光裕、加地貴、橋本親典：フライアッシュ I 種による吹付けコンクリートの施工性の改善効果および強度に関する研究、土木学会論文集 E64、pp.650-667 (2008)
- [51] 日本コンクリート工学協会：コンクリート便覧（第二版）、(1996)
- [52] 藤田信一、儀賀俊成、万木正弘、坂田昇：大規模地下連続壁のコンクリートに関する実験的研究土木学会論文集 VI、第 43 巻 515 号、pp.129-138 (1991)
- [53] 原子力環境整備促進・資金管理センター：技術レポート 低レベル放射性廃棄物処分用廃棄体製作技術について（各種固化体状廃棄物）、(1998)
- [54] 原子力完全基盤機構：均質・均一固化体及び充填固化体の廃棄のための確認方法について、(2008)
- [55] 庭瀬一仁、杉橋直行、辻幸和：低レベル放射性廃棄物処分施設の低拡散層の実規模試験による初期性能の設定、コンクリート工学論文集 Vol.21、No.3、pp.53-62 (2010)
- [56] 宮原茂禎、佐藤治夫、中山雅、伊藤誠二、武田均：低アルカリ性セメントを用いた吹付けコンクリートの原位置適用性試験（その 4）－幌延 URL における低アルカリ性吹付けコンクリート及び岩石の物質移行特性－、土木学会年次学術講演会講演概要集 共通セッション 65、pp.65-66、CS7-033、(2010)
- [57] 赤坂雄司、杉山律、魚本健人、田湯正孝：圧送方式の違いによって生じる吹付けコンクリートの諸特性、土木学会年次学術講演会講演概要集第 5 部 55、pp.448-449 (2000)
- [58] 福山雅典、山本和範、渡部正、小澤一雅：自己充てん型高強度コンクリートを用いた構造体強度のばらつきに関する検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1、pp.921-926 (2002)
- [59] 申英珠、田中享二：打ち込み中に生じたモルタル・コンクリートの打ち継ぎ部の透過性と細孔構造、日本建築学会学術講演梗概集 A-1、材料施工、pp.1125-1126 (1999)
- [60] 氏家勲、金澤英樹：持続引張応力下および繰返し引張応力下の新旧コンクリート打継目の透気性状に関する研究、土木学会論文集 V、第 620 巻 43 号、pp.233-243 (1999)
- [61] 浦野知子、青木茂、菅野滋、青木浩之、中野正文：暑中環境下におけるマスコンクリートの打重ね面の品質向上に関する一考察、土木学会論文集 VI 第 70 巻 655 号、pp.141-152 (2002)
- [62] 小林一輔、西内達雄：打設条件に起因する異方性とコンクリート中の腐食因子の移動に関する研究、コンクリート工学論文集 Vol.1、No.2、pp.83-90 (1990)
- [63] 樺山弘基、水上翔太、早川健司、加藤佳孝、魚本健人：コンクリートの圧縮強度と物質移動抵抗性の関係に及ぼす施工条件の影響、生産研究 62(4)、pp.315-318 (2010)
- [64] 湯浅昇、笠井芳夫、松井勇：乾燥を受けたコンクリートの表層から内部にわたる含水率、細孔構造の不均質性、日本建築学会構造系論文集 第 509 号、pp.9-16 (1998)

- [65] 湯浅昇、笠井芳夫、石川潤、三浦彰吾：フライアッシュを内割混合したコンクリートの乾燥に伴う表層から内部にわたる細孔構造の不均質性（その1）、日本建築学会学術講演梗概集 A-1、材料施工、pp.833-834 (2011)
- [66] 澁谷将、濱幸雄、新大軌、岸本嘉彦：屋外暴露したモルタルの細孔構造変化と耐凍害性の関係、日本建築学会学術講演梗概集 A-1、材料施工、pp.1275-1276 (2010)
- [67] 日本コンクリート工学協会：コンクリートのひび割れ調査、補修・補強指針-2009-、pp.833-834 (2009)
- [68] 高山博文、増田康男、仲山貴司、植村義幸、朝倉俊弘：トンネル覆工コンクリートに生じるひび割れの発生メカニズムに関する実験的研究、土木学会論文集 F、66、pp.132-145 (2010)
- [69] 庭瀬一仁、杉橋直行、辻幸和：低レベル放射性廃棄物処分施設の低拡散層に用いる高流動モルタルの室内配合選定、コンクリート工学論文集 Vol.21、No.3、pp.43-51 (2010)
- [70] Daisuke Fukuda, Yoshitaka Nara, Yuya Kobayashi, Megumi Maruyama, Mayuko Koketsu, Daisuke Hayashi, Hideo Ogawa, Katsuhiko Kaneko : Investigation of self-sealing in high-strength and ultra-low-permeability concrete in water using micro-focus X-ray CT, Cement and Concrete Research, pp.1494-1500 (2012)
- [71] 山田啓介、細田暁、在田浩之、岸利治：膨張材を用いたコンクリートのひび割れ自己治癒効果、コンクリート工学年次論文集、Vol.29、No.1、pp.261-266 (2007)
- [72] 土木学会：2012年制定コンクリート標準示方書〔設計編〕(2012)
- [73] 石田知子、伊等裕紀、谷智之、入矢桂史郎：放射性廃棄物処分施設の鉄筋コンクリートピットのひび割れ検討、土木学会年次学術講演会講演概要集 62、CS5-041 (2007)
- [74] 内川浩、セメントペーストと骨材の界面の構造・組織がコンクリートの品質に及ぼす影響、コンクリート工学、Vol.33、No.9、pp.5-16(1995)
- [75] セメント協会: C&C エンサイクロペディア、1996
- [76] 加藤佳孝:遷移帯がコンクリートの物質移動現象に及ぼす影響、東京大学学位論文、1999
- [77] Y. F. Houst, H. Sadouki, F. H. Wittman: Influence of aggregate concentration on the diffusion of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, Interfaces in Cementitious Composites, Proceedings 18 of RILEM International Conference, E&F.N. Spon, pp.279-288, 1993
- [78] K.A. Snyder, D.N. Winslow, D.P. Bentz, E.J. Garboczi : interfacial zone percolation in cement-aggregate composites, Interfaces in Cementitious Composites, Proceedings 18 of RILEM International Conference, E&F.N. Spon, pp.259-268, 1993
- [79] A. Goldman, A. Bentur:Effect of pozzolanic and non-reactive microfillers on the transition zone in high strength concretes, Interfaces in Cementitious Composites, Proceedings 18 of RILEM International Conference, E&F.N. Spon, pp.53-61
- [80] M. Hoshino, Difference of the W/C ratio, porosity and microscopical aspect between

the upper boundary paste and the lower boundary paste of the aggregate in concrete, *Materials and Structures*, Vol.21, pp.336-340, 1988

- [81] セメント協会: セメント硬化体研究委員会報告書、2001
- [82] 加藤佳孝、魚本健人:セメントペーストの凝集構造がブリーディング現象に与える影響、土木学会論文集、Vol.39、pp.121-129、1998
- [83] 加藤佳孝、魚本健人:細骨材の量と比表面積が遷移帯形成に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vo.20、No.2、pp.775-780、1998
- [84] 羽原俊祐:硬化コンクリートの組織及び空隙構造と物性の関係に関する研究、慶応大学文、1992
- [85] Karen L. Scrivener, Ellis M. Gartner: Microstructural gradients in cement paste around aggregate particles, *Material Research Society*, Vol.114, pp.77-85, 1988
- [86] 柴山舞、五十嵐心一、DANG Giang Hoang: モルタル中に形成される不均質な多孔質領域の特徴、コンクリート工学年次論文集、Vol.32、pp.113-118、2010
- [87] 加藤和巳、大澤勉、沢木省一郎:高ビーライト系ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の骨材界面に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.48、pp.112-117、1994
- [88] 内川浩、羽原俊祐、沢木大介:硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移帯厚さと強度の関係の検討、コンクリート工学論文集、第4巻第2号、pp.1-8、1993
- [89] 大澤勉、名和豊春、肥後康秀:骨材・ペースト界面の組織からみたブリーディング率と強度発現性との関係、セメント・コンクリート論文集、No.51、pp.760-765、1997
- [90] 例えば、A. Atkinson, N.M. Everit, R.M. Guppy, *Evolution of pH in a Radwaste Repository: Experimental Simulation of Cement leaching*, AERER 12594, United Kingdom Atomic Energy Authority (1987).
- [91] 例えば、芳賀和子、他、溶解過程における C3S ペースト硬化体の反応と組成および構造の変化、セメント系材料・コンクリート論文集、53、36-43 (1999).
- [92] 例えば、斎藤裕司、他、電気的手法による劣化促進試験法における水和組織の変質状態、コンクリート工学年次論文報告集、18[1]、969-974 (1996).
- [93] W. Pfingsten, et al., *Modeling a cement degradation experiment by a hydraulic transport and chemical equilibrium coupled code*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 506, 805-812 (1998).
- [94] 原子力環境整備促進・資金管理センター、22年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発報告書(第1分冊)ー人工バリアの長期挙動の評価ー(2011)
- [95] 芳賀和子、他、セメント硬化体の溶脱に伴う変質に関する研究(1)ー遠心力法によるセメント硬化体の通水試験ー、原子力学会和文論文誌、1[1]、20-29 (2002).
- [96] 久田真、他、モルタルからのカルシウムイオンの溶出に及ぼす材料と配合の影響、コ

- ンクリート工学年次論文報告集, 21[2], 955-960 (1999).
- [97] P.Faucon, et al., Water attack of a cement paste towards an improved accelerated test?, *Advances in Cement Research*, 30[2], 67-73 (1998).
- [98] Dale P. Bentz, Edward J. Garboczi, and Kenneth A. Snyder, A hard core/soft shell microstructural model for studying percolation and transport in three-dimensional composite media, NIST Internal Report 6265 (1999).
- [99] Bentz, D.P., Garboczi, E.J., and Lagergren, E.S., Multi-Scale Microstructural Modeling of Concrete Diffusivity: Identification of Significant Variables, *Cement, Concrete, and Aggregates*, Vol. 20 (1), 129-139, 1998.
- [100] 横田 光一郎、五十嵐 心一：RGB情報を利用したモルタル断面画像からの骨材抽出と構成相の空間分布特性に関する研究、*コンクリート工学年次論文集*, Vol.35, No.1, 2013、pp.1759-1764
- [101] DANG Giang Hoang、五十嵐 心一、内藤 大輔：コンクリート画像からの骨材相の抽出と粒度分布の推定、*コンクリート工学年次論文集*, Vol.31, No.1, 2009、pp.2065-2070



## 第4章 まとめ

### 4.1 人工バリア材料長期挙動評価

TRU 廃棄物の地層処分における人工バリアの長期挙動評価のために、今後 5 ヶ年の事業として「人工バリア材料長期挙動評価」では、主に緩衝材を対象に、力学-化学 (HMC) 連成挙動および解析による長期挙動評価の信頼性を高めることを目的とし、確証試験と解析への適応を検討することとした。一方、「人工バリア初期条件の設定」では、セメント系材料を主とし、長期挙動評価への初期条件の設定および影響に着目し、作業中の熱の影響、施工による初期設定への影響等を検討する。両者とも確証にはある程度の長期試験が必要となるため、1 年目となる今年度は、長期試験を含む試験の必要性、重要度を抽出することに注力し、そのための予備試験を多く実施した。

#### 4.1.1 緩衝材の化学変質に関する確証試験

今年度は、今後の試験の計画に資することを目的に予備試験及び、長期評価の解析の精度を高めるための基礎データを取得した。

##### (1) モンモリロナイトのアナルサイム変質過程に関する試験

モンモリロナイトのアルカリ変質による体積変化のおこりやすさは、モンモリロナイトの溶解速度と圧縮状態によって大きく支配されると予想される。強い圧縮系においては、モンモリロナイトの溶解が抑制されるためにアルカリ変質は起こりにくいと考えられるが、圧縮状態が解かれた場合は、モンモリロナイトの粒子間空隙には十分な間隙水が供給され、直ちに溶解を開始し、その空間にはゼオライト (例えばアナルサイム ( $\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 等) が核形成すると予想される。

これまで、圧縮状態とアナルサイムなどのアルカリ変質によるゼオライト化との関連についてはあまり詳細な研究例がなかった。その理由として、モンモリロナイトのナノポア内で起きるアナルサイムの成長過程を観察する手段がなかったこと、またその成長メカニズムがまだよくわかっていないことなどが挙げられる。そこで今年度は、アナルサイムの変質過程に着目し、予備試験を含んだ試験を実施し、緩衝材の圧縮状態とアナルサイムの生成についてのデータを取得して、化学・力学連成現象のモデルの構築に資すると共に、今後の長期試験等の計画策定に反映できる情報を取得した。

そこで今年度は、アナルサイムの変質過程に着目し、予備試験を含んだ試験を実施し、緩衝材の圧縮状態とアナルサイムの生成についてのデータを取得して、化学・力学連成現象のモデルの構築に資すると共に、今後の長期試験等の計画策定に反映できる情報を取得した。その結果、成長速度は、溶液組成等の条件により、大きく変化した。また、アナルサイムの生成とともに、シリカ鉱物 (トリデマイト) が生成した。生成の条件等を今後明らかにする必要があると考える。

## (2) 長期挙動評価解析への影響因子の検討のためのデータ取得

人工バリア材料としてのモンモリロナイトの性能評価のため、カラム法を用いて圧縮モンモリロナイトに模擬地下水（セメント平衡水）を通水させ、実環境に近い条件でのモンモリロナイトの変質挙動に関する予備試験を実施した。

結果として、溶解はほとんど起きなかったものの、モンモリロナイトのカリウム型化に起因する透水性の急激な上昇がおきた。模擬セメント平衡水は、主にナトリウム／カリウムの混合液系であり、その混合系において圧縮モンモリロナイト（ベントナイト）がカリウム型化する知見を得たことは、人工バリア材料としてのモンモリロナイト（ベントナイト）の性能を評価する上で非常に重要であると考えられる。

現状、混合系での知見は少なく、その影響を定量的にとらえ、解析に反映した性能評価を行うことが今後、重要な課題であると考えられる。そのため、カリウム型化がモンモリロナイト（ベントナイト）の透水性などの物理性能に与える影響を定量的に判断できるデータの取得が必要となろう。今回の試験では、カリウム型化を定量的に評価することはできなかったが、その定量化のために、例えば、アルカリの影響がない混合液系でのカラム法での透水試験、モンモリロナイトの圧縮の程度（乾燥密度）による透水性の影響を確認するなどの試験も有効であると考えられる。また、ナトリウム／カリウム混合液系におけるモンモリロナイトの溶解の影響も重要であると思われる。さらに、カリウム型化後、カルシウムリッチな地下水の浸入によるモンモリロナイトの変質影響等を検討する必要性もあるものと考えられる。

## (3) 国内産モンモリロナイトの特性データ取得

クニピアPに関する鉱物化学組成、熱特性、平衡定数を含む熱力学データを新たに取得した。この基礎的データを SUPCRT92 計算に用いることで、圧縮加熱過程における変質反応を再現する今後の熱力学計算の予測精度を高めることができると考えられる。

## (4) セメントーベントナイト接触試料の採取

これまでに、ベントナイトとセメントの接触部を含む、Sand-boxes から 3 個、コンクリートサイロから 2 個の計 6 個を採取した。接触部の状況は良好である。

コンクリートのように硬くて強度の高い材料と、締固めベントナイト混合土のように比較的柔らかく強度の低い材料をボーリングによって採取する場合、接触部が乱されることにより、接触部の状態観察および化学分析に供するという目的が満たされない可能性がある。そのため、ここでは、補強孔を掘削してレジジン注入などによって補強した上でオーバーコアリングするという方法を採用した。この方法は、このような接触部試料を採取するために有効な方法であると言える。

来年度以降、これらの試料を分析に供するが、前フェーズで開発した XAFS 分析による CSH の空間分布の測定等の適応が可能であれば、セメントーベントナイト接触界面での二次鉱物制生成に関する重要な情報が得られることが期待される。

#### 4.1.2 緩衝材の連成解析モデルに関わる力学特性

##### (1) 力学・物質移動特性変化に関する試験

###### 1) モンモリロナイトのアナルサイム変質過程に関する試験

変質前人工ベントナイトのモンモリロナイト含有率は59%であるのに対して、変質後人工ベントナイトとして、モンモリロナイト含有率29.5%、アナルサイム含有率が29.5%、微粉碎ケイ砂が41%となるように混合したものを使用して各種試験を実施した。

###### a.土粒子密度

微粉碎アナルサイムと変質後人工ベントナイトの土粒子密度試験を実施した。微粉碎アナルサイムの土粒子密度が2.287Mg/m<sup>3</sup>、変質後人工ベントナイトの土粒子密度が2.556Mg/m<sup>3</sup>であった。

###### b.完全飽和線

変質後人工ベントナイトの完全飽和線が、

$$\rho_d / \rho_w = 0.156 \ln \sigma'_v + 1.39$$

として得られた。この式から、変質前後で完全飽和線の傾きは同じであり、互いに平行の関係にあることが分かった。さらに、変質後人工ベントナイトの等飽和度線は、これまでに検討した材料の結果に比べ、直線的であり、飽和乾燥密度に漸近しても、過剰間隙水圧が発生していないことが特徴的である。これは、前フェーズで実施したモンモリロナイト含有率が20%の人工ベントナイトの場合でも同様の結果であったため、モンモリロナイトの含有率が少ないために透水係数が高いことが理由と考えられる。

変質後の人工ベントナイトの $e \sim \ln p'$ 関係は、変質前の人工ベントナイト（クニゲル V1）とほぼ同等であった。変質後の人工ベントナイトのモンモリロナイト含有率が29.5%と変質前に比べて半分になっているにもかかわらず、 $e \sim \ln p'$ 関係があまり変わらないのは、モンモリロナイトの減少に伴う膨潤圧の減少を、土粒子密度の低下（土粒子体積の増加）に伴う間隙体積の減少による土粒子骨格の形成、土粒子同士の接触点の増加などが補っているためであると考えられる。

###### c.膨潤挙動

上載圧力が一定の場合はモンモリロナイト含有率がほぼ同じである変質後の人工ベントナイト（モンモリロナイト含有率29.5%）と人工ベントナイト（モンモリロナイト含有率30%）は同等の挙動を示している。このことから、二次鉱物が膨潤挙動に及ぼす影響は小さく、膨潤挙動はモンモリロナイト含有率が支配的であることが分かった。

モンモリロナイト含有率が同等なクニゲル V1 と人工ベントナイト（モンモリロナイト含有率59%）では大きな相違がないが、モンモリロナイト含有率が小さいほど、荷重制御膨潤量試験の平衡値と完全飽和線との乖離が大きいことが分かった。

高モンモリロナイト含有率の材料ほど膨潤線は完全飽和線まで至っており、完全飽和線が正

規圧密曲線と一致するという実験事実には照らせば、モンモリロナイトは膨潤によって塑性化すると解釈できる。

さらに、モンモリロナイト含有率が低下すると平衡膨潤量は完全飽和線よりも小さい値を示している。これは、モンモリロナイトの膨潤に対して、非膨潤性随伴鉱物の土骨格構造の応力履歴が影響しているものと考えられる。これに加えて、低モンモリロナイト含有率の場合、完全飽和線よりも平衡膨潤量が大きくなっている。これは、完全飽和線の再現性、膨潤時の随伴鉱物とモンモリロナイトの分離などの影響が考えられるため、さらなる検討が必要である。仮に、モンモリロナイト含有率が低下して非膨潤性随伴鉱物の土骨格構造の応力履歴が影響しているとすると、ベントナイト系人工バリア材料の膨潤線（膨潤指数）は、モンモリロナイト含有率の関数とする必要がある。なお、完全飽和線は、粉体状態から飽和まで単調圧縮した場合の応力と乾燥密度（間隙比）の関係であるため、初期状態では粉体で骨格構造がなく、完全飽和線上では正規状態と考えられるため、随伴鉱物が混入しても正規圧密曲線との等価性については変化しないものと考えられる。

#### d. 水理挙動

変質後人工ベントナイトの水理挙動を調べる目的で透水試験を実施した。Case1 と Case2 の透水係数は、それぞれ  $1.79\text{E-}12\text{m/s}$  と  $1.59\text{E-}12\text{ m/s}$  であった。前述の通水圧の差の分だけ、透水係数に差が生じているが、概ね同等と言える。また、モンモリロナイト含有率と透水係数の関係との比較から、変質後人工ベントナイトの透水係数は増加するが、その値は、モンモリロナイト含有率 29.5%の変質前の人工ベントナイトとほぼ同等であることが分かる。このことから、モンモリロナイトが別の低土粒子密度の非膨潤性鉱物に変質しても、止水性能に関しては、モンモリロナイト含有率から推定可能であると言える。このことは、乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  程度の状態であれば、モンモリロナイトがアナルサイム化することによる外間隙の減少の影響は小さいことを意味する。さらに言えば、乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  程度の状態のベントナイト系人工バリアの止水性能は、その内間隙の止水性で決まり、外間隙の影響は小さいと考えることができる。

#### 2) モンモリロナイトのせん断挙動

膨潤圧が有効応力としてせん断強度に寄与するかどうかを調べるために、微粉碎の有無だけが異なるクニピア F の一面せん断試験を実施した。微粉碎することによって、膨潤圧が 2 倍程度大きくなることが確かめられているためである。その結果、膨潤圧の低い試料の応力経路は正規粘土の非排水せん断パスを示しているが、膨潤圧が高いものの応力経路は軽い過圧密土の非排水せん断経路を示しているように見えた。どちらの試料も十分に膨潤し、正規化しているものとして破壊基準が原点を通過すると考えて強度定数  $\phi$  を求めると、低膨潤圧の試料の  $\phi$  はピーク時で  $16.1^\circ$ 、残留時で  $13.1^\circ$  であった。一方、高い膨潤圧の試料の  $\phi$  はピーク時で  $13.1^\circ$ 、残留時で  $9.4^\circ$  であった。

結果として、膨潤圧が 2 倍程度大きくなると、せん断強度も 2 倍弱大きくなるという結果となった。このことから、膨潤圧は、せん断強度の増加に寄与しており、少なくともクニピア F

の膨潤圧を有効応力として取り扱うことは妥当であると言える。

## (2) 長期性能評価のための化学・力学連成モデル試験

### 1) モンモリロナイトの Ca 型化による力学挙動

Na 型ベントナイト系人工バリアの  $e\text{-log}P$  関係が完全飽和線の右側に存在し、Ca 型化中の応力変化は完全飽和線に向かって移動する挙動は、試験中に発生した過剰間隙水圧の影響を十分に排除できずに有効応力の中に過剰間隙水圧が含まれているものと考えられる。その大きさは、完全飽和線と正規圧密線の等価性から、完全飽和線との差と考えるのが合理的である。また Ca 型化中の挙動には、リラクゼーション挙動、間隙水のイオン強度の影響が含まれていると考えられる。

初期応力からの増分値としての膨潤圧の経時変化の差を見ることによって、Ca 型化、リラクゼーション、過剰間隙水圧、イオン強度などが膨潤圧に及ぼす影響を定量評価することを検討した。試験はリラクゼーション中であるため、暫定的ではあるが影響因子について試験し、継続している。

層間陽イオンの違いによる膨潤圧の差 (Ca 型化の影響) により、Ca 型化モンモリロナイトの方が、膨潤圧が高いことが分かった。間隙水のイオン強度が高くなることにより、膨潤圧は低下した。また、Ca 型化に伴う膨潤圧の低下には過剰間隙水圧の低下に伴う膨潤圧(全応力)の低下の影響が大きいことが予想された。

さらに、層間陽イオンの違いによる膨潤圧の差や間隙水のイオン強度の差による膨潤圧の差などについても実験を実施している。

### 2) モンモリロナイトの溶解による力学挙動

蒸留水による試験と NaOH 通水による試験の比較によれば、平衡膨潤圧がほぼ同じ値であり、本試験期間程度の時間内であれば、高 pH がモンモリロナイトの膨潤圧に及ぼす影響は小さいと言える。

乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  で体積拘束した条件で NaOH 水溶液を通水した場合の膨潤圧の経時変化から、NaOH 水溶液を通水するに従って膨潤圧が漸減していたが、漸減傾向は通水期間 800 日程度ではほぼ収束したように思われる。この膨潤圧の漸減には、リラクゼーション挙動やイオン強度などの影響も考えられるため、実験によって定量的に評価を行った。

間隙水のイオン強度 (pH13 の NaOH 水溶液、 $0.1\text{mol/l}$ ) の影響が  $1.0\text{MPa}$  程度、間隙水の陰イオンの違いによる影響が  $0.5\text{MPa}$  程度であることが分かった。さらに、イオン強度の影響は、イオン強度が 0 から 0.1 になった場合の影響は  $0.5\text{MPa}$  程度の影響であるのに対して、0.1~1.0 になった場合の影響は  $1.5\text{MPa}$  と急激に大きくなることが分かった。

圧縮した Na 型モンモリロナイトを荷重一定条件下で pH13 の NaOH 水溶液と NaCl 水溶液を通水しながらクリープ変形させた差を見ることによって、圧密~クリープ挙動にモンモリロナイトの溶解とイオン強度が及ぼす影響を確認する試験を行っている。また、陰イオンが Na 型モンモリロナイトの圧密~クリープ挙動に及ぼす影響を検討している。現在までに、沈下量に有意な差があり、沈下曲線の勾配にも差があるという傾向が見られた。この勾配の差はモン

モリロナイトの溶解によるものである可能性がある。

#### 4.1.3 HMC 連成解析手法の検討

##### (1) 化学変質を考慮した力学解析手法の検討

今年度は、ベントナイトのゼオライト変質に伴う固相の体積変化率が与えられると、それに伴う応力変化やひずみの発生を記述する数理モデルを構築した。変質による固相の体積変化を一般的に記述し、その具体例として、アナルサイム化とクリノプチロライト化に伴う力学特性の変化について考察した。このような成果は、既往の研究には見られない新規性があるが、それだけに残されている課題も多い。今後、さらに力学解析への取り込みを検討し、化学変質のモデルを構築し、モンモリロナイト含有率-有効応力関係について更なる精緻化して、より現実的な力学解析を検討していく。

##### (2) HMC 連成解析構築に向けた化学解析手法の検討

###### 1) 化学-力学連成解析構築に向けての個別課題の調査

圧密時におけるモンモリロナイトの溶解速度の遅延を物理的に説明するために、円盤状粒子を仮定した Monte Carlo 法による、熱力学的平衡状態における凝集構造の解析を行った。さらに粒子のオーバーラップによる露出反応表面積の減少についてのモデルを構築し、各密度条件における実効比端面積 (Effective ESA) の試算を行った。

現段階では実測値と比較し得るような非希薄な条件での Effective ESA の解析は出来ていないが、物理的アプローチによって反応表面積の減少を説明し得る可能性の一端は示すことが出来たと考えられる。しかしながら現状の解析方法では、仮定している四重極ポテンシャルの特性から、モンモリロナイト 換算で  $0.05\text{Mg}/\text{m}^3$  程度までの密度条件での平衡構造しか計算することができない。今後は粒子間相互作用モデル(ポテンシャル)の再検討という方向性も考え得るが、本解析が電気二重層同士の干渉を許容しない局所的な電気的中性を仮定した Wigner-Seitz cell の集合体を前提としている以上、この方向性にも限界があると考えられる。

他の方向性としては、Monte Carlo 解析により得られる希薄条件の平衡構造の結果に基づいて新たな幾何学モデルを構築し、外挿的な考え方によって圧密時の積層構造をモデル化するというのも現実的なアプローチとして考えられる。密度が大きくなると、原理的には円盤状粒子の取り得る微視的状态の数は圧倒的に少なくなる(実際に、密度の大きな条件では乱数を用いて円盤状粒子を空間にランダム配置するだけでも相当な計算時間を要する)。したがって電気二重層同士の干渉を考慮したような複雑な相互作用モデルを構築するような方向性ではなく、ポテンシャルの単純化や幾何学的な観点のみの粒子配置のモデル化といった現実的なアプローチを選択しても、物理としてさほど大きく外さない結果になるであろうと推察される。

###### 2) 既往の研究について調査のまとめ

本年度は、課題について過去の事例の調査を行った。

化学と力学の連成解析については、その目的として処分施設操業時の不飽和状態から再冠水過程がターゲットとなっており、ベントナイト(モンモリロナイト)が溶解/変質することに

よる力学的な影響について検討している事例はなかった。影響はあっても小さいため、不飽和環境がターゲットとなる検討であった。

今後は、実現象を模擬した化学-力学連成について検討を行い、連成解析に関するモデル構築を目指す。また、圧縮状態のモンモリロナイトの溶解挙動モデルの検討については継続して進め、解析評価に反映できるようにする。

### 3) 二次元断面での地化学変質解析のまとめ

処分施設を対象とした二次元断面における地化学変質解析を 10 万年後まで行うことができた。一次元の解析結果と比較すると、一次元の解析のほうが保守的な設定であり、化学的な変質を早く見積もっていたことが分かる。一次元体系では、保守性を見込んだ解析を行っていたため、この結果は妥当であると考えられる。

今後は、二次元体系における、力学解析との連成について検討を行う。特に、一次元の検討では抽出されなかった課題等について検討する。

## 4.2 人工バリア評価の初期条件の設定

人工バリアの長期挙動評価の初期条件は、処分場の閉鎖時点を評価開始とするため、建設からの材料物性の変化を反映する必要がある。セメント系材料は、処分場の建設から閉鎖までに熱変質、部材レベルでの特性値の変動が考えられることから、平成 25 年度は、これらの影響について情報収集及び試験を実施し、初期条件の提示に向けた実施計画の策定を行った。加えて、初期条件と長期挙動の関連についても検討し、人工バリアの成立性の評価や初期条件への反映行うこととして、計画策定等を実施した。検討成果を以下に示す。

### 4.2.1 熱影響の初期値への影響に関する検討

人工バリアの長期挙動評価における初期値の設定を検討するにあたり、平成 24 年までに経年コンクリートの検討で確認されたセメント水和物の C-S-H の結晶化の影響が考えられることから、結晶化条件や特性値への影響について、文献調査及び試験を実施し、今後の検討に資する情報の収集を行った。

#### (1) 熱影響の初期値への影響に関する文献調査

文献調査より、55°Cにおいても数年単位での反応により C-S-H の結晶化によりトバモライトの生成が確認されている。温度が低いほど結晶化に要する時間は長くなることがわかった。また、SiとAl置換あるいは層間にアルカリイオンを含む場合は、C-S-H の結晶構造に影響し、この結晶構造が結晶化へ強く依存していることが考えられる。初期値の設定を提案するにあたり、C-S-H が結晶化する温度、Al が含まれるフライアッシュ等の混合セメントを使用等の材料の結晶化への影響、文献で見られた合成 C-S-H の結晶化だけでなく、コンクリート中での C-S-H の結晶化について明らかにしていく必要がある。

セメント系材料が高温環境下において強度特性や細孔構造などの変化が確認されている報告

が、文献調査より得られた。しかし、C-S-H が結晶化した時の物性値の変化を検討した報告は得られなかった。セメント系材料の C-S-H が結晶化した状態での物性値を把握する必要があると考えられる。

## (2) 結晶化条件に関する試験

セメント系材料において結晶化が確認された C-S-H を合成し、結晶化温度を確認する定温度試験を実施した。その結果、Ca/Si モル比(C/S)が 0.83 の合成 C-S-H は、70℃、80℃、90℃の条件で 8 週間保管した場合に結晶化の進行が確認された。55℃の条件では結晶化が確認されなかった。C/S が 1.1 の場合は、保管期間 8 週までは 55℃～90℃の条件において結晶化は確認されなかった。本試験における C-S-H の結晶化はまだ進行する可能性があるが、結晶化の条件は、C/S がトバモライトの C/S の 0.83 に近いこと、70℃以上であることが考えられる。今後も試験を継続して結晶化条件に関して、信頼性を高める必要があると考えられる。

## (3) 熱影響を受けた経年コンクリートの分析

平成 24 年度までの調査研究において、50～80 年間熱影響を受け、C-S-H の結晶化などの現象が確認された経年コンクリートについて分析を実施することにより、結晶化条件に関わる情報を収集した。

経年コンクリートの詳細な分析結果より、3.1.1 の文献調査及び 3.1.2 の試験により確認された、合成 C-S-H で熱影響により結晶化する現象のみならず、コンクリート中の C-S-H についても結晶化が進行することがわかった。コンクリート中での C-S-H の結晶化は、必ずしも均一に起こるのではなく、部分的な結晶化から時間の経過に伴い徐々に増えていくこと、また、時間の経過に伴い、結晶が成長していくことが確認された。結晶化が進行しているコンクリートの C/S は、熱影響により通常のコンクリートの C/S よりも低下し、最も結晶化が進行している試料は、トバモライトの C/S である 0.83 に近いことも定量的に確認でき、C/S の低下が結晶化の条件に関わることわかった。C/S の低下の原因は、骨材からの Si の供給等の何らかの化学的な変化に関わることから、結晶化条件を明らかにするために検討を進める必要があると考えられる。

## (4) 5 カ年の計画策定

(1)～(3)の成果をもとに、処分環境下、制限温度 80℃における処分場閉鎖時のセメント系材料の物理化学的特性について整理し、初期値の設定に関して考慮すべき事象および今後解決すべき課題を抽出し、計画を策定した。

### 1) C-S-H の結晶化条件の把握

C-S-H の結晶化条件を把握するための評価手法を明確化し、現実的な系である OPC 及び混合セメントの温度や時間、C/S 等の結晶化条件を把握する。

### 2) セメント系材料の結晶化による物性値に及ぼす影響の把握

結晶化が生じたセメント系材料について、長期挙動評価に必要となる物理・化学的特性の変化の有無を把握する。

### 3) アナログ試料によるデータの蓄積

これまでに熱影響による結晶化を確認した経年コンクリートを用いた、骨材－ペースト界面等の結晶化条件を把握するための分析を実施する。加えて、熱影響を受けたアナログ試料の採取と分析し、結晶化条件に関してデータの蓄積により信頼性を高める。

#### 4.2.2 施工方法の初期値への影響に関する検討

長期挙動評価における初期条件の設定に資することを目的に、人工バリア建設におけるセメント系材料の施工方法と特性値の関係、ひび割れ発生（部位やその大きさ等）に関する知見を文献調査により収集し、人工バリア内のセメント系材料の「部材－施工方法－物性値変動」の関連性について検討した。ひび割れの検査手法に関し、平成 24 年度までに検討している、セメント系材料への適用性が高いステップパルサーを使用した超音波による非破壊検査手法に関して検討した。

##### (1) 施工方法の初期値への影響に関する文献調査

セメント系材料の適用が見込まれる部材である、支保工、構造躯体及び充填材について、施工方法・技術を調査し、加えて、物性値との関連について調査を行った。コンクリート支保工の施工方法は、ロックボルトと吹付けコンクリートを併用する NATM 工法が考えられており、幌型処分坑道における構造躯体は、鉄筋コンクリート製で、標準的なコンクリートの施工方法が適用でき、充填材の施工はポンプ圧送及び自己充填により、プレパックドコンクリート及び高流動モルタルが挙げられる。

施工条件と物性値の関連については、支保工の吹付工法については報告例が少なく、構造躯体のコンクリートは、施工方法（打設回数、打設箇所、締固め方法）によっては変動範囲が大きくことなるとの報告や、打設方向とこれに直角な方向とでは、寸法変化、物質移行特性（塩素の浸透、透気係数等）が異なり、この傾向は一層の打ち込み高さが大きくなった場合、同一方向でも上部と下部の差が大きくなるとの報告があった。充填材に関して、モルタルで検討された事例を調査した結果、暴露により細孔構造が粗大化し、耐凍害性に影響を及ぼす 40～2000nm の細孔量が増加したとの報告があった。なお、細孔量の変化に対しては、温度の影響が大きかったとの報告もあった。なお、環境条件によって細孔構造が変化することは、構造躯体のコンクリートでも同様の事象が確認されており、打設高さや養生条件によって物性値が変動する事象は、充填材でも同様に生じると考えられた。

ひび割れ発生に関しては、NATM で施工された覆工コンクリートでは、トンネル天端付近において軸方向に伸びるひび割れがしばしば確認される。構造躯体のような壁部材の断面では、地盤などによって壁の下部が拘束されるような場合、下部の端部や中央においてひび割れが発生する。一辺だけを拘束した時や引張外力を受けると、拘束や引張外力を受けた辺にひび割れが生じる。また、部材断面で内部と表面で体積変化の差、水和熱による内外の膨張量の差によるひび割れが懸念される。充填材では、ポンプ圧送による打設におけるひび割れ、廃棄体と充填材の間にひび割れあるいは隙間が懸念される。

ひび割れに関する規定について調査した結果、一般の土木建築構造物におけるひび割れ幅

の許容範囲が、防水性・水密性が要求される部材における許容ひび割れ幅は、**0.05mm** 以下に制御することが望ましいとされており、また、余裕深度処分において、部材の表面積に対するひび割れ開口部の面積比率を **0.05%**以下にする事例がある。なお、ひび割れ箇所の水密性に関する研究では、コンクリートの自己治癒効果を取り上げた事例があり、膨張材と無機質結晶増殖剤を混入することで、新水和生成物が析出し、**0.4mm** のひび割れを治癒したとの報告もあった。

## (2) 非破壊検査技術に関する検討

人工バリアにおけるセメント系材料を使用する部材に発生する懸念のある、ひび割れの検査手法について、平成 24 年度までに検討している、セメント系材料への適用性が高いステップパルサーを使用した超音波による非破壊検査手法を適用した技術の検討を進めることとして検討課題等の抽出を行った。成果を以下に示す。

- ・ コンクリートの裏面に発生したひび割れの探査のための、1 探触子斜角探傷法について、平成 24 年度の検討、平成 25 年度の試験により、端部エコーとコーナーエコーの分離が難しく、これは超音波の指向性が低いことに起因すると考えられた。斜角フォーカスクさびを FEM による詳細解析に基づき設計し、その効果の検証試験を行なった結果、コーナーエコーの分離性の向上を確認した。しかし、試作したフォーカスクさびの加工精度の影響で端部エコーの確認が出来なかったため、くさびの加工精度の影響を確認し、フォーカスクさびの効果を検証する必要がある。
- ・ コンクリート部材は大きく、検査範囲は非常に広いことから、コンクリート面全体からひび割れをスクリーニングする技術として、2 探触子による TOFD 法を抽出した。TOFD 法は、超音波の減衰の大きいコンクリートへの適用するための手法として、大振幅超音波送信技術を組み合わせた手法を提案した。
- ・ 加えて、実用化のための検討として、コンクリート面で探触子を走査するための、カプラント等の最適化検討、コンクリート部材や欠陥の寸法、コンクリートの種類に合わせた最適化が抽出された。
- ・ 3.2.1 の文献調査によると、超音波による検査技術を適用するコンクリート部材は、
  - ・ 部材の大きさ：部材厚 1m 程度(構造躯体、インバート)、コンクリート容器 200mm
  - ・ ひび割れの幅：0.05mm 以上
  - ・ コンクリートの種類：普通強度のコンクリート、高強度コンクリート、高強度高緻密コンクリート(圧縮強度 18~200N/mm<sup>2</sup>、超音波の減衰特性が異なる)が予想され、これらの条件も踏まえ検討を進めることとする。

## (3) 5 カ年の計画策定

施工方法の影響を考慮した初期条件設定に向けた検討として、文献調査結果を元に計画を策定した。構造躯体に関する類似の事例等から、物性値の変動があることがわかったことから、室内試験及び模擬部材等で系統的なデータの取得を行う。支保工の吹付工法、充填材及びひび割れの影響については、文献調査の範囲を広げてその影響について整理し把握すると共に、デ

ータの取得の必要性を確認する。また、部材内における物性値の変動の大きさが長期挙動評価等に影響がある場合は変動値を小さくするための抑制対策を検討する。

ひび割れ検査を目的としたひび割れ探査に関しては、コンクリートの裏面に発生したひび割れの探査のための、1 探触子斜角探傷法について、平成 25 年度の斜角フォーカスクさびを使用した試験結果より得られた知見に基づき課題に取り組み、加えて、2 探触子による TOFD 法に大振幅超音波送信技術を組み合わせた手法に適用性を検討する。また、実用化のための検討として、コンクリート面で探触子を走査するための、カプラント等の最適化検討、コンクリート部材や欠陥の寸法、コンクリートの種類に合わせた最適化についても方策を含め検討を行う。

#### 4.2.3 初期値の設定及び初期値と長期挙動の関連に関わる検討

人工バリアの長期挙動評価の解析精度の向上を目的とした、初期値の設定及び初期値と長期挙動の関連についての検討に関して実施計画の策定を行った。初期値の設定を踏まえた人工バリアの長期挙動評価に必要となる、セメント系材料の変質に伴う物質特性変化のモデルを高度化について検討を行った。以下にその成果をまとめて示す。

##### (1) 関連情報の収集と計画策定

人工バリアの長期挙動評価に必要となる、セメント系材料の変質に伴う物質特性変化のモデルは、骨材を使用したコンクリートやモルタルへの対応、混合セメントへの対応が必要である。これらの対応へのための検討に関する計画策定にあたり必要なセメントペーストと骨材界面に存在する遷移帯及びこれらの材料の溶解変質試験方法について情報を収集し、試験の実施にあたり実施計画を策定した。

情報収集により遷移帯の特性等や物質移行特性への影響を明らかにし、溶解変質試験方法として硝酸アンモニウム浸漬法を抽出した。

実施計画は、骨材を考慮した変質に伴う物質移行特性を評価するモデルの構築及び構築したモデルを適用して混合セメントを使用及び骨材を考慮した、変質による物質移行特性変化を算定するモデルの検討を実施することとした。

##### (2) 実用的材料を対象とした物質移行予測モデルの構築

平成 24 年度までに構築した、セメントペーストを対象とした変質に伴う物質移行特性変化を算定するモデルについて、骨材を含むコンクリート及びモルタルへの対応に関する検討へのマルチスケールモデルの適用性について確認した。三次元モデルは、セメントペースト、遷移帯および骨材からなるものとし、モルタル中の骨材の分布は骨材の粒度分布や体積濃度を元に構築し、その条件を確認した。拡散係数の算出は、三次元モデルを使用してランダムウォークにより行い、入力パラメータの整備及び解析条件を確認した。三次元モデルでの遷移帯の設定を行うための遷移帯の厚さの測定方法について検討し、反射電子像及び EPMA 等により把握できる見込みを得た。

(3) 実用的材料の変質に伴う物質移行変化を予測する手法の検討

本検討では混合セメントペーストを使用した溶脱現象の評価とモデル化、混合セメントを含むモルタル材料の溶脱現象の評価とモデル化を目指す。マルチスケールモデルを基に、モルタルの溶解変質に伴う物質移行係数の変化を予測するモデルを検討する。

平成 25 年度は、拡散係数のモデル化のための溶解変質試験に使用する、混合セメントのセメントペースト試料及びモルタル試料の作製を行った。セメントペースト試料に関しては、溶解変質試験を開始し、溶解変質試験開始前の物性値の取得を行った。

(4) 5 年間の計画策定

人工バリアの長期挙動評価における初期値の設定の提案については、上記の熱影響及び施工方法の影響に関する検討成果を元に検討を進めることとする。

長期挙動評価に必要となる、変質に伴う物質移行特性変化の算定手法に関しては、3.3 において検討を進めるにあたり策定した計画に基づき、コンクリート、モルタル及び混合セメントに対応したモデルの構築を平成 26 年度までを目途に進めることとする。

初期値と長期挙動の関連に関わる検討については、初期値の提案に基づいた長期予測、経年コンクリートによるアナログ検討等を実施することにより、人工バリアの成立性を検証し、初期値の設定、設計、施工への反映事項を抽出するものとする。